



СТРОЕНИЕ, НОМЕНКЛАТУРА, ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Методические указания

Иваново
2014

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

СТРОЕНИЕ, НОМЕНКЛАТУРА,
ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ
В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Методические указания

Составители: О.В. Шухто, В.Г. Андрианов

Иваново 2014

Составители: О.В. Шухто, В.Г. Андрианов

УДК 547.542.95

Строение, номенклатура, природа химических связей в молекулах углеводов: метод. указания / сост. О.В. Шухто, В.Г. Андрианов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново 2014. – 48 с.

Методические указания включают перечень вопросов индивидуального задания №1, пример его выполнения и приложение, которое содержит ряд табличных данных и пояснений, облегчающих студентам работу над индивидуальным заданием.

Предназначены для оказания помощи студентам 1 курса химико-технологических вузов при выполнении ими самостоятельной работы, цель которой - усвоение основных положений структурной теории А.М. Бутлерова, номенклатуры, изомерии, начал конформационного анализа углеводов, сведений о природе химической связи, зависимости свойств органических соединений от их строения.

Рецензент

доктор химических наук, профессор В.Е. Майзлиш (Ивановский
государственный химико-технологический университет)

Для самостоятельной работы над вопросами этого задания студент получает от преподавателя название углеводорода.

ВОПРОСЫ

1. Напишите структурную формулу предложенного соединения. Укажите форму углеродного скелета молекулы (нормальная цепь, разветвленная цепь, моноциклическое соединение, полициклическое соединение с неконденсированными кольцами, полициклическое соединение с конденсированными кольцами и т. п.).

2. Запишите брутто-формулу соединения и рассчитайте его молекулярную массу.

Какой общей формуле $C_nH_{2n\pm x}$ ваша формула соответствует? Определите гомологический ряд, к которому относится ваш углеводород. Напишите структурную формулу и название первого члена этого гомологического ряда.

3. Запишите структурные формулы и назовите все одновалентные и двухвалентные заместители (углеводородные радикалы), которые можно мысленно выделить в структурной формуле исходного углеводорода.

4. Напишите структурные формулы 3-5 изомеров исходного соединения, относящихся к одинаковому с ним гомологическому ряду. Дайте им название, пользуясь номенклатурой IUPAC.

Сделайте то же самое для 3-5 изомеров в каждом из нескольких других гомологических рядов, имеющих ту же общую формулу $C_nH_{2n\pm x}$, что и заданный углеводород. В ответе на вопрос 4 всего должно быть изображено и названо 15-20 формул изомеров.

5. Укажите типы гибридизации всех углеродных атомов в исходном углеводороде. Каждый sp^3 -гибридный атом углерода отнесите к определенному типу: первичный, вторичный, третичный, четвертичный.

Отметьте аллильные и бензильные положения в молекуле.

Выделите в молекуле плоские и линейные участки σ -скелета. Изобразите все σ -связи молекулы заданного углеводорода с учетом их пространственной ориентации, укажите на рисунке теоретические величины углов и длины всех σ -связей в молекуле.

6. Если в молекуле имеется несколько кратных связей, то укажите их взаимное расположение (изолированная, кумулированная или сопряженная системы кратных связей, циклическая система сопряжения). При наличии сопряженных систем укажите приблизительную величину энергии сопряжения. Выделите ароматическую систему в молекуле, если она имеется, и укажите ее тип (конденсированные или неконденсированные кольца, гетероциклические π -электроноизбыточные, π -электронодефицитные или электронейтральные системы)

Изобразите схемы перекрывания p -атомных орбиталей при образовании всех π -связей в предложенном соединении.

7. Распределите все связи C-H в вашем соединении по группам в зависимости от типа атома углерода, с которым связан водород: $C_{sp^3(\text{перв.})} - H$, $C_{sp^3(\text{втор.})} - H$, $C_{sp^3(\text{трет.})} - H$, $C_{sp^2} - H$, $C_{sp} - H$, $C_{sp^2(\text{аром.})} - H$, $C_{sp^3(\text{аллил})} - H$, $C_{sp^3(\text{бензил})} - H$. Укажите энергии диссоциаций этих связей.

Напишите формулы всех свободных радикалов, которые могут образоваться при гомолитическом разрыве связей C-H в молекулы углеводорода. Радикалы расположите в ряд по степени их стабилизации, т.е. по легкости образования.

Проведите расчет НСМО по методу МО ЛКАО в сопряженном свободном радикале аллильного или бензильного типа, если заданный углеводород может образовывать такие радикалы.

На энергетической диаграмме укажите относительное расположение двух свободных радикалов: наиболее и наименее стабилизированного.

8. Укажите вид пространственной изомерии, который характерен для предложенного углеводорода (цис-транс, оптическая и т.д.). Изобразите формулы Вант-Гоффа и проекционные формулы Фишера цис-транс и

зеркальных стереоизомеров и отнесите их к соответствующим рядам: (E-) или (Z-), (R-) или (S-).

Если исходный углеводород не может существовать в виде пространственных изомеров, то найдите стереоизомеры среди тех структурных изомеров, которые были изображены в ответе на вопрос 4.

9. Изобразите проекционные формулы Ньюмена всех возможных конформаций, возникающих при вращении вокруг оси σ -связи $\text{RCH}_2\text{-CH}_2\text{R}'$ в заданном углеводороде. Выделите конформеры.

Расположите конформации в соответствии с изменением потенциальной энергии в зависимости от торсионного угла поворота вокруг связи $\text{RCH}_2\text{-CH}_2\text{R}'$.

Если в исходном углеводороде нет фрагмента $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, то для ответа на этот вопрос выберите подходящий изомер из тех, формулы которых были изображены в ответе на вопрос 4.

10. Если число атомов углерода в исходном углеводороде $C \geq 8$, напишите структурную формулу любого 1,4-диалкилциклогексана (близкого структурного аналога заданного углеводорода) с числом углеродных атомов, равным их числу в исходной молекуле, и той же структурой разветвленного углеродного скелета. Если же $C < 8$, то для ответа на этот вопрос возьмите любой гомолог вашего углеводорода с $C \geq 8$.

Изобразите проекционные формулы конформаций «кресло» и «ванна» такого 1,4-диалкилциклогексана при всех возможных взаимных расположениях двух алкильных групп (*a-a*, *a-e*, *e-e*). Расположите конформации в ряд по увеличению их потенциальной энергии (самая устойчивая – в начале, самая неустойчивая – в конце).

11. Приведите справочные данные, характеризующие физические свойства предложенного углеводорода (температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, растворимость в воде, растворимость в органических растворителях и т.д.). Как совпадают справочные величины с теми, которые можно было предсказать, пользуясь теоретическими

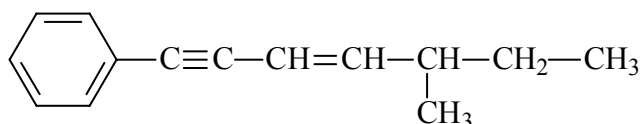
представлениями о зависимости физических свойств углеводов от их молекулярной массы и строения?

Если справочные данные для заданного углеводорода отсутствуют, то используйте данные для наиболее, по вашему мнению, близкого изомера (или даже ближайшего гомолога). Пользуясь известными теоретическими представлениями, укажите, какие приблизительные поправки на разницу в строении (или в составе, если сопоставляются гомологи) нужно учесть, чтобы по известным свойствам изомеров или гомологов можно было судить о свойствах заданного углеводорода.

Пример выполнения задания

Задан углеводород: 5-метил-1-фенил-3-гептен-1-ин.

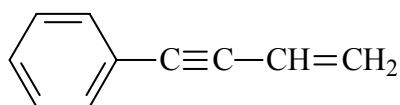
1. Структурная формула предложенного соединения:



Форма углеродного скелета молекулы: моноциклическое ароматическое соединение с разветвленной боковой углеводородной цепью.

2. Брутто-формула углеводорода $C_{14}H_{16}$. Молекулярная масса 184.

Формула соответствует общей брутто-формуле C_nH_{2n-12} . Первый представитель гомологического ряда, к которому относится заданный углеводород, имеет строение:

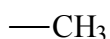


1-фенил-3-бутен-1-ин

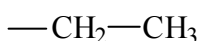
Общее название углеводородов этого гомологического ряда *фенилалкенины*.

3. Структурные фрагменты (заместители), которые можно выделить в структурной формуле соединения:

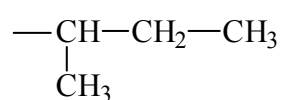
а) одновалентные:



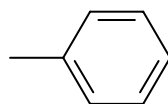
метил



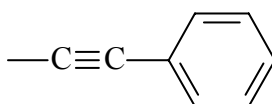
этил



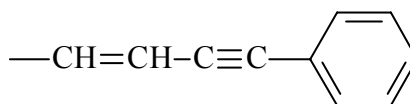
втор-бутил



фенил

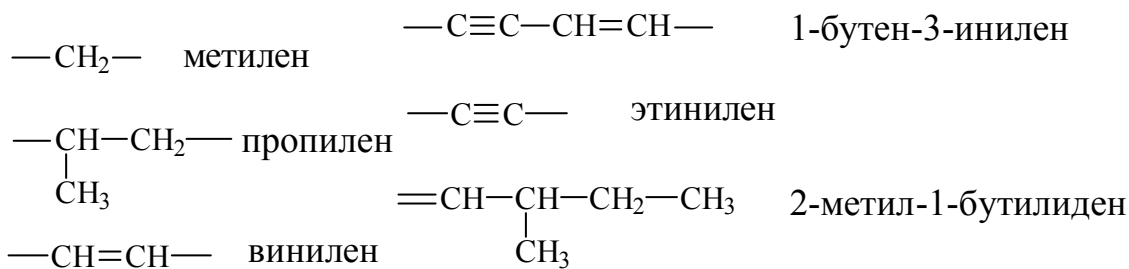


фенилэтинил



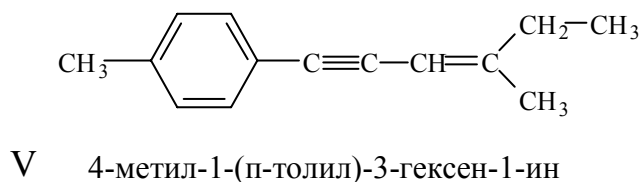
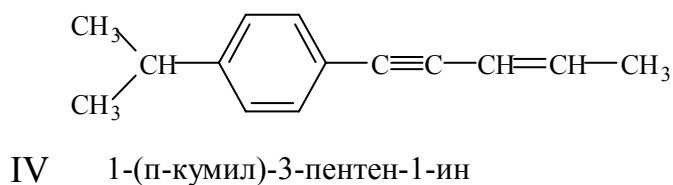
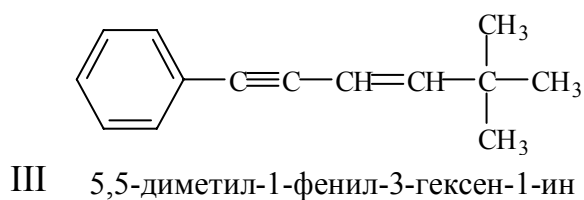
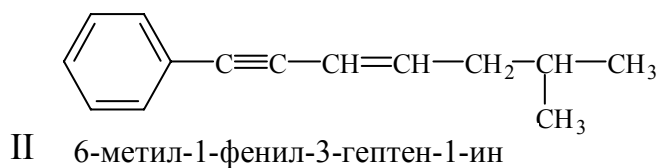
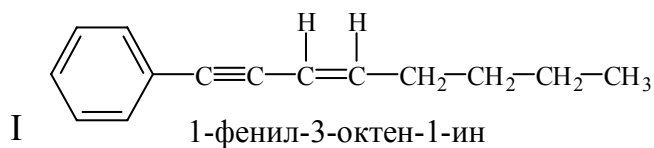
4-фенил-3-бутин-1-енил

б) двухвалентные

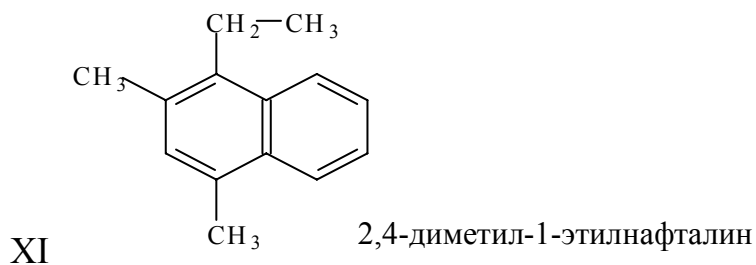
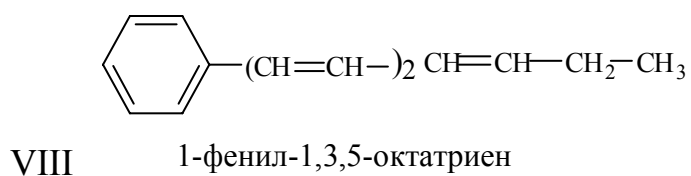
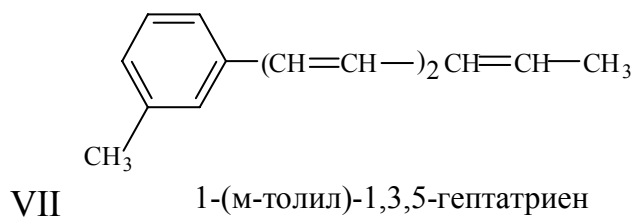
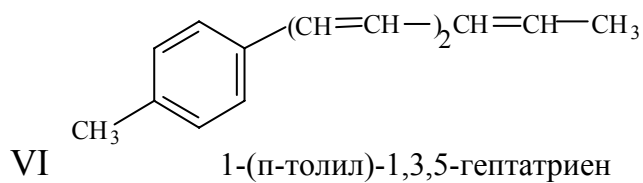


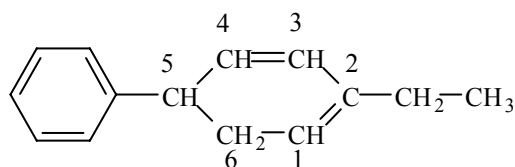
4. Структурные формулы и названия изомеров исходного соединения.

