



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

ХИМИЯ

Лекция 4

2013/14 уч. год

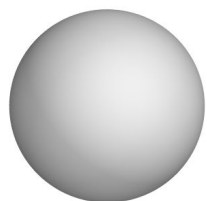
Часть 2. Органическая химия.

Лекцию читает профессор Белавин Иван Юрьевич

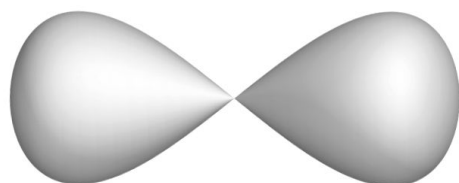


Электронное строение органических соединений

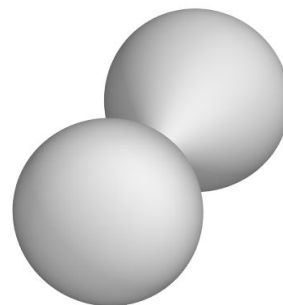
Атомные орбитали элементов второго периода



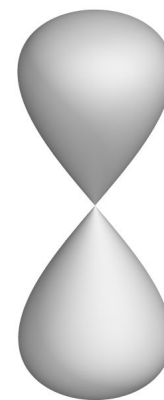
s



p_x



p_y



p_z

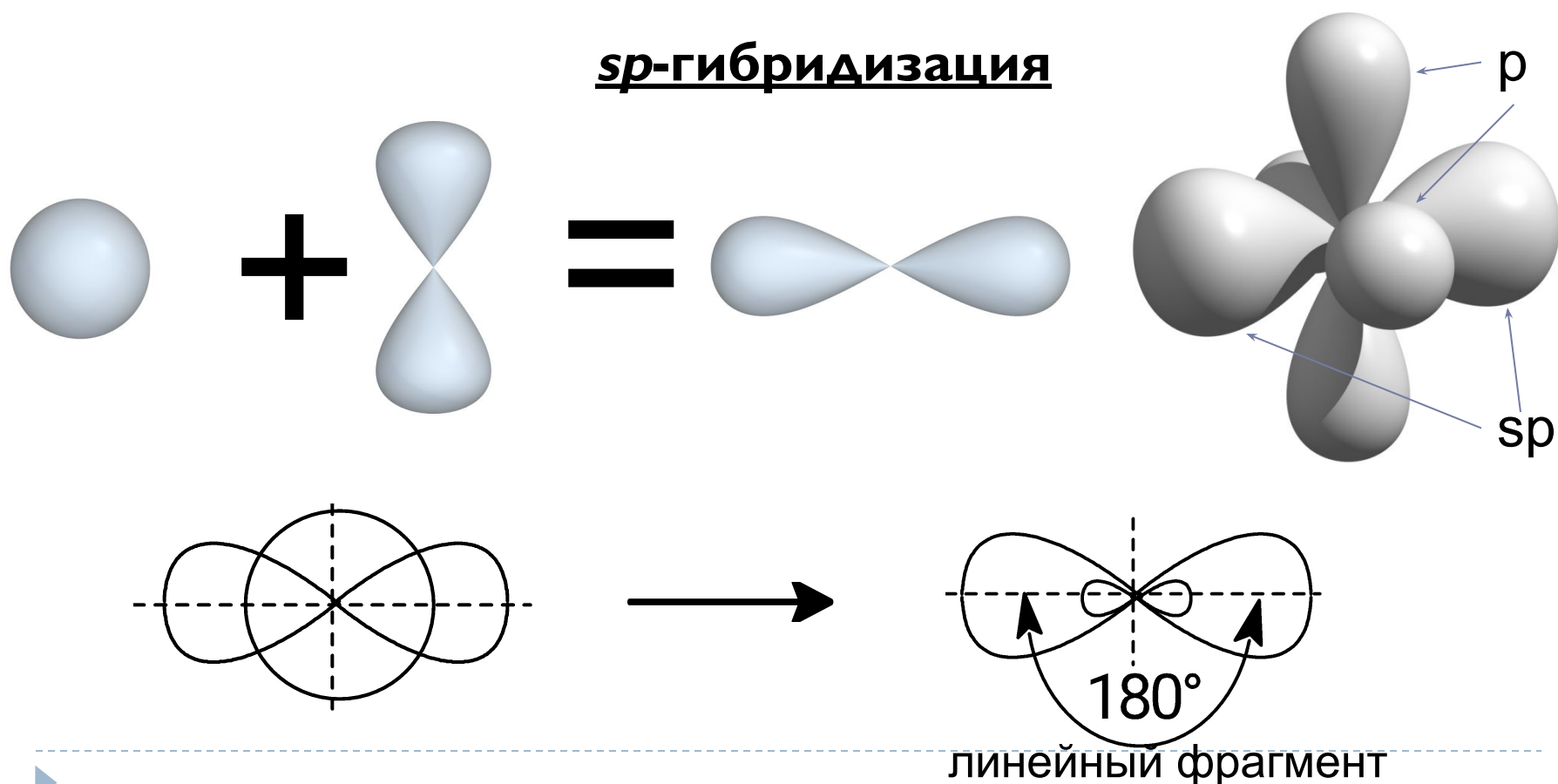
Электронная орбиталь —

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

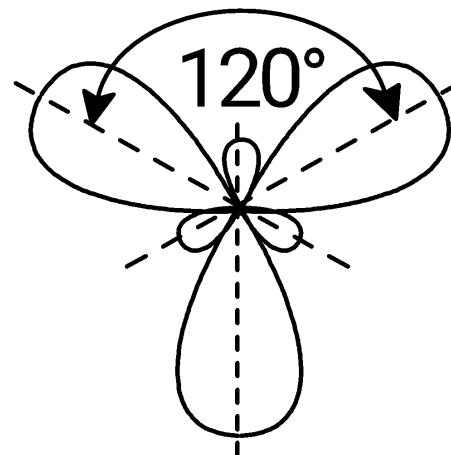
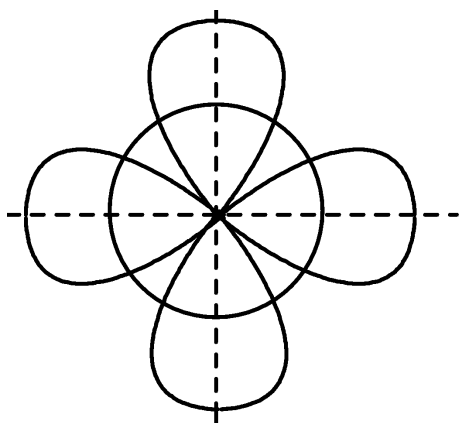
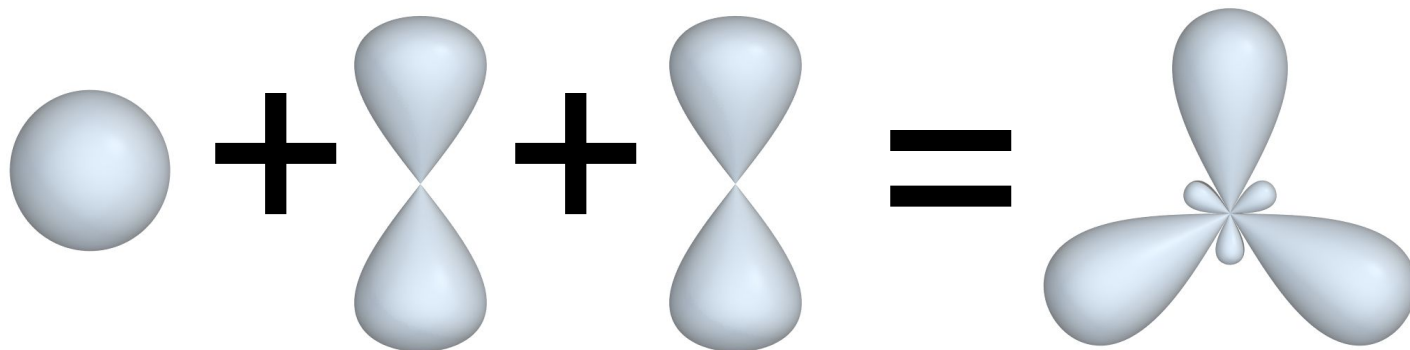


Гибридизация —

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



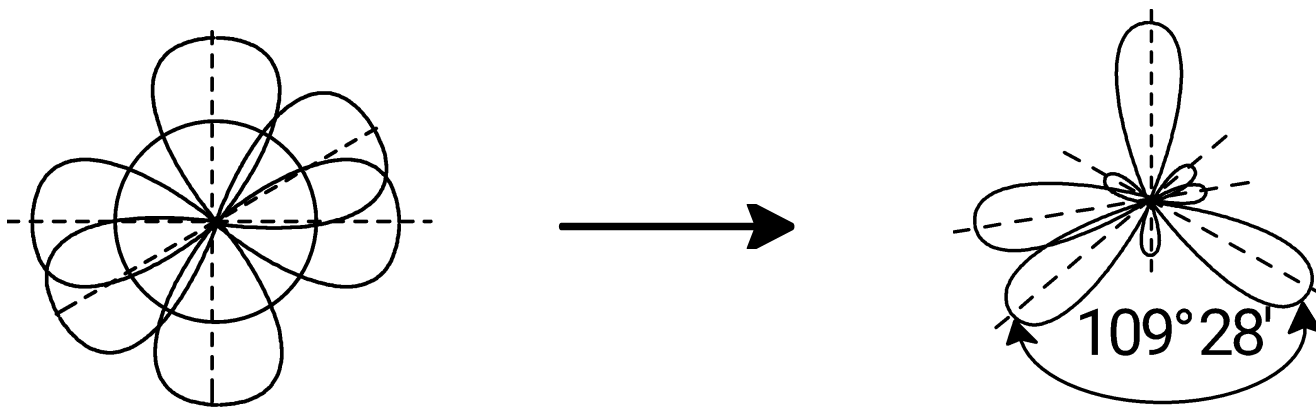
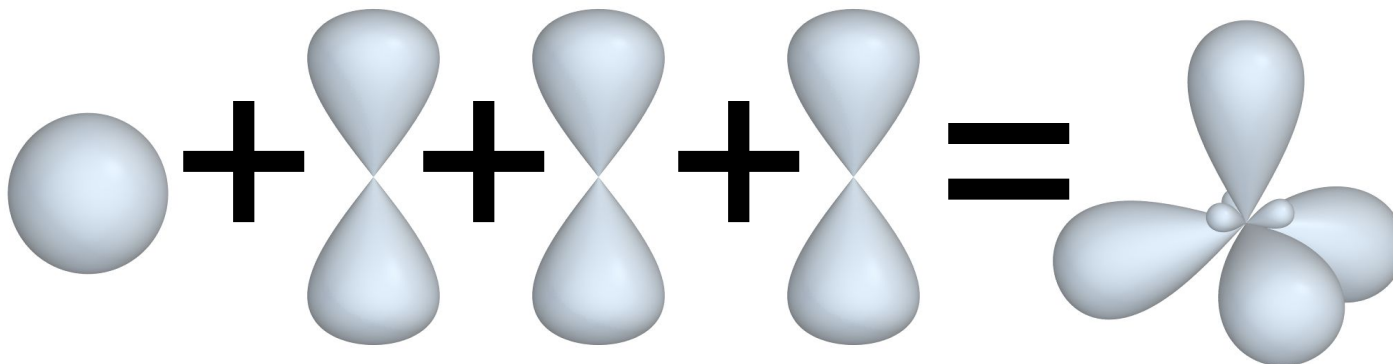
sp^2 -гибридизация



плоский фрагмент



sp^3 -
гибридизация



тетраэдрический фрагмент

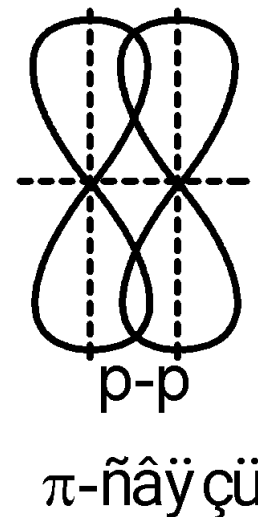
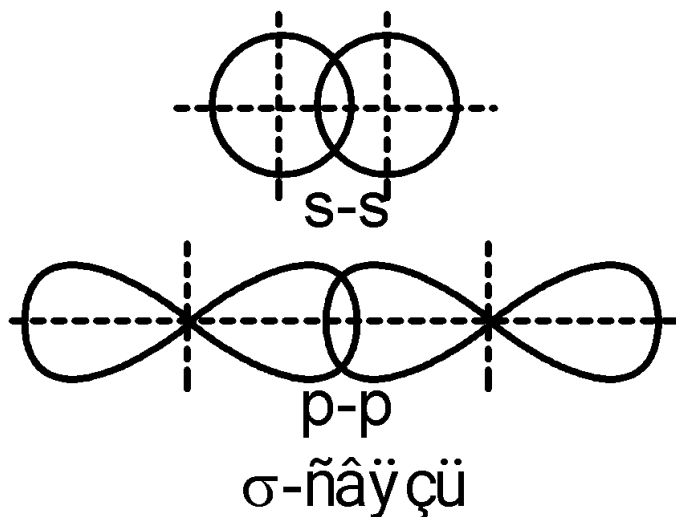


