



ЗАНИМАТЕЛЬНАЯ ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СТУДЕНТ ПЕРВОГО КУРСА ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА КАГА КУНЦАКИ НЕ МОЖЕТ ПОХВАСТАТЬ БЛЕСТЯЩЕЙ СООБРАЗИТЕЛЬНОСТЬЮ. ОСОБЕННО ТЯЖЕЛО ДАЕТСЯ ЕМУ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. НО ЖИЗНЬ ПЕРВОКУРСНИКА МЕНЯЕТСЯ В ОДНО МГНОВЕНИЕ, КОГДА ОН ЗАСТАЕТ У СЕБЯ ДОМА НАСТОЯЩЕГО ЦНОПЛАНЕТЯНИНА. КАК ВЫЯСНЯЕТСЯ, НОВЫЙ ЗНАКОМЫЙ КАГА-КУНА, УЧЁНЫЙ ЮКИМАН, ОБЛАДАЕТ ОБШИРНЫМИ ПОЗНАНИЯМИ В ТОМ ЧИСЛЕ И В ОБЛАСТИ ХИМИИ. ЧТО ЕЩЁ БОЛЕЕ ВАЖНО, ОН УМЕЕТ ПРОСТО РАССКАЗЫВАТЬ О СЛОЖНОМ. ЗЕМЛЯНИН И ЕГО ЦНОПЛАНЕТНЫЙ ДРУГ ЗАКЛЮЧАЮТ ВЗАИМОВЫГОДНУЮ СДЕЛКУ: ОДИН ИЗ НИХ БУДЕТ БЕСПЛАТНО СЛУШАТЬ ЛЕКЦИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, А ВТОРОЙ ПОЛУЧИТ ВРЕМЕННОЕ ПРИСТАНИЩЕ ПОСЛЕ БИТВЫ С КОСМИЧЕСКИМИ БАНДИТАМИ...

ВМЕСТЕ С КАГА-КУНОМ И ЮКИМАНОМ ЧИТАТЕЛЬ СОВЕРШИТ УВЛЕКАТЕЛЬНОЕ ПУТЕШЕСТВИЕ В МИР ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

КНИГА ПРЕДНАЗНАЧЕНА ДЛЯ ТЕХ, КТО ИМЕЕТ ЗНАНИЯ ПО ХИМИИ НА УРОВНЕ СТАРШЕЙ ШКОЛЫ.

Интернет-магазин: www.dmkpress.com

Книга-почтой: orders@allians-kniga.ru

Оптовая продажа: "Альянс-книга".

(499)782-3889. books@allians-kniga.ru

DMK
ИЗДАТЕЛЬСТВО
www.dmk.ru

ISBN 978-5-97060-411-3



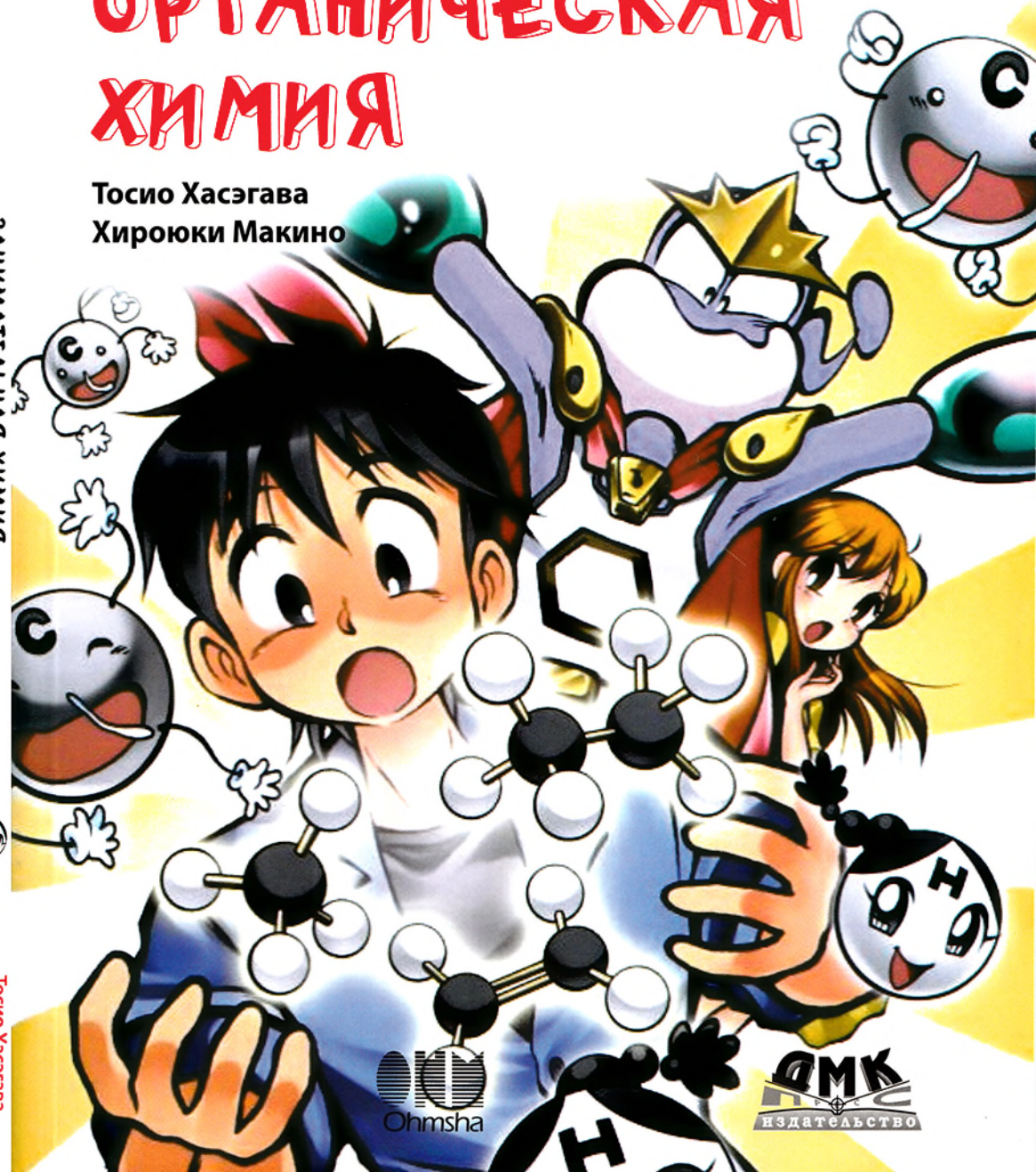
9 785970 604113 >

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тосио Хасэгава
Хироюки Макино

ЗАНИМАТЕЛЬНАЯ ХИМИЯ
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
МАНГА

Тосио Хасэгава
Хироюки Макино
Trend-Pro Co., Ltd.



Ohmsha

DMK
ИЗДАТЕЛЬСТВО

Занимательная химия
Органическая химия
Манга

ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ МАНГА
ЗАНИМАТЕЛЬНАЯ ХИМИЯ
**ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

ТОСИО ХАСЭГАВА
ХИРОЮКИ МАКИНО

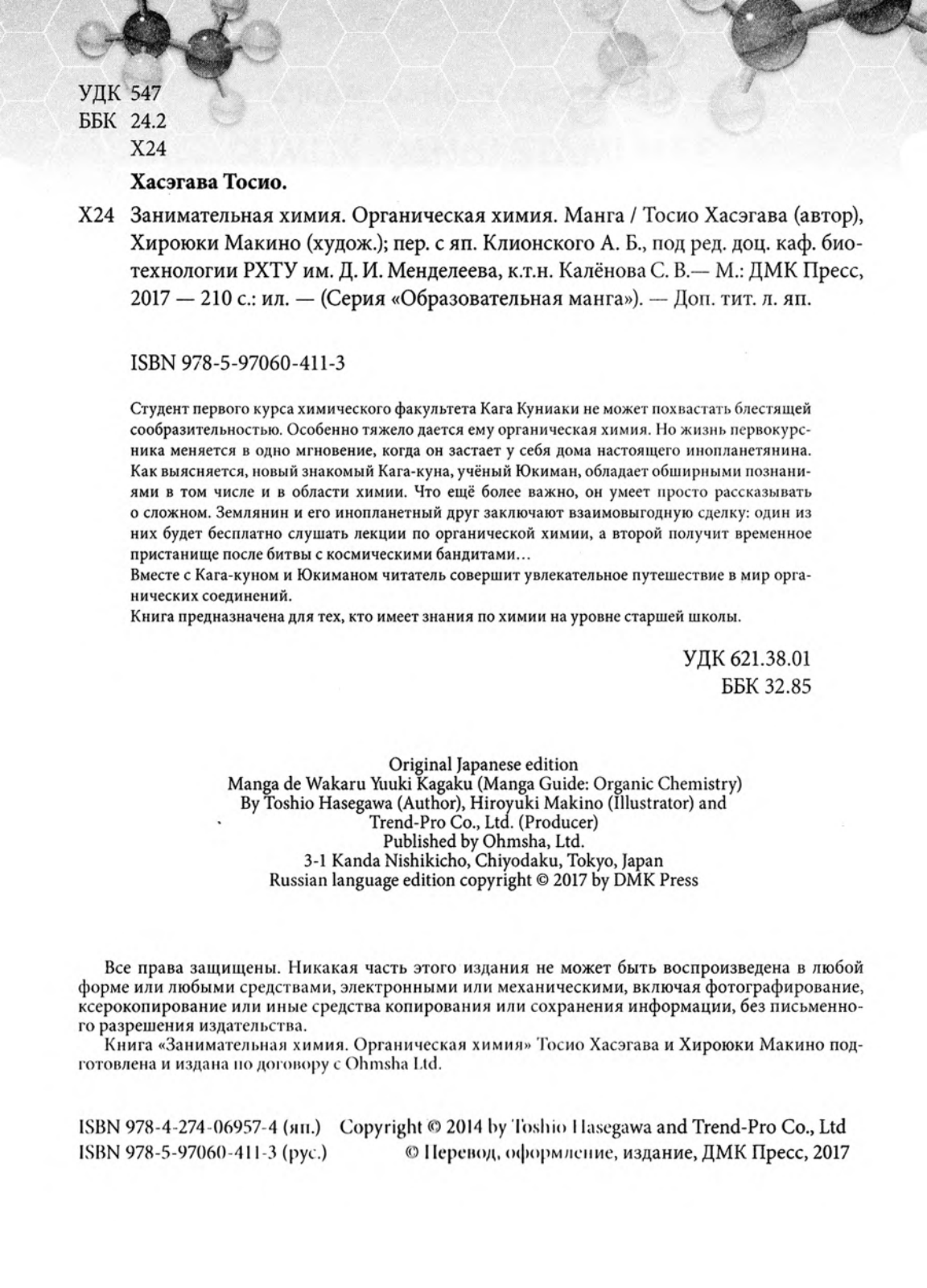
ПЕРЕВОД С ЯПОНСКОГО КЛИОНСКОГО А. Б.

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ДОЦЕНТА КАФЕДРЫ БИОТЕХНОЛОГИИ РХТУ
ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА, К.Т.Н. КАЛЁНОВА С. В.



ДМК
ИЗДАТЕЛЬСТВО

Москва
ДМК Пресс,
2017



УДК 547
ББК 24.2
Х24

Хасэгава Тосио.

Х24 Занимательная химия. Органическая химия. Манга / Тосио Хасэгава (автор), Хироюки Макино (худож.); пер. с яп. Клионского А. Б., под ред. доц. каф. биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, к.т.н. Калёнова С. В.— М.: ДМК Пресс, 2017 — 210 с.: ил. — (Серия «Образовательная манга»). — Доп. тит. л. яп.

ISBN 978-5-97060-411-3

Студент первого курса химического факультета Кага Куниаки не может похвастать блестящей сообразительностью. Особенно тяжело дается ему органическая химия. Но жизнь первокурсника меняется в одно мгновение, когда он застает у себя дома настоящего инопланетянина. Как выясняется, новый знакомый Кага-куна, учёный Юкиман, обладает обширными познаниями в том числе и в области химии. Что ещё более важно, он умеет просто рассказывать о сложном. Землянин и его инопланетный друг заключают взаимовыгодную сделку: один из них будет бесплатно слушать лекции по органической химии, а второй получит временное пристанище после битвы с космическими бандитами...

Вместе с Кага-куном и Юкиманом читатель совершит увлекательное путешествие в мир органических соединений.

Книга предназначена для тех, кто имеет знания по химии на уровне старшей школы.

УДК 621.38.01

ББК 32.85

Original Japanese edition
Manga de Wakaru Yuuki Kagaku (Manga Guide: Organic Chemistry)
By Toshio Hasegawa (Author), Hiroyuki Makino (Illustrator) and
Trend-Pro Co., Ltd. (Producer)
Published by Ohmsha, Ltd.
3-1 Kanda Nishikicho, Chiyodaku, Tokyo, Japan
Russian language edition copyright © 2017 by DMK Press

Все права защищены. Никакая часть этого издания не может быть воспроизведена в любой форме или любыми средствами, электронными или механическими, включая фотографирование, ксерокопирование или иные средства копирования или сохранения информации, без письменного разрешения издательства.

Книга «Занимательная химия. Органическая химия» Тосио Хасэгава и Хироюки Макино подготовлена и издана по договору с Ohmsha Ltd.

ISBN 978-4-274-06957-4 (яп.) Copyright © 2014 by Toshio Hasegawa and Trend-Pro Co., Ltd

ISBN 978-5-97060-411-3 (рус.) © Перевод, оформление, издание, ДМК Пресс, 2017



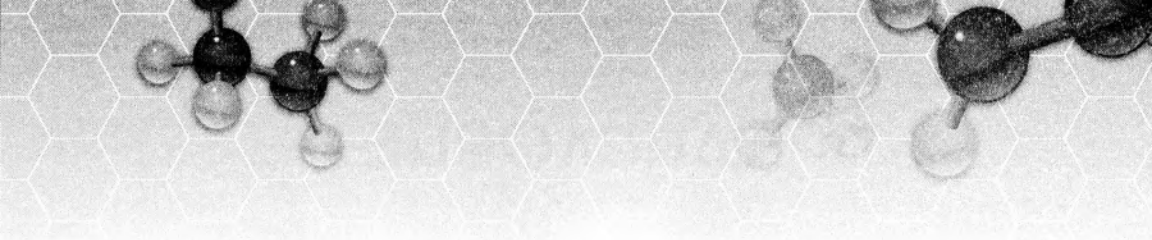
ПРЕДИСЛОВИЕ

Органические соединения, являющиеся объектом изучения органической химии, в основном состоят из четырёх химических элементов: углерода, водорода, кислорода и азота. Но хотя набор составляющих элементов и ограничен, они образуют огромное количество органических соединений с разнообразными свойствами благодаря своей способности формировать особые, не характерные для других элементов, химические связи. Органические соединения — это и важные составляющие живых организмов, и питательные вещества, и многие лекарственные препараты. Для людей, работающих в самых разных сферах (биология, медицина, нефтепереработка и др.), органическая химия является базовой дисциплиной.

Живые организмы связывают атомы углерода и, добавляя к ним ограниченный набор типов атомов других элементов, таких как водород, кислород, азот, вырабатывают разнообразные органические соединения, необходимые для своей жизнедеятельности. Углерод — лишь один из более чем ста химических элементов, однако живая природа выбрала из всего этого множества именно его. Почему? Ответить на этот вопрос поможет органическая химия.

Чтобы изучать органическую химию, нужно иметь базовые знания об атомах и молекулах. Если вы знаете, из каких атомов состоят органические соединения, какими связями они образуются и понимаете причины этого, то сможете объяснить, например, различия в их растворимости и температуре кипения. Кроме того, вы сможете предугадать, какие молекулы и при каких условиях нужно заставить вступить в реакцию, чтобы с большой вероятностью получить желаемую молекулу. Другими словами, размышляя о свойствах атомов и молекул, вы не сводите органическую химию к простому зазубриванию названий соединений и формул химических реакций.

Данная книга ориентирована на читателей, которые освоили химию по крайней мере на уровне старшей школы. Если у вас есть соответствующая подготовка, то ознакомление с этой мангой не просто расширит спектр ваших знаний, но и позволит по-новому взглянуть на мир органической химии. Материал книги представлен в форме лекций для главного героя манги — студента-первокурсника. Доступно разъясняются основные подходы к пониманию органической химии; основное внимание уделено базовым идеям, например каким образом из атомов углерода образуются органические молекулы, почему органические соединения обладают определёнными свойствами (в частности, хорошо растворяются в воде или в жирах) и т. д. По этой причине большинство реакций органической химии, обычно изучаемых в базовых курсах, рассматриваться не будет. Чтобы по-настоящему по-



нять органическую химию, требуется не большой объём знаний, а понимание причин явлений. Кроме того, в разделах «Интересный факт» объясняются взгляды на объекты органической химии с точки зрения парфюмерной химии, которая является моей специальностью. Хотелось бы, чтобы после прочтения данной книги перед вами открылись просторы нового мира органической химии.

В заключение хочу поблагодарить коллектив издательства Ohmsha за возможность продолжительной работы над данной книгой. Выражаю искреннюю благодарность коллективу TREND PRO, создавшему замечательную мангу на основе моей рукописи, Макино Хироюки, отвечавшему за рисунки, Аоки Такэо и Отакэ Ясуси, написавшим сценарий. Кроме того, пользуясь случаем, я хочу поблагодарить Исии Акихико — профессора аспирантуры университета Саитама, который любезно согласился проверить мою рукопись.

Март 2014 г.
Тосио Хасэгава



СОДЕРЖАНИЕ

ПРОЛОГ

МИССИОНЕР С ДРУГОЙ ПЛАНЕТЫ	1
----------------------------------	---

ГЛАВА 1.

ОСНОВЫ ХИМИИ.....	11
-------------------	----

1.1. Что такое химия?.....	12
1.2. Скелет молекулы органического соединения — атомы углерода	16
1.3. Строение атомов и химические связи между ними (строение молекул)	21

ГЛАВА 2.

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	41
---------------------------------	----

2.1. Функциональные группы определяют свойства органических соединений	42
2.2. Наименование органических соединений	48

ГЛАВА 3.

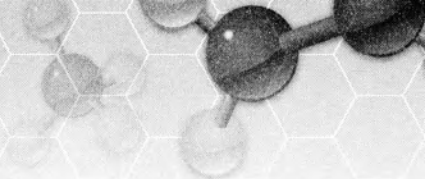
СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	63
---------------------------------------	----

3.1. Что такое изомеры?.....	64
3.2. Двумерная структура молекулы и её свойства (конфигурации).....	72
3.3. Трёхмерная структура молекулы, зеркальный мир молекул (зеркальные изомеры)	76

ГЛАВА 4.

СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	95
---------------------------------------	----

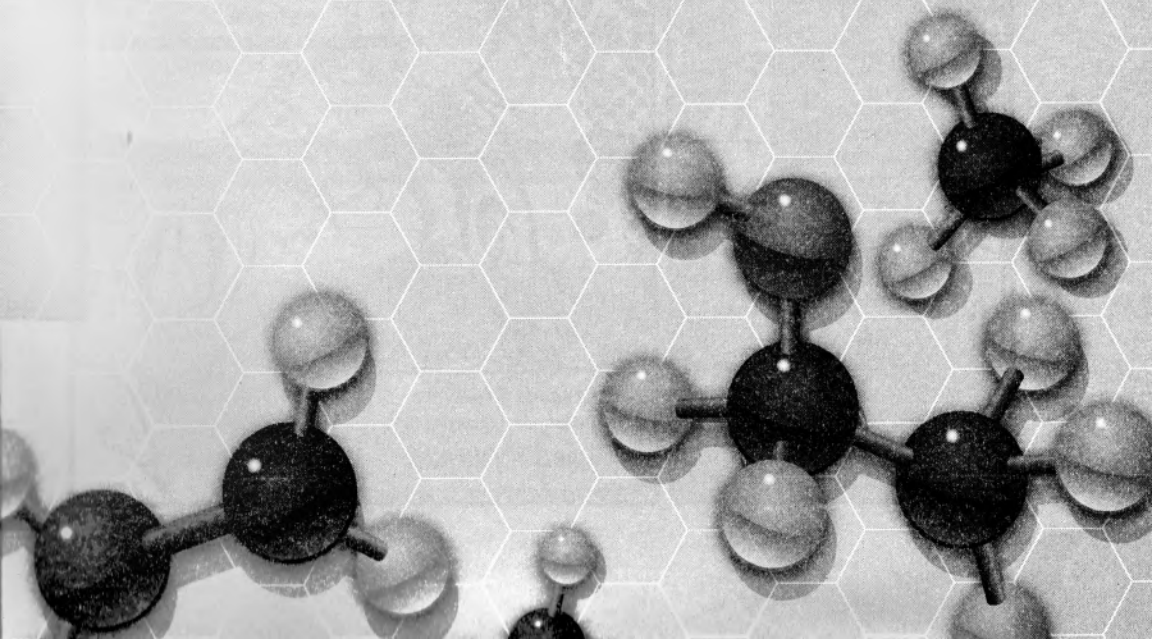
4.1. Водорастворимые и жирорастворимые вещества (гидрофильность и липофильность).....	96
4.2. Причины различия температур кипения (межмолекулярное взаимодействие, поляризованные связи)	105
4.3. Кислоты и основания.....	117
4.4. Бензол — ароматическое соединение, имеющее структуру правильного шестиугольника.....	119

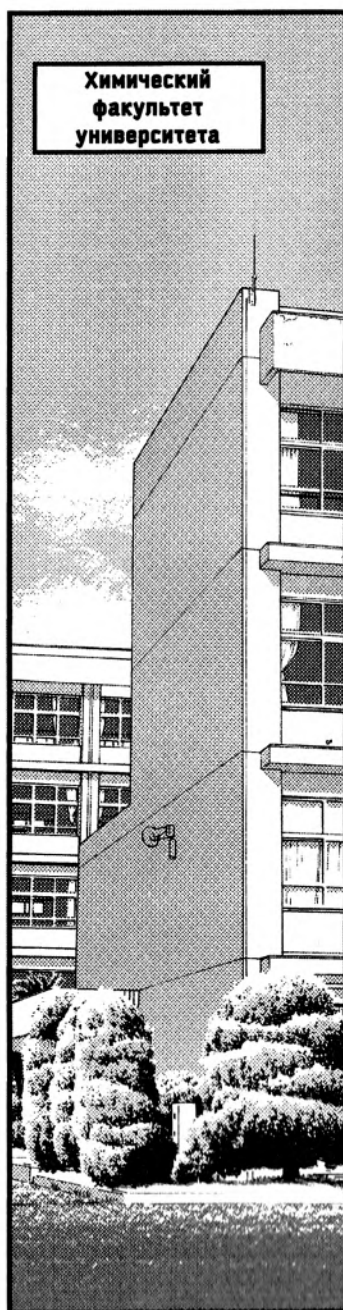


ГЛАВА 5.	РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	133
5.1. Органические соединения в результате различных реакций превращаются в другие молекулы.....		134
5.2. Реакции углеводов		141
5.3. Реакции спиртов		152
ПРИЛОЖЕНИЕ	ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ВХОДЯЩИЕ В ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ.....	185
Основные органические соединения.....		186
Белки		187
Липиды		193
Углеводы (сахара)		195
Синтетические высокомолекулярные соединения.....		197
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ		199

ПРОЛОГ

МИССИОНЕР С ДРУГОЙ ПЛАНЕТЫ









НОДЗОМИ...



ОНА, НАВЕРНОЕ,
ДАЖЕ НЕ ПОМНИТ,
ЧТО МЫ УЧИЛИСЬ В ОДНОЙ
СТАРШЕЙ ШКОЛЕ...



СЛАДОСТИ

ЧТО БЫ
КУПИТЬ
НА
ОБЕД...



Эй!
ЭТО МОЯ ВЕЩЧИНА!

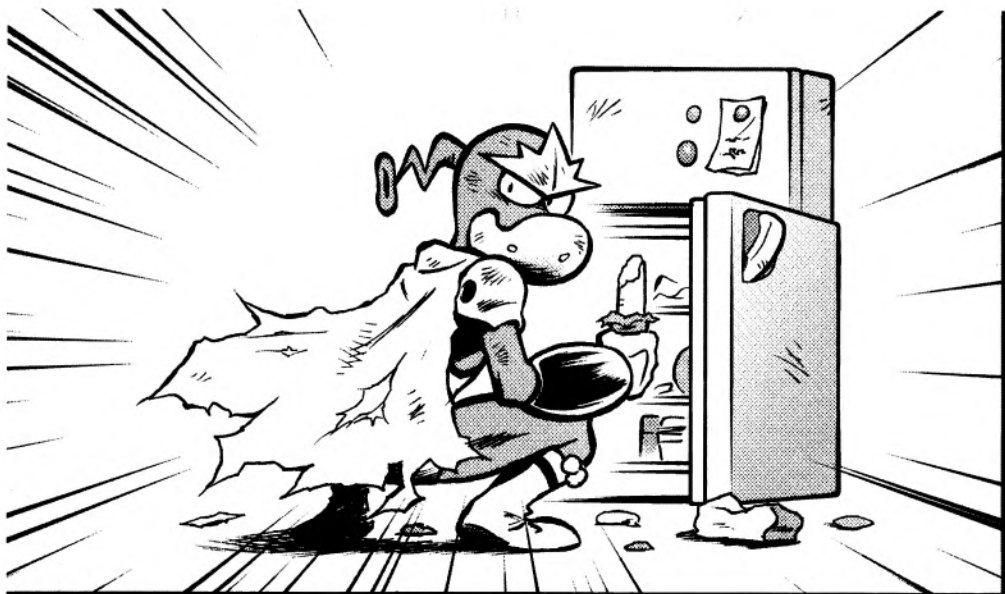
ПОШЛА ВОН!
ШИК! ШИК!!



ПЬЯНЫЙ -
ПОСРЕДИ БЕЛА АНЯ?..

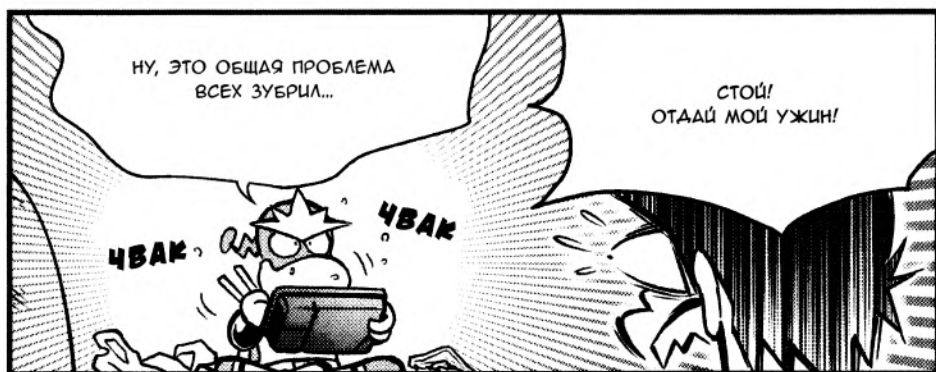
МАГАЗИН





Я НЕ ПРЕСТУПНИК!
НЕ ПОДНИМАЙ ШУМА!





ВОЗЬМЁМ, НАПРИМЕР, БЕНЗИН! НЕФТЬ!
РЕЗИНУ! ПЛАСТИК! ДЕРЕВО!



А ТАКЖЕ МОЛОКО! МЯСО! ОВОЩИ!
МНОЖЕСТВО РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТОВ,
КОТОРЫЕ МЫ УПОТРЕБЛЯЕМ В ПИЩУ!

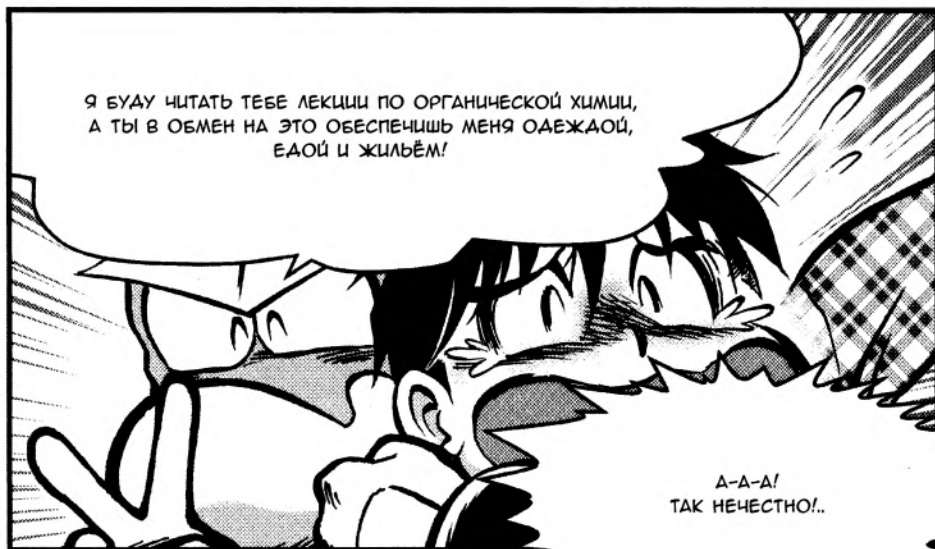
ДАЖЕ ЖИВОТНЫЕ И ЧЕЛОВЕК - ВСЁ ЭТО
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ!!

НУ А КРОМЕ ТОГО, ХИМИКАТЫ,
ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ,
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА...

ТЫК!!

КАК?!

СОЗДАВ НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ, ЧЕЛОВЕК СДЕЛАЛ
СВОЮ ЖИЗНЬ УДОБНЕЙ
И БОГАЧЕ, НЕ ТАК ЛИ?

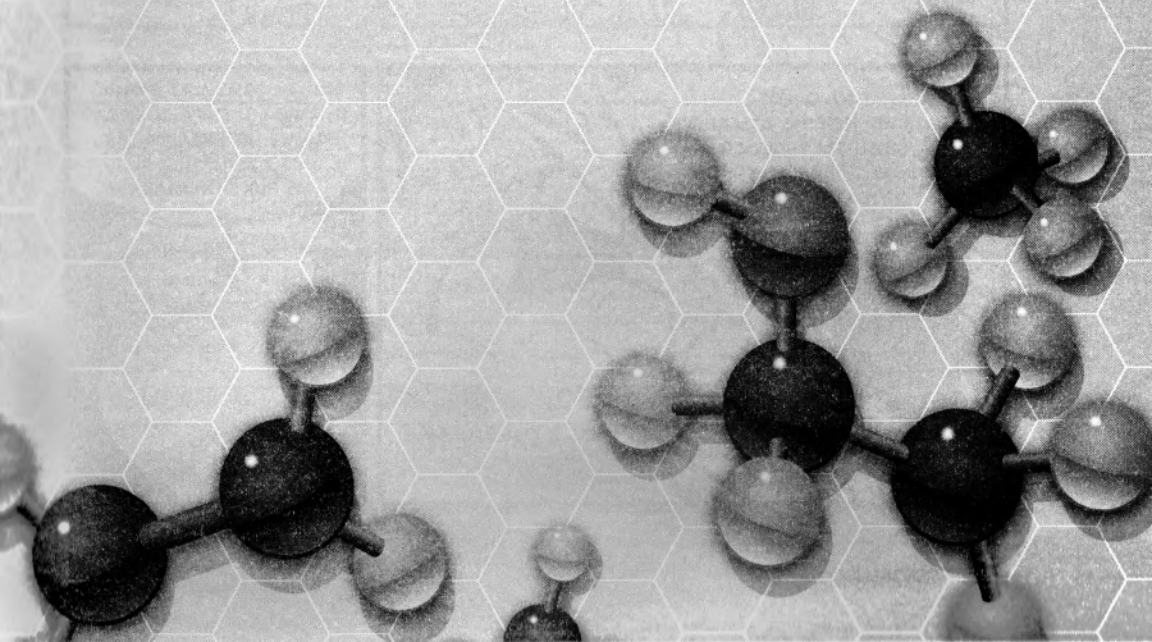


А-А-А!
ТАК НЕЧЕСТНО!..

ГЛАВА

1

ОСНОВЫ ХИМИИ



1.1. ЧТО ТАКОЕ ХИМИЯ?



НУ ЧТО, КАГА-КУН,
НЕПЛОХО ИЗРЕДКА ЗАВТРАКАТЬ
В КОМПАНИИ, ПРАВАА?



ЮКИМАН,
ТЫ СПЕЦИАЛИСТ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ?

АА! СПРАШИВАЙ
О ЧЁМ ХОЧЕШЬ.



НУ, ДЛЯ НАЧАЛА...
ЧТО ЭТО ВООБЩЕ ТАКОЕ -
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ?



ЧТО-О-О-Р!
АА КАК ТЕБЕ НЕ СТЫДНО!
ВЕДЬ ТЫ УЧИШЬСЯ
В ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ!

Э... ХЕ-ХЕ...
НУ, В ОБЩЕМ, АА.



ХМ-М... ТЯЖЁЛЫЙ СЛУЧАЙ.
И ХИМИЯ, И ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ ИНТЕРЕСНЫ ТЕМ,
КТО ХОТЬ ЧТО-ТО
В НИХ ПОНИМАЕТ.

ТАК! СЛУШАЕШЬ МЕНЯ?
НАЧНЁМ С ТОГО, ЧТО ХИМИЯ –
ЭТО НАУКА, ИЗУЧАЮЩАЯ, НАПРИМЕР,
СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ, РЕАКЦИИ И ТОМУ
ПОДОБНОЕ НА УРОВНЕ МОЛЕКУЛ.

В РАЗНЫХ ЕСТЕСТВЕННЫХ
НАУКАХ ИССЛЕДУЮТСЯ ОБЪЕКТЫ
РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ.

Объекты исследования

Большие

Маленькие

Биология:
клетки

Химия:
молекулы

Физика: атомы

НО И ХИМИЯ, В СВОЮ ОЧЕРЕДЬ,
СОСТОИТ ИЗ НЕСКОЛЬКИХ РАЗДЕЛОВ,
ОТЛИЧАЮЩИХСЯ, В ЧАСТНОСТИ,
МЕТОДАМИ ИССЛЕДОВАНИЯ...

Физическая химия	Исследование химических процессов с помощью физики
Аналитическая химия	Анализ веществ с помощью химии
Биологическая химия	Исследование живых организмов с помощью химии

ХМ...

ХМ...

...ИЛИ ЖЕ ОБЪЕКТАМИ
ИССЛЕДОВАНИЯ?

Органическая химия	Химия, изучающая органические соединения
Неорганическая химия	Химия, изучающая неорганические соединения

РАЗДЕЛ ХИМИИ,
ОБЪЕКТАМИ КОТОРОГО
ЯВЛЯЮТСЯ ОРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ, НАЗЫВАЕТСЯ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИЕЙ.

ТАК, А ОРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ - ЭТО...

ЭТО ВЕЩЕСТВА, В ОСНОВНОМ
СОСТОЯЩИЕ ИЗ АТОМОВ ТАКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ, КАК УГЛЕРОДА (С)
И ВОДОРОДА (Н). В СОСТАВ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
МОГУТ ВХОДИТЬ И АТОМЫ
НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ
ЭЛЕМЕНТОВ.

CO CO_2

ХОТЯ ИЗНАЧАЛЬНО ЭТОТ ТЕРМИН
ИСПОЛЬЗОВАЛСЯ ДЛЯ ВСЕХ
ВЕЩЕСТВ, ВЫРАБАТЫВАЕМЫХ
ЖИВЫМИ ОРГАНИЗМАМИ...

В ОБЩЕМ, ТЕБЕ
ДОСТАТОЧНО ЗАПОМНИТЬ,
ЧТО ЭТО СОЕДИНЕНИЯ,
СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДА
И ВОДОРОДА, КРОМЕ ТАКИХ
ВЕЩЕСТВ, КАК МОНООКСИД
УГЛЕРОДА (CO) И ДИОКСИД
УГЛЕРОДА (CO_2).

СКАЖУ ТЕБЕ ПО СЕКРЕТУ -
НА САМОМ ДЕЛЕ ТУТ ЕСТЬ
НЕКОТОРЫЕ ИСКЛЮЧЕНИЯ,
ПОЭТОМУ ТРУДНО ДАТЬ
СТРОГОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ.

КАМЕННЫЙ УГОЛЬ!



НЕКОТОРЫЕ
ИСКЛЮЧЕНИЯ

ХМ... КАК-ТО ОЧЕНЬ
НЕОПРЕДЕЛЕННО!

ХОРОШО!
ТОГАА ПОПРОБУЕМ
ПО-ДРУГОМУ!

ПЕРЕИДАЁМ К КОНКРЕТИКЕ.
ВСЁ ЭТО -
ПРИМЕРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ!

АА?!

СПИРТНЫЕ НАПИТКИ

[этанол]



УКСУС

[уксусная
кислота]



САХАР

[сахароза]



РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

[олеиновая
кислота]



СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

[нейлон]



УСИЛИТЕЛИ ВКУСА

[глутаминовая
кислота]



КОЖА, ВОЛОСЫ И Т.П.

[белки]



НУ А ВОТ ПРИМЕРЫ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

ВОДА

H_2O



Fe

МЕТАЛЛЫ

Au



ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ

NaCl



C

АЛМАЗ

И ТАК ДАЛЕЕ,
И ТОМУ ПОДОБНОЕ...



1.1. ЧТО ТАКОЕ ХИМИЯ?

1.2. СКЕЛЕТ МОЛЕКУЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ – АТОМЫ УГЛЕРОДА

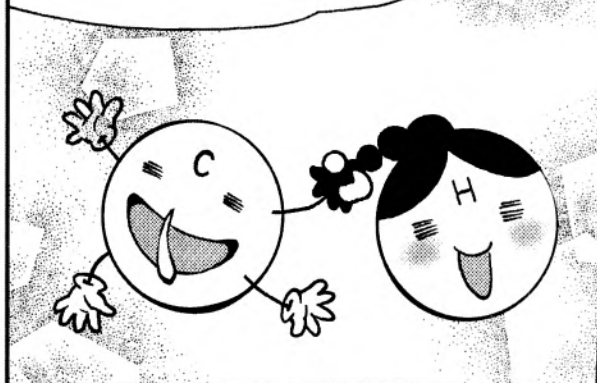




* Игра слов: по-японски «желание» — «нодзومي». Так же зовут и возлюбленную Кага-куна. — Прим. перев.



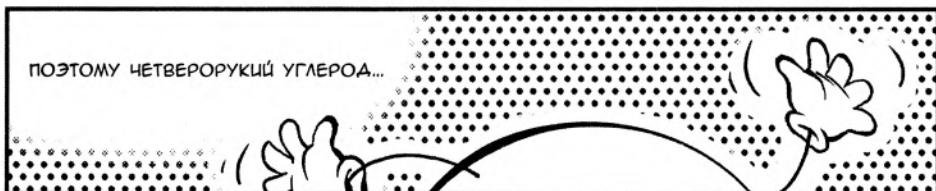
КАГА-КУН, ТЫ НЕ НАХОДИШЬ НИЧЕГО
НЕОБЫЧНОГО В ЭТОЙ СВЯЗИ
АТОМОВ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА?



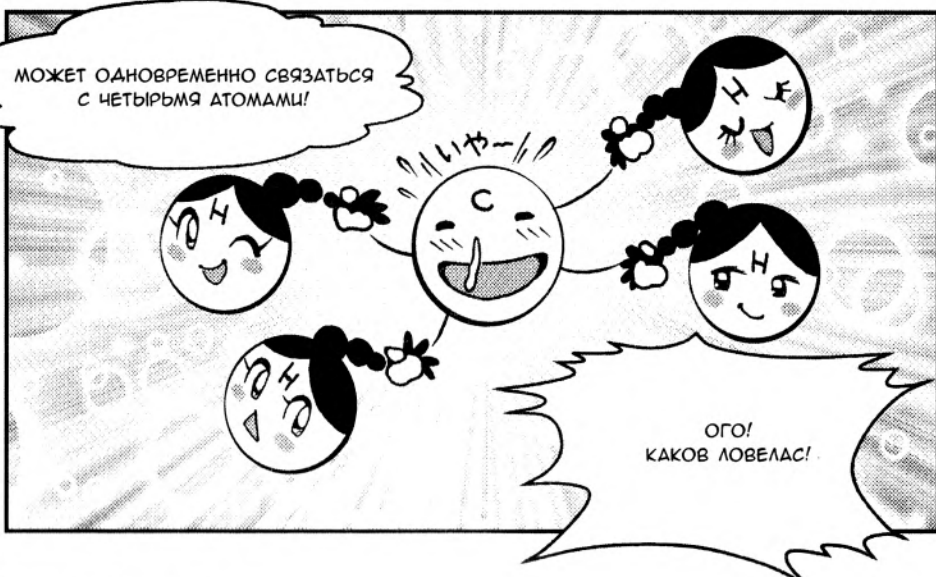
АА... У ВОДОРОДА
ТОЛЬКО ОДНА КОСИЧКА,
А У УГЛЕРОДА
ЧЕТЫРЕ РУКИ...
ИЗ НИХ ТРИ ОСТАЮТСЯ
СВОБОДНЫМИ.



ПОЭТОМУ ЧЕТВЕРОРУКИЙ УГЛЕРОД...



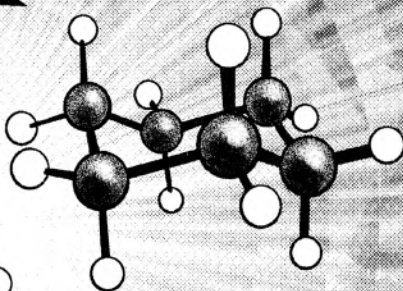
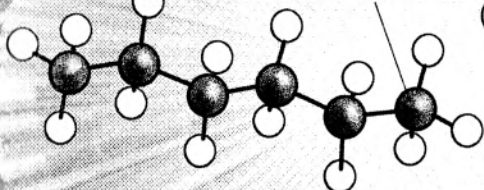
МОЖЕТ ОДНОВРЕМЕННО СВЯЗАТЬСЯ
С ЧЕТЫРЬМЯ АТОМАМИ!



ИНОГДА ОНИ ДАЖЕ В ЦЕПОЧКУ
СОЕДИНЯЮТСЯ!

Атом
водорода

Атом
углерода



Один из компонентов
бензина – гексан

Углерод 6 атомов
Водород 14 атомов

Сырьё для производства
нейлона – циклогексан

Углерод 6 атомов
Водород 12 атомов

ГРУППЫ АТОМОВ?

НАДО ЖЕ!
ВЕЗДЕ СПЛОШНОЙ УГЛЕРОД!

и-и-и!..

ХИ-ХИ-ХИ... ВООБЩЕ АТОМЫ
УГЛЕРОДА СОЕДИНЯЮТСЯ НЕ ТОЛЬКО
С АТОМАМИ ВОДОРОДА!

ЧЕМ ДАЛЬШЕ, ТЕМ ИНТЕРЕСНЕЙ...

ВОТ АТОМЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ!
ПОЧТИ ВСЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
ПРЕДСТАВЛЯЮТ СОБОЙ
РАЗЛИЧНЫЕ ИХ КОМБИНАЦИИ.

4 руки

C

Углерод

3 руки

N

Азот

КАК?!
И ЭТО ВСЁ?

2 руки

O

Кислород

1 рука

H

Водород

F

Фтор

Cl

Хлор

Br

Бром

I

Йод

АА. ВСЕГО ДЕСЯТОК*,
ВКЛЮЧАЯ С И Н.
ТЫ УДИВЛЁН?

УХ ТЫ! ЭТО ДАЖЕ Я,
ПОЖАЛУЙ, СМОГУ
ЗАПОМНИТЬ...

КСТАТИ!
САМЫМИ ВАЖНЫМИ
ЯВЛЯЮТСЯ С И Н,
СЛЕДУЮЩИМИ ПО
ВАЖНОСТИ – N И O.

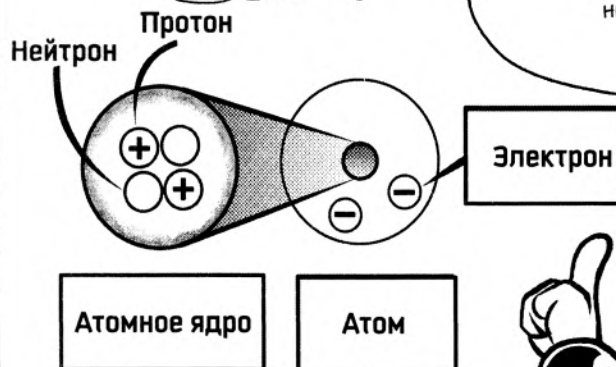
ВНИМАНИЕ!



* Кроме приведённых на рисунке органические соединения могут содержать такие элементы, как P (фосфор) и S (сера).

1.3. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ НИМИ (СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ)

ИТАК, ВОТ **АТОМ**
В УВЕЛИЧЕННОМ МАСШТАБЕ!



АТОМНОЕ ЯДРО,
РАСПОЛОЖЕННОЕ В ЦЕНТРЕ
АТОМА, СОСТОИТ ИЗ **ПРОТОНОВ**,
ИМЕЮЩИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ
ЗАРЯД (+), И **НЕЙТРОНОВ**,
НЕ ИМЕЮЩИХ ЗАРЯДА.

ВОКРУГ АТОМНОГО ЯДРА
ВРАЩАЮТСЯ **ЭЛЕКТРОНЫ**, ИМЕЮЩИЕ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЗАРЯД (-).
ИХ ПРЕДСТАВЛЯЮТ В ВИДЕ
ОБЛАКОВ И НАЗЫВАЮТ
ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБЛАКАМИ.

Электронное облако

Атомное
ядро

БЛАГОДАРИ ЭТОМУ АТОМ
МОЖЕТ БЫТЬ ЭЛЕКТРИ-
ЧЕСКИ НЕЙТРАЛЬНЫМ.

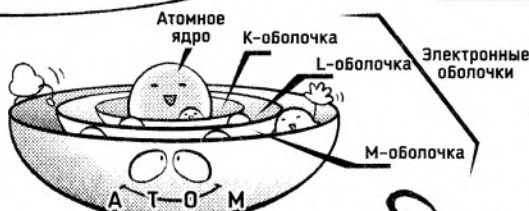
КСТАТИ, КОГДА ЭТО РАВНОВЕСИЕ
НАРУШАЕТСЯ, АТОМ ПРИОБРЕТАЕТ
ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ИЛИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ
ЗАРЯД И СТАНОВИТСЯ **ИОНОМ**.

АТОМ

НА САМОМ ДЕЛЕ ЭЛЕКТРОНЫ
ОЧЕНЬ ВАЖНЫ ДЛЯ СВЯЗЕЙ
В ОРГАНИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ.

КСТАТИ, ЭЛЕКТРОНЫ ВНУТРИ АТОМА
НАХОДЯТСЯ НЕ ТАМ, ГДЕ ИМ ВЗДУМАЕТСЯ,
А В СОСТОЯНИЯХ С ФИКСИРОВАННОЙ
ЭНЕРГИЕЙ, КОТОРЫЕ НАЗЫВАЮТСЯ
ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ.

в К-оболочка – 2 электрона
в L-оболочка – 8 электронов
в М-оболочка – 18 электронов



ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ ИМЕНУЮТСЯ БУКВАМИ
АНГЛИЙСКОГО АЛФАВИТА **К, L, M** В ПОРЯДКЕ ВОЗРАСТАНИЯ,
НАЧИНАЯ С СОСТОЯНИЯ С САМОЙ НИЗКОЙ ЭНЕРГИЕЙ. ДЛЯ КАЖДОЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ ОПРЕДЕЛЕНО МАКСИМАЛЬНОЕ ЧИСЛО
ЭЛЕКТРОНОВ, КОТОРОЕ МОЖЕТ НА НЕЙ РАЗМЕСТИТЬСЯ.

