



**РОССИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.
ПИРОГОВА**

Органическая и физическая химия

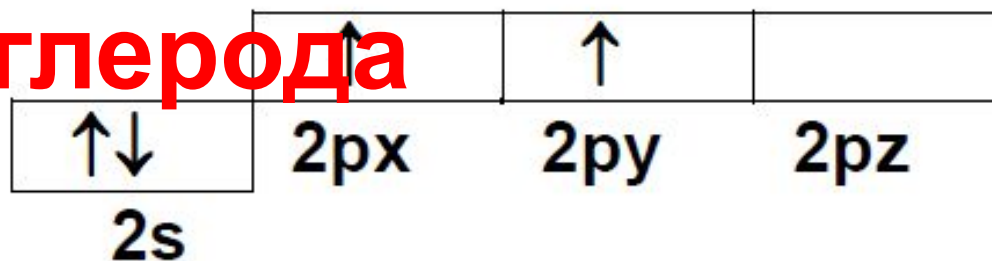
**Курс лекций для студентов медико-биологического
факультета, направление «Биофизика»**

Лекция 1

- 1. Строение органических соединений**
- 2. Кислотно-основные свойства органических соединений**

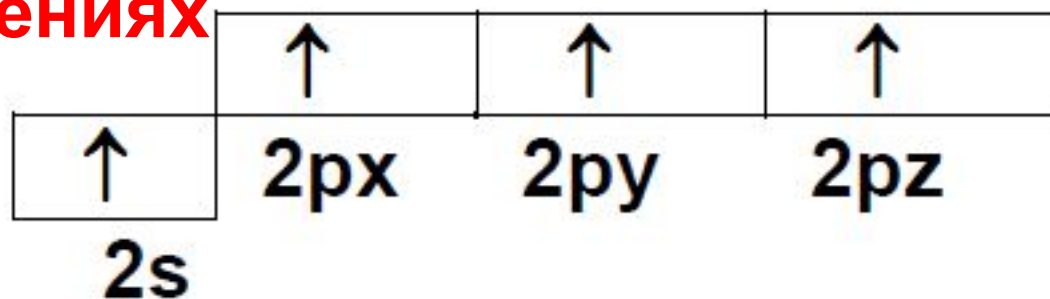
Лекции читает ст.преподаватель Гузеева Татьяна Владимировна

Строение атома углерода



Атом углерода в невоз-
бужденном состоянии

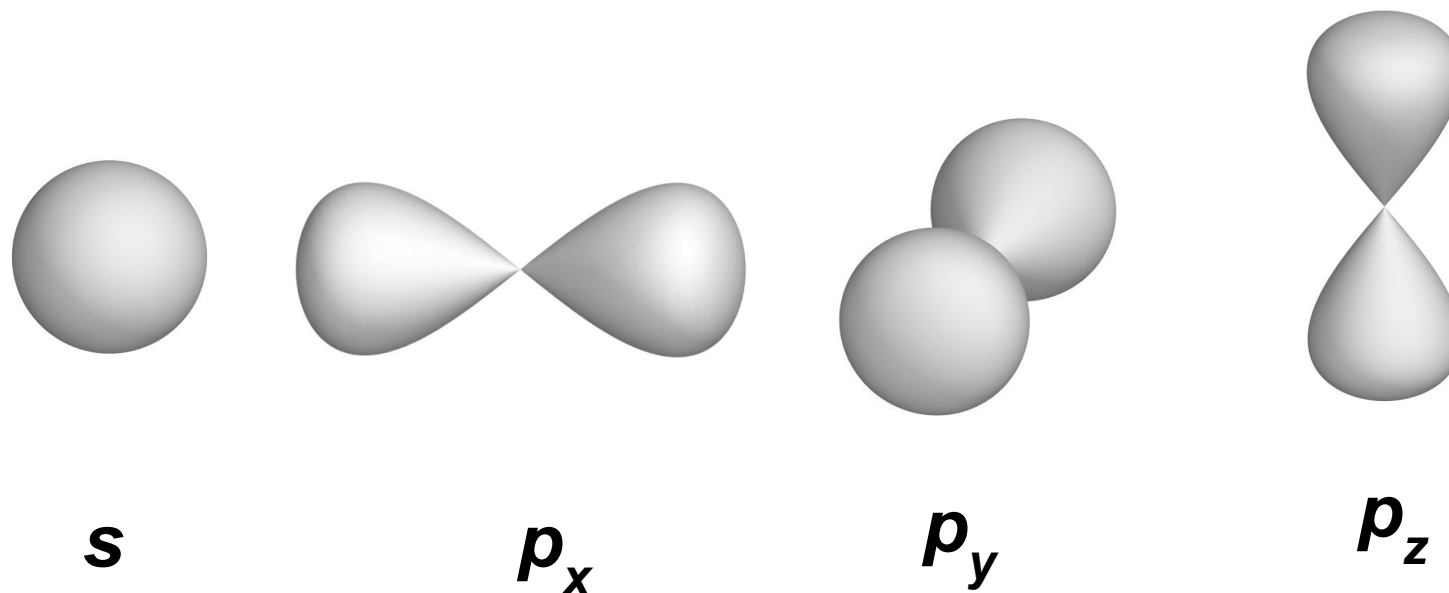
Строение атома углерода в органических соединениях



Атом углерода в возбуж-
денном состоянии

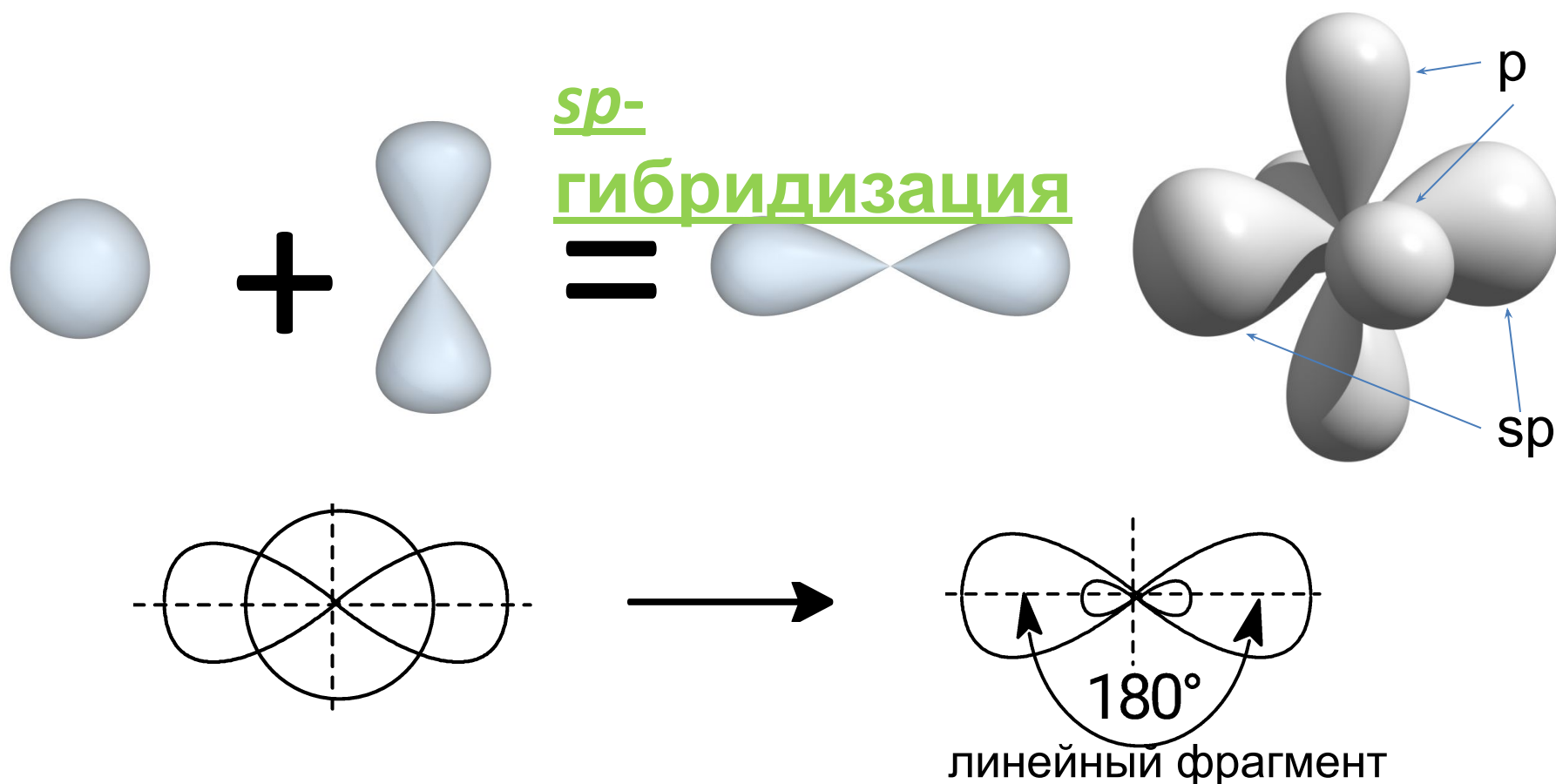
Электронное строение органических соединений

Атомные орбитали элементов второго периода

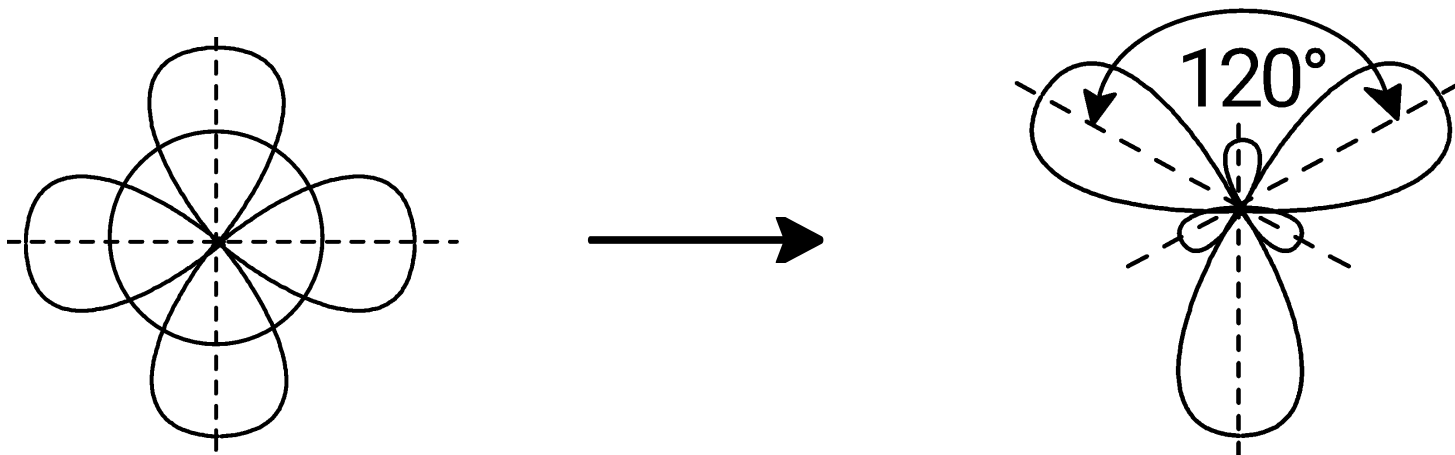
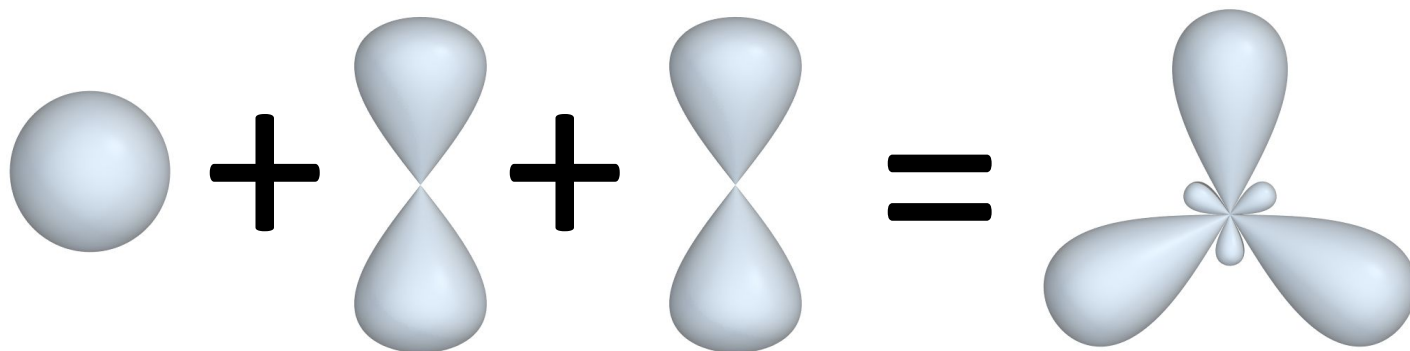


Электронная орбиталь — область пространства, в которой вероятность нахождения данного электрона наиболее велика (90 %)

Гибридизация — гипотетический процесс смешения нескольких атомных орбиталей различной формы и близкой энергии с образованием такого же числа новых гибридных орбиталей, расположение которых в пространстве соответствует геометрии молекулы. Для элементов 2-го периода гибридные орбитали имеют одинаковую форму и энергию.

