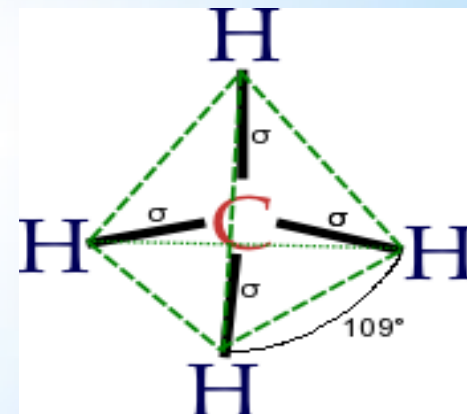
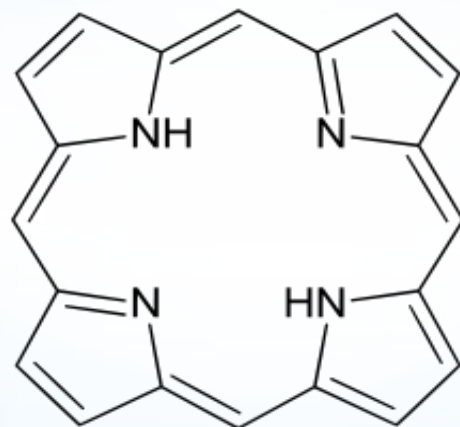


# Избранные вопросы органической химии

Литвинова Т.Н.

Профессор кафедры фундаментальной  
и клинической биохимии



# Теория химического строения А.М. Бутлерова

- I.** Атомы в молекулах соединены друг с другом в определённой последовательности
- II.** Соединение атомов в молекулах происходит в соответствии с их валентностью
- III.** Свойства веществ зависят от химического строения, т.е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния
- IV.** Углерод четырёхвалентен, т.е. имеет четыре единицы валентности, за счёт которых он может присоединять к себе другие атомы или атомные группы
- V.** Атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя цепи атомов, или углеродный скелет молекулы.



## А.М. Бутлеров

**1828 г. –1886**

Русский химик, создатель теории строения органических веществ (1861), основатель отечественной научной школы химиков.

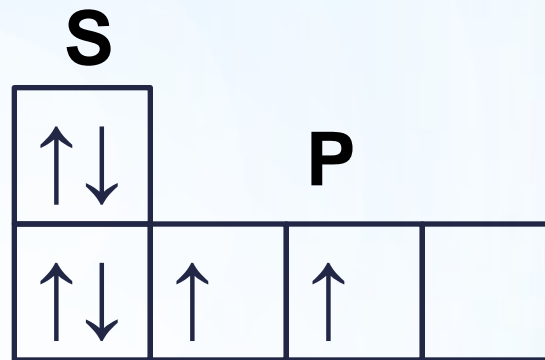
Ученик *Н. Н. Зинина*. Выпускник

Казанского университета. Предсказал и объяснил изомерию многих органических соединений (1864).

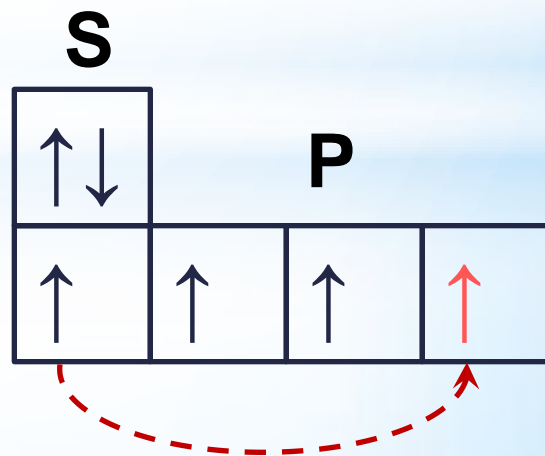
Открыл полимеризацию изобутилена.

Синтезировал ряд органических соединений (уротропин, полимер формальдегид и др.).

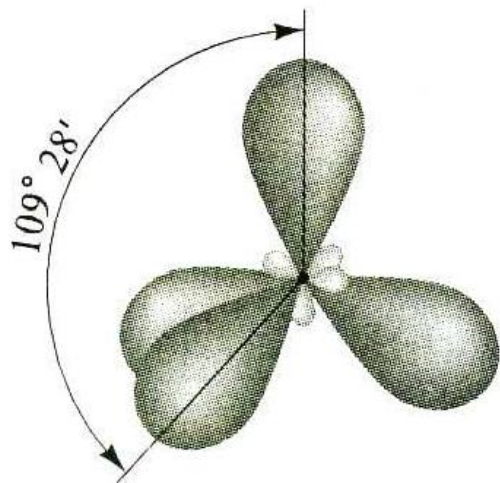
# Электронное строение атома углерода



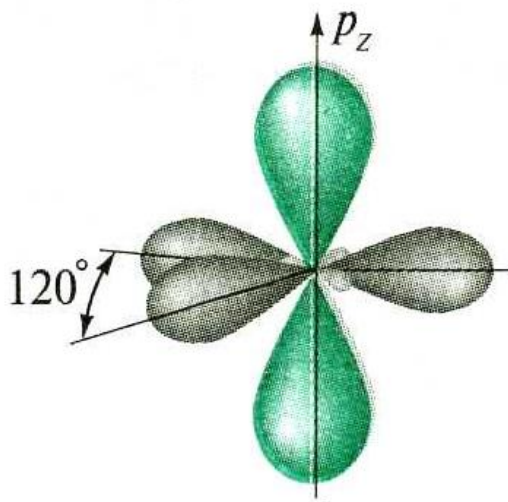
В возбуждённом состоянии  $C^*$



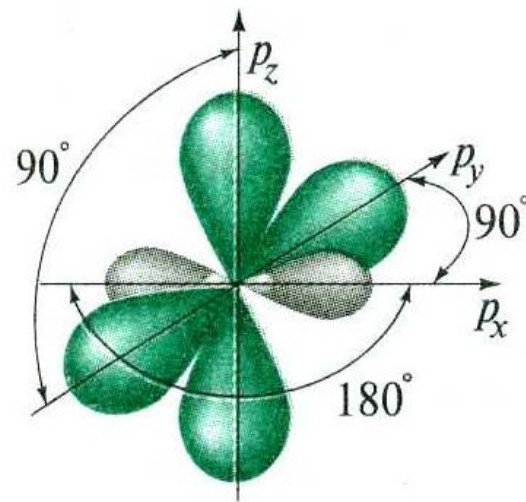
В органических соединениях атомные орбитали углерода находятся в состоянии гибридизации. Затраты энергии на «распаривание» электронов и гибридизацию компенсируются энергией образования связей в молекуле. В процессе гибридизации происходит преобразование (смещение и выравнивание) атомных орбиталей различной формы в энергетически более выгодные орбитали одинаковой формы.



**$sp^3$ -**



**$sp^2$ -**



**$sp$ -**

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

**Химическая связь —**  
**это совокупность**  
**взаимодействий между**  
**электронами и ядрами,**  
**приводящих к соединению**  
**атомов в молекулы**

**Органические соединения образованы почти исключительно за счет ковалентных связей.**

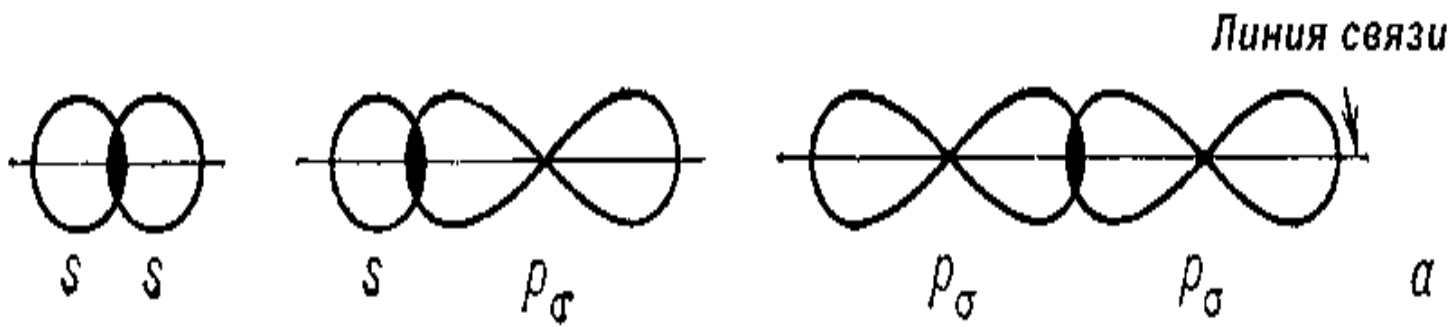
# Ковалентная СВЯЗЬ

полярная

неполярная

**Механизм образования**  
**Обменный и донорно-акцепторный**

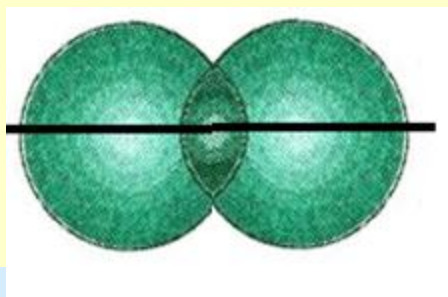
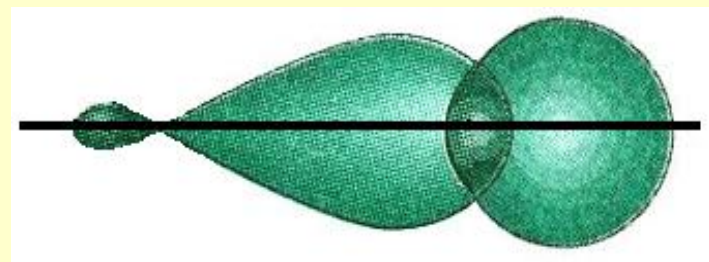
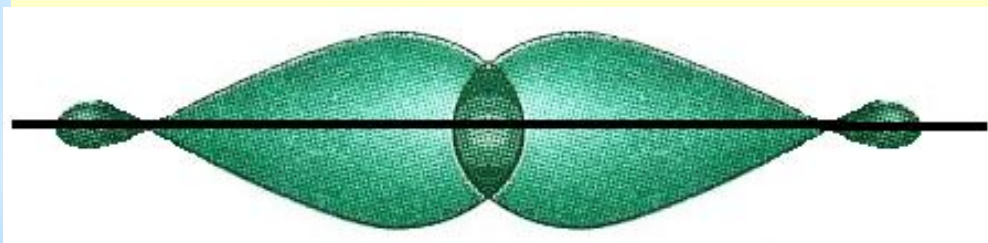
По симметрии перекрывания атомных орбиталей:



**σ-СВЯЗЬ**

# σ-СВЯЗЬ

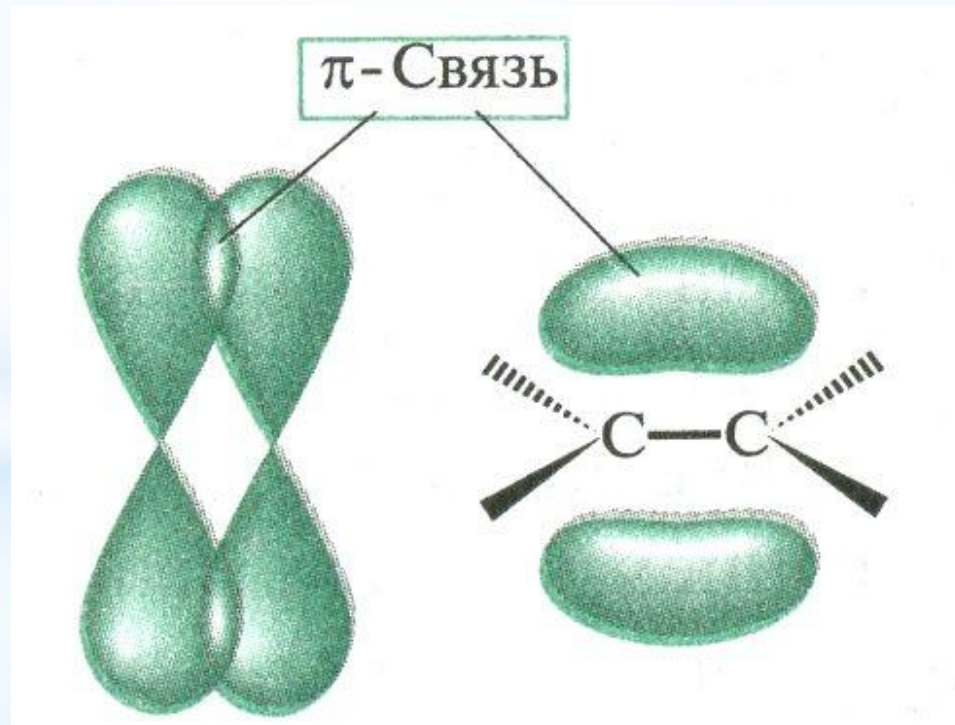
образуется при осевом перекрывании атомных орбиталей по прямой, соединяющей ядра двух связываемых атомов





# $\pi$ -СВЯЗЬ

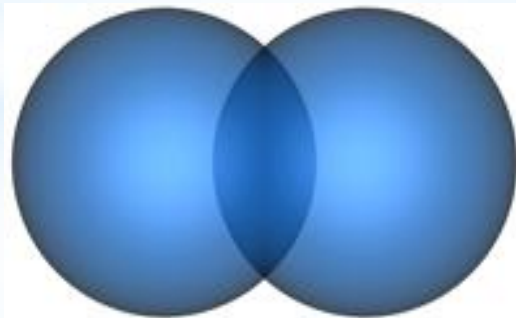
образуется при боковом перекрывании негибризованных  $p$ -орбиталей по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов



# Ковалентная связь



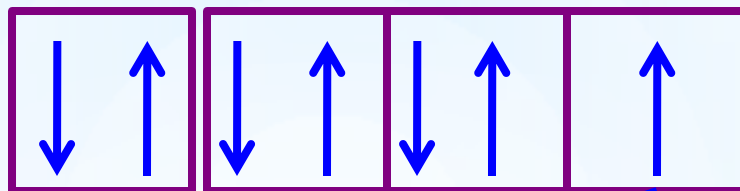
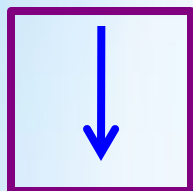
Ковалентная связь  
неполярная



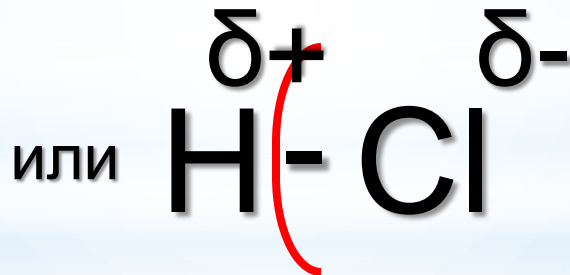
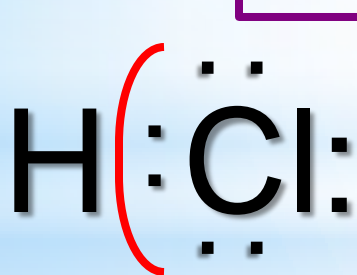
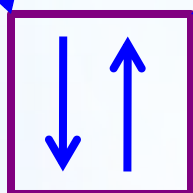
Обменный механизм



Ковалентная связь  
полярная



Обменный механизм

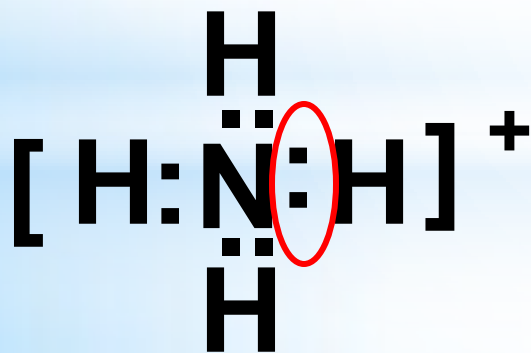


$$\Delta \text{Э.О.} = 2,83 - 2,1 = 0,82$$

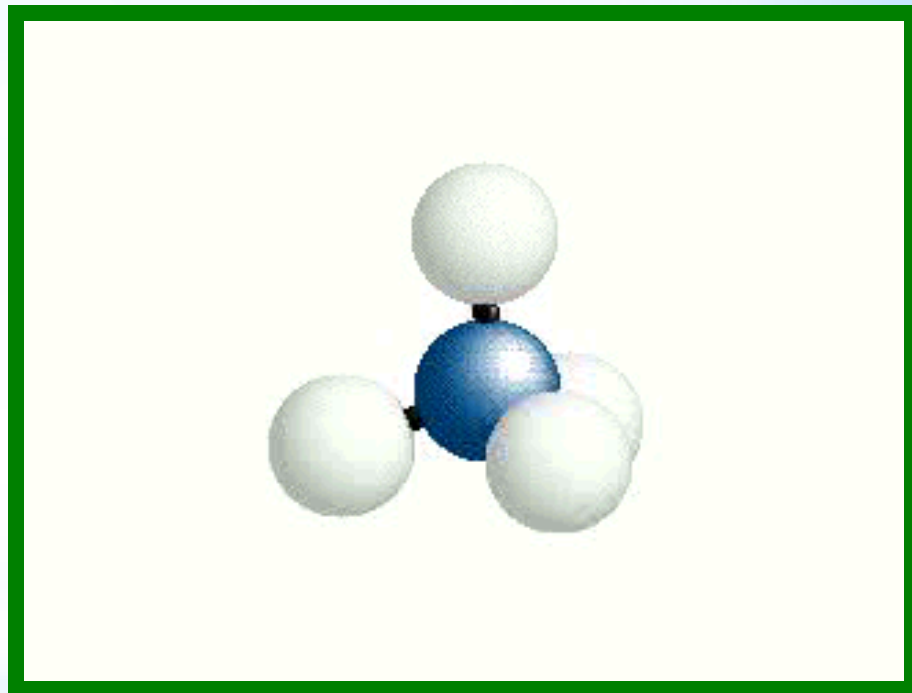
# Ковалентная связь

## Донорно-акцепторный механизм

донор

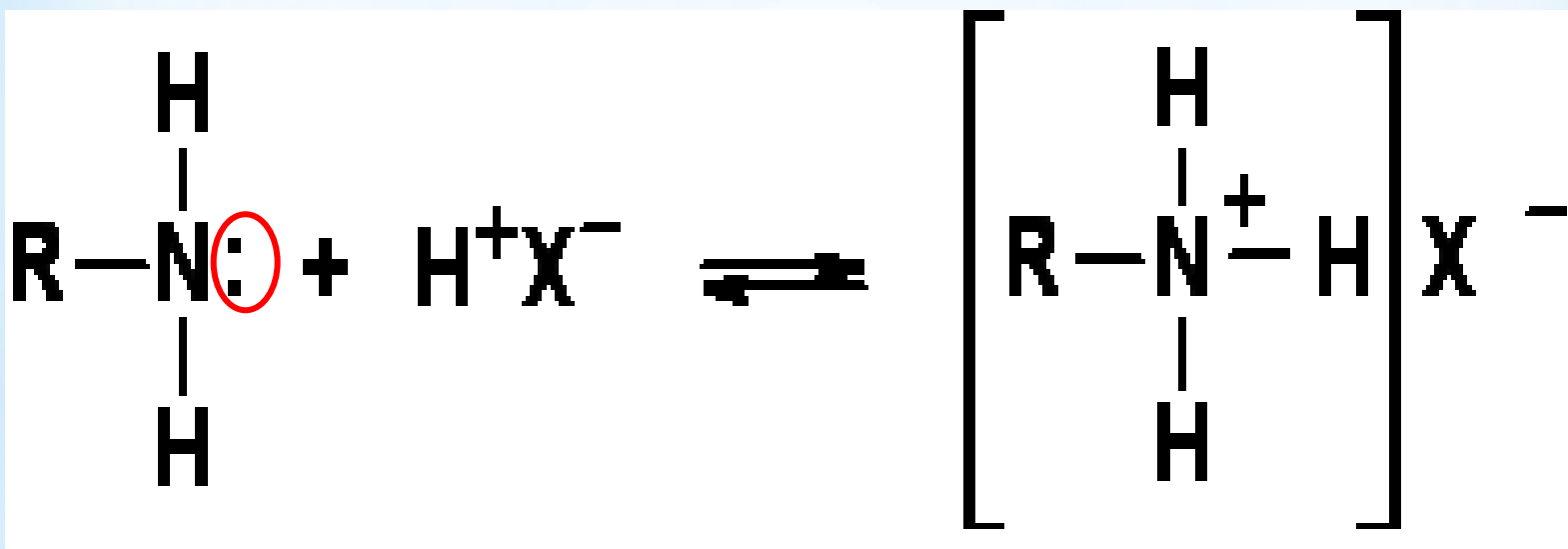


Ион аммония



# Донорно-акцепторная связь

образуется за счёт пары электронов одного из партнёров связи



первичный амин

соль алкиламмония

Основой взаимного влияния атомов в молекулах преимущественно являются две **характеристики ковалентной связи**:

- **полярность**, обусловленная различной электроотрицательностью атомов, образующих связь;
- **поляризуемость**, обусловленная смещением электронной плотности под влиянием внешнего электрического поля

**Участок молекулы, где электронная плотность максимальна или минимальна, является самым реакционноспособным.**

На реакционную способность влияют:

❖ электронные эффекты заместителей

❖ наличие сопряжения

❖ пространственные факторы

Наиболее распространенными электронными эффектами являются: - **ИНДУКТИВНЫЙ** (*I*-эффект);

- **МЕЗОМЕРНЫЙ** (*M*-эффект) или эффект сопряжения.

**Индуктивный эффект** – это смещение электронной плотности **по цепи  $\sigma$ -связей** под влиянием заместителей.

Это смещение показывают прямой стрелкой вдоль  $\sigma$ -связи в сторону более электроотрицательного атома.



Для индуктивного эффекта характерно быстрое затухание по мере удаления от заместителя из-за малой поляризуемости  **$\sigma$ -связи C–C**.

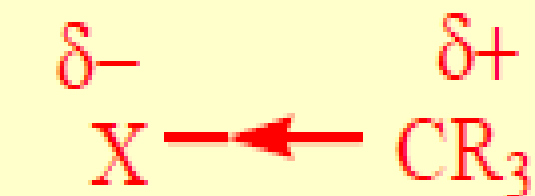
Индуктивный эффект различают **отрицательный (-I)** и **положительный (+I)**.

Это зависит от характера заместителей.



**-I-эффектом** обладают заместители, уменьшающие электронную плотность на атоме углерода, с которым связан этот заместитель. При этом заместитель приобретает частичный отрицательный заряд ( $-\delta$ ), а атом углерода – частичный положительный заряд ( $+\delta$ ).

К ним относятся **электроноакцепторные** заместители, например: **-Hal, -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, >C=O, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NR<sub>2</sub>, -N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>**. Они оттягивают на себя общую ( $\sigma$ ) связи, что вызывает появление  $+\delta$  на соседних атомах:



**-I-эффект**



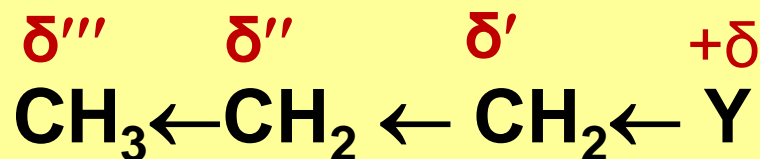
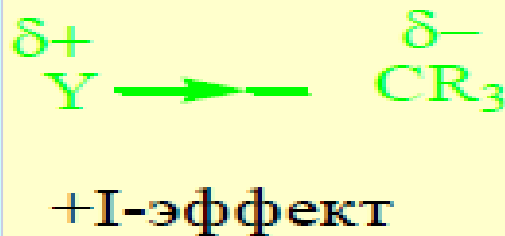
стандарт,  $I = 0$

**+I-эффектом** обладают заместители, содержащие атомы с низкой электроотрицательностью и увеличивающие электронную плотность на атоме углерода, индуцируя на нем частичный отрицательный заряд  $-\delta$ , сами при этом приобретая заряд  $+\delta$ .

**Электронодонорные заместители** – атомы металлов ( $-\text{Mg}$ -,  $-\text{Li}$ ), анионные группы ( $-\text{O}^-$ ,  $-\text{S}^-$ ), а также алкильные группы, причем для них **+I** эффект меняется в следующей последовательности:  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

Индуктивный эффект **быстро затухает** по углеродной цепи, т.к.  $\sigma$ -связь слабо поляризуется:  $\delta' > \delta'' > \delta'''$

$\text{H}-\text{CR}_3$   
стандарт,  $I = 0$



# ВИДЫ СОПРЯЖЕНИЙ

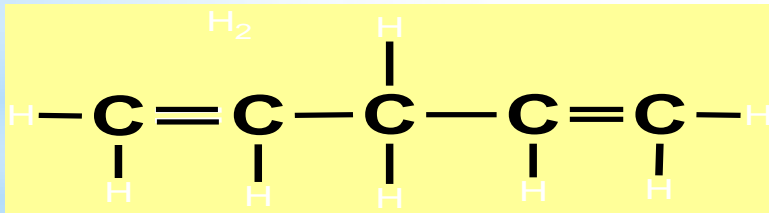
**Сопряжение** – это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибридизованных *p*-орбиталей

**Сопряжение** - это выравнивание связей и зарядов в реальной молекуле (частице) по сравнению с идеальной, но не существующей структурой.

**Сопряжение** возникает в результате образования единого  $\pi$ -делокализованного облака, принадлежащего более чем двум атомам.

**Двойные связи могут быть:**

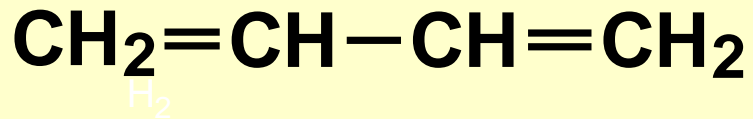
**=C=** кумулированные



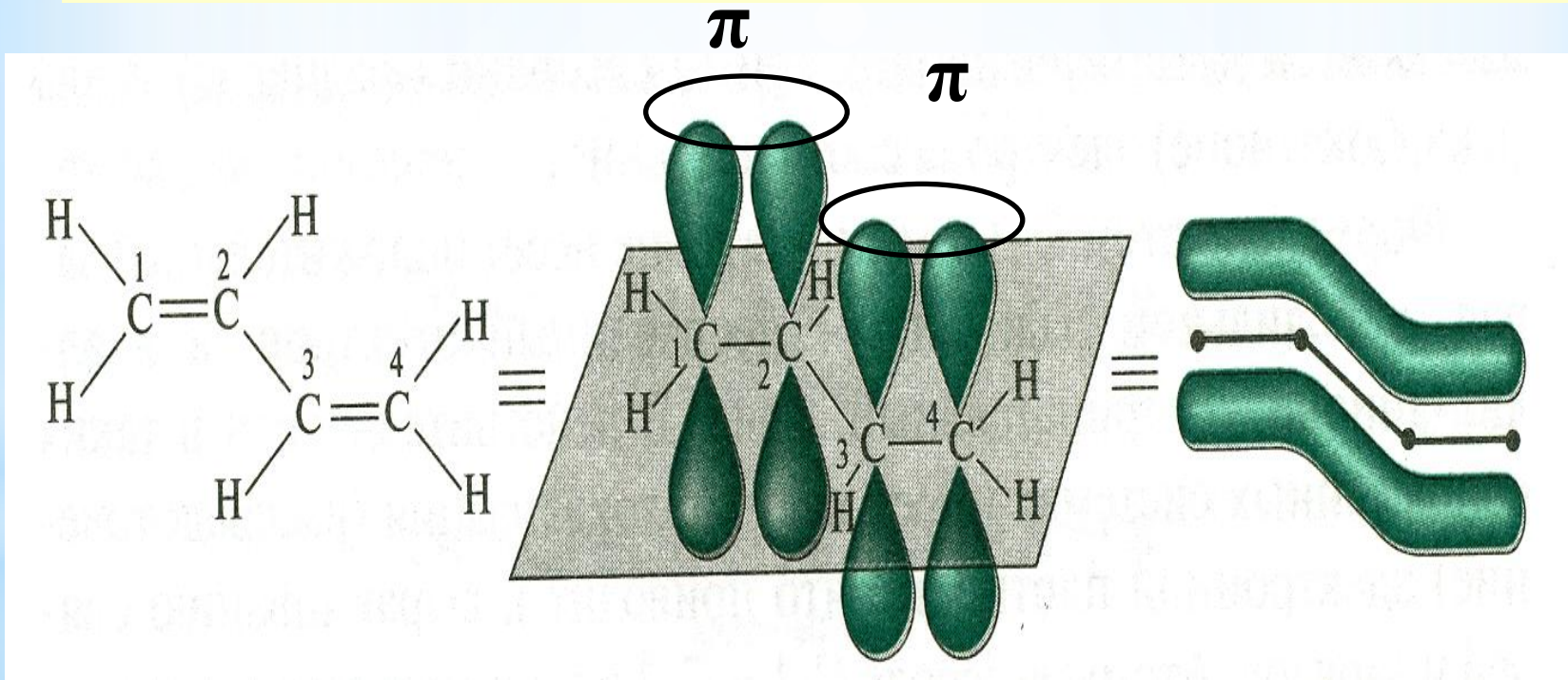
**изолированные**

**>C= C — C = C<** сопряжённые

$\pi\pi$ -сопряжение – атомы углерода  
находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации



бутадиен-1,3

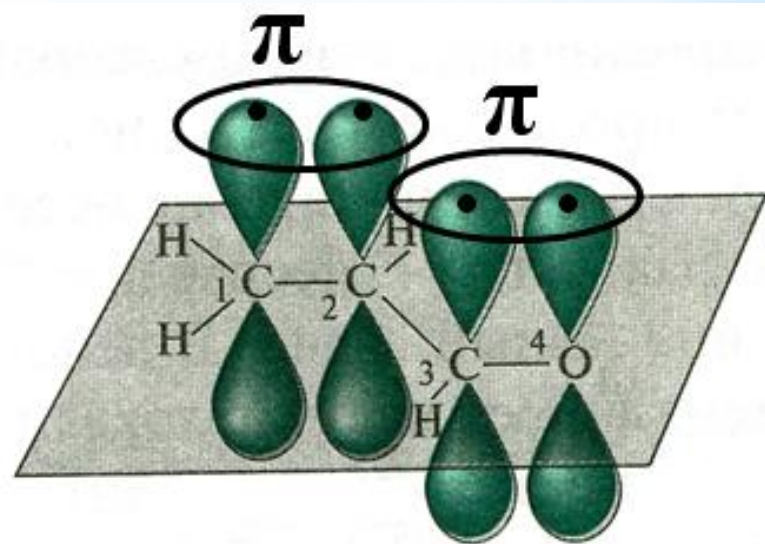


$\pi$ - $\pi$ -сопряжённые системы могут содержать гетероатомы (S, N, O) с двойной связью, которые вносят в единую  $\pi$ -систему по одному

$p$ -электрону

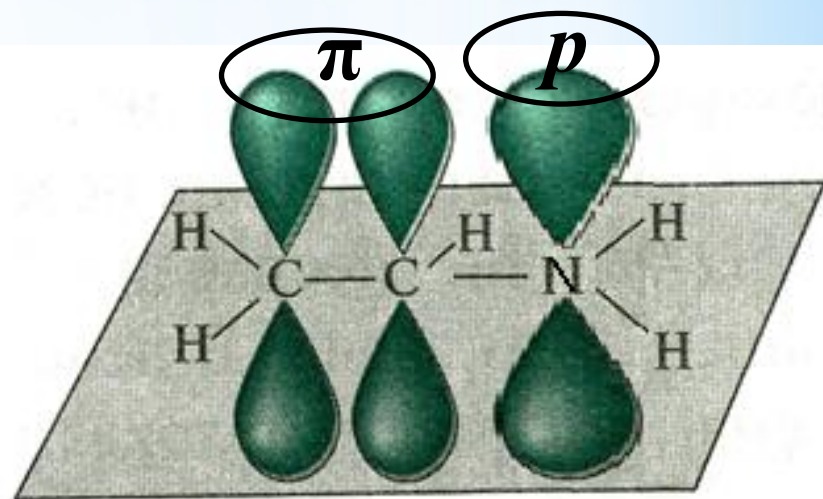


акролеин  
(пропеналь)



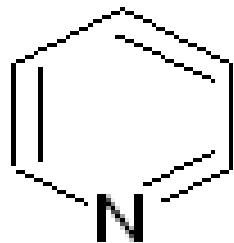
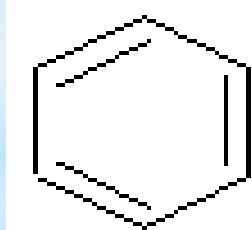
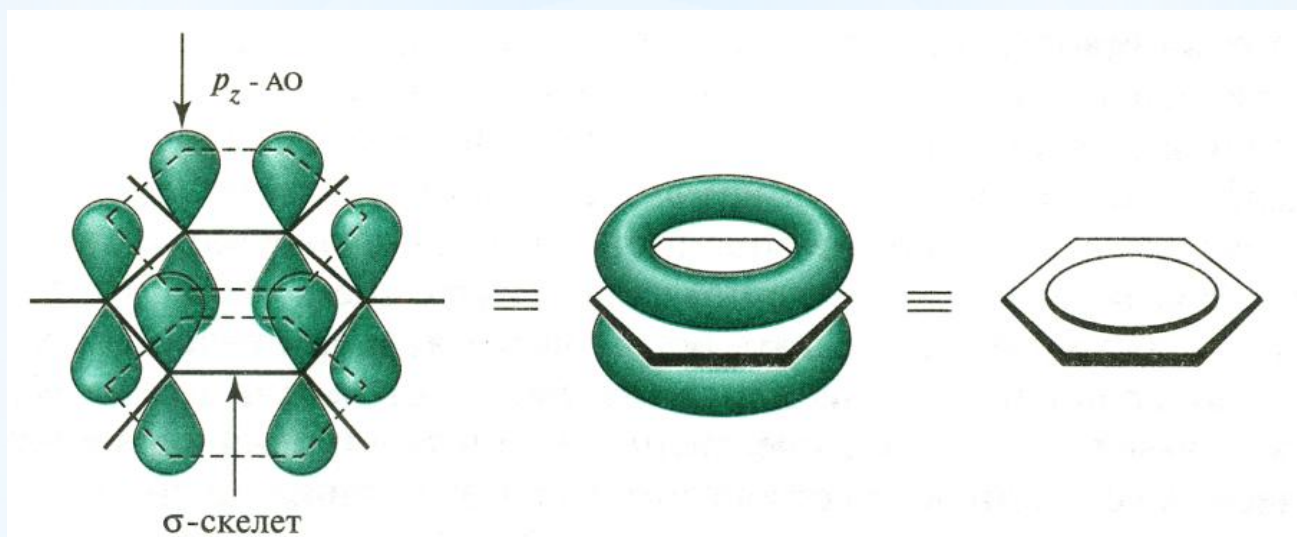
**р-π-сопряжённые** системы содержат гетероатомы с одинарной связью, при этом орбитали π-электронов углерода взаимодействуют с р-орбиталью гетероатома, несущего неподелённую электронную пару

Рядом с двойной связью находится атом, имеющий несвязывающую р-орбиталь, возникает сопряжение называемое р-π. На р-орбитали такого атома находится неподеленная пара электронов. Чаще всего в формировании р-π-сопряжения участвуют гетероатомы – кислород, азот, галогены, сера.



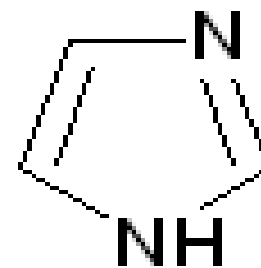
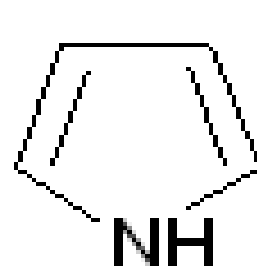
**ВИНИЛАМИН**

# Разновидностью замкнутых сопряжённых систем являются **ароматические системы**



**бензол**    **пиридин**

**$\pi$ - $\pi$ -сопряжение**



**пиррол**    **имидазол**

**$p$ - $\pi$ -сопряжение**

# Критерии ароматичности

- 1.** Наличие плоского циклического  $\sigma$ -скелета;
- 2.** Наличие единой сопряженной электронной системы, охватывающей все атомы цикла;
- 3.** Число электронов, участвующих в сопряжении, должно соответствовать формуле  $4n+2$  (правило Хюккеля), где  $n$  – любое натуральное число (1, 2, 3, 4 и т.д.)

**Электронные эффекты в сопряженных системах – мезомерные эффекты (M):  
положительный и отрицательный**

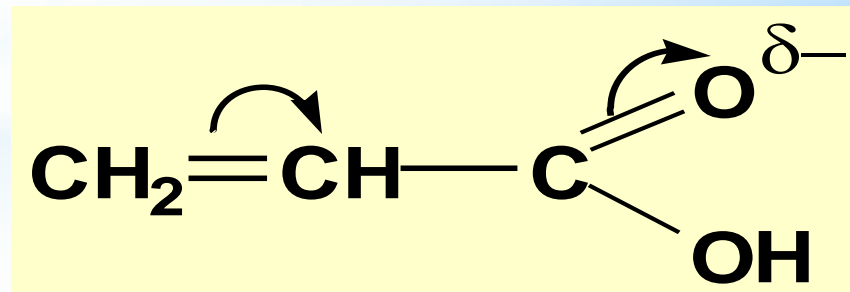
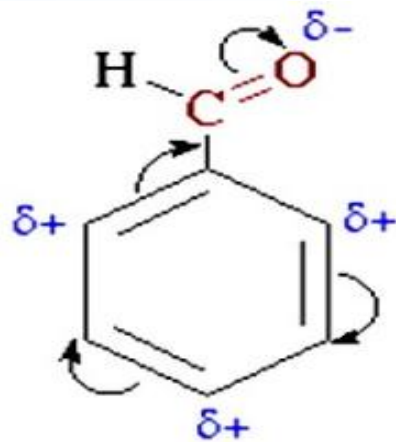
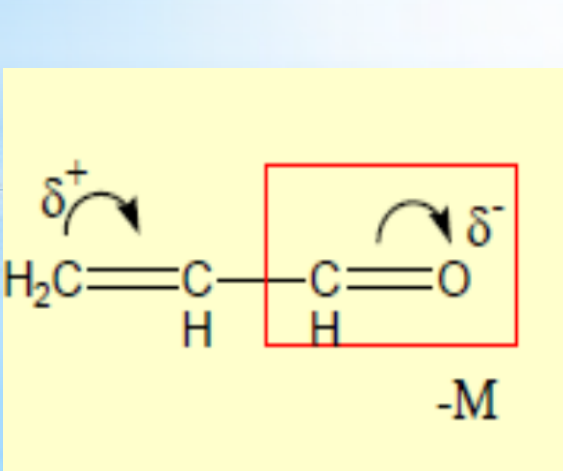


**Мезомерный эффект – передача влияния заместителей на электронную плотность молекулы путем смещения  $\pi$ -электронов кратных связей или неподеленных электронных пар гетероатомов ( т.е. по системе сопряженных  $\pi$ ,  $\pi$ -связей или  $p$ ,  $\pi$ -связей).**

**В передаче электронного влияния участвуют  $\pi$ -электроны делокализованных связей. При этом заместитель сам является участником сопряженной системы.**

**Мезомерный эффект **практически не затухает** по всей цепи сопряженной системы и возникает лишь там, где появляется сопряжение.**

