

ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России
Кафедра общей химии

ЛЕКЦИЯ 1

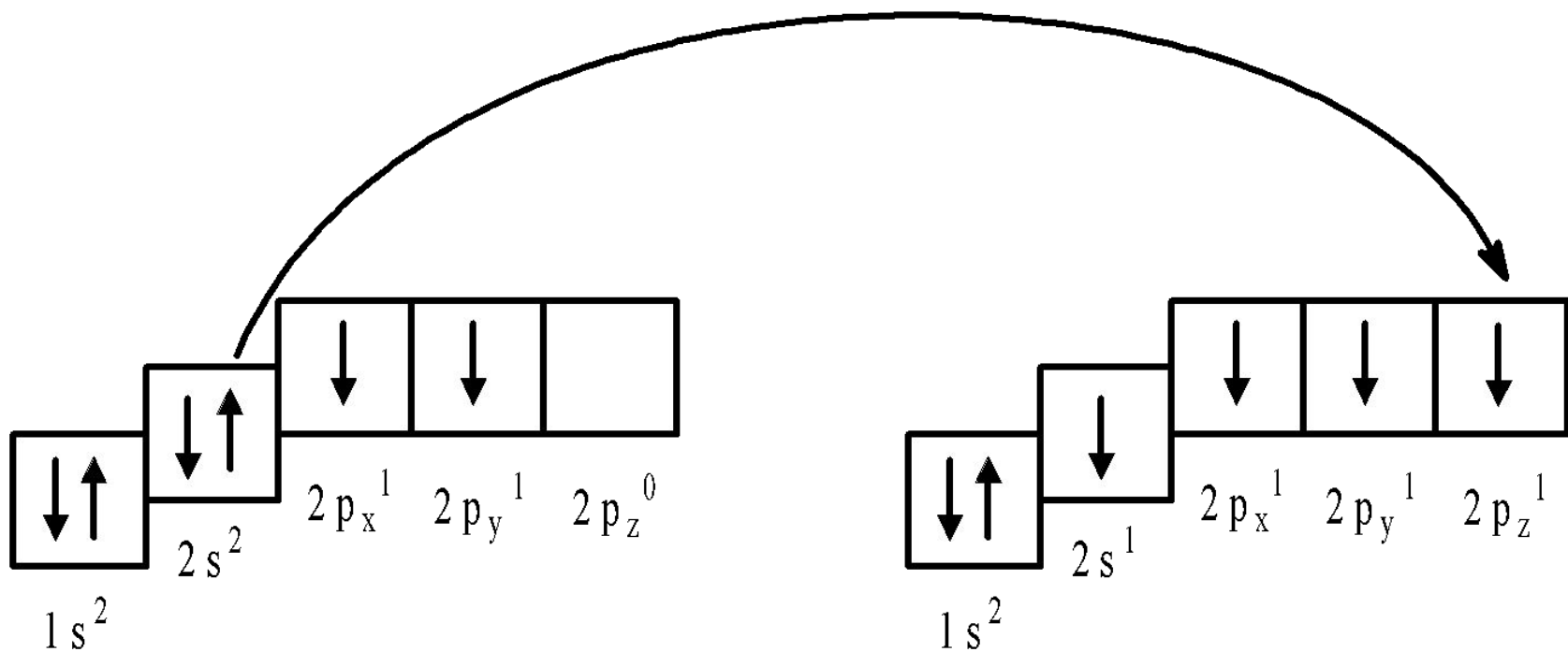
Теоретические основы биоорганической химии



Биоорганическая химия

**изучает строение и свойства веществ,
участвующих в процессах
жизнедеятельности, в непосредственной
связи с познанием их биологической
функции**

Электронная структура атома углерода в органических соединениях



основное состояние

возбужденное состояние

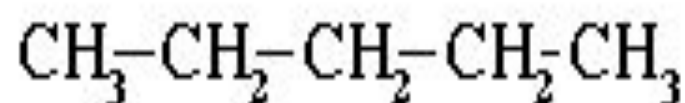
Классификация органических соединений

в зависимости от строения углеродного скелета

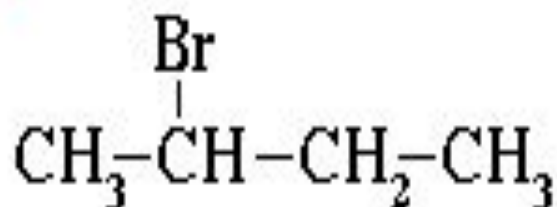


Ациклические соединения

предельные

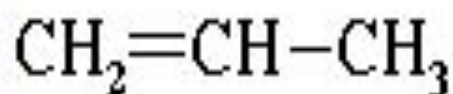


н-Пентан

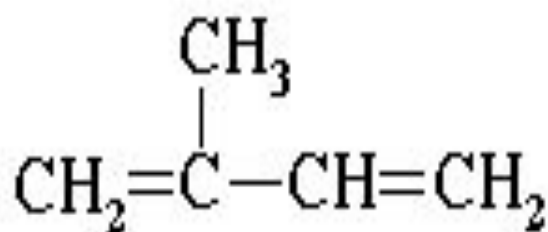


2-Бромбутан

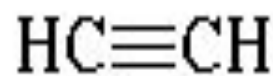
непредельные



Пропилен



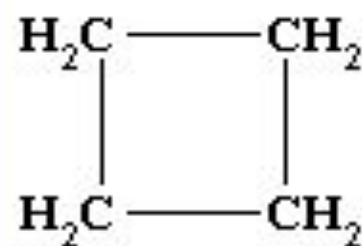
Изопрен



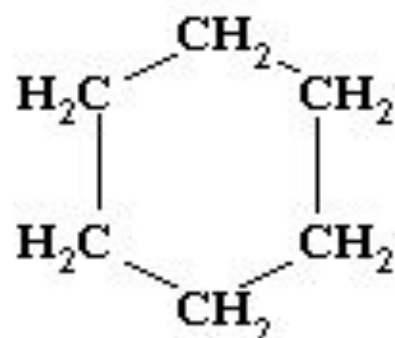
Ацетилен

Карбоциклические соединения

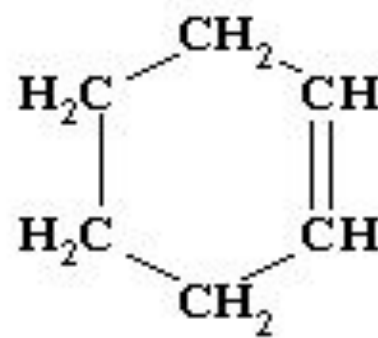
алициклические



Циклобутан

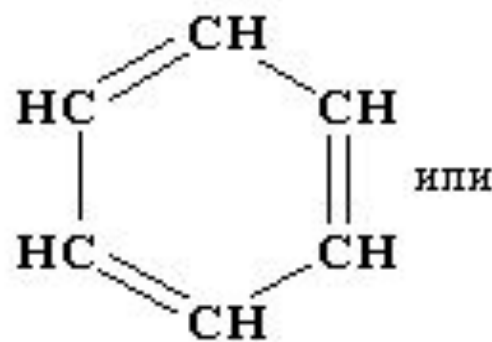


Циклогексан

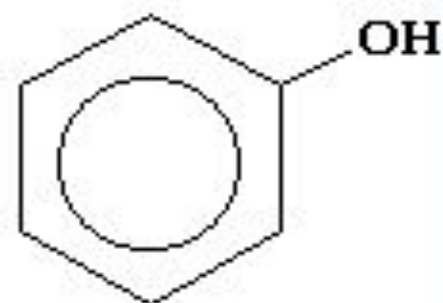
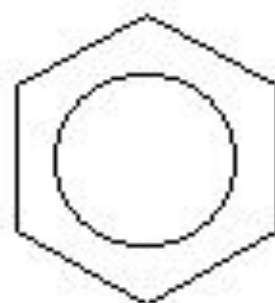


