



---

**Кемеровская государственная  
медицинская академия**

---

**О. В. Гришаева**

**ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Кемерово  
КемГМА  
2008**

**ГОУ ВПО Кемеровская государственная медицинская академия  
Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию**

**О. В. Гришаева**

# **ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Кемерово  
КемГМА  
2008**

УДК 547(075)

Гришаева, О. В. **Основы строения органических соединений:** Методические рекомендации для студентов 2-го курса фармацевтического факультета. – Кемерово: КемГМА, 2008. – 69 с.

Методические рекомендации включают типовые задачи и эталоны их решения с подробным объяснением. Обучающие задачи сопровождаются тестами для самоконтроля. Условия задач имеют профессиональную направленность. Учебно-методическое издание составлено в соответствии с Государственным образовательным стандартом Высшего профессионального образования и программой по органической химии по специальности «Фармация».

**Рецензенты:**

*Демидова Н. Г.* – зав. кафедрой общей химии КемГМА, к. х. н., доцент;

*Мальцева Е. М.* – доцент кафедры фармацевтической химии КемГМА, к. ф. н.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>4</b>
<b>Тема 1. Классификация и номенклатура органических соединений</b>	<b>6</b>
<b>Тема 2. Stereoизомерия органических соединений</b>	<b>18</b>
<b>Тема 3. Строение химических связей атома углерода и взаимное влияние атомов в органических молекулах</b>	<b>33</b>
<b>Тема 4. Кислотные и основные свойства органических соединений</b>	<b>52</b>
<b>Сводные вопросы к контрольной работе «Основы строения органических соединений»</b>	<b>64</b>
<b>Ответы к тестовым заданиям</b>	<b>66</b>
<b>Литература</b>	<b>68</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебно-методическое издание составлено в соответствии с Государственным образовательным стандартом Высшего профессионального образования и программой по органической химии по специальности «Фармация». Методические рекомендации предназначены, прежде всего для студентов заочного отделения, учитывая специфику данной формы обучения. В методических рекомендациях представлен наиболее трудный для усвоения теоретический материал раздела «Основы строения органических соединений».

Теоретический материал в методических указаниях изложен в виде обучающих задач. Задачи носят ситуационный характер и имеют профессиональную направленность. Используя логику рассуждений обучающих задач, студент самостоятельно учится правильному логическому подходу, необходимому для решения задач.

Методические рекомендации предназначены для самостоятельной подготовки студентов к выполнению индивидуальных контрольных заданий. После разбора обучающих задач студент может переходить к выполнению индивидуальных контрольных работ.

В методических рекомендациях приведены тестовые задания с ответами, по результатам выполнения которых, студент может сделать вывод об уровне своей готовности к выполнению контрольных заданий по изученной теме.

Включение в издание вопросов и тестов для итогового контроля позволяет с первых шагов изучения курса ориентировать студента на конечный результат.

### Правила работы с тестами

Методические рекомендации включают 5 типов тестовых заданий:

1. Задания открытой формы. Инструкция к этой форме представляет собой выражение «Дополните фразу». Пример:

Дополните фразу: **Атом углерода в альдегидной группе находится в состоянии \_\_\_\_\_ гибридизации.**

Ответ:  $sp^2$ -

2. Задания с выбором одного правильного ответа. Инструкция к этой форме представляет собой фразу «Обведите кружком номер правильного ответа». Выбранный ответ должен иметь цифровое обозначение. Пример:

Выберите номер правильного ответа:

**Название по заместительной номенклатуре ИЮПАК**  
 **$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ :**

- 1) изолейцин
- 2) 2-амино-3-метилпентановая кислота
- 3)  $\alpha$ -амино- $\beta$ -метилвалериановая кислота

Ответ: 2

## Тема 1. Классификация и номенклатура органических соединений

**Цель изучения темы.** Сформировать знания основных правил систематической номенклатуры органических соединений и умение использовать их для построения названия и написания структурных формул органических веществ.

### Самостоятельная работа

Исходный уровень:

1. Основные положения теории строения органических соединений А. М. Бутлерова. Изомерия.
2. Основные правила систематической номенклатуры углеводов, спиртов, альдегидов, карбоновых кислот.

