

# Реакционная способность органических соединений

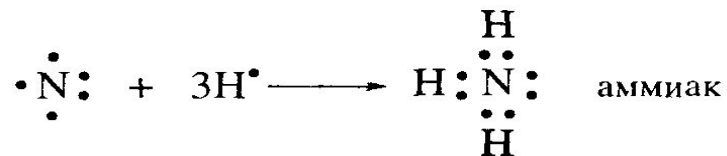
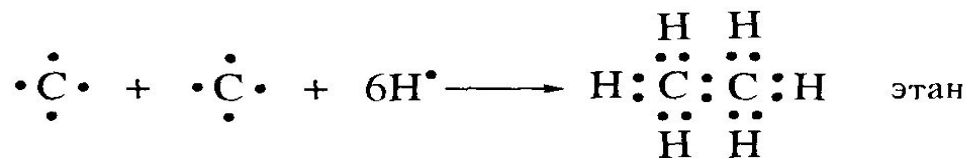
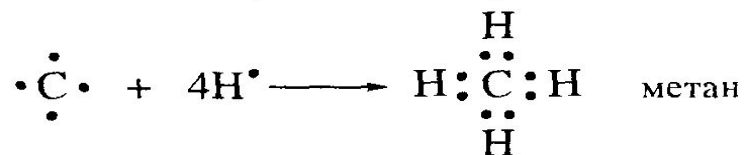
Таблица 1-Г

## Свойства субатомных частиц

Заряд электрона	$4,8 \cdot 10^{-10} e^a$ (1 единица заряда электрона = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ К}$ )
Масса покоящегося электрона	$9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}$
Длина волны электрона	$2,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}$
Атомная масса электрона	$5,5 \cdot 10^{-4} u$
Атомная масса протона	$1,0 u$
Масса протона	$1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ г}$
Длина волны протона	$1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}$
Заряд протона	1 единица заряда электрона (положительная)
Атомная масса нейтрона	$1,0 u$
Заряд нейтрона	0
Масса нейтрона	$1,6757 \cdot 10^{-24} \text{ г}$

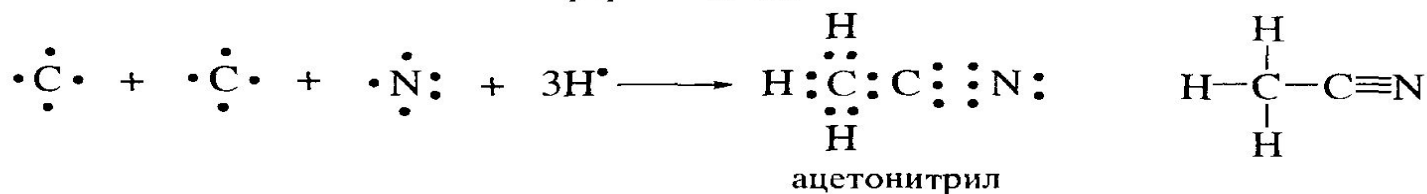
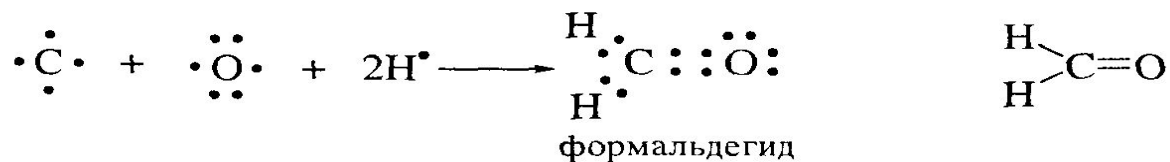
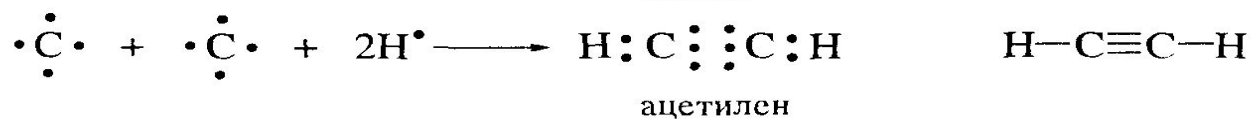
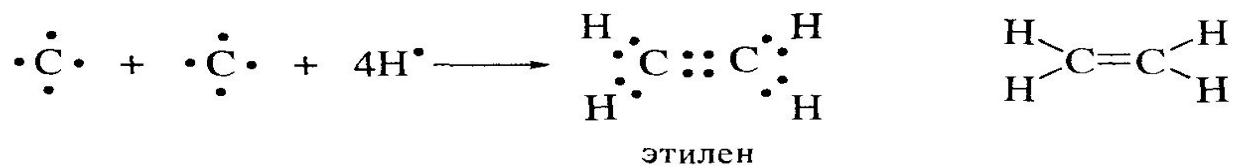
<sup>a</sup>  $e$  — электростатическая единица.

