

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 37.6
ББК 92
Д75

Дроздов А.А., Дроздова М.В.

Д75 Конспект лекций по органической химии / А. А. Дроздов, М. В. Дроздова — М. : Т8 Издательские технологии / RUGRAM, 2020. — 160 с. — (Полезные конспекты).

ISBN 978-5-521-75264-5

Представленный вашему вниманию конспект лекций предназначен для подготовки студентов медицинских вузов к сдаче экзаменов. Книга включает в себя полный курс лекций по органической химии, написана доступным языком и будет незаменимым помощником для тех, кто желает быстро подготовиться к экзамену и успешно его сдать.

BIC JN
BISAC EDU000000

ЛЕКЦИЯ № 1. Биоорганическая и органическая химия.

1. Биоорганическая химия

Это наука, изучающая биологическую функцию органических веществ в организме. Она возникла во второй половине XX в. Объектами ее изучения служат биополимеры, биорегуляторы и отдельные метаболиты.

Биополимеры — высокомолекулярные природные соединения, которые являются основой всех организмов. Это пептиды, белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты (НК), липиды.

Биорегуляторы — соединения, которые химически регулируют обмен веществ. Это витамины, гормоны, антибиотики, алкалоиды, лекарственные препараты и др.

Знание строения и свойств биополимеров и биорегуляторов позволяет познать сущность биологических процессов. Так, установление строения белков и НК позволило развить представления о матричном биосинтезе белка и роли НК в сохранении и передаче генетической информации.

Основная задача биоорганической химии — выяснение взаимосвязи структуры и механизма действия соединений.

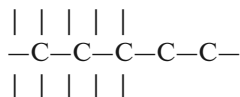
2. Органическая химия

Это наука, изучающая соединения углерода. В настоящее время насчитывается — 16 млн органических веществ.

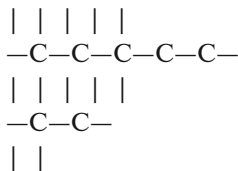
Причины многообразия органических веществ.

1. Соединения атомов углерода (С) друг с другом и другими элементами периодической системы Д. И. Менделеева. При этом образуются цепи и циклы.

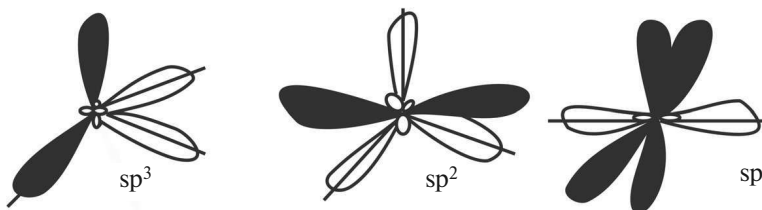
Прямая цепь



Разветвленная цепь

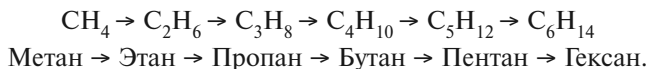


Циклы



2. Атом углерода может находиться в трех разных гибридных состояниях. Тетраэдрическая конфигурация атома С → плоскостная конфигурация атома С.

3. Гомология — это существование веществ с близкими свойствами, где каждый член гомологического ряда отличается от предыдущего на группу $—CH_2—$. Например, гомологический ряд предельных углеводородов:



4. Изомерия — это существование веществ, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение.

А. М. Бутлеров (1861 г.) создал **теорию строения органических соединений**, которая и по сей день служит научной основой органической химии. Основные положения теории строения органических соединений:

1) атомы в молекулах соединены друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью;

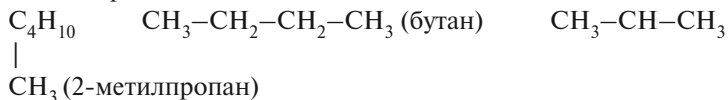
- 2) атомы в молекулах органических соединений соединяются между собой в определенной последовательности, что обуславливает химическое строение молекулы;
- 3) свойства органических соединений зависят не только от числа и природы входящих в их состав атомов, но и от химического строения молекул;
- 4) в молекулах существует взаимное влияние как связанных, так и непосредственно друг с другом не связанных атомов;
- 5) химическое строение вещества можно определить в результате изучения его химических превращений и, наоборот, по строению вещества можно охарактеризовать его свойства.

Следует рассмотреть некоторые положения теории строения органических соединений.

