

Теоретические основы органической химии

к.х.н. Скорняков Юрий Владимирович;

+7-916-148-0442, +7-963-977-82-06

skorn506@mail.ru

Лекция 1.

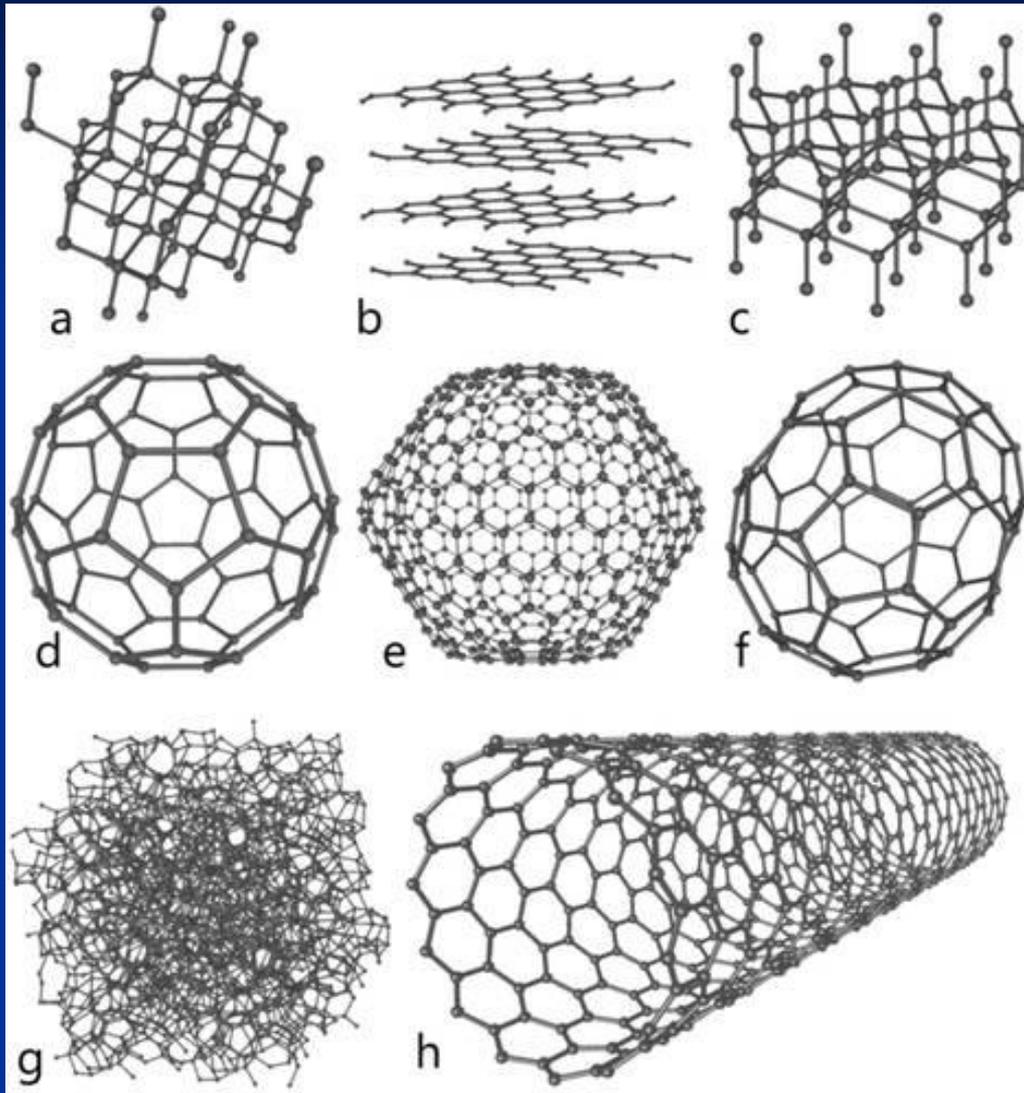
Строение атома углерода.

Гибридизация.

Номенклатура

и изомерия.