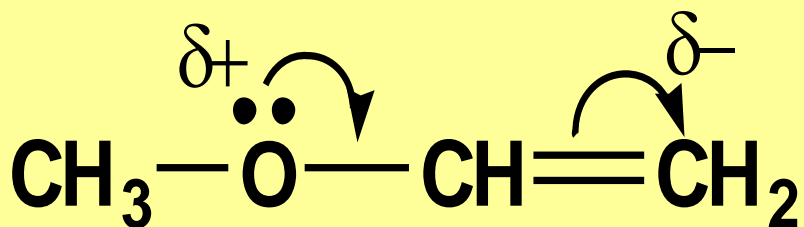
**-M-эффект** проявляют заместители с электроотрицательными атомами и смещающие электронную плотность на себя. **-M-эффект** характерен для групп **-COOH, -CH=O, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -CN**. Хотя эти группы имеют неподеленные электронные пары, пространственное расположение орбиталей с этими электронами не позволяет им вступать в систему сопряжения. Заместитель лишь **оттягивает электроны** из общей системы сопряжения за счет своей более высокой электроотрицательности



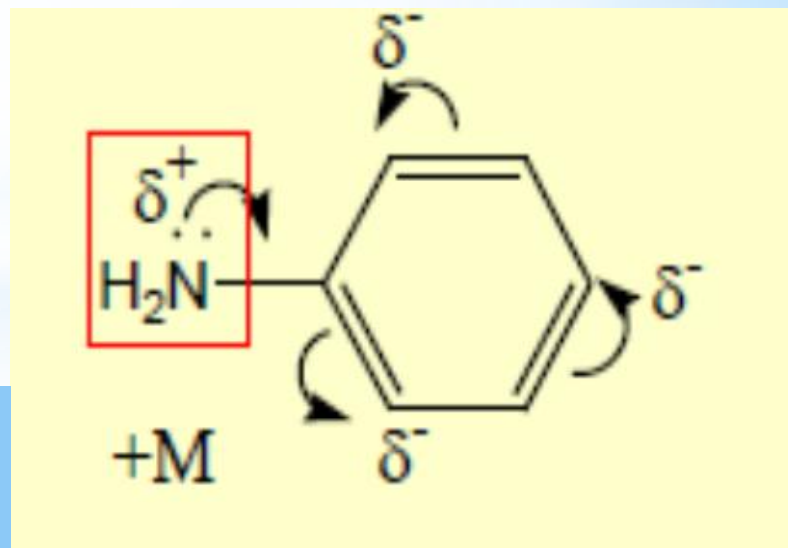
**-M,  $\pi, \pi$  – сопряжение**

**+M-эффектом** обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся группы, которые содержат гетероатомы с неподеленной парой электронов, способные к передаче этой пары электронов в общую систему сопряжения.

**+M-эффект** характерен для групп **-OH, -NH<sub>2</sub>, -OR, -Hal, -SH, -NR<sub>2</sub>**, имеющих гетероатом, участвующий в *p*- $\pi$  сопряжении.



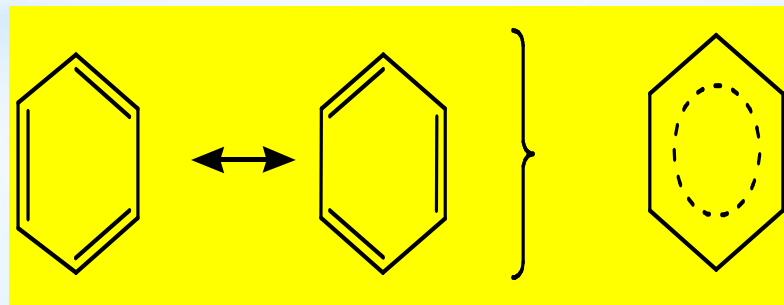
**+M (-OCH<sub>3</sub>),**  
***p*,  $\pi$  – сопряжение**



## Бензол

В молекуле бензола электронная плотность равномерно распределена между атомами углерода. Но если в кольце находится заместитель, то эта равномерность нарушается. Положение, в которое вступает при электрофильном замещении второй заместитель в ядро уже замещенного бензола, определяются электронными эффектами имеющегося в нем заместителя.

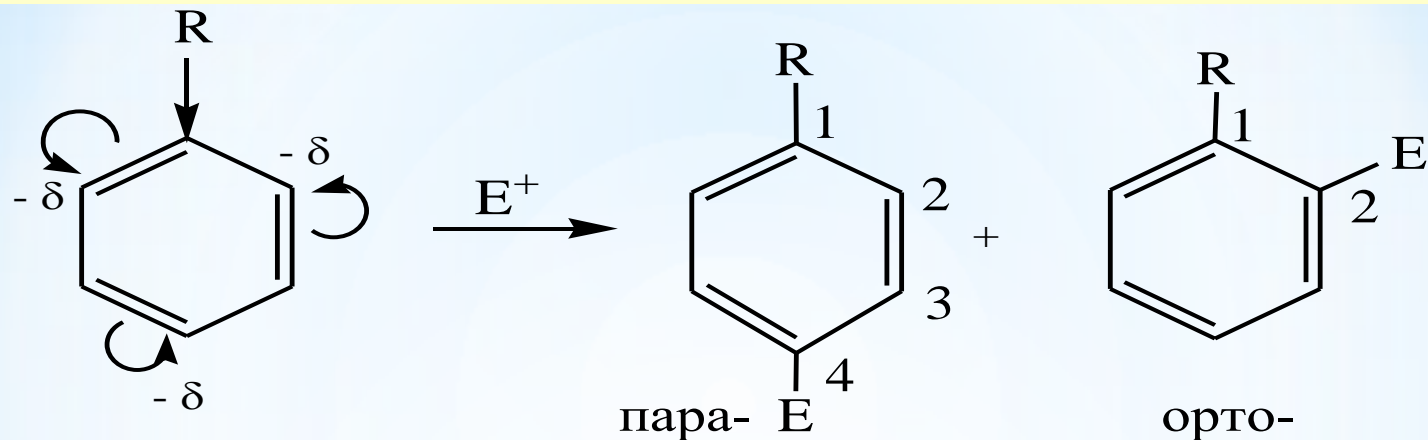
При рассмотрении влияния заместителей на электронную плотность бензольного цикла надо учитывать как индуктивный (I), так и мезомерный (M) эффекты.



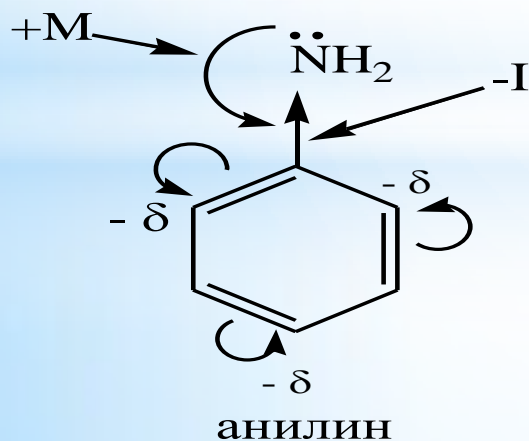
Имеются две группы заместителей, которые оказывают противоположное влияние на распределение электронной плотности в бензольном кольце.

Первую группу заместителей называют ***ориентанты I рода***, и они направляют новый заместитель в ***орто-*** и ***пара-***положения, за счет увеличения электронной плотности на ароматическом ядре и облегчают протекание реакций электрофильного замещения по сравнению с бензолом. К ним относятся: **-OH**, **-NH<sub>2</sub>**, **-NHR**, **-NR<sub>2</sub>**, **-OR**, **-CH<sub>3</sub>** (любой алкил), **-NHCOR**, **-Cl**, **-Br**, **-I**.

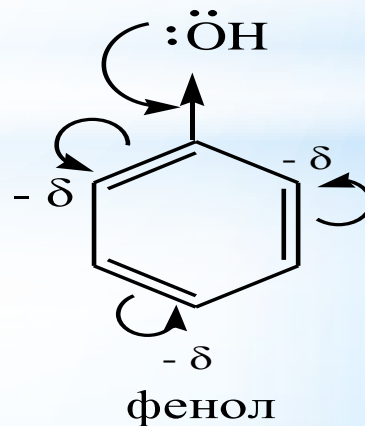
а) Заместители имеющие **+I** – все алкильные группы (R-).



б) Заместители, имеющие **+M** – все функциональные группы, которые содержат неподеленные электронные пары, непосредственно связанные с ароматическим ядром (кроме галогенов).



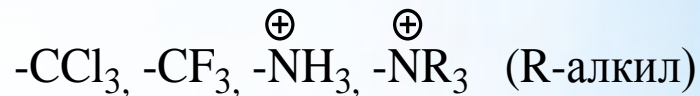
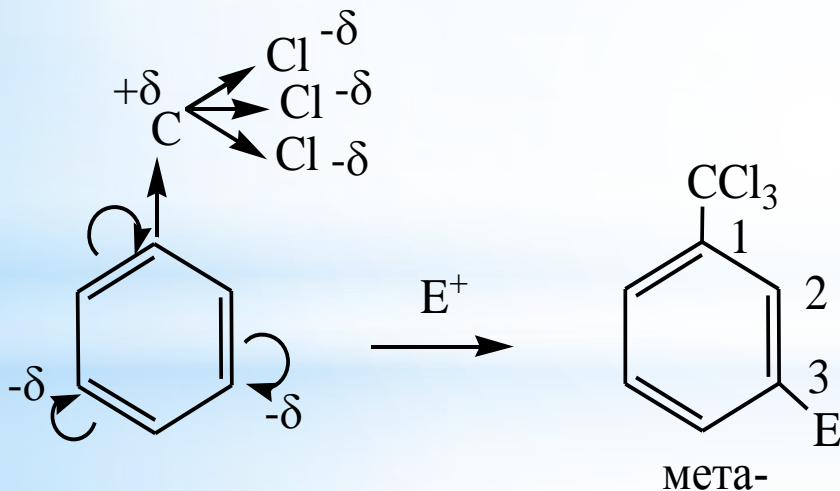
$+M \gg -I$



$+M \gg -I$

Вторую группу заместителей называют **ориентанты II рода**, и они направляют новый заместитель в **мета**-положение, оттягивают электронную плотность из ароматического ядра, затрудняют протекание реакций электрофильного замещения ( $S_E ArH$ ) по сравнению с бензолом. К ним относятся:  **$-NH_3^+$ ,  $-NR_3^+$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-C\equiv N$ ,  $-CHO$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR$ ,  $-CF_3$ ,  $-CCl_3$** .

