

2022

Министерство науки и высшего образования РФ

ИФХЭ РАН, РУДН, Университет Синергия,
МУ Реавиз

**А.В. Афанасьев, Е.В. Белова, К.Э. Герман,
А.П. Новиков**

**Номенклатура, электронное строение
органических соединений и новые подходы
к оценке их реакционной способности**

Учебное пособие

**Издательский дом «Граница»
Москва
2022**



Рецензенты: д-р хим. наук, гл. н.с. ИБАВ РАН В.Е. Баулин, гл. н. сотр. ИФХЭ РАН, д-р хим. наук, проф., заслуженный работник науки В.Ф. Перетрухин

Афанасьев А. В., Белова Е. В., Герман К. Э., Новиков А. П. Номенклатура, электронное строение органических соединений и новые подходы к оценке их реакционной способности. Учебное пособие / Москва, Издательский дом «Граница», 2022, 110 с.

Данное пособие посвящено важнейшим основам органической химии - классификации, номенклатуре, электронному строению и оценке реакционной способности органических соединений в соответствии с содержанием Государственных образовательных стандартов и программой дисциплин «Органическая химия», «Биоорганическая химия».

Наряду с изложением теоретического материала по некоторым разделам органической химии в пособии представлены решения эталонных задач по каждому разделу, а также вопросы и задачи для самостоятельной работы.

В последнее время для оценки потенциальной реакционной способности биомолекул по отношению к активным центрам рецепторов и ферментов предложен новый количественный метод сравнения поверхностей Хиршфельда. Ввиду особой значимости этих групп биоорганических соединений для биохимии человека мы сочли важным дать представление об этом методе, включив в данное учебное пособие соответствующую главу, специально написанную А.П. Новиковым.

Предназначено для самостоятельной работы студентов бакалавриата, обучающихся по технологическим направлениям подготовки, а также для студентов медицинских вузов.

ISBN 978-5-9933-0408-3

© ИФХЭ РАН, РУДН, Университет Синергия, МУ Реавиз. Издательский дом «Граница», 2022.

©Афанасьев А.В., Белова Е.В., Герман К.Э., Новиков А.П., 2022.

Компьютерный дизайн: Афанасьев А.В.

СОДЕРЖАНИЕ

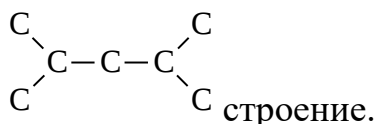
1.	КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	4
2.	ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	7
3	НОМЕНКЛАТУРА УГЛЕВОДОРОДОВ	10
4	НОМЕНКЛАТУРА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	24
	4.1. Производные углеводородов, название функциональных групп которых обозначаются префиксами	26
	4.2. Моно- и полифункциональные производные углеводородов, функциональные группы которых в названии цепи обозначаются суффиксами	31
	4.3. Номенклатура гетерофункциональных соединений	53
5	ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ. ГИБРИДИЗАЦИЯ И ГИБРИДНЫЕ ОРБИТАЛИ	55
6	ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ СОПРЯЖЕНИЯ	62
7	ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ. ИНДУКТИВНЫЕ И МЕЗОМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ	64
	7.1. Взаимное влияние непосредственно связанных атомов	
	7.2. Взаимное влияние атомов, непосредственно не связанных друг с другом	
	7.3. Взаимное влияние атомов в сопряженных системах	
8	ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	73
9	ЭТАЛОННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ	78
10	НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА	89
11	СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	109

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Наиболее прочной и малоизменяемой частью органического вещества является его углеродная цепь - «углеродный скелет». В зависимости от структуры углеродного скелета, все органические соединения классифицируют следующим образом:

Ациклические соединения (алифатические, жирные).

Углеродная цепь имеет нормальное (C-C-C-C) или разветвлённое

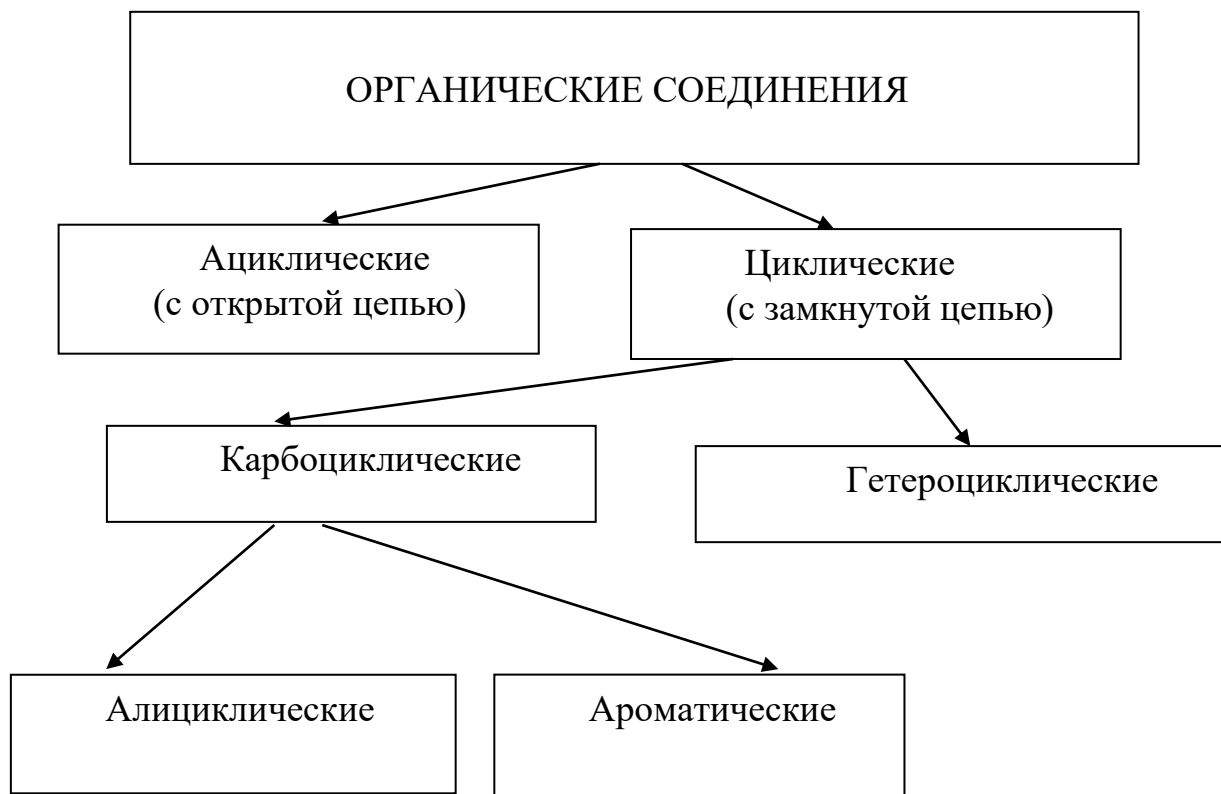


Циклические соединения.

Цепь атомов углерода замкнута в цикл. Циклические соединения делят на карбоциклические (в цикле только атомы углерода) и гетероциклические (в цикл входят гетероатомы – азот, кислород, сера и т.д.).

Карбоциклические соединения, в свою очередь, делят на алициклические (цикл не обладает ароматическим характером) и ароматические.

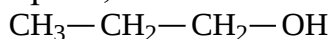
Эту классификацию можно представить в виде следующей схемы:



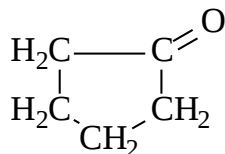
В каждом из этих рядов все соединения распределяются по классам в зависимости от входящих в их состав функциональных групп.

Например,

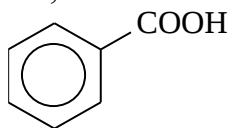
1) класс ациклических спиртов,



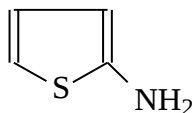
2) класс алициклических кетонов,



3) класс ароматических кислот,



4) класс гетероциклических аминов.



Основные классы органических соединений, изучаемые в нашем курсе биоорганической химии, представлены в следующей таблице.

Соединения каждого класса группируются в гомологические ряды.

Гомологический ряд - это ряд соединений, обладающих сходными, постепенно изменяющимися химическими и физическими свойствами, имеющих общую молекулярную формулу и отличающихся друг от друга на одну или несколько групп CH_2 , называемую гомологической разностью.

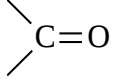
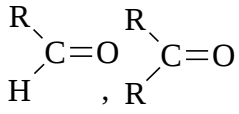
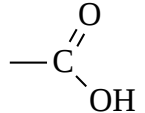
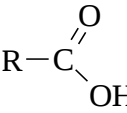
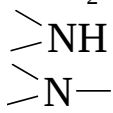
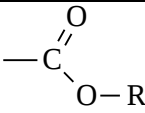
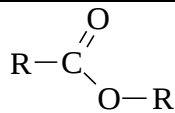
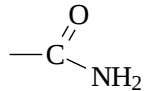
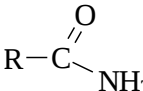
Например, два соседних члена гомологического ряда метана – этан и пропан отличаются на одну группу CH_2 , а первый член ряда – метан и пятый член ряда – пентан отличаются на четыре группы CH_2 .

Типы углеродных и водородных атомов

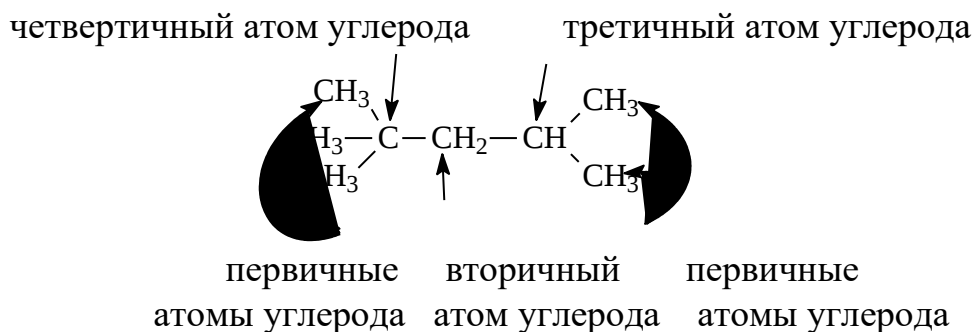
Каждый атом углерода в алкане удобно классифицировать с точки зрения числа связанных с ним других углеродных атомов.

Первичный углеродный атом связан только с одним другим атомом углерода, вторичный атом с двумя, а третичный - с тремя атомами углерода.

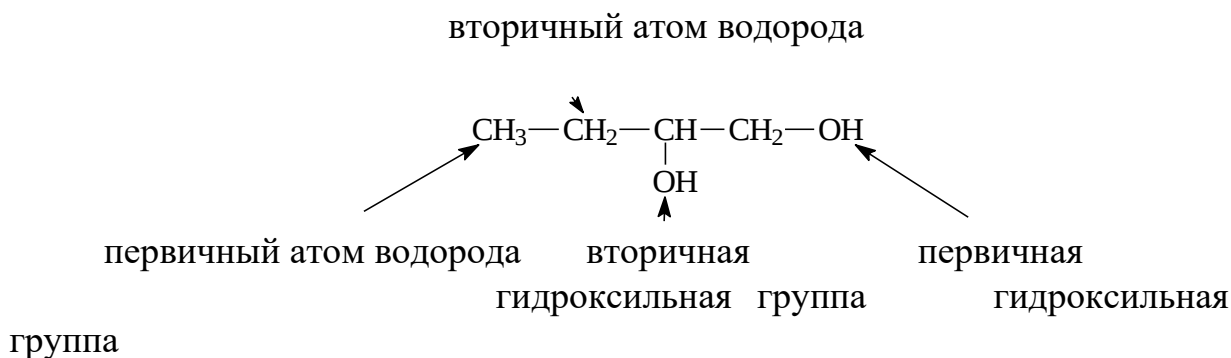
Классы органических соединений

Класс	Функциональ- ная группа	Название группы	Общая формула класса
Углеводороды	Нет	--	RH. ArH
Галогено- производные	F. Cl. Br. I	Фтор, хлор, бром, йод	RF. RCl. RBr. RI
Спирты, Фенолы	-OH -OH	Гидроксиль- ная	R-OH. ArOH
Простые эфиры	-OR	Алкоксильная	R-OR
Альдегиды, Кетоны		Карбониль- ная (оксо)	
Карбоновые кислоты		Карбоксиль- ная	
Тиоспирты (меркаптаны) Тиолы	-SH	Тиольная (меркапто)	R-SH
Тиоэфиры	-SR	Алкилтиоль- ная	R-S-R
Сульфоновые кислоты	-SO ₃ H	Сульфоновая	R-SO ₃ H
Амины	-NH ₂ 	Амино	RNH ₂ R ₂ NH R ₃ N
Тетраалкил- аммоний	R ₄ N ⁺	Тетраалки- ламмониевая	R ₄ N ⁺
Гуанидиний	C(NH ₂) ₃ ⁺	Гуанидиние- вая	C(NH ₂) ₃ ⁺
Нитросоедине- ния	-NO ₂	Нитро	R-NO ₂
Нитрилы	-C≡N	Циано	R-C≡N
Сложные эфиры		Алкокси- карбонильная	
Амиды		Карбокс- амидная	

Атом углерода, связанный с четырьмя другими атомами углерода, называют четвертичным. Например:

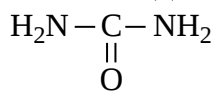


Атомы водорода (или любую функциональную группу) называют первичными, если они связаны с первичным атомом углерода, вторичными - если со вторичным и третичными - если связаны с третичным атомом углерода.

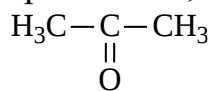


2. ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На первых этапах развития химии вновь открытым соединениям присваивались, как правило, тривиальные названия, чаще связанные с источником получения, чем со структурой. Такие названия прочно укоренились и до сих пор являются общепринятыми, например, мочеви́на

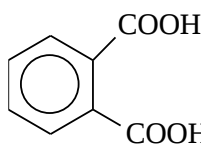


выделена из мочи, ацетон



получен сухой пере-

гонкой ацетата калия, фталевая кислота



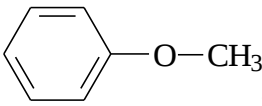
получена из нафтали-

на. Многие тривиальные названия впоследствии легли в основу систематической номенклатуры.

Однако количество новых соединений росло очень быстро, и появилась необходимость связывать название соединения с его строением.

Так возникла рациональная номенклатура. Согласно этой номенклатуре, соединение рассматривают как замещённое теми или иными радикалами простейшее соединение данного ряда. Например, ацетон

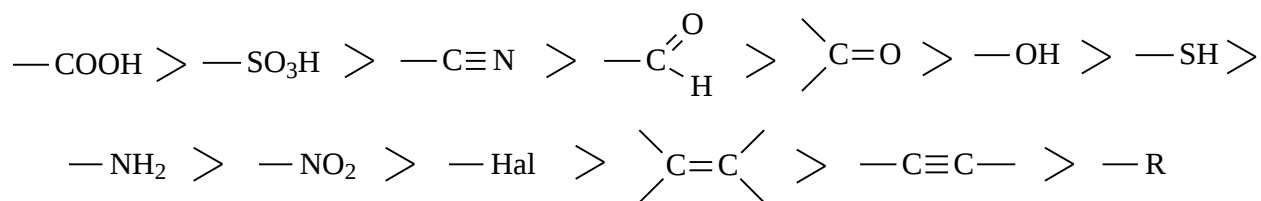
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ () можно рассматривать как кетон, содержащий два метильных

радикала - диметилкетон, анизол ( - как простой эфир, содержащий метильный и фенильный радикал – метилфениловый эфир).

По мере развития органического синтеза, для более сложных систем рациональная номенклатура была непригодна. Возникла необходимость создать такую номенклатуру, в которой название соединения и его структура однозначно соответствовали бы друг другу. В результате была разработана систематическая номенклатура органических соединений, которую часто называют международной, или женеvской. Международный союз химии разработал первые правила этой номенклатуры в Женеве в 1892 году. К сожалению, к систематизации приступили после того, как многие широко распространённые соединения уже получили тривиальные названия, утвердившиеся в органической химии. Более того, систематические наименования некоторых соединений настолько сложны, что тривиальные названия их вполне оправданы. Поэтому мы должны ознакомиться с несколькими способами наименования соединений.

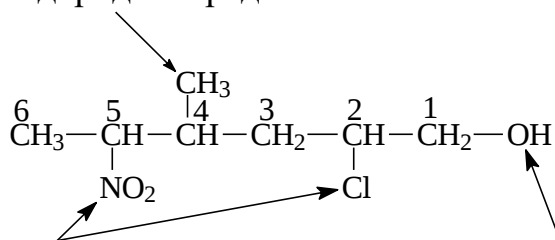
Международный союз чистой и прикладной химии IUPAC (ИЮПАК) разработал и предложил (1957, 1965 гг.) в качестве официальной научной номенклатуры так называемую номенклатуру ИЮПАК, в основе которой лежат основные положения международной женеvской номенклатуры с определёнными поправками и добавлениями.

В основу названия соединения по системе ИЮПАК положена углеродная цепь молекулы (открытая или замкнутая в цикл), содержащая кратные связи, максимальное число заместителей. Эту углеродную цепь называют *родоначальной структурой*. С родоначальной структурой связаны характеристические группы и углеводородные радикалы. Характеристическая группа (функциональная группа) – атом или группа атомов, замещающая атом водорода в родоначальной структуре. Она указывает, к какому классу органических веществ относится данное соединение. Старшая функциональная группа определяет начало нумерации цепи. Порядок старшинства основных функциональных групп следующий:



Главная функциональная группа обозначается в названии цепи суффиксом: например, гидроксильная группа – суффикс «ол», альдегидная группа – «аль», и.т.д. Радикалы и младшие функциональные группы обозначаются префиксами и называются в алфавитном порядке, например:

А) углеводородный радикал.

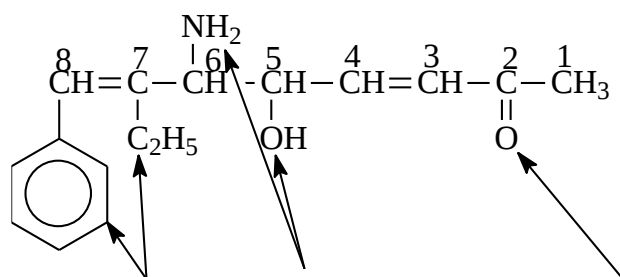


младшие функциональные группы.

старшая функциональная группа.

Родоначальная структура - гексан, название этого соединения 4-метил-5-нитро-2-хлоргексанол-1.

Б)



углеводородные радикалы

младшие функциональные группы

старшая функциональная группа

Родоначальная структура – октадиен, название этого соединения: 6-амино-5-гидрокси-8-фенил-7-этилоктадиен-3,7-он-2. Префиксы, называются в алфавитном порядке, суффикс –он.

В дальнейшем в каждом классе органических соединений мы детально рассмотрим основные принципы построения названий этих соединений по номенклатуре ИЮПАК.

Для многих соединений, для которых тривиальные и радикалофункциональные названия до сих пор широко употребляются, мы будем пользоваться и этими номенклатурами.

3. НОМЕНКЛАТУРА УГЛЕВОДОРОДОВ

А. Алканы

Гомологический ряд метана

Первые четыре члена ряда имеют случайные, исторически сложившиеся названия. Начиная с пятого члена ряда, в названии углеводорода отражено общее число атомов углерода.

Радикал насыщенных углеводородов, имеющий общую формулу C_nH_{2n+1} и обозначаемый буквой R, называется алкилом.

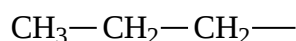
Он образуется при удалении из молекулы алкана одного атома водорода.



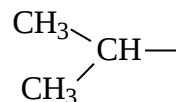
Название этих радикалов получают, замещая суффикс *ан* на *ил*.

<i>Алкан</i> C_nH_{2n+2}	<i>Название</i> <i>алкана</i>	<i>Радикал</i> $R (C_nH_{2n+1})$	<i>Название</i> <i>радикала</i>
CH_4	Метан	CH_3	Метил
C_2H_6	Этан	C_2H_5	Этил
C_3H_8	Пропан	C_3H_7	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	C_4H_9	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	C_5H_{11}	Пентил
C_6H_{14}	Гексан	C_6H_{13}	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	C_7H_{15}	Гептил
C_8H_{18}	Октан	C_8H_{17}	Октил
C_9H_{20}	Нонан	C_9H_{19}	Нонил
$C_{10}H_{22}$	Декан	$C_{10}H_{21}$	Децил

Радикалы более сложного строения, чем этильный радикал (C_2H_5), имеют изомеры. Так, например, радикал пропил (C_3H_7) может иметь следующее строение:

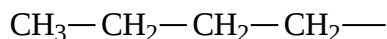


н.пропил

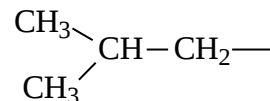


изопропил

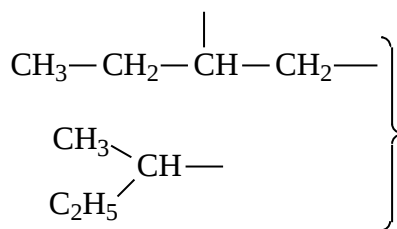
Радикалы бутила (C_4H_9) имеют следующее строение:



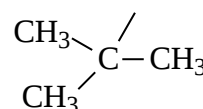
н.бутил



изобутил



втор. бутил



трет. бутил

Буква «**н**» (нормальный) перед названием радикала указывает на то, что этот радикал имеет линейное строение, и свободная валентность находится у первичного атома углерода. Приставка «**втор.**» (вторичный) означает, что свободная валентность имеется у вторичного атома углерода. Приставка «**трет.**» (третичный) свидетельствует о наличии свободной валентности у третичного атома углерода. Приставка «**изо**» используется для названия соединений, содержащих не более шести атомов углерода, у которых две метильные группы находятся на конце неразветвлённой цепи.

Например,



н.пентан



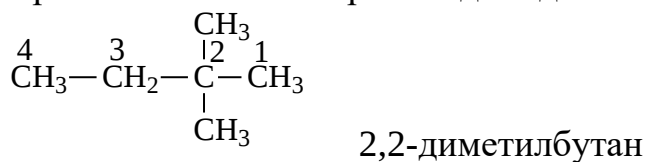
изопентан

Далее приводятся основные правила международной номенклатуры ИЮПАК для алканов:

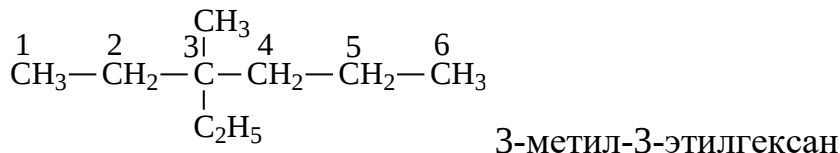
1. выбирается наиболее длинная цепь последовательно связанных между собой атомов углерода (родоначальная структура), содержащая максимальное число заместителей;
2. цепь нумеруется с того конца, где ближе заместитель (сумма номеров боковых заместителей должна быть минимальной);
3. цифрами указывается положение заместителей в цепи;

4. заместители называются в алфавитном порядке, одинаковые заместители объединяются и перед их названием ставят приставку ди-, три- и т.д.. Приставкой **ди-** обозначают два одинаковых заместителя, приставкой **три-** - три заместителя, приставкой **тетра-** -четыре , **пента-** - пять заместителей. Шесть, семь, восемь и т.д. одинаковых заместителей встречаются редко, их обозначают соответственно приставками гекса-, гепта-, окта- и т.д;

5. если два одинаковых заместителя находятся при одном и том же атоме углерода, номер этого атома повторяется дважды



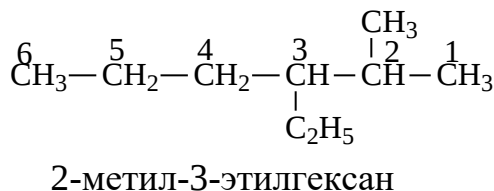
Если у одного атома углерода находятся два разных заместителя, номера их не объединяются;



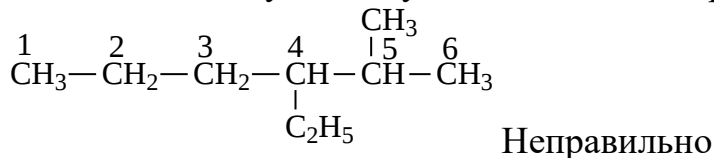
6. в конце называется родоначальная структура по **соответствующему алкану**.

Рассмотрим несколько примеров номенклатуры насыщенных углеводородов в соответствии с перечисленными правилами ИЮПАК.

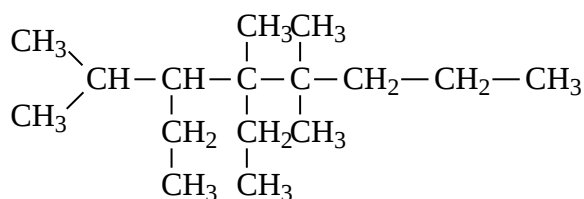
А).



Родоначальная структура – гексан. Эту цепь нельзя нумеровать слева направо, т.к. заместители в этом случае получат большие номера.

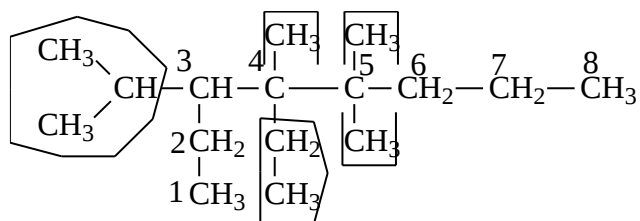


Б).

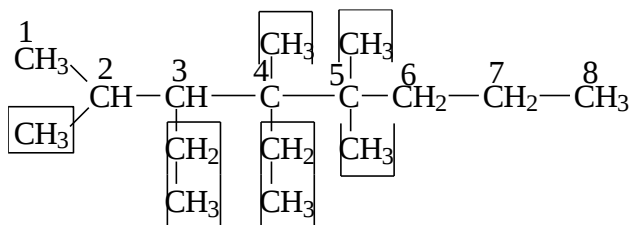


Родоначальная структура содержит восемь атомов углерода, здесь возможны два варианта выбора родоначальной структуры:

1).



2)

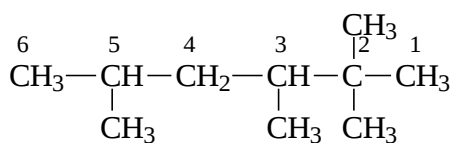


В первом случае цепь содержит 5 заместителей: три метильных радикала у четвертого и пятого атомов углерода, один этильный радикал у четвертого атома и один изопропильный радикал у третьего атома углерода.

Во втором случае в цепи содержится шесть заместителей: четыре метильных радикала у второго, четвертого и пятого атомов углерода и два этильных радикала у третьего и четвертого атомов.

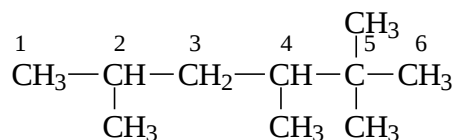
Второй вариант правильный, т.к. родоначальная структура содержит большее число заместителей. Углеводород имеет следующее название: 2,4,5,5 – тетраметил-3,4 – диэтилоктан.

В)



В этом углеводороде цепь должна быть пронумерована справа налево, т.к. в этом случае сумма номеров заместителей минимальная. Следовательно, название этого углеводорода- 2,2,3,5-

тетраметилгексан, сумма номеров заместителей равна 12 (2+2+3+5). При другом порядке нумерации



сумма номеров заместителей равна 16(2+4+5+5).

Родоначальная структура не обязательно должна быть прямой, она может быть изогнута в любом направлении. Главное в выборе цепи - максимальная её длина и максимально возможное число заместителей,

А)	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & & \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}- & \text{C}- & \text{CH}- & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ & \text{C}_2\text{H}_5 & \text{CH}-\text{CH}_3 & & \\ & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \end{array} $	Родоначальная структура содержит 5 атомов углерода - неверный выбор цепи.
Б)	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & 5 & 6 & \\ & & & & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}- & \text{C}- & \text{CH}- & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ & \text{C}_2\text{H}_5 & \text{CH}-\text{CH}_3 & & \\ & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \end{array} $	Родоначальная структура содержит 6 атомов углерода - неверный выбор
В)	$ \begin{array}{ccccccc} & & 2 & 1 & & & \\ & & & & & & \\ 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & & \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}- & \text{C}- & \text{CH}- & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ & \text{C}_2\text{H}_5 & \text{CH}-\text{CH}_3 & & \\ & 6, 7 & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \end{array} $	Родоначальная структура содержит 7 атомов углерода

Этот вариант (В) верный, т.к. выбрана наиболее длинная цепь (радикал C_2H_5 содержит 2 атома углерода) Углеводород имеет следующее название: 4,4 – диизопропил- 2,5 – диметилгептан.