Аллотропические модификации углерода



a: алмаз,

b: графит,

c: ЛОНСДЕЙЛИТ

d: фуллерен C60,

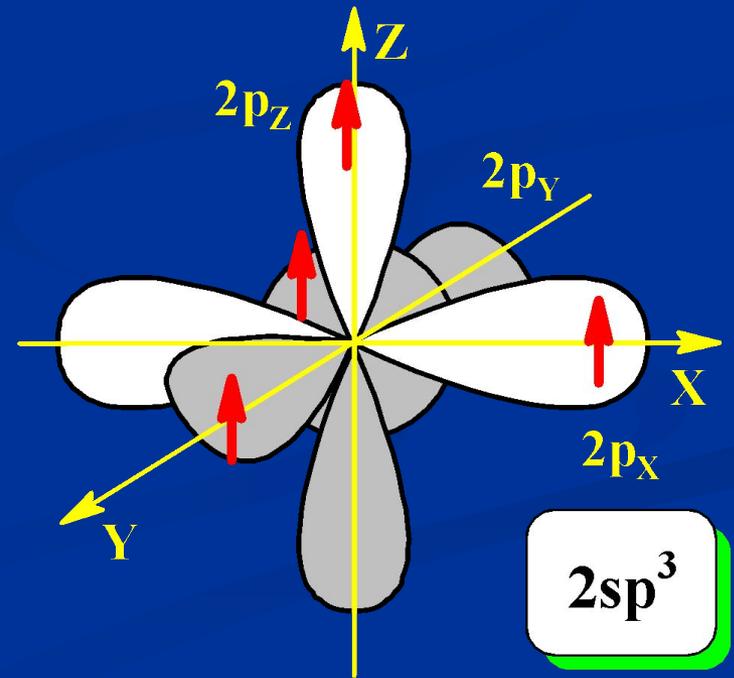
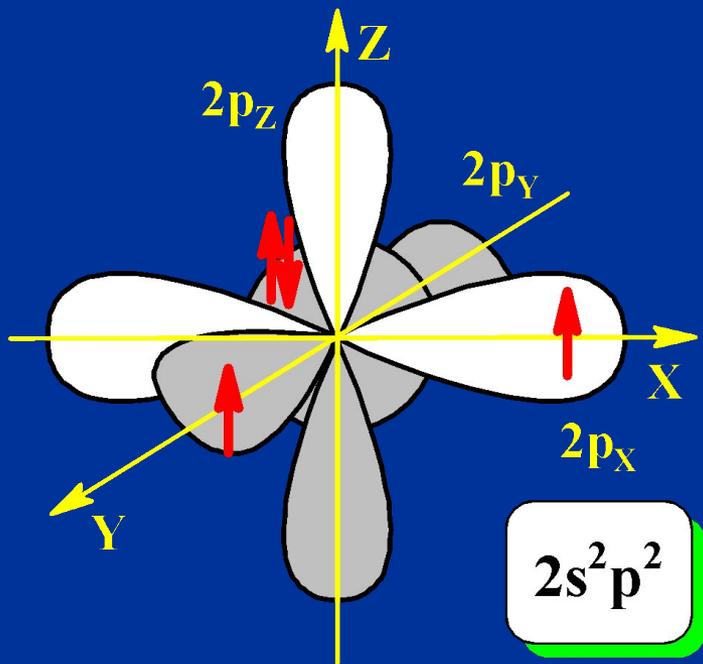
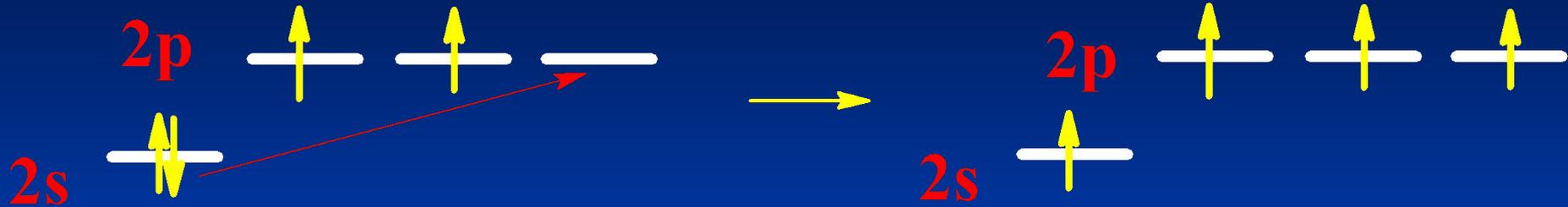
e: фуллерен C540,

