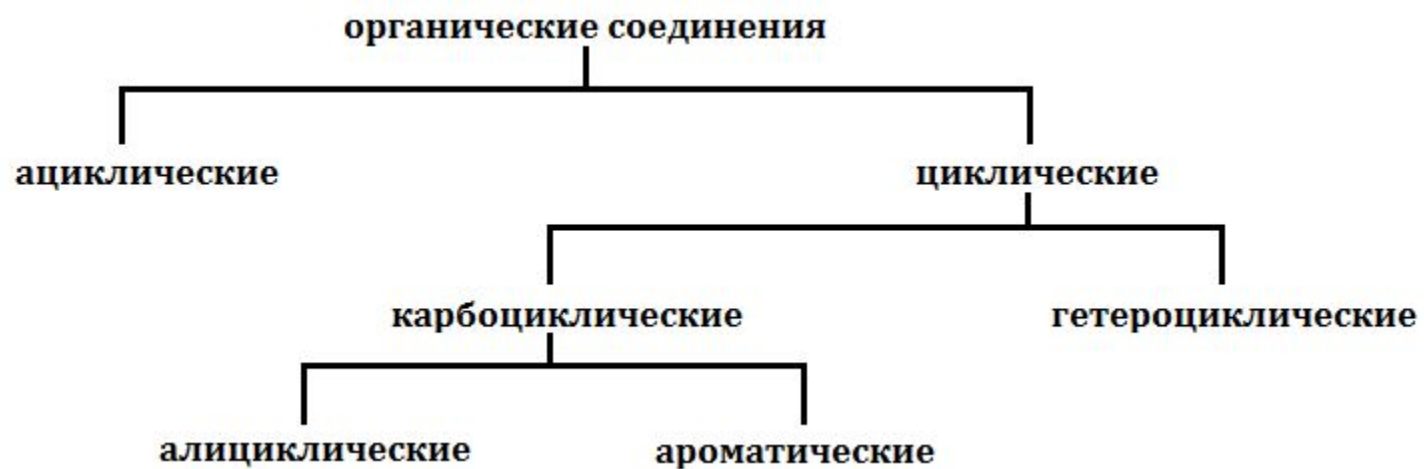


Основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова

- 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.

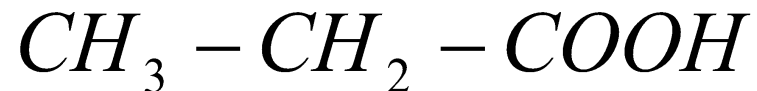
Классификация органических соединений

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.

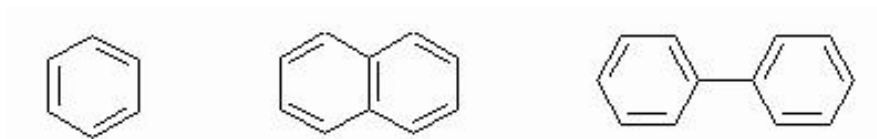


Циклические имеют в своей структуре замкнутые в цикл атомы.

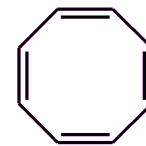
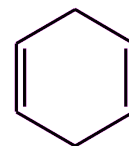
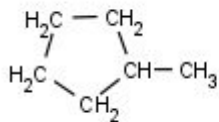
- ✓ карбоциклические содержат цикл, состоящий только из атомов углерода
- ✓ гетероциклические содержат цикл, включающий помимо атома углерода гетероатомы (O, N, S).

Карбоциклические:

- ✓ ароматические - содержат один или несколько шестичленных ароматических циклов



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

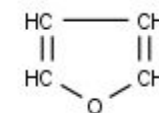
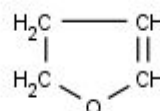
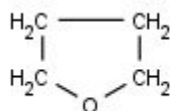


Гетероциклические:

насыщенные

ненасыщенные

ароматические



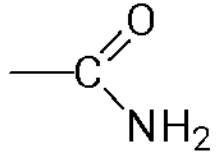
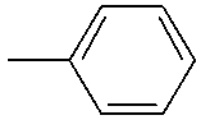
Классификация по природе функциональной группы

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.

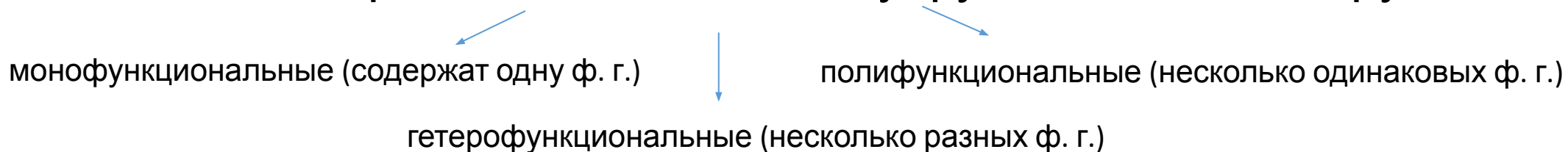
Наиболее распространённые функциональные группы и классы органических соединений

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

$-\text{N}=\text{O}$	Нитрозо-	Нитрозосоединения	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O}$ – нитрозобензол
	Нитро-	Нитросоединения	CH_3NO_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	CH_3CHO – 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	HCOOH – муравьиная кислота CH_3COOH – 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

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

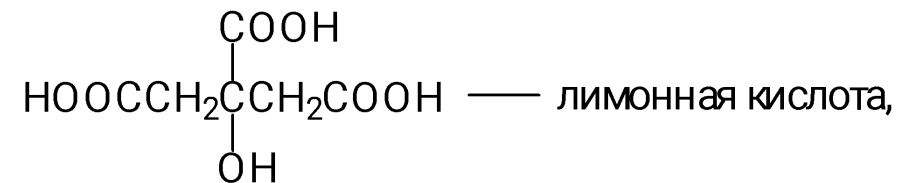
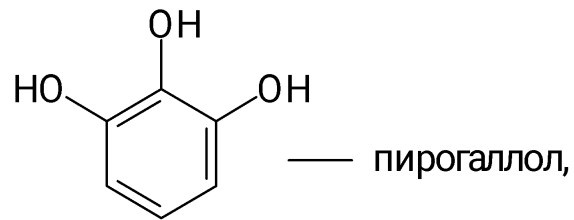
H_2NCONH_2 – мочевина

HCOOH – муравьиная кислота

HOOCCOOH – 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

Рациональная номенклатура учитывает строение вещества. За основу названия берут название наиболее простого члена гомологического ряда, а все остальные соединения рассматриваются как его производные.

