

# Органическая химия

---

*весенний семестр 2017*

# План лекции:

---

1. Основные понятия (гибридизация, типы связывания и способы разрыва связи, реакционноспособные частицы и интермедиаты, электронные эффекты)
2. Насыщенные углеводороды (алканы)
3. Непредельные углеводороды (алкены)

# Целая область химии изучает соединения одного элемента – углерода. Почему?

Органическая химия: 1807 г. в.



Причины многообразия органических веществ: (Всего – около 60 млн.)

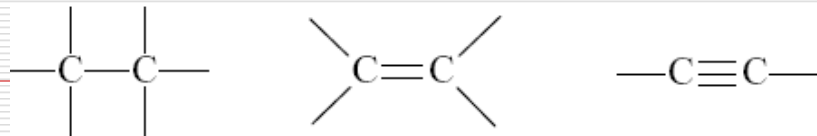
## 1. Прочные гомоядерные связи «углерод-углерод»

Химическая связь	C–C	N–N	O–O	Si–Si	P–P	S–S
Энергия связи, кДж/моль	348	163	146	226	201	264

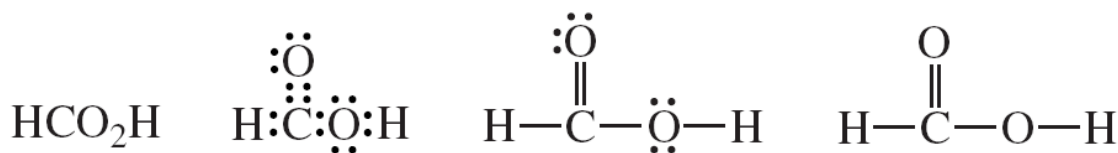
## 2. Прочные гетероядерные связи углерода

Химическая связь	C–C	C–H	C–O	C–N	C–Cl	C–Br
Энергия связи	348	412	360	305	338	276

## 3. Кратные связи «углерод-углерод»

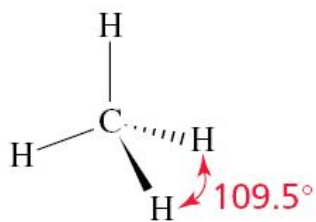
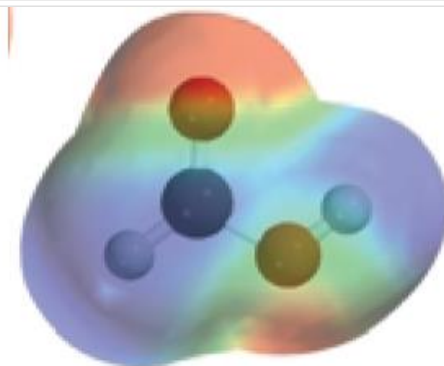


# Структурные формулы: как изобразить тип связывания?

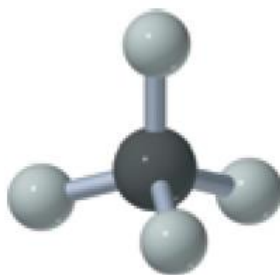


Структуры Льюиса

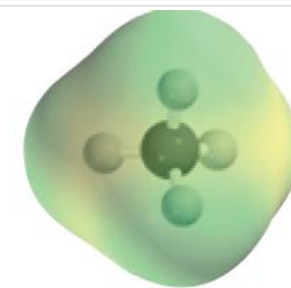
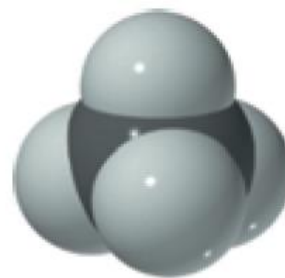
Структуры Кекуле



пространственные формулы



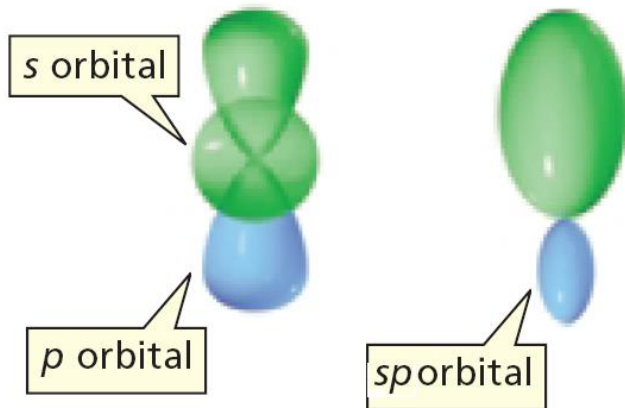
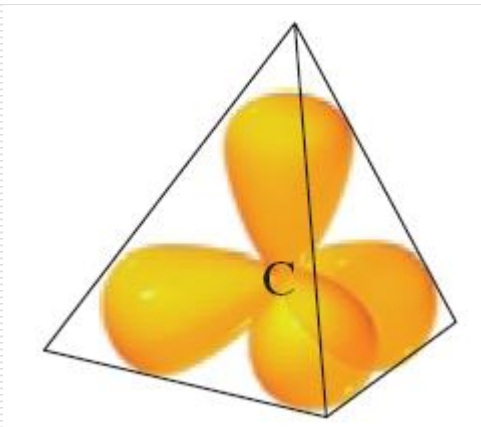
шаростержневые модели

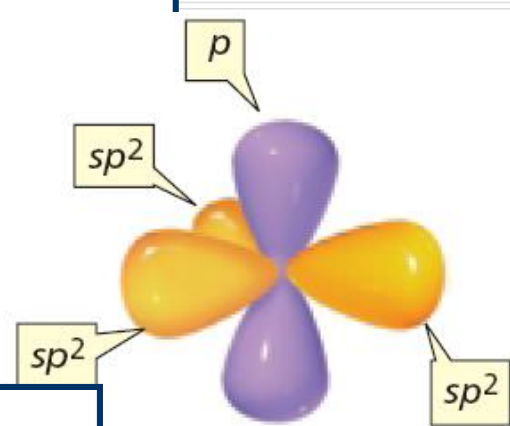
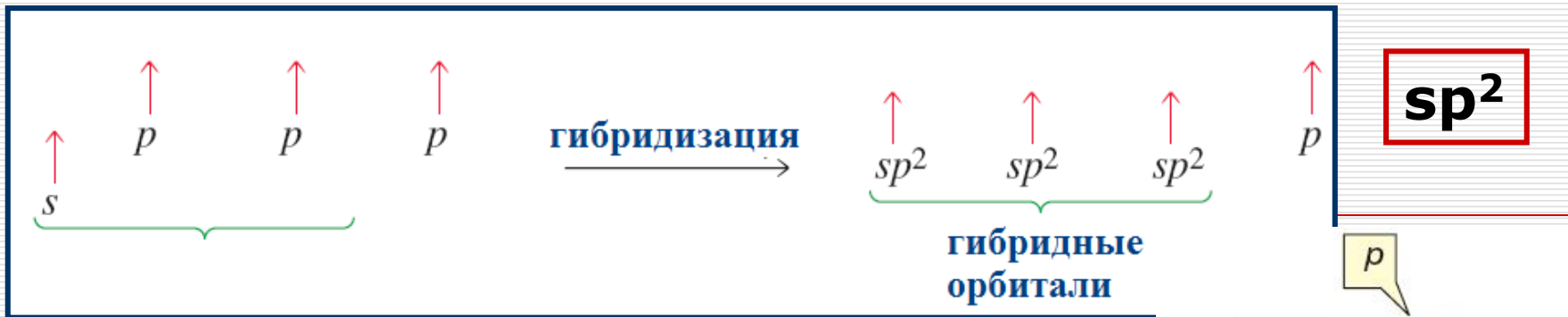


распределение электростатического потенциала

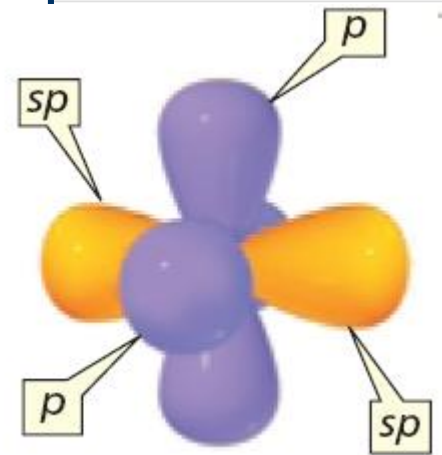
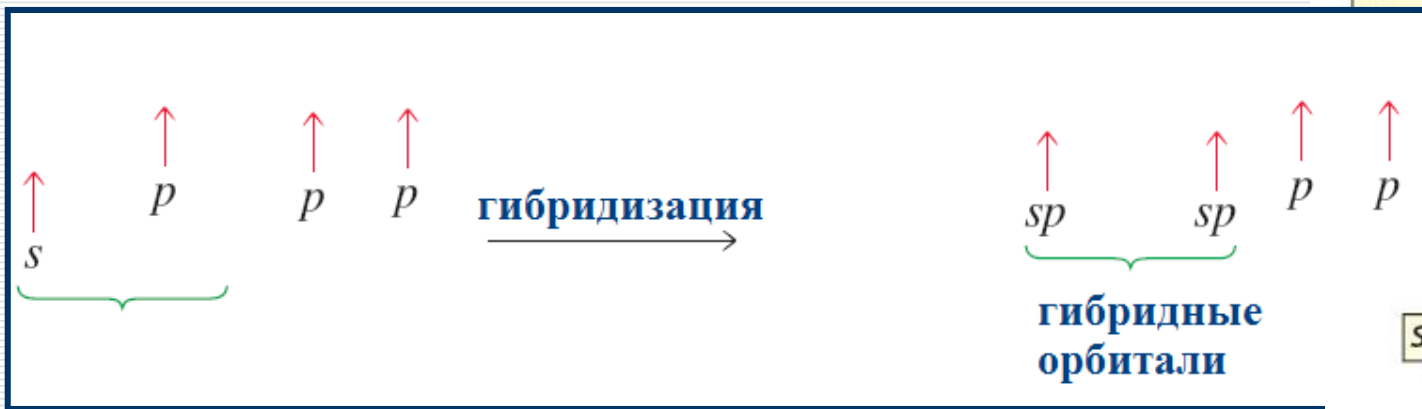
# Гибридизация атома углерода