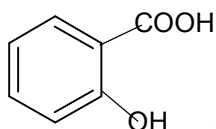
### Литература для самоподготовки

Белобородов, В. Л., Зурабян, С. Э., Лузин, А. П., Тюкавкина, Н. А. Основной курс органической химии / под. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – с. 10–39.

### Типовые обучающие задачи и эталоны их решения

#### Задача 1

В медицине широко используется салициловая кислота и ее производные. К какому классу принадлежит это соединение? Какие функциональные группы входят в его состав?



Салициловая кислота

#### Решение

##### Общий подход

Органическая химия – это химия углеводов и их производных. Для классификации органических соединений используются два признака:

1. Строение углеродного скелета молекулы.
2. Природа функциональных групп.

По строению углеродного скелета органические вещества делят на *ациклические* (открытая цепь) и *циклические* (замкнутая цепь) соединения. Последние, в свою очередь, подразделяют на *карбоциклические* (цикл состоит только из атомов углерода) и *гетероциклические* (в цикл входят атомы других элементов) соединения.

По числу и природе функциональных групп в органическом веществе выделяют гомофункциональные (монофункциональные и полифункциональные), гетерофункциональные соединения.

**Функциональные группы – это заместители неуглеродного характера, определяющие типичные химические свойства органических соединений.**

В зависимости от наличия тех или иных функциональных групп органические соединения делят на классы (табл. 1).

### Шаг 1

Благодаря наличию в молекуле салициловой кислоты замкнутой углеродной цепи ее относят к карбоциклическим соединениям.

### Шаг 2

В молекуле салициловой кислоты содержится карбоксильная ( $-\text{COOH}$ ) и гидроксильная ( $-\text{OH}$ ) функциональные группы, следовательно, это – гетерофункциональное соединение, относящееся к классу гидроксикарбоновых кислот.

## Заключение

Салициловая кислота относится к классу гидроксикарбоновых кислот и содержит карбоксильную и гидроксильную функциональные группы.

Таблица 1

Некоторые функциональные группы  
и соответствующие классы органических соединений

Функциональная группа		Класс	
формула	название	название	общая формула
$-\text{SO}_3\text{H}$	Сульфо	Сульфоновые кислоты	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$
$-\text{COOH}$	Карбоксильная	Карбоновые кислоты	$\text{R}-\text{COOH}$
$-\text{COOR}$	R-оксикарбонильная (сложноэфирная)	Сложные эфиры	$\text{R}-\text{COOR}$
$-\text{CONH}_2$	Амидная	Амиды	$\text{R}-\text{CONH}_2$
$-\text{CH}=\text{O}$ $>\text{C}=\text{O}$	Карбонильная	Альдегиды, кетоны	$\text{R}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$
$-\text{OH}$	Гидроксильная	Спирты, фенолы	$\text{R}-\text{OH}$
$-\text{SH}$	Меркапто	Тиолы	$\text{R}-\text{SH}$
$-\text{NH}_2$	Амино	Амины	$\text{R}-\text{NH}_2$
$-\text{Cl}, -\text{F}, -\text{Br}, -\text{I}$ ( $-\text{Hal}$ )	Галогены	Галогенопроизводные	$\text{R}-\text{Hal}$
$-\text{O}-$	Окси	Простые эфиры	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$
$-\text{NO}_2$	Нитро	Нитросоединения	$\text{R}-\text{NO}_2$

## Тема 2. Стереизомерия органических соединений

**Цель изучения темы.** Сформировать знания конфигурационной и конформационной стереоизомерии органических соединений как основу для понимания биологической специфичности стереоизомерных лекарственных соединений.

### Самостоятельная работа

Исходный уровень:

1. Тетраэдрическая конфигурация  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода.
2. Строение  $\sigma$ -,  $\pi$ -связей.
3. Понятие о симметрии геометрических фигур. Элементы симметрии.

### Литература для самоподготовки

Белобородов, В. Л., Зурабян, С. Э., Лузин, А. П., Тюкавкина, Н. А. Основной курс органической химии / под. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – с. 88–137.

### Типовые обучающие задачи и эталоны их решения

#### Задача 1

Какое из соединений – глицерин или глицериновый альдегид может существовать в виде энантиомеров? Приведите проекционные формулы. К какому стереохимическому ряду они принадлежат?