Химические связи атома углерода

σ- и π- Связи

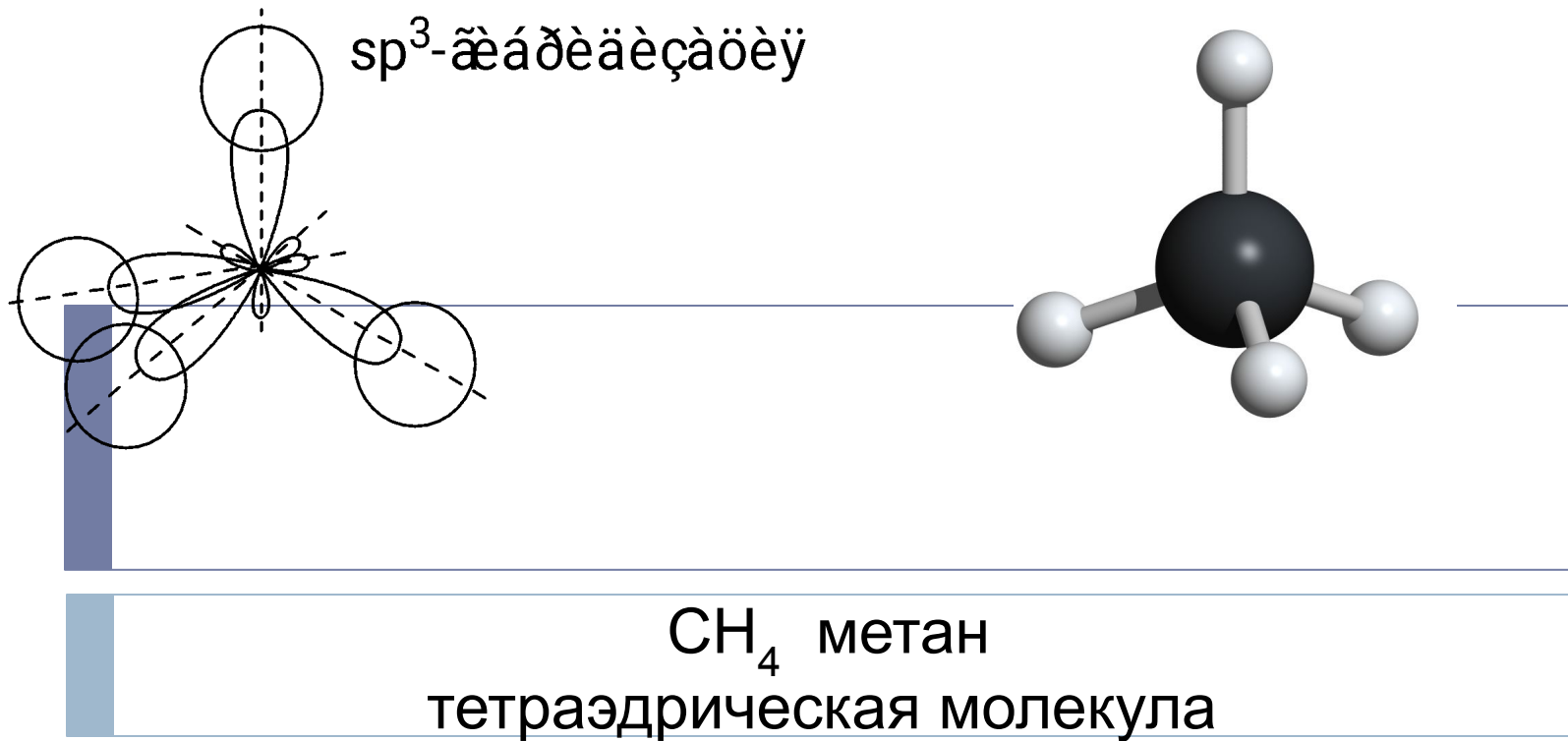
σ-Связь — ковалентная связь, образованная при перекрывании АО с максимумом перекрывания на прямой (оси), соединяющей ядра атомов.

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

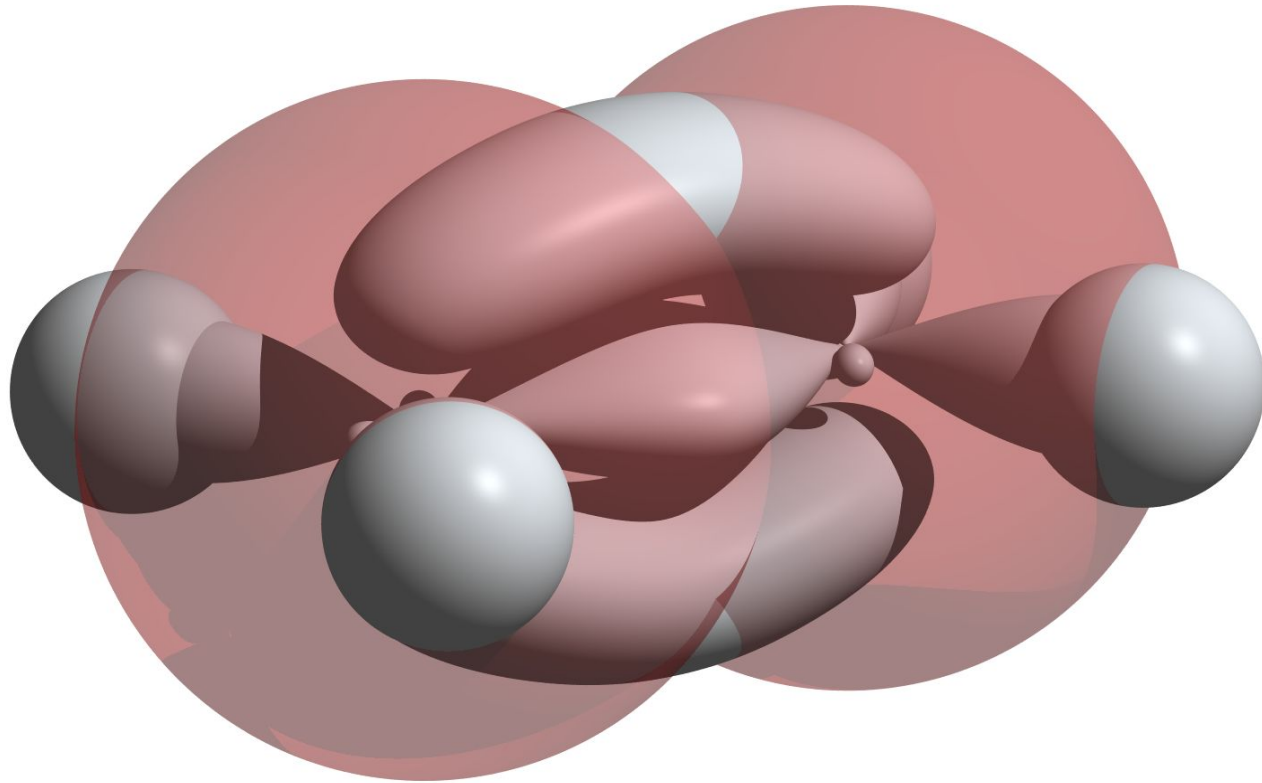


Атом углерода образует σ -связи только гибридными орбиталями.

Одинарная связь — σ -связь



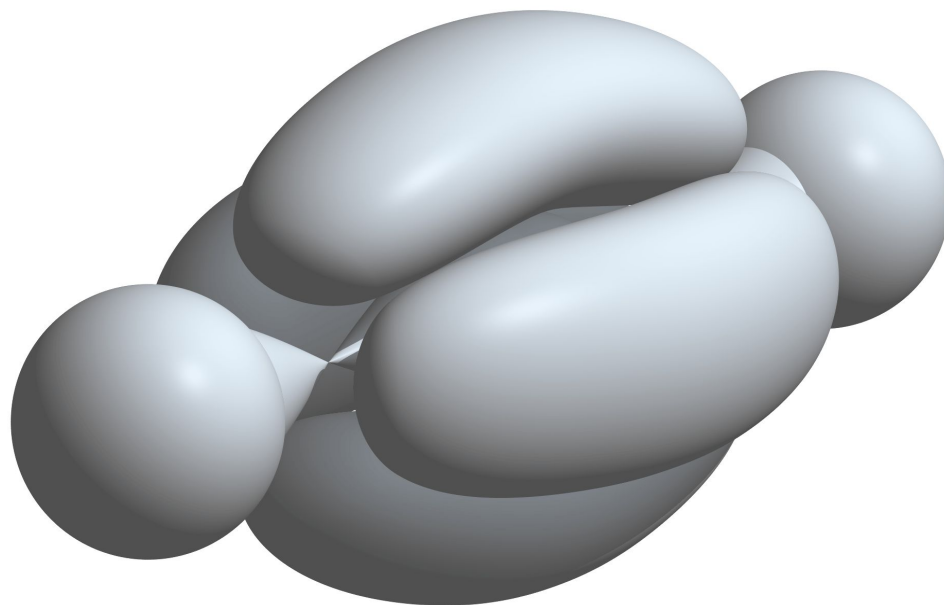
Двойная связь — сочетание σ - и π -связей



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



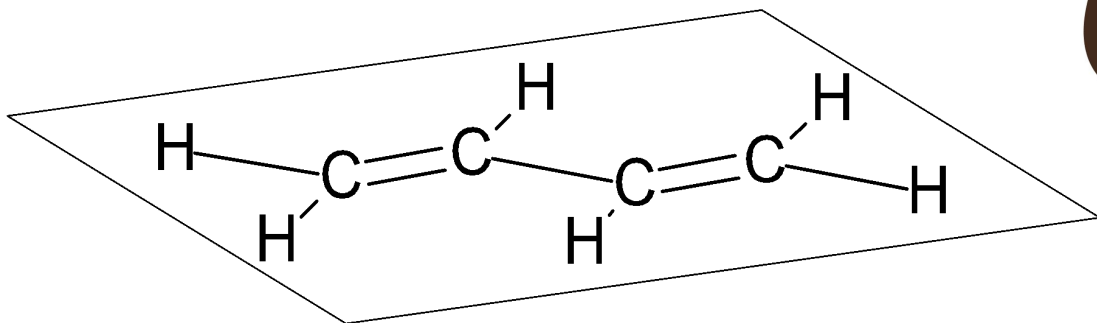
Тройная связь — сочетание одной σ - и двух π -связей



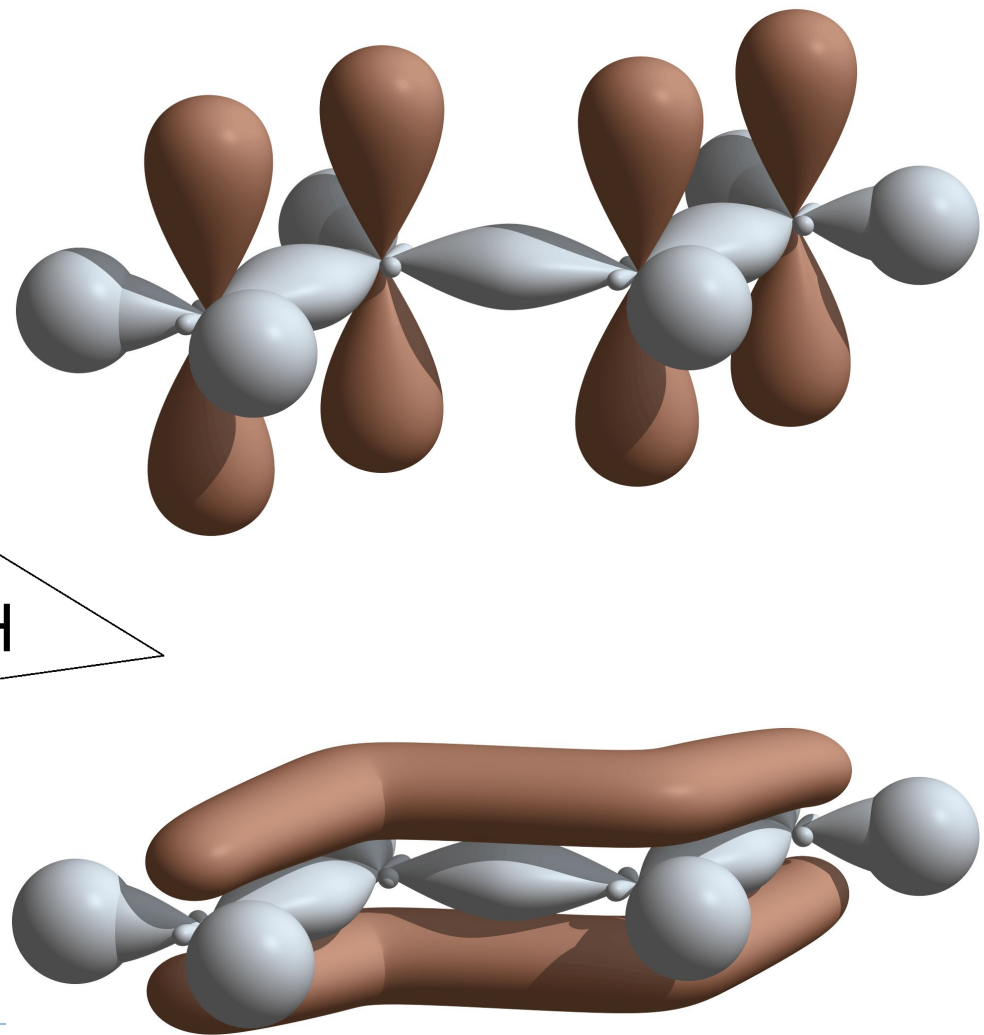
$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (молекула линейная)



