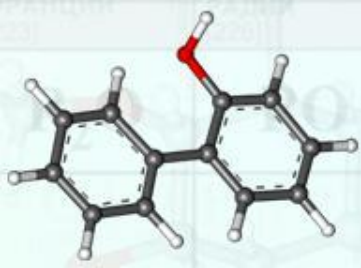
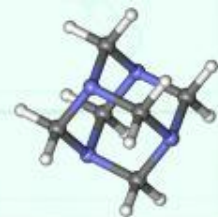
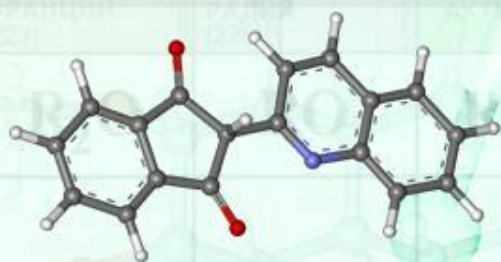


# Органическая ХИМИЯ





Органическая химия – это химия углеводородов и их производных.



# ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## ПРИРОДНЫЕ

Нефть

Природный газ

Каменный уголь

Растительное сырье

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ

# Теоретические основы органической химии

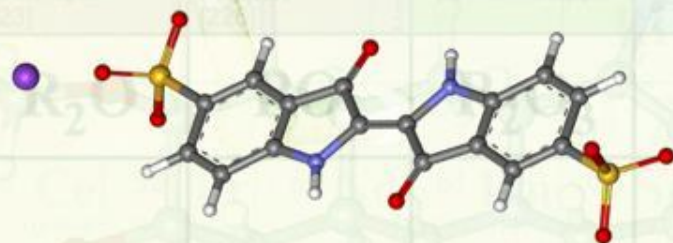


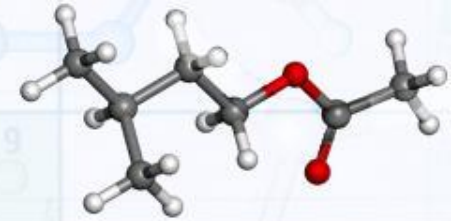
## Теория строения А. М. Бутлерова

### Основные положения

1. Химическая природа сложной молекулы определяется природой составляющих ее атомов, их количеством и строением.

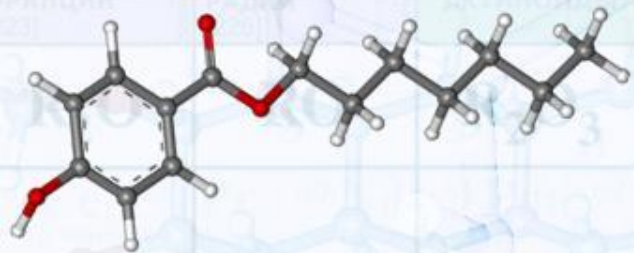
2. Химические вещества определенным образом построены, т.е. имеют строгий порядок чередования атомов в молекуле, взаимодействия их и влияния друг на друга, в том числе и отдаленных атомов;



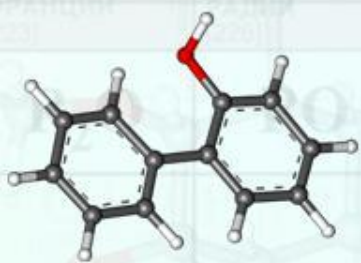
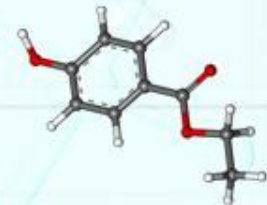


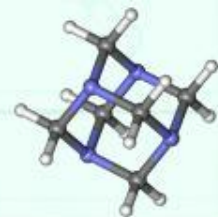
**3. Химическое строение веществ определяет их химические и физические свойства;**

**4. Химическое строение веществ может быть определено на основании их свойств.**



# Химическая связь в органических соединениях



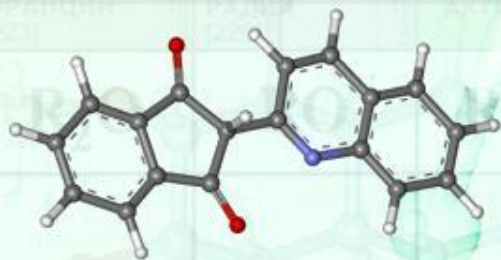


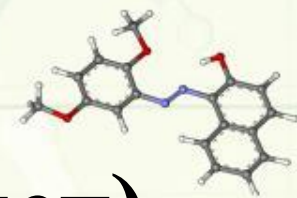
# Классические представления о химической связи

## Теория Льюиса и Косселя:

1. Связь между атомами осуществляется парой валентных электронов.

2. Атомы, входящие в молекулы, стремятся достроить свою внешнюю оболочку до наиболее устойчивой электронной конфигурации – октета (8 электронов) или дублета (2 электрона)

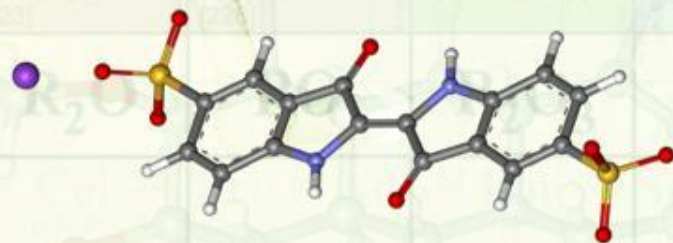




# Электронный октет (или дублет) может образоваться за счет:

1. Переноса электронов (ионная связь).
2. Обобществления электронов (ковалентная связь).

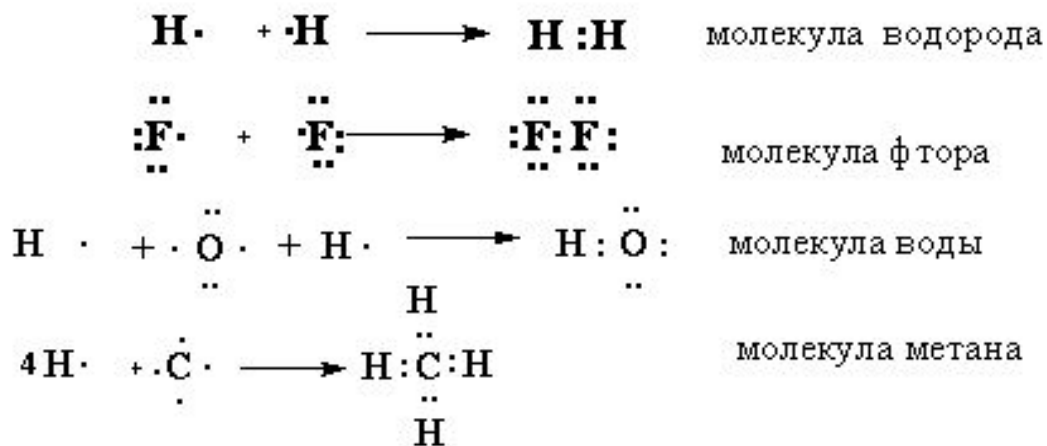
В органических соединениях связь преимущественно ковалентная.





# Способы образования ковалентной связи

1. За счет обобществления неспаренных электронов, предоставляемых обоими атомами:



## 2. За счет пары электронов, предоставленных одним из атомов.

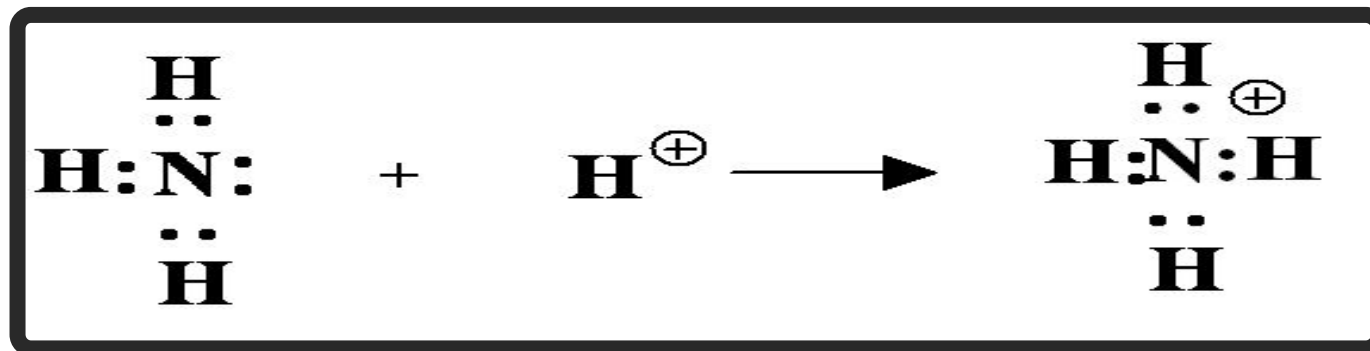
Атом, предоставляющий электроны, называется **донором**.

Атом, принимающий электроны, называется **акцептором**.

Донорами м.б. атомы элементов, имеющих на внешней электронной оболочке пары неподеленных электронов.

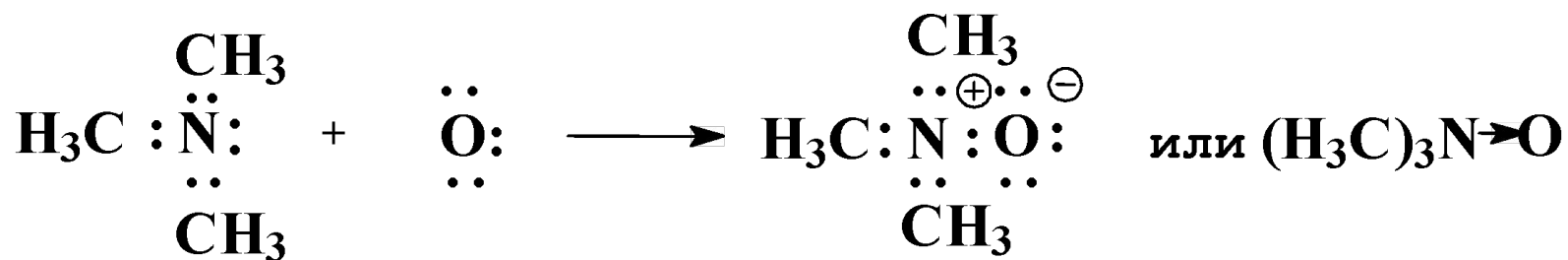
Акцепторами м.б.: а) положительно заряженные ионы.

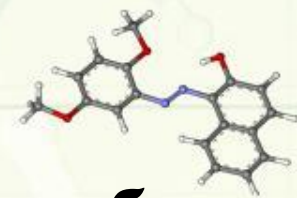
Образующаяся при этом связь называется **донорно-акцепторной**. Например:



б) акцепторами электронов м.б. также нейтральные атомы, которым для завершения внешней электронной оболочки до октета не хватает пары электронов.