Циклогексен

ароматические

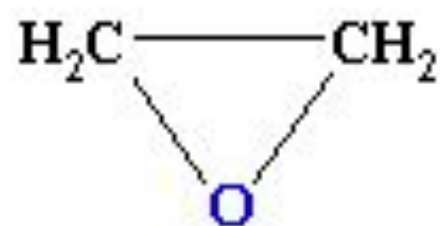


Бензол

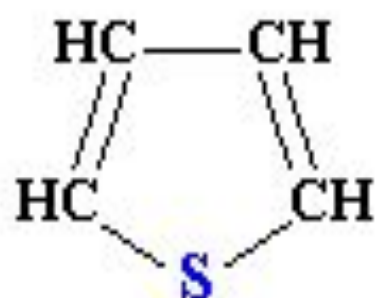


Фенол

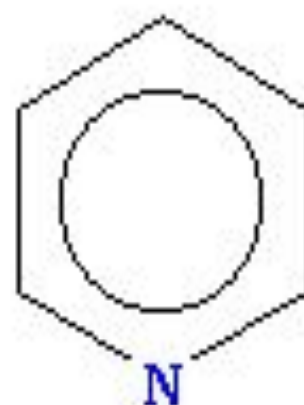
Гетероциклические соединения



Этиленоксид
(эпоксид)

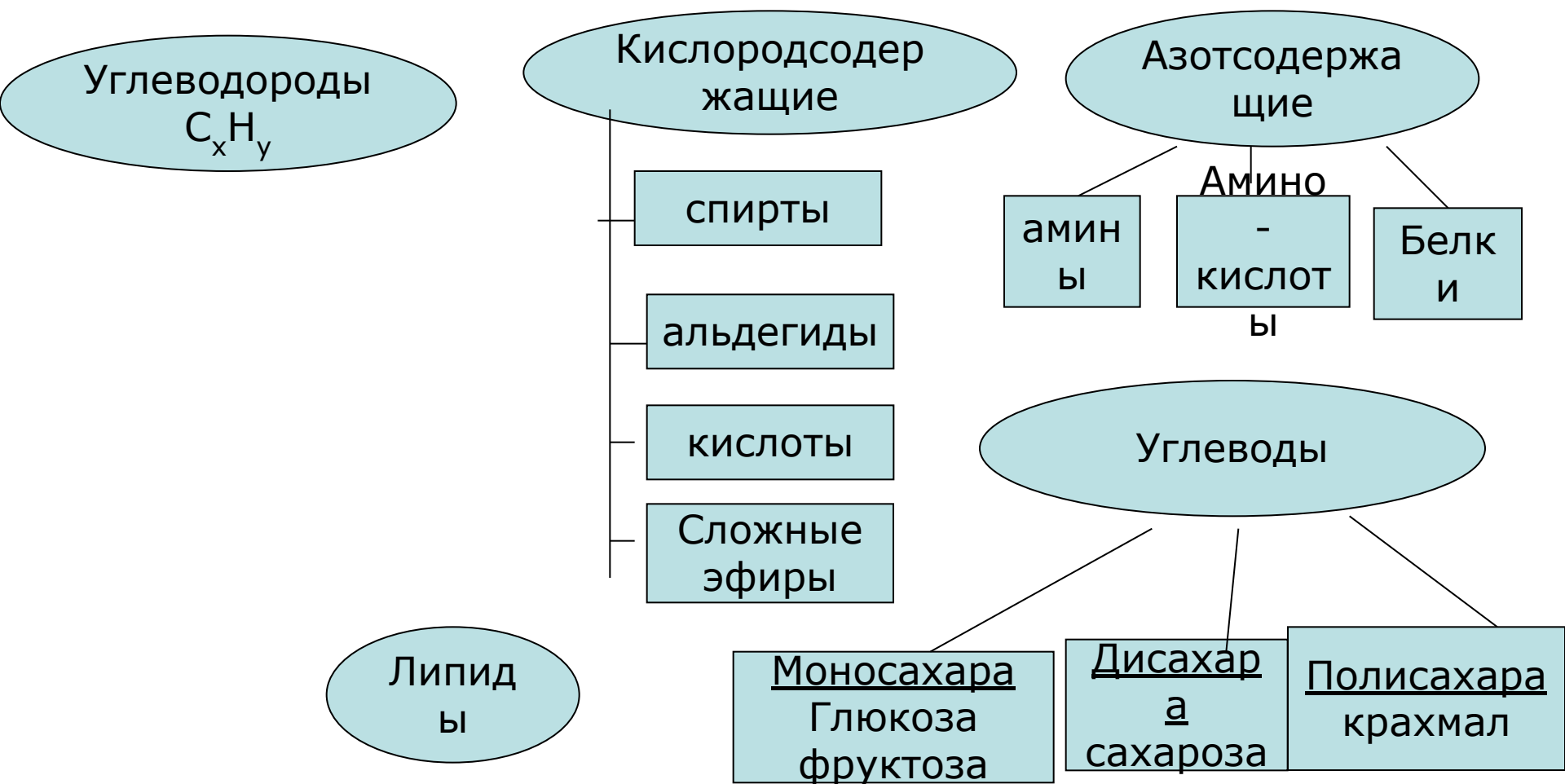


Тиофен

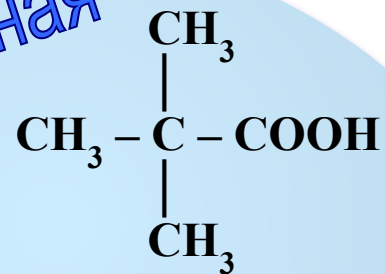


Пиридин

Классификация по функциональным группам

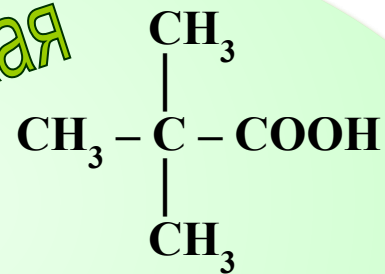


Тривиальная



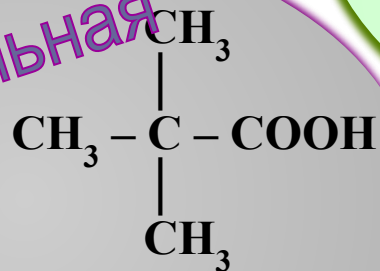
Пивалиновая
кислота

Систематическая



2,2 - диметилпропановая
кислота

Рациональная



Триметилуксусная
кислота

Правила номенклатуры IUPAC:

(IUPAC - Международный союз чистой и прикладной химии, ИЮПАК)

префикс

Название заместителей в алфавитном порядке и номера атомов углерода, к которым они присоединены, кроме главной характеристической группы

корень

Название главной цепи, зависит от количества атомов углерода в ней

суффикс

Указывает кратность связей или главную характеристическую группу

Характеристические группы обозначаемые префиксами и суффиксами.

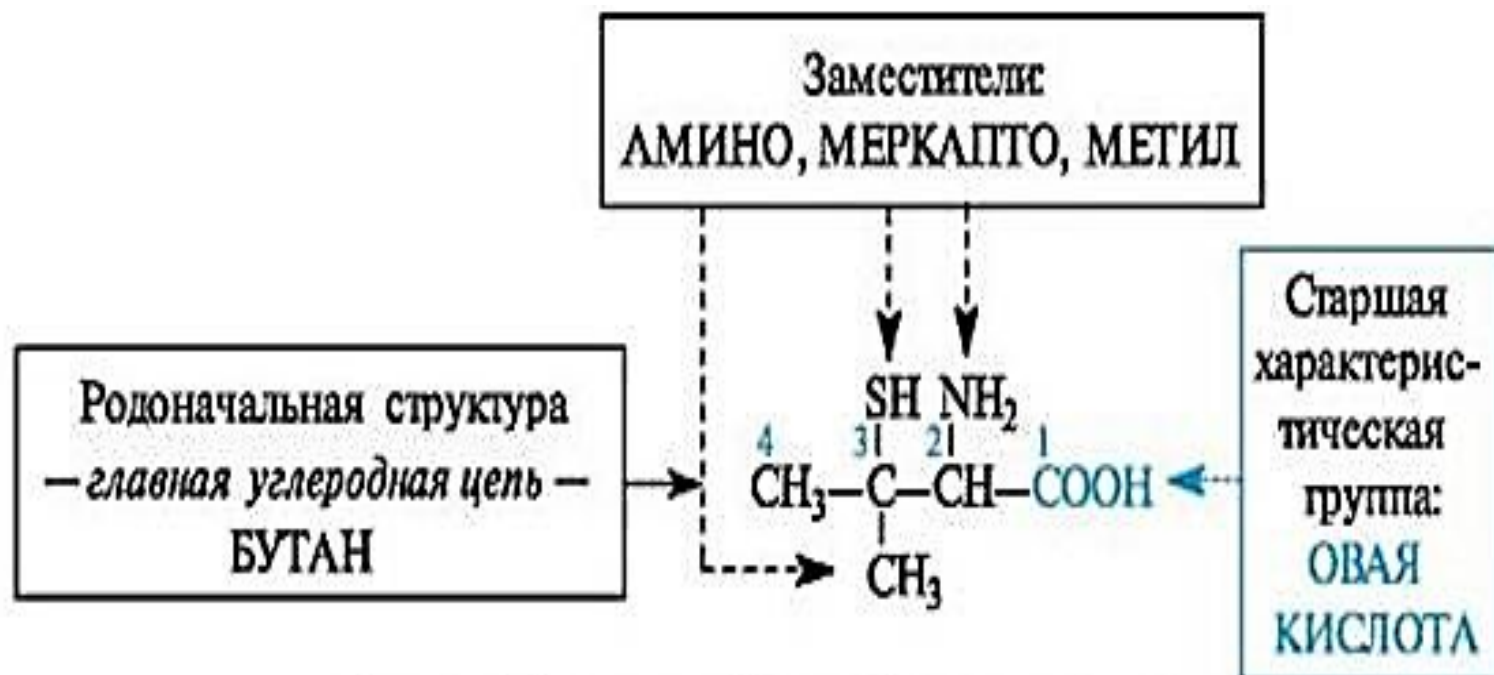
Класс соединений	Характеристическая группа		
	формула	префикс	суффикс
Карбоновые кислоты	-COOH	-	-овая кислота
	-COOH	Карбокси-	-карбоновая кислота
Сульфоновые кислоты	-SO ₃ H	Сульфо-	-сульфоновая кислота
Альдегиды	-CHO	Оксо-	-аль
	-CHO	Формил-	-карбальдегид
Кетоны		Оксо-	-он
Спирты, фенолы	-OH	Гидрокси-	-ол
Тиолы	-SH	Меркапто-	-тиол
Амины	-NH ₂	Амино-	-амин

