

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра органической химии

Компьютерный учебный комплекс

ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Часть I

**Химическая связь и взаимное влияние атомов
в органических соединениях**

Методические указания

Издательство «Самарский университет»
1997

Методические указания содержат краткое описание автоматизированного учебного комплекса, предназначенного для компьютерной поддержки изучения теоретических основ органической химии. Изложен теоретический материал о природе химической связи и взаимном влиянии атомов в органических соединениях. Даны рекомендации по применению комплекса, поддержанию и эксплуатации программно-информационного обеспечения.

Компьютерный комплекс предназначен для студентов специальностей "химия" и "биология". Может использоваться на занятиях в компьютерном классе под руководством преподавателя, при самостоятельном изучении темы, в том числе в условиях дистанционного образования.

Составители: **Г.И. Дерябина, Г.Ф. Названова,
А.В. Соловов**

Отв. редактор **В.А. Блатов**
Рецензент **к.х.н., М.Н. Земцова**

ВВЕДЕНИЕ

“При переходе от исследований неорганических веществ к исследованиям веществ органических химик попадает в совершенно новую область, - писал в 1808 г. известный шведский химик Й. Берцелиус, - так как органическая химия является резко отличающейся отраслью науки”. Берцелиус был первым, кто в курсе химии выделил специальную главу “Органическая химия”. Критерием деления веществ на неорганические и органические стал их состав.

Органическими соединениями называют *соединения углерода*. Однако это определение является хотя и необходимым, но недостаточным, так как не все углеродсодержащие вещества можно отнести к органическим (например, сам углерод, карбиды, оксид углерода (II) и карбонилы металлов, оксид углерода (IV) и карбонаты, сероуглерод, HCN, HCNO, HCNS и их соли). Поэтому часто используется иное определение: *органические соединения - это соединения углерода и водорода (углеводороды) и их производные.*

Основным принципом построения органических соединений является *замещение*. Так, при замещении одного или нескольких водородных атомов в молекуле углеводорода другими атомами или атомными группировками получают различные органические соединения. Аналогично, замена углеродного атома на другие атомы (O, N, S, P и т. п.), называемые *гетероатомами*, приводит к новым соединениям. Органические вещества очень многочисленны. Сейчас известно свыше 10 миллионов органических соединений, и их число постоянно возрастает.

Своеобразие и многочисленность органических соединений объясняется строением атома углерода, его положением в Периодической системе элементов: порядковый номер 6, верхняя позиция в IV группе второго периода, электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$. Углерод способен образовывать прочные связи

почти с любым элементом. Причина этой уникальной способности состоит в сочетании двух факторов:

- наличие на внешнем энергетическом уровне ($2s$ и $2p$) четырех электронов, приводящее к тому, что атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать свободные электроны с образованием ионов;

- малый размер атома (в сравнении с другими элементами IV группы).

Органические соединения отличаются от неорганических рядом характерных особенностей:

- почти все они горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя CO_2 (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);

- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединенных в цепи (открытые или замкнутые);

- большинство органических соединений не диссоциирует на достаточно прочные ионы;

- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;

- органические соединения имеют более низкие температуры фазовых переходов.

- среди органических соединений широко распространены явления *изомерии*, *гомологии*, *изологии**

В чем же причина столь значительных отличий органических веществ от неорганических? Известно, что

* *Изомерия* явление существования различных соединений с одинаковым качественным и количественным элементным составом, но отличающихся строением.

Гомология - существование однотипных соединений, отличающихся количеством определенных групп атомов, называемых гомологической разностью (например, CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ...).

Изология - существование различных соединений с одинаковым числом атомов углерода, но разным количеством атомов водорода или замещающих его атомных группировок (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и т.п.).

свойства соединений различных элементов зависят от типа химической связи между ними. Для большинства типичных неорганических веществ характерно наличие *ионных* связей, тогда как соединения углерода построены главным образом с использованием *ковалентных* связей. Поэтому основные особенности органических соединений определяются ковалентностью связей между атомами.

Органические вещества играют исключительную роль в процессах жизнедеятельности. По происхождению их принято подразделять на *природные* и *синтетические*. Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений жизни. Например, в состав человеческого организма входят 24 элемента Периодической системы Д.И. Менделеева. Из них на долю четырех (С, Н, О, N) приходится более 99% от общей массы человеческого тела.

В настоящее время огромное число синтетических органических соединений производится промышленностью. Это - нефтепродукты, горюче-смазочные материалы, пластмассы, синтетические волокна, каучуки, покрытия, поверхностно-активные вещества, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества, красители, взрывчатые вещества, компоненты ракетного топлива и т.д.

Сырьевыми источниками органических соединений служат нефть и природный газ, каменный и бурый угли, сланцы, торф, продукты сельского и лесного хозяйства.

Органической химией называется раздел химической науки, в котором изучаются органические соединения.

Понятие органической химии как научной дисциплины включает комплекс экспериментальных методов и теоретических представлений:

- выделение чистых (индивидуальных) соединений из природного сырья растительного, животного или ископаемого происхождения;
- синтез органических соединений и их очистка;
- определение структуры природных или синтетически полученных веществ;

- установление механизма реакций и выявление связи между структурой органических соединений и их реакционной способностью.

Органическая химия тесно связана не только с другими разделами химии, но и с различными областями науки и техники: физикой и квантовой механикой, математикой и кибернетикой, биологией и фармакологией, химической технологией и экологией. На ее основе сформировались новые разделы химической науки: химия высокомолекулярных соединений, химия природных соединений, биоорганическая химия, молекулярная биология и др.

Выделение химии углерода в самостоятельную научную дисциплину обусловлено не только многообразием органических соединений и их исключительным значением в жизни человека. Важным обстоятельством, имеющим научное значение, является специфика ковалентно построенных соединений, а по своей способности к образованию ковалентных связей углерод действительно занимает уникальное место среди других элементов. Поэтому органическую химию часто называют также химией ковалентных соединений.

Теоретической основой органической химии является **теория строения органических соединений**, которая позволяет решать целый ряд важных научных и практических задач:

- систематизация огромного фактического материала;
- объяснение природы той силы, которая удерживает атомы в молекуле (природы химической связи);
- понимание химических процессов;
- предсказание новых химических реакций и новых типов соединений;
- создание и углубление теории реакционной способности органических соединений.

Современная теория строения базируется на теории химического строения А.М.Бутлерова и квантово-

механических представлениях о строении атома и природе химической связи.

Теория химического строения, сформулированная А.М.Бутлеровым в 60-х годах прошлого столетия, имеет в своей основе ряд положений, имеющих принципиальный для развития науки характер.

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности*. Последовательность химического связывания атомов в молекуле называется ее химической структурой (строением).

2. Свойства веществ зависят от их химического строения.

3. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы - предвидеть свойства.

4. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга. Реакционная способность отдельных атомов и атомных группировок в молекуле меняется в зависимости от того, с какими атомами они соединены.

Опираясь на положения теории строения, А.М.Бутлеров дал объяснение явлению изомерии, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них. Теория Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Однако отсутствие научных данных о природе химической связи в период создания теории химического строения привело к определенным ее ограничениям. В частности, ошибочной, как оказалось впоследствии, была концепция о целочисленности связей, которая не могла объяснить строение и свойства молекул, подобных бензолу, бутадиену,

* Понятие валентности элементов введено Франкландом и определяется как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими. Валентность не имеет знака. Позднее было показано, что валентность атома не может превышать числа его внешних атомных орбиталей.

изопрену и т.п., где нет чисто двойных и чисто одинарных связей. С появлением электронных представлений о строении атома и химической связи удалось показать существование наряду с целочисленными связями связей нецелочисленных, так называемых делокализованных, или сопряженных.

Квантовомеханические представления о строении вещества привели к дальнейшему углублению теории строения органических соединений. Квантовая химия, опираясь на квантовую теорию, позволила объяснить основные факторы, определяющие свойства веществ:

- электронное строение атомов и молекул;
- типы и характер взаимодействия атомных орбиталей,
- природу химической связи.

Понятие о химическом строении как последовательности связей между атомами (А.М.Бутлеров) квантовая химия дополнила представлениями о *пространственном и электронном строении* и их влиянии на свойства органических соединений. Именно эти представления дают возможность понять механизмы передачи взаимного влияния атомов в молекулах (пространственные и электронные эффекты) и поведение молекул в химических реакциях.

Современная теория строения приводит к принципиальному выводу: *структура и свойства органических соединений определяются типом химических связей, характером связываемых атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Эти факторы в свою очередь обусловлены электронным строением атомов и взаимодействием их атомных орбиталей.*

Для изучения этих ключевых понятий, необходимых для овладения внутренней логикой органической химии как научной дисциплины, в дополнение к известной, но мало доступной для студентов учебной литературе [1-3 и др.] и предназначен компьютерный комплекс "Введение в органическую химию".

1. ОПИСАНИЕ КОМПЛЕКСА

1.1. Назначение и состав комплекса

Успех в изучении органической химии, как правило, зависит от того, насколько глубоко усвоены основные теоретические представления о природе и свойствах химической связи, механизмах передачи взаимного влияния атомов в органических молекулах, явлении изомерии, типах органических реакций и характере реагентов.

Автоматизированный учебный комплекс ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ предназначен для более эффективного усвоения этого учебного материала с помощью компьютера. Комплекс состоит из трех частей: “Химическая связь и взаимное влияние атомов” (часть I), “Изомерия” (часть II) и “Реакции органических соединений” (часть III), в которых рассматривается ряд общих теоретических положений, необходимых для систематизации приобретаемых знаний и более осознанного подхода к изучению органической химии. Настоящее пособие содержит описание первой части комплекса.

Данный комплекс является результатом совместной разработки Центра новых информационных технологий (ЦНИТ) при Самарском государственном аэрокосмическом университете (СГАУ) и кафедры органической химии Самарского государственного университета (СГУ).

В создании комплекса принимали участие:

- **Дерябина Г.И.** (доцент кафедры органической химии СГУ, к.х.н.) - методические указания, автоматизированный учебный курс;
- **Лосев В. Ю.** (доцент кафедры неорганической химии СГУ, к.х.н.) - разработка учебных прикладных программ;
- **Названова Г.Ф.** (доцент кафедры органической химии СГУ, к.х.н.) - теоретическая часть методических указаний;

- **Пряничников Г.Ю.** (зав. лабораторией ЦНИТ СГАУ) - программно-информационное обеспечение САПР АУК ;
- **Соловов А. В.** (зам. руководителя ЦНИТ СГАУ, доцент, к.т.н) - методические указания, руководство работой.
- **Юсупова В.Н.** (студентка химического факультета СГУ) - автоматизированный учебный курс.

Комплекс подготовлен на базе технологии (методики и инструментальной среды) системы Комплексов Автоматизированных Дидактических Средств (системы КАДИС), разработанной в ЦНИТ при СГАУ [4].

В состав комплекса входят данные методические указания, пособие [5], автоматизированные учебные курсы (АУК) с различными режимами работы, учебные прикладные программы.

В методических указаниях даны краткое описание комплекса, рекомендации по его применению, теоретический материал по теме и инструкции по поддержанию и эксплуатации программно-информационного обеспечения.

1.2. Автоматизированный учебный курс

АУК содержит структурированный теоретический материал и систему упражнений для его осмысления и закрепления с помощью компьютера. Режимы работы АУК: *просмотр теории, тренаж по теории, контроль, работа со словарем основных терминов и понятий.*

Режим **просмотра теории** позволяет "перелистывать" информационные кадры (текстовые, графические и мультимедийные), содержащие краткое изложение теоретического материала и иллюстрации по изучаемой теме. Кроме того, в последовательность информационных кадров включены демонстрационные моделирующие программы, работа с которыми дает возможность лучше понять квантовохимические представления о природе

химической связи. В режиме "Просмотр теории" используется схема гипертекста, позволяющая в любой момент получить определение и комментарии к основным терминам (на экране поле такого термина выделено голубым цветом).

Для более удобного управления информацией используются команды, указанные в нижней строке экрана (строка подсказки):

- <Пробел> - перейти к следующему экрану;
- <PgUp> - вернуться к предыдущему кадру ;
- <End> - перейти к последнему экрану;
- <Home> - перейти к первому экрану;
- <Enter> - получить определение к выделенному термину, и затем, нажав F3, просмотреть теорию к этому термину;
- <Tab> - переход к полю следующего выделенного термина;
- <Ctrl>-<A> - показать оглавление и перейти к любому разделу;
- <Alt>-<N> - перейти к экрану с номером ... ;
- <Alt>-<F> - найти экраны с текстом ... ;
- <Alt>-<H> - показать список (историю) просмотренных терминов и перейти к любому из них;
- <Esc> - выход из режима просмотра теории.

Выбор элементов списка (например, строки оглавления, перечня просмотренных терминов или номеров экранов и т.п.) осуществляется клавишами <↑>, <↓> или <Пробел>.

Для управления перемещением по теории с использованием возможностей гипертекста (по выделенным терминам) служат клавиши:

- <Alt>-<L> - показать путь (список просмотренных терминов);
- <Alt>-<X> - вернуться к просмотру теории.

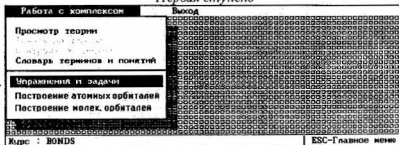
Подсказка о действии перечисленных комбинаций клавиш Alt-... и Ctrl-... выводится на экран при нажатии первой клавиши: <Alt> или <Ctrl>.

Таким образом, в режиме просмотра теории можно перелистывать страницы информации вперед или назад, смотреть теорию с начала или с конца, отыскивать нужный раздел по оглавлению, находить нужный экран по номеру или по содержащемуся в нем тексту, просматривать определения и теоретический материал по терминам, возвращаться на любой этап просмотра теории. Работа в этом режиме может быть прервана по желанию учащегося в любой момент при нажатии клавиши <Esc>.

