



**РОССИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им.  
Н.И.ПИРОГОВА**

**ХИМИЯ**

**Лекция 4**

**2013/14 уч. год**

**Часть 2. Органическая химия.**

**Лекцию читает профессор Белавин Иван Юрьевич**

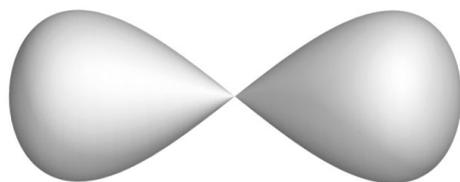


# Электронное строение органических соединений

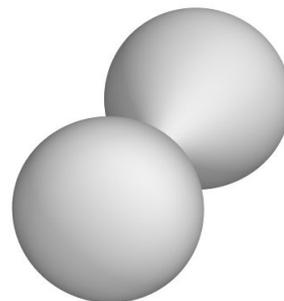
## Атомные орбитали элементов второго периода



**s**



**p<sub>x</sub>**



**p<sub>y</sub>**



**p<sub>z</sub>**

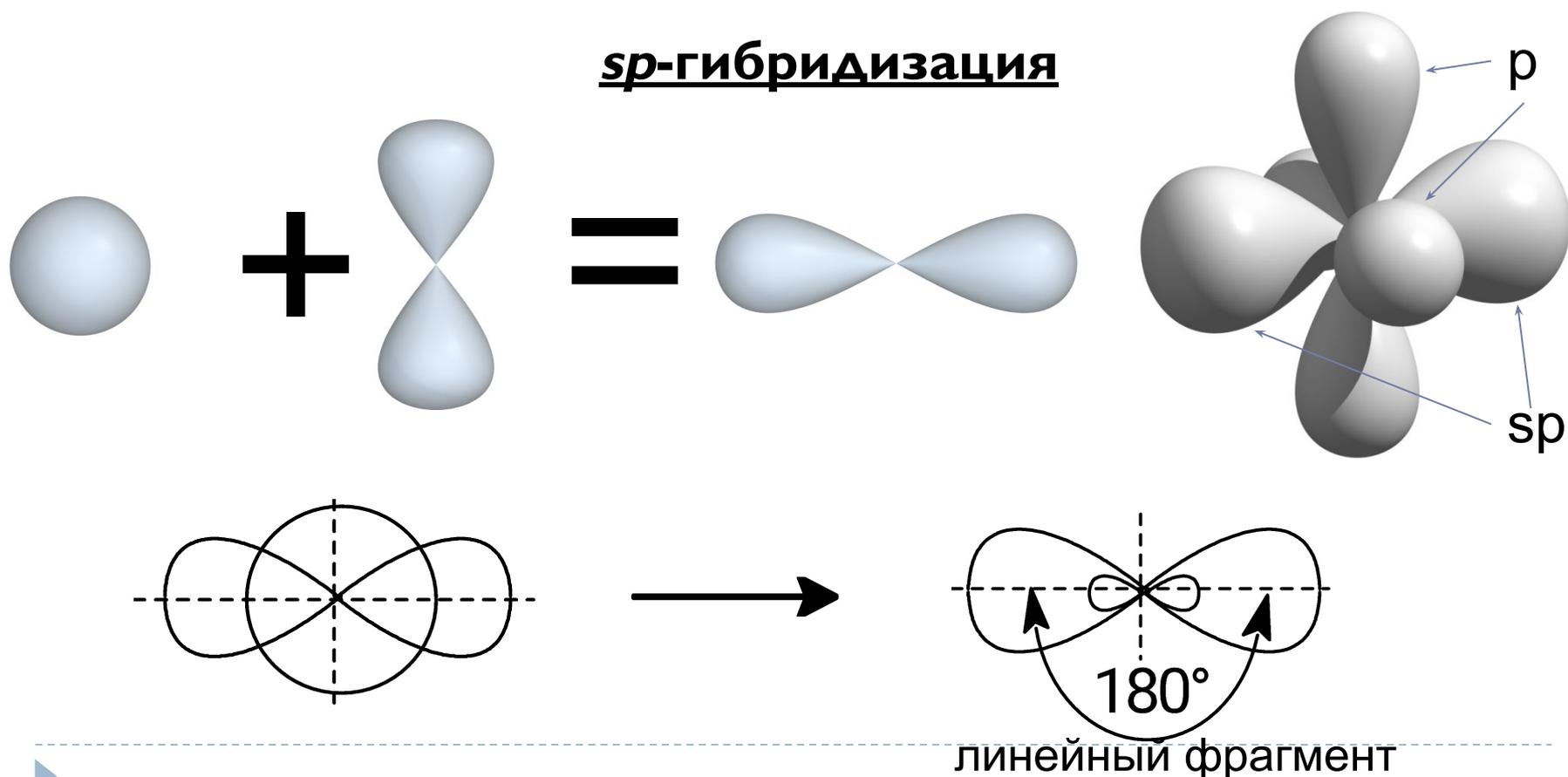
**Электронная орбиталь —**

область пространства, в которой вероятность нахождения данного электрона наиболее велика (90 %)

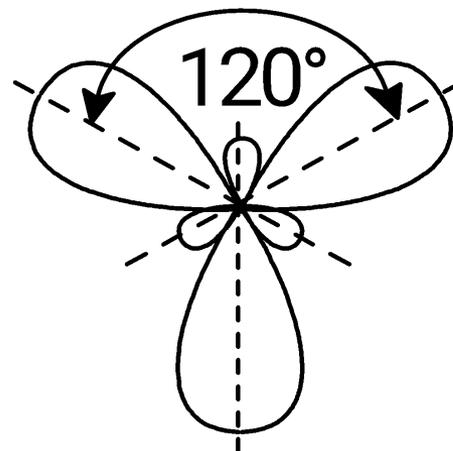
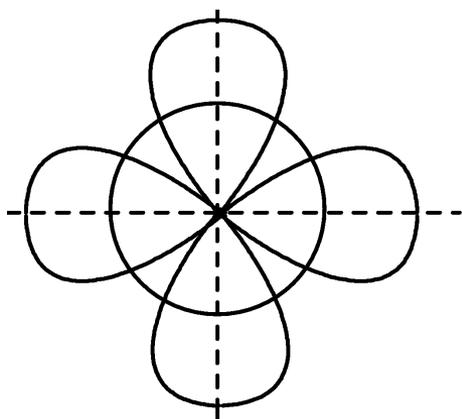
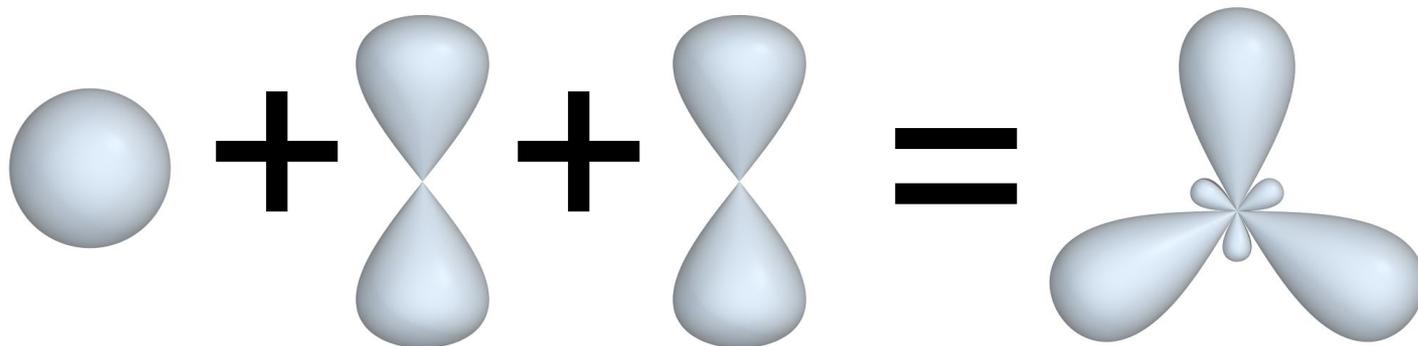


# Гибридизация —

смешивание нескольких атомных орбиталей различной формы и близкой энергии с образованием такого же числа новых гибридных орбиталей, расположение которых в пространстве соответствует геометрии молекулы. Для элементов 2-го периода гибридные орбитали имеют одинаковую форму и энергию



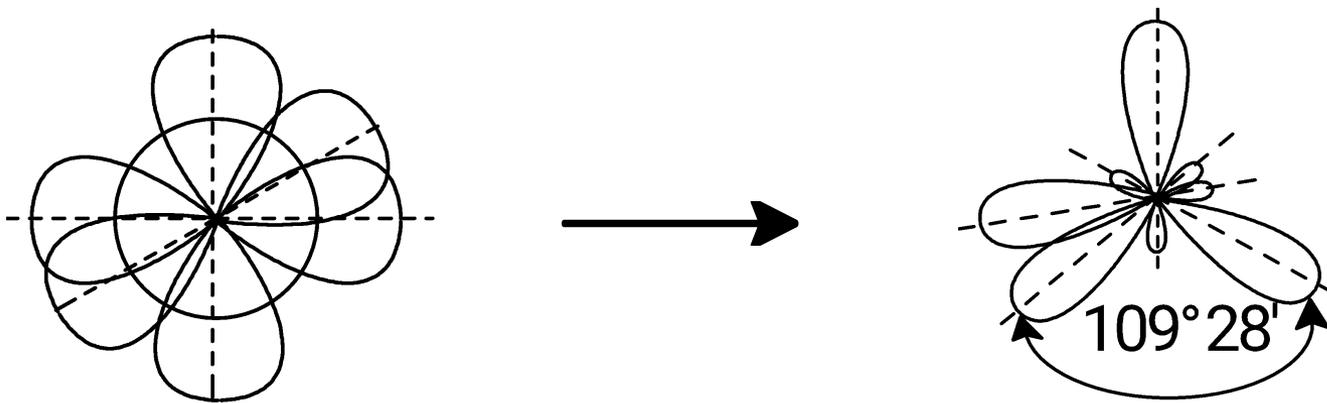
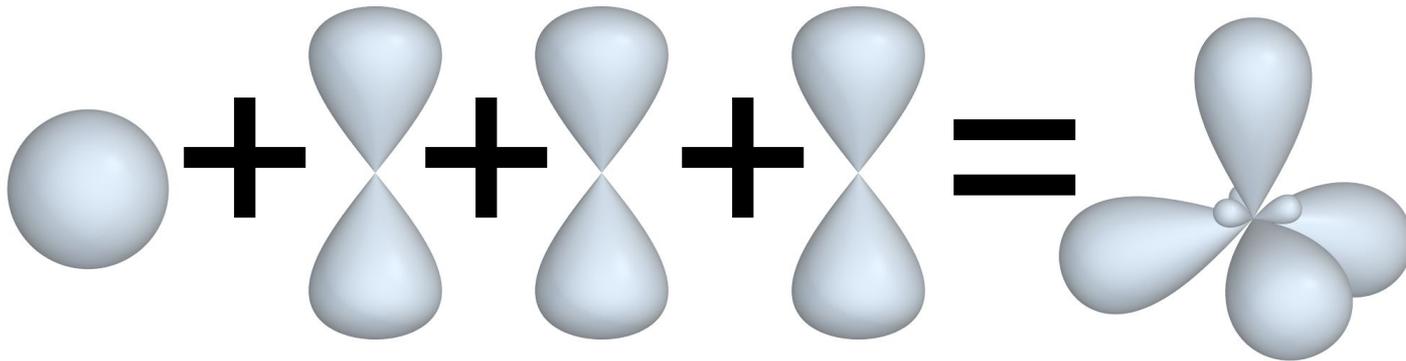
# $sp^2$ -гибридизация



плоский фрагмент



$sp^3$ -  
гибридизация



тетраэдрический фрагмент

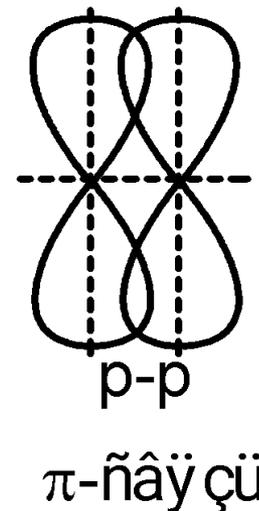
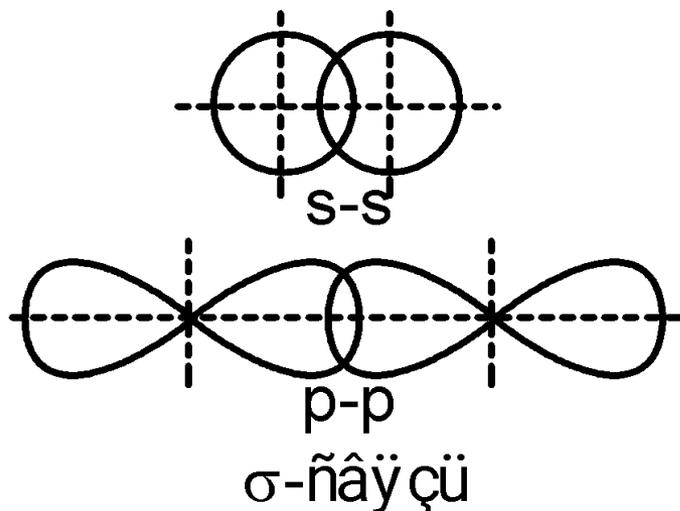


