

*Кафедра химии имени профессоров  
С.И. Афонского, А.Г. Малахова*

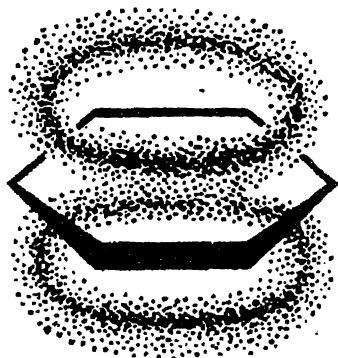
**Фролова Л.А., Зайцев С.Ю.**

# **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Цикл лекций**

**Часть I**

**Химическая связь в органических соединениях**



**Москва 2014**

*Кафедра химии имени профессоров  
С.И. Афонского, А.Г. Малахова*

ФРОЛОВА Л.А., ЗАЙЦЕВ С.Ю.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цикл лекций

*для самостоятельной работы студентов бакалавриата,  
обучающихся по направлениям подготовки  
«Биология», «Биотехнология»*

Часть I

Химическая связь в органических соединениях

**Фролова Л. А., Зайцев С. Ю. Теоретические основы органической химии: Цикл лекций. – Часть I. «Химическая связь в органических соединениях». – М.: ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, 2014, 37 с.**

Цикл лекций посвящен центральным вопросам теоретических основ современной органической химии: химической связи, электронным эффектам в органических соединениях, механизмам органических реакций. Цикл лекций представлен в 3-х частях.

В части I «Химическая связь в органических соединениях» (лекции № 1-4) рассмотрены характерные для органических веществ типы связей: ковалентная, донорно-акцепторная, ионная, водородная связь, межмолекулярные взаимодействия.

В части II «Электронные эффекты в органических соединениях» (лекции № 5-7) даны представления об индуктивных и мезомерных эффектах функциональных групп и структурных фрагментов молекул, показано влияние электронных эффектов на строение и свойства органических соединений.

В части III «Типы и механизмы органических реакций» (лекции № 8-11) приводятся характерные для органической химии способы классификации реакций, разобраны примеры типичных радикальных, нуклеофильных, электрофильных механизмов органических реакций.

Изложение теоретических представлений иллюстрировано схемами и уравнениями реакций, структурными формулами соединений, рисунками, справочными данными. В многочисленных примерах представлены самые различные классы органических соединений. После каждой из 3-х тем приведены вопросы, упражнения, тесты для контроля усвоения изучаемого материала.

Цикл лекций предназначен для самостоятельной работы студентов бакалавриата, обучающихся по направлениям подготовки "Биология", "Биотехнология", а также может быть использован студентами бакалавриата и специалитета, обучающимися по направлениям (специальностям) «Ветеринария», «Ветеринарно-санитарная экспертиза», «Зоотехния», «Товароведение» и др.

*Авторы выражают благодарность канд. биол. наук Шапошникову М.Н. за помощь в подготовке данной работы к печати.*

**Рецензент: Кузнецова М.И., канд. биол. наук, доцент кафедры фармакологии и токсикологии ФГБОУ ВПО МГАВМиБ.**

Утвержден учебно-методической комиссией ветеринарно-биологического факультета (протокол № 13 от 24.06.2014 г.).

## ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия в настоящее время – крупнейший и важный раздел современной химии. **Органическая химия – наука, изучающая органические соединения.** К ним относят соединения углерода с другими элементами. Поэтому органическую химию называют также химией соединений углерода.

Свойства и реакции органических соединений чрезвычайно разнообразны и сложны, число соединений огромно – более 10 млн и увеличивается ежегодно на 250–300 тысяч. Органические соединения имеют исключительное значение вследствие их многообразного практического применения, а также потому, что они являются структурной основой живых организмов и обеспечивают их жизнедеятельность.

Понимание строения органических соединений различных классов, их реакционной способности, прогнозирование направления течения реакций и свойств продуктов базируется на теоретических основах органической химии.

Современная органическая химия широко привлекает электронные представления, а также достижения и методы ведущих областей физико-химической биологии. В то же время значительную роль сохраняют классические теории химии, в особенности теория строения органических соединений А.М. Бутлерова с ее основополагающими концепциями: взаимосвязи строения и свойств молекул, взаимного влияния атомов, роли изомерии.

В теоретической органической химии фундаментальными вопросами являются: «химическая связь», «электронные эффекты» и «механизмы органических реакций», позволяющие объяснить и предвидеть свойства и реакционную способность соединений, направление реакций, их особенности, получение веществ с заданными свойствами.

Электронные представления рассмотрены в данном цикле лекций на основе метода валентных схем (метод ВС).

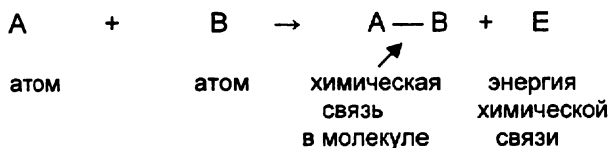
## Часть I.

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

## ЛЕКЦИЯ 1. КОВАЛЕНТНЫЕ $\sigma$ - И $\pi$ -СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Учение о химической связи – центральный вопрос современной химии.

**Химическая связь – способ соединения атомов в молекулы.**



Химическая связь имеет электронную природу – объединение атомов в молекулу осуществляется за счёт взаимодействия их электронов. Поэтому можно сказать: **химическая связь – это характер распределения электронной плотности в молекуле.**

Основные характеристики химической связи – энергия, длина, полярность, поляризуемость (табл. 1).

Таблица 1  
**Характеристики некоторых связей**

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина, нм	Полярность (дипольный момент, D)
C—H	414	0,110	0,30
C—C	348	0,154	0
C=C	620	0,134	0
C $\equiv$ C	814	0,120	0
C—Cl	331	0,176	1,47
C=O	708	0,121	2,40
C $\equiv$ N	854	0,116	3,60

Реакционная способность соединений обусловлена типом химической связи, природой связываемых атомов и их взаимным влиянием.

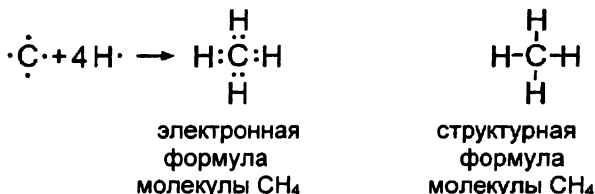
Для органических соединений характерны следующие типы химических связей: ковалентная, донорно-акцепторная (координационная), ионная, водородная.

## КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная связь – наиболее распространённый тип химической связи в органических соединениях.

**Ковалентная связь – химическая связь, образованная за счет общих электронных пар связываемых атомов.**

В схемах строения молекул одна ковалентная связь обозначается одной парой электронов между атомами или черточкой.



Важные свойства ковалентной связи – ее **насыщаемость** и **направленность**.

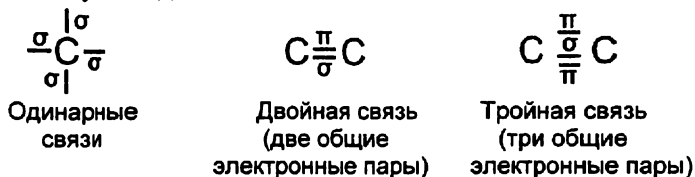
Обобществление электронов дополняет внешние электронные оболочки атомов до устойчивых, поэтому число соединяющихся атомов ограничено, т.е. ковалентная связь **насыщаема**.

Ковалентная связь образуется при перекрывании атомных орбиталей соединяющихся атомов и сосредоточена (локализована) **в направлении** максимального перекрывания орбиталей. Таким образом, ковалентная связь – это химическая связь, возникающая за счет увеличения электронной плотности в области между химически связанными атомами.

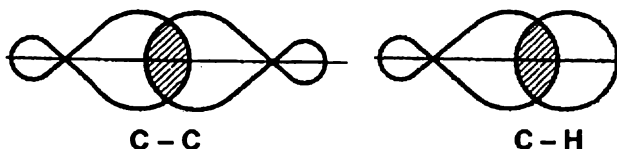
## Сигма- и пи-связи ( $\sigma$ - и $\pi$ -связи)

В зависимости от способа перекрывания орбиталей образуются  $\sigma$ -связи или  $\pi$ -связи. Одинарные связи между атомами представлены  $\sigma$ -связями. В кратных связях – двойных и тройных, наряду с  $\sigma$ -связями, образуются дополнительно  $\pi$ -связи.