а) изомеры, относящиеся к одинаковому с исходным соединением гомологическому ряду:

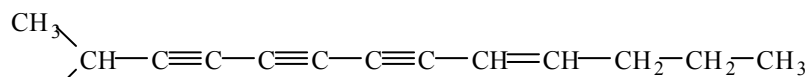


б) изомеры (углеводороды, имеющие брутто-формулу $C_{14}H_{16}$) из других гомологических рядов:

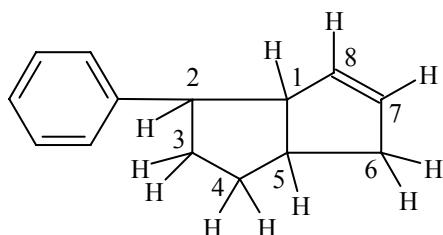




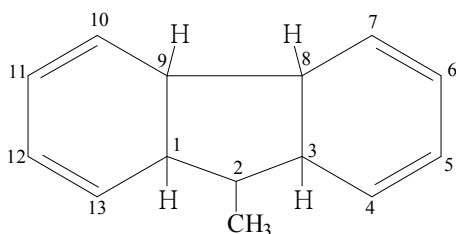
XII 2-этил-5-фенил-1,3-циклогексадиен



XIII 2-метил-9-тридецен-3,5,7-триин

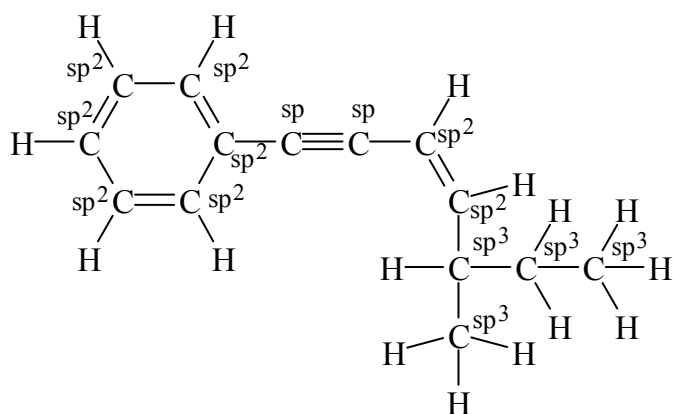


XIV 2-фенил-бицикло[3,3,0]октен-7

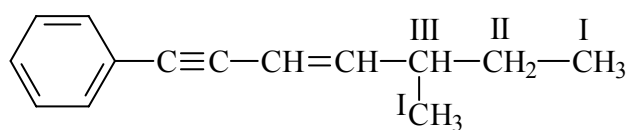


XV 2-метилцикло[7,4,0,0^{3,8}]тридека-4,6,10,12-тетраен

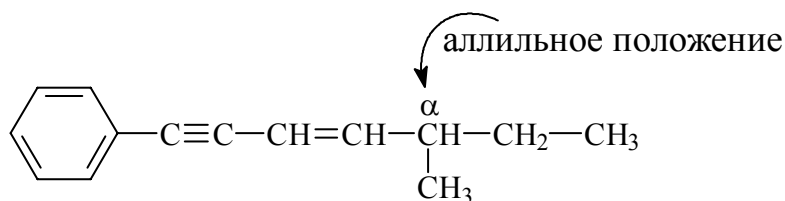
5. Типы гибридизации всех углеродных атомов в исходном углеводороде:



Типы sp^3 -гибридизованных атомов углерода:

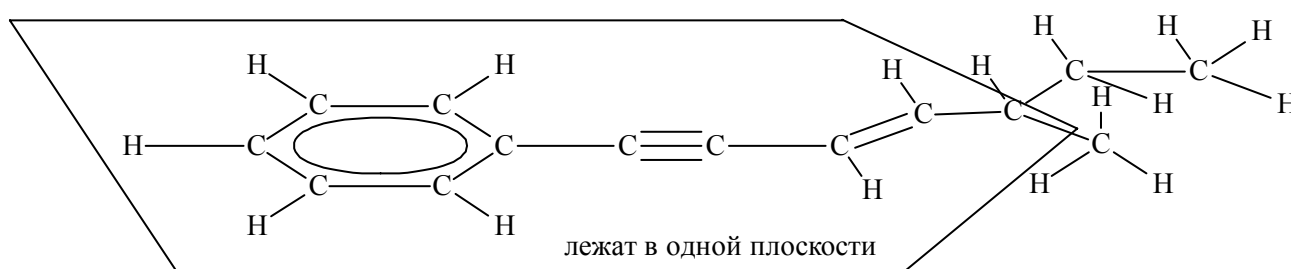


В соединении два первичных (I), один вторичный (II) и один третичный (III) атом углерода.



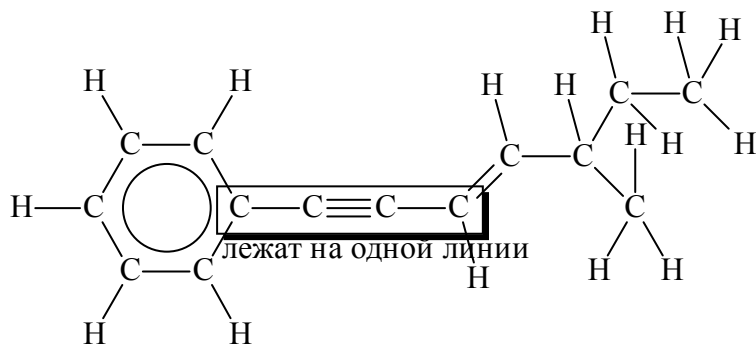
Углеродный атом α является аллильным, так как это sp^3 -гибридизованный атом, связанный непосредственно с группой $-\text{CH}=\text{CH}-$. Бензильных атомов в соединении нет.

Плоский фрагмент σ -скелета включает в себя 18 атомов:

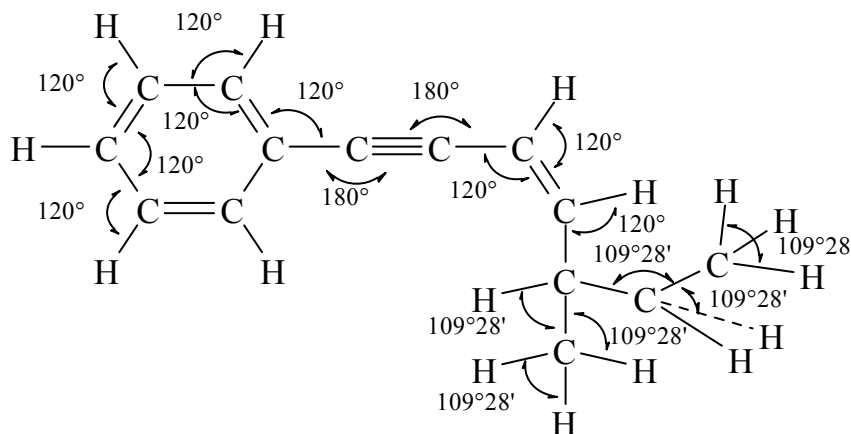


В одной плоскости лежат 6 атомов углерода фрагмента бензольного кольца и 5 атомов водорода, связанных непосредственно с ними. В той же плоскости находятся 2 sp -гибридных атома углерода, образующие тройную связь, 2 sp^2 -гибридных атома углерода двойной связи, и атомы, непосредственно связанные с ними – 2 атома водорода и один sp^3 -гибридный атом углерода. Такое расположение атомов в молекуле заданного углеводорода определяется наличием негибридных p -АО, направленных вдоль оси, перпендикулярной этой плоскости.

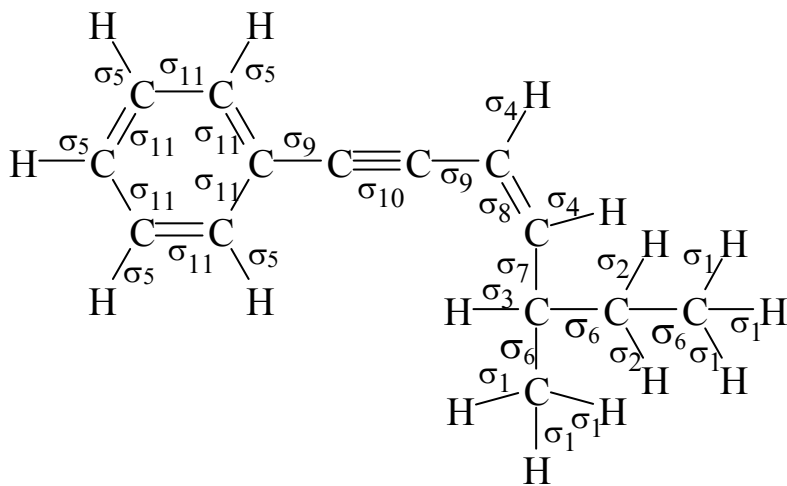
На одной линии лежат 4 атома:



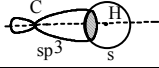
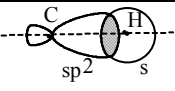
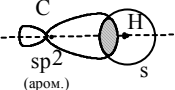
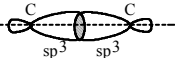
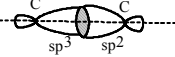
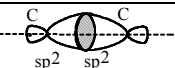
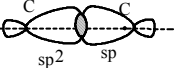
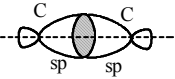
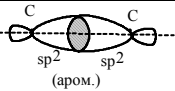
Теоретические величины углов между связями:



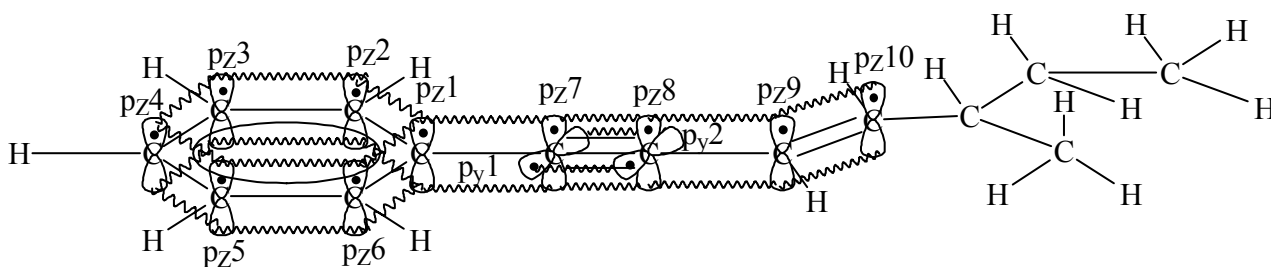
Длины связей:



Перекрывание атомных орбиталей и длины σ -связей

Обозначение связи	Какие орбитали перекрываются	Схема перекрывания	Длина связи, нм	Примечание
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	sp^3-s		0,109	
σ_4	sp^2-s		0,107	Уменьшение длины связи по сравнению с sp^3-s связано с большей долей s-характера в sp^2 -АО.
σ_5	sp^2-s (в аром. кольце)		0,108	Длина C-H связи в бензольном кольце – приблизительно средняя величина между длинами sp^3-s и sp^2-s
σ_6	sp^3-sp^3		0,154	
σ_7	sp^3-sp^2		0,151	Связь несколько короче, чем sp^3-sp^3
σ_8	$sp^2_{(сопр.)}-sp^2_{(сопр.)}$ (формально двойная)		0,135	Длина связи несколько увеличена по сравнению с изолированной двойной связью из-за сопряжения.
σ_9	$sp_{(сопр.)}-sp_{(сопр.)}$ (формально простая)		0,145	Формально простая связь в бутадиене-1,3 имеет длину 0,1465 нм
σ_{10}	$sp-sp$ (в сопряж. системе)		\approx 0,121	Длина этой связи по сравнению с изолированной тройной связью (0,120 нм) увеличена из-за сопряжения.
σ_{11}	$sp^2_{(аром.)}-sp^2_{(аром.)}$		0,139	Все связи C-C в бензольном кольце одинаковы.

