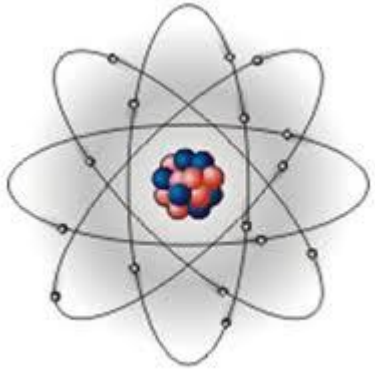
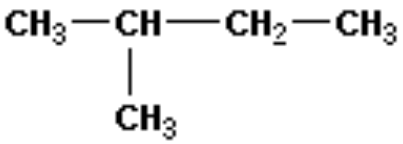
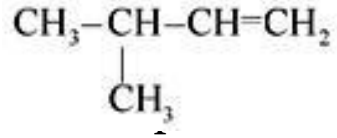
Химия органических соединений

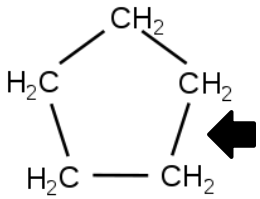


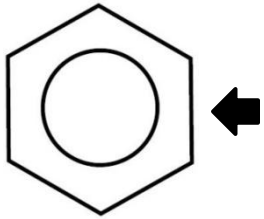
по углеродному скелету

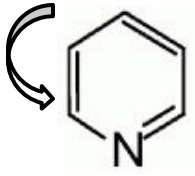
- Органические соединения
  - Ациклические
  - (алифатические)
    - Предельные
    - (насыщенные)
    - Непредельные
    - (ненасыщенные)
  - Циклические
    - Карбоциклические
      - Алициклические
      - Ароматические

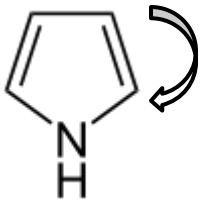










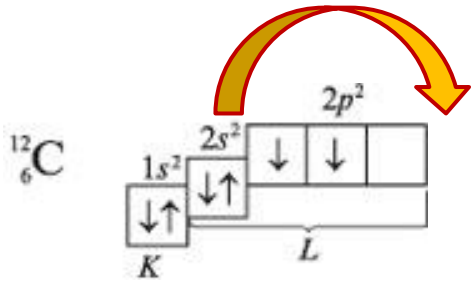


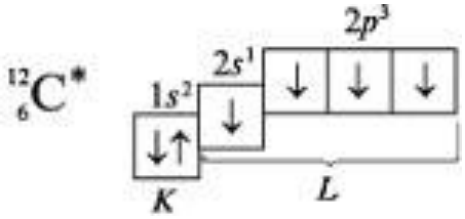
по функциональным группам

R -

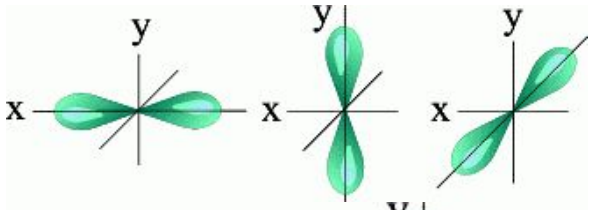
- Hal	галогенопроизводные
-OH	спирты, фенолы
- NH_2	амины (первичные)
- NO_2	нитросоединения
- C ≡N	нитрилы
-C(=O)H	альдегиды
-C(=O)-R	кетоны
-COOH	карбоновые кислоты
-COOR	сложные эфиры
- $CONH_2$	амиды
- SO_3H	сульфокислоты

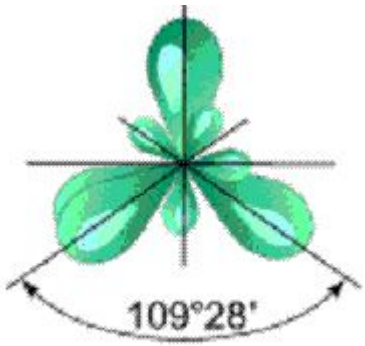
Валентные состояния $_6C$



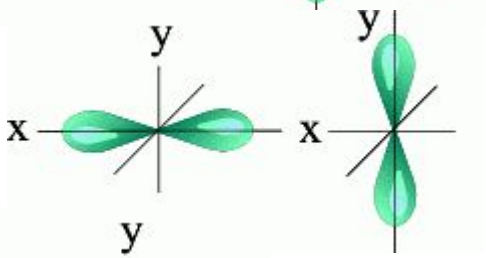


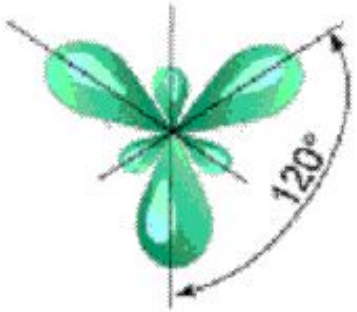
sp^3 ○ + 3



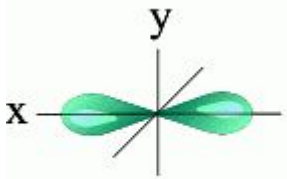


sp^2 ○ + 2





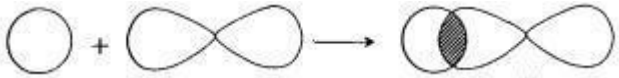
sp ○ +

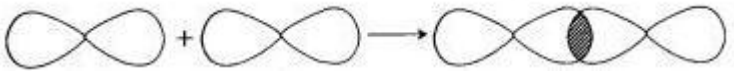


ОЭО (с)sp > ОЭО (с)sp^2 > ОЭО (с)sp^3

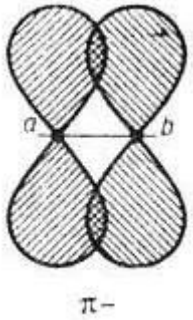
2,75 2,69 2,5

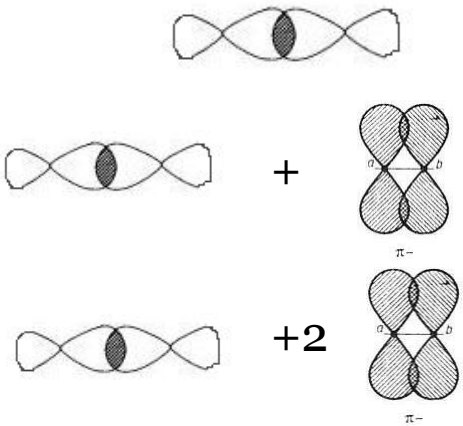
σ - связи





π - связи

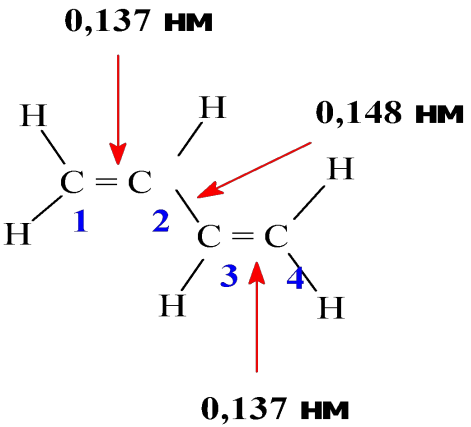


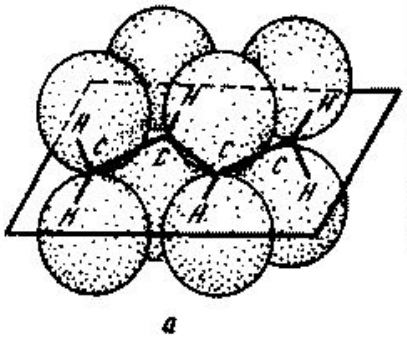


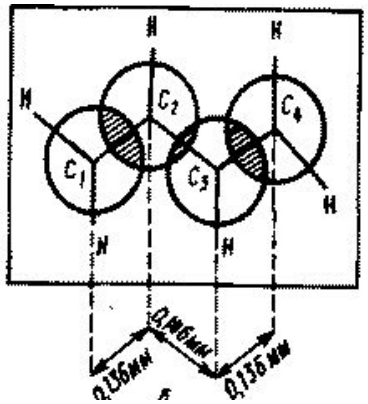
E c– c = 347 кДж/моль
E c= c = 606 кДж/моль
E c≡ c = 828 кДж/моль