Образующаяся при этом связь называется семиполярной. Например:

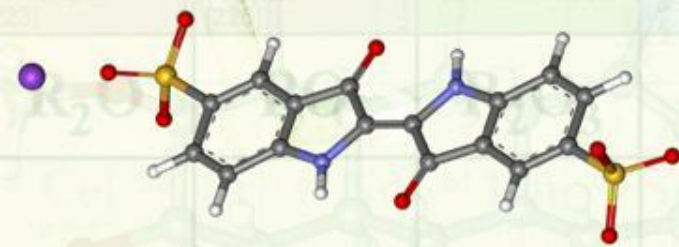




**Ковалентная связь по способу перекрывания атомных орбиталей делится на *сигма*( $\sigma$ ) и *Пи* ( $\pi$ ) связи.**

***Сигма*-связь образуется при осевом перекрывании орбиталей.**

***Пи*-связь – при боковом перекрывании p-орбиталей.**

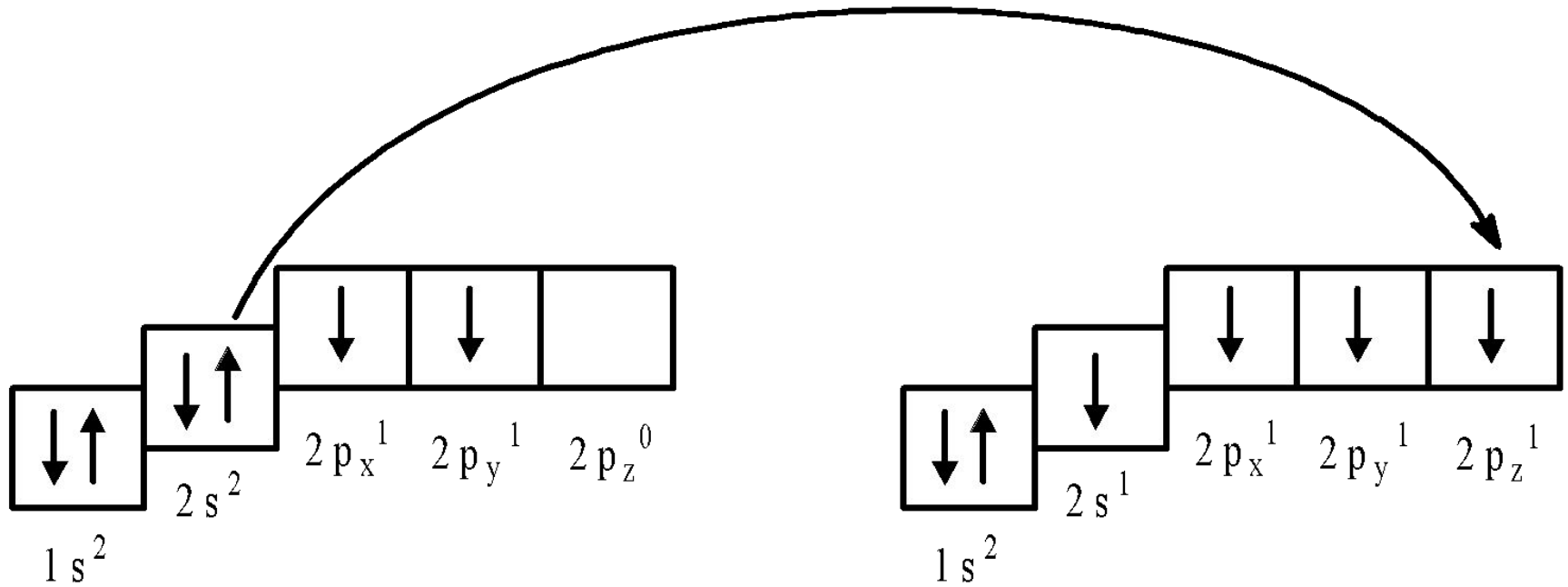


# Гибридизация атомных орбиталей углерода

Гибридизация – это процесс смешения нескольких различных атомных орбиталей с образованием такого же числа абсолютно идентичных атомных орбиталей.

Для понимания гибридизации вспомним электронное состояние атома углерода:

# Электронное состояние атома углерода



Основное состояние

Возбужденное состояние

Представленные электронные состояния объясняют причину 4-х валентности атома углерода (имеется 4 одноэлектронных орбитали). Но не объясняют причину идентичности всех связей, например, в метане.

В связи с чем, Полинг предположил, что в образовании связей участвуют гибридованные (смешанные) атомные орбитали.

# Типы гибридизации

Существует три типа гибридизации:  $sp$ –;  $sp^2$ – и  $sp^3$ – Гибридизации.

## $sp^3$ – Гибридизация

В образовании  $sp^3$ – Гибридных орбиталей участвуют 1 s- и 3 p-орбитали. В результате гибридизации образуется 4 одинаковых  $sp^3$ – Гибридных орбитали, направленных к вершинам тетраэдра.



## **$sp^3$ – Гибридизация реализуется в соединениях с одинарной связью (-).**

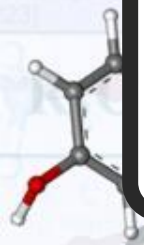
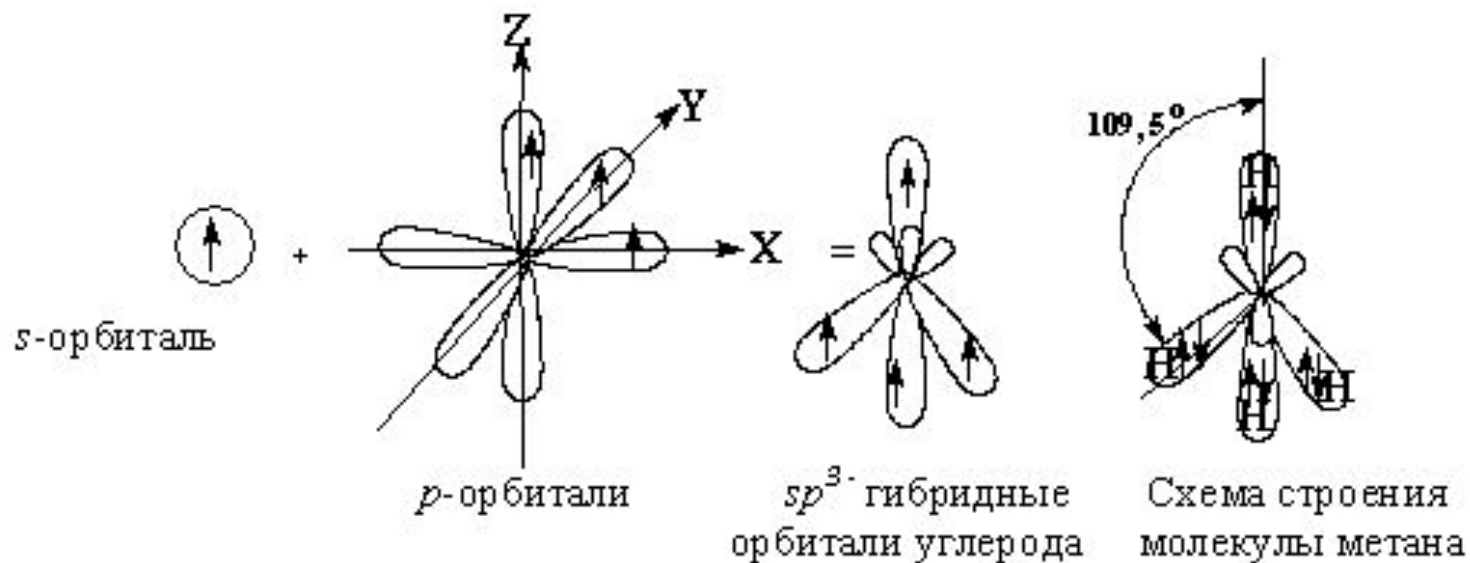
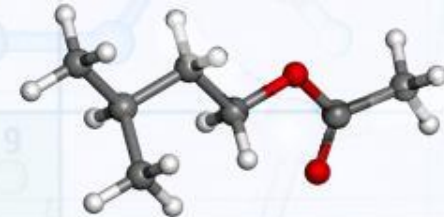
Рассмотрим участие  $sp^3$ – Гибридных орбиталей в образовании связей на примерах образования метана ( $\text{CH}_4$ ) и этана ( $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ).

При образовании метана каждая из 4-х  $sp^3$ – Гибридных орбитали углерода перекрываются с s-орбиталями атомов водорода, образуя 4  $\sigma$ -связи (C-H связи).

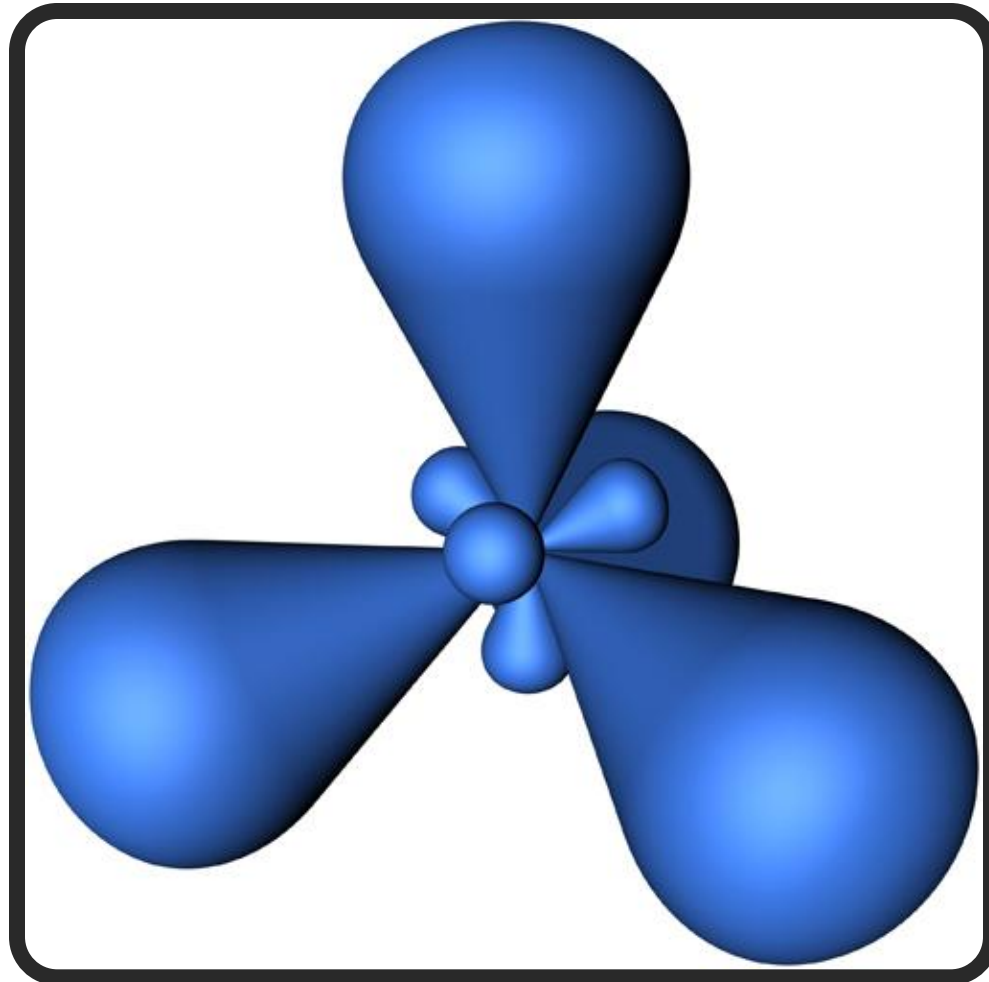
При образовании этана 1  $sp^3$ – Гибридная орбиталь углерода перекрываются с  $sp^3$ – Гибридной орбиталью соседнего атома углерода (осевое перекрывание), образуя  $\sigma$ -связь C-C.