$sp^3$

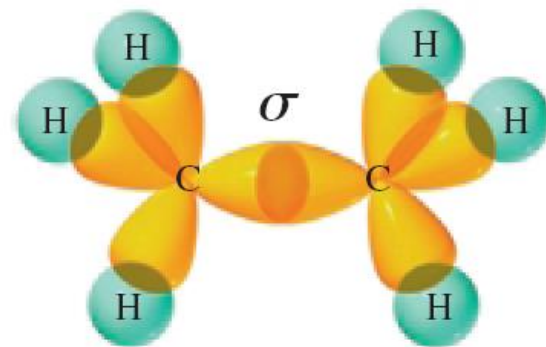




**sp**

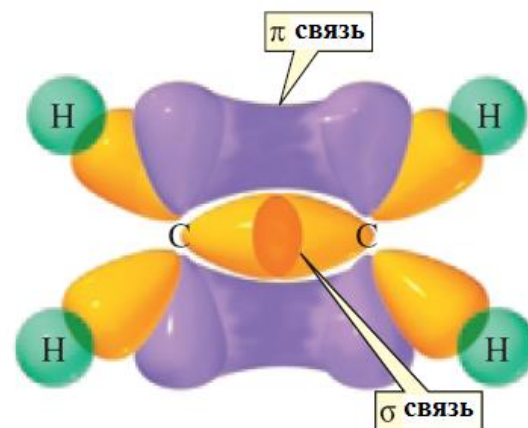
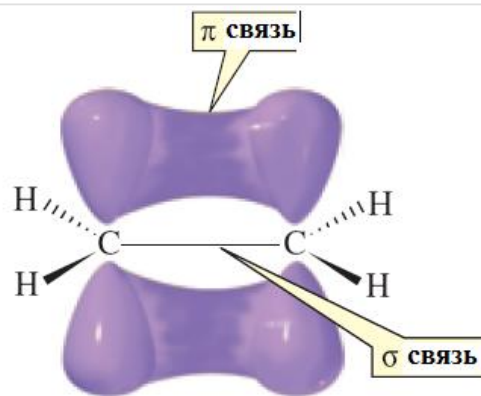
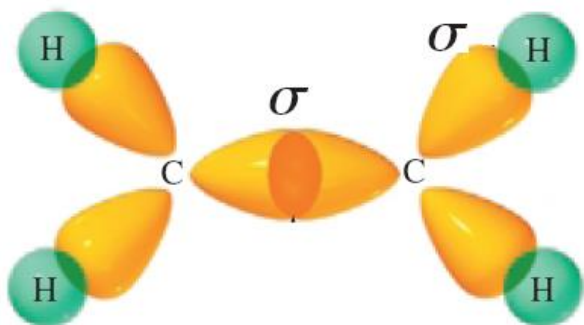


$sp^3$

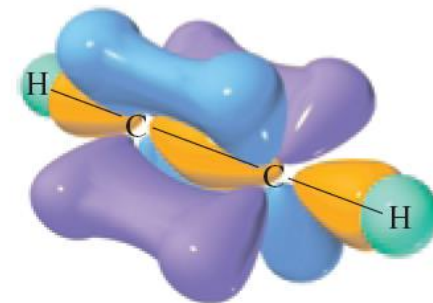
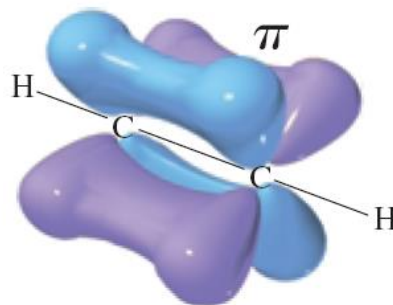
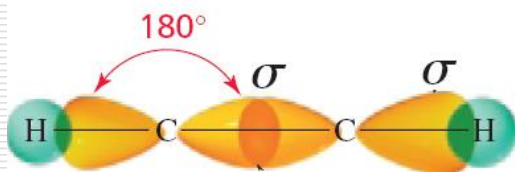


# Типы связывания

$sp^2$

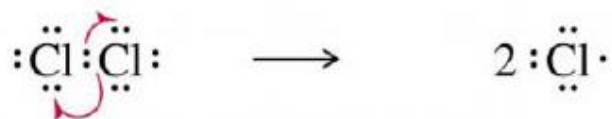
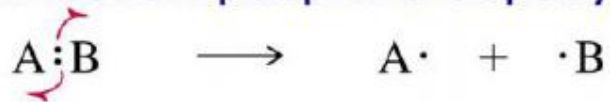


$sp$



# Типы разрыва связи:

При **гомолитическом** разрыве образуются радикалы

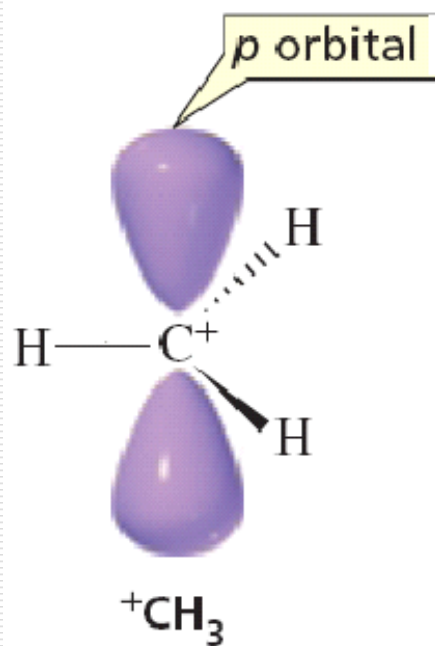


При **гетеролитическом** разрыве образуются ионы

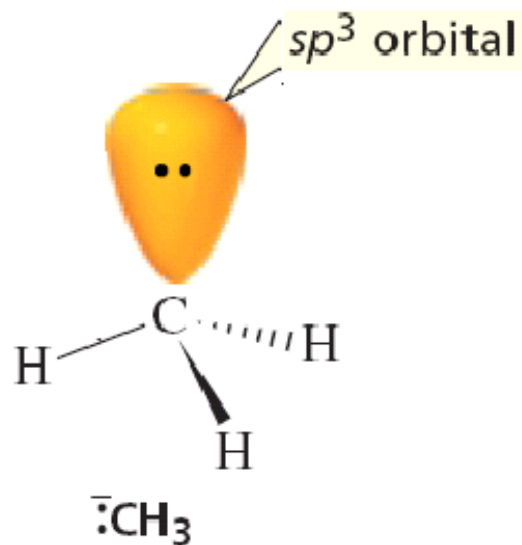




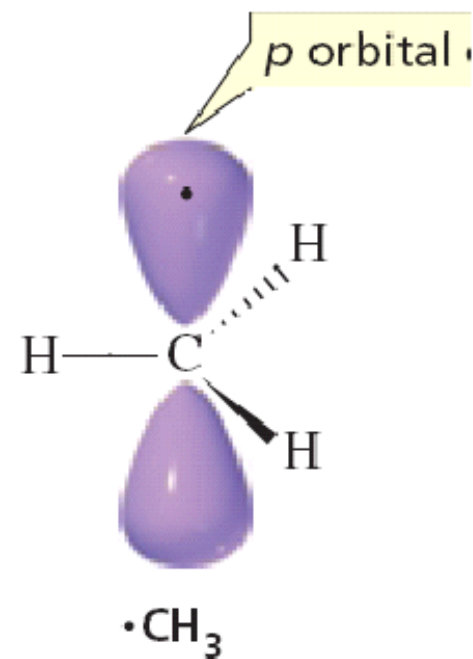
# Реакционноспособные интермедиаты



**катион**



**анион**

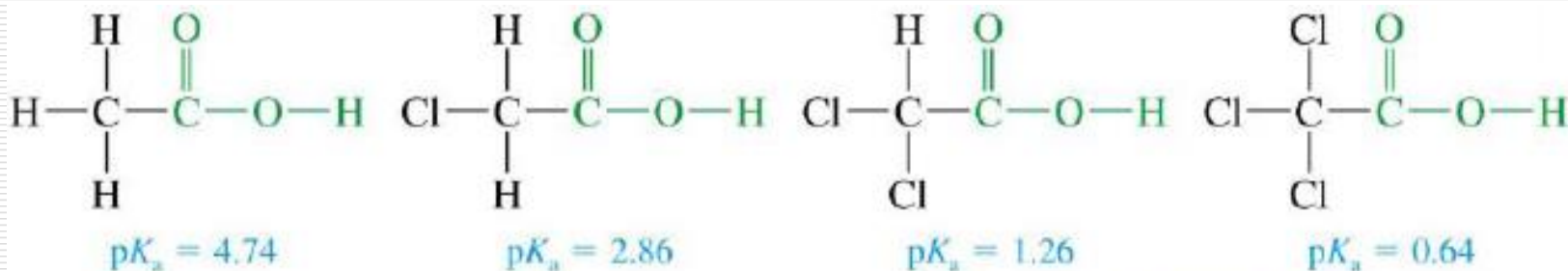
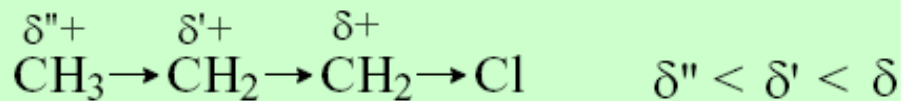
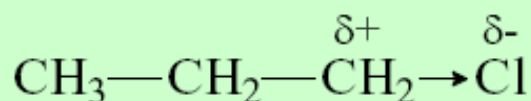


**радикал**

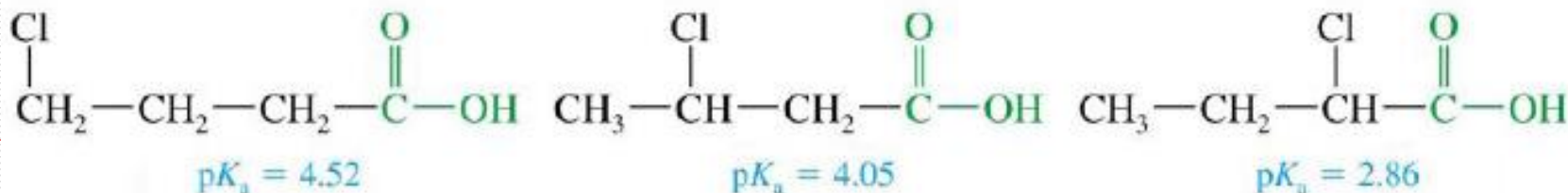
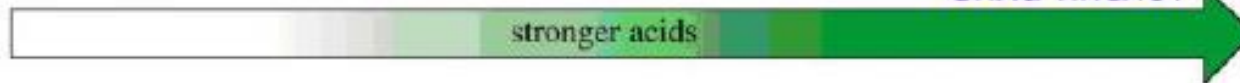
# Электронные эффекты

## 1. Индуктивный эффект

Индуктивный эффект – смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей, обозначается буквой  $I$ . Электронная плотность  $\sigma$ -связей смещается в сторону более электроотрицательных атомов.



Сила кислот



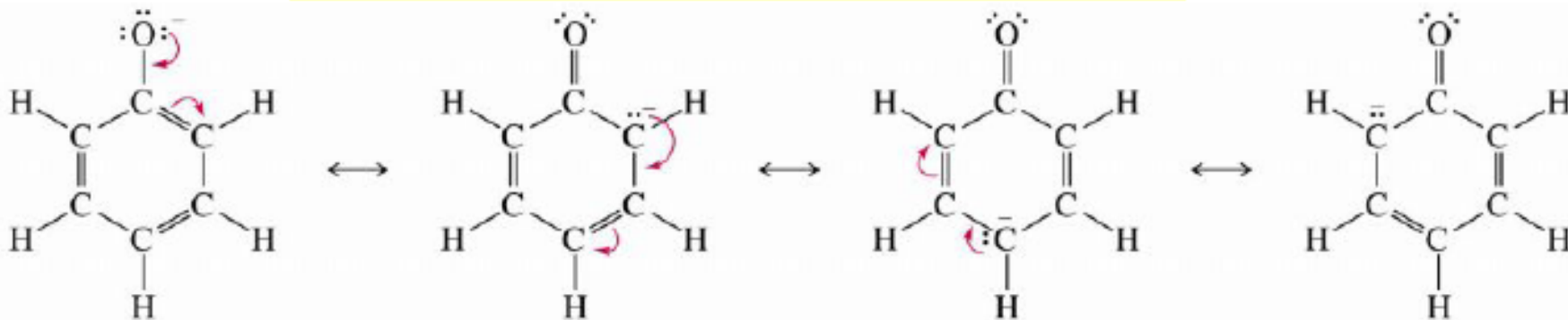
# Электронные эффекты.

