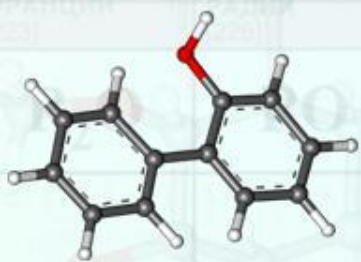
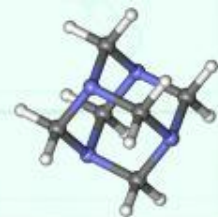
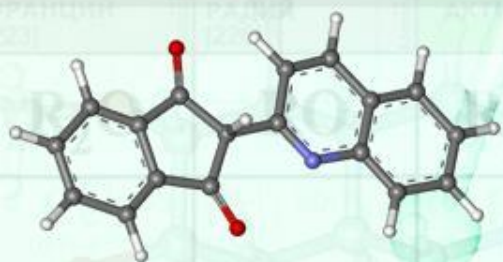


Органическая ХИМИЯ





Органическая химия – это химия углеводородов и их производных.



ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ПРИРОДНЫЕ

Нефть

Природный газ

Каменный уголь

Растительное сырье

СИНТЕТИЧЕСКИЕ

Теоретические основы органической химии

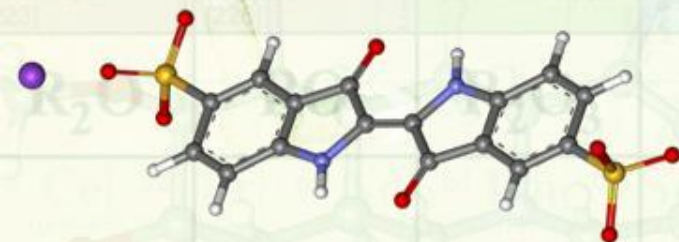


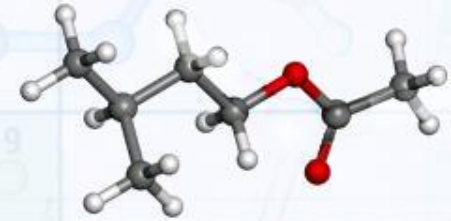
Теория строения А. М. Бутлерова

Основные положения

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

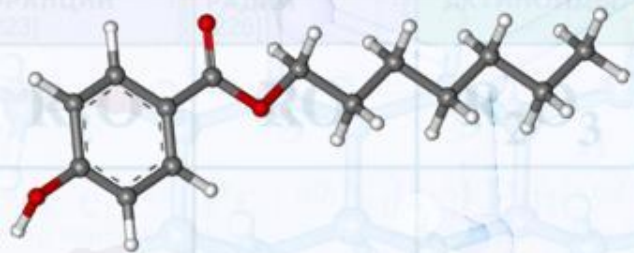
2. Химические вещества определенным образом построены, т.е. имеют строгий порядок чередования атомов в молекуле, взаимодействия их и влияния друг на друга, в том числе и отдаленных атомов;



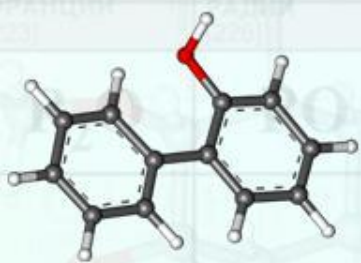
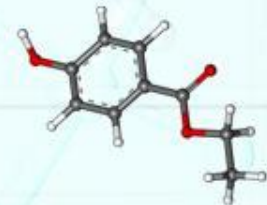


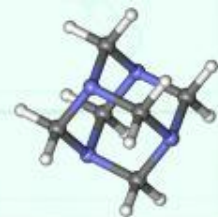
3. Химическое строение веществ определяет их химические и физические свойства;

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



Химическая связь в органических соединениях



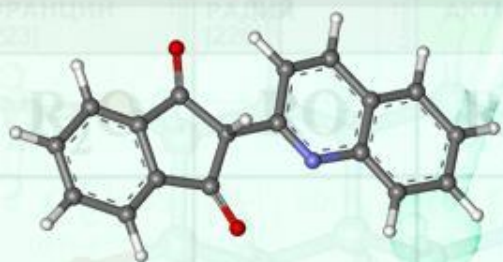


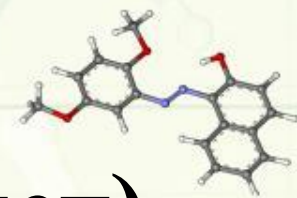
Классические представления о химической связи

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)

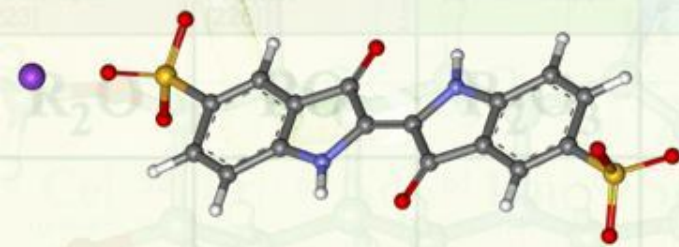




Электронный октет (или дублет) может образоваться за счет:

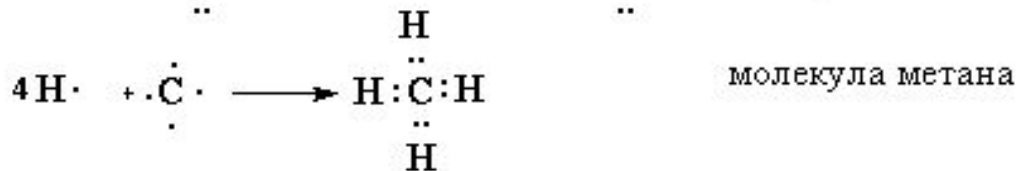
1. Переноса электронов (ионная связь).
2. Обобществления электронов (ковалентная связь).

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.

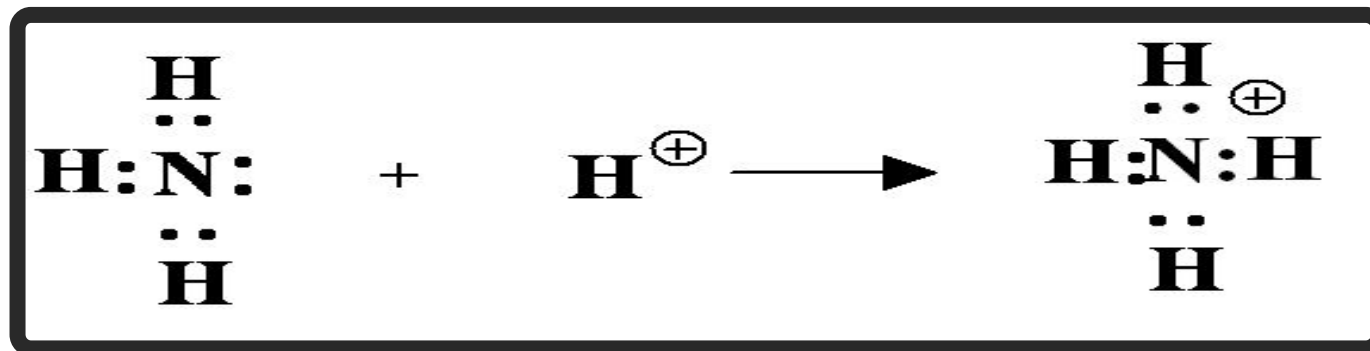
Атом, предоставляющий электроны, называется **донором**.

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

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

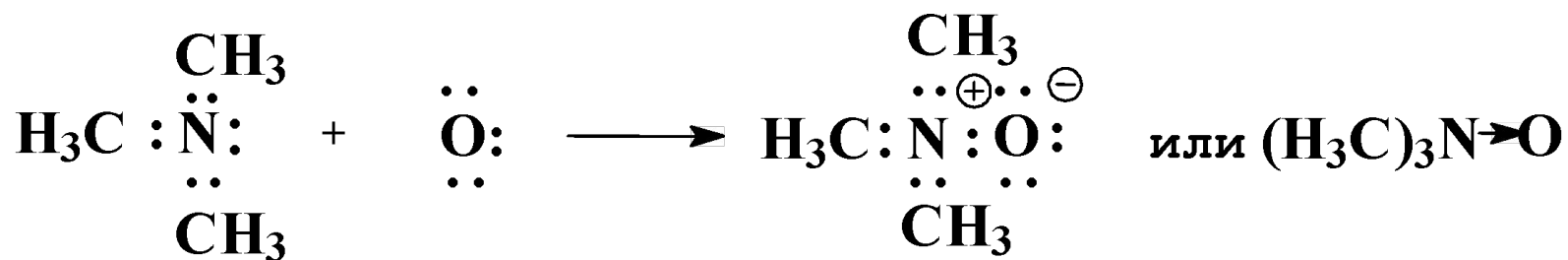
Акцепторами м.б.: а) положительно заряженные ионы.

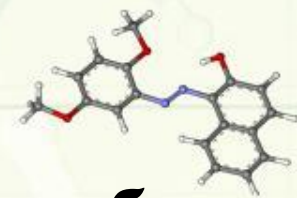
Образующаяся при этом связь называется **донорно-акцепторной**. Например:



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:

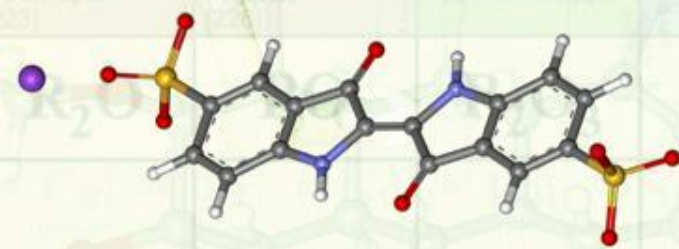




Ковалентная связь по способу перекрывания атомных орбиталей делится на *сигма*(σ) и *Пи* (π) связи.