#### Решение

##### Общий подход

**Энантиомеры – пары конфигурационных стереоизомеров, относящихся друг к другу, как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.**

Энантиомеры обладают одинаковой реакционной способностью, одинаковыми физическими константами (температура плавления, температура кипения, плотность, растворимость) и отличаются только знаком вращения плоскости плоскополяризованного света. Один энантиомер поворачивает плоскость поляризованного света влево, другой – на такой же угол вправо. В виде энантиомеров могут существовать только хиральные молекулы, т. е. молекулы, не имеющие плоскостей и центров симметрии. Чтобы выяснить, хиральна или ахиральна органическая молекула, нужно в формуле строения найти атом или атомы, связанные с четырьмя различными заместителями.



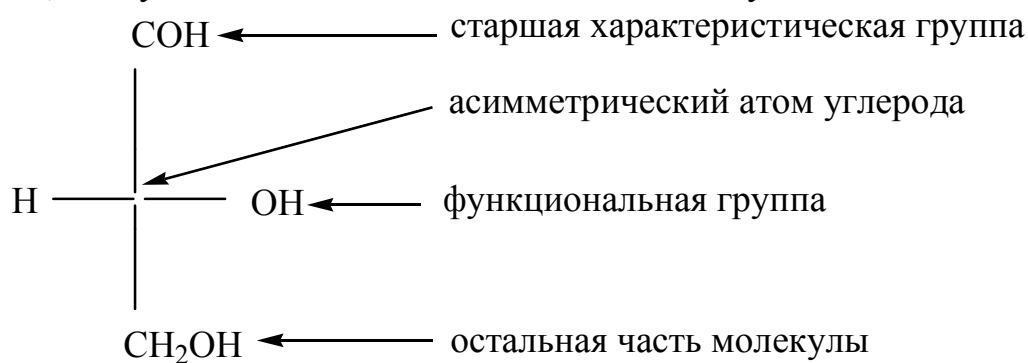
### Шаг 1

Из предложенных соединений в виде энантиомеров может существовать только глицериновый альдегид (2, 3-дигидроксипропаналь), т. к. только эта молекула хиральна. Число стереоизомеров зависит от числа центров хиральности и связано с ним формулой  $N = 2^n$ , где  $N$  – число конфигурационных изомеров,  $n$  – число центров хиральности. В молекуле глицеринового альдегида имеется один асимметрический атом углерода (один центр хиральности), следовательно, глицериновый альдегид имеет два конфигурационных изомера.

Молекула глицерина ахиральна, поэтому не может существовать в виде энантиомеров.

### Шаг 2

Для изображения хиральных молекул на плоскости используют проекционные формулы Фишера. При написании проекций Фишера руководствуются следующими правилами: проекция представляет собой пересекающиеся линии; на верху проекции записывается старшая характеристическая группа (или углеводородный заместитель с атомом углерода, имеющим наименьший номер при нумерации по заместительной номенклатуре ИЮПАК); на горизонтальной линии проекции располагаются атом водорода и функциональная группа (гидрокси-, аминогруппы или галогены); хиральный атом углерода находится в точке пересечения горизонтальной и вертикальной линий и не обозначается символом; внизу записывается оставшая часть молекулы:



### Шаг 3

Для обозначения конфигурации хиральных центров используется относительная D- и L-стереохимическая номенклатура. В ее основу положена конфигурация стандарта (глицеринового альдегида). Правовращающий глицериновый альдегид относят к D-ряду, а левовращающий глицериновый альдегид – к L-ряду.

Изобразим проекционные формулы Фишера энантиомеров глицеринового альдегида.

### Тема 3. Электронное строение химических связей атома углерода и взаимное влияние атомов в органических молекулах

**Цель изучения темы.** Сформировать знания об электронном строении химических связей атома углерода, основных механизмах передачи взаимного влияния атомов в органических молекулах и об электронном строении молекул с сопряженными связями как о термодинамически устойчивых системах.

#### Самостоятельная работа

Исходный уровень:

1. Электронная конфигурация атома углерода.
2. Виды гибридизации атомных орбиталей атома углерода.
3. Типы ковалентной связи. Электронное строение  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей.

#### Литература для самоподготовки

Белобородов, В. Л., Зурабян, С. Э., Лузин, А. П., Тюкавкина, Н. А. Основной курс органической химии / под. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – с. 39–74.

