

Волгоградский Государственный Медицинский Университет  
Кафедра химии

# Взаимное влияние атомов в молекуле.

## Электронные эффекты.

### Кислотность и основность органических молекул.

**Предметом изучения органической химии** являются соединения карбона: их строение, свойства, методы получения, возможности практического использования.

**Биоорганическая химия** – наука, которая изучает строение, реакционную способность, химические превращения и биологическое значение органических соединений, которые входят в состав живых организмов.

# Основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова

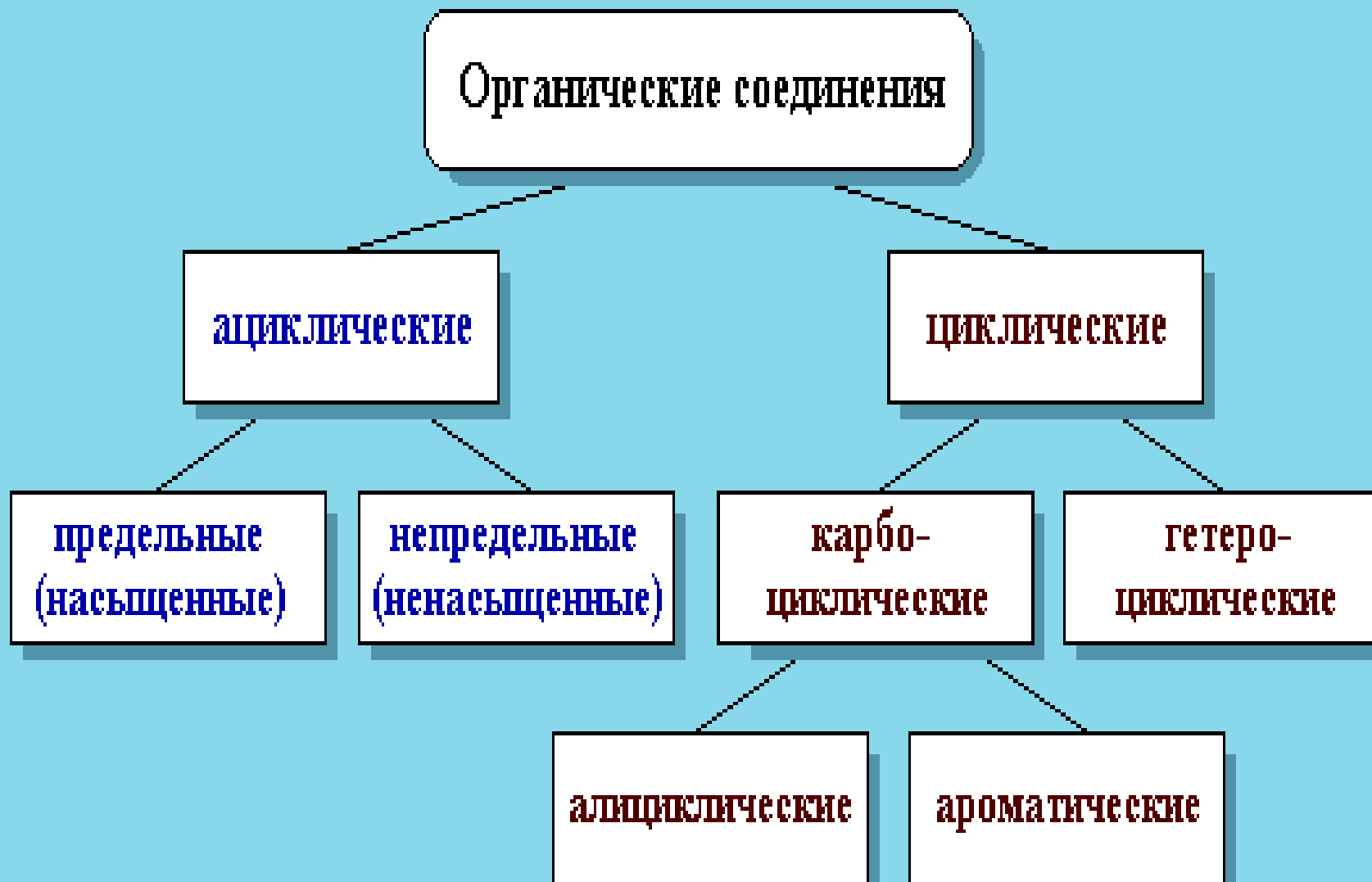
- В молекулах веществ существует определенный порядок химической связи, который называется химическим строением.
- Химические свойства определяются составом и химическим строением его молекул.
- Различное химическое строение при одном и том же составе и молекулярной массе обуславливает явление изомерии.
- Изучая продукты химических превращений вещества, можно установить его химическое строение.
- Химический характер, т.е.реакционная способность атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле.



**А. М. Бутлеров**  
(1828-1886)

# Классификация органических соединений

в зависимости от строения углеродного скелета



# Функциональные группы

**Функциональные группы** – это заместители не углеводородного характера, определяющие его типичные химические свойства и принадлежность к определенному классу органических веществ.

- Соединения с одной функциональной группой называют **монофункциональными**;
- соединения с несколькими одинаковыми функциональными группами – **полифункциональными**;
- соединения с несколькими разными функциональными группами – **гетерофункциональными**.