Двойная связь содержит одну  $\sigma$ - и одну  $\pi$ -связь. Тройная связь содержит одну  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи.

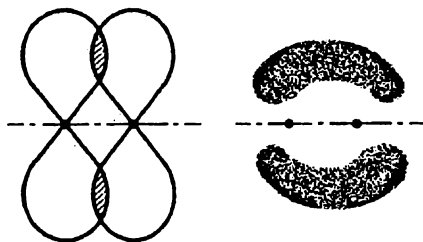


**$\sigma$ -Связь** – такой вид ковалентной связи, когда максимум перекрывания атомных орбиталей находится **вдоль линии**, соединяющей ядра. Это – **осевое перекрывание**.



Р и с . 1. Образование  $\sigma$ -связей

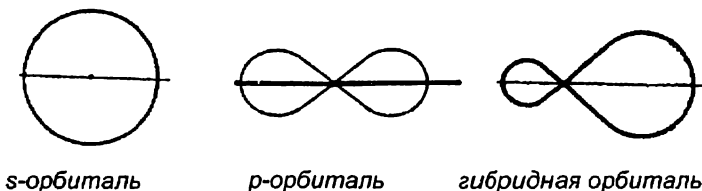
**$\pi$ -Связь** – такой вид ковалентной связи, когда максимум перекрывания атомных орбиталей находится **вне линии**, соединяющей ядра. Это – **боковое перекрывание**. Электроны, принимающие участие в образовании  $\pi$ -связи, часто называют  $\pi$ -электронами.



Р и с . 2. Образование  $\pi$ -связей

$\pi$ -Связи образуются негибризованными р-орбиталями соединяющихся атомов.  $\sigma$ -Связи образуются гибридными орбиталями (для многовалентных атомов).

Условное изображение гибридных орбиталей при всех типах гибридизации – гантель с неравномерным распределением электронной плотности по разные стороны от ядра.



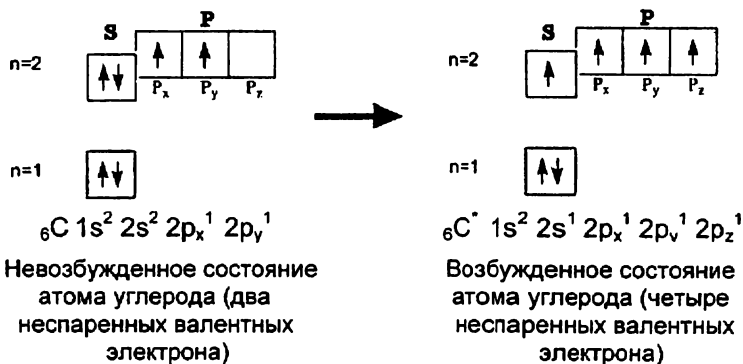
Р и с . 3. Формы атомных орбиталей

### Гибридизация орбиталей

Гибридизация орбиталей рассматривается в отношении многовалентных атомов, образующих несколько  $\sigma$ -связей.

Понятие гибридизации было введено (Л. Полинг, 1931) для объяснения геометрии молекул и фактических данных о длинах, энергиях связей, величинах валентных углов (валентные углы – это углы между двумя  $\sigma$ -связями, имеющими общий атом).

Так, например, в метане  $\text{CH}_4$  все четыре  $\sigma$ -связи C–H имеют одинаковую длину (0,110 нм), энергию (414 кДж/моль), валентные углы между связями ( $109^\circ 28'$ ). В то же время в образовании этих связей участвовали разные атомные орбитали возбужденного атома углерода: одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали (углерод четырехвалентен в возбужденном состоянии):



Единственное объяснение симметричного строения молекулы  $\text{CH}_4$  – предположение о перераспределении, усреднении, выравнивании электронной плотности, т.е. о гибридизации (смешении) орбиталей.



**Гибридизация – образование равноценных по форме, длине и энергии орбиталей из орбиталей разного типа.**

### ***Особенности гибридных орбиталей***

1. Гибридные орбитали участвуют в образовании только  $\sigma$ -связей ( $\pi$ -связи образуются из негибридизованных р-орбиталей).

2. Гибридные орбитали при образовании  $\sigma$ -связей дают более глубокое перекрывание, имеют более низкую энергию и энергетически выгодны.

3. В пространстве гибридные орбитали располагаются максимально симметрично, т.е. максимально удаленно друг от друга, для обеспечения максимальной устойчивости молекулы (при этом взаимное отталкивание орбиталей минимально).

4. Число гибридных орбиталей равно числу исходных орбиталей, участвующих в гибридизации.

5. Характер, число гибридных орбиталей и условия их симметрии определяют геометрию молекулы.

Для атома углерода характерны **три типа гибридизации:**

- $sp^3$ -гибридизация ( $s+p+p+p$ ), или тетрагональная гибридизация

- $sp^2$ -гибридизация ( $s+p+p$ ), или тригональная гибридизация

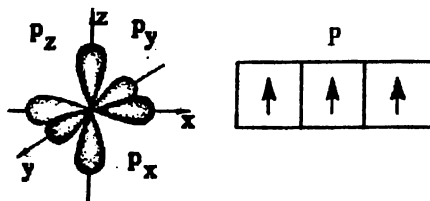
- $sp$ -гибридизация ( $s+p$ ), или дигональная гибридизация.

### **$sp^3$ -Гибридизация ( $s+p+p+p$ )**

**Пример** – молекула метана  $CH_4$ :



В гибридизации участвуют одна s-орбиталь и три р-орбитали. Исходное направление трех р-орбиталей атома в пространстве – вдоль координатных осей трехмерного пространства:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ .



Р и с . 4. Направление р-орбиталей в пространстве

Через такую структуру нельзя провести плоскость, поэтому новые гибридные орбитали будут располагаться в трехмерном пространстве.  $sp^3$ -Гибридных орбиталей у метана  $CH_4$  четыре, для их симметричного расположения подходит только геометрия тетраэдра: атом углерода в центре тетраэдра, а гибридные орбитали от него направлены к четырем вершинам тетраэдра. В вершинах они перекрываются с s-орбиталями атомов водорода, образуя  $\sigma$ -связи. Валентные углы между каждой парой  $\sigma$ -связей – по  $109^\circ 28'$  (тетраэдрический угол). Структура  $CH_4$  идеально симметрична и устойчива. Если заместители будут различными, валентные углы несколько изменятся.

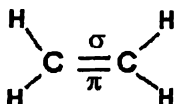


Р и с . 5.  $sp^3$ -Гибридизация валентных орбиталей

Таким образом, главные признаки  $sp^3$ -гибридизации – тетраэдрическая структура молекулы, валентные углы  $109^\circ 28'$ .

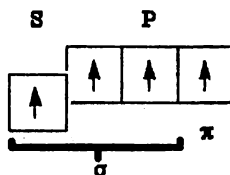
### $sp^2$ -Гибридизация (s+p+p)

Пр и м е р – молекула этилена  $C_2H_4$ :



В молекуле этилена между атомами углерода имеется одна  $\pi$ -связь, для которой каждый атом углерода предоставляет одну негибризованную p-орбиталь. Три другие орбитали (s+p+p)

каждый атом углерода предоставляет для образования  $\sigma$ -связей, тип гибридизации  $sp^2$ .



Через две исходные  $p$ -орбитали атома углерода можно провести плоскость, поэтому новые гибридные орбитали будут располагаться в плоскости.  $sp^2$ -Гибридных орбиталей у каждого атома углерода три ( $s+p+p$ ), они симметрично расположатся в плоскости под углами  $120^\circ$ .