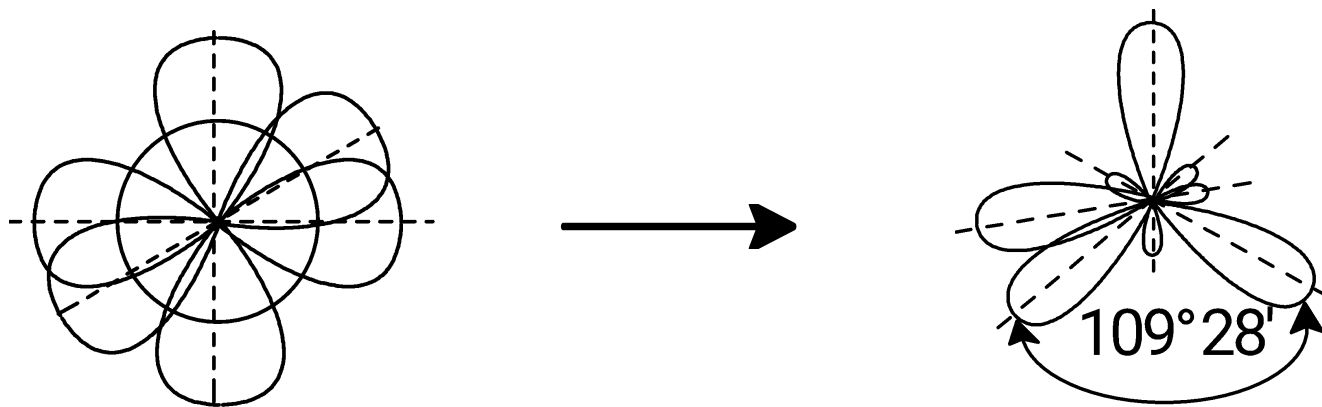
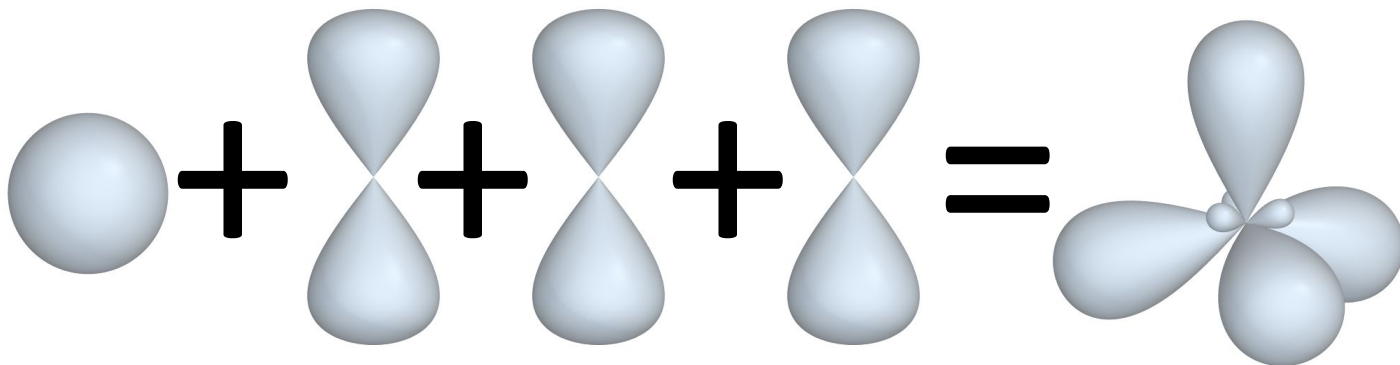


sp^2 -гибридизация



плоский фрагмент

sp^3 -
гибридизация



тетраэдрический фрагмент

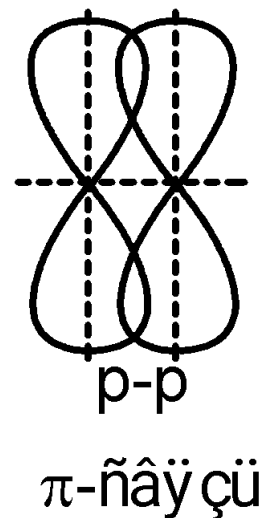
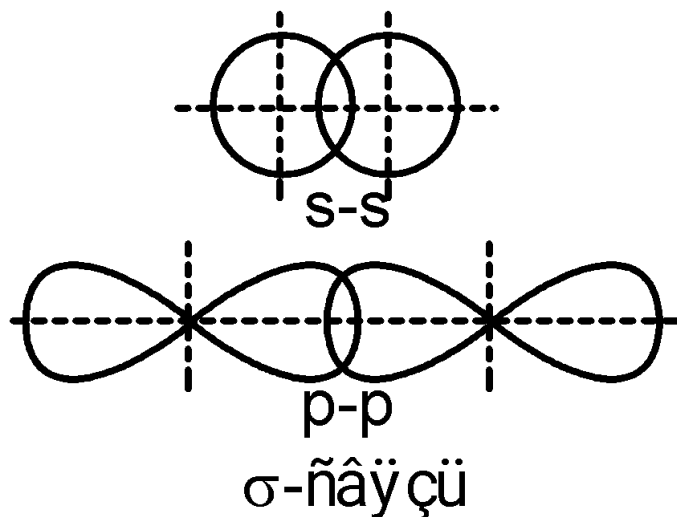
Химические связи атома углерода

σ- и π-

Связи

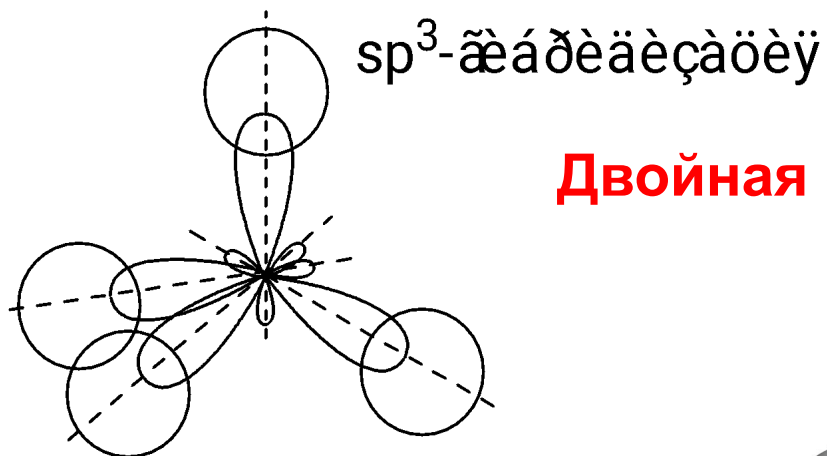
σ-Связь — ковалентная связь, образованная при перекрывании АО с максимумом перекрывания на прямой (оси), соединяющей ядра атомов.

π-Связь — химическая связь, образованная при боковом перекрывании негибридизованных *p*-АО с максимумом перекрывания по обе стороны от прямой (оси), соединяющей ядра атомов.



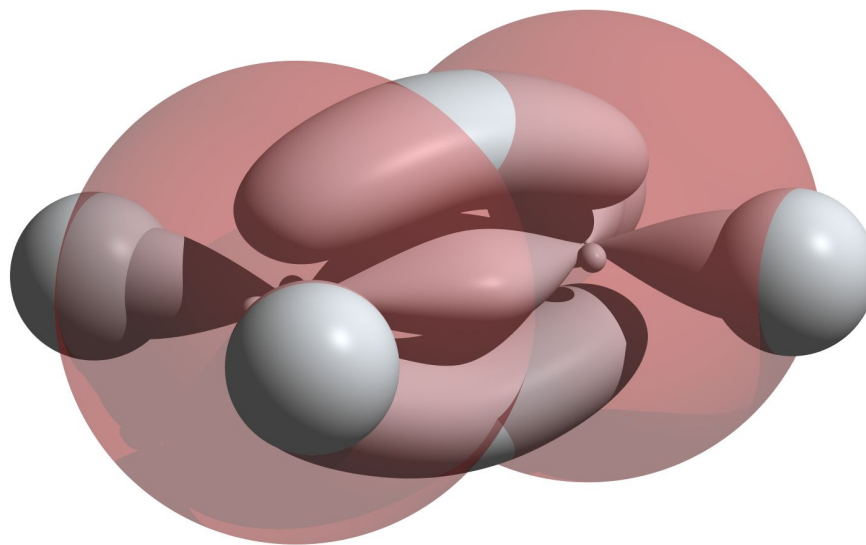
Атом углерода образует σ -связи только гибридными орбиталями.

Одинарная связь — всегда σ -связь



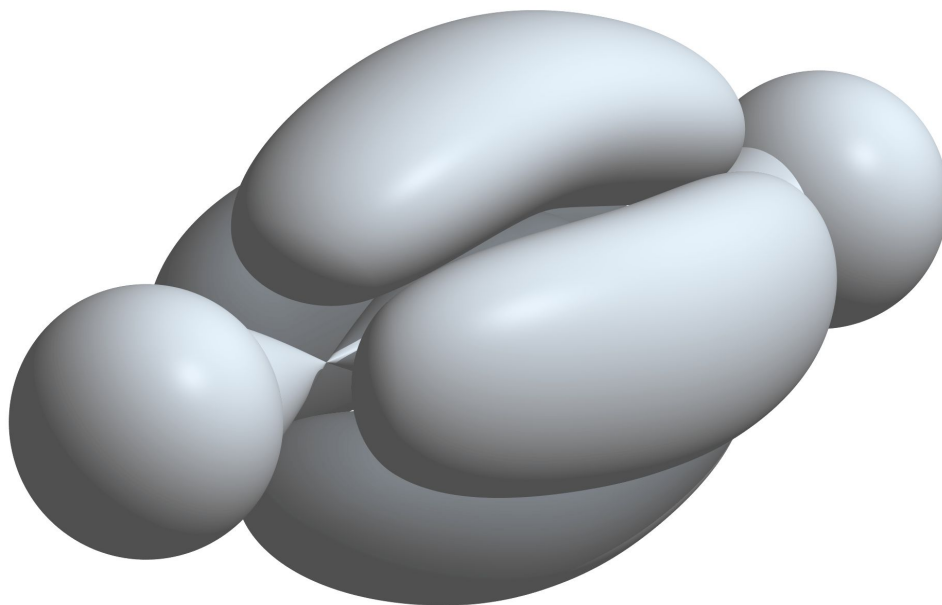
CH_4 метан
тетраэдрическая молекула

Двойная связь — сочетание σ - и π -связей



$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (молекула плоская)

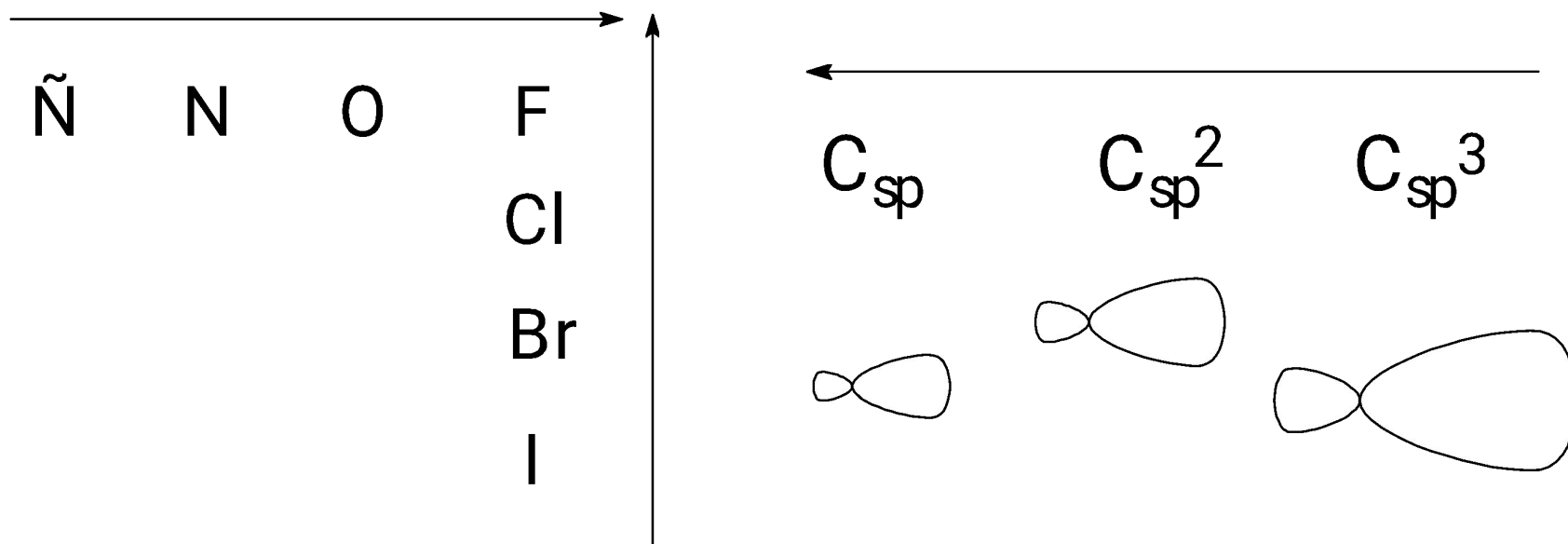
Тройная связь — сочетание одной σ - и двух π -связей