В 1915–1916 гг. В. Коссель и Г. Льюис предположили, что связи между атомами в органических молекулах имеют ковалентный характер и осуществляются за счет обобщенных пар электронов. Они полагали, что каждый из атомов, связанных ковалентной связью, вносит в нее по одному электрону. Льюис впервые сформулировал **правило октетов**: каждый атом стремится к заполнению вокруг себя устойчивой оболочки инертного газа. Для атома водорода такой оболочкой является двухэлектронная оболочка гелия; для атомов 2-го периода – восьмиэлектронная оболочка неона. Каждый электрон в формуле Льюиса изображают точкой.



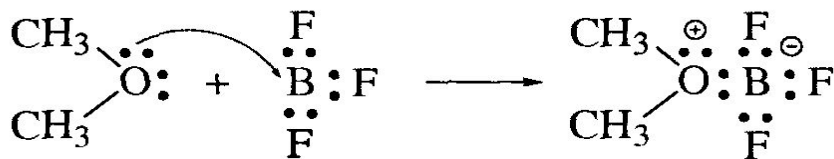
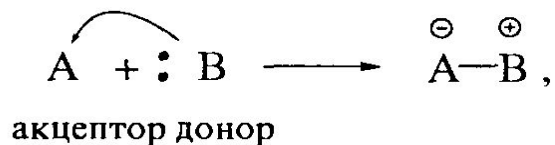
Такие формулы могут быть составлены и для соединений с кратными связями. При этом должно соблюдаться основное правило: каждой черточке в структурной формуле соответствует пара электронов в формуле Льюиса.

Ниже для ряда простых молекул сравниваются формулы Льюиса и структурные формулы.



Формулы Льюиса показывают, что кратные связи содержат четыре (двойная связь) или шесть (тройная связь) электронов.

Если образование связи сопровождается возникновением противоположных по знаку зарядов на соседних атомах



*(атом бора имеет только три электрона в валентном слое и одну вакантную орбиталь)*

то такие ковалентные связи называют **донорно-акцепторными**, или **семиполярными, связями**; для их обозначения также применяют черточки.

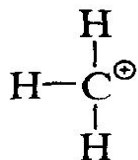


Практическая ценность формул Льюиса состоит в том, что они позволяют легко подсчитывать заряды ( $Z$ ) на атомах. Для этого предложено следующее эмпирическое соотношение:

$$Z = G - N - B,$$

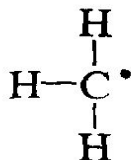
где  $G$  – число валентных электронов (номер группы) у атома,  
 $N$  – число неподеленных электронов,  
 $B$  – число двухэлектронных связей.

Ниже показано применение этого соотношения.