f: фуллерен C70

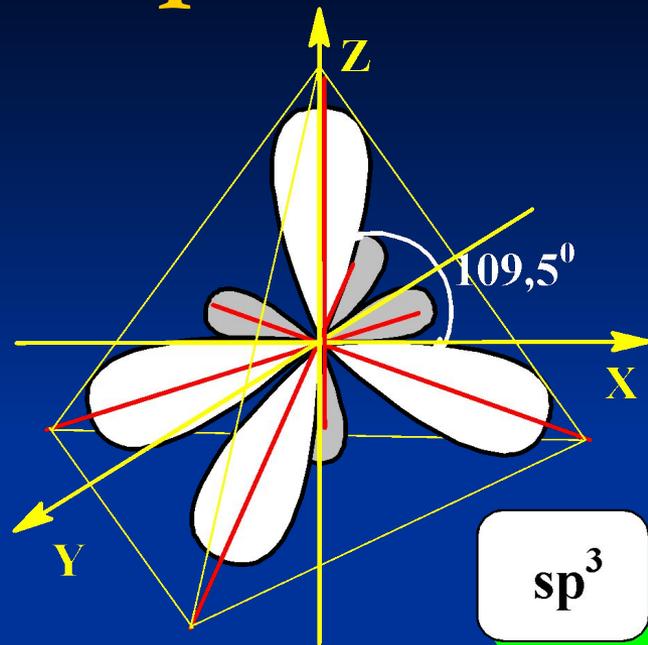
g: аморфный
углерод,

h: углеродная
нанотрубка

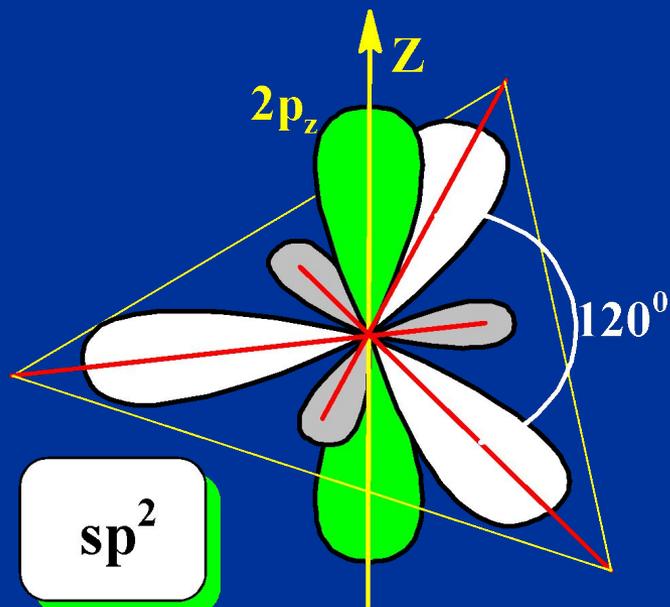
Строение атома углерода.



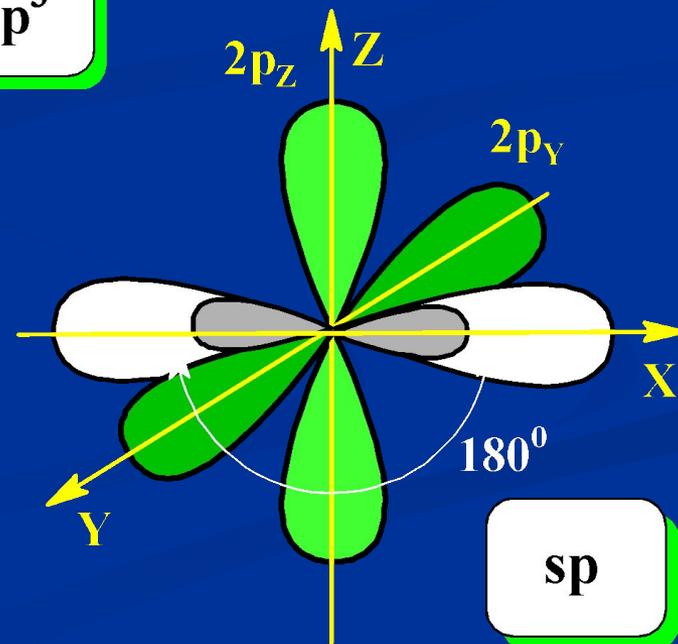
Гибридизация



sp^3



sp^2



sp

Номенклатура органических соединений

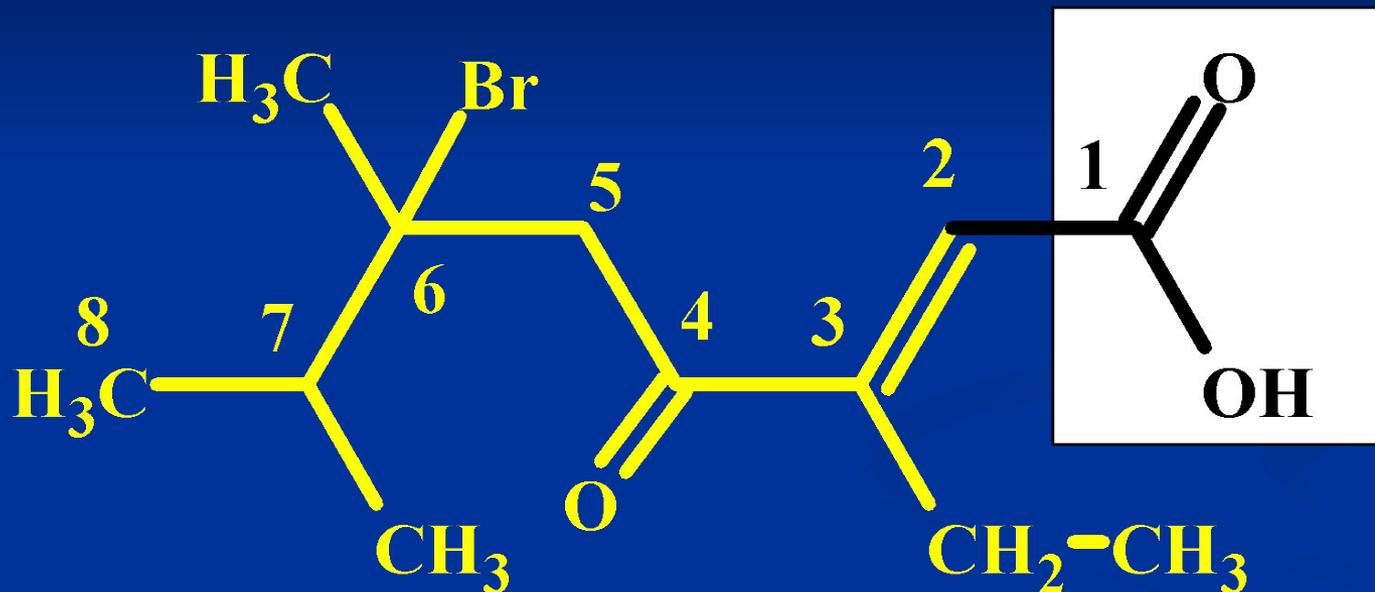
Старшинство заместителей и обозначение их в приставках и суффиксах

