

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Алов Евгений Михайлович
д.х.н., профессор

Рекомендуемая литература

1. Травень, В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов в 2-х томах. – М.: Академкнига, 2004. - Т. 1. – 727 с., Т.2. – 582 с.
2. Шабаров, Ю.С. Органическая химия: Учебник для вузов в 2-х кн. – М.: Химия, 1996. – Т. 1. – 496 с., Т.2. – 352 с.
3. Нейланд, О.Я. Органическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1990. – 751 с.

Перечень пособий, методических указаний к проведению учебных занятий и самостоятельной работы студентов

1. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Учебное пособие/ И.С. Колпащикова, Е.Р. Кофанов, Е.М. Алов. Яросл. гос. тех. ун-т. - Ярославль, 2007. - 247 с.
2. Решение задач по органической химии/ А.В. Колобов, В.В. Плахтинский, В.В. Соснина. Яросл. гос. тех. ун-т. - Ярославль, 2013. - 79 с.
3. Методические указания к лабораторному практикуму по органической химии для студентов химико-технологического факультета. Ч. I. Учебное пособие/ Басаев Р.М., Колпащикова И.С., Кофанов Е.Р., Обухова Т.А.. - Яросл. политехн. ин-т, Ярославль.: 1999. - 32 с.
4. Методические указания к лабораторному практикуму по органической химии Ч.2. Учебное пособие/ Басаев Р.М., Колпащикова И.С., Кофанов Е.Р., Обухова Т. А. - Яросл. гос. тех. ун-т. - Ярославль, 1997. - 23 с.
5. Номенклатура органических соединений : учеб. пособие/ М.С. Бельшева, И. С. Колпащикова, В. В. Плахтинский ; Яросл. гос. техн. ун-т. - Ярославль, 2009. - 76 с.
6. Сборник задач по органической химии : учеб. пособие / И. С. Колпащикова, А. Ф. Бетнев, Е. М. Алов ; Яросл. гос. техн. ун-т. - Ярославль, 2010. - 206 с.

Дополнительная литература

1. Органикум (практикум по органической химии) т.1 и т.2
"Мир", 1980 г.
2. А.А.Терней, Современная органическая химия, т. 1,2, «Мир»,
Москва, 1981 г.
3. Р.Моррисон, Р.Бойд, Органическая химия, «Мир», Москва, 1974 г.
4. Дж.Робертс, М.Кассерио, Основы органической химии, «Мир»,
Москва, 1978 г.
5. Справочно-информационная система «Химический ускоритель»,
<http://www.reakor.ru/leos/index.php>
6. On-Line Learning Center for "Organic Chemistry" (Francis A. Carey),
<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey5e/>
7. Химический навигатор-поиск по химии, <http://chemnavigator.hotbox.ru>

СТРУКТУРА КУРСА

2 семестр

Лекции	26 ч
Лабораторные занятия	58 ч
Самостоятельная работа	96
Контрольная работа	5
Расчетно-графическое задание	1
Экзамен	+

Цель курса

На основе знаний о состоянии и достижений современной органической химии научить обучающегося:

1. Применять полученные теоретические знания для решения конкретных практических задач;

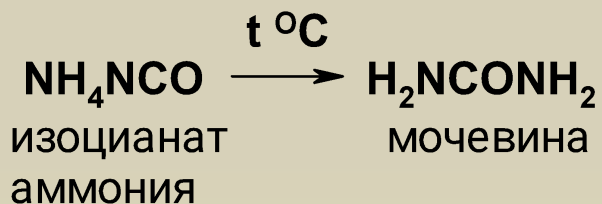
2. Предвидеть физические и химические свойства органических соединений на основе их структуры, предсказывать превращения органических веществ в окружающей среде и прогнозировать последствия этих превращений;

3. Привить практические навыки по синтезу, выделению, очистке и идентификации органических веществ;

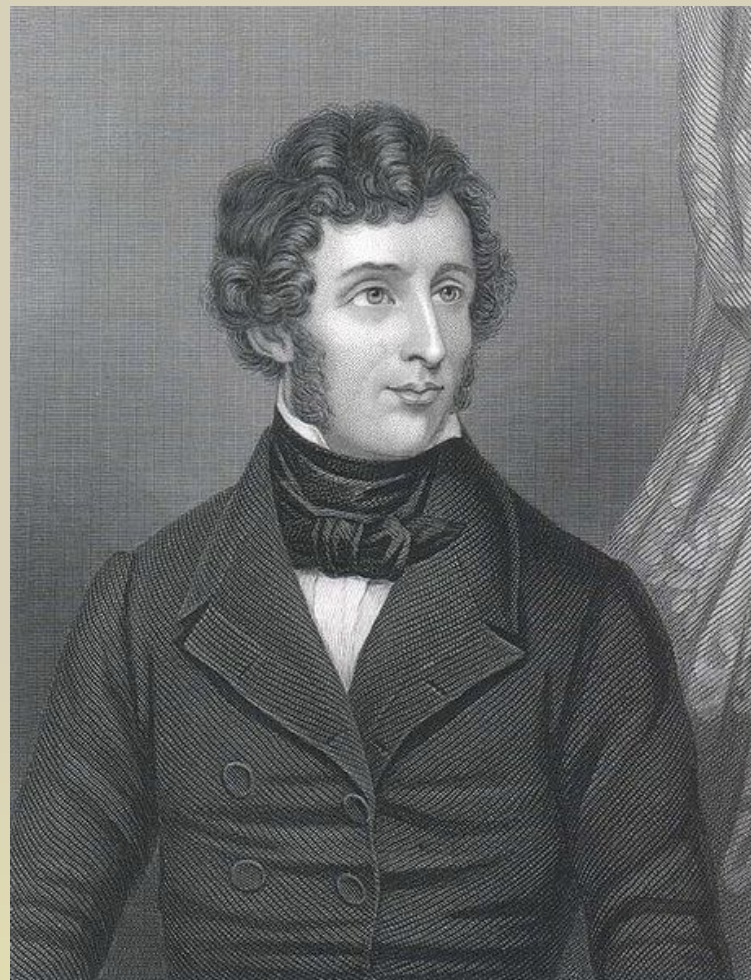
4. Научить грамотно обрабатывать, анализировать и оформлять результаты эксперимента.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Термин «органический» сохранился с давних пор, когда вещества делили на неорганические (полученные из минералов) и органические соединения растительного и животного происхождения.



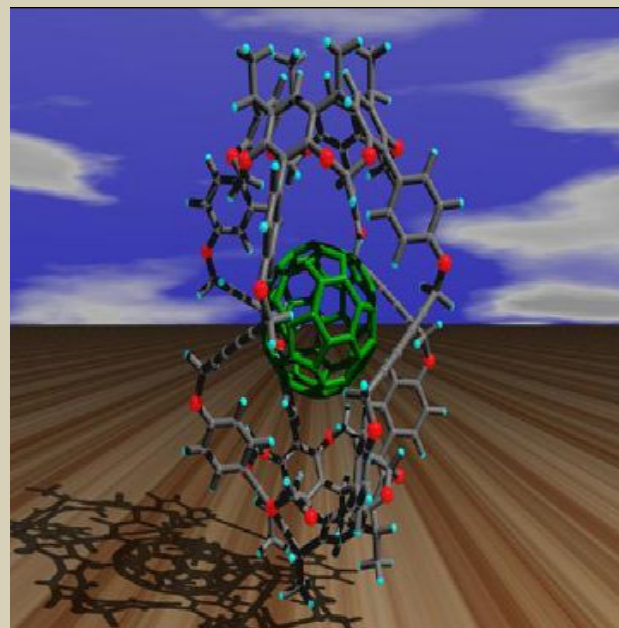
Соединения, полученные из живых организмов, объединяло то что все они содержали углерод.



Фридрих Вёлер

Органическая химия – это химия соединений углерода

Особая роль углерода в нашем мире обусловлена уникальной способностью его атомов образовывать связи друг с другом. Ни один другой элемент не обладает такой способностью. Эта уникальность углерода делает возможным существование самой жизни.



Мы сами, окружающие нас предметы, животные, растения – есть суть соединений углерода.

Число соединений углерода во много раз больше числа соединений, не содержащих углерода.

Одна из основных проблем органической химии – определение расположения атомов в молекулах, т. е. установление структуры соединения.

Основные этапы развития химии

- 1. Предалхимический период: до III в. н.э.*
- 2. Алхимический период: III – XVII вв.*
- 3. Период становления (объединения): XVII – XVIII вв.*
- 4. Период количественных законов (атомно-молекулярной теории): 1789 – 1860 гг.*
- 5. Период классической химии: 1860 г. – конец XIX в.*
- 6. Современный период: с начала XX века по настоящее время.*

ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ

Основой современной органической химии является ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, созданная на базе теории химического строения А.М. Бутлерова и электронных (квантовохимических) представлений о строении атома и природе химической связи.

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения.

Теория строения играет ключевую роль в изучении и систематизации огромного фактического материала органической химии и открывает широкие возможности для получения веществ с заданными свойствами.

Бутлеров Александр Михайлович (1828-1886)



Структурная теория А.М.Бутлерова

Сущность этой теории можно сформулировать в виде следующих положений:

1. Атомы, входящие в состав молекулы органического вещества, не находятся в беспорядочном состоянии, а соединены между собой в определенной последовательности химическими связями (согласно валентности этих атомов).

Последовательность соединения атомов в молекуле А.М. Бутлеров назвал химическим строением.

2. От строения молекул, т. е. от того, в каком порядке соединены между собой атомы в молекуле, зависят свойства вещества.

3. Зная свойства вещества, можно установить его строение, и, наоборот, химическое строение органического соединения может многое сказать о его свойствах.

Структурная теория А.М.Бутлерова

- 4. Химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомов (атомных групп), находящихся в молекуле. При этом наиболее сильное влияние атомов наблюдается в том случае, если они связаны друг с другом непосредственно.**
- 5. Строение молекулы можно выразить при помощи структурной формулы, которая для данного вещества является единственной.**

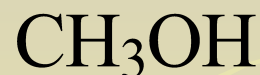
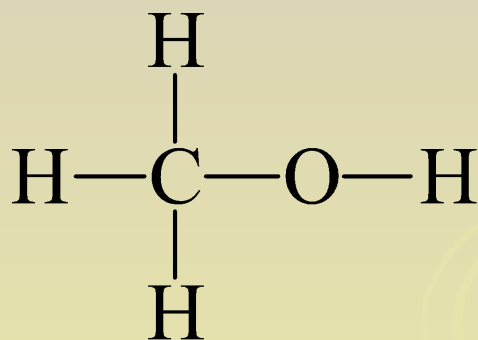
Сегодня сущность этой теории можно выразить так: физические и химические свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также химическим, пространственным и электронным строением.

Основные положения теории строения органических соединений (1861)

Структурная формула — это изображение последовательности связи атомов в молекуле.

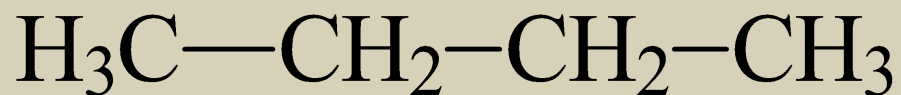
Брутто-формула –
 CH_4O

Структурная формула

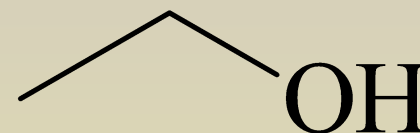


Упрощенные формулы строения иногда называют *рациональными*

Структурные формулы

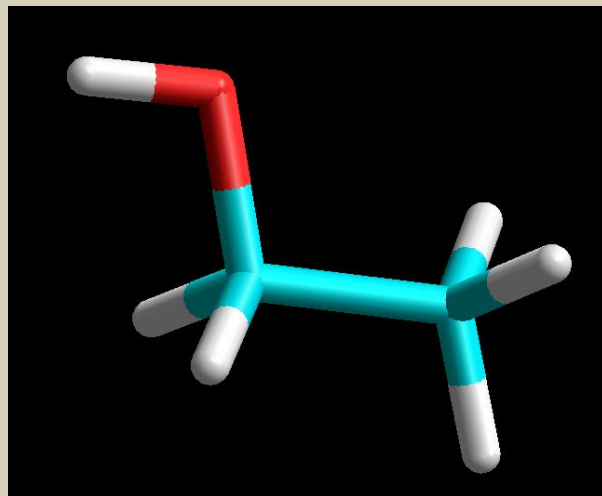


***n*-бутан**

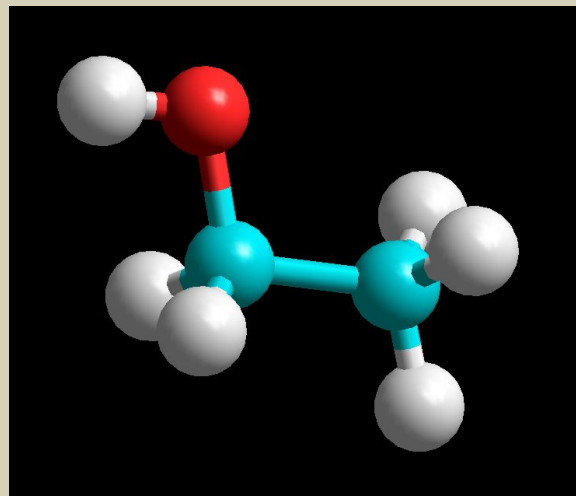


этиловый спирт

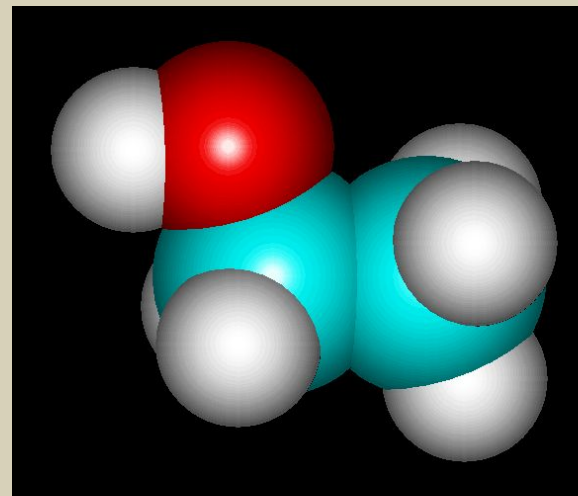
Объемные модели молекул



скелетные



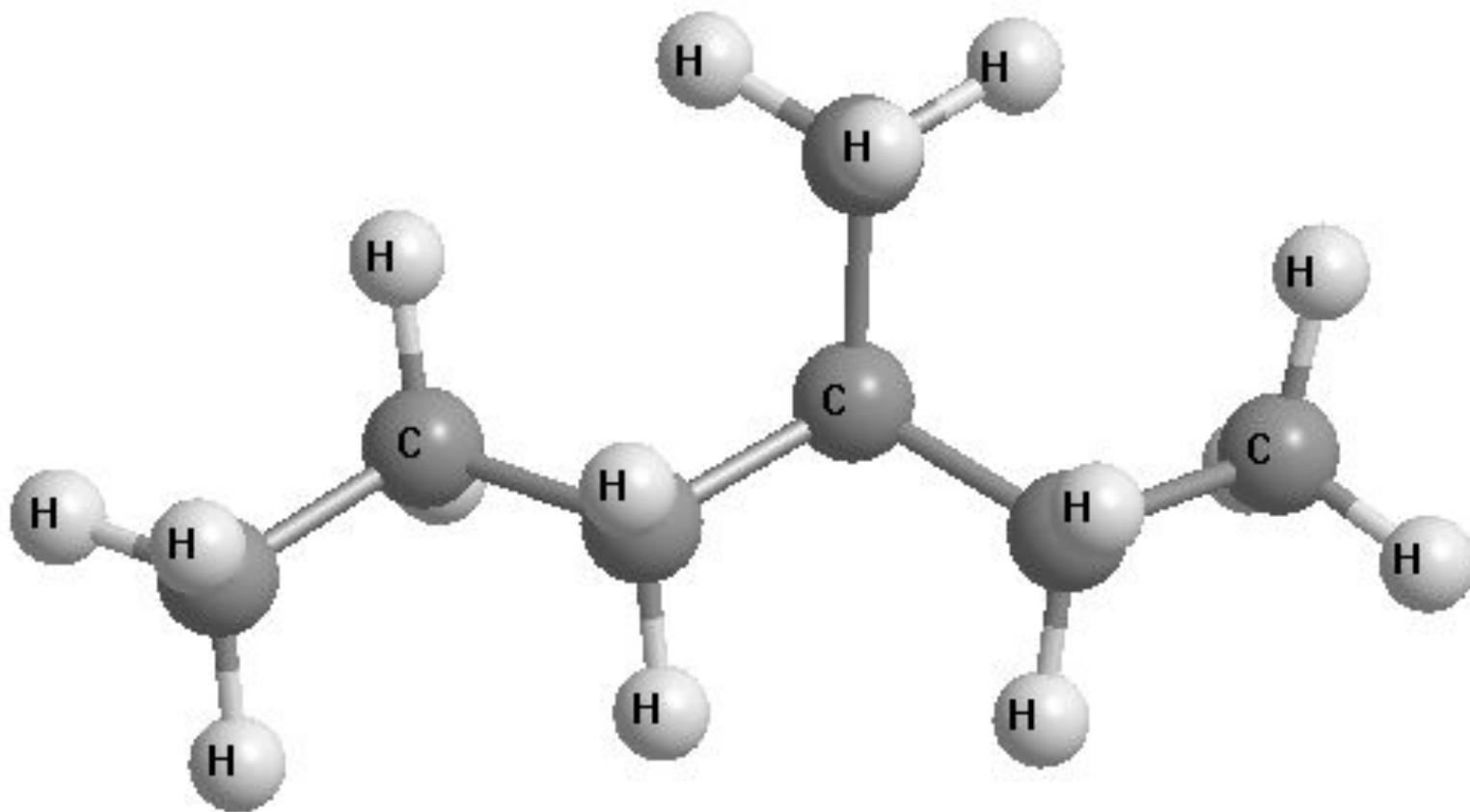
шаростержневые



сферические

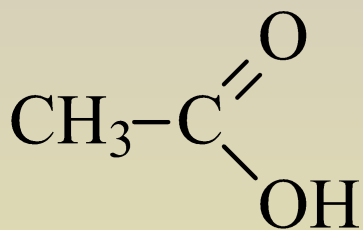
(Стюарта-Бриггеба)

Объемные модели молекул

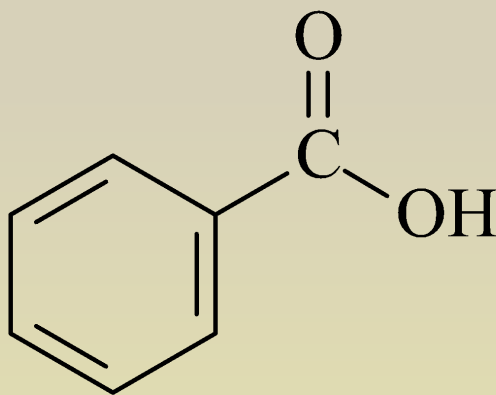


Функциональная группа

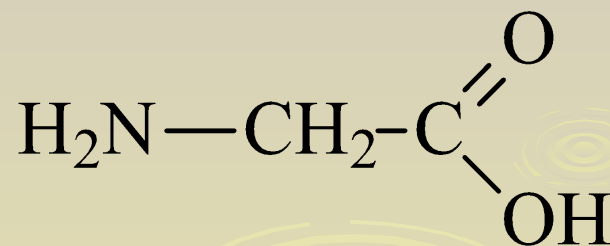
Функциональная группа – атом или группа определенным способом связанных атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному **классу соединений**.