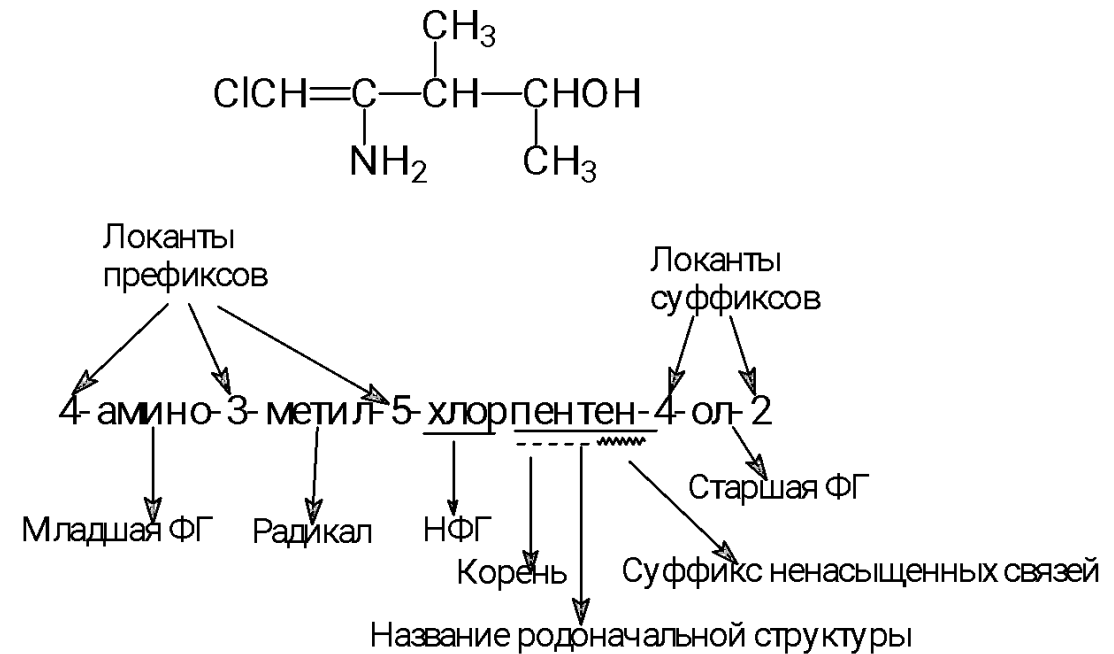
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ – диметилметан,

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ – триметилизобутилметан,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ – этилэтилен,

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ – метилацетилен.

Систематическая номенклатура IUPAC является наиболее общепризнанной и универсальной. Систематические названия соединений отражают структурную особенность соединений. Название соединения строится как сложное слово, состоящее из корня (родоначальное название), префиксов и суффикса, характеризующих число и характер заместителей, степень насыщенности; положение заместителей и кратных связей.



Химическая связь

ковалентная:

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

ионная:

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

Типы ковалентной связи:

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

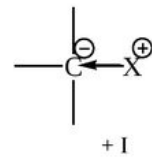
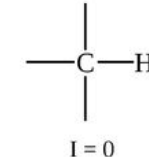
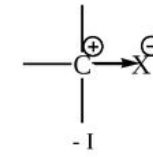
Параметры ковалентной связи

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 σ –связей:



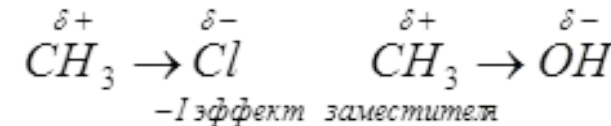
✓ **Положительный (+I)** заместитель отдает электронную плотность углеродной цепи атомов (донорный заместитель), его проявляют группы с низкой электроотрицательностью центрального атома:

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



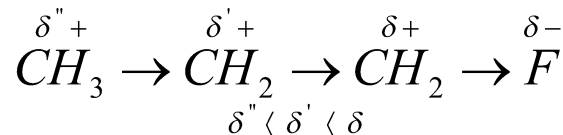
✓ **Отрицательный (-I)** заместитель оттягивает электроны на себя (акцепторный заместитель), атомы углерода в цепи оказываются заряженными положительно, его проявляют атомы или группы с более высокой электроотрицательностью, чем атом C:

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



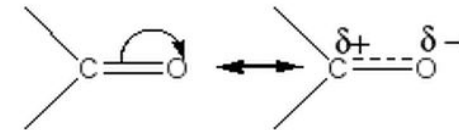
Характерные черты индуктивного эффекта

- ✓ 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, -NO₂, -C≡N, =NR

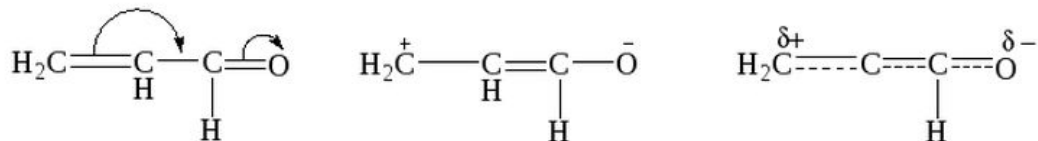
+M: :NR₂, :OR, :SR, :Hal

Виды мезомерного эффекта (сопряжения):

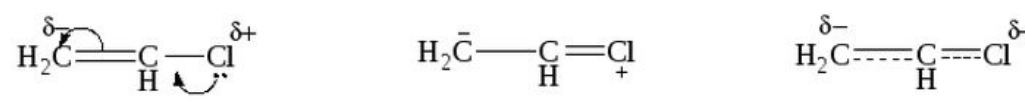
π,π-сопряжение

р,π-сопряжение

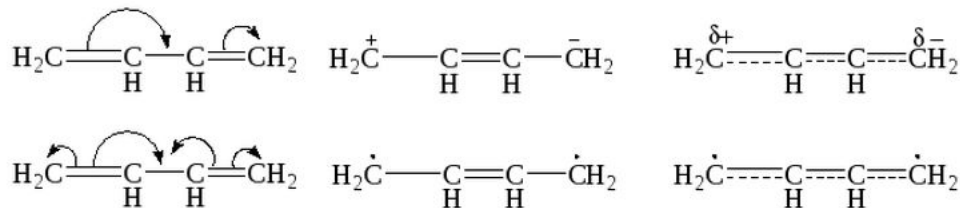
✓ Сопряжение полярной и неполярной ненасыщенных групп:



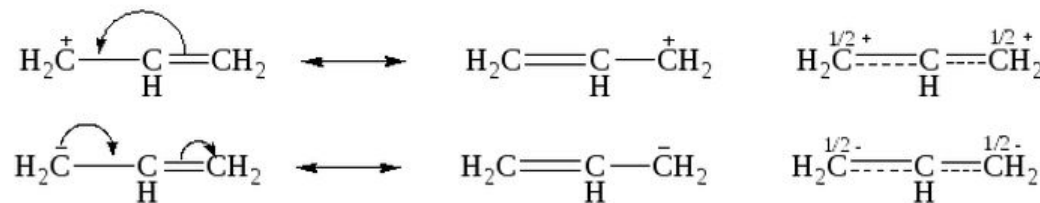
✓ Сопряжение неполярной НЭП и неполярной ненасыщенной группы:



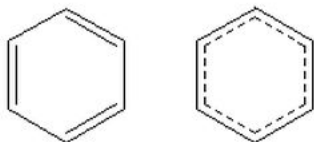
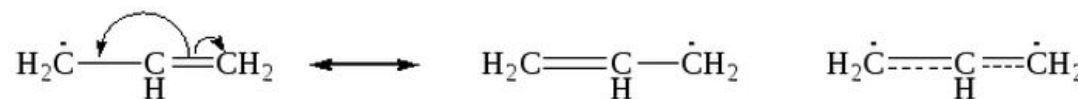
✓ Сопряжение неполярных ненасыщенных групп:



✓ 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 ₃ ; -C ₂ H ₅ ; -C ₃ H ₇ и др.	+I	+M	электронодонорный
-NH ₂ ; -NHR; -NR ₂ ; -OH; -OR	-I	+M	+M >> -I - электронодонорный
-Cl:; -Br:; -I:	-I	+M	-I > +M - электроноакцепторный
 и др.	-I	-M	электроноакцепторный
O ⁻ ; C ⁻ ; S ⁻ ; COO ⁻	+I	+M	электронодонорный

Классификация органических реакций

В зависимости от способа разрыва ковалентной связи в реагирующей

молекуле
✓ радикальные

- ✓ ионные:
 - нуклеофильные
 - электрофильные

Разрыв ковалентной связи:

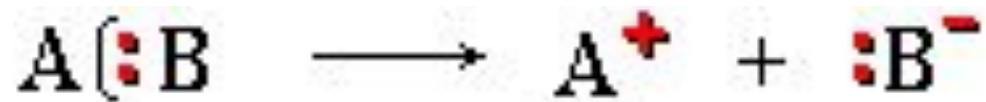
- ✓ Гомолитический – каждый атом получает по одному электрону из общей пары (образуются свободные радикалы):