Оставшиеся 3  $sp^3$ – Гибридных орбитали каждого атома углерода перекрываются с s-орбиталями атомов водорода, образуя 3  $\sigma$ -связи C-H.

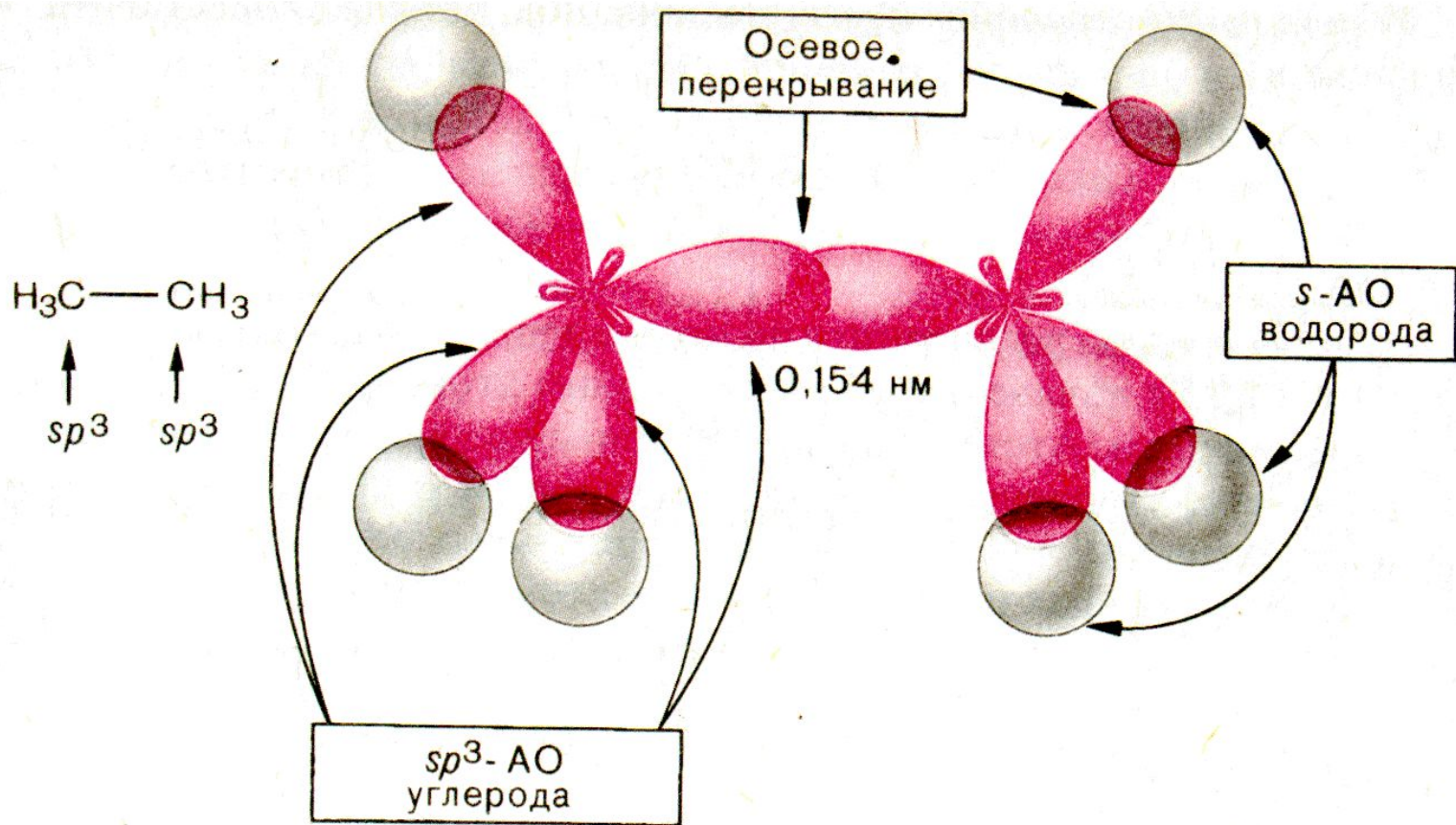
# $sp^3$ – Гибридизация



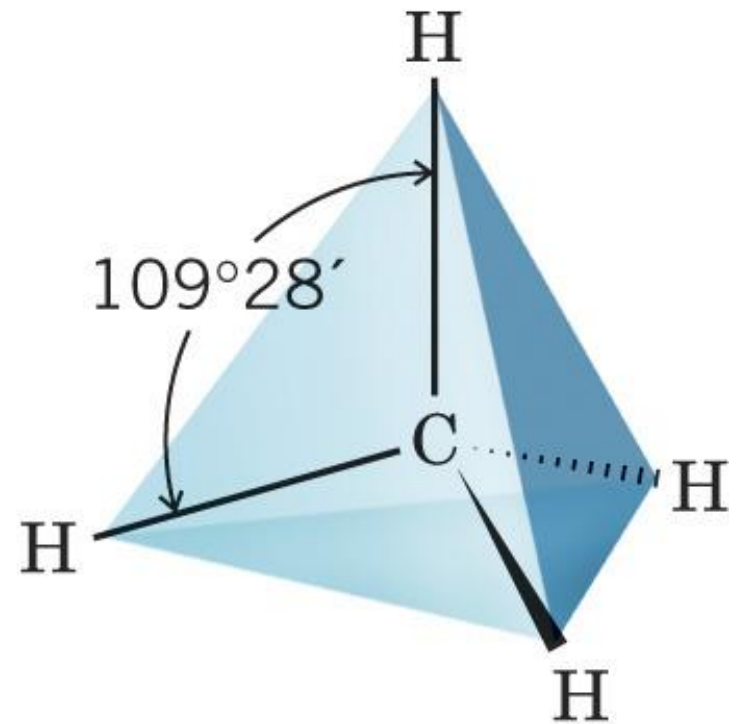
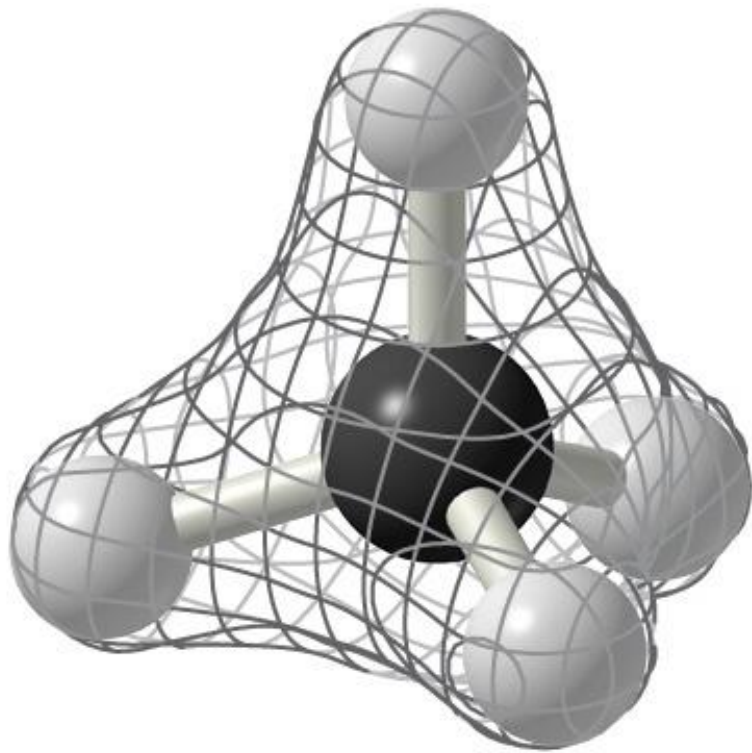
# ***$sp^3$ – Гибридизация***



# Образование связей в молекуле этана



# $sp^3$ – Гибридизация



## *sp<sup>2</sup>– Гибридизация*

В образовании *sp<sup>2</sup>*– гибридных орбиталей участвуют *1 s*- и *2 p*-орбитали. В результате гибридизации образуется 3 одинаковых *sp<sup>2</sup>*– гибридных орбитали, расположенных в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Негибридизованная *p*-орбиталь расположена перпендикулярно плоскости расположения *sp<sup>2</sup>*– гибридных орбиталей.

## $sp^2$ – Гибридизация реализуется в соединениях с двойной связью.

Рассмотрим образование двойной связи на примере молекулы этилена ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ).

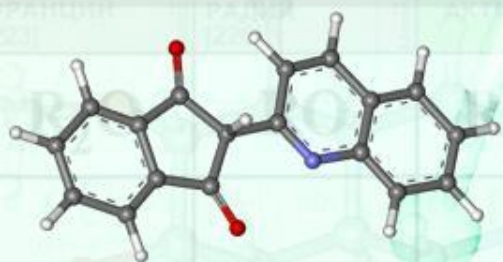
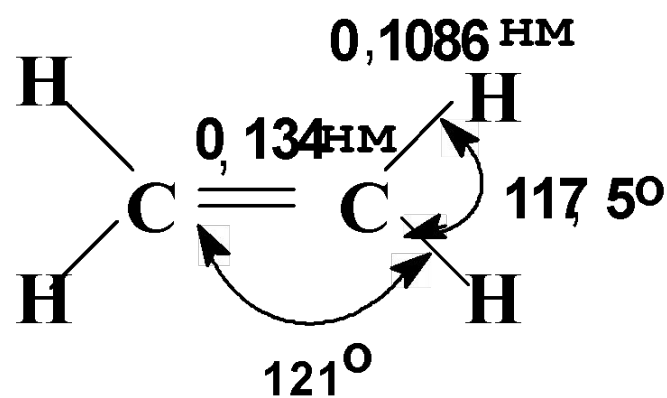
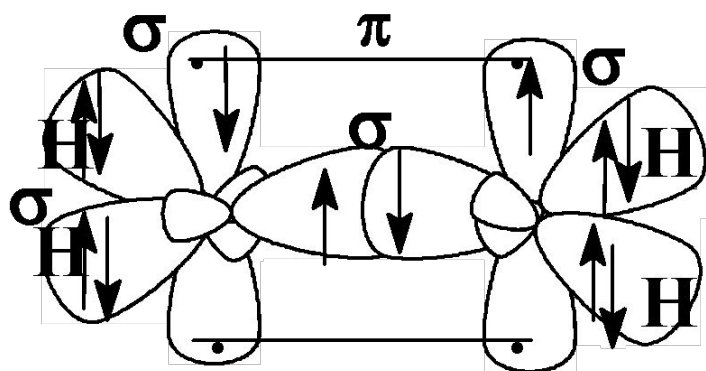
В молекуле этилена атомы углерода связаны двойной связью. Двойная связь состоит из 1 $\sigma$  и 1 $\pi$  связи.