Характеристические группы, обозначаемые только префиксами

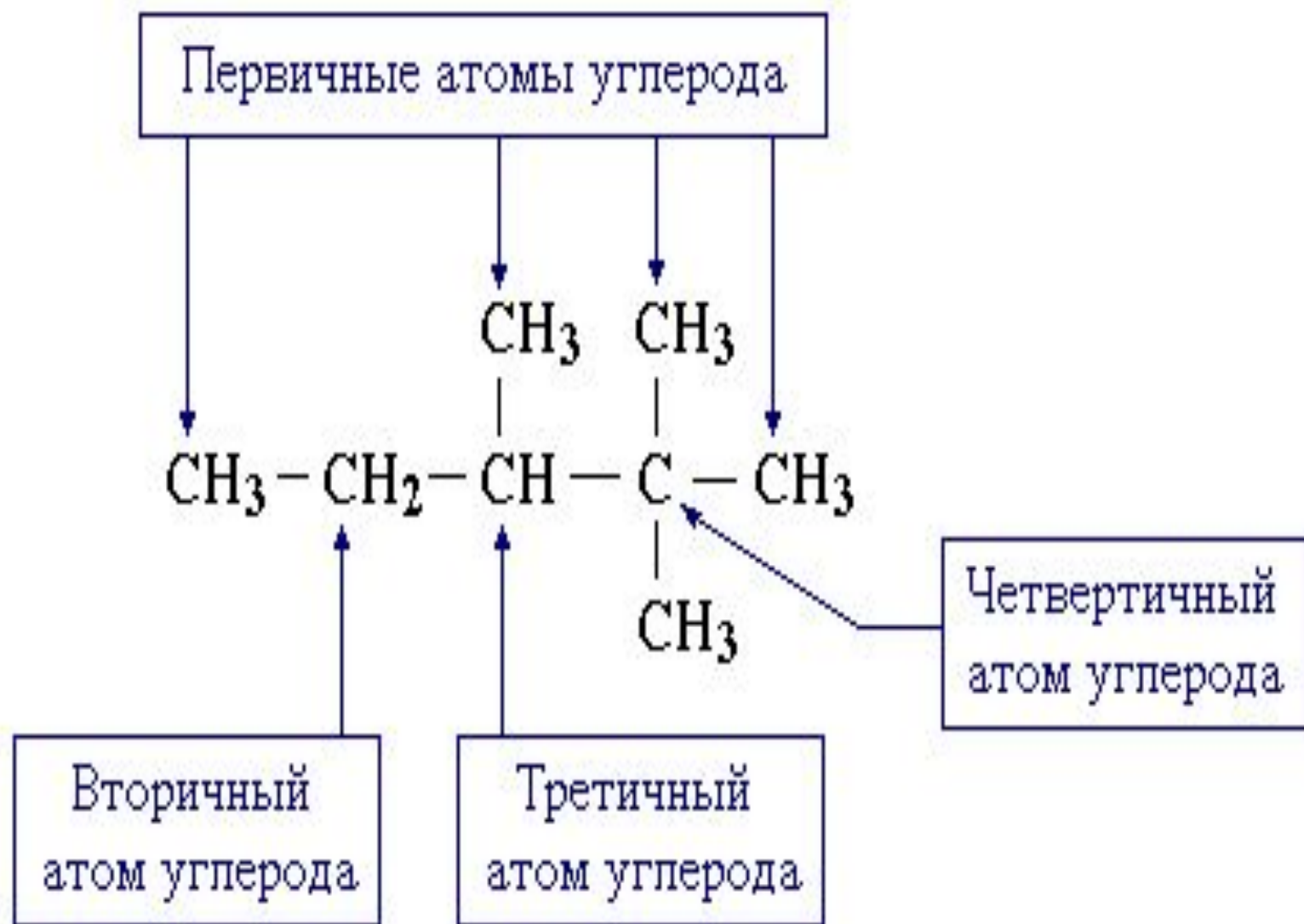
Класс соединений	Группа	Префикс
Галогенпроизводные	-Br, -I, -F, -Cl	Бromo-, иодо-, фторо-, хлоро-
Простые эфиры	-OR	Алкокси-
Сульфиды	-SR	Алкилтио-
Нитросоединения	-NO ₂	Нитро-

Важнейшие углеводородные радикалы, обозначаемыми префиксами.

Строение	Название*		
CH_3-	Метил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Бутил
CH_3CH_2-	Этил	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2-$	Изобутил
$-\text{CH}_2-$	Метилен	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>втор</i> -Бутил
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	Метин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}- \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил
	Этилиден		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Пропил		Неопентил
	Изопропил		<i>трет</i> -Пентил



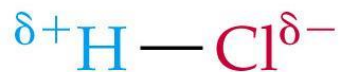
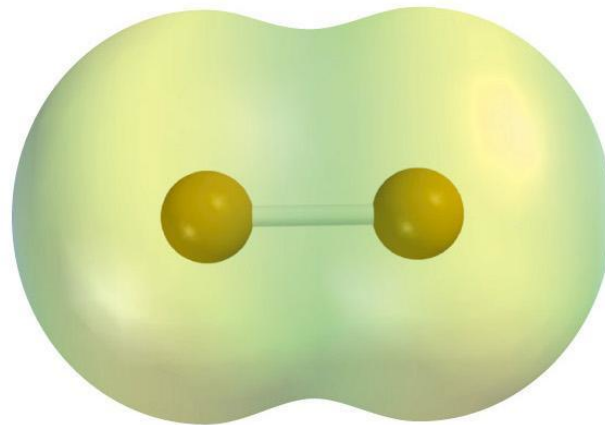
2-амино-3-меркапто-3-метилбутановая кислота
(антидот, применяемый при отравлениях соединениями тяжелых металлов)



Типы химической связи

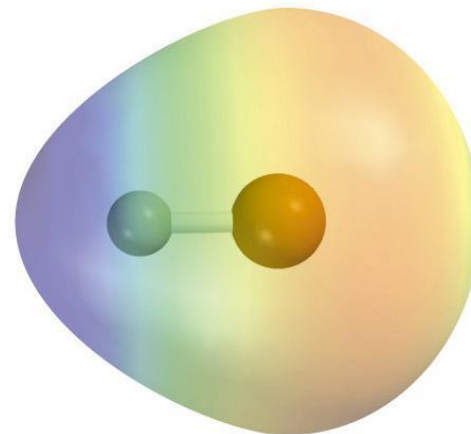


Ковалентная неполярная связь



Ковалентная полярная связь

Пара электронов смещена
в сторону атома хлора



Индуктивный эффект

Индуктивный эффект - смещение электронной плотности по цепи σ -связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов.