6. Схема перекрывания атомных орбиталей при образовании π -связей в молекуле:



В бензольном кольце шесть p -атомных орбиталей (АО) ($p_{z1} - p_{z6}$) образуют единую ароматическую π -электронную систему. σ -Остов бензольного кольца плоский, число π -электронов соответствует правилу Хюккеля для ароматических систем: $N_{(\pi\text{-электр.})} = 4n + 2$. При $n=1$ $N_{(\pi\text{-электр.})} = 4 \cdot 1 + 2 = 6$.

Атомные орбитали p_{z9} и p_{z10} образуют π -связь, которая является составной частью двойной связи, а атомные орбитали $p_{z7} - p_{z8}$ и $p_{y1} - p_{y2}$, попарно перекрываясь, образуют две π -связи в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

В соединении имеется сопряженная система π -связей, включающая в себя $10p_z$ -АО, оси которых лежат в плоскости XZ . Две оставшиеся p_y -атомные орбитали, связанные тройной связью, перекрываются в плоскости XY , перпендикулярной плоскости XZ , поэтому они не могут участвовать в сопряжении.

Можно оценить суммарную энергию сопряжения нашего углеводорода. Энергия сопряжения (делокализации) бензольного кольца 150 кДж/моль. Энергию сопряжения другого фрагмента формулы примем равной энергии сопряжения в молекуле 1,3-бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, т.е. 15 кДж/моль.

Объединение двух четных сопряженных систем в единую электронную систему в результате перекрывания $p_{z1}-p_{z7}$ приводит еще к некоторому небольшому выигрышу энергии (≈ 10 кДж/моль). Таким образом, суммарная энергия сопряжения равна:

$$E_{\text{сопр}} = 150 + 15 + 10 = 175 \text{ кДж/моль.}$$

7. Прочность к гомолитическому разрыву различных С-Н связей

В заданном соединении можно выделить 5 типов С-Н связей в зависимости от валентного состояния и окружения атомов углерода, с которыми связаны водородные атомы. Типы С-Н связей приведены в табл. 2.

Таблица 2

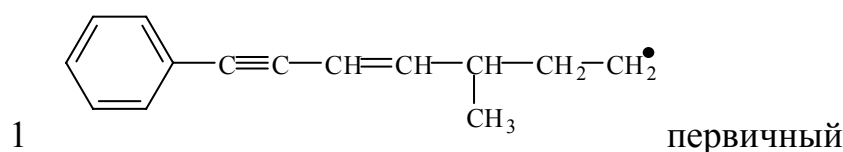
Прочность к гомолитическому разрыву связей С-Н

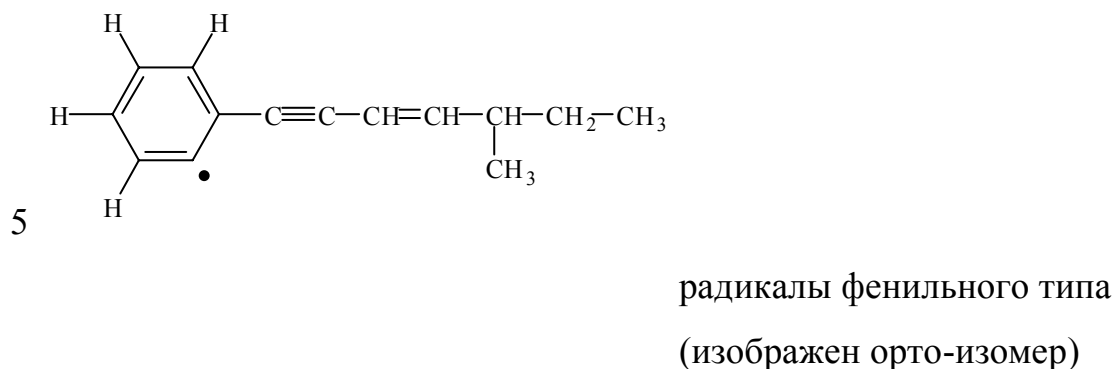
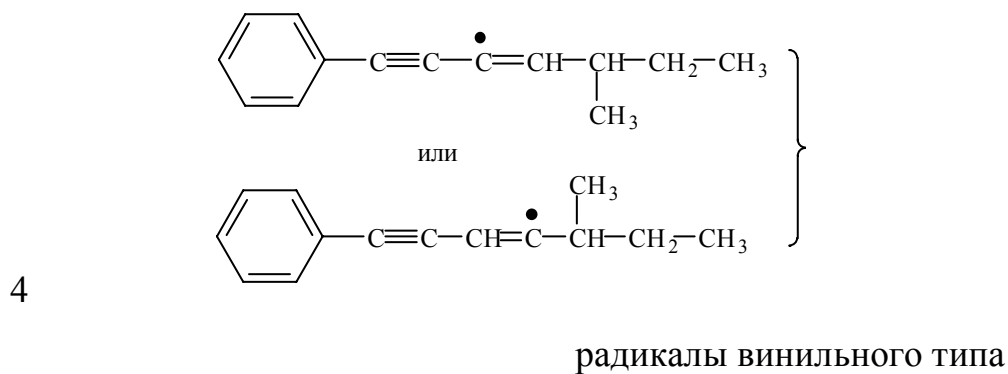
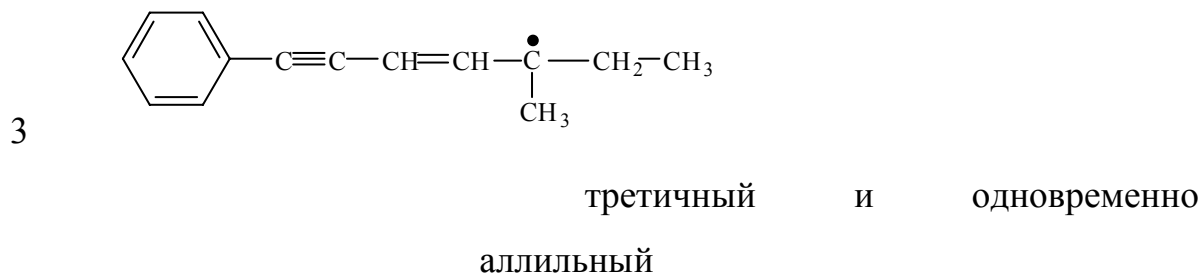
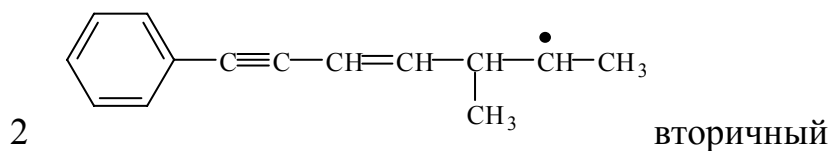
№	Тип С-Н связи	Состояние атома углерода	Число одинаковых связей	Энергия, необходимая для разрыва С-Н, кДж/моль
1	В группах CH_3-	sp^3 (перв.)	6	406
2	В группе $-\text{CH}_2-$	sp^3 (втор.)	2	394
3	В группе $-\text{CH}-$ (аллильное положение)	sp^3 (трет. и одновременно аллильное положение)	1	$< 322^*$
4	В группе $-\text{CH}=\text{CH}-$	sp^2 (этилен)	2	431
5	В фенильном остатке	sp^2 (аром.)	5	427**

* Для связи водорода с третичным атомом углерода, не находящимся в аллильном положении, энергия диссоциации больше: она равна не 322, а 377 кДж/моль.

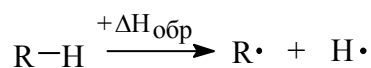
** Связи С-Н в монозамещенных бензола несколько отличаются друг от друга по прочности в зависимости от положения атома водорода по отношению к заместителю (орто-, мета-, пара-) и от вида заместителя. В таблице приведено значение $E_{\text{дисс}} \text{С-Н}$ для бензола.

В случае нашего углеводорода можно представить себе образование пяти типов свободных радикалов:





Различия в энергии, необходимой для разрыва связей С-Н, обусловлены различной легкостью образования свободных радикалов:



Процесс образования радикалов является эндотермическим (теплота поглощается, изменение энтальпии $\Delta H_{\text{обр}}$ положительно).

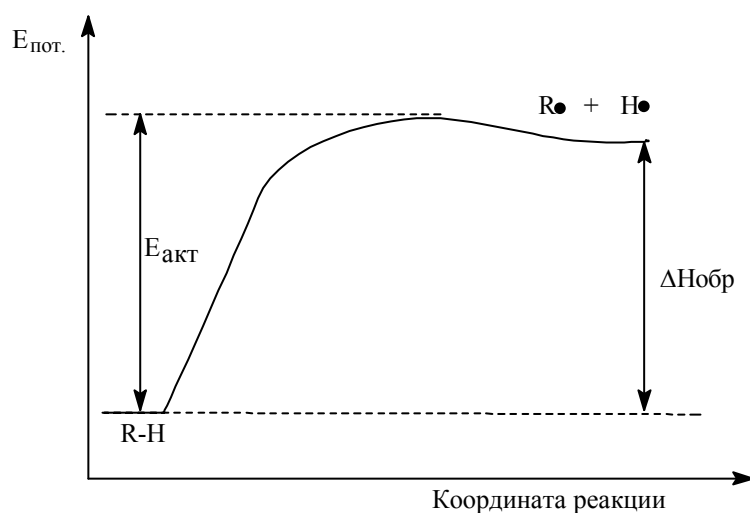


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии частиц в ходе образования радикалов

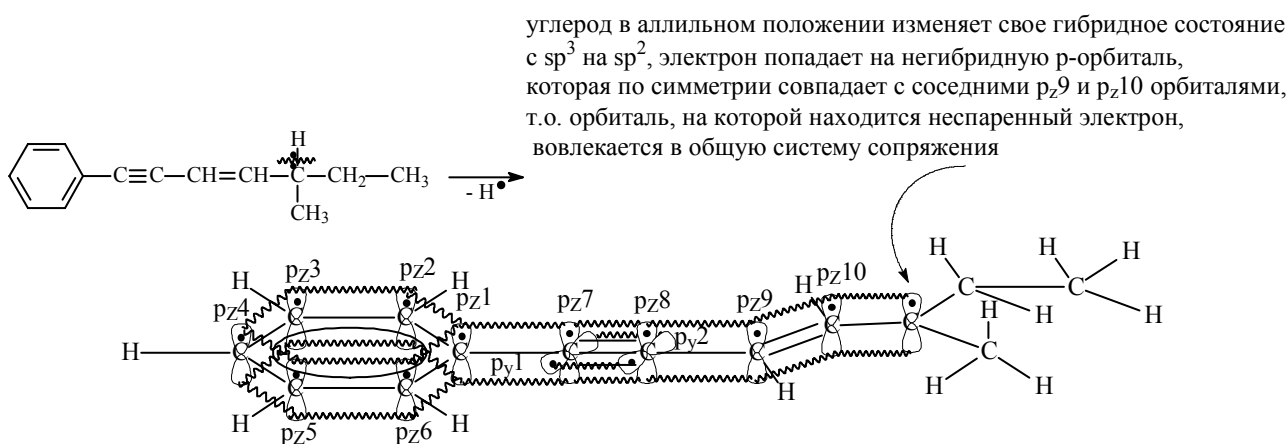
Легче будет разрываться та из С-Н связей, процесс разрыва которой требует меньшей энергии активации, а для этого нужно, чтобы образующийся свободный радикал $R\cdot$ обладал наименьшим запасом энергии, т.е. располагался на энергетической диаграмме как можно ниже. Чем меньше потенциальная энергия образующегося свободного радикала, тем он более энергетически устойчив (стабилизирован) и тем легче он образуется ($E_{\text{акт}}$ меньше, так как меньше $\Delta H_{\text{обр}}$). Стабилизация частицы зависит от степени делокализации (рассредоточения) неспаренного электрона по составляющим ее атомам. Чем в большей степени делокализован неспаренный электрон (точнее его спиновая плотность), тем более энергетически стабилизирован свободный радикал и тем легче он образуется.

