

1. Три контрольные работы : письменно по почте в деканат или в электронном виде на адрес: [Pershina@pfa.ru](mailto:Pershina@pfa.ru)

Название файла: Иванов И.И. шифр, № контрольной работы, домашний адрес.

Контрольные работы не должны содержать фотографии

2. Регистрация на сайте дистанционного образования (в деканате)

3. Методические пособия

- «Методические указания к лабораторным занятиям по органической химии для студентов заочного факультета» (2011г.)
- Идентификация органических соединений: учебное пособие для студентов, обучающихся по специальности «Фармация» (2013г.)
- «Номенклатура органических соединений. Теоретические основы органической химии» (2014 г.)
- «Реакционная способность органических соединений» (2011г.)
- «Методические указания и контрольные работы по органической химии для студентов заочного факультета» (2008г.)
- Тренировочные тестовые задания по органической химии. Часть I. задачник..(2016)
  - Тренировочные тестовые задания по органической химии. Часть II. задачник..(2017)

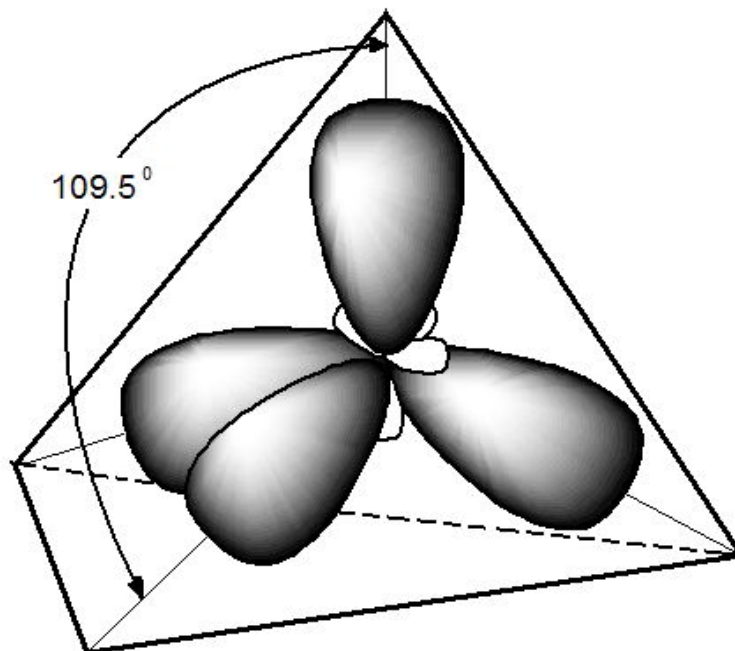
# ***Электронные эффекты***

## **Типы гибридизации атомов углерода**

В зависимости от числа участвующих в гибридизации орбиталей атом углерода может находиться в трех видах гибридизации:  $sp^3$  -,  $sp^2$  -,  $sp$ .

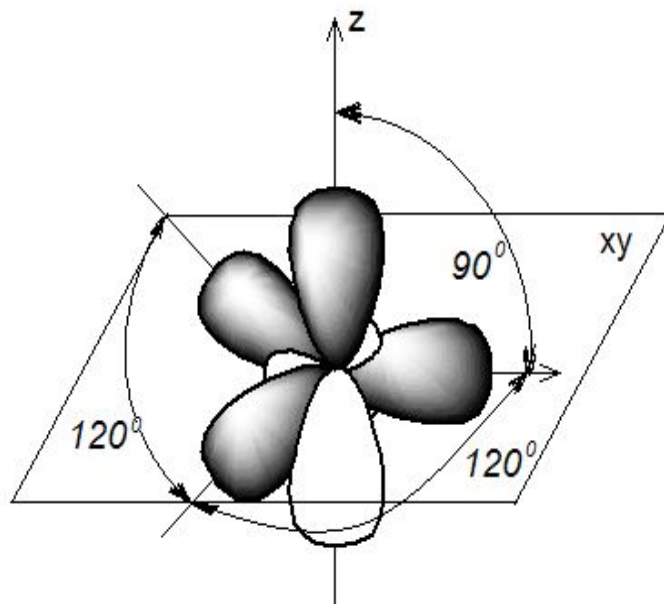
## Первое валентное состояние или $sp^3$ – гибридикация.