$\sigma$ -связь образуется при осевом перекрывании  $sp^2$ - орбиталей соседних атомов углерода.

$\pi$ -связь образуется при боковом перекрывании негибридизованных  $p$ -орбиталей.

Оставшиеся 2  $sp^2$ - орбитали (у каждого атома углерода) перекрываются с  $s$ -орбиталями атомов водорода, образуя  $\sigma$ -связи (2 C-H связи у каждого атома углерода).

# Образование связей в молекуле этилена





# ***sp*– Гибридизация**

В образовании *sp*– гибридных орбиталей участвуют *1 s*- и *1 p*-орбитали. В результате гибридизации образуется 2 одинаковых *sp*– гибридных орбитали, расположенных под углом  $180^\circ$ , т.е. гибридные орбитали имеют линейное строение.

2 *p*-орбитали остаются негибридизованными и располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

## *sp*- Гибридизация реализуется в соединениях с тройной связью.

Рассмотрим образование тройной связи на примере молекулы ацетилена ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ).

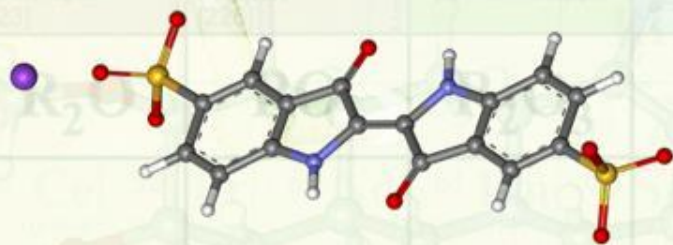
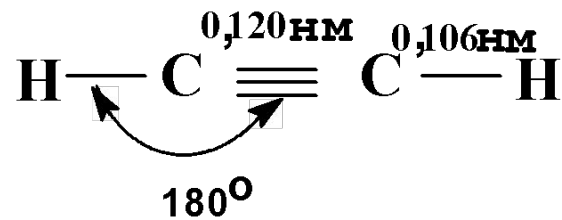
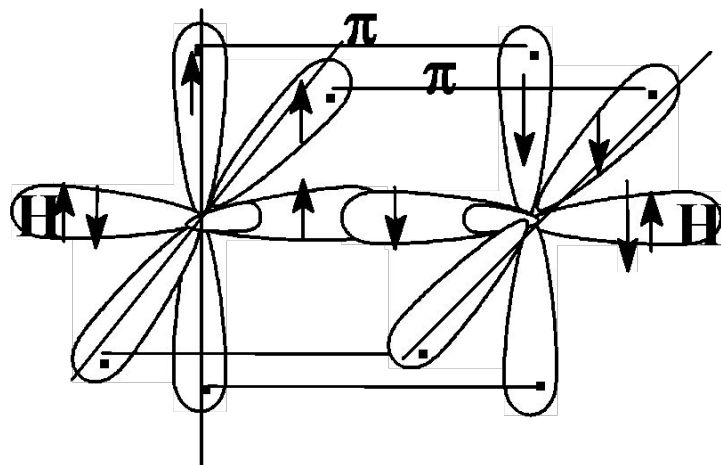
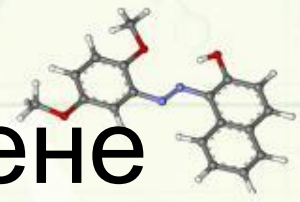
В молекуле ацетилена атомы углерода связаны тройной связью. Тройная связь состоит из 1 $\sigma$  и 2 $\pi$  связей.

$\sigma$ -связь образуется при осевом перекрывании *sp*-орбиталей соседних атомов углерода.

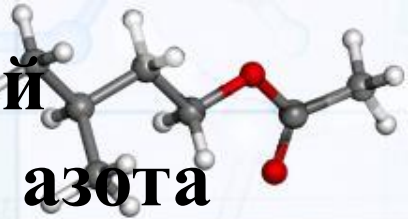
$\pi$ -связи образуются при боковом перекрывании негибридизованных *p*-орбиталей соседних атомов углерода.

Оставшаяся *sp*- орбиталь (у каждого атома углерода) перекрывается с *s*-орбиталью атомов водорода, образуя  $\sigma$ -связь (C-H связь у каждого атома углерода).

# образование связей в ацетилене



# Гибридизация атомных орбиталей гетероатомов на примере кислорода и азота



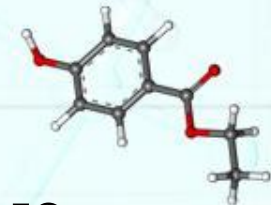
Гибридизация атомных орбиталей гетероатомов происходит аналогично гибридизации атома углерода.

Отличие заключается в том, что на гибридных орбиталях гетероатомов может находиться как 1, так и 2 электрона. При этом, 2-х электронные орбитали не принимают участие в образовании связи. Это несвязывающие орбитали (обозначаем  $n$ ).

Атомные орбитали галогенов (F, Cl, Br, I) не гибридизуются.



# $sp^3$ - Гибридизация азота



Реализуется в соединениях с одинарной связью.

Например, в аммиаке, аминах

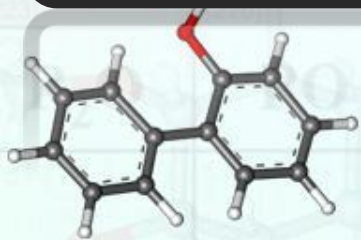
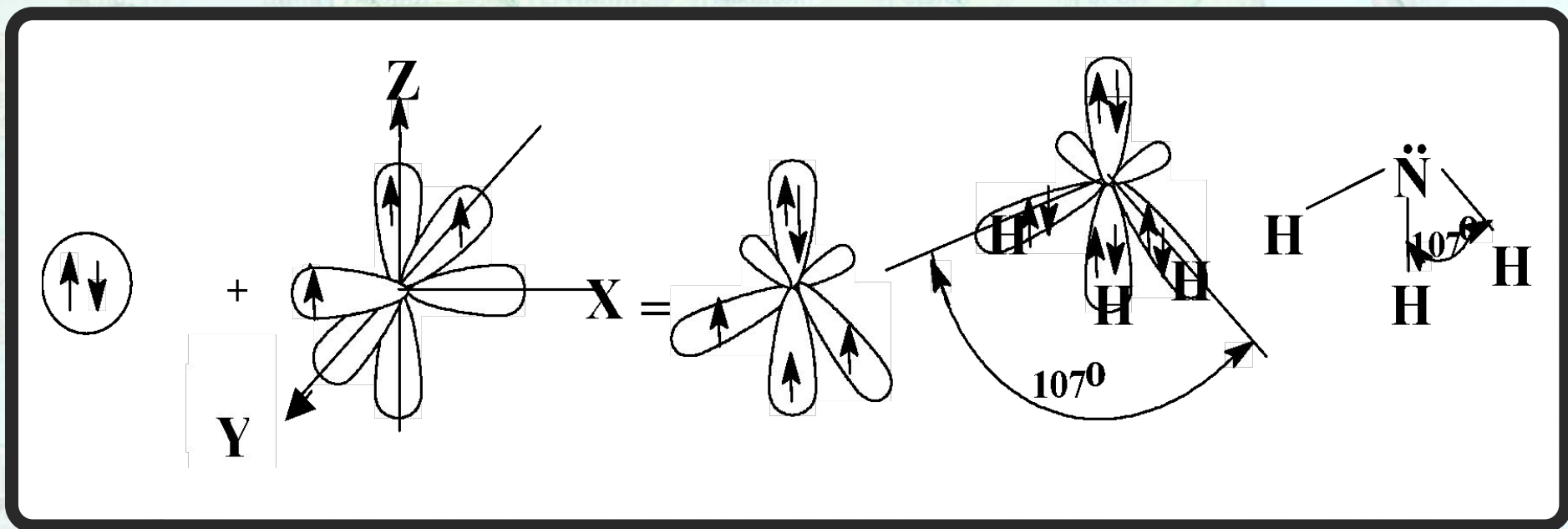
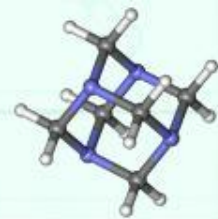


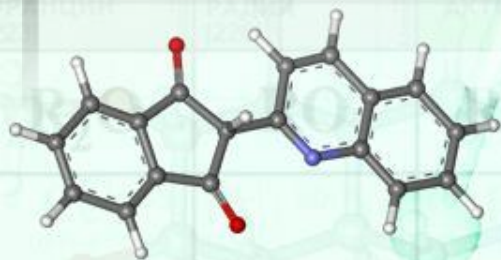
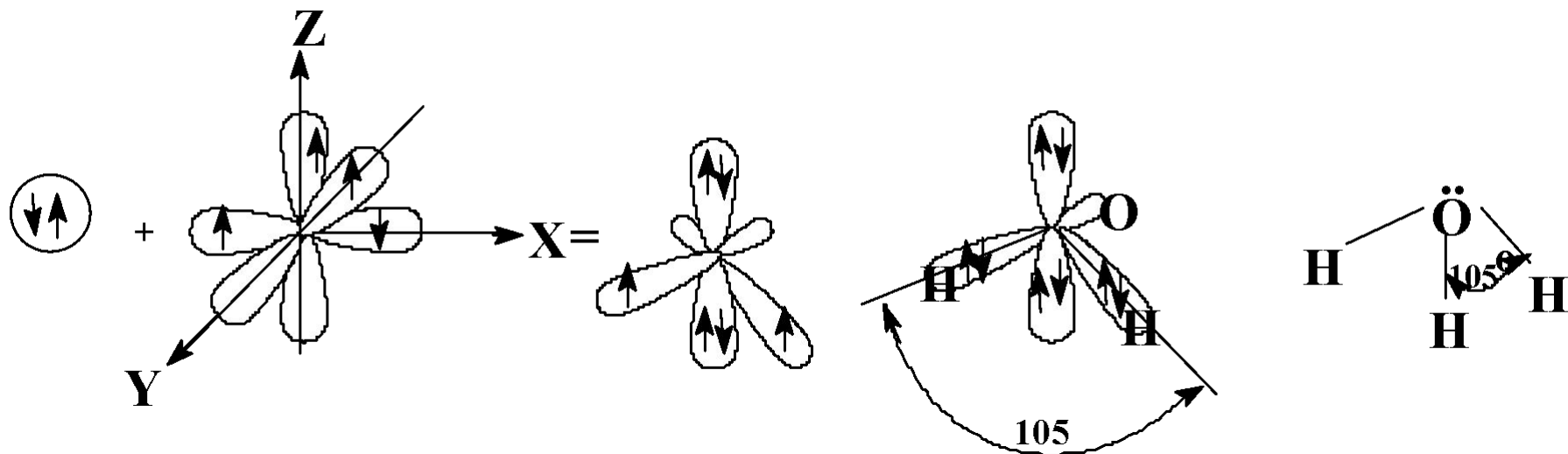
Схема строения  
молекулы аммиака

# $sp^3$ - Гибридизация атомных орбиталей кислорода.

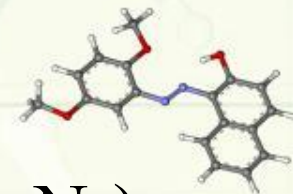


Реализуется в соединениях с одинарной связью.