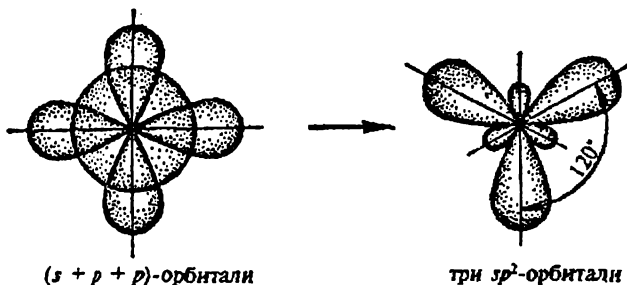
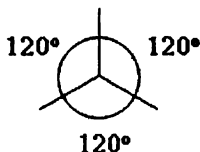
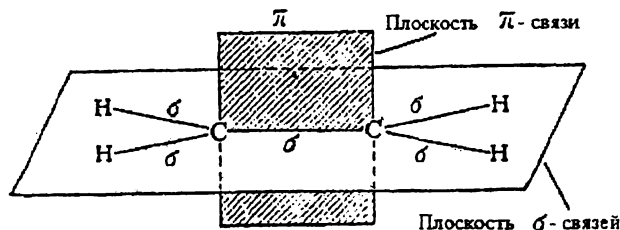


Рис. 6.  $sp^2$ -Гибридизация валентных орбиталей

В молекуле этилена все  $\sigma$ -связи атомов С и Н расположены в плоскости под углами  $120^\circ$  (так называемая условная плоскость  $\sigma$ -связей).  $\pi$ -Связь располагается перпендикулярно (так называемая условная плоскость  $\pi$ -связи).

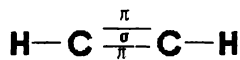
Таким образом, главные признаки  $sp^2$ -гибридизации – **плоская молекула, валентные углы  $120^\circ$ .**



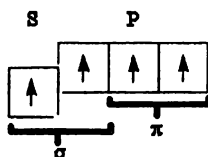
Р и с . 7. Строение молекулы этена (этилена)

### sp-Гибридизация (s+p)

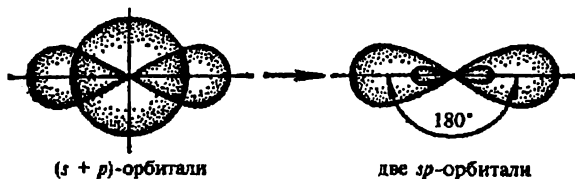
П р и м е р – молекула ацетилена  $C_2H_2$ :



Каждый атом углерода в молекуле ацетилена предоставляет 2 орбитали для гибридизации и участия в  $\sigma$ -связях (s- и p-орбиталь) и две негибридизованные p-орбитали для участия в  $\pi$ -связях.

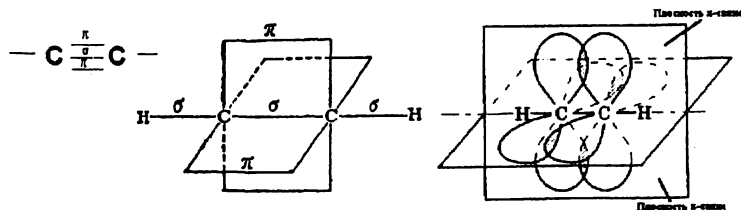


Две новые  $sp^2$ -гибридные орбитали, исходящие из атома углерода, максимально симметрично (т.е. максимально удаленно друг от друга) располагаются вдоль линии под углами  $180^\circ$ . При этом две  $\pi$ -связи располагаются перпендикулярно друг к другу.



Исходные орбитали атома C      Образовавшиеся гибридные орбитали атома C


Р и с . 8. sp-Гибридизация валентных орбиталей



Р и с. 9. Строение молекулы этина (ацетилена)

Таким образом, главные признаки  $sp$ -гибридизации – **линейная молекула, валентные углы  $180^\circ$ .**

**Важно запомнить:**

- 1)  $sp^3$ -гибридизация характерна для атома углерода в предельных соединениях, когда С образует четыре  $\sigma$ -связи;
- 2)  $sp^2$ -гибридизация характерна для атома углерода при двойной связи  $>C=C<$  или в составе ароматического ядра ;
- 3)  $sp$ -гибридизация характерна для атома углерода при тройной связи  $-C\equiv C-$ .

**Полярность ковалентных связей.  
Электроотрицательность**

Ковалентные связи могут быть неполярными и полярными. Полярность связи обусловлена различной электроотрицательностью атомов.

**Электроотрицательность (ЭО)** – способность атома в молекуле притягивать электроны химических связей. Активные неметаллы имеют высокие значения электроотрицательности (электроотрицательные элементы), металлы имеют низкие значения. При сравнении двух атомов тот атом, у которого более высокое значение ЭО, называется более электроотрицательным. Наиболее известна шкала Полинга (1932) значений относительной электроотрицательности атомов (ОЭО).

F	O	Csp	N	Cl	Br	Csp <sup>2</sup>	I	Csp <sup>3</sup>	S	H	P	Mg	Li	Na
4,0	3,5	3,1	3,0	3,0	2,8	2,8	2,6	2,5	2,5	2,1	2,1	1,2	1,0	0,9

Электроотрицательность некоторых  
элементов по шкале Полинга

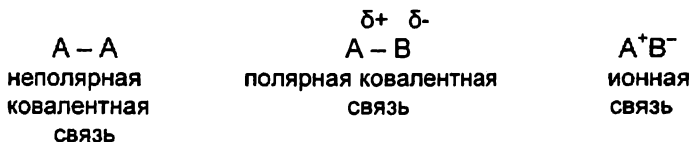
Ковалентная связь, образованная атомами с одинаковой электроотрицательностью, **неполярна**, электронная плотность общей электронной пары не смещена ни к одному из атомов. Например, углерод-углеродные связи в этане, этилене, ацетилене.

Если ковалентная связь образована атомами с разной электроотрицательностью, то электронная плотность смещается к более электроотрицательному атому. Такая связь **полярна**.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой  $\delta$  (дельта). Смещение электронной плотности полярной  $\sigma$ -связи обозначают прямой стрелкой, полярной кратной связи – изогнутой стрелкой.



Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем выше полярность связи. При разности от 0,5 до 2,0 говорят о сильнополярной связи; если эта разность больше 2,0, связь становится ионной (общая электронная пара полностью переходит к более электроотрицательному атому).



Неравномерное распределение электронной плотности в полярной молекуле характеризуется дипольным моментом  $\mu$ , определяемым экспериментально. Дипольные моменты выражают часто в дебаях – D ( $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ). Дипольные моменты неполярных связей и неполярных молекул равны нулю. В сложных молекулах полярность связей в большой мере зависит от взаимного влияния атомов и соответствующих электронных эффектов.

Важным свойством ковалентных связей является их **поляризуемость** под влиянием внешних факторов (электромагнитных полей, реагентов, растворителей и др.). Поляризуемость связи выражается в смещении электронного облака связи под влиянием внешних воздействий. По поляризуемости  $\pi$ -связь значительно превосходит  $\sigma$ -связь.

Поляризуемость в значительной мере определяет реакционную способность молекул.

## Л Е К Ц И Я 2. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ковалентная связь имеет два механизма образования – обычный (обменный) и донорно-акцепторный. В обменном механизме общая электронная пара образуется за счет электронов каждого из атомов.



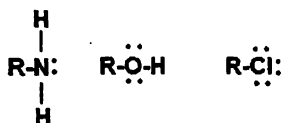
В донорно-акцепторном механизме общая электронная пара образуется за счет неподеленной электронной пары атома-донора и вакантной орбитали атома-акцептора.



Образовавшаяся ковалентная связь отличается лишь способом образования, но по свойствам идентична ковалентным связям обменного механизма.

**Донорно-акцепторная, или координационная, связь – это ковалентная связь за счет пары электронов одного атома.**

Донорами являются атомы элементов с высокой электроотрицательностью, вступившие в обычное ковалентное соединение и имеющие неподеленные (т.е. не израсходованные на связи) электронные пары во внешней оболочке:

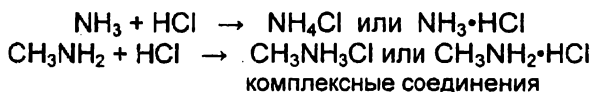


Неподеленные электронные пары атомов N, O, Cl

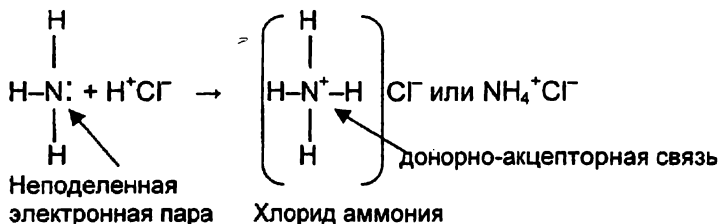
Акцепторами являются атомы с недостатком электронов, например, положительные ионы  $X^+$ .