В радикалах 1 - 3 неспаренный электрон находится на р-АО sp^2 -гибридизованного атома углерода. Эта р-АО может включаться в сопряжение с соседней π -связью, как в радикале 3, или участвовать в сверхсопряжении с С-Н связями соседних алкильных групп, как в радикалах 1 и 2. При оценке относительной устойчивости радикалов 1 и 2 можно руководствоваться правилом, согласно которому устойчивость (т.е. легкость образования)

радикалов увеличивается в ряду: $\text{CH}_3 < \text{первичный} < \text{вторичный} < \text{третичный} < \text{бензил-} \approx \text{аллил-}$.

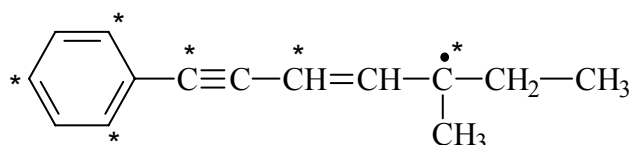
Радикал 3, подобно аллильному и бензильному радикалам, содержит сопряженную систему нечетного числа р-АО, и степень делокализации спиновой плотности в нем может быть оценена количественно путем расчета коэффициентов НСМО.

Неспаренный электрон, остающийся на атоме углерода после гомолитического разрыва связи С-Н в аллильном положении, попадает на орбиталь, совпадающую по симметрии с соседними p_z -орбиталями, образующими двойную связь:



Таким образом возникает свободный радикал, в котором неспаренный электрон делокализован по системе сопряжения (радикалы аллильного и бензильного типа). Такие радикалы значительно более устойчивы.

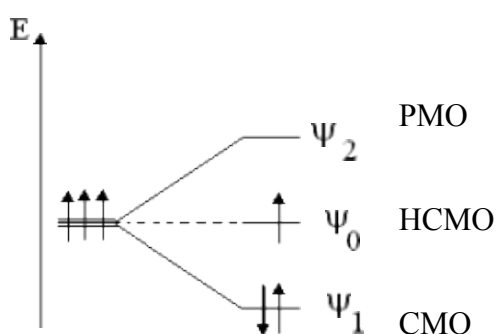
В систему сопряжения в таком радикале входит 11 атомов углерода в sp^2 -гибридном состоянии, причем их можно отметить таким образом, что каждый отмеченный атом будет связан только с неотмеченным, и наоборот:



Эти сопряженные системы называются альтернантными. Отмечать атомы углерода в альтернантных сопряженных системах нужно таким образом, чтобы количество отмеченных атомов углерода оказалось больше количества

неотмеченных атомов. В альтернативных сопряженных системах отмеченные атомы никогда не находятся по соседству с неотмеченными.

Если взаимодействию с образованием системы сопряжения подвергается нечетное число атомных p_z -орбиталей, то кроме связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей должна образоваться еще одна молекулярная орбиталь, которая по энергии будет совпадать с исходной атомной орбиталью. Такая орбиталь будет называться несвязывающей молекулярной орбиталью (НСМО). Например, в случае аллил-радикала $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ НСМО образуется следующим образом:



Несвязывающая орбиталь обозначается как ψ_0 . В аллил-радикале система сопряжения включает 3 атома углерода, каждый из которых предоставляет для образования молекулярной орбитали по одной атомной. На каждой из АО находится по одному электрону. Два из них при заполнении молекулярных орбиталей попадают на связывающую орбиталь, один – на несвязывающую, при этом разрыхляющая орбиталь остается вакантной.

Каждая молекулярная орбиталь получается из атомных при их линейной комбинации:

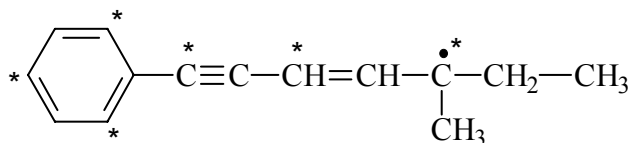
$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B + C_C \phi_C + \dots ,$$

где коэффициенты C_i означают вклад каждой атомной орбитали в молекулярную.

При расчете систем с несвязывающими молекулярными орбиталями необходимо учитывать, что НСМО включает вклады атомных орбиталей только отмеченных атомов, т.е. все $C_o(i)=0$ для неотмеченных атомов.

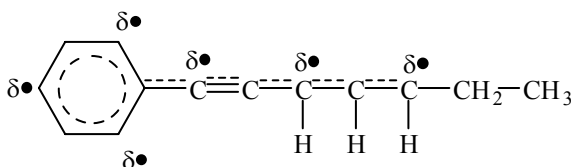
Для определения коэффициентов $C_0(i)$ НСМО в молекуле альтернатного углеводорода пользуются следующими правилами:

1. Проводят разметку молекулы, органического иона или радикала:



Наибольшее число атомов углерода должно оказаться отмеченными. При этом атом углерода, несущий на себе неспаренный электрон, отмечают первым. На отмеченных атомах делокализована НСМО.

Схематично делокализация неспаренного электрона в радикале 3 может быть представлена следующим образом:

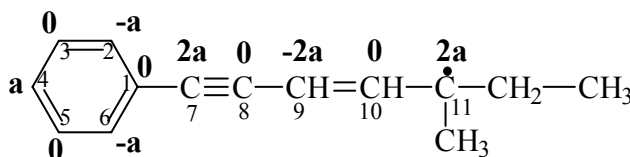


2. Так как несвязывающая молекулярная орбиталь локализована только на отмеченных атомах углерода, расставляют ее коэффициенты.

Неотмеченные атомы несут на себе нулевые коэффициенты. Отмеченным атомам присваиваются в произвольной форме коэффициенты a в соответствии с правилом:

алгебраическая сумма коэффициентов C_i всех отмеченных атомов, расположенных по соседству с неотмеченным, равна нулю (правило Лонге – Хиггинса).

То есть всем атомам углерода, связанным с неотмеченным (нулевым) атомом C_i , должны быть присвоены такие коэффициенты, чтобы при их суммировании получался ноль.



Тогда функция ψ_0 для радикала 3 имеет вид:

$$\psi_0 = 2a \cdot \varphi_{11} - 2a \cdot \varphi_9 + 2a \cdot \varphi_7 - a \cdot \varphi_2 + a \cdot \varphi_4 - a \cdot \varphi_6$$

Коэффициенты $C_{0(i)}$ означают вклад атомных орбиталей ϕ_i в образование молекулярной орбитали ψ_i , т.е. квадраты коэффициентов C_{0i}^2 показывают вероятность нахождения электрона на том или ином атоме сопряженной системы. Известно, что электрон на орбитали ψ_0 есть, а значит вероятность нахождения этого электрона на ψ_0 (т.е. на каком-либо из атомов углерода в сопряженной системе) равна 1.

Таким образом, абсолютные величины коэффициентов $C_{0(i)}$ для несвязывающей молекулярной орбитали определяются по уравнению:

$$\sum C_{0(i)}^2 = 1.$$

Для радикала 3:

$$(2a)^2 + (-2a)^2 + (2a)^2 + (-a)^2 + (a)^2 + (-a)^2 = 1;$$

$$a^2 = 1/15;$$

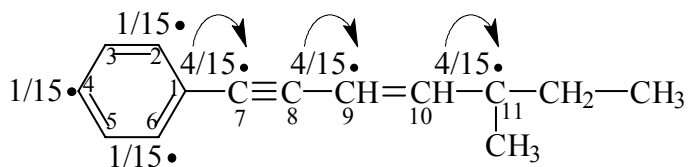
$$a = 1/\sqrt{15};$$

Итак, нахождение неспаренного электрона на несвязывающей молекулярной орбитали в радикале 3 можно представить следующим образом:

$$a = 1/\sqrt{15};$$

$$(\pm a)^2 = 1/15; \quad (-2a)^2 = 4/15.$$

Неспаренный электрон делокализуется по сопряженной системе таким образом, что вероятность его нахождения на атомах углерода 7, 9 и 11 составляет по 4/15 (~27%), а вероятность его нахождения на каждом из атомов углерода в орто- и пара- положениях бензольного кольца – по 1/15 (~7%).



Подобный расчет НСМО может быть проведен для любой молекулы или частицы, имеющей сопряженную систему. Цель таких расчетов – предсказание направления химических реакций, оценка реакционной способности

органических соединений, нахождение наиболее вероятных реакционных центров.

В радикалах типа 4 и 5, в отличие от радикалов 1 – 3, неспаренный электрон находится не на p_z -, а на sp^2 -гибридной орбитали. Орбитали такого типа сопряженных систем не образуют из-за несовпадения симметрии sp^2 -гибридных и негибридных p_z -орбиталей, поэтому неспаренные электроны на них остаются локализованными. Энтальпии образования таких свободных радикалов высоки, поэтому они трудно образуются*.

С учетом этого радикалы по легкости образования можно расположить в ряд: $3 \gg 2 > 1 > 4 \approx 5$.

Наиболее легко будет происходить гомолитический разрыв связи С-Н у пятого углеродного атома, а наиболее трудно – у третьего, четвертого и у атома углерода в бензольном кольце.

На энергетической диаграмме, отражающей изменение потенциальной энергии системы в ходе реакции диссоциации, самый стабилизированный (3) и самый дестабилизированный (5) радикалы располагаются так, как это показано на рис. 2.

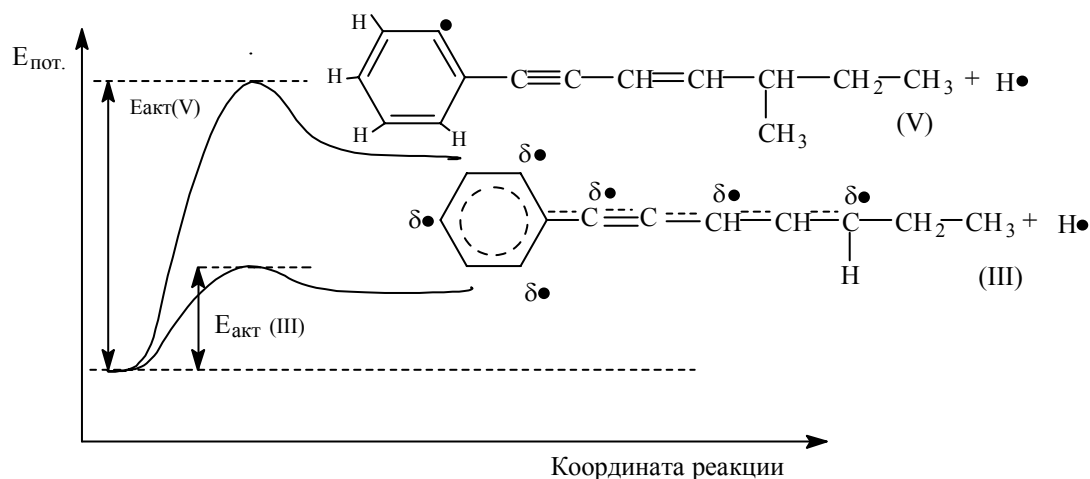


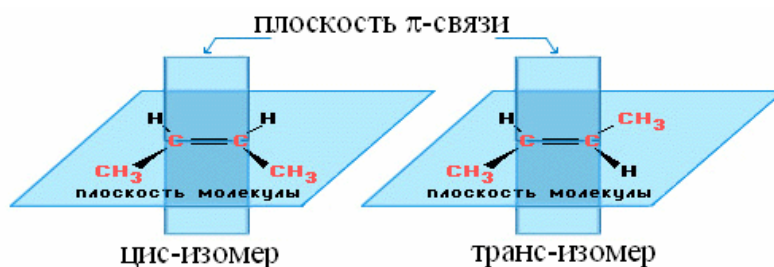
Рис. 2. Энергетическая диаграмма образования свободных радикалов

* Было бы точнее учитывать различия в свободных энергиях активации ΔG^\ddagger процессов образования радикалов: $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, где ΔH^\ddagger - энтальпия активации, равная приблизительно энергии активации $E_{\text{акт}}$, а ΔS^\ddagger - энтропия активации. Однако опыт показывает, что в случае сравнительно простых радикалов некоторые различия в энтропийных составляющих не отражаются существенно на том порядке изменения легкости образования радикалов, который может быть предсказан на основании различий энтальпий (т.е. энергий) активации.