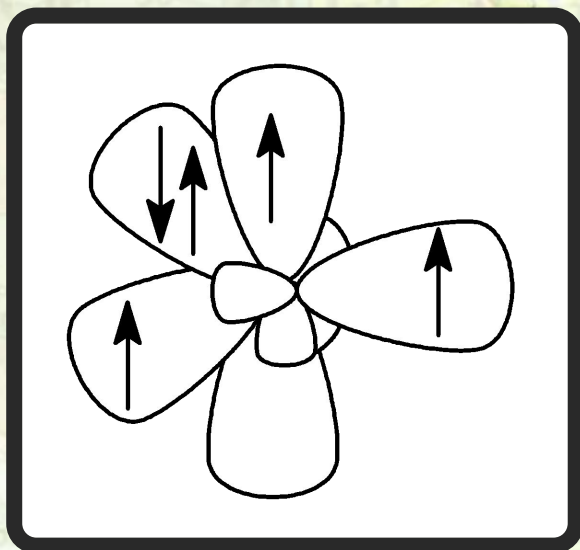
Например, в спиртах, фенолах.



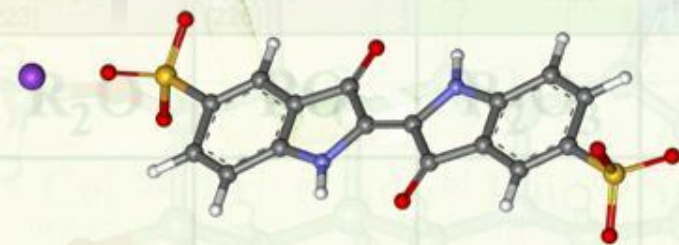
# $sp^2$ - Гибридизация азота



имеет место в диазо- и азосоединениях ( $-N=N-$ ),  
азометинах ( $-C=N-$ ), имидах ( $-C=N-H$ ), оксимах ( $-C=N-OH$ )

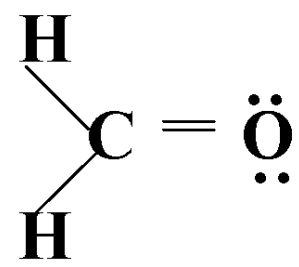
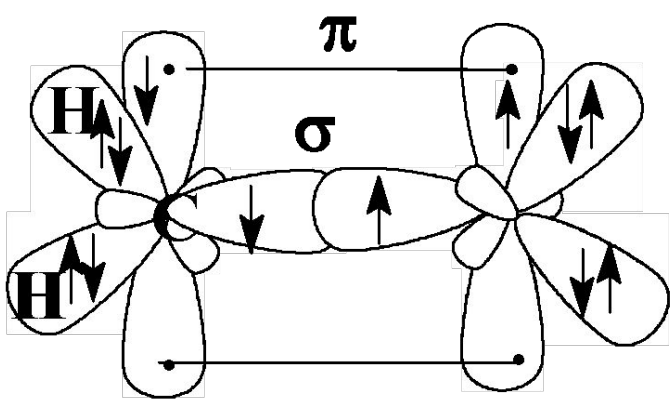
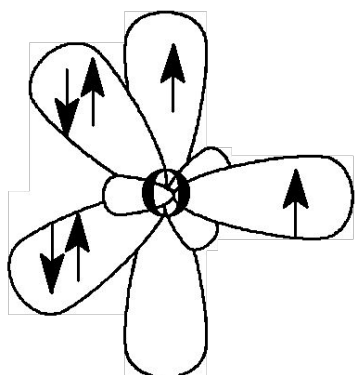
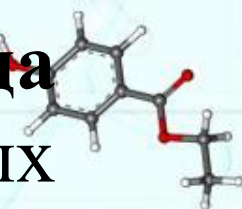


$sp^2$ - гибридное  
состояние атома  
азота



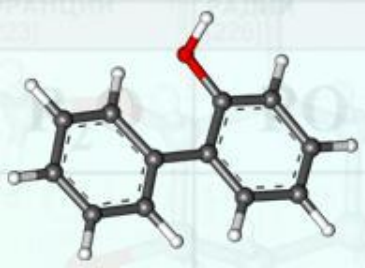
# $sp^2$ -гибридное состояние атома кислорода

Реализуется в оксосоединениях, карбоновых кислотах и их производных.

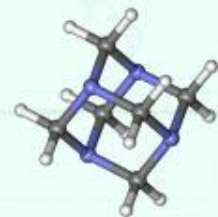


$sp^2$ -гибридное состояние атома кислорода

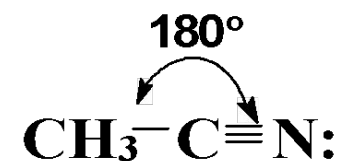
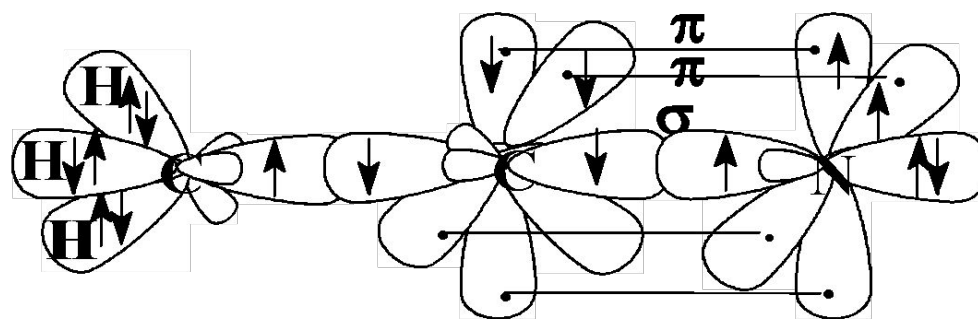
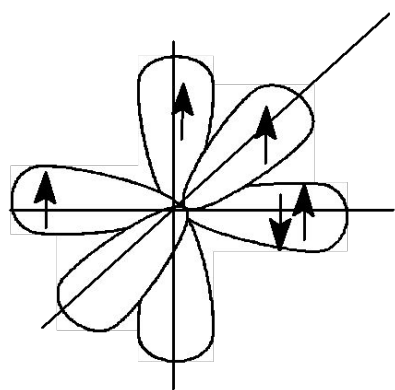
Схема строения формальдегида ( $\text{CH}_2=\text{O}$ )





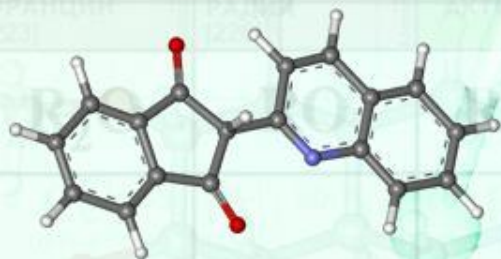


## sp - Гибридное состояние атома азота



sp-гибридное  
состояние  
атома азота

Схема строения молекулы ацетонитрила (пример  
для выполнения задания 1.1)



# Электроотрицательность атомов и поляризация связи

**Электроотрицательностью** атомов называется способность атома притягивать на себя электронную плотность от соседнего атома (Полинг).

Электроотрицательность растет в периодической системе элементов слева направо по периодам и снизу вверх по группам.

Электроотрицательность зависит от гибридного состояния атома углерода:  $C(sp-2,75) > C(sp^2-2,62) > C(sp^3-2,5)$ .

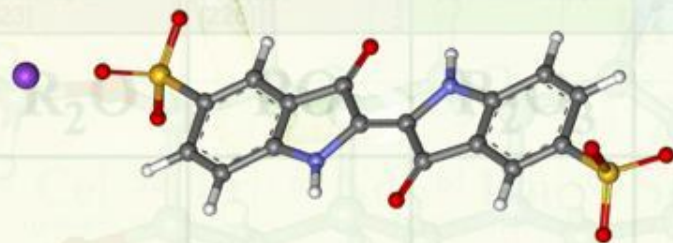
**Поляризация** – это смещение электронной плотности по линии связи от одного атома к другому.

# Механизмы распределения электронной плотности в молекулах органических соединений



Перераспределение электронной плотности в молекулах органических соединений происходит посредством двух основных механизмов:

- Индукционный эффект
- Мезомерный эффект (эффект сопряжения)



# Индукционный эффект (I)

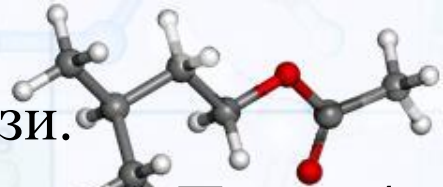
Индукционный эффект (I) – это передача влияния заместителей путем последовательной поляризации  $\sigma$ -связей.

Смещение электронной плотности при I-эффекте происходит в сторону более электроотрицательного атома.

Приобретаемый при этом относительный заряд атомов обозначается символами  $\delta^-$  или  $\delta^+$ .

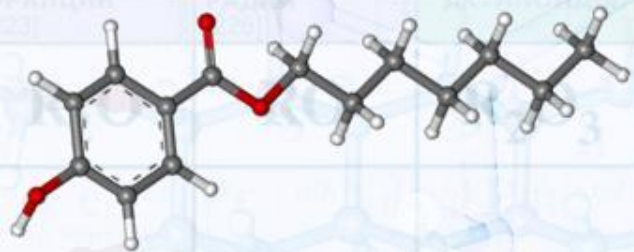
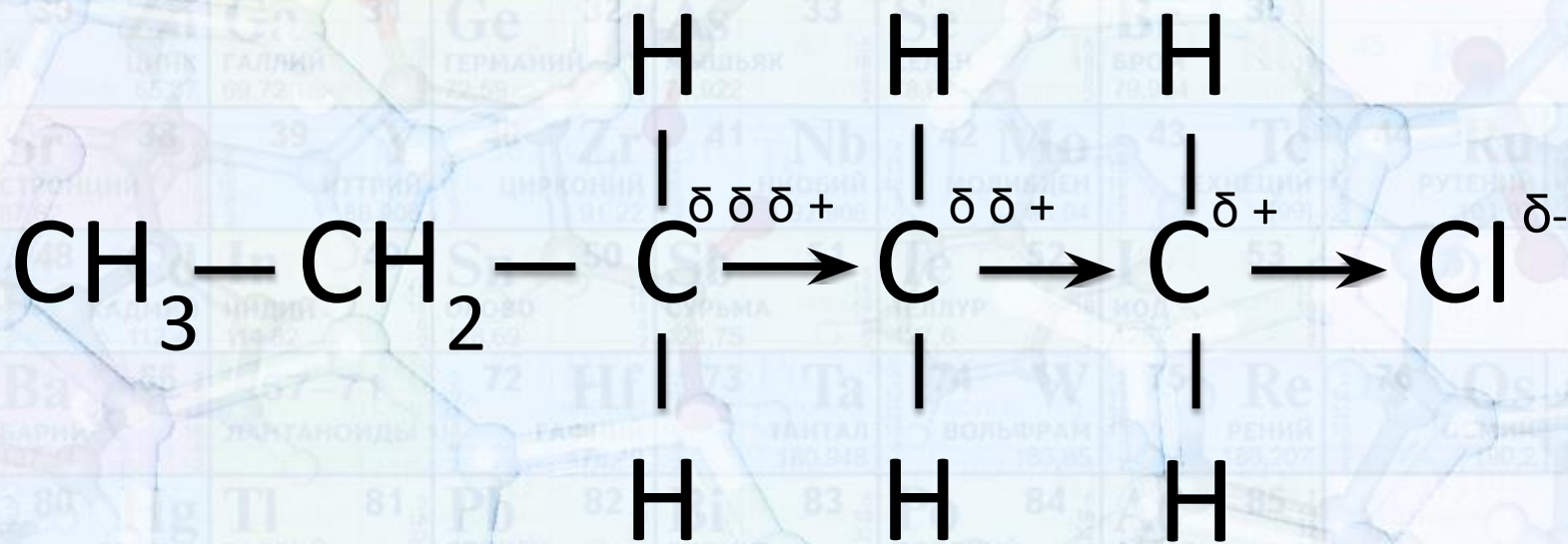
I-эффект может быть положительным (+I) и отрицательным (-I).

