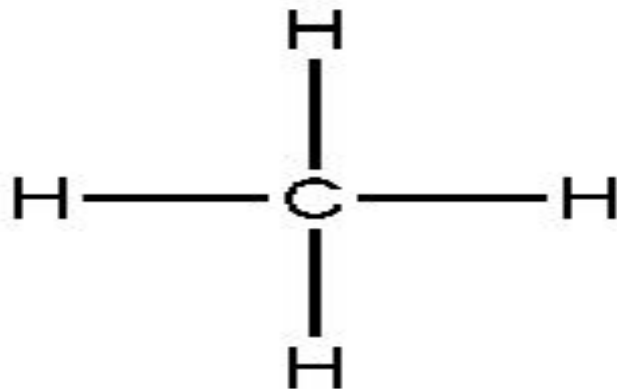


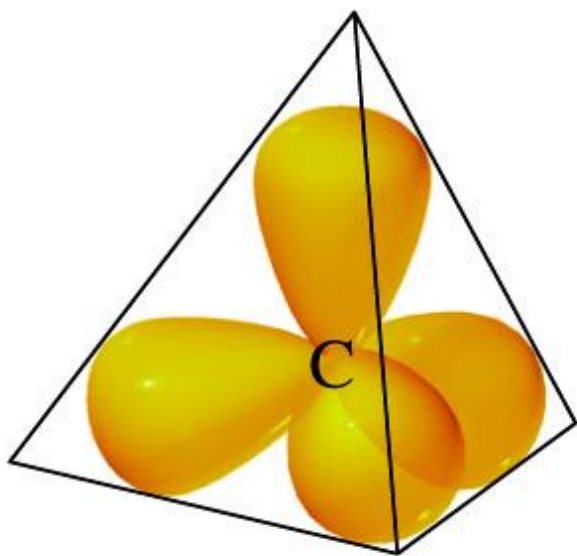
**Электронное и
пространственное
строение молекул
органических
соединений – основа
биологической
активности**

Химическое строение
молекулы определяется
природой и
последовательностью
химических связей атомов в
молекуле.

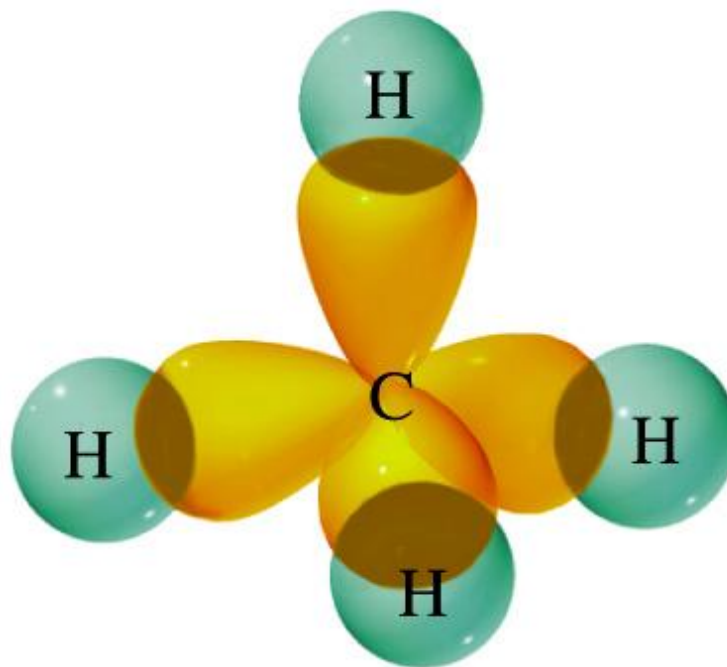


Структурная формула

- **Конфигурация** – пространственное расположение атомов или атомных групп.



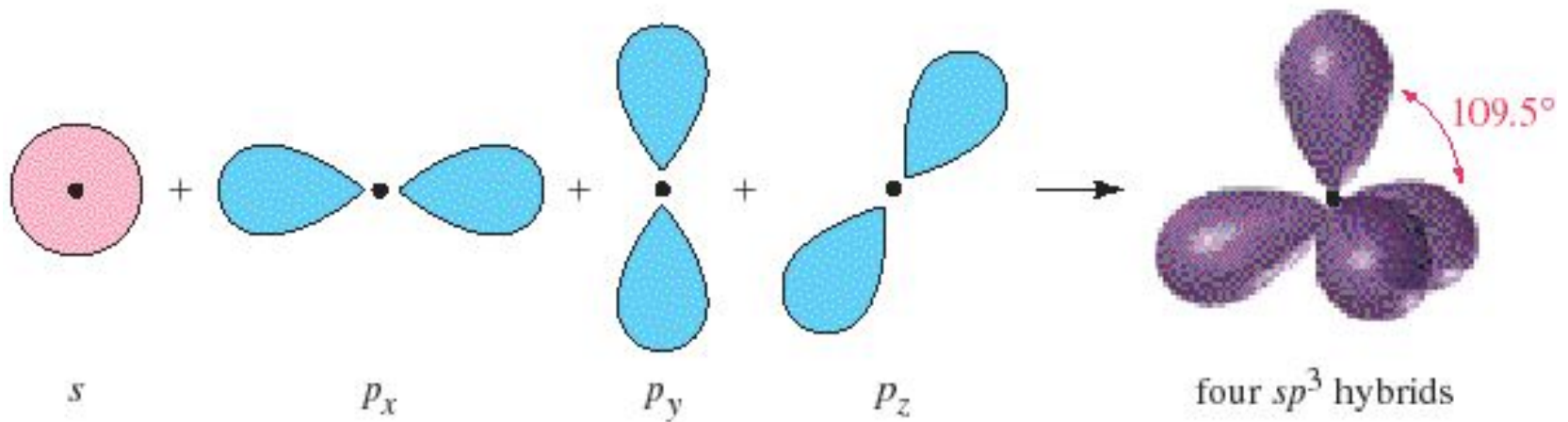
(a)



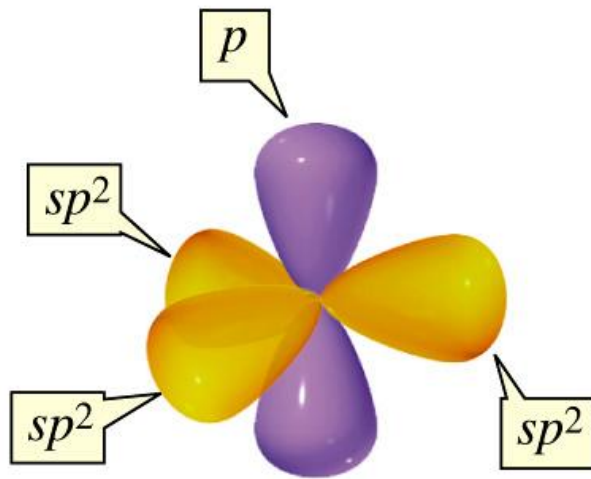
(b)