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

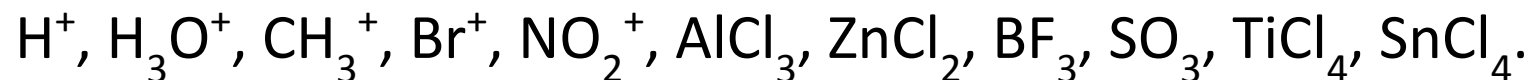
Очень реакционноспособны и атакуют молекулы с высокой электронной плотностью. Основой их реакционной способности является тенденция к спариванию электрона, возникает новая электронная пара и, как правило,

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

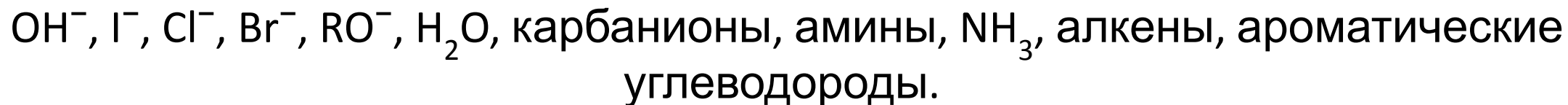


В результате образуются разноименно заряженные ионы.

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:



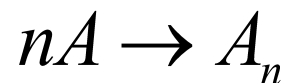
Классификация по типу

реакции:

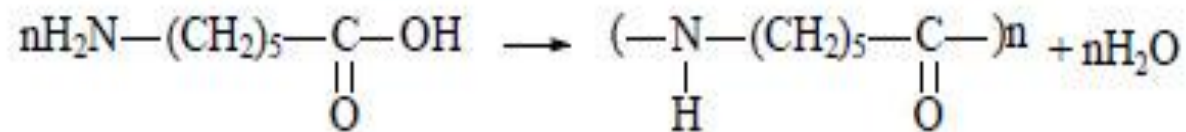
Присоединения (A) включает разрыв связей в молекулах и присоединение по месту разрыва других молекул или частиц: $AB + C \rightarrow AD$



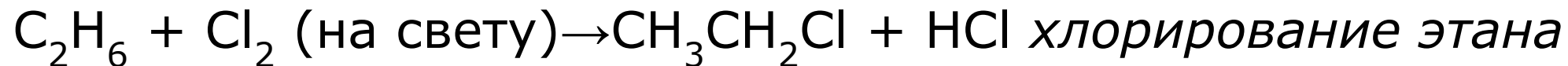
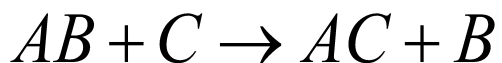
Полимеризация – реакции образования высокомолекулярных соединений (полимеров) из низкомолекулярных (мономеров):



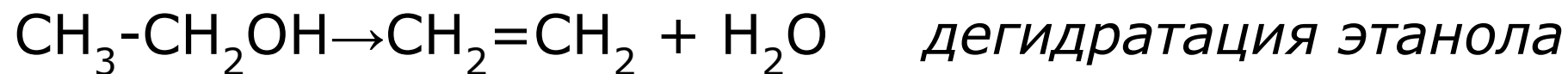
Поликонденсации – реакции образования полимеров, в результате которых выделяются низкомолекулярные вещества (H_2O , NH_3 , HCl)



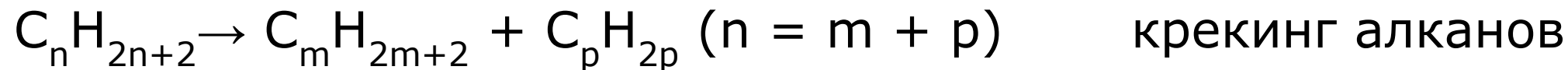
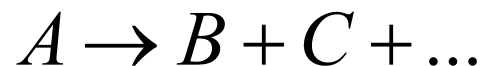
Замещения (S) один или несколько атомов или групп атомов в молекуле замещаются на один или несколько иных атомов или групп атомов:



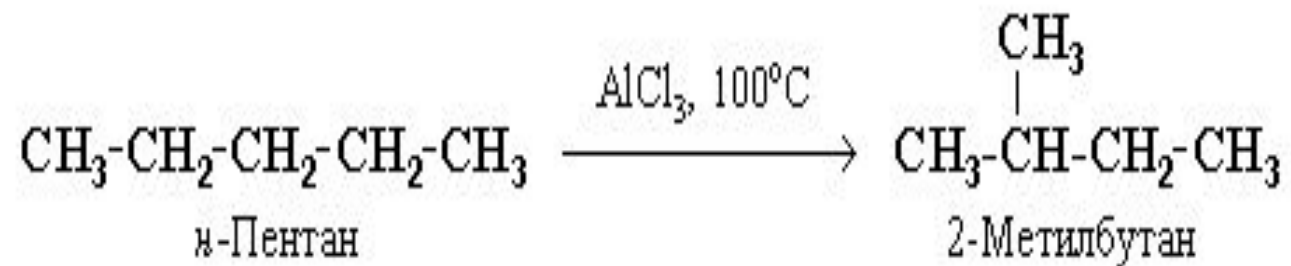
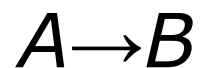
Элиминирования (отщепления) (E) происходит отрыв атомов или групп атомов от молекулы исходного вещества при сохранении ее углеродного скелета



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:

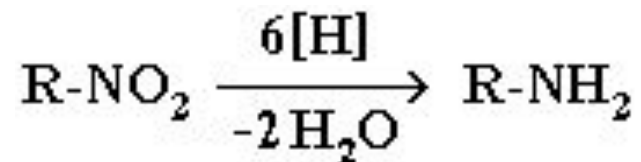


Реакции окисления и восстановления связываются с изменением степени окисления углерода, являющегося реакционным центром молекулы.

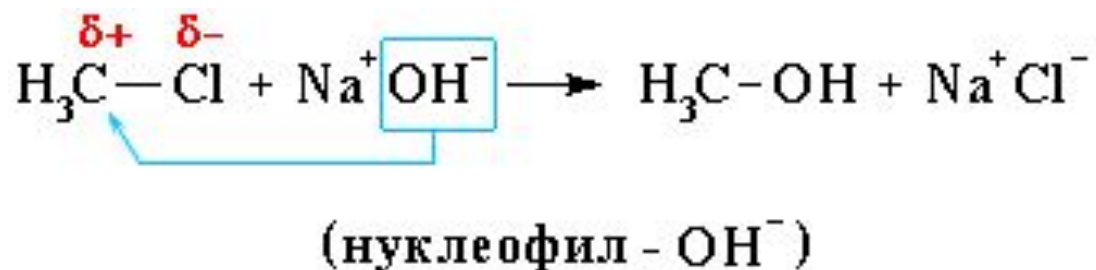
Вещество окисляется, если оно теряет атомы Н и (или) приобретает атомы О. Кислородсодержащий окислитель обозначают символом [O]:



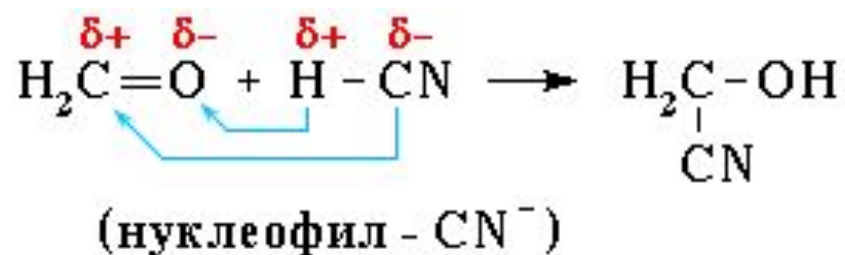
Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы Н и (или) теряет атомы О. Восстановитель обозначают символом [H]:



Нуклеофильное замещение S_N :



Нуклеофильное присоединение A_N :



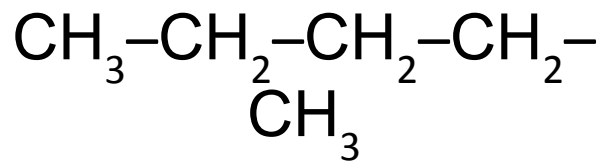
Изомерия – явление существования соединений одинаковых по качественному и количественному составу, но различающихся порядком связывания атомов в молекуле или расположением их пространстве, а вследствие этого имеющих различные физические и химические свойства.