Электронодонорные заместители проявляют (+I)-эффект, а электроноакцепторные - (-I)-эффект.

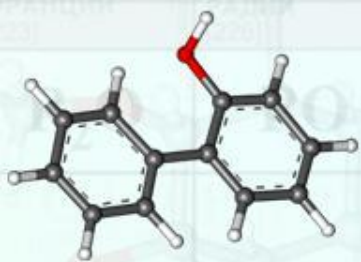
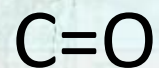
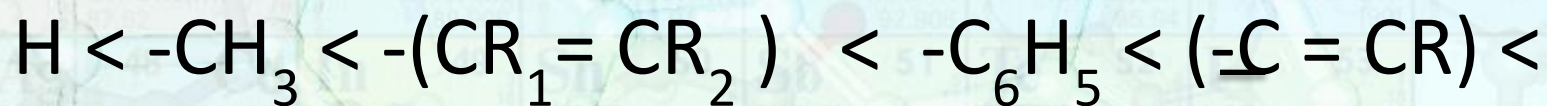
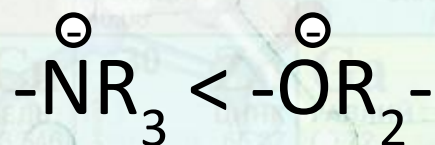
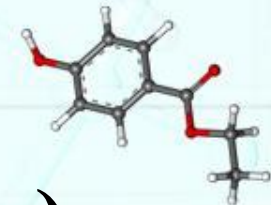


Схематично I-эффект обозначается стрелкой по  $\sigma$ -связи.

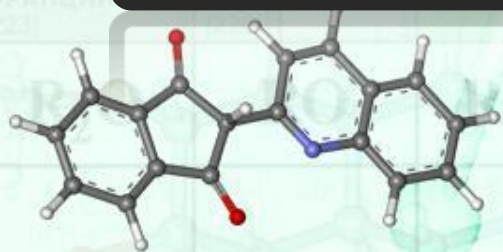
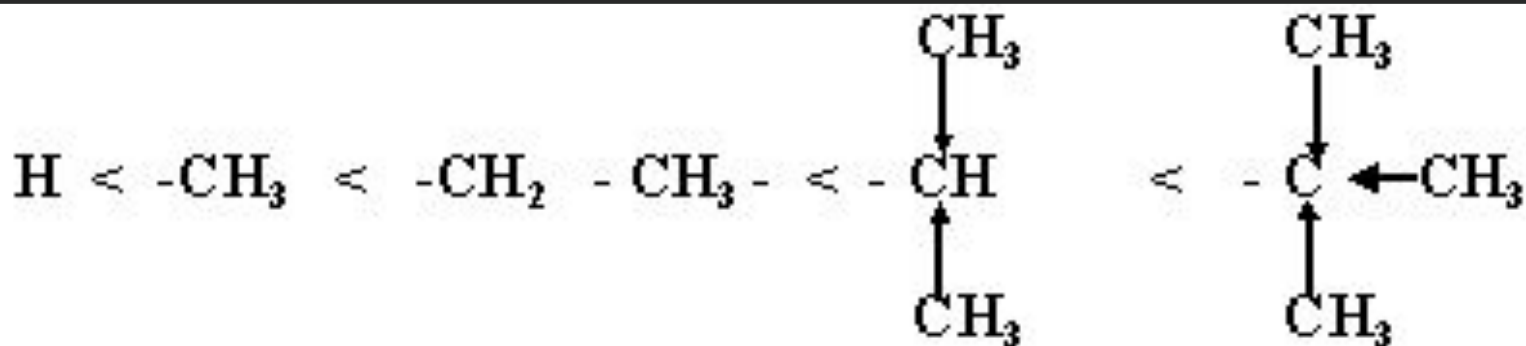
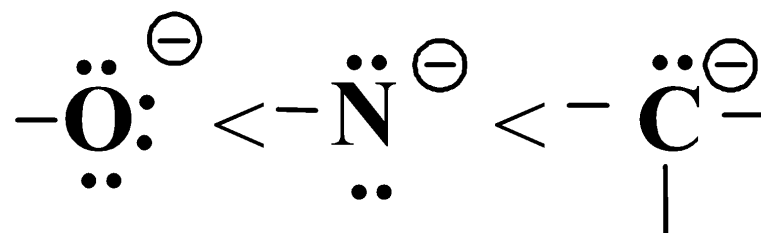
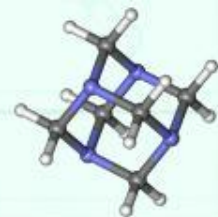
Свойством I-эффекта является постепенное затухание. После 4 атома углерода поляризации связи не происходит. Рассмотрим проявление индукционного эффекта (Cl проявляет  $-I$ -эффект):



# Электроноакцепторные заместители – проявляют (-I-эффект):



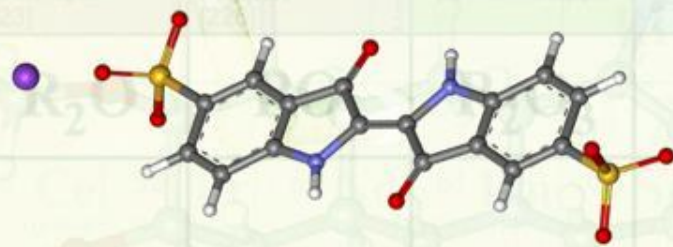
# Электронодонорные заместители - проявляют (+I - эффект)



# Мезомерный эффект (М) (эффект сопряжения)

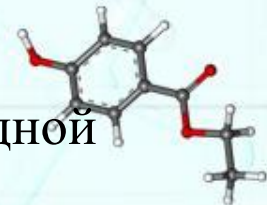


Мезомерный эффект — это перераспределение электронной плотности в молекуле органического соединения с образованием единого электронного облака.



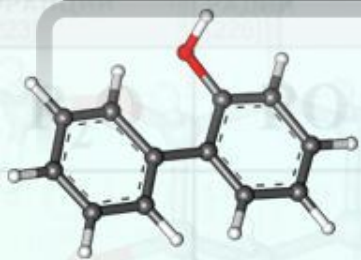
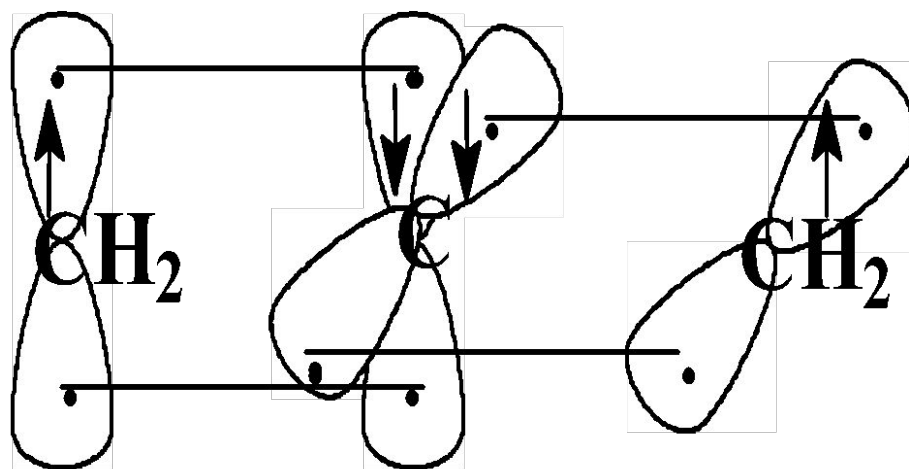
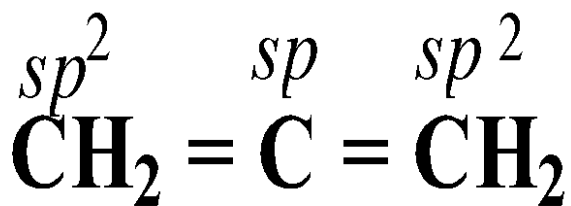


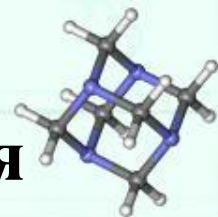
## Мезомерный эффект возникает при условии:



1. Копланарности (расположения перекрывающихся орбиталей в одной плоскости)

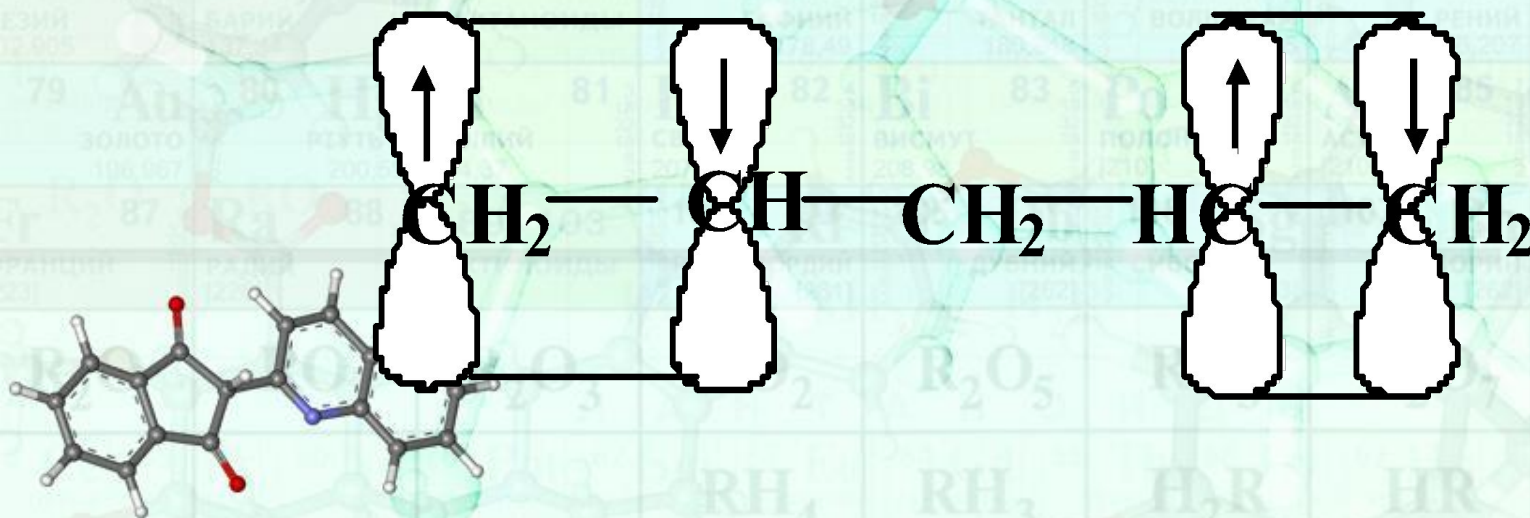
Например, в аллене  $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$  сопряжения нет, т.к. 2 р-орбитали 2-го атома углерода лежат в 2-х взаимно перпендикулярных плоскостях. Следовательно, р-орбитали, образующие  $\pi$ -связь между 1,2 и 2,3 атомами углерода лежат в разных плоскостях и образовать единое электронное облако не могут.