# Классификация по функциональным группам

## 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	$R-\overset{R}{\underset{H}{>}}C=O$	$CH_3CHO$ уксусный альдегид
		Кетоны	$R-\overset{R}{>}C=O$	$CH_3COCH_3$ ацетон
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -C \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксил	Карбоновые кислоты	$R-\overset{O}{\parallel}C-\text{OH}$	$CH_3COOH$ уксусная кислота
-NO <sub>2</sub>	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO <sub>2</sub>	$CH_3NO_2$ нитрометан
-NH <sub>2</sub>	Аминогруппа	Амины	R-NH <sub>2</sub>	 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.

# Порядок старшинства функциональных групп

Самая старшая группа находится в таблице выше

Функциональная группа	Префикс	Суффикс
	-	- овая кислота
	Оксо	-аль
	Оксо	-ОН
- OH - SH	Гидрокси Меркапто	-ол -тиол
-NH <sub>2</sub>	АМИНО	-амин

# Номенклатура органических соединений

**Номенклатура** – это система правил, позволяющая дать однозначное название каждому индивидуальному соединению.

*В настоящее время существует несколько способов наименования (номенклатур) органических соединений:*

- *исторически сложившиеся (тривиальные) названия;*
- *рациональная номенклатура;*
- **систематическая заместительная номенклатура IUPAC** (*IUPAC – International Union of the Pure and Applied Chemistry – Международный союз теоретической и прикладной химии*).



# Гомологические ряды органических соединений

Среди множества органических соединений выделяются группы веществ весьма сходных по физическим и химическим свойствам и отличающимся друг от друга только на группу –  $\text{CH}_2$ .

**Гомологи** – это соединения, принадлежащие к одному классу, но отличающиеся друг от друга на целое число групп –  $\text{CH}_2$ .

Гомологи, расположенные в порядке возрастания их молекулярной массы, образуют **гомологический ряд**. Состав всех гомологов может быть выражен одной общей формулой.

Например, гомологический ряд предельных углеводородов имеет общую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

# Гомологические ряды

## Алканы $C_nH_{2n+2}$

Формула	Название
$CH_4$	МЕТАН
$C_2H_6$	ЭТАН
$C_3H_8$	ПРОПАН
$C_4H_{10}$	БУТАН
$C_5H_{12}$	ПЕНТАН
$C_6H_{14}$	ГЕКСАН
$C_7H_{16}$	ГЕПТАН
$C_8H_{18}$	ОКТАН
$C_9H_{20}$	НОНАН
$C_{10}H_{22}$	ДЕКАН

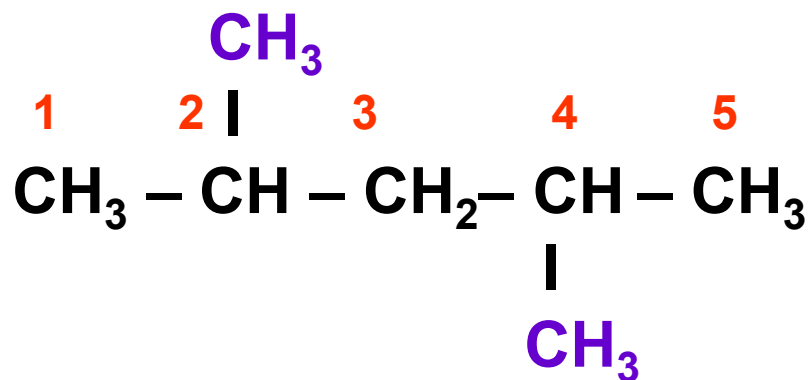
## Радикалы $C_nH_{2n+1}$

Формула	Название
$CH_3$	МЕТИЛ
$C_2H_5$	ЭТИЛ
$C_3H_7$	ПРОПИЛ
$C_4H_9$	БУТИЛ
$C_5H_{11}$	ПЕНТИЛ
$C_6H_{13}$	ГЕКСИЛ
$C_7H_{15}$	ГЕПТИЛ
$C_8H_{17}$	ОКТИЛ
$C_9H_{19}$	НОНИЛ
$C_{10}H_{21}$	ДЕЦИЛ

# Алгоритм составления названия вещества по формуле.

Действие:

1. В формуле найти и пронумеровать самую длинную углеродную цепь.
2. Сначала в названии вещества указать информацию о разветвлении, а затем назвать самую длинную цепь.