Режим “Словарь терминов и понятий” позволяет проводить выборочно просмотр определений и теории по любому термину.

Для работы в режиме “Тренаж по теории” следует выбрать в главном меню АУК пункт “Упражнения и задачи” и перейти на вторую ступень комплекса (рис.1).

Первая ступень



Вторая ступень

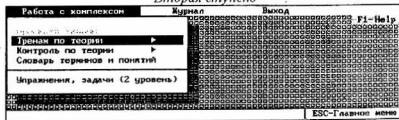


Рис.1. Режимы работы комплекса

Тренаж заключается в выполнении упражнений и предназначен для осмысления и закрепления теоретического материала, изученного по учебной литературе или при работе с комплексом в режиме

просмотра теории. После выполнения каждого упражнения появляется сообщение о правильности решения и дается возможность посмотреть верный ответ и теоретический материал по данному вопросу. Возможны два вида тренажа: *полный*, когда учащийся выполняет все упражнения АУК и *выборочный*, если учащийся выполняет заданное им самим количество упражнений, которые выбираются из базы данных комплекса случайным образом.

В этом режиме время ответа не ограничено, что дает возможность работать в индивидуально выбранном темпе. Тренаж может быть прерван по желанию учащегося, если в диалоге о правильности ответа выбрать пункт "Закончить". Для тех же, кто предварительно незнакомился с учебным материалом и допускает много ошибок, работа прекращается автоматически.

Режим "**Контроль по теории**" (вторая ступень комплекса) предназначен для текущей или итоговой проверки уровня усвоения теоретического материала. Могут использоваться два вида контроля: *по вопросам*, когда учащийся отвечает на заданное преподавателем количество вопросов, которые выбираются случайным образом из базы данных комплекса, и *по билетам*, вопросы в которых предварительно komponуются преподавателем по каким-либо признакам.

В этом режиме информация о качестве выполнения отдельного упражнения на экран не выводится и время ответа на вопросы ограничено. Сообщение о допустимой продолжительности обдумывания ответа на один вопрос появляется на экране непосредственно перед контролем. Расход времени при выполнении упражнения отражается постепенным изменением цвета желтой полоски в правом верхнем углу экрана.

По окончании контроля (но не выходя из этого режима) учащийся может проанализировать свои действия, вызвав протокол работы (по клавише F3), посмотреть

формулировку любого задания, данный им ответ и сравнить его с правильным ответом.

Режим "Словарь терминов и понятий", реализованный на второй ступени комплекса, кроме просмотра теории, допускает также *тренаж* и *контроль* по выбранному термину. Это удобная форма самоконтроля учащегося (без записи результатов в журнал), позволяющая выполнить все упражнения, связанные с тем или иным термином (учебным элементом), в индивидуально выбранном темпе и в любой последовательности.

Информация о результатах *тренажа* и *контроля по теории* (фамилии, номера групп обучаемых и полученные ими оценки) автоматически записываются в *журнальный файл*. Программы управления журналом позволяют преподавателю осуществлять сортировку информации по различным признакам, проводить статистический анализ для выявления "трудного" и "легкого" учебного материала, просматривать протоколы работы учащихся.

Техника работы с АУК не требует специальной компьютерной подготовки. Вполне достаточно уметь пользоваться клавиатурой. При затруднениях следует обращаться к нижней строке экрана — она содержит подсказки для дальнейшей работы. Более детальные пояснения можно получить в виде HELP экранов при нажатии клавиши F1.

1.3. Учебные прикладные программы

Прикладные программы (ПП), входящие в состав данного комплекса, предназначены для автоматизации расчетов атомных и молекулярных двухцентровых орбиталей и могут использоваться при изучении строения атома и природы химической связи с позиций квантовой химии [5].

ПП позволяют представить основные выводы квантовомеханической теории в виде доступных для понимания графических образов, а учебные исследования количественных закономерностей в периодичности электронного строения атомов и двухатомных связей

способствуют более глубокому усвоению теории строения органических соединений.

Программа, предназначенная для моделирования атомных орбиталей (АО), производит расчеты и построения:

- атомных (в том числе гибридных) орбиталей в виде контуров электронной плотности;
- набора гибридных орбиталей атома в различных состояниях: sp^3 (четыре АО), sp^2 (три АО) или sp (две АО) с учетом их пространственной ориентации;
- значений эффективного ядерного заряда атома.

Кроме того, данная программа позволяет рассчитать нормализованные радиальные волновые функции, нормализованные функции радиального распределения и величины радиусов главных максимумов функции радиального распределения.

Программа, предназначенная для моделирования молекулярных орбиталей (МО), выполняет расчет и построение:

- молекулярных орбиталей (связывающих и разрыхляющих);
- слэйтеровских безузловых молекулярных орбиталей;
- значений интегралов перекрывания;
- ядерных зарядов связываемых атомов.

Переход к работе с ПП осуществляется при выборе в главном меню комплекса пунктов: “Построение атомных орбиталей” или “Построение молекулярных орбиталей” (см. рис.1).

2. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ

2.1. Сферы применения

Комплекс ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ может применяться для компьютерной поддержки изучения органической химии в высших и средних учебных заведениях с использованием различных форм учебной работы: на занятиях в компьютерном классе под руководством преподавателя (семинары, текущий или итоговый контроль, зачеты и т.п.); при самостоятельном изучении темы; в дистанционном обучении.

2.2. Рекомендации для студентов

Рациональная последовательность учебной работы с комплексом включает следующие этапы:

- знакомство с описанием комплекса и режимами работы АУК;
- внимательное чтение раздела 3 данного пособия, содержащего теоретический материал по теме, и методических указаний "Компьютерное моделирование атомных и молекулярных орбиталей" [5];
- работа с автоматизированным учебным курсом на компьютере.

*Начало работы с АУК - запуск файла **start.bat**.*

В главном меню программы следует выбрать пункт "Работа с комплексом" и затем в открывшемся окне со списком файлов учебных курсов (*.crs), используя клавиши-стрелки, установить курсор на **organik1.crs** и нажать клавишу Enter (рис.2). Далее работа выполняется по схеме, представленной на рисунке 3.

Работа в режиме "*Просмотр теории*" на первой ступени комплекса строится в соответствии с рекомендациями, изложенными в разделе 1.2. Затем, переходя к "*Словарю терминов и понятий*", Вы можете

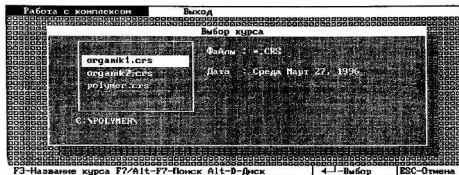


Рис. 2. Начало работы с комплексом

выборочно посмотреть теорию по тем разделам темы, которые еще недостаточно усвоили.

Использование прикладных программ для моделирования атомных и молекулярных орбиталей (см. раздел 1.3) позволяет лучше понять особенности строения различных атомов и природу химической связи. В процессе этой работы полезно периодически возвращаться к теории (методическим указаниям [5], разделу 3 в данном пособии и АУКу).

Перейдя на вторую ступень комплекса (см. рис.1), и работая в режиме "*Тренаж по теории*", Вам, возможно, придется вновь прочитать теоретический раздел 3 в пособии или еще поработать на компьютере в режиме просмотра теории, но при этом чтение безусловно станет более целенаправленным и осмысленным. Здесь также удобно использовать *Словарь терминов и понятий* для выборочного (по отдельным терминам) просмотра теории, тренажа и самоконтроля. *Контроль по теории* на второй ступени комплекса необходимо периодически проводить, чтобы объективно оценить уровень Вашей теоретической подготовки.

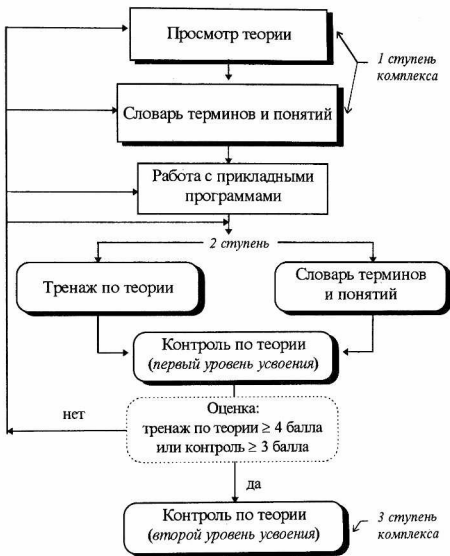


Рис. 3. Схема работы с учебным комплексом

Примечание. В зависимости от плана проведения занятия возможен переход к упражнениям 2-го уровня (знания на уровне воспроизведения решение типовых задач) или 3-го уровня (применение решение нетиповых задач), входящим в базу данных комплекса. Переход ко 2-му уровню осуществляется после успешного усвоения учебного материала на первом уровне (знания-знакомство), например, при оценке работы в режиме тренаж по теории - не менее 4-х баллов или в режиме контроль по теории не ниже 3-х баллов. Этот квалификационный барьер устанавливается преподавателем при настройке комплекса на конкретные виды занятий. Аналогично происходит переход от 2-го к 3-му уровню.

Не следует пытаться пройти все этапы обучения с помощью комплекса за один сеанс работы с компьютером. Длительность одного сеанса не должна превышать 2-3 часов. Чтобы добиться более устойчивых умений и навыков, необходимо после примерно недельного перерыва еще раз пройти весь цикл.

2.3. Рекомендации для преподавателей

Перед составлением плана учебной работы для использования комплекса на Ваших занятиях тщательно изучите его описание, рекомендации для студентов и пройдите все этапы обучения.

Обратите внимание не только на режимы работы обучаемых, но и на некоторые другие функции, предназначенные прежде всего для преподавателей.

В компьютерном комплексе - это режим работы с журналом, который позволяет вести не только учет, но и анализ степени усвоения различных разделов учебного материала. В режиме подготовки АУК (при наличии инструментальной среды системы КАДИС для разработчика комплексов) Вы можете скомпоновать билеты для итогового контроля, изменить критерии оценки учебной работы для режимов контроля и тренажа, изменить ограничения по времени ответов на вопросы, повысить или снизить квалификационный барьер (минимальное число баллов) для допуска к работе на новом уровне усвоения, а также внести ряд других корректив в настройку комплекса.

3. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

3.1. Краткая характеристика учебного материала

Состав учебного материала и требования к его изучению представлены в таблице 1. Коэффициент β характеризует уровень описания учебного материала в пособии и АУКе: феноменологическое описание $\beta=1$, логическое описание $\beta=2$, математическое описание $\beta=3$. Коэффициент α определяет уровень усвоения учебного материала, который обеспечивает комплекс: знакомство $\alpha=1$, воспроизведение $\alpha=2$, применение $\alpha=3$.

3.2 Химическая связь в органических соединениях

3.2.1. Основные типы химической связи

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга по электронному строению и механизму образования, являются электровалентная (ионная) связь и ковалентная связь. Тип связи в значительной степени определяется *различиями в электроотрицательностях* элементов, участвующих в ее образовании, и характером взаимодействия атомных орбиталей.

- Электроотрицательность(χ) - способность атома удерживать внешние (валентные) электроны, определяемая степенью их притяжения к положительно заряженному ядру.

Электроотрицательность элементов пропорциональна среднеарифметическому между величинами их потенциала ионизации и сродства к электрону (Малликен, 1935 г.)^{*}.

^{*} Потенциал ионизации - минимальное количество энергии, необходимое для отрыва электрона от атома в газовой фазе. Характеризует легкость превращения нейтрального атома в *катион*.

Сродство к электрону - энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому. Определяет легкость образования *аниона* из данного атома.

Таблица 1. Состав и характеристики учебного материала

№ УЭ	Учебные элементы (УЭ)	β	α
1	Химическая связь и взаимное влияние атомов	1	2
2	Электроотрицательность атомов и основные типы химической связи	2	2
3	Ионная связь и ее свойства	1	2
4	Ковалентная связь, ее свойства и характеристики	2	2
5	Полярная и неполярная ковалентные связи	2	2
6	Природа ковалентной связи	2	3
7	Атомные орбитали	2	3
8	Образование молекулярных орбиталей и их типы (СМО, РМО, НСМО; σ-МО, π-МО)	2	3
9	Гибридизация атомных орбиталей (sp^3 , sp^2 , sp)	2	3
10	Способы изображения пространственного и электронного строения молекул, ионов, радикалов (структуры Льюиса, атомно-орбитальные модели)	1	2
11	Механизмы образования и разрыва ковалентной связи	1	2
12	Донорно-акцепторная связь	1	2
13	Семиполярная связь	1	2
14	Водородная связь	1	2
15	Кратные связи	1	2
16	Делокализованные связи. Сопряжение. Концепция резонанса	2	3
17	Взаимное влияние атомов в молекулах, ионах, радикалах	2	3
18	Индуктивный эффект	2	3
19	Мезомерный эффект	2	3
20	Эффект сверхсопряжения	1	2
21	Пространственные эффекты	1	2

В шкале относительных электроотрицательностей элементов Л.Полинга, рассчитанных на основании зависимости энергий связей от различий в электроотрицательностях ($\Delta\chi$) связываемых атомов, металлы и элементы - органогены располагаются в следующий ряд:

Элемент	K	Na	Li	Mg	H	S	C	J	Br	Cl	N	O	F
χ	0.8	0.9	1.0	1.2	2.1	2.5	2.5	2.5	2.8	3.0	3.0	3.5	4.0

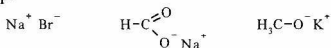
Электроотрицательность элементов* растет слева направо в периодах и снизу вверх в группах Периодической системы Д.И.Менделеева. Она не является абсолютной константой элемента и зависит от эффективного заряда ядра, который может изменяться под влиянием соседних атомов или групп атомов (заместителей), типа АО и характера их гибридизации.