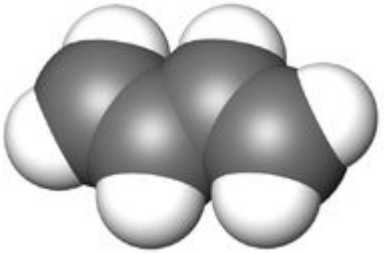
l = 0,154 нм
l = 0,133 нм
l = 0,12 нм

π,π – сопряжение



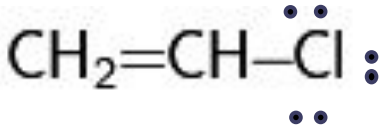


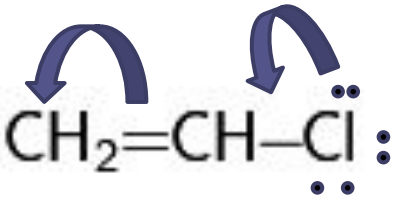


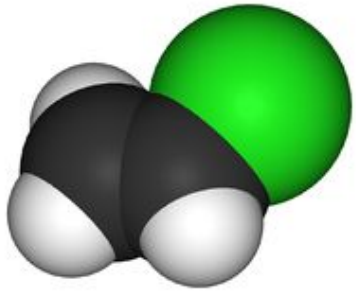


$CH_2=CH - CH=CH_2 \Leftrightarrow CH_2=CH - CH=CH_2$

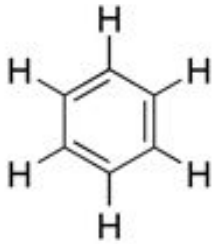
p,π - сопряжение

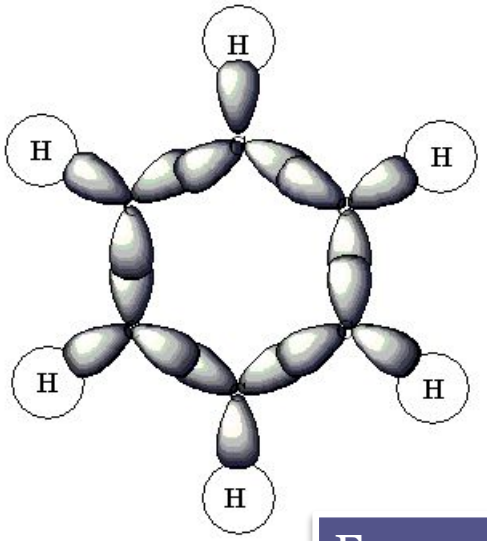


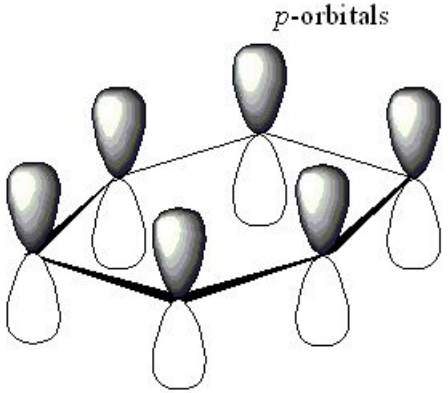


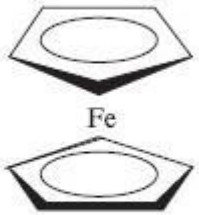


Ароматичность



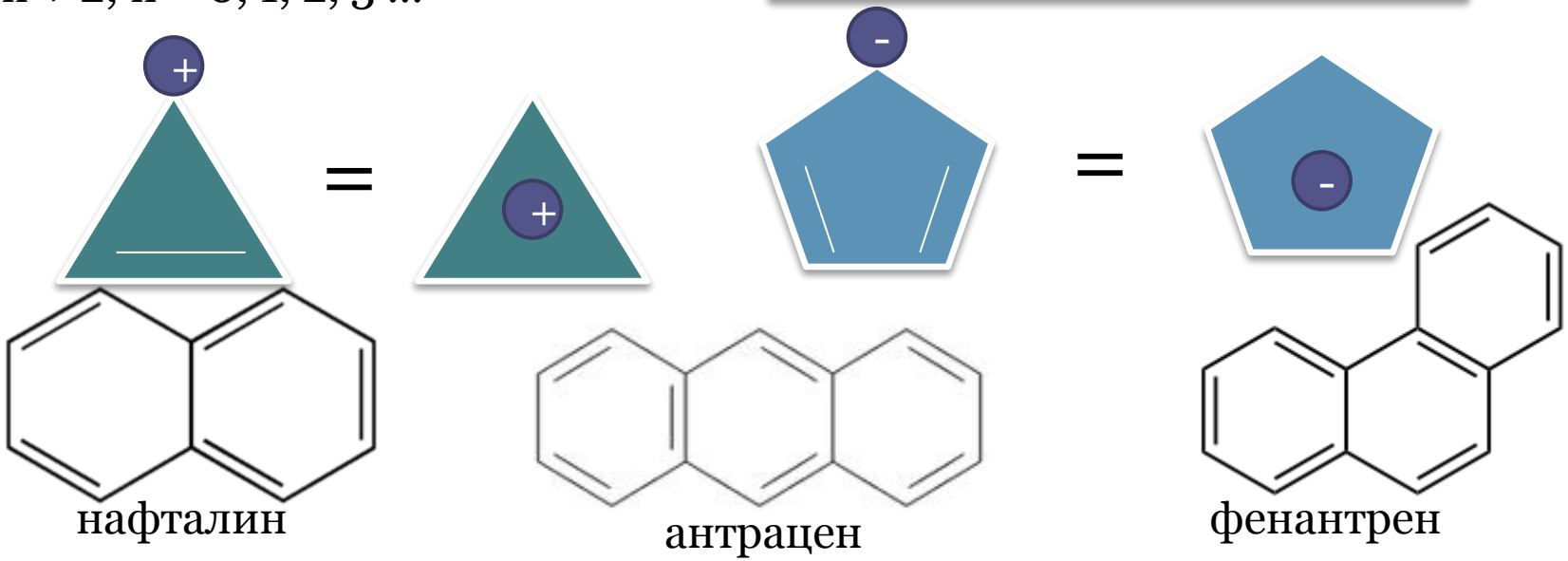






$4n + 2$; $n = 0, 1, 2, 3 \ldots$

E сопряжения ≈ 151 кДж/моль



нафталин

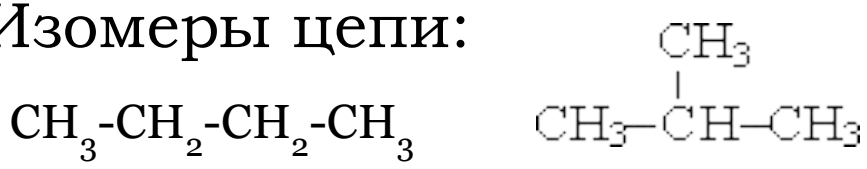
антрацен

фенантрен

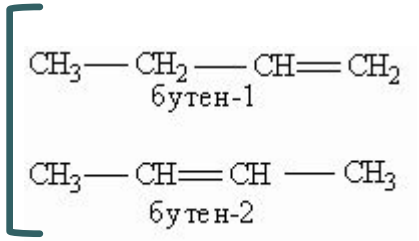
Изомеры

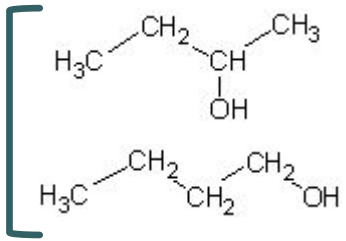
структурные изомеры

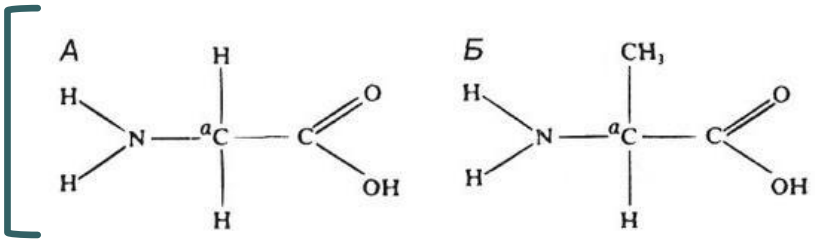
- Изомеры цепи:



- Изомеры положения:

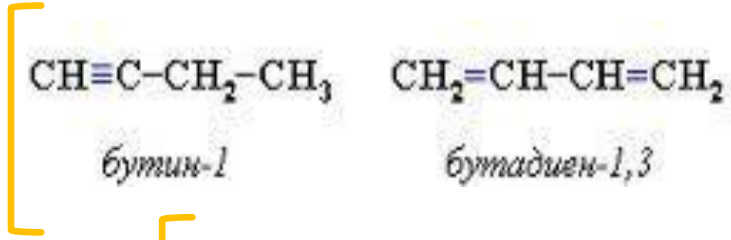




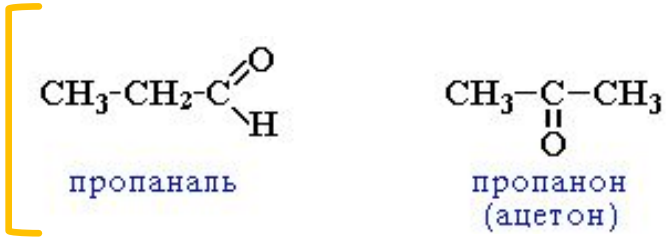


- Межклассовые изомеры:

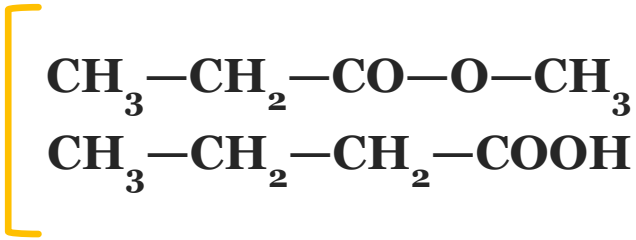
C_nH_{2n-2}



$C_nH_{2n}O$

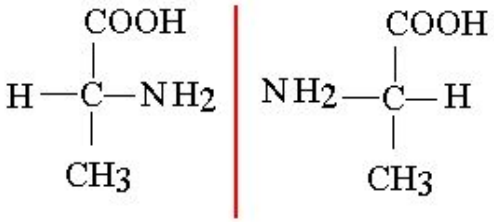


$C_nH_{2n}O_2$

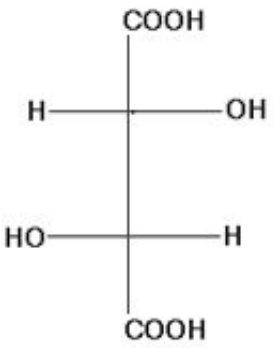


Стереоизомеры

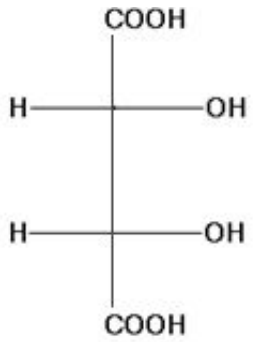
- Конформационные (“поворотные”)
- Конфигурационные:
  - Энантиомеры (“зеркальные”)



  - Диастереомеры
    - **σ—диастереомерия:**

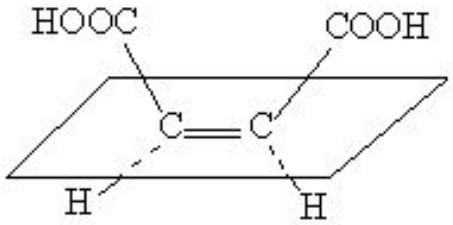


(+) - Винная кислота



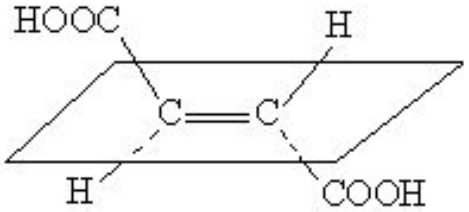
мезо - Винная кислота

- **π—диастереомерия (геометрическая изомерия):**



цис-изомер

(малеиновая кислота)

