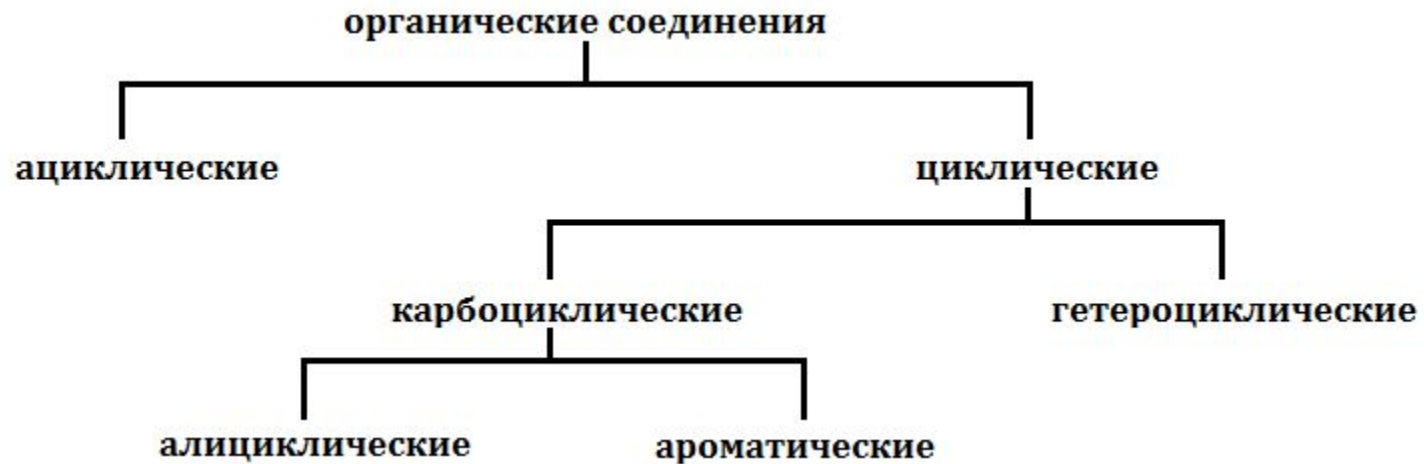


# Основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова

- атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности;
- 2) свойства вещества определяются не только качественным составом, но и его строением, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных;
- 3) строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.

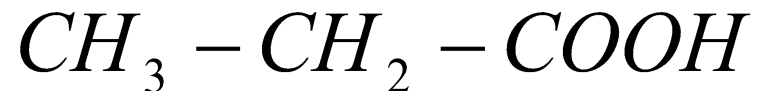
# Классификация органических соединений

*Классификация по строению углеродной цепи*



**Ациклические (алифатические)** – вещества с незамкнутой (открытой) цепью:

- ✓ предельные (насыщенные) – содержат только простые углерод-углеродные связи:



- ✓ непредельные (ненасыщенные) – имеют кратные (двойные или тройные) связи.

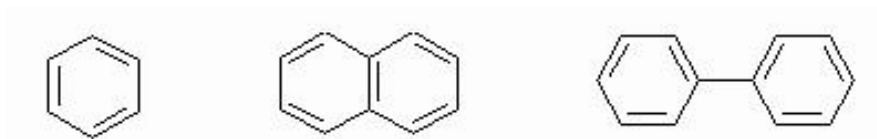


**Циклические** имеют в своей структуре замкнутые в цикл атомы.

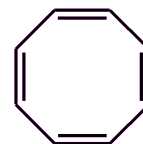
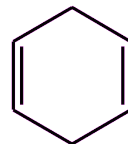
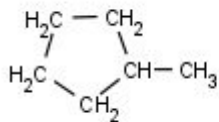
- ✓ карбоциклические содержат цикл, состоящий только из атомов углерода
- ✓ гетероциклические содержат цикл, включающий помимо атома углерода гетероатомы (O, N, S).

## Карбоциклические:

- ✓ ароматические - содержат один или несколько шестичленных ароматических циклов



- ✓ алициклические к которым относят все остальные карбоциклические соединения и насыщенные и ненасыщенные.

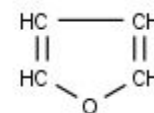
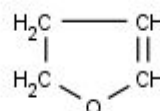
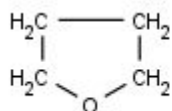


## Гетероциклические:

насыщенные

ненасыщенные

ароматические



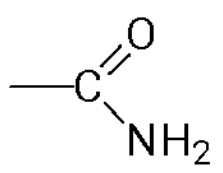
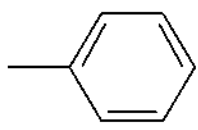
## Классификация по природе функциональной группы

**Функциональная группа** – это атом или группа атомов, наличие которых в молекуле придает ей характерные химические свойства. Наличие тех или иных функциональных групп определяет принадлежность соединения к определенному классу.

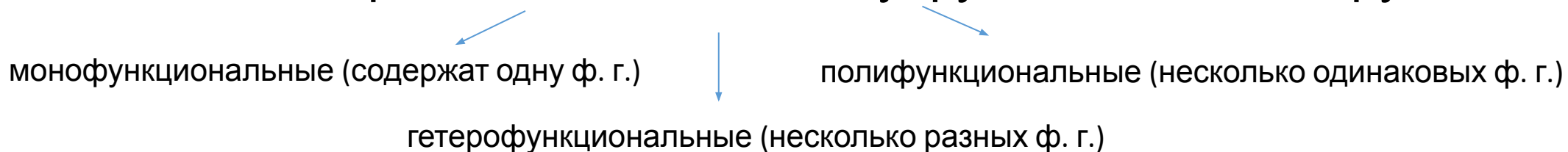
### Наиболее распространённые функциональные группы и классы органических соединений

Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Отдельные представители
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген-	Галогенпроизводные	CH <sub>3</sub> Cl – хлорметан C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br – бромбензол
-OH	Гидрокси-	Спирты	CH <sub>3</sub> OH – метанол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH – бензиловый спирт
		Фенолы	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH – фенол
-SH	Меркапто-	Меркаптаны	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH – этилмеркаптан, этантиол
-OR	Алкокси-	Простые эфиры	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O – диэтиловый эфир

$-\text{N}=\text{O}$	Нитрозо-	Нитрозосоединения	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O}$ – нитрозобензол
	Нитро-	Нитросоединения	$\text{CH}_3\text{NO}_2$ – нитрометан $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ – 2-нитропропан $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ – нитробензол
	Амино-	Амины	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – анилин $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ – бутиламин
	Формил-	Альдегиды	$\text{CH}_3\text{CHO}$ – ацетальдегид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ – акролеин $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ – бензальдегид
	Оксо- (кето-)	Кетоны	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ - ацетон
	Карбокси-	Карбоновые кислоты	$\text{HCOOH}$ – муравьиная кислота $\text{CH}_3\text{COOH}$ – уксусная кислота
	Алкокси- Карбонил-	Сложные эфиры	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ – метилацетат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ - этилбензоат

	Карбоилол	Амиды	HC(O)NH <sub>2</sub> – формаид CH <sub>3</sub> C(O)NH <sub>2</sub> - ацетамид
$—C\equiv N$	Циано-	Нитрилы	CH <sub>3</sub> -C≡N – ацетонитрил CH <sub>2</sub> =CH-C≡N - акрилонитрил
$—CH=CH_2$	Винил- Этенил-	Алкены	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> – этилен, этен CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub> – пропилен, пропен
$—C\equiv CH$	Этинил-	Алкины	HC≡CH – ацетилен, этин
	Фенил-	Ароматические углеводороды	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> – бензол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> - толуол

## Классификация по количеству функциональных групп



Соединения определенного класса объединяются в гомологические ряды в которых каждый последующий представитель отличается от предыдущего на группу  $—CH_2—$ , **называемую гомологической разностью.**

# Номенклатура органических соединений

**Тривиальная номенклатура** – это исторически сложившиеся названия, которые никак не отражают структуру соединения. Они появились в ранний период развития химии, но прочно укоренились и используются до сих пор, особо это касается природных и гетероциклических соединений.