Б. Алкены и полиеновые углеводороды

Гомологический ряд этилена

C_nH_{2n}	Тривиальная	Международная
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	этилен	Этен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	пропилен	Пропен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	бутилен	Бутен – 1

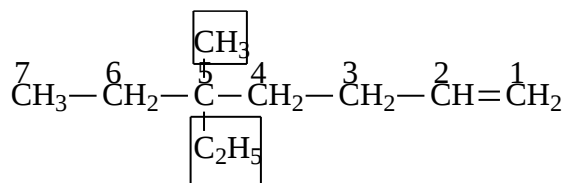
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	бутилен	Бутен – 2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутилен	Метилпропен

Радикалы, содержащие двойную связь: $\text{CH}_2=\text{CH}$ – этенил, (винил); $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ – пропенил, (аллил).

Принцип международной систематической номенклатуры: выбирается наиболее длинная цепь, содержащая максимальное число заместителей и двойную связь. Цепь нумеруется с того конца, где ближе двойная связь. Как и в случае номенклатуры алканов, положение алкильных групп обозначают цифрами, называют их в алфавитном порядке и объединяют одинаковые радикалы. В названии родоначальной структуры суффикс «ан» в соответствующем алкане заменяют на «ен». Положение двойной связи в цепи обозначают одной цифрой (меньшей).

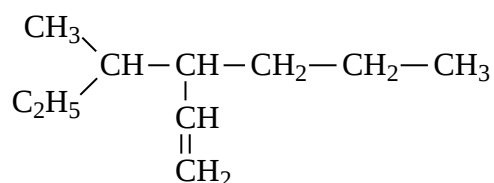
Например:

А)

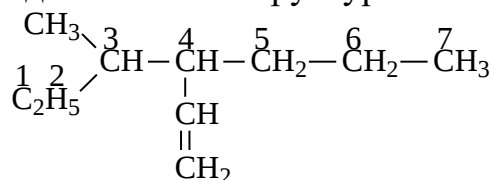


5 –метил – 5 – этилгептен – 1.

Б)

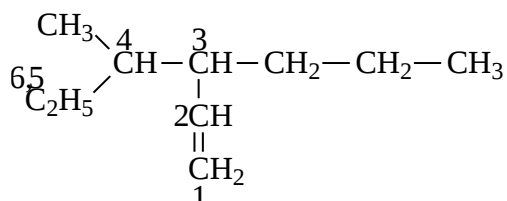


Вариант I выбора родоначальной структуры



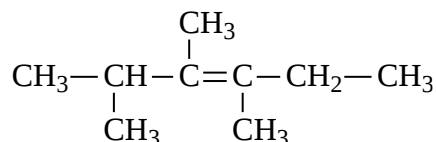
Цепь имеет максимальную длину, но двойная связь вне цепи – выбор неверный.

Вариант II.



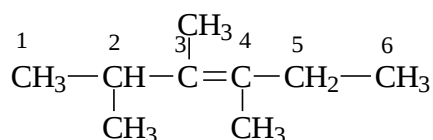
Цепь короче, но двойная связь входит в цепь – выбор правильный. Углеводород имеет следующее название: 4- метил –3– пропилгексен-1 .

В).



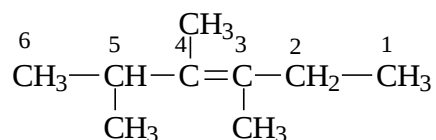
Цепь содержит шесть атомов углерода, двойная связь находится между третьим и четвёртым атомами углерода при любом порядке нумерации цепи.

Вариант 1.



2,3,4 – триметилгексен 3.

Вариант II.



3,4,5-триметилгексен-3.

В этом варианте порядок нумерации неверный, т.к. метильные радикалы получили большие номера и сумма номеров заместителей равна 12 (3+4+5), а в первом варианте она равна 9 (2+3+4).

Номенклатура полиеновых углеводородов

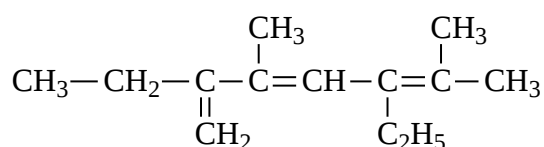
Полиеновые углеводороды содержат несколько двойных связей.

Родоначальная структура должна быть самой длинной, содержать максимальное число заместителей и, по возможности, **все двойные связи**. Нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе одна из двойных связей.

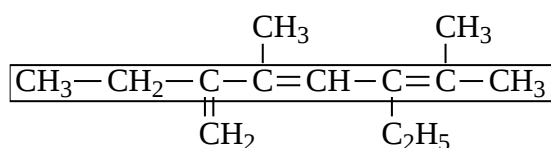
По системе ИЮПАК полиеновые углеводороды называют также, как алкены, но используют окончание «**диен**» (если имеются две двойные связи), «**триен**» - если три связи и т.д. Цифрами указывается положение этих связей.

Рассмотрим несколько примеров:

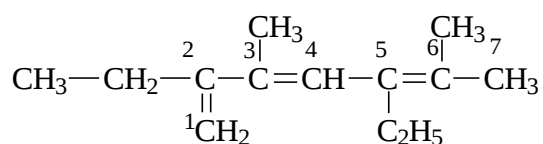
1)



Если выбрать в качестве родоначальной структуры следующую цепь:

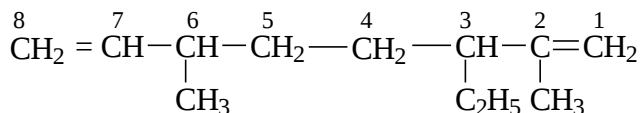


Она имеет максимальную длину (8 атомов углерода), но одна из двойных связей не входит в цепь, поэтому необходимо выбрать более короткую цепь, но содержащую все двойные связи.



3,6 – диметил –2, 5 –диэтилгептатриен -1,3,5.

2)



2, 6 –диметил–3– этилоктадиен – 1, 7

Цепь нужно нумеровать справа налево, т.к. при одинаковом положении двойных связей при такой нумерации заместители получают меньшие номера.

В. Алкины

Для ацетиленовых углеводородов нехарактерны тривиальные названия, но для первых членов гомологического ряда широко распространена рациональная номенклатура.

В этом случае алкины рассматривают как производные ацетилена, в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

Гомологический ряд ацетилена

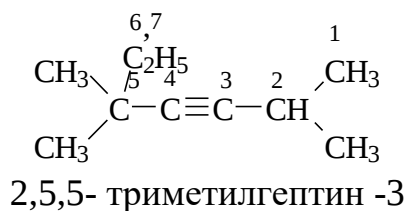
C_nH_{2n-2}	Рациональная	Международная номенклатура
$HC\equiv CH$	Ацетилен	этин
$CH_3C\equiv CH$	Метилацетилен	пропин
$CH_3CH_2C\equiv CH$	Этилацетилен	бутин-1
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	диметилацетилен	бутин-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3^4 \\ \quad \backslash \\ \text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ / \\ \text{CH}_3^3 \end{array}$	изопропилацетилен	метилбутин-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3^1 \\ / \\ \text{C}_2\text{H}_5^{6,5}-\text{C}\equiv\text{C}^4-\text{CH}^2 \\ \backslash \\ \text{CH}_3^3 \end{array}$	этилизопропилацетилен	2-метилгексин-3.

Принцип международной номенклатуры алкинов отличается от номенклатуры алкенов только заменой в родоначальной структуре суффикса «ан» на «ин».

Например, приведённые выше гомологи ацетилена по международной номенклатуре имеют названия, указанные в третьей графе таблицы.

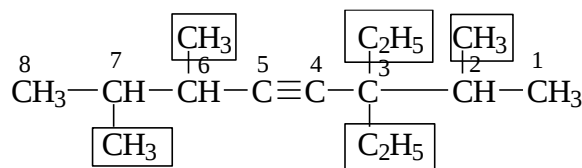
Рассмотрим несколько примеров номенклатуры алкинов более сложного строения:

1)



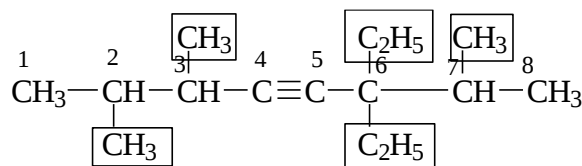
Эту цепь нельзя нумеровать слева направо, т.к. в этом случае тройная связь получит больший номер.

2)



Вариант а): цепь пронумерована справа налево, сумма порядковых номеров заместителей равна 21 (2+3+3+6+7) Углеводород имеет следующее название: 2, 6, 7 –триметил -3, 3 –диэтилоктин -4.

Вариант б):

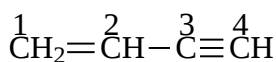


Цепь пронумерована слева направо, тройная связь при таком выборе порядка нумерации атомов углерода цепи, как и в варианте «а», находится между третьим и четвёртым атомами углерода, но сумма порядковых номеров заместителей равна 24 (2+3+6+6+7), что существенно больше, чем в варианте «а». Следовательно, вариант «а» - правильный.

Г. Углеводороды, содержащие двойную и тройную связь

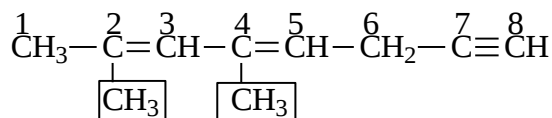
Кратные связи должны входить в родоначальную структуру, цепь нумеруют с того конца, где ближе двойная связь. Родоначальную структуру называют по соответствующему алкену, цифрой указывают положение двойной связи. Тройную связь обозначают, добавляя суффикс «ин» и цифрой указывают положение этой связи в цепи, например:

А)



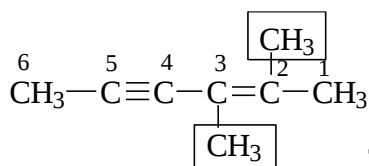
бутен-1-ин-3

Б)



2, 4 –диметилоктадиен -2, 4, - ин-7

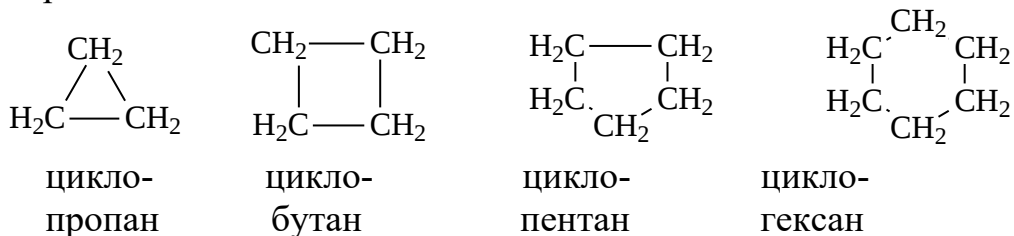
В)



2,3 -диметилгексен -2 –ин -4.

Д. Циклоалканы и циклоалкены

Циклоалканы. Название углеводородов образуется путём прибавления приставки цикло- к названию соответствующего алкана с тем же числом атомов углерода.



Радикалы циклоалканов называют так же, как радикалы соответствующих ациклических углеводородов, добавляя приставку « цикло»:

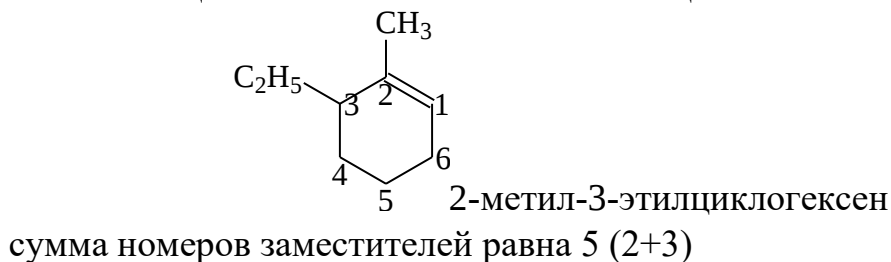
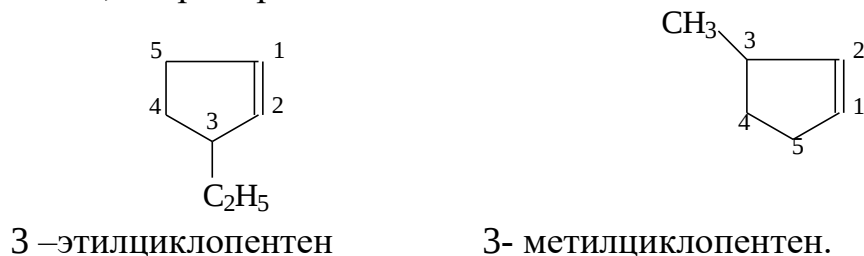


Положение заместителей в кольце обозначают цифрами так, чтобы они получили минимальные номера.

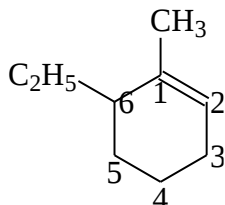


1, 3-диметилциклопентан 1, 2- диметил-4-этилциклогексан

Циклоалкены. Атомы углерода, соединенные двойной связью, обозначают номерами 1 и 2, например:

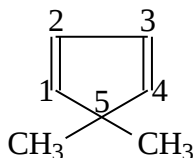


При другом порядке нумерации (по часовой стрелке)- сумма номеров заместителей больше ($1 + 6 = 7$)

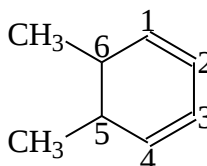


1-метил-6-этилциклогексен
Такая нумерация неверна.

В циклоалкадиенах (как и в ациклических диенах) цепь нумеруют так, чтобы двойные связи получили меньшие номера.



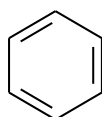
5, 5 –диметилциклопентадиен-1,3



5, 6 –диметилциклогексадиен-1,3

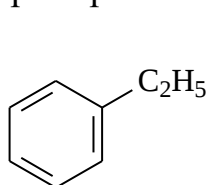
Е. Ароматические углеводороды

Родоначальник ароматических углеводородов – бензол, имеет формулу C_6H_6 .

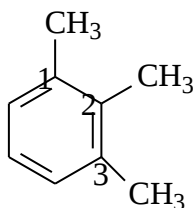


Радикал бензола – C_6H_5 - называется фенил.

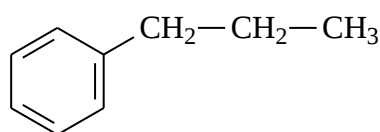
Названия производных бензола, содержащих алкильные радикалы, строятся следующим образом: бензольное кольцо нумеруется от одного заместителя к другому кратчайшим путём (по или против часовой стрелки). Названия образуются путём добавления названий алкильных групп к слову бензол, например:



этилбензол



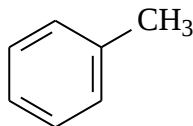
1,2,3-триметилбензол



н-пропилбензол

Многие алкилзамещённые производные бензола имеют тривиальные названия, которые входят в систематическую номенклатуру, поскольку эти названия широко распространены. Среди наиболее важных такие как:

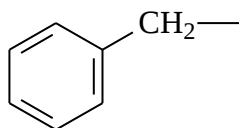
1) *толуол*



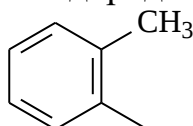
метилбензол

От толуола образуются два важных радикала:

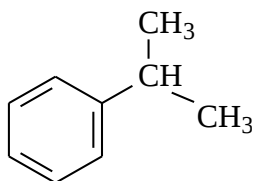
а) при удалении одного атома водорода из метильной группы образуется радикал бензил.



б) при удалении одного атома водорода из кольца - радикал толил



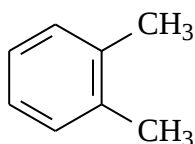
2) *кумол*



изопропилбензол

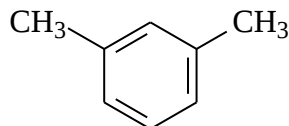
3) *орто-, мета-, пара- ксилолы.*

Орто-изомерами называют производные бензола, содержащие два заместителя в бензольном кольце у соседних атомов углерода, положение 1 и 2. Мета-изомеры содержат два заместителя в положении 1 и 3, пара-изомеры - в положении 1 и 4 (подробнее об орто-, мета- и пара- изомерах см. далее в разделе «Сопряжённые системы с замкнутой цепью сопряжения»)



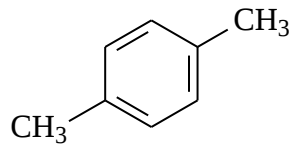
орто-ксилол

1,2-диметилбензол



мета-ксилол

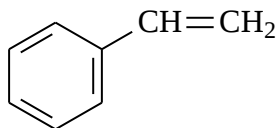
1,3-диметилбензол



пара-ксилол

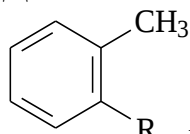
1,4-диметилбензол

Простейший алкенилбензол (винилбензол) известен под названием *стирол*.

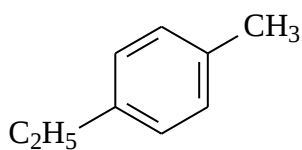


винилбензол (стирол)

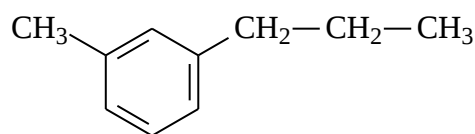
Диалкилбензолы с одной метильной группой - соединения типа



иногда называют как производные толуола.



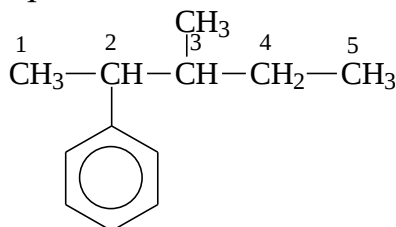
пара-этилтолуол



мета- н.пропилтолуол

Если ароматическое соединение имеет сложную боковую цепь, родоначальной структурой является эта цепь, а не бензольное кольцо.

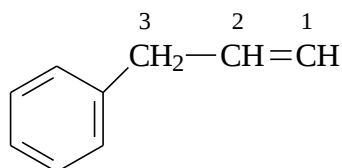
Название таких соединений строится как название обычных ациклических углеводородов, в которых бензольное кольцо рассматривают как заместитель **фенил**, например,



3-метил-2-фенилпентан.

Производные бензола, содержащие кратные связи в радикалах, обычно рассматриваются как производные алкенов (или полиенов), например,

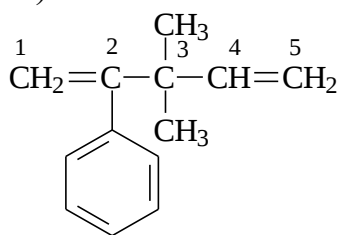
А)



аллилбензол

3-фенилпропен

Б)



3,3-диметил-2-фенилпентадиен-1,4

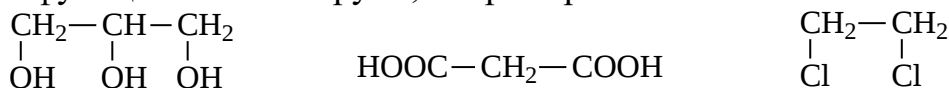
4. НОМЕНКЛАТУРА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Функциональные производные углеводородов получают, замещая один или несколько атомов водорода в углеводородной цепи на функциональные группы.

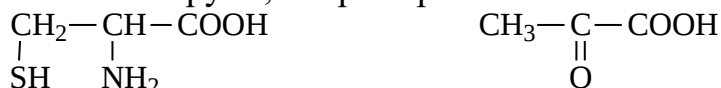
Все функциональные производные можно разделить на 3 группы:

1^{ая} группа - моnofункциональные производные – содержат одну функциональную группу (например, C_2H_5OH , CH_3NO_2 , CH_3COOH)

2^{ая} группа - полифункциональные производные - содержат несколько одинаковых функциональных групп, например:



3^я группа - гетерофункциональные производные – содержат несколько разных функциональных групп, например:



Номенклатура моно- и полифункциональных соединений

Моно- и полифункциональные соединения делят на две группы.

4.1 Производные углеводородов, названия функциональных групп которых обозначаются префиксами

$n \backslash n$	Класс соединений	Функциональная группа	Название группы
1	Галогенопроизводные	F, Cl, Br, I.	фтор, хлор, бром, йод
2	Простые эфиры	-OR алкокси	-O-CH ₃ –метокси -O-C ₂ H ₅ - этокси -O-C ₆ H ₅ – фенокси
3	Тиоэфиры (сульфиды)	-S-R алкилтио	- SC ₂ H ₅ - метилтио - SC ₂ H ₅ -этилтио - SC ₆ H ₅ –фенилтио
4	Нитросоединения	-NO ₂	нитро
5	Амины	$\begin{array}{c} \diagup NH \\ -NH_2, \quad \diagdown N \end{array}$	амино

Общий принцип номенклатуры этого класса соединений

1) Выбирается наиболее длинная цепь, содержащая функциональную группу, максимальное число радикалов и кратные связи

2) Если родоначальная структура не содержит кратных связей (двойных и тройных), нумерация цепи начинается с того конца, где ближе функциональная группа.

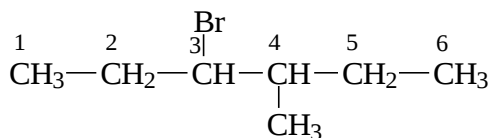
3) Если родоначальная структура содержит кратные связи, нумерация цепи начинается с того конца, где ближе двойная или тройная связь.

4) Родоначальная структура называется по соответствующему углеводороду, функциональная группа и углеводородные радикалы обозначаются префиксами и называются в алфавитном порядке.

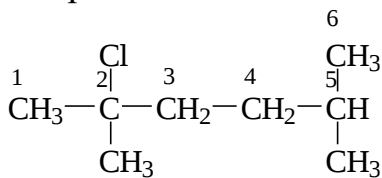
А. Галогенопроизводные

1). Галогенопроизводные алканов и циклоалканов

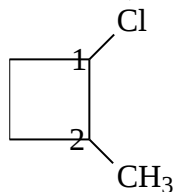
Нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе функциональная группа.



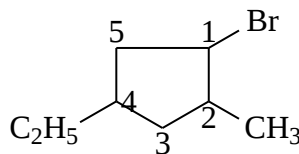
3-бром-4-метилгексан



2, 5-диметил-2-хлоргексан

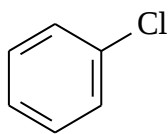


2-метил-1-хлорциклобутан

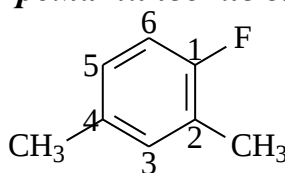


1-бром-2-метил-4-этилциклопентан

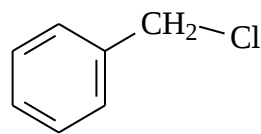
2) Ароматические галогенопроизводные



Хлорбензол



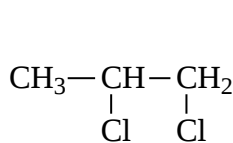
2, 4-диметил-1-фторбензол



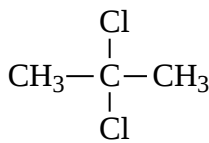
фенилхлорметан(бензилхлорид)

3) Полигалогенопроизводные

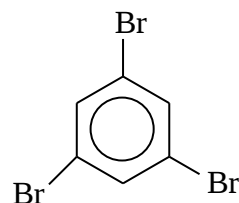
Если в углеводородной цепи содержится несколько атомов одного и того же галогена, к названию галогена добавляют приставки ди-, три-, тетра- и т.д.



1,2-дихлорпропан

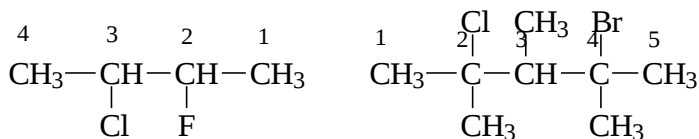


2,2-дихлорпропан



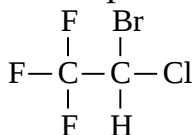
1,3,5-трибромбензол

Если в родоначальной структуре находится несколько атомов разных галогенов, их называют в алфавитном порядке. Нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе галоген с меньшим порядковым номером в таблице Менделеева.



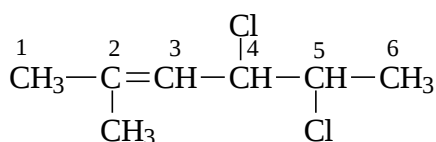
2-фтор—3-хлорбутан

4-бром-2,3,4-триметил-2-хлорпентан

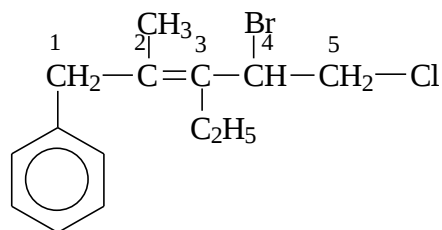


2-бром-1,1,1-трифтор-2-хлорэтан

Если в родоначальной структуре содержится кратная связь, нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе связь. Галогены и углеводородные радикалы называют в алфавитном порядке.



2-метил-4,5-дихлоргексен-2

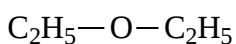


4-бром-2-метил-1-фенил-5-хлор-3-этилпентен-2.

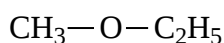
Б. Простые эфиры

Простыми эфирами называются соединения общей формулы R-O-R (эфиры жирного ряда); R-O-Ar (жирноароматические эфиры); Ar-O-Ar (ароматические эфиры).

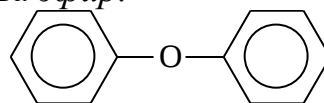
Для эфиров простого строения широко применяется радикально-функциональная номенклатура. Названия простых эфиров строятся из названия двух групп, связанных с кислородом, и слова *эфир*.



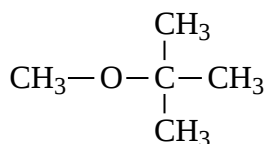
диэтиловый эфир



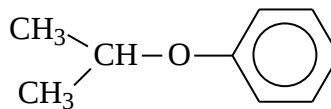
метилэтиловый эфир



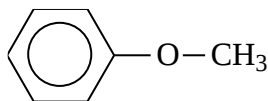
дифениловый эфир



метилтрет.бутиловый эфир

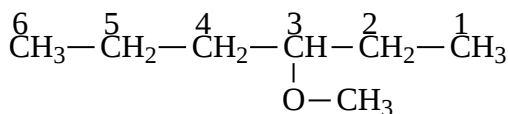


изопропилфениловый эфир

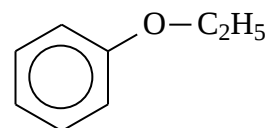


метилфениловый эфир (анизол)

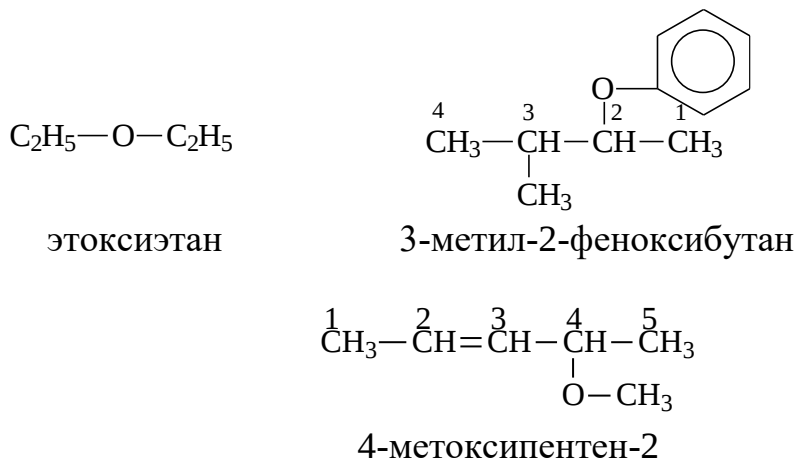
По правилам номенклатуры ИЮПАК, простые эфиры называют как алкоксипроизводные соответствующих углеводородов.