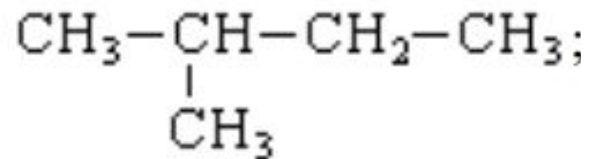
Структурная

Изомеры различаются последовательностью связывания атомов в молекуле.

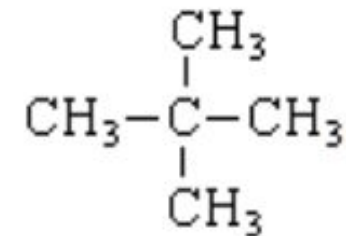
- ✓ *Изомерия цепи* обусловлена разным порядком связывания атомов углерода:



n-пентан

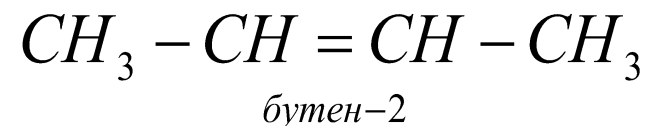
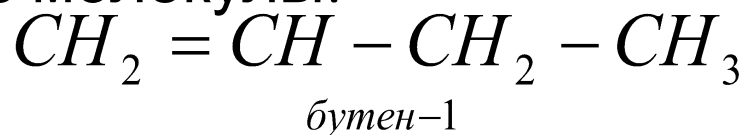


2-метилбутан

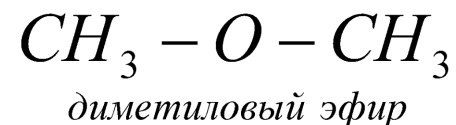


2,2-диметилпропан

- ✓ *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

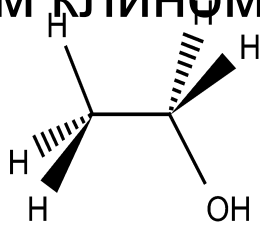
Стереоизомеры имеют одинаковый порядок соединения атомов, но различное их расположение в пространстве.

Конфигурация – относительное расположение атомов молекулы в пространстве.

Конформация – пространственное расположение атомов в молекуле, возникающее при вращении вокруг σ -связи.

Сtereохимические

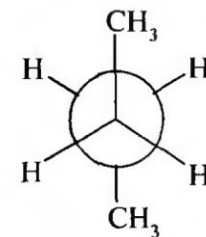
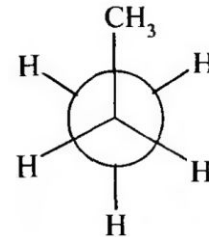
формулы: связи, расположенные в плоскости, рисуют обычной чертой, над плоскостью – жирным клином (чертой), а под плоскостью – штриховым клином (пунктирной чертой):



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

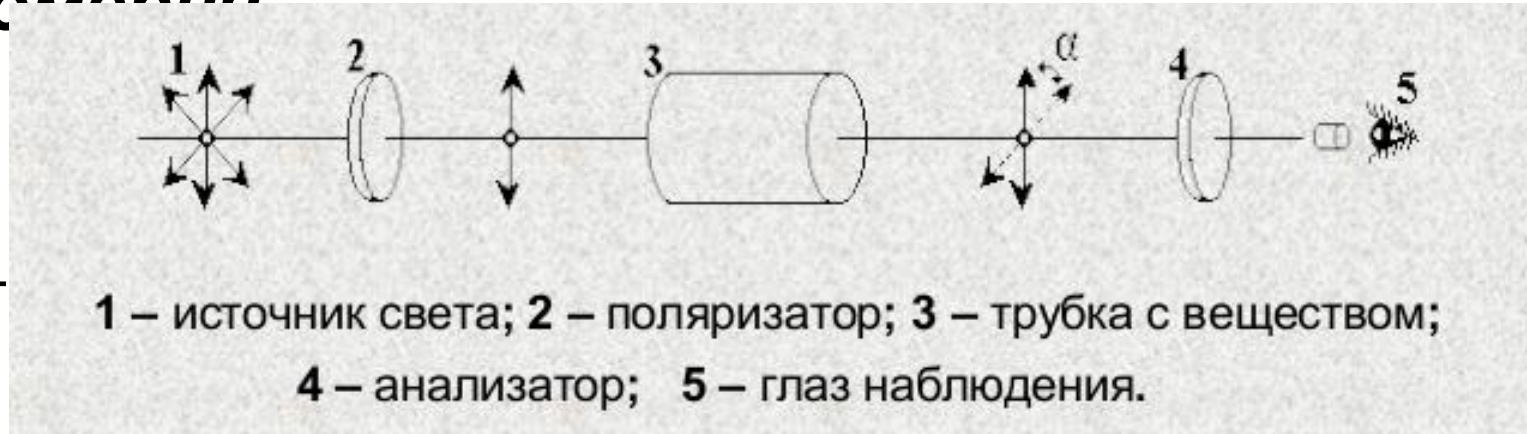
бутан

Оптическая измерения

Оптические изомеры –

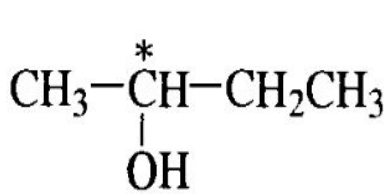
вещества, способные вращать плоскость поляризации света.

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

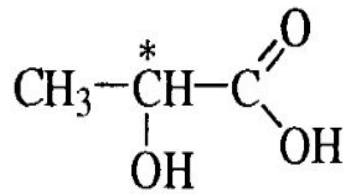


Рацемат (\pm) – смесь содержащая равное количество веществ с противоположным углом вращения, не обладает оптической активностью.

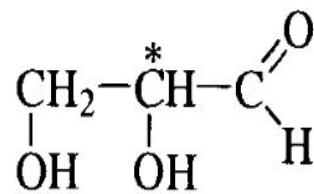
Условие: наличие асимметрического атома углерода, т.е. такого, который связан с четырьмя разными заместителями.