Заместитель	приставка	суффикс
CH_3- ; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$	метил-; (алкил-)	-
$\text{C}\equiv\text{C}-$	этинил-	-ин
$\text{C}=\text{C}-$	этенил-	-ен
NO_2-	нитро-	-
NH_2-	амино-	-амин
F-, Cl-, Br-, J-	хлор- (пример)	-хлорид (пример)
OH-	окси-	-ол
-C=O	оксо-	-он
-CHO	оксо-	-аль
-C≡N	циано-	-нитрил
-COOH	карбокси-	-овая кислота

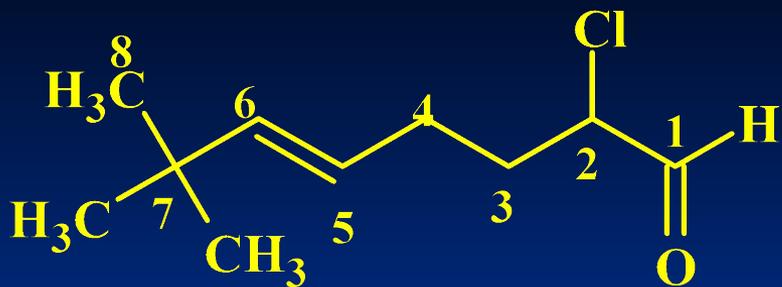
Правила IUPAC

- Выбирается **самая длинная углеродная цепь, содержащая наибольшее количество разветвлений и заместителей** и называется отдельно с использованием соответствующего числительного.
- Атомы углерода этой цепи нумеруются так, чтобы самый старший заместитель был присоединен к углеродному атому с меньшим номером и сумма порядковых номеров атомов углерода, содержащих заместители, была наименьшей.
- Каждому заместителю присваивается числительное соответствующее порядковому номеру атома углерода основной цепи. Цифра, указывающая положение заместителя, отделяется черточкой. При наличии в молекуле двух или более одинаковых заместителей в названии, они группируются и прибавляется соответствующая приставка ди-, три- и т.д. Например: 2,2,4-триэтил-.
- При составлении полного названия заместители располагают **в алфавитном порядке** до названия основной цепи. В русском названии используется русский алфавит, в английском - латинский. Все цифры в названии отделяются от текста названия черточками с обеих сторон. Все остальное пишется слитно. Только самый старший заместитель и указатели кратности углеродных связей (см. таблицу) располагаются в названии после основной цепи - в суффиксе.

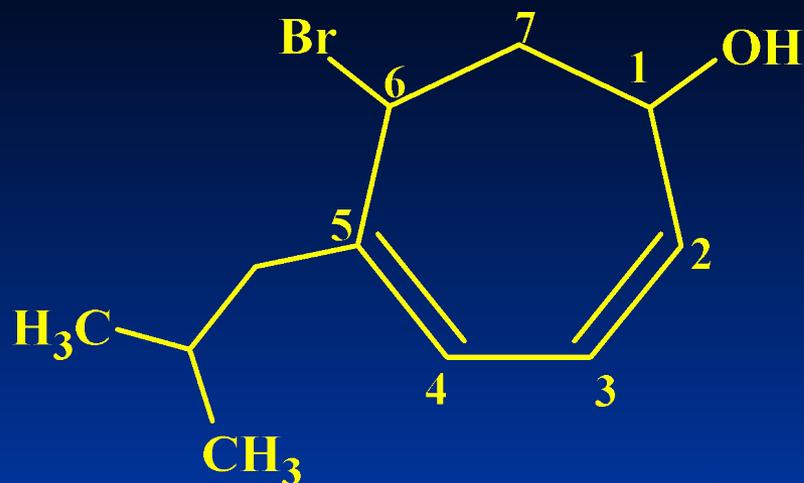
Примеры:



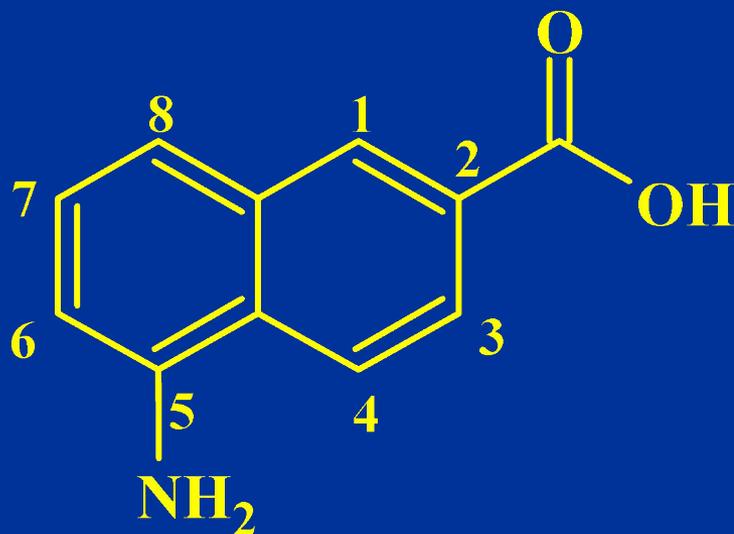
6-бром-6,7-диметил-4-оксо-3-этилоктен-2-овая
кислота



