



Органическая ХИМИЯ

ОСНОВЫ ТЕОРИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ

№	ТЕМА ЛЕКЦИИ (18 часов)
1.	Основы теории реакционной способности молекул. Конформация и конфигурация органических молекул.
2.	Основы теории реакционной способности молекул. Электронные эффекты. Сопряжение.
3.	Основы теории реакционной способности молекул. Кислотно-основные свойства органических молекул.
4.	Основы теории реакционной способности молекул. Механизмы органических реакций.
5.	Химия биологически активных органических соединений. Альдегиды. Кетоны.
6.	Химия биологически активных органических соединений. Карбоновые кислоты. Жиры как сложные эфиры глицерина и высших жирных карбоновых кислот.
7.	Химия биологически активных органических соединений. Гетерофункциональные соединения. Аминоспирты. Фосфолипиды.
8.	Химия биологически активных органических соединений. Гетерофункциональные соединения. Оксикислоты. Оксокислоты.
9.	Химия биологически активных органических соединений. Биополимеры. Аминокислоты, пептиды, белки.

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ЗАНЯТИЙ

№№	Тема
□	3-Семестр
1.□	Основы реакционной способности органических соединений. Классификация, номенклатура, изомерия.□
2.□	Основы реакционной способности органических соединений. Пространственное строение. Конфигурационные изомеры. Понятие о конформациях.□
3.□	Основы реакционной способности органических соединений. Взаимное влияние атомов в молекуле. Ароматичность бензоидных систем. Кислотно-основные свойства. ЛР «Кислотно-основные свойства органических соединений»□
4.□	Основы реакционной способности органических соединений. Работа в группах «Механизмы химических реакций». □
5□	Итоговая работа № 4. □
6.□	Химия насыщенных углеводородов. Алканы и циклоалканы. ЛР□
7.□	Химия ненасыщенных углеводородов. Алкены, алкадиены, алкины□
8.□	Химия ароматических углеводородов. Бензол и гомологи бензола.□
9.□	Работа в группах «Взаимосвязь между основными классами органических соединений»□
10.□	Итоговая работа 5 □
11.□	Химия биологически активных органических соединений. Галогенуглеводороды. ЛР□
12.□	Химия биологически активных органических соединений. Спирты, фенолы. ЛР «Качественные реакции на спирты и феноль»□
13.□	Химия биологически активных органических соединений. Реакционная способность аминов. Основные и нуклеофильные свойства. ЛР «Получение анилина из нитробензола»□
14.□	Химия биологически активных органических соединений. Альдегиды и кетоны. ЛР «Альдегиды и кетоны. Качественные реакции»□

- Перевод текущей успеваемости студента в рейтинговый балл по 100-балльной системе.

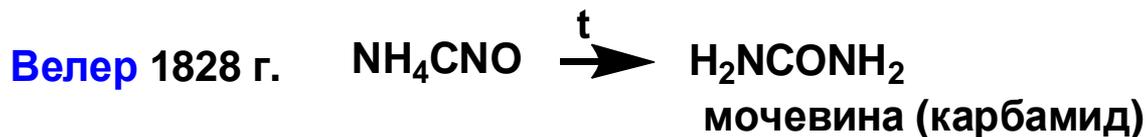
	Оценка по 5-балльной системе (текущий)	Рейтинговый балл по 100-балльной системе	Оценка по 5-балльной системе (промежуточная)	Рейтинговый балл по 100-балльной системе
Раздел 3. Органическая химия (семестр 3)	5	4	5	25
	4	3,5	4	20
	3	3	3	15
	2	0	2	0
Раздел 3. Органическая химия (семестр 4)	5	4	5	20
	4	3,5	4	15
	3	3	3	10
	2	0	2	0

- Органическая химия – химия углеводородов и их производных.
- Функциональные группы – содержат гетероатомы S, P, O, N, Hal и др. (примеры: -OH, -COOH, -NH₂)
- Радикалы – содержат C и H (-CH₃, -C₂H₅, -C₆H₅).

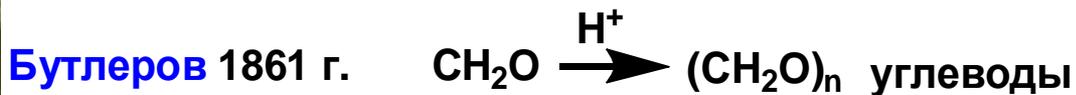
Становление органической химии как отдельной науки



Фридрих
Велер



Бутлеров
Александр Михайлович



Отличительные особенности органических соединений

1. Длинные углерод-углеродные цепи
2. Низкие температуры кипения, плохая растворимость в воде
3. Изомерия

$\text{C}_{20}\text{H}_{42} > 300\,000$ изомеров

$\text{C}_{30}\text{H}_{62} > 4 \times 10^9$ изомеров



В год синтезируется больше органических соединений, чем известно соединений неорганических!

- Гомологический ряд – ряд веществ, расположенных в порядке возрастания молекулярной массы, имеющих сходное строение, свойства и отличающиеся друг от друга на одну или несколько групп CH_2

CH_4 метан

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ этан

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ пропан

$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$ бутан

$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$ пентан

$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$ гексан

$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$ гептан

$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$ октан

$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$ нонан

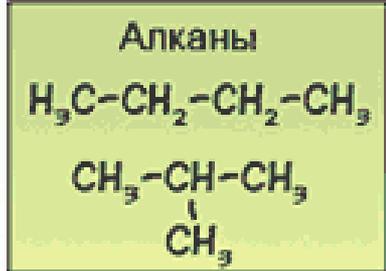
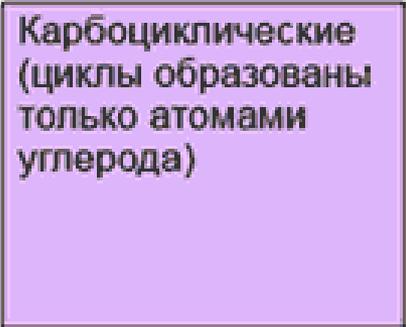
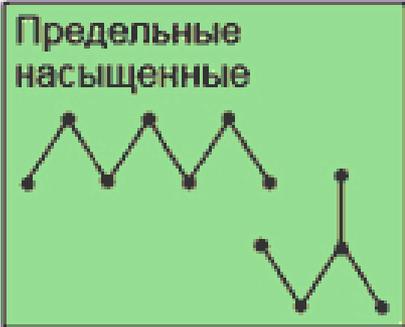
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3$ декан

Классификация

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Ациклические
(с открытой цепью атомов)

Циклические
(с замкнутой цепью атомов)



Классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-OH	Гидроксил	Спирты	R-OH	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы		 фенол
$>C=O$	Карбонил	Альдегиды	$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H \end{matrix}$	CH_3CHO уксусный альдегид
		Кетоны	$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R \end{matrix}$	CH_3COCH_3 ацетон
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$	Карбоксил	Карбоновые кислоты	$R-C \begin{matrix} \parallel \\ O \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$	CH_3COOH уксусная кислота
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO ₂	CH_3NO_2 нитрометан
-NH ₂	Аминогруппа	Амины	R-NH ₂	 анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	CH_3Cl хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

Классификация органических веществ



ТЕОРИЯ А. БУТЛЕРОВА

1. Атомы в молекулах соединяются согласно валентности. Порядок соединения атомов называется химическим строением
2. Свойства вещества зависят не только от того какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены. То есть от химического строения. (следствием является изомерия).
3. Атомы или группы атомов, образующие молекулы, взаимно влияют друг на друга, от чего зависят свойства вещества и его реакционная способность.