## 2. Мезомерный эффект

Мезомерный эффект – смещение электронной плотности по цепи сопряженных  $\pi$ -связей, его обозначают буквой  $M$ . Обязательное условие: единая  $\pi$ -электронная система.



### Мезомерный эффект в фенолят-ионе



# Классификация реагентов

---

**Электрофил** (E) – положительный ион или молекула со свободной орбиталью:  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

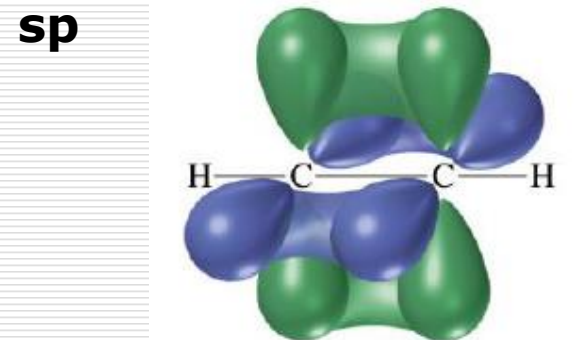
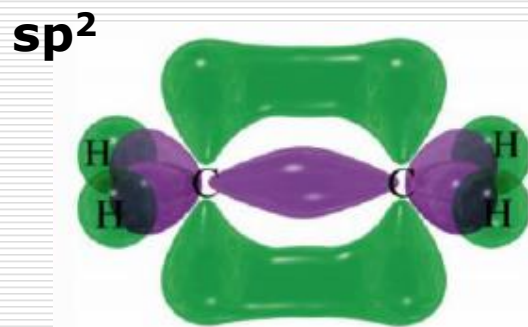
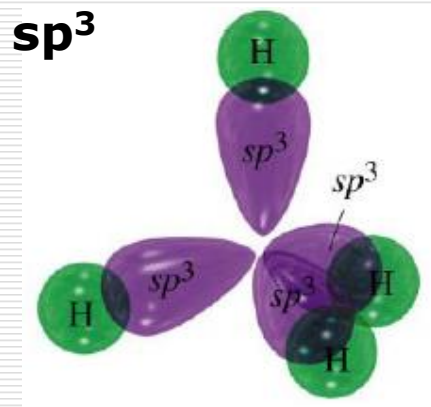
**Нуклеофил** (N) – отрицательный ион или молекула с неподеленной электронной парой:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $:\text{OH}_2$ .

**Различные типы гибридизации и  
взаимное влияние атомов и групп в  
молекуле –  
основа многообразия свойств  
органических молекул**

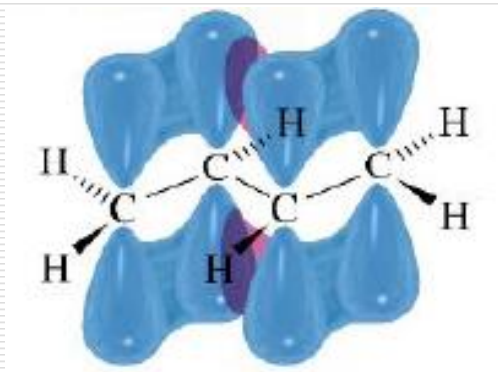
---

# **1. Углеводороды**

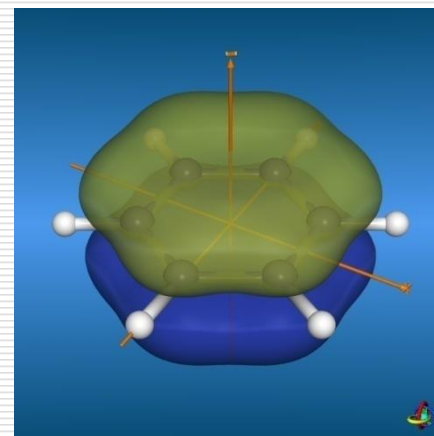
# Что определяет разнообразие химических свойств углеводородов?



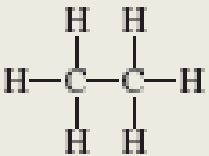
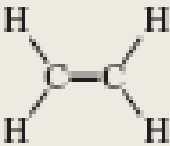

$sp^2$



$sp^2$

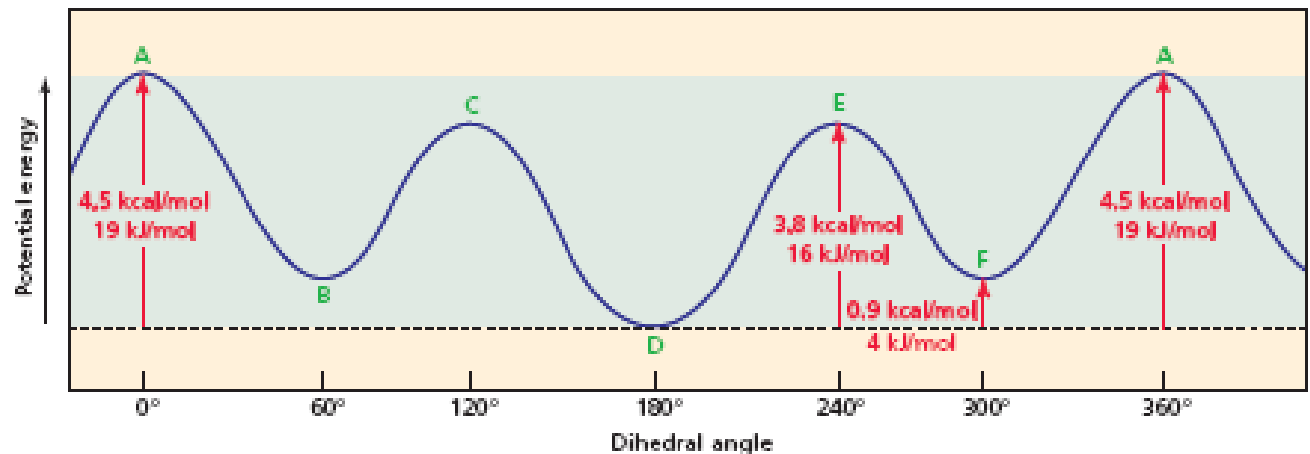
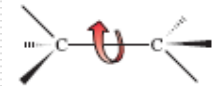
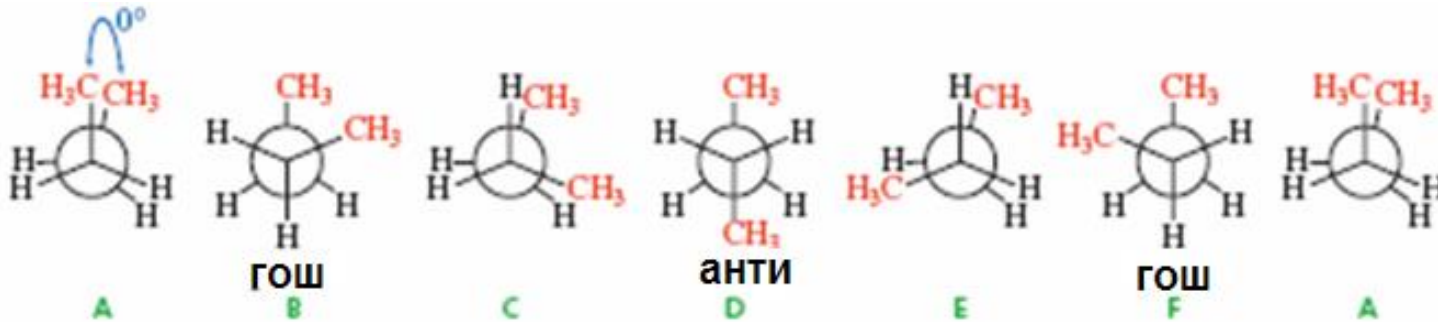
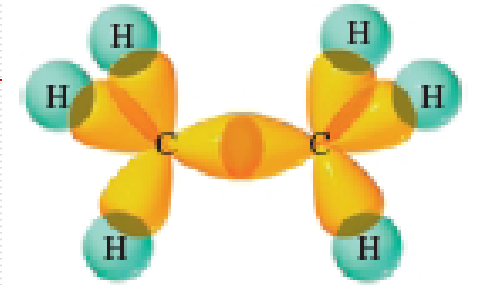
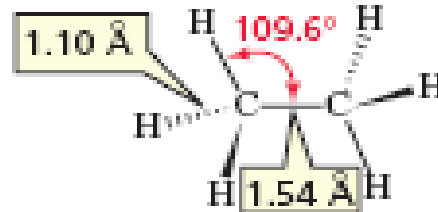
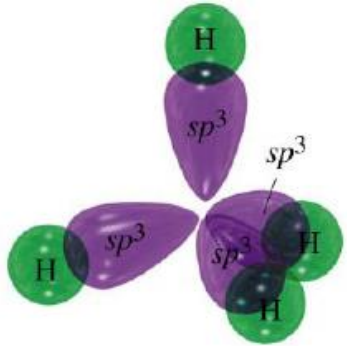


# Гибридизация атома С и характеристики связей С-С и С-Н

Molecule	Hybridization of carbon	Bond angles	Length of C—C bond (Å)	Strength of C—C bond (kcal/mol) (kJ/mol)	Length of C—H bond (Å)	Strength of C—H bond (kcal/mol) (kJ/mol)
 ethane	$sp^3$	$109.5^\circ$	1.54	90 (377)	1.10	101 (423)
 ethene	$sp^2$	$120^\circ$	1.33	174 (720)	1.08	111 (466)
 ethyne	$sp$	$180^\circ$	1.20	231 (967)	1.06	131 (548)

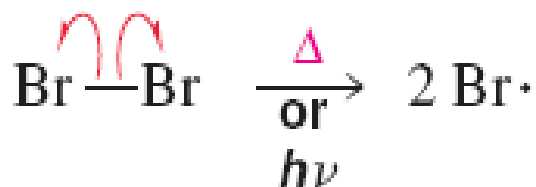
# 1. Алканы

## $\sigma$ -связи в алканах: ковалентные, неполярные, конформационно подвижные





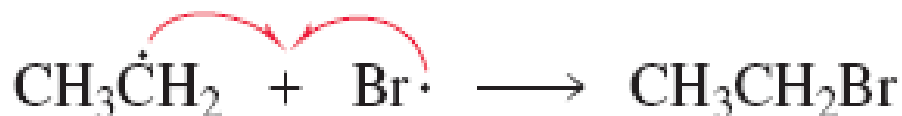
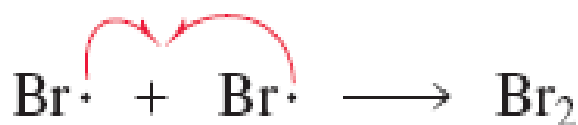
# Радикальное галогенирование алканов



