

**Органическая химия:
основные понятия,
концепции, подходы**



Атом

Атом (от греческого атомос – мельчайший, неделимый) – мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства. Он состоит из достаточно плотного ядра, окруженного разреженным облаком электронов.

Ядро атома состоит из **нуклонов** - электронейтральных **нейтронов** и положительно заряженных **протонов**, имеющих близкую массу. Число **электронов**, несущих отрицательный заряд вокруг ядра, равно числу протонов в ядре.

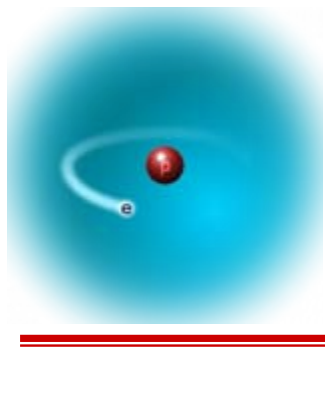
Количество протонов равно порядковому номеру элемента в таблице Менделеева.

Изотопы - атомы одного и того же элемента, имеющие разное количество нейтронов.

Атомной массой элемента называется средняя масса среднестатистического атома элемента, то есть масса элемента с учетом наличия нескольких его изотопов.

Моноизотопны немногие элементы – например, ^{19}F , ^{31}P .

Атомы С, Н, О, N моноизотопными не являются.



Атом

Микромир вообще и атом в частности описывает **квантовая механика**.

База:

дискретность излучения и поглощения энергии - квантами (Планк)

энергия кванта $E = h\nu$ (Эйнштейн)

фотоны – тоже частицы (Комптон)

электроны – тоже волны (Девиссон и Джермер)

все частицы – волны, и наоборот (Де Бройль)

и вообще, "поймать" микрочастицу нельзя (Гейзенберг)

но можно описать ее поведение волновым уравнением – определить энергию системы, и вероятность нахождения микрочастицы в той или иной области пространства (Шредингер)

$$mv = \frac{h}{\lambda}$$

Де Бройль

$$\Delta p \Delta x = h$$

Гейзенберг

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U$$

Шредингер



Атом

Решить уравнение Шредингера можно.

Для атома водорода.



Решениями уравнения Шредингера является набор т.н. *собственных* волновых функций:

$$\Psi = \Psi_{n,l,m}$$

где n , l , m - целочисленные параметры собственных функций. При этом:

n называют **главным** квантовым числом,

l - **орбитальным** (азимутальным) и

m - **магнитным** квантовым числом.

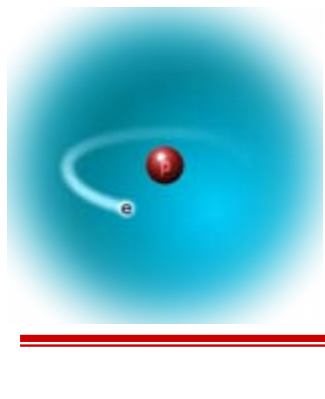
Квадрат волновой функции электрона пропорционален вероятности нахождения электрона в определенной области пространства. Области максимальной плотности вероятности можно изобразить наглядно – но при этом следует учитывать знаки волновых функций. Такие области называют **орбиталями**.

Орбитали описываются квантовыми числами:

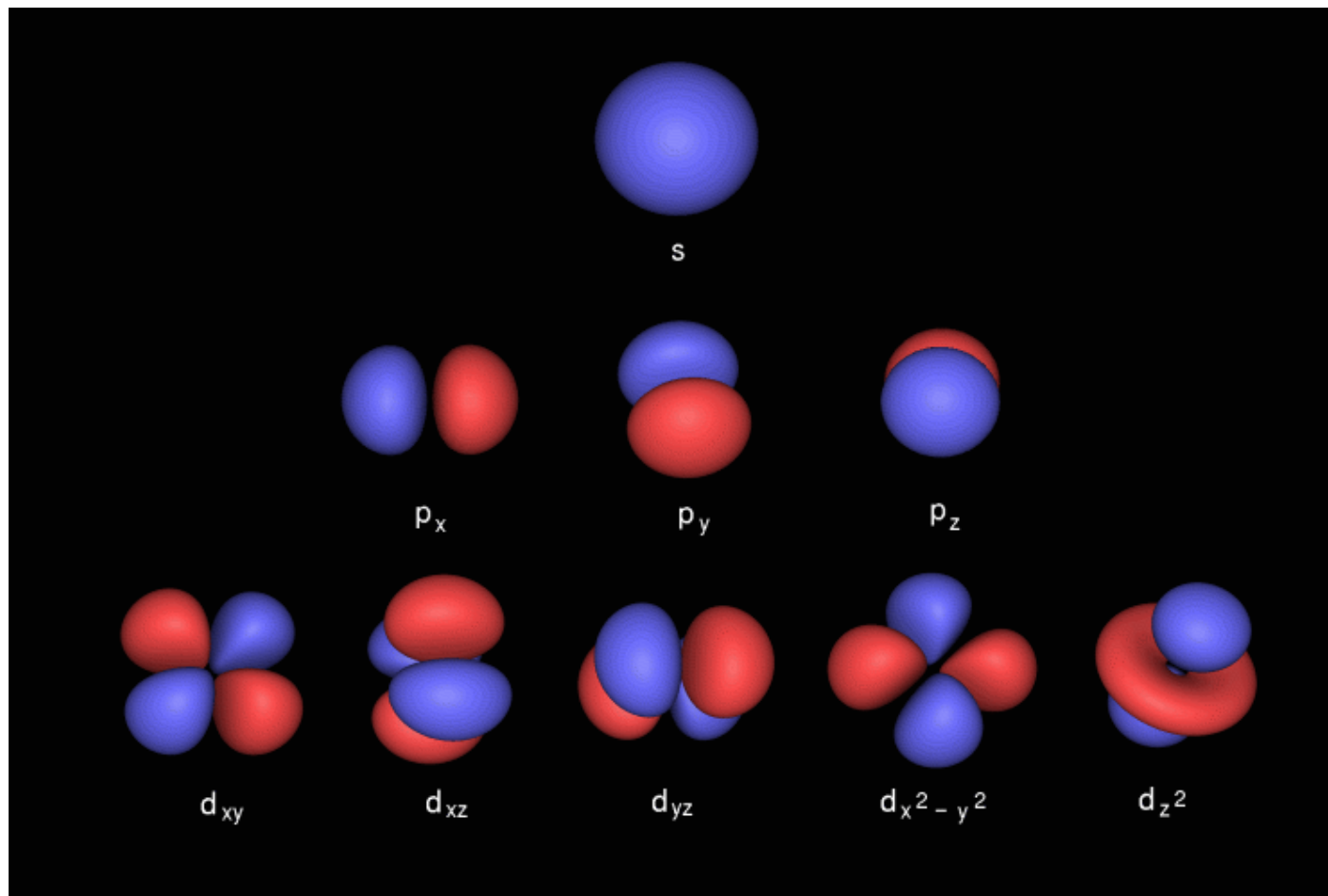
главное – энергия (1, 2, 3...)

орбитальное – форма (s, p, d...)

магнитное – ориентация (p_x , p_y , p_z ...)