# Химические связи атома углерода

## σ- и π- Связи

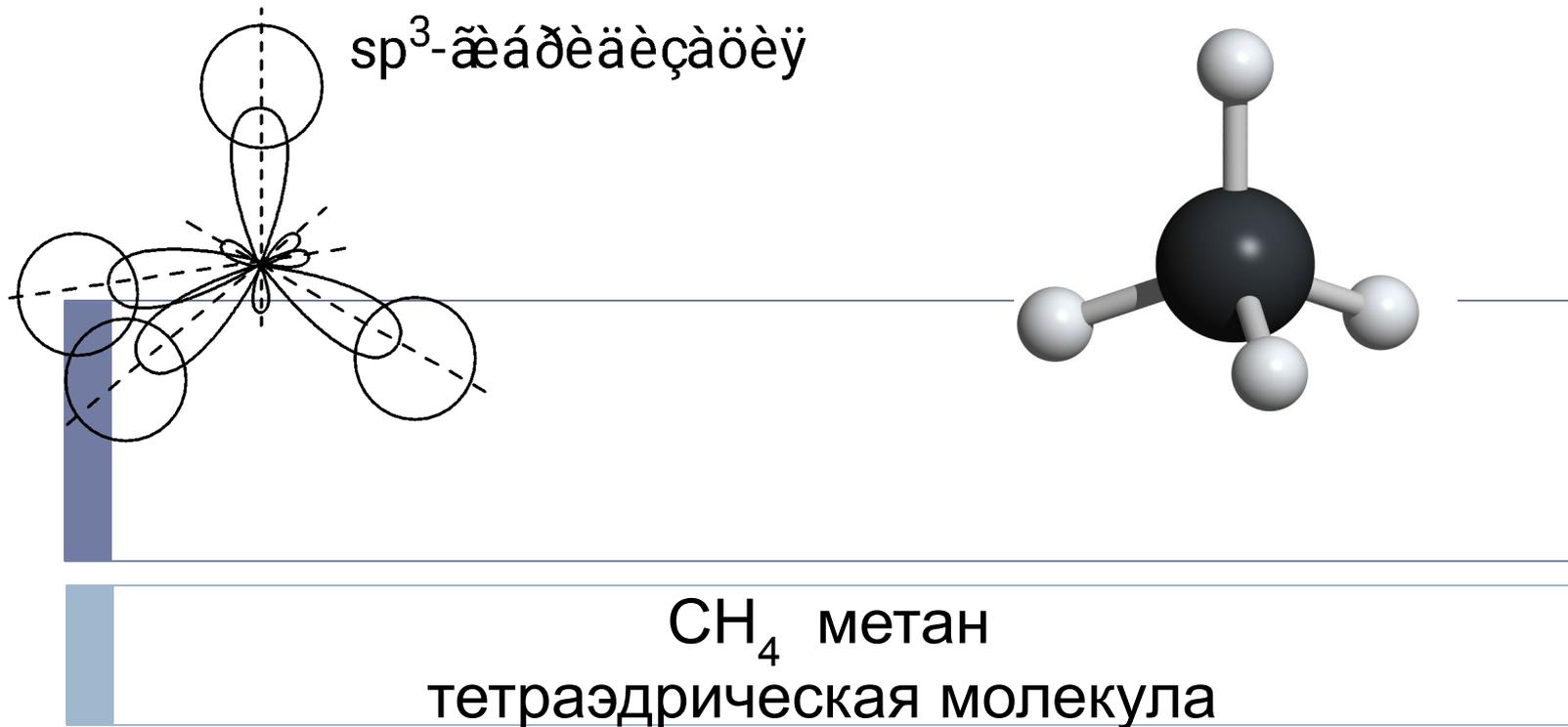
σ-Связь — ковалентная связь, образованная при перекрывании АО с максимумом перекрывания на прямой (оси), соединяющей ядра атомов.

π-Связь — химическая связь, образованная при боковом перекрывании негибризованных p-АО с максимумом перекрывания по обе стороны от прямой (оси), соединяющей ядра атомов.

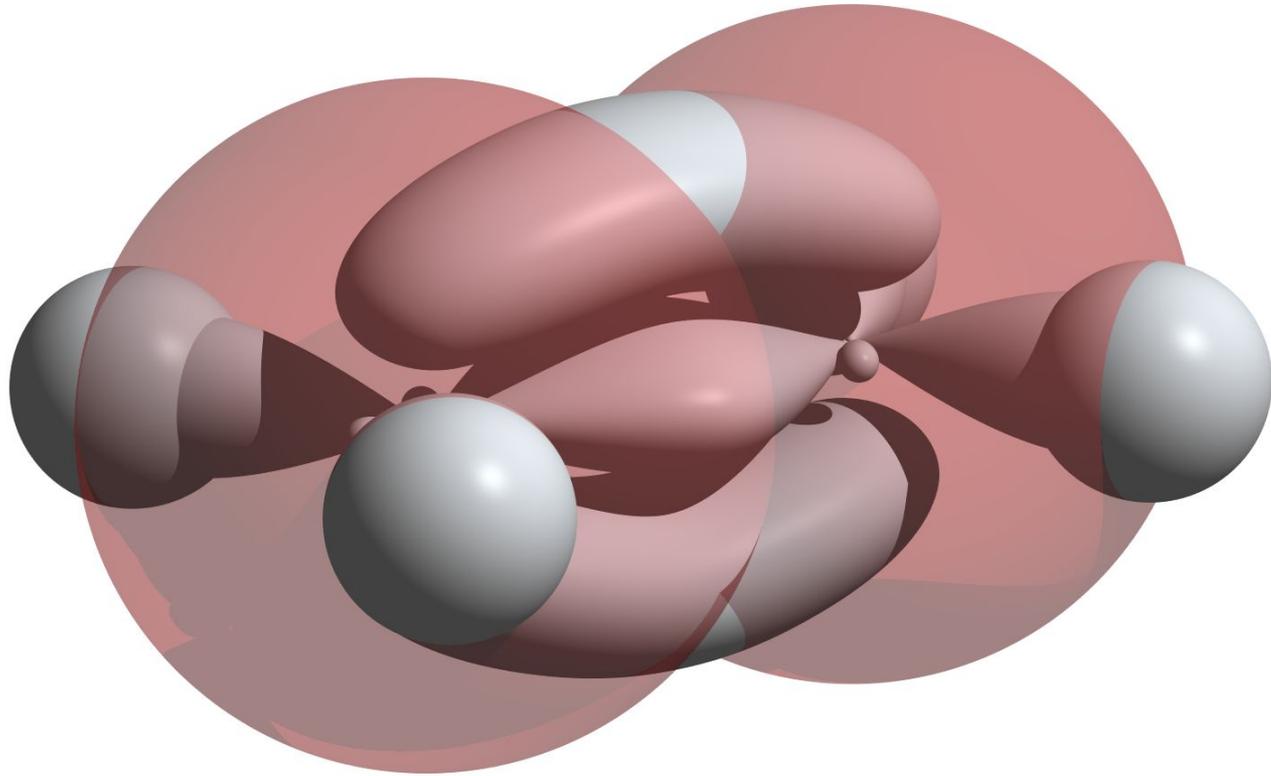


Атом углерода образует  $\sigma$ -связи только гибридными орбиталями.

Одинарная связь —  $\sigma$ -связь



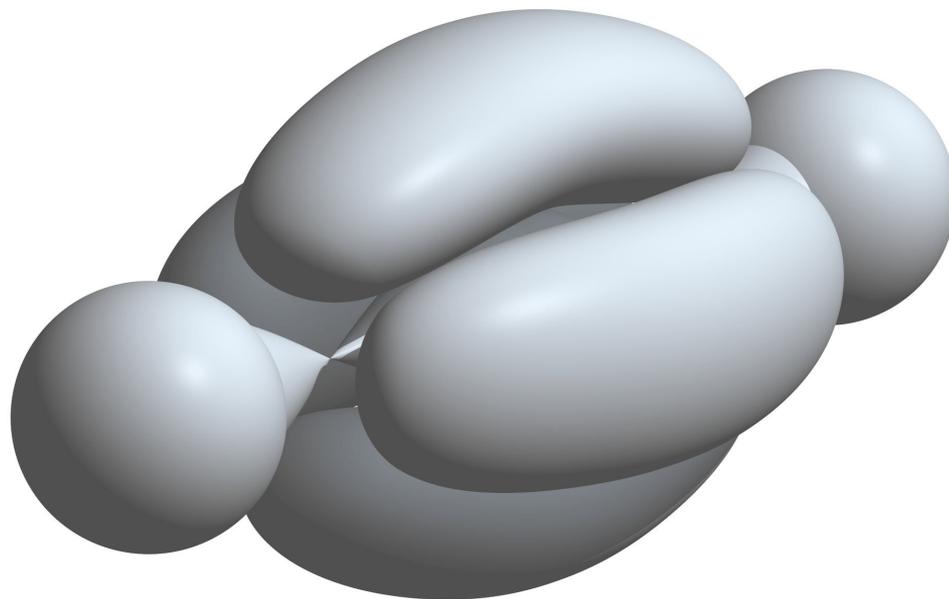
Двойная связь — сочетание  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей



$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (молекула плоская)



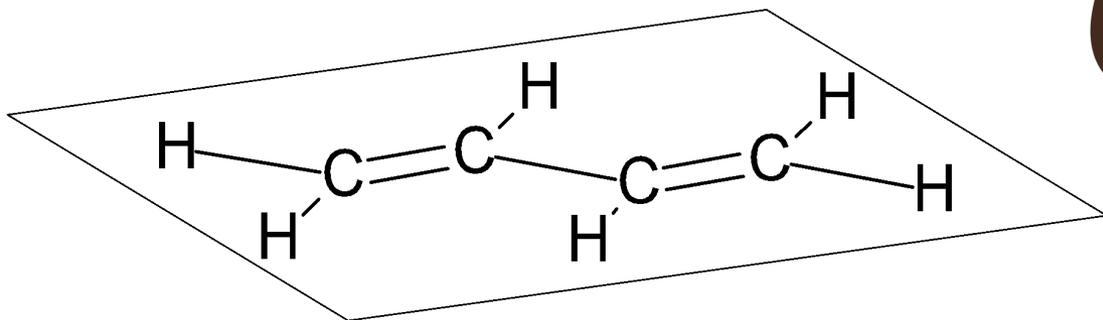
Тройная связь — сочетание одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей



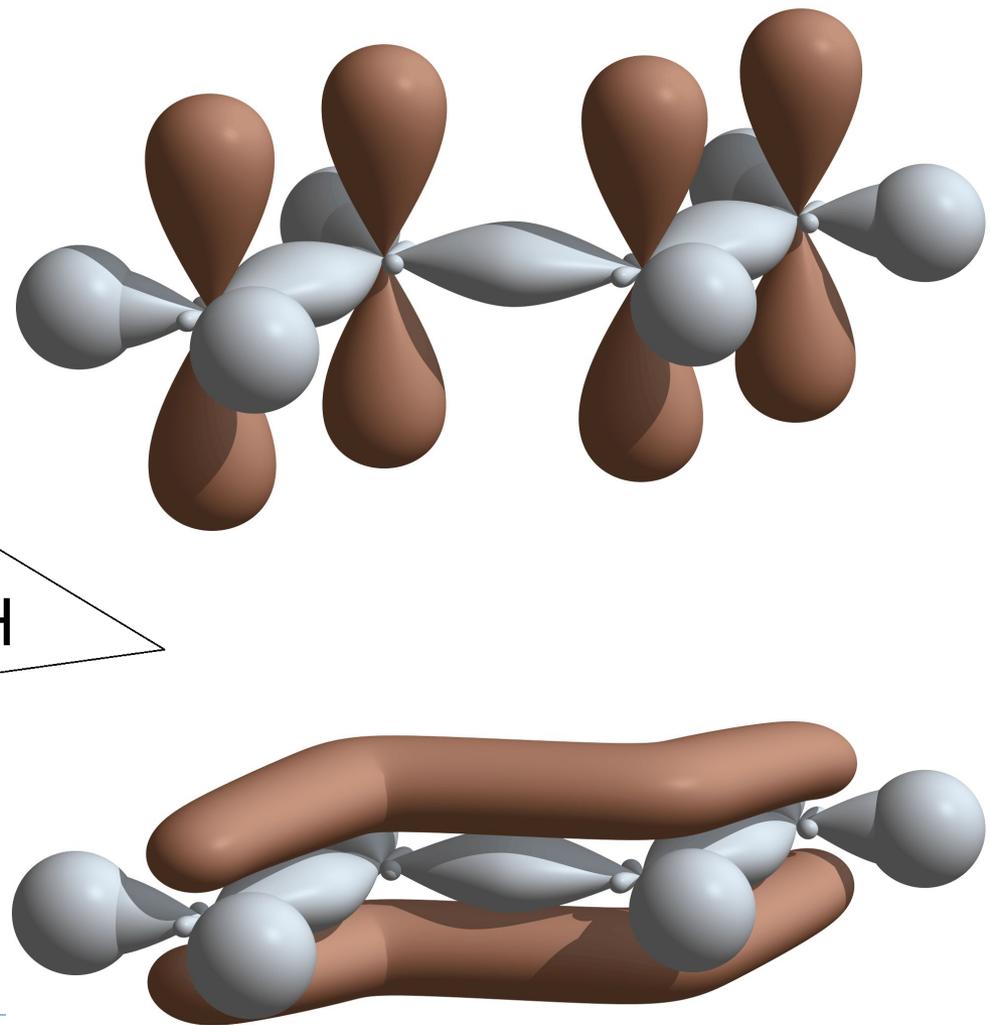
$\text{HC}\equiv\text{CH}$  (молекула линейная)



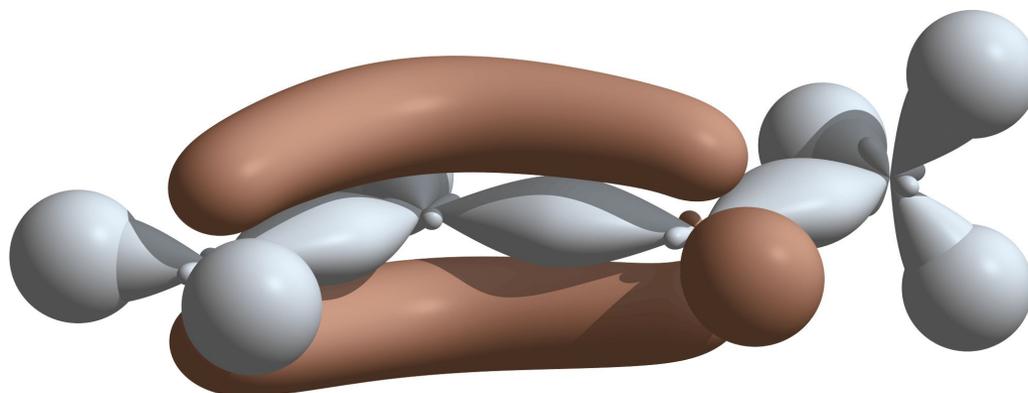
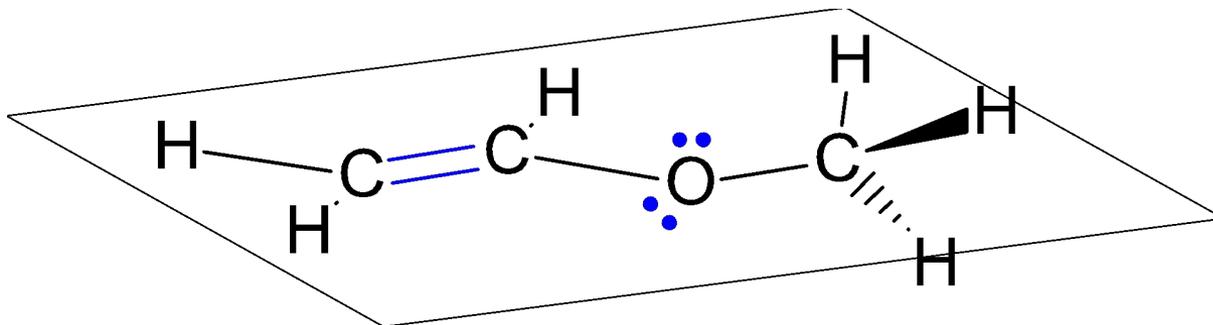
**Сопряжение** – образование единой  $p$ -электронной системы, включающей три или более атомов, за счет перекрывания их  $p$ -орбиталей.