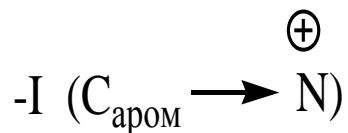
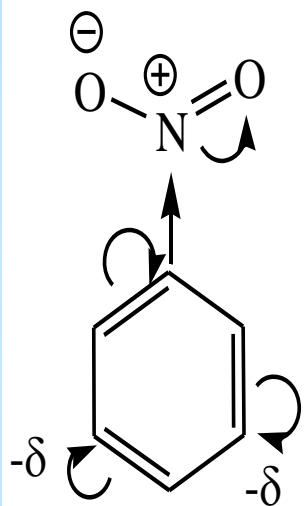
а) Заместители, имеющие **-I**.



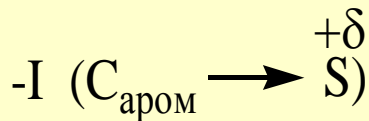
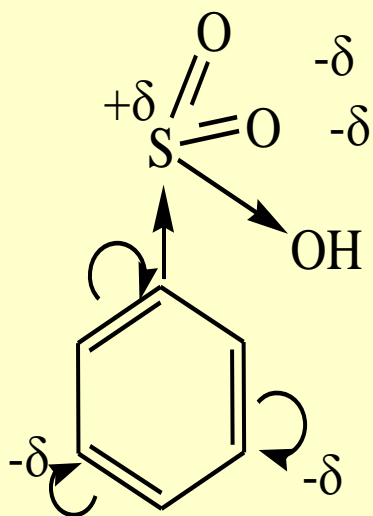
трихлорметилбензол

## б) Заместители, имеющие –M, -I.

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COR}$  (R-алкил)



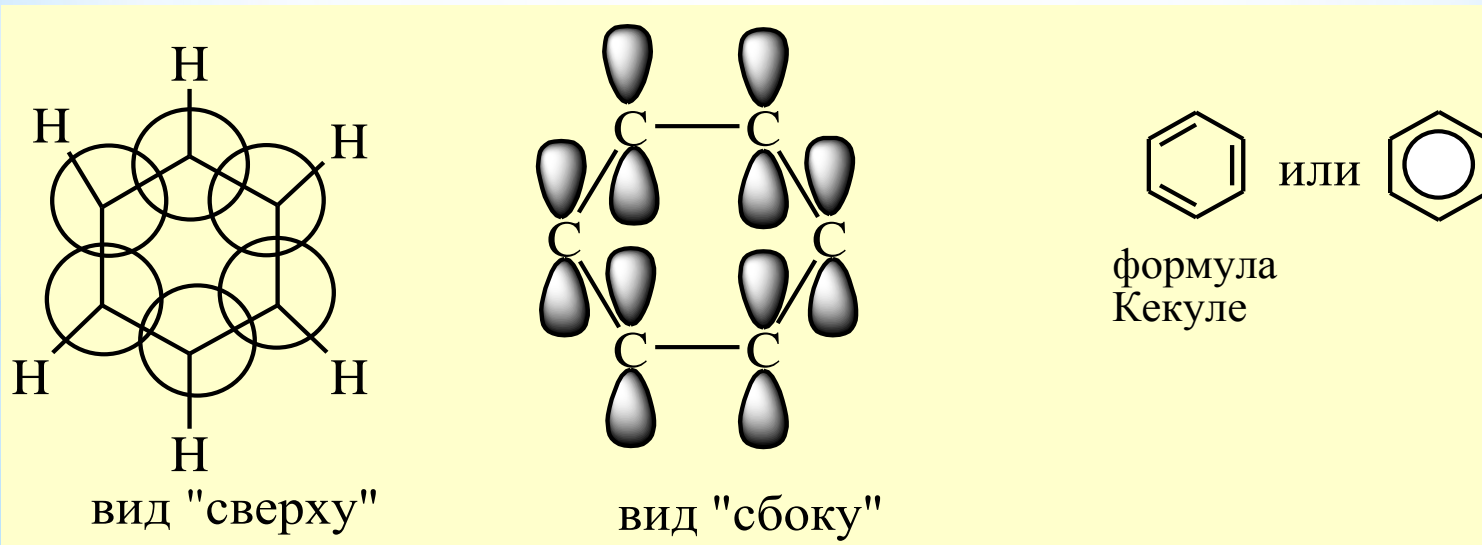
-M ( $\pi, \pi$  - сопряжение  $\bar{p}$  ароматического ядра и связи  $\text{N}=\text{O}$ )



-M ( $\pi, \pi$  - сопряжение  $\bar{p}$  ароматического ядра и связи  $\text{S}=\text{O}$ )

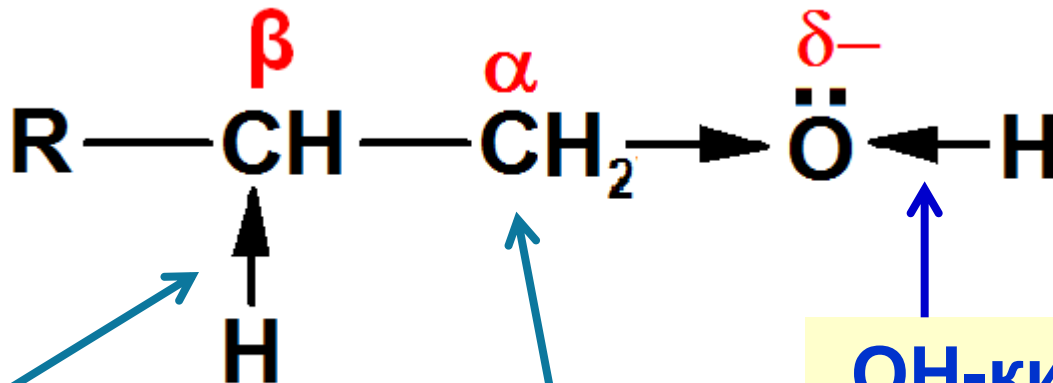


По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Для аренов наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции электрофильного замещения ( $S_E ArH$ ) атомов водорода, связанных с циклом. Другие реакции (присоединение, окисление), в которых участвуют делокализованные С-С связи бензольного кольца и нарушается его ароматичность, идут с трудом.



# Электронное строение спиртов, фенолов

нуклеофильный и  
основной центр



$-I$  (ОН)

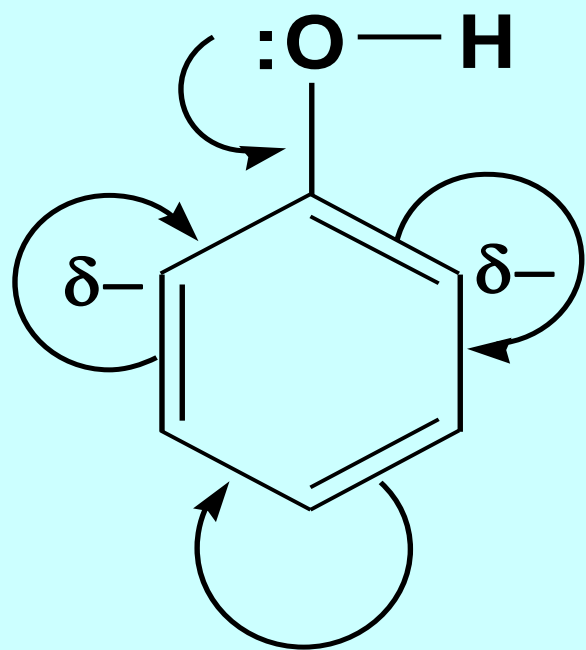
$\beta$ -СН-кислотный  
центр

ОН-кислотный  
центр

электрофильный  
центр

В спиртах, в отличие от алканов, появляются **полярные связи**: наиболее полярная  $-O-H$ .

В отличие от алканолов в феноле за счет взаимодействия неподеленной пары *p*-электронов атома кислорода с  $\pi$ -электронной системой бензола уменьшается электронная плотность на атоме кислорода. Полярность связи O–H увеличивается  $\rightarrow$  увеличение кислотных свойств фенола в сравнении с алканолами.

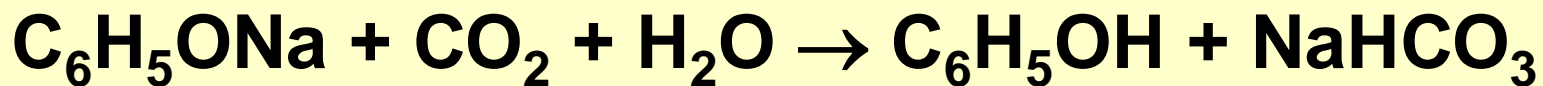
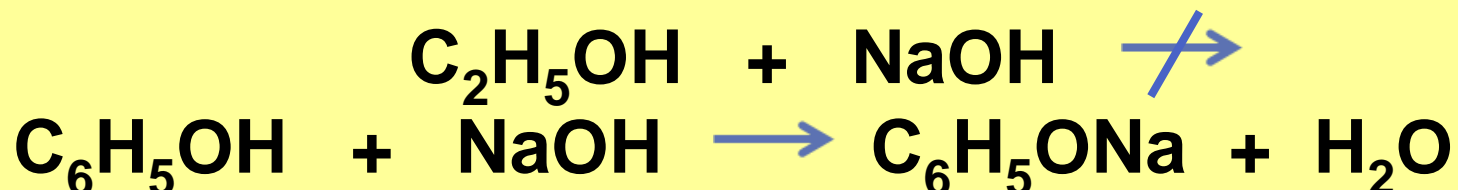


$+M(OH) > -I(OH)$

В бензольном кольце в *o*- и *p*-положениях увеличивается электронная плотность на атомах углерода ( $\delta^-$ ).