8. Пространственная изомерия

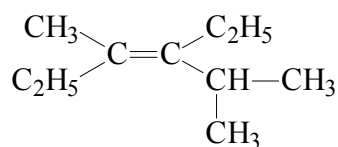
В предложенном углеводороде есть плоскость симметрии двойной связи, т.е. ему свойственна *цис-транс* изомерия.

Если два заместителя находятся в плоскости по одну сторону линии, проходящей через двойную связь, то такой изомер называют *цис-изомером*, если они находятся по разные стороны от этой воображаемой линии – то *транс-изомером*. Например, для молекулы 2-бутена:



Цис-транс-изомерия не проявляется, если хотя бы один из атомов углерода при двойной связи имеет одинаковые заместители. Например, бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, так как один из sp^2 -гибридных атомов углерода связан с двумя H-атомами.

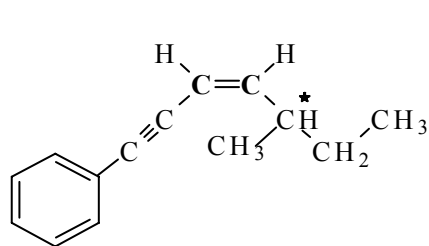
В настоящее время *цис*-, *транс*- номенклатура алкенов используется, в основном, только для α,β -дизамещенных при двойной связи алкенов. При наличии трех или четырех различных заместителей при двойной связи *цис-транс*-система названий изомеров часто приводит к путанице и неопределенности, например:



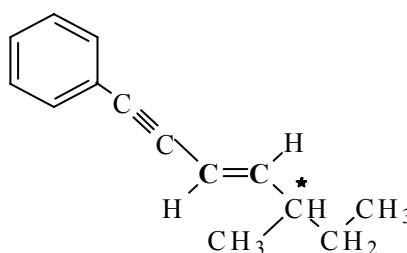
Номенклатура IUPAC предусматривает другую систему названий для геометрических изомеров, основанную на определении старшинства заместителей при двойной связи по R,S-системе (система Кана-Ингольда-Прелога).

Если две старшие по R,S-системе группы расположены по одну сторону двойной связи, то этот изомер получает обозначение *Z* (от немецкого *zusammen* - вместе), а если эти старшие группы расположены по разные стороны двойной связи - обозначение *E* (от немецкого *entgegen* - напротив).

Проекционные формулы пространственных изомеров заданного углеводорода:



цис-изомер
(*Z*-)

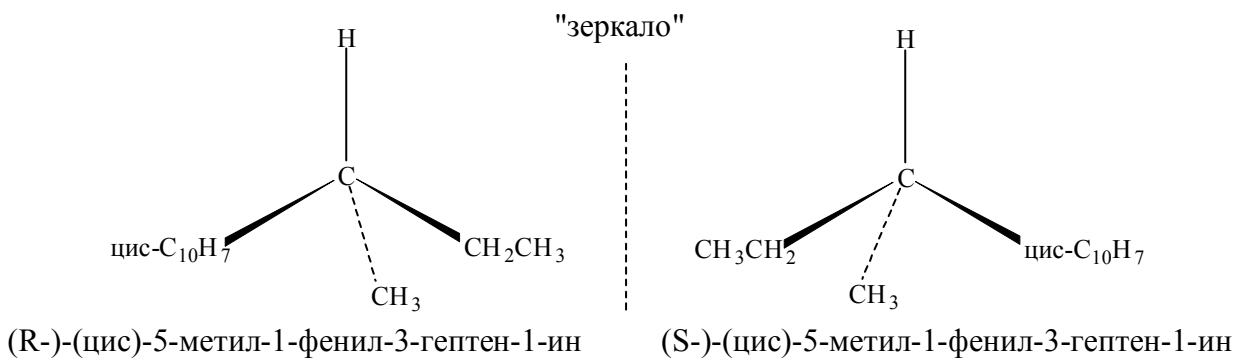


транс-изомер
(*E*-)

Кроме того, каждый из цис-транс изомеров в нашем случае имеет асимметрический атом углерода (хиральный центр), обозначенный в формулах звездочкой (sp^3 -гибридный атом углерода, имеющий 4 связи с различными группами атомов).

Хиральность – это явление асимметричности структуры молекулы, при котором она имеет зеркальное изображение, несовместимое с ней самой при проведении различных операций симметрии: вращения, отражения в плоскости, инверсии вокруг центра симметрии и т.д. Алкан обладает оптической активностью, если имеет асимметрический атом углерода (*хиральный центр*).

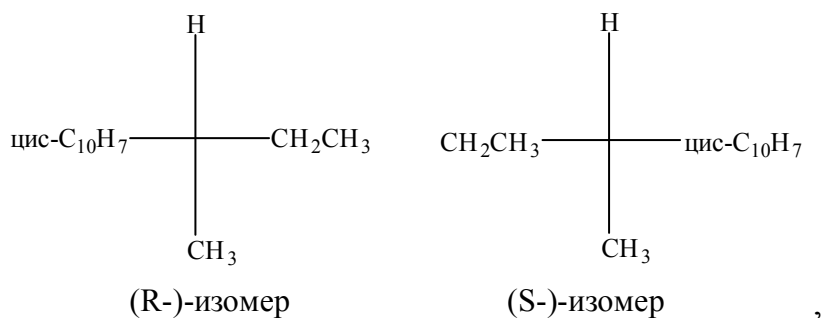
Заданное соединение может существовать в виде оптических стереоизомеров (энантиомеров):



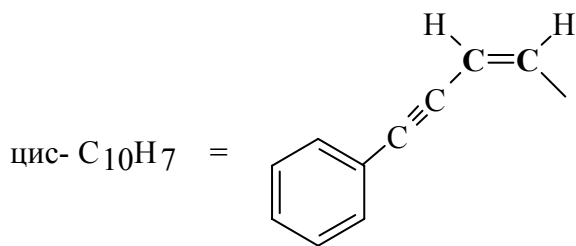
Формулы Вант-Гоффа для двух оптических изомеров *цис*-5-метил-1-фенил-3-гептен-1-ина

Для изображения различий в строении оптических изомеров используют более наглядные проекционные формулы Фишера. Принято, что такое изображение соответствует определенной структуре: горизонтальная линия соответствует связям, направленным от плоскости бумаги к наблюдателю, а вертикальная линия – связям, идущим за плоскость бумаги.

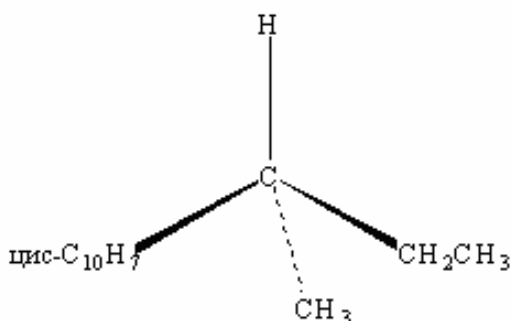
С помощью проекционных формул Фишера энантиомеры для заданного углеводорода могут быть изображены следующим образом:



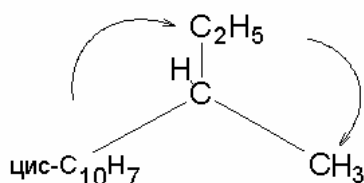
где



Чтобы определить тип изомера (*правовращающий R-* или *левоवращающий S-*), нужно выделить в молекуле асимметрический атом и расположить группы, связанные с ним, по убыванию старшинства. Рассмотрим изомер



В этом случае самым младшим заместителем является атом водорода. Глаз наблюдателя располагается вдоль связи асимметрического атома углерода с самым младшим заместителем (атомом водорода). Группа C_2H_5- при этом поднимается над плоскостью проекции, а группа CH_3- уходит за плоскость.



Из оставшихся трех групп выбираем самый старший заместитель (в данном случае, $цис-C_{10}H_7-$). Вращение от него через следующий по старшинству заместитель (C_2H_5-) к самому младшему (CH_3-) проходит по часовой стрелке, то есть соединение представляет собой *R-изомер*. Если вращение от самого старшего заместителя к самому младшему наблюдатель, смотрящий вдоль связи C-H, производит по часовой стрелке, то представлен *S-изомер*.

(R)- и (S)- энантиомерам присущи одинаковые физические свойства, за исключением направления вращения плоскости поляризованного света; они имеют одинаковые химические свойства, за исключением реакционной способности по отношению к оптически активным реагентам.

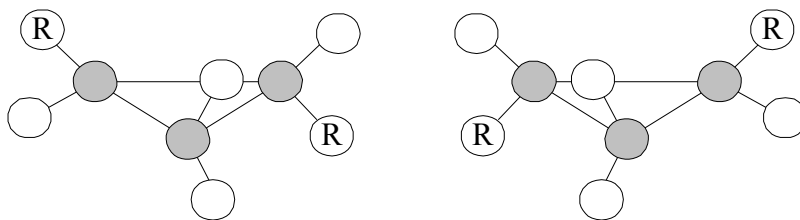
Различают правовращающие (+, R) и левоवращающие (-, S) энантиомеры. При прохождении плоскополяризованного света через раствор одного

энантиомера плоскость поляризации поворачивается в одну сторону, а через раствор другого энантиомера – на тот же угол в противоположную сторону.

Обычный цис-5-метил-1-фенил-3-гептен-1-ин, как и другие синтетически полученные соединения с асимметрическим атомом углерода, чаще всего представляет собой смесь одинаковых количеств (50:50) R- и S-энантиомеров и поэтому не обладает оптической активностью. Такие смеси энантиомеров называют рацемическими. Особую ценность в органической химии имеет направленный стереохимический синтез, спланированный таким образом, что в результате него на выходе получается не рацемическая смесь, а определенный стереоизомер в чистом виде.

Оптическая (зеркальная) изомерия наблюдается также у некоторых замещенных циклов.

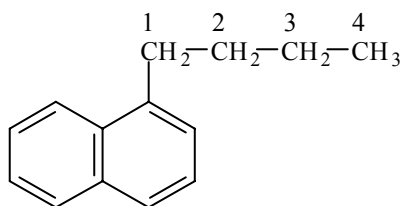
Например, транс-1,2-диметилциклопропан может существовать в



виде двух оптических изомеров, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.

9. Конформации

В молекуле исходного углеводорода нет фрагмента $R-CH_2-CH_2R'$. Поэтому для ответа на этот вопрос выберем один из четырех его изомеров, имеющих такие фрагменты (формулы I, IX, X и XIII в ответе на вопрос 4). Рассмотрим возможные конформации α -бутилнафталина (изомер IX) при относительном вращении частей молекулы вокруг оси σ -связи C_2-C_3 :

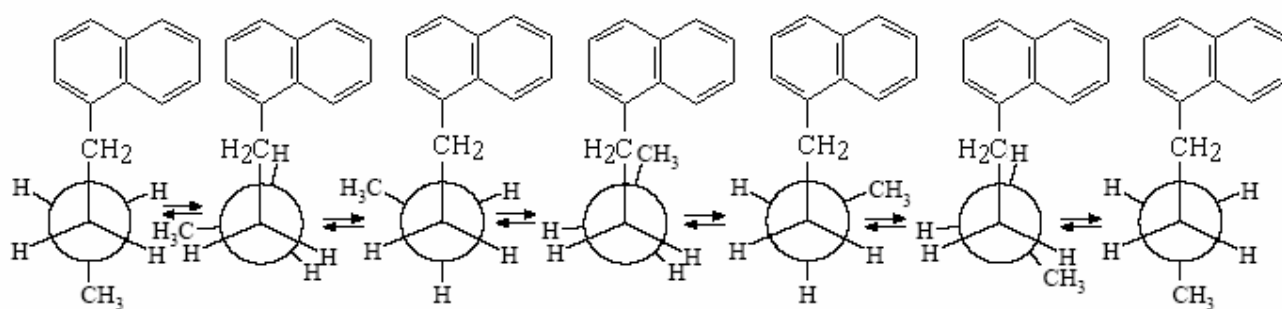


Конформации – неустойчивые динамические формы одной и той же молекулы, которые возникают в результате внутреннего вращения атомных группировок относительно друг друга и самопроизвольно взаимопревращаются.