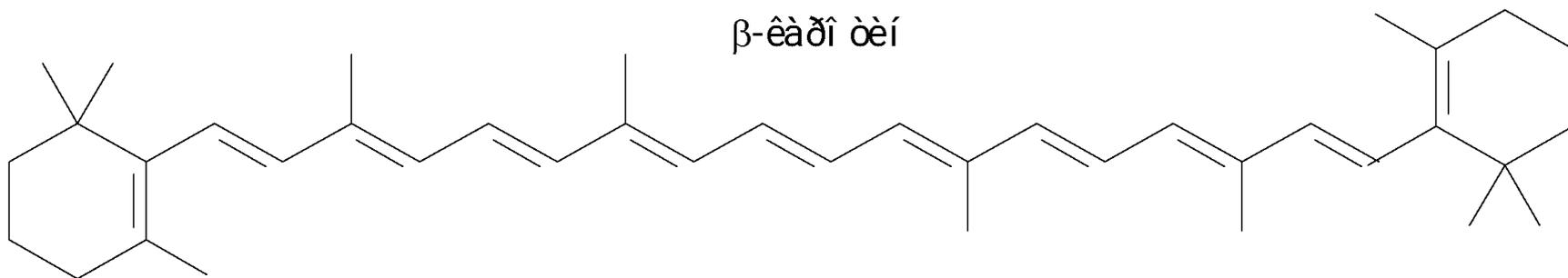
$\pi, \pi$ -  
сопряжение



# ρ,π-сопряжение



β-εαδγ δεγ



Сопряженная система, включающая 22  $p$ -электрона

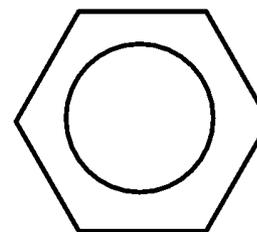
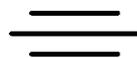
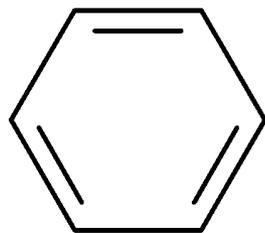


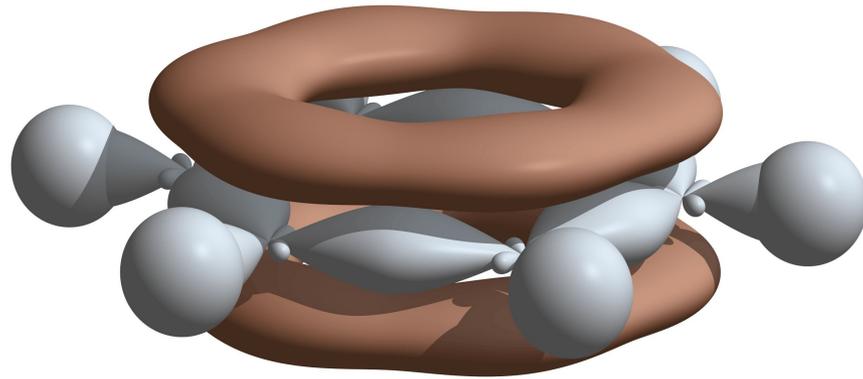
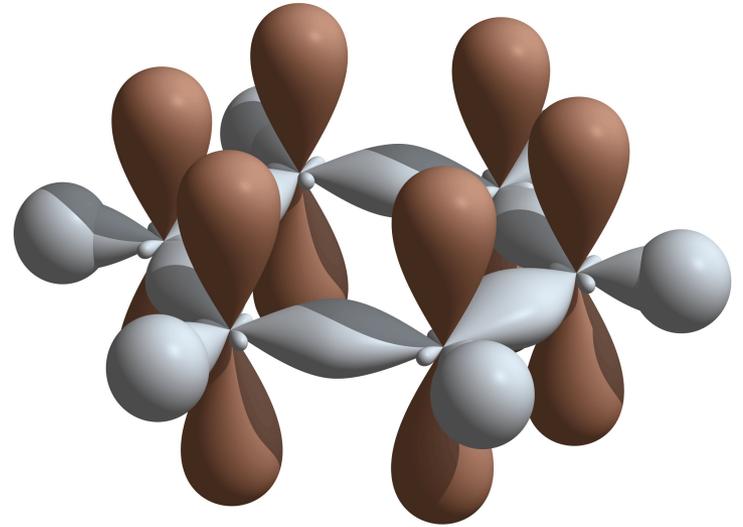
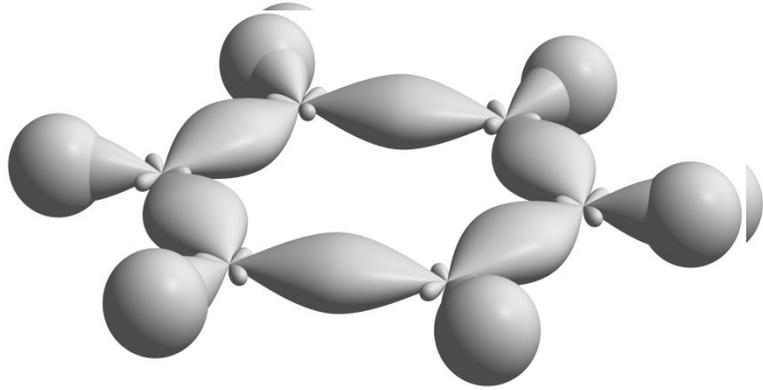
# Ароматичность

Наличие в молекуле энергетически выгодной замкнутой сопряженной системы, включающей  $4n + 2$  p-электронов ( $n$  – любое целое число)

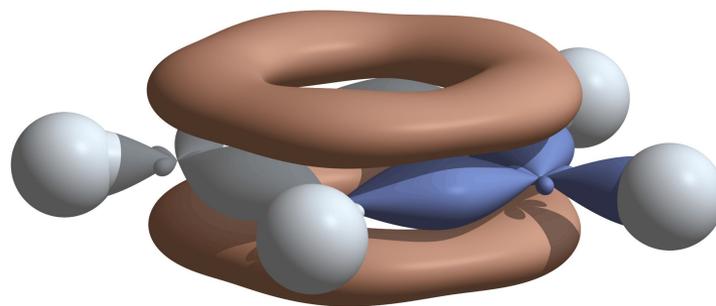
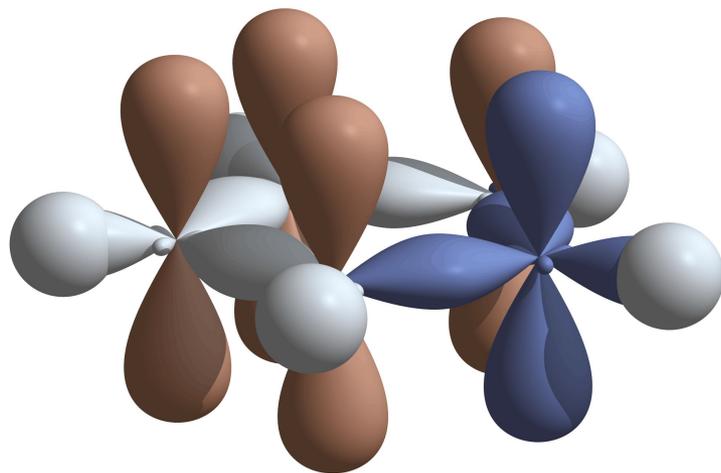
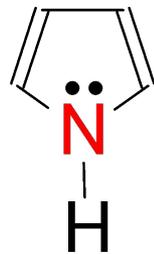
$$4n + 2 = 6 \quad (n = 1)$$

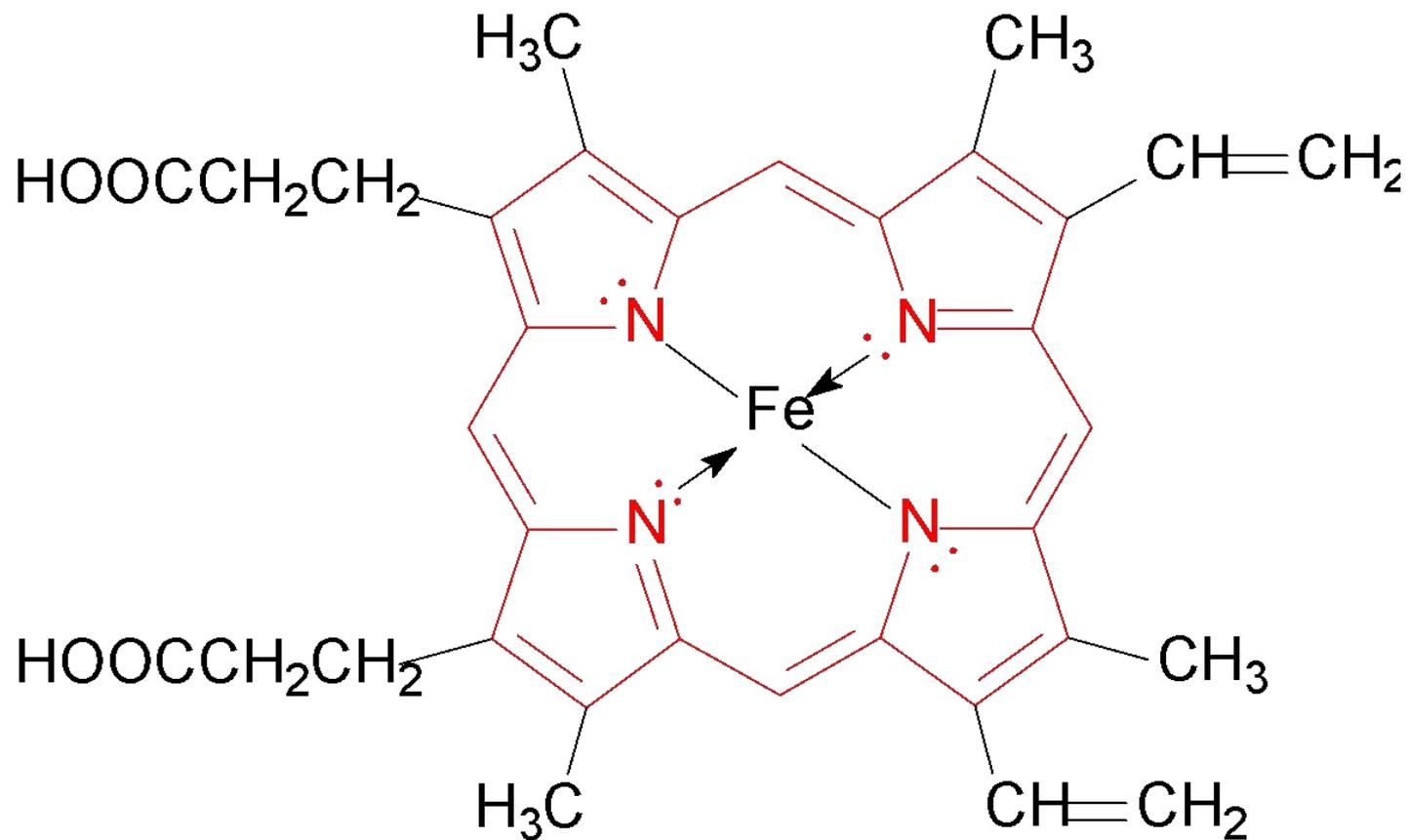
бензол





# Пиррол





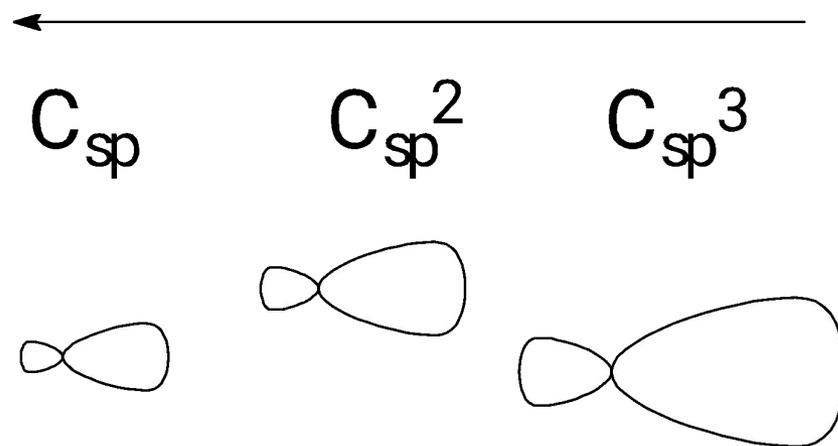
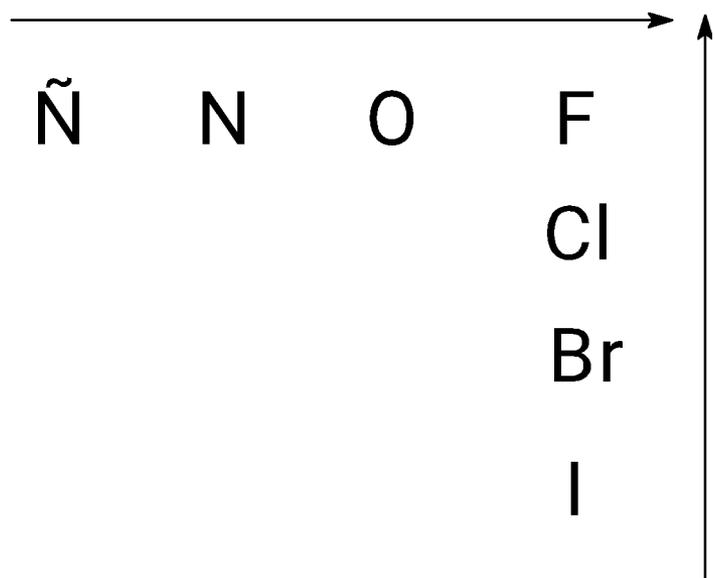
гем