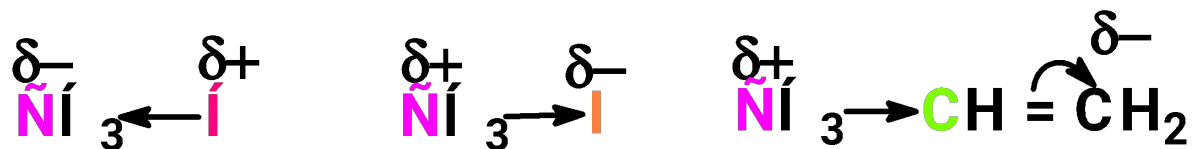
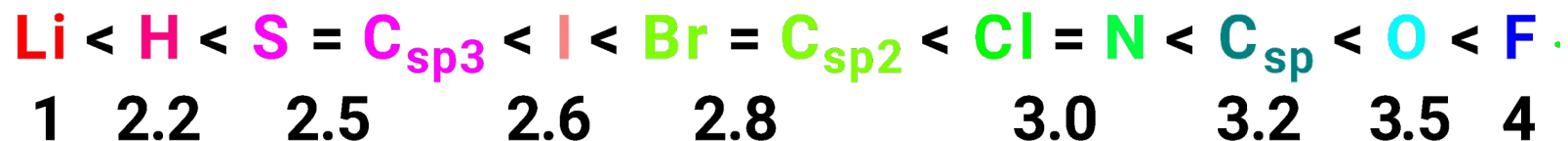
$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (молекула линейная)

Электроотрицательность

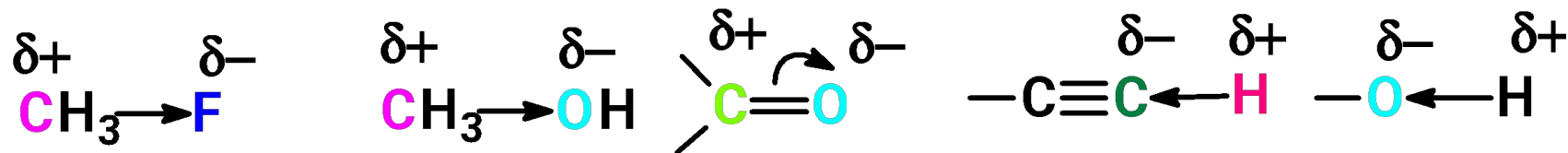
Способность атома притягивать к себе электроны связи



ø êàëà ýëåêòðî î òðèöàòåüí î ñòè Ì î ëèí àà



ì àëî î î ëüðí û å ñâýçè

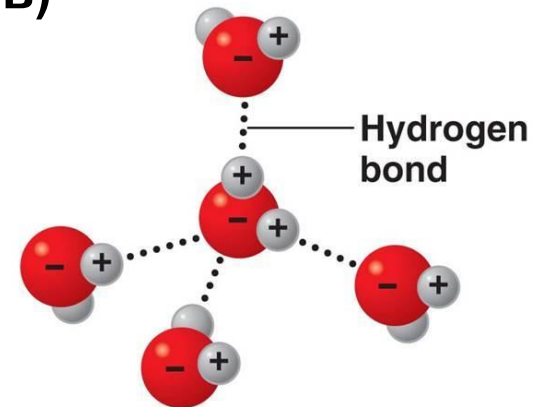
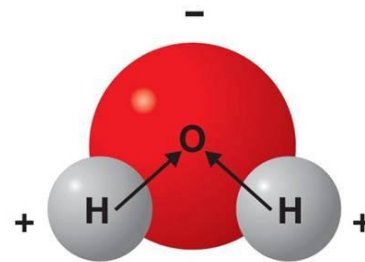
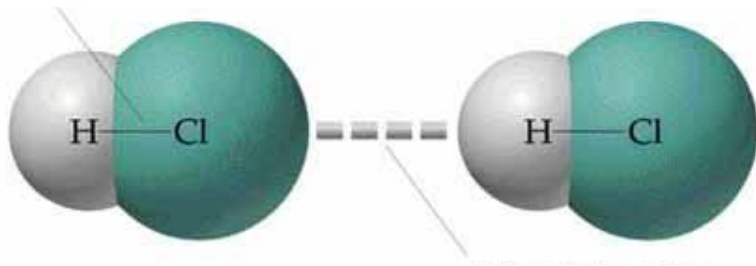
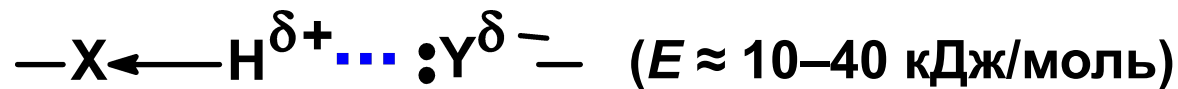


сильнополярные связи

Водородные связи

- особый вид межмолекулярного взаимодействия, которое осуществляется по донорно-акцепторному механизму и имеет в значительной степени ковалентный характер.

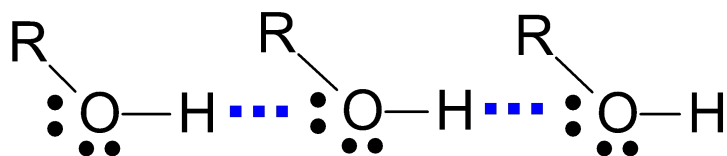
Водородная связь — слабая химическая связь между атомами H, ковалентно связанными с атомами элементов с высокой ЭО, и другими атомами с достаточно высокой ЭО, обладающими неподеленной парой электронов.



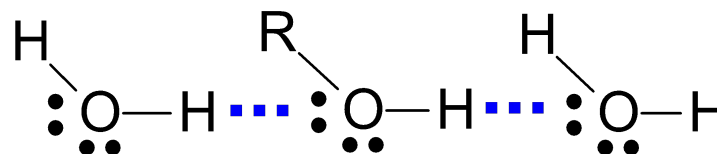
Водородные связи – сильнейший тип межмолекулярных сил

Межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи

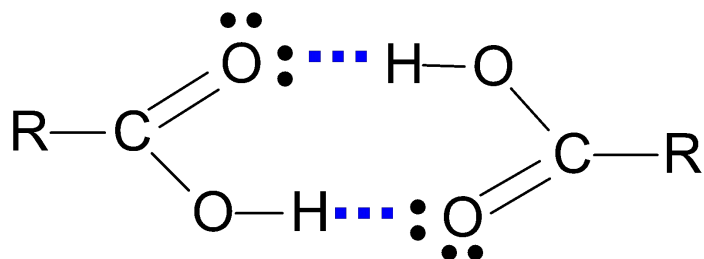
- Межмолекулярные обуславливают ассоциацию спиртов, карбоновых кислот и других соединений.



ассоциация
молекул спирта



гидратация
молекул спирта



димеры
карбоновых кислот

- Внутримолекулярные обуславливают вторичную структуру белков, нуклеиновых кислот, некоторые особенности протекания химических реакций

Делокализованные химические связи

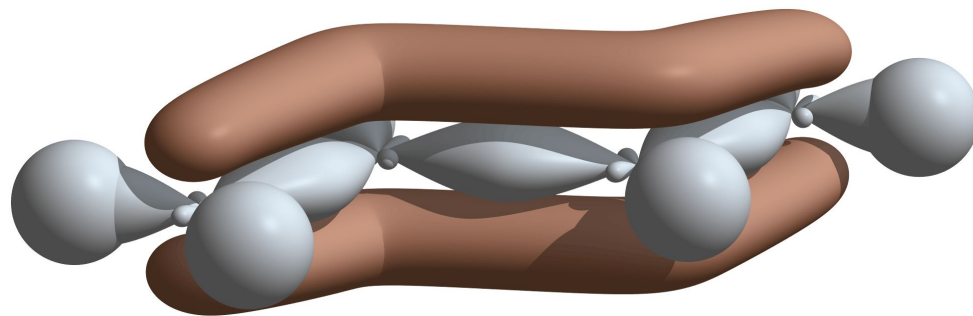
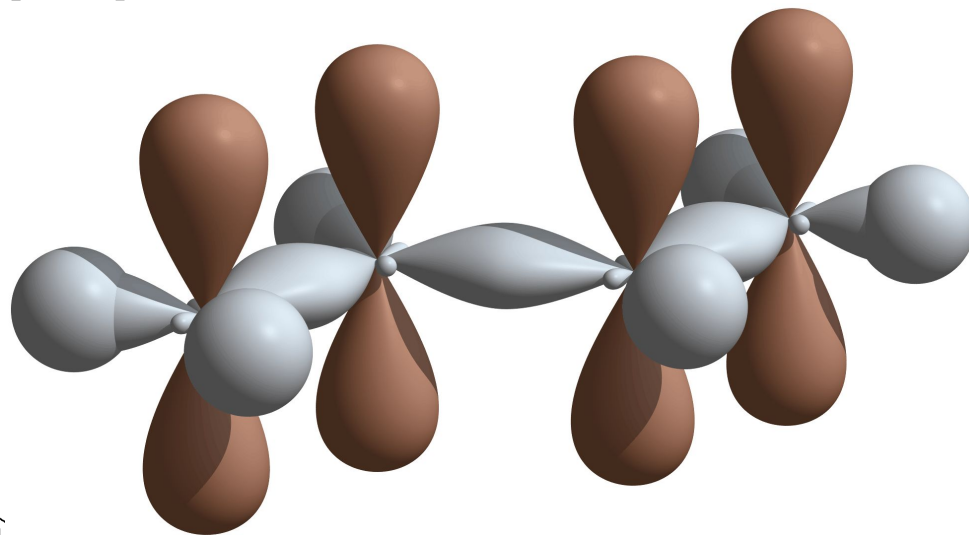
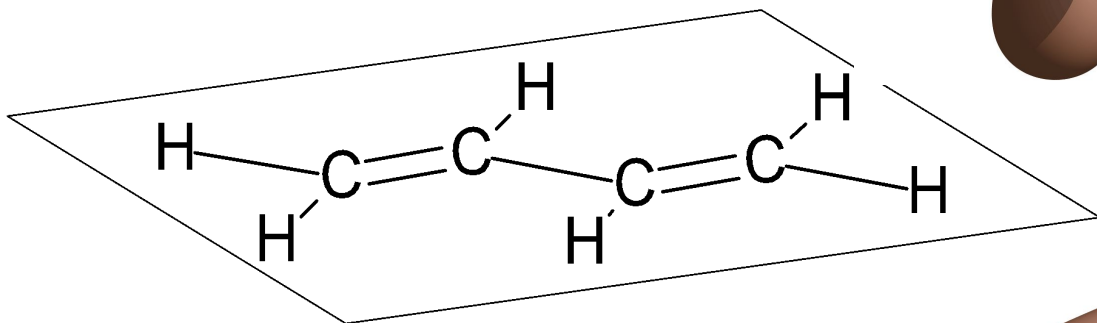
Делокализованная связь — ковалентная связь, электронная плотность которой рассредоточена между несколькими (более чем двумя) атомами.

Ее молекулярные орбитали охватывают более двух атомов.

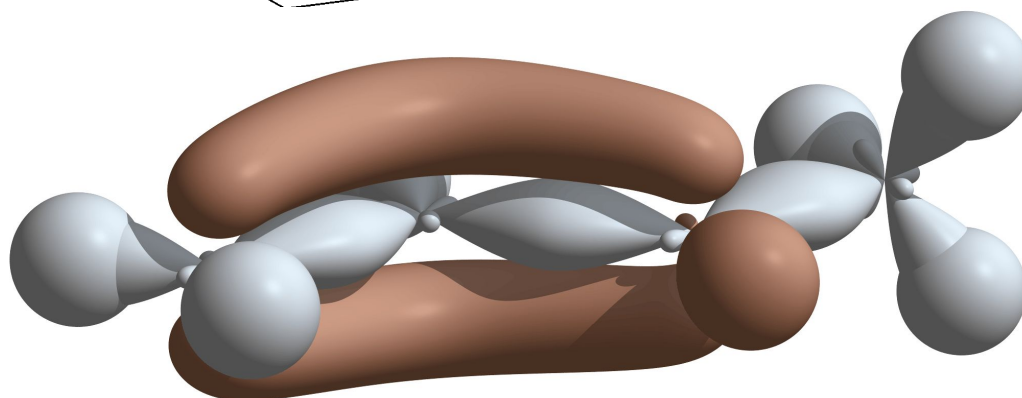
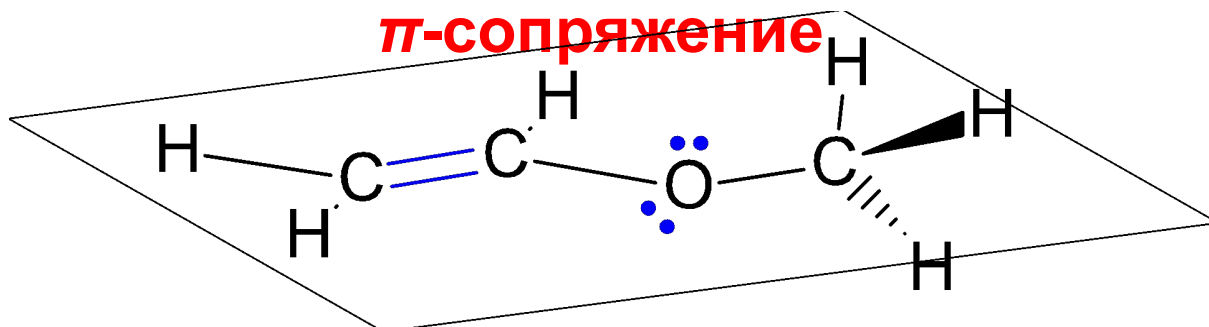
Делокализация электронной плотности ведет к более равномерному распределению электронной плотности в молекуле, что понижает ее энергию и повышает стабильность

Сопряжение – образование единой p -электронной системы, включающей три или более атомов, за счет перекрывания их p -орбиталей.