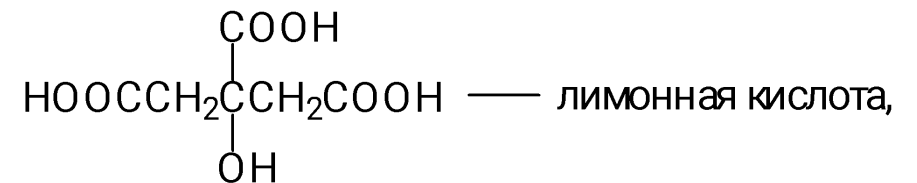
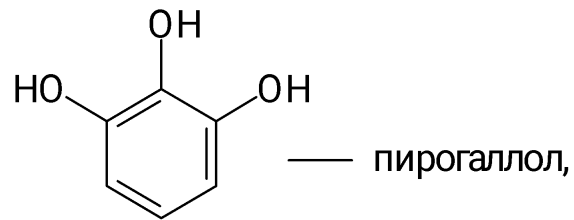
$\text{H}_2\text{NCONH}_2$  – мочевина

$\text{HCOOH}$  – муравьиная кислота

$\text{HOOC}\text{COOH}$  – щавелевая кислота

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  – молочная кислота

$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$  – яблочная кислота



$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  – глицерин

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  – этиленгликоль

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  – глицин





# Химическая связь

ковалентная:

- ✓ неполярная C–C в  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
- ✓ полярная

ионная:

- ✓ соли  $\text{RCOO}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{RO}^-\text{K}^+$ ,  $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$
- ✓ основаниях  $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ .

## Типы ковалентной связи:

- ✓  $\sigma$  (сигма)- ковалентная связь, образованная при перекрывании атомных орбиталей по прямой, соединяющей ядра двух связываемых атомов
- ✓  $\pi$  (пи)-связь, образованная при боковом перекрывании негибридизованных  $p$ -орбиталей по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов. Кратные связи являются сочетанием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей: двойная - одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -, тройная - одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей.

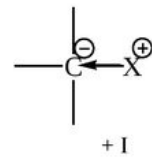
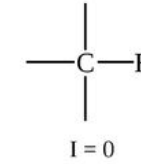
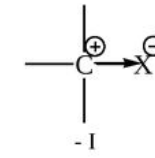
## Параметры ковалентной связи

Связь	Тип гибридизации атома углерода	Энергия, кДж/моль	Длина, нм
C–C	$sp^3$	348	0,154
C=C	$sp^2$	620	0,133
C≡C	$sp$	814	0,120
C–H	$sp^3$	414	0,110

# Взаимное влияние атомов в молекулах органических

## соединений

**Индуктивный эффект** – это эффект поляризующего влияния заместителя, проявляющийся в смещении электронной плотности вдоль  $\sigma$  –связей:



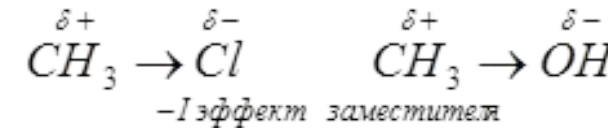
✓ **Положительный (+I)** заместитель отдает электронную плотность углеродной цепи атомов (донорный заместитель), его проявляют группы с низкой электроотрицательностью центрального атома:

- алкильные группы, причем чем длиннее, и чем разветвленнее радикал, тем больше его индуктивный эффект:
- отрицательно заряженные атомы или группы:  $O^-$ ,  $-COO^-$  и др.



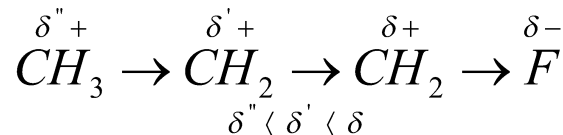
✓ **Отрицательный (-I)** заместитель оттягивает электроны на себя (акцепторный заместитель), атомы углерода в цепи оказываются заряженными положительно, его проявляют атомы или группы с более высокой электроотрицательностью, чем атом C:

- галогены:  $F > Cl > Br > I$
- кислород, серу- и азотсодержащие группы:  $-OH > -OR > -NH_2 > -SH$
- группы с  $\delta^+$  на ключевом атоме :  $-SO_3H$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$



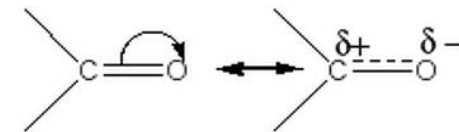
### *Характерные черты индуктивного эффекта*

- ✓ Индуктивный эффект передаётся по цепи атомов в одном направлении
- ✓ Индуктивный эффект быстро затухает по цепи



- ✓ Сила индуктивного эффекта зависит от природы заместителя. Для электроотрицательных заместителей I возрастает с ростом ЭО атома и увеличением их числа в молекуле. Алкильные радикалы вызывают слабый (+I)
- ✓ Индуктивные эффекты – аддитивны (могут суммироваться).

**Мезомерный эффект** это поляризующее влияние заместителя, обладающего р или π-электронами, в результате которого происходит перераспределение электронной плотности.



**Направление** мезомерного эффекта определяется по знаку дробного заряда, проявляющегося на заместителе, ответственном за данный эффект:

**-M:** =O, =S, -NO<sub>2</sub>, -C≡N, =NR

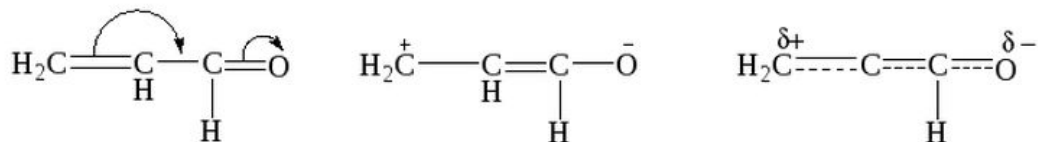
**+M:** :NR<sub>2</sub>, :OR, :SR, :Hal

### Виды мезомерного эффекта (сопряжения):

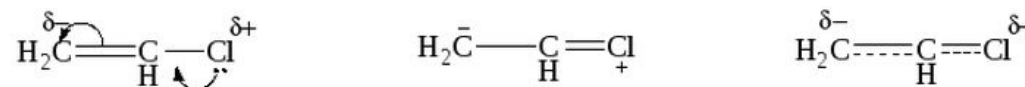
#### π,π-сопряжение

#### р,π-сопряжение

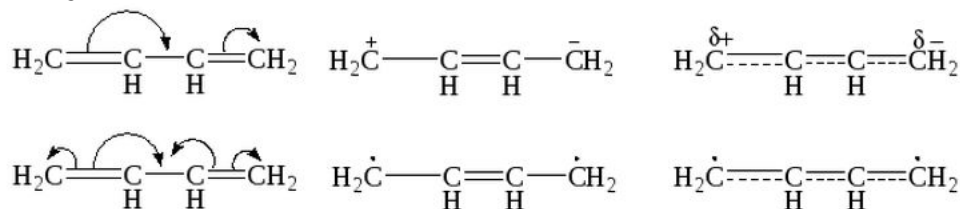
✓ Сопряжение полярной и неполярной ненасыщенных групп:



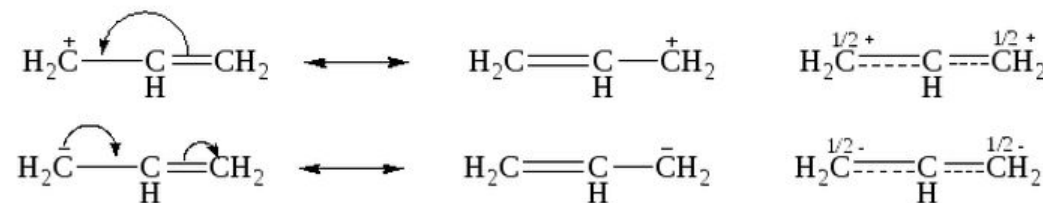
✓ Сопряжение неполярной НЭП и неполярной ненасыщенной группы:



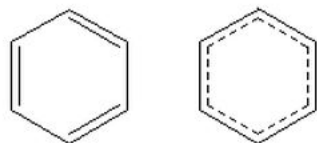
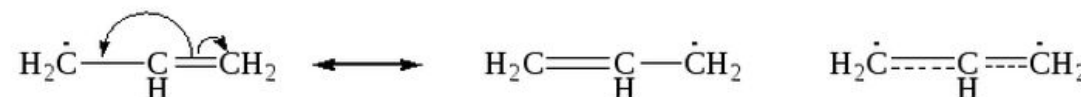
✓ Сопряжение неполярных ненасыщенных групп:



✓ Сопряжение карбокатионного или карбоанионного центра и кратной связи:



✓ Сопряжение радикального центра и кратной связи:



При одновременном проявлении индуктивного и мезомерного эффектов, последний (M) по абсолютной величине, как правило, больше и является решающим:



### Электронные эффекты в сопряжённых системах

Заместитель	Электронный эффект		Суммарное влияние заместителя
	Индуктивный (I)	Мезомерный (M)	
-CH <sub>3</sub> ; -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> и др.	+I	+M	электронодонорный
-NH <sub>2</sub> ; -NHR; -NR <sub>2</sub> ; -OH; -OR	-I	+M	+M  >>  -I  - электронодонорный
-Cl:; -Br:; -I:	-I	+M	-I  >  +M  - электроноакцепторный
 и др.	-I	-M	электроноакцепторный
O <sup>-</sup> ; C <sup>-</sup> ; S <sup>-</sup> ; COO <sup>-</sup>	+I	+M	электронодонорный

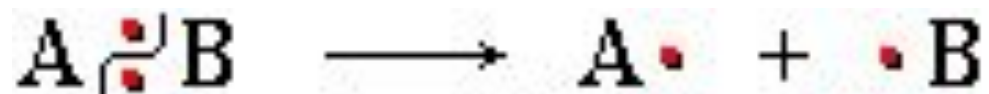
## Классификация органических реакций

В зависимости от способа разрыва ковалентной связи в реагирующей молекуле

- ✓ ионные:
  - нуклеофильные
  - электрофильные

Разрыв ковалентной связи:

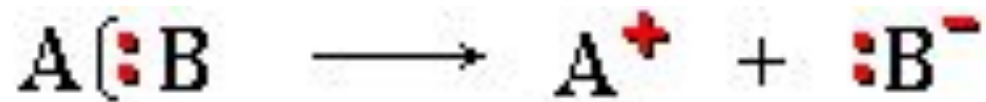
- ✓ Гомолитический – каждый атом получает по одному электрону из общей пары (образуются свободные радикалы):



**Радикалы** – частицы с нечётным числом электронов (наличием неспаренного электрона):  $H\cdot$ ,  $H_3C\cdot$ ,  $CH_3-CH_2\cdot$ .

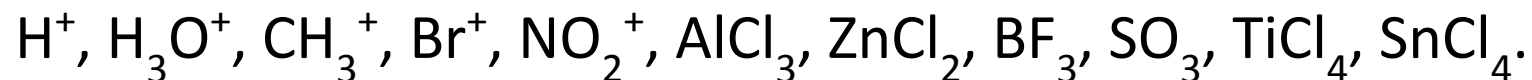
Очень реакционноспособны и атакуют молекулы с высокой электронной плотностью. Основой их реакционной способности является тенденция к спариванию электрона, возникает новая электронная пара и, как правило,

- ✓ Гетеролитический (ионный) – общая электронная пара остается у одного атома:

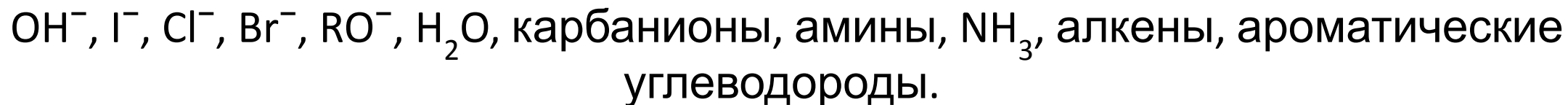


В результате образуются разноименно заряженные ионы.

**Электрофилы** – частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем уровне или центры с пониженной электронной плотностью:



**Нуклеофилы** – это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподделенную электронную пару на внешнем уровне или содержащие центры с повышенной электронной плотностью:



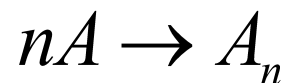
## Классификация по типу

### реакции:

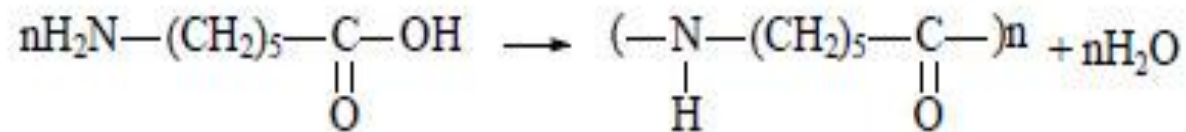
**Присоединения (А)** включает разрыв связей в молекулах и присоединение по месту разрыва других молекул или частиц:  $AB + C \rightarrow AD$



**Полимеризация** – реакции образования высокомолекулярных соединений (полимеров) из низкомолекулярных (мономеров):

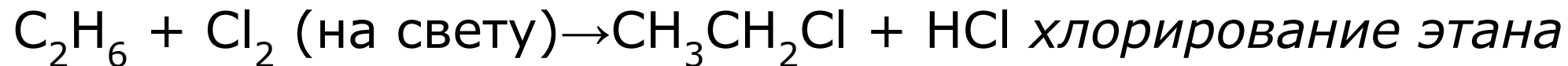
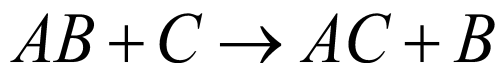


**Поликонденсации** – реакции образования полимеров, в результате которых выделяются низкомолекулярные вещества ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ )

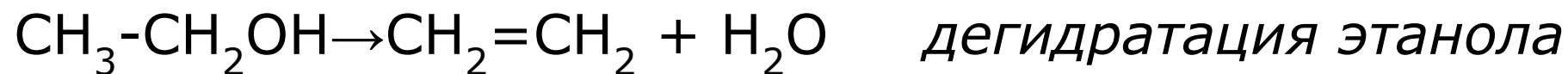




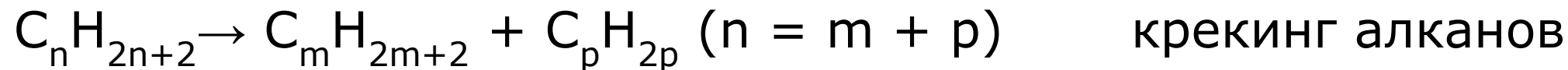
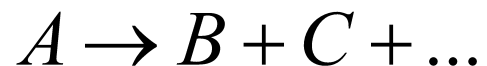
**Замещения (S)** один или несколько атомов или групп атомов в молекуле замещаются на один или несколько иных атомов или групп атомов:



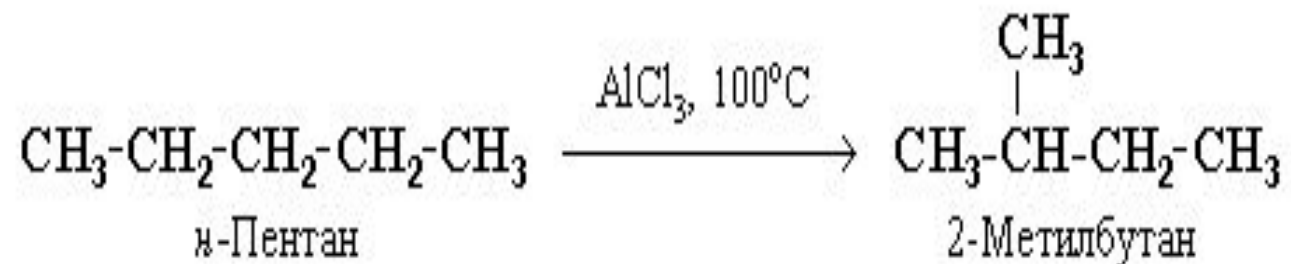
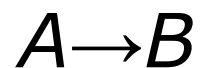
**Элиминирования (отщепления) (E)** происходит отрыв атомов или групп атомов от молекулы исходного вещества при сохранении ее углеродного скелета



**Разложения** – в результате реакции из молекулы сложного органического вещества образуется несколько менее сложных или простых веществ:



**Перегруппировки** сопровождаются изменением порядка связывания в молекуле. В частном случае перегруппировок (таутомерия, изомерия) брутто-формула и углеродный скелет не меняются:





**Изомерия** – явление существования соединений одинаковых по качественному и количественному составу, но различающихся порядком связывания атомов в молекуле или расположением их пространстве, а вследствие этого имеющих различные физические и химические свойства.