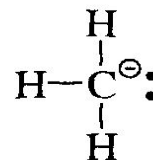
$$Z_{\text{C}} = 4 - 0 - 3 = +1$$

метил-катион



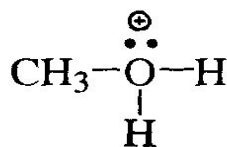
$$Z_{\text{C}} = 4 - 1 - 3 = 0$$

метил-радикал



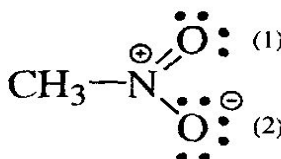
$$Z_{\text{C}} = 4 - 2 - 3 = -1$$

метил-анион



$$Z_{\text{O}} = 6 - 2 - 3 = +1$$

метилгидроксоний-ион



$$Z_{\text{N}} = 5 - 0 - 4 = +1$$

$$Z_{\text{O}(1)} = 6 - 4 - 2 = 0$$

$$Z_{\text{O}(2)} = 6 - 6 - 1 = -1$$

нитрометан

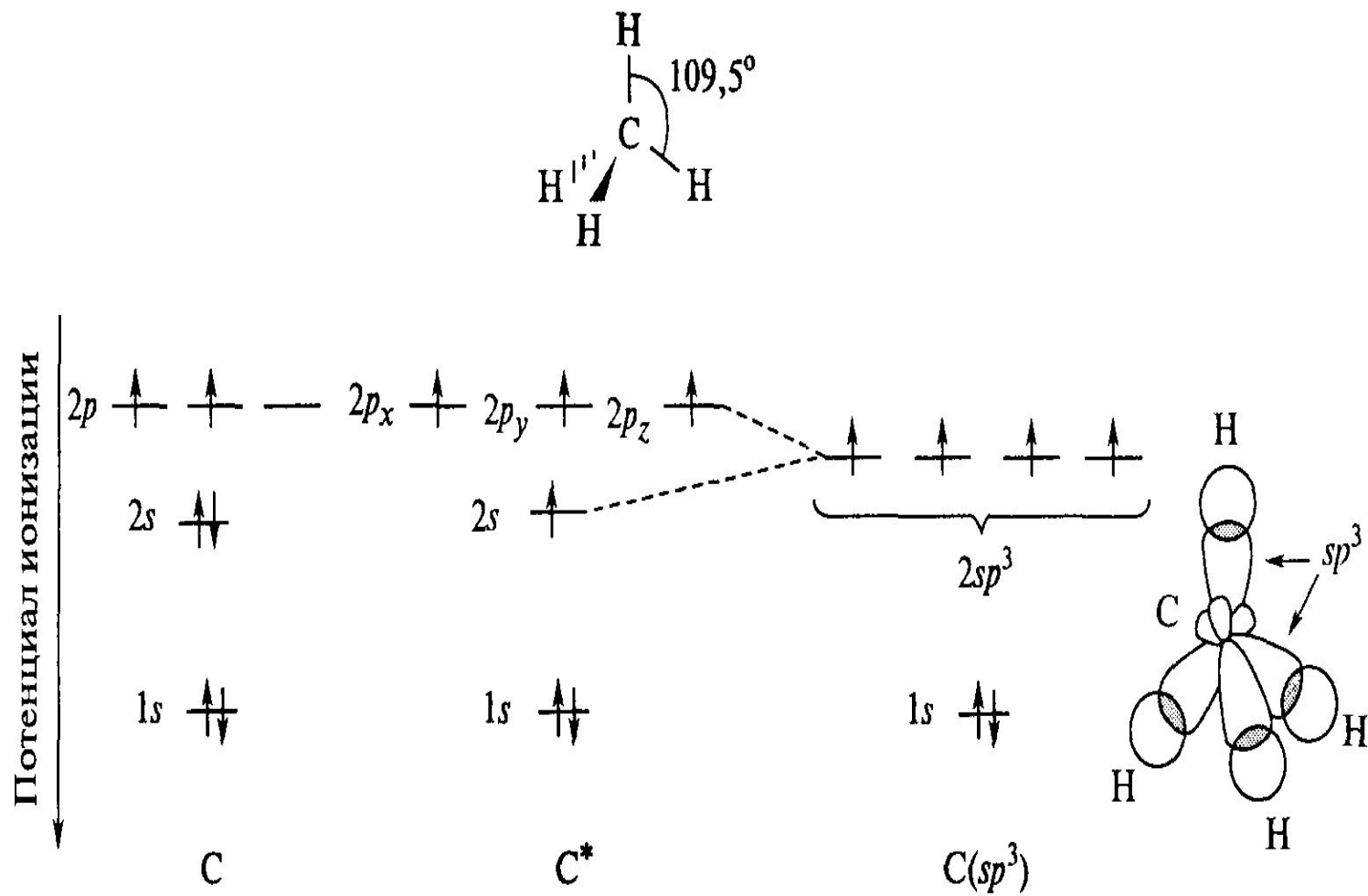


Рис. 1.2. Схема формирования  $sp^3$ -гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель метана