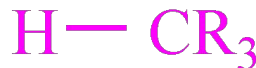
Индуктивный эффект обозначается «I», демонстрируется с помощью стрелки:



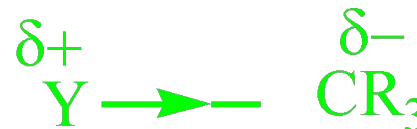
Индукционный эффект атома водорода принято считать равным «0»



-I-эффект



стандарт, I = 0



+I-эффект

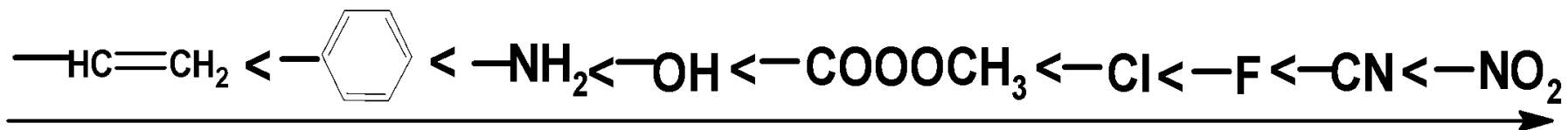
Индуктивный эффект называют отрицательным (-I), если заместитель смещает электронную плотность σ -связи от атома углерода, с которым он связан.

При этом заместитель приобретает частичный отрицательный заряд, атом углерода – частичный положительный заряд.

- Заместители с -I-эффектом притягивают электроны и называют **электроноакцепторными**.
- Их электроотрицательность выше, чем электроотрицательность атома углерода в метильном радикале.

Примеры:

- **F-; Cl-; Br-;**
- **-OH; -OR; -COOH; -CH=O; -COOR;**
- **-CN; -NO₂; -NH₂; SH, -SR, -SO₃H**
- **CH₂=CH-; C₆H₅-; CH \equiv C-**



Óâãëè÷áí èá ýëâêòđí í î àêöâĩ òĩ òĩ ù ò ñâĩ éñòâ (đĩ ñò
 î òèöàòãëüí î ãĩ èí äóêèèâí î ãĩ ýô ô áêòâ "-l-ýô ô áêò")

Индуктивный эффект называют положительным (+ I), если заместитель увеличивает электронную плотность на атоме углерода, индуцируя на нем частичный отрицательный заряд, сам при этом приобретая – частичный положительный заряд.

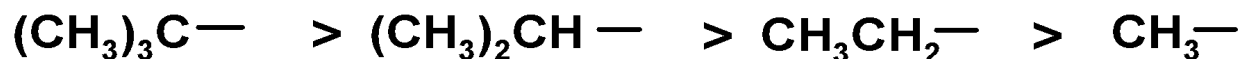
Заместители с +I-эффектом отдают электроны и называют **электронодонерами**.

Их электроотрицательность ниже, чем электроотрицательность атома углерода.

Примеры:

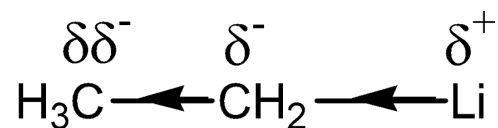
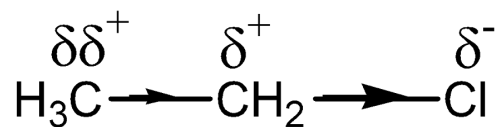
Металлы: **-Na**, **-Li**, **-MgX** и т.п.,

-CH₃, **-C₂H₅** и др. алкилы



Óâäè÷áí èå ýëâêòðí í î äí í î ðí û õ ñâí éñòâ (ðí ñò
 ï î ëî æèòâëüí î ãî èí äóêèèâí î ãî ýò ô âêèà "+I-ýò ô âêè")

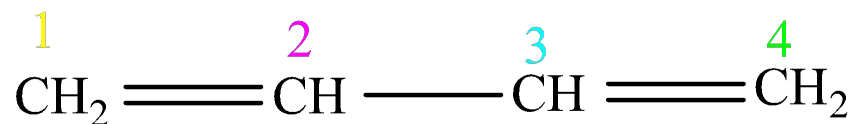
**Индуктивный эффект передается по цепи
 σ-связей с затуханием через 3-4 связи**



Мезомерный эффект

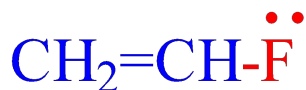
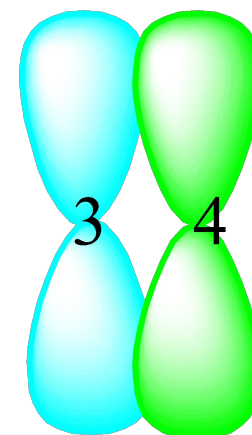
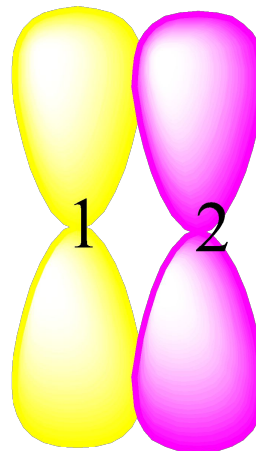
Мезомерный эффект – смещение электронной плотности по цепи делокализованных (сопряженных) π-связей.