3-метоксигексан

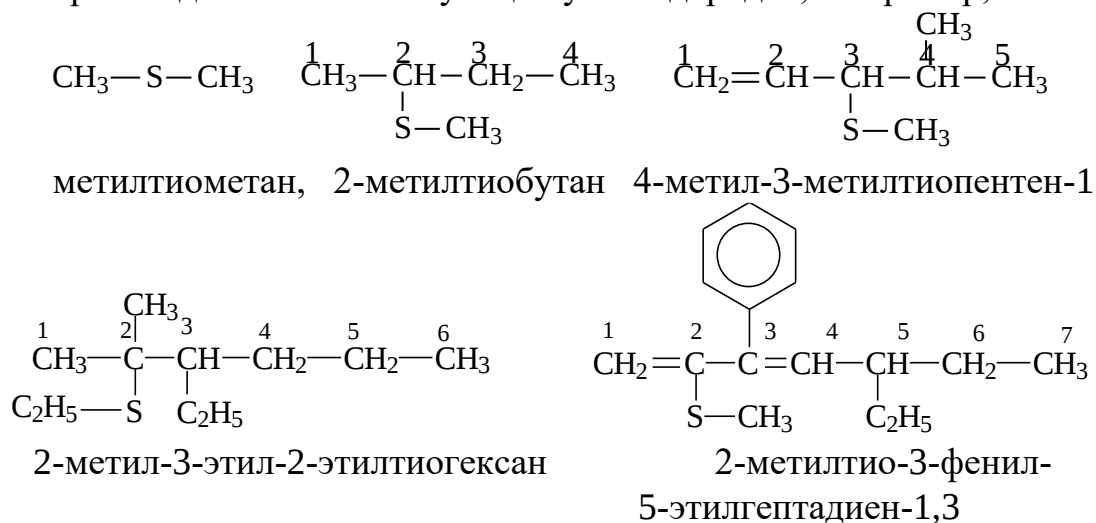


этоксibenзол



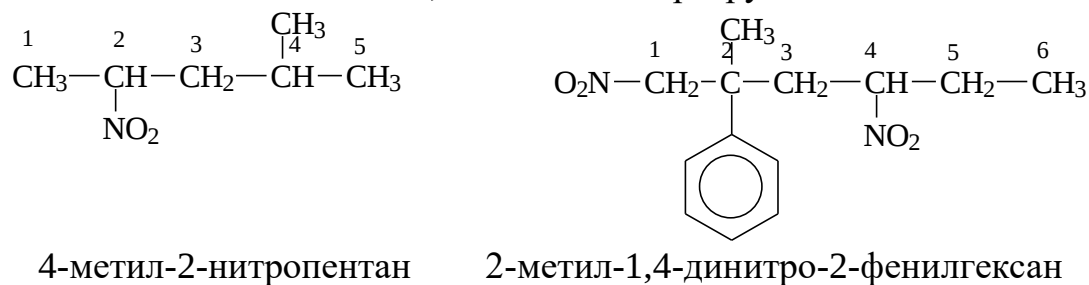
В. Тиоэфиры

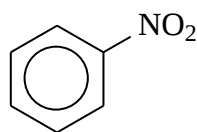
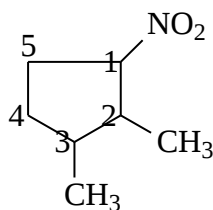
Соединения общей формулы R-S-R. Их можно рассматривать как серосодержащие аналоги простых эфиров. Соединения этого класса называют обычно по номенклатуре ИЮПАК, рассматривая данные тиоэфиры как алкилтиопроизводные соответствующих углеводородов, например,



Г. Нитросоединения

Если родоначальная структура не содержит кратных связей, нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе нитрогруппа.



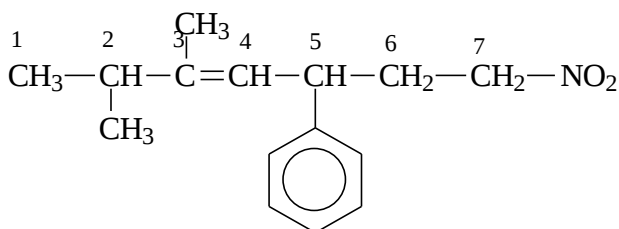
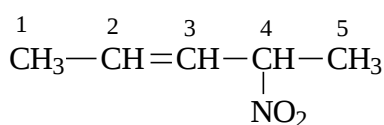


2,3-диметил-1-нитроциклопентан нитробензол



1,4-динитробензол (пара-динитробензол)

Если в углеводородной цепи содержатся кратные связи, нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе связь.

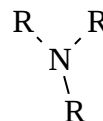
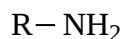


4-нитропентен-2

2,3-диметил-7-нитро-5-фенилгептен-3

Д. Амины

Амины – это производные аммиака, в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. В зависимости от числа атомов водорода, замещённых на радикал, различают первичные, вторичные и третичные амины.



первичный амин

вторичный амин

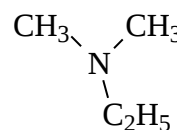
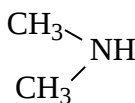
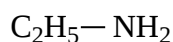
третичный амин

Названия алифатических аминов образуются прибавлением слова «амин» к названию алкильных групп, связанных с азотом.

первичный амин

вторичный амин

третичный амин

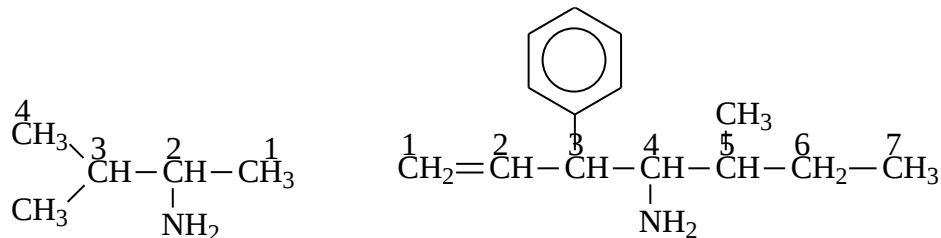


этиламин

диметиламин

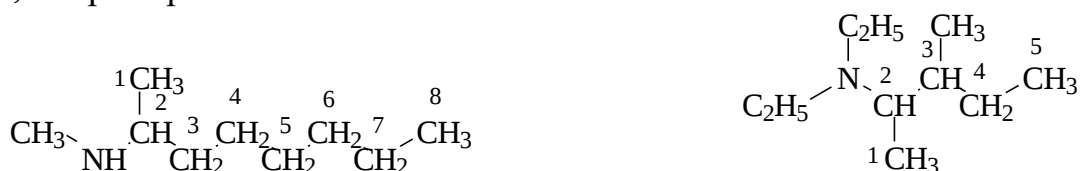
диметилэтиламин

Первичные амины более сложного строения называют, прибавляя приставку «амино» к названию сложной углеродной цепи. Функциональную группу и радикалы называют в алфавитном порядке.



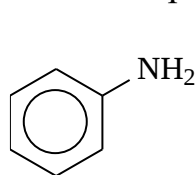
2-амино-3-метилбутан 4-амино-5-метил-3-фенилгептен-1

Более сложные амины часто называют, прибавляя приставку *амино-* (или N-алкиламино, или N,N-диалкиламино) к названию самой сложной цепи, например

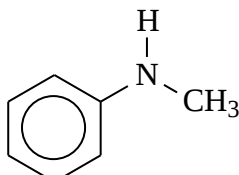


2-(N-метиламино)октан 3-метил-2-(N,N-диэтиламино)пентан

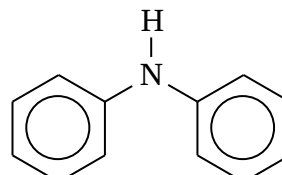
Ароматические амины, у которых аминогруппа связана с бензольным кольцом, называют как производные анилина или добавляя слово «амин» к названию радикалов.



анилин,
фениламин,
аминобензол.

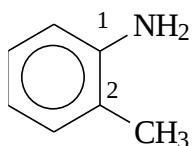


N-метиланилин,
метилфениламин.
N-метиламинобензол

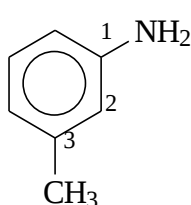


дифениламин
N-фениламинобензол

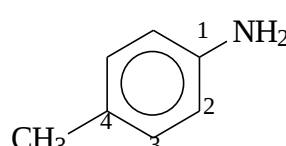
Аминотолуол имеет специальное название – *толуидин*



орто-толуидин,
1-амино-2-метил-
бензол



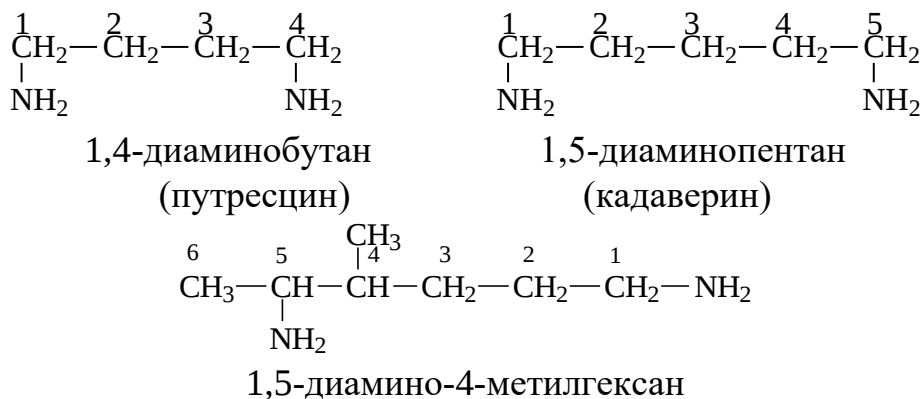
мета-толуидин,
1-амино-3-метил-
бензол



пара-толуидин,
1-амино-4-метилбензол

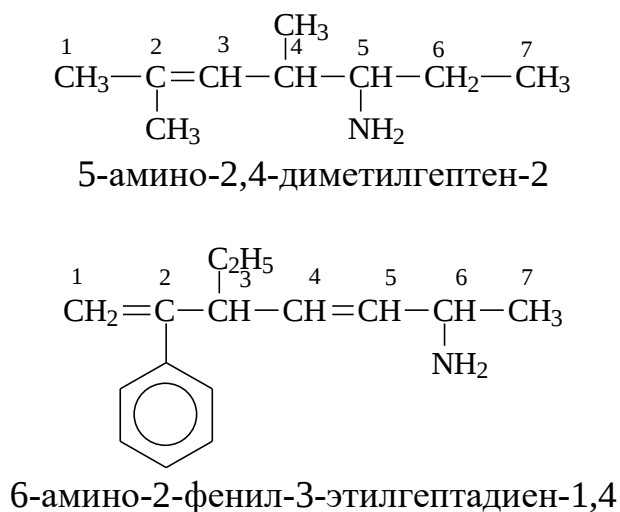
Номенклатура диаминов

Нумерация цепи начинается с того конца, где ближе одна из амино-групп.



Номенклатура непредельных аминов

Нумерация цепи начинается с того конца, где ближе кратная связь.



4.2 Моно- и полифункциональные производные углеводородов, функциональные группы которых в названии цепи обозначаются суффиксами

К таким функциональным производным относятся спирты, тиоспирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.

Общий принцип номенклатуры этих классов соединений в системе ИЮПАК следующий: выбирается наиболее длинная цепь, содержащая кратные связи, максимальное число радикалов и функциональную группу

данного класса. Цепь нумеруют *всегда* с того конца, где ближе функциональная группа. Родоначальную структуру называют по соответствующему углеводороду, функциональная группа обозначается в названии суффиксом.

В следующей таблице приведены классы соединений, которые изучаются в нашем курсе биоорганической химии, названия их функциональных групп и суффиксов.

<i>№ п\п</i>	<i>Класс соединений</i>	<i>Об- щая фор- мула</i>	<i>Функцио- нальная группа</i>	<i>Суф- фикс</i>
1	спирты (алканолы)	R-OH	-OH гидроксильная	ол
2	тиоспирты (тиолы)	R-SH	SH тиольная	тиол
3	альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ карбонильная	аль
4	кетоны	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \backslash \\ \text{C}=\text{O} \\ / \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ карбонильная	он
5	карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ карбоксильная	овая

В этих классах органических соединений широко используется тривиальная и радикало-функциональная номенклатура. Мы подробно ознакомимся со всеми способами наименования соединений каждого класса в отдельности.

А. Спирты и Фенолы

Спиртами называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

В зависимости от числа гидроксильных групп, различают

спирты одноатомные ($R-CH_2OH$). двухатомные ($\begin{array}{c} R-CH-CH_2 \\ | \quad | \\ OH \quad OH \end{array}$), трёх-
 атомные $\begin{array}{c} R-CH-CH-CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$ и т.д.

В зависимости от того, к какому атому углерода – первичному, вторичному или третичному присоединена гидроксильная группа, различают

первичные спирты $CH_3-CH_2-CH_2-OH$, вторичные $\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ OH \end{array}$ и третич-
 ные $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$

Приставки первичный (перв), вторичный (втор) и третичный (трет) часто встречаются в тривиальной номенклатуре спиртов, названия которых в этом случае строятся от названия соответствующих радикалов, связанных с гидроксильной группой.

Например, C_2H_5OH (радикал $-C_2H_5$ - этил, спирт – этиловый). $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ (радикал–первичный пропил, спирт -первичный пропиловый), радикал втор.бутил, спирт вторичный бутиловый $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$

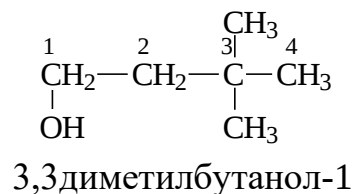
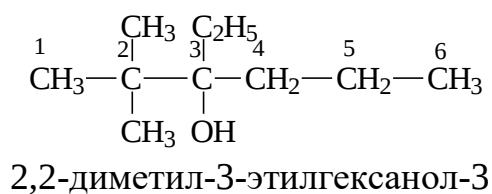
Правила номенклатуры спиртов по системе ИЮПАК

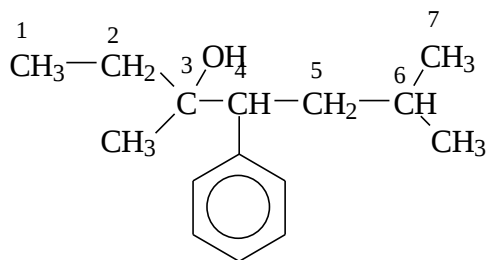
- 1) Выбирают наиболее длинную углеродную цепь, содержащую $-OH$ группу.
- 2) Атомы углерода основной цепи нумеруются таким образом, чтобы атом, связанный с гидроксильной группой, получил наименьший номер. Этим номером обозначается и положение гидроксильной группы в цепи.
- 3) Положение радикалов в цепи обозначается номерами углеродных атомов, с которыми они связаны. Одинаковые радикалы объединяют, а их число указывают приставками ди-, три-, тетра-, и т.д.
- 4) К названию алкана, обозначающего данную углеродную цепь, добавляют окончание «*ол*» и цифрой указывают положение гидроксильной группы в цепи.

Одноатомные спирты жирного ряда

$C_nH_{2n+1}OH$	Тривиальная номенклатура	Систематическая номенклатура ИЮПАК
CH_3OH	метиловый	метанол
C_2H_5OH	этиловый	этанол
$CH_3CH_2CH_2OH$	перв. пропиловый	пропанол –1
$ \begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \\ CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ OH \end{array} $	втор. пропиловый изопропиловый	пропанол –2
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	перв. бутиловый	бутанол – 1
$ \begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3 - CH_2 - CH - CH_3 \\ \\ OH \end{array} $	втор. бутиловый	бутанол- 2
$ \begin{array}{c} 3 \\ CH_3 \diagup \quad 2 \\ \quad \quad \quad \\ CH_3 \quad \quad CH - CH_2 - OH \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad CH_3 \end{array} $	изобутиловый	2-метилпропанол-1
$ \begin{array}{c} 1 \\ CH_3 \\ \\ CH_3 - C - OH \\ \\ CH_3 \end{array} $	трет. бутиловый	2-метилпропанол-2

Рассмотрим примеры номенклатуры по системе ИЮПАК спиртов более сложного строения:

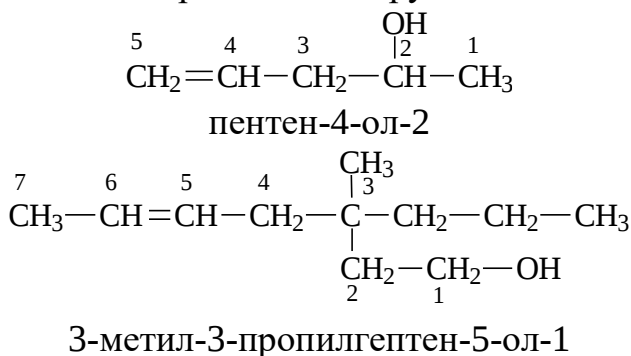




3,6-диметил-4-фенилгептанол-3

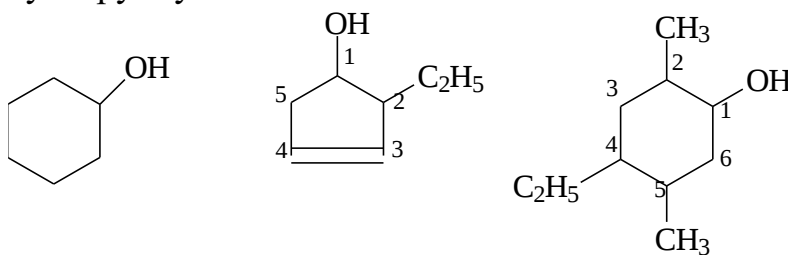
Номенклатура непредельных спиртов

Так как гидроксильная группа старше двойной связи, нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе **гидроксильная группа**. К названию соответствующего алкена добавляют окончание «ол» и цифрами указывают положение двойной связи и гидроксильной группы в цепи.



Номенклатура алициклических и ароматических спиртов

Нумерацию цикла начинают с того атома углерода, который содержит гидроксильную группу



циклогексанол

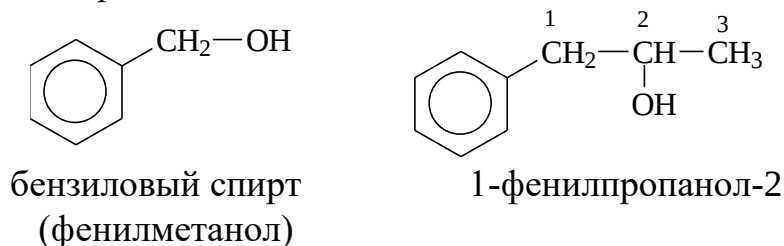
2-этилциклопентен-3-ол

2,5-диметил-4-этил-
циклогексанол

В названии алициклических спиртов положение гидроксильной группы в цикле цифрой не указывается, т.к. группа –ОН всегда должна иметь номер 1.

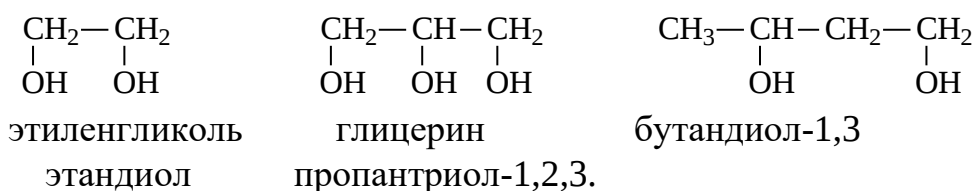
Ароматические спирты – это производные ароматических углеводов, которые содержат гидроксильную группу в боковой цепи. В системе

ИЮПАК ароматические спирты рассматривают как спирты жирного ряда, содержащие радикал *фенил*.

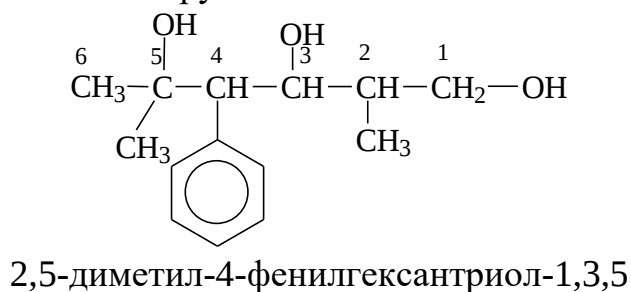


Номенклатура многоатомных спиртов

Спирты, содержащие несколько гидроксильных групп, по системе ИЮПАК называют диолами, триолами и т.д. Цифрами указывают положение гидроксильных групп в цепи

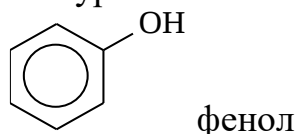


В сложных структурах нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе одна из гидроксильных групп.

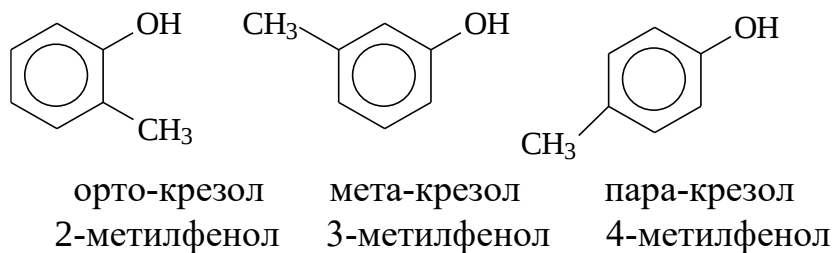


Номенклатура фенолов

Фенолы – это производные бензола, в котором один или несколько атомов водорода бензольного кольца замещены на гидроксильные группы. Тривиальное название моногидрокси- производного бензола – *фенол*, легло в основу международной номенклатуры этого класса соединений.

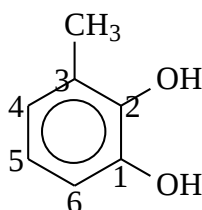
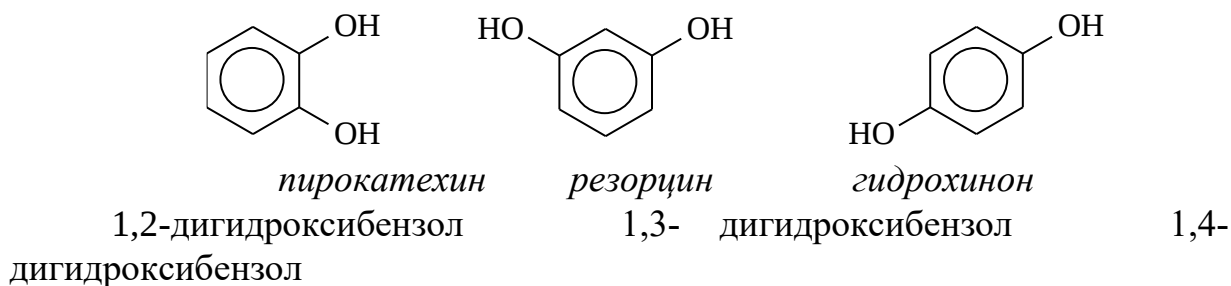


Для метилфенолов имеются специальные тривиальные названия – крезолы.



Двухатомные фенолы имеют тривиальные названия, которые часто употребляются и поэтому их необходимо знать: пирокатехин, резорцин и гидрохинон.

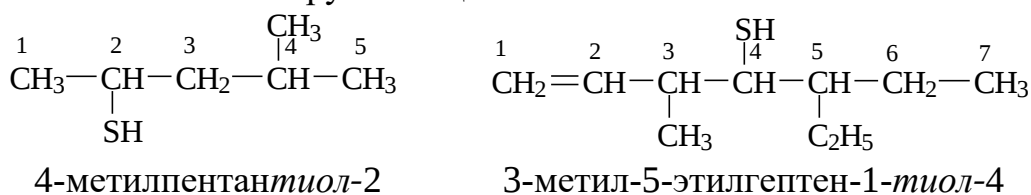
По системе ИЮПАК двухатомные фенолы называют как гидроксил-содержащие производные бензола

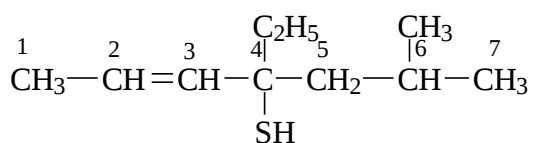


1,2-дигидрокси-3-метилбензол.

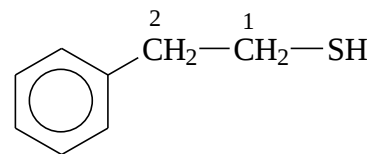
Б. Тиоспирты (Тиолы)

Тиоспирты (меркаптаны) можно рассматривать как сернистые аналоги спиртов. Правила номенклатуры тиолов в системе ИЮПАК такие же, как для одноатомных спиртов, но к названию алкана, обозначающего данную углеродную цепь, добавляется окончание «*тиол*» и цифрой указывается положение тиольной группы в цепи.





6-метил-4-этилгептен-2-тиол-4



2-фенилэтан-тиол-1

В. Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны – это производные углеводов, содержащие одну (или несколько) карбонильных групп. (=C=O) У альдегидов эта группа концевая, у кетонов она может находиться в любом месте углеродной цепи, но не может быть концевой.

Номенклатура альдегидов

Для альдегидов широко распространена тривиальная номенклатура.

Тривиальные названия альдегидов образуются из названия соответствующих карбоновых кислот, в которые эти альдегиды превращаются при окислении. По номенклатуре ИЮПАК за основу берётся наиболее длинная цепь, содержащая карбонильную группу.

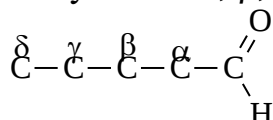
Карбонильный атом углерода получает номер 1, положение остальных заместителей обозначают цифрами. К названию соответствующего алкана прибавляют окончание *«аль»*. Положение альдегидной группы не указывают, т.к. альдегидная группа в этих случаях всегда имеет номер 1.

В следующей таблице приведены названия первых шести членов гомологического ряда альдегидов.

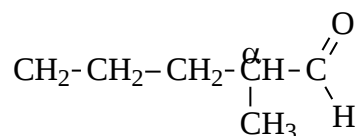
Формула	Тривиальная номенклатура	Номенклатура по системе ИЮПАК.
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} $	формальдегид муравьиный	метаналь
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} $	ацетальдегид уксусный	этаналь

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Пропионовый	пропаналь
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Масляный	бутаналь
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Валериановый	пентаналь
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Капроновый	гексаналь

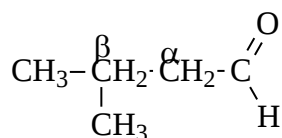
В тривиальной номенклатуре альдегидов положение заместителей указывают не цифрами, а греческими буквами: α , β , γ



Например,

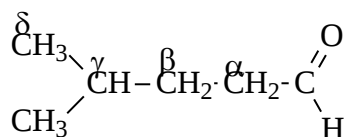


α -метилвалериановый альдегид (2-метилпентаналь)



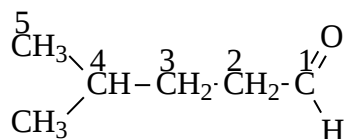
β -метилмасляный альдегид (3-метилбутаналь).

Нельзя использовать одновременно греческие буквы и систематическое название, например:



γ - метилпентаналь (неверно)

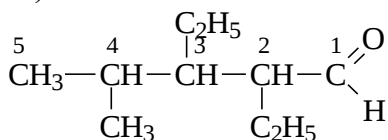
или арабские цифры и тривиальное название:



4-метилвалериановый альдегид (неверно),
 правильное название: 4-метилпентаналь.

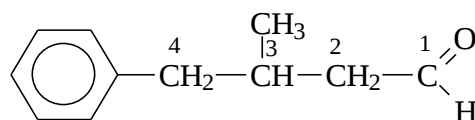
Рассмотрим несколько примеров более сложных структур, которые помогут лучше усвоить правила международной номенклатуры.

а)



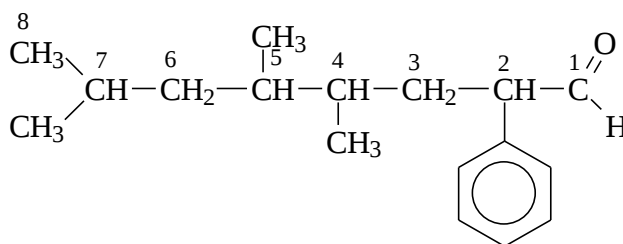
4-метил-2,3-диэтилпентаналь

б)



3-метил-4-фенилбутаналь

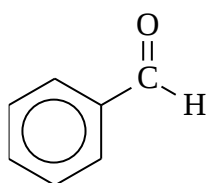
в)



4,5,7-триметил-2-фенилоктаналь

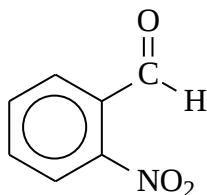
Ароматические альдегиды

Тривиальное название первого члена ряда (бензальдегид) легло в основу номенклатуры ароматических альдегидов как по тривиальной, так и по систематической номенклатуре.

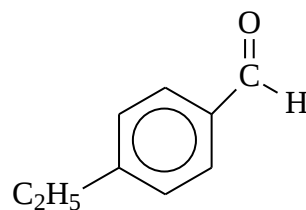


бензальдегид

этилбензальдегид



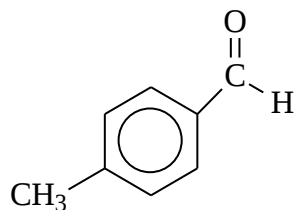
орто-нитробензальдегид



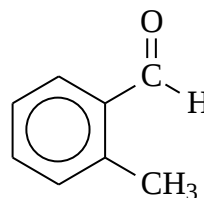
пара-

этилбензальдегид

Ароматические альдегиды, содержащие в кольце метильные радикалы, называют толуиловыми альдегидами.