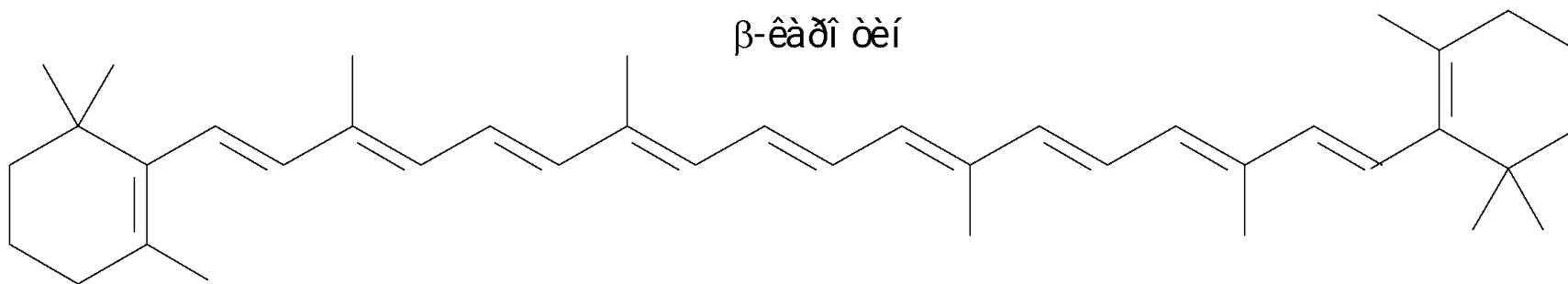
**π, π -
сопряжение**



p,
π-сопряжение



β-эфир

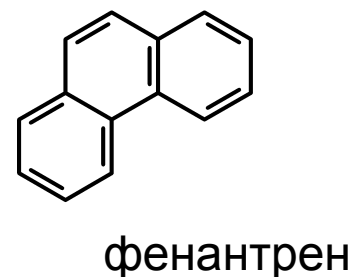
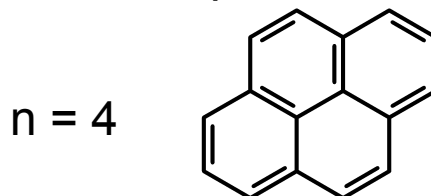
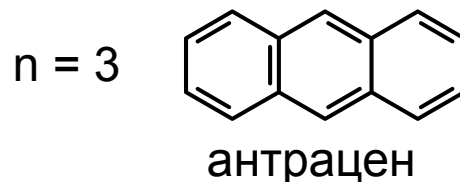
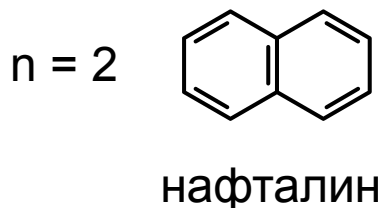
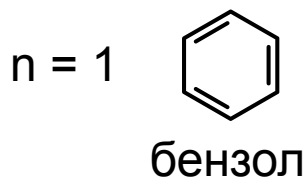


Сопряженная система, включающая 22 *p*-электрона

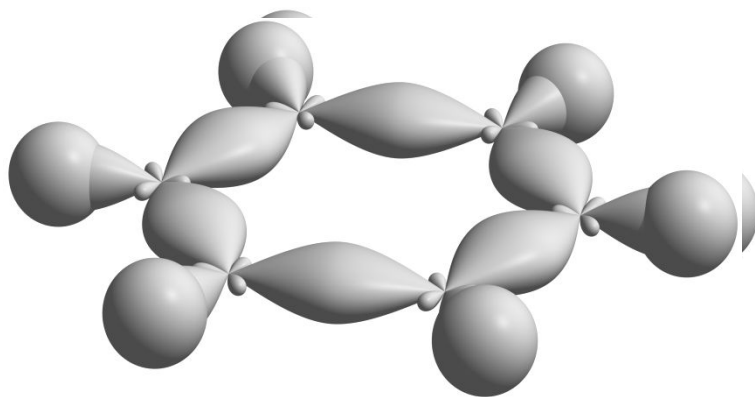
Ароматичность

Совокупность характерных свойств ароматических соединений

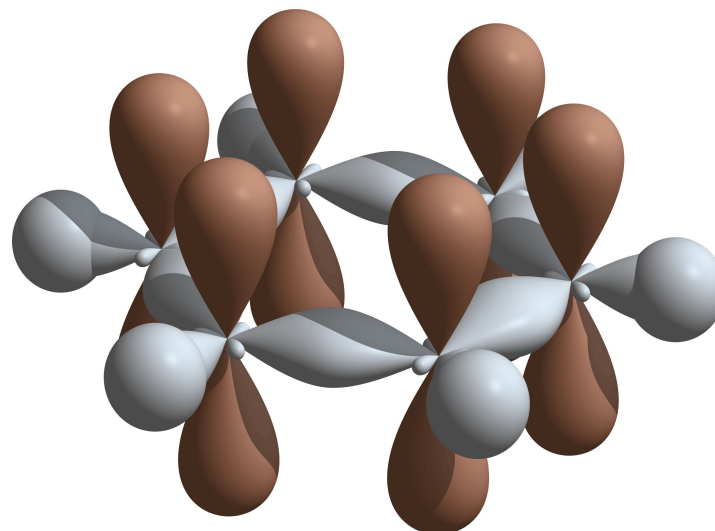
- Устойчивость к действию окислителей и температуры, несмотря на высокую степень ненасыщенности;
 - склонность вступать в реакции замещения, а не присоединения;
 - повышенная термодинамическая стабильность по сравнению с сопряженными системами с открытой цепью.
- **Ароматичность** — наличие в молекуле (или ионе) замкнутой сопряженной системы, включающей $(4n + 2)$ p -электронов, $n = 0, 1, 2, 3$ и т.д., — **правило Хюккеля**.



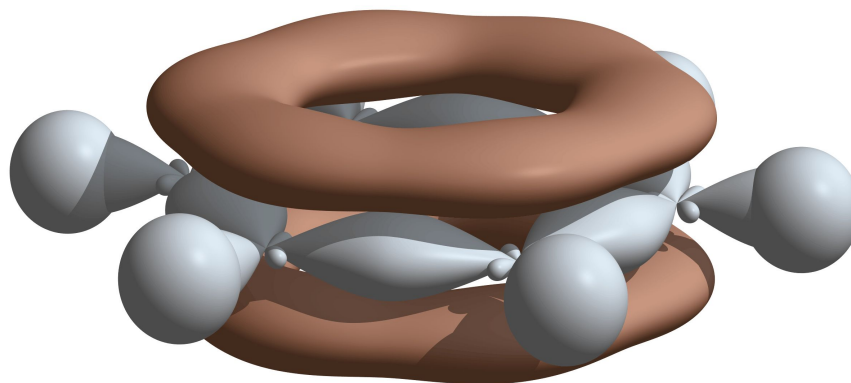
пирен



σ -связи в бензоле

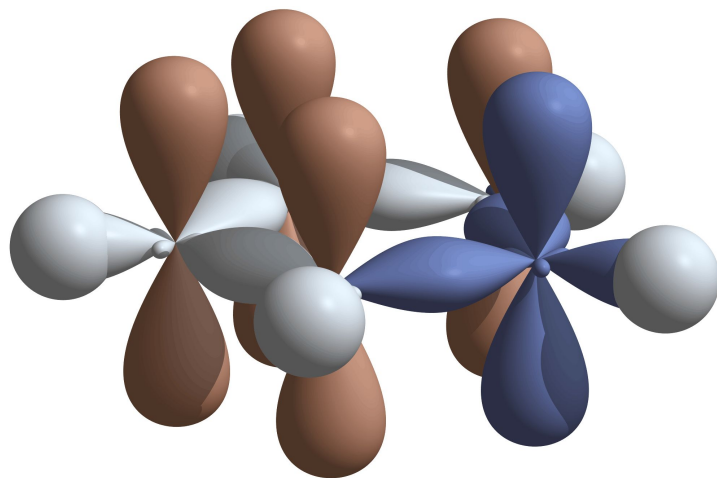
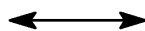
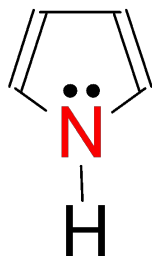


σ -связи и p -орбитали

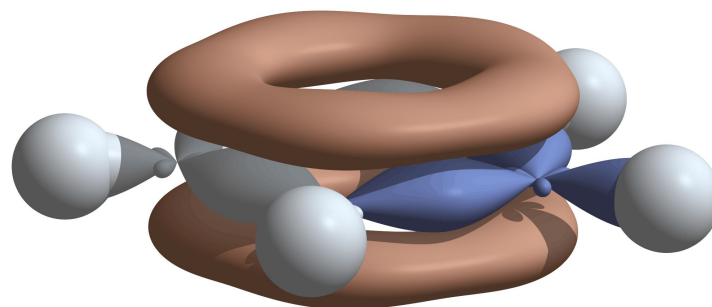


ароматическая электронная система (π, π -сопряжение)

Пиррол

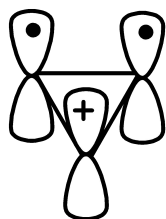


σ -связи и p -орбитали

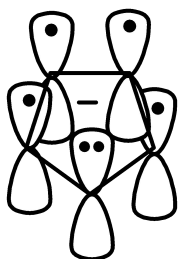


ароматическая электронная система
(π, π -сопряжение и p, π -сопряжение)

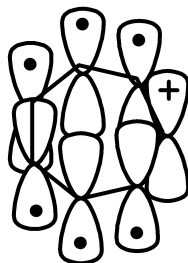
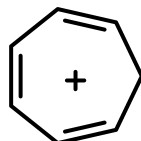
Небензоидные ароматические системы



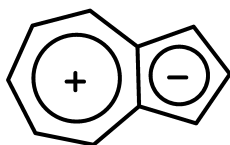
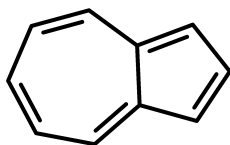
Циклопропенил-катион