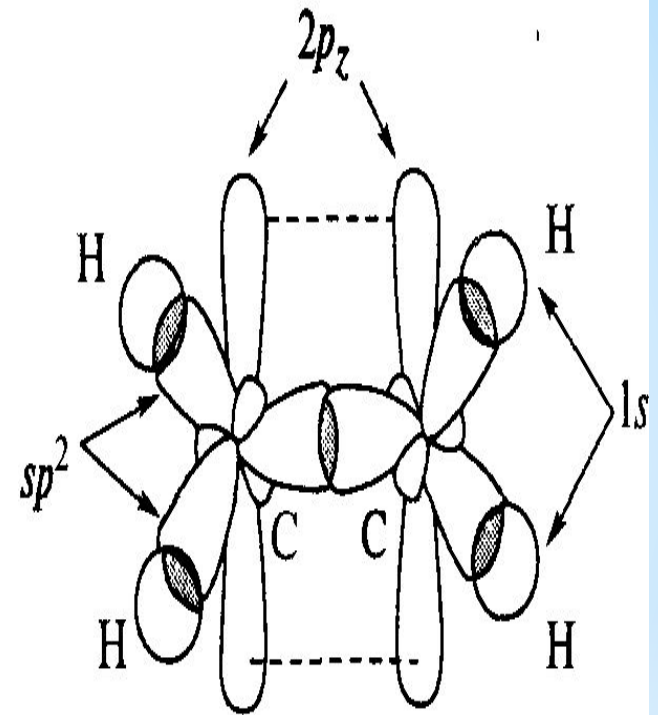
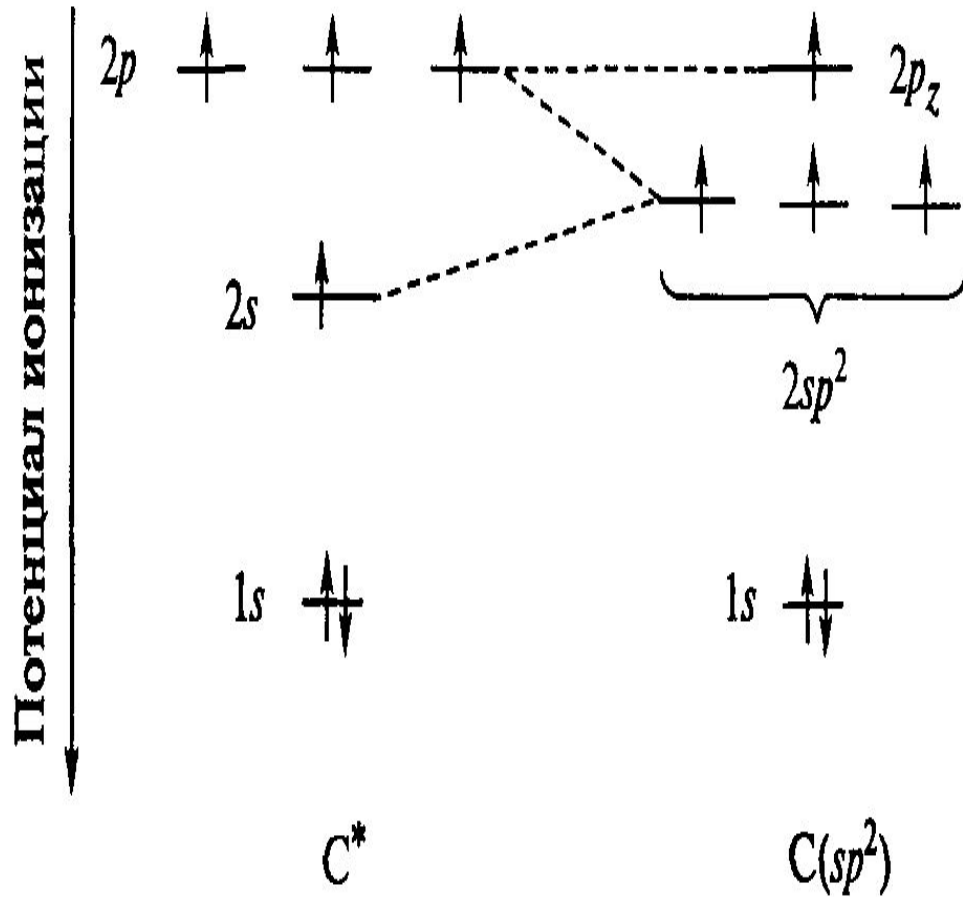