#### Типовые обучающие задачи и эталоны их решения

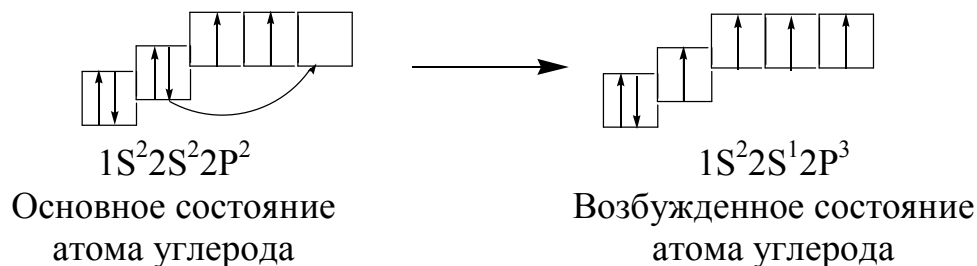
##### Задача 1

Определите вид гибридизации атомных орбиталей атома углерода в бутене-1. Какие типы углерод-углеродных связей имеются в этом соединении?

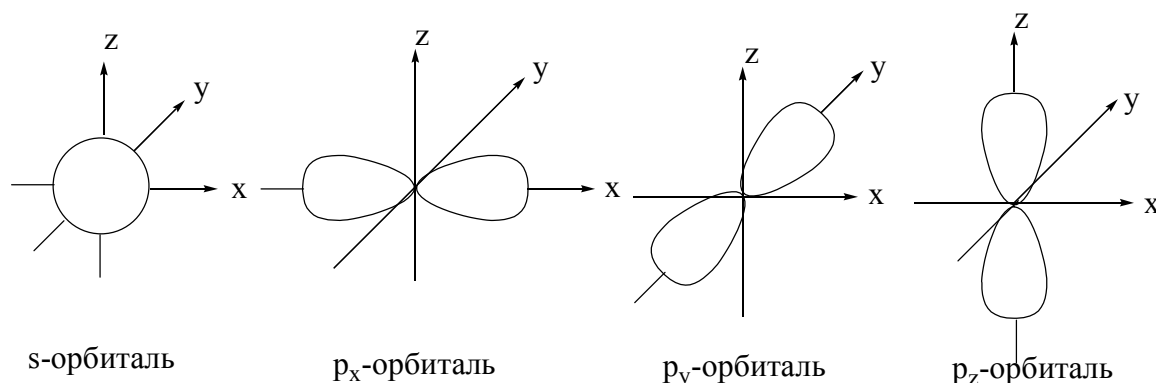
##### Решение

###### Общий подход

Атом углерода в основном (невозбужденном) состоянии имеет два неспаренных электрона. Но в большинстве органических соединений углерод проявляет валентность, равную четырем, и образует четыре ковалентные связи. Это объясняется тем, что при переходе в возбужденное состояние один электрон переходит с 2s-орбитали на свободную 2p-орбиталь:

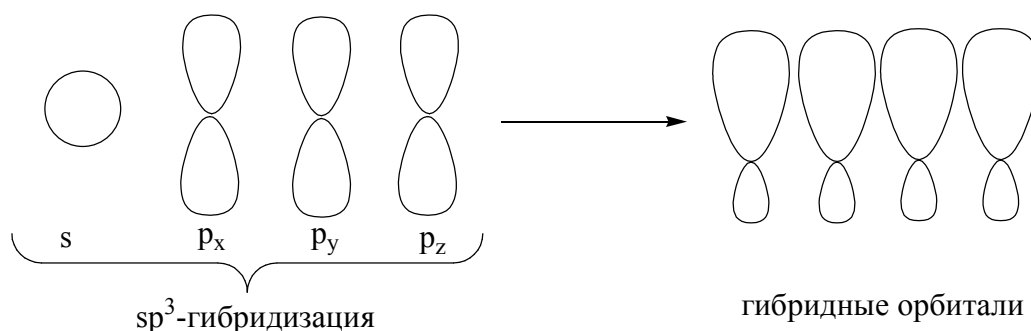


В возбужденном состоянии один электрон занимает сферическую 2s-орбиталь, а три других – 2p-орбитали, имеющие форму гантелей. Но этого не достаточно для объяснения образования одинарных, двойных и тройных связей. Поэтому вводится математический прием, заключающийся в гибридизации атомных орбиталей.