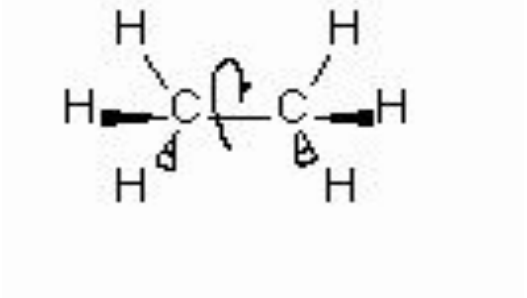


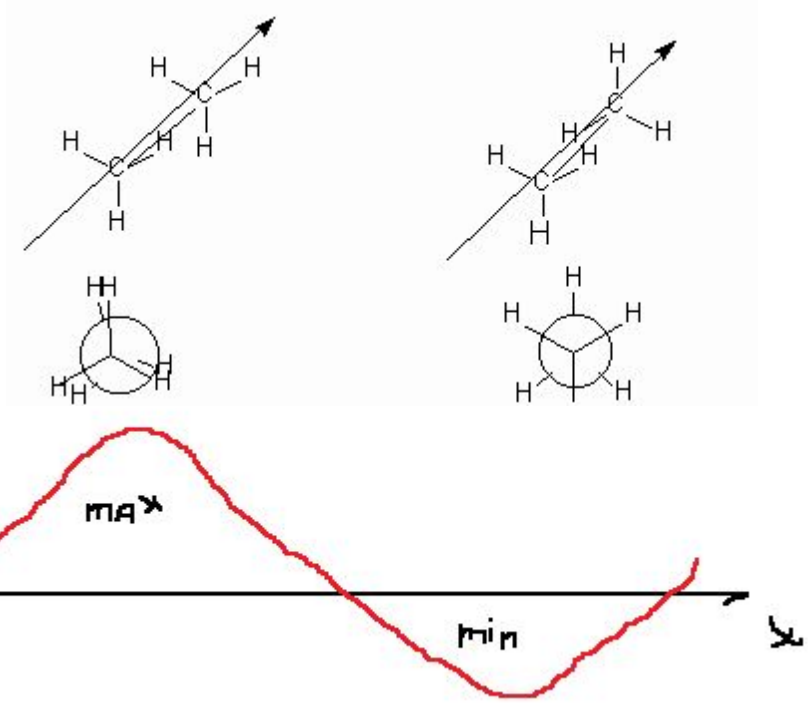
транс-изомер

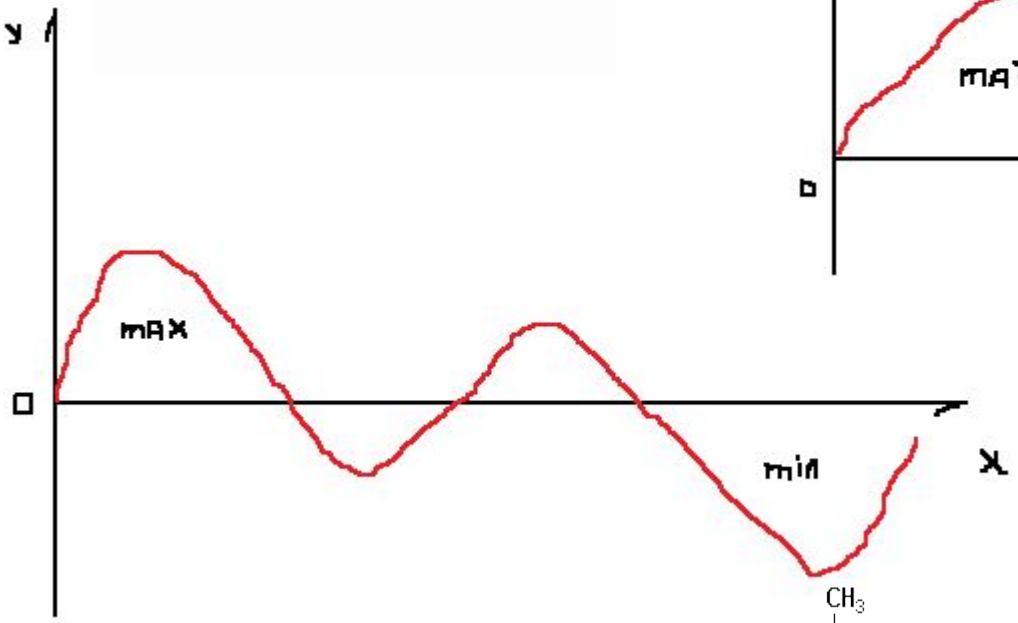
(фумаровая кислота)

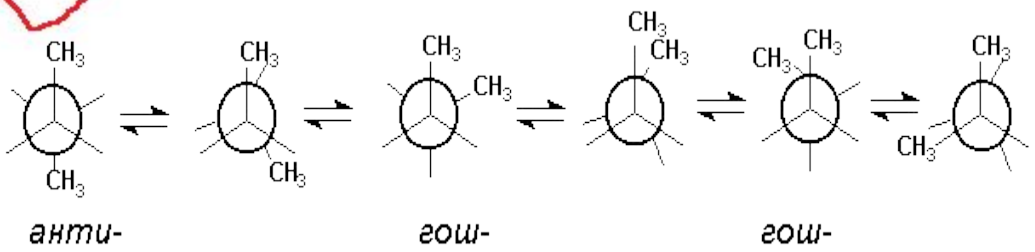
стереоизомеры

Конформеры

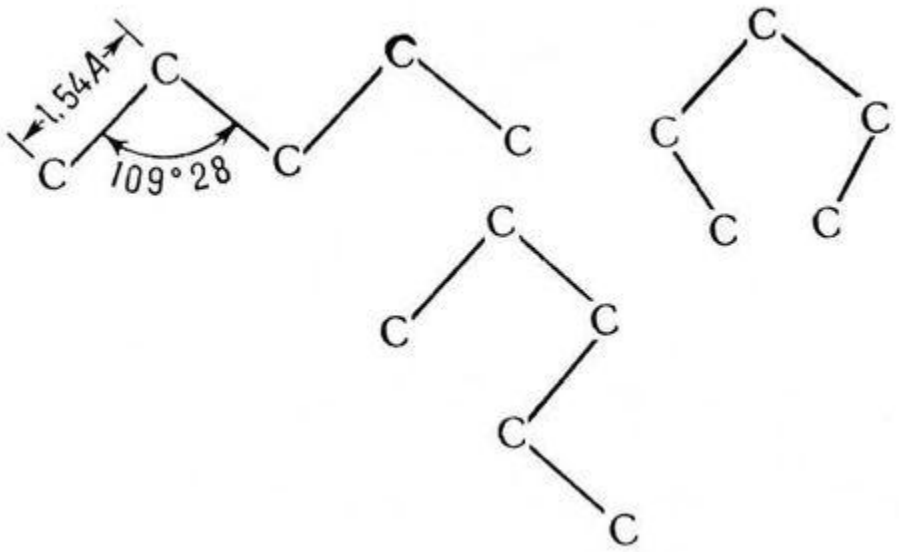




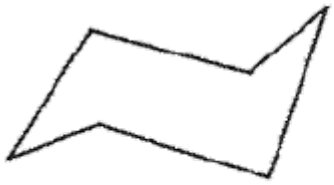




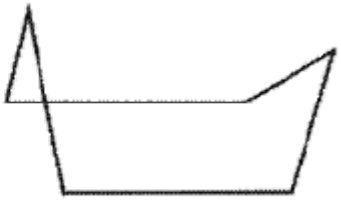
плоские конформации молекул пентана:
зигзагообразная, клешневидная, нерегулярная



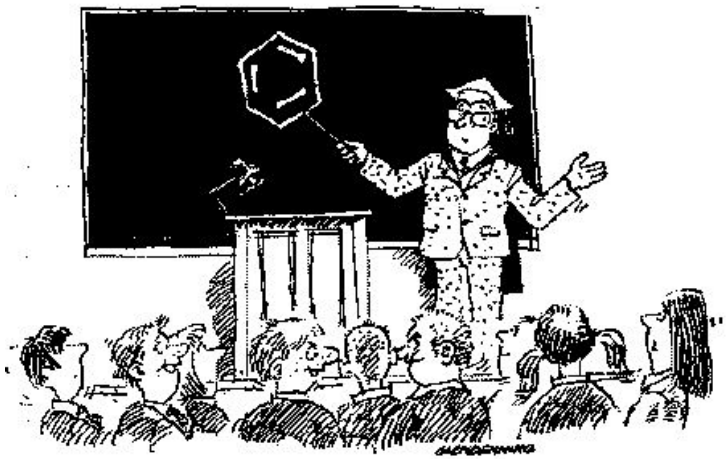
конформации молекулы циклогексана:
“кресло” и ”ванна”



а

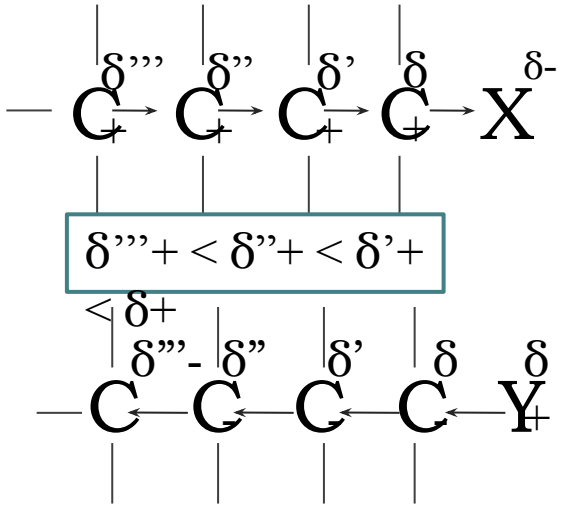


б



'Don't try this in the lab, kids'

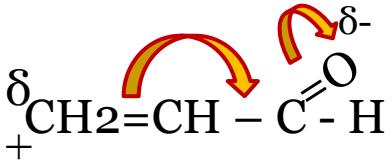
Взаимное влияние атомов



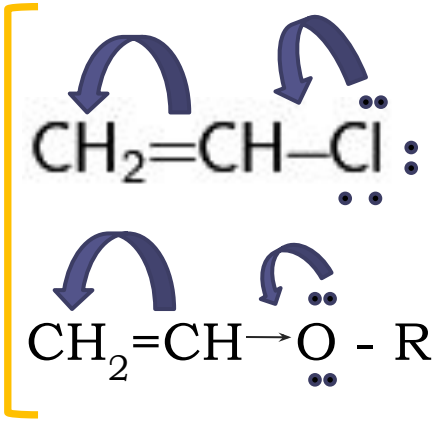
- I

+I

- M



+M

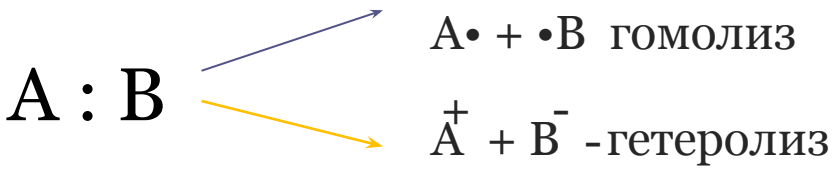


-OR	-I < +M	ЭД
- Cl	- I > +M	ЭА

Классификация реакций

По типу разрыва связей

- радикальные
- ионные
- согласованные



по природе реагента ионные делятся:

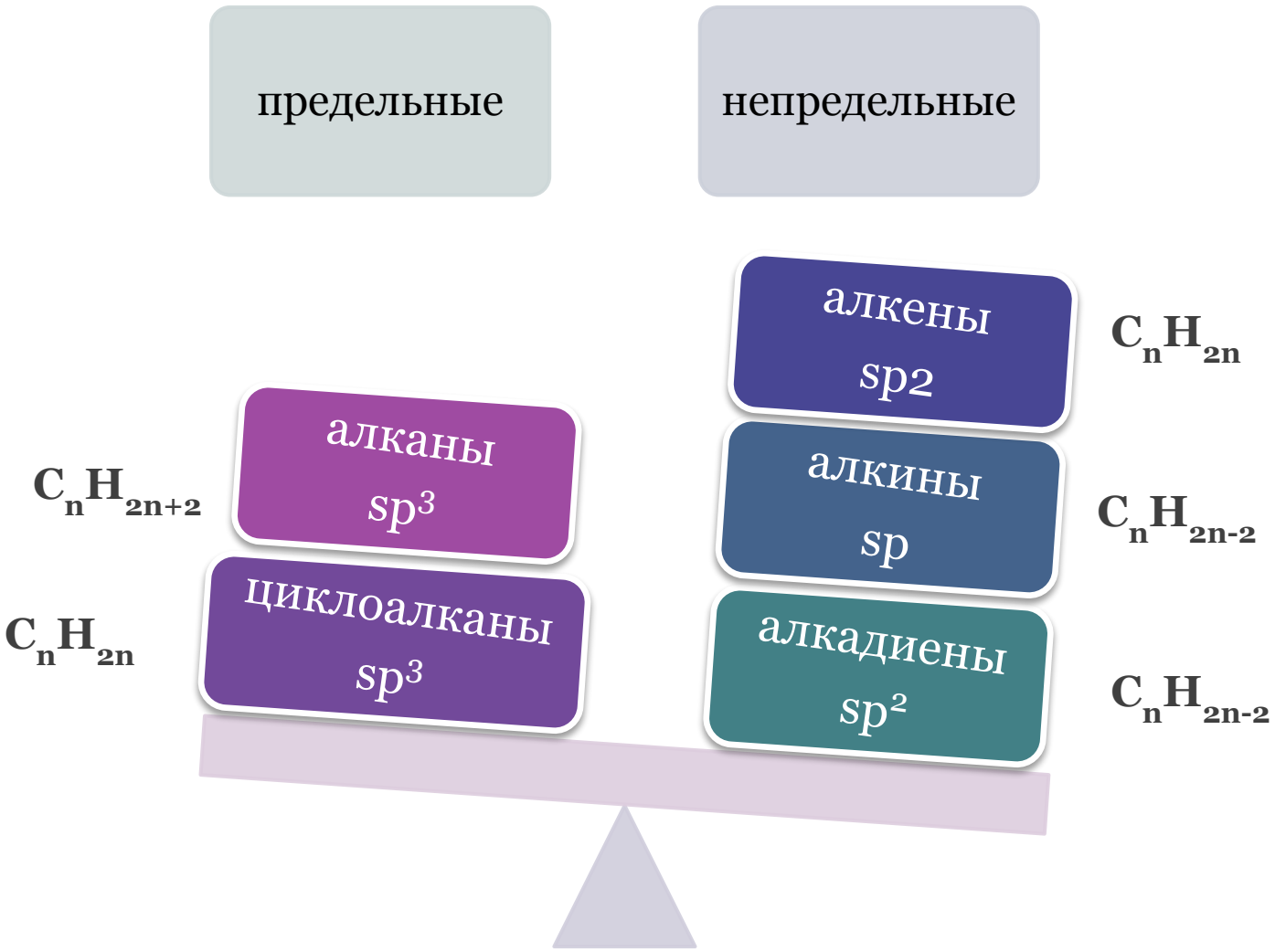
- электрофильные H^+, NO_2^+, SO_3H^+, R^+, $AlCl_3$
- нуклеофильные OH^-, NH_2^-, RO^-, R^-, NH_3, H_2O

По конечному результату

- реакции замещения - S
- реакции присоединения - A
- реакции элиминирования - E
- реакции перегруппировки
- реакции окисления и восстановления

По порядку реакции (молекулярности)

Углеводороды



Механизм радикального замещения S_R (sp^3)

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{хлорметан}}{CH_3Cl} + HCl$$ (hν - формула кванта света)

1. **инициирование (T, hν, радиация)**

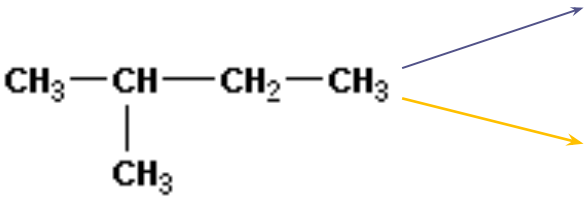
$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet$$

2. **рост цепи**

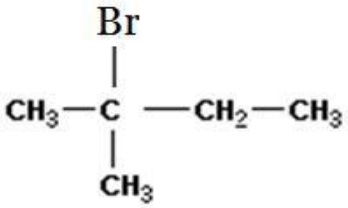
$$Cl\bullet + CH_4 \longrightarrow HCl + \bullet CH_3$$
$$\bullet CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$$ и т.д.

3. **обрыв цепи**

$$CH_3\bullet + \bullet Cl \longrightarrow CH_3Cl$$
$$CH_3\bullet + \bullet CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$



$+ Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$ смесь продуктов

$+Br_2 \xrightarrow[-HBr]{-Hl}$ 

E Сперв.–Н = 406 кДж/моль E Свтор.–Н = 393,5 кДж/моль

E Стрет.–Н = 381 кДж/моль

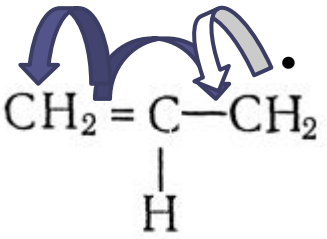
Устойчивость

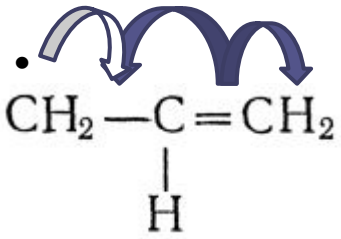
$$\overset{\cdot}{C}H_3 < Alk \rightarrow \overset{\cdot}{C}H_2 < Alk \rightarrow \overset{\cdot}{C}H \leftarrow Alk < Alk \rightarrow \overset{\cdot}{C} \leftarrow Alk$$

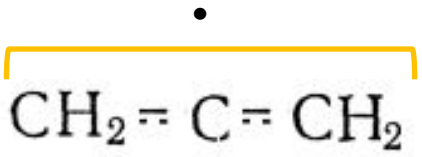
$$\uparrow$$

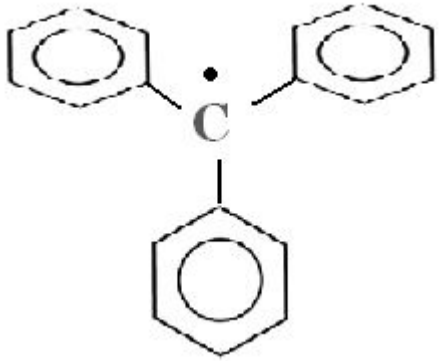
$$Alk$$

Alk = CH3, C2H5 ..



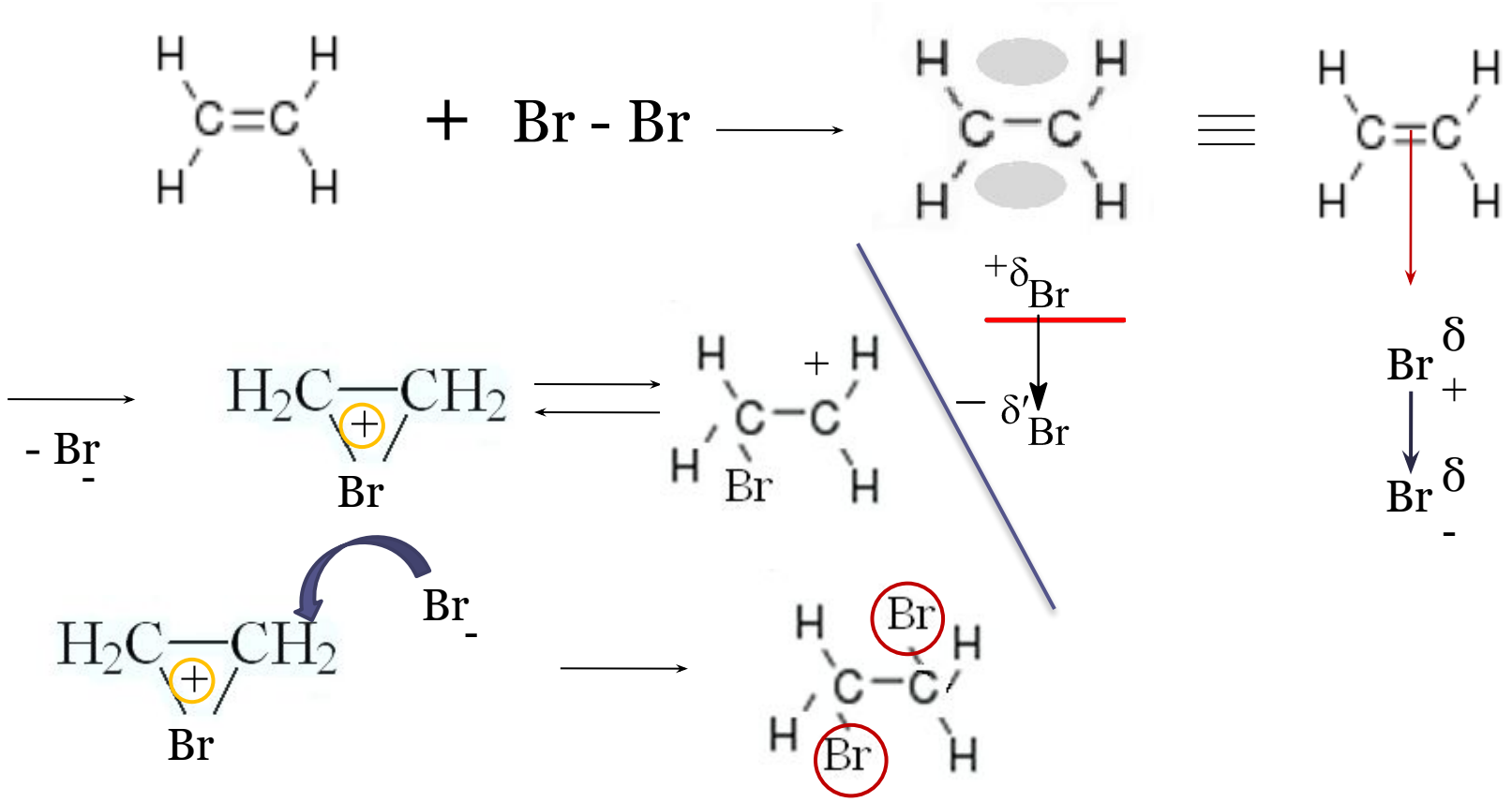


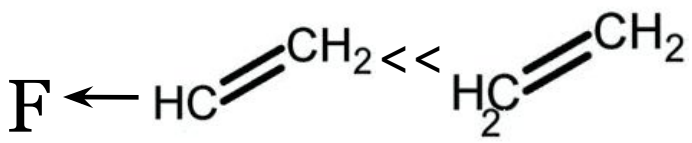




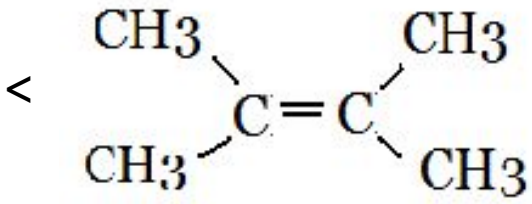
$E_{\text{дис. с-н}} \approx 322 - 326$ кДж/моль