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

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

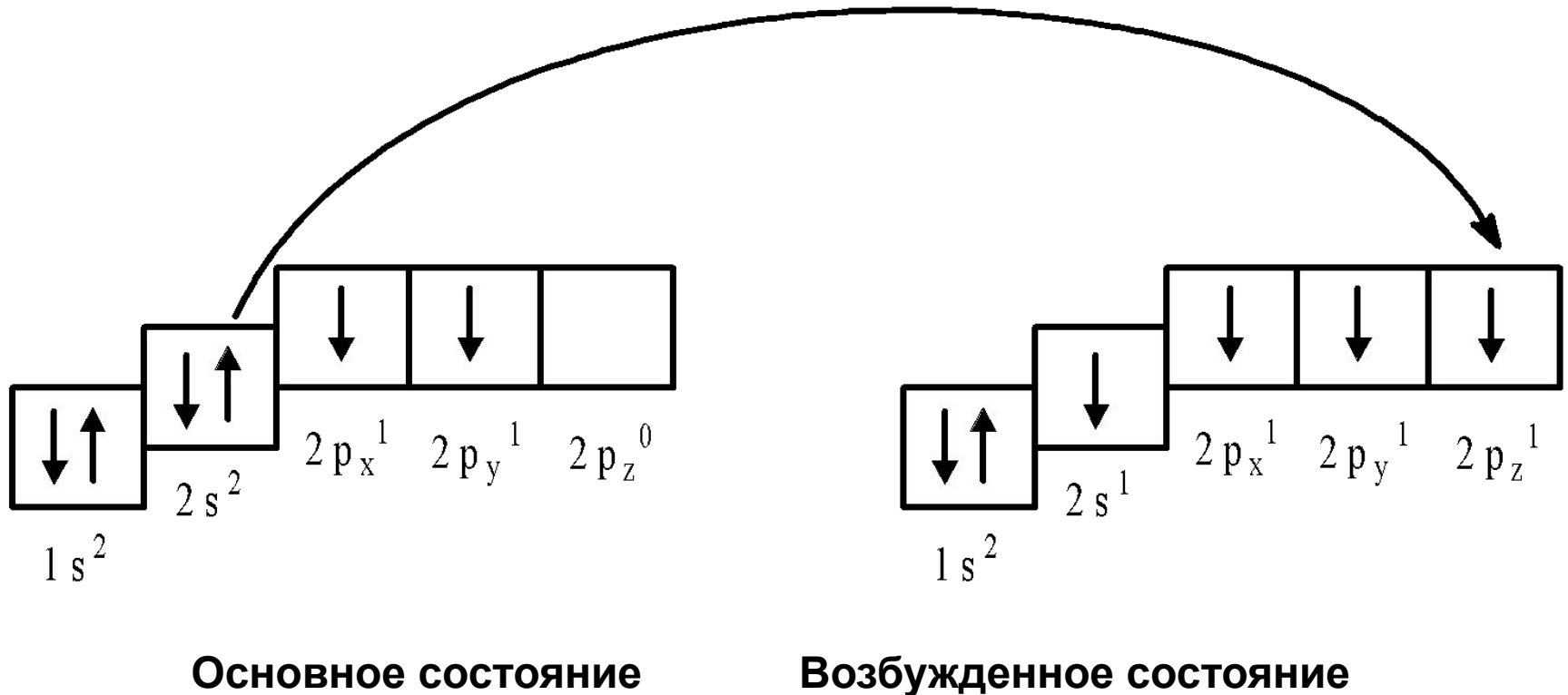


Гибридизация атомных орбиталей углерода

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



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 (-).

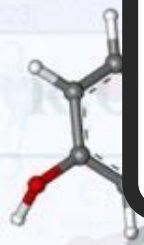
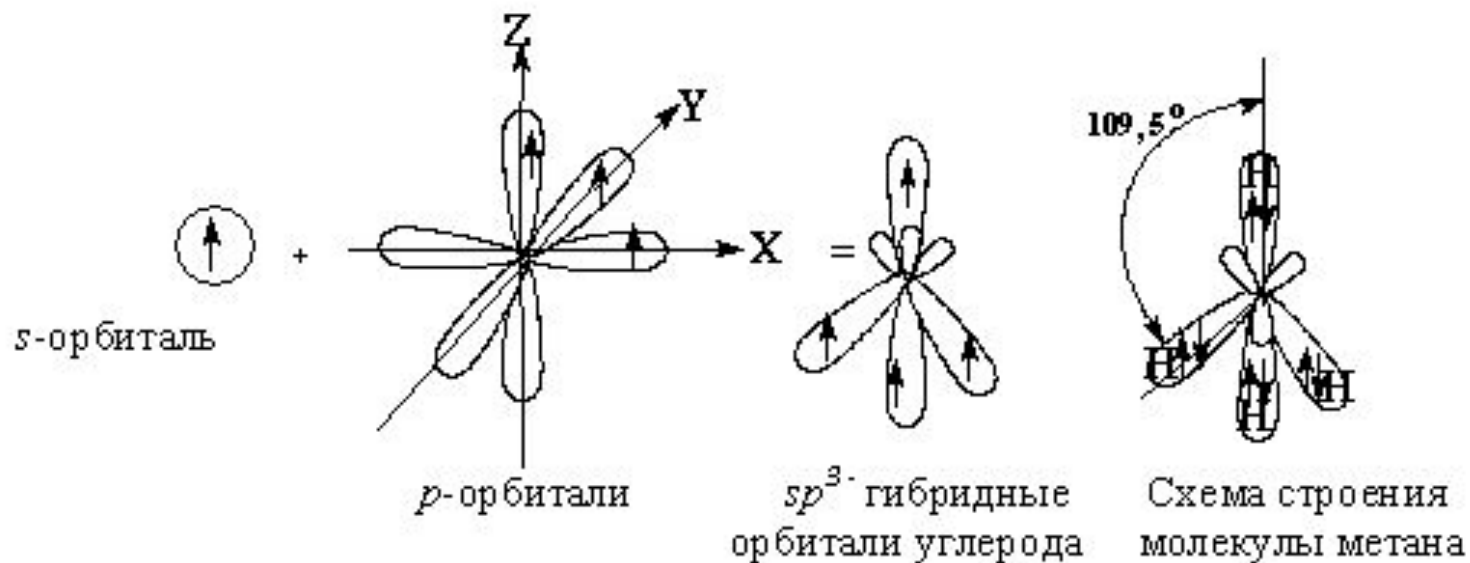
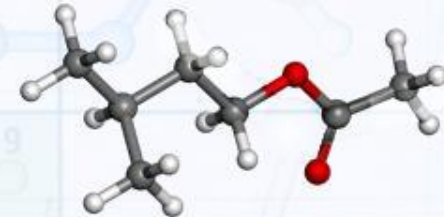
Рассмотрим участие sp^3 – Гибридных орбиталей в образовании связей на примерах образования метана (CH_4) и этана ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$).

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

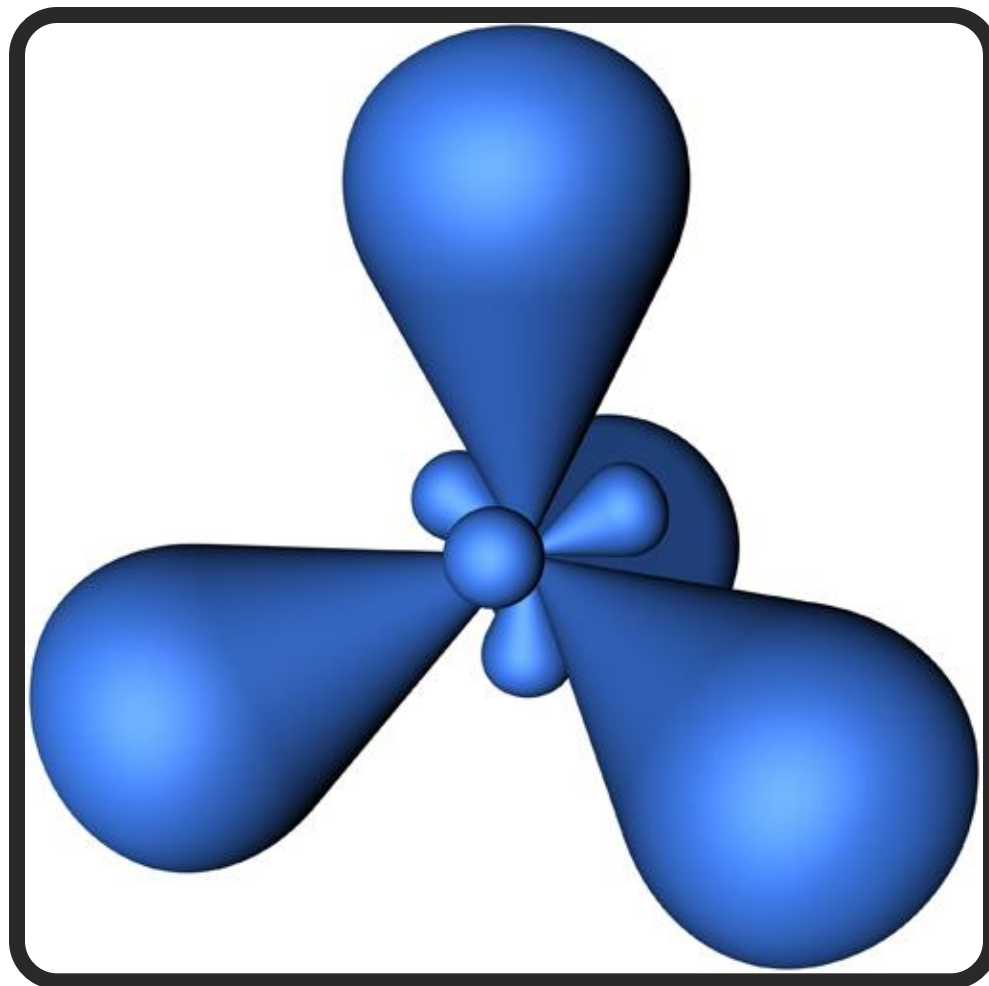
При образовании этана 1 sp^3 – Гибридная орбиталь углерода перекрываются с sp^3 – Гибридной орбиталью соседнего атома углерода (осевое перекрывание), образуя σ -связь C-C.