Вывод: *свойства вещества определяются химическим, пространственным и электронным строением.*

Строение атома углерода



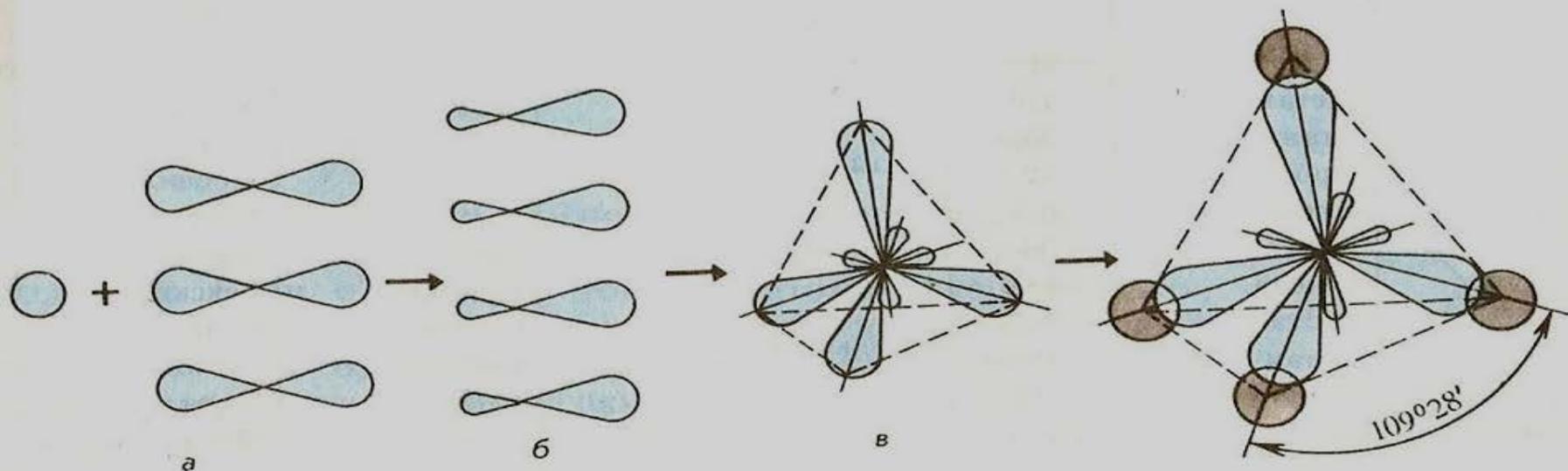
**Валентность углерода
равна четырем (IV)**

Гибридизация

Гибридизация – изменение формы и энергии различных орбиталей одного атома, приводящее к образованию одинаковых «гибридных» орбиталей.

CH₄ МЕТАН

SP³ гибридизация

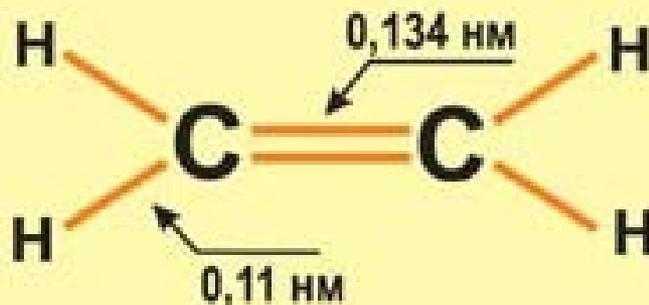


$\angle 109^\circ 28'$ - \angle мах удаления заряженных электронных облаков

Алкены. Строение молекулы – sp^2 .