Гибридизация атомов

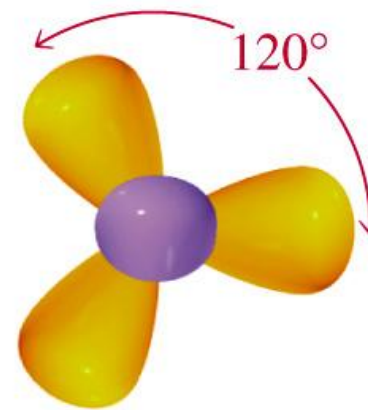
УГЛЕРОДА



sp^2 гибридизация



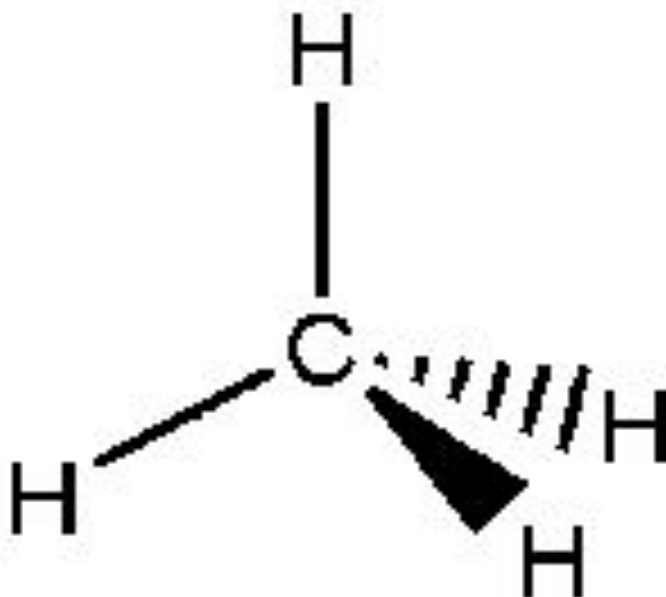
side view



top view

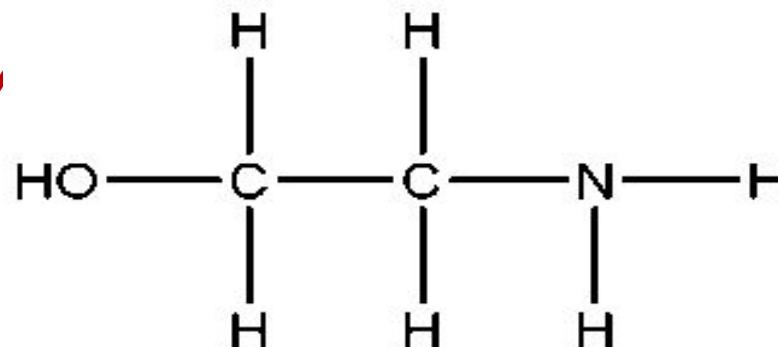
Стереохимическая формула

- Конфигурация молекулы метана



2 – аминоэтанол-1

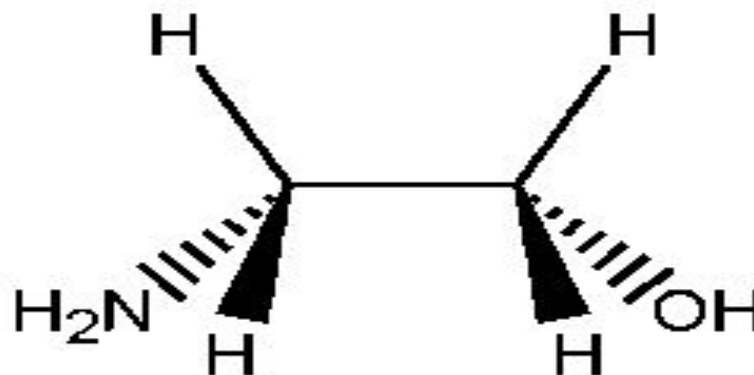
- **Химическое строение**



Структурная

формула

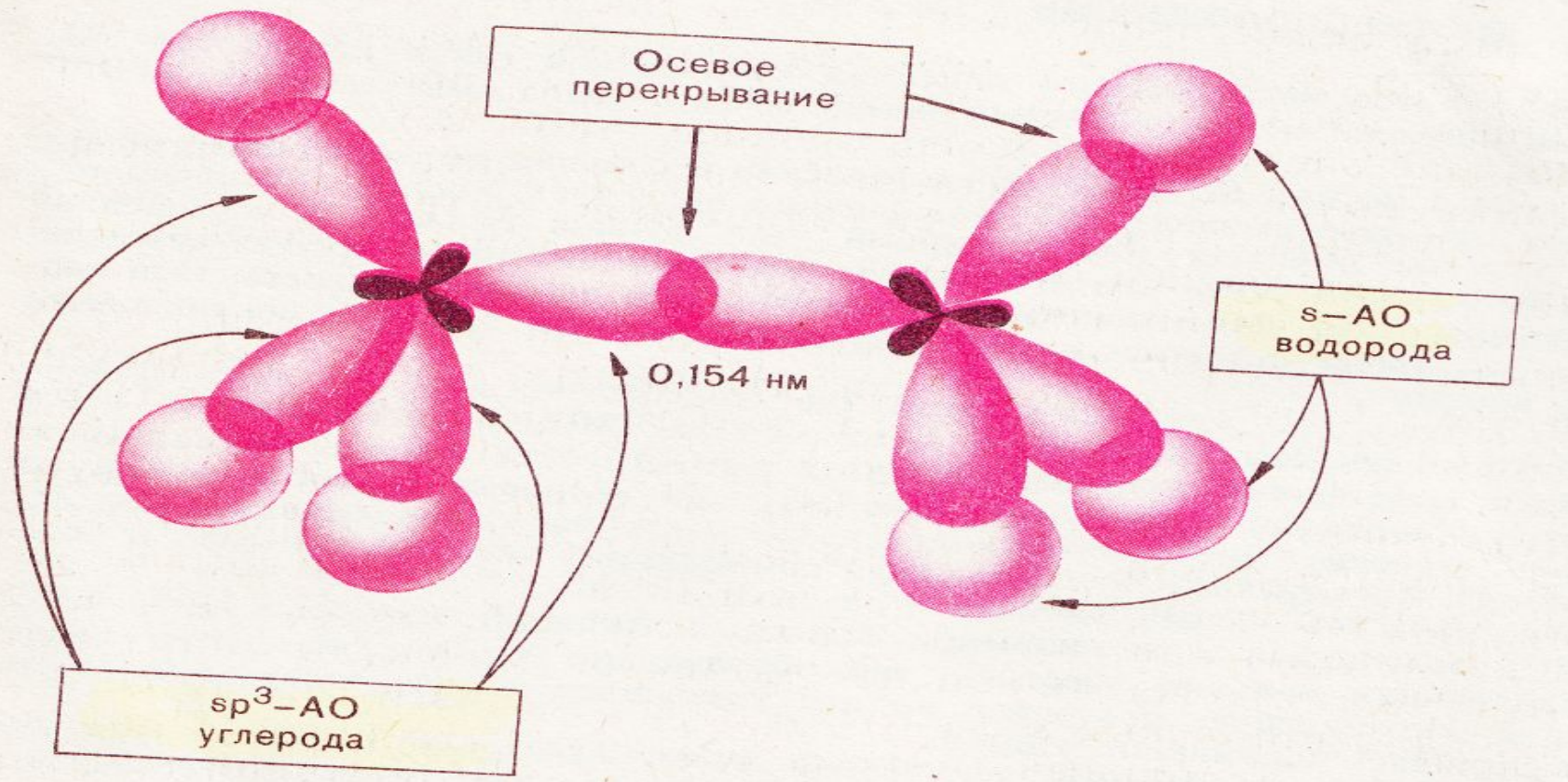
Конфигурация

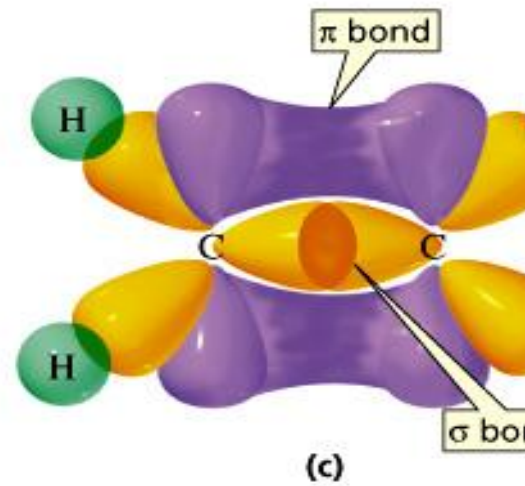
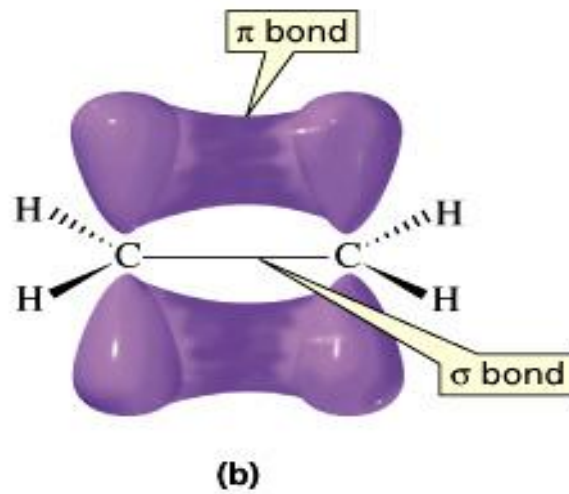
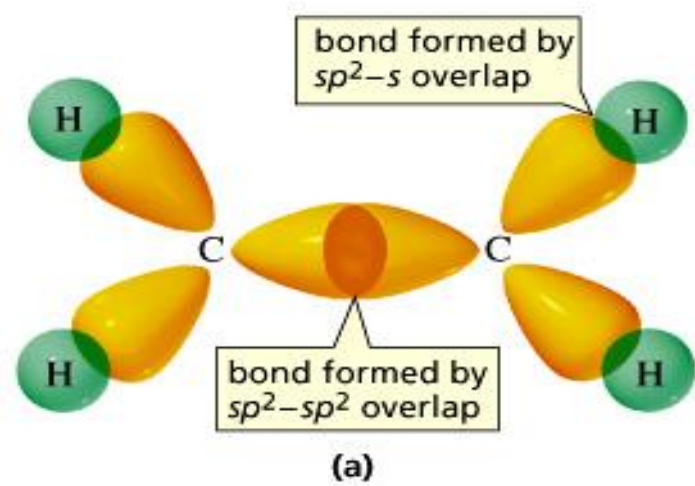


Стереохимическая

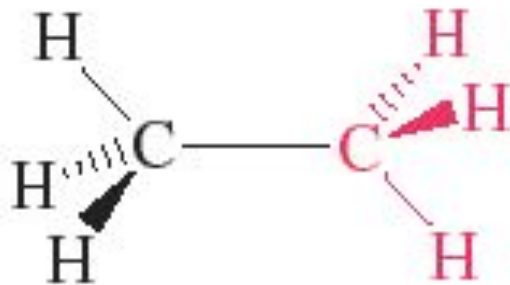
формула

Конформации различных геометрические формы молекулы, возникающие в результате вращения вокруг одинарных связей