Донорно-акцепторная связь возникает как дополнительная связь при взаимодействии молекул, при этом образуется комплексное (координационное) соединение.

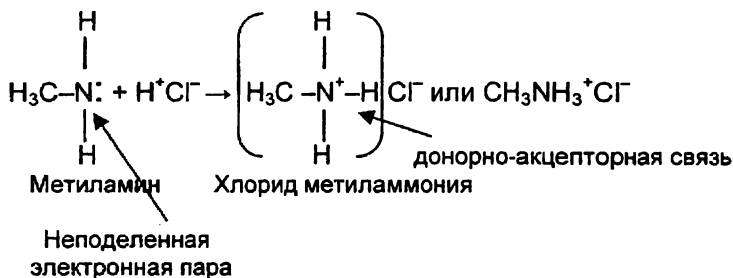
**Комплексные (координационные) соединения – сложные соединения, состоящие из более простых соединений, способных к самостоятельному существованию.**



Классический пример образования донорно-акцепторной связи – взаимодействие аммиака с кислотами с образованием солей аммония:



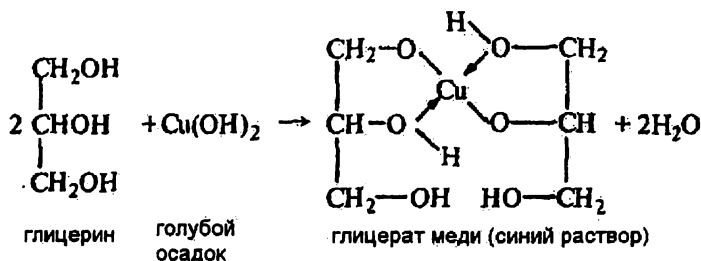
Амины – органические производные аммиака. Атом азота в аминах сохраняет донорные свойства за счет неподеленной электронной пары, вступающей в донорно-акцепторный механизм связи:



Донорно-акцепторные связи широко распространены в многочисленных органических комплексных соединениях, в том числе в **хелатных** (клевшевидных) **комплексах**, получивших свое название от греческого слова *chele* – клешня. Хелатные комплексы называют также *внутрикомплексными соединениями*.

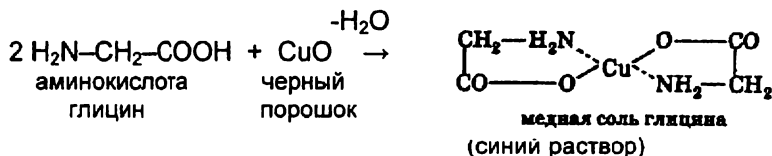
Пример образования хелата – качественная реакция на многоатомные спирты с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .





В этой реакции доноры – атомы кислорода с неподеленными электронными парами, акцептор – ион меди (II). Донорно-акцепторные связи показывают пунктиром или стрелкой (от донора к акцептору).

Еще один характерный пример – внутрикомплексные (хелатные) медные соли α-аминокислот. В этих солях донорами являются атомы азота, акцептор – ион меди (II).



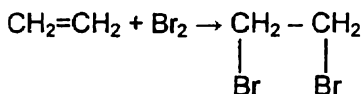
К типичным комплексным соединениям относятся также продукты «захвата» ионов металлов в полость макроциклического соединения, например – краун-эфира. В краун-эфирах доноры – атомы кислорода в цикле, акцепторы – положительные ионы металла в центре соединения (см. литературу о краун-эфирах).

Комплексные соединения, в которых донором является атом с неподеленной электронной парой, называют **п-комплексам**и.

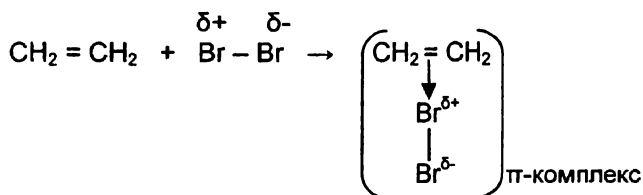
Помимо п-комплексов существуют также **π-комплексы** – такие комплексные частицы, в которых избыток электронной плотности донора представлен π-связью или π-системой. Акцепторами в них являются катионы  $X^+$  или полярные молекулы (диполи).



Примеры образования π-комплексов встречаются в элементарных стадиях, по которым осуществляются механизмы реакций. Например, реакция бромирования этилена

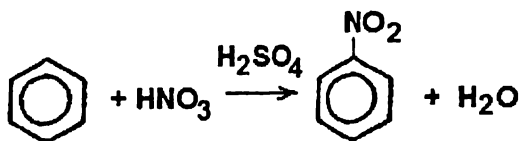


начинается со стадии взаимодействия молекулы этилена с поляризованной молекулой брома – при этом возникает донорно-акцепторное взаимодействие и образуется  $\pi$ -комплекс:

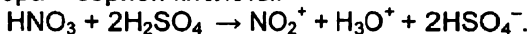


Здесь донор –  $\pi$ -связь в этилене, акцептор – положительно заряженный конец поляризованной молекулы  $\text{Br}_2$ .

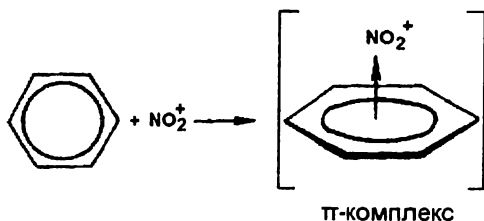
Другой пример. Реакция нитрования бензола



начинается со стадии взаимодействия ароматического ядра с ионом нитрония  $\text{NO}_2^+$ , выделенным из молекулы  $\text{HNO}_3$  действием катализатора – серной кислоты:



Между донором –  $\pi$ -системой ядра и акцептором – ионом  $\text{NO}_2^+$  возникает донорно-акцепторное взаимодействие и образуется  $\pi$ -комплекс:

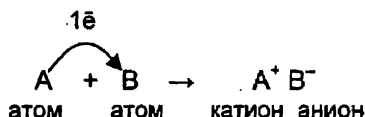


$\pi$ -Комплексы не являются обычными химическими соединениями, они – неустойчивые и короткоживущие частицы, но во многих случаях  $\pi$ -комплексы удалось идентифицировать, чаще всего спектральными методами.

### Л Е К Ц И Я 3. ИОННЫЕ СВЯЗИ И ИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

**Ионная связь – химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения противоположно заряженных ионов.**

Ионную связь называют также электровалентной, гетерополярной. При взаимодействии атомов с резко различной электроотрицательностью (разность более 2) один атом передает электроны другому атому, образуются катион и анион, взаимодействующие электростатически.



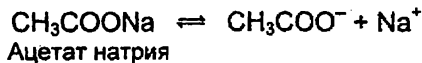
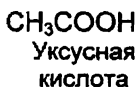
Ионная связь ненасыщаема и не имеет определенного направления в пространстве, электрическое поле ионов одинаково и симметрично во всех направлениях.

Характерные черты веществ с ионными связями – кристаллическое строение, высокие температуры кипения и плавления, растворимость и диссоциация в полярных растворителях. Ионная связь характерна для неорганических соединений и не имеет широкого распространения в органических соединениях.

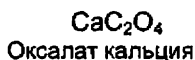
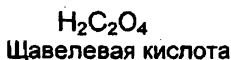
#### **Примеры ионных связей в органических веществах**

##### **1. Соли карбоновых кислот**

Карбоновые кислоты образуют соли при взаимодействии с металлами, их оксидами, щелочами, основаниями. Соли карбоновых кислот имеют ионную кристаллическую решетку. Многие соли растворимы в воде и диссоциируют на ионы.