Механизм электрофильного присоединения Ае

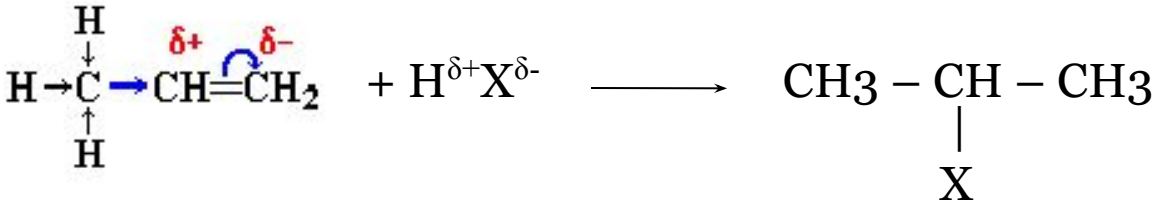




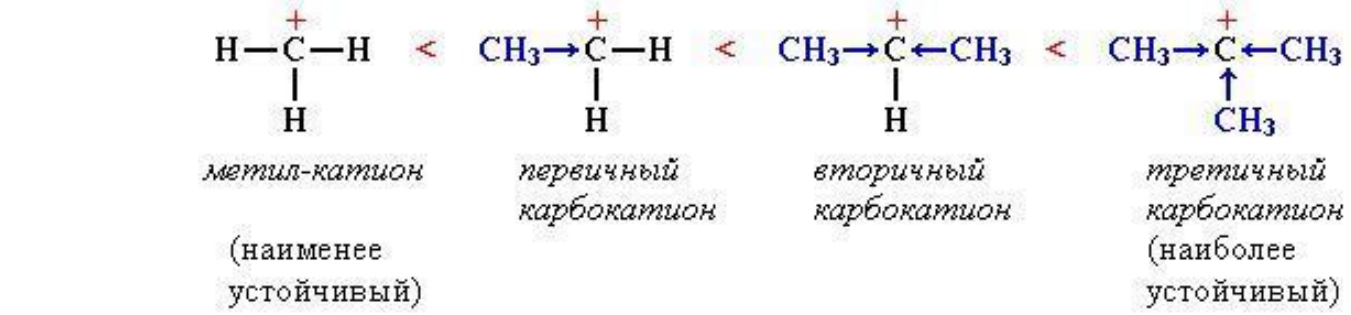
< CH_2=CH-CH_3 < CH_3CH=CHCH_3



правило Марковникова:

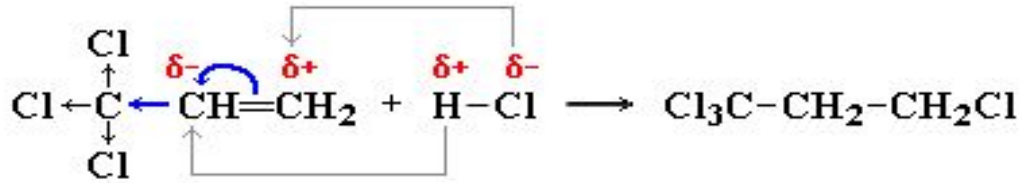


HF < HCl < HBr < HI



AR (против правила Марковникова)

Присоединение против правила Марковникова



-I-эффект группы CCl_3

Присоединение HBr к пропилену по радикальному механизму (против правила Марковникова)

1. $HO\!:\!OH \xrightarrow{t^\circ} 2HO^\bullet$; перекись водорода

2. $HO^\bullet + HBr \longrightarrow H_2O + Br^\bullet$;

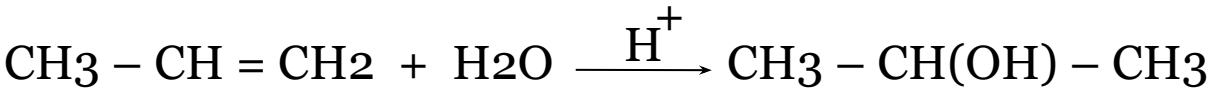
3. $CH_2=CH-CH_3$ (пропилен) + $Br^\bullet$

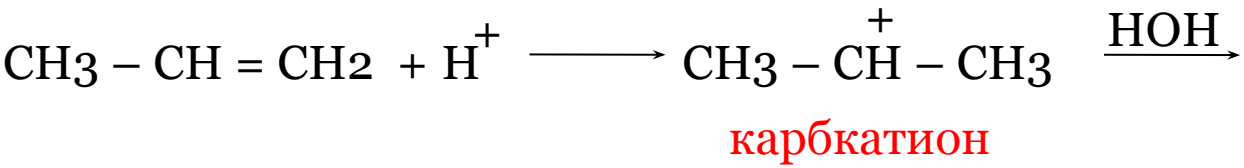
I: $CH_2(Br)-\dot{C}H-CH_3 \xrightarrow[-Br^\bullet]{HBr} CH_2(Br)-CH(H)-CH_3$ — 1-бромпропан

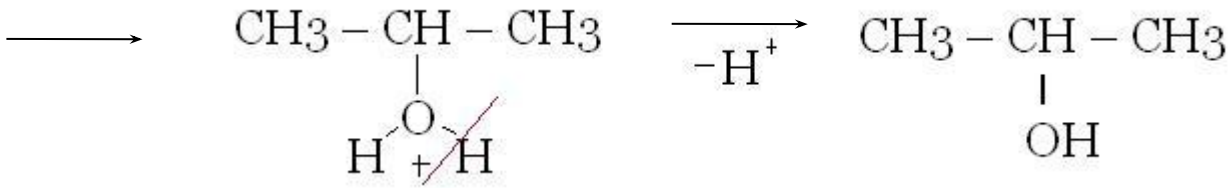
II: $CH_2-\dot{C}H(Br)-CH_3 \xrightarrow[-Br^\bullet]{HBr} CH_2(H)-CH(Br)-CH_3$ — 2-бромпропан

Реакция идет в направлении I через образование более стабильного вторичного радикала

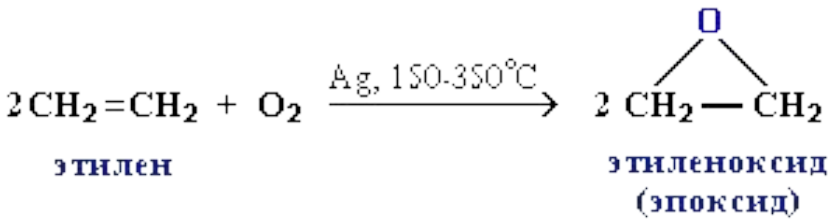
AE (кислотный катализ)