КОГДА ВСЕ СВОБОДНЫЕ МЕСТА
НА КАЖДОЙ ИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ
ОБОЛОЧЕК ЗАНЯТЫ, ФОРМИРУЕТСЯ
**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
С ЗАПОЛНЕННОЙ ОБОЛОЧКОЙ...**

Усл. обозн. элемента	Название элемента	Число протонов	Число электронов
H	Водород	1	1
He	Гелий	2	2
Li	Литий	3	3
Be	Бериллий	4	4
B	Бор	5	5
C	Углерод	6	6
N	Азот	7	7
O	Кислород	8	8
F	Фтор	9	9
Ne	Неон	10	10
Na	Натрий	11	11
Mg	Магний	12	12
Al	Алюминий	13	13
Si	Кремний	14	14
P	Фосфор	15	15
S	Сера	16	16
Cl	Хлор	17	17
Ar	Аргон	18	18

ТАКИЕ АТОМЫ САМИ ПО СЕБЕ
УСТОЙЧИВЫ, НО ВОТ С ДРУГИМИ
АТОМАМИ СВЯЗАТЬСЯ НЕ МОГУТ!
ЭТО ОТНОСИТСЯ, НАПРИМЕР,
К ИНЕРТНЫМ ГАЗАМ.



ИНЕРТНЫЙ ГАЗ

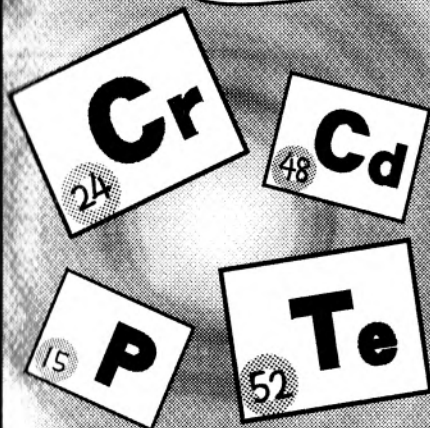
РЕЧЬ ИДЁТ О ТАКИХ ГАЗАХ,
КАК ГЕЛИЙ (**He**), НЕОН (**Ne**), АРГОН (**Ar**),
РАСПОЛОЖЕННЫХ В САМОМ ПРАВОМ
СТОЛБЦЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ.



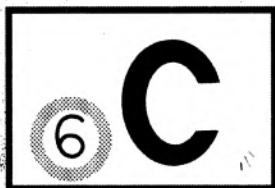
18
2He Гелий
10Ne Неон
18Ar Аргон
36Kr

ЭЛЕМЕНТЫ,
ПРИНАДЛЕЖАЩИЕ
ОДНОМУ СТОЛБЦУ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ, ОБЛАДАЮТ
СХОЖИМИ
СВОЙСТВАМИ.

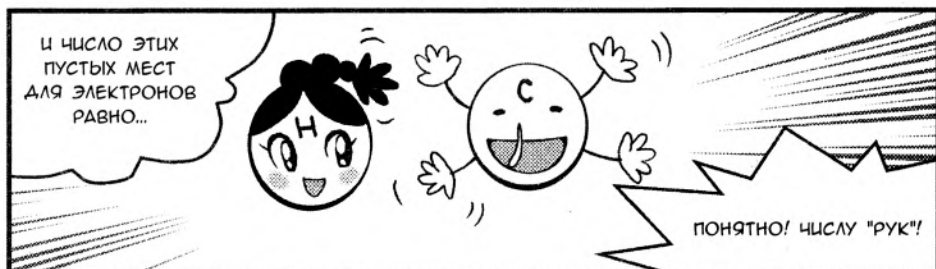
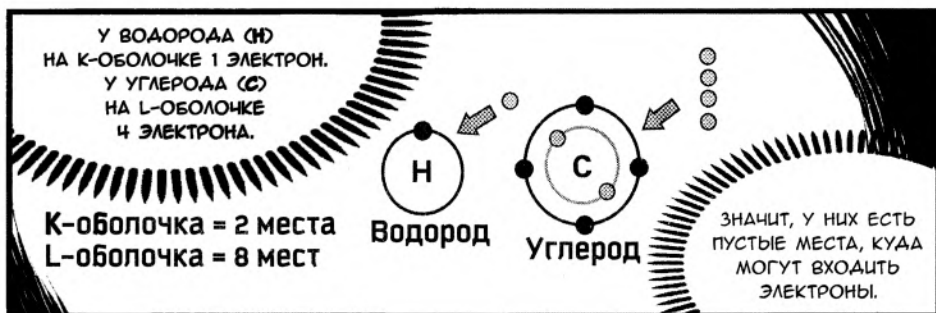
АТОМНЫЙ НОМЕР СОВПАДАЕТ
С КОЛИЧЕСТВОМ ПРОТОНОВ,
КОТОРЫЕ НАХОДЯТСЯ
В ДАННОМ АТОМЕ.



ДРУГИМИ СЛОВАМИ,
ДЛЯ АТОМА УГЛЕРОДА [**C**]
АТОМНЫЙ НОМЕР = ЧИСЛУ ПРОТОНОВ = 6



* На М-оболочке кроме s-орбитали и p-орбиталей имеются пять d-орбиталей, которые могут вмещать в общей сложности 10 электронов, поэтому на М-оболочку может входить до 18 электронов. Правда, в обычных органических соединениях d-орбитали в образовании связей участия не принимают.



ПОГОДИ!
Я ЕЩЁ НЕ ПОЛНОСТЬЮ
ОТПЛАТИЛ ТЕБЕ ЗА НОЧЛЕГ
И ЕДУ!



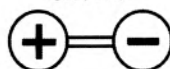
СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ,
ОБРАЗОВАННЫЕ ПОСРЕДСТВОМ ОБЩИХ
ЭЛЕКТРОНОВ, ПО-НАУЧНОМУ
НАЗЫВАЮТСЯ
КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ.

**Ковалентная
связь**



Связаны посредством
общих электронных пар

**Ионная
связь**

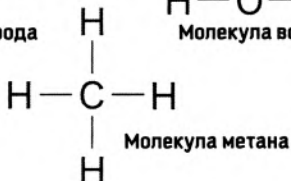


Связаны посредством
электрической силы
притяжения между
+ и - ионами.

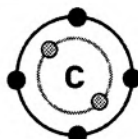
...А!
ЭТИ СТРУКТУРНЫЕ
ФОРМУЛЫ ДАЖЕ МНЕ
ПОНЯТНЫ.

$\text{H}-\text{H}$
Молекула водорода

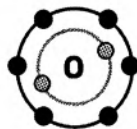
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$
Молекула воды



ОГО, КАГА-КУН! КАК ТЫ БЫСТРО ПОУМНЕЛ!



Углерод



Кислород



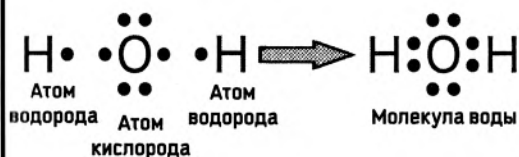
Водород

ТОГДА ПОВТОРИМ
ИЗУЧЕННОЕ СЕГОДНЯ. ЭТОТ РИСУНОК ТЕБЕ
ТОЖЕ, КОНЕЧНО, ПОНЯТЕН.

ФУП







СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ ЛЬЮССА
ПОЗВОЛЯЮТ ВИЗУАЛЬНО ОТОБРАЖАТЬ
МОЛЕКУЛЫ И ЭЛЕКТРОНЫ.

ЗАОРОВО!
ЭТО ОЧЕНЬ НАГЛЯДНО.

ОДНАКО ВЗГЛЯНИ ХОРОШЕНЬКО
ВОТ НА ЭТО.



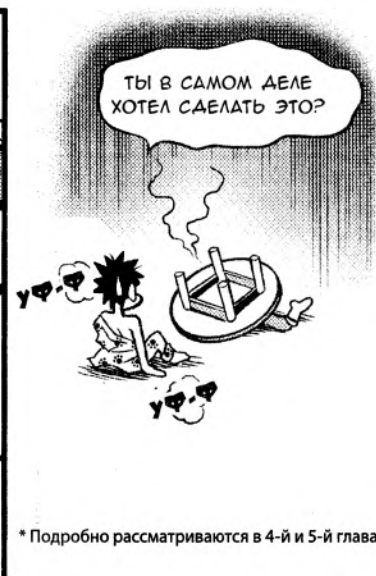
Молекула воды

В ЭТОЙ МОЛЕКУЛЕ ВОДЫ ЧЕТЫРЕ
ЭЛЕКТРОНА ЯВЛЯЮТСЯ ОБЩИМИ
ДЛЯ АТОМОВ ВОДОРОДА
И КИСЛОРОДА...



...НО ОСТАЮТСЯ ЕЩЁ ЧЕТЫРЕ,
ТАК?

А, ТОЧНО.



* Подробно рассматриваются в 4-й и 5-й главах.



КАГА-КУН, А ЧТО ЭТО ТЫ
ТАК ТОРОПИШЬСЯ
В УНИВЕРСИТЕТ?

ХР-ХР-ХР



КАК ТЫ МОЖЕШЬ ОСТАВИТЬ БЕДНОГО
ИНОПЛАНЕТЯНИНА ОДНОГО В ЭТОЙ
ПАРШИВОЙ КОМНАТЕ!

...ТЬФУ, ПРО "ПАРШИ-
ВУЮ КОМНАТУ" -
ЭТО Я СГОРЯЧА.

НЕ УПОДОБЛЯЙ МЕНЯ
НЕПОДЕЛЕННОЙ ПАРЕ
ЭЛЕКТРОНОВ!



НУ... НУ ПОТОМУ, ЧТО Я
СТУДЕНТ.

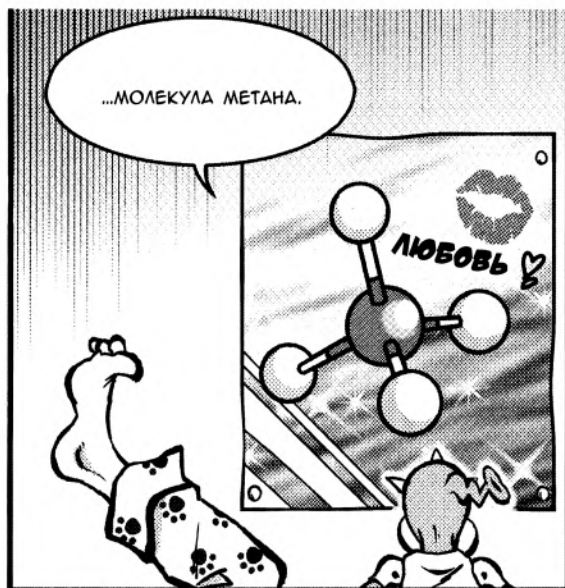
И ЕЩЁ ЭТО
ЕДИНСТВЕННОЕ МЕСТО,
ГДЕ Я МОГУ
ВСТРЕТИТЬСЯ
С НОАЗОМИ-САН...

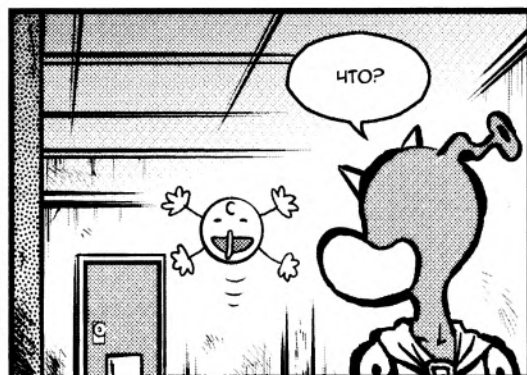
А-АХ, ТАК ТЫ ТУДА ИЗ-ЗА
ДЕВЧОНКИ ХОДИШЬ!
И ЧТО ТЫ НАШЁЛ ХОРОШЕГО
В ЭТОМ КОМКЕ БЕЛКОВ!



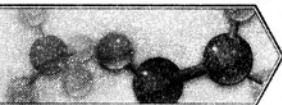
ХАБ

ВОТ СМОТРИ!
ЭТО ПОИСТИНЕ САМАЯ
КРАСИВАЯ ШТУКА
ВО ВСЕЛЕННОЙ...





ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ



СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Центральные части атомов, кроме атома водорода, содержат и положительно заряженные протоны, и не имеющие заряда нейтроны — вместе они образуют атомные ядра. В общем случае атом состоит из ядра, имеющего положительный заряд, и находящихся вокруг ядра электронов, имеющих отрицательный заряд. К примеру, в ядре атома гелия (He) содержатся два протона и два нейтрона.

Обычно положительный заряд атомного ядра равен суммарному отрицательному заряду электронов, поэтому атомы сами по себе электрически нейтральны. Однако если это равновесие нарушается, то весь атом приобретает либо положительный, либо отрицательный заряд. Такие атомы называются *ионами*.

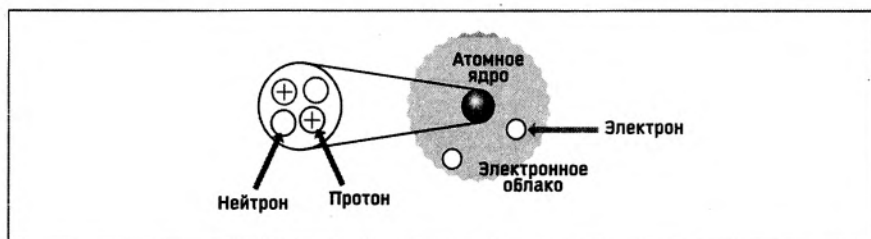


Рис. 1.1. Строение атомов (на примере атома гелия)

Кстати, часто можно увидеть подобную приведённой на рис. 1.2 структуру, в которой электрон вращается на определённом расстоянии от атомного ядра. Это так называемая *боровская модель*.

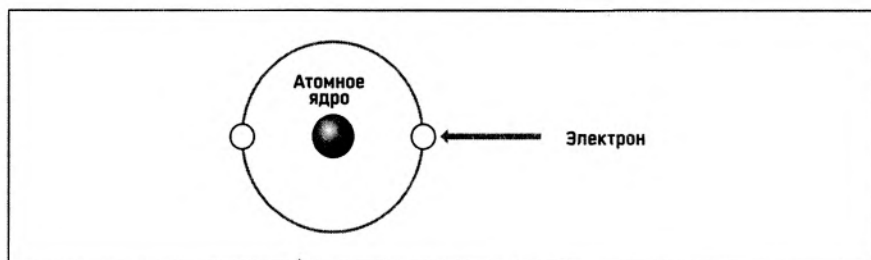


Рис. 1.2. Боровская модель

Однако на самом деле она ошибочна. В действительности электроны не вращаются вокруг атомного ядра подобно тому, как планеты вращаются вокруг Солнца. Как явствует из рис. 1.1, электрон предпочитает существовать на определённом расстоянии от атомного ядра. Говорят, что там «высока вероятность существования электрона». Эту область называют *электронным облаком*. Определённое расстояние означает пребывание электрона в состоянии с определённой энергией.

Существует знаменитая *периодическая система химических элементов*, которую в 1869 году открыл русский исследователь Дмитрий Менделеев. Она показывает, что свойства химических элементов изменяются с определённой периодичностью. В табл. 1.1 приведен её фрагмент, нужный для понимания молекул органических соединений.

Усл. обозн. элемента	Название элемента	Число протонов	Число электронов
H	Водород	1	1
He	Гелий	2	2
Li	Литий	3	3
Be	Бериллий	4	4
B	Бор	5	5
C	Углерод	6	6
N	Азот	7	7
O	Кислород	8	8
F	Фтор	9	9
Ne	Неон	10	10
Na	Натрий	11	11
Mg	Магний	12	12
Al	Алюминий	13	13
Si	Кремний	14	14
P	Фосфор	15	15
S	Сера	16	16
Cl	Хлор	17	17
Ar	Аргон	18	18

Таблица 1.1. Количества протонов и электронов в атомах до 3-го периода в периодической системе химических элементов.

Периоды	1 2												13 14 15 16 17 18 Группы						Инертные газы	
	1	2																		
	1	1H																		
	2	3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F		10Ne
3	11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar		

Рис. 1.3. Периодическая система химических элементов (с 1-го по 3-й периоды)

Если вы поймёте, как периодическая система отражает строение атома каждого из химических элементов, то вам станут ясны и принципы образования химических связей. С этой точки зрения самими важными химическими элементами являются закрашенные серым цветом в табл. 1.1 или расположенные в крайнем правом столбце рис. 1.3 гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar). Это так называемые *инертные газы* (другое название — *редкие*, или *благородные газы*). Они не соединяются с другими атомами, то есть не образуют молекул*. Причина заключается в количестве электронов, содержащихся в этих атомах. В строении органических молекул, реакциях между ними важную роль играет количество электронов. Почему? Дело в том, что атомы связываются с другими атомами посредством электронов. Как видно из табл. 1.1, количество электронов в закрашенных серым цветом атомах инертных газов составляет 2, 10, 18, то есть каждый раз увеличивается на 8. Число 8 и является ключом к разгадке. Впоследствии мы раскроем этот секрет, размышляя об электронах, которые являются одним из компонентов атома.

Орбитали и электронная конфигурация

Как говорилось выше, в разделе «Строение атомов», электроны существуют в определённых областях вокруг атомного ядра, характеризующихся фиксированными уровнями энергии. Эти области называют *орбиталями*. Название «орбиталь» заставляет предположить, что электрон вращается по фиксированной орбите вокруг атомного ядра, как на рис. 1.2, но надо отметить, что это не соответствует действительности. Кстати, что, по-вашему, означает увеличение числа электронов в атомах при движении сверху вниз по табл. 1.1? Легко представить, что для увеличения числа электронов требуется увеличение числа орбиталей, на которые эти электроны могут войти. Эти орбитали определяются в соответствии с двумя нижеприведёнными моментами.

* Строго говоря, это не совсем так, однако здесь подобное утверждение используется для упрощённого представления молекул органических соединений.

Во-первых, энергия орбиталей атома, на которые могут входить электроны, является дискретной, а не непрерывной величиной — существует некоторое количество фиксированных значений энергии. Они называются *K-оболочкой*, *L-оболочкой*, *M-оболочкой*, начиная с состояния с самой низкой энергией; их можно уподобить 1-му, 2-му и 3-му этажам дома. С одной только разницей: переход с одного «этажа» на другой осуществляется не как в доме, где нужно пройти по лестнице, а сразу же, одновременно. В атоме между 1-м и 2-м «этажами» нет непрерывного связующего пути, подобного лестнице.

Кроме энергии у орбитали есть ещё одна важная характеристика — форма области, внутри которой существует электрон. Есть два типа таких форм. Первая называется *s-орбиталью*; это сфера с атомным ядром в центре (см. рис. 1.4). Как и у любой сферы, у неё нет направленности. Ещё одна форма — *p-орбиталь*, которая простирается в трёх взаимно перпендикулярных направлениях *x*, *y* и *z* (см. рис. 1.5). Таким образом, *p*-орбиталь имеет определённую направленность, что отличает её от *s*-орбитали.



Рис. 1.4. Форма и симметрия *s*-орбитали

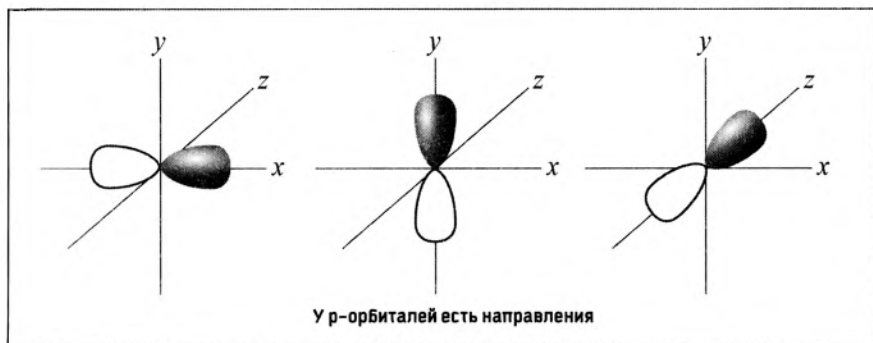


Рис. 1.5. Форма и симметрия *p*-орбиталей

В атоме существуют такие оболочки, которые одновременно содержат несколько типов орбиталей. На К-оболочке, у которой самая низкая энергия, есть только s-орбиталь, которая обозначается 1s (цифра «1» соответствует К-оболочке.) На L-оболочке, следующей по величине энергии, есть два типа орбиталей — 2s и 2p («2» означает L-оболочку). Поскольку среди p-орбиталей существуют орбитали, простирающиеся в трёх направлениях x , y и z , там возможны четыре типа орбиталей — 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Однако энергия 2p-орбиталей немного выше, чем 2s-орбитали. На орбитали входят электроны, формируя атом; при этом электроны заселяются по порядку, начиная с орбиталей с низкой энергией. Таким образом, орбитали заполняются в следующем порядке: 1s, 2s, 2p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Можно сказать, что «жилыцы»-электроны заселяют атом начиная с первого «этажа».

	Энергия	Электронные оболочки	Типы орбиталей (типы «комнат»)		
3 этаж	Высокая ↓ Низкая	М-оболочка	3s	3p ($3p_x$, $3p_y$, $3p_z$)	3d [5 «комнат»]
2 этаж		L-оболочка	2s	2p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)	
1 этаж		К-оболочка	1s		

На 1-м «этаже» есть только одна «комната» под названием 1s, а на 2-м «этаже» — четыре комнаты. Однако можно, наверное, сказать, что три из этих четырёх «комнат» находятся чуть-чуть повыше. Аналогично на 3-м «этаже» (соответствует М-оболочке) также расположены четыре «комнаты» (то есть орбитали): 3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$. Таким образом, орбитали заселяются электронами, однако при этом действует важное правило. Оно называется *принципом запрета Паули* и заключается в том, что в одной «комнате» может быть не более двух «жильцов». Причём если двое селятся вместе, то у них должен быть разный спин.

Спин (электронный спин) — это свойство вращения электрона; оно может быть двух типов в зависимости от направления вращения. Следовательно, в одной «комнате» могут поселиться двое «жильцов» с различным направлением вращения. Это называется *образованием пары*. Подобным образом электроны заселяются по порядку и формируют атом. Однако для p-орбиталей существует три типа состояний с одинаковой энергией. При этом пары образуются не сразу — сначала электроны по одному заполняют другие «комнаты», и только после того, как каждую из «комнат» заселит один электрон, в одну из них может подселиться второй, образуя, таким образом, электронную пару. Это называется *правилом Хунда*. В соответствии с вышеприведёнными правилами в табл. 1.2 сведены электронные конфигурации каждого из атомов.

			К-оболочка	L-оболочка					M-оболочка			
												
Атомный номер	Обозн. хим. эл.	Название хим. эл.	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z		3s	3p _x	3p _y	3p _z
1	H	Водород	1									
2	He	Гелий	2									
3	Li	Литий	2	1								
4	Be	Бериллий	2	2								
5	B	Бор	2	2	1							
6	C	Углерод	2	2	1	1						
7	N	Азот	2	2	1	1	1					
8	O	Кислород	2	2	2	1	1					
9	F	Фтор	2	2	2	2	1					
10	Ne	Неон	2	2	2	2	2					
11	Na	Натрий	2	2	2	2	2	1				
12	Mg	Магний	2	2	2	2	2	2				
13	Al	Алюминий	2	2	2	2	2	2	1			
14	Si	Кремний	2	2	2	2	2	2	1	1		
15	P	Фосфор	2	2	2	2	2	2	1	1	1	
16	S	Сера	2	2	2	2	2	2	2	1	1	
17	Cl	Хлор	2	2	2	2	2	2	2	2		
18	Ar	Аргон	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Максимум 2 электрона

Максимум 6 электронов

Максимум 8 электронов

Таблица 1.2. Атомы и электронные конфигурации до 3-го периода периодической системы химических элементов

Как ясно из табл. 1.2, К-оболочку могут заселить максимум 2 электрона, а L- и M оболочка — максимум по 8 электронов*. А теперь проясним, как зависят друг от друга эти электронные конфигурации и химические связи.

* На M оболочке есть ещё пять других орбиталей, которые называются d-орбиталями. Так как каждую из d-орбиталей могут заселить по 2 электрона, всего они могут вместить 10 электронов, и если суммировать их с 8 электронами, которые могут заселить s- и p-орбитали, то получится всего 18. Однако в обычных органических соединениях d-орбитали не участвуют в образовании связей, поэтому здесь они не приводятся.

sp^3 -гибридные орбитали и одинарные связи

Молекула водорода образуется в результате перекрытия двух $1s$ -орбиталей, как показано на рис. 1.6. Наличие этого перекрытия означает формирование ковалентной связи. Так как s -орбиталь имеет сферическую форму, перекрытие с орбиталью другого атома будет одинаковым с любого направления. Однако, как уже было отмечено выше, p -орбитали простираются в направлениях x , y и z , поэтому самым эффективным будет перекрытие, происходящее с направления наибольшей ширины орбитали. Следовательно, определяются направления образования связей, что влияет на пространственную форму молекул. До этого момента, говоря об образовании ковалентной связи, мы совершенно не учитывали пространственную структуру молекул, однако молекула — это трёхмерный объект. Чем же определяется её пространственная структура? В общем случае — направленностью перекрытия орбиталей атомов.

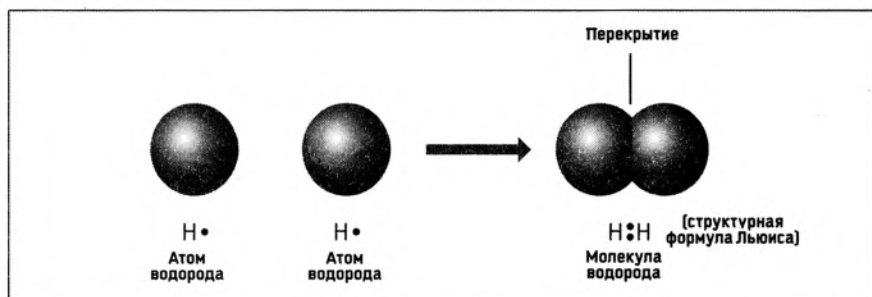


Рис. 1.6. Образование молекулы водорода благодаря перекрытию $1s$ -орбиталей атомов водорода

На L -оболочке атома углерода есть s - и p -орбитали. С использованием этих орбиталей образуются химические связи. Считается, что в образовании связей между атомом углерода и другими атомами участвуют $2p$ -орбитали L -оболочки атома углерода из табл. 1.2. Следовательно, исходя из направлений распределения вероятностей нахождения электронов p -орбиталей, можно предположить, что связи «углерод–водород» в молекуле метана будут взаимно перпендикулярны.

Однако в действительности молекула метана имеет структуру правильного тетраэдра. Другими словами, атом углерода имеет четыре эквивалентные «руки».

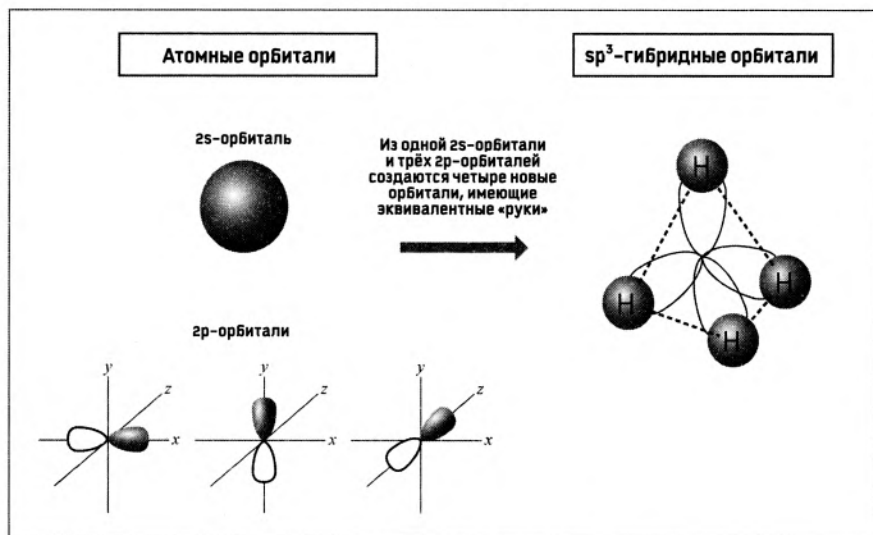


Рис. 1.7. Формирование sp^3 -гибридных орбиталей из $2s$ -орбитали и $2p$ -орбиталей

Получается, что орбитали простираются от атома углерода в четырёх эквивалентных направлениях. Чтобы объяснить наличие таких орбиталей, полагают, что $2s$ -орбиталь и все три $2p$ -орбитали L-оболочки преобразуются в четыре новые взаимно эквивалентные орбитали, которые, в свою очередь, участвуют в образовании ковалентных связей. Эти новые орбитали называют sp^3 -гибридными орбиталями (рис. 1.7). Связи, образуемые ими, являются *одинарными связями*.

Это может показаться не очень понятным, но нужно помнить о том, что мир атомов чрезвычайно мал. Размер атома зависит от конкретного химического элемента; будем считать, что он приблизительно равен 10^{-10} м в радиусе. Мы довольно часто опираемся в своих представлениях на привычный для нас физический мир, но было бы неверно брать за основу макромир и «примерять» его правила на микрочастицы. В науке это неприемлемо. Природу мало волнуют представления человека о ней — следовательно, научное мышление заключается в принятии новых идей и подходов, а также в умении вырабатывать их. Это относится и к идеям, о которых пойдёт речь в этой книге.

Кулинария с точки зрения органической химии

В человеческой жизни органические соединения просто незаменимы. Посмотрите вокруг! Как органические соединения поддерживают нашу жизнь? Если вдуматься, приготовление пищи — тоже своего рода химический опыт. Поясним это на примере выпечки хлеба. Здесь требуются такие ингредиенты, как мука, дрожжи, сахар, соль, вода и прочее. Важна также последовательность действий — сначала смешивают муку, дрожжи и другие компоненты, затем добавляют немного воды и месят тесто, продолжая вливать воду — постепенно оно становится упругим, растягивается.

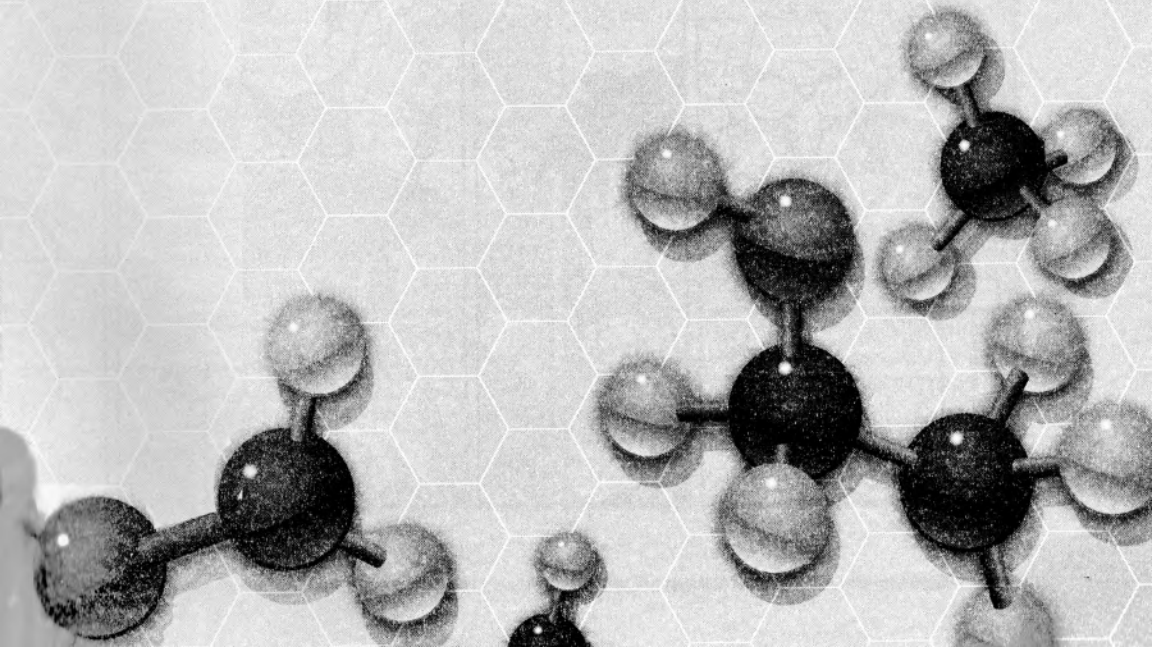
Это происходит благодаря особенностям ингредиентов: ведь использование песка вместо муки не даст такого же результата. Кроме того, важны условия нашего «опыта»: согласно рецепту выпечки хлеба, нужно держать тесто при температуре около 36°C , чтобы оно поднялось. Именно тогда начинается химическая реакция брожения, вызванная работой ферментов (катализаторов, необходимых для нормального протекания химических реакций внутри живых организмов), которые находятся внутри клеток микроорганизмов под названием *дрожжи*. Ферменты представляют собой белки, поэтому им требуются соответствующая влажность и подходящая температура — около 36°C . К исходному сырью добавляют различные вещества (в терминах химии их можно назвать реагентами) и, регулируя температуру, управляют протеканием реакции. Если все необходимые условия соблюдены, то реакция протекает без отклонений и приводит к замечательному результату — у нас получается вкусный хлеб.

Подведём итоги. Главный компонент химической реакции — мука, содержащая множество связанных друг с другом молекул глюкозы. Такое вещество называется *крахмалом*. Кроме того, в ней содержатся белки, образованные из многочисленных молекул аминокислот, связанных друг с другом, а также большое количество других веществ. Кроме того, как уже говорилось, в реакции участвуют ферменты — особого рода белки. И глюкоза, и белки относятся к органическим соединениям. Таким образом, кулинарное мастерство — не что иное, как умение ставить опыты по органической химии!

ГЛАВА

2

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



2.1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ОПРЕДЕЛЯЮТ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ПО ЭТОЙ ПРИЧИНЕ
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
 ПРЕВРАЩАЕТСЯ
 В $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
 ПАЛЬМИТИНОВАЯ
 (ГЕКСАДЕКАНОВАЯ) КИСЛОТА



ЭХ... А Я ТАК НАДЕЯЛСЯ.
 НО, КАК ВСЕГДА, НИЧЕГО
 НЕ ПОНЯТНО...



ВПРОЧЕМ,
 ОСНОВНАЯ
 ЦЕЛЬ МОЕГО
 ПОСТУПЛЕНИЯ
 В УНИВЕРСИТЕТ
 ДРУГАЯ...

ЗЫРК



АХ, МОЯ ЛЮБИМАЯ
 НОАЗОМИ-САН!...







...ТО ЕСТЬ, КОГДА, НАПРИМЕР, АТОМ УГЛЕРОДА СВЯЗЫВАЕТСЯ С АТОМОМ ВОДОРОДА, ЭТО ТОЖЕ ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ГРУППА?



ВЕРНО!

ОНИ НАЗЫВАЮТСЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ГРУППАМИ, ИЛИ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ.



ЭТО ЧТО-ТО ВРОДЕ СКЕЛЕТА, КОТОРЫЙ ОБЯЗАТЕЛЬНО СОДЕРЖИТСЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ.

КСТАТИ, ЧТО ОЗНАЧАЕТ ЭТА БУКВА R?

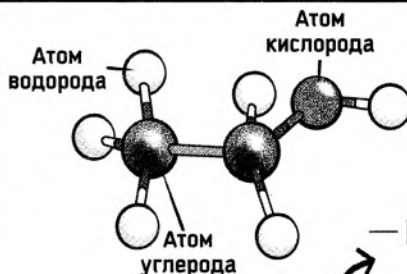
R

Углеводородный остаток (радикал)

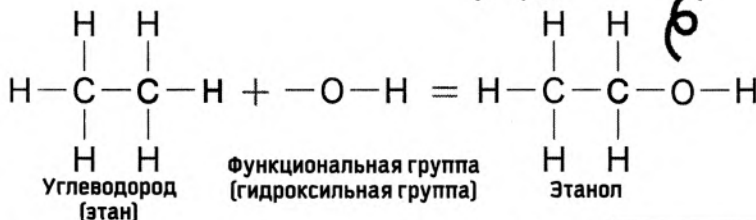
Функциональная группа

ТАК ЧИОГДА ОБОЗНАЧАЮТ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ.

НАПРИМЕР, ЕСЛИ ОДИН ИЗ АТОМОВ ВОДОРОДА В ЭТАНЕ ЗАМЕНИТЬ НА ГИДРОКСИЛЬНУЮ ГРУППУ, ОБРАЗОВАННУЮ АТОМОМ КИСЛОРОДА И АТОМОМ ВОДОРОДА...



ДО СВЯЗАНИЯ!



Приведена формальная схема — не настоящая химическая реакция; рассматривается вариант структуры органического соединения для объяснения принципов номенклатуры в дальнейшем. Углеводород — этан; алкильный радикал без одного атома водорода ($\text{—C}_2\text{H}_5$) — этил; итоговое вещество — этиловый спирт, а по общепринятой заместительной номенклатуре — этанол. — Прим. ред.

...ТО ПОЛУЧИТСЯ ОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПОД НАЗВАНИЕМ ЭТАНОЛ!

КРОМЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ
ЕСТЬ МНОГО ДРУГИХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП!
ВОТ НАИБОЛЕЕ ТИПИЧНЫЕ ИЗ НИХ.



Названия функциональных групп		Структуры функц. групп	Названия орг. соединений
Углеводородные группы		—C—C—	Алканы
		C=C	Алкены
		$\text{—C}\equiv\text{C—}$	Алкины
Гидроксильная группа		—C—O—H	Спирты
		Ar—O—H (Ar = ароматическое кольцо)	Фенолы
Простая эфирная связь		—C—O—C—	Простые эфиры (этеры)
Карбонильная группа C=O	Формильная (альдегидная) группа	—C=O H	Альдегиды
	Карбоксильная группа	—C=O O—H	Карбоновые кислоты
	Сложная эфирная связь	—C=O O—R (R = алкильная группа)	Сложные эфиры (эстеры)
Аминогруппа		—C—N— R, R' (R = H или алкильная группа)	Амины

ВОТ КАК?
КАКИЕ
РАЗНООБРАЗНЫЕ
СВЯЗИ...

Ar: указывает на бензол и его производные,
обладающие особой устойчивостью.

ПОТОМУ ЧТО, КАК Я УЖЕ ГОВОРИЛ,
АТОМ УГЛЕРОДА ИМЕЕТ ЦЕЛЫХ
ЧЕТЫРЕ "РУКИ".



НЕЗАНЯТЫЕ РУКИ
СВЯЗЫВАЮТСЯ С РАЗЛИЧНЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ,
БЛАГОДАРЯ ЧЕМУ РОЖДАЮТСЯ
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
С РАЗНООБРАЗНЫМИ
СВОЙСТВАМИ
И ОСОБЕННОСТЯМИ!

R
Углеродородный
остаток (радикал) Функциональные
группы



ВЗГЛЯНИ!
ЗДЕСЬ ПОКАЗАНЫ СЛУЧАИ
ПРИСОЕДИНЕНИЯ РАЗНЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
К ОДНОМУ И ТОМУ ЖЕ
УГЛЕВОДОРОДНОМУ РАДИКАЛУ
 $-\text{CH}_3$ (МЕТИЛУ)...

Углеродная цепь радикала
может быть длинной и раз-
ветвленной, функциональ-
ные группы могут присо-
единяться к нему в разных
местах. Некоторые назва-
ния здесь построены по
принципу, не рассматрива-
емому в книге в дальней-
шем. — Прим. ред.

...ОДНАКО И **ЭТАНОЛ**,
ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ КАК ТОПЛИВО
ДЛЯ СПИРТОВОЙ ГОРЕЛКИ,
И **АЦЕТАЛЬДЕГИД***, КОТОРЫЙ
СЧИТАЕТСЯ ОДНИМ ИЗ ВРЕДНЫХ
ВЕЩЕСТВ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ
АТМОСФЕРУ В ПОМЕЩЕНИЯХ...



...И УКСУСНАЯ КИСЛОТА -
ИНГРЕДИЕНТ СТОЛОВОГО
УКСУСА - ВСЕ ОНИ
ИМЕЮТ ОТЛИЧНЫЕ ДРУГ
ОТ ДРУГА СВОЙСТВА.

* II этом плане широко известен формальдегид HCHO , но ацетальдегид тоже является одним из основных факторов.



2.2. НАИМЕНОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОЮЗ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

НА ТВОЁ СЧАСТЬЕ,
СУЩЕСТВУЕТ ВОТ ТАКАЯ
ОРГАНИЗАЦИЯ!



Сокращённо **ЦЮПАК**
(ИУРАС)

ЧТО ЭТО ТАКОЕ?
UNIVERSAL CENTURY*?
ИЛИ НАЗВАНИЕ
РЕСТЛИНГ-ПРОМОУШЕНА**?



АА-А...
ПОХОЖЕ,
ТЫ И В
АНГЛИЙСКОМ
НЕ СИЛЕН!



ЭТО НАЗВАНИЕ
СЕРЬЁЗНОЙ НАУЧНОЙ
ОРГАНИЗАЦИИ.
INTERNATIONAL UNION
OF PURE AND APPLIED
CHEMISTRY (ИУРАС) -
МЕЖДУНАРОДНЫЙ
СОЮЗ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ.



ОНА РАЗРАБАТЫВАЕТ И ПОДДЕРЖИВАЕТ **НОМЕНКЛАТУРУ**
ЦЮПАК - ПРАВИЛА ПРИСВОЕНИЯ НАЗВАНИЙ ВСЕМ
ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ, ВКЛЮЧАЯ ОРГАНИЧЕСКИЕ.



Обычно углеводородный фрагмент, основу которого составляет цепь углеродных атомов, служит основой названия органического соединения; функциональные группы рассматриваются как заместители водорода (заместительная номенклатура). — Прим. ред.

ОДНАКО, ЧТОБЫ
ПОНЯТЬ ЭТИ ПРАВИЛА,
НАДО ХОРОШО
РАЗБИРАТЬСЯ
В СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛ.



АА?. ВЫХОДИТ, ВСЁ-ТАКИ
ПРИДАЁТСЯ ПОПОТЕТЬ...

* Universal Century, UC (Вселенский Век) — гипотетическая Вселенная или система летоисчисления для аниме-франчайзинга Gundam.

** Рестлинг-промоушен — компания, организующая рестлинг-шоу.



...И ПРИСВАИВАЮТ ИМЯ,
ПОКАЗЫВАЮЩЕЕ,
СКОЛЬКО ТАМ АТОМОВ
УГЛЕРОДА И КАК ОНИ
СВЯЗАНЫ, А ЗАТЕМ...

Метил
- H₃C
+

**Функциональная
группа**

...ЕСЛИ ИМЕЮТСЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ГРУППЫ, ДОБАВЛЯЮТ
СЛОВО, УКАЗЫВАЮЩЕЕ
НА ИХ СУЩЕСТВОВАНИЕ
И МЕСТА
ПРИСОЕДИНЕНИЯ.

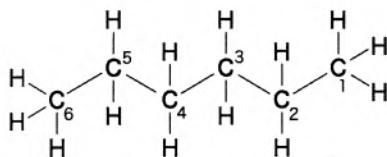
ПОНИМАЮ, ЗВУЧИТ
СТРАННОВАТО.
НА ПРАКТИКЕ ВСЁ
ГОРАЗДО ПРОЩЕ.
ПРИСТУПИМ!

1	Мета- (metha-)
2	Эта- (etha-)
3	Пропа- (propa-)
4	Бута- (buta-)
5	Пента- (penta-)
6	Гекса- (hexa-)
7	Гепта- (hepta-)
8	Окта- (okta-)
9	Нона- (nona-)
10	Дека- (deca-)

СНАЧАЛА
ПОСЧИТАЕМ, СКОЛЬКО
АТОМОВ УГЛЕРОДА
СОДЕРЖИТСЯ
В УГЛЕРОДНОМ
СКЕЛЕТЕ МОЛЕКУЛЫ...

...И ПО ЭТОМУ
ЧИСЛУ ВЫБЕРЕМ
НАЧАЛО ИМЕНИ
ОРГАНИЧЕСКОГО
СОЕДИНЕНИЯ.

НАПРИМЕР, В ГЕКСАНЕ ШЕСТЬ АТОМОВ УГЛЕРОДА,
ПОЭТОМУ ЕГО ИМЯ НАЧИНАЕТСЯ С "ГЕКСА-" ("НЕХА").



Гекса-(гекса-)
(число атомов
углерода)

+

-н (-не)
["н" обозначает
углеводород]

→

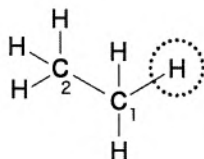
Гексан (hexane)
(название по ИЮПАК)



ДОБАВИВ В КОНЦЕ "-н" ("NE") -
УКАЗАНИЕ НА УГЛЕВОДОРОД* -
ПОЛУЧАЕМ НАЗВАНИЕ "ГЕКСАН" (HEXANE).

* Строго говоря, «насыщенный
(или предельный) углеводород».

А ВОТ КАК МЫ РАССУЖДАЕМ
В СЛУЧАЕ С ЭТАНОЛОМ.

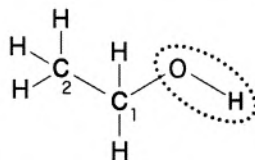


(eth ane)



(eth a) (ne)

СПЕРВА, КАК ПОКАЗАНО НА СХЕМЕ СЛЕВА,
НАЙДЕМ "ЭТА-" (ETHA-)...



...А ЗАТЕМ ВМЕСТО "-н" (-NE) -
ОБОЗНАЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО
СОЕДИНЕНИЯ -
ПОДАСТАВИМ "-НОЛ" (-NOL),
ОЗНАЧАЮЩЕЕ СПИРТ.



17-Ю (В СТАРОМ ВАРИАНТЕ 7-Ю) ГРУППУ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НАЗЫВАЮТ ГАЛОГЕНАМИ, И ТАКИМ СОЕДИНЕНИЯМ, КАК **ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**, ИМЕНА ПРИСВАИВАЮТСЯ ПО ДРУГОЙ МЕТОДИКЕ.

F	Фтор	фтор- (fluoro-)
Cl	Хлор	хлор- (chloro-)
Br	Бром	бром- (bromo-)
I	Йод	йод- (iodo-)

СНАЧАЛА НАЗНАЧАЕМ
ИМЯ УГЛЕРОДНОМУ СКЕЛЕТУ
МОЛЕКУЛЫ, КАК Я ПОКАЗАЛ РАНЕЕ...

...А ЗАТЕМ ПРИСВАИВАЕМ ИМЯ
В СООТВЕТСТВИИ
С СОДЕРЖАЩИМСЯ ГАЛОГЕНОМ.



СХЕМАТИЧНО ЭТО
ВЫГЛЯДИТ ВОТ ТАК.

ВСЕ ОСТАЛЬНЫЕ ПРАВИЛА
ПРИСВОЕНИЯ ИМЕН СВЕДЕНЫ
В ЭТУ МАЛЕНЬКУЮ ТАБЛИЦУ.

Название соединения	Правила присвоения имён
Спирты	(1) Простые спирты. Добавить к названию алкана суффикс "-ол" (-ol). (2) Если гидроксильная группа не является старшей: гидокси- (hydroxy-) + название алкана
Альдегиды	(1) Добавить к названию алкана суффикс "-аль" (-al). (2) Если формильная группа не является старшей: добавить к названию алкана приставку "формил-".
Кетоны	(1) Добавить к названию алкана суффикс "-он" (-one). (2) Название алкильных групп + "кетон" (ketone).
Карбоновые кислоты	(1) Добавить к названию алкана "-овая" + слово "кислота". (2) Карбоновые кислоты с двумя гидроксильными группами называют "дикарбоновыми кислотами".

УРА!
СТОИТ ТОЛЬКО ЭТО ЗАПОМНИТЬ,
И ВСЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ...

НЕТ, ПОДОЖДИ!
НА САМОМ ДЕЛЕ ЕСТЬ
ЕЩЁ КОЕ-ЧТО...