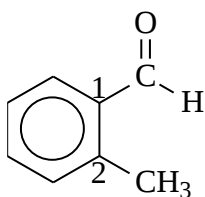
пара-толуиловый альдегид



орто-толуиловый альдегид

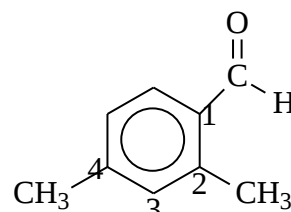
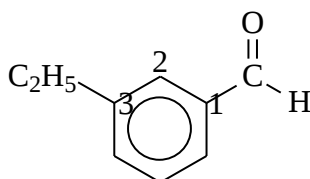
Систематическая номенклатура ароматических альдегидов строится следующим образом: бензольное кольцо нумеруется с того атома углерода, который несёт карбонильную группу.

Сама карбонильная группа номера не получает, например:



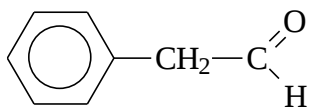
2-метилбензальдегид

2,4диметилбензальдегид

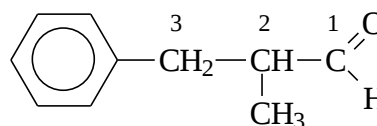


3-этилбензальдегид

Если бензольное кольцо находится в цепи алифатического альдегида, его рассматривают как обычный заместитель – фенил.



фенилэтаналь

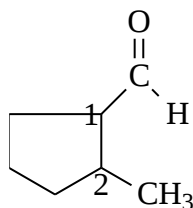


2-метил-3-фенилпропаналь

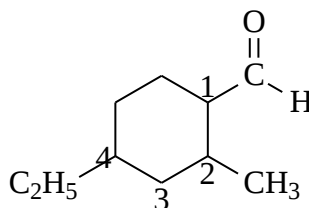
Номенклатура алициклических альдегидов

Тривиальных названий у этих альдегидов нет. По системе ИЮПАК названия строятся следующим образом: цикл нумеруется с того атома углерода, который несёт карбонильную группу. Как и в случае ароматических

альдегидов, сама карбонильная группа номера не получает. К названию соответствующего *циклоалкана* добавляют окончание **карбальдегид**



2-метилциклопентанкарбальдегид

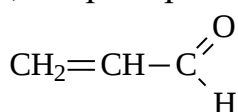


2-метил-4-

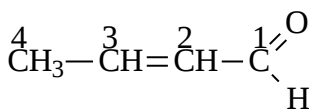
этилциклогексанкарбальдегид

Непредельные альдегиды

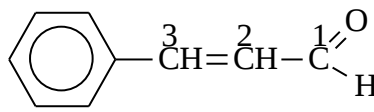
Многие из важнейших непредельных альдегидов имеют тривиальные названия. В системе ИЮПАК цепь нумеруют от альдегидной группы (карбонильная группа получает номер 1). Окончание «аль» добавляют к названию соответствующего алкена, цифрой указывают положение двойной связи в цепи, например:



акролеин
пропеналь

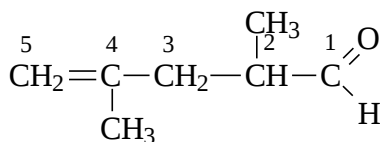


кротоновый альдегид
бутен-2-аль

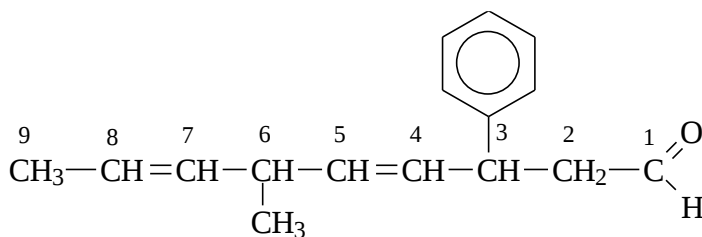


коричный альдегид
3-фенилпропеналь

Непредельные альдегиды более сложного строения называют только по номенклатуре ИЮПАК.

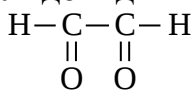


2,4-диметилпентен-4-аль



6-метил-3-фенилноадиен-4,7-аль

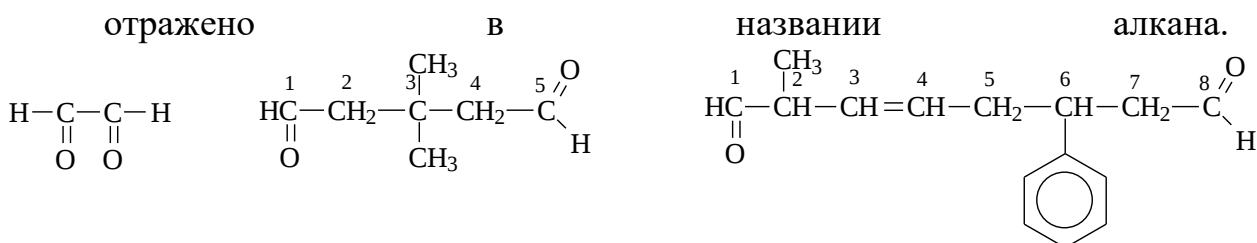
Диальдегиды



Простейший диальдегид
глиоксаль.

имеет тривиальное название –

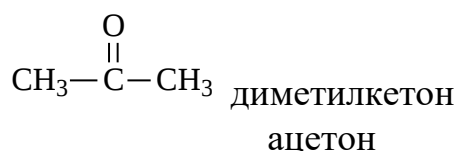
В соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК, за основу берётся цепь, несущая обе карбонильные группы, которые получают первый и последний номер в цепи. К названию соответствующего алкана добавляются окончание «диаль», положение карбонильных групп цифрами не указывают, т.к. оно



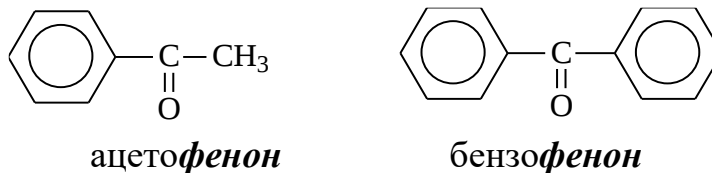
Этандиаль 3,3-диметилпентандиаль 2-метил-6-фенилоктен-3-диаль
(глиоксаль)

Номенклатура кетонов

Простейший алифатический кетон имеет тривиальное название *ацетон*. Для большинства других алифатических кетонов характерна радикально-функциональная номенклатура, в соответствии с которой название кетона составляется из названий двух радикалов, связанных с углеродом карбонильной группы, к которым прибавляют окончание *кетон*.



Название кетонов, в которых карбонильная группа связана с бензольным кольцом, имеет окончание *фенон*.



В соответствии с номенклатурой ИЮПАК,

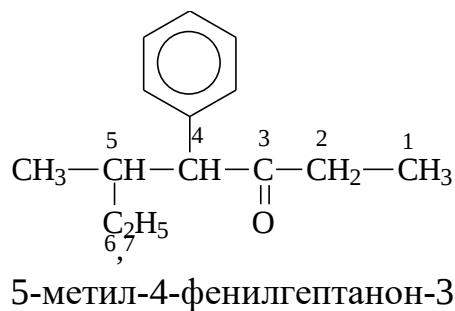
- выбирается самая длинная цепь, несущая карбонильную группу.
- к названию соответствующего алкана добавляется окончание «он».
- при нумерации цепи карбонильная группа должна получить наименьший номер.

В следующей таблице приведены несколько примеров номенклатуры кетонов по радикало-функциональной номенклатуре и международной систематической.

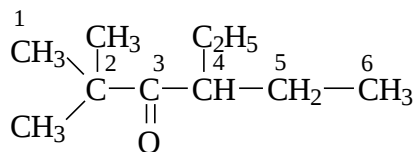
Формула	Радикально-функциональная номенклатура	Название по системе ИЮПАК
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \text{ацетон} \end{array}$	Диметилкетон	Пропанон
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Метилэтилкетон	Бутанон
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Метилпропилкетон	Пентанон-2
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Диэтилкетон	Пентанон-3
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH} - \text{C} - \text{CH} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Диизопропилкетон	2,4-диметилпента-нон-3

Рассмотрим несколько более сложных примеров номенклатуры кетонов:

1)



2)

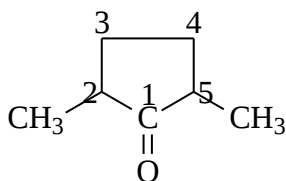


2,2 –диметил-4-этилгексанон-3

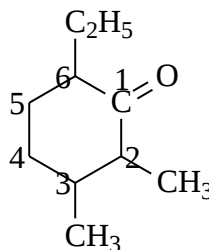
Алициклические кетоны называют только по номенклатуре ИЮПАК.

Нумерацию цикла начинают с карбонильной группы, при этом, в отличие от альдегидов этого ряда, карбонильная группа получает номер 1, поскольку углерод карбонильной группы входит в цикл.

В названии кетонов положение карбонильной группы цифрой не указывается, так как эта группа всегда имеет номер 1.



2,5-диметилциклопентанон

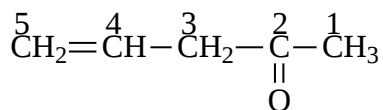


2,3-диметил-6-этилциклогексанон.

Непредельные кетоны

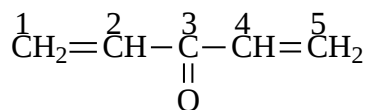
Кетоны этого ряда называют как по радикало-функциональной номенклатуре (для кетонов простого строения), так и по систематической международной номенклатуре. В последнем случае выбирается наиболее длинная цепь, несущая карбонильную группу и кратную связь. К названию соответствующего *алкена* добавляется окончание «**он**» и цифрами указывается положение кратной связи и карбонильной группы, которая в этом случае должна получить наименьший номер.

Например,



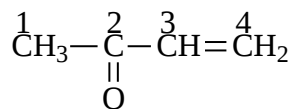
метилаллилкетон

пентен-4-он-2



дивинилкетон

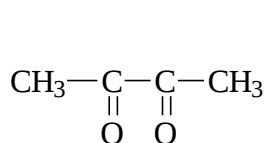
пентадиен-1,4-он-3.



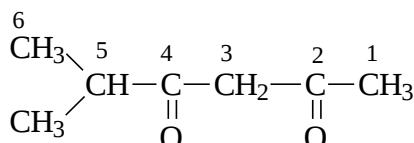
метилвинилкетон (бутен-3-он-2)

Дикетоны

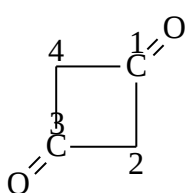
В системе ИЮПАК к названию соответствующего углеводорода добавляют окончание **дион**. Цифрами указывается положение карбонильных групп.



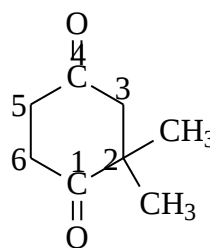
бутандион-2,3



5-метилгександион-2,4



циклобутандион-1,3



2,2-диметилциклогександион-1,4.

Г. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на карбоксильную группу.

Количество карбоксильных групп определяет основность кислот.

Одноосновные карбоновые кислоты (R-COOH)

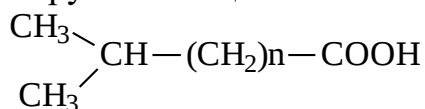
Карбоновые кислоты были известны ещё на заре органической химии, и поэтому они вошли в обиход под своими тривиальными названиями, которые обычно указывают на природный источник их выделения, а не на

химическую структуру. Тривиальные названия наиболее важных кислот даны в следующей таблице:

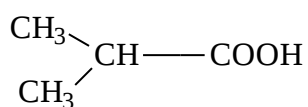
Таблица. Тривиальные названия наиболее важных кислот

Число атомов углерода	Название кислоты	R-COOH
1	Муравьиная	H-COOH
2	Уксусная	CH ₃ -COOH
3	Пропионовая	C ₂ H ₅ -COOH
4	Масляная	C ₃ H ₇ -COOH
5	Валериановая	C ₄ H ₉ -COOH
6	Капроновая	C ₅ H ₁₁ -COOH
16	Пальмитиновая	C ₁₅ H ₃₁ -COOH
18	Стеариновая	C ₁₇ H ₃₅ -COOH

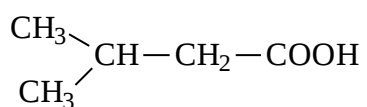
Приставкой «изо» пользуются для обозначения тех разветвлённых кислот, которые содержат в качестве разветвления метильную группу на удалённом от карбоксильной группы конце линейной цепи.



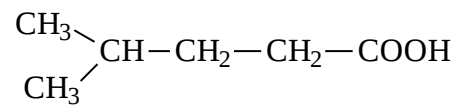
Например:



изомасляная
кислота

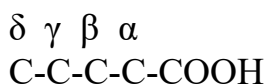


изовалериановая
кислота

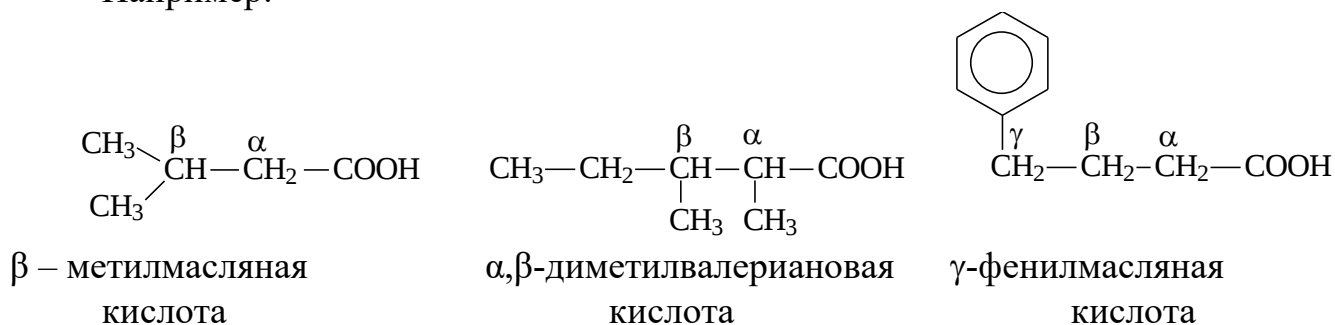


изокапроновая
кислота

Другие разветвлённые и замещённые кислоты называют как производные кислот с прямой цепью, а для обозначения положения групп используют греческие буквы α, β, γ и т.д.



Например:

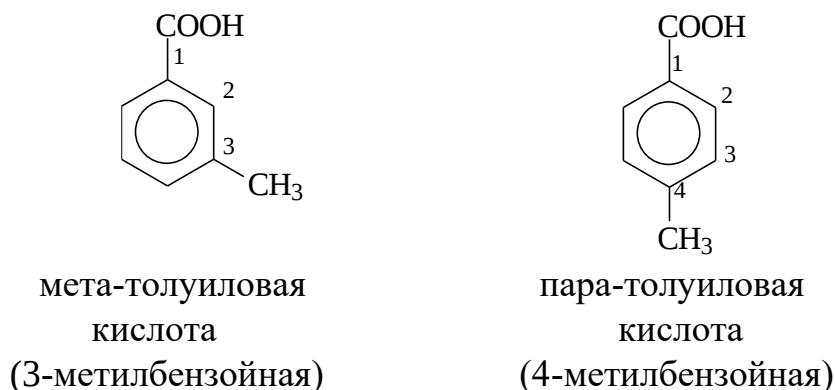


Ароматические кислоты обычно называют как производные бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$.

Например:

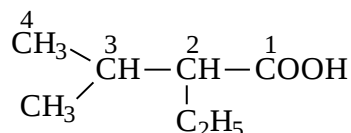


Для метилбензойных кислот существует специальное название – толуиловые кислоты.

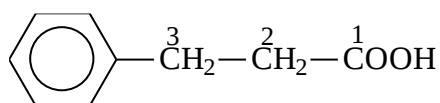


Систематические названия кислот по системе ИЮПАК образуются согласно обычным правилам: *за основу берётся самая длинная цепь, содержащая карбоксильную группу. Карбоксильный атом углерода всегда обозначают цифрой «1».* К названию соответствующего алкана прибавляется окончание **-овая** кислота. Положение карбоксильной группы не указывается, т.к. она всегда находится в начале цепи.

H-COOH - метановая кислота
 CH_3COOH - этановая кислота
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ - бутановая кислота
 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ - гексадекановая кислота
 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ - октадекановая кислота
 Например:

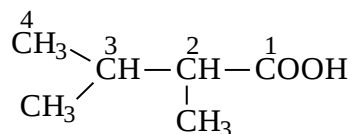


3-метил-2-этилбутановая кислота



3-фенилпропановая кислота.

Как и в случае альдегидов, не следует использовать одновременно греческие буквы и систематическое название или арабские цифры и тривиальное название, например:



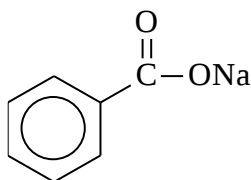
2,3-диметилмасляная кислота (неверно)

α, β -диметилбутановая кислота (неверно)

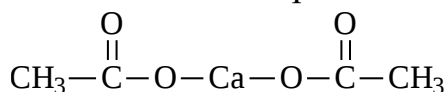
Правильное название - 2,3-диметилбутановая кислота.

Соли карбоновых кислот

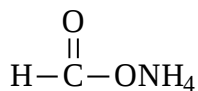
Названия солей карбоновых кислот состоят из названия кислоты, в котором окончание -овая заменено на «ат» и названия катиона, например:



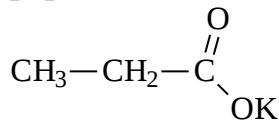
бензоат натрия



ацетат кальция



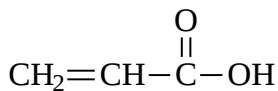
формиат аммония



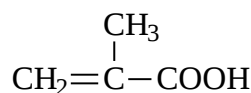
пропионат калия

Непредельные кислоты

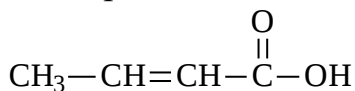
Содержат двойную связь в радикале кислоты. Многие из важнейших непредельных одноосновных кислот имеют тривиальные названия, которые необходимо знать:



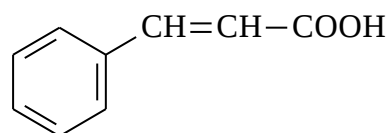
акриловая кислота



метакриловая кислота

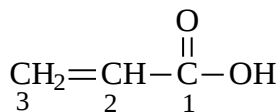


кротоновая кислота

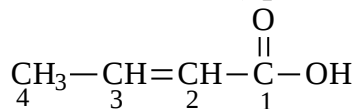


коричная кислота

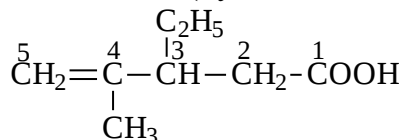
По номенклатуре ИЮПАК названия таких кислот строятся следующим образом: выбирается наиболее длинная цепь, *содержащая карбоксильную группу и двойную связь*. Родоначальная структура называется по соответствующему алкену, добавляется окончание -овая кислота и *цифрой указывается положение двойной связи в цепи* (или нескольких двойных связей в случае полиеновых одноосновных кислот), например:



акриловая кислота (пропеновая)



кротоновая кислота (бутен-2-овая кислота)

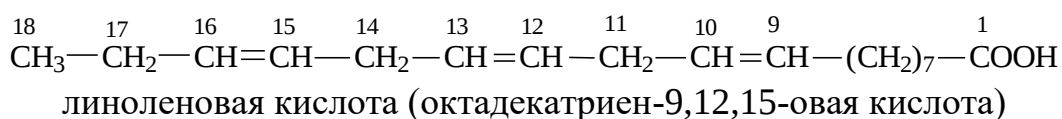
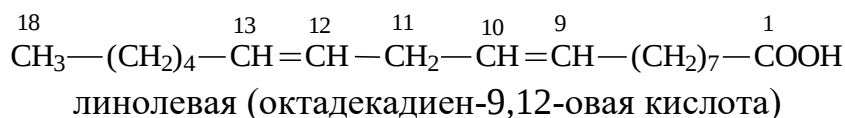
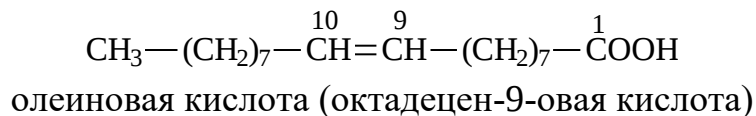


4-метил-3-этилпентен-4-овая кислота



гексадиен-2,5-овая кислота.

Высшие непредельные кислоты, входящие в состав жидких жиров.



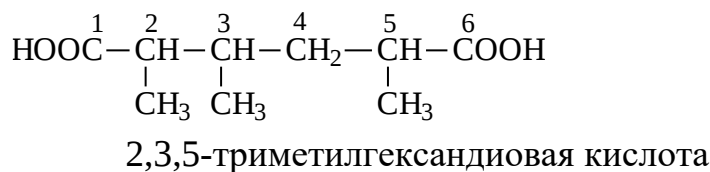
Двухосновные карбоновые кислоты

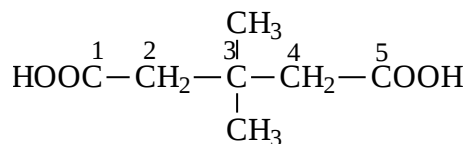
Содержат две карбоксильные группы. Алифатические дикарбоновые кислоты имеют как тривиальные названия, так и названия по номенклатуре ИЮПАК.

В системе ИЮПАК к названию соответствующего алкена добавляется окончание **диовая кислота**

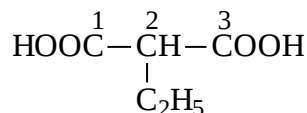
Формула кислоты	Тривиальное название	Номенклатура ИЮПАК
HOOC-COOH	Щавелевая	Этандиовая
HOOC-CH ₂ -COOH	Малоновая	Пропандиовая
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Янтарная	Бутандиовая
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Глутаровая	Пентандиовая
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Адипиновая	Гександиовая

Положение карбоксильных групп цифрами не указывают, т.к. название соответствующего алкана, которое лежит в основе названия родоначальной структуры, уже указывает на номера карбоксильных групп, поскольку они всегда стоят в начале и в конце цепи.





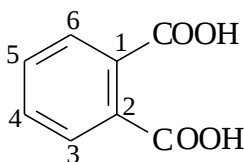
3,3-диметилпентандиовая кислота



2-этилпропандиовая кислота

Ароматические двухосновные кислоты

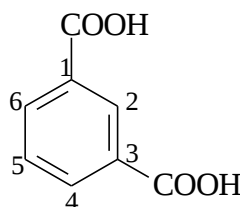
Эти кислоты известны, главным образом, под своими тривиальными названиями. По номенклатуре ИЮПАК их называют как *бензолдикарбоновые* кислоты.



фталевая кислота

бензол-1,2-дикарбоновая

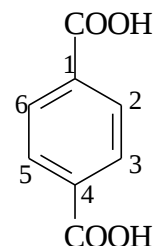
дикарбоно-
кислота



изофталевая кислота

бензол-1,3-дикарбоновая

кислота

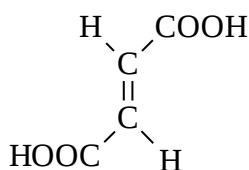


терефталевая кислота

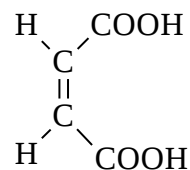
бензол-1,4-

вая кислота

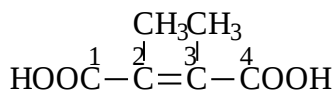
Непредельные двухосновные кислоты



фумаровая кислота
(транс-бутендиовая)

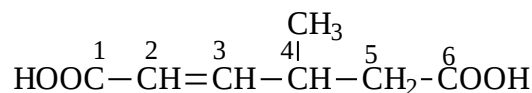


малеиновая кислота
(цис-бутендиовая)



2,3-диметилбутендиовая кислота

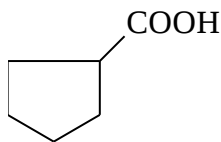
та



4-метилгексен-2-диовая кисло-

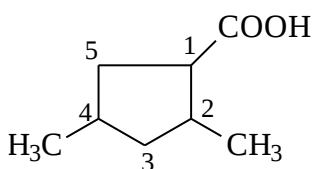
Номенклатура алициклических кислот

К названию соответствующего циклоалкана добавляется окончание «карбоновая кислота», например,

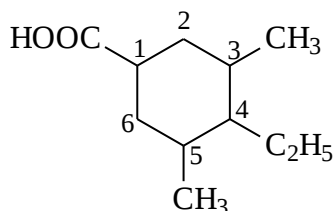


циклопентанкарбоновая кислота

При наличии в цикле заместителей нумерацию начинают с того атома углерода цикла, который несет карбоксильную группу. Сама карбоксильная группа номера не получает.



2,4-диметилциклопентан-
карбоновая кислота



3,5-диметил-4-этилциклогексан-
карбоновая кислота

В названии алициклических кислот положение карбоксильной группы цифрой 1 не указывается, так как эта группа всегда должна находиться при первом атоме углерода цикла.

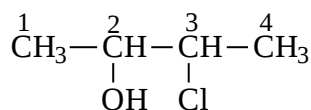
4.3 Номенклатура гетерофункциональных соединений

Гетерофункциональные соединения содержат несколько различных функциональных групп. Соединения этого типа мы будем называть только по международной систематической номенклатуре. По правилам номенклатуры ИЮПАК, *родона начальная структура должна нести самую старшую функциональную группу. Название родона начальной структуры и порядок нумерации цепи определяет старшая функция. Она должна получить наименьший номер. Все остальные функциональные группы и радикалы называются в алфавитном порядке.* В следующей таблице приведены названия функциональных групп в тех случаях, когда они являются старшими в цепи и обозначаются суффиксами, и названия этих же групп, когда

в данной родоначальной структуре они не являются старшими и обозначаются префиксами.

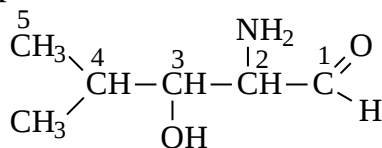
Функциональная группа	Старшая (суффикс)	Младшая (префикс)
COOH	-овая кислота	карбокси-
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	-аль -он	формил оксо-
-OH	-ол	гидрокси-
-SH	-тиол	меркапто-

Например.

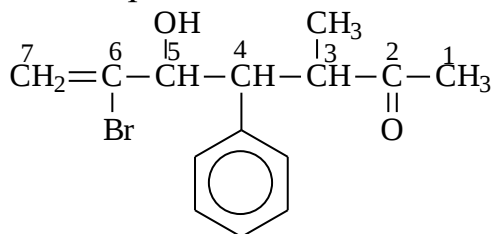


3-хлорбутанол-2

Гидроксильная группа, являясь в данной структуре старшей, определяет порядок нумерации.

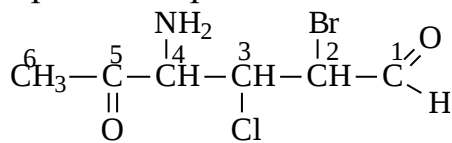


2-амино-3-гидрокси-4-метилпентаналь (старшая группа карбонильная)



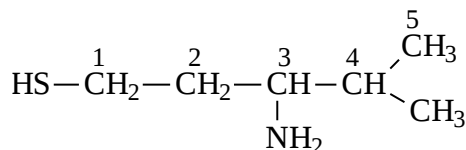
старшая группа-карбонильная.

6-бром-5-гидрокси-3-метил-4-фенилгептен-6-он-2.

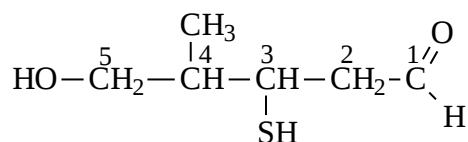


4-амино-2-бром-5-оксо-3-хлоргексаналь

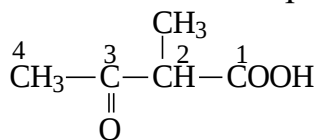
(карбонильная группа альдегидов старше карбонильной группы кетонов)



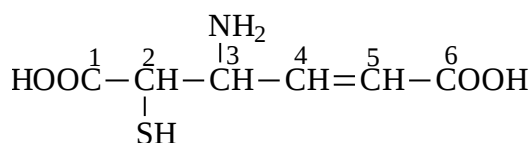
3-амино-4-метилпентантиол-1 (тиольная группа старше аминогруппы)



5-гидрокси-3-меркапто-4-метилпентаналь (карбонильная группа старше тиольной и гидроксильной групп)



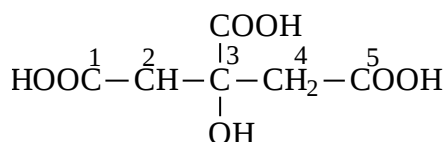
2-метил-3-оксобутановая кислота.
(карбоксильная группа самая старшая)



3-амино-2-меркаптогексен-4-диовая кислота

Здесь нужно нумеровать цепь слева направо, т.к. группа -SH старше двойной C=C связи и аминогруппы, и хотя она не является самой старшей в данной структуре, она, по возможности, должна получить наименьший номер.