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



π, π -
сопряжение

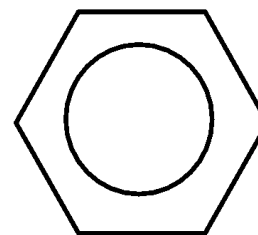
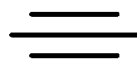
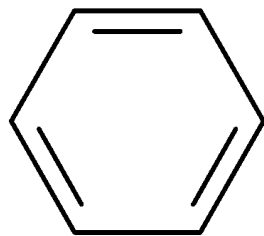


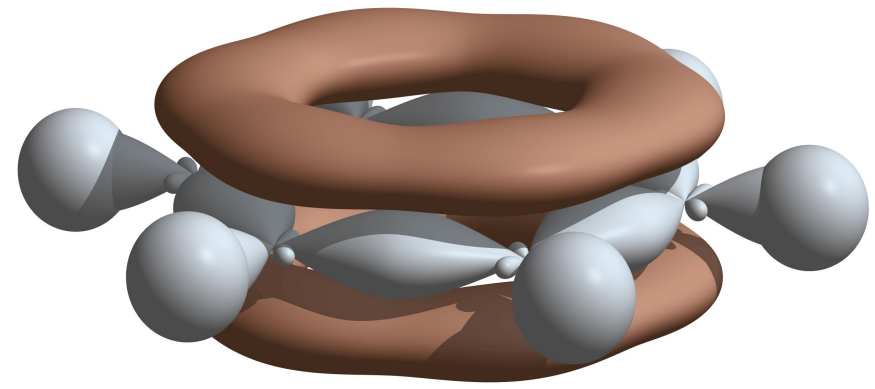
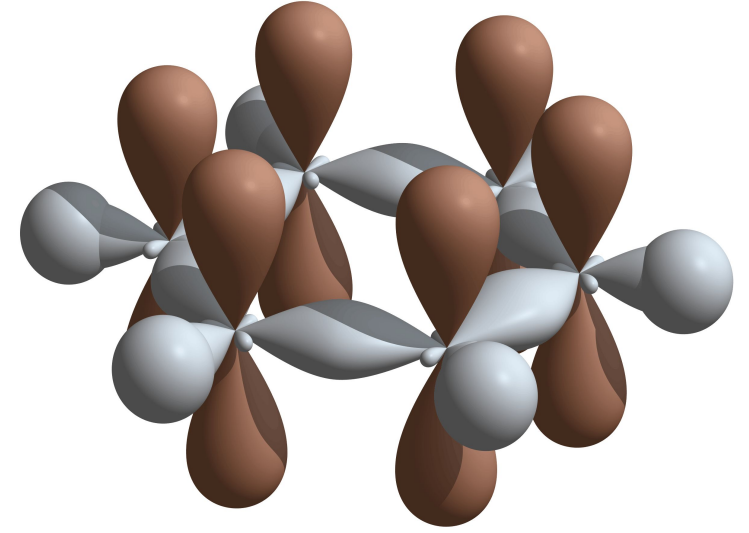
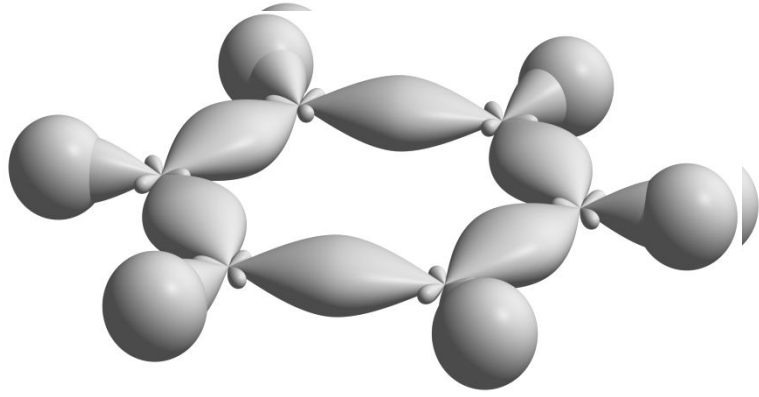
Ароматичность

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

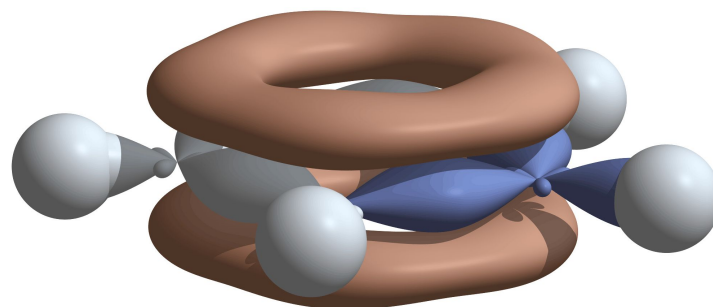
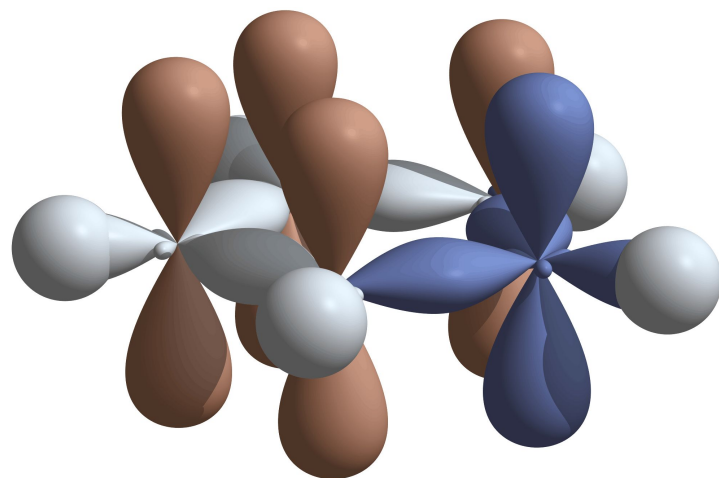
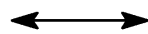
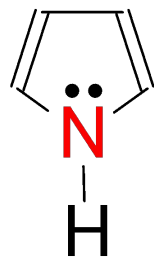
$$4n + 2 = 6 \quad (n = 1)$$

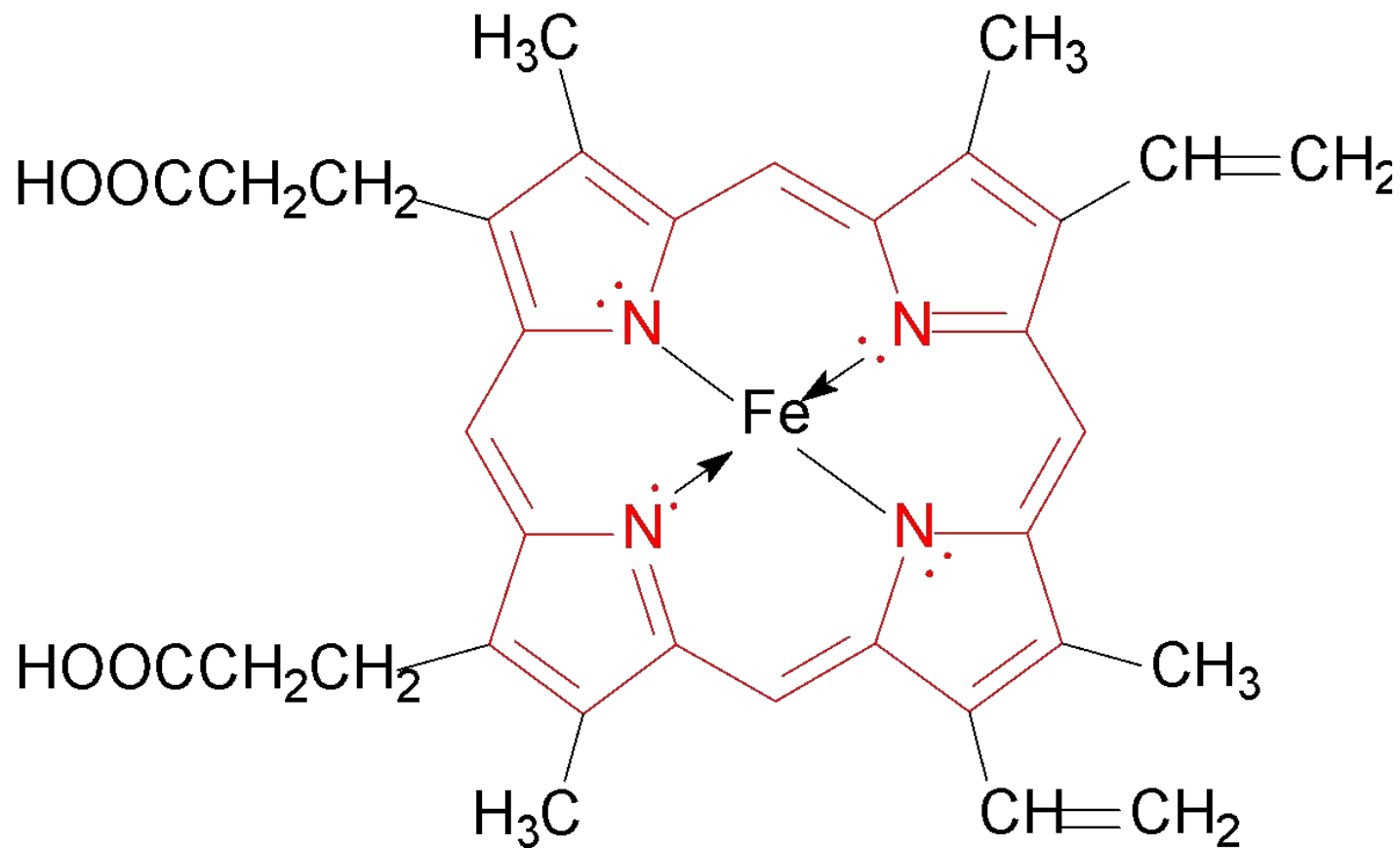
бензол





Пиррол





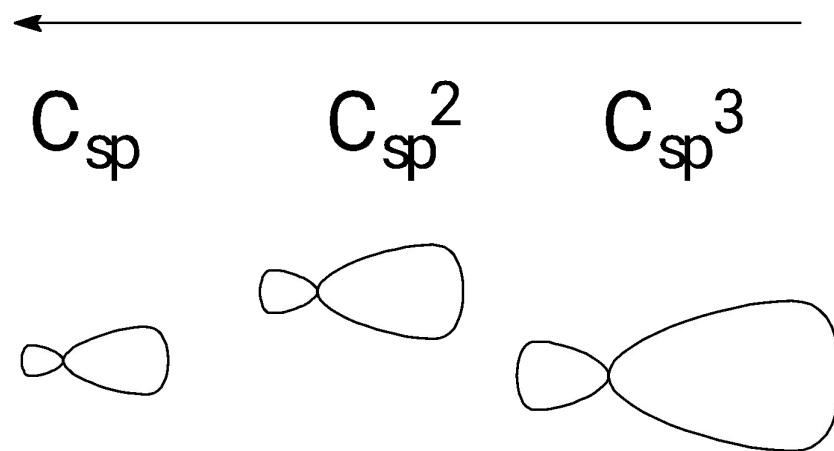
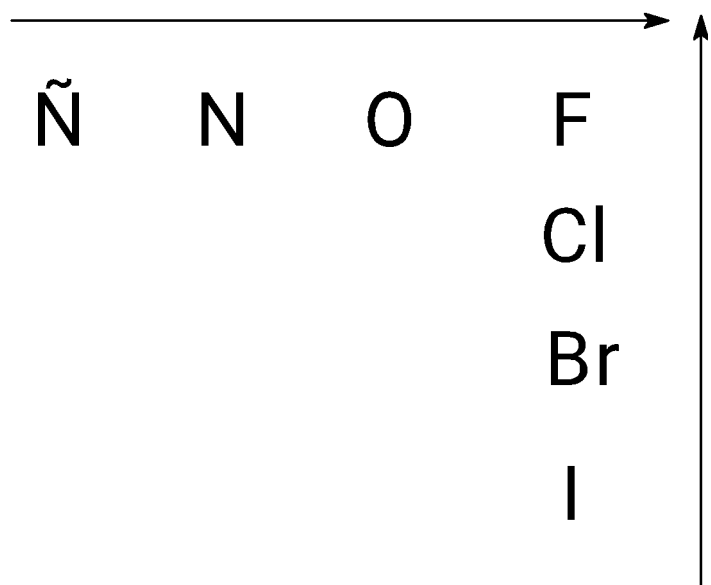
гем