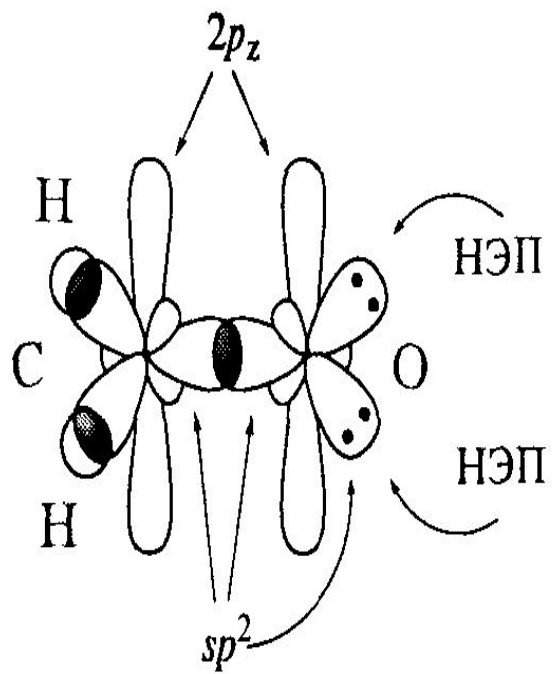
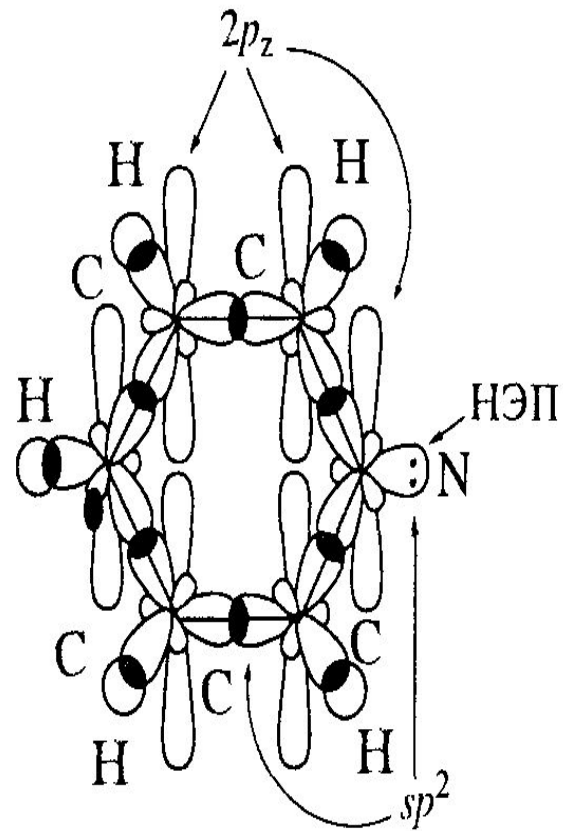