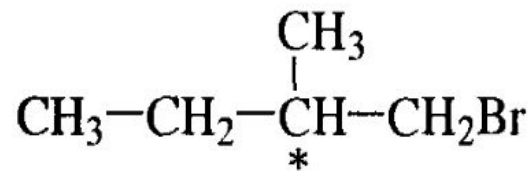
2-бутанол



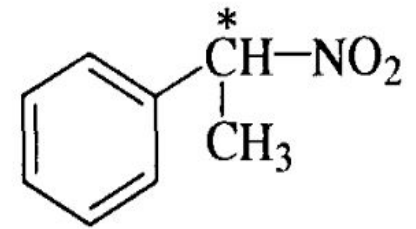
молочная кислота
(2-гидроксипропановая кислота)



глицериновый альдегид
(2,3-дигидроксипропаналь)

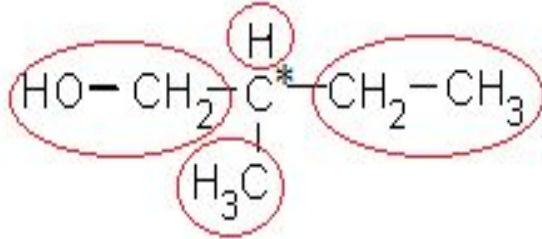


1-бром-2-метилбутан



1-нитро-1-фениэтан

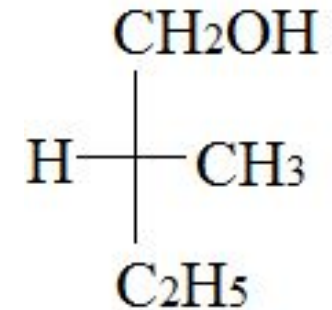
проекционные формулы
Фишера



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



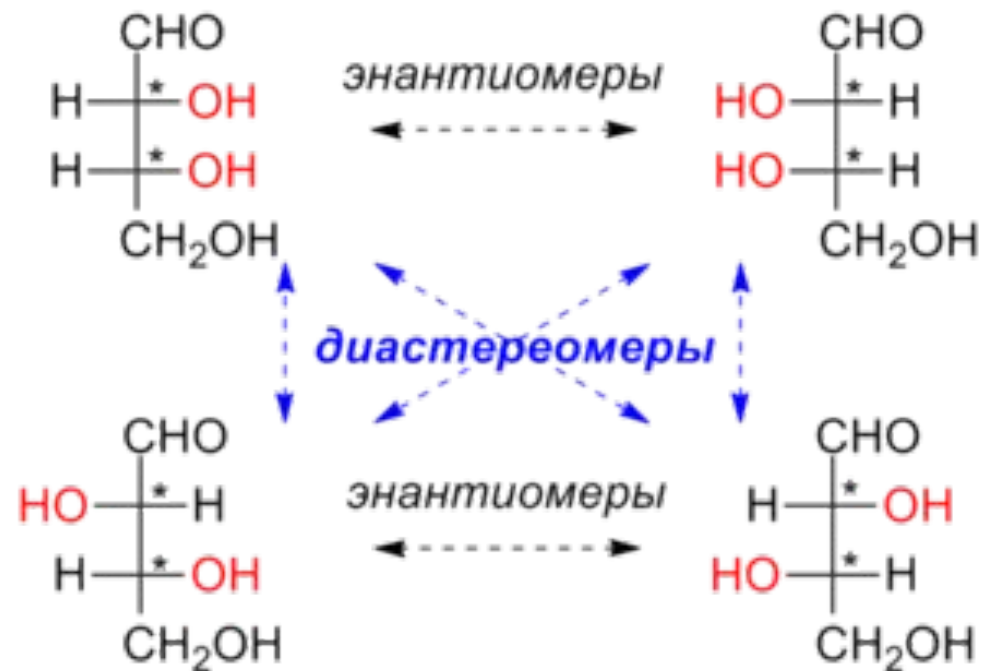
✓ Молекулу ориентируют так, чтобы главная углеродная цепь располагалась вертикально, причем вверху находится группа, имеющая меньший номер в названии по номенклатуре IUPAC.



✓ 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



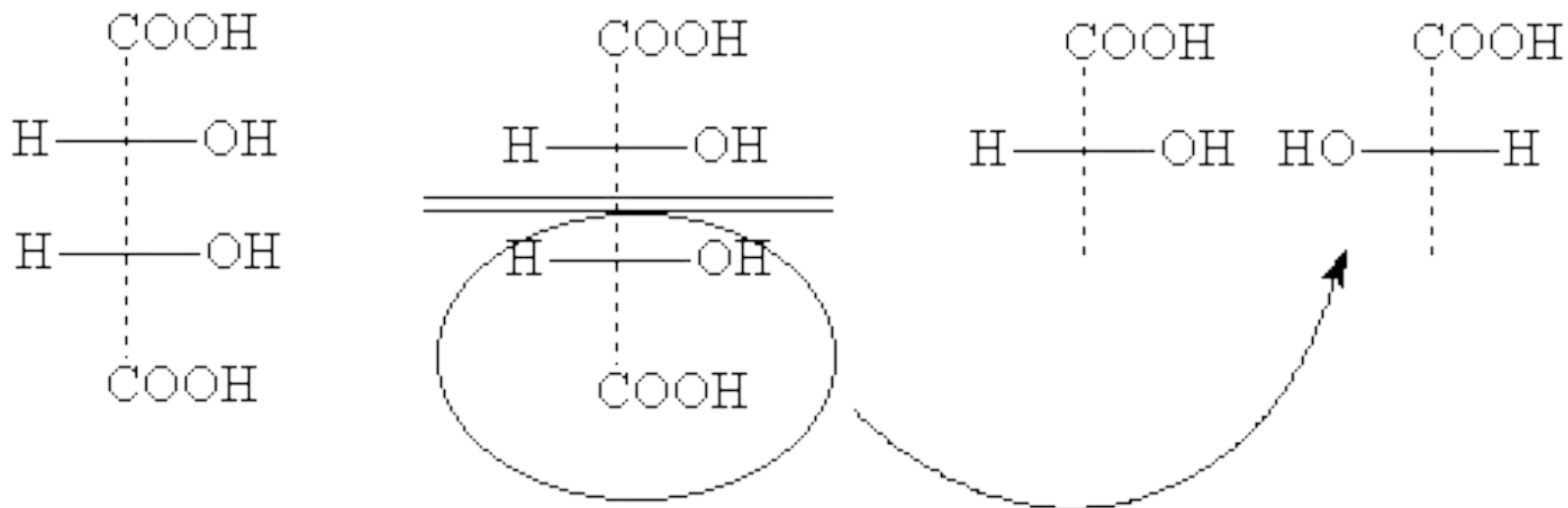
эритро- (анти-)



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.



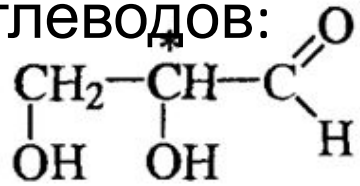
Номенклатура оптических

D,L- изомеров

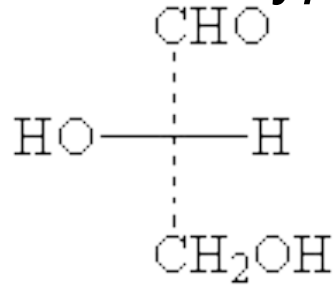
номенклатура

Для

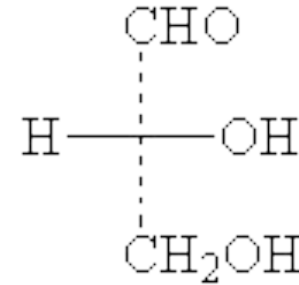
углеводов:



глицериновый
альдегид

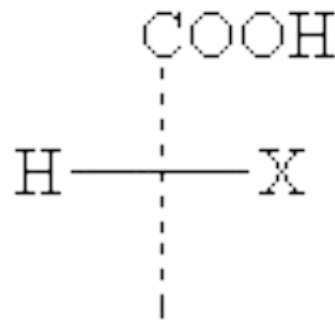
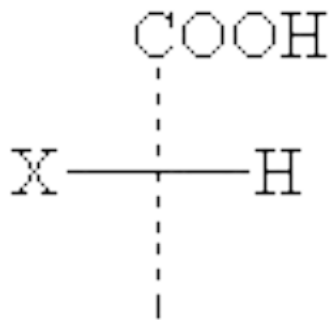


L-(-)-глицериновый
альдегид



D-(+)-глицериновый
альдегид

Для α-оксикислот и α –
аминокислот:



L-оксикислоты (X = OH)