Набор из одной s- и трех, двух или одной p-орбиталей заменяется набором соответственно четырех, трех или двух гибридных орбиталей одинаковой формы (неправильная восьмерка). В зависимости от числа участвующих в гибридизации орбиталей атом углерода может находиться в трех видах гибридизации:  $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -.

В состоянии  **$sp^3$ -гибридизации (первое валентное состояние)** четыре атомные орбитали (АО) возбужденного атома углерода (одна s- и три p-) заменяются набором из четырех эквивалентных по энергии  $sp^3$ -гибридных орбиталей, имеющих форму объемных восьмерок.



$Sp^3$ -гибридные орбитали располагаются в пространстве на максимальном удалении друг от друга, так что их оси симметрии направлены в вершины правильного тетраэдра под углом  $109,5^\circ$  друг к другу (рис. 1). Таким образом, атом углерода в  $sp^3$ -гибридизации имеет тетраэдрическую (тетрагональную) конфигурацию.

8. Укажите правильный ответ.

**Характер аминогруппы в *p*-аминобензойной кислоте электронодонорный:**

- а) да
- б) нет

9. Укажите правильный ответ.

**Верно ли утверждение, что бензол, нафталин, фенантрен – все имеют в своем составе плоскую, замкнутую систему  $\sigma$ -связей и сопряженную систему  $\pi$ -электронов, количественно соответствующих правилу Хюккеля?**

- а) да
- б) нет

10. Укажите правильный ответ.

**Соединение с сопряженной системой :**

- а) бутадиен-1,2
- б) циклогексен
- в) бензол
- г) циклогексан

#### **Тема 4. Кислотные и основные свойства органических соединений**

**Цель изучения темы.** Сформировать знания о кислотных и основных свойствах органических соединений.

##### **Самостоятельная работа**

Исходный уровень:

1. Электроотрицательность элементов-органогенов.
2. Поляризуемость атомов.
3. Электронные эффекты. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

##### **Литература для самоподготовки**

Белобородов, В. Л., Зурабян, С. Э., Лузин, А. П., Тюкавкина, Н. А. Основной курс органической химии / под. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – с. 138–156.

##### **Типовые обучающие задачи и эталоны их решения**

###### **Задача 1**

Расположите следующие кислоты Бренстеда – этанол, бутанол, глицерин, фенол, уксусная кислота – в порядке убывания их кислотности в водном растворе.

## Решение

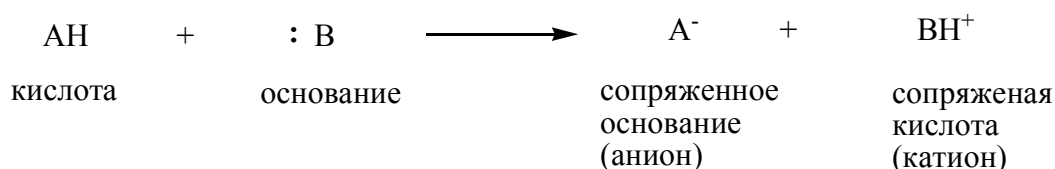
### Общий подход

**Кислоты по Бренстеду – это нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон основанию, т. е. кислоты – это доноры протонов.**

Количественно сила кислот оценивается отрицательным логарифмом константы кислотности ( $-\lg K_a$ ), обозначаемым  $pK_a$ . Чем меньше  $pK_a$ , тем выше кислотность.

Ввиду необъятно большого числа органических соединений невозможно для каждого из них иметь количественную оценку кислотных свойств. Константы  $pK_a$  установлены для относительно небольшого числа соединений и неизвестны для многих важных биологически активных веществ. Поэтому большое значение имеет качественный подход к оценке кислотных свойств.

В общем виде кислотно-основное взаимодействие описывается уравнением:



Стабильность аниона определяется степенью делокализации отрицательного заряда, которая зависит от ряда факторов.

Если оцениваются кислоты с **разными кислотными центрами**, то основным фактором, определяющим стабильность аниона, является *природа атома в кислотном центре (1)*.

Если сравниваются кислоты с **одинаковыми центрами**, то стабильность аниона определяется двумя факторами:

- 1) *влиянием заместителя* (индуктивный и мезомерный эффекты) (2);
- 2) *влияние растворителя* (эффект сольватации) (3).

**Влияние заместителя** на делокализацию отрицательного заряда является определяющим фактором при определении силы кислоты, если в заместителе есть сильные электронодонорные (ЭД) или электроноакцепторные (ЭА) группы.