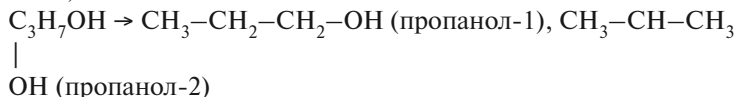
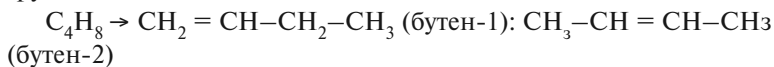
Изомерия

Структурная (различный порядок соединения атомов) изомерия

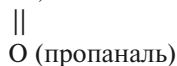
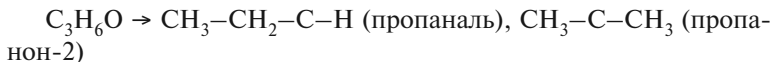
1. Изомерия цепи.



2. Изомерия положения кратной связи и функциональных групп.



3. Изомерия функциональных групп (межклассовая изомерия).



Стереоизомерия (различное расположение атомов в пространстве)

Пространственная изомерия (стереоизомерия) — это существование изомеров, имеющих одинаковый состав и порядок сое-

динения атомов, но отличающихся характером расположения атомов или групп атомов в пространстве.

Этот вид изомерии описали Л. Пастер (1848 г.), Я. Вант-Гофф, Ле Бель (1874 г.). Пространственные изомеры делятся на два вида: конформационные и конфигурационные.

1. Конформационными называются изомеры, формы молекул которых переходят друг в друга за счет свободного вращения атомов и групп атомов вокруг одной или нескольких σ -связей. Первое соединение, для которого известно существование конформационных изомеров, является этан. Его строение в пространстве изображается перспективной формулой или формулой Ньюмена.

2. Конфигурационные изомеры.

Это стереоизомеры, молекулы которых имеют различное расположение атомов в пространстве без учета конформаций.

Реоизомеры делятся на энантиомеры и диастереомеры.

Энантиомеры (оптические изомеры, зеркальные изомеры антиподы) — стереоизомеры, молекулы которых соотносятся между собой, как предмет и несовместимое с ним зеркальное отображение. Это явление называется энантиомерией.

Все химические и физические свойства энантиомеров одинаковы, кроме двух: вращение плоскости поляризованного света (в приборе поляриметре) и биологическая активность.

Условия энантиомерии:

- 1) атом С находится в состоянии sp_3 -гибридизации;
- 2) отсутствие всякой симметрии;
- 3) наличие асимметрического (хирального) атома С, атома, имеющего четыре разных заместителя.

Многие окси- и аминокислоты обладают способностью вращать плоскость поляризации луча света влево или вправо. Это явление называется оптической активностью, а сами молекулы оптически активными. Отклонение луча света вправо отмечают знаком «+», влево — «-» и указывают угол вращения в градусах.

Абсолютную конфигурацию молекул определяют сложными физико-химическими методами.

Относительную конфигурацию оптически активных соединений определяют путем сравнения со стандартом глицеринового альдегида. Оптически активные вещества, имеющие конфигурацию правовращающего или левовращающего глицеринового альдегида (М. Розанов, 1906 г.), называются веществами D- и L-ряда.

Равная смесь право- и левовращающих изомеров одного соединения называется рацематом и оптически неактивна.

Исследования показали, что знак вращения света нельзя связывать с принадлежностью вещества к D- и L-рядам, его определяют только экспериментально в приборах — поляриметрах. Например, L-молочная кислота имеет угол вращения $+3,8^\circ$, D-молочная кислота — $-3,8^\circ$.

Энантиомеры изображают с помощью формул Фишера. Среди энантиомеров могут быть симметричные молекулы, не обладающие оптической активностью, которые называются мезоизомерами. Оптические изомеры, не являющиеся зеркальными изомерами, отличающиеся конфигурацией нескольких, но не всех асимметрических атомов C, обладающие различными физическими и химическими свойствами, называется σ -ди-а-стереоизомерами.

π -диастереомеры (геометрические изомеры) — это стереомеры, имеющие в молекуле π -связь. Они встречаются в алкенах, непредельных высших карбоновых кислотах, непредельных дикарбоновых кислотах. Биологическая активность органических веществ связана с их строением. Все природные непредельные высшие карбоновые кислоты являются цис-изомерами.

ЛЕКЦИЯ № 2. Сопряженные системы. Ароматичность

1. Сопряженные системы

В простейшем случае сопряженные системы — это системы с чередующимися двойными и одинарными связями. Они могут быть открытыми и закрытыми. Открытая система имеется в диеновых углеводородах (УВ).

Все атомы С находятся в состоянии sp -гибридизации. Четыре негибридные p -орбитами, перекрываясь между собой, образуют единую электронную систему. Этот вид сопряжения называется π , π -сопряжением.