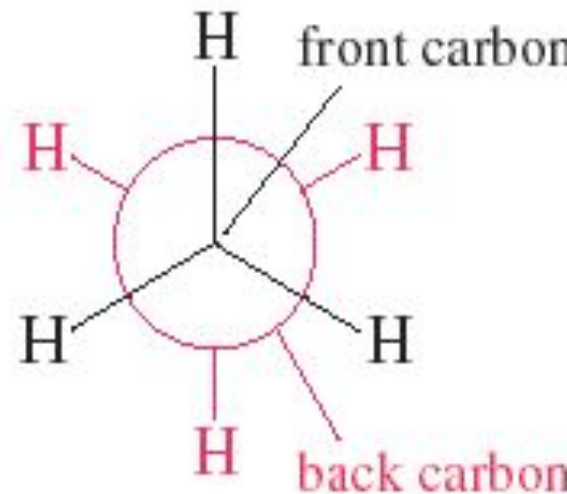




Проекции Ньюмена



=

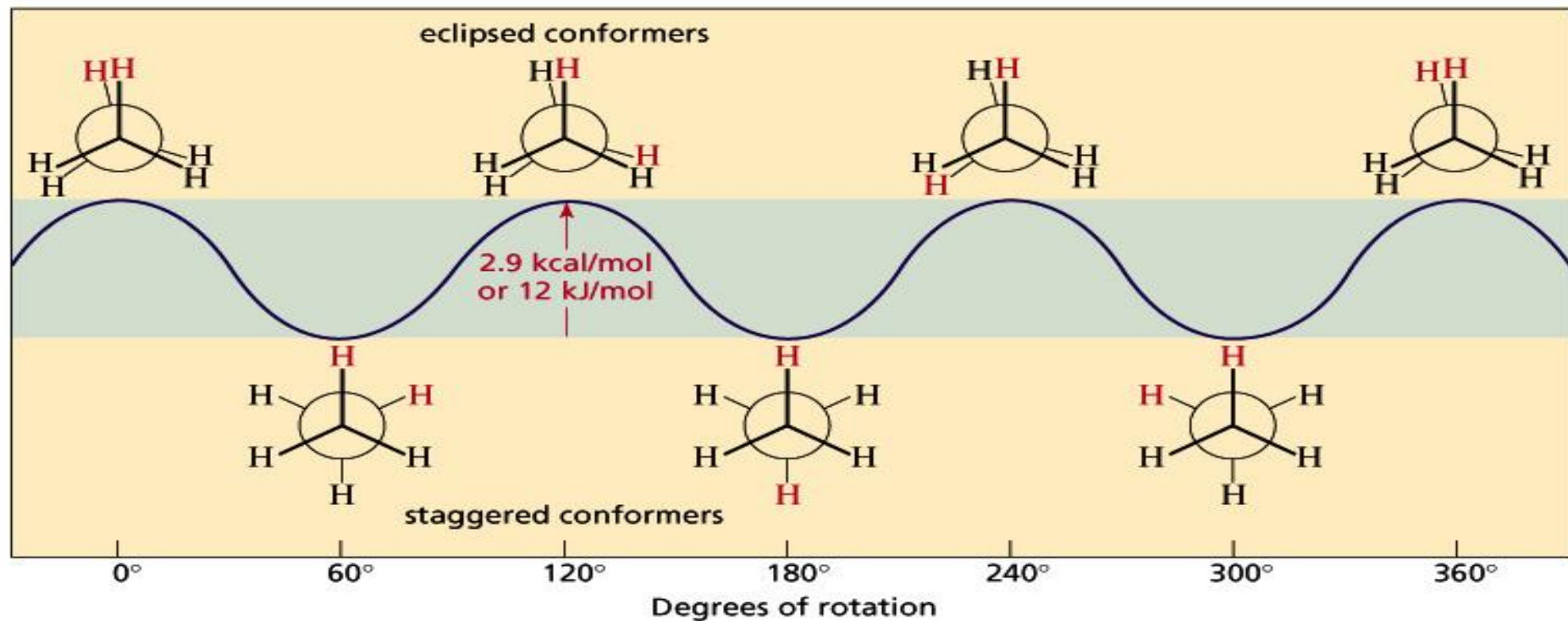


viewed from the end

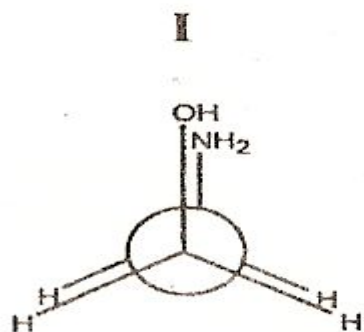
perspective drawing

Newman projection

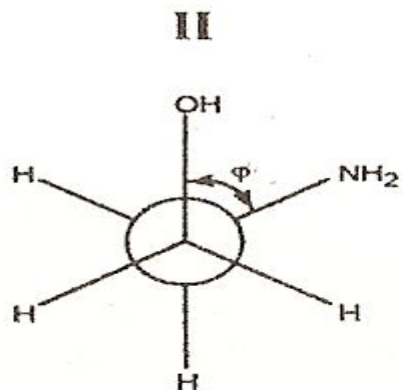
Конформации молекулы этана