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

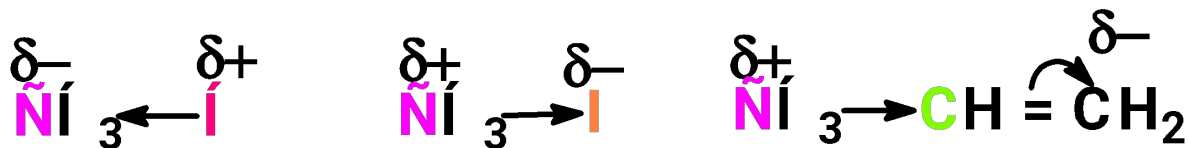
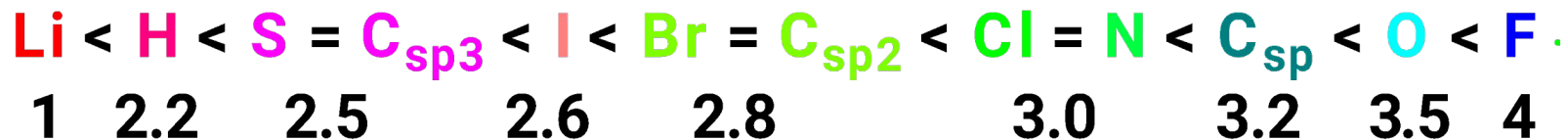


Электроотрицательность

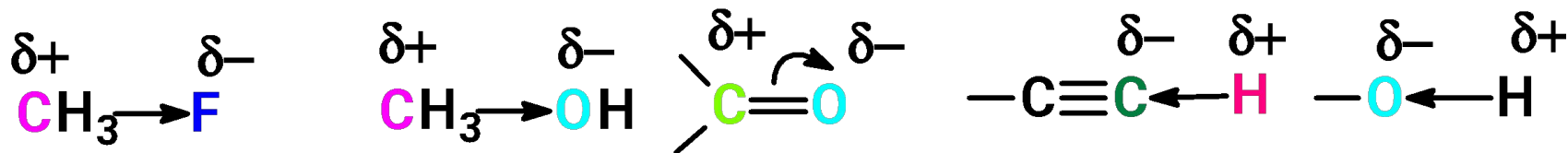
Способность атома притягивать к себе электроны связи



ø èàèà ýëâêòðî î òðèöàòâëüí î ñòè Ì î èèí ãà



ì àèî î î ëÿðí û â ñâÿçè



сильнополярные связи

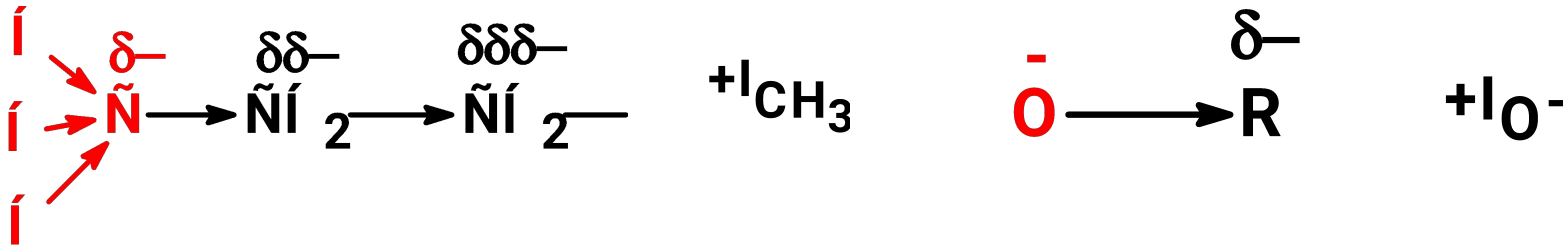


ýëâëòðî í í û â ýô ô âëòû çàì åñòèòåëåé

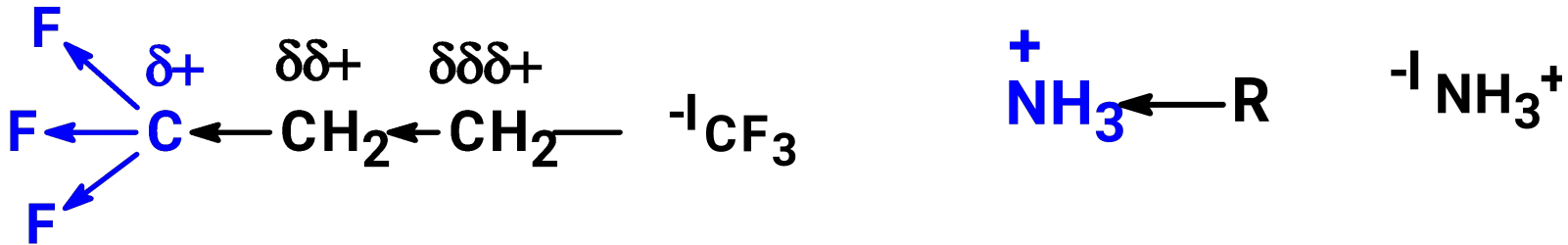
(по сравнению с атомом водорода)

1. Èí äóéèèâí û é ýô ô âëò (I) - ï åðåäà÷à ýëâëòðî í í î ã åëëýí èý çàì åñòèòåëëü ï î öâí è σ-ñâýçåé

+I ýô ô âëò:

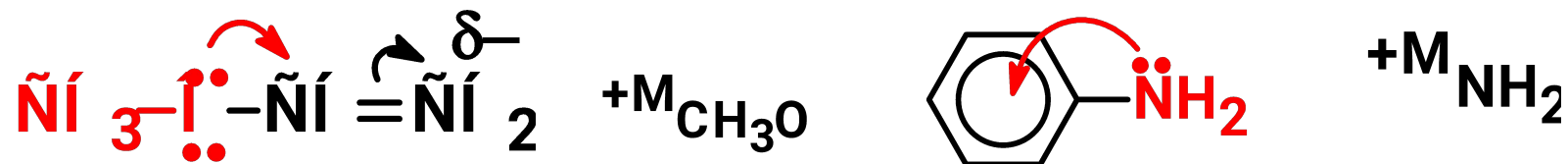


-I ýô ô âëò:



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

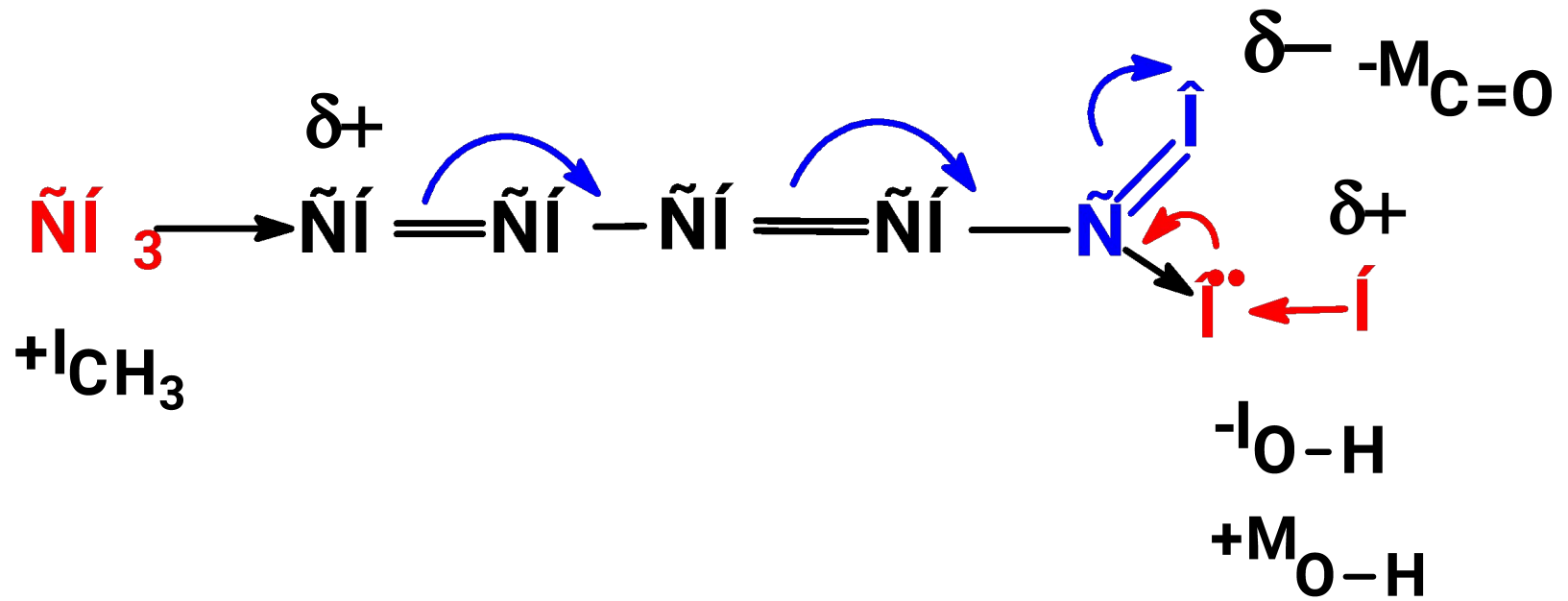
+M ýô ô âêò



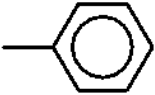

-M ýô ô âêò



ðàñì ðääåäí èå ýëåèððîî í í î é ï ëî òí î ñè â ì î ëåéóëå

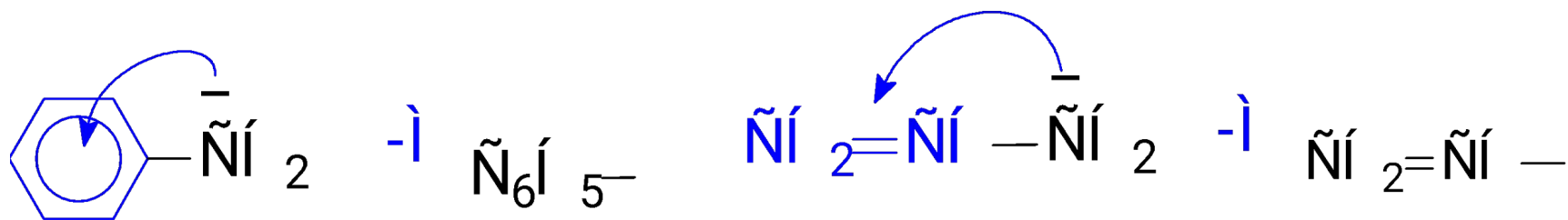
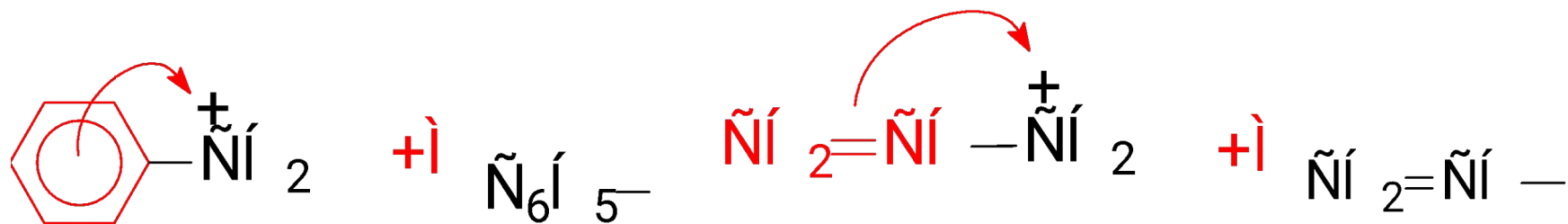


Yäëòðí í í û ä yô ô äëû çàì äñòèòäëé

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

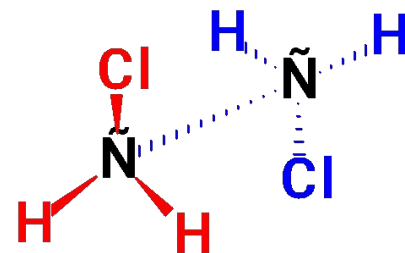
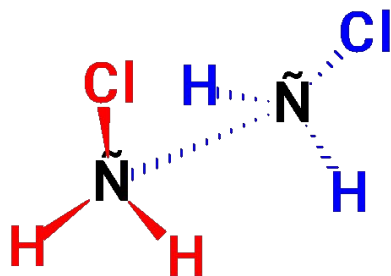
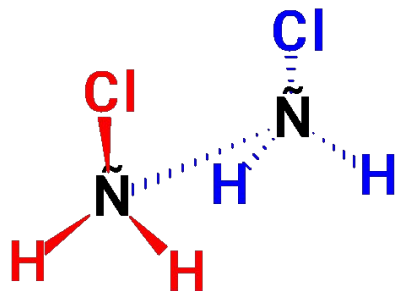
YÄ - yäëòðí í í äí í î ð, YÄ - yäëòðí í î äëòài òí ð