2. При условии сопряжения, т.е. расположения перекрывающихся орбиталей через 1 сигма связь.

Например, в пентадиене 1,4 сопряжения нет, т.к. p-орбитали 2 и 4 атомов углерода расположены через две  $\sigma$ -связи (не могут перекрываться и образовать единое электронное облако)

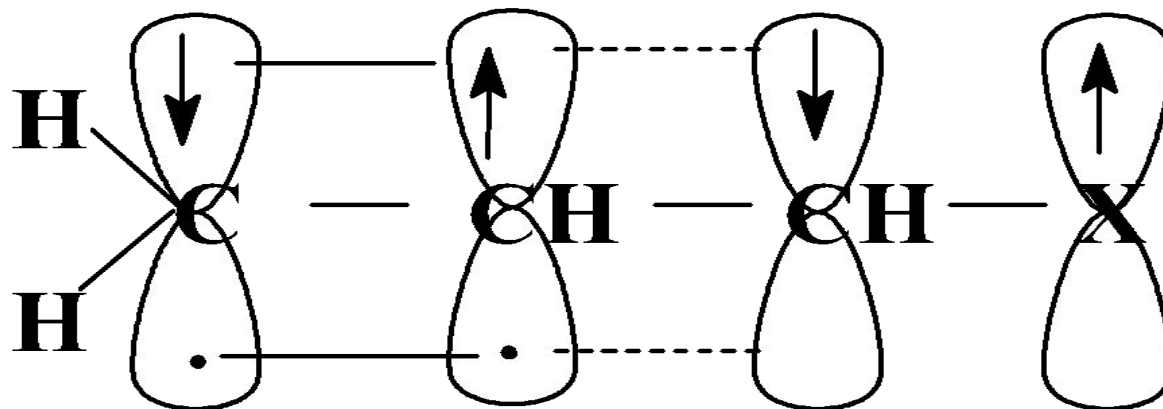


# Виды сопряжения:

## 1. $\pi$ - $\pi$ -сопряжение

$\pi$ - $\pi$ -Сопряжение возникает, при перекрывании p-орбиталей.

- $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{X}$  (общий вид соединения),
- где  $\text{X} = \text{O}; \text{NH}; \text{NR}; \text{CH}_2; \text{CR}_2$



# Изображение М-эффекта

Мезомерный эффект изображается изогнутой стрелкой. Она показывает смещение электронов  $\pi$ -связи на крайний атом или ближайшую  $\sigma$ -связь. Крайние атомы области сопряжения приобретают относительные заряды.

Рассмотрим изображение М-эффекта на примере соединения:



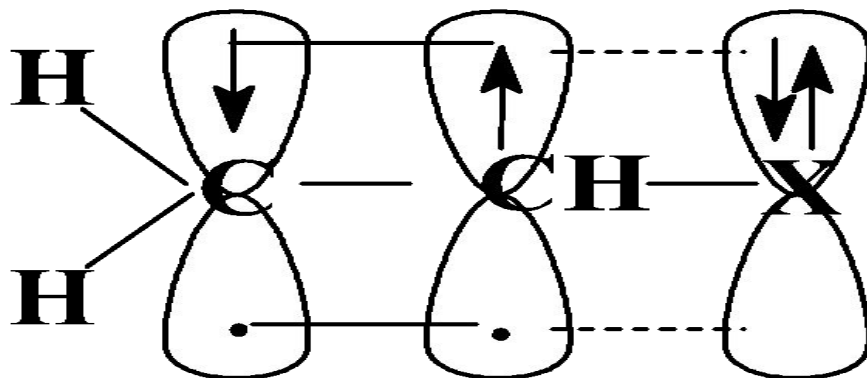
•  
•  
- М-эффект

## 2. $\pi$ - $n_p$ -сопряжение

Возникает, при перекрывании р-орбиталей гибридизованных атомов углерода и р-орбиталей атомов галогенов.

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X}$  (общий вид соединения),

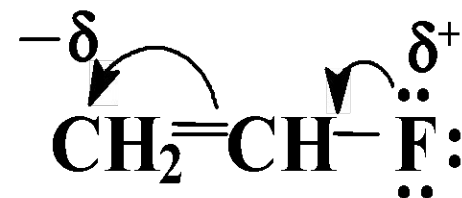
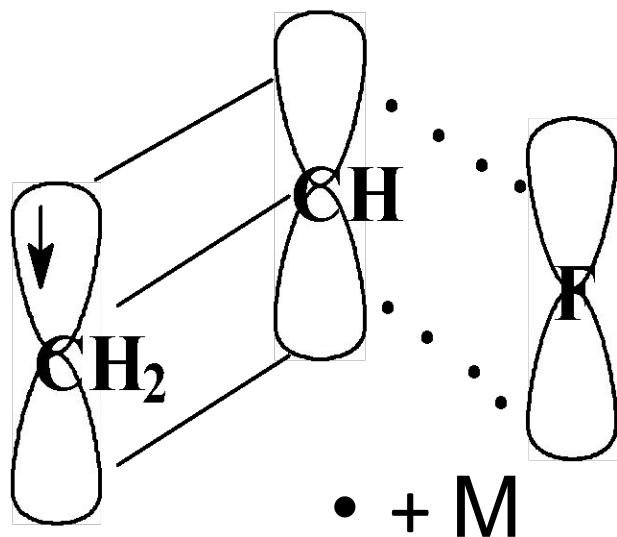
где:  $\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{Br}; \text{I}$



# Изображение М-эффекта

при  $\pi$ - $n_p$ -сопряжении

Рассмотрим на примере соединения  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{F}$

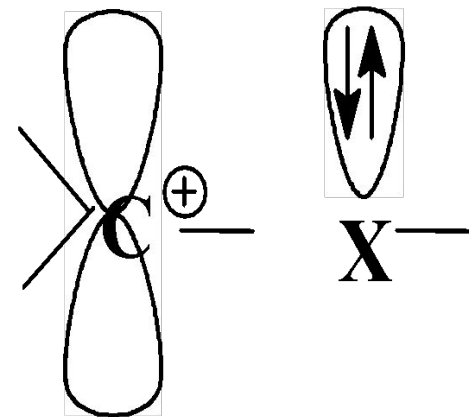
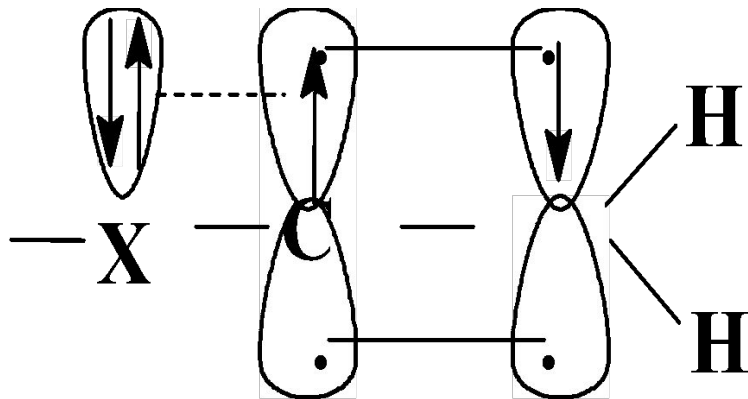


### 3. $\pi$ - $n_{sp^3}$ -сопряжение.

Возникает, при перекрывании p-орбиталей гибридизованных атомов углерода и несвязывающих  $sp^3$ -орбиталей гетероатомов.

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X}$  (общий вид соединения),

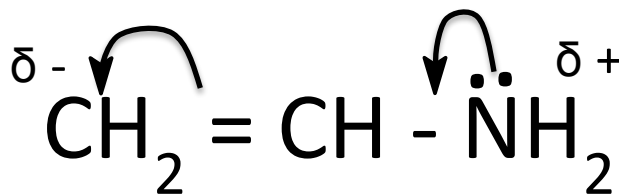
где:  $\text{X} = \text{OH}; \text{OR}; \text{NH}_2; \text{NR}_2$



# Изображение М-эффекта при $\pi$ - $n_p$ -сопряжении

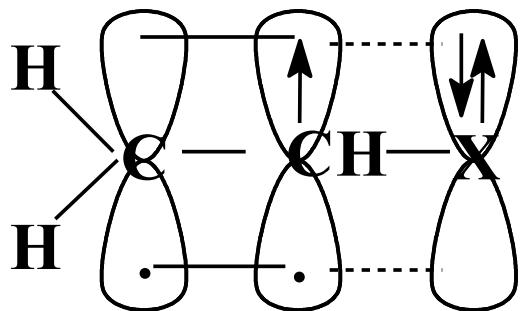
Рассмотрим на примере соединения  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{NH}_2$

(+ M)



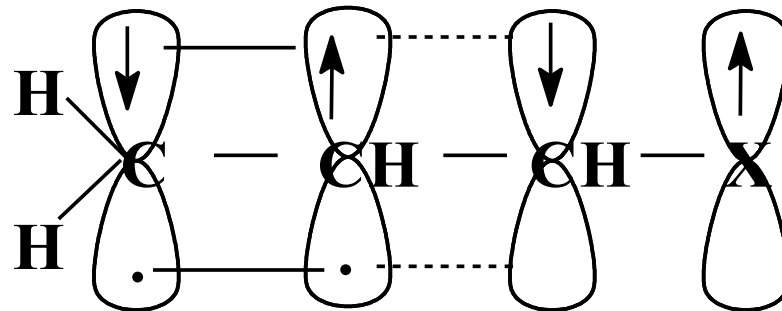


- На слайдах 50-52 представлены все виды сопряжения, для сравнения, изучите -писать не нужно.