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

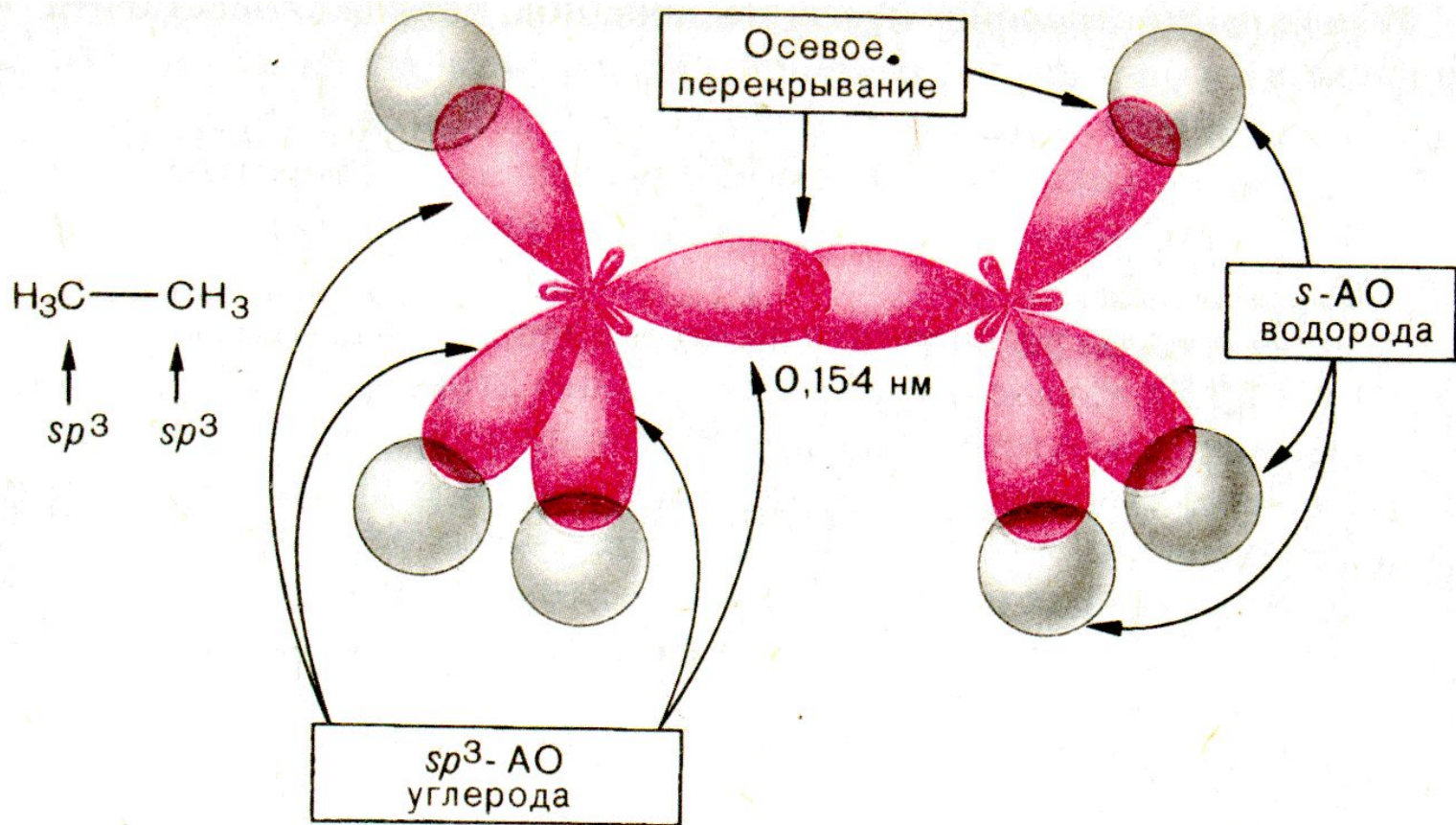
sp^3 – Гибридизация



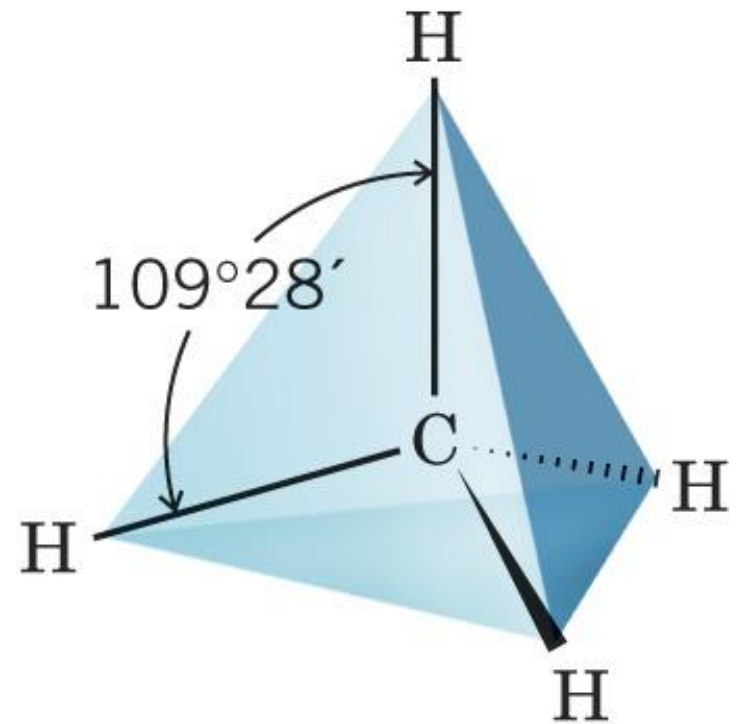
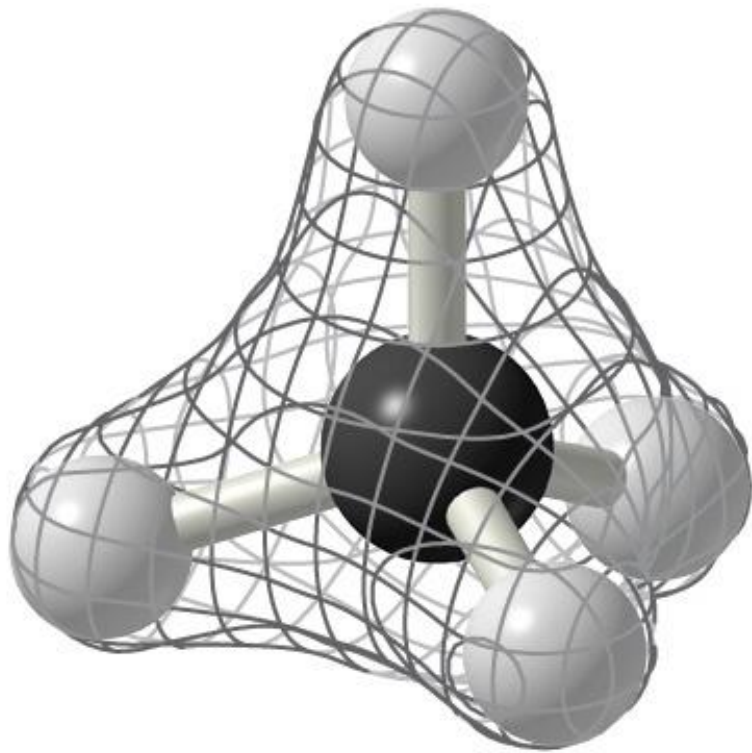
sp^3 – Гибридизация



Образование связей в молекуле этана



sp^3 – Гибридизация



sp²– Гибридизация

В образовании *sp²*– гибридных орбиталей участвуют *1 s*- и *2 p*-орбитали. В результате гибридизации образуется 3 одинаковых *sp²*– гибридных орбитали, расположенных в одной плоскости под углом 120°. Негибридизованная *p*-орбиталь расположена перпендикулярно плоскости расположения *sp²*– гибридных орбиталей.

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

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

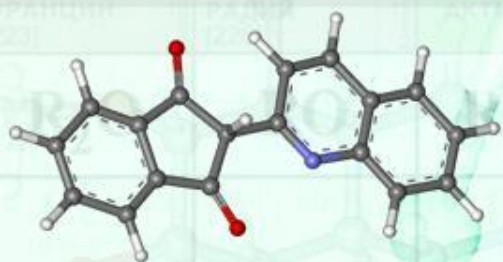
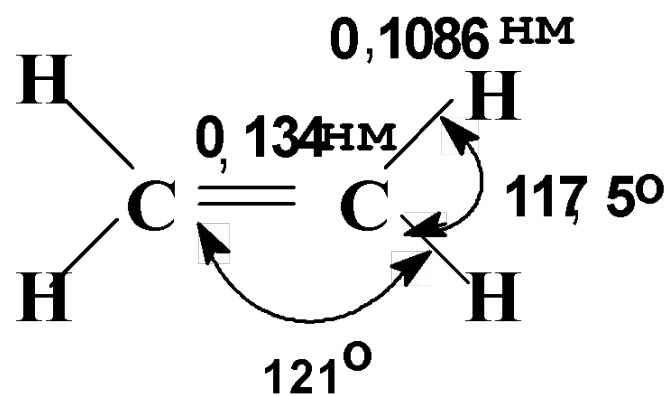
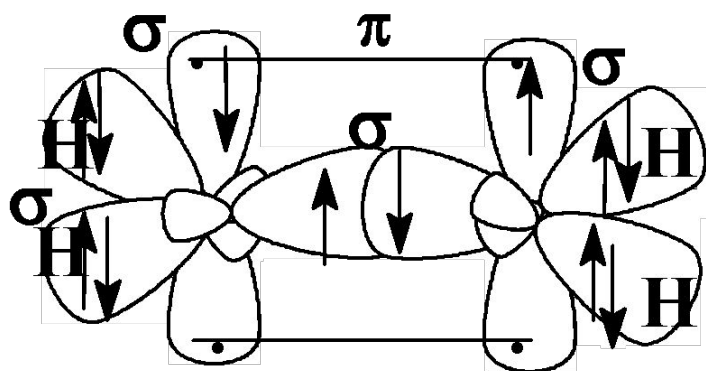
В молекуле этилена атомы углерода связаны двойной связью. Двойная связь состоит из 1 σ и 1 π связи.