Происходит сопряжение p -электронов с S -электронами. Этот вид сопряжения называется p , π -сопряжением. Закрытая система имеется в ароматических УВ.

Сопряжение — процесс энергетически выгодный, энергия (E) при этом выделяется.

Энергия сопряжения бутадиена — 1,3 составляет 15 кДж/моль, энергия сопряжения бензола — 228 кДж/моль.

2. Ароматичность

Это понятие, включающее различные свойства ароматических соединений. Условия ароматичности:

- 1) плоский замкнутый цикл;
- 2) все атомы С находятся в sp^2 -гибридизации;
- 3) образуется единая сопряженная система всех атомов цикла;
- 4) выполняется правило Хюккеля: в сопряжении участвуют $4n + 2$ π -электронов, где $n = 1, 2, 3...$

Простейший представитель ароматических углеводородов — бензол. Он соответствует всем четырем условиям ароматичности.

Правило Хюккеля: $4n + 2 = 6$, $n = 1$.

Нафталин — ароматическое соединение $4n + 2 = 10$, $n = 2$.



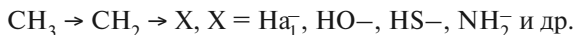
Пиридин — ароматическое гетероциклическое соединение.



Взаимное влияние атомов в молекуле

В 1861 г. русский ученый А. М. Бутлеров выдвинул положение: «Атомы в молекулах взаимно влияют друг на друга». В настоящее время это влияние передается двумя путями: индуктивным и мезомерным эффектами.

Индуктивный эффект — это передача электронного влияния по цепи σ -связи. Известно, что связь между атомами с различной электроотрицательностью (ЭО) поляризована, смещена к более электроотрицательному атому. Это приводит к появлению на атомах эффективных (реальных) зарядов (d). Такое электронное смещение называется индуктивным и обозначается буквой «I» и стрелкой « $\rightarrow$ ».



Индуктивный эффект может быть положительным или отрицательным. Если заместитель X притягивает электроны химической связи сильнее, чем атом H, то он проявляет $-I$. $I(\text{H}) = 0$. В нашем примере X проявляет $-I$.

Если заместитель X притягивает электроны связи слабее, чем атом H, то он проявляет $+I$. Все алкилы ($\text{R} = \text{CH}_3^-, \text{C}_2\text{H}_5^-$ и т. д.), Men^+ проявляют $+I$.

Мезомерный эффект (эффект сопряжения) — это влияние заместителя, передаваемое по сопряженной системе π -связей. Обозначается буквой «M» и изогнутой стрелкой. Мезомерный эффект может быть «+» или «-». Выше было сказано, что имеется два вида сопряжения π , π и p , π .

Заместитель, притягивающий электроны из сопряженной системы, проявляет $-M$ и называется электроноакцептором (ЭА). Это заместители, имеющие двойную связь $-\text{C}=\text{}$.

Заместитель, отдающий электроны в сопряженную систему, проявляет $+M$ и называется электронодонором (ЭД). Это за-

местители с одинарными связями, имеющие неподеленную электронную пару ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Na}$, $-\text{OR}$ и др).

Классификация органических реакций

Химические реакции — это процессы, сопровождающиеся изменением распределения электронов внешних оболочек атомов реагирующих веществ. В результате реакции в реагирующих молекулах веществ разрываются одни химические связи и образуются другие. Реакция идет в сторону образования стабильных частиц, т. е. обладающих меньшей внутренней энергией.

Классифицировать реакции можно по различным признакам.

1. По типу разрыва химических связей в реагирующих частицах (субстрат и реагент). Субстрат — это реагирующее вещество, реагент — действующее вещество. Данное разделение условное.

Различают три типа реагентов:

- 1) радикалы (R) — это нейтральные атомы или частицы с неспаренным электроном ($\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$ и др.);
- 2) нуклеофилы (Nu — «любящие ядра») — это частицы, имеющие электронную пару на внешнем электронном уровне атома;
- 3) электрофилы (E — «любящие электроны») — это частицы, имеющие недостаток электронов — незаполненный валентный электронный уровень.

В реакциях нуклеофил атакует в субстрате реакционный центр с недостатком электронов, электрофил атакует реакционный центр с избытком электронов. Соответственно этому различают:

- 1) радикальные реакции;
- 2) электрофильные реакции;
- 3) нуклеофильные реакции.

2. По количеству и характеру исходных и конечных продуктов различают типы реакций:

- 1) замещения; они подобны реакциям обмена в неорганической химии;
- 2) присоединения;
- 3) отщепления (элиминирования) — это отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи;
- 4) перегруппировки.