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, - один из главных факторов, который определяет не только тип, но и свойства этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции.

Ионная связь (электровалентная или гетерополярная) возникает при большой разнице в электроотрицательностях связываемых атомов ($\Delta\chi > 2$), когда один атом почти полностью отдает свои валентные электроны, а другой эти электроны присоединяет, т.е. атомы или группы атомов превращаются в катионы и анионы, соответственно. Например, в хлориде натрия NaCl $\Delta\chi = 3.0_{\text{Na}} - 0.9_{\text{Cl}} = 2.1$. Атомы Na^* и Cl^* превращаются в ионы Na^+ и Cl^- , между которыми возникает электростатическое притяжение.

- Ионная связь - это химическая связь, осуществляемая за счет электростатического притяжения между ионами с завершёнными внешними электронными оболочками.

Ионная связь не имеет определенной пространственной направленности, так как каждый ион связан с некоторым числом противоположно заряженных ионов (в соответствии со своим координационным числом). Поэтому при графическом изображении такой связи не следует употреблять валентную черточку, ибо она символизирует направленность и индивидуальность, которые в данном случае отсутствуют. Ионную связь обозначают знаками зарядов ионов, например:



Отсутствие пространственной направленности сил притяжения между ионами приводит к тому, что большинство ионно-связанных соединений представляют собой в основном твердые вещества, образующие *ионные* кристаллические решетки, с высокими температурами фазовых переходов (плавления и кипения), они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны.

Соединений с чисто ионными связями практически не существует. Процент ионности связи можно вычислить по формуле:

$$\% \text{ ионного характера} = 16(\chi_A - \chi_B) + 3.5(\chi_A - \chi_B)^2,$$

где χ_A — электроотрицательность атома А,
 χ_B — электроотрицательность атома В.

Данная формула применима также для оценки полярности ковалентных связей.

В органических соединениях ионные связи встречаются довольно редко, особенно если заряд в основном локализован на атоме углерода. Преимущественно ионная связь характерна для органических солей типа RCOO^-Na^+ , RO^-K^+ , $\text{R}_2\text{N}^-\text{Na}^+$, $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ и т.п., где заряд локализован на гетероатоме.

Ковалентная связь (гомеополярная) является основным типом химических связей в органических соединениях.

• Ковалентной называется связь, образованная за счет обобществления пары электронов при перекрывании атомных орбиталей связываемых атомов.

Такая связь возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях ($\Delta\chi < 2$), например, С и Н, С и О, С и N, С и Cl, N и О и т. п. Ковалентная связь может рассматриваться как результат электростатического притяжения ядер двух атомов к общей электронной паре.

Ковалентно построенные соединения малополярны, как правило, плохо растворимы в воде, их растворы не проводят электрический ток. Эти соединения образуют молекулярные кристаллические решетки и имеют низкие температуры плавления и кипения.

Характерные свойства ковалентной связи – *направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость* – определяют особенности органических соединений.

Направленность связи обуславливает молекулярное строение органических веществ и геометрическую форму их молекул. В отличие от ионной связи ковалентную связь обозначают парой электронов или валентной чертой, символизирующей ее направленность: Cl : Cl или Cl – Cl; H:CH₃ или H – CH₃. Углы между двумя связями одного атома называют валентными.

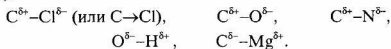
Насыщенность - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, определяется числом его внешних атомных орбиталей. Поэтому, например, атом азота (электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^3$), имеющий валентные электроны на *четырёх* внешних атомных орбиталях (одной 2s и трех 2p) не может образовывать более 4-х ковалентных связей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие

различий в электроотрицательности связываемых атомов. По этому признаку ковалентные связи подразделяются на неполярные и полярные.

Неполярная (симметричная) ковалентная связь - связь между атомами с практически равной электроотрицательностью ($0.4 < \Delta\chi = 0$) и, следовательно, равномерным распределением электронной плотности между ядрами атомов (например, H-H, F-F, Cl-Cl, C-C). Дипольный момент таких связей близок к 0. Связь C-H в предельных углеводородах считается слабополярной ($\Delta\chi = 2.5 - 2.1 = 0.4$).

Полярная (несимметричная) ковалентная связь - связь между атомами с различной электроотрицательностью ($2 < \Delta\chi < 0.5$) и несимметричным распределением общей электронной пары. Электронная плотность такой связи смещена в сторону более электроотрицательного атома, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда δ^- (дельта минус), а на менее электроотрицательном атоме - частичного положительного заряда δ^+ (дельта плюс):



Чем больше различие в электроотрицательности связываемых атомов, тем выше полярность связи и больше ее дипольный момент. Между противоположными по знаку частичными зарядами действуют дополнительные силы притяжения. Поэтому, чем полярнее связь, тем она прочнее.

Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость обусловлена подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер. Это свойство ковалентной связи в значительной мере определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

Важными количественными характеристиками ковалентной связи являются энергия связи и ее длина.

Длина связи - это среднее расстояние между центрами ковалентно связанных атомов (также называется межатомным расстоянием). Точная величина расстояния между двумя ядрами варьирует в относительно узкой области. Чем меньше длина, тем прочнее химическая связь.

Длину ковалентных связей обычно определяют рентгеноструктурными (в случае кристаллических веществ) или спектральными методами.

Энергия связи представляет собой энергию, выделяющуюся при ее образовании, или необходимую для разъединения двух связанных атомов (в случае двухатомной молекулы). Энергия служит мерой прочности связи: чем больше энергия, тем связь прочнее. На энергию межатомной связи в молекуле, содержащей более двух атомов, оказывает влияние ближайшее окружение (заместители).

Энергия связи определяется из термохимических данных (по теплотам образования, сгорания, гидрирования) или с помощью спектральных исследований.

3.2.2. Природа ковалентной связи

Обобществление электронов при возникновении ковалентной связи происходит в результате взаимного объемного перекрывания *атомных орбиталей* двух (или более) атомов при их сближении до определенного расстояния, соответствующего длине связи. Освобождающаяся при этом энергия (энергия связи) тем больше, чем больше такое перекрывание (принцип максимального перекрывания).

Атомные орбитали. Электрон, находясь в непрерывном движении в поле ядра атома, одновременно проявляет свойства *волны* и *частицы*. Для описания его состояния в атоме или в молекуле используется волновая функция $\Psi(x,y,z)$, называемая *орбиталью*; x,y,z - пространственные

координаты. Квадрат модуля функции $|\Psi|^2$ определяет вероятность нахождения электрона в элементарном объеме.

В квантовой механике орбиталь Ψ является решением волнового уравнения Шредингера $E\Psi = H\Psi$, где E - энергия, H - оператор Гамильтона.

Орбиталь как волновая функция не имеет определенного физического смысла. Однако часто используют упрощенный подход и орбиталью называют *часть пространства (электронное облако) с достаточно большой вероятностью нахождения электрона ($\approx 90\%$)*.

Волновая функция, определяющая состояние электрона в свободном атоме, называется *атомной орбиталью* (АО). Если волновая функция описывает состояние электрона в молекуле, то она является *молекулярной орбиталью* (МО). Молекулярные орбитали образуются при взаимодействии атомных орбиталей.

В современной модели атома состояние в нем электрона и тип атомных орбиталей определяется четырьмя энергетическими параметрами - *квантовыми числами*.

Главное квантовое число n характеризует энергию орбитали; число n равно номеру периода в Периодической системе элементов и может принимать любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n=1, 2, 3, 4, \dots$).

Побочное (орбитальное или азимутальное) квантовое число l определяет форму атомной орбитали; l принимает целочисленные значения от 0 до $n-1$.

При $l = 0$ АО обладает сферической формой и обозначается как *s-орбиталь* (рис. 4 а).

При $l = 1$ АО имеет форму объемной восьмерки (два одинаковых лепестка) и называется *p-орбиталью* (рис. 4 б, в, г). Она характеризуется наличием одной узловой плоскости, где волновая функция меняет знак (плюс или минус) на противоположный и вероятность нахождения электрона равна 0.

Магнитное квантовое число m определяет ориентацию атомной орбитали в пространстве; m изменяется от $+l$ до $-l$, включая 0. Например, для *p* атомных орбиталей ($l=1$) m принимает три значения: 1, 0, -1 и обеспечивает разную пространственную ориентацию трех энергетически равноценных *p*-АО по осям x , y и z (рис. 4 б, в, г).

Спиновое квантовое число s характеризует вращение электрона вокруг собственной оси и принимает два возможных значения $+1/2$ и $-1/2$. Обозначают электроны с разными спинами в виде стрелок $\uparrow\downarrow$.

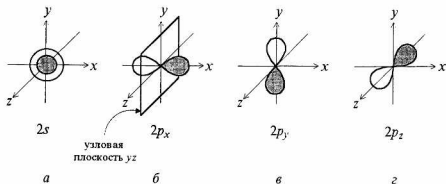


Рис 4. Схематическое изображение внешних атомных орбиталей элементов II-го периода ($n=2$):

а - $l=0, m=0$; б - $l=1, m=1$; в - $l=1, m=0$; г - $l=1, m=-1$

Атомные орбитали принято изображать схематически в виде облака вероятности нахождения электрона в пространстве вокруг ядер атомов, расположение которых соответствует началу координат (см. рис.4). Различным цветом обозначают области электронного облака, отличающиеся знаком волновой функции: $\Psi > 0$ или $\Psi < 0$. Изменение знака соответствует наличию узла или узловой поверхности в данной волновой функции ($\Psi = 0$), где вероятность пребывания электрона равна нулю. Так, $2s$ -АО имеет узловую поверхность сферической формы на некотором расстоянии от ядра, а в случае $2p$ -АО узел находится в области ядра атома. $2p$ -АО с различными значениями магнитного квантового числа m характеризуются также узловыми плоскостями: $2p_x$ -АО имеет узловую плоскость yz , $2p_y$ -АО - плоскость xz , $2p_z$ -АО - плоскость xy (для примера на рисунке 2 показана узловая плоскость для $2p_x$ -АО).

При заполнении орбиталей электронами соблюдаются три основных правила.

Принцип устойчивости: атомные орбитали заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 4s < 3d \text{ и т.д.}$$

В случае молекулярных орбиталей также сначала заполняются орбитали с меньшей энергией.

Принцип Паули: на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными спинами.

Правило Гунда: на орбиталях с одинаковой энергией, так называемых вырожденных орбиталях, электроны стремятся расположиться по одному с параллельными спинами.

Наиболее распространенные в органических соединениях элементы (элементы-органогены) относятся в основном к II-му (C, N, O) и III-му (P, S, Cl) периодам Периодической системы. В образовании связей и, соответственно, в химических превращениях принимают участие электроны внешнего электронного уровня - *валентные электроны* (табл. 2).

Таблица 2. Электронная конфигурация элементов-органогенов (валентные электроны выделены жирным шрифтом)

Элемент	Атомный номер	Заполнение орбиталей				
		1s	2s	2p	3s	3p
H	1	1				
C	6	2	2	2		
N	7	2	2	3		
O	8	2	2	4		
P	15	2	2	6	2	3
S	16	2	2	6	2	4
Cl	17	2	2	6	2	5

Типы взаимодействия атомных орбиталей. Взаимодействие атомных орбиталей двух и более атомов приводит к возникновению *молекулярных орбиталей*, которые заселяются обобществленными электронами, и таким образом, обеспечивают образование ковалентной связи.

Кроме того, возможно взаимодействие атомных орбиталей одного и того же атома - *гибридизация АО* данного атома. В этом случае образуются *гибридные атомные орбитали*. Гибридные АО в свою очередь также вступают во взаимодействие с орбиталями других атомов, как гибридованными, так и "чистыми" (не гибридными), с образованием соответствующих молекулярных орбиталей.

Образование молекулярных орбиталей. Если АО характеризует состояние электрона в силовом поле одного атома, то молекулярная орбиталь является волновой функцией, определяющей состояние электрона в поле двух (и более) атомов молекулы. Молекулярные орбитали представляют собой линейную комбинацию атомных орбиталей всех атомов, составляющих молекулу (метод МО ЛКАО). Линейная комбинация означает, что волновые функции берутся в первой степени:

$$\Psi_i = \sum_r c_{ir} \phi_r,$$

где Ψ_i - i -тая молекулярная орбиталь;

ϕ_r - атомная орбиталь атома r ;

c_{ir} - коэффициент, характеризующий вклад АО атома r в данную i -тую МО.

Число образующихся МО равно числу взаимодействующих АО. Заполнение МО электронами происходит в соответствии с принципом Паули, т.е. МО, как и АО, может быть вакантной, заполненной одним или двумя электронами с противоположными спинами.

Молекулярные орбитали характеризуют по двум признакам:

- по относительному уровню энергии и степени связывания атомов;
- по геометрии перекрывания исходных АО.

Относительно энергетического уровня различают три вида МО (рис.5,6): связывающие (СМО), разрыхляющие (РМО) и несвязывающие (НСМО).

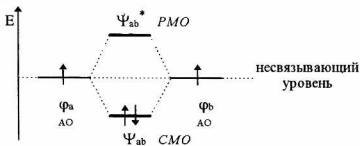


Рис.5. Схема образования молекулярных орбиталей при взаимодействии АО ϕ_a и ϕ_b атомов А и В

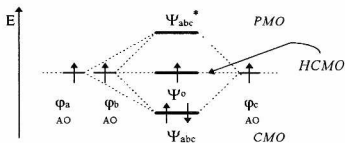


Рис.6. Схема образования молекулярных орбиталей при взаимодействии АО ϕ_a , ϕ_b и ϕ_c атомов А, В и С

- СМО - молекулярная орбиталь, энергия которой *ниже*, чем энергия предшествующих ей атомных орбиталей.