БА-БАХ!

НЕТ, ПОДОЖДИ!
НА САМОМ ДЕЛЕ
ЕСТЬ ЕЩЁ КОЕ-ЧТО...

ЧИСТАЯ ПРАВДА! САМОЕ
ПОСЛЕДНЕЕ!!! НЕ ВОЛУЙСЯ!

ЭТО СУЩИЙ ПУСТЯК
ПО СРАВНЕНИЮ С ТЕМ,
ЧТО ТЫ УЖЕ ИЗУЧИЛ...

ТЫК...

* Приставка «цикло-» обозначает «кольцо».

** (см. стр. 129 (глава 4).



ЧТО С ТОБОЙ,
САКААЗАКИ-КУН?

БАЦ



МОЛОДЕЦ!
ОТЛИЧНО СРАБОТАНО!

СКОК



АА-АА!
ЧТОБЫ ОНИ
НЕ МЕШАЛИ ТЕБЕ
ЗАНИМАТЬСЯ...

А-А-А!

...Я ПРИКАЗАЛ СВОЕМУ
ПОМОЩНИКУ-УГЛЕРОДИКУ
УСПИТЬ
ВСЮ АУДИТОРИЮ.



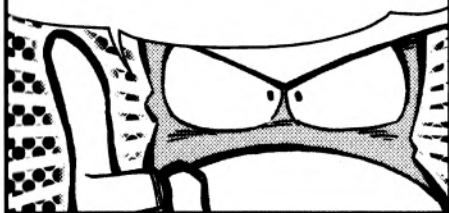
И ДАЖЕ НОДЗОМИ-САН?!

НЕ ВОЛНУЙСЯ. НА НЕЁ ТОЖЕ
ПОДЕЙСТВОВАЛО СНОТВОРНОЕ.
НИЧЕГО СТРАШНОГО!

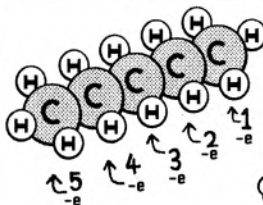


ИТАК, ЧТОБЫ МОИ УСИЛИЯ НЕ ПРОПАЛИ ДАРОМ,
СОСРЕДОТОЧЬСЯ НА ТОМ, ЧТО Я СКАЖУ!
ОСТАЛСЯ ВСЕГО ОДИН ШАЖОК!!

НАША ПОСЛЕДНЯЯ ТЕМА – МЕСТА
ПРИСОЕДИНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ГРУПП К УГЛЕРОДНОМУ СКЕЛЕТУ
МОЛЕКУЛЫ.



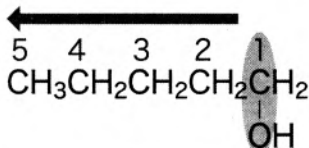
НА САМОМ ДЕЛЕ СВЯЗИ У РАЗНЫХ
МОЛЕКУЛ ОБРАЗУЮТСЯ В РАЗНЫХ МЕСТАХ.



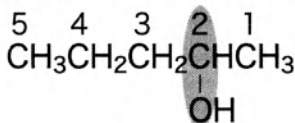
КУДА БЫ
ПРИСОЕДИ-
НИТЬСЯ?



ДЛЯ ИХ ОБОЗНАЧЕНИЯ УГЛЕРОДНУЮ ЦЕПЬ
НУМЕРУЮТ, ОПРЕДЕЛЯЯ НОМЕР ПОЗИЦИИ
ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ...



1-я 1-ПЕНТАНОЛ
ПОЗИЦИЯ



2-я ... 2-ПЕНТАНОЛ
ПОЗИЦИЯ

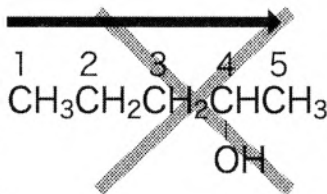
...и в НАЗВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО
СОЕДИНЕНИЯ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
ГРУППОЙ в СМЕЩЕННОЙ ПОЗИЦИИ
ДОБАВЛЯЮТ НОМЕР ЭТОЙ ПОЗИЦИИ.

ОДНАКО ЕСТЬ ОДНО ПРАВИЛО,
ВВЕДЁННОЕ С ТОЙ ЦЕЛЬЮ, ЧТОБЫ
НОМЕРОВ ПОЛОЖЕНИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ГРУПП БЫЛО КАК МОЖНО МЕНЬШЕ.



ВОТ КАК?.. НЕ ПОТОМУ ЛИ
НУМЕРАЦИЯ ОТ ОДНОГО ДО ПЯТИ
ИДЁТ СПРАВА НАЛЕВО?

ЧАСТО ДОПУСКАЮТ ВОТ
ТАКУЮ ОШИБКУ, ПОЭТОМУ
БУДЬ ВНИМАТЕЛЕН!



НУ ЧТО Ж, КАГА-КУН! ВОТ ТЫ
И ОСВОИЛ ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ!

АА-А... ТЕПЕРЬ
КАЖЕТСЯ, ЧТО ВСЁ
ТАК ПРОСТО!

А, ХА, ХА, ХА

СТРАННО...
ТОЛЬКО СЕЙЧАС
ЗАМЕТИЛ, ЧТО ВСЯ
АУДИТОРИЯ СПИТ...
А ТЕ ДВОЕ БОЛТАЮТ
ДРУГ С ДРУГОМ
КАК НИ В ЧЁМ
НЕ БЫВАЛО...

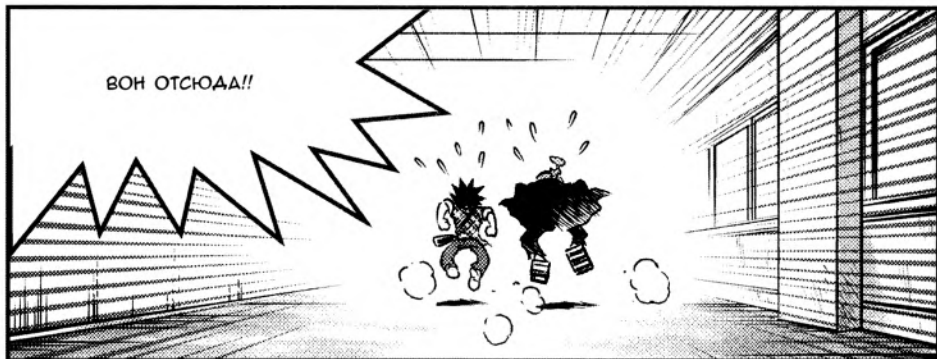
БЕДА!
Я ЗАБЫЛ УСЫПИТЬ
ПРОФЕССОРА!

НЕУЖЕЛИ МОИ ЛЕКЦИИ НАСТОЛЬКО
НЕИНТЕРЕСНЫ?!!

ВО ИМЯ
УГЛЕРОДА!!!

ЖАХ!!

ВОН ОТСЮДА!!



ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Двойные и тройные связи

Существует три способа образования связи между двумя атомами углерода: если каждый из атомов углерода держит партнёра только одной «рукой», то получается одинарная связь, если двумя «руками» — двойная связь, а если тремя — тройная связь. На рис. 2.1 показаны самые типичные соединения. Атом углерода в молекуле этана с одинарными связями имеет четыре связи, эквивалентно простирающиеся в трёхмерном пространстве. Атом углерода в молекуле этилена имеет три эквивалентные связи, лежащие в одной плоскости. Далее, атом углерода в молекуле ацетилена имеет две связи, лежащие на одной линии. Чем же отличаются друг от друга эти три типа связей? Отличие этих связей «углерод–углерод» можно чётко определить путём реакции присоединения водорода.

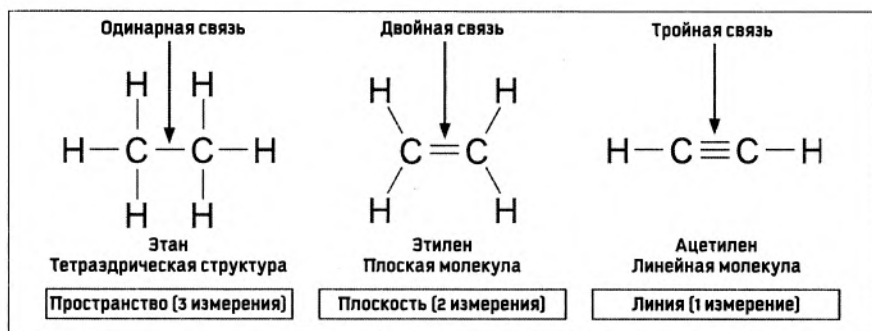


Рис. 2.1. Пространственная структура молекул, имеющих одинарные, двойные или тройные связи

На рис. 2.2 показано превращение ацетилена в этан путём реакции присоединения водорода. Подробности приведены в главе 5, где рассказывается о реакциях органических соединений. Здесь отмечу, что даже если опять добавить водород к образовавшемуся этану, ничего не произойдёт. В молекуле этилена одна из двух связей «углерод–углерод» такая же, как одинарные связи (σ -связи) в молекуле этана, но вторая из них может реагировать с водородом (реакция присоединения), чем отличается от связей в молекуле этана. Эту связь называют π -связью. Кроме того, характер реакции, показанной на рис. 2.2, говорит о том, что одна связь из тройной связи «углерод–углерод» в молекуле ацетилена является σ -связью, а две другие — π -связями. При этом все связи «углерод–водород» в этих молекулах являются σ -связями.

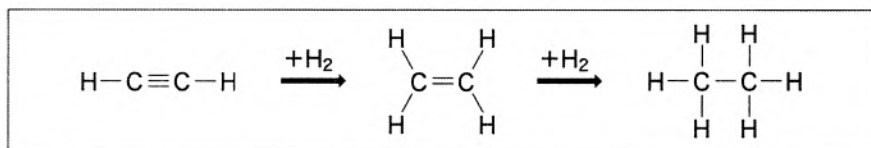


Рис. 2.2. Превращение ацетилен в этилен и этан в реакциях присоединения водорода

Теперь поразмышляем о том, из каких же связей состоят двойные и тройные связи. Формирование этих связей можно рассматривать с той же точки зрения, что и sp^3 -гибридизацию. В случае двойной связи три σ -связи (сигма-связи), лежащие в одной плоскости, образуются sp^2 -гибридными орбиталями, которые формируются из одной $2s$ -орбитали и двух $2p$ -орбиталей. В случае тройной связи две σ -связи образуются sp -гибридными орбиталями, которые формируются из одной $2s$ -орбитали и одной $2p$ -орбитали. Однако для двух вышеперечисленных связей ещё остаются нерассмотренными орбитали и электроны. В двойной связи это один электрон на $2p$ -орбитали, а в тройной связи — по одному электрону на двух $2p$ -орбиталях.

Что же происходит с ними? Как показано на рис. 2.3 и 2.4, они образуют связи благодаря общим электронным парам, возникающим при наложении боковых поверхностей p -орбиталей. Эти связи называются π -связями (пи-связями), а электроны, участвующие в их образовании, — π -электронами. Электроны, участвующие в образовании σ -связей, называются σ -электронами. Как видно из рисунков, область наложения орбиталей в π -связи меньше, чем в σ -связи. По этой причине π -связь слабее σ -связи. Кроме того, π -электроны, образующие π -связь, простираются за пределы плоскости молекулы, поэтому к ним приближаются такие соединения, как молекулы водорода, стремящиеся заполучить электроны, что вызывает реакцию, приведённую на рис. 2.2.

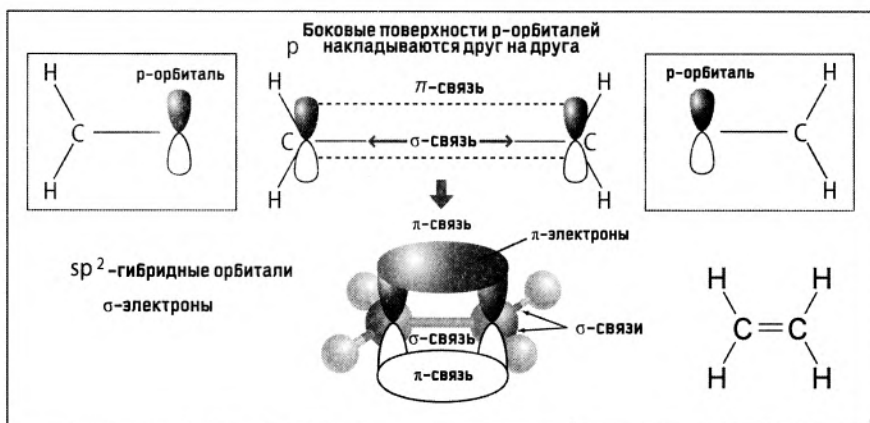


Рис. 2.3. Двойная связь в молекуле этилена

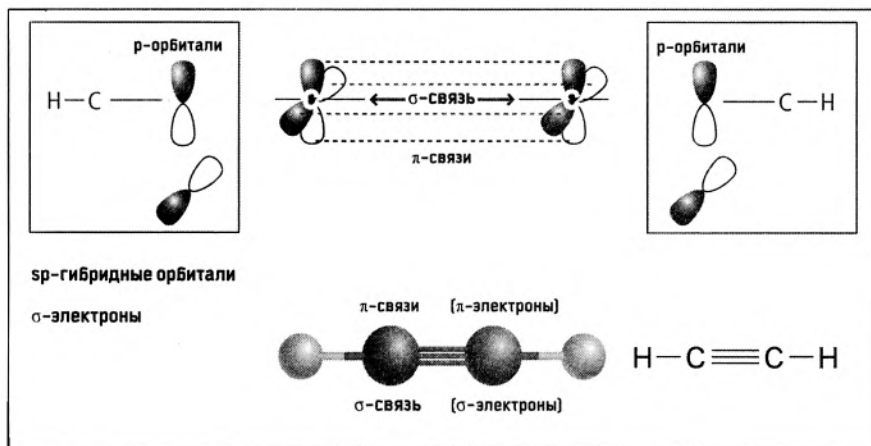


Рис. 2.4. Тройная связь в молекуле ацетилена

Сопряжение и резонанс

Сопряжение и резонанс — без этих двух терминов невозможно было бы выразить структурные особенности органических соединений. Кроме того, они также обязательны для теоретического объяснения реакционной способности молекул. Однако эти два понятия настолько схожи, что их часто путают. Поясним оба термина на примере бутадиена.

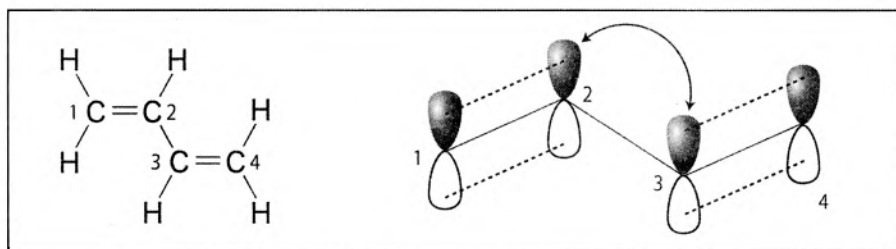
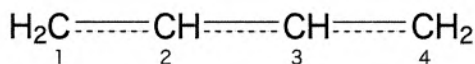


Рис. 2.5. Химические связи в молекуле бутадиена

Как показано на рис. 2.5 слева, бутадиен — это молекула, имеющая две двойные связи, которые к тому же соседствуют друг с другом. Одна из связей в двойной связи является π -связью, образованной путём перекрытия боковых поверхностей p орбиталей двух атомов углерода. Как показано на рис. 2.5 (слева), между 1-м и 2-м, а также между 3-м и 4-м атомами углерода имеются двойные связи. Однако

всмотритесь внимательнее в эту часть рисунка! Рядом с р-орбиталью 2-го атома углерода расположена не только р-орбиталь 1-го атома углерода, участвующая в образовании двойной связи, но также и р-орбиталь 3-го атома углерода. Другими словами, если смотреть с точки зрения орбиталей, можно предположить, что между 2-м и 3-м атомами углерода тоже существует π -связь. И в самом деле, между р-орбиталями 2-го и 3-го атомов углерода происходит взаимодействие, подобное π -связи, в результате которого связь 2-го и 3-го атомов водорода приобретает свойства двойной связи. А вот у связи 1-го и 2-го атомов углерода свойства двойной связи, напротив, ослабляются. Такие изменения свойств проявляются в виде разной длины связей. Обычно двойная связь короче, чем одинарная. Благодаря сопряжению длина связи 1-го и 2-го атомов углерода, которая изначально была двойной, увеличивается, а длина связи 2-го и 3-го атомов углерода, которая изначально была одинарной, наоборот, укорачивается (строго говоря, длина связи 1-го и 2-го атомов углерода короче длины связи 2-го и 3-го атомов углерода; соответственно, можно сказать, что первая из этих связей обладает более сильными свойствами двойной связи). Причина в том, что здесь две двойные связи расположены по соседству, то есть в молекуле имеются двойные связи, разделённые всего одной одинарной связью. Подобное явление называют *сопряжением двойных связей* C1–C2 и C3–C4. Структура подобной молекулы выражается следующим образом:



Эту структуру можно выразить и по-другому — с использованием обычных химических формул, как показано ниже.



В действительности молекула бутадиена не существует ни в форме А, ни в форме В. В этом случае говорят, что бутадиен существует в виде резонансного гибрида форм А и В. Считается, что не существует ни молекулы А, ни молекулы В, а действительная структура молекулы формируется благодаря вкладам, вносимым несколькими похожими структурами, в данном случае А и В. Этот подход называется *резонансом*. Формы А и В называют *резонансными структурами* (или *каноническими формами*). Обычно вклад каждой из резонансных структур в отношении реальной молекулы неодинаков. В случае бутадиена вклад А больше — по той причине, что в резонансной структуре В имеется электрический заряд; кроме того, не существует факторов, которые бы стабилизировали этот заряд. Таким образом, резонанс — это подход к выражению истинного строения молекул.

Так как почти все молекулы чрезвычайно малы, без специального оборудования, например микроскопа соответствующего типа, разглядеть их невозможно. Однако среди них есть и те, которые видны невооружённым глазом. Это так называемые *высокомолекулярные соединения* (их ещё называют *полимерами*) с большой молекулярной массой, составляющей не менее 10 000. Органические соединения, с которых обычно начинают изучение органической химии, такие как этанол (молекулярная масса 46,07) или этилен (молекулярная масса 28,05) называют *низкомолекулярными соединениями* (или *мономерами*), чтобы отличать их от высокомолекулярных. Обычно молекулярная масса органических соединений составляет всего 100–300. Уже одно это отличие позволяет понять, насколько огромны высокомолекулярные соединения, образуемые в результате соединения огромного количества молекул низкомолекулярных соединений друг с другом.

Высокомолекулярные соединения можно разделить на две большие группы: *природные*, существующие в организмах растений и животных, и *синтетические*, создаваемые человеком. Приведём наиболее типичные примеры.

Примеры высокомолекулярных соединений

Природные высокомолекулярные соединения	Крахмал, белки, ДНК, РНК, природный каучук
Синтетические высокомолекулярные соединения	Нейлон, полиэстер, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид

Синтетические высокомолекулярные соединения — это материалы, которые стали незаменимыми в нашей жизни. Так, нейлон и полиэстер в качестве искусственных волокон используются для производства тканей. А из поливинилхлорида (ПВХ) благодаря его твёрдости изготавливают такие изделия, как сливные трубы раковин в жилых помещениях. С другой стороны, типичные природные высокомолекулярные соединения, в частности крахмал и белки, являются источниками жизнедеятельности.

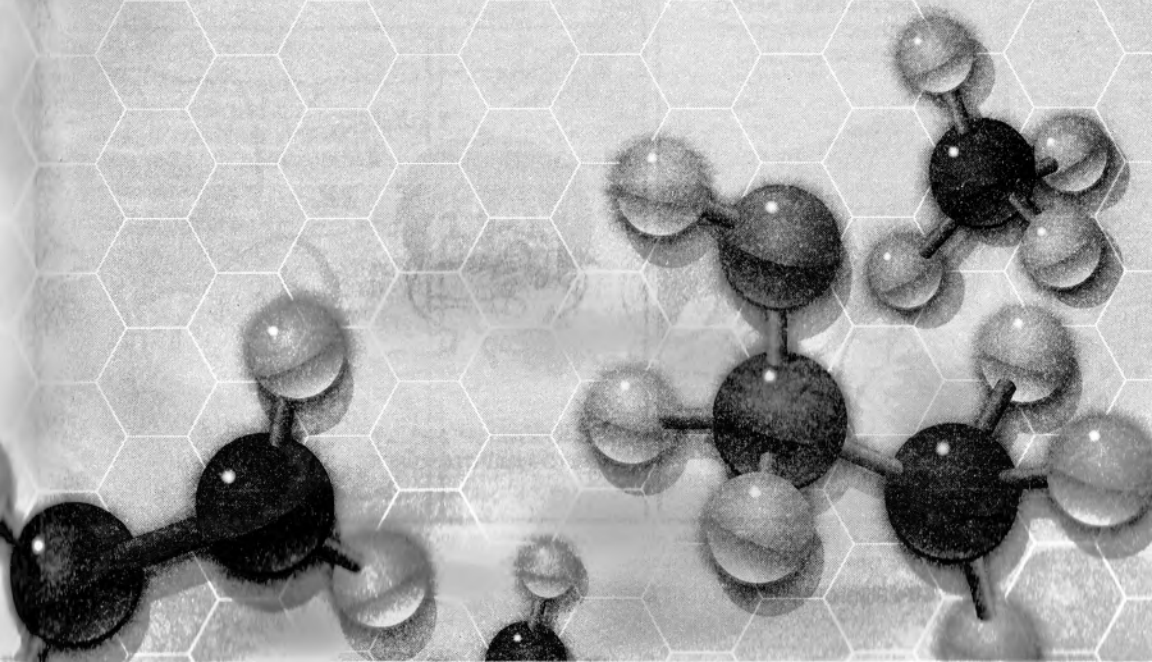
Кстати, такие соединения, как нейлон, полиэтилен, природный каучук, не растворяются в воде. А вот крахмал и белки растворяются, если добавить в них воды и нагреть. Значит ли это, что они перестали быть крахмалом или белками, что огромные молекулы разрушились под действием воды и превратились в отдельные маленькие

молекулы (моносахариды или аминокислоты)? В действительности это не так! Превратившись в частицы определённого размера, они дрейфуют внутри раствора (или, по-научному, диспергируют). Слово «дрейфуют» хорошо подходит для описания этого процесса, так как речь не идёт об обычном растворе — частицы будто бы плавают в огромном море. Дрейфующие внутри раствора молекулы представляют собой частицы размером около 10^{-7} – 10^{-9} м; это называется *коллоидом (коллоидной системой)*. Поскольку размеры обычных атомов составляют порядка 10^{-10} м, коллоидные частицы больше атомов в 10–1000 раз. Таким образом, крахмал или белок определённого вида, растворившись в воде, перемещается внутри человеческого тела, поддерживая жизнедеятельность организма. Один лишь этот факт позволяет понять, насколько искусно живая природа использует свойства веществ!

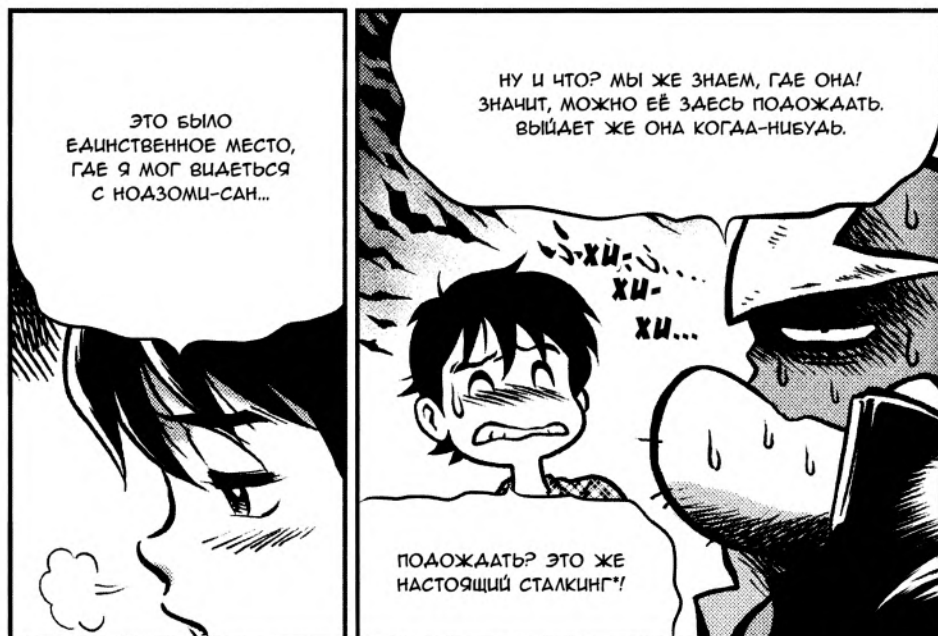
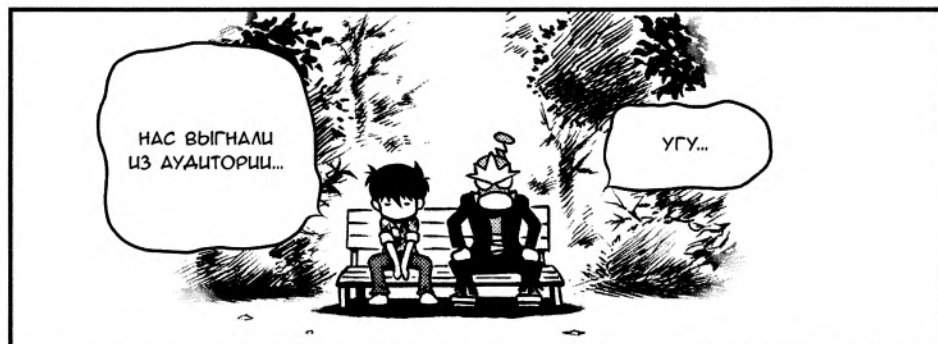
ГЛАВА

3

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



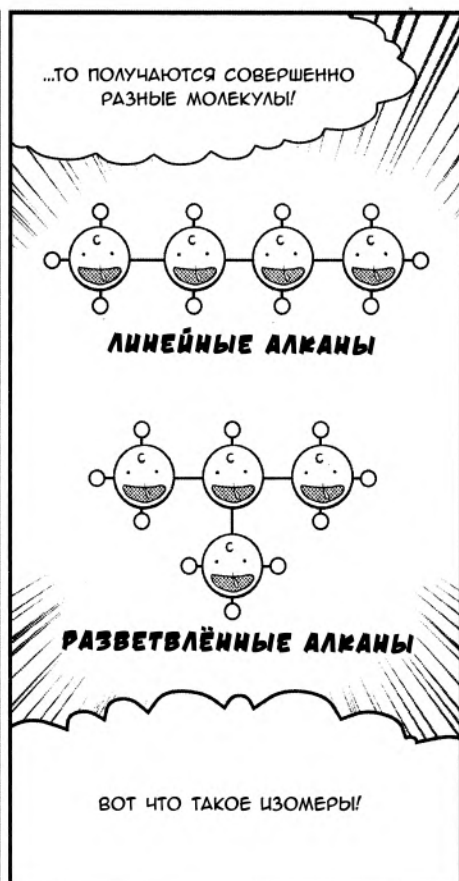
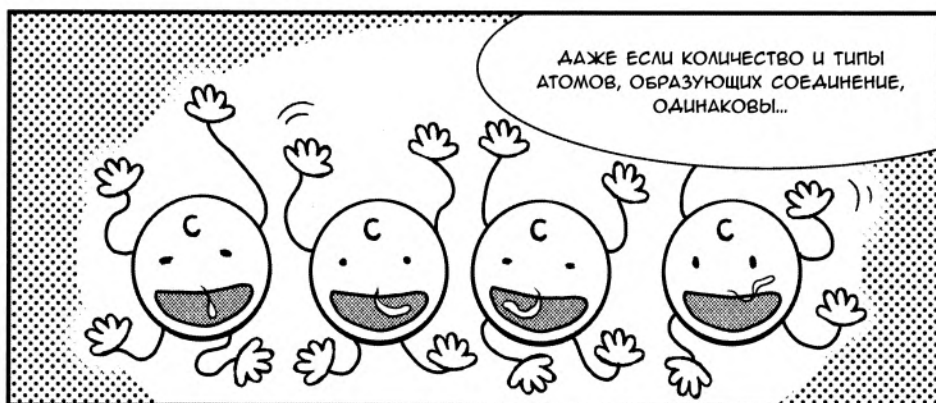
3.1. ЧТО ТАКОЕ ИЗОМЕРЫ?



* Сталкинг — навязчивое преследование человека: выслеживание, постоянные телефонные звонки и т. п. Считается преступлением в некоторых странах. — Прим. перев.



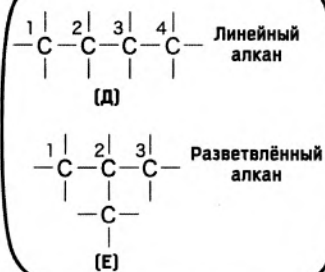
* Далее — игра слов: «изомер» и «противоположный пол» в японском языке произносятся одинаково. — Прим. перев.



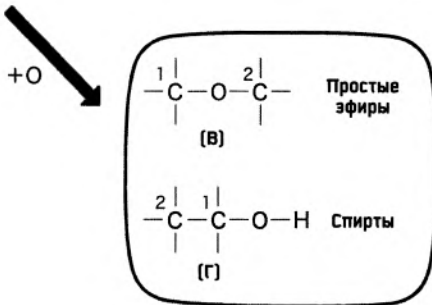
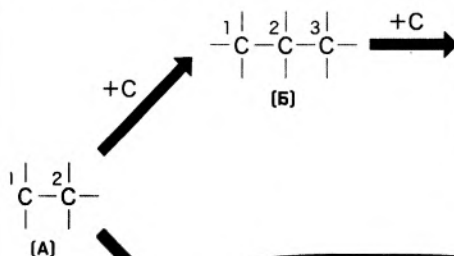


ИЗОМЕРЫ, ПОЯВЛЕНИЕ КОТОРЫХ ОБУСЛОВЛЕНО РАЗЛИЧИЯМИ СПОСОБОВ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ АТОМАМИ, НАЗЫВАЮТСЯ **СТРУКТУРНЫМИ ИЗОМЕРАМИ**.

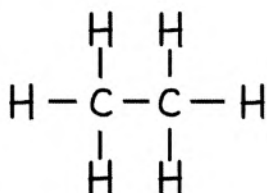
Насыщенные углеводороды (алканы)



Структурные изомеры



Структурные изомеры



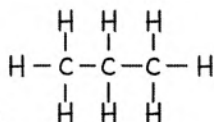
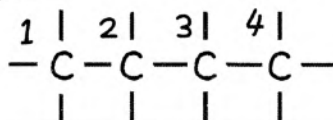
...ПРИСОЕДИНИТЬ АТОМЫ ВОДОРОДА ВОТ ТАКИМ ОБРАЗОМ, ТО ПОЛУЧИТСЯ ОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПОД НАЗВАНИЕМ ЭТАН (C_2H_6).

ЕСЛИ КО ВСЕМ НЕЗАНЯТЫМ "РУКАМ" АВУХ АТОМОВ УГЛЕРОДА, ВЫСТРОЕННЫХ В РЯД, КАК В ФОРМУЛЕ А НА СТР. 67...



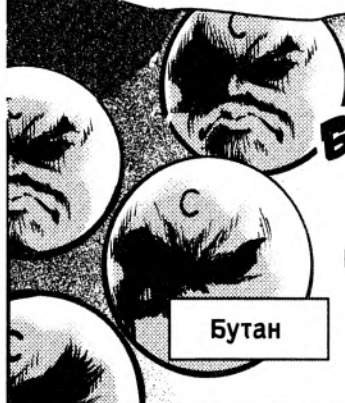
АНАЛОГИЧНО, ЕСЛИ АТОМЫ ВОДОРОДА СВЯЖУТСЯ СО СВОБОДНЫМИ "РУКАМИ" ТРЁХ ВЫСТРОЕННЫХ В РЯД АТОМОВ УГЛЕРОДА...

НУ А В СЛУЧАЕ ДОБАВЛЕНИЯ ЧЕТВЁРТОГО АТОМА УГЛЕРОДА (ФОРМУЛА А)...

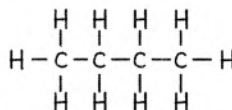


...ТО ПОЛУЧИТСЯ ПРОПАН (C_3H_8), ИЗВЕСТНЫЙ ВСЕМ ГАЗ! (ФОРМУЛА Б)

...ЕСЛИ ОН ПРИСОЕДИНИТСЯ К КРАЙНЕМУ АТОМУ УГЛЕРОДА, ТО ОБРАЗУЕТСЯ СТРУКТУРА **ЛИНЕЙНОГО АЛКАНА** СО СВЯЗЯМИ, ЛЕЖАЩИМИ НА ОДНОЙ ПРЯМОЙ - ПОЛУЧИТСЯ БУТАН (C_4H_{10}).

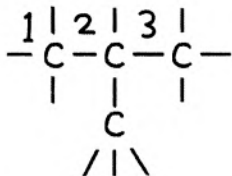


БРЕНЬ!!

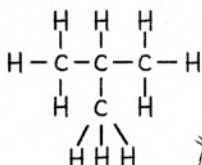


Бутан

НО ЕСЛИ ОН СВЯЖЕТСЯ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ
АТОМОМ УГЛЕРОДА, ТО ОБРАЗУЕТСЯ
СТРУКТУРА **РАЗВЕТВЛЁННОГО АЛКАНА**
(ФОРМУЛА **Б**)...



...И ПОЛУЧИТСЯ ОРГАНИЧЕСКОЕ
СОЕДИНЕНИЕ ПОД НАЗВАНИЕМ
2-МЕТИЛПРОПАН!



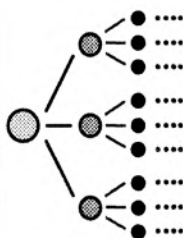
2-МЕТИЛПРОПАН

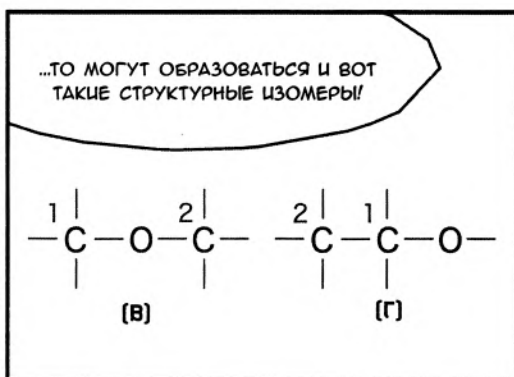
ЗНАЧИТ, ЭТИ ДВА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯ ЯВЛЯЮТСЯ
СТРУКТУРНЫМИ ИЗОМЕРАМИ?

АА! И У ЛЮДЕЙ ТОЖЕ ТАКОЕ БЫВАЕТ:
КОГДА В МУЖСКОЕ ОБЩЕЖИТИЕ
ПОДСЕЛЯЕТСЯ НОВИЧОК, МОЖЕТ
СЛУЧИТЬСЯ ВСЯКОЕ...

Я ЖЕ ПОПРОСИЛ -
ДАВАЙ БЕЗ ШУТОЧЕК!

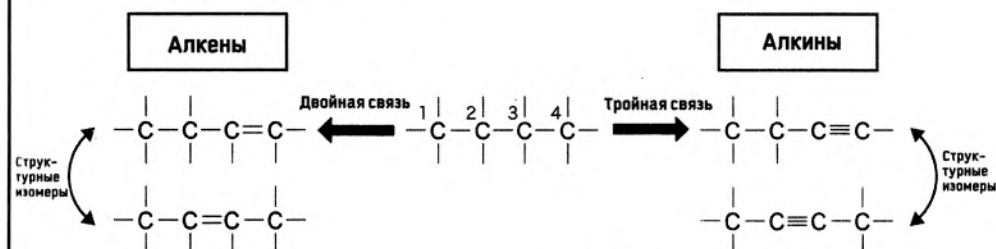
НЕТ, НЕТ! ДЕЛО В ТОМ, ЧТО КОГДА
ЧИСЛО АТОМОВ УГЛЕРОДА
УВЕЛИЧИВАЕТСЯ, КОЛИЧЕСТВО
РАЗВЕТВЛЁННЫХ СТРУКТУРНЫХ
ИЗОМЕРОВ РЕЗКО ВОЗРАСТАЕТ.





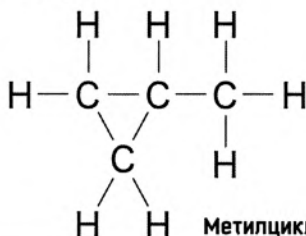


ЕСЛИ АТОМ УГЛЕРОДА СВЯЗЫВАЕТ СОСЕДНИЙ АТОМ УГЛЕРОДА ДВУМЯ "РУКАМИ", ТО ОБРАЗУЕТСЯ **ДВОЙНАЯ СВЯЗЬ**, А ЕСЛИ ТРЕМЯ, ТО **ТРОЙНАЯ СВЯЗЬ**, ТО ЕСТЬ ОНА СТАНОВИТСЯ ВСЁ СИЛЬНЕЕ И СИЛЬНЕЕ...

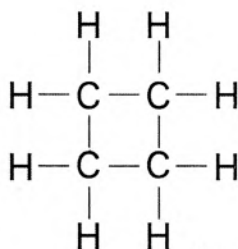


АТОМЫ УГЛЕРОДА ПОРОЖДАЮТ РАЗЛИЧНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИЗОМЕРЫ ДАЖЕ БЛАГОДАРЯ РАЗЛИЧНЫМ ПОЗИЦИЯМ ТОЙ СВЯЗИ, КОТОРАЯ ОТЛИЧАЕТСЯ ОТ ДРУГИХ СВЯЗЕЙ СВОЕЙ СИЛОЙ.

ЕСТЬ ТАКЖЕ СПОСОБ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ,
НАЗЫВАЕМЫЙ **КОЛЬЦЕВОЙ СТРУКТУРОЙ**,
КОГДА АТОМЫ, ВЗЯВ "СОСЕДЕЙ" ЗА "РУКИ",
ОБРАЗУЮТ КРУГ!

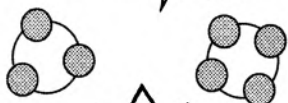


Метилциклопропан



Циклобутан

НАПРИМЕР, НА РИСУНКЕ ВЫШЕ,
ДЛЯ ОДНОГО И ТОГО ЖЕ C_4H_8
СУЩЕСТВУЮТ РАЗЛИЧНЫЕ
СТРУКТУРНЫЕ ИЗОМЕРЫ:
НАПРИМЕР, С **ТРЕХЧЛЕННЫМ**
КОЛЬЦОМ, ОБРАЗОВАННЫМ ТРЕМЯ
АТОМАМИ УГЛЕРОДА...



...ЛИБО С **ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫМ**
КОЛЬЦОМ, ОБРАЗОВАННЫМ
ЧЕТЫРЬМЯ АТОМАМИ.

3.2. ДВУМЕРНАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ И ЕЁ СВОЙСТВА (КОНФИГУРАЦИИ)

ВОТ КАК...
ДАЖЕ АТОМЫ
СОЕДИНЯЮТСЯ,
ПРИБЕГАЯ
К РАЗЛИЧНЫМ
ХИТРОСТЯМ!





ТЕМ НЕ МЕНЕЕ
НИЧЕГО У НИХ НЕ ВЫИДАЕТ,
ЕСЛИ ИЗНАЧАЛЬНО
НЕТ НИКАКОЙ СВЯЗИ...



НЕТ! ОНИ МОГУТ СТАНОВИТЬСЯ ИЗОМЕРАМИ,
ИСПОЛЬЗУЯ И ДРУГИЕ СПОСОБЫ.



ТАК НАЗЫВАЕМЫМИ
ПРОСТРАНСТВЕННЫМИ ИЗОМЕРАМИ...

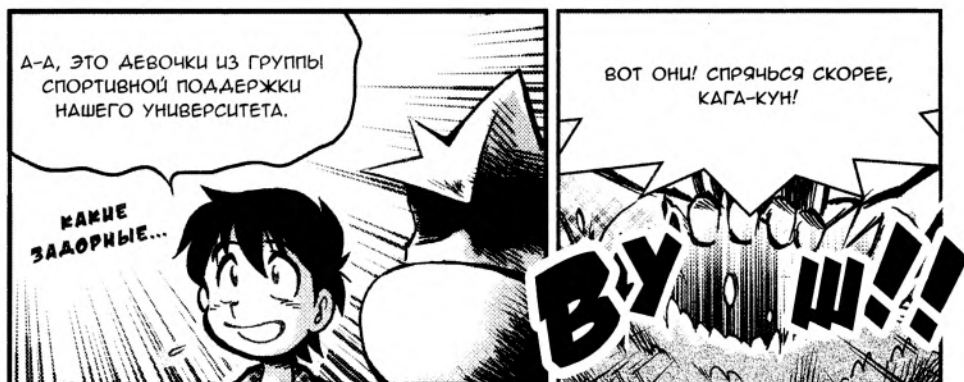
НО ОБЪЯСНИТЬ ЭТО БУДЕТ
НЕМНОГО СЛОЖНЕЕ.



FIGHT!!

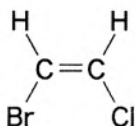
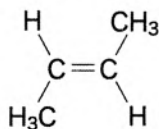
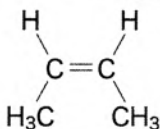


**GO! GO!
LET'S GO!**

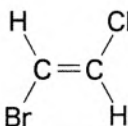




В ВИДЕ СТРУКТУРНЫХ
ФОРМУЛ ЭТО ВЫГЛЯДИТ
ВОТ ТАК.



Цис



Транс

НУ КАК?
СТАЛО НАМНОГО
ПОНЯТНЕЕ, ДА?

СНАЧАЛА ТЫ
ПОДЕЫВАЛ МЕНЯ
НА СТАЛКИНГ,
ТЕПЕРЬ ВОТ
ПОАГЛЯДЫВАЕШЬ...



3.3. ТРЁХМЕРНАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ, ЗЕРКАЛЬНЫЙ МИР МОЛЕКУЛ (ЗЕРКАЛЬНЫЕ ИЗОМЕРЫ)

НУ, С ГЕОМЕТРИЧЕСКИМИ
ИЗОМЕРАМИ Я, КАЖЕТСЯ,
РАЗОБРАЛСЯ.

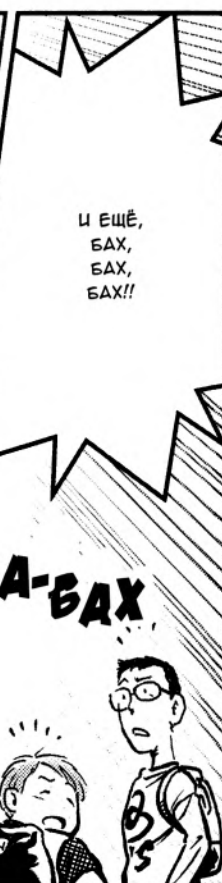
ХМ... КОНЕЧНО, КАГА-КУН,
ТЫ ЖЕ САМО ВОПЛОЩЕНИЕ
СТРАСТИ!
ВОТ И К ЗНАНИЯМ ТЫ РВЁШЬСЯ
СТРАСТНО...

ХИ-
ХИ-
ХИ!

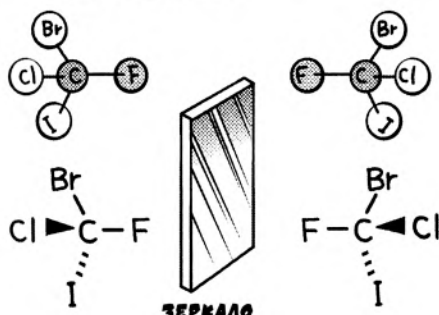


А РАЗ ТАК, ТО, ПРОДОЛЖАЯ
В ТОМ ЖЕ ДУХЕ...





...НО СУЩЕСТВУЕТ ТАКЖЕ
ЗЕРКАЛЬНЫЙ ИЗОМЕР, КОТОРЫЙ
ВЫГЛЯДИТ КАК ОТРАЖЕНИЕ
В ЗЕРКАЛЕ!

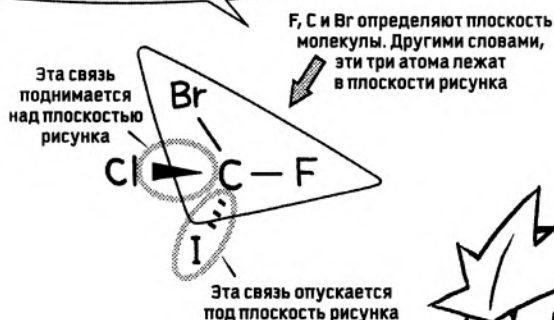


ВОТ ОНО ЧТО... ЗАДЕСЬ ЧЕТЫРЕ
РАЗНЫХ АТОМА СЛОВНО БЫ
ОТЗЕРКАЛЕННЫ...



НО ПОЧЕМУ
СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ
ВЫГЛЯДЯТ НЕ ТАК,
КАК ОБЫЧНО?!

С ПОМОЩЬЮ ПУНКТИРНОЙ
ЛИНИИ И СТЕЛКИ ИЗОБРАЖАЮТ
ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ...

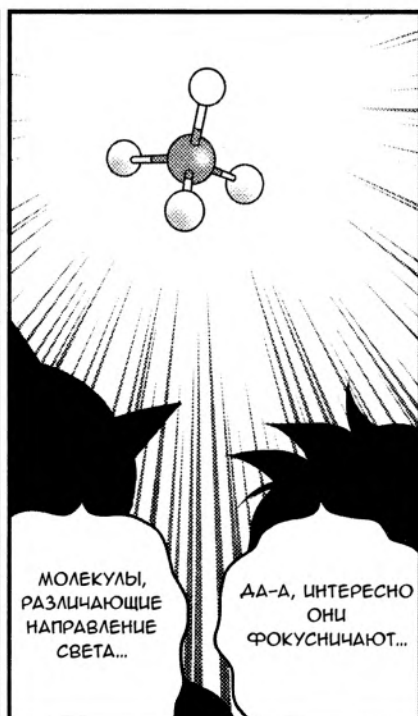
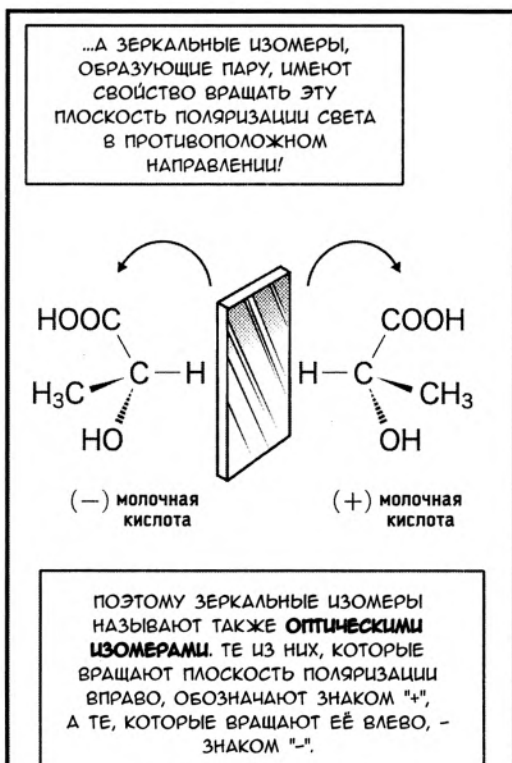


ТО ЕСТЬ ПУНКТИРНАЯ ЛИНИЯ
ОЗНАЧАЕТ "ПОД", А СТЕЛКА - "НАД".

ОДНАКО!!!