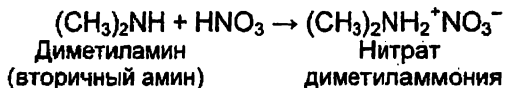
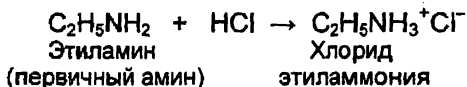
Оксалат кальция, например, нерастворим в воде, является продуктом метаболизма, выделяется с мочой; является составной частью почечных камней. Имеет кристаллическую ионную решетку.



## 2. Соли аминов

Амины при взаимодействии с минеральными (неорганическими) кислотами образуют комплексные соли, содержащие катион, аналогичный иону аммония  $\text{NH}_4^+$  в солях аммония.

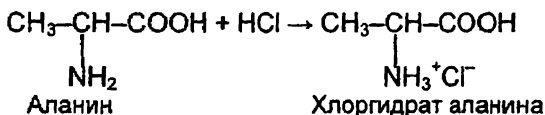
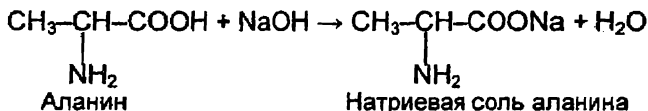
Соли аминов имеют кристаллическое строение, хорошо растворимы в воде, диссоциируют на ионы.



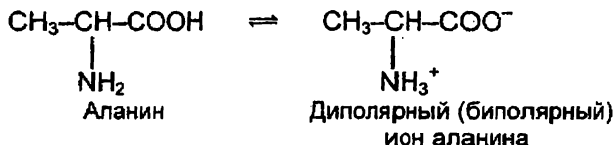
Как уже говорилось выше, комплексные катионы в солях аминов имеют донорно-акцепторную связь за счет неподеленной электронной пары атома азота. То есть соли аминов дают полную аналогию с солями аммония по строению и свойствам.

## 3. Внутренние соли (дипольные ионы) $\alpha$ -аминокислот

$\alpha$ -Аминокислоты содержат одновременно основную аминную и кислотную карбоксильную группы, поэтому они имеют амфотерный характер и реагируют как с кислотами, так и с основаниями.



Одновременные кислотные и основные свойства проявляются также внутри молекулы: в водных растворах  $\alpha$ -аминокислоты образуют **внутренние соли**, или **дипольные ионы** («цвиттер-ионы» в зарубежной литературе, от нем. *Zwitterion* – гибридный ион).

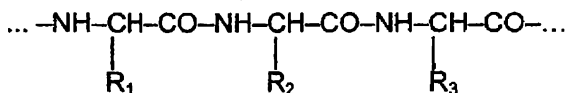


... В виде внутренней соли они существуют и в водной среде, и в кристаллическом состоянии.

Солеобразный характер  $\alpha$ -аминокислот сообщает им физические свойства, характерные для ионных соединений: они нелетучи, хорошо растворимы в воде и плохо в неполярных органических растворителях, имеют высокие для органических веществ температуры плавления (230-280°C).

#### 4. Ионные связи в третичной структуре белка

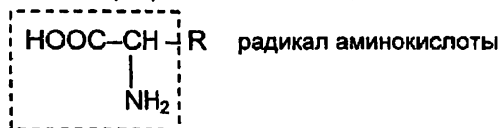
*Первичная структура белковой молекулы – специфическая последовательность аминокислот в полипептидной цепи (все связи – ковалентные).*



Повторяющийся фрагмент  $\text{--CO--NH--}$  называется пептидной группой или пептидной связью, R – радикалы аминокислот.

*Вторичная структура белка – образование  $\alpha$ -спирали из полипептидной цепи. Форма спирали поддерживается водородными связями групп  $>\text{C=O}$  и  $>\text{N--H}$ , расположенных в разных участках цепи.*

*Третичная структура белка – способ укладки спирали в пространстве. В образование третичной структуры вносят вклад различные типы взаимодействий радикалов аминокислот – ионные взаимодействия, водородные связи, дисульфидные связи, гидрофобные взаимодействия.*



Группировка, участвующая в образовании полипептидной цепи

Для поддержания третичной структуры большое значение имеют **ионные взаимодействия между ионизированными функциональными группами в радикалах аминокислот.** Многие аминокислоты, входящие в состав белков, имеют в составе радикалов различные функциональные группы:  $\text{--OH}$ ,  $\text{--NH}_2$ ,  $>\text{NH}$ ,  $\text{--COOH}$  и др. Если эти группы неионизированы, они могут давать водородные связи; если группы ионизированы, то положительно и отрицательно заряженные фрагменты притягиваются электростатически и осуществляют ионные взаимодействия (табл. 2).

## Ионизированная и неионизированная формы аминокислот

Название аминокислоты	Радикалы аминокислот	
	неионизированная форма	ионизированная форма
Глутаминовая кислота	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
Аспарагиновая кислота	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
Лизин	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$
Орнитин	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$
Аргинин	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{=NH} \end{smallmatrix}$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{=NH}_2^+ \end{smallmatrix}$

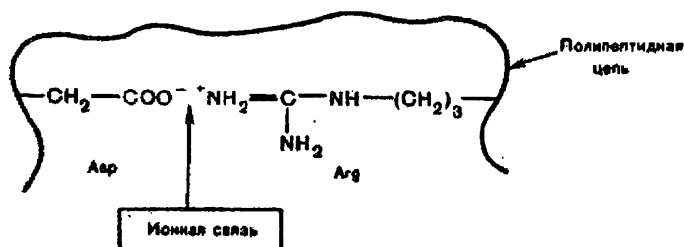


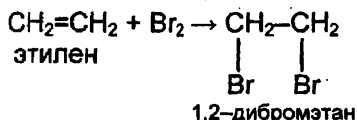
Рис. 10. Ионная связь в третичной структуре белка

### 5. Ионные взаимодействия в промежуточных стадиях органических реакций

Большинство органических реакций включает несколько последовательных (элементарных) стадий. Детальное описание совокупности этих стадий с указанием промежуточных продуктов называют **механизмом реакции**.

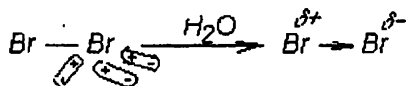
При осуществлении постадийного пути реакции на отдельных этапах (стадиях) имеет место образование и взаимодействие ионов. Такие ионы неустойчивы, короткоживущи, но представляют собой реальные заряженные частицы – катионы и анионы.

Например, при рассмотрении механизма реакции бромирования этилена имеет место образование бромониевого иона и карбокатиона и взаимодействие последнего с бромид-ионом, приводящее к получению продукта реакции.

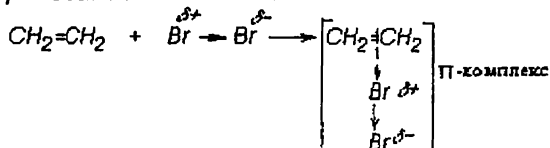


Механизм реакции галогенирования алкенов ( $A_E$ )

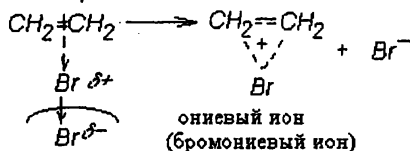
1 ст. Поляризация молекулы  $\text{Br}_2$ :



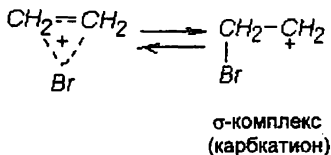
2 ст. Образование  $\pi$ -комплекса



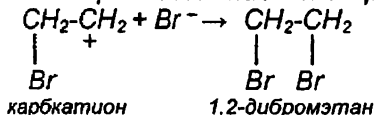
3 ст. Образование бромониевого иона



4 ст. Образование  $\sigma$ -комплекса (карбониевого иона – карбокатиона)



5 ст. Присоединение иона брома, образование продукта



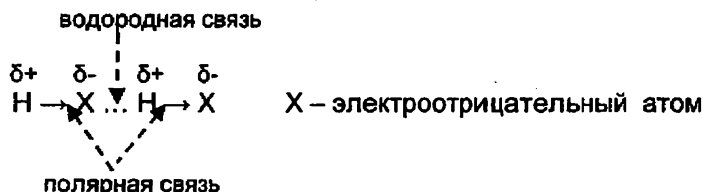
(Примечание: наряду с термином «карбокатион» применяют «карбокатион»)

## Л Е К Ц И Я 4. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И ДРУГИЕ СЛАБЫЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Водородная связь возникает в том случае, если имеется атом водорода, связанный высокополярной связью с сильно электроотрицательным атомом: O, N, S, галогены. В молекуле такого H-содержащего соединения электронная плотность ковалентной связи сильно смещается от атома H к атому электроотрицательного элемента, что приводит к появлению зарядов  $\delta^+$  и  $\delta^-$ :



Атом водорода обладает особыми свойствами – он меньше других атомов, не имеет многоэлектронной оболочки, поэтому при смещении электронной плотности от атома H его ядро почти не экранируется и способно притягиваться к электроотрицательному атому другой молекулы слабой связью – водородной связью. Водородная связь в формулах веществ обозначается тремя точками или многоточием.