± M-эффект



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

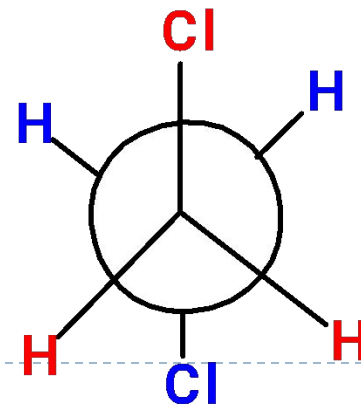
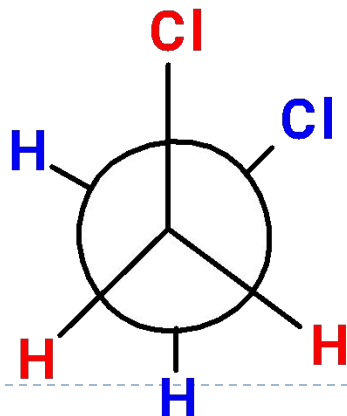
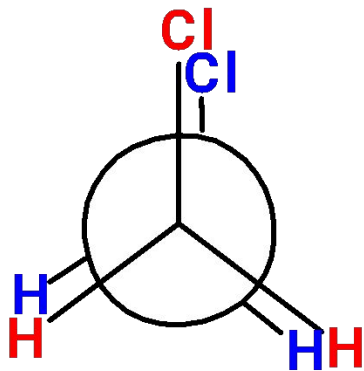
êî í î î ðì àöèè 1,2-äèöèê ðÿòáí à



çãñèî í áí í í àÿ
 êî í î î ðì àöèÿ

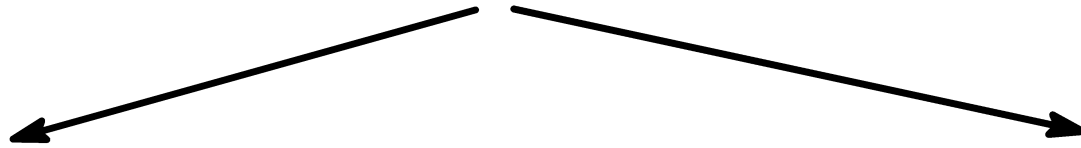
çàòî ðì î æáí í û á êî í î î ðì àöèè
 ñèî ø áí í àÿ (ã ð)
 àí òè

Ô î ðì óëû Í üþ 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 ã õ 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 ã 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

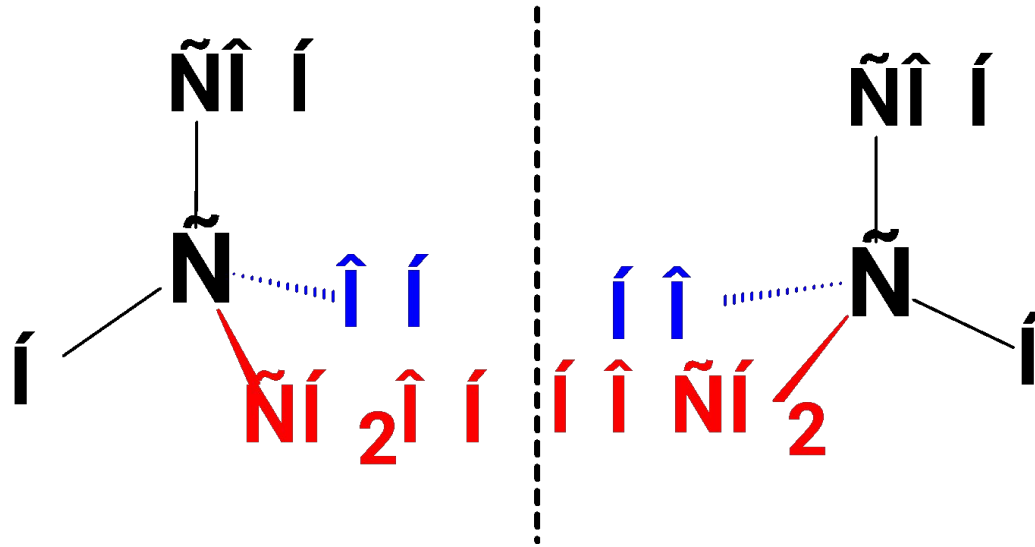
(ç å ð è à è ü í û å è ç ì à ð û
è è è î ï ò è ÷ å ñ è è å à í ò è ï î ä û)

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



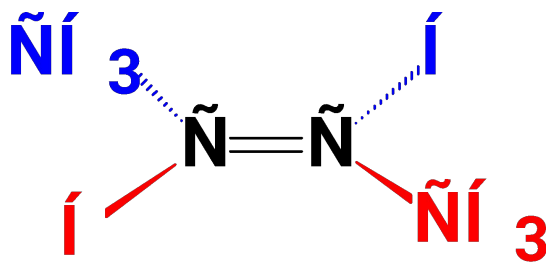
î ä è í à è î â û á ô è ç ÷ ã ñ è à è ò è ÷ ã ñ è à ñ â î é ñ ò à à
 â î á û ÷ í û ò ó ñ è î â è ÿ ò, î ì ò è ÷ ã ñ è à è ò è á í û

Î ì ò è ÷ ã ñ è à è ò è á 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 ì 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.

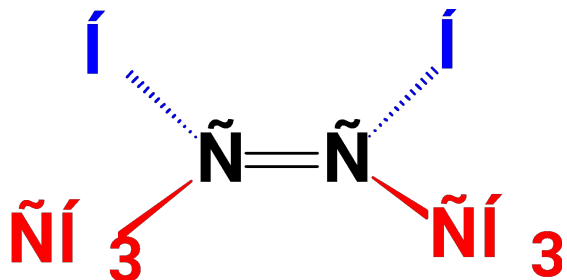
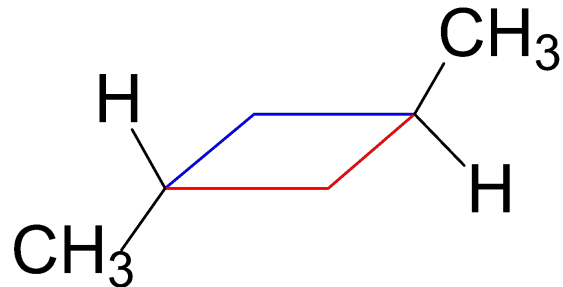
Ýí àí òèî ì áđû ì î â î ð à ÷ è â à ð ò ì è î ñ è î ñ ò ù ì î è ÿ ð è ç à ö è è
 ñ â ò à í à ð à â í û é ó ã è â ì ð î ò è â î ì î è î æ í ì í à ì ð à â è á í è è
 (+) - ì ð à â î â ð à ù à ð ù è à (-) - è â â î â ð à ù à ð ù è à



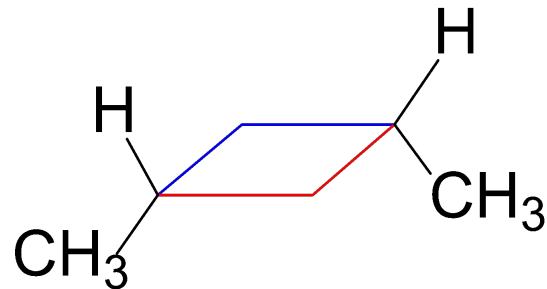
äèàñòãđâî ì áđû



ò đâî ñ



öèñ



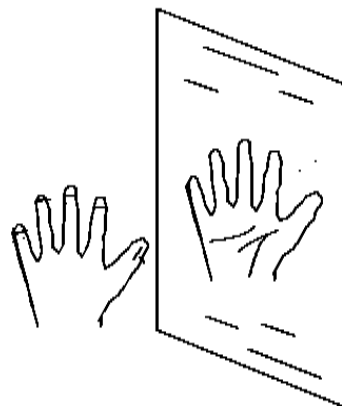
π-диастереомеры

σ-диастереомеры

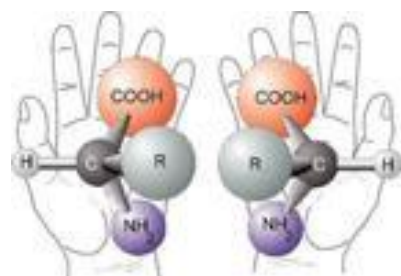
đàçèè÷í û á ô èçè÷añêèá è òèì è÷añêèá ñâî éñòâà
 â î áû ÷í û ò óñêî âèÿõ, î ï òè÷añêè í àèèòèâí û



хиральность – свойство объекта не быть идентичным своему зеркальному отображению

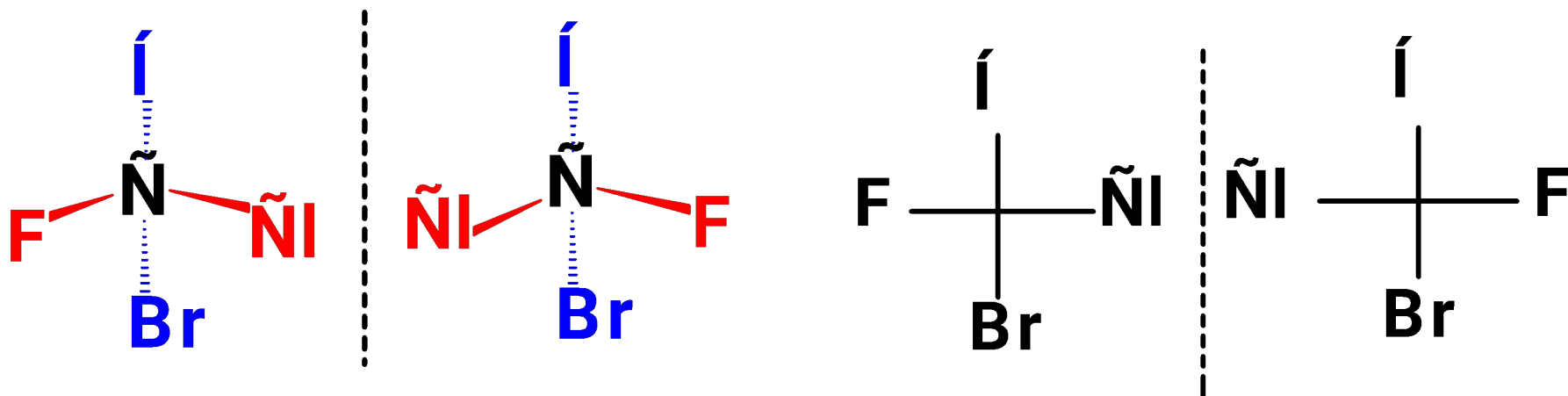


асимметрический атом углерода — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями



ñòǎđǎí òèì è÷ǎñèèǎ ô î ðì óëû

ô î ðì óëû Ô èø ǎđà



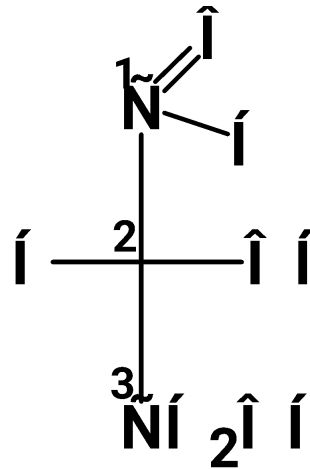
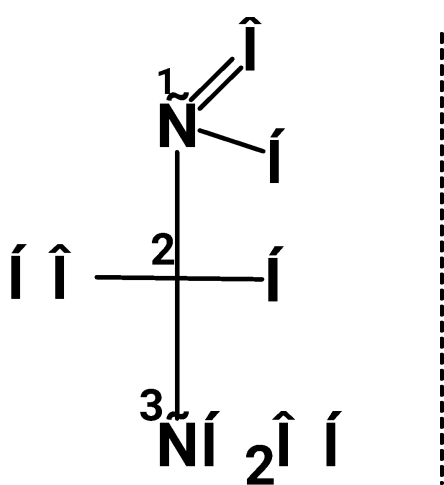
Kàæäàÿ ì ǎđǎñòǎí î âèè äâóõ çàì ǎñèèòǎëǎé â ô î ðì óëǎ Ô èø ǎđà èçì ǎí ÿǎò èî í ô èǎóđàöèð ì î èǎêóëû í à ì ðì òèǎî ì î èî æí óð .

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



Î ï ðãäåëáí èå D - èëè L - êî í ô èãóðàöèè:

1. Ñî ñòàâèèòü ô î ðì óëó Ô èø åðà òàè, ÷òì áû óãëåðî áí àÿ öâì ü ðàñì î èàããèèñü ñâåðóó áí èç.

