

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН**

Западно-Казахстанский университет имени М.Утемисова

Череватова Н.К.

***Актуальные проблемы
современной
органической химии***

**Учебное пособие для студентов и магистрантов
педагогических специальностей**

Уральск – 2021

УДК 547
ББК 24.2
Ч 45

Автор: **Череватова Н.К.**, кандидат химических наук, профессор

Рецензенты: **Мендалиева Д.К.**, доктор химических наук, профессор
Бурахта В.А., доктор химических наук, профессор
Байтлесова Л.И., кандидат химических наук, доцент
Костарев А.С., кандидат биологических наук, доцент

Череватова Н.К.

Ч45 Актуальные проблемы современной органической химии: Учебное пособие для студентов и магистрантов педагогических специальностей/ **Н.К.Череватова** – Уральск, РИЦ ЗКУ им.М.Утемисова, 2021. - 253 с.

Учебное пособие на современном уровне рассматривает особенности строения органических и биологически важных веществ, исходя из их электронного строения, механизмы наиболее актуальных реакций, электронные эффекты и образование химических связей в комплексах. Подробно рассматривает возникновение химических связей методом молекулярных орбиталей и методом валентных связей.

Особое внимание уделяется рассмотрению важных механизмов реакций органических соединений, их стереохимических аспектов.

Учебное пособие рекомендовано студентам и магистрантам педагогических вузов, изучающим органическую химию, а также учителям школ, аспирантам.

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2 я73

ISBN 978-601-266-499-7

© Череватова Н.К., 2021.
© РИЦ ЗКГУ им. М Утемисова, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

1. Природа химической связи.....	4
2. Природа σ - связи.....	13
3. Гибридизация атома углерода.....	17
4. Конформационный анализ.....	29
5. Поляризация ковалентной связи.....	32
6. Природа кратной связи.....	36
7. Геометрическая изомерия.....	38
8. Природа тройной связи.....	41
9. Характер гибридизации атома углерода и свойства углеводородов.....	43
10. Природа сопряженных двойных связей.....	46
11. Строение циклических углеводородов.....	50
12. Строение ароматических углеводородов.....	57
13. Небензоидные ароматические соединения.....	65
14. Валентные изомеры бензола и проблема валентной изомерии.	66
15. Строение биологически важных гетероциклов.....	69
16. Сопряжение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей с кратными и простыми связями.....	84
17. Кислотно-основные свойства органических соединений.....	88
18. Механизмы органических реакций.....	100
19. Электронные эффекты и реакционная способность органических соединений.....	112
20. Стереохимические аспекты механизма реакции.....	127
21. Контрольные тесты.....	155

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Проблема природы химической связи представляется для химии наиболее фундаментальной. Она не может быть разрешена, исходя только из данных, полученных при изучении строения молекул и химических реакций. Для понятия сущности химической связи необходимо иметь возможность интерпретировать ее, как частное проявление каких-то общих свойств более элементарных объектов – атомов или их составных частей. Установление факта, что все атомы состоят из положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов послужило толчком к появлению первых *электронных представлений* о природе химической **ковалентной** связи, а именно:

1) ковалентная связь образуется путем обобществления двумя атомами пары электронов;

2) определенное количество электронов образует особо устойчивую замкнутую валентную оболочку, характерную для инертных газов (дублет для электронов первого периода и октет для остальных периодов).

Для **ионных** связей была сохранена более ранняя *электростатическая теория* и лишь введен дополнительный учет степени заполненности электронных оболочек ионов.

Создание подлинно фундаментальной теории строения атомов оказалось возможным лишь после того, как было установлено, что элементарные частицы, в том числе и электроны, подчиняются законам не классической, а квантовой (волновой) механики. Решение волнового уравнения Шредингера для системы, состоящей из протона и электрона, позволило получить точную количественную теорию атома водорода, находящуюся в полном соответствии с экспериментальными данными (пока единственный пример точного решения уравнения). В остальных случаях возможны только приближенные решения.

Для органических соединений характерны, в основном, ковалентные связи – связи между неметаллами. Ионные связи мало характерны и возникают в металлических производных органических веществ разных классов соединений: соли карбоновых кислот, алкоголяты, феноляты, соли сильных оснований, например, метилкалий, и т. д.

Очень приближенно можно сказать, что химическая связь – это взаимодействие между атомами, когда силы притяжения и отталкивания одноименных частиц этих атомов уравновешиваются.

Химическую ковалентную связь описывают два метода:

1) метод валентных связей (МВС) или резонансный метод – качественный;

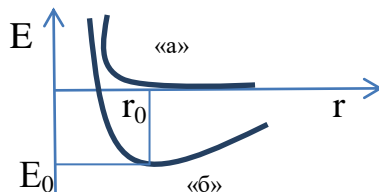
2) метод молекулярных орбиталей (ММО) или линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО) – количественный метод.

Метод ВС

Квантово-механическое описание строения молекул получают на основе приближенных решений уравнения Шредингера.

Впервые приближенный расчет был произведен в 1927 г. В. Гейтлером и Ф. Лондоном для молекулы водорода. Эти авторы сначала рассмотрели систему из двух атомов водорода, находящихся на большом расстоянии друг от друга. При этом условии можно учитывать только взаимодействие каждого электрона со своим ядром, а всеми остальными взаимодействиями (взаимное отталкивание ядер, притяжение каждого электрона к чужому ядру, взаимодействием между электронами) можно пренебречь. Тогда оказывается возможным определить плотность общего электронного облака в любой точке пространства и выразить зависимость волновой функции рассматриваемой системы от координат.

Далее Гейтлер и Лондон предположили, что найденная ими зависимость волновой функции от координат сохраняется и при сближении атомов водорода. При этом уже учитываются взаимодействия между ядрами, между электронами и т. д., которыми при значительном удалении атомов друг от друга можно было пренебречь. Эти дополнительные взаимодействия рассматриваются как некоторые поправки («возмущения») к исходному состоянию электронов в свободных атомах водорода. Этими авторами было показано, что при совпадающем направлении спинов ($\uparrow\uparrow$) сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. В этом случае для сближения атомов требуется затрата энергии, так что такой процесс оказывается энергетически невыгодным, и химическая связь между атомами не возникает (кривая «а»). При противоположно направленных спинах ($\downarrow\uparrow$) сближение атомов до некоторого расстояния r_0 сопровождается уменьшением энергии системы (кривая «б»). При $r = r_0$ система обладает наименьшей потенциальной энергией, то есть находится в наиболее устойчивом состоянии. Дальнейшее сближение атомов вновь приводит к возрастанию энергии. Но это и означает, что в случае противоположно направленных спинов атомных электронов образуется молекула водорода – устойчивая система из двух атомов водорода, находящихся на определенном расстоянии друг от друга.



Образование химической связи между атомами водорода является результатом «перекрывания» электронных облаков, происходящего при сближении взаимодействующих атомов. Вследствие такого взаимопроникновения плотность отрицательного электрического заряда в межъядерном пространстве возрастает.



Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает над взаимным отталкиванием одноименно заряженных электронов, так что в результате образуется устойчивая молекула.

Расчетные значения межъядерного расстояния и энергии связи в молекуле водорода, полученные Гейтлером и Лондоном, оказались близки к экспериментальным данным. Приближения, использованные Гейтлером и Лондоном при решении уравнения Шредингера, не вносят существенных ошибок.

Исследования Гейлера и Лондона позволило сделать вывод, что химическая связь в молекуле водорода, осуществляется путем образования пары электронов с противоположно направленными спинами, принадлежащей обоим атомам:



Волнистые линии на схеме показывают, что в молекуле водорода каждый электрон занимает место в квантовых ячейках обоих атомов, то есть движется в силовом поле, образованном двумя силовыми центрами – ядрами атомов водорода.

Такая двухцентровая двухэлектронная связь называется ковалентной.

Представления о механизме образования химической связи, развитые Гейтлером и Лондоном на примере молекулы водорода, были распространены и на более сложные молекулы. Разработанная на этой основе теория химической связи получила название **метода валентных связей (ВС)**.

Метод ВС дал теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, позволил понять строение большого числа молекул. Хотя этот метод и не универсальный и в ряде случаев не в состоянии правильно описать структуру и свойства молекул – все же он сыграл большую роль в

разработке квантово-механической теории химической связи и не потерял своего значения до настоящего времени.

В основе метода ВС лежат следующие положения:

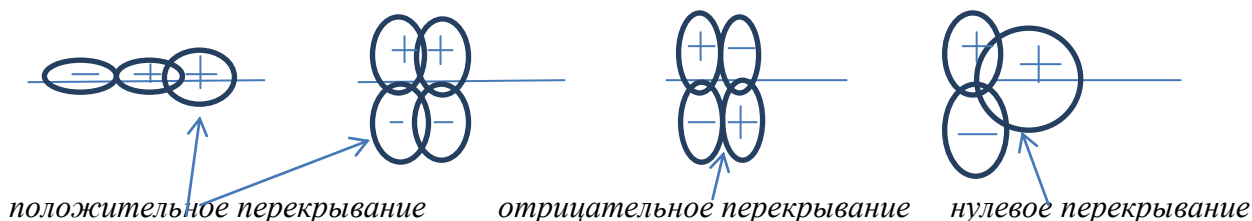
1) Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам.



2) Ковалентная химическая связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Электроны обладают двойственной природой – это и материальная частица (e^-), несущая отрицательный заряд, и это волна (ψ), описываемая волновой функцией (ψ), где в математической обработке эта волна имеет отрицательные ($-\psi$) и положительные значения ($+\psi$). Эти математические знаки не имеют к заряду электрона никакого отношения.

При перекрывании электронных облаков следует учитывать знаки волновых функций электронов. Поскольку электронам присущи волновые свойства, то при взаимодействии двух электронов образуется общая электронная волна.

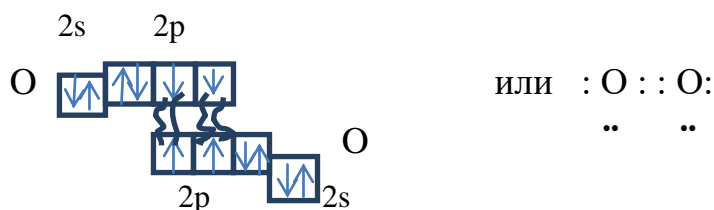


Метод МО (ЛКАО)

Метод ВС позволяет понять способность атомов к образованию определенного числа ковалентных связей, определяет направленность связи, дает удовлетворительное описание структуры и свойств большого числа молекул.

Однако в ряде случаев метод ВС не может объяснить природу образующихся химических связей или приводит к неверным заключениям о свойствах молекул. Так, согласно методу ВС, все ковалентные связи осуществляются общей парой электронов. Между тем, еще в конце XIX века было установлено существование довольно прочного молекулярного иона водорода H_2^+ (энергия разрыва связи составляет здесь 256 кДж/моль). Однако никакой электронной пары в этом случае образоваться не может, поскольку в состав иона H_2^+ входит всего один электрон. Таким образом, метод ВС не дает удовлетворительного объяснения существованию иона H_2^+ .

Далее, образование молекулы кислорода O_2 описывается методом ВС как результат создания двух общих электронных пар:



Согласно такому описанию, молекула кислорода O_2 не содержит неспаренных электронов. Однако, магнитные свойства кислорода указывают на то, что в молекуле кислорода имеются два неспаренных электрона.

Известно, что каждый электрон, благодаря наличию у него спина, создает собственное магнитное поле. Направление этого поля определяется направлением спина. Магнитные поля спаренных электронов компенсируют друг друга, и молекулы являются **диамагнитными**, то есть выталкиваются из магнитного поля. Вещества, содержащие неспаренный электрон, обладают собственным магнитным полем, втягиваются в магнитное поле и являются **парамагнитными**. Кислород O_2 – вещество парамагнитное, так как у него есть неспаренные электроны.

Приведенные факты объясняются более удовлетворительно методом молекулярных орбиталей (метод МО).

Известно, что состояние электронов в атоме описывается квантовой механикой как совокупность атомных электронных орбиталей. Каждая такая орбиталь характеризуется определенным набором атомных квантовых чисел. Метод МО исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле также может быть описано как совокупность молекулярных электронных орбиталей, причем каждой молекулярной орбитали соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. Как в любой многоэлектронной системе, в молекуле сохраняется свою справедливость принцип Паули, так что на каждой молекулярной орбитали может находиться не более двух электронов, которые должны обладать противоположно направленными спинами.

Молекулярное электронное облако может быть сосредоточено вблизи одного из атомных ядер, входящих в состав молекулы: такой электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участия в образовании химических связей. В других случаях преобладающая часть электронного облака расположена в области пространства, близкой к двум атомным ядрам: это соответствует образованию двухцентровой химической связи. Однако в наиболее общем случае электронное облако принадлежит нескольким атомным ядрам и участвует в образовании многоцентровой химической связи. Таким образом, с точки зрения метода МО двухцентровая химическая связь представляет собой лишь частный случай многоцентровой химической связи.

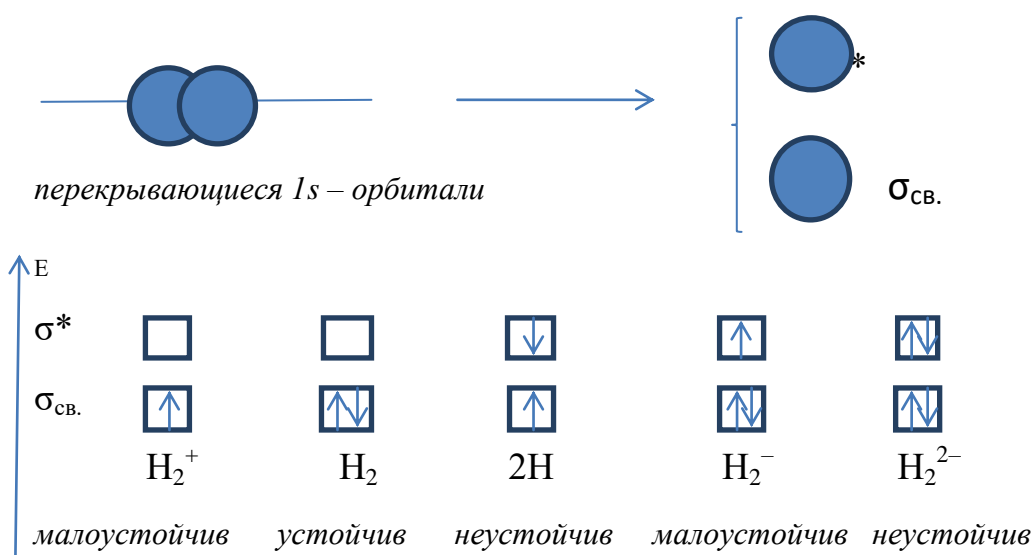
Метод МО иначе называют методом МО ЛКАО – молекулярные орбитали, линейная комбинация атомных орбиталей.

Простая сигма связь (σ -связь) образуется путем стягивания двух атомных ядер за счет сил притяжения, обусловленных присутствием двух электронов со спаренными спинами ($\uparrow\downarrow$) на перекрывающихся атомных орбиталях. Поскольку две атомные орбитали могут вместить максимально четыре электрона, естественно задать вопрос: почему в образовании связи обычно участвует не один, три или четыре электрона, а именно два? Ответ заключается в том, что две перекрывающиеся атомные орбитали комбинируются, образуя одну **связывающую** орбиталь, обладающую низкой энергией, и одну **разрыхляющую** орбиталь, обладающую высокой энергией. Первую обозначают σ связывающая ($\sigma_{св}$), вторая – σ разрыхляющая (σ^*).

Двух спаренных электронов достаточно для заполнения σ -орбитали. Любые дополнительные электроны должны помещаться на σ -орбиталь, обладающую высокой энергией, не увеличивая, таким образом, степени связывания, а увеличивая отталкивание между атомами.

Молекулярный ион водорода H_2^+ может рассматриваться как имеющий один электрон на σ -орбитали. Он был изучен в газовой фазе спектральными методами; найдено, что энергия его диссоциации на H^+ и $H\cdot$ составляет 61 ккал, тогда как энергия связи молекулы водорода H_2 равна 104,2 ккал.

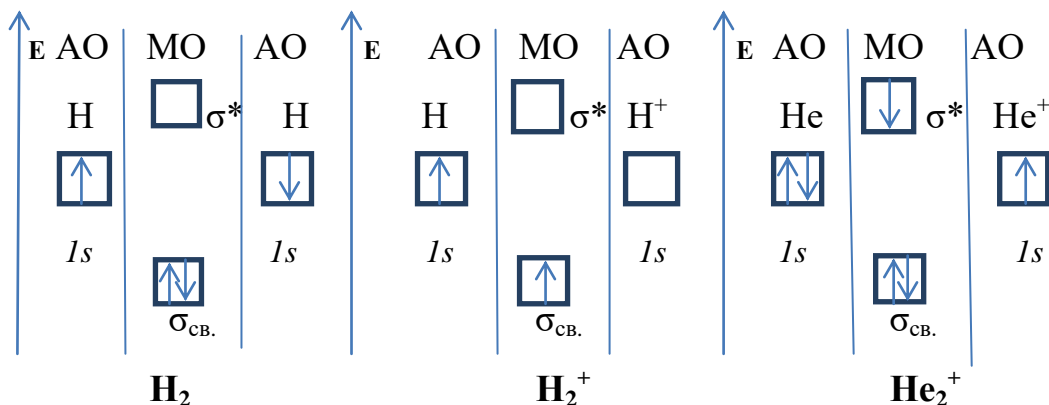
Ряд возможных размещений электронов на двух молекулярных орбиталях водорода приведен на схеме:



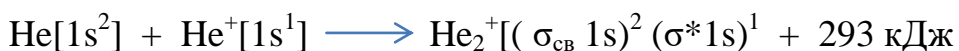
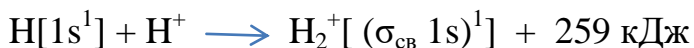
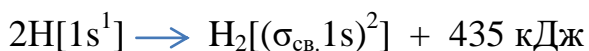
Устойчивость соединения объясняется разницей числа электронов на сигма связывающей и сигма разрыхляющей орбиталях: чем более это значение отходит от нуля, тем устойчивее соединение. На схеме молекулярный катион водорода H_2^+ малоустойчив, его разница равна единице (1); молекула водорода H_2 – устойчива, ее разница равна двум (2); возбужденная молекула водорода в виде двух атомов $2H$ неустойчива, так как ее разница равна нулю, молекулярный анион водорода H_2^- малоустойчив,

разница равна единице (1), и, наконец, молекулярный анион водорода вида H_2^{2-} неустойчив, так как разница электронов равна нулю.

Энергетическая схема образования молекулярных орбиталей:



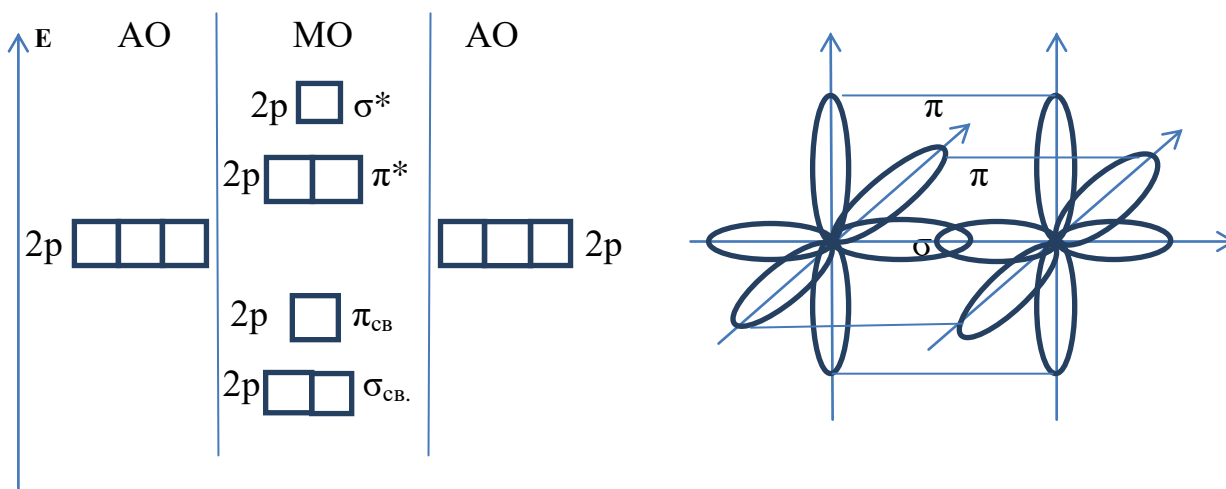
или



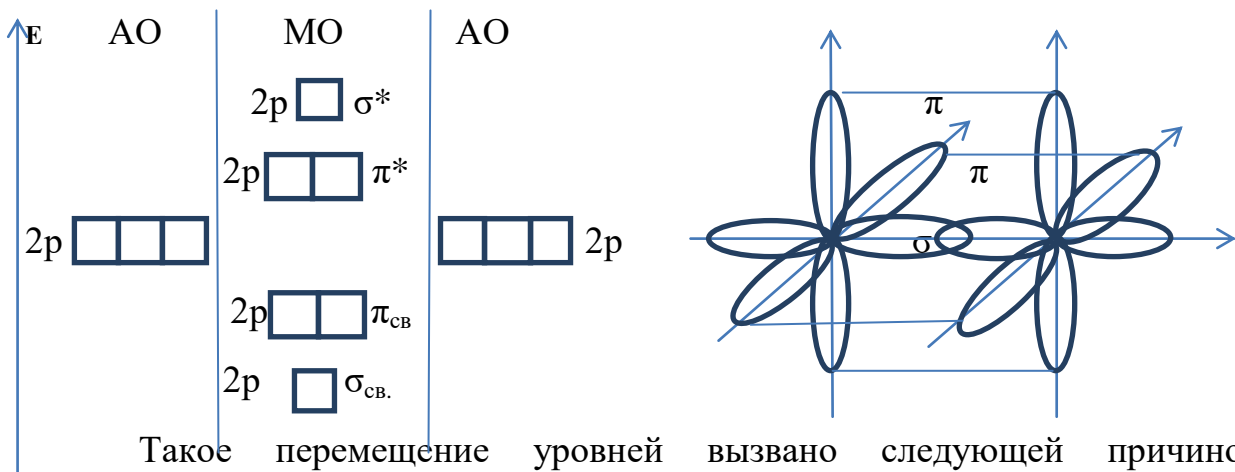
Все эти молекулы энергетически устойчивы, так как число связывающих электронов больше, чем разрыхляющих (у He_2^+).

Схема расположения молекулярных орбиталей, образующихся в молекулах из атомов элементов второго периода, имеет различный вид в зависимости от энергий $2s$ - и $2p$ -орбиталей.

Если различие в энергиях $2s$ - и $2p$ -МО незначительно (B, C, N), разность энергий составляет около 410 кДж, то схема МО имеет вид:



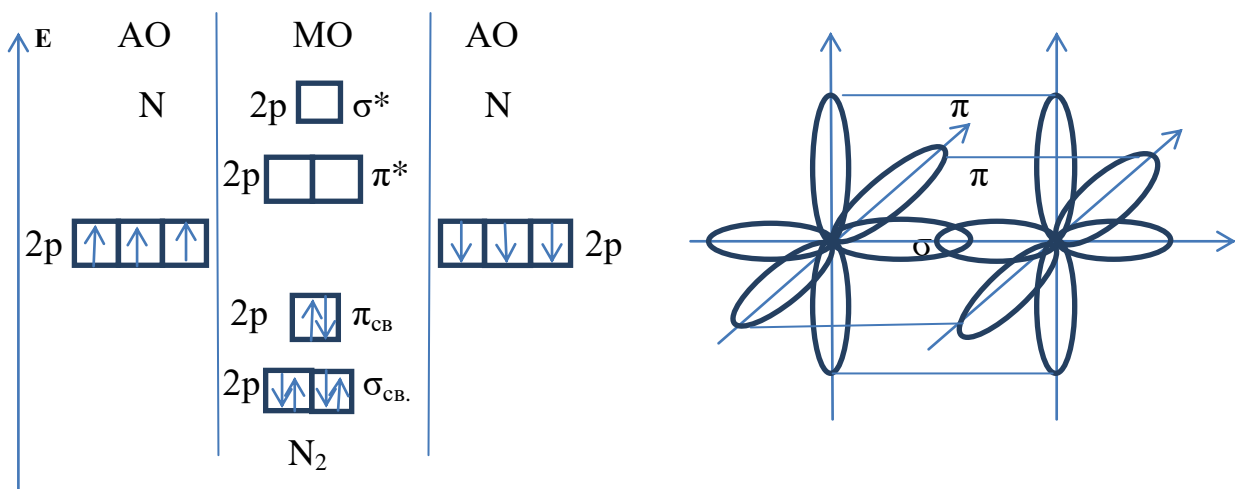
Если же различие в энергиях $2s$ - и $2p$ -атомных орбиталей значительное (Li, Be, O, F, Ne), порядка 1500 кДж, то схема МО будет иметь следующий вид:



Такое перемещение уровней вызвано следующей причиной. Энергетически атомные $2s$ - и $2p$ -орбитали близки. При образовании двухатомной молекулы на линии, соединяющей два ядра, происходит одновременное перекрывание атомных s - и p -орбиталей, что приводит к взаимному отталкиванию областей перекрывания и повышению энергии молекулярной $\sigma_{св} 2p_x$ -орбитали.

Из шести исходных $2p$ -орбиталей образуется шесть молекулярных орбиталей, из которых три связывающие и три разрыхляющие орбитали. При этом одна связывающая ($\sigma_{св} 2p$) и одна разрыхляющая ($\sigma^* 2p$) орбитали, принадлежащие к σ -типу. Они образованы взаимодействием атомных $2p$ -орбиталей, ориентированных вдоль оси связи. Две связывающие ($\pi_{св} 2p$) и две разрыхляющие ($\pi^* 2p$) орбитали образованы взаимодействием $2p$ -орбиталей, ориентированных перпендикулярно оси связи – эти орбитали принадлежат к π -типу.

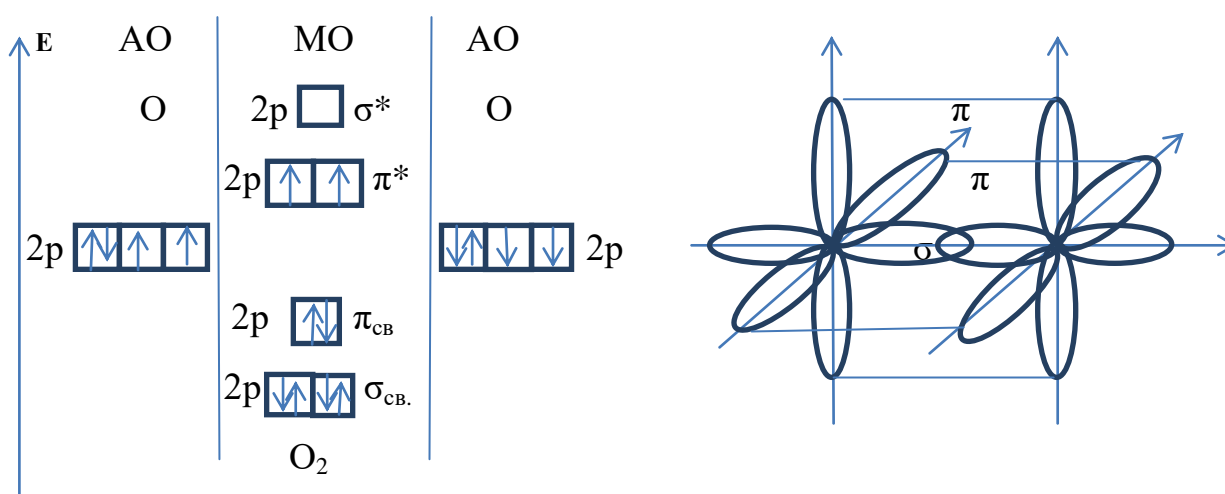
В молекуле азота N_2 комбинируются по три p -атомных орбиталей от каждого атома азота, в результате образуются шесть молекулярных орбиталей – три связывающие и три разрыхляющие, причем комбинация двух p_x -атомных орбиталей образует две σ -связи ($\sigma_{св}$ - и σ^* -молекулярные орбитали), а комбинация двух p_y - и двух p_z -атомных орбиталей образует четыре π -связи (две $\pi_{св}$ - и две π^* -молекулярные орбитали).



На МО размещаются шесть $2p$ -электронов обоих атомов азота. Они заполняют три связывающие МО, а все разрыхляющие МО остаются

незанятыми. Общее число связывающих электронов в молекуле азота равно шести, что соответствует образованию тройной связи.

В молекуле кислорода O_2 в образовании химических связей принимают участие по четыре $2p$ -электрона каждого атома; всего, следовательно, на МО должны перейти восемь электронов. Шесть из них занимают три связывающие МО, а два размещаются на разрыхляющих молекулярных орбиталях π^*2p ; здесь избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, а кратность связи – двум. Обе орбитали π^*2p энергетически равноценны, и электроны должны размещаться здесь в соответствии с правилом Хунда, которое сохраняет свою справедливость и в приложении к молекулам. Поэтому каждая из орбиталей π^*2p занимает одним электроном и притом так, что спины этих электронов имеют одинаковое направление.



Из схемы видно, что в молекуле кислорода имеются два неспаренных электрона, вследствие чего эта молекула должна быть парамагнитной. Таким образом, метод МО объясняет магнитные свойства молекулярного кислорода.

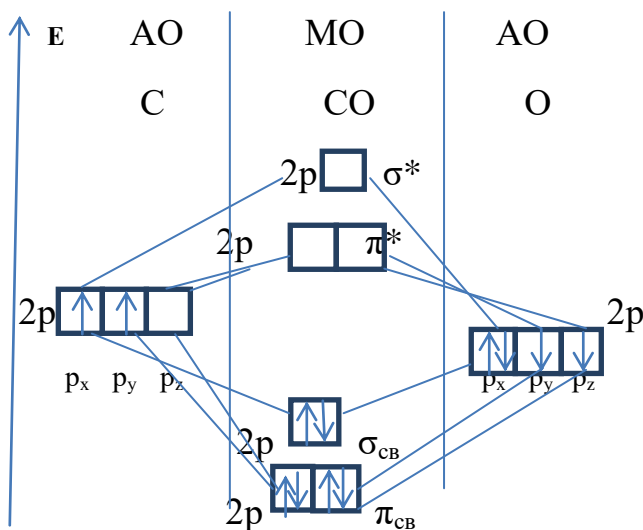
С точки зрения метода МО рассматривается образование молекул, состоящих из разных атомов, например, оксида углерода CO .

Здесь на МО переходят четыре $2p$ -электрона атома кислорода и два $2p$ -электрона атома углерода. Энергия $2p$ -электронов соединяющихся атомов неодинакова: заряд ядра атома кислорода выше, чем заряд ядра атома углерода, так что $2p$ -электроны в атоме кислорода сильнее притягиваются ядром. Поэтому расположение $2p$ -орбиталей атома кислорода соответствует более низкой энергии в сравнении с $2p$ -орбиталями атома углерода. Все шесть электронов, участвующих в образовании связи, размещаются на трех связывающих МО.

Наличие в молекуле CO шести связывающих электронов при отсутствии разрыхляющих электронов отвечает, как и в молекуле азота, образованию тройной связи $C \equiv O$, где третья связь образована по типу

донорно-акцепторной (донор-электроны атома кислорода, а акцептор-свободная орбиталь атома углерода).

Это объясняет значительное сходство в свойствах свободного азота и окиси углерода, например: близость энергии диссоциации молекул (N_2 -946, CO-1065 кДж/моль), межъядерных расстояний в молекулах (соответственно 0,109 и 0,113 нм), температур плавления (63 и 66 К) и кипения (78 и 83 К).



По методу ВС кратность связи определяется числом общих электронных пар: простая одинарная связь – одна электронная пара, двойная связь – две общие электронные пары, тройная связь – три общие электронные пары.

ПРИРОДА σ -связи

Применительно к методу МО образование химической связи представляется как переход двух электронов с атомных орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь более низкой энергии. Суммирование двух атомных функций дает $\psi_{\text{мол.}}$ связывающей молекулярной орбитали:

Математически волновую функцию электронов можно представить, как

$$\psi_{\text{мол}} = N_1 (\psi_1 + \psi_2)$$

Энергия электронов на связывающей орбитали ниже, чем энергия тех же двух электронов на атомных орбиталях.

Разность атомных волновых функций дает волновую функцию разрыхляющей (антисвязывающей) орбитали:

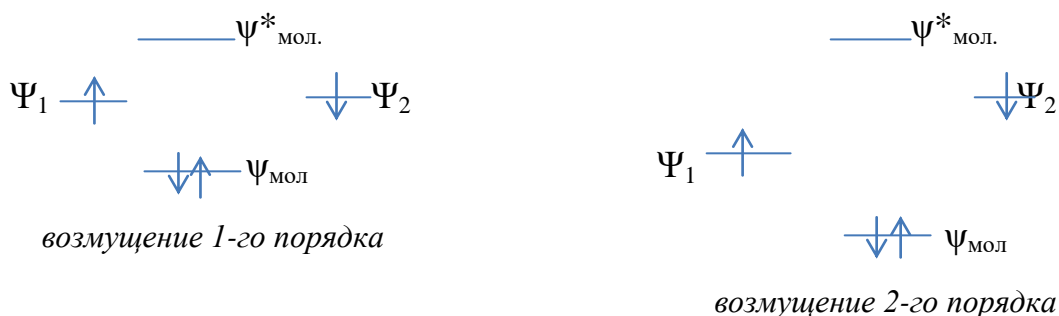
$$\psi_{\text{мол}}^* = N_2 (\psi_1 - \psi_2),$$

где N_1 и N_2 – константы нормализации. Энергия пары электронов, занимающих эту орбиталь, выше, чем энергия электронов на двух исходных атомных орбиталях.

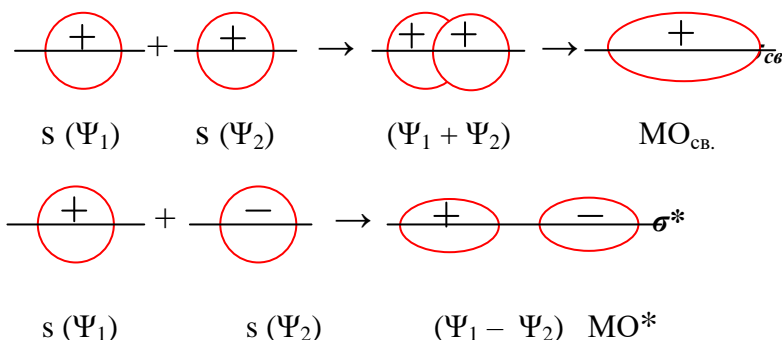
Образование σ - связи

При образовании σ – связи две атомные орбитали заменяются двумя молекулярными орбиталями. Связывающая молекулярная орбиталь имеет между ядрами повышенную электронную плотность и симметрична относительно оси между ядрами и зеркальной плоскости между ними. Разрыхляющая молекулярная орбиталь имеет между ядрами узел ($\psi^2 = 0$) и не увеличивает, а уменьшает энергию связи между атомами: попадающие на нее электроны находятся дальше от ядра, чем в случае свободных атомов. Разрыхляющая молекулярная орбиталь симметрична относительно оси между ядрами и антисимметрична относительно зеркальной плоскости между ними. На эту орбиталь электроны попадают только в результате возбуждения молекулы (увеличения ее энергии по сравнению со стационарным состоянием), а также добавочные электроны (помимо тех, которые уже образуют связь).

Волновые функции атомных и молекулярных орбиталей:



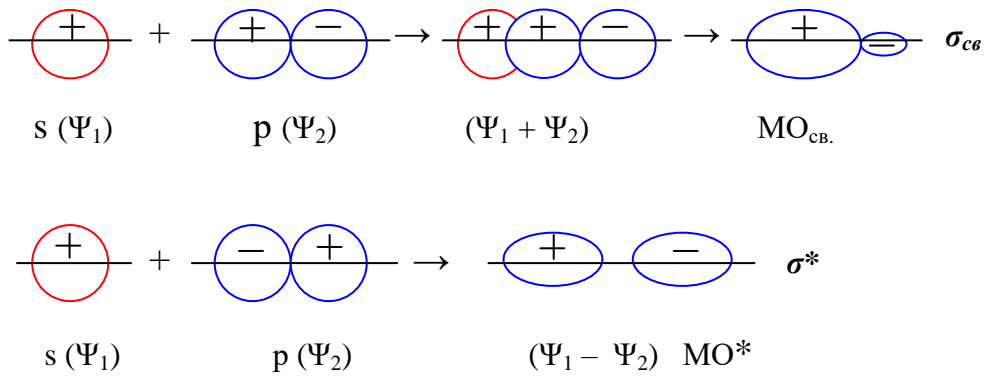
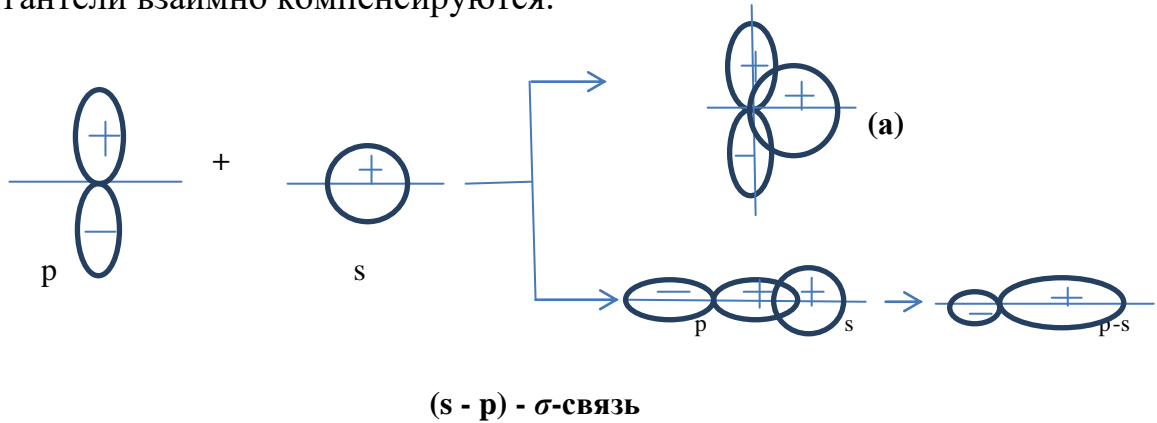
Перекрытие (s – s) - орбиталей



Перекрытие (s – p) – орбиталей

Взаимным перекрытием s- и p-орбиталей может быть осуществлено двумя способами, причем способ (а) не ведет к образованию связи:

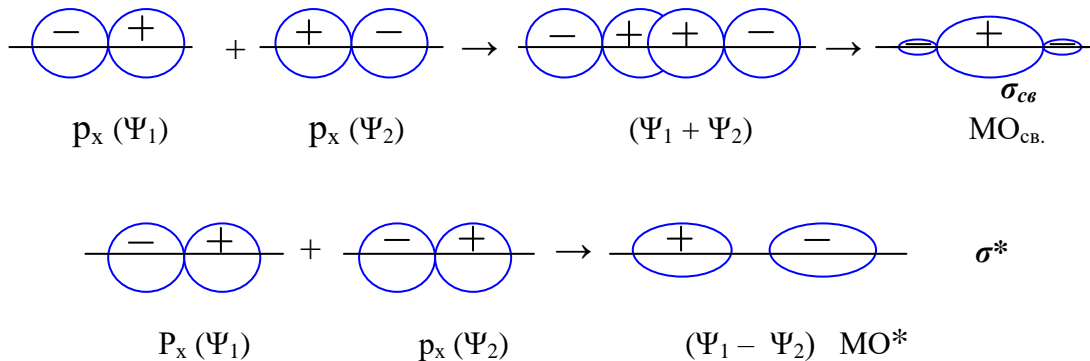
связывающее и разрыхляющее связь взаимодействие в верхней и нижней ветвях гантели взаимно компенсируются.



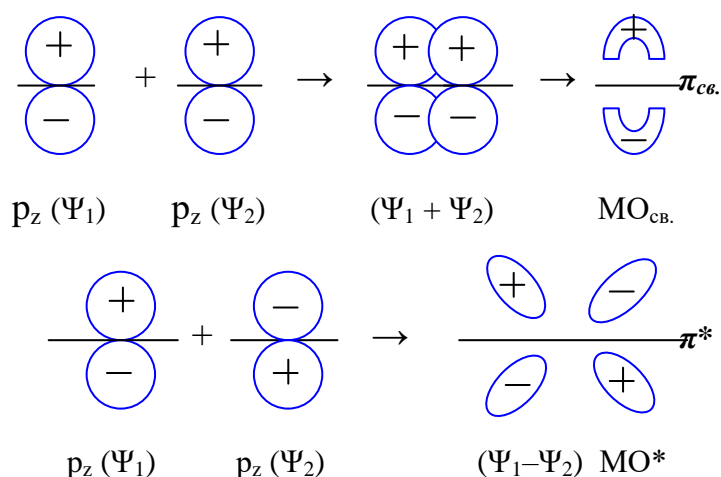
Имеется два способа перекрывания p-p-орбиталей:

- 1) по оси молекулы, соединяющей центры двух атомов с образованием σ – связи;
- 2) перпендикулярно оси молекулы (боковое или латеральное перекрывание орбиталей) с образованием π - связи.

1) (p - p) - σ -связь



Боковое (латеральное) перекрывание (p_y-p_y) или (p_z-p_z) орбиталей приводит к образованию π -связи.



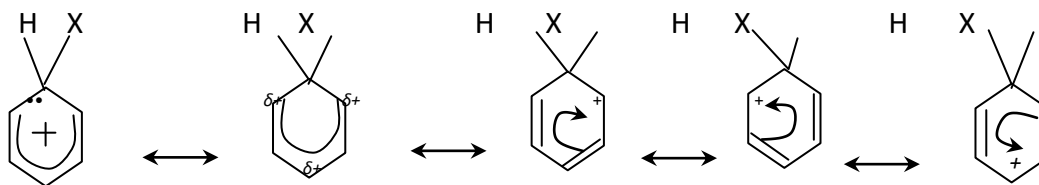
В теории валентных пар энергия молекулы вычисляется как энергия линейной комбинации энергии нескольких валентных структур, отличающихся друг от друга только положением электронов. Возможность распределения электронов различными способами рассматривается как стабилизирующий фактор: делокализация электронной плотности ведет к выигрышу энергии. Особенно стабилизируется молекула, если для нее возможно несколько способов распределения электронной плотности равной энергии.

Валентные структуры молекулы, отличающиеся только расположением электронов (но не ядер), называются **граничными структурами**. Реально они не существуют. Реальное состояние описывается как наложение (суперпозиция, резонанс) граничных структур.

Например, молекулу водорода можно описать как резонанс граничных структур (\longleftrightarrow знак резонанса):

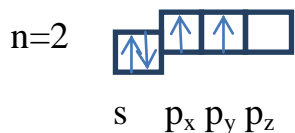


В теории валентных пар (резонанса) отдельные атомы не утрачивают свою индивидуальность, как и не утрачивается представление о реальных носителях связи – электронных парах между атомами. Поэтому резонансные представления используют при качественной оценке реакционной способности органических соединений.



ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМА УГЛЕРОДА

В изолированном атоме углерода в его основном состоянии L-оболочка имеет строение $2s^2 2p_x 2p_y$. Поэтому атом углерода по числу неспаренных электронов должен быть двухвалентным элементом:

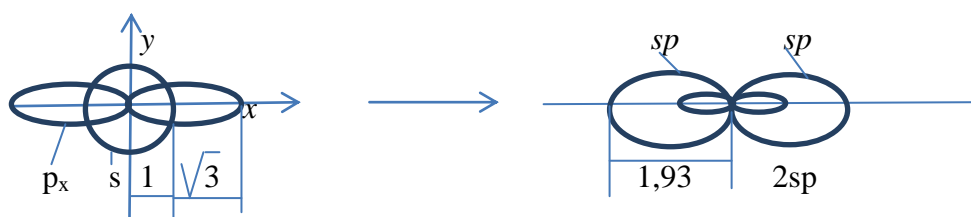


Если предположить, что один электрон с орбитали $2s$ поднят с затратой энергии на свободную орбиталь $2p_z$, углеродный атом должен приобрести электронную структуру $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ с одним неспаренным электроном на каждой орбитали L-оболочки. При этом он должен быть способен образовать ковалентные связи с четырьмя другими атомами, например, с атомами водорода. Перекрытие $2s$ -орбитали с $1s$ -орбиталью четвертого атома водорода не может быть достаточно полным по пространственным условиям (три связи C – H образуются при перекрытии трех $2p$ -орбиталей атома углерода с $1s$ -орбиталью трех атомов водорода – это «длинные» связи и четвертая связь C – H образуется при перекрытии $2s$ -орбитали атома углерода с одной $1s$ -орбиталью атома водорода – это «короткая» связь). В результате этого должны образоваться три прочные C – H – связи и одна слабая. Согласно квантово-механической теории такая молекула образоваться не может. Все четыре связи C – H должны быть равноценными.

Полинг и Слейтер разрешили это противоречие между теорией и экспериментом, введя понятие гибридизации орбиталей.

В случае атомов, образующих две ковалентные связи, возможна *гибридизация sp* .

Смешивается одна s - и одна p - орбитали атома углерода, в результате образуются две равнозначные гибридные орбитали в виде неправильной восьмерки, расположенные под углом 180° относительно друг друга.

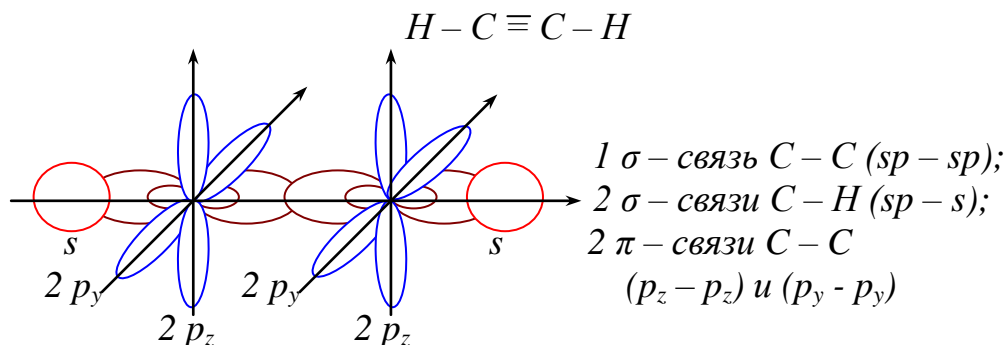


Каждая sp -орбиталь обладает способностью к перекрытию, выраженной величиной 1,93, тогда как для чистой s -орбитали она принимается равной единице, а для чистой p -орбитали равна $\sqrt{3}$.

В случае связей, образованных sp -гибридными орбиталями, валентный угол будет равен 180° .

Поскольку при sp -гибридизации остаются незатронутыми две p -орбитали, а именно p_y и p_z , то при наличии двух атомов углерода возникают между ними три ковалентные связи: одна σ -связь и две π -связи.

Схема конфигурации молекулы ацетилена



Критерии тройной связи:

длина связи – 0,120 нм;

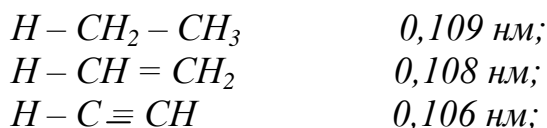
энергия связи – 198 ккал/моль – это не сумма трёх простых связей, а именно: $E \pi_1 = 62,6$ ккал/моль;

$E \pi_2 = 51,8$ ккал/моль; $E \sigma = 83,6$ ккал/моль.

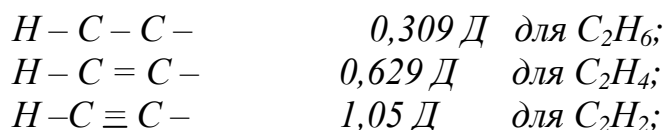
Тройная связь очень реакционноспособная, ей свойственны реакции присоединения (по π -связи) и реакции замещения (по σ -связи C – H).

Связь C – H при тройной связи обладает отличительными свойствами:

- 1) в зависимости от гибридизации атома углерода в этане, этилене и ацетилене происходит уменьшение межъядерного расстояния C – H в ряду:



- 2) увеличивается полярность связи C – H:



- 1) подвижность атома водорода увеличивается от этана к ацетилену. У ацетилена атом водорода проявляет кислотные свойства и может замещаться на атомы металлы (Cu, Ag, Na и др.), образуя солеподобные соединения – ацетилениды. Поскольку гибридные орбитали более сферичные, почти вся электронная плотность концентрируется между ядрами углеродных атомов, в результате чего связь C – H становится очень полярной, и водород приобретает подвижность;

2) электроотрицательность атома углерода увеличивается от sp^3 – к sp – гибридизации:

$$sp^3 < sp^2 < sp;$$

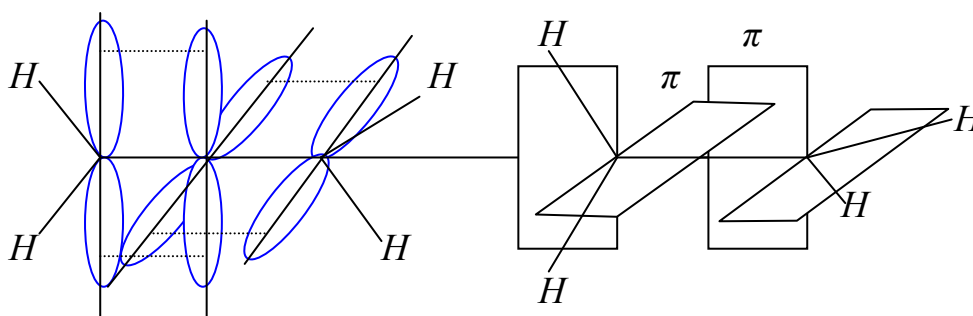
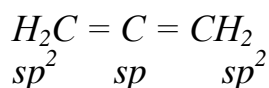
3) в зависимости от валентного состояния изменяется ковалентный радиус атома углерода:

$$sp^3 - 0,077 \text{ нм};$$

$$sp^2 - 0,067 \text{ нм};$$

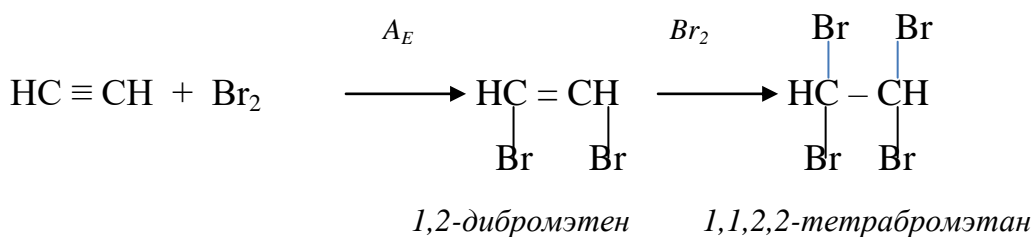
$$sp - 0,060 \text{ нм}.$$

Диагональная гибридизация имеется и у аллена:

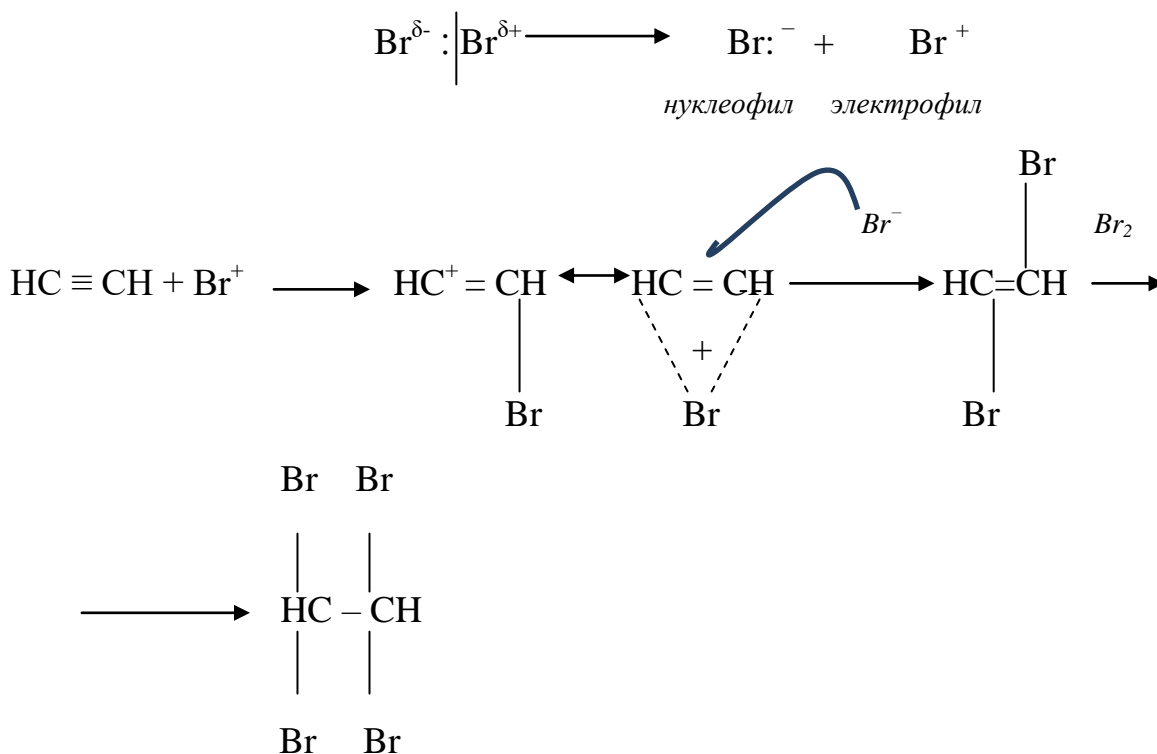


Подобное строение имеет молекула оксида углерода (IV).

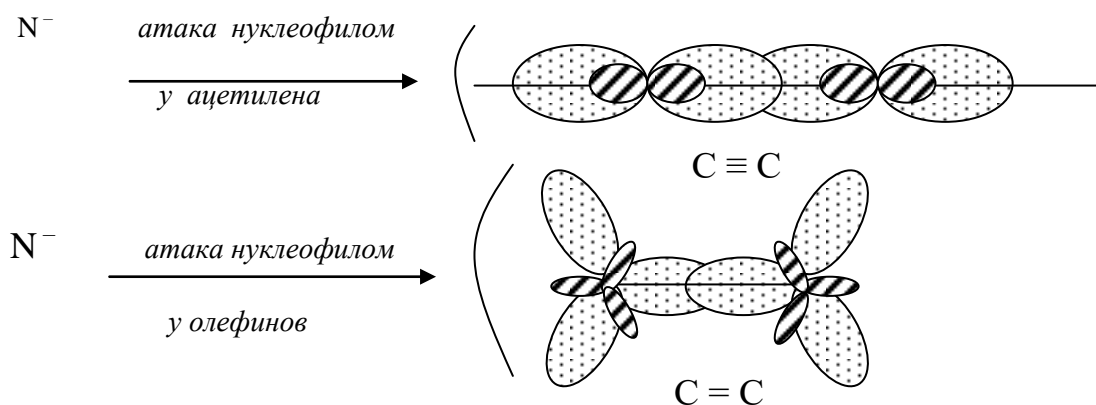
Третье валентное состояние атома углерода или sp -гибридизация имеет диагональную направленность гибридных орбиталей, причем электроотрицательность sp -орбитали наибольшая по сравнению с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией атома углерода (доля s -облака составляет $\frac{1}{2}$ часть при sp -гибридизации, что сильнее притягивает электронную плотность к ядру и уменьшает длину связи между атомами углерода. Длина $C \equiv C$ -связи равна 0,120 нм). Благодаря этому больше перекрываются и p_y - p_y и p_z - p_z орбитали, что ведет к их меньшей активности в реакциях присоединения электрофильного характера (A_E) по сравнению с двойной связью ($C = C$), где перекрывание p_z - p_z -орбиталей небольшое, что отражает длина связи $C=C$, равная 0,134 нм. В связи с этим реакции электрофильного присоединения A_E идут у олефинов легче, чем у ацетиленов:



Присоединение идет по транс-механизму с обеих сторон от π – связи , как и в случае олефинов. Разрыв связи в молекуле брома идет гетеролитически в присутствии полярных растворителей и катализаторов:

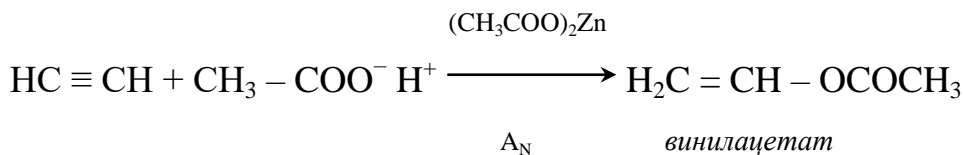


Линейное строение молекулы ацетилена, как типичного представителя ацетиленовых углеводородов, позволяет легко атаковать положительно заряженное ядро атома углерода нуклеофилами, что обуславливает реакции A_N .

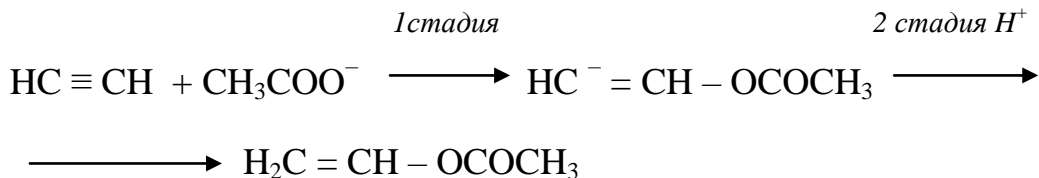


Атаке нуклеофилом одного из ядер молекулы ацетилена по линии фронта противодействует только одно электронное облако, а в случае этилена – два электронных облака, вследствие чего ядро у ацетилена более доступно для нуклеофилов, чем у этилена.

Например, присоединение уксусной кислоты в присутствии катализатора ацетата цинка или ацетата кальция и при температуре 180° С :

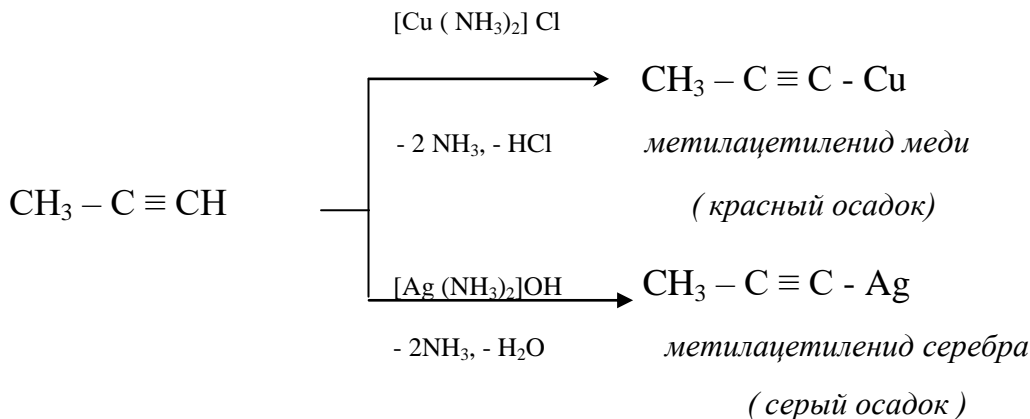


Механизм реакции нуклеофильный:



Главное отличие тройной связи от двойной является реакция замещения электрофильного характера (A_E) атома водорода при тройной связи. Именно, благодаря большей электроотрицательности *sp*-орбитали по сравнению с *sp*²- и *sp*³- орбиталями, имеет место реакция замещения. Эта реакция является качественной реакцией на тройную связь:

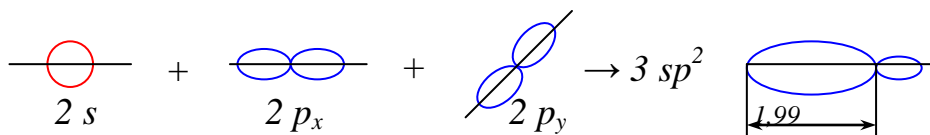
Весьма чувствительна и специфична реакция ацетилен и его однозамещенных с аммиачными растворами солей одновалентной меди и гидроксида серебра:

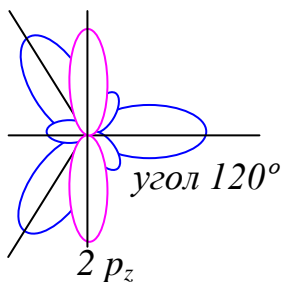


В случае атомов, образующих три ковалентные связи, возможна *гибридизация sp*².

Оси орбиталей лежат в одной плоскости, так как при этом *p*-орбитали используются наиболее эффективно. Степень перекрывания составляет 1,99:

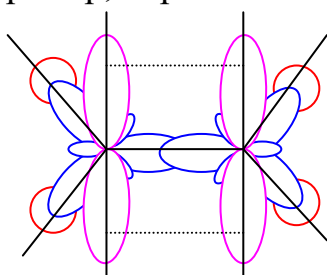
При *sp*²-гибридизации происходит смешивание одной 2 *s*- и двух 2 *p*-орбиталей.



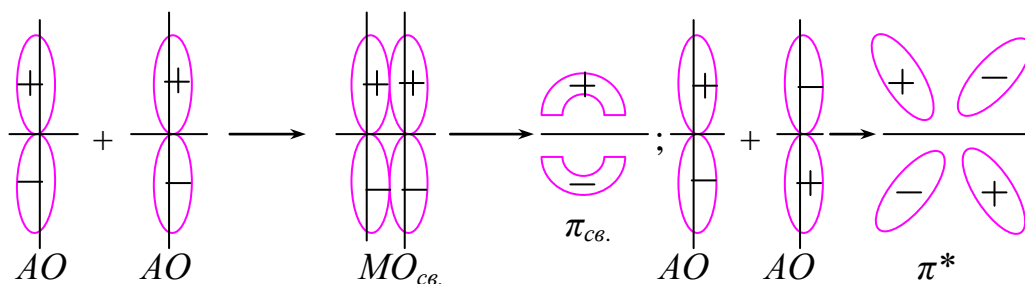


Эти все три гибридные орбитали эквивалентны, то есть равноценны. Каждая гибридная орбиталь образована $\frac{1}{3} s$ – орбиталью и $\frac{2}{3} p$ – орбиталью, то есть sp^2 – орбиталь более сферична. Эти три гибридные орбитали располагаются в одной плоскости и направлены к вершинам треугольника под углом 120° , то есть направленность тригональная. Третья негибридная орбиталь ($2p_z$) располагается перпендикулярно к плоскости гибридных орбиталей. Атом углерода во втором валентном состоянии образует три σ – связи и одну π – связь за счёт p_z – орбитали.

Например, образование молекулы этилена $H_2C = CH_2$



1 σ – связь C – C ($sp^2 - sp^2$);
4 σ – связи C – H ($sp^2 - s$);
1 π – связь C – C ($2 p_z - 2 p_z$).



π – Связь – это перекрывание электронной плотности над и под плоскостью молекулы. π – Связь образуется только тогда, когда оси p – орбиталей параллельны.

В молекуле этилена σ – и π – связи отличаются по механизму образования, по свойствам и по конфигурации:

- 1) π – связь менее прочная, чем σ – связь, так как перекрывание орбиталей в случае образования π – связи меньше, оно латеральное (боковое);
- 2) зоны с повышенной электронной плотностью лежат дальше от ядер, чем в случае σ – связи, и слабее к ним притягиваются. Электронная плотность убывает от центра к периферии;
- 3) расположение π – связи вне плоскости молекулы объясняет её большую реакционную способность по сравнению с σ – связью;
- 4) π – связь легче поляризуется, чем σ – связь.

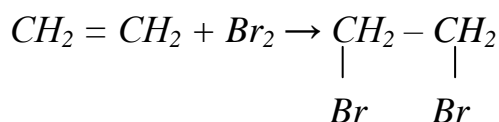
Критерии C = C – связи

Длина (l) – 0,134 нм; энергия (C = C) – 146,2 ккал/моль; в то время как энергия (C – C) – 83,6 ккал/моль, то энергия π – связи – 62,6 ккал/моль. Таким образом, двойная связь – это не сумма двух простых σ – связей. Направленность связей – тригональная, поляризуемость – легче, чем одинарной связи.

π – Связь возникает не только между атомами углерода, но и между C и O (C = O) и между N и C (C = N –), например,



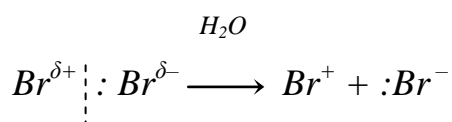
Исходя из электронного строения этилена, как основного представителя олефинов, ожидаются химические свойства, в первую очередь по π -связи. Любая π -связь является донором электронов, то есть нуклеофилом и будет притягивать к себе электрофильные частицы, то есть будут легко идти реакции электрофильного присоединения A_E .



1,2-дибромэтан

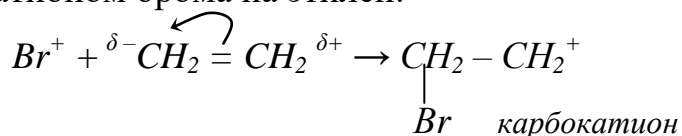
Классический механизм реакции

Молекула брома под действием воды расщепляется гетеролитически на два иона:

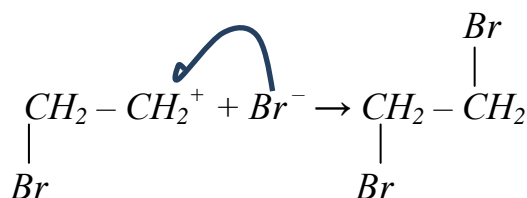


Br^+ – электрофил, Br^- – нуклеофил.

Первая стадия заключается в атаке электрофилом алкена, а именно, катионом брома на этилен:

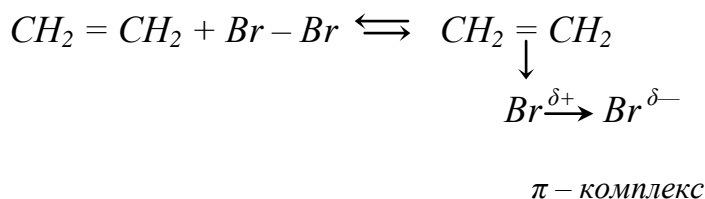


Вторая стадия заключается в быстром взаимодействии карбокатиона с нуклеофилом, причем присоединение Br^- идет с противоположной стороны, то есть происходит транс – присоединение:

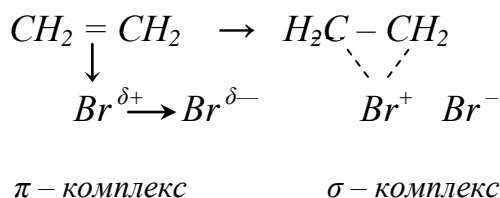


Современный механизм реакции

Более детальное изучение реакции показало, что в начале образуется π – комплекс – неустойчивое соединение:

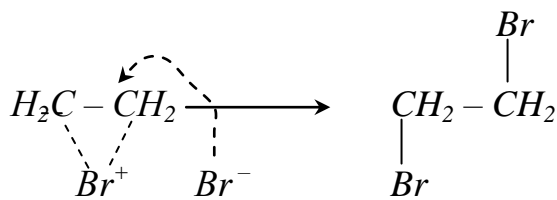


π – Комплекс превращается в σ – комплекс, представляющий собой карбокатион мостикового типа:



Рассмотренная стадия является первой, происходит медленно и заканчивается образованием σ – комплекса через π – комплекс.

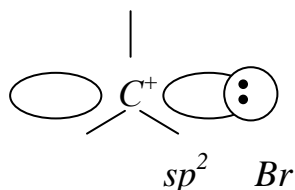
Вторая стадия происходит быстро, и, очевидно, что нуклеофил Br^- может атаковать σ – комплекс только с противоположной стороны, то есть продукт присоединения имеет транс – строение.



1,2-дибромэтан

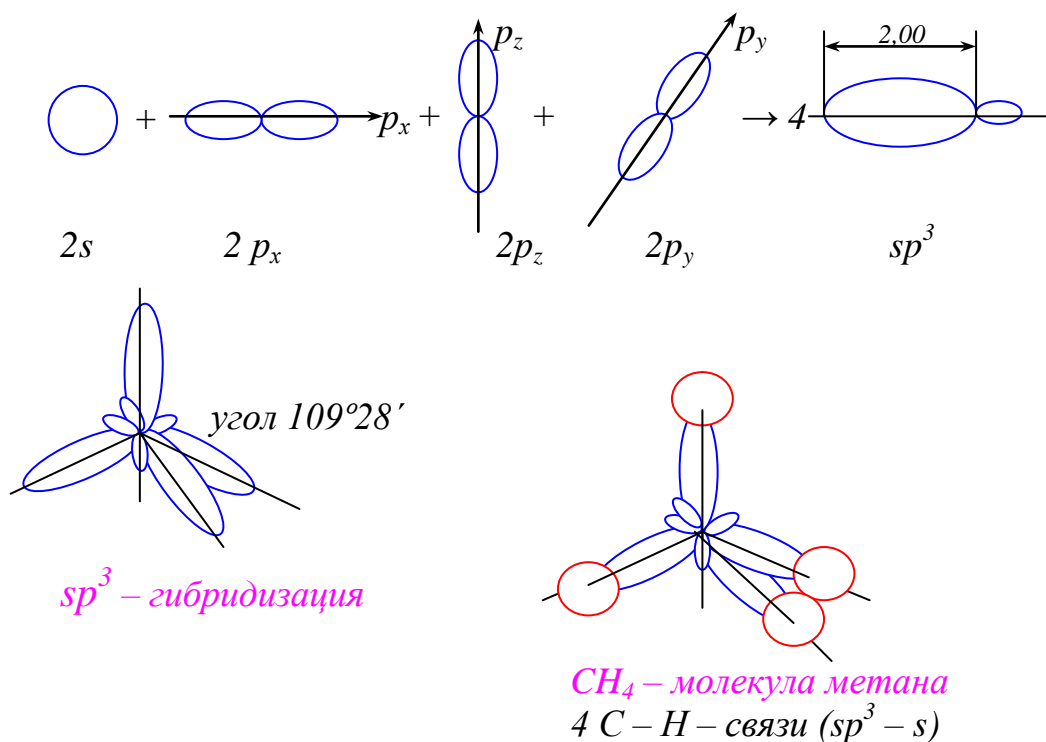
π – Комплекс называют комплексом переноса заряда (КПЗ), образующийся в результате взаимодействия донора электронов – алкена и акцептора электронов – галогена. Поэтому КПЗ – это донорно-акцепторный комплекс и находится в равновесии с исходными компонентами. Расчет показал, что мостиковый карбокатион, образующийся в результате перекрывания свободной орбитали карбокатиона (C^+) с неподеленной парой

электронов атома брома, стабильнее классического карбокатиона, и на атоме брома в карбокатионе мостикового типа сосредоточено 30 – 40% единичного положительного заряда:



Гибридизация одной s – и трех p – орбиталей приводит к sp^3 -гибридным орбиталям, которые направлены под углом $109^{\circ}28'$ одна к другой. Способность к перекрыванию в случае sp^3 – гибридных орбиталей равна 2,00.

Если атом углерода связан с четырьмя заместителями, то говорят, что он находится в первом валентном состоянии. sp^3 – Гибридизация состоит в том, что в момент образования связей возбуждённый атом углерода предоставляет свои четыре валентные орбитали (один s и три p) таким образом, что получаются четыре эквивалентные гибридные орбитали в виде неправильной восьмёрки, причём эти орбитали имеют равную энергию. Эти орбитали имеют концентрацию электронного облака вдоль некоторых осей, направленных к вершинам правильного тетраэдра под углом $109^{\circ}28'$. Они имеют цилиндрическую симметрию относительно этих осей.

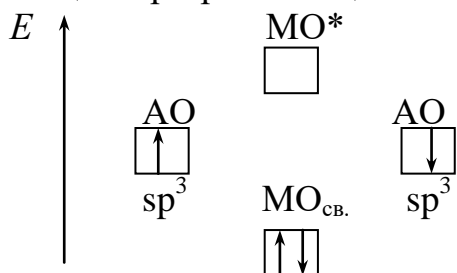


Каждая гибридная орбиталь представляет собой продукт смешивания s – и p – орбиталей: $\frac{1}{4} s$ (25%) и $\frac{3}{4} p$ (75%).

Энергия, необходимая для перемещения электронов углеродного атома с чисто атомных орбиталей (основного состояния) на гибридные орбитали, с избытком компенсируется энергией образования более прочных связей ($413,7 \cdot 4 = 1654,8$ кДж/моль).

sp^3 – Гибридизация характерна для предельных (насыщенных) углеводородов.

$C - C$ – связь образуется перекрыванием гибридной атомной орбитали (АО) sp^3 одного атома углерода с АО sp^3 другого атома углерода. При взаимодействии двух АО возникают две молекулярные орбитали (МО): связывающая и разрыхляющая.

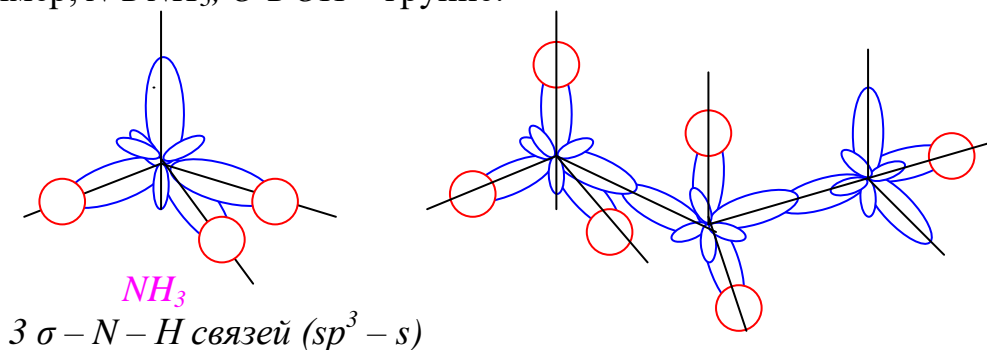


МО связывающая образуется при перекрывании одноимённых частей функций (сложение sp^3 – орбиталей). При этом электроны значительное время проводят в области перекрывания между ядрами углерода,

где создаётся повышенная электронная плотность. Сила притяжения между ядрами и электронами становится значительной и возникает МО связывающая (охватывает два ядра). Такая орбиталь обладает низкой энергией, молекула становится более устойчивой. Простая связь называется σ – связью. МО* (разрыхляющая) возникает при перекрывании разноимённых частей функций (вычитание атомных sp^3 – орбиталей друг от друга). При этом электроны никогда не будут находиться между ядрами углерода. Электронная плотность будет располагаться, преимущественно, вне области перекрывания, она понижена, а в середине равна нулю. Энергия между ядрами более высокая, чем у исходных АО. Электроны на МО* будут менее устойчивыми, чем на МО_{св.} и АО sp^3 изолированного атома углерода.