При взаимодействии одной  $2s$ - и трех  $2p$ - орбиталей образуются четыре  $sp^3$  – гибридные орбитали – происходит  $sp^3$ -гибридикация. Атом углерода в состоянии  $sp^3$  – гибридикации имеет электронную конфигурацию  $1s^2(2sp^3)^4$ . Оси симметрии гибридных орбиталей образуют между собой углы равные  $109^{\circ} 28'$  Такой вид гибридикации характерен для атомов углерода в алканах, циклоалканах и в алкильных радикалах.



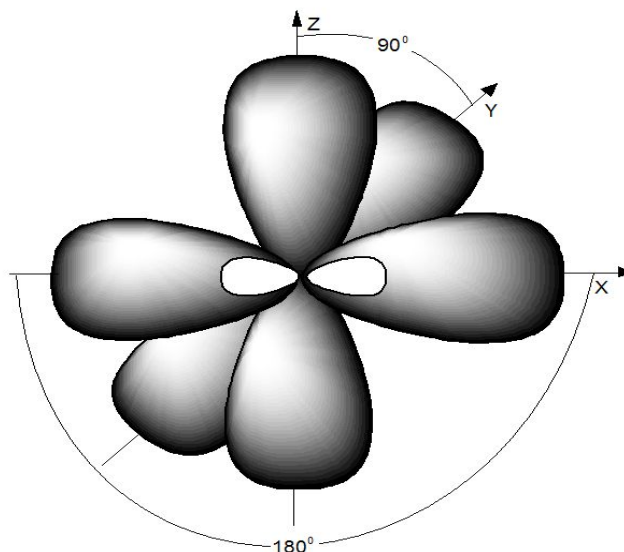
## Второе валентное состояние или $sp^2$ –гибридизация.

При взаимодействии одной  $2s$ - и двух  $2p$  – АО возбужденного атома углерода образуются три одинаковые  $sp^2$  –гибридные орбитали, лежащие в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Четвертая негибридизованная  $p$ - орбиталь располагается перпендикулярно к этой плоскости. Атом углерода в  $sp^2$  –гибридизации имеет плоскостную (тригональную) конфигурацию и встречается в молекулах алкенов, аренов, а также в некоторых функциональных группах (карбонильная, карбоксильная и т.д.).



### Третье валентное состояние или sp-гибридизация.

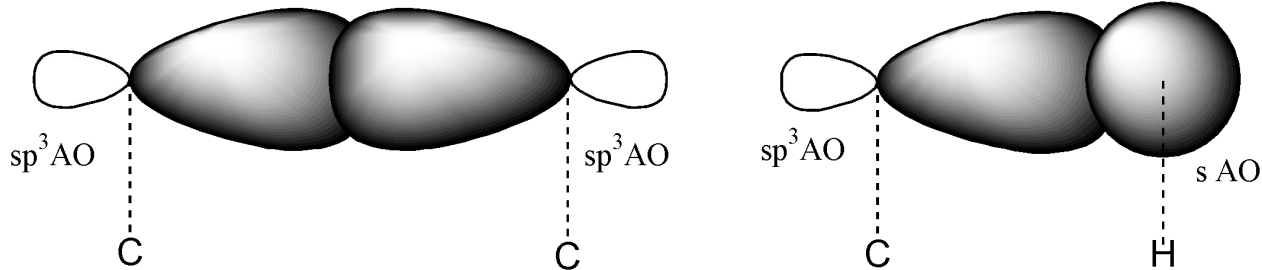
При взаимодействии одной 2s- и одной 2p- орбиталей возбужденного атома углерода образуются две эквивалентные sp- гибридные орбитали. Оси симметрии sp- орбиталей находятся на одной прямой (дигональный угол  $180^\circ$ ). Две другие, негибридные p-орбитали, не участвующие в гибридизации, расположены перпендикулярно друг другу (на двух взаимно перпендикулярных осях). Атом углерода в этом валентном состоянии характерен для алкинов и нитрилов.