ХОТЯ И СТРУКТУРА,
И ФОРМА ЗЕРКАЛЬНЫХ
ИЗОМЕРОВ ОДИНАКОВА,
ОНИ ОТЛИЧАЮТСЯ ДРУГ
ОТ ДРУГА, ЕСЛИ
РАССМАТРИВАТЬ ИХ
КАК ТРЁХМЕРНЫЕ
ОБЪЕКТЫ. ПОЭТОМУ ИХ
НЕВОЗМОЖНО СОВМЕСТИТЬ
ДРУГ С ДРУГОМ,
КАК НИ КРУТИ.

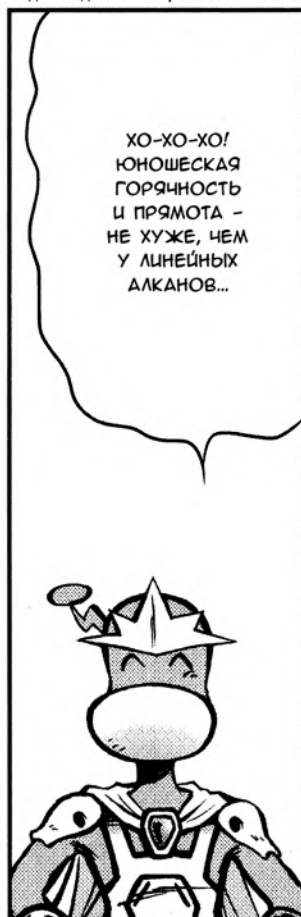








* Здесь и далее — игра слов: «смелость» и «органический» в японском языке произносятся одинаково. — Прим. перев.







ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Чтение и составление молекулярных и структурных формул

Запись состава молекулы с помощью символов химических элементов называют *химической формулой*. В зависимости от цели химические формулы могут записываться несколькими способами. Поясним это на примере трёх соединений — этана, этанола и циклогексана (табл. 3.1).

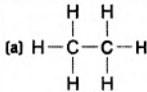
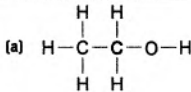
	Этан	Этанол	Циклогексан
Брутто-формула	C_2H_6	C_2H_6O	C_6H_{12}
Простейшая формула	CH_3	C_2H_6O	CH_2
Рациональная формула	CH_3CH_3	(a) C_2H_5OH (б) CH_3CH_2OH	
Структурная формула	(a)  (б) 	(a)  (б) 	

Таблица 3.1. Разнообразные химические формулы (способы условного обозначения молекул)

Основная информация о структуре молекулы — это типы и количество атомов химических элементов, из которых она состоит. Формула, содержащая только эту информацию, называется *молекулярной формулой*. Особенно здесь важны пропорции, то есть соотношения количеств атомов разных элементов, составляющих молекулу. Формулу, показывающую эти пропорции, называют *простейшей формулой*. Например, молекулярная формула этана — C_2H_6 . Так как эта молекула состоит из двух атомов углерода и шести атомов водорода, понятно, что соотношение водорода с углеродом — 1:3. Другими словами, простейшая формула будет выглядеть так: CH_3 . Молекулярная и простейшая формулы этанола и циклогексана представлены в табл. 3.1.

Кстати, этанол содержит функциональную группу под названием *гидроксильная группа* (-ОН). Функциональные группы — важные структуры, оказывающие большое влияние на свойства молекулы. Условно это выражается в *рациональной формуле*. В случае с этанолом часть молекулы, соответствующую углеводороду, можно обозначить двумя способами.

Формула, подробно описывающая саму структуру молекулы, называется *структурной*. Она показывает, как связаны между собой все атомы, составляющие молеку-

лу. Однако если молекула очень большая, такие формулы становятся трудночитаемыми. Во избежание этого в структурной формуле иногда сокращают условные обозначения атомов углерода (C) и водорода (H), обозначая лишь связи между атомами углерода с помощью прямых линий, а затем дописывают к ней только функциональные группы: см. структурную формулу (б) на стр. 85. Структуру сложных молекул в большинстве случаев выражают с помощью двух формул — структурной и рациональной.

Z,E-номенклатура

Как было показано выше (см. стр. 74), чтобы различать пространственные (геометрические) изомеры, возникающие благодаря наличию двойной связи, используют такие термины, как цис-форма и транс-форма. Однако если все атомы или группы атомов при двойной связи отличаются друг от друга, как на рис. 3.1, невозможно чётко определить два геометрических изомера в терминах цис- и транс-форм. Так, в случае химического соединения, показанного на рис. 3.1 справа, атом брома (Br) находится в транс-положении по отношению к метильной группе ($-CH_3$), а атом хлора (Cl) — в цис-положении. Здесь пришлось бы отдельно указывать положение для каждого атома или группы атомов, влияющих на геометрическую структуру молекулы. В случае если соединение содержит много двойных связей, указание его геометрической структуры с помощью данного метода сильно усложняет запись. В качестве более универсального способа указания геометрической структуры ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) предложил так называемую Z,E-номенклатуру. Хотя выражения «цис-» и «транс-» до сих пор не вышли из употребления, в официальных названиях химических соединений используется именно Z,E.

Что же представляет собой Z,E-номенклатура? Как показано на рис. 3.1, внутри каждого из фрагментов X и Y, расположенных по обе стороны от двойной связи, назначаются приоритеты атомов или групп атомов в соответствии с нижеприведёнными Правилами назначения приоритетов. Если атомы или группы атомов с наивысшим приоритетом расположены по одну сторону от двойной связи, то в названии используется буква Z, а если по разные — буква E.

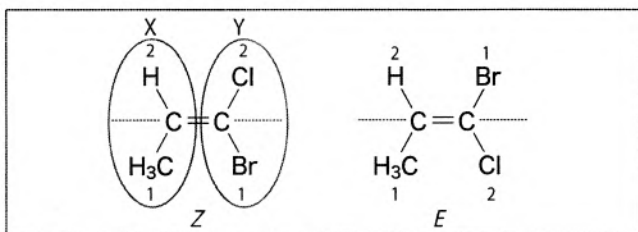


Рис. 3.1. Метод обозначения пространственной структуры геометрических изомеров (начало)

Правила назначения приоритетов атомов или групп атомов

Последовательно применяя нижеуказанные правила (1) и (2), назначаем приоритеты. Сначала пробуем назначить приоритеты с помощью правила (1). В случае, если это оказывается невозможным, применяем правило (2). Действуя подобным образом, последовательно назначаем все приоритеты.

- (1) Чем больше атомный номер, тем выше приоритет.
- (2) Находим непосредственно связанные атомы и применяем к ним правило (1).

Продолжаем расширять область сравниваемых атомов в соответствии с вышеприведёнными правилами до тех пор, пока приоритеты не будут назначены.

Сравнивая атом углерода С и атом водорода Н на рис. 3.1 в соответствии с вышеописанными правилами, приоритет 1 назначаем С, у которого больше атомный номер, а приоритет 2 — Н. Далее, сравнивая Cl и Br, приоритет 1 назначаем Br, а приоритет 2 — Cl. Если С и Br, имеющие наивысшие приоритеты, расположены по одну сторону от двойной связи (соединение, показанное на рис. 3.1 слева), это Z-изомер, а если по разные стороны (рис. 3.1 справа), это E-изомер. Кстати, в случаях, подобных приведённому на рис. 3.2, внутри фрагмента X приоритеты сразу же назначаются по правилу (1), однако внутри фрагмента Y, где по обе стороны расположены атомы углерода, сделать это сразу не удастся — придётся воспользоваться правилом (2). Здесь с одной стороны с атомом углерода непосредственно связаны два Н и один Cl, а с другой стороны — два Н и один Br. В этом случае приоритеты назначаются путём сравнения Cl и Br. Следовательно, порядок приоритетов будет таким, как показано на рис. 3.2. Это означает, что данное соединение имеет конфигурацию Z-изомера.

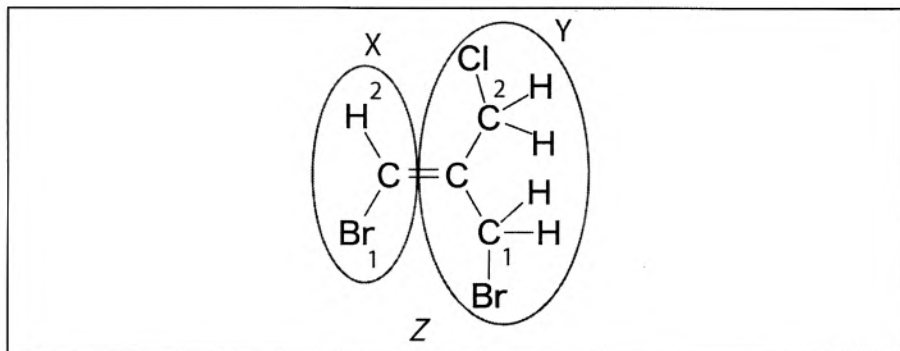


Рис. 3.2. Метод обозначения пространственной структуры геометрических изомеров (продолжение)



Различные способы изображения пространственных изомеров

Структурная формула метана показана на рис. 3.3 (а). Однако реальная молекула имеет структуру правильного тетраэдра, показанную на рис. 3.4. Для выражения этой пространственной структуры используют форму записи, приведённую на рис. 3.3 (б). Этот способ изображения, называемый *клиновидной проекцией*, объяснён на рис. 3.5. Такая форма записи часто используется в случаях, когда нужно объяснить механизм протекания реакций с участием органических соединений.

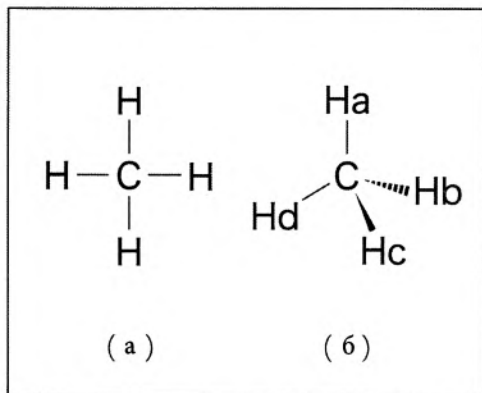


Рис. 3.3. Плоская схема метана и схема его пространственной структуры, выполненная методом клиновидной проекции

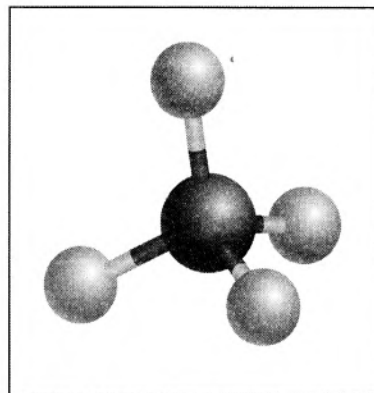


Рис. 3.4. Структура правильного тетраэдра молекулы метана

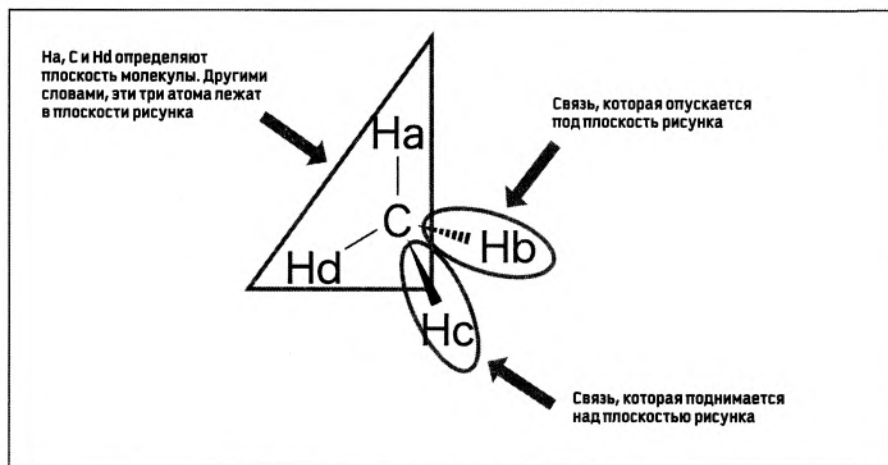


Рис. 3.5. Запись пространственной структуры методом клиновидной проекции

R,S-номенклатура

Для соединения, содержащего асимметричный атом углерода, существует зеркальный изомер, соответствующий отражению в зеркале, однако эти две пространственные структуры невозможно указать с помощью знаков оптического вращения, так как оптическое вращение указывает лишь на различие физических свойств зеркальных изомеров. Кстати, оптическое вращение — это способность вращать в определённом направлении поляризованный свет (свет, все колебания в котором лежат в параллельных плоскостях), а также угол этого поворота. Если вращение происходит по часовой стрелке, то это называют *правым оптическим вращением* и обозначают знаком + (плюс). И наоборот, вращение против часовой стрелки называют *левым оптическим вращением* и обозначают знаком - (минус). В связи с таким различием оптических свойств зеркальные изомеры называют также *оптическими изомерами*. Однако существуют и оптические изомеры, которые не связывают зеркальные отношения. Другими словами, зеркальные изомеры — лишь разновидность оптических. Но если конфигурацию нельзя выразить с помощью оптического вращения, то как же её указать? С этой целью и была создана R,S-номенклатура.

Объясним её на примере рис. 3.6. Сначала мы назначаем приоритеты атомам (или группам атомов), связанным с асимметричным атомом углерода. Делается это по тем же правилам, что и для Z,E-номенклатуры: чем больше атомный номер, тем выше приоритет. После назначения приоритетов с помощью таблицы на рис. 3.6 справа мы ориентируем молекулу так, чтобы атом с самым низким приоритетом (в данном случае — фтор F) был направлен в противоположную от нас сторону, что соответствует взгляду на молекулу в направлении, показанном стрелкой на рис. 3.6 слева. У нас получится схема, приведённая на рис. 3.6 слева внизу. Затем перебираем атомы на этой схеме в порядке убывания приоритетов. Если мы при этом движемся по часовой стрелке, то соединение является R-изомером, если

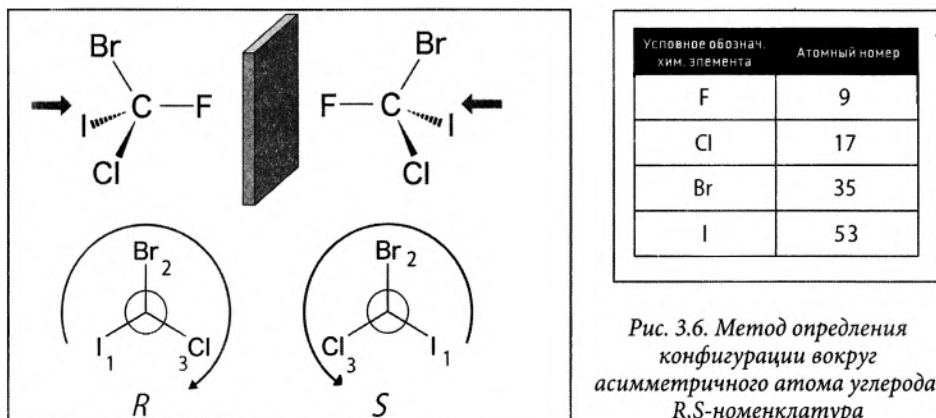


Рис. 3.6. Метод определения конфигурации вокруг асимметричного атома углерода: R,S-номенклатура

против часовой стрелки — то S-изомером. Этот способ позволяет нам указать конфигурацию атомов или групп вокруг асимметричного атома углерода.

Зеркальные изомеры принципиально не отличаются друг от друга свойствами, обусловленными относительными межатомными взаимодействиями: температурой кипения и другими физическими свойствами, реакционной способностью, поэтому может показаться, что эти изомеры не так уж и важны с точки зрения химии. Однако в действительности они играют очень важную роль внутри живых организмов. Как будет показано в приложении, 19 из 20 видов α -аминокислот, образующих белки живых организмов, имеют в своем составе асимметричный атом углерода. Другими словами, они обладают зеркальными изомерами. Кроме того, все аминокислоты, необходимые живым организмам, являются зеркальными изомерами одного типа. В природе используется только этот, единственный тип. Из аминокислот образуются белки, выполняющие различные функции по поддержанию жизни. Поэтому не будет преувеличением сказать, что зеркальные изомеры играют ключевую роль в обеспечении жизнедеятельности.

Конформации

1. Конформации линейных алканов

Соединения, имеющие двойную связь $C=C$ (алкены), могут иметь геометрические изомеры: цис-форму и транс-форму. Чтобы произвести вращение части молекулы

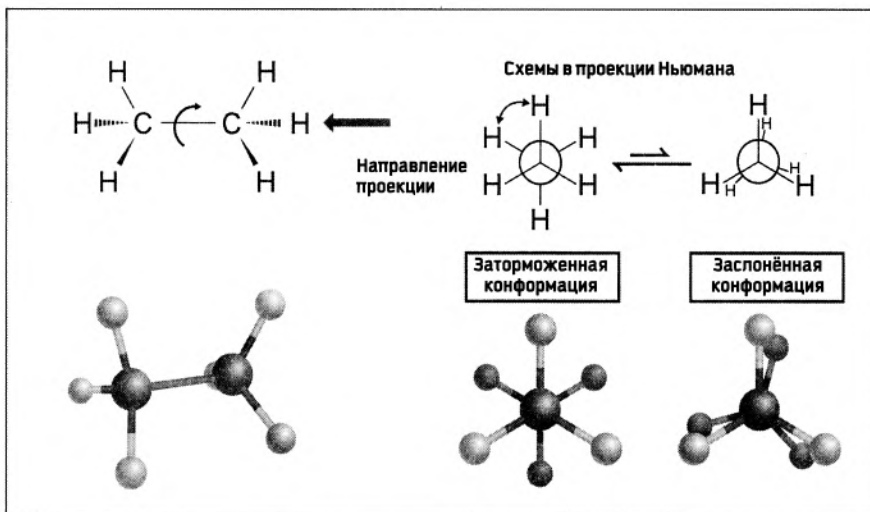


Рис. 3.7. Конформации молекулы этана

вокруг оси двойной связи, нам придётся разрушить π -связь — одну из составляющих этой двойной связи. Это означает, что два изомера разделены энергетическим барьером, который необходимо преодолеть, чтобы один из изомеров превратился в другой. По этой причине при комнатной температуре два изомера существуют раздельно и не могут превращаться друг в друга. С другой стороны, вращать часть молекулы вокруг оси одинарной связи C-C можно сколько угодно — это никак не повлияет на перекрытие электронных облаков, образующее эту связь. Следовательно, здесь не существует изомеров, разделённых высоким энергетическим барьером, таких как геометрические изомеры. Вращение вокруг оси одинарной связи C-C при комнатной температуре происходит без всяких затруднений; это так называемое *свободное вращение*. Несмотря на это всё же существуют различные формы под названием *конформационные изомеры (конформеры)*, разность энергий которых не столь велика, как в случае с геометрическими изомерами. Поясним это на примере молекулы этана.

Вид молекулы этана при взгляде на неё в направлении стрелки, показанной на рис. 3.7, называют *схемой в проекции Ньюмана*. Здесь атом углерода, находящийся

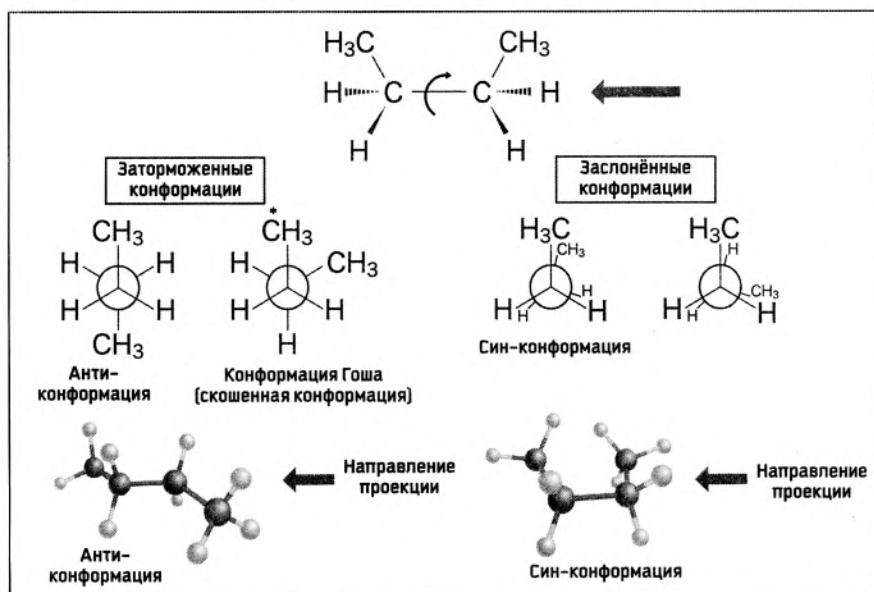


Рис. 3.8. Конформации молекулы бутана

* Одну из заторможенных конформаций, в которой две группы -CH_3 соседствуют под углом в 60° на схеме в проекции Ньюмана, называют *конформацией Гоша (скошенной конформацией)*, а ту конформацию, в которой они направлены противоположно друг другу, — *антиконформацией*.

впереди, обозначается точкой, а находящийся сзади — большим кругом. Эта схема позволяет понять, что может быть сколько угодно состояний с различным взаимным расположением атомов водорода при двух соседствующих атомах углерода. Среди этих состояний самыми типичными являются две конформации — *заторможенная* и *заслонённая*. Вы, наверное, согласитесь, что заслонённая конформация, в которой атомы водорода расположены ближе друг к другу, выглядит более «натянута». И в самом деле, она чуть более нестабильна, чем заторможенная конформация. Такие варианты пространственной структуры называли конформациями для того, чтобы отличать их от *конфигураций*, то есть геометрических изомеров.

На рис. 3.8 приведены типичные конформационные изомеры молекулы бутана, которая образуется при замене двух атомов водорода в молекуле этана метильными группами. Можно предположить, что как заторможенная, так и заслонённая конформации молекулы бутана имеют по два конформера. Особо стоит отметить сравнительную нестабильность заслонённого конформера с близко расположенными группами $-CH_3$, между которыми возникает более сильное пространствен-

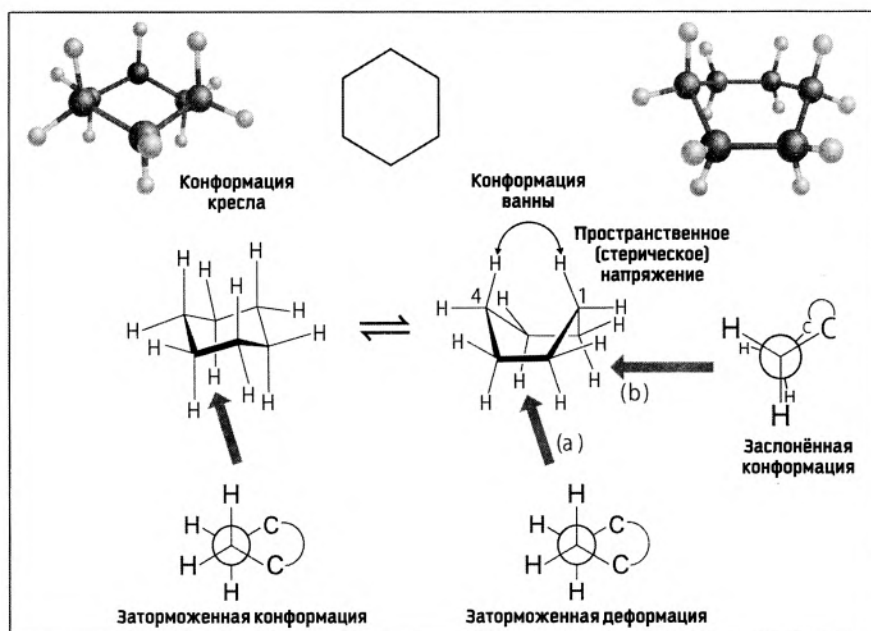


Рис. 3.9. Конформации молекулы циклогексана

ное (стерическое) отталкивание. Таким образом, увеличение размеров структур, заслоняющих друг друга, приводит к затруднению свободного вращения вокруг оси одинарной связи С-С. По этой причине разность энергий различных конформеров молекулы бутана будет немного выше, чем в случае с этаном. Препятствуя свободному вращению вокруг оси одинарной связи С-С путём увеличения размеров замещающих групп, можно добиться раздельного существования конформационных изомеров даже при комнатной температуре. Однако в реальности это случается крайне редко, и вращение вокруг связи С-С, как правило, происходит свободно.

2. Конформации циклогексана

Конформации играют важную роль в структуре циклических углеводородов. На рис. 3.9 приведены конформационные изомеры циклогексана, образованного шестью атомами углерода. Циклогексан имеет две конформации, в которых атомы углерода связаны друг с другом «без натяжения», с сохранением правильных тетраэдрических структур.

Это конформации *кресла* и *ванны*. Какая же из них более стабильна? Ответ на этот вопрос могут дать проекции Ньюмана в направлениях, показанных стрелками на рис. 3.9. В случае «кресла» присутствуют только заторможенные конформации, однако в случае «ванны» можно выделить одну заслонённую конформацию. Кроме того, в конформации ванны атомы водорода при 1-м и 4-м атомах углерода — так называемые «флажштоки» — сближены друг с другом, как мы видим на рисунке. Сталкиваясь, они вызывают стерическое (пространственное) напряжение. По этой причине конформация кресла более стабильна, чем конформация ванны. Другими словами, для молекулы циклогексана самой стабильной является конформация кресла.

Разности энергий между конформациями намного меньше, чем между конфигурациями. Однако в реакциях органической химии конформации играют очень важную роль, о которой пойдёт речь в главе 5.

Запах вещества зависит от пространственной структуры

В этой главе освещалось строение органических соединений. Различия в формах молекул не видны человеческому глазу, но мы можем судить о них по косвенным признакам, а именно запахам, издаваемым веществами. Мы различаем запах, аромат и зловоние; при этом «запах» — слово с нейтральной окраской, «аромат» — приятный запах (например, аромат цветов или цитрусовый аромат), а зловоние — напротив, неприятный запах.

Как же устроено наше обоняние? Чтобы мы почувствовали запах, необходимы органические молекулы с определёнными свойствами. Обонятельный акт — это, по сути, следствие соприкосновения «молекул запаха» с обонятельными рецепторами (расположенными в носу зонами, улавливающими запах). Затем сигнал от рецепторов передаётся по нервным волокнам в мозг, и мы наконец ощущаем запах. Важно, что заключительный этап обоняния — это реакция головного мозга. В связи с этим один и тот же запах разные люди могут воспринимать как приятный или неприятный.

Впрочем, есть и запахи, которые приятны или, наоборот, неприятны всем без исключения. Приведём примеры.

Идя по лугу, мы чувствуем запах травы. В действительности его формирует множество душистых веществ, но одно из них — так называемый спирт листьев — является наиболее важным. Его структура сравнительно проста для органического соединения. Цис-3-гексен-1-ол относится к линейным ненасыщенным углеводородам; это линейный спирт, состоящий из шести атомов углерода и содержащий одну двойную связь. Соответственно, имеется геометрический изомер под названием транс-3-гексен-1-ол, обладающий совершенно иными одорологическими свойствами по сравнению с цис-формой: он создаёт «жирный» запах. Как видно по рис. 3.10, пространственная форма молекул этих двух соединений заметно отличается. С помощью обоняния человек способен распознавать различия структур не только этих, но и огромного количества других молекул.

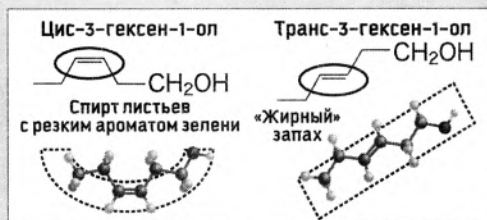
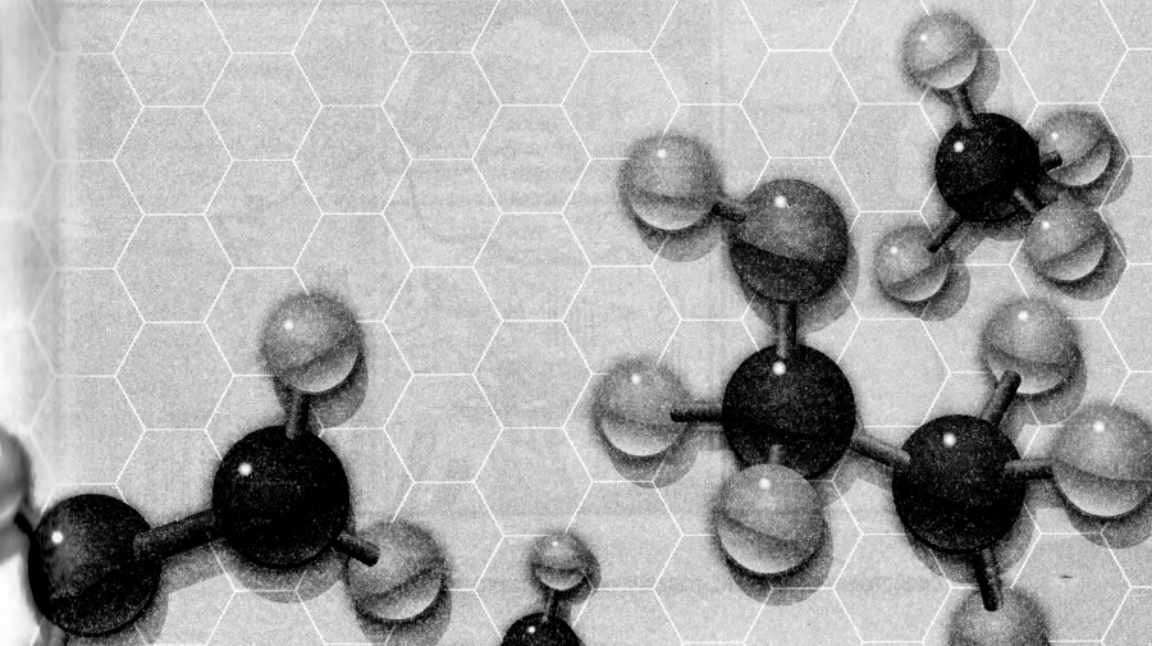


Рис. 3.10. Цис-3-гексенол — органическая молекула, обладающая ароматом зелени, и её геометрический изомер

ГЛАВА

4

СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Ч.1. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ И ЖИРОРАСТВОРИМЫЕ ВЕЩЕСТВА (ГИДРОФИЛЬНОСТЬ И ЛИПОФИЛЬНОСТЬ)







ИМЕННО! ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ ЭТИМ И ЗАНИМАЕТСЯ -
ОБЪЯСНЯЕТ ТО,
ЧТО И ТАК ПОНЯТНО.



НУ А ЧТО БУДЕТ, ЕСЛИ МЫ ТЕПЕРЬ
ОПУСТИМ САХАР В МАСЛО?!



ГМ... НИКОГДА
НАД ЭТИМ НЕ ЗАДУМЫВАЛСЯ.
НАВЕРНОЕ, ОН НЕ РАСТВОРИТСЯ.



ТЫ
К!

ДА!

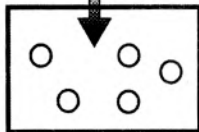


НА САМОМ ДЕЛЕ БУДЕТ ВЕЩЕСТВО
РАСТВОРЯТЬСЯ ИЛИ НЕТ -
ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ
НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ!

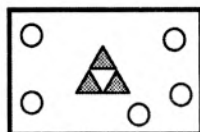
Вещество



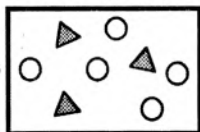
Вещество



Вещество В не растворяется



Вещество В растворяется

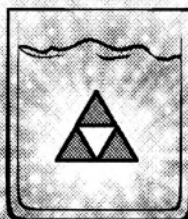


НА
МОЛЕКУЛЯРНОМ
УРОВНЕ?

ДРУГИМИ СЛОВАМИ,
КОГДА ПРИ ПОПАДАНИИ
В ЖИДКОСТЬ...

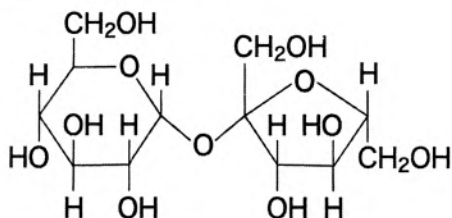


ЗНАЧИТ, В МАСЛЕ
МОЛЕКУЛЫ НЕ РАЗБЕГАЮТСЯ...



СКРЯБ

АА. СЛЕДОВАТЕЛЬНО, РАСТВОРЕНИЯ
НЕ ПРОИСХОДИТ!



ВОТ, НАПРИМЕР,
СТРУКТУРНАЯ
ФОРМУЛА,
ПОКАЗЫВАЮЩАЯ
СТРОЕНИЕ
МОЛЕКУЛЫ
САХАРОЗЫ...

ЕСЛИ ВНИМАТЕЛЬНО К НЕЙ ПРИГЛЯДЕТЬСЯ,
МОЖНО УВИДЕТЬ, ЧТО ВВКУДА НАЛИЧИЯ
ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ЗАДЕСЬ
ОЧЕНЬ МНОГО СВЯЗЕЙ [О-Н].

А, ПРАВАА.

КСТАТИ, КАГА-КУН...
ТЫ ЗНАЕШЬ ХИМИЧЕСКУЮ
ФОРМУЛУ ВОДЫ?

НУ КОНЕЧНО! H_2O .

ВЕРНО! ДРУГИМИ СЛОВАМИ, МОЛЕКУЛЫ
ВОДЫ, ТАК ЖЕ КАК И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ
ГРУППЫ, СОСТОЯТ ИЗ АТОМОВ ВОДОРОДА
И КИСЛОРОДА.



НЕ ЗАБАВЛЯСЬ В ПОДРОБНОСТИ,
МОЖНО СКАЗАТЬ, ЧТО САХАР
ХОРОШО РАСТВОРЯЕТСЯ В ВОДЕ
ПОТОМУ, ЧТО ОБА ВЕЩЕСТВА
СОДЕРЖАТ МНОГО
ОДИНАКОВОГО МАТЕРИАЛА.



СВОЙСТВО ХОРОШЕЙ
РАСТВОРИМОСТИ
В ВОДЕ НАЗЫВАЮТ
ГИДРОФИЛЬНОСТЬЮ...



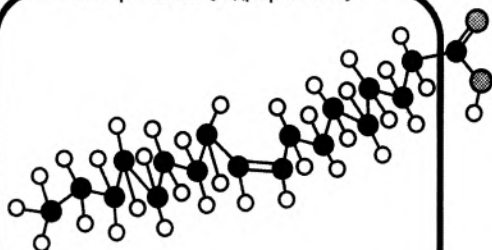
И НАОБОРОТ, ЕСТЬ СВОЙСТВО
ПЛОХОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ВОДЕ...
ОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ
ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
НИЧУТЬ НЕ ЛУЧШЕ,
ЧЕМ У ВОДЫ С МАСЛОМ.



ЭТО ОДНА ИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ,
СОСТАВЛЯЮЩИХ СЛИВОЧНОЕ МАСЛО, —
МОЛЕКУЛА **ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ**.



Липофильность (гидрофобность)



АТОМЫ УГЛЕРОДА,
ВХОДЯЩИЕ В ЕЁ
СТРУКТУРУ, СОЕДИНЕНЫ
В ДЛИННУЮ ЦЕПОЧКУ.
ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП
МАЛО, ПОЭТОМУ ОНА НЕ
РАСТВОРЯЕТСЯ В ВОДЕ.

С ДРУГОЙ СТОРОНЫ, ОЛЕИНОВАЯ
КИСЛОТА И НЕФТЬ, ИЛИ ДРУГИЕ
МАСЛА, ТОЖЕ ИМЕЮЩИЕ
УГЛЕВОДОРОДНЫЙ ХВОСТ, МОГУТ
РАСТВОРЯТЬСЯ ДРУГ В ДРУГЕ.



ЭТО СВОЙСТВО НАЗЫВАЮТ
ЛИПОФИЛЬНОСТЬЮ,
ИЛИ **ГИДРОФОБНОСТЬЮ**.

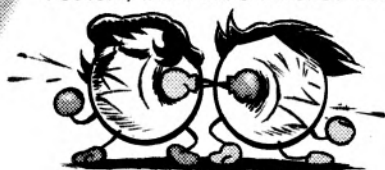


БЛАГОДАРЯ СВОЙСТВУ ВЗАИМНОЙ
РАСТВОРИМОСТИ МАСЕЛ МОЖНО
ИЗГОТАВЛИВАТЬ, НАПРИМЕР, САЛАТНОЕ
МАСЛО, В КОТОРОМ СМЕШАНЫ РАЗЛИЧНЫЕ
ВИДЫ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА.

ОДНАКО ГИДРОКСИЛЬНЫЕ
ГРУППЫ СОДЕРЖАТСЯ
И В ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЕ.



СУЩЕСТВУЕТ МНОЖЕСТВО
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
ОБЛАДАЮЩИХ КАК ГИДРОФИЛЬ-
НОСТЬЮ, ТАК И ЛИПОФИЛЬНОСТЬЮ...



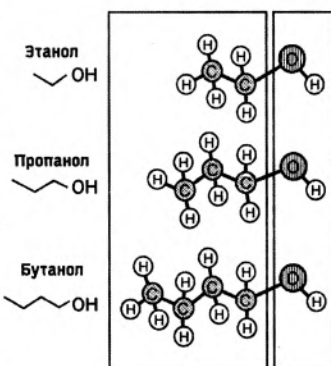
СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ ОПРЕДЕЛЯЮТСЯ ТЕМ,
"КТО СИЛЬНЕЕ" ВНУТРИ МОЛЕКУЛЫ.

ЭТО "СООТНОШЕНИЕ СИЛ"
ЛЕГКО ПОНЯТЬ, ЕСЛИ
СРАВНИТЬ МЕЖДУ СОБОЙ
СПИРТЫ С РАЗНЫМ ЧИСЛОМ
АТОМОВ УГЛЕРОДА

Спирты	Химическая формула	Растворимость*
Этанол	C_2H_5OH	Хорошо растворим
Пропанол	$n-C_3H_7OH$	Хорошо растворим
Бутанол	$n-C_4H_9OH$	8 г
Пентанол	$n-C_5H_{11}OH$	2 г

Хорошая растворимость
↑
↓
Плохая растворимость

Липофильность Гидрофильность

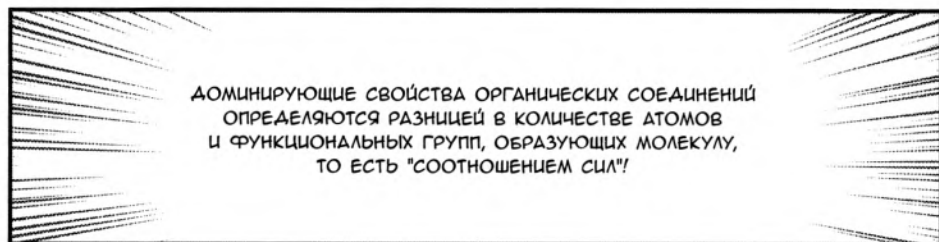


Свойство
гидроксильной
группы

Свойство
алкильной
группы

В ВИДЕ СХЕМЫ ЭТО МОЖНО
ИЗОБРАЗИТЬ ВОТ ТАК!
ЧЕМ ДЛИННЕЕ
УГЛЕВОДОРОДАНАЯ СТРУКТУРА
(АЛКИЛЬНАЯ ГРУППА),
ТЕМ ХУЖЕ РАСТВОРИМОСТЬ
В ВОДЕ.

* Указаны массы веществ (в граммах), способные раствориться в 100 г воды.



4.2. ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧИЯ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ
(МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ,
ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СВЯЗИ)

УФ-Ф...

ПФУ...

НОДЗОМУ-САН!..

ЭТИ ТРОЕ СТАРШЕ МЕНЯ,
ДА И С ВИДУ ОНИ
ПРИВЛЕКАТЕЛЬНЕЕ...

НЕТ, ВСЁ-ТАКИ ОТСУТСТВИЕ
УВЕРЕННОСТИ В СЕБЕ -
ТВОЙ ГЛАВНЫЙ НЕДОСТАТОК.

СКРЯБ

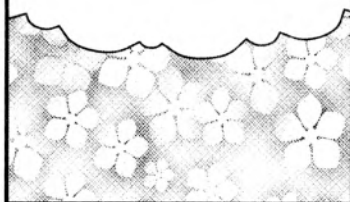
СКРЯБ

А-А!!
ЗАЧЕМ ТЫ ЗАЛЕЗ КО МНЕ
В ВАННУ!

ПЛЕСЬ!!

А ЧТО ТАКОГО?
ЭКОНОМЛЮ ОГРАНИЧЕННЫЕ
ПРИРОДНЫЕ РЕСУРСЫ!
ЭКОЛОГИЯ, ДРУГ МОЙ, ЭКОЛОГИЯ.

ИТАК, ПОЛЬЗУЯСЬ СЛУЧАЕМ,
ПОГОВОРИМ О ТЕМПЕРАТУРАХ
ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.



ЛЕД СТАНОВИТСЯ ВОДОЙ, ЗАТЕМ
ОБРАЗУЕТСЯ ВОДЯНОЙ ПАР.



ЭТО ТАК НАЗЫВАЕМЫЕ
ТРИ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА.

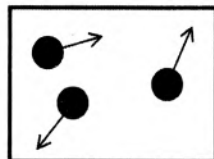
ИХ ЕЩЁ В МЛАДШЕЙ ШКОЛЕ
ИЗУЧАЮТ. УЖ ЭТО ТЫ ДОЛЖЕН
ЗНАТЬ!

ТАК ПОЧЕМУ
ВОЗМОЖЕН ПЕРЕХОД
ИЗ ОДНОГО
СОСТОЯНИЯ
В ДРУГОЕ?

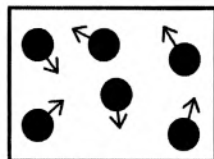
ПОТОМУ,
ЧТО НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ
ПРОИСХОДЯТ ВОТ ТАКИЕ
ИЗМЕНЕНИЯ.

ДРУГИМИ СЛОВАМИ, ИЗМЕНИЛАСЬ
ПЛОТНОСТЬ РАСПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ.
СИЛЫ ВЗАИМНОГО ПРИТЯЖЕНИЯ
МОЛЕКУЛ НАЗЫВАЮТ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИЛАМИ,
А ИХ ВЛИЯНИЕ – **МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ!**

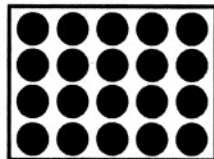
Газ



Жидкость



Твёрдое
тело



БЛАГОДАря
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ СИЛАМ
ВЕЩЕСТВО СТАНОВИТСЯ
ТВЁРАЫМ...

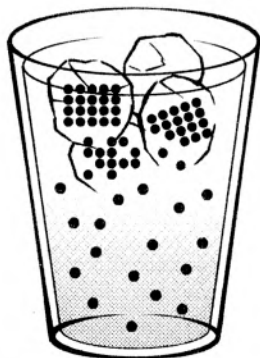
ПЛОТНО!

**БЫДЫХ,
БЫДЫХ**

ЕСЛИ ПЕРЕДАТЬ ТУДА ТЕПЛОТУ,
ТО МОЛЕКУЛЫ ПЕРЕСТАНУТ ПРИЖИМАТЬСЯ
ДРУГ К ДРУГУ...

А-А-А!

...КАЖДАЯ ИЗ НИХ ПРИОБРЕТАЕТ
КИНЕТИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ
И ПРЕОДОЛЕВАЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СИЛЫ - ВЕЩЕСТВО ПРЕВРАЩАЕТСЯ
В ЖИДКОСТЬ ИЛИ ГАЗ!



ТЕМПЕРАТУРА ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЁРДОГО ВЕЩЕСТВА
В ЖИДКОСТЬ НАЗЫВАЕТСЯ **ТОЧКОЙ ПЛАВЛЕНИЯ**,
А ЖИДКОСТИ В ГАЗ - **ТОЧКОЙ КИПЕНИЯ**.

ВОТ КАК? ЗНАЧИТ, МОЛЕКУЛЫ
ОБРАЗУЮТ ТАКИЕ СИСТЕМЫ...

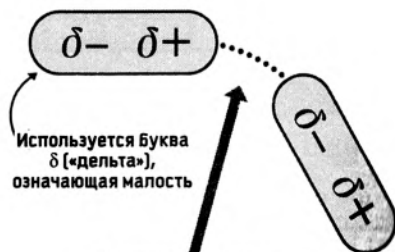


АА. РАЗЛИЧИЯ ТОЧЕК КИПЕНИЯ И ТОЧЕК
ПЛАВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ СИЛЬНО ЗАВИСЯТ
ОТ РАЗЛИЧИЯ СИЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.



СРЕДИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ЕСТЬ **ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ**,
В КОТОРЫХ ИМЕЕТСЯ НЕБОЛЬШОЕ
СМЕЩЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ
И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЗАРЯДОВ,
А ЕСТЬ **НЕПОЛЯРНЫЕ**, В КОТОРЫХ
ЭТОГО ПРАКТИЧЕСКИ НЕТ.

Полярная молекула



Используется буква
 δ («дельта»),
означающая малость

Электростатическая
сила притяжения
(кулоновская сила)

МЕЖДУ ДВУМЯ ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ
ДЕЙСТВУЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ СИЛА,
КОТОРАЯ НАЗЫВАЕТСЯ
**ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СИЛОЙ
ПРИТЯЖЕНИЯ (КУЛОНОВСКОЙ СИЛОЙ)**.





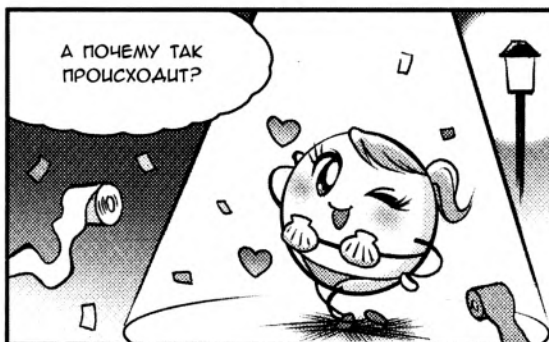
ПРАВДА, НАДО УЧИТЫВАТЬ, ЧТО
ЕСЛИ ЭТО АТОМЫ ОДНОГО ТИПА,
ТО ОНИ СОВМЕСТНО ВЛАДЕЮТ
ЭЛЕКТРОНАМИ В РАВНОЙ МЕРЕ...



...НО ЕСЛИ ЭТО СВЯЗЬ МЕЖДУ
АТОМАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ,
ТО ЧИСТО ОДИН ИЗ АТОМОВ
ПЕРЕТЯГИВАЕТ ЭЛЕКТРОНЫ
НА СЕБЯ.



А ПОЧЕМУ ТАК
ПРОИСХОДИТ?



ПОТОМУ, ЧТО
У НЕКОТОРЫХ АТОМОВ
ЕСТЬ СВОЙСТВО ЛЕГКО
ПРЯТАТЬ К СЕБЕ
ЭЛЕКТРОНЫ,
А У ДРУГИХ ЕГО НЕТ!

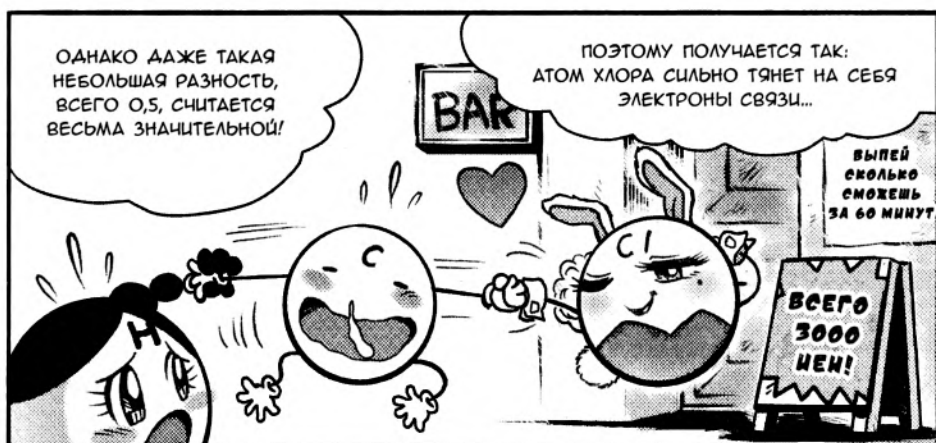


ЭТО СВОЙСТВО В ЧИСЛОВОЙ ФОРМЕ, В ВИДЕ ЗНАЧЕНИЙ
ПОД НАЗВАНИЕМ **ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ**, ВЫРАЗИЛ УЧЁНЫЙ
ПО ИМЕНИ ПОЛИНГ*.