Инициирование цепи



Рост цепи



Обрыв цепи

## Атомы каких галогенов можно ввести в алканы?

### Энергия разрывающихся

Bond	kcal/mol	kJ/mol	Bond	kcal/mol	kJ/mol
CH <sub>3</sub> —H	105	439	H—H	104	435
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —H	101	423	F—F	38	159
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —H	101	423	Cl—Cl	58	242
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—H	99	414	Br—Br	46	192
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—H	97	406	I—I	36	150

### и образующихся связей

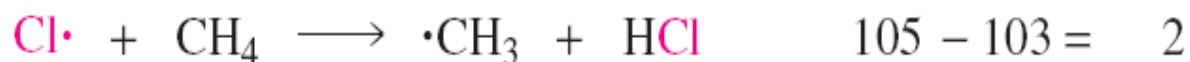
H—F	136	571	CH <sub>3</sub> —F	108	451
H—Cl	103	432	CH <sub>3</sub> —Cl	84	350
H—Br	87	366	CH <sub>3</sub> —Br	70	294
H—I	71	298	CH <sub>3</sub> —I	57	239

# Атомы каких галогенов можно ввести в алканы?



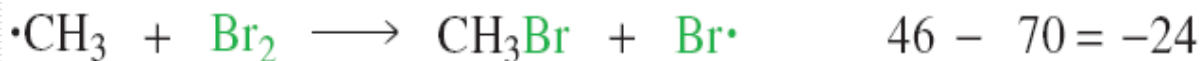
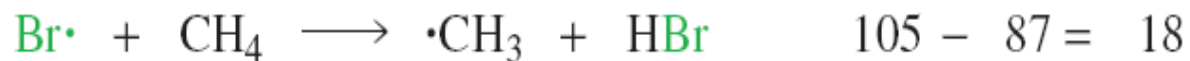
---


$$\Delta H^\circ = -101 \text{ kcal/mol} \quad (\text{or } -423 \text{ kJ/mol})$$



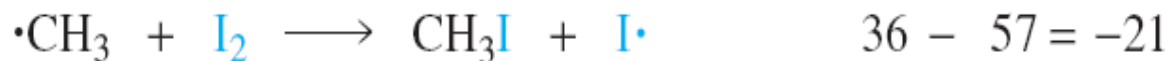
---


$$\Delta H^\circ = -24 \text{ kcal/mol} \quad (\text{or } -100 \text{ kJ/mol})$$



---

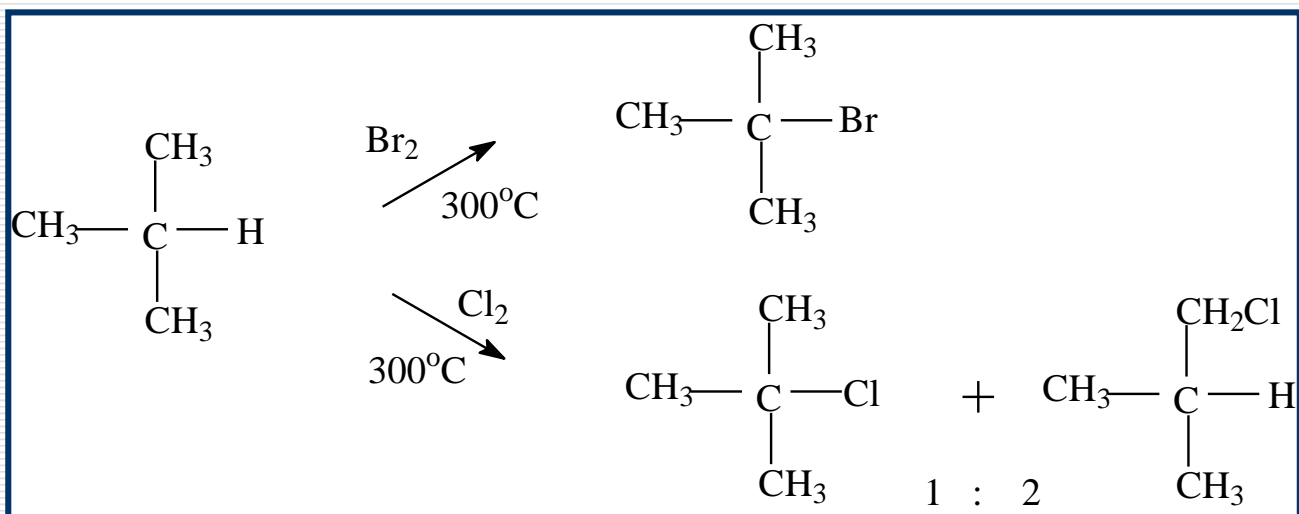

$$\Delta H^\circ = -6 \text{ kcal/mol} \quad (\text{or } -25 \text{ kJ/mol})$$



---


$$\Delta H^\circ = 13 \text{ kcal/mol} \quad (\text{or } 54 \text{ kJ/mol})$$

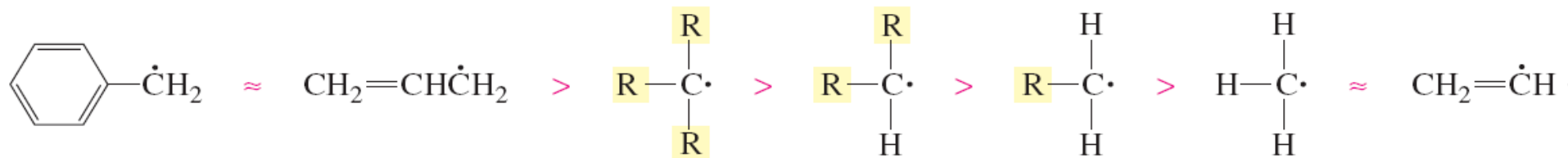
**Какая реакция более селективна:  
хлорирование или бромирование?**



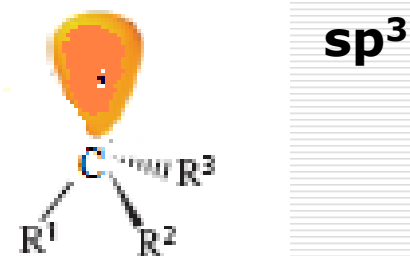
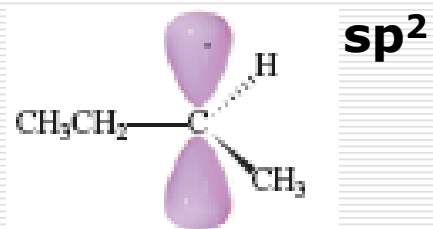
Устойчивость радикалов или статистика?



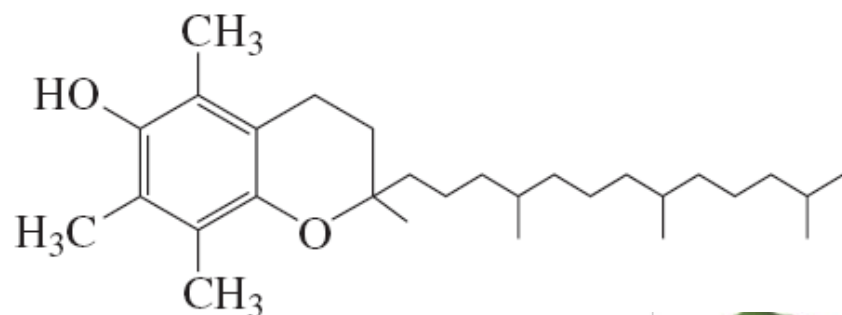
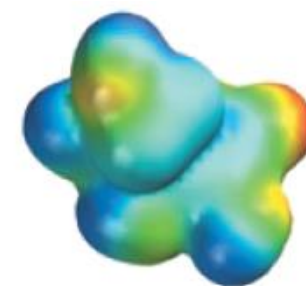
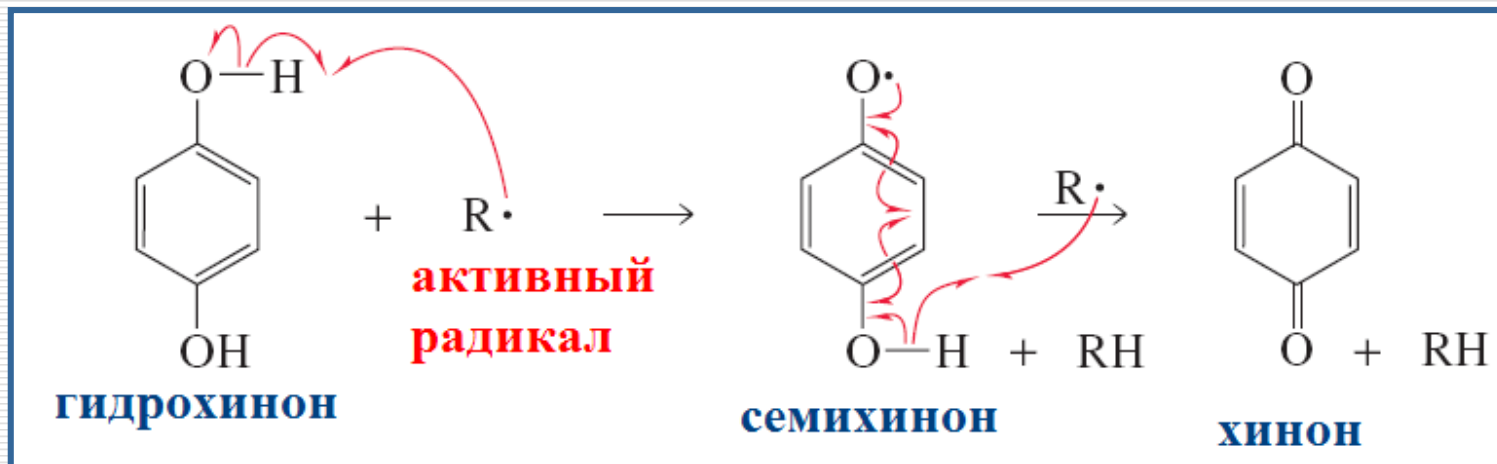
# Региоселективность и механизм реакции



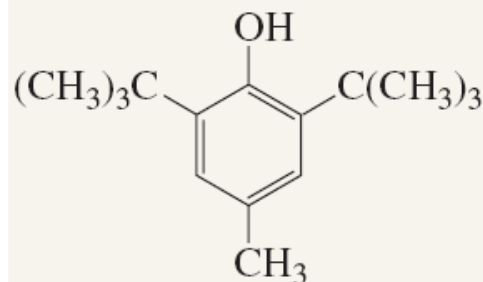
## Ряд устойчивости радикалов



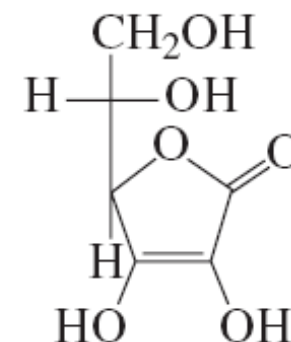
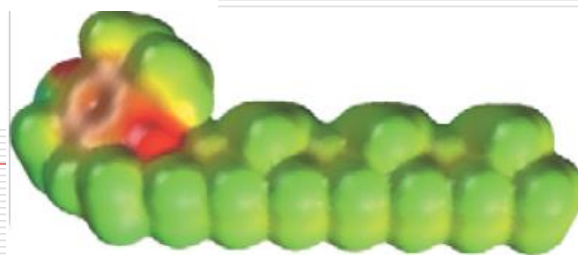
# Ловушки радикалов или антиоксиданты