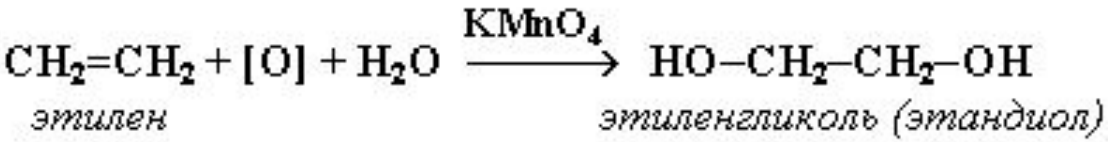




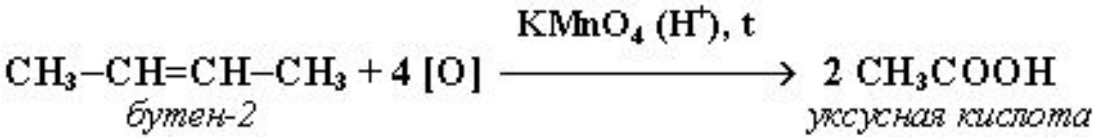


Окисление алкенов

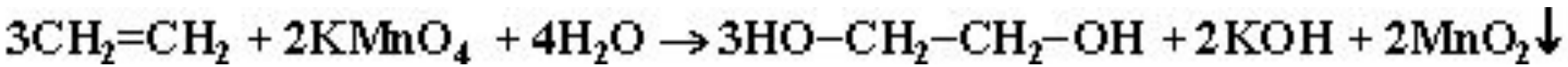


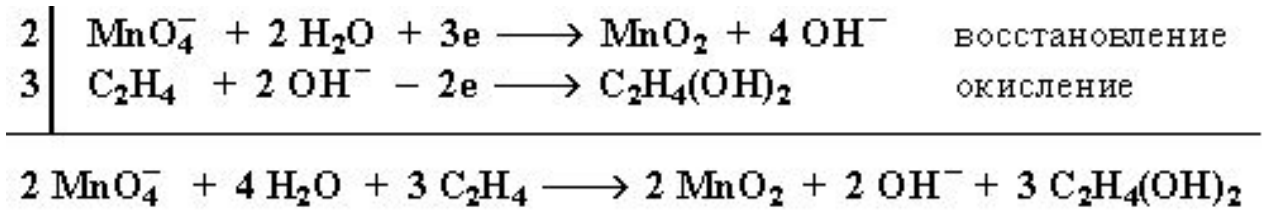


“мягкое” окисление

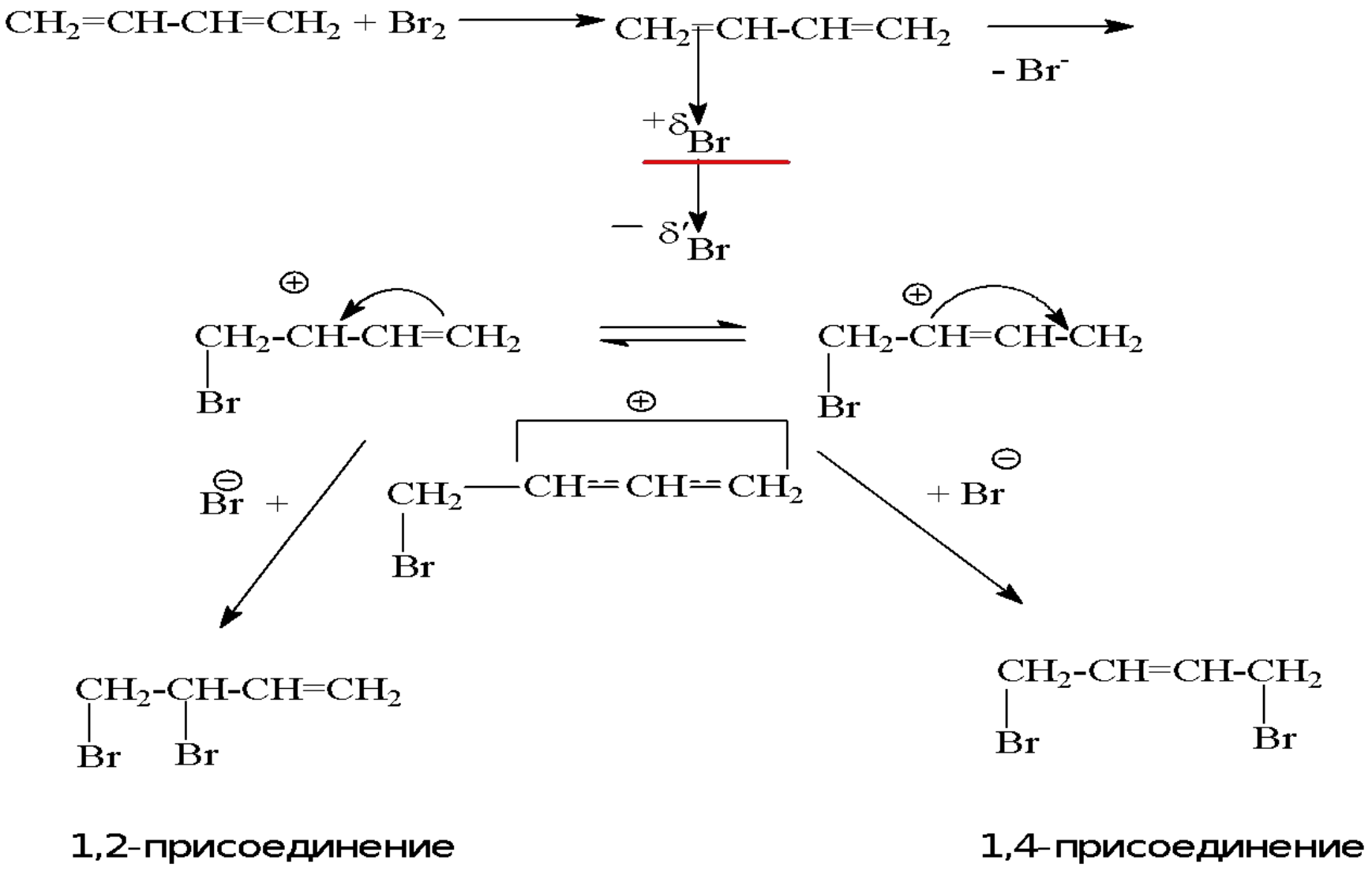


“жесткое” окисление





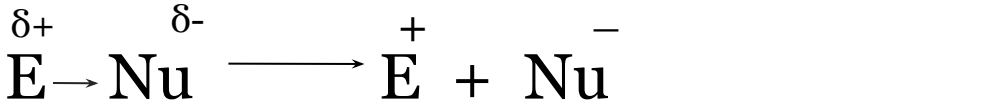
АЕ к диеновым УВ

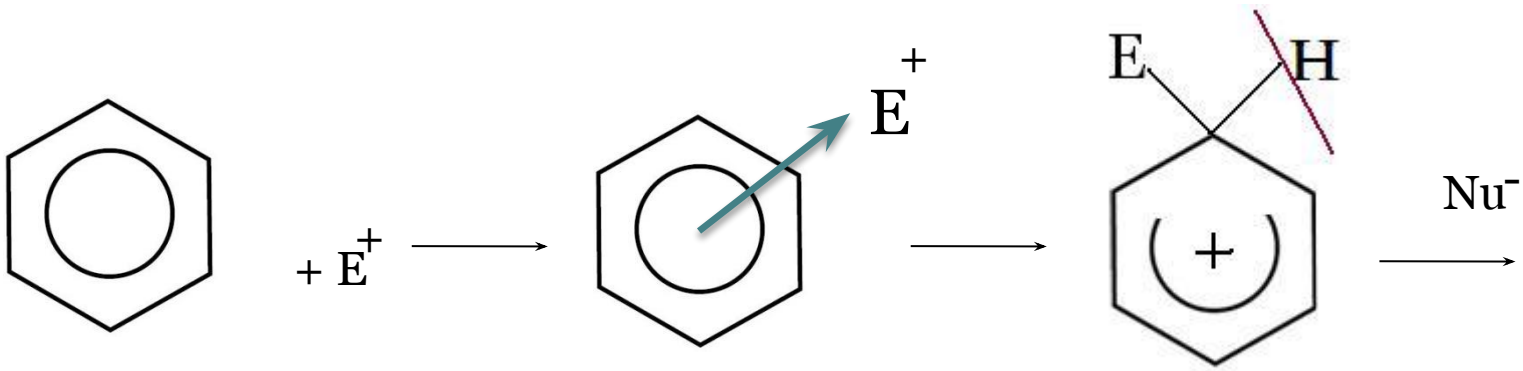


1,2-присоединение

1,4-присоединение

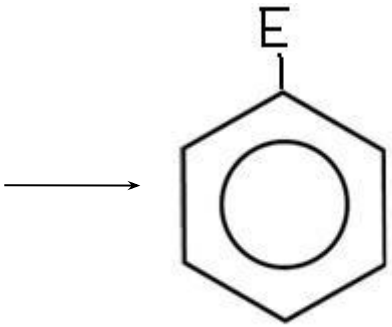
SE для аренов





π – комплекс

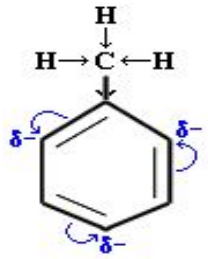
σ - комплекс



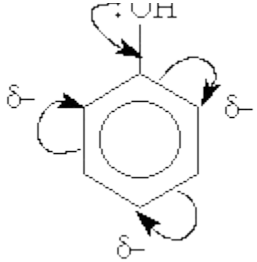
+ HNu

Заместители I рода

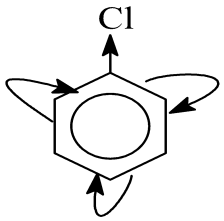
- - CH_3, - C_2H_5 (- Alk)
- - OH, - OR, - NH_2, - NHR, - NR_2
- - Hal



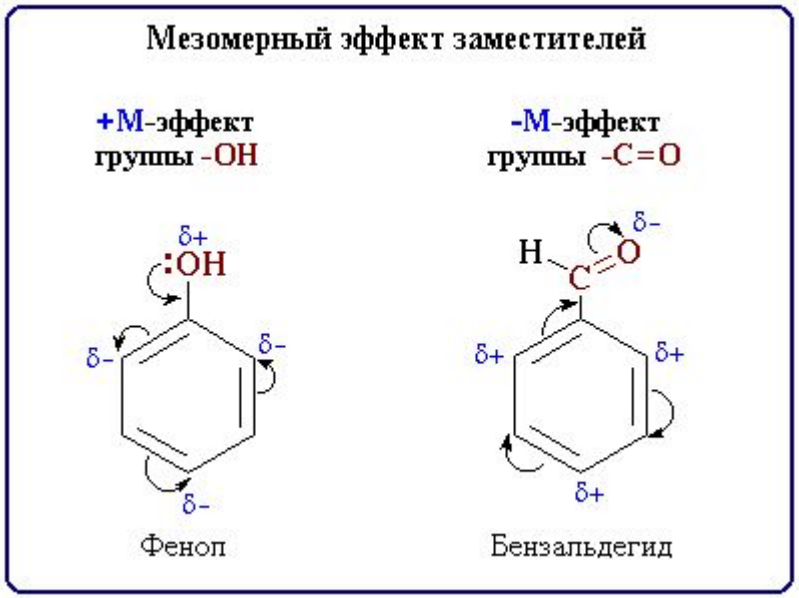
+ I (ЭД)



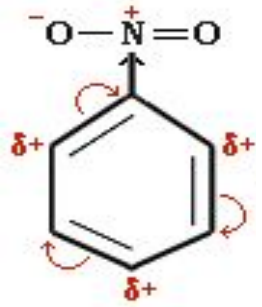
- I<+M(ЭД)



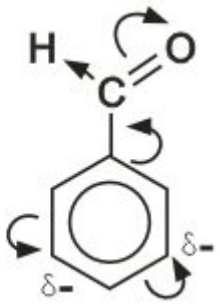
-I>+M (ЭА)