σ -связь образуется при осевом перекрывании sp^2 - орбиталей соседних атомов углерода.

π -связь образуется при боковом перекрывании негибридизованных p -орбиталей.

Оставшиеся 2 sp^2 - орбитали (у каждого атома углерода) перекрываются с s -орбиталями атомов водорода, образуя σ -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° , 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 ($\text{CH}\equiv\text{CH}$).

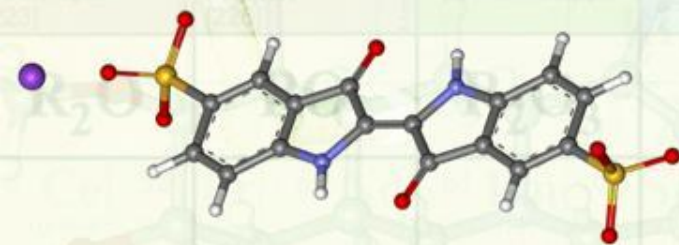
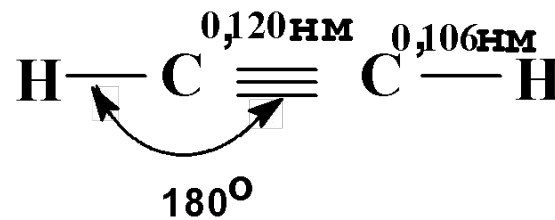
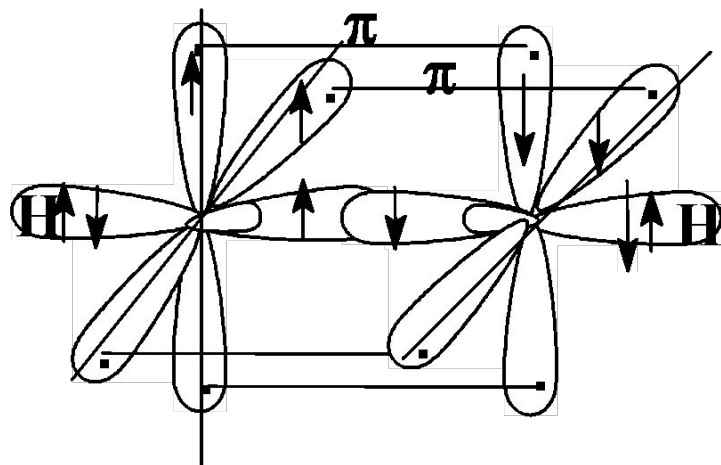
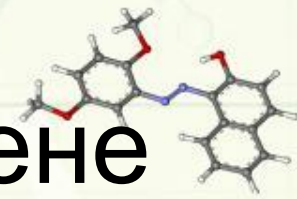
В молекуле ацетилена атомы углерода связаны тройной связью. Тройная связь состоит из 1 σ и 2 π связей.

σ -связь образуется при осевом перекрывании *sp*-орбиталей соседних атомов углерода.

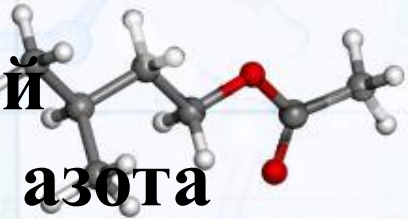
π -связи образуются при боковом перекрывании негибридизованных *p*-орбиталей соседних атомов углерода.

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

образование связей в ацетилене



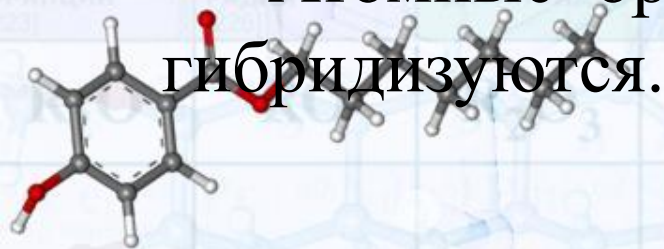
Гибридизация атомных орбиталей гетероатомов на примере кислорода и азота



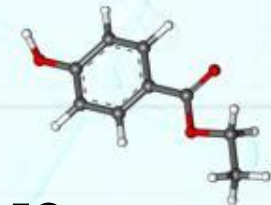
Гибридизация атомных орбиталей гетероатомов происходит аналогично гибридизации атома углерода.

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

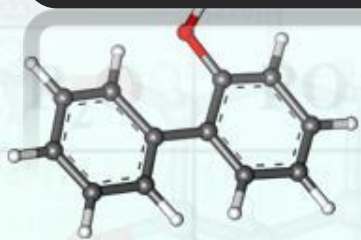
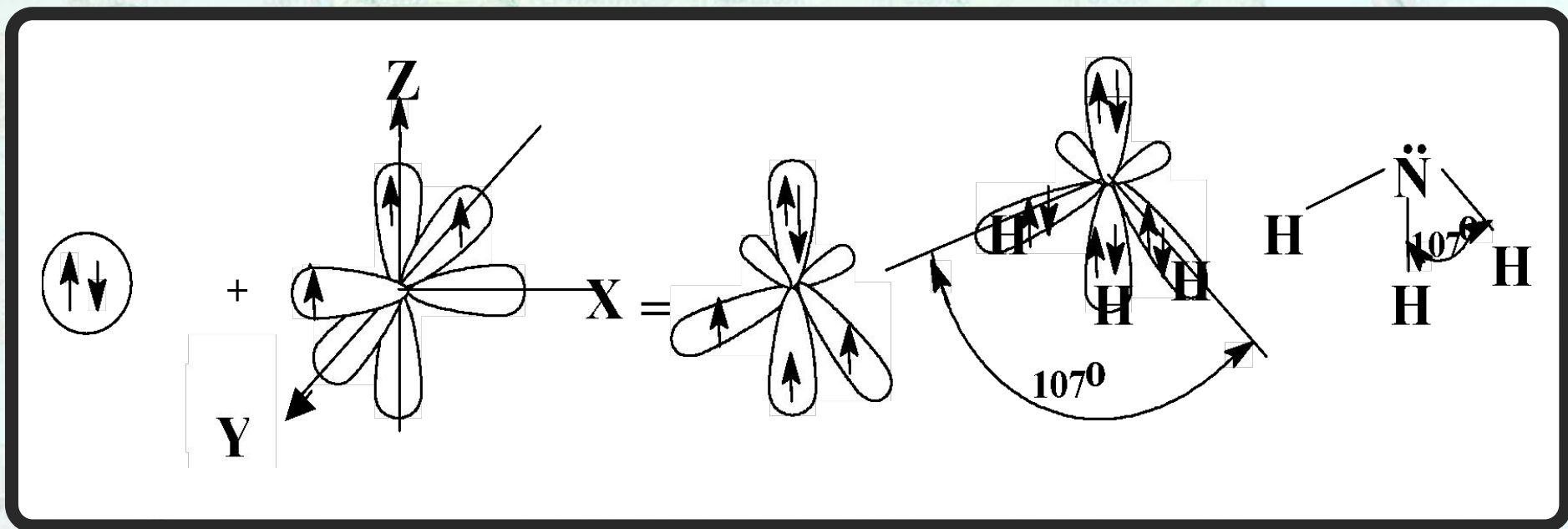
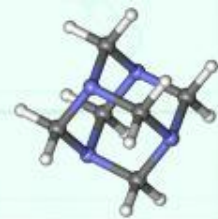


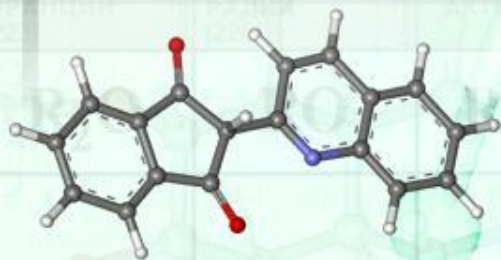
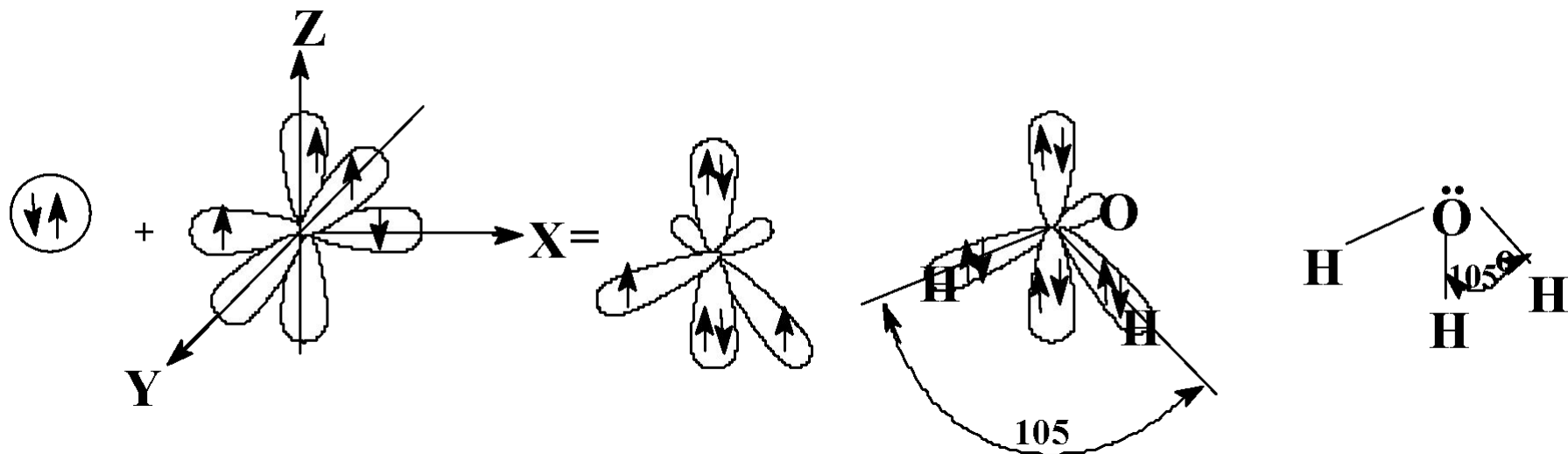
Схема строения
молекулы аммиака

sp^3 - Гибридизация атомных орбиталей кислорода.