$$n = 6 \quad 4 \times 6 + 2 = 26 \text{ } p\text{-электронов}$$



# Электроотрицательность

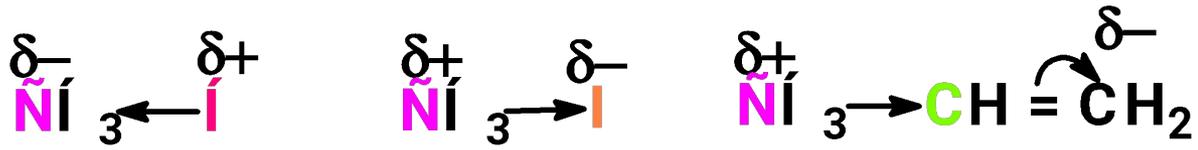
Способность атома притягивать к себе электроны связи



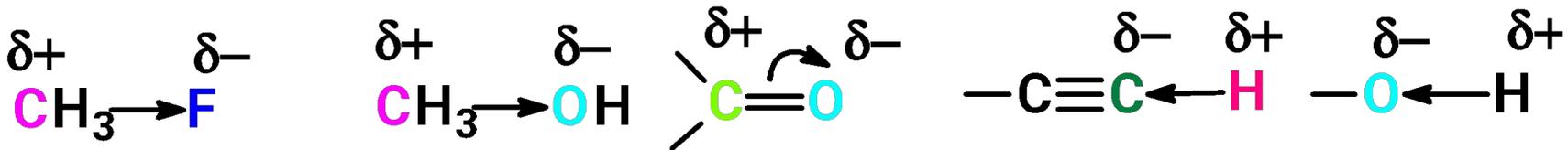
ø èàèà ýëåêòðî î òðèöàòåüí î ñòè Ì î èèí ãà

Li < H < S = C<sub>sp3</sub> < I < Br = C<sub>sp2</sub> < Cl = N < C<sub>sp</sub> < O < F .  
 1    2.2    2.5            2.6            2.8                    3.0            3.2    3.5    4

Ñí<sub>3</sub><sup>-</sup>Ñí<sub>3</sub>      Ñí<sub>3</sub>-SH  
 í àí î ëüðí û á ñâýçè



ì àèî î î ëüðí û á ñâýçè



сильнополярные связи

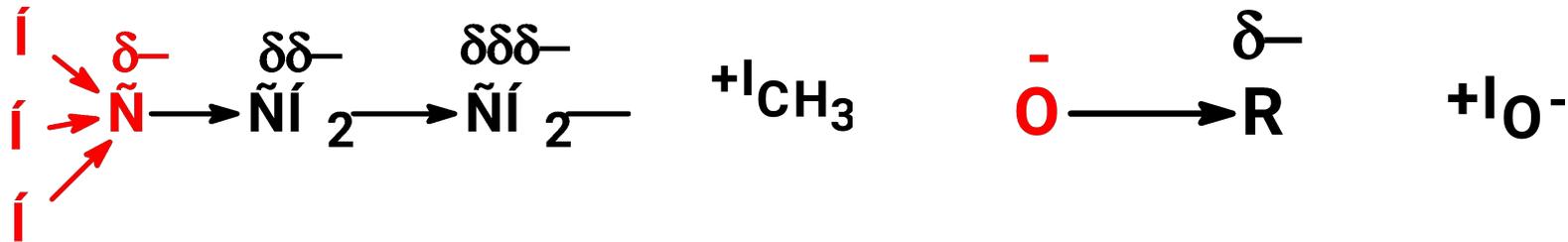


# ýëâêòðî í í û â ýô ô âêòû çàì åñòèòåëåé

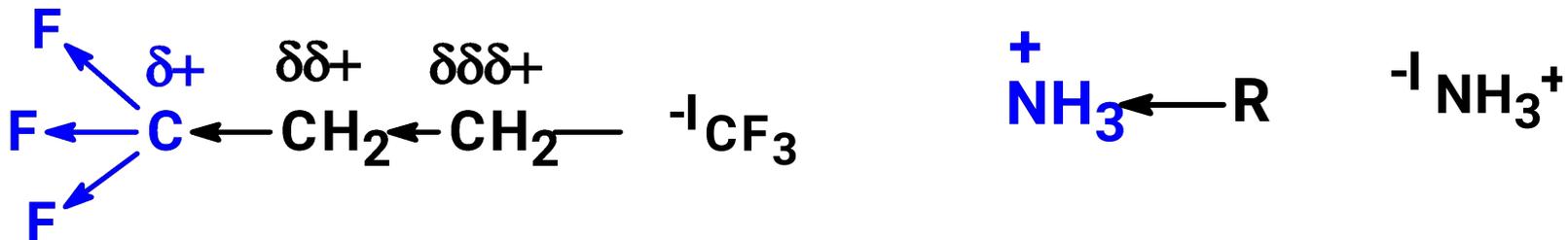
(по сравнению с атомом водорода)

1. Èí äóéêèâí û é ýô ô âêò (I) - ì åðåäà÷à ýëâêèðî í í î ã åëèýí èý çàì åñòèòåëè ì î öâí è  $\sigma$ -ñâýçåé

**+I ýô ô âêò:**

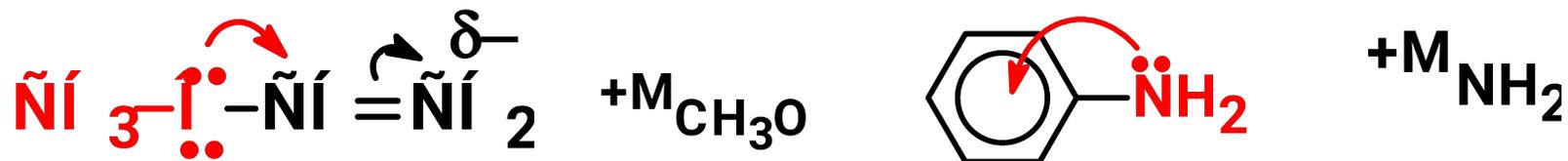


**-I ýô ô âêò:**



2. **Ì áçì ì áđí û é ýô ô âêò** (ì ) - ì áđääà÷à ýëâêòđî í í î ãĩ  
 âëèÿí èÿ çàì ãñòèòãëÿ ì î öãĩ è ñĩ ì ðÿæãí èÿ

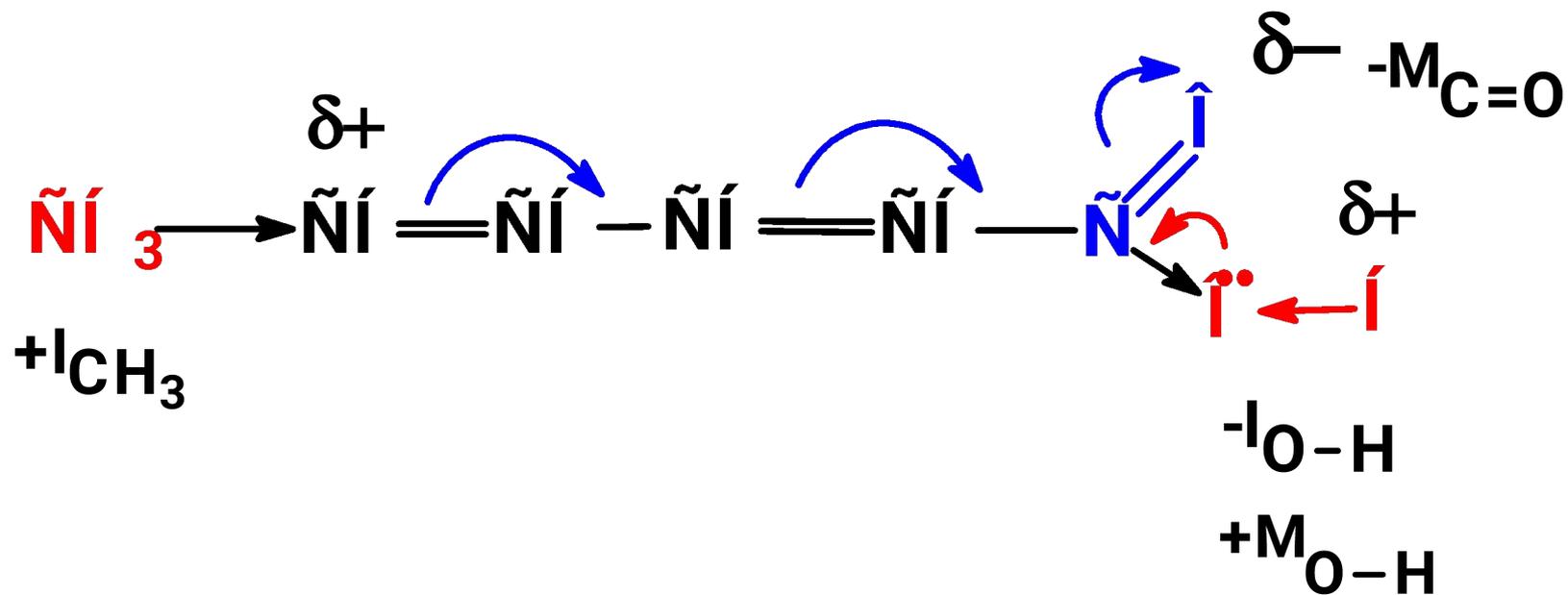
**+M ýô ô âêò**



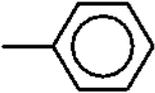
**-M ýô ô âêò**



ðàñî ðääåäí èå ýëêòðîíî í í ê é ï ëîíî ñè â ì î ëääéëä

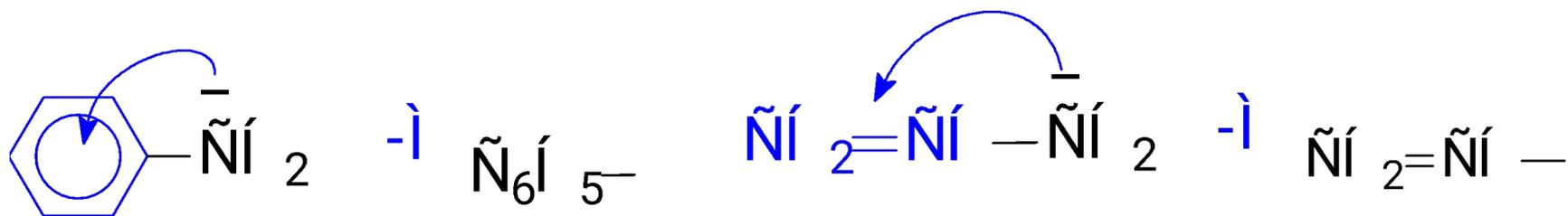
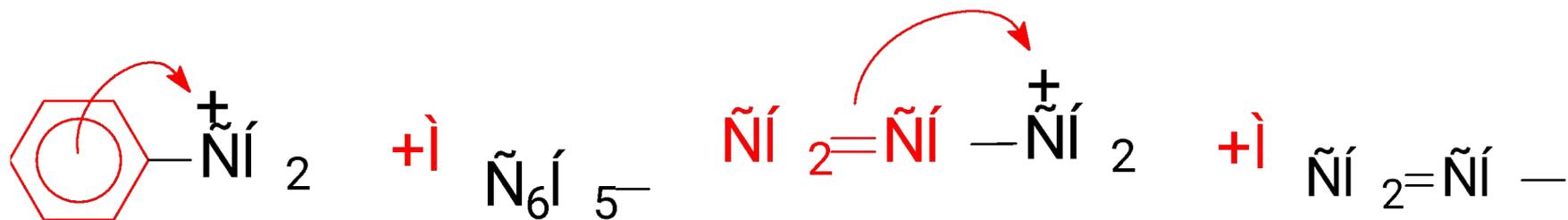


Yäëòðí í í û ä yô ô äëû çàì äñòèòäëé

çàì äñòèòäëé	I	M	ñî î òí î ø áí èä ì è I yô ô äëû ä ä ñî î ðyæáí í î é ñèñòài ä
äëëëëû (Alk)	+I	-	YÄ (+I)
-O <sup>-</sup>	+I	+M	YÄ (+I, +M)
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	-I	+M	YÄ (-I << +M)
-î í , -OAlk	-I	+M	YÄ (-I < +M)
ÄÄËÛ ÄÄÍ Û	-I	+M	YÄ èëè YÄ
-CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-I	± M	YÄ èëè YÄ
	-I	± M	YÄ èëè YÄ
-COOH	-I	-M	YÄ
	-I	-M	YÄ
-SO <sub>3</sub> H	-I	-M	YÄ
-NO <sub>2</sub>	-I	-M	YÄ