*Природа водородной связи имеет в основном электростатический характер и частично – донорно-акцепторный, т.к. атомы электроотрицательных элементов O, N, Cl и других (доноры) имеют неподеленные электронные пары во внешней оболочке, которые взаимодействуют с почти пустой орбиталью  $H^{\delta+}$  (акцептор). Полного донорно-акцепторного взаимодействия нет, о чем свидетельствует малая энергия большинства водородных связей – от 10 до 40 кДж/моль.*

*Итак, водородная связь – дополнительное электростатическое притяжение атома водорода одной молекулы к электроотрицательному атому другой молекулы.*

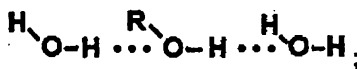
*Водородная связь бывает как межмолекулярной, так и внутримолекулярной.*

*Водородные связи устойчивы при низких температурах и разрушаются при повышении температуры.*



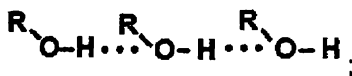
Водородные связи широко распространены в органических веществах, т.к. характерные функциональные группы содержат атомы с высокой электроотрицательностью:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $>\text{NH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  и другие.

Водородные связи оказывают *значительное влияние на физические и химические свойства веществ*: за счет образования водородных связей с молекулами воды *улучшается растворимость веществ*



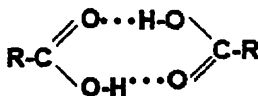
### гидратация спирта

межмолекулярные водородные связи приводят к ассоциации молекул (укрупнению), что приводит к аномально высоким температурам кипения спиртов, карбоновых кислот и других соединений:



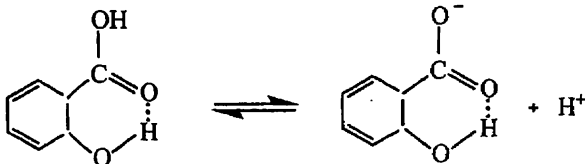
**ассоциация спиртов**

ассоциация карбоновых кислот (димеризация) **уменьшает степень диссоциации** – все карбоновые кислоты являются слабыми электролитами:



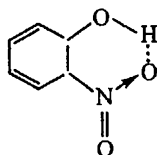
### димеризация карбоновых кислот

Помимо межмолекулярных, имеются *внутримолекулярные водородные связи*, например, в салициловой кислоте, у которой благодаря этому *повышается кислотность* (т.е. повышается подвижность атома Н в группе  $-\text{COOH}$ ):



### Салициловая кислота

Внутримолекулярная водородная связь в молекулах препятствует образованию у них межмолекулярных водородных связей и ассоциации, поэтому *повышается летучесть* веществ. Например, орто-нитрофенол очень летуч.



Орто-нитрофенол

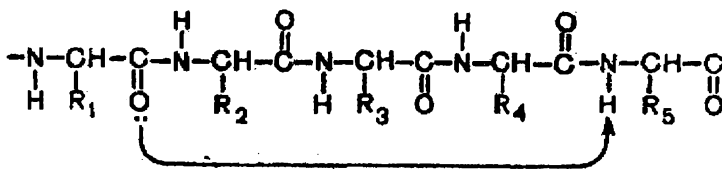
Чрезвычайно важную роль играют водородные связи в *поддержании пространственной структуры биополимеров* – пептидов, белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот. Это внутримолекулярные водородные связи, образующиеся между фрагментами, находящимися в разных участках полимерной цепи.

### Водородные связи во вторичной структуре белка

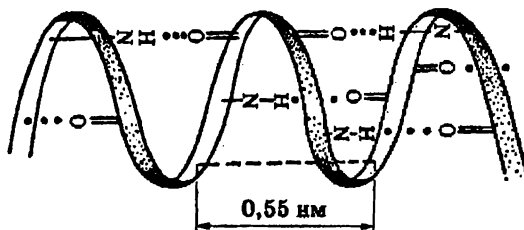
**Вторичной структурой** белка называют образование  $\alpha$ -спирали или складчатой  $\beta$ -структуры из полипептидной цепи. Это наиболее выгодные конформации полипептида.

**$\alpha$ -Спираль** можно представить как цепь, обвивающую некую ось. На один виток спирали приходится 3,6 аминокислотных остатков, шаг спирали составляет 0,55 нм. Радикалы аминокислот находятся на наружной стороне спирали, направлены от поверхности спирали в стороны.

Основную роль в закреплении пространственной формы  $\alpha$ -спирали играют *водородные связи между карбонильным атомом кислорода группы  $>C=O$  и атомом водорода группы  $>N-H$ , отстоящими друг от друга на четыре аминокислотных остатка*. Водородные связи направлены параллельно оси  $\alpha$ -спирали и удерживают цепи в закрученном состоянии.



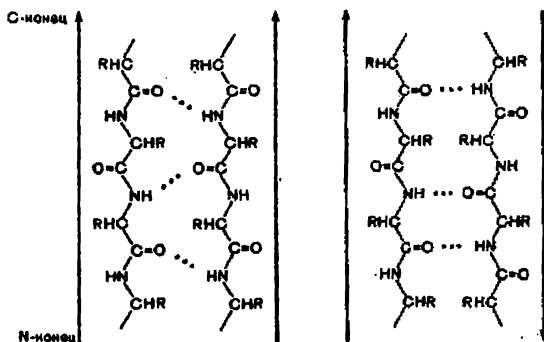
водородная связь



Р и с . 11.  $\alpha$ -Спираль белковой молекулы

Некоторые белки спирализованы не полностью, спиральные участки составляют лишь некоторую долю белковой цепи.

Другим устойчивым видом вторичной структуры белка является  $\beta$ -структура, или *складчатый лист* (складчатый слой). В складчатые листы укладываются вытянутые полипептидные цепи, связанные множеством водородных связей между группами  $>C=O$  одной цепи и группами  $>N-H$  другой цепи.



Р и с . 12.  $\beta$ -Структура белка

### Водородные связи в третичной структуре белка

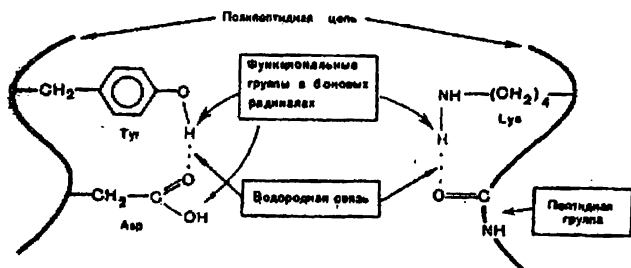
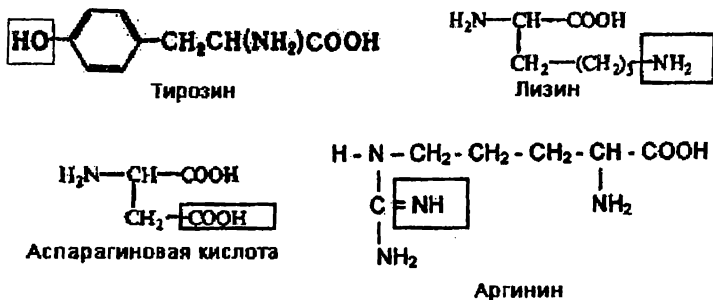
**Третичная структура белка** – способ укладки в пространстве  $\alpha$ -спирали или  $\beta$ -структуры. В образовании третичной структуры участвуют водородные связи, ионные взаимодействия, гидрофобные взаимодействия, дисульфидные связи.