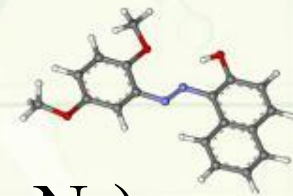


Реализуется в соединениях с одинарной связью.

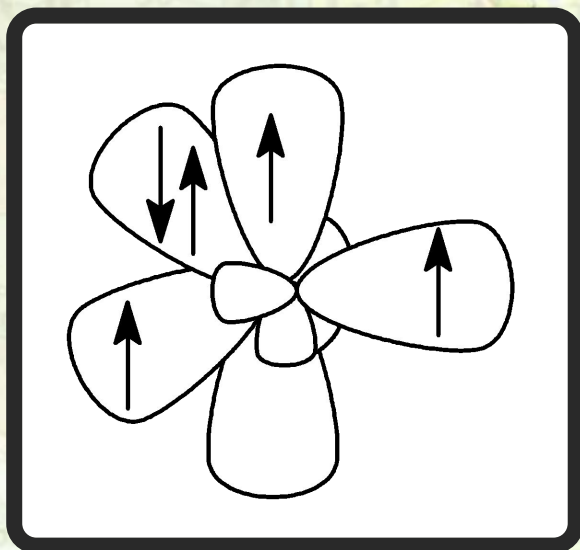
Например, в спиртах, фенолах.



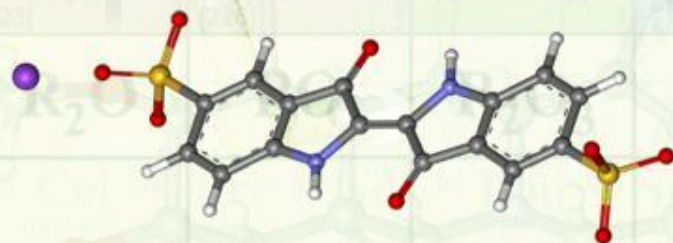
sp^2 - Гибридизация азота



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

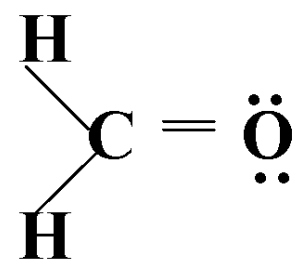
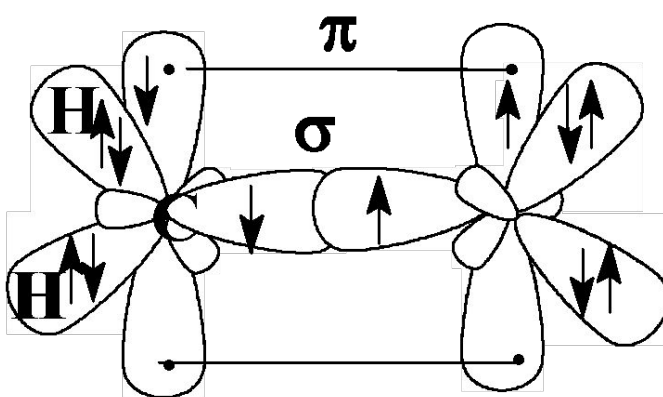
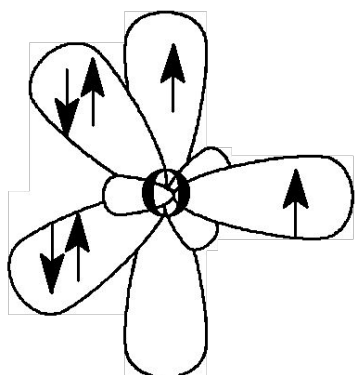
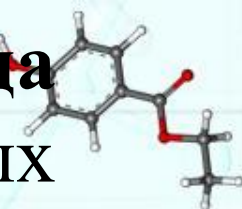


sp^2 - гибридное
состояние атома
азота



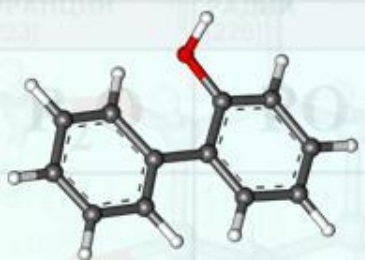
sp^2 -гибридное состояние атома кислорода

Реализуется в оксосоединениях, карбоновых кислотах и их производных.



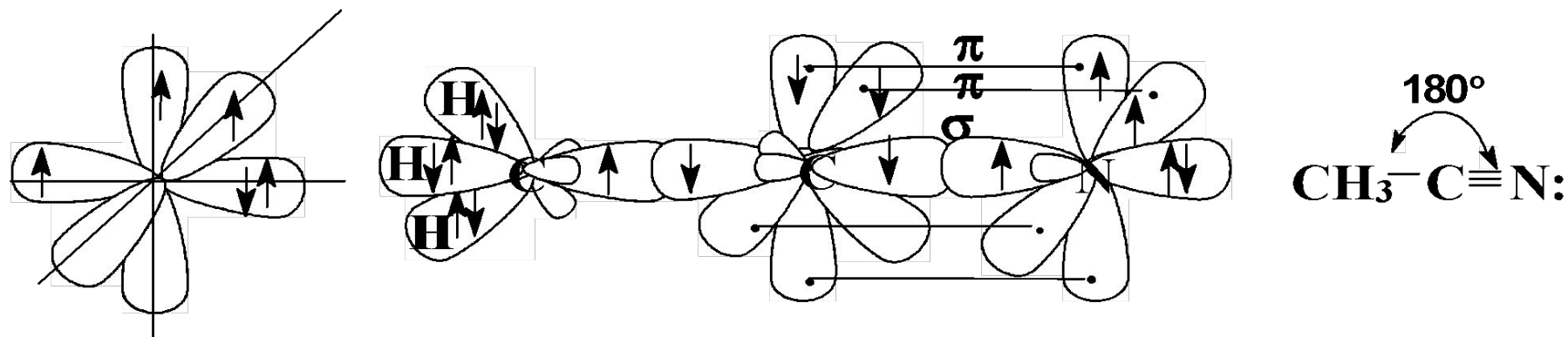
sp^2 -гибридное состояние атома кислорода

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



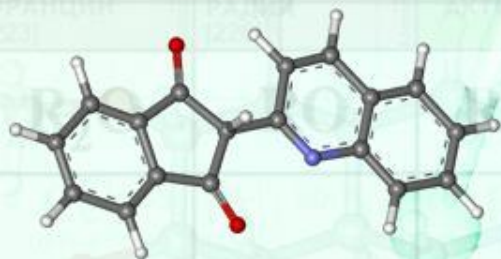


sp - Гибридное состояние атома азота



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: $C(sp-2,75) > C(sp^2-2,62) > C(sp^3-2,5)$.

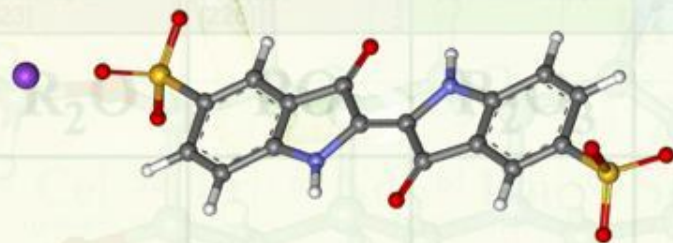
Поляризация – это смещение электронной плотности по линии связи от одного атома к другому.

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)

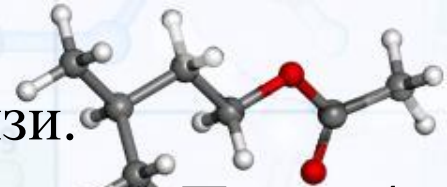
Индукционный эффект (I) – это передача влияния заместителей путем последовательной поляризации связей.

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

Приобретаемый при этом относительный заряд атомов обозначается символами δ^- или δ^+ .

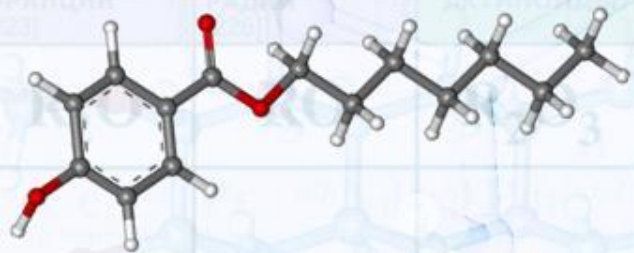
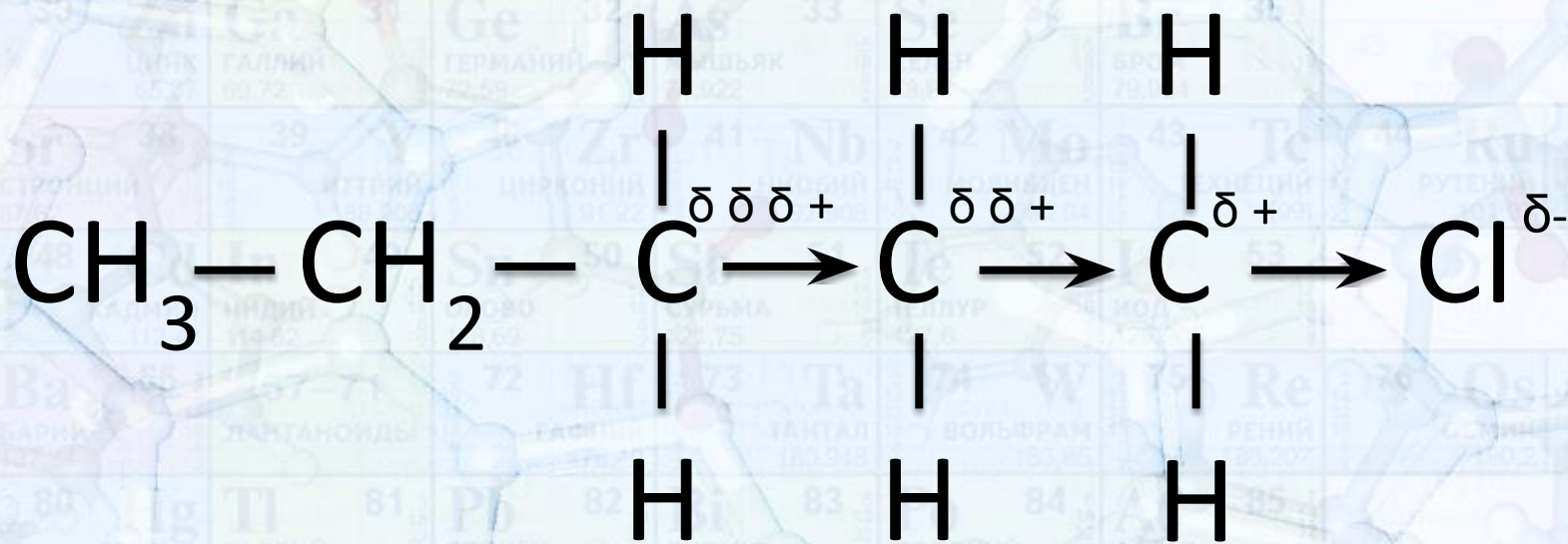
I-эффект может быть положительным (+I) и отрицательным (-I).