σ – Связь – прочная связь, а σ – электроны движутся в строго определённой зоне. Они локализуются вокруг оси, проходящей через центры двух атомов. Их электронное облако имеет цилиндрическую симметрию. Электронное облако этих атомов с трудом поддаются воздействию внешних факторов.

В sp^3 – гибридном состоянии находятся атомы других элементов, например, N в NH_3 , O в OH – группе:



NH_3
3 $\sigma - N - H$ связей ($sp^3 - s$)

C_2H_5OH

8 σ – связей: 5 C – H ($sp^3 - s$);

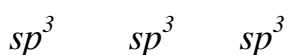
1 C – C ($sp^3 - sp^3$);

1 C – O ($sp^3 - sp^3$);

1 O – H ($sp^3 - s$).

Исходя из электронного строения насыщенных углеводородов, можно ожидать следующие химические свойства.

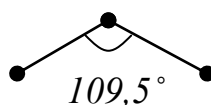
Каждый атом углерода в молекуле алканов находится в sp^3 – гибридном состоянии или первом валентном состоянии. Направленность – тетраэдрическая.



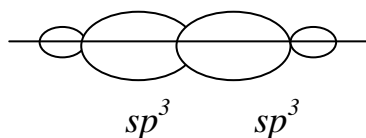
$$l_{C-C} = 0,154 \text{ нм}$$

$$E_{C-C} = 350 \text{ кДж/моль (83,6 ккал/моль)},$$

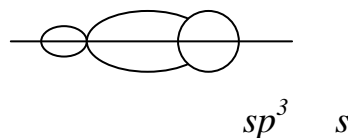
$$E_{C-H} = 414 \text{ кДж/моль (98,7 ккал/моль)}.$$



$$l_{C-H} = 0,109 \text{ нм}$$



C – C



C – H

Связи в алканах насыщены другими атомами, либо атомами углерода, либо атомами водорода, поэтому для алканов характерны реакции расщепления по C – C – связи или замещения по C – H – связи. Поскольку энергия связи C-C меньше, чем связи C – H, то на первый взгляд в первую очередь должны идти реакции по связи C – C. Но связь C – H стерически более доступна (пространственный фактор), поэтому реакции в большей степени идут по связи C – H.

Для одинарных или сигма-связи идут реакции только замещения или расщеления. Так как связи в алканах неполярные или малополярные, то электронная плотность сдвигается с трудом под действием внешних агентов, поэтому ковалентная связь в большей степени разрывается гомолитически с образованием радикалов:



Например, реакция хлорирования метана:



хлористый метил



хлористый метилен



хлористый метин (хлороформ)



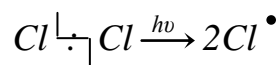
четыреххлористый углерод

Хлор реагирует с алканами только под влиянием света, температуры 300°C или в присутствии катализатора. *Механизм реакции хлорирования радикальный* – S_R , если присутствует катализатор, то механизм реакции ионный – S_E .

Реакция S_R идет в три этапа:

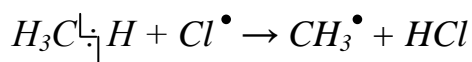
◆ *зарождение цепи.*

Под действием света происходит гомолитический разрыв ковалентной связи в молекуле хлора:

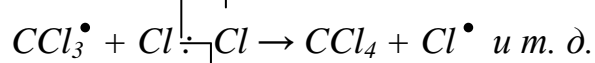
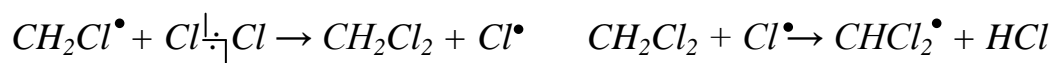


◆ *рост цепи.*

Радикал хлора Cl^\bullet атакует связь $\text{C}-\text{H}$, вызывая ее гомолитический разрыв:



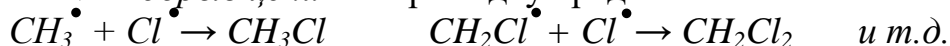
метил



CH_3Cl – хлористый метил (хлорметан), CH_2Cl_2 – хлористый метилен (дихлорметан), CHCl_3 – хлористый метин (хлороформ, трихлорметан), CCl_4 – четыреххлористый углерод (тетрахлорметан).

Управлять этой стадией реакции очень трудно, селективности или избирательности процесса почти не наблюдается.

◆ *обрыв цепи* – встреча двух радикалов:

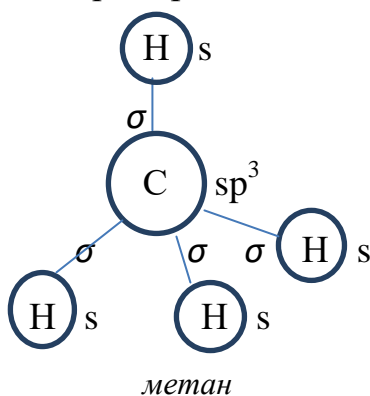


Хотя избирательность процесса проследить трудно, тем не менее наблюдается селективность, а именно, при хлорировании наиболее легко замещается атом водорода у третичного углеродного атома. Соотношение между скоростями замещения при 300°C водородных атомов при первичном, вторичном и третичном атомах углерода равно 1 : 3,25 : 4,3. В результате этого можно подобрать оптимальную температуру, при которой монохлорзамещенные получаются с небольшим выходом. Для их увеличения надо брать большой избыток углеводородов.

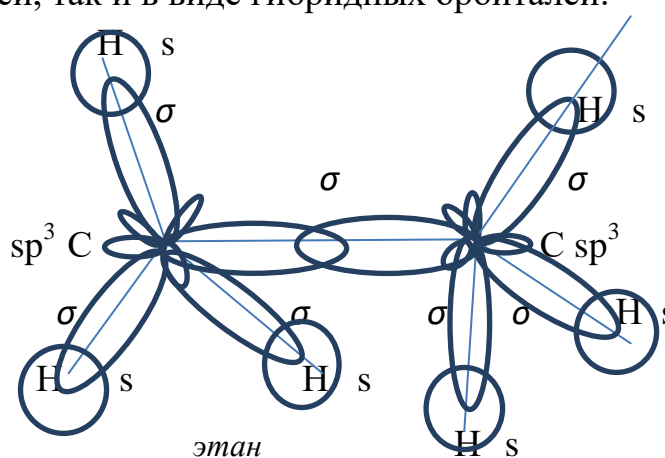
Атомно – орбитальные модели алканов

Атомно-орбитальные модели алканов могут быть представлены как в виде шаростержневых моделей, так и в виде гибридных орбиталей.

Например:



4 ($sp^3 - s$) (σ)- связи



6($sp^3 - s$) (σ)- связи и 1($sp^3 - sp^3$) (σ)- связь

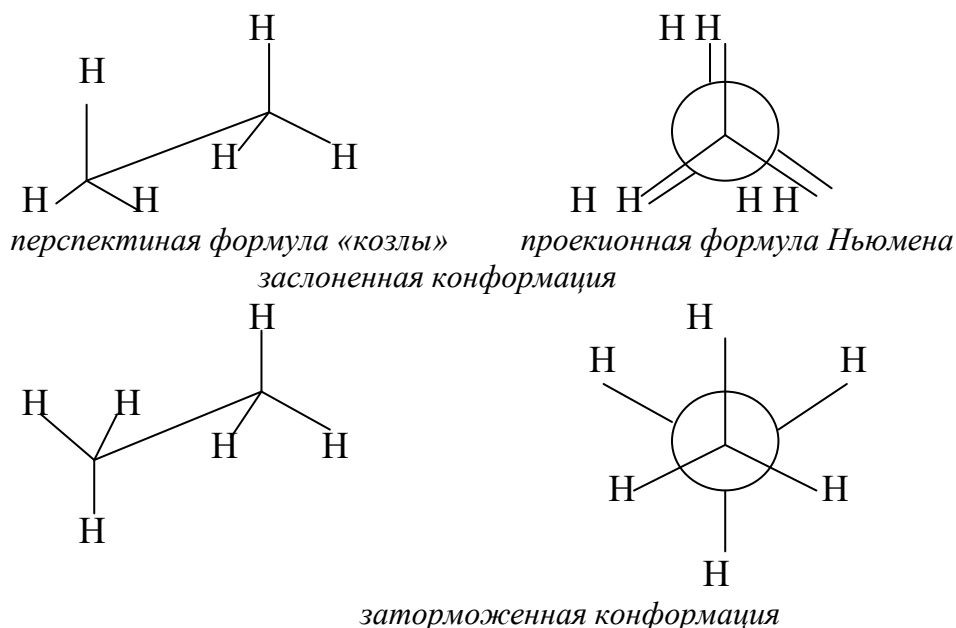
КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Простая σ – связь допускает свободное вращение окружающих ее атомных группировок. Молекулы органических соединений благодаря тепловому движению непрерывно меняют свою форму. Отдельные состояния, через которые проходят эти молекулы, называются **конформациями**.

Изомеры, возникающие при заторможенном вращении атомных группировок вокруг σ – связи, называются поворотными изомерами или **конформерами**. Они представляют собой одно и то же вещество и имеют одну и ту же структурную формулу. Выделить такие конформационные изомеры в алифатическом ряду в случае низкомолекулярных веществ невозможно.

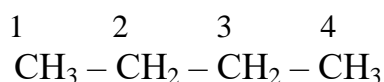
Конформации имеют неодинаковую устойчивость. Некоторые из поворотных изомеров оказываются энергетически более выгодными. В таких состояниях молекулы пребывают большее время.

Для газообразного этана возможны среди бесконечного количества других два крайних положения метильных групп. Изображают конформеры либо перспективными формулами «козлы», которые являются менее наглядными по сравнению с проекционными формулами Ньюмена (вид с торца молекулы).

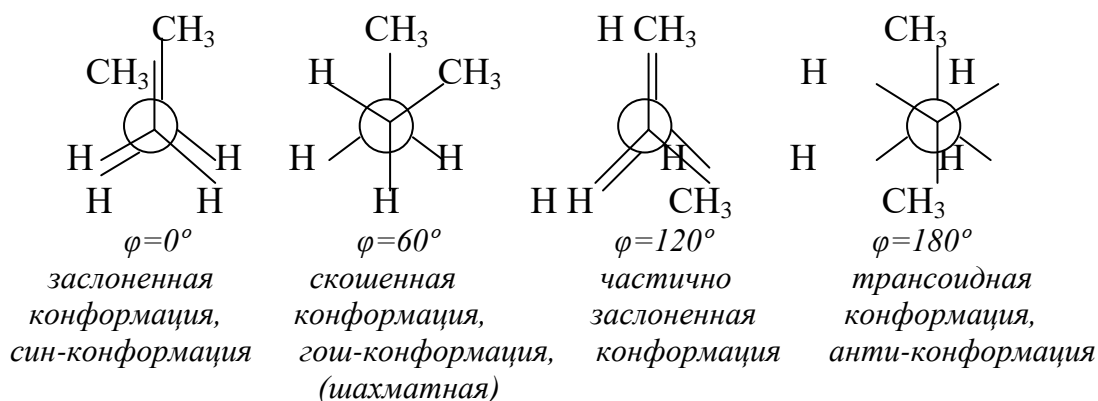


Заторможенная конформация для этана энергетически более выгодна, так как электронные оболочки атомов водорода взаимно отталкиваются. Однако переход заторможенной конформации в заслоненную требует всего приблизительно 12,6 кДж/моль энергии, что находится на уровне энергии теплового движения. Наиболее устойчивая заторможенная информация, в таком виде молекула находится вне реакции. В условиях химической реакции соединение может временно принять одну из неустойчивых конформаций, а именно, для течения реакции необходимо, чтобы атомы были сближены, заслонены. Поэтому заслоненная конформация участвует в реакции и называется реакционной конформацией.

Конформации для бутана

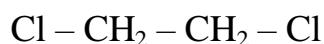


Выберем σ – связь $C_2 - C_3$.

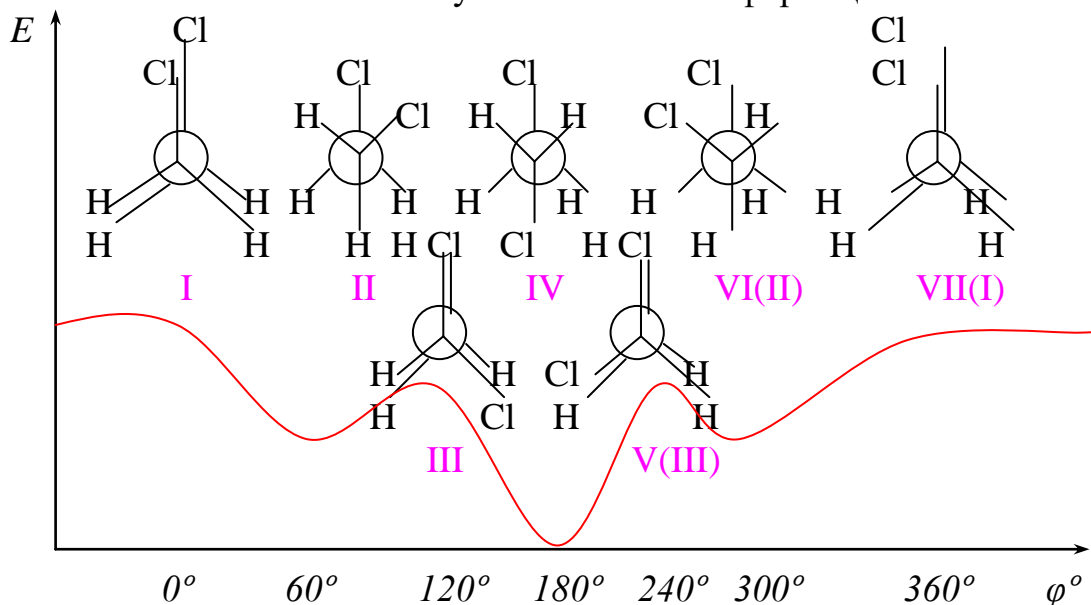


Самая неустойчивая конформация – заслоненная, а самая устойчивая – трансоидная (анти) конформация.

Конформация для дихлорэтана



В этой молекуле различия между атомными группами большие, что влечёт за собой изменения в устойчивости конформаций.



Максимальная энергия соответствует конформации I ($\varphi=0^\circ$) и конформации VII ($\varphi=360^\circ$) – это заслоненная конформация. Здесь действуют пространственные эффекты и электростатические силы отталкивания. Несколько ниже на энергетической кривой располагаются конформации II и VI ($\varphi=60^\circ$, $\varphi=300^\circ$) – это скошенная или гош-конформация. Частично заслоненные конформации III и V ($\varphi=120^\circ$, $\varphi=240^\circ$) – менее устойчивые. Самой низкой энергией обладает анти-конформация (трансоидная) – IV ($\varphi=180^\circ$).

В соединениях с несколькими углеродными атомами благодаря вращению вокруг σ – связи возникают конформации:



Число предпочтительных конформаций растёт с понижением температуры: чем ниже температура, тем меньше энергии теплового движения и тем большее число молекул находится в виде устойчивого поворотного изомера. Только в некоторых случаях поворотные изомеры низкомолекулярных веществ не могут переходить друг в друга при обычных температурах вследствие ограничения свободного вращения объёмными атомными группировками. Здесь уже возникает стереоизомерия.

Изучение особенностей и условий существования поворотных изомеров (конформеров) называется **конформационным анализом**. Итак, вращение атомов вокруг σ – связи связано с цилиндрической симметрией электронного облака σ – связи.

Конформационная изомерия имеет большое значение в природе. Природные полимеры – белки, ферменты, углеводы – находятся в определённой конформации, которая влияет на строение и свойства соединений. Конформационная изомерия используется для определения термодинамических свойств веществ, расчёта параметров химических реакций, при изучении механизмов реакций, скоростей реакций.

Конформационная изомерия имеет широкие перспективы как для неорганической химии, так и химии комплексных соединений.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Если двухатомная молекула состоит из атомов одного вида элемента, например, молекулы H_2 , N_2 , Cl_2 и так далее, то каждое электронное облако, образованное общей парой электронов и осуществляющее ковалентную связь, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. Такая ковалентная связь называется **неполярной** или **гомополярной**.

Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов, так что возникает асимметрия в распределении заряда. В таких случаях ковалентная связь называется **полярной** или **гетерополярной**.

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе общую электронную пару используется величина **относительной электроотрицательности**.

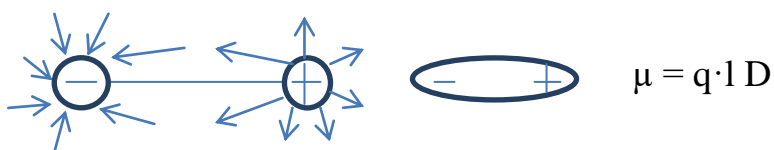
При образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более

электроотрицательному атому, и в тем большей степени, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов.

Электроотрицательность фтора равна 4 (самый электроотрицательный элемент) и по отношению к нему приводятся значения электроотрицательности других элементов:

O 3,5; Cl 3; Br 2,8; N 3,07; Na 0,93; H 2,1.

В молекуле HCl общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома Cl, что приводит к появлению у атома Cl эффективного отрицательного заряда, равного 0,17 заряда электрона, а у атома H – такого же по абсолютной величине эффективного положительного заряда. Следовательно, молекула HCl является полярной молекулой. Ее можно рассматривать как систему из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Такие системы называются электрическими **диполями**. Хотя суммарный заряд диполя равен нулю, в окружающем его пространстве образуется электрическое поле. Напряженность этого поля пропорциональна **дипольному моменту** молекулы μ , представляющему собой произведение абсолютного значения заряда q на расстояние l между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле:



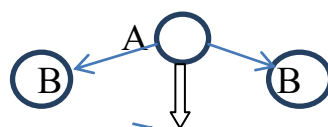
Дипольный момент молекулы служит количественной мерой ее полярности, измеряется в дебаях (D).

Следует принимать во внимание не только величину дипольного момента, но и его направление.

Если молекула состоит из трех атомов и ее дипольный момент равен нулю, то это значит, что молекула имеет линейное строение и не является полярной, и наоборот, если дипольный момент молекулы из трех атомов не равен нулю, то ее молекула является полярной (суммарный вектор молекулы находится по правилу параллелограмма):



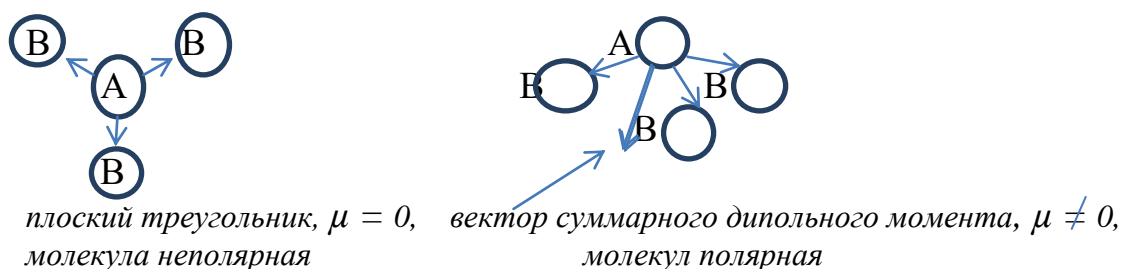
линейное строение, $\mu = 0$,
молекула неполярная



вектор суммарного дипольного момента, $\mu \neq 0$,
молекула полярная

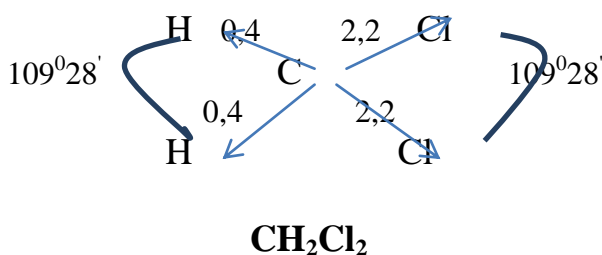
Если молекула состоит из четырех атомов и дипольный момент равен нулю, то это значит, что молекула неполярная и в пространстве занимает положение плоского треугольника. Если же такое сочетание атомов в

молекуле приводит к дипольному моменту, не равному нулю, то молекула является неплоской в виде пирамиды, и молекула будет полярной:



Наличие или отсутствие дипольного момента позволяет сделать вывод о геометрическом строении молекулы.

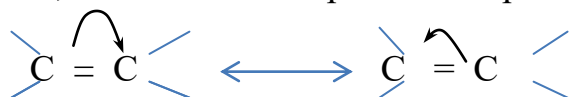
Дипольные моменты оказываются очень полезными при ориентировочном установлении структуры органических соединений, например, дипольные моменты связей C – H равны 0,4 Д, а связей C – Cl – 2,2 Д в молекуле **дихлорметана** CH₂Cl₂. Отсюда при построении этой молекулы появляется вектор суммарного дипольного момента, где $\mu \neq 0$, то есть молекула полярная и отражает ее тетраэдрическое строение. Валентный угол в тетраэдре равен 109°28'.



В **этано** электронная плотность распределена равномерно между двумя атомами углерода: H₃C – CH₃.

В случае связи между гетероатомом и углеродом электронная плотность больше вблизи более электроотрицательного атома: в хлористом метиле атом углерода обеднен электронами (CH₃ → Cl), а в молекуле метиллития – обогащен (CH₃ ← Li).

В случае π-связи, которая более подвижна и легче поляризуется, чем σ-связь, смещение электронов изображают изогнутой стрелкой:



Если углеродный атом связан с гетероатомом, то смещение электронной плотности выглядит следующим образом:

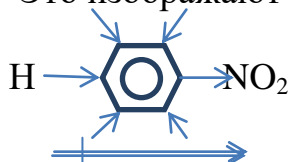


Это мезомерные или граничные структуры.

Так как дипольный момент является векторной величиной, необходимо определить его направление. Во многих случаях нетрудно

сделать заключение об отрицательном конце диполя. Например, в галогеноводородах, нитросоединениях, галогенопроизводных углеводородов, то есть в соединениях, имеющих атомы с большим сродством к электронам, отрицательный конец диполя находится у атома, притягивающего электроны. Например, дипольный момент нитробензола равен 3,9Д. Так как нитрогруппа содержит положительно заряженный атом азота и отрицательно заряженные атомы кислорода, ясно, что дипольный момент в нитробензоле должен быть направлен от бензольного ядра и атома азота в нитрогруппе к векторной составляющей отрицательно заряженных атомов кислорода.

Это изображают так:

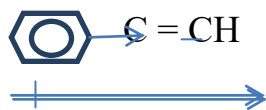


Величина 3,9Д, однако, не является диполем связи C – NO₂ группы, так как отрицательный заряд не локализован на атоме азота, и в молекуле в *п*-положении имеется полярная связь C – H (диполи *мета* – и *орто*- C – H связей взаимокompенсированы).

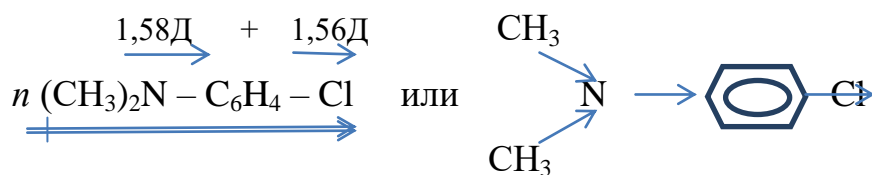
В том случае, если около ароматического ядра находится углеводородная группа, вывод о направлении дипольного момента делают на основании сопоставления электроотрицательностей атомов углерода в разных валентных состояниях:

$$sp > sp^2 > sp^3$$

Например, дипольный момент толуола равен 0,4Д. Так как электроотрицательность атома углерода бензольного ядра (sp^2) больше, чем атома углерода CH₃- группы (sp^3), дипольный момент направлен от CH₃ – группы к ядру:



Другой пример, определить направление дипольного момента молекулы *п*-*N,N*-диметиламино-*п'*-хлорбензола, равного 3,14 Д, если известно, что дипольный момент *N,N*-диметиламинобензола равен 1,58 Д, а дипольный момент хлорбензола равен 1,56 Д.



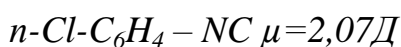
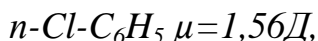
При сложении дипольных моментов получаем величину 3,14Д, следовательно, общее направление дипольного момента молекулы будет от N-конца к Cl-концу молекулы.

Значения и направления дипольных моментов устанавливают экспериментально, на основании чего можно судить о строении молекул.

Например, строение *фенилизонитрила*.

Для определения дипольного момента в молекуле фенилизонитрила $C_6H_5 - NC$, сопоставляют направление дипольного момента $-NC$ -группы при наличии в молекуле атома хлора (обязательно в *n*-положении).

Найдено:



Вычислено:

$$1,56Д + 3,49Д$$

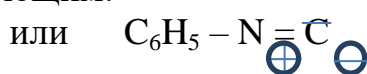
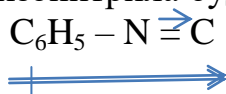


(при сложении векторов)



(при вычитании векторов)

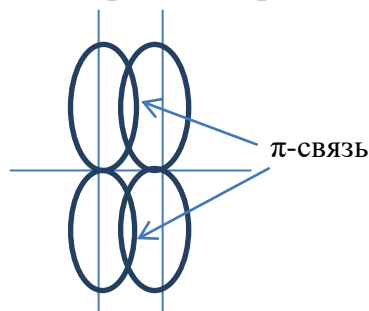
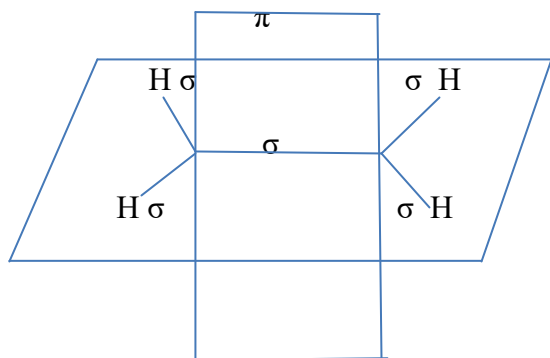
Значение 1,93Д близко к $\mu = 2,07Д$ (экспериментальное значение), что говорит о направлении дипольного момента от бензольного ядра к изонитрильной группе. Последнее, очевидно, обусловлено тем, что в изонитрильной группе диполь направлен от N к C, то есть строение фенилизонитрила будет следующим:



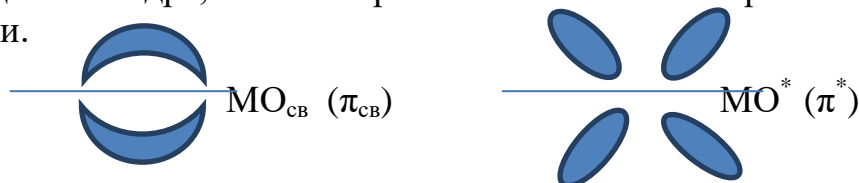
ПРИРОДА КРАТНОЙ СВЯЗИ

Если для молекул насыщенных углеводородов характерна σ – связь, в которых атом углерода находится в sp^3 -гибридизации, то для ненасыщенных углеводородов наряду с σ – связью характерна π -связь, а атом углерода в ряду этиленовых углеводородов находится в sp^2 -гибридном состоянии.

Гиборбитали атома углерода имеют цилиндрическую симметрию относительно одной из трех осей, расположенных в плоскости под углом 120° . В реальной молекуле этилена угол H – C – H равен $116,7^\circ$. Ось четвертой атомной *p*-орбитали, не затронутой гибридизацией, расположена под прямым углом к плоскости, в которой лежат три оси sp^2 -гибридных орбиталей.



Перекрытие трех гибридных орбиталей с орбиталями других атомов дает σ – связь. Перекрытие двух негибридных p -орбиталей между собой дает π - связь. Связывающая МО в этом случае имеет две области высокой электронной плотности (по одной с каждой стороны плоскости, образованной двумя связями). Она антисимметрична относительно оси, соединяющей оба ядра, и симметрична относительно зеркальной плоскости между ними.



Разрыхляющая МО имеет 2 узловых плоскости. Она симметрична относительно оси, соединяющей ядра, и антисимметрична относительно зеркальной плоскости между ними.

π - Связь менее прочна, чем σ – связь, так как p – электронные орбитали с параллельными осями перекрываются значительно меньше, чем при образовании теми же p – электронными или s – электронными орбиталями σ – связи, так как перекрытие идет по оси орбиталей.

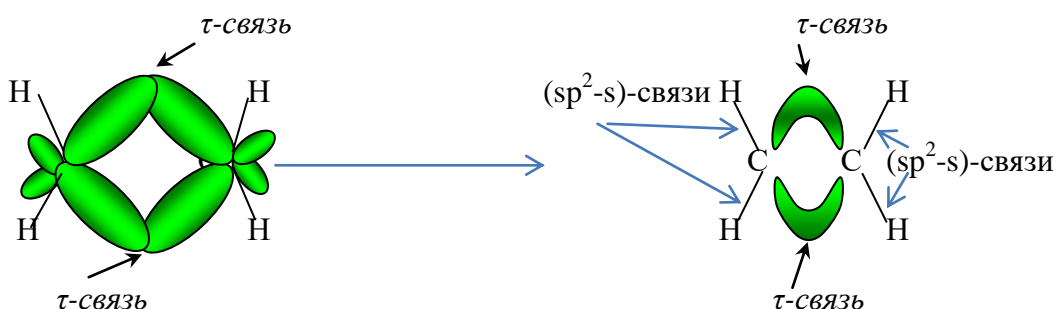
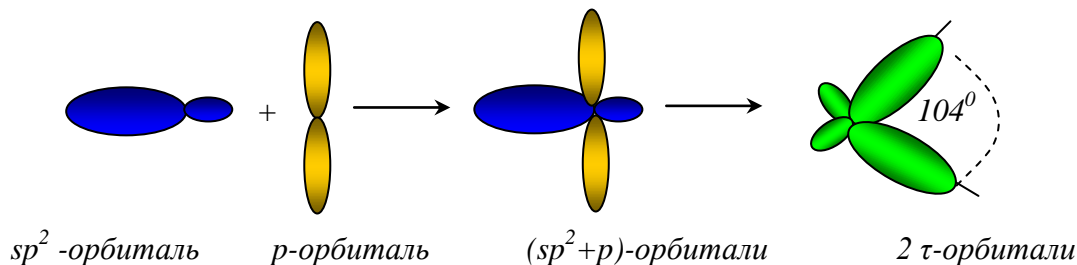
Общая прочность ($\sigma + \pi$) – связей в этилене составляет 607,1 кДж/моль, в то время как для σ – связи между двумя углеродными атомами в этане она составляет 350 кДж/моль. Разница 257,1 кДж/моль является приблизительной мерой прочности π – связи.

Таким образом, двойная связь – это сочетание σ - и π -связей, которое обладает максимальной прочностью, когда молекула имеет планарную (плоскостную) конфигурацию. Для поворота в молекуле этилена одной группы $-\text{CH}_2-$ относительно другой группы $-\text{CH}_2-$ около оси $\text{C} - \text{C}$ необходимо приложить энергию, достаточную, чтобы разорвать π – связь и вернуть два электрона на отдельные p – орбитали. Энергия молекулярных столкновений при обычной температуре для этого недостаточна, и поэтому вокруг двойной связи нет свободного вращения; отсюда возникает конфигурационная стереоизомерия или цис-, транс – изомерия.

Длина олефиновой связи $\text{C} = \text{C}$ 0,134 нм, это меньше, чем у насыщенных углеводородов, где длина $\text{C} - \text{C}$ – связи 0,154 нм. Это понятно, чем больше концентрируется электронное облако между ядрами, тем более сильно они стягиваются.

Не следует думать, что σ , π – модель этилена может служить «доказательством» того, что между атомами углерода в нем действительно имеется два **различных** типа связей. σ , π – Описание двойных связей вовсе не следует рассматривать, как единственно возможное. Допустив sp^2 -гибридизацию углеродных атомов, приводящую к образованию sp^2 – σ -связей с атомами водорода, можно далее взять sp^2 – и p – орбитали,

использованные для σ - и π - связей, гибридизировать их и получить, таким образом, новый набор орбиталей, перекрывающихся с образованием двойной связи и приводящих к двум эквивалентным C – C – связям. Их называют связывающими орбиталями *tau - тина* (τ): они могут быть представлены двумя орбиталями, имеющими форму «банана», которые соединяют углеродные атомы, образующие двойную связь.



Характер τ и σ , π -представлений таков, что они должны рассматриваться как *эквивалентные*. τ - Описание имеет то преимущество, что оно очень хорошо воспроизводится с помощью шаростержневых моделей, тогда как σ , π -представление имеет особую ценность в качестве основы для количественных расчетов.

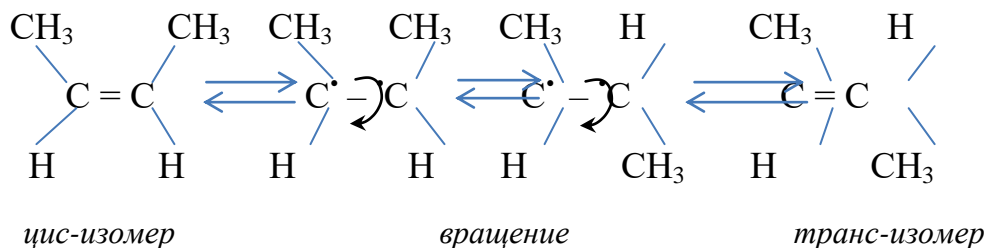
В случае этилена «банановые» связи представляют собой модель соединения двух тетраэдров по ребру:



ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Вследствие особых геометрических свойств двойной связи C = C и затрудненного вращения вокруг этой связи при соответствующем характере замещения алкенов возникает возможность геометрической изомерии. Например, бутен-2 может существовать в *цис-форме*, где метильные группы находятся по одну сторону двойной связи, и в *транс-форме*, где метильные группы расположены по разные стороны от двойной связи.

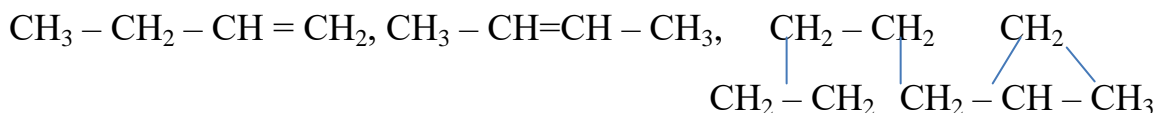
Эти две формы обычно устойчивы, так как их взаимопревращение может осуществляться только при сравнительно высокой температуре или при облучении светом соответствующей длины волны:



Вращение вокруг двойной связи может осуществляться только путем разрыва связи «наполовину» с последующим вращением двух частей молекулы вокруг оставшейся простой связи.

С цис-, транс- изомерией тесно связано понятие **конфигурация** молекулы.

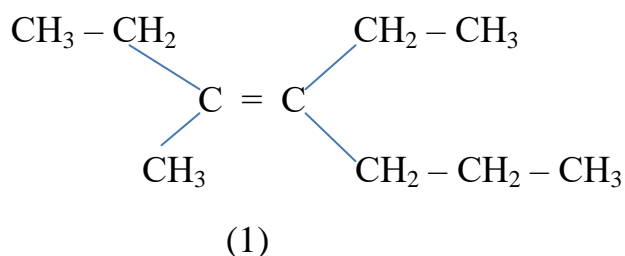
Изомерные вещества имеют одну и ту же молекулярную формулу, но их изомерия может быть двух типов – структурной изомерией и стереоизомерией. Структурные изомеры имеют различное строение в том смысле, что порядок связи между входящими в их состав атомами различен. Так, бутен-1, бутен-2, циклобутан и метилциклопропан являются **структурными изомерами**:



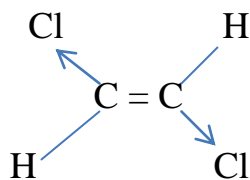
Стереоизомеры имеют одинаковый структурный остов, но различаются в отношении пространственного расположения входящих в их состав групп (цис- и транс-). Изомеры бутена-2 стереоизомерны, они относятся к числу геометрических изомеров, и пространственное расположение групп в этих соединениях называют **конфигурацией**. Так, геометрический изомер бутена-2, в котором метильные заместители расположены по разные стороны двойной связи, имеют транс-конфигурацию, а по одну сторону – цис-конфигурацией.

Надо различать термины «конформация» и «конфигурация». Конформация – это пространственное расположение, которое находится в динамическом равновесии с другими пространственными расположениями (конформациями). Конформационный изомер не представляет собой вещества, которое можно выделить в индивидуальном виде при обычных условиях. Таким образом, различие между конформационными и конфигурационными изомерами заключается в том, что последние предполагаются устойчивыми и выделяемыми, тогда как для первых это не так.

С цис-, транс- изомерией приходится встречаться очень часто. Условно конфигурацию сложных алкенов считают соответствующей конфигурации наиболее длинной цепи, включающей двойную связь. Например, соединение (1) представляет собой 3-метил-4-этил-транс-гептен-3, несмотря на то, что две идентичные группы располагаются в цис-положении по отношению друг к другу, потому что алкильные остатки при двойной связи занимают транс-положение по отношению к наиболее длинной цепи, включающей двойную связь:

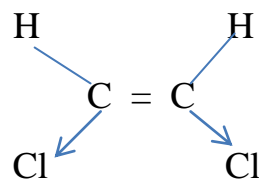


Транс-изомеры простых алкенов обычно бывают более устойчивы, чем соответствующие цис-изомеры. Метильные группы в транс-бутене-2 отстоят значительно дальше друг от друга, чем в цис-бутене-2. В цис-алкенах, содержащих группы большого размера, между заместителями возникают весьма значительные отталкивания (пространственные затруднения), вследствие чего они гораздо менее устойчивы, чем соответствующие транс-изомеры.



транс-1,2-дихлорэтен

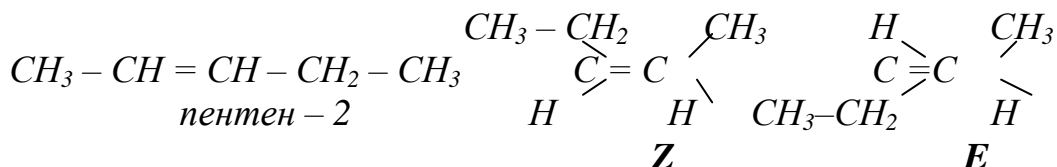
дипольный момент $\mu=0$



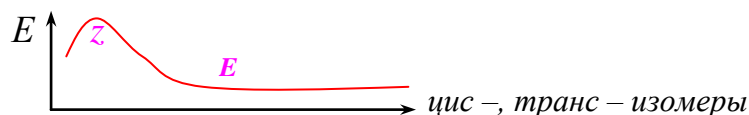
цис-1,2 дихлорэтен

дипольный момент $\mu=1,85\text{Д}$

Главным признаком отнесения к геометрической изомерии является расположение заместителей относительно плоскости двойной связи. Природа атомов, их одинаковость или различие значения не имеют, например,



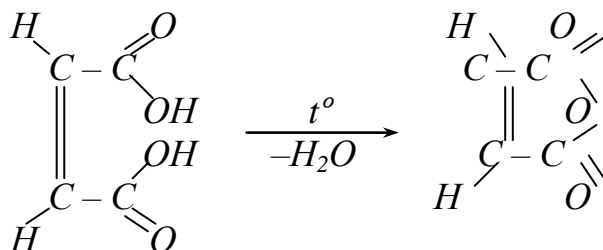
Конфигурация *цис* – и *транс* – изомеров влияет на физико-химические свойства, что связано с расстоянием заместителей относительно двойной связи. Более устойчив – *транс* – изомер, так как заместители удалены друг от друга на большое расстояние и их взаимное отталкивание или взаимодействие будет минимальным.



По химическим свойствам *цис* – и *транс* – формы отличаются друг от друга, например, дикарбоновая кислота: бутен – 2 – диовая:



При нагревании до 160°C малеиновая кислота образует малеиновый ангидрид:



Фумаровая кислота не даёт ангидрида.

Геометрическая изомерия имеет место в природных органических соединениях. Каучук эластичен и находится в *цис* – конфигурации, гутаперча – это *транс* – изомер каучука, твёрдая, хрупкая.

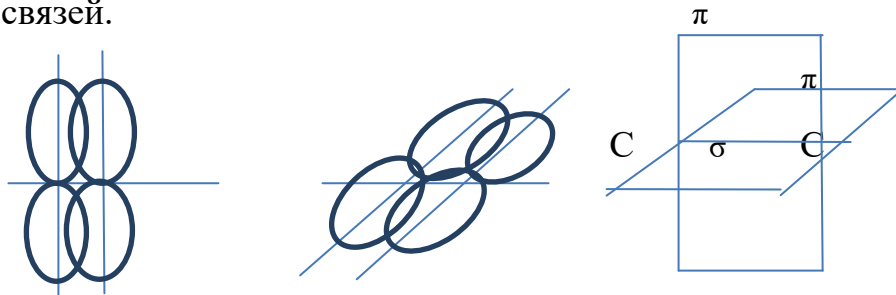
Конфигурационная изомерия отличается от конформационной не только отсутствием свободного вращения вокруг углерод – углеродной связи, но и возможностью выделения изомеров: в случае конформационной изомерии выделить конформеры практически невозможно, а в случае конфигурационной изомерии *цис* – и *транс* – изомеры можно свободно выделить и отделить друг от друга в результате различных физических и химических свойств.

ПРИРОДА ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

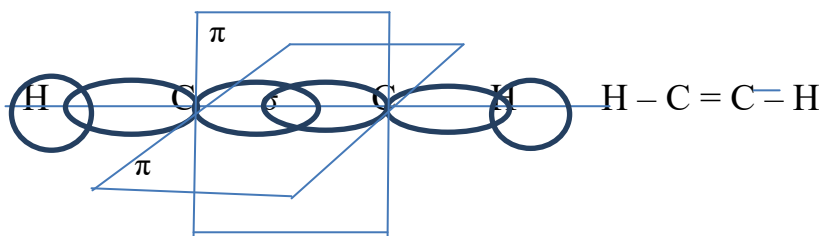
Как уже отмечалось, при комбинации одной 2s-орбитали и одной 2p-орбитали образуются две эквивалентные гибридные sp-орбитали, симметричные относительно оси p_x, и расположенные в противоположных направлениях. Другие две p-орбитали (p_y и p_z), расположенные под прямым углом друг к другу, не участвуют в этой гибридизации:



Если два углеродных атома, находящихся в таком состоянии, соединить вместе так, что sp -орбиталь одного перекрывается с sp -орбиталью другого, то образуется прочная σ -связь. Одновременно две другие негибризованные p -орбитали у каждого атома углерода образуют между собой две π -связи. Таким образом, тройная связь между двумя углеродными атомами описывается в рамках этой теории как сочетание одной σ - и двух π -связей.



В молекуле ацетилена видно, что молекула является линейной:



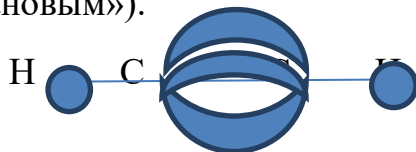
2 σ (C – H)($s-sp$)-связи

1 σ (C – C)($sp-sp$)-связь

1 π (C – C) (p_y-p_y)-связь

1 π (C – C) (p_z-p_z)-связь

Несколько иная форма гибридизации приводит к трем изогнутым связям (тау или «банановым»).



В случае ацетилена эта модель напоминает классическое представление о связи двух тетраэдров по грани. Такая модель лучше объясняет валентные углы:



Тройная связь ацетилена менее прочна, чем можно было ожидать для суммы одной σ - и двух π -связей этиленового типа. Энергия углерод-углеродной связи в этане равна 350 кДж/моль, в этилене – 607, 1 кДж/моль, а в ацетилене – 822,7 кДж/моль. Разница энергий связи для ацетилена и

этилена равна 215,6 кДж/моль, то есть меньше, чем для этилена и этана (257,1 кДж/моль). Длина тройной связи – 0,120 нм, то есть меньше, чем двойной (0,134 нм) и тем более простой (0,154 нм).

Квантово-механические представления об образовании ординарных, двойных и тройных связей хорошо объясняют появившиеся в XIX веке стереохимические тетраэдрические модели этих видов связей, однако в отличие от последних они позволяют понять различия в химическом поведении каждого из видов связей, в частности, склонность этиленов к реакциям электрофильного, а ацетиленов – нуклеофильного присоединения.

Пара электронов π -связи у этиленовых ($C=C$) является нуклеофилом, донором электронов, легко вступает в реакцию с электрофилами. У тройной связи ($C\equiv C$) π -электроны в количестве четырех также являются нуклеофилами, но их вовлечь в реакцию электрофильного присоединения труднее, поскольку перекрывание p -орбиталей идет в большей степени, чем у этиленовых (на это указывает длина связей), причем в реакцию должны вступить сначала два электрона для образования ковалентной связи, и «вырваться» им из четверки электронов труднее из-за большей электроотрицательности атома углерода (sp -гибридизация). Поэтому нуклеофильность падает в ряду: $C=C > C\equiv C$ – это реакции (A_E).

Но в силу линейного строения молекулы ацетилена ядра атомов углерода становятся более доступны для нуклеофилов, чем у этиленовых углеводородов, имеющих тригональную направленность связей, поэтому для ацетиленовых углеводородов легко идут реакции (A_N).

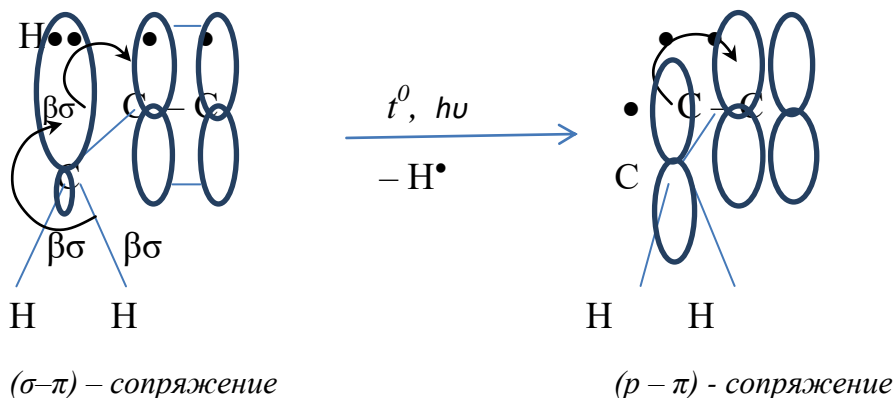
ХАРАКТЕР ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМА УГЛЕРОДА И СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

У *предельных углеводородов* атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации, то есть все четыре связи атома углерода насыщены другими атомами или группами атомов. Для таких углеводородов характерны, в основном, реакции замещения или расщепления как радикального, электрофильного, так и нуклеофильного характера в зависимости от условий реакций. Поскольку связь $C-H$ является малополярной, то для нее более характерно гомолитическое расщепление при нагревании, облучении или в присутствии пероксидов с образованием радикалов, тогда реакции будут проходить по механизму S_R . В присутствии катализаторов эта связь расщепляется гетеролитически с образованием ионов, и реакция будет проходить по механизму либо S_E , либо S_N .

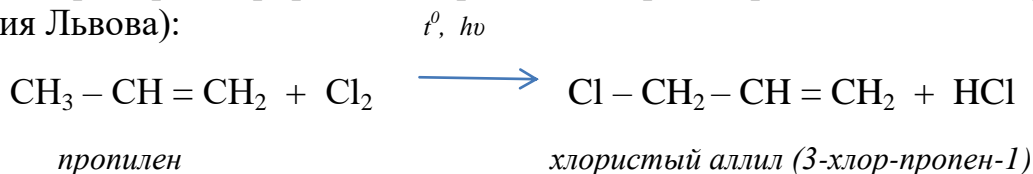
Для *этиленовых углеводородов*, у которых атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии и имеется одна π -связь, характерны реакции электрофильного присоединения, так как двойная связь $C=C$ приобретает

нуклеофильные свойства, то есть является донором электронов, а именно, ее π -связь. Здесь реакции идут по механизму A_E .

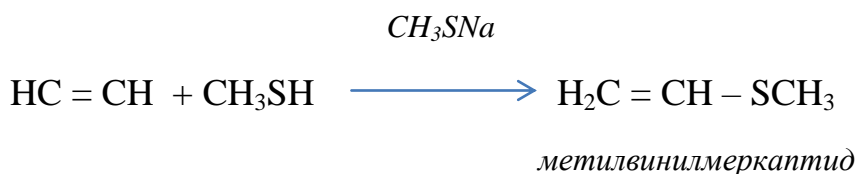
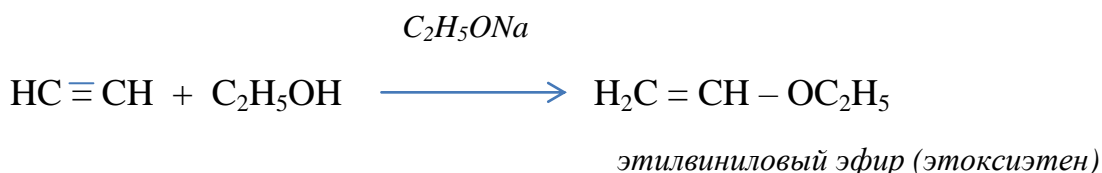
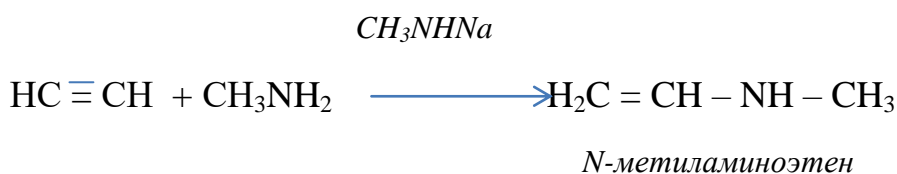
Однако следует иметь в виду, что олефины способны и к реакциям замещения, причем некоторые из них идут значительно легче, чем у парафинов. Наиболее легко замещается атом водорода у α -углеродного атома по отношению к двойной связи благодаря $(\sigma-\pi)$ - сопряжению (сверхсопряжению): орбитали $C-H$ связей в α -положении к двойной связи в некоторой степени перекрываются с негибризованными p -орбиталями π -связи. При разрыве таких $C-H$ - связей образуется радикал, стабилизированный сопряжением $(p-\pi)$:



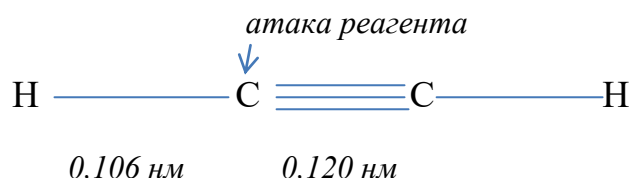
Например, хлорирование пропилена при нагревании или облучении (реакция Львова):



Свойства **ацетиленовых углеводородов** зависят от особенностей тройной связи: по сравнению с алкенами алкины несколько менее активны в реакциях электрофильного присоединения (A_E) и более активны в реакциях с нуклеофилами (амины, алкоголяты, меркаптиды - A_N):



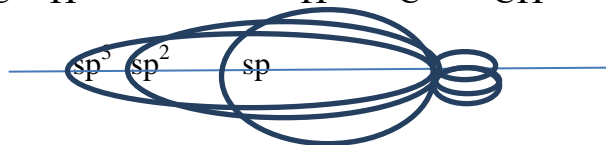
Эти особенности ацетиленовой группировки объясняются ее строением. Оба углеродных атома в молекуле ацетилена находятся в sp -гибридном состоянии. Между тем, чем больше доля s -орбитали в гибридном состоянии, тем ближе электроны находятся к ядру (радиусы s - и p -орбиталей относятся друг к другу как $1 : \sqrt{3}$) и, следовательно, тем труднее эти электроны вовлекаются в химические превращения с участием электрофилов. С другой стороны, ядра углерода в ацетилене гораздо более доступны для нуклеофильных реагентов благодаря его линейному строению:



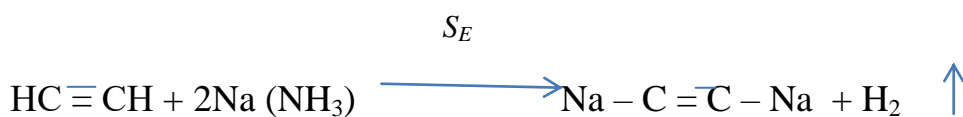
Этими же особенностями ацетиленовой группировки объясняется и значительная кислотность концевой ацетиленовой группировки. Ацетилен на 18 порядков более сильная кислота, чем этилен, и только на 6 порядков более слабая, чем вода:



Причиной кислотных свойств ацетилена является сильная поляризация связи $\text{C} - \text{H}$ благодаря тому, что в sp -гибридной форме углеродный атом значительно сильнее удерживает электроны, чем в sp^2 - и sp^3 -гибридных формах. Следовательно, электронная пара $\text{C} - \text{H}$ - связи в молекуле ацетилена находится ближе к ядру, чем в случае этилена, и атом водорода более положительно поляризован:



гибридные орбитали атома углерода

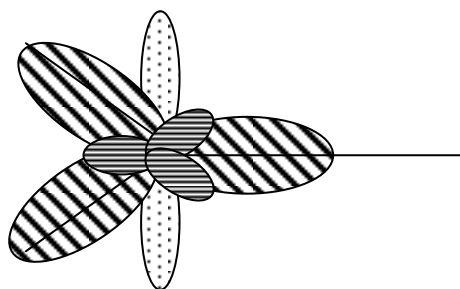
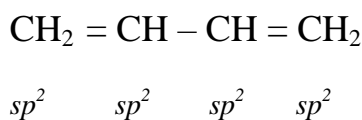


ацетиленид натрия двузамещенный

ПРИРОДА СОПРЯЖЕННЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Молекулы с чередующимися простыми и двойными связями называются системами сопряженными или конъюгированными. Они обладают рядом специфических особенностей, резко отличающих их от прочих молекул. Аналогичной особенностью отличаются соединения, в которых какой-либо атом, имеющий неподеленную пару электронов, находится рядом с углеродным атомом, образующим двойную связь.

Каждый из атомов сопряженной системы имеет p -электрон. Благодаря взаимодействию всех p -электронов образуется единая сопряженная система, которую нельзя рассматривать как состоящую из нескольких независимых двойных связей. Наиболее простой моделью сопряженной системы является бутадиен-1,3. Явление сопряжения можно проиллюстрировать следующим образом:

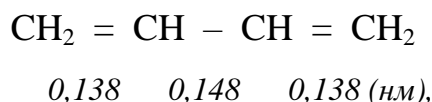


Каждый атом углерода находится в sp^2 – гибридном состоянии, где гибридные орбитали участвуют в образовании σ – связей, а негибридные p_z орбитали (по одной у каждого атома углерода) располагаются перпендикулярно к плоскости σ – связей, расположенных копланарно.

4 p электрона вступают в π – π - сопряжение и образуют общую электронную плотность над и под плоскостью σ – связей.

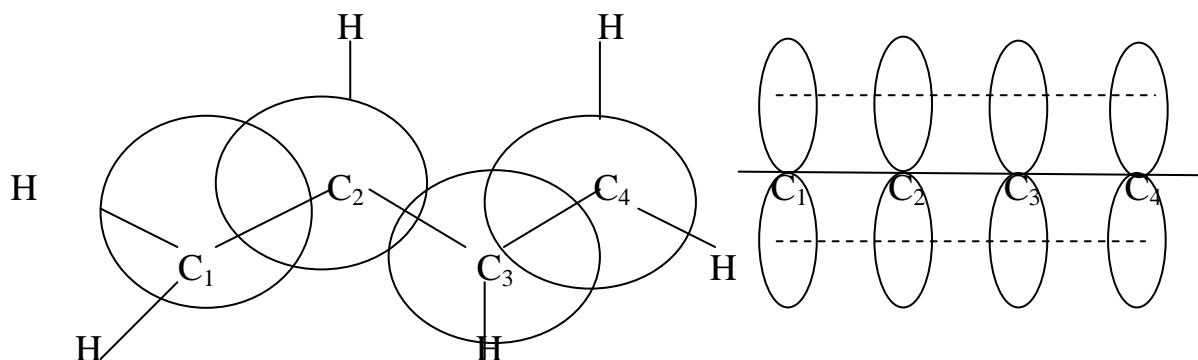
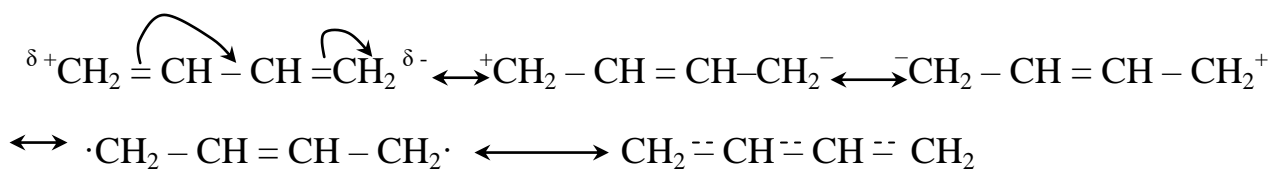
$$l_{\text{C}-\text{C}} = 0,154 \text{ нм}; \quad l_{\text{C}=\text{C}} = 0,134 \text{ нм}.$$

У бутадиена – 1,3 связи отличаются от ординарных и двойных:



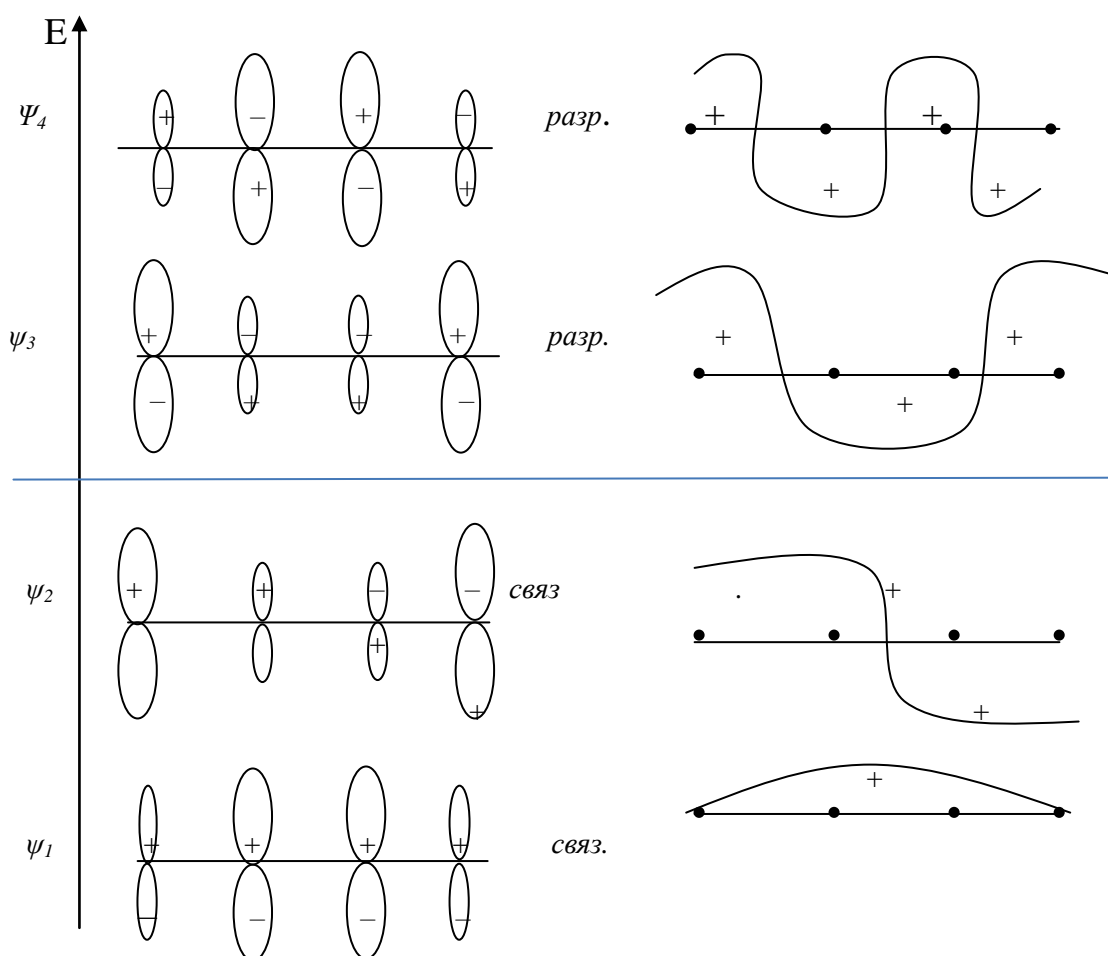
то есть в молекуле бутадиена – 1,3 нет чистых одинарных и двойных связей. Вследствие π – π – сопряжения происходит уменьшение энергии системы.

Предельные или резонансные структуры:



Вид молекулы бутадиена-1,3 сверху

Вид молекулы бутадиена-1,3 сбоку

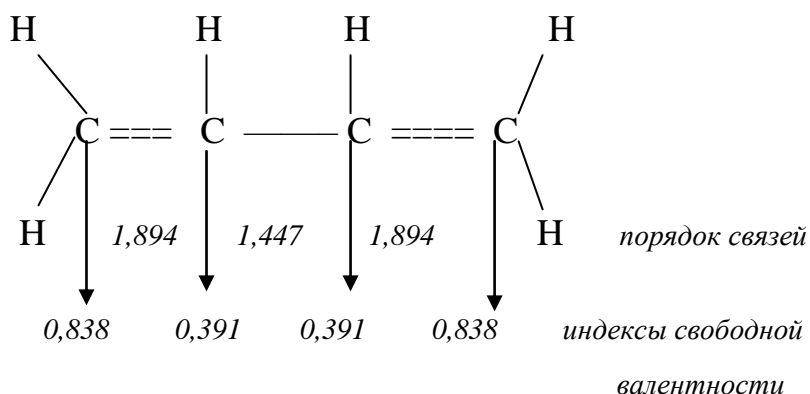


Метод МО дает возможность вычислить π – электронную плотность на данном атоме. Для бутадиена она равна 1. π – Электронная плотность, которая рассматривается, как вероятность пребывания электрона в данной области молекулы, имеет большое значение в реакциях, протекающих по ионному механизму. У бутадиена – 1,3 имеется 4 р электронных атомных орбитали, которые образуют 4 молекулярных орбитали: ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 и являются линейной комбинацией атомных орбиталей.

Как видно из рисунка, в основном состоянии ψ_1 вся электронная плотность рассредоточена между атомами углерода и в большей степени сосредоточена между $C_2 - C_3$. Электронная плотность почти полностью делокализована вокруг четырех атомов углерода, энергия этой системы всех меньше. ψ_2 – МО имеет один узел электронной плотности, то есть больше электронной плотности сосредоточено между $C_1 - C_2$ и $C_3 - C_4$.

ψ_3 МО имеет два узла электронной плотности, здесь усиливается связь $C_2 - C_3$ и ослабляются связи $C_1 - C_2$ и $C_3 - C_4$. ψ_4 МО имеет три узла электронной плотности, в этом случае ослабляются все связи.

Электронное строение бутадиена -1,3 выражается молекулярной диаграммой, в которой показан порядок связи, а именно, степень отклонения данной связи от простой. Принято, что порядок связи у $C - C = 1$ (этан), у $C = C = 2$ (этилен), у $C \equiv C = 3$ (ацетилен). Эти цифры прямо пропорциональны значениям электронной плотности посередине расстояния между атомами. Порядок связей изменяется соответственно изменению значения межъядерного расстояния, то есть появляется различная степень связанности атома углерода. Из этой величины находится относительная ненасыщенность атома углерода, или индекс свободной валентности, играющий большую роль при установлении характера реагирования бутадиена и других органических соединений со свободными радикалами:



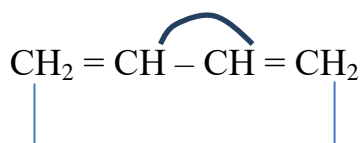
Таким образом, в бутадиене – 1,3 двойные связи отклоняются к ординарным, а ординарные связи приближаются к двойным связям. Крайние атомы углерода более ненасыщенны, чем средние, что объясняет склонность диенов к радикальному 1,4 – присоединению.

Переход от молекул с изолированной системой связей к молекулам с системой сопряженных связей сопровождается уменьшением энергии, увеличением прочности молекулы.

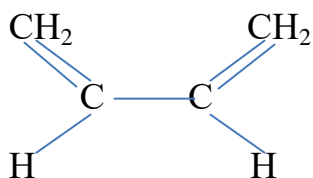
Характерной особенностью молекул с сопряженными кратными связями является передача эффекта заместителей через цепь сопряжения на значительные расстояния, качественно отличная по механизму от передачи эффектов по цепи σ – связей (на небольшие расстояния).

У бутадиена-1,3 реакции присоединения идут в большей степени в 1,4-положения с образованием новой двойной связи между C_2 и C_3 , то есть сопряженная система реагирует как единое целое, а не как комбинация двух двойных связей.

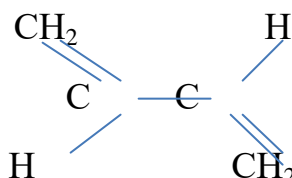
Известно старое объяснение, данное И.Тиле. Он приписывал двойным связям некие остаточные «парциальные валентности», которые могут взаимонасытиться между атомами углерода C_2 и C_3 , на концах же системы остаются свободными, повышая реакционную способность этих мест:



Вследствие частичной двоевязанности центральной связи бутадиен–1,3 может существовать в так называемой s-цис- и s-транс-формах (символ «s» означает, что эта цис-, транс- изомерия возникает с участием простой (single) связи). Эти формы довольно легко переходят друг в друга, их считают скорее конформерами с высотой энергетического барьера 2,6 ккал/моль. Более стабильна s-транс-форма:



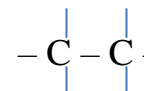
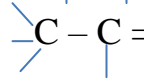
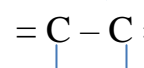
s – цис-бутадиен-1,3



s – транс-бутадиен-1,3

Рассмотренный метод анализа строения диенов, а именно, *делокализация* электронной плотности в молекуле хорошо коррелируется с другим методом – *гибридизацией* углеродных атомов. Так, укорочение связей, находящихся по соседству с двойными, является общим явлением. Энергии связей обратно пропорциональны длинам связей. С другой стороны,

наблюдается хорошая обратная пропорциональность между длиной связи и s-долей в гибридных орбиталях:

		<i>l</i> , нм	<i>E</i> ккал/моль
sp^3-sp^3	 (1/4 s – 1/4s)	0,154	85
sp^3-sp^2	 (1/4 s – 1/3 s)	0,150	90
sp^2-sp^2	 (1/3 s – 1/3 s)	0,148	95

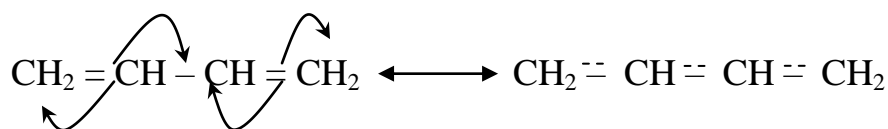
В настоящее время еще нельзя решить, какая из моделей более перспективна.

Свойства диеновых углеводородов

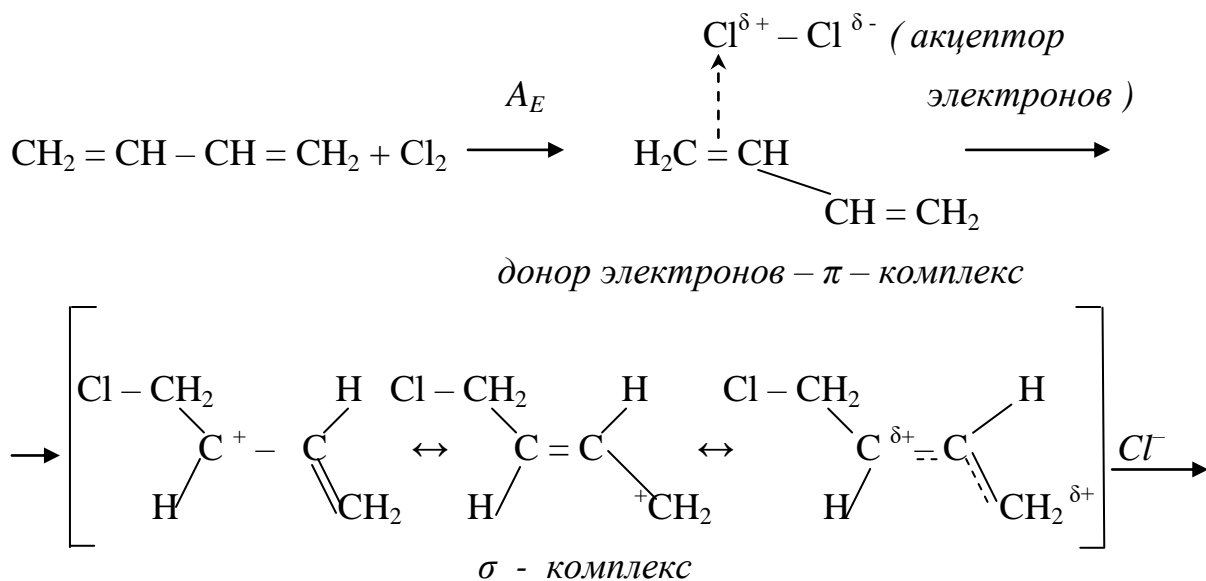
Реакции диенов отличаются от олефинов. Наибольший интерес представляют реакции присоединения.

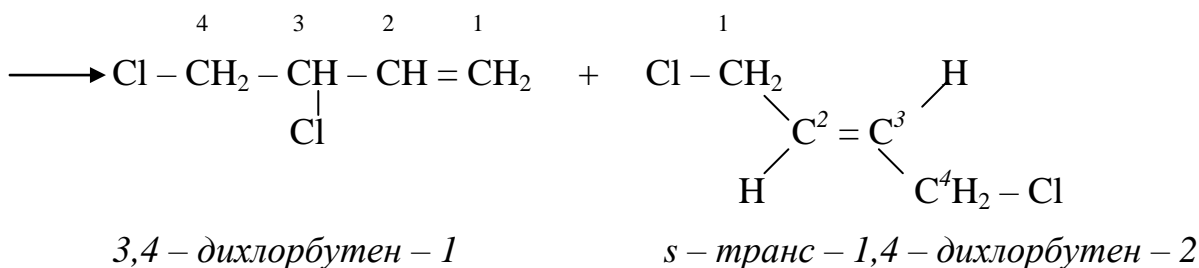
1) Галогенирование

Сопряжение π – связей в нереагирующей молекуле характеризуется как статический эффект сопряжения:



Под влиянием реагентов сопряжение усиливается и возникает динамический эффект сопряжения. Атака электрофилом или нуклеофилом вызывает перераспределение электронной плотности, поляризацию молекулы диена и приводит к образованию сопряженных карбокатионов и карбоанионов. Воздействие свободных радикалов превращает диен в непредельный радикал, далее эти частицы превращаются в конечный продукт реакции:



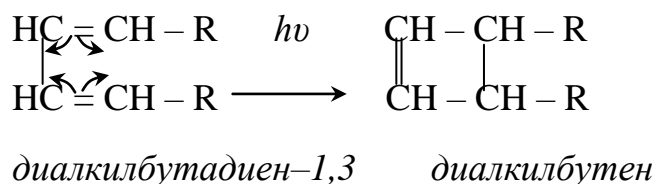


π – Комплекс в результате действия катиона хлора на крайний атом углерода превращается в σ – комплекс – сопряженный карбокатион. В этом карбокатионе положительный заряд распределен между вторым и четвертым атомом углерода в результате сопряжения π – связи со свободной p – орбиталью катионоидного атома углерода (C^+). Далее каждый из катионоидных атомов углерода (C_2 или C_4) может быть атакован анионом хлора. В результате реакции образуются два изомера.

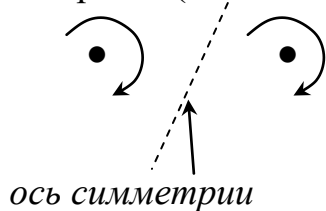
Температура, природа растворителя и время реакции существенно влияют на соотношение выделяющихся продуктов реакции, а именно, при низкой температуре получается равное количество изомеров 1,2 – и 1,4 – присоединения; при повышенной температуре и при переходе от хлора к иоду увеличивается количество продуктов реакции 1,4 – присоединения.

2) Электроциклические реакции сопряженных диенов

Вудвордт и Гофман изучали реакции циклизации, вызываемые нагреванием (термическое инициирование) и облучением (фотохимическое инициирование). Например, циклизация бутадиена–1,3 в циклобутен в результате перемещения π -электронов:

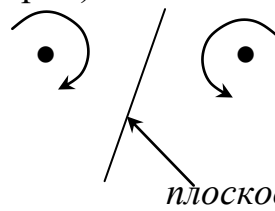


Вудвордт и Гофман интерпретировали пространственную направленность реакций, исходя из принципа сохранения в системе симметрии орбиталей. Вращение заместителей, сопровождающееся замыканием циклов, может быть конротаторным (имеет ось симметрии) и дисротаторным (имеет плоскость симметрии).