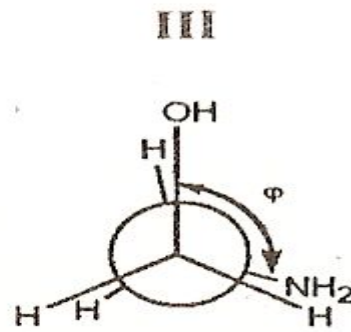
Конформации коламина



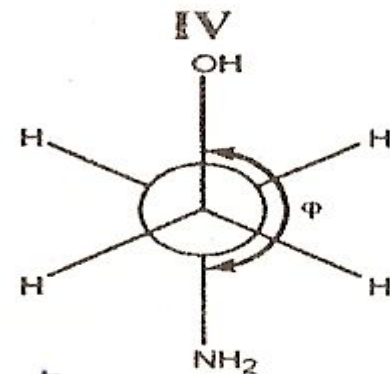
заслоненная
(E_{\max} , $\varphi = 0^\circ$)



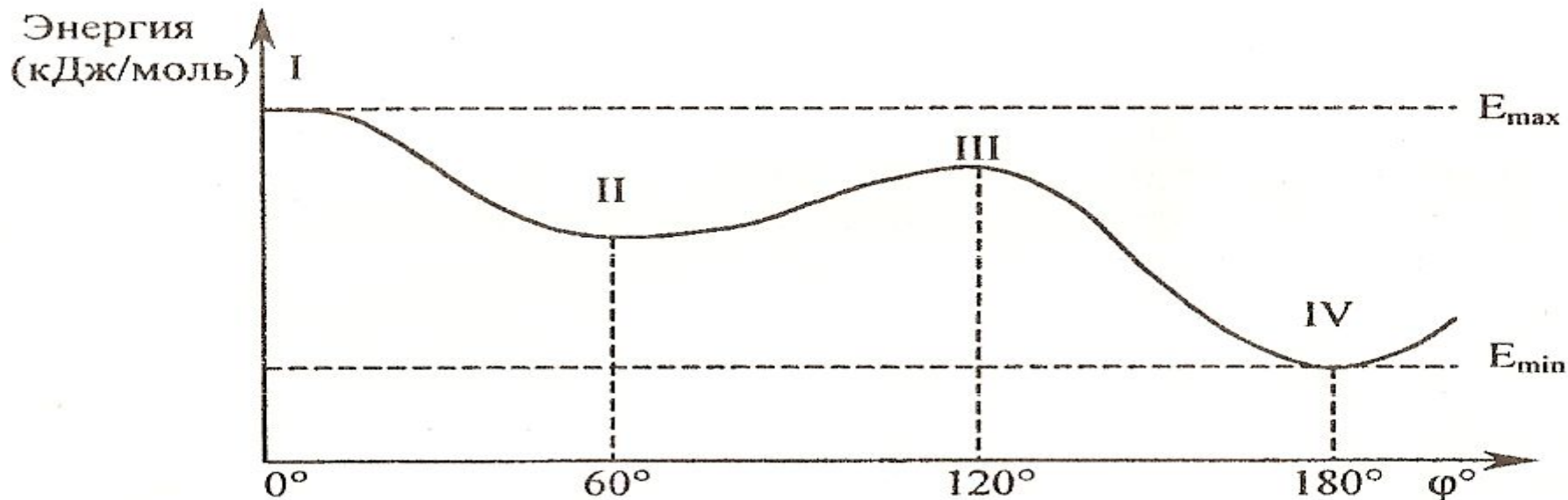
скошенная
(гош-)
($\varphi = 60^\circ$)

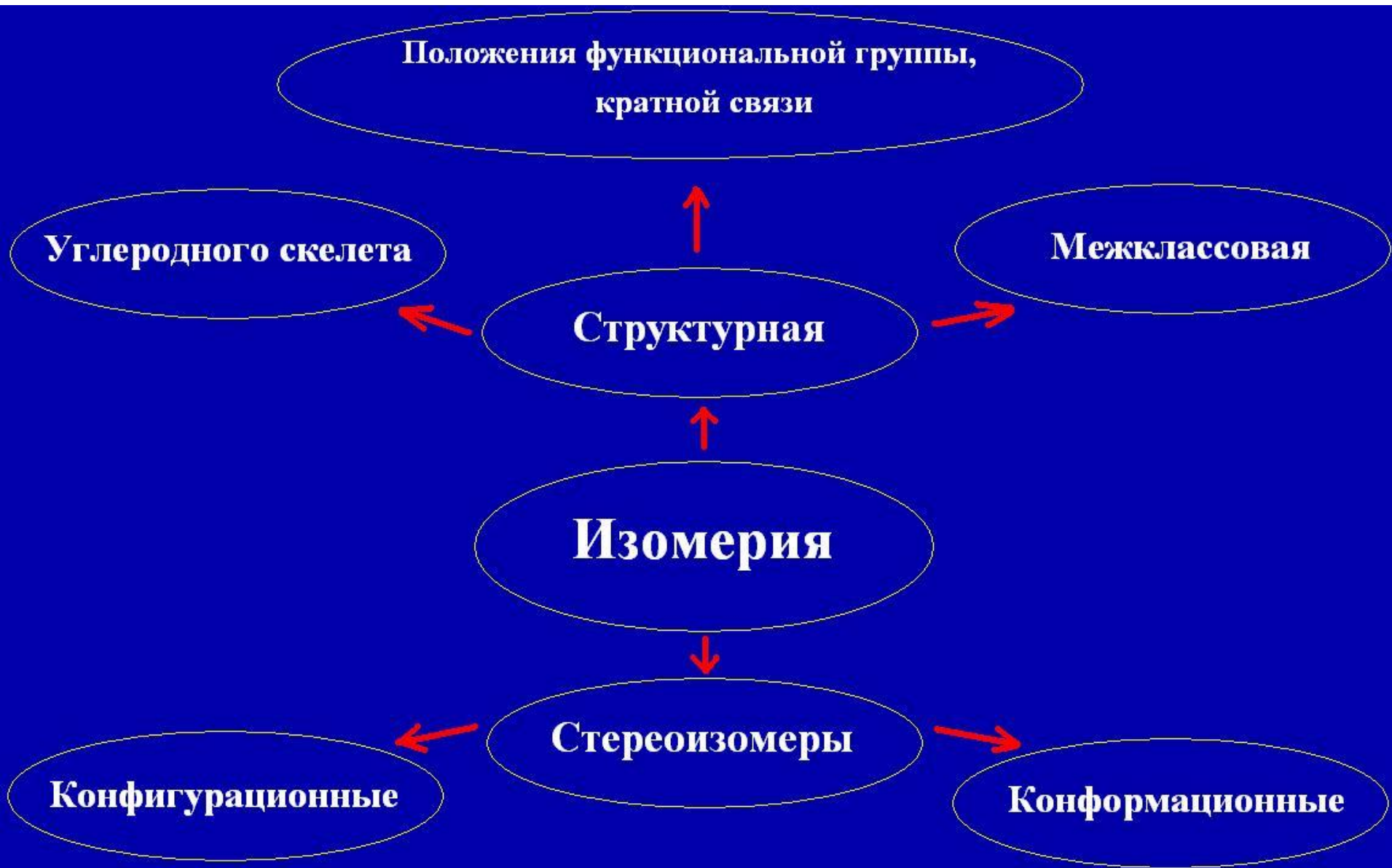


заслоненная
($\varphi = 120^\circ$)