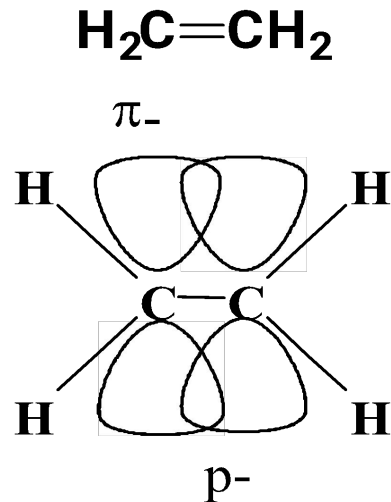
**Атомной орбиталью (АО)** называется область пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.

# ТИПЫ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

**$\sigma$  –Связью называется одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании АО по прямой (оси), соединяющей ядра двух связываемых атомов с максимумом перекрывания на этой прямой. В образовании  $\sigma$  – связи могут участвовать любые (s-, p-, гибридные) АО.**



**$\pi$ -Связью называется связь, образованная при боковом перекрывании негибризованных p-АО с максимумом перекрывания по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов.**



## Характеристики ковалентной связи

**Энергия связи** – это энергия, выделяющаяся при образовании ковалентной связи или необходимая для разъединения двух связанных атомов. Энергия служит мерой прочности связи: чем больше энергия, тем связь прочнее.

**Длина связи** – это расстояние между центрами связанных атомов. Двойная связь короче одинарной, а тройная – короче двойной.

### Характеристики ковалентных связей.

Связь	Вид гибридизации атома углерода	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм
C – C	sp <sup>3</sup>	348	0,154
C = C	sp <sup>2</sup>	620	0,134
C ≡ C	sp	814	0,120

**Полярность связи** обусловлена неравномерным распределением электронной плотности. Полярность молекулы количественно оценивают величиной ее дипольного момента, измеряемого в кулон- метрах или дебаях. Чем больше дипольный момент, тем связь полярнее. Причиной полярности связи служит различие в электроотрицательности связанных атомов.



в молекуле притягивать валентные электроны, связывающие его с другими атомами. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее его сродство к электрону. На основе значений энергии связи американским химиком Л.Полингом предложена количественная характеристика электроотрицательности атомов.

F	>	O	>	<u>N и Cl</u>	>	Br	>	J	>	<u>C и S</u>	>	H
4.0		3.5		3.0		2.8		2.6		2.5		2.1

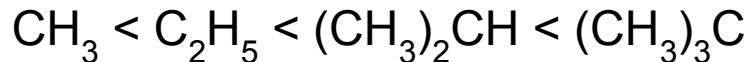
**Поляризуемость связи** выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электромагнитного поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер. По поляризуемости  $\pi$ -связь значительно превосходит  $\sigma$ -связь, так как максимум электронной плотности  $\pi$ -связи располагается дальше от связываемых ядер. Поляризуемость в значительной мере определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам

# Индуктивный эффект



**Индуктивный эффект – это передача электронного влияния заместителей по цепи  $\sigma$ -связей.**

Только алкильные группы и отрицательно заряженные атомы (например,  $O^-$ ) обладают +J-эффектом. +J-Эффект алкильных групп возрастает с увеличением числа атомов углерода и разветвленности:

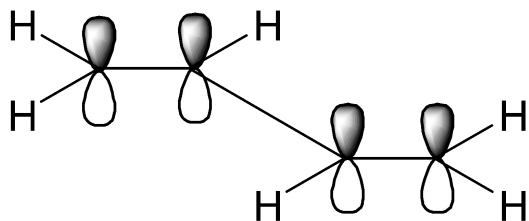


Все остальные заместители обладают -J - эффектом тем большим, чем больше электроотрицательность элемента.

## Типы сопряжения

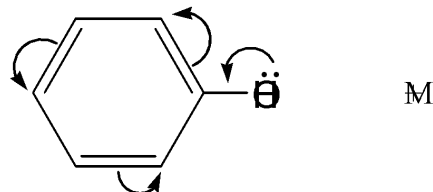
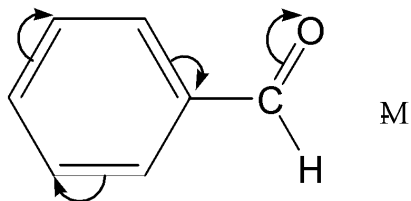
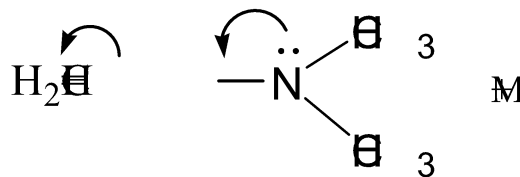
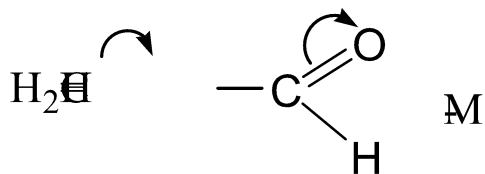
Молекулы с чередующимися двойными и простыми связями называют сопряженными системами ( **$\pi, \pi$ -сопряжение**).