* В другой форме
периодической
системы группы
13-18 — это группы
3-8.

Периоды	1 группа	2 группа	13 группа	14 группа	15 группа	16 группа	17 группа	18 группа
1	H 2.1							He
2	Li 1.0	Be 1.6	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar

ЧЕМ БЛИЖЕ К ПРАВОМУ ВЕРХЕМУ УГЛУ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ,
ТЕМ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ВЫШЕ.



ИТАК, ВОТ ЭТИ ДВЕ МОЛЕКУЛЫ
ОБЛАДАЮТ ОДИНАКОВОЙ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ, ОДНАКО
ИХ ТОЧКИ КИПЕНИЯ ОТЛИЧАЮТСЯ
БОЛЕЕ ЧЕМ В ДВА РАЗА.

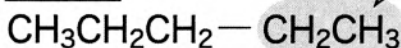
ПОНИМАЕШЬ ПОЧЕМУ?

Бутиральдегид



75°C

Пентан



36°C

А-А! ВВЕРХУ - ПОЛЯРНАЯ
МОЛЕКУЛА, ДА?

БЛАГОДАРИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ $\text{C}=\text{O}$
ПРОИСХОДИТ ПОЛЯРИЗАЦИЯ: АТОМ
КИСЛОРОДА ПРИОБРЕТАЕТ ЗАРЯД δ^- ,
АТОМ УГЛЕРОДА - δ^+ , ПОЭТОМУ МЕЖДУ
МОЛЕКУЛАМИ ВОЗНИКАЮТ
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ!

ТЕПЛО - ЭТО ВОЗДЕЙСТВИЕ,
ПРЕОДОЛЕВАЮЩЕЕ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ!

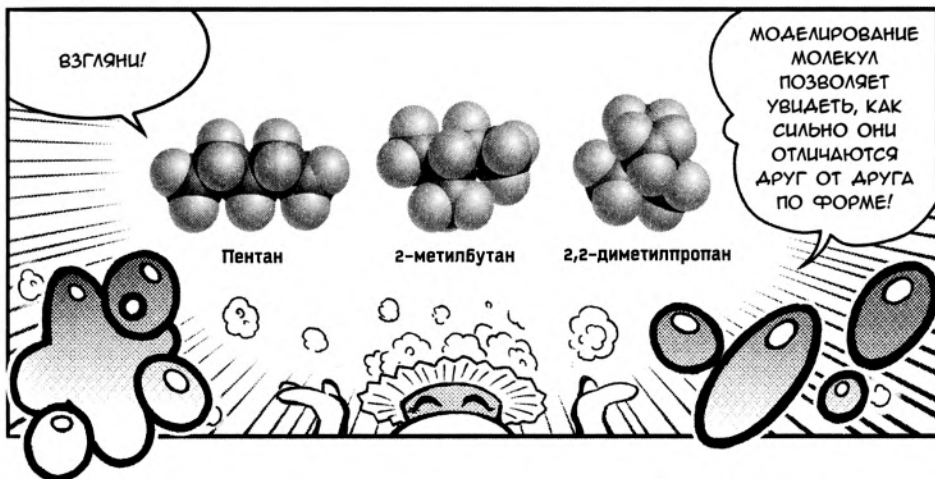
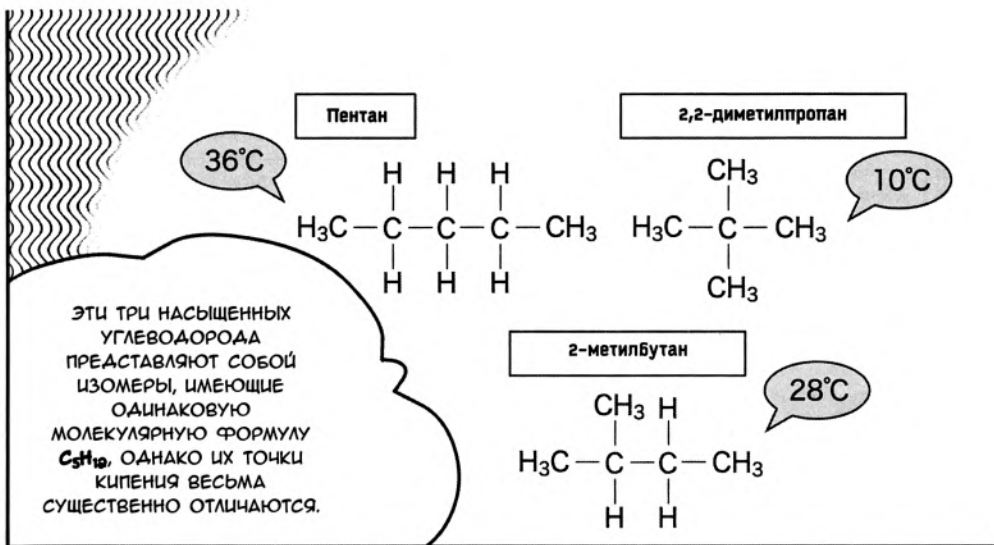


У ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ, ИМЕЮЩИХ
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКУЮ СИЛУ
ПРИТЯЖЕНИЯ, МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СИЛЫ БОЛЬШЕ!

ПОЭТОМУ ДЛЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ
ТОЧКА КИПЕНИЯ БУДЕТ ВЫШЕ.



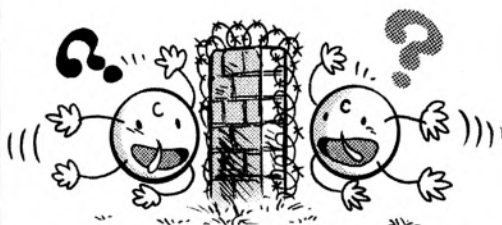
ОДНАКО В ТВЁРЫХ ТЕЛАХ
МОЛЕКУЛЫ СИЛЬНО ПРИЖИМАЮТСЯ
ДРУГ К ДРУГУ, ПОЭТОМУ
НА РАСТВОРИМОСТЬ БОЛЬШОЕ
ВЛИЯНИЕ ОКАЗЫВАЕТ ТАКЖЕ СИЛА
ИХ ВЗАИМНОЙ АДГЕЗИИ.



КРОМЕ ТОГО, ВОКРУГ
АТОМНОГО ЯДРА, ИМЕЮЩЕГО
ЗАРЯД +, ВСЁ ВРЕМЯ
ПРИСУТСТВУЮТ ЭЛЕКТРОНЫ,
ИМЕЮЩИЕ ЗАРЯД -.

ЗАРО

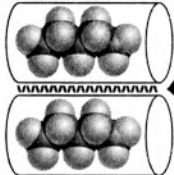
ПОЭТОМУ АТОМЫ НЕ МОГУТ ПОДХОДИТЬ
ДРУГ К ДРУГУ БЛИЖЕ ЧЕМ НА ОПРЕДЕЛЁННОЕ
РАССТОЯНИЕ.



ВЕЛИЧИНУ ЭТОЙ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОЙ
СБЛИЖЕНИЯ НАЗЫВАЮТ **РАДИУСОМ**
ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.

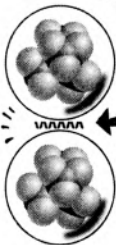
ТЕПЕРЬ ВЕРНЁМСЯ К МОДЕЛЯМ МОЛЕКУЛ!
ОБРАТИ ВНИМАНИЕ, ЧТО МОЛЕКУЛА
2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНА ИМЕЕТ
ШАРОВИДНУЮ ФОРМУ.

Молекулы пентана
цилиндрической формы



Много
соприкасающихся
участков

2,2-ДИМЕТИЛПРОПАН
шаровидной формы



Мало
соприкасающихся
участков

У СФЕРЫ МАЛЕНЬКАЯ ПЛОЩАДЬ СОПРИКОСНОВЕНИЯ
С ДРУГИМИ МОЛЕКУЛАМИ - ТО ЕСТЬ МОЛЕКУЛЫ ХУЖЕ
ПРИЛІПАЮТ ДРУГ К ДРУГУ! ПОЭТОМУ У МОЛЕКУЛ ПЕНТАНА
ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ И ВАНДЕРВААЛЬСОВСКИЕ СИЛЫ
БОЛЬШЕ, И ТОЧКА КИПЕНИЯ БУДЕТ ВЫШЕ.

ЯСНО... ЗНАЧИТ,
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СИЛЫ ЗАВИСЯТ
ОТ ФОРМЫ
МОЛЕКУЛ, ДА?

ОДНАКО СРЕДИ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ ЕСТЬ
ЕЩЁ ОДНА, НАЗЫВАЕМАЯ
ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ.

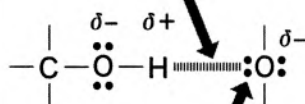


ЕСЛИ К АТОМУ ВОДОРОДА, СВЯЗАННОМУ
С АТОМОМ КИСЛОРОДА ИЛИ АЗОТА, ОБЛАДАЮЩИМ
БОЛЬШОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬЮ,
ПРИБЛИЖАЕТСЯ ДРУГОЙ АТОМ КИСЛОРОДА ИЛИ
АЗОТА, ТО АТОМ ВОДОРОДА ИМЕЕТ
СВОЙСТВО СИЛЬНО ПРИТЯГИВАТЬСЯ К НИМ.



СИЛА, СОЗДАВАЕМАЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ, ДАЖЕ БОЛЬШЕ
ВАНДЕРВААЛЬСОВОЙ СИЛЫ!

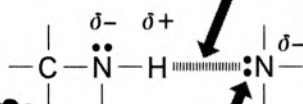
Водородная связь



Неподелённая
электронная
пара

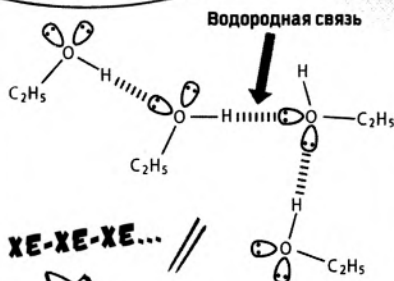
XE-XE-XE...

Водородная связь

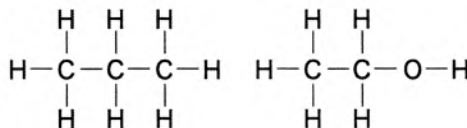


Неподелённая
электронная
пара

ПОЭТОМУ ЭТАНОЛ,
В КОТОРОМ ПОДОБНЫМ
ОБРАЗОМ ВОЗНИКАЕТ
МНОГО ВОДОРОДНЫХ
СВЯЗЕЙ...



...ОБЛАДАЕТ ДОВОЛЬНО
ВЫСОКОЙ ТОЧКОЙ КИПЕНИЯ
ПО СРАВНЕНИЮ ДАЖЕ
С УГЛЕВОДОРОДАМИ ПОЧТИ
ТАКОЙ ЖЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
МАССЫ.



Пропан

Этанол

Точка
кипения (°C) - 42.1

78.5

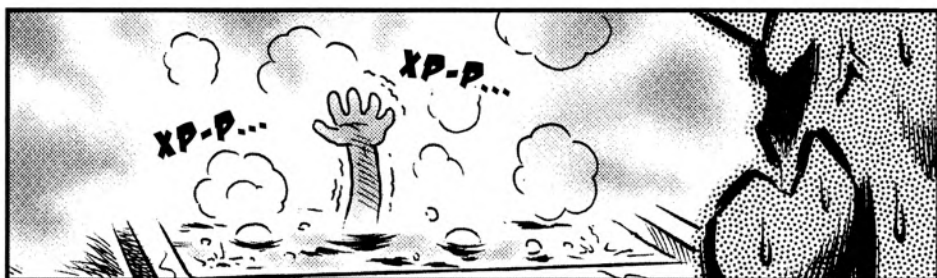
КСТАТИ, У ВОДЫ ТОЧКА КИПЕНИЯ
100 °С, ТО ЕСТЬ ЕЩЁ ВЫШЕ.

(ЛЕНИВО)



ЭТО ПОТОМУ, ЧТО МОЛЕКУЛЫ,
ИМЕЮЩЕ СТРУКТУРУ [H-O-H],
ДОСТАТОЧНО СИЛЬНО СВЯЗАНЫ
ДРУГ С ДРУГОМ
ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ.

НУ ЧТО Ж! ЗАКОНЧИМ
НА ЭТОМ НАШ РАЗГОВОР
О ТОЧКЕ КИПЕНИЯ И ТОЧКЕ
ПЛАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ.



АГА! ВОТ ПОЧЕМУ СТАЛО ТАК ТИХО...



ЭЙ, КАГА-КУН, ПРОСНИСЬ!
МОЖЕТ, КОФЕЙКУ С МОЛОКОМ ВЫПЬЕШЬ?..

4.3. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ



АА УЖ... ЧЕМ БЫ
ЗАНЯТЬСЯ...



ЧТО-ТО ОН СОВСЕМ
РАЗОМЛЕЛ. ПОХОЖЕ,
СЕГОДНЯШНЮЮ
ЛЕКЦИЮ ПРИДЁТСЯ
ОТМЕНИТЬ.



ХА-ХА-ХА!



ИЗВИНИ...
ЧЕМ БОЛЬШЕ ТЫ МЕНЯ
ПРОСВЕЩАЕШЬ, ЮКИМАН...



...ТЕМ БОЛЬШЕ Я УЗНАЮ
О СВОИХ СОБСТВЕННЫХ
НЕДОСТАТКАХ.

МНЕ НАДО
ПРЕУСПЕТЬ В УЧЁБЕ.
МОЖЕТ БЫТЬ, ТОГДА
Я ОСМЕЛЮСЬ
ЗАГОВОРИТЬ
С НОАЗОМИ-САН...



ХОРОШО! ПОКА
ТЫ ЕЩЁ ПОЛОН
РЕШИМОСТИ, ДАВАЙ
ИЗУЧИМ КИСЛОТЫ
И ОСНОВАНИЯ!



ИЗ НЕСКОЛЬКИХ СУЩЕСТВУЮЩИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ
КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ...

Определения	Кислота	Основание
Кислота и основание по Аррениусу	Молекула, от которой отщепляется H^+	Молекула, от которой отщепляется OH^-
Кислота и основание по Бренстеду-Лоури	Молекула, отдающая H^+	Молекула, принимающая H^+
Кислота и основание по Льюису	Молекула, принимающая электронную пару	Молекула, отдающая электронную пару

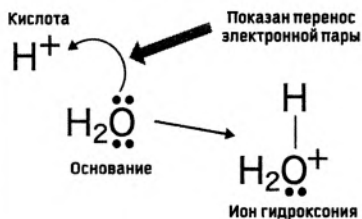
...В ПОСЛЕДНЕЕ ВРЕМЯ ДОВОЛЬНО ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕТСЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРЕНСТЕДА-ЛОУРИ,
ГДЕ АКЦЕНТ ДЕЛАЕТСЯ НА ПЕРЕНОС ИОНОВ ВОДОРОДА
(H^+ , ТО ЕСТЬ ПРОТОНОВ)...

...ОДНАКО В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
СЛЕДУЕТ ИСПОЛЬЗОВАТЬ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЬЮИСА!

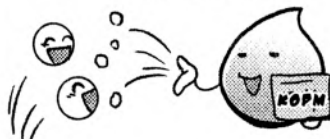
ЭЛЕКТРОННАЯ
ПАРА?

ДА!

НА ЭТОМ РИСУНКЕ ПОКАЗАНО
ОБРАЗОВАНИЕ **ИОНА ГИДРОКСОНИЯ.**



ХОТЯ МОЛЕКУЛА ВОДЫ ЯВЛЯЕТСЯ
ОСНОВАНИЕМ СОГЛАСНО ЛЮБОМУ
ОПРЕДЕЛЕНИЮ...



...В ДЕЙСТВИТЕЛЬНОСТИ МОЛЕКУЛА
ВОДЫ ОТАДАЁТ ИОНУ ВОДОРОДА
СВОЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ПАРУ И ОБРАЗУЕТ
С НИМ КОВАЛЕНТНУЮ СВЯЗЬ.

ПОЭТОМУ, СОГЛАСНО
ОПРЕДЕЛЕНИЮ КИСЛОТЫ
И ОСНОВАНИЯ ПО ЛЬЮИСУ,
КИСЛОТОЙ БУДЕТ САМ ИОН
ВОДОРОДА, ПРИНИМАЮЩИЙ
ЭЛЕКТРОННУЮ ПАРУ!*

* Продолжение смотрите в разделе «Дополнительная информация», где эта тема рассмотрена подробно.

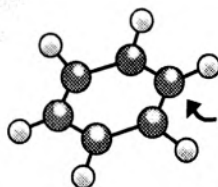
4.4. БЕНЗОЛ – АРОМАТИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ, ИМЕЮЩЕЕ СТРУКТУРУ ПРАВИЛЬНОГО ШЕСТИУГОЛЬНИКА

НОВЫЕ ТЕМЫ
ТРЕБУЮТ ВСЁ
БОЛЕЕ
ПОДРОБНЫХ
ОБЪЯСНЕНИЙ...

ТАДАМ!!

ПРИДЕТСЯ
УСКОРИТЬ
УЧЕБНЫЙ
ПРОЦЕСС...

СРЕДИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ЕСТЬ НЕКОТОРЫЕ, ОБЛАДАЮЩИЕ
ДОВОЛЬНО СТРАННЫМИ
СВОЙСТВАМИ.



← Атом водорода

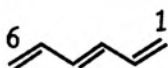
← Атом углерода

НАПРИМЕР, ЭТА
МОЛЕКУЛА БЕНЗОЛА
В ФОРМЕ ПРАВИЛЬНОГО
ШЕСТИУГОЛЬНИКА!

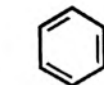
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
СО СВОЙСТВАМИ, ПОДОБНЫМИ
БЕНЗОЛУ, НАЗЫВАЮТ
**АРОМАТИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ.**



НА САМОМ ДЕЛЕ МОЛЕКУЛУ БЕНЗОЛА
МОЖНО ПОЛУЧИТЬ, СВЯЗАВ МЕЖДУ СОБОЙ
"КОНЦЫ" МОЛЕКУЛЫ ГЕКСАТРИЕНА – АТОМЫ
УГЛЕРОДА В ПЕРВОЙ И ШЕСТОЙ ПОЗИЦИЯХ.



Гексатриен



Циклогексатриен

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЧЕНЬ
УСТОЙЧИВЫ, ТАК КАК СОДЕРЖАТ ДВОЙНЫЕ
СВЯЗИ, π -ЭЛЕКТРОНЫ КОТОРЫХ МОГУТ
НАХОДИТЬСЯ В РАВНОПРАВНОМ СОВМЕСТНОМ
ВЛАДЕНИИ ВСЕХ АТОМОВ УГЛЕРОДА.





ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Здесь мы рассмотрим особые моменты, касающиеся свойств органических соединений. Эта концепция не так уж проста, но весьма важна в органической химии.

Кислоты и основания

В формуле химической реакции, показанной на рис. 4.1, мы видим две стрелки. Стрелка, направленная вправо, указывает на реакцию между веществами А и В с образованием веществ С и D, а направленная влево — на реакцию между веществами С и D с образованием веществ А и В. На рис. 4.2 в общих чертах изображён этот процесс. Вещества А и В, присутствующие в растворе, непрерывно превращаются в вещества С и D. С другой стороны, вещества С и D тоже непрерывно превращаются в вещества А и В. Другими словами, одновременно в противоположных направлениях идут два процесса. Кроме того, в случае, если постоянны и не изменяются присутствующие в растворе количества веществ* А, В, С и D, говорят, что вещества А и В находятся в *состоянии равновесия* с веществами С и D. Такую реакционную систему называют *равновесной системой*, а реакцию — *равновесной реакцией*, обозначаемой двумя стрелками, как показано на рисунке. Поскольку в состоянии равновесия наблюдаемых изменений объёма веществ А, В, С и D не происходит, кажется, что никакой реакции между ними нет. Однако это впечатление обманчиво.

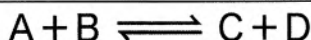


Рис. 4.1. Равновесная реакция

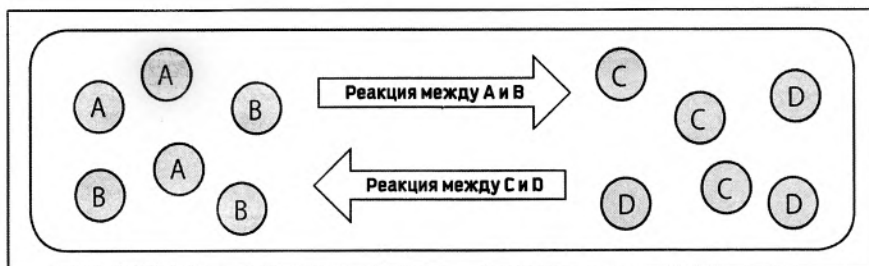


Рис. 4.2. Схема, показывающая процессы при равновесии между соединениями А, В и соединениями С, D

* Количество частиц, выраженное в молях.

1. Интерпретация кислот и оснований на основе понятия о равновесии

Состояние равновесия (см. рис. 4.1) описывает *константа равновесия* K . Значения в скобках [] обычно означают молярные концентрации каждого из веществ (то есть количества молекул, присутствующие в системе). Например, $[A]$ показывает молярную концентрацию вещества A в этой равновесной системе. Кроме того, знаменатель в уравнении (1) соответствует веществам из левой части уравнения равновесной реакции рис. 4.1, а числитель — веществам из правой части. Как уже говорилось, в состоянии равновесия нет видимых изменений концентраций веществ A и B , C и D . Однако если изменить температуру, то скорость превращения веществ A , B в вещества C , D превысит скорость превращения веществ C , D в вещества A , B . Как следствие, концентрации веществ A , B будут уменьшаться, а концентрации веществ C , D — увеличиваться. В какой-то момент времени наблюдаемые изменения концентраций веществ A , B , C и D прекратятся. При этом новое значение K будет больше исходного. Про такое изменение состояния говорят, что равновесие системы *сместилось вправо*. Возможны и противоположные изменения. Как бы то ни было, если температура постоянна и в систему не вводят никаких посторонних веществ, отличных от A , B , C и D , то значение K обычно не изменяется. Другими словами, K — это константа, значение которой определяется температурой. Эта концепция равновесия используется в органической химии для описания кислотных и основных свойств. Органическая кислота и органическое основание соответствуют веществам A и B , показанным на рис. 4.1. Поясним это на примере конкретных молекул.

$$\text{[Уравнение 1]} \quad K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad [A] - \text{молярная концентрация вещества } A$$

Наверное, при слове «кислота» вам сразу вспоминается серная кислота H_2SO_4 , а при слове «основание» — гидроксид натрия $NaOH$. И то и другое относится к неорганическим соединениям. При растворении в воде эти вещества показывают чрезвычайно высокие кислотность и щёлочность соответственно. С другой стороны, существует, например, и такое органическое соединение, как уксусная кислота: её кислотность на порядки ниже, чем у серной, и всё-таки она считается кислотой. Чтобы понять, в чём тут дело, рассмотрим состояние, возникающее при растворении уксусной кислоты в воде. Обычно неорганические соединения с кислотными свойствами, в частности серная кислота, при попадании в воду на 100% подвергаются электролитической диссоциации. Другими словами, серная кислота в воде не существует в виде молекулы H_2SO_4 , полностью превращаясь в ионы (HSO_4^- , SO_4^{2-} , а также, например, H^+) (рис. 4.3).

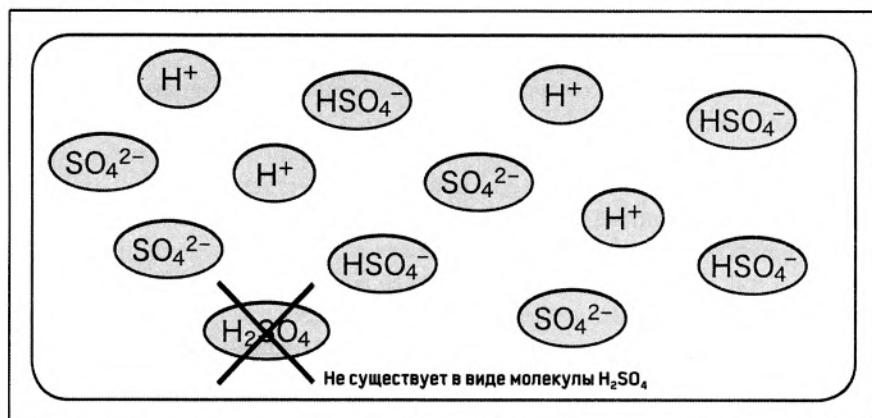


Рис. 4.3. Состояние серной кислоты в водном растворе

С другой стороны, органические соединения, такие как уксусная кислота, существуют в состоянии равновесия с молекулами воды, как показано на рис. 4.4. Почти все молекулы сохраняются в виде молекул уксусной кислоты; небольшая часть их реагирует с водой (в этом случае вода выполняет роль основания, принимающего H^+), образуя ион уксусной кислоты CH_3COO^- и ион гидроксония H_3O^+ . Таким образом, не все молекулы уксусной кислоты превращаются в ионы.

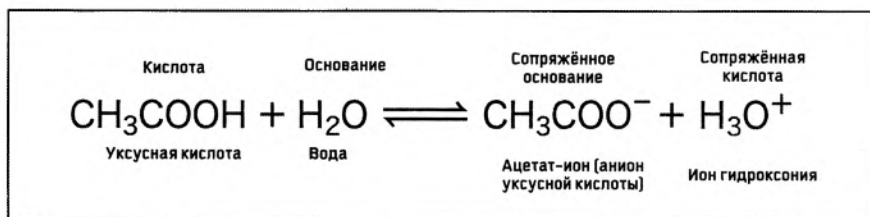


Рис. 4.4. Отношения между кислотами и основаниями в водном растворе уксусной кислоты

2. Константа диссоциации кислоты

Состояние равновесия уксусной кислоты и воды может быть описано с помощью константы равновесия уравнения (2). $[CH_3COOH]$ — это молярная концентрация уксусной кислоты. Чем больше равновесие смещается вправо, тем выше становятся концентрации ацетат-иона и иона гидроксония; иными словами, значение K увеличивается. И наоборот, уменьшение значения K означает, что равновесие смещается влево.

$$\text{[Уравнение 2]} \quad K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Кстати, если добавить немного уксусной кислоты в равновесную систему, изображённую на рис. 4.4, то молекулы уксусной кислоты прореагируют с молекулами воды, образовав ацетат-ионы и ионы гидроксония; притом система будет оставаться в состоянии равновесия. В этом состоянии молекул воды несравнимо больше, чем молекул уксусной кислоты. Подавляющее большинство молекул воды такой равновесной системы не участвует в реакции с уксусной кислотой, поэтому можно считать, что наблюдаемое количество молекул воды не меняется. Следовательно, изменение знаменателя можно считать равным изменению молярной концентрации уксусной кислоты. Другими словами, считая $[\text{H}_2\text{O}]$ постоянной, мы переносим её в левую часть и выражаем состояние равновесия этой системы с помощью $K[\text{H}_2\text{O}]$. Эту величину $K[\text{H}_2\text{O}]$ называют *константой диссоциации кислоты* и обозначают K_a . Маленькая буква a под K — это сокращение от «acid» (кислота).

$$\text{[Уравнение 3]} \quad K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{[Уравнение 4]} \quad \text{p}K_a = -\lg K_a$$

Но почему перед знаком десятичного логарифма стоит знак «минус»? Дело в том, что молярные концентрации (моль/л) ионов в числителе дроби чрезвычайно малы и выражаются числом 10, возведённым в степень отрицательного числа. Таким образом, десятичный логарифм будет равен отрицательному значению, поэтому для удобства, чтобы иметь дело с положительными значениями, используют десятичный логарифм с обратным знаком. Вычисленное из уравнения 4 значение $\text{p}K_a$ используется для описания равновесной системы.

3. Определение кислоты и основания по Бренстеду-Лоури

Итак, возвращаясь к разговору о кислотных свойствах уксусной кислоты, изображённой на рис. 4.4. Наличие кислотных свойств означает, что уксусная кислота способна отдавать H^+ молекуле воды. С другой стороны, это означает, что молекула воды может принимать H^+ . При наличии подобного переноса H^+ молекулу, отдающую H^+ , называют *кислотой*, а молекулу, принимающую H^+ , — *основанием*.

Это определение кислоты и основания по Бренстеду-Лоури. Уксусная кислота не настолько сильна, чтобы отдать молекулам воды все H^+ , но всё же обладает способностью отдавать какую-то их часть. Мету этой способности выражают значением pK_a , о котором мы только что говорили. Таким образом, в растворах органических соединений устанавливается кислотно-основное равновесие. Чем больше это равновесие смещено в правую сторону, тем более сильной является кислота.

Рассмотрим правую часть уравнения равновесия на рис. 4.4. Анион уксусной кислоты принимает H^+ от иона гидроксония, а ион гидроксония отдаёт H^+ уксусной кислоте. Другими словами, согласно определению Бренстеда-Лоури, анион уксусной кислоты играет роль основания, а ион гидроксония — роль кислоты (рис. 4.5). В подобных случаях, как показано на рисунке, их называют *сопряжённым основанием* и *сопряжённой кислотой* по отношению к исходным кислоте и основанию соответственно. Таким образом, органические кислоты и основания рассматриваются в рамках равновесной реакции переноса H^+ от молекул кислоты к молекулам основания. Константу диссоциации основания принято обозначать K_b . Маленькая буква b под K означает «base» (основание).

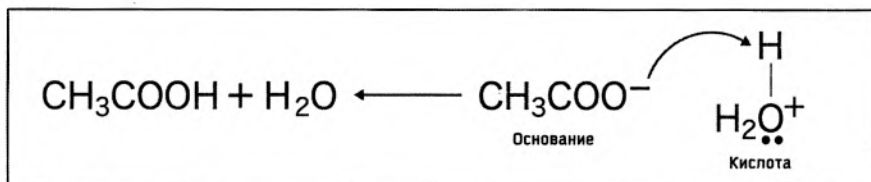


Рис. 4.5. Анион уксусной кислоты и ион гидроксония в качестве основания и кислоты

2. Определение кислоты и основания по Льюису

Существует другая интерпретация кислоты и основания, не основанная на переносе H^+ . Её называют *определением кислоты и основания по Льюису*. Для начала давайте рассмотрим образование иона гидроксония в реакции на рис. 4.4. Молекула воды H_2O и протон H^+ реагируют друг с другом, образуя H_3O^+ . Молекула воды, принимающая H^+ , согласно определению кислоты и основания по Бренстеду-Лоури, является основанием. Кстати, какая часть структуры молекулы воды принимает H^+ ? Как показано на рис. 4.6, H^+ связывается с неподелённой электронной парой атома кислорода в молекуле воды (это ещё называют *координацией*), образуя H_3O^+ . То есть молекула воды отдаёт электронную пару вновь образующейся связи $\text{O}-\text{H}$ (основание по Льюису). H^+ , наоборот, получает эту электронную пару, поэтому он считается кислотой (кислота по Льюису). Мы видим, что кислота и основание определяются здесь на основе переноса электронной пары, а не переноса H^+ .

Это и есть определение кислоты и основания по Льюису. Оно позволяет более широко интерпретировать молекулы в качестве кислот или оснований даже по сравнению с определением кислоты и основания по Бренстеду-Лоури. Для органической химии этот подход является чрезвычайно важным.

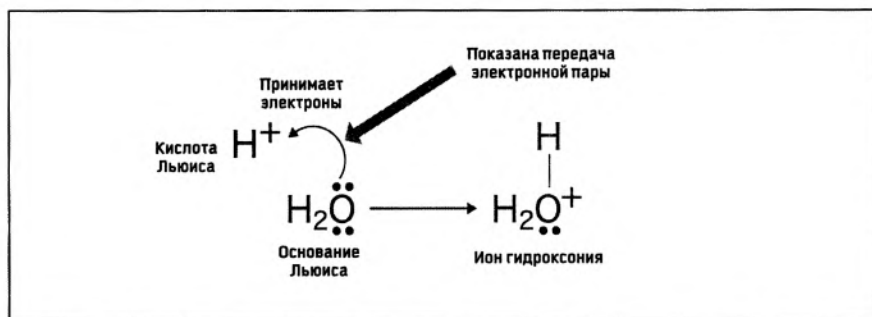


Рис. 4.6. Протон и молекула воды в качестве кислоты и основания по Льюису

Кроме того, существует определение кислоты и основания, которое вы все хорошо знаете. Это определение по Аррениусу, которое приводится в самом начале изучения кислот и оснований. Определение кислоты здесь такое же, как в определении по Бренстеду-Лоури, однако основание по Аррениусу определяется как молекула, от которой отщепляется OH^- (табл. 4.1).

Но, как уже говорилось выше, кислоту и основание следует рассматривать в паре друг с другом. Другими словами, отщепление OH^- , обладающего сильной способностью к захвату H^+ , эквивалентно получению H^+ , поэтому определение по Аррениусу фактически заключено в определении по Бренстеду-Лоури. В связи с этим в настоящее время используются либо определение по Бренстеду-Лоури, либо определение по Льюису.

Различные определения кислоты и основания

Определения	Кислота	Основание
Кислота и основание по Аррениусу	Молекула, от которой отщепляется H^+	Молекула, от которой отщепляется OH^-
Кислота и основание по Бренстеду-Лоури	Молекула, отдающая H^+	Молекула, принимающая H^+
Кислота и основание по Льюису	Молекула, принимающая электронную пару	Молекула, отдающая электронную пару

Строение бензола

Гексатриен — это соединение, в котором три двойные связи соседствуют и участвуют в сопряжениях. Как показано на рис. 4.7, соединение под названием **бензол** может быть получено в результате образования связи между крайними атомами углерода молекулы гексатриена в 1-й и 6-й позициях. Как ясно из рисунка, благодаря образованию кольцевой структуры сопряжение путём перекрытия орбиталей происходит даже между 1-й и 6-й позициями. Другими словами, становится возможным совместное владение π -электронами на протяжении всего кольца. Благодаря этому возникают не просто сопряжения, а прочная связь, являющаяся основой ароматических соединений.

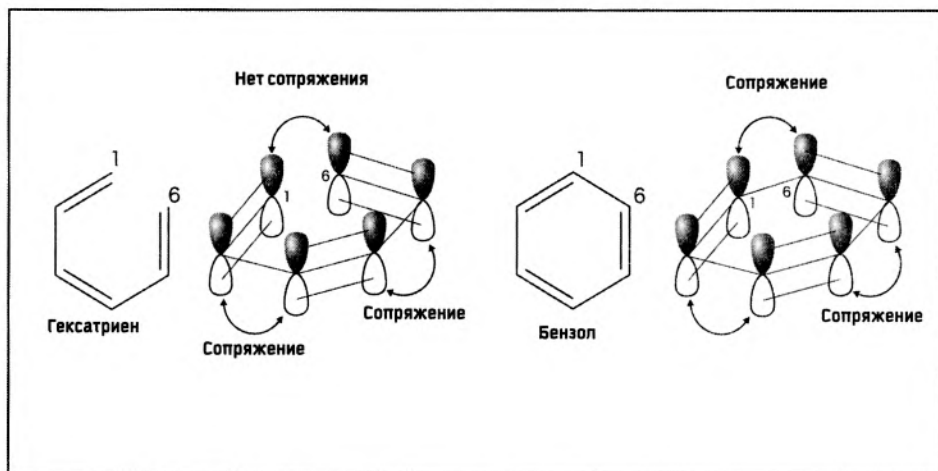


Рис. 4.7. Сравнение структур гексатриена и бензола

Как показано на рис. 4.8 (а), состояние молекулы бензола описывается в рамках концепции резонанса, о котором говорилось в главе 2. Реальная структура бензола не соответствует ни правой, ни левой частям рисунка (а). Это важный момент — бензол обладает единственной структурой, которая образована суперпозицией этих резонансных форм и записывается так, как показано на рис. 4.8 (а). Кстати, существует ещё один способ условного обозначения молекулы бензола, показанный на рисунке (б). Он отражает равномерное распределение π -электронов по кольцу в результате сопряжения. Можно использовать любой из этих способов записи, но в случае использования (а) структуру бензольного кольца можно обозначить с помощью одной из его резонансных форм.

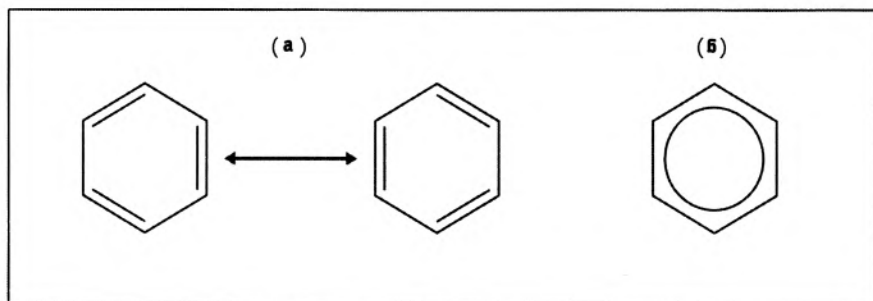


Рис. 4.8. Способы изображения структуры бензола

● Что такое кето-енольная таутомерия?

Соединение на рис. 4.9 слева является 1,3-дикетоном с двумя кетонными структурами ($\text{C}=\text{O}$)*, разделёнными одним атомом углерода. Оно может также превращаться в соединение, содержащее енольную структуру, и существовать в таком виде. Другими словами, равновесно сосуществуют два соединения: с кетонными структурами и с енольной структурой. Известно, что в этой равновесной системе при комнатной температуре доля соединения с кетонными структурами составляет 24%, а соединения с енольной структурой — 76%.

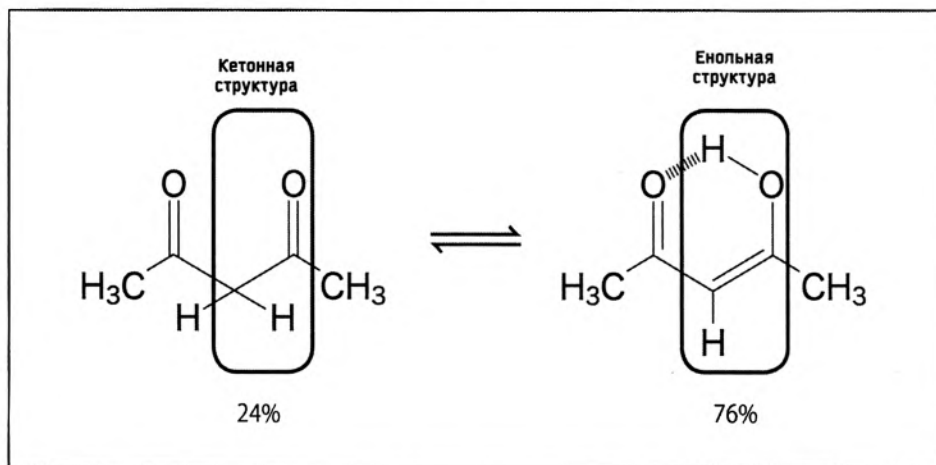


Рис. 4.9. Равновесие между двумя структурными изомерами дикетона

* Соединения, в которых с карбонильной группой связаны два атома углерода, называются кетонами.

В общем виде состояние равновесия между соединением с кетонными структурами (кетонной формой) и соединением с енольной структурой (енольной формой) выглядит, как показано на рис. 4.10, и называется *кето-енольной таутомерией*.

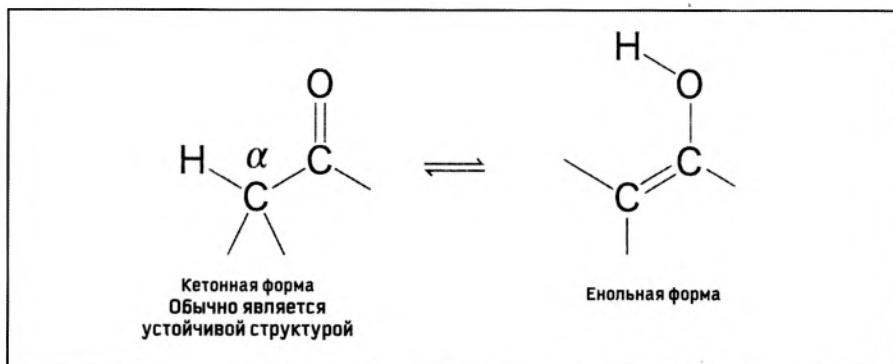


Рис. 4.10. Кето-енольная таутомерия

Кето-енольная таутомерия наблюдается не только в особых системах, подобных показанной на рис. 4.9, но и в других случаях, когда с углеродом, соседним по отношению к карбонильной группе $C=O$ (то есть с углеродом в α -положении), связан атом водорода, как на рис. 4.10. Как показано на рис. 4.11, подавляющее большинство молекул обычно существует в кетонной форме, так как она стабильнее енольной. Однако енольная форма, образуя с кетонной формой равновесную систему, играет важную роль в химических реакциях.

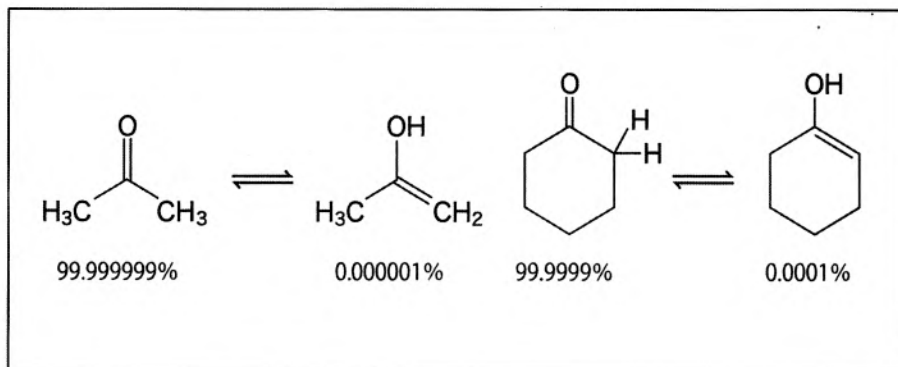


Рис. 4.11. Примеры кето-енольной таутомерии

Жирорастворимые ароматные вещества

Не правда ли, аромат цветов и листвы освежает нас, если мы устали? Мы чувствуем запахи благодаря специальным веществам — основам запаха. К ним относятся, в частности, такие органические производные, как *терпены*, а также их кислородсодержащие производные, *терпеноиды*. Эти природные органические соединения синтезируются в живых организмах из двухтрёх молекул ненасыщенного углеводорода под названием *изопрен*, содержащего пять атомов углерода. На рис. 4.12 показаны типичные представители терпенов и терпеноидов (монотерпены и монотерпеноиды). Они образованы двумя молекулами изопрена и поэтому содержат десять атомов углерода. Пинены в основном создают древесный аромат, лимонен — главная составляющая запаха цитрусовых: лимона, грейпфрута, апельсина. Линалоол, гераниол — основа цветочного аромата. Эти соединения либо являются либо чистыми углеводородами (терпены), либо в их молекулах велика доля углеводородных структур. По этой причине они «дружат» с маслами и плохо растворяются в воде. Если всё же смешать их с водой, они будут постепенно улетучиваться из неё. Когда, улетучиваясь, они достигают нашего носа, мы чувствуем запах. То есть мы наслаждаемся ароматами благодаря тому, что пахучие вещества относятся к жирорастворимым соединениям.

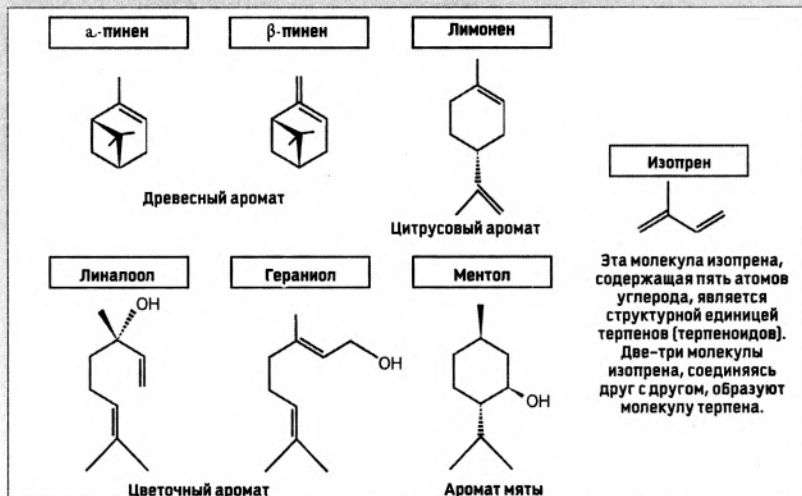
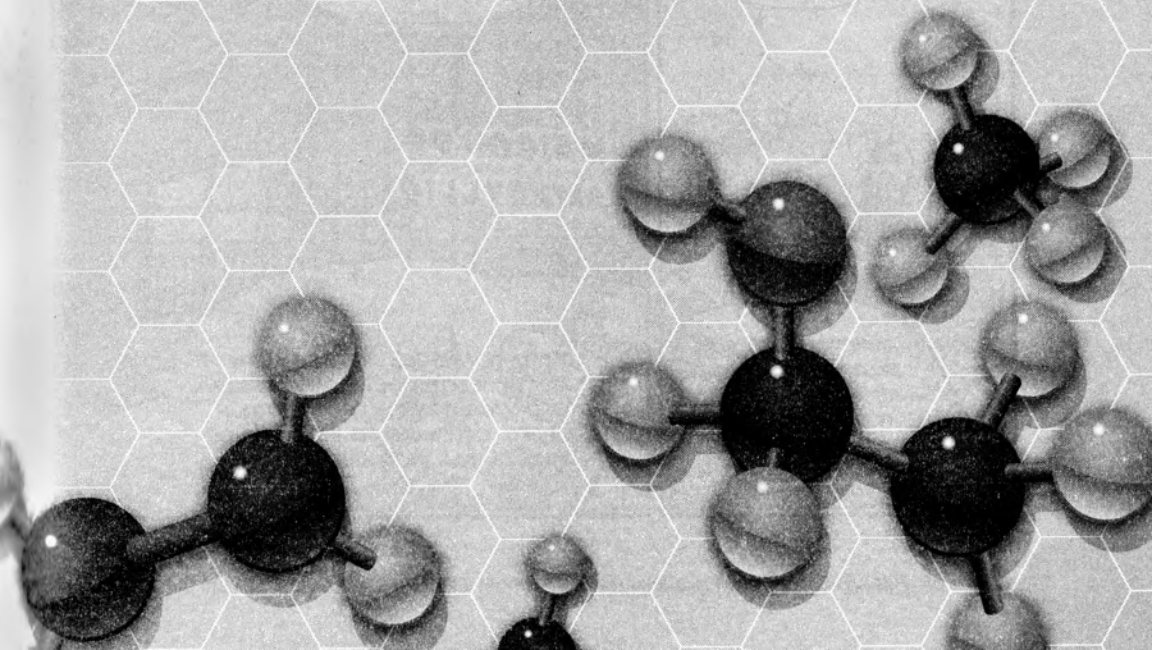


Рис. 4.12. Типичные терпены и терпеноиды, составляющие основу древесного, цветочного, цитрусового ароматов

ГЛАВА

5

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



5.1. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛИЧНЫХ
РЕАКЦИЙ ПРЕВРАЩАЮТСЯ
В ДРУГИЕ МОЛЕКУЛЫ

вспых

вспых

вспль

НАКОНЕЦ-ТО МНЕ УДАЛОСЬ
СВЯЗАТЬСЯ С РОДНОЙ
ПЛАНЕТОЙ.