Эта МО получается при сложении волновых функций (атомных орбиталей). Нахождение электронов на СМО уменьшает общую энергию молекулы и обеспечивает связывание атомов. В структурных формулах молекул

валентная черта символизирует занятую двумя электронами СМО.

- РМО - молекулярная орбиталь, энергия которой *выше*, чем энергия исходных атомных орбиталей.

РМО образуются путем вычитания АО. В невозбужденном состоянии молекулы ее РМО вакантны.

- НСМО - МО с энергией, *равной* энергии предшествующих АО.

Несвязывающие МО в основном остаются атомными и на них могут размещаться неподеленные электронные пары (*n*-электроны) или неспаренные электроны.

В зависимости от *геометрии перекрывания* исходных АО образующиеся молекулярные орбитали относят к одному из двух типов: σ -МО или π -МО. Возникающие при этом межатомные связи, соответственно, подразделяются на σ - и π -связи.

МО, обладающие *осевой симметрией* относительно межъядерной оси, называются σ -МО. Такая геометрия электронного облака возникает всегда при взаимодействии двух *s*-АО, а в случае участия *p*-АО - лишь при перекрывании вдоль главной оси *p*-орбитали (рис.7). Этот тип перекрывания АО называют *осевым* или σ -*перекрыванием*. Взаимодействие двух АО приводит к образованию двух МО: связывающей σ -МО и разрыхляющей σ^* -МО.

Второй тип перекрывания, показанный на рисунке 8, предполагает взаимодействие *p*-орбиталей, главные оси которых параллельны. При этом происходит *боковое* или π -*перекрывание* *p*-АО с образованием связывающей π -МО и разрыхляющей π^* -МО, которые в отличие от σ -МО *не* обладают осевой симметрией.

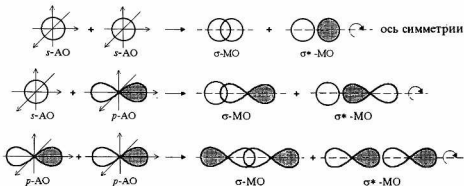


Рис.7. Молекулярные орбитали, образованные при σ -перекрывании атомных орбиталей: σ -МО-связывающая; σ^* -МО-разрыхляющая.

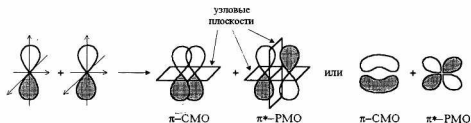


Рис.8. Молекулярные орбитали, образованные при π -перекрывании атомных p -орбиталей.

Для связывающей π -МО характерна узловая плоскость, которая проходит через межъядерную ось. Разрыхляющая π^* -МО, кроме того, имеет вторую узловую плоскость, проходящую между ядрами атомов перпендикулярно межъядерной оси.

Различное строение σ - и π -молекулярных орбиталей определяет особенности σ - и π -связей.

1. Поскольку наличие узлов в МО приводит к повышению их энергии, π -МО занимают более высокий энергетический уровень по сравнению с σ -МО и, следовательно, π -связи менее устойчивы, чем σ -связи.

2. Электроны на π -МО обладают большей подвижностью по сравнению с σ -электронами, т.е. *поляризуемость π -связи значительно выше, чем σ -связи*. Это объясняется тем, что из-за наличия узловой поверхности в π -МО π -электроны в большей степени удалены от ядер связываемых атомов.

3. Осевая симметрия σ -МО определяет возможность проявления особого вида теплового движения - *внутримолекулярного вращения по σ -связям*. Это свойство σ -связей играет важную роль в органической химии, химии природных соединений, физико-химии полимеров. Вследствие отсутствия осевой симметрии у π -МО *вращение по π -связи невозможно без ее разрыва*.

Гибридизация атомных орбиталей. Взаимодействие друг с другом АО одного и того же атома может приводить к их смешению и образованию гибридных орбиталей. Понятие о гибридизации атомов углерода и других элементов широко используется в органической химии и привлекается в тех случаях, когда атом образует большее число связей, чем число неспаренных электронов в его основном состоянии. Необходимо отметить, что гибридные орбитали свойственны только атомам в молекулах, а не свободным атомам.

В процессе гибридизации могут участвовать атомные орбитали разного типа, но более существенный вклад вносят АО, мало отличающиеся по энергии (с одинаковыми значениями главного квантового числа), например, орбитали $2s$ и $2p$ ($n=2$). При этом число гибридных орбиталей равно числу исходных орбиталей.

- Гибридизация АО - это взаимодействие разных по типу, но близких по энергии атомных орбиталей данного атома с образованием гибридных орбиталей одинаковой формы и энергии.

Гибридная орбиталь асимметрична и сильно вытянута по одну сторону от ядра (рис.9). В отличие от

негибридизованных s - или p -орбиталей она имеет одну большую долю (“передняя” доля), которая хорошо образует связи, и малую долю (“задняя” доля), которую обычно даже не рисуют, хотя она и играет роль в некоторых реакциях.

Гибридные АО при взаимодействии с орбиталями различных типов (s -, p -, гибридными АО) обычно дают σ -МО, т.е. σ -связи. Химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, характеризуется более эффективным перекрыванием и поэтому прочнее связи, образованной электронами негибридных орбиталей.

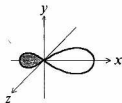
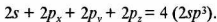


Рис.9. Схематическое изображение гибридной АО, образованной смешением s - и p -орбиталей.

В зависимости от числа участвующих в гибридизации p -атомных орбиталей для элементов II-го и III-го периодов возможны три различных типа гибридизации: sp^3 , sp^2 и sp . Для атомов углерода и азота в различных соединениях характерны sp^3 , sp^2 и sp -гибридные состояния; для атома кислорода - sp^3 и sp^2 ; для галогенов - sp^3 .

sp^3 -Гибридизация (тетраэдрическая). Это состояние характерно для атомов, связанных с четырьмя объектами (под “объектом” понимается атом, атомная группировка или неподеленная пара электронов).

Процесс sp^3 -гибридизации заключается в том, что одна s - и три p -орбитали смешиваются с образованием четырех равноценных sp^3 -гибридных орбиталей. Для элементов II-го периода это можно представить в виде схемы:



sp^3 -Гибридные АО могут участвовать в образовании четырех σ -связей.

В соответствии с законами квантовой механики взаимное пространственное расположение любых орбиталей должно соответствовать минимуму энергии отталкивания электронов, т.е. наибольшему удалению друг от друга. В случае четырех равноценных АО это достигается при их взаимной ориентации под углом $109^{\circ}28'$. Таким образом, sp^3 -гибридизованный атом имеет тетраэдрическое строение, причем ядро атома находится в центре тетраэдра, а оси sp^3 -АО направлены к его вершинам (рис. 10).

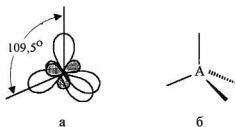


Рис. 10. Строение атома в sp^3 -гибридизованном состоянии:
 а - пространственная ориентация четырех sp^3 -АО;
 б - схематическое изображение

(простые линии изображают оси орбиталей, расположенные в плоскости рисунка; штрихованный клин соответствует АО, направленной за плоскость; сплошной клин изображает АО, расположенную над плоскостью рисунка)

Следует отметить, что правильное тетраэдрическое строение с валентными углами $109^{\circ}28'$ свойственно лишь атомам, имеющим равноценные σ -связи с одинаковыми атомными группировками (CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, NH_4^+ и т.п.). В иных случаях sp^3 -гибридизованные атомы имеют строение неправильного тетраэдра и валентные углы, соответственно, отличаются от угла $109^{\circ}28'$. Наибольшие отличия наблюдаются, когда на гибридной АО имеется неподеленная электронная пара, не участвующая в образовании связи. Отталкивание этой несвязывающей

пары, контролируемой зарядом ядра одного атома, существенно больше, чем отталкивание связывающих пар, находящихся в поле ядер двух атомов. Так, валентный угол связи Н-Н-Н в молекулах аммиака NH_3 и аминов RNH_2 равен примерно 107° , а углы Н-О-Н или Н-О-С в молекулах воды и спиртов - 104° .

Углерод в sp^3 -гибридном состоянии встречается в простом веществе алмазе. Это состояние характерно для насыщенных соединений углерода, азота, кислорода, галогенов и их анионов (рис.11).

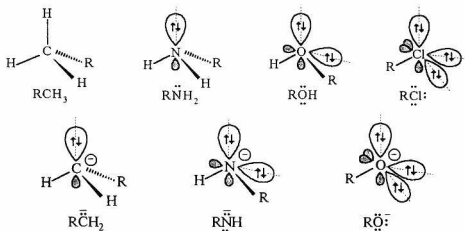


Рис. 11. Строение молекул и ионов, содержащих атомы в sp^3 -гибридизованном состоянии

sp^2 -Гибридизация (плоскостно-тригональная) свойственна атомам, связанным с *тремя* объектами (атомами, атомными группировками или неподеленными электронными парами).

В процессе sp^2 -гибридизации одна s - и две p -орбитали смешиваются, образуя три равноценные sp^2 -гибридные орбитали. Схема этого взаимодействия в случае элементов II-го периода имеет вид:

$$2s + 2p_x + 2p_y = 3(2sp^2).$$

В соответствии с минимумом энергии электронного отталкивания оси sp^2 -АО расположены в одной плоскости под углом 120° (рис 12).

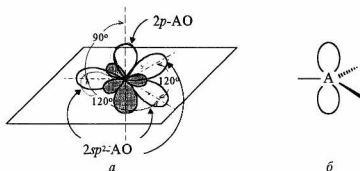


Рис. 12. Структура атома в sp^2 -гибридизованном состоянии:
 а - пространственная ориентация АО;
 б - схематическое изображение

sp^2 -Орбитали могут образовывать три σ -связи. Четвертая орбиталь (p -орбиталь) остается негибридизованной и ориентируется перпендикулярно плоскости расположения гибридных орбиталей. Она участвует в образовании π -связи.

Углерод в sp^2 -гибридном состоянии образует простое вещество графит. Это состояние характерно для соединений С, N, O с двойной связью (рис.13, структуры I-IV), катионов (V) и в определенной степени для свободных радикалов (VI). Кроме того, sp^2 -состояние оказывается выгодным и для атомов с отрицательным зарядом или с неподеленной парой электронов, если такой атом связан с другим sp^2 -гибридизованным атомом (VII).

sp -Гибридизация (линейная) характерна для атомов, связанных с двумя группами или неподеленными электронными парами.

При sp -гибридизации смешиваются одна s - и одна p -орбиталь с образованием двух равноценных sp -гибридных орбиталей. Взаимодействие АО элемента II-го периода происходит по схеме: $2s + 2p_x = 2(2sp)$.

расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис.14).

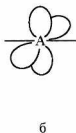
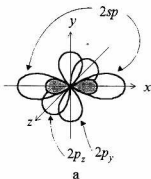
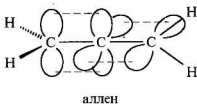
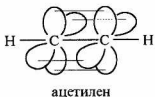


Рис. 14. Строение атома в sp -гибризованном состоянии:

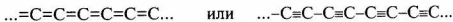
а-пространственная ориентация АО;
б-схематическое изображение

Гибридные sp -АО могут участвовать в образовании двух σ -связей, а p -АО образуют в соединениях две π -связи.

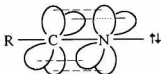
Углерод в sp -гибридном состоянии присутствует в соединениях с тройной связью $R-C\equiv C-R$ (ацетиленовых углеводородах), в соединениях типа $R_2C=C=CR_2$ (алленах):



а также в простом веществе карбине:



Это состояние характерно для азота (наряду с углеродом) в нитрилах $R-C\equiv N$:



Электронная конфигурация атома в различных состояниях и качественное соотношение энергий $1s$, $2s$, $2p$ и гибризованных орбиталей на примере углерода представлены на рис.15.

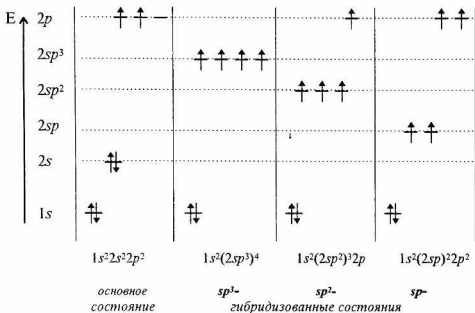


Рис. 15. Распределение электронов по орбиталям у атома углерода в основном и гибризованных состояниях.

Орбитали $2sp^3$, $2sp^2$ и $2sp$ отличаются между собой не только по энергии, но и по форме электронного облака (рис.16). Как показывают квантовомеханические расчеты, эти орбитали имеют различное распределение электронной плотности в области ядра атома, причем размеры “задней” доли гибридной АО уменьшаются с увеличением вклада в гибридизацию s -орбитали.

Вид гибридизации АО оказывает существенное влияние и на электроотрицательность атома. Так, электроотрицательность атома углерода возрастает в ряду: $C_{sp^3} < C_{sp^2} < C_{sp}$. Это связано с тем, что s -орбиталь, благодаря отсутствию

узловой поверхности в области ядра атома, более электроотрицательна, чем p -орбиталь и ее вклад в гибридную орбиталь увеличивается в последовательности:

$$sp^3 (25\%) < sp^2 (33.3\%) < sp (50\%).$$

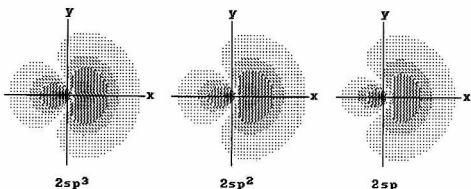


Рис.16. Результаты квантовомеханических расчетов распределения электронной плотности на гибридных орбиталях атома углерода. Вероятность нахождения электрона на орбитали максимальна в наиболее заштрихованной области; пересечение осей координат соответствует положению ядра атома.

