

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## шпаргалки



Испалзуй сам,  
передай 5 однокурсникам,  
и будет вам счастье  
во время сессии

**Андрей Анатольевич Дроздов**  
**М. В. Дроздова**  
**Органическая химия**  
**Серия «Шпаргалки»**

*Текст предоставлен правообладателем*  
*[http://www.litres.ru/pages/biblio\\_book/?art=180401](http://www.litres.ru/pages/biblio_book/?art=180401)*  
*Органическая химия : ЭКСМО; Москва; 2007*  
*ISBN 978-5-699-22063-2*

**Аннотация**

Информативные ответы на все вопросы курса «Органическая химия» в соответствии с Государственным образовательным стандартом.

# Содержание

1. Биоорганическая химия	4
2. Изомеры	7
3. Сопряженные системы	10
4. Мезомерный эффект	13
5. Кислоты Бренстеда	16
6. Спирты	19
7. Химические свойства спиртов	21
Конец ознакомительного фрагмента.	22

# **А. А. Дроздов, М. В. Дроздова Органическая химия Шпаргалка**

## **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.

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.

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 –  $\text{CH}_2$ —.

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.

## 2. Изомеры

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  $\sigma$ -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: вращения 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 2б 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.

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 С, обладающие различными физическими и химическими свойствами.

ми, называется s-ди-а-стерео-изомерами.

r-диастереомеры (геометрические изомеры) – это стереомеры, имеющие в молекуле р-связь. Они встречаются в алкенах, непредельных высших карбоновых кислотах, непредельных дикарбоновых кислотах. Биологическая активность органических веществ связана с их строением.

### 3. 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  $p, p$ -сопряжением.

Происходит сопряжение  $p$ -электронов с  $S$ -электронами. Этот вид сопряжения называется  $p, p$ -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 участву-

ют  $4n + 2$  р-электронов, где  $n = 1, 2, 3 \dots$

Простейший представитель ароматических углеводов – 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 р-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 ( $\delta$ ). Такое электронное смещение называется индуктивным и обозначается буквой «I» и стрелкой « $\rightarrow$ ».

$\delta + \delta -$

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \rightarrow \text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Hal-}, \text{NO-}, \text{HS-}, \text{NH}_2-$  и др.

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 ( $\text{R} = \text{CH}_3-$ ,

$C_2H_5^-$  и т. д.),  $Me_p+$  проявляют +I.

## 4. Мезомерный эффект

Мезомерный эффект (эффект сопряжения) – это влияние заместителя, передаваемое по сопряженной системе р-связей. Обозначается буквой «М» и изогнутой стрелкой. Мезомерный эффект может быть «+» или «-». Выше было сказано, что имеется два вида сопряжения р, р и р, р. 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 (H-, C<sub>1</sub>-.-ОН, – СН<sub>3</sub> и др.);
- 2) нуклеофилы (Nu – «любящие ядра») – это частицы, имеющие электронную пару на внешнем электронном уровне.

не атома;

3) электрофилы (Е – «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 р-связи;
- 4) перегруппировки.

С учетом характера реагентов реакции замещения и присоединения могут быть нуклеофильными, электрофильными и радикальными и обозначаться следующим образом:

- 1) реакции нуклеофильного замещения;
- 2) реакции электрофильного замещения;
- 3) реакции радикального замещения;

- 4) реакции электрофильного присоединения;
- 5) реакции нуклеофильного присоединения;
- 6) реакции оадикального присоединения.

## 5. Кислоты Бренстеда

Для характеристики кислотности и основности органических соединений применяют теорию Бренстеда.

Основные положения этой теории.

Кислота – это частица, отдающая протон (донор  $H^+$ ); основание – это частица, принимающая протон (акцептор  $H^-$ ).

Кислотность всегда характеризуется в присутствии оснований и наоборот.

$A-H$ (кислота) +  $B$ (основание) –  $A$  (сопряженное основание) +  $B-H^+$  (сопряженная кислота).

Кислоты Бренстеда делятся на 4 вида в зависимости от кислотного центра:

- 1)  $SH$ -кислоты (тиолы);
- 2)  $OH$ -кислоты (спирты, фенолы, карбоновые кислоты);
- 3)  $NH$ -кислоты (амины, амиды);
- 4)  $\Phi-SH$ -кислоты (УВ).

В этом ряду сверху вниз кислотность уменьшается. Сила кислоты определяется стабильностью образующегося аниона. Чем стабильнее анион, тем сильнее кислота. Стабильность аниона зависит от делокализации (распределения) «отрицательного» заряда по всей частице (аниону). Чем больше делокализован «отрицательный» заряд, тем стабильнее анион и сильнее кислота.

Делокализация заряда зависит:

1) от электроотрицательности (ЭО) гетероатома. Чем больше ЭО гетероатома, тем сильнее соответствующая кислота. Например: R-OH и R-NH<sub>2</sub>.