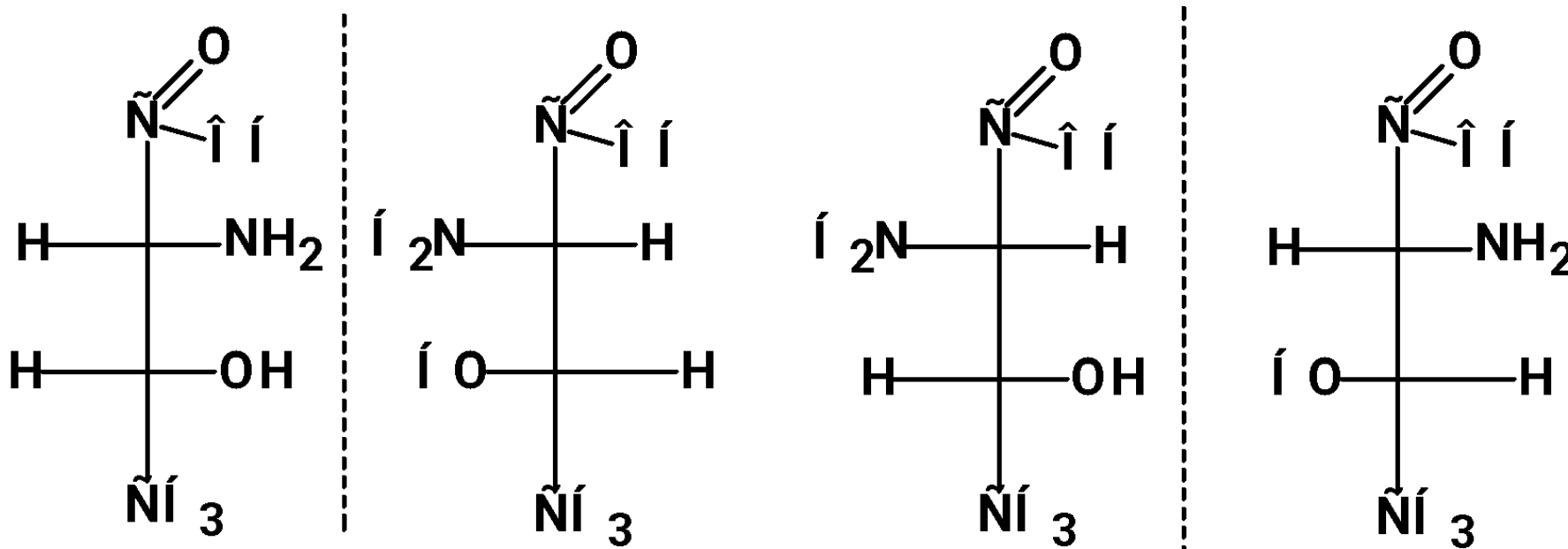


2. Ñëè ô óí êöèî í àëüí àÿ ãðóí ì à ó àñè ì àòðè÷àñêî ãñ àòì ì à óãëåðî ää î èàæåòñÿ ñëåå - òì ýòì L - èçì ì åð, à ãñè ñì ðàåà - òì ýòì D - èçì ì åð.

L - ãëèöåðèí î âû é àëüäåä
D - ãëèöåðèí î âû é àëüäåä



Æñëè â ì î ëåêóëâ **n** àñèì ì àòðè÷ãñêèõ àòì ì î â óãëãđì äà, òì äëÿ
 í å ñòù åñòâóòò **2ⁿ** ì đì ñòđáì ñòâáí í ù õ èçì ì åđì â, â òì ì ÷èñëå
2ⁿ/2 ì àđ ýí àí òèì ì åđì â.



ýí àí òèì ì åđù

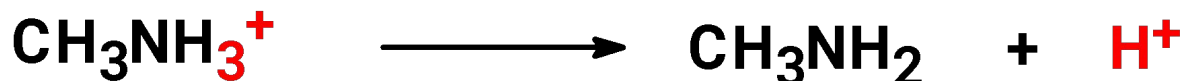
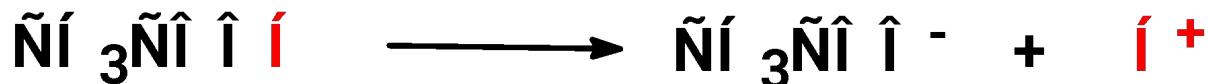
ýí àí òèì ì åđù

σ-äèãñòãđâì ì åđù



Кислотность и основность органических соединений

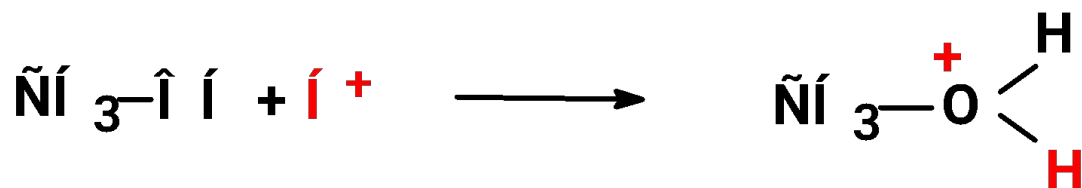
Энеи - и еаеоеа еее еи í , нии нии аи у а и оаоуи и ди ои í (í⁺)



еенеи

**нии дйааи у а
и нии ааи еу**

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



и нии ааи еу

**нии дйааи у а
еенеи**



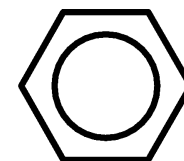
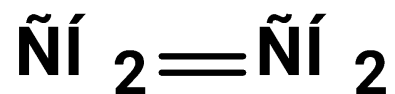
Типы органических кислот и оснований

Органические кислоты:



Organic bases:

Alkyne

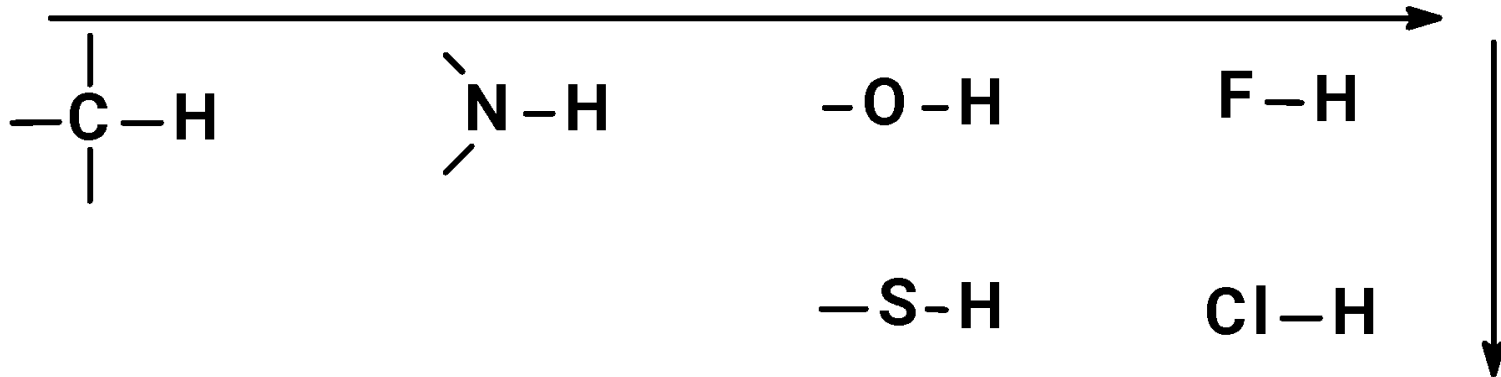


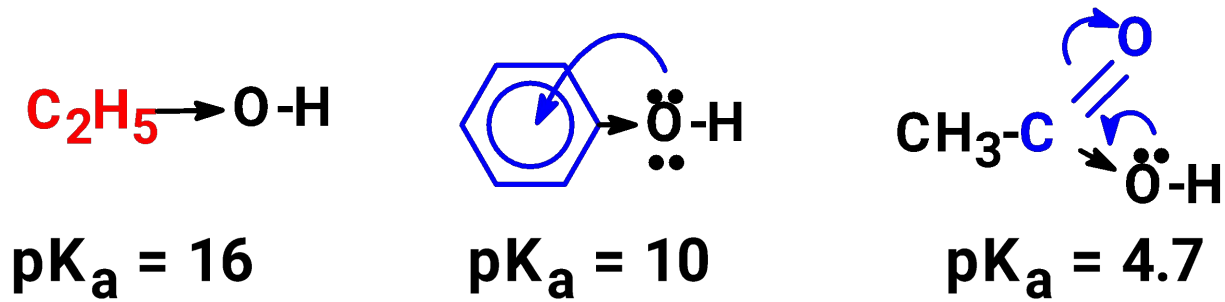
Alkyne



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

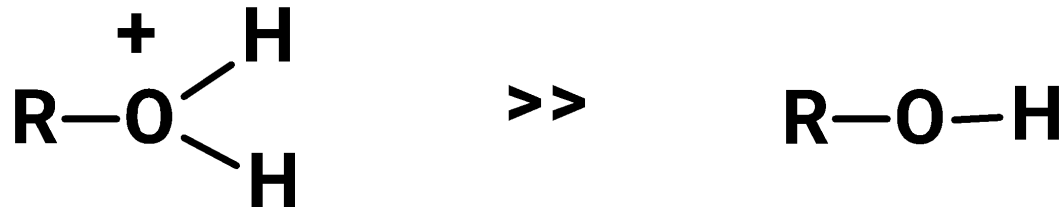
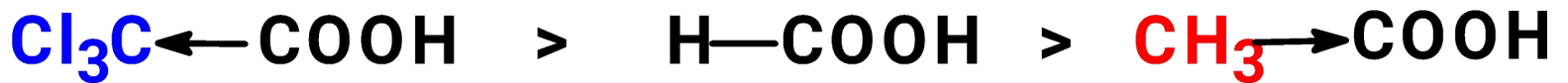
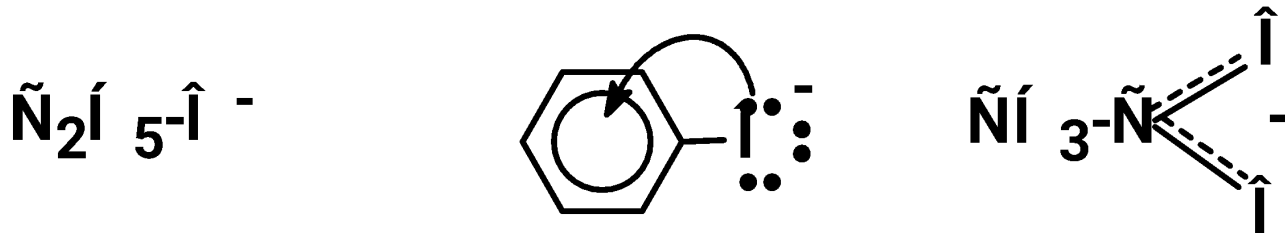




óâãëè÷áí èå êèñëî òí î ñòè

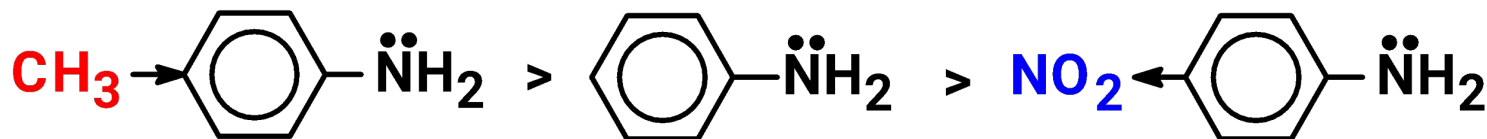
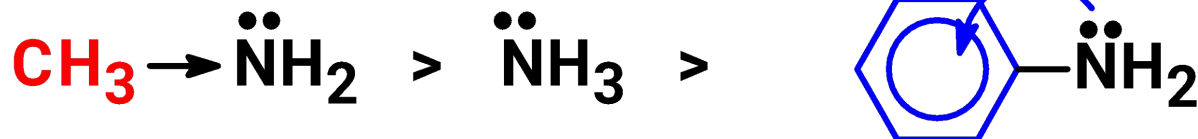
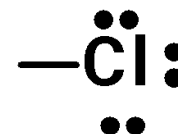
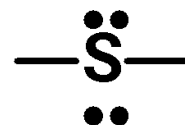
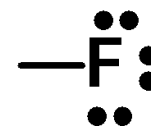
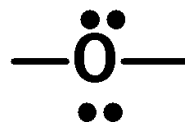
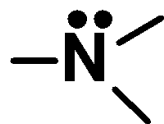


óâãëè÷áí èå óñòí é÷èâî ñòè àí èî í à



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

óââèè÷áí èà î ñí î âí î ñòè



Реакционная способность органических соединений.