конротаторное вращение

(оба вращения по часовой стрелке)

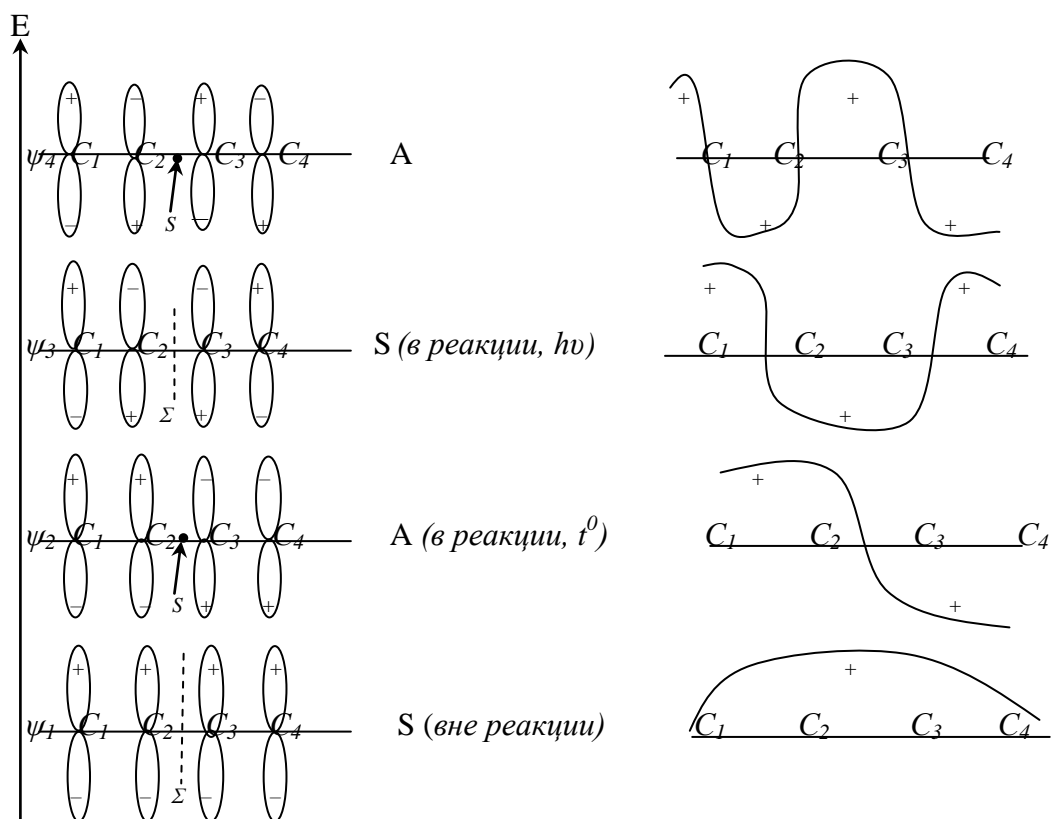


дисротаторное вращение

(одно вращение по часовой стрелке,
другое – против часовой стрелки)

Этот элемент симметрии должен соответствовать симметрии занятой орбитали с наиболее высокой энергией (ВЗО).

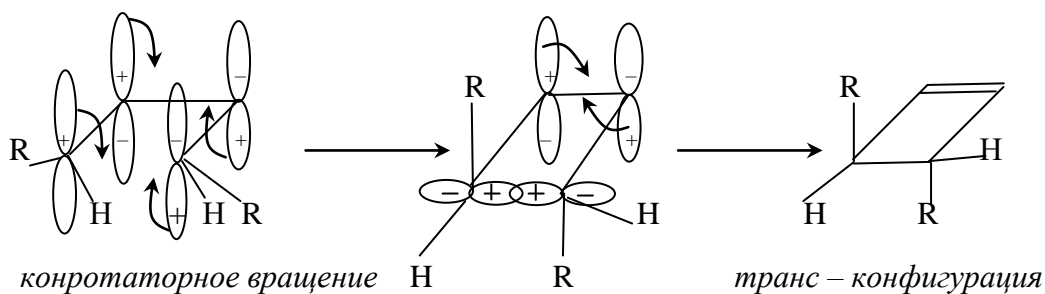
Классическим примером сопряженных диенов является бутадиен – 1,3 и его алкилпроизводные. Бутадиен – 1,3 имеет 4р негибридные орбитали, которые поочередно симметричны относительно плоскости (Σ) или оси симметрии (S).



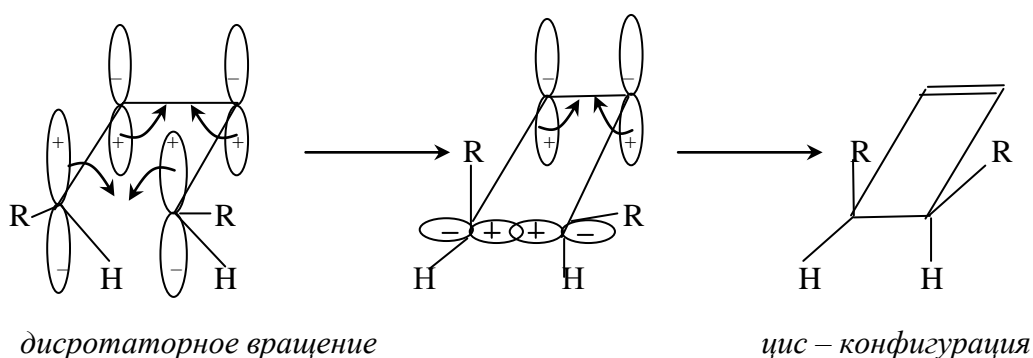
A – симметрична, S – несимметрична

Орбиталь ψ_1 энергетически очень устойчивая, не имеет узлов, поэтому данному состоянию молекулярной орбитали соответствует бутадиен – 1,3 вне реакции. В основном состоянии бутадиена занятой орбиталью с наиболее высокой энергией, участвующей в реакции *при нагревании*, является орбиталь ψ_2 . Эта орбиталь симметрична оси S и характеризуется той же симметрией, что и *конротаторное* вращение. При таком вращении сохраняется симметрия системы орбиталей и происходит перекрывание одноименных лепестков орбиталей.

В термической реакции участвует бутадиен-1,3 и его производные в своем основном состоянии (ψ_2):



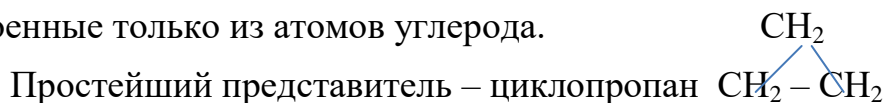
В фотохимической реакции участвует бутадиен-1,3 и его производные в возбужденном состоянии (энергия добавилась), при этом орбиталь ψ_2 переходит в орбиталь ψ_3 , у которой имеется плоскость симметрии. Поэтому фотохимическая циклизация будет происходить *дисротаторно*:



Итак, стереохимия этих реакций определяется конфигурацией занятой орбитали с наиболее высокой энергией. Вследствие этого при переходе от термической реакции к фотохимической наблюдается обращение ее пространственной направленности.

СТРОЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Алициклические системы – это циклы насыщенного ряда, построенные только из атомов углерода.



В алициклическом ряду существенное значение имеет поворотная изомерия. Устойчивость конформеров определяется четырьмя факторами:

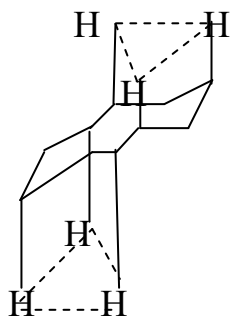
1) Напряжение Байера – напряжение, обусловленное искажением валентных углов, а именно, отклонением от тетраэдрического угла. Этот вид напряжения был впервые рассмотрен в «теории напряжения Байера» (1885г). Он считал этот фактор единственным, определяющим прочность цикла.

2) Торсионное напряжение или напряжение Питцера, связанное с отклонением от наиболее выгодной «заторможенной» конформации. В плоских циклах водородные атомы или замещающие их группы должны находиться в менее выгодной «заслоненной» конформации.

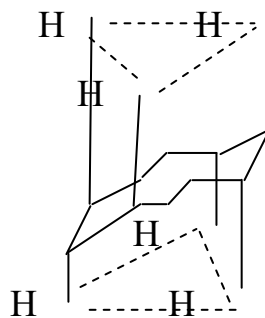
3) Напряжение, связанное с отталкиванием сближенных атомов – ван-дер-ваальсовое напряжение.

4) Напряжение, обусловленное изменением межатомных расстояний – напряжение Прелога.

Атомы, находящиеся на противоположных сторонах кольца среднего размера, могут быть настолько сближены, что становится возможным ван-дер-ваальсовое отталкивание, то есть возникает напряжение Прелога или трансаннулярное напряжение:



1,3 – взаимодействие атомов
«через поле»

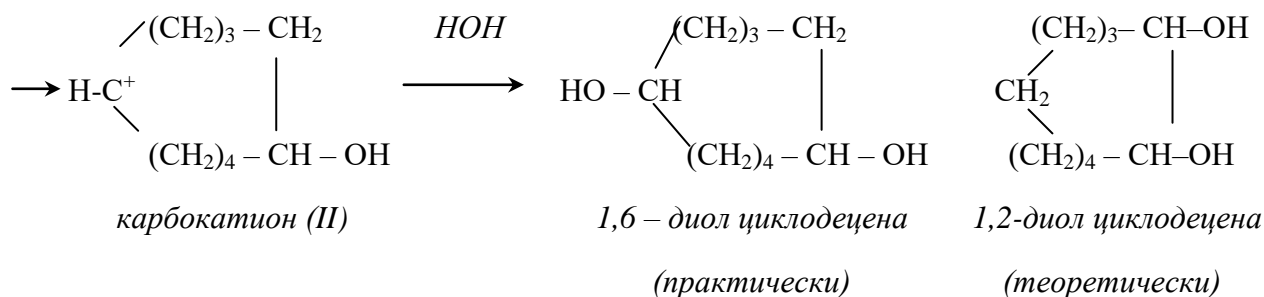


1,5 – взаимодействие атомов
«через поле»

Из рисунка видно, что три атома водорода над кольцом и под кольцом располагаются особенно близко друг от друга. Это приводит к неустойчивости средних циклов, а также к аномальным реакциям.

Например, **кислотный гидролиз α -оксициклодецена**. При размыкании α -оксициклодецена под действием протона образуется карбокатион (I), который, гидролизуясь, должен образовать продукт гидролиза 1,2 – диол. На практике получается, в основном, 1,6 – диол, а диол – 1,2 отсутствует. Это объясняется трансаннулярным эффектом, а именно, взаимодействием сближенных атомов водорода «через поле» и образованием второго карбокатионного центра (II). Именно карбокатион (II) гидролизуется и образует 1,6 – диол:

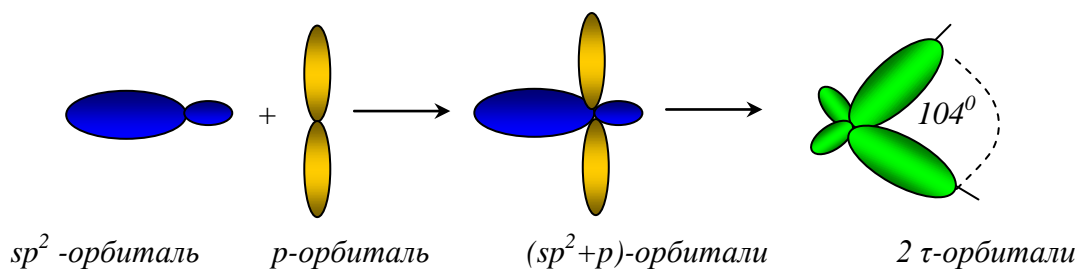




О напряжении в цикле можно судить по теплоте сгорания циклических соединений. Теплота сгорания, приходящаяся на одну CH_2 группу, наименьшая для циклогексана. Если напряжение в этом цикле принять за нуль, то, например, в трехчленном цикле оно равно 38,1 кДж на одну CH_2 группу, а в пятичленном – 5,4 кДж. В циклах с $n > 6$ величина напряжения меняется в пределах (0 – 6) кДж.

Циклопропан существует только в одной плоской конформации (три точки всегда лежат в одной плоскости). Искажение валентных углов при sp^3 -гибридизации орбиталей углеродных атомов должно составлять в случае правильного треугольника $(109^{\circ}28' - 60^{\circ}) : 2 = 24^{\circ}44'$. Это наиболее напряженная циклическая система. В действительности угол между связывающими орбиталями углеродных атомов составляет около 104° .

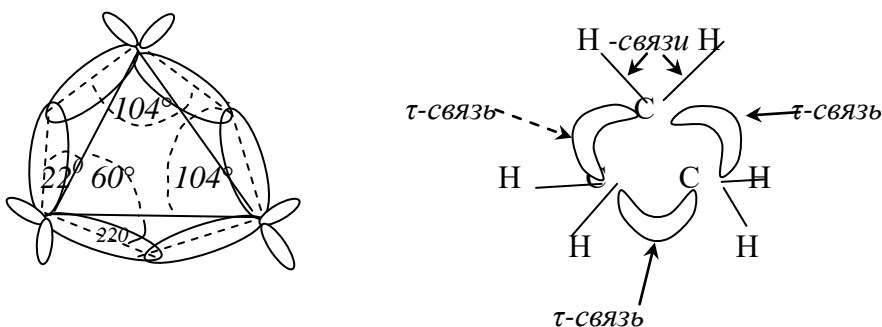
Согласно квантово-механическим представлениям изменение угла является результатом изменения гибридизации атомов углерода, что может объяснить **tau-теория**. Принимая плоскую конфигурацию молекулы, где атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации, регибридизируем набор sp^2 -орбиталей таким образом, что две из трех sp^2 -орбиталей оставляем без изменений, а третью sp^2 -орбиталь и негибридную p_z -орбиталь вновь подвергаем гибридизации, в результате чего образуются две τ -орбитали, находящиеся под углом друг к другу, равному 104° .



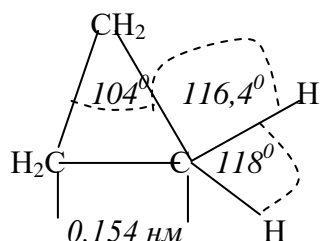
При этом меньшее перекрывание τ -орбиталей с избытком компенсируется уменьшением напряжения, что энергетически более выгодно.

Гибридизация орбиталей в молекуле циклопропана ближе к sp^2 -гибридизации алкенов, чем к sp^3 -гибридизации алканов.

У циклопропана три C – C –банановые или τ-связи, а связи C – H близки к sp^2 -гибридизации – это σ-связи.



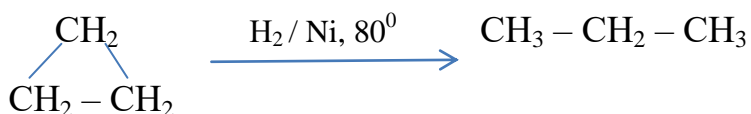
Электроннографические характеристики циклопропана:



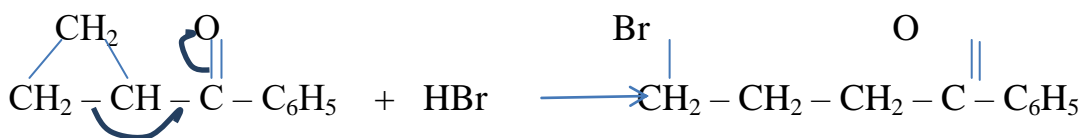
Связи находятся не на прямых, соединяющих углеродные атомы, а вне треугольника под углом в виде «банана», откуда и получили название «банановые» связи.

Иначе можно сказать, что C – C-связи в циклопропане по своей природе являются промежуточными между ординарными и двойными связями.

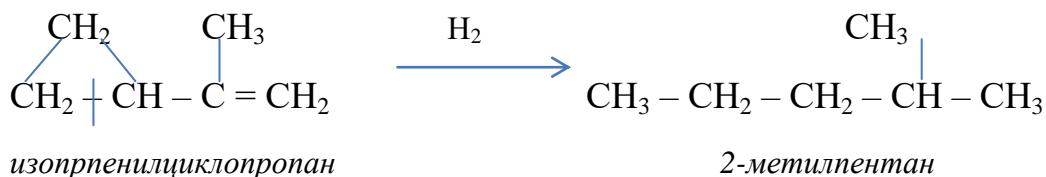
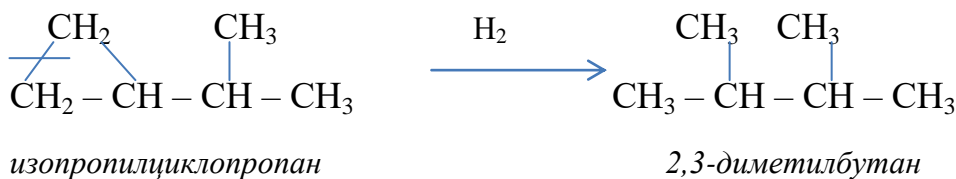
Благодаря такому строению циклопропан склонен к реакциям электрофильного присоединения и в этом отношении напоминает соединения с двойными связями, хотя более пассивные.

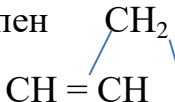


При наличии электроноакцепторных заместителей в кольце (COOH, $\text{CH}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, CN и др.) размыкание цикла сильно затруднено благодаря сопряжению связей аналогичного в соединениях с двойными связями. Например, присоединение HBr к бензоилциклопропану происходит против правила Марковникова:



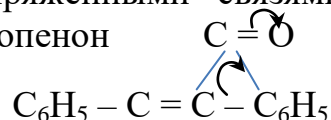
Гидрирование изопропилциклопропана и изопренилциклопропана вследствие наличия сопряжения во втором соединении приводит к разным продуктам реакций:



Другой представитель алициклов – циклопропен 

Он является малоустойчивым и легко полимеризуется.

Производное циклопропена с сопряженными связями уже более устойчивы, например, 2,3-дифенилциклопропенон



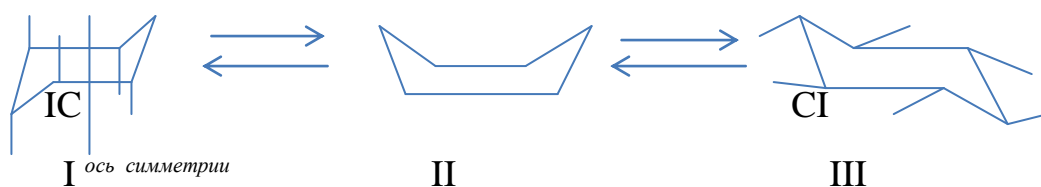
В циклобутане и особенно в циклопентане напряжение, связанное с искажением валентных углов атомов углерода, значительно ниже. При расположении всех атомов углерода в одной плоскости искажение валентных углов составляет: $(109^{\circ}28' - 90^{\circ}) : 2 = 9^{\circ}44'$ и $(109^{\circ}28' - 108^{\circ}) : 2 = 0^{\circ}44'$ соответственно. Но эти кольца неплоские, что доказали авторы Заксе и Мор в теории о неплоском строении циклов кроме циклопропана. Один из атомов углерода непрерывно выходит из плоскости, и поэтому кольца находятся в колебательном движении. В результате уменьшается «заслоненность» атомов водорода у соседних углеродных атомов и снижается напряжение в кольце.



В молекуле **циклогесана** могут быть сохранены обычные валентные углы при условии его существования в неплоских конформациях «кресла» или «ванны». Конформация «кресло» на 20,9 кДж/моль менее напряжена.

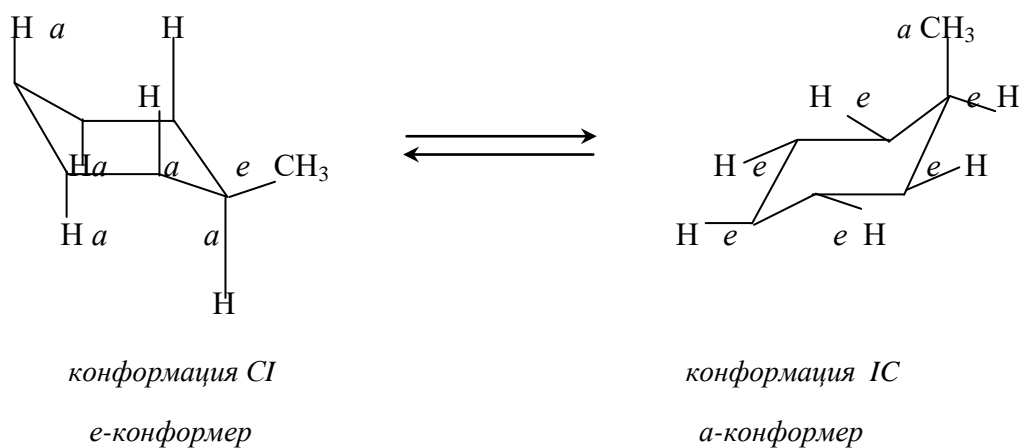


Поэтому циклогексан существует преимущественно в виде конформеров I и III, причем кольцо претерпевает непрерывную инверсию с промежуточным возникновением конформера II:



12(C – H)-связей, 6 из которых аксиальных (параллельны оси симметрии и перпендикулярны плоскости кольца) и 6 – экваториальных (радиальных от кольца и направленных к периферии, то есть воображаемой окружности).

У **монозамещенных** циклогексана заместитель может занять положение либо аксиальное, либо экваториальное:



Изменение электронной дифракции показало, что если возможен выбор, заместитель становится в экваториальное положение. Это не означает, что с появлением заместителей прекращается инверсия кольца. В случае метилциклогексана инверсия происходит со скоростью 10^6 качаний в 1 секунду. Но в равновесии будет преобладать экваториальная форма, так как в этом случае наблюдается меньше пространственных затруднений.

Монозамещенные цикланы всегда имеют плоскость симметрии, проходящую через заместитель, водородный атом и углеродный атом, с которым оба они связаны, и для монозамещенных цикланов невозможна цис-, транс-изомерия.

Дизамещенные цикланы при наличии двух заместителей, одинаковых или разных, но находящихся при разных углеродных атомах цикла, могут иметь цис-, транс-изомерию. В этом случае **цис**-соединения всегда имеют плоскость симметрии, следовательно, оно оптически недействительно, а его зеркальное изображение тождественно с оригиналом. **Транс**-соединения не имеют плоскости симметрии, в нем появляются сразу два асимметрических центра, и для таких изомеров характерна **оптическая изомерия**.

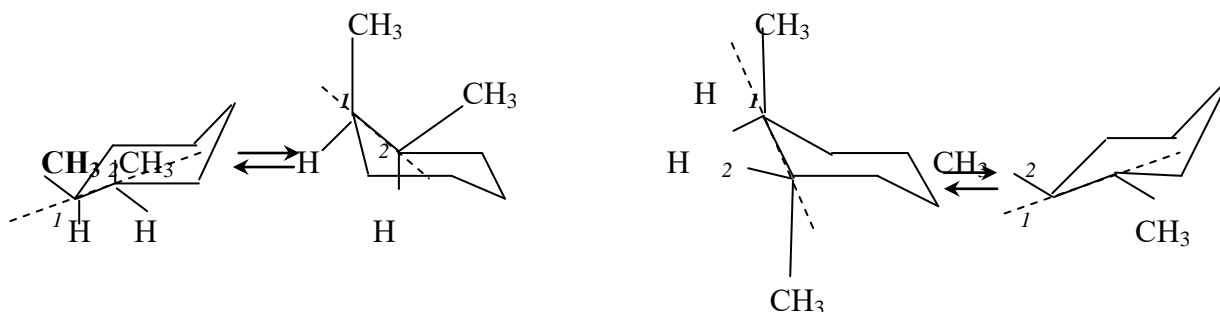
Плоскостью молекулы у циклогексана служит средняя:



Геометрическая изомерия

1,2 - , 1,3 - и 1,4 - димещенные циклогексаны проявляют геометрическую изомерию, так как имеют плоскость молекулы и могут существовать в виде цис- и транс – изомеров.

Например, **1,2 – диметилциклогексан**:



цис -изомер (ee)

цис – изомер (ae)

транс – изомер (aa)

транс – изомер (ee)

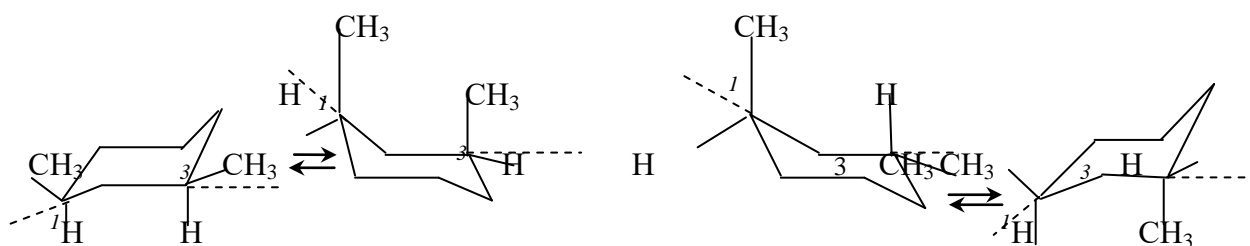
конформация IC

конформация CI

конформация CI

конформация IC

или **1,3 – диметилциклогексан**:



цис -изомер (ee)

цис – изомер (aa)

транс – изомер (ae)

транс – изомер (ea)

конформация IC

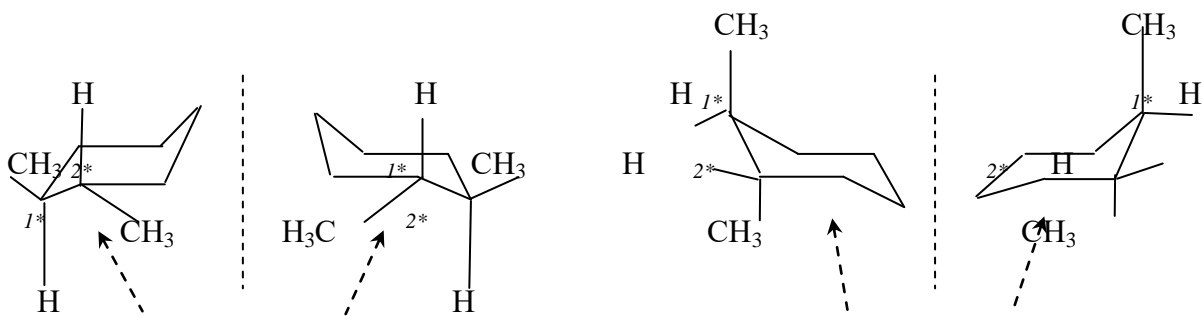
конформация CI

конформация CI

конформация IC

Оптическая изомерия

Для транс – изомеров 1,2 – и 1,3 – димещенных циклогексана присуща оптическая изомерия, так как они имеют асимметрические атомы углерода, например:



транс-изомер (ee) транс-изомер (ee)

транс-изомер (aa) транс-изомер (aa)

конформация 1C конформация 1C

конформация 1C конформация 1C

оптические антиподы

оптические антиподы

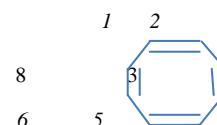
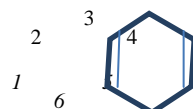
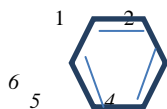
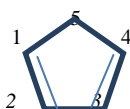
1,4 – Дизамещенный циклогексан не имеет оптических изомеров, так как он имеет плоскость симметрии, и для него оптический (зеркальный) изомер будет тождественен исходному соединению.



В ряду 1,2 – и 1,4 – дизамещенных циклогексана транс – изомеры устойчивее цис – изомеров, а в ряду 1,3 – дизамещенных циклогексана цис – изомеры энергетически более устойчивы, чем транс – формы. Это объясняется максимальной удаленностью групп друг от друга.

Двойные связи в циклах могут называться напряженными. Циклопропен, циклобутен неустойчивые соединения, быстро полимеризуются.

Две двойные связи могут быть у циклов, начиная с бутадиена, который является весьма неустойчивым. Устойчивыми являются пяти- и шестичленные циклы, например:



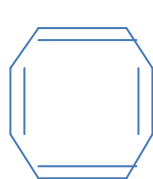
циклопентадиен-1,3

циклогексатриен-1,3,5

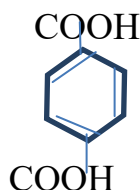
циклогексадиен-1,4

циклооктатетраен -1,3,5,7

Циклические углеводороды с кратными связями по химическим свойствам принципиально ничем не отличаются от соответствующих углеводородов жирного ряда, за исключением особой склонности к реакциям изомеризации в момент реакции:



[O]



циклооктатетраен-1,3,5,7

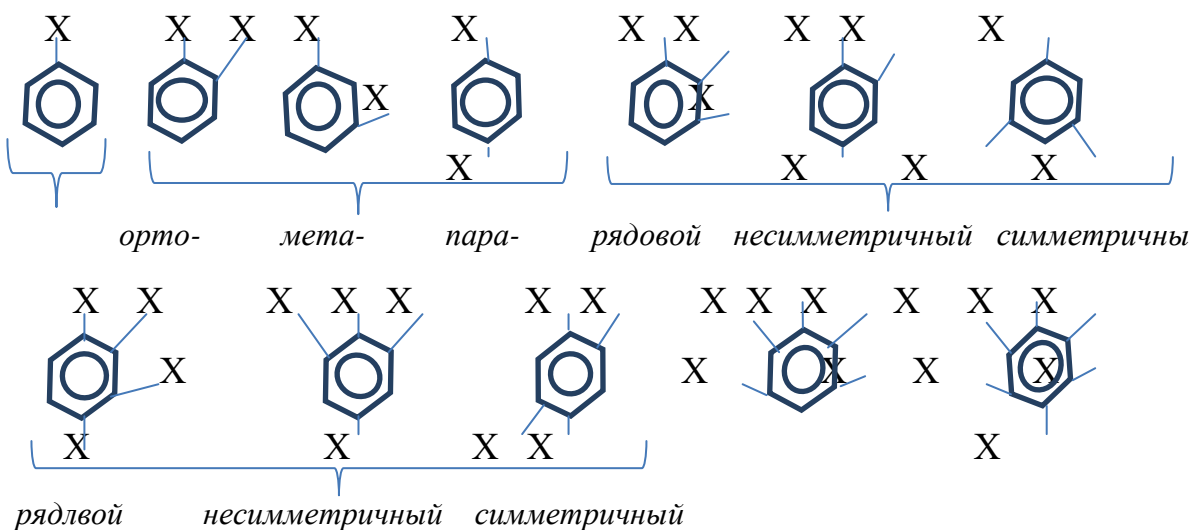
терефталевая кислота

(1,4-бензолдикарбоновая кислота)

СТРОЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

К классу ароматических углеводородов наиболее простого типа с одним бензольным кольцом и общей формулой C_nH_{2n-6} (при $n \geq 6$) относят бензол (бензен) и его гомологи.

В 70-х годах XIX века экспериментальным путем было установлено, что все шесть атомов углерода и шесть атомов водорода в бензоле равноценны. Бейльштейн Ф.Ф. экспериментально доказал, что существует один изомер монозамещенного бензола, по три изомера ди-, три- и тетразамещенных и по одному изомеру пента- и гексазамещенных. Эти факты совместимы только с циклической шестичленной структурой молекулы бензола:



В 1965 году Кекуле предложил для бензола циклическую форму с чередующимися двойными связями ($\pi - \pi$ -сопряжение). Эта формула объясняла реакции присоединения. Однако, наличие двойных связей указывает на высокую неопределенность соединения, между тем бензол ее не проявляет. Было неясным, почему бензол более склонен к реакциям замещения.

Формула Кекуле предполагает большое число изомеров, например, дизамещенные, где заместители находятся при одинарной и при двойной связи, и, следовательно, они должны быть выделены:



Однако, выделить их не удалось никогда. Кекуле объяснил это наличием гипотетической осцилляции (перемещения) связей в бензольном кольце:



Только сочетание физических и химических методов исследования позволило выяснить структуру бензола.

Молекула бензола неполярная, симметричная, имеет ось 6-го порядка (то есть через 1/6 часть круга совпадает сама с собой).

Было установлено рентгено- и электронограммами, что молекула бензола плоская, причем расстояние С – С-связи выравнены и составляют 0,139 (0,140) нм.

Для характеристики отдельных связей в ароматических соединениях часто используют понятие «порядок связи» или «кратность связи». Порядок связи может варьировать между единицей и тремя. Порядок простой связи (С – С) равен единице, порядок двойной связи (С=С) равен двум, порядок тройной связи (С≡С) равен трем. Порядок связи в молекуле бензола равен 1,67.

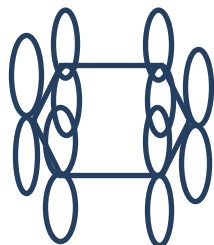
В последнее время выявлено исключительно сильное влияние на свойства производных бензола положение заместителей в пространстве по отношению к кольцу. Заместители только тогда влияют на свойства кольца, когда они находятся в одной плоскости.

В квантово-механической модели молекулы бензола все шесть углеродных атомов связаны друг с другом σ – связями, причем все эти связи находятся в одной плоскости, то есть они копланарны. Каждый из углеродных атомов имеет, кроме того, по одному p -электрону. p -Электроны находятся на гантелеобразных орбиталях, оси которых перпендикулярны к плоскости кольца. Таким образом, все шесть атомов углерода имеют sp^2 -гибридизацию. Кольцо замыкается без напряжения. Каждый из этих p -электронов должен взаимодействовать с p -электронами смежных углеродных атомов, поэтому все p -электроны распределяются симметрично вокруг кольца и могут перемещаться по кольцу в том или ином направлении.

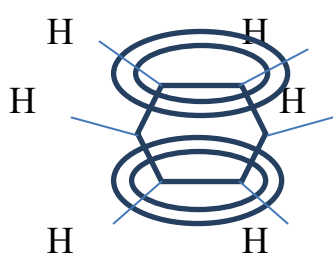
Бензольное кольцо рассматривается как замкнутый сверхпроводник, в котором электроны движутся свободно, не испытывая сопротивления.



вид сверху



вид сбоку



тороидальные сверхпроводящие

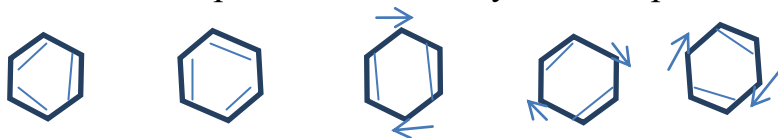
каналы π -связи

Необходимым условием сопряжения в ароматических системах является параллельность осей орбиталей p -электронов. В противном случае нарушается сопряжение, и система теряет ароматический характер.

Например, молекула **циклооктатетраена** не может иметь копланарного расположения всех углеродных атомов вследствие большого напряжения при валентном угле, равном 135° при плоском строении. При выходе отдельных атомов из плоскости кольца нарушается параллельность осей орбиталей p -электронов. Число π -электронов в кольце циклооктатетраена не отвечает правилу ароматичности Хюккеля ($4n+2$), то есть данное соединение не обладает ароматическими свойствами.

Таким образом, в молекуле бензола достигается идеальное сопряжение всех π -связей. Это ведет к большой устойчивости бензольного кольца, так как сопряжение всегда дает выигрыш энергии. Нарушение сопряжения в каком-либо месте бензольного ядра сразу приводит к потере устойчивости. Поэтому очень трудно получить продукты присоединения к бензолу каких-либо веществ с разрывом только одной двойной связи.

По **методу валентных связей** учитываются пять граничных структур молекулы бензола с различной долей участия в резонансе:



Устойчивость молекулы бензола при этом выявляется как следствие энергетической равноценности двух главных граничных структур Кекуле:



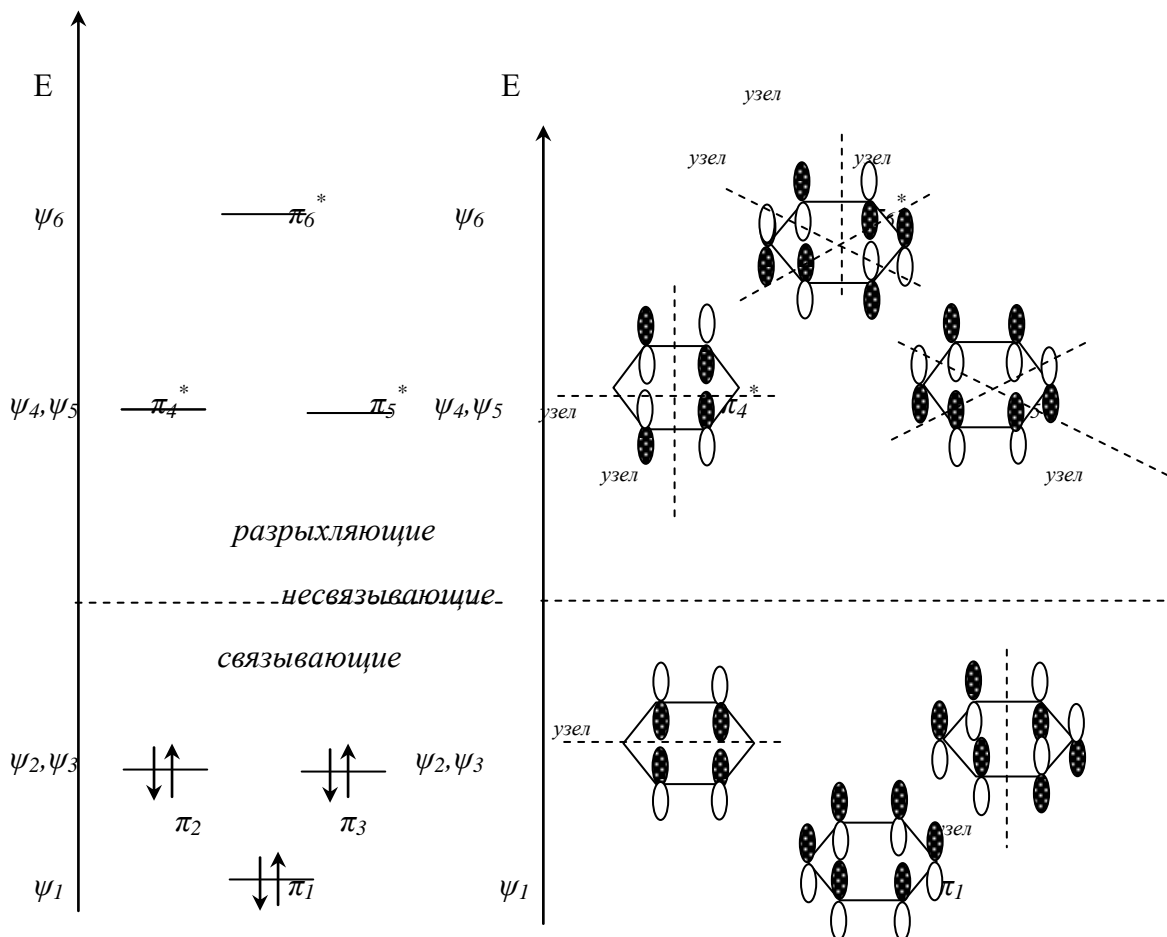
По **методу молекулярных орбиталей** предполагается, что 6 перекрывающихся p -орбиталей образуют 6 молекулярных орбиталей с различными энергиями. Устойчивость молекулы бензола является здесь следствием необычайно низкой энергии низшей молекулярной π -орбитали, которая включает все углеродные атомы без узлов между ними.

Изображение молекулы бензола должно предусматривать равноценность всех связей между углеродными атомами.

По **методу МО** 6 p -орбиталей атомов углерода (по одной от каждого атома углерода) позволяют построить 6 π молекулярных орбиталей ($\psi_1 - \psi_6$). Причем в основном состоянии 6 π -электронов занимают молекулярные орбитали с наиболее низкой энергией – π МО_{связ.} ($\psi_1 - \psi_3$). Остальные три π МО_{разрых.} остаются вакантными ($\psi_4 - \psi_6$). Наиболее устойчивы связывающие молекулярные орбитали. В них плотность электронного облака повышена между каждой парой атомов углерода, и оно является общим для всех атомов углерода бензольной молекулы. Обычное представление о строении бензола соответствует молекулярной орбитали ψ_1 , не имеющей узлов.

π_1 -орбиталь является самой устойчивой и отвечает наименьшей энергии. За ней следуют орбитали с более высокой энергией – π_2 и π_3 , обладающими одинаковыми значениями энергий и имеющими по одному узлу, причем узел на орбитали π_2 перпендикулярен узлу на орбитали π_3 .

В конце концов общая симметрия занятых молекулярных орбиталей бензола делает распределение электронной плотности между различными атомами углерода равномерным.



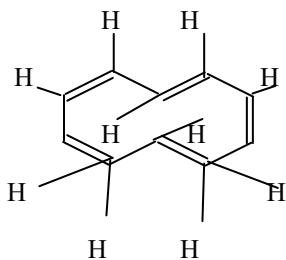
Повышенной термодинамической стабильностью обладают только такие структуры, которые содержат 2, 6, 10,.....то есть $(4n+2)$ π -электронов, где n -целое число.

Хюккель после многочисленных исследований вывел следующее правило: повышенной термодинамической стабильностью могут обладать только такие моноциклы, которые имеют плоское строение и содержат в замкнутой системе сопряжения $(4n+2)$ π -электронов.

Из правила Хюккеля вытекает, что [2], [6], [10].....-аннулены должны быть ароматичными. Размер ароматичных аннунленов теоретически ограничивается 22 или 26 звеньями. Выше было отмечено, что общая формула аннуленов – C_nH_n . Исходя из этой формулы [2]-аннулен не существует, так как это C_2H_2 и отвечает формуле ацетилена. Кроме того, два

атома углерода не могут образовать цикл. Поэтому простейшим аннуленом является [6]-аннулен или C_6H_6 или бензол. Молекула бензола отвечает любому определению ароматичности правила Хюккеля. Отсюда, **6 π -электронов молекулы бензола называют ароматическим секстетом.**

Следующим ароматическим аннуленом должен быть [10]-аннулен при $n=2$. Однако это соединение чрезвычайно реакционноспособное, и оно может и не быть ароматичным, так как пространственные затруднения делают молекулу неплоской. При этом главные оси p -орбиталей перестают быть параллельными и 10 π -электронов не могут полностью делокализоваться.

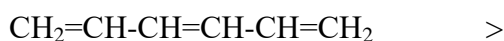


[10]-аннулен

Тем не менее ароматичность [14], [18] и [22]-аннуленов была доказана на основании данных ЯМР-спектров, только эти соединения были нестабильными из-за высокой реакционной способности.

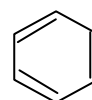
Решить, ароматично ли соединение, можно лишь по вычислению энергии линейной π -электронной системы и сравнением этой энергии с энергией соответствующей циклической π -электронной системы. Если циклизация понижает энергию π -электронной системы, то циклическое соединение относится к ароматическим. Например:

энергия линейной π -электронной системы



гексатриен-1,3,5

энергия циклической π -электронной системы

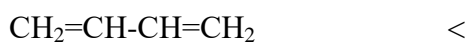


бензол,

следовательно, **бензол ароматичен.**

Если циклизация линейной структуры вызывает возрастание π -электронной энергии, то циклическая система является антиароматической, например:

энергия линейной π -электронной системы



бутадиен-1,3

энергия циклической π -электронной системы



циклобутадиен

следовательно, **циклобутадиен антиароматичен.**

И, наконец, если циклизация линейной структуры не вызывает никакого изменения энергии π -электронной системы, то циклическую структуру называют **неароматической**.

Вторым условием ароматичности по Хюккелю является параллельность p -орбиталей. У **бензола** молекула копланарная, то есть плоская, поэтому все 6 p -орбиталей параллельны между собой, то есть в молекуле существует как сопряжение, так и делокализация π -электронной плотности.

В случае **циклооктатетраена** цикл неплоский и существует в форме «ванны», поэтому в молекуле существует сопряжение двойных связей, но делокализации π -электронов нет из-за непараллельности всех p -орбиталей между собой:



Таким образом, **правило ароматичности по Хюккелю** включает два условия:

1) система должна быть

- а) циклической;**
- б) плоской;**
- в) сопряженной;**

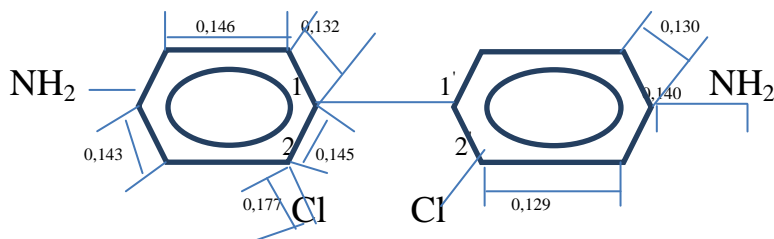
2) число p -электронов, образующих циклическую π -связь, должно равняться выражению $(4n+2)$.

Формула Кекуле имеет в настоящее время чисто условный характер. Пишут формулы бензола либо как формулы Кекуле, когда надо показать реакции присоединения, либо в виде циклической π -связи – в большинстве случаев в реакциях замещения:



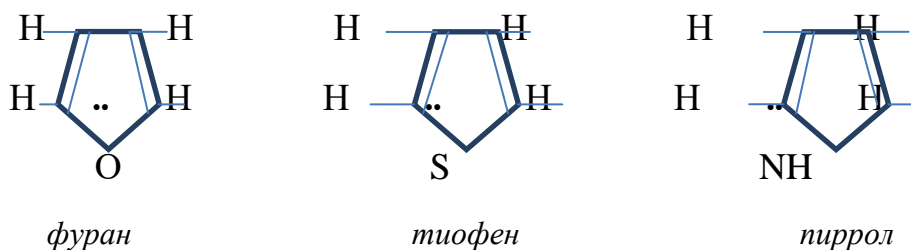
В отличие от незамещенных бензолов в молекулах производных бензола электронная плотность распределена в цикле неравномерно. Нарушение симметричности электронного облака бензольного кольца при введение в него заместителей может происходить различными путями.

Рентгеноструктурный анализ позволил определить межатомные расстояния в молекуле 2,2'-дихлорбензидина:

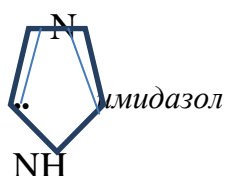


Следовательно, введение в бензольное кольцо заместителей существенно меняет порядок связей и распределение электронной плотности.

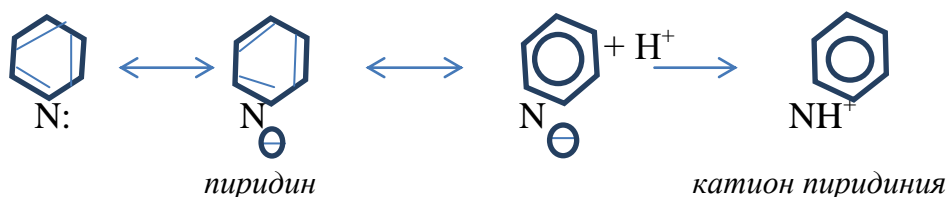
Наиболее распространены ароматические соединения с шестью π -электронами в цикле. Кроме бензола сюда относятся многочисленные шестичленные гетероциклические соединения, построенные аналогично бензолу, а также пятичленные гетероциклы, в которых в общую кольцевую π -электронную систему включены два электрона неподеленной пары гетероатома, например, пиррол, тиофен и фуран:



Имидазол с двумя гетероатомами азота является также ароматическим соединением, в кольцевую шестерку π -электронов включается неподеленная пара электронов у атома азота пиррольного типа:

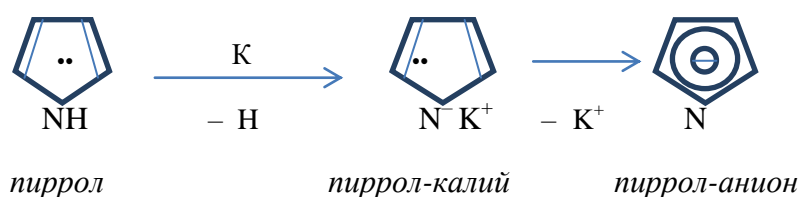


Пиридин – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота, у которого неподеленная пара электронов атома азота находится вне кольца и не участвует в образовании кольцевой π -связи. У этого атома азота, находящегося в sp^2 -гибридизации, в образовании циклической π -связи участвует один электрон негибридной p -орбитали, а два неподеленных электрона атома азота находятся вне кольца на гибридной sp^2 -орбитали, поэтому атом азота заряжается отрицательно, то есть проявляет нуклеофильные свойства и свойства оснований:



Электроотрицательность атомов, участвующих в создании гетероциклического ядра, не одинаковая, к тому же она еще усиливается в результате делокализации электронов. Поэтому, такие гетероциклы, как правило, менее устойчивы, чем их шестичленные аналоги, а фуран и пиррол могут даже вступать в реакции диенового синтеза подобно алифатическим диенам.

Устойчивость возрастает, если способ делокализации изменяется и приводит к уменьшению полярности. Эта возможность реализуется у пиррол-аниона, образующегося из пиррола за счет отрыва протона от атома азота и последующей делокализации заряда. По этой причине пиррол имеет кислотные свойства и легко образует калиевую соль:

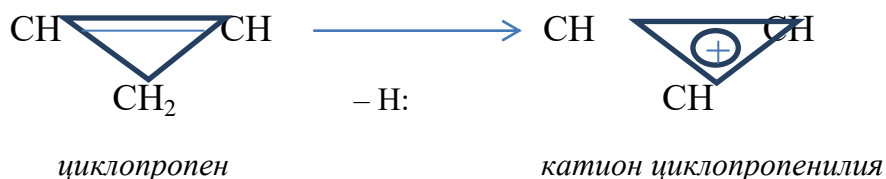


Пользуясь методом молекулярных орбиталей, Хюккель пришел к заключению, что замкнутая π -электронная система, характерная для ароматических ядер, может образоваться не только в шестичленных углеродных циклах, но и в других моноциклических системах состава C_nH_n в тех случаях, когда общее количество π -электронов цикла равно $(4n+2)$, где $n=0,1,2,3$ и т.д., и цикл имеет симметрию правильного многоугольника.

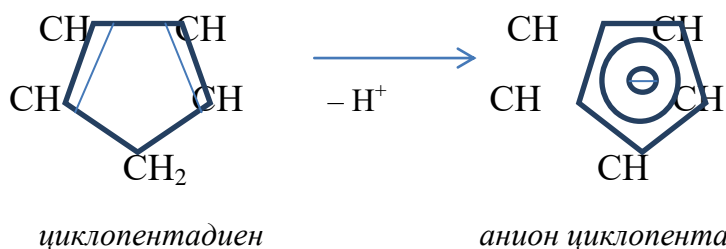
НЕБЕНЗОИДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Все карбоциклические соединения, не содержащих бензольных ядер, но удовлетворяющие правилу ароматичности Хюккеля, были названы небензоидными ароматическими соединениями.

Простейшим небензоидным ароматическим катионом в соответствии с формулой Хюккеля, содержащим наименьшее количество атомов углерода в цикле (три) и наименьшее количество π -электронов в кольцевом π -электронном облаке (два), должен быть **катион циклопропенилия** ($n=0$, $\pi=2$). Образование катиона циклопропенилия можно представить как отнятие от циклопропена атома водорода вместе с электронной парой связи (C|:H)



Другой представитель – **анион циклопентадиенилия**. Его можно получить отнятием протона от циклопентадиена ($n = 1, \pi = 6$):



Здесь в общем круговом сопряжении участвуют 4 π -электронов двух двойных связей и неподеленная электронная пара атома углерода, оставшаяся после отщепления протона. В анионе атомы углерода равноценны, он довольно реакционноспособен.

ВАЛЕНТНЫЕ ИЗОМЕРЫ БЕНЗОЛА И ПРОБЛЕМА ВАЛЕНТНОЙ ИЗОМЕРИИ

Химикам хорошо известна низкая энергия бензола: именно поэтому бензол и не проявляет способности к реакциям присоединения, характерным для олефиновых двойных связей. В качестве меры устойчивости ароматического ядра часто используют так называемую «энергию резонанса», которую можно рассчитать, например, из теплот гидрирования. Для этой цели сравнивают теплоты гидрирования бензола (экзотермическая реакция, 49,80 ккал/моль) и гипотетического циклогексатриена, в котором двойные связи не сопряжены (не делокализованы), то есть чередуются связи длиной 0,134 нм и 0,154 нм. Поскольку такой циклогексатриен реально не существует, используют утроенную теплоту гидрирования циклогексена (28,59 ккал/моль). Разность ($28,6 \times 3 - 49,8 = 36,0$ ккал/моль) и называют **резонансной энергией** бензола.

Такой расчет некорректен, поскольку кроме энергии сопряжения включает и энергетические факторы иного рода: изменение энергии связей за счет простых связей, соседствующих с (C – C) –связями в циклогексене; изменение пространственных отношений при переходе от уплощенного циклогексена или плоского бензола к циклогексану в форме «кресла», различия энергий сжатия связей при переходах «циклогексан – циклогексен», либо «циклогексан – бензол».

Более подробное исследование проблемы показало, что энергия сопряжения в бензоле составляет лишь 5 – 15 ккал/моль. При использовании теплот образования, учитывающих гибридизацию, «резонансная энергия» как разность между вычисленными и экспериментальными значениями вообще исчезает.

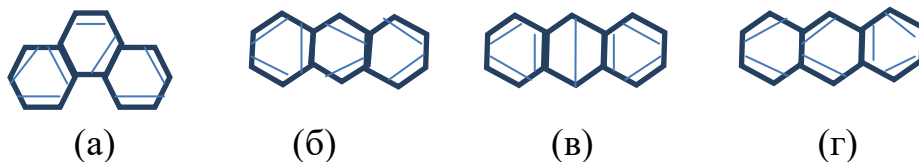
Состояние связей в бензоле изображают так:



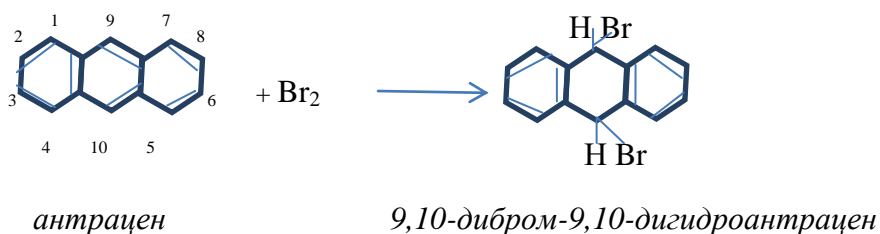
Наиболее близка к действительности циклическая π -связь, где круг символизирует 6 полностью делокализованных π -электронов. В формуле Кекуле видна осцилляция связей, то есть существует электронная таутомерия или валентная изомерия.

Валентной изомерией называется переход соединения в изомерное только за счет перераспределения простых и кратных связей в молекуле.

Ароматичный характер соблюден у фенантрена (а), но не у антрацена и всех линейно конденсированных систем (аценов). Для антрацена можно написать граничные структуры лишь с двумя ароматическими ядрами, третья же будет иметь хиноидную структуру (б и г) или «длинную связь» (в):

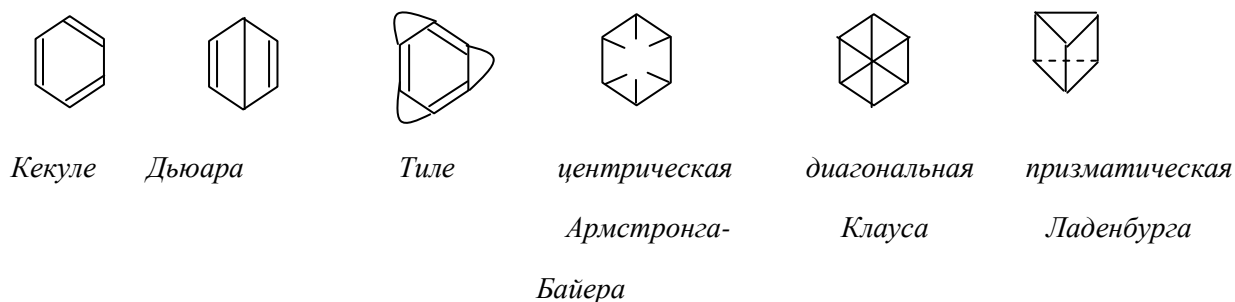


Поэтому антрацен уже не вполне ароматичен: в положениях 9 и 10 идут реакции присоединения, как у олефинов.



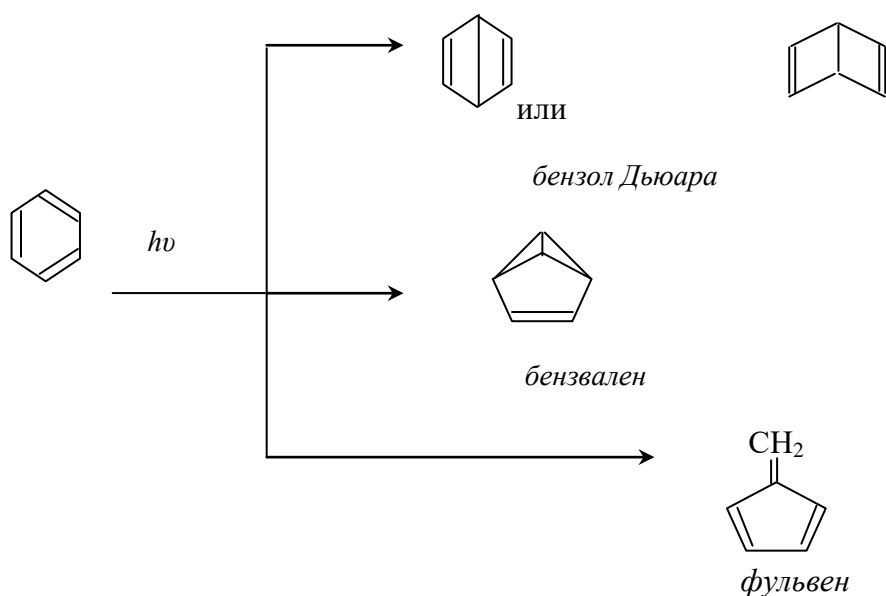
У высших линейно конденсированных ароматических углеводородов диеновый характер проявляется еще сильнее, так что они становятся нестабильными, и уже гептацен нельзя получить в чистом виде.

В истории ароматических соединений существовало несколько формул изображения строения бензола. Например, формулы:

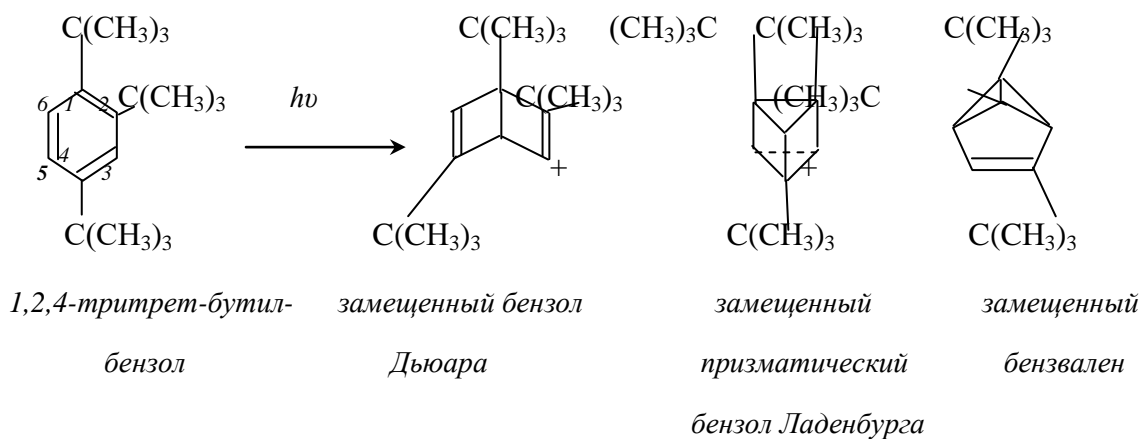


Создатели этих формул стремились отразить наиболее типичные черты бензольной молекулы. Последующие исследования показали выдающуюся прозорливость создателей некоторых формул.

В 1963 году был синтезирован дьюаровский бензол. Ван Тамелен получил его при фотохимическом облучении бензола. В 1968 году Уорд и Уишнок облучением бензола в жидком состоянии дальним ультрафиолетовым светом (1650-2000 Å) получили валентный изомер бензола – дьюаровский бензол, а именно, бицикло[2.2.0]гексадиен-2,5, наряду с двумя другими валентными изомерами бензола – бензваленом и фульвеном:

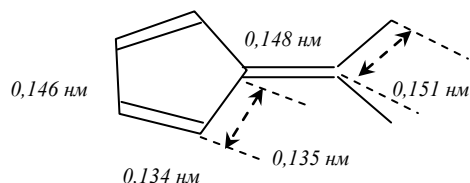


При фотохимическом облучении 1,2,4-тритрет-бутилбензола вследствие пространственных факторов нарушается одноплоскостное строение бензольного кольца и образуется смесь валентных изомеров:



Все три валентных изомера при нагревании необратимо изомеризуются в производные бензола. Все три изомера бензола не являются ароматическими соединениями, так как плоскостная система нарушена.

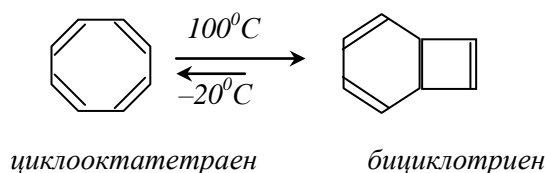
Валентный изомер фульвен является и структурным изомером бензола, но он также неароматичен. Для него характерны свойства полиена с локализованными двойными связями. В молекуле фульвена нет делокализации π -электронов:



Таким образом, бензол имеет четыре валентных изомера: бензол Дьюара, бензвален, призман Ладенбурга и фульвен. Фульвен к тому же является и структурным изомером бензола в связи с его плоским строением.

Итак, при образовании валентных изомеров происходит перестройка π - и σ -связей, сопровождающаяся изменением межъядерных расстояний и валентных углов, без перемещения атомов или атомных групп.

В отличие от валентных изомеров существуют валентные таутомеры, которые находятся в состоянии динамического равновесия, часто сильно смещенного в сторону одного из таутомеров, и различаются значениями межъядерных расстояний и валентных углов. Валентная таутомерия также сопровождается перестройкой π - и σ -связей без перемещения атомов. Например, взаимное превращение циклооктатетраена и бициклоктатриена:



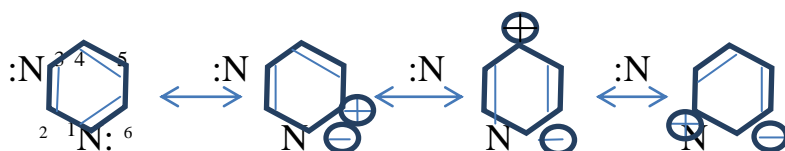
Таким образом, таутомеры – это такие формы, различающиеся формально лишь распределением электронов, в то время как углеродный скелет остается неизменным.

СТРОЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Пиримидин

К биологически важным гетероциклам относят пиримидин, производные которого участвуют в строении нуклеиновых кислот.

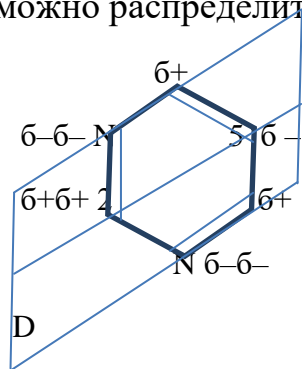
Пиримидин - это шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота в положении 1,3. Нумерацию у пиримидина начинают с нижнего атома азота в сторону второго атома азота:



Пиримидиновое кольцо образует 4 атома углерода и 2 атома азота – все в состоянии sp^2 -гибридизации, то есть молекула имеет плоское строение. Сопряженная кольцевая система из 6 π -электронов (4 электрона от четырех атомов углерода и 2 электрона от двух атомов азота) при плоском строении молекулы обеспечивает высокую ароматичность пиримидина. Энергия делокализации пиримидина равна 109,2 кДж/моль. Наличие двух электроотрицательных атомов азота в кольце как сильных электроноакцепторов придает жесткость структуре пиримидина. Распределение электронной плотности более неравномерно, чем в пиридине, здесь наблюдается сильное наложение мезомерного и индуктивного эффектов. Введение второго атома азота в цикл обуславливает вовлечение в сферу влияния индуктивного эффекта большего числа атомов углерода. Однако при этом действуют факторы, усиливающие влияние и мезомерного эффекта. Таким фактором, например, является то, что атомы азота в молекуле пиримидина расположены в 1,3-положении, что ведет к увеличению степени вероятности резонансных структур с определенным распределением электронных зарядов в силу согласованной ориентации, и оба атома азота способствуют стабилизации положительного заряда в положениях 2,4 и 6.

Мезомерный и индуктивный эффекты обоих атомов азота, налагаясь друг на друга, действуют в молекуле пиримидина суммарно в одном направлении. Действительно, индуктивный эффект, быстро убывая с увеличением расстояния между атомами, почти не достигает положения 5, где поэтому сохраняется избыток отрицательной σ - электронной плотности. Наоборот, в положениях 2, 4 и 6 пиримидина, где влияние индуктивного эффекта проявляется особенно сильно, закрепляется положительный σ -электронный заряд, причем этому благоприятствует и мезомерный эффект ($\sigma + \pi$)- заряд.

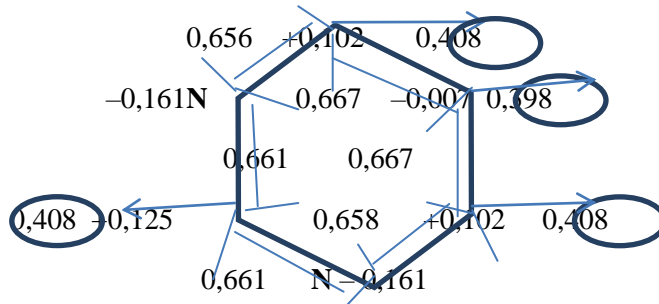
В основном состоянии в общем плане электронные заряды молекулы пиримидина можно распределить таким образом:



Нахождение атомов 2 и 5 в самой плоскости D является причиной возможности миграции протона от этих атомов углерода к соседним атомам.

Взаимодействие неподеленных электронных пар атомов азота с π -электронами в ароматической системе приводит к уменьшению основности атомов азота пиридина: $pK_a = 1,3$, а для пиридина $pK_a = 5,2$, то есть с увеличением числа атомов азота в кольце основность падает.

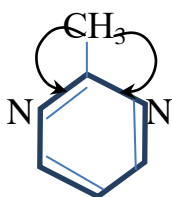
Молекулярная диаграмма пиридина:



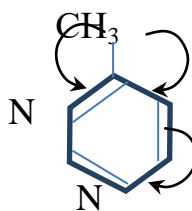
Индексы π -электронной плотности показывают, что положение 2 в пиридиновом цикле наиболее чувствительно к нуклеофильной атаке (+0,125). Более слабыми электрофильными реакционными центрами являются C_4 и C_6 (+0,102). C_5 характеризуется очень слабыми нуклеофильными свойствами (-0,007). В молекулярной диаграмме пиридина индексы свободной валентности почти одинаковые (0,408 и 0,398) и не дают возможности судить о его реакционной способности.

Метильные производные пиридина проявляют разную реакционную способность с альдегидами в зависимости от того, где находится метильная группа.

Например, реакция конденсации с альдегидами 2-метилпиридина и 4-метилпиридина:



2-метилпиридин (I)



4-метилпиридин (II)

Эти соединения имеют ($\sigma - \pi$)-сопряжение метильной группы с гетероатомом. Благодаря индуктивному эффекту обоих атомов азота и электронодонорным свойствам CH_3 -группа должна обладать большей активностью в реакции с альдегидами в положении 2, чем в положении 4, поскольку в нем (II) сказывается индуктивный эффект, по существу, лишь одного атома азота. Чем больше ($\sigma - \pi$)-сопряжение, тем больше реакционноспособна метильная группа.

Структура (I) отражает симметричное распределение электронной плотности в 2-метилпиримидине, в структуре (II) – неравномерное распределение электронной плотности.

Но в структуре (I) (σ - π)-сопряжение подавляется сильным индуктивным эффектом двух атомов азота.

В структуре (II) индуктивный эффект по отношению к CH_3 -группе выражен слабее (два атома азота находятся по одну линию связей и с расстоянием индуктивный эффект второго атома азота ослабевает), и он мало влияет на (σ - π)-сопряжение CH_3 -группы. Значительную роль при распределении π -электронной плотности в цикле (II) играет мезомерный эффект в кольце в виде (π - π)-сопряжения, который совместно с (σ - π)-сопряжением метильной группы с кольцом действуют в одном направлении и усиливают друг друга, так как в этом случае CH_3 -группа сопряжена с атомом углерода, а не азота.

Известно, что при участии атома азота в (σ - π)-сопряжении электронный заряд, передаваемый метильной группой, локализуется у атома азота, а не распределяется по циклу.

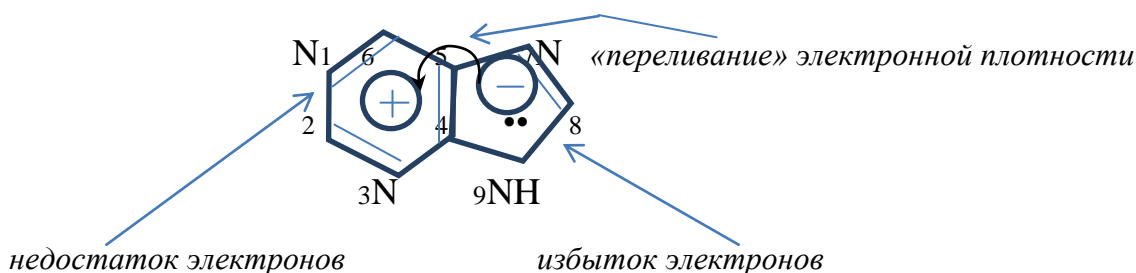
Таким образом, активность 4-метильной группы связывается с усиленным мезомерным эффектом в пиримидиновой системе, оказывается более существенным, чем индуктивный эффект для 2-метильной группы, и реакция с альдегидами более активна в случае с 4-метилпиримидином.

Пурин

Пурин и его производные занимают совершенно особое место среди гетероциклических соединений как по их практическому значению, так и в качестве органических веществ, представляющих огромный интерес с теоретической точки зрения.

Честь открытия пурина (1884 г.) принадлежит знаменитому немецкому химику Э.Фишеру.

Бициклическая система пурина состоит из двух гетероциклов – пиримидина и имидазола, сконденсированных между собой.



Электронная структура пурина

Наличие двух гетероциклов в пяти- и шестичленных циклах приводит к возникновению двух тенденций в электронных процессах, совершающихся в молекулах этих веществ. Одна тенденция сводится к сохранению π -электронной сопряженной системы – системы делокализованных электронов, обладающей ароматическими свойствами. Другая тенденция связана с локализацией s - и p -электронов вокруг электроотрицательных атомов и возникновению сильного индуктивного эффекта. В пуриновых соединениях обе тенденции наиболее ярко выражены. Согласно данным рентгеноструктурного анализа молекула пурина имеет плоское строение, но заместители в пуриновой системе всегда выходят за пределы ее плоскости.

Пиримидиновое кольцо в пурине, в целом, имеет дефицит электронов, а имидазольное кольцо – избыток электронов. В связи с этим в пурине существуют два диполя, направленных вдоль длинной оси (в пиримидиновом ядре) и вдоль короткой оси (в имидазольном ядре). Установлено, что введение электроноакцепторных заместителей существенно меняет направление диполей.

Пурин является ароматической системой с энергией делокализации, равной 243, кДж/моль. Поскольку в пуринах имеет место перекрывание π -электронных облаков двух моноциклических систем, следует ожидать, что подлинная электронная плотность каждого цикла может в определенной степени изменяться в результате перехода электронов из имидазольного кольца в пиримидиновое. Наличие электронодонорных групп в пиримидиновой части молекулы будет способствовать восстановлению электронной плотности в имидазольном кольце. Присутствие же электроноакцепторных групп в пиримидиновом кольце в еще большей степени понизит электронную плотность в имидазольном цикле. Если еще учитывать таутомерные превращения пурина за счет перемещения протона между атомами азота в имидазольном кольце (без нарушения ароматичности всей системы), то трудно однозначно рассчитать распределение электронной плотности в его молекуле.

Б. и А. Пюльманы приводят для нее три молекулярные диаграммы с величинами электронной плотности на каждом из атомов системы.

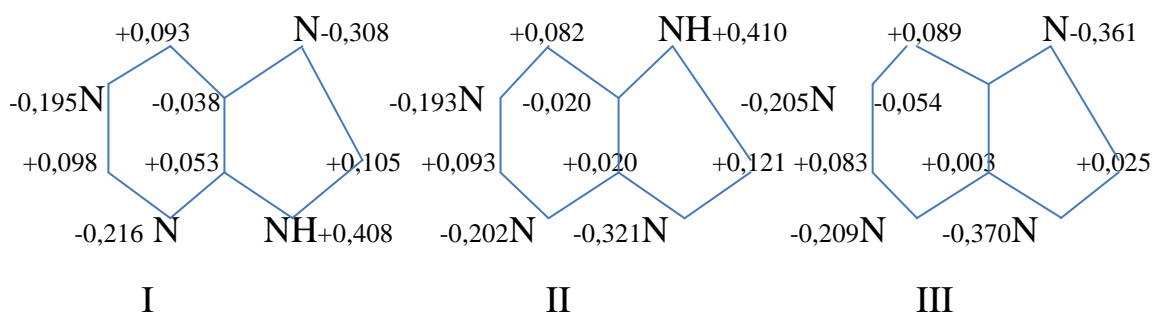
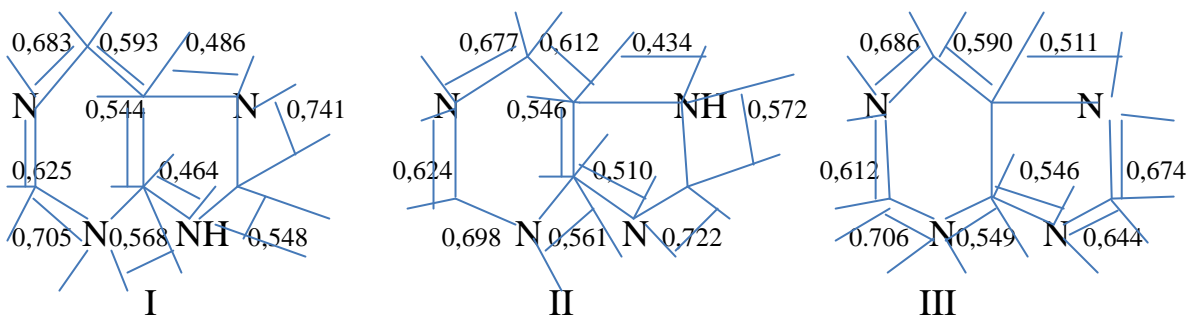


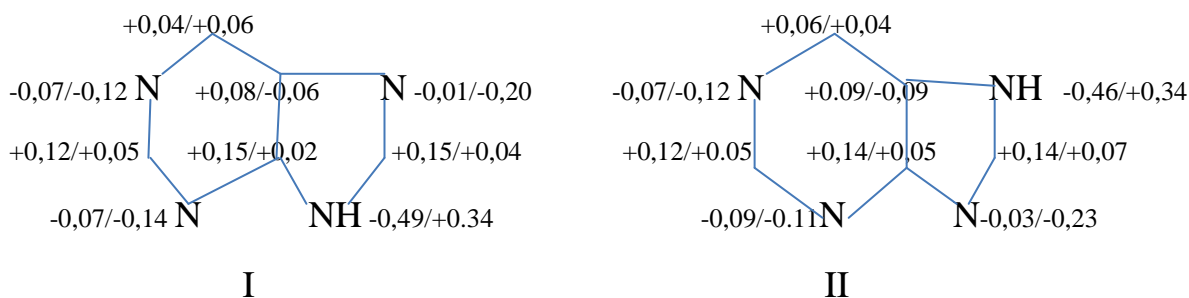
Диаграмма I является результатом расчетов распределения электронной плотности, исходя из того, что протон в имидазольном кольце находится при N9. Диаграмма II характеризует распределение электронной плотности при нахождении протона при атоме N7. И диаграмма III относится к молекуле пурина с эквивалентными атомами азота N7 и N9. Энергия делокализации электронов также соответственно изменяется: для (I) 243,6 кДж/моль, для (II) 242,7 кДж/моль, для (III) 288 кДж/моль.