Водородные связи в третичной структуре белка многочисленны. Они образуются по двум вариантам:

а) водородные связи между *неионизованными* полярными функциональными группами разных радикалов аминокислот;

б) водородные связи неионизованных полярных функциональных групп радикалов аминокислот с пептидными группами в составе полипептидной цепи.

Полярные функциональные группы, содержащие атомы с высокой электроотрицательностью (O, N), содержатся в радикалах многих аминокислот, например:



Р и с . 13. Примеры водородных связей в третичной структуре белка

### Водородные связи в нуклеиновых кислотах (НК)

Чрезвычайно важную роль играют водородные связи в формировании вторичной структуры нуклеиновых кислот.

**Первичная структура НК** – полинуклеотид, содержащий линейную цепь нуклеозидов, связанных остатками фосфорной кислоты. В состав нуклеозидов входят гетероциклические пиримидиновые и пуриновые основания, содержащие первичные и вторичные аминогруппы, а также карбонильные группы, таутомерные с окси-группами.

**Вторичная структура НК** – спирально закрученная молекула нуклеиновой кислоты, в которой попарно соединены водородными связями гетероциклические основания: между аминогруппой одного основания и карбонильной группой другого  $-NH_2 \dots O=C<$ , а также между амидным и имидным атомами азота  $>NH \dots N<$ .

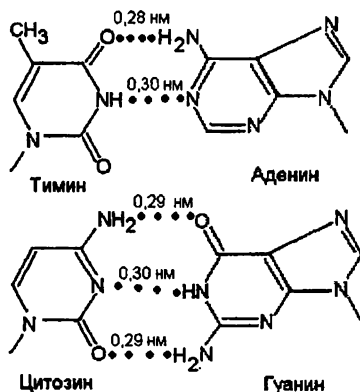


Рис. 14. Примеры водородных связей во вторичной структуре НК

Строго определенные соотношения оснований с многочисленными водородными связями обеспечивают вторичную структуру ДНК – двойную  $\alpha$ -спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных одна вокруг другой и вокруг общей для обеих цепей оси.

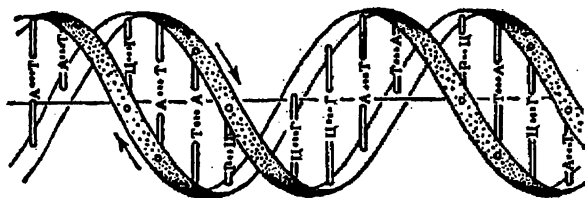


Рис. 15. Двойная спираль ДНК

У молекулы РНК также существует вторичная структура со спирализованными фрагментами молекулы, где также попарно соединены водородными связями пуриновые и пиримидиновые основания. Такие спирализованные фрагменты называются «шпильками».

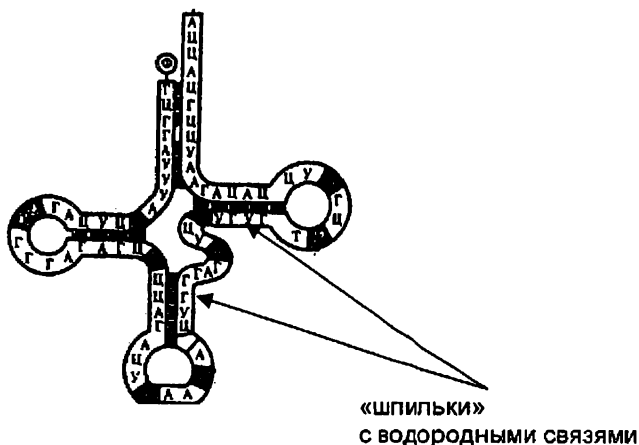


Рис. 16. Вторичная структура транспортной РНК

### МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

**Межмолекулярное взаимодействие** – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. В основе его, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

Межмолекулярные силы называют ван-дер-ваальсовыми силами, в честь ученого, который первым принял их во внимание для объяснения свойств газов и жидкостей.

Силы межмолекулярного притяжения – слабые силы по сравнению с энергиями химических связей, но без них не могли бы существовать жидкие и твердые вещества молекулярного строения.

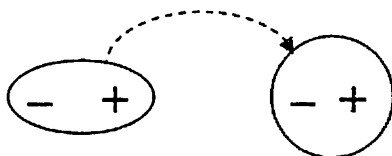
Подразделяют 3 вида сил межмолекулярного взаимодействия:

- **Ориентационное взаимодействие (диполь-дипольное)** возникает между полярными молекулами, которые ориентируются друг к другу противоположно заряженными концами:



Диполь-дипольное взаимодействие характерно для твердых и жидких веществ, в т.ч. проявляется в полярных жидкостях.

• **Индукционное взаимодействие (наведение диполя)** возникает между полярной и неполярной молекулой.

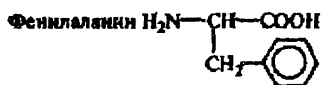
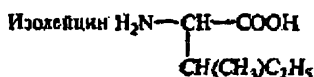
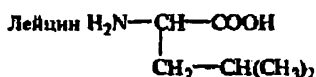
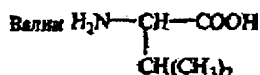
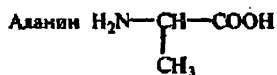


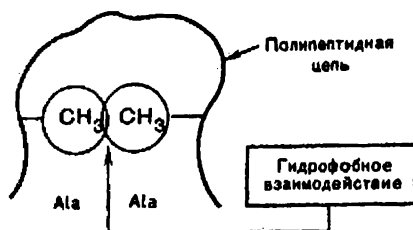
Благодаря поляризуемости связей в неполярной молекуле, в ней возникает смещение электронной плотности и появление зарядов под действием полярной молекулы. Такие силы слабее диполь-дипольного взаимодействия. Проявляются главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

• **Дисперсионное взаимодействие** возникает между неполярными молекулами. За счет постоянного движения электронов может возникнуть мгновенный диполь и неполярная частица станет полярной. Это вызовет перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними будут устанавливаться кратковременные связи. Такие связи – самые слабые из всех молекулярных взаимодействий, но они наиболее универсальны, т.к. возникают между любыми молекулами.

Характерно, что такой тип взаимодействия имеет место в формировании третичной структуры белка. Гидрофобное взаимодействие обусловлено ван-дер-ваальсовыми силами притяжения между неполярными радикалами аминокислотных остатков.

Аминокислоты с неполярными радикалами:

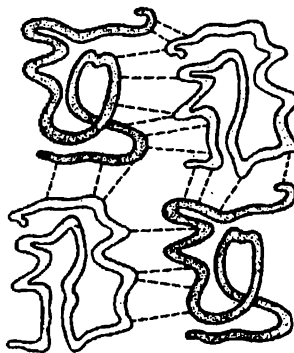




Р и с. 17. Гидрофобные взаимодействия в третичной структуре белка

Гидрофобные взаимодействия играют также важную роль в поддержании **четвертичной структуры белка**. Четвертичная структура – способ пространственной укладки нескольких отдельных полипептидных цепей в более сложные образования – агрегаты, комплексы. При этом каждая цепь, сохраняя индивидуальную первичную, вторичную и третичную структуры, является субъединицей комплекса с более высоким уровнем пространственной организации. Такой комплекс представляет собой единое целое и выполняет биологические функции, не свойственные отдельным субъединицам. Четвертичная структура характерна лишь для нескольких белков, в том числе гемоглобина, у которого комплекс состоит из четырех субъединиц, каждая из которых содержит гем.

Четвертичная структура обеспечивается за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий между субъединичными полипептидными цепями.