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



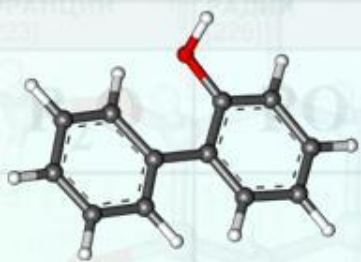
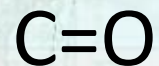
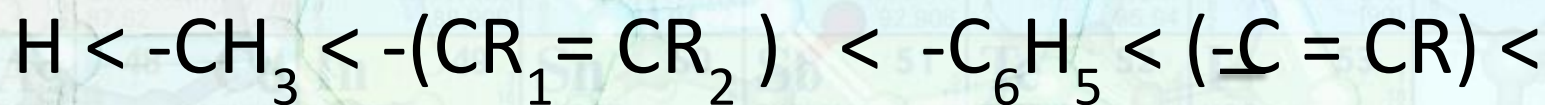
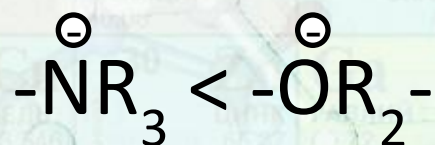
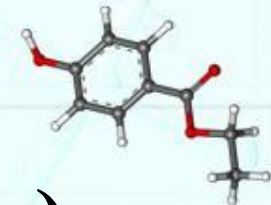
Схематично I-эффект обозначается стрелкой по σ -связи.

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

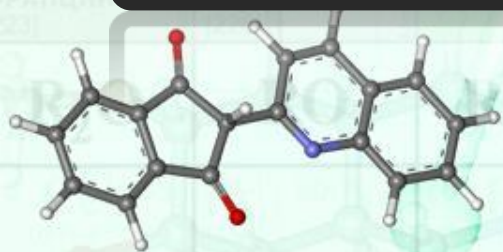
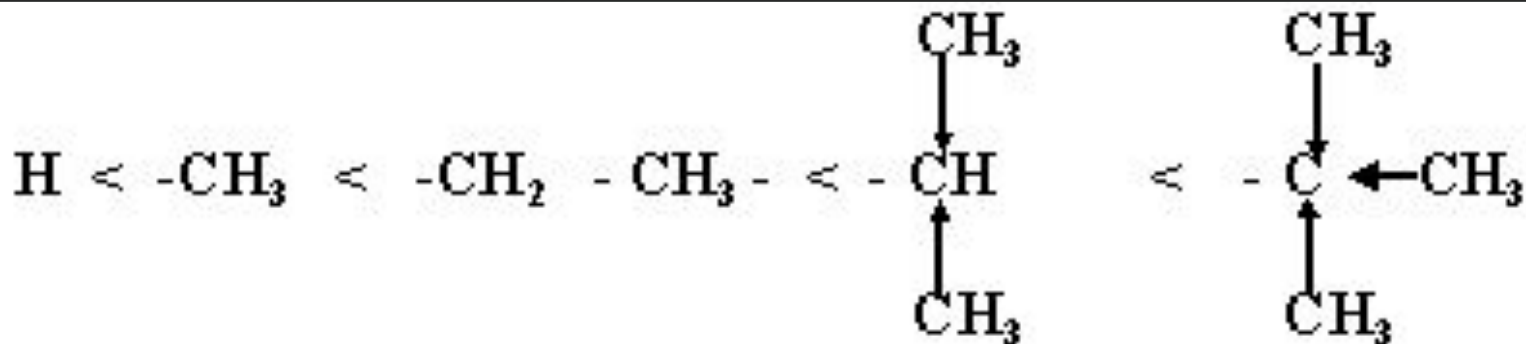
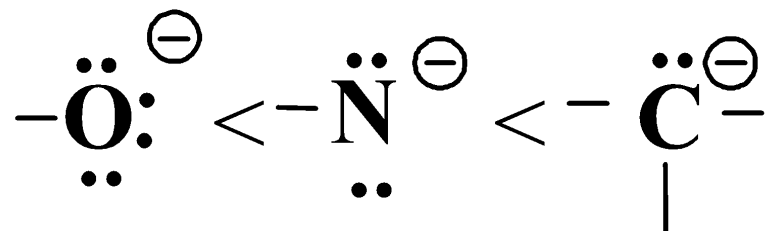
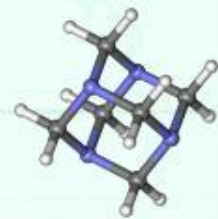


Электроноакцепторные

заместители – проявляют (-I-эффект):



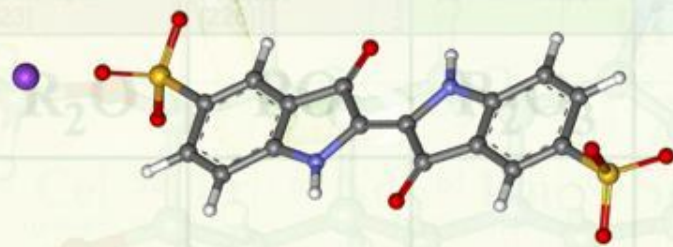
Электронодонорные заместители - проявляют (+I - эффект)



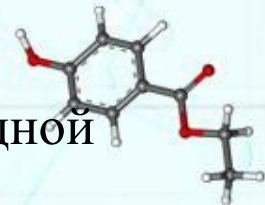
Мезомерный эффект (М) (эффект сопряжения)



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

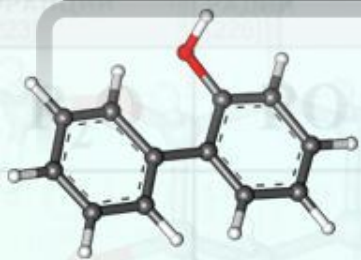
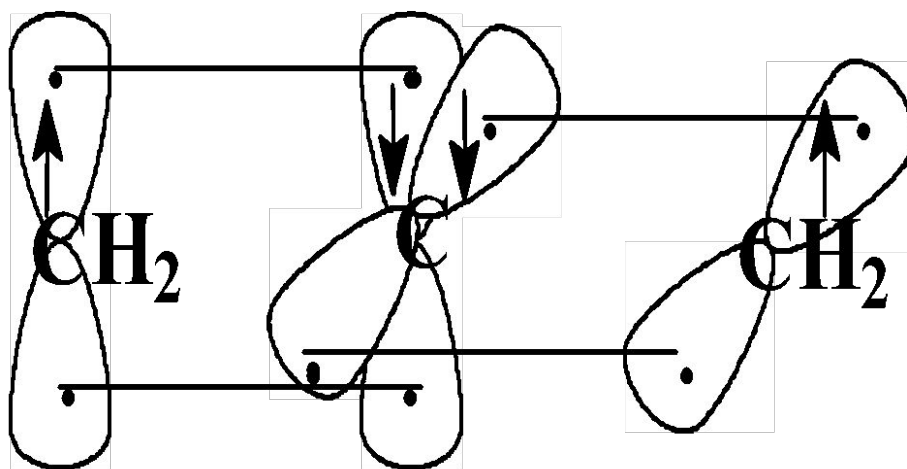
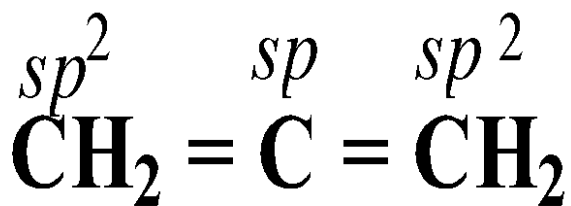


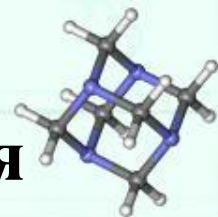
Мезомерный эффект возникает при условии:



1. Копланарности (расположения перекрывающихся орбиталей в одной плоскости)