Рис. 1.3. Схема формирования  $sp^2$ -гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель этилена





формальдегид



пиридин

*Энергия связи* представляет собой среднюю величину энергии, требуемую для гомолитического разрыва связи (энергия диссоциации).

*Гомолитическим* называют *разрыв* ковалентной связи, в результате которого каждый из атомов, участвующих в ее образовании, сохраняет один электрон.



Энергия диссоциации молекулы  $A_2$  противоположна по знаку энергии, выделяющейся при образовании этой молекулы из атомов.

Ниже приведены значения энергии некоторых связей.

Связь	C-F	C-Cl	C-Br	C-I	$\diagup$ C- $\diagdown$ C $\diagdown$	$\diagup$ C=C $\diagdown$	-C $\equiv$ C-
Энергия связи, кДж/моль	485	330	276	218	347-356	611-632	837
(ккал/моль)	(116)	(79)	(66)	(52)	(83-85)	(146-151)	(200)

Из этих значений следует ряд закономерностей:

- 1) повышение кратности увеличивает энергию связи;
- 2)  $\pi$ -связь менее прочна, чем  $\sigma$ -связь; например, в молекуле этилена энергия  $\pi$ -связи равна:

$$611 (146) - 347 (83) = 264 \text{ кДж/моль (63 ккал/моль).}$$

энергия
энергия
энергия  
C=C-связи
 $\sigma$ -C-C-связи
 $\pi$ -C=C-связи

С ростом порядкового номера элемента ковалентный радиус его атома возрастает, а длины соответствующих связей увеличиваются.

Связь	Длина связи, нм	Связь	Длина связи, нм
C-F	0,138	C-Br	0,194
C-Cl	0,178	C-I	0,214

Изменение гибридизации орбиталей атома ведет к изменению его ковалентного радиуса.

Соединение	Связь	Длина связи, нм	Связь	Длина связи, нм
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -C <sub>sp<sup>3</sup></sub>	0,154	C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -H	0,111
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	0,134	C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H	0,110
HC≡CH	C <sub>sp</sub> -C <sub>sp</sub>	0,120	C <sub>sp</sub> -H	0,108

ТАБЛИЦА 1.2. ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ [12а]

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
$\begin{array}{c}   \\ -C-H \\   \end{array}$	1,07—1,10	C=C	1,54	C—O	1,43
$\begin{array}{c}   \\ =C-H \end{array}$	1,07	C=C	1,34	C=O	1,23
$\equiv C-H$	1,05—1,06	C≡C	1,20		

ТАБЛИЦА 1.3. ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ

Энергии некоторых обычных связей [12б]

Связь	$E$ , ккал/моль	Связь	$E$ , ккал/моль	Связь	$E$ , ккал/моль
H—H	103	C—H	98	C=C	145
C—C	81	N—H	92	C≡C	198
O—O	34	O—H	109	N≡N	225
Cl—Cl	57	Cl—H	102	C=O	173
Br—Br	45	Br—H	87	C—O	79
I—I	36	I—H	71	C—N	66

Энергии диссоциации некоторых конкретных связей [12в]

H <sub>3</sub> C—H	104	H <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	88	H <sub>3</sub> C—F	108
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —H	98	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	85	H <sub>3</sub> C—Cl	84
H <sub>2</sub> C=CH—H	104	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>3</sub>	83	H <sub>3</sub> C—Br	70
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> —H	85	PhCH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	70	H <sub>3</sub> C—I	56
PhCH <sub>2</sub> —H	85	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87	H <sub>3</sub> C—OH	91
H <sub>2</sub> N—H	103	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78		
CH <sub>3</sub> NH—H	92	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	163 [12г]		
CH <sub>3</sub> O—H	102	HC≡CH	230 [12г]		



Ковалентные связи характеризуются энергией, длиной — расстоянием между центрами соединенных этой связью атомов, поляризуемостью и в большинстве случаев полярностью. Зная длины связей и валентные углы, можно представить геометрическое строение молекулы. Зная энергии отдельных связей и их поляризуемость, можно рассчитать значения этих величин для молекулы, состоящей из известных связей, в целом; эти свойства являются алгебраической суммой соответствующих свойств отдельных связей, а полярность, характеризуемая дипольным моментом, является векторной суммой дипольных моментов связей. Длины связей можно рассчитать, зная вклад, вносимый каждым атомом при образовании связи.