заторможенная
(анти-)
(E_{\min} , $\varphi = 180^\circ$)

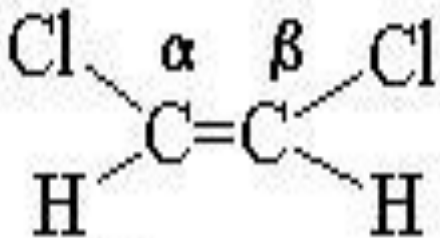




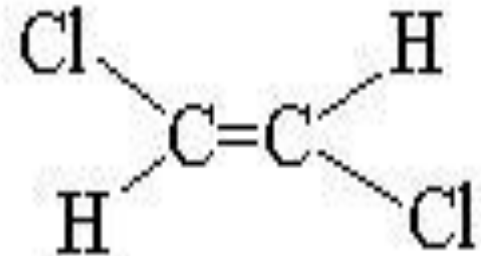
Структурная изомерия

- углеродной цепи
(бутан , изобутан)
- положения кратных связей
(бутен-1,бутен- 2)
- положения функциональных групп
(пропанол-1, пропанол-2)
- межклассовая изомерия
(гексан, циклогексан)

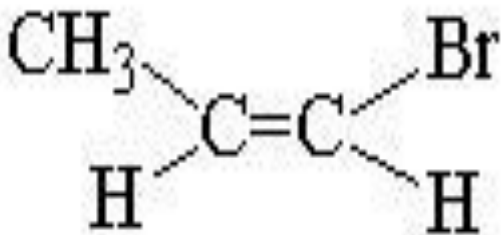
Конфигурационная изомерия



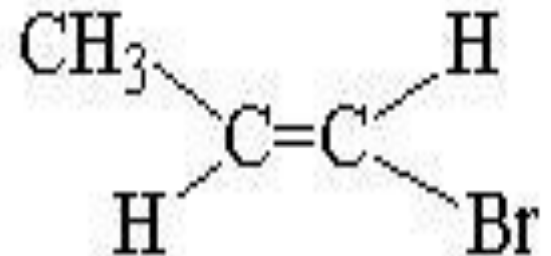
цис-1,2-дихлорэтилен



транс-1,2-дихлорэтилен



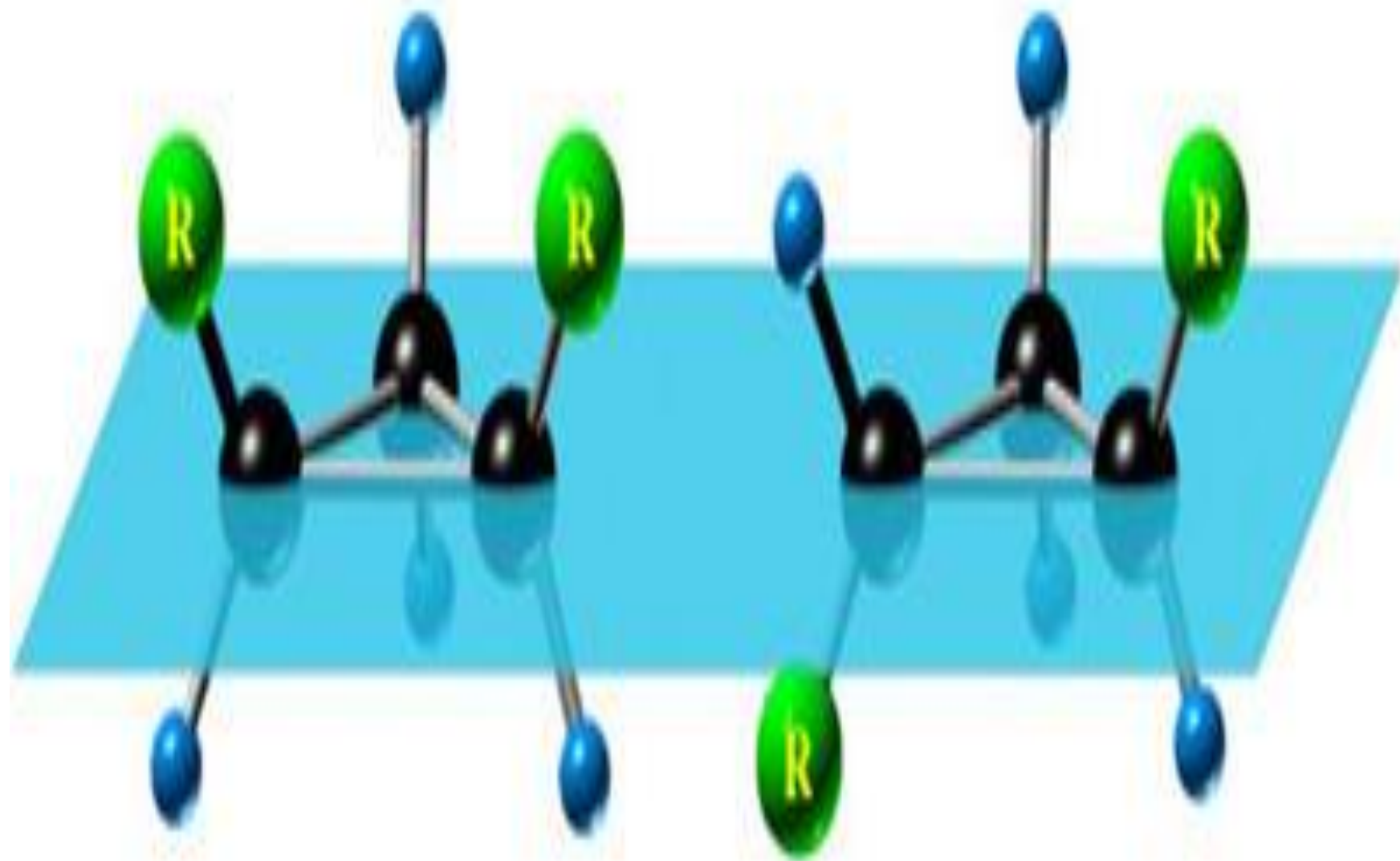
цис-1-бромпропен



транс-1-бромпропен

ЦИС-

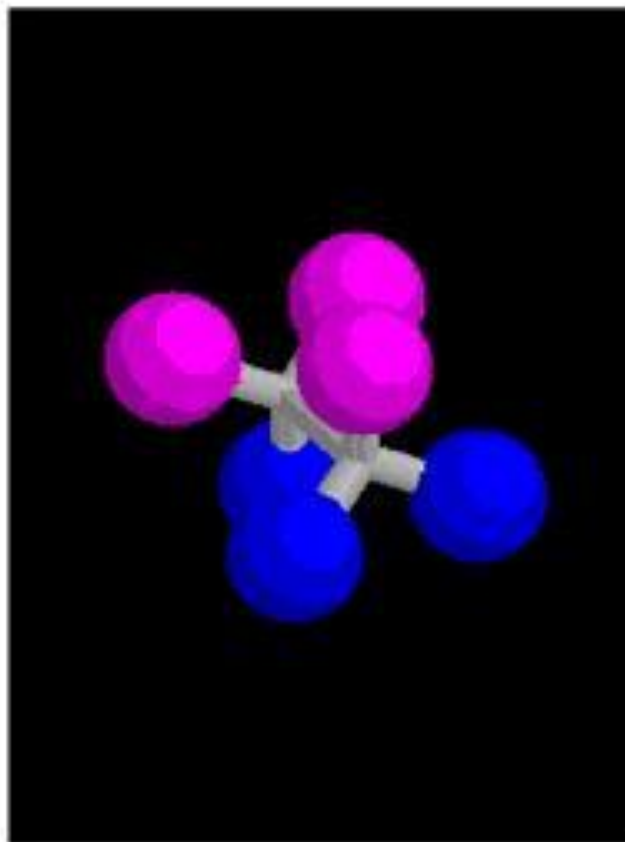
ТРАНС-



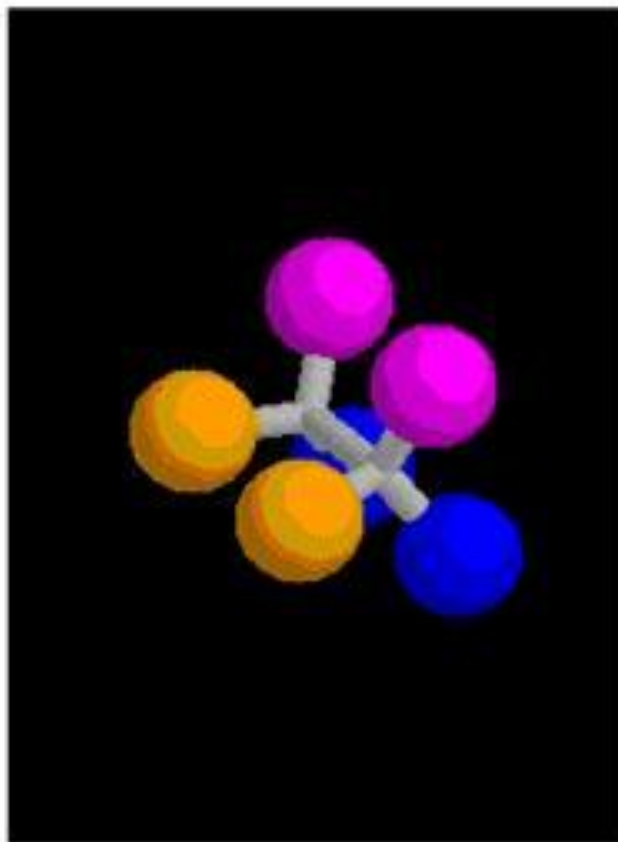
Конформационная изомерия

Конформации этана

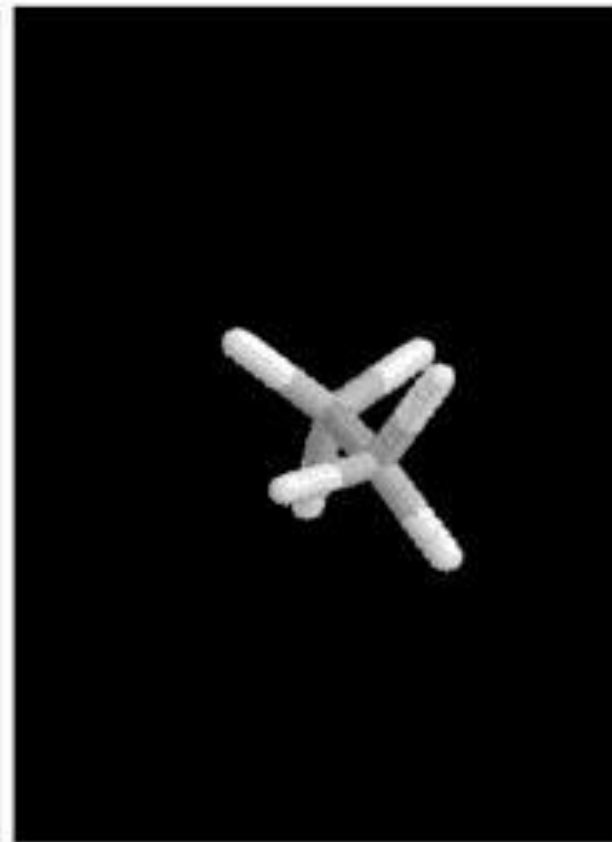
Заторможенная
конформация



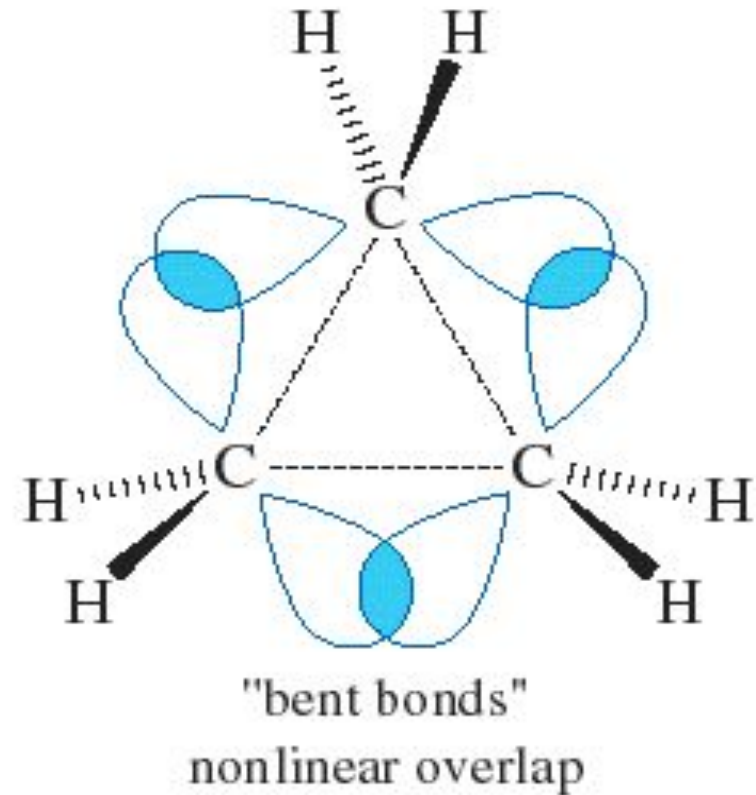
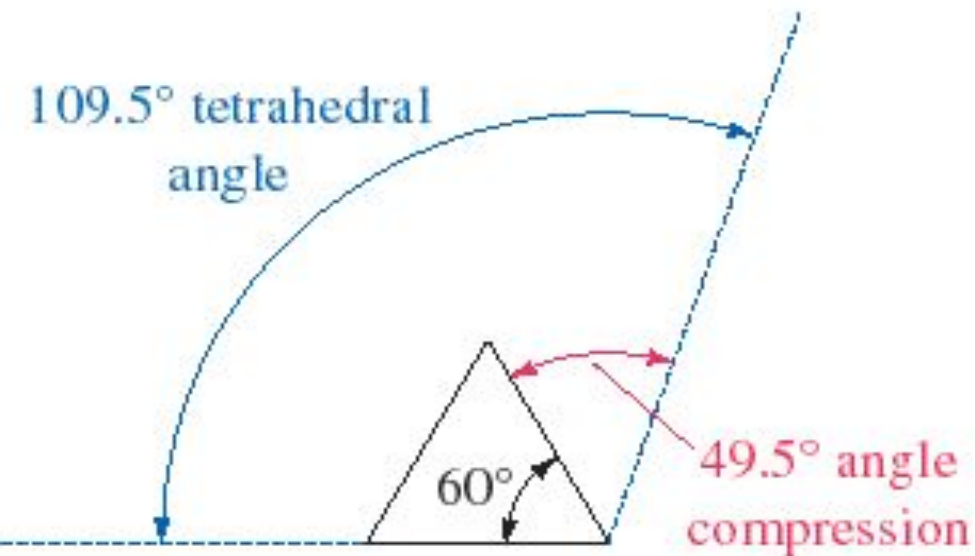
Заслоненная
конформация