Заместители II рода

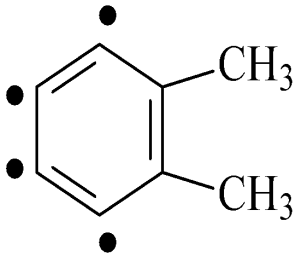


- I, - M

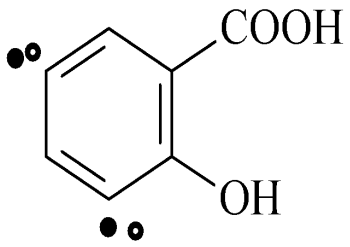


- I, -M

- - SO_3H
- - COOH, - COOR
- - CN



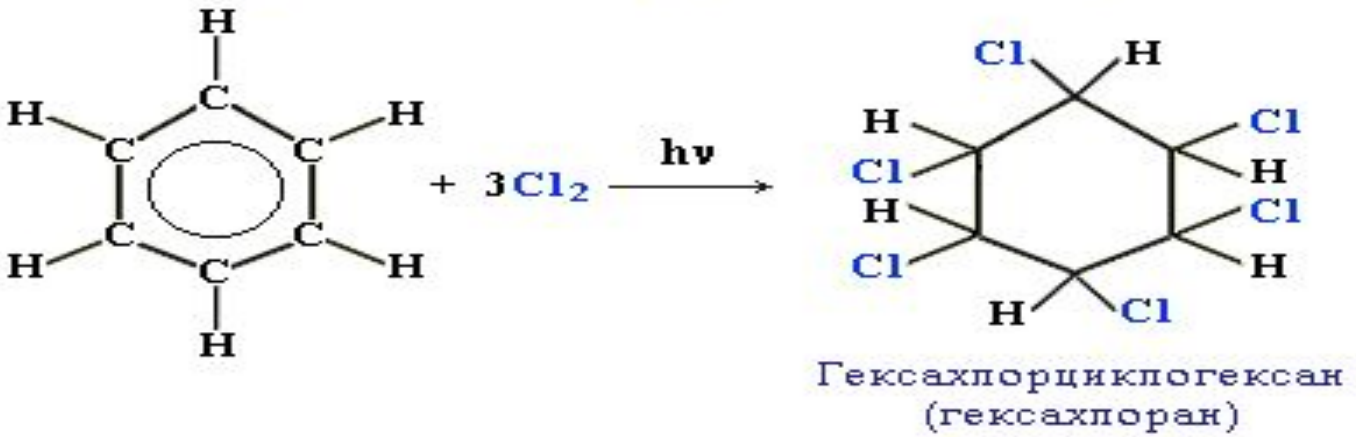
несогласованно



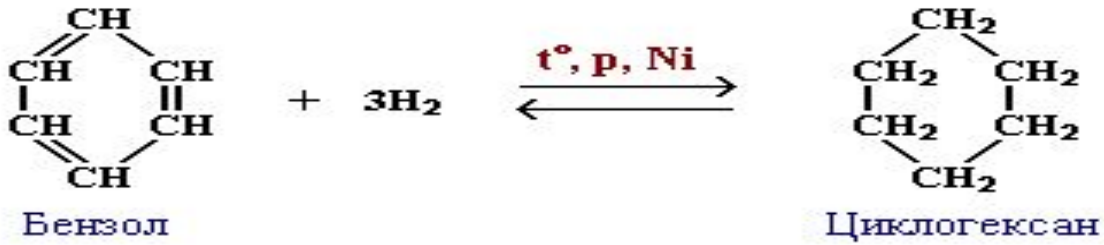
согласованно

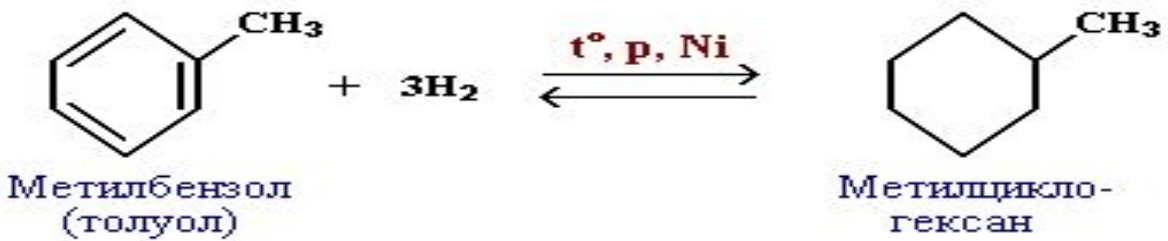
Реакции присоединения

1. **Радикальное хлорирование на свету**

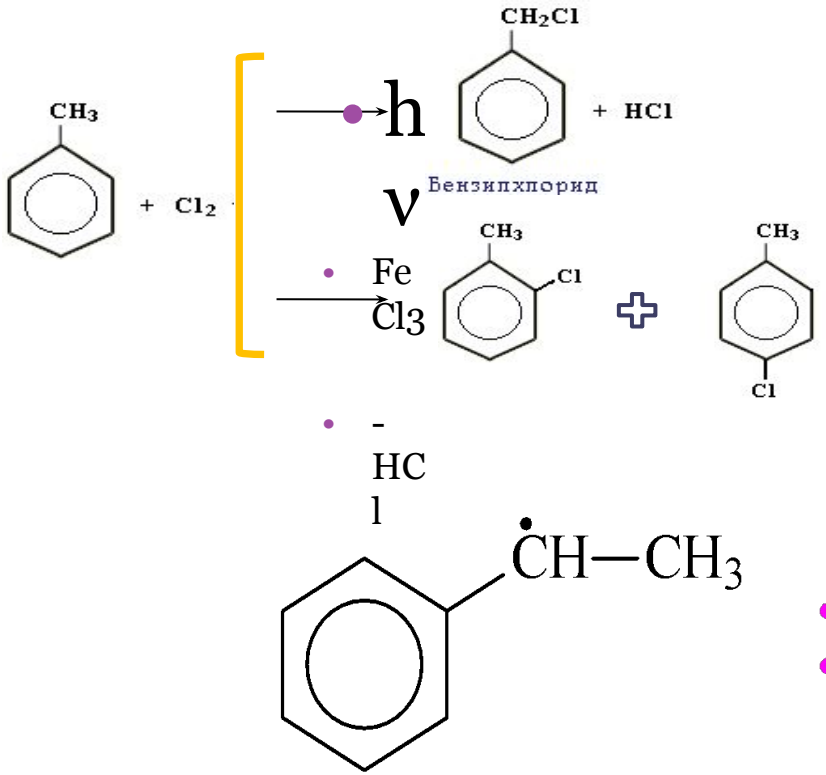


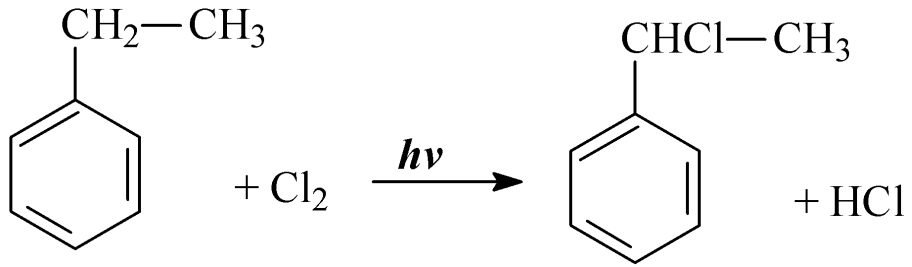
2. **Гидрирование бензола и его гомологов**