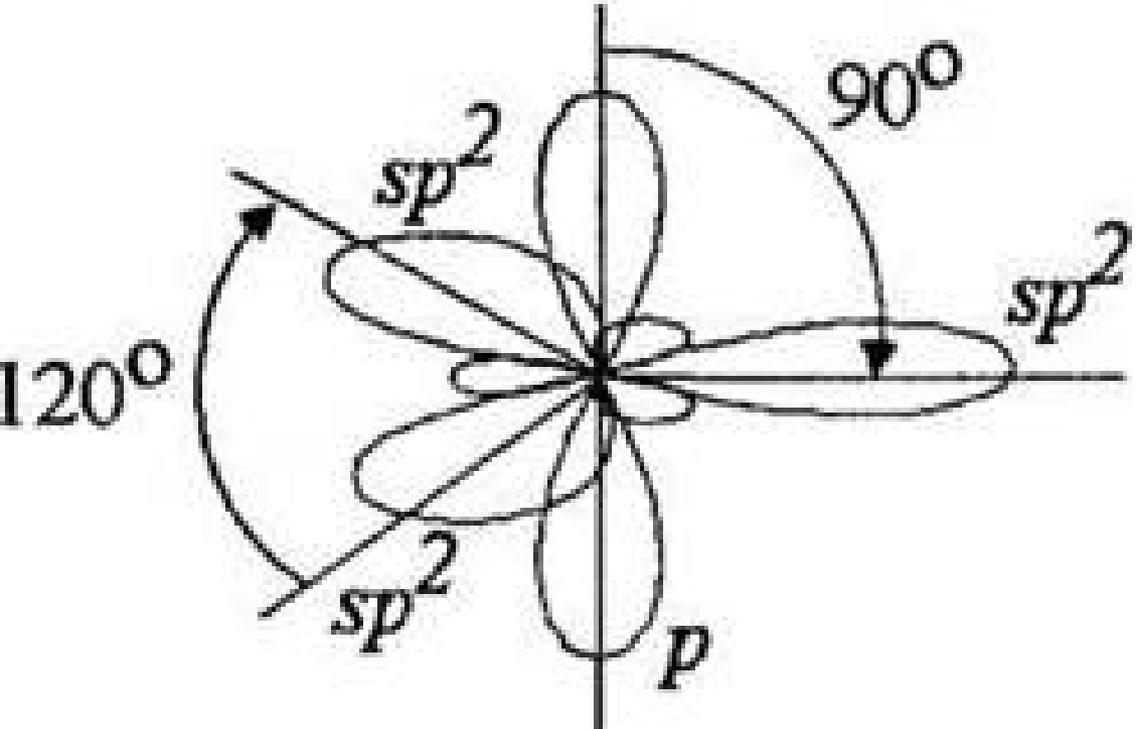


СТРОЕНИЕ ЭТЕНА

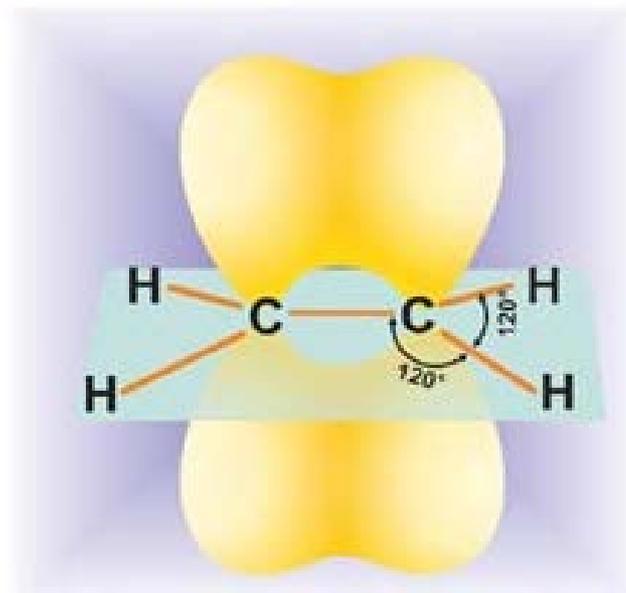
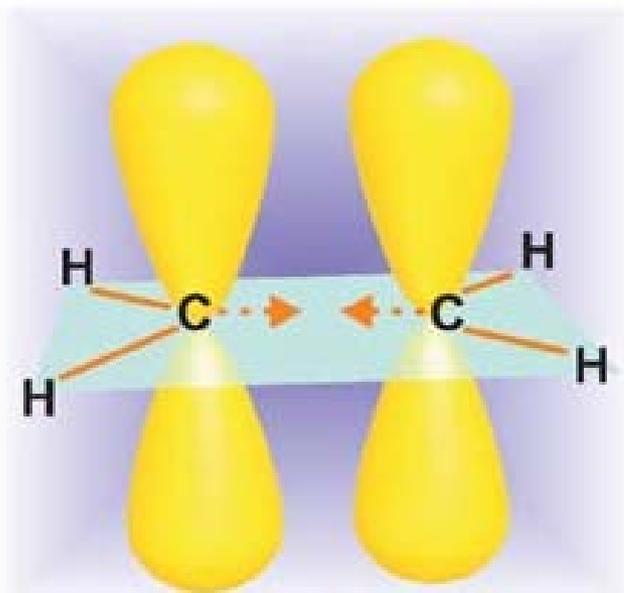


МАСШТАБНАЯ МОДЕЛЬ





ОБРАЗОВАНИЕ π -СВЯЗИ

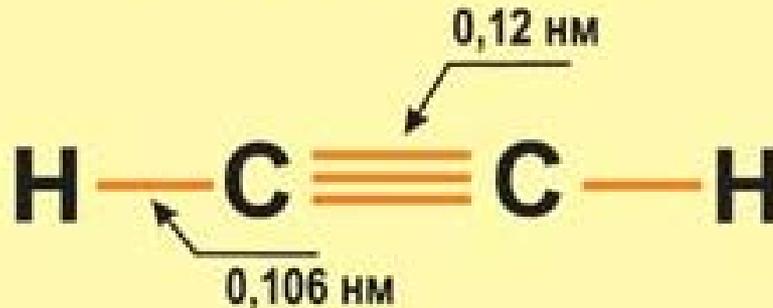


Алкины. Строение молекулы - sp.

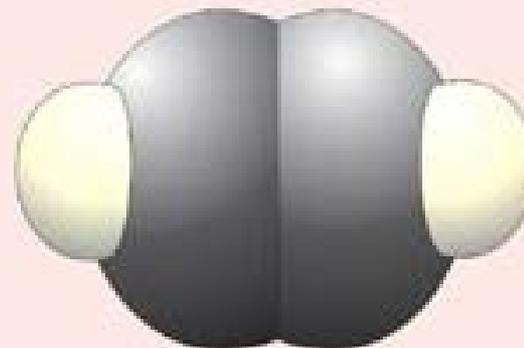
ЭТИН



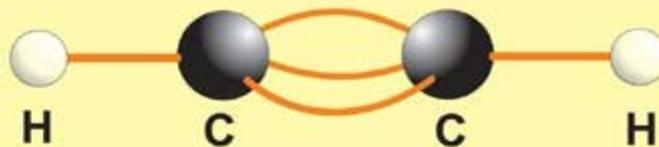
СТРОЕНИЕ ЭТИНА

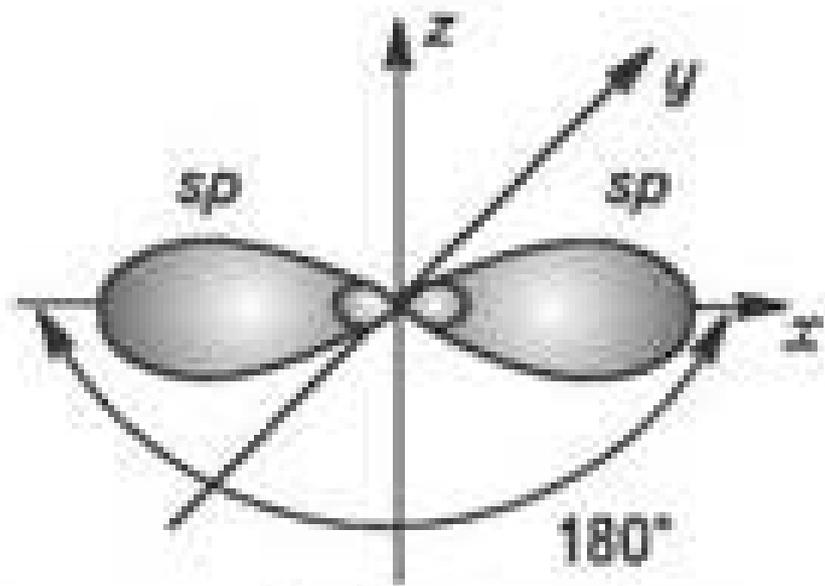


МАСШТАБНАЯ МОДЕЛЬ



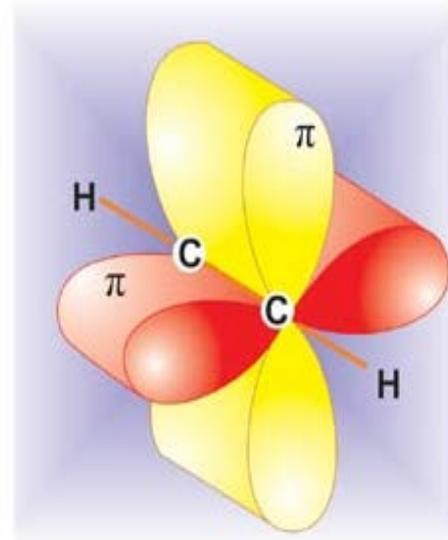
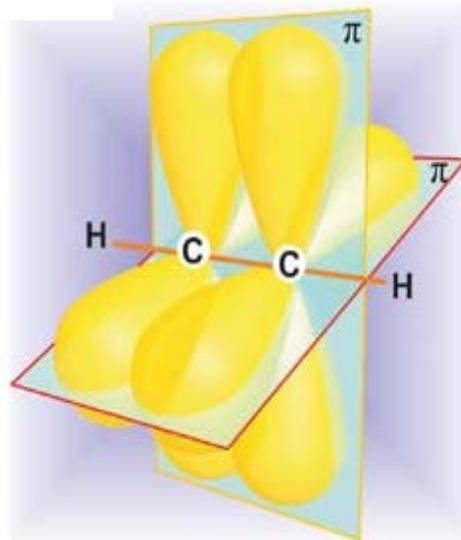
ШАРОСТЕРЖНЕВАЯ МОДЕЛЬ





две sp -гибридные орбитали

СХЕМА ОБРАЗОВАНИЯ π -СВЯЗЕЙ



Изомерия

Изомеры - соединения, имеющие одинаковый элементный состав, но отличающиеся последовательностью соединения атомов (структурные изомеры).