YÄ - yäëòðí í í äí í î ð, YÄ - yäëòðí í î äëöáí öí ð

# ± M-эффект



# Пространственное строение органических соединений

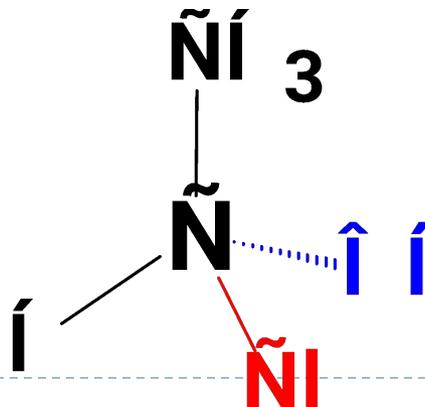
Ī đî ñòðàí ñòâáí í î á ñòđî áí èá ì î ëáêóëû - âçàèì í î á  
 ðàñîí î ëî æáí èá àòî ì î â è àòî ì í û õ ãđóí î â î đî ñòðàí ñòââ

(εϵϵ ρρρϖϖρουλ ! ρε ! ! ! ! ! η ε μρρρρ ρεϵ ε÷ρμεεο ρ ! ρ! ρε)

— òèì è÷áñêàÿ ñâÿçü ëáæèò â î ëî ñêî ñòè ÷áđòáæà

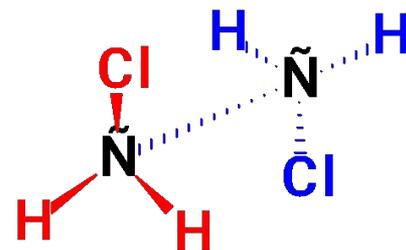
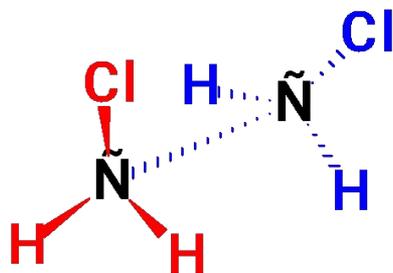
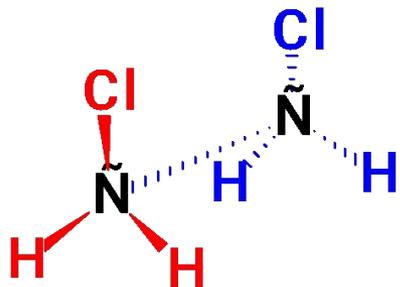
• òèì è÷áñêàÿ ñâÿçü óõî äèò çà î ëî ñêî ñòù í àçàä

• òèì è÷áñêàÿ ñâÿçü âû õî äèò èç î ëî ñêî ñòè âî áđâä



ÊÎ Í ÔÎ ÐÌ ÀÖÈÈ - ô î ðì û ì î ëåéóëû , î áðàçóp ù èãñÿ â  
 ðãçóëüòàòà âðàù áí èÿ î äí î é ÷ãñòè ì î ëåéóëû î óí î ñèòãëüí î  
 äðóãí é âî êðóã ñ-ñâÿçáé.

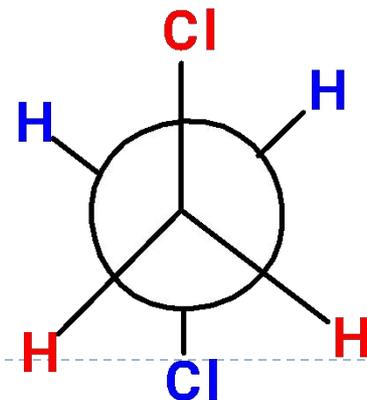
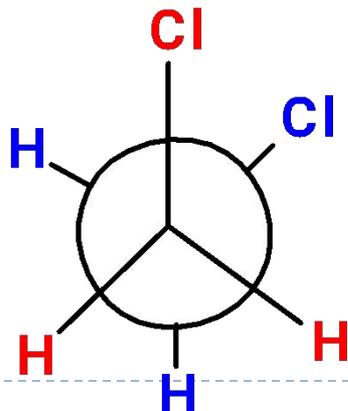
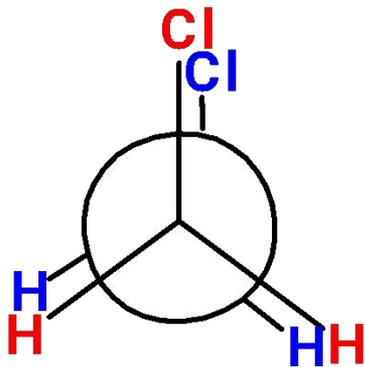
êî í î î ðì àöèè 1,2-äèöëî ðÿòáí à



çãñèî í áí í í àÿ  
 êî í î î ðì àöèÿ

çàòî ðì î æáí í û á êî í î î ðì àöèè  
 ñèî ø áí í àÿ (ã ð )  
 áí òè

Ô î ðì óëû Í ùð ì áí à



êî í ô è ã ó ð à ö è ÿ - ð à ñ ï î ë î æ á í è å à ò î ì î â è  
à ò î ì í û ò ã ð ó ï ï â ï ð î ñ ò ð à í ñ ò â å á å ç ó ÷ à ò à  
â î ç ì î æ í û ò ê î í ô î ð ì à ö è é

ï ð î ñ ò ð à í ñ ò â å í í û å è ç ì à ð û ( ñ ò å ð å î è ç ì à ð û )



**ý í à í ò è î ì à ð û**

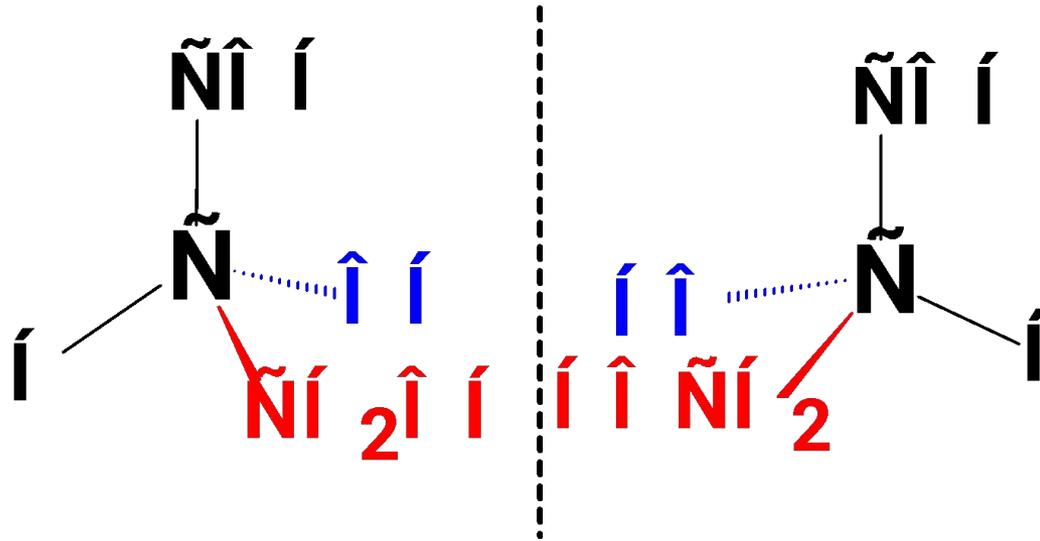
( ç å ð è à è ü í û å è ç ì à ð û  
è è è î ï ò è ÷ å ñ è è å à í ò è ï î ä û )

**ä è à ñ ò å ð å î ì à ð û**

( í å ç å ð è à è ü í û å è ç ì à ð û )



# ýí àí òèî ì áđû



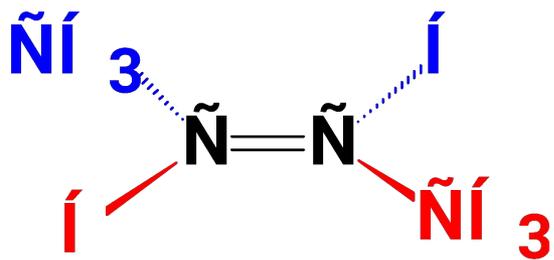
î ä è í à è î â û á ô è ç ÷ ã ñ è à è ò è ÷ ã ñ è à ñ â î é ñ ò à à  
 â î á û ÷ í û õ ó ñ è î â è ÿ õ, î ì ò è ÷ ã ñ è à è ò è à í û

Î ì ò è ÷ ã ñ è à è ò è à í î ñ ò ù - ñ î î ñ î á í î ñ ò ù â à ù ã ñ ò à à è ç ì á ÿ ò ù  
 ì è î ñ è î ñ ò ù ì î è ÿ ð è ç à ö è è ì è î ñ è î î è ÿ ð è ç ì â à í í î ã ñ â ò à.

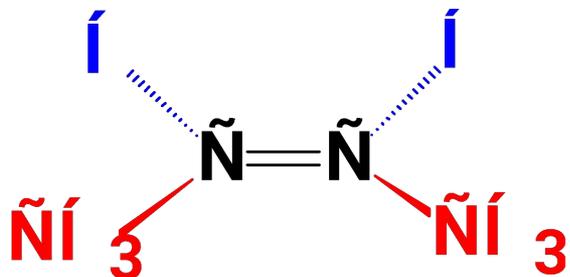
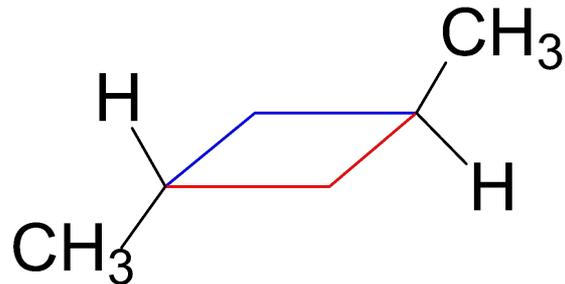
Ýí àí òèî ì áđû ì î â î ð à ÷ è â à ð ò ì è î ñ è î ñ ò ù ì î è ÿ ð è ç à ö è è  
 ñ â ò à í à ð à â í û é ó ã è â ì ð î ò è â î ì î è î æ í ì í à ì ð à â è á í è è  
 (+) - ì ð à â î â ð à ù à ð ù è à (-) - è â â î â ð à ù à ð ù è à



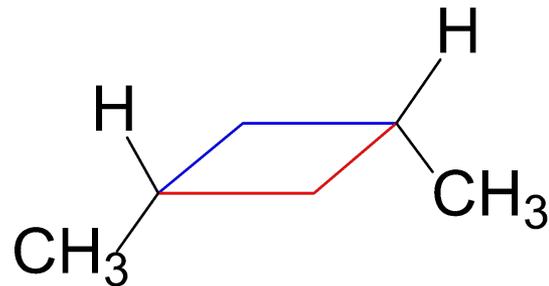
# äèàñòåđâî ì åđû



ò đàí ñ



ö èñ



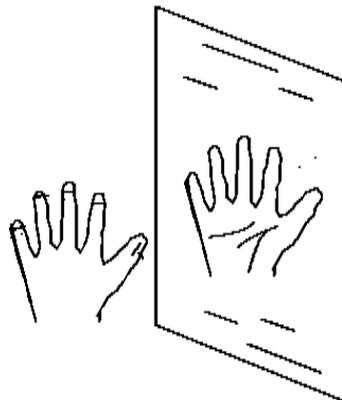
π-диастереомеры

σ-диастереомеры

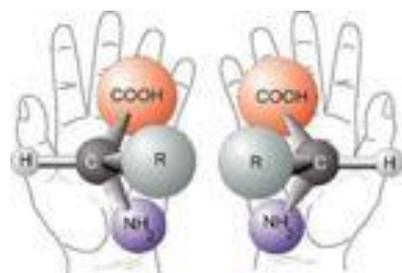
đàçèè÷í û á ô èçè÷añêèá è òèì è÷añêèá ñâî éñòâà  
 â î áû ÷í û ò óñêî âèÿõ, î ï òè÷añêè í àèèòèâí û



**хиральность – свойство объекта не быть идентичным своему зеркальному отображению**

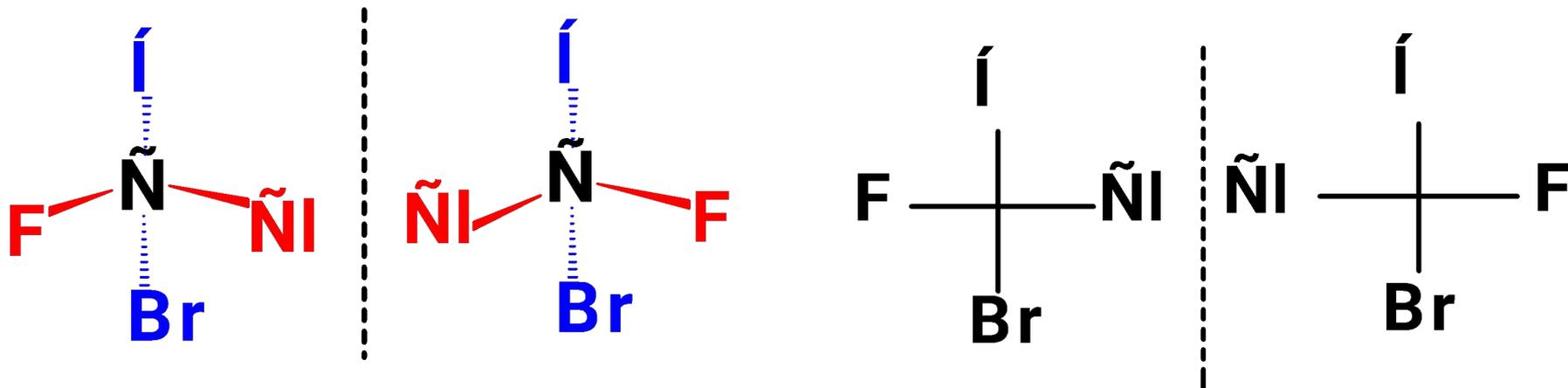


**асимметрический атом углерода — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями**



ñòǎđâí òèì è÷ǎñêèǎ ô î ðì óëû

ô î ðì óëû Ô èø ǎđà



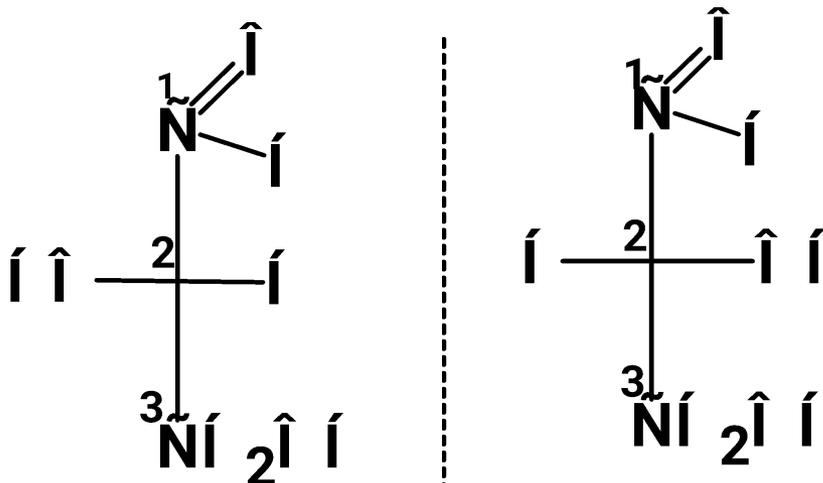
Kàæäàÿ ì ǎđǎñòàí î âêè äâóõ çàì ǎñòèòǎëǎé â ô î ðì óëǎ Ô èø ǎđà èçì ǎí ÿǎò êî í ô èǎóđàöèð ì î èǎêóëû í à ì ðî òèâî î î èî æí óð .