Такие свойства связей или молекулы в целом, которые можно разложить расчетным путем на отдельные вклады, вносимые элементами строения, а путем суммирования этих вкладов, установить значение величины, характеризующей конкретное свойство связи или молекулы в целом, называются аддитивными.

В основе аддитивных схем лежат следующие положения:

1) значение данного свойства связи или молекулы в целом может рассматриваться как сумма вкладов отдельных структурных элементов: атомов, групп атомов, связей и т. п.;

2) вклады этих структурных элементов остаются постоянными в любых молекулах.



Тип связи, или группа	Вклад в $\Delta H_{обр}^{ат}$ , кДж/моль	Вклад в $\Delta H_{обр}^о$ , кДж/моль	Тип связи, или группа	Вклад в $\Delta H_{обр}^{ат}$ , кДж/моль	Вклад в $\Delta H_{обр}^о$ , кДж/моль
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	355,3	+1,7	$C_6H_4$	4658,6	+140,8
$C_{sp^3}-C_{sp^2}$	375,8	-18,4	$C_{sp^3}-F_{CF_3}$	476,9	-220,7
$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	409,64	-52,3	$C_{бенз}-F$	478,6	-222,4
$C=C$	555,9	+158,4	$C_{sp^3}-F_{CF_2}$	453,9	-198,1
$C_{sp^3}-H_{перв}$	410,9	-14,2	$C_{sp^3}-F_{CF}$	446,0	-183,8
$C_{sp^3}-H_{втор}$	407,6	-10,9	COOH	1604,3	-352,8
$C_{sp^2}-H_{CH_2}$	423,0	-26,8	$C_{sp^3}-O$	383,3	-80,3
$C_{sp^3}-H_{трет}$	403,8	-7,1	$C_{sp^2}-O$	392,5	-89,5
$C_{sp^2}-H_{CH}$	420,1	-23,8	O—H	452,0	-109,1
$C_{sp^3}-C_{C=O}$	389,2	-31,8	$C_{sp^3}-N$	301,4	+34,7
$C_{sp^3}-C_{CN}$	433,9	-75,7	N—N	175,62	-137,9
$C_{бенз}-C_{C=O}$	415,5	-58,1	$C_{sp^3}-Cl$	344,8	-45,1
$C_{бенз}-C_{C\equiv N}$	442,7	-85,3	$C_{бенз}-Cl$	358,2	-58,5
$C=O$	670,9	-64,9	$C_{sp^3}-Br$	294,3	-3,8
$C\equiv N$	815,9	+199,1	$C_{sp^2}-Br$	296,8	-8,36
$C_6H_5$	5085,1	+172,0	N—H	386,6	-11,7

Приведем в качестве примера расчет этих величин для пентана, теплота сгорания которого равна 3533,23 кДж/моль:  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ . Этот углеводород содержит

$$4(\text{C}_{\text{sp}^3\text{—C}_{\text{sp}^3}}) + 6(\text{C}_{\text{sp}^3\text{—H}_{\text{перв}}}) + 6(\text{C}_{\text{sp}^3\text{—H}_{\text{втор}}}).$$

Вычислено:

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = 4(1,70) + 6(-14,2) + 6(-10,9) = -143,8 \text{ кДж/моль.}$$

Найдено:

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = 5(-393,1) + 6(-285,6) + 3533,2 = -145,9 \text{ кДж/моль.}$$

Вычислено:

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\text{ат}} = 4 \cdot 355,3 + 6 \cdot 410,9 + 6 \cdot 407,55 = 6331,9 \text{ кДж/моль.}$$

Найдено:

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\text{ат}} = 145,9 + 5 \cdot 714,4 + 12 \cdot 217,8 = 6331,4 \text{ кДж/моль.}$$