АТОМ



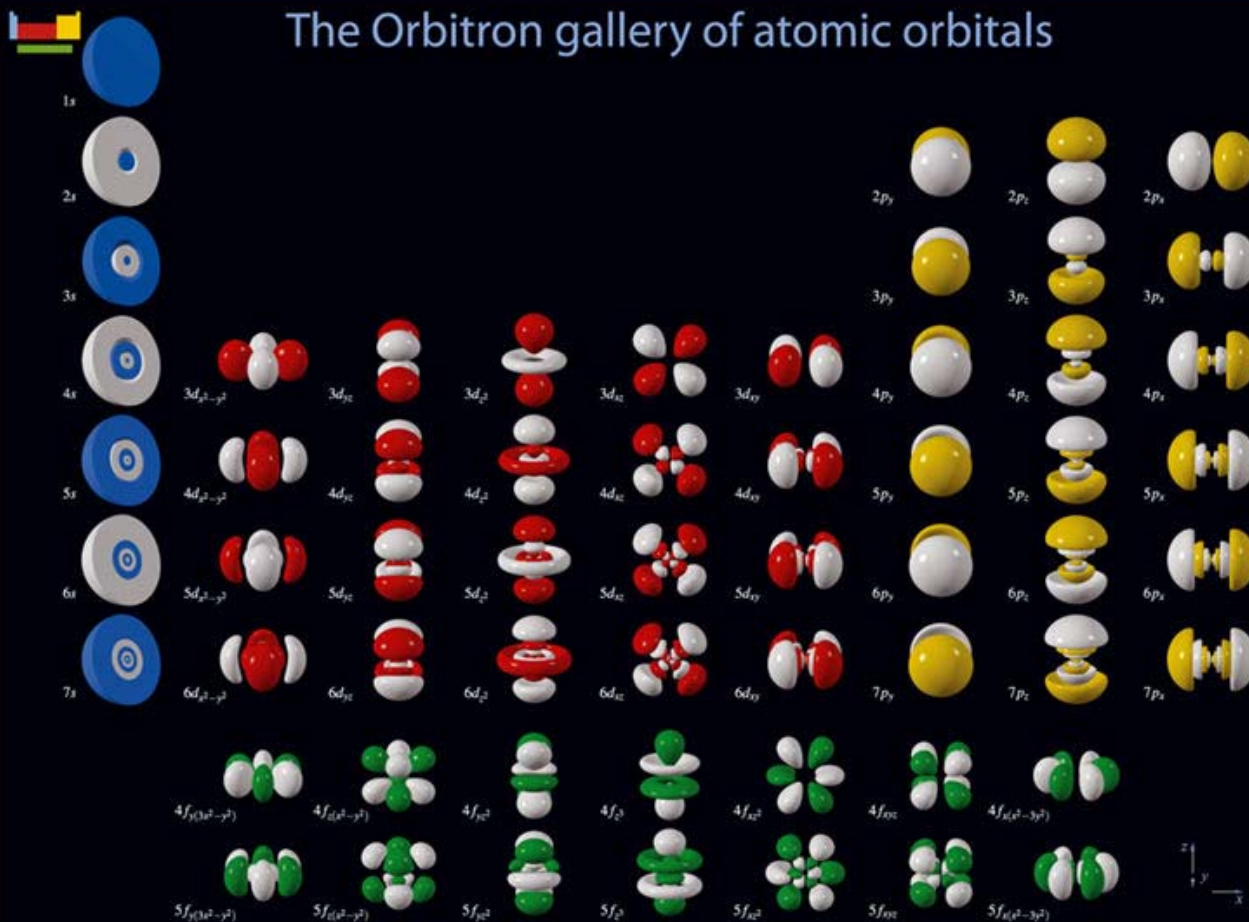
"Кружочки,
восьмерки,
бантики" –
красота...

АТОМ



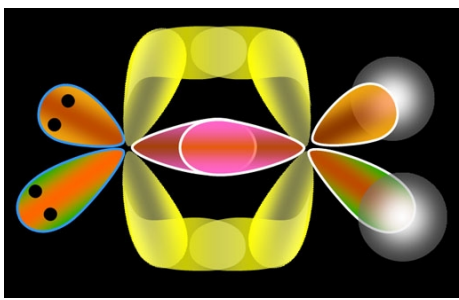
2

The Orbitron gallery of atomic orbitals



С ростом главного квантового числа растет число чисто узловых поверхностей – областей, в которых волновая функция меняет знак!

2p – орбиталь и 3p – орбиталь имеют разную форму!



Молекула: какие силы ее формируют?

Да те же, что и атом:

силы кулоновского притяжения и силы кулоновского отталкивания.

ядра **отталкиваются**.

электроны и ядра **притягиваются**.

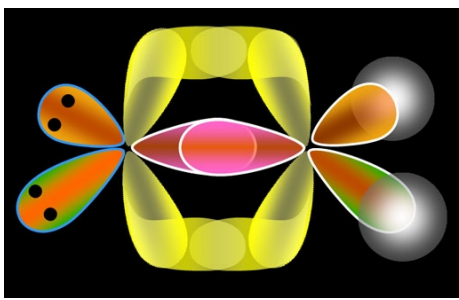
если между ядрами образуется область повышенной плотности отрицательного заряда, весь набор – ядер и электронов – стабилизируется и держится вместе.

Как описать?

Два подхода: МВС и ММО.

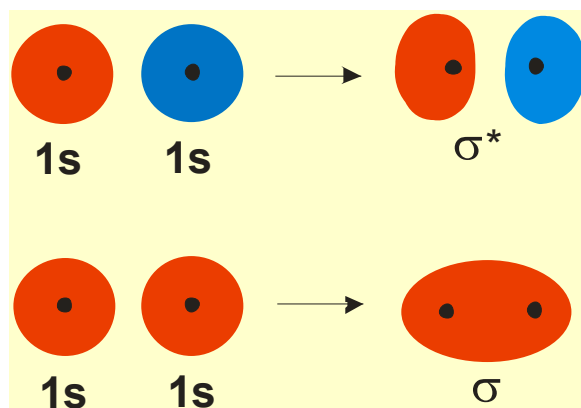
МВС: основан на представлении о том, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар.

ММО: в образовании каждой молекулярной волновой функции участвуют все атомы.



Молекула: какие силы ее формируют?

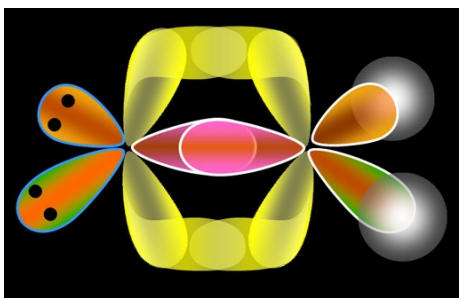
Водород



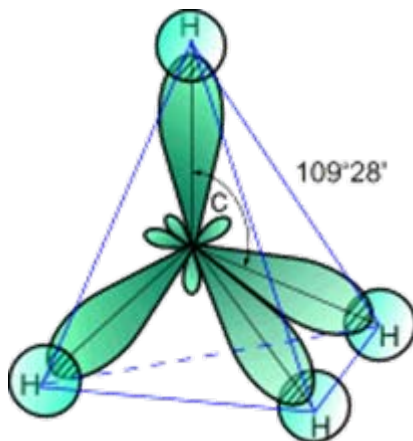
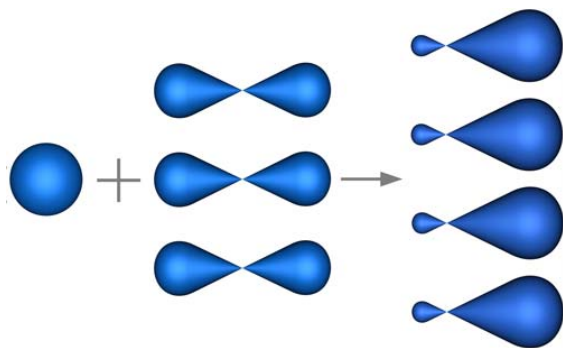
не просто, а
очень просто.

MBC \equiv MMO

Молекула: какие силы ее формируют?