Учитывая и порядки связей в таутомерных формах пурина, можно сделать заключение, что вероятность нахождения протона у атомов азота N7 и N9 почти одинаковая, и такое состояние для молекулы пурина энергетически выгодно:



Однако, это заключение основано на применении для расчета метода МО в приближении Хюккеля. Более точные методы расчета учитывают не только взаимодействие π -электронов в кольцевой системе, но и взаимодействие π -электронов с σ -электронами гетероатомов. Тогда положительный заряд на атоме азота пиррольного типа (NH) обусловлен не вытягиванием p -электронов азота в кольцевую сопряженную систему, а отталкиванием этих электронов σ -электронами этого же атома азота. С другой стороны, образование максимальной σ -электронной плотности на атоме азота группы NH может быть результатом взаимного отталкивания между π -электронами системы и σ -электронами азота. Первые, таким образом, получают импульс к дальнейшей делокализации, вторые концентрируются в едином центре. Важным следствием отталкивания π -электронов от -NH-группы является σ -разряжение атомов углерода цикла, которые, обладая σ -положительными зарядами, наоборот, притягивают π -электроны. При всех этих рассуждениях надо учитывать электроотрицательный характер атома азота по сравнению с атомом углерода. В итоге создается такая картина распределения π -электронов, когда все атомы системы несут некоторую долю π -электронной плотности вследствие высокой делокализации электронной пары пиррольного азота, но некоторые атомы углерода обогащаются π -электронной плотностью в большей степени, чем пиримидиновые азоты.

Распределение σ -зарядов, π -зарядов и суммарных зарядов для молекул пурина



числитель в дроби – это σ -заряды, знаменатель – это π -заряды.

Как видно из рисунка, утверждение о равноценности атомов азота в имидазольном кольце нельзя считать окончательным, так как речь идет не только о симметрии в распределении π -электронной плотности, но и σ -электронной плотности. И лишь в случае совпадения симметричного рисунка распределения π - и σ -электронных плотностей можно говорить о тождестве положения протона у N7 и N9.

В курсе органической и биологической химии просто принимается, что протон находится, в основном, у N9.

Таким образом, протонная таутомерия в пурине является функцией всей пуриновой системы.

Электронодонорные свойства пурина

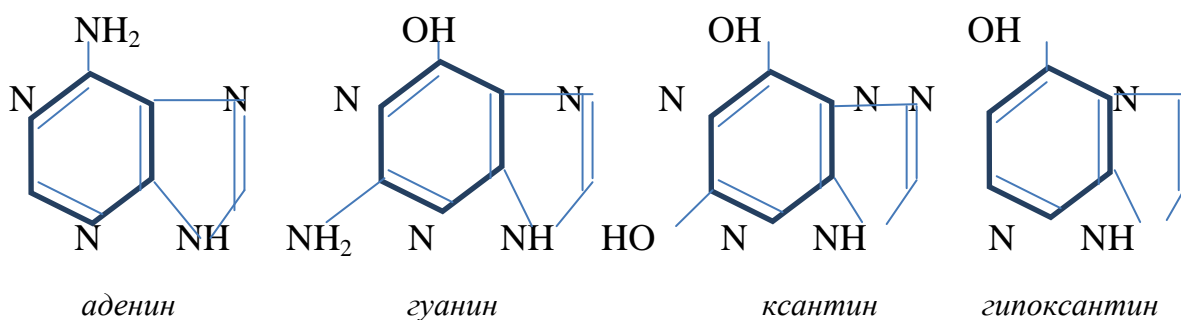
Электронодонорные свойства характерны для большинства бициклических и трициклических гетероциклов. В пурине они проявляются очень четко. Электронодонорная способность пуриновых соединений играет большую роль в образовании различных молекулярных комплексов, в их физиологическом действии и химическом поведении в различных реакциях. Энергия высших заполненных орбиталей производных пурина характеризует степень их электронодонорной способности.

<i>Соединение</i>	<i>Энергия ВЗО, кДж</i>	<i>Энергия НСО, кДж</i>
Аденин	37,5	65,2
Гуанин	22,5	78,7
7-метилмочевая кислота	9,7	90
9-метимочевая кислота	10,5	90,

то есть N-метилирование несколько повышает электронодонорную способность пуриновых оснований.

Итак, пурин – это ароматическая система сильно делокализованных π -электронов, обладающая лабильной «переливающейся» электронной плотностью, в результате чего возможны таутомерные превращения. Кроме того, эта система является прекрасным донором электронов вследствие низкой энергии высшей заполненной молекулярной орбитали. На эти фундаментальные свойства электронной структуры пурина, в целом, усиливая их или уменьшая, накладываются свойства отдельных атомов пурина. Атом N9 отдает свою неподеленную электронную пару в циклическую систему, атомы азота N1, N3 и N7 сохраняют свои неподеленные электронные пары вне цикла, все атомы углерода обеднены электронной плотностью, главным образом, за счет индуктивного эффекта атомов азота (C2 и C8 больше, C4, C5 и C6 меньше). И хотя атомы N1 и N3 всегда остаются атомами с избытком электронной плотности, а атомы C2 и C6 всегда несут на себе положительный заряд, расхождение в абсолютных величинах электронной плотности при каждом из этих атомов уже имеет большое значение для определения поведения пурина в тех или других условиях реакции. Реакции, проходящие с участием неподеленных электронных пар гетероатомов (N, N3 и N7), зависят не только от электронного заряда, например, атома азота, но и от кулоновского взаимодействия с другими неподеленными электронными парами, а также взаимодействия с π -электронами системы.

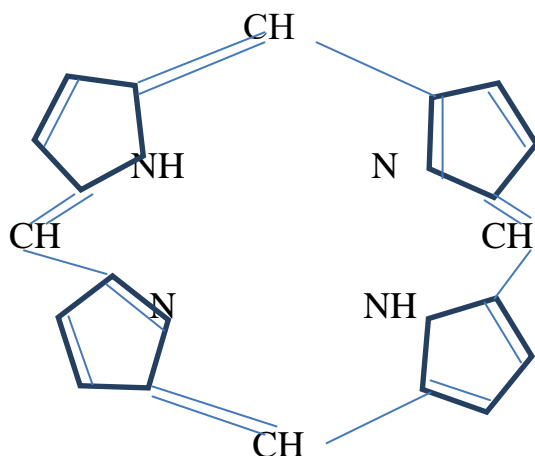
В пурине и аденине наибольшей основностью обладает N1, а в гуанине и гипоксантине – N7.



Атомы углерода C2, C6 и C8 несут на себе положительный электронный заряд, вызванный как индуктивным, так и мезомерным эффектами. Недостаток электронного заряда на атомах углерода указывает на то, что они должны быть особенно восприимчивы к воздействию нуклеофильных реагентов. Электрофильное и радикальное замещение легче всего должно происходить по атому C6, а нуклеофильное замещение – с одинаковой возможностью в положениях C2 и C8.

Порфин и порфирины

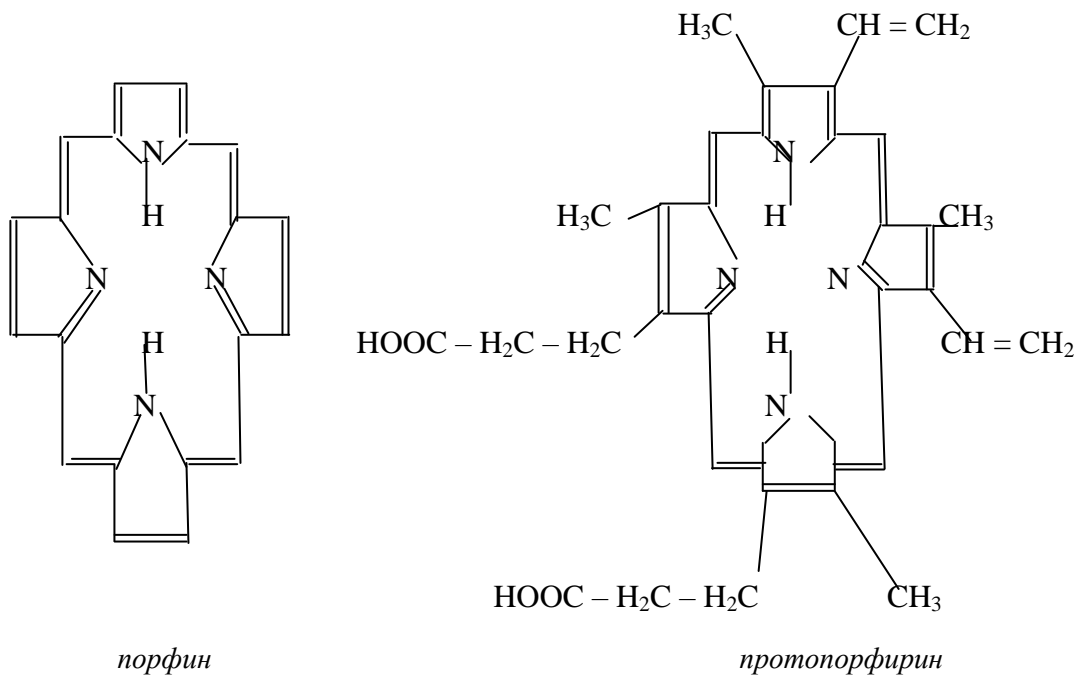
Изучая молекулярную структуру растений и животных, ученые пришли к выводу, что природные вещества состоят, в основном, из небольшого набора типовых молекул. Такими соединениями, например, являются молекулы (вернее комплексы) с порфириновой структурой, состоящие из четырех пиррольных колец, соединенных между собой метиновыми мостиками. В основе порфириновой структуры лежит скелет порфина:



Замещенные порфины носят название порфиринов. Их биологическое значение определяется природой ионов металлов, которые образуют сложные комплексы с порфириновыми структурами. Если комплекс образован с помощью иона железа, то при определенных заместителях в порфирине получается гемин – красное вещество крови, основная часть гемоглобина.

Порфин – устойчивое соединение, содержит 22 π -электрона (11 сопряженных двойных связей и четыре пары p - электронов атомов азота – неподеленные пары). Всего в сопряжении участвуют 30 электронов; их число отвечает правилу ароматичности Хюккеля ($4n + 2$) и делает порфин небензоидным ароматическим соединением. Экспериментально установлена тождественность четырех пиррольных ядер, что допускает миграцию протонов между атомами азота. Порфин обладает наибольшей энергией резонанса (840 кДж/моль) и, следовательно, термодинамической устойчивостью по сравнению с другими сопряженными π -электронными системами, например бензолом, пиримидином, пурином, имеющими энергию резонанса соответственно 155, 125-189, 210-336 кДж/моль.

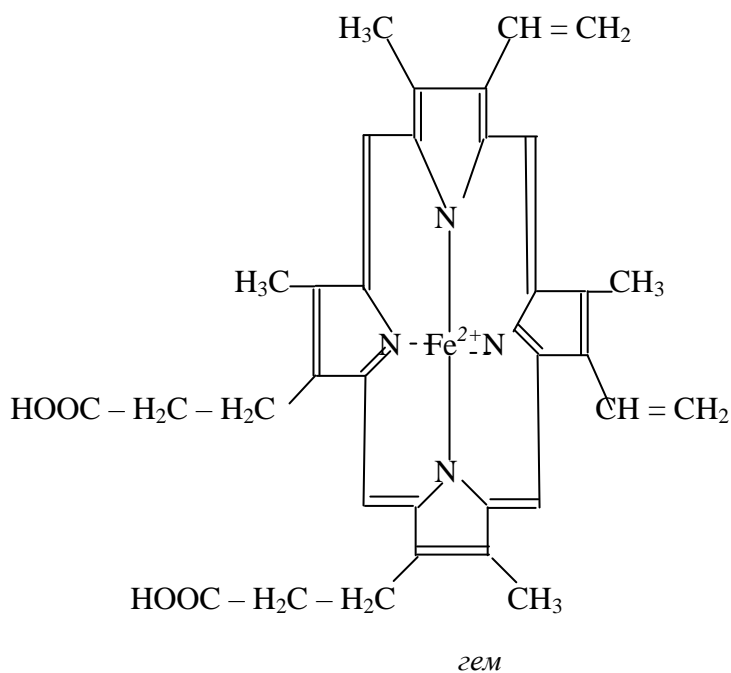
Порфин обычно изображают приведенной формулой, как и бензол одной из формул Кекуле. В **протопорфирине** ядро порфина связано с алкильными группами:



(темно-красные кристаллы)

Гемоглобин красных кровяных телец (относительная молекулярная масса около 67 тыс.) состоит:

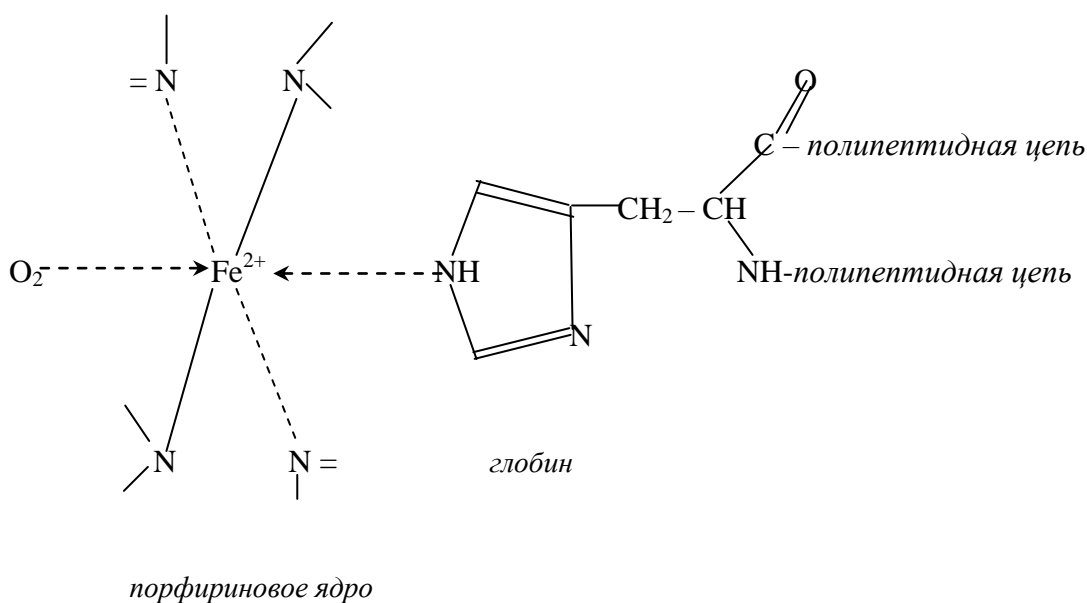
1) из *гема* – неустойчивого, почти плоского комплексного соединения протопорфирина с ионом двухвалентного железа (Fe^{2+} , ферро-состояние), который входит в состав гемоглобина в виде четырех частиц, взаимно расположенных на расстоянии примерно 3 нм в углублениях, образованных белковой цепью:



2) из растворимого в воде белка глобина, содержащего четыре полипептидные цепи – субъединицы (две имеют α - и две β - спиральное строение).

Каждая частица гема связана с пептидной связью, непосредственная связь осуществляется атомом железа с остатком гистидина пептидной цепи.

Атом железа в гемоглобине координационно связан шестью лигандами, четыре из которых – атомы азота порфирина, пятый – азот гистидина, и шестым, изменяющимся в различных производных гемоглобина, может быть молекула кислорода (оксигемоглобин):



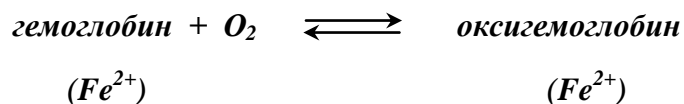
(расположено перпендикулярно плоскости рисунка)

При извлечении гемоглобина из эритроцитов (при его обработке уксусной кислотой и хлоридом натрия или при нагревании гемм отделяется от глобина) двухвалентное железо (Fe^{2+} , ферри-состояние) и гемм превращается в гемин – прочные красные кристаллы, содержащие анион хлора.

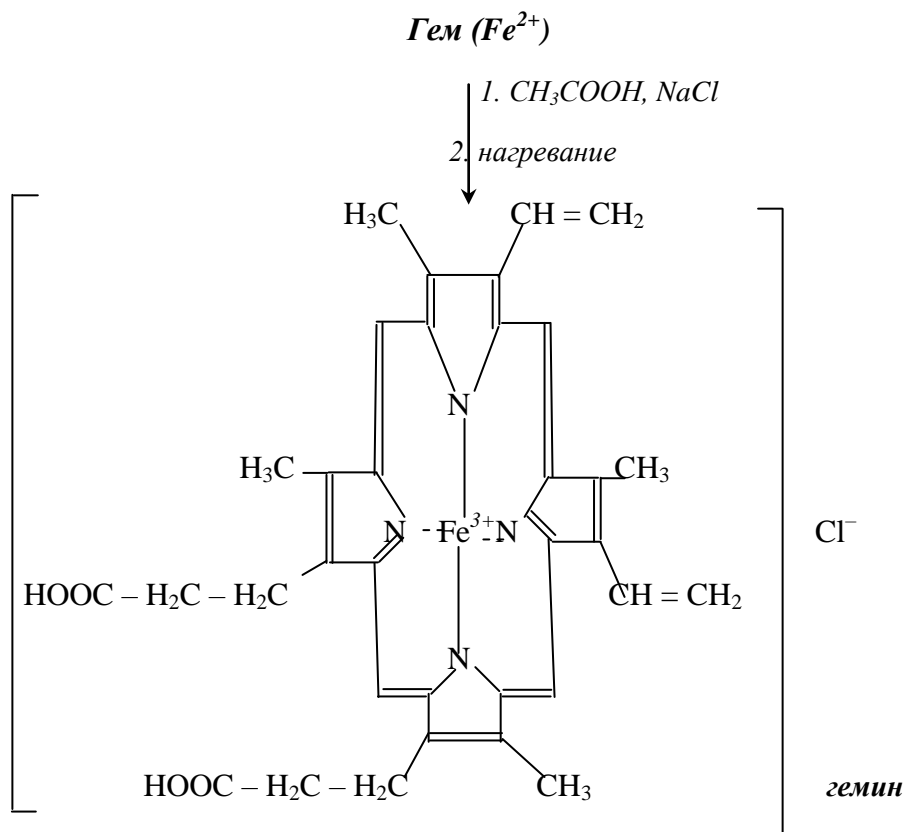
В гемине атом трехвалентного железа комплексно связан с четырьмя атомами азота пиррольных остатков и ионно с анионом хлора. Полный синтез гемина был осуществлен Г. Фишером (1929 г.).

Биологическая роль гемоглобина заключается в осуществлении процесса дыхания – переносе кислорода в животном организме от легких к тканям. Гемоглобин, в котором гем является активным центром, образует с кислородом нестойкое молекулярное соединение – оксигемоглобин, легко диссоциирующий с выделением кислорода.

Необходимо отметить, что железо гема связывает кислород только в присутствии глобина; в течение всего процесса железо остается двухвалентным:

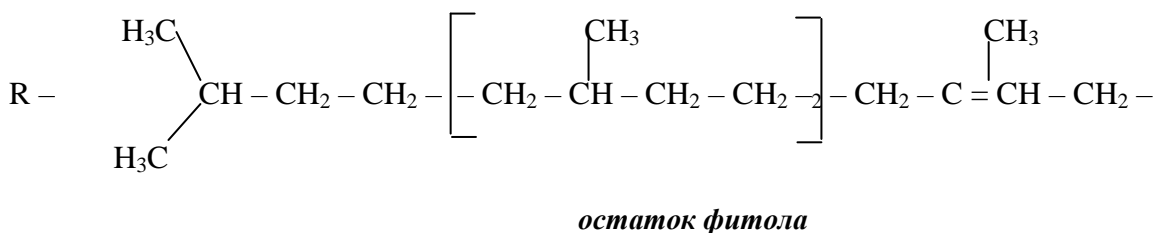
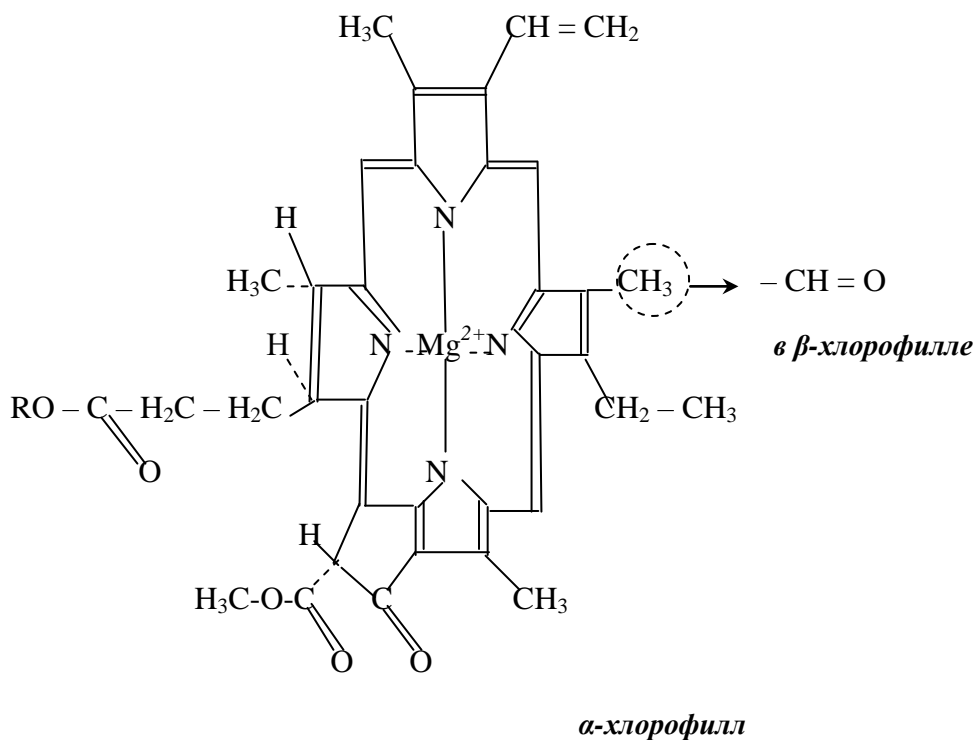


По-видимому, окружение гема полярным белком препятствует естественному окислению двухвалентного железа гема в трехвалентное и обеспечивает необходимое обратимое присоединение кислорода к гемоглобину.



Гемоглобин ответствен за транспорт кислорода в живом организме: 1 г гемоглобина связывает $1,35 \text{ см}^3$ кислорода. Гемоглобин связывает кислород в легких и разносит его по всему организму. При связывании с гемоглобином кислород выступает как лиганд по отношению к атому железа. Токсичные свойства монооксида углерода определяются тем, что он является еще более сильным лигандом и препятствует связыванию и транспорту кислорода.

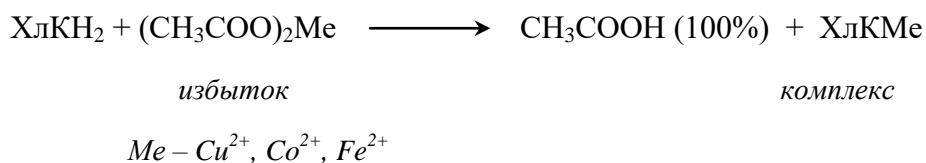
Хлорофилл состоит из α - и β - хлорофиллов (они различаются тем, что метильная группа первого окислена во втором до альдегидной), содержащих ядро дигидропорфина, комплексно связанного с магнием (Mg^{2+}); в хлорофилле остаток пропионовой кислоты этерифицирован высшим непредельным спиртом фитолом:



α -Хлорофилл отличается от гемина не только заменой железа магнием, но и наличием остатка фитола и двух атомов водорода в пиррольном ядре, а также дополнительным карбоциклическим кольцом. Хлорофилл, поглощая кванты света и используя поглощенную энергию для фотохимического разложения воды, участвует в процессе фотосинтеза.

Синтез хлорофилла осуществлен в 1960 г. Р. Вудвордом и сотрудниками.

Материнским веществом хлорофилла является хлорофилловая кислота (ХлКН₂). Вместо магния в ней два атома водорода находятся при двух вторичных азотах. Способность хлорофилловой кислоты к комплексообразованию является предметом исследований по овладению процессом фотосинтеза:



Биологическая роль порфиринов значительно шире их участия в построении систем гемоглобина и хлорофилла. Установлено, что без них живые организмы не могли бы приспособиться при переходе от ранней восстановительной к современной окислительной атмосфере.

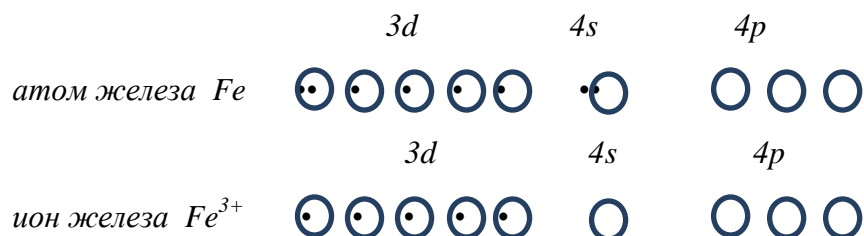
Значительно более сложная порфириновая структура, включающая в себя ион кобальта и соединенная с гетероциклическим соединением – замещенным бензимидазолом, лежит в основе витамина В₁₂.

Молекулы с порфириновым скелетом являются ароматическими соединениями, обладающими высокими значениями энергии делокализации (672 кДж/моль). Они способны к реакциям электрофильного замещения, причем могут сульфироваться олеумом, нитроваться дымящей азотной кислотой. Восстановление порфиринов протекает в очень жестких условиях. Особенность этих соединений заключается в сочетании прочности порфиринового скелета с лабильностью, подвижностью связей, обусловленной взаимодействием π -электронов порфина с d -электронами неорганического иона ($\pi - d$)-сопряжения.

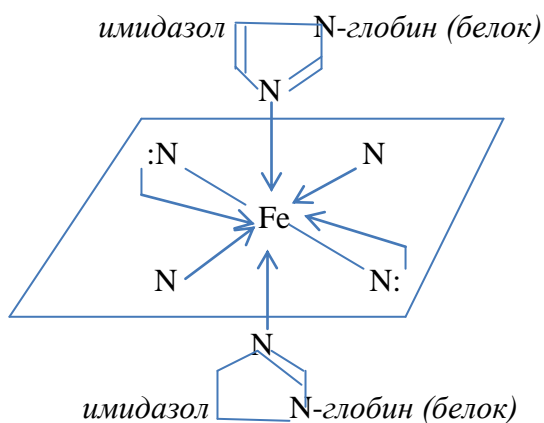
В порфириновых комплексах обнаруживаются различные виды химических связей. Когда порфирины принимают участие в определенных биологических процессах, то возникают связи, обусловленные участием сил межмолекулярного взаимодействия.

Рассмотрим конкретно природу этих связей на примере фрагмента молекулы гемоглобина. Сам порфириновый скелет состоит из сопряженных π -связей. Взаимодействие π -связей и p -электронов атомов азота находит свое отражение в таутомерных превращениях порфиринов.

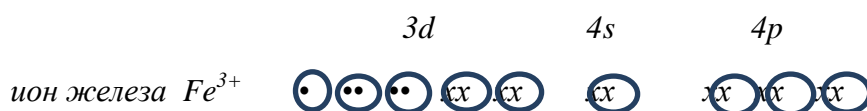
В атоме железа, входящем в порфириновую структуру, на пяти d -орбиталях находится шесть электронов и еще два электрона находится на $4s$ -орбитали. В ионе железа (III), как это имеет место в гемине, на d -орбиталях находится пять d - электронов:



Распределение электронов по d -орбиталям в ионе Fe^{3+} меняется при взаимодействии иона с электронами атомов азота пиррольных колец и имидазолов, входящих в глобин белка:



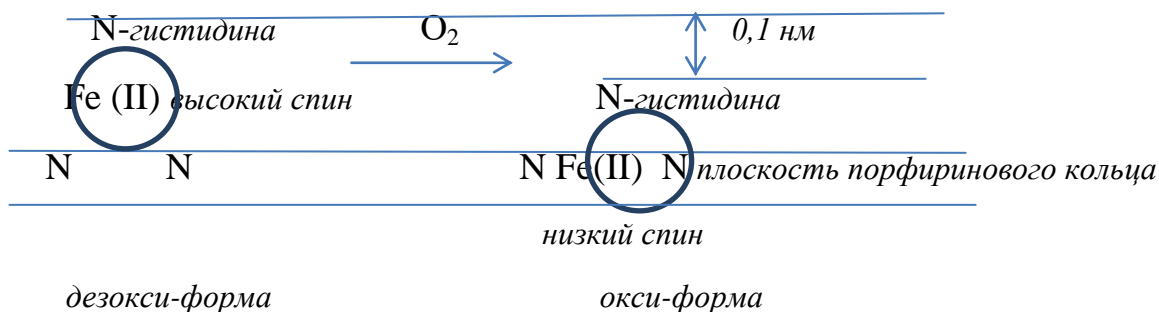
Как видно из формулы гемина, две связи атомов железа с двумя атомами азота пиррольных колец носят ковалентный, сильно полярный характер: атом железа отдает два электрона в сферу атомов азота и сам приобретает избыток положительного заряда. Кроме этих двух связей образуется еще шесть координационных связей между ионом железа и шестью атомами азота за счет шести неподеленных пар электронов этих атомов. Из них четыре координационные связи – в порфириновом комплексе и две между ионом железа и двумя имидазольными кольцами глобина. Возможность образования таких связей возникает благодаря d^2sp^3 -гибридизации в ионе железа. В результате такой гибридации d -электроны «сгущаются», а на двух вакантных $3d$ -орбиталях, одной $4s$ -орбитали и трех $4p$ -орбиталях размещаются шесть неподеленных пар электронов атомов азота:



Итак, в первом случае связь «азот – железо» осуществляется по типу дативной связи (гетероциклическая система заряжается отрицательно, а атом железа – положительно. Во втором случае связь «азот – железо» осуществляется по типу донорно-акцепторной связи (гетероциклическая система заряжается положительно, а атом железа – отрицательно). Учитывая, что все эти связи существуют одновременно, было показано с помощью спектров ЭПР и квантово-механических расчетов, что в рассмотренном фрагменте молекулы гемоглобина все отрицательные и положительные заряды распределены равномерно. Но речь идет не о статическом, застывшем распределении зарядов, а о непрерывном динамическом процессе выравнивания концентрации электронной плотности на всех участках геминового комплекса. Подвижность связей или «колебание» электронной плотности в системе порфиринового комплекса, приближение к ритмическому характеру биологических процессов, вероятно, и является причиной широкого распространения порфириновой структуры в живых организмах и растениях.

Значительную ясность в решении проблемы переноса кислорода с помощью гемоглобина красных кровяных клеток в живых организмах внесли работы М.Перутца.

Когда одна из четырех геминных групп в молекуле гемоглобина принимает молекулу кислорода, то действует **кооперативный эффект**, благодаря которому участие трех других геминных групп в этом процессе ослабевает. Связь кислорода с ионом Fe (II), обладающим высокоспиновой электронной конфигурацией, «побуждает» последний к переходу в низкоспиновую электронную конфигурацию с сжатием атомного радиуса железа на 13%. Такое преобразование позволяет иону железа «скользнуть» в плоскость порфиринового кольца, увлекая за собой координированное имидазольное кольцо гистидинового фрагмента глобина, который, соответственно, приближается к плоскости порфиринового кольца приблизительно на 0,1 нм (1Å^0).



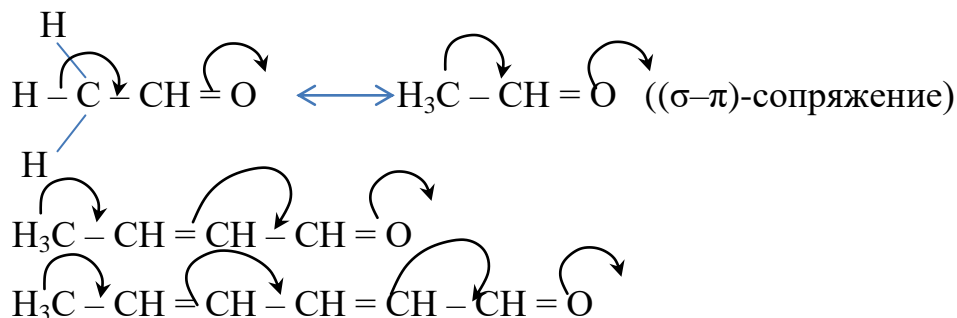
Относительно слабое энергетическое изменение при переходе от высокоспинового к низкоспиновому состоянию иона Fe (II) усиливается гемом, что приводит к перестройке молекулы гемоглобина, включая разрыв солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц. Сжатие внутри молекулы облегчает протекание последней фазы процесса – самопроизвольный переход от высокоспинового к низкоспиновому состоянию ионов железа в оставшихся единицах гема, увеличивая их сродство к кислороду, с последующим возвращением в высокоспиновое состояние всех геминных групп под воздействием вновь образующихся солевых мостиков. При этом молекула гемоглобина освобождается от кислорода.

Порфириновые структуры типа гемина имеют еще одну особенность: порфириновый скелет во много раз усиливает каталитическое действие железа в реакциях окисления и разложения. Поэтому неудивительно, что такие структуры играют огромную роль в окислительно-восстановительных реакциях в живых организмах. Порфириновые структуры типа гемина входят в состав ферментов каталазы, пероксидазы и цитохромов – веществ, участвующих в переносе электронов при окислительно-восстановительных процессах в клетках.

СОПРЯЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ И ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ С КРАТНЫМИ И ПРОСТЫМИ СВЯЗЯМИ

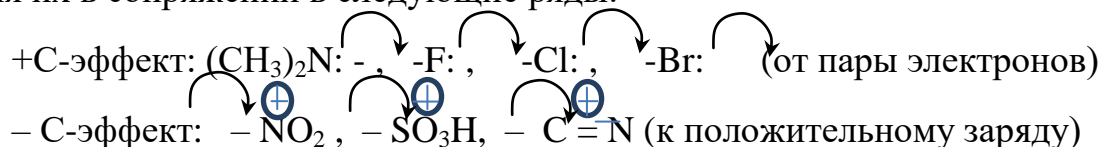
Принято считать, что атомы и группы, подающие при сопряжении π -электроны (электронодонорные группы), проявляют +С-эффект (эффект сопряжения); атомы и группы, оттягивающие на себя π -электронное облако (электроноакцепторные группы), проявляют – С-эффект.

Если рядом с группой, способной проявить – С-эффект или + С-эффект, находятся группировки, состоящие из одинаковых атомов (С = С, N = N), то их π -электронные облака, участвуя в общем сопряжении, также смещены, причем направление смещения определяется характером группы, проявляющей – С- или + С- эффекты. Такие группировки служат «проводниками» влияния при наличии в молекуле одновременно электроноакцепторных и электронодонорных групп. Этим объясняется явление винилологии, заключающееся в сходстве реакционной способности одинаковых функциональных групп в молекулах, отличающихся друг от друга на группы (–СН = СН–). Например, известно, что в альдольной конденсации участвуют атомы водорода в α -положении к альдегидной группе. Так же, как и уксусный альдегид, к альдольной конденсации с участием метильной группы способны и молекулы, содержащие одну или две группы (–СН = СН–) между метильной и альдегидной группами:



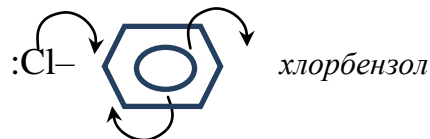
Такие соединения называются винильными гомологами или винилогами. Влияние групп передается также через связи (–N=N–), (–C = N–) и (–C \equiv C–).

Атомы и группы можно расположить в порядке убывания степени участия их в сопряжении в следующие ряды:



Атомы галогена, связанные с ароматическим ядром или с атомом, имеющим кратную связь, вследствие наличия у них неподеленных электронных пар проявляют +С-эффект. Такой же эффект проявляют эфирный кислород и азот аминогруппы. Эти последние, будучи включены в

систему сопряженных связей, являются **электронодонорными заместителями**.

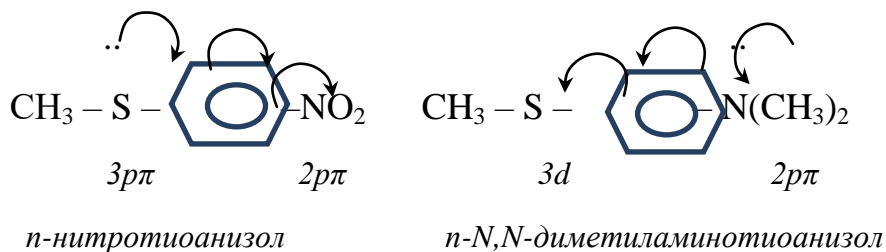


Если группы, состоящие из разных атомов, соединенных кратными связями, в которых более электроотрицательные атомы стоят на конце, связаны с ароматическим ядром или с атомом, имеющим кратную связь, то они проявляют – С-эффект. Эти группы называются **электроноакцепторными группами**.

При этом появляется некоторое π -электронное облако между кратной связью или, соответственно, бензольным ядром и электроноакцепторной группой, например, в нитробензоле:



Атомы элементов III периода, имеющие неподеленные электронные пары и вакантные d-орбитали (Cl, S, P), могут проявлять эффекты сопряжения разных знаков (+ или –) в зависимости от электрохимических характеристик других групп, одновременно находящихся в молекуле в сопряженном положении с указанными атомами. Например, тиоанизол. При введении в пара-положение бензольного ядра электроноакцепторного заместителя с большим – С –эффектом ($-\text{NO}_2$) и электронодонорного с большим +С-эффектом ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) происходит в первом случае смещение неподеленной электронной пары атома серы в сторону бензольного ядра (+С-эффект: $3p\pi$ - $2p\pi$ -взаимодействие), во втором случае атом серы участвует в сопряжении за счет предоставления своих вакантных d-орбиталей (–С-эффект: $2p\pi$ - $3d$ -взаимодействие). В результате сопряжение происходит в большей степени, чем это было бы без дополнительного участия атома серы:

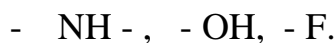


О направлении смещения электронов при сопряжении (знак С-эффекта) и о степени сопряжения можно судить на основании положения элементов заместителей в периодической системе Д.И.Менделеева.

Для элементов, находящихся в одном ряду системы Д.И.Менделеева (+С-эффект) атома тем меньше, чем правее расположен элемент в таблице

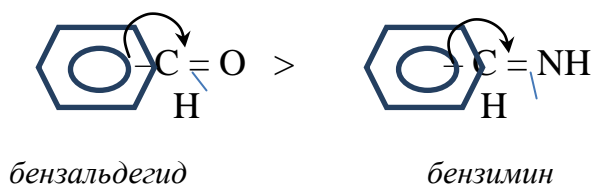
Д.И.Менделеева. Возможно, что это находится в связи с большим эффективным зарядом ядра.

По убыванию +С-эффекта заместители можно расположить в следующий ряд:

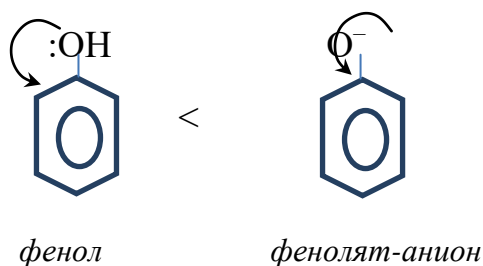


Неподеленная электронная пара атома азота аминогруппы в ароматических аминах в значительной степени смещена в сторону бензольного ядра.

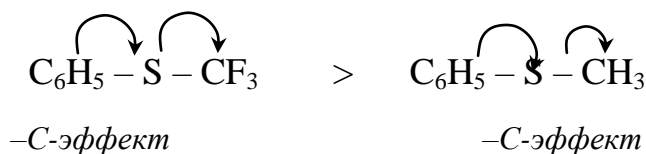
Относительные величины (-С-эффекта) групп с кратной связью характеризуется обратной зависимостью: электроноакцепторные свойства тем больше, чем правее расположен в таблице Д.И.Менделеева элемент, находящийся на конце группы, то есть чем больше его электроотрицательность. Например, - С-эффект С=О группы больше, чем С=NH группы.



Неподеленные электронные пары одного и того же атома, находящегося в различном состоянии, могут в различной степени участвовать в сопряжении. Например, неподеленная электронная пара кислорода -ОН-группы фенола смещена в сторону бензольного ядра в меньшей степени, чем электроны атома кислорода фенолят-иона, поскольку полные заряды более подвижны, чем неподеленная пара электронов:

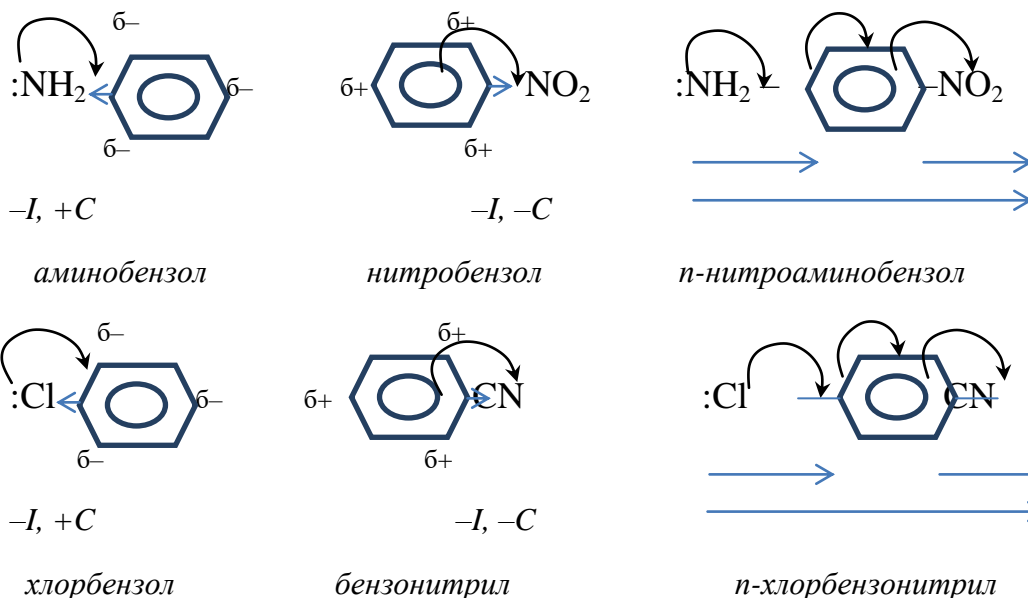


Свободные орбитали элементов III периода также могут в различной степени участвовать в сопряжении в зависимости от электронной насыщенности самого атома. Например, свободная d-орбиталь атома серы в сульфидах сильнее участвует в сопряжении в случае трифторметильных производных, чем метильных:

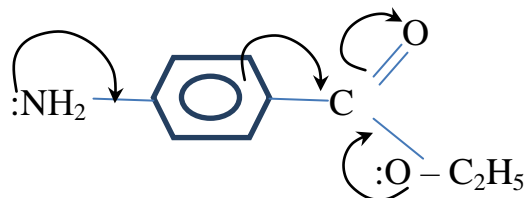
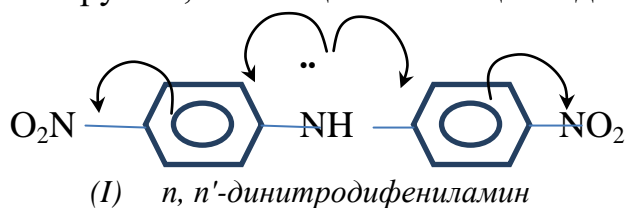


C-эффекты атомов или групп не могут быть охарактеризованы постоянной величиной. Степень их проявления зависит не только от состояния атома или группы, но и от характера других групп, имеющих в молекуле, и от структуры всей молекулы.

Когда две группы, находящиеся в одной системе сопряженных связей, характеризуются сопряжением разных знаков, сопряжение каждой группы увеличивается. Например,



Если в молекуле между одинаковыми группами находится атом с неподеленной электронной парой или имеется скрещенная система сопряженных кратных связей, то происходит «рассеивание» C-эффектов атома или группы, являющимися общими для обеих сопряженных систем.



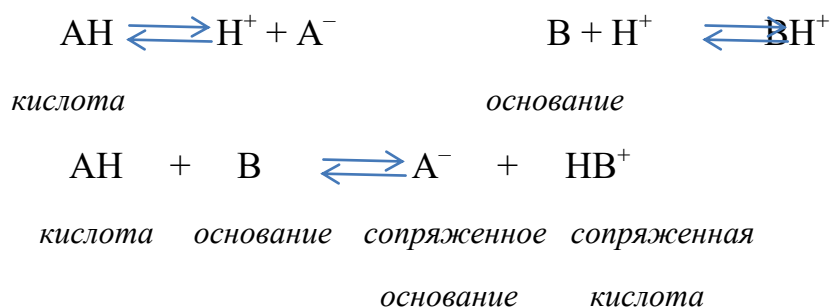
У соединения (I) происходит рассеивание влияния неподеленной электронной пары центрального атома азота; влияние донорной группы (NH) распространяется на две группы NO_2 , и поэтому влияние на каждую из них оказывается меньшим, чем если бы имелась только одна такая группа. Общее же участие в сопряжении атома азота $-\text{NH}$ -группы, находящегося под влиянием двух нитрогрупп, увеличивается.

Во втором случае (соединение II) происходит рассеивание влияния углеродного атома карбонильной группы; при этом влияние группы С=О на этоксильную и аминифенильную группы оказывается уменьшенным по сравнению с тем действием, которое оказывала бы группа С=О на каждую из названных групп при отсутствии другой.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Существует два общепринятых определения понятий «кислота» и «основание». Это определения Бренстеда и Льюиса.

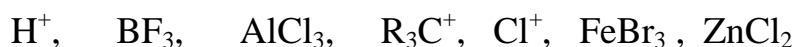
По Бренстеду, кислоты – это соединения, способные к отдаче протона, а **основания** – соединения, способные принимать протон:



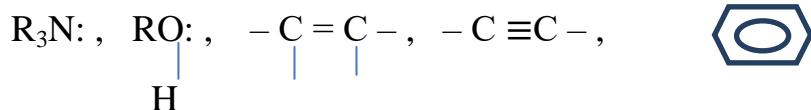
Кислота АН и основание А⁻, так же как и ВН⁺ и В являются сопряженными кислотно-основными парами.

Такие отношения между кислотой и основанием обуславливают важную закономерность: высокой кислотности кислоты отвечает низкая основность соответствующего сопряженного основания и наоборот.

По Льюису, кислотами считаются соединения с недостатком электронов, а **основаниями** – соединения со свободными электронными парами или двойными связями:



кислоты Льюиса



основания Льюиса

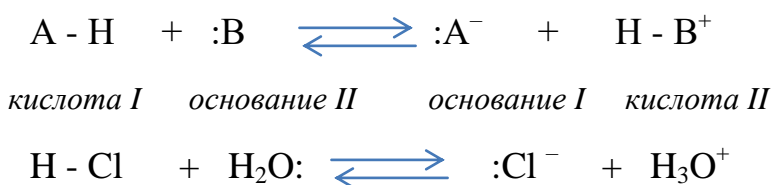
В электронейтральных соединениях, таких как трифторид бора, хлорид алюминия, хлорид цинка, бромид железа и т. п., «недостаток» электронов проявляется в том, что эти соединения вместо устойчивой октетной оболочки имеют лишь секстет электронов у центрального атома. Они стремятся принять еще пару электронов, то есть присоединить

основание, чтобы создать, таким образом, октет электронов у центрального атома соединения.

По Льюису, кислотный характер, вопреки определению Бренстеда, не связан с высвобождением протона, так что кислотность Н-ОН, Н-Сl и подобных соединений не отвечает определению Льюиса: лишь отщепившийся протон представляет собой, по Льюису, кислоту.

В разных случаях приходится применять одно из этих двух определений. Однако, при рассмотрении органических соединений подход Льюиса предпочтительнее, так как его можно непосредственно связать с понятиями «нуклеофильность» и «электрофильность».

Кислотный характер может проявиться лишь в присутствии основания и, наоборот, основной характер – только в присутствии кислоты:



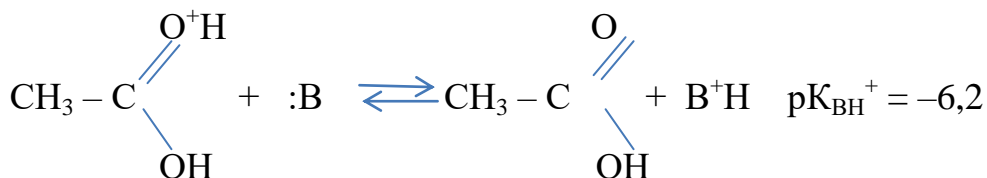
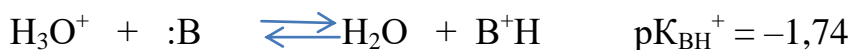
Газообразный хлороводород не является кислотой – он становится ею (соляной кислотой) только в присутствии акцептора протона, то есть, основания, например, воды.

Проявляет ли амфотерное вещество, (то есть вещество, способное как отщеплять протон, так и присоединять основание) свойства кислоты или основания, зависит исключительно от химического окружения.

V – сильное основание (ВН⁺ - слабая кислота):



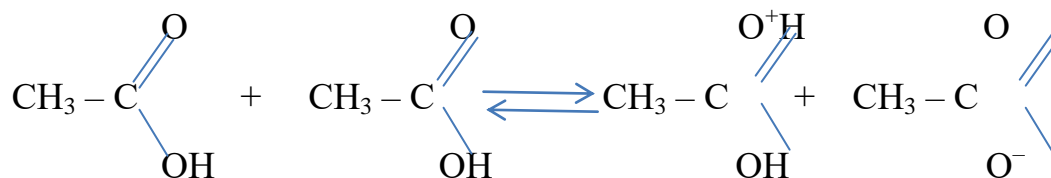
V – слабое основание (ВН⁺ - сильная кислота):



Например, по отношению к сильным основаниям вода ведет себя как кислота, отщепляя протон. По отношению же к очень слабым основаниям, образующим очень сильные сопряженные кислоты, вода выступает как основание.

Любое соединение R-H, в том числе и углеводороды, может проявить свойства кислоты, если только найти достаточно сильное основание, связывающее протон сильнее, чем это делает остаток R⁺.

Амфотерные соединения, например, вода и монокарбоновые кислоты, образуют свои собственные акцепторы протонов:



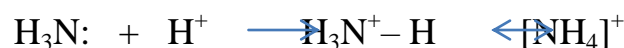
Это явление называется *автопротолизом*.

Кислотность и основность есть относительные свойства, которые проявляются только в присутствии компонентов кислотно-основного взаимодействия: соединение, потенциально способное быть кислотой, становится таковой только в присутствии основания, и наоборот.

Кислотность и основность по Бренстеду есть частный случай более широкого представления о кислотах и основаниях, данного Льюисом. Более общая формулировка Льюиса дала возможность рассматривать большое число органических соединений, в которых участвуют кислоты Льюиса, как *электрофильные* реагенты, или основания Льюиса, как *нуклеофильные* реагенты с единой позиции кислотно-основных взаимодействий.

Донорно-акцепторная связь – сигма (σ)

При возникновении донорно-акцепторной связи – (σ) пару электронов, связывающую два ядра, представляет только один из атомов (донор), тогда как другой атом (акцептор) представляет только свою незаполненную орбиталь. Так возникает, например, ион аммония или ион тетрафторида бора:

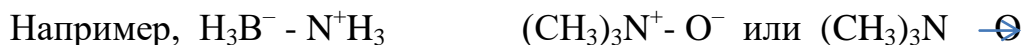
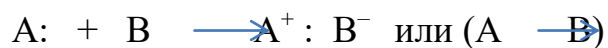


аммиак протон катион аммония



фторид-анион трифторид бора анион тетрафторида бора

Разновидностью координационной связи является связь *семиполярная*. При ее возникновении атом-донор заряжается положительно, а атом – акцептор – отрицательно. Акцептором, как правило, служит атом с секстетом электронов, поэтому, приобретая еще два электрона, он заряжается отрицательно:

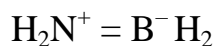


гидроборид аммония

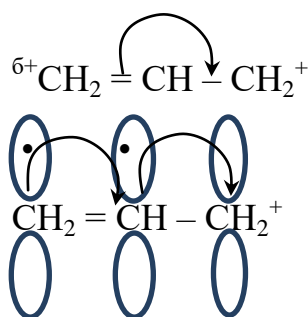
оксид триметиламмония

Донорно-акцепторная связь – пи (π)

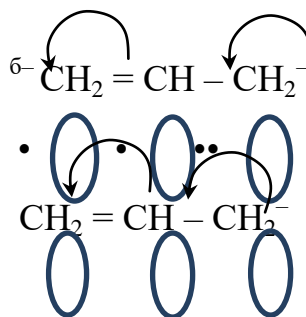
В предельных случаях координационные π -связи представлены семиполярными π -связями, например:



Частичные координационные π -связи встр, в которых имеет место полярное сопряжение. Например, полярное сопряжение в аллильном катионе или анионе:



аллильный катион



аллильный анион

Резонансная энергетическая стабилизация связана с взаимодействием вакантной p -орбитали или неподеленной электронной пары с π -связью (или двойной связью).

В катионе π -электронная пара, целиком расположенная на двойной связи, образует также одновременно две π -связи. В анионе электронная пара, изображенная у одного из концевых углеродных атомов, на самом деле образует также частичную π -связь со средним углеродным атомом, а π -электронная пара, соответствующая двойной связи, также только частично участвует в образовании π -связи, одновременно частично обладая свойствами неподеленной p -электронной пары у второго концевого атома углерода:



Исходящая от неподеленной электронной пары и кончающаяся на одиночной связи стрелка указывает, что эта электронная пара образует дополнительную дробную π -связь, дублирующую одиночную связь. Стрелка, исходящая от двойной связи и кончающаяся на одном из атомов, участвующих в образовании этой связи, указывает, что соответствующая π -электронная пара частично обладает свойствами неподеленной пары на p -орбитали указанного атома. Символами ($\delta+$) и ($\delta-$) обозначены

соответствующие дробные заряды, представляющие собой результат делокализации неподеленной электронной пары или положительного заряда в исходной формуле.

Водородная связь

Водородная связь – это особый вид взаимодействия, осуществляющего при участии группы (X – H) и атома (:Y), имеющего неподеленную электронную пару. В результате два атома (X) и (Y) оказываются связанными друг с другом посредством атома водорода:



Образование водородных связей может происходить также при участии в качестве доноров электронов π -связей, то есть электронов бензольных ядер и кратных связей.

Атом водорода является акцептором электронов, то есть функционирует как кислота, а атом (Y) или соединение, имеющее π -связь – донором электронов, то есть основанием. Таким образом, образование водородной связи является кислотно-основным взаимодействием:

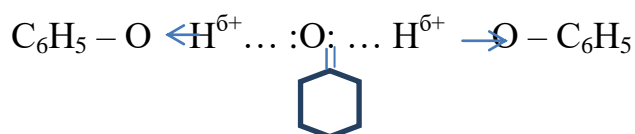


Ограничивается ли кислотно-основное взаимодействие образованием водородной связи или происходит передача протона от кислоты к основанию с образованием ионных пар или ионов, зависит от растворителя.

В неполярных растворителях – гексане, циклогексане, четыреххлористом углероде взаимодействие обычно доходит лишь до образования водородной связи.

В полярных растворителях водородная связь образуется в тех случаях, когда большая электроотрицательность (X) все же не приводит к наличию ярко выраженных кислотных свойств у водородсодержащего соединения и когда донор электронов не является сильным основанием, иначе происходит ионизация соединений.

Обычно образуются комплексы 1:1, но иногда могут получаться и более сложные комплексы 1:2. Например, система «фенол-циклогексанон»:



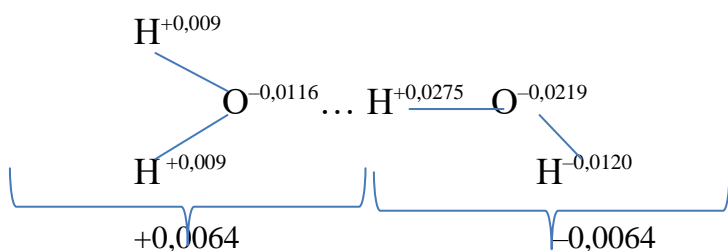
Энергия образования водородной связи тем больше, чем больше электроотрицательность атома (X).

Водородная связь тем прочнее, чем больше основность донора:



В связи с тем, что атом водорода не может иметь на своей внешней оболочке более двух электронов, он не может принимать электроны от донора, как у координационной связи.

Например, для димерной молекулы воды по расчету имеется следующее изменение зарядов на атомах:

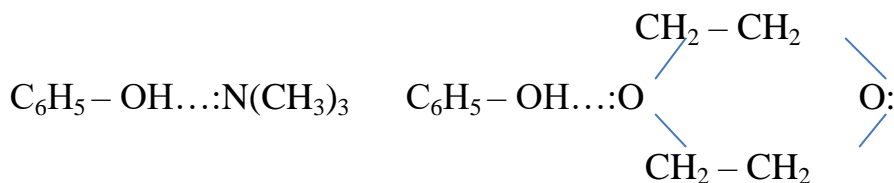


Молекула-донор становится положительно заряженной, а молекула-акцептор – отрицательно заряженной. В итоге обе молекулы оказываются связанными донорно-акцепторной связью. Интересно, что атом кислорода НО- группы получает дополнительный отрицательный заряд при образовании водородной связи.

Таким образом, водородные связи образуются в результате проявления, в основном, следующих сил: кулоновского взаимодействия и переноса заряда. Современные квантово-механические расчеты показывают, что основной вклад вносит кулоновское взаимодействие. Все три атома в водородной связи (X – H ...:Y) лежат на прямой линии и изгиб связи при атоме водорода энергетически не выгоден.

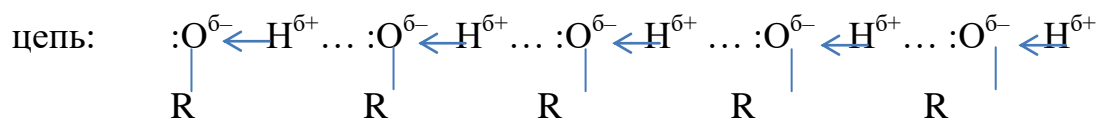
В органических соединениях водородные связи являются слабыми или промежуточными, энергия их образования равна 12- 33 кДж/моль, иногда 82 кДж/моль. Энергия ковалентной связи равна 290-480 кДж/моль. Длина водородной связи меньше суммы длин ковалентной связи (X – H) и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (H) и (:Y).

Водородная связь является донорно-акцепторной связью по механизму своего образования:

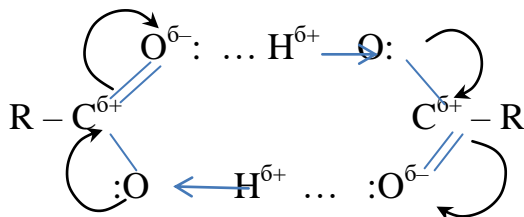


Межмолекулярные водородные связи

Если соединения содержат группу, проявляющую как донорную, так и акцепторную способность, например, -ОН, то такие соединения образуют ассоциаты:



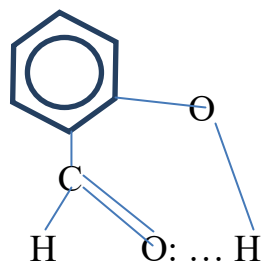
Органические кислоты образуют, в основном, димеры циклического строения:



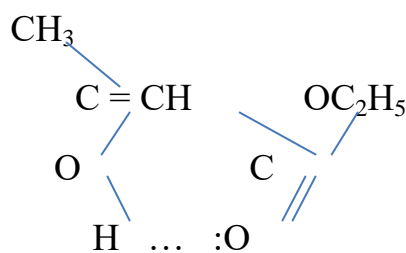
При ассоциации двух молекул одного и того же соединения молекула проявляет одновременно донорные и акцепторные свойства. При этом большое значение имеет основность, то есть донорная способность соединения.

Внутримолекулярная водородная связь

Внутримолекулярная водородная связь возникает тогда, когда в одной и той же молекуле в стерически благоприятном для замыкания цикла положении имеется группа, способная быть донором электронов, и (Н – Х)-группа, содержащая протонированный атом водорода:



салициловый альдегид

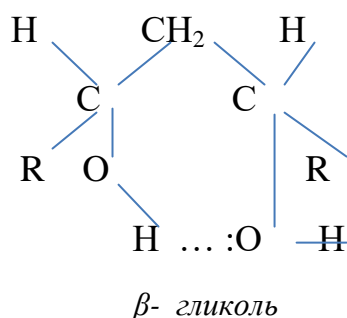


цис-енольная форма ацетоуксусного эфира

В этих соединениях в (ОН ... :О)-связи три атома не находятся на одной линии, что должно снизить энергию их взаимодействия по сравнению с межмолекулярными водородными связями, однако, в этих комплексах водородная связь включена в круговую цепь сопряжения, благодаря чему увеличивается донорная способность атома кислорода и акцепторная способность атома водорода. Все это увеличивает энергию образования внутримолекулярной водородной связи.

Внутримолекулярные водородные связи являются более прочными, чем межмолекулярные водородные связи.

Внутримолекулярные водородные связи могут образовываться и в тех случаях, когда кругового сопряжения нет, например, в β – гликолях, Такие внутримолекулярные водородные связи слабее, чем межмолекулярные водородные связи:



Металлоорганические комплексы

Своеобразные донорно-акцепторные комплексы получают при участии в качестве акцепторов атомов или ионов переходных металлов.

Переходные металлы имеют наряду с ns – и np – орбиталями валентной оболочки $(n - 1)d$ –орбитали, близкие к ним по энергии и поэтому способные к дополнительному взаимодействию при образовании комплекса. При координации металла с олефином за счет симметричного перекрывания занятой π -орбитали олефина со свободной d_{sp^2} – орбиталью d -металла образуется координационная связь, имеющую симметрию σ -связи. Затем происходит перекрывание заполненных орбиталей металла с вакантными разрыхляющими π^* - орбиталями олефина (дативная связь). Первичное взаимодействие приводит к частичному нарушению π -связи с генерацией на атомах углерода положительного заряда и увеличению межъядерного расстояния в олефине. Дативная связь несколько упрочняет общее связывание и частично гасит возникший на атомах углерода положительный заряд. Кратная связь в комплексе оказывается частично разорванной и очень активной при различных реакциях присоединения. Вследствие этого комплексы переходных металлов широко используются как катализаторы разнообразных процессов, в которых участвуют непредельные соединения (гидрирование, полимеризация, оксосинтез и тому подобное).

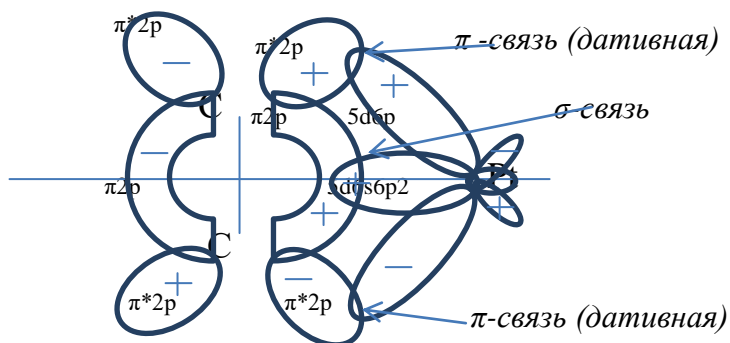


Схема молекулы этилена с атомом платины


(координационные σ - и π -связи)

Кисотно-основные отношения и реакционная способность

Двойная связь $C = C$ вследствие наличия легкодоступных (поляризуемых) π -электронов представляет собой основание Льюиса и вступает в реакции с кислотами или кислотами Льюиса. В результате возникают либо π -комплексы, либо σ -комплексы (карбокатионы).

В π -комплексах π -связь в направлении своей наибольшей протяженности (перпендикулярно плоскости расположения заместителей) перекрывается с s - или p - орбиталью кислоты, так что образуется некое подобие диффузной σ -связи. Поскольку двойная связь выступает в роли донора электронов, а кислота – в роли акцептора электронов, говорят о донорно-акцепторных соединениях или комплексах с переносом заряда (КПЗ). В результате переноса заряда π -комплексы имеют повышенные по сравнению с исходными веществами дипольные моменты. Межатомные расстояния здесь гораздо больше, чем при обычной σ -связи, и лишь немного меньше суммы ковалентных радиусов участвующих атомов. Энергия связи составляет, соответственно, несколько ккал/моль, геометрия молекулы олефина (межатомные расстояния, валентные углы) существенно не изменяется. В противоположность карбокатионам (σ -комплексам) π -комплексы при разбавлении регенерируют неизменные исходные продукты.

π -Комплексы образуются, например, с акцепторами. Которые у своего центрального атома не имеют низко расположенных d - орбиталей, например, с галогеноводородами или другими протонными кислотами. Если же центральный атом кислоты имеет низко расположенные, не занятые в исходном состоянии d -орбитали, то эти орбитали при переносе заряда частично заполняются электронами, которые могут быть далее перенесены на возбужденную (антисвязывающую) π -орбиталь олефина. Этот процесс обратного связывания приводит к образованию подобия π -связи («ретродативная» π -связь), налагающуюся на σ -связь.

У ароматических соединений помимо «локализованных» π -комплексов существуют также комплексы вида:  X^+ прежде всего с ионами или нуль-валентными состояниями «мягких» переходных металлов: Hg, As, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ro, Md.

В π -комплексе у олефинов акцептор типа $(X - Y)$ может быть либо ионизированным (а), либо только поляризованным (б):



Созданию ионизированной формы благоприятствует высокая основность $C = C$ – связи и большая сольватирующая способность среды.

σ -Комплексы у олефинов (а) и аренов (б) имеют следующий вид:



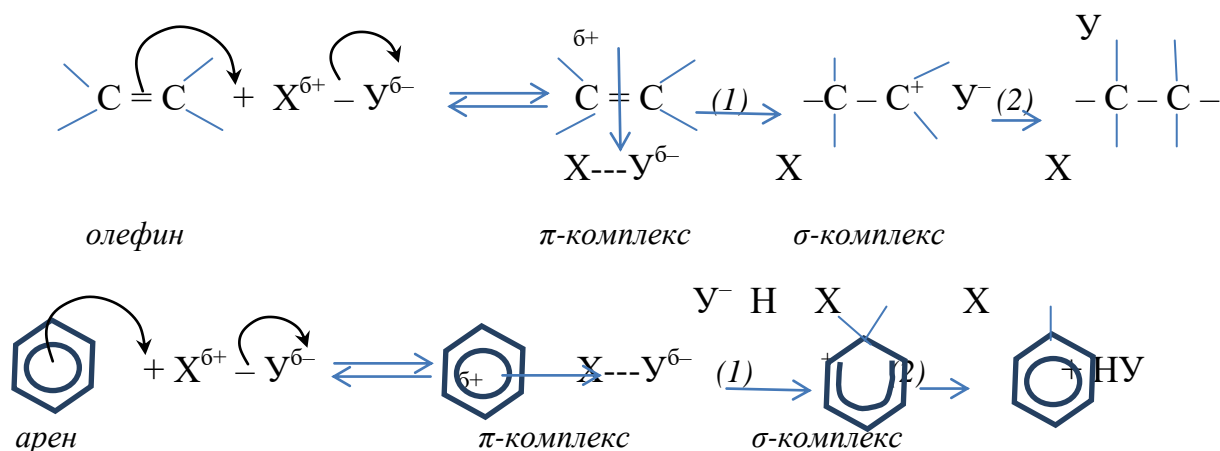
Между π - и σ -комплексамии возможны взаимные переходы.

σ -Комплексы образуются тогда, когда анион (Y^-) кислоты ($X - Y$) особенно энергетически выгоден. Так, из аренов и безводного фтористого водорода образуются только π -комплексы, а из тех же компонентов в присутствии трехфтористого бора – σ -комплексы (карбокатионы).

Олефины, в общем, более основны, чем бензол.

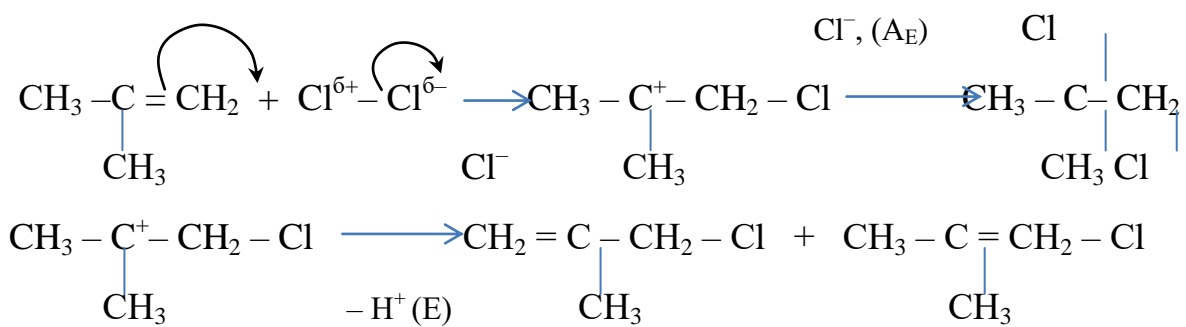
Известно, что кислоты, например, галогеноводородные и другие минеральные, а также карбоновые или кислоты Льюиса (например, элементарные галогены) легко присоединяются к олефинам, в то время как основания обычно не вступают в реакцию.

Механизм реакции – ионный, отвечающий кислотно-основному взаимодействию:

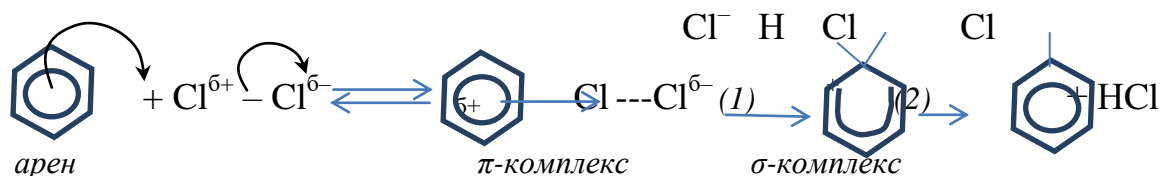


Присоединение ($X - Y$) – электрофильное у олефина и **замещение** ($X - Y$) электрофильное у арена.

Карбокатион (σ -комплекс) у олефина имеет свою собственную судьбу: он может присоединить нуклеофил (Y) из реагента ($X - Y$), либо другие присутствующие нуклеофилы, например, растворитель ROH ; может перегруппировываться, может отщепить протон с образованием нового олефина, например:



σ-комплекс



Приводит ли реакция к образованию продукта присоединения или замещения, зависит от запаса энергии в конечных продуктах.

Так, ароматическая связь сначала реагирует с галогенами, подобно олефиновой, с образованием карбокатиона. Однако в результате последующего отщепления протона воссоздается энергетически выгодная ароматическая система, поэтому реакция, как правило, и направляется по этому пути (отщепление протона).

Продукт замещения может оказаться более предпочтительным и у олефинов, как это имеет место, например, в случае изобутилена. Поэтому несправедливо считать признаком ароматического состояния предпочтительность замещения, а не присоединения.

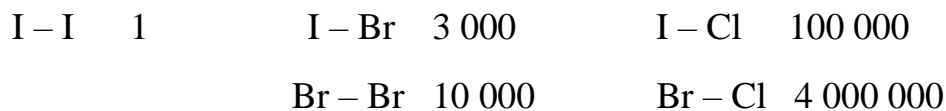
О роли π-комплекса в электрофильном замещении или присоединении до сих пор еще нет полной ясности.

При присоединении брома к олефинам недавно спектроскопически зафиксированы π-комплексы как короткоживущие частицы. Согласно существующим представлениям, образование π-комплекса является быстрым равновесным процессом, предшествующим образованию карбокатиона, и роль его заключается лишь в том, чтобы пространственно ориентировать реагенты в необходимом для протекания реакции состоянии.

Поскольку скорость взаимодействия электрофильных реагентов с двойными связями явно зависит от силы кислотно-основного взаимодействия, значительное влияние оказывает и реагент. Чем выше его кислотность, тем легче должен образовываться из двойной связи π-комплекс и карбокатион.

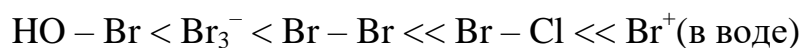
Сила галогенов как кислот Льюиса возрастает с ростом их электроотрицательности, так что наибольшей реакционной способностью

обладает молекула фтора. Реакционная способность других галогенов и интергалогенных соединений выражается в относительных скоростях реакций. Если принять самую медленную скорость реакции с йодом за единицу, то изменение скоростей реакций галогенирования выглядит следующим образом:

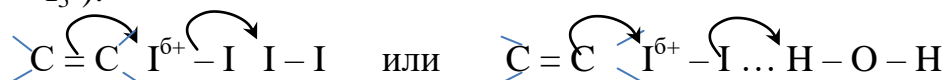


Отсюда, кислотность йода в интергалогидных соединениях усиливается бромом и еще больше хлором, что соответствует электроотрицательности этих галогенов. Бром – более сильная кислота Льюиса, чем йод, так что кислотность бром-хлора выше, чем кислотность йод-хлора, причем в обоих случаях атом хлора оказывает примерно одинаковое по силе воздействие.