**2,4-диметилпентан**

Цифры  
атомов  
углерода  
с

Название разветвлений  
от **нумерованной цепи**  
с указанием их числа  
при помощи приставок

разветвлениями **ди-** - 2R, **три-** - 3R, **тетра-** - 4R

Название  
нумерованной  
углеродной  
цепи  
с суффиксом **-ан**

# Алгоритм составления формул по названию

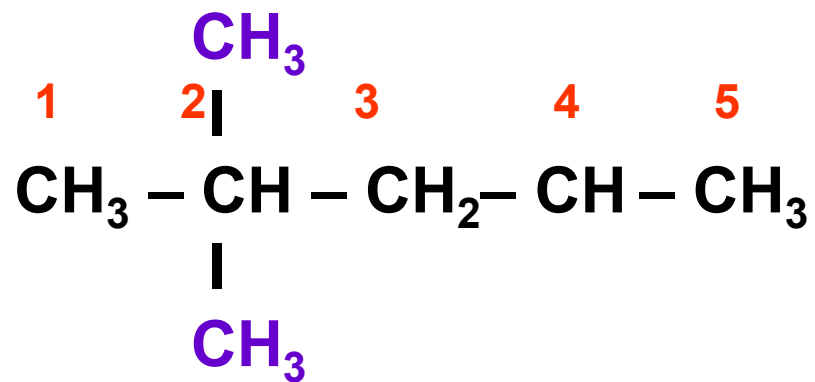
## вещества.

Действие:

1. Начинаем составление формулы с последней части названия, записать линейно атомы углерода по названию пронумеровать их.
2. В формуле указать место и состав разветвления из первой и второй части названия.
3. Расставить в формуле необходимое число атомов водорода у каждого атома углерода.

Пример:

## 2,2-диметилпентан



Цифры атомов углерода с

Название разветвлений от **нумерованной цепи** с указанием их числа с приставками

Название нумерованной углеродной цепи с суффиксом -ан

разветвлениями **ди-** - 2R, **три-** - 3R, **тетра-** - 4R

# Изомерия органических соединений.

- Теория химического строения, созданная в 60-х гг. прошлого века выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым, дала научное объяснение явлению изомерии. Оно заключается в существовании химических соединений, имеющих один и тот же качественный и количественный состав, одинаковую молекулярную массу, но отличающихся друг от друга строением, а следовательно, и свойствами. Такие соединения называются изомерами.

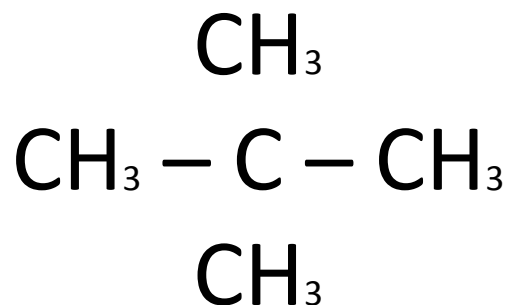
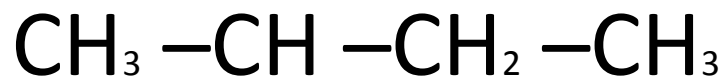
Изомеры были известны и до Бутлерова. Ещё в 1822г. Немецкий учёный Ф. Вёлер показал, что серебряные соли гремучей кислоты  $\text{AgONC}$  и изоциановой кислоты  $\text{AgNCO}$  имеют одинаковую молекулярную массу, один и тот же состав, но совершенно разные свойства.

Согласно теории Бутлерова, свойства веществ зависят не только от их состава, но и от химического строения, т.е. от порядка соединения атомов в молекулах и их взаимного влияния.

# Три изомерных пентана.



(пентан с неразветвлённой цепью)



(два изопентана с разветвлённой цепью)



# Изомерия

## Структурная

**Статичная**  
**1. Изомерия**  
**углеводного**  
**скелета**

**Динамичная**  
**(таутомерия)**

**2. Изомерия**  
**положения**  
**функциональной**  
**группы**

**3. Изомерия**  
**самых функциональной**  
**групп**  
**(метамерия)**

## Просторная (Стереои́зомерия)

**Конфигурационная** **Конформационные**  
**(поворотная)**

**Оптическая**

**Геометричная**

**1. Энантиомерия**

**2. Диастереомерия**

# Структурная изомерия.

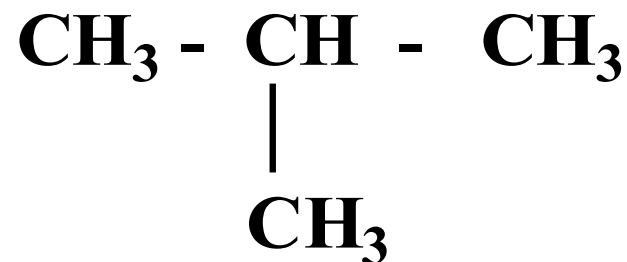
- В органической химии существует структурная изомерия, которую делят на скелетную изомерию и изомерию положения. В первом случае изомеры отличаются друг от друга последовательностью атомов углерода; изопентаны - пример скелетной изомерии.