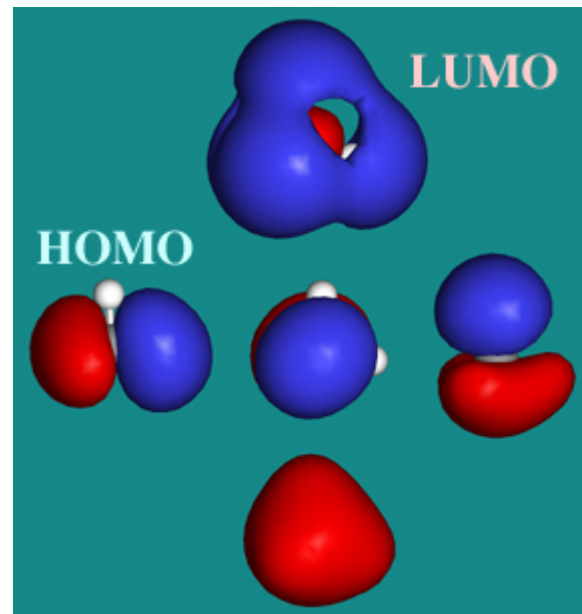


Метан



МВС

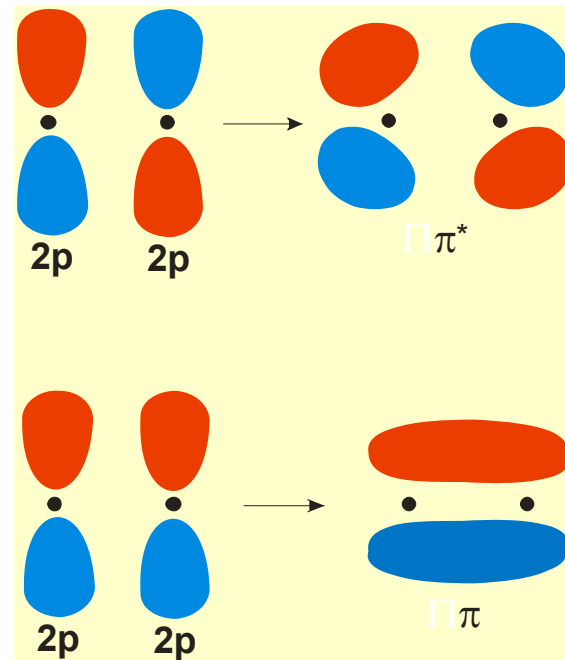
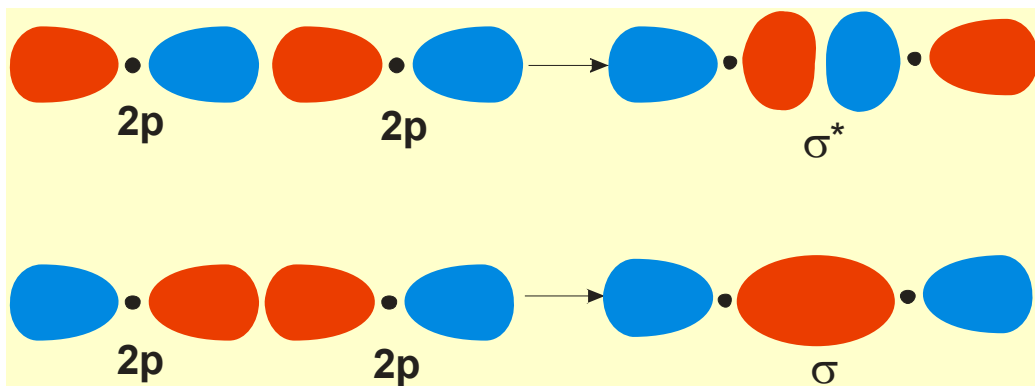
образование базиса
гибризованных АО.
4 связи. Жить можно.



ММО
сурово...

Молекула: какие силы ее формируют?

Этилен



МВС: σ - отдельно, π - отдельно



Separately



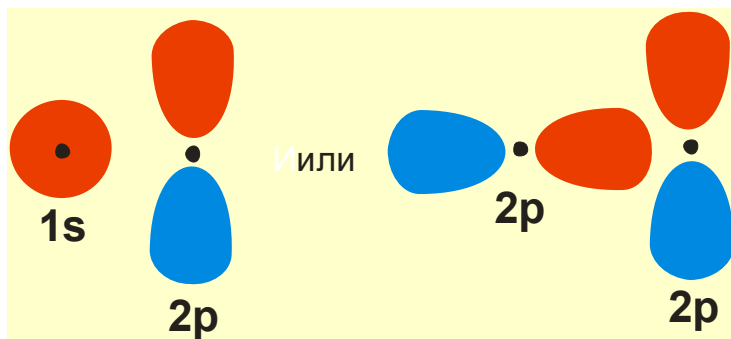
Молекула: какие силы ее формируют?

Этилен

ММО: жесть...

но: нижние 5 – в плоскости молекулы, две верхние – вне этой плоскости.

Жизнь налаживается, ибо:



Связывания нет!

π_y' MO
C-C
antibonding

π_y MO
C-C
bonding

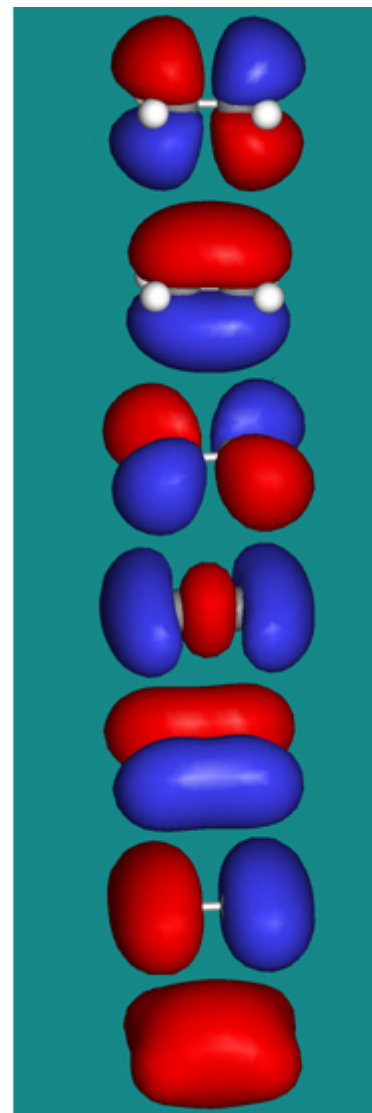
π_z' MO
C-C
antibonding

σ_x MO
C-C
bonding

π_z MO
C-C
bonding

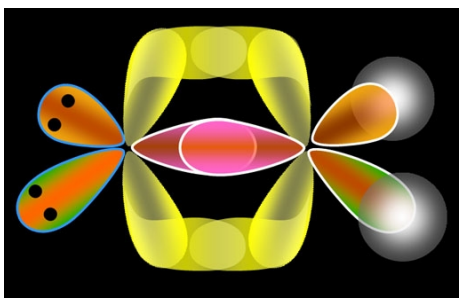
σ' MO
C-C
antibonding

σ MO
all bonding



LUMO

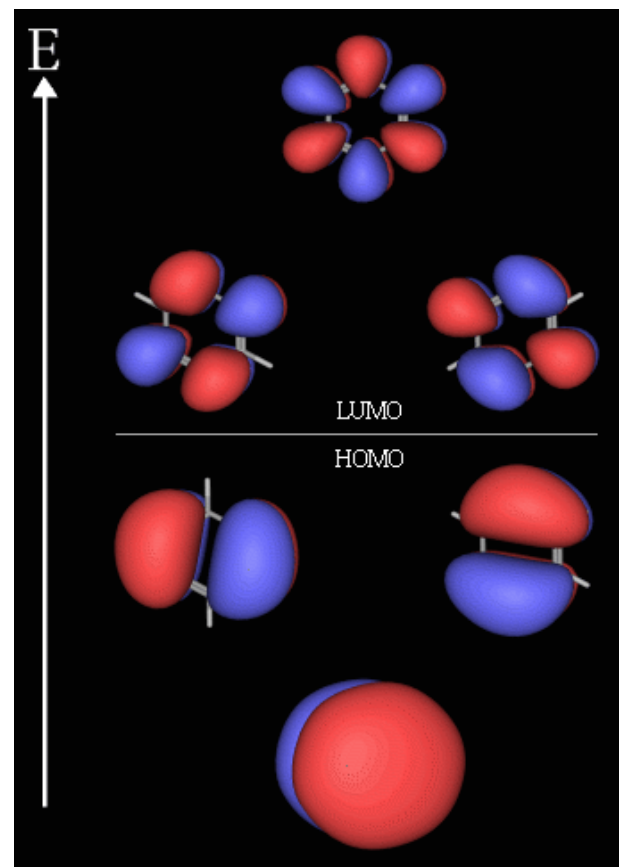
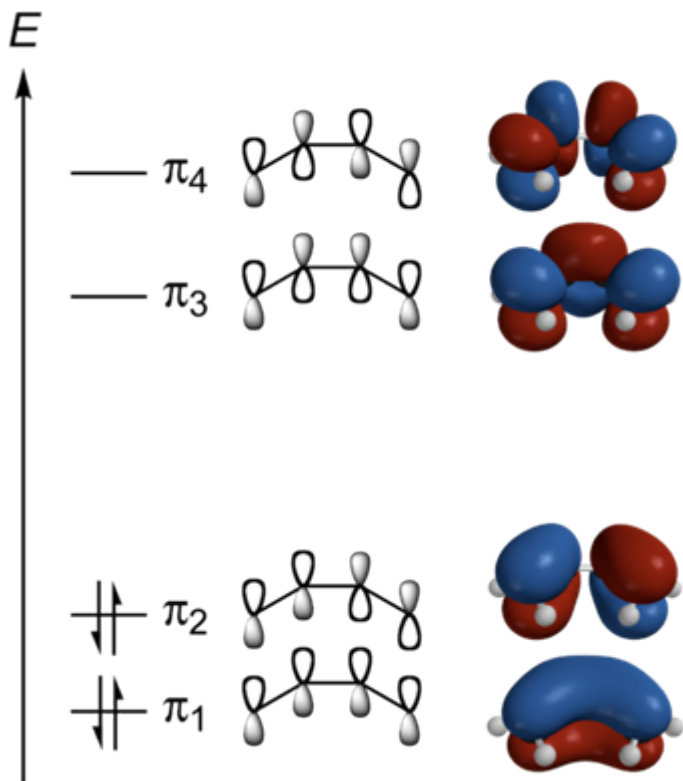
HOMO