Конформации различаются между собой стабильностью. Более стабильные конформации, которые фиксируются физико-химическими методами, называются конформерами.

Конформер – это молекула в конформации, в которую ее атомы самопроизвольно возвращаются после небольших сдвигов.

Для α -бутилнафталина можно записать шесть экстремальных конформаций, возникающих при вращении вокруг связи C(2) – C(3):



анти (Г) заслоненная (А) гош (Д) заслоненная (В) гош (Е) заслоненная (Б) анти (Г)

Три из них являются заслоненными и три заторможенными. Наиболее низкой энергией обладает самая стабильная конформация (Г), в которой метильная группа и 1-нафтилметильный заместитель в проекции Ньюмена расположены под углом в 180° . Такая конформация называется *анти*-конформацией. В двух других энергетически эквивалентных заторможенных конформациях (Д и Е) две группы находятся под углом 60° друг относительно друга. Они называются гош или скошенными конформациями.

Преобладающими являются анти- и гош-конформации.

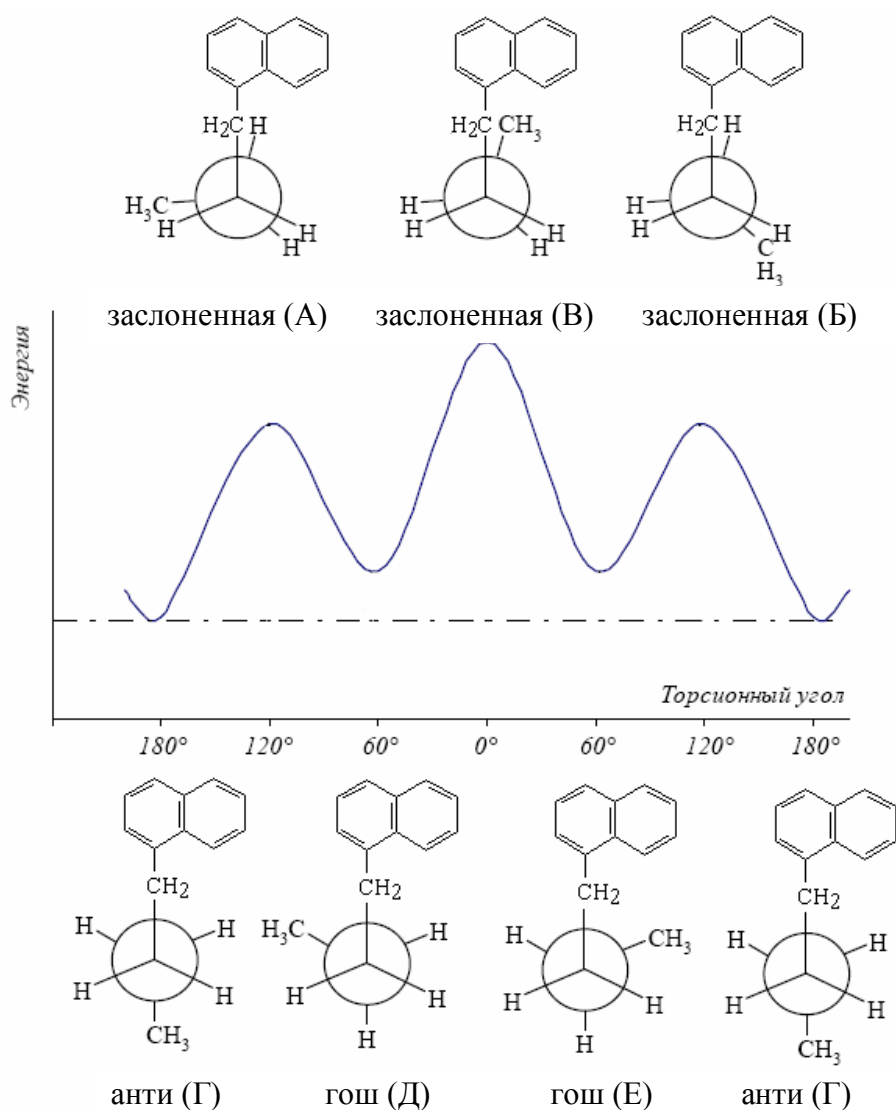
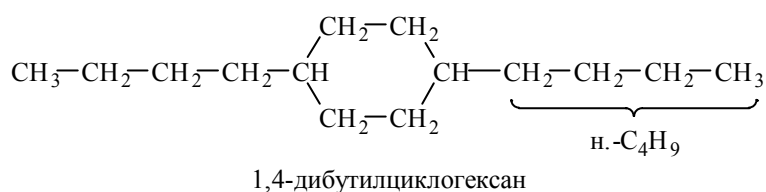


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии от торсионного угла поворота вокруг связи C(2) – C(3) в α -бутилнафталине.

10. Конформации 1,4-диалкилциклогексана

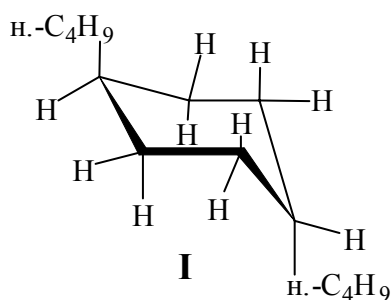
По условию задачи запишем структурную формулу 1,4-диалкилциклогексана, имеющего формулу-брутто $C_{14}H_{28}$:



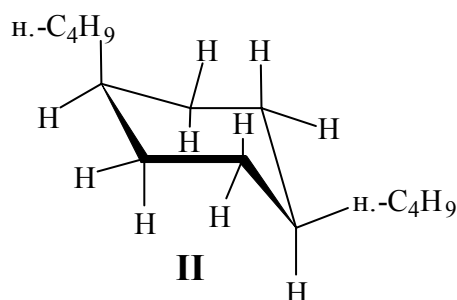
Хотя различные доказательства отдельного существования конформационных изомеров и получены, тем не менее, как правило, они не поддаются выделению в индивидуальном состоянии. Поэтому потребность в префиксах для различения индивидуальных конформеров невелика и лишь немногие способы узаконены для указания того, каким образом те или иные группы присоединены к шестичленным кольцам. Группа, присоединенная к кольцу связью, образующей с плоскостью, в которой лежит большая часть атомов кольца, незначительный угол, получает индекс (*e*) – экваториальная, этот индекс помещают за локантом группы. Группа же, присоединенная к кольцу связью, образующей большой угол с плоскостью кольца, получает индекс (*a*) – аксиальная. Если в мононенасыщенном шестичленном кольце группа присоединена к атомам углерода, соседствующим с двойной связью, то для нее применяют термины «псевдоэкваториальная» (*e'*) или «псевдоаксиальная» (*a'*).

К другим конформационным терминам, одобренным правилами IUPAC, но не включаемым непосредственно в названия соединений, относятся термины «кресло», «ванна» и «полукресло», которые описывают форму шестичленного кольца, а также обозначения двугранного угла в системе связей А–С–В, характеризующиеся терминами «заслоненная конформация», «заторможенная конформация» и др.

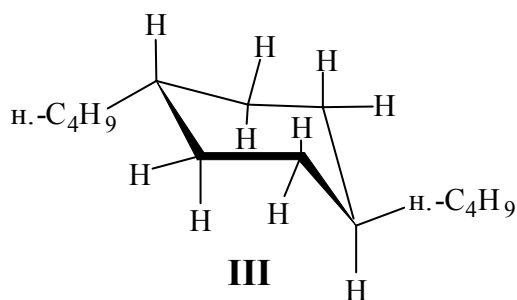
Конформационные изомеры заданного углеводорода:



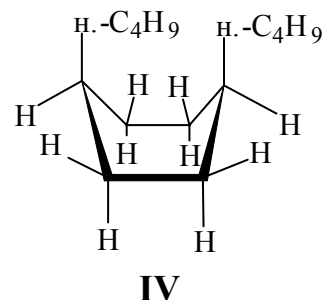
конформация "кресло" с (*a-a*)-расположением двух групп C_4H_9 .



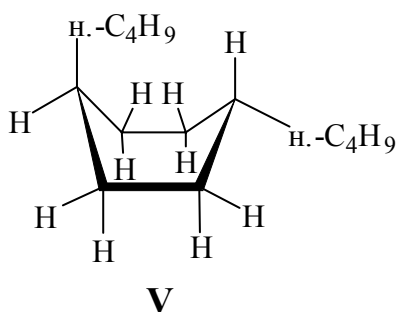
"кресло" с (*a-e*)-расположением заместителей



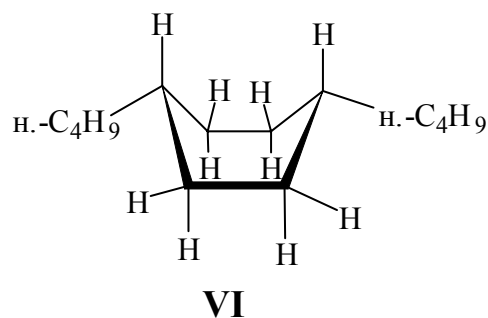
"кресло" с (*e-e*)-расположением заместителей



конформация "ванна" с (*a-a*)-расположением двух групп C_4H_9 .



"ванна" с (*a-e*)-расположением заместителей



"ванна" с (*e-e*)-расположением заместителей

В обоих типах конформаций циклогексана все валентные углы равны $109^{\circ}28'$, поэтому угловые напряжения в них отсутствуют. Однако конформации типа «кресло» устойчивы, а «ванны» - неустойчивы из-за больших торсионных напряжений в последних. Максимальные торсионные напряжения в конформациях типа «ванна» обусловлены тем, что частные конформации структурных элементов $C-CH_2-CH_2-C$ в них являются заслоненными, как это показано на рис. 4 в формуле **б**. В конформациях типа «кресло» (проекционная формула **а**) все частные конформации элементов $C-CH_2-CH_2-C$ заторможенные.

Несвязные взаимодействия в конформации «ванна» значительно больше, чем в конформации «кресло». Особенно велики они при *a,a*-расположении объемистых бутильных групп (конформация IV). В конформациях типа «кресло» несвязные взаимодействия также проявляются; основной вклад при этом вносят взаимодействия групп, находящихся у первого атома, с аксиальными атомами водорода у атомов 3 и 5 (в формуле **а** на рис. 4 эти взаимодействия обозначены пунктирными линиями).

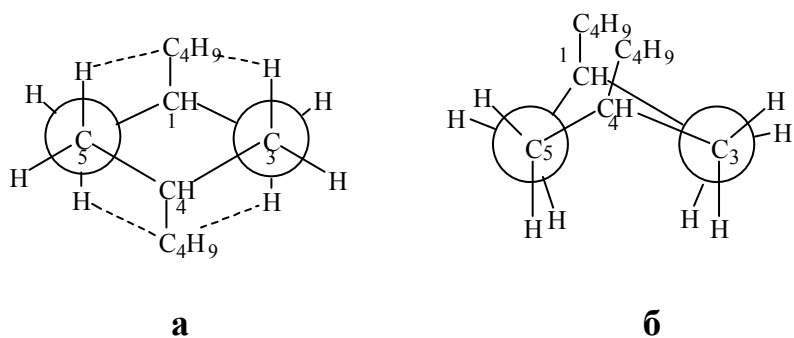
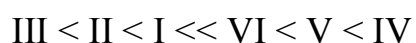


Рис. 4. Проекционные формулы Ньюмена конформаций 1,4-бутилциклогексана: **а** - «кресло», **б** - «ванна»

Поэтому в «креслах» несвязные взаимодействия также максимальны при *a,a*-расположении бутильных групп и минимальны при их *e,e*-расположении.