Реакционная способность электрофила, в общем, повышается по мере делокализации частичного или полного положительного заряда, например,

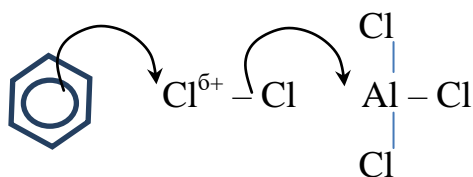


Йод является слабой кислотой Льюиса, поэтому для реакций присоединения его к олефинам нужен катализатор. В неполярных растворителях таким катализатором может быть сам йод, который имеет не полностью занятую внешнюю оболочку и поэтому легко образует комплекс ($\text{I}_2 \cdot \Gamma = \text{I}_3^-$):



Если же используется полярный растворитель, например, вода, присоединение становится реакцией второго порядка, (а в случае неполярного растворителя- третьего или четвертого порядка), поскольку оттягивание электронов от молекулы йода осуществляется посредством водородной связи с образованием электрофильного йода ($\text{I}^{\delta+}$).

Кислотность всех галогенов и галогеноводородов можно повысить действием «переносчиков галогенов» - это тригалогениды алюминия, железа или другие сильные кислоты Льюиса. Эти катализаторы находят применение при реакциях замещения в аренах:



Как и у галогенов, реакционная способность протонных кислот растет с повышением их кислотности, например, в ряду:



Кислоты Льюиса повышают реакционную способность галогеноводородов и по отношению к двойным связям.

МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакция – это процесс образования, деградации или изменение молекулярных орбиталей в исходной системе под влиянием внешних или внутренних условий с образованием новой системы, отличающейся от первоначальной энергетическими характеристиками и взаимным расположением составляющих ее атомов.

Классификация реакций и реагентов

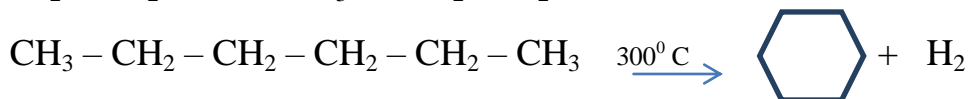
Органические реакции можно классифицировать различными способами.

А. Классификация по результатам реакции включает четыре типа:

1) *Реакции замещения (обмена)*, при которых один или несколько атомов в одной молекуле замещается на один или несколько атомов другой молекулы:

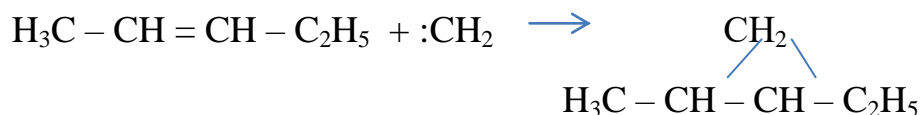


2) *Реакции элиминирования или фрагментации* (отщепления или расщепления), при которых проходит расщепление тех или иных связей в молекуле с образованием новых устойчивых молекул, стабильных или нестабильных частиц, например, ненасыщенных соединений, циклов, радикалов и так далее:

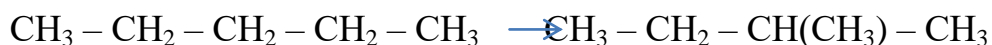


3) *Реакции присоединения или внедрения* включают разрыв π -связи или σ -связи в молекулах с присоединением по месту разрыва других молекул или частиц, например, присоединение по кратным связям или внедрение $-\text{CH}_2-$ группы при действии карбена:





4) *Перегруппировки* – реакции, сопровождающиеся изменением порядка связывания атомов в молекуле. В частном случае перегруппировок (таутомерия, изомерия) брутто-формула и углеродный скелет сохраняется без изменения:



В. *Классификация реакций по характеру перестройки связей в процессе реакции.*

Различают гетеролитические (ионные) реакции, гомолитические (радикальные) и перициклические (электроциклические) реакции.

Гетеролитические – это реакции, при которых разрыв связей в молекулах, участвующих в процессе, проходит без разъединения осуществляющей ковалентную связь электронной пары таким образом, что эта пара остается при одном из атомов, и в предельном случае возникают ионы:



Гомолитические – это реакции, в которых разрыв связей происходит с разъединением пары электронов:



Перициклические – это реакции, при которых перераспределение связей происходит без возникновения ионов или радикалов:



С. *По характеру действующего реагента* гетеролитические реакции разделяют на нуклеофильные и электрофильные. Эти ионы возникают только в ходе реакции и называются криптоионами – «скрытые ионы».

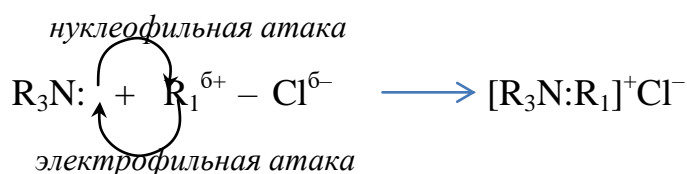
Нуклеофильные реагенты должны включать по крайней мере одну несвязанную электронную пару *p*- или *n*- орбитали или содержать центры с повышенной электронной плотностью.

Нуклеофилы: Cl^- , Br^- , I^- , HO^- , RO^- , NC^- , карбоанионы, амины, фосфины, олефины, ароматические углеводороды, то есть соединения со свободными n -электронными парами.

Электрофильный реагент должен иметь по крайней мере одну свободную орбиталь или центры с пониженной электронной плотностью.

Электрофилы: H^+ , H_3O^+ , Br^+ , карбокатионы, соединения с незаполненными электронными оболочками (BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , O_3 , ROOR , Fe^{3+}).

Нуклеофильные и электрофильные реакции всегда взаимосвязаны:



Реакции, протекающие в пределах одной фазы, называются гомогенными (газы, растворы). Реакции, идущие на границе раздела фаз, называются гетерогенными (каталитические реакции).

D. Классификация реакций по стадиям, определяющей скорость реакции:

- 1) мономолекулярные,
- 2) бимолекулярные,
- 3) три-, полимолекулярные или реакции высшей молекулярности.

Общая характеристика химических реакций

Перестройка орбиталей в процессе химической реакции может осуществляться различными способами в зависимости от природы субстрата, характера реагентов и условий реакции. Путь перестройки орбиталей в данной реакции и составляет суть механизма данной реакции. Выяснение механизмов реакций является одной из важнейших задач органической химии. Еще более важная задача – предсказать возможности химического превращения, знать путь, по которому оно может пойти, и скорость, с которой оно осуществляется при любом данном наборе условий.

Для развития реакции необходимо, чтобы в системе был запас энергии, равный или больший некоторого критического значения E . Этот избыток необходим для перестройки молекулярных орбиталей, связанной с ослаблением, разрывом или образованием новых связей. Чем прочнее связи, вовлекаемые в реакцию, тем больший избыток энергии необходим для проведения этой реакции.

Не все молекулы обладают этим необходимым запасом энергии. Доля таких молекул при абсолютной температуре (Т) составляет:

$$e^{-E/(RT)}$$

Величину (Е) называют энергией активации реакции. Однако, даже если молекулы обладают этим критическим запасом энергии, реакция может не наступить.

Причины разные. В случае системы, реакция в которой протекает путем перестройки или деградации молекулярных орбиталей одинаковых молекул (*это реакции мономолекулярные*), общая энергия молекулы распределяется между различными возможными колебательными, вращательными и поступательными движениями:

$$E = E_{\text{эл.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{вр.}} + E_{\text{пост.}}$$

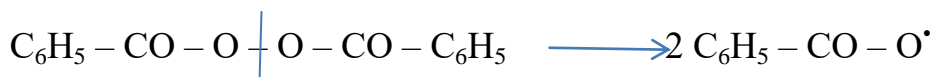
$E_{\text{эл.}}$ – электронно-ядерная энергия системы;

$E_{\text{кол.}}$ – колебательная энергия движения ядер относительно положения равновесия;

$E_{\text{вр.}}$ – вращательная энергия молекулы как целого или ее частей относительно друг друга;

$E_{\text{пост.}}$ – энергия поступательного движения.

Для осуществления мономолекулярной реакции необходимо, чтобы энергия сконцентрировалась определенным образом. Например, реакция расщепления пероксида бензоила:



осуществляется только в том случае, если энергия колебания связи (– O – O –) больше, чем энергия связи (– O – CO–), то есть энергия колебания должна превысить энергию связи (– O – O –), равную 125,4 кДж/моль. Если общая энергия молекулы бензоилпероксида будет больше, чем энергия связи (– O – O –), то она не будет диссоциировать до тех пор, пока на колебании связи (– O – O –) не сосредоточится достаточная энергия. В этот промежуток времени молекула может потерять избыток своей энергии вследствие столкновения с другими молекулами. Таким образом, прореагируют не все молекулы с запасом энергии (Е).

В случае реакции между двумя (*бимолекулярными*) и более молекулами помимо энергетических требований возникают и другие, а именно, *столкновение молекул*. Однако, не каждое соударение приводит к реакции. Для этого необходимо, чтобы при их столкновении вступили в контакт вполне определенные участки реагирующих частиц.

Например, образование эфирата трехфтористого бора произойдет только в том случае, если атом бора молекулы BF_3 войдет в контакт с атомом кислорода молекулы эфира:

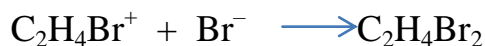


Кинетика реакций органических соединений

Важнейшей характеристикой реакции является ее скорость. В случае реакции между двумя и более молекулами скорость реакции пропорциональна скорости, с которой соударяются эти молекулы. Однако, время соударения крайне мало. Поэтому вероятность одновременного соударения трех молекул или соударения третьей молекулы с контактирующей парой двух молекул ничтожна, и реакция будет протекать очень медленно.

В тех случаях, когда в уравнение реакции входят три и более частицы, это уравнение является суммарным уравнением, слагающимся из уравнений отдельных стадий.

Например, присоединение брома к этилену с образованием 1,2 – дибромэтана не проходит прямым присоединением молекул брома по двойной связи этилена, а осуществляется в две последовательные стадии:



Каждую из таких стадий называют *элементарной реакцией*. Она состоит из одинаковых повторяющихся превращений, называемых элементарными актами, которые чрезвычайно разнообразны.

В растворах, особенно в ионных реакциях с участием сольватированных ионов, элементарный акт может сопровождаться переориентацией молекул растворителей. Реакции, в элементарном акте которых участвует одна частица, называются *мономолекулярными*, при участии двух частиц – *бимолекулярными*, при участии нескольких веществ ее скорость определяют по одному из компонентов, как изменение количества этого компонента во времени:

$$V = k [\text{A}_1]^{n_1} [\text{A}_2]^{n_2} \dots [\text{A}_i]^{n_i}$$

Величину (n_i) называют порядком реакции по веществу A_i , а $n_1 + n_2 + \dots + n_i$, то есть сумму порядков реакции по всем реагирующим компонентам, называют ***порядком реакции***.

Таким образом, мономолекулярные реакции имеют первый порядок, а бимолекулярные – второй порядок реакции. Реакции более высоких порядков проходят постадийно, причем каждая стадия является мономолекулярной

или бимолекулярной. Увеличивая содержание одного из компонентов, всегда можно свести порядок реакции к более низкому. Например, проводя бимолекулярную реакцию этерификации органической кислоты в присутствии кислот в большом избытке спирта, можно трактовать ее как реакцию первого порядка.

В случае *мономолекулярной* реакции суммарная скорость реакции зависит от числа молекул, обладающих необходимой энергией, и скорости, с которой реагируют активированные молекулы. В случае *бимолекулярных* реакций скорость реакции пропорциональна частоте столкновений.

Теория переходного состояния

Перестройка атомных и молекулярных орбиталей при химической реакции включает несколько стадий. Элементарный акт химического превращения включает перестройку орбиталей данного набора атомов исходной системы и превращение исходной системы в конечную.

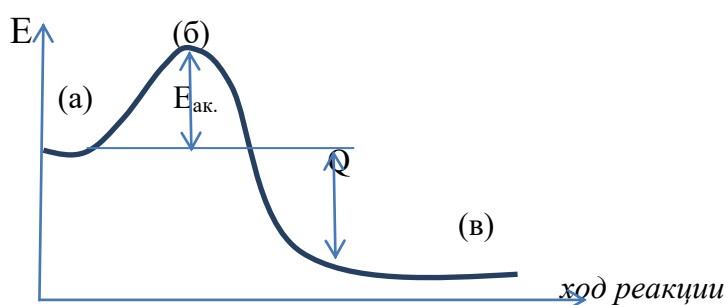
Например, в элементарном акте реакции:



участвует набор из семи атомов: 4Н, 1С, 1О, 1I.

До начала акта атомы скомбинированы в метилиодид и гидроксид-ион, по окончании – в молекулу метанола и иодид-ион. Таким образом, в ходе элементарного акта происходит изменение взаимного расположения атомов в системе.

При органических реакциях, протекающих по ионному механизму, лишь в редких случаях образуются свободные ионы. Обычно взаимодействие молекулы органического соединения с реагентом начинается раньше, чем произойдет распад молекулы на ионы.



На рисунке представлено изменение энергии реагирующей системы в ходе экзотермической реакции. В точке (а) компоненты реакции удалены друг от друга, и реакция не началась. В точке (в) образование продуктов реакции закончилось и взаимодействие их прекратилось. ($E_{\text{ак.}}$) равно энергии активации перехода системы (а) в систему (в); Q – теплота реакции. Состояние, в котором находится система «реагент-реагирующая молекула в

точке (б), называется переходным состоянием. Количество энергии, которое получает система при переходе из состояния (а) в состояние (б), равно энергии активации.

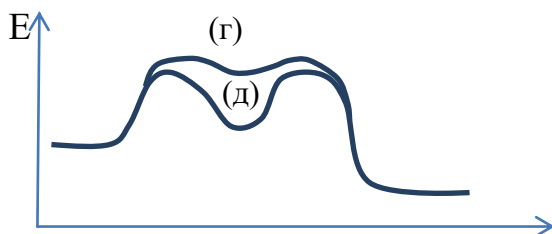
Согласно уравнению Аррениуса константа скорости реакции (K) является функцией двух переменных величин – энергии активации (E) и пространственного фактора (P):

$$K = Pze^{-E/Rt},$$

где (Z) – величина, пропорциональная числу соударений.

Скорость реакции зависит не только от энергии активации, но и от необходимости благоприятной для реакции взаимной ориентации молекул. Параметр (P) характеризует вероятность образования такой конформации реагирующих частиц.

Если во время течения процесса образуются относительно устойчивые промежуточные продукты, то это выглядит на диаграмме так:



В случае, когда образуется малоустойчивый промежуточный продукт, на кривой изменения энергии системы в ходе реакции имеется малое углубление (г). Если же реакция протекает с образованием устойчивого промежуточного продукта, кривая имеет значительное углубление (д).

Для органических реакций обычно маловероятно, чтобы энергия системы реагирующих частиц точно равнялась энергии переходного состояния. Если энергии меньше, реакция не пройдет, если же больше, то в переходном состоянии система будет иметь избыток энергии и перейдет через барьер. Другими словами, если система достигнет переходного состояния, то она превратится в продукты реакции.

Механизм реакции S_N2

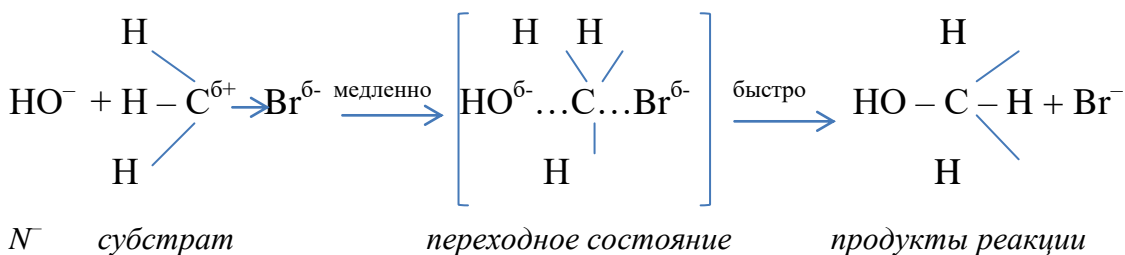
Классическим примером является гидролиз бромистого метила в водных растворах щелочей:



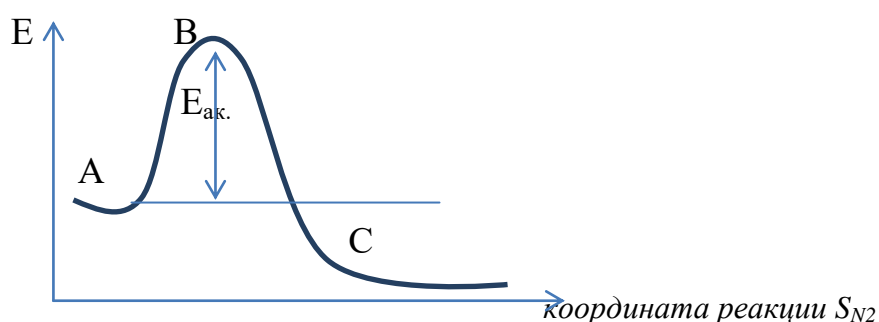
$$V = K [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{HO}^-],$$

то есть в стадии, определяющей скорость реакции (медленная стадия) принимают участие алкилгалогенид и ион гидроксидов.

Ингольд предположил, что реакция протекает через такое переходное состояние, в котором частичное образование связи между атакующим ионом HO^- и реагирующим атомом углерода происходит раньше, чем полностью завершается отщепление образующегося иона брома. При этом часть энергии, необходимой для разрыва связи ($\text{C} - \text{Br}$) возмещается за счет энергии, выделяющейся при образовании связи ($\text{HO} - \text{C}$). Расчет показывает, что наименьшая затрата энергии требуется в том случае, если приближение HO^- -группы к молекуле алкилгалогенида происходит по направлению линии, соединяющей центры атомов углерода и брома:



Отрицательный заряд распределяется в переходном состоянии в направлении от HO^- -группы к атому брома. HO^- -группы (N^-) атакуют положительно заряженный центр молекулы субстрата с электростатически наиболее выгодной «тыльной» стороны, так как в этом случае на него не действует одноименный отрицательный заряд атома брома. На определенном расстоянии HO^- -группа вступает во взаимодействие с положительно заряженным центром молекулы субстрата (атомом углерода). Одновременно увеличивается расстояние ($\text{C} - \text{Br}$) – это переходное состояние. Для него требуется затрата энергии ($E_{\text{ак}}$), поэтому переходному состоянию соответствует максимум энергии системы. При образовании продуктов реакции происходит понижение энергии системы по сравнению с исходными веществами.



Энергетическая диаграмма реакции S_{N2} -типа

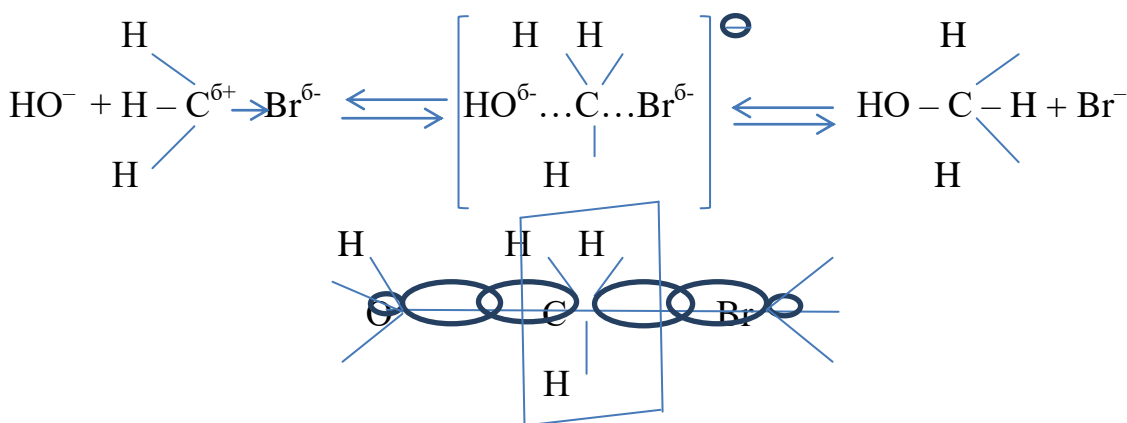
A – энергия исходной состояния ($\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{Br}$).

B – энергия переходного состояния ($E_{\text{ак}}$ - энергия активации),

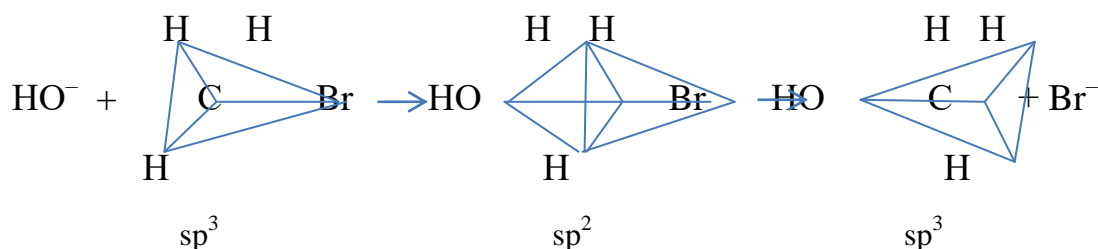
C – энергия конечного состояния системы ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$).

Реакция S_{N2} - синхронная, так как разрыв старой σ – связи и образование новой σ – связи происходит одновременно.

С квантово-механических позиций механизм S_{N2} представляют так: субстрат имеет тетраэдрическую конфигурацию sp^3 . В переходном состоянии sp^3 -гибридизация переходит в sp^2 , то есть увеличивается валентный угол между связями для облегчения атаки с «тыла». Три σ - sp^2 - (C – H)-связи находятся в одной плоскости, а негибридная p_z – орбиталь располагается перпендикулярно этой плоскости. С одной петлей p -орбитали связывается атакующий нуклеофил (N^-) (HO^-), а с другой петлей – уходящая группа ($:Br^-$). Перекрываться одновременно с двумя орбиталями может только p -орбиталь в sp^2 -состоянии. В следующей стадии реакции бром в виде аниона отходит, а HO^- – группа синхронно внедряется в p -орбиталь, и атом углерода возвращается в sp^3 -состояние:



Продукт реакции по конфигурации противоположен исходному (сравнивают с выворачиванием зонтика на ветру). Это вальденовское обращение конфигурации молекулы.



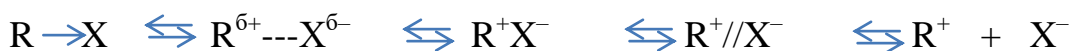
Механизм реакции S_{N1}

Реакция идет в две стадии:

- 1) – образование карбокатиона,
- 2) – взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом.

Лимитирующей стадией мономолекулярного процесса является гетеролиз связи ($R - X$), после чего образующийся карбокатион быстро реагирует с нуклеофилом.

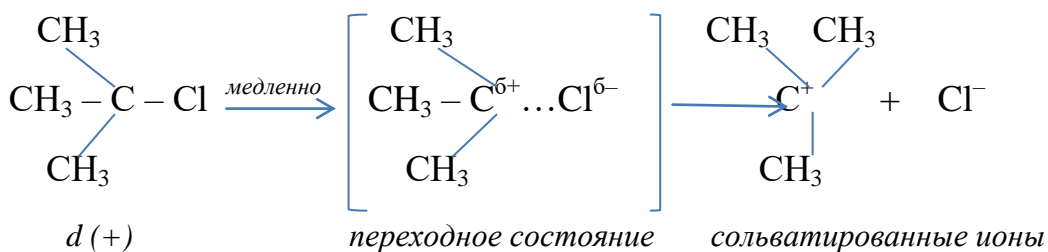
Образование иона карбония происходит через стадии:



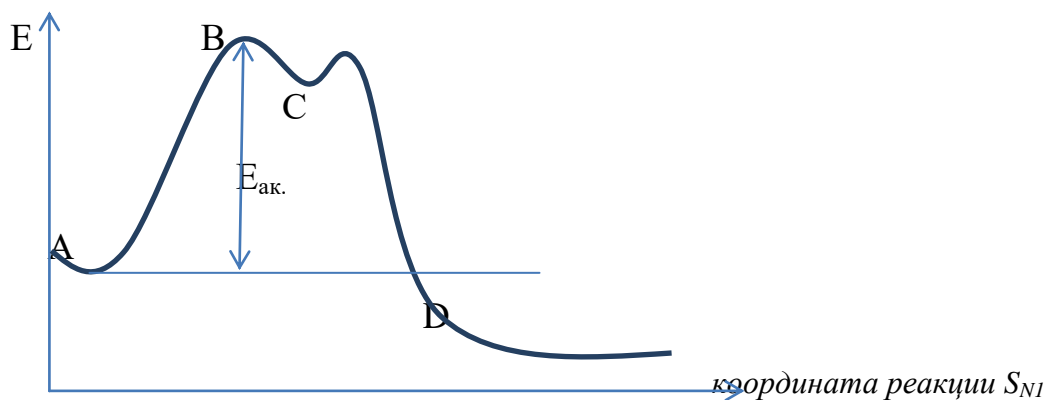
исходное состояние переходное состояние тесная ионная пара разделенная ионная пара свободные ионы

Образование ионов – медленная стадия.

Например, гидролиз трет-бутилхлорида в щелочной среде:



Переходное состояние имеет максимум энергии, в котором увеличивается длина связи (C – Cl), где идет перемещение электронов к атому хлора.



Энергетическая диаграмма реакции S_{NI} – типа

A – энергия исходного состояния ($(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{Cl} + \text{OH}^-$),

B – энергия переходного состояния,

C – энергия первой стадии (образование сольватированных ионов: $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, Cl^- , OH^-),

D – энергия продуктов реакции ($(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH} + \text{Cl}^+$).

На первой стадии изменение ковалентной связи происходит только в одной молекуле (трет-бутилхлориде), поэтому такой механизм называют мономолекулярным.

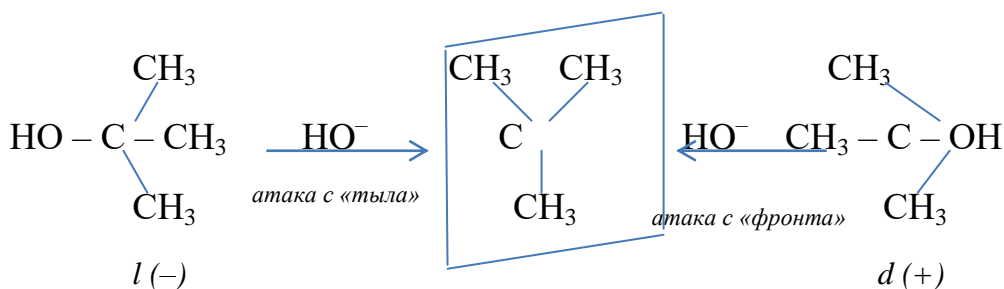
$$V = K[(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{Cl}],$$

где скорость реакции не зависит от концентрации гидроксид-ионов $[\text{HO}^-]$.

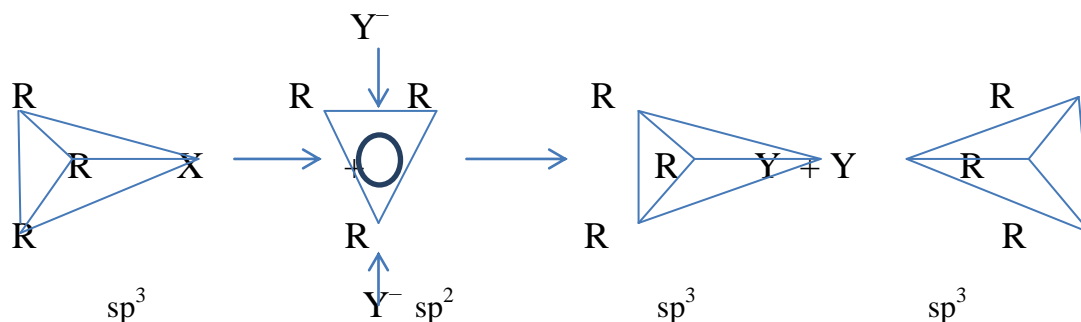
Вторая стадия происходит быстро – это взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом. Механизм – асинхронный, так как образование новой σ -связи

и разрыв старой σ -связи происходит одновременно, а постадийно – в две стадии.

Атака нуклеофилом (HO^- или $\text{H}_2\text{O}^\ominus$) будет происходить одинаково вероятно с любой стороны плоского карбокатиона и, следовательно, 50% образующихся молекул будут иметь ту же конфигурацию, что и исходные молекулы, а 50% будет ее зеркальным отражением. Такая рацемизация приведет к оптически неактивному продукту:



Если вторая стадия быстро следует за первой, то уходящий ион хлора может далеко не уйти, и атака будет преобладать с «тыла», то есть наряду с рацемизацией продукта реакции будет наблюдаться небольшое обращение конфигурации молекулы. Это зависит от условий реакций.

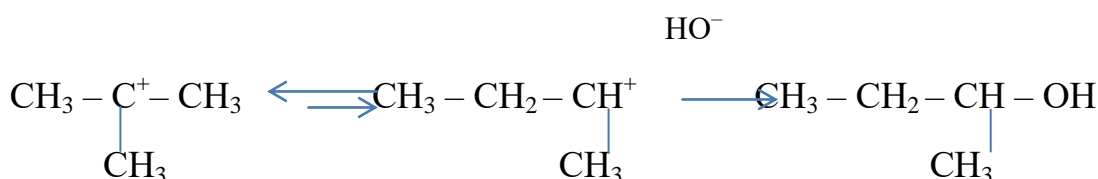


Реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ сопровождается побочными процессами:

1) реакция элиминирования E_1 (отщепление) – отщепляется протон от β – (C – H)- связи на второй стадии, и продуктом реакции является алкен:



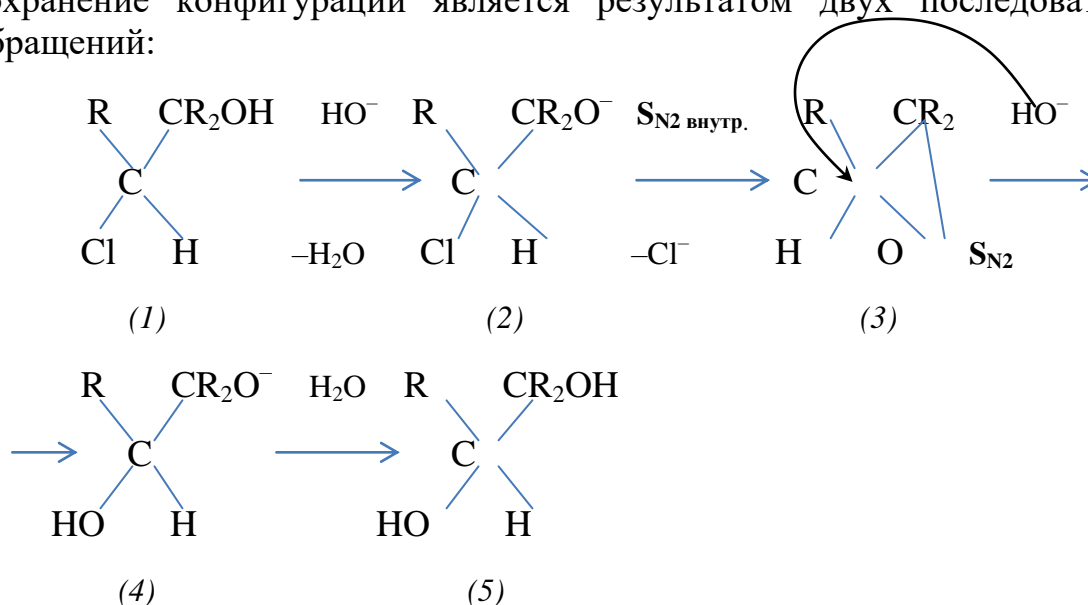
2) перегруппировки с образованием нового карбокатиона:



Механизм реакции S_{N2} C-типа

Известно большое число других реакций замещения, при которых наблюдается сохранение конфигурации молекулы. Для всех этих реакций характерна общая особенность: рядом с реакционным атомом углерода располагается атом, несущий отрицательный заряд или обладающий неподеленной парой электронов и поэтому способный действовать в качестве внутреннего нуклеофильного агента.

Например, при щелочном гидролизе β-хлоргидрина (1) первая стадия состоит в превращении его в соответствующий алкоксид-ион (2). Этот ион, действуя как нуклеофил, атакует затем атом углерода, несущего атом хлора, с задней стороны по механизму внутренней реакции S_{N2}, что приводит к обращению конфигурации этого атома углерода и к образованию циклического промежуточного продукта – эпоксида (3). Трехчленное кольцо вновь раскрывается под действием иона HO⁻, причем атакуется менее замещенный атом углерода, так как он более положителен (индуктивный эффект только одного радикала, а не двух). Механизм реакции S_{N2}, атака происходит с той стороны, где раньше был атом хлора. В результате произойдет двойное обращение конфигурации атома углерода. Реакция завершается превращением аниона (4) в спирт (5), причем этот спирт будет иметь ту же конфигурацию, что и исходное хлорпроизводное (1). Кажущееся сохранение конфигурации является результатом двух последовательных обращений:



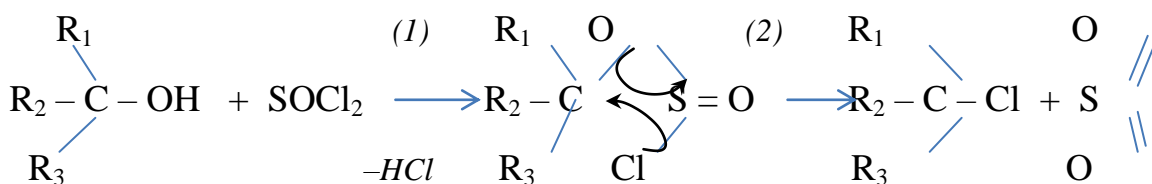
Механизм реакции S_{Ni}

Это внутримолекулярное нуклеофильное замещение. Реакция протекает с истинным сохранением конфигурации молекулы.

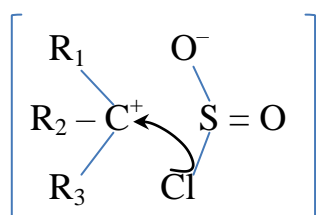
Например, замещение гидроксильной группы на атом хлора в присутствии тионилхлорида.



то есть реакция бимолекулярная. Но в истинной реакции S_{N2} идет обращение конфигурации молекулы, здесь же этого не наблюдается:



На стадии (1) изменение конфигурации происходить не может, поскольку связь (C – O) на этой стадии не разрывается. На стадии (2), когда эта связь разрывается, атака атомом хлора в соответствии с ориентацией промежуточного состояния происходит с той же стороны атома углерода. Вторая стадия по своему характеру напоминает реакцию S_{N1} , в процессе которой распад промежуточного соединения протекает через ионную пару



Хлорсульфит-анион распадается на SO_2 и Cl^- быстро, так что ион хлора (Cl^-) атакует атом углерода до того, как он успеет сплюснуться до плоского состояния с той же стороны, в результате конфигурация молекулы не отличается от исходной.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Замещение атомов водорода в молекулах или частицах, состоящих только из атомов углерода и водорода, на любой гетероатом или одновалентную группу (X) вызывает перераспределение электронной плотности в молекулярной орбитали.

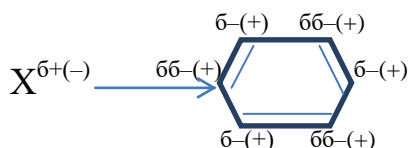
Природа этого явления различна. В первую очередь имеет значение различие в электроотрицательности атомов «С» и «Х», в результате чего на атоме углерода индуцируется заряд, и связь становится полярной. Заряд на α -углеродном атоме, в свою очередь, индуцирует заряд на β -углеродном атоме и так далее. Такой эффект называется –индуктивным эффектом ($I\sigma$) и изображают стрелкой, направленной к более электроотрицательному атому от менее электроотрицательного.

Индуктивный сигма-эффект ($I\sigma$) проявляется в случае как $\sigma-$, так и $\pi-$ связей:

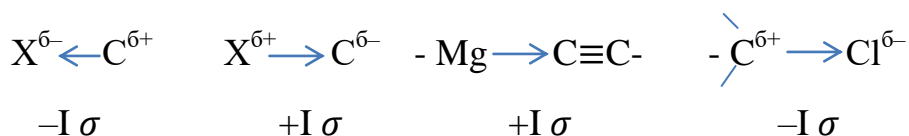
по сигма-связи:



по π -связи:



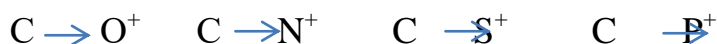
По Ингольду, индуктивный эффект считают отрицательным ($-I\sigma$), если «X» более электроотрицателен, чем атом углерода; и положительным ($+I\sigma$), если атом «C» более электроотрицателен, чем атом «X». Знак индуктивного эффекта принято определять по заряду, который приобретает заместитель:



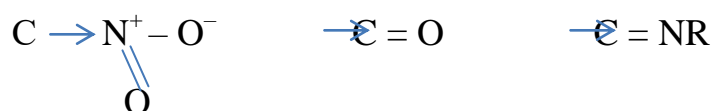
Стандартом является индуктивный эффект атома водорода, равный нулю: $H - CR_3$ ($I_H=0$).

Отрицательный индуктивный эффект проявляют:

а) элементы более электроотрицательные, чем атом углерода, то есть галогены, азот, кислород и т.д., а также группы с полным положительным зарядом на элементе, связанным с атомом углерода, например:



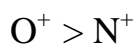
б) группы с семиполярной связью, а также группы, включающие кратные связи:



в) $-I\sigma$ уменьшается справа налево в периодах и медленнее сверху вниз в группах периодической системы Д.И.Менделеева, например:



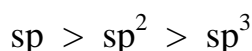
г) в случае заместителей с полным зарядом $-I\sigma$ увеличивается с возрастанием электроотрицательности атома, несущего положительный заряд:



д) в случае сложных нейтральных заместителей $-I \sigma$ зависит от природы атомов, составляющих заместитель. Например, $-I \sigma$ -эффект атома кислорода возрастает, если он связан с группой, обладающей $-I \sigma$ -эффектом:



е) $-I \sigma$ -эффект зависит от характера гибридизации атома, например: электроотрицательность атома углерода повышается при увеличении s-характера его орбиталей:



Положительный индуктивный эффект проявляют:

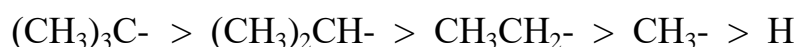
а) элементы менее электроотрицательные, чем атом углерода, например, катионы щелочных металлов:



б) группы с полным отрицательным зарядом; в этом случае $+I \sigma$ -эффект уменьшается при увеличении электроотрицательности атомов:

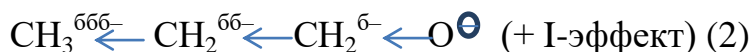
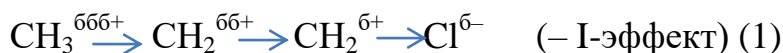


в) алкильные группы, причем $+I \sigma$ -эффект уменьшается в ряду:



Для незаряженных заместителей $+I \sigma$ -эффект зависит от электроотрицательности элемента, связанного с углеродным атомом.

Передача влияния по индукционному механизму осуществляется через сигма-связи (σ) и может быть объяснена следующим образом. Первичный диполь силой создаваемого им поля индуцирует в соседней связи вторичный дипольный момент. Этот индуцированный диполь действует аналогично, однако гораздо слабее, на следующую связь и т.д.



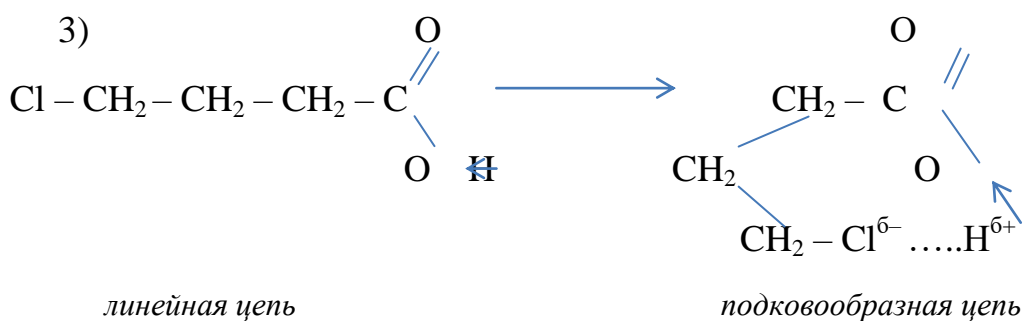
Значения $\delta+(-)$, $\delta\delta+(-)$, $\delta\delta\delta+(-)$ и т.д. обозначают постепенное уменьшение доли первоначального частичного заряда «б».

Отрицательно заряженная группа (O^{\ominus}) отталкивает электроны, то есть индуктивный эффект положительный. Ионные заместители (2) создают более дальнедействующие поля, чем дипольные группы (1)

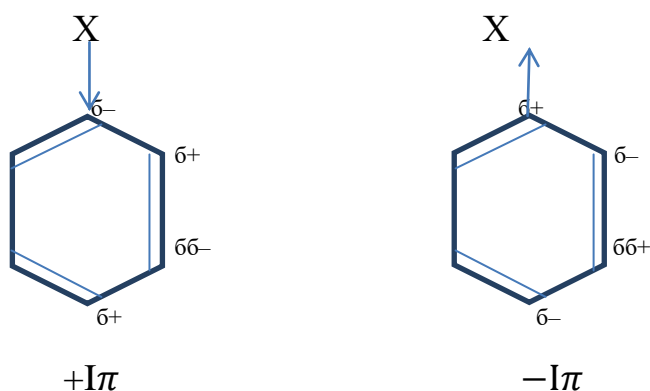
Индуктивный эффект всегда быстро затухает с удалением заместителя, и через 2 – 3 связи становится почти равным нулю. Наличие заряда или диполя на заместителе «X» или диполя на связи «C – X» может

оказывать влияние на электронную плотность в другом участке молекулы. Подобное влияние быстро уменьшается с увеличением расстояния от заряда или диполя. Такой эффект называется эффектом поля ($\pm F$), то есть это передача влияния заместителя через пространство и зависит от конфигурации молекулы.

Например, -хлормасляная кислота: казалось бы атом хлора не оказывает заметного влияния на подвижность атома водорода карбоксильной группы в силу своей удаленности. Но поскольку сигма-связь может вращаться вокруг своей оси благодаря цилиндрической симметрии, в результате чего молекула приобретает подковообразное состояние углеродной цепи, где атом хлора приближается к карбоксильной группе, в результате чего начинают действовать электростатические силы поля, и атом водорода карбоксила увеличивает свою подвижность, то есть сила кислоты возрастает.



Полярный заместитель «X» при кратной связи также поляризует соседний углеродный атом, создавая на нем частичный заряд. Такой эффект называется π -индуктивным эффектом (I_π). Он отличается от (I_σ) тем, что (I_π)-эффект затухает медленнее и вызывает альтернирующее по знаку и величине изменение заряда на атомах:

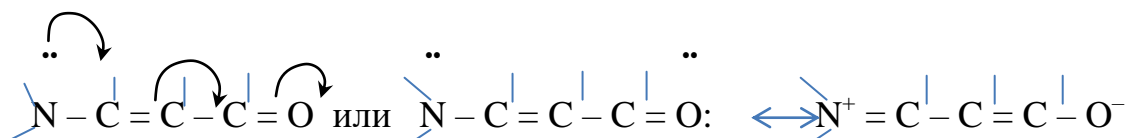


Направление (I_σ) и (I_π)-эффектов часто противоположное. (I_π)-Эффект часто рассматривают как часть мезомерного (M)-эффекта.

Наличие заместителей со свободной парой электронов или вакантной p -орбиталью, присоединенного к системе, содержащей π -электроны, приводит к возможности смещения p -орбиталей заместителя (занятой или вакантной) с

π -орбиталями системы и перераспределения электронной плотности в соединениях в основном состоянии. Такой эффект называется *мезомерным* ($\pm M$).

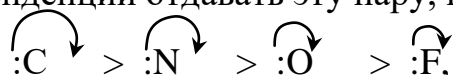
Если этот эффект возникает или возрастает при приближении реагента к молекуле, то его называют *электромерным* эффектом ($\pm E$). Эти эффекты изображают изогнутой стрелкой, направленной в сторону смещения плотности электронного облака или в виде двух предельных структур:



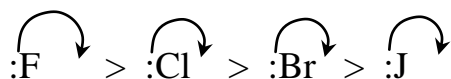
В зависимости от направления смещения электронного облака (M)- и (E)-эффекты могут быть положительными или отрицательными.



$+M (+E)$ -Эффекты проявляют атомы и группы атомов, обладающие свободной парой электронов. $+M (+E)$ – Эффекты уменьшаются при увеличении электроотрицательности атома, несущего электронную пару, вследствие снижения тенденции отдавать эту пару, например:

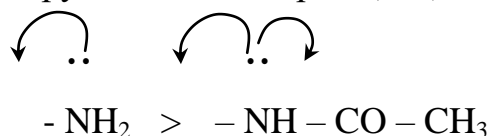


а также при увеличении объема атома, несущего электронную пару, например:

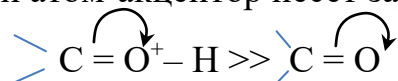


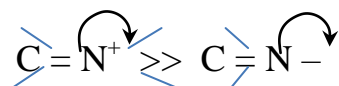
Трехвалентный фосфор практически не обладает $\pm M$ -эффектом.

$+M$ -эффект уменьшается в том случае, если атом с парой электронов (N) связан, в свою очередь, с группой-акцептором (CO):

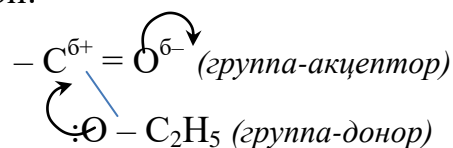


$-M (-E)$ – Эффекты проявляют ненасыщенные функциональные группы: CO, NO₂, SO₃H, CHO, COOH и т.д. Эти эффекты возрастают с увеличением электроотрицательности атома-акцептора и достигают максимальных значений, если атом-акцептор несет заряд, например:

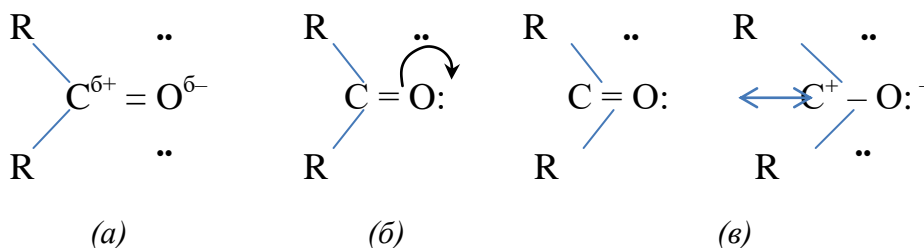




Уменьшение – M (– E) –эффектов отмечается, если группа-акцептор сопряжена с донорной группой:



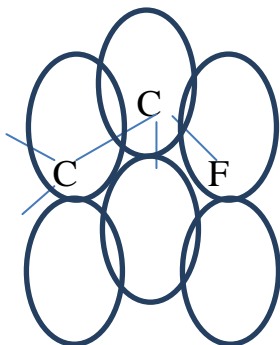
Мезомерный эффект следует отличать от индуктивного эффекта. Сдвиг электронов в sp^3 -связи (C – O) меньше, чем в sp^2 –связи (C = O). π -Электроны обладают высокой поляризуемостью и поэтому более чувствительны к электрическому полю электроотрицательного заместителя.



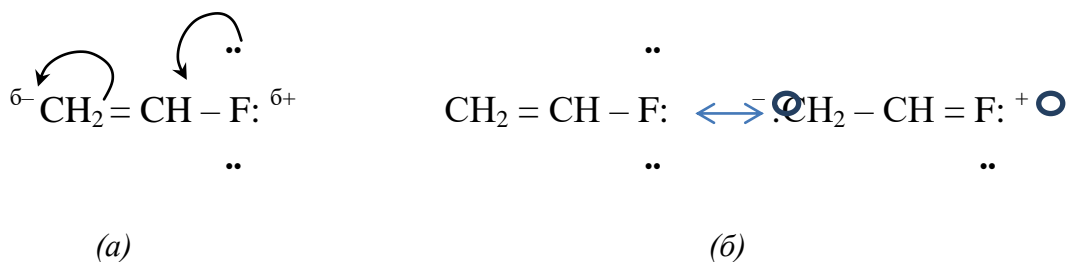
Изогнутые стрелки изображают сдвиг электронов в статическом состоянии молекулы. Две структура (в) схемы условно изображают непередаваемое классическими формулами распределение π -электронов. Эта запись означает, что истинное положение π -электронов является промежуточным между двумя граничными структурами. Подобные граничные структуры всегда изображают некую перегруппировку π - p -электронных октетов, как в формуле (б). Граничные структуры – это условный способ изображения молекул, не отвечает действительному состоянию молекулы, которое, в действительности, лежит между изображенными с помощью граничных структур фиктивными крайними положениями. Именно это и выражает термин «мезомерия» (между частями). Таким образом, нельзя обнаружить реальное существование граничных структур. Это абстрактное понятие, позволяющее вникнуть в электронный баланс химических реакций.

Нельзя путать понятия «таутомерия» и «мезамерия». Таутомерия – это особый тип равновесия. При таутомерии реально сосуществуют разные молекулы, легко переходящие друг в друга. При таком переходе перемещаются уже не только электроны, но также и ионы, чаще всего протоны. В случае таутомерии всегда можно доказать существование отдельных форм, часто даже уловить их в виде индивидуальных веществ, между которыми имеются количественные отношения, выражаемые законом действия масс. Формулы (а) и (б) правильно отражают действительность.

Рассмотрим пример – винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$.



При волномеханическом рассмотрении необходимо учесть p -электроны атома фтора. Одна из p -орбиталей атома фтора может оказаться параллельной π -электронам двойной связи, так что становится возможным некоторое перекрывание между p (π) –орбиталями атомов углерода и $2p$ -орбиталью атома фтора. В результате связь (C – F) приобретает характер слабой двойной связи. Поскольку связанный с атомом фтора атом углерода имеет уже полный электронный октет и не может принять в свою оболочку добавочные электроны, электронный заряд передается концевому углеродному атому в той мере, в какой этот заряд поставляется атомом фтора.

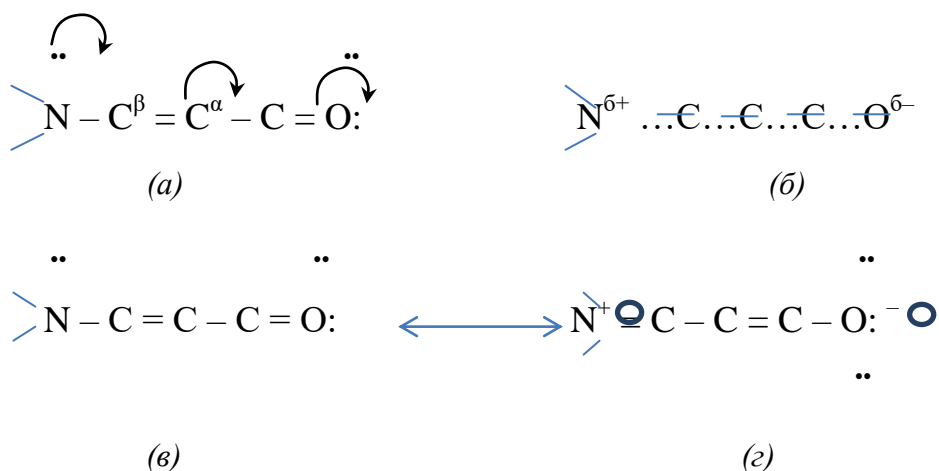


Поляризация у винилхлорида отличается от индуктивного эффекта по механизму: на это указывает, в частности, проявляющийся на атоме фтора (δ^+)-заряд, тогда как при обычном индуктивном эффекте атом фтора из-за своей сильной электроотрицательности должен был бы иметь заряд (δ^-). При индуктивном эффекте не происходит изменений в перекрывании электронных оболочек – в случае же винилфторида именно изменения в перекрывании являются первичными, а возникающие при этом поляризационные заряды создают силу, противодействующую мезомерии, мешающую электронам сместиться до конца так, как это соответствовало бы полярной граничной структуре (б) : $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{F}}$

В итоге электроны занимают в молекуле стабильное положение, действительно лежащее где-то между возможностями в формуле (б). Мезомерная структура существует постоянно, а не является временным положением электронов при переходе от одной граничной структуры к другой.

Поскольку π -электроны винилфторида имеют в своем распоряжении большее пространство ($\text{CH}_2\text{---CH---F}$), чем выражается классической формулой ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{F}$), то реальная энергия молекулы меньше, чем та, которая отвечала бы классической структуре. Разница энергий между реальным состоянием молекулы и гипотетическим состоянием, описываемым классической формулой, называется *энергией мезомерии или энергией резонанса*.

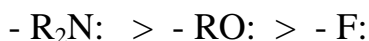
Рассмотрим другой пример – соединение, в котором одновременно содержатся группы, проявляющие противоположно направленные мезомерные эффекты, – β -амино – α,β -ненасыщенное карбонильное соединение:



Соединение также имеет сопряженную систему, в которой участвуют также и два p -электрона атома азота (донора электронов). Так как перекрывание p - или π -электронных орбиталей возможно в любом месте, стоячая волна распространяется на всю систему (б). Формула (б) довольно далека от классической, формула (а) близка к ней. Простые связи ($\text{N} - \text{C}$) и ($\text{C} - \text{C}$) приобретают некоторую двоевязанность, а в связях ($\text{C} = \text{C}$) и ($\text{C} = \text{O}$) двоевязанность соответственно уменьшается. Одновременно с подобным изменением распределения электронов по сравнению с гипотетической классической формулой (в) возникают поляризационные заряды, которые своим электростатическим полем препятствуют дальнейшему сдвигу электронов в направлении граничной структуры (г). Оба эффекта компенсируют друг друга и приводят к состоянию устойчивого (статического) положения равновесия, которому отвечает минимум энергии.

При классификации заместителей, играющих роль доноров или акцепторов p - или π -электронов, действует условие относительно знаков, аналогичное используемому при индуктивных эффектах: мезомерный эффект считается положительным, если заместитель приобретает положительный заряд, и наоборот, мезомерный эффект считается отрицательным, если заместитель приобретает отрицательный заряд. Сила мезомерного эффекта зависит, как и индуктивного эффекта, от электроотрицательности

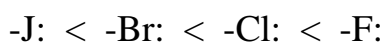
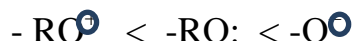
заместителя и числа электронов в нем. Например, анионы являются особенно сильными донорами электронов (+M), а катионы – сильными акцепторами электронов (-M) (исключение составляет катион аммония $-\text{NH}_4^+$). Способность заместителя отдавать электроны на создание частичной двоевязанности обратно пропорционально его электроотрицательности, так что +M-эффект убывает в ряду:



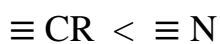
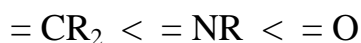
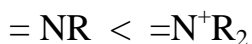
По аналогии следовало бы ожидать ослабление +M-эффекта при движении снизу вверх в пределах одной группы периодической системы Д.И.Менделеева: в таком случае в группе галогенов наиболее сильным +M-эффектом должен был бы обладать атом йода. В действительности, это не так: наиболее сильным донором электронов является в группе галогенов атом фтора. Это объясняется так: валентные орбитали атома фтора (2p) более приспособлены к перекрыванию с 2p-орбиталями атома углерода, в то время, как у атома хлора (3p), атома брома (4p) и атома йода (5p) электронные оболочки становятся все менее благоприятными для такого перекрывания.

-M-Эффект проявляют заместители, которые могут расширить или перегруппировать свою октетную оболочку. Это возможно для атомов и групп атомов, связанных кратными связями, у которых, у которых формально один π -электрон может из связывающего состояния перейти в свободное p-состояние.

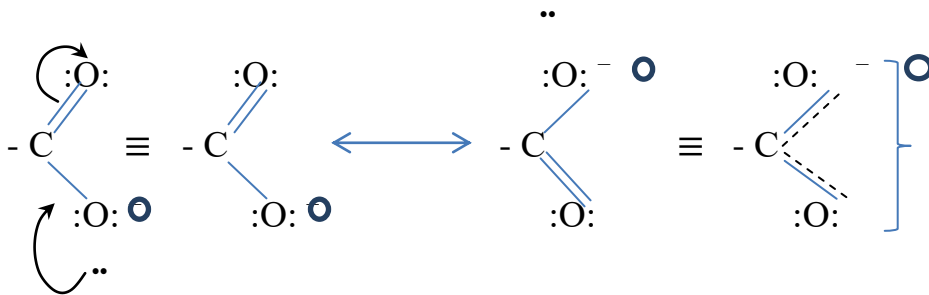
+M-эффект (донор, возрастание двоевязанности):



-M-эффект (акцептор, уменьшение двоевязанности):

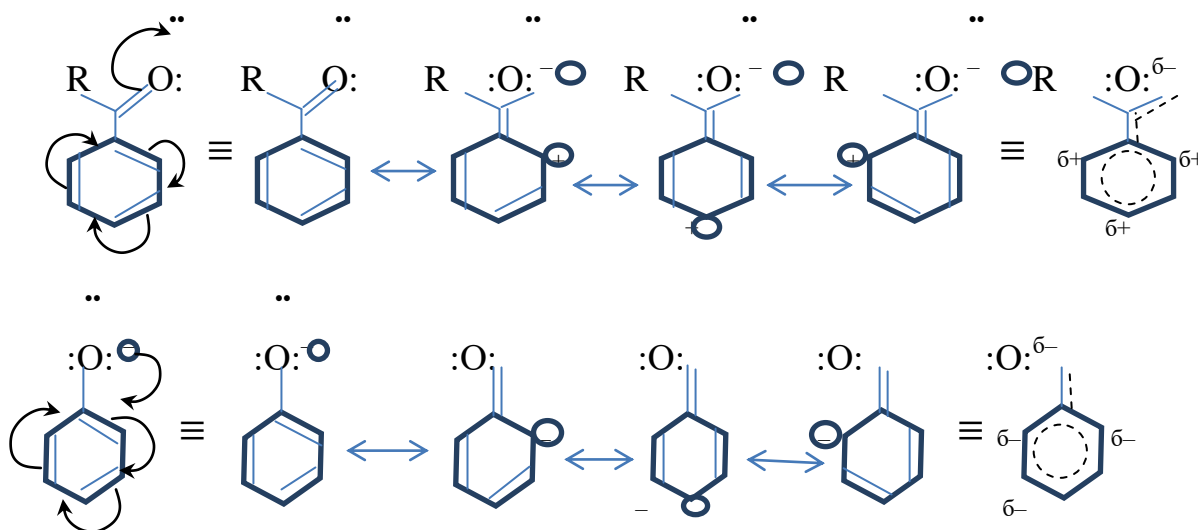


Всегда надо помнить, что ($p - \pi$)-электронные системы имеют такие же свойства, как металлический проводник. Если при включении электрического контакта с одной стороны входит в проводник электрон, то на другой стороне электрон должен вытесняться:



В ионизированной карбоксильной группе электроны полностью делокализованы в последнем изображении граничной структуры карбоксилат-аниона, где анион совершенно симметричен, и поэтому в нем нет ни простой, ни двойной связи.

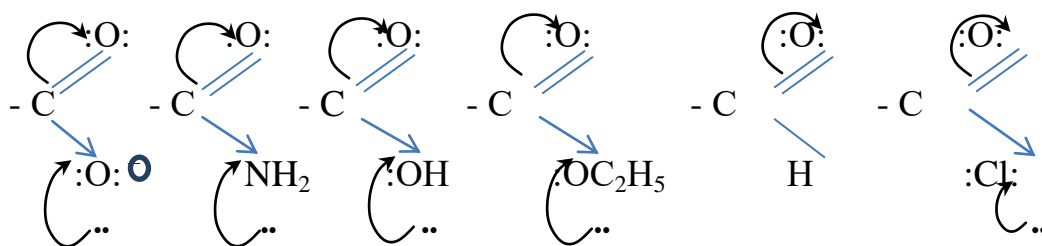
В сложных сопряженных системах, например, ароматических, в сопряжение может быть вовлечена вся система или часть ее:



Выигрыш энергии за счет мезомерии тем больше, чем более сходны длины связей и энергия граничных структур, а также чем больше таких структур можно изобразить.

Как статическое явление, мезомерия вносит свой вклад в суммарную статическую поляризацию, которую можно экспериментально измерить в форме дипольного момента, в котором содержатся также и доли, связанные с индуктивным эффектом. Оба эффекта могут действовать как в одинаковом, так и в противоположном направлениях, например, - F: (-I, +M), -HO: (-I, +M), CH₃ - (+I, +M или гиперконъюгация), CH=O (-I, -M).

В ряду:



← Увеличение внутренней мезомерии (компенсации).

→ Увеличение $-I$ - и $-M$ -влияния на соседние группы .

→ Увеличение реакционной способности $C = O$ группы.

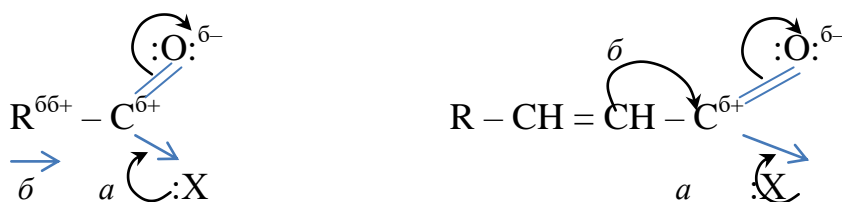
В приведенном ряду карбонильная группа связана с другими группами или атомами, $+M$ -эффект которых постепенно уменьшается от отрицательно заряженного атома кислорода карбоксилат-аниона до алкоксильной группы сложного эфира; для атома водорода альдегидной группы он равен нулю. Отрицательные индуктивные эффекты амино-, окси- и алкоксигрупп гораздо слабее $+M$ -эффекта этих групп. У последнего соединения – хлорангидрида атом хлора обладает $+M$ -эффектом, однако у него более силен $-I$ -эффект, так что суммарно господствует оттягивание электронов от $-C = O$ группы.

По мере того, как уменьшается способность к мезомерии у связанного с карбонилем заместителей, делокализация электронов становится менее полной, соответственно, в ряду вплоть до альдегидной группы растет двоесвязанность $C = O$ группы; в хлорангидриде карбонильный углерод приобретает еще дополнительный положительный заряд за счет отрицательного индуктивного эффекта атома хлора.

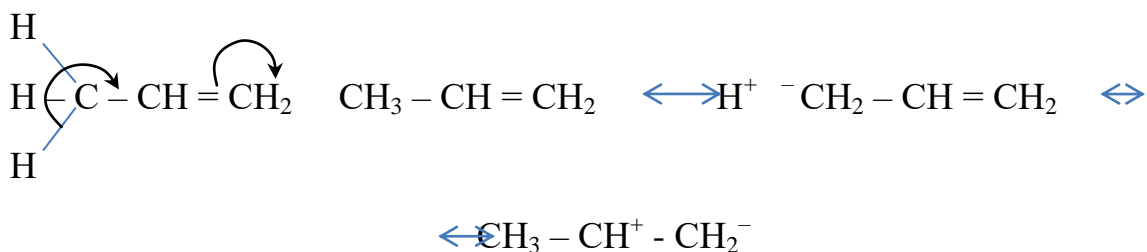
Рассмотренный ряд соединений показывает, таким образом, и родство функциональных групп.

Влияние связанных с $C = O$ группой заместителей можно также рассматривать как осуществляемую внутри единой функциональной группы компенсацию влияния карбонила: в ряду от кислородного аниона до алкоксигруппы структуры все меньше поддаются электронооттягивающему влиянию карбонильного кислорода, то есть его отрицательному мезомерному и отрицательному индуктивному эффектам. Атом водорода альдегидной группы практически не оказывает влияния, в то время как в хлорангидриде атом хлора даже электростатически противодействует оттягиванию электронов. В этом случае $-M$ - и $-I$ -эффекты карбонила остаются некомпенсированными, так что на σ – связанную с соответствующей функциональной группой часть молекулы возрастает $-I$ -влияние.

В этом же ряду возрастает отрицательный мезомерный эффект функциональной группы на сопряженные с ней двойные связи. Приведенные ниже формулы иллюстрируют эти отношения: чем сильнее внутренний эффект (стрелка а), тем слабее внешнее влияние (стрелка б):

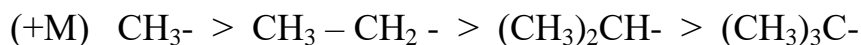


Ряд авторов полагает, что эффект, подобный +M-эффекту возникает при замещении алкильной группы у кратной связи. Этот эффект направлен в сторону кратной связи и изображается изогнутой стрелкой или набором предельных структур, например:



Этот эффект называется гиперконъюгацией, сверхсопряжением или эффектом Натана- Беккера.

Сверхсопряжение уменьшается в последовательности, обратной уменьшению положительного индуктивного эффекта, а именно:

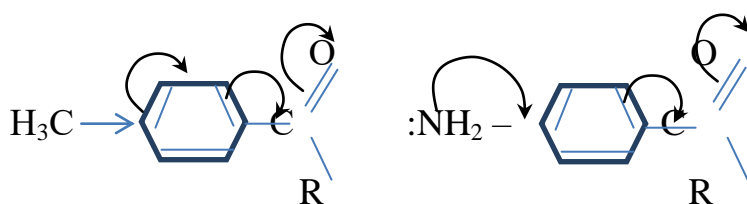


Совокупность влияний всех электронных эффектов есть полярный эффект Р.

$$P = (I\sigma + F) + (I\pi + M) = I + T,$$

где $I = I\sigma + I\pi + F$ в системах, содержащих π -электроны, а в системах без π -электронов $I = I\sigma + F$; $T = M + I\pi$ – совокупность π -эффектов.

В случае сопряжения заместителя с реакционным центром возникает еще один эффект – эффект прямого полярного сопряжения С. В этом случае $T = I\pi + M + C$.



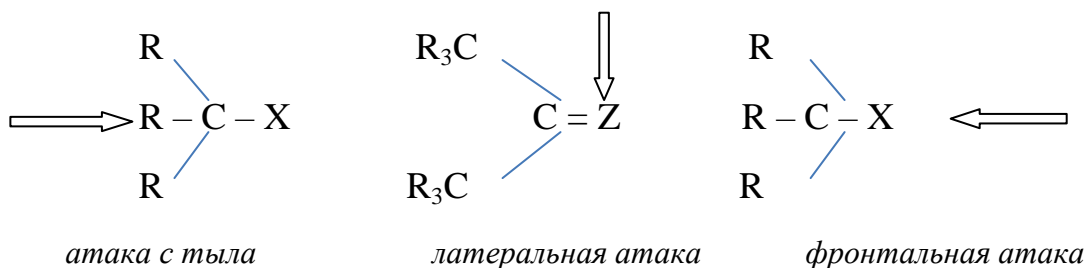
Все эффекты могут быть истолкованы как взаимодействие орбиталей заместителя с орбиталями молекулы. Взаимодействие может иметь чисто электростатический характер (индуктивный эффект, эффект поля) или иметь в своей основе перекрывание и смешивание орбиталей заместителя и остальной части молекулы (мезомерные и электромерные эффекты, гиперконъюгация, эффект прямого полярного сопряжения). Очевидно, что существует принципиальная возможность взаимодействия не только между π - или $p\pi$ -орбиталями, но и между $\sigma\pi$ -, σp -, $\sigma\sigma$ -, pd - и т.п. орбиталями, то есть имеет место их сопряжения. Единственное, что необходимо для этого – благоприятная топология орбиталей, которую и необходимо учитывать при обсуждении возможных взаимодействий между орбиталями в данной молекуле. Следует учесть также, что каждое взаимодействие вносит определенный вклад в общий полярный эффект «Р» заместителя, и часто чрезвычайно трудно или даже невозможно разграничить эти вклады.

Пространственные эффекты

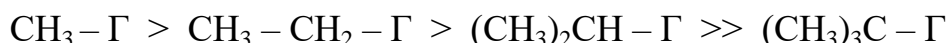
Под пространственным эффектом понимают влияние заместителя на скорость и направление реакции, обусловленное геометрическим строением молекулы, то есть объемом заместителя, расстоянием между заместителем и реакционным центром, величиной двугранных углов.

Пространственные затруднения чаще всего вызываются наличием объемных заместителей, что может влиять на направление атаки реагента на реакционный центр в бимолекулярных реакциях.

Различают три типа атаки на реакционный центр: атака с тыла, латеральная атака и фронтальная атака:

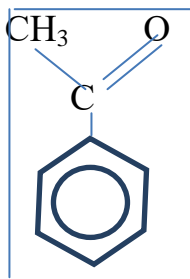


При атаке с тыла, например, при замещении атомов галогена в галогенопроизводных под действием нуклеофильных реагентов, скорость реакции при бимолекулярном процессе замедляется при увеличении степени замещенности атома углерода, связанного с галогеном:

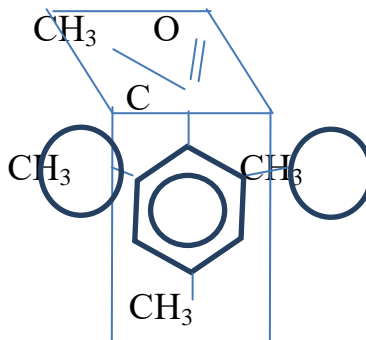


При латеральной атаке, например, при реакции кетонов с гидразинами, наличие пространственных затруднений может даже блокировать реакцию. Так, ацетофенон легко образует продукты конденсации с аминами и гидразинами, в то время как 2,4,6-триметилацетофенон, в котором ацетильная группа выведена из плоскости

бензольного кольца из-за пространственных затруднений (повернута на 90°), созданных заместителями в орто-положении (орто-эффект), не дает продуктов конденсации по ацетильной группе:



ацетофенон



2,4,6-триметилацетофенон

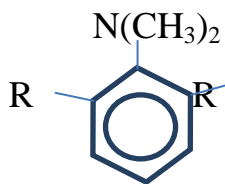
Аналогично, выходы гидразонов при реакции кетонов с 2,4-динитрофенилгидразином снижается при увеличении объема алкильных групп в диалкилкетонах:

алкилкетоны	выход арилгидразонов, %
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	65,0
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$	50,0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$	15,0
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$	0,4

Пространственные затруднения влияют на реакционную способность и в случае **фронтальной атаки** реагента, например, при действии кислот на амины. Так, в случае алифатических аминов основность аминов снижается при увеличении степени замещенности.

Если $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{N}$, то $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{N} > (\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_3\text{N}$

В ароматическом ряду основность пространственно затрудненных орто-замещенных аминов повышается за счет выведения аминогруппы из плоскости бензольного кольца, однако реакционная способность ядра снижается. Например, основность амина снижается при переходе от $\text{R} = \text{CH}_3$ к $\text{R} = \text{H}$, а скорость дейтерирования при этом, наоборот, возрастает:

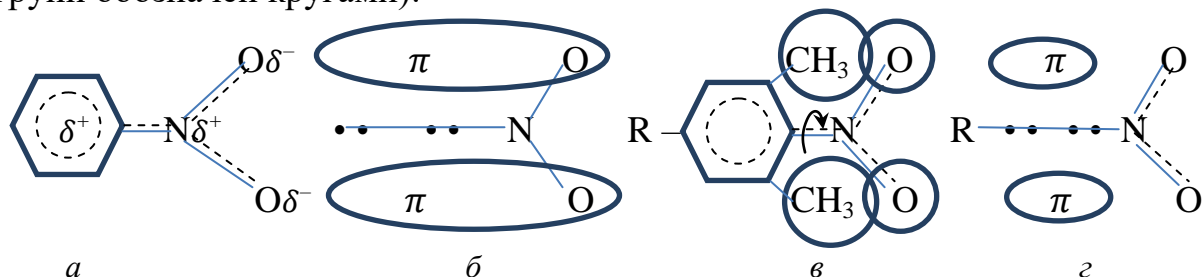


В случае мономолекулярных реакций уменьшение пространственных затруднений при переходе от sp^3 - к sp^2 -гибридизации реакционного центра

может благоприятствовать реакции. Например, скорость сольволиза трет-бутилбромида в 10^5 раз выше, чем в случае метилбромида.

Копланарность молекулы – важное свойство, определяющее реакционную способность вещества.

Например, в нитробензоле перекрывание π -орбиталей ядра и нитрогруппы, и дипольный момент этого соединения в соответствии с $-M$ - и $-I$ - эффектами нитрогруппы существенно больше, чем у насыщенных алифатических нитросоединений, в которых может проявить себя лишь $-I$ - эффект нитрогруппы. Если в обоих орто-положениях находятся объемные заместители, индукционным эффектом которых можно пренебречь, то нитрогруппа и ароматическое ядро по пространственным причинам уже не могут располагаться копланарно, что необходимо для π - π -перекрывания: нитрогруппе приходится вывернуться из плоскости бензольного ядра. Здесь говорят о пространственном нарушении мезомерии (на рисунке объем CH_3 -групп обозначен кругами):



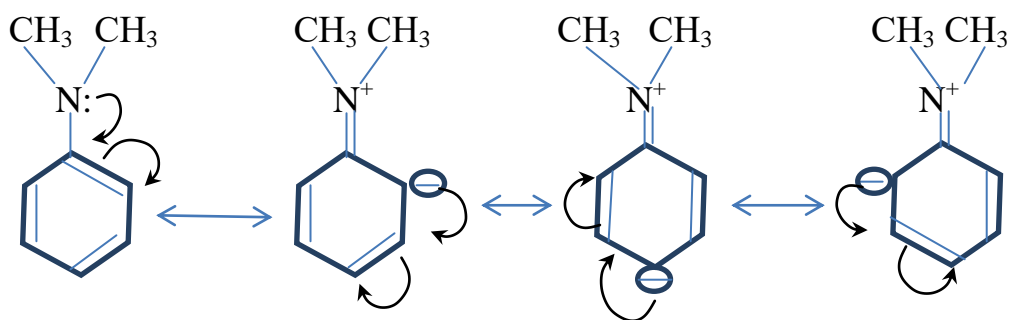
В результате возникновения пространственных препятствий между метильными группами и нитрогруппой последняя поворачивается вокруг $C-N$ -связи (*в*). При повороте на 90° перекрывание между бензольным ядром и NO_2 -группой должно было бы полностью прекратиться (*г*), чего в действительности нет.

Делокализация электронов в стерически незатрудненной молекуле нитробензола на рисунке (*б*) – (вид молекулы сбоку).

По мере роста препятствий для копланарного расположения уменьшается перекрывание π -орбиталей и тем самым падает мезомерный вклад в общий дипольный момент.

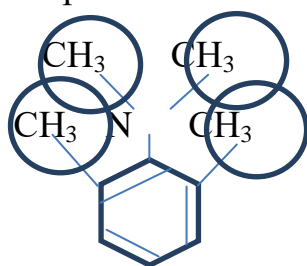
В отличие от мезомерного эффекта индуктивный эффект не зависит от пространственных затруднений.