Р и с. 18. Построение четвертичной структуры белка из отдельных субъединиц



# Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме I

## "ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ"

### 1. Дать определение понятий, привести примеры:

- химическая связь
- длина связи
- энергия связи
- электроотрицательность
- ковалентная связь
- неполярная связь
- полярная связь
- диполь
- сигма-связь
- пи-связь
- гибридизация орбиталей
- $sp^3$ -гибридизация
- $sp^2$ -гибридизация
- $sp$ -гибридизация
- валентный угол
- геометрия молекулы
- комплексное соединение
- донорно-акцепторная (координационная) связь
- $\pi$ -комплекс
- $\pi$ -комплекс
- карбокатион
- ионная связь
- водородная связь

### 2. Написать структурные формулы и указать типы химических связей в соединениях:

- хлорид этиламмония  $C_2H_5NH_3^+Cl^-$
- пропионовая кислота  $CH_3CH_2COOH$
- ацетат калия  $CH_3COOK$
- анилин  $C_6H_5NH_2$
- 2-бромпентан
- пример комплекса какого-либо краун-эфира с катионом калия
- трихлоруксусная кислота  $CCl_3COOH$
- синильная кислота  $HCN$
- этанол  $C_2H_5OH$
- аминокислота аланин  $CH_3-CH(NH_2)COOH$

В отношении каждой химической связи в молекуле указывать: ионная, ковалентная, полярная, малополярная, неполярная, сигма-связь, пи-связь, двойная связь, тройная связь, донорно-акцепторная связь, а также возможность межмолекулярной водородной связи для данного вещества.

3. Представить на рисунке пространственное строение молекулы, указать тип гибридизации атома углерода, валентные углы:

- метан
- этилен
- тетрахлорметан
- ацетилен

4. Ответить на вопросы тестов (в каждом задании один или два правильных ответа):

1. Неполярной является молекула:

- 1)  $C_2H_5OH$
- 2)  $CH_3NH_2$
- 3)  $C_2H_4$
- 4)  $HCN$

2. Неполярной является молекула:

- 1)  $C_2H_2$
- 2)  $CH_3Br$
- 3)  $CH_3OH$
- 4)  $CCl_4$

3. Наибольшей полярностью в молекуле  $C_2H_5COOH$  обладает связь:

- 1)  $C-H$
- 2)  $C-C$
- 3)  $O-C$
- 4)  $O-H$

4. Атом углерода в этилене находится в \_\_\_\_\_ состоянии.

- 1)  $sp$ -гибридном
- 2) негибридизованном
- 3)  $sp^3$ -гибридном
- 4)  $sp^2$ -гибридном

5. Молекула  $HCN$  содержит \_\_\_\_\_ связи.

- 1)  $1\sigma$  и  $1\pi$
- 2)  $2\sigma$
- 3)  $2\sigma$  и  $2\pi$
- 4)  $2\sigma$  и  $1\pi$

6. Молекула оксида углерода (IV) содержит \_\_\_\_\_ связи.

- 1)  $1\sigma$  и  $1\pi$
- 2)  $2\sigma$
- 3)  $2\sigma$  и  $2\pi$
- 4)  $2\sigma$  и  $1\pi$

7. Наибольшее число  $\pi$ -связей содержится в молекуле

- 1) пропен
- 2) пентин-2
- 3) бутадиен-1,3
- 4) винилацетилен

8. Наибольшее число π-связей содержится в молекуле

- 1) бутен-2                      3) бутадиен-1,2  
2) бутин-1                    4) винилацетилен

9. Молекула, в которой число σ-связей равно числу π-связей, это

- 1)  $\text{H}_2\text{CO}_3$                       3)  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
2)  $\text{C}_2\text{H}_4$                       4)  $\text{HCN}$

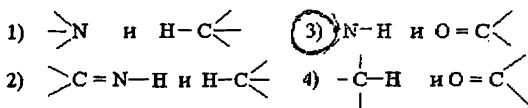
10. Образование водородных связей возможно для веществ:

- 1) пропанол                      3) этаналь  
2) диметиловый эфир            4) этановая кислота

11. Образование водородных связей возможно для веществ:

- 1) бутанол                      3) пропаналь  
2) диэтиловый эфир            4) бутановая кислота

12. Водородные связи в α-спирали полипептидной цепи белков возникают между фрагментами:



**ПРОГРАММА ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ  
ПО РАЗДЕЛУ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
«ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ»**

Химическая связь в органических соединениях: ковалентная, донорно-акцепторная (координационная), ионная, водородная, межмолекулярные взаимодействия. Влияние типа связей на строение и свойства органических соединений.

Ковалентные связи в органических соединениях. Электронное строение одинарных и кратных углерод-углеродных связей. Сигма- и пи-связи. Гибридизация орбиталей;  $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -типы гибридизации углеродного атома, геометрия молекул, валентные углы. Тетраздрические, плоские, линейные молекулы. Строение молекул метана, этилена, ацетилена.

Полярность ковалентных связей. Полярные и неполярные молекулы.

Донорно-акцепторные (координационные) связи в органических соединениях. Комплексные (координационные) соединения.  $\pi$ -Комплексы и  $\pi$ -комплексы.

Донорно-акцепторные взаимодействия на примерах: а) образование солей аминов; б) диполярные ионы (внутренние соли) аминокислот; в) образование хелатных комплексов (внутрикомплексных соединений); г) строение краун-эфиров; д) образование  $\pi$ -комплексов в механизмах органических реакций.

Ионные связи в органических соединениях. Примеры ионных взаимодействий а) в кислотно-основных свойствах карбоновых кислот и аминов; б) в диполярных ионах аминокислот; в) в третичной структуре белка; г) в образовании оние-ионов в механизмах органических реакций.

Водородные связи в органических соединениях на примерах: а) спиртов; б) карбоновых кислот; в) вторичной структуры белка; г) третичной структуры белка.

Межмолекулярные взаимодействия в органических веществах. Гидрофобные связи в третичной и четвертичной структуре белка.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э. Зурабян. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014, 416 с.
2. Белобородов, В.Л. Органическая химия: учебник для вузов / В.Л. Белобородов, С.Э.Зурабян и др. Под ред. Н.А. Тюкавкиной. Кн. 1: Основной курс. – М.: Дрофа, 2004, 640 с.
3. Грандберг, И.И. Органическая химия: учебник / И.И. Грандберг, Н.Л. Нац. – 8-е изд. – М.: Юрайт, 2012, 608 с.
4. Березин, Б.Д. Органическая химия: учебник для бакалавров / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2012, 768 с.
5. Шабаров, Ю.С. Органическая химия: учебник / Ю.С. Шабаров – 5-е изд. стер. – СПб: Лань, 2011, 846 с.
6. Зайцев, С.Ю. Углеводороды: Цикл лекций / С.Ю. Зайцев, К.Г. Жирнова, Л.А. Фролова, О.С. Белоновская, А.А. Лисицына. – М.: ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, 2010, 67 с.
7. Белоновская, О.С. Органическая химия: Учебно-методическое пособие / О.С. Белоновская, К.Г. Жирнова, Л.А. Фролова, А.А. Лисицына, В.А. Лукичева, М.П. Мухамедкулова, Н.Ф. Миронова. – М.: ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, 2012, 124 с.
8. Интернет-ресурсы: <http://maratak.m.narod.ru/>; <http://school-collection.edu.ru/>

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Часть 1. Химическая связь в органических соединениях.....	4
Лекция 1. Ковалентные $\sigma$ - и $\pi$ -связи в органических соединениях. ....	4
Лекция 2. Донорно-акцепторные (координационные) связи в органических соединениях .....	14
Лекция 3. Ионные связи и ионные взаимодействия в органических соединениях.....	18
Лекция 4. Водородные связи и другие слабые межмолекулярные взаимодействия в органических соединениях.....	23
Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме I «Химическая связь в органических соединениях» .....	32
Программа текущего контроля знаний по разделу органической химии «Химическая связь в органических соединениях» .....	34
Рекомендуемая литература.....	35

Редактор *Мальцева В.А.*

Компьютерная обработка *Родина О.Р.*

---

Приказ № 186 от 14.09.1999 г.	Сдано в печать 25.08.2014 г.
Бум. офс. Формат (30×42 <sup>1</sup> / <sub>8</sub> А3)	Гарнитура Arial
Усл. печ. л. 2,25	Тираж 100
	Заказ 130

---

Издательско-полиграфический отдел ФГБОУ ВПО МГАВМиБ  
109472, Москва, ул. Академика Скрябина, 23