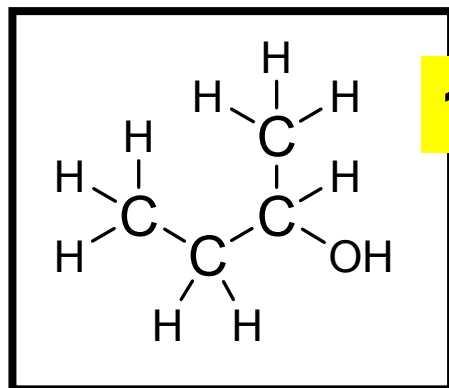
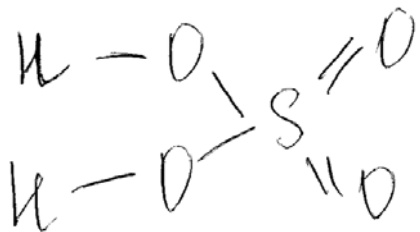
Молекула: какие силы ее формируют?

Для плоских молекул, содержащих π -орбитали, можно разделить МО, формирующие связи в пространстве непосредственно между атомами – и оставшиеся МО, т.е. фактически, π -МО в МВС.

И рассматривать их отдельно!



Молекула: как правильно нарисовать?



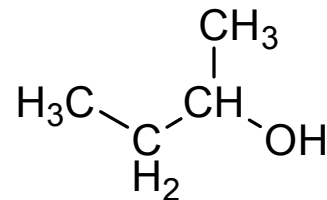
1 - глупо

Бутанол-2

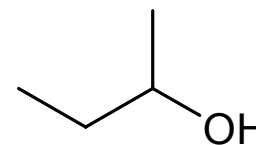
4 способа изображения бутанола-2:



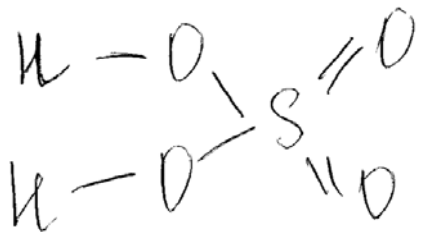
2 - удобно



**1 – здесь:
незачем**



1- правильно



Молекула: как правильно нарисовать?

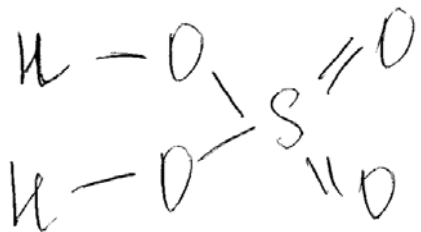
Раздельное рассмотрение σ - и π -приводит нас к тому, что строение молекулы органического соединения можно представить как наложение каркаса σ -связей – и всевозможных издевательств над π -связями, **с соблюдением формальных правил валентности и сохранения заряда.**

Этот подход и используется при рисовании резонансных формул.

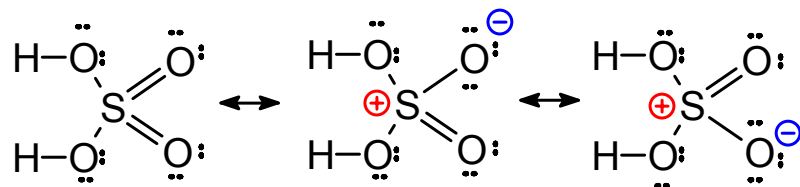
Ограничение – углеводороды с открытой цепью. Рисовать формулы с разделением заряда – не самый лучший метод.

Тем не менее, и для них находится свой упрощенный подход. Если перекрывание между образующими систему π -связей орбиталями возможно – образуется многоцентровая π -МО. Если нет – оставляем локализованные π -связи.

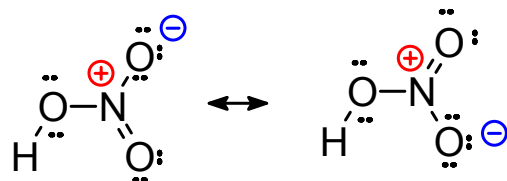
Молекула: как правильно нарисовать?



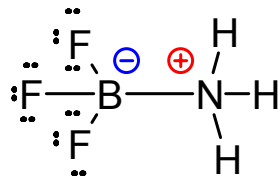
разминка (неорганика)



электроотрицательность!



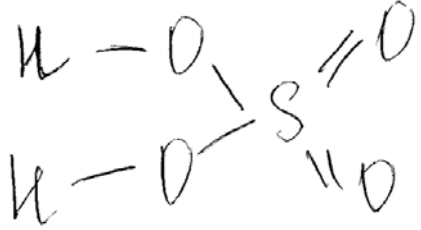
электроотрицательность же!



электроотрицательность – оно, конечно, хорошо, но электроны отдал азот, ему и быть катионом!

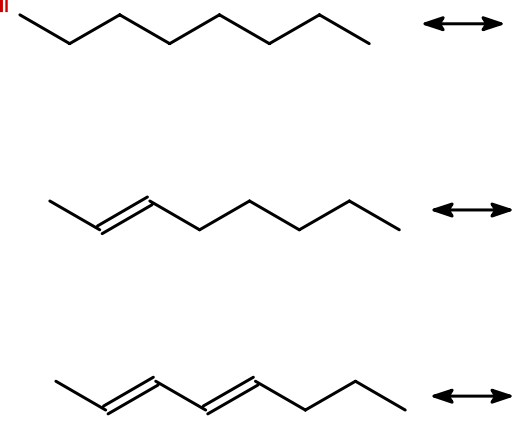


а здесь – кислород, потому что принимать электроны ему некуда!



Молекула: как правильно нарисовать?

органика

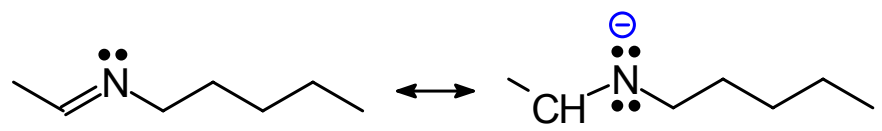


уПС...

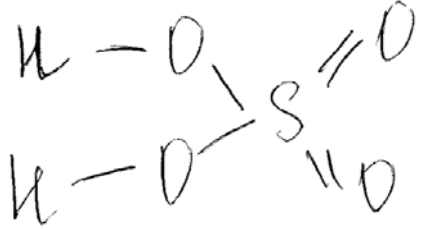


это – не резонансная формула!