Виды изомерии

Структурная

Углеродного
скелета

Положения

Межклассовая

Пространственная (стереоизомерия)

Геометрическая

Конфигурационная

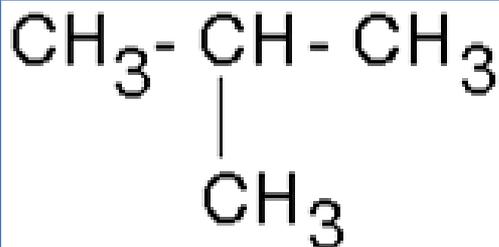
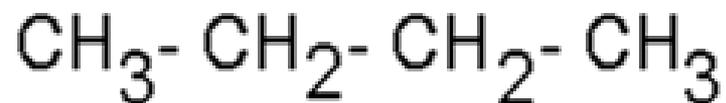
И
конформационная

Структурная изомерия

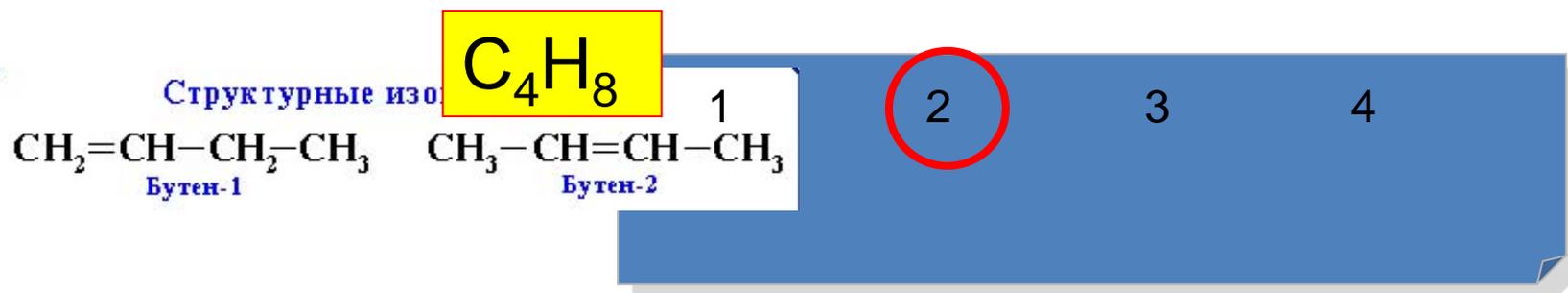
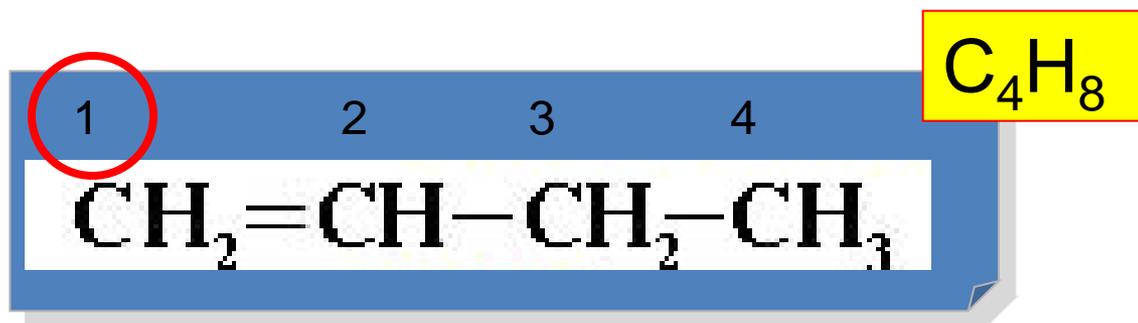
- Изомерия углеродного скелета;
- Изомерия положения (кратной связи, функциональной группы);
- Межклассовая изомерия;

Построение формул изомеров

Изомерия углеродного скелета



Изомерия положения кратной связи

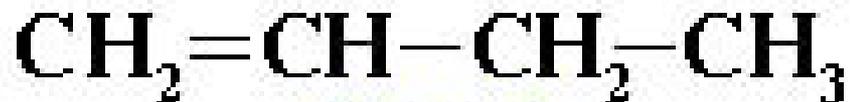


Изомеры отличаются положением кратной

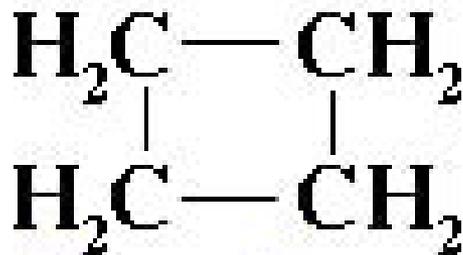
связи. Чем отличаются формулы изомеров?

Обусловлена способностью атома углерода образовывать разные типы связей;

Межклассовая изомерия



алкен



циклоалкан

Изомеры относятся к разным классам соединений

**КОНФИГУРАЦИОННАЯ
(Оптическая)
ИЗОМЕРИЯ**

оптическими **изомерами** называются пространственные изомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Такие изомеры обладают оптической активностью (один из них вращает плоскость поляризованного света влево, а другой - на такой же угол вправо).

Оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но различаются отношением к поляризованному свету. Различия в химических свойствах наблюдаются только в реакциях с оптически активными реагентами.

Энанτιομεры – зеркальные антиподы, несовпадающие друг с другом.

Диастереομεры – не являются зеркальными отображениями

ХИРАЛЬНОСТЬ

Молекула является хиральной, если не совпадает со своим зеркальным изображением.

Необходимое условие наличия хиральности – отсутствие плоскости симметрии.

Наиболее частая причина хиральности молекулы – наличие асимметрического центра – атома в состоянии гибридизации sp^3 , несущего четыре различных заместителя.

- ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ (D/L или R/S)
- АБСОЛЮТНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ – (+/-) - поляриметр

Относительная конфигурация Проекция Фишера

Проекция Фишера преимущественно применяется в химии природных соединений: гидроксидов, аминокислот и углеводов.

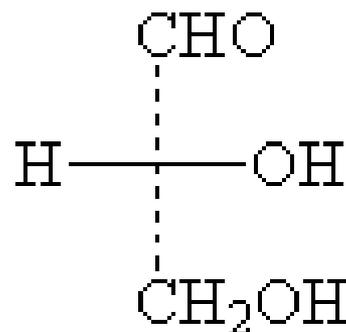
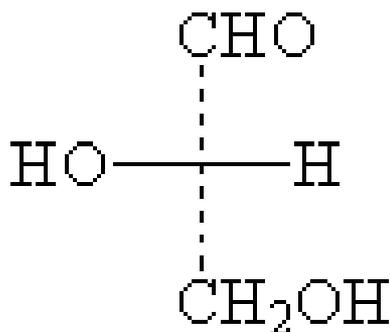
Проекция Фишера получают, ориентируя молекулу таким образом, чтобы углеводородная цепь располагалась вертикально, а старшая функциональная группа была вверху (на "уходящей" от наблюдателя связи).