**vitamin E**  
**α-tocopherol**

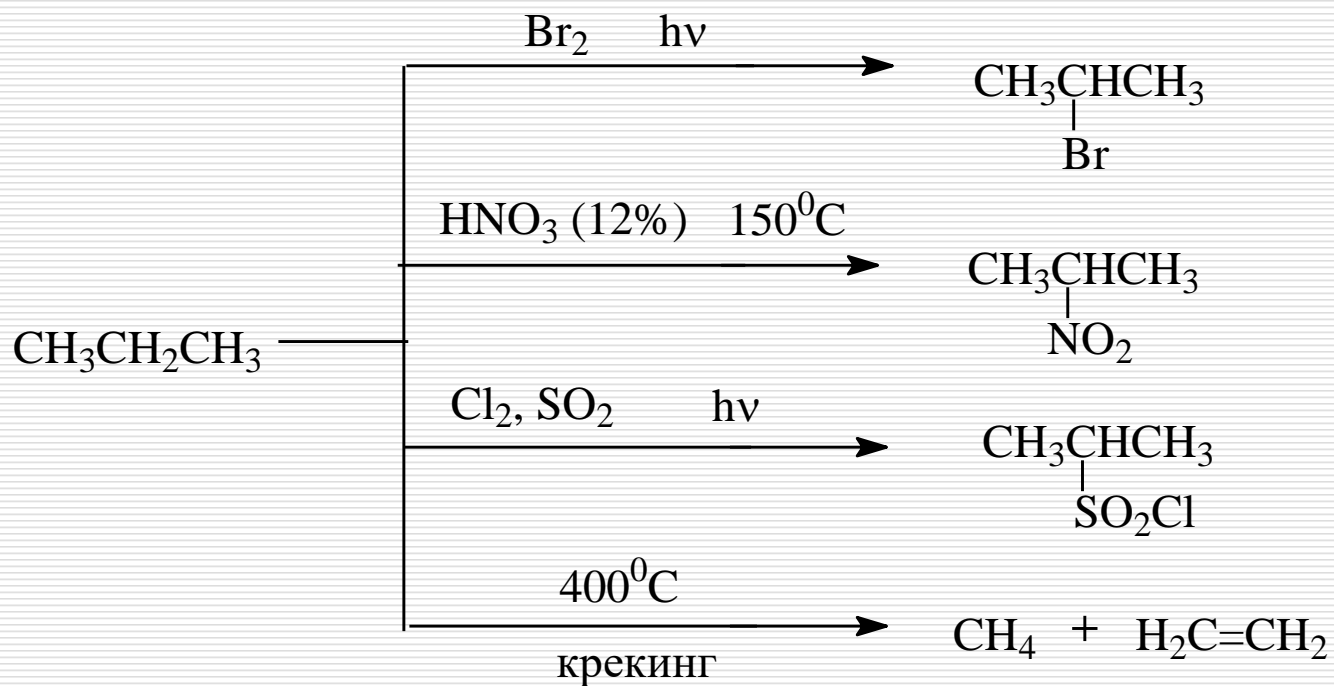


**пищевые стабилизаторы**



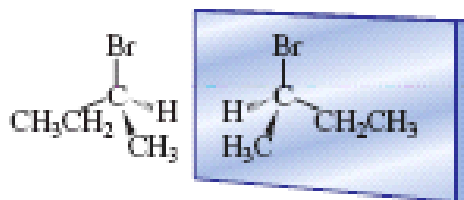
**vitamin C**  
**ascorbic acid**

# Функционализация алканов:

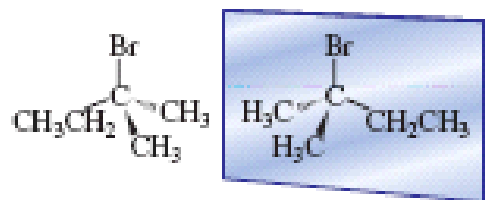




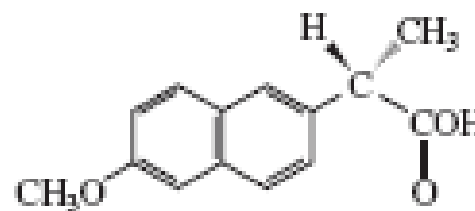
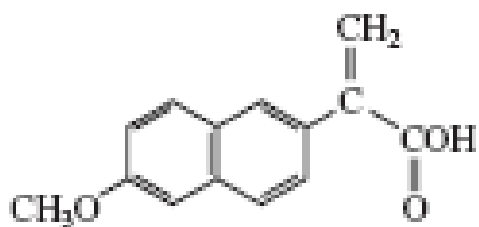
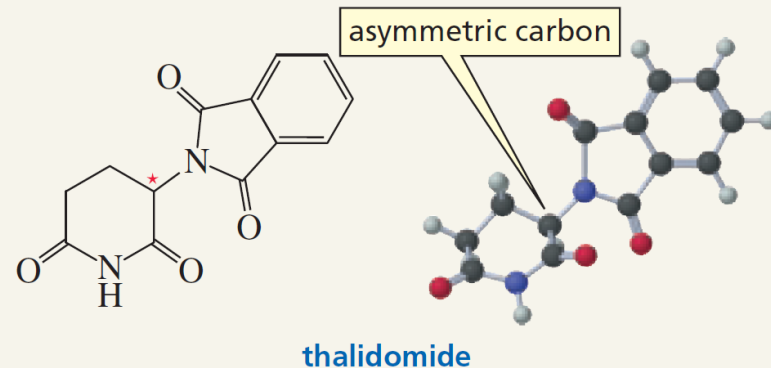
# Конфигурация стереоцентра в алканах- важный параметр, определяющий фармакологические свойства



хиральная  
молекула



ахиральная  
молекула

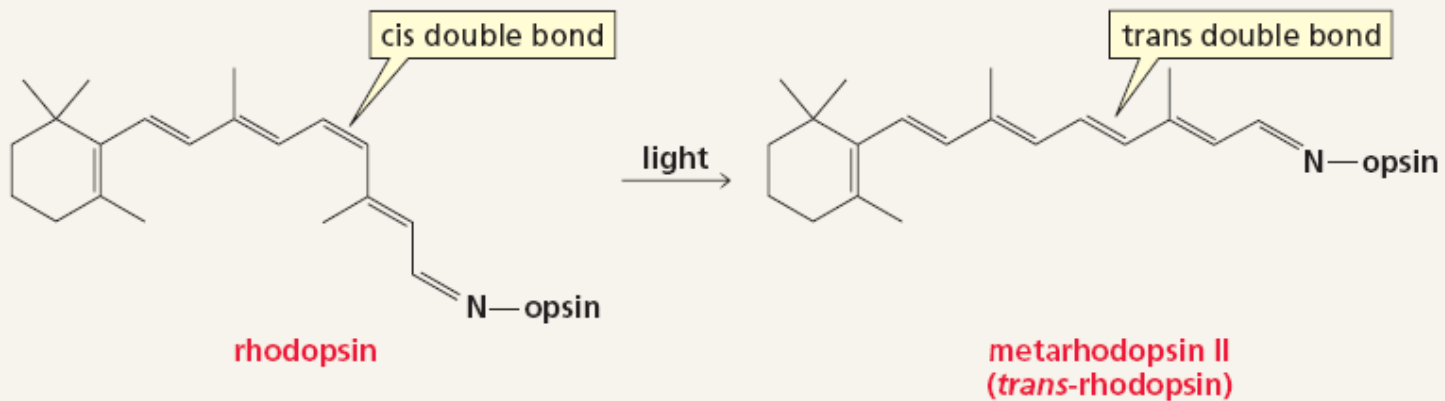
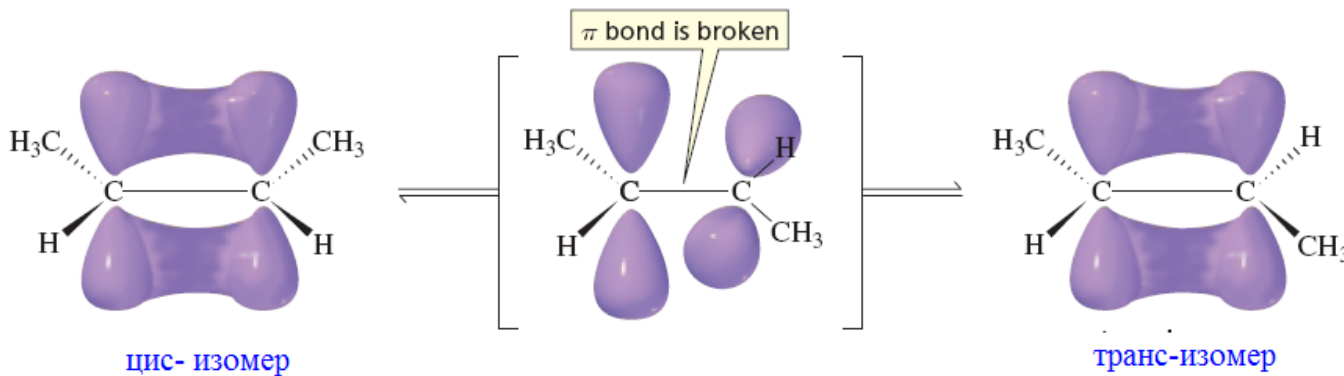
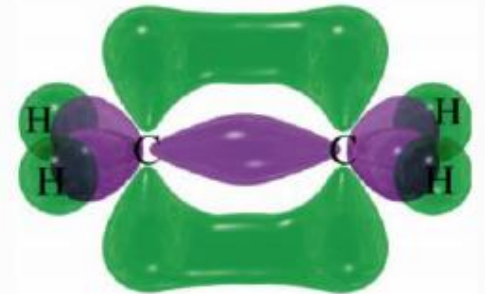
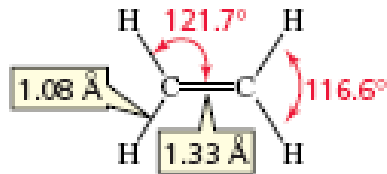