Простейшей алифатической системой с открытой цепью сопряжения является 1,3-бутадиен  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$



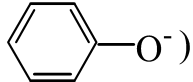
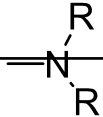
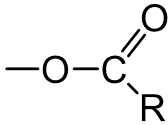
Другим видом сопряжения является  **$p, \pi$ -сопряжение**, при котором в сопряжение с орбиталями  $\pi$ -связи вступает  $p$ -орбиталь гетероатомов O, N, S, Cl (и другие галогены), несущая неподеленную пару электронов

**Мезомерный эффект (М-эффект) – это передача электронного влияния заместителей по сопряженной системе.**



- Мезомерный эффект характерен для систем с  $\pi$ - $\pi$  или  $p$ - $\pi$ -сопряжением.
- Мезомерный эффект может быть положительным (+M) и отрицательным (-M).
- Сопряжение может иметь место только в том случае, если оси перекрывающихся орбиталей лежат в одной плоскости.
- В отличие от индуктивного мезомерный эффект передается по цепи на значительно большее расстояние без затухания с чередованием зарядов.

## Электронные эффекты заместителей

Заместитель	Индуктивный эффект	Мезомерный эффект	Соотношение I и M эффектов в сопряженных системах
Алкильные группы ( $-\text{CH}_3$ , $-\text{C}_2\text{H}_5$ , $-\text{C}_3\text{H}_7$ -н и т.д.)	+I	–	Электронодонор
	+I	+M	Электронодонор (+I, +M)
$-\text{O}^-$ ( $\text{R}-\text{O}^-$ ,  )	–I	+M	Электронодонор (+M>–I)
$\text{NH}_2$ , $\text{NHR}$ , 	–I	+M	Электронодонор (+M>–I)
$-\text{NHCOR}$	–I	+M	Электронодонор (+M>–I)
$-\text{OH}$ , $-\text{OR}$ , 	–I	–	Электронодонор (+M>–I)

Заместитель	Индуктивный эффект	Мезомерный эффект	Соотношение I и M эффектов в сопряженных системах
$N^+H_3,$ 	-I	-	<b>Электроноакцептор</b>
- F, - Cl, -Br, - I	-I	+M	Электроноакцептор (-I>+M)
	-I	-M	Электроноакцептор (-I, -M)
	-I	-M	Электроноакцептор (-I, -M)
	-I	-M	Электроноакцептор (-I, -M)
	-I	-M	Электроноакцептор (-I, -M)
-H -R	-I	+M	Электронодонор (+M>-I)

# ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

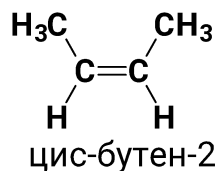
Область химии, изучающая пространственное строение органических соединений, называется стереохимией.

**Стереоизомеры** – соединения, молекулы которых имеют одинаковую последовательность химических связей атомов, но различное расположение этих атомов относительно друг друга в пространстве.

Стереоизомеры разделяют на **конфигурационные** и **конформационные**.

Конфигурационные изомеры стабильны и могут существовать в индивидуальной форме, обладающие определенными физическими и химическими свойствами.

Конфигурационные изомеры делятся на оптические изомеры и п-диастереомеры

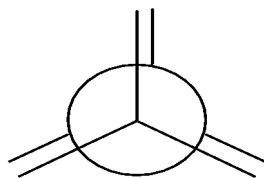


**Конформационные изомеры** – это стереоизомеры определенной конфигурации, различие между которыми вызвано поворотом отдельных участков молекулы вокруг одинарных связей.