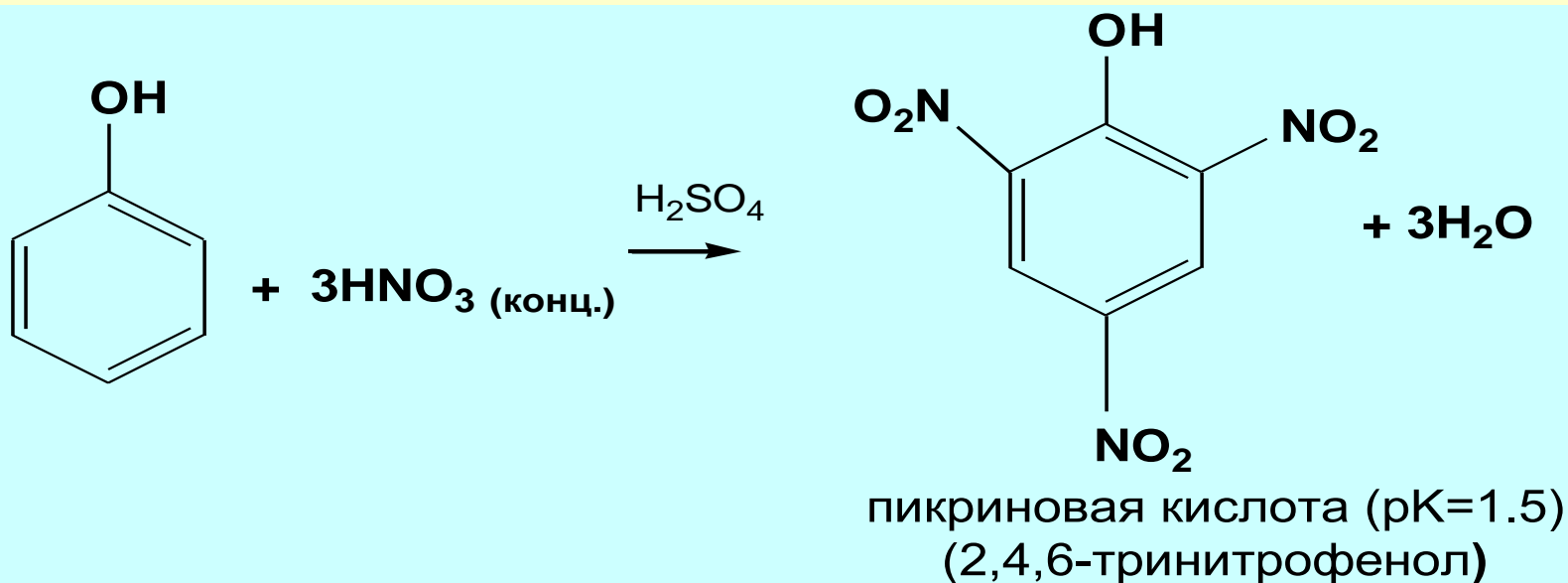
За счет **+M** гидроксильной группы образуется делокализованная *p*,  $\pi$ -система из 8 электронов ( $\pi$ -электронов бензольного кольца и 2 электрона от атома кислорода).

## Кислотные свойства



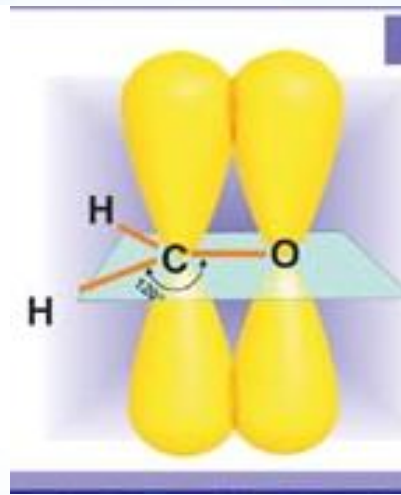
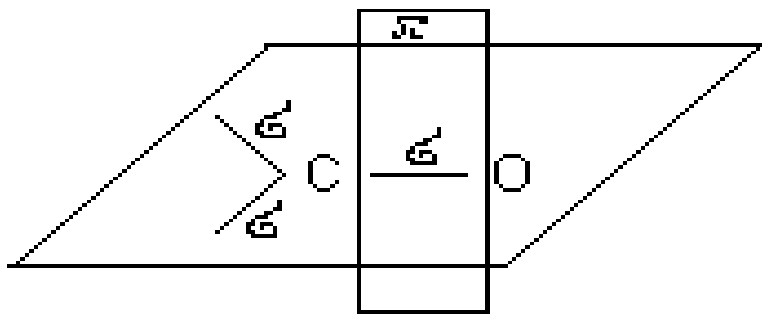
Фенол проявляет более сильные кислотные свойства, чем спирты, но более слабые, чем угольная и сернистая кислоты.

Введение электроноакцепторных заместителей в ароматическое ядро резко увеличивает кислотные свойства фенолов



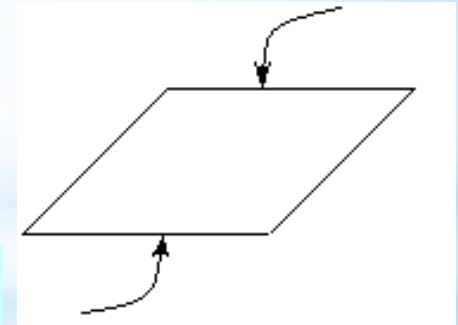
# Электронное строение и природа химической связи $>C=O$ группы

## Гибридизация атомных орбиталей C

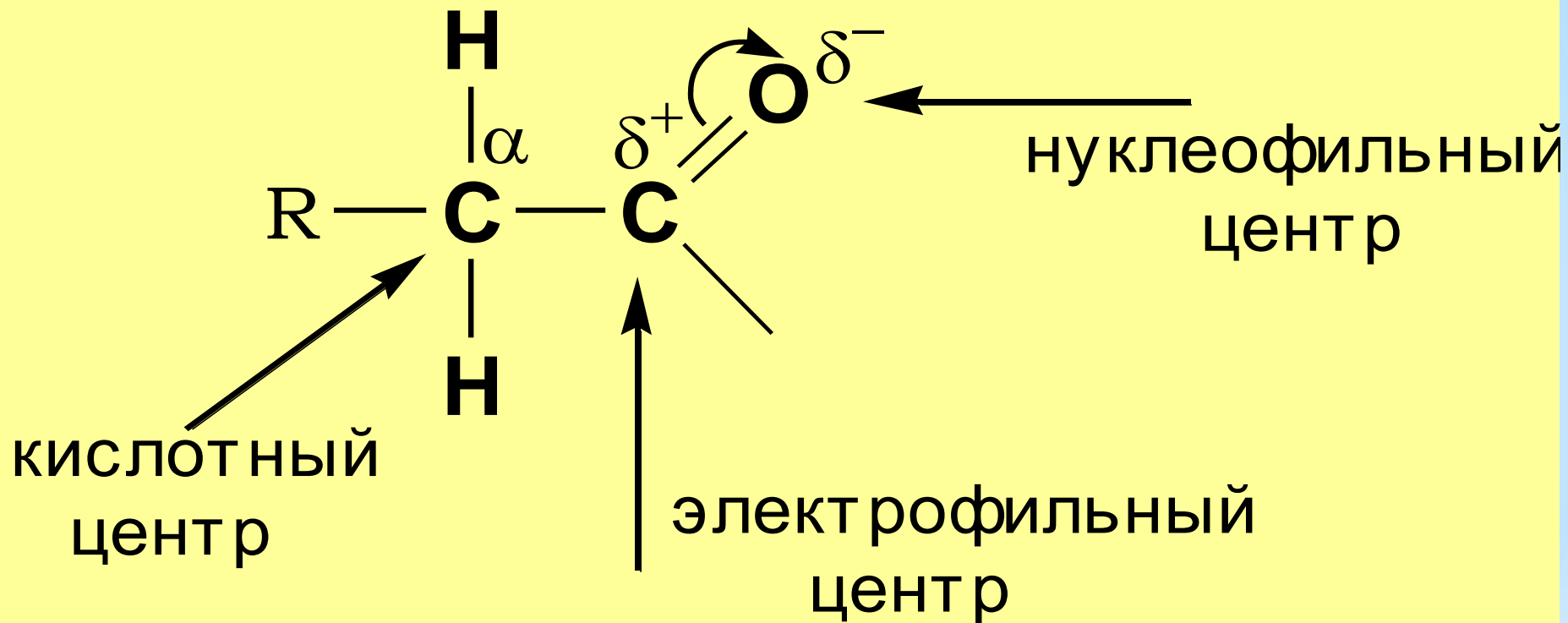


“C” в  $>C=O$  находится в  $sp^2$  – гибридизации,  $3\sigma$ ,  $1\pi$ -связи, плоская геометрия.

Благодаря такому электронному строению **оксо-группы** для карбонильных соединений возможны **реакции присоединения  $A_N$**



# Электронное строение альдегидов



Связь **C=O** более прочная чем **C=C**, но более реакционноспособна, что обусловлено бóльшей электроотрицательностью атома кислорода.

Связь **C=O** поляризуема.

# Для альдегидов характерны реакции нуклеофильного присоединения (A - addition)

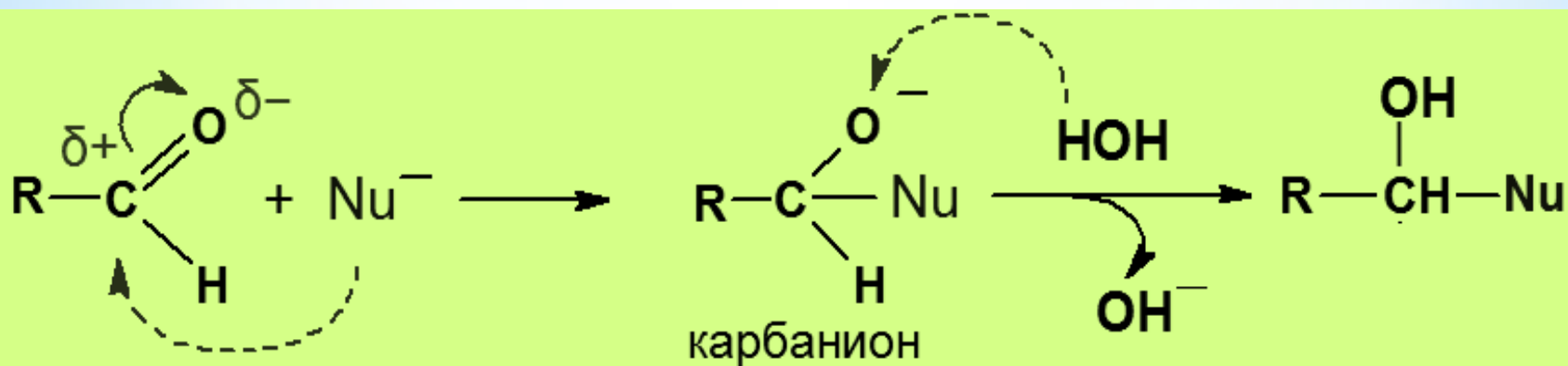
Скорость реакций  $A_N$  зависит от:

1. Величины  $\delta+$  на атоме С: чем больше  $\delta+$ , тем выше скорость.