Вращение вокруг
связи C-C



Циклические молекулы

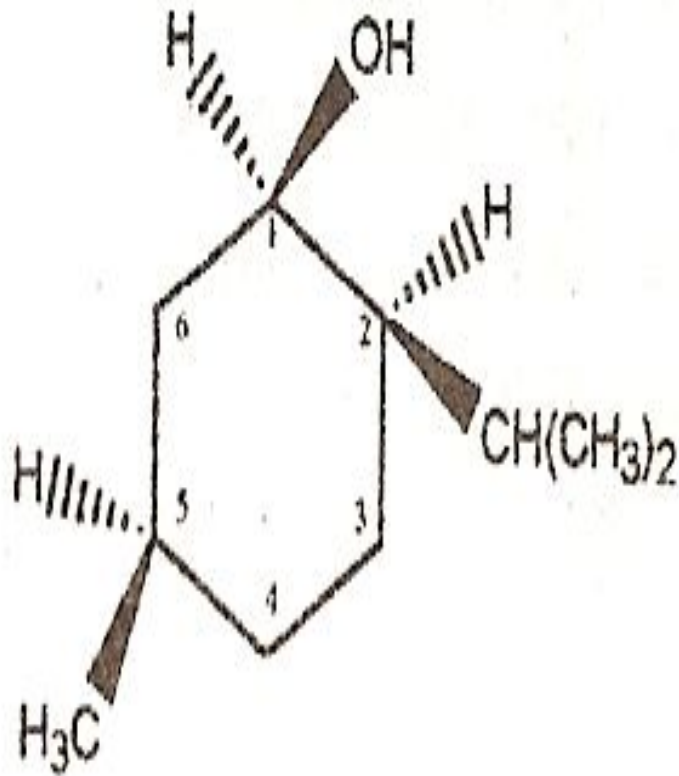


Конфигурация замещенных атомов углерода

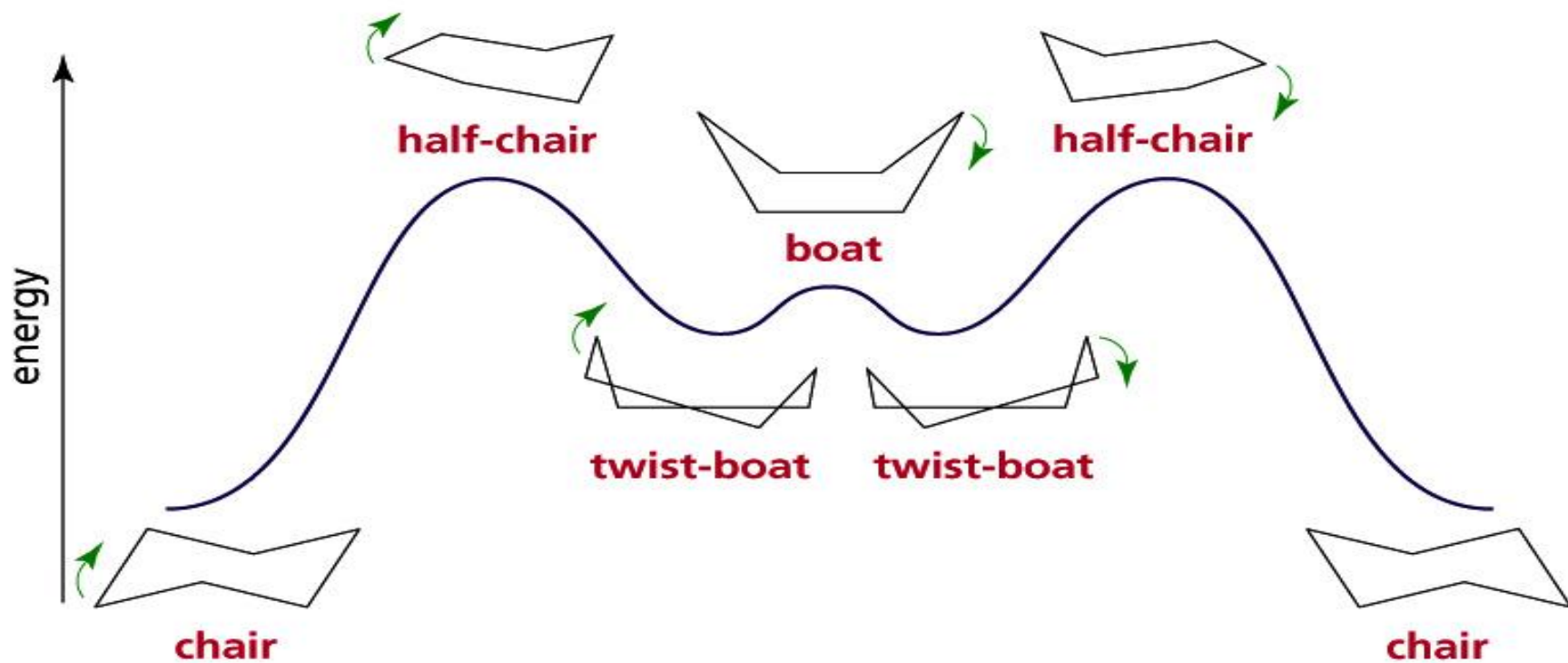
(2-изопропил-5-метил-циклогексанол)

Угловое напряжение – увеличение энергии молекулы, вызванное отклонением валентных углов в цикле от величины $109^{\circ}28'$

Торсионное напряжение – увеличение энергии молекулы, вызванное заслоненным положением σ -связей