При этом гидроксильная (амино) группа и атом водорода оказываются на горизонтальных, направленных к наблюдателю связях.

Номенклатура оптических изомеров

Конфигурацию всех окси- и аминокислот, имеющих в стандартно написанной проекционной формуле Фишера OH или NH₂ группу слева, обозначают знаком **L (S)**; если же группа расположена в проекционной формуле справа - знаком **D (R)**.

Ключом для обозначения конфигурации служит глицериновый альдегид (оксикислотный ключ):



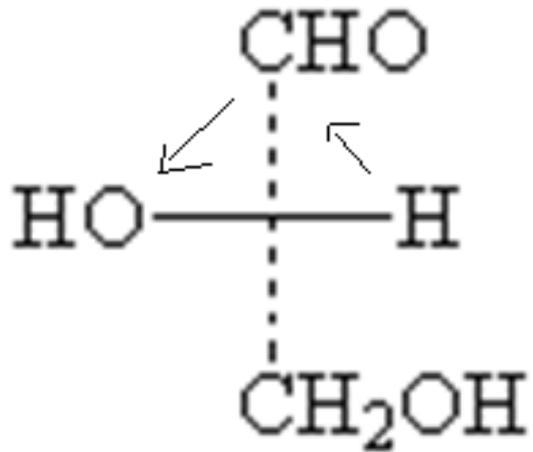
L-(-)-глицериновый альдегид

D-(+)-глицериновый альдегид

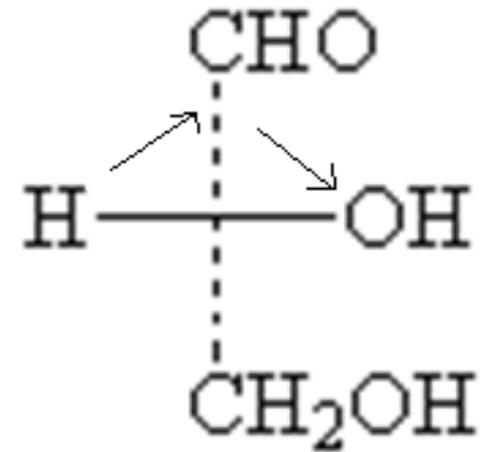
Смесь энантиомеров 1:1 – рацемат.

Разделение рацемата – резолюция.

ПРАВИЛО РОЗАНОВА



L



D

Биологическая активность соединений в значительной степени определяется пространственным расположением атомов и молекул, составляющих эти соединения.

- Природные белки – из L-аминокислот,**
- Углеводы ДНК и РНК – D-изомеры,**
- Природный L-морфин – обезболивающее, синтетических D-изомер – нет,**

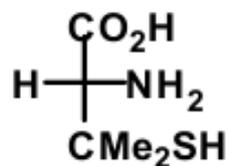
Journal of
Chemical Education

Volume 73, Number 6
JUNE 1996



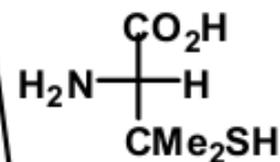
When Drug Molecules Look in the Mirror
When Drug Molecules Look in the Mirror

Published by the DIVISION OF CHEMICAL EDUCATION OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY



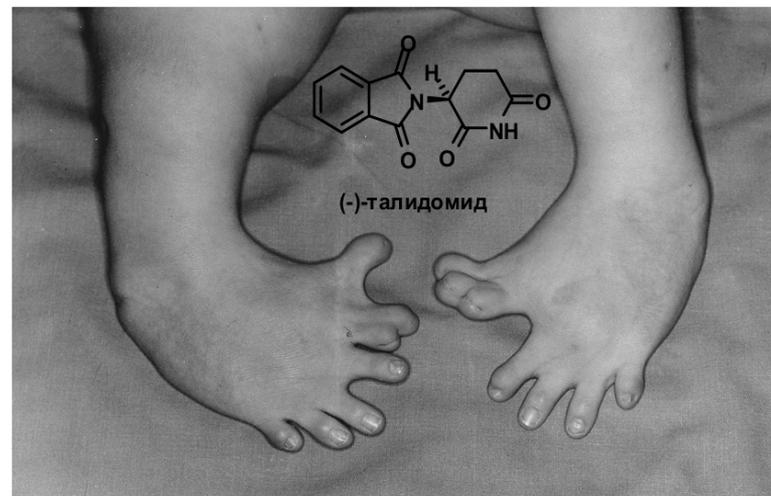
(D)-(S)-(-)-
Пеницилламин

используется для
детоксикации
при отравлении
солями меди



(L)-(R)-(+)-
Пеницилламин

ВЫСОКО ТОКСИЧЕН



КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ

Различные пространственные формы молекулы, переходящие друг в друга путем вращения вокруг σ -связей C–C, называют **конформациями** или *поворотными изомерами* (конформерами).

КОНФОРМАЦИИ

- Возникают в результате вращения вокруг σ (сигма) – связи.

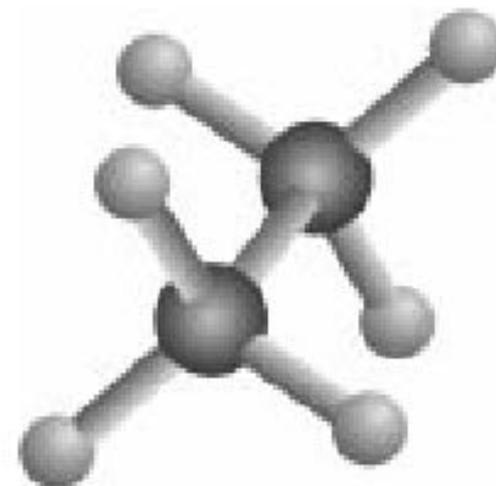
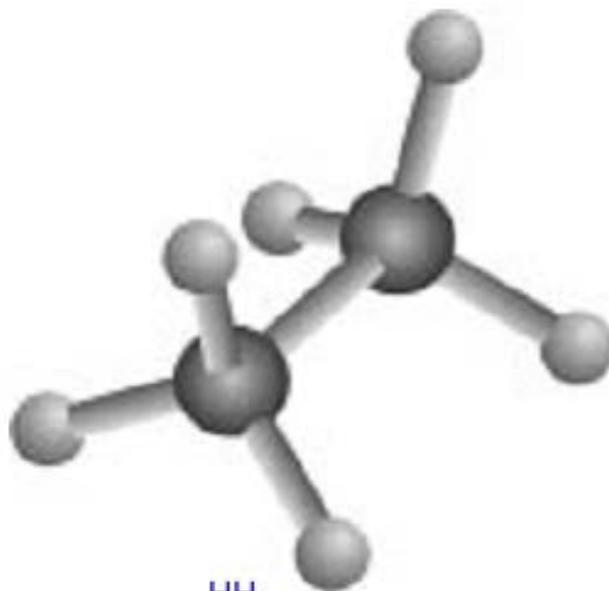
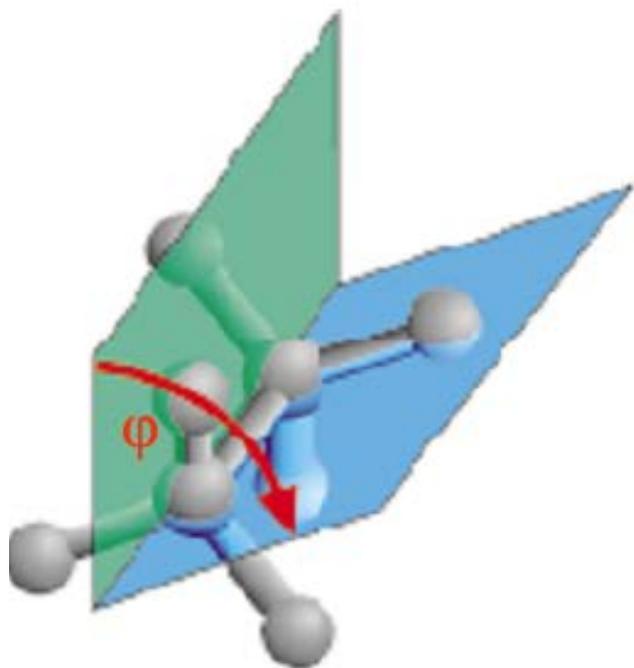