İ î âî ðî ò ô î ðì óëû Ô èø ǎđà â î èî ñêî ñòè ÷ǎđòǎæà í à 90î èçì ǎí ÿǎò êî í ô èǎóđàöèð ì î èǎêóëû í à ì ðî òèâî î î èî æí óð .



# Î ï đăăăëáí èå D - èëè L - êî í ô èãóđàöèè:

1. Ñî ñòàâèòü ô î ðì óëó Ô èø åđà òàê, ÷òî áû óãëåđî áí àÿ öâî ü ðàñî î èàãæàñü ñâåđóó áí èç.

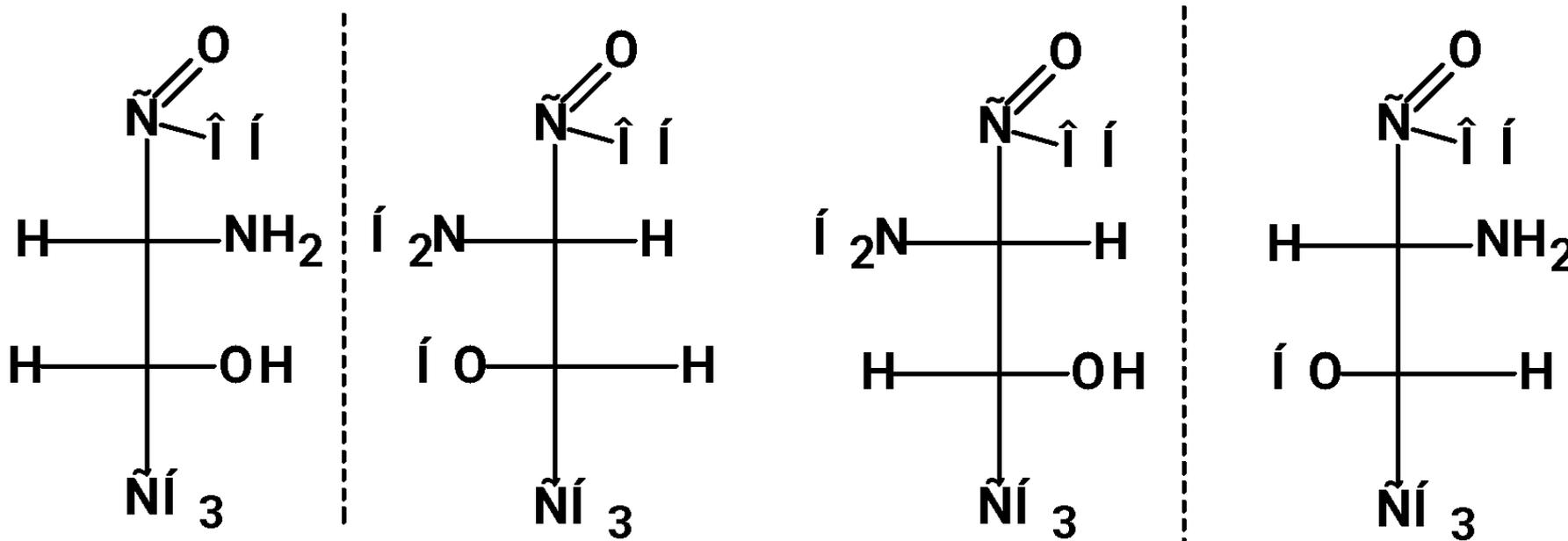


2. Ññèè ô óí êöèî í àëüí àÿ ãđóí î à ó àñèì ì àòđè÷ãñêî ãñ àòî ì à óãëåđî äà î èàæåòñÿ ñëååà - òî ýòî L - èçî ì åđ, à ãñèè ñî đàåà - òî ýòî D - èçî ì åđ.

L - ãëèöåđèí î âû é àëüååãèä  
 D - ãëèöåđèí î âû é àëüååãèä



Æñëè â ì î ëâéóëâ **n** àñèì ì àòðè÷âñêèõ àòì ì î â óãëâðì äà, òì äëÿ  
 í ââ ñòù âñòâóâò **2<sup>n</sup>** ì ðì ñòðâì ñòââí í ù õ èçì ì âðì â, â òì ì ÷èñëâ  
**2<sup>n</sup>/2** ì àð ýí àí òèì ì âðì â.



ýí àí òèì ì âðì

ýí àí òèì ì âðì

σ-äèâñòâðâì ì âðì



# Кислотность и основность органических соединений

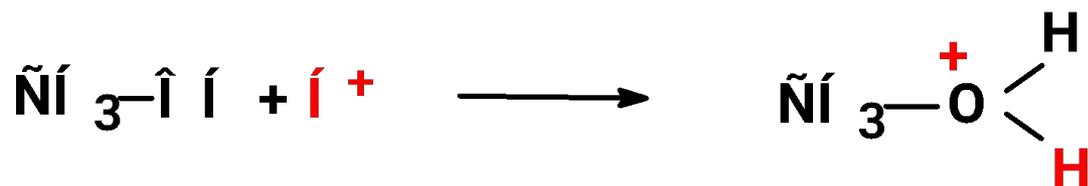
**Энеи** - и еаеоеа еее еи í , нии нии аи û а и оааоуи и ди ои í (í<sup>+</sup>)



**еенеи**

**нии дйааи û а  
и нии ааи еу**

**И нии ааи еа** - и еаеоеа еее еи í , нии нии аи û а и енеи ааеи еоуи и ди ои í



**и нии ааи еу**

**нии дйааи û а  
еенеи**



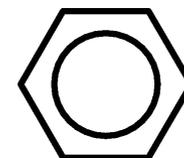
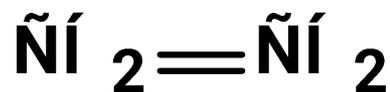
# Типы органических кислот и оснований

Органические кислоты:



Organic bases:

**Alkenes**

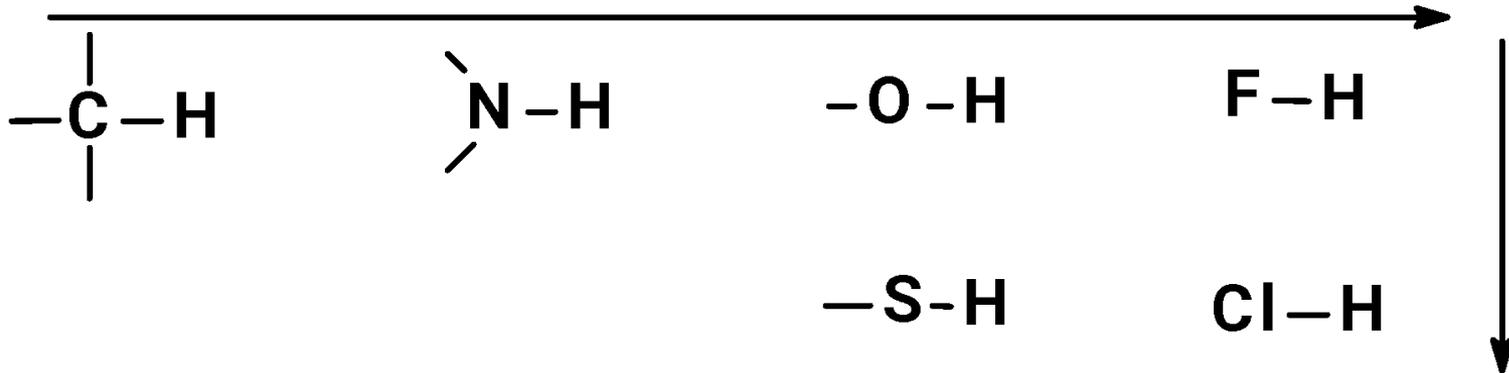


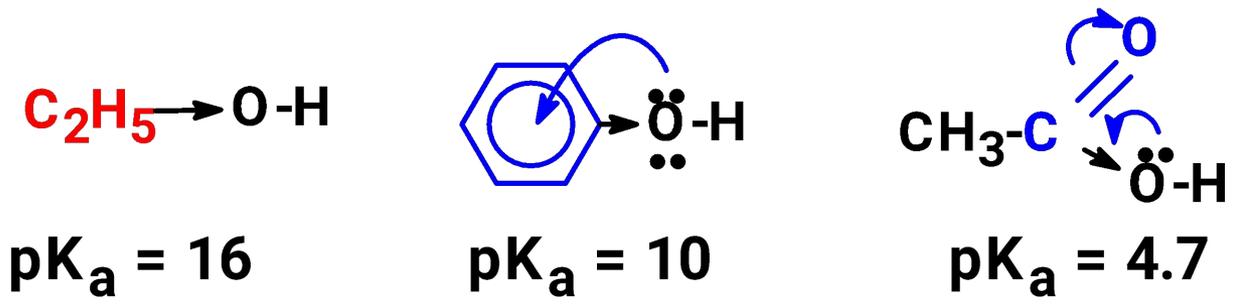
**Aldehydes**



**êèñëî òí î ñòü - ñî î ñî áí î ñòü î òä àâ àòü ï ðî òí í**

óñèëáí èá êèñëî òí û ò ñâî éñòâ

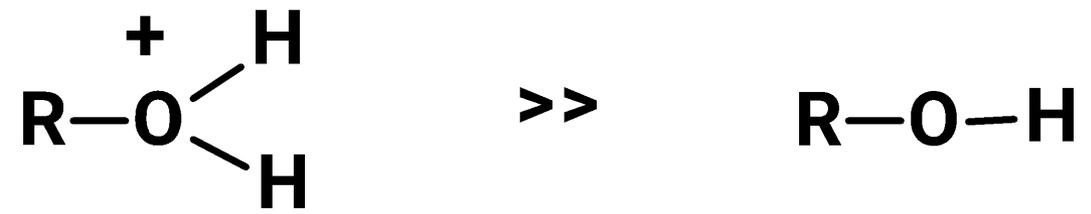
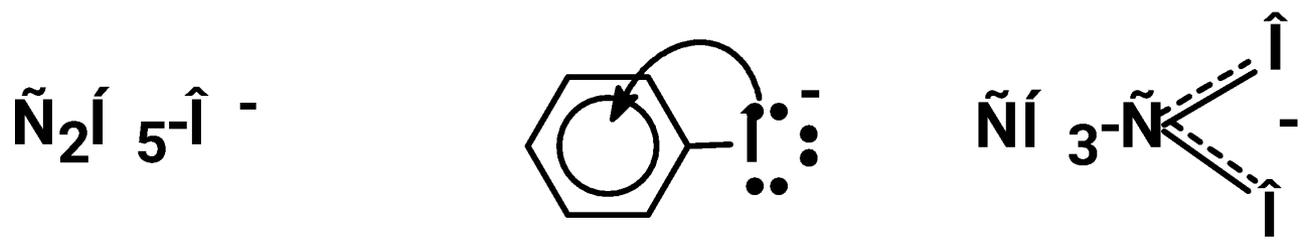




óâãèè÷áí èå èèñëî òí î ñòè

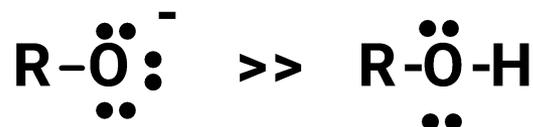
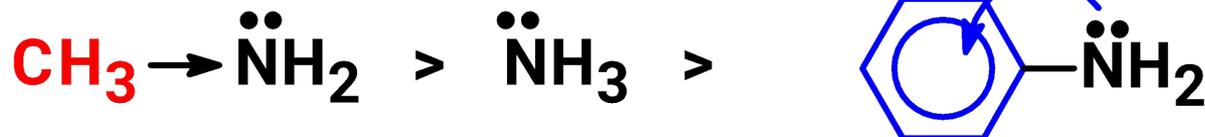
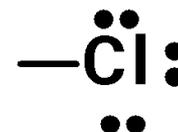
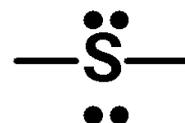
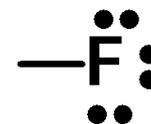
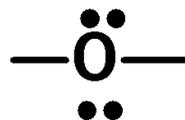