уксусная кислота



бензойная кислота

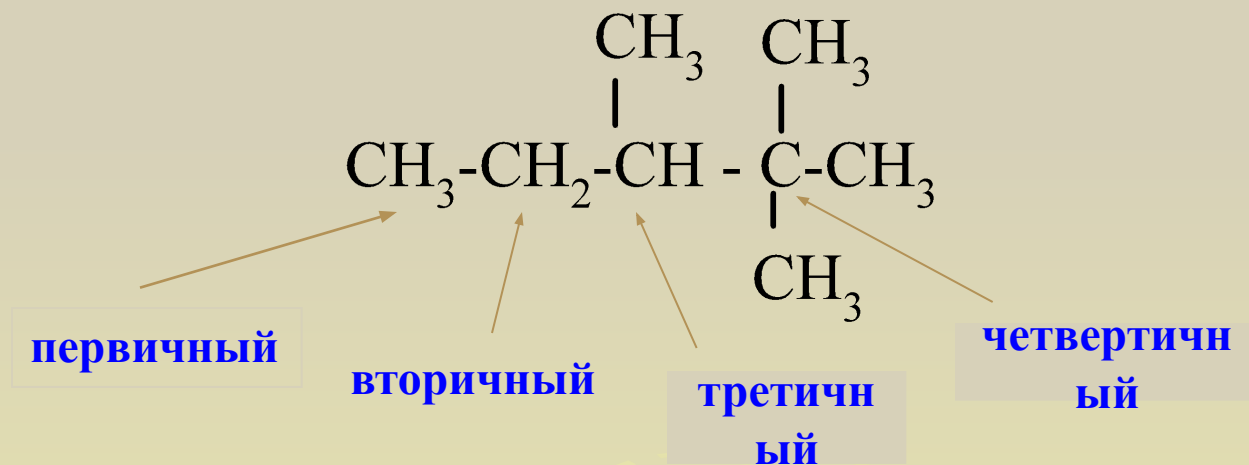


глицин (аминокислота)

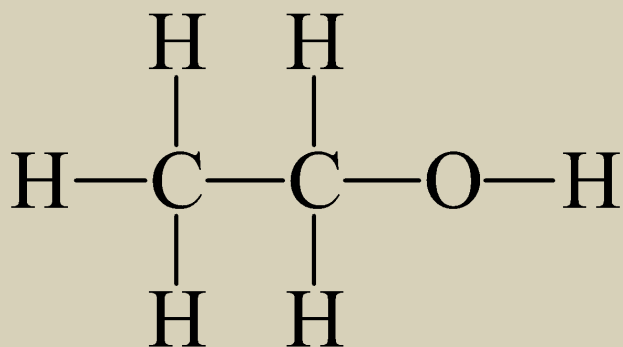
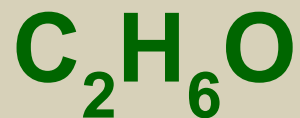
Формулы для описания органических веществ

В молекулах предельных углеводородов, каждый атом углерода может быть связан с одним, двумя, тремя или четырьмя атомами углерода, поэтому различают атомы:

- *первичный* – связан только с одним атомом углерода
- *вторичный* - связан с двумя атомами углерода
- *третичный* – связан с тремя атомами углерода
- *четвертичный* – связан с четырьмя атомами углерода

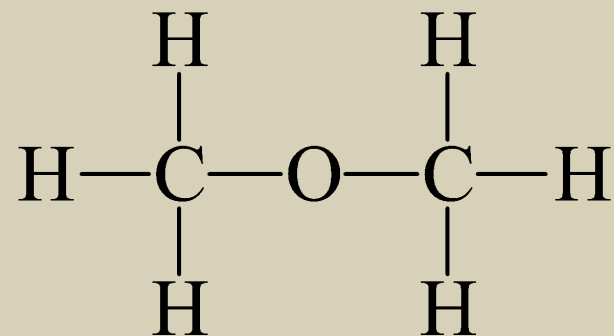


Изомерия



этиловый спирт

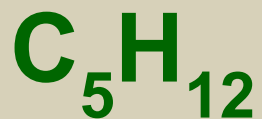
$T_{\text{кип}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$



диметиловый эфир

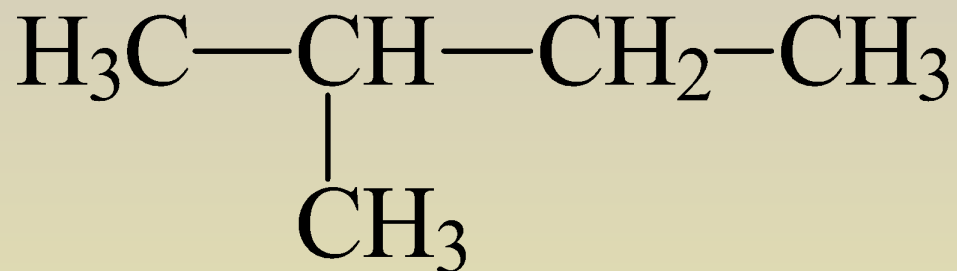
$T_{\text{кип}} = -24 \text{ }^\circ\text{C}$

Изомерия



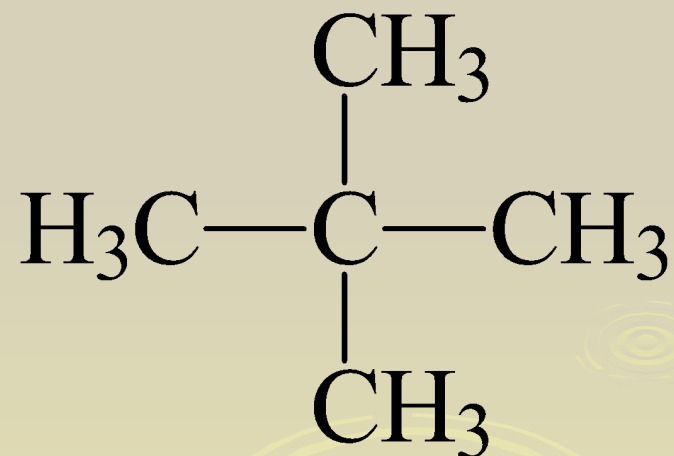
пентан

$$T_{\text{кип}} = 36.2^\circ\text{C}$$



2-метилбутан

$$T_{\text{кип}} = 28^\circ\text{C}$$



2,2-диметилпропан

$$T_{\text{кип}} = 9.5^\circ\text{C}$$

Изомерия

Изомеры — это вещества, которые имеют одинаковую молекулярную формулу, но различное химическое строение, а поэтому обладают разными свойствами.

Изомерия

Число изомеров в ряду алканов

Формула	Название	Число изомеров	Формула	Название	Число изомеров
CH_4	метан	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан	159
C_2H_6	этан	1	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан	355
C_3H_8	пропан	1	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	тридекан	802
C_4H_{10}	бутан	2	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан	1 858
C_5H_{12}	пентан	3	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	пентадекан	4 347
C_6H_{14}	гексан	5	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан	366 319
C_7H_{16}	гептан	9	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	пентакозан	36 797 588
C_8H_{18}	октан	18	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	триаконтан	4 111 846 763
C_9H_{20}	нонан	35	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	тетракоктан	62 491 178 805 831
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан	75			

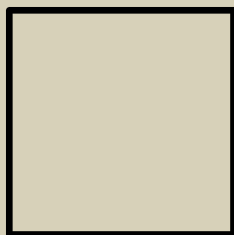
Изомерия



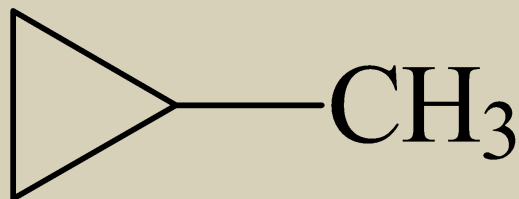
Изомерия

Структурная изомерия

Изомерия углеродного скелета



циклобутан



метилциклопропан

Изомерия

Структурная изомерия

Изомерия положения функциональной группы



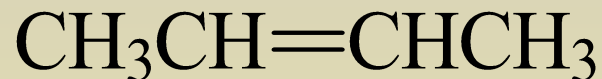
бутанол-1



бутанол-2



бутен-1

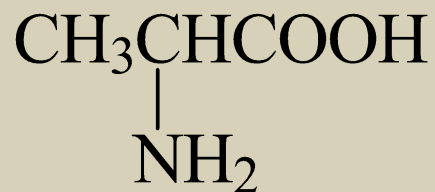


бутен-2

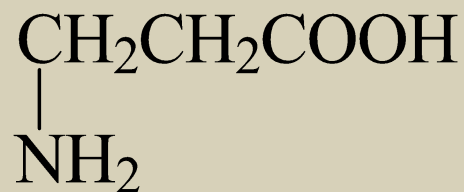
Изомерия

Структурная изомерия

Изомерия положения функциональной группы



α-аминопропионовая кислота



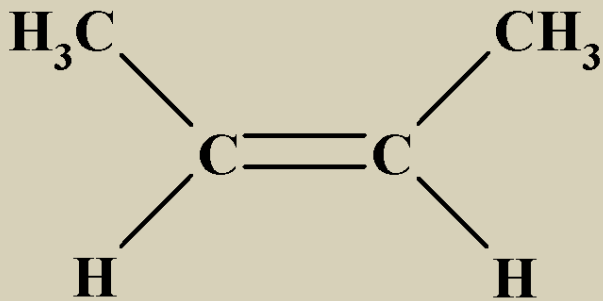
β-аминопропионовая кислота

Пространственная изомерия

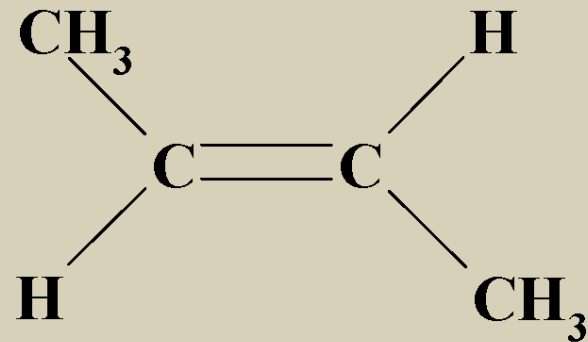
- 1) геометрическая изомерия;**
- 2) оптическая изомерия.**

Изомерия

Пространственная изомерия (Стереои́зомерия) *Геометрическая изомерия*



цис-2-Бутен



транс-2-Бутен

*R,S-система, предложенная К. Ингольдом, Р. Каном,
З. Прелогом.*

Геометрическая изомерия

Геометрическая изомерия свойственна соединениям, содержащим двойные связи ($C=C$, $C=N$, $N=N$). В таких соединениях невозможно свободное вращение заместителей вокруг двойной связи, для этого необходим разрыв π -связи.

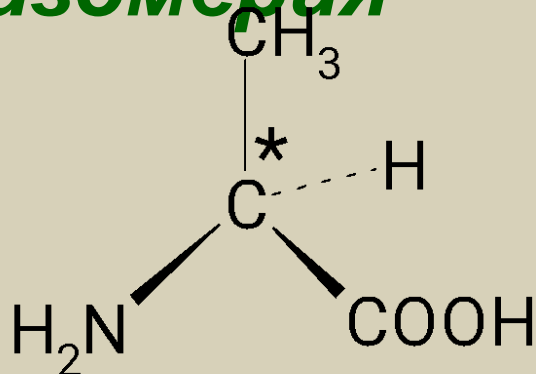
Изомер, у которого заместители находятся по обе стороны от плоскости двойной связи, называется **транс-изомером**, если по одну сторону – **цис-изомером**:

Изомерия

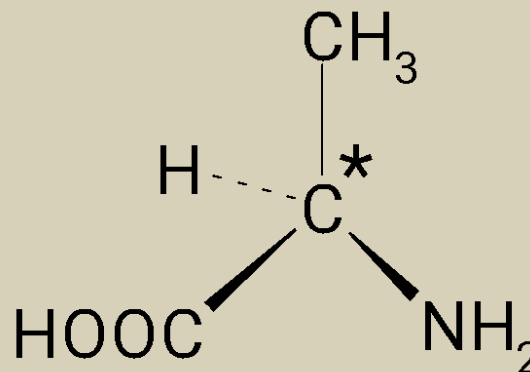
Пространственная изомерия (Стереои́зомерия)

Оптическая

изомерия



(S)- α -аминопропионовая кислота



(R)- α -аминопропионовая кислота

Асимметрический атом отмечен звездочкой

Оптическая изомерия свойственна молекулам органических веществ, не имеющих *плоскости симметрии* (плоскости, разделяющей молекулу на две зеркально тождественные половины) и не совмещающимся со своим зеркальным отображением (т. е. с молекулой, соответствующей этому зеркальному отображению).

Изомерия

Пространственная изомерия (Стереоизомерия)

Оптическая изомерия

S- α -аминопропионовая кислота

R- α -аминопропионовая кислота

Изомерия — *одно из наиболее своеобразных проявлений специфики и особенности органической химии*

Изомерия

Оптические изомеры – пространственные изомеры, имеющие одинаковый количественный и качественный состав, одинаковое химическое строение, идентичные по всем физическим и химическим свойствам, но отличающиеся оптической активностью – способностью вращения плоскополяризованного света и образования при кристаллизации кристаллов, являющихся зеркальными отражениями друг друга.

Оптическая активность обусловлена наличием в молекуле хирального центра – асимметричного атома углерода, т. е. атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями.

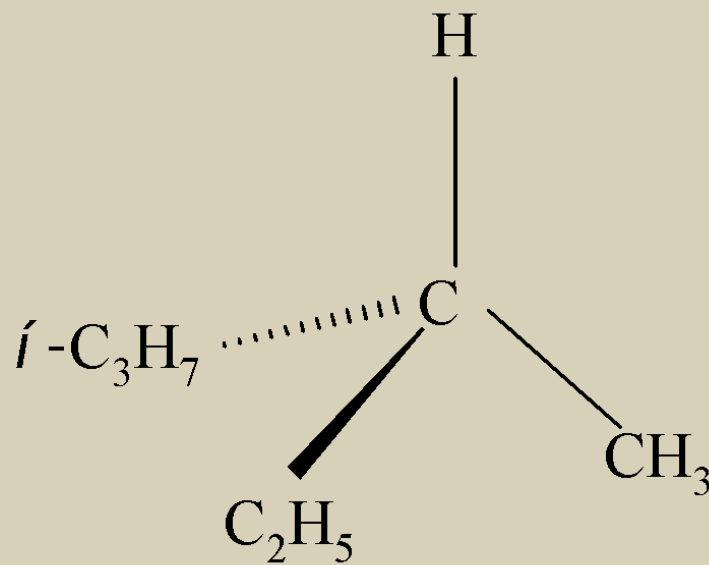
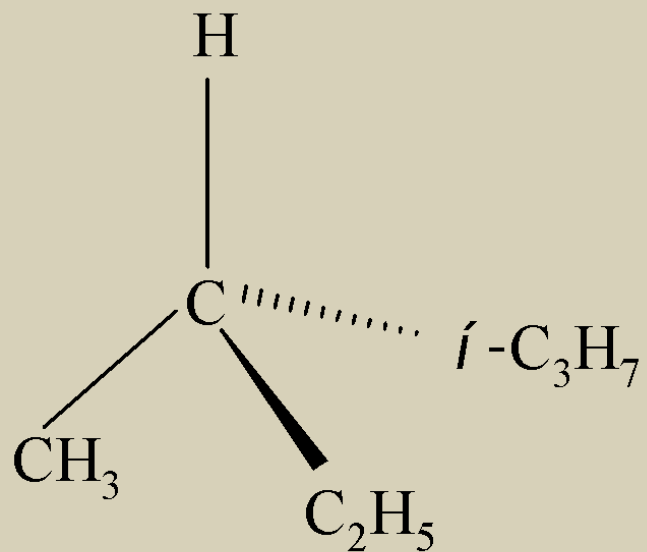
Два соединения - предмет и его зеркальное изображение (I и II), несовместимые друг с другом, называются **энантиомерами** (от греческого “энантио” - противоположный).