Спирты более сильные кислоты, чем амины, т. к. ЭО (O) → 30(N);

2) от поляризуемости гетероатома. Чем больше поляризуемость гетероатома, тем сильнее соответствующая кислота. Например: R-SH и R-OH.

Тиолы более сильные кислоты, чем спирты, т. к. атом S более поляризован, чем атом O;

3) от характера заместителя R (его длины, наличия сопряженной системы, делокализации электронной плотности).

Например: CH<sub>3</sub>-OH, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH. Кислотность меньше, так как увеличивается длина радикала.

При одинаковом кислотном центре сила спиртов, фенолов и карбоновых кислот не одинакова. Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты за счет p, s-сопряжения (+M) группы (-OH). Связь O—H более поляризуется в фенолах. Фенолы могут взаимодействовать даже с солями (FeC<sub>13</sub>) – качественная реакция на фенолы. Карбоновые кислоты по сравнению со спиртами, содержащими одинаковый R, являются более сильными кислотами, так как связь O—H значительно поляризована за счет – M-эффекта группы > C = O. Кроме того, карбоксилат-анион более стабилен, чем анион спирта за счет p, s-сопряжения в карбоксильной группе;

4) от введения заместителей в радикал. ЭА-заместители увеличивают кислотность, ЭД-заместители уменьшают кислотность;

5) от характера растворителя.

## 6. Спирты

Спирты – это производные УВ, у которых один или несколько атомов Н замещено на –ОН-группу. Классификация.

1. По количеству групп ОН различают одноатомные, двухатомные и многоатомные спирты:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$  (этанол);

$\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{OH}$  (этиленгликоль);

$\text{CH}_2\text{OH—CHOH—CH}_2\text{OH}$  (глицерин).

2. По характеру R различают спирты: предельные, непредельные, циклические, ароматические.

3. По положению группы (-ОН) различают первичные, вторичные и третичные спирты.

4. По количеству атомов С различают низкомолекулярные и высокомолекулярные:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{—CH}_2\text{—OH}$  либо ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ );

цетиловый спирт

$\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{29}\text{—CH}_2\text{OH}$  ( $\text{C}_{31}\text{H}_{63}$ , ОН).

мирициловый спирт

Цетилпальмитат – основа спермацета, мирицил-пальмитат – содержится в пчелином воске. Номенклатура

Тривиальный, рациональный, МН (корень + окончание «-ол» + арабская цифра). Изомерия

Возможны варианты: изомерии цепи, положения группы –ОН, оптическая изомерия.

Спирты – слабые кислоты.

Спирты – слабые основания. Присоединяют Н<sup>+</sup> лишь от сильных кислот, но они более сильные Nu.

(—I) эффект группы (-ОН) увеличивает подвижность Н у соседнего углеродного атома. Углерод приобретает d<sup>+</sup> (электрофильный центр, SE) и становится центром нуклеофильной атаки (Nu). Связь С-О рвется более легко, чем Н-О, поэтому характерными для спиртов являются реакции S<sub>N</sub>. Они, как правило, идут в кислой среде, так как протонирование атома кислорода увеличивает d<sup>+</sup> атома углерода и облегчает разрыв связи. К этому типу относятся реакции образования эфиров, галогенопроизводных.

Смещение электронной плотности от Н в радикале приводит к появлению СН-кислотного центра. В этом случае идут реакции окисления и элиминирования.

Физические свойства

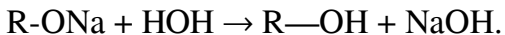
Низшие спирты (С<sub>1</sub>—С<sub>12</sub>) – жидкости, высшие – твердые вещества.

Химические свойства

Кислотно-основные.

Спирты – слабые амфотерные соединения.

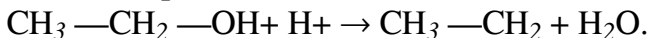
Алкоголяты легко гидролизуются, это доказывает, что спирты более слабые кислоты, чем вода:



## 7. Химические свойства спиртов

Группа –ОН является «плохо уходящей группой» (связь малополярна), поэтому большинство реакций проводят в кислой среде.

Механизм реакции:



карбокатион

Если реакция идет с галогеноводородами, то присоединяться будет галогенид-ион:  $\text{CH}_3\text{—CH}_2^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$ .

Анионы в таких реакциях выступают в качестве нуклеофилов (Nu) за счет «-» заряда или неподеленной электронной пары. Анионы являются более сильными основаниями и нуклеофильными реагентами, чем сами спирты. Поэтому на практике для получения простых и сложных эфиров используются алкоголяты, а не сами спирты. Если нуклеофилом является другая молекула спирта, то она присоединяется к карбокатиону:

# Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.