Раасмотрим другой пример – участие диметиланилина в реакции азосочетания.



Группа $N(CH_3)_2$ в диметиланилине, обладая электронодонорными свойствами (неподеленная электронная пара у атома азота), взаимодействует с делокализованными π -орбиталями ароматического кольца, облегчая атаку кольца диазониевым катионом PhN_2^+ в реакции азосочетания. Это приводит к преимущественному замещению в орто- и, особенно, в пара-положении кольца.

2,6-Диметилпроизводное анилина не подвергается реакции азосочетания несмотря на то, что введенные в молекулу метильные группы занимают незначительный объем и не могут мешать атаке в пара-положении кольца. Это объясняется тем, что две CH_3 -группы в орто-положении к $N(CH_3)_2$ -группе диметиланилина препятствуют двум метильным группам, связанным с атомом азота, разместиться в той же плоскости, что и бензольное кольцо, то есть p -орбитали атома азота и атомов углерода кольца не могут расположиться параллельно друг другу, и перекрывание орбиталей ингибируется. Электронное взаимодействие с ароматическим кольцом становится сильно затрудненным, и перенос заряда в пара-положение с последующей его активизацией для атаки катионом PhN_2^+ не наблюдается. Это есть стерическое ингибирование:



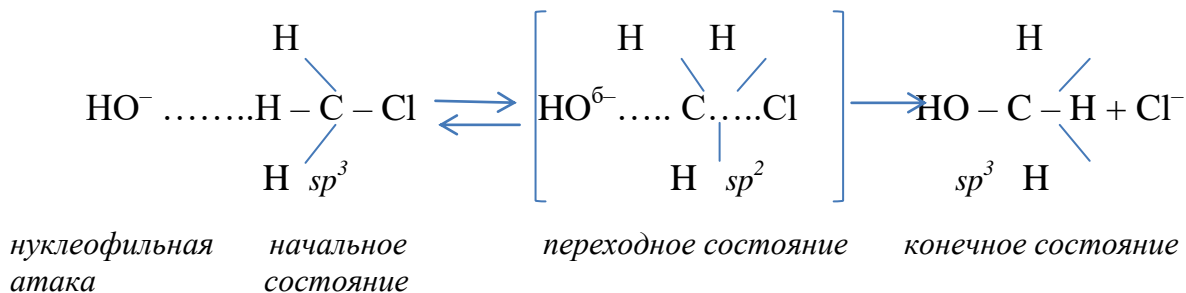
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ

На примере гидролиза оптически активного галогенопроизводного можно наблюдать некоторые интересные стереохимические аспекты нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода.

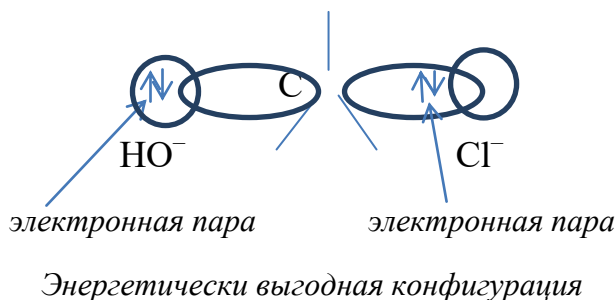
Механизм S_N2

Гидроксильная группа (ОН), несущая отрицательный заряд, атакует частично положительно заряженный атом углерода вследствие поляризации связи $C \rightarrow G$. Возникает переходный комплекс (переходное состояние), в котором в результате одновременного присоединения одной группы

(гидроксильной) и отщепление другой (галогена) происходит одновременно образование и разрыв ковалентных связей. Причем, гидроксильный анион атакует молекулу галогеноалкана со стороны, противоположной галогену, уходящему в виде аниона. Переходное состояние не является промежуточным соединением и не имеет признаков, характерных для химических соединений (постоянных значений межъядерных расстояний и валентных углов). Оно обладает максимальной энергией (энергия активации) по сравнению с энергией начального и конечного состояния системы:

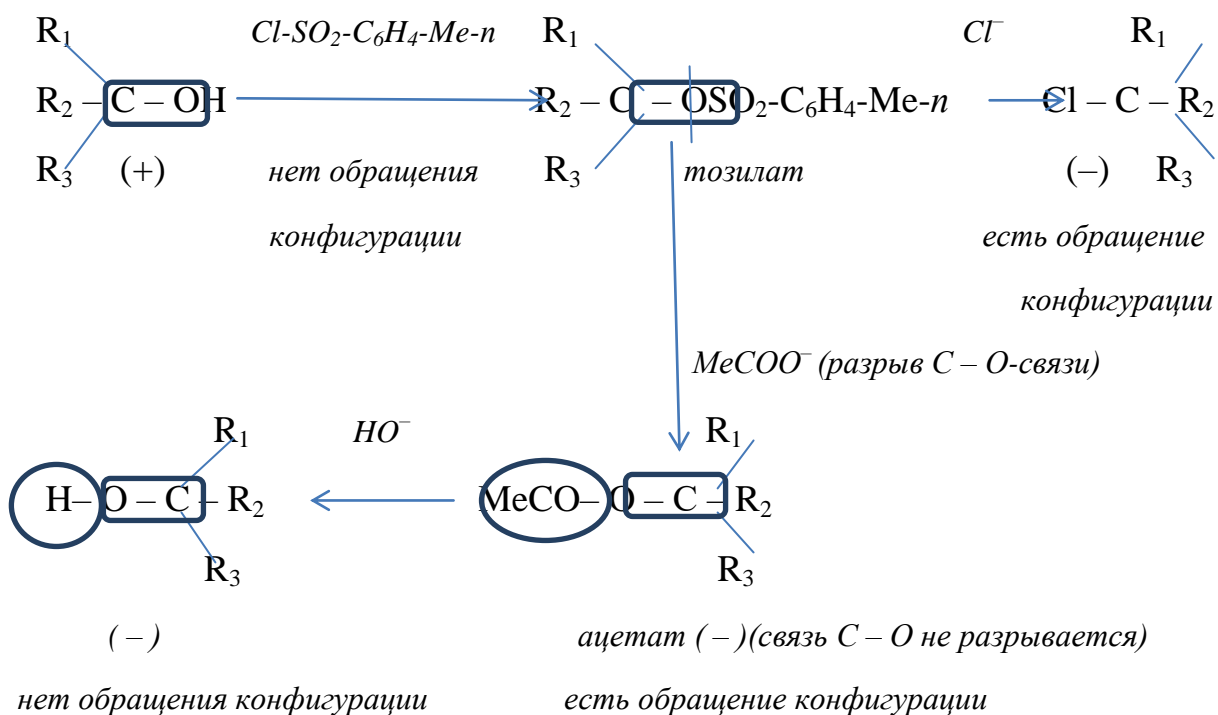


Переходное состояние (углеродный атом – реакционный центр в sp^2 -гибридном состоянии) наиболее энергетически выгодно при наименьшем перекрытии атомных объемов атакующей и уходящей групп, что достигается их наибольшей пространственной удаленностью:



Рассмотренный механизм реакции исключает образование карбокатиона ($\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$) как кинетически независимой частицы. Экспериментальные данные показывают, что эта одностадийная реакция является бимолекулярной, ее структурный признак заключается в том, что ковалентным изменениям подвергаются два ряда частиц (НО^- и $\text{СН}_3\text{Сл}$). Конфигурации молекулы меняется (атом углерода выворачивается), и происходит обращение конфигурации атома углерода. Это обращение называется вальденовским. Полученное соединение является зеркальным отображением исходного, то есть антиподом, и вращает плоскость поляризации света в противоположном направлении.

Если асимметрическое соединение вступает в реакцию, то обращение конфигурации может и не произойти в случае отсутствия разрыва ($-\text{C}-\text{O}$)-связи. Например, взаимодействие спирта с *n*-толуолсульфохлоридом:

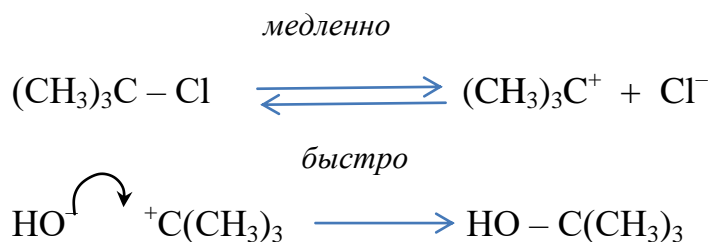


Механизм S_{N1}

На скорость реакции существенное влияние оказывают строение галогеноалкана, природа нуклеофильного реагента и характер растворителя.

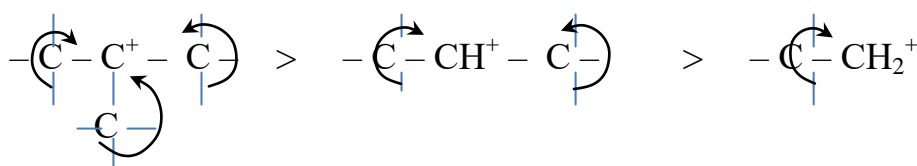
Третичные галогеноалканы гидролизуются в две стадии:

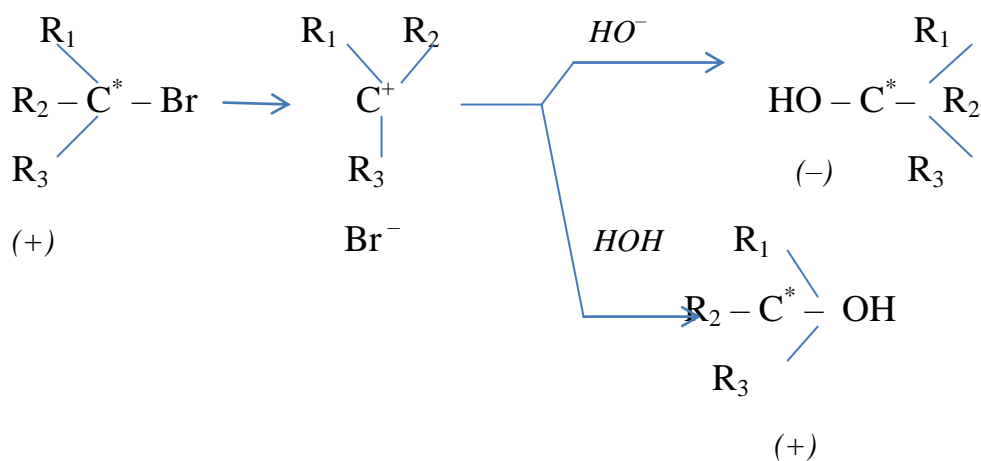
- 1) медленная – диссоциация молекулы на ионы,
- 2) быстрая – взаимодействие образовавшегося карбокатиона с атакующим его гидроксильным анионом:



Эта реакция двустадийная, мономолекулярная, так как на медленной стадии ковалентным изменениям подвергается одно соединение $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$.

Механизм S_{N1} возможен при условии образования относительно стабильного карбокатиона:





Истинный ход реакции зависит от того, насколько быстро после стадии первичной ионизации наступает атака нуклеофилом. Если вторая реакция следует сразу же вслед за первой, то может случиться, что удаляемый анион, например, бром-анион, к началу атаки соответствующим нуклеофилом еще не успеет отойти дальше, чем на расстояние всего лишь нескольких молекулярных диаметров, и поэтому нуклеофильная атака с той стороны карбониевого иона, с которой атом брома атаковался сначала, будет замедлена. Атака карбониевого иона с «задней» стороны, однако, при этом не затрудняется и должна быть, следовательно, преобладающей. В результате будет наблюдаться некоторое превышение обращения конфигурации над ее сохранением в продукте реакции, то есть должна иметь место рацемизация продукта с некоторым обращением конфигурации.

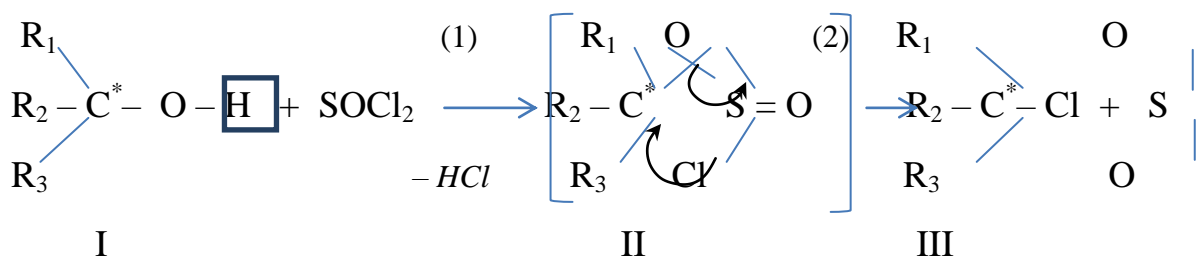
Практически в условиях механизма S_{N1} может иметь место любой результат, начиная от полной рацемизации и кончая почти полным обращением конфигурации, в зависимости от того, насколько быстро после ионизации наступает нуклеофильная атака. Наиболее часто рацемизация сопровождается некоторым обращением конфигурации, причем соотношения между ними для данного субстрата очень сильно зависят от условий проведения реакции. В тех случаях, когда растворитель может играть роль нуклеофила (например, водные растворы), из-за очень высокой относительной концентрации молекул растворителя быстрая атака более вероятна, чем тогда, когда нуклеофильный реагент приходится специально добавлять в среду. В результате обращение конфигурации в первом случае проявляется в более сильной степени. Особенно эффективным является растворитель, обладающий высокой сольватирующей способностью, например, вода, поскольку такой растворитель значительно быстрее создает вокруг карбониевого иона сольватное окружение.

Механизм S_{Ni}

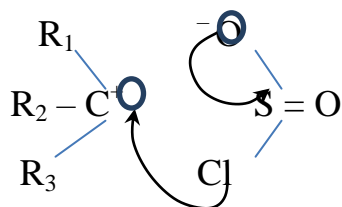
Кроме тех случаев, когда реакция замещения приводит к обращению конфигурации или к рацемизации, а в некоторых случаях одновременно и к тому, и к другому, известно несколько реакций, протекающих с сохранением

конфигурации, то есть реакций, при которых как исходное вещество, так и продукт реакции обладают одинаковой конфигурацией. Например, замещение HO-группы на атом хлора в присутствии тионилхлорида. Это реакция второго порядка, то есть скорость реакции пропорциональна концентрации двух молекул $[Rhal][SOCl_2]$ (как при механизме S_{N2}). Однако нельзя считать, что она протекает строго в соответствии с механизмом S_{N2} , поскольку при этом должно было бы иметь обращение конфигурации, чего в действительности не наблюдается.

Механизм реакции следующий:



На стадии (1) изменение конфигурации происходить не может, поскольку связь (C – O) на этой стадии не разрывается. На стадии (2), когда эта связь разрывается, атака атомом хлора в соответствии с ориентацией промежуточного соединения происходит с той же стороны углеродного атома (атака с «фронта»). Вторая стадия по своему характеру напоминает реакцию типа S_{N1} , в процессе которой распад промежуточного соединения протекает, вероятно, через ионную пару:



Хлорсульфит-анион распадается на SO_2 и Cl^- , причем распад происходит настолько быстро, что анион хлора может осуществлять фронтальную атаку карбониевого иона до того, как этот ион успеет оказаться сплюснутым до плоского состояния. В результате образуется продукт, конфигурация которого не отличается от конфигурации исходного состояния. Доказательством того, что соединение II является промежуточным продуктом, может служить тот факт, что такие алкилхлорсульфиты действительно могут быть выделены и легко превращены в соответствующие алкилгалогениды III с выделением SO_2 .

Если же проводить реакцию в присутствии основания, например, пиридина, то HCl , выделяющийся при образовании хлорсульфита на стадии (1), дает анион хлора, который затем легко атакует соединение II с «задней» стороны с удалением $-OSOC$. Теперь это будет уже реакция S_{N2} обычного типа, сопровождающаяся обращением конфигурации, а реакция, протекающая по несколько необычному механизму, условно названному

механизмом внутреннего нуклеофильного замещения (S_{Ni}), при котором конфигурация исходного вещества сохраняется, больше наблюдаться не будет.

Влияние вступающих и покидающих групп

Изменение в нуклеофильном реагенте не приводит к изменению скорости реакции замещения по механизму S_{N1} . Это наблюдается при использовании разных галогенидов, поскольку такие реагенты не принимают участия в стадии, лимитирующей скорость реакции.

Если же реакция замещения протекает по механизму S_{N2} , то чем больше нуклеофильным является реагент, тем быстрее должна протекать реакция.

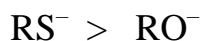
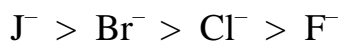
Нуклеофильность и основность – это не одно и то же. Хотя такую параллель часто используют, ее нельзя считать строгой, так как ион (Y^-) проявляет нуклеофильность в реакции замещения из-за наличия у него свободной электронной пары по отношению к атому углерода, тогда как его действие в качестве основания связано с передачей пары электронов атому водорода. Первый из этих процессов очень чувствителен к стерическим факторам.

Существенное отличие между нуклеофильностью и основностью состоит также в том, что нуклеофильность характеризует скорость реакции, то есть по своей природе является параметром кинетическим, тогда как основность представляет собой термодинамическую характеристику реагента, то есть характеризует состояние равновесия.

Однако, параллель все же иногда используют между нуклеофильностью и основностью при условии, если атакующий атом рассматриваемых нуклеофилов остается в обоих случаях одним и тем же. Такие сильные основания, как EtO^- , HO^- являются более сильными нуклеофильными реагентами, чем такие слабые основания, как, например, $MeCOO^-$. Чем более сильным нуклеофилом является реагент при замещении любого данного атома или группы атомов, тем больше шансов для протекания реакции по механизму S_{N2} . Если в качестве нуклеофилов выступают H_2O или $MeCOO^-$, то реакция замещения $Rhal$ идет по механизму S_{N1} . Если в качестве нуклеофилов выступают EtO^- , HO^- , реакция идет по механизму S_{N2} .

Если речь идет о замене одного атакующего атома в нуклеофильном реагенте на другой атом той же группы или подгруппы периодической системы Д.И.Менделеева, то можно сформулировать правило, согласно которому чем больше размер атома, тем выше его нуклеофильная реакционная способность.

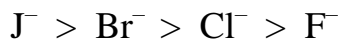
Реакционная способность падает в ряду:



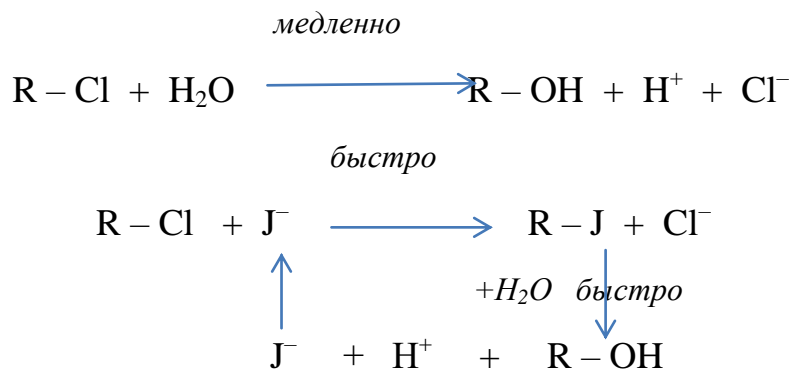
Это обусловлено, вероятно, тем обстоятельством, что по мере увеличения размера атома уменьшается прочность связи между ядром и периферическими электронами, в результате они приобретают способность легче поляризоваться и, следовательно, легче вступать во взаимодействие с образованием связи. Чем больше размер иона (или группы), тем меньше энергии его сольватации, то есть тем меньшую энергию необходимо затратить для частичного или полного удаления окружающих его молекул растворителя, без чего невозможна атака атома углерода этим ионом (или группой). Сочетание этих двух факторов приводит к тому, что объемистый ион (I^-) является более активным нуклеофилом по сравнению с малым ионом (F^-), несмотря на то, что ион (F^-) представляет собой значительно более сильное основание, чем ион (I^-).

Связь покидающей группы с углеродом разрывается тем легче в реакциях S_N2 , чем легче образуется соответствующее переходное состояние, то есть здесь опять облегчающую роль играет поляризуемость связи.

Легкость отщепления падает в ряду:



Примером может служить уменьшение реакционной способности при переходе от алкилиодида к алкилфториду. Тот факт, что ион (I^-) может служить эффективным атакующим агентом и в то же время способен легко замещаться, объясняет частое использование этого иона в качестве катализатора в нуклеофильных реакциях. Желаемая реакция облегчается в результате следующих друг за другом атаки активного центра ионом (I^-) и его удаления из реакционного центра под действием другого реагента:

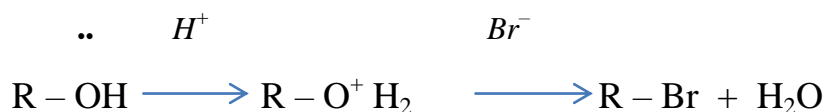


Суммарный эффект состоит, таким образом, в облегчении трудно протекающей в отсутствие катализатора реакции гидролиза ($R-Cl$). Это происходит благодаря легкости образования ($R-I$) (I^- является эффективным

атакующим агентом), который затем быстро гидролизуется (J^- -эффективный компонент в реакции отщепления).

Наиболее легко отщепляемыми группами являются анионы сильных кислот: $n\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ или тозилат: чем выше основность отщепляемой группы, тем труднее она отщепляется атакуемым нуклеофилом.

Сильно основные группы: RO^- , HO^- , NH_2^- , связанные с углеродом через небольшие трудно поляризуемые атомы, в обычных условиях не способны к замещению, однако в кислой среде они могут заместиться вследствие начальной протонизации, приводящей к образованию положительно заряженных частиц, атакуемых нуклеофилом. В результате замещение менее основной группировки (УН) может идти легче, чем аниона (Y^-), хотя последний и является более сильным основанием:



Именно, этим можно объяснить тот факт, что даже крайне прочно удерживаемый атом фтора в алкилфторидах может замещаться нуклеофильными реагентами в концентрированном растворе серной кислоты.

Использование йодоводорода (HI) для расщепления эфиров:

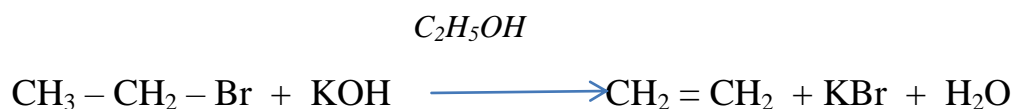


основано на том, что ион йода (I^-) представляет собой наиболее мощный нуклеофильный реагент, какой может быть получен в растворе сильной кислоты, которая необходима для реализации этой реакции.

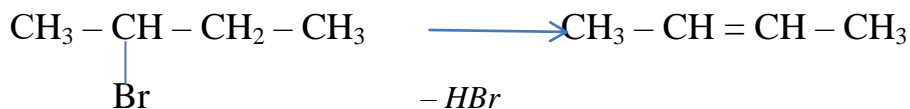
Скорость реакции S_{N1} зависит от природы покидающей группы. Чем ниже энергия связи этой группы с атомом углерода и чем выше способность покидающей группы давать анион, тем легче должна проходить реакция по механизму S_{N1} .

Реакции отщепления (элиминирования)

При действии на галогеноалканы оснований (спиртовый раствор щелочи) отщепляются элементы Hhal и образуются непредельные углеводороды:

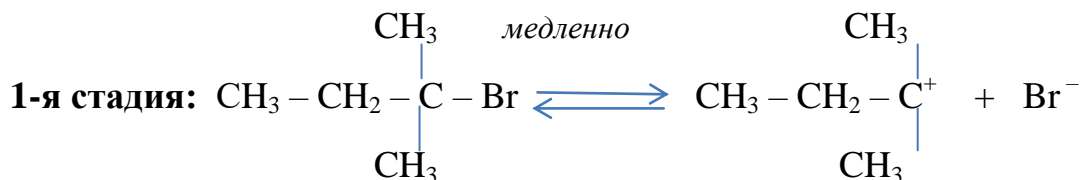


Отщепление галогеноводорода происходит по правилу Зайцева (отщепляется атом водорода от рядом стоящего с галогеном наименее гидрогенизированного атома углерода в галогеноалкане):

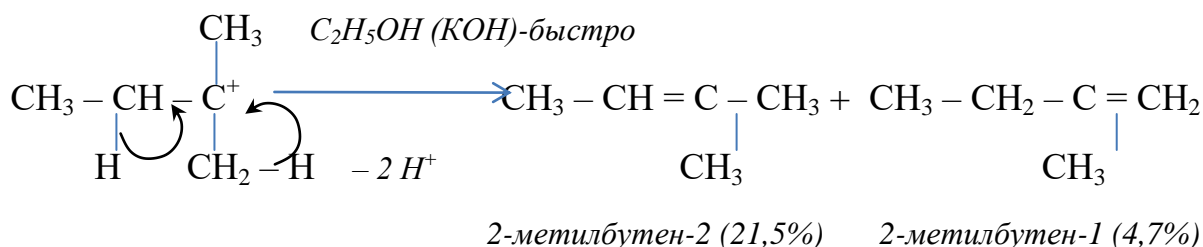


E_1 – *мономолекулярное отщепление*, сопровождающее реакцию замещения S_{N1} .

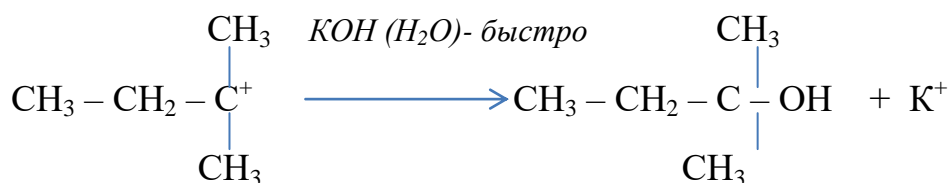
На первой стадии образуется карбокатион как при механизме E_1 , так и при механизме S_{N1} – эти стадии сходны между собой. Различие наступает во второй стадии, где в случае механизма E_1 происходит выброс протона под действием сильного основания, в результате чего образуются непредельные соединения. В случае механизма S_{N1} происходит атака карбониевого иона нуклеофилом, в результате чего образуются спирты или другие замещенные галогеноалканов:



2-я стадия: E_1



2-я стадия: S_{N1}

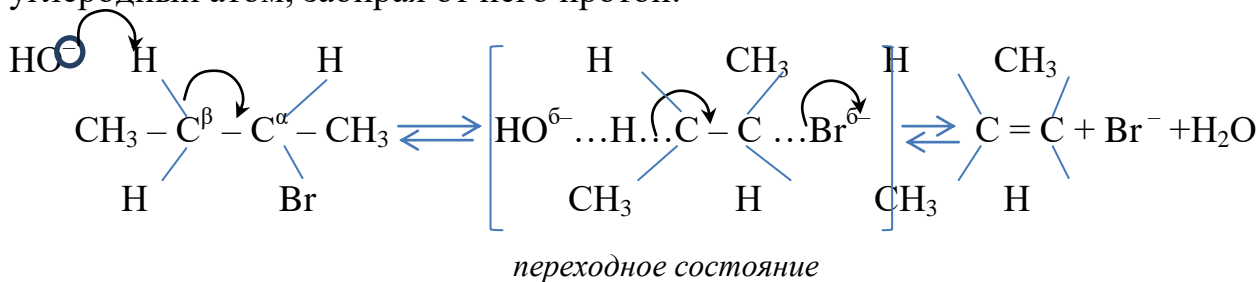


Полученный третичный спирт 2-метилбутанол-2 образуется в преобладающем количестве – 78,3%.

E_2 – *бимолекулярное отщепление*, сопровождает реакцию S_{N2} .

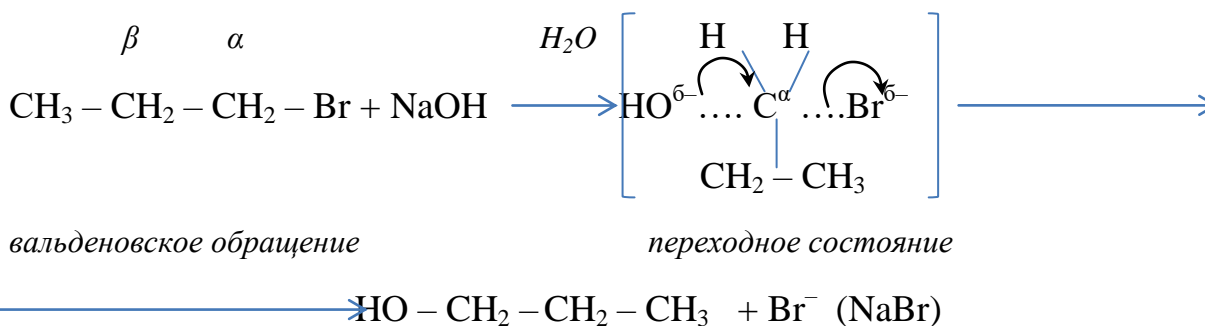
Транс – расположение уходящих групп увеличивает скорость реакции. Условия реакции – спиртовой раствор щелочи. Реакция идет при

образовании переходного состояния, в котором **основание** атакует β -углеродный атом, забирая от него протон:



Реакциям элиминирования первичных и вторичных галогеноалканов способствуют сильные основания.

Если условия реакции поменять на водный раствор щелочи, то пойдет реакция замещения S_{N2} . Реакция так же проходит в одну стадию через переходное состояние, в котором атакуется **нуклеофилом** α -углеродный атом:



Факторы, влияющие на механизм и скорость нуклеофильного замещения

Чистые механизмы S_{N1} и S_{N2} идут редко, часто S_N реакции бывают смешанного типа, то есть одна часть молекул субстрата вступает в реакцию S_{N1} , а другая – в S_{N2} . Тип механизма реакции зависит от природы субстрата, нуклеофила, растворителя, пространственных факторов и катализатора.

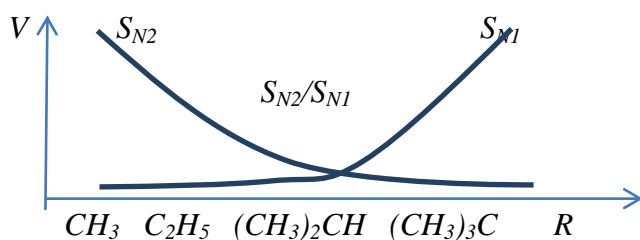
А) Влияние структуры субстрата

Механизм и скорость реакции нуклеофильного замещения зависит от природы алкильных радикалов.

Если радикал первичный, то наблюдается S_{N2} -механизм реакции, то есть электроны синхронно перемещаются от нуклеофильного (атакующего) реагента к первичному атому углерода и от него к отщепляемой группе. В переходном состоянии атом углерода заряжается частично положительно, заряд которого меньше, чем у атома углерода исходной молекулы, и перенос электронов от центрального атома к отщепляемой группе происходит быстрее, чем перенос электронов от нуклеофила к этому атому углерода.

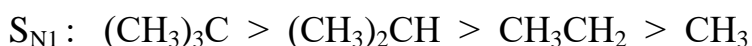
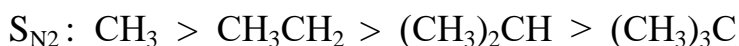
У третичных радикалов электронодонорные свойства выражены сильно, и в промежуточной стадии реакции перенос электронов от атома углерода к отщепляемой группе происходит без компенсации перехода электронов от нуклеофила к центральному атому углерода. Отсюда, легко образуется ион, и реакция идет по механизму S_{N1} .

Скорости реакций зависят от строения радикалов: если радикал первичный, то скорость S_{N2} -реакции максимальная, если радикал третичный, то максимальная скорость реакции S_{N1} . Если радикал вторичный, то действует «пограничный» механизм S_{N2}/S_{N1} , то есть часть молекул вступает в реакцию по механизму S_{N2} , а другая часть молекул – по механизму S_{N1} :

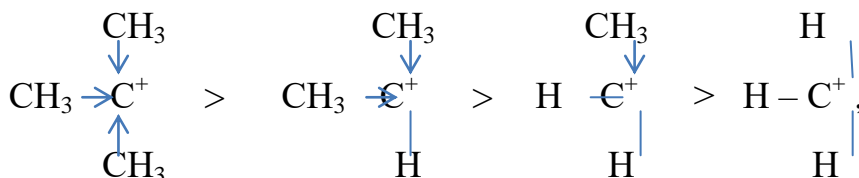


Переход от одного механизма к другому – не резкий, можно создать такие условия реакции, когда любой алкилгалогенид будет вступать в реакцию или S_{N2} или даже S_{N1} . Например, в малополярных растворителях (спирты) вторичные и третичные радикалы не будут образовывать ионы, и пойдет реакция S_{N2} . В сильно полярных растворителях, например, муравьиной кислоте, при использовании слабых нуклеофилов даже первичные радикалы вступают в реакцию S_{N1} .

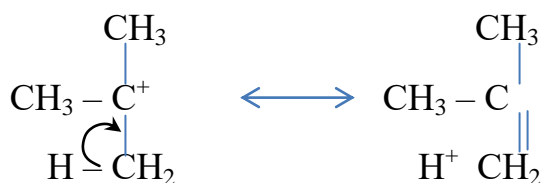
Скорость реакции изменяется следующим образом:



В случае S_{N1} механизма реакции такая зависимость объясняется устойчивостью карбокатионов, то есть степенью делокализации положительного заряда. Стабильность карбокатиона обусловлена, с одной стороны, влиянием положительного индуктивного эффекта радикалов:



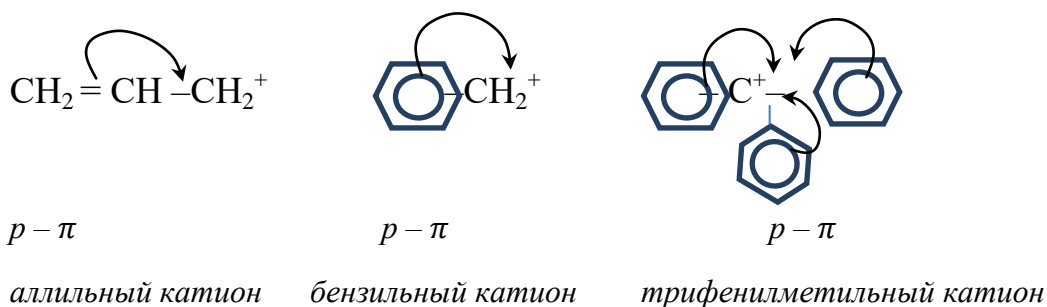
с другой стороны, эффектом сверхсопряжения, которое осуществляется через атомы водорода, связанные с α -углеродными атомами, то есть имеет место разрыхление β C – H-связи:



Число β C – H-связей, участвующих в гиперконъюгации, в метильном катионе равно нулю, а в трет-бутил катионе равно 9.

Стерические факторы также определяют устойчивость карбокатиона, находящегося в sp^2 -гибридном состоянии. Валентный угол меняется от $109^{\circ}28'$ (sp^3 -гибридизация) до 120° (sp^2 -гибридизация). Переход карбониевого иона в планарную конфигурацию способствует взаимное отталкивание объемистых алкильных радикалов, стремящихся «раздвинуться». Пространственные факторы сказываются на третичных радикалах (громоздкий ион).

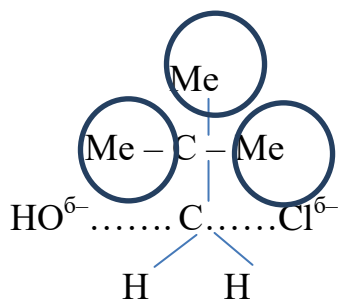
В реакциях S_{N1} еще легче образуются аллильные катионы и карбокатионы, содержащие в α -положении ароматическое ядро:



Легкость протекания реакции по S_{N1} -механизму уменьшается в ряду:



Для S_{N2} – механизма выгоднее, чтобы положительный заряд был сконцентрирован на центральном атоме углерода, так как при этом облегчается взаимодействие субстрата с нуклеофилом. Объемистые радикалы экранируют положительный заряд на атоме углерода, затрудняют подход нуклеофила и образование переходного состояния, в котором атом углерода становится как бы пятивалентным:



В) Влияние природы замещаемых групп

Замещаемая группа вместе с обоими электронами –связи отщепляется от молекулы субстрата и тем легче, чем меньше энергия диссоциации этой связи и чем стабильнее уходящий анион. Легче расщепляется связь С – J (малая энергия связи), поэтому алкилиодиды – самые реакционноспособные.

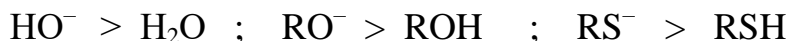
В ряду F, Cl, Br, I повышается стабильность аниона, так как увеличивается ковалентный радиус галогенов, что влечет большую делокализацию заряда и его влияние на большее пространство.

Легко уходят группы SO₃R и NR₃X в алкилсульфатах и четвертичных солей аммония. Напротив, группы, богатые энергией, OH, OR, NH₂, NHR, SH в реакциях S_N не вытесняются или вступают в реакцию тогда, если в субстрате содержатся активирующие группировки.

С) Влияние нуклеофильной активности реагента (входящей группы)

Нуклеофильность – это способность реагента предоставлять неподеленную электронную пару для образования ковалентной связи при взаимодействии его с положительно заряженным центром в субстрате (кроме атома водорода).

Нуклеофильная сила зависит как от природы реагента, так и других факторов. Анионы являются более сильными нуклеофилами, чем нейтральные молекулы, так как имеют полный отрицательный заряд, являющийся более подвижным:



Нуклеофильность реагента увеличивается, если в его составе имеются электронодонорные группы, повышающие электронную плотность на реакционном центре нуклеофила:



Высокая реакционная способность нуклеофила зависит от неустойчивости анионов: чем неустойчивее анион, тем более он реакционноспособен.

Нуклеофильная сила реагента повышается с увеличением ковалентного радиуса атома (у йода он равен 0,133 нм, а у фтора – 0,064 нм). В этом случае у йода легче поляризуется орбиталь атома, чем у фтора. По этой же причине более нуклеофильными являются серосодержащие реагенты по сравнению с кислородсодержащими (радиус атома серы равен 0,104 нм, а радиус атома кислорода – 0,066 нм). Валентные электроны находятся дальше

от ядра, легче поляризуются и легче участвуют в образовании донорно-акцепторной связей.

В полярных растворителях ионы находятся в сольватной оболочке, а реагирует ион без нее. Чем больше ион, тем меньше энергии надо, чтобы снять эту оболочку. Сочетание двух факторов: высокой поляризуемости и низкой энергии сольватации – приводит к тому, что ион йода более активный нуклеофил, чем ион фтора.

Протонные растворители также оказывают влияние на силу нуклеофила. Нуклеофил образует водородные связи с растворителем за счет тех неподеленных электронных пар, которые необходимы для образования новой ковалентной связи с субстратом.

Например, нуклеофил HO^- в воде: $\text{HO}^- \cdots \text{H}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-} - \text{H}$

или нуклеофил RO^- в спирте: $\text{RO}^- \cdots \text{H}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-} - \text{R}$

Отсюда, сила нуклеофила падает.

Атом серы не способен образовывать подобные водородные связи, и ее пары электронов более доступны для взаимодействия с субстратом. Это свойство наряду с легкостью поляризации обуславливает большую нуклеофильность атома серы по сравнению с атомом кислорода.

Между «нуклеофильностью» и «основностью» есть связь.

Основность – это сродство к протонам. Часто нуклеофильная сила пропорциональна основности. Например, HO^- является и сильным нуклеофилом и сильным основанием по сравнению с H_2O .

Однако, эти понятия – не идентичны. Основность – это способность реагента отдать протону свою электронную пару, а нуклеофильность – способность отдать пару электронов любому положительно заряженному атому, кроме атома водорода.

Нуклеофилы: $\text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{CN}^- > \text{NR}_3 > \text{RO}^- > \text{HO}^- > \text{Br}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^-$

D) Влияние растворителей и катализатора

Растворители, способствующие протеканию реакций по $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизму, могут быть как нуклеофильными, так и электрофильными одновременно. Например, вода (H_2O), спирты (ROH , $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$), кислоты (HCOOH , H_2SO_4), аммиак (NH_3), фтораимид (HCONH_2). Нуклеофильность определяется наличием неподеленных электронных пар, а электрофильность – способностью образовывать водородные связи. Эти растворители сольватируют ионы: катионы за счет неподеленных электронных пар, а анионы – за счет водородных связей.

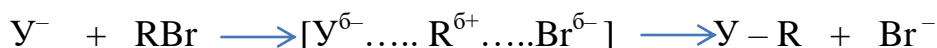
Чем полярнее растворитель, тем больше скорость реакции S_{N1} .

Сильные сольватирующие протонные растворители – это H_2SO_4 , $HCOOH$, CH_3OH , $HCONH_2$. Протонные растворители сильно понижают реакционную способность нуклеофилов: они сольватируют анионы.

Растворители, повышающие скорость реакции S_{N2} , являются апротонными, с нуклеофильными свойствами, например, полярные растворители: простые эфиры ($R-O-R$), диоксан ($O(CH_2-CH_2)_2O$), ацетон ($(CH_3)_2C=O$) и другие. У них есть неподеленные электронные пары, за счет которых идет сольватация с катионами, а анионы остаются относительно свободными, сохраняя высокую реакционную способность.

Характер растворителя часто оказывает влияние на скорость и механизм реакции, например, скорость гидролиза трет-бутил хлорида при переходе от этанола к 50% водному раствору этанола возрастает в 30 000 раз по механизму S_{N1} .

В случае гидролиза алкилгалогенидов по механизму S_{N2} влияние замены растворителя сказывается меньше и зависит от различий в характере распределения заряда в реагирующих веществах и в переходном состоянии:



По мере уменьшения полярности растворителя скорость S_{N2} падает, поскольку Y^- ион будет стабильнее, чем переходное состояние.

И по сравнению скоростей реакций в двух различных растворителях будут судить о механизмах реакций (S_{N1} или S_{N2}).

Катализаторы с электрофильными свойствами – это кислоты Льюиса: галогениды бора, алюминия, цинка, меди, серебра и другие, а также ион серебра (Ag^+). Эти катализаторы стабилизируют анионы, а катионы стабилизируются растворителями. Катализаторы – кислоты Льюиса способствуют протеканию реакций по механизму S_{N1} .

Связь между типом реакций S_{N1} и S_{N2} и продуктами реакций

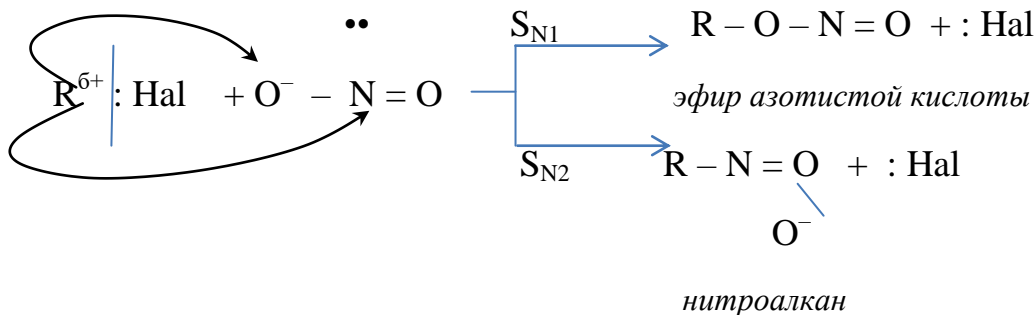
При механизме S_{N2} и наличии разных нуклеофильных реагентов одинаковой концентрации в избытке будет получаться продукт реакции из реагента с большей нуклеофильной силой.

При S_{N1} - механизме реакции на первой стадии образуется катион, который может реагировать как с активным, так и с малоактивным нуклеофильным реагентом.

Поэтому, избирательность реакции S_{N2} выше, чем S_{N1} .

Но и S_{N1} реакция идет селективно на второй стадии, и легче реагирует карбокатион с частицей, обладающей большей электроотрицательностью. Например, взаимодействие $Rhal$ с NO_2^- (анионом).

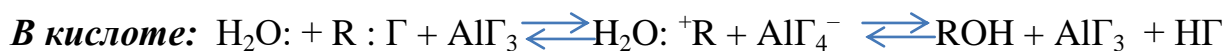
На второй стадии реакция может протекать по атому кислорода (с наибольшей электроотрицательностью), и по атому азота (с наибольшей нуклеофильностью):



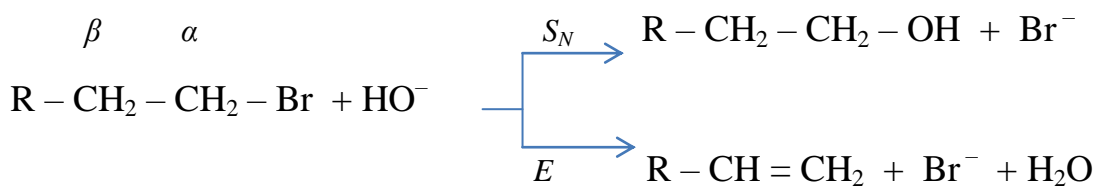
По S_{N1} – механизму берут более полярный растворитель, по S_{N2} – механизму берут апротонный растворитель (ДМФА: $H-CO-N(CH_3)_2$).

Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах

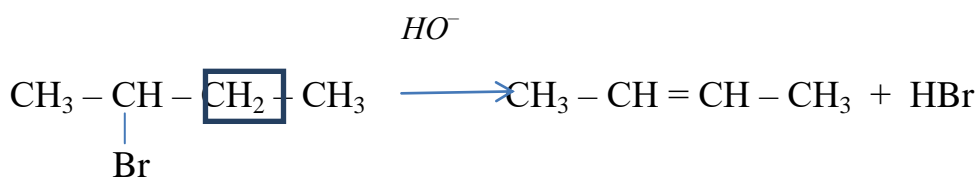
Гидролиз алкилгалогенидов есть реакция, обратная их получению из спиртов и галогеноводородных кислот. Гидролиз идет как в кислой, так и щелочной средах. Вода является сильным нуклеофилом, поэтому применяют кислый катализатор (минеральную кислоту или кислоту Льюиса), которые увеличивают полярность субстрата.



В щелочи: реакция необратима. При нагревании в щелочной среде идут две конкурирующие реакции: S_N и E (реакция элиминирования):



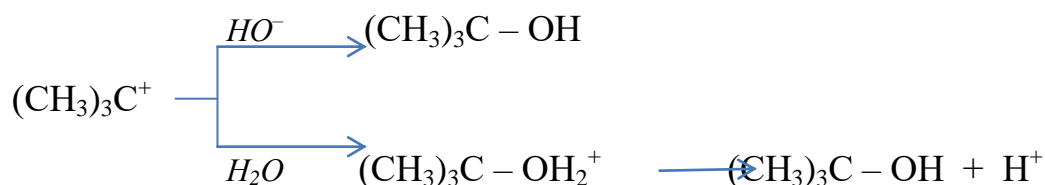
Отщепление галогеноводорода идет в соответствии с правилом Зайцева: протон отщепляется от соседнего с функциональной группой наименее гидрогенизированного атома углерода:



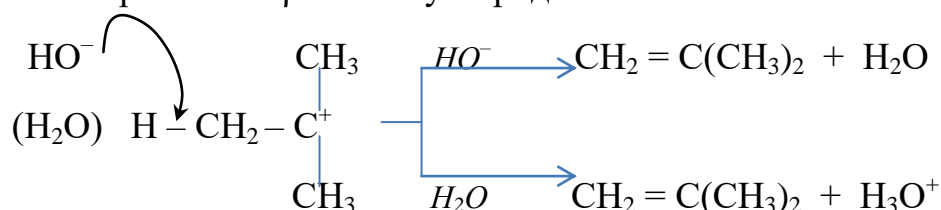
Равновесие S_N и E зависит от радикала, от основности реагента и от температуры. Повышение температуры смещает равновесие в сторону

реакций отщепления. Реагент в реакциях отщепления ведет себя как основание, поэтому, чем сильнее выражены у него основные свойства, тем легче идет реакция элиминирования и труднее реакция замещения.

Атакующими реагентами могут быть либо HO^- , либо H_2O . Если они действуют как нуклеофилы, то есть как доноры электронных пар по отношению к углеродному атому, то идет реакция замещения:

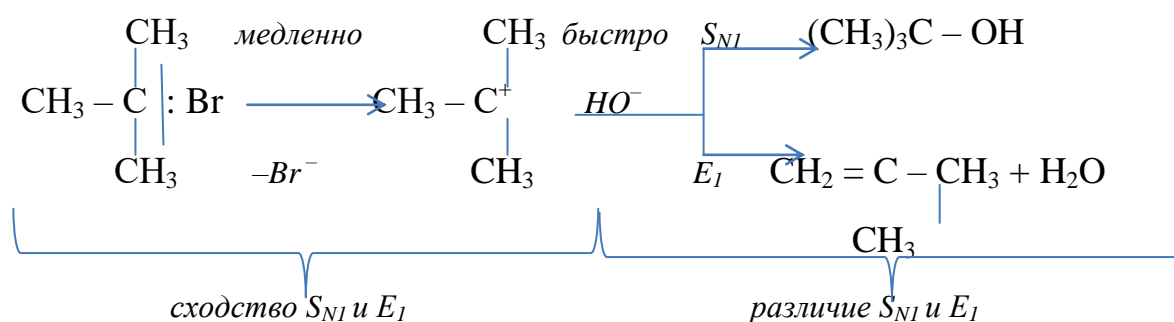


Если действуют как основания, то есть как доноры электронной пары по отношению к атому водорода, то в этом случае в результате реакции идет отщепление протона от β - атома углерода:



Радикалы третичные склонны к реакциям E_1 , и выходы третичных спиртов при гидролизе третичных алкилгалогенидов будут незначительными.

В реакциях $\text{S}_{\text{N}}1$ и E_1 участвуют третичные радикалы. Это мономолекулярные реакции, идущие в две стадии. На первой стадии (медленной) образуется карбокатион, вторая стадия идет быстро:

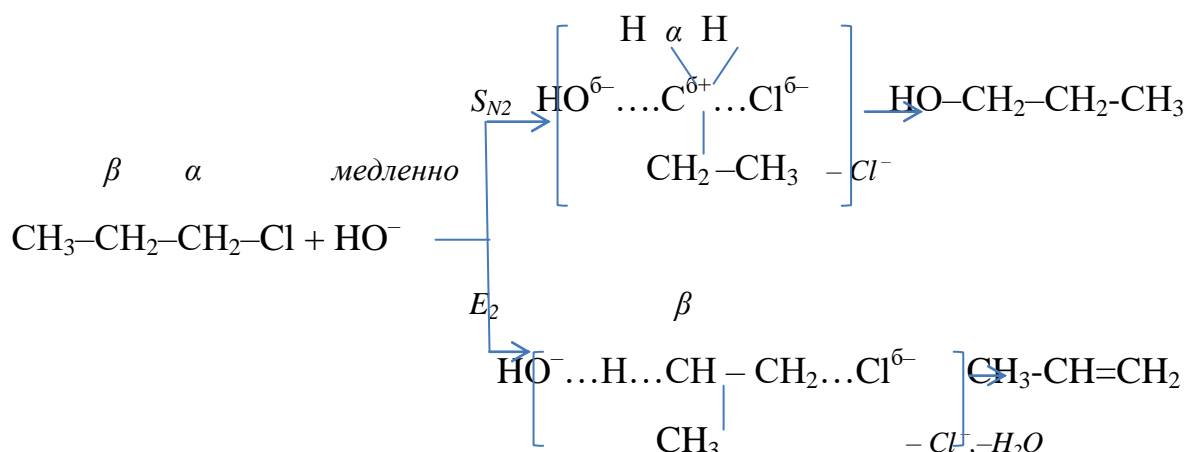


Соотношение варьируется условиями реакций: вода и водный раствор щелочи делают максимальными выходы спиртов, то есть идет реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ максимально, а E_1 – минимально.

Спиртовый раствор щелочи увеличивает скорость реакции E_1 , и выходы алкенов приближаются к 100%.

Если радикал первичный, то в водном растворе щелочи идет реакция $\text{S}_{\text{N}}2$, в результате которой образуются первичные спирты. Если водный раствор щелочи заменить на спиртовый раствор щелочи, то идет конкурирующая реакция E_2 . Разница механизмов реакций заключается в

переходном состоянии, в котором при S_{N2} –механизме атакуется α -углеродный атом, а при E_2 – β -углеродный атом субстрата:



В зависимости от условий реакций можно получить тот или иной продукт реакции. При действии на алкилгалогениды водой или водным раствором щелочи основным продуктом реакции будут спирты. При повышении концентрации щелочи повышаются основные свойства реагента (сильнее притяжение протона), и поэтому будут увеличиваться выходы алкенов.

При использовании спиртового раствора щелочи, в котором содержится в небольшом количестве очень сильное основание – алкоксианион (RO^-), главным продуктом реакции будет алкен.

При повышении температуры также будет увеличиваться выход алкена.

Замещение галогена в галогеноалканах на анионы (двойственная природа анионов)

a) нитрил-анион (цианид-анион) (CN^-) ($\text{C}^{\delta+} \equiv \text{N}^{\delta-}$)

Эта реакция характерна для первичных и вторичных радикалов. Третичные радикалы дают низкие выходы, так как преобладает реакция отщепления (E_1) вместо реакции замещения (S_{N1}). Чтобы увеличить выход нитрила, добавляют промотор KJ, превращающий алкилхлориды и алкилбромиды в алкилиодиды. Последние активнее реагируют с неорганической молекулой, например, с NaCN, KCN(реже) или CuCN(I):

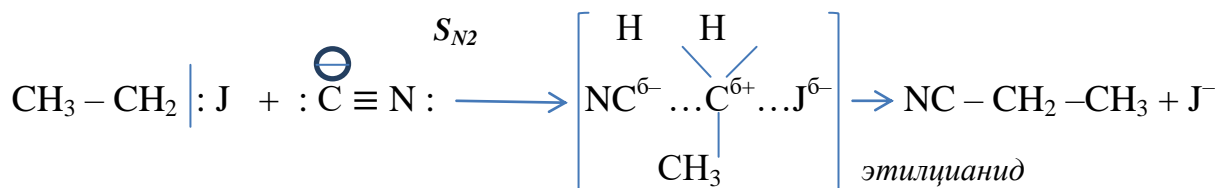


Цианид-анион имеет двойственную природу, то есть реакционный центр располагается как на атоме углерода, так и на атоме азота:



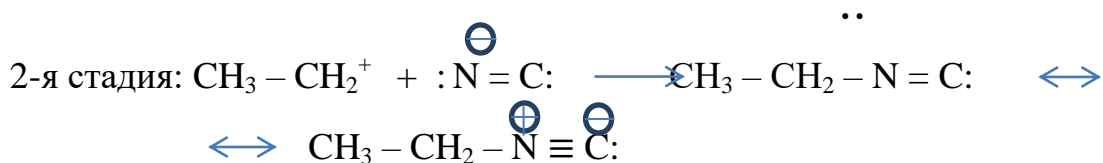
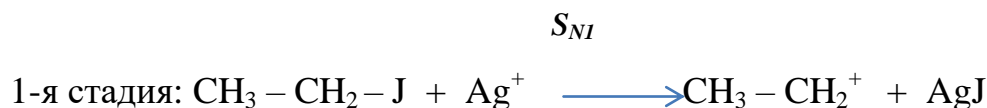
••

Атом углерода обладает большей нуклеофильностью, так как является менее электроотрицательным по сравнению с атомом азота. Поэтому первая граничная формула характерна для механизма S_{N2} , где образуется связь (C – C):



этилцианид (нитрил пропионовой кислоты) пропионовая кислота

Вторая граничная структура образует с алкилгалогенидом связь (C – N). Реакция идет в присутствии катализатора AgCN , так как Ag^+ способствует протеканию реакции по механизму S_{N1} . Этот же катализатор способствует образованию изоцианида $\text{C} = \text{N}^-$:

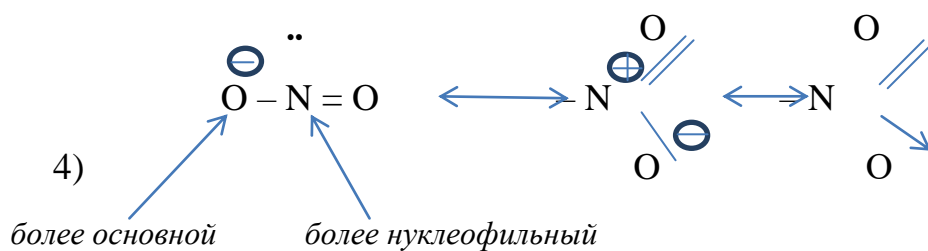


этилизотиоцианид

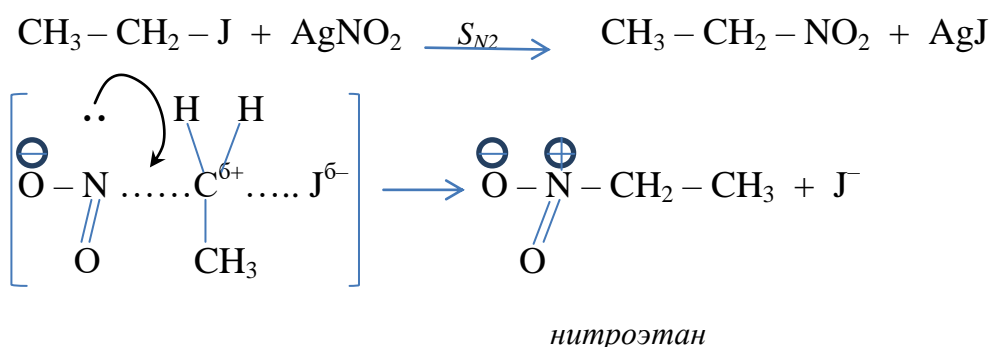
Большую роль играет **растворитель**. Апротонный растворитель, чаще диметилсульфооксид (ДМСО) ($\text{CH}_3 - \text{SO} - \text{CH}_3$) способствует механизму S_{N2} .

б) нитрит-анион (NO_2^-)

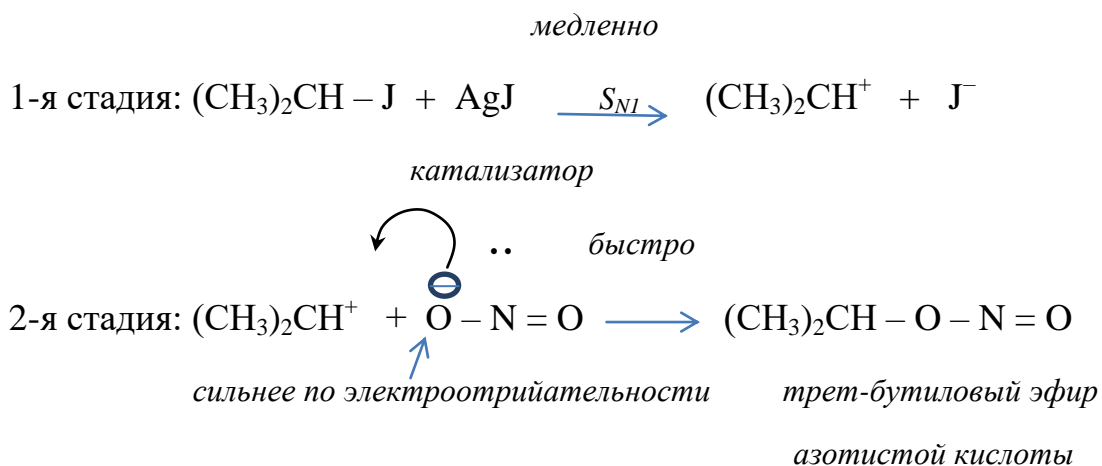
NO_2^- имеет двойственную природу. Реакционный центр находится как на атоме кислорода, так и на атоме азота:



Из первичного радикала образуются нитроалканы по механизму S_{N2} . Растворитель апротонный (эфир). Если взять катализатор Ag^+ ($AgNO_2$), то и он не способствует механизму S_{N1} ; видимо, для этой реакции его действия, как электрофила, недостаточно:



В случае вторичных радикалов (йодиды и бромиды) выходы нитроалканов снижаются, появляется механизм S_{N1} , ведущий к образованию эфиров азотистой кислоты:

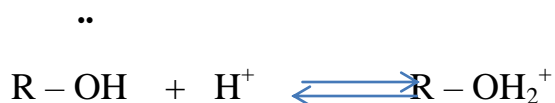


Если радикалы третичные, то идет реакция E_1 с образованием алкенов.

Нуклеофильное замещение НО-группы в спиртах

HO^- - группа является как сильным основанием, так и сильным нуклеофилом. Поэтому, чтобы довольно легко разрывалась связь $R-OH$,

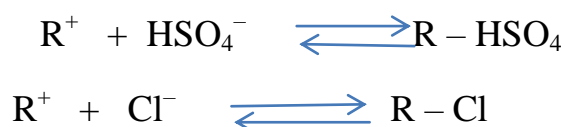
гидроксильную группу протонируют, то есть превращают ее в сопряженную кислоту, в результате чего нуклеофильность, как таковая, исчезает:



Связь R : OH₂⁺ ослабляется и разрывается с выделением воды:



Анион кислоты взаимодействует с карбокатионом R⁺ с образованием —связи:



Поскольку анион кислоты является тоже довольно сильным нуклеофилом, реакция обратима. Минеральная кислота, такм образом, действует как катализатор и как источник анионов (нуклеофилов).

Если радикал первичный, то присутствует механизм S_{N2}, если радикал третичный, то — механизм S_{N1}, если радикар вторичный, то реакция идет по «пограничному» механизму. Но у бензилового и аллилового спирта всегда присутствует механизм S_{N1}.

При взаимодействии спиртов с минеральными кислотами основной реакцией является нуклеофильное замещение HO — группы на анион минеральной кислоты. Но реакция сопровождается побочными процессами: образованием простых эфиров, реакциями элиминирования и перегруппировками.

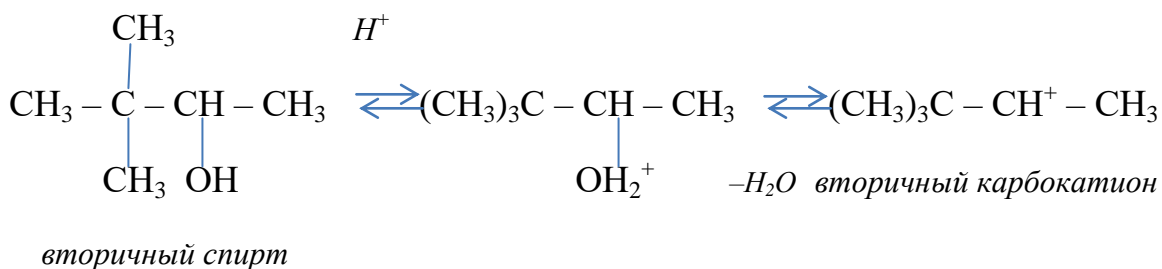
Например: H_2SO_4



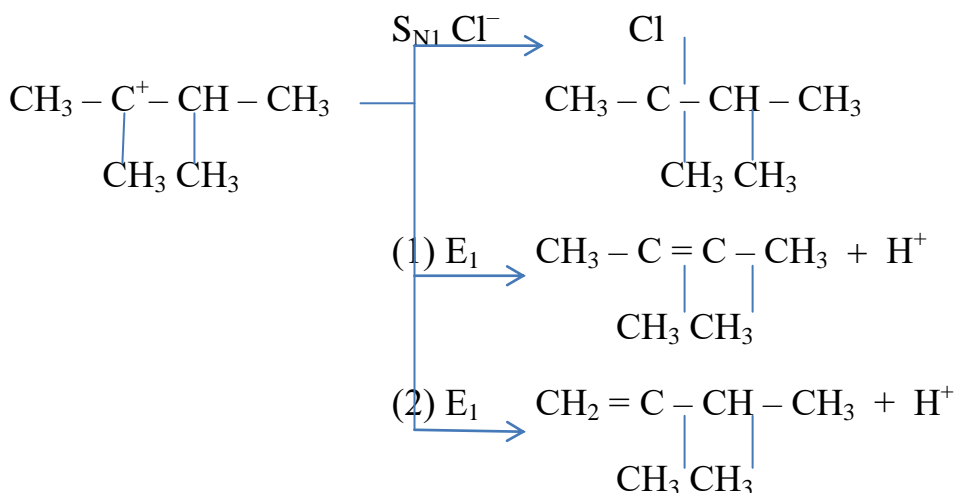
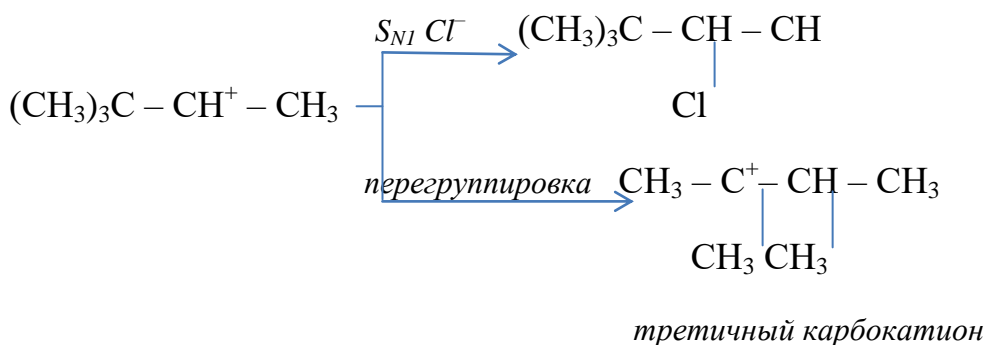
диэтиловый эфир

Реакции элиминирования и перегруппировки обычно сопровождают реакции S_{N1}.

1-я стадия:

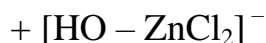
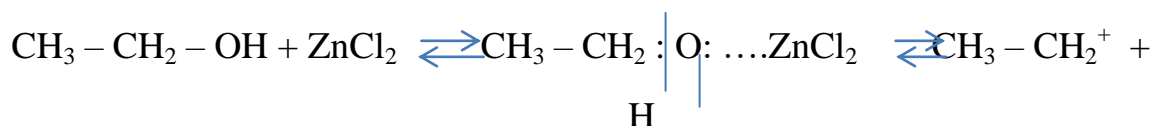


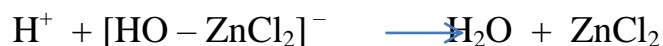
2-я стадия:



НО- группа не вытесняется из молекул спирта в виде аниона, так как она является частицей с большой энергией. Чтобы разорвать связь R – OH, используют два варианта:

1) протонируют НО- группу, где OH₂⁺ уже легко отщепляется, либо взаимодействует с кислотой Льюиса, например, с ZnCl₂:

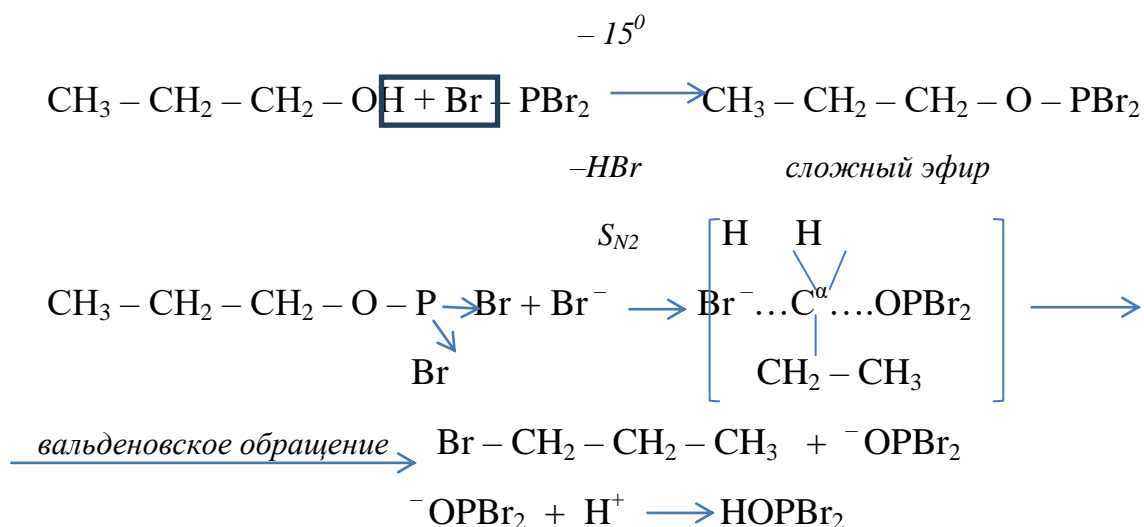




Например, получение 1-бромбутана из н-бутилового спирта, KBr и H₂SO₄.

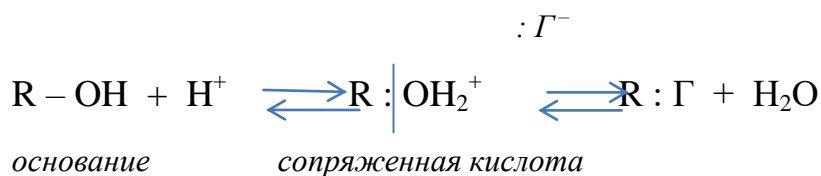
2) активировать HO-группу в спиртах можно путем предварительного замещения атома водорода HO-группы на электроноакцепторные группы: - PJ₂, - PBr₂.

Например, *синтез 1-бромпропана из пропилового спирта, красного фосфора и брома:*



Замещение HO-группы на галоген действием HГ

Замещение HO-группы на галоген действием HГ идет по схеме:



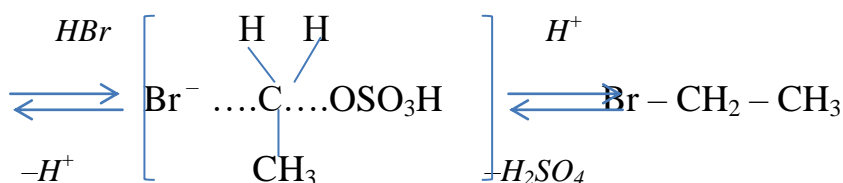
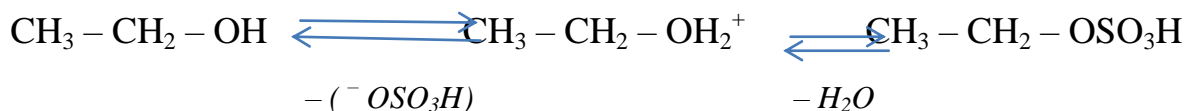
Легче образует карбокатион третичный радикал, чем первичный. Минеральная кислота выступает не только как источник протонов, но и источник нуклеофилов, поэтому реакционная способность HГ зависит от величины нуклеофильности, а именно, $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, и сила кислот убывает в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Чаще применяют в синтезе HBr и HCl.

Для повышения концентрации хлороводорода в реакционную смесь вводят дополнительно хлороводород, либо выделяют его из концентрированной соляной кислоты добавлением в реакционную смесь по каплям концентрированной серной кислоты.

С HBr реакции идут легче, чем с HCl. Бромоводород чаще получают во время реакции.

Например, *получение бромэтана*.

Механизм S_{N2}, радикал первичный:



Н₂ применяется редко из-за высокой ее стоимости и из-за способности восстанавливать алкилиодиды до алканов:



Алкилиодиды получают из спиртов и смеси KJ и 95% H₃PO₄:

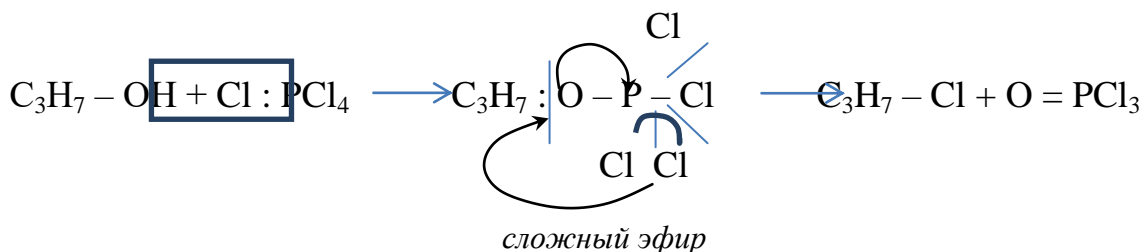


Все реакции обратимы, поэтому одно их исходных веществ берут в избытке или удаляют один из продуктов реакции. Во избежание побочных реакций синтез ведут при низких температурах.

Замещение HO-группы спирта на галоген действием галогеноангидридов неорганических кислот

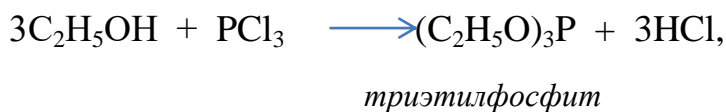
Наиболее часто применяют галогеноангидриды PCl₅, SOCl₂, Phal₃. При их применении побочные реакции (например, перегруппировки) сводятся к минимуму. Поэтому их применяют с различными радикалами как с первичными, так и вторичными и третичными.

А) Все спирты реагируют с PCl₅, из пяти атомов хлора которого реагирует только один в виде нуклеофила:



Механизм S_{Ni} , если радикал первичный, и S_{N1} , если радикал третичный.

Б) с PCl_3 первичные спирты реагируют с образованием алкилфосфитов (сложные эфиры фосфористой кислоты):



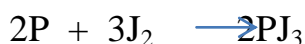
вторичные и третичные спирты образуют алкилхлориды:



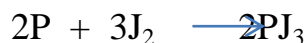
PBr_3 более реакционно способен, он активирует атом водорода у HO -группы спирта, образуя сложный эфир (рассмотрен выше).

Для замещения HO -группы спирта на атомы йода и брома используют смесь галогенов брома или йода и красного фосфора.

PJ_3 наиболее реакционно способен, выходы галогеноалканов составляют более 90%, реакция идет в безводной среде:

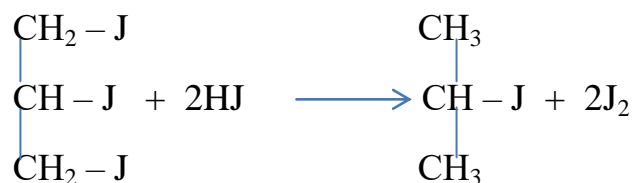
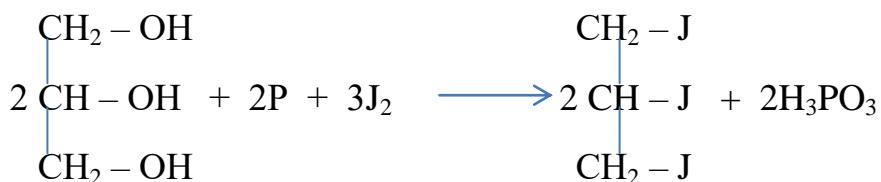


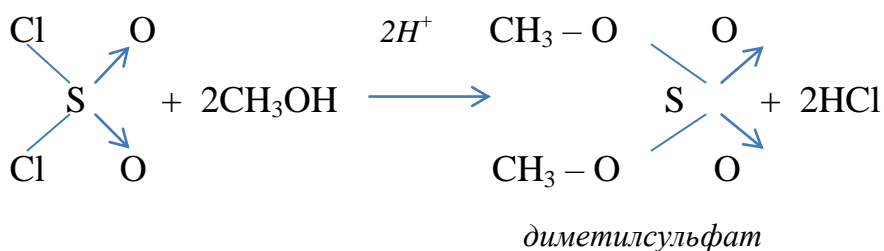
Если будет присутствовать вода, то реакция идет иначе:



и со спиртом будет реагировать как PJ_3 , так и HJ , при этом с PJ_3 будет идти реакция S_N , а с HJ – реакция восстановления.