Карбоксильная группа может сыграть роль младшей группы, если с родоначальной структурой будет связано более двух карбоксильных групп. Например, лимонная кислота – трёхосновная кислота, и атом углерода третьей карбоксильной группы не входит в родоначальную структуру.

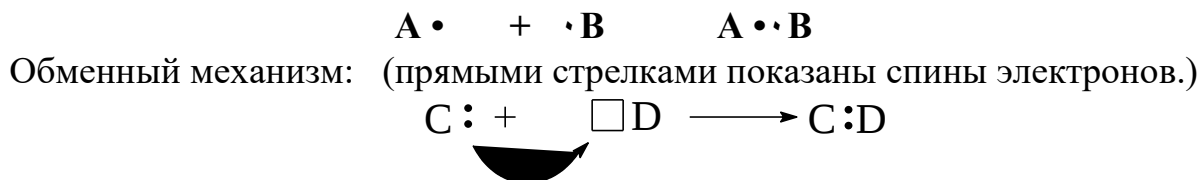


3-гидрокси-3-карбоксипентандиовая кислота.

5. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ. ГИБРИДИЗАЦИЯ И ГИБРИДНЫЕ ОРБИТАЛИ

Все органические соединения содержат атом углерода, который может быть связан с другим атомом углерода, с водородом или с гетероатомами - кислородом, серой, азотом. Отсутствие диссоциации на ионы у большинства органических соединений заставляет предполагать, что в органических молекулах связь ковалентная. *Ковалентная связь* образуется либо за счёт обобществления неспаренных электронов с антипараллельны-

ми спинами, ранее принадлежавших разным атомам (обменный механизм), либо за счёт неподелённой пары электронов, которую один атом (донор) отдаёт другому атому (акцептору) на свободную орбиталь последнего



Донорно-акцепторный механизм ($\cdot$ и $\cdot$ - электроны.)

Ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, по своим свойствам ничем не отличается от обычной ковалентной связи.

Установлено, что химические явления связаны с процессами, происходящими в электронной оболочке атомов. С современной точки зрения, электрон представляют в виде электронного облака.

Существует четыре типа электронных облаков – s, p, d, f.

s-облако имеет форму сферы, в центре которой находится ядро.

p-облако - форму "гантели", (форму двух эллипсоидов, между которыми находится атомное ядро).

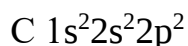
d- и f-облака имеют сложную конфигурацию, а так как в образовании связей в органических соединениях эти облака участвуют редко, мы их рассматривать не будем.

Как уже было отмечено выше, в образовании химических связей принимают участие неспаренные электроны или неподеленные пары электронов, в случае образования донорно-акцепторной связи.

Однако, довольно часто число неспаренных электронов, имеющих у атома данного элемента, меньше числа связей, которые он образует с другими элементами. Так, у атома углерода два неспаренных электрона, а его обычная валентность равна четырём.

Чтобы согласовать электронное строение атома с его валентностью, используют представление о возбуждении атома.

Возбуждение - это переход электрона с одного подуровня на другой в пределах валентного энергетического уровня.



два неспаренных электрона в стационарном состоянии



четыре неспаренных электрона в возбуждённом состоянии

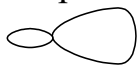
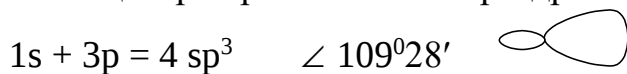
Однако эти четыре электрона неодинаковы по своему состоянию: один электрон имеет сферическую форму электронного облака (s - состояние), а три электрона - форму гантели (p - состояние). В этом случае можно было бы ожидать, что даже в самом простом соединении - в метане - связи должны быть неравноценны: одна связь должна отличаться от трёх других формой перекрывающихся орбиталей, а, следовательно, и энергией. Но экспериментально было доказано, что все четыре связи углерода с водородом равноценны.

Чтобы согласовать теоретические представления с опытными данными, Л.Полинг ввёл представление о гибридизации атомных орбиталей как о своеобразном "смешении" шаровой и гантеливидных орбиталей. В результате такой комбинации атомных орбиталей получаются гибридные орбитали, которые имеют одинаковую форму и равный запас энергии.

Для атома углерода возможны три валентных состояния с различными типами гибридизации.

Первое валентное состояние - sp^3 -гибридизация

В гибридизации участвуют одна s-орбиталь и три p-орбитали, в результате чего образуются четыре sp^3 -гибридных орбитали, которые расположены в пространстве относительно друг друга под углом $109^{\circ}28'$ и направлены из центра правильного тетраэдра к его вершинам.



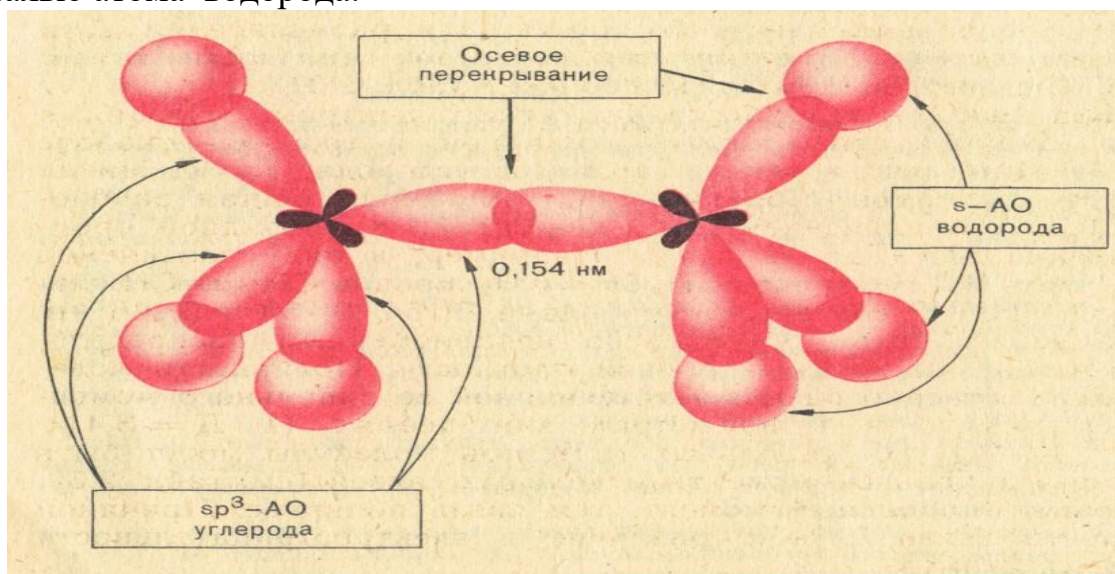
В отличие от негибридизованных s- и p- орбиталей sp^3 -гибридные орбитали имеют одну большую долю («передняя доля»), которая хорошо

образует связи, и малую долю («задняя доля»), которую иногда даже не рисуют, хотя она и играет небольшую роль в образовании связей в некоторых реакциях. sp^3 -Гибридные орбитали принимают участие в образовании только σ -связей.

σ -связь - это одинарная связь между атомами, на образование которой затрачивается одна пара электронов, и максимальное перекрывание электронных орбиталей происходит по прямой, соединяющей ядра атомов.

Рассмотрим строение σ -связей $\text{>C-C<} \text{ и } \text{>C-H}$, которые встречаются в насыщенных углеводородах.

σ -связь >C-C< образована sp^3 -гибридными орбиталями атома углерода, σ -связь >C-H - sp^3 -орбиталью атома углерода и s -орбиталью атома водорода.



Особенности σ -связи >C-C< :

1. связь прочная, $E = 83,6 \text{ ккал/моль}$; (348 кДж/моль)
2. самая длинная связь $l = 0,154 \text{ нм}$;
3. связь труднополяризуемая;
4. вокруг σ -связи есть свободное вращение.

Второе валентное состояние атома углерода – sp^2 -гибридизация

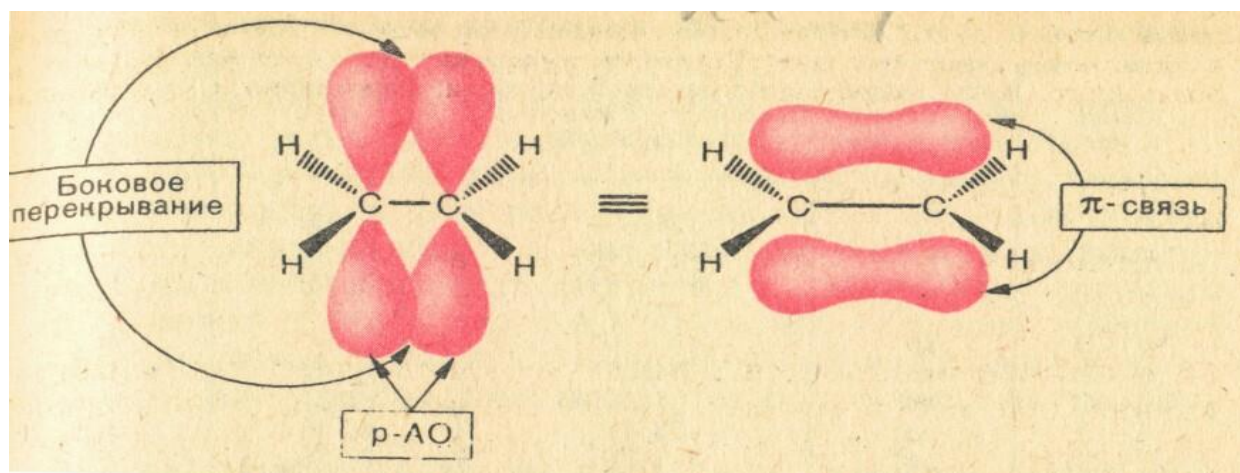
В гибридизации участвуют одна s -орбиталь и две p -орбитали, в результате образуются три гибридных орбитали, которые лежат в одной плоскости под углом в 120° .

$1s + 2p = 3 sp^2 \angle 120^\circ$. sp^2 -гибридные орбитали отличаются от sp^3 -гибридных орбиталей меньшим размером задней доли.

При sp^2 -гибридизации у атома углерода осталась одна негибридизованная p -орбиталь, которая, ориентирована перпендикулярно плоскости гибридных орбиталей.

sp^2 -Орбитали участвуют в образовании σ -связи, а p -орбитали - в образовании π -связи. Эта связь образуется при перекрывании p -орбиталей, оси которых параллельны, над и под плоскостью σ -связей. π -Связь как самостоятельная связь не существует, она всегда бывает в комбинации с σ -связью и входит в состав двойных и тройных связей.

Перекрывание sp^2 - и p -орбиталей, приводящее к образованию связей в молекуле этилена, представлено на следующем рисунке.



Особенности двойной связи

1. Двойная связь неоднородна, она состоит из одной σ -связи и одной π -связи. В химических превращениях в первую очередь разрывается π -связь, так как она слабее σ -связи.
2. $E_{>C=C<}$ связи = 146,5 ккал/моль (620 кДж/моль.)
3. Двойная связь короче одинарной, $l = 0,135$ нм.
4. Связь легко поляризуема
5. При наличии двойной связи в молекуле прекращается вращение вокруг оси σ -связи; конфигурация алкена становится устойчиво плоской, что приводит к появлению цис- транс- изомеров.

Третье валентное состояние атома углерода - sp - гибридизация

В гибридизации участвуют одна s -орбиталь и одна p -орбиталь, при этом образуются две sp -гибридных орбитали, которые расположены по отношению друг к другу под углом в 180° . 1s

$+ 1p = 2 sp < 180^\circ$ Задняя доля sp - гибридных орбиталей меньше, чем у sp^2 - и sp^3 – орбиталей.

Две оставшиеся негибридизованными p -орбитали расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, и они принимают участие в образовании двух π -связей. Образуется тройная связь.

Особенности тройной связи

1. Связь реакционноспособная. В химических превращениях разрываются π –связи.

2. $E = 194$ ккал/моль (814 кДж/моль.)

3. Связь короткая ($l = 0,120$ нм).

4. Водород при sp -гибридном атоме углерода имеет кислый характер и может замещаться на металл.

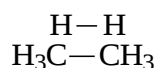
5. У соединений с тройной связью геометрическая изомерия отсутствует, т.к. молекулы с sp -гибридным атомом углерода имеют линейное строение.

Ковалентная связь бывает полярной и неполярной.

Неполярная ковалентная связь возникает между атомами с равной величиной электроотрицательности.

В этом случае оба атома в равной мере претендуют на образовавшуюся пару электронов, и максимум электронной плотности сосредоточен в центре между связанными атомами.

Полярная связь возникает между атомами с разными величинами электроотрицательности, и максимум электронной плотности смещён в сторону более электроотрицательного элемента.



Связи ковалентные неполярные



Связь ковалентная полярная

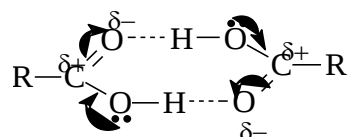
Помимо ковалентных связей, в молекулах органических соединений часто встречается **водородная** связь – связь электроотрицательного атома Э_1 с атомом водорода H , связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом Э_2 :



Водородная связь бывает межмолекулярной и внутримолекулярной.

Межмолекулярная водородная связь возникает между электроотрицательным атомом одной молекулы, имеющим неподелённую пару электронов, и электрононасыщенным атомом водорода другой молекулы. Электрононасыщенный атом водорода - это атом водорода, от которого оттянута электронная плотность. Возникает он в том случае, когда ковалентная связь этого атома водорода с другим атомом резко полярная.

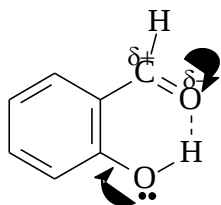
Например, в карбоновых кислотах, за счет смещения неподеленной пары электронов атома кислорода к углероду, несущему частичный положительный заряд, возникает электрононасыщенный атом водорода и образуется межмолекулярная водородная связь.



Электрононасыщенный атом водорода сохраняет некоторое сродство к электрону, и так как он имеет гораздо меньший радиус, чем все другие атомы и слабо экранирован, он может подходить очень близко к неподелённым парам электронов других атомов. Водородная связь по своему характеру является электростатической, но это очень слабая связь. Энергия водородной связи от 4 до 33 кДж\моль.

Внутримолекулярная водородная связь возникает в пределах одной молекулы в том случае, если структура самой молекулы способствует её образованию. Так, в салициловом альдегиде (орто-гидроксibenзальдегиде) есть внутримолекулярная водородная связь, а в пара - гидроксibenзальдегиде её

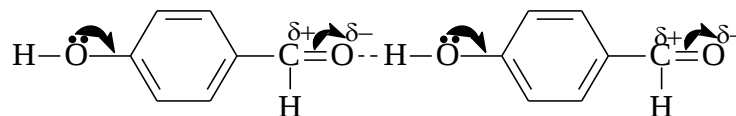
нет, но есть межмолекулярная водородная связь.



Салициловый альдегид (орто- гидроксibenзальдегид)

Электрононасыщенный атом водорода гидроксогруппы и электроотрицательный атом кислорода карбонильной группы сближены, лежат в од-

ной плоскости, и поэтому может возникнуть внутримолекулярная водородная связь.



Пара-гидроксibenзальдегид. Есть межмолекулярная водородная связь.

Внутримолекулярная водородная связь образоваться не может.

Значение водородной связи

Водородная связь приводит к образованию ассоциированных систем, что в свою очередь, вызывает уменьшение летучести, увеличение вязкости, повышение температуры кипения жидкостей и изменение других физических свойств.

Чрезвычайно важна роль водородных связей в биохимических процессах. Благодаря водородным связям фиксируются вторичные и третичные структуры белков, происходит связывание гормона или вируса с рецептором, стабилизируется двойная спираль ДНК и многое другое.

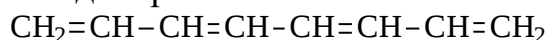
Ролью водородных связей часто объясняют малые значения энергий, необходимых для многих биохимических превращений.

6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ СОПРЯЖЕНИЯ

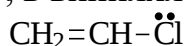
Сопряжёнными системами называются системы, в которых двойные связи, неподелённые пары электронов или неспаренный электрон отделены от соседней двойной связи одной одинарной.

Существуют следующие типы сопряжённых систем:

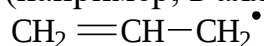
1. π - π -сопряжение - сопряжение двойных связей. Система состоит из чередующихся двойных и одинарных связей.



2. p - π -сопряжение. В сопряжение с двойной связью вступает неподелённая пара электронов (например, в винилхлориде)



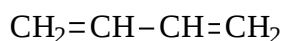
или неспаренный электрон (например, в аллильном радикале)



Невозможно детально охватить все многочисленные комбинации сопряжённых систем.

В этой главе мы рассмотрим вопрос о взаимном влиянии подвижных пар электронов, разделённых σ -связью и **не образующих замкнутой цепи сопряжения**. Простейшим соединением, имеющим открытую сопряжённую систему, является бутадиен - 1,3.

Рассмотрим, какое взаимодействие между π -связями имеет место в этом соединении.

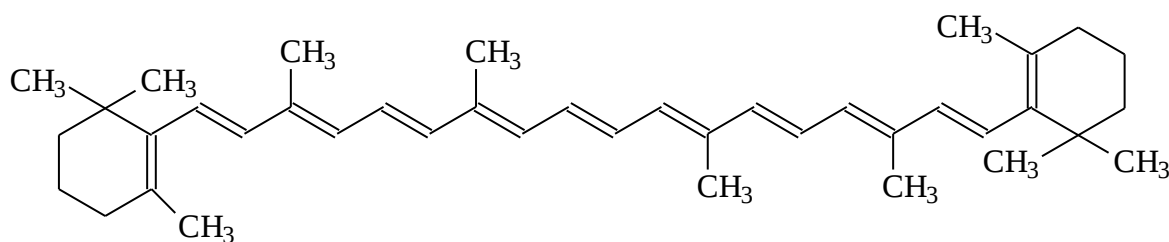


бутадиен - 1,3.

Все четыре атома углерода в молекуле бутадиена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. sp^2 -Гибридованными орбиталями образованы σ -связи, которые лежат в одной плоскости, и все валентные углы равны 120° . π -Связи расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей. При таком расположении π -связей возможно перекрывание p -орбиталей не только между первым и вторым, третьим и четвёртым атомами углерода, но частично между вторым и третьим атомами. Образуется единое электронное облако, охватывающее все четыре атома углерода.

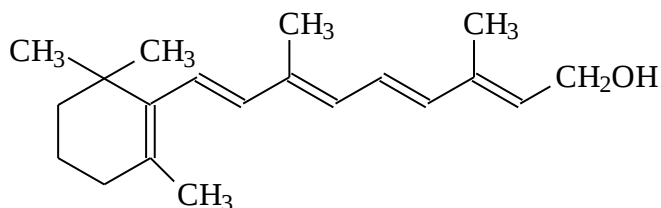
При изучении теплот гидрирования сопряжённых систем и систем с изолированными двойными связями было обнаружено, что теплота гидрирования бутадиена-1,3 меньше теплоты гидрирования пентадиена-1,4 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), в котором две двойные связи не сопряжены. Следовательно, сопряжённые системы энергетически выгоднее систем с изолированными связями. Именно поэтому в природе широко распространены полиеновые системы, в которых сопряжение двойных связей имеет такую же природу, как и в бутадиене -1,3.

Например, β -каротин.



β -каротин

Жирорастворимый витамин А (ретинол) образуется в организме из β - каротина. Он тоже содержит сопряжённую систему связей.



витамин А (ретинол).

Стабильность сопряжённых систем объясняется выделением энергии сопряжения за счёт делокализации электронной плотности. Однако не следует путать понятия "сопряжённая система" и "делокализация"

Система, состоящая из чередующихся двойных и одинарных связей - это система сопряжённых связей. Но этот термин не говорит о характере распределения электронной плотности внутри такой системы. Термин "делокализованные двойные связи" говорит о том, что электронная плотность распределена по всей π -орбитальной системе. Это возможно только при определённой геометрии молекулы, а именно когда оси всех p -орбиталей параллельны.

7. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ.

ИНДУКТИВНЫЕ И МЕЗОМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

В органической химии известно огромное число явлений, которые с несомненностью указывают на взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах. Отличают взаимное влияние непосредственно связанных атомов и влияние атомов, достаточно далеко отстоящих друг от друга.

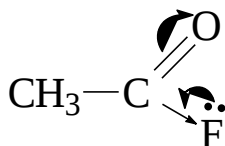
7.1. Взаимное влияние непосредственно связанных атомов

Эта проблема напрямую связана с вопросами полярности и поляризуемости связей.

Полярность связи определяется электроотрицательностью атомов, образующих связь. Чем больше разность электроотрицательностей связанных атомов, тем полярнее связь. Так, например, полярность связи $\text{C}\equiv\text{N} < \text{O}-\text{H} < \text{F}-\text{H}$.

Следует отметить, что электроотрицательность (способность атома притягивать к себе электроны) и электроноакцепторные или электронодонорные свойства элемента - *это не одно и то же*.

Элемент может иметь большую величину электроотрицательности, но при этом в ряде реакций проявлять себя донором электронов. Так, например, фтор – самый электроотрицательный элемент, в соединении CH_3F является исключительно акцептором электронов, а в соединении



проявляет и некоторые донорные свойства.

Поляризуемость связи - явление, связанное с увеличением реакционной способности связи за счёт более лёгкой её деформации.

Поляризуемость связи зависит:

а) от радиусов атомов, образующих данную связь. Чем больше радиус атома, тем более "рыхлая" электронная оболочка у данного атома и тем легче она деформируется. Так, например, связь I-I более легко поляризуема, чем связь Cl-Cl;

б) от электроотрицательности атомов, образующих связь. Чем больше электроотрицательность атома, тем более компактная у него электронная оболочка и тем труднее её деформировать;

в) от природы электронов, образующих данную связь.

Двойные и тройные связи, образованные π -электронами, поляризуются значительно легче, чем одинарные связи, образованные гибридными орбиталями.

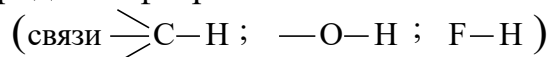
Поляризуемость связи не зависит от её полярности

Так, например, двойная связь в молекуле этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) непо-

лярна, но она легко поляризуема, а связь C-Cl значительно более полярна, чем связь C-I, но менее легко поляризуема.

Таким образом, полярность и поляризуемость связей - важный фактор, который необходимо учитывать при рассмотрении проблемы взаимного влияния атомов.

Взаимное влияние непосредственно связанных атомов можно рассмотреть на примере изменения химического характера атома водорода, связанного с углеродом, кислородом и фтором



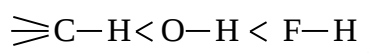
Атом водорода, связанный с sp^3 -гибридизованным атомом углерода (связь >C—H), с большим трудом и далеко не во всех соединениях может замещаться на металл при действии щелочных металлов.

Атом водорода, связанный с кислородом (связь O-H) уже значительно более подвижен и может легко замещаться на металл при действии металлического натрия, а иногда и при действии щелочей.

Атом водорода, связанный с атомом фтора (связь H-F), очень подвижен. Связь H-F разрывается даже под действием воды. Причина различного химического характера водорода в связях

$\text{>C—H; } \text{—O—H}$ и F—H кроется в различной полярности этих связей.

В этом ряду полярность связей элемент - водород меняется следующим образом:



С другой стороны, высокая реакционная способность иодистых алкилов R—I (например, в реакциях нуклеофильного замещения) по сравнению с фтористыми, хлористыми и бромистыми алкилами, может быть целиком отнесена за счёт лёгкой поляризуемости связи C—I , поскольку в отличие от связей C—F ; C—Cl и C—Br , эта связь практически неполярна.

7.2. Взаимное влияния атомов, непосредственно не связанных друг с другом

Эта проблема тоже связана с полярностью и поляризуемостью связи.

Так, например, константы диссоциации хлорзамещённых кислот, представленные ниже, показывают, что атом хлора, непосредственно не связан-

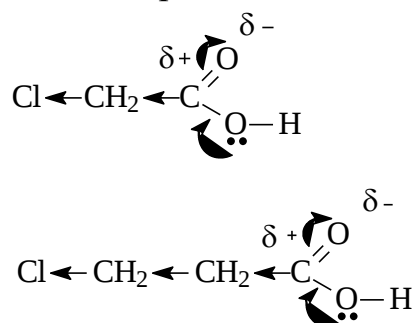
ный с атомом водорода карбоксильной группы, оказывает на него влияние (увеличивает его подвижность).

Это влияние ослабевает с увеличением цепи промежуточных атомов углерода.

Кислота	К диссоциации
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

Влияние галогена на непосредственно не связанный с ним атом водорода карбоксильной группы осуществляется следующим образом:

- В связи $\text{C} \rightarrow \text{Cl}$ атом хлора является отрицательным концом диполя.
- Связанный с атомом хлора атом углерода несёт небольшой положительный заряд.
- Вследствие этого, по направлению к нему смещается электронная пара от соседнего атома углерода, который в свою очередь, приобретает некоторый положительный заряд, и т.д.



Таким образом, электрическая асимметрия связи $\text{C} \rightarrow \text{Cl}$ не локализуется в пределах двух атомов, а передаётся по всей молекуле, в результате чего водород карбоксильной группы приобретает способность более легко удаляться в виде протона.

Такого рода влияние непосредственно не связанных атомов в системе насыщенных связей называется **индуктивным влиянием**.

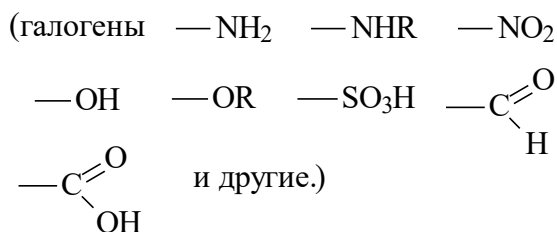
Смещение электронной плотности по линии σ -связей, вызванное раз-
ной электроотрицательностью связанных атомов, называется **индук-**
тивным

эффектом и обозначается буквой *I*.

Условно индуктивный эффект связи >C-H принят равным нулю.
Индуктивный эффект заместителя "X" в связи >C-X больше нуля (+I эф-
фект), если электронная плотность от X смещена к углероду (>C-X), а ин-
дуктивный эффект заместителя "Y" в связи >C-Y меньше нуля (-I эф-
фект), если заместитель оттягивает электронную плотность от атома угле-
рода на себя >C-Y .

Положительным индуктивным эффектом обладают атомы металлов,
отрицательно заряженные ионы и радикалы.

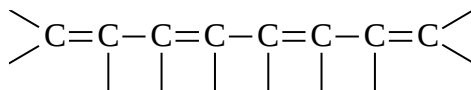
Все остальные функциональные группы проявляют отрицательный ин-
дуктивный эффект.



Особенность индуктивного влияния заместителя: из-за малой поляри-
зуемости одинарных связей, индуктивный эффект быстро затухает вдоль
цепи насыщенных связей.

7.3. Взаимное влияние атомов в сопряженных системах

Качественно иное взаимное влияние атомов имеет место в системах,
содержащих сопряжённые двойные связи. Как уже отмечалось выше, со-
пряжёнными двойными связями называются такие системы, в которых
двойные и одинарные связи чередуются.



Такие системы ведут себя не как совокупность двойных связей, а как единое целое, эффективно передающее взаимное влияние.

Рассмотрим влияние заместителей на распределение электронной плотности в таких сопряжённых системах.

Перераспределение электронной плотности в нереагирующей сопряжённой системе, не приводящее к разрыву старых связей и образованию новых, называется МЕЗОМЕРИЕЙ (или статическим эффектом сопряжения). Мезомерный эффект обозначают изогнутыми стрелками вне связей, например,

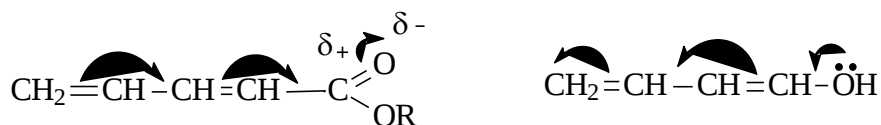


Если в такой сопряжённой системе есть атом или группа атомов, которые смещают электронную плотность от соседней двойной связи на себя (или от себя к соседней двойной связи), такое влияние заместителя, называемое *мезомерным сдвигом*, будет передаваться по всей системе сопряжённых связей.



Мезомерный сдвиг (мезомерный эффект заместителя) обозначают буквой "М".

Если атом, или группа атомов, смещают электронную плотность от соседней двойной связи на себя, они обладают *ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ* мезомерным эффектом (-М), если от себя к соседней двойной связи - *ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ* мезомерным эффектом (+М).