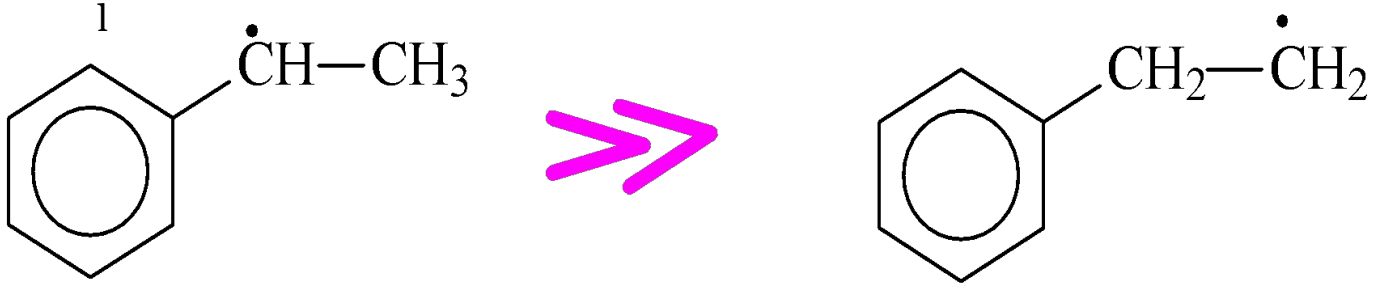




Замещение для гомологов бензола

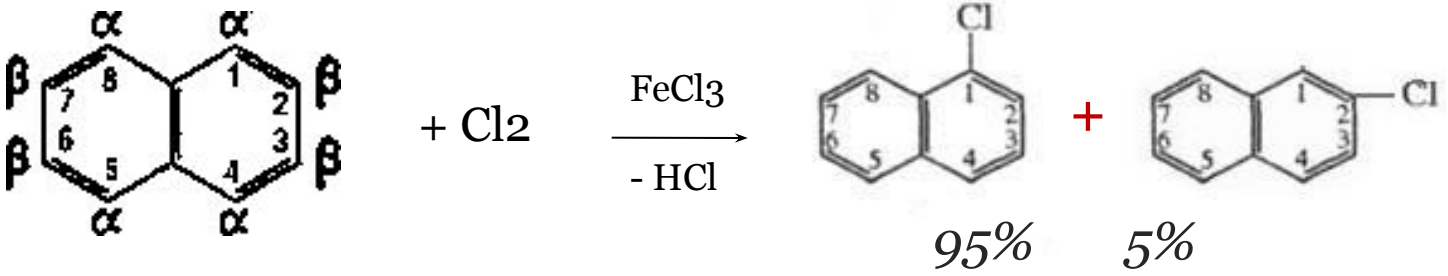


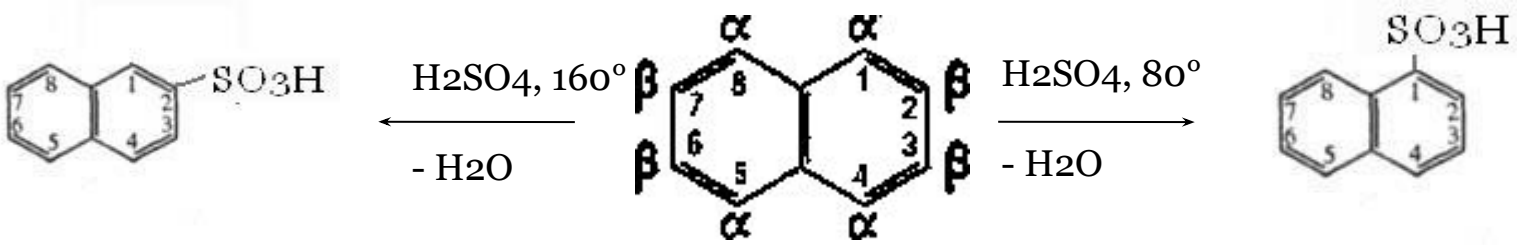




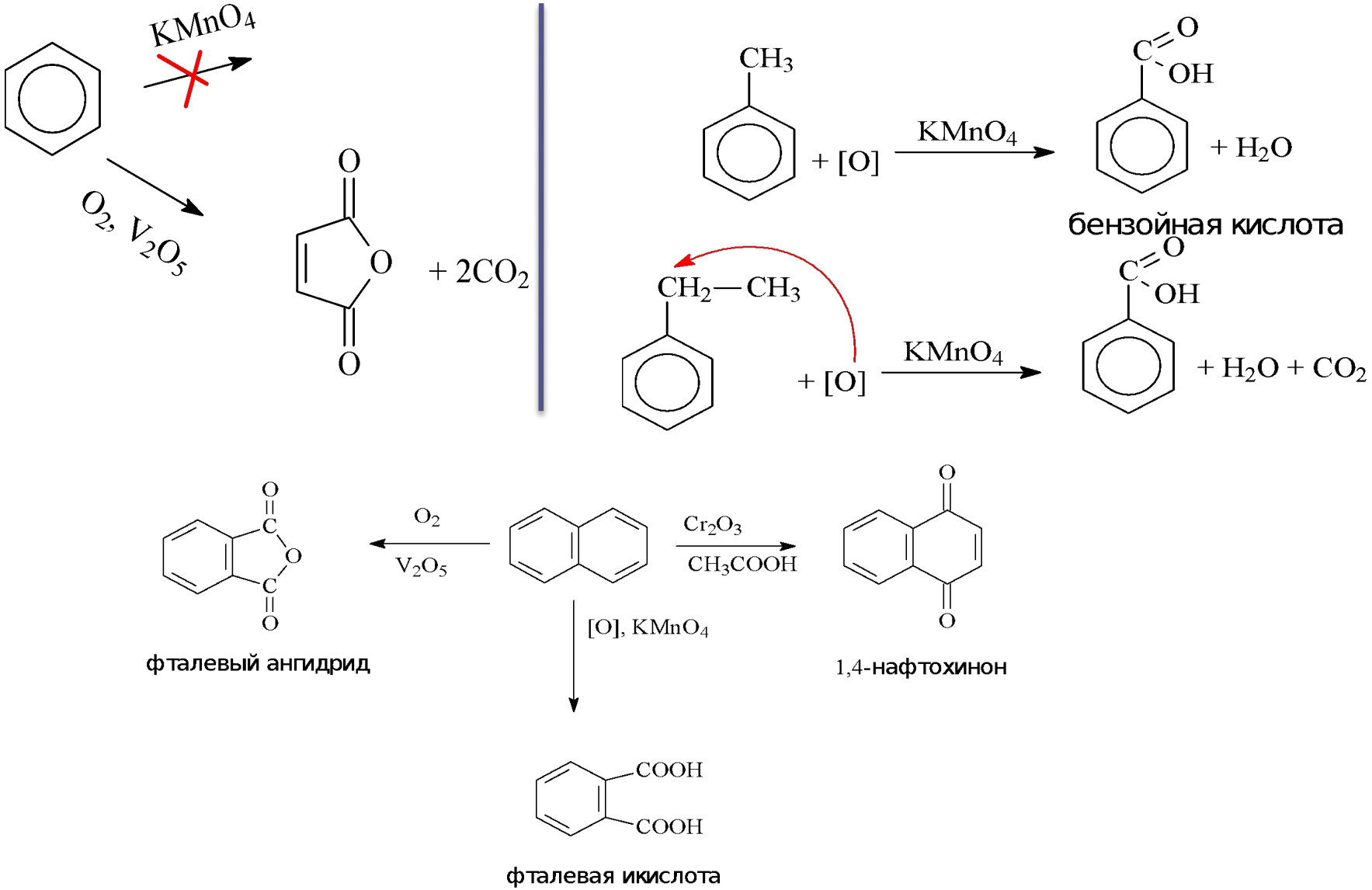
устойчивость радикалов

S_E для нафталина

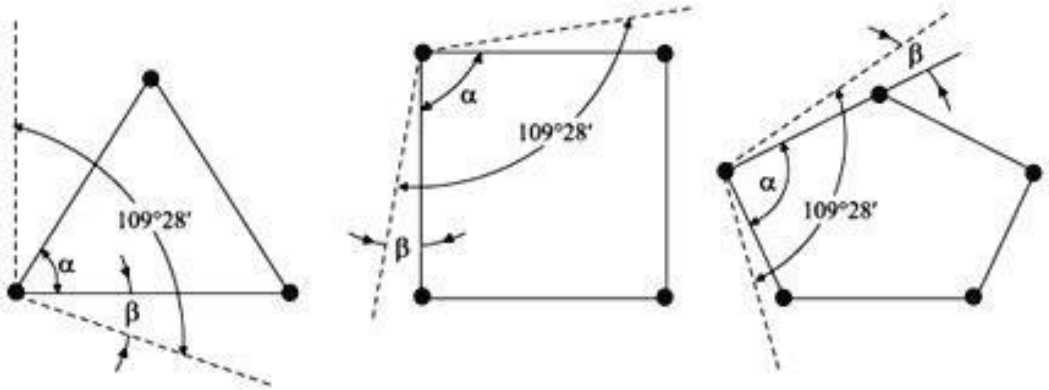


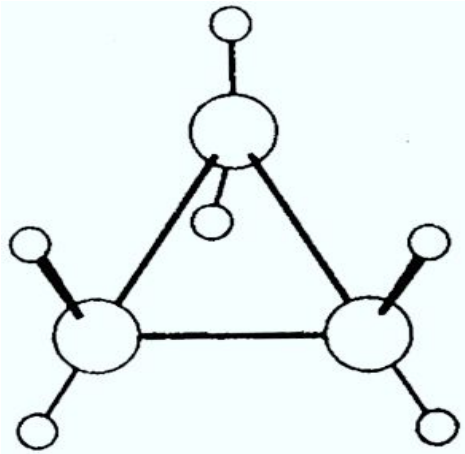


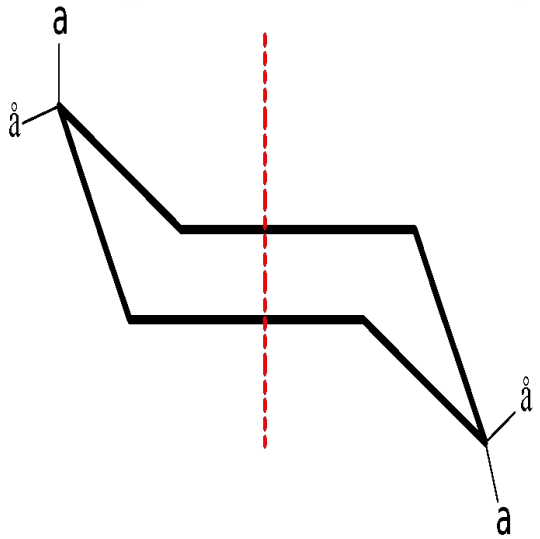
Окисление аренов

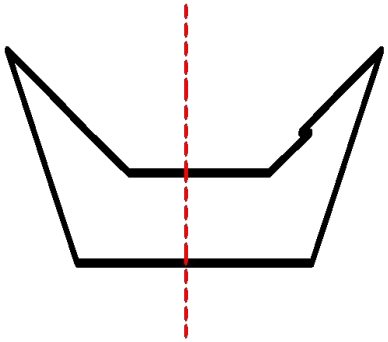


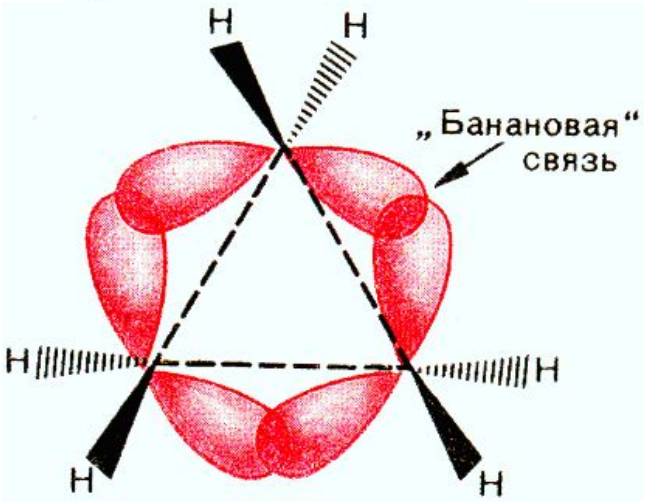
Циклоалканы C_nH_{2n}





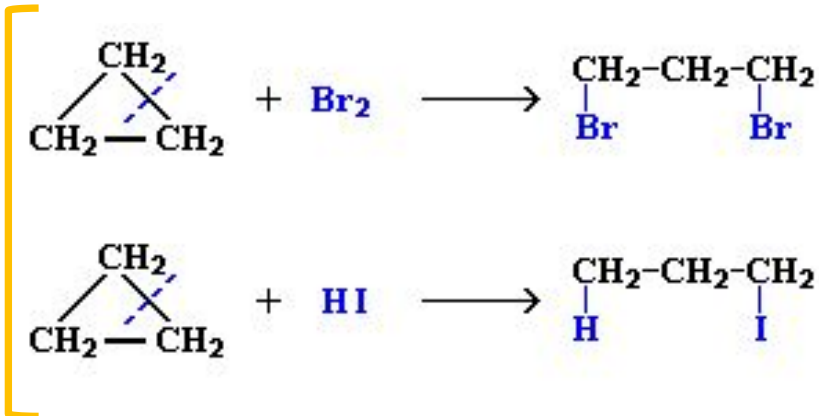




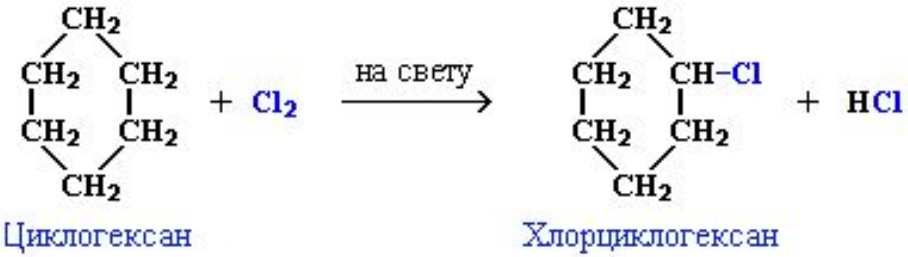


Химические свойства циклоалканов

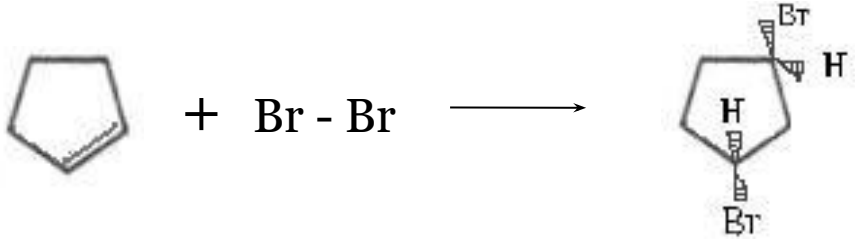
AE



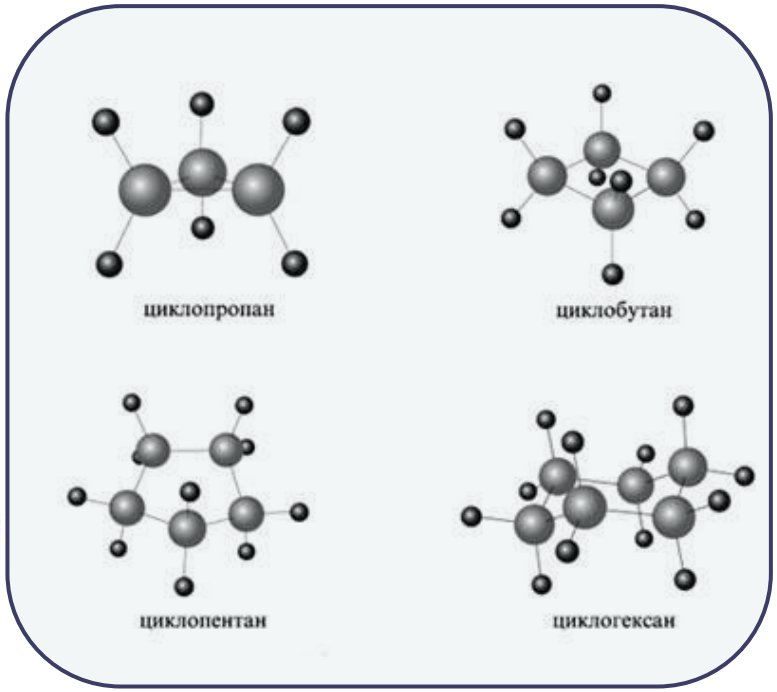
SR



AE



транс – 1,2 - дибромциклопентан



Спасибо за внимание =)..