(S) naproxen

>98% ee

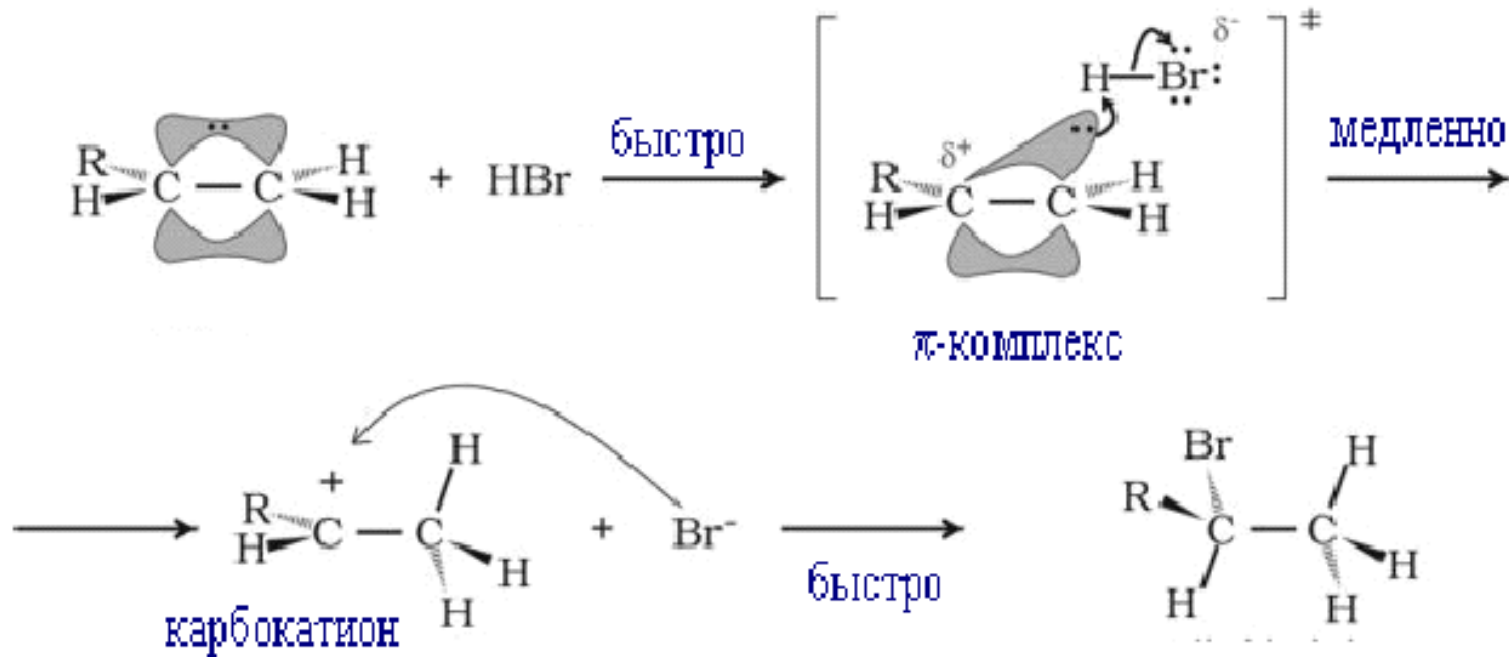
## 2. Алкены

# Алкены: $\sigma$ - и $\pi$ - СВЯЗЫВАНИЕ



# Реакции, характерные для алкенов: Ad<sub>E</sub>

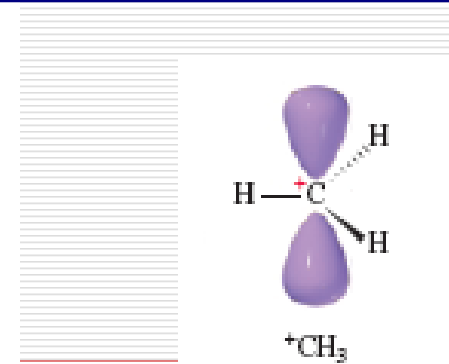
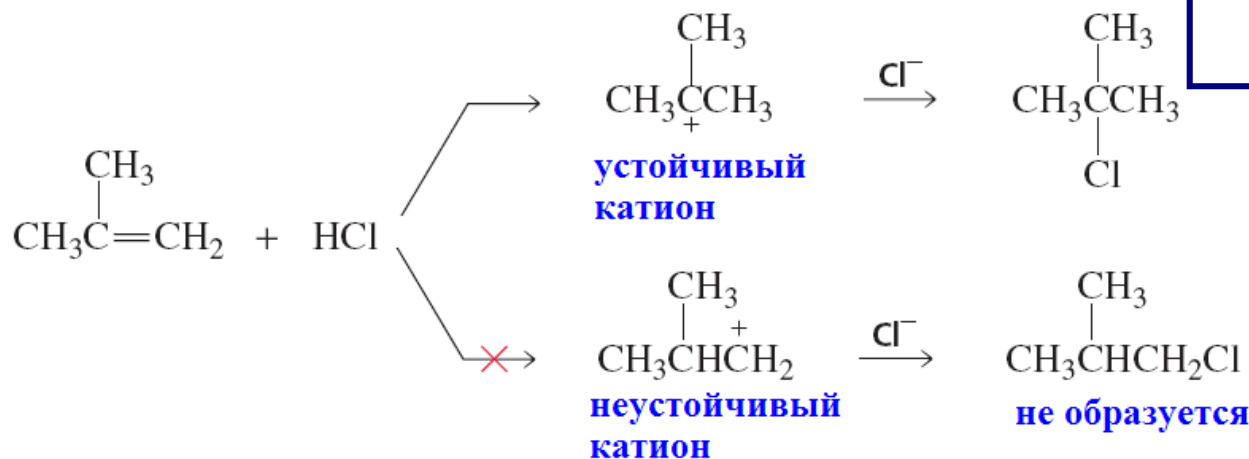
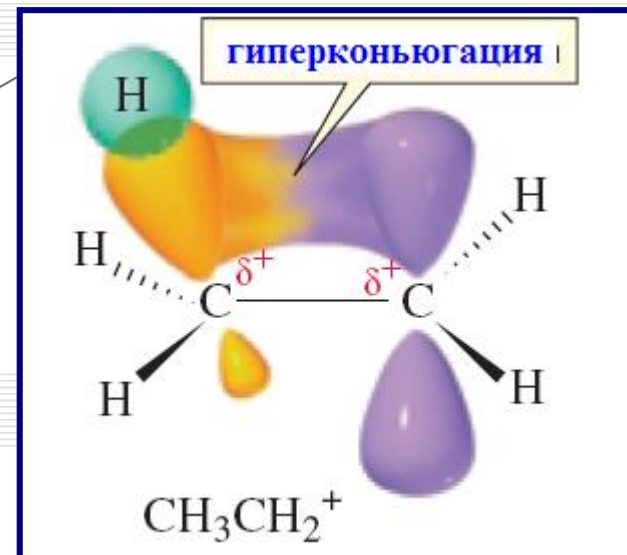
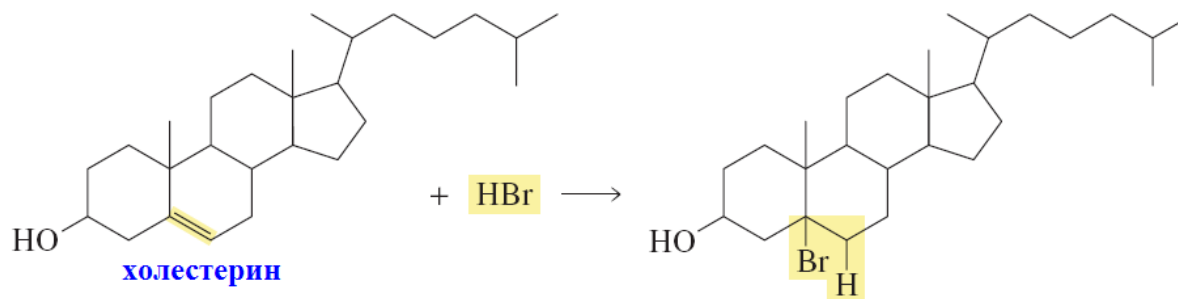
## Механизм электрофильного присоединения



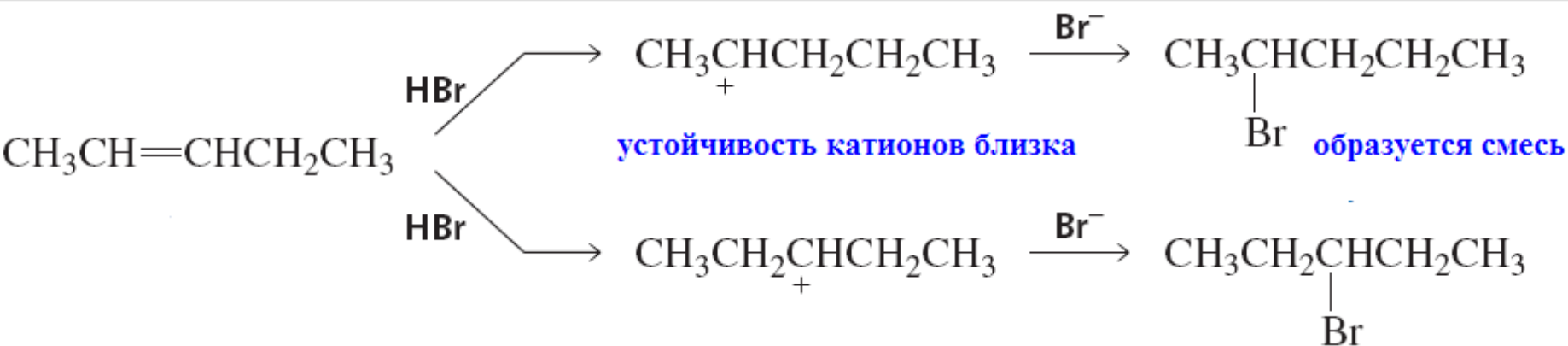
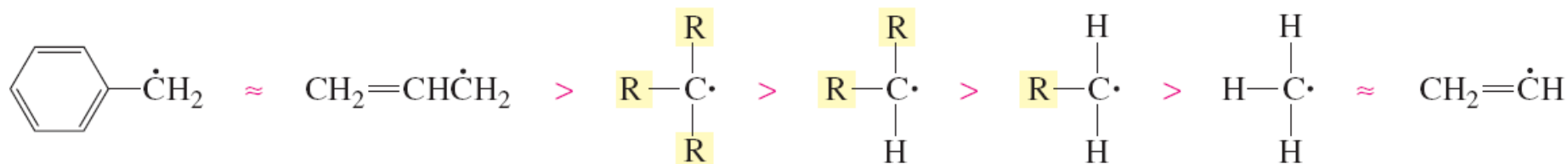
## Чем определяется региоселективность $Ad_E$ ?