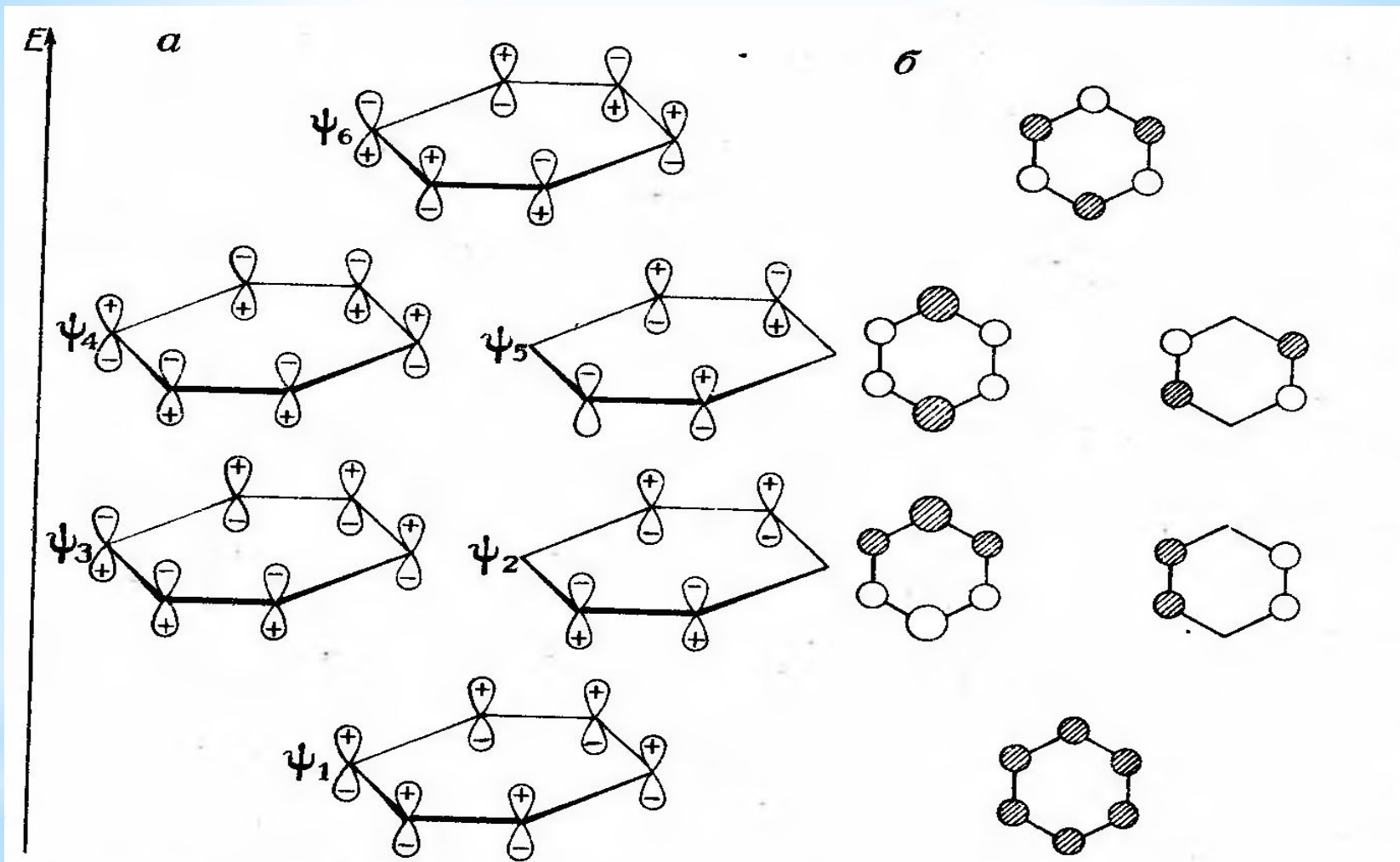


Рис. 1-5. Молекулярные орбитали бензола:

$a$  — симметрия орбиталей;  $b$  — атомные орбитальные коэффициенты

Из рис. 1-4 и из формулы Хюккеля следует, что для того чтобы система с трехчленным циклом проявляла ароматический характер, в ней должно быть только два  $p$ -электрона. Такой частицей является катион циклопропенилия. Он может быть получен в растворе следующим путем:

