

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Майкопский государственный технологический университет»**

---

**Кафедра морфологии**

**Дахужева З.Р., Неровных Л.П., Тюльпарова Ф.К., Тхапшокова Ф.А.**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**для подготовки к практическим занятиям по дисциплине  
«БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Для студентов специальностей  
31.05.02 Педиатрия, 31.05.01 Лечебное дело

Майкоп - 2023

УДК 577.1(07)

ББК 28.072

М 54

Печатается по решению научно-технического совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Майкопский государственный технологический университет»

Составители:

канд. техн. наук

Дахужева З.Р.

канд. техн. наук

Неровных Л.П.

Тюльпарова Ф.К.

Тхапшокова Ф.А.

Рецензент:

канд.хим.наук

Голованова Т.Н.

Методические указания для подготовки к практическим занятиям по дисциплине «Биоорганическая химия» для студентов специальностей 31.05.02 Педиатрия, 31.05.01 Лечебное дело / З.Р. Дахужева, Л.П. Неровных, Тюльпарова Ф.К., Тхапшокова Ф.А. – Майкоп, 2023. - с.60

## **Значение биоорганической химии для медицины**

Биоорганическая химия оказывает влияние на усвоение всех дисциплин медико-биологического профиля и тесно связана с решением важных вопросов практического здравоохранения.

Без знания строения и свойств биополимеров и биорегуляторов невозможно познание сущности биологических процессов. Блестящим подтверждением этого служит пример, когда установление строения таких биополимеров, как белки и нуклеиновые кислоты, стимулировало развитие представлений о матричном биосинтезе белка и роли нуклеиновых кислот в хранении и передаче генетической информации. Возможность синтетического получения аналогов природных соединений открывает пути к выяснению механизма действия химического соединения в клетке. Поэтому биоорганическая химия играет большую роль в выяснении таких важнейших вопросов, как механизм действия ферментов, лекарств, молекулярный механизм иммунитета, процессов зрения, дыхания, памяти, а также актуальной проблемы молекулярной проводимости и т.д. В нашей стране проводится большая работа по расшифровке механизма функционирования мембран нервных волокон, что очень важно для разработки новых способов лечения заболеваний нервной системы.

Выяснение взаимосвязи структуры соединения с механизмом его биологического функционирования, т.е. взаимосвязь "структура-функция" является фундаментальной проблемой биоорганической химии. Эта проблема имеет общенаучное значение, особенно важна она для биологии и медицины. Биоорганическая химия вместе с другими научными дисциплинами вносит вклад в формирование представлений в биологии и медицине на молекулярном уровне и способствует их прогрессу.

## ПРЕДМЕТ И ИСТОРИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В истории развития органической химии обычно выделяют 4 периода:

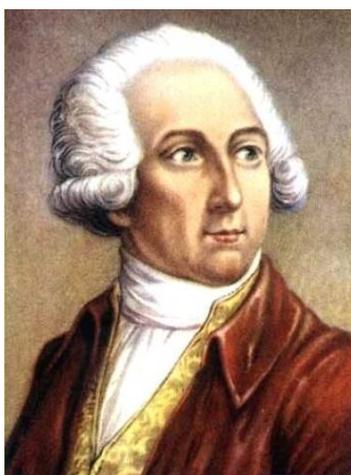
1. **Эмпирический период (17-18 вв).** Происходит накопление фактического материала использования веществ растительного и животного происхождения - уксуса, мыла, спирта, пива, красителей, дубителей кожи и т.п. Теоретические обобщения отсутствуют. Первые попытки систематизации известных веществ касаются исключительно внешних признаков. Деление на органические и неорганические вещества отсутствует. Так, к "солям" относят как янтарную кислоту, так и хлорид натрия; к "маслам" - растительное масло и купоросное масло (т.е. серную кислоту).

Важнейшее направление того периода - **ятрохимия** (медицинская химия). Ее основатель - **Парацельс** (1493-1541) считал, что все процессы, происходящие в организме, являются химическими, а на каждую болезнь в природе существует противоядие. Поиски лекарственных начал в природном сырье привели к открытию многих органических соединений, постоянно возрастающее количество которых требовали теоретического обобщения.

2. **Аналитический период (конец 13 в. - середина 19 в.)** Ознаменован исследованиями по установлению **состава веществ**, в основе которых открыт **М.В. Ломоносовым** и **А. Лавуазье** Закон сохранения массы.



М.В. Ломоносов

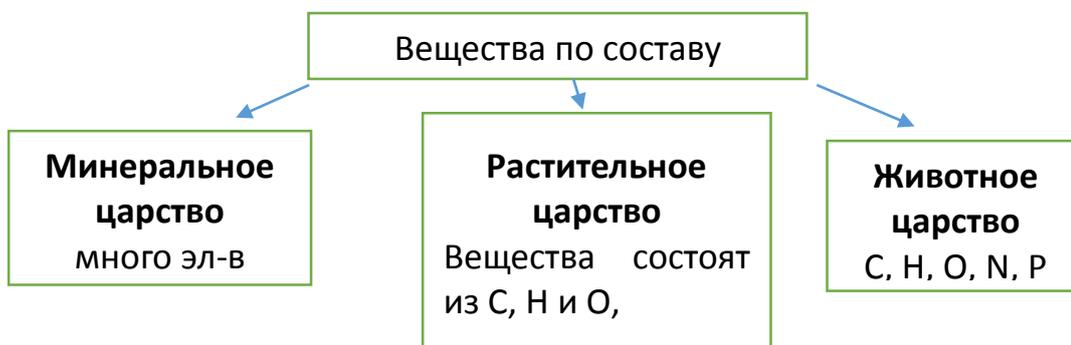


А. Лавуазье



Н. Лемери

В результате выяснилось, что все органические соединения содержат углерод. **Н. Лемери** (Франция) в 1785 г. классифицирует все вещества на **три царства**:

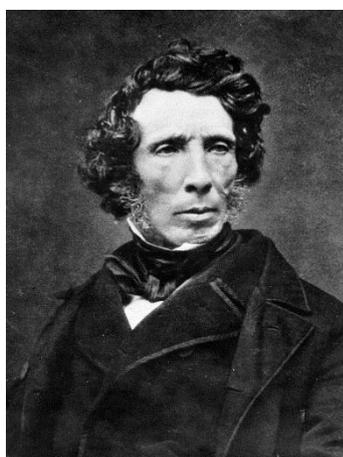


Йан Берцелиус (Швеция, 1779-1848), вводит понятие "органическое вещество" (1808) и делит ранее единую химию на химию органическую и неорганическую. Он же выдвигает концепцию о "**жизненной силе**" - химическом синониме понятия духа.

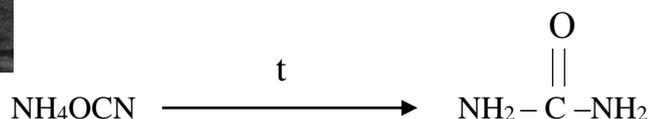
По Берцелиусу, преобразование неорганических веществ в органические возможно только с непосредственным участием "жизненной силы", т.е. в живых организмах. Эти взгляды получили название **теории витализма** (от лат. *vita* - жизнь).

По Берцелиусу :

**органическая химия - это химия растительных и животных веществ, образующихся под влиянием "жизненной силы"**



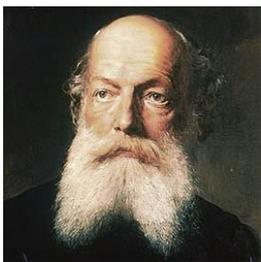
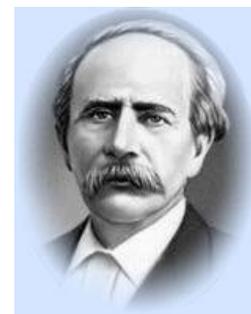
Последующее развитие органической химии доказало ошибочность этих взглядов, но разделение единой химии на две части сохранилось. Так, в 1828г. ученик Берцелиуса **Фридрих Вёлер** (Германия, 1800-1882) получает мочевину (продукт жизнедеятельности организма), нагревая изоцианат аммония:





В 1845 г. **Г.Кольбе** (Германия) синтезирует уксусную кислоту, используя в качестве исходных веществ древесный уголь, серу, хлор, и воду.

В 1854 г. **М.Бертло** (Франция) - синтезирует вещества, относящиеся к классу жиров.



**Август Кекуле** (Германия) дает новое определение орг. химии, которое становится классическим (1858 г.):

**Органическая химия - это химия соединений углерода**

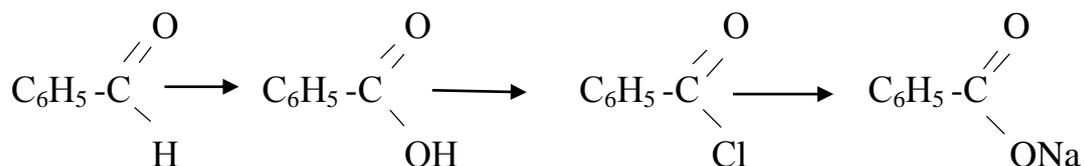
3. **Структурный период** (середина XIX - начало XX). Накопление большого экспериментального материала диктует необходимость создания единой теории, способной не только объяснить, но и предвидеть новые факты.

Первой такой теорией в органической химии стала **теория радикалов** (Берцелиус, Дюма, Либих, Велер, Гей-Люссак), согласно которой все органические вещества состоят из противоположно заряженных групп атомов - радикалов.

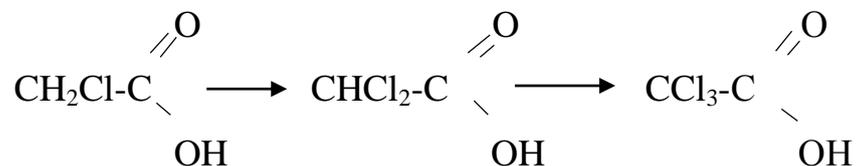
В основе теории радикалов лежало очень важное обобщение:

**при химических реакциях радикалы в неизменном виде переходят из одного соединения в другое.**

Например, превращения бензойного альдегида, изученные в 1832 г. Либихом и Велером не затрагивают радикала  $C_6H_5O$ , который получил название "бензоила":

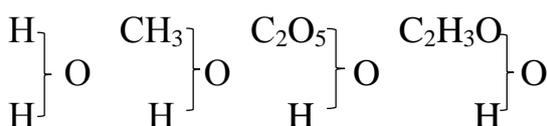


Однако, такое обобщение слишком упрощенно отражало действительность. Так, Ж. Дюма (Франция) устанавливает изменчивость ацильного радикала при действии на уксусную кислоту хлора:

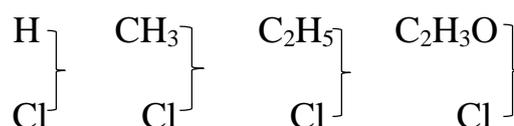


Следующий шаг в изучении природы орг. соединений связан с пониманием роли **изменяемой части** их молекул. **Ш. Жерар** (Франция) объединяет группы орг. соединений по признаку "родства" с важнейшими типами неорганических веществ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2$ . Данные группы получили название типов, а новая система - **теории типов**.

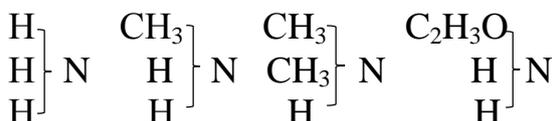
**Тип воды:**



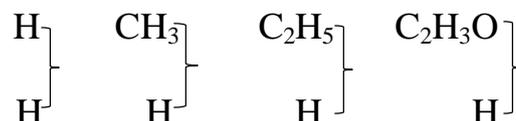
**Тип хлороводорода:**



**Тип аммиака:**



**Тип водорода:**



Теория типов позволила создать более четкую систему классификации органических соединений. Однако, ее серьезным недостатком было то, что теория типов допускала множество формул для одного и того же орг. вещества, не проясняя вопроса о его внутреннем строении.

Большой фактический материал, накопленный к середине XIX в., уже не укладывается в известные типы.

Для рождения новой теории потребовалась серия блестящих открытий и гипотез. Так, английский химик Э. Франкленд (1853) выдвигает плодотворную идею о **валентности** - способности атома присоединять или замещать

определенное число других атомов или атомных групп с образованием хим. связи.

**А. Кекуле** и **Г. Кольбе** (1858) устанавливают, что углерод в своих соединениях **четырёхвалентен**.

Шотландский химик **Р. Купер** (1858) предлагает упростить написание химических формул, используя для обозначения химической связи **валентную черточку**.

Эти открытия подводят к мысли, что молекулы имеют не только определенный состав, но и определенное строение.

Особая роль в становлении орг. химии как науки принадлежит русскому химику **А.М. Бутлерову** (1828-1886), который ввел в нее:

1) Понятие о **химическом строении**, как последовательности межатомных связей в молекуле.

2) Положение о **зависимости свойств** соединений от их химического строения.

3) Идею о **взаимном влиянии** как соседних, так и отдаленных атомов в молекуле.

4) Положение о том, что химическое строение вещества **можно определить**, изучая химические превращения этого вещества.

Эти понятия, положения и идеи стали основой **теории химического строения**. В настоящее время строение орг. соединения можно определить не только химическими, но и физико-химическими методами. Строение орг. соединения изображают **формулами химического строения** (структурными формулами).

В дальнейшем учение Бутлерова было дополнено электронными представлениями и связанными с ними стереохимическими концепциями. Теория А.М. Бутлерова не потеряла своего значения и в наше время. Сегодня ее сущность можно сформулировать так:

**Физические и химические свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также химическим, пространственным и электронным строением.**

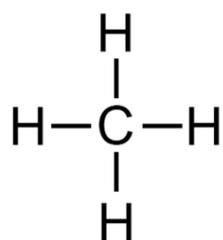
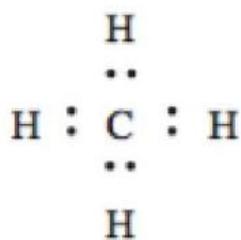
4. **Современный период** органической химии (весь XX век) связан с появлением квантовой механики, резко изменившей представления о природе химической связи и бурным развитием промышленного органического синтеза. Активно внедряются методы физико-химического анализа (ЯМР, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и др.). Формируется ряд самостоятельных направлений - химии высокомолекулярных, гетероциклических, элементарноорганических соединений, химия природных соединений и др. Одновременно происходит сближение органической химии со смежными науками - неорганической и физической химией, физикой, биологией, кибернетикой.

### **ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Формулы химического строения (структурные формулы) вошли в практику химиков-органиков в тот период, когда природа химической связи была еще не ясна. Американский химик **Дж. Льюис** (1895-1946) предложил электронную концепцию химической связи, базируясь на достижениях физики того времени.

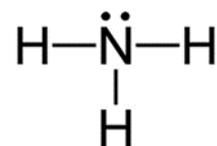
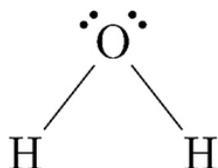
Основная идея Льюиса состояла в том, что **в процессе химических реакций затрагиваются только внешние (валентные) электроны** атомов, которые и образуют новые связи (1923 г).

По Льюису символ элемента в формуле подразумевает **остов** данного элемента, т.е. ядро и внутренние электроны. Валентные же электроны было предложено изображать точками:



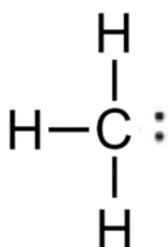
В приведенном примере атом углерода окружен октетом электронов, которые образуют стабильную электронную оболочку, изоэлектронную ближайшему инертному газу (**правило октета**).

Для изображения несвязывающих электронов внешних оболочек, в том числе **неподеленных электронных пар (НЭП)**, Льюис также использовал точки, которые рекомендовал изображать в непосредственной близости к атому-хозяину. Например:



**Формальный заряд атома (Ф.з.) = Число валентных электронов свободного атома - (число ковалентных связей + число валентных электронов атома, принадлежащих только ему).**

**Задача 1:** Рассчитать Ф.з. углерода в частице



**Решение:**  $\text{Ф.з.}(\text{C}) = 4 - (3+2) = -1$

Октетная концепция Дж.Льюиса вступила в противоречие с планетарной моделью строения атома, предложенной **Нильсом Бором** в 1913 г., согласно которой электроны не фиксированы около ядра, а вращаются вокруг него. Такая модель затрудняет понимание возможности образования стабильных электронных пар.

Возникшие трудности были разрешены квантовой теорией химической связи, созданной усилиями многих ученых. Отметим троих.

В 1924 г. **Луи де Бройль** (Франция) обосновал **дуалистическую** (двойственную) точку зрения на природу электрона, когда электрон рассматривают как структуру, обладающую свойствами и волны, и частицы.

В 1927 г. **Вернер Гейзенберг** (Германия) указывает на невозможность точного одновременного определения положения и энергии электрона (**принцип неопределенности Гейзенберга**).

В 1926 г. **Эрвин Шрёдингер** (Германия) применяет математическое описание волнового движения к электрону, что закладывает фундамент квантовой механики (**волновое уравнение Шрёдингера**):

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

где ***H***-оператор Гамильтона; ***E***-полная энергия системы; ***ψ***(пси) - волновая функция системы.

**Оператор Гамильтона** учитывает кинетическую энергию ядра и электронов и энергию их взаимодействия между собой и с внешним полем.

Решение волнового уравнения является дифференциальным и дает **полную энергию *E*** изучаемой системы и волновую функцию ***ψ***, способную менять свой знак.

**Волновая функция *ψ*** подразумевает, что электрон проявляет не только свойства частицы, но и волны. Квадрат модуля этой функции  **$|\pm\psi|^2$**  определяет **вероятность нахождения электрона в рассматриваемой точке пространства**.

Величина  **$|\pm\psi|^2$** , отнесенная к единице объема может быть определена как электронная плотность в этом объеме.

**Атомная орбиталь (АО)** - термин, подчеркивающий в отличие от термина "орбита" вероятностное описание стоячей волны, образованной в атоме движущимся электроном.

**Квантовые числа.** АО характеризуются набором **квантовых чисел**. Три квантовых числа  $n$ ,  $l$  и  $m$  характеризуют саму орбиталь.

Главное квантовое число  $n$  характеризует энергию АО, которая тем больше, чем дальше она находится от ядра.

**Орбитальное** (побочное) **квантовое число**  $l$  определяет геометрию АО.

**Магнитное квантовое число**  $m$  определяет ориентацию АО относительно друг друга.

**Спиновое квантовое число**  $s$  описывает ориентацию спина (вращения) электрона относительно определенного направления.

Четыре квантовых числа связаны друг с другом правилами:

1. **Главное квантовое число**  $n$  может принимать любое целочисленное значение от 1 до  $\infty$ , т.е.  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ . Выяснилось, что значение  $n$  соответствует номеру периода ПСЭ. Максимальное число электронов, которое может находиться на одном уровне  $N = 2n^2$ .

2. **Орбитальное квантовое число**  $l$  может принимать значение в области от 0 до  $n-1$ , т.е.  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ .

Химики-органики редко используют численные значения  $l$ , предпочитая их буквенные обозначения. Так, АО с  $l=0$  называется **s-орбиталью**; в случае

$l=1$  - **p-орбиталью**; при  $l=2$  - **d-орбиталью**.

3. **Магнитное квантовое число**  $m$  может принимать любое целое значение (включая нулевое) от  $+l$  до  $-l$ , т.е.  $m = -l, 0, +l$ .

4. **Спиновое квантовое число**  $s$  может иметь только два значения:  $+1/2$  или  $-1/2$ .

**Первые три квантовых числа**, взятые вместе, описывают **определенную** АО. Каждая АО может содержать максимум два электрона, которые будут характеризоваться одинаковыми значениями  $n$ ,  $l$  и  $m$ .

**Четвертое квантовое число**  $s$  характеризует не АО, а электрон, который эту орбиталь "занимает". Так, два электрона на одной АО будут характеризоваться разными значениями  $s$ :  $+1/2$  или  $-1/2$ .

Например, для третьего энергетического уровня ( $n=3$ ) имеем:

**Формы атомных орбиталей.** Форма АО имеет большое значение для понимания природы химической связи. Графически ее можно представить либо в виде **электронного облака** (Рис.1), либо его **сечения** (Рис.2).

Например, для  $s$ -орбитали:

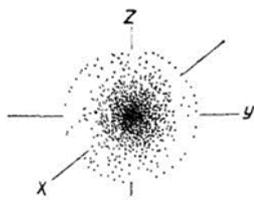


Рис.1. Электронное облако

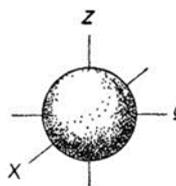


Рис.2. Сечение электронного облака

**Граничной поверхностью** называется поверхность, которая ограничивает часть пространства, вероятность нахождения электрона в которой достигает 90%. Эта поверхность и задает форму электронного облака.

## КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Основным типом химических связей в органических соединениях является ковалентная связь.

Ковалентной называется химическая связь, образованная за счет обобществления электронов связываемых атомов.

Существует два подхода квантомеханического описания ковалентной связи: **метод валентных связей (ВС)** и **метод молекулярных орбиталей (МО)**.

1) **Метод ВС.** В его основе лежит представление о спаривании электронов, происходящем при перекрывании двух атомных орбиталей.

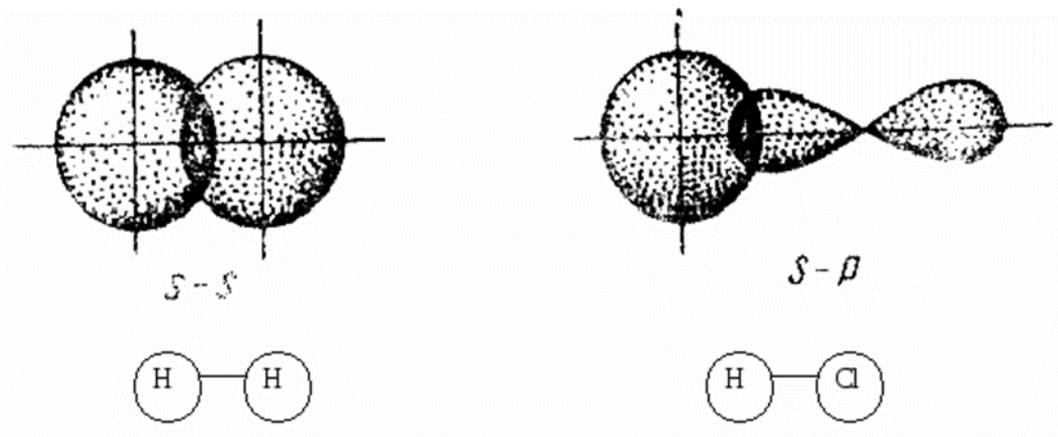


Рис.3. Перекрывание атомных орбиталей.

Обобщенная пара электронов с противоположными спинами образует между ядрами двух атомов область с повышенной электронной плотностью, притягивающую оба ядра. Возникает двухэлектронная ковалентная связь, в которой АО сохраняют свою индивидуальность. Оба спаренных электрона остаются на АО связанных атомов, будучи локализованными между ядрами.

2) **Метод МО.** Предполагает, что АО теряет свою индивидуальность, образуя путём линейной комбинации (смешиванием) атомных орбиталей (ЛКАО) молекулярные орбитали (МО). Линейная комбинация  $n$  АО приводит к образованию  $n$  МО.

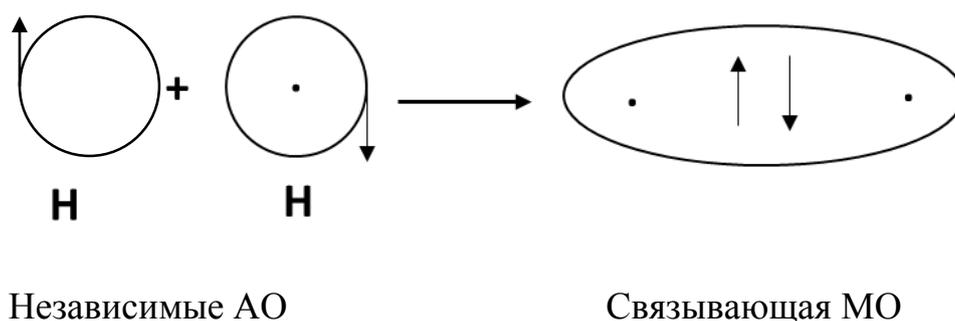


Рис.4. Образование молекулярных орбиталей путём ЛКАО

Перекрывание двух АО приводит к образованию двух МО – связывающей и разрыхляющей.

Связывающая МО обозначается  $\sigma$  и обладает меньшей энергией, чем исходные АО. На ней и расположены электроны связи с противоположными спинами. Связывающая МО образуется при сложении волновых функций АО.

МО с высокой энергией обозначена как  $\sigma^*$  и называется разрыхляющей (антисвязывающей). Остается вакантной. Образуется путем вычитания волновых функций АО.

### Типы ковалентной связи

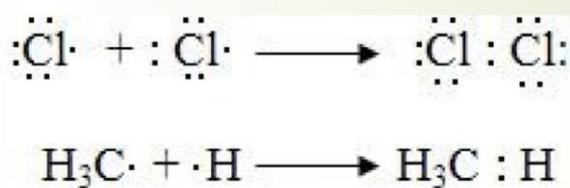
Существует два типа ковалентной связи:  $\sigma$  и  $\pi$  – связи.

1)  $\sigma$ -связь (сигма-связь) – это ковалентная связь, обладающая круговой симметрией вдоль оси, соединяющей ядра двух атомов, с максимумом перекрывания на этой прямой.

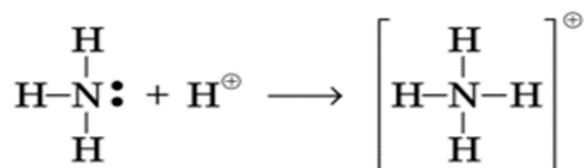
$\sigma$ -связь образуется в результате перекрывания двух АО вдоль соединяющей их оси.

$\sigma$ -связь часто называют простой связью. Она может создаваться двумя способами:

а) путем коллигации, когда каждая из перекрывающихся АО имеет неспаренный электрон. Например:



б) путем координации, когда одна из них несет неподеленную пару электронов, а другая – свободна (донорно-акцепторный механизм):



2.  $\pi$  – связь образуется в результате бокового перекрытия параллельных p-орбиталей.

Максимум перекрытия не совпадает с линией, соединяющей ядра атомов:

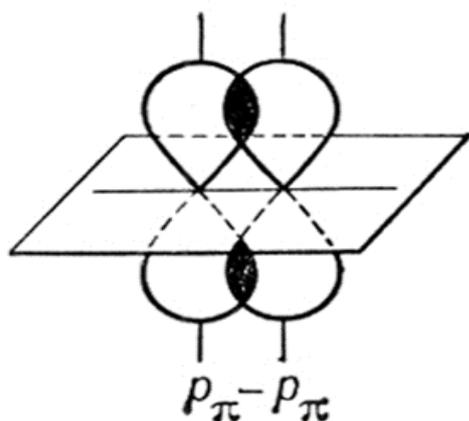


Рис. 5. Образование  $\pi$  – связи.

### Свойства ковалентной связи

Выражаются через ее количественные характеристики: энергию, прочность, длину, полярность, поляризуемость, кратность и пространственную направленность.

1. **Энергия связи** является мерой ее прочности: чем больше энергия, тем прочнее связь. Энергия связи соответствует теплу, которое выделяется при образовании этой связи из соответствующих свободных радикалов (или поглощается при ее гомолитическом распаде). Выражается в кДж/моль или ккал/моль (1 ккал = 4,184 кДж).

Чем больше разница в электроотрицательности атомов, тем прочнее ковалентная связь.

2. **Длина связи** - расстояние между центрами связанных атомов. Определяется с помощью дифракционных методов. Ее выражают в нанометрах или ангстремах (1 нм = 0,1А).

Если связь образована двумя одинаковыми атомами (Н-Н, С1-С1, С-С и др.), то ее длина как бы состоит из двух равных долей, которые получили

название ковалентных радиусов атомов. Складывая значения ковалентных радиусов разных атомов, можно предсказать длину ковалентной связи между ними.

### Основные характеристики ковалентных связей

| Связь | Длина, нм | Энергия, кДж/моль<br>(ккал/моль) | Дипольный момент, Д |
|-------|-----------|----------------------------------|---------------------|
| C-C   | 0,154     | 347 (83)                         | 0                   |
| C=C   | 0,134     | 620 (148)                        | 0                   |
| C≡C   | 0,120     | 814 (194)                        | 0                   |
| C-H   | 0,110     | 414 (99)                         | 0,40                |
| C-F   | 0,140     | 473 (116)                        | 1,39                |
| Связь | Длина, нм | Энергия, кДж/моль<br>(ккал/моль) | Дипольный момент, Д |
| C-Cl  | 0,176     | 331 (79)                         | 1,47                |
| C-Br  | 0,194     | 277 (60)                         | 1,42                |
| C-I   | 0,213     | 239 (57)                         | 1,25                |
| C-O   | 0,143     | 344 (82)                         | 0,70                |
| C-S   | 0,181     | 260 (62)                         | 0,80                |
| C=O   | 0,121     | 708 (169)                        | 2,40                |

3. **Полярность связи** обусловлена неравномерным распределением электронной плотности.

Полярность связи оценивают через ее дипольный момент, выражаемый в дебаях (Д) или кулон•метрах. Чем больше дипольный момент, тем полярнее связь.

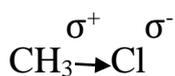
Причиной полярности связи является различие в электроотрицательности связанных атомов.

**Электроотрицательность** - способность атома притягивать чужие электроны. Л.Полинг предложил количественную характеристику электроотрицательности атомов (**шкала Полинга**):

|     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Na  | Li  | H   | S   | C   | I   | Br  | Cl  | N   | O   | F   |
| 0,9 | 1,0 | 2,1 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,8 | 3,0 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |

При разности в электроотрицательности до 0,4 говорят о слабополярной, более 0,5 - сильнополярной ковалентной связи; более 2,0 - ионной связи.

Полярность связи можно показать символами



4. **Поляризуемость связи** выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы.

Поляризуемость определяется подвижностью электронов, которая возрастает по мере их удаленности от ядер. Так поляризуемость  $\sigma$ -связи значительно превосходит поляризуемость  $\pi$ -связи. Чем больше радиус орбиталей электронов, тем легче они поляризуются. Например, электронная оболочка атома серы поляризуется легче, чем атома кислорода.

Поляризуемость обычно проявляется в процессе реакций.

5. **Порядок (кратность) связи** определяется числом электронных пар, связывающих два атома. Например:

|                              | кратность связи |
|------------------------------|-----------------|
| $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  | один            |
| $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  | два             |
| $\text{CH} \equiv \text{CH}$ | три             |

6. **Направленность в пространстве.** Ковалентные связи образуются в результате перекрывания АО, имеющих определенную ориентацию относительно друг друга. Эту ориентацию несложно предсказать на основании учета общего числа электронных пар в валентной оболочке данного атома.

**Все общие и неподеленные пары электронов располагаются вокруг атома таким образом, чтобы отталкивание между ними было минимальным.**

Это правило является естественным следствием учета электростатического отталкивания электронов и принципа запрета Паули:

**электроны с одинаковым спином избегают находиться в одной и той же области пространства**

На основании сформулированного правила можно предсказать структуру молекулы в зависимости от числа валентных электронных пар атома.

Наиболее распространенной концепцией, объясняющей геометрию ковалентных связей, является концепция гибридизации.

## ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Концепция гибридизации атомных орбиталей (АО) введена в химию Л.Полингом (США, 1901г.-1994г.).

**Гибридизация – это квантовомеханический способ описания перестройки орбиталей атома в молекуле по сравнению со свободным атомом.**

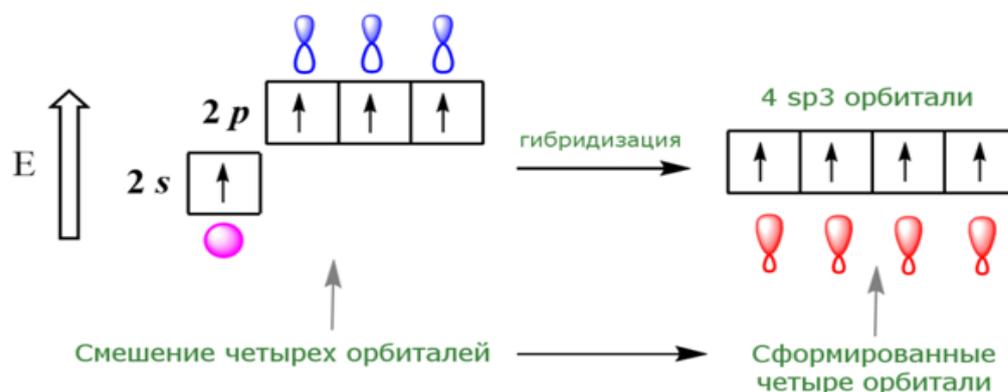
Сущность гибридизации АО состоит в том, что электроны химической связи молекулы характеризуются не отдельными атомными орбиталями, а их линейной комбинацией.

**Линейная комбинация атомных орбиталей называется гибридной (гибридизированной) орбиталью (ГО).**

Как правило, гибридизация затрагивает орбитали внешнего энергетического уровня атома. При этом, число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных атомных орбиталей.

**Пример 1.  $sp^3$ -гибридизация.** При образовании молекулы  $CH_4$  согласно концепции гибридизации происходит:

а) переход атома углерода в возбужденное состояние, которое обеспечивает ему валентность, равную четырем;



б) линейную комбинацию одной s- и трех p- атомных орбиталей с образованием четырех равноценных  $sp^3$ -гибридных орбиталей.

Четыре гибридных орбитали расходятся друг от друга на максимально возможный угол в  $109^{\circ}28'$ . Графически это можно изобразить так:

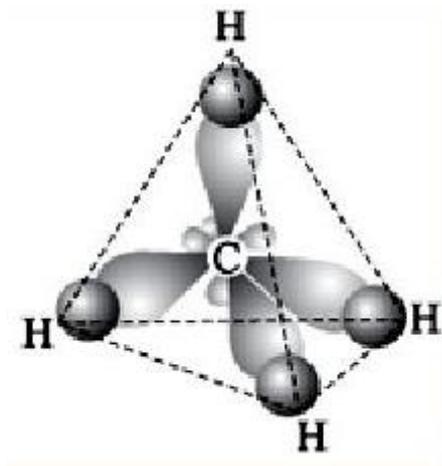


Рис.6. Пространственное строение молекулы метана.

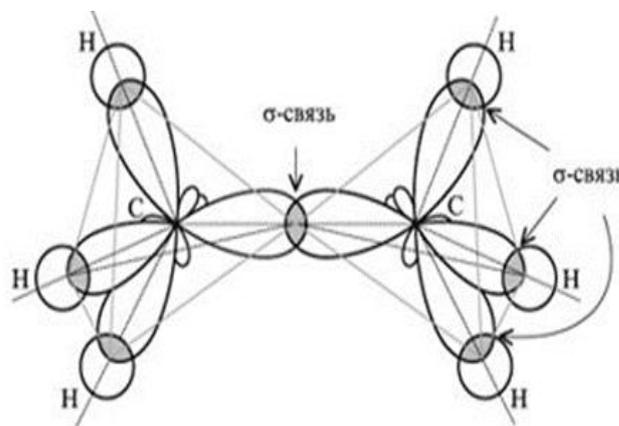
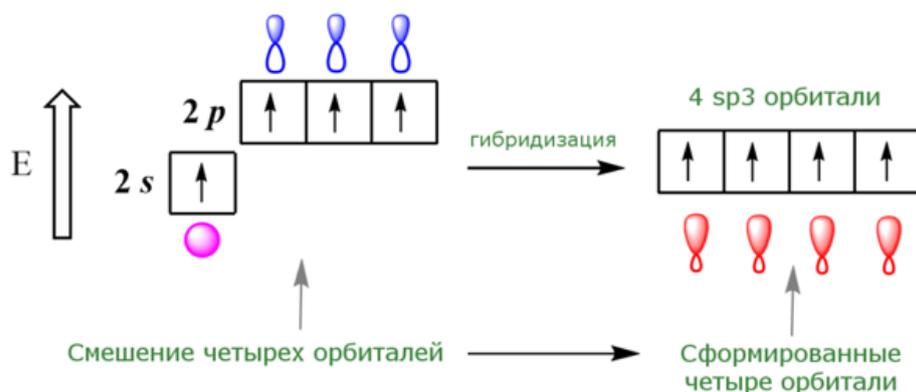


Рис.7. Пространственное строение молекулы этана

**Пример 2.  $sp^2$ -гибридизация.** При образовании молекулы этилена  $H_2C=CH_2$  согласно концепции гибридизации происходит:

а) переход атома углерода в возбужденное состояние, которое обеспечивает ему валентность, равную четырем;



б) линейную комбинацию одной s- и двух p-атомных орбиталей с образованием трех равноценных  $sp^2$ -гибридных орбиталей. Три гибридных

орбитали расходятся друг от друга на максимально возможный угол в  $120^\circ$ .  
Графически это можно изобразить так:

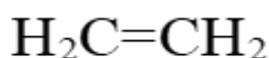
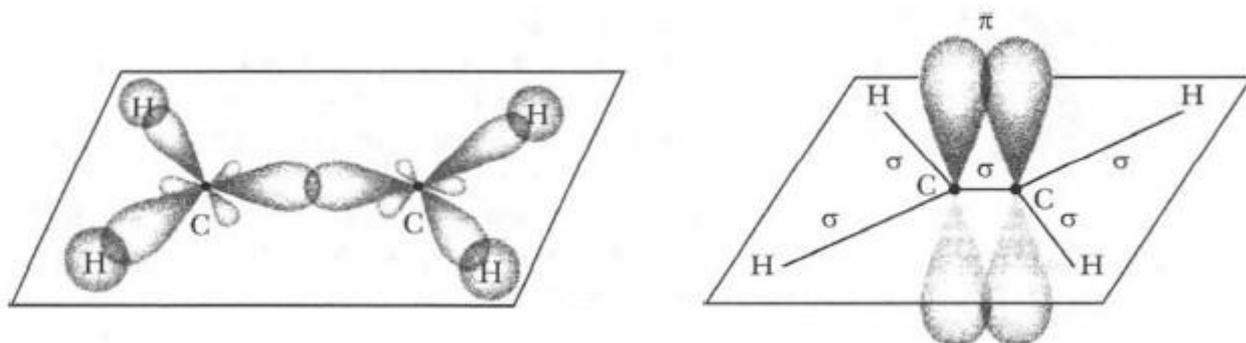
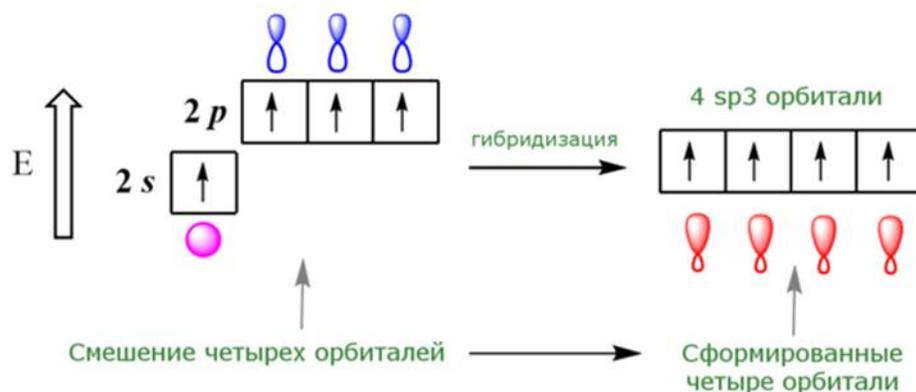


Рис.8. Пространственное строение молекулы этилена.

**Пример 3.  $sp$ -гибридизация.** При образовании молекулы  **$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$**  согласно концепции гибридизации происходит:

а) переход атома углерода в возбужденное состояние, которое обеспечивает ему валентность, равную четырем;



б) линейную комбинацию одной  $s$ - и одной  $p$ - атомных орбиталей с образованием двух равноценных  $sp$ -гибридных орбиталей.

Гибридные орбитали расходятся друг от друга на максимально возможный угол в  $180^\circ$  (принцип отталкивания электронных пар валентной оболочки). Графически это можно изобразить так (Рис.9):

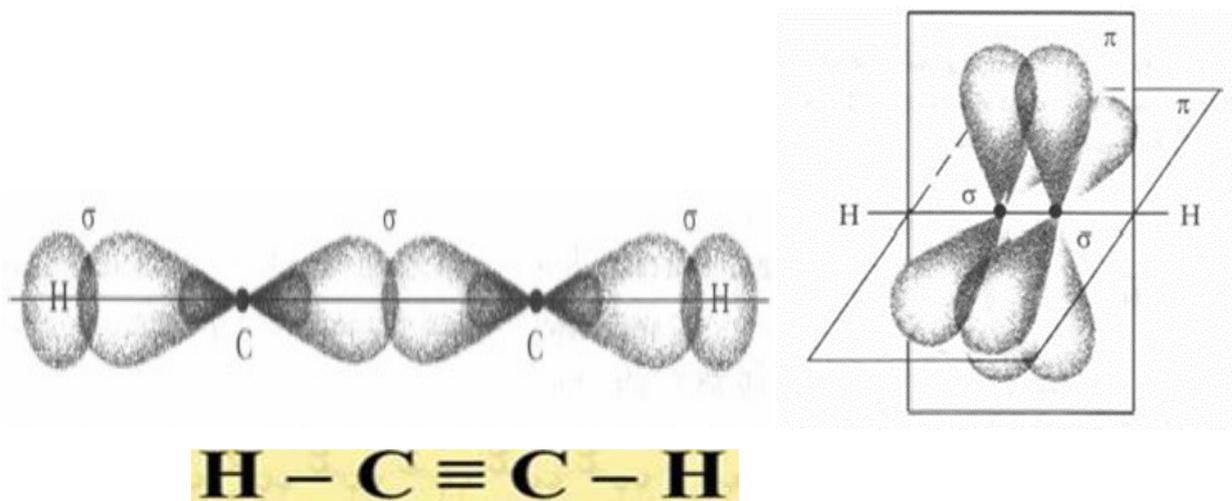


Рис.9. Пространственное строение молекулы ацетилена.

Поскольку гибридизация всегда обеспечивает максимальное расхождение электронных пар химической связи, говорят, что

**гибридизация - это способ, с помощью которого молекула принимает геометрию, обусловленную отталкиванием электронных пар валентной оболочки.**

Зная структурную формулу соединения, можно легко определить состояние гибридизации любого атома данного соединения. Для этого необходимо **сосчитать число «объектов» связанных с интересующим нас атомом**. Причем, под «объектом» понимают атомы или неподеленные пары электронов. После такого подсчета, вступает в силу правило, распространяющееся **почти** на все известные соединения:

| Число объектов<br>при атоме | тип<br>гибридизации |
|-----------------------------|---------------------|
| 4                           | $sp^3$              |
| 3                           | $sp^2$              |
| 2                           | $sp$                |
| 1                           | отсутствует         |

# КОНЦЕПЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СМЕЩЕНИЙ

## 1. ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ.

Индуктивный эффект тесно связан с понятием различной электроотрицательности атомов. Так, если в неполярной системе -С-Н заменить атом водорода на некую группу X, то под ее влиянием может произойти перераспределение электронной плотности вдоль новой  $\sigma$ -связи по сравнению с исходной.

**Индуктивный эффект (I-эффект)** - это перераспределение электронной плотности внутри  $\sigma$ -связей, которое возникает в следствии разности электроотрицательности атомов.

Продолжая сравнение с замещенным атомом водорода, которому приписывают  $I=0$ , различают положительный и отрицательный индуктивный эффекты. Графически, действие I-эффекта изображают стрелкой, совпадающей с валентной черточкой и направленной острием в сторону более электроотрицательного атома:

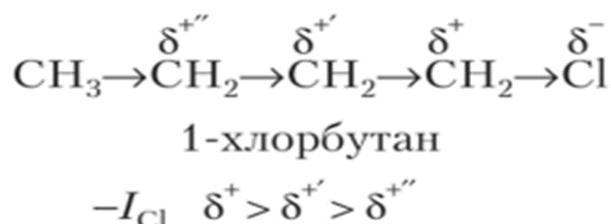
Величины частичных зарядов  $\delta^+$  и  $\delta^-$  указывают на силу I-эффекта заместителя X. Наиболее распространенные заместители имеют следующие I-эффекты:

**-I-эффект:**  $(\text{CH}_3)_3\text{N}- > -\text{NO}_2, > -\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$

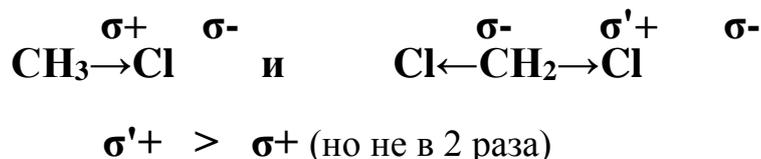
**+I-эффект:**  $\text{Me} (\text{Li}, \text{Na}, \text{K}) > (\text{CH}_3)_3\text{C} - > (\text{CH}_3)_2\text{CH} - > \text{C}_2\text{H}_5- > \text{CH}_3-$

Для I-эффекта характерно быстрое затухание и аддитивность:

1) **эффект затухания** объясняется малой подвижностью электронов  $\sigma$ -связи. Так, полярная связь С-Х поляризует соседнюю С-С связь, в следствие чего возникают новые частичные заряды, которые, однако, уступают по своей величине первоначальным. Например:



2) **эффект аддитивности** проявляется в суммировании воздействия заместителей на соседние атомы углерода.

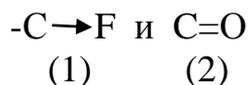


I-эффект оказывает влияние на свойства органических соединений и направление химических реакций. Так, индуктивным эффектом заместителей объясняется усиление кислых свойств в ряду:



## 2. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ:

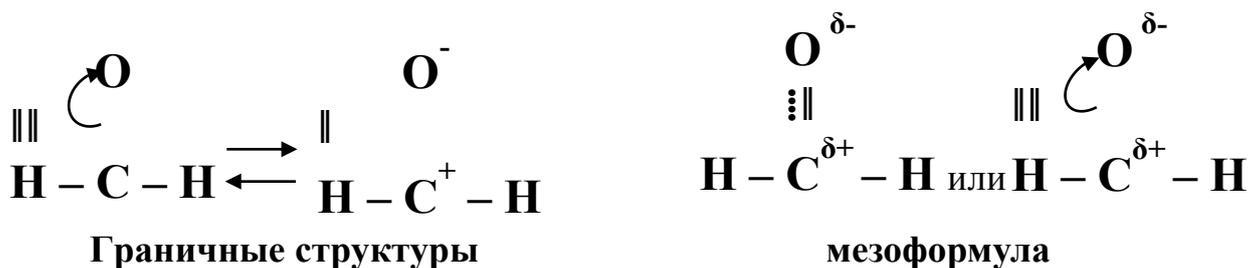
Если сравнить две полярные связи (1) и (2), то с учетом представлений об индуктивном эффекте можно было бы ожидать, что полярность первой будет больше, поскольку электроотрицательность фтора (4,0) выше, чем таковая у хлора (3,5).



Однако, дипольные моменты связей C-F и C=O равны соответственно 1,39 D и 2,4 D. Причина этого лежит в разной природе электронных смещений. В первом случае происходит смещение  $\sigma$ -электронов, во втором - гораздо более подвижных  $\pi$ -электронов.

**Мезомерным эффект (M)** - это перераспределение электронной плотности  $\pi$ -связи под влиянием заместителя

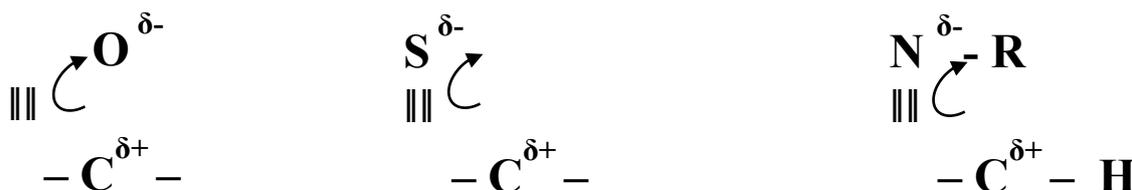
Ингольд (1893-1970) предложил использовать **граничные** (канонические) **структуры** или одну "гибридную" (**мезоформулу**), например:



Изогнутая стрелка, изображающая М-эффект, начинается в центре поляризуемой связи и заканчивается на атоме-акцепторе. Также, как в случае I-эффекта, отличают положительный и отрицательный М-эффекты.

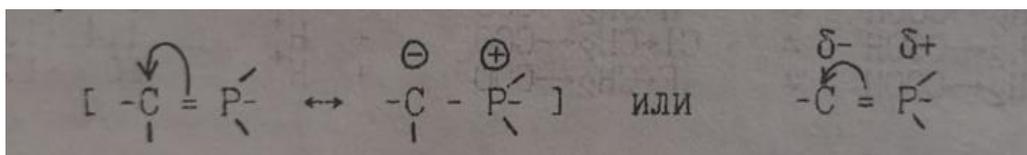
Заместитель, оттягивающий на себя электронную плотность  $\pi$ -связи от атома углерода, обладает **отрицательным мезомерным эффектом (-M)**.

Например:

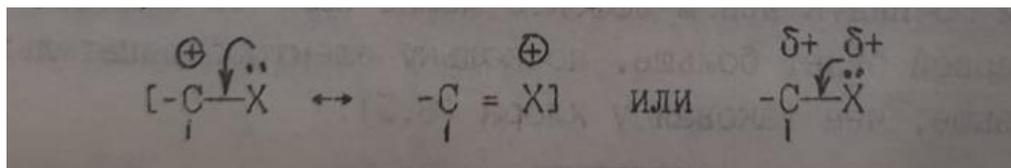


Заместитель, смещающий электронную плотность  $\pi$ -связи на атом углерода, обладает **положительным мезомерным эффектом (+M)**.

Например:



Часто +M-эффект проявляется в системах, в которых заместитель X, несущий НЭП, связан с **карбокатионом**:



+M-эффектом обладают, например, группы: -NR<sub>2</sub>, -OR, -SR, -Hal (F, Cl, Br). Среди галогенов, максимальным М-эффектом обладает фтор из-за

геометрического соответствия  $p_z$ -электронов галогена и вакантных  $p_z$ -орбиталей карбокатиона.

### Мезомерный эффект и сопряжение

M-эффект особенно важен для **сопряженных систем**, в которых подвижные  $\pi$ - или  $p$ -электроны разделены всего одной  $\sigma$ -связью.

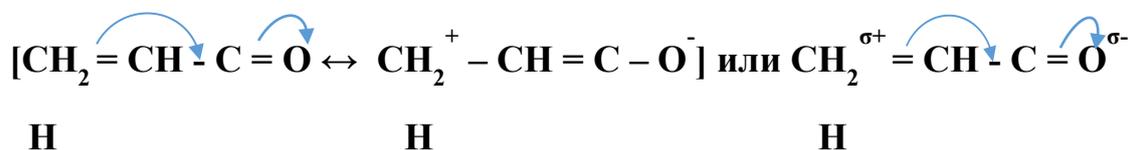
Такие системы обладают более низкой энергией (т.е. более стабильны), чем соответствующие несопряженные системы.

**Электронный механизм сопряжения** заключается в том, что планарные  $p_z$ -орбитали сопряженных атомов взаимодействуют друг с другом, образуя единую систему **делокализованных электронов**.

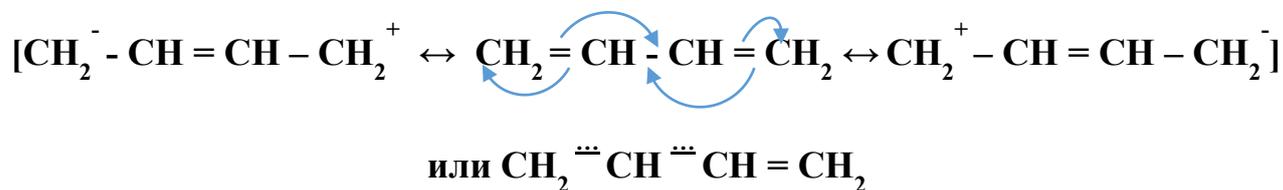
Различают несколько видов сопряжения:

#### 1. $\pi$ - $\pi$ сопряжение:

а) сопряжение полярной и неполярной  $\pi$ -связей. Например:



б) сопряжение двух неполярных  $\pi$ -связей. Например:



Делокализация электронов приводит к выравниванию длин связей.

#### 2. $p$ - $\pi$ сопряжение:

а) сопряжение неполярной  $\pi$ -связи и групп имеющих НЭП. Например:



б) сопряжение карбокатионного центра и  $\pi$ -связи:



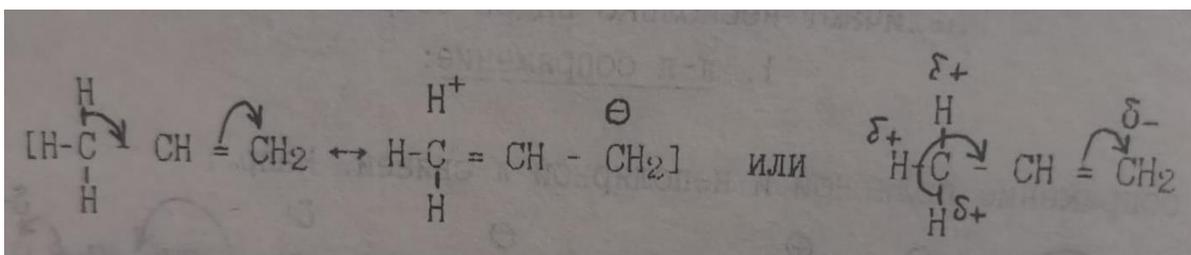
в) сопряжение карбанионного центра и  $\pi$ -связи:



г) сопряжение радикального центра и  $\pi$ -связи:



Кроме сопряжения выделяют особый случай **сверхсопряжения** (гиперконъюгации). Суть ее в том, что  $\sigma$ -связь Н-С способна поляризоваться в направлении перпендикулярном оси связи С-С, раздуваясь и приобретая сходство с  $\pi$ -орбиталью. Например, вариант  $\sigma - \pi$  сверхсопряжения:



## ИЗОМЕРИЯ

Изомерия (от греч. **isos** -равный и **meros** -доля) - существование соединений (гл. образом органических) с одинаковой молекулярной формулой, но различных по физическим и химическим свойствам.

Термин введен в 1830 г. Й. Берцелиусом, который высказал предположение, что различия свойств изомеров возникают из-за "различного распределения простых атомов в сложном атоме" (т.е. молекуле).

Научное объяснение изомерия получила на основе теории химического строения А.М. Бутлерова (структурная изомерия) и стереохимического учения Л. Вант-Гоффа (пространственная изомерия).

В настоящее время для описания расположения атомов в органической молекуле используют три основных понятия: **конституция, конфигурация и конформация**, которые характеризуют различные, постепенно усложняющиеся уровни организации ее структуры.

## I. КОНСТИТУЦИЯ

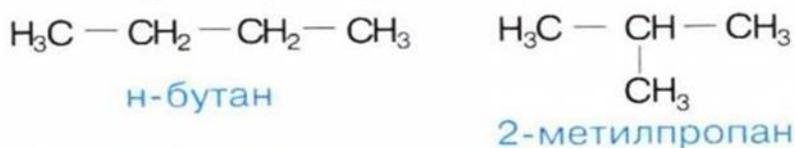
**Конституция молекулы определяется природой и последовательностью связывания составляющих ее атомов и равнозначна бутлеровскому понятию химического строения.**

Конституция молекулы полностью описывается ее структурной формулой и позволяет объяснить явление структурной изомерии.

### СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

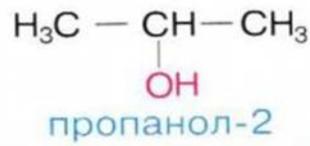
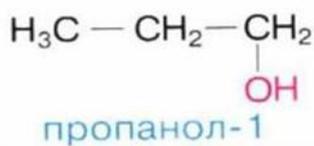
**Структурная изомерия** является результатом различий в хим. строении. К этому типу относят:

1) **Изомерию углеродного скелета** (цепи), обусловленную различным порядком связи атомов углерода.

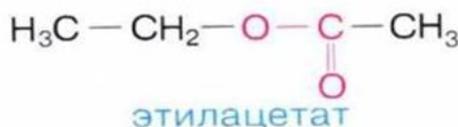
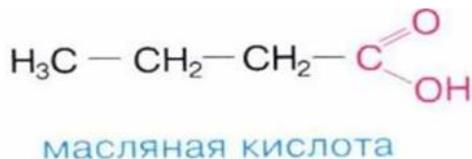


2) **Изомерию положения**, обусловленную различным положением функциональных групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелете.



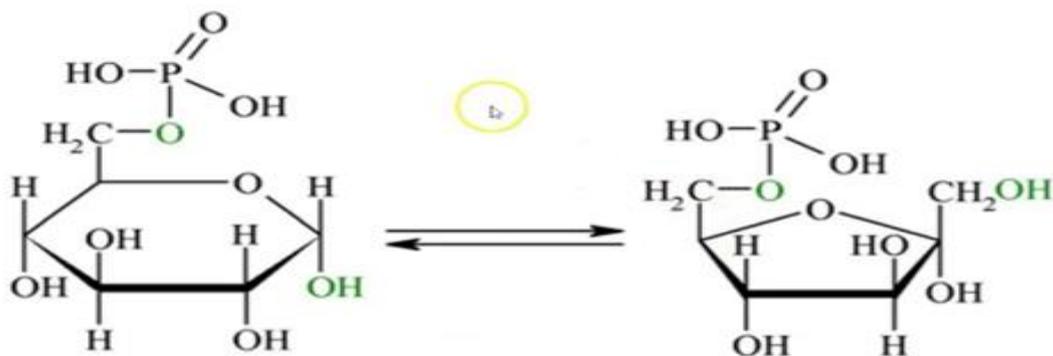


Частным случаем этого вида изомерии является **метамерия** (термин предложен А.М.Бутлеровым) или **изомерия функциональных групп**, когда структурные изомеры принадлежат к разным классам орг. соединений.



Структурная изомерия является одной из причин многообразия орг. соединений. Например, молекулярной формуле  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  соответствует 802 изомера, а составу  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  - 366319 изомеров.

**Изомеризация** - химический процесс, в результате которого структурные изомеры превращаются друг в друга.



Глюкозо-6-фосфат

Фруктозо-6-фосфат

## II. КОНФИГУРАЦИЯ

**Конфигурация** характеризует порядок пространственного расположения атомов или групп атомов в молекуле с данным химическим строением. Различие в конфигурации ответственно за явление пространственной изомерии (стереоизомерии).

## СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

**Стереоизомеры** - соединения с одинаковой конституцией, но различной конфигурацией.

Область химии, изучающая пространственное строение органических соединений, называется **стереохимией**.

Стереоизомерия подразделяется на **энантиомерию** и **диастереомерию**.

## ЭНАНТИОМЕРИЯ

**Энантиомерия** (оптическая изомерия, зеркальная изомерия) возникает при наличии пары **оптических антиподов** - веществ, характеризующихся противоположными по знаку, но одинаковыми по величине углами удельного вращения плоскости поляризованного света.

Необходимым условием существования энантиомеров - отсутствие в молекуле основных элементов симметрии - плоскости симметрии, центра или оси симметрии. Такая молекула считается **хиральной** (от греч, *hîros* - рука).

**Простейшим способом построения хирального соединения является размещение четырех различных атомов или функциональных групп вокруг  $sp^3$ -гибридизированного атома.**

Такой атом называют **хиральным атомом** (хиральным центром). Чаще всего речь идет об асимметричном атоме углерода, который связан с четырьмя разными заместителями. Хиральный углерод обозначается как \*C.

Примером пары природных энантиомеров является 2-гидроксипропановая (молочная) кислота или лактат.

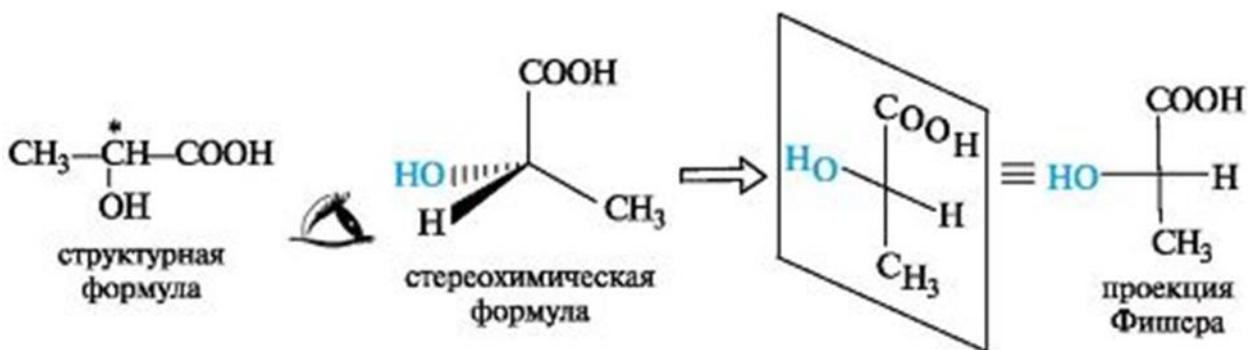


Для изображения энантимеров на плоскости по предложению немецкого химика **Эмиля Фишера** (1852-1919) были введены **проекционные формулы (проекция Фишера)**. Для проекции тетраэдрического изображения молекулы на плоскость бумаги используются три правила:

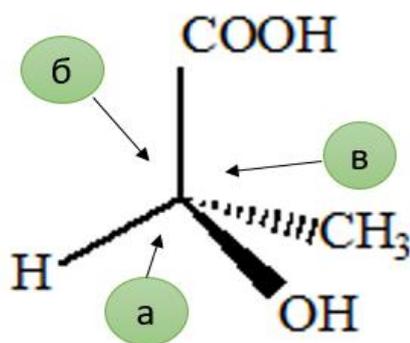
а) вертикальные линии изображают проекцию на плоскость заместителей, находящихся на самом деле **за** плоскостью бумаги;

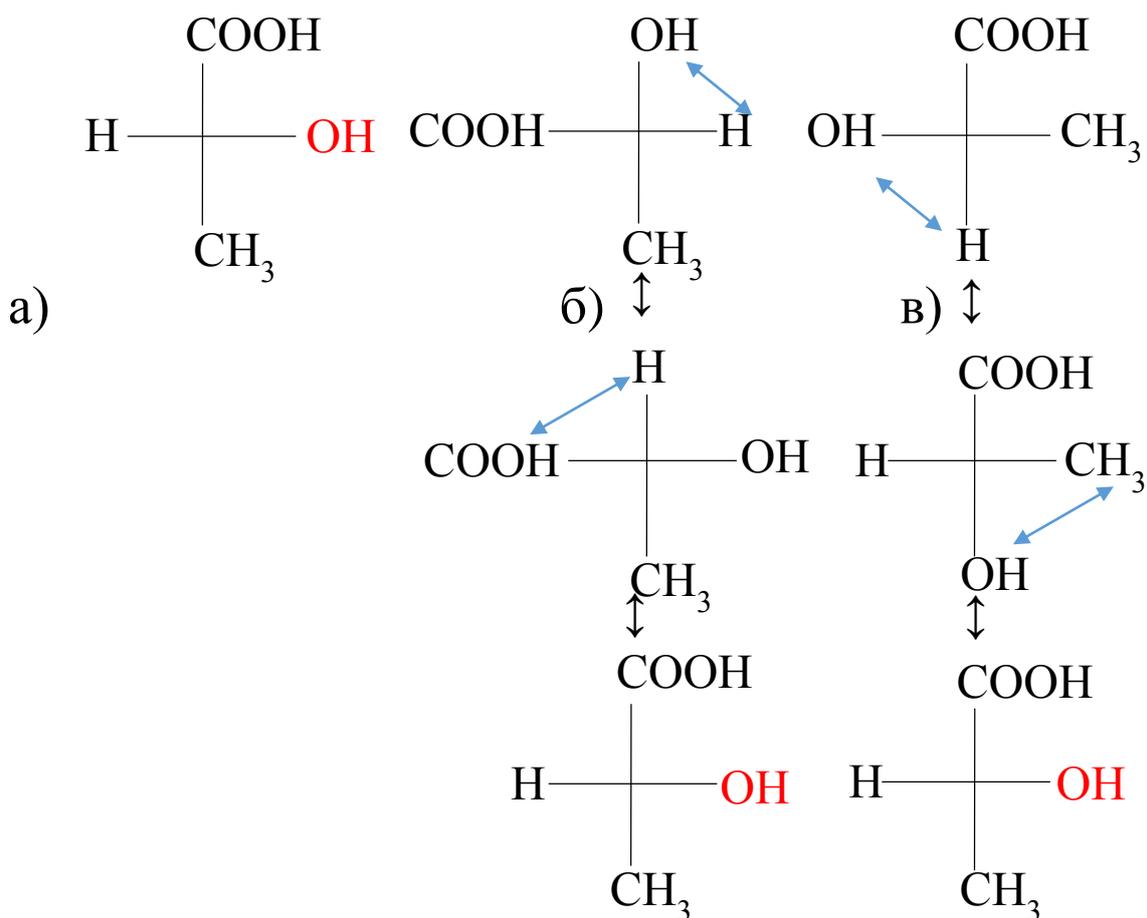
б) горизонтальные линии изображают проекцию на плоскость заместителей, находящихся ближе к наблюдателю;

в) хиральный атом **совпадает с плоскостью бумаги** и (если это атом углерода) обычно не изображается. Его представляет точка пересечения вертикальной и горизонтальной линий. Например, для молочной кислоты:



Поскольку на трехмерную структуру можно смотреть с различных позиций и видеть определенные связи то горизонтальными, то вертикальными для одного и того же энантиомера можно нарисовать множество допустимых проекций Фишера. Например, для трех позиций наблюдателя можно написать три проекции Фишера для энантиомера молочной кислоты:

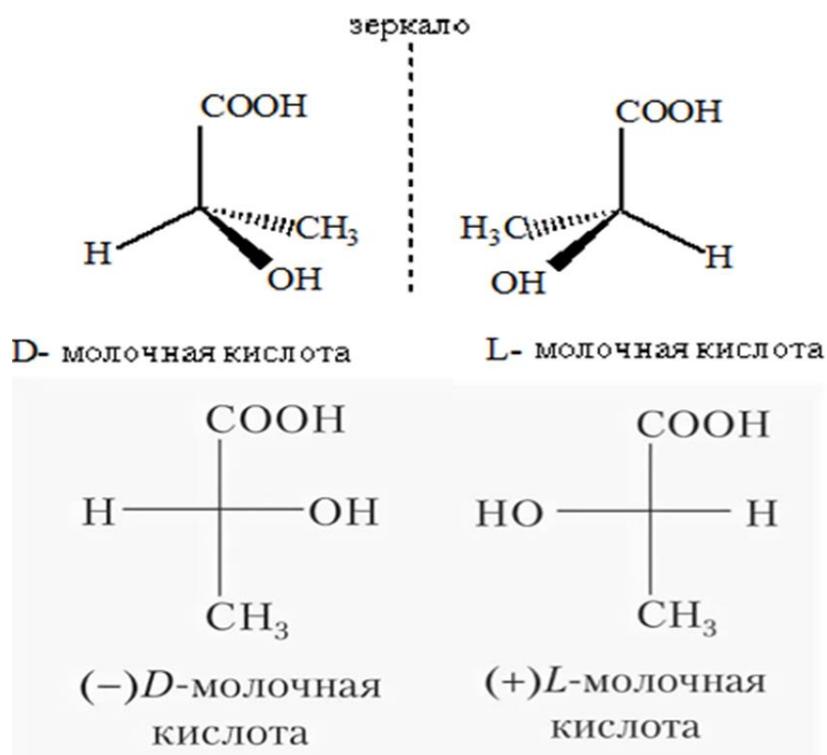




**Существуют правила обращения с проекциями Фишера:**

- 1) **Четное число перестановок** заместителей или вращение проекции на  $180^\circ$  не меняют первоначальную конфигурацию.
- 2) **Нечетное число перестановок** заместителей или вращение проекций на  $90^\circ$  или  $270^\circ$  приводят к зеркальному изображению исходного соединения.

Правило 1 можно легко проверить на приведенных выше равнозначных проекциях Фишера для молочной кислоты а, б и в, правило 2 на проекционных формулах двух ее энантиомеров L и D.



### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ

Поляриметр определяет знак вращения плоскополяризованного света после его прохождения через раствор энантиомера, но не указывает, **какой** энантиомер из пары имеет **такое** вращение.

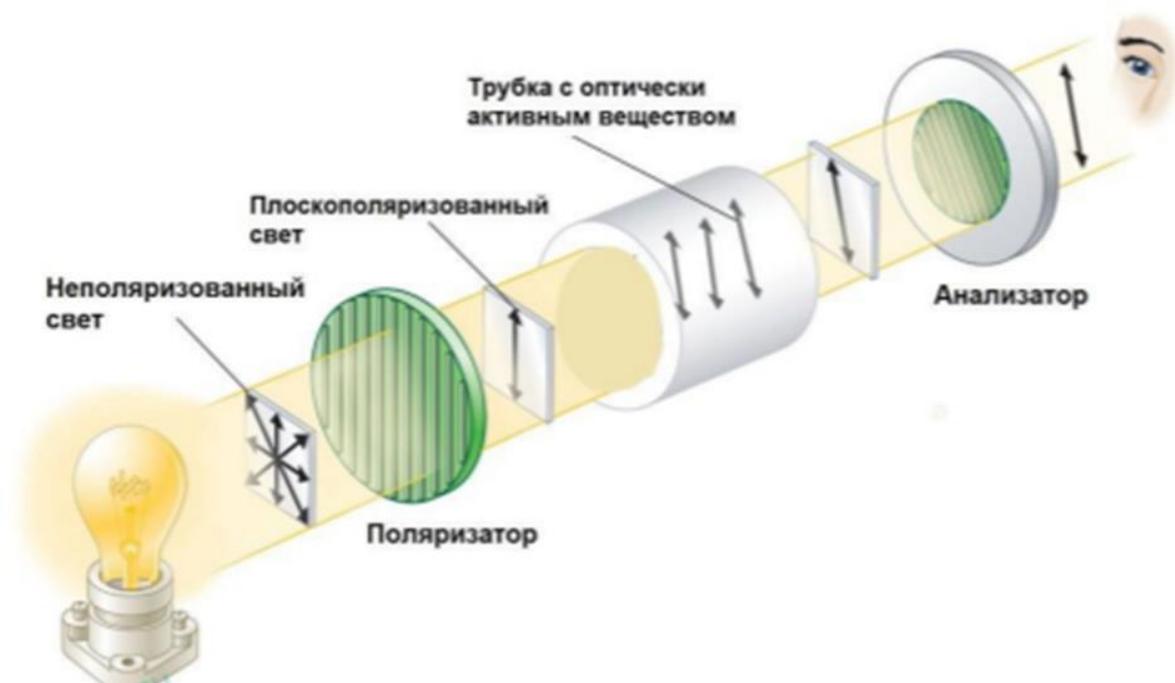


Рис.10. Прохождение плоскополяризованного света через раствор энантиомера (оптически активного вещества).

## Определение относительной конфигурации

Русский химик Розанов М.А. (1906 г.) предложил использовать в качестве **конфигурационного стандарта** глицеральдегид. Его правовращающему (+) и левовращающему (-) энантиомерам были **произвольно** присвоены названия – D и L-глицеральдегида. (В дальнейшем, с помощью рентгеноструктурного анализа было доказано, что в случае глицеральдегида это действительно так):



К **D-ряду** было предложено относить все соединения с аналогичной по отношению к D-глицеральдегиду конфигурацией центра хиральности. Для определения такой **относительной конфигурации** требуется:

- 1) четным числом перестановок в проекции Фишера переместить карбонильную функциональную группу вверх;
- 2) водород и младшую функциональную группу разместить по горизонтали;
- 3) сравнить полученную проекцию Фишера с "ключём" - D- или L-глицеральдегидом.

## Определение абсолютной конфигурации

В дальнейшем оказалось, что (+) знак вращения плоскополяризованного света не всегда совпадает с D-конфигурацией. Возникла необходимость

выражения не относительных, а **абсолютных конфигураций**. Наиболее применимым оказалась система, разработанная в 1951 г. **Р. Каном, К. Ингольдом и В. Прелогом**.

**Система Кана-Ингольда-Прелога (R, S-система)** основана на определении старшинства заместителей вокруг хирального центра согласно "**правилу старшинства**":

1) **Атом с большим атомным номером** (номер элемента Д.И. Менделеева) **считается более старшим**. Например:

|               |     |   |    |   |    |   |    |   |    |
|---------------|-----|---|----|---|----|---|----|---|----|
| заместители   | -Cl | > | -F | > | -O | > | -C | > | -H |
| атомный номер | 17  |   | 9  |   | 8  |   | 6  |   | 1  |

2) **Если с хиральным центром связаны одинаковые атомы**, старшинство заместителей определяется атомами **второго слоя**. Например:

|                                       |                   |   |                    |   |                     |   |                  |
|---------------------------------------|-------------------|---|--------------------|---|---------------------|---|------------------|
| заместители                           | -CCl <sub>3</sub> | > | -CHCl <sub>2</sub> | > | -CH <sub>2</sub> Cl | > | -CH <sub>3</sub> |
| сумма атомных номеров<br>второго слоя | 17 · 3            |   | 17 · 2 + 1         |   | 17 + 2              |   | 3                |

3) Номера атомов, связанных двойной связью, **удваиваются**, тройной - **утраиваются**.

**После определения старшинства заместителей необходимо:**

1) Обозначить в проекции Фишера заместители в **порядке убывания** их старшинства: самому старшему заместителю присваивается первый номер, самому младшему - четвертый.

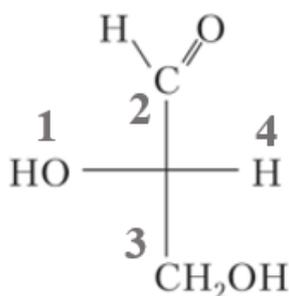
2) Путем четного числа перестановок переместить **самый младший** заместитель **вниз**.

3) Обойти три первых заместителя в порядке убывания их старшинства. Если обход происходит по часовой стрелке, конфигурацию обозначают буквой **R**, против часовой стрелки- буквой **S**.



**Задача.** Определить абсолютную конфигурацию L-глицеральдегида.

**Решение:** 1. Рисуем проекцию Фишера для L-глицеральдегида:

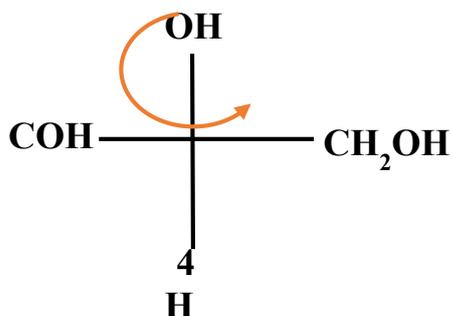


2. Определяем старшинство заместителей по правилу Кана-Ингольда-Прелога:

3. Путем четного числа перестановок перемещаем водород вниз;

Обходим заместители в порядке убывания их

(-)L-глицериновый альдегид старшинства и определяем, что L-глицеральдегид обладает **S**-конфигурацией.

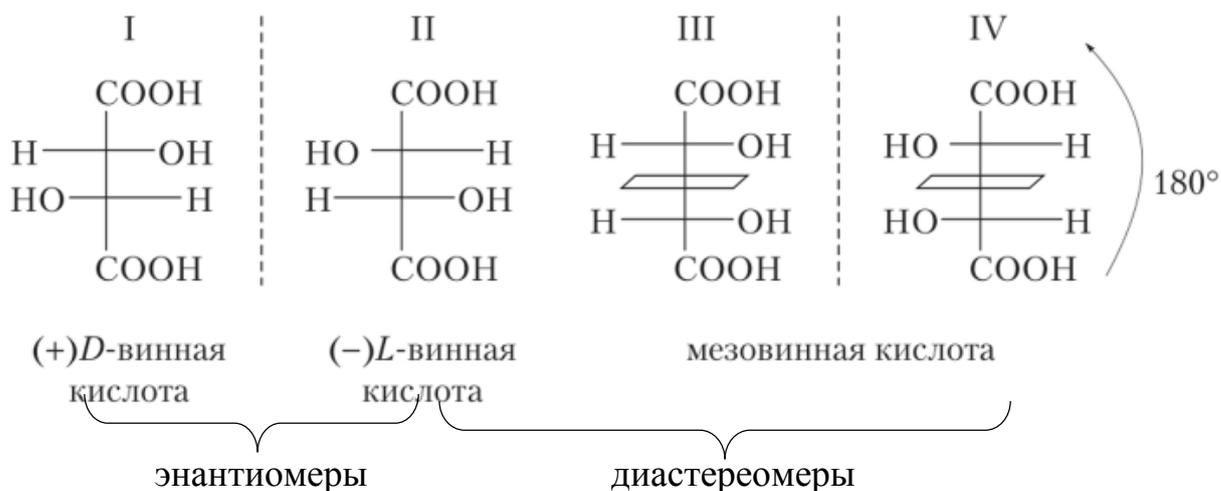


## 2. ДИАСТЕРЕОМЕРИЯ

**Диастереомерия возникает при наличии любой комбинации пространственных изомеров, которые не являются оптическими антиподами.**

Различают б- и π-диастереомеры.

1) **б-Диастереомерия** характерна для молекул с несколькими хиральными центрами. Например, для винной кислоты можно написать три различных проекционных формулы:

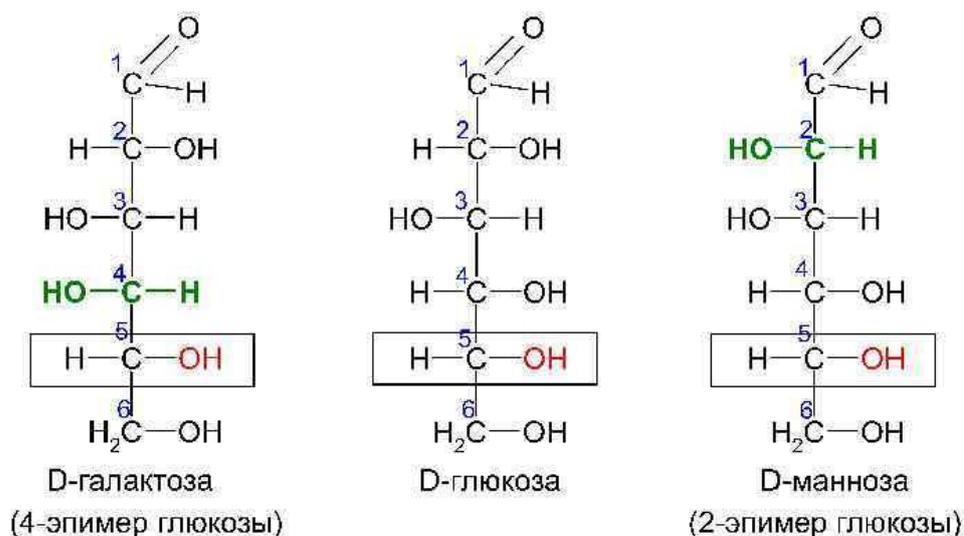


В то время как D- и L-винные кислоты являются парой оптических антиподов, мезо-винная кислота отличается от них только по одному хиральному центру.

**б-диастереомеры отличаются друг от друга конфигурацией части имеющих в них элементов хиральности.**

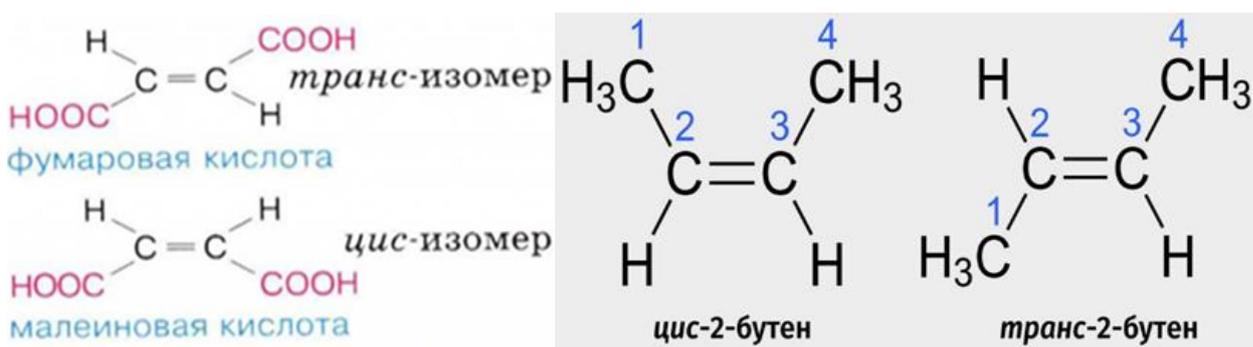
Для некоторых типов диастереомеров введены специальные обозначения, например, приставка **мезо-** означает, что асимметрические атомы связаны с одинаковыми заместителями в отличие от остальных б-диастереомеров, мезо-формы оптически неактивны из-за внутримолекулярной компенсации вкладов во вращении плоскости поляризации света двух одинаковых асимметрических центров противоположной конфигурации.

**Эпимеры** —  $\sigma$ -диастереомеры, отличающиеся расположением заместителей только у одного из нескольких \*С.



2)  **$\pi$ -Диастереомерия (геометрическая изомерия)** связана с различным пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи или цикла.

Например, существует две различных конфигурации для одной и той же последовательности атомов в молекуле бутен-2, а именно:

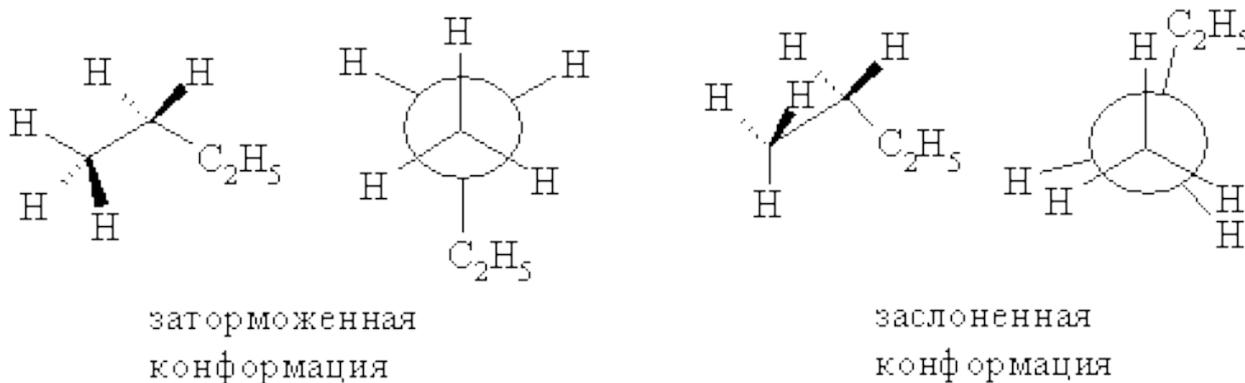


### III. КОНФОРМАЦИЯ

**Конформация молекулы - это различные пространственные формы молекулы, возникающие при изменении относительной ориентации отдельных ее частей в результате вращения атомов или групп атомов вокруг простых связей.**

Существования различных конформеров иногда называют **конформационной** или **поворотной** изомерией.

Так, если двухмерное изображение этана попытаться представить в пространстве, то, воспользовавшись **проекционными формулами Ньюмена**, можно получить **заторможенную** и **заслоненную** конформации:



Более высокая энергия заслоненной конформации объясняется пространственным взаимодействием противостоящих атомов – **торсионным напряжением**.

Барьер вращения, разделяющий две формы этана, составляет всего 3 ккал/моль. Поскольку при комнатной температуре энергия столкновения молекул достигает 20 ккал/моль, то барьер в 3 ккал/моль легко преодолевается, и вращение вокруг простой С-С связи рассматривается как свободное.

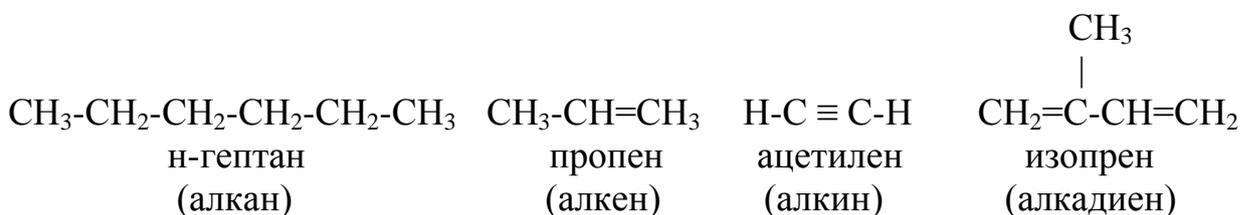
Любой переход между двумя конформациями называется **конформационным переходом**.

## КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

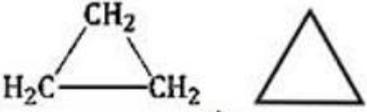
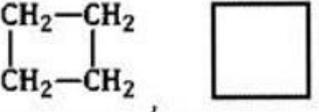
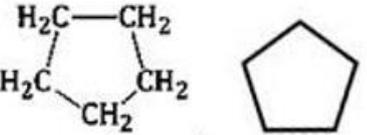
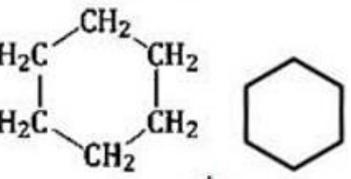
Около 10 млн. орг. соединений классифицируют с учетом строения **углеродной цепи** (углеродного скелета) и присутствующих в молекуле функциональных групп.

Ациклические соединения - соединения с **открытой** (незамкнутой) углеродной цепью.

Их простейшими представителями являются алифатические углеводороды - органические соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода. Могут быть насыщенными (алканы) или ненасыщенными (алкены, алкины, алкадиены):



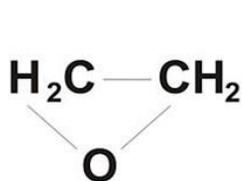
Углеродная цепь может быть **неразветвленной** (напр., н-гептан) и разветвленной (например, в изопрене).

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| циклопропан $\text{C}_3\text{H}_6$    |  |
| циклобутан $\text{C}_4\text{H}_8$     |  |
| циклопентан $\text{C}_5\text{H}_{10}$ |  |
| циклогексан $\text{C}_6\text{H}_{12}$ |  |

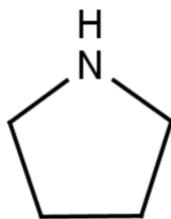
Циклические соединения - соединения с замкнутой цепью. Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода и делятся на алифатические циклические (алициклические) и ароматические соединения (арены).