Свойство соединения существовать в виде энантиомеров называется **хиральностью** (от греческого “хирос” - рука), а само соединение - **хиральным**

Изомерия

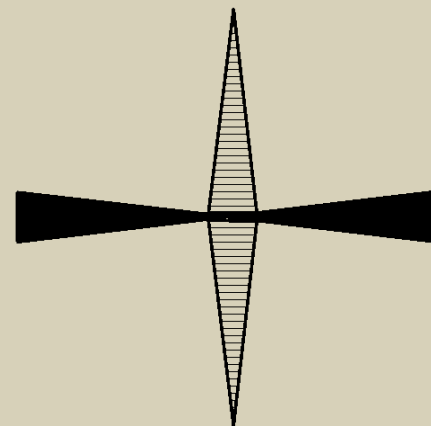
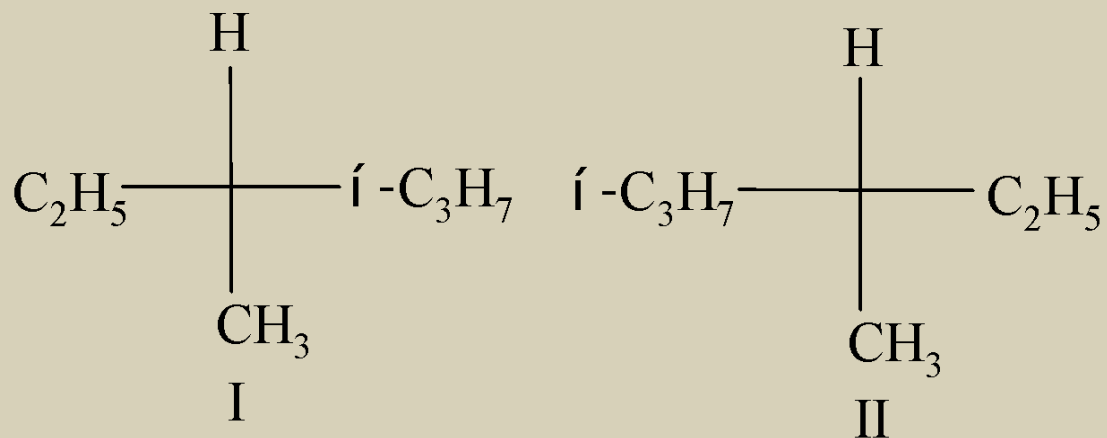
Молекула, в которой при атоме углерода находятся две или более одинаковых групп, имеет плоскость симметрии и, следовательно, не обладает хиральностью, поскольку молекула и ее зеркальное изображение идентичны. Такие молекулы называются ахиральными.

Оптическая изомерия



Объемное изображение с помощью «клиньев»

Оптическая изомерия



Проекционные формулы Фишера

Оптическая изомерия

Отличить один энантиомер от другого можно по знаку вращения плоскополяризованного света. Энантиомеры вращают плоскость поляризованного света на один и тот же угол, но в разные стороны: один – по часовой стрелке, другой – на такой же угол, но против часовой стрелки.

Гомология

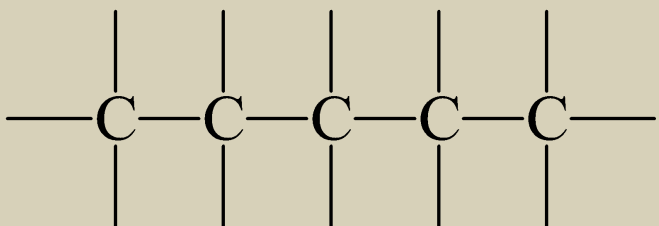
Группы органических соединений однотипной структуры с одинаковой функциональными группами, отличающиеся друг от друга по количеству групп CH_2 в углеродной цепи, составляют **гомологический ряд**.

Гомологический ряд метана

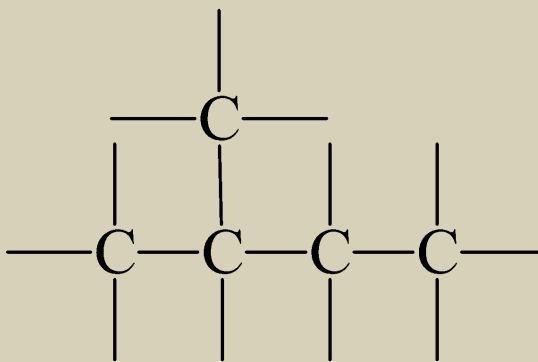


и т.
д.

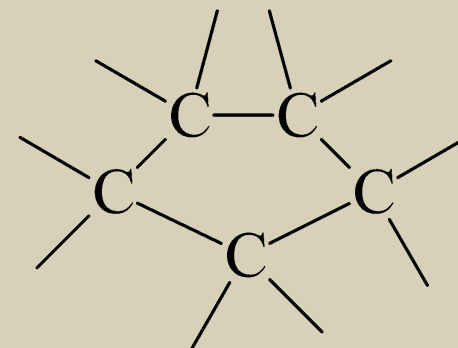
Классификация органических соединений



**Открытая
неразветвленная цепь**



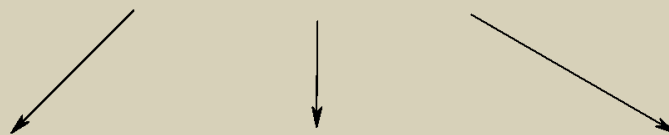
**Открытая
разветвленная цепь**



Замкнутая цепь

Классификация органических соединений

Î ðãàí è÷ãñêèå ñî åäèí åí èÿ



Àöèêëè÷ãñêèå

Êàðáî öèêëè÷ãñêèå

Ãàòäî òèêëè÷ãñêèå

|

По расположению атомов углерода в молекуле органические соединения делятся на:

1. ациклические соединения - соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$ и т.д. и их производные, содержащие различные характеристические группы (функции). Насыщенные (алканы), ненасыщенные (алкены, алкины)
2. карбоциклические соединения - соединения с циклами из углеродных атомов:
 - ❖ алициклические соединения - циклические углеводороды и их производные с различной величиной цикла и числом циклов, разным числом двойных связей, кроме шестичленных циклов с тремя двойными связями:
 - ❖ ароматические соединения (арены) и их производные - циклические углеводороды и их производные, которые построены из шестичленных циклов с тремя двойными связями:

3. Гетероциклические соединения и их производные - циклические соединения, циклы которых построены не только из атомов углерода

Классификация органических соединений

В большинстве органических молекул, помимо углерода и водорода, содержатся атомы других элементов. Именно от них в первую очередь зависят химические свойства органических веществ.

Эти атомы (кислород, азот, сера и др.) входят в состав особых группировок, называемых *функциональными группами*.

Присутствие той или иной функциональной группы, связанной с *радикалом* (углеводородный остаток), определяет принадлежность органических соединений к определенным классам.

Классификация органических соединений

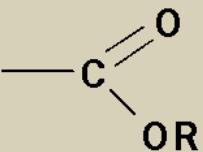
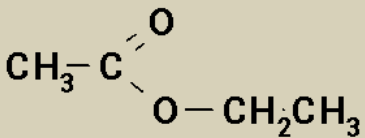
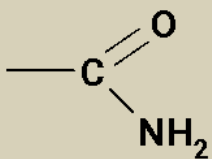
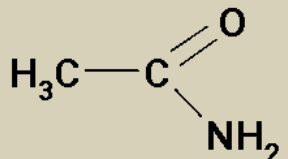
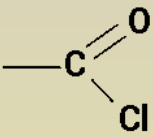
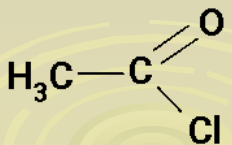
Функциональные группы и классы органических соединений

Группа	Название группы	Название класса	Типичные представители
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген-	Галогенопроизводные	Йодметан $\text{CH}_3\text{-I}$
-OH	Гидрокси-	Спирты	Метанол $\text{CH}_3\text{-OH}$
		Фенолы	Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$
-OR	Алкокси-	Простые эфиры	Диэтиловый эфир $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

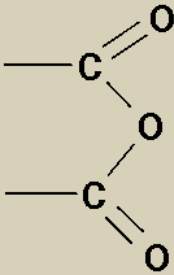
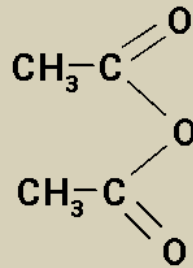
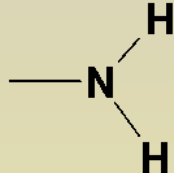
Классификация органических соединений

	Формил-	Альдегиды	Этаналь 
	Оксо- (кето-)	Кетоны	Диметилкетон (ацетон) 
	Карбокси-	Карбоновые кислоты	Этановая кислота (уксусная кислота) 

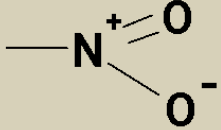
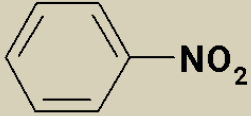
Классификация органических соединений

	Алкокси-карбонил	Сложные эфиры	Этилэтаноат (этилацетат) 
	Карбамоил-	Амиды	Ацетамид 
		Галогенангидриды	Этаноилхлорид (ацетлхлорид) 

Классификация органических соединений

		Ангидриды карбоновых кислот	Уксусный ангидрид 
$\text{—C}\equiv\text{N}$	Циано-	Нитрилы	Этаннитрил (ацетонитрил) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$
	Амино-	Амин	Этиламин $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$

Классификация органических соединений

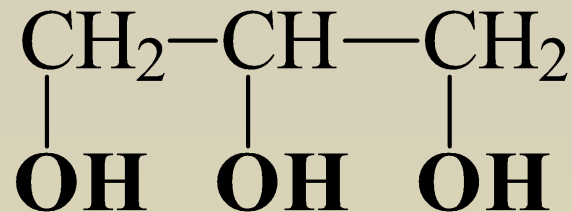
	Нитро-	Нитросоединения	Нитробензол 
$\text{—SO}_2\text{OH}$	Сульфо- группа	Сульфоноые кислоты	Метансульфоновая кислота $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{OH}$

Классификация органических соединений

Соединения могут содержать не одну, а несколько функциональных групп. Если эти **группы одинаковые**, то соединения называются **полифункциональными**.



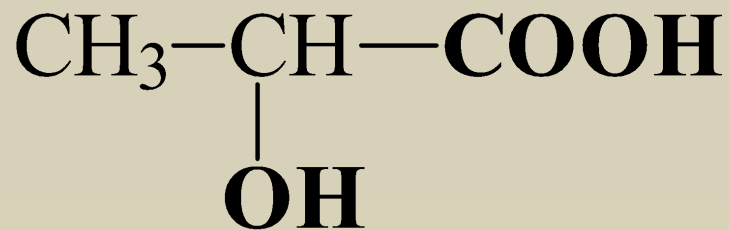
хлороформ



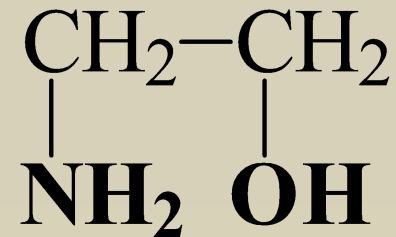
глицерин

Классификация органических соединений

Соединения, содержащие **различные функциональные группы**, называются **гетерофункциональными**.



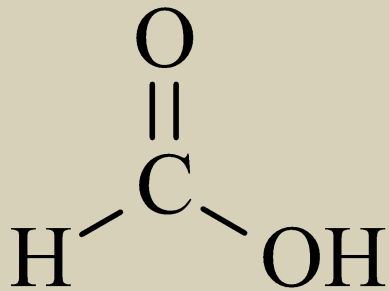
МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА



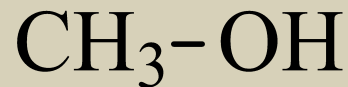
КОЛАМИН

Основы номенклатуры органических соединений

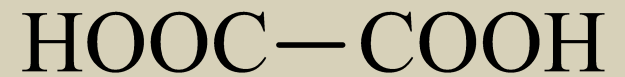
Тривиальная номенклатура



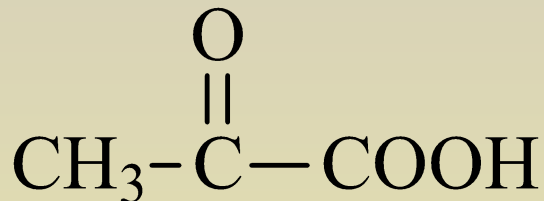
муравьиная кислота



древесный спирт



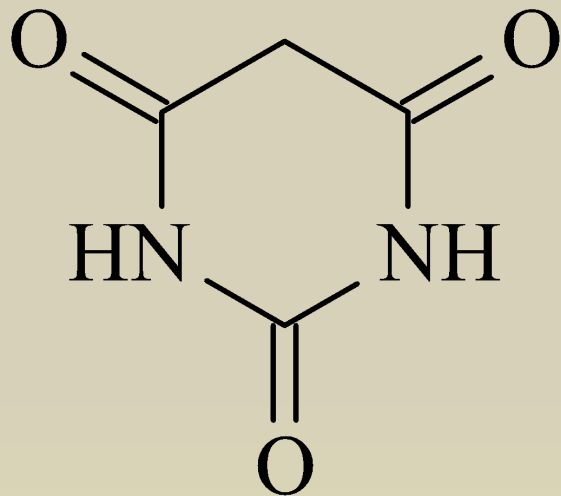
щавелевая кислота



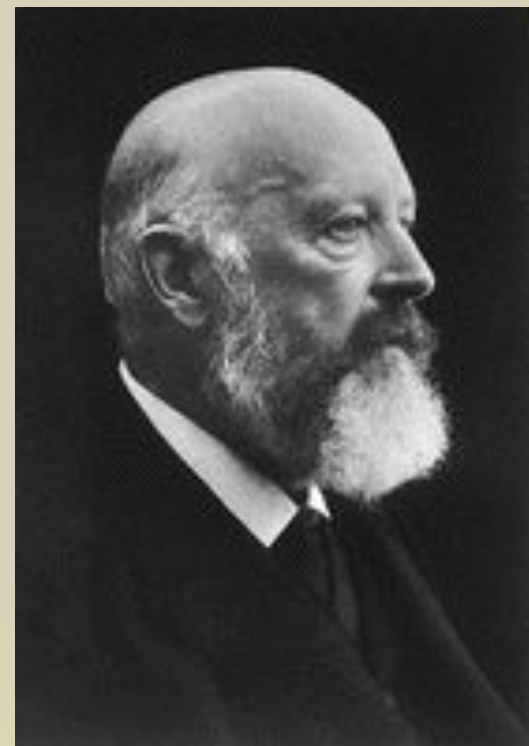
пировиноградная кислота

Основы номенклатуры органических соединений

Тривиальная номенклатура



Барбитуровая кислота

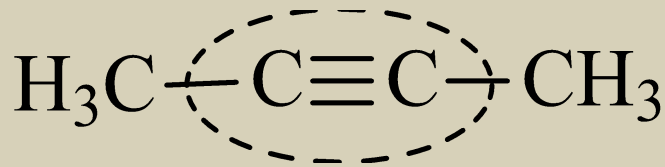


31.10.1835 – 20.08.1917

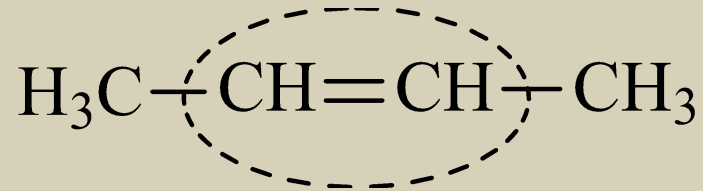
Иоганн Фридрих Вильгельм Адольф фон Байер

Основы номенклатуры органических соединений

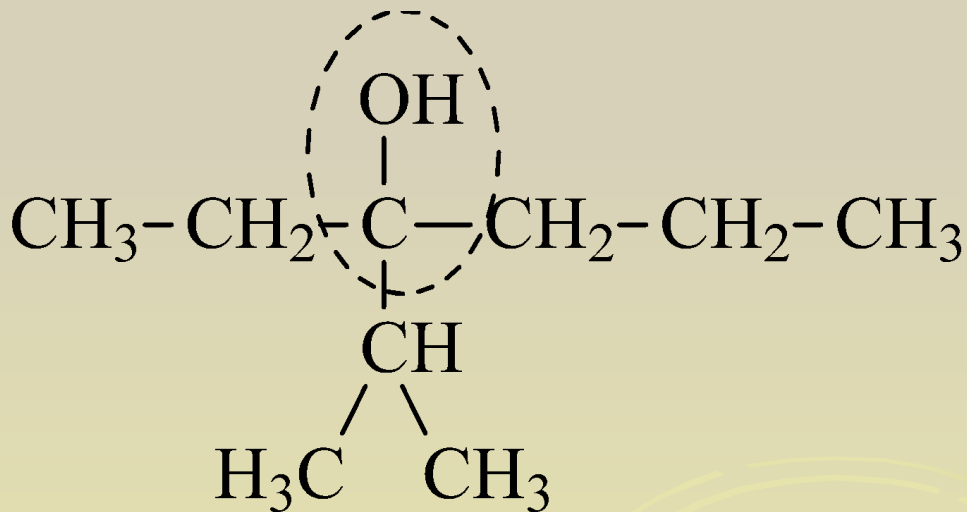
Рациональная номенклатура



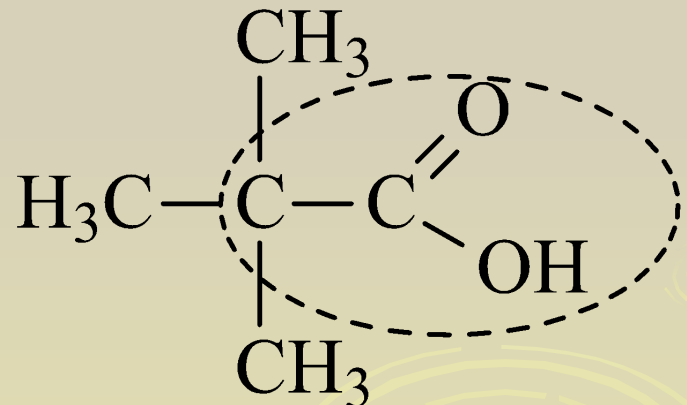
диметилацетилен



симм-диметилэтилен



этилпропилизопропилкарбинол



триметилуксусная кислота

Основы номенклатуры органических соединений

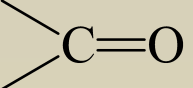
Систематическая номенклатура ИЮПАК

ИЮПАК [от английского названия Международного союза чистой и прикладной химии — International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)]

Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

Основы номенклатуры органических соединений

Систематическая номенклатура ИЮПАК

Характеристическая группа	Префикс	Суффикс
—(C)OON	—	-овая кислота
—COON	карбокси-	-карбоновая кислота
—SO ₃ H	сульфо-	-сульфо кислота
—(C)H=O	оксо-	-аль
—CH=O	формил-	-карбальдегид
 C=O	оксо-	-он
—OH	гидрокси- ²	-ол
—SH	меркапто-	-тиол
—NH ₂	амино-	-амин
—NO ₂	нитро-	—
—OR	алкокси-	—
—F, —Cl, —Br, —I (Hal)	фтор-, хлор-, бром-, иод- (галоген-)	—

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

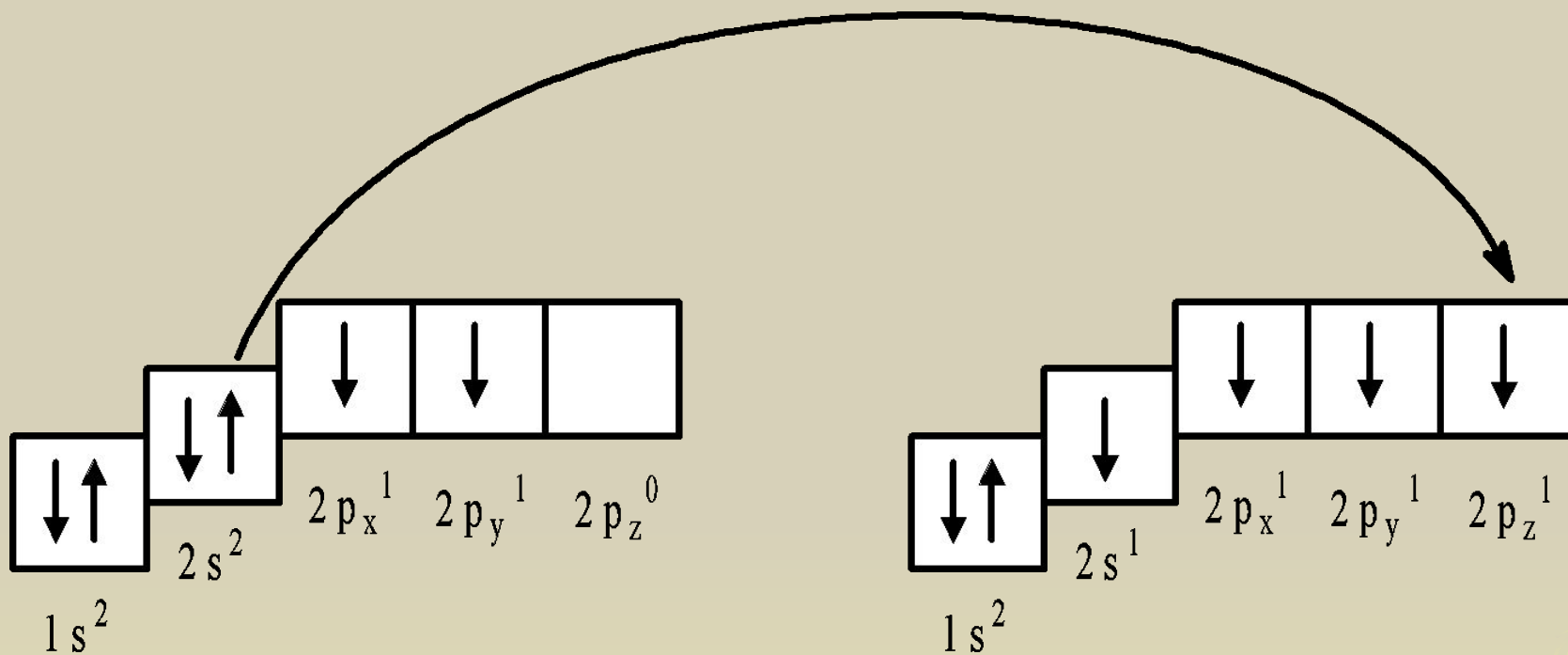


Электронная структура атома углерода в органических соединениях

ГРУППА ПЕРИОД		ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА																	
		A I B		A II B			B III A		B IV A		B V A		B VI A		B VII A		A VIII B		
1	1s	{H}													1 H		2 He		
2	2s 2p	Li 3 6,9 ЛИТИЙ	Be 4 9,0 БЕРИЛЛИЙ	5 B 10,8 БОР		6 C 12,0 УГЛЕРОД		7 N 14,0 АЗОТ		8 O 16,0 КИСЛОРОД		9 F 19,0 ФТОР		10 Ne 20,2 НЕОН					
3	3s 3p	Na 11 23,0 НАТРИЙ	Mg 12 24,3 МАГНИЙ	13 Al 27,0 АЛЮМИНИЙ		14 Si 28,1 КРЕМНИЙ		15 P 31,0 ФОСФОР		16 S 32,1 СЕРА		17 Cl 35,5 ХЛОР		18 Ar 39,9 АРГОН					
4	4s 3d 4p	K 19 39,1 КАЛИЙ	Ca 20 40,1 КАЛЬЦИЙ	Sc 21 45,0 СКАНДИЙ		Ti 22 47,9 ТИТАН		V 23 50,9 ВАНАДИЙ		Cr 24 52,0 ХРОМ		Mn 25 54,9 МАРГАНЕЦ		Fe 26 55,9 ЖЕЛЕЗО		Co 27 58,9 КОБАЛЬТ		Ni 28 58,7 НИКЕЛЬ	
5	5s 4d 5p	Rb 37 85,5 РУБИДИЙ	Sr 38 87,6 СТРОНЦИЙ	Y 39 88,9 ИТРИЙ		Zr 40 91,2 ЦИРКОНИЙ		Nb 41 92,9 НИОБИЙ		Mo 42 95,9 МОЛИБДЕН		Tc 43 [99] ТЕХНЕЦИЙ		Ru 44 101,0 РУТЕНИЙ		Rh 45 102,9 РОДИЙ		Pd 46 106,4 ПАЛЛАДИЙ	
6	6s (4f) 5d 6p	Cs 55 132,9 ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,3 БАРИЙ	La* 57 138,9 ЛАНТАН		Hf 72 178,5 ГАФНИЙ		Ta 73 181,0 ТАНТАЛ		W 74 183,9 ВОЛЬФРАМ		Re 75 186,0 РЕНИЙ		Os 76 190,0 ОСМИЙ		Ir 77 192,0 ИРИДИЙ		Pt 78 195,1 ПЛАТИНА	
7	7s (5f) 6d	Fr 87 [223] ФРАНЦИЙ	Ra 88 [226] РАДИЙ	Ac** 89 [227] АКТИНИЙ		Rf 104 [261] РЕЗЕРФОРДИЙ		Db 105 [262] ДУБНИЙ		Sg 106 [263] СИБОРГИЙ		Bh 107 [262] БОРИЙ		Hs 108 [265] ХАССИЙ		Mt 109 [266] МЕЙТНЕРИЙ			
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄			
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ								RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR					



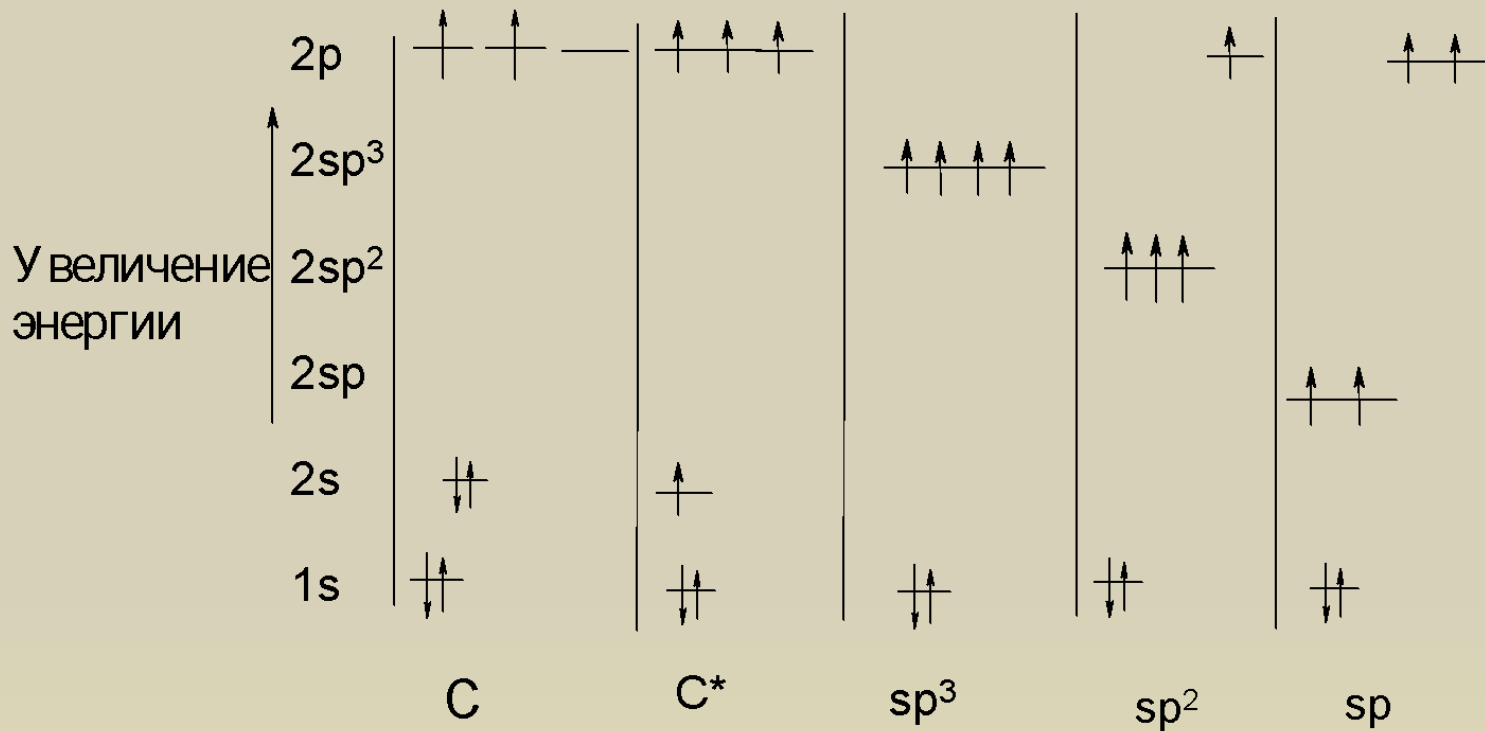
Электронная структура атома углерода в органических соединениях



основное состояние

возбужденное состояние

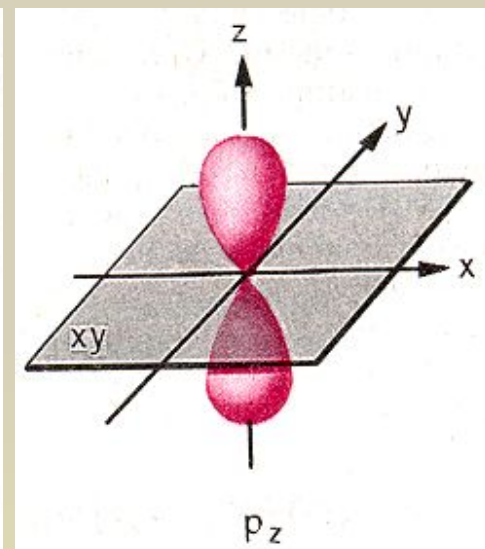
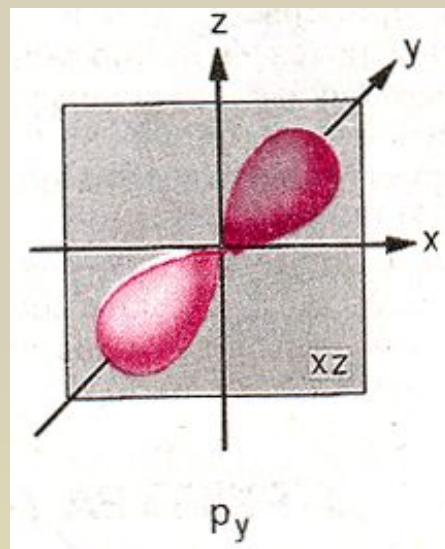
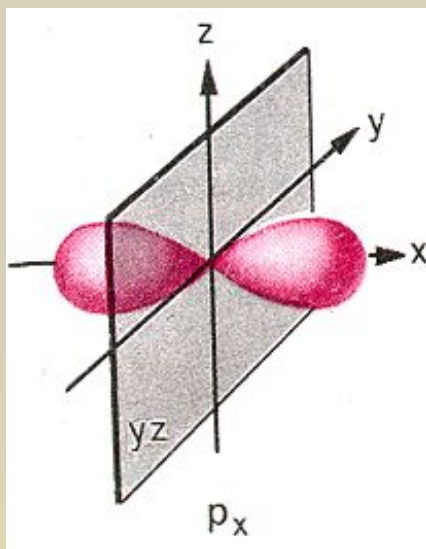
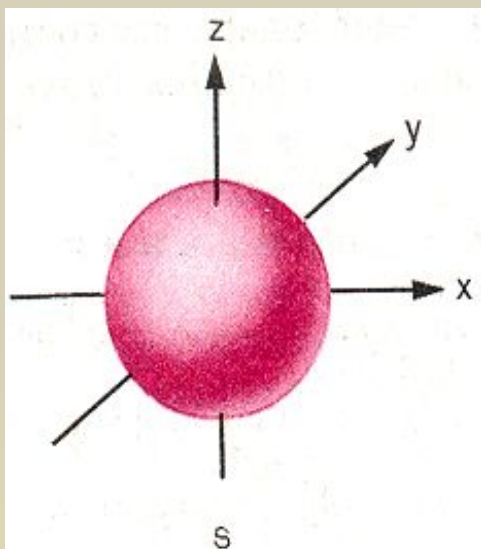
Гибридизация атомных орбиталей



Из четырех неэквивалентных атомных орбиталей (одной S и трех P) «образуется» ЧЕТЫРЕ эквивалентные «гибризованные» - SP^3 – гибридные орбитали.

Гибридизация

Атомная орбиталь — это часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.



Гибридизация

Гибридные орбитали и характер углеродных атомов

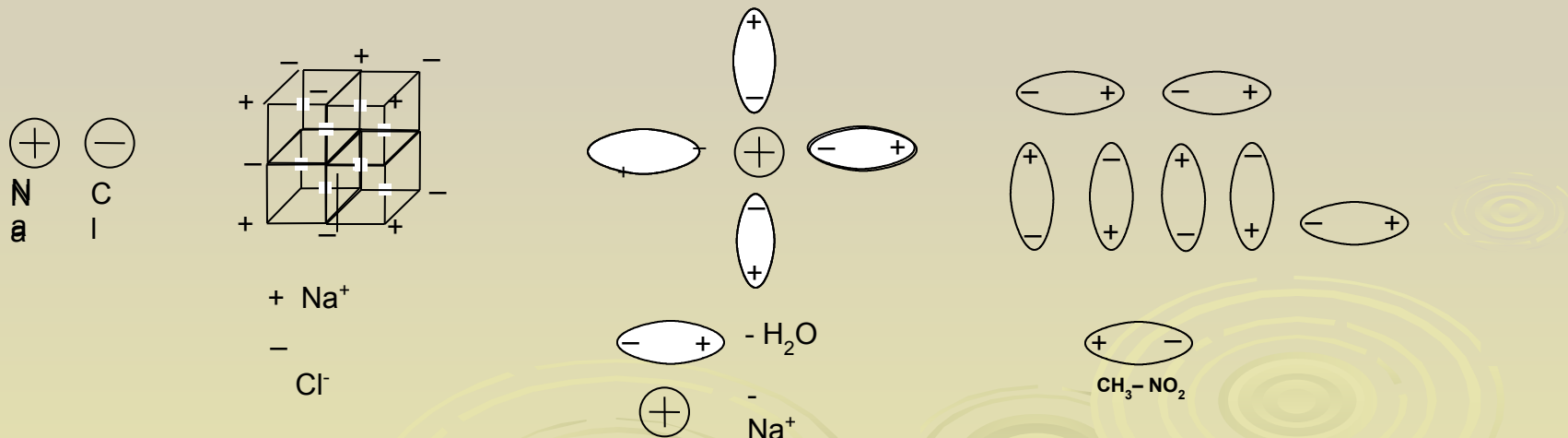
Состояние углеродного атома	Орбитали				Валентное состояние атома углерода	Тип гибридизации и строение молекулы
	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$		
Возбужденное, исходное состояние					—	—
Алканы	$2sp^3$	$2sp^3$	$2sp^3$	$2sp^3$	I	(sp^3) Тетраэдрическое 
Алкены	$2sp^2$	$2sp^2$	$2sp^2$	$2p$	II	(sp^2) Тригональное (плоскостное) 
Алки	$2sp$	$2sp$	$2p$	$2p$	III	(sp) Дигональное (линейное) 

Типы связей

Ионная связь образуется за счет электростатического притяжения между двумя противоположно заряженными частицами (> 1.7 единиц)

ион-ионные взаимодействия (связи в неорганических солях, например NaCl),

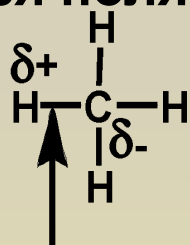
ион-дипольные взаимодействия (сольватация ионов Na и Cl молекулами воды),



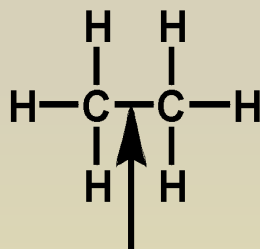
Ковалентная связь

Необходимое условие образования связи - наличие двух электронов (по одному от каждого атома или два от любого из атомов, образующих связь)

Неполярная ковалентная связь – только между одинаковыми атомами, все остальные ковалентные связи являются полярными



полярная
ковалентная связь



неполярная
ковалентная связь

Ковалентная связь

В рамках классической теории химического строения ковалентная связь объясняется как образование электронных пар, общих для связываемых атомов и достраивающих их электронные оболочки в молекуле до замкнутых (с числом электронов 8, 18 и т.д.).