Появляется заряд, неспаренный электрон, гетероатом – возникают варианты

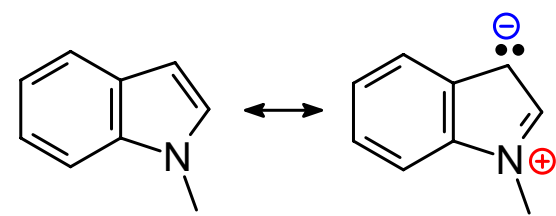
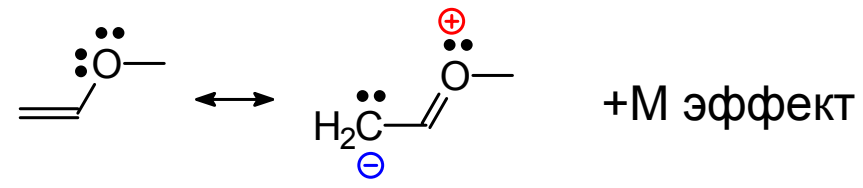
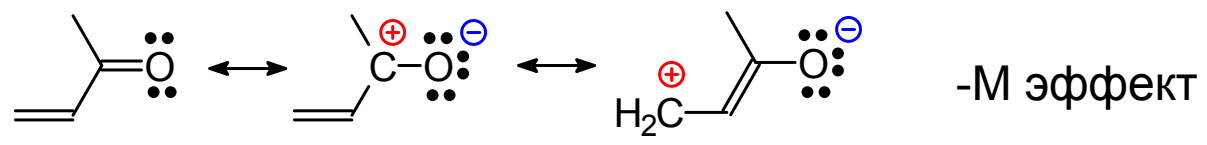
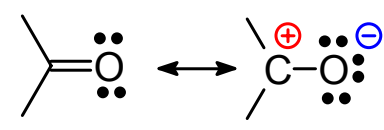


"принято" изображать степень "гидрогенизации" углерода

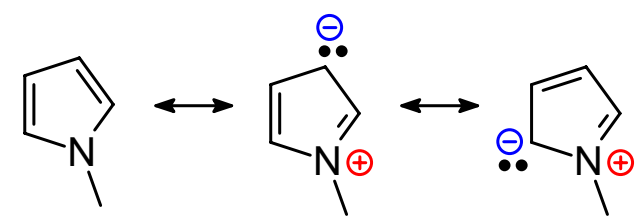


Молекула: как правильно нарисовать?

органика

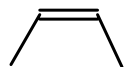
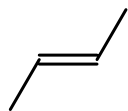


разница – в
наличии
ароматики



Молекула: 2D и 3D.

Структурная изомерия: изомеры отличаются последовательностью связей между атомами в молекуле



- структурными изомерами **не являются**

Определение числа структурных изомеров

1: определение **степени ненасыщенности**

2: определение возможных **изомеров скелета**. При подсчете образующих скелет атомов учитываются имеющие валентность 2 и более.

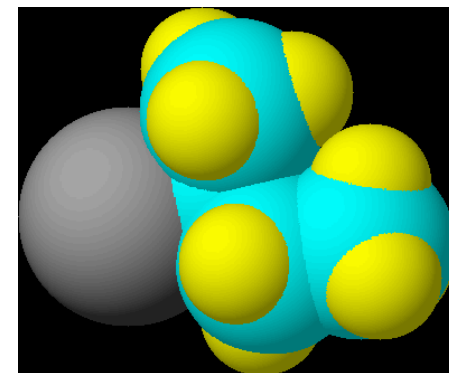
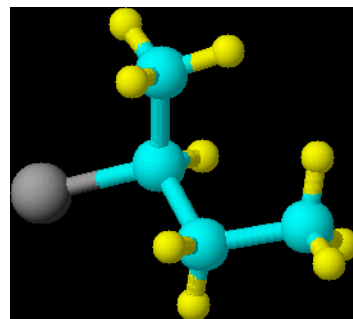
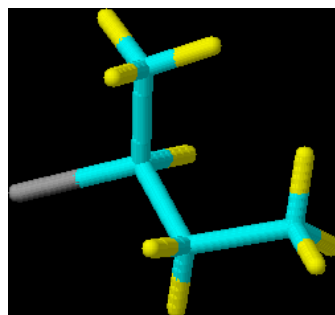
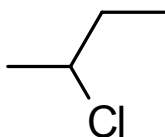
3: определение числа **изомеров положения** (кратные связи, двух- и более – валентные гетероатомы, одновалентные гетероатомы как **заместители** скелета)

Молекула: 2D и 3D.

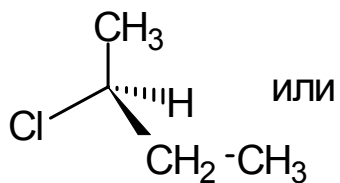


трехмерные модели:

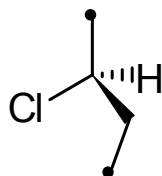
структурная
формула



Перспективные формулы:



или

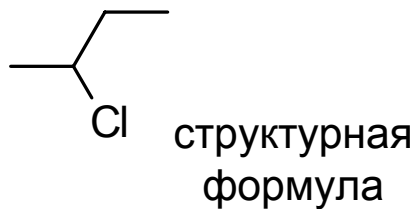
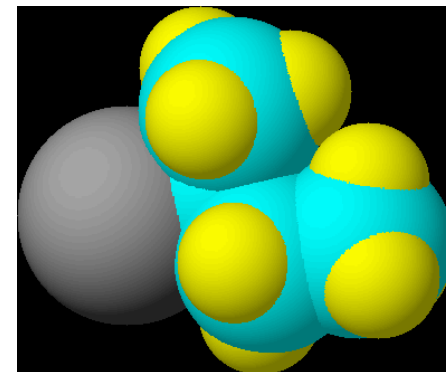
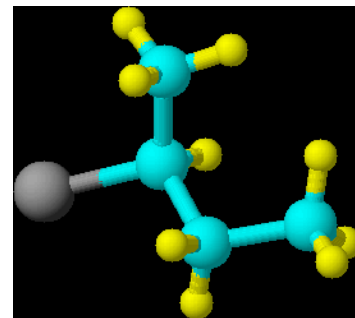
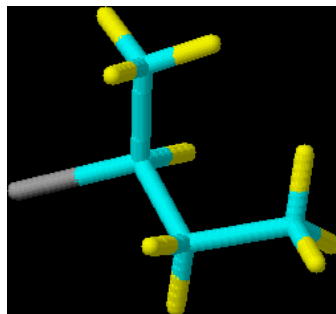


Проекционные формулы:

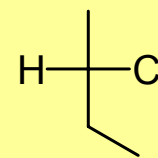
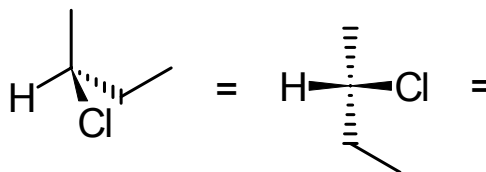
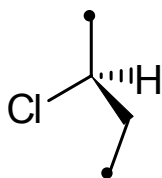
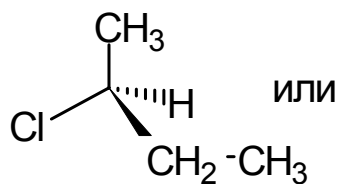
формулы **ФИШЕРА**
проекции **НЬЮМЕНА**

Молекула: 2D и 3D.

трехмерные модели:



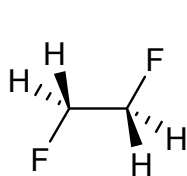
Перспективные формулы:



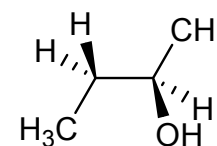
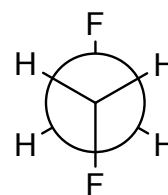
формула **ФИШЕРА**

проекция **НЬЮМЕНА**

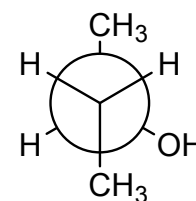
направление
наблюдения



=



=



Молекула: 2D и 3D.