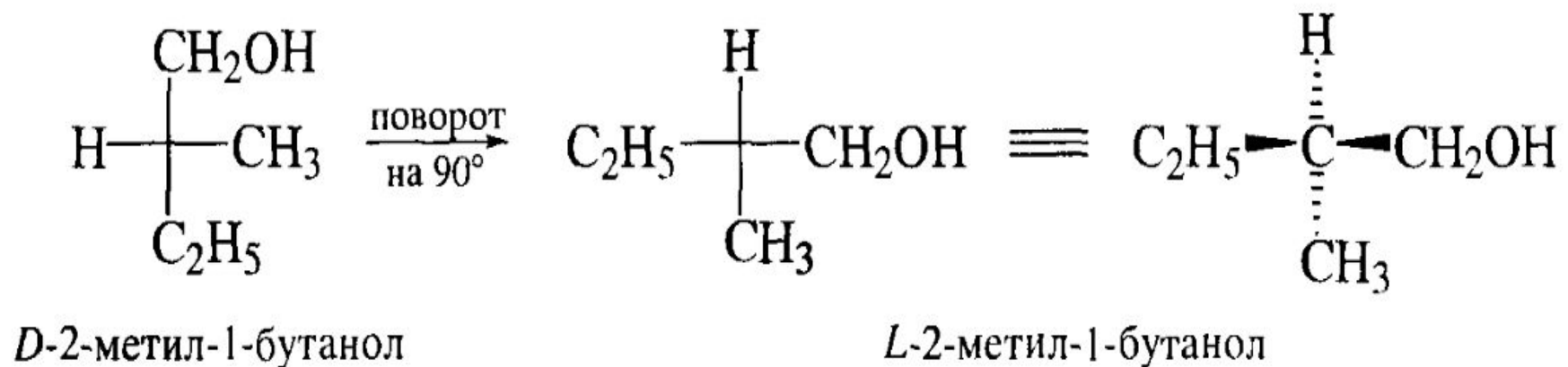
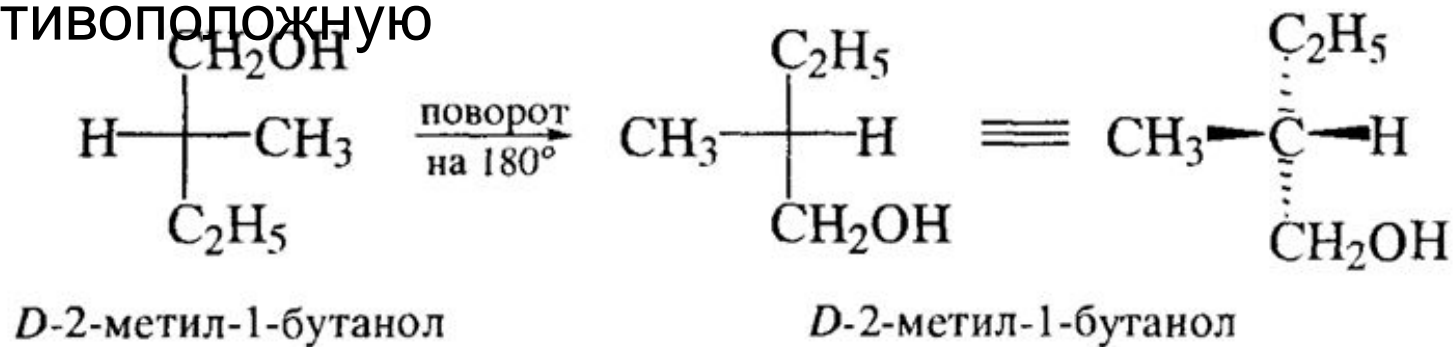
D-оксикислоты (X = OH)

L-аминокислоты (X =
NH₂)

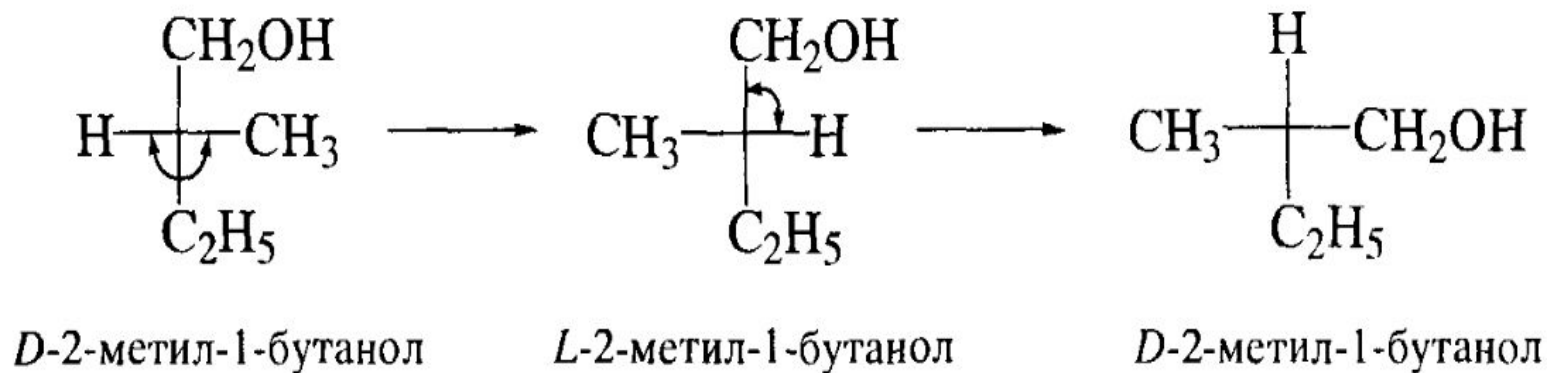
D-аминокислоты (X =
NH₂)

Преобразование проекционных формул Фишера

- Конфигурация сохраняется при повороте формулы Фишера на 180° в плоскости чертежа, а при повороте на 90° конфигурация меняется на противоположную

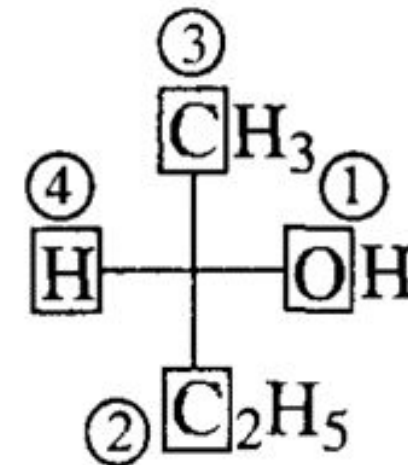
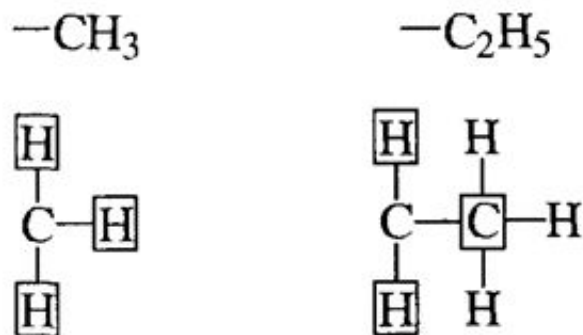


- Конфигурация сохраняется, если делать четное число перестановок

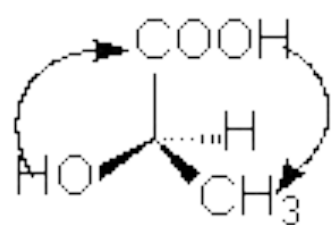


***R,S*-номенклатура** основана на определении старшинства заместителей

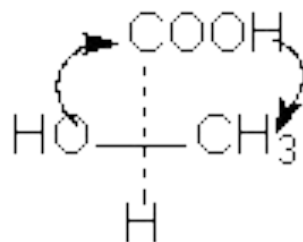
- Атом с большим атомным номером старше атома с меньшим атомным номером.
- Если первый атом у заместителей одинаков, сравнение проводят по атомам второго (следующего) ряда.