**Квантовохимическое описание ковалентной связи .
проводят обычно в рамках метода валентных связей
(валентных схем) или методов молекулярных орбиталей.**

Ковалентная связь

Ковалентная связь образуется за счет обобществления двумя атомами двух электронов. (И,Лэнгмюр, 1919 г.)

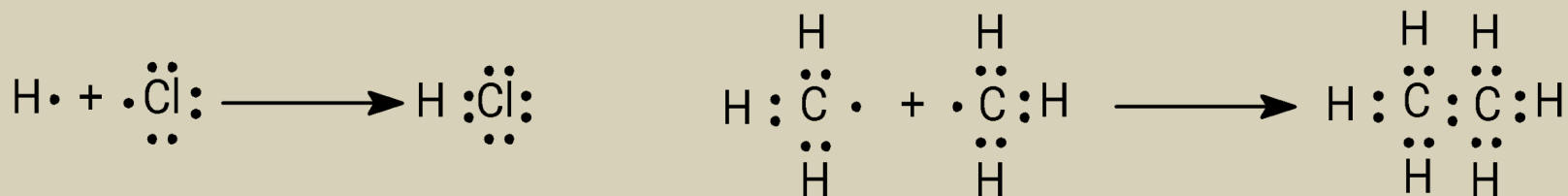
Принцип дублета-октета:

устойчивым считается атом,
содержащий на внешней оболочке
(орбитали) два или восемь электронов

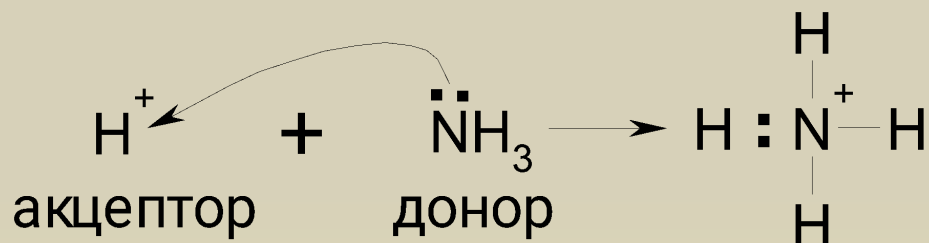
Дж.Н.Льюис, В.Кессель,
1916 г.

Ковалентная связь может образовываться двумя способами:

1. каждая частица, участвующая в образовании связи, предоставляет по одному электрону:

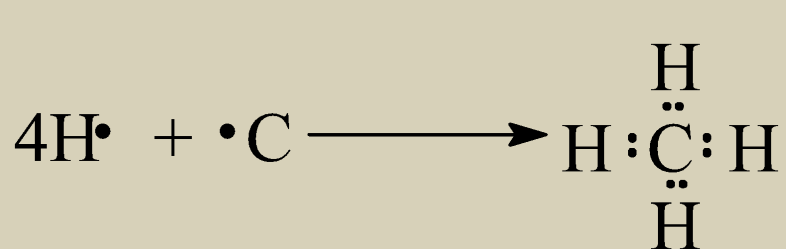


2. одна частица предоставляет пару электронов, другая - незаполненную орбиталь:

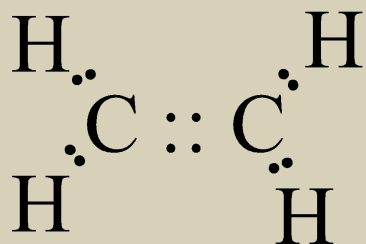
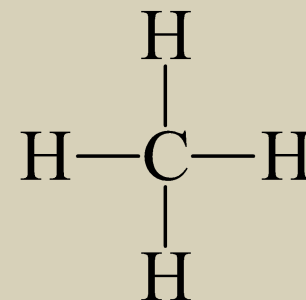


Ковалентная связь, образованная за счет пары электронов только одного атома, называется семиполярной, донорно-акцепторной или координационной связью.

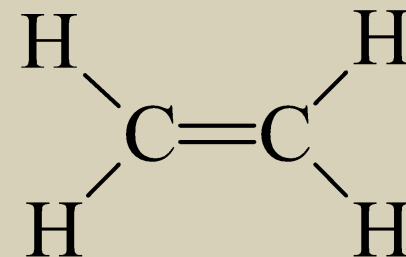
Типы химической связи



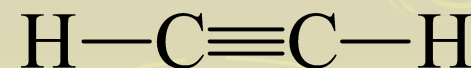
метан



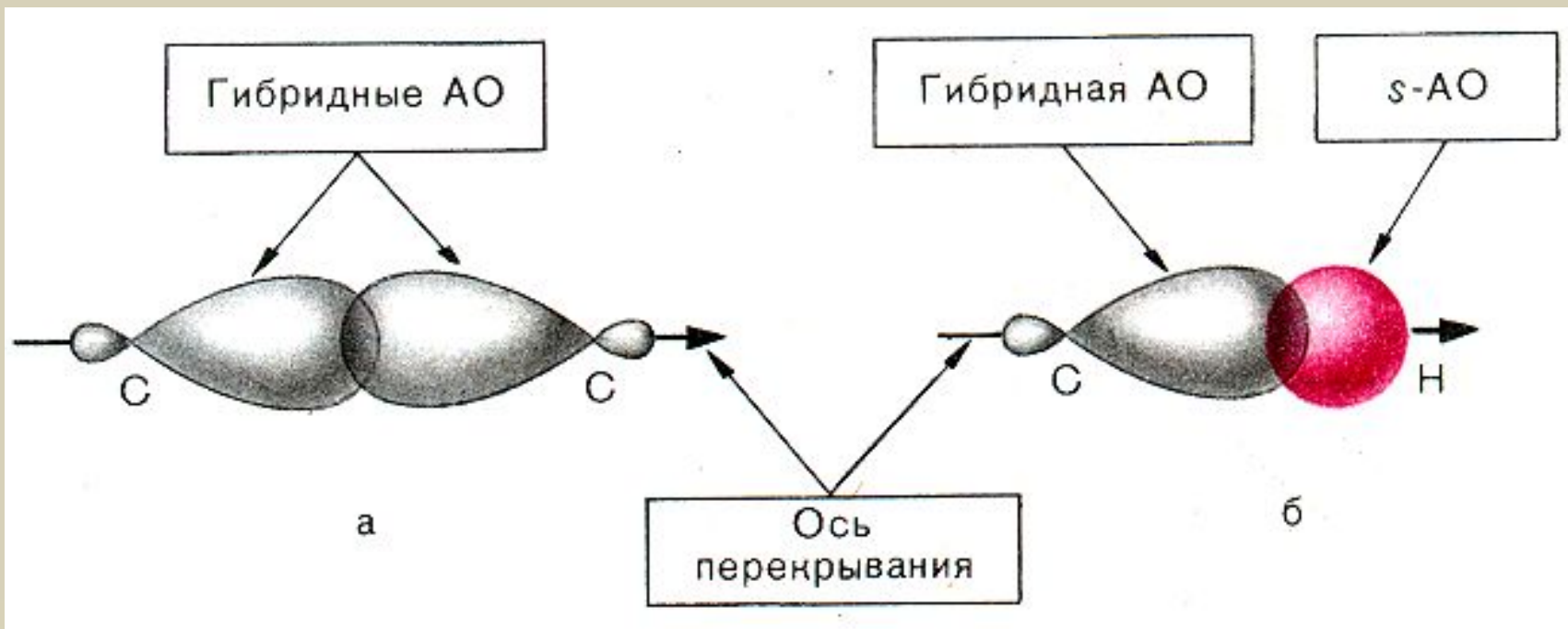
этилен



ацетилен



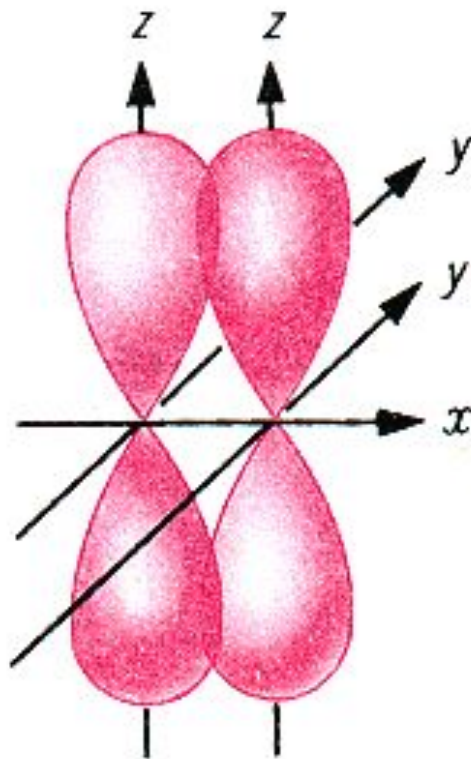
Различные виды перекрывания орбиталей



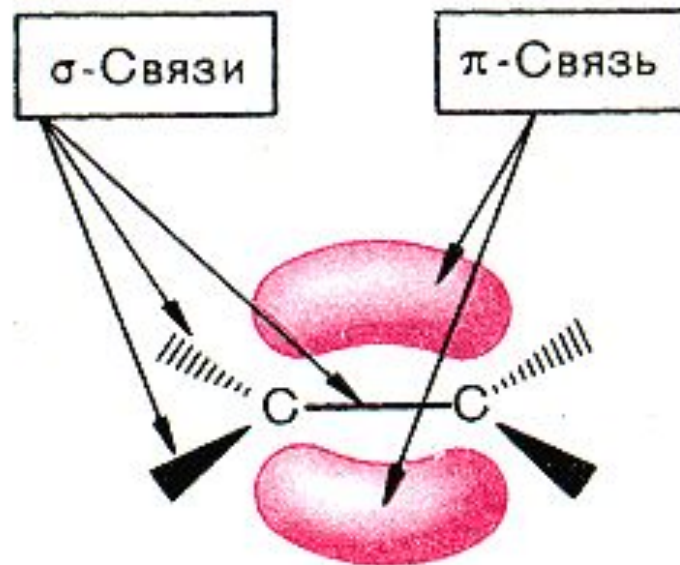
σ -СВЯЗЬ

σ -орбиталь – орбиталь, образовавшаяся при перекрывании атомных орбиталей, симметричных относительно линии, соединяющей центры атомов. Связи, возникшие в результате перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов, называют σ -связями

Различные виды перекрывания орбиталей



а

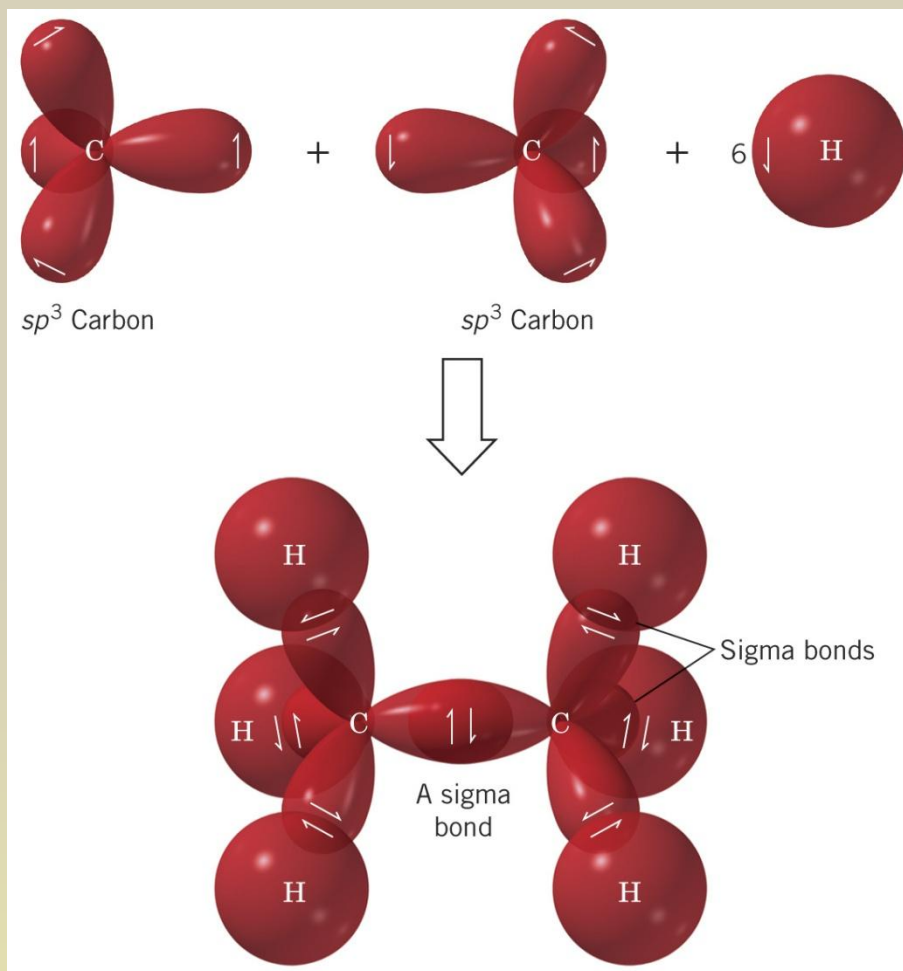


б

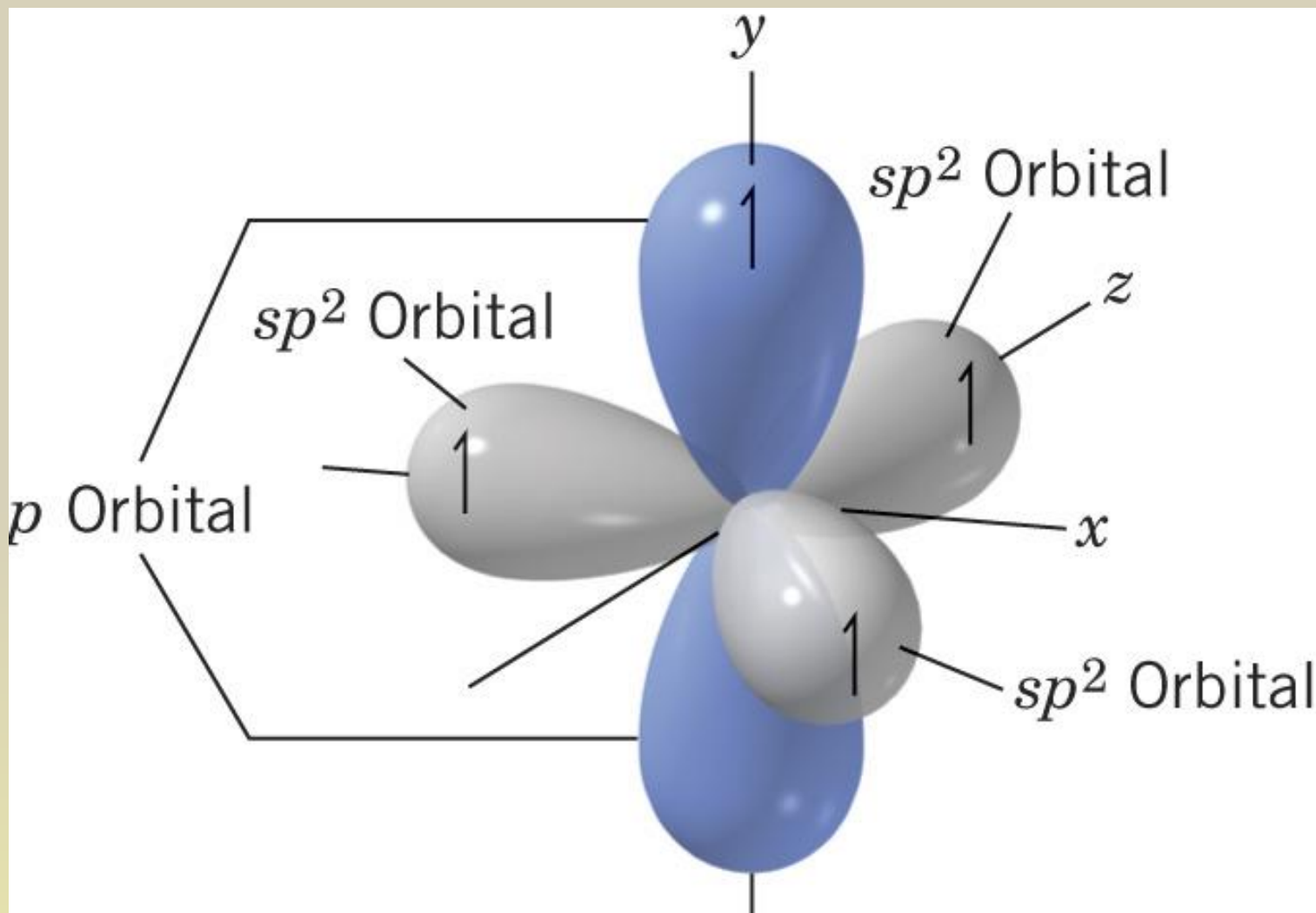
π-СВЯЗЬ

π -орбиталь – орбиталь, образованная при боковом перекрывании атомных орбиталей (p- или d), антисимметричных относительно линии связи. π -Связь – ковалентная связь, формируемая π -орбиталями