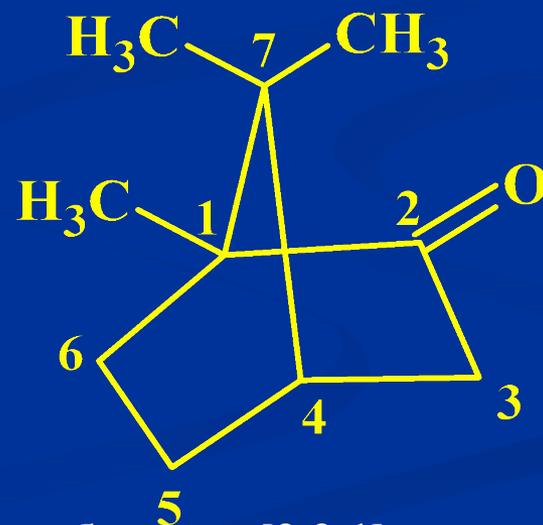
(E)-7,7-диметил-2-хлороктен-5-аль-1



**6-бром-5-(2-метилпропил)цикло
гептадиен-2,4-ол-1**



**5-аминонафталин-2-карбоновая
кислота***



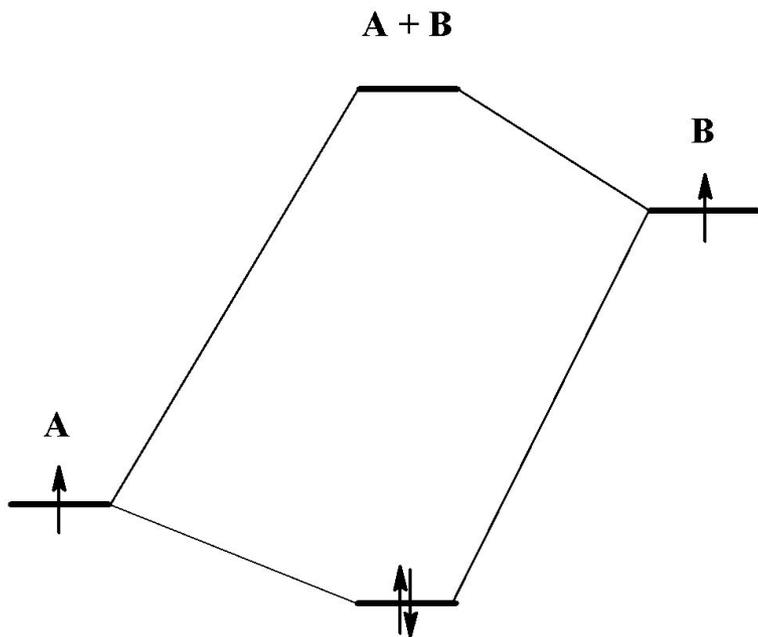
**1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он
(Камфора**)**

Типы реакций в органической ХИМИИ

Типы химических связей

- Ковалентная неполярная
- Ковалентная полярная
- Ионная
- Металлическая
- Водородная
- Взаимодействия Ван-дер-Ваальса

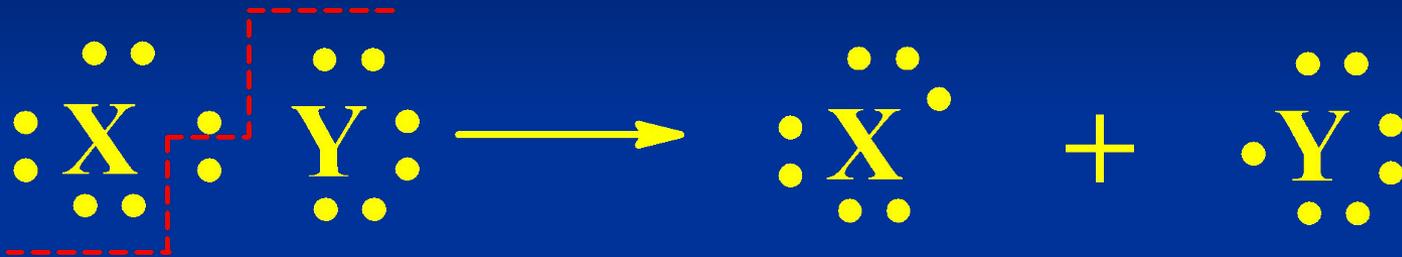
Химическая связь – явление перераспределения электронной плотности валентных электронов. Из отдельных атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные орбитали (МО), общие для атомов образующих связь.



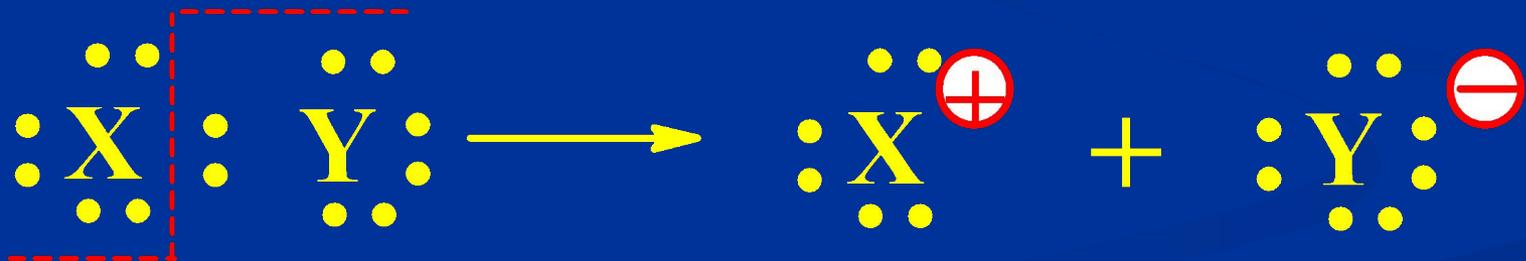
Электроотрицательность (сродство к электрону) элемента **A** выше чем **B**. Энергия атомной орбитали атома **A** ниже чем **B**, ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) ближе по энергии к атомной орбитали атома **A**, а НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь) подобна атомной **B**. В данном примере, электронная плотность общего электронного облака МО смещена к атому **A**, и связь поляризована