Примеры алициклов

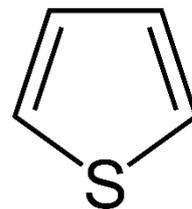
Гетероциклические соединения содержат в цикле кроме атомов углерода один или несколько атомов других элементов – гетероатомов (от греческого heteros - другой). Например:



этиленоксид



пирролидин



тиофен

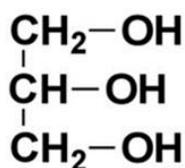
В зависимости от природы функциональных групп производные углеводов делят на классы.

**Функциональная группа** – атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и ответственные за его химические свойства.

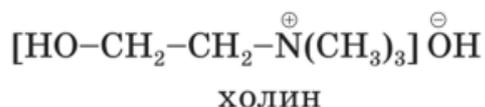
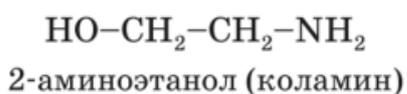
Соединения с одной функциональной группой **называют монофункциональными** (например, этанол), с несколькими одинаковыми функциональными группами - **полифункциональными** (например, глицерин), с несколькими разными функциональными группами - **гетерофункциональными** (например, коламин, холин):



этанол



глицерин



| Функциональная группа | Строение          | Семейство     |
|-----------------------|-------------------|---------------|
| Гидроксильная         | $R_1-O-H$         | Спирты        |
| Альдегидная           | $R_1-C(=O)-H$     | Альдегиды     |
| Карбонильная          | $R_1-C(=O)-R_2$   | Кетоны        |
| Карбоксильная         | $R_1-C(=O)-OH$    | Кислоты       |
| Аминогруппа           | $R_1-NH_2$        | Амины         |
| Амидогруппа           | $R_1-C(=O)-NH_2$  | Амиды         |
| Сульфгидрильная       | $R_1-S-H$         | Тиолы         |
| Сложно-эфирная        | $R_1-C(=O)-O-R_2$ | Сложные эфиры |
| Эфирная               | $R_1-O-R_2$       | Простые эфиры |

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переходы осуществляются в основном превращениями функциональных групп без изменения углеродного скелета.

Соединений каждого класса составляют гомологический ряд. **Гомологический ряд** - последовательность органических соединений с одинаковыми функциональными группами и однотипным строением, каждый последующий член которой отличается от предыдущего на постоянную структурную единицу (гомологическую разность). Например:

Гомологический ряд алканов - метан  $\text{CH}_4$ , этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ , пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$  и т.д.  
Гомологическая разность -  $\text{CH}_2$ .

**Генетический ряд** - последовательность орг. соединений с одинаковым числом атомов углерода, но разными функциональными группами. Например:  
Этан  $\rightarrow$  хлорэтан  $\rightarrow$  этанол  $\rightarrow$  этаналь (ацетальдегид)  $\rightarrow$  этановая кислота (уксусная кислота)

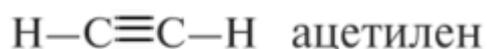
## НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Номенклатура - система правил, позволяющая дать однозначное название каждому индивидуальному соединению.



В начале развития орг. химии, соединения получали случайные названия, связанные, как правило, с источником получения этого вещества. Например: мочевина, лимонная кислота, муравьиная кислота и т.д. Эти названия составляют **тривиальную** (от лат. *trivialis* - обыкновенный) или историческую номенклатуру и не отражают химического строения соединения.

С увеличением числа известных органических соединений возникла острая потребность в новой номенклатуре, которая учитывала бы структуру соединения. Так возникла **рациональная номенклатура** (от лат. *ratio* - разум). В ней все гомологи рассматривались как производные наиболее простого представителя данного класса. Например:



Для некоторых соединений эту номенклатуру используют и сейчас. Однако, более удобной и универсальной оказалась **Женевская номенклатура** (принята в 1892 г. в Женеве). В дальнейшем она несколько раз уточнялась и в результате последней коррекции в 1979 г. стала именоваться **систематической номенклатурой ИЮПАК** (по первым буквам англ. названия Международного союза теоретической и прикладной химии – IUPAC).

В ее основе лежат **два принципа**:

- 1) **Принцип замещения.** В основу названия кладется углеродная цепь молекулы, содержащая максимальное число функциональных групп и атомов углерода (**родоначальная структура**).
- 2) **Принцип радикалов и функциональных групп.** Все, что не попадает в основную углеродную цепь относится либо к радикалу, либо к функциональной группе.

Название соединения строят как сложное слово по алгоритму:

- 1) Определяют **корень названия** по родоначальной структуре (главная углеродная цепь ациклической молекулы или цикл).
- 2) Определяют **старшую функциональную группу**.
- 3) Атомы углерода родоначальной структуры **нумеруются** с того конца, к которому ближе расположена старшая функциональная группа. Эти номера называются **локантами**.
- 4) Обозначают **суффиксом** степень **ненасыщенности**: **-ан** (для насыщенного углеродного скелета), **-ен** (при наличии двойной связи) и **-ин** (при наличии тройной связи) и **главную функциональную группу**.
- 5) Остальные функции и заместители называются в префиксе **в алфавитном порядке** (умножающие приставки на этот порядок не влияют).

В ИЮПАК принят следующий порядок старшинства функциональных групп:

| Функциональная группа  | Приставка                       | Суффикс                                    |                      |
|--|---------------------------------|--|----------------------|
| <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">           Падение старшинства         </div> | - (C)OOH*                       | -  | - овая кислота       |
|  | - COOH                          | карбокси-                                  | - карбоновая кислота |
|  | - SO <sub>3</sub> H             | Сульфо-                                    | - сульфо кислота     |
|  | - (C)H=O*                       | Оксо-                                      | - аль                |
|  | - CH=O                          | Формил-                                    | - карбальдегид       |
|  | >C=O                            | Оксо-                                      | - он                 |
|  | - OH                            | Гидрокси-                                  | - ол                 |
|  | - SH                            | Мерканто-                                  | - тиол               |
|  | - NH <sub>2</sub>               | Амино-                                     | - амин               |
|  | - NO <sub>2</sub>               | Нитро-                                     | -                    |
|  | - OR                            | Алкокси-                                   | -                    |
|  | - F, - Cl, - Br, - I<br>(- Hal) | Фтор-, хлор-,<br>бром-, йод-<br>(галоген-) | -                    |

\* - Атом углерода в скобках входит в состав главной углеродной цепи.

В названии органического соединения в качестве заместителей чаще всего фигурируют следующие радикалы:

#### Предельные углеводородные

|            |  |
|------------|--|
| Метил      | - CH <sub>3</sub>  |
| Этил       | - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>  |
| Пропил     | - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>  |
| Изопропил  | $  \begin{array}{c}  \text{C H}_3 \\    \\  \text{- H C} \\    \\  \text{C H}_3  \end{array}  $            |
| Бутил      | - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>                                    |
| Изобутил   | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{- CH}_2 \text{- HC} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $ |
| Втор-бутил | $  \begin{array}{c}    \\  \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3  \end{array}  $            |
| Трет-бутил | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{- C}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $    |
| Изоамил    | $  \begin{array}{c}  \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $         |

#### Непредельные углеводородные радикалы

|        |  |
|--------|--|
| Винил  | - CH = CH <sub>2</sub>                   |
| Этинил | - C ≡ CH                                 |
| Аллил  | - CH <sub>2</sub> - CH = CH <sub>2</sub> |

#### Кислородсодержащие углеводородные

|                 |  |
|-----------------|--|
| Формил          | $  \begin{array}{c}    \\  \text{CH}=\text{O}  \end{array}  $                                      |
| Ацетил          | $  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{- C} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $          |
| Карбоксил       | $  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{- C} \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $            |
| Метоксикарбонил | $  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{- C} \\    \\  \text{O}-\text{CH}_3  \end{array}  $ |

Углеводородные радикалы алифатического ряда имеют общее название **алкилы (R)**, ароматического ряда - **арилы (Ar)**.

Общее название соединения составляется по схеме:

| Префиксы   | Название род. структуры |  | Суффикс                       |
|--|-------------------------|--|-------------------------------|
|  | корень                  | суффикс                                |                               |
| Все заместители в едином алфавитном порядке, кроме старшей функциональной группы | Главная цепь или цикл   | Степень ненасыщенности: -ан, -ен, -ин. | Старшая функциональная группа |

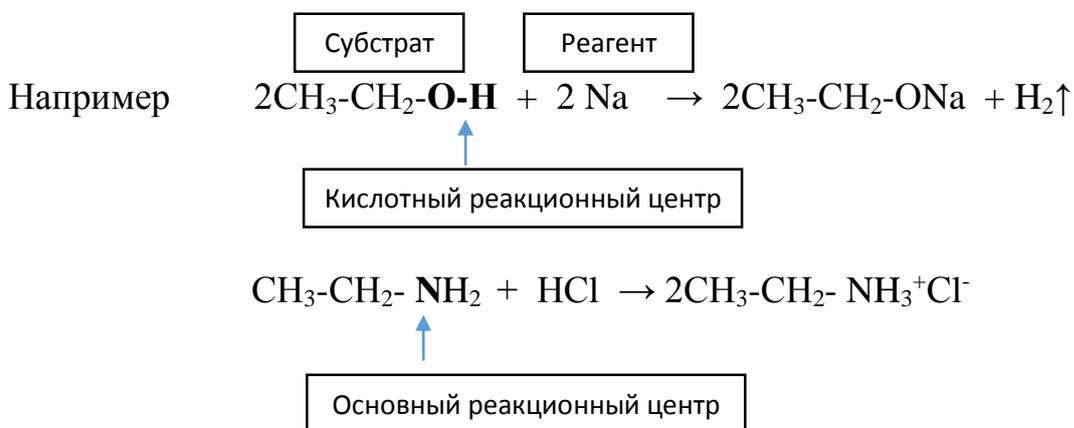
## КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

В химической реакции проявляется та или иная реакционная способность вещества. Эта способность рассматривается не сама по себе, а по отношению к партнеру по реакции. При этом органическое вещество называют **субстратом**, а действующее на него соединение - **реагентом**.

**Субстрат** отличается от реагента тем, что именно в нем содержится "ключевой" атом углерода, вокруг которого происходит разрыв старых и образование новых связей.

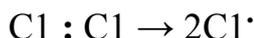
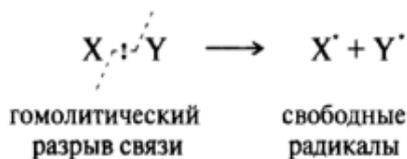
В ходе хим. превращения обычно участвует не вся молекула субстрата, а только ее часть.

**Реакционный центр** – атом или группа атомов молекулы субстрата, непосредственно участвующая в данной химической реакции.

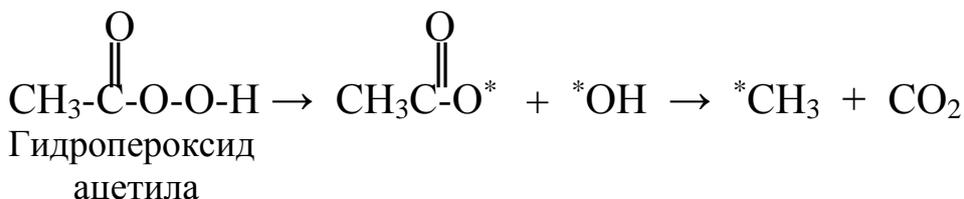


Реагенты, атакующие реакционный центр, могут быть трех видов; радикальные, электрофильные и нуклеофильные.

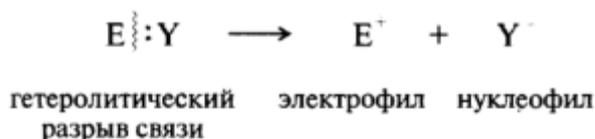
**Радикальные реагенты** или **свободные радикалы** (от лат. radix - корень) - свободные атомы или частицы с неспаренным (неподеленным) валентным электроном. Образуются в результате **гомолитического** разрыва ковалентной связи (гомолиза):



Наличие неспаренного электрона придает свободным радикалам специфические свойства: высокую химическую активность, парамагнетизм и т.д. Чаще всего свободные радикалы получают термическим разложением пероксидов, гидропероксидов, диазо- и азосоединений:



**Гетеролитический** разрыв связи (гетеролиз) приводит к образованию заряженных частиц - электрофилов и нуклеофилов:



**Электрофильные реагенты** или электрофилы (E) - частицы с дефицитом электронной плотности. Могут встречаться как в виде катионов, так и в форме электронейтральной частицы. Например:

- а) катионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{R}_3\text{C}^+$
- б) электронейтральные частицы  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

**Нуклеофильные реагенты** или нуклеофилы (Nu) – частицы, несущие отрицательный заряд или неподеленную пару электронов (НЭП). Например:

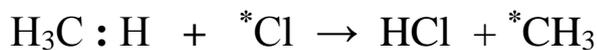
- а) анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CN}^-$
- б) вещества с НЭП  $\text{H}_2\text{O} :$ ,  $:\text{NH}_3$

Органические реакции классифицируют несколькими способами:

**1. По характеру разрыва связей в субстрате**

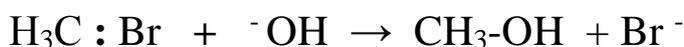
1) **Радикальные (гомолитические) реакции** (символ R от англ. radical - радикал) – реакции, идущие с гомолитическим разрывом связи в субстрате.