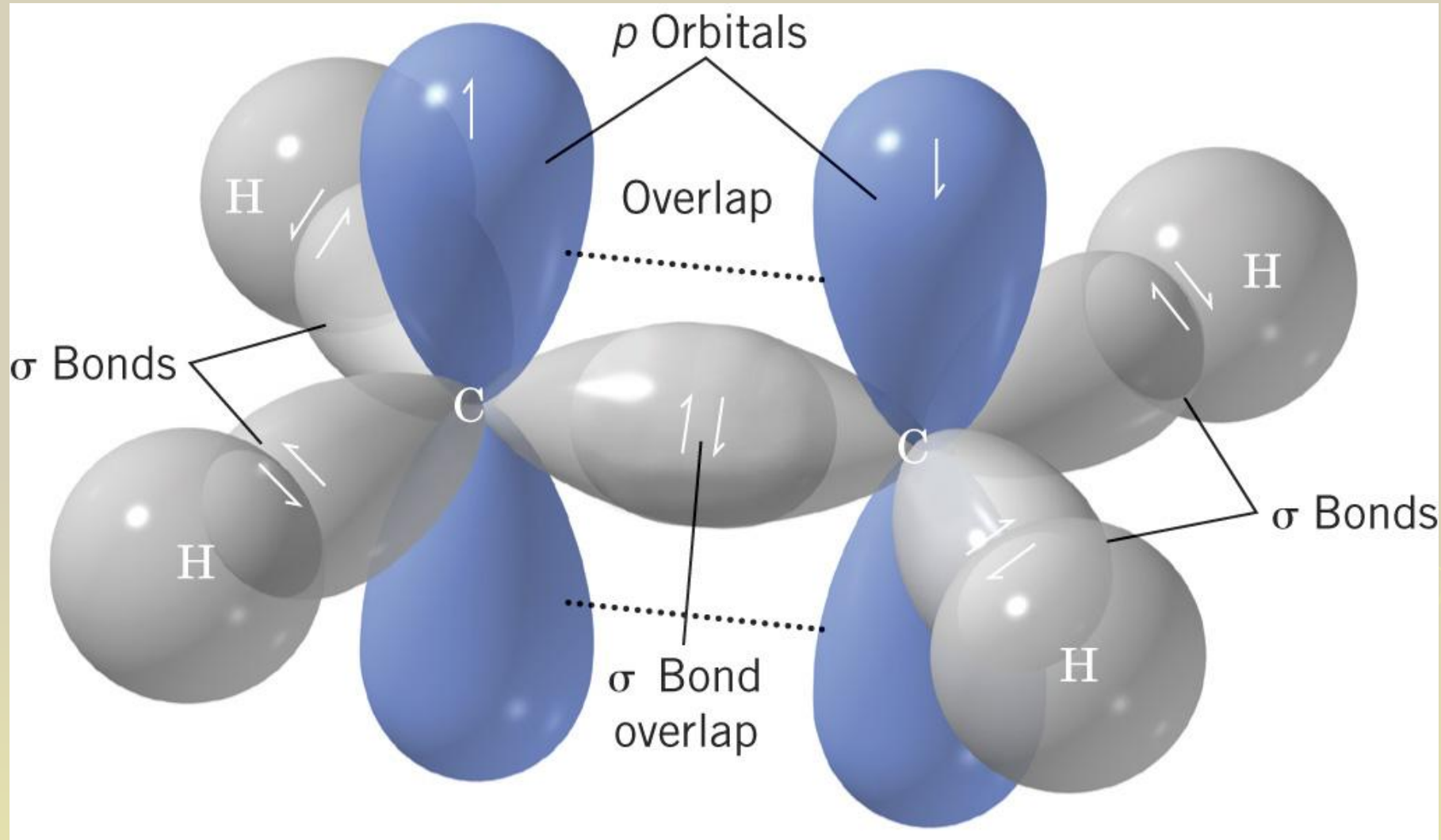
Различные виды перекрывания орбиталей



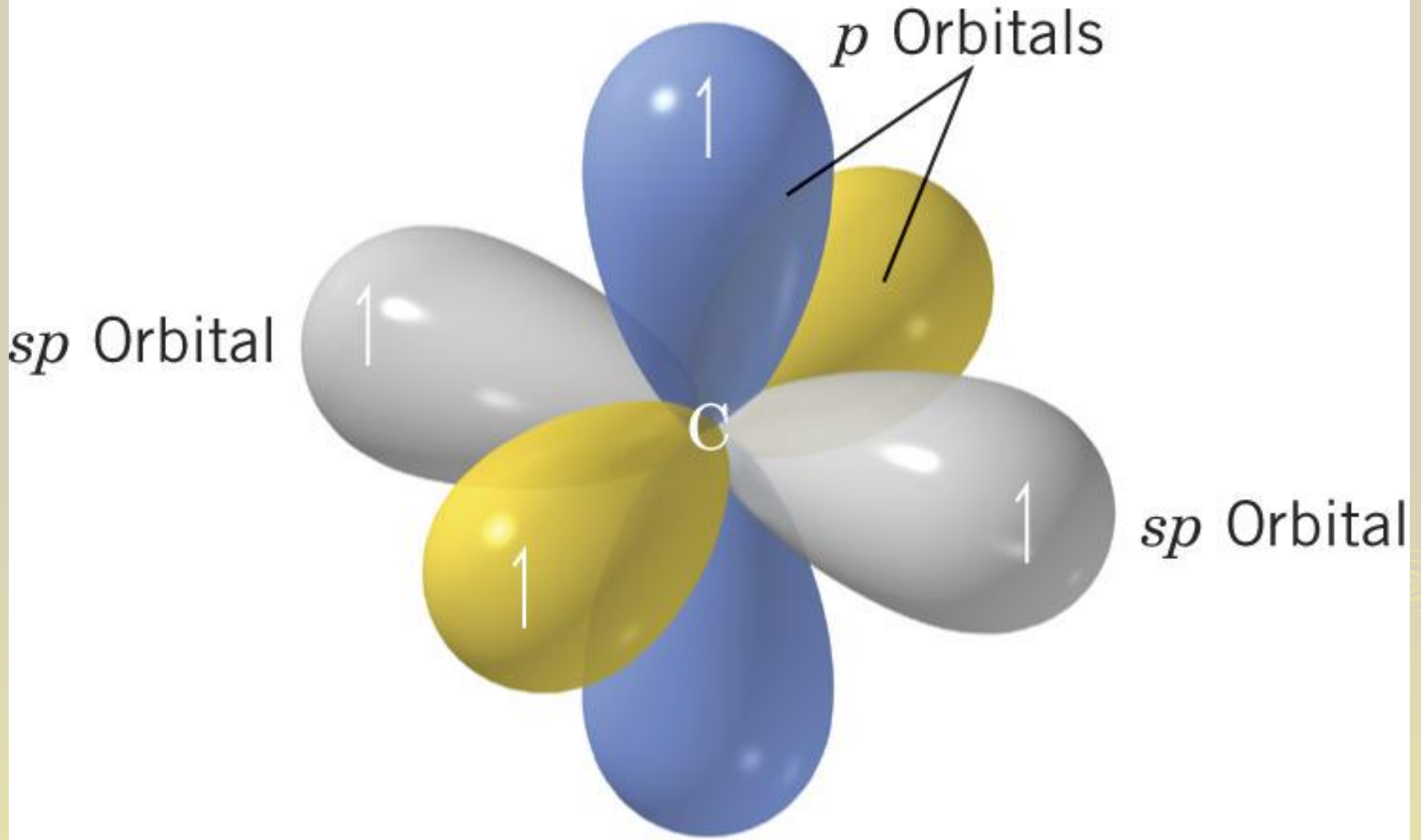
Различные виды перекрывания орбиталей



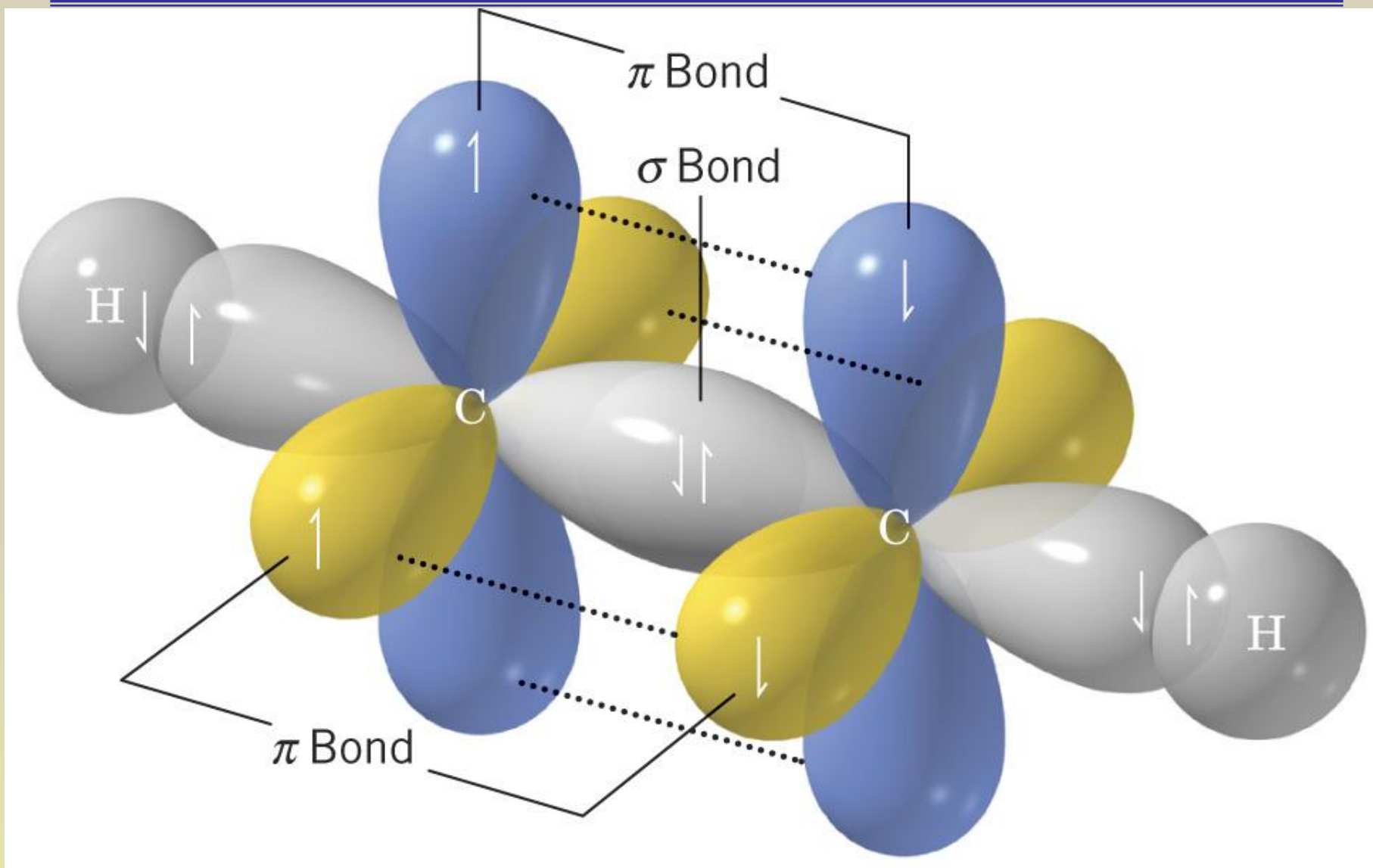
Различные виды перекрывания орбиталей



Различные виды перекрывания орбиталей



Различные виды перекрывания орбиталей



Свойства ковалентных связей

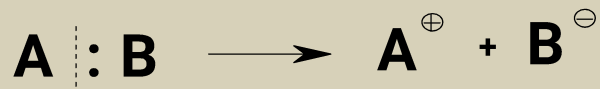
1. Энергия (прочность)
2. Длина
3. Полярность
4. Валентный угол
5. Поляризуемость

Энергия связи – средняя энергия, которая необходима для *гомолитического* разрыва связи (энергия диссоциации).

Гомолитический разрыв связи – разрыв связи, приводящий к образованию двух частиц, каждая из которых имеет один неспаренный электрон.



Гетеролитический разрыв связи – разрыв связи, приводящий к образованию двух ионов.



Карбокатион - электронодефицитная, положительно заряженная частица, в которой заряд сосредоточен на одном или делокализован на нескольких атомах углерода.

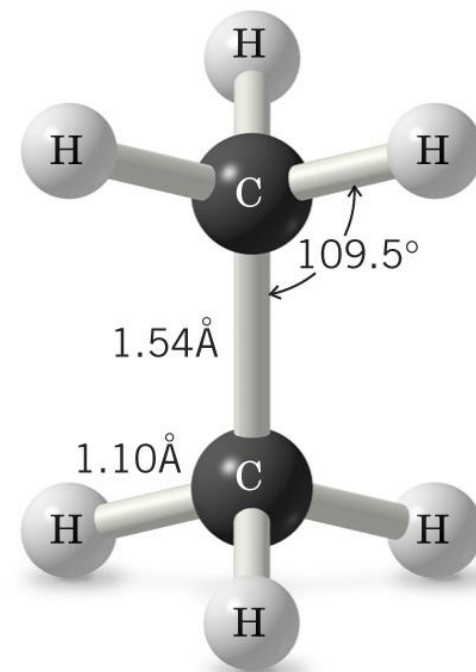
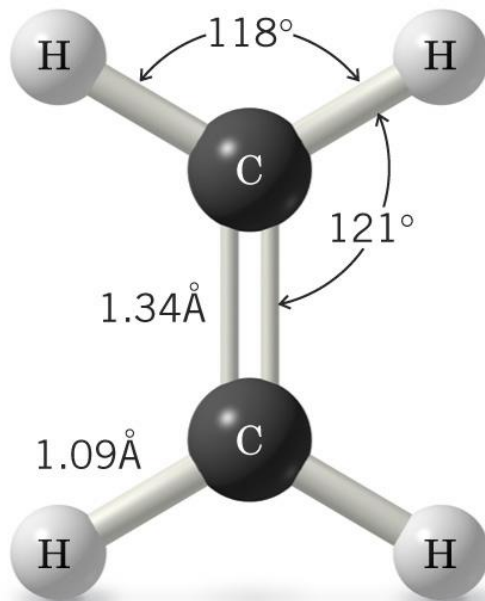
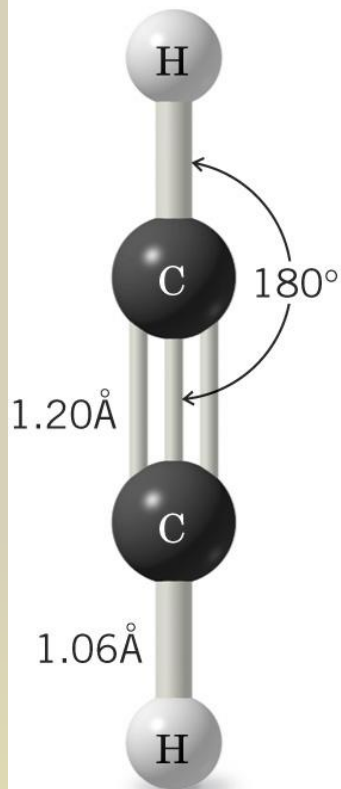
Карбоанион – электроноизбыточная, отрицательно заряженная частица ...

Длина связи и энергия

Длина – равновесное расстояние между центрами атомов, связанных ковалентной связью.

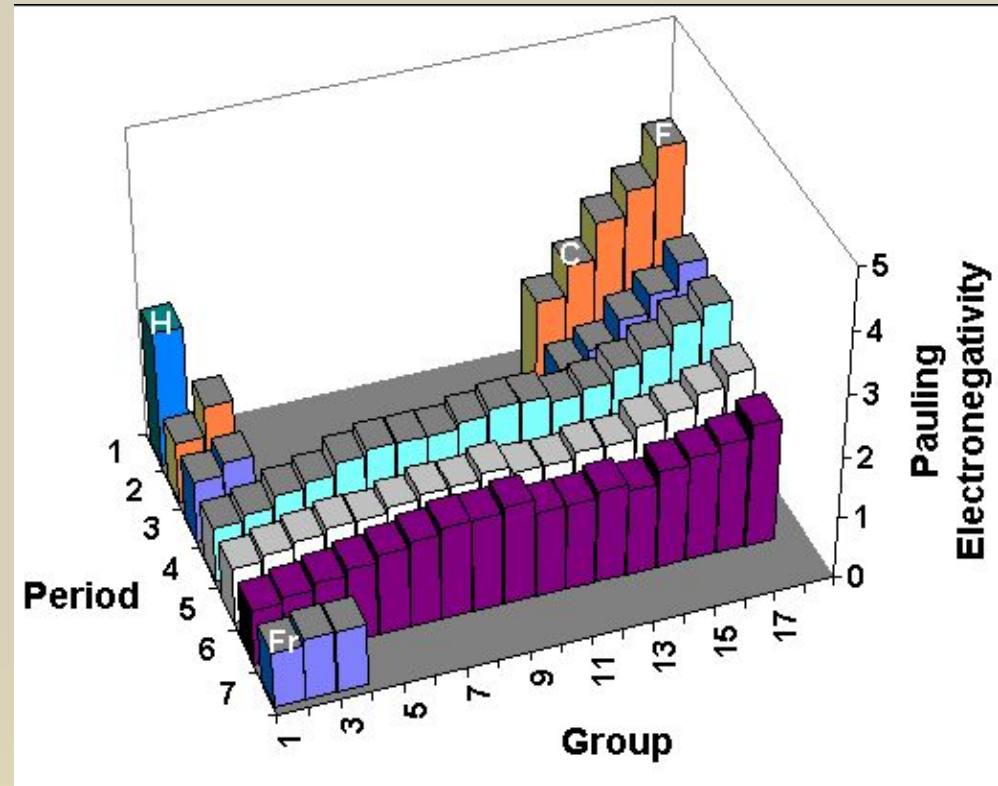
Ковалентная связь	Тип гибридизации атома углерода	Длина связи, нм	Угол между гибридными орбиталями (межвалентные углы)	Энергия связи, кДж/моль	Форма молекулы
C—C	sp^3	0,154	$109^\circ 28'$	350	Тетраэдрическая
C=C	sp^2	0,134	120°	610	Плоскостная
C≡C	sp	0,120	180°	830	Линейная

Направленность ковалентной связи

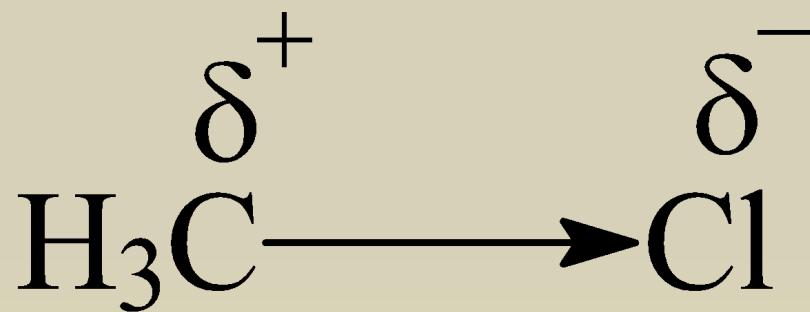
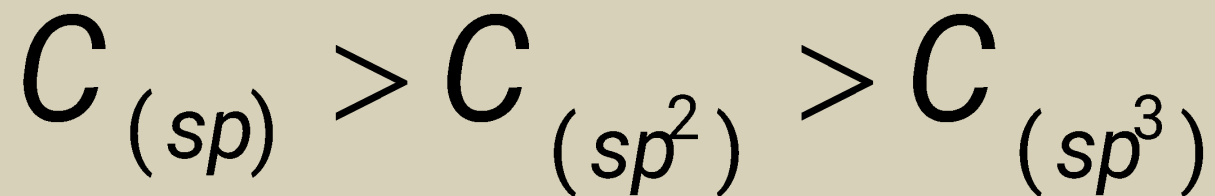


Полярность

Полярность связи –
смещение электронной
плотности ковалентной
связи к более
электроотрицательному
атому.