СТЕРЕОИЗОМЕРЫ

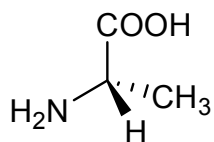
КОНФИГУРАЦИОННЫЕ изомеры

КОНФОРМАЦИОННЫЕ изомеры

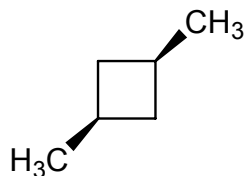
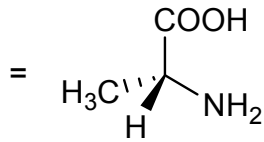
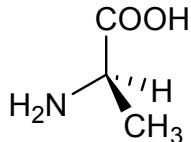
ЭНАНТИОМЕРЫ

ДИАСТЕРЕОМЕРЫ

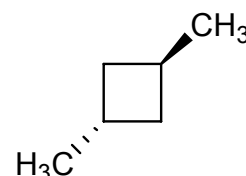
Конфигурационные изомеры



энантиомеры

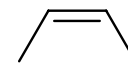


цис-

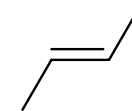


транс-

диастереомеры



цис-



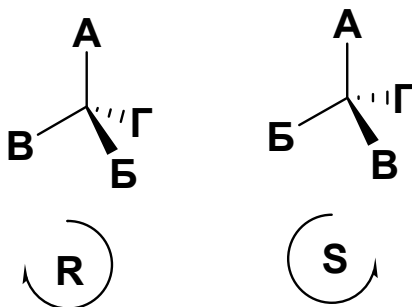
транс-

диастереомеры

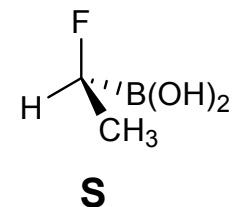
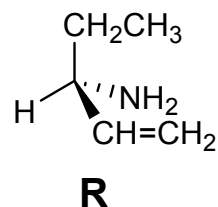
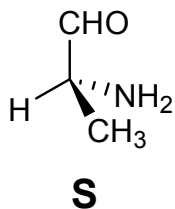
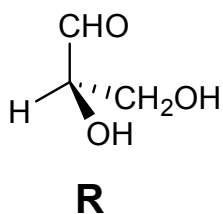
Молекула: 2D и 3D.

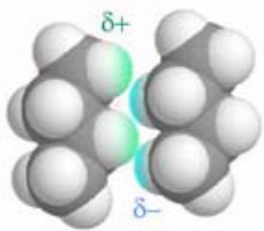
Номенклатура Кана-Ингольда-Прелога

- заместители располагают в порядке **уменьшения** их старшинства
- располагают молекулу так, чтобы самый младший заместитель (Г) был направлен от наблюдателя
- если при этом последовательность старшинства оставшихся заместителей $A > B > V$ падает **по часовой стрелке**, то конфигурация асимметрического атома получает обозначение **R** (*rectus* - правильный, лат.) Если же последовательность старшинства $A > B > V$ падает **против часовой стрелки**, то конфигурация асимметрического атома получает обозначение **S** (*sinister* - неверный, левый, лат.)



некоторые примеры:





Butan

Вещество: как молекулы взаимодействуют?

Какие силы не дают молекулам "разбегаться"?

Ван-дер-ваальсовы силы - силы межмолекулярного или межатомного взаимодействия с энергией 10-20 кДж/моль.

Типы Ван-дер-ваальсовых взаимодействий:

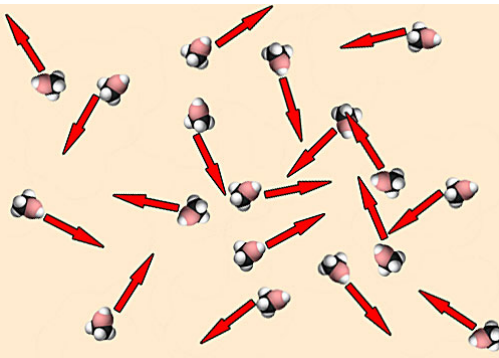
Ориентационные силы, диполь-дипольное притяжение. Осуществляется между молекулами, являющимися постоянными диполями. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями.

Дисперсионное притяжение (лондоновские силы). Взаимодействие между мгновенным и наведенным диполем. Энергия взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.

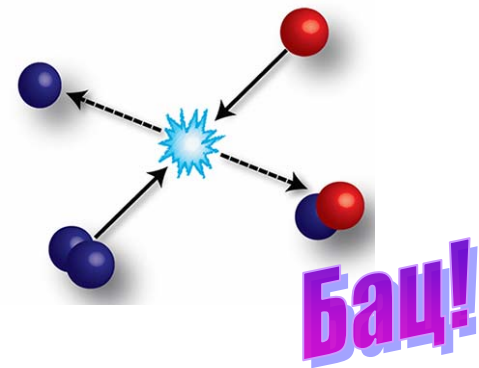
Индукционное притяжение. Взаимодействие между постоянным диполем и наведенным (индуцированным). Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.

Приводят ли Ван-дер-ваальсовы взаимодействия к протеканию химических реакций? Как правило, **НЕТ!**

Реакция: как молекулы взаимодействуют?



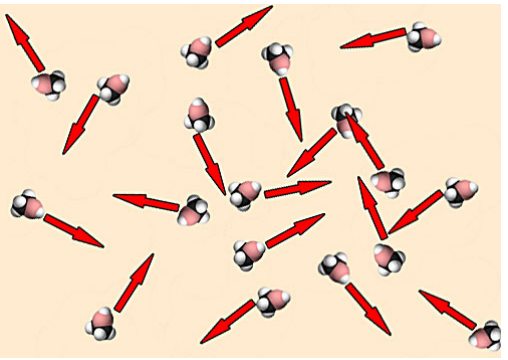
молекулы **сталкиваются**.



Столкновение **не обязательно** приводит к протеканию реакции.



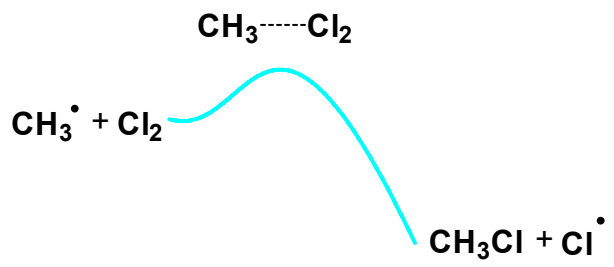
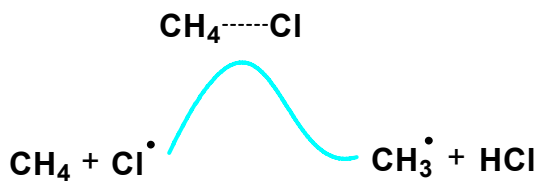
Вот что происходит при "удачном" столкновении



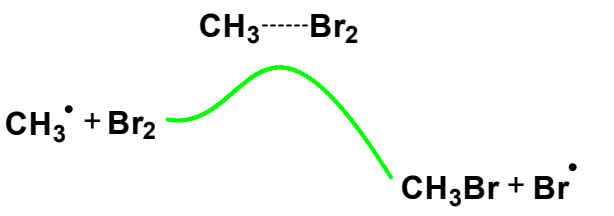
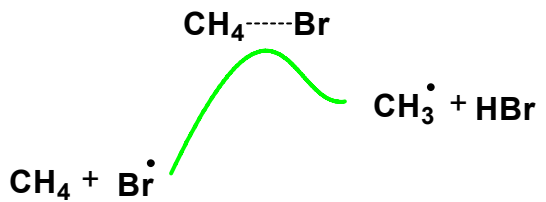
Реакция: как молекулы взаимодействуют?

Рассмотрим

радикальное хлорирование и бромирование алканов



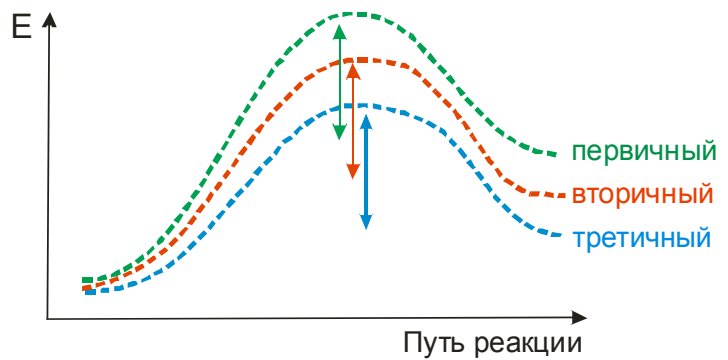
Хлору достаточно "зацепить" водород

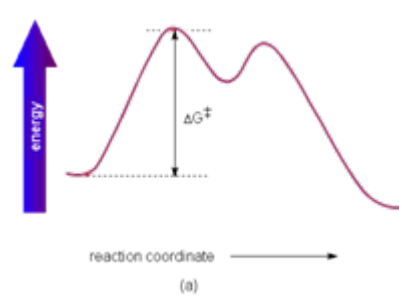


Брому приходится "влипнуть" в молекулу, фактически образовав HBr

если интермедиа́т реакции близок по энергии ее переходному состоянию, то их структуры близки.

Хэммонд





Реакция: зачем молекулы взаимодействуют?