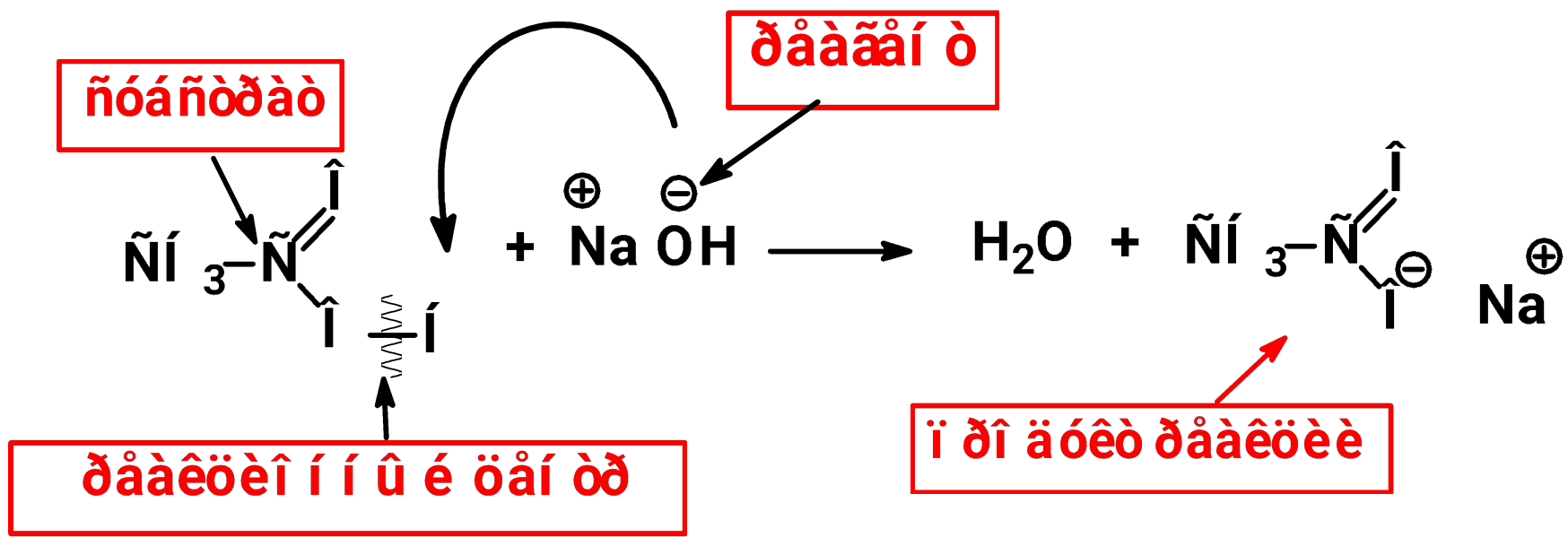
Некоторые термины и определения

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

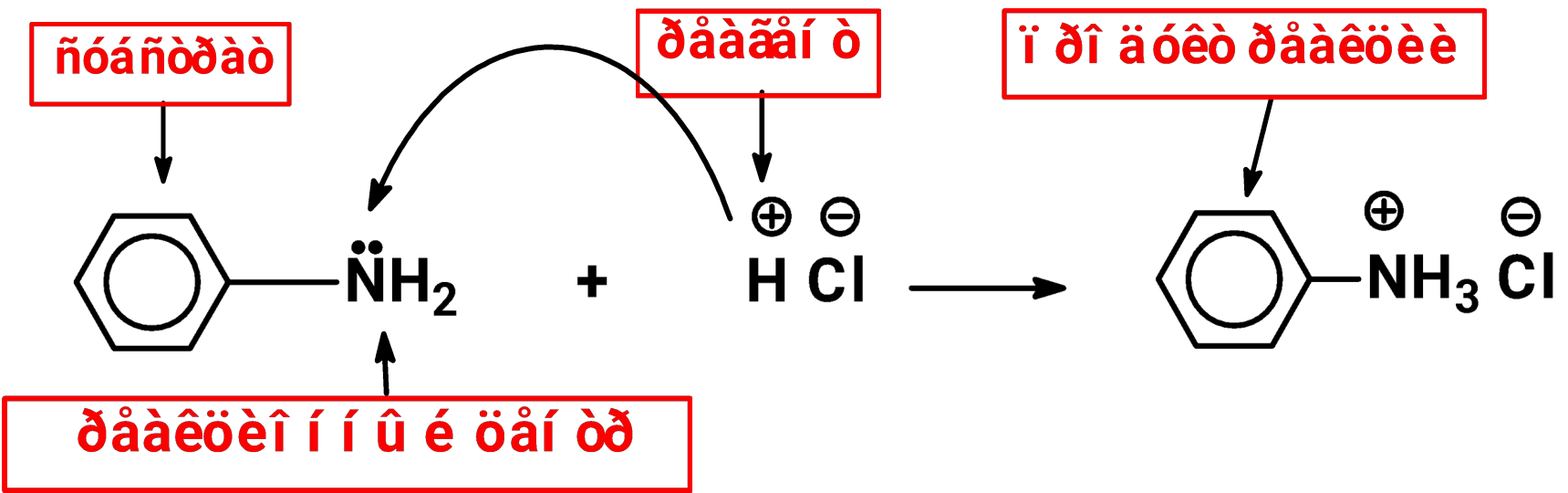
Реакционный центр – атом или группа атомов в молекуле, непосредственно участвующие в химической реакции.

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 (HCl , CH_3COOH) или положительно заряженные частицы (NH_4^+ , H_3O^+).

Основные реагенты (основания) –

акцепторы протона по отношению к реакционному партнеру; отрывают протон от кислотного центра — отрицательно заряженные частицы (B^- — HO^- , CH_3O^-) и нейтральные молекулы (B — NH_3 , H_2O)

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 π -связь.

Nu или **Nu⁻** – Cl^- , HO^- , CH_3O^- , R_3C^- (карбоанион), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_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⁺** – H^+ , Cl^+ , AlCl_3 , SO_3 , R_3C^+ (карбокатион), $\text{RC}(\text{O})^+$, $\text{C}^{\delta+}=\text{O}$

□ **Радикальные реагенты (радикалы)** –

свободные атомы или частицы с неспаренным электроном.

R[•] — Cl[•], Br[•], HOO[•], R[•], [•]O—O[•] (бирадикал)

□ **Окислители** –

нейтральные молекулы или ионы, принимающие электроны или атомы водорода от органического субстрата. **[O]** (или **Ox**) — O₂, Fe³⁺, органические окислители

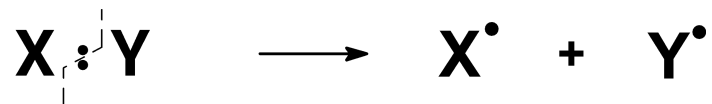
□ **Восстановители** –

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

[H] (или **Red**) — H₂, Fe²⁺, H⁻, органические восстановители

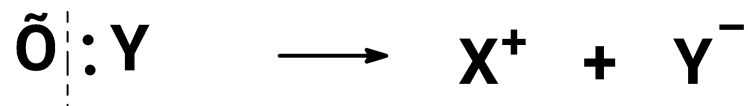
Способы разрыва ковалентной связи

1. Гомолитический (свободнорадикальный)



- ❖ образующиеся активные промежуточные частицы – свободные радикалы

2. Гетеролитический (ионный)

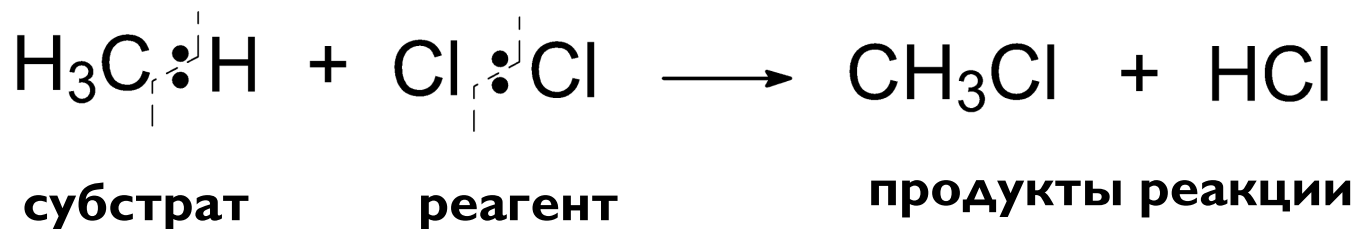


- ❖ образующиеся активные органические промежуточные частицы
 - **карбокатионы** (положительный заряд на атоме С) или
 - **карбоанионы** (отрицательный заряд на атоме углерода).

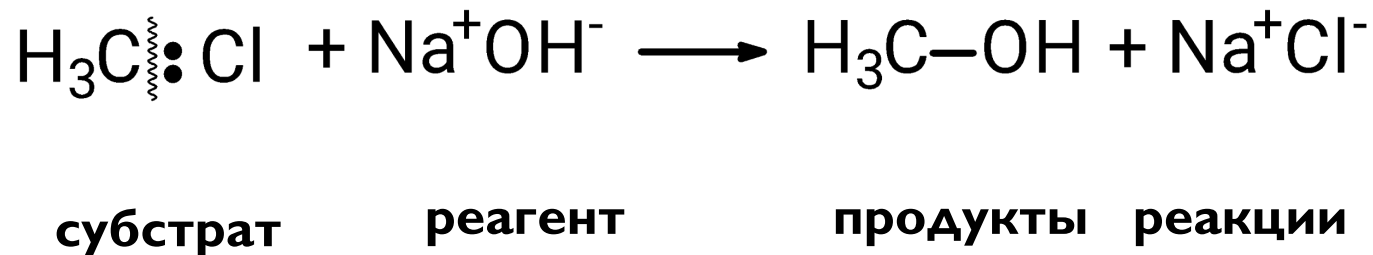
Классификация реакций органических соединений

I. По характеру изменения связей в субстрате и реагенте

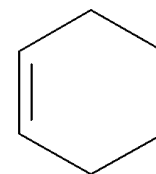
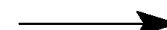
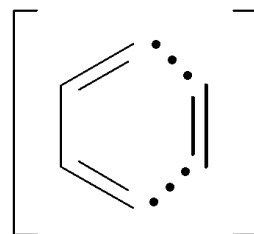
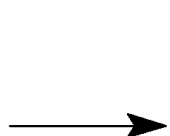
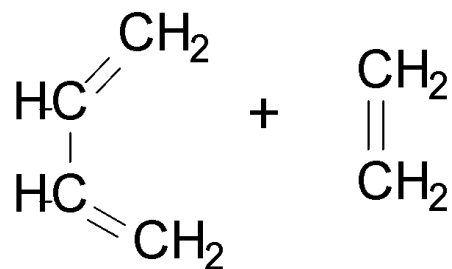
(а) Гомолитические (свободно-радикальные) реакции



(б) Гетеролитические (ионные) реакции



(в) Согласованные (синхронные) реакции



бутадиен-1,3 этилен

переходное
состояние

циклогексен

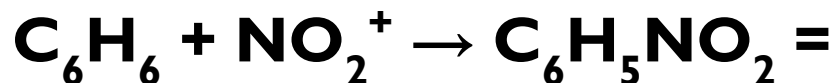
- ❖ Для согласованных реакций теряют смысл понятия реагента и субстрата.

2. По типу реагента

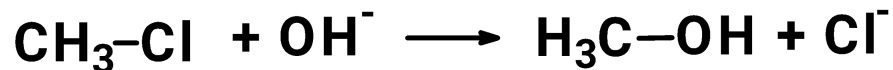
– радикальные (**R**);



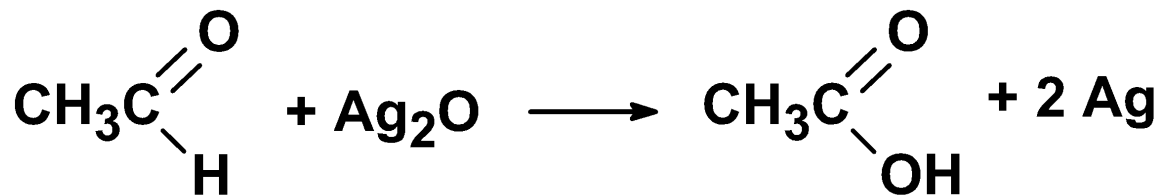
– электрофильные (**E**);



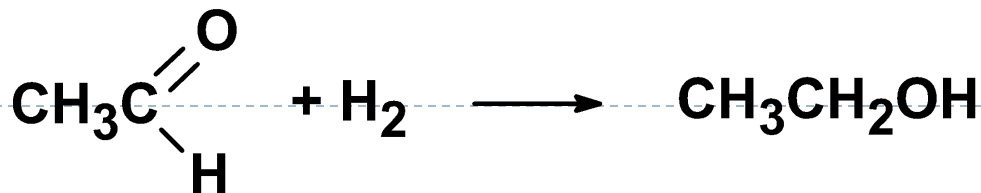
– нуклеофильные (**N**);



– окислительные [**O**]

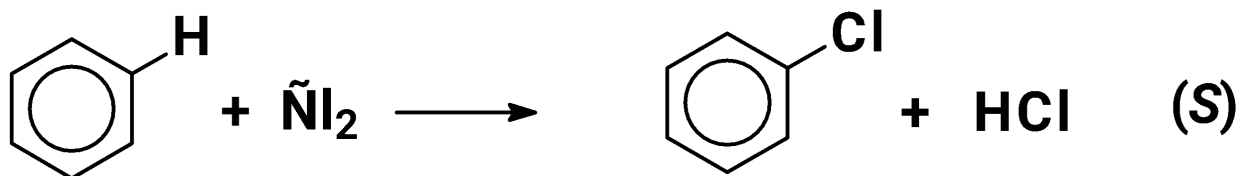


– восстановительные [**H**]

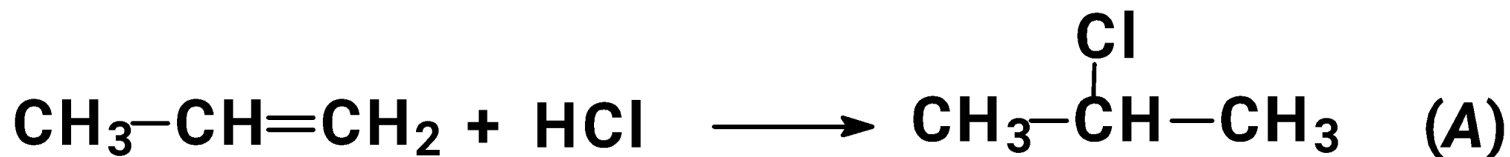


3. По направлению (конечному результату)