2. Характера заместителя: ЭА **увеличивают**, ЭД **уменьшают**.

3. Стерических факторов: доступность  $\begin{array}{c} \text{— C —} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  у кетонов меньше, поэтому скорость реакции меньше.

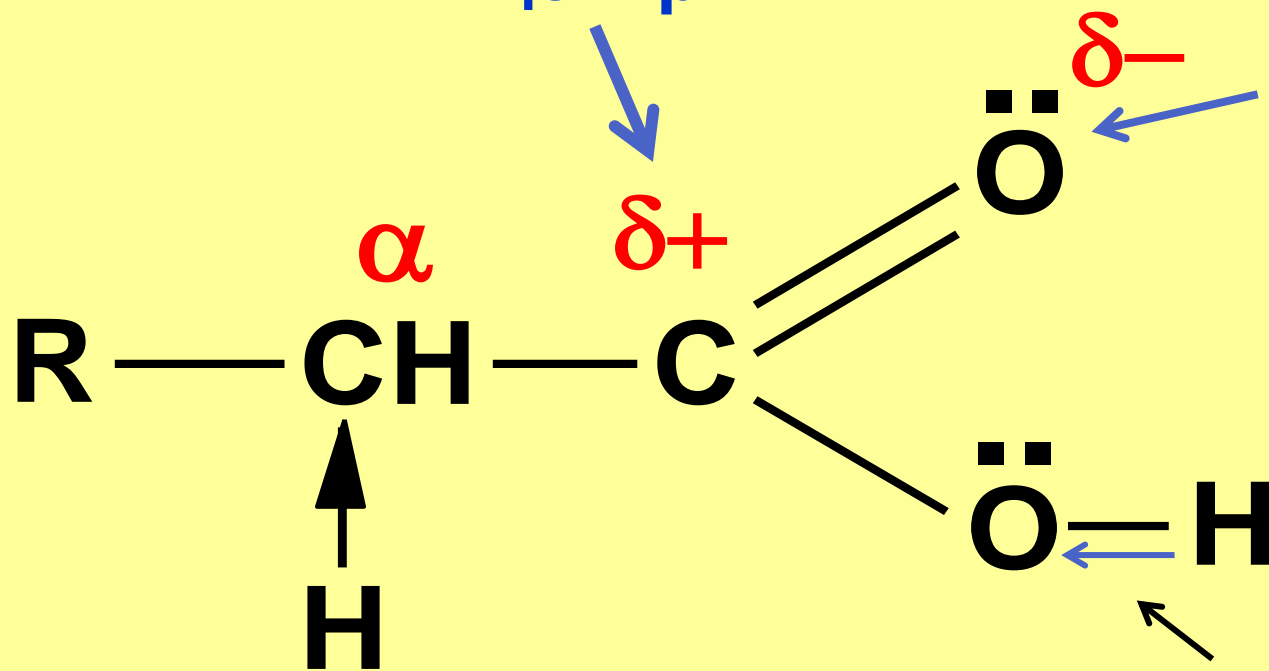
4. Характера среды.



# Электронное строение карбоксильной группы

электрофильный  
центр

Основной и  
нуклеофиль-  
ный центр



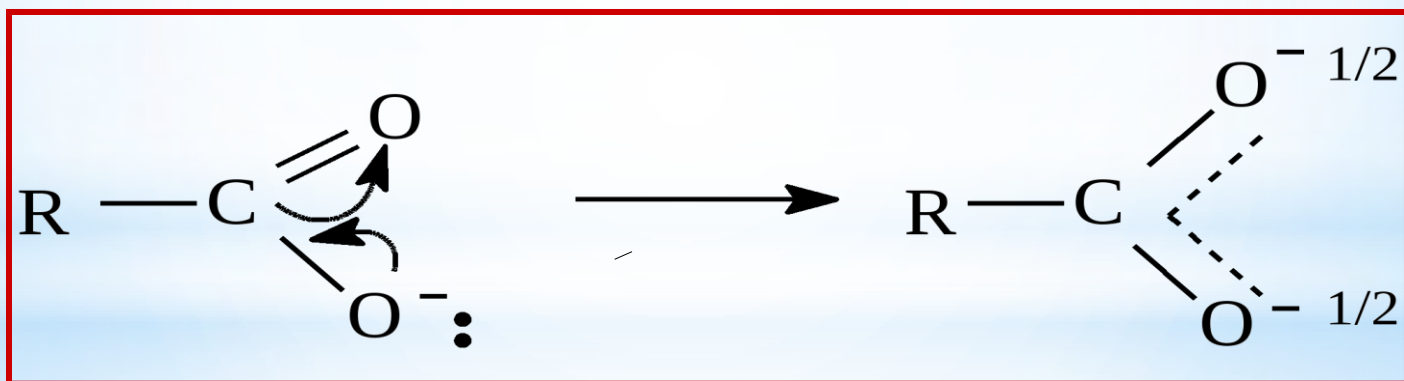
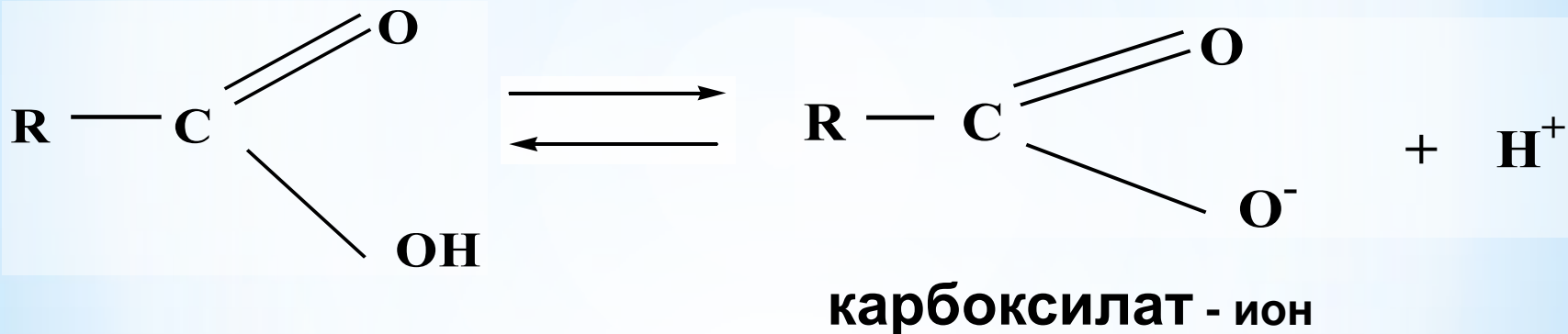
$\alpha$ -СН-кислотный  
центр

ОН-кислотный  
центр



## Кислотные свойства

Карбоновые кислоты- слабые электролиты, но обладают более высокой кислотностью, чем спирты и фенолы



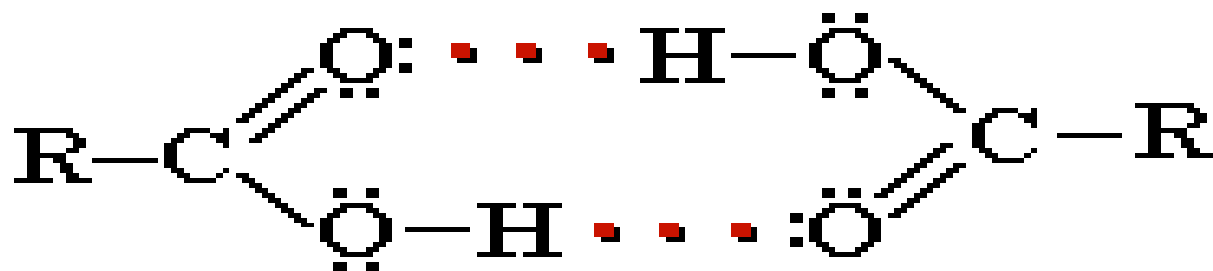
Причина более **высокой кислотности** - образование стабильного карбоксилат-иона: связи и заряды в нем выравнены.

## Кислотные свойства зависят от:

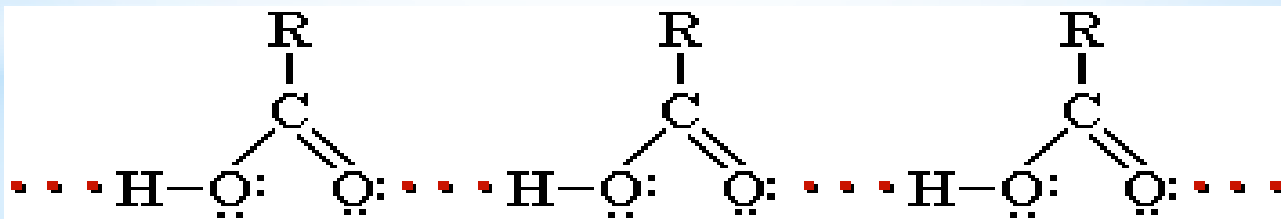
- размера радикала (чем больше, тем слабее кислота),
- характера заместителя (ЭД↓, а ЭА↑ кислотность)
- наличие сопряжённых систем (чем больше, тем сильнее кислота)
- наличие ароматического кольца (увеличивает кислотность из-за участия –COOH – группы в  $p-\pi$  сопряжении с электронами бензольного кольца)

Дикарбоновые (двухосновные) кислоты более сильные, чем монокрбоновые из-за влияния второй –COOH группы (**ЭА-заместитель**), но, чем дальше карбоксильные группы расположены друг от друга, тем меньше их взаимное влияние.

Растворимость в воде и высокие температуры кипения карбоновых кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей. С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается.



Образование димеров  
карбоновых кислот



Ассоциация молекул  
карбоновых кислот