**ЭА-заместители** способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анион и тем самым увеличивают кислотность.

**ЭД-заместители**, наоборот, препятствуют делокализации отрицательного заряда, уменьшают стабильность аниона и уменьшают кислотность. Стабильность аниона значительно повышается, если имеется возможность делокализации отрицательного заряда по системе сопряженных связей.

**Влияние растворителя (сольватация)** является определяющим фактором при определении силы кислоты, если кислоты различаются только длиной углеводородного радикала (в радикале нет ЭД- или ЭА-заместителей).

**Сводные вопросы к контрольной работе**  
**«Основы строения органических соединений»**

1. Дайте определение понятия *гибридизация атомных орбиталей*. Опишите электронное и пространственное строение атома углерода в состоянии  $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -гибридизации. Какую форму и взаимное расположение в пространстве имеют атомные орбитали в различных состояниях гибридизации. Дайте определение  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Приведите схему образования  $\sigma$ -связей в пропане,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в этене, этине. Укажите длину и энергию связи  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ .

2. Дайте определение понятий *сопряжение*, *энергия сопряжения*, *электроотрицательность атома*. Опишите явление сопряжения на примере бутадиена-1,3. Определите тип сопряжения в молекулах гексатриена-1,3,5; изопропена; акриловой кислоты; акролеина; циклогексадиена-1,3; винилдиметиламина; метокси- и бутоксиэтена; бензола; нафталина.

3. Приведите определение понятию *ароматичность*. Дайте обоснование термодинамической устойчивости бензола, фенола, бензальдегида, нафталина, антрацена, фенантрена, цикlopентадиенид-иона, тропилий-катиона, азулена.

4. Дайте определение понятий *индуктивный* и *мезомерный эффект*. Что такое положительный и отрицательный *I*- и *M*-эффекты, электронодонорные и электроноакцепторные заместители? Определите вид и знак электронных эффектов в соединениях: хлорэтан, винилхлорид, аллилхлорид, хлоробензол, бензилхлорид, этанол, пропанол-1, фенол, бензиловый спирт, метоксиэтан, метоксибензол, анилин, винилдиметиламин, бензиламин, этанамин, этаналь, пропеналь, пропаналь, бензальдегид, этановая, пропановая, пропеновая, бензойная, фенилуксусная кислоты, бензолсульфоноавя кислота, 1-нитропропан, нитробензол, 2-гидроксibenзойная кислота, *o*-гидроксифенол, *n*-нитрофенол, *m*-аминофенол, *n*-метоксифенол, *n*-аминобензолсульфоноавя кислота.

5. Дайте определение понятий *конформация*, *конфигурация*. Изобразите в виде стереохимических формул и проекций Ньюмена заслоненные и заторможенные конформации пропана; этанола; этиламина; 2-аминоэтанола; 1, 2-дихлорэтана; этантиола; 2-меркаптоэтанола; 2-бромоетанола-1. Изобразите в виде проекций Ньюмена конформации бутана, пентана, пропанола-1, пропиламина-1, возникающие в результате вращения вокруг связи  $C2 - C3$ . Какому положению на энергетической кривой – минимуму и максимуму – соответствует каждая конформация? В каких конформациях возможно внутримолекулярное взаимодействие?

6. Какие молекулы проявляют хиральность? Дайте определение понятий *энантиомеры*, *диастереомеры* и *рацемат*. Напишите стереохимические и проекционные формулы энантиомеров глицеринового альдегида, молочной, яблочной (2-гидроксibутандиовой), глицериновой (2, 3-дигидроксипропановой), миндальной (*n*-гидроксифенилэтановой) кислот,  $\alpha$ -алинина (2-аминопропановой

Отпечатано редакционно-издательским отделом  
Кемеровской государственной медицинской академии

650029, Кемерово,  
ул. Ворошилова, 22а.  
Тел./факс. +7(3842)734856;  
**epd@kemsma.ru**



Подписано в печать 18.02.2008.  
Гарнитура таймс. Тираж 100 экз.  
Формат 21×30½ У.п.л. 4,0.  
Печать трафаретная.

Требования к авторам см. на <http://www.kemsma.ru/rio/forauth.shtml>  
Лицензия ЛР № 21244 от 22.09.97