Необходимо отметить, что представления о гибридизации АО при образовании химических связей являются только приемом наглядного построения молекулярных орбиталей σ - и π -типов. Имеются и другие квантовомеханические методы, при помощи которых МО строят из негибридизованных АО и получают аналогичные результаты.

3.2.3. Способы изображения электронного и пространственного строения молекул, ионов и радикалов

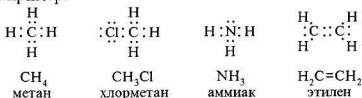
Для понимания свойств химических соединений и процессов с их участием необходимо иметь ясное представление об электронном и пространственном строении молекул и уметь изобразить такое строение графически. С этой целью используются различные

способы, в частности, структуры Льюиса и атомно-орбитальные модели.

Структуры Льюиса отражают распределение электронов в молекуле, ионе или свободном радикале. В этих структурах атом представляют в виде “остова” и внешних (валентных) электронов, изображаемых точками; остов состоит из ядра и внутренних электронов и остается неизменным при всех обычных химических превращениях. Химические изменения затрагивают только валентные электроны. Комбинация из восьми валентных электронов, находящихся в поле ядра атома (кроме водорода), соответствует внешней оболочке инертных газов и рассматривается как весьма стабильная. В случае водорода устойчивой является двухэлектронная оболочка, соответствующая электронной конфигурации гелия.

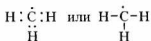
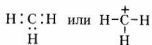
Таким образом, структура Льюиса - это изображение молекулы (иона или свободного радикала), при котором наибольшее возможное число атомов (за исключением водорода) получает восемь внешних электронов (правило октета). Эти структуры называют также октетными формулами.

Например:



Связывающие электронные пары, соответствующие ковалентным связям между атомами, чаще изображают линиями. Несвязывающие электроны (электроны неподделенных пар, неспаренные электроны в свободных радикалах) обозначают точками, формальные заряды в ионах - знаками “+” или “-”:





Формальный заряд Z на атоме A в какой-либо молекуле или частице можно рассчитать по формуле:

$$Z = a + b/2 - n,$$

где a - число валентных электронов, принадлежащих только атому A в структуре Льюиса для данной молекулы;

b - число электронов всех ковалентных связей, образуемых атомом A ;

n - число валентных электронов атома A в свободном состоянии.

Структуры Льюиса используют также для определения формальных зарядов на молекулярных частицах, исходя из того, что *заряд частицы равен сумме всех формальных зарядов на ее атомах.*

Элементы III-го и последующих периодов, имеющие на внешнем валентном уровне относительно низкие по энергии d -орбитали, могут за счет участия этих орбиталей образовывать более 4-х ковалентных связей. В этом случае правило октета теряет свою силу. Например, в соединениях фосфора и серы: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$, $\text{CH}_3-\text{SO}_3\text{H}$ и др.

Структуры Льюиса нашли широкое применение в органической химии. Однако они не дают наглядной информации о пространственном строении молекул. Поэтому в тех случаях, когда необходимо иметь представление не только о распределении электронов, но и о пространственном строении тех или иных частиц, используются *атомно-орбитальные модели*, которые служат основой для построения стереохимических (пространственных) формул молекул.

Атомно-орбитальная модель - это графическое изображение молекулы или атомной группировки на основе квантовохимических представлений о типах и геометрии

атомных орбиталей (в том числе гибризованных), природе их взаимодействия, строении σ - и π -связей. Такое изображение позволяет наглядно показать взаимное расположение ковалентных связей в пространстве, ориентацию орбиталей с неспаренными электронами или с неподеленными парами и, следовательно, оценить возможность их участия в проявлении электронных и пространственных эффектов, определяющих взаимное влияние атомов в органических соединениях. Построение атомно-орбитальной модели молекулы (рис.17) начинают с определения типа гибридизации атомов, входящих в ее состав. Затем, последовательно, учитывая валентные углы, определяемые типом гибридизации, изображают эти атомы и связи между ними. Причем σ -связи обозначают черточками или клиньями в зависимости от их пространственной ориентации. Негибризованные p -АО, в том числе образующие π -связи, рисуют в их обычном виде (в форме восьмерки). Несвязывающие электроны располагают на АО соответствующей формы.

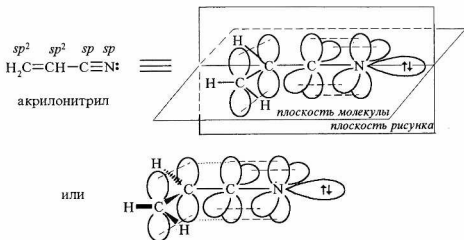


Рис. 17. Построение атомно-орбитальной модели на примере акрилонитрила

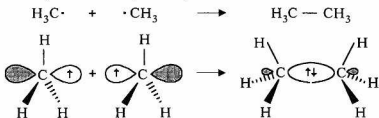
3.2.4. Механизмы образования и разрыва ковалентной связи

Различают два механизма образования ковалентной связи в зависимости от заполненности электронами (0, 1, 2) перекрывающихся АО. При этом характеристики связи не зависят от механизма ее образования.

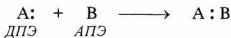
Обменный механизм (коллигация). В образовании связи (МО) участвуют одноэлектронные АО, т.е. каждый из атомов предоставляет в общее пользование по одному электрону:



По этой схеме происходит, например, образование связи С-С при взаимодействии двух свободно-радикальных частиц с непаренным электроном на атоме углерода - метильных радикалов ($\cdot\text{CH}_3$):

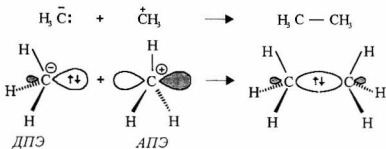


Донорно-акцепторный механизм (координация). Образование связи происходит за счет перекрывания двухэлектронной АО атома-донора пары электронов (ДПЭ) и вакантной орбитали атома-акцептора пары электронов (АПЭ):

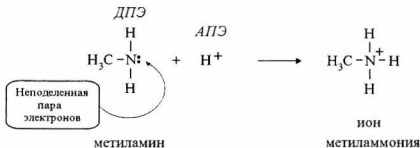


ДПЭ и АПЭ могут быть как ионами, так и электронейтральными частицами.

При взаимодействии ДПЭ и АПЭ, представляющих собой соответственно анион и катион, атомы в образовавшейся связи не имеют зарядов. Например, образование связи С-С в этане при взаимодействии метил-аниона (ДПЭ) и метил-катиона (АПЭ):



Если в качестве ДПЭ выступает электронейтральная частица, а АПЭ является катионом, то в возникшей связи атом-донор приобретает положительный заряд. Примером такого процесса может служить взаимодействие амина RNH_2 с протоном H^+ :



В случае образования связи с участием незаряженных частиц атом-ДПЭ приобретает положительный заряд, а атом-АПЭ - отрицательный. Например, связь кислород-бор в эфирате трифторида бора, возникающая при взаимодействии простого эфира R_2O (ДПЭ) и BF_3 (АПЭ):



С точки зрения теории Льюиса подобные процессы являются *кисотно-основными реакциями*. Причем понятия

“кислота” и “основание” по Льюису отличаются от широко используемой трактовки этих понятий по Бренстеду*.

• Кислота Льюиса - это любое соединение, способное принять электронную пару на незаполненную орбиталь, в результате чего образуется ковалентная связь. Т.е. *кислота Льюиса - акцептор пары электронов*.

Понятие кислотности по Льюису имеет более широкий смысл, т.к. включает в себя не только протонсодержащие, но и *апротонные* кислоты ($ZnCl_2$, $FeBr_3$, BF_3 и т.п.).

• Основание Льюиса - любое соединение, которое обладает несвязывающей (неподеленной) или слабосвязывающей парой электронов (например, π -связи) и которое способно отдавать эти электроны кислоте Льюиса. Следовательно, *основание Льюиса - это донор пары электронов*.

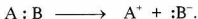
Таким образом, донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи предполагает взаимодействие кислоты Льюиса (АПЭ) и основания Льюиса (ДПЭ).

Разрыв ковалентных связей может осуществляться также двумя способами, обратными указанным механизмам их образования.

Разрыв связи, при котором каждый атом получает по одному электрону из общей пары, называют *гомолитическим* или *гомоллизом*:



Если же электронная пара связи отходит к одному из атомов, то такой распад называют *гетеролитическим* (*гетеролиз*):



В первом случае образовавшиеся из молекулы частицы представляют собой свободные радикалы (частицы с

* Согласно Бренстеду, кислота - это донор протона (например, H^+A^-), а основание - акцептор протона (HO^- , H_3C^- , RO^- , $RCOO^-$, H_2N^+ , Cl^- и т.п.).

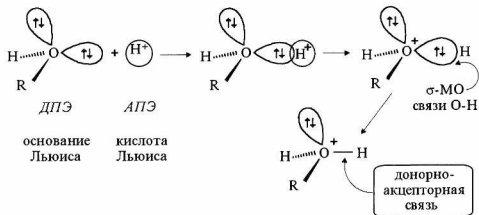
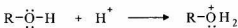
неспаренным электроном) или атомы, а во втором - ионы. Гомолиз предпочтительнее для неполярных связей, а гетеролиз - для полярных.

3.2.5. Донорно-акцепторная связь

Ковалентную связь, образующуюся по донорно-акцепторному механизму, т.е. за счет пары электронов одного из партнеров по связи, часто называют *донорно-акцепторной* или *координационной*.

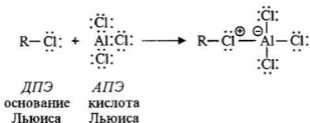
Связь этого типа возникает не только при перекрывании атомных орбиталей ДПЭ и АПЭ. Возможно также перекрывание *занятой* электронами МО какой-либо частицы и *свободной* АО или МО АПЭ. В зависимости от того, какие АО или МО принимают участие в образовании донорно-акцепторной связи, возникают σ - или π -МО.

Примером образования донорно-акцепторной связи может служить протонирование спирта:



В этом случае возникшая донорно-акцепторная связь O-H отличается только способом образования, по свойствам она одинакова с другой ковалентной связью O-H.

Семиполярная связь является разновидностью донорно-акцепторной связи. Образование этой связи происходит при взаимодействии ДПЭ (основания Льюиса) и АПЭ (кислоты Льюиса), не имеющих формальных зарядов. При этом на атоме ДПЭ возникает положительный заряд, а на атоме АПЭ, предоставившего вакантную орбиталь - отрицательный. Например:



Противоположные по знаку заряды на ковалентно-связанных атомах вызывают их электростатическое притяжение (ионную связь).

• Сочетание ковалентной и ионной связей (наличие противоположных зарядов на ковалентно связанных атомах) называют семиполярной связью.

К семиполярным связям относится связь азот-кислород в нитросоединениях:



Семиполярные связи сильно полярны. Соединения, содержащие такие связи, проявляют промежуточные между чисто ковалентными и ионными веществами свойства:

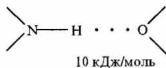
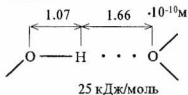
- высокие температуры кипения и плавления,
- низкая упругость пара,
- большие дипольные моменты,
- способность к образованию водородных связей,
- свойства хороших растворителей (если они жидкие) для полярных соединений,
- относительно высокая растворимость в воде.

3.2.6. Водородные связи

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), электронодефицитен и способен взаимодействовать с неподеленной электронной парой другого сильно электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает *водородная связь*, являющаяся разновидностью донорно-акцепторной связи. Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10-40 кДж/моль).

Графически водородная связь изображается тремя точками: $X - H \cdots Y$, где $X-H$ - полярная связь водорода с электроотрицательным атомом X ; Y - донор электронов.

Атом водорода играет роль своеобразного мостика между двумя электроотрицательными атомами. Все три атома лежат на одной прямой, но расстояния между ними различны:



Силы притяжения в данном случае имеют преимущественно электростатический характер, поскольку, с одной стороны, связь $X-H$ полярна и атом водорода в ней *протонизирован* (т.е. имеет повышенный положительный заряд и приближен к состоянию протона H^+), а с другой стороны, электроотрицательный атом Y несет частичный отрицательный заряд:

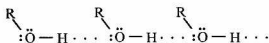


Малые размеры атома водорода позволяют разноименным концам таких диполей сблизиться настолько, что силы притяжения становятся заметными. Никакой другой элемент, обладающий более значительным атомным радиусом, не способен к образованию подобных связей.

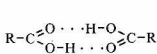
Энергия водородной связи тем больше, чем выше электроотрицательность атома X во фрагменте NH и, соответственно, чем больше протонизирован атом водорода. Хотя водородная связь существенно слабее других химических связей, она представляет собой один из самых сильных типов диполь-дипольного взаимодействия.

Водородные связи влияют на физические (температуры кипения и плавления, вязкость, плотность, спектральные характеристики) и химические (кислотно-основные) свойства соединений.

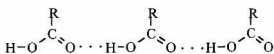
Различают *межмолекулярные* и *внутримолекулярные* водородные связи. Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию органических молекул. Например:



Ассоциация молекул спирта



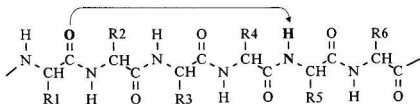
Образование димеров
карбоновых кислот



Ассоциация молекул
карбоновых кислот

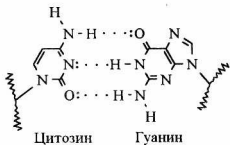
Температуры кипения и плавления таких веществ значительно выше, чем у соединений с аналогичной молекулярной массой, но не ассоциированных за счет водородных связей. Так, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ кипит при температуре $+78,3^\circ\text{C}$, а диметиловый эфир CH_3OCH_3 лишь при -24°C .