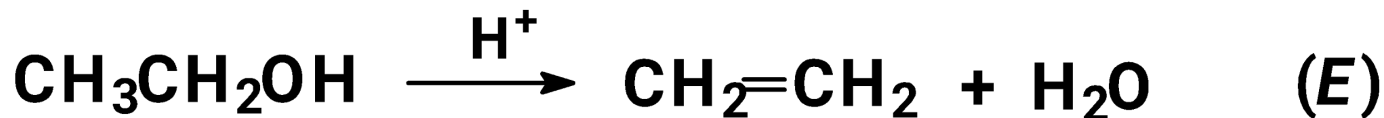
– реакции замещения (**S**)



– реакции присоединения (**A**)

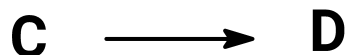


– реакции отщепления или элиминирования (**E**)

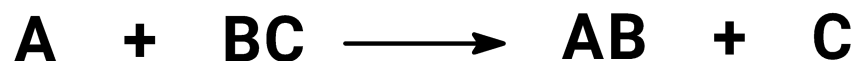
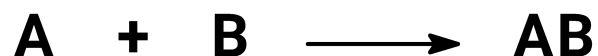


4. По числу молекул (частиц), участвующих в стадии, определяющей общую скорость реакции

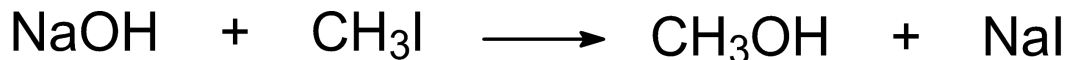
– мономолекулярные (диссоциативные)



– бимолекулярные (ассоциативные)

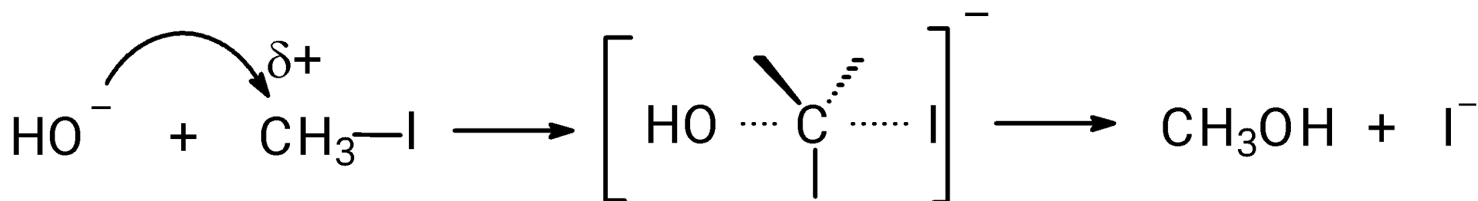


Сочетание классификационных признаков



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:

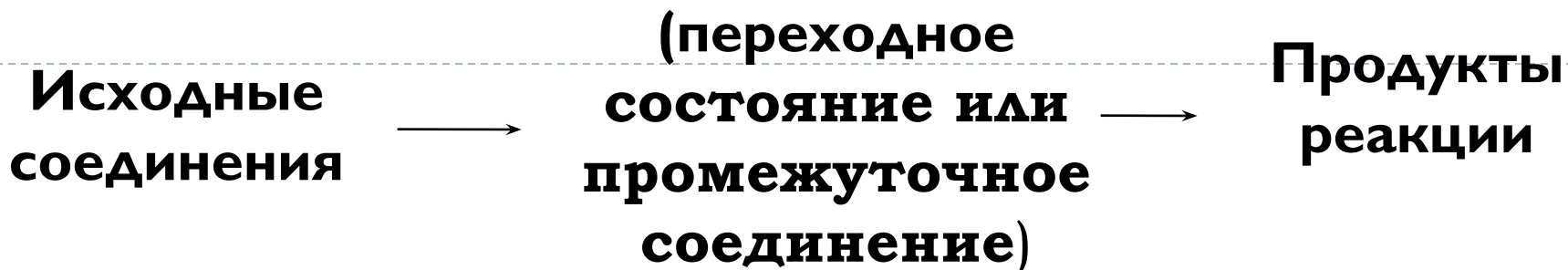
- (1) элементарные стадии реакции;
- (2) способ разрыва и образования связей на каждой стадии.

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:



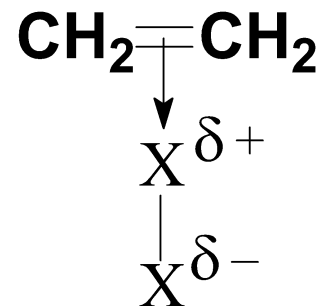
Радикал
 R^\cdot



Карбоанион
 R^-



Карбокатион
 R^+



π -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

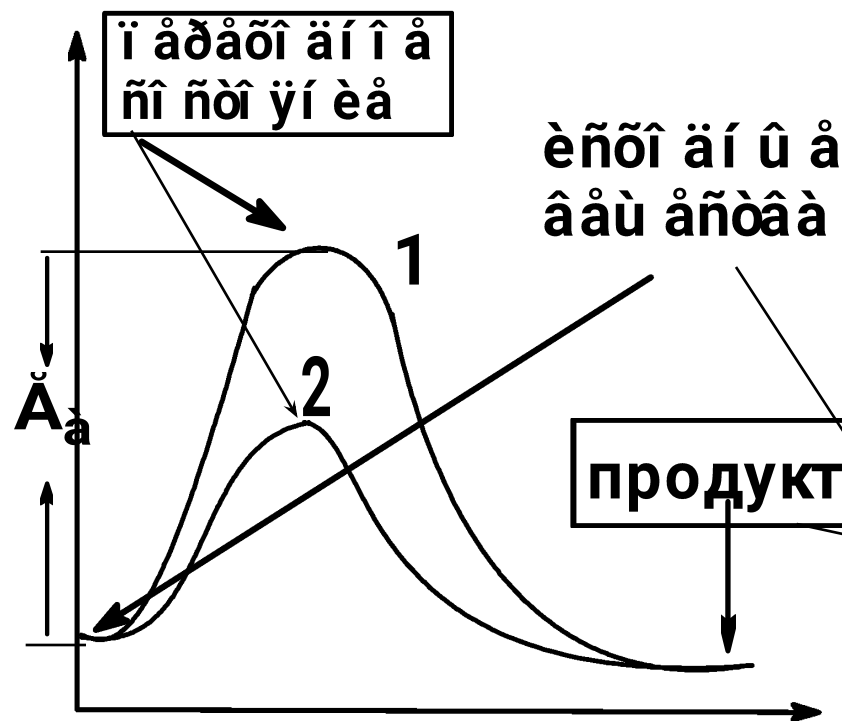
- ❖ Включают оценку энергии *промежуточных частиц* или *переходного состояния*.
- ❖ Чем больше возможностей для *делокализации* (рассредоточения) электронной плотности в *промежуточной частице* (свободном радикале, катионе, анионе, π-комплексе), или в *переходном состоянии*, тем более они устойчивы (стабильны),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

Энергетические диаграммы

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

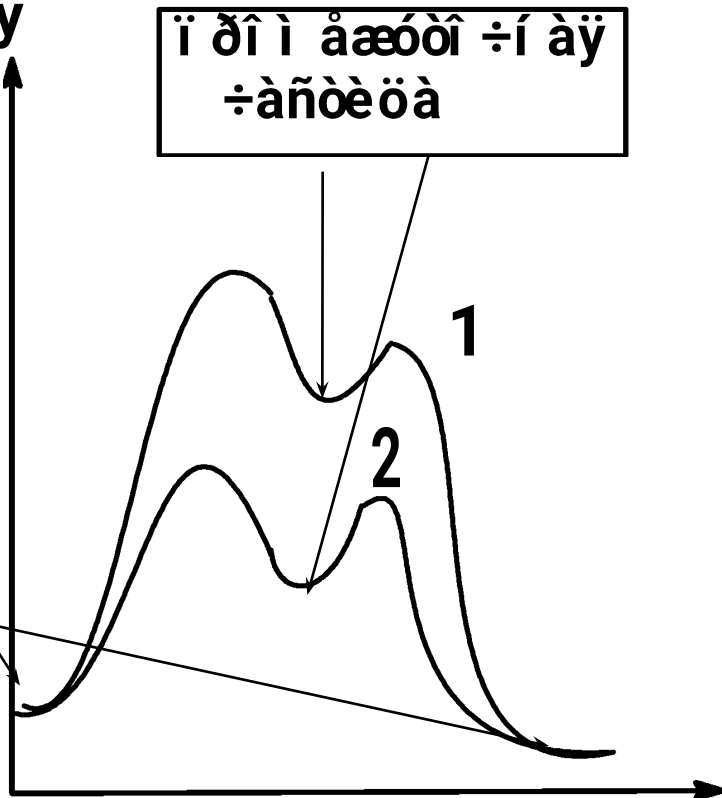
$\text{YI } \text{ã} \text{ð} \text{ã} \text{ò} \text{è} \text{÷} \text{ã} \text{ñ} \text{ê} \text{à} \text{y} \text{ ä} \text{è} \text{à} \text{ã} \text{ð} \text{à} \text{ì} \text{ ì} \text{ à}$
 $\text{ä} \text{ä} \text{ó} \text{õ} \text{ñ} \text{ò} \text{ä} \text{ä} \text{è} \text{é} \text{í} \text{ î} \text{ é} \text{ ð} \text{ä} \text{è} \text{ö} \text{è} \text{è}$

$\text{YI } \text{ã} \text{ð} \text{ã} \text{ò} \text{è} \text{÷} \text{ã} \text{ñ} \text{ê} \text{à} \text{y}$



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

$\text{YI } \text{ã} \text{ð} \text{ã} \text{ò} \text{è} \text{÷} \text{ã} \text{ñ} \text{ê} \text{à} \text{y}$



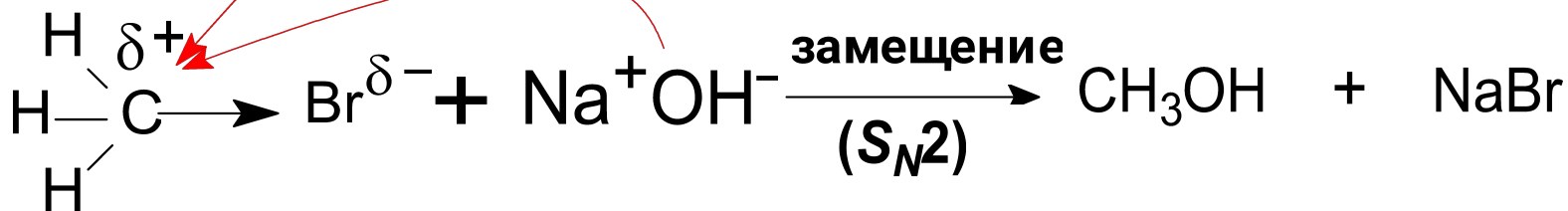
$\text{ê} \text{í} \text{ î} \text{ ð} \text{ä} \text{è} \text{í} \text{ à} \text{ò} \text{ä} \text{ ð} \text{ä} \text{è} \text{ö} \text{è} \text{è}$

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

Влияние совокупности различных факторов на направление реакции

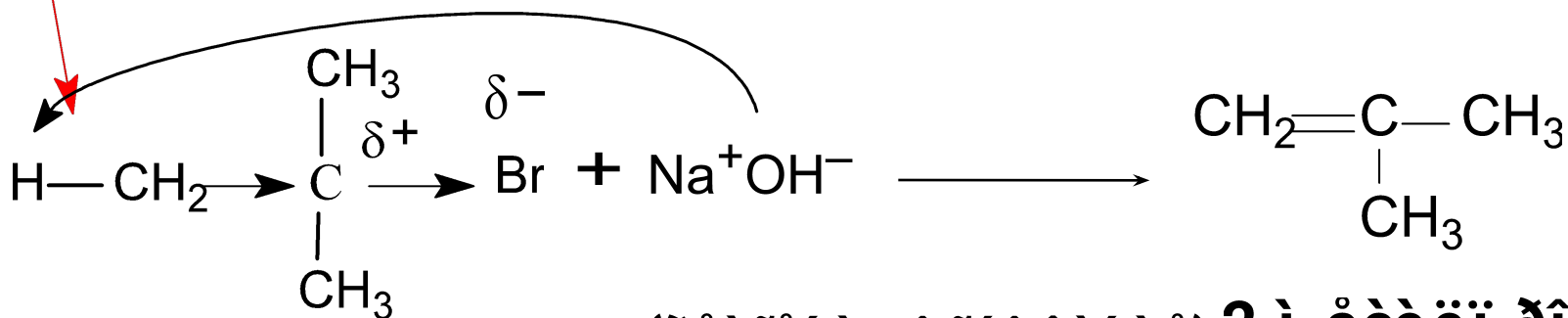
Электрофильный центр

í óëëâî ô èëüí àÿ
àòàèà



Èèñëî òí ù é öâí òð

àòàèà î ñí î âàí èâì



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