óâãèè÷áí èå óñòí é÷èâî ñòè àí èî í à



î ñí î âí î ñòù - ñî î ñî áí î ñòù ì ðèí èì àòù ì ðî òí í

óââèè÷áí èá î ñí î âí î ñèè



# Реакционная способность органических соединений.

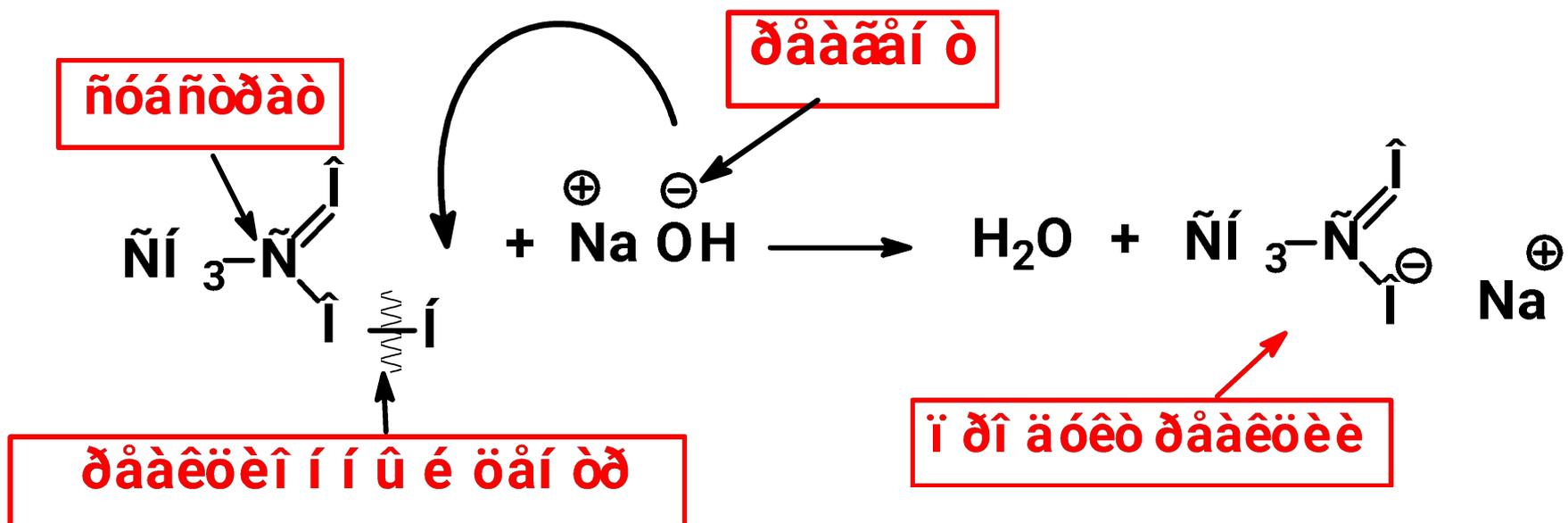
## Некоторые термины и определения

**Реакционная способность** – способность вещества вступать в ту или иную химическую реакцию и реагировать с большей или меньшей легкостью.

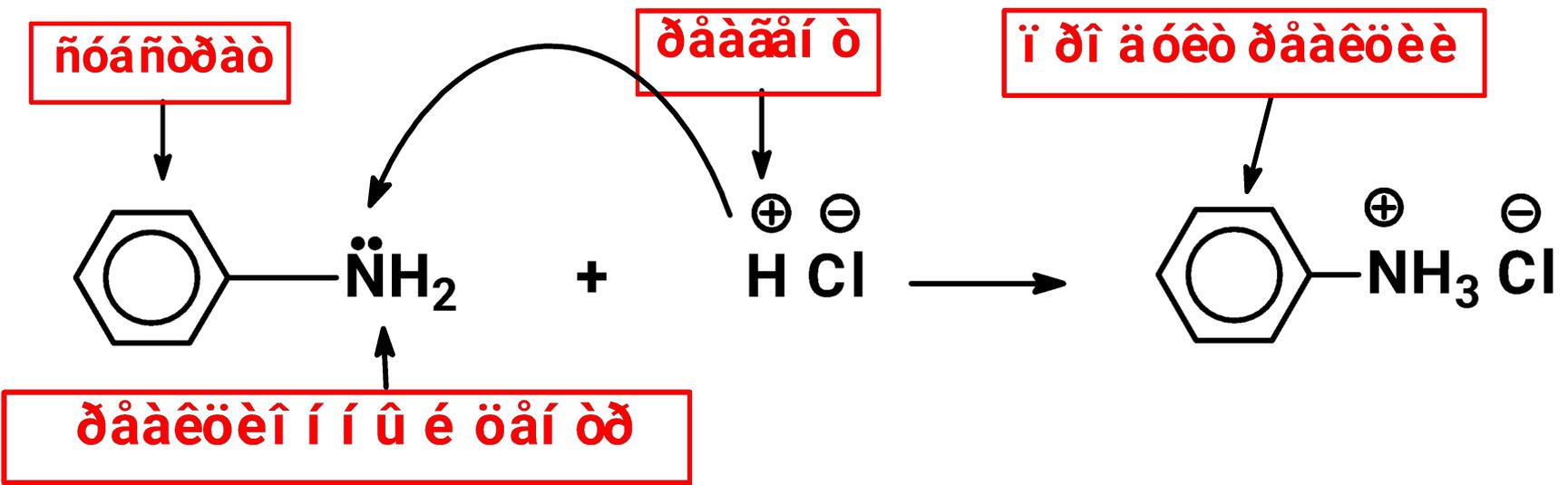
**Реакционный центр** – атом или группа атомов в молекуле, непосредственно участвующие в химической реакции.

**Субстрат** – вещество, подвергающееся изменениям в результате химической реакции.

**Реагент** – его партнер..



*реакционный центр кислотный, реагент основный*



## Типы реагентов

### Кислотные реагенты (кислоты) –

доноры протона по отношению к реакционному партнеру — частично или нацело ионизированные в водных растворах нейтральные молекулы ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) или положительно заряженные частицы ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

### Основные реагенты (основания) –

акцепторы протона по отношению к реакционному партнеру; отрывают протон от кислотного центра — отрицательно заряженные частицы ( $\text{B}^-$  —  $\text{HO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) и нейтральные молекулы ( $\text{B}$  —  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )

## Нуклеофильные реагенты (нуклеофилы) –

частицы, образующие новую ковалентную связь за счет своей электронной пары;

– обладают повышенной электронной плотностью, взаимодействуют с любым атомом (кроме водорода), несущим частичный или полный положительный заряд;

– **нуклеофил** заряжен отрицательно или имеет неподеленную пару электронов или  $\pi$ -связь.

**Nu** или **Nu<sup>-</sup>** –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{R}_3\text{C}^-$  (карбоанион),  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$

## Электрофильные реагенты (электрофилы) –

частицы, образующие новую ковалентную связь за счет пары электронов партнера;

– имеют недостаток электронов;

– взаимодействуют с реакционным центром партнера с повышенной электронной плотностью;

– имеют атом, несущий частичный или полный положительный заряд или обладают вакантной орбиталью.

**E** или **E<sup>+</sup>** –  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{R}_3\text{C}^+$  (карбокатион),  $\text{RC}(\text{O})^+$ ,  $\text{C}^{\delta+}=\overset{\delta-}{\text{O}}$

□ **Радикальные реагенты (радикалы)** –

свободные атомы или частицы с неспаренным электроном.

**R<sup>•</sup>** — Cl<sup>•</sup>, Br<sup>•</sup>, HOO<sup>•</sup>, R<sup>•</sup>, <sup>•</sup>O—O<sup>•</sup> (бирадикал)

□ **Окислители** –

нейтральные молекулы или ионы, принимающие электроны или атомы водорода от органического субстрата. **[O]** (или **Ox**) — O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>, органические окислители

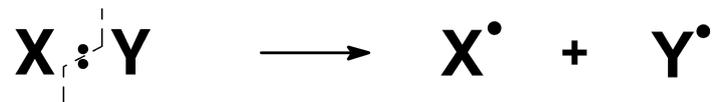
□ **Восстановители** –

нейтральные молекулы или ионы, отдающие электроны или атомы водорода органическому субстрату.

**[H]** (или **Red**) — H<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, H<sup>-</sup>, органические восстановители

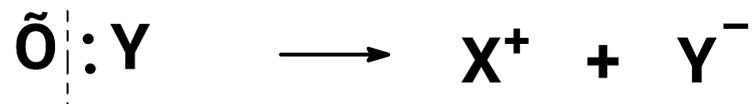
# Способы разрыва ковалентной связи

## 1. Гомолитический (свободнорадикальный)



- ❖ образующиеся активные промежуточные частицы – свободные радикалы

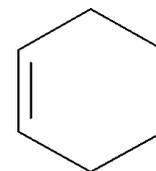
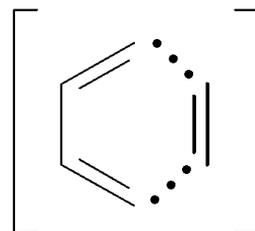
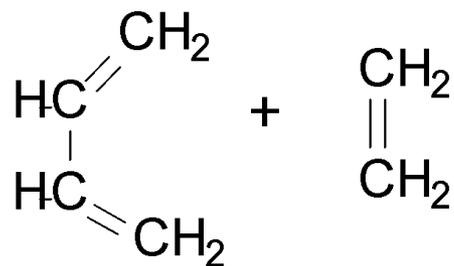
## 2. Гетеролитический (ионный)



- ❖ образующиеся активные органические промежуточные частицы
  - **карбокатионы** (положительный заряд на атоме С) или
  - **карбоанионы** (отрицательный заряд на атоме углерода).



## (в) Согласованные (синхронные) реакции



бутадиен-1,3 этилен

переходное  
состояние

циклогексен

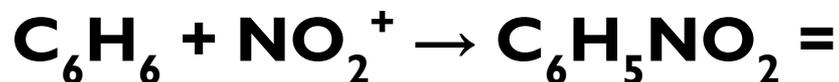
❖ Для согласованных реакций теряют смысл понятия реагента и субстрата.

## 2. По типу реагента

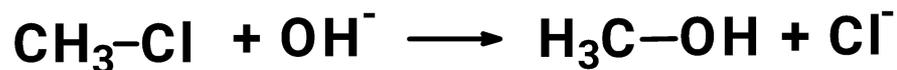
– радикальные (**R**);



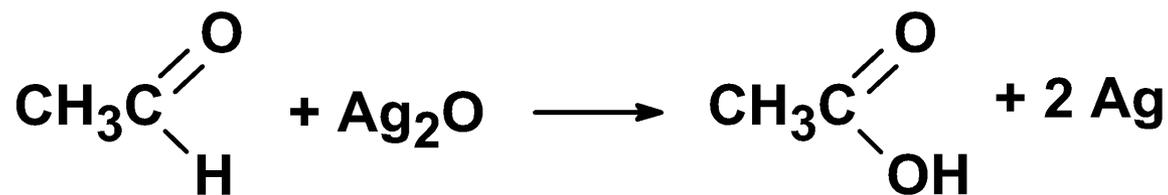
– электрофильные (**E**);



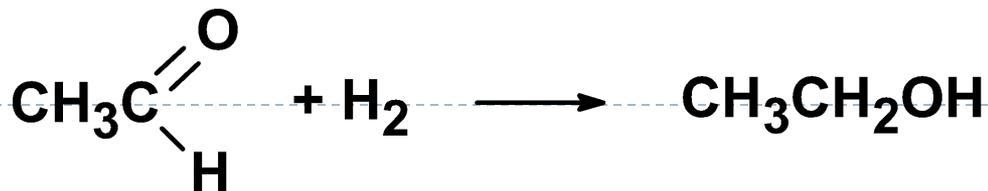
– нуклеофильные (**N**);



– окислительные [**O**]

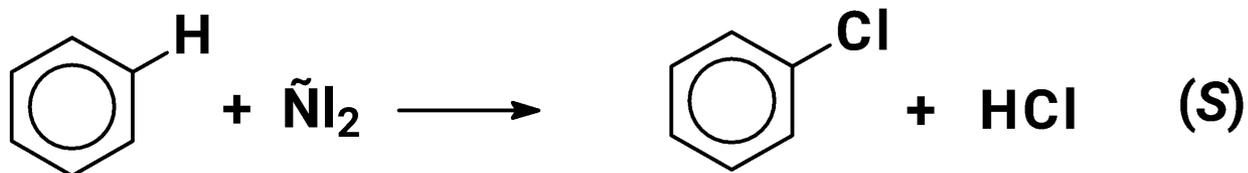


– восстановительные [**H**]

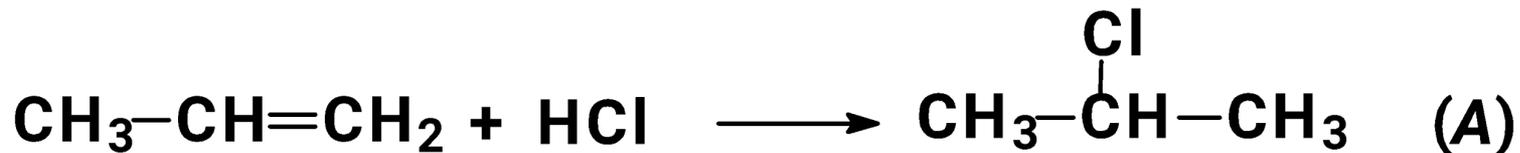


### 3. По направлению (конечному результату)

– реакции замещения (**S**)



– реакции присоединения (**A**)



– реакции отщепления или элиминирования (**E**)



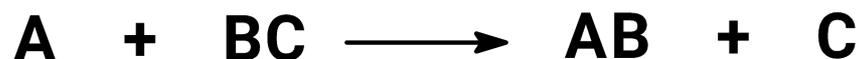
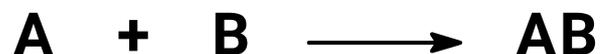