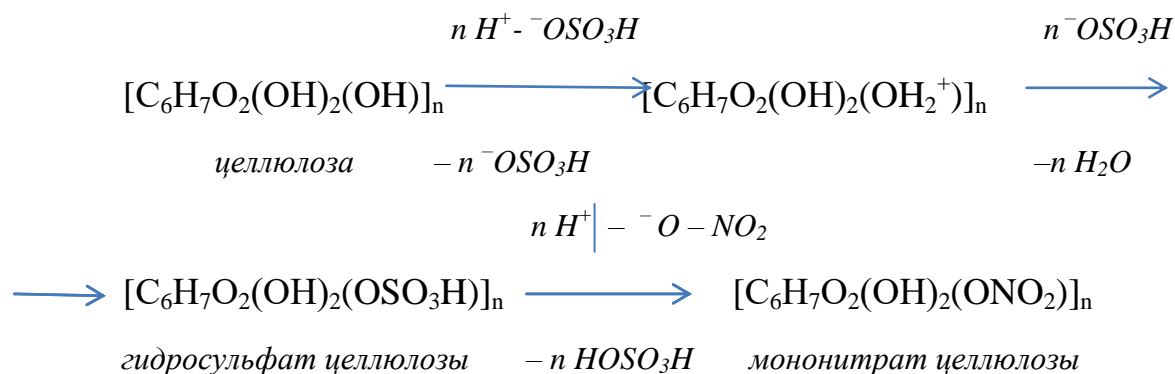
Например, *получение 2-иодпропана из глицерина:*





б) Взаимодействие с азотной кислотой

Спирты концентрированной азотной кислотой окисляются, поэтому применяют нитрующую смесь, часто это смесь концентрированных кислот азотной и серной:



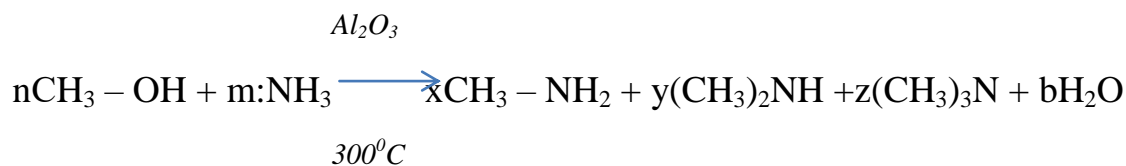
в) Замена HO- группы спирта на аминогруппу

Реакция проведения аминирования спиртов происходит при высокой температуре и в присутствии катализаторов.

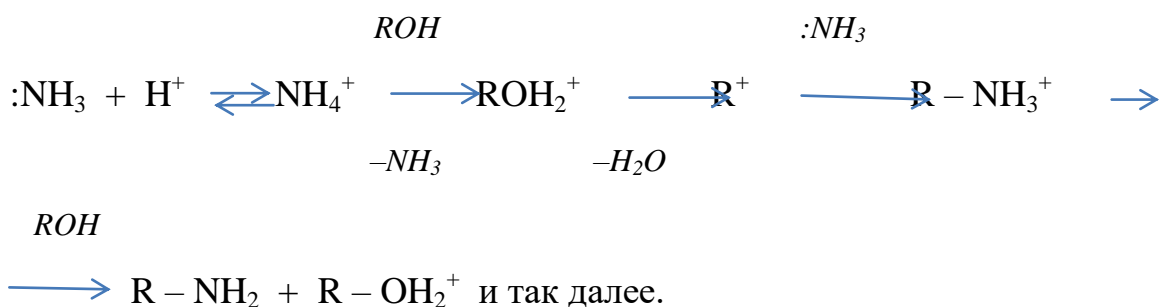
Реагирующими веществами являются спирт и аммиак.

Продукты реакции – это смесь аминов, в которой первичных аминов больше в случае избытка аммиака, а третичных аминов больше в случае избытка спирта.

Катализаторы: Al_2O_3 , ThO_2 , SiO_2 , WO_3 , MgO и другие. Катализатор является источником протонов, необходимый для активирования спирта. На поверхности твердого катализатора есть небольшое количество HO-групп, от которых при высокой температуре отщепляется протон:

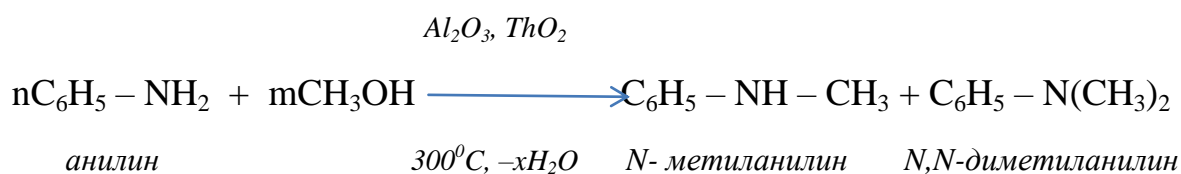


Механизм реакции:



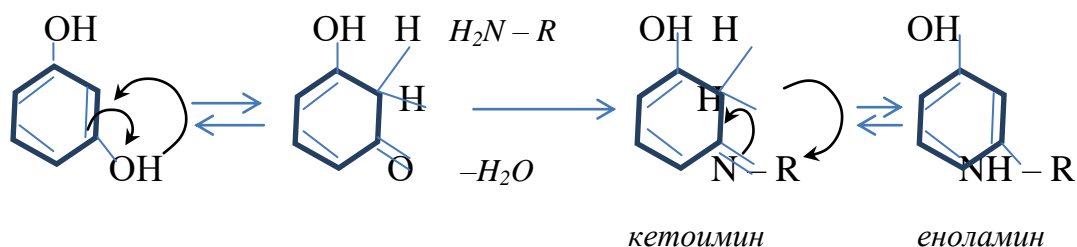
Ароматические амины, особенно их алкилпроизводные, применяются как красители, участвуют в реакции азосочетания.

Алкилирование проводят в кипящей реакционной смеси:



Гироксильную группу, как функциональную, имеют не только спирты, но и фенолы, у которых гироксил соединяется непосредственно с ароматическим кольцом и называется уже фенольным гироксилом.

Особенностью фенолов является то, что в реакцию аминирования вступают те фенолы, у которых менее выражен ароматический характер, например, резорцин:



КОНТРОЛЬНЫЕ ТЕСТЫ

1. Ковалентная связь образуется за счет обобщения двумя атомами электронов
 - А) двух,
 - В) одного
 - С) трех,
 - Д) четырех,
 - Е) восьми
2. Определенное количество электронов образует особо устойчивую замкнутую валентную оболочку, характерную для
 - А) инертных газов
 - В) 2-ой группы периодической системы Д.И.Менделеева,
 - С) 3-ой группы периодической системы Д.И.Менделеева,
 - Д). 1-ой группы периодической системы Д.И.Менделеева,
 - Е) 7- ой группы периодической системы Д.И.Менделеева.
3. Элементарные частицы подчиняются законам
 - А) квантовой механики,
 - В) классической механики,
 - С) электростатической механики,
 - Д) электронной механики.
 - Е) химической механики.
4. Волновое уравнение Шредингера позволяет получить теорию атома водорода
 - А) количественную,
 - В) электростатическую,
 - С) качественную,
 - Д) протонную.
 - Е) электронную.
5. Приближенный расчет уравнения Шредингера был впервые произведен учеными
 - А) В. Гейтлером и Ф. Лондоном,
 - В) Гей-Люссаком и Клайпероном,
 - С) Д.И.Менделеевым и Клайпероном,
 - Д) А.М.Бутлеровым и В.В.Марковниковым.
 - Е) А.М.Бутлеровым.
6. Химическая связь возникает при направлении электронных спинов
 - А) антипараллельном,
 - В) параллельном,
 - С) под углом 120° ,
 - Д) под углом 320° .
 - Е) под углом 60° .
7. При возникновении химической связи происходит
 - А) уменьшение энергии системы,
 - В) увеличение энергии системы,
 - С) разрушение системы,
 - Д) деструкция атомов.
 - Е) синтез атомов.

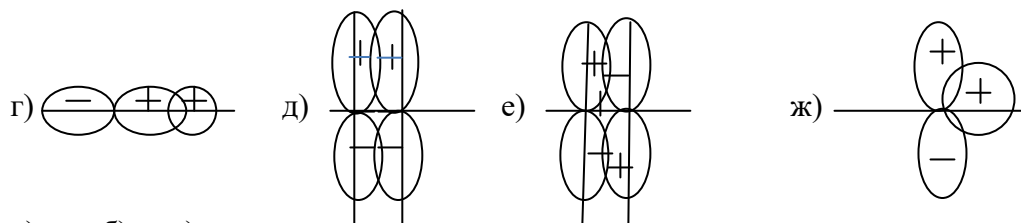
8. Вследствие взаимопроникновения электронных облаков взаимодействующих атомов плотность отрицательного электрического заряда в межъядерном пространстве

- А) возрастает,
- В) сводится к нулю,
- С) уменьшается,
- Д) образует узел
- Е) резко снижается до отрицательных значений.

9. Ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта пара принадлежит атомам

- А) двум,
- В) одному,
- С) трем,
- Д) четырем.
- Е) пяти.

10. Поскольку электронам присущи волновые свойства, то при взаимодействии двух электронов образуется общая электронная волна с а) положительным перекрыванием, б) отрицательным перекрыванием, в) нулевым перекрыванием. Найти соответствие:



- А) а)-г,д; б)-е; в)-ж;
- В) а)-г; б)-е,д; в)-ж;
- С) а)-д; б)-е; в)-ж,г;
- Д) а)-ж,д; б)-е; в)-г.
- Е) а)-ж,; б)-е,д; в)-г.

11. По методу МО ЛКАО при комбинации двух атомных s-орбиталей образуются молекулярные орбитали в количестве (а), из них число связывающих орбиталей будет равно значению (б), а число разрыхляющих орбиталей равно значению (в). Выбрать правильный ответ.

- А) а)-2; б)-1; в)-1;
- В) а)-1; б)-2; в)-1;
- С) а)-1; б)-1; в)-1;
- Д) а)-2; б)-2; в)-1
- Е) а)-2; б)-2; в)-2

12. . По методу МО ЛКАО при комбинации атомных p-орбиталей образуются молекулярные орбитали в количестве (а), из них число связывающих орбиталей будет равно значению (б), а число разрыхляющих орбиталей равно значению (в). Выбрать правильный ответ.

- А) а)-6; б)-3; в)-3;
- В) а)-3; б)-2; в)-1;
- С) а)-3; б)-1; в)-6;
- Д) а)-2; б)-2; в)-3.
- Е) а)-2; б)-3; в)-3.

13. По методу МО ЛКАО комбинацией атомных р-орбиталей получают связывающие и разрыхляющие σ - и π -орбитали. Каково их значение?

- A) $\sigma_{\text{св.}} - 1$; $\sigma^* - 1$; $\pi_{\text{св.}} - 2$; $\pi^* - 2$;
- B) $\sigma_{\text{св.}} - 2$; $\sigma^* - 1$; $\pi_{\text{св.}} - 1$; $\pi^* - 2$;
- C) $\sigma_{\text{св.}} - 1$; $\sigma^* - 2$; $\pi_{\text{св.}} - 1$; $\pi^* - 2$;
- D) $\sigma_{\text{св.}} - 2$; $\sigma^* - 2$; $\pi_{\text{св.}} - 1$; $\pi^* - 1$.
- E) $\sigma_{\text{св.}} - 2$; $\sigma^* - 2$; $\pi_{\text{св.}} - 1$; $\pi^* - 0$.

14. Молекула кислорода является - (а) и имеет число неспаренных электронов, равное (б), которые располагаются на орбиталях (в). Выбрать правильный ответ.

- A) а)- парамагнитной; б)- 2; в) π^* ;
- B) а)- диамагнитной; б)- 2; в) π^* ;
- C) а)- парамагнитной; б)- 1; в) π^* ;
- D) а)- диамагнитной; б)- 1; в) π .
- E) а)- парамагнитной; б)- 1; в) π .

15. Молекулярный ион водорода H_2^+ имеет между атомами количество электронов, равное

- A) 1,
- B) 3,
- C) 2,
- D) 4.
- E) 0.

16. Обычное состояние молекулы водорода отличается от возбужденного состояния тем, что расположение электронов на молекулярных орбиталях будет следующим:

- A) обычное - $2\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $0\bar{e}$ на σ^* ; возбужденное - $1\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $1\bar{e}$ на σ^* ;
- B) обычное - $1\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $1\bar{e}$ на σ^* ; возбужденное - $2\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $0\bar{e}$ на σ^* ;
- C) обычное - $1\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $0\bar{e}$ на σ^* ; возбужденное - $2\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $0\bar{e}$ на σ^* ;
- D) обычное - $0\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $1\bar{e}$ на σ^* ; возбужденное - $0\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $2\bar{e}$ на σ^* .
- E) обычное - $2\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $1\bar{e}$ на σ^* ; возбужденное - $0\bar{e}$ на $\sigma_{\text{св.}}$, $2\bar{e}$ на σ^* .

17. Молекулярный ион водорода H_2^- имеет между атомами количество электронов, равное

- A) 3,
- B) 1,
- C) 2,
- D) 4.
- E) 0

18. Молекулярный ион водорода H_2^{2-} имеет между атомами количество электронов, равное

- A) 4,
- B) 1,
- C) 2,
- D) 3.
- E) 0

19. Если две атомные функции суммируются, то образуются молекулярные функции

- A) связывающих молекулярных орбиталей,
- B) разрыхляющих молекулярных орбиталей,
- C) узловых молекулярных орбиталей,
- D) нулевых молекулярных орбиталей.
- E) узловых атомных орбиталей,

20. Если две атомные функции вычитаются, то образуются молекулярные функции

- A) разрыхляющих молекулярных орбиталей,
- B) связывающих молекулярных орбиталей,
- C) узловых молекулярных орбиталей,
- D) нулевых молекулярных орбиталей.
- E) связывающих атомных орбиталей,

21. Граничные структуры – это валентные структуры, отличающиеся расположением

- A) электронов,
- B) ядер,
- C) нуклонов,
- D) нейтронов.
- E) протонов.

22. Резонансные структуры используют при

- A) качественной оценке реакционной способности органических соединений.
- B) подсчете выхода продуктов реакции,
- C) качественной и количественной оценке реакционной способности органических соединений,
- D) количественной оценке реакционной способности органических соединений,
- E) подсчете количества реагирующих веществ.

23. Гибридизация атомных орбиталей – это их

- A) смешивание
- B) перекрывание,,
- C) возмущение,
- D) вычитание.
- E) деление.

24. Первое валентное состояние атома углерода – это гибридизация

- A) sp^3 ;
- B) sp ;
- C) sp^2 ;
- D) dsp^2 .
- E) dsp^3 .

25. Второе валентное состояние атома углерода – это гибридизация

- A) sp^2 ;
- B) sp ;
- C) sp^3 ;
- D) dsp^2 .
- E) dsp^3 .

26. Третье валентное состояние атома углерода – это гибридизация

- A) sp ;
- B) sp^2 ;
- C) sp^3 ;
- D) dsp^2 .
- E) dsp^3

27. При sp^3 -гибридизации атома углерода направленные валентности имеют валентный угол, равный

- A) $109^{\circ}28'$,
- B) 120° ,
- C) 180° ,
- D) 60° .
- E) 110°

28. При sp^2 -гибридизации атома углерода направленные валентности имеют валентный угол, равный

- A) 120° ,
- B) $109^{\circ}28'$,
- C) 180° ,
- D) 60° .
- E) 110°

29. При sp -гибридизации атома углерода направленные валентности имеют валентный угол, равный

- A) 180° ,
- B) 120° ,
- C) $109^{\circ}28'$,
- D) 60° .
- E) 110°

30. При sp^3 -гибридизации атома углерода валентности имеют направленности

- A) тетраэдрические,
- B) тригональные,
- C) диагональные,
- D) ромбические.
- E) октаэдра

31. При sp^2 -гибридизации атома углерода валентности имеют направленности

- A) тригональные,
- B) тетраэдрические,
- C) диагональные,
- D) ромбические.
- E) октаэдра

32. При sp -гибридизации атома углерода валентности имеют направленности

- A) диагональные,
- B) тригональные,
- C) тетраэдрические,
- D) ромбические.
- E) октаэдра

33. Теорию гибридизации атома углерода создали ученые

- A) Полинг, Слейтер;
- B) Хюккель,
- C) Зелинский,
- D) Бутлеров.
- E) Марковников

34. Способность к перекрыванию гибридных орбиталей составляют значения
- A) $sp : sp^2 : sp^3 = 1,93 : 1,99 : 2,00$
 - B) $sp : sp^2 : sp^3 = 1,93 : 2,00 : 1,99$;
 - C) $sp : sp^2 : sp^3 = 1,99 : 1,93 : 2,00$;
 - D) $sp : sp^2 : sp^3 = 1,99 : 2,00 : 1,93$.
 - E) $sp : sp^2 : sp^3 = 1,93 : 1,99 : 2,00$
35. Сигма-связь образуется при перекрывании атомных орбиталей
- A) по оси молекулы,
 - B) перпендикулярно оси молекулы,
 - C) над и под плоскостью молекулы,
 - D) под углом в $109^{\circ}28'$.
 - E) под углом в 120°
36. Пи- связь образуется при перекрывании атомных орбиталей
- A) перпендикулярно оси молекулы
 - B) по оси молекулы,
 - C) под углом в $109^{\circ}28'$,
 - D) под углом в 120° .
 - E) под углом в 110°
37. Конформационный анализ – это изучение особенностей и условий существования
- A) поворотных изомеров,
 - B) геометрических изомеров,
 - C) оптических изомеров,
 - D) цис-, транс-изомеров.
 - E) диастереомеров.
38. Конформеры возникают при повороте вокруг связи
- A) сигма,
 - B) пи,
 - C) тау,
 - D) тройной.
 - E) двойной.
39. У бутана наиболее устойчивой конформацией является
- A) трансoidная,
 - B) заслоненная,
 - C) гош-конформация,
 - D) частично заслоненная.
 - E) син-конформация.
40. У бутана конформации по устойчивости располагаются в ряд:
- A) анти-конформация > гош-конформация > частично заслоненная > син-конформация;
 - B) син-конформация > гош-конформация > частично заслоненная > анти-конформация;
 - C) анти-конформация > син-конформация > частично заслоненная > гош-конформация;
 - D) гош-конформация > анти-конформация > частично заслоненная > син-конформация.
 - E) син-конформация > гош-конформация > анти-конформация > частично заслоненная.
41. При пониженной температуре преобладают конформеры
- A) анти-конформации,
 - B) син-конформации,

- С) гош-конформации,
- Д) частично заслоненные.
- Е) гош-конформации.

42 При повышенной температуре преобладают конформеры

- А) син-конформации,
- В) анти-конформации,
- С) гош-конформации,
- Д) частично заслоненные.
- Е) шахматной конформации.

43. Гетеролитический разрыв характерен для связи

- А) гетерополярной,
- В) гомеополярной,
- С) водородной,
- Д) донорно-акцепторной.
- Е) координационной.

44. Гомолитический разрыв характерен для связи

- А) гомеополярной,
- В) гетерополярной,
- С) водородной,
- Д) донорно-акцепторной.
- Е) координационной.

45. Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе общую электронную пару пользуются величиной

- А) относительной электроотрицательности,
- В) заряда ядра,
- С) относительной электроположительности,
- Д) заряда нуклона.
- Е) протонного магнитного резонанса.

46. Электроотрицательность атома фтора равно

- А) 4,
- В) 3,5;
- С) 2,1
- Д) 3.
- Е) 2,8.

47. У атомов О, Cl и Br электроотрицательность соответственно равна:

- А) 3,5; 3 и 2,8;
- В) 3; 3,5 и 2,8;
- С) 2,8; 3 и 3,5;
- Д) 2,8; 3,5 и 3.
- Е) 3,5; 2,8 и 3;

48. Электрический диполь – это

- А) система из двух зарядов, равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку, находящихся на определенном расстоянии друг от друга;
- В) система из трех зарядов, равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку, находящихся на определенном расстоянии друг от друга;

- С) система из двух зарядов, разных по абсолютной величине и противоположных по знаку, находящихся на определенном расстоянии друг от друга;
- Д) система из четырех зарядов, равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку, находящихся на определенном расстоянии друг от друга.
- Е) система из четырех зарядов, разных по абсолютной величине, но противоположных по знаку, находящихся на определенном расстоянии друг от друга.

49. Дипольный момент – это

- А) величина, являющаяся произведением абсолютного значения заряда электрона на расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов в молекуле.
- В) величина, являющаяся суммой абсолютного значения заряда электрона и расстояния между центрами положительных и отрицательных зарядов в молекуле;
- С) величина, являющаяся частным от деления абсолютного значения заряда электрона на расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов в молекуле;
- Д) система из двух зарядов, равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку, находящихся на определенном расстоянии друг от друга;
- Е)) величина, являющаяся разницей абсолютного значения заряда электрона и расстояния между центрами положительных и отрицательных зарядов в молекуле;

50. Дипольный момент молекулы является мерой (а) ее характеристики (б) и измеряется в величинах (в). Выбрать правильный ответ.

- А) а)-количественной, б)-полярности; в)-дебаях;
- В) а)-качественной, б)-поляризуемости, в)-дебаях;
- С) а)-качественной, б)-полярности, в)-ккал/моль;
- Д) а)-количественной, б)-поляризуемости, в)-ккал/моль.
- Е) а)-качественной, б)-энергии, в)-ккал/моль;

51. Если вектор суммарного дипольного момента трехатомной молекулы равен нулю, то пространственное строение молекулы

- А) линейное,
- В) пирамидальное
- С) тетраэдрическое,
- Д) призматическое.
- Е) октаэдрическая.

52. Если вектор суммарного дипольного момента трехатомной молекулы не равен нулю, то молекула

- А) полярная,
- В) неполярная,
- С) линейная,
- Д) плоская.
- Е) тригональная.

53. Если вектор суммарного дипольного момента четырехатомной молекулы равен нулю, то пространственное строение молекулы

- А) плоский треугольник,
- В) тетраэдр,
- С) пирамида,
- Д) призма.
- Е) октаэдр.

54. Если вектор суммарного дипольного момента четырехатомной молекулы не равен нулю, то пространственное строение молекулы

- A) пирамида,
- B) плоский треугольник,
- C) линейное,
- D) диагональное.
- E) в виде октаэдра.

55. Направление вектора дипольного момента в молекуле нитробензола идет

- A) в сторону нитрогруппы от кольца,
- B) в сторону от нитрогруппы к кольцу,
- C) в сторону орто-положения нитрогруппы относительно кольца,
- D) в сторону мета-положения нитрогруппы относительно кольца.
- E) в сторону пара-положения нитрогруппы относительно кольца.

56. Дипольный момент у фенилацетилена направлен в сторону

- A) этинильной группы от кольца
- B) орто-положения этинильной группы относительно кольца,
- C) мета-положения этинильной группы относительно кольца,
- D) кольца от этинильной группы,
- E) пара-положения этинильной группы относительно кольца.

57. Дипольный момент у толуола направлен в сторону

- A) кольца от метильной группы,
- B) орто-положения метила относительно кольца,
- C) метильной группы от кольца,
- D) мета-положения метила относительно кольца.
- E) пара-положения метила относительно кольца.

58. Дипольный момент у *n*-хлор - N,N-диметиланилина направлен в сторону

- A) атома хлора от кольца,
- B) диметиламино-группы от кольца,
- C) кольца от атома хлора,
- D) мета-положения от атома хлора кольца.
- E) пара-положения от атома хлора кольца.

59. Дипольный момент в молекуле фенилизонитрила направлен в сторону

- A) изонитрильной группы от кольца,
- B) кольца от изонитрильной группы,
- C) орто-положения относительно изонитрильной группы кольца,
- D) мета-положения относительно изонитрильной группы кольца.
- E) пара-положения относительно изонитрильной группы кольца.

60. В sp^2 -гибридном состоянии гибридные орбитали образуют связи вида (а), а негибридные – связи вида (б). Найти соответствие.

- A) а – сигма, б- пи;
- B) а- сигма, б- сигма;
- C) а –пи, б-сигма;
- D) а- пи, б- пи.
- E) а- пи, б- тау.

61. В этилене двойную связь рассматривают как связи:

- A) две равнозначные тау,
- B) две разные тау и пи,
- C) одна сигма, вторая тау,
- D) две сигма.
- E) две пи.

62. Тау-связи представления имеют место при оценке (а) соединения, а сигма-пи-представления – при оценк (б). Найти соответствие.

- A) а-качественная, б-количественная;
- B) а- количественная, б-качественная;
- C) а-качественная, б-качественная;
- D) а-количественная, б-количественная.
- E) а-количественная, б-при подсчете резонансных сруктур.

63. В случае этилена «банановые связи» представляют собой модель соединения двух тетраэдров

- A) по ребру, ,
- B) по вершине,
- C) по грани
- D) по основанию.
- E) один по вершине, другой по основанию.

64. По сигма связи (а) и по пи-связи (б) вращение вокруг связи атомов

- A) а-возодно, б-невозможно;
- B) а-невозможно, б-возможно;
- C) а-невозможно, б-невозможно;
- D) а-возможно, б-возможно.
- E) а-возможно при низких температурах, б-возможно при низких температурах.

65. Цис- и транс-изомеры – это изомеры

- A) конфигурационные,
- B) конформационные,
- C) структурные,
- D) оптические.
- E) при асимметричном атоме углерода.

66. Цис- изомер (а) и транс-изомер (б) – это такие пространственные изомеры, когда два или четыре заместители по отношению к плоскости двойной связи находятся у соседних углеродных атомов

- A) а- по одну сторону, б- по разным сторонам;
- B) а- по разным сторонам, б- по одну сторону;
- C) а- по одну сторону, б- по одну сторону;
- D) б- по разным сторонам, б- по разным сторонам.
- E) б- по разным сторонам, если радикал небольшой, б- по разным сторонам, если радикалы больших размеров.

67. Если один заместитель и атом водорода при двойной связи находятся по одну сторону от плоскости двойной связи, то это

- A) ни цис-, ни транс-изомер.
- B) транс-изомер,
- C) и цис- и транс-изомер,
- D) цис-изомер,

Е) структурный изомер.

68. Если два заместителя находятся у одного атома углерода при двойной связи по разные стороны от нее, то это

- А) ни цис-, ни транс-изомер.
- В) транс-изомер,
- С) и цис- и транс-изомер,
- Д) цис-изомер,
- Е) структурный изомер.

69. Если два заместителя находятся у соседних атомов углерода при двойной связи по разные стороны от нее, то это

- А) транс-изомер,
- В) ни цис-, ни транс-изомер.
- С) цис-изомер,
- Д) и цис- и транс-изомер.
- Е) структурный изомер.

70. Если два заместителя находятся у соседних атомов углерода при двойной связи по одну сторону от нее, то это

- А) цис-изомер,
- В) транс-изомер,
- С) и цис- и транс-изомер,
- Д) ни цис-, ни транс-изомер.
- Е) структурный изомер.

71. Если один заместитель и атом водорода при двойной связи находятся по разные стороны от плоскости двойной связи, то это

- А) ни цис-, ни транс-изомер.
- В) цис-изомер,
- С) транс-изомер,
- Д) и цис- и транс-изомер,
- Е) структурный изомер.

72. Если имеется три заместителя при двойной связи, то это

- А) ни цис-, ни транс-изомер,
- В) и цис- и транс-изомер,
- С) цис-изомер,
- Д) транс-изомер.
- Е) структурный изомер.

73. Если имеется четыре заместителя при двойной связи, то соотнесение изомера к цис- или транс-конфигурации определяют по

- А) самой длинной цепи, имеющую двойную связь;
- В) самой короткой цепи, имеющую двойную связь;
- С) самой разветвленной цепи с двойной связью,
- Д) неразветвленной цепи с двойной связью.
- Е) одинаковым радикалам.

74. Цис- изомер в транс- изомер переходить при обычных условиях реакции

- А) не может,
- В) легко переходит,

- С) может,
- Д) трудно переходит.
- Е) очень легко.

75. Цис-изомер может переходить в транс-изомер и наоборот при

- А) облучении и высокой температуре,
- В) действии концентрированных щелочей,
- С) действии концентрированных кислот,
- Д) действии катализаторов.
- Е) действии солей.

76. Цис-изомер превращается в транс-изомер при разрыве

- А) пи-связи,
- В) сигма-связи,
- С) сигма- и пи-связей,
- Д) обеих тау-связей.
- Е) сигма- и тау-связей,

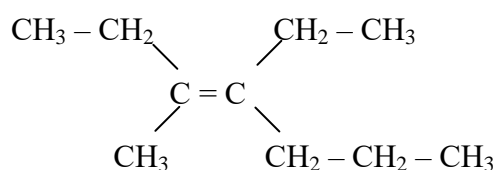
77. Бутен-1, бутен-2, циклобутан и метилциклопропан являются изомерами

- А) структурными,
- В) конформационными,
- С) геометрическими,
- Д) оптическими.
- Е) конфигурационными.

78. Низкомолекулярные конфигурационные изомеры (а) отличаются от конформационных (б) тем, что при обычных условиях их выделить в индивидуальном виде

- А) а – можно, б- нельзя ,
- В) а- нельзя, б- можно,
- С) а- нельзя, б-нельзя,
- Д) а- можно, б- можно.
- Е) а- как можно, так и нельзя, б- можно.

79. Соединение



относится к пространственному изомеру (а) и называется

- А) а- транс, 3-метил-4-этилгептен-3,
- В) а-цис, 3-метил-4-пропилгексен-3,
- С) а- цис, 2-этил-3-этилгексен-2,
- Д) а-транс, 2-этил-3-пропилпентен-2.
- Е) а-цис, 3,4-диэтилгексен-3.

80. Какой конфигурации молекулы дихлорэтилена симметричного соответствуют дипольные моменты, равные нулю (а), и равные 1,85 Дебая (б).

- А) б-цис, а-транс;
- В) б-транс, а-цис;
- С) а-цис, б-цис;
- Д) а-транс, б- транс.

Е) а,б-ни цис-, ни транс.

81. Тройная связь отвечает гибридизации атома углерода

- А) sp ,
- В) sp^2 ,
- С) sp^3 ,
- Д) dsp^2 .
- Е) dsp^3 .

82. Тройная связь – это сочетание связей

- А) двух пи и одной сигма,
- В) двух сигма и одной пи,
- С) трех пи,
- Д) трех сигма.
- Е) двух сигма и одной тау.

83. Направленность валентностей у углерода в sp -гибридизации

- А) диагональная,
- В) призматическая,
- С) тригональная,
- Д) тетраэдрическая.
- Е) октаэдрическая.

84. У ацетилена имеются связи

- А) три банановые,
- В) три сигма,
- С) три пи,
- Д) две сигма и одна пи.
- Е) две сигма и одна тау.

85. При образовании тау-связей в молекуле ацетилена два тетраэдра атомов углерода соединяются между собой

- А) гранями,
- В) ребром,
- С) вершинами,
- Д) двумя ребрами.
- Е) один вершиной, другой гранью.

86. Какие величины энергии принадлежат этану (а), этилену (б) и ацетилену (в)?

- А) а-350 кДж/моль, б-607,1 кДж/моль, в- 822,7 кДж/моль;
- В) а- 607,1 кДж/моль, б-350 кДж/моль, в- 822,7 кДж/моль;
- С) а- 822,7 кДж/моль, б-350 кДж/моль, в- 607,1 кДж/моль;
- Д) а- 607,1 кДж/моль, б-822,7 кДж/моль, в- 350 кДж/моль.
- Е) а- 822,7 кДж/моль, б-607,1 кДж/моль, в- 350 кДж/моль;

87. Этилены склонны к реакциям присоединения (а), а ацетилены – к (б).

- А) а- электрофильным, б- нуклеофильным;
- В) а- нуклеофильным, б-электрофильным;
- С) а- электрофильным, б-электрофильным;
- Д) а-нуклеофильным, б-нуклеофильным.
- Е) а-нуклеофильным, б-радикальным.

88. У олефинов идут реакции замещения по причине сопряжения

- A) сигма-пи,
- B) пи-пи,
- C) сигма-сигма,
- D) р-пи.
- E) р-р.

89. В жестких условиях при температуре 450°C у пропилена идет реакция хлорирования по механизму

- A) S_{R}
- B) S_{E}
- C) S_{N}
- D) A_{E}
- E) A_{N}

90. При хлорировании пропилена по реакции Львова образуется продукт реакции

- A) хлористый аллил,
- B) дихлорпропан вицинальный,
- C) дихлорпропан геминальный,
- D) аллен.
- E) хлористый метил и этилен.

91. Алкины по сравнению с алкенами с электрофилами активны

- A) менее,
- B) одинаковы,
- C) более,
- D) неразличимы.
- E) сильно.

92. Реакции алкинов с аминами, меркаптидами, алкоголями относят к реакциям присоединения

- A) нуклеофильным,
- B) электрофильным,
- C) радикальным,
- D) кислотным.
- E) основным.

93. Реакции с нуклеофилами у ацетиленовых углеводородов идут лучше по сравнению с этиленовыми углеводородами по причине строения молекулы ацетилена

- A) линейного,
- B) тригонального,
- C) призматического,
- D) пирамидального.
- E) октаэдрического.

94. Атаке нуклеофилом ядра ацетилена (а) по сравнению с его атакой ядра этилена (б) препятствуют электронные орбитали в количестве

- A) а-1, б-2;
- B) а-2, б-1;
- C) а-1, б-1;
- D) а-2, б-2.
- E) а-0, б-2

95. Самая полярная C – H –связь является при связи

- А) тройной,
- В) одинарной,
- С) двойной,
- Д) пи.
- Е) тау.

96. Наиболее характерными реакциями, отличающими тройную связь от двойной, являются реакции

- А) S_E
- В) S_N
- С) A_E
- Д) A_N
- Е) A_R

97. Чтобы отличить ацетилен от этилена, необходимо провести реакцию взаимодействия с

- А) с аммиачным раствором гидроксида серебра,
- В) водным раствором перманганата калия,
- С) водным раствором брома,
- Д) концентрированной серной кислотой.
- Е) концентрированной азотной кислотой.

98. Какая величина константы диссоциации соответствует ацетилену

- А) 10⁻²²,
- В) 10⁻⁴⁰,
- С) 10⁻¹⁸,
- Д) 10⁻¹⁶.
- Е) 10⁻¹⁰

99. Константы диссоциации веществ: CH₃COOH (а), H₂O (б), C₂H₅OH (в), C₂H₄ (г), C₂H₂ (д) - располагаются в ряд

- А) а > б > в > д > г;
- В) а > б > в > г > д;
- С) а > б > г > в > д;
- Д) а > в > б > г > д.
- Е) б > а > б > г > д.

100. Значения констант диссоциации: 10⁻⁵ (а), 10⁻¹⁶ (б), 10⁻¹⁸ (в), 10⁻²² (г), 10⁻⁴⁰ (д) относятся к соединениям:

- А) а-CH₃COOH, б- H₂O, в- C₂H₅OH, г-C₂H₂, д-C₂H₄.
- В) а- H₂O, б- CH₃COOH, в- C₂H₅OH, г-C₂H₂, д-C₂H₄;
- С) а- C₂H₂, б- H₂O, в- C₂H₅OH, г- CH₃COOH, д-C₂H₄;
- Д) а-CH₃COOH, б- H₂O, в- C₂H₂, г- C₂H₅OH, д-C₂H₄;
- Е) а-CH₃COOH, б- C₂H₂, в- H₂O, г- C₂H₅OH, д-C₂H₄;

101. Сопряженные двойные связи – это двойные связи ...

- А) чередующиеся с простыми,
- В) находящиеся рядом у одного атома углерода,
- С) кумулированные,
- Д) изолированные
- Е) находящиеся через две простые связи.

102. Каждый из атомов сопряженной системы имеет электрон на негибридной орбитали

- A) p
- B) s
- C) d
- D) f
- E) sp

103. Благодаря сопряжению p-электронов создается электронная система двойных связей

- A) единых,
- B) независимых
- C) изолированных,
- D) далеко отстоящих друг от друга.
- E) находящиеся через две простые связи.

104. В бутадиене-1,3 расстояние между $C_1 - C_2$ (а), $C_3 - C_4$ (б) и $C_2 - C_3$ (в) равно

- A) а-0,138 нм, б-0,138 нм, в-0,148 нм;
- B) а-0,138 нм, б-0,148 нм, в-0,148 нм;
- C) а-0,134 нм, б-0,138 нм, в-0,148 нм;
- D) а-0,148 нм, б-0,138 нм, в-0,148 нм.
- E) а-0,148 нм, б-0,148 нм, в-0,138 нм.

105. В бутадиене -1,3 присутствует сопряжение

- A) пи-пи,
- B) р-пи,
- C) сигма-пи,
- D) р-р.
- E) сигма-сигма.

106. В бутадиене-1,3 имеется негибридных орбиталей

- A) 4
- B) 3
- C) 2
- D) 1
- E) 0

107. Негибридные орбитали в молекуле бутадиена-1,3 образуют связи

- A) пи,
- B) сигма,
- C) тау,
- D) двойные.
- E) тройные.

108. При сложении четырех атомных p-орбиталей в бутадиене-1,3 образуются молекулярные орбитали в количестве

- A) 4
- B) 2
- C) 1
- D) 3
- E) 0

109. Число связывающих (а) и разрыхляющих (б) молекулярных орбиталей в молекуле бутадиена-1,3 равно

- A) a-2, б-2,
- B) a-1, б-3,
- C) a-3, б-1,
- D) a-4, б-0.
- E) a-3, б-0.

110. $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ в молекуле бутадиена-1,3 соответствуют

- A) ψ_1 - устойчивое состояние вне реакции, ψ_2 -в реакциях при нагревании, ψ_3 -в реакциях при облучении, ψ_4 -неустойчивое состояние вне обычных реакций;
- B) ψ_3 - устойчивое состояние вне реакции, ψ_2 -в реакциях при нагревании, ψ_1 -в реакциях при облучении, ψ_4 -неустойчивое состояние вне обычных реакций;
- C) ψ_2 - устойчивое состояние вне реакции, ψ_1 -в реакциях при нагревании, ψ_3 -в реакциях при облучении, ψ_4 -неустойчивое состояние вне обычных реакций;
- D) ψ_4 - устойчивое состояние вне реакции, ψ_2 -в реакциях при нагревании, ψ_3 -в реакциях при облучении, ψ_1 -неустойчивое состояние вне обычных реакций.
- E) ψ_4 - неустойчивое состояние вне реакции, ψ_2 -в реакциях при нагревании, ψ_3 -в реакциях при облучении, ψ_1 -устойчивое состояние вне обычных реакций.

111. $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ в молекуле бутадиена-1,3 соответствуют

- A) ψ_1, ψ_2 –связывающие МО, ψ_3, ψ_4 - разрыхляющие МО.
- B) ψ_1, ψ_4 –связывающие МО, ψ_3, ψ_2 - разрыхляющие МО;
- C) ψ_2, ψ_3 –связывающие МО, ψ_1, ψ_4 - разрыхляющие МО;
- D) ψ_1, ψ_3 –связывающие МО, ψ_2, ψ_4 - разрыхляющие МО;
- E) ψ_3, ψ_4 –связывающие МО, ψ_1, ψ_2 - разрыхляющие МО;

112. $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ в молекуле бутадиена-1,3 в молекулярных диаграммах имеют узлы электронной плотности, равные значению

- A) $\psi_1=0, \psi_2=1, \psi_3= 2, \psi_4=3$;
- B) $\psi_1=1, \psi_2=2, \psi_3= 2, \psi_4=3$;
- C) $\psi_1=0, \psi_2=2, \psi_3= 1, \psi_4=3$;
- D) $\psi_1=0, \psi_2=3, \psi_3= 2, \psi_4=1$.
- E) $\psi_1=1, \psi_2=3, \psi_3= 2, \psi_4=2$.

113. Переход от молекул с изолированными двойными связями к сопряженным сопровождается изменением энергии (а) и прочности (б) молекулы:

- A) а-уменьшением, б-увеличением;
- B) а-увеличением, б-уменьшением;
- C) а-увеличением, б-увеличением;
- D) а-уменьшением, б-уменьшением.
- E) а-уменьшением, б-уменьшением с разрывом энергии.

114. Передача эффекта заместителя сопряженной системы происходит на расстояние

- A) значительное, не затухая;
- B) малое, затухая;
- C) незначительное, затухая,
- D) значительное, затухая.
- E) незначительное, не затухая.

115. У бутадиена-1,3 реакции присоединения идут в основном в положения

- A) 1,4;
- B) 1,2,
- C) 3,4;

D) 2,3.

E) 1,3

116. Формула И.Тиле предполагает у углеродных атомов ненасыщенных систем остаточные

A) «парциальные валентности»

B) индексы валентности,

C) индексы реакционной способности,

D) «парциальные индексы».

E) электроны.

117. Остаточные «парциальные валентности» по И.Тиле в молекуле бутадиена-1,3

A) у C₂ и C₃ взаимно насыщаются, а у C₁ и C₄ остаются свободными;

B) у C₃ и C₄ взаимно насыщаются, а у C₁ и C₂ остаются свободными;

C) у C₁ и C₂ взаимно насыщаются, а у C₃ и C₄ остаются свободными;

D) у C₂ и C₄ взаимно насыщаются, а у C₃ и C₁ остаются свободными.

E) у C₁ и C₄ взаимно насыщаются, а у C₃ и C₂ остаются свободными.

118. У бутадиена-1,3 существует пространственная изомерия

A) s-цис- и s-транс,

B) цис- и транс-,

C) заслоненная,

D) заторможенная.

E) гош-конформация.

119. s-Цис-изомер бутадиена-1,3 по сравнению с его s-транс-изомером является

A) менее устойчивым,

B) более устойчивым,

C) одинаково устойчивыми,

D) более стабильными.

E) очень устойчивым.

120. . s-Цис-изомер бутадиена-1,3 по сравнению с его s-транс-изомером является

A) более реакционно способным,

B) менее реакционно способным,

C) одинаково реакционно способными,

D) менее активным.

E) не реакционно способным.

121. $\pi - \pi$ -Сопряжение диенов объясняет метод анализа строения этих углеводородов

A) делокализации,

B) гибридизации,

C) регигридизация,

D) тау-связей.

E) сигма- и пи-связей.

122. Анализ строения диенов по методу гибридизации – это рассмотрение...

A) изменения длин связей между атомами в связи с s-долей в гибридных орбиталях,

B) изменения направленности связей между атомами в связи с s-долей в гибридных орбиталях,

C) изменения поляризуемости связей между атомами в связи с s-долей в гибридных орбиталях,

- D) изменения направления полярности связей между атомами в связи с s-долей в гибридных орбиталях.
E) регибридизации.

123. В алициклическом ряду существенной изомерией является

- A) поворотная,
B) конфигурационная,
C) структурная,
D) оптическая.
E) геометрическая.

124. Устойчивость конформеров определяют факторы, в количестве

- A) 4
B) 3
C) 2
D) 1
E) 6

125. Устойчивость конформеров обуславливают факторы: а-Байеровское напряжение, б-напряжение Питцера, в-напряжение Прелога, г- ван-дер-ваальсовое напряжение, что соответствует

- A) а- отклонение валентных углов от тетраэдрического, б-отклонение от наиболее выгодной заторможенной конформации, в- напряжение при изменении межатомных расстояний в молекуле, г-отталкивание сближенных атомов;
B) а- отклонение валентных углов от тетраэдрического, б- напряжение при изменении межатомных расстояний в молекуле, в- отклонение от наиболее выгодной заторможенной конформации, г-отталкивание сближенных атомов;
C) а- отклонение от наиболее выгодной заторможенной конформации, б- отклонение валентных углов от тетраэдрического, в- напряжение при изменении межатомных расстояний в молекуле, г-отталкивание сближенных атомов;
D) а- отклонение валентных углов от тетраэдрического, б-отклонение от наиболее выгодной заторможенной конформации, в- отталкивание сближенных атомов, г-напряжение при изменении межатомных расстояний в молекуле.
E) а- отклонение валентных углов от тригонального, б-отклонение от наиболее выгодной заторможенной конформации, в- отталкивание сближенных атомов, г- напряжение при изменении межатомных расстояний в молекуле.

126. Теплота сгорания, приходящаяся на одну CH_2 -группу, равна для циклогексана (а), циклопентана (б), циклопропана (в) в кДж

- A) а-0, б-5,4; в-38,1;
B) а-5,4; б-0, в-38,1;
C) а-38,1; б-0, в-5,4;
D) а-5,4; б-38,1, в-0.
E) а-5,4; б-0,1, в-0.

127. Циклопропан является системой

- A) плоской.
B) диагональной,
C) пирамидальной,
D) неплоской,
E) тетраэдрической.

128. Валентные углы в циклопропане между атомами углерода равны

- A) 104°
- B) 120°
- C) 60°
- D) $109^{\circ}28'$.
- E) 100° .

129. В циклопропане C – C-связи являются

- A) банановые,
- B) пи,
- C) сигма,
- D) двойные.
- E) тройные.

130. Для тау-связей характерны реакции

- A) присоединения,
- B) замещения,
- C) обмена,
- D) отщепления.
- E) расщепления.

131. По сравнению с олефинами реакции присоединения электрофильного характера у циклопропана идут

- A) более пассивно,
- B) менее пассивно,
- C) более активно,
- D) более энергично.
- E) мгновенно.

132. При восстановлении циклопропана образуется

- A) пропан,
- B) бутан,
- C) метан,
- D) этан.
- E) метан и этан.

133. При наличии в кольце электроноакцепторных групп (COOH, CH=O и др.) размыкание циклов из-за сопряжения

- A) сильно затруднено,
- B) облегчается,
- C) идет очень активно,
- D) не влияет.
- E) идет мгновенно.

134. Присоединение гидробромида к бензоилциклопропану происходит с образованием продукта

- A) против правила Марковникова – $C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2Br$;
- B) по правилу Марковникова – $CH_3 - CH_2 - CHBr - CO - C_6H_5$;
- C) против правила Марковникова – $CH_3 - CH_2 - CHBr - CO - C_6H_5$;
- D) по правилу Марковникова – $C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2Br$.
- E) по правилу Марковникова – $C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_2Br$.

135. При гидрировании изопропилциклопропана из-за отсутствия сопряжения в молекуле образуется продукт

- A) 2,3-диметилбутан;
- B) диметилпропилметан,
- C) 2-метилпентан,
- D) гексан.
- E) пентан.

136. При гидрировании изопронилциклопропана вследствие наличия сопряжения в молекуле образуется продукт

- A) 2-метилпентан,
- B) 2,3-диметилпентан,
- C) диметилизопропилметан,
- D) гексан.
- E) пентан.

137. Циклопропен является соединением (а), вступает в реакции (б).

- A) а-малоустойчивый, б- полимеризации легко;
- B) а- очень устойчив, б- полимеризации нет;
- C) а-устойчивый, б-полимеризации трудно;
- D) а- малоустойчив, б- полимеризации нет.
- E) а- устойчив, б- полимеризация есть.

138. Дифенилциклопропенон является соединением

- A) очень устойчивым из-за присутствия сопряжения,
- B) малоустойчивым из-за присутствия сопряжения,
- C) устойчивым из-за отсутствия сопряжения,
- D) малоустойчивым из-за отсутствия сопряжения.
- E) неустойчивым из-за отсутствия сопряжения.

139. Самое высокое напряжение Байера испытывает

- A) циклопропан,
- B) циклопентан,
- C) циклобутан,
- D) циклогексан.
- E) циклогептан.

140. Самое низкое напряжение Питцера испытывает

- A) циклогексан,
- B) циклопентан,
- C) циклопропан,
- D) циклобутан.
- E) циклооктан.

141. Более устойчивой конформацией у циклогексана является

- A) кресло,
- B) конверт,
- C) ванна,
- D) твист.
- E) полукресло.

142. По устойчивости конформации циклогексана располагаются в ряд:

- A) кресло > твист > ванна > конверт;
- B) конверт > твист > ванна > кресло;
- C) кресло > ванна > твист > конверт;
- D) кресло > твист > конверт > ванна.
- E) конверт > ванна > твист > кресло;

143. Наименее напряженной является конформация у циклогексана

- A) кресло,
- B) ванна,
- C) твист,
- D) конверт.
- E) полукресло.

144. Аксиальными связями называются такие, которые

- A) параллельны между собой и перпендикулярны плоскости молекулы кольца;
- B) параллельны между собой и плоскости кольца;
- C) радиально расходятся к воображаемой окружности вокруг цикла;
- D) не параллельны между собой, но параллельны плоскости кольца.
- E) радиально расходятся к воображаемой окружности внутри цикла;

145. Экваториальными связями называются такие, которые

- A) радиально расходятся к воображаемой окружности вокруг цикла;
- B) параллельны между собой и перпендикулярны плоскости молекулы кольца;
- C) параллельны между собой и плоскости кольца;
- D) не параллельны между собой, но параллельны плоскости кольца.
- E) радиально расходятся к воображаемой окружности внутри цикла;

146. Чем больше экваториальных заместителей в кольце, тем изомер

- A) устойчивее,
- B) неустойчивее,
- C) малоустойчив,
- D) совсем неустойчив.
- E) легко распадается на составляющие атомы.

147. При конверсии кольца связи

- A) аксиальные становятся экваториальными и наоборот,
- B) экваториальные остаются таковыми, изменяются только аксиальные;
- C) аксиальные остаются таковыми, изменяются только экваториальные;
- D) связи остаются неизменными.
- E) все становятся аксиальными.

148. Наличие двойных связей в циклах приводят к системам (а) и способствуют реакциям (б).

- A) а- неустойчивым, б- полимеризации;
- B) а-устойчивым, б- замещения;
- C) а- неустойчивым, б- замещения;
- D) а-устойчивым, б- присоединения.
- E) а-устойчивым, б- замещения.

149. При увеличении числа двойных связей в циклах системы становятся

- A) неустойчивыми,
- B) устойчивыми,

- С) сверхстойчивыми,
- Д) очень прочными.
- Е) стабильными.

150. Циклические углеводороды с кратными связями в циклах отличаются от олефинов способностью к реакциям

- А) изомеризации.
- В) замещения,
- С) отщепления,
- Д) присоединения,
- Е) расщепления.

151. При окислении циклооктатетраена-1,3,5,7 образуется продукт

- А) терефталевая кислота,
- В) щавелевая кислота,
- С) бензол,
- Д) малеиновая кислота.
- Е) бензойная кислота.

152. К классу ароматических углеводородов простого типа с одним бензольным кольцом относят соединения с общей формулой

- А) $C_n H_{2n-6}$, при $n >$ или $= 6$,
- В) $C_n H_{2n-3}$, при $n >$ или $= 3$,
- С) $C_n H_{2n-2}$, при $n >$ или $= 6$,
- Д) $C_n H_{2n}$, при $n >$ или $= 6$.
- Е) $C_n H_{2n-4}$, при $n >$ или $= 4$,

153. Существование изомеров бензола экспериментально доказал

- А) Бейльштейн,
- В) Кекуле,
- С) Купер,
- Д) Бутлеров.
- Е) Марковников.

154. Циклическую формулу бензола с чередующимися пи-связями предложил

- А) Бейльштейн,
- В) Кекуле,
- С) Бутлеров,
- Д) Кольбе.
- Е) Марковников.

155. Порядок связи в молекуле бензола равняется

- А) 1,67;
- В) 2
- С) 1
- Д) 3
- Е) 1,4

156. Ароматическая связь в бензоле – это

- А) пи-электронный секстет,
- В) пи-электронный дублет,
- С) пи-электронный триплет,

- D) сигма-электронный секстет.
- E) сигма-электронный октет.

157. Атом углерода в молекуле бензола находится в гибридизации

- A) sp^2 ,
- B) sp ,
- C) sp^3 ,
- D) dsp^2 .
- E) dsp^3 .

158. Сопряженная система в молекуле бензола присутствует только тогда, когда система является

- A) плоской,
- B) неплоской,
- C) тетраэдрической,
- D) диагональной.
- E) октаэдрической.

159. Заместители оказывают действие на бензольное кольцо только в том случае, если они находятся

- A) в одной плоскости с кольцом,
- B) в разных плоскостях с кольцом,
- C) во взаимно перпендикулярных плоскостях с кольцом,
- D) во взаимно параллельных плоскостях с кольцом.
- E) в разных под углом расположенных плоскостях с кольцом,

160. Молекула циклооктатетраена симметричного является системой (а) и находится в пространстве в состоянии (б). Найти соответствие.

- A) а- неароматической, б- неплоском;
- B) а- ароматической, б- неплоском;
- C) а- неароматической, б- плоской;
- D) а- ароматической, б- плоской.
- E) а- неароматической, б- двух циклов.

161. По методу валентных связей учитывается резонансных структур молекулы бензола в количестве

- A) 5, две структуры Кекуле и три структуры Дьюара;
- B) 4, две структуры Кекуле и две структуры Дьюара;
- C) 5, три структуры Кекуле и две структуры Дьюара;
- D) 3, одна структура Кекуле и две структуры Дьюара.
- E) 2, одна структура Кекуле и одна структура Дьюара.

162. По методу молекулярных орбиталей при линейной комбинации р-атомных орбиталей в молекуле бензола образуются молекулярные орбитали в количестве

- A) 6
- B) 3
- C) 2
- D) 4
- E) 1

163. По методу молекулярных орбиталей при линейной комбинации р-атомных орбиталей в молекуле бензола образуются молекулярные орбитали

- А) три связывающие и три разрыхляющие,
- В) две связывающие и три разрыхляющие,
- С) три связывающие и две разрыхляющие,
- Д) одна связывающая и одна разрыхляющая.
- Е) две связывающие и одна разрыхляющая,

164. Введение в бензольное кольцо заместителей меняет порядок связей (а) в молекуле и распределение электронной плотности (б).

- А) а-существенно, б- насыщает или обедняет;
- В) а-существенно, б- не меняет;
- С) а- не существенно, б-не меняет;
- Д) а- не существенно, б- только обедняет кольцо электронами.
- Е) а- не существенно, б- только насыщает кольцо электронами.

165. Ароматичными системами являются шестичленные гетероциклы:

- А) пиридин, пиримидин;
- В) пиперидин, тетрагидрофуран;
- С) пиррол, тиофен;
- Д) фуран, имидазол.
- Е) пиррол, пиперидин.

166. Ароматичными системами являются пятичленные гетероциклы:

- А) пиррол, тиофен;
- В) пиримидин, пиррол;
- С) фуран, пиридин;
- Д) пиперидин, имидазол.
- Е) пиррол, пиперидин.

167. В молекуле имидазола два атома азота находятся в гибридизации (а), причем азот в NH-группе на негибридной орбитали несет число электронов (б), а азот в группе -N- на негибридной орбитали имеет число электронов, равное (в). Найти соответствие.

- А) а- sp^2 , б-2, в-1;
- В) а- sp^2 , б-1, в-2;
- С) а- sp , б-2, в-1;
- Д) а- sp , б-1, в-2.
- Е) а- sp , б-2, в-2.

168. Пиррол проявляет кислые свойства по гетероатому и ароматичные свойства полученного аниона пиррола по сравнению с самим пирролом

- А) увеличиваются из-за большей делокализации полного отрицательного заряда,
- В) уменьшаются из-за меньшей делокализации полного отрицательного заряда,
- С) увеличиваются из-за меньшей делокализации полного отрицательного заряда,
- Д) уменьшаются из-за большей делокализации полного отрицательного заряда.
- Е) уменьшаются из-за меньшей делокализации полного отрицательного заряда.

169. Пиридин по сравнению с пиримидином проявляет основные свойства

- А) больше,
- В) меньше,
- С) одинаково,
- Д) практически одинаково.

Е) отличные незначительно.

170. В молекулах фурана, пиррола и тиофена гетероатом находится в гибридизации (а), и на его негибридной р-орбитали находится электронов в количестве (б), участвующих в круговом сопряжении образования ароматической связи. Найти соответствие.

А) а - sp^2 , б-2;

В) а - sp, б-2;

С) а - sp^3 , б-2;

Д) а - sp^2 , б-1.

Е) а - sp, б-1;

171. Небензоидными ароматическими углеводородами называются такие, которые подчиняются правилу ароматичности Хюккеля

А) система должна быть замкнутой, плоской, сопряженной, а число электронов, образующих ароматическую связь, равно $4n+2$ при $n = 0,1,2$ и т.д.;

В) система должна быть замкнутой, плоской, сопряженной, а число электронов, образующих ароматическую связь, равно $2n+4$ при $n = 0,1,2$ и т.д.;

С) система должна быть замкнутой, неплоской, сопряженной, а число электронов, образующих ароматическую связь, равно $4n+2$ при $n = 0,1,2$ и т.д.;

Д) система должна быть замкнутой, плоской, несопряженной, а число электронов, образующих ароматическую связь, равно $4n+2$ при $n = 0,1,2$ и т.д..

Е) система должна быть замкнутой, неплоской, несопряженной, а число электронов, образующих ароматическую связь, равно $2n+2$ при $n = 0,1,2$ и т.д.;

172. Катион циклопропенилия является

А) ароматичным, число электронов, образующих ароматическую связь, равно 2,

В) неароматичным, число электронов, образующих ароматическую связь, равно 2,

С) ароматичным, число электронов, образующих ароматическую связь, равно 4,

Д) неароматичным, число электронов, образующих ароматическую связь, равно 4.

Е) ароматичным, число электронов, образующих ароматическую связь, равно 6.

173. Ароматичными являются небензоидные соединения

А) анион циклопентадиена, катион тропилия,

В) тетрагидробензол, циклооктатриен,

С) циклопентадиен, циклопропен,

Д) циклооктатетраен, циклогексадиен.

Е) анион циклогексатриена, анион циклопропена.

174. В качестве меры устойчивости ароматического ядра используют его

А) энергию резонанса (теплота гидрирования),

В) энергию изменения связей С-С в соседстве с кратными связями,

С) энергию уплощения при переходе плоского бензола к циклогексану в форме кресла,

Д) энергию сжатия связей при переходе из неплоских циклогексанов в плоский бензол.

Е) энергию изменения связей С-С в соседстве с простыми связями,

175. Главная энергетическая величина, обуславливающая устойчивость бензола, это...

А) энергия делокализации π -связей,

В) энергия резонанса,

С) энергия локализации π -связей в циклогексатриене,

Д) энергия сжатия связей при переходе из неплоских циклогексанов в плоский бензол.

Е) энергия изменения связей С-С в соседстве с простыми связями,

176. Ароматичными соединениями являются

- А) фенантрен, антрацен, нафталин,
- В) бензвален, призма Ладенбурга,
- С) бензол Дьюара, фульвен,
- Д) циклооктатетраен.
- Е) нафталин, фульвен.

177. Валентной изомерией называется переход соединения в изомерное

- А) за счет перераспределения простых и кратных связей в молекуле,
- В) за счет изменения конфигурации атомов в пространстве,
- С) за счет перераспределения углеродного скелета,
- Д) за счет изменения конформаций в молекуле.
- Е) за счет изменения конфигураций молекул.

178. У бензола существуют валентные изомеры, имеющие одну формулу C_6H_6 , но обладающие неплоским строением. Это

- А) бензвален, призма Ладенбурга, бензол Дьюара;
- В) бензвален, призма Ладенбурга, бензол Дьюара, фульвен;
- С) призма Ладенбурга, бензол Дьюара, фульвен;
- Д) бензвален, бензол Дьюара, фульвен.
- Е) призма Ладенбурга, фульвен;

179. Фульвен является структурным изомером бензола по причине

- А) плоского строения,
- В) неплоского строения,
- С) структуры со скрещенными связями,
- Д) структуры с длинной связью.
- Е) структуры с циклической связью,

180. Первый валентный изомер бензола – бензол Дьюара предложил Дьюар

- А) в 1867 г.,
- В) в 1869 г.,
- С) в 1937 г.,
- Д) в 1900 г.
- Е) в 1900 г.

181. Второй валентный изомер бензола с длинной связью – призма Ладенбурга открыт в

- А) 1869 г.,
- В) 1900 г.,
- С) 1867 г.,
- Д) 1937 г.
- Е) 1902 г.,

182. Третий валентный изомер бензола со скрещенными связями – бензвален- открыта

- А) Хюккелем в 1937 г.,
- В) Ладенбургом в 1869 г.,
- С) Дьюаром в 1867 г.,
- Д) Хюккелем в 1900 г.
- Е) Бутлеровым.

183. Валентные изомеры бензола легко переходят друг в друга

- A) при УФ-облучении.
- B) в присутствии катализаторов,
- C) в присутствии пероксидов,
- D) при высокой температуре,
- E) при действии концентрированных кислот.

184. Таутомеры – это изомеры

- A) отличающиеся формально лишь распределением электронов;
- B) структурные,
- C) конформационные,
- D) конфигурационные.
- E) оптические.

185. Пиримидин – это

- A) ароматическое соединение, в кольце которого находятся два атома азота в положении 1,3;
- B) ароматическое соединение, в кольце которого находятся два атома азота в положении 1,4;
- C) ароматическое соединение, в кольце которого находятся два атома азота в положении 1,2;
- D) ароматическое соединение, в кольце которого находятся три атома азота.
- E) ароматическое соединение, в кольце которого находятся четыре атома азота.

186. Энергия делокализации пиримидина равна

- A) 109,2 кДж/моль;
- B) 100 кДж/моль;
- C) 58 кДж/моль;
- D) 72 кДж/моль.
- E) 101 кДж/моль;

187. Атомы азота в пиримидине обладают индуктивным эффектом (а) и являются (б). Найти соответствие.

- A) а-отрицательным, б-электроноакцепторами;
- B) а-отрицательным, б- электронодонорами;
- C) а-положительным, б-электроноакцепторами;
- D) а-положительным, б- электронодонорами.
- E) а-нулевым, б- электронодонорами.

188. В молекуле пиримидина наблюдается наложение индуктивного и мезомерного эффектов

- A) сильное,
- B) слабое,
- C) незначительное,
- D) очень небольшое.
- E) малое.

189. Расположение атомов азота в положениях 1,3 в молекуле пиримидина число резонансных структур

- A) увеличивает,
- B) сводит к нулю,
- C) уменьшает,

- D) резко сокращает.
- E) сводит к единице.

190. Атомы азота в молекуле пиримидина обладают ориентацией

- A) согласованной,
- B) несогласованной,
- C) несовпадающей,
- D) совпадающей только в положении 2.
- E) совпадающей только в положении 3.

191. В резонансных структурах пиримидина стабилизируется положительный заряд в положениях

- A) 2, 4 и 6,
- B) 1, 3 и 5,
- C) 2 и 4,
- D) 1 и 3.
- E) 3 и 5.

192. Мезомерный и индуктивный эффект обоих атомов пиримидина действуют в молекуле в направлении

- A) одном, суммарно;
- B) противоположном друг другу,
- C) одном, но не суммарно;
- D) одном поэтапно.
- E) противоположном поэтапно.

193. Индуктивный эффект в молекуле пиримидина затухает по цепи и в положении 5 концентрируется

- A) избыток отрицательной сигма-электронной плотности,
- B) избыток положительной сигма-электронной плотности,
- C) недостаток отрицательной сигма-электронной плотности,
- D) недостаток положительной сигма-электронной плотности.
- E) недостаток положительной пи-электронной плотности

194. В положениях 2,4 и 6 молекулы пиримидина, где влияние индуктивного эффекта проявляется (а), закрепляется заряд (б). Найти соответствие.

- A) а-сильно, б- положительный сигма электронный заряд,
- B) а-слабо, б- отрицательный сигма-элетронный заряд,
- C) а- сильно, б- отрицательный сигма-элетронный заряд,
- D) а-слабо, б- положительный сигма-электронный заряд.
- E) а- сильно, б- отрицательный пи-элетронный заряд,

195. Мезомерный эффект в молекуле пиримидина появлению (а) зарядов в положениях 2, 4 и 6 способствует (б). не способствует (в). Найти соответствие.

- A) а-положительных, б;
- B) а- положительных, в;
- C) а-отрицательных, б;
- D) а- отрицательных, в,б.
- E) а-отрицательных, в;

196. В молекуле пиримидина возможна миграция протонов от атомов углерода в положениях (а) к соседним атомам по причине (б).

- A) а-2 и 5, б-нахождения этих атомов в одной плоскости;
- В) а-2 и 6, б-нахождения этих атомов в одной плоскости;
- С) а-2 и 4, б-нахождения этих атомов в одной плоскости;
- Д) а-2 и 5, б-нахождения этих атомов в разных плоскостях.
- Е) а-2 и 4, б-нахождения этих атомов в разных плоскостях.

197. рK_a пиримидина равно (а). пиридина – (б).

- A) а-1,3; б-5,2;
- В) а-2,2; б- 4;
- С) а- 5,2; б-1,3;
- Д) а- 1,9; б- 6,2.
- Е) а- 1,5; б- 6,4.

198. С увеличением числа атомов азота в шестичленных гетероциклах основность системы

- A) падает,
- В) увеличивается,
- С) резко возрастает,
- Д) усиливается.
- Е) достигает максимума.

199. Взаимодействие неподеленных электронных пар атомов азота с пи-электронами в ароматической системе приводит к

- A) уменьшению основности атомов азота пиримидина,
- В) увеличению основности атомов азота пиримидина,
- С) усилению основности атомов азота пиримидина,
- Д) возрастанию основности атомов азота пиримидина.
- Е) возрастанию основности атомов азота пиримидина в положении 1.

200. Индексы пи-электронной плотности в молекуле пиримидина показывают, что положение 2 в пиримидиновом цикле наиболее чувствительны к атакам

- A) нуклеофильным,
- В) радикальным,
- С) электрофильным,
- Д) протона.
- Е) нейтральных частиц.

201. Электрофильными центрами в молекуле пиримидина являются

- A) C₂, C₄ и C₆;
- В) C₂, C₃ и C₅;
- С) C₅, C₃ и C₆;
- Д) C₂, C₆ и C₅.
- Е) C₃, C₄ и C₅.

202. Нуклеофильными свойствами в молекуле пиримидина обладают

- A) C₅;
- В) C₃,
- С) C₂,
- Д) C₆.
- Е) C₄

203. В соединении 2-метилпиримидина существенное значение имеет

- A) отрицательный индуктивный эффект двух атомов азота,
- B) отрицательный индуктивный эффект одного атома азота,
- C) положительный индуктивный эффект двух атомов азота,
- D) положительный индуктивный эффект одного атома азота.
- E) положительный индуктивный эффект одного атома азота и одного атома углерода..

204. В соединении 4-метилпиримидина существенное значение имеет

- A) отрицательный индуктивный эффект одного атома азота,
- B) отрицательный индуктивный эффект двух атомов азота,
- C) положительный индуктивный эффект двух атомов азота,
- D) положительный индуктивный эффект одного атома азота.
- E) положительный индуктивный эффект двух атомов азота и двух атомов углерода.

205. В соединении 4-метилпиримидина по сравнению с 2-метилпиримидином положительный мезомерный эффект в виде

- A) сигма-пи-сопряжения больше,
- B) сигма-пи-сопряжения меньше,
- C) р-пи-сопряжения больше,
- D) р-пи-сопряжения меньше.
- E) пи-пи-сопряжения больше.

206. Более реакционно способным в реакциях с альдегидами является

- A) 4-метилпиримидин, так как у него больше $+M(\sigma-\pi)$,
- B) 4-метилпиримидин, так как у него меньше $+M(\sigma-\pi)$,
- C) 2-метилпиримидин, так как у него больше $+M(\sigma-\pi)$,
- D) 2-метилпиримидин, так как у него больше $+M(p-\pi)$.
- E) 2-метилпиримидин, так как у него больше $+M(p-p)$.

207. Пурин является конденсированной системой, состоящей из двух колец

- A) пиримидинового и имидазольного,
- B) пиримидинового и пиррольного,
- C) пиридинового и имидазольного,
- D) пиридинового и пиррольного.
- E) пиперидинового и пиррольного

208. Пурин открыт

- A) Э.Фишером в 1884 г.,
- B) Кольбе в 1880 г.,
- C) Э.Фишером в 1900 г.,
- D) Бутлеровым в 1886 г.
- E) Марковниковым в 1900 г.

209. В системе пурина наблюдается «переливание» электронной плотности

- A) из имидазольного кольца в пиримидиновое,
- B) из пиримидинового кольца в имидазольное,
- C) из имидазольного кольца в пиридиновое,
- D) из пиридинового кольца в имидазольное.
- E) из пиперидинового кольца в имидазольное.

210. В системе пурина наблюдается электронная плотность

- A) в избытке в имидазольном кольце, в недостатке в пиримидиновом кольце;
- B) в избытке в имидазольном кольце, в недостатке в пиридиноном кольце;

- С) в избытке в пиримидиновом кольце, в недостатке в имидазольном кольце;
- Д) в избытке в пиридиновом кольце, в недостатке в имидазольном кольце.
- Е) в избытке в пиперидиновом кольце, в недостатке в имидазольном кольце

211. Пурин является системой

- А) ароматической с делокализованными 10 $p(\pi)$ -электронами;
- В) неароматической с локализованными двойными связями;
- С) ароматической с делокализованными 8 $p(\pi)$ -электронами;
- Д) неароматической с локализацией электронов у атомов азота.
- Е) ароматической с делокализованными 12 $p(\pi)$ -электронами;

212. В молекуле пурина наблюдается

- А) локализация s - и p -электронов у атомов азота за счет сильного отрицательного индуктивного эффекта;
- В) локализация s - и p -электронов у атомов азота за счет сильного положительного индуктивного эффекта;
- С) делокализация s - и p -электронов у атомов азота за счет слабого отрицательного индуктивного эффекта;
- Д) делокализация s - и p -электронов у атомов азота за счет сильного положительного индуктивного эффекта.
- Е) делокализация s - и p -электронов у атомов азота за счет слабого положительного индуктивного эффекта;

213. В связи с дефицитом электронов в пиримидиновом ядре пурина и избытком электронов в имидазольном ядре существуют

- А) два диполя, направленные вдоль длинной оси в пиримидине и вдоль короткой оси в имидазоле;
- В) два диполя, направленные вдоль короткой оси в пиримидине и вдоль длинной оси в имидазоле;
- С) три диполя, два направлены вдоль длинной оси в пиримидине и один - вдоль короткой оси в имидазоле;
- Д) три диполя, один направлен вдоль длинной оси в пиримидине и два - вдоль короткой оси в имидазоле.
- Е) четыре диполя, два направлены вдоль длинной оси в пиримидине и два - вдоль короткой оси в имидазоле.

214. Пурин является системой

- А) ароматической с энергией делокализации 243, 6 кДж/моль,
- В) ароматической с энергией делокализации 203, 6 кДж/моль,
- С) неароматической с энергией делокализации 143, кДж/моль,
- Д) неароматической с энергией делокализации 443, кДж/моль.
- Е)) неароматической с энергией делокализации 243, кДж/моль,

215. Наличие электронодонорных групп в пиримидиновой части молекулы пурина будет

- А) способствовать восстановлению электронной плотности в имидазольном кольце.
- В) способствовать восстановлению электронной плотности в пиррольном кольце,
- С) способствовать восстановлению электронной плотности в пиридиновом кольце,
- Д) способствовать восстановлению электронной плотности в пиримидиновом кольце,
- Е) способствовать восстановлению электронной плотности в пиперимидиновом кольце

216. Присутствие электроноакцепторных групп в пиримидиновом кольце в еще большей степени электронную плотность

- A) понизит в имидазольном цикле,
- B) повысит в имидазольном цикле,
- C) понизит в пиримидиновом кольце,
- D) повысит в пиррольном кольце.
- E) повысит в тиазольном кольце.

217. В молекуле пурина протон находится у азота в положении

- A) 9
- B) 7
- C) 1
- D) 3
- E) 5

218. По методу МО при расчете электронных диаграмм пурина учитывают взаимодействие

- A) π -электронов в кольце и π -электронов с σ -электронами гетероатомов,
- B) только π -электронов в кольце
- C) только π -электронов с σ -электронами гетероатомов,
- D) σ -электронов гетероатомов.
- E) p -электронов гетероатомов.

219. Положительный заряд на атоме азота пиррольного типа -NH- в пурине обусловлен

- A) отталкиванием p -электронов азота σ -электронами этого же атома азота,
- B) вытягиванием p -электронов азота в кольцевую несопряженную систему,
- C) вытягиванием p -электронов азота в кольцевую сопряженную систему,
- D) вытягиванием p -электронов азота в локальную систему π -связей.
- E) вытягиванием p -электронов азота в локальную систему π - и сигма-связей.

220. Образование максимальной σ -электронной плотности на атоме азота группы -NH- в пурине может быть результатом

- A) взаимного отталкивания между π -электронами системы и σ -электронами азота,
- B) взаимного притяжения между π -электронами системы и σ -электронами азота,
- C) взаимного отталкивания между π -электронами системы и π электронами азота,
- D) взаимного отталкивания между σ -электронами системы и σ -электронами азота.
- E) взаимного притяжения между π -электронами системы и p -электронами азота,

221. Отталкивание p -электронов атома азота σ -электронами того же атома азота в пурине приводят к дальнейшей

- A) делокализации,
- B) локализации,
- C) концентрации на атоме азота,
- D) концентрации на атомах углерода.
- E) концентрации на атомах углерода и азота.

222. Образование максимальной σ -электронной плотности на атоме азота группы -NH- в пурине из-за отталкивания между π -электронами системы и σ -электронами азота, приводят к

- A) концентрации электронов в едином центре,
- B) делокализации электронов по всей системе,
- C) концентрации электронов в разных центрах,
- D) делокализации электронов внутри одного ядра.
- E) делокализации электронов внутри двух ядер.