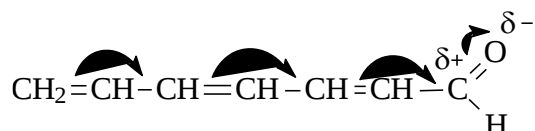


-М -эффект алкоксикарбонильной группы +М -эффект гидроксильной группы

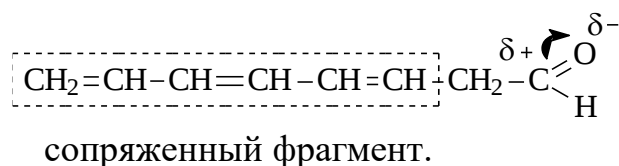
Положительные и отрицательные мезомерные эффекты наиболее распространенных функциональных групп приведены в следующей таблице.

Отрицательный мезомерный эффект (-M)	Положительный мезомерный эффект (+M)
$-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{NO}_2$	$-\text{OH}$; $-\text{OR}$
$-\text{C}(\text{O})\text{H}$; $-\text{C}(\text{O})\text{R}$	$-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; $-\text{NR}_2$
$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$	галогены
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{SH}$; $-\text{SR}$

Не в каждой сопряжённой системе может возникнуть мезомерный сдвиг. Для того чтобы у данного заместителя проявился мезомерный эффект, этот заместитель сам должен стать частью сопряжённой системы.



В этой сопряжённой системе у карбонильной группы наблюдается отрицательный мезомерный эффект, так как эта группа сама является частью сопряжённой системы.

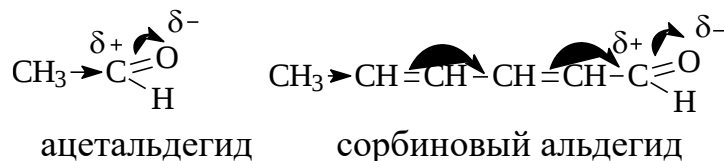


В этой системе есть сопряжённый фрагмент, но карбонильная группа отделена от него метиленовой группой. Она не связана с этим фрагментом в единую сопряжённую систему, и поэтому мезомерный эффект у карбонильной группы отсутствует.

Особенность мезомерного влияния - в отличие от индуктивного эффекта, мезомерный эффект не затухает вдоль цепи сопряжённых двойных связей, т.к. сопряжённая система ведет себя как единое целое.

В таких системах передача взаимного влияния осуществляется настолько полно, что различие во взаимном влиянии атомов, непосред-

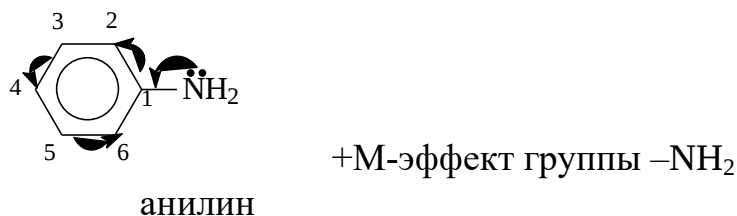
ственно связанных друг с другом и разделённых системой сопряжённых связей, в ряде случаев стирается. Так, например, два альдегида - ацетальдегид и сорбиновый альдегид



имеют одинаково подвижный водород в метильной группе, хотя в сорбиновом альдегиде она отделена от карбонильной группы цепью из четырёх атомов углерода.

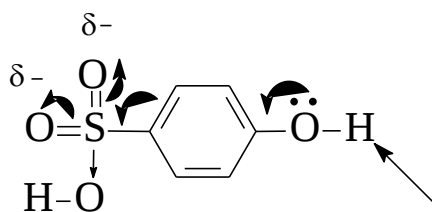
Другим примером сопряжённых систем является бензол. В отличие от ранее рассмотренных систем, здесь имеется замкнутая цепь сопряжения. Влияние же заместителей на распределение электронной плотности в бензольном кольце такое же, как и в системах с открытой цепью сопряжения.

Например, рассмотрим, какое влияние на перераспределение электронной плотности в бензольном кольце оказывает связанная с ним аминогруппа, имеющая положительный мезомерный эффект



Неподелённая пара электронов атома азота аминогруппы анилина, вступая во взаимодействие с соседней сопряжённой системой, увеличивает электронную плотность бензольного кольца в положениях 2, 4, 6.

Другой пример: сульфогруппа, введённая в кольцо фенола к четвёртому атому углерода, за счёт своего отрицательного мезомерного эффекта, не затухающего вдоль сопряжённой системы связей, резко усиливает подвижность водорода гидроксильной группы



этот водород подвижный.

- М - эффект сульфогруппы + М - эффект гидроксogруппы

Более подробно строение бензола и влияние заместителей на реакционную способность кольца мы рассмотрим ниже в главе «Сопряженные системы с замкнутой цепью сопряжения.»

Таким образом, *сопряжение связей, следует понимать как проявление определённого рода взаимного влияния атомов.*

В целом, оценивая влияние заместителя на перераспределение электронной плотности в нереагирующей молекуле, надо учитывать действие как индуктивного, так и мезомерного эффектов. Действие их может быть согласованным или противоположным. В последнем случае надо смотреть, влияние какого эффекта - мезомерного или индуктивного - больше.

Во всех случаях, кроме галогенов, влияние мезомерного эффекта больше, чем индуктивного.

Если суммарное действие индуктивного и мезомерного эффектов данной группы приводит к повышению электронной плотности в молекуле, заместитель является *электронодонорным*.

Если же суммарное действие индуктивного и мезомерного влияния уменьшает электронную плотность в молекуле - заместитель является *электроноакцепторным*.

Электронные эффекты некоторых заместителей и их суммарное влияние на распределение электронной плотности в субстрате представлены в следующей таблице.

Электронные эффекты некоторых заместителей

N п\п	Функциональ- ная группа	I- эффект	M- эффект	Суммарный эффект
1	-R	+	нет	донор
2	-OH	-	+	+M > -I, до- нор
3	-OR	-	+	+M > -I, до- нор
4	-NH ₂	-	+	+M > -I, до- нор
5	-NHR, -NR ₂	-	+	+M > -I, до- нор
6	галогены	-	+	+M < - I, акцептор
7	-NO ₂	-	-	акцептор
8	-SO ₃ H	-	-	акцептор
9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	-	-	акцептор
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	-	-	акцептор

У углеводородных радикалов не может быть мезомерного эффекта, так как радикал не содержит ни двойных связей, ни неподеленных электронных пар, и поэтому не может стать частью сопряженной системы.

В процессе химической реакции под влиянием электрического поля реагента происходит смещение электронов, которое называют **электромерным эффектом** (Е-эффект). Электромерный эффект оказывает иногда настолько выраженное влияние на ход процесса, что полностью нивелирует действие индуктивного и мезомерного эффектов. Влиянием электромерного эффекта, например, объясняется тот факт, что галогены, отрицательный индуктивный эффект которых больше положительного мезомерного, пассивируют бензольное кольцо подобно ориентантам второго рода. Однако ориентируют они новую частицу в орто- и пара- положения и поэтому являются ориентантами первого рода.

8. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

1. Атомная орбиталь - часть пространства вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона максимальна. Это такое состояние электрона

в атоме, которое имеет пространственные и энергетические характеристики.

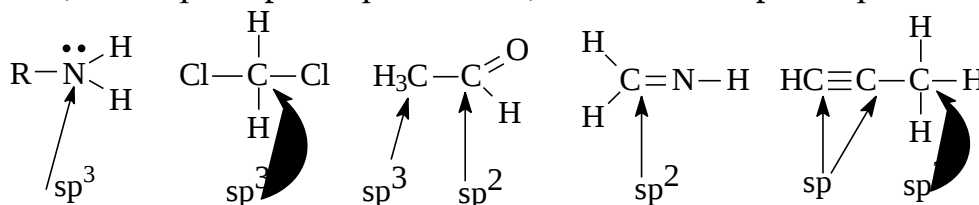
2. Водородная связь - это слабое электростатическое взаимодействие между водородным атомом, ковалентная связь которого с другим атомом резко полярная, и другим электроотрицательным атомом, имеющим неподелённую пару электронов. Водородная связь между двумя фрагментами одной молекулы называется *внутримолекулярной*, а между двумя разными молекулами - *межмолекулярной*.

3. Гибридизация - своеобразная комбинация атомных орбиталей, имевших разную конфигурацию и разную энергию, в результате чего образуются орбитали одинаковой конфигурации с равным запасом энергии. Тип гибридизации (sp^3 , sp^2 или sp) определяется числом

p-орбиталей, принимающих участие в гибридизации с одной s-орбиталью. Гибридные орбитали свойственны только атомам в молекулах, а не отдельным атомам в свободном состоянии. Все гибридные орбитали отличаются пространственной ориентацией:

sp^3 -орбитали расположены под углом $109^\circ 28'$; sp^2 -орбитали - под углом 120° ; sp -орбитали - под углом 180° .

Чтобы по структурной формуле определить состояние гибридизации атома в молекуле, необходимо определить число "групп", связанных с интересующим атомом (под "группами" подразумевают атомы и неподелённые пары электронов). Если с исследуемым атомом связаны четыре "группы" - sp^3 -гибридизация, если три - sp^2 -гибридизация, и если две - sp -гибридизация.



4. Донорно-акцепторная (координационная) связь - ковалентная связь, образованная за счет пары электронов одного атома.

5. Индуктивный эффект - перераспределение электронной плотности в системе σ -связей, которое возникает вследствие разной электроотрицательности атомов, участвующих в образовании связей.

6. Ковалентная связь - связь между двумя атомами за счет обобщенной электронной пары. Она может рассматриваться как результат электростатического притяжения ядер двух атомов к этой электронной паре. Ковалентная связь бывает двух типов: σ -связь и π -.

7. Кратные связи (двойные и тройные)

образованы двумя или тремя парами электронов.

8. Мезомерия (сопряжение) Перераспределение электронной плотности в нереагирующей сопряженной системе, в которой оси всех p-орбиталей параллельны.

9. Мезомерный сдвиг - перераспределение электронной плотности в не реагирующей сопряжённой системе за счёт электронного влияния заместителя, являющегося частью этой системы. Мезомерный сдвиг не приводит к разрыву старых связей и образованию новых.

10. Мезомерный эффект заместителя - способность заместителя, находящегося в сопряженной системе, вступать во взаимодействие с соседней двойной связью.

11. Неподделенная пара электронов - пара электронов с антипараллельными спинами, не участвующая в образовании связи между двумя атомами.

12. Отрицательный индуктивный эффект – ($-I$) способность атома или группы атомов смещать электронную плотность по линии σ -связи на себя (галогены, $-NH_2$, $-OH$ и все остальные функциональные группы)

13. Отрицательный мезомерный эффект заместителя. ($-M$) – способность заместителя, находящегося в сопряженной системе, смещать электронную плотность от соседней двойной связи на себя.

14. Положительный индуктивный эффект - ($+I$) атом или группа атомов смещают электронную плотность по системе σ -связей от себя (металлы, отрицательные ионы, радикалы).

15. Положительный мезомерный эффект заместителя ($+M$) – заместитель, находящийся в сопряженной системе смещает электронную плотность от себя к соседней двойной связи.

16. Поляризуемость атома - способность внешнего электронного облака атома претерпевать деформацию. Чем больше поляризуемость атома, тем легче деформируется его электронная оболочка. Поляризуемость атома зависит от его радиуса.

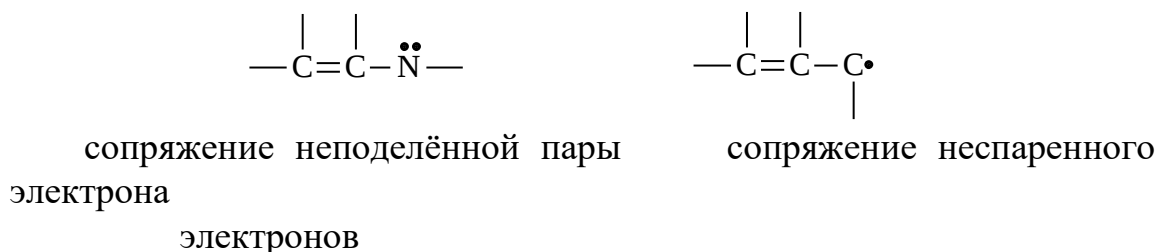
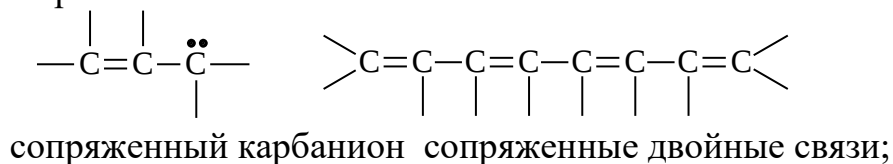
17. Поляризуемость связи - способность электронного облака связи претерпевать деформацию в результате какого-либо воздействия. Поляризуемость связи зависит от радиуса атомов элементов, соединённых химической связью, и от характера электронов, образующих данную связь (π -связи поляризуются легче, чем σ -связи).

18. Полярность связи характеризуется степенью смещения электронной плотности в сторону более электроотрицательного элемента.

Количественной характеристикой полярности связи является разность электроотрицательностей атомов, образующих эти связи. Например, разность электроотрицательностей (Δ) связей $C-H$ ($\Delta=0,4$) и $C-O$ ($\Delta=1$) говорит о том, что связь углерода с кислородом значительно более полярна, чем связь углерода с водородом.

19. Сопряженные системы - системы, в которых потенциально подвижные электроны (как правило, неподделённые пары электронов, неспаренный электрон, и электроны π -связей) отделены от соседней двойной связи одной одинарной.

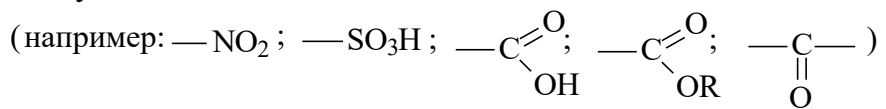
Примеры сопряжённых систем:



20. Функциональная группа - атомы или группа атомов, связанные с углеродным скелетом, и определяющие принадлежность данного соединения к тому или иному классу. Функциональные группы обуславливают особенности химического поведения различных органических соединений.

21 Электромерный зффе́кт (Е-эффе́кт) - перераспределение электронной плотности в системе в момент протекания химической реакции под влиянием электрического поля реагента.

22. Электроноакцепторные заместители- группы атомов, которые своими индуктивными и мезомерными эффектами уменьшают электронную плотность в молекуле.



23. Электронодонорные заместители- группы атомов, которые своим индуктивным и мезомерным влиянием увеличивают электронную плотность в субстрате.

(например: $-\text{OH}$; $-\text{OR}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; R)

24. Электроотрицательность (Э.О.) - способность атома удерживать валентные электроны. Чем больше Э.О. атома, тем сильнее он смещает к себе электронную плотность. Если два атома, связанные химической связью, имеют разные величины электроотрицательности, электронная плотность связи смещается в сторону более электроотрицательного элемента. Электроотрицательность элемента зависит от радиуса атома.

Чем правее и выше в периодической таблице стоит элемент, тем больше его электроотрицательность. Наибольшая Э.О. у фтора, наименьшая - у щелочных металлов.

Шкала электроотрицательности по Полингу.

Условно Э.О. фтора принята = 4, а Э.О. лития = 1, Э.О. щелочных

металлов меньше единицы (Э.О. Na=0,9; Э.О. K=0,8). Электроотрицательности всех остальных элементов располагаются в интервале от 1 до 4.

25. Энергия сопряжения - уменьшение энергии молекулы за счет делокализации электронов в сопряжённой системе. Чем больше длина цепи сопряжённых двойных связей, тем больше энергия сопряжения и тем больше термодинамическая устойчивость соединения.

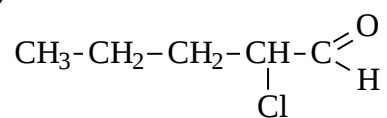
26. Бифуркатная водородная связь - трехцентровая водородная связь, в которой протон связан с 2-мя электроотрицательными (например кислородными) атомами.

9. ЭТАЛОННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

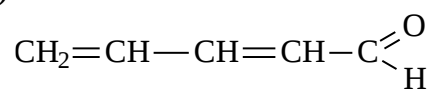
Эталонное решение задач первого типа

Укажите вид и знак электронных эффектов в следующих соединениях:

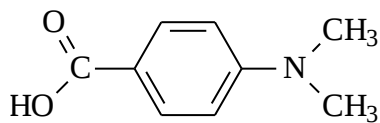
а)



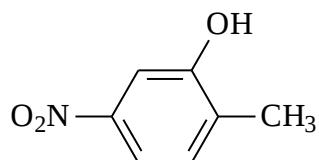
б)



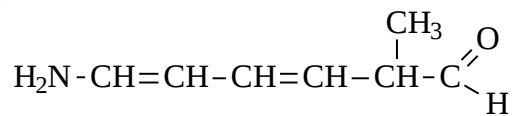
в)



г)

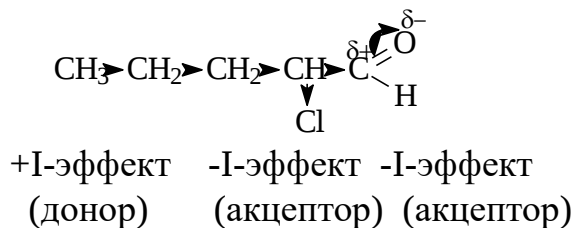


д)



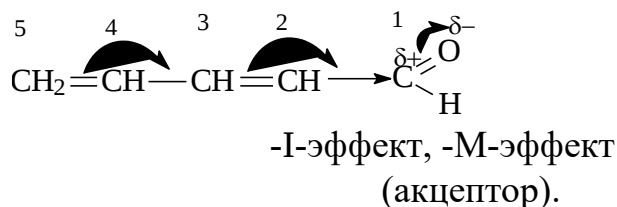
Решение

1. Соединение «а»



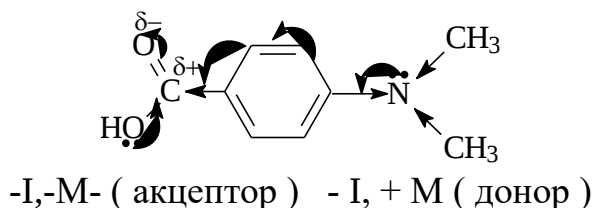
Так как в этом соединении нет сопряжённой системы связей, все имеющиеся здесь группы проявляют только индуктивный эффект. Карбонильная группа и атом хлора - акцепторы электронной плотности, а CH_3 - радикал – донор.

2. Соединение «б»



В этом соединении карбонильная группа является частью сопряжённой системы. За счёт смещения электронной плотности к атому кислорода карбонильной группы, на атоме углерода появляется некоторый недостаток электронной плотности, поэтому карбонильная группа смещает электронную плотность на себя как по σ -связи $\text{C}_1\text{-C}_2$ (-I-эффект), так и по сопряжённой системе связей (-M-эффект) и является акцептором электронной плотности.

3. Соединение «в».

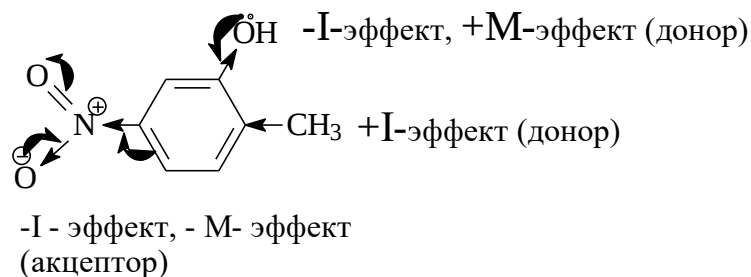


а) За счёт +I-эффекта метильных групп увеличивается электронная плотность на атоме азота. Неподелённая пара электронов смещается в кольцо, вступая в сопряжение с π -системой кольца (+M-эффект). Поскольку азот имеет большую величину электроотрицательности чем углерод, электронная плотность связи $\text{C}-\text{N}$ смещена к атому азота (- I -эффект). Однако так как +M эффект диметиламиногруппы больше - I - эффекта, группа $\text{—N}(\text{CH}_3)_2$ является донором электронной плотности.

б) за счёт поляризации двойной связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы появляется некоторый положительный заряд на атоме углерода. Поэтому

карбоксильная группа смещает электронную плотность на себя как по σ -связи ($-I$ -эффект), так и по сопряжённым связям ($-M$ -эффект) и является сильным акцептором.

4. Соединение «г».

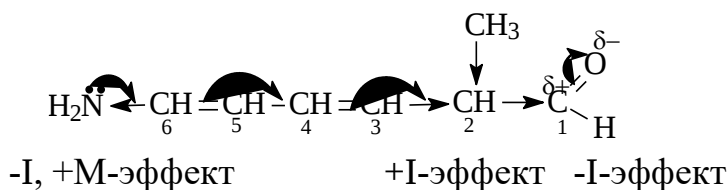


а). Метильный радикал проявляет только положительный индуктивный эффект, смещая электронную плотность от себя в кольцо (и является донором). У него нет мезомерного эффекта, т.к. метильный радикал не может стать частью сопряжённой системы.

б). Рассмотрим электронное влияние гидроксильной группы. За счёт большей электроотрицательности кислорода одинарная связь $C-OH$ поляризована, и электронная плотность смещена к атому кислорода ($-I$ - эффект). Неподелённая пара электронов атома кислорода является частью сопряжённой системы и может оказывать мезомерное влияние: эта пара электронов смещается в сторону сопряжённой системы кольца, и гидроксильная группа проявляет $+M$ -эффект. Так как мезомерное влияние больше индуктивного, OH - группа является донором.

в) Нитрогруппа входит в сопряжённую систему. За счёт положительного заряда, имеющегося на атоме азота, она вытягивает электронную плотность на себя, проявляя $-M$ - эффект, и является акцептором электронной плотности. Связь $C-N$ поляризована в сторону атома азота, и нитрогруппа проявляет $-I$ - эффект.

5. Соединение «д».



(донор)

(донор) (акцептор)

а) В аминогруппе связь C—N поляризована, и электронная плотность смещена к атому азота за счёт большей электроотрицательности азота по сравнению с углеродом. Проявляется –I -эффект аминогруппы.

Неподелённая пара электронов атома азота, являясь частью сопряжённой системы, смещается в сторону этой системы, и амино-группа проявляет +M-эффект. Так как M-эффект сильнее I-эффекта, аминогруппа является донором электронной плотности.

б) Метильный радикал не может вступить в сопряжение с имеющимся фрагментом сопряжения, т.к. не имеет ни кратных связей, ни свободных р-электронов. Поэтому CH_3 -радикал проявляет только +I-эффект и является донором электронной плотности.

в) Карбонильная группа отделена от сопряжённого фрагмента двумя одинарными связями, и поэтому мезомерного эффекта нет. За счёт имеющегося на атоме углерода карбонильной группы некоторого положительного заряда связи $\text{C}_1 - \text{C}_2$ и $\text{C}_2 - \text{C}_3$ поляризованы в сторону карбонильной группы. Следовательно, эта группа проявляет –I -эффект и является акцептором электронной плотности.

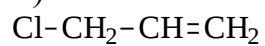
Эталонное решение задач второго типа

Какой вид сопряжения имеет место в следующих соединениях?

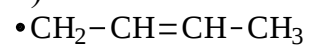
а)



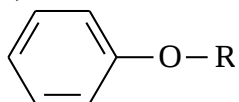
б)



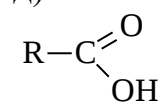
в)



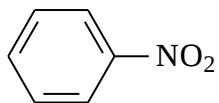
г)



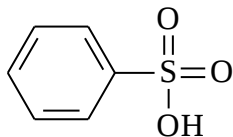
д)



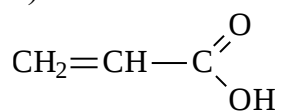
е)



ж)



з)



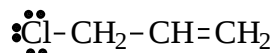
Решение

1. Соединение «а».



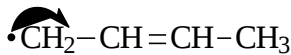
Сопряжение двойных связей (π - π –сопряжение).

2. Соединение «б».



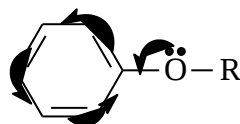
Нет никакого сопряжения, т.к. неподелённые пары электронов атома хлора отделены от двойной связи более, чем одной σ -связью.

3. Соединение «в».



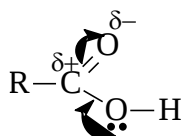
Здесь p - π -сопряжение (сопряжение неспаренного электрона с двойной связью).

4. Соединение «г».



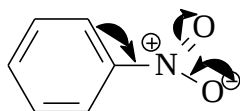
В этом случае имеет место сопряжение неподелённой пары электронов кислорода с π - системой кольца (p - π -сопряжение).

5. Соединение «д».

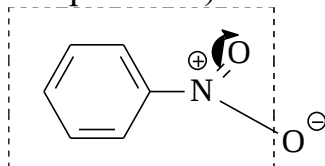


В этом случае имеется сопряжение неподелённой пары электронов атома кислорода с двойной связью $\text{C}=\text{O}$ (p - π -сопряжение).

6. Соединение «е».

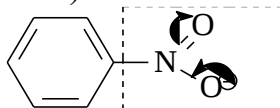


В этом случае два вида сопряжения: первый - сопряжение группы - NO_2 с π -системой кольца. (π - π -сопряжение)



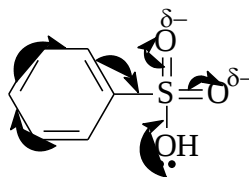
сопряжённая система.

Второй - сопряжение отрицательного заряда атома кислорода с двойной связью $-\text{N}=\text{O}$ (p - π - сопряжение)

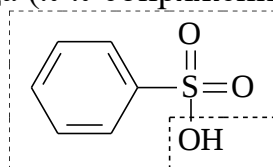


второй сопряжённый фрагмент молекулы.

7. Соединение «ж».

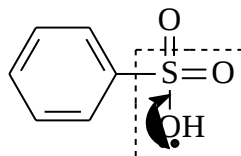


Здесь два вида сопряжения: первый - сопряжение двойной связи S=O с сопряжённой π -системой кольца (π - π -сопряжение).



сопряжённая система

Второй - сопряжение неподелённой пары электронов атома кислорода да гидроксильной группы с двойной связью S=O (p - π -сопряжение)

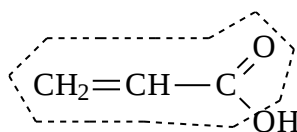


второй сопряжённый фрагмент молекулы

8. Соединение «з».

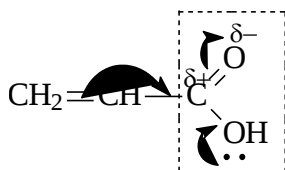


В этом случае имеется два вида сопряжения: первый - сопряжение двойной связи C=O с соседней двойной связью C=C (π - π -сопряжение)



сопряжённая система

второй - сопряжение неподелённой пары электронов атома кислорода О-Н группы с двойной связью C=O



второй сопряжённый фрагмент молекулы

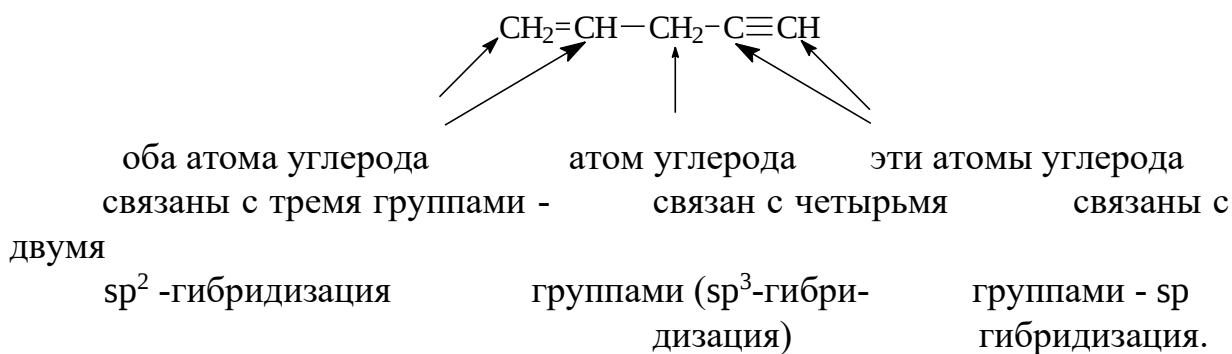
Эталонное решение задач третьего типа

Какой тип гибридизации имеет каждый атом углерода в следующих соединениях?