По увеличению потенциальной энергии конформации 1,4-дибутилциклогексана можно расположить в ряд:



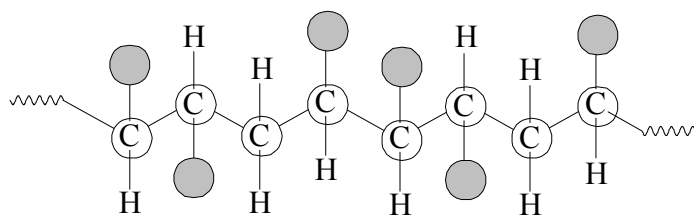
Приложение

1. Систематическая номенклатура органических соединений (номенклатура IUPAC).

Первая попытка создания такой номенклатуры была предпринята в Женеве в 1889 г., а, начиная с 1930 г., Международный союз по общей и прикладной химии (IUPAC) совершенствовал и развивал систематическую номенклатуру органических соединений.

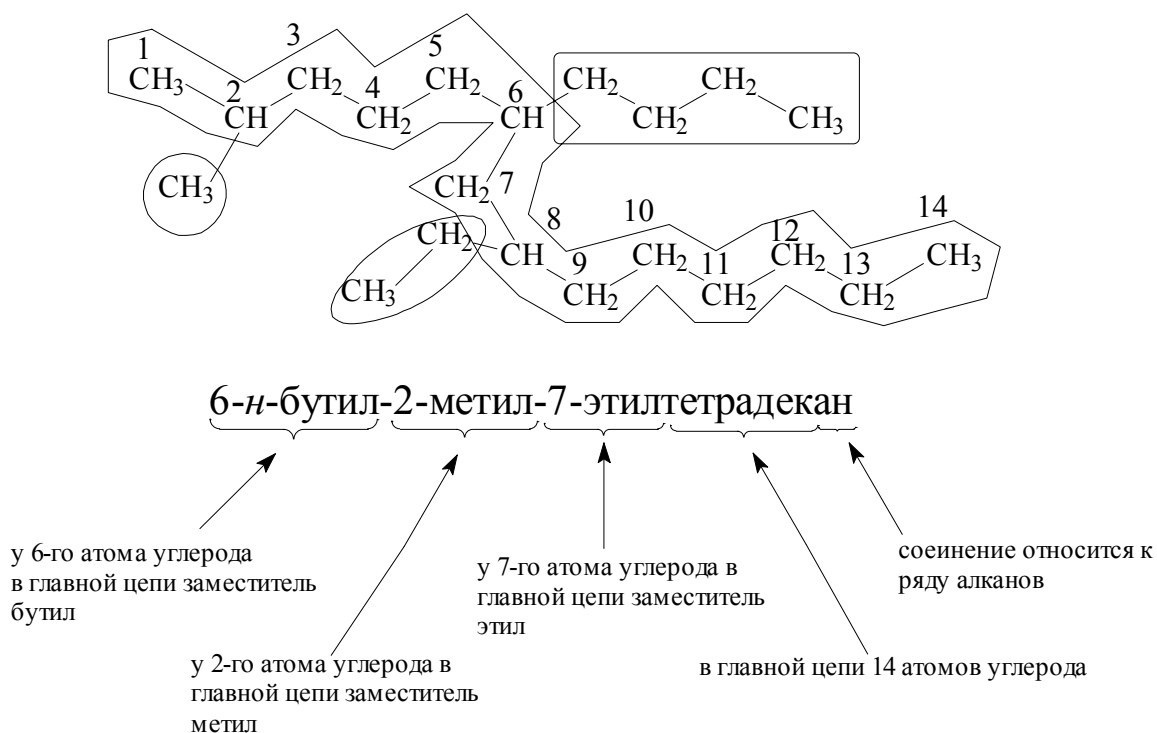
Названия первых четырех членов гомологического ряда алканов тривиальные: метан, этан, пропан, бутан. Начиная с пятого, названия образованы от греческих числительных с добавлением суффикса –ан.

Углеводороды разветвленного строения с точки зрения номенклатуры IUPAC представляют собой линейную углеродную цепь, в которой один или несколько атомов водорода замещены углеводородными фрагментами:



Названия по систематической номенклатуре составляют следующим образом:

- В формуле молекулы углеводорода выбирают главную углеродную цепь. Если углеводород – алкан, то главной цепью является самая длинная, если он содержит в своем составе кратные связи или функциональные группы, то главной цепью будет являться самая длинная из тех, что включает их в себя. Все остальные атомы и группы атомов считаются заместителями атомов водорода в главной цепи.



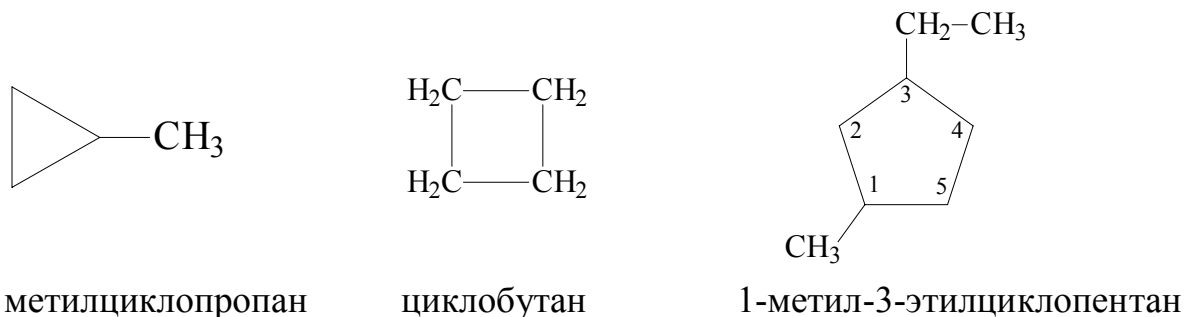
- Затем эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположен заместитель (радикал) – атом или группа атомов, в нее не входящих. Если заместителей несколько, то нумерацию проводят так, чтобы сумма цифр, указывающих их положение в цепи, была наименьшей. При наличии в углеводороде кратных связей или функциональных групп, они определяют начало нумерации главной цепи. Названия заместителей перечисляют по алфавиту.

- Углеводород называют в таком порядке: указывают цифрой положение заместителя, потом называют этот заместитель, т.о. перечисляя все заместители в главной цепи, в конце названия добавляют корень, соответствующий числу атомов углерода в главной цепи и суффикс гомологического ряда.

Если в главной цепи содержится несколько одинаковых заместителей, то их объединяют приставкой, соответствующей греческому числительному, которую ставят перед названием этих заместителей. Приставки ди-, три-, тетра- и т.д. не влияют на алфавитное расположение заместителей в названии.

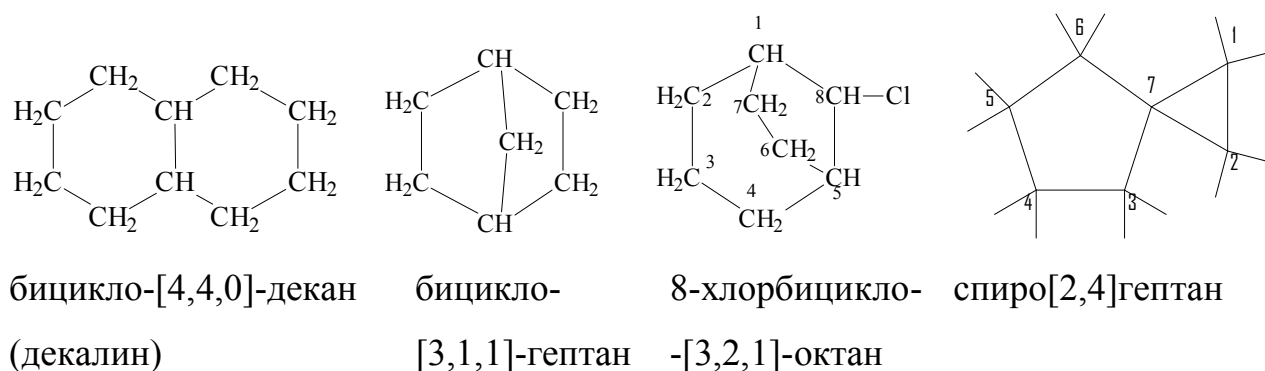
Названия простых циклоалканов по номенклатуре IUPAC образуются путем добавления приставки цикло- к названиям соответствующих алканов.

Заместители нумеруются в соответствии с их положением в цикле таким образом, чтобы сумма номеров была минимальной:



Если в молекуле есть несколько сконденсированных циклических фрагментов, то систематические названия соединений этого типа образуют следующим образом.

Для обозначения типа соединения название начинают с приставки, соответствующей числу сконденсированных циклов (например, бицикло-). Затем в квадратных скобках указывают размер каждого из циклов (цифрами, означающими число атомов углерода в каждой из цепей, которые соединяют атомы углерода, являющиеся общими для всех циклов). В качестве C_1 выбирается точка соединения циклов. После этого добавляют корень, соответствующий названию алкана с тем же числом атомов углерода, что и в циклическом соединении.

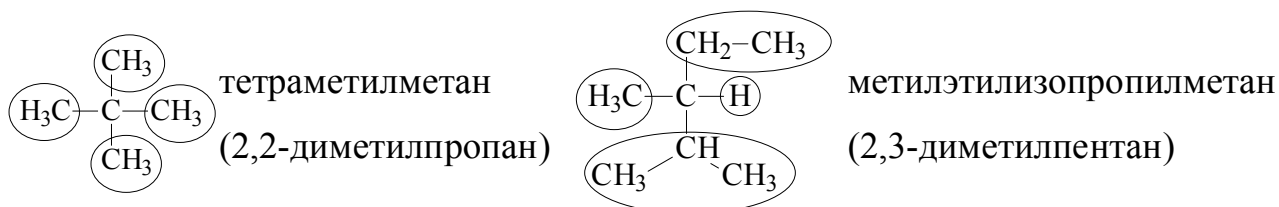


Нумерация атомов углерода производится вдоль наиболее длинной цепи между точками соединения циклов от C_1 до второй точки соединения, затем продолжается вдоль менее длинной цепи и, наконец, вдоль наиболее короткой линии.

Если два цикла имеют один общий углеродный атом, такие соединения составляют класс спироалканов. Название спироалкана образуют из названия соответствующего алкана, цифрами в квадратных скобках указывают, сколько углеродных атомов находится по каждую сторону от общего (узлового) углеродного атома. Нумерацию атомов углерода в спироалканах начинают всегда с меньшего цикла, а узловой атом нумеруют последним.

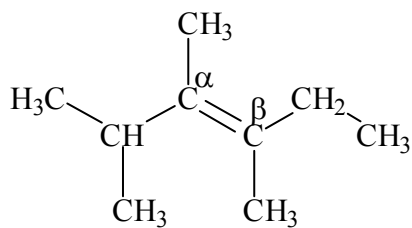
2. Рациональная номенклатура углеводородов.

По рациональной номенклатуре алканы рассматривают как производные простейшего углеводорода – метана, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на алкильные заместители. Эти заместители называют в порядке старшинства (от менее сложных к более сложным). Если заместители одинаковые, их объединяют приставками, аналогично тому же принципу номенклатуры IUPAC. В основе названия лежит слово "метан". В рациональной номенклатуре никогда не используют цифры.

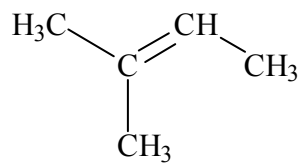


По рациональной номенклатуре все алкены называют как производные первого члена гомологического ряда – этилена (принцип аналогичен рациональной номенклатуре алканов), а sp^2 -гибридные атомы углерода обозначают как α - и β -. Буквой α обозначают наиболее замещенный атом углерода.