Полярность



Поляризуемость

Ковалентная связь обладает **поляризуемостью** — способностью изменять свою полярность, например, под влиянием внешнего воздействия.

π -связи поляризуются гораздо легче, чем σ -связи

Реакционная способность органических соединений

Элементарный акт реакции это процесс, в котором происходит разрыв одной и образование другой химической связи.

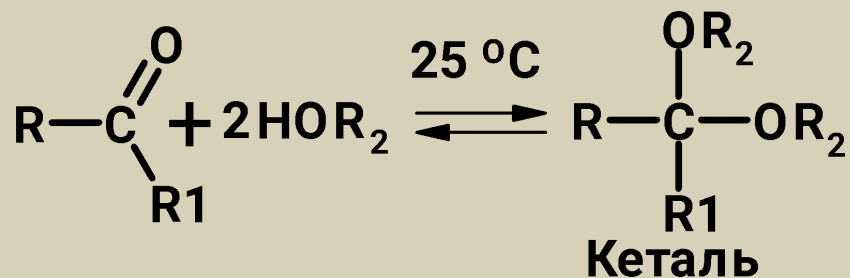
Реакционный центр это атом, у которого происходит разрыв или образование связей.

Механизм реакции это схема, в которой изображены элементарные акты реакции, показаны реакционные центры, исходные и конечные продукты.

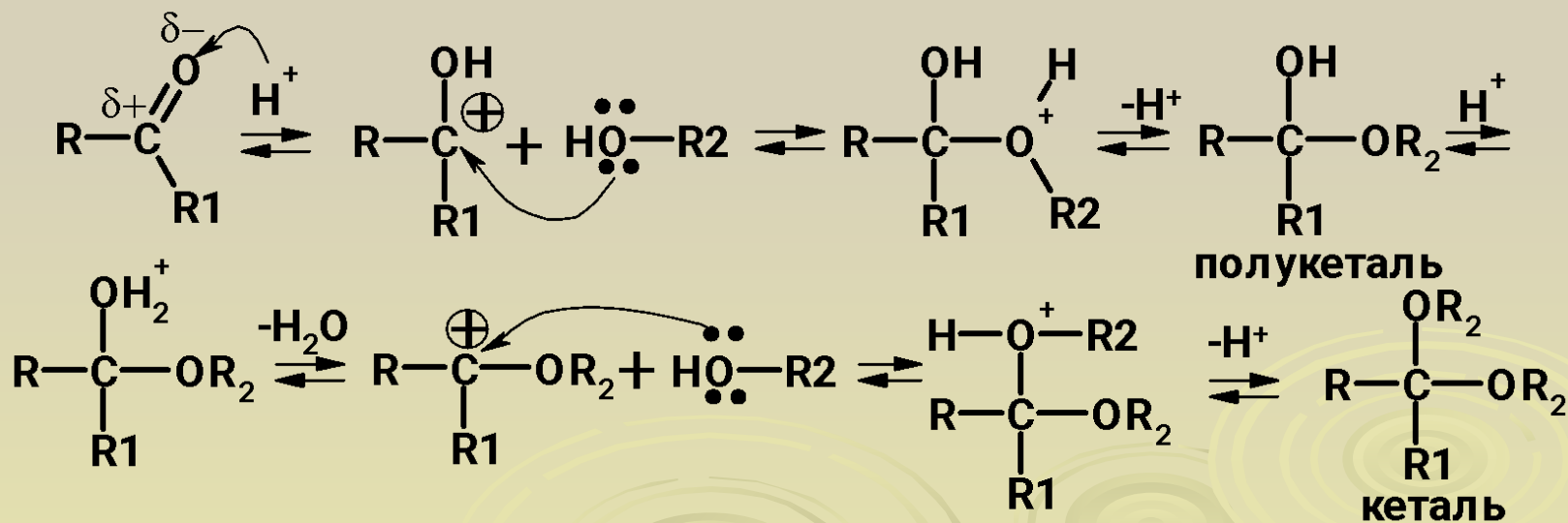
Под этим термином подразумевается детальное описание превращения исходных соединений в продукты с возможно более подробным описанием состава, строения и других характеристик промежуточных продуктов и переходных состояний.

Реакционная способность органических соединений

Присоединение O-нуклеофилов

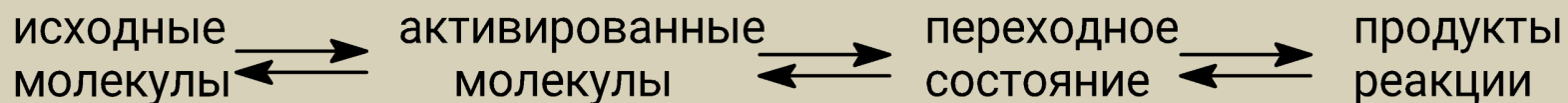


Механизм



Реакционная способность органических соединений

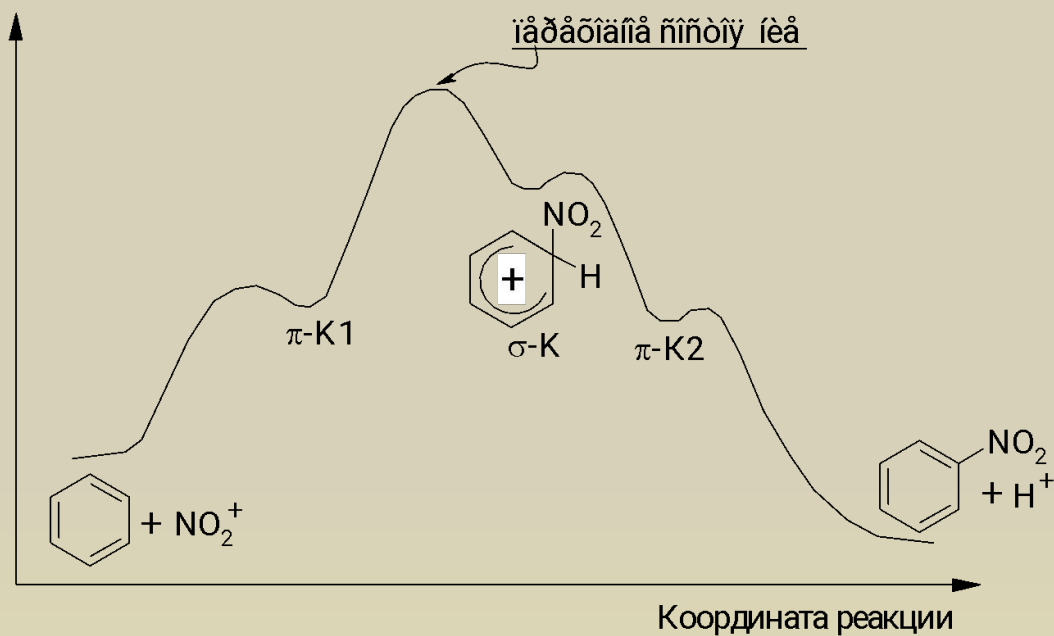
Энергия активации - это минимальная энергия, которой должна обладать молекула (атом, ион, радикал), чтобы преодолеть энергетический барьер реакции.



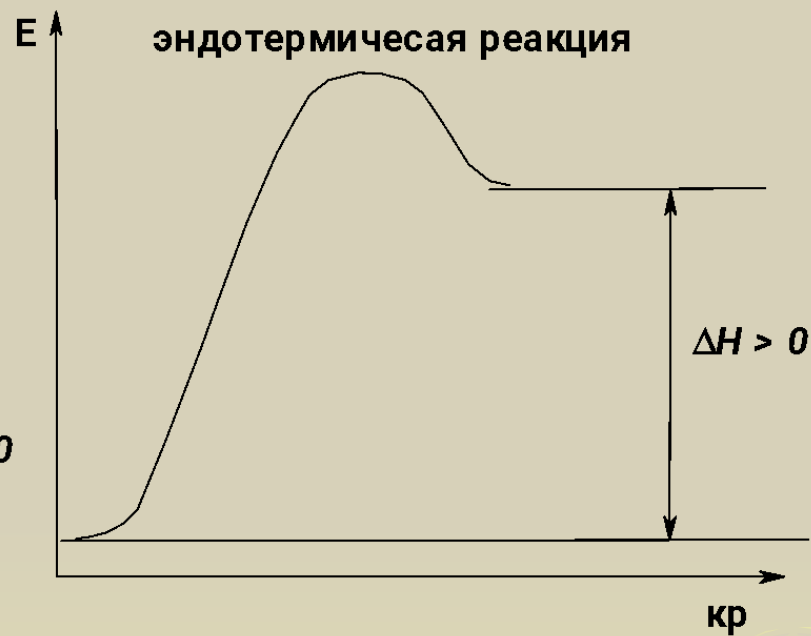
Координата реакции это траектория, которую описывает система в многомерном координатном пространстве с минимальным барьером активации в направлении максимального возрастания модуля градиента энергии системы

Реакционная способность органических соединений

Энергетическая диаграмма нитрования бензола



Реакционная способность органических соединений

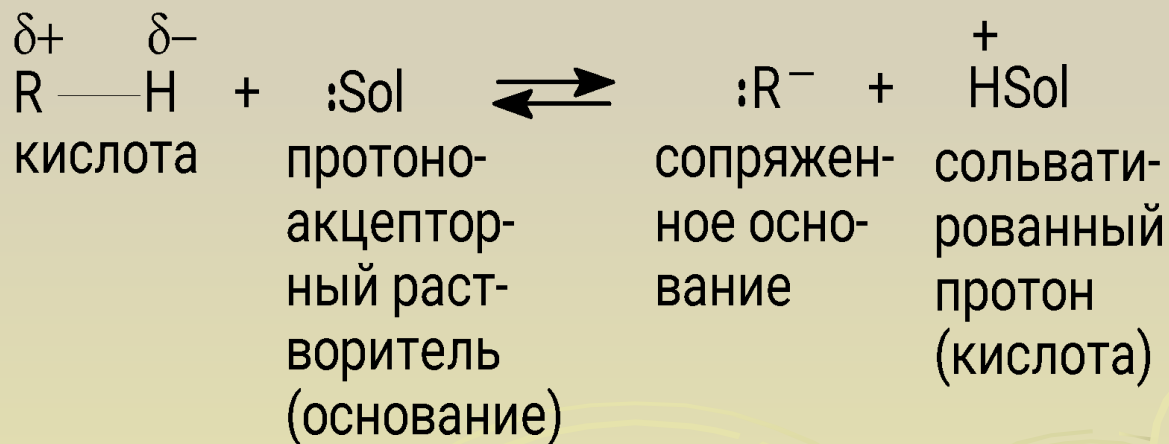


Реакционная способность органических соединений

Протолитическая концепция кислот и оснований (Бренстед, Лоури, 1923г.)

Кислоты это соединения, способные отщеплять (генерировать) протон.
Основания - соединения, способные присоединять протон.

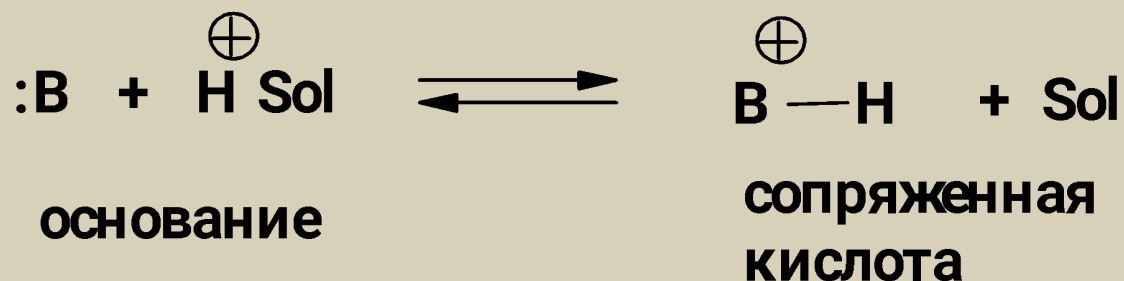
Процесс ионизации кислоты R-H в растворителе Sol:



Реакционная способность органических соединений

Протолитическая концепция кислот и оснований (Бренстед, Лоури, 1923г.)

Процесс ионизации основания в растворителе Sol:



Кислоты характеризуются константой кислотности (K) или показателем кислотности (pKa):

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{R H}]}$$

$$\text{p}K_a = \text{lg } K_a$$

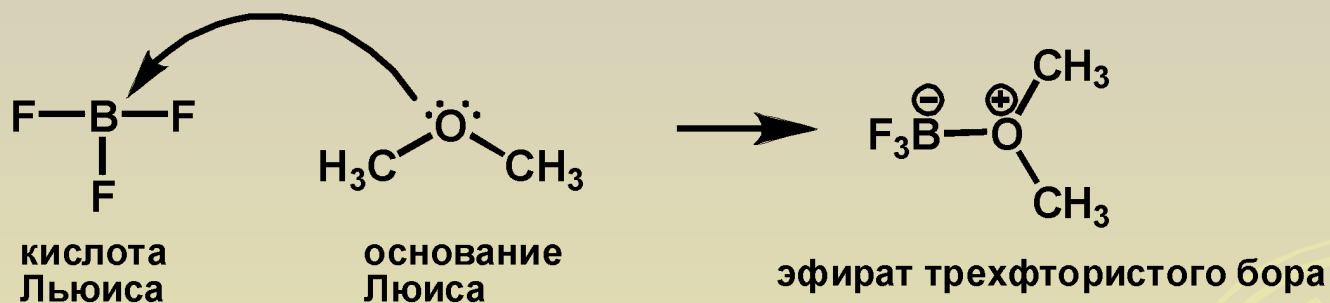
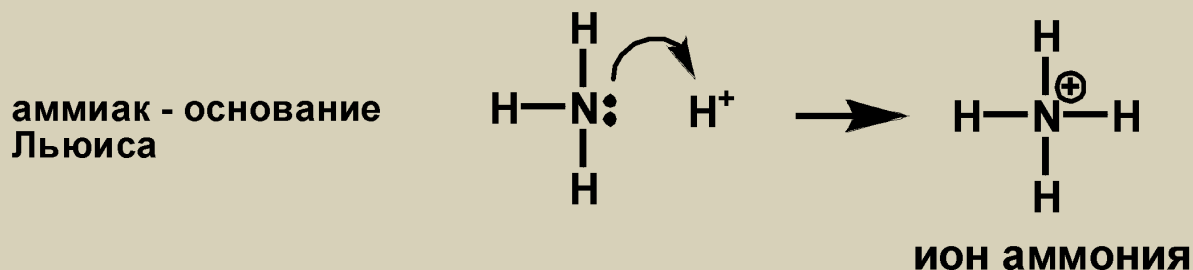
Реакционная способность органических соединений

Кислоты и основания Льюиса

Кислота Льюиса – молекула (атом), способная принять пару электронов

Основание Льюиса – молекула (атом), способная отдать пару электронов

Протон – кислота Льюиса



Классификация органических реакций

Субстратом называют основное органическое вещество, участвующее в реакции, реагентом – вещество, с которым оно взаимодействует.

Обычно под реагентом подразумевается наиболее простое по строению вещество.

Часто органическую реакцию записывают не в виде уравнения, а в виде схемы. Это связано с тем, что в ходе реакции образуется не только основное вещество, но и несколько побочных. В схеме указываются исходные вещества, главный продукт и условия ее проведения. Вместо знака равенства используют стрелку (\longrightarrow), указывающую направление превращения веществ. Над стрелкой указывают условия проведения реакции (катализатор, давление, температуру, иногда реагенты), а под стрелкой со знаком минус – побочные вещества, выделяющиеся при реакции.

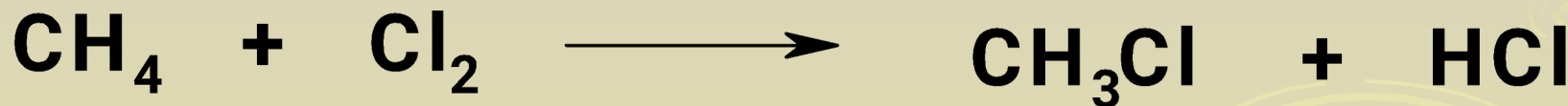
Классификация органических реакций

За основу классификации принимают способ *разрыва* старых химических связей и образования новых. В этом случае органические реакции классифицируют по *характеру химических превращений* или по *механизму их протекания*.

Классификация органических реакций

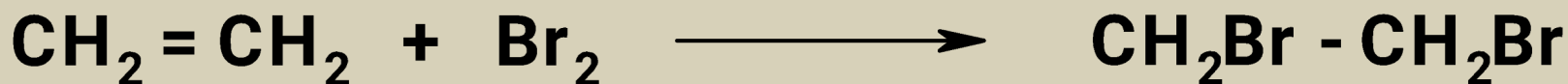
I. По характеру химических превращений органические реакции делят на следующие типы:

1. Реакции замещения (обозначается буквой **S**, от англ. substitution – «замещение»). Один атом (или группа атомов) замещается на другой атом (или группу атомов) с образованием новой молекулы



Классификация органических реакций

2. Реакции присоединения (обозначается символом **A** или **Ad**, от англ. addition – «присоединение»). Из двух или нескольких молекул образуется одно новое вещество:



Как правило, в таких реакциях происходит присоединение различных реагентов к кратным связям.