#### 4. По числу молекул (частиц), участвующих в стадии, определяющей общую скорость реакции

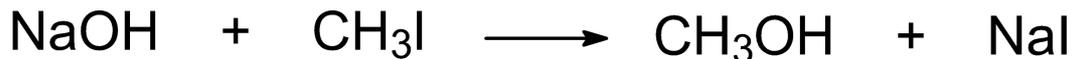
– мономолекулярные (диссоциативные)



– бимолекулярные (ассоциативные)

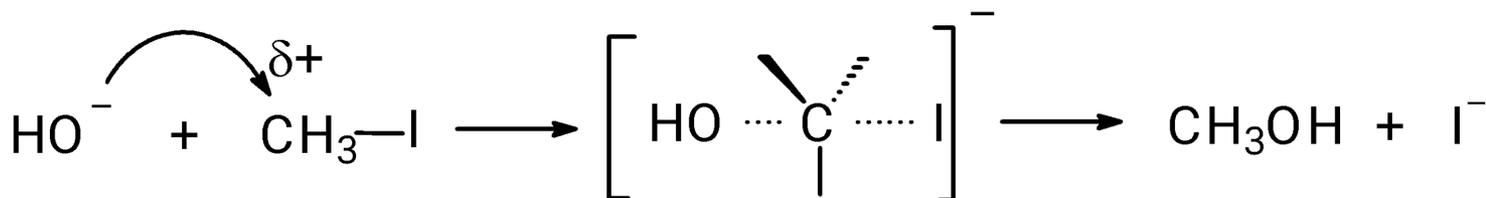


#### *Сочетание классификационных признаков*



метилиодид

метанол



ассоциативный механизм  $S_N2$

## Понятие о механизме реакции

### **Механизм реакции** –

- детальное описание процесса, в результате которого исходные вещества превращаются в конечные продукты.
- детальное описание всех стадий реакции

### **Включает:**

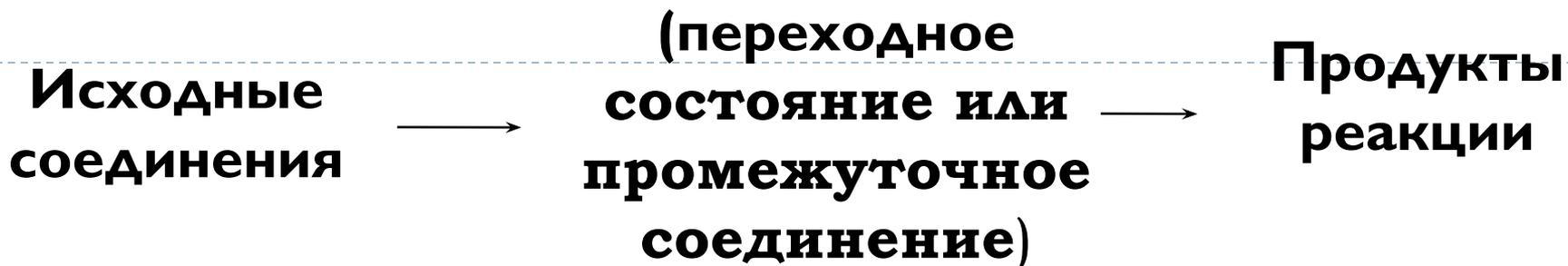
- (1) элементарные стадии реакции;
- (2) способ разрыва и образования связей на каждой стадии.

### **Согласуется с:**

- (3) стереохимией процесса – пространственным строением исходных продуктов, переходных состояний, промежуточно образующихся частиц и продуктов реакции;
- (4) кинетическими закономерностями процесса;
- (5) термодинамикой процесса.



# Механизм реакции



Активные промежуточные частицы:



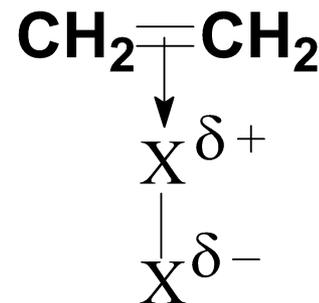
Радикал  
 $\text{R}^\cdot$



Карбоанион  
 $\text{R}^-$



Карбокатион  
 $\text{R}^+$



$\pi$ -комплекс

# Факторы, определяющие реакционную способность органического соединения

(статические и динамические)

Статические факторы  
(молекула в нереагирующем состоянии)

*электронный*

распределение электронной плотности в молекуле (электроотрицательность атомов, входящих в молекулу, электронные эффекты заместителей, наличие сопряженных и ароматических фрагментов).

*пространственный*

пространственная доступность реакционного центра молекулы.

## Динамические факторы

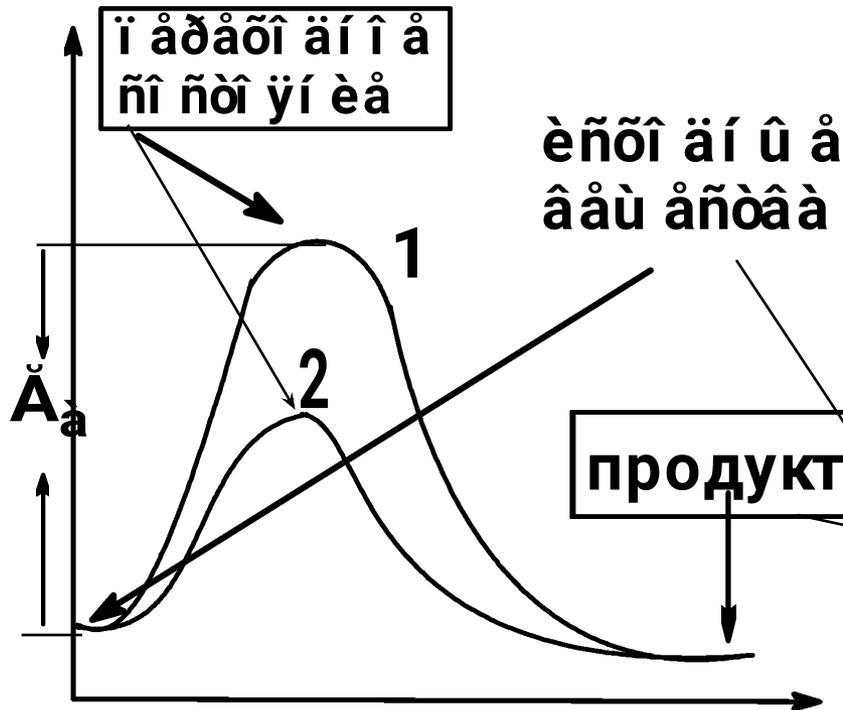
- ❖ Включают оценку энергии *промежуточных частиц* или *переходного состояния*.
- ❖ Чем больше возможностей для *делокализации* (рассредоточения) электронной плотности в *промежуточной частице* (свободном радикале, катионе, анионе, π-комплексе), или в *переходном состоянии*, тем более они устойчивы (стабильны), тем ниже их энергия и тем легче идет реакция.

# Энергетические диаграммы

$\text{YI } \text{ã} \text{ ð } \text{ã} \text{ ò } \text{è} \text{ ÷ } \text{ã} \text{ ñ } \text{ è } \text{ à } \text{ ÿ } \text{ ä } \text{ è } \text{ à } \text{ ã } \text{ ð } \text{ à } \text{ ì } \text{ à}$   
 $\text{î } \text{ ä } \text{ î } \text{ ñ } \text{ ò } \text{ ä } \text{ è } \text{ é } \text{ î } \text{ é } \text{ ð } \text{ ä } \text{ è } \text{ ö } \text{ è } \text{ è}$

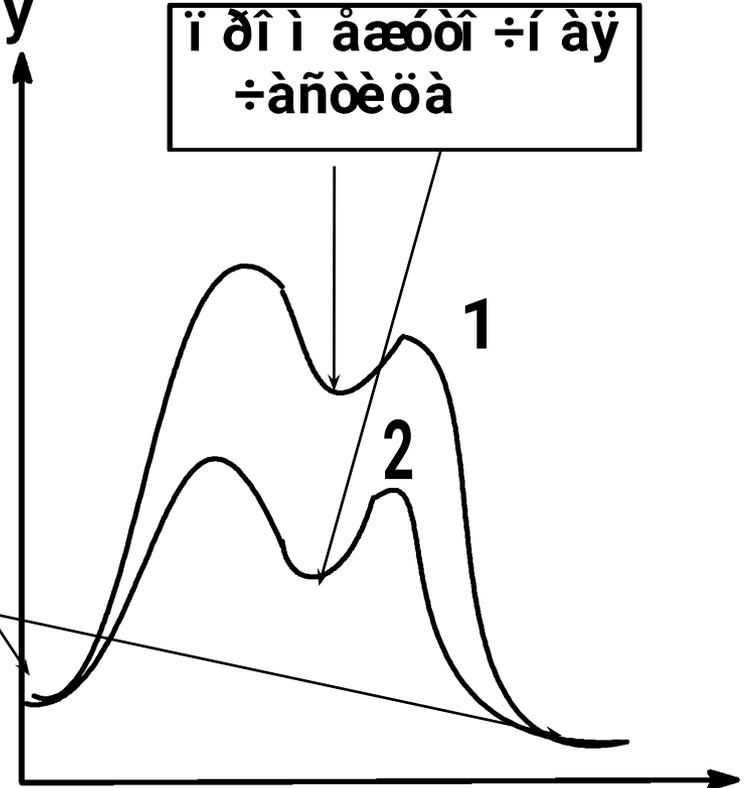
$\text{YI } \text{ã} \text{ ð } \text{ã} \text{ ò } \text{è} \text{ ÷ } \text{ã} \text{ ñ } \text{ è } \text{ à } \text{ ÿ } \text{ ä } \text{ è } \text{ à } \text{ ã } \text{ ð } \text{ à } \text{ ì } \text{ à}$   
 $\text{ä } \text{ ä } \text{ ó } \text{ ñ } \text{ ò } \text{ ä } \text{ è } \text{ é } \text{ î } \text{ é } \text{ ð } \text{ ä } \text{ è } \text{ ö } \text{ è } \text{ è}$

$\text{YI } \text{ã} \text{ ð } \text{ã} \text{ è } \text{ ÿ}$



$\text{è } \text{ î } \text{ ä } \text{ è } \text{ é } \text{ à } \text{ ò } \text{ ä } \text{ ð } \text{ ä } \text{ è } \text{ ö } \text{ è } \text{ è}$

$\text{YI } \text{ã} \text{ ð } \text{ã} \text{ è } \text{ ÿ}$



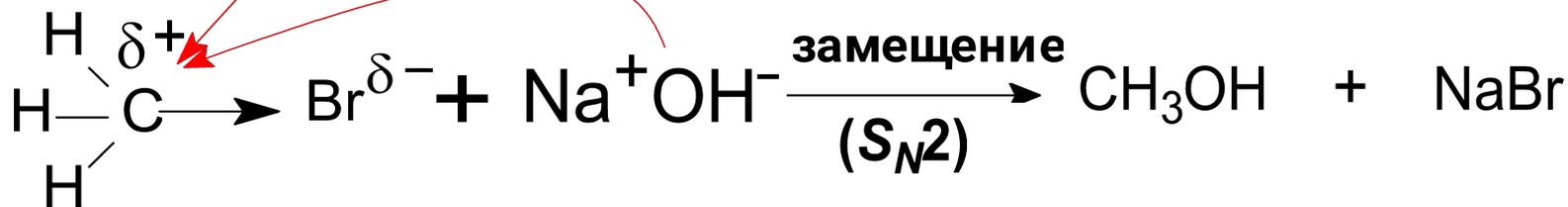
$\text{è } \text{ î } \text{ ä } \text{ è } \text{ é } \text{ à } \text{ ò } \text{ ä } \text{ ð } \text{ ä } \text{ è } \text{ ö } \text{ è } \text{ è}$

реакции (2) протекают быстрее и легче, чем реакции (1)

# Влияние совокупности различных факторов на направление реакции

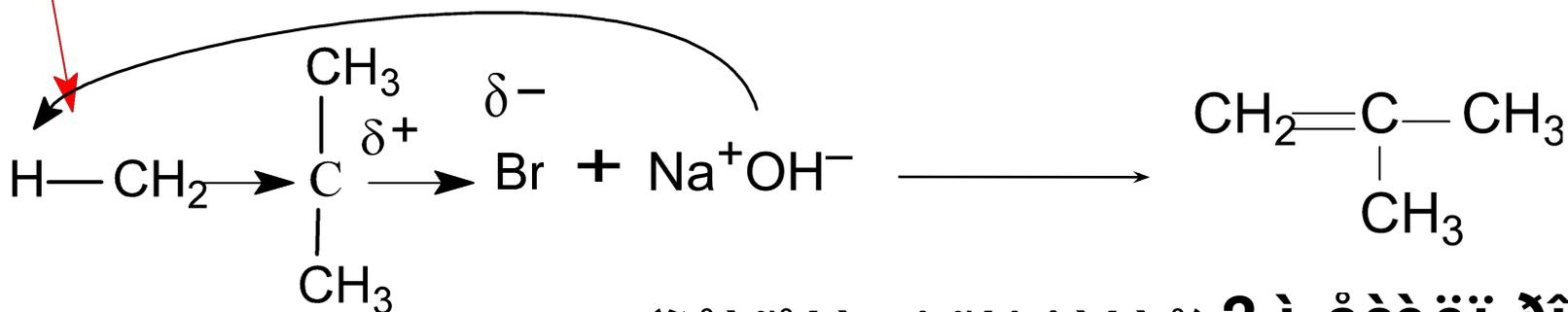
Электрофильный центр

í óëëâî ô èëüí àÿ  
àòàèà



Èèñëî òí ù é öâí òð

àòàèà î ñí î âàí èâ



ò ðâò -áóòèëáðî ì èä (ðâàãâí ò - î ñí î âàí èâ) 2-ì àòèëï ðî ì áí (ñóáñòðàò)