Проекции Ньюмена

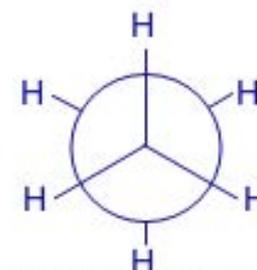
а

б

в



Заслоненная конформация



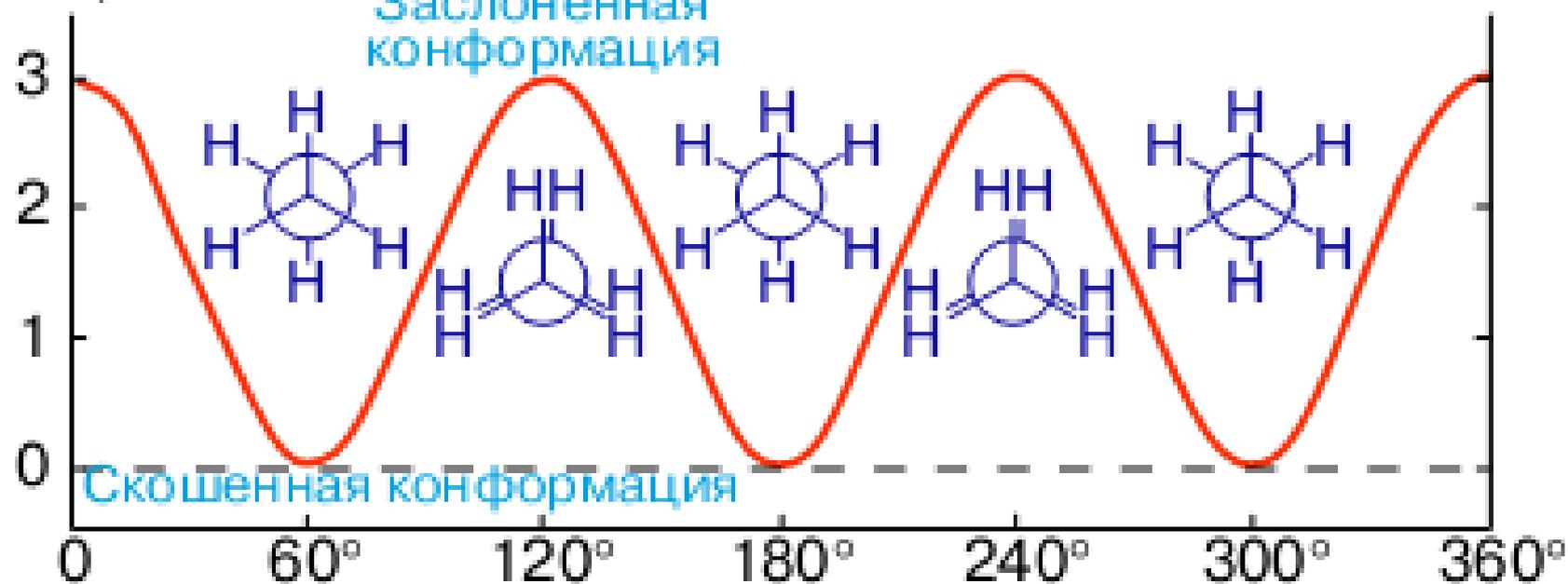
Скошенная конформация

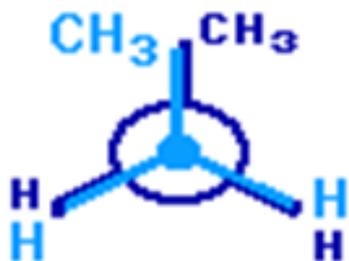
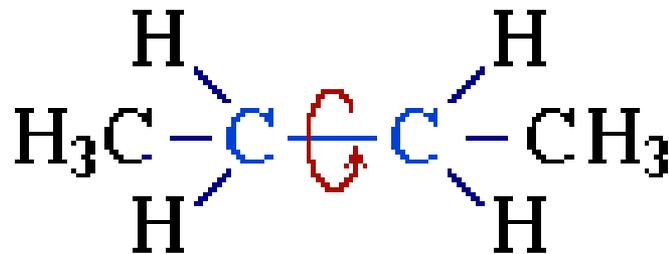
За счет ван-дер-ваальсова отталкивания атомов и отталкивания спаренных электронов химической связи **заслоненная конформация** обладает максимальной конформационной энергией (наименее стабильна).

При значении $\varphi = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ атомы водорода максимально удалены один от другого. Эти конформации, которые называют **заторможенной, скошенной (гош-) конформацией**, обладают минимальной конформационной энергией (наиболее стабильны).