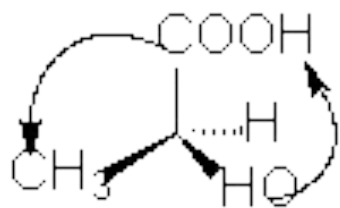
- Атом второго (или последующего) слоя, связанный двойной связью учитывается дважды.
- Если старшинство заместителей не удаётся определить по атомам второго слоя, сравнение проводят по атомам третьего слоя и т. д. до первого различия.



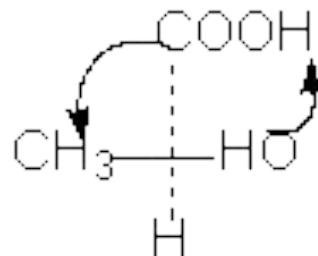
или



R



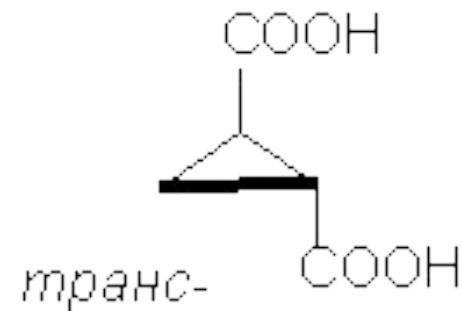
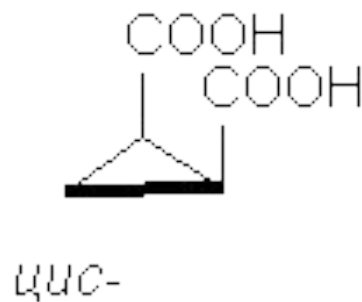
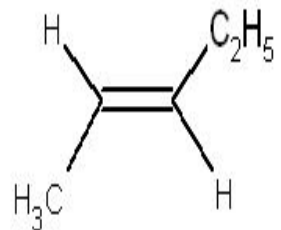
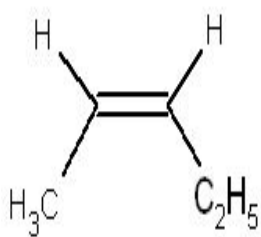
или



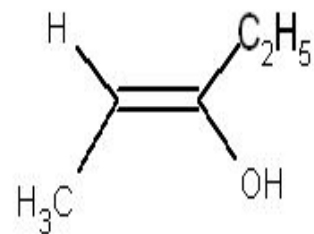
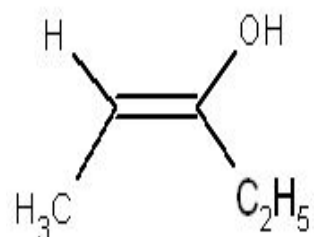
S

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:

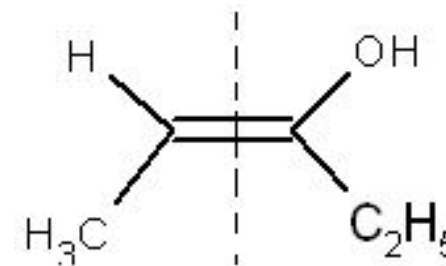


Z-, E-номенклатура - все заместители при двойной связи различны:

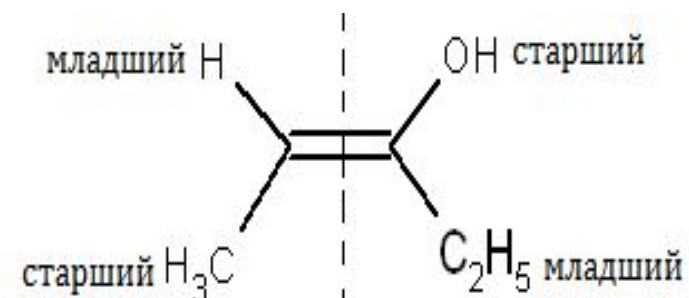


Правила Z-, E- номенклатуры:

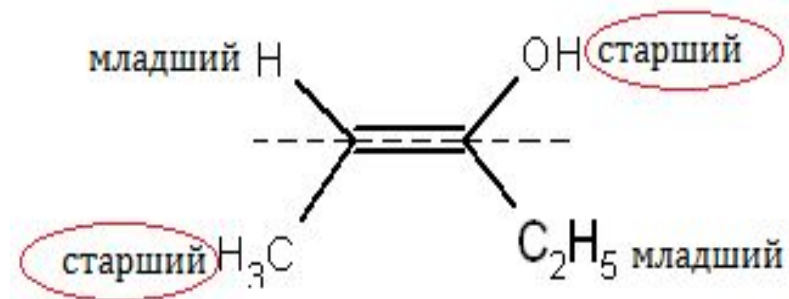
- Основана на определении старшинства заместителей. Молекулу мысленно разделяют пополам перпендикулярно плоскости двойной связи связи:



- Определяют старшинство заместителей справа и слева:



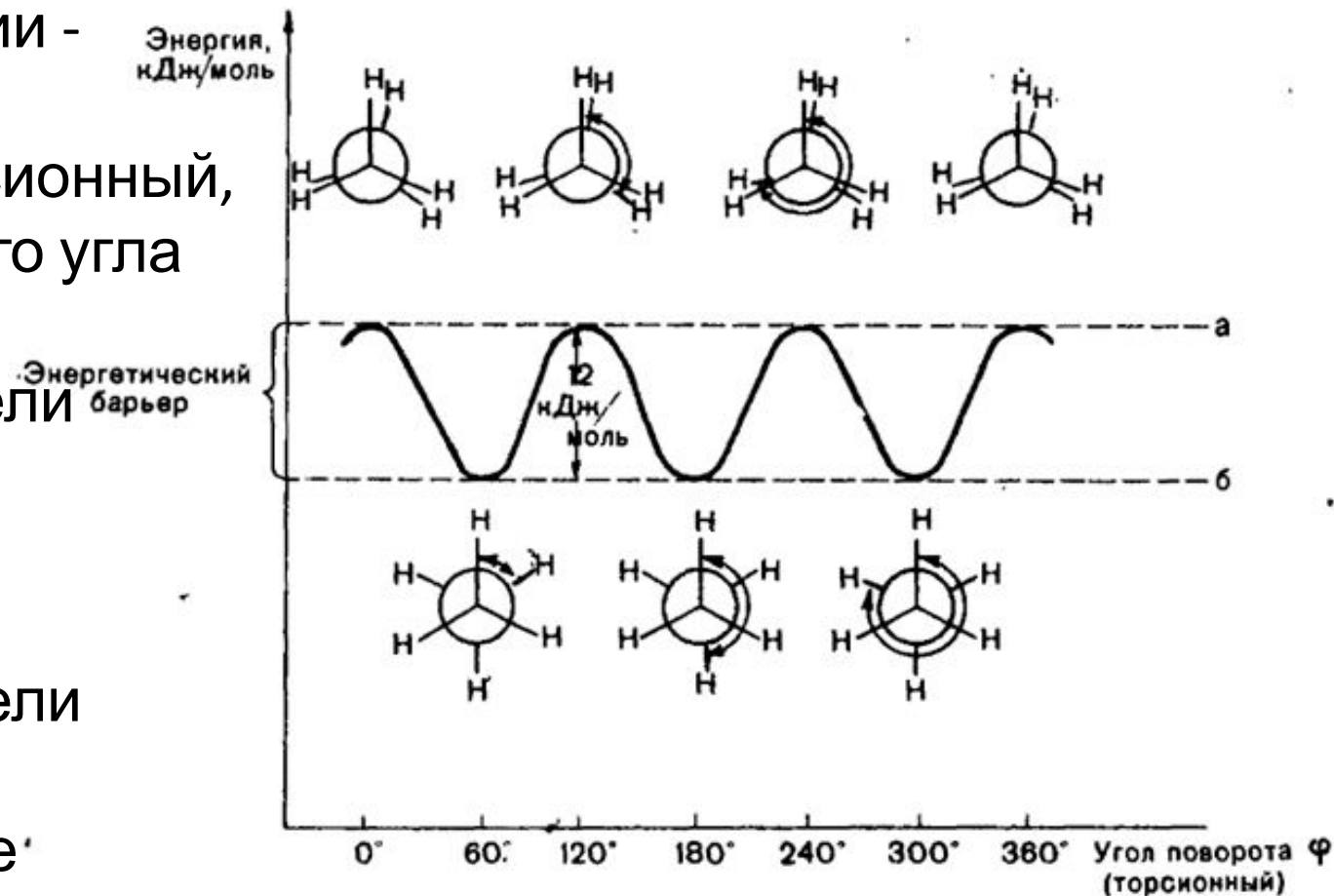
- Сравнивают расположение одинаковых по старшинству заместителей относительно плоскости двойной связи:



- 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 σ -связи - торсионный, за минимальный отсчет торсионного угла принимают 60° .
- 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

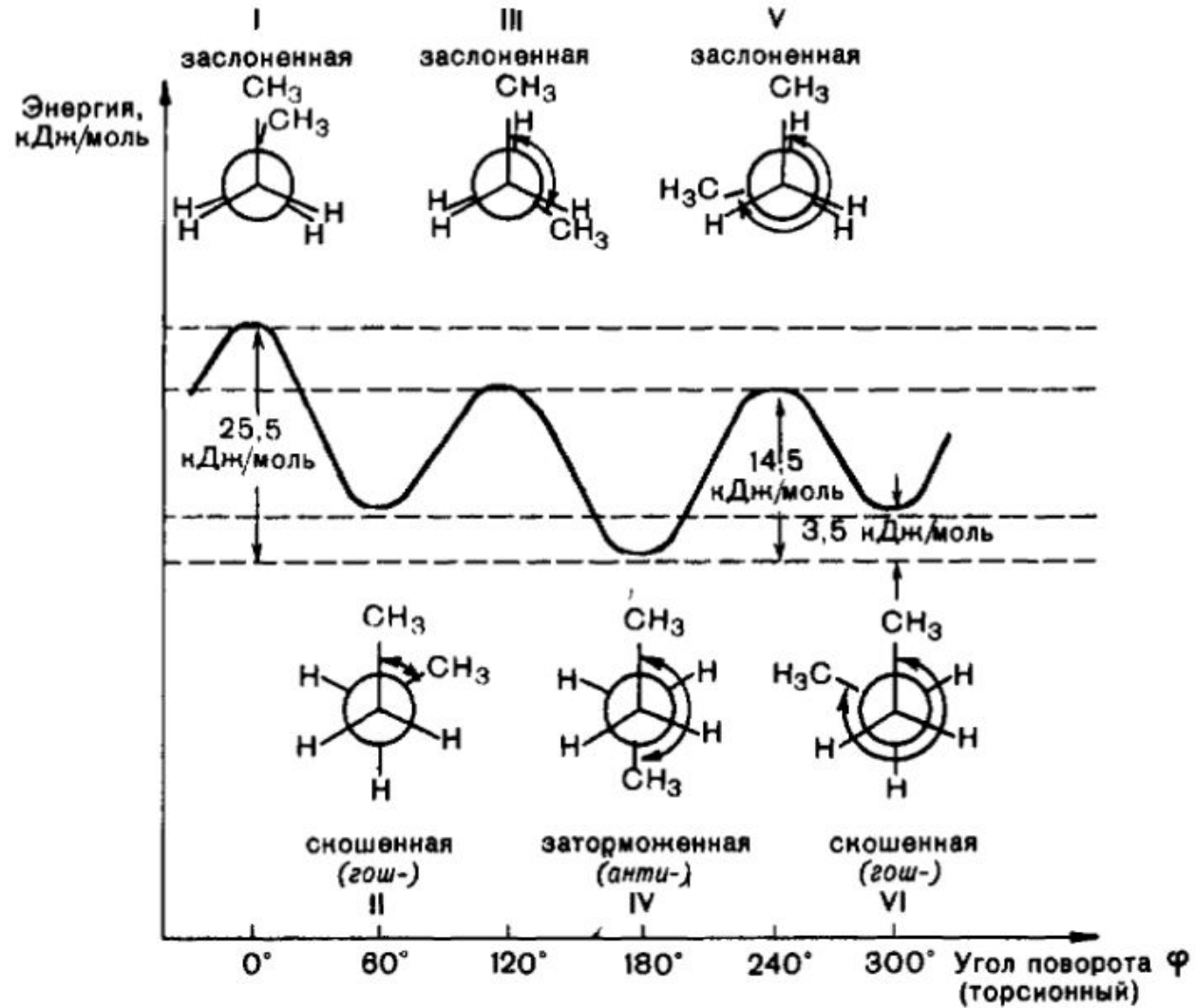


Торсионное напряжение

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

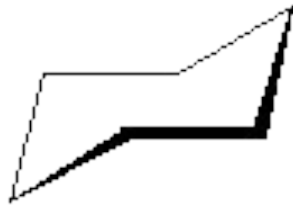
Напряжение Ван-дер-Ваальса

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

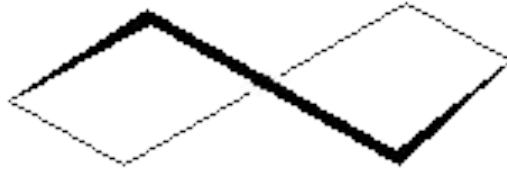


Заслонённая конформация с торсионным углом 180° называется *анти-*, а с торсионным углом 60° - *гош-* конформацией.

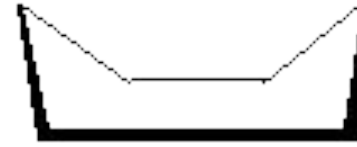
Стереохимия циклических соединений



I

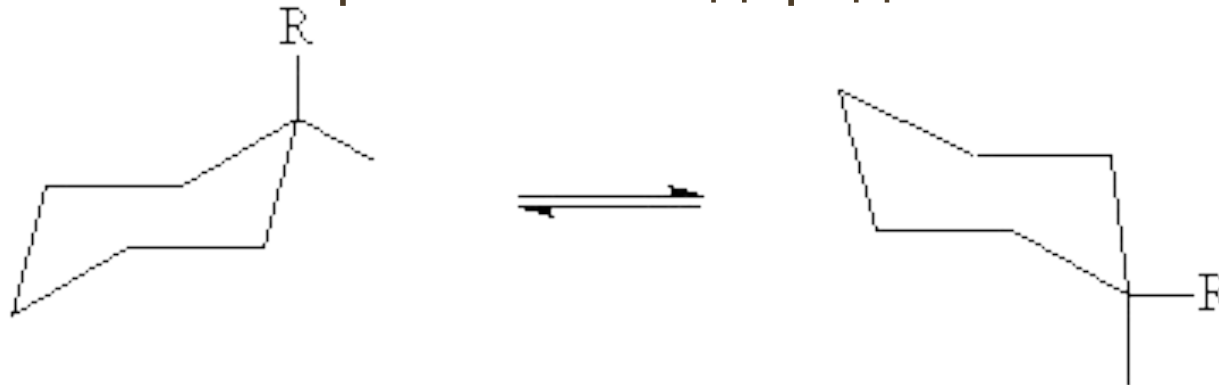


II



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).