# Виды структурной изомерии

## 1. Изомерия углеродного скелета



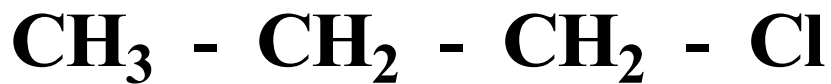
**Н-БУТАН**



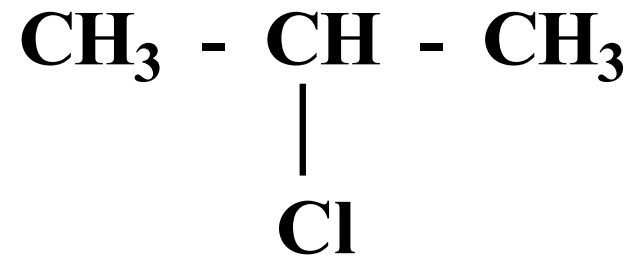
**ИЗОБУТАН**

# Виды структурной изомерии

2. Изомерия положения, обусловлена различным расположением функциональных групп или кратных связей



1- хлорпропан



2-хлорпропан

# Виды структурной изомерии

## 3. Межклассовая изомерия

МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОРМУЛЕ СООТВЕТСТВУЮТ ДВА  
СОЕДИНЕНИЯ



ПРОПАНОЛ-1



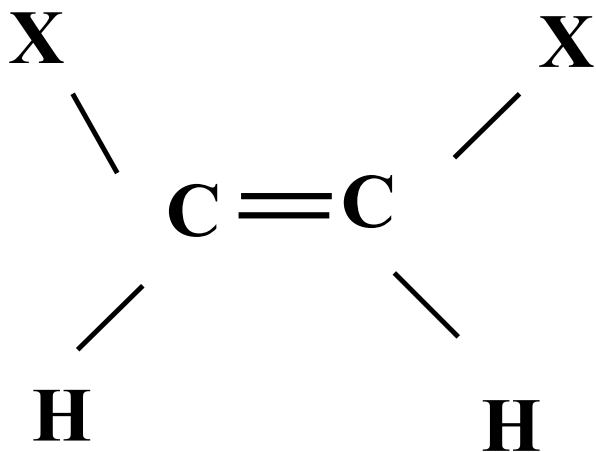
МЕТИЛЭТИЛОВЫЙ  
ЭФИР

# Пространственная изомерия

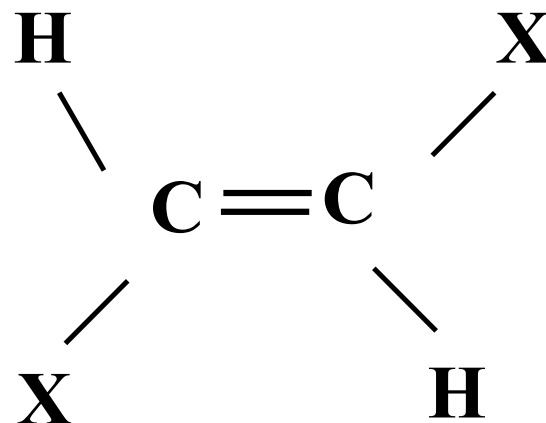
Пространственная изомерия обусловлена различным пространственным расположением атомов при одинаковом порядке их связывания

# Геометрическая (цис-, транс- изомерия)

Цис- и транс- изомеры возможны для алкенов, у которых при атомах углерода с двойной связью имеются разные заместители



Цис-форма



Транс- форма

# Конфигурация и конформации соединений с открытой цепью

Для описания пространственных различий используют два важнейших понятия: **конфигурация** и **конформация** молекул

**Конфигурация** – определенное пространственное расположение атомов в молекуле, без учета различий, возникающих вследствие вращения вокруг одинарных связей

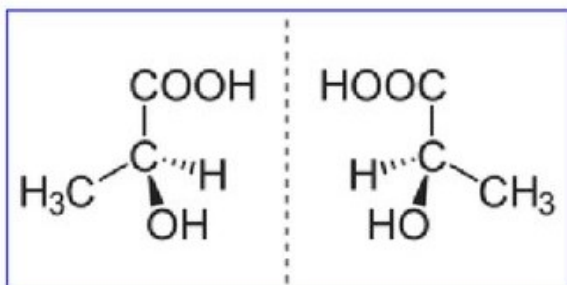
**Конформации** – динамические изомеры (конформеры), отличающиеся друг от друга пространственным расположением атомов в одной и той же конфигурации



# ОПТИЧЕСКАЯ (ЗЕРКАЛЬНАЯ) ИЗОМЕРИЯ

## Конфигурация

Оптическая изомерия характерна для  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода, имеющего 4 разных заместителя. Такой атом углерода называется **асимметрическим** или **хиральным** (от греч. *heir* – *рука*). Молекула, содержащая хиральный углерод не имеет элементов симметрии и может существовать в виде пары зеркальных изомеров, называемых **энантиомерами** (от греч. *enantios* – *противоположный*).



Эти молекулы нельзя совместить в пространстве. Они имеют разную конфигурацию, то есть разное расположение заместителей у **хирального** атома углерода. Следовательно, это изомеры - оптические изомеры.

Вещества имеющие асимметрический атом углерода, при прохождении через их растворы плоскополяризованного света, могут изменять плоскость поляризации. Изменение плоскости поляризации называется оптическим вращением. Способность вещества вызывать оптическое вращение называют **оптической активностью**. Оптическую активность выражают в виде **удельного оптического вращения**  $[\alpha]$ .