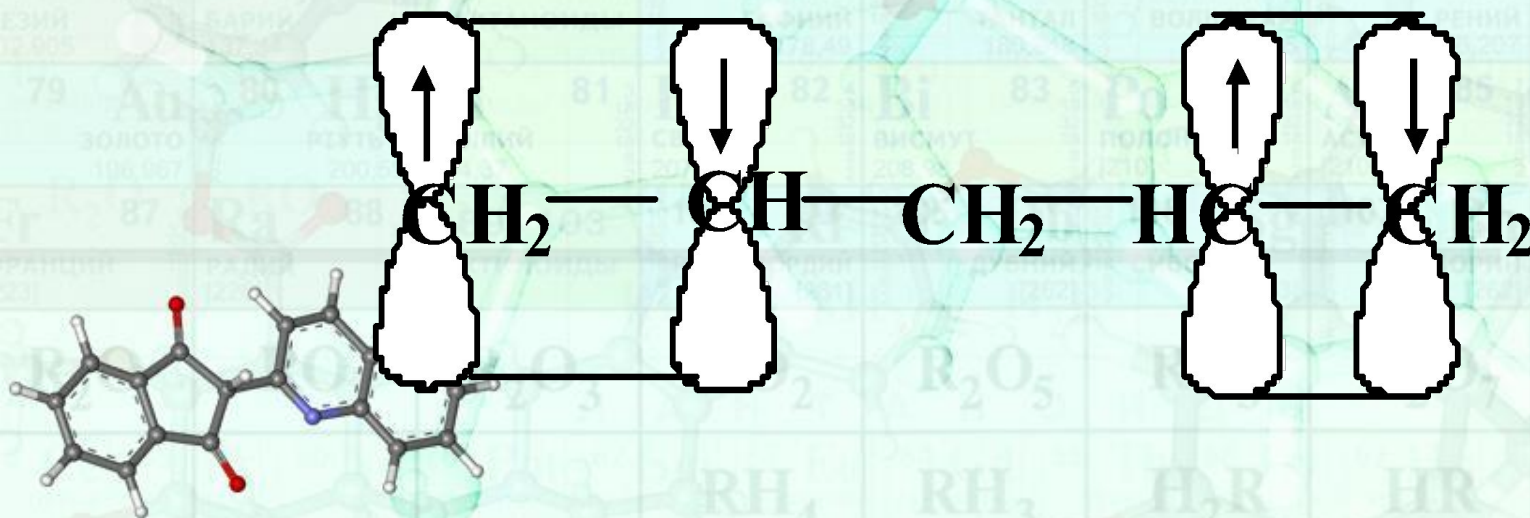
Например, в аллене $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ сопряжения нет, т.к. 2 p-орбитали 2-го атома углерода лежат в 2-х взаимно перпендикулярных плоскостях. Следовательно, p-орбитали, образующие π -связь между 1,2 и 2,3 атомами углерода лежат в разных плоскостях и образовать единое электронное облако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

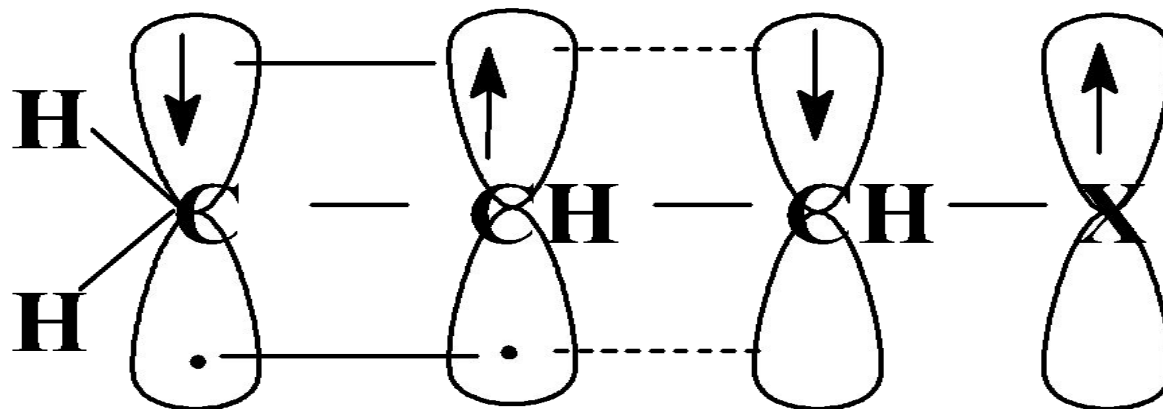


Виды сопряжения:

1. π - π -сопряжение

π - π -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 π -связи на крайний атом или ближайшую σ -связь. Крайние атомы области сопряжения приобретают относительные заряды.

Рассмотрим изображение М-эффекта на примере соединения:



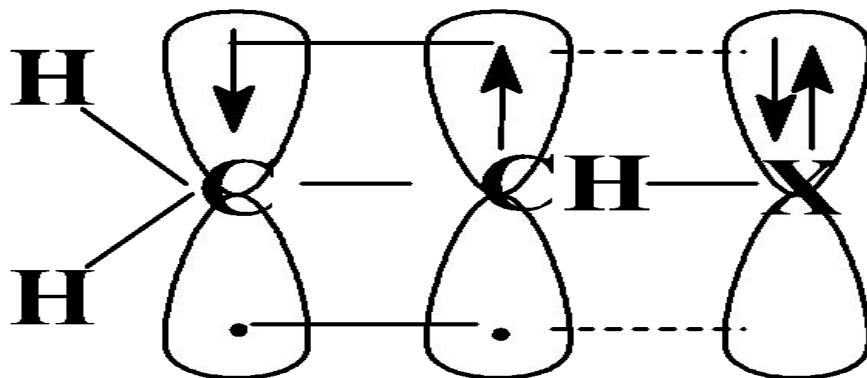
•
•
- М-эффект

2. π - n_p -сопряжение

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

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

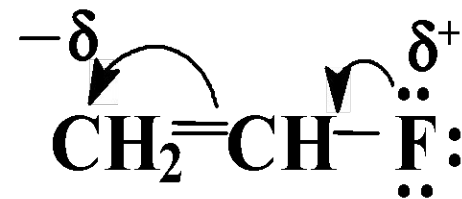
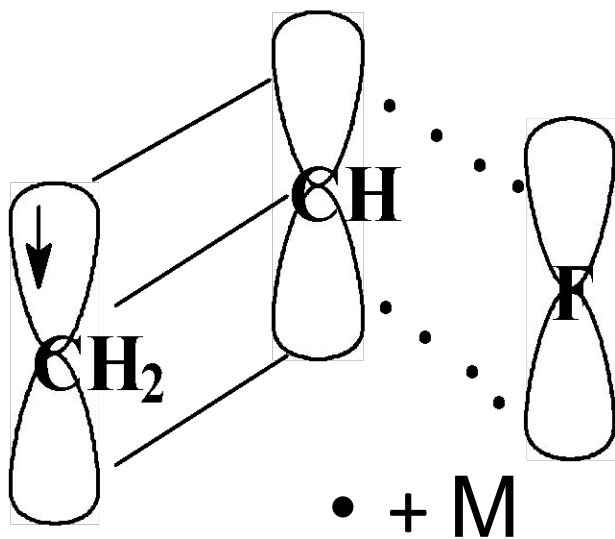
где: $\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{Br}; \text{I}$



Изображение М-эффекта

при π - n_p -сопряжении

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

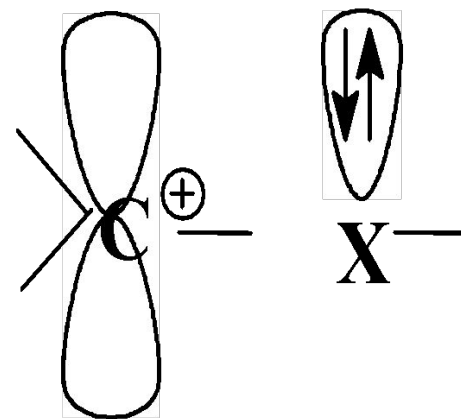
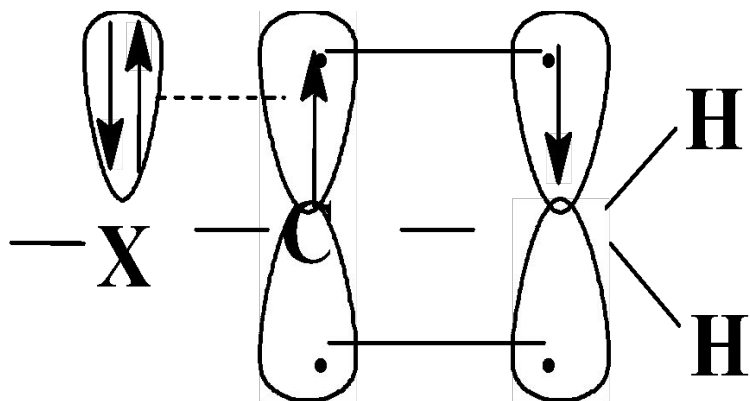


3. π - n_{sp^3} -сопряжение.

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

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

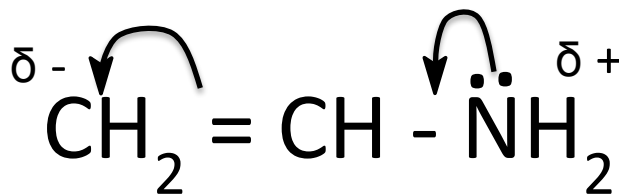
где: $\text{X} = \text{OH}; \text{OR}; \text{NH}_2; \text{NR}_2$



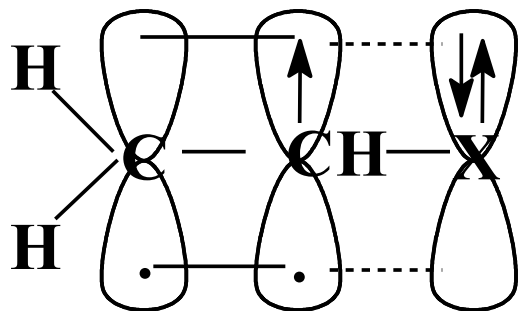
Изображение М-эффекта при π - n_p -сопряжении

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

(+ M)

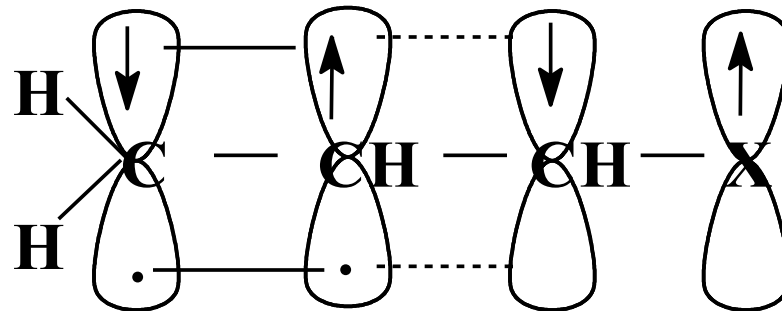


- На слайдах 50-52 представлены все виды сопряжения, для сравнения, изучите -писать не нужно.