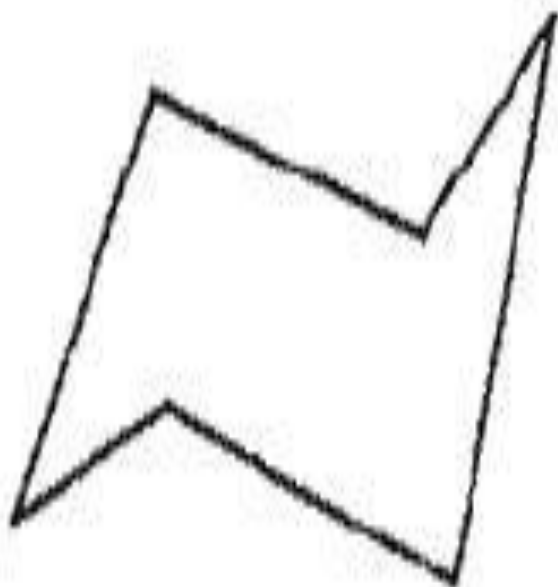
Конформации циклогексана



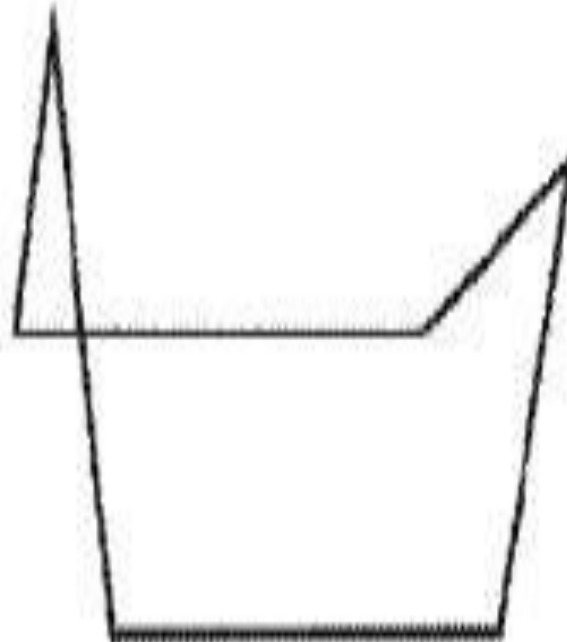
Наиболее устойчивые конформации циклогексана

кресло

ванна



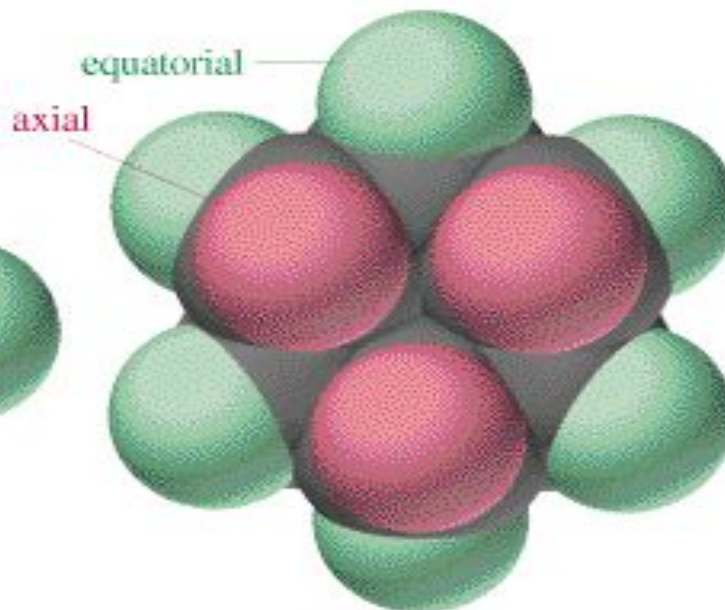
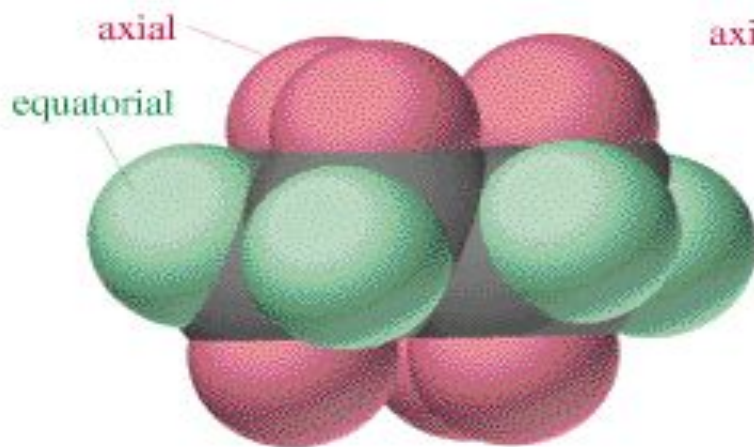
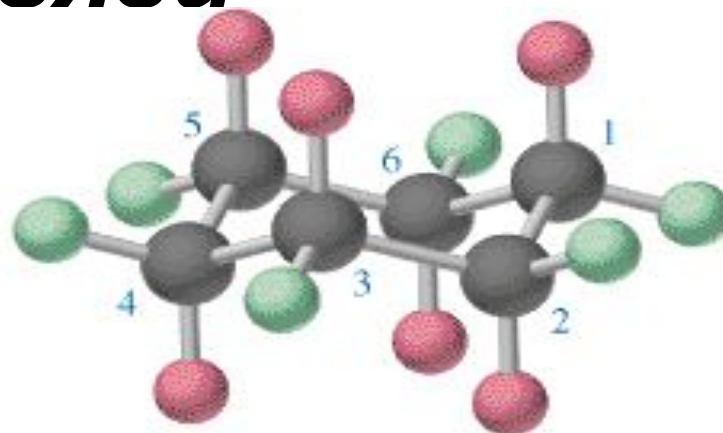
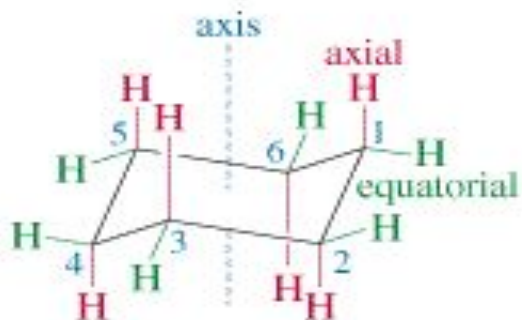
а



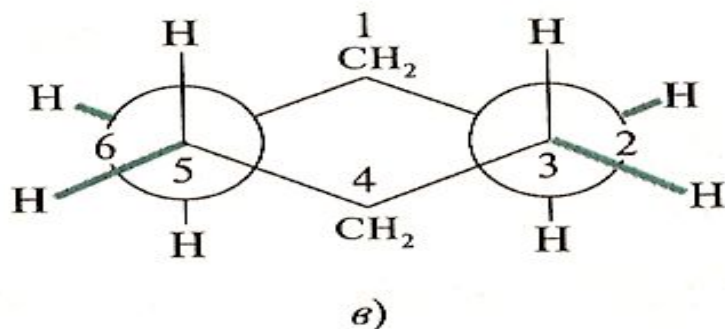
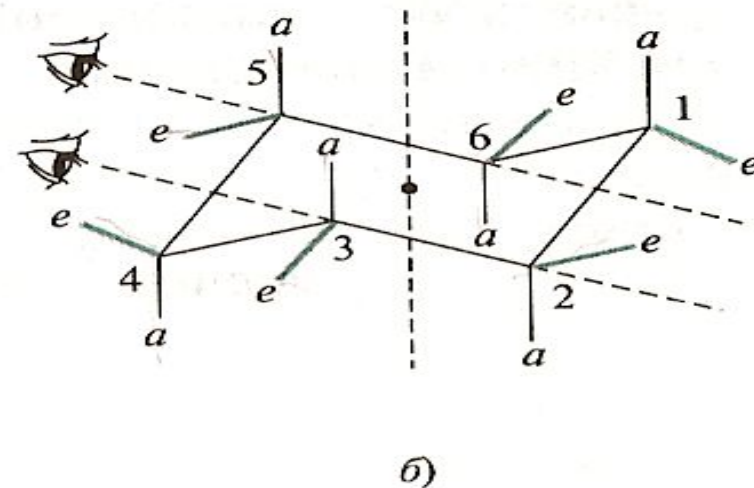