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$$

**t** - температура

**$\lambda$**  - длина волны света, как правило, это D-линия натрия 589 нм

**l** - длина кюветы

**c** - концентрация раствора

**$\alpha$**  - наблюдаемое вращение

если  $l = 1$  дм,  $c = 1$  г/мл то  $[\alpha] = \alpha$

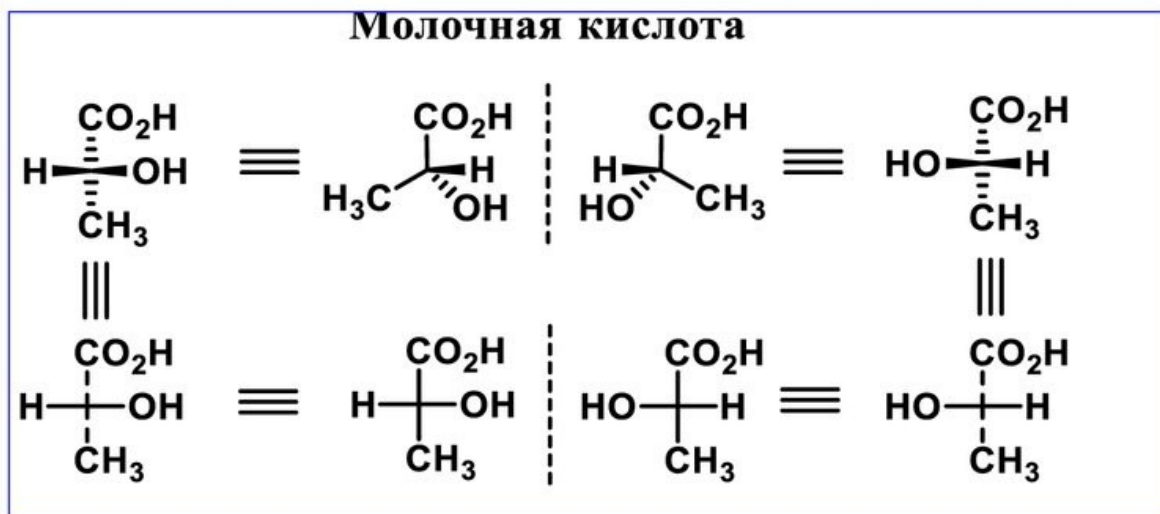
# ОПТИЧЕСКАЯ (ЗЕРКАЛЬНАЯ) ИЗОМЕРИЯ

## Конфигурация

### Проекционные формулы Фишера (1891 г.)

Для изображения асимметрического атома на плоскости пользуются *проекционными формулами Фишера*.

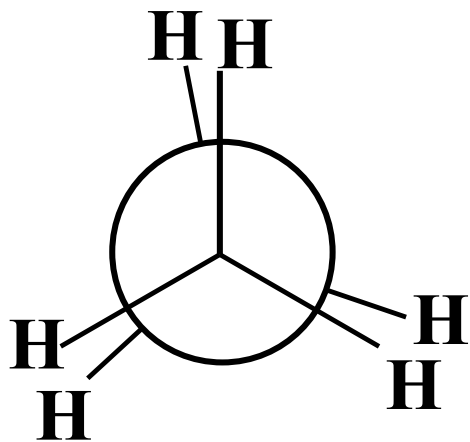
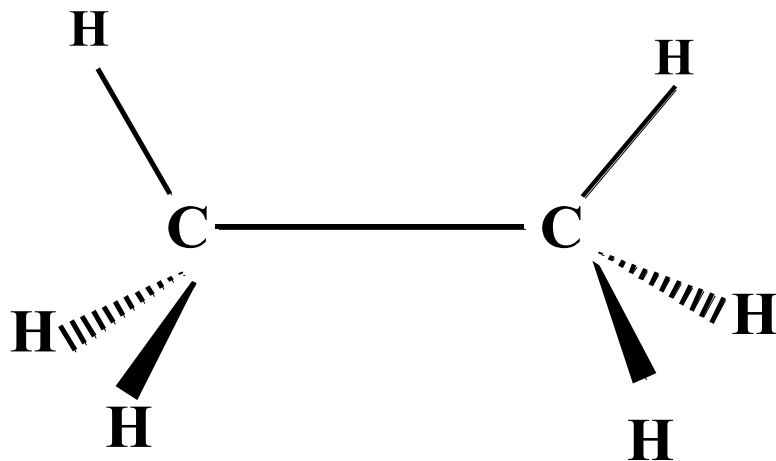
Различные способы записи проекционных формул энантиомеров молочной кислоты



Эмиль Герман  
Фишер —  
немецкий химик,  
лауреат  
Нобелевской  
премии по химии  
1902 года

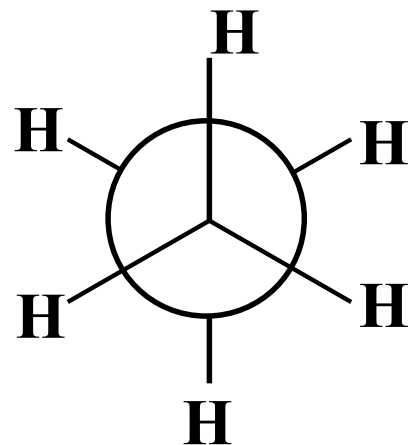
Энантиомеры, или зеркальные изомеры, обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами, отличаются лишь направлением вращения плоскости поляризации света: один вращает вправо (+), второй на тот же угол влево (-).