Водородные связи играют важную роль в формировании пространственной структуры биополимеров - белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот. Так, вторичная структура белка в форме α -спирали обусловлена образованием внутримолекулярных водородных связей между атомом кислорода каждого первого и атомом водорода NH-группы каждого пятого α -аминокислотного остатка в полимерной цепи:



Другая разновидность вторичной структуры белков - β -форма (или форма "складчатого листа") - формируется за счет межцепных водородных связей.

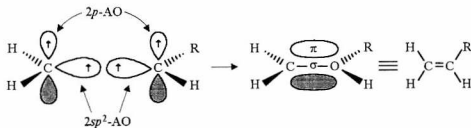
Строение ДНК в форме двойной спирали объясняется образованием водородных связей между азотистыми основаниями, принадлежащими двум разным цепям. Например, между основаниями цитозином и гуанином могут возникнуть три водородных связи:



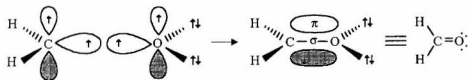
3.2.7. Кратные связи

Встречающиеся в органических соединениях кратные связи (двойные, например: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{R}-\text{HC}=\text{O}$ или тройные: $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ и т.п.) являются результатом обобществления более, чем одной пары электронов двумя атомами. Обобществление *двух* пар электронов происходит путем взаимодействия двух пар АО: одна пара АО перекрывается по σ -, а другая - по π -типу. В σ -перекрывании могут принимать участие гибридные АО. π -Перекрывание свойственно только негибридизованным p -АО. Поэтому подобное взаимодействие возможно лишь для sp^2 -гибридизованных атомов, имеющих одну негибридную p -орбиталь. Возникновение двух связывающих молекулярных орбиталей (σ -МО и π -МО) определяет образование *двойной связи*, являющейся комбинацией одной σ - и одной π -связей.

Например, образование двойной связи $\text{C}=\text{C}$ можно представить в виде следующей схемы:

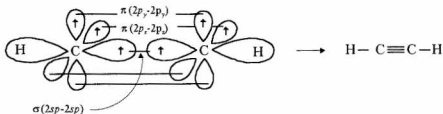


Аналогично происходит образование двойной связи $\text{C}=\text{O}$:



Следует отметить, что в обычных химических формулах как σ -, так и π -связи обозначаются черточками без учета различий между ними.

Для обобществления *трех* электронных пар необходимо взаимодействие трех пар АО. Причем одна из этих пар должна перекрываться по σ -, а две других - по π -типу; оба π -перекрывания осуществляются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Это достигается при условии *sp*-гибридизации атомов - партнеров по связи. Образование трех связывающих МО (одной σ -МО и двух π -МО) соответствует *тройной связи*, сочетающей в себе одну σ - и две π -связи:



3.2.8. Делокализованные связи. Сопряжение

Среди органических соединений весьма многочисленны случаи, когда чередование одинарных и кратных связей в молекуле, либо соседство кратной связи и атома с неподеленной электронной парой, неспаренным электроном или с вакантной орбиталью, приводит к отклонению от целочисленности этих связей. В связи с этим следует различать понятия "локализованные связи" и "делокализованные связи".

Локализованной называют ковалентную связь, электроны которой находятся в поле двух ядер связываемых атомов, т.е. на двухцентровой МО.

Делокализованная связь - это ковалентная связь, молекулярная орбиталь которой охватывает более двух атомов. В этом случае связывающие электроны находятся в поле действия нескольких атомных ядер и занимают многоцентровые молекулярные орбитали.

Необходимо отметить, что согласно методу МО ЛКАО, любая молекулярная орбиталь, рассматриваемая

как линейная комбинация всех атомных орбиталей, является многоцентровой для молекулы, содержащей более двух атомов. То есть все связи, кроме связей в двухатомных молекулах, теоретически являются делокализованными. Однако, наибольшее влияние на свойства молекул оказывает делокализация только π -связей, что обусловлено подвижностью π -электронов. Поэтому в качестве делокализованных связей в органической химии практически всегда рассматриваются π -связи.

Локализованные π -связи характерны для молекул, содержащих *изолированные* кратные связи (т.е. разделенные не менее, чем двумя одинарными связями, как, например, в молекуле $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

π -Связь является делокализованной, если она входит в непрерывную последовательность, содержащую более двух sp^2 - и/или sp -гибридизованных атомов.

Основным условием делокализации π -связей является возможность *π -перекрывания* атомных орбиталей нескольких атомов. Для этого необходимо, чтобы, во-первых, ядра участвующих в делокализации атомов лежали в одной плоскости (условие копланарности); и во-вторых, оси перекрывающихся АО были параллельны или почти параллельны (иначе боковое перекрывание АО невозможно).

Последовательное π -перекрывание АО нескольких атомов приводит к делокализации (рассредоточению) π -электронов и отклонению от целочисленности связей. Подобное явление называют *эффектом сопряжения* или *мезомерии* (от греч. mesos - средний).

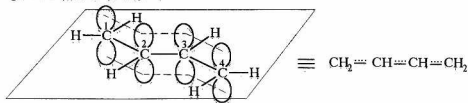
• Эффект сопряжения - это выравнивание (делокализация) связей и зарядов в молекуле, ионе, радикале по сравнению с идеальной, но несуществующей структурой, отражаемой классической формулой с целочисленными связями.

Группа атомов, на которые распространяется этот эффект, называется сопряженной системой. Система сопряжения может быть открытой или замкнутой и содержать не только атомы углерода, но и гетероатомы.

В зависимости от типа перекрывающихся орбиталей различают несколько разновидностей сопряжения: π, π -, p, π -, σ, π - и p, σ -сопряжение.

π, π -Сопряжение характерно для молекул с чередующимися одинарными и кратными связями.

Примером системы с открытой цепью π, π -сопряжения служит молекула бутадиена-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, строение которой можно представить с помощью атомно-орбитальной модели:



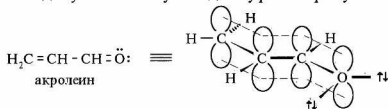
Все атомы углерода в данной молекуле находятся в sp^2 -гибризованном состоянии. В соответствии с этим все углы между σ -связями практически равны 120° , т.е. σ -остов имеет плоское строение. Следовательно, все атомы молекулы лежат в одной плоскости и система копланарна. Негибризованные p -АО углерода, ориентированные перпендикулярно плоскости молекулы и параллельно друг другу, способны к π -перекрыванию. При этом перекрывание происходит не только между атомами C1-C2 или C3-C4, но и между центральными атомами C2-C3. Четыре π -электрона делокализованы по всей системе сопряжения и каждая из четырех π -МО охватывает все атомы углерода. По этой причине связи в молекуле бутадиена нецелочисленны: порядок связи C1-C2 или C3-C4 меньше 2 (1,894), а связи C2-C3 - больше 1 (1,447).

Таким образом, классическая структурная формула с целочисленными связями не отображает истинного

состояния связей в сопряженной системе. Для устранения этого противоречия с классической теорией химического строения, согласно которой в структурной формуле соединения *каждая валентная черта представляет собой целую связь*, в сопряженных системах принято изображать валентной чертой лишь σ -связи, а делокализованные (нецелочисленные) π -связи - пунктирной линией.

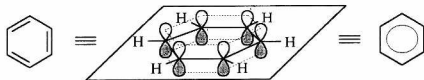
К π, π -сопряженным системам с гетероатомом в цепи относятся соединения, содержащие структурный фрагмент $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{X}$, где X - O, S, NH, NR и т.п.

Например, в молекуле акролеина цепь сопряжения включает четыре sp^2 -гибридизованных атома (три атома углерода и один атом кислорода), каждый из которых вносит в единую π -систему по одному p -электрону:



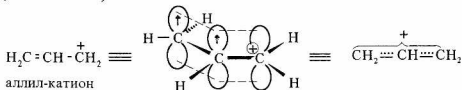
При этом неподеленные электронные пары атома кислорода, находясь на sp^2 -гибридизованных АО, ориентированных перпендикулярно относительно p -АО, в сопряжении не участвуют.

Замкнутая цепь π, π -сопряжения характерна для циклов, построенных из последовательно связанных sp^2 -гибридизованных атомов. Примером соединения с этим типом сопряжения является бензол C_6H_6 :

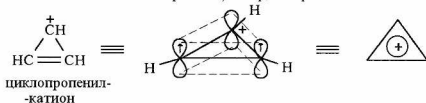


В циклических системах делокализованные связи обычно изображаются сплошным кружком.

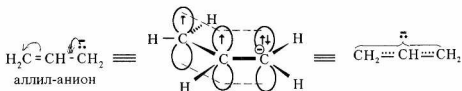
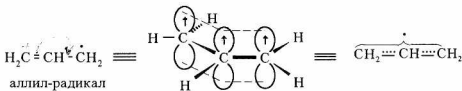
p, π-Сопряжение наблюдается в копланарной системе, если кратная связь соседствует с атомом, имеющим *p*-орбиталь. Эта орбиталь может быть вакантной (например, в аллил-катионе или циклопропенил-катионе), заселенной одним электроном (аллил-радикал), или двумя электронами (аллил-анион):



система с открытой цепью p, π-сопряжения

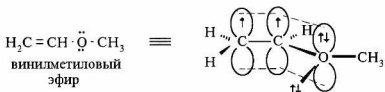


система с замкнутой цепью p, π-сопряжения

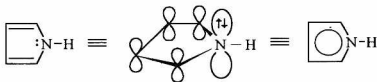


В результате перекрывания *p*-орбиталей трех *sp*²-атомов углерода образуется делокализованная трехцентровая связь, содержащая два (в аллил- и циклопропенил- катионах), три (в аллил-радикале) и четыре (в аллил-анионе) электрона, соответственно.

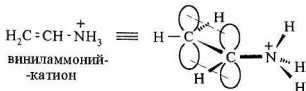
Представителями *p,π-сопряженных систем с гетероатомом в цепи* являются соединения, содержащие структурный фрагмент $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}$, где Y - гетероатом, имеющий неподеленную пару электронов (Cl, O, N и др.). В этом случае для гетероатома Y, по-видимому, более благоприятна тригональная геометрия, свойственная sp^2 -гибридизации (в отличие от sp^3 -состояния таких атомов в несопряженных молекулах). Электроны неподеленной пары (*n*-электроны), находясь на *p*-АО, эффективнее участвуют в делокализации за счет лучшего π -перекрывания *p*-орбиталей по сравнению с sp^3 -АО. Так, в молекуле винилметилового эфира делокализованная трехцентровая связь образуется путем перекрывания двух *p*-АО sp^2 -гибридизованных атомов углерода и *p*-орбитали кислорода, содержащей пару *n*-электронов:



Примером участия гетероатома в циклической системе *p,π-сопряжения* может служить молекула пиррола:



Следует иметь в виду, что не всегда гетероатом, связанный с sp^2 - или sp -гибридизованными атомами, может участвовать в системе сопряжения. Если гетероатом в состоянии sp^3 -гибридизации несет положительный заряд, то он не способен вступать в сопряжение, т.к. не имеет ни свободных электронов, ни вакантной орбитали, например:

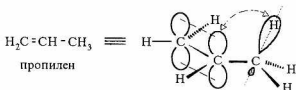


Образование сопряженных систем - энергетически выгодный процесс, так как при этом увеличивается степень перекрывания орбиталей и происходит делокализация π -, p - и n -электронов. Поэтому сопряженные системы обладают повышенной термодинамической устойчивостью. Они содержат меньший запас внутренней энергии и в основном состоянии занимают более низкий энергетический уровень по сравнению с несопряженными системами. По разнице этих уровней можно количественно оценить степень термодинамической устойчивости сопряженного соединения, т.е. его *энергию сопряжения* (энергию делокализации). Для бутадиена-1,3 она невелика и составляет около 15 кДж/моль. С увеличением длины сопряженной цепи энергия сопряжения и, соответственно, термодинамическая устойчивость соединения возрастает. В еще большей степени увеличивается термодинамическая стабильность некоторых циклических сопряженных систем, имеющих в замкнутой системе сопряжения определенное число электронов*. В частности, бензол обладает большей термодинамической устойчивостью, чем его ациклический аналог гексатриен-1,3,5 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

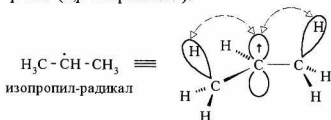
Особое место занимает такая разновидность электронных взаимодействий, как σ, π - и σ, p -сопряжение. Дело в том, что в некоторых несопряженных системах могут иметь место слабые взаимодействия электронов, которые интерпретируются как их делокализация. К таким

* Повышенной термодинамической устойчивостью обладают плоские циклические сопряженные системы, содержащие $(4n+2)$ π -электронов, где n -целое число (Правило Хюккеля).

взаимодействиям относят перекрывание σ -МО связи С-Н с π -МО кратной связи (σ, π -сопряжение):

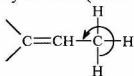


или с p -АО (σ, p -сопряжение):

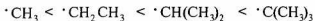


Делокализация с участием σ -электронов связи С-Н называется также *сверхсопряжением* (гиперконъюгацией).

В наибольшей степени сверхсопряжение характерно для метильной группы CH_3 . Значительно меньше эффект групп CH_2R и CHR_2 . Графически этот эффект обозначается изогнутой стрелкой, охватывающей С-Н связи и направленной в сторону π -связи (или к атому с p -АО):



Сверхсопряжение в существенной степени определяет стабильность свободных радикалов и карбокатионов (за счет делокализации неспаренного электрона или заряда). Именно этим фактором, в частности, объясняется увеличение устойчивости радикалов в ряду:



Все разновидности сопряжения (табл.3) играют важную роль в передаче взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений.