Системы с открытой цепью сопряжения



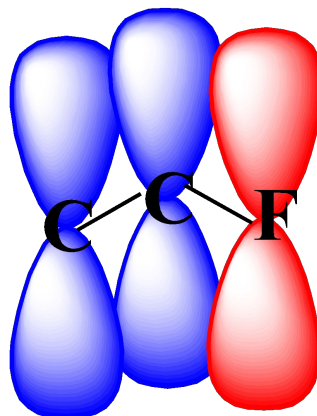
1,3-бутадиен

π-π-сопряжение



винилфторид

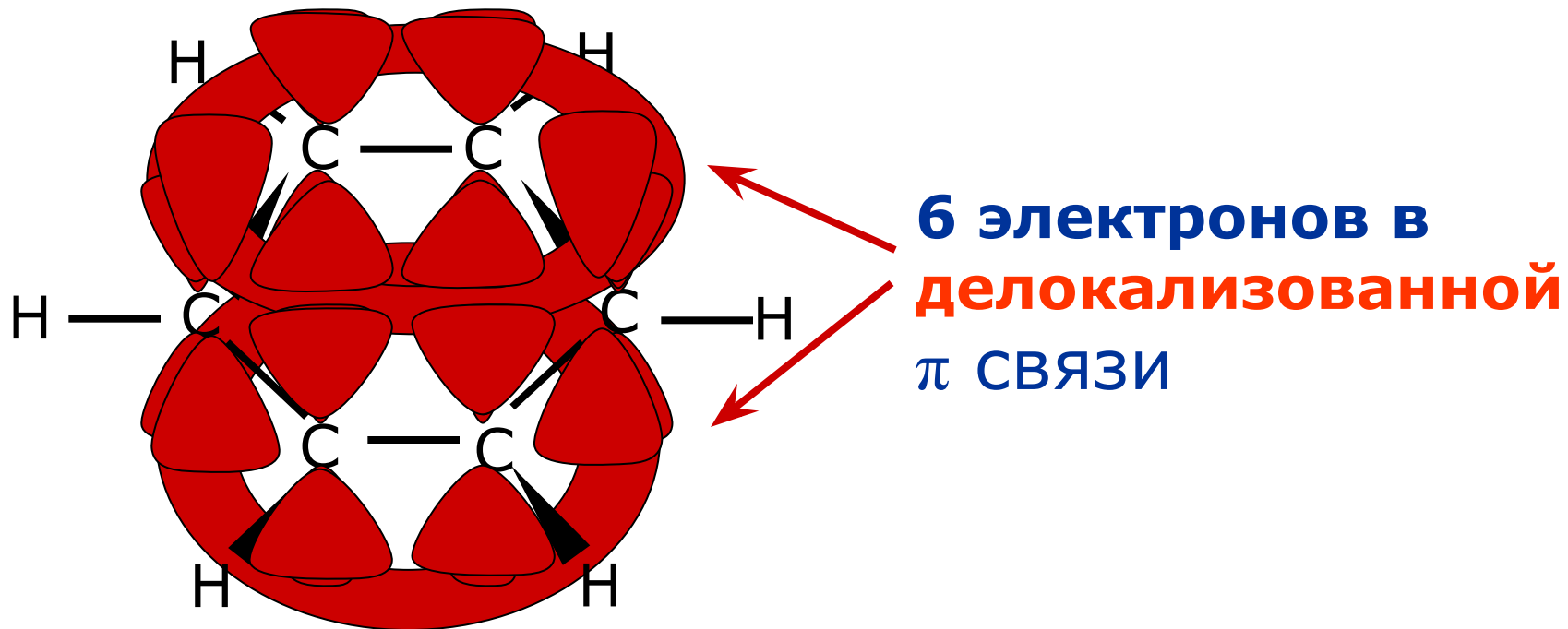
p-π-сопряжение



Системы с замкнутой цепью сопряжения

Арены

Строение молекулы бензола



Арены

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола

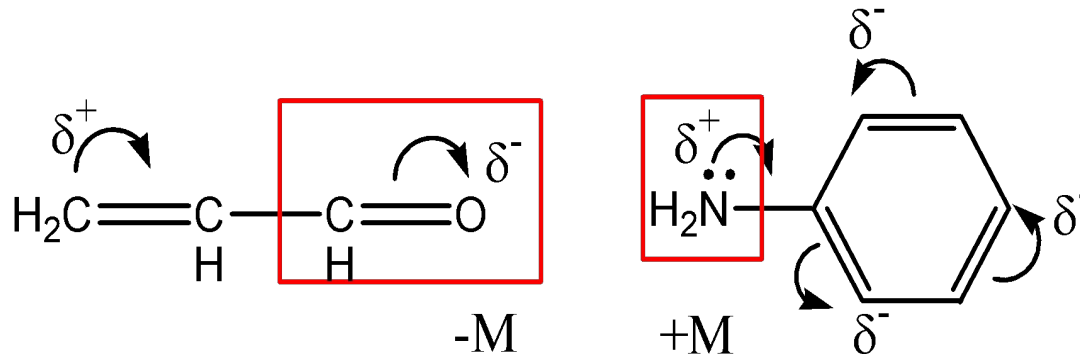
- Правило Хюккеля (1931): -**
- 1. плоский замкнутый цикл**
 - 2. сопряженная система π -электронов, содержащая $4n + 2$ электронов (где $n = 1, 2, 3$ и т.д.).**



Эрих Хюккель
1896-1980

Мезомерный эффект

Мезомерный эффект передается по цепи сопряжения без затухания.
Мезомерный эффект изображается изогнутыми стрелками



+ М-эффектом обладают заместители, **повышающие электронную плотность** в сопряженной системе. К ним относятся группы, которые содержат атомы с неподеленной парой электронов, способные к передаче этой пары в общую систему сопряжения.

-ОН; -NH₂; Cl-; Br-; -CH₃, -C₂H₅

Заместители (ориентанты) первого рода

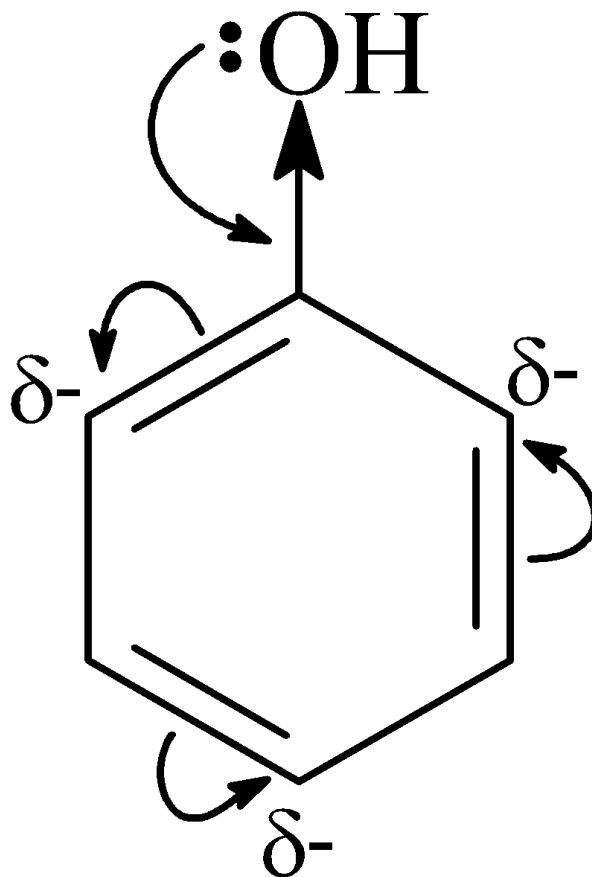
- М-эффект проявляют заместители с электроотрицательными атомами и смещающие электронную плотность на себя. Эти группы имеют неподеленные пары электронов, но пространственное расположение орбиталей не позволяет электронам вступать в систему сопряжения.

-CN, -COOH; -CH=O; -COOR; -NO₂; -SO₃H

Заместители (ориентанты) второго рода

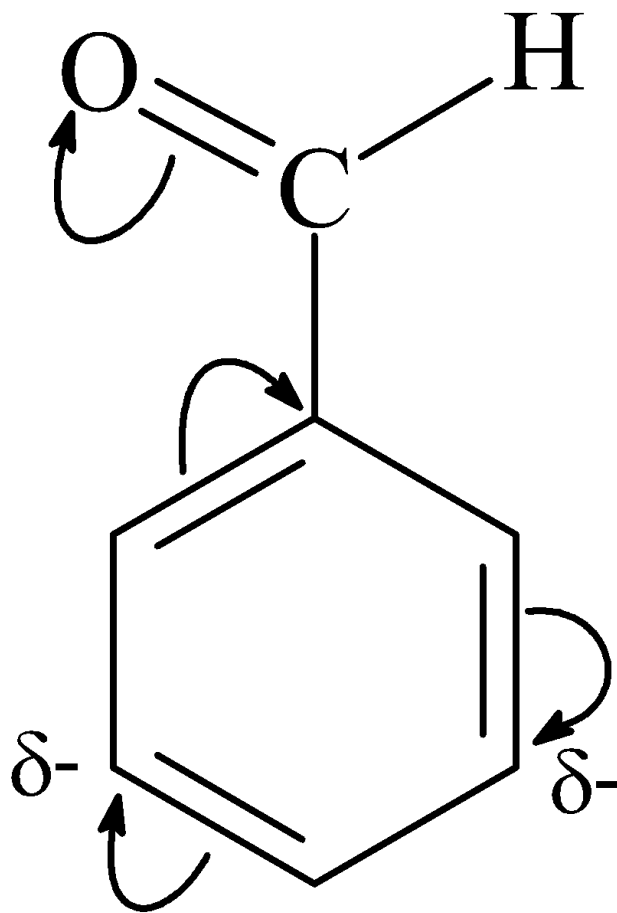
+M-эффект заместителя

фенол



-M-эффект заместителя

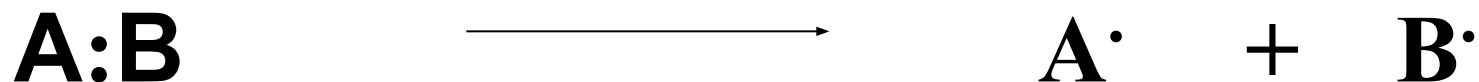
бензальдегид



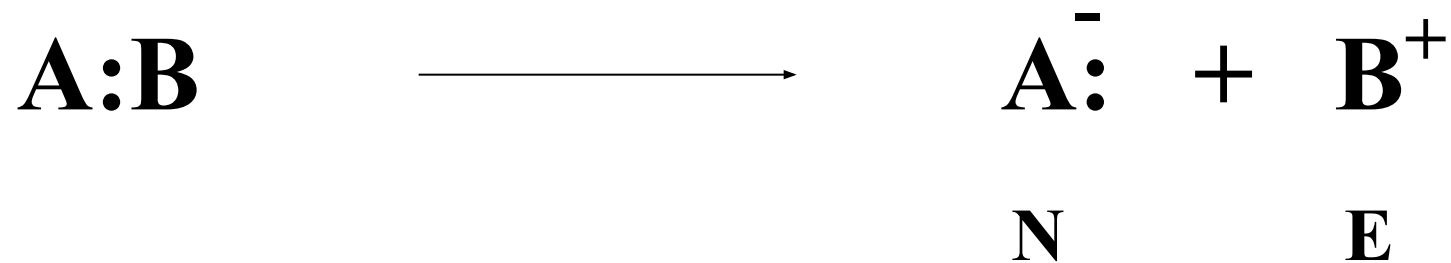
Классификация органических реакций

1. По типу разрыва связей.