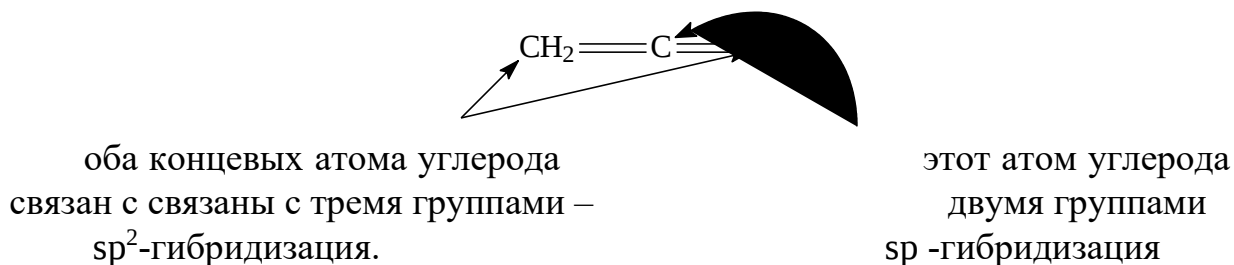
A) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ B) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ Д) $\text{S}=\text{C}=\text{S}$	Б) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ Г) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ Е) $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$
--	--

Решение

1. Соединение А.



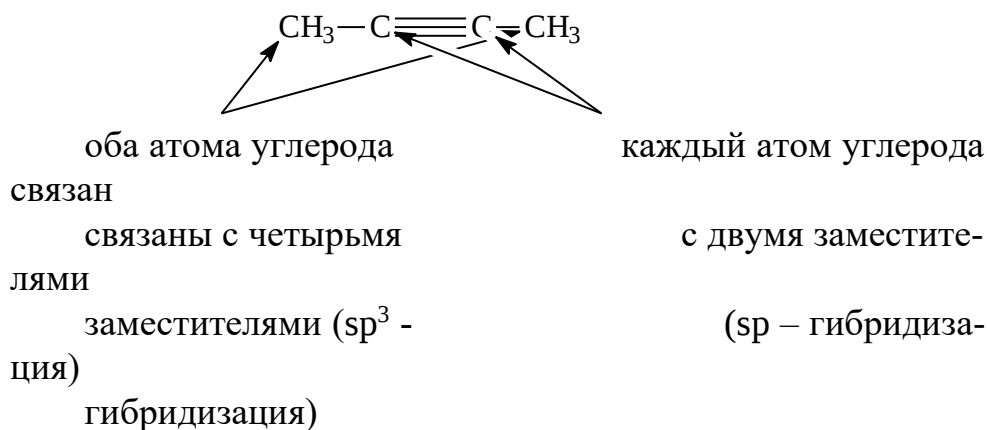
2. Соединение Б.



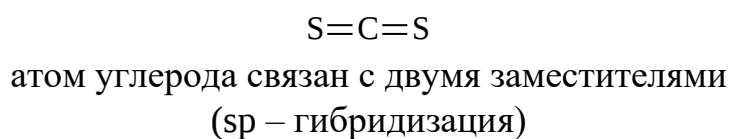
3. Соединение В.



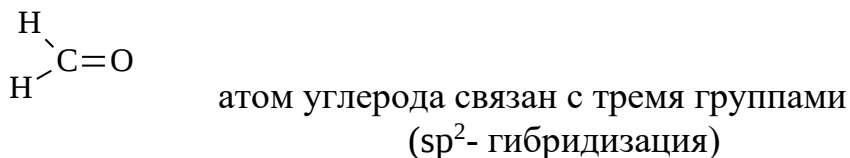
4. Соединение Г.



5. Соединение Д.



6. Соединение Е.

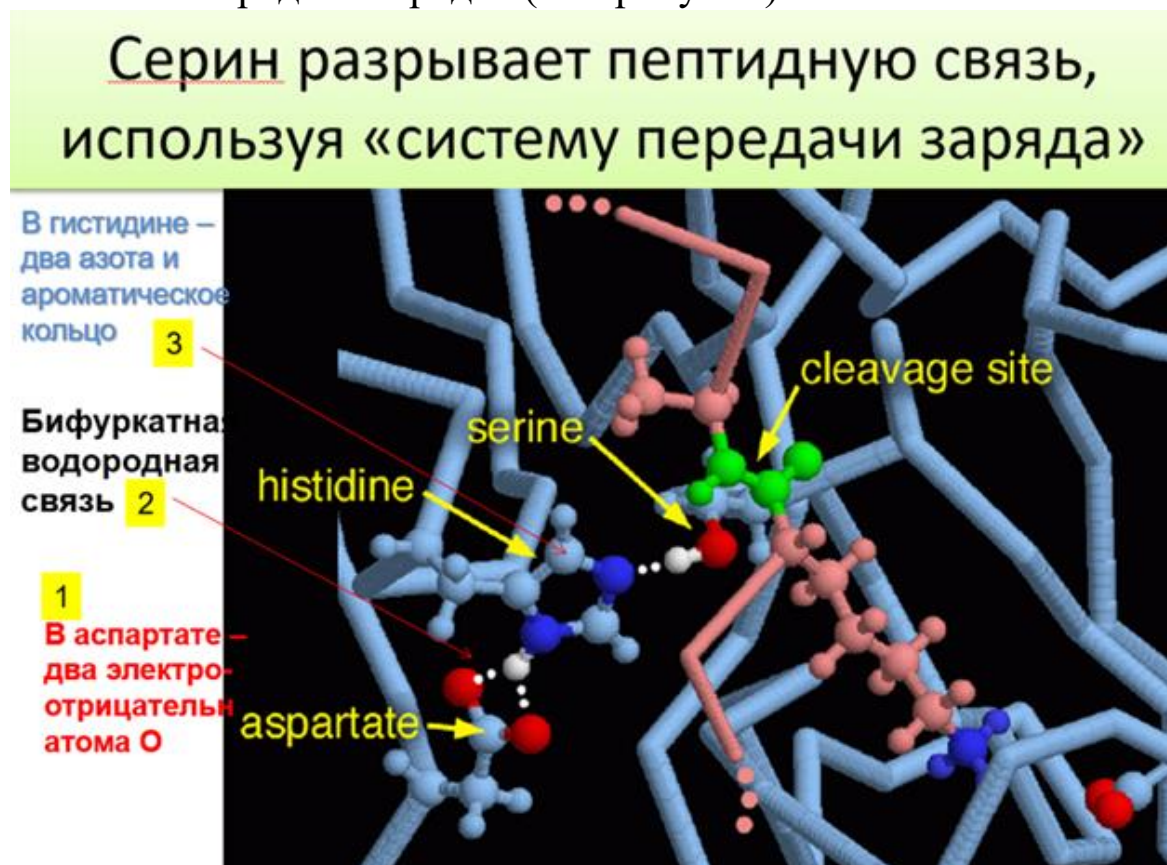


Задачи 4 типа (комбинированные)

- 1) Какого типа сопряжения задействованы в «системе передачи заряда» в трипсине?

Решение:

«Система передачи заряда» (см . рисунок)



«Система передачи заряда» состоит из аминокислотных остатков аспартата, гистидина и серина, закрепленных на необходимых расстояниях во фрагменте пептидной цепи активного центра трипсина (голубой фрагмент) и предназначенной для электрофильной атаки пептидной цепочки инородного белка (розовый фрагмент) по месту пептидной связи (зеленый фрагмент). Два атома кислорода (красные) карбоксильной группы аспартата связываются *бифуркатной водородной связью* (с удвоенной силой - под бифуркатной водородной связью понимается трехцентровая водородная связь, в которой протон связан с 2-мя кислородными атомами) с одним атомом водорода, связанным до того с азотом имидазольного кольца, входящего в гистидин. За счет *мезомерного эффекта* удвоенное (бифуркацией) действие (избыточная электронную плотность) переносится на противоположную сторону ароматической группы на второй атом азота, который индуцирует связывание с атомом водорода серина, отрывая протон. Данный протон переходит на второй атом азота (синий) имидазольного кольца,

отпуская протон с первого атома азота для связывания с карбоксильной группой аспартата. Сформировавшаяся на серине алкоголятная группа атакует пептидную группу инородного белка и индуцирует алкоголятный гидролиз по пептидной связи, отрывая протон от амидного азота. Два фрагмента, образовывавшие до того пептидную связь (зеленый участок) реагируют с молекулами воды (не показаны), расходятся, образуя амино- и карбоксильную группы в расщепленных фрагментах.

10. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА

В последние несколько лет быстро приобрел популярность анализ молекулярных кристаллических структур с использованием инструментов на основе поверхностей Хиршфельда [1]. Этот подход представляет собой попытку выйти за рамки существующей парадигмы - межъядерных расстояний и углов, диаграмм упаковки кристаллов с молекулами, представленными с помощью различных моделей, и идентификация тесных контактов, которые считаются важными, а рассматривать молекулы как «органическое целое», тем самым принципиально заменив обсуждения частных межмолекулярных взаимодействий на беспристрастную идентификацию и количественную оценку совокупности всех коротких контактов (сохранив возможность разделения этих взаимодействий по их типам).

Что такое поверхность Хиршфельда?

Поверхность Хиршфельда (ПХ) возникла в результате попытки разделить пространство, занимаемое молекулой в кристалле, с целью разделения электронной плотности кристалла на молекулярные фрагменты [2]. Поверхности Хиршфельда были названы в честь Ф.Л. Хиршфельда. Оригинальная статья Хиршфельда об этом разделении на сегодняшний день привлекла около 800 ссылок, из них более 75% - за последние пять лет. Он предложил схему разделения электронной плотности в кристалле и весовую функцию для каждого атома в молекуле [3].

$$w_a(r) = \rho_a^{\text{at}}(r) / \sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i^{\text{at}}(r) \quad (1)$$

где отдельные $\rho^{\text{at}}(r)$ представляют собой сферически усредненные электронные плотности различных атомов. Таким образом, электронная плотность атомного фрагмента может быть определена как:

$$\rho_a(r) = w_a(r) \rho^{\text{mol}}(r) \quad (2)$$

где $\rho^{\text{mol}}(r)$ - молекулярная электронная плотность.

Эти простые уравнения оказались на удивление трудными для интерпретации для тех, кто не знаком с электронной плотностью, но они имеют глубокие последствия, и некоторые из них стоит обсудить более подробно.

Во-первых, поскольку атомные концентрации электронов резко достигают пика около ядер и экспоненциально затухают, весовая функция для атома a , $w_a(r)$ в уравнении (1), является непрерывной скалярной функцией в трех измерениях, ограниченной значениями 1,0 на ядре a , и ноль на удалении от ядра.

Поскольку знаменатель в уравнении (1) является суммой сферически усредненных плотностей атомных электронов для молекулы, сумма всех атомных весовых функций в любой точке пространства обязательно равна единице, и, следовательно, сумма атомных фрагментов $\rho^{at}(r)$ в уравнении (2) – это просто $\rho^{mol}(r)$. Это означает, что схема разделения Хиршфельда исчерпывает все пространство, но атомные фрагменты перекрываются, а не дискретны, как в схеме QTAM [4].

По аналогии с идеей Хиршфельда, весовая функция может быть определена для молекулы в кристалле,

$$\begin{aligned} w_A(\mathbf{r}) &= \sum_{i \in \text{molecule } A} \rho_i^{at}(\mathbf{r}) / \sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i^{at}(\mathbf{r}) \\ &= \rho_{\text{promolecule}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3)$$

где числитель представляет собой сумму по атомам в интересующей молекуле (промолекуле), а знаменатель представляет собой аналогичную сумму по кристаллу (прокристалл). Что касается исходного разбиения, $w_A(r)$ – непрерывная функция с $0 < w_A(r) < 1$.

Хотя молекулярные свойства, полученные интегрированием по взвешенной электронной плотности $w_A(r)\rho^{at}(r)$, были описаны Коппенсом, Моссом, Хиршфельдом и другими для ряда соединений [5], точная природа функции молекулярной массы $w_A(r)$ ранее не исследовались, хотя это явно зависит от конкретной атомной электронной плотности (например, углерод является гораздо более диффузным атомом, чем фтор), а также близости и идентичности соседних атомов.

На рис. 1 показаны контуры $w_A(\mathbf{r})$ (где $w_A(\mathbf{r})$ - весовая функция молекул в кристалле), окружающей молекулу бензола в кристалле.

Контурны расположены близко друг к другу и окружают молекулу вблизи ван-дер-ваальсовой поверхности. Таким образом, весовая функция очень плоская по всей молекуле, с $w_A(\mathbf{r}) > 0,9$, быстро уменьшаясь до значений менее 0,1.

Это поведение подкрепило решение Спакмана и Джаятилаки исследовать изоповерхности $w_A(\mathbf{r})$, и оказалось, что изоповерхность, определяемая $w_A(\mathbf{r}) = 0.5$ была особенной.

Эта изоповерхность, **поверхность Хиршфельда** - охватывает молекулу и определяет объем пространства, в котором электронная плотность про-молекулы превышает плотность всех соседних молекул.

Это гарантирует максимальную близость соседних молекулярных объемов, но объемы никогда не перекрываются из-за характера весовой функции. Расчеты весовой функции в данном учебном пособии работе не приводятся.

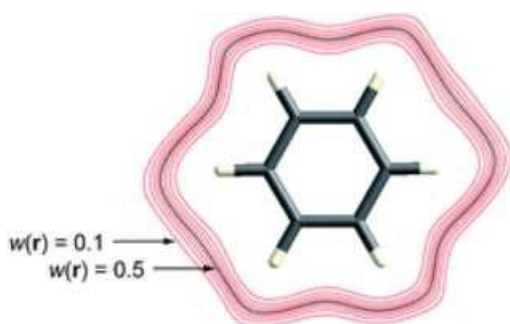


Рис. 1. Контурны $w_A(\mathbf{r})$, окружающей молекулу бензола в кристалле.

Практические подробности, касающиеся вычисления поверхности Хиршфельда, были описаны в других источниках [6,7], а набор инструментов для анализа поверхности Хиршфельда, описанный в этом обзоре, доступен в *CrystalExplorer* [8,9].

Другие молекулярные поверхности определяются только самой молекулой, тогда как поверхность Хиршфельда определяется молекулой и близостью ее ближайших соседей и, следовательно, кодирует информацию о межмолекулярных взаимодействиях.

Это ключевой атрибут, имеющий отношение к анализу молекулярных кристаллических структур, но необходимо признать, что это сравнительное преимущество имеет одну оговорку: кристаллическую структуру необходимо хорошо охарактеризовать.

Под этим подразумевается, что все атомы водорода должны быть точно расположены, как и расположение и идентичность молекул растворителя, и любой имеющийся беспорядок должен быть смоделирован, а информация о группах беспорядка должна быть включена в файл CIF.

Кроме того, для значимого сравнения кристаллических структур важно, чтобы расстояния связи между атомами H были стандартизированы дореалистичных значений. Аномальные особенности поверхностей Хиршфельда могут быть использованы для быстрого выявления аномалий в кристаллических структурах.

Функции, определяемые из поверхности Хиршфельда

Кривизна - неотъемлемое свойство любой поверхности, и было показано, что она играет важную роль во многих областях биологии, химии и физики конденсированных сред [10].

На основе двух локальных главных видов кривизны, κ_1 и κ_2 , вычисленных численно в каждой точке триангулированных поверхностей, индекс формы и кривизна вычисляются в соответствии с таблицей 1.

Индекс формы имеет очень полезное свойство, заключающееся в том, что две формы, которые отличаются только сменой знака, представляют собой дополнительные пары, и благодаря этому карты индекса формы на поверхности Хиршфельда могут использоваться для идентификации дополнительных впадин (красный) и выпуклостей (синий), где две молекулярные поверхности соприкасаются друг с другом.

Поверхность индекса формы является функцией среднеквадратичной кривизны поверхности, и карты кривизны обычно показывают большие об-

ласти зеленого цвета (относительно плоские), разделенные темно-синими краями (большая положительная кривизна).

Таблица 1 Сводка различных функций расстояния и кривизны, отображаемых на поверхностях Хиршфельда

Функция	Символ и определение	Диапазон отображения
расстояние от точки на поверхности до ближайшего ядра <i>за пределами</i> поверхности	d_e	красный (короткие расстояния) через зеленый к синему (большие расстояния)
расстояние от точки на поверхности до ближайшего ядра <i>внутри</i> поверхности	d_i	красный (короткие расстояния) через зеленый к синему (большие расстояния)
индекс формы, S , мера «какой» формы, определяемая в терминах главных кривизны κ_1 и κ_2	$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \right)$	От -1,0 (вогнутая) до 0,0 (минимальная поверхность) до +1,0 (выпуклая)
кривизна, C , мера «сколько» формы, определяемая в терминах главных кривизны κ_1 и κ_2	$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_2^2} / 2$	От -4,0 (плоская) до 0,0 (единичная сфера) до +0,4 (единичная)
нормализованное контактное расстояние, определяемое в терминах d_e , d_i и радиусов vdW атомов	$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$	красный (расстояния короче суммы радиусов vdW) через белый к синему (расстояния больше суммы радиусов vdW)

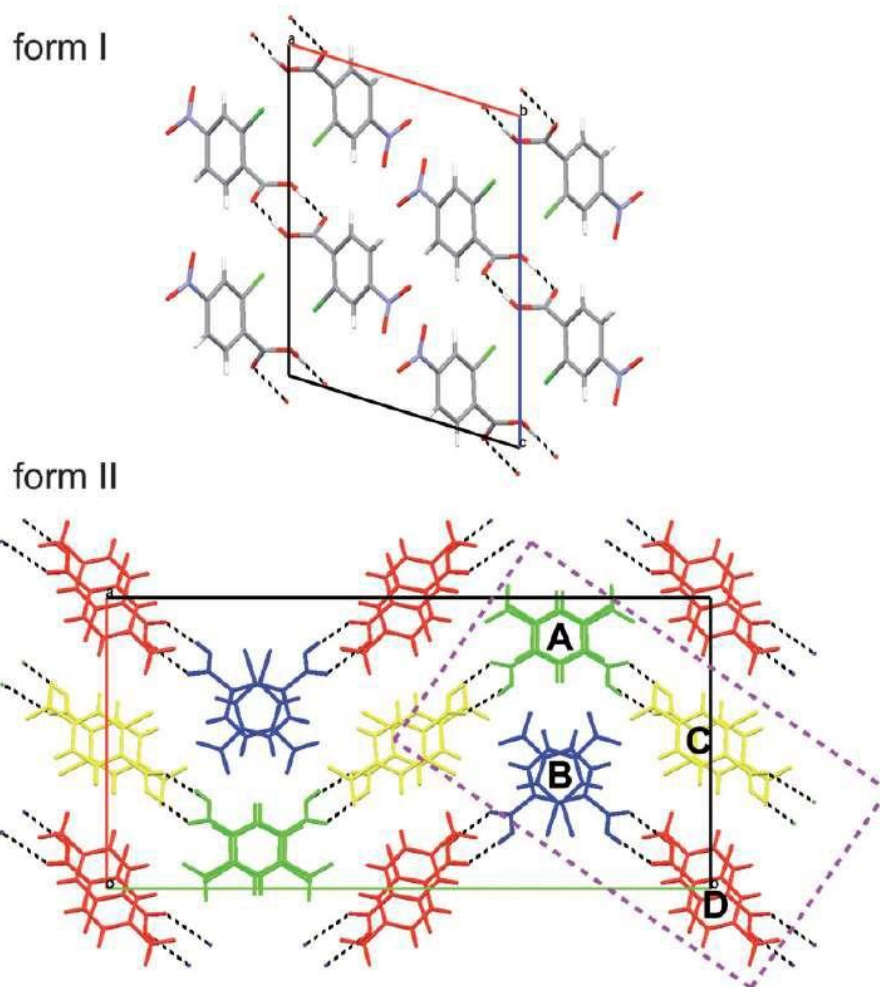


Рис. 2. Диаграммы упаковки для форм I и II 2-хлор-4-нитробензойной кислоты. Четыре молекулы в асимметричной единице формы II окрашены и помечены в соответствии с оригинальной публикацией. [11].

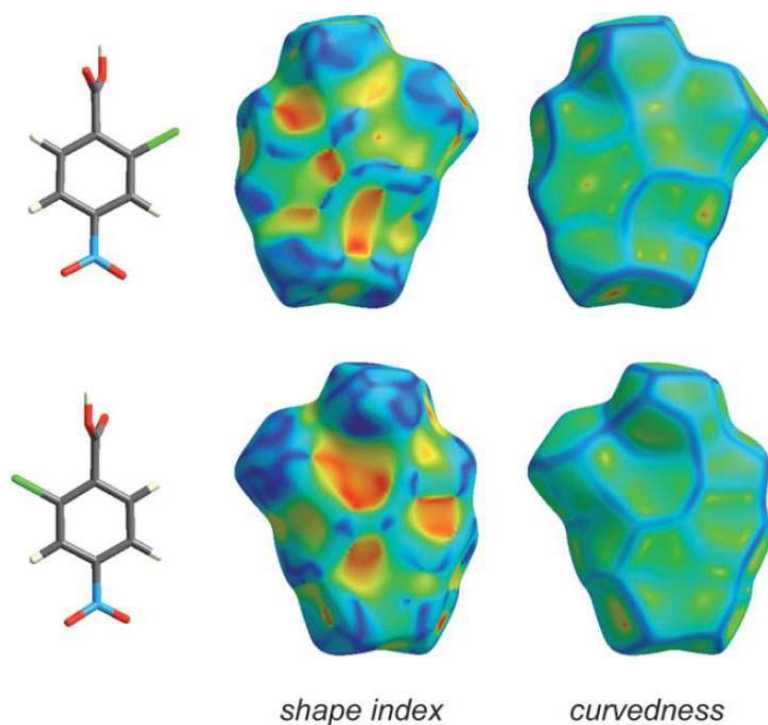


Рис. 3. Вид спереди и сзади поверхности Хиршфельда для формы I 2-хлор-4-нитробензойной кислоты, нанесенный на карту с индексом формы и кривизной (таблица 1).

На рис. 3 и 4 показано, как показатель формы и кривизна могут быть использованы для идентификации характерных режимов упаковки, в частности плоских схем укладки, и даже способов, которыми соседние молекулы контактируют друг с другом. Например, поверхность с показателем формы на рис.3 ясно показывает, что две стороны молекулы вовлечены в совершенно разные контакты с соседними молекулами, и, поскольку графики кривизны не показывают участков плоской поверхности над каждой стороной бензольного кольца, существует нет свидетельств плоского наложения между молекулами в форме I. Ситуация в форме II совершенно иная (рис. 4). Здесь изогнутые поверхности показывают широкие, относительно плоские области, характерные для плоской укладки молекул. Кроме того, на графиках показателя формы можно идентифицировать отличительные особенности, которые можно использовать для анализа способов, которыми различные молекулы упаковываются друг против друга. Желтые эллипсы на рис. 4 очерчивают самокомплементарные области: над каждой есть еще одна идентичная молекула, связанная центром инверсии. Эти пятна видны только на поверхности молекул C и D, которые образуют стопки молекул, связанных центрами сим-

метрии вдоль оси с (рис. 2). Но эти графики содержат еще больше информации об этих стеках.

Из вида спереди и сзади кластера на рис. 4 очевидно, что две стороны молекул С и D различны, что является следствием того факта, что есть два разных центра симметрии, чередующихся вдоль оси для каждой стопки. Дополнительные участки для молекулы А обведены двумя белыми прямоугольниками на рис. 4, а для молекулы В - двумя пурпурными прямоугольниками. Внимательный читатель поймет, что дополнительные красный и синий треугольники любой пары не могут быть сведены воедино с помощью какой-либо комбинации правильных вращений и перемещений.

Вместо этого они требуют неправильного вращения, вследствие того факта, что в пространственных группах, включающих неправильное вращение (например, плоскость зеркала, плоскость скольжения или центр инверсии), каждая молекула в элементарной ячейке имеет партнера, связанного этой операцией, и их поверхности Хиршфельда не будут наложены, если сами молекулы не содержат несоответствующий элемент симметрии. Треугольники на поверхности индекса формы являются диагностическими для тесных межплоскостных контактов $C \cdots C$ (рис. 4) [12].

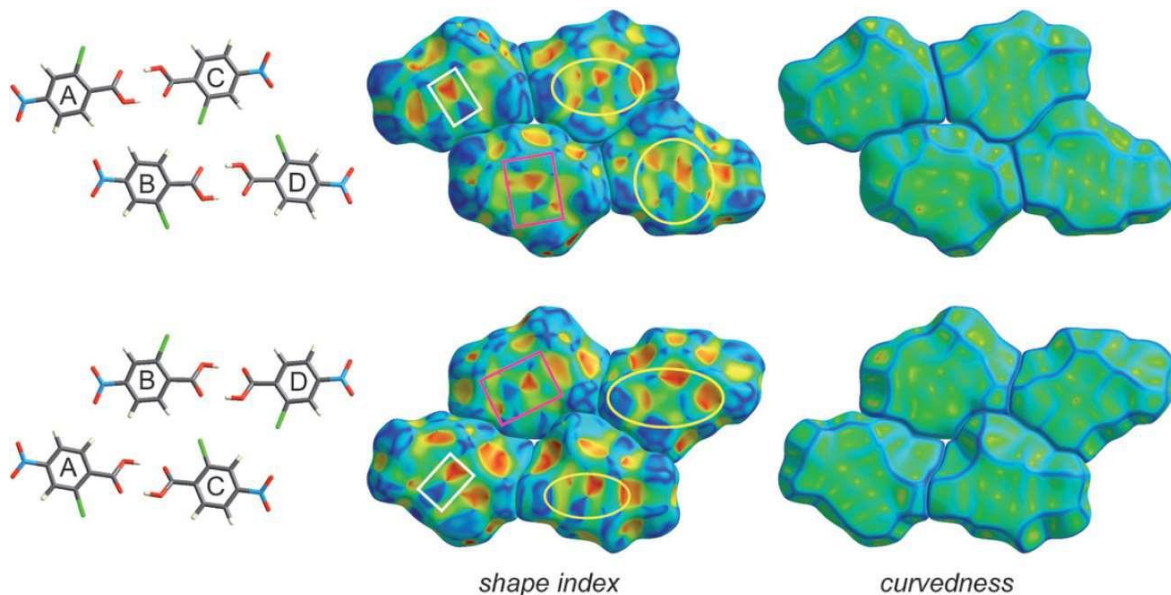


Рис. 4. Поверхности Хиршфельда для кластера из четырех молекул в форме II 2-хлор-4-нитробензойной кислоты, нанесенные на карту с индексом формы и кривизны (табл. 1).

Расстояния от поверхности Хиршфельда до ближайшего ядра внутри поверхности (или внутреннего, d_i) и вне поверхности (или внешнего, d_e) были первыми функциями расстояния, исследованными для отображения на поверхности [13].

Комбинацию d_i и d_e в виде 2D-графика отпечатка пальца, обеспечивает более информативное использование этих величин. График отпечатка пальца был изобретен, чтобы преодолеть сложность представления в 2D-формате (напечатанная страница или компьютерный монитор) двух различных, но потенциально полезных мер расстояния, каждая из которых нанесена на трехмерную молекулярную поверхность.

Результирующий - и теперь стандартный - график создается путем разбиения пар (d_i , d_e) с интервалами 0,01 Å и раскрашивания каждого интервала (по сути, пикселя) результирующей двухмерной гистограммы в зависимости от доли точек поверхности, от синего (несколько точек) до зеленого и красного (много точек).

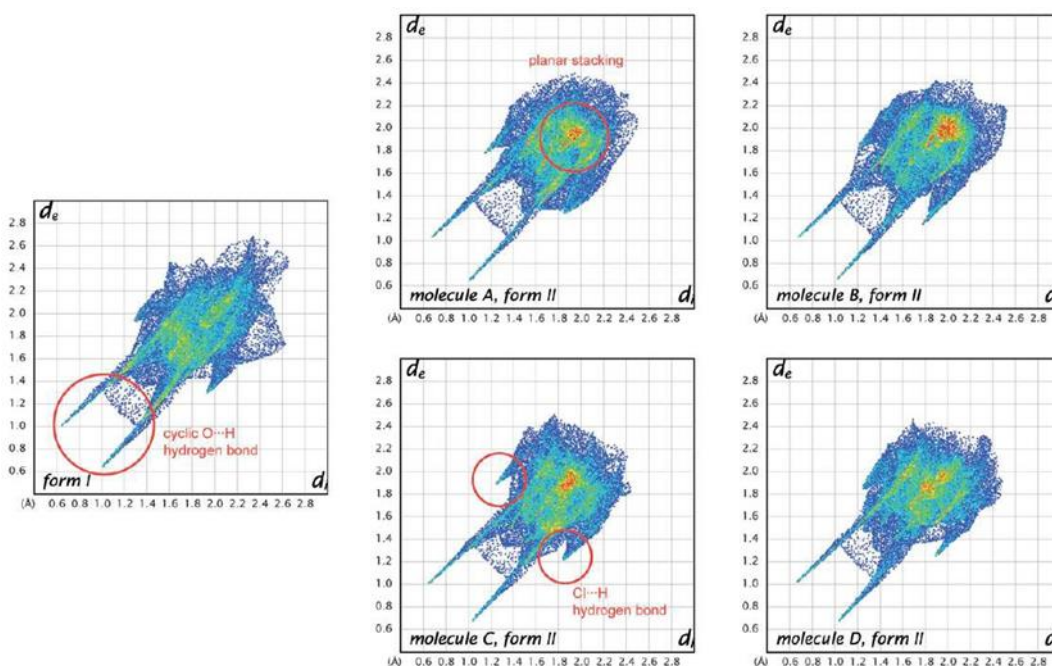


Рис. 5. Сравнение графика отпечатков пальцев для одной молекулы в форме I 2-хлор-4-нитробензойной кислоты и четырех различных молекул в форме II.