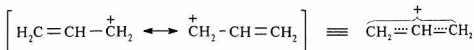
Таблица 3. Типы сопряжения в молекулах $R_2C=CR-Z$

Z	Сопряжение	Z	Сопряжение
$>C=C<$	$\pi, \pi -$	$>C^-$	$p, \pi -$
$>C=O$	$\pi, \pi -$	$-OR$	$p, \pi -$
$>C=N-$	$\pi, \pi -$	$-SR$	$p, \pi -$
$>C=S$	$\pi, \pi -$	$-NH_2, -NR_2$	$p, \pi -$
$>P=O$	$\pi, \pi -$	$-O^-$	$p, \pi -$
$-C\equiv C-$	$\pi, \pi -$	$-S^-$	$p, \pi -$
$-C\equiv N$	$\pi, \pi -$	$-NH^-$	$p, \pi -$
$>C^+ -$	$p, \pi -$	$-Hal$	$p, \pi -$
$>C^* -$	$p, \pi -$	$-CH_3$	$\sigma, \pi -$

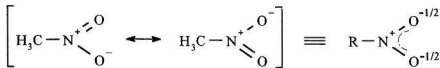
Концепция резонанса. Строение сопряженных молекул, (свободных радикалов, ионов) нельзя отразить одной классической структурной формулой с целочисленными связями. Для решения этой проблемы используется теория резонанса (мезомерии).

Согласно этой теории (Л.Полинг, К.Ингольд) реальная молекула или частица описывается *набором* определенных, так называемых, *резонансных структур*, которые отличаются друг от друга только распределением электронов. Резонансные структуры (называемые также мезомерными, предельными, граничными или каноническими) изображаются в виде формул Льюиса (см. 3.2.3). Реальное распределение электронов в сопряженной системе не соответствует ни одной из них, а представляет нечто промежуточное между ними. Наложение резонансных структур указывается специальным символом теории резонанса - двусторонней (резонансной) стрелкой.

Например:



резонансные структуры аллил-катиона



резонансные структуры нитрометана

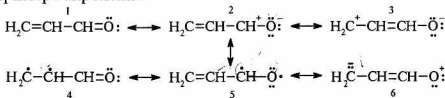
Энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из отдельных резонансных структур за счет делокализации электронов.

Наибольший вклад в основное состояние вещества вносят резонансные структуры с наименьшей энергией. Их называют существенными или основными структурами.

Наименьшей энергией обладают такие резонансные структуры сопряженной системы, которые:

- включают наибольшее число π -связей;
- имеют отрицательный заряд на наиболее электроотрицательном атоме, а положительный - на наименее электроотрицательном;
- отличаются наибольшим расстоянием между одноименными зарядами и наименьшим между разноименными.

Эти положения могут быть проиллюстрированы на примере акролеина:



Вклад резонансных структур в основное состояние акролеина уменьшается в ряду:

$$1 > 2 > 3 \gg 5 > 4 \gg 6,$$

что соответствует порядку увеличения их энергии (уменьшения стабильности). Структуры 4, 5 и 6 являются несущественными и обычно не рассматриваются.

Энергия основного состояния все же меньше, чем энергия любой существенной структуры. Разность между

этими энергиями называют энергией делокализации (резонанса, мезомерии). Эта энергия тем выше, а энергия основного состояния тем ниже (вещество устойчивее), чем больше число резонансных структур с равным запасом энергии.

3.3. Взаимное влияние атомов в органических соединениях

Положение классической теории химического строения А.Бутлерова о взаимном влиянии атомов является одним из ключевых в органической химии. Современная интерпретация этого положения, основанная на квантовохимических представлениях о строении атома, природе и свойствах химической связи, электронном и пространственном строении органических молекул, приводит к заключению о том, что взаимное влияние атомов в молекулах, ионах и свободных радикалах осуществляется посредством *электронных и пространственных эффектов*. Понимание этих эффектов позволяет оценить реакционную способность органических соединений, исходя из их строения, и, таким образом, предсказать ход и результаты планируемых реакций.

3.3.1. Электронные эффекты заместителей

Смещение электронной плотности в молекуле под влиянием определенных групп атомов (заместителей) называют *электронными эффектами* этих заместителей.

В зависимости от направления смещения облака электронной плотности в молекуле R-Z (где Z - заместитель, а R - углеводородный фрагмент) заместители подразделяются на *электронодонорные* и *электроноакцепторные*.

- Электронодонорные заместители - атомы или атомные группировки, повышающие электронную плотность на остальной части молекулы или на ее реакционном центре.

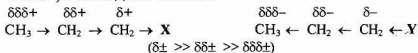
Заместители этого типа увеличивают отрицательный заряд на остатке молекулы R или на реакционном центре, стабилизируют катионы и увеличивают скорость реакции, если на самой медленной (лимитирующей) стадии, образуется катион. Напротив, они уменьшают скорость реакции, если на лимитирующей стадии образуется анион.

- Электроноакцепторные заместители - атомы и группы атомов, понижающие электронную плотность на связанном с ним углеводородном фрагменте или на реакционном центре.

Такие заместители увеличивают положительный заряд на остальной части молекулы, стабилизируют анионы и соответственно влияют на скорость реакции.

Различают два основных вида электронных влияний заместителей: индуктивный (*I*) и мезомерный (*M*) эффекты. В зависимости от того, в какую сторону смещаются электроны - от заместителя или к заместителю - различают, соответственно, положительные (+*I*, +*M*)- и отрицательные (-*I*, -*M*)-эффекты.

Индуктивный эффект (*I*-эффект). Известно, что полярная ковалентная связь образуется между атомами с различной электроотрицательностью. Наличие в молекуле полярной σ -связи вызывает поляризацию ближайших двух - трех σ -связей и ведет к возникновению частичных зарядов ($\delta+$ или $\delta-$) на соседних атомах.



Таким образом, заместители (X или Y) вызывают поляризацию не только "своей", но и соседних связей. Такой вид передачи влияния атомов, приводящий к поляризации ковалентных связей и индуцированию зарядов на атомах, называется индуктивным (индукционным) эффектом.

- Индуктивный эффект - передача электронного влияния заместителей по цепи σ -связей, обусловленного различиями в электроотрицательности атомов.

Индуктивный эффект из-за слабой поляризуемости σ -связей быстро затухает с удалением от заместителя и через три-четыре связи в цепи становится практически равным 0. Направление I -эффекта заместителя качественно оценивается путем сравнения со стандартом - атомом водорода, индуктивный эффект которого принят за 0. Графически действие I -эффекта изображают прямой стрелкой, совпадающей с положением валентной черточки и направленной острием в сторону более электроотрицательного атома, что соответствует направлению смещения электронов.

Заместитель (X), притягивающий электронную плотность σ -связи сильнее, чем атом водорода, проявляет *отрицательный* индуктивный эффект ($-I$ -эффект). Такие заместители в целом снижают электронную плотность на связанных с ними атомах и поэтому являются *электроакцепторными*. К ним относятся многие функциональные группы (галогены, OH, NH₂, NO₂, C=O, COOH и др.), ненасыщенные группировки (например, CH=CHR) и катионы.

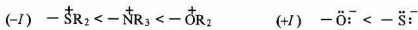
/ Если заместитель (Y) по сравнению с атомом водорода смещает электронную плотность σ -связи от себя в сторону атома углерода цепи, то он проявляет *положительный* индуктивный эффект ($+I$ -эффект). Такие заместители ведут к повышению электронной плотности в цепи и являются *электронодонорными*. К их числу относятся алкильные группы (CH₃, C₂H₅ и т.д.), металлы и анионы.

Часто собственно индукционный эффект - поляризацию молекулы вдоль σ -связей под влиянием заместителя - отделяют от так называемого *эффекта поля*. Под последним понимают поляризацию, возникающую вследствие воздействия заместителя через пространство или

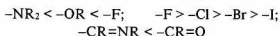
через растворитель. Однако экспериментально эти эффекты разделить весьма трудно.

Для определения знака и величины I -эффекта заместителей существует ряд правил.

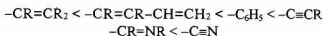
Правило 1. Величина I -эффекта растет с увеличением заряда заместителя:



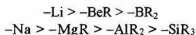
Правило 2. $-I$ -эффект тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:



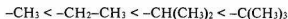
Правило 3. Непредельные заместители вызывают $-I$ -эффект, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности заместителя:



Правило 4. $+I$ -эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:



Правило 5. Благодаря хоть и небольшой полярности связи С-Н алкильные группы проявляют $+I$ -эффект:



В $+I$ -эффекте *трет*-бутильной группы $-C(CH_3)_3$ суммируются полярности 9 связей С-Н.

Мезомерный эффект (M -эффект) В отличие от несопряженных соединений, в которых влияние заместителей передается посредством индуктивного эффекта по σ -связям, в сопряженных системах в передаче электронного влияния основную роль играют π -электроны делокализованных ковалентных связей. Эффект,

проявляющийся в смещении электронной плотности делокализованной (сопряженной) π -системы, называют мезомерным (резонансным) или эффектом сопряжения.

• Мезомерный эффект - передача электронного влияния заместителей по сопряженной π -системе.

Данный эффект отмечается лишь в том случае, если заместитель связан с sp^2 - или с sp -гибридизованным атомом и сам является участником сопряженной системы. Заместитель может вносить в систему сопряжения π -связь ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$ и др.), неподеленную пару электронов гетероатома (галогены, группы NH_2 , NHR , NR_2 , OH , OR и др.), вакантную или заполненную одним, либо двумя электронами p -орбиталь.

В отличие от индуктивного, мезомерный эффект передается по системе сопряженных связей на значительно большее расстояние, благодаря подвижности электронов в π -системе.

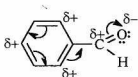
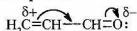
Заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе, проявляют положительный мезомерный эффект и являются электронодонорными. $+M$ -эффектом обладают заместители, содержащие атомы с неподеленной парой электронов или целым отрицательным зарядом, и способные к передаче пары электронов в общую сопряженную систему.

$-M$ -эффект проявляют заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе, т.е. электроноакцепторные заместители. К ним относятся ненасыщенные группировки ($-CH=CH_2$, $>C=O$, $>C=NR$, $-N=O$, $>S=O$, $-C\equiv CH$, $-C\equiv N$, $-C_6H_5$), а также положительно заряженные атомы, имеющие вакантную p -орбиталь ($^+CH_3$, $^+C(CH_3)_3$ и др.).

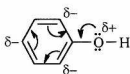
При определении направления смещения электронной плотности и, соответственно, знака M -эффекта целесообразно использовать атомно-орбитальные модели, позволяющие оценить возможности π -перекрывания АО и участия тех или иных электронов в системе сопряжения.

Графически смещение электронной плотности обозначается изогнутыми стрелками, начало которых показывает, какие p - или π -электроны смещаются, а конец - связь или атом, к которым они смещаются.

В приведенных ниже примерах показано проявление отрицательного M -эффекта карбонильной группы $>C=O$ в акролеине и бензальдегиде, а также $+M$ -эффекта гидроксигруппы $O-H$ в феноле.



бензальдегид



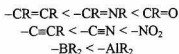
фенол

Величина и знак мезомерного эффекта заместителей определяются на основании следующих правил.

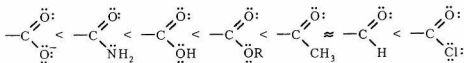
Правило 1. Величина M -эффекта растет с увеличением заряда заместителя. Ионы проявляют поэтому наиболее сильный M -эффект:



Правило 2. $-M$ -эффект заместителей тем сильнее, чем больше электроотрицательность имеющих в заместителе элементов:

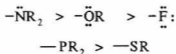


Правило 3. $-M$ -эффект заместителей тем сильнее, чем меньше их внутренняя мезомерия (делокализация электронов), например:

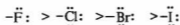


Группа C=O в этом случае связана с группировками, +M-эффект которых в ряду O⁻, NH₂, OH, OR уменьшается и, наконец, для CH₃ и H - равен нулю. В хлорацильной группе -C(O)Cl атом хлора проявляет +M-эффект, однако он значительно слабее -I-эффекта (т.к. мезомерное взаимодействие невелико вследствие относительно малой степени перекрывания существенно различающихся орбиталей - 2p-АО sp²-гибридизованного атома углерода и 3p-АО хлора).

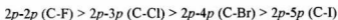
Правило 4. +M-эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность гетероатома, входящего в его состав:



Исключение составляют галогены:

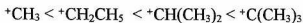


Причина этого явления заключается в том, что эффективность перекрывания 2p-АО sp²-гибридизованного углерода уменьшается с увеличением различий с p-орбиталями галогенов:

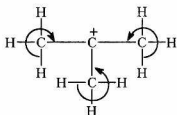


К разновидности положительного мезомерного эффекта относят и довольно слабое электронное взаимодействие - *эффект сверхсопряжения* (см. 3.2.8), проявляемый метильной группой CH₃ (в меньшей степени CH₂R и CHR₂), по отношению к π-системе (σ,π-сопряжение) или к атому с p-орбиталью (p,σ-сопряжение). Хотя сверхсопряжение является слабым электронным эффектом, его роль в стабилизации вторичных и, тем более, третичных свободных радикалов и карбокатионов за счет делокализации электронов весьма значительна.

Так, например, устойчивость карбокатионов возрастает в ряду:

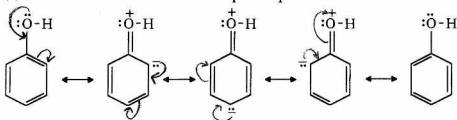


Наибольшая стабильность *трет.*бутил-катиона $^+\text{C}(\text{CH}_3)_3$ объясняется не только действием $+I$ -эффекта большего числа CH_3 -групп, но и делокализацией положительного заряда в результате σ, p -сопряжения, охватывающего три σ -МО связями C-H (по одной от каждой группы CH_3):



Для оценки влияния мезомерного эффекта заместителя на остальную часть молекулы и определения ее реакционного центра широко используется теория резонанса, в соответствии с которой строение молекулы представляется набором резонансных структур, отражающих распределение электронов (см. 3.2.8).