Например:



субстрат      реагент

2) **Ионные (гетеролитические) реакции** - реакции, сопровождающиеся гетеролизом связи в субстрате. Например:



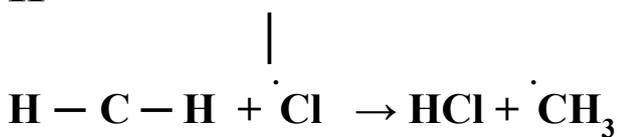
субстрат      реагент

**2. В соответствии с конечным результатом.** По этому признаку органические реакции делят на четыре основных типа.

1) **Реакция замещения** (символ S от англ, substitution - замещение). Реакции замещения бывают **радикальные** (S<sub>R</sub>), **нуклеофильные** (S<sub>N</sub>) и **электрофильные** (S<sub>E</sub>) в зависимости от природы реагента. Например:



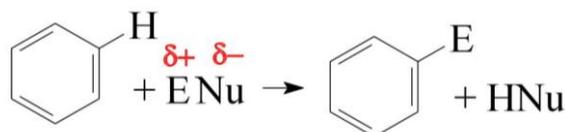
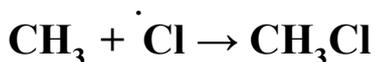
H



S<sub>R</sub>

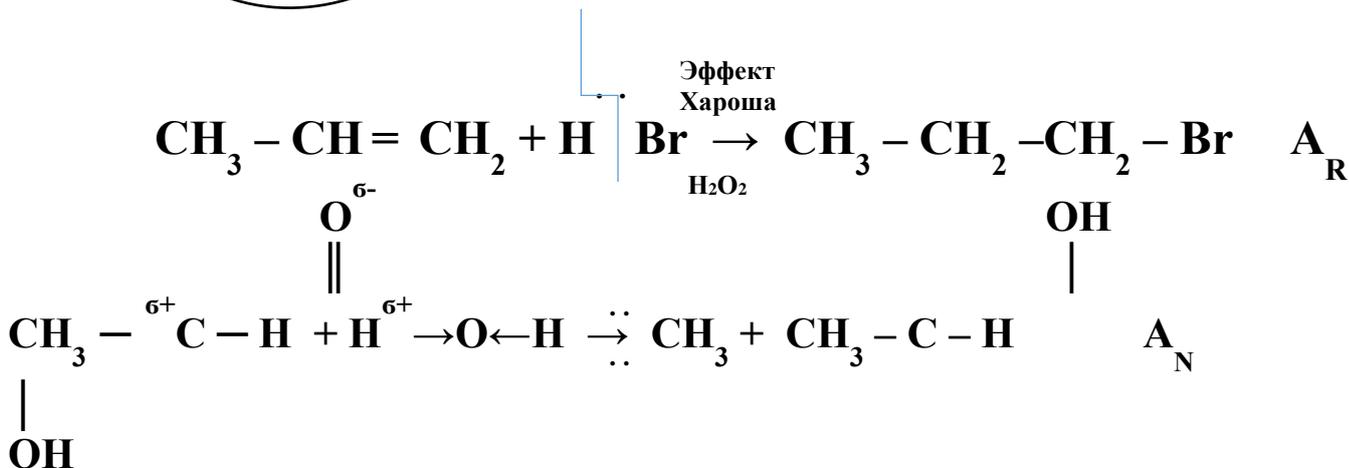
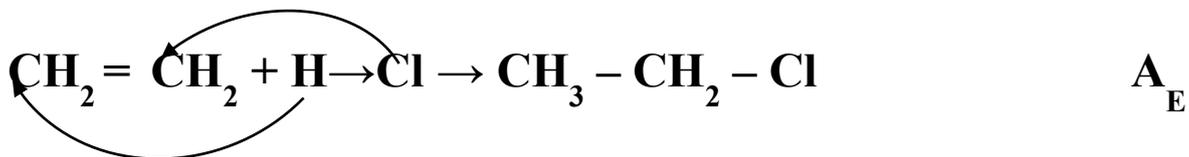
|

H

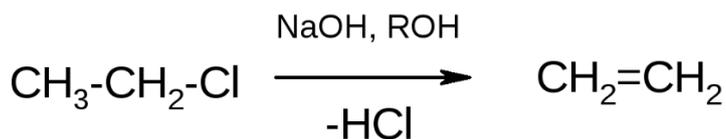


S<sub>E</sub>

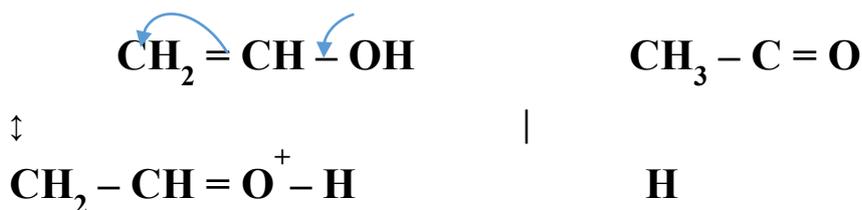
3) **Реакции присоединения** (символ A от англ, addition - присоединение) также подразделяются на **электрофильные** (A<sub>E</sub>) и **нуклеофильные** (A<sub>N</sub>):



4) **Реакции отщепления** (элиминирования) (символ **E** от англ, elimination - отщепление) - процесс обратный присоединению. Например:



5) **Реакции перегруппировки**, в ходе которых происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп от одного участка молекулы к другому. Например:



### 3. По числу частиц, определяющих скорость реакции.

По этому признаку органические реакции можно разделить на **мономолекулярные** (диссоциативные) и **бимолекулярные** (ассоциативные).

Примерами первых являются реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения (**Sn1**), примерами вторых - бимолекулярного нуклеофильного замещения (**Sn2**). Последняя цифра в символе обозначает молекулярность.

## МОДУЛЬ 1

### Строение органических соединений

1. Предмет и периоды развития органической химии.
2. Электронные представления в органической химии.
3. Квантомеханическое описание ковалентной связи. Методы ВС и МО.
4. Типы ковалентной связи в органической химии.
5. Свойства и основные характеристики ковалентных связей.
6. Гибридизация атомных орбиталей.
7. Концепция электронных смещений. Индуктивный эффект.
8. Концепция электронных смещений. Мезомерный эффект и сопряжение.
9. Конституция органических соединений. Структурная изомерия и ее виды.
10. Конфигурация органических соединений. Правила определения относительной и абсолютной конфигурации.
11. Stereoisomerism: enantiomerism, methods of separation of racemates.
12. Stereoisomerism: diastereomerism and its types.
13. Classification of organic compounds.
14. Nomenclature of organic compounds.
15. Classification of organic reactions and reagents.

### БЛОК-СХЕМЫ:

1. Гибридизация
2. Теория химического строения
3. Изомерия
4. ИЮПАК

## Задание 1

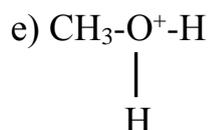
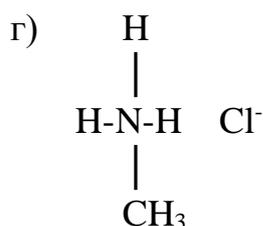
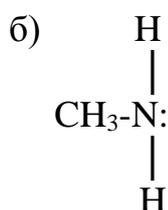
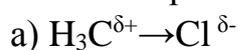
### Химическая связь

I. Подготовиться к ответам на следующие вопросы:

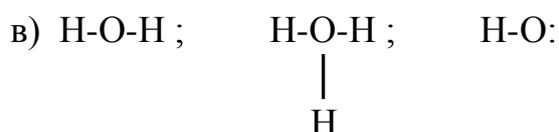
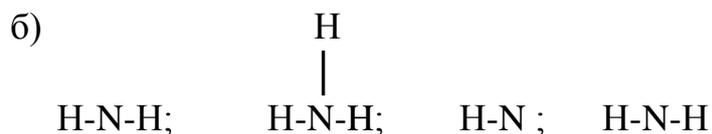
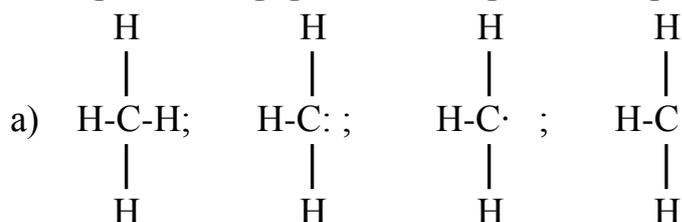
1. Предмет и периоды развития органической химии.
2. Электронные представления в органической химии.
3. Квантовомеханическое описание ковалентной связи. Методы ВС и МО.
4. Типы ковалентной связи в органической химии.
5. Свойства и основные характеристики ковалентных связей.
6. Гибридизация атомных орбиталей.

II. Выполнить письменно задания:

1. Охарактеризуйте типы химических связей в соединениях:



2. Определите формальные заряды центральных атомов:



3. Напишите структурные формулы соединений, указывая свободные пары электронов и формальные заряды:



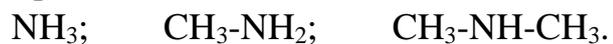




5. Исходя из анализа электронных смещений, определите самую сильную кислоту:



6. Определите самое сильное основание в серии:



### Задание 3 Изомерия

I. Подготовиться к ответам на следующие вопросы:

- изомер;
- структурный изомер;
- стереоизомер;
- диастереомер;
- цис-транс изомер;
- энантиомер;
- конформер;
- относительная конфигурация;
- абсолютная конфигурация;
- хиральный углерод;
- проекционная формула Фишера;
- рацемат;
- плоскополяризованный свет;
- удельное вращение.

II. Выполнить письменно задания:

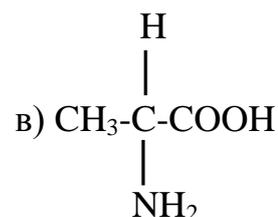
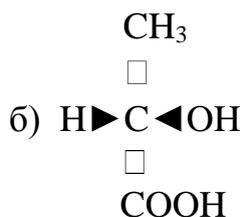
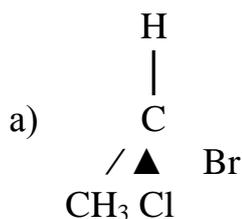
1. Укажите, какие из перечисленных алкенов имеют цис-транс изомерию:



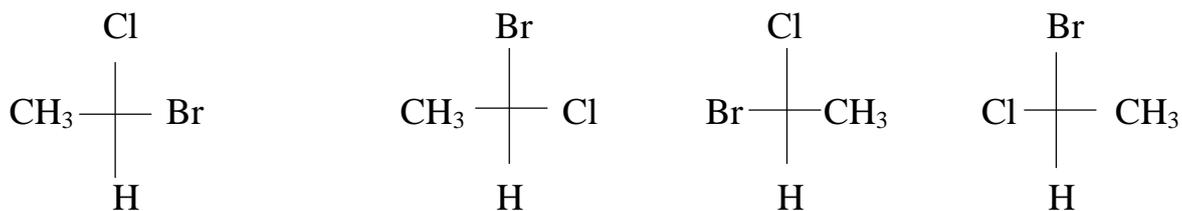
2. По каким из перечисленных свойств должны отличаться энантиомеры:

- а) растворимость в воде;
- б) токсичность;
- в) температура плавления;
- г) реакционная способность.

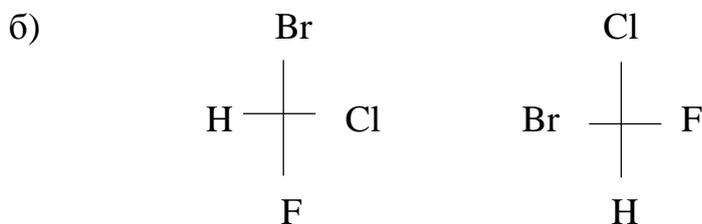
3. Нарисуйте проекции Фишера для соединений:



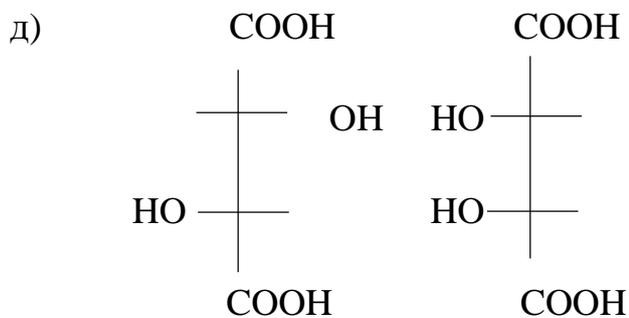
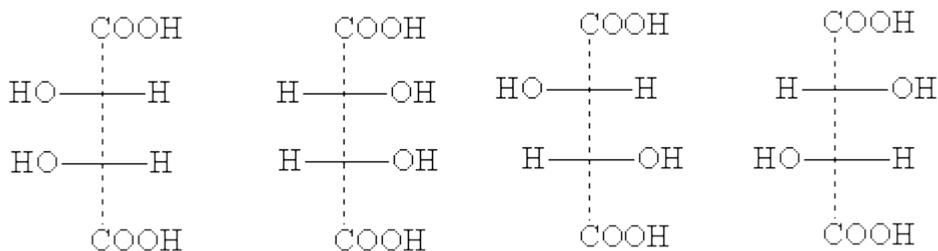
4. Сколько индивидуальных (разных) соединений изображают все приведенные ниже формулы Фишера:



5. Укажите, какой вид изомерии (если она есть) представляет каждая пара:



в) г)



## Задание 4

### Классификация и номенклатура органических соединений

#### I. Классификация органических соединений по наличию функциональных групп

*Название соединения формируется по схеме:*

| Префиксы  | Родоначальная структура |  | Окончание      |
|---|-------------------------|--|----------------|
|   | Корень                  | Суффикс  |                |
| Углеводородные радикалы и младшие характеристические группы в едином алфавитном порядке | Главная цепь или цикл   | Степень ненасыщенности<br><i>-ан, -ен, -ин</i> | Главная группа |

1. Назовите все соединения по ИЮПАК:



2. Найдите ошибки в названиях, напишите структуры и дайте тривиальное название по ИЮПАК:

а) метилбутан;

б) 4-бутилпентан;

в) 4-метилпентан;

г) 2-изопропилгексан;

д) 4-метилбутадиен-1,3

3. Напишите структурные формулы соединений и дайте название по ИЮПАК:

а) изопентан;

в) неопентилхлорид;

б) вторбутилхлорид;

г) третбутилбромид.

4. Напишите структурные формулы соединений:

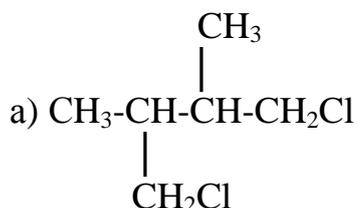
а) 2,2,5,5-тетраметилгексен-3;

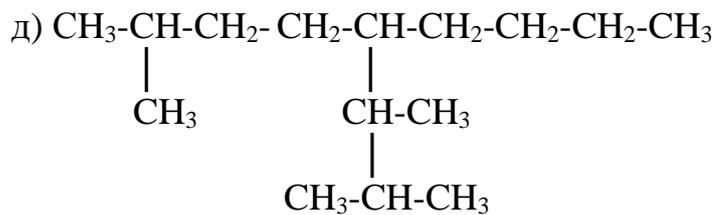
б) 2-метил-3,4-диэтил-3-гексен;

в) 2,4-диметил-3-этилпентан;

г) 2,3-диметил-бутадиен-1,3.

5. Дайте название по ИЮПАК:





1. Напишите структурные формулы и назовите по ИЮПАК:

а) винилхлорид;

б) аллилхлорид;

в) метилэтилизопропилметан;

г) триметилизопропилметан.

2. Назовите по рациональной номенклатуре:

а) 3,3,4-триметилгексан

б) 2-метил-4-третбутил-4-этилгептан

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия : учебник / Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. - 416 с.  
<https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970454152.html>
2. Биоорганическая химия : учебник / И.В. Романовский, В.В. Болтронеюк, Л.Г. Гидранович [и др.]. - Москва : ИНФРА-М, 2015. - 504 с.
3. Каминский, В. А. Органическая химия в 2 ч. Часть 1 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 287 с.