В молекуле этилена на простые заместители (радикалы) могут быть замещены четыре атома водорода:

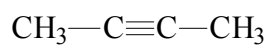


α,β -диметил- α -изопропил- β -этилэтилен
(2,3,4-триметилгексен-3)

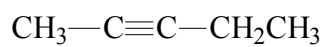


триметилэтилен
(2-метилбутен-2)

Алкины по рациональной номенклатуре называют как производные ацетилена:



диметилацетилен



метилэтилацетилен

Таблица I

Брутто-формулы различных гомологических рядов углеводородов

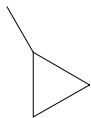
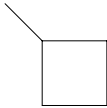
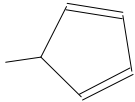
Общая формула C_nH_{2n+x}	Индекс формальной ненасыщенности ^{a)} $i = (2-x)/2$	Гомологические ряды углеводородов
C_nH_{2n+2}	0	Алканы
C_nH_{2n}	1	Алкены. Циклоалкены
C_nH_{2n-2}	2	Алкины. Алкадиены. Бициклоалканы. Циклоалкены
C_nH_{2n-4}	3	Алкатриены. Алкенины. Бициклоалкены. Дициклоалкилэтилены. Трициклоалканы. Циклоалкадиены
C_nH_{2n-6}	4	Алкадиенины. Алкадиины Алкатетраены.. Бициклоалкадиены. Дициклоалкилаллены. Дициклоалкилацетилены. Тетрациклоалканы. Трициклоалкены. Циклоалкатриены (в том числе арены бензольного ряда)
C_nH_{2n-8}	5	Алкапентаены. Алкатриенины. Алкендиины. Бициклоалкатриены. Бициклоалкенины.. Пентациклоалканы. Тетрациклоалкены. Трициклоалкины. Циклоалкадиенины. Циклоалкадиины. Фенилалкены. Циклоалкатетраены и др.
C_nH_{2n-10}	6	Алкагексаены. Алкадиендиины. Алкатетраенины. Алкатриины. Бициклоалкадиенины Бициклоалкадиины.. Бициклоалкатетраены. Гексациклоалканы. Диалкенилбензолы Пентациклоалкены. Тетрациклоалкадиены. Трициклоалкатриены. Трициклоалкенины. Тетрациклоалкины. Фенилалкадиены. Фенилалкины.. Фенилаллены. Циклоалкапентаены и др.

Общая формула C_nH_{2n+x}	Индекс формальной ненасыщен- ности ^{a)} $i = (2-x)/2$	Гомологические ряды углеводородов
C_nH_{2n-12}	7	Алкагептаены. Алкапентаенины. Алкатриендиины. Алкентриины. Циклоалкатриины. Трициклоалкадиины. Бициклопентаены (в том числе арены нафталинового ряда). Трициклоалкатетраены. Тетрациклоалкатриены. Пентациклоалкадиены. Гексациклоалкены. Трициклоалкадиенины. Тетрациклоалкенины. Пентациклоалкины. Гептациклоалкены. Фенилалкенины. Фенилалкатриены. Алкенилалкинилбензолы и др.
C_nH_{2n-14}	8	Алкагексаенины.. Алкадиентриины. Алкаоктатетраены. Алкатетраендиины. Алкатетраины. Алкенилнафталины. Бициклоалкагексаены. Бициклоалкадиендиины. Бициклоалкатриины. Гексациклоалкадиены. Гексациклоалкины. Гептациклоалкены. Дифенил и его гомологи. Октациклоалканы. Пентациклоалкатриены. Пентациклоалкенины. Тетрациклоалкадиенины. Тетрациклоалкадиины. Тетрациклоалкатетраены. Трициклоалкапентаены. Трициклоалкатриенины. Трициклоалкендиины. Фенилалкадиенины. Фенилалкатетраены. Циклоалкагептаены. Циклоалкентриины и др.

^{a)} Примечание: величина i равна сумме: число колец в молекуле углеводорода + число формальных π -связей.

Таблица II

Одновалентные углеводородные заместители

№	Эмпирическая формула	Структурная формула	Название	Примечание
1	CH_3	—CH_3	Метил	
2	C_2H	$\text{—C}\equiv\text{CH}$	Этинил	
3	C_2H_3	—CH=CH_2	Винил	
4	C_2H_5	$\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	Этил	
5	C_3H_3	$\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$	1-пропинил	
6	C_3H_3	$\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$	2-пропинил	
7	C_3H_5	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	Аллил	
8	C_3H_5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C=CH}_2 \\ \end{array}$	Изопропенил	
9	C_3H_5	—CH=CH—CH_3	1-пропенил	
10	C_3H_5		Циклопропил	
11	C_3H_7	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>n</i> -пропил	
12	C_3H_7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \end{array}$	Изопропил	
13	C_4H_7	$\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_3$	1-бутенил	
14	C_4H_7	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_3$	2-бутенил	
15	C_4H_7		Циклобутил	
16	C_4H_9	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	Бутил	
17	C_4H_9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \end{array}$	Вторичный бутил (втор.бутил)	
18	C_4H_9	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил	
19	C_4H_9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Третичный бутил (трет.бутил)	
20	C_5H_5		Циклопентадиенил	Показан 2,4-изомер

Продолжение табл. II

№	Эмпири- ческая формула	Структурная формула	Название	Примечание
21	C ₅ H ₇		Циклопентенил	Показан 2-изомер
22	C ₅ H ₉		Циклопентил	
23	C ₅ H ₁₁	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	Пентил	
24	C ₅ H ₁₁	-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Изопентил	
25	C ₅ H ₁₁	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₃	Трет. пентил	
26	C ₆ H ₅		Фенил	
27	C ₆ H ₇		Циклогексадиенил	Показан 2,5-изомер
28	C ₆ H ₉		Циклогексенил	Показан 3-изомер
29	C ₆ H ₁₁		Циклогексил	
30	C ₆ H ₁₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	Гексил	
31	C ₆ H ₁₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂	Изогексил	
32	C ₇ H ₇	-CH ₂ -	Бензил	
33	C ₇ H ₇		Толил	Показан 4- или п-изомер
34	C ₈ H ₇	-CH=CH-	Стирил	
35	C ₈ H ₉	-CH ₂ -CH ₂ -	Фенэтил	

Окончание таблицы II

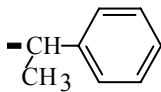
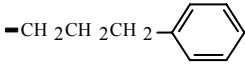
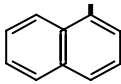
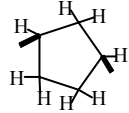
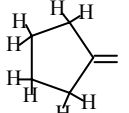
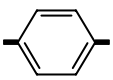
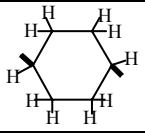
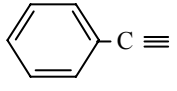
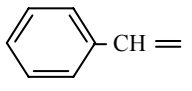
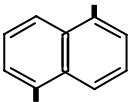
№	Эмпири- ческая формула	Структурная формула	Название	Примечание
36	C_8H_9		α -метилбензил	
37	C_9H_{11}		3-фенилпропил	
38	$C_{10}H_7$		Нафтил	Показан 1- или α -изомер

Таблица III

Двух- и трехвалентные углеводородные заместители

№	Эмпирическая формула	Структурная формула	Название	Примечание
1	CH	HC≡	Метилидин	
2	CH ₂	-CH ₂ - , =CH ₂	Метилен	
3	C ₂	-C≡C-	Этинилен	
4	C ₂ H ₂	-CH=CH-	Винилен	
5	C ₂ H ₂	CH ₂ =C=	Винилиден	
6	C ₂ H ₃	CH ₃ -C≡	Этилидин	
7	C ₂ H ₄	-CH ₂ -CH ₂ -	Этилен	
8	C ₂ H ₄	CH ₃ -CH=	Этилиден	
9	C ₃ H ₄	CH ₂ =CH-CH=	Аллилиден	
10	C ₃ H ₄	-CH ₂ -CH=CH-	Пропенилен	
11	C ₃ H ₅	CH ₃ -CH ₂ -C≡	Пропилидин	
12	C ₃ H ₆	-CH-CH ₂ - CH ₃	Пропилен	
13	C ₃ H ₆	CH ₃ -CH ₂ -CH=	Пропилиден	
14	C ₃ H ₆	(CH ₃) ₂ C=	Изопропилиден	
15	C ₃ H ₆	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Триметилен	
16	C ₄ H ₆	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	2-Бутенилен	
17	C ₄ H ₇	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C≡	Бутилидин	
18	C ₄ H ₇	(CH ₃) ₂ CH-C≡	Изобутилидин	
19	C ₄ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH=	Бутилиден	
20	C ₄ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -C= CH ₃	Втор. бутилиден	
21	C ₄ H ₈	(CH ₃) ₂ CH-CH=	Изобутилиден	
22	C ₄ H ₈	-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -	Тетраметилен	
23	C ₅ H ₈		Циклопентилен	Показан 1,3-изомер
24	C ₅ H ₈		Циклопентилиден	
25	C ₅ H ₉	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -C≡	Изопентилидин	
26	C ₅ H ₉	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -C≡	Пентилидин	
27	C ₅ H ₁₀	-CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -	Пентаметилен	
28	C ₅ H ₁₀	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=	Пентилиден	
29	C ₅ H ₁₀	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -CH=	Изопентилиден	
30	C ₆ H ₄		Фенилен	Показан 1,4- или п-изомер

Окончание таблицы III

31	C_6H_{10}		Циклогексилен	Показан 1,4-изомер
32	C_6H_{12}	$CH_3-(CH_2)_4-CH=$	Гексилиден	
33	C_6H_{12}	$(CH_3)_2CH-(CH_2)_2-CH=$	Изогексилиден	
34	C_6H_{12}	$-CH_2-(CH_2)_4-CH_2-$	Гексаметилен	
35	C_7H_5		Бензилидин	
36	C_7H_6		Бензилиден	
37	$C_{10}H_6$		Нафтилен	Показан 1,5-изомер

Энергии диссоциации и длины связей углерод-углерод в молекулах углеводородов

№	Тип связи	Тип соединения	Энергия, кДж /моль	Длина, нм
1	$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	Алканы и циклоалканы	350	0,154
2	$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	Циклоалканы с малыми циклами (C_3, C_4)	≈ 320	0,153
3	$C_{sp^3}-C_{sp^2}$	Гомологи этилена, циклоалкены	380	0,153
4	$C_{sp^3}-C_{sp}$	Гомологи ацетилена, циклоалкины	465	0,147
5	$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	Этилен, изолированные алкены	607	0,133
6	$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	Формальные двойные связи в сопряженных диенах		0,135
7	$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	Формальные простые связи в сопряженных диенах	420	0,146
8	$C_{sp^2} \text{---} C_{sp^2}$	В бензольных кольцах аренов	487	0,140
9	$C_{sp} \equiv C_{sp}$	Ацетилен, изолированные алкины	828	0,121

Таблица V

Энергии диссоциации и длины связей углерод-водород в молекулах углеводородов

№	Тип связи	Тип соединения	Энергия, кДж /моль	Длина, нм
1	$C_{sp^3}-H$	В метане	415	0,112
2	$C_{sp^3}-H$	С первичным атомом углерода	406	0,112
3	$C_{sp^3}-H$	С вторичным атомом углерода	394	0,112
4	$C_{sp^3}-H$	С третичным атомом углерода	377	0,112
5	$C_{sp^3}-H$	С атомом углерода в аллильном положении	322	0,112
6	$C_{sp^3}-H$	С атомом углерода в бензильном положении	327	0,112
7	$C_{sp^2}-H$	В алкенах	431	0,109
8	$C_{sp^2}-H$	В ароматическом кольце	427	0,110
9	$C_{sp}-H$	В алкинах	464	0,106

Список литературы

1. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин; – М.: Изд-во МГУ, 1999. Т. 1. 560с., Т. 2. 624с.
2. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин; – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. Т. 3., 544с. Т. 4. 726с.
3. Грандберг, И.И. Органическая химия: учебник для бакалавров / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. - М.: Юрайт, 2013. - 608 с.
4. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров. – СПб.; Лань, 2011, 848с.
5. Березин, Б.Д. Органическая химия / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М.: Юрайт, 2012, 768с.
6. Нейланд, О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд. – М.: Высш. шк, 1990, 752.
7. Травень В.Ф. Органическая химия / В.Ф. Травень. – М.: Академкнига, 2004. Т. 1. 727с., Т. 2. 582с.
8. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – М.: Химия, 1974. Т. 1. 664с., Т. 2. 824с.
9. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М.: Мир, 1974. - 1132с.
10. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – СПб.; Иван Федоров, 2002. 624с.
11. Днепроvский, А.С. Теоретические основы органической химии / А.С. Днепроvский, Т.И. Темникова. – Л: Химия, 1991. 560с.

Составители:

Шухто Ольга Владимировна
Анрианов Владимир Геннадьевич

Строение, номенклатура, природа химических связей в молекулах
углеводородов

Методические указания

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 13.02.2014. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая. Усл.
печ. л. 2,79. Уч-изд. л. 3,10. Тираж 100 экз. Заказ

Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ИГХТУ

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7