# КОНФИГУРАЦИЯ ЭТАНА



I

заслоненная



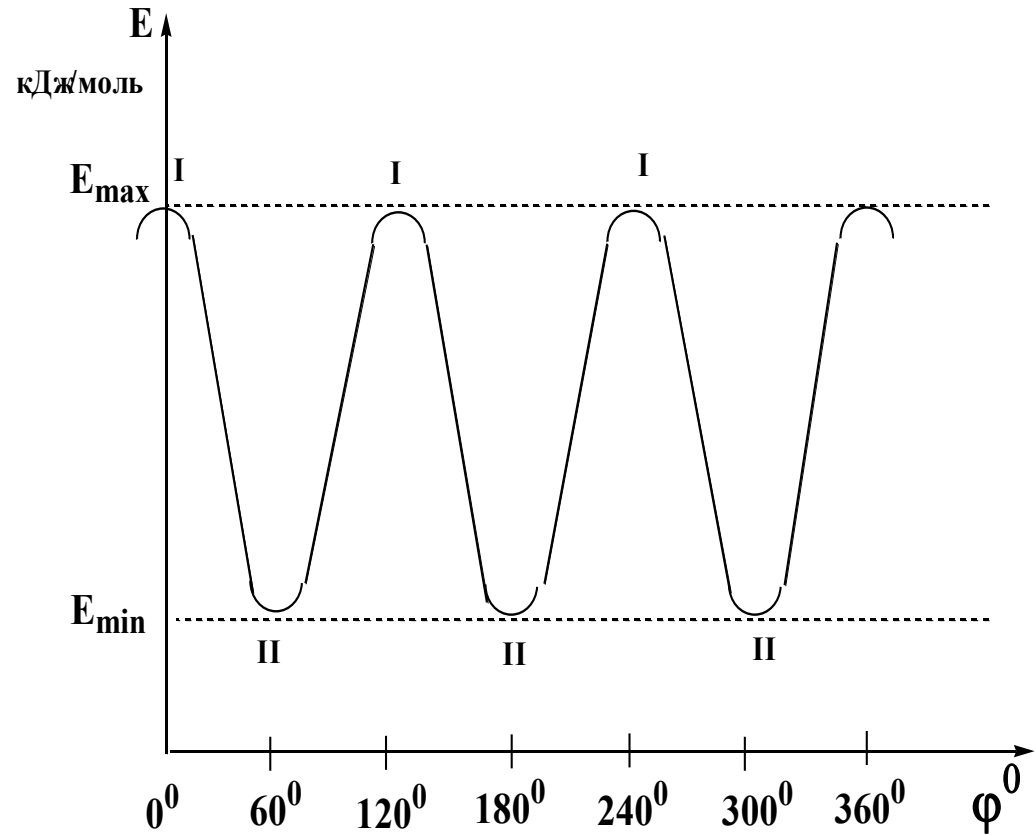
II

заторможенная

I- **заслоненные** конформации, заместители одного атома углерода налагаются на заместители другого атома углерода т.е. находятся друг относительно друга в наиболее близком положении, **обладают самой высокой энергией**

II – **заторможенные** конформации, заместители одного атома на проекции размещены между заместителями другого, деля валентные углы, т.е. заместители расположены наиболее далеко друг от друга в пространстве, **такие конформеры обладают наименьшей энергией**

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ КОНФОРМЕРОВ ЭТАНА



# Взаимное влияние атомов

Влияние атомов передается, в основном, через систему ковалентных связей, с помощью так называемых электронных эффектов.

**Электронными эффектами** называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Более электроотрицательный атом, оттягивает электронную плотность  $\sigma$ -связи в свою сторону и приобретает частичный отрицательный заряд  $\delta^-$ . Его называют **электроакцептором**.

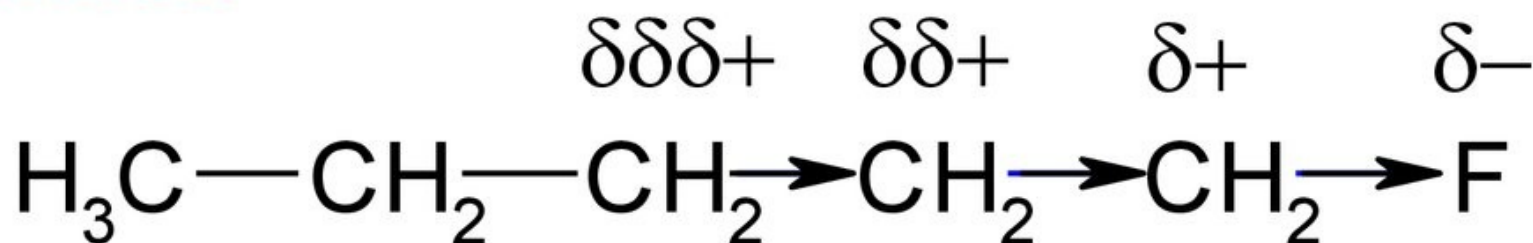
Его партнер по  $\sigma$ -связи соответственно имеет равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд  $\delta^+$ , и его называют **электродонором**.

Электродонорные заместители, это атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода от себя. Они проявляют положительный индуктивный эффект (+I-эффект) и притягивают электронную пару к себе слабее, чем водород.