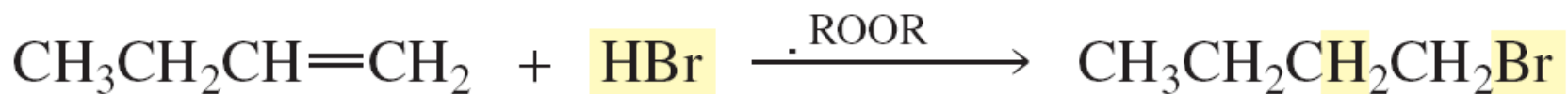
В.В.Марковников



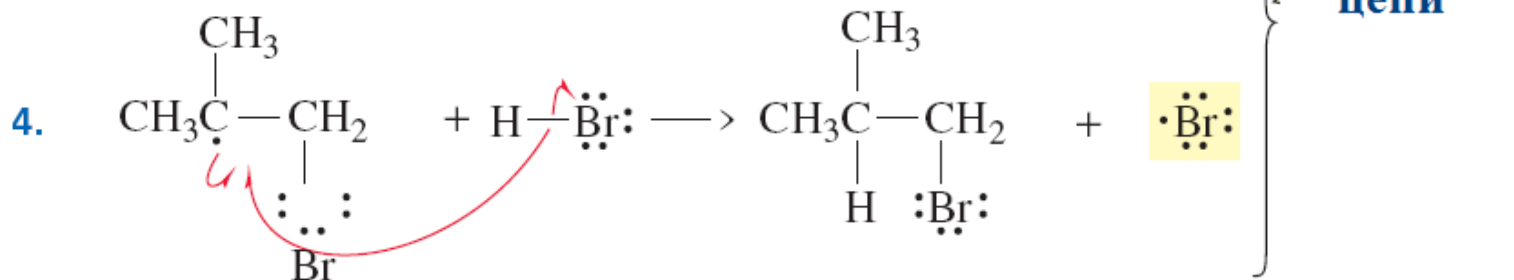
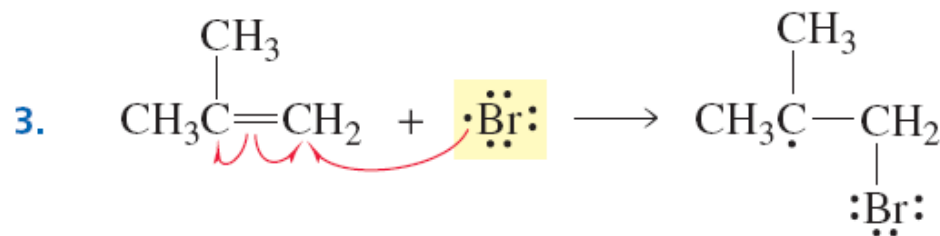
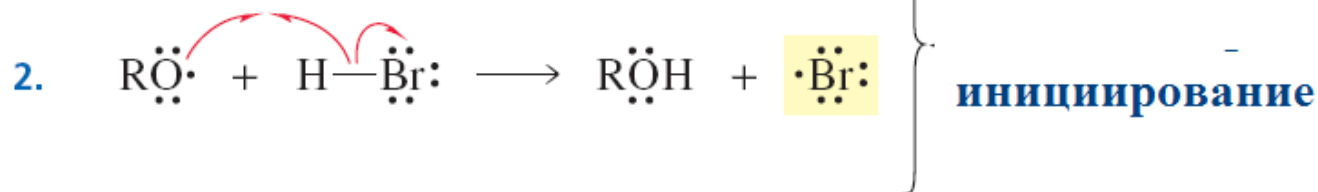
### Ряд устойчивости катионов:



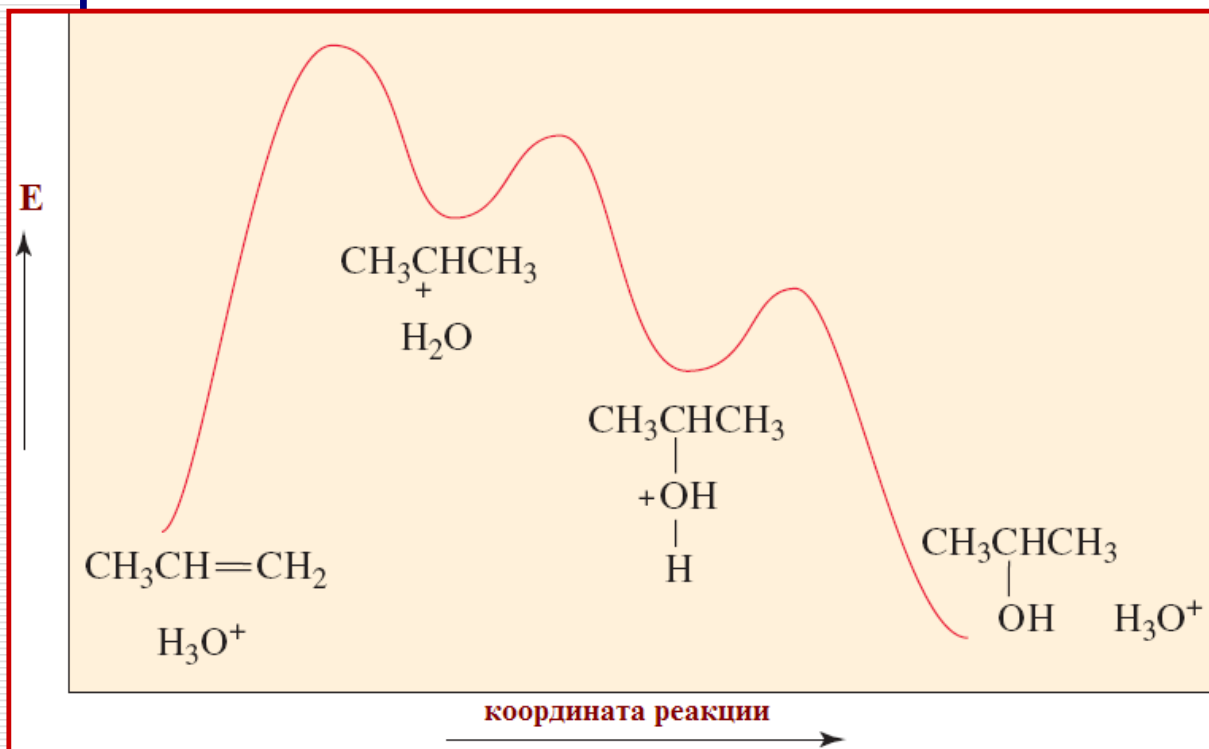
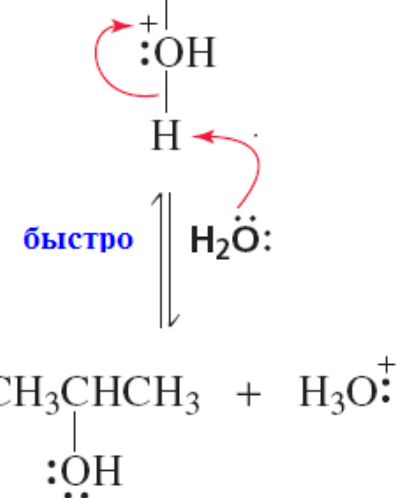
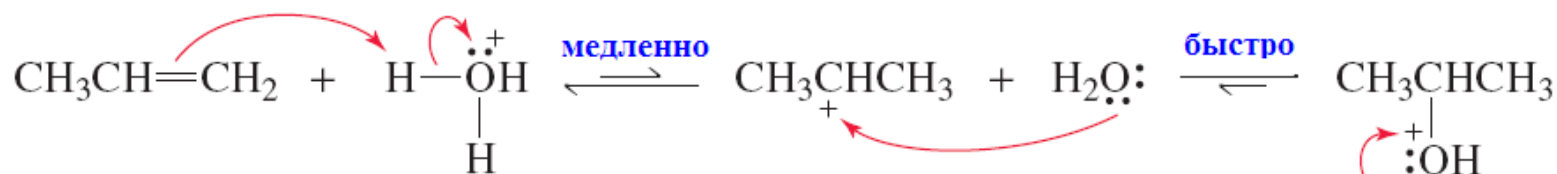
# «Анти-Марковниковское» радикальное присоединение: в чем причина?



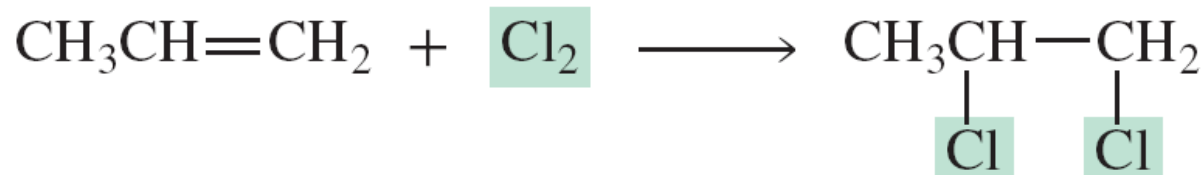
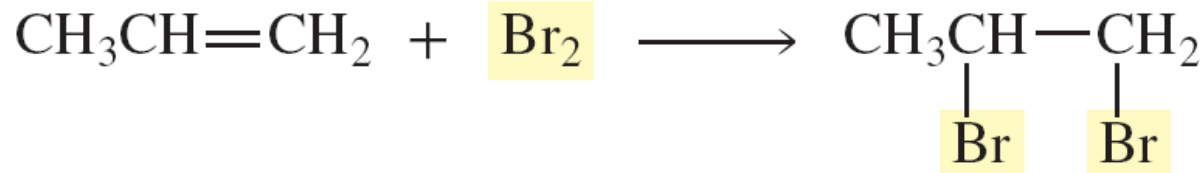
**Механизм:**



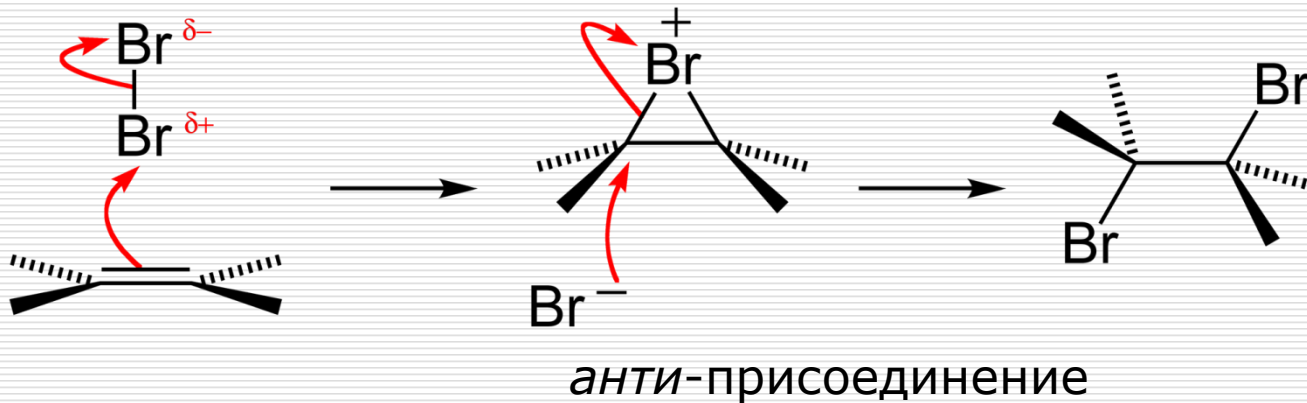
# Гидратация алкенов: зачем нужен кислотный катализ?