На рис.5 сравниваются графики отпечатков пальцев для четырех молекул в форме II 2с4п и формы I. Эти графики убедительно демонстрируют важную особенность графиков отпечатков пальцев: они очень чувствитель-

ны к непосредственному окружению молекулы и действительно уникальны для данной молекулы в конкретной полиморфной форме.

Таким образом, было обнаружено, что графики отпечатков пальцев исключительно полезны в исследованиях, где проводится поиск сравнения между различными кристаллическими структурами, включающими одну и ту же молекулу, например, различные полиморфы [14] или структуры, определенные при повышенном давлении [15].

На рис. 5 показано, что четыре молекулы в форме II $2c4n$ более похожи друг на друга, чем на отдельную молекулу в форме I, несмотря на то, что доминирующим взаимодействием в обеих формах является циклическая водородная связь, характерная для карбоновых кислот.

Это взаимодействие проявляется в виде пары выступов в нижнем левом углу графика (т.е. короткие d_i и d_e , верхний связан с донорным атомом, нижний - с акцептором), а также в виде диффузных точек между этими всплесками. происходит только для циклических водородных связей [12]. Участие в планарной укладке молекул (например, так называемая $\pi \cdots \pi$ -укладка) проявляется в виде красной области около центра графика, вблизи $(d_i, d_e) \sim 1,8-2,0 \text{ \AA}$, диапазон, характерный для межплоскостного расстояния полициклических ароматических углеводородов.

Эта особенность совершенно очевидна для всех молекул в форме II $2c4n$, но отсутствует для формы I.

Третье основное взаимодействие, идентифицируемое на рис.5, связано с водородными связями $Cl \cdots H$ и проявляется в виде пары шипов, на этот раз с гораздо большим разделением по диагонали графика и при гораздо больших значениях (d_i, d_e) . Эта особенность является общей для всех молекул обеих форм $2c4n$.

Карты d_i или d_e не учитывают различные размеры атомов. Это не проблема для вычисления и интерпретации графиков отпечатков пальцев, и насамом деле это преимущество, потому что это раздвигает особенности на графиках (например, водородные связи с Cl находятся в совершенно другой области графика, чем связи с O, см. рис. 5).

Однако когда d_e отображается на поверхности Хиршфельда, может быть трудно или невозможно выделить тесные контакты с большими атомами, такими как Br или I, в то же время как тесные контакты с H, C и O.

Чтобы преодолеть этот недостаток, было предложено расстояние контакта, d_{norm} (таб.1), который объединяет как d_e , так и d_i , каждый из ко-

торых нормирован на радиус vdW для конкретных атомов, участвующих в тесном контакте с поверхностью.

Используя схему окраски красный – белый – синий, контакты короче, чем разделение vdW, проявляются в виде красных пятен на преимущественно синей поверхности.

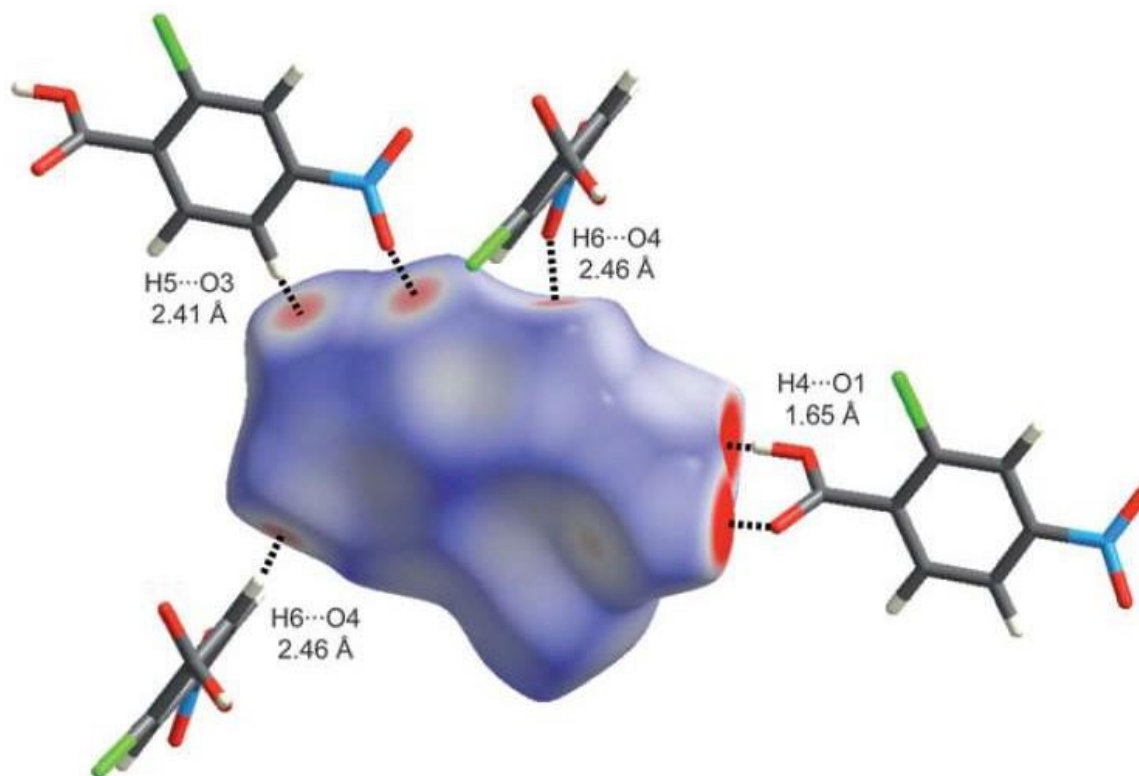


Рис. 6. Поверхность Хиршфельда для формы I 2-хлор-4-нитробензойной кислоты, нанесенная на карту d_{norm} (таблица 1) в диапазоне от $-0,4$ до $1,4$. Соседние молекулы, связанные тесными контактами, показаны вместе с расстояниями между задействованными атомами.

Поскольку определение d_{norm} является симметричным как для d_e , так и для d_i , тесные межмолекулярные контакты появляются как два одинаковых красных пятна (но не обязательно на одной и той же молекуле, если в асимметричной единице более одной молекулы).

Пример приведен на рис.6 для формы I 2c4n, где мы видим, что короткая циклическая водородная связь между H4 и O1 связана с двумя большими красными пятнами одинакового размера, в то время как более длин-

ный контакт Н5...О3 (также циклический) проявляется как пара идентичных красных пятен гораздо меньшего размера.

Еще более длинный контакт Н6...О4 характеризуется двумя красными пятнами немного меньшего размера, одним вверху рисунка и одним внизу.

Единственное другое слабое красное пятно, видимое на поверхности d_{norm} нарис.6, связано с контактом С1...О2 3.16 Å, что немного короче, чем расстояние vdW 3,27 Å (для ясности другая молекула не показана на рисунке.).

Поверхность d_{norm} оказалась чрезвычайно полезной в качестве беспристрастного средства идентификации всех тесных контактов в довольно сложных кристаллических структурах, о чем свидетельствуют недавние исследования комплексов включения *p*-Н-каликс[5]арена [16] и хлорамида [17].

Разбиение поверхности Хиршфельда

Из определения d_{norm} (таблица 1) видно, что ее вычисление в каждой точке на триангулированной поверхности Хиршфельда требует идентификации типов атомов, связанных с расстояниями d_e и d_i .

Это означает, что относительно легко разбить поверхность на участки, связанные с определенными парами атом-тип/атомный тип, выделить только те области на поверхности и даже суммировать *площади* участков поверхности, связанных с различными контактами, и построить гистограмму относительные области для сравнения молекул в разных средах.

Сообщалось о гистограммах такого рода при сравнении бензола, нафталина и антрацена и двух форм парацетамола [18], а также трех полиморфных форм 3-метил-4-метокси-40-нитростильбена (ММОНС) [19].

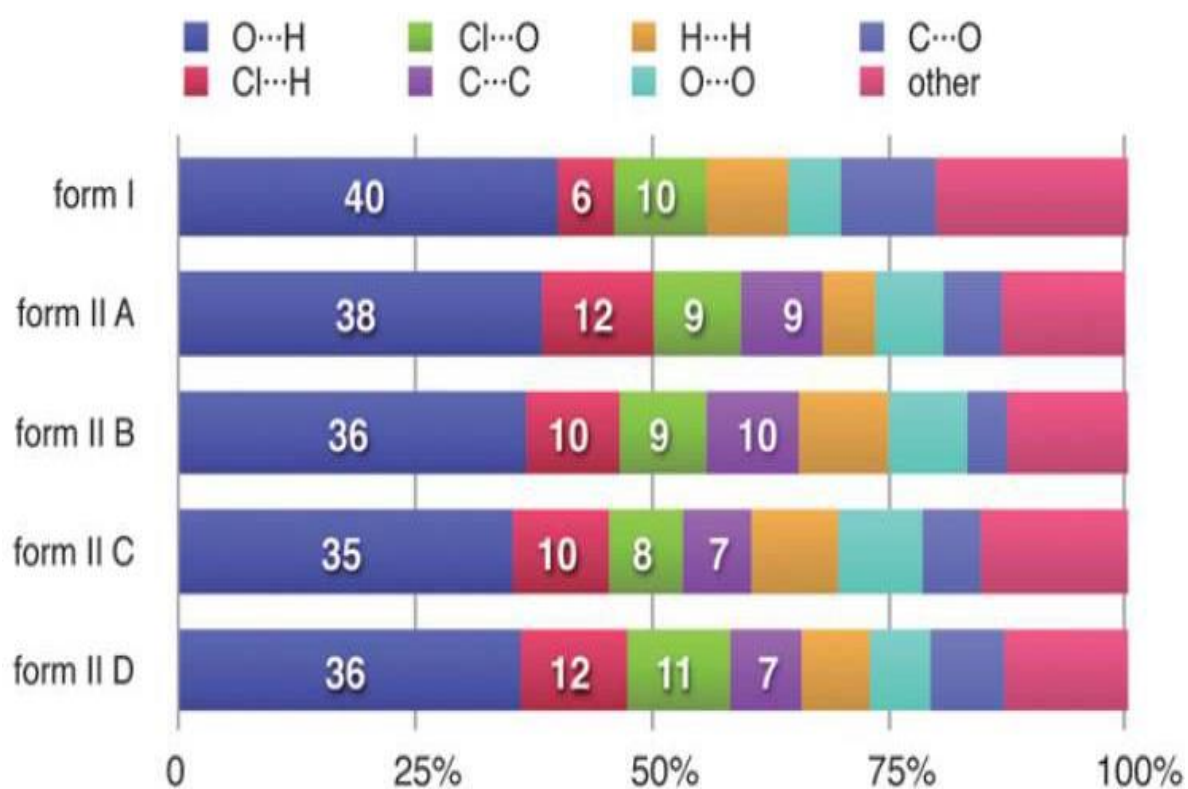


Рис. 7. Процентный вклад в площадь поверхности Хиршфельда для различных коротких межмолекулярных контактов для молекул в формах I и II 2-хлор-4-нитробензойной кислоты.

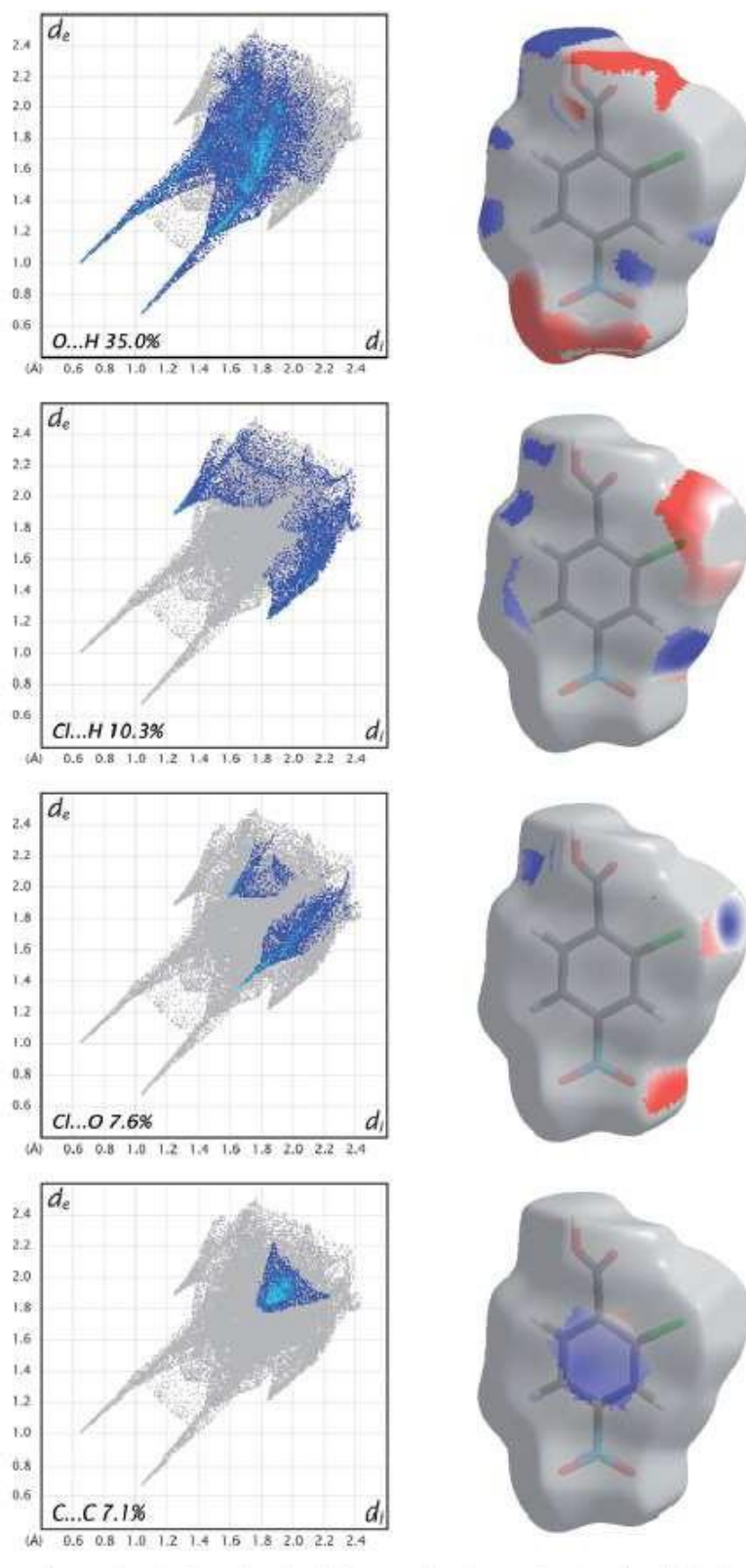


Рис. 8. Графики отпечатков пальцев для молекулы С в форме II 2-хлор-4-нитробензойной кислоты, разбитые на вклады от конкретных пар типов атомов. Для каждого графика серая тень представляет собой контур полного графика отпечатка пальца (см. Рис. 5). Поверхности справа выделяют соответствующие участки поверхности, связанные с конкретными контактами, с отображением электростатического потенциала.

Настоящий пример 2с4п предоставляет нам пять различных молекулярных сред для сравнения, а полученная гистограмма приведена на рис. 7.

Из этого сравнения легко увидеть, что для всех пяти молекул взаимодействия водородных связей составляют почти 50% поверхности, и из них (и неудивительно) преобладают контакты $O \cdots H$.

Хотя контакты $Cl \cdots H$ очевидны в обеих формах, в форме II они занимают примерно вдвое большую площадь поверхности, чем в форме I.

Возможно, удивительно, что около 10% всех поверхностей молекул связаны с относительно близкими контактами $Cl \cdots O$ (см. Также рис. 6), наблюдение, которое, было бы невозможным без проведения анализа такого рода.

Последнее наблюдение, полученное на рис. 7, касается относительных площадей, связанных с контактами $C \cdots C$ (часто называемыми контактами $\pi \cdots \pi$) и связанных с плоской компоновкой в форме II.

Фактически из рис. 7 мы видим, что чуть менее 10% поверхности может быть идентифицировано как $C \cdots C$ для всех молекул в форме II, но есть незначительное количество (фактически 0,4%) в форме I.

Эти числа очень хорошо подтверждают наблюдения, основанные на графиках отпечатков пальцев на рис.5.

Некоторые ограничения: разупорядочение, атомы металлов и заряженные частицы

Ни один метод анализа, подобный этому, не может иметь ограничений, один из основных: кристаллическая структура должна быть хорошо определена и, в частности, атомы водорода должны быть точно локализованы смоделирован растворитель.

Это, конечно, отражает тот факт, что поверхность Хиршфельда для молекулы определяется близостью и идентичностью атомов в соседних молекулах, поэтому неправильная или плохо определенная структура приведет к бессмысленным результатам.

Требование, чтобы все атомы водорода были точно расположены, является очевидным, поскольку атомы водорода обычно находятся на периферии молекулы, и ошибки в их положениях - или их пропуски - приведут к появлению аномалий в результатах, особенно на графиках отпечатков пальцев.

Это также означает, что применение этих инструментов к белковым структурам вряд ли произойдет обычным образом.

Однако этот метод также можно использовать, используя аномалии на графиках отпечатков пальцев для выявления ошибок или физически нереалистичных близких контактов в структурах.

Это требование также может препятствовать применению метода к кристаллам, демонстрирующим разупорядочение, но это не обязательно, было показано при анализе трех полиморфов 3-метил-4-метокси-40-нитростильбена(MMONS) [19,20].

Один из полиморфов имеет $Z' = 2$, причем один сайт упорядочен, а другой занят двумя разными конформерами.

Поскольку беспорядок было смоделировано с некоторой уверенностью, анализ поверхности Хиршфельда был выполнен для каждой из возможных упорядоченных структур, в каждом случае предполагая, что занятость узлов в неупорядоченной молекуле равна 1,0 (то есть необходимо отредактировать `_atom_site_occupancy` в файле CIF вручную).

Альтернативный подход мог бы включать определение поверхности Хиршфельда соответствующей молекулы путем включения дробных заселенностей неупорядоченных атомов (информация, которая должна быть включена в файл CIF), что равносильно использованию средневзвешенного представления электронной плотности промолекулы [21].

Хотя этот метод изначально разрабатывался для анализа органических молекулярных кристаллов, анализ поверхности Хиршфельда не ограничивается этими системами.

Этот метод подходит также для анализа тесных контактов в металл-органических или ионных молекулярных системах.

Более ранние версии программного обеспечения [22-24] могли работать только с атомами до Хе, но за 15 лет база расширилась практически до всех известных атомов [9].

Программа Crystal Explorer

В данной главе обсуждались больше теория, на которой основан метод анализа поверхности Хиршфельда, а также некоторые, но не все виды данных, которые можно из них извлечь. Обсуждалось только построение некоторых видов поверхности Хиршфельда.

В главе не обсуждался электростатический потенциал [25], энергия слабых взаимодействий и также в принципе программный комплекс *CrystalExplorer*, который часто упоминался в работе.

Этот комплекс задумывался его авторами изначально для анализа исключительно ПХ, но на сегодняшний день это мощный пакет для анализа кристаллических структур.

Он совмещает в себе хорошую графику для создания красивых картинок, которые украсят любую работу, и сложный аппарат для расчётов, основанный на квантовой химии.

В новой версии программы *CrystalExplorer21* появилась стабильно работающая функция для расчёта энергии межмолекулярных взаимодействий и возможно, наиболее важным является возможность взаимодействия с программами *Gaussian* [26], *NWChem* [27] и *Tonto* [28] пакеты квантовой кристаллографии для расчета квантово-механических свойств молекул.

Таким образом, исследователи смогут легко придать какое-то реальное значение - энергетику - тому, что до сих пор было просто тесным контактом и по этой причине считалось очень привлекательным. Описанию возможностей данной программы будет посвящена отдельная работа.

Таким образом, анализ поверхности Хиршфельда представляет собой радикальный - и визуально привлекательный - новый подход, основанный на исследовании взаимодействий между молекулами основанный на расчётных данных, берущихся из описания молекул в кристаллах.

До этого анализ взаимодействий между молекулами в кристаллах был почти полностью сосредоточен на обсуждении конкретных межъядерных расстояний и углов, диаграмм упаковки кристаллов с молекулами, представленными в виде шаровых или стержневых моделей, а также идентификации тесных контактов между атомами. в соседних молекулах, которые, как считалось, указывают на важные взаимодействия.

Синергетическая взаимосвязь, сложившаяся между высокоуровневым программированием и графикой, квантовой химией и инженерией кристаллов, представляет собой редкий (возможно, даже уникальный) подход.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 10

1. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // *CrystEngComm*. 2009. Vol. 11, № 1. P. 19–32.
2. Spackman M.A., Byrom P.G. A novel definition of a molecule in a crystal // *Chem. Phys. Lett.* Elsevier, 1997. Vol. 267, № 3–4. P. 215–220.
3. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // *Theor. Chim. Acta*. Springer-Verlag, 1977. Vol. 44, № 2. P. 129–138.
4. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
5. P. Coppens, G. Moss and N. K. Hansen, in *Computing in Crystallography*, ed. R. Diamond, S. Ramaseshan and K. Venkatesan, Indian Academy of Sciences, Bangalore, 1980, pp. 16.01--16.18; F. L. Hirshfeld and H. Hope, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1980, 36, 406–415; G. Moss and P. Coppens, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 75, 298–302.
6. J. J. McKinnon, A. S. Mitchell and M. A. Spackman, *Chem.--Eur. J.*, 1998, 4, 2136–2141.
7. J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2004, 60, 627–668.
8. Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2017). *CrystalExplorer17*. The University of Western Australia.
9. P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, 54, 54. (<https://crystalexplorer.net>)
10. *The Language of Shape*, ed. S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin and B. W. Ninham, Elsevier, Amsterdam, 1997.
11. I. Barsky, J. Bernstein, P. W. Stephens and K. H. Stone, *New J. Chem.*, 2008, 32, 1747–1753.
12. McKinnon J.J., Spackman M.A., Mitchell A.S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2004. Vol. 60, № 6. P. 627–668.
13. Spackman M.A., McKinnon J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals // *CrystEngComm*. The Royal Society of

Chemistry, 2002. Vol. 4, № 66. P. 378–392

14. J. J. McKinnon, F. P. A. Fabbiani and M. A. Spackman, *Cryst. Growth Des.*, 2007, 7, 755–769.
15. S. A. Moggach, S. Parsons and P. A. Wood, *Crystallogr. Rev.*, 2008, 14, 143–184.
16. T. E. Clark, M. Makha, A. N. Sobolev and C. L. Raston, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 890–896.
17. K. Aburaya, K. Nakano, K. Sada, N. Yoswathananont, M. Shigesato, I. Hisaki, N. Tohnai and M. Miyata, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 1013–1022.
18. J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Chem. Commun.*, 2007, 3814–3816.
19. P. Munshi, B. W. Skelton, J. J. McKinnon and M. A. Spackman, *CrystEngComm*, 2008, 10, 197–206.
20. A. S. Mitchell and M. A. Spackman, *J. Comput. Chem.*, 2000, 21, 933–942.
21. M. Makha, J. J. McKinnon, A. N. Sobolev, M. A. Spackman and C. L. Raston, *Chem.--Eur. J.*, 2007, 13, 3907–3912.
22. S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystalExplorer 2.1*, (2007) University of Western Australia (<http://hirshfeldsurface.net/CrystalExplorer>), Perth.
23. Turner, M. J., McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2011). *CrystEngComm*, 13, 1804–1813.
24. Turner, M. J., Thomas, S. P., Shi, M. W., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2015). *Chem. Commun.* 51, 3735–3738.
25. Thomas, S. P., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2018). *J. Chem. Theory Comput.* 14, 1614–1623.
26. Aprà, E., Bylaska, E. J., de Jong, W. A., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T. P., Valiev, M., van Dam, H. J. J., Alexeev, Y., Anchell, J., Anisimov, V., Aquino, F. W., Atta-Fynn, R., Autschbach, J., Bauman, N. P., Becca, J. C., Bernholdt, D. E., Bhaskaran-Nair, K., Bogatko, S., Borowski, P., Boschen, J., Brabec, J., Bruner, A., Cauët, E., Chen, Y., Chuev, G. N., Cramer, C. J., Daily, J., Deegan, M. J. O., Dunning, T. H. Jr, Dupuis, M., Dylla, K. G., Fann, G. I., Fischer, S. A., Fonari, A., Früchtl, H., Gagliardi, L., Garza, J., Gawande, N., Ghosh, S., Glaesemann, K., Götz, A. W., Hammond, J., Helms, V., Hermes, E. D., Hirao, K., Hirata, S., Jacquelin, M., Jensen, L., Johnson, B. G., Jónsson, H., Kendall, R. A., Klemm, M., Kobayashi, R., Konkov, V., Krishnamoorthy, S., Krishnan, M., Lin, Z., Lins, R. D., Littlefield, R. J., Logsdail, A. J., Lopata, K., Ma, W., Marenich, A. V., Martin del Campo, J., Mejia-Rodriguez, D., Moore, J. E., Mullin, J. M., Nakajima, T., Nascimento, D. R., Nichols, J. A., Nichols, P. J.,

- Nieplocha, J., Otero-de-la-Roza, A., Palmer, B., Panyala, A., Pirojsirikul, T., Peng, B., Peverati, R., Pittner, J., Pollack, L., Richard, R. M., Sadayappan, P., Schatz, G. C., Shelton, W. A., Silverstein, D. W., Smith, D. M. A., Soares, T. A., Song, D., Swart, M., Taylor, H. L., Thomas, G. S., Tipparaju, V., Truhlar, D. G., Tsemekhman, K., Van Voorhis, T., Vázquez-Mayagoitia, Á, Verma, P., Villa, O., Vishnu, A., Vogiatzis, K. D., Wang, D., Weare, J. H., Williamson, M. J., Windus, T. L., Woliński, K., Wong, A. T., Wu, Q., Yang, C., Yu, Q., Zacharias, M., Zhang, Z., Zhao, Y. & Harrison, R. J. (2020). *J. Chem. Phys.* **152**, 184102.
27. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A. Jr, Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B. & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 16. Revision C.01*. Gaussian Inc., Wallingford, Connecticut, USA.
28. Jayatilaka, D. & Grimwood, D. J. (2003). *Computational Science – ICCS 2003*, Lecture Notes in Computer Science, Vol. 2660, edited by P. M. A. Sloot, D. Abramson, A. V. Bogdanov, Y. E. Gorbachev, J. J. Dongarra & Y. Zomaya, pp. 142–151. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

11. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия.- М.: Медицина, 1991.- 528с.:ил.
2. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии/ Под ред. Н. А. Тюкавкиной.- М.: Медицина,1991.
3. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. - М.: Просвещение,1987.- 815с.:ил.
4. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений[Электронный курс]/Д.Хельвинкель.-М.:БИНОМ,Лаборатория знаний,2014.- 232с.:ил.
5. Левина И.Ю., Берлянд А.С. Теоретические основы биоорганической химии/Учеб.-метод.пособие.- М.: Ред.- изд.отд.МГМСУ, 2004.-134с.
6. Левина И.Ю., Берлянд А.С. Биоорганическая химия. Ч.II: учеб. пособие.- М.: Ред.- изд. отд. МГМСУ, 2008.-112с.
7. Потапов В.М. ,Татаринчик С.Н. Органическая химия. - М.: Химия,1989.-448с.
8. Грандберг И.И., Нам Н.Л. Органическая химия.- М.: Дрофа, 2009.- 608с.
9. Морисон Р., Бойд Р. Органическая химия.- М.: Мир, 1974.- 1132с.
10. Райлс А., Смит К., Уорд Р. Основы органической химии .- М.: Мир, 1983.-352с.:ил.
11. Ленинджер А. Биохимия.- М.: Мир, 1976. – 957с.:ил.

Афанасьев Андрей Викторович
Белова Елена Владимировна
Герман Константин Эдуардович
Новиков Антон Петрович

**Номенклатура, электронное строение органических соединений и новые
подходы к оценке их реакционной способности.**

Учебное пособие / Москва, Издательский дом «Граница», 2022, 110 с.

Компьютерный дизайн: Афанасьев А.В.

Подписано в печать 04.10.2022 г. Формат 60х84/16. Бумага тип. Усл.

печ. л. 7. Уч.-изд. л. 16,9. Тираж 500 экз. Заказ № № 1518.

Оригинал-макет подготовлен в «Издательский дом «Граница»

Москва, ул. 1905 года, д. 7, стр. 1

granica_publish@mail.ru.

телефоны: +7 (499) 259-88-13, +7 (495) 971-00-75