Разрыв ковалентной связи

Гомолитический разрыв



Гетеролитический разрыв

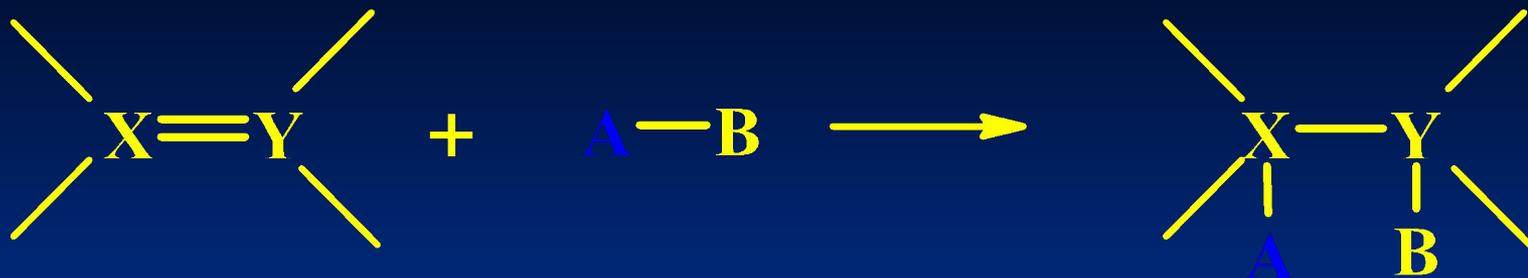


Энергии некоторых ковалентных связей (ккал/моль)

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
H	104	99	93	104	135	103	88	71
C		88	83	86	110	79	66	52
N			38	53				
O					34			

C=C	C≡C	C=N	C≡N	C=O	N=N	N≡N
145	194	147	213	178	100	226

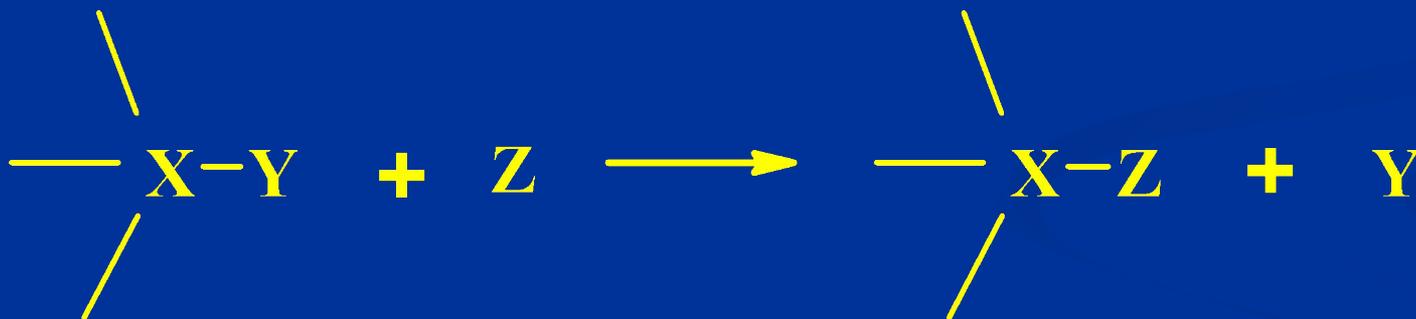
Присоединение (Ad)



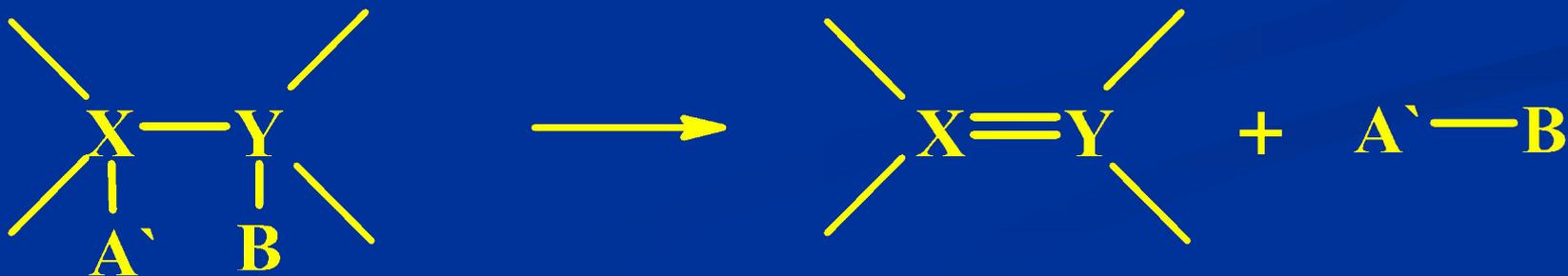
Замещение (S)