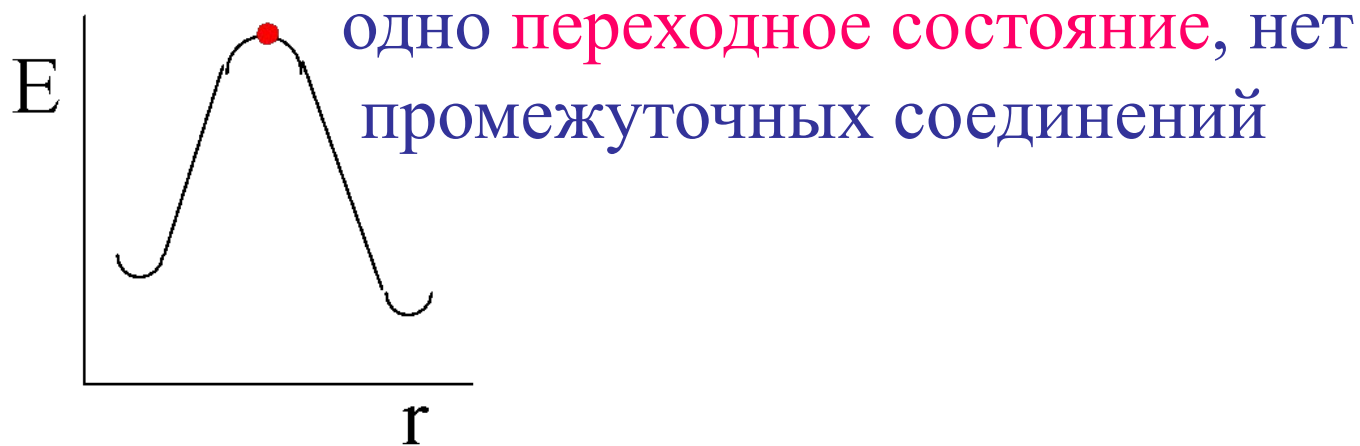
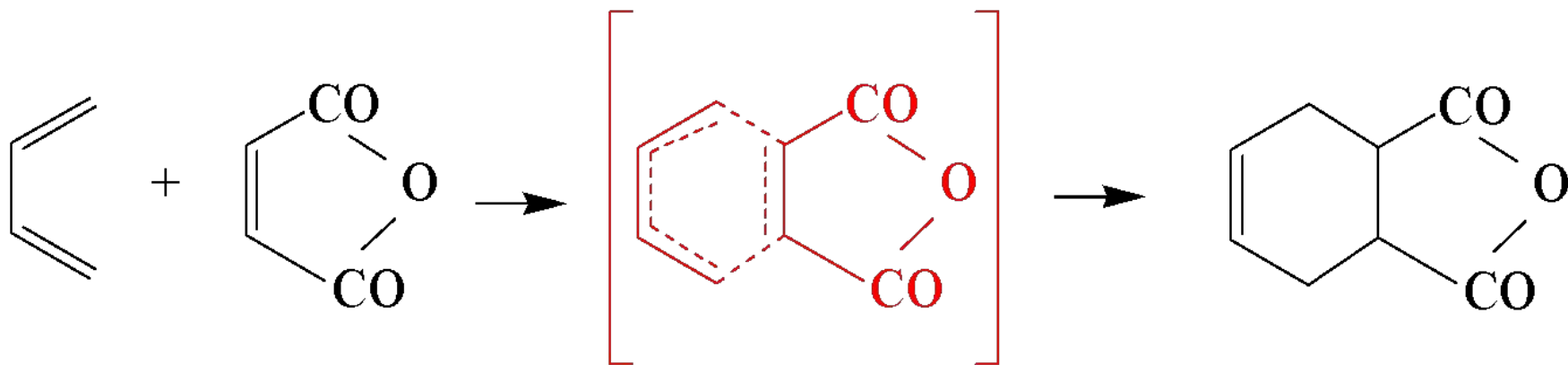
Гомолитические реакции – симметричный разрыв ковалентной связи с образованием двух свободных радикалов, имеющих неспаренный электрон (**R•**)



Гетеролитические реакции – несимметричный разрыв связи, приводящий к появлению двух частиц с противоположными зарядами.



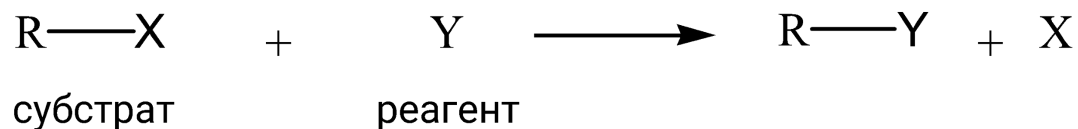
Синхронные реакции (согласованные, «реакции без механизма»)



2. Классификация по конечному результату

1. Реакции замещения

Данный тип реакций обозначают буквой **S** (от английского слова "замещение" - substitution)



По типу реагента эти реакции разделяют на следующие подклассы:

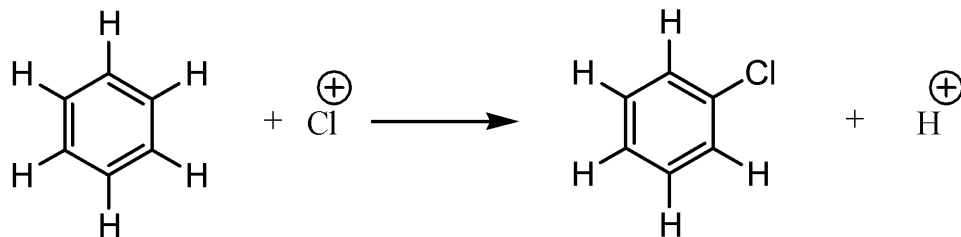
1. Реакции замещения

а) Нуклеофильное замещение S_N



Один из наиболее распространенных типов органических реакций в алифатическом ряду, когда один нуклеофил замещает (вытесняет) другой

б) Электрофильное замещение S_E



Наиболее часто встречается в реакциях ароматических соединений

в) Свободнорадикальное замещение S_R

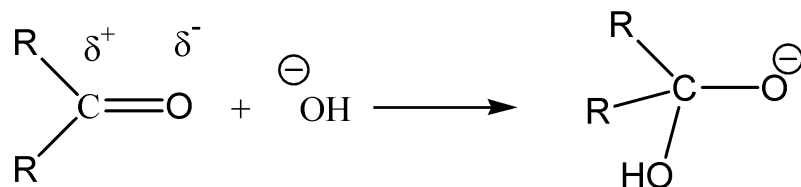


Этот тип реакций распространен в ряду алканов

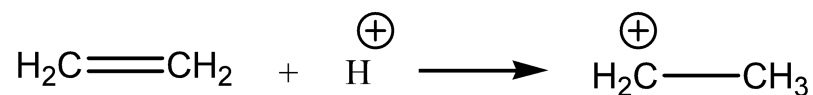
2. Реакции присоединения

Обозначаются символом **A** от английского «Addition» - присоединение. К ним относятся реакции присоединения различных реагентов к кратным связям:

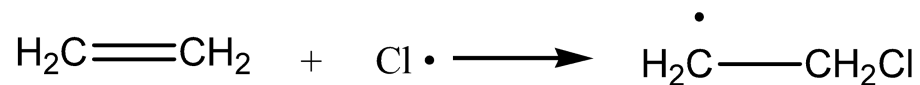
а) Нуклеофильное присоединение A_N



б) Электрофильное присоединение A_E

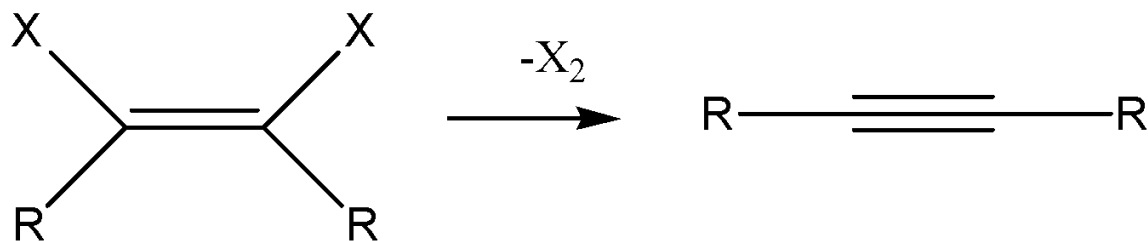
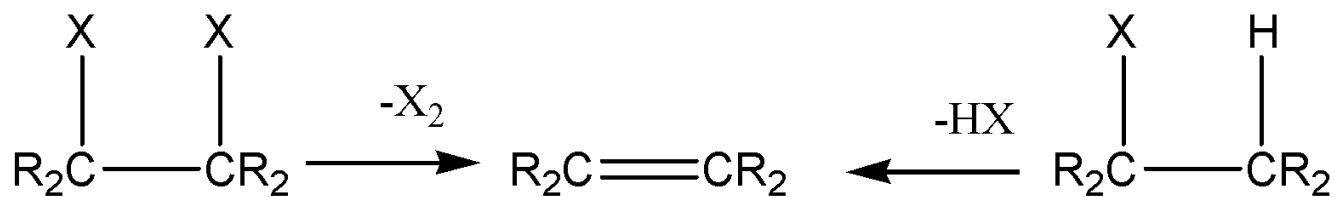