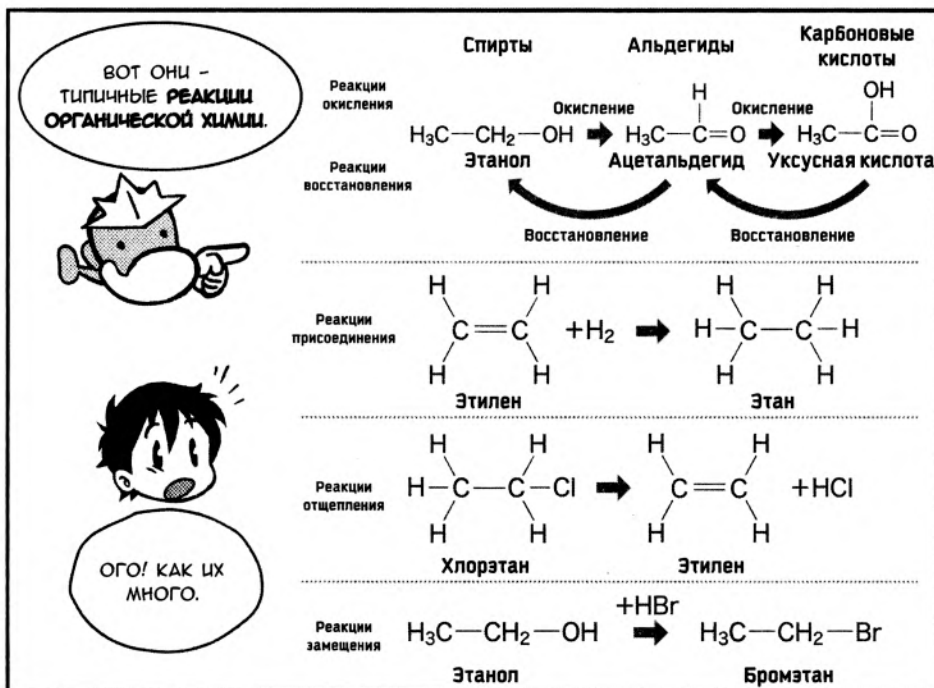
ПОХОЖЕ, УЖЕ ЗАВТРА
ВЕЧЕРОМ ЗА МНОЙ
ПРИБУДАЕТ КОСМОЛЕТ.

И, КОНЕЧНО, Я ОЧЕНЬ
БЛАГОДАРЕН ТЕБЕ.

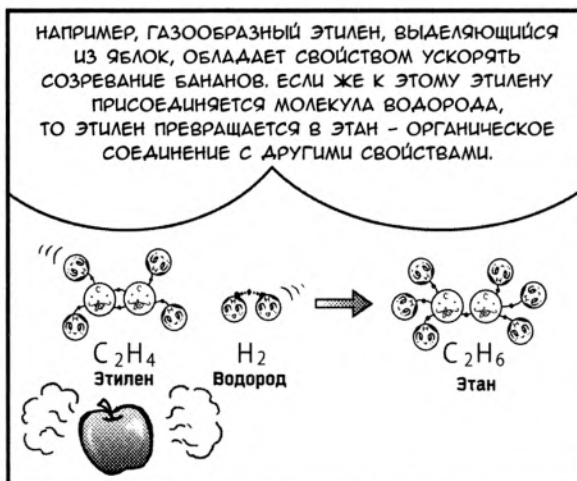
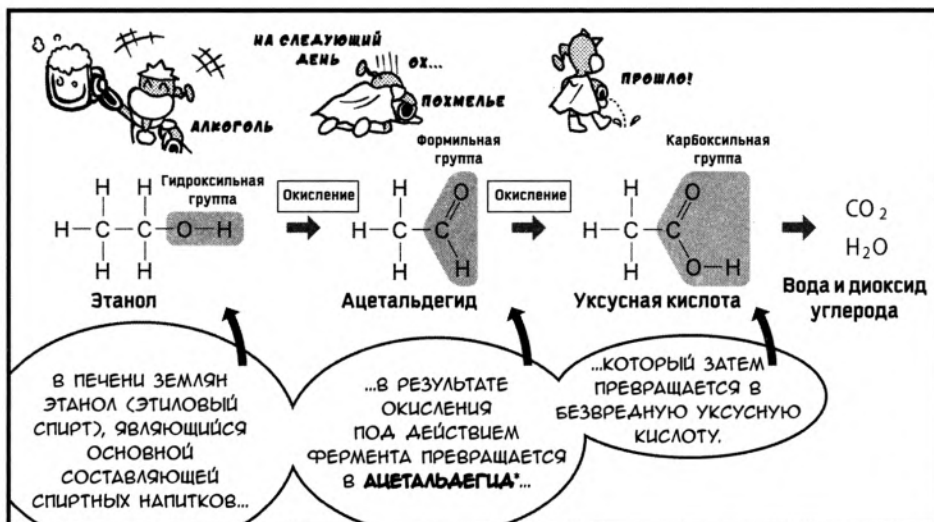
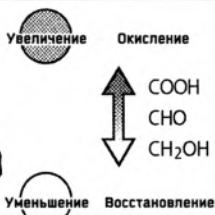
КОНЕЧНО, ЭТО БЫЛ
ЭКСТРЕННЫЙ СЛУЧАЙ,
НО ВСЁ РАВНО ХОЧУ
ПОПРОСИТЬ У ТЕБЯ
ПРОЩЕНИЯ
ЗА ДОСТАВЛЕННЫЕ
НЕУДОБСТВА.

**MAISON DE
AMARYLLIS**

КСТАТИ, ПОЛЬЗУЯСЬ СЛУЧАЕМ, ХОЧУ
ПРОВЕСТИ НЕБОЛЬШОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭТОГО УДИВИТЕЛЬНОГО СУЩЕСТВА -
ЧЕЛОВЕКА, ОБИТАЮЩЕГО НА СТРАННОЙ
ПЛАНЕТЕ ПОД НАЗВАНИЕМ ЗЕМЛЯ.



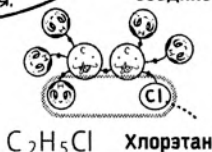
ПОПРОСТУ ГОВОРЯ, ЕСЛИ КОЛИЧЕСТВО "РУК", КОТОРЫМИ АТОМЫ УГЛЕРОДА СВЯЗАНЫ С АТОМАМИ КИСЛОРОДА, УВЕЛИЧИВАЕТСЯ, ТО ЭТО **ОКИСЛЕНИЕ**, А ЕСЛИ УМЕНЬШАЕТСЯ - **ВОССТАНОВЛЕНИЕ**.



* Причина головной боли и похмелья.

РЕАКЦИИ ОТШЕПЛЕНИЯ
МОЖНО СЧИТАТЬ ОБРАТНЫМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИЯМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ.

Хлорсодержащее соединение



Эта часть отпадает



КОГДА ОТ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ (ХЛОРПРОИЗВОДНОГО)* ОТШЕПЛЯЕТСЯ ХЛОРОВОДОРОД, ОБРАЗУЕТСЯ ЭТИЛЕН.



Хлороводород

ВСЁ ПОНЯТНО...
НУ А ЧТО ТАКОЕ **РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ**?

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ

ЗАМЕЩЕНИЕ - ЭТО ТАКАЯ РЕАКЦИЯ, В КОТОРОЙ ОДНИ АТОМЫ ИЛИ ГРУППЫ АТОМОВ ЗАМЕНЯЮТСЯ ДРУГИМИ.

ИНОГДА - ПО ВСЕЙ МОЛЕКУЛЕ, А ИНОГДА - В ОТДЕЛЬНЫХ ЕЁ ЧАСТЯХ.

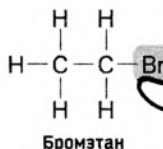


НАПРИМЕР, КОГДА ВОТ ЭТА ГИДРОКСИЛЬНАЯ ГРУППА ЭТАНОЛА ЗАМЕНЯЕТСЯ НА АТОМ БРОМА, ОН ПРЕВРАЩАЕТСЯ В СОЕДИНЕНИЕ БРОМА (БРОМПРОИЗВОДНОЕ).



Гидроксильная группа

ШУРХ

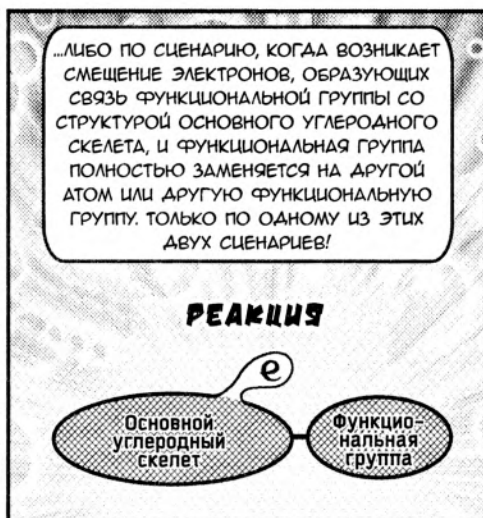


ПОПРОСТУ ГОВОРЯ, ЭТАНОЛ, КОТОРЫЙ ЛЕГКО РАСТВОРЯЕТСЯ В ВОДЕ...

...ПРЕВРАЩАЕТСЯ В БРОМПРОИЗВОДНОЕ, ПЛОХО РАСТВОРЯЮЩЕЕСЯ В ВОДЕ.

В САМОМ ДЕЛЕ, ВЕДЬ **O-H** ОТВЕЧАЕТ ЗА ГИДРОФИЛЬНОСТЬ...

* Органические соединения, содержащие атомы галогенов (F, Cl, Br, I), называются **галогенидами** (галогенпроизводными). Соединения, содержащие атом хлора Cl, называют **хлорсодержащими соединениями** (хлорпроизводными). О галогенах см. стр. 52.

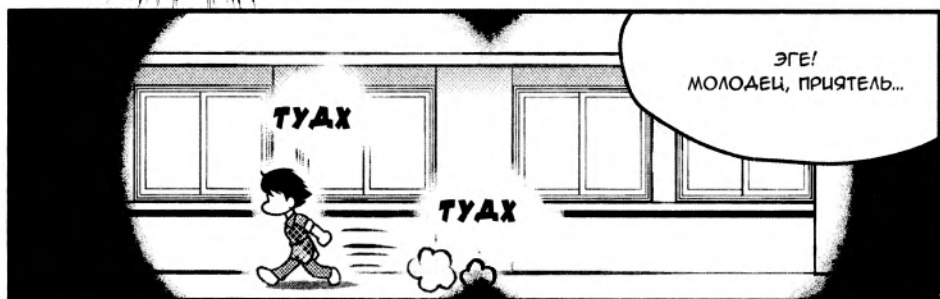




ЧТО ЖЕ ТЫ МЕДЛИШЬ,
КАГА-КУН?
ТЫ ИЗУЧИЛ РЕАКЦИИ!

ВСПЫХ

ВСПЫХ



ЭГЕ!
МОЛОДЕЦ, ПРИЯТЕЛЬ...

ТУАХ

ТУАХ



ВПЕРЁД! ДЕЙСТВУЙ СМЕЛЕЕ!

Я В ТЕБЯ ВЕРЮ!



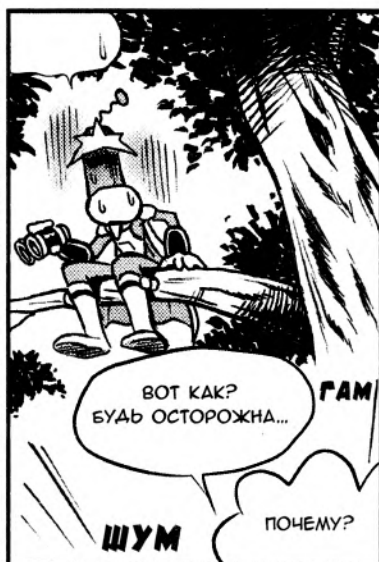
(ВОЛТОВНЯ)

(ВОЛТОВНЯ)

НОАЗОМИ, Я СЛЫШАЛА,
ЧТО ТЫ ЗАПИСЫВАЕШЬСЯ
В ТЕННИСНЫЙ КЛУБ?

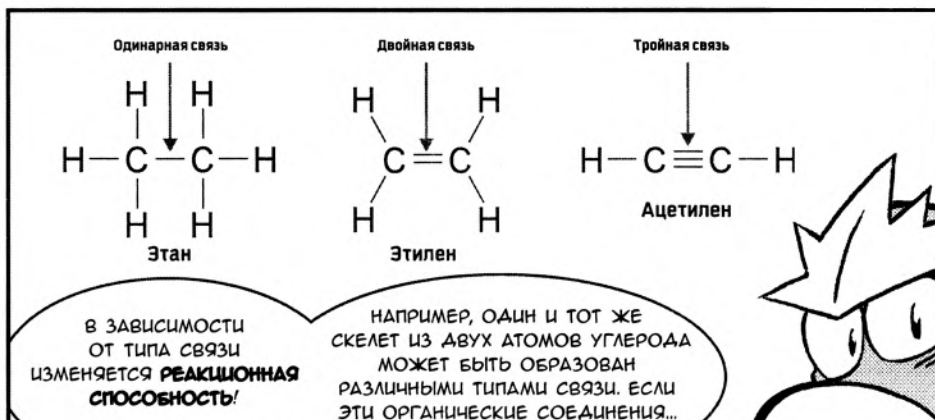


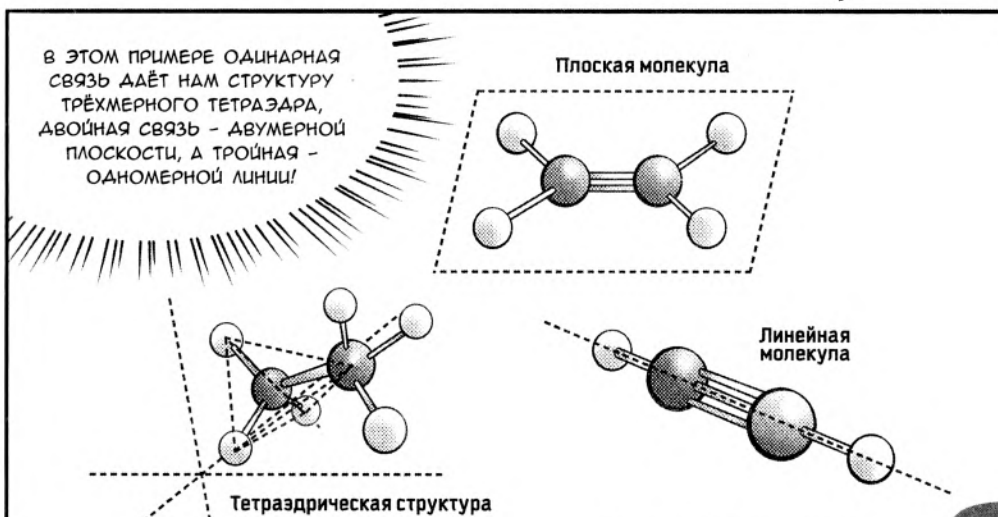
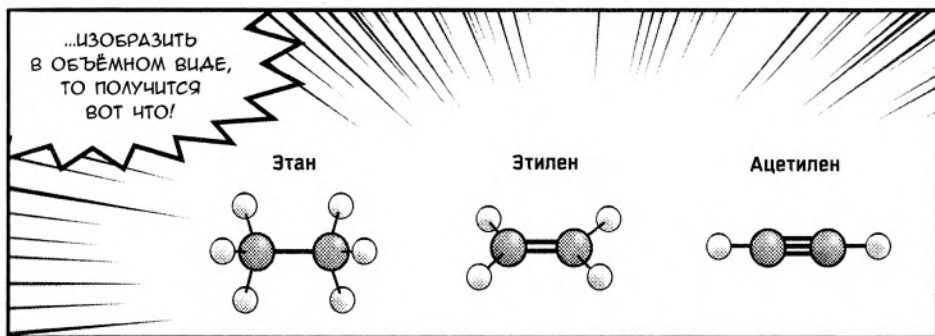
АА!
ПРАВАА, Я ЕЩЁ
ОКОНЧАТЕЛЬНО
НЕ РЕШИЛА...



5.2. РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

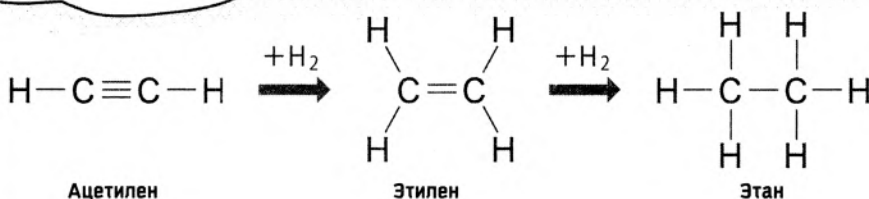




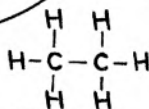


ОДНАКО ДАЖЕ ЭТОТ
ОДНОМЕРНЫЙ АЦЕТИЛЕН
ИЗМЕНИТСЯ, КОГДА К НЕМУ
ПРИСОЕДИНИТСЯ ВОДОРОДА.

ВОДОРОДА
ВОЗВРАЩАЕТСЯ, ДА?



ПРАВАА, ЕСЛИ К ЭТАНУ
СНОВА ДОБАВИТЬ
ВОДОРОДА, НИЧЕГО
НЕ ИЗМЕНИТСЯ.

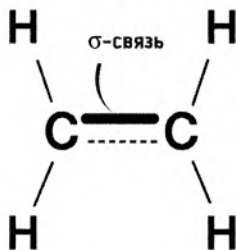


$+\text{H}_2$

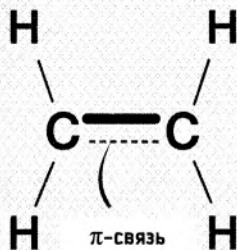
ПРИЧИНА
ЗАКЛЮЧАЕТСЯ
В ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ,
СОЕДИНЯЮЩЕЙ
АТОМЫ УГЛЕРОДА.

ИЗ ДВУХ СВЯЗЕЙ, СОЕДИНЯЮЩИХ
АТОМЫ УГЛЕРОДА В МОЛЕКУЛЕ
ЭТИЛЕНА, ОДНА НАЗЫВАЕТСЯ
σ-связью*
И СОХРАНЯЕТСЯ ДАЖЕ ПОСЛЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ В ЭТАН.

ПРОЧНО



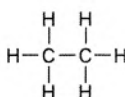
ОДНАКО ДРУГАЯ СВЯЗЬ ИМЕЕТ
СВОЙСТВО УЧАСТВОВАТЬ В РЕАКЦИИ
ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА...
ЕЁ НАЗЫВАЮТ **π-связью***.



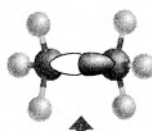
* Буква σ читается «сигма», буква π — «пи». Оба типа связей, упоминаемые здесь, описаны на рис. 2.3 (стр. 58).

ЭТИ ДВА
ТИПА СВЯЗИ
ПОД НАЗВАНИЕМ
 σ -СВЯЗЬ И π -СВЯЗЬ
ОПРЕДЕЛЯЮТ
РЕАКЦИОННУЮ
СПОСОБНОСТЬ
УГЛЕВОДОРОДОВ,
ОБРАЗУЮЩИХ
ОСНОВУ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ!

Алканы



Этан

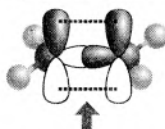


ТОЛЬКО σ -СВЯЗЬ

Алкены

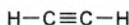


Этилен

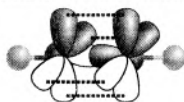


π -СВЯЗЬ (одна)

Алкины



Ацетилен



π -СВЯЗИ (две)

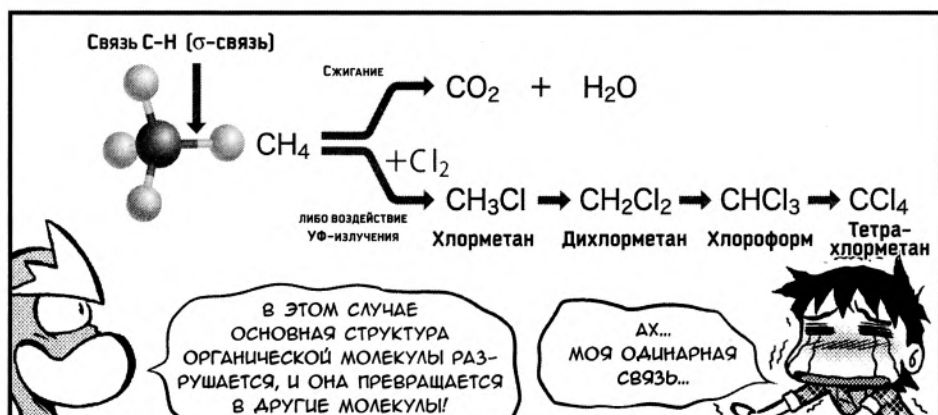
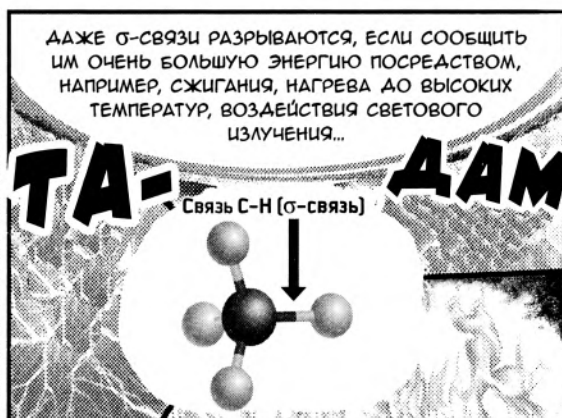
В π -СВЯЗИ ОБЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ
ПАРА УДЕРЖИВАЕТСЯ СЛАБЕЕ;
КРОМЕ ТОГО, ЭЛЕКТРОННЫЕ
ОБЛАКА ПРОСТИРАЮТСЯ
ЗА ПРЕДЕЛЫ ПЛОСКОСТИ
МОЛЕКУЛЫ, ПОЭТОМУ ОНИ
ЛЕГКО СВЯЗЫВАЮТСЯ
С МОЛЕКУЛАМИ, КОТОРЫМ
НЕ ХВАТАЕТ ЭЛЕКТРОНОВ.
НАПРОТИВ, В σ -СВЯЗИ ДВА АТОМА
КРЕПКО УДЕРЖИВАЮТ ОБЩУЮ
ЭЛЕКТРОННУЮ ПАРУ!



ПОЭТОМУ ДАЛЬНЕЙШЕЕ
ИЗМЕНЕНИЕ СВЯЗИ
ВЫЗВАТЬ ОЧЕНЬ ТРУДНО,
ДА?
ОДИНАРНАЯ σ -СВЯЗЬ -
НАДЕЖНАЯ СВЯЗЬ!

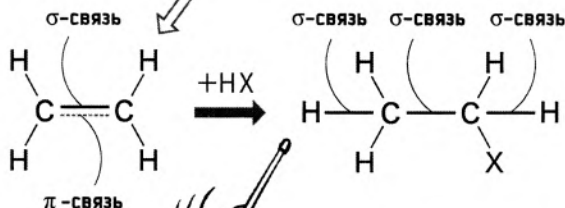


НУ КАК, ПРИОБРЕЛ
УВЕРЕННОСТЬ В СЕБЕ?!
КАГА-КУН!



КРОМЕ ТОГО, СВЯЗИ
МОГУТ ИЗМЕНЯТЬСЯ
В РЕЗУЛЬТАТЕ
РЕАКЦИЙ.
НА ЭТОМ
РИСУНКЕ
ПОКАЗАНА РЕАКЦИЯ
ПРИСОЕДИНЕНИЯ
ГАЛОГЕНОВОДОРОДА*
К АЛКЕНУ.

Электрофильный реагент
(кислота Льюиса, например H^+) $+ X^-$ ($X: Cl, Br$ и т.п.)



ЕСЛИ К АЛКЕНУ
С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ,
СОДЕРЖАЩЕЙ
 π -СВЯЗЬ, ДОБАВИТЬ
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ
РЕАГЕНТ...

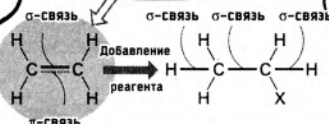


...ТО ОДНА ИЗ "РУК"
ПРЕВРАТИТСЯ
В σ -СВЯЗЬ,
ОБРАЗОВАВ НОВОЕ
СОЕДИНЕНИЕ.

А ЧТО ТАКОЕ
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ
РЕАГЕНТ?..

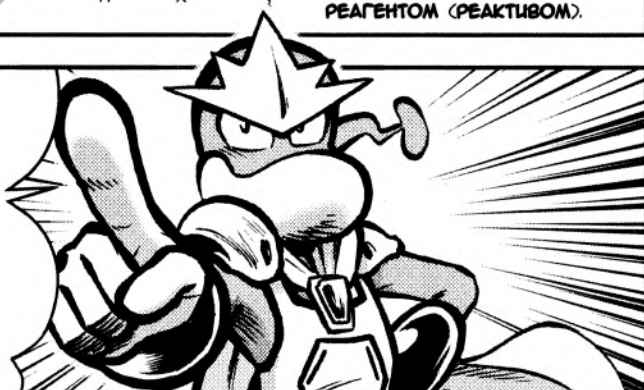
Электрофильный реагент
(кислота Льюиса, например H^+) $+ X^-$

Субстрат

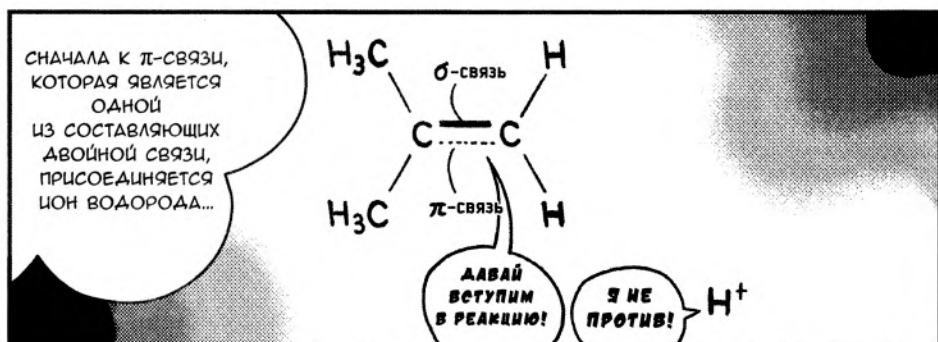
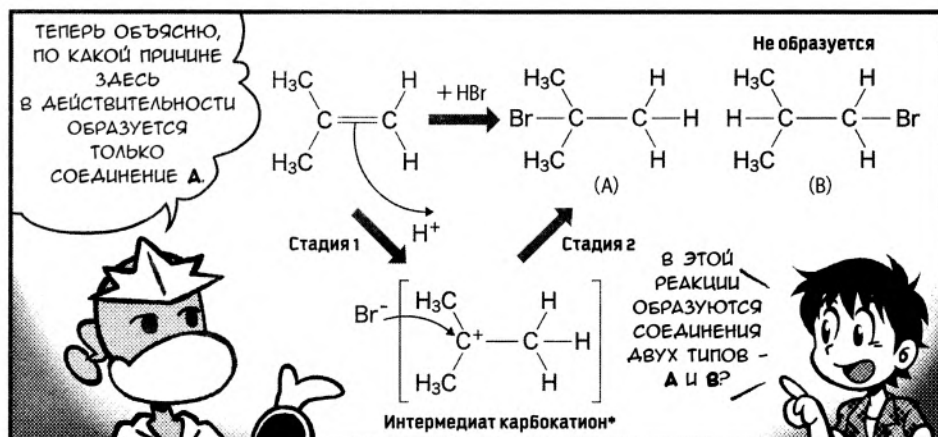


СОЕДИНЕНИЕ, КОТОРОЕ
СЛУЖИТ ОТПРАВНОЙ ТОЧКОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, НАЗЫВАЕТСЯ
СУБСТРАТОМ, А СОЕДИНЕНИЕ,
КОТОРОЕ, ВОЗДЕЙСТВУЯ НА СУБСТРАТ,
ВЫЗЫВАЕТ ОБРАЗОВАНИЕ
ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, -
РЕАГЕНТОМ (РЕАКТИВОМ).

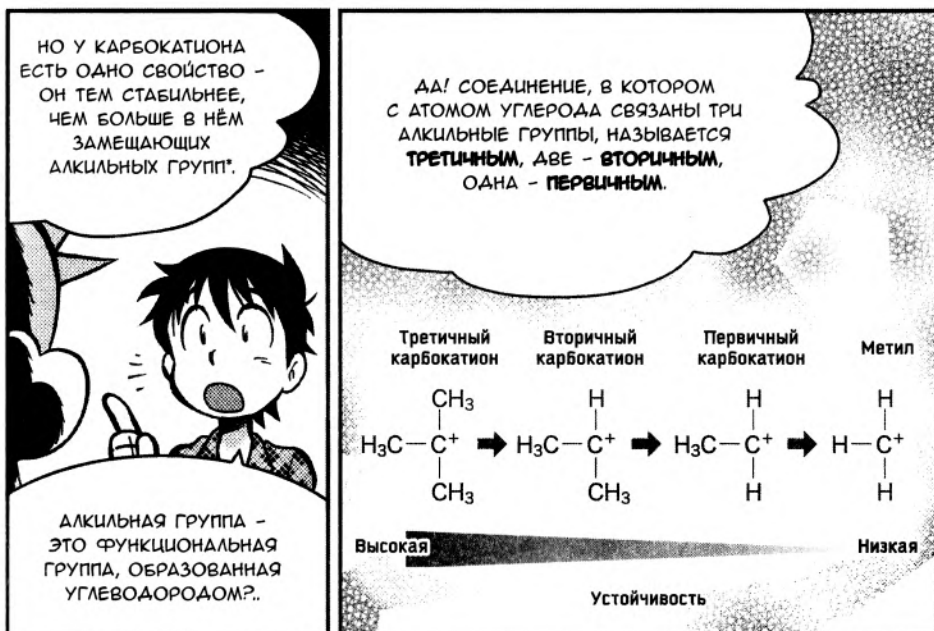
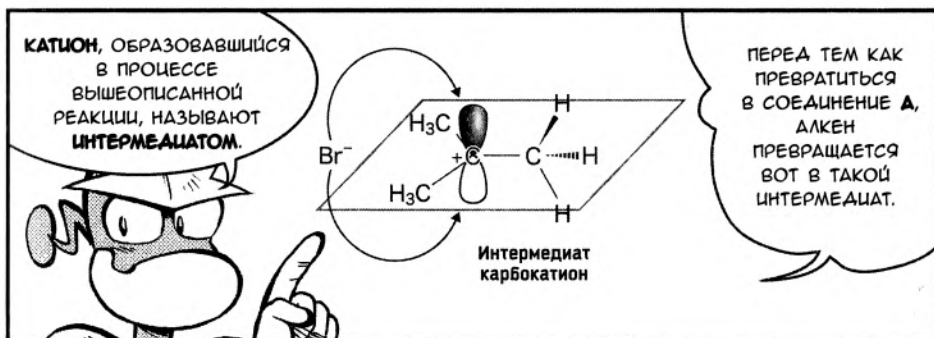
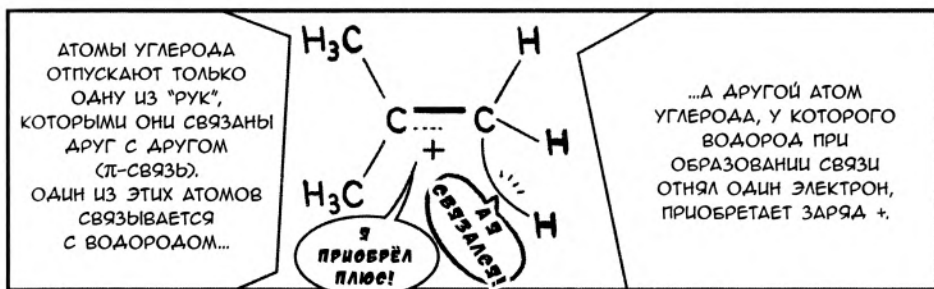
ДОСТАТОЧНО ЗНАТЬ
СУБСТРАТ И РЕАГЕНТ -
И МОЖНО ПРЕДСКАЗАТЬ
РЕЗУЛЬТАТ:
КАКАЯ РЕАКЦИЯ
ПРОИЗОЙДЁТ И КАКИЕ
ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА
ОБРАЗУЮТСЯ...



* Соединения, выражаемые общей формулой HX , где X — атом галогена, называют галогеноводородами. Если X представляет собой Cl , то соединение называется хлороводородом, а если Br — бромоводородом.



* Положительный ион (катион) R_3C^+ , содержащий три ковалентных связи и атом углерода с зарядом +1, называют карбо катионом.



* Остатки насыщенных углеводородов, радикалы, например $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$.

ТЕПЕРЬ ОПЯТЬ
ВЗГЛЯНЕМ
НА ТОЛЬКО ЧТО
ОПИСАННЫЙ
ИНТЕРМЕДИАТ.

Вот здесь
получилась
алкильная
группа,
видишь?

А, точно!

...ЗДЕСЬ УЖЕ
НА СТАДИИ
ИНТЕРМЕДИАТА
СФОРМИРОВАЛСЯ
"КВАРТЕТ"
ПОД НАЗВАНИЕМ
"АЛКИЛЬНАЯ ГРУППА"
И ЦАРИТ ПОЛНАЯ
СТАБИЛЬНОСТЬ.

СТАБИЛЬНОСТЬ

Эх...

ОТДЕЛИВШИСЬ
ОТ ВОДОРОДА,
АТОМ БРОМА
ПРИОБРЕТАЕТ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ
ЗАРЯД...

**ДАВАЙ,
ИЛИ
СЮДА**

...И ПОЭТОМУ
СВЯЗЫВАЕТСЯ
С АТОМОМ УГЛЕРОДА,
КОТОРЫЙ ПРИОБРЕЛ
ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ
ЗАРЯД В РЕАКЦИИ
ПРИСОЕДИНЕНИЯ
ИОНА ВОДОРОДА
К МОЛЕКУЛЕ.

Присоединение к C-2

Присоединение к C-1

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+-\text{CH}_3$

Третичный катион

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}^+$

Первичный катион

+Br

+Br

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{Br})-\text{CH}_3$

~~$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$~~

Не образуется

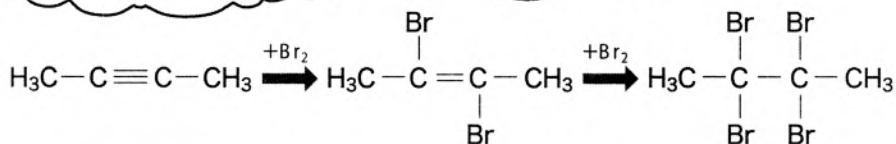
ВНИМАНИЕ!

КСТАТИ, В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ
БРОМОВОДОРОДА К АЛКЕНУ РАССМАТРИВАЮТСЯ
ЭТИ ДВА ТИПА ИНТЕРМЕДИАТОВ.
ОДНАКО, ТАК КАК ВЕРХНЕЕ СОЕДИНЕНИЕ
ЯВЛЯЕТСЯ ТРЕТИЧНЫМ КАТИОНОМ И ПОЭТОМУ СТАБИЛЬНЕЕ,
РЕАКЦИЯ ПРОТЕКАЕТ ПО ВЕРХНЕМУ ПУТИ!

ТО ЖЕ САМОЕ КАСАЕТСЯ И ТРОЙНОЙ СВЯЗИ В АЛКИНАХ – ДОСТАТОЧНО СЧИТАТЬ, ЧТО РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К π -СВЯЗИ ПРОИСХОДИТ ДВА РАЗА.



ПОНЯТНО...



ВЫХОДИТ, ЕСЛИ ЗНАТЬ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ СВЯЗИ КАЖДОГО ВЕЩЕСТВА, ТО РЕЗУЛЬТАТ РЕАКЦИИ АБСОЛЮТНО ПРЕДСКАЗУЕМ?



АА... В МИРЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

ААЖЕ ПРИЗНАВШИСЬ НОДЗОМИ-САН В СВОИХ ЧУВСТВАХ К НЕЙ, ТЫ ПОЛУЧИШЬ ВСЕГО ОДИН РЕЗУЛЬТАТ: ЛИБО "АА", ЛИБО "НЕТ"!



...И ЭТО АБСОЛЮТНО ПРЕДСКАЗУЕМО. ЧЕГО ЖЕ ТЫ БОИШЬСЯ?



...АА, НАПОСЛЕДОК – ЕЩЁ ОБ ОДНОМ ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.



И ТОГДА МОЖЕШЬ СЧИТАТЬ...

...ЧТО КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ПОМОГАЮЩИЙ НАБРАТЬСЯ СМЕЛОСТИ, ПРОЙДЕН!*



* В оригинале — игра слов (см. сноску на стр. 82). — Прим. перев.

5.3. РЕАКЦИИ СПИРТОВ



Ой... ЭТОТ ПАРЕНЬ,
КАЖЕТСЯ, ИЗ НАШЕЙ
ГРУППЫ...



Эй, ПЕРВОКУРСНИЧЕК,
ЧТО ТЫ ТУТ ЗАБЫЛ?

Рассерженные
красавчики



У НАС ТУТ СЕРЬЕЗНЫЙ
РАЗГОВОР... ЛУЧШЕ НЕ ЛЕЗЬ
НЕ В СВОЁ ДЕЛО!

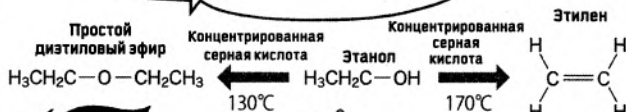
Я СПАСУ НОДЗОМИ-САН
ОТ АЦЕТАЛЬДЕГИДА!!



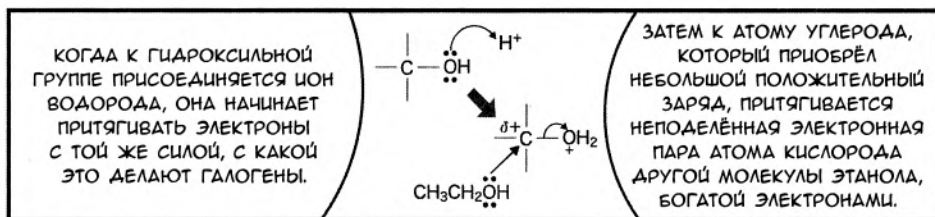
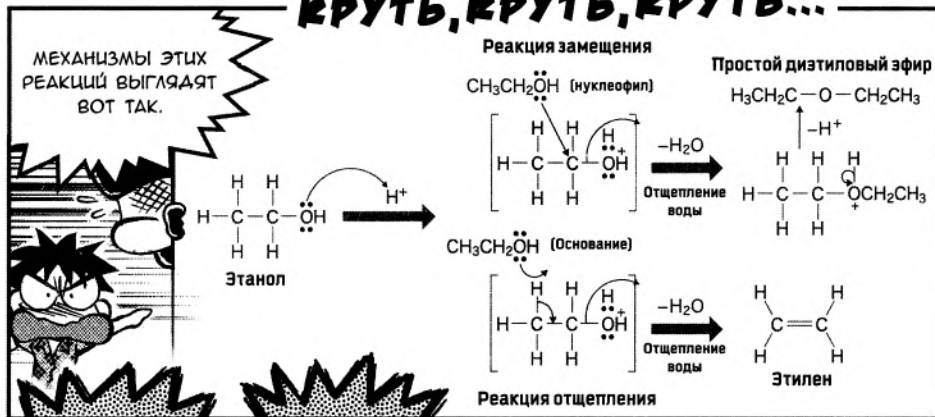
ЧТО?



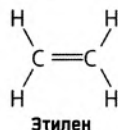
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ
ЭТАНОЛ В ПРИСУТСТВИИ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ВСТУПАЕТ ЛИБО В РЕАКЦИЮ
ЗАМЕЩЕНИЯ, ЛИБО В РЕАКЦИЮ ОТЩЕПЛЕНИЯ.



КРУТЬ, КРУТЬ, КРУТЬ...



КРОМЕ ТОГО, В СЛУЧАЕ
РЕАКЦИИ ОТШЕПЛЕНИЯ
ДРУГАЯ МОЛЕКУЛА ЭТАНОЛА,
ИГРАЯ РОЛЬ ОСНОВАНИЯ,
ВЫДЕЛЯЕТ ИОН
ВОДОРОДА...



...ГИДРОКСИЛЬНАЯ ГРУППА,
К КОТОРОЙ ПРИСОЕДИНИЛСЯ
ИОН ВОДОРОДА,
ОТШЕПЛЯЕТСЯ, И МОЛЕКУЛА
ПРЕВРАЩАЕТСЯ В ЭТИЛЕН.

ПОСРЕДСТВОМ
РАЗЛИЧНЫХ РЕАКЦИЙ
ОРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ...

...ПРЕВРАЩАЮТСЯ
В ДРУГИЕ, НОВЫЕ
ВЕЩЕСТВА!

В ЛЮБОМ СЛУЧАЕ Я НЕ ДОПУЩУ,
ЧТОБЫ ВЫ ВОСПОЛЬЗОВАЛИСЬ
ДОВЕРЧИВОСТЬЮ НОАЗОМИ-САН!

СО СВОЕЙ СТОРОНЫ Я ХОЧУ, ЧТОБЫ
НОАЗОМИ-САН, ПОДОБНО ОРГАНИЧЕСКИМ
СОЕДИНЕНИЯМ, КАК-ТО ПРОРЕАГИРОВАЛА -
ВЕДЬ ЭТО ПОМОЖЕТ МНЕ САМОМУ
ИЗМЕНИТЬСЯ!

НОАЗОМИ-САН! ВЫ МНЕ НРАВИТЕСЬ
ЕЩЁ С ТЕХ САМЫХ ПОР, КОГДА МЫ ВМЕСТЕ
УЧИЛИСЬ В СТАРШЕЙ ШКОЛЕ!

ПРОШУ ВАС, СТАНЬТЕ МНЕ БЛИЖЕ!!!

КАГА-КУН... БРАВО!
ЭТО НАСТОЯЩАЯ
НУКЛЕОФИЛЬНАЯ
АТАКА, КОТОРОЙ
ДАЖЕ ЭТАНОЛ
ПОЗАВЦАДУЕТ.

МАМА,
ТАМ КАКОЙ-ТО
СТРАННЫЙ
ТИП!

БЛАГОДАРЯ ЭТОМУ
ТЫ НЕПРЕМЕННО
ИЗМЕНИШЬСЯ...
НЕЗАВИСИМО
ОТ ТОГО, КАКИМ
БУДЕТ ОТВЕТ!

НЕ СМОТРИ
НА НЕГО!

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Вокруг нас присутствуют разнообразные вещества. Рассматривая их с точки зрения химии, необходимо размышлять над тем, образованы ли они единственной составляющей (химическим элементом или молекулой одного вида). Другими словами, нужно различать чистые вещества и смеси, образованные из нескольких составляющих. Этот подход очень важен при изучении свойств органических соединений, так как для этого нужно получить вещество, по возможности состоящее только из одного органического соединения. Анализ физических свойств и реакционной способности этого вещества позволит нам выявить разнообразные свойства, присущие данному органическому соединению. Здесь мы подробно рассмотрим типичные реакции, о которых не рассказывалось в манге и которые были открыты благодаря исследованиям чистых веществ, состоящих из органических молекул одного вида.

Реакция образования сложного эфира (этерификация)

Этерификация — это реакция, в которой карбоновая кислота реагирует со спиртом, образуя молекулу сложного эфира (эстера). Типичной реакцией этерификации является синтез этилового эфира уксусной кислоты путём реакции между уксусной кислотой и этанолом, как показано на рис. 5.1. Эта реакция протекает легко в присутствии H^+ кислоты. Однако у неё есть и другая важная особенность: одновременно с ней протекает и обратная реакция, в которой этиловый эфир уксусной кислоты реагирует с водой, образуя уксусную кислоту и этанол. Вам ничего не напоминают подобные отношения? Да, это то самое равновесное состояние, о котором шла речь при рассмотрении реакций кислот и оснований (глава 4, стр. 122)! Другими словами, уксусная кислота и этанол находятся в состоянии равновесия с этиловым эфиром уксусной кислоты и водой. Существует и множество

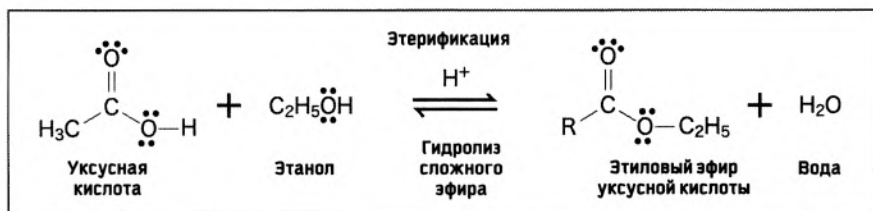


Рис. 5.1. Образование этилового эфира уксусной кислоты в реакции между уксусной кислотой и этанолом

других реакций органической химии, характеризующихся подобным состоянием равновесия.

1. Изменения энергии в реакциях органических соединений

Каким же образом можно узнать, является ли реакция органической химии равновесной? Фактором, определяющим возможность протекания химической реакции, является изменение энергии, и это справедливо не только для органической химии. Реальные процессы в органической химии довольно сложны; для упрощения мы рассмотрим два абстрактных примера на рис. 5.2. В обеих реакциях из исходных веществ А образуются продукты В. Будем считать, что исходными веществами А являются уксусная кислота и этанол, а продуктами реакции В — этиловый эфир уксусной кислоты и вода, как на рис. 5.1. Горизонтальная ось показывает направление протекания реакции, отражая соответствующие изменения.



Рис. 5.2. Изменения энергии, сопровождающие протекание химической реакции

Мы видим, что исходные вещества А реагируют, и по прошествии некоторого времени образуются продукты реакции В. По вертикальной оси откладывается энергия системы, то есть средняя энергия молекул, которые участвуют в реакции, соответствующая тому или иному состоянию. Очевидно, что чем ниже расположена точка, соответствующая определённому веществу, тем оно стабильнее. На рис. 5.2 вещества В расположены ниже, чем А. Это означает *экзотермическую реакцию*: вещества А выделяют энергию, образуя более устойчивые вещества В. Чтобы превратить А в В, необходимо преодолеть энергетическую «горку». Если, например, путём нагрева передать энергию молекулам А, то они смогут прореагировать и превратятся в молекулы В. Состояние $[X]^{\ddagger}$ на вершине «горки» называют

переходным состоянием, а высоту, на которую нужно подняться, чтобы преодолеть горку, — энергией активации. Теперь рассмотрим обратный процесс, когда из продуктов В образуются исходные вещества А. Аналогично прямому процессу превращения А в В здесь будет наблюдаться переходное состояние $[X]^{\ddagger}$. Какой же в этом случае будет энергия активации? Очевидно, что она будет выше энергии активации прямого процесса на величину разности энергий А и В. Если «горка» сама по себе высокая, а разность энергий А и В большая, то вещества В, образовавшиеся в процессе превращения А в В, не будут превращаться обратно в А (точнее, этот обратный процесс будет чрезвычайно затруднён). Однако если «горка» не слишком высока и при этом разность энергий А и В мала, то обратное превращение веществ В в вещества А тоже будет иметь место. Это соответствует состоянию равновесия. Другими словами, для реакции этерификации характерны именно такие энергетические соотношения.