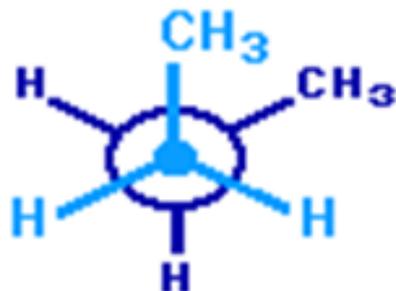
E , ккал/моль

Заслоненная
конформация

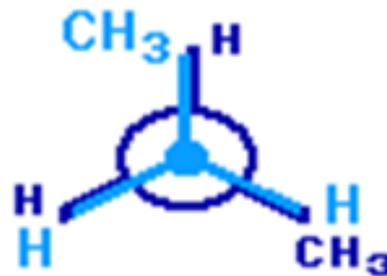




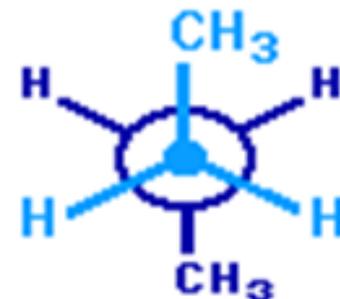
заслоненная
0



скошенная
60



заслоненная
120

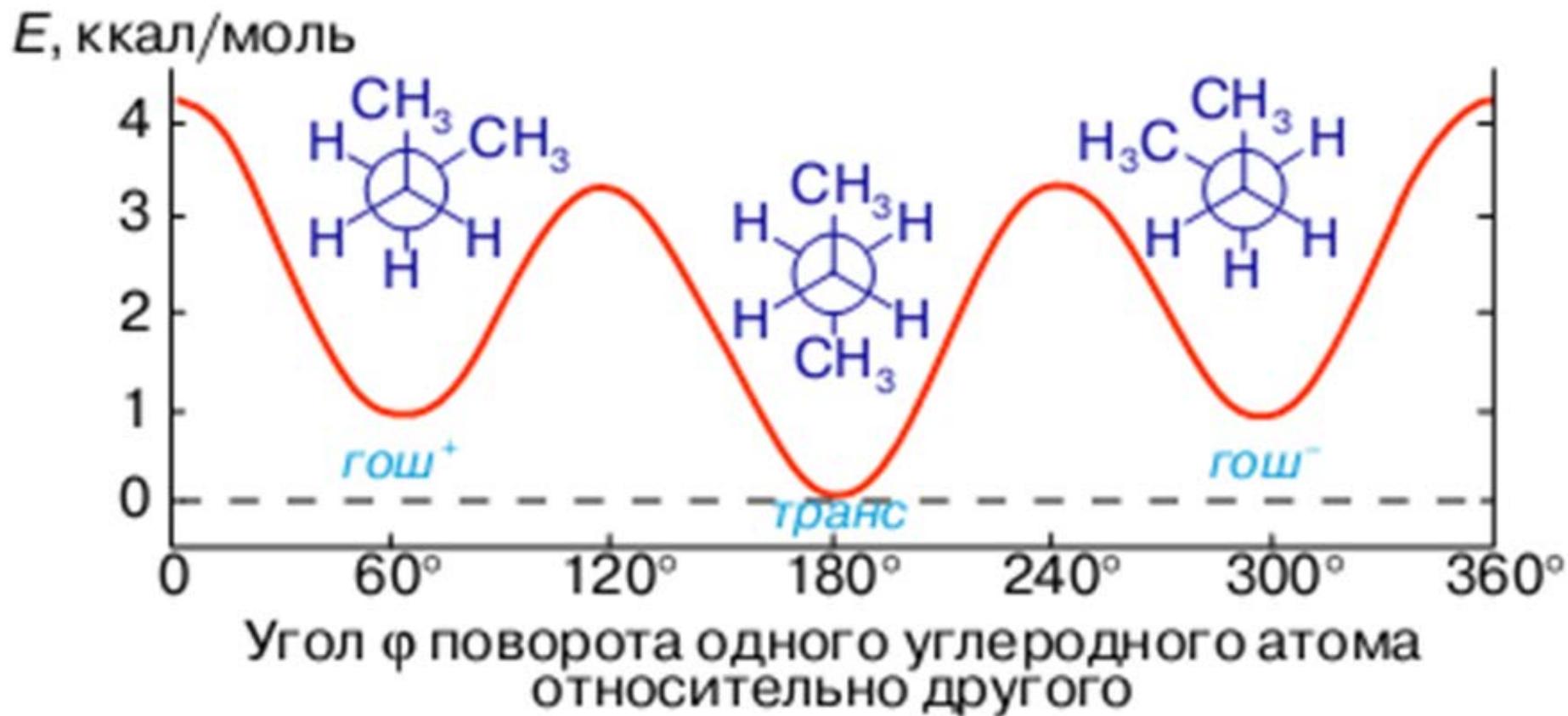


заторможенная
(анти-)
180

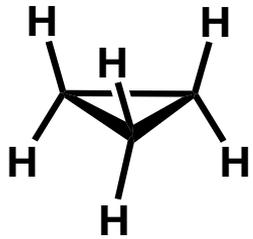
За счет ван-дер-ваальсова отталкивания атомов и отталкивания спаренных электронов химической связи **заслоненная конформация** обладает максимальной конформационной энергией (наименее стабильна).

При значении $\varphi = 180^\circ$ метильные группы максимально удалены одна от другой. Эта конформация, которую называют **заторможенной конформацией**, обладает минимальной конформационной энергией (наиболее стабильна).

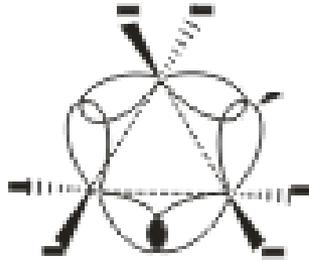
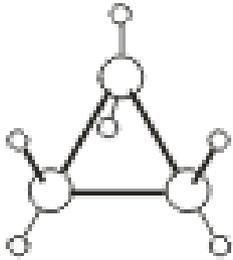
Конформации бутана



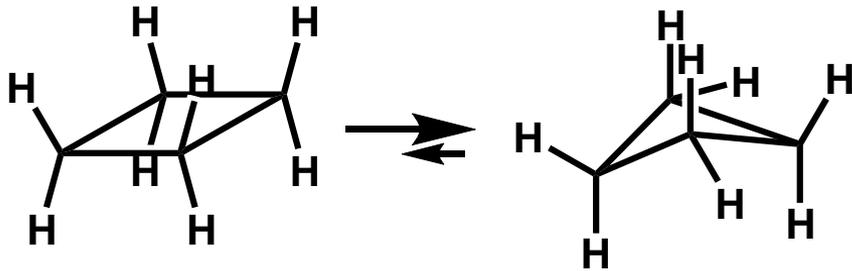
Конформации Циклоалканов



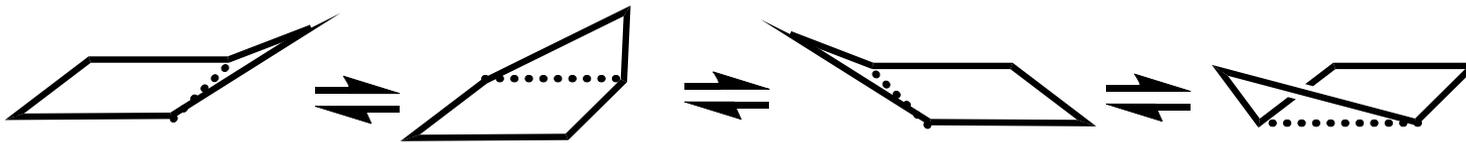
циклопропан - плоский цикл, напряженный (валентный угол $< 109^\circ$, все атомы водорода находятся в заслоненной конформации)



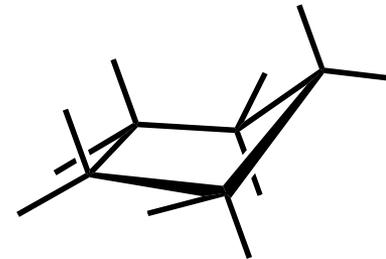
Угол между
между банановыми
связями $\angle 104^\circ$



циклобутан - если бы цикл был плоским, то все атомы водорода находились бы в заслоненной конформации, что невыгодно, поэтому он неплоский