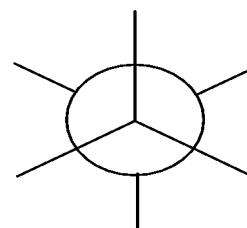
Конформационные изомеры редко выделяются в индивидуальном виде и обнаруживаются только физико-химическими методами.

Конформационные изомеры изображают с помощью проекционных формул Ньюмена, в которых атом углерода, находящийся ближе к глазу наблюдателя, изображается точкой, а атом углерода, максимально удаленный от глаза наблюдателя, изображается кругом.

Примером конформационных изомеров являются заслоненные и заторможенные конформации этана:



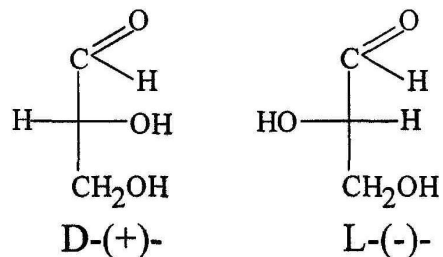
заслоненная конформация этана



заторможенная конформация этана



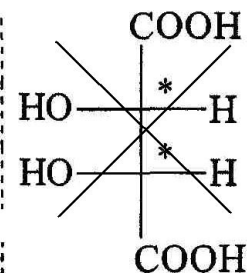
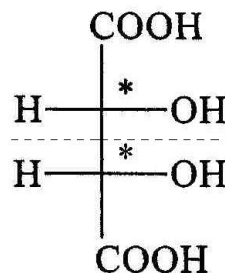
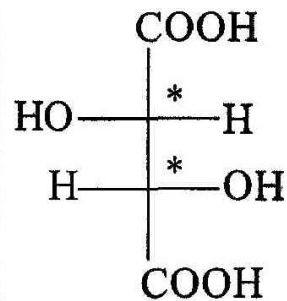
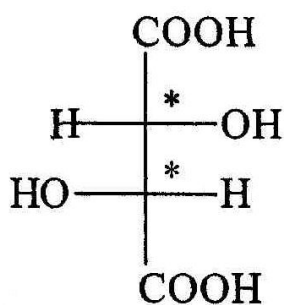
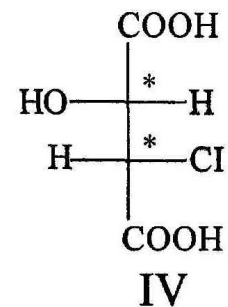
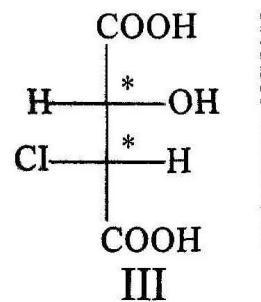
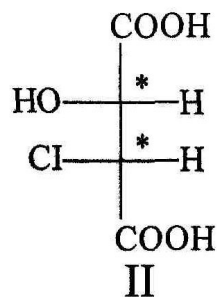
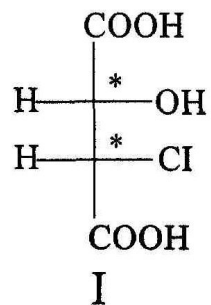
**Энантиомеры** – стереоизомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение



**Энантиомеры одинаковы** по физическим и химическим свойствам. Они имеют одинаковые температуры кипения и плавления, обладают одинаковой растворимостью, вступают с одинаковой скоростью в одни и те же реакции. Энантиомеры способны вращать плоскость поляризации света, то есть обладают оптической активностью. Поэтому их часто называют оптическими (зеркальными) изомерами. Энантиомеры имеют одинаковые значения величин угла вращения  $\alpha$ , но противоположные по направлению: один – левовращающий, другой – правовращающий. Левое вращение обозначают знаком (-), правое – знаком (+).

**Смесь равных количеств энантиомеров называют рацематом.** Рацематы не обладают оптической активностью (оптически недействительны), что иногда обозначают знаком ( $\pm$ ) перед названием соединения.

## Стереοизомерия с двумя центрами хиральности



## Геометрическая изомерия (π-диастереомерия)

Геометрическая изомерия - это вид изомерии, зависящий от различного расположения атомов по отношению к плоскости двойной связи или плоскости цикла.

Для обозначения конфигурации геометрических изомеров используют цис-, транс- и Z,E-системы обозначений. Цис-, транс-система обозначений имеет ограниченное применение.