# Электронные эффекты заместителей

Взаимное влияние атомов в молекуле может осуществляться по системе  $\sigma$ -связей (индуктивный эффект), по системе  $\pi$ -связей (мезомерный эффект).

**Индуктивный эффект (I-эффект) – смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов:**



Индуктивный эффект обозначают буквой I и графически изображают стрелкой, остриё которой направлено в сторону более ЭО элемента.

Действие индуктивного эффекта наиболее сильно проявляется на двух ближайших атомах углерода, а через 3-4 связи он затухает.

-I эффект проявляют заместители, которые содержат атомы с большей ЭО, чем у углерода: -F, -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, >C=O, -COOH и др.

**Это электроноакцепторные заместители (ЭА).** Они снижают электронную плотность в углеродной цепи.

+I эффект проявляют заместители, содержащие атомы с низкой электроотрицательностью: металлы (-Mg, -Li); насыщенные углеводородные радикалы (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и т.п.

**Это электронодонорные (ЭД) заместители.**

# Сопряжение

В молекулах органических соединений возникают различные электронные эффекты, сопровождающиеся перераспределением электронной плотности ковалентных связей.

*Сопряжение - явление выравнивания связей и зарядов в реальной молекуле по сравнению с идеальной, но несуществующей структурой.*

*Сопряжёнными называются системы с чередующимися одинарными и кратными связями или системы, в которых у атома соседнего с двойной связью есть р-орбиталь с неподелённой парой электронов.*



Различают 2 основных вида сопряжения:  
 $\pi$ - $\pi$  - сопряжение и  $p$ - $\pi$  – сопряжение.

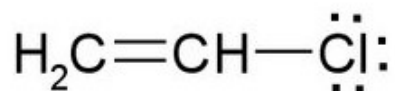
$\pi$ - $\pi$  – сопряженная система – это система с чередующимися одинарными и кратными связями:



$p$ - $\pi$  – сопряженная система – это система, в которой рядом с  $\pi$ -связью имеется гетероатом X с неподеленной электронной парой:



*Например:*

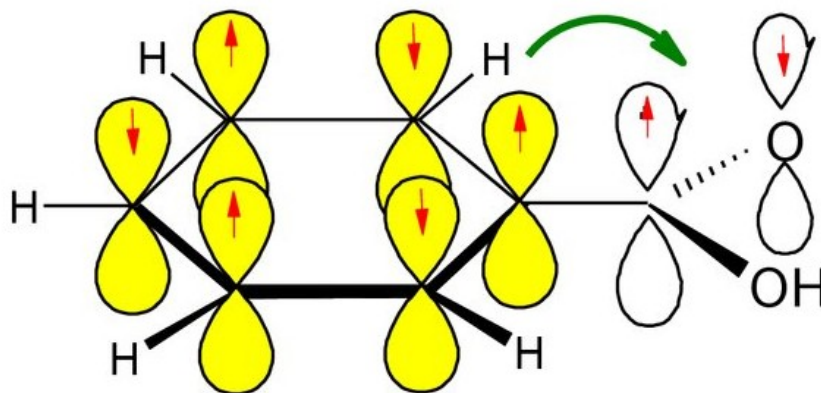
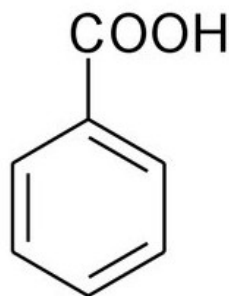


**Мезомерный эффект – смещение электронной плотности по цепи сопряженных  $\pi$ -связей. Возникает только при наличии сопряжения связей.**

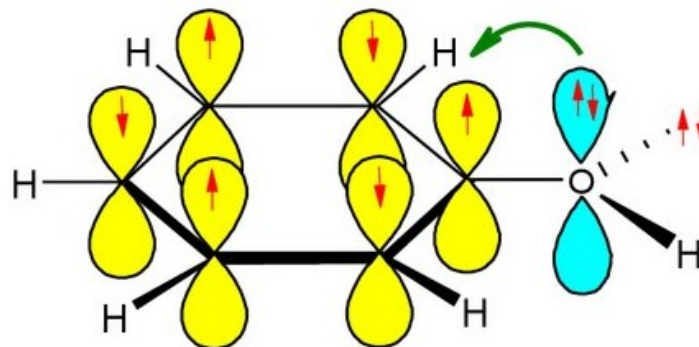
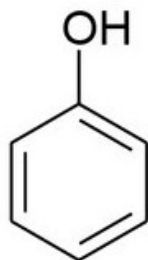
**Действие мезомерного эффекта заместителей проявляется как в открытых, так и замкнутых системах.**

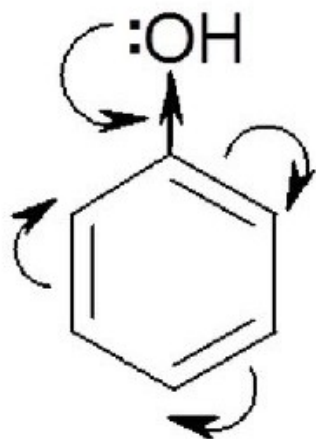
**- М-эффект проявляют заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе. Заместители содержат кратные связи: -CHO, -COOH, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -CN).**