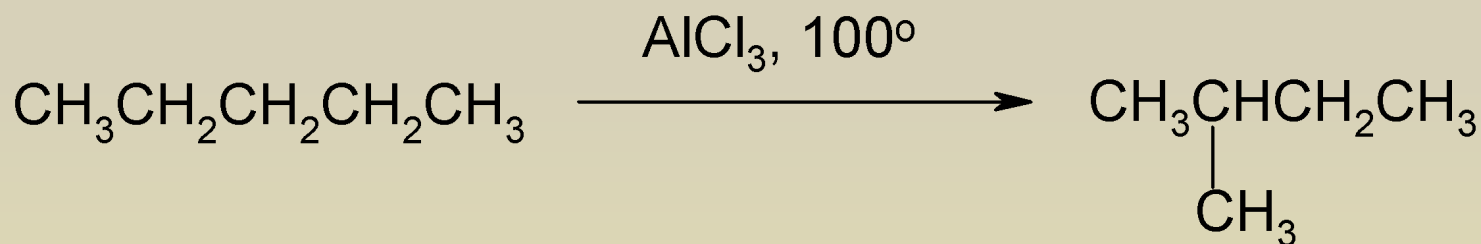
Классификация органических реакций

3. Реакции отщепления, или элиминирования (обозначается символом **E**, от англ. elimination – «отщепление»). В результате этой реакции образуется новое вещество, молекулы которого часто содержат кратную связь:



Классификация органических реакций

4. Реакции перегруппировки, или *изомеризации*.
Такие реакции приводят к внутримолекулярным перемещениям атомов или групп атомов без изменения формулы веществ, участвующих в реакциях:



Классификация органических реакций

5. Реакции окисления и обратные им реакции восстановления. В результате этих реакций меняется степень окисления атома углерода, являющегося реакционным центром.

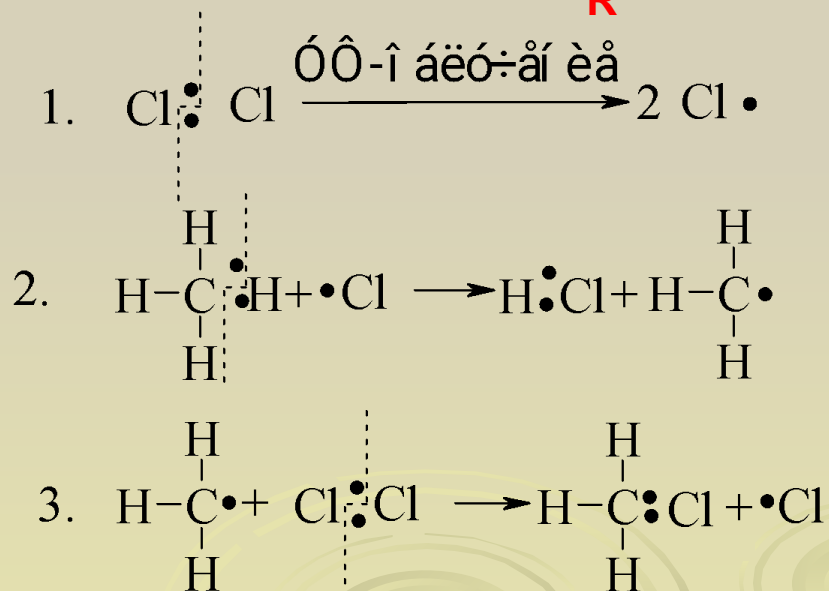
Степень окисления атома углерода соответствует числу его связей с элементами более электроотрицательными, чем водород. Так, степень окисления атома углерода в метане CH_4 нулевая, в метиловом спирте CH_3OH – первая, в формальдегиде $\text{CH}_2=\text{O}$ – вторая, в муравьиной кислоте HCOOH – третья, в оксиде углерода CO_2 – четвертая.

В окислительно-восстановительном процессе всегда участвуют два типа веществ: окислитель (соединение, принимающее электроны) и восстановитель (соединение отдающее электроны).

Классификация органических реакций

II. По механизму протекания органические реакции делят на следующие типы

1. **Гомолитические**, или **радикальные**, реакции идут с участием свободных радикалов – частиц с неспаренным электроном. Индекс **R**. Пример радикального замещения **S_R**:

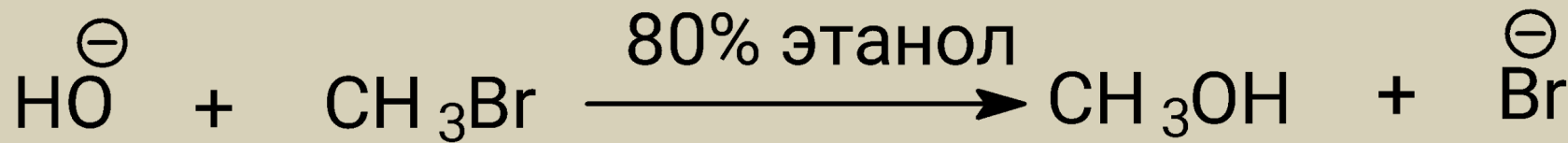


Классификация органических реакций

2. Гетеролитические, или ионные, реакции идут с участием ионов, а также частиц с неподеленной парой электронов или вакантной орбиталью, то есть **нуклеофилов и электрофилов**.

Классификация органических реакций

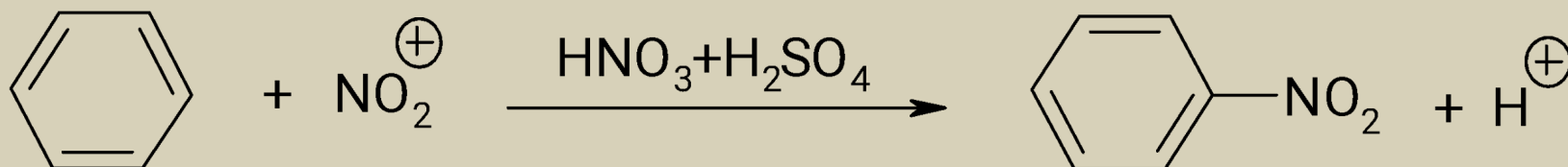
Если атакующая частица (реагент) является **нуклеофилом**, то говорят, что реакция нуклеофильная (обозначают индексом **N**). Пример реакций нуклеофильного замещения **S_N**



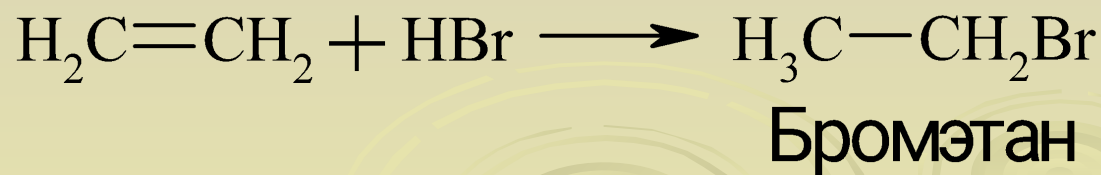
Классификация органических реакций

Если атакующая частица является электрофилом, то реакция считается электрофильной (обозначают индексом E).

Пример реакций электрофильного замещения S_E

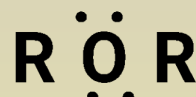
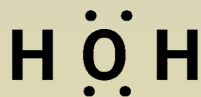
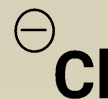
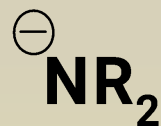
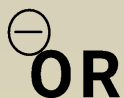
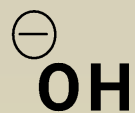


электрофильного присоединения A_E



Реагирующие органические частицы

Нуклеофил – химическое соединение, способное быть донором электронной пары (дословно – «любящий, стремящийся к ядру», т. е. к положительному заряду). К нуклеофилам относятся все анионы и органические соединения с атомами, несущими неподеленные пары электронов.



Реагирующие органические частицы

Электрофил – химическое соединение, способное принимать на себя электронные пары (дословно – «любящий, стремящийся к электрону», т. е. к отрицательному заряду). К электрофилам относятся все катионы и кислоты Льюиса – галогениды алюминия, железа, олова, цинка и сурьмы

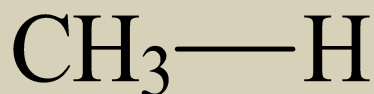


Реагирующие органические частицы

- ▣ **Радикал** – нейтральная частица, содержащая один или несколько неспаренных электронов

Взаимное влияние атомов в молекуле

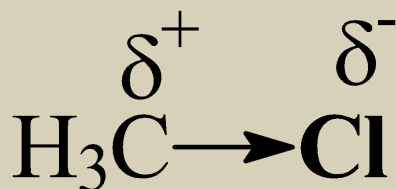
Индуктивный эффект



метан

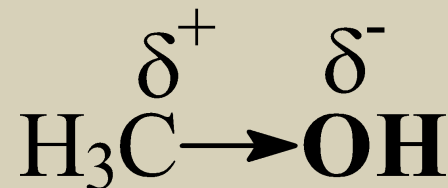
Связь С–Н

малополярна



хлорметан

Связь С–Cl полярна



метанол

Связь С–О полярна

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается буквой **I**.

Взаимное влияние атомов в молекуле

Индуктивный эффект

Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода, проявляют *отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект)*.

Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют *положительный индуктивный эффект (+I-эффект)*.

Взаимное влияние атомов в молекуле

Индуктивный эффект

+I-Эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и т. д.).

Большинство функциональных групп проявляют **-I-эффект**: $-\text{Hal}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$.



пропен

Взаимное влияние атомов в молекуле

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Мезомерный эффект (эффект сопряжения, резонансный эффект) является результатом перераспределения электронной плотности в сопряженных системах с участием π и n - орбиталей.

Этот эффект возникает за счет смещения π -электронного облака вдоль системы с образованием на противоположных концах такой системы, равных по величине, но различных по знаку частичных зарядов. Мезомерный может передаваться по цепи сопряжения на более дальние расстояния.

Взаимное влияние атомов в молекуле

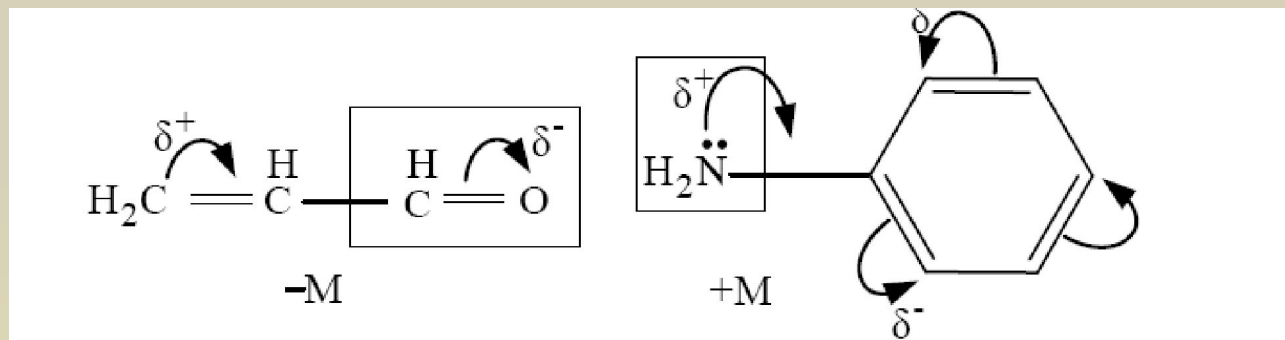
Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Мезомерный эффект ($\pm M$) – это электронные смещения в сопряженных системах с участием π -электронов кратных связей, неподеленных пар электронов, вакантных орбиталей.
эффект сопряжения ($\pm C$), резонансный эффект ($\pm R$).

Взаимное влияние атомов в молекуле

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

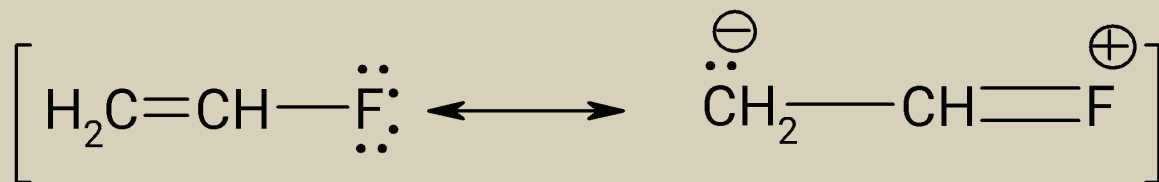
Мезомерные эффекты изображают при помощи изогнутых стрелок, которые обозначают направление смещения электронов в результате сопряжения



Взаимное влияние атомов в молекуле

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Вследствие сопряжения π - орбитали двойной связи с p -орбиталями фтора распределение электронной плотности в реальной молекуле винилфторида не такое, как показывает формула $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$. Делокализация электронов (резонанс) показана на схеме

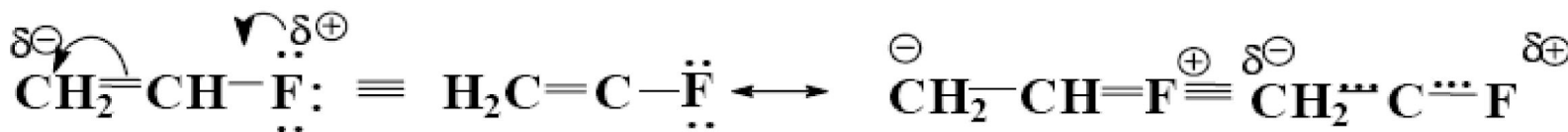


Эта запись означает, что истинное распределение электронов является промежуточным между двумя граничными (резонансными, мезомерными, предельными) структурами. Граничные структуры являются лишь условными способами изображения, не отвечая действительному состоянию молекулы. Действительное состояние молекулы лежит где-то между изображенными с помощью предельных структур фиктивными крайними положениями. Именно это и выражает термин "мезомерия" (между частями). Смысл граничных структур подчеркивается с помощью двусторонней стрелки (\longleftrightarrow), которую ни в коем случае нельзя путать со стрелками (\rightleftharpoons), обозначающими равновесие.

Взаимное влияние атомов в молекуле

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Таким образом, альтернативными способами изображения мезомерного эффекта следует считать:



С помощью
изогнутых стрелок

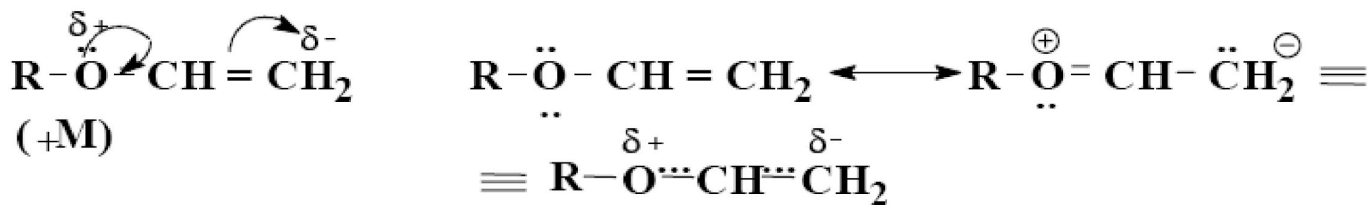
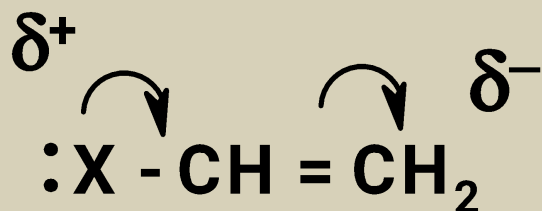
Резонансные (предельные)
структуры

Резонансный
гибрид

Взаимное влияние атомов в молекуле

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

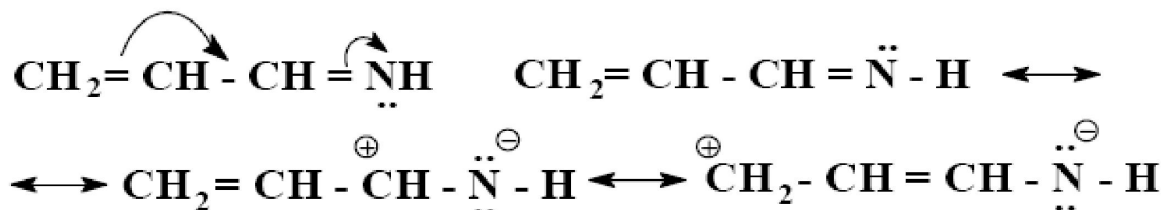
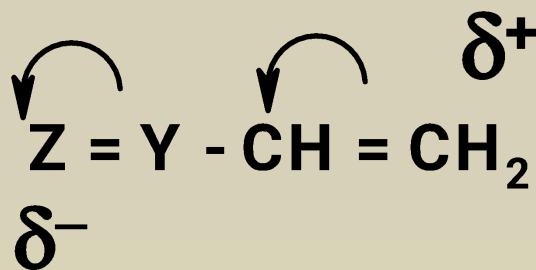
Положительным мезомерным эффектом (+ M) обладают электронодонорные группы, способные к частичной или полной передаче пары электронов в общую сопряженную систему



Взаимное влияние атомов в молекуле

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Электроноакцепторные группы, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, характеризуются отрицательным мезомерным эффектом ($-M$)



Взаимное влияние атомов в молекуле

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Функциональные заместители, вызывающие мезомерный эффект

Отрицательный мезомерный эффект (-M)	Положительный мезомерный эффект (+M)
$-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}(\text{R})=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}^+\text{R}_2$ (карбокатионы)	Галогены: F, Cl, Br, I; $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$,

Взаимное влияние атомов в молекуле

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

При этом М- и I-эффекты могут иметь как одинаковое, так и противоположное направление. При оценке влияния заместителей на распределение электронной плотности надо учитывать результирующее действие индуктивного и мезомерного эффектов