## Галогенирование алкенов



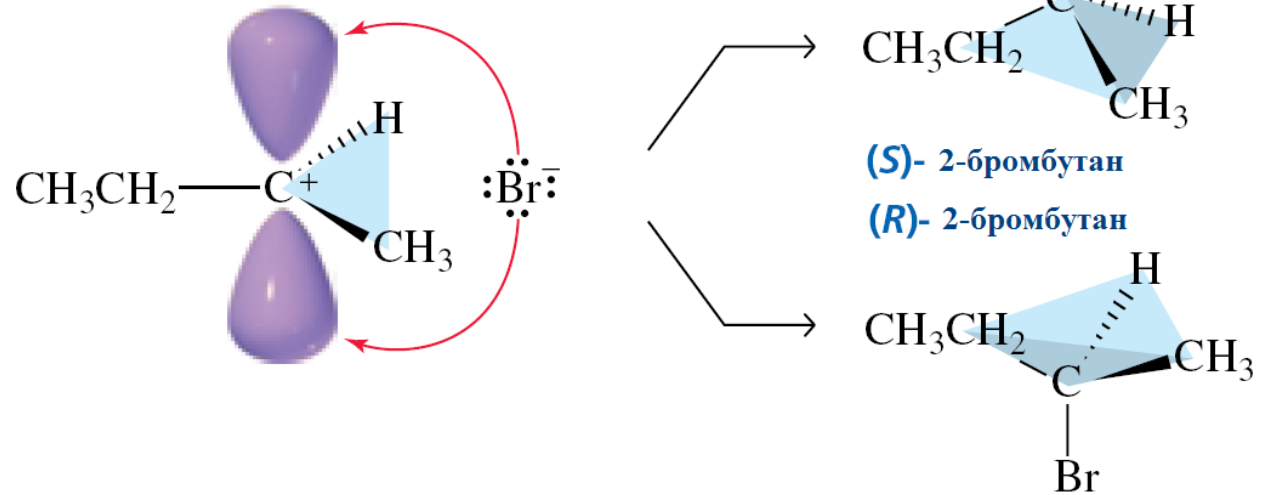
Бромирование: особенности механизма



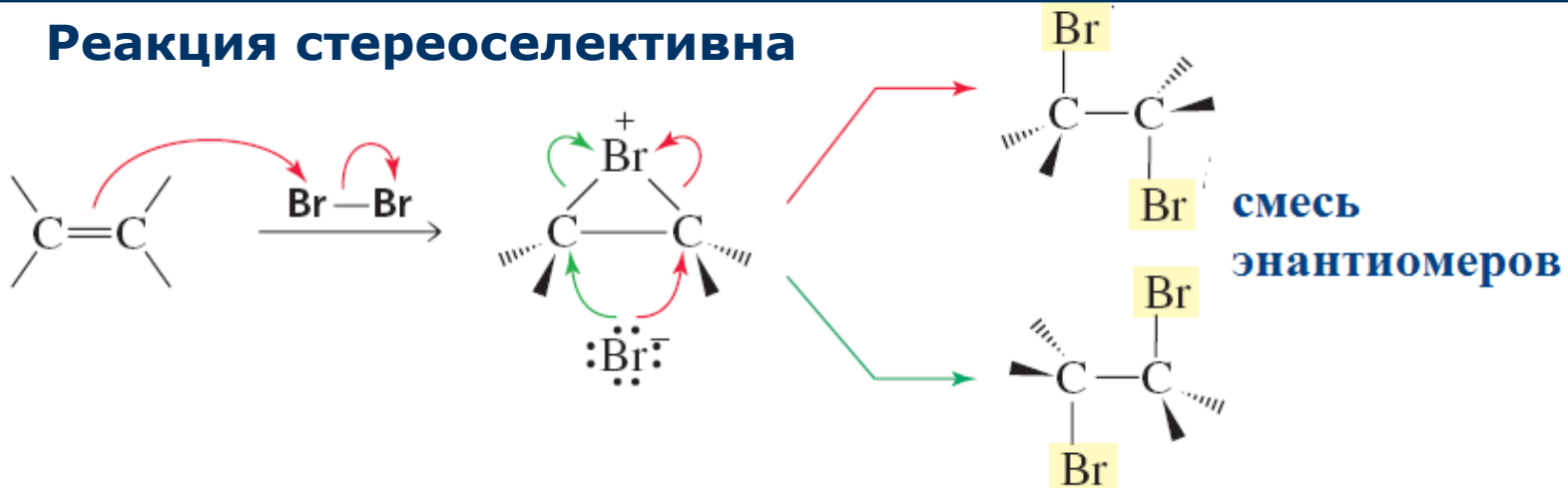


## Сtereoхимия присоединения

### Реакция не стереоселективна

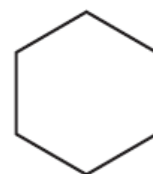
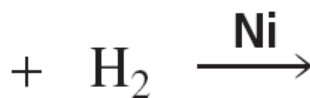
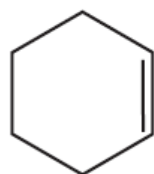
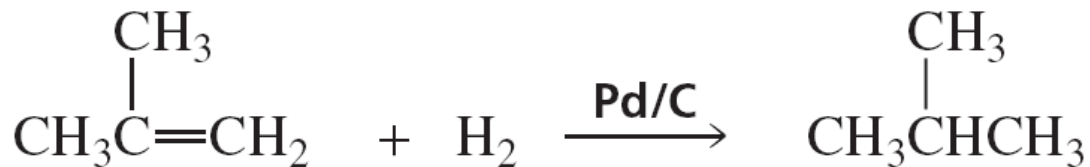
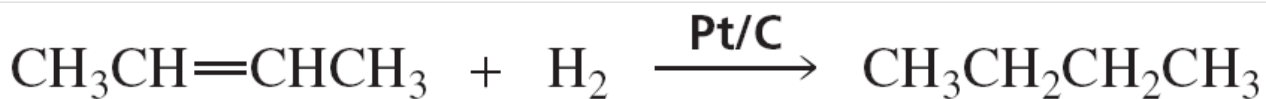
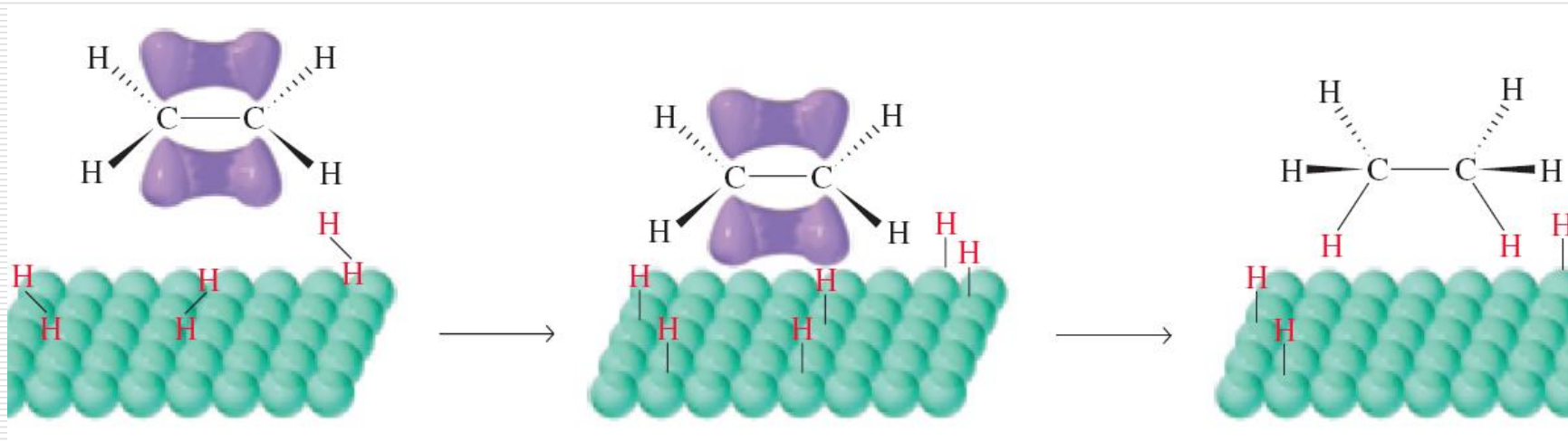


### Реакция стереоселективна

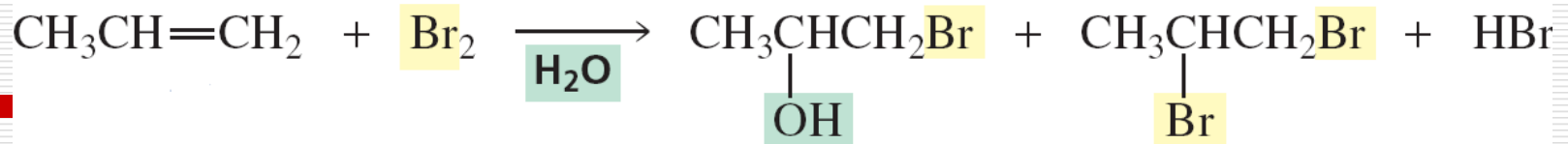


# Гидрирование алкенов- каталитический процесс

*Син-присоединение*

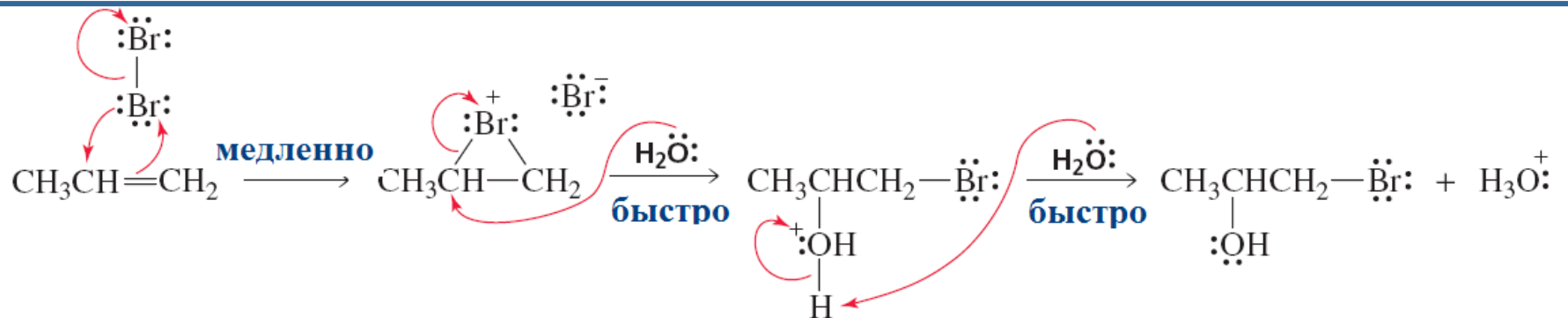


# Сопряженное присоединение

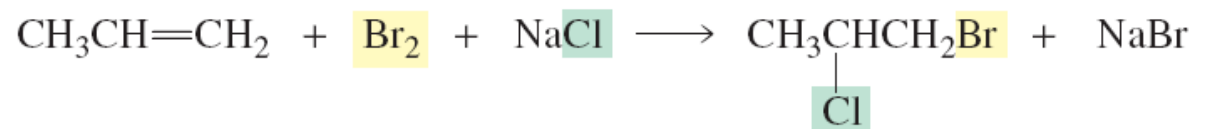
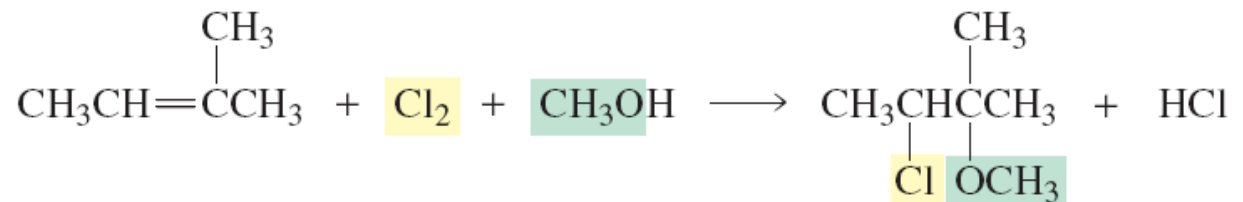


бромгидрин - основной продукт

## Механизм:



## Другие примеры:



# Литература:

---

- Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. Гл. 8, 9.
  - Грандберг. Органическая химия. – М.: Дрофа, 2001. (есть в сети).
  - Робертс, Кассерио. Основы органической химии.– М.: Мир, 1978. Т. 1, 2 (есть в сети).
  - Юровская, Куркин. Основы органической химии. М., Бином, 2010.
  - Кузьменко, Еремин, Попков. Начала химии. – М.: Лаборатория знаний, 2016. Гл. 19-21.
-