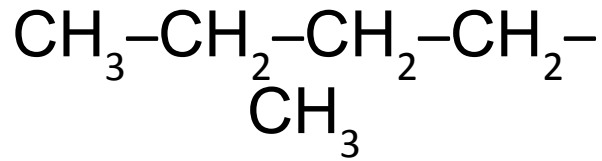


# Структурная

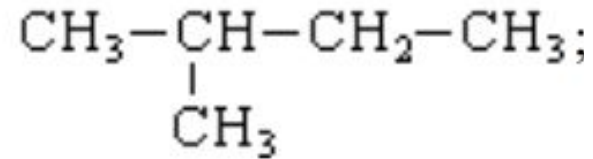
## ИЗОМЕРИЯ

Изомеры различаются последовательностью связывания атомов в молекуле.

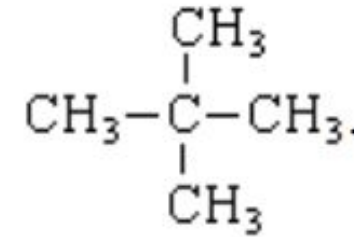
- ✓ *Изомерия цепи* обусловлена разным порядком связывания атомов углерода:



*n*-пентан

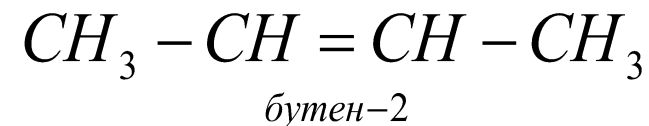
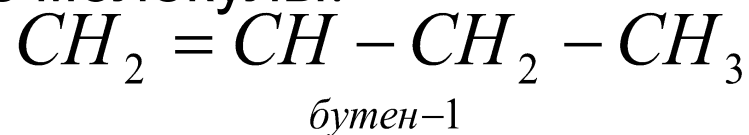


2-метилбутан

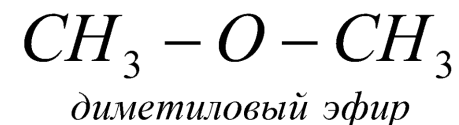


2,2-диметилпропан

- ✓ *Изомерия положения* обусловлена различным положением функциональных групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелете молекулы:



- ✓ *Изомерия функциональной группы* обусловлена различным строением функциональной группы:



# Пространственная

## изомерия

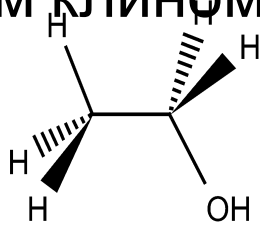
Стереизомеры имеют одинаковый порядок соединения атомов, но различное их расположение в пространстве.

Конфигурация – относительное расположение атомов молекулы в пространстве.

Конформация – пространственное расположение атомов в молекуле, возникающее при вращении вокруг  $\sigma$ -связи.

### *Сtereохимические*

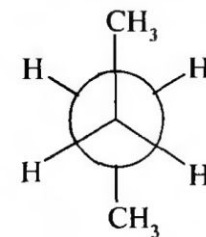
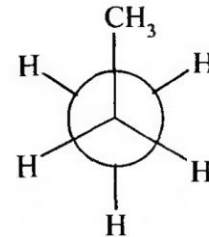
формулы: связи, расположенные в плоскости, рисуют обычной чертой, над плоскостью – жирным клином (чертой), а под плоскостью – штриховым клином (пунктирной чертой):



*этан*

### *Проекционные формулы Ньюмена:*

молекулу рассматривают вдоль связи С – С таким образом, чтобы атомы, образующие данную связь заслоняли друг друга. Ближний к наблюдателю атом изображают точкой, а дальний – окружностью:



*пропан*

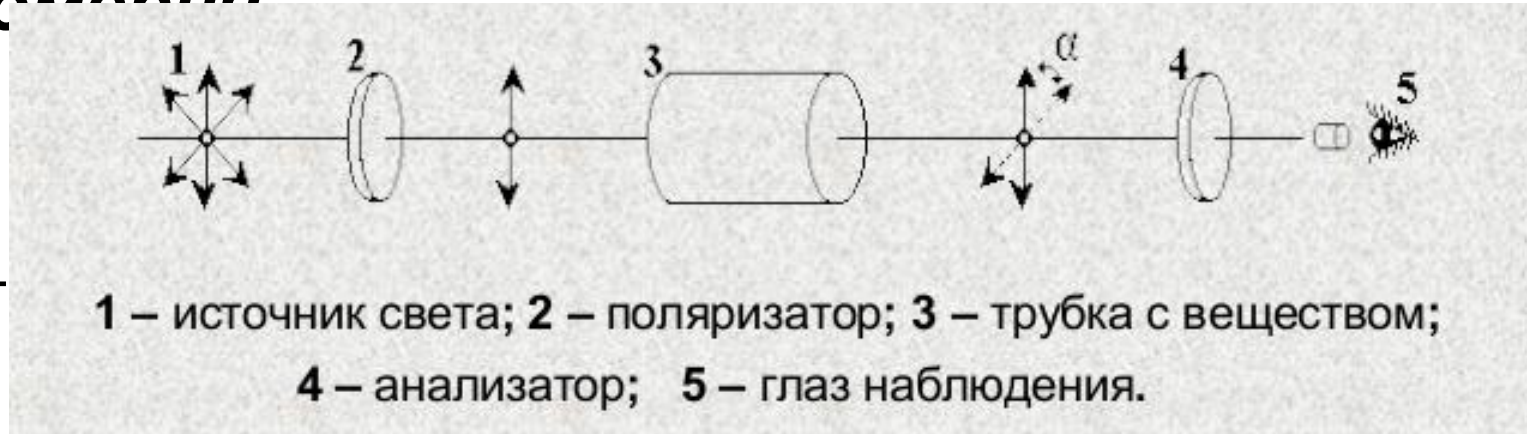
*бутан*

# Оптическая измерения

## Оптические изомеры –

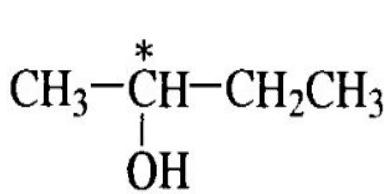
вещества, способные вращать плоскость поляризации света.

Правовращающие (+) отклоняют плоскость поляризации вправо; левовращающие (–) – влево.

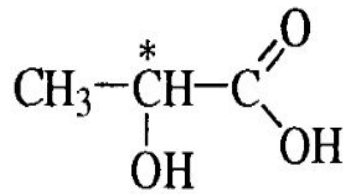


*Рацемат* ( $\pm$ ) – смесь содержащая равное количество веществ с противоположным углом вращения, не обладает оптической активностью.

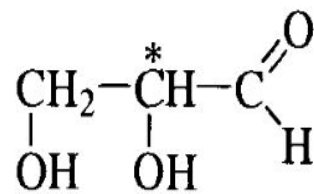
**Условие:** наличие асимметрического атома углерода, т.е. такого, который связан с четырьмя разными заместителями.



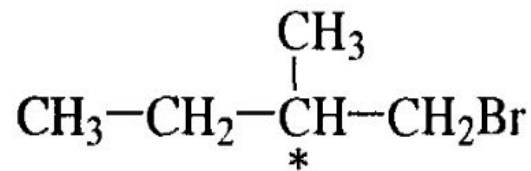
2-бутанол



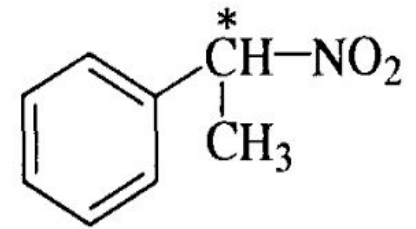
молочная кислота  
(2-гидроксипропановая кислота)



глицериновый альдегид  
(2,3-дигидроксипропаналь)



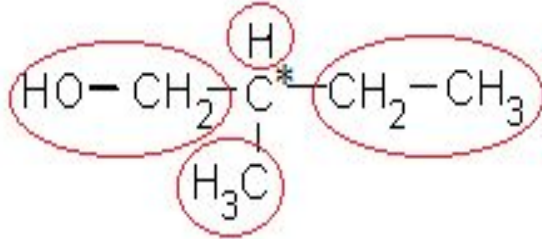
1-бром-2-метилбутан



1-нитро-1-фениэтан

## проекционные формулы

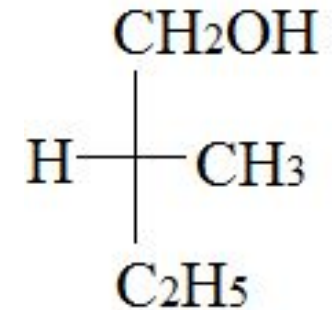
### Фишера



✓ Ассиметрический атом углерода изображают пересечением вертикальной и горизонтальной линии и не обозначают символом



✓ Молекулу ориентируют так, чтобы главная углеродная цепь располагалась вертикально, причем вверху находится группа, имеющая меньший номер в названии по номенклатуре IUPAC.

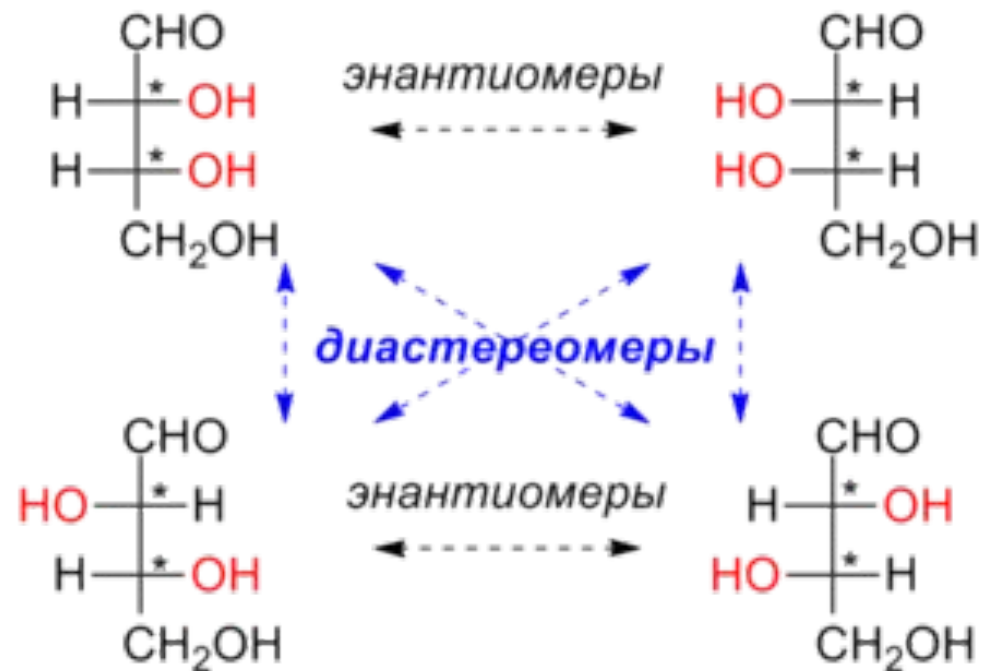


✓ Заместители, связанные с хиральным центром вертикальными линиями, находятся за плоскостью чертежа, а заместители, связанные с хиральным центром горизонтальными линиями, находятся перед плоскостью чертежа



**Энантиомеры** – стереоизомеры, являющиеся зеркальными отображениями друг друга и не могут быть совмещены.

**Диастереомеры** – стереоизомеры, не являющиеся зеркальными отражениями друг друга. Диастереомерия возникает, когда соединение имеет несколько хиральных центров.



**эритро**-изомерами называют те, у которых два одинаковых боковых заместителя стоят в стандартной проекционной формуле на одной стороне (справа или слева); **трео**-изомеры имеют одинаковые боковые заместители на разных сторонах проекционной формулы



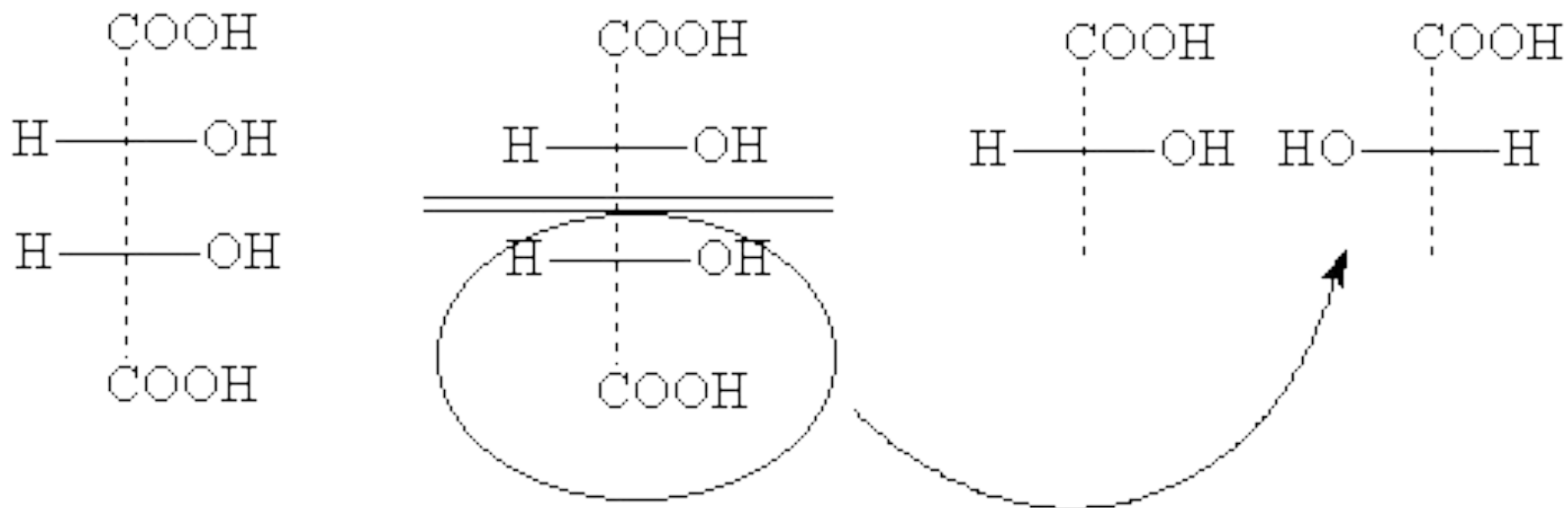
эритро- (анти-)



трео- (син-)

**Мезо-форма** - оптически неактивная модификация стереоизомера.

Мезо-формы имеются у всех оптически активных веществ с несколькими одинаковыми (т.е. связанными с одинаковыми заместителями) асимметрическими центрами. Проекционные формулы мезо-форм всегда можно узнать по тому, что их всегда можно разделить горизонтальной линией на две зеркальные половины.



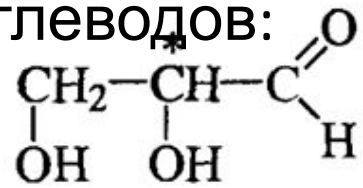
# Номенклатура оптических

## *D,L-* изомеров

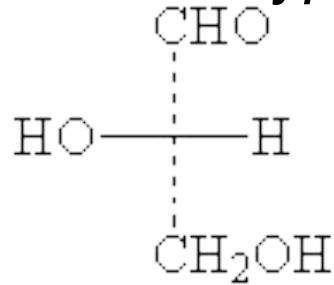
### номенклатура

Для

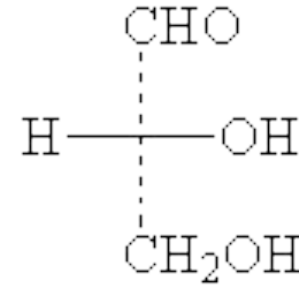
углеводов:



глицериновый  
альдегид

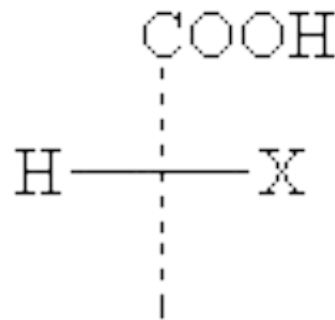
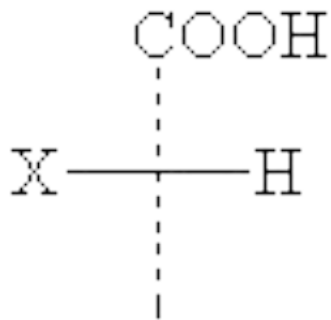


*L*-(-)-глицериновый  
альдегид



*D*-(+)-глицериновый  
альдегид

Для  $\alpha$ -оксикислот и  $\alpha$ -  
аминокислот:



*L*-оксикислоты (X = OH)

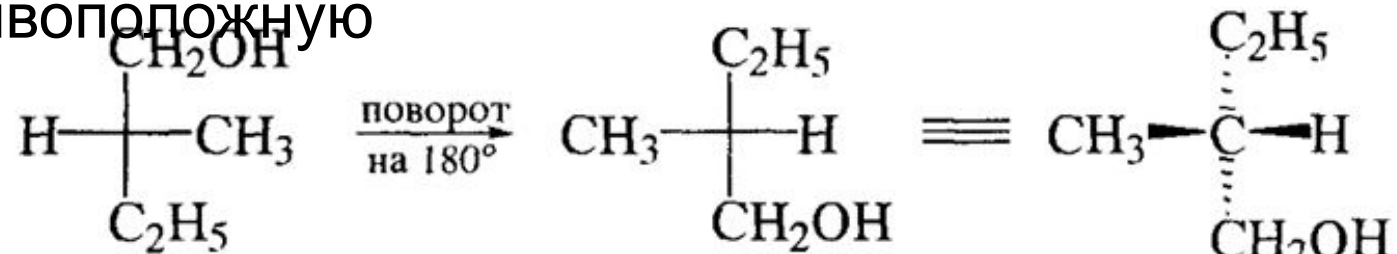
*D*-оксикислоты (X = OH)

*L*-аминокислоты (X =  
NH<sub>2</sub>)

*D*-аминокислоты (X =  
NH<sub>2</sub>)

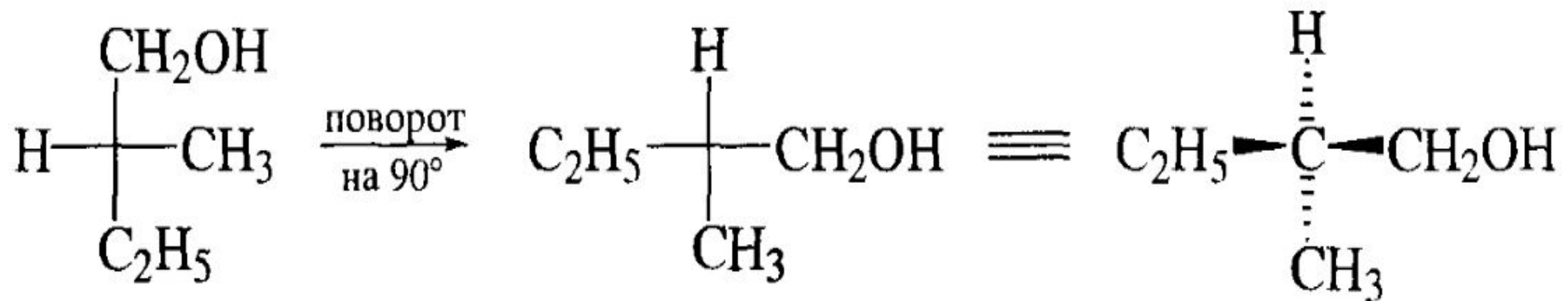
## Преобразование проекционных формул Фишера

- Конфигурация сохраняется при повороте формулы Фишера на  $180^\circ$  в плоскости чертежа, а при повороте на  $90^\circ$  конфигурация меняется на противоположную



*D*-2-метил-1-бутанол

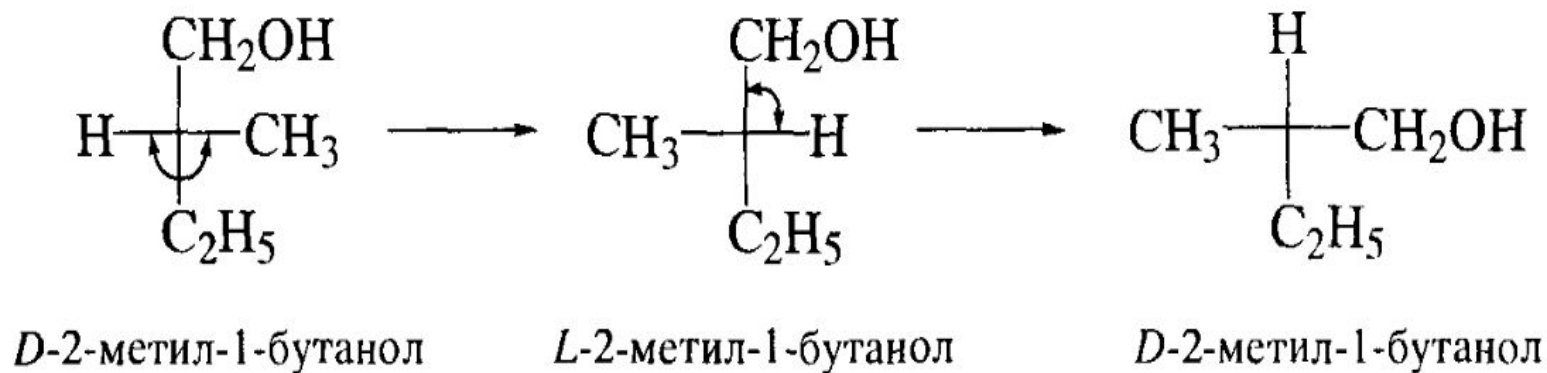
*D*-2-метил-1-бутанол



*D*-2-метил-1-бутанол

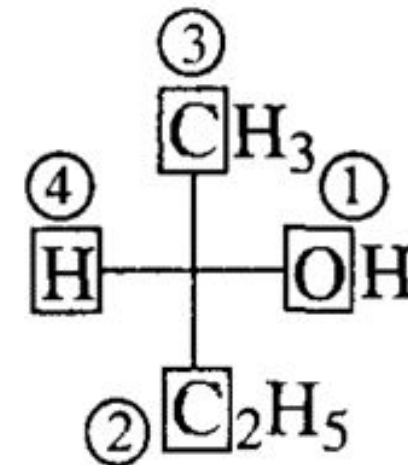
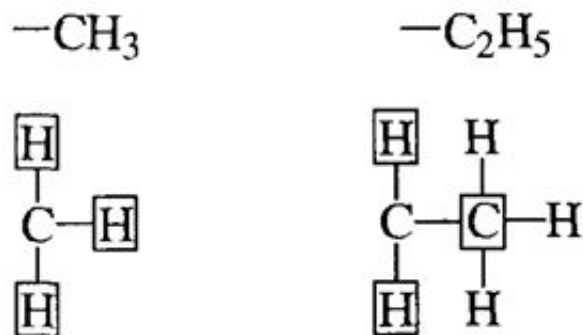
*L*-2-метил-1-бутанол

- Конфигурация сохраняется, если делать четное число перестановок

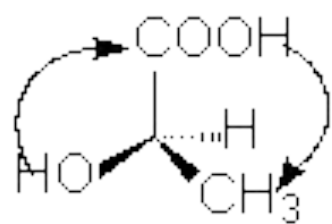


***R,S*-номенклатура** основана на определении старшинства заместителей

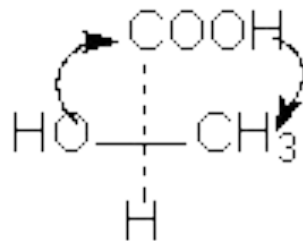
- Атом с большим атомным номером старше атома с меньшим атомным номером.
- Если первый атом у заместителей одинаков, сравнение проводят по атомам второго (следующего) ряда.



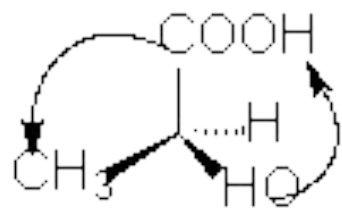
- Атом второго (или последующего) слоя, связанный двойной связью учитывается дважды.
- Если старшинство заместителей не удаётся определить по атомам второго слоя, сравнение проводят по атомам третьего слоя и т. д. до первого различия.



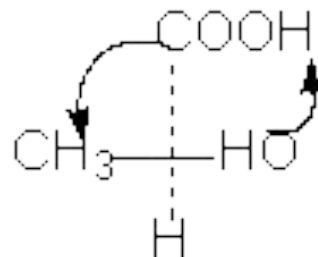
или



**R**



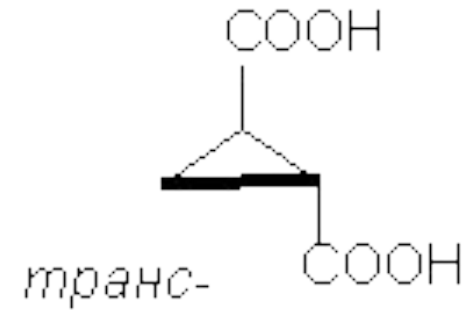
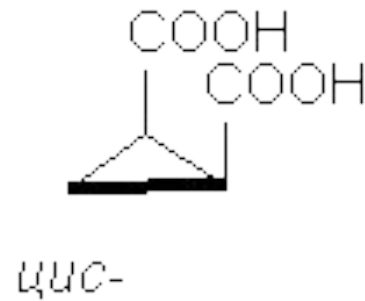
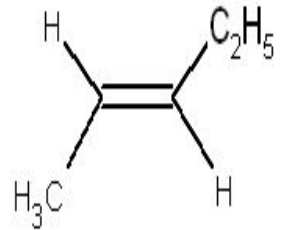
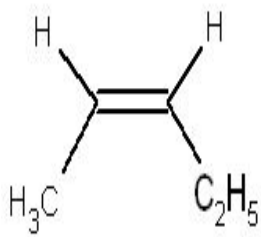
или



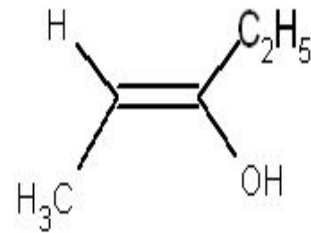
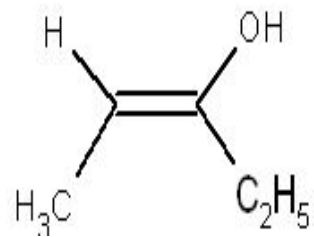
**S**

**Геометрическая изомерия** обусловлена различным положением заместителей в пространстве относительно плоскости двойной связи или плоскости цикла.

**Цис- транс-номенклатура:** при двойной связи (или в цикле) имеется, по меньшей мере, два одинаковых заместителя:

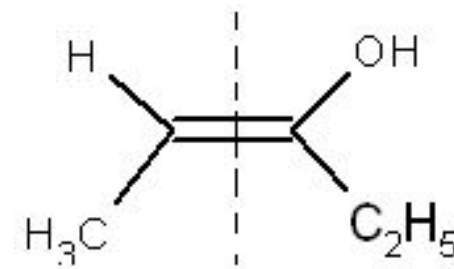


**Z-, E-номенклатура** - все заместители при двойной связи различны:

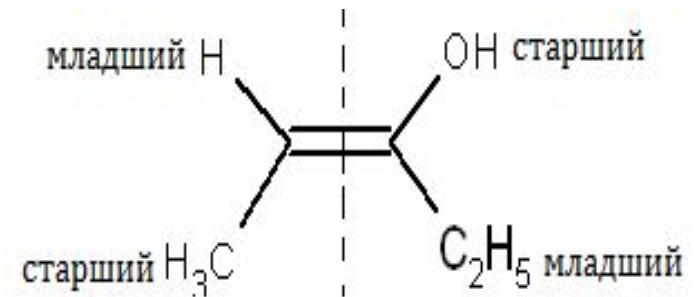


## Правила Z-, E- номенклатуры:

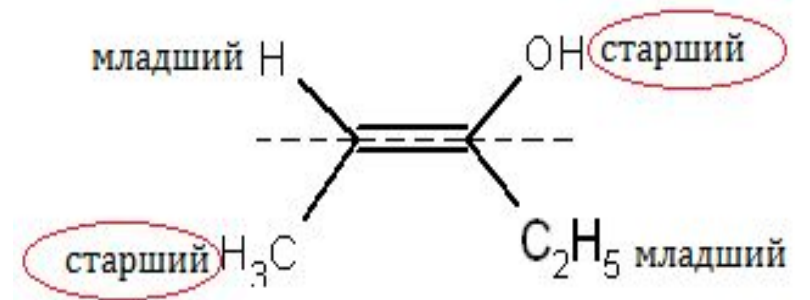
□ Основана на определении старшинства заместителей. Молекулу мысленно разделяют пополам перпендикулярно плоскости двойной связи связи:



□ Определяют старшинство заместителей справа и слева:



□ Сравнивают расположение одинаковых по старшинству заместителей относительно плоскости двойной связи:

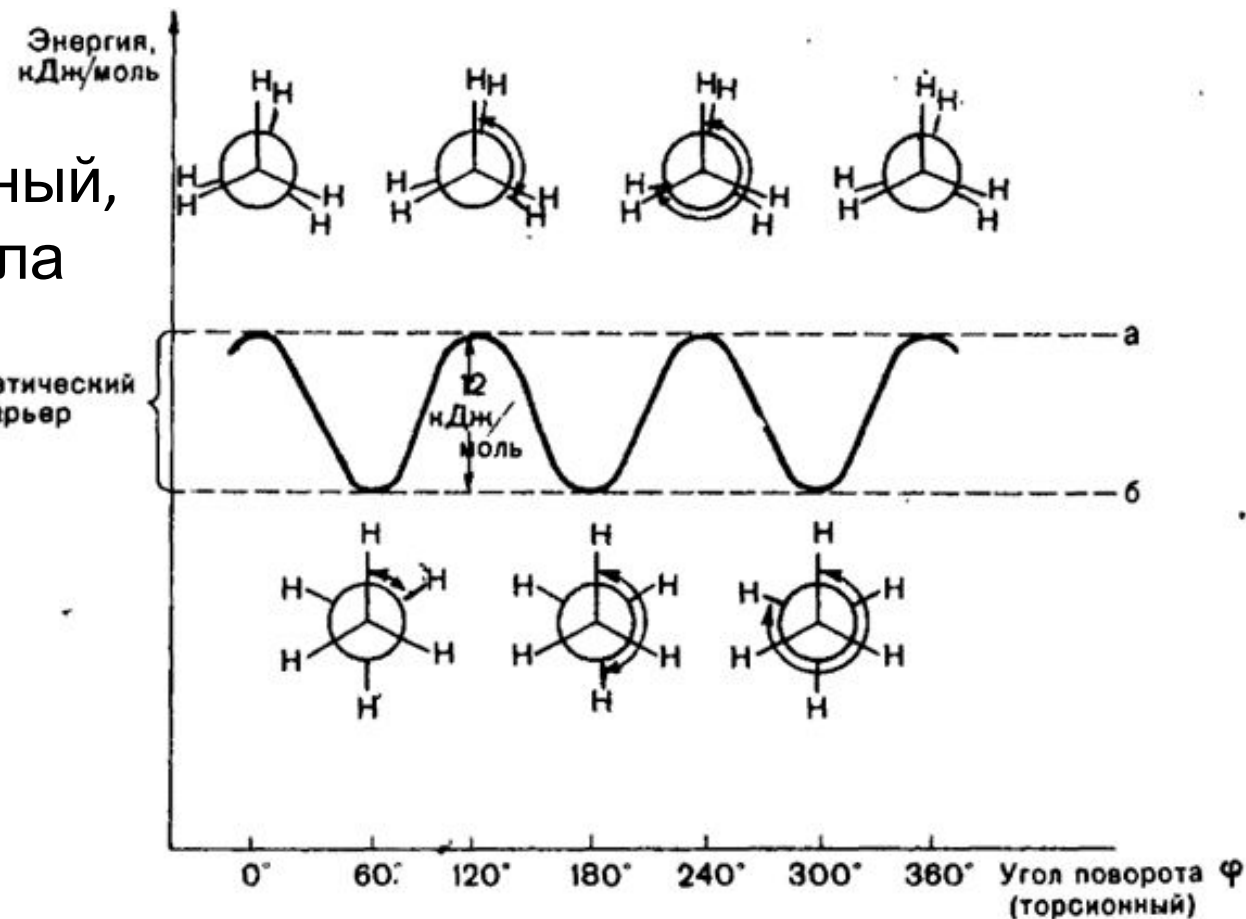


□ Изомер, у которого одинаковые заместители находятся по одну сторону, называется Z-изомером, изомер, у которого по разные стороны – E-изомером.



# Конформационная изомерия

- Наиболее устойчивые конформации - конформеры.
- Угол поворота вокруг  $\sigma$ -связи - торсионный, за минимальный отсчет торсионного угла принимают  $60^\circ$ .
- Конформации в которых заместители расположены близко друг к другу энергетически менее выгодны и называются заслоненными
- конформации, в которых заместители удалены друг от друга называются заторможенными и являются более энергетически выгодными.
- Разница между энергиями заслоненной и заторможенной конформаций называется



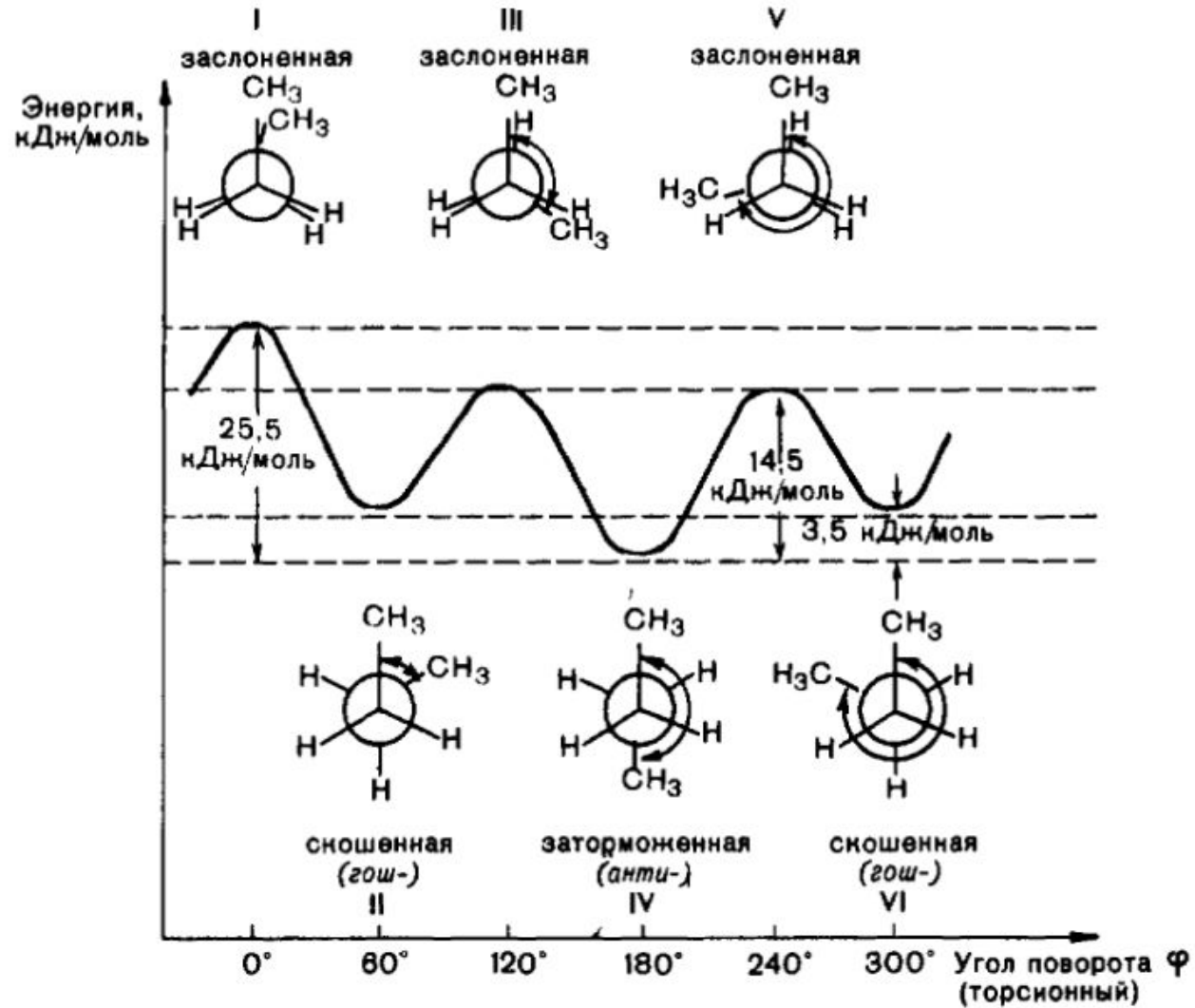
*a – заслоненные  
конформации,*

## Торсионное напряжение

обусловлено отталкиванием  
противостоящих связей. В  
заслоненной конформации  
противостоящие связи максимально  
сближены, поэтому взаимодействие  
между ними наибольшее.

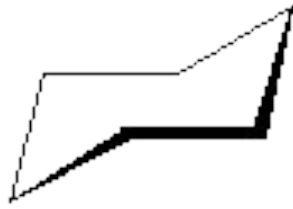
## Напряжение Ван-дер-Ваальса

возникает при наличии у атомов  
объемных заместителей,  
обусловлено взаимным  
отталкиванием заместителей. Так,  
при вращении вокруг связи C2 – C3 в  
молекуле бутана, возникают  
заслоненные и  
заторможенные конформации

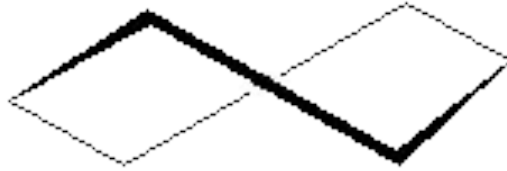


Заслонённая конформация с торсионным углом  $180^\circ$  называется *анти-*, а с торсионным углом  $60^\circ$  - *гош-* конформацией.

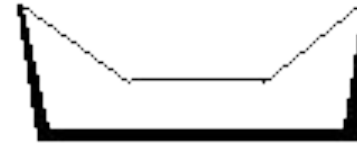
# Стереохимия циклических соединений



I

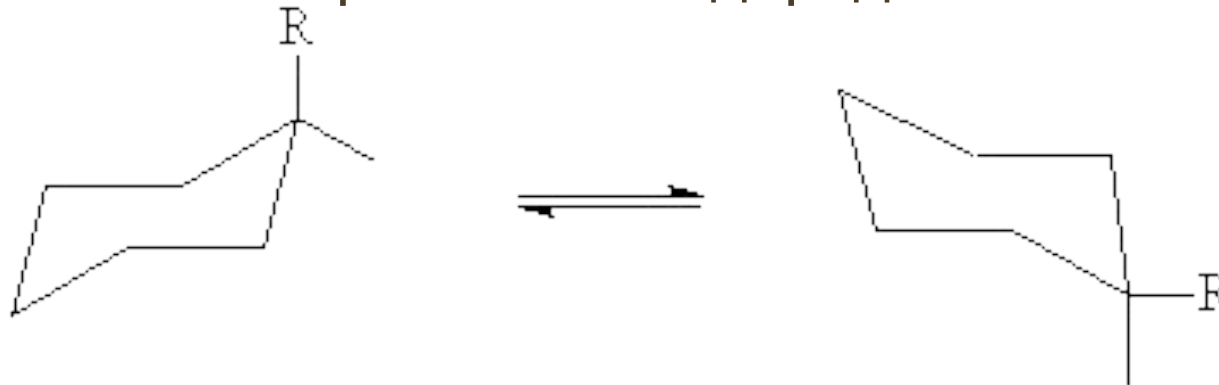


II



III

Энергетически наиболее выгодна конформация I - форма "*кресла*". Конформация II - "*твист*" занимает промежуточное положение (из-за наличия в ней заслоненно расположенных атомов водорода). Конформация III - "*ванна*" - наименее выгодна вследствие значительного отталкивания направленных вверх атомов водорода.



Экваториальная конформация (e) более выгодна, чем аксиальная (a).