223. Важным следствием отталкивания π -электронов от -NH- группы является

- A) σ -разряжение атомов углерода цикла, которые, обладая $\sigma(+)$ -зарядом, притягивают π -электроны.
- B) σ -разряжение атомов углерода цикла, которые, обладая $\sigma(-)$ -зарядом, притягивают π -электроны;
- C) σ -разряжение атомов углерода цикла, которые, обладая $\sigma(+)$ -зарядом, отталкивают π -электроны;
- D) σ -разряжение атомов углерода цикла, которые, обладая $\sigma(-)$ -зарядом, отталкивают π -электроны;
- E) π -разряжение атомов углерода цикла, которые, обладая $\sigma(-)$ -зарядом, отталкивает π -электроны;

224. В молекулярной диаграмме пурина атомы азота имеют σ -заряды:

- A) $N_1; N_3; N_7; N_9$ несут $\sigma(-)$ -заряды;
- B) $N_1; N_3; N_7$ несут $\sigma(-)$ -заряды; N_9 имеет $\sigma(+)$ -заряд;
- C) $N_1; N_3; N_7$ несут $\sigma(+)$ -заряды; N_9 имеет $\sigma(-)$ -заряд;
- D) $N_1; N_3; N_7; N_9$ несут $\sigma(+)$ -заряды.
- E) $N_1; N_3$ несут $\sigma(-)$ -заряды; $N_7; N_9$ имеет $\sigma(+)$ -заряд;

225. В молекулярной диаграмме пурина атомы азота имеют π -заряды:

- A) $N_1; N_3; N_7$ несут $\pi(-)$ -заряды; N_9 имеет $\pi(+)$ -заряд;
- B) $N_1; N_3; N_7; N_9$ несут $\pi(+)$ -заряды.
- C) $N_1; N_3; N_7; N_9$ несут $\pi(-)$ -заряды.
- D) $N_1; N_3; N_7$ несут $\pi(+)$ -заряды; N_9 имеет $\pi(-)$ -заряд.
- E) $N_1; N_3$ несут $\sigma(-)$ -заряды; $N_7; N_9$ имеет $\sigma(+)$ -заряд;

226. Наличие электронодонорных групп в пурине

- A) инактивирует ситему.
 - B) повышает физиологическое действие,
 - C) расширяет химическое поведение в различных реакциях,
 - D) повышает способность образовывать молекулярные комплексы,
 - E) повышает физиологическое и биологическое действие,
- Исключить неправильный ответ.

227. Низкая энергия высшей занятой молекулярной орбитали пурина показывает

- A) большие электронодонорные свойства молекулы,
- B) небольшие электронодонорные свойства молекулы,
- C) большие электроноакцепторные свойства молекулы,
- D) небольшие электроноакцепторные свойства молекулы.
- E) большие электроноакцепторные и небольшие электронодонорные свойства молекулы,

228. Атом N_9 пурина

- A) отдает свою неподеленную электронную пару в циклическую систему, заряжаясь положительно;
- B) отдает свою неподеленную электронную пару в циклическую систему, заряжаясь отрицательно;
- C) не отдает свою неподеленную электронную пару в циклическую систему, сохраняя отрицательный заряд;
- D) не отдает свою неподеленную электронную пару в циклическую систему, приобретая положительный заряд.
- E) не отдает свою неподеленную электронную пару в циклическую систему, приобретая положительный, затем отрицательный заряд.

229. В пуристине атомы N₁, N₃, N₇ свои неподеленные электронные пары

- A) сохраняют вне цикла, заряжаясь отрицательно;
- B) сохраняют в цикле, заряжаясь положительно;
- C) теряют при гибридизации,
- D) теряют при образовании циклической π-связи.
- E) теряют при разрушении циклической π-связи.

230. В пуристине атомы углерода

- A) обеднены электронной плотностью за счет отрицательного индуктивного эффекта атомов азота,
- B) обогащены электронной плотностью за счет отрицательного индуктивного эффекта атомов азота,
- C) обеднены электронной плотностью за счет положительного индуктивного эффекта атомов азота,
- D) обогащены электронной плотностью за счет положительного индуктивного эффекта атомов азота.
- E) обогащены электронной плотностью за счет отрицательного индуктивного эффекта атомов углерода.

231. В пуристине на атомах углерода локализуется положительный заряд

- A) на C₂ и C₈ больше, на C₄, C₅ и C₆ меньше.
- B) на C₄ и C₈ больше, на C₂, C₅ и C₆ меньше;
- C) на C₂ и C₅ больше, на C₄, C₈ и C₆ меньше;
- D) на C₂ и C₄ больше, на C₈, C₅ и C₆ меньше;
- E) на C₂ и C₃ больше, на C₄, C₈ и C₆ меньше;

232. В пуристине и аденине наибольшей основностью обладает (а), а в гуанине и гипоксантине (б). Найти соответствие.

- A) а-N₁, б-N₇
- B) а- N₇, б- N₁
- C) а- N₇, б- N₇
- D) а- N₁, б- N₁
- E) а- N₁, б- N₉

233. В пуристине реакции замещения идут в положения

- A) по атому C₆ – электрофильное и радикальное; по атомам C₂ и C₈ – нуклеофильное;
- B) по атому C₆ – электрофильное и нуклеофильное; по атомам C₂ и C₈ –радикальное;
- C) по атому C₆ –нуклеофильное и радикальное; по атомам C₂ и C₈ –электрофильное;
- D) по атому C₆ –радикальное; по атомам C₂ и C₈ – нуклеофильное и электрофильное.
- E) по атому C₆ –радикальное; по атомам C₇ и C₈ – нуклеофильное и электрофильное.

234. Порфин является структурой

- A) ароматической с 22 циклическими π-электронами,
- B) неароматической с 20 циклическими π-электронами,
- C) ароматической с 24 циклическими π-электронами,
- D) неароматической с 24 циклическими π-электронами.
- E) неароматической с 26 циклическими π-электронами

235. В структуру порфина входят

- A) 4 фрагмента молекул пиррола и 4 метиленовые группы в α-положениях пиррольных колец,

- В) 2 фрагмента молекул пиррола и 4 метиленовые группы в α -положениях пиррольных колец,
- С) 4 фрагмента молекул пиррола и 2 метиленовые группы в α -положениях пиррольных колец,
- Д) 2 фрагмента молекул пиррола и 2 метиленовые группы в α -положениях пиррольных колец.
- Е) 3 фрагмента молекул пиррола и 3 метиленовые группы в α -положениях пиррольных колец.

236. Порфириновые структуры с ионами металлов образуют комплексы биологически важных соединений. Например, с ионами железа образуют

- А) гемин,
- В) хлорофилл,
- С) витамин В₁₂,
- Д) витамин В₁.
- Е) витамин В₆.

237. Порфириновые структуры с ионами металлов образуют комплексы биологически важных соединений. Например, с ионами магния образуют

- А) хлорофилл,
- В) гемин,
- С) витамин В₁₂,
- Д) витамин В₆.
- Е) витамин В₁

238. Порфириновые структуры с ионами металлов образуют комплексы биологически важных соединений. Например, с ионами кобальта образуют

- А) витамин В₁₂,
- В) гемин,
- С) хлорофилл,
- Д) витамин В₆.
- Е) витамин В₁.

239. Энергия делокализации ароматической структуры порфина обладает энергией делокализации, равной

- А) 672 кДж/моль,
- В) 243 кДж/моль,
- С) 430 кДж/моль,
- Д) 150 кДж/моль.
- Е) 450 кДж/моль,

240. Как ароматическая система порфирин может взаимодействовать с электрофилами:

- А) гидроксिलироваться,
- В) нитроваться дымящей азотной кислотой,
- С) восстанавливаться в жестких условиях,
- Д) сульфироваться олеумом,
- Е) сульфохлорироваться.

Исключить неправильный ответ.

241. Особенность порфириновых структур заключается

- А) в сочетании прочности порфиринового скелета с лабильностью связей, возникающих при взаимодействии π -электронов порфина с d-электронами неорганического иона;

В) в сочетании непрочности порфиринового скелета с нелабильностью связей, возникающих при взаимодействии π -электронов порфина с d-электронами неорганического иона;

С) в сочетании прочности порфиринового скелета с нелабильностью связей, возникающих при взаимодействии π -электронов порфина с d-электронами неорганического иона;

Д) в сочетании непрочности порфиринового скелета с лабильностью связей, возникающих при взаимодействии π -электронов порфина с d-электронами неорганического иона.

Е) в сочетании непрочности порфиринового скелета с лабильностью связей, возникающих при взаимодействии сигма-электронов порфина с d-электронами неорганического иона.

242. Взаимодействие π -связей порфириновой системы с р-электронами атомов азота находит свое отражение в

А) таутомерных превращениях порфирина,

В) структурной изомерии порфирина,

С) оптической изомерии порфирина,

Д) геометрической изомерии порфирина.

Е) конфигурационной изомерии порфирина.

243. В атоме железа, входящем в порфириновую структуру, находится

А) на пяти 3d-орбиталях находится 6 электронов и на одной 4s-орбитали – 2 электрона,

В) на пяти 3d-орбиталях находится 5 электронов и на одной 4s-орбитали – 2 электрона,

С) на пяти 3d-орбиталях находится 5 электронов и на одной 4s-орбитали – 1 электрон,

Д) на пяти 3d-орбиталях находится 6 электронов и на одной 4s-орбитали – 0 электронов.

Е) на пяти 3d-орбиталях находится 4 электронов и на одной 4s-орбитали – 0 электронов.

244. В ионе Fe (III) в гемине находится электронов:

А) на пяти 3d-орбиталях находится 5 электронов и на одной 4s-орбитали – 0 электронов.

В) на пяти 3d-орбиталях находится 8 электронов и на одной 4s-орбитали – 0 электронов,

С) на пяти 3d-орбиталях находится 5 электронов и на одной 4s-орбитали – 2 электронов,

Д) на пяти 3d-орбиталях находится 6 электронов и на одной 4s-орбитали – 0 электронов,

Е) на пяти 3d-орбиталях находится 7 электронов и на одной 4s-орбитали – 0 электронов,

245. Распределение электронов по d-орбиталям в ионе Fe^{3+} меняется при взаимодействии иона с электронами

А) атомов азота пиррольных колец и имидазолов;

В) атомов азота пиррольных колец,

С) атомов азота имидазолов,

Д) π -связей системы.

Е) сигма-связей системы.

246. В гемине две связи атома железа с двумя атомами азота пиррольных колец носят характер

А) ковалентный, сильно полярный;

В) ковалентный неполярный,

С) ионный,

Д) донорно-акцепторный.

Е) сольватный

247. В гемине атом железа в результате образования ковалентной связи с атомами азота пирролов заряжаются

А) положительно,

В) отрицательно,

- С) не заряжается,
- Д) приобретает нуль.
- Е) меняет заряд.

248. В гемине железо образует связи между ионом железа и атомами азота пиррольных колец порфирина и атомами азота имидазола глобина:

- А) 6 координационных (4 в порфине и 2 с имидазолами глобина),
- В) 4 координационных (2 в порфине и 2 с имидазолами глобина),
- С) 6 координационных (2 в порфине и 4 с имидазолами глобина),
- Д) 3 координационных (2 в порфине и 1 с имидазолами глобина).
- Е) 5 координационных (4 в порфине и 1 с имидазолами глобина).

249. Координационные связи в гемине между ионом железа и атомами азота системы возникают благодаря гибридизации иона железа:

- А) d^2sp^3 .
- В) d^2sp ,
- С) dsp^3 ,
- Д) d^2sp^2 ,
- Е) dsp^2

250. В результате d^2sp^3 -гибридизации орбиталей в ионе железа происходит следующее:

- А) 3d-электроны «сгущаются» и появляются 6 вакантных орбиталей (3d-2, 4s-1 и 4p-3),
- В) 3d-электроны «сгущаются» и появляются 4 вакантных орбиталей (3d-2, 4s-1 и 4p-1),
- С) 3d-электроны «сгущаются» и появляются 3 вакантных орбиталей (3d-1, 4s-1 и 4p-1),
- Д) 3d-электроны «сгущаются» и появляются 5 вакантных орбиталей (3d-2, 4s-1 и 4p-2).
- Е) 3d-электроны «сгущаются» и появляются 7 вакантных орбиталей (3d-4, 4s-1 и 4p-2).

251. В результате d^2sp^3 -гибридизации орбиталей в ионе железа возникают координационные связи в количестве

- А) 6
- В) 5
- С) 4
- Д) 3
- Е) 7

252. При возникновении дативной связи «азот-железо» в гемине

- А) гетероциклическая система заряжается отрицательно, железо-положительно,
- В) гетероциклическая система заряжается положительно, железо-положительно,
- С) гетероциклическая система заряжается отрицательно, железо-отрицательно,
- Д) гетероциклическая система заряжается положительно, железо-отрицательно.
- Е) гетероциклическая система не заряжается, железо-отрицательно.

253. При возникновении донорно-акцепторной связи «азот-железо» в гемине

- А) гетероциклическая система заряжается положительно, железо-отрицательно.
- В) гетероциклическая система заряжается отрицательно, железо-отрицательно,
- С) гетероциклическая система заряжается положительно, железо-положительно,
- Д) гетероциклическая система заряжается отрицательно, железо-положительно,
- Е) гетероциклическая система не заряжается, железо-отрицательно.

254. Колебание электронной плотности на всех участках геминового комплекса приближается к

- А) ритмическому характеру биологических процессов,

- В) неритмическому характеру биологических процессов
- С) торможению биопроцессов,
- Д) обрыву ритмов биопроцессов.
- Е) скачку ритмов биопроцессов.

255. Ясность в решении проблемы переноса кислорода с помощью гемоглобина внесли работы

- А) М. Перутца,
- В) Бутлерова,
- С) Зинина,
- Д) Лондона.
- Е) Марковникова.

256. Когда одна из 4-х геминных групп в молекуле гемоглобина принимает кислород, то действует

- А) кооперативный эффект, из-за которого участие 3-х других геминных групп ослабевает.
- В) индуктивный эффект, из-за которого участие 3-х других геминных групп усиливается;
- С) кооперативный эффект, из-за которого участие 3-х других геминных групп усиливается;
- Д) электронный эффект, из-за которого участие 3-х других геминных групп ослабевает;
- Е) эффект сопряжения одной группы.

257. Связь кислорода с ионом Fe(II), имеющим высокоспиновую электронную конфигурацию, побуждает его перейти

- А) в низкоспиновую электронную конфигурацию с сжатием атомного радиуса железа на 13%;
- В) в низкоспиновую электронную конфигурацию с сжатием атомного радиуса железа на 53%;
- С) в низкоспиновую электронную конфигурацию с сжатием атомного радиуса железа на 3%;
- Д) в низкоспиновую электронную конфигурацию с сжатием атомного радиуса железа на 23%.
- Е) в сопряженную систему.

258. Сжатие атомного радиуса железа при взаимодействии его с кислородом позволяет иону железа

- А) «скользнуть» в плоскость порфиринового кольца совместно с имидазольным кольцом гистидинового фрагмента глобина на 1 \AA^0 ;
- В) «скользнуть» в плоскость порфиринового кольца совместно с имидазольным кольцом гистидинового фрагмента глобина на 12 \AA^0 ;
- С) «скользнуть» в плоскость порфиринового кольца совместно с имидазольным кольцом гистидинового фрагмента глобина на 15 \AA^0 ;
- Д) «скользнуть» в плоскость порфиринового кольца совместно с имидазольным кольцом гистидинового фрагмента глобина на 10 \AA^0 .
- Е) «скользнуть» в плоскость порфиринового кольца совместно с имидазольным кольцом гистидинового фрагмента глобина на 20 \AA^0 .

259. Переход от высокоспинового к низкоспиновому состоянию иона Fe(II) приводит к

- А) разрыву солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц гемоглобина, вовлекая их к взаимодействию с кислородом, образуя оксигемоглобин;
- В) восстановлению солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц гемоглобина, вовлекая их к взаимодействию с кислородом, образуя оксигемоглобин;

- С) восстановлению солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц гемоглобина, вовлекая их в реакции освобождения от кислорода, образуя дезоксигемоглобин;
- Д) разрыву солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц гемоглобина, вовлекая их в реакции освобождения от кислорода, образуя дезоксигемоглобин.
- Е) возникновению водородной связи.

260. Переход от низкоспинового к высокоспиновому состоянию иона Fe(II) приводит к

- А) восстановлению солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц гемоглобина, вовлекая их в реакции освобождения от кислорода, образуя дезоксигемоглобин;
- В) восстановлению солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц гемоглобина, вовлекая их к взаимодействию с кислородом, образуя оксигемоглобин;
- С) разрыву солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц гемоглобина, вовлекая их к взаимодействию с кислородом, образуя оксигемоглобин;
- Д) разрыву солевого мостика между полипептидными цепями соседних субъединиц гемоглобина, вовлекая их в реакции освобождения от кислорода, образуя дезоксигемоглобин.
- Е) возникновению водородной связи.

261. Порфириновые структуры типа гемина имеют особенность

- А) порфириновый скелет во много раз усиливает каталитическое действие железа в реакциях окисления и разложения,
- В) порфириновый скелет во много раз уменьшает каталитическое действие железа в реакциях окисления и разложения,
- С) порфириновый скелет во много раз усиливает каталитическое действие железа в реакциях синтеза кальция,
- Д) порфириновый скелет во много раз уменьшает каталитическое действие железа в реакциях разложения соединений кальция.
- Е) порфириновый скелет во много раз уменьшает каталитическое действие железа в реакциях разложения соединений фосфора.

262. Порфириновые структуры типа гемина входят в состав ферментов

- А) каталазы, пероксидазы, цитохромов;
- В) трансферазы, синтетазы;
- С) оксидазы, трансферазы,
- Д) уридазы, синтетазы.
- Е) синтетазы, аминазы.

263. Цитохромы – это вещества, участвующие в переносе

- А) электронов при окислительных процессах в клетках,
- В) протонов при окислительных процессах в клетках,
- С) нейтронов при окислительных процессах в клетках,
- Д) окси-группы при окислительных процессах в клетках.
- Е) ядер атомов.

264. Атомы и группы, подающие при сопряжении π -электроны – это

- А) электронодоноры и проявляют положительный эффект сопряжения.
- В) электронодоноры и проявляют отрицательный эффект сопряжения,
- С) электроноакцепторы и проявляют отрицательный эффект сопряжения,

- D) электроноакцепторы и проявляют положительный эффект сопряжения,
E) активные радикалы.

265. Атомы и группы, оттягивающие на себя π -электронное облако, являются

- A) электроноакцепторами и проявляют отрицательный эффект сопряжения,
B) электронодонорами и проявляют отрицательный эффект сопряжения,
C) электроноакцепторами и проявляют положительный эффект сопряжения,
D) электронодонорами и проявляют положительный эффект сопряжения.
E) активными радикалами.

266. Группы атомов ($C = C$, $N = N$), находящиеся рядом с группами, проявляющими + C или -C-эффекты, являются

- A) «проводниками» этих эффектов,
B) «тормозом» этих эффектов,
C) не влияют на эффекты,
D) «препятствием» этих эффектов.
E) терминаторами эффектов.

267. Явление винилологии заключается в

- A) сходстве реакционной способности одинаковых функциональных групп в молекулах, отличающихся друг от друга на группы $-CH = CH -$;
B) сходстве реакционной способности разных функциональных групп в молекулах, отличающихся друг от друга на группы $-CH = CH -$;
C) различии реакционной способности одинаковых функциональных групп в молекулах, отличающихся друг от друга на группы $-CH = CH -$;
D) различии реакционной способности разных функциональных групп в молекулах, отличающихся друг от друга на группы $-CH = CH -$.
E) различии реакционной способности разных и одинаковых функциональных групп в молекулах, отличающихся друг от друга на группы $-CH = CH -$.

268. К альдольной конденсации способны соединения с подвижным α -H – это $CH_3 - CH = O$ (а), $CH_3 - CH = CH - CH = O$ (б), $CH_3 - CH = CH - CH = CH - CH = O$ (в), реакционная способность которых

- A) одинаковая,
B) $a > б > в$;
C) $a > в > б$;
D) $б > а > в$.
E) $б > в > а$.

269. Соединения $CH_3 - CH = O$ (а), $CH_3 - CH = CH - CH = O$ (б), $CH_3 - CH = CH - CH = CH - CH = O$ (в), называются

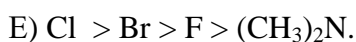
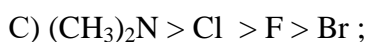
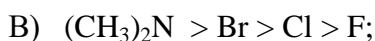
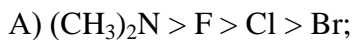
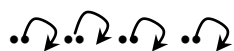
- A) винилогами,
B) аналогами,
C) структурными изомерами,
D) конформерами.
E) оптическими изомерами.

270. Влияние групп в молекуле, имеющей π -связь, через группы атомов ($-N = N -$), ($-C = N -$), ($-C \equiv C -$)

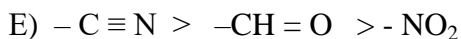
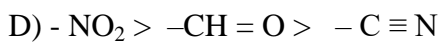
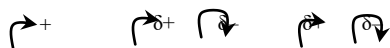
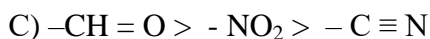
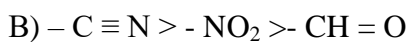
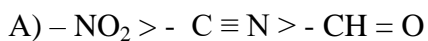
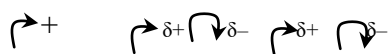
- A) передается,
B) прерывается,
C) заканчивается,

- D) тормозится.
E) «перескакивает».

271. Положительный эффект сопряжения убывает в ряду:



272. Отрицательный эффект сопряжения убывает в ряду:



273. Атомы галогена, связанные с ароматическим ядром или атомом, имеющим кратную связь, вследствие наличия у них неподеленных электронных пар, проявляют

- A) + C – эффект,
B) + I – эффект,
C) – C- эффект,
D) – I- эффект.
E) 0- эффект.

274. Эфирный кислород, связанный с ароматическим ядром или атомом, имеющим кратную связь, вследствие наличия у них неподеленных электронных пар, проявляют

- A) + C – эффект,
- B) + I – эффект,
- C) – C- эффект,
- D) – I- эффект.
- E) 0- эффект.

275. Атом азота, связанный с ароматическим ядром или атомом, имеющим кратную связь, вследствие наличия у них неподеленных электронных пар, проявляют

- A) + C – эффект,
- B) + I – эффект,
- C) – C- эффект,
- D) – I- эффект.
- E) 0- эффект.

276. Электронодонорные группы – это такие, которые проявляют

- A) + C – эффект,
- B) + I – эффект,
- C) – C- эффект,
- D) – I- эффект.
- E) 0- эффект.

277. Электроноакцепторные группы – это такие, которые проявляют

- A) – C- эффект,
- B) + I – эффект,
- C) + C – эффект,
- D) – I- эффект.
- E) 0- эффект.

278. Если группы, состоящие из разных атомов, соединенных кратными связями, в которых более электроотрицательные атомы стоят на конце, связаны с ароматическим ядром или с атомом, имеющим кратную связь, то они проявляют

- A) – C- эффект,
- B) + I – эффект,
- C) + C – эффект,
- D) – I- эффект.
- E) 0- эффект.

279. В нитробензоле появляется некоторое π -электронное облако между кратной связью или ароматическим ядром и нитрогруппой в результате

- A) – C- эффекта,
- B) + I – эффекта,
- C) + C – эффекта,
- D) – I- эффекта.
- E) 0- эффект.

280. Атомы элементов III периода, имеющие неподеленные электронные пары и вакантные d- орбитали, могут проявлять одновременно эффект сопряжения разных знаков, это...

- A) Al.
- B) S,

- C) P,
- D) Cl,
- E) N.

Исключить неправильный ответ.

281. Если в молекулу тиоанизола ввести в пара-положение нитро-группу, то атом серы проявляет эффект сопряжения, направленный

- A) в сторону ароматического кольца – это (3 рл – 2 рл-сопряжение),
- B) от ароматического кольца – это (3 рл – 2 рл-сопряжение),
- C) от ароматического кольца – это (2 рл – 3 d-сопряжение),
- D) в сторону ароматического кольца – это (2 рл – 3 d-сопряжение).
- E) от ароматического кольца – это (3 рл – 3 d-сопряжение),

282. Если в молекулу тиоанизола ввести в пара-положение амино-группу, то атом серы проявляет эффект сопряжения, направленный

- A) от ароматического кольца – это (2 рл – 3 d-сопряжение),
- B) в сторону ароматического кольца – это (3 рл – 2 рл-сопряжение),
- C) от ароматического кольца – это (3 рл – 2 рл-сопряжение),
- D) в сторону ароматического кольца – это (2 рл – 3 d-сопряжение).
- E) в сторону ароматического кольца – это (3 рл – 3 d-сопряжение).

283. Положительный эффект сопряжения уменьшается в ряду:

- A) $-NH_2 > -OH > -F$;
- B) $-F > -NH_2 > -OH$;
- C) $-NH_2 > -F > -OH$;
- D) $-F > -OH > -NH_2$.
- E) $-OH > -F > -NH_2$.

284. Отрицательный эффект сопряжения уменьшается в ряду:

- A) $-C=O > -C=NH > -C=C$,
- B) $-C=NH > -C=O > -C=C$,
- C) $-C=NH > -C=C > -C=O$,
- D) $-C=C > -C=NH > -C=O$.
- E) $-C=O > -C=C > -C=NH$

285. Эффект сопряжения уменьшается в ряду:

- A) $-O^- > -OH; > -COO^- > -COOH$;
- B) $-OH > -O^-; > -COO^- > -COOH$;
- C) $-O^- > -OH; > -COOH > -COO^-$;
- D) $-COOH > -COO^-; > -OH > -O^-$.
- E) $-COOH > -COO^-; > -O^- > -OH$.

286. Участие свободной d-орбитали атома серы в соединении $C_6H_5 - S - CF_3$ (а) по сравнению с соединением $C_6H_5 - S - CH_3$ (б) находится в зависимости:

- A) $a > б$,
- B) $a = б$,
- C) $б > a$,
- D) d-орбиталь не участвует.
- E) участвует f-орбиталь.

287. Соединения $C_6H_5 - S - CF_3$ (а) и $C_6H_5 - S - CH_3$ (б) обладают эффектами сопряжения:

- A) а- (– C); б- (– C);

- В) а – (+С); б – (- С);
 С) а – (+С); б – (+С);
 D) а – (- С); б – (+С).
 Е) а – (эффект поля); б – (+С).

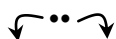
288. В соединениях $H_2N - C_6H_5$ (а) и $C_6H_5 - NO_2$ (б), у которых эффекты сопряжения разных знаков, сопряжение каждой группы в молекуле $H_2N - C_6H_4 - NO_2$ (в) изменяется:

- А) а – (-I), (+С); б - (-I), (- С); в – усиливается.
 В) а – (-I), (- С); б - (-I), (+С); в – усиливается;
 С) а – (-I), (+С); б - (-I), (- С); в –ослабевает;
 D) а – (-I), (+С); б - (-I), (+С); в – усиливается;
 Е) а – (-I), (- С); б - (-I), (- С); в – ослабевает.

289. В соединениях $Cl - C_6H_5$ (а) и $C_6H_5 - CN$ (б), у которых эффекты сопряжения разных знаков, сопряжение каждой группы в молекуле $Cl - C_6H_4 - CN$ (в) изменяется:

- А) а – (-I), (+С); б - (-I), (- С); в – усиливается.
 В) а – (-I), (- С); б - (-I), (+С); в – усиливается;
 С) а – (-I), (+С); б - (-I), (- С); в –ослабевает;
 D) а – (-I), (+С); б - (-I), (+С); в – усиливается;
 Е) а – (-I), (- С); б - (-I), (- С); в – ослабевает.

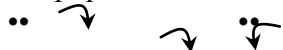
290. Если в молекуле между одинаковыми группами находится атом с неподеленной электронной парой, как в соединении *n, n'* - динитродифениламина



$O_2N - C_6H_4 - NH - C_6H_4 - NO_2$, то происходит

- А) «рассеивание» С-эффектов атома азота, общего для обеих сопряженных систем; их уменьшение на каждую систему;
 В) «рассеивание» С-эффектов нитро-групп, одинаковых для обеих сопряженных систем; их уменьшение на каждую систему;
 С) «рассеивание» С-эффектов атома азота, общего для обеих сопряженных систем; их увеличение на каждую систему;
 D) «рассеивание» С-эффектов нитро-групп, одинаковых для обеих сопряженных систем; их увеличение на каждую систему.
 Е) «рассеивание» С-эффектов нитро-групп, одинаковых для обеих сопряженных систем; их чередующиеся увеличение и уменьшение на каждую систему.

291. Если имеется скрещенная система сопряженных кратных связей, как в соединении *этилового эфира n-аминобензойной кислоты*



$H_2N - C_6H_4 - CO - OC_2H_5$, то происходит

- А) «рассеивание» С-эффектов $-C=O$ -группы, общей для обеих сопряженных систем, уменьшение влияния карбонила на аминфенильную и этоксильную группы;
 В) «рассеивание» С-эффектов $-C=O$ -группы, общей для обеих сопряженных систем, увеличение влияния карбонила на аминфенильную и этоксильную группы;
 С) «рассеивание» С-эффектов $-C=O$ -группы, общей для обеих сопряженных систем, уменьшение влияния карбонила на аминфенильную и увеличение на этоксильную группы;

Д) «рассеивание» С-эффектов –С=О-группы, общей для обеих сопряженных систем, увеличение влияния карбонила на аминофенильную и уменьшение на этоксильную группы.

Е) «рассеивание» С-эффектов –С=О-группы, общей для обеих сопряженных систем, попеременное увеличение влияния карбонила на аминофенильную и попеременное уменьшение на этоксильную группы.

292. По Бренстеду кислоты – это соединения,

А) способные к отдаче протона,

В) способные к присоединению протона,

С) с недостатком электронов,

Д) с свободными электронными парами.

Е) со свободными орбиталями центрального атома.

293. По Бренстеду основания – это соединения,

А) способные к присоединению протона,

В) способные к отдаче протона,

С) с недостатком электронов,

Д) с свободными электронными парами.

Е) со свободными орбиталями центрального атома.

294. В кислотно-основном уравнении: $HA + B \rightleftharpoons A^- + HB^+$ сопряженными кислотно-основными парами являются

А) HA и A^- ; B и HB^+ ;

В) HA и B; A^- и HB^+ ;

С) HA и HB^+ , A^- и B;

Д) HA и A^- , A^- и B.

Е) нет пар.

295. По Льюису кислотами называются вещества

А) с недостатком электронов,

В) способные к присоединению протона,

С) способные к отдаче протона,

Д) с свободными электронными парами.

Е) с несколькими свободными электронными парами.

296. По Льюису основаниями называются вещества

А) с свободными электронными парами.

В) способные к присоединению протона,

С) с недостатком электронов,

Д) способные к отдаче протона,

Е) со свободными орбиталями центрального атома.

297. Соединения H^+ , $AlCl_3$, R_3C^+ , BF_3 , Cl^+ являются

А) кислотами Льюиса,

В) основаниями Льюиса,

С) кислотами Бренстеда,

Д) основаниями Бренстеда.

Е) солями Льюиса.

298. Соединения $R_3N:$, $R-O-R$, $C=C$, $C \equiv C$, , Cl^- являются

А) основаниями Льюиса,

- В) кислотами Льюиса,
- С) кислотами Бренстеда,
- Д) основаниями Бренстеда.
- Е) солями Льюиса.

299. В органической химии определения кислот и оснований предпочтительнее по (а), потому что связано с понятиями (б):

- А) а- Льюису, б – электрофил, нуклеофил;
- В) а- Бренстеду, б – электрофил, нуклеофил;
- С) а – Льюису, б – протон, гидрокил;
- Д) а – Бренстеду, б – протон, гидроксил.
- Е) нет предпочтения.

300. Кислотный характер соединений может проявиться только в присутствии

- А) основания,
- В) катализаторов,
- С) кислоты,
- Д) промоторов.
- Е) соли.

301. Основной характер соединений может проявиться только в присутствии

- А) кислоты,
- В) катализаторов,
- С) основания,
- Д) промоторов.
- Е) соли.

302. Газообразный HCl не является кислотой, он становится ею в присутствии

- А) воды,
- В) формальдегида,
- С) спирта,
- Д) ацетона.
- Е) хлорида натрия.

303. Газообразный аммиак не является основанием, он становится им в присутствии

- А) воды,
- В) спирта,
- С) формальдегида,
- Д) ацетона.
- Е) хлорида натрия.

304. Амфотерные вещества проявляют свойства кислоты или основания в зависимости от

- А) химического окружения,
- В) агрегатного состояния,
- С) нагревания,
- Д) облучения.
- Е) катализатора.

305. Если В – сильное основание, то в уравнении $\text{НОН} + \text{В} = \text{НО}^- + {}^+\text{ВН}$ вода выступает как

- А) кислота,
- В) основание,

- С) сопряженная кислота,
- Д) сопряженное основание.
- Е) соль.

306. Если В – сильное основание, то в уравнении $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{B} = \text{CH}_3\text{COO}^- + {}^+\text{BH}$ уксусная кислота выступает как

- А) кислота,
- В) основание,
- С) сопряженная кислота,
- Д) сопряженное основание.
- Е) соль.

307. Если В – сильное основание, то в уравнении $\text{HOH} + \text{B} = \text{HO}^- + {}^+\text{BH}$ соединение ${}^+\text{BH}$ является

- А) слабой сопряженной кислотой,
- В) сильной кислотой,
- С) слабым сопряженным основанием,
- Д) сильным основанием.
- Е) солью.

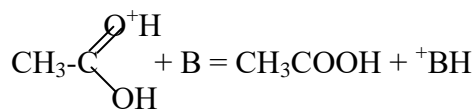
308. Если В – слабое основание, то в уравнении $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{B} = \text{H}_2\text{O} + {}^+\text{BH}$ вода выступает как

- А) основание,
- В) кислота,
- С) сопряженная кислота,
- Д) сопряженное основание.
- Е) катализатор.

309. Если В – слабое основание, то в уравнении $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{B} = \text{H}_2\text{O} + {}^+\text{BH}$ соединение ${}^+\text{BH}$ является

- А) сильной сопряженной кислотой,
- В) сильным основанием,
- С) слабой кислотой,
- Д) слабым сопряженным основанием.
- Е) катализатором.

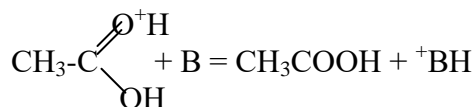
310. Если В – слабое основание, то в уравнении



уксусная кислота выступает как

- А) основание,
- В) кислота,
- С) сопряженное основание,
- Д) сопряженная кислота.
- Е) катализатор.

311. Если В – слабое основание, то в уравнении



соединение ${}^+\text{BH}$ является

- А) сильной сопряженной кислотой,
- В) сильным основанием,
- С) слабой кислотой,
- Д) слабым сопряженным основанием.
- Е) катализатором.

312. Соединения: вода, карбоновые кислоты, спирты образуют собственные акцепторы протонов, и называются

- A) амфотерными,
- B) кислотными,
- C) основными,
- D) нейтральными.
- E) солевыми.

313. Уравнение $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ отражает процесс

- A) автопротолиза,
- B) диссоциации,
- C) ионизации,
- D) обмена.
- E) замещения.

314. Уравнение $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O}^+\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$

отражает процесс

- A) автопротолиза,
- B) диссоциации,
- C) ионизации,
- D) обмена.
- E) замещения.

315. Уравнение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ отражает процесс

- A) автопротолиза,
- B) диссоциации,
- C) ионизации,
- D) обмена.
- E) замещения.

316. В соединении CH_3OH_2^+ присутствует связь

- A) донорно-акцепторная сигма,
- B) семиполярная,
- C) ионная,
- D) металлическая.
- E) водородная.

317. В соединении $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ - \text{O}^-$ присутствует связь

- A) семиполярная,
- B) донорно-акцепторная сигма,
- C) ионная,
- D) неполярная ковалентная.
- E) донорно-акцепторная сигма,

318. В соединении $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^+$ присутствует связь

- A) донорно-акцепторная пи-связь,
- B) донорно-акцепторная сигма связь,
- C) ионная,
- D) координационная.
- E) водородная.

319. В аллильном анионе и катионе присутствует р-л-сопряжение, которое является

- А) донорно-акцепторная пи-связью,
- В) донорно-акцепторная сигма связью,
- С) ионной связью,
- Д) координационной связью.
- Е) водородной связью.

320. Водородная связь тем прочнее, чем

- А) больше основность донора,
- В) больше электроотрицательность атома,
- С) больше атомный радиус,
- Д) меньше основность донора.
- Е) меньше электроотрицательность атома,

321. Энергия водородной связи уменьшается в ряду:

- А) $N > O > F$;
- В) $F > O > N$;
- С) $N > F > O$;
- Д) $O > N > F$.
- Е) $O > F > N$.

322. В димерной молекуле воды, где молекулы связаны водородной связью, одна молекула воды становится донором электронов и приобретает заряд (а), а другая молекула воды становится акцептором электронов и приобретает заряд (б). В результате взаимодействия двух молекул воды на атоме кислорода молекулы акцептора возникает дополнительный заряд (в). Найти соответствие.

- А) а – положительный, б – отрицательный, в – отрицательный.
- В) а – положительный, б – отрицательный, в – положительный;
- С) а – положительный, б – положительный, в – отрицательный;
- Д) а – отрицательный, б – положительный, в – отрицательный;
- Е) а – отрицательный, б – положительный, в – положительный.

323. Водородные связи образуются в результате проявления сил:

- А) кулоновского взаимодействия и переноса заряда,
- В) переноса заряда и магнитного взаимодействия,
- С) кулоновского и магнитного взаимодействия,
- Д) магнитного взаимодействия и отталкивания зарядов.
- Е) кулоновского взаимодействия и отталкивания зарядов.

324. Межмолекулярные водородные связи представляют собой в пространстве

- А) атомы $X - H \dots Y$, лежащие на прямой линии,
- В) атомы $X - H \dots Y$, лежащие не на прямой линии,
- С) атомы $X - H \dots Y$, лежащие под прямым углом друг к другу,
- Д) атомы $X - H \dots Y$, лежащие под острым углом друг к другу.
- Е) атомы $X - H \dots Y$, лежащие под тупым углом друг к другу.

325. Спирты образуют межмолекулярные водородные связи в виде

- А) цепей,
- В) тримеров,
- С) циклов,
- Д) димеров.
- Е) тетрамеров.

326. Карбоновые кислоты образуют, преимущественно ассоциаты с помощью межмолекулярных водородных связей в виде

- А) циклических димеров,
- В) цепей,
- С) циклических тримеров,
- Д) циклических тетрамеров.
- Е) шестичленных циклов.

327. Внутримолекулярная водородная связь в пространстве представляет собой

- А) шестичленный сопряженный цикл, в котором три атома X – Н...У не лежат в одной плоскости.
- В) семичленный сопряженный цикл, в котором три атома X – Н...У лежат в одной плоскости,
- С) семичленный цикл, в котором три атома X – Н...У не лежат в одной плоскости,
- Д) шестичленный несопряженный цикл, в котором три атома X – Н...У не лежат в одной плоскости,
- Е) восьмичленный цикл, в котором три атома X – Н...У не лежат в одной плоскости

328. Внутримолекулярные водородные связи по сравнению с межмолекулярными являются

- А) более прочными из-за сопряжения,
- В) менее прочными из-за отсутствия сопряжения,
- С) одинаковыми по прочности несопряженные системы,
- Д) одинаковыми по прочности сопряженные системы.
- Е) легко разрушаемыми.

329. Внутримолекулярная водородная связь, образованная в β-гликолях, образует

- А) шестичленный цикл без сопряжения,
- В) сопряженный шестичленный цикл,
- С) сопряженный семичленный цикл,
- Д) несопряженный семичленный цикл.
- Е) несопряженный восьмичленный цикл.

330. Внутримолекулярные водородные связи в β-гликолях по прочности занимают положение

- А) после межмолекулярной водородной связи,
- В) после внутримолекулярной сопряженной шестичленной циклической связи,
- С) после внутримолекулярной несопряженной шестичленной циклической связи,
- Д) после внутримолекулярной сопряженной семичленной циклической связи.
- Е) самое первое.

331. Металлоорганические комплексы образуют металлы, имеющие свободные

- А) d-орбитали,
- В) p-орбитали,
- С) s-орбитали,
- Д) f-орбитали.
- Е) s- и p-орбитали.

332. При координации металла с олефином занятая π-орбиталь олефина перекрывается со свободной орбиталью d-металла, имеющей гибридизацию

- А) dsp^2 .
- В) ds

- C) sp^2
- D) dsp^3
- E) dp^3

333. В металлоорганическом комплексе образуется координационная связь, имеющую симметрию

- A) сигма-связи,
- B) пи-связи,
- C) тау-связи,
- D) тройной связи.
- E) двойной связи.

334. В металлоорганическом комплексе происходит перекрывание заполненных орбиталей металла с вакантными разрыхляющими π^* -орбиталями олефина, образуя связь

- A) дативную,
- B) сигма,
- C) двойную,
- D) тау.
- E) тройную.

335. Кратная связь в металлоорганическом комплексе оказывается частично

- A) разорванной,
- B) двоевязанной,
- C) троевязанной,
- D) упрочненной.
- E) циклической.

336. Дативная связь в металлоорганическом комплексе общее связывание комплекса несколько

- A) упрочняет,
- B) разрушает,
- C) разрыхляет,
- D) удлиняет.
- E) укорачивает.

337. Металлоорганические комплексы используются в реакциях в качестве

- A) катализаторов,
- B) ингибиторов.
- C) промоторов,
- D) инициаторов.
- E) блокаторов.

338. Двойная связь является

- A) основанием Льюиса,
- B) основанием Бренстеда,
- C) кислотой Льюиса,
- D) кислотой Бренстеда.
- E) электрофилом.

339. π -Комплекс – это кислотно-основное взаимодействие, где кислотой является

- A) электрофил,
- B) нуклеофил,

- C) радикал,
- D) бирадикал.
- E) ион.

340. π -Комплекс – это кислотно-основное взаимодействие, где основанием является

- A) донор электронов,
- B) электрофил,
- C) радикал,
- D) бирадикал.
- E) ион.

341. σ -Комплекс – это кислотно-основное взаимодействие, где основанием является

- A) анион,
- B) катион,
- C) радикал,
- D) бирадикал.
- E) бион.

342. σ -Комплекс – это кислотно-основное взаимодействие, где кислотой является

- A) катион,
- B) анион,
- C) радикал,
- D) бирадикал.
- E) ион.

343. Легко присоединяются к олефинам кислоты, потому что двойная связь является

- A) основанием Льюиса,
- B) кислотой Льюиса,
- C) основанием Бренстеда,
- D) кислотой Бренстеда.
- E) ионом.

344. В олефинах σ -комплекс может

- A) присоединить электрофил.
 - B) перегруппироваться,
 - C) отщепить протон с образованием другого олефина,
 - D) присоединить нуклеофил,
 - E) присоединить анион.,
- Исключить неправильный ответ.

345. Роль π -комплекса – это

- A) пространственно ориентировать реагенты для реакции,
- B) быстро установить равновесие «реагент-продукт»,
- C) быстро установить равновесие «реагент-исходное вещество»,
- D) быстро установить равновесие «исходное вещество-продукт».
- E) медленно установить равновесие «реагент-продукт»,

346. Сила галогенов как кислот Льюиса возрастает с

- A) увеличением их электроотрицательности,
- B) уменьшением их электроотрицательности,
- C) увеличением радиуса их атомов,
- D) уменьшением их заряда.

Е) увеличением числа протонов.

347. В ряду галогенидов и интергалогенидов сила кислот Льюиса уменьшается в ряду:

- А) $\text{Br-Cl} > \text{I-Cl} > \text{Br-Br} > \text{I-Br} > \text{I-I}$;
- В) $\text{I-I} > \text{Br-Cl} > \text{Cl-Cl} > \text{I-Br} > \text{Br-Br}$;
- С) $\text{Br-Cl} > \text{I-I} > \text{I-Br} > \text{Br-Br} > \text{I-Cl}$;
- Д) $\text{Br-Cl} > \text{Cl-Cl} > \text{Br-Br} > \text{I-I} > \text{I-Br}$.
- Е) $\text{Br-I} > \text{Cl-Cl} > \text{Br-Br} > \text{I-I} > \text{I-I}$.

348. Йод является

- А) самой слабой кислотой Льюиса,
- В) самой сильной кислотой Льюиса,
- С) самым слабым основанием Льюиса,
- Д) самым сильным основанием Льюиса.
- Е) самым сильным основанием Бренстеда.

349. Кислотность всех галогенов и галогеноводородов повышается галогенидом

- А) натрия.
- В) алюминия,
- С бора,
- Д) железа,
- Е) цинка.

Исключить неправильный ответ.

350. Реакционная способность увеличивается в ряду:

- А) $\text{H-F} < \text{H-Cl} < \text{H-Br} < \text{H-I}$;
- В) $\text{H-I} < \text{H-Br} < \text{H-Cl} < \text{H-F}$;
- С) $\text{H-Br} < \text{H-I} < \text{H-F} < \text{H-Cl}$;
- Д) $\text{H-Br} < \text{H-Cl} < \text{H-F} < \text{H-I}$.
- Е) $\text{H-I} < \text{H-Cl} < \text{H-Br} < \text{H-F}$;

351. Реакционная способность уменьшается в ряду:

- А) $\text{CF}_3\text{COOH} > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$;
- В) $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{CF}_3\text{COOH}$;
- С) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{HCOOH}$;
- Д) $\text{HCOOH} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$.
- Е) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCOOH} > \text{CF}_3\text{COOH}$

352. Образование радикалов при крекинге высших парафинов относится к реакциям

- А) фрагментации,
- В) присоединения,
- С) перегруппировке,
- Д) обмена.
- Е) элиминирования.

353. При взаимодействии карбена с олефином происходит реакция

- А) внедрения,
- В) фрагментации,
- С) обмена,
- Д) отщепления.
- Е) перегруппировка.

354. Таутомерия и изомеризация относятся к реакциям

- A) перегруппировки,
- B) присоединения,
- C) фрагментации,
- D) внедрения.
- E) отщепленияю

355. Гетеролитические (а) и гомолитические (б) реакции относятся к

- A) а-ионным, б- радикальным;
- B) а-ионным, б- ионным;
- C) а- радикальным, б – ионным;
- D) а-радикальным, б-радикальным.
- E) каталитическим.

356. Синхронные реакции относятся к реакциям

- A) перициклическим,
- B) ионным,
- C) радикальным,
- D) бирадикальным.
- E) каталитическим.

357. Перициклические реакции – это такие, при которых перераспределение связей происходит

- A) без возникновения ионов или радикалов,
- B) только без возникновения радикалов,
- C) только без возникновения ионов,
- D) с возникновением и ионов, и радикалов.
- E) с возникновением ионов.

358. Ароматические углеводороды относятся к

- A) нуклеофилам,
- B) электрофилам,
- C) радикалам,
- D) бирадикалам.
- E) ионам.

359. Если субстратом является амин, а реагентом – галогеноалкан, то реакция является

- A) электрофильной,
- B) нуклеофильной,
- C) радикальной,
- D) нейтральной.
- E) каталитической.

360. Если субстратом является галогеноалкан, а реагентом амин, то реакция является

- A) нуклеофильной,
- B) электрофильной,
- C) радикальной,
- D) бирадикальной.
- E) каталитической.

361. Озон является реагентом

- A) электрофильным,

- В) нуклеофильным,
- С) радикальным,
- Д) бирадикальным.
- Е) ионным.

362. Реакции, протекающие в растворах или газах, относятся к

- А) гомогенным,
- В) гетерогенным,
- С) дисперсным,
- Д) каталитическим.
- Е) как гомо-, так и гетерогенным.

363. Реакции, протекающие в системе «вода-растительное масло», относят к

- А) гетерогенным,
- В) гомогенным,
- С) дисперсным,
- Д) каталитическим.
- Е) как гомо-, так и гетерогенным.

364. Если субстрат имеет третичный радикал, то идет реакция

- А) мономолекулярная,
- В) бимолекулярная,
- С) тримолекулярная,
- Д) радикальная.
- Е) полимолекулярная.

365. Если субстрат имеет первичный радикал, то идет реакция

- А) бимолекулярная,
- В) мономолекулярная,
- С) тримолекулярная,
- Д) радикальная.
- Е) полимолекулярная.

366. В случае реакции мономолекулярной основными требованиями являются

- А) энергетические,
- В) столкновение молекул,
- С) столкновение определенных участков молекул,
- Д) соударения молекул.
- Е) пространственные.

367. В случае реакции бимолекулярной основными требованиями являются

- А) столкновение определенных участков молекул,
- В) энергетические,
- С) колебание молекул,
- Д) вращение молекул.
- Е) поступательное движение молекул.

368. Реакции, в элементарном акте которых участвует одна частица, называются

- А) мономолекулярными,
- В) бимолекулярными,
- С) тримолекулярными,
- Д) тетрамолекулярными.

Е) полимолекулярными.

369. . Реакции, в элементарном акте которых участвует две частицы, называются

- А) бимолекулярными,
- В) мономолекулярными,
- С) тримолекулярными,
- Д) тетрамолекулярными.
- Е) полимолекулярными.

370. Мономолекулярная реакция (а) и бимолекулярная реакция (б) имеют порядок

- А) а-1, б-2;
- В) а-2, б-1;
- С) а-1, б-1;
- Д) а-3, б-2.
- Е) а-2, б-3.

371. В случае мономолекулярной реакции суммарная скорость реакции зависит

- А) от числа молекул, обладающих необходимой энергией;
- В) от растворителя,
- С) от частоты столкновений,
- Д) от катализатора.
- Е) от пространственных факторов.

372. В случае бимолекулярных реакций суммарная скорость зависит от

- А) частоты столкновений,
- В) числа молекул, обладающих необходимой энергией;
- С) катализатора,
- Д) растворителя.
- Е) пространственных факторов.

373. Органическая реакция пройдет до конца только в том случае, если система достигнет

- А) переходного состояния,
- В) исходного состояния,
- С) конечного состояния,
- Д) не имеет значения.
- Е) состояния покоя.

374. Смещение электронной плотности сигма-связи в сторону более электроотрицательного атома называется эффектом

- А) индуктивным-сигма,
- В) индуктивным пи,
- С) мезомерным,
- Д) сопряжения.
- Е) поля.

375. индуктивный сигма-эффект проявляется в случае

- А) как сигма-, так и пи-связей,
- В) только сигма связи,
- С) только пи-связи,
- Д) тау-связей.
- Е) ионных связей.

376. Гетероатомы в приведенных системах $C - O^+$, $C - N^+$, $C - S^+$, $C - P^+$ проявляют эффект

- A) отрицательный индуктивный
- B) отрицательный мезомерный,
- C) положительный мезомерный.
- D) положительный индуктивный,
- E) пространственный.

377. Группы с семиполярной связью ($C - \overset{+}{N} - \overset{-}{O}$) и кратной связью ($C=O$, $C=NR$)
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \cdot \\ \parallel \end{array}$

проявляют эффект

- A) отрицательный индуктивный
- B) отрицательный мезомерный,
- C) положительный мезомерный.
- D) положительный индуктивный,
- E) поля.

378. Отрицательный индуктивный эффект уменьшается в ряду:

- A) $F > O > N$;
- B) $N > O > F$;
- C) $F > N > O$;
- D) $O > F > N$.
- E) $N > F > O$;

379. Отрицательный индуктивный эффект уменьшается в ряду:

- A) $F > Cl > Br$;
- B) $Br > Cl > F$;
- C) $Cl > F > Br$;
- D) $F > Br > Cl$.
- E) $Br > F > Cl$;

380. Отрицательный индуктивный эффект уменьшается в ряду:

- A) $O^+ > N^+$; $O^+ > S^+ > Se^+$;
- B) $N^+ > O^+$; $O^+ > Se^+ > S^+$;
- C) $O^+ > N^+$; $O^+ > Se^+ > S^+$;
- D) $O^+ > N^+$; $O^+ > S^+ > Se^+$.
- E) $N^+ > O^+$; $N^+ > O^+ > Se^+$;

381. Отрицательный индуктивный эффект уменьшается в ряду:

- A) $OC(=O)CH_3 > OH > OCH_3$,
- B) $OCH_3 > OH > OC(=O)CH_3$,
- C) $OC(=O)CH_3 > OCH_3 > OH$,
- D) $OH > OCH_3 > OC(=O)CH_3$.
- E) $OH > OC(=O)CH_3 > OCH_3$.

382. В ряду $K > Na > Li$ имеет место эффект

- A) положительный индуктивный,
- B) отрицательный индуктивный,
- C) отрицательный мезомерный,
- D) положительный мезомерный.
- E) поля.

383. Положительный индуктивный эффект уменьшается в ряду:

- A) $C^- > N^- > O^-$;
- B) $N^- > O^- > C^-$;
- C) $N^- > C^- > O^-$;
- D) $C^- > O^- > N^-$.
- E) $O^- > N^- > C^-$.

384. Положительный индуктивный эффект уменьшается в ряду:

- A) $(CH_3)_3C > (CH_3)_2CH > CH_3CH_2 > CH_3 > H$;
- B) $(CH_3)_3C > (CH_3)_2CH > CH_3 > CH_3CH_2 > H$;
- C) $(CH_3)_2CH > (CH_3)_3C > CH_3CH_2 > CH_3 > H$;
- D) $(CH_3)_3C > (CH_3)_2CH > H > CH_3 > CH_3CH_2$.
- E) $H > CH_3 > CH_3CH_2 > (CH_3)_3C > (CH_3)_2CH$.

385. Соединение $CH_3 - CH_2 - CH_2 - O^-$ проявляет эффект

- A) положительный индуктивный,
- B) отрицательный индуктивный,
- C) отрицательный мезомерный,
- D) положительный мезомерный.
- E) поля.

386. В соединении $Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$ атом хлора действует на карбоксильную группу по эффекту

- A) поля,
- B) индуктивному,
- C) мезомерному,
- D) сопряжения.
- E) как индуктивному, так и мезомерному.

387. Полярный заместитель X при кратной связи поляризует соседний углеродный атом за счет эффекта

- A) индуктивного пи,
- B) индуктивного сигма,
- C) мезомерного,
- D) сопряжения.
- E) поля.

388. Смешивание p-орбиталей заместителя с π -орбиталями системы в статическом состоянии является эффектом

- A) мезомерным,
- B) поля,
- C) индуктивным,
- D) электромерным.
- E) резонансным.

389. Возникновение или возрастание эффекта смешивания p-орбиталей заместителя с π -орбиталями системы при приближении реагента является эффектом

- A) электромерным.
- B) индуктивным сигма,
- C) индуктивным пи,
- D) поля,
- E) резонансным.

390. Положительный мезомерный эффект, как и электромерный, уменьшается в ряду:

- A) $C > N > O > F$;
- B) $C > O > N > F$;
- C) $O > N > C > F$;
- D) $C > N > F > O$.
- E) $O > N > F > C$.

391. Положительный мезомерный эффект, как и электромерный, уменьшается в ряду:

- A) $F > Cl > Br > I$;
- B) $Cl > Br > I > F$;
- C) $I > Br > Cl > F$;
- D) $Cl > F > Br > I$.
- E) $I > Cl > Br > F$.

392. Положительный мезомерный эффект уменьшается в ряду:

- A) $NH_2 > NH - CO - CH_3 > NH - CH=O$;
- B) $NH - CH=O > NH_2 > NH - CO - CH_3$;
- C) $NH - CO - CH_3 > NH_2 > NH - CH=O$;
- D) $NH - CH=O > NH - CO - CH_3 > NH_2$.
- E) $NH - CO - CH_3 > NH - CH=O > NH_2$.

393. Отрицательный мезомерный эффект проявляют группы

- A) CO, NO_2, SO_2, CN ;
- B) CH_3, SO_3H, Cl, Br ;
- C) NH_2, SO_2, NO_2, CH_3 ;
- D) CO, CH_3, NO_2, Cl .
- E) CO, CH_3, NH_2, Cl .

394. В молекуле винилфторида присутствует эффект

- A) положительный мезомерный,
- B) отрицательный мезомерный,
- C) положительный индуктивный,
- D) отрицательный индуктивный.
- E) пространственный.

395. В молекуле фторвинила атом фтора является

- A) малоподвижным из-за положительного М (p-π-сопряжения),
- B) очень подвижным из-за отрицательного индуктивного эффекта,
- C) малоподвижным из-за отрицательного М (p-π-сопряжения),
- D) очень подвижным из-за положительного индуктивного эффекта.
- E) неподвижным из-за эффекта поля.

396. + М-эффект убывает в ряду:

- A) $NR_2 > OR > F$;
- B) $NR_2 > F > OR$;
- C) $OR > NR_2 > F$;
- D) $F > OR > NR_2$.

397. + М-эффект убывает в ряду:

- A) $O^- > OR > O^+R$;
- B) $O^+R > O^- > OR$;
- C) $OR > O^+R > O^-$;

- D) $O^- > O^+ R > OR$.
E) $OR > O^- > O^+ R$.

398. – М-эффект убывает в ряду:

- A) $NR_2^+ > NR > CR_2$;
B) $NR > CR_2 > NR_2^+$;
C) $NR_2^+ > CR_2 > NR$;
D) $CR_2 > NR > NR_2^+$.
E) $CR_2 > NR_2^+ > NR$.

399. В ряду ацетат-анион (1), ацетамидная группа (2), карбоксильная группа (3), сложноэфирная группа-этилкарбоксилат (4), альдегидная группа (5), хлорацильная группа (6) происходит увеличение внутренней мезомерии в порядке:

- A) $6 < 5 < 4 < 3 < 2 < 1$;
B) $6 < 5 < 3 < 4 < 2 < 1$;
C) $5 < 6 < 4 < 3 < 2 < 1$;
D) $6 < 5 < 4 < 2 < 1 < 3$.
E) $5 < 6 < 2 < 1 < 4 < 3$.

400. В ряду ацетат-анион (1), ацетамидная группа (2), карбоксильная группа (3), сложноэфирная группа-этилкарбоксилат (4), альдегидная группа (5), хлорацильная группа (6) происходит увеличение (– I) и (– M)- влияния на соседние группы в порядке:

- A) $1 < 2 < 3 < 4 < 5 < 6$;
B) $6 < 5 < 3 < 4 < 2 < 1$;
C) $5 < 6 < 4 < 3 < 2 < 1$;
D) $6 < 5 < 4 < 2 < 1 < 3$.
E) $5 < 6 < 1 < 4 < 3 < 2$.

401. В ряду ацетат-анион (1), ацетамидная группа (2), карбоксильная группа (3), сложноэфирная группа-этилкарбоксилат (4), альдегидная группа (5), хлорацильная группа (6) происходит увеличение реакционной способности C = O-группы (ацилирование) в порядке:

- A) $1 < 2 < 3 < 4 < 5 < 6$;
B) $6 < 5 < 3 < 4 < 2 < 1$;
C) $5 < 6 < 4 < 3 < 2 < 1$;
D) $6 < 5 < 4 < 2 < 1 < 3$.
E) $5 < 6 < 4 < 1 < 3 < 2$.

402. Гиперконъюгация или эффект Натана-Бекера уменьшается в ряду:

- A) $CH_3 > CH_3CH_2 > (CH_3)_2CH > (CH_3)_3C$;
B) $CH_3 CH_2 > CH_3 > (CH_3)_2CH > (CH_3)_3C$;
C) $CH_3 > CH_3CH_2 > (CH_3)_3C > (CH_3)_3CH$;
D) $(CH_3)_3C > CH_3CH_2 > (CH_3)_2CH > CH_3$.
E) $(CH_3)_3C > CH_3 > CH_3CH_2 > (CH_3)_2CH$.

403. Совокупность влияний всех электронных эффектов называется

- A) полярным эффектом,
B) эффектом поля,
C) совокупностью π-эффектов,
D) совокупностью σ-эффектов.
E) пространственным эффектом.

404. Существуют сопряжения:

- A) π - π -, p - π -, σ - π -, σ - p -, σ - σ -, π - d -;
- B) n - n -, n - p -, n - s -, s - s -, σ - σ -, π - d -;
- C) π - π -, p - π -, σ - π -, n - n -, n - p -,
- D) π - π -, p - π -, σ - π -, n - s -, s - s -.
- E) π - π -, p - π -, σ - π -, n - s -, s - p -.

405. При атаке субстрата с тыла в реакциях S_{N2} скорость реакции уменьшается в ряду:

- A) $CH_3X > CH_3CH_2X > (CH_3)_2CHX > (CH_3)_3CX$.
- B) $CH_3CH_2X > CH_3X > (CH_3)_2CHX > (CH_3)_3CX$;
- C) $CH_3X > CH_3CH_2X > (CH_3)_3CX > (CH_3)_2CHX$;
- D) $CH_3X > (CH_3)_3CX > (CH_3)_2CHX > CH_3CH_2X$;
- E) $CH_3CH_2X > CH_3X > (CH_3)_3CX > (CH_3)_2CHX$.

406. При латеральной атаке в реакции кетонов-(2,6-диметилацетофенона) с гидразином реакция конденсация

- A) не происходит по пространственным причинам,
- B) происходит легко,
- C) происходит с трудом из-за частичного закрытия кето-группы,
- D) происходит с 50% выходом.
- E) идет легко по эффекту поля.

407. При реакции кетонов с объемными заместителями с 2,4-динитрофенилгидразином процентный выход арилгидразонов снижается в ряду:

- A) $CH_3 - CO - CH_3 > C_2H_5 - CO - CH_3 > (CH_3)_2CH - CO - CH_3 > (CH_3)_3C - CO - CH_3$;
- B) $(CH_3)_3C - CO - CH_3 > C_2H_5 - CO - CH_3 > (CH_3)_2CH - CO - CH_3 > CH_3 - CO - CH_3$;
- C) $CH_3 - CO - CH_3 > (CH_3)_3C - CO - CH_3 > (CH_3)_2CH - CO - CH_3 > C_2H_5 - CO - CH_3$;
- D) $CH_3 - CO - CH_3 > C_2H_5 - CO - CH_3 > (CH_3)_3C - CO - CH_3 > (CH_3)_2CH - CO - CH_3$.
- E) $(CH_3)_3C - CO - CH_3 > (CH_3)_2CH - CO - CH_3 > CH_3 - CO - CH_3 > C_2H_5 - CO - CH_3$.

408. Пространственные затруднения влияют в случае фронтальной атаки при действии кислот на амины, а именно, основность

- A) $(C_2H_5)_2N > (C_2H_5)_3N$; 2,6-димерил-N,N-диметиланилин $>$ N,N-диметиланилин;
- B) $(C_2H_5)_3N > (C_2H_5)_2N$; 2,6-димерил-N,N-диметиланилин $>$ N,N-диметиланилин;
- C) $(C_2H_5)_2N > (C_2H_5)_3N$; N,N-диметиланилин $>$ 2,6-димерил-N,N-диметиланилин;
- D) $(C_2H_5)_3N > (C_2H_5)_2N$; N,N-диметиланилин $>$ 2,6-димерил-N,N-диметиланилин.
- E) $(C_2H_5)_2N = (C_2H_5)_3N$; N,N-диметиланилин = 2,6-димерил-N,N-диметиланилин;

409. При введении метильных групп в 2,6-положения N,N-диметиланилина реакции азосочетания не происходит из-за

- A) стерического ингибирования аминогруппы,
- B) доступности аминогруппы реагентам,
- C) усиления отрицательного заряда в пара-положении кольца,
- D) доступности аминогруппы растворителю.
- E) стерического активирования аминогруппы.

410. В механизме S_{N2} переходное состояние является

- A) не промежуточным соединением, оно обладает максимальной энергией по сравнению с исходным и конечным состоянием системы;
- B) промежуточным соединением, оно обладает минимальной энергией по сравнению с исходным и конечным состоянием системы;

- С) не промежуточным соединением, оно обладает минимальной энергией по сравнению с исходным и конечным состоянием системы;
- Д) промежуточным соединением, оно обладает средней энергией по сравнению с исходным и конечным состоянием системы.
- Е) промежуточным соединением, которое можно выделить.

411. В механизме S_{N2} конфигурация молекулы

- А) меняется на противоположную,
- В) не меняется,
- С) сохраняется на 50%,
- Д) обращается на 50%.
- Е) сохраняется на 25%,

412. При взаимодействии оптически активного спирта с *n*-толуолсульфохлоридом

- А) обращения конфигурации не происходит из-за отсутствия разрыва связи С-О;
- В) обращение конфигурации происходит легко,
- С) обращение конфигурации происходит на 50%,
- Д) обращение конфигурации происходит трудно из-за разрыва связи О-Н.
- Е) обращение конфигурации происходит на 25%,

413. Если на тозилат оптически активного спирта подействовать ацетат-ионом, то

- А) происходит обращение конфигурации молекулы из-за разрыва связи С-О,
- В) не происходит обращение конфигурации молекулы из-за разрыва связи С-О,
- С) происходит обращение конфигурации молекулы из-за разрыва связи О-Н,
- Д) не происходит обращение конфигурации молекулы из-за разрыва связи О-Н.
- Е) не происходит обращение конфигурации молекулы по пространственным факторам..

414. В реакцию по механизму S_{N2} вступают вещества с радикалом

- А) первичным,
- В) четвертичным,
- С) третичным,
- Д) не имеет значения.
- Е) как третичный, так и четвертичный.

415. В реакцию по механизму S_{N1} вступают вещества с радикалом

- А) третичным,
- В) четвертичным,
- С) первичным,
- Д) не имеет значения.
- Е) как третичный, так и четвертичный.

416. Реакция по механизму S_{N2} идет

- А) в одну стадию через переходное состояние,
- В) в две стадии с образованием карбокатиона,
- С) в одну стадию с образованием карбокатиона,
- Д) в две стадии через переходное состояние.
- Е) как в две стадии как через переходное состояние, так и с образованием карбокатиона.

417. Реакция по механизму S_{N1} идет

- А) в две стадии с образованием карбокатиона,
- В) в одну стадию через переходное состояние,
- С) в одну стадию с образованием карбокатиона,

- D) в две стадии через переходное состояние.
E) как в две стадии как через переходное состояние, так и с образованием карбокатиона.

418. Движущей силой реакции мономолекулярной является

- A) сольватация растворителем образовавшихся ионов при помощи лабильных химических связей,
B) сольватация растворителем образовавшихся ионов при помощи жестких химических связей,
C) сольватация растворителем только катионов,
D) сольватация растворителем только анионов.
E) отсутствие сольватации.

419. Катионы сольватируются за счет связей (а), а анионы – за счет связей (б):

- A) а-неподеленных пар электронов растворителя, б- водородных связей растворителя.
B) а-неподеленных пар электронов растворителя, б- неподеленных пар электронов растворителя;
C) а- водородных связей растворителя, б- водородных связей растворителя;
D) а- водородных связей растворителя, б- неподеленных пар электронов растворителя;
E) а- водородных связей растворителя, б- не сольватируются.

420. Рацемат может получиться только при механизме

- A) S_{N1}
B) S_{N2}
C) $S_{N(E-A)}$
D) S_{Ni}
E) S_R .

421. В классическом варианте механизма S_{N1} конфигурация молекулы

- A) сохраняется,
B) меняется частично,
C) меняется на противоположную,
D) меняется 50%.
E) меняется 25%.

422. При взаимодействии оптически активных спиртов с хлористым тионилем ($SOCl_2$) конфигурация молекулы делается (а), механизм которой (б).

- A) а-сохраняется, б- S_{Ni} ;
B) а-сохраняется, б- S_{N1} ;
C) а-обращается, б- S_{Ni} ;
D) а-обращается, б- S_{N2} .
E) а-обращается, б- S_R .

423. Нуклеофильность характеризуется

- A) передачей электронов атому углерода, является кинетическим параметром;
B) передачей электронов атому водорода, характеризует состояние равновесия;
C) передачей электронов атому углерода, характеризует состояние равновесия;
D) передачей электронов атому водорода, является кинетическим параметром.
E) передачей протонов.

424. Основность характеризуется

- A) передачей электронов атому водорода, характеризует состояние равновесия;
B) передачей электронов атому углерода, является кинетическим параметром;

- С) передачей электронов атому углерода, характеризует состояние равновесия;
D) передачей электронов атому водорода, является кинетическим параметром.
E) передачей протонов.

425. Если в качестве нуклеофилов выступает вода или ацетат-анион, то реакция замещения RHal идет по механизму

- A) S_{N1} ;
B) S_{N2} ;
C) S_{Ni} ;
D) S_{N2} C-типа.
E) S_R .

426. Если в качестве нуклеофила выступает этокси-анион, то реакция замещения RHal идет по механизму

- A) S_{N2} ;
B) S_{N1} ;
C) S_{Ni} ;
D) S_{N2} C-типа.
E) S_R .

427. Нуклеофильная реакционная способность падает в ряду:

- A) $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$; $RS^- > RO^-$;
B) $I^- > Cl^- > Br^- > F^-$; $RS^- > RO^-$;
C) $Br^- > I^- > Cl^- > F^-$; $RO^- > RS^-$;
D) $I^- > F^- > Cl^- > Br^-$; $RO^- > RS^-$;
E) $Br^- > F^- > I^- > Cl^-$; $RO^- > RS^-$;

428. Группы RO^- , HO^- , NH_2^- являются сильными основаниями и могут отщепляться от молекулы только в присутствии

- A) кислот,
B) оснований,
C) солей,
D) оксидов.
E) поваренной соли.

429. Реакции отщепления происходят в среде (а), в которых отрицательная частица выступает как (б) и атакует углеродный атом (в). Найти соответствие.

- A) а- спиртовой, б-основание, в-β;
B) а- спиртовой, б-основание, в-α;
C) а- водной, б-основание, в-β;
D) а- водной, б-основание, в- α.
E) а- кислой, б-основание, в- α.

430. Механизм E_1 – это

- A) мономолекулярный, радикал-третичный, идет в 2 стадии;
B) бимолекулярный, радикал – первичный, идет в 1 стадию;
C) мономолекулярный, радикал-первичный, идет в 2 стадии;
D) бимолекулярный, радикал – первичный, идет в 2 стадии.
E) бимолекулярный, радикал – третичный, идет в 1 стадию.

431. Механизм E_2 – это

- A) бимолекулярный, радикал – первичный, идет в 1 стадию;

- В) мономолекулярный, радикал-первичный, идет в 2 стадии;
- С) мономолекулярный, радикал-третичный, идет в 2 стадии;
- Д) бимолекулярный, радикал – первичный, идет в 2 стадии.
- Е) мономолекулярный, радикал-третичный, идет в 1 стадию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. Начала органической химии (в двух книгах). Книга I. – М.: Химия, 1974. – 624 с.
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. Начала органической химии (в двух книгах). Книга II. – М.: Химия, 1974. – 744 с.
3. П. Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1977. – 319 с.
4. Л.Физер, М. Физер. Органическая химия. Углубленный курс. (в двух томах). Том I. – М.: Химия, 1966. – 680 с.
5. Л.Физер, М. Физер. Органическая химия. Углубленный курс. (в двух томах). Том II. – М.: Химия, 1970. – 800 с.
6. А.М.Бутлеров. Лекции органической химии. Научное наследство. Т.18. – М.: Наука, 1990. – 624 с.
7. В.В.Перекалин, С.А.Зонис. Органическая химия. – М.: Просвещение, 1982. – 560 с.
8. Б.Н.Степаненко. Курс органической химии (в двух частях). Часть I. Алифатические соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 464 с.
9. Б.Н.Степаненко. Курс органической химии (в двух частях). Часть II. Карбоциклические и гетероциклические соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 302 с.
10. О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин. Органическая химия (в 4-х частях). Часть I. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 1999. – 2336 с.
11. О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин. Органическая химия (в 4-х частях). Часть II. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 623 с.
12. О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин. Органическая химия (в 4-х частях). Часть III. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 544 с.
13. О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин. Органическая химия (в 4-х частях). Часть IV. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 726 с.
14. Э. Илиел. Основы стереохимии. – М.: Мир, 1971. – 108 с.
15. Э. Илиел. Стереохимия соединений углерода. – М.: Мир, 1965. – 460 с.
16. В.М.Потапов. Стереохимия. – М.: Химия, 1976. – 696 с.
17. М.Ногради. Стереохимия. Основные понятия и приложения – М. Мир, 1984. – 392 с.
18. В.Крам, Дж.Хэммонд. Органическая химия.–М.: Мир, 1964.–714 с.
19. Н.В. Васильева, Т.А. Смолина, В.К. Тимофеева, Н.Б. Куплетская, О.А. Птицына. Органический синтез. – М.: Просвещение, 1986. – 367 с.
20. А.Л.Терней. Современная органическая химия (в двух томах). Том I. – М.: мир, 1981. – 659 с.
21. А.Л.Терней. Современная органическая химия (в двух томах). Том II. – М.: мир, 1981. – 632 с.
22. Ф.Кери, Р.Сандбенг. Углубленный курс органической химии (в двух книгах). Книга первая. Структура и механизмы. – М.: Химия, 1981. – 520 с.
23. Ф.Кери, Р.Сандбенг. Углубленный курс органической химии (в двух книгах). Книга вторая. Реакции и синтезы. – М.: Химия, 1981. – 456 с.

24. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Кн. 1: Основной курс. – М.: Дрофа, 2003. – 640 с.
25. Дж.Робертс, М.Касерио. Основы органической химии (в двух томах). Том I. – М.: Мир, 1978. – 842 с.
26. Дж.Робертс, М.Касерио. Основы органической химии (в двух томах). Том II. – М.: Мир, 1978. – 888 с.
27. Н.А.Преображенский, Р.П.Евстигнеева. Химия биологически активных природных соединений. – М.: Химия, 1976. – С.9 – 100.
28. А.С.Днепровский, Т.И.Темникова. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1979. – 520 с.
29. Л.А.Яновская. Современные теоретические основы органической химии. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
30. В.И.Иванский. Химия гетероциклических соединений. – М.: Высшая школа, 1978. – 559 с.
31. Ю.С.Шабаров. Органическая химия. – СПб.: Лань, 2011. – 848 с.
32. В.Ф.Травень. Органическая химия (в трех томах). Том I. – М.: БИНОМ. Л3,2013. – 368 с.
33. В.Ф.Травень. Органическая химия (в трех томах). Том II. – М.: БИНОМ. Л3,2013. – 517 с.
34. В.Ф.Травень. Органическая химия (в трех томах). Том III. – М.: БИНОМ. Л3,2013. – 388 с.

Череватова Н.К.

Актуальные проблемы современной органической химии

Учебное пособие для студентов и магистрантов педагогических специальностей

Объем 28, 5 п.л. Тираж 500 экз. Бумага офсетная. Заказ №

*Сверстано и отпечатано в редакционно-издательском центре
Западно-Казахстанского университета им. М. Утемисова
г. Уральск, пр-т Н.Назарбаева, 162.*