В реакции на рис. 5.2 слева превращение исходных веществ А в вещества В осуществляется через переходное состояние $[X]^{\ddagger}$. Это называется *одностадийной реакцией*. Существует ещё один тип реакций, в которых сначала исходные вещества А, минуя переходное состояние $[X]^{\ddagger}$, превращаются в промежуточные продукты С, называемые *интермедиатами реакции*, а затем вещества С, минуя переходное состояние $[Y]^{\ddagger}$, превращаются в конечные продукты В. Это называется *двухстадийной реакцией*. Главное, чем различаются эти два типа реакций, — наличие/отсутствие интермедиатов.

2. Разница между переходным состоянием и интермедиатами

Чем же переходное состояние отличается от интермедиатов? На рис. 5.2 переходным состояниям соответствуют вершины «горки», а интермедиатам — «долина» между двумя вершинами. Однако мир химических реакций устроен так, что вершину «горки» можно перейти, но задержаться на ней невозможно. Высота энергетического барьера, на которую нужно подняться, чтобы пройти через это переходное состояние, называется *энергией активации*. Если сообщить веществам А энергию, которая больше или равна энергии активации, то система перейдёт через первую вершину «горки» в состояние С. Интермедиаты С располагаются выше, чем вещества А и В, то есть являются менее устойчивыми. Интермедиаты могут существовать на протяжении определённого промежутка времени благодаря наличию энергетической «долины», но остаться в этом состоянии не могут, так как энергия активации процесса превращения интермедиатов С в конечные продукты В ниже, чем энергия активации процесса превращения исходных продуктов А в интермедиаты С. Другими словами, если в системе хватило

энергии для перехода из А в С через переходное состояние $[X]^\ddagger$, то для перехода из С в В через более низкое переходное состояние $[Y]^\ddagger$ её хватит и подавно. Представьте, что вы мчитесь изо всех сил и, пробежав высокую гору, видите перед собой следующую, маленькую. Наверняка вы сможете пробежать её просто по инерции!

3. Этерификация и гидролиз

Чтобы узнать, пойдёт ли реакция от А к В, во-первых, нужно проверить, является ли состояние В более устойчивым, чем А. Но что произойдет в случае, если разность энергий А и В уменьшится? Тогда станет возможным возврат из В в А. Другими словами, мы получим равновесную реакцию. Типичный пример — реакция образования сложного эфира (эстера) из карбоновой кислоты и спирта, приведённая на рис. 5.1. Один из продуктов реакции этерификации, сложный эфир, гидролизуется под действием воды, образовавшейся в процессе реакции, превращаясь обратно в карбоновую кислоту и спирт (рис. 5.3). Так как стабильность молекул карбоновой кислоты, спирта и сложного эфира примерно одинакова, устанавливается состояние равновесия. В связи с этим в целях увеличения выхода сложного эфира обычно удаляют воду, образующуюся в реакции, с помощью, например, десиканта (осушающего вещества).

В случае отсутствия равновесия (то есть если В намного устойчивее, чем А) прямой процесс от А к В идёт легко, но обратный путь преграждает высокая «гора» под названием *энергия активации*. Что же нужно сделать, если требуется уменьшить высоту этой «горы»? Здесь используют *катализаторы* — вещества, снижающие энергию активации в подобных реакциях. Однако при изучении механизмов разнообразных реакций органической химии требуется понимание роли не только переходных состояний, но и интермедиатов.



Рис. 5.3. Этерификация карбоновой кислоты и гидролиз сложного эфира

Реакции присоединения к двойной связи

Что же конкретно представляют собой интермедиаты, столь важные при изучении реакций органической химии? Характерный пример — положительно заряженный *интермедиат карбокатион*, образующийся в результате реакции присоединения электрофильного реагента, такого как H^+ , к двойной связи.

Кстати, как уже говорилось, интермедиат карбокатион будет тем устойчивее, чем больше алкильных групп присоединено к его катионной части. Причина стабилизации заключается в том, что σ -электрон, принадлежащий σ -связи между соседним к катиону атомом углерода и атомом водорода (или же другим атомом углерода), втягивается на пустую орбиталь катиона. Иначе говоря, причина стабилизации — эффект сопряжения σ -связи с p -орбиталью катиона (это называется *гиперсопряжением*) (рис. 5.4).

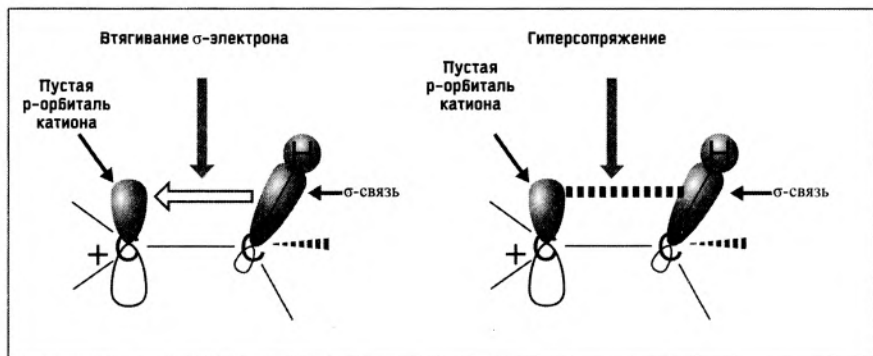


Рис. 5.4. Причина стабилизации карбокатиона

О реакции присоединения электрофильного реагента к двойной связи мы уже говорили; здесь же отметим, что по сравнению с другими реакциями данного типа реакция присоединения брома имеет характерные особенности. Поясним это на примере реакции присоединения к циклогексену — соединению, относящемуся к циклическим алкенам. В качестве продуктов этой реакции, на основе различий в относительном расположении двух атомов брома, рассматриваются

геометрические изомеры* двух типов: транс-форма и цис-форма. В реальных реакциях избирательно синтезируется только транс-форма (рис. 5.5).

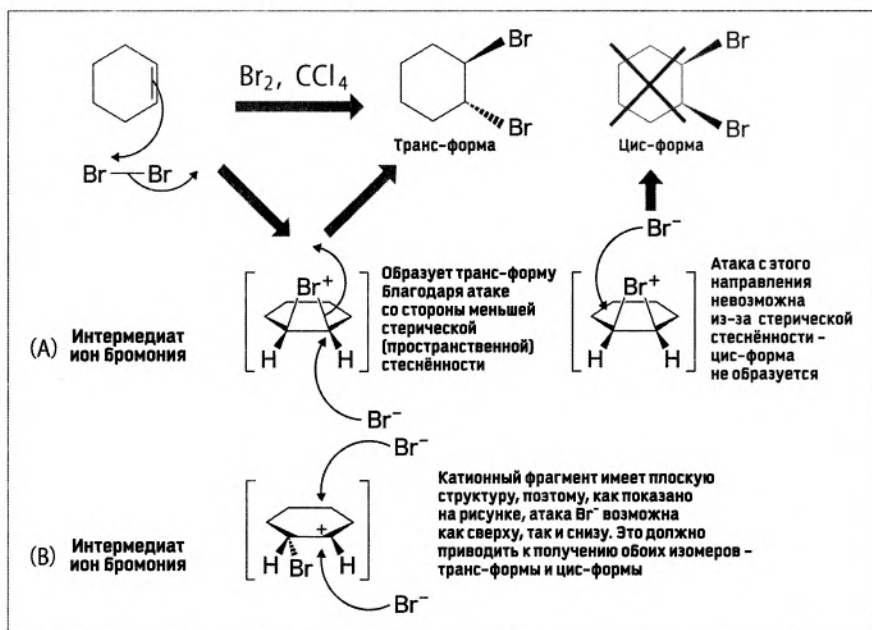


Рис. 5.5. Реакция присоединения брома к циклогексену и механизм этой реакции

● **Реакции нуклеофильного замещения у галогенированных углеводов**

Начнём с объяснения значения слова «нуклеофильный» в выражении «реакция нуклеофильного замещения». Как показано на рис. 5.6, когда к атому углерода присоединяется атом галогена X (Cl, Br и т.п.) с более высокой, чем у углерода, электроотрицательностью, электроны, участвующие в образовании этой связи (σ-электроны), немного перетягиваются в сторону атома галогена, вызывая смещение

* Изомеры, атомы которых расположены в одинаковом порядке, однако расположение атомов молекулы в трёхмерном пространстве (то есть пространственная структура молекул) различается, называются *пространственными изомерами (стереоизомерами)*. И геометрические, и зеркальные, и конформационные изомеры являются пространственными изомерами.

электрического заряда в связи С-Х. Другими словами, атом галогена Х приобретает небольшой отрицательный заряд (δ^-), а атом углерода — наоборот, небольшой положительный заряд (δ^+). При наличии молекул, богатых электронами, таких как OH^- (их называют *нуклеофилами* или *нуклеофильными реагентами*), эти молекулы приближаются к тому атому углерода субстрата, который имеет заряд δ^+ , и пытаются образовать с ним связь (это называется *нуклеофильной атакой*). Подобным образом нуклеофильный реагент проводит нуклеофильную атаку субстрата, вызывая протекание реакции. А атомы и молекулы, подобные H^+ , которые приближаются к участкам, богатым электронами, и пытаются образовать там связь, называют *электрофилами* или *электрофильными агентами*.

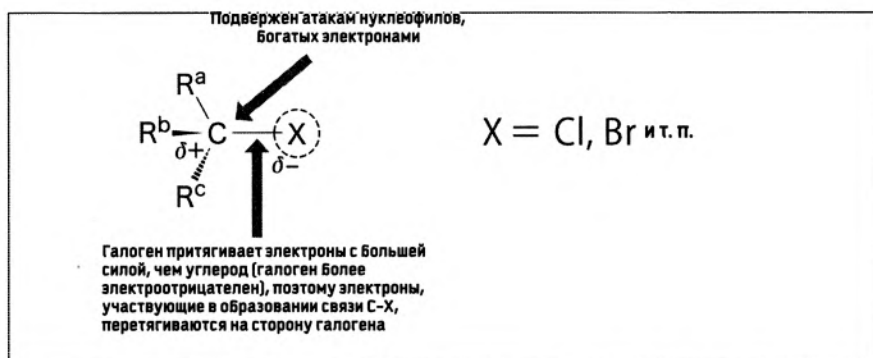


Рис. 5.6. Структура галогенированных углеводородов

Итак, вернёмся к разговору о реакции нуклеофильного замещения. Как говорилось выше, галогенированные углеводороды имеют структурные особенности, показанные на рис. 5.6. Как мы видим по рисунку, в результате присоединения к атому углерода атома галогена, обладающего высокой электроотрицательностью, электроны связи перетягиваются на сторону галогена (эффект поляризации посредством σ -связи называют *индукционным эффектом*). В результате атом углерода начинает испытывать нехватку электронов и подвергается атакам нуклеофилов, богатых электронами, что приводит к реакции нуклеофильного замещения, показанной на рис. 5.7.

Ещё немного поясним рис. 5.7. В реакции нуклеофильного замещения спирт образуется в результате того, что богатый электронами нуклеофил OH^- атакует углерод, связанный с Br, изгоняя его, и вместо Br с атомом углерода связывается

кислород гидроксильной группы OH. В результате бром субстрата замещается на OH, поэтому это и называется *реакцией замещения*.

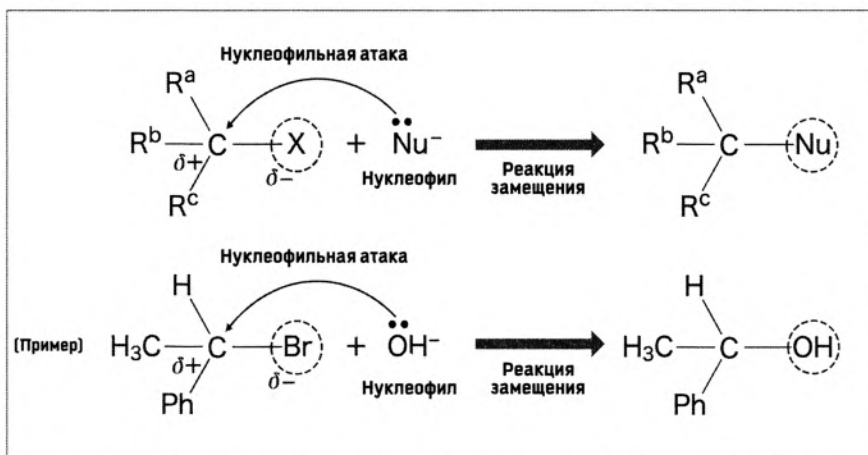


Рис. 5.7. Реакции нуклеофильного замещения у галогенированных углеводородов и пример реакции

1. Ход реакции нуклеофильного замещения

Давайте посмотрим, как протекает реакция нуклеофильного замещения. Известно, что все механизмы её протекания можно разделить на два типа: *реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения* ($\text{S}_{\text{N}}1$) и *реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения* ($\text{S}_{\text{N}}2$) (S_{N} — это Nucleophilic Substitution, нуклеофильное замещение). Реакции $\text{S}_{\text{N}}1$ протекают в две стадии (через интермедиат карбокатион), а реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ — в одну стадию. В случае с $\text{S}_{\text{N}}1$ больше всего энергии требуется для стадии первоначального отщепления галогена — иначе говоря, возможность протекания реакции зависит только от галогенированного углеводорода, поэтому она и называется одномолекулярной. С другой стороны, в случае с $\text{S}_{\text{N}}2$ одновременно с атакой нуклеофила на галогенированный углеводород реакция проходит через переходное состояние отщепления атома галогена. Другими словами, реакция будет протекать только в случае координированных действий двух молекул — галогенированного углеводорода и нуклеофила, поэтому она и называется бимолекулярной.

Рассмотрим эти два механизма протекания реакции с точки зрения энергетических изменений, описанных на примере реакции этерификации. При взгляде на рис. 5.8 возникает впечатление, что обе реакции являются двухстадийными, так как содержат две стрелки и проходят через состояние, заключённое в квадратные скобки []. Отличие только в том, что в первом случае внутри квадратных скобок указан *интермедиат*, а во втором — *переходное состояние*.

Как уже говорилось выше, при рассмотрении химических реакций очень важно понимать разницу между этими двумя понятиями, поэтому мы остановимся на этом подробнее. Чтобы вызвать реакцию, недостаточно лишь смешать реагирующие вещества (в данном случае субстрат и нуклеофил) — потребуется также некоторая теплота (или, точнее выражаясь, энергия). Взгляните на схему слева (S_N2) на рис. 5.9.

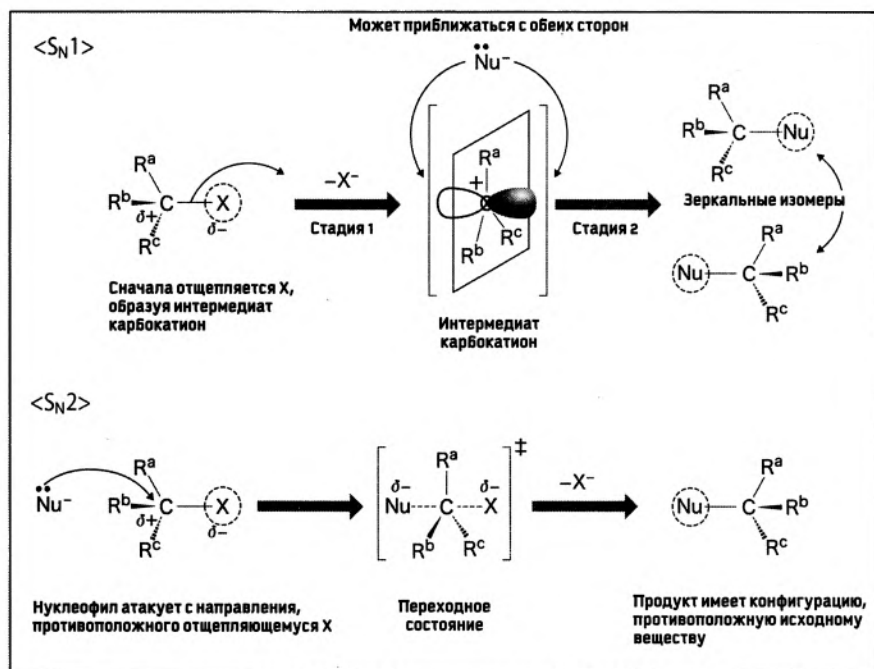


Рис. 5.8. Два механизма реакции нуклеофильного замещения у галогенированного углеводорода

Факт протекания реакции означает переход через энергетическую «горку». Другими словами, для протекания реакции требуется энергия в количестве, позволяющем одолеть эту «горку». Как вы уже знаете, эту энергию называют *энергией активации*. Реакция S_N2 приводит к образованию продуктов сразу же после перехода через «горку»; задержаться на её вершине невозможно. Эта вершина соответствует переходному состоянию. Однако в реакции S_N1 продукты не образуются после перехода через первую «горку». Как показано на рис. 5.9 справа, реакция приостанавливается в состоянии, которой мы условно называем «долиной», — его энергия немного ниже, чем энергия на вершине «горки». Затем реакция переходит через вторую энергетическую «горку», чуть ниже первой, после чего, наконец, образуются продукты. Эта «долина» соответствует интермедиату карбокатиону. Таким образом, реакция S_N1 проходит через две «горки» — значит, она двухстадийная.

Рассмотрим также два механизма протекания реакции. В реакции S_N1 сначала отщепляется ион галогенида X^- , образуя интермедиат карбокатион. Как вы знаете,

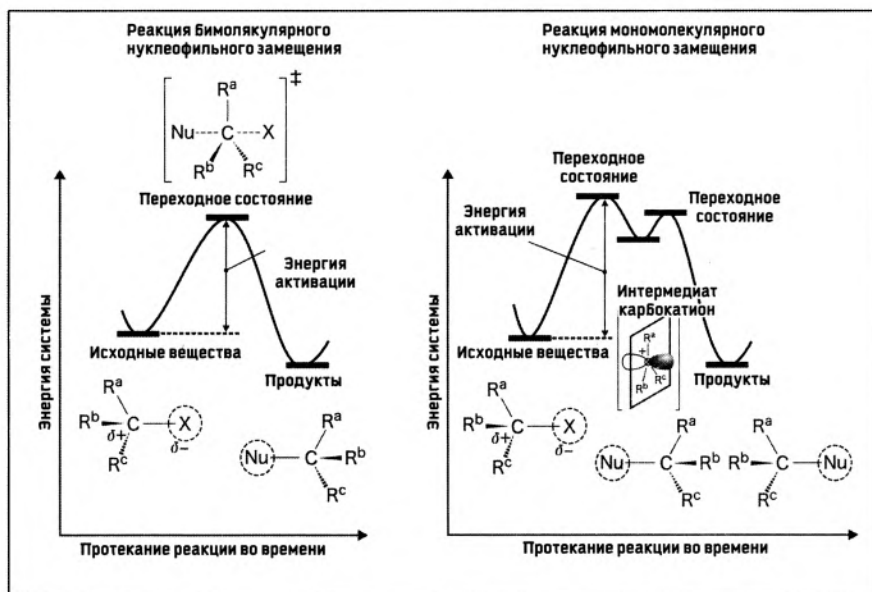


Рис. 5.9. Энергетические изменения для двух механизмов реакции нуклеофильного замещения у галогенированного углеводорода

интермедиат карбокатион является плоской молекулой, поэтому нуклеофил может приближаться к нему с обеих сторон, как показано на рис. 5.8. Если связанный с галогеном атом углерода исходного соединения является асимметричным (то есть R^a , R^b , R^c являются отличными друг от друга атомами или группами атомов), то продуктом реакции будет смесь двух зеркальных изомеров в соотношении 1:1 (так называемая *рацемическая смесь*). С другой стороны, в реакции S_N2 нуклеофил атакует со стороны противоположного от галогена направления, поэтому асимметричный углерод сменит свою асимметрию подобно зонтику, выворачиваемому сильным ветром. Это называется *инверсией конфигурации*.

Кстати, по какому механизму протекает реакция в случае с реальными молекулами? Это можно предсказать, размышляя над особенностями этих механизмов. Во-первых, по механизму S_N1 реакция будет легко протекать при наличии стабильного интермедиата карбокатиона. Например, если все группы R^a , R^b , R^c представляют собой CH_3 , то по причине, указанной на рис. 5.4, можно предположить значительную устойчивость интермедиата карбокатиона. Кроме того, поскольку в этом случае все группы представляют собой CH_3 , приближение нуклеофила с противоположной галогену стороны будут стерически стеснено — иными словами, атом углерода $\delta+$, с которым должна быть установлена связь в результате реакции, заслонён тремя CH_3 . Следовательно, протекание реакции по S_N2 будет затруднено. Кроме того, между тремя CH_3 происходит взаимное стерическое отталкивание, что является фактором снижения устойчивости. Однако благодаря превращению в интермедиат карбокатион это стерическое отталкивание исчезает. Таким образом, можно прогнозировать, что реакция будет легче протекать по S_N1 . Известно, что реакции, имевшие место в действительности, подтверждают данное предположение.



Реакции отщепления у галогенированных углеводородов

Теперь давайте подумаем о реакциях отщепления. В условиях протекания реакций нуклеофильного замещения галогенизированные углеводороды образуют не только продукты замещения, но и продукты отщепления. Нуклеофилы имеют много электронов, поэтому они являются также и основаниями. По этой причине, как показано на рис. 5.10, происходит реакция с выдёргиванием β -водорода (водорода, связанного с углеродом, соседним по отношению к углероду, имеющему заряд $\delta+$) — реакция, в которой атом водорода отнимается в виде H^+ . В результате образуются продукты отщепления.

Для реакции отщепления тоже характерны два механизма — *мономолекулярное отщепление* (E1) и *бимолекулярное отщепление* (E2). Как показано на рис. 5.11, здесь в основном применимы те же рассуждения, что и в случае с механизмами реакции S_N1 и S_N2 . Различие между реакциями замещения и реакциями отщепления заключается в том, какая позиция подвергается атаке нуклеофила (основания) — α -углерод или β -водород. Некоторое время эти реакции происходят по одному и тому же пути. По этой причине реакции замещения и реакции отщепления конкурируют между собой, в связи с чем образуются продукты обеих реакций. Однако в общем случае для реакций отщепления требуется более высокая температура (энергия); то есть энергия активации, которая необходима для их протекания, более высока. А значит, умело регулируя условия, такие как температура реакции, можно преимущественно вызывать либо реакцию замещения, либо реакцию отщепления.

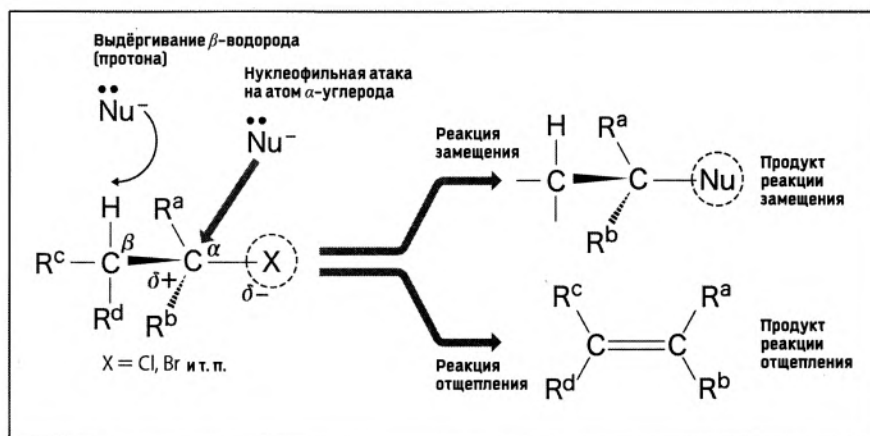
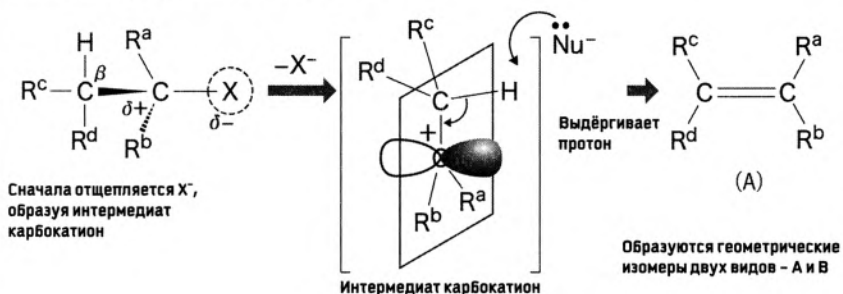


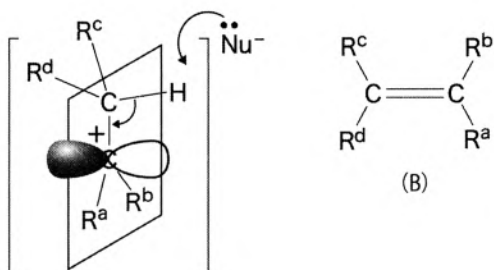
Рис. 5.10. Реакции замещения и реакции отщепления у галогенированных углеводородов

Рис. 5.11 (справа). Два механизма реакции отщепления у галогенированных углеводородов

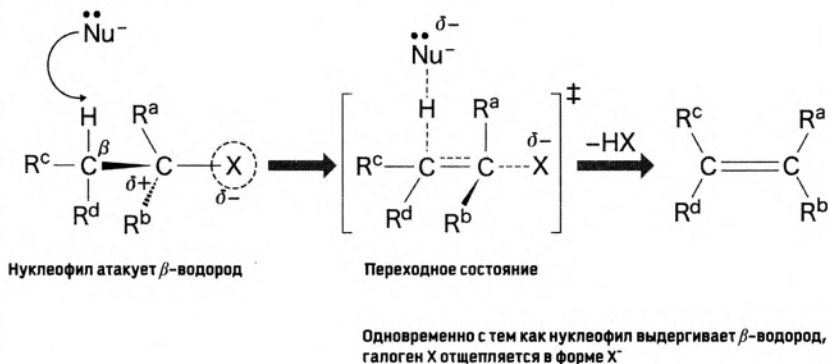
Мономолекулярное отщепление <E1>



Благодаря вращению вокруг
 одинарной связи $\text{C}-\text{C}^+$
 происходит свободный
 взаимопереход



Бимолекулярное отщепление <E2>



Считается, что алкены, являющиеся продуктами реакции отщепления, обладают геометрическими изомерами, зависящими от замещающих групп R^a , R^b , R^c , R^d исходного вещества. Это геометрические изомеры А и В, приведённые в описании механизма реакции E1 на рис. 5.11 (два типа геометрических изомеров в зависимости от того, где находятся R^a и R^c — на одной стороне или на противоположных сторонах).

В механизме реакции E1 возможно свободное вращение вокруг одинарной связи C-C⁺ катионного интермедиата, поэтому допускается свободное изменение относительного расположения R^a и, например, R^c , R^d . В результате этого вероятно образование двух геометрических изомеров — А и В. Иначе говоря, нет избирательности, касающейся пространственной структуры продукта. С другой стороны, для случая механизма E2 известно, что реакция отщепления происходит в конформации, подобной той, что показана на рис. 5.12: два отщепляющихся атома H и X находятся в противоположных позиционных отношениях (это называется *антиконформацией*). Следовательно, при этом механизме будет образовываться только стерическое соединение, показанное на рис. 5.11 и 5.12, то есть А.

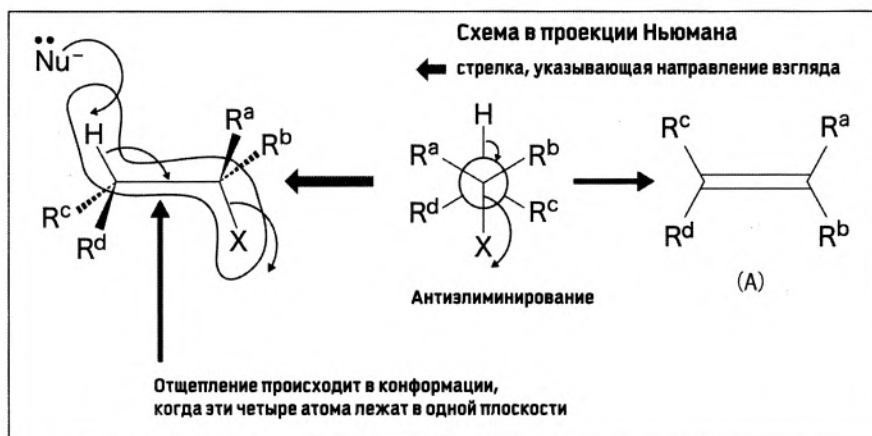


Рис. 5.12. Конформация переходного состояния в механизме реакции E2

Кроме того, у реакции отщепления есть ещё одна избирательность. Это избирательность положения (см. рис. 5.13). В случае если существуют два типа атомов водорода, которые могут отщепиться, есть вероятность получения двух типов продуктов. Тогда решающим фактором будет термодинамическая устойчивость продуктов; иными словами, будет получен продукт, обладающий большей устойчивостью. Это устойчивость будет такой, как показано на рис. 5.14.

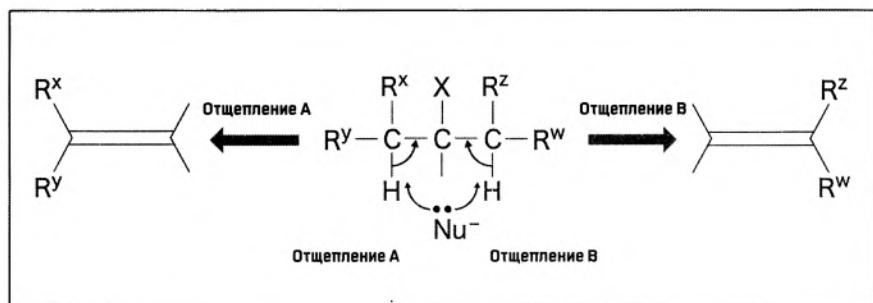


Рис. 5.13. Избирательность положения в реакции отщепления

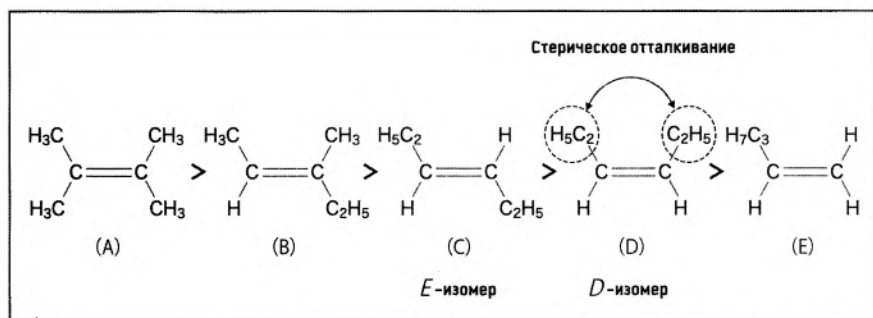


Рис. 5.14. Устойчивость алкена C_6H_{12}

Алкен, изображённый на рис. 5.14, будет тем устойчивее, чем больше в нём замещающих алкильных групп (CH_3 , C_2H_5 и т. п.). Причина в том, что это приводит к эффективному действию гиперсопряжения (рис. 5.15). Далее, отличие между геометрическими изомерами С и D заключается в наличии или отсутствии стерического отталкивания между замещающими группами.

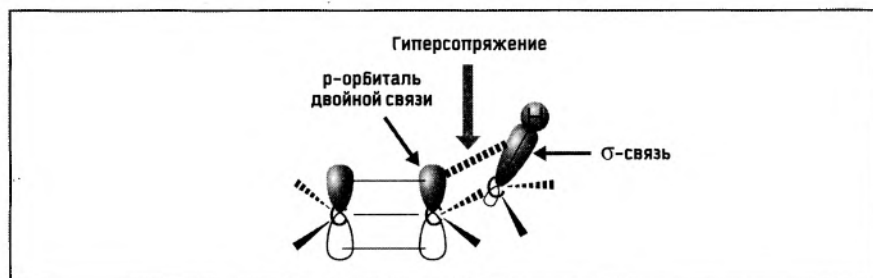


Рис. 5.15. Механизм гиперсопряжения



Реакции бензола

(электрофильное замещение в ароматическом ядре)

На рис. 5.16 приведена реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре, которая является типичной реакцией ароматических бензоидных соединений. Реакция начинается с того, что электрофил E^+ атакует богатое электронами бензольное кольцо и присоединяется. Реальная реакция начинается с того, что из реагентов наподобие тех, что приведены в пунктах 1–3, образуются реакционно способные частицы, например Br^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , которые затем связываются с имеющимися в большом количестве π -электронами бензола. Однако не замечаете ли вы ничего странного в реакции на рис. 5.16? Если к π -электрону бензольного кольца присоединяется, например, Br^+ , то не должна ли одна из двойных связей бензольного ядра превратиться в одинарную? Между тем в действительности образуется не продукт реакции присоединения, а продукт реакции замещения, в котором

- | | | |
|------------------|---|-----------|
| 1. Бромирование | Из Br_2 и $FeBr_3$ | Br^+ |
| 2. Нитрование | Концентрированная азотная кислота +
Концентрированная серная кислота | NO_2^+ |
| 3. Сульфирование | Олеум | SO_3H^+ |

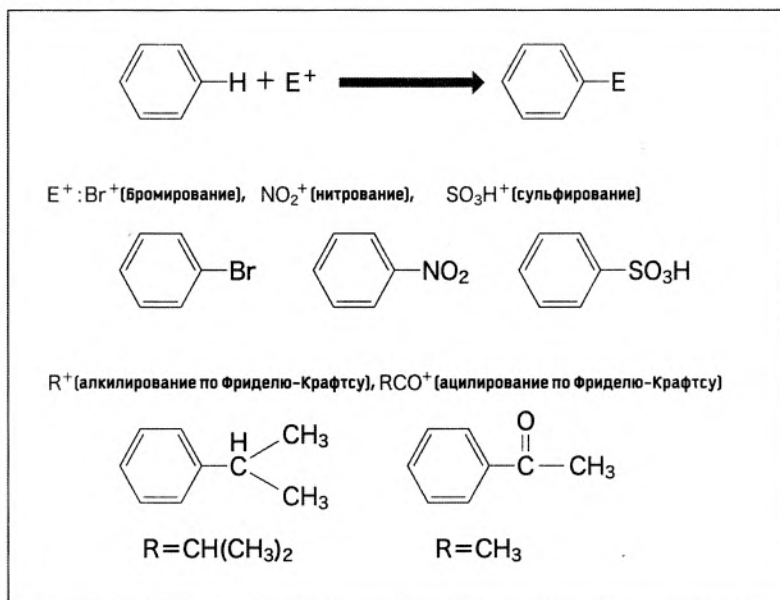


Рис. 5.16. Реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре

один из атомов водорода бензола замещён атомом брома. В чём причина? Ответ на этот вопрос мы получим, исследуя механизм реакции.

Как уже было сказано, бензольное кольцо не является соединением, в котором три двойные связи просто соединены в кольцо. Это молекула, которая получает чрезвычайную стабильность под названием *ароматичность*. По этой причине она проявляет реакционную способность, совершенно отличную от соединений, имеющих обычные двойные связи — алкенов. Обычная двойная связь легко участвует в реакции присоединения, например, молекулы брома, или хлороводорода. Бром представляет собой жидкость бурого цвета. Если этот бром добавить к алкену, то цвет брома исчезнет — жидкость станет бесцветной. Однако даже если добавить бром к соединению, имеющему бензольное кольцо, мы не увидим никаких изменений — бурый цвет сохранится. То есть реакции с бромом не происходит. Для того чтобы присоединить бром к двойной связи бензольного кольца, необходим Br^+ , обладающий очень высокой реакционной способностью. Поэтому потребуется такой реагент, о котором шла речь вначале. Интермедиат карбокатион, образованный в результате присоединения нуклеофильного реагента к бензольному кольцу, обладает определённой стабильностью. Однако эта стабильность ничтожна по сравнению со стабильностью под названием ароматичность, которой обладает бензольное кольцо. Поэтому интермедиат карбокатион, отделяя H^+ , получает огромную энергию стабилизации, основанную на ароматизации, и повторно превращается в соединение, имеющее бензольное кольцо. Это и называется *электрофильным замещением в ароматическом ядре*.

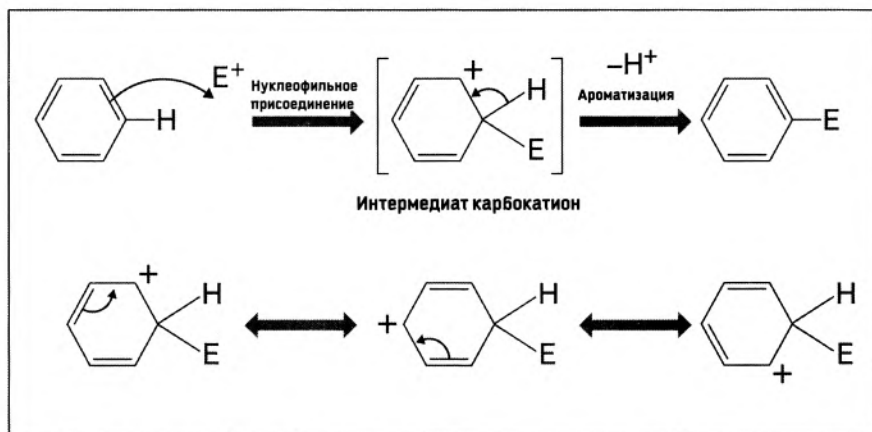


Рис. 5.17. Механизм реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре

Реакция нуклеофильного замещения в ароматическом ядре обладает ещё одной интересной особенностью. Давайте рассмотрим реакцию электрофильного замещения *монозамещенного бензола* — соединения, в бензольном кольце которого имеется одна замещающая группа. Для начала взгляните на рис. 5.18: здесь показано, как изменится (повысится или понизится) реакционная способность бензольного кольца благодаря вводу замещающей группы.

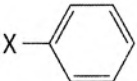
Высокая реакционная способность (активация)	Электронодонорная способность	Резонансный эффект	Индукционный эффект
	$X = \text{N H}_2, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3$ $X = \text{C H}_3$, бензольное кольцо	Стабилизируют интермедиат карбокатион благодаря резонансному эффекту с участием неподелённой электронной пары Немного стабилизируют интермедиат карбокатион благодаря, например, гиперсопряжению, сопряжению с бензольным кольцом	
	$X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ $X = \text{CHO}, \text{COCH}_3, \text{COOH}, \text{COCH}_3, \text{SO}_3\text{H}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{N}^+ \text{R}_3$ Низкая реакционная способность (инактивация)	Дестабилизируют интермедиат карбокатион в связи с эффектом резонанса в результате сопряжения с $\text{C}=\text{O}$	Дестабилизируют интермедиат карбокатион в результате индукционного эффекта Дестабилизируют интермедиат карбокатион в результате индукционного эффекта

Рис. 5.18. Влияние замещающей группы на способность к реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре

Вы видите по рисунку, что большое отношение к реакциям бензольного ядра имеют резонансный и индукционный эффекты. С точки зрения реакционной способности ароматических соединений резонансный эффект особенно важен. Среди замещающих групп есть такие, которые наделены способностью отдавать электроны бензольному кольцу (обладают *электронодонорными свойствами*), а есть такие, которые, наоборот, наделены способностью отнимать электроны (обладают *электроакцепторными свойствами*). Из механизма реакции, показанного на рис. 5.17, понятно, что чем выше электронная плотность бензольного кольца, тем легче протекает реакция. Другими словами, чем больше электронодонорная способность

замещающей группы, тем выше способность к реакции замещения в ароматическом ядре, и наоборот: чем больше электроноакцепторная способность, тем труднее протекает реакция замещения в ароматическом ядре. Так, например, с анилином, в котором замещающей группой является аминогруппа NH_2 , реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре происходит легко, а с нитробензолом, в котором замещающей группой является нитрогруппа NO_2 , эта реакция затруднена.

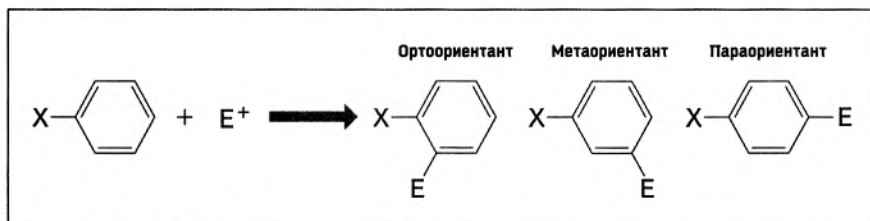


Рис. 5.19. Ориентация в реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре

Итак, от чего же зависит, в какое положение попадёт вторая замещающая группа? Эту проблему ориентации тоже можно хорошо понять, если рассмотреть катионный интермедиат. Как показано на рис. 5.20, катионы, образованные в результате каждой из атак, стабилизируются благодаря трём типам структуры. Однако на эту стабилизацию сильно влияет следующий фактор: обладает ли замещающая группа, которая присоединилась первой, выраженной способностью отдавать электроны — или, наоборот, ей свойственно отбирать электроны. В интермедиате карбокатионе важны структуры, обведённые пунктирными линиями в ортоизомере и параизомере (рис. 5.20). В обеих этих структурах в основании замещающей группы имеется катион. В случае электронодонорной замещающей группы (например, OH , NH_2), которая повышает реакционную способность бензольного кольца, благодаря электронодонорному эффекту из-за неподелённой электронной пары, которая есть у этих замещающих групп, увеличивается стабильность структуры, обведённой пунктирной линией. Однако катионный интермедиат атаки в метоположение подобной устойчивостью не обладает.

Поскольку бензольное кольцо имеет такую специфику реакционной способности, оно используется для синтеза различных соединений, играя роль в повышении нашего благосостояния.

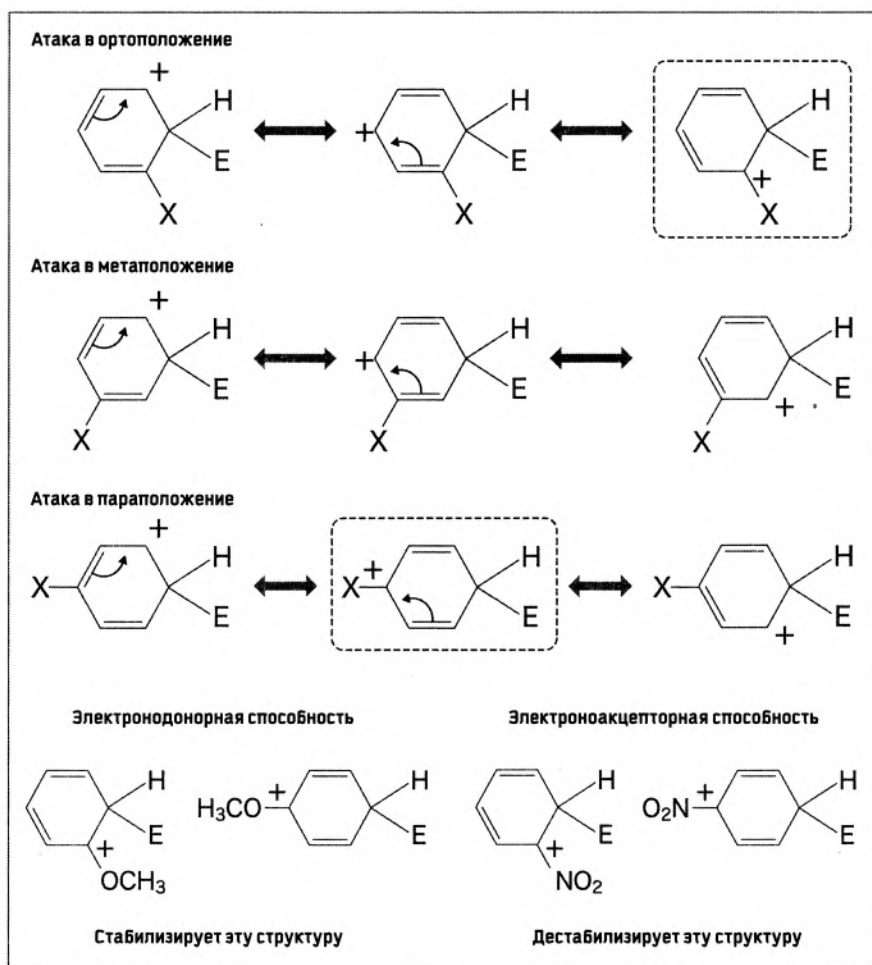


Рис. 5.20. Факторы, определяющие ориентацию реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре

Сила, позволяющая управлять свойствами веществ; реакции органической химии

Один из важных факторов, определяющих свойства органических соединений, — отличие функциональных групп, и их замена является важной особенностью реакций органической химии. Рассмотрим в качестве примера реакции бензола. *Бензол* — углеводородное соединение, состоящее только из атомов углерода и водорода. В связи с этим он является жирорастворимым соединением, не растворимым в воде. Путём сульфирования путём одной из реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре бензол превращается в бензолсульфокислоту, которая хорошо растворяется в воде благодаря свойствам функциональной группы. Другими словами, это водорастворимое соединение. С другой стороны, нитробензол, получаемый путём нитрования бензола, аналогично бензолу является жирорастворимым и почти не растворяется в воде. Однако анилин, получаемый восстановлением нитробензола, уже будет немного растворяться в воде. К тому же он проявляет основные свойства. Обратите внимание на бензолсульфокислоту: не странно ли, что это соединение обладает кислотными свойствами?.. Но, если вдуматься, в результате небольшой реакции свойства меняются на противоположные — вещество заметно изменяется.