**Это электроноакцепторные (ЭА) заместители.**



**+M-эффектом** обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся группы, которые, как правило, связаны с сопряжённой системой через атом, обладающий орбиталью с неподелённой парой электронов (-ОН, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -O<sup>-</sup>, -F, -Cl, -Br, -I и др.) или с одним электроном (-CH<sub>2</sub>·). **Это электронодонорные заместители (ЭД).**

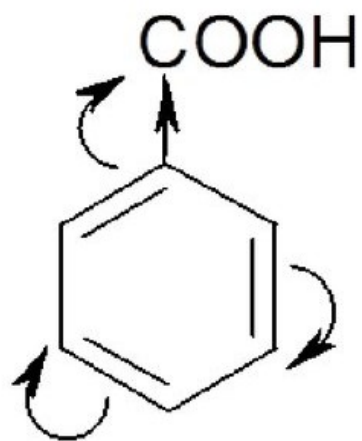




-I, +M

-OH : электронодонорный  
заместитель

-COOH: электроноакцепторный  
заместитель

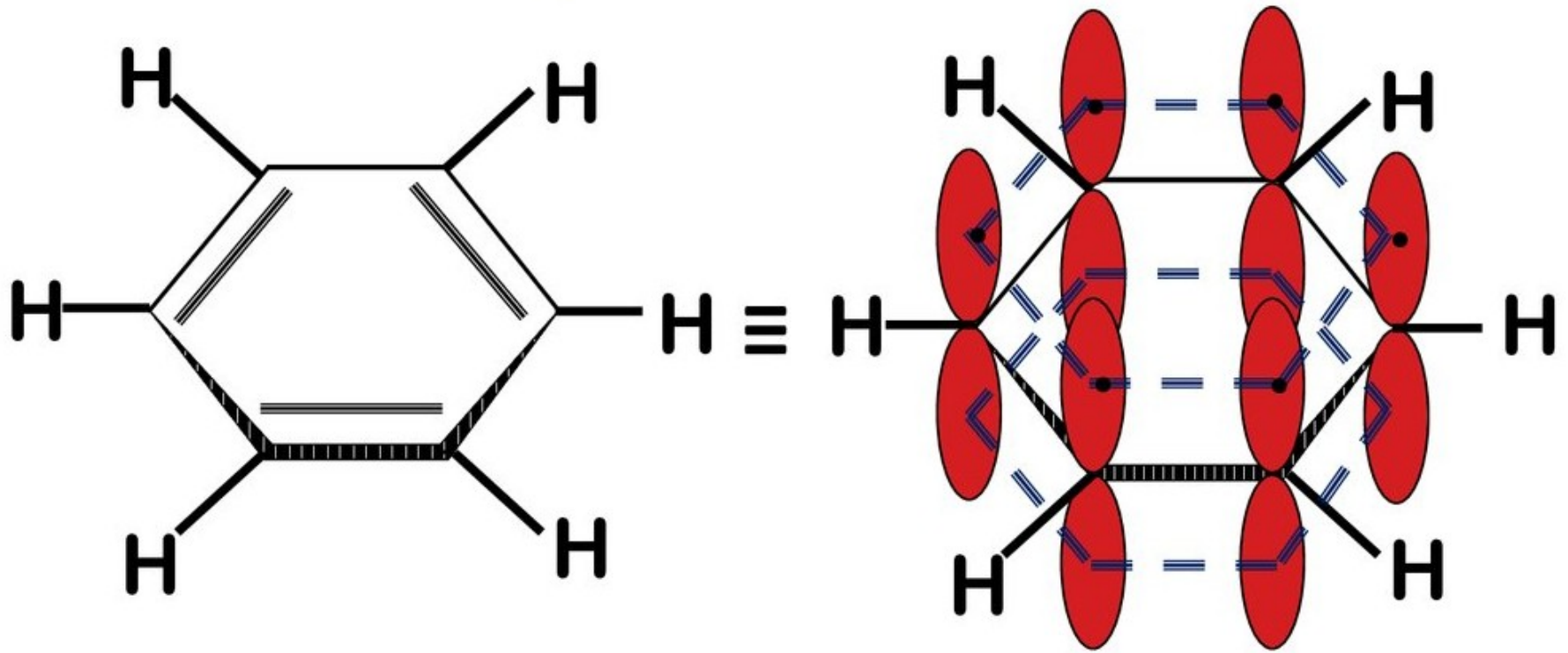


-I, -M

## Критерии ароматичности (Хюккель, 1931г.):

1. Молекула имеет циклическое строение.
2. Все атомы цикла находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, образуя плоский  $\sigma$ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p-орбитали атомов.
3. Существует единая  $\pi$ -электронная система, охватывающая все атомы цикла и содержащая по правилу Хюккеля  $(4n+2)$  -  $\pi$  электрона, где n-натуральный ряд чисел (0, 1, 2 и т.д.)

## БЕНЗОЛ: $\pi$ - $\pi$ -сопряжение



$$4n + 2 = 6 \pi e^-$$

$n = 1$  – натуральное число