Нуклеофильное (S_{N})

Электрофильное (S_{E})

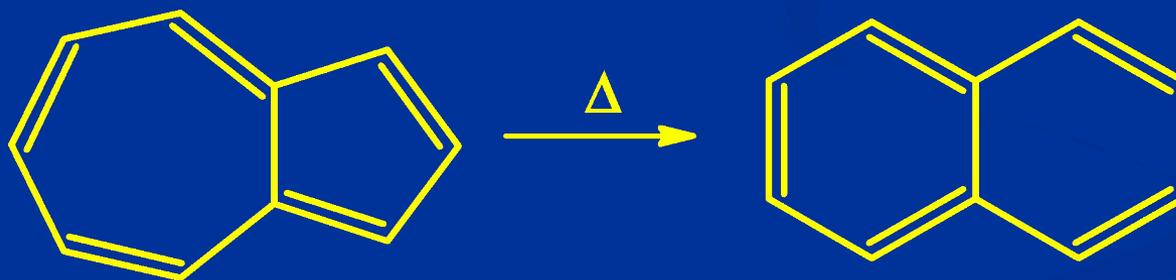


Элиминирование (отщепление) (E)



перегруппировка

В процессе перегруппировки не меняется
брутто-формула соединения, изменяется
только конфигурация химических связей



Изомерия.

Изомеры – химические соединения, имеющие одинаковый количественный состав (имеют одинаковую брутто-формулу).

1. Изомерия классов соединений. Физические (температуры кипения и плавления, теплоемкость, плотность и т.п.) и химические свойства *сильно* различаются.

Пример: $C_4H_{10}O$ бутанол (спирт) и диэтиловый эфир (простой эфир).

Образование в процессе реакции соединений преимущественно одного класса из двух или нескольких возможных называется **хемиоселективностью**.

2. Изомерия положения заместителей.

Физические свойства различны, многие химические свойства близки, но существуют различия в реакционной способности и скоростях протекания реакций с участием соответствующих изомеров.

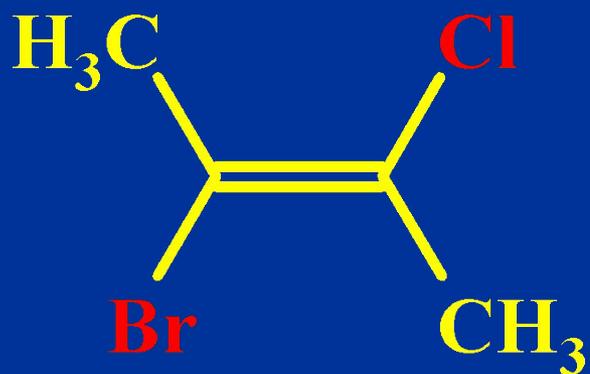
Пример: $C_4H_{10}O$ н-бутиловый, изо-бутиловый, втор-бутиловый и трет-бутиловый спирты; C_7H_7Cl о-, м- и п-хлортолуолы; $C_4H_{10}O$ Диэтиловый и метилпропиловый эфиры.

Образование в реакции преимущественно одного изомера положения из нескольких возможных называется **региоселективность**. Образование исключительно одного изомера называется **региоспецифичность**.

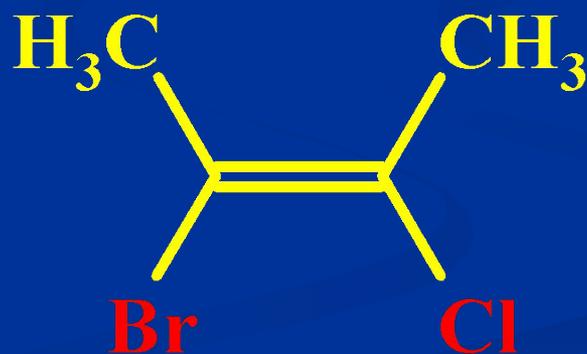
3. Пространственная изомерия

За изомерия положения заместителей при двойной связи – цис/транс или Z/E изомерия. Физические свойства немного различны, химические свойства отличаются не значительно.

Пример: Транс- и цис-2-бром-3-хлорбутены-2 соответственно



E



Z

Определение Z/E конфигурации двойной связи в молекуле

- Принадлежность к **Z** или **E** ряду определяется старшинством пар заместителей у атомов углерода образующих кратную связь. Старшинство заместителей принято определять по системе, разработанной Канном, Ингольдом и Прелогом (КИП).
- Если более «тяжелые» заместители расположены по одну сторону от оси двойной связи, то этот изомер называют **Z**, а по разные стороны – **E**.

Правила определения старшинства заместителей КИП.

- рассматривают атомы непосредственно связанные с углеродом кратной связи. **Старшим считается атом с наибольшим порядковым номером** (в периодической системе), и далее старшинство убывает в порядке уменьшения атомных номеров.
- Если атомы, непосредственно связанные с центром асимметрии, имеют одинаковый атомный номер, то рассматривают атомные номера атомов следующих по связям (через две связи от рассматриваемого центра, потом через три связи и т. д.). **Сравнение проводят до появления первого отличия.** Отличием также считается разное количество самых тяжелых атомов связанных с рассматриваемыми.