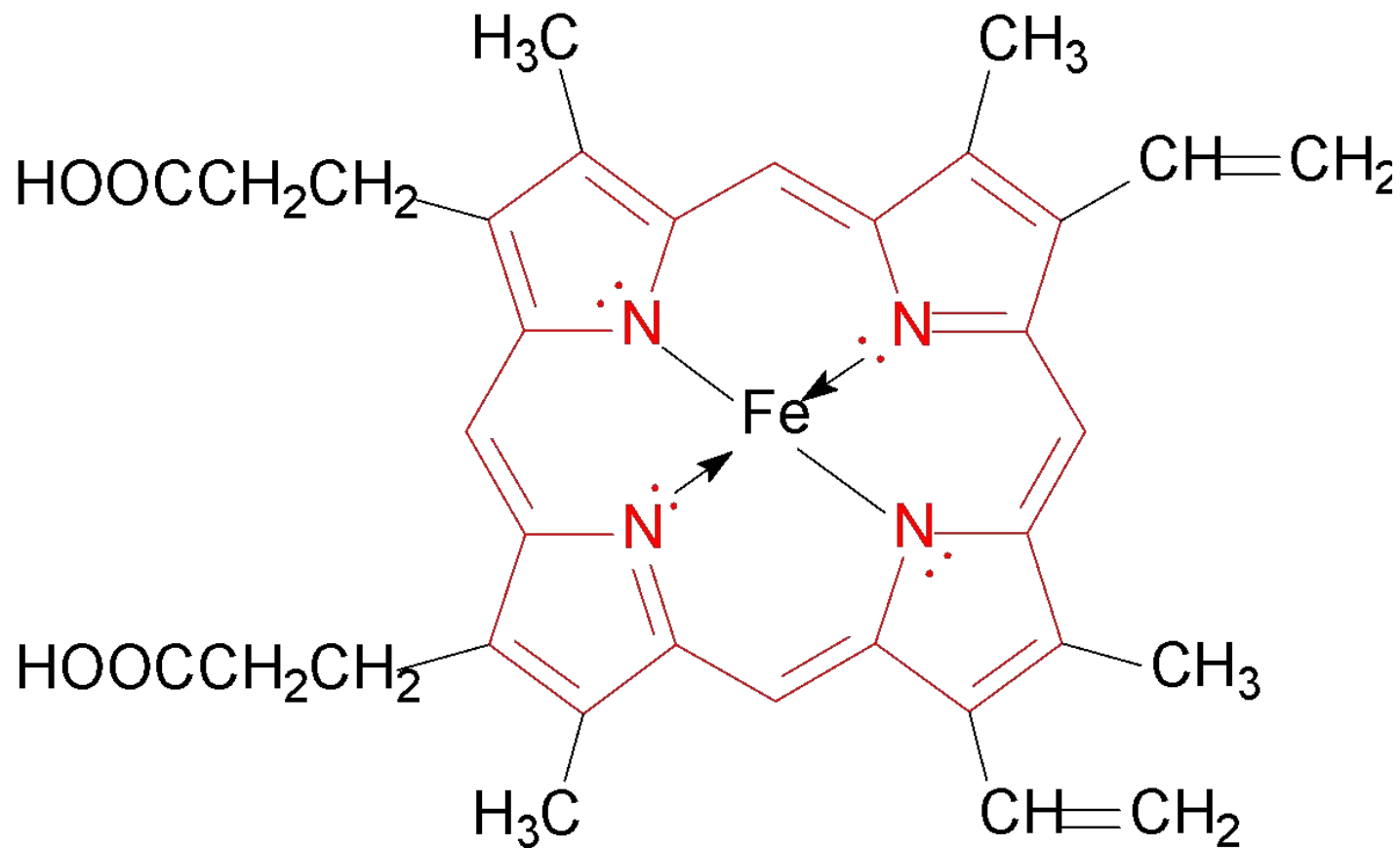
Циклопентадиенид-анион



Тропилий-катион



Азулен



гем

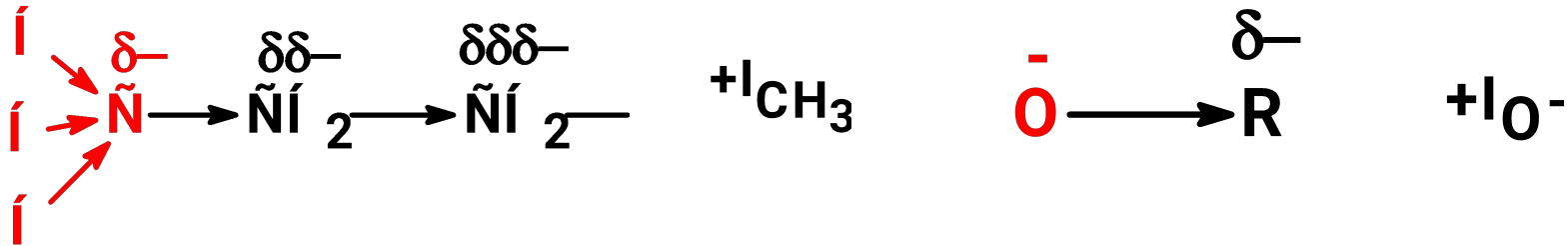
$$n = 6 \quad 4 \times 6 + 2 = 26 \text{ } p\text{-электронов}$$

ýëâëòðî í í û â ýô ô âëòû çàì åñòèòåëåé

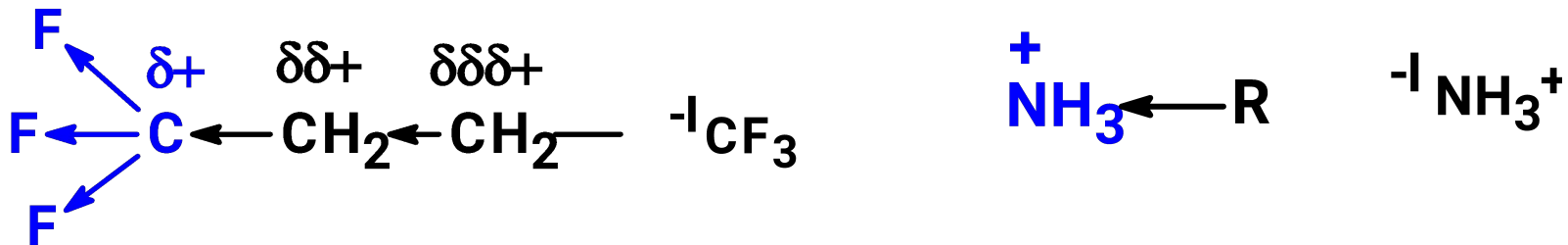
(по сравнению с атомом водорода)

1. Èí äóëèèâí û é ýô ô âëò (I) - ï åðåäà÷à ýëâëòðî í í î ã åëèýí èý çàì åñòèòåëü ï î öâí è σ-ñâýçåé

+I ýô ô âëò:

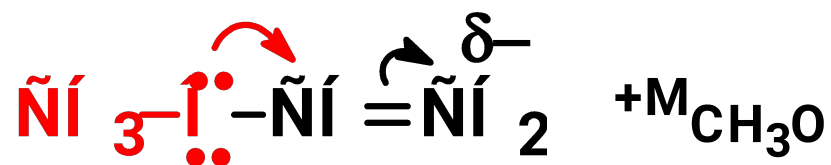


-I ýô ô âëò:

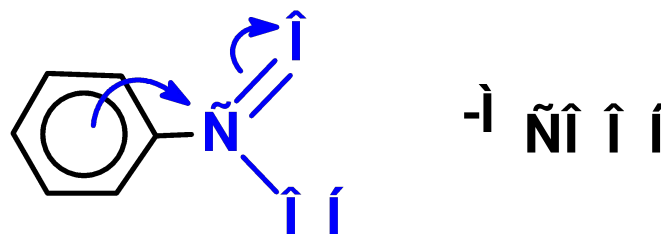
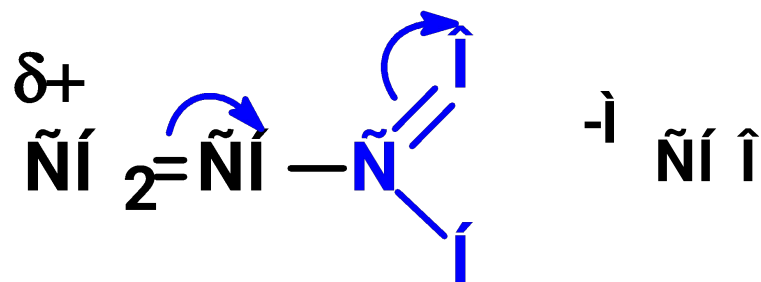


2. **Ì âçî ì âđí û é ýô ô âêò** (ì) - ì âđảãà÷à ýëâêòđî í í î ãĩ
 âëèÿí èÿ çàì ãñòèòảëÿ ì î öảĩ è ãĩ ì đÿæảí èÿ

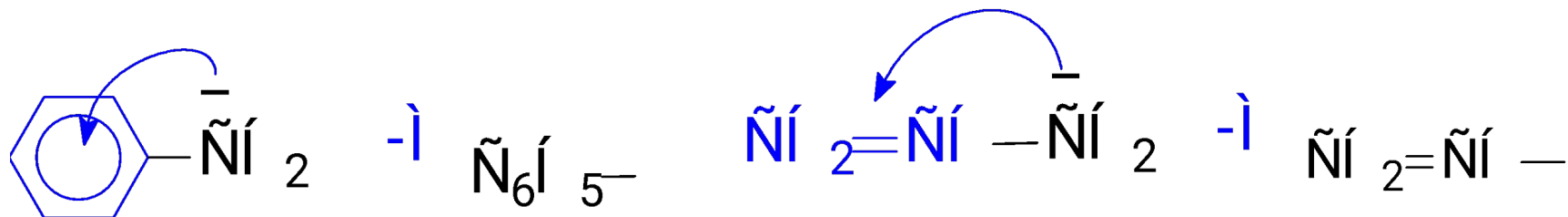
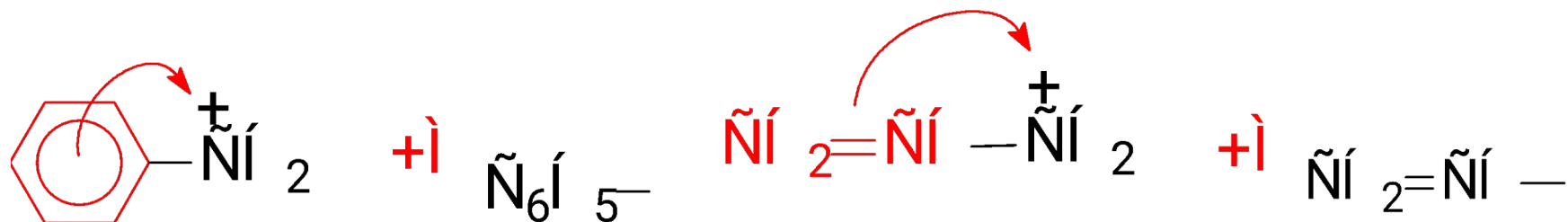
+M ýô ô âêò



-M ýô ô âêò



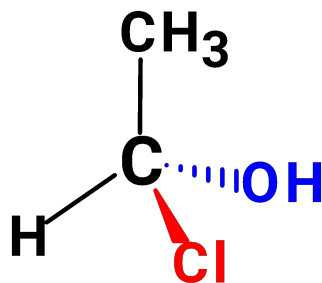
± М-эффект



Пространственное строение органических соединений. Stereoisomerism

Пространственное строение молекулы – взаимное расположение атомов и атомных групп в пространстве

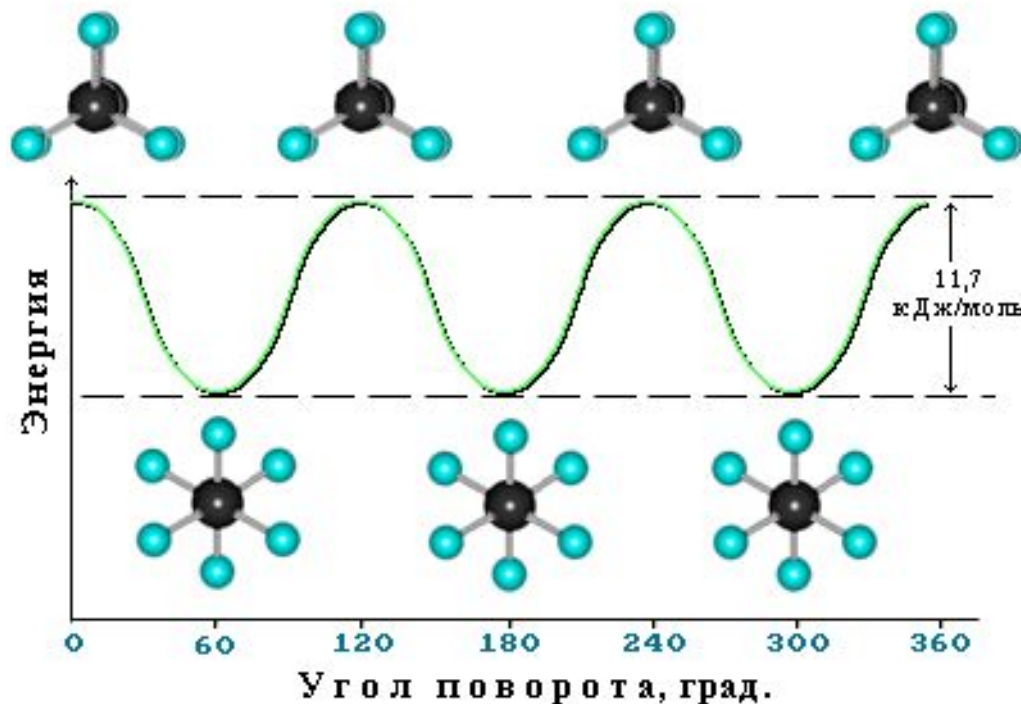
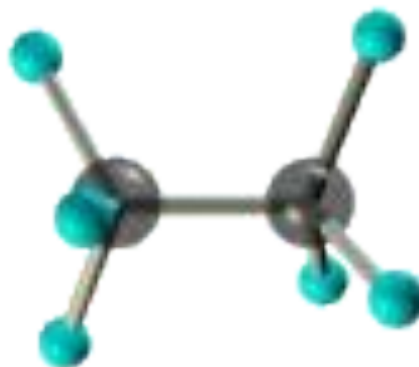
Stereochemical formulas



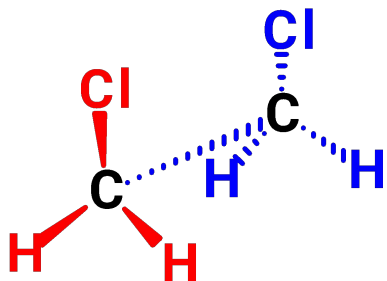
- химическая связь лежит в плоскости чертежа
- химическая связь уходит за плоскость назад
- ▴ химическая связь выходит из плоскости вперед

Конформации – формы молекулы, возникающие при вращении одной части молекулы относительно другой вокруг σ -связи

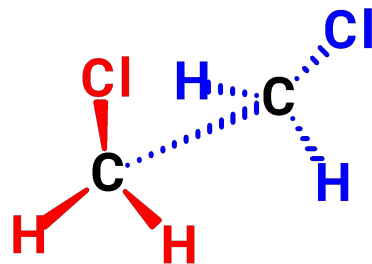
этан



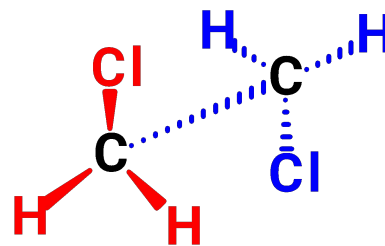
конформации 1,2-дихлорэтана



заслоненная



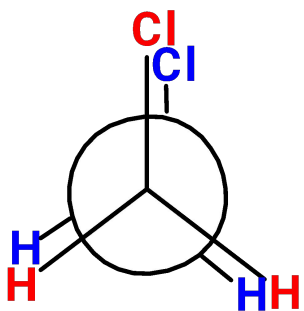
скошенная (гош)



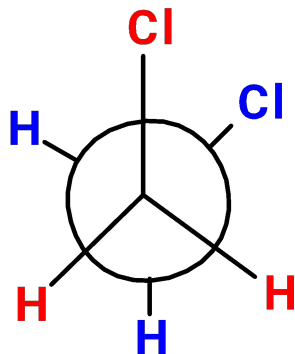
анти

заторможенные

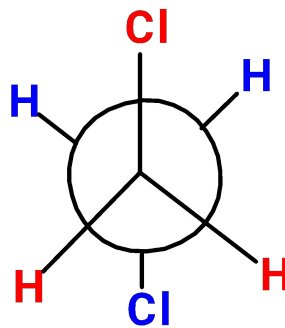
Формулы Ньюмена



заслоненная



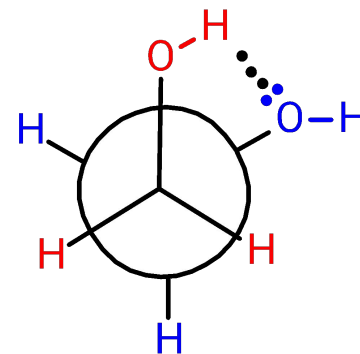
скошенная (гош)



анти

заторможенные

этиленгликоль



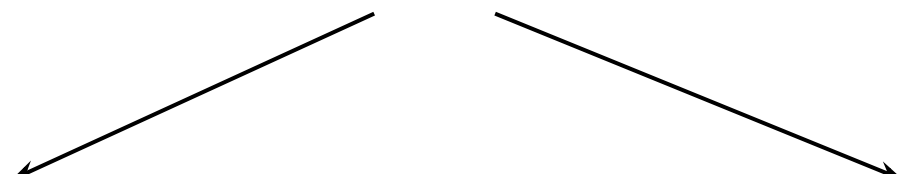
скошенная (гош)

заторможенная

Конфигурация молекулы – расположение атомов и атомных групп в пространстве без учета возможных конформаций

Конфигурационные изомеры не могут превращаться друг в друга без разрыва ковалентных связей.

пространственные изомеры (стереоизомеры)



энантиомеры

зеркальные изомеры
(оптические антиподы)

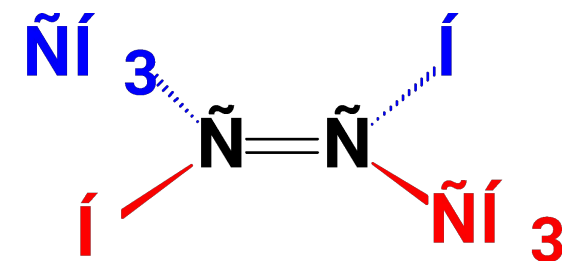
одинаковые химические и
физические свойства в
обычных условиях

диастереомеры

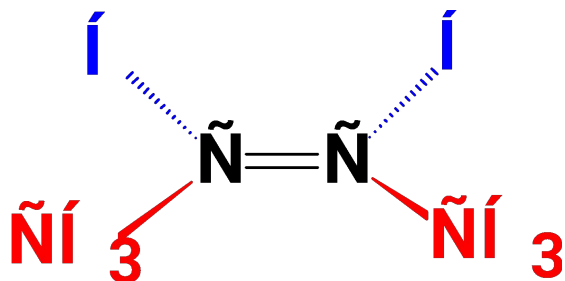
незеркальные изомеры

различные химические и
физические свойства в
обычных условиях

Диастереомеры

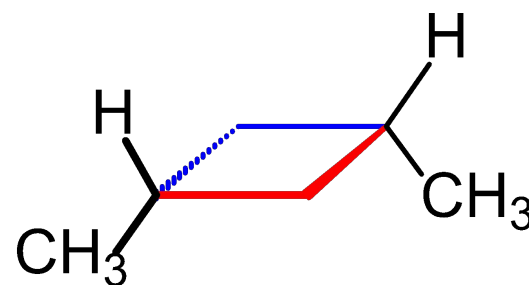
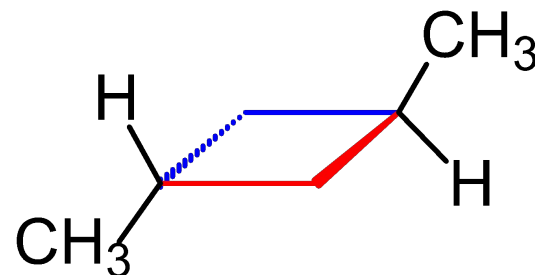


ò ðàí ñ



ö èñ

π-диастереомеры



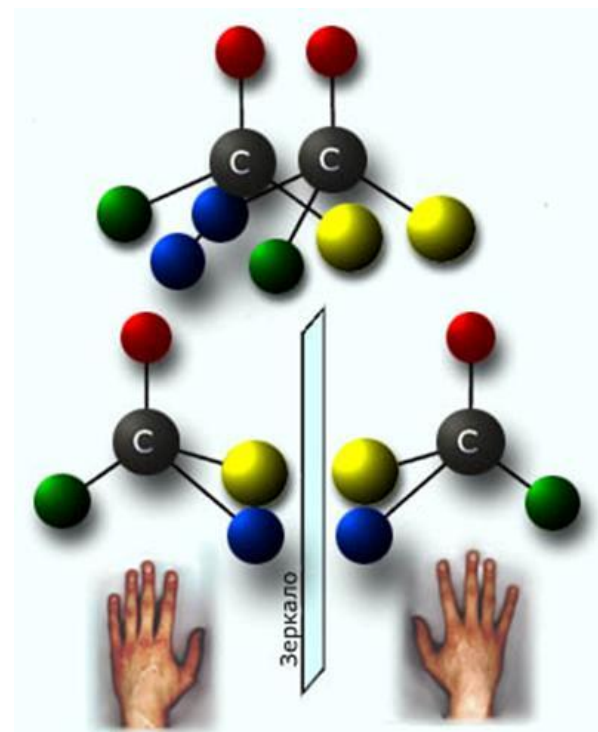
σ-диастереомеры

ðàçè÷í û â ò èçè÷añêèâ è òèì è÷añêèâ ñâî éñòâà
â î áû ÷í û ò óñêî âèÿõ, î ï òè÷añêè í âèèèâî û

Хиральность – свойство объекта не совпадать со своим зеркальным отражением

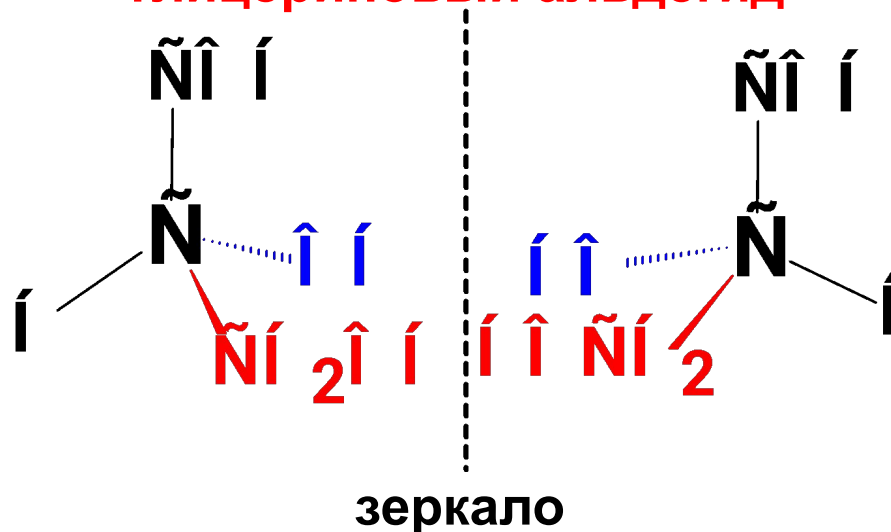


Асимметрический атом углерода
– атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями



Энантиомеры

глицериновый альдегид



Оптическая активность – способность вещества изменять плоскость поляризации плоскополяризованного света

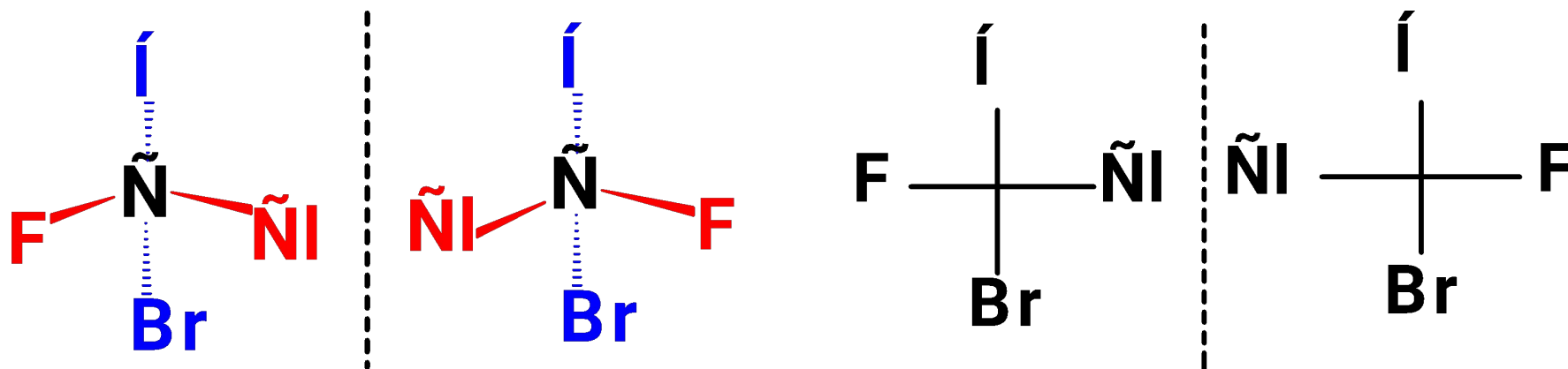
Энантиомеры поворачивают плоскость поляризации света на равный угол в противоположном направлении

(+) – по часовой стрелке (правовращающие)

(-) – против часовой стрелки (левовращающие)

Рацемат — оптически неактивная смесь равных количеств энантиомеров.