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(изобарно-изотермический процесс)



Не путать!

Экзотермичность – хорошо, но не обязательно.

Экзотермичность – плохо, но не фатально.

Синтезировать лучше при охлаждении.

Разлагать – при нагревании.

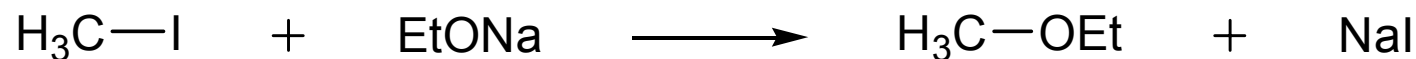
$$G = U + PV - TS$$

это надо учитывать!

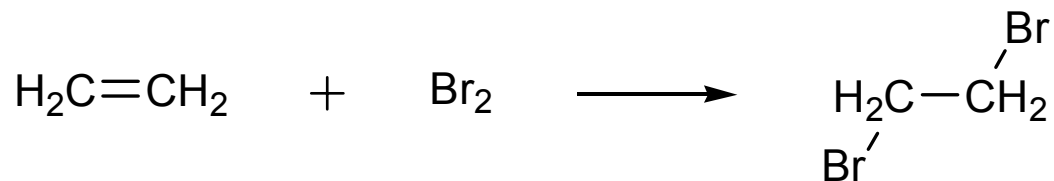


Реакция: классификация

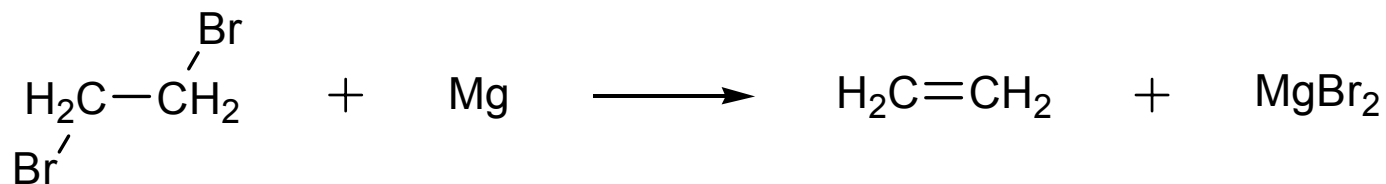
Реакция замещения (Substitution, S)



Реакция присоединения (Addition, Ad)



Реакция отщепления (элиминирования) (Elimination, E)





Реакция: классификация

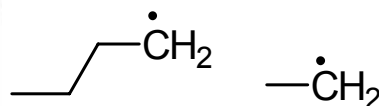
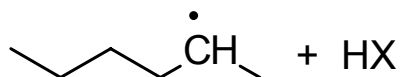
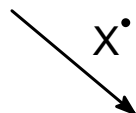
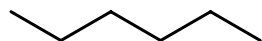
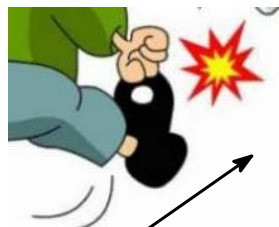
**гомолитические, гетеролитические,
перациклические**

гомолитические: с участием свободных радикалов. Направление: энергия переходных состояний, в некоторых случаях коррелирующая с относительной стабильностью радикальных интермедиатов, вероятность удачного столкновения (стерика).

гетеролитические: зарядовый контроль (кулоновские взаимодействия). На той или иной стадии возникают ионные (или цвиттер-ионные) интермедиаты. Учет электронных эффектов, резонансные формулы, близость энергии и симметрии МО реагентов.

перациклические: синхронное перераспределение электронов через циклические переходные состояния. Определяющий фактор – знак, геометрия и энергия базисных молекулярных орбиталей.

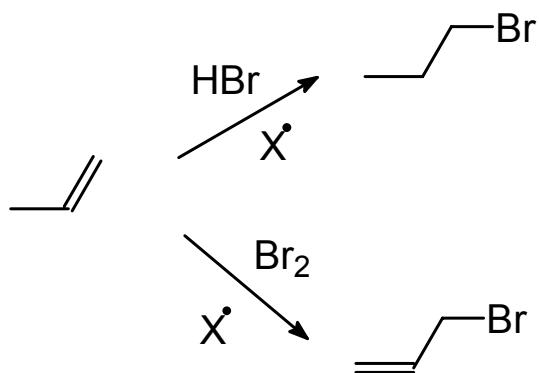
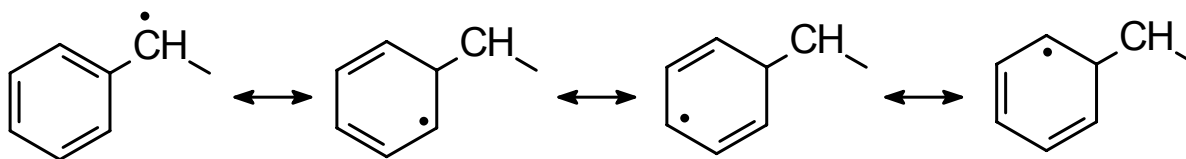
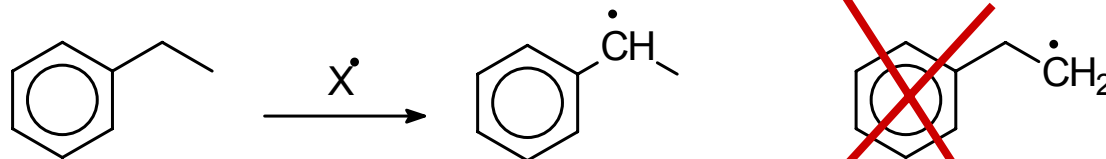
Гомолитические реакции



Термический крекинг:
разрыв менее прочных
связей C-C

**Реакции радикального
замещения:** разрыв более
доступных связей C-H

Гомолитические реакции



Гидробромирование по Хараши
(против правила Марковникова)

Реакция Воля-Циглера

Гомолитические реакции

реакции Хараша и Воля-Циглера: почему так?

один из вариантов простого объяснения:

Re: Реакции Хараша и Воля-Циглера

□ sidhar » Пт дек 29, 2006 3:32 pm

Я воспользуюсь Вашими схемами.

Почему в условиях р. Хараша не образуется продукта р. В.-Ц.?

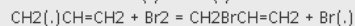
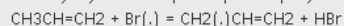


Может быть так: параллельно здесь же образуется аллил-радикал

$\text{CH}_2(\cdot)\text{CH}=\text{CH}_2$. Чтобы получился продукт р. В.-Ц., нужен Br_2 , а его здесь нет. Поэтому $\text{CH}_2(\cdot)\text{CH}=\text{CH}_2$ прореагирует с HBr и получится исходник.

Прореагировать с самим собой и $\text{Br}(\cdot)$ он, наверное, не хочет, потому что они находятся в незначительной стационарной концентрации.

Почему в условиях р. В.-Ц. не образуется продукта Хараша?



параллельно образуется $\text{CH}_3\text{CH}(\cdot)\text{CH}_2\text{Br}$. Прореагировать с самим собой и $\text{Br}(\cdot)$ он не будет, потому что они тоже находятся в незначительной стационарной концентрации. Чтобы получился продукт Хараша, надо прореагировать с HBr , но его тоже очень мало, он сразу расходуется, реагируя с NBS с образованием Br_2 . Ничего не остается, как превратиться в исходник. Не совсем понимаю, почему радикал не реагирует с Br_2 , типа аллил- реагирует быстрее и прочая термодинамика.

Ответ на эти вопросы очевидно заключается во всяких термодинамических причинах и лимитирующих стадиях. Уверен, что не стоит объяснять механизм школьникам и студентам. Кто хочет, тот найдет. Можно в конце занятий задать этот вопрос.

Re: Реакции Хараша и Воля-Циглера

□ *php* » Пт дек 29, 2006 4:31 pm

“ sidhar писал(а):

...Ответ на эти вопросы очевидно заключается во всяких термодинамических причинах и лимитирующих стадиях. Уверен, что не стоит объяснять механизм школьникам и студентам. Кто хочет, тот найдет. Можно в конце занятий задать этот вопрос.