"псевдовращение" циклопентана в конформации "конверт"

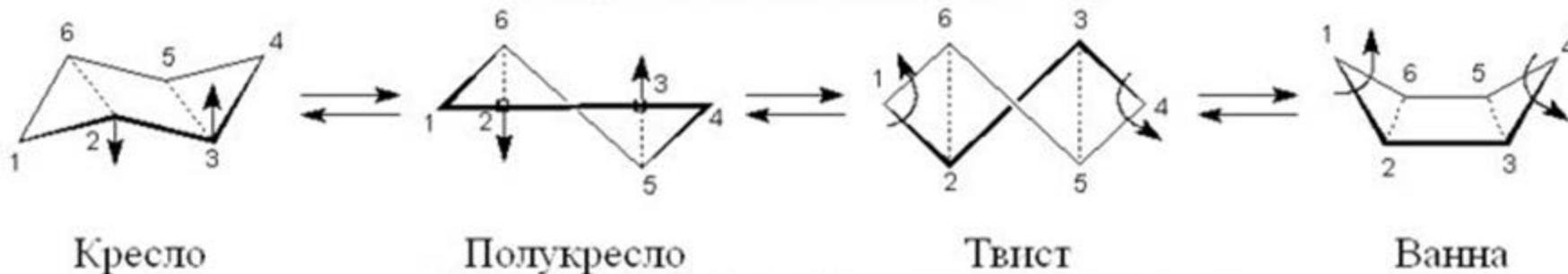


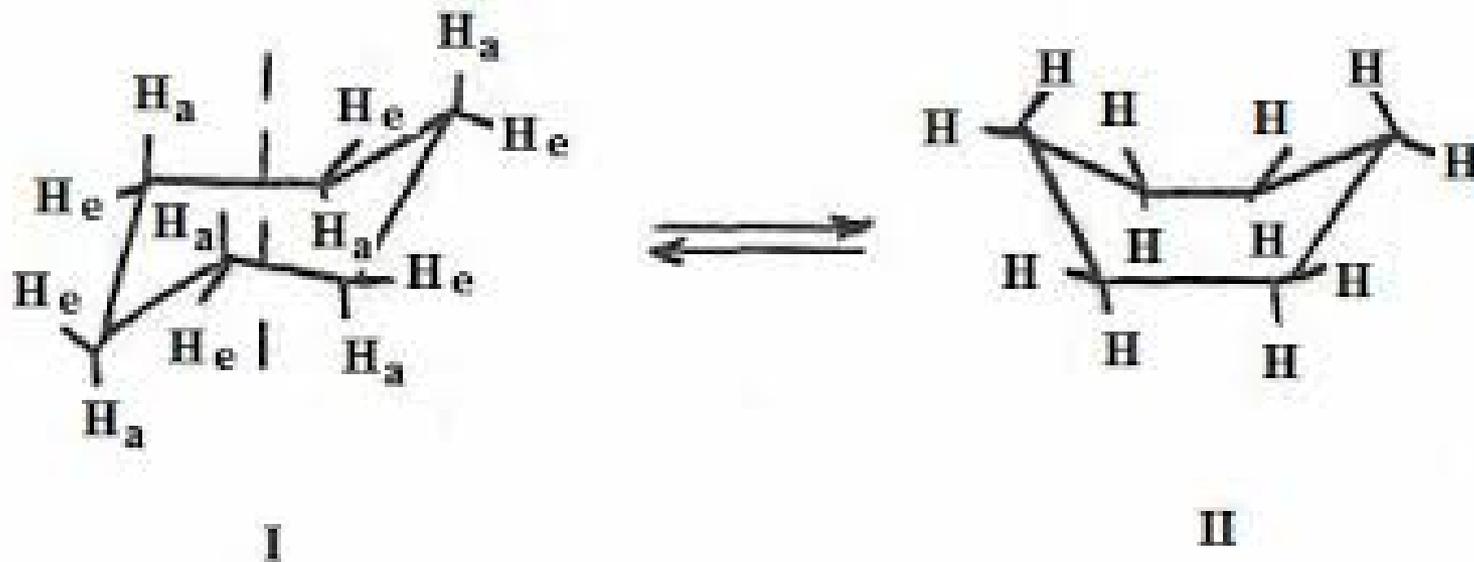
В настоящее время принято различать следующие виды **напряжений** в циклах:

- 1) **угловое напряжение** (напряжение Байера)
- 2) **напряжение связей** – напряжение вызванное изменением (растяжением или сжатием) связей
- 3) **напряжение заслонения** (торсионное напряжение или напряжение Питцера) Вызывается электростатическим либо каким-то иным электронным взаимодействием, которое возникает при заслонении расположении геминальных связей ;
- 4) **напряжение Прелога** (Ван -дер- Ваальсово взаимодействие) – внутримолекулярное отталкивание сближенных, непосредственно не связанных друг с другом, атомов и групп (обычно Н). Характерно для циклов C₈–C₁₁, резко уменьшается для двенадцатичленного

Конформации циклогексана

Инверсия - конформационные превращения
ЦИКЛОВ





АКСИАЛЬНОЕ И ЭКВАТОРИАЛЬНОЕ ПОЛОЖЕНИЯ

(от лат. axis-ось и от позднелат. Aequator - уравнитель) — соответственно перпендикулярно к плоскости цикла или в той же плоскости. Аксиальные заместители обозначаются буквой а, экваториальные –е

Для большинства заместителей **экваториальное** положение энергетически более выгодно, чем аксиальное.

Геометрическая изомерия

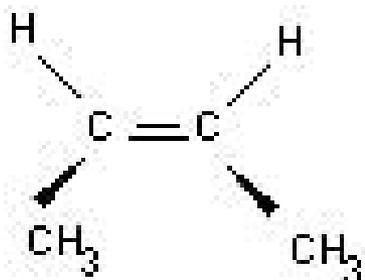
Важное следствие жесткости двойной связи (отсутствия вращения вокруг нее) - существование **геометрических изомеров**.

Самые распространенные из них - это **цис-транс-изомеры** соединений этиленового ряда, содержащие у ненасыщенных атомов неодинаковые заместители.

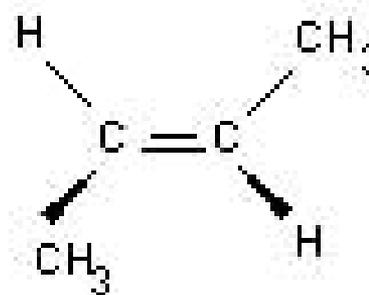
-В простейших случаях номенклатура геометрических изомеров не представляет затруднений: **цис**-формами называют геометрические изомеры, у которых одинаковые заместители лежат по одну сторону от плоскости п-связи, **транс**-изомеры имеют одинаковые заместители на разных сторонах от плоскости п-связи.

-В более сложных случаях применяется **Z,E-номенклатура**. Ее главный принцип: для обозначения конфигурации указывают **цис**- (Z, от немецкого Zusammen - вместе) или **транс**- (E, от немецкого Entgegen - напротив) расположение **старших заместителей** при двойной связи.

Цис-, транс - изомерия



Цис-изомер



Транс-изомер