Формулы Фишера



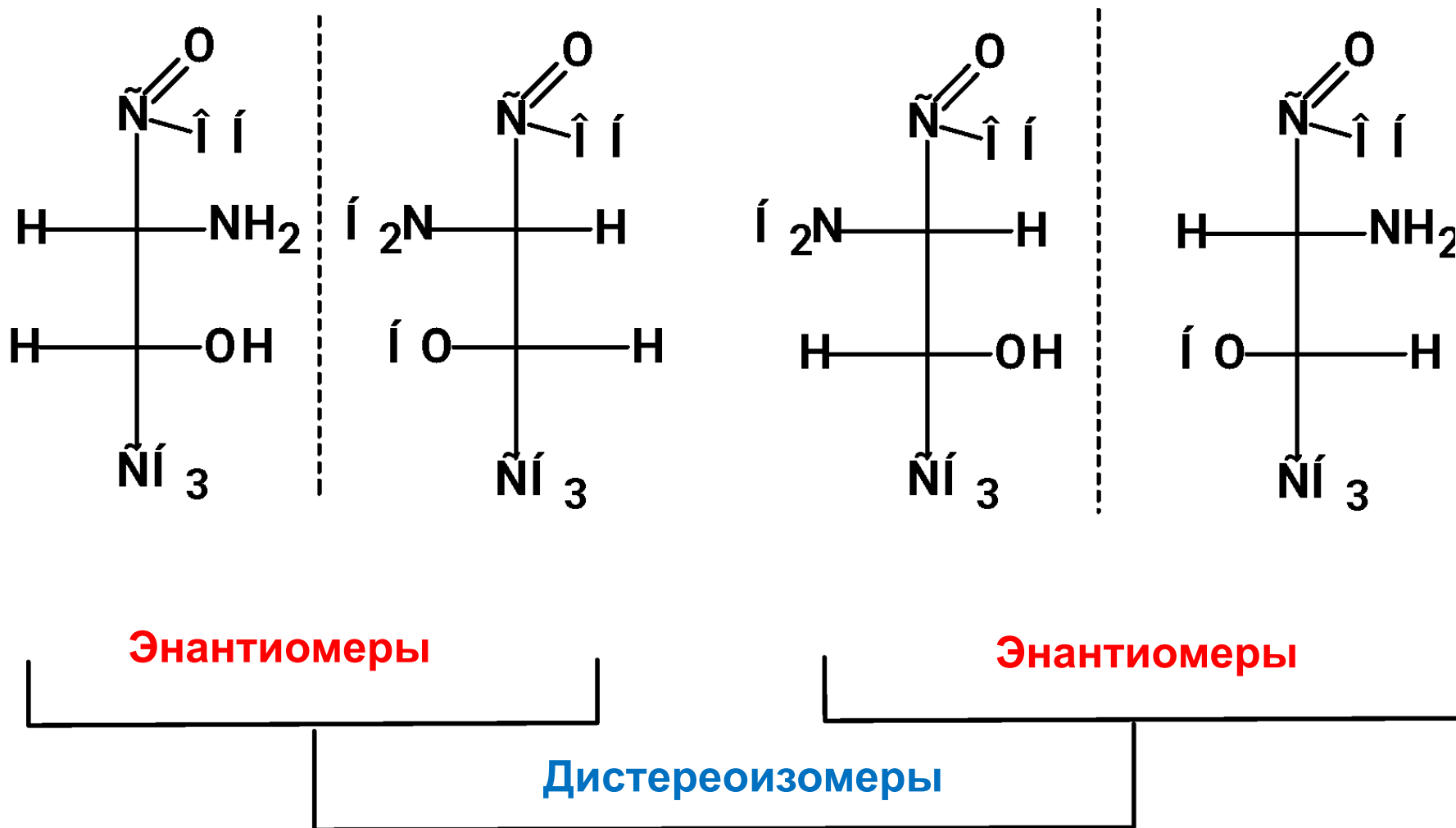
Сtereoхимические формулы

Формулы Фишера

Правила обращения с формулами Фишера:

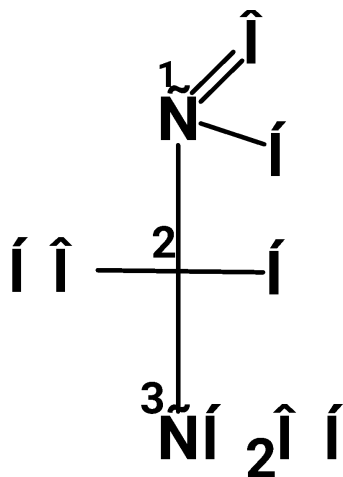
1. Каждая перестановка местами двух заместителей в формуле Фишера изменяет конфигурацию молекулы на противоположную
2. Поворот формулы Фишера в плоскости чертежа на 90° изменяет конфигурацию молекулы на противоположную

Если в молекуле n асимметрических атомов углерода, то для нее существует 2^n пространственных изомеров, в том числе $2^{n/2}$ пар энантиомеров

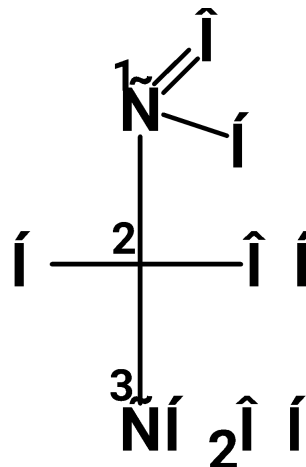


Определение *D*- или *L*-конфигурации

1. Составить формулу Фишера так, чтобы углеродная цепь располагалась сверху вниз.
2. Если функциональная группа у асимметрического атома углерода окажется слева – то это *L*-изомер, а если справа – то это *D*-изомер



L-глицериновый
альдегид



D-глицериновый
альдегид

Универсальная R,S-система обозначения конфигурации

(от лат. *rectus* — правый, *sinister* — левый)

Основные правила

- 1) Старшинство заместителя определяется атомным номером элемента.
- 2) Сначала рассматриваются атомы, непосредственно связанные с центром хиральности.



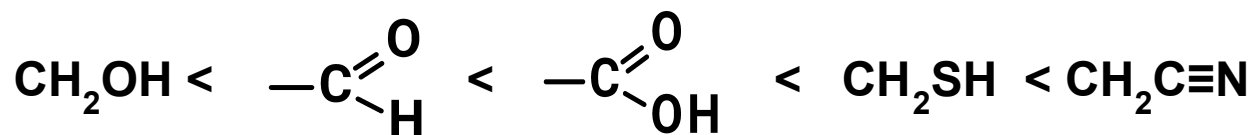
Возрастание старшинства.

- 3) Если первое окружение не позволяет выбрать порядок старшинства двух или более заместителей, то рассматривают второе окружение (по одно линии), затем третье и т. д.



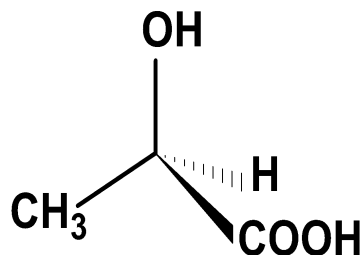
Возрастание старшинства.

- 4) Атомные номера элементов, связанных двойной и тройной связью удваивают или утраивают.

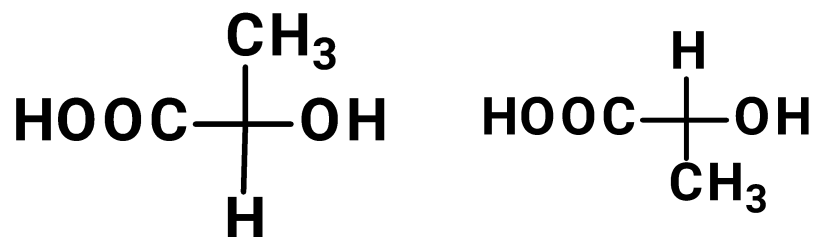


Возрастание старшинства.

5) Тетраэдрическую модель энантиомера располагают так, чтобы самый младший заместитель (обычно H) был наиболее удален от наблюдателя.



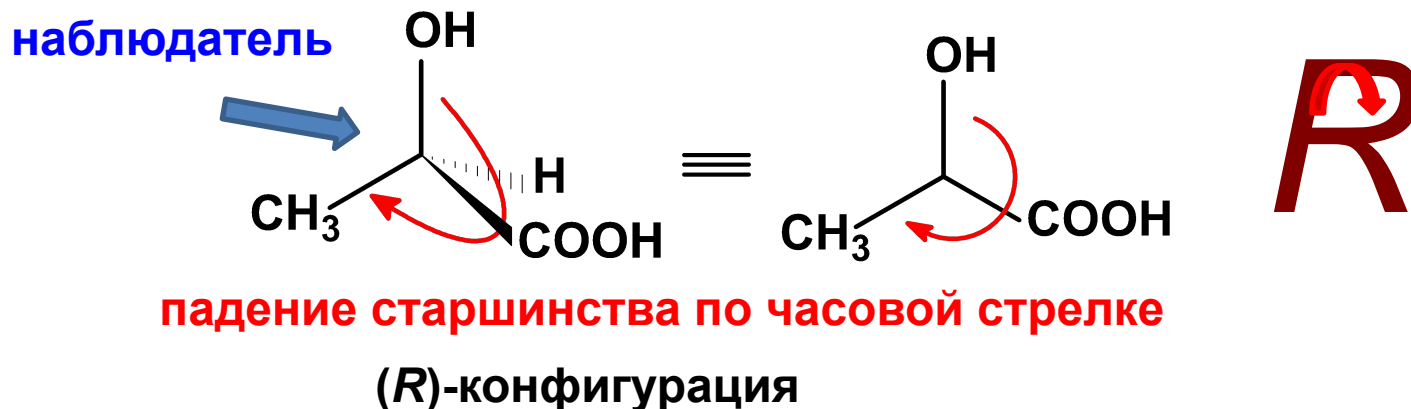
(формулу Фишера перестраивают таким образом, чтобы он оказался снизу или сверху).



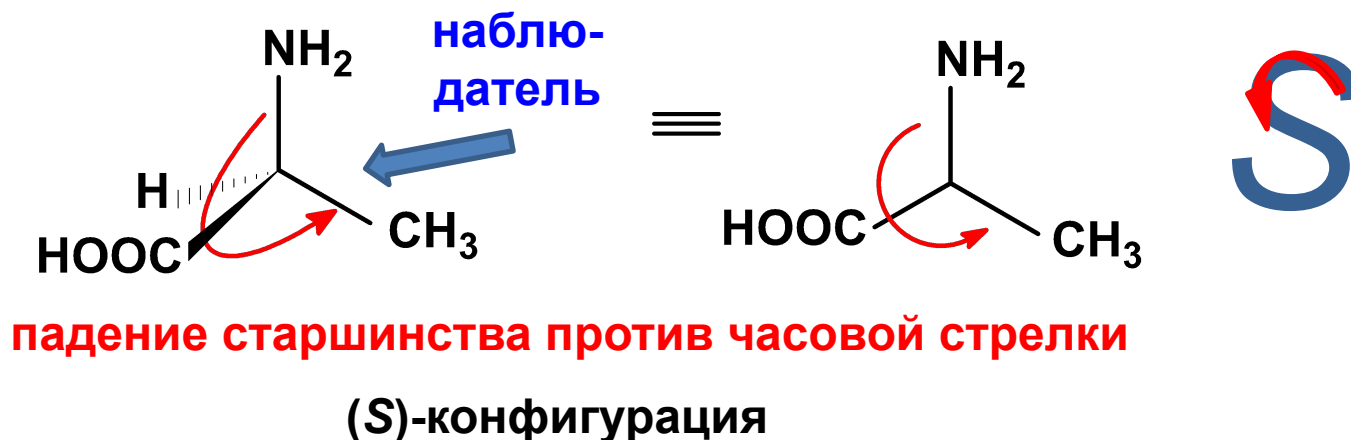
6) Если порядок старшинства трех остальных заместителей убывает по часовой стрелке, то данный стереоизомер имеет **R-конфигурацию**, если против часовой стрелки, то **S-конфигурацию**.

Пример: Определение конфигурации по *R,S*-системе энантиомеров молочной кислоты и аланина

Молочная кислота $\text{CH}_3^*\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$



Аланин $\text{CH}_3^*\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$



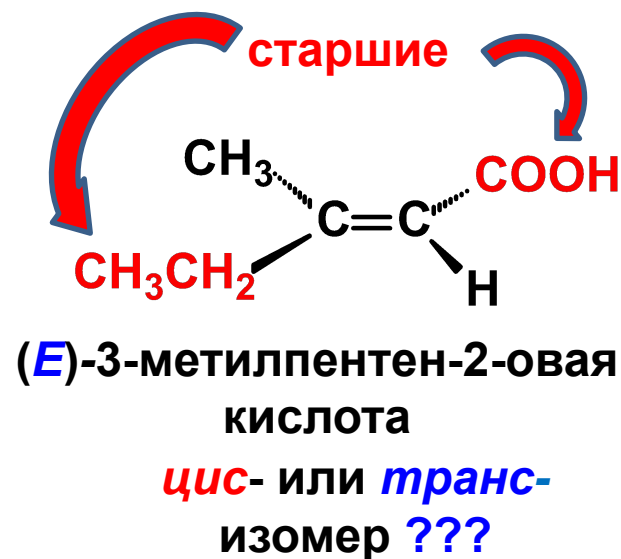
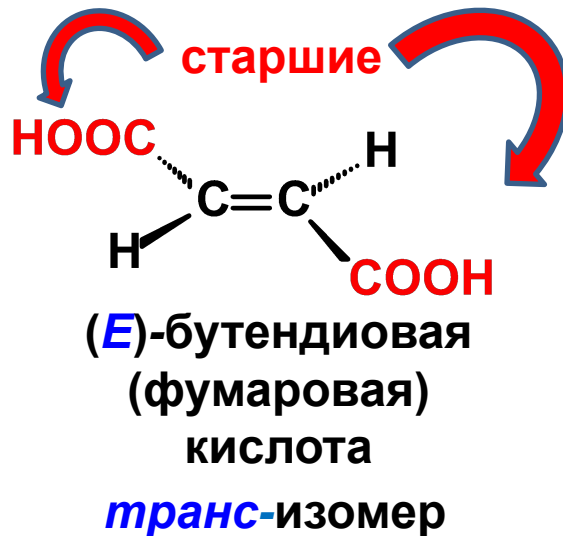
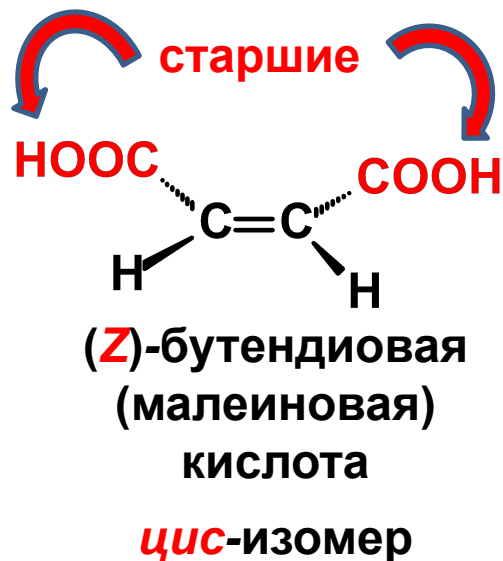
Z,E-Система обозначения конфигурации π-диастереомеров

(от нем. **zusammen** — вместе, **entgegen** — напротив)

Основные правила:

а) старшинство заместителей определяется так же, как и в R,S-системе

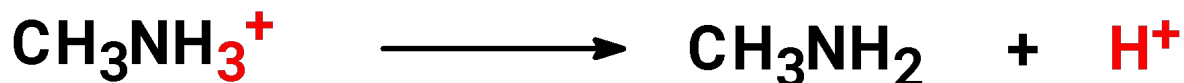
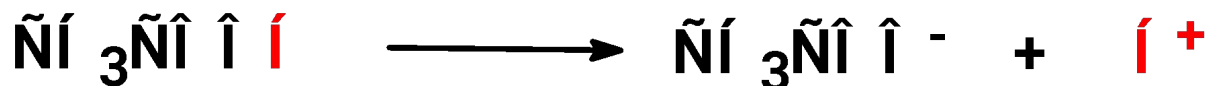
б) **Z**-конфигурация для диастереомеров соответствует **цис**-расположению старших заместителей в каждой паре, **E** — **транс**-расположению.