Например, в случае фенола основное состояние может быть представлено пятью существенными структурами, которые не только показывают, что группа OH проявляет по отношению к бензольному кольцу $+M$ -эффект, но и дают возможность установить места наибольшей локализации зарядов, т.е. те реакционные центры, по которым будет идти атака тем или иным полярным реагентом:



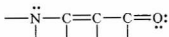
Опыт показывает, что начинающие изучать органическую химию часто с большим трудом справляются с написанием необходимого набора резонансных структур. В этой связи можно рекомендовать придерживаться следующего порядка действий.

1. Установите, какой тип сопряжения (π, π - или p, π -) реализуется в рассматриваемой молекуле, используя ее атомно-орбитальную модель (см. 3.2.3). Это позволит определить, какие атомы входят в π -систему и могут ли n -электроны гетероатома участвовать в сопряжении.

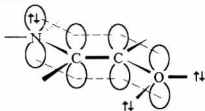
2. Исходя из электроотрицательности атомов, определите направление смещения электронов в π -системе, и покажите это смещение изогнутыми стрелками, отражающими положительный или отрицательный M -эффект заместителя.

3. Изобразите резонансные структуры (формулы Льюиса), придерживаясь "режиссерских указаний", даваемых стрелками смещения электронов и соблюдая правило октета.

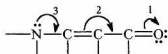
Например, система



может быть представлена в виде следующей атомно-орбитальной модели:

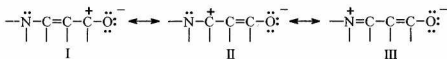


В данном случае сопряжение группы $\text{C}=\text{O}$ осуществляется по π, π -типу и n -электроны кислорода в нем не участвуют. С другой стороны, неподеленная электронная пара азота способна вступать в p, π -сопряжение. Смещение электронной плотности происходит по схеме:



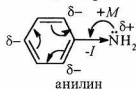
Здесь кислород как более электроотрицательный элемент вызывает смещение электронов π -связи на себя (стрелка 1). Это приводит к дальнейшему сдвигу электронов в системе в соответствии со стрелками 2 и 3 (иногда подобные сопряженные системы сравнивают с электрическим проводником, а смещение электронов - с электрическим током).

Теперь, если выполнить "указание" стрелки 1, то получим структуру I; затем, учитывая суммарное действие стрелок 1 и 2, можно перейти к структуре II; и наконец, действие стрелок 1, 2 и 3 приводит к структуре III:



При оценке влияния заместителей на распределение электронной плотности в молекуле, ионе или радикале необходимо учитывать результирующее действие индуктивного и мезомерного эффектов, которые могут иметь противоположные знаки (особенно, если заместитель содержит гетероатом с неподеленной электронной парой).

Например, в молекуле анилина аминогруппа NH_2 одновременно проявляет $-I$ -эффект (за счет большей электроотрицательности атома азота по сравнению с углеродом) и $+M$ -эффект (за счет участия неподеленной пары электронов в системе π -сопряжения):



Здесь аминогруппа является электронодонорным заместителем, т.к. преобладает более сильный +M-эффект. Отрицательный I-эффект относительно слаб (невелика разница в электроотрицательностях азота и углерода), а делокализация свободной электронной пары азота весьма значительна вследствие довольно эффективного p, π -перекрывания. Аналогичная ситуация характерна для групп NHR , NR_2 , OH , OR . В случае галогенов, напротив, преобладает -I-эффект, поскольку, кроме максимально электроотрицательного фтора (очень сильный -I-эффект), p -АО других атомов этой группы не способны к эффективному взаимодействию с p -АО углерода (см. правило 4 для определения величины M-эффекта).

Следует иметь в виду, что знак электронного эффекта того или иного заместителя является относительным и зависит от того, с каким атомом связан данный заместитель. Так, если алкильная группа ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и т.п.) соединена ковалентной связью с металлом (например, в метилмагнийхлориде CH_3MgCl), то она проявляет -I, а не +I-эффект ($\text{H}_3\text{C} \leftarrow \text{MgCl}$).

Электронные эффекты некоторых заместителей Z в молекулах типа R-Z (где R - углеводородный фрагмент) представлены в таблице 4.

3.3.2. Пространственные (стерические) эффекты

Помимо электронных эффектов заместители оказывают влияние на реакционную способность соединений также и вследствие того, что имеют определенные размеры в пространстве. Такое влияние, как правило, тем больше, чем ближе расположен соответствующий заместитель к реакционному центру молекулы.

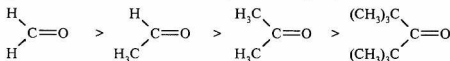
Пространственные (стерические) эффекты определяют доступность реакционных центров в молекуле.

Таблица 4. Электронные эффекты некоторых заместителей

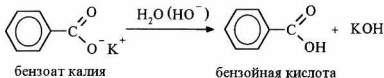
З а м е с т и т е л ь	Электронные эффекты	
	индуктивный	мезомерный
Алкильные группы (R)	+I	слабый +M*
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	-I	+M
-OH	-I	+M
-OR	-I	+M
Галогены	-I	+M
-NO ₂	-I	-M
-COOH	-I	-M
-SO ₃ H	-I	-M
>C=O	-I	-M

* если алкильная группа содержит С-Н-связи, способные к сверхсопряжению.

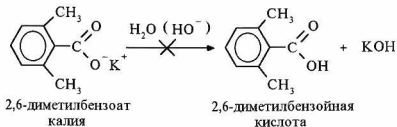
С одной стороны, объемные группы могут пространственно блокировать реакционный центр и снижать реакционную способность молекулы. Так, скорость реакции присоединения по связи С=О убывает в ряду:



Эффект пространственного экранирования реакционного центра соседними СН₃-группами проявляется и в реакции щелочного гидролиза бензоатов калия. В отличие от незамещенного бензоата калия, реагирующего с образованием бензойной кислоты:

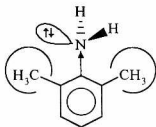


реакция с 2,6-диметилбензоатом калия не происходит:



С другой стороны, известны случаи, когда взаимное отталкивание объемных заместителей приводит к возникновению в молекуле дополнительного напряжения и способствует повышению ее реакционной способности.

Кроме того, объемные заместители могут создавать стерические препятствия мезомерии. Из принципа максимального перекрывания следует, что наибольший *M*-эффект наблюдается, когда атомы, участвующие в сопряжении, лежат в одной плоскости, а орбитали с неподеленными электронными парами электронов ориентированы перпендикулярно плоскости атомов сопряженной системы (система копланарна). Если же заместитель выходит из плоскости сопряжения с изменением ориентации своей АО, содержащей *n*-электроны, то говорят о наличии стерических препятствий мезомерии, например:



Пространственное воздействие двух CH_3 -групп выводит аминогруппу NH_2 из плоскости бензольного кольца, вследствие чего ее $+M$ -эффект практически не может проявиться. Поэтому в данном случае аминогруппа реализует преимущественно $-I$ -эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В изложенном выше учебном материале показано, что электронное и пространственное строение органических соединений, а также механизмы передачи взаимного влияния атомов определяются характером химической связи, который в свою очередь зависит от электронного строения образующих ее атомов и типа взаимодействия их атомных орбиталей.

Изучение с помощью компьютерного комплекса этих узловых вопросов теоретической органической химии предусматривает формирование у студентов базы для дальнейшего более эффективного освоения органической химии как одной из наиболее сложных учебных дисциплин в химическом и биологическом образовании.

С этой целью предлагается дидактически обоснованная последовательность освоения учебного материала: знакомство с теорией по данному пособию и методическим указаниям [5]; осмысление и закрепление теоретического материала с помощью автоматизированного курса; учебное исследование строения атома и химической связи на математических моделях прикладных программ*. Такой комплексный подход, как показывает опыт использования подобных методических и программно-информационных средств на кафедре органической химии СГУ [6,7], в СГАУ и других учебных заведениях [4], позволяет достаточно эффективно освоить учебный материал и кратчайшим путем перейти от уровня знакомства с теорией до применения знаний в нетиповых ситуациях.

* Рекомендуется также проведение учебных исследований электронного и пространственного строения различных органических молекул на основе квантовомеханических расчетов с помощью программы *HyperChem* (Hypercube, Inc. and Autodesk, Inc.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Терней А.* Современная органическая химия (в двух томах). М.: Мир, 1981.-678с, 651с.
2. *Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х.* Органическая химия. М.: Химия, 1979.-832 с.
3. *Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И.* Биоорганическая химия. 2-е изд. М.: Медицина, 1991.-527 с.
4. *Соловов А.В.* Проектирование компьютерных систем учебного назначения. Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет, 1995.-138 с.
5. *Лосев В.Ю., Дерябина Г.И.* Компьютерное моделирование атомных и молекулярных орбиталей. Самара: Самарский университет, 1996.-33 с.
6. *Дерябина Г.И.* Сополимеризация - комплекс по химии полимеров. Самара: Самарский университет, 1994.-53 с.
7. *Дерябина Г.И., Соловов А.В.* Компьютерный учебный комплекс "Высокомолекулярные соединения". Самара: Самарский университет, 1997.-22 с.

Рекомендации по поддержанию и эксплуатации программно-информационного обеспечения

1. Установка

Устанавливается на жесткий диск, кроме утилит JOU_SAVE.EXE, JOU_ANAL.EXE, JOU_UTIL.DOC, которые в большинстве случаев используются с ГМД. Все компоненты комплекса (инструментальная среда для пользователей, АУК) размещаются в одной директории.

Необходимый объем памяти на жестком диске примерно 3.5 Мб. Программы работают под управлением MS-DOS (могут запускаться и из под WINDOWS) на ПЭВМ типа IBM PC.

При работе в компьютерной сети следует защитить от записи все файлы комплекса, кроме журнального файла COURSE.JOU, предусмотрев для него возможность множественного доступа.

Например, в сети Novel Netware это можно реализовать с помощью утилиты FILER, назначив атрибуты "Shared" и "Transactional" файлу COURSE.JOU, а всем остальным файлам присвоить атрибуты "Shared" и "Read only".

2. Запуск

Стартовый файл - PLAY_CRS.EXE (или START.BAT), затем ORGANIK1.CRS. Для работы с АУК ORGANIK1.CRS (первая ступень комплекса) и ORGANIK1.CQB (вторая ступень) нужен русификатор типа KEYRUS.

(В файле AUTOEXEC.BAT поместить строку:
KEYRUS /FULL).

3. Особенности работы с журналом

Следует иметь в виду:

- 1) журнальный файл COURSE.JOU образуется в той директории, из которой стартует пользователь;
- 2) есть возможность собирать журнал с разных машин и дисков.

Описание этих особенностей см. в JOU_UTIL.DOC (клавиша F3 в Norton Commander).

Примечание. При запуске программы PLAY_CRS.EXE и последующем переходе к CQB_PLAY.EXE появляются сообщения о том, что не найдены файлы CRS.CFG и COURSE.CFG. В обычном режиме они не нужны. Но их можно создать любым текстовым редактором и поместить в одну директорию с программами PLAY_CRS.EXE и CQB_PLAY.EXE

Например, COURSE.CFG:
SET COURSE_HLP=C:\COURSE
SET COURSE_JOU=D:\PREPJOURNAL

Первая строка в файле COURSE.CFG указывает, где находится файл контекстной помощи (обычно там же, где и PLAY_CRS.EXE, CQB_PLAY.EXE); вторая - там, где хранится журнал.

4. Состав

4.1. Инструментальная среда

PLAY_CRS.EXE (348 Кб) - исполняющие подсистемы
CRS.MSG (30 Кб)
CQB_PLAY.EXE (249 Кб) (плейеры);

COURSE.HLP (61 Кб) - файл с текстами помощи;
JOU_SAVE.EXE (24 Кб) - утилита для сбора журнала;
JOU_ANAL.EXE (24 Кб) - утилита для анализа журнала;
JOU_UTIL.DOC (4 Кб) - файл с описанием утилит сбора и анализа журнала (просмотр по клавише F3 в Norton Commander).

4.2. АУК

ORGANIK1 (2.4 Мб): ORGANIK1.CRS (54 Кб),
ORGANIK1.CQB (45 Кб), ORGANIK1.DIC (2 Кб),
ORGANIK1.TRM (38 Кб), 62 файла *.SQZ с графическими комментариями и дополнениями к вопросам (790 Кб), 7 файлов анимации *.FLI, *.FLC (1.4 Мб), игра CBALLS2D.EXE (38 Кб).

4.3. Прикладные учебные программы

AO.EXE (92 Кб), MO.EXE (96 Кб)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Описание комплекса	9
1.1. Назначение и состав комплекса	9
1.2. Автоматизированный учебный курс	10
1.3. Учебные прикладные программы	14
2. Рекомендации по применению	16
2.1. Сферы применения	16
2.2. Рекомендации для студентов	16
2.3. Рекомендации для преподавателей	19
3. Основные теоретические положения	20
3.1. Краткая характеристика учебного материала	20
3.2. Химическая связь в органических соединениях	20
3.2.1. Основные типы химической связи	20
3.2.2. Природа ковалентной связи	26
3.2.3. Способы изображения электронного и пространственного строения молекул, ионов и радикалов	42
3.2.4. Механизмы образования и разрыва ковалентной связи	46
3.2.5. Донорно-акцепторная связь	49
3.2.6. Водородные связи	51
3.2.7. Кратные связи	55
3.2.8. Делокализованные связи. Сопряжение	56
3.3. Взаимное влияние атомов в органических соединениях	66
3.3.1. Электронные эффекты заместителей	66
3.3.2. Пространственные (стерические) эффекты ...	76
Заключение	79
Литература	80
Приложение. Рекомендации по поддержанию и эксплуатации программно-информационного обеспечения	81