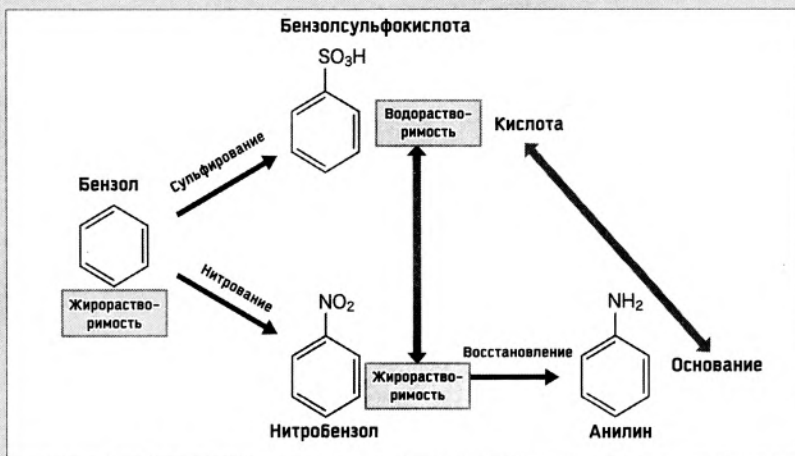
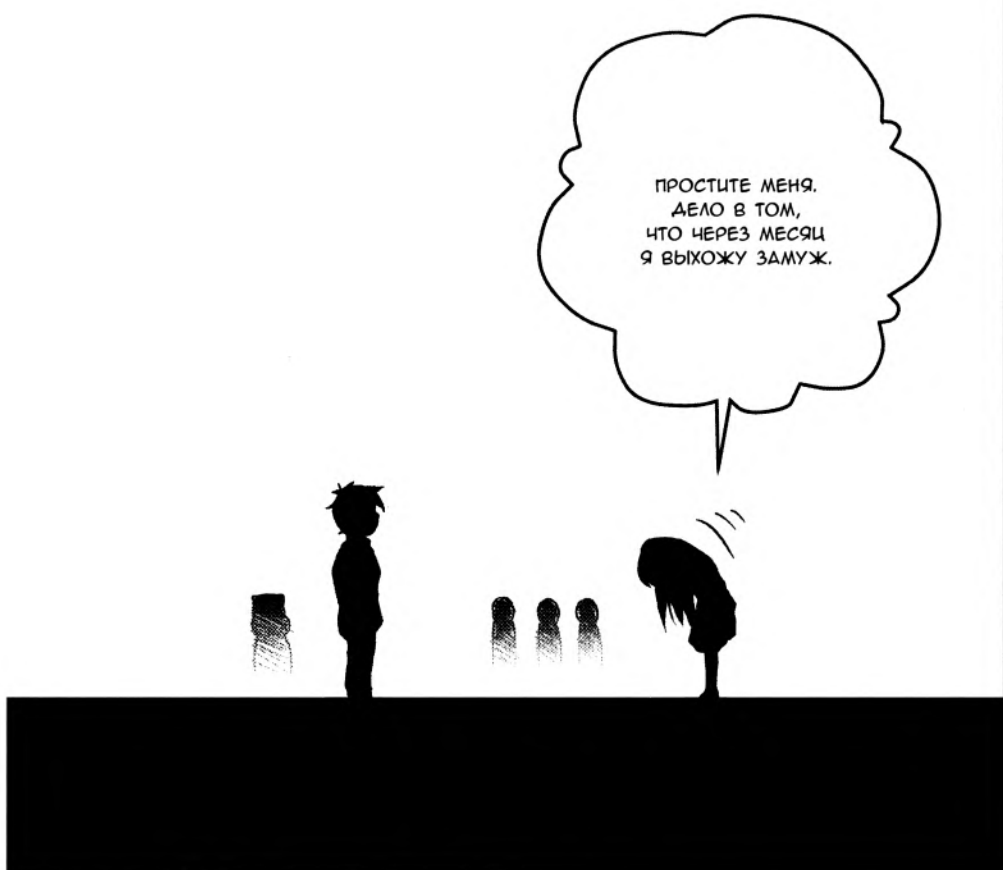
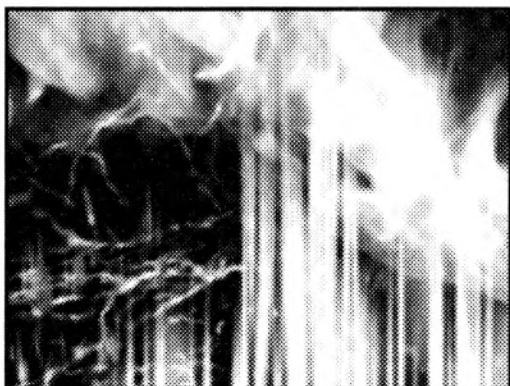


Рис. 5.21. Результат замены функциональной группы у бензола — очевидные изменения свойств

Кстати, многие органические соединения имеют в своей молекуле множество функциональных групп, поэтому их молекула обладает разнообразными свойствами. Аминокислоты имеют две функциональные группы: COOH , проявляющую кислотные свойства, и NH_2 с основными свойствами. Есть среди аминокислот и такие, которые имеют две группы COOH , и рассмотрение одних лишь кислотно-основных свойств позволяет понять, что образуются органические соединения с самыми разными свойствами. Органические соединения — это вещества, которые могут свободно изменяться. Пользуясь силой химических реакций, они превращаются в соединения с разнообразными характеристиками.

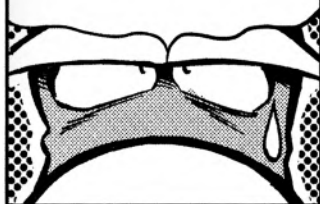








ПОМНИШЬ, Я КАК-ТО
ОБМОВИЛСЯ, ЧТО ВЫ
С НОАЗОМИ-САН НЕМНОГО
ПОХОЖИ...



ТАК ВОТ, ВЫ С НЕЁ НЕ ТОЛЬКО
УДИВИТЕЛЬНО ПРИЛЕЖНЫ В УЧЁБЕ,
НО ЕЩЁ И НЕМНОГО... ПРОСТОДУШНЫ.

АХ...
НОАЗОМИ-САН...



АВАЙ! БУДЕМ
ХОРОШИМИ ДРУЗЬЯМИ.



НЕ ВОЗРАЖАЕШЬ,
САГА-КУН?..

ОНА И ИМЯ МОЁ
ТОЛКОМ НЕ
ЗАПОМНИЛА...



НО БОЛЬШЕ
ВСЕГО УБИВАЕТ
МЕНЯ ТО, ЧТО
У НЕЁ ЕСТЬ
ЖЕНИХ... ХНЫК!

ПЫК...

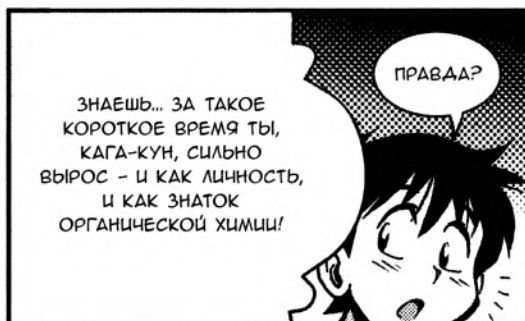
ПЫК...

ОГО!
ПОЗЫВНОЙ!





ЭТО ЗА МНОЮ
КОСМОЛЁТ ПРИЛЕТЕЛ.



ПРАВААА?

ЗНАЕШЬ... ЗА ТАКОЕ
КОРОТКОЕ ВРЕМЯ ТЫ,
КАГА-КУН, СИЛЬНО
ВЫРОС - И КАК ЛИЧНОСТЬ,
И КАК ЗНАТОК
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ!



ЭТО ПРЕКРАСНЫЙ
РЕЗУЛЬТАТ - А ВСЁ ПОТОМУ,
ЧТО ТЫ НАБРАЛСЯ
СМЕЛОСТИ.



И ВОТ ЧТО Я ТЕБЕ СКАЖУ:
НЕТ ХУДА БЕЗ ДОБРА...

МОЯ МЛАДШАЯ СЕСТРА,
МИСС ГАЛАКТИКА, СМОТРЕЛА ТРАНСЛЯЦИЮ
НАШИХ ЗАНЯТИЙ И ВСЁ ЭТО ВРЕМЯ
ВОСХИЩАЛАСЬ ТОБОЙ...

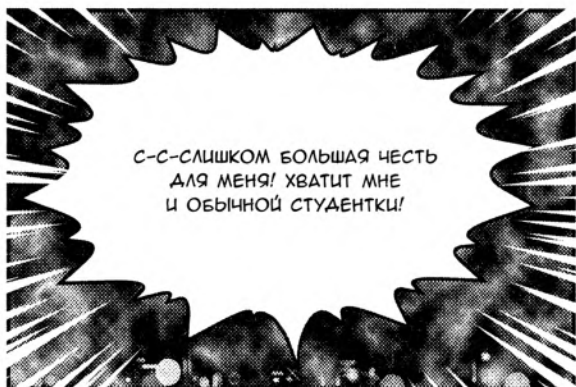
ЧТО?!

ЧТО?!



ОНА ЗАГОРЕЛАСЬ ЖЕЛАНИЕМ
ПОВИДАТЬ ТЕБЯ ЛИЧНО
И С ЭТОЙ ЦЕЛЬЮ
ПРИБЫЛА НА ЗЕМЛЮ...

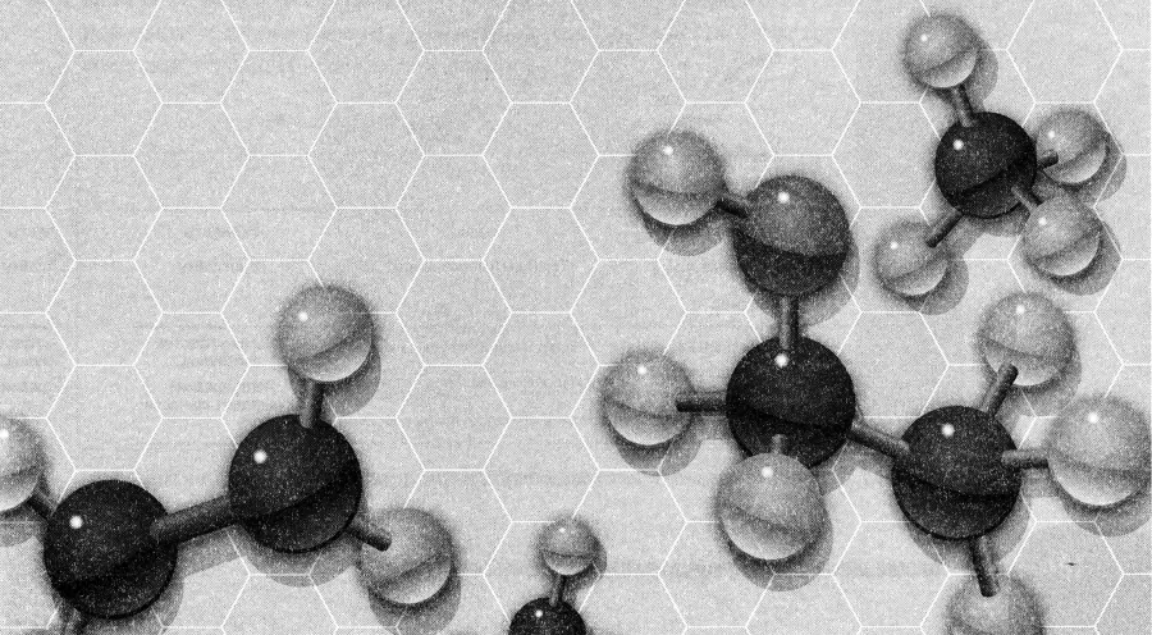
СВЕРК





ПРИЛОЖЕНИЕ

**ОРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ, ВХОДЯЩИЕ
В ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ**





Основные органические соединения

Термин «органические соединения» изначально указывал на соединения, существующие в живых организмах. Типичные примеры — белки, жиры, сахара (углеводы). На рис. А.1 приведены общие сведения об этих соединениях. Молекулы этих веществ очень велики по сравнению с молекулами, которые мы рассматривали ранее. Однако в том и другом случае мы имеем дело с органическими соединениями.

Ниже мы рассмотрим белки, липиды и сахара (углеводы) — органические соединения, образующие живые организмы — с точки зрения мира молекул, то есть исходя из особенностей их молекулярного строения.

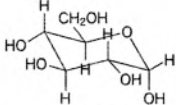
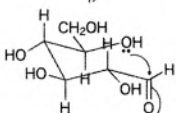
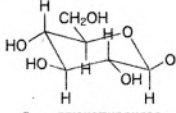
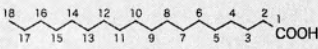
	Сахара (углеводы)	Липиды	Белки
Составные единицы	Моносахариды  α-D- глюкопираноза α- аномер $\Downarrow$  Линейная форма D-глюкозы $\Downarrow$  β-D- глюкопираноза β- аномер	Жирные кислоты  Стеариновая кислота (октадекановая кислота) Изопрен	α- аминокислоты  α- аминокислота
Формы, существующие в природе	Сахароза (дисахарид) Целлюлоза Крахмал	Глицериды Терпены (изопреноиды)	Ферменты Гемоглобин
Функции	Источник энергии Поддержание структуры организма Распознавание молекул и клеток	Запасы энергии организма Формирование клеточных мембран Передача сигналов между клетками	Замена вещества организма Поддержание жизнедеятельности

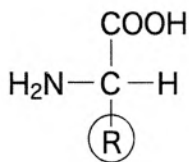
Рис. А.1. Типичные органические соединения, формирующие живые организмы

Белки

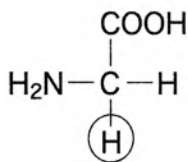
Во-первых, что же такое *белки*? Это органические соединения, состоящие в основном из углерода и водорода, к которым также добавлены азот, кислород и сера. Однако у них есть одно существенное отличие от органических соединений, о которых рассказывалось выше. Это размер молекул. Молекулы, образующие органические соединения, — чрезвычайно малые образования, которые невозможно разглядеть даже в микроскоп. Поэтому вы, наверное, думаете, что увидеть молекулу не удастся, даже имея в распоряжении самое мощное лабораторное оборудование. В действительности это не так: бывают молекулы, которые можно увидеть невооружённым глазом, не прибегая ни к каким инструментам! Это так называемые *высокомолекулярные соединения* — макромолекулы, в которых связаны друг с другом тысячи и десятки тысяч маленьких молекул. Белки тоже являются одним из видов высокомолекулярных соединений.

Структурные составляющие белков

Итак, какие же молекулы, соединяясь между собой, образуют белки? Это соединения, которые можно назвать структурными единицами белков — аминокислоты. *Аминокислоты* — это органические соединения, имеющие обе функциональные группы: аминогруппу (NR') и карбоксильную группу (COOH). Особенно важны для живых организмов молекулы под названием *α -аминокислоты* (альфа-аминокислоты), в которых с одним и тем же атомом углерода связаны аминогруппа и карбоксильная группа, как показано на рис. А.2. Для живых организмов важны 20 видов α -аминокислот, обладающих различной молекулярной структурой части R в общей формуле α -аминокислоты. Вещество, у которого эта часть R содержит только H, называется *глицином*.



α -аминокислоты



Глицин (G; Gly)

Рис. А.2. α -аминокислоты и глицин

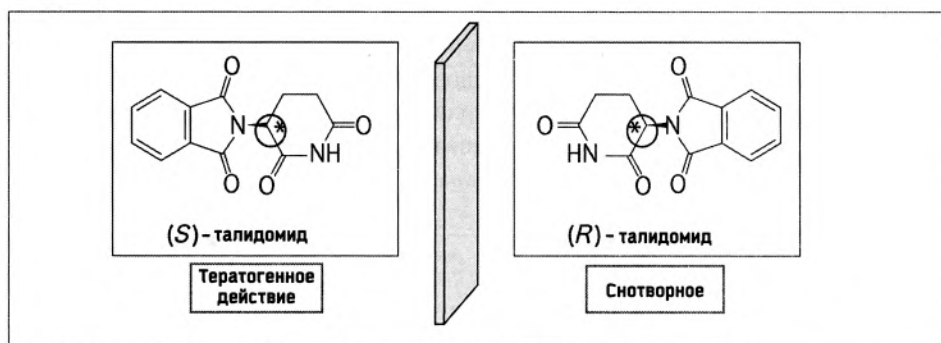
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
	α -аминокислоты	Глицин (G; Gly)	
Боковая цепь: только алкильная группа	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
	Аланин (A; Ala)	Валин (V; Val)	Лейцин (L; Leu)
			$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
			Изолейцин (I; Ile)
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cyclopropyl} \end{array}$		
	Пролин (P; Pro)		
Боковая цепь: гидроксильная группа	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} \end{array}$	
	Серин (S; Ser)	Треонин (T; Thr)	
Боковая цепь: атом серы	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	
	Цистеин (C; Cys)	Метионин (M; Met)	
Боковая цепь: ароматическое кольцо	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$
	Фенилаланин (F; Phe)	Тирозин (Y; Tyr)	Триптофан (W; Trp)
Боковая цепь: карбоксильная группа (кислота)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	
	Аспарагиновая кислота (D; Asp)	Глутаминовая кислота (V; Glu)	
Боковая цепь: амиды	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \end{array}$	
	Аспарагин (N; Asn)	Глутамин (E; Glu)	
Боковая цепь: аминогруппа (основание)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_3\text{NHCNHNH}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$
	Лизин (K; Lys)	Аргинин (R; A)	Гистидин (H; His)

Рис. А.3. α -аминокислоты, образующие белки

На рис. А.3 приведены 20 аминокислот, включая глицин. Белки представляют собой макромолекулы, в которых соединено огромное количество α -аминокислот из этого списка. Обозначения «G», «Gly» и прочие, указанные в скобках после названия каждой из аминокислот на рис. А.3, — это сокращения, принятые для всех 20 видов аминокислот. Чтобы показать структуру молекул белка, каждый раз писать длинные молекулярные формулы неудобно, поэтому используют сокращённые названия.

Если внимательно посмотреть на 20 α -аминокислот, то можно заметить, что эти молекулы (за исключением глицина) имеют одну особенность. В глицине с атомом углерода связаны два атома водорода, аминогруппа NH_2 и карбоксильная группа COOH . В аланине к нему присоединены 4 вида атомов или групп атомов — H , CH_3 , NH_2 и COOH (атом углерода асимметричен и его помечают *, как на рис. А.5).

Почти все молекулы органических соединений, которые используются в качестве лекарственных препаратов, имеют молекулярную структуру с большим числом асимметричных атомов углерода. Следовательно, для них существуют зеркальные изомеры (см. пример на рис. А.4). Из двух зеркальных изомеров лекарством является только R-талидомид, а S-форма не только не является лекарством, но даже проявляет токсичность. Примерно в 1960 году это соединение вызвало массовые побочные эффекты. Затем стало известно, что токсичная S-форма всё же оказывает целебное воздействие при лечении некоторых заболеваний, и сейчас она используется в качестве лекарственного средства. В качестве более близкого нам примера приведём глутаминовую кислоту (см. рис. А.5) — из её зеркальных изомеров вкусовыми свойствами обладает только L-форма, используемая, в числе прочего, как усилитель вкуса.



* В настоящее время пересмотрено в качестве лекарственного средства.

Рис. А.4. Два зеркальных изомера талидомида
(кружком обведён асимметричный атом углерода)

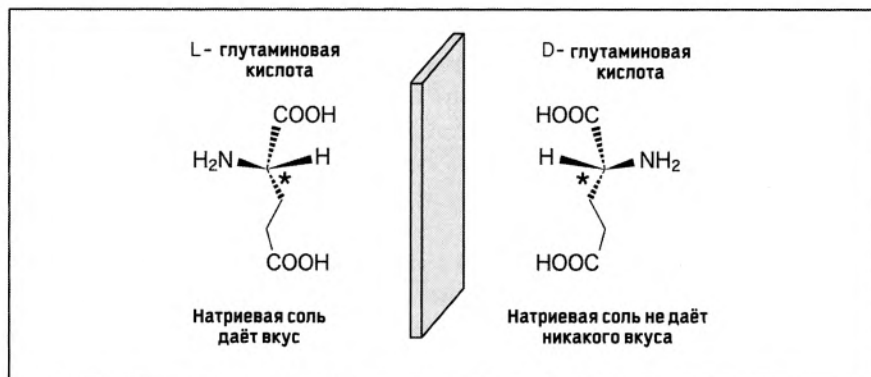


Рис. А.5. Два зеркальных изомера глутаминовой кислоты

Аминокислоты

Итак, ещё раз рассмотрим структуру α-аминокислот. В молекуле α-аминокислоты имеется аминогруппа NH_2 и карбоксильная группа COOH . Прежде всего, обе эти функциональные группы являются гидрофильными, «дружными» с водой группами. Благодаря наличию этих двух функциональных групп вещество хорошо растворяется в воде. Напротив, в липофильных веществах, таких как органические растворители, они почти не растворяются. Здесь вспомните о кислотно-основных свойствах органических соединений. Аминогруппа благодаря неподелённой общей электронной паре атома азота действует в качестве основания. Карбоксильная группа COOH способна образовывать H^+ — другими словами, она действует в качестве кислоты. Следовательно, α-аминокислоты имеют в молекуле как кислотную, так и основную функциональные группы. Ввиду наличия этих двух функциональных групп, в зависимости от pH водного раствора, они могут существовать в трёх различных формах, показанных на рис. А.6. Молекула со структурой, показанной в центральной части рис. А.6, имеет в своём составе анион и катион. Ионные молекулы подобной структуры называют *цвиттер-ионами*. Как же можно

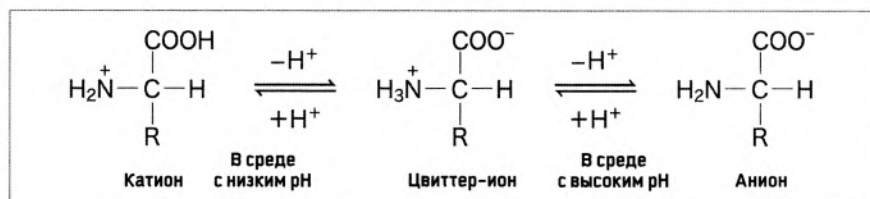


Рис. А.6. Структура α-аминокислот

рассматривать их структуру? Во первых, от COOH в молекуле аминокислоты отделяется H^+ (это означает кислотные свойства). С другой стороны, в молекуле имеется также функциональная группа с основными свойствами под названием *аминогруппа*, которая подбирает H^+ . В результате образуется цвиттер-ион.

От α -аминокислот к белкам

А теперь снова обратимся к рис. А.3. Здесь представлена классификация на основе радикальной части R молекул α -аминокислот (эту часть называют *боковой цепью*).

Как вы, наверное, видите, боковые цепи состоят из групп атомов с поистине разнообразными свойствами. Здесь встречаются как кислотные, так и основные, как гидрофильные, так и липофильные группы. Боковые цепи обладают широким спектром свойств, характерным для органических молекул; это важный фактор, который определяет разнообразные функции, выполняемые белками.

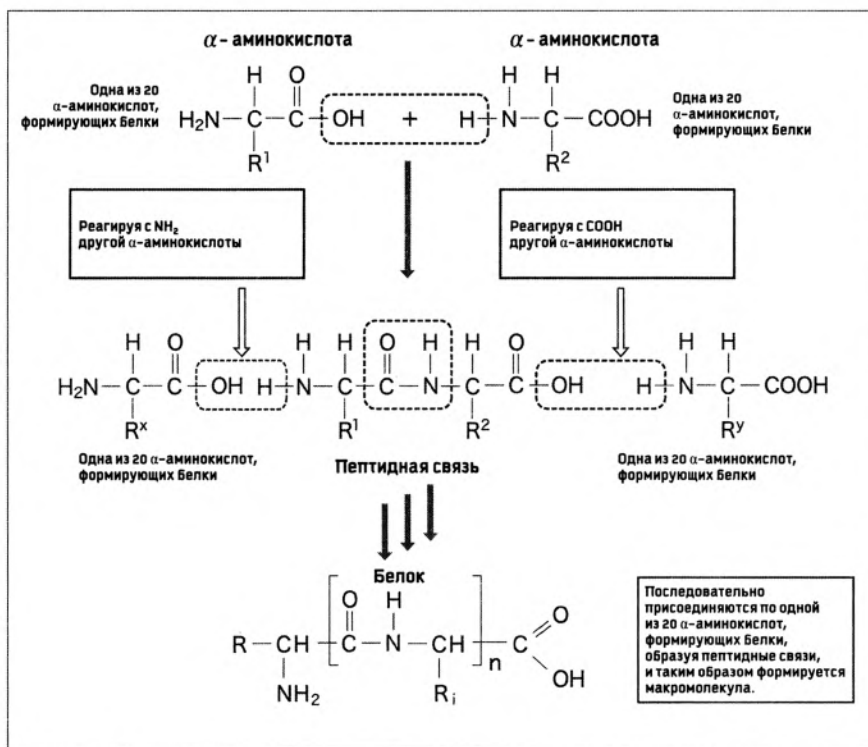


Рис. А.7. Образование полипептидов и белков из α -аминокислот

Каким же образом из α -аминокислот образуются белки? Как показано на рис. А.7, **аминогруппа** α -аминокислоты, действуя в качестве нуклеофила, реагирует с углеродом карбоксильной группы, имеющим заряд $\delta+$, и образует пептидную связь (механизм реакции представлен на рис. А.8). Здесь R^1 и R^2 обозначают боковые цепи аминокислот, отличных друг от друга. (Обратите внимание на использование верхнего индекса: запись с нижним индексом, R_1 и R_2 , означала бы количества, то есть одно R и два R.) Итак, показанный на рис. А.7 процесс повторяется много десятков тысяч раз, постепенно образуя макромолекулу белка.

Новая макромолекула скреплена пептидными связями. При этом на поверхности макромолекулы выстраиваются в ряд боковые цепи исходных α -аминокислот. Эти боковые цепи, как уже объяснялось, обладают разнообразными свойствами. Когда другая молекула приближается к белку, она встречается с группами атомов боковых цепей, и в зависимости от комбинации групп атомов могут наблюдаться различные типы взаимодействий, основанных на гидрофильности или гидрофобности, на кислотных или основных свойствах и т. п. В основном все разнообразные функции белков внутри живых организмов основаны на этих механизмах.

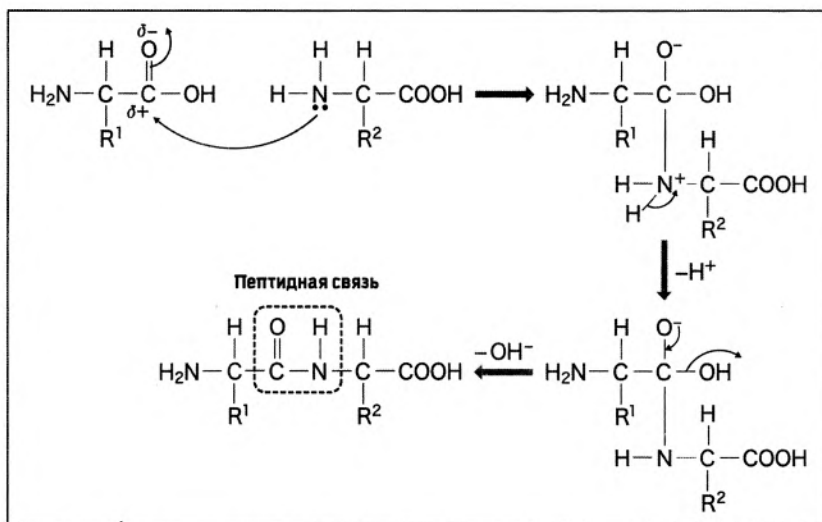


Рис. А.8. Механизм образования пептидной связи α -аминокислотами

Липиды

Липиды — это составляющие живых организмов, характеризующиеся низкой полярностью и поэтому нерастворимые в воде, однако растворимые в липофильных веществах, таких как органические растворители. Для живых организмов липиды важны в качестве источника энергии. В качестве типичного примера можно привести жиры. К числу важных липидов относятся также соединения под названием *терпены* и *терпеноиды*, образованные из *изопрена* — ненасыщенного углеводорода, содержащего пять атомов углерода.

Жиры — это группа соединений под названием *глицериды*, образованные в результате этерификации жирных кислот и глицерина (пропан-1,2,3-триола), как показано на рис. А.9. **Глицерин** — это трёхатомный спирт, имеющий три гидроксильные группы. Попробуем здесь рассмотреть белки, жиры и сахара (углеводы) — органические соединения, образующие живые организмы, с точки зрения мира молекул, то есть на основе особенностей их молекулярного строения.



Рис. А.9. Образование глицеридов

Жирные кислоты, из которых образуются глицериды, представляют собой линейные карбоновые кислоты с длинной углеродной цепью, состоящей из чётного количества атомов углерода — от 12 до 18. Это основа веществ, называемых жирами и маслами, без которых невозможно обойтись в питании. В природе существует множество жиров: растительные, рыбий и т. п. На рис. А.10 приведены наиболее типичные.

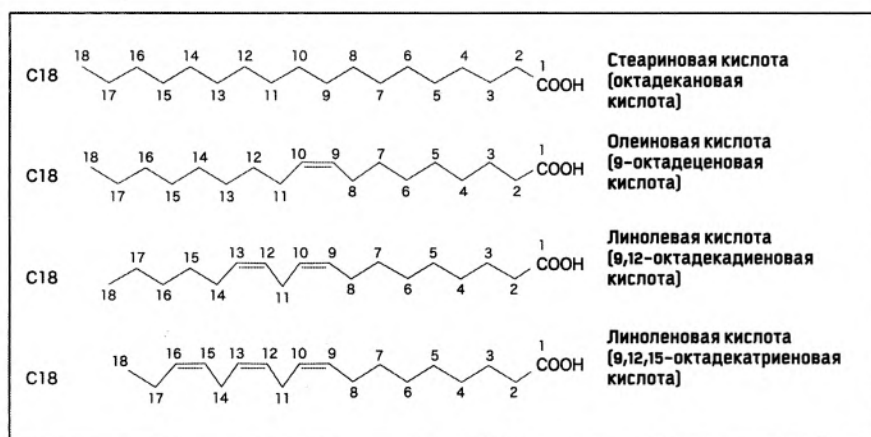


Рис. А.10. Типичные жирные кислоты

Наименования соединений, показанных на рис. А.10, используются с давнего прошлого. Однако есть и альтернативные названия, присвоенные по правилам ИЮПАК (они приведены в скобках). Например, стеариновая кислота — это более привычное наименование, а в терминологии ИЮПАК та же кислота называется октадекановой. Для большей ясности обсудим принцип именования кислот подробнее.

За исключением стеариновой кислоты, все соединения на рисунке имеют двойные связи. Если двойная связь одна, то, как уже говорилось, «-ан» в названии алканов заменяют на «-ен». Поэтому для обозначения второго сверху соединения на рис. А.10 по правилам ИЮПАК к названию «октадецен» добавляется слово «кислота», показывающее в данном случае, что соединение относится к карбоновым кислотам. Кроме того, так как имеется одна двойная связь, перед названием ставят число 9, указывающее номер её позиции. В линолевой кислоте две двойные связи, поэтому добавляется указывающий на это суффикс «диен» («ди» означает «два»), а кроме того, перед названием ставятся числа 9,12, указывающие номера позиций двойных связей. Получается название по ИЮПАК — 9,12-октадекадиеновая кислота. Линоленовая кислота имеет три двойных связи, поэтому используются сочетание «триен» и числа, указывающие на позиции двойных связей; получается 9,12,15-октадекатриеновая кислота.



Углеводы (сахара)

Сахара называют также *углеводами*. Как показано на рис. А.11, они классифицируются по количеству атомов углерода.

Прежде всего, объясним способ изображения пространственной структуры, называемый *проекцией Фишера* (рис. А.11). Справа приведен способ изображения пространственных схем, который уже несколько раз использовался ранее. На обеих схемах представлена одна и та же структура. В проекции Фишера линии, изображённые слева и справа от асимметричного углерода, означают клиновидные сплошные линии в правой части рис. А.11 — другими словами, связи, поднимающиеся над плоскостью рисунка. Аналогично линии, изображённые сверху и снизу, означают клиновидные пунктирные линии — связи, опускающиеся под плоскость рисунка. Этим способом можно легко изобразить пространственную структуру, в частности молекул углеводов, даже в тех случаях, когда количество асимметричных атомов углерода очень велико, как на рис. А.12.

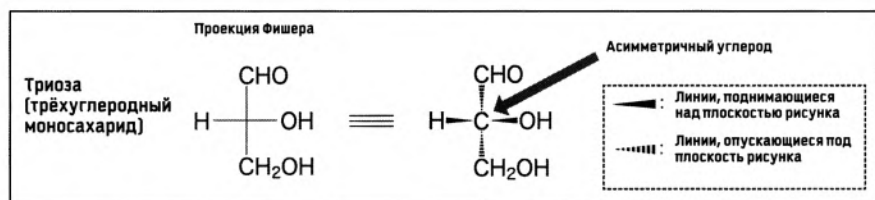


Рис. А.11. Описание способа изображения пространственной структуры способом Фишера на примере триозы D-глицеральдегида

1. Особенности строения углеводов

Как мы видим по рис. А.12, молекулы углеводов содержат много гидроксильных групп, благодаря чему они очень хорошо растворяются в воде. Углеводы классифицируются по количеству атомов углерода, формирующих молекулярный скелет, как показано на рисунке.

В природе чаще всего встречаются углеводы с пятью атомами углерода (*пентозы*) и с шестью атомами углерода (*гексозы*). Углеводы, представленные на рисунке, называются *моносахаридами*, а молекулы, состоящие из двух моносахаридов, — *дисахаридами*. В молекулах углеводов имеется много асимметричных атомов углерода, поэтому у них очень большое количество изомеров.

Кроме того, моносахариды имеют структурную особенность, показанную на рис. А.13. В растворах углеводы существуют в виде равновесной смеси молекул, имеющих структуры этих трёх типов. При этом доля молекул кольцевой структуры обычно больше, чем линейной. Кольцевые структуры существуют в конформации, аналогичной креслу циклогексанового кольца. Кроме того, возможны два направления замыкания линейной структуры в кольцо (рис. А.13), поэтому ОН (гидроксильные группы) образующихся циклических соединений могут быть направлены по-разному. В результате образуются два изомера, которые называют α -аномером и β -аномером соответственно.

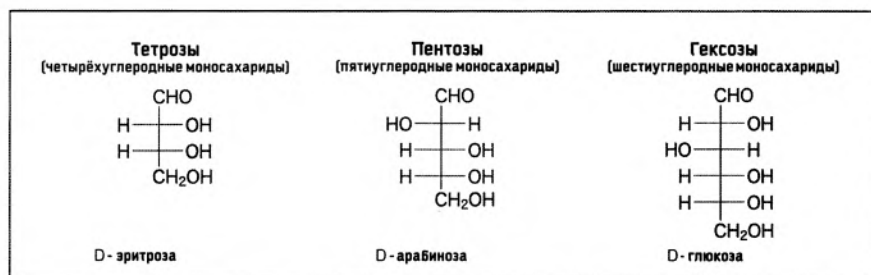


Рис. А.12. Примеры моносахаридов

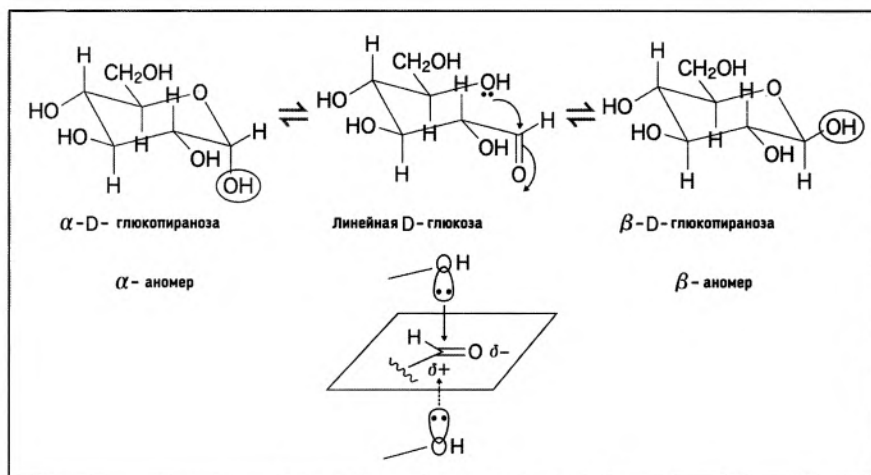


Рис. А.13. Структура D-глюкозы

1. Особенности строения углеводов

В природе углеводы (сахара) существуют не в виде моносахаридов, а в виде макромолекул (*полисахаридов*), образованных благодаря тому, что большое количество моносахаридов соединяются друг с другом в результате дегидроконденсации. Например, *целлюлоза* — это высокомолекулярное соединение, образованное молекулами моносахарида D-глюкозы, как показано на рис. А.14. Существующие в природе полисахариды, расщепляясь под действием, например, ферментов, используются для поддержания структуры и обеспечения функционирования живых организмов. Кстати, вещество, которое мы называем сахаром — это соединение под названием *сахароза* (рис. А.14 вверху), которое является дисахаридом, образованным в результате дегидроконденсации двух моносахаридов отличных друг от друга видов. Как видно из этого примера, молекулы моносахаридов могут иметь не только структуру шестичленного кольца (*пиранозы*), но также и пятичленного кольца (*фуранозы*).

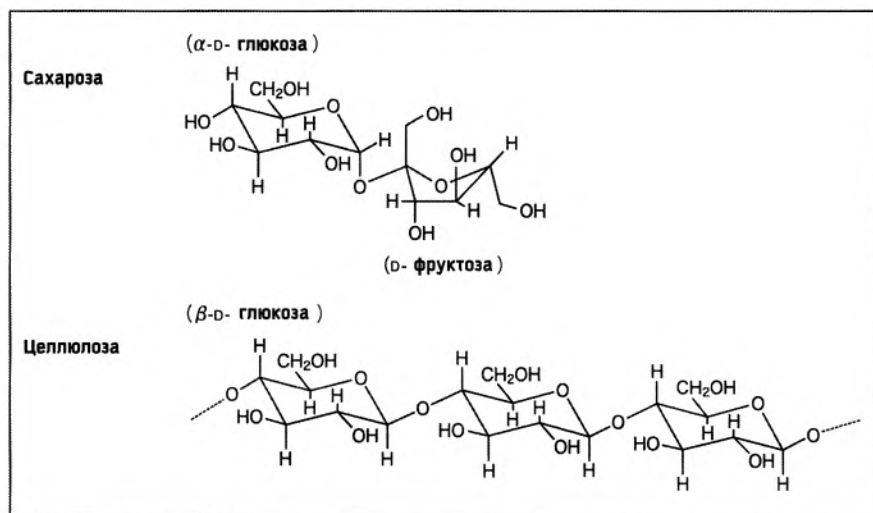


Рис. А.14. Структуры дисахарида — сахарозы и полисахарида — целлюлозы

Синтетические высокомолекулярные соединения

Подобно высокомолекулярным соединениям, существующим в природе, таким как белки, существуют также макромолекулы, искусственно полученные из маленьких молекул: пластик, синтетические волокна. В противоположность природ-

ным высокомолекулярным соединениям, они носят название *синтетических молекулярных соединений (полимеров)*. На рис. А.15 приведены примеры таких соединений. Исходные молекулы, формирующие высокомолекулярное соединение, называют *мономерами*. Эти мономеры посредством химических реакций последовательно связываются друг с другом — сначала две молекулы, затем три и т. д., так что в конце концов образуется макромолекула, состоящая из множества мономеров. Подробности этой реакции мы здесь опустим — заметим только, что реакции формирования синтетического высокомолекулярного соединения из мономеров называют *реакциями полимеризации*. Например, этилен или стирол соединяются друг с другом последовательно сначала в две, затем в три молекулы и т. д., а в результате синтезируются высокомолекулярные соединения *полиэтилен* или *полистирол*, являющиеся макромолекулами, состоящими из большого количества молекул этилена или стирола («поли-» означает «множество»). Эти синтетические высокомолекулярные соединения используются в самых разных целях, например для изготовления пакетов, подносов, канистр для бензина и пр. Мономер этилен при нормальных температуре и давлении является газом, а стирол — жидкостью. Невозможно не восхищаться силой этих молекул, при связывании друг с другом способных образовывать, например, плёнку. Кроме них существует и множество других полимеров, выполняющих полезные задачи.

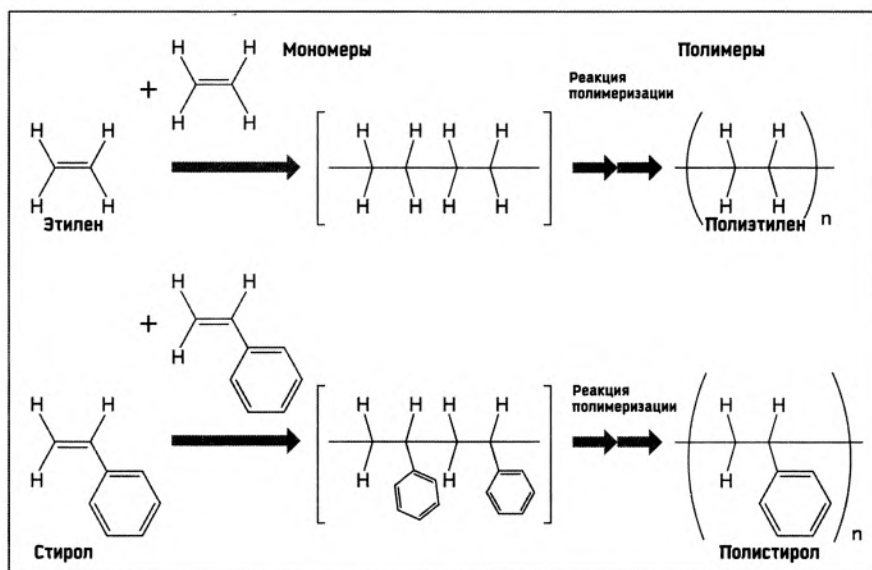


Рис. А.15. Примеры образования полимеров из мономеров

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

[Символы и латиница]

2p-орбиталь.....	35-39
2s-орбиталь.....	35-39
α -аминокислоты.....	187-192
π ("пи")-связь.....	57-60, 144
σ ("сигма")-связь.....	57-59, 144
D-аминокислоты.....	190

[А]

Алканы.....	46
Алкены.....	46, 71
Алкины.....	46, 71
Аминогруппа.....	46, 192
Аминокислота.....	187
Амины.....	46
Антиконформация.....	91, 170
Антиэлиминирование.....	170
Ароматические соединения.....	119
Атомное ядро.....	21, 32, 33
Атомный номер.....	23

[Б]

Белки.....	187
Бензол.....	172
Бимолекулярная реакция нуклеофильного замещения (S_N2).....	164
Бимолекулярное отщепление ($E2$).....	168, 169
Благородные газы.....	34
Боковая цепь.....	191
Боровская модель.....	32

[В]

Валентные электроны.....	26
Вандерваальсова сила.....	109
Водородная связь.....	115
Вторичный карбокатион.....	149

[Г]

Гексан.....	19, 51
Гексатриен.....	119
Гексозы.....	195

E,Z-номенклатура.....	86
K-оболочка.....	22, 35-37
M-оболочка.....	22, 23, 35-37
L-аминокислоты.....	190
p-орбиталь.....	35, 38, 58
sp^3 -гибридная орбиталь.....	38, 39
s-орбиталь.....	35

Геометрические изомеры.....	75, 76, 162
Гидроксильная группа.....	45, 46
Гидролиз.....	157, 160
Гидрофильность.....	101
Гидрофобность (липофильность).....	102
Гиперсопряжение.....	161
Глицериды.....	193
Глицерин (пропан-1,2,3-триол).....	193
Глицин.....	187
Группы атомов.....	44

[Д]

Двойная связь.....	57, 59, 60, 71
Двухстадийная реакция.....	159

[Е]

Енольная структура.....	129
-------------------------	-----

[Ж]

Жирные кислоты.....	186, 193
Жиры.....	193

[З]

Заслонённая конформация.....	90
Заторможенная конформация.....	90
Зеркальные изомеры (энантиомеры).....	77, 90, 162

[И]

Изомеры.....	70, 82
Изопрен.....	131, 186
Инверсия.....	167
Индукционный эффект.....	163
Инертные газы.....	22, 34

Интермедиат	149
ион бромония	162
карбокатион	161, 164, 166, 167, 174, 175
реакции	160
Ион	21, 32
(анион) уксусной кислоты	124, 126
гидроксония	118, 124, 126
Ионная связь	25

[К]

Карбокатион. См. Интермедиат карбокатион; первичный, вторичный, третичный карбокатион	46
Карбоксильная группа	46
Карбонильная группа	46
Катализаторы	160
Катионы	149
Кето-енольная таутомерия	129, 130
Кетонная структура	129
Кислоты и основания	117
по Аррениусу	118, 127
по Бренстеду-Лоури	118, 126, 127
по Льюису	124, 126, 127
Ковалентная связь	25, 38
Количество вещества	122
Кольцевая структура	72
Константа диссоциации кислоты	125
Конформация	90
ванны	93
Гоша	91
кресла	93
Конформационные изомеры	91, 162
Координация	126
Кулоновская сила	108

[Л]

Липиды	184, 193
Липофильность (гидрофобность)	102

[М]

Межмолекулярное взаимодействие	106
и поляризация	108, 109
Межмолекулярные силы	106
Метаизомер, метаориентация	175
Метод клиновидной проекции	88
Механизм реакции	148
Монозамещённые бензолы	174

Мономеры	198
Мономолекулярная реакция нуклеофильного замещения (S_N1)	164
Мономолекулярное отщепление ($E1$)	168, 169
Моносахариды	195

[Н]

Наименования по IUPAC (ИЮПАК)	49
Нейтроны	21, 32
Неподелённая электронная пара	28, 29
Неполярные молекулы	108
Нуклеофил	163, 169
Нуклеофильная атака	163
Нуклеофильный реагент	163

[О]

Одинарная связь	30, 38, 57, 60
Одностадийные реакции	159
Олеиновая кислота	102
Оптические изомеры	80
Орбиталь	34, 35, 36
Ориентация	175
Ортоизомер, ортоориентация	175

[П]

Параизомер, параориентация	175
Пентозы	195
Пептидная связь	191
Первичный карбокатион	149
Переходное состояние	158, 165
Периодичность	23, 33, 34, 37
Плоскость поляризации	80
Полинг	110
Полимеры	198
Полистирол, полиэтилен	198
Полярная молекула	108
Полярность	110
Правила назначения приоритетов	86
Правило Хунда	36
Принцип запрета Паули	36
Природные высокомолекулярные соединения	198
Проекция	
Ньюмана	90
Фишера	195
Простая эфирная связь	46

Простейшая формула	85
Пространственные изомеры (стереомеры) ..	73, 162
Протон	21, 32

[P]

Равновесная система	122
Радиус Ван-дер-Ваальса	114
Разветвлённый алкан	69
Рацемическая смесь	167
Рациональная формула	85
Реагент (реактив)	147
Реакция	
восстановления	135
замещения	135, 163
нуклеофильного замещения	163
окисления	135
отщепления	135, 168
присоединения	135
этерификации	157
Редкие газы	34
Резонанс	60
Резонансная структура (каноническая форма)	60
Резонансный гибрид	60

[C]

Сахара (углеводы)	186, 195
Син-конформация	91
Синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры)	198
Сложная эфирная связь	46
Сложные эфиры (эстеры)	46, 157, 160
Сопряжение	60
Сопряжённая кислота	124
Сопряжённое основание	124
Состояние равновесия	122
Спин (электронный спин)	36
Структурные	
изомеры	67
формулы Льюиса	26, 27
Субстрат	147, 163

[T]

Терпены и терпеноиды	193
Точка (температура) кипения/плавления	107
Транс-форма	74
Третичный карбокатион	149

Трёхчленное и четырёхчленное кольцо	72
Тройная связь	57, 59, 71

[Y]

Углеводы (сахара)	186, 195
Углеродородные группы	45, 46
Уксусная кислота	124

[Φ]

Формильная группа	46
Функциональные группы	42, 44, 45, 55

[X]

Химическая связь	17, 37
------------------------	--------

[Ц]

Цвиттер-ионы	190
Циклогексан	19, 92
Циклогексатриен	119
Цис-форма	74
Цис-транс-изомеры	75

[Э]

Экзотермическая реакция	168
Электронная	
конфигурация	34, 37
структура с замкнутой (заполненной) оболочкой	22
Электронные	
облака	21, 33
оболочки	22, 26
Электронноакцепторная способность	174, 175
Электронодонорная способность	174, 175
Электроны	21
Электроотрицательность	110
Электростатическая сила притяжения (кулоновская сила)	108
Электрофил	163
Электрофильное замещение	
в ароматическом ядре	172
электрофильный реагент	147, 163
Энергия активации	158, 160
Этерификация	157, 160
Эффект поляризации	163

ОБ АВТОРЕ

Тосио Хасэгава

Родился в Токио в 1957 году. Окончил кафедру химии факультета естественных наук в университете Сайтама. Окончил специальный курс по органической химии при аспирантуре Токийского университета (кафедра естественнонаучных исследований). Имеет степень доктора естественных наук. В настоящее время является адъюнкт-профессором кафедры научно-технических исследований при аспирантуре университета Сайтама. Специализация — парфюмерная органическая химия. Исследует особенности ароматов различных веществ растительного происхождения с точки зрения органической химии.

Факультет естественных наук университета Сайтама,
Кафедра фундаментальной химии, лаборатория Хасэгавы
<http://www.hase-lab-fragrance.org/>



Тосио Хасэгава (автор), Хироюки Макино (художник)

Занимательная органическая химия. Манга

Главный редактор Д. А. Мовчан
dmkpress@gmail.com

Перевод с японского А. Б. Клионский

Научный редактор С. В. Калёнов

Вёрстка М. М. Селемиев

Корректор О. В. Готлиб

Обложка А. Г. Мовчан

Формат 70×100/16.

Усл. п. л. 19,68. Тираж 200 экз.

Веб-сайт издательства «ДМК Пресс»: www.dmkpress.com