в) Свободнорадикальное присоединение A_R



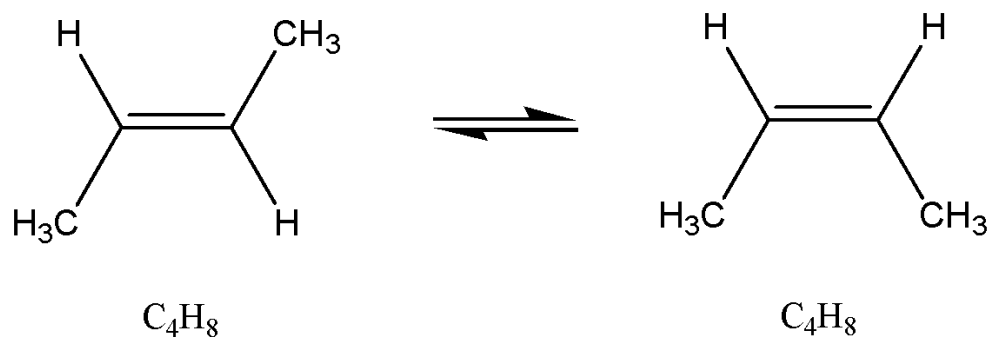
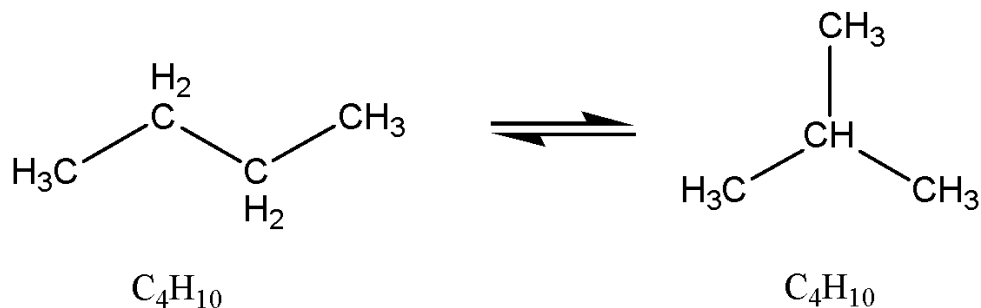
3. Реакции элиминирования

Обозначают символом **E** от английского «Elimination» - отщепление. Эти реакции приводят к образованию соединений с кратными связями – двойными и тройными:



4. Перегруппировки или изомеризации

Чрезвычайно характерные для органических соединений реакции, при которых изменяется порядок связывания атомов в молекулах, но сохраняется их число. Как правило, обратимы.



5. Реакции окисления и восстановления

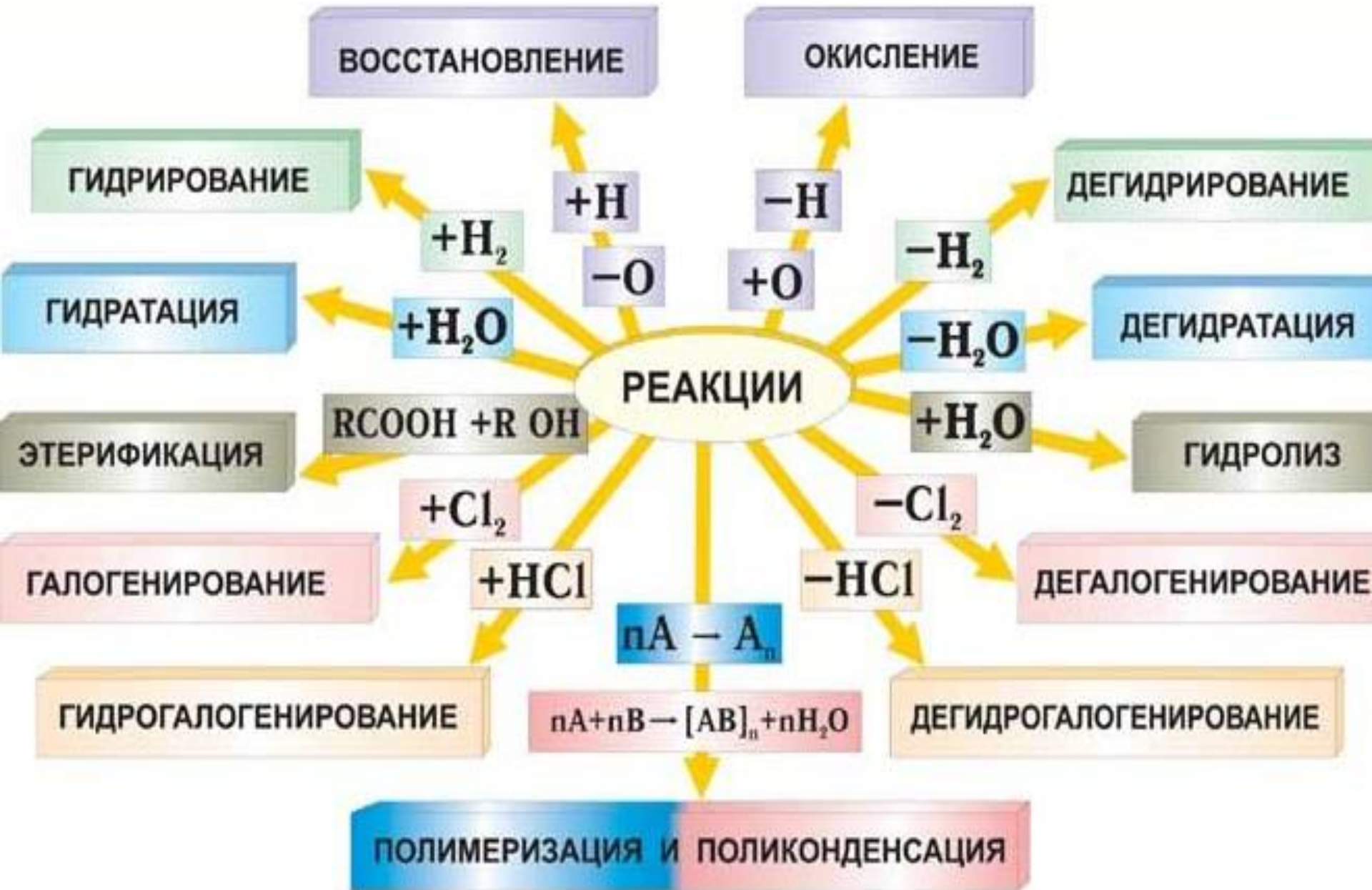
**Сопровождаются изменением степени окисления атома углерода,
Являющегося реакционным центром.**

6. Реакции полимеризации и поликонденсации.

- В каждой органической реакции различают: **субстрат** и **реагент**.
- **Субстрат** – вещество, вступающее в реакцию, в которой у атома углерода происходит разрыв старой и образование новой связи.
- **Реагент** – вещество, действующее на объект и вызывающее в нём изменение химических связей.
- **Реагенты** подразделяют на: **радикальные, электрофильные, нуклеофильные, кислотные, основные, окислители и восстановители.**



Виды органических реакций



Кислотность и основность органических соединений.

1. Протонная теория Дж.Бренстеда и Т.Лоури

Кислоты Бренстеда – нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон.

Классификация.

ОН – кислоты: карбоновые кислоты, спирты, фенолы

SH – кислоты: тиолы

NH – кислоты: амиды, имиды

СН – кислоты: углеводороды

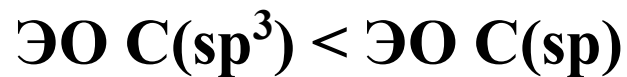
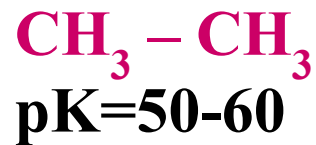
Оценка кислотности

1. Сила кислоты характеризуется $K_{\text{дисс}}$.
2. Качественно сила кислоты оценивается по стабильности сопряженного основания (аниона, получающегося при диссоциации).