Кисотно-основные свойства органических

соединений

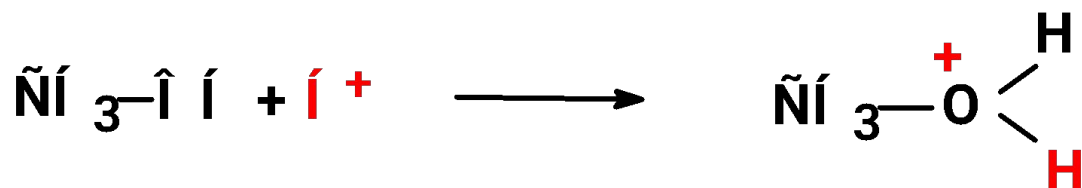
Элементы - и их электроотрицательность, влияющие на кислотность (H⁺)



элементы

влияющие на
кислотность

Влияние заместителей - и их электроотрицательность, влияющие на кислотность



влияющие на

кислотность
элементы

Типы органических кислот и оснований

Органические кислоты:

HC-органические кислоты $RC \equiv C-H$

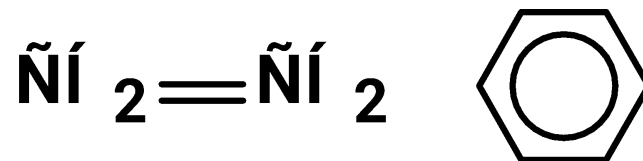
NH-органические кислоты RNH_3^+

OH-органические кислоты RCH_2OH

SH-органические кислоты RSH

Органические основания:

p-органические основания

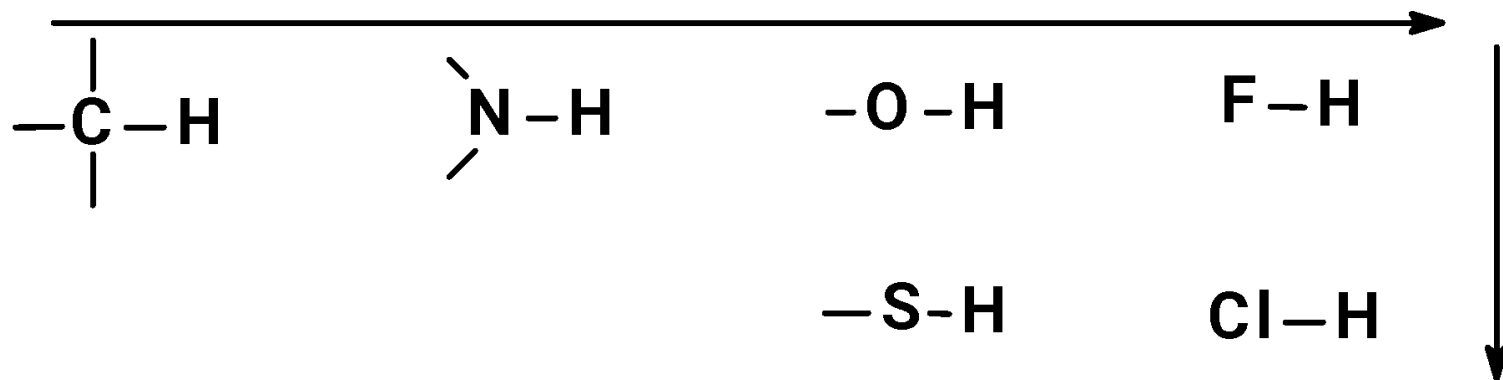


n-органические основания

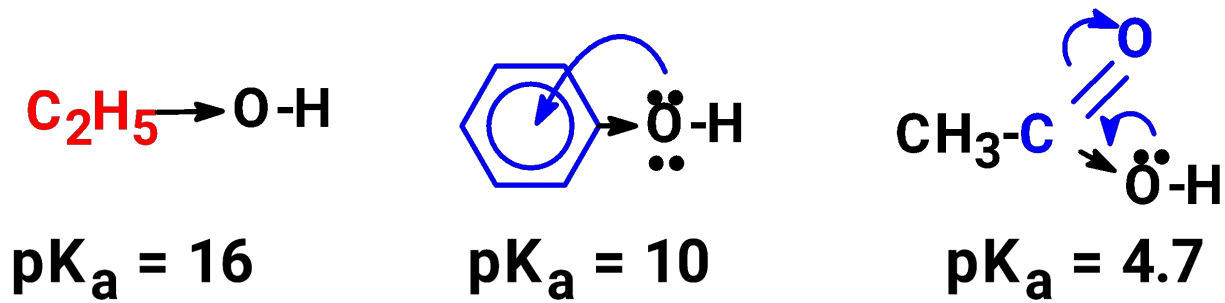


êèñëî òí î ñòü - ñî î ñî áí î ñòü î òäàâàòü ï ðî òî í

óñèëáí èá êèñëî òí û ò ñâî éñòâ

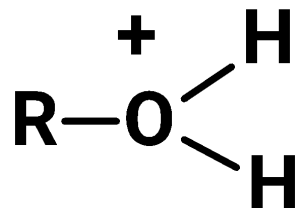
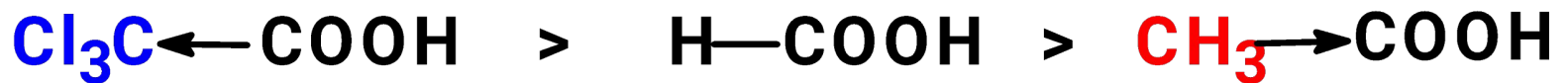
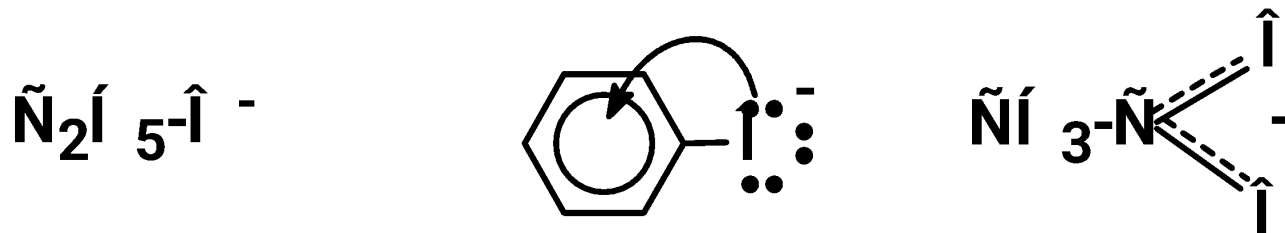


Электроакцепторные заместители повышают кислотность,
 электронодонорные — понижают



óâãëè÷ái èâ êèñëî òí î ñòè

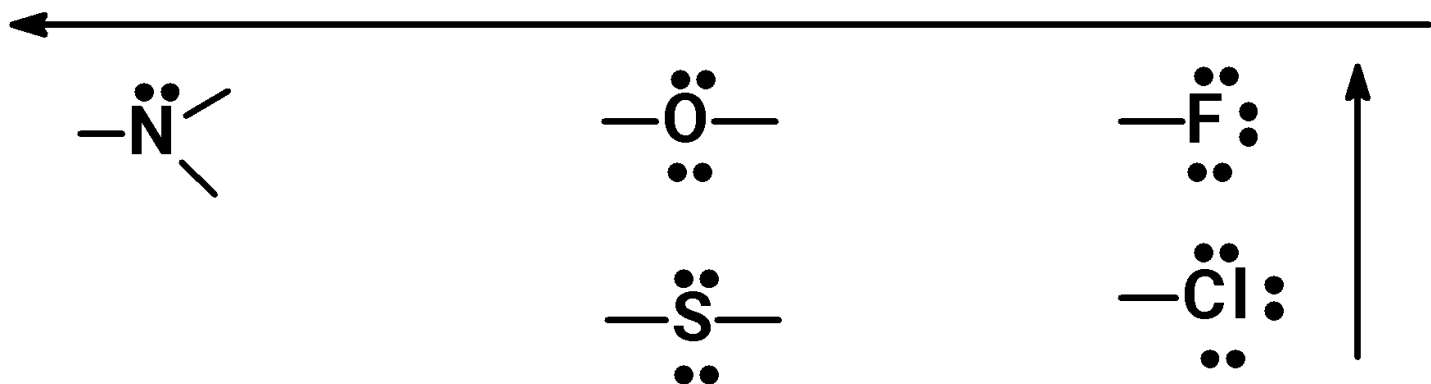
óâãëè÷ái èâ óñòî é÷èâî ñòè àí èî í è



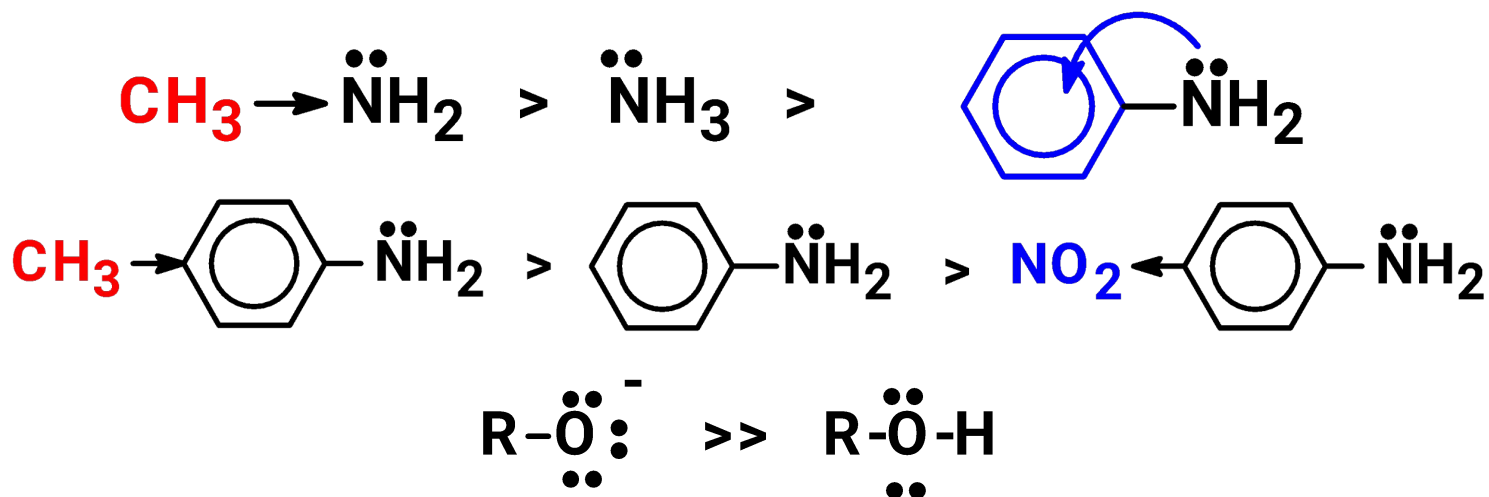
>>



î ñí î âí î ñòü - ñî î ñî áí î ñòü ï ðèí èì àòü ï ðî òî í
 óââëè÷âí èâ î ñí î âí î ñèè



Электронодонорные заместители повышают основность,
электроноакцепторные — понижают



Кислоты и основания по Льюису

(перенос пары электронов)

Кислоты Льюиса — акцепторы пары электронов — частицы с вакантной орбиталью, способные дополнить свою электронную оболочку парой электронов: H^+ , Ag^+ , BF_3 , AlCl_3 , SO_3 , R_3C^+ .

Основания Льюиса — доноры пары электронов — тождественны основаниям Брёнстеда; пара электронов может быть неподеленной парой (n-основания) или принадлежать π -связи (π -основания).

Взаимодействие n-оснований Льюиса с кислотами Льюиса

n-Основания

Кислоты

n-Комплексы