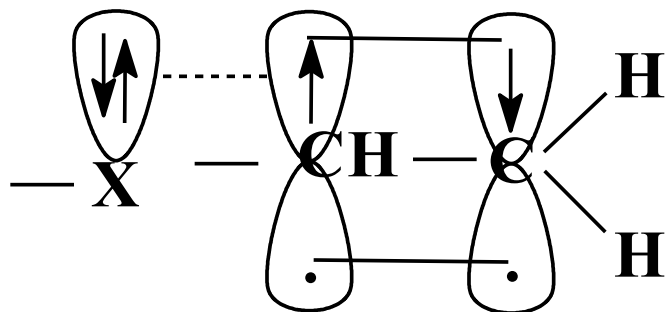
1.  $n_p$  -  $\pi$ -сопряжение

где: X = F; Cl; Br; I



2.  $\pi$  -  $\pi$ -сопряжение

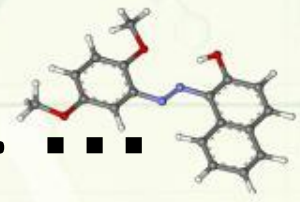
где: X = O; NH; NR; CH<sub>2</sub>; CR<sub>2</sub>



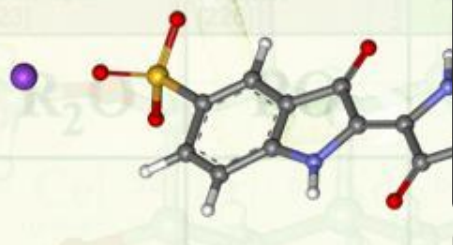
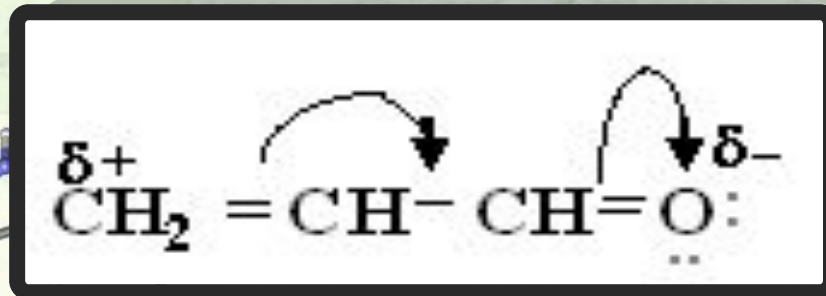
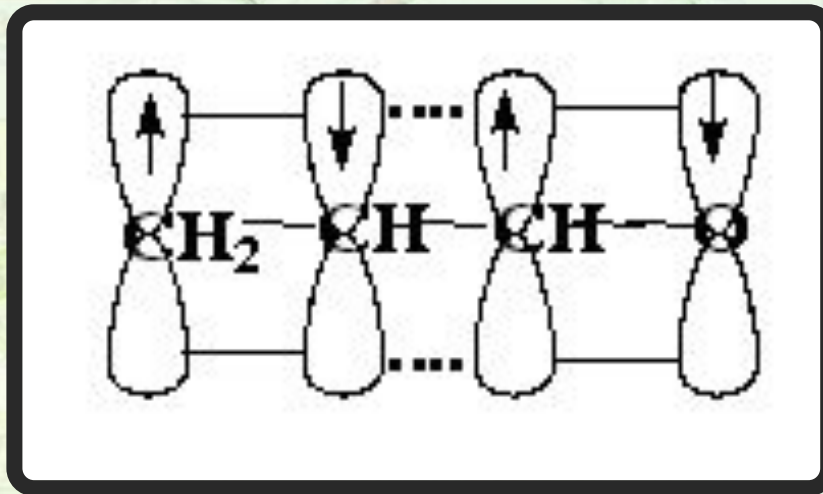
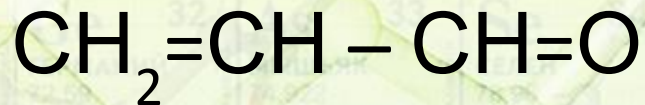
3.  $n_{sp^3}$  -  $\pi$ -сопряжение

где: X = O; NH; NR; CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup>; CR<sub>2</sub><sup>⊖</sup>

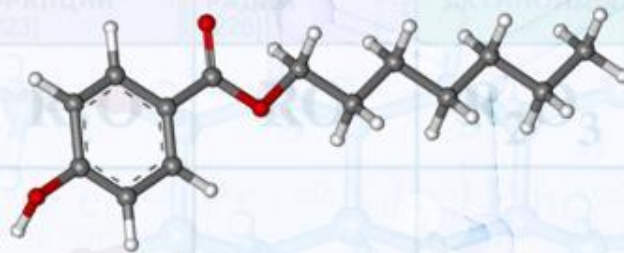
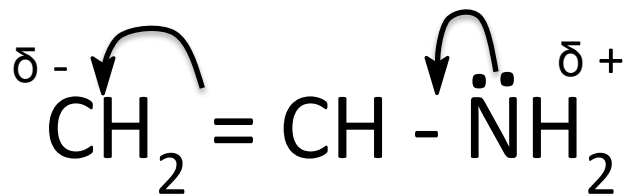
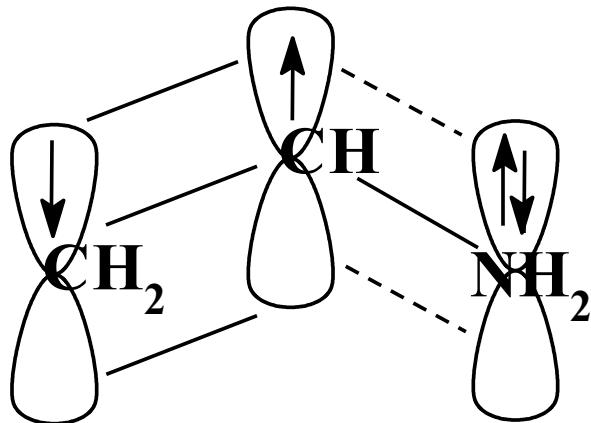
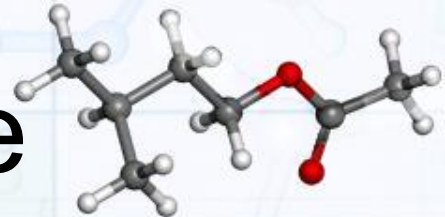
# Способы изображения сопряжения. ...



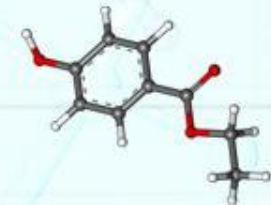
## 1. π-π-сопряжение



# 2.*n*-π- сопряжение

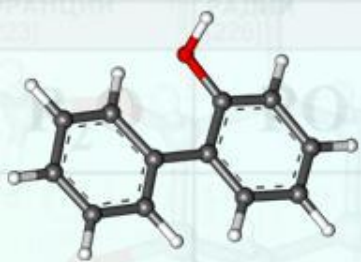
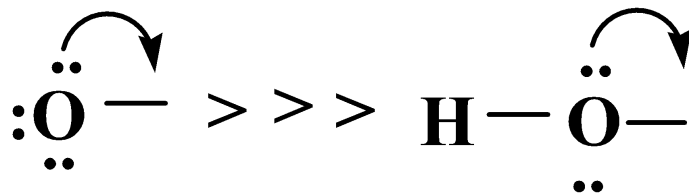
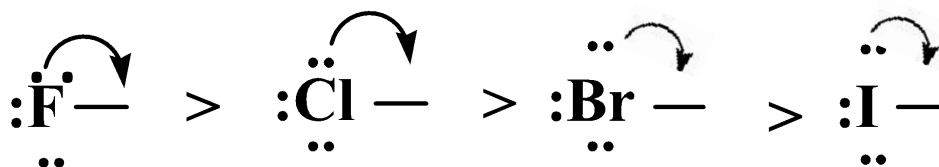


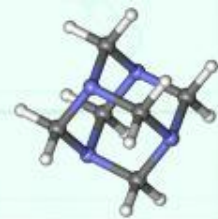
Мезомерный эффект м.б. положительным (+M) и отрицательным (-M).



**+M-эффект проявляют:**

1. Атомы, имеющие 2 электрона на несвязывающей орбитали.
2. Отрицательно заряженные частицы.

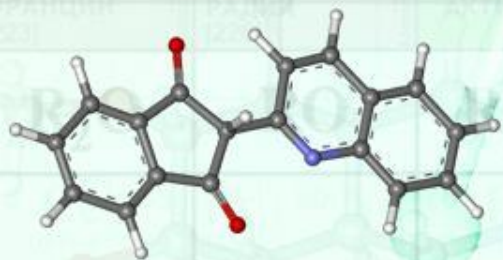




**-M-эффект** проявляют ненасыщенные функциональные группы. Изогнутая стрелка показывает, что электроны  $\pi$ -связи, переходят на Z-атом



где  $Z = \text{O}; \text{NH}; \text{NR}; \text{S}$



Положительный мезомерный эффект больше отрицательного индукционного эффекта, т.е.

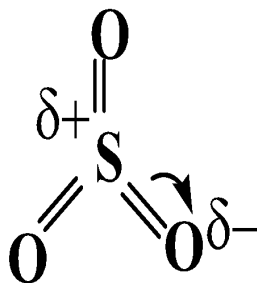
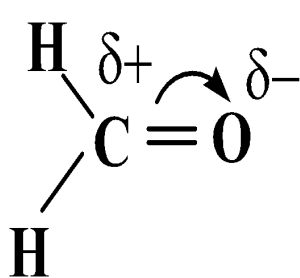
$$+M > -I,$$

Исключение галогены, для которых:  $-I > +M$

# Классификация реакций. Классификация частиц

1. В зависимости от природы реагирующих частиц различают:

а) **электрофильные** реакции. Это реакции, в которых реагентами являются положительно заряженные частицы - **электрофильные частицы** ( $\text{NO}_2^+$ ;  $\text{H}^+$ ;  $\text{Cl}^+$  и т.д.) или нейтральные молекулы, имеющие недостаток электронной плотности на реакционном центре:





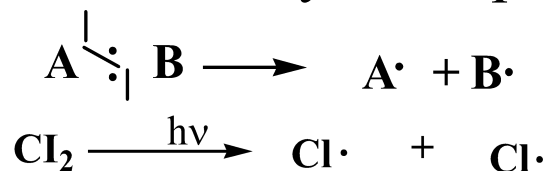
**б) Нуклеофильные** реакции — это реакции, протекающие при действии нуклеофильных реагентов. **Нуклеофильные реагенты** — это отрицательно заряженные

ионы ( $\text{HO}^\ominus$ ;  $\text{RO}^\ominus$ ;  $\text{NH}_2^\ominus$ ;  $\text{I}^\ominus$ ;  $\text{Br}^\ominus$ ;  $\text{Cl}^\ominus$  и др.), или нейтральные молекулы, содержащие неподеленную пару электронов на одном из атомов: ( $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$ ;  $\text{ROH}$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ;  $\text{HS}\ddot{\text{H}}$ ;  $\text{RS}\ddot{\text{H}}$  и др).

в) **Свободнорадикальные реакции** протекают с участием свободных радикалов – частиц, содержащих неспаренные электроны.



2. По типу разрыва связей различают **гомолитические** реакции – при разрыве связи каждому из участников химической связи достается по одному электрону (образуются радикалы):



б) **гетеролитические** реакции – к одному из атомов переходит пара электронов – атом приобретает отрицательный заряд.

Второй атом заряжается положительно:  $\text{A}|\text{:B} = \text{A}^+ + \text{:B}^-$