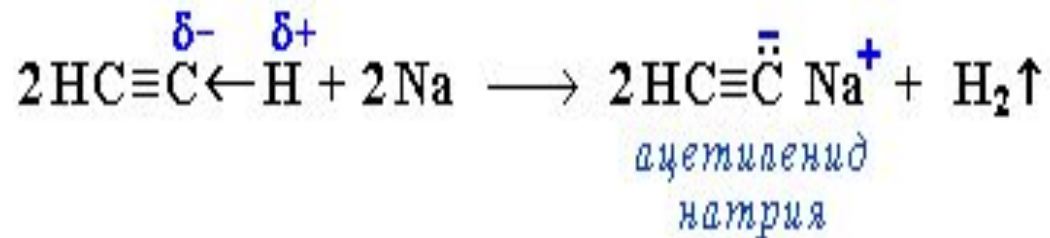
Чем стабильнее анион, тем сильнее кислота



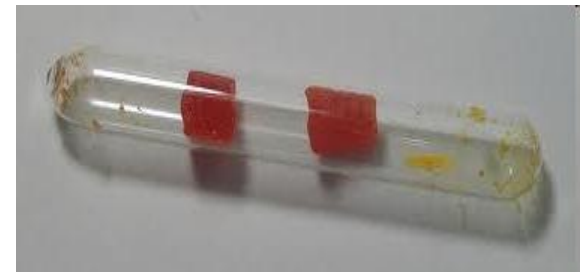
На ЭО атома влияет его гибридизация



C₂H₂ проявляет **кислотные** свойства, что подтверждается химическими реакциями.



Ацетиленид меди (I) - качественная реакция на кислотный H, связанный с атомом углерода при тройной связи



б) Влияние радиуса атома в кислотном центре

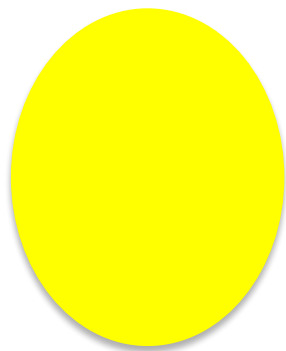
Чем больше радиус атома, тем сильнее кислота и стабильнее анион.



$\text{pK}=15,8$



$\text{pK}=10,5$



S

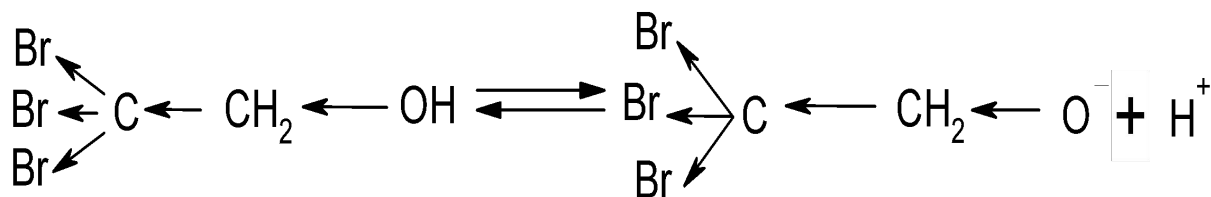
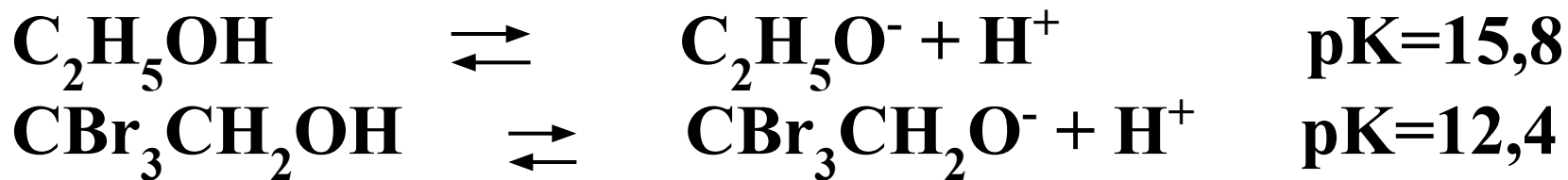
>



O

в) Влияние заместителей

Заместители с $-I$ эффектом усиливают кислотность, а с $+I$ эффектом – ослабляют.

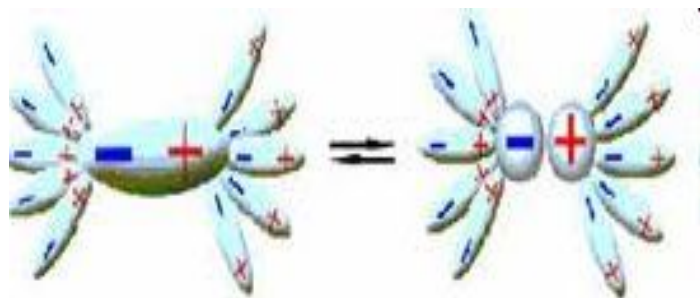


г) Влияние сопряжения

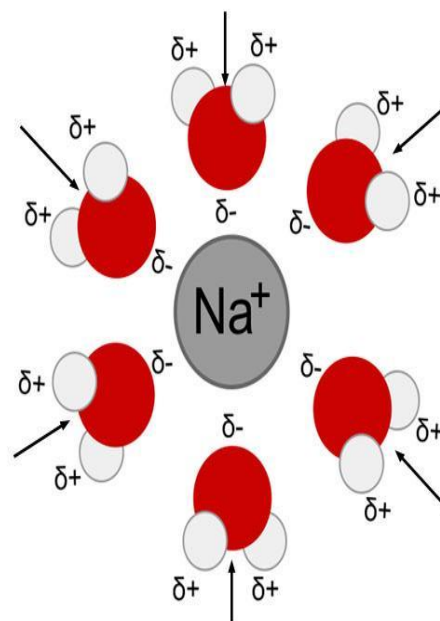
Участие в сопряжении усиливает кислотность

д) Влияние сольватации (растворителя)

При сольватации увеличивается делокализация заряда, благодаря этому анион становится более стабильным и кислотные свойства увеличиваются. Чем меньше ион, тем лучше он сольватируется.



NaCl



Основания Бренстеда – нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протоны (акцепторы H^+).

π -основания:

молекулы с двойной или тройной связью, арены.

«ониевые» или n -основания,

молекулы или ионы, содержащие гетероатом S, N, O:

«S» – сульфониевые (пр. тиоэфиры);

«O» – оксониевые (пр. простые эфиры);

«N» – аммониевые (пр. амины, амиды).

Факторы, влияющие на основность

а) Электроотрицательность элемента

Чем меньше ЭО, тем сильнее основность

б) Размер гетероатома

Чем радиус меньше, тем основность больше

в) Влияние заместителей

ЭД заместители увеличивают основность, ЭА – уменьшают

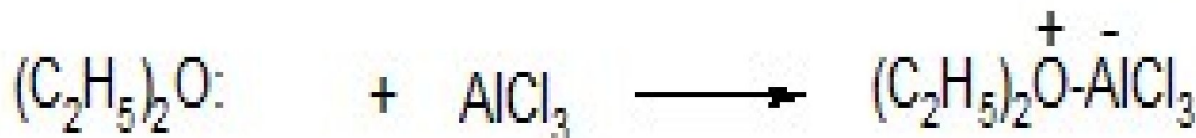
г) Влияние сопряжения

Участие в сопряжении ослабляет основность

2. Электронная теория Льюиса (1923).

Кислота - частица-акцептор
электронной пары (H^+ , BF_3 , AlCl_3).

Основание – частица-донор
электронной пары (простые эфиры, тиоэфиры,
амины).



Основание Льюиса Кислота Льюиса

Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖКМО) Пирсона

Принцип ЖМКО

жесткие кислоты предпочтительно связываются с
жесткими основаниями,
а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

Названия жесткость и мягкость отражает способность атомов кислот и оснований удерживать электроны.

Жесткие кислоты – кислоты, в которых атом-акцептор пары электронов имеет небольшой размер, положительно заряжен, обладает низкой поляризуемостью и высокой электроотрицательностью.

Мягкие кислоты - кислоты, в которых атом акцептора пары электронов имеет малый положительный заряд, большой размер, обладает высокой поляризуемостью и низкой электроотрицательностью.

Жесткие основания – основания, в которых атом-донор пары электронов имеет низкую поляризуемость, высокую электроотрицательность и трудно окисляется.

Мягкие основания - основания, в которых атом-донор пары электронов обладает большой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легко окисляется.