- Атомы, образующие кратные связи, рассматривают (формально) как увеличенное в n -раз (n – кратность связи) число этих атомов присоединенных одинарными связями - «фантомные атомы» (на схеме обведены).



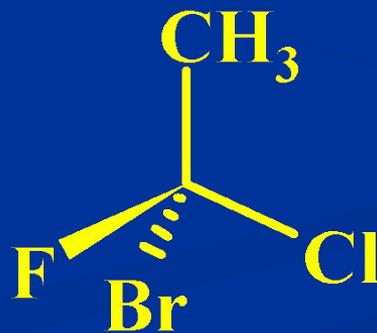
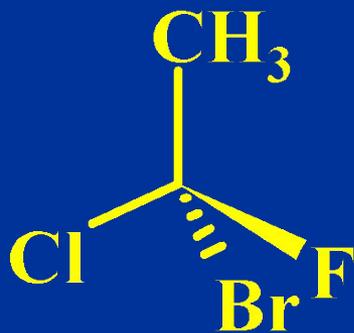
- При сравнении изотопов одного элемента, приоритетом обладает изотоп с большей атомной массой.

36 Оптическая изомерия (хиральность).

Физические свойства одинаковы, кроме способности вращать плоскость плоско-поляризованного света.

Химические свойства одинаковы, кроме случаев взаимодействия с хиральными молекулами.

R

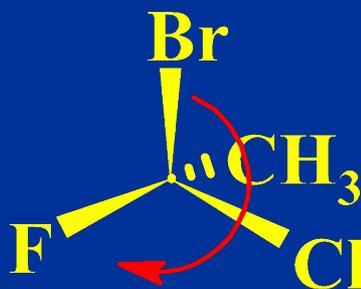


S

Определение R/S конфигурации хирального центра

По правилам номенклатуры IUPAC абсолютные конфигурации точечного оптического (хирального) центра определяют по направлению убывания молекулярной массы трех старших заместителей при этом самый младший заместитель направлен от наблюдателя.

Если убывание по часовой стрелке – **R**, если против часовой стрелки – **S**. Правила старшинства заместителей аналогичны используемым в определении Z/E изомеров (КИП).



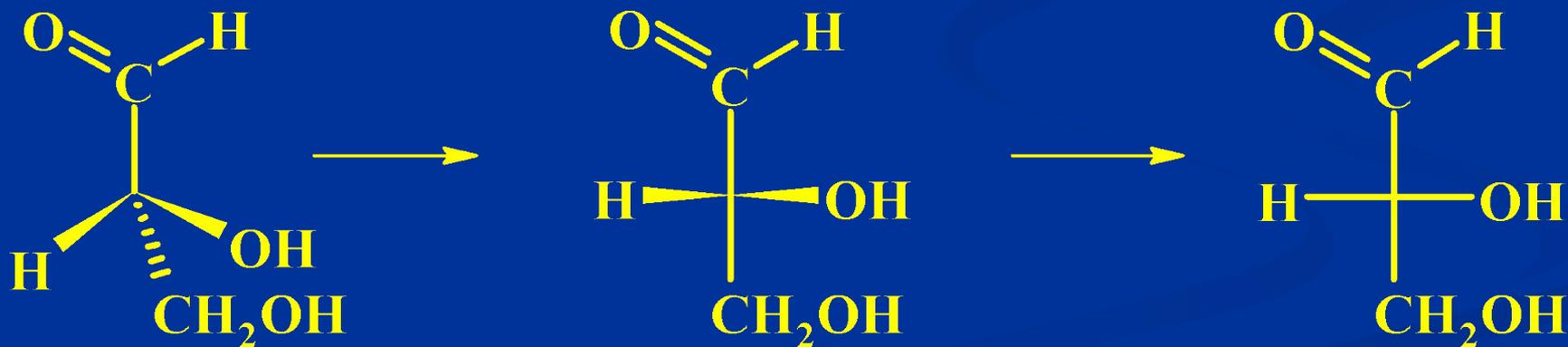
R

- Большинство органических молекул встречающихся в биологических объектах имеют один или несколько оптических (хиральных) центров. Причем, как правило, в природе встречается **исключительно** один из двух или нескольких изомеров.
- Реакции, протекающие с преимущественным образованием одного из пространственных изомеров, называются **стереоселективными**. В приложении к оптической изомерии (хиральности) часто используют термин **энантиоселективность**.
- При образовании исключительно одного изомера используют термины **стереоспецифичность** и **энантиоспецифичность**.

Относительная конфигурация (D/L номенклатура) и проекции Фишера

За основу был взят глицериновый альдегид.

Пример: переход от клиновидной проекции **D**-глицеринового альдегида (**R**-абсолютная конфигурация) к проекции Фишера.



Для L-глицеринового альдегида в проекции Фишера гидроксильная (-ОН) группа будет располагаться слева.



Если при написании проекции Фишера для некоторого хирального соединения, конфигурация его оптического центра будет аналогичной L-глицериновому альдегиду, то это соединение относят к L-ряду и наоборот.