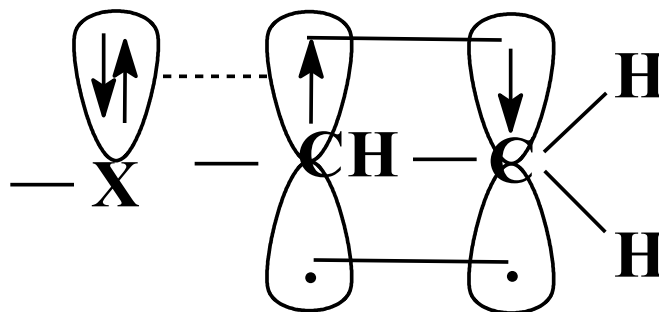
1. n_p - π -сопряжение

где: X = F; Cl; Br; I



2. π - π -сопряжение

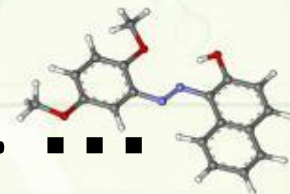
где: X = O; NH; NR; CH₂; CR₂



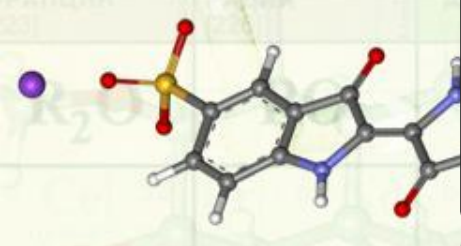
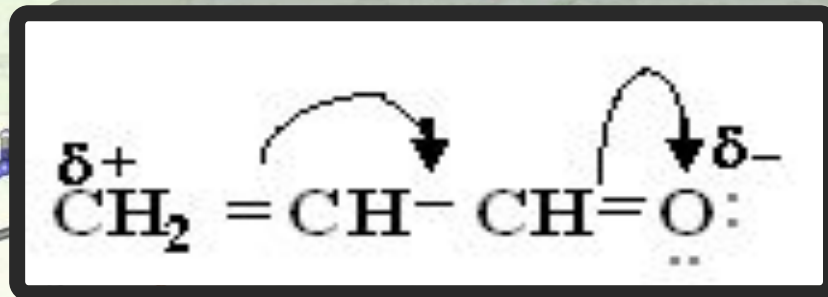
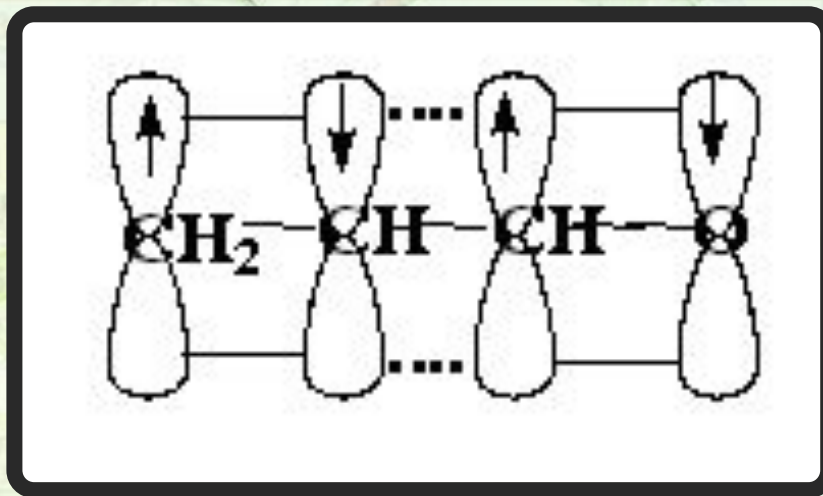
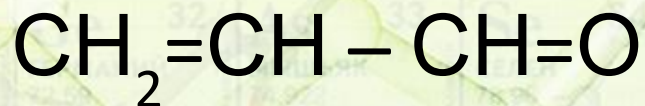
3. n_{sp^3} - π -сопряжение

где: X = O; NH; NR; CH₂[⊖]; CR₂[⊖]

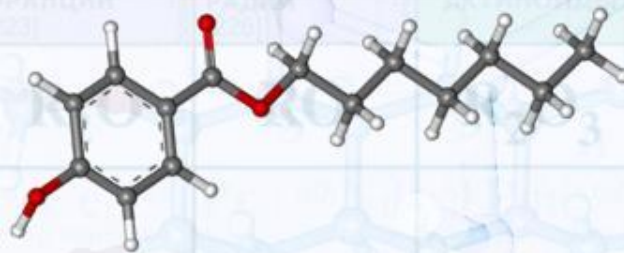
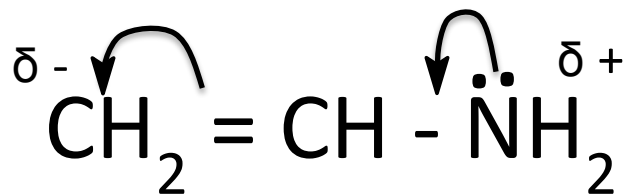
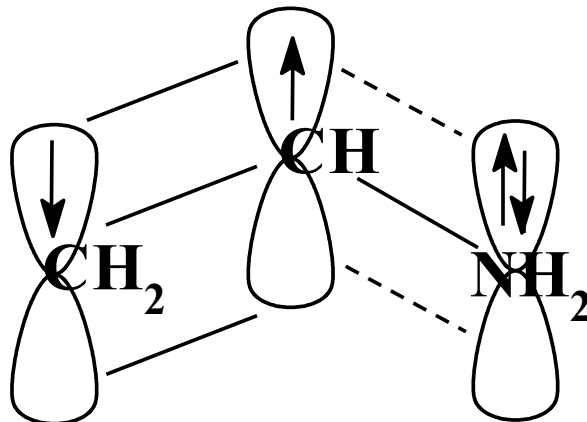
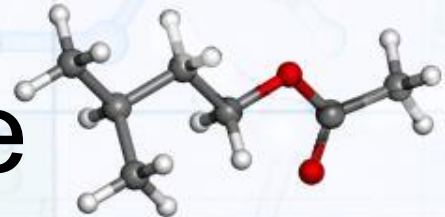
Способы изображения сопряжения. ...



1. π-π-сопряжение



2.*n*-π-сопряжение

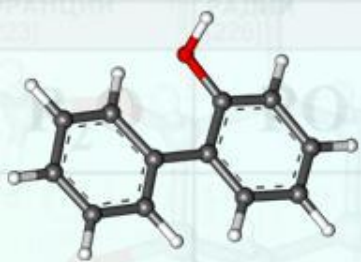
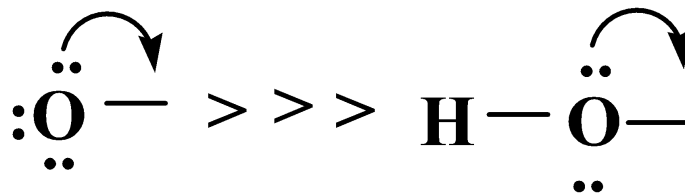
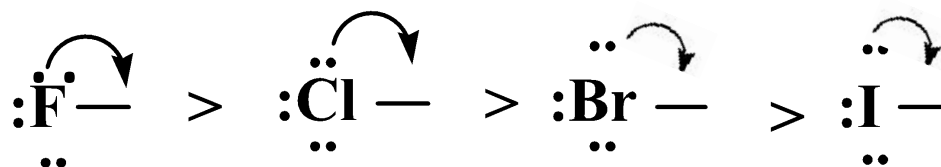


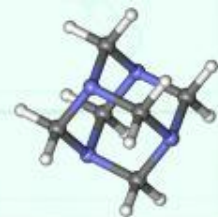
Мезомерный эффект м.б. положительным (+M) и отрицательным (-M).



+M-эффект проявляют:

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

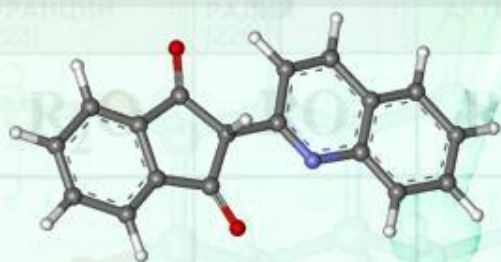




-M-эффект проявляют ненасыщенные функциональные группы. Изогнутая стрелка показывает, что электроны π -связи переходят на Z-атом



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



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

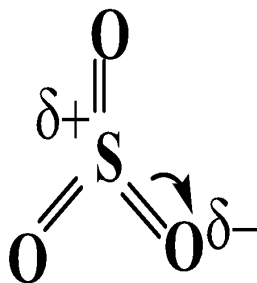
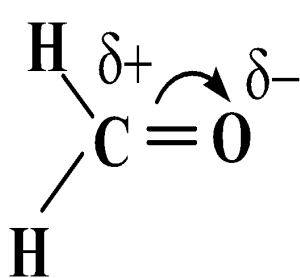
$$+M > -I,$$

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** (NO_2^+ ; H^+ ; Cl^+ и т.д.) или нейтральные молекулы, имеющие недостаток электронной плотности на реакционном центре:



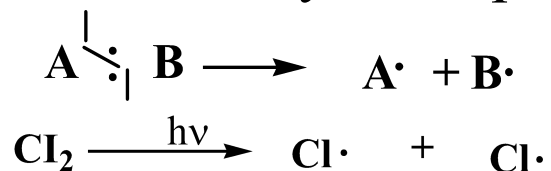
б) Нуклеофильные реакции — это реакции, протекающие при действии нуклеофильных реагентов. **Нуклеофильные реагенты** — это отрицательно заряженные

ионы (HO^\ominus ; RO^\ominus ; NH_2^\ominus ; I^\ominus ; Br^\ominus ; Cl^\ominus и др.), или нейтральные молекулы, содержащие неподеленную пару электронов на одном из атомов: ($\ddot{\text{H}}\text{OH}$; ROH ; NH_3 ; $\ddot{\text{R}}\text{NH}_2$; $\text{HS}\ddot{\text{H}}$; $\text{RS}\ddot{\text{H}}$ 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: $\text{A}|\text{:B} = \text{A}^+ + \text{:B}^-$