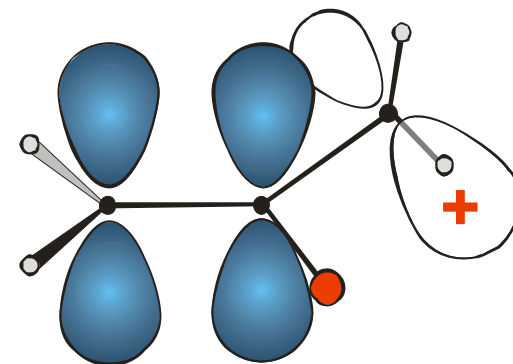
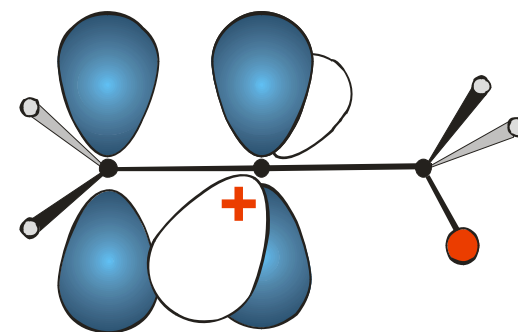
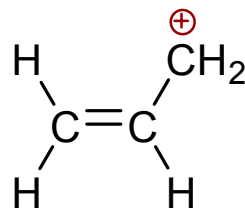
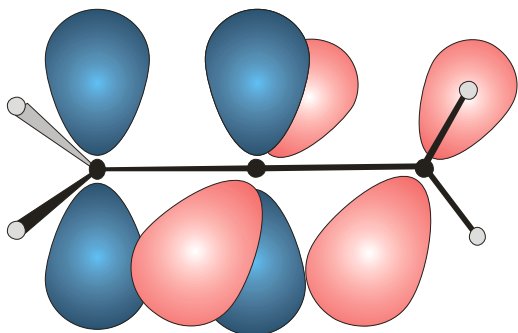
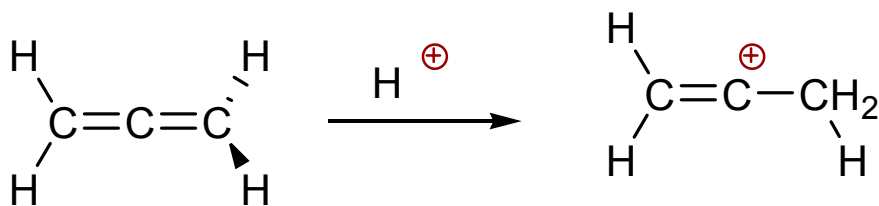
Совершенно с Вами согласен. В том то и проблема, что объяснить все можно - но это требует времени.

А как прикажете это объяснять людям, у которых еще не было физхимии?

В этом семестре уже последовал Вашему совету - и на лекции предложил людям подумать самостоятельно. Однако ответа не получил (вероятно, были другие, более "насуточные" дела).

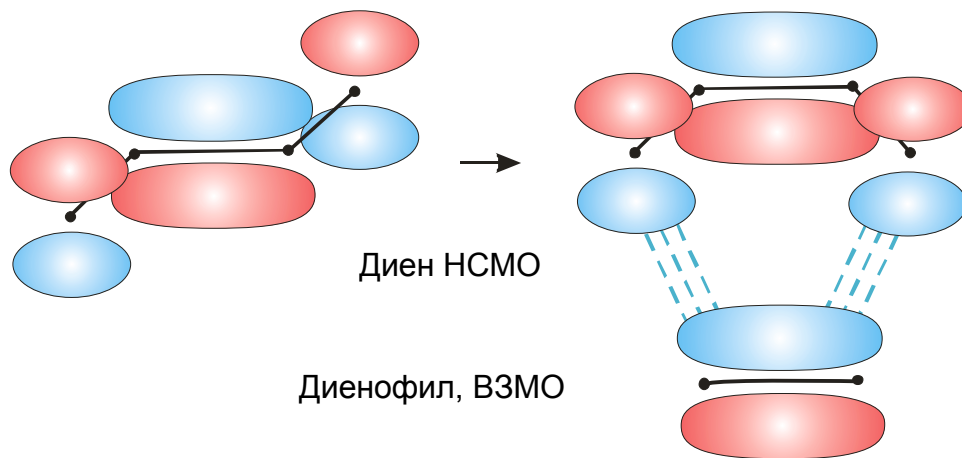
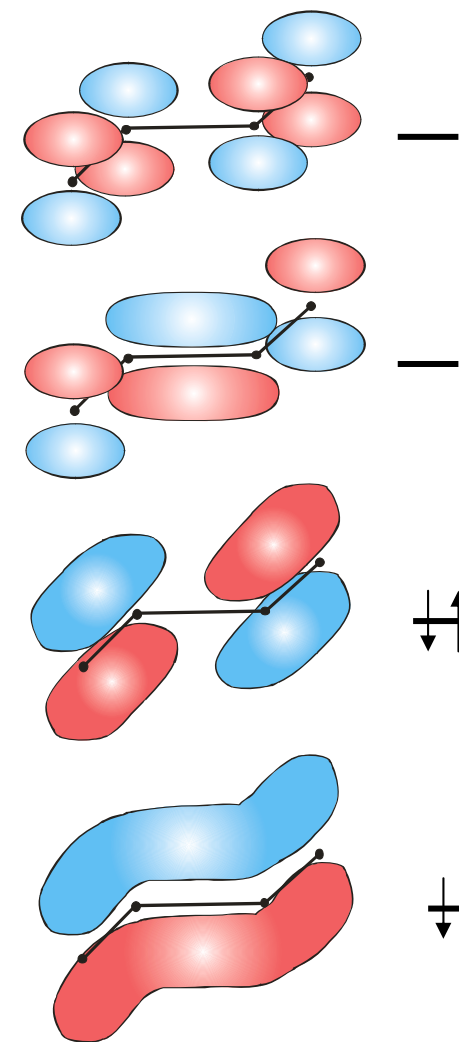
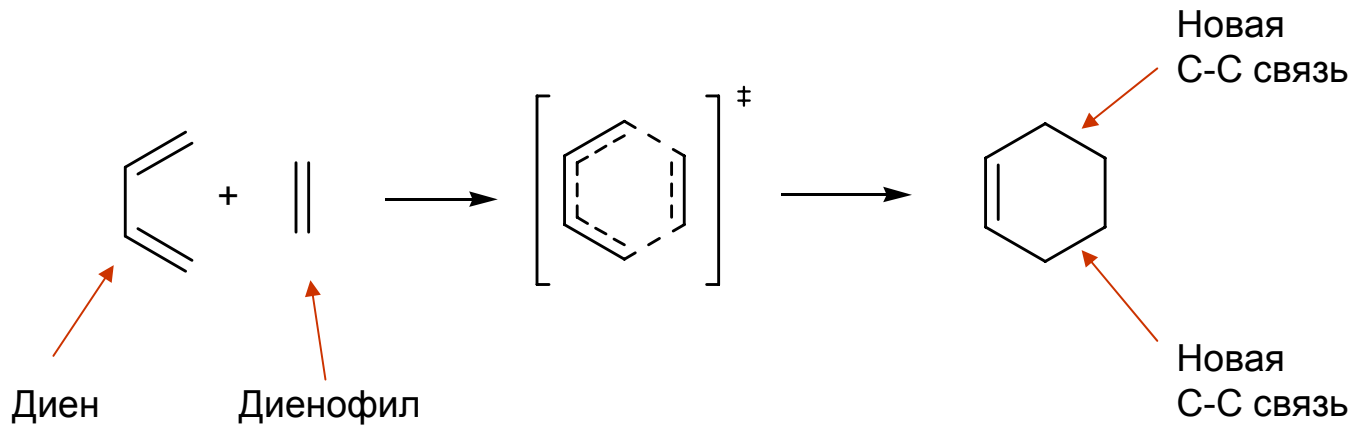
Гомолитические реакции

на тему о вреде формализма:



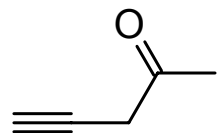
«повернутый» аллил-катион

Перициклические реакции





Реакция: креатив



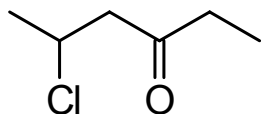
из неорганики!

Изотопно меченая по всем атомам C!

Реагенты – любые.



Реакция: креатив



из неорганики!

Изотопно меченая по всем атомам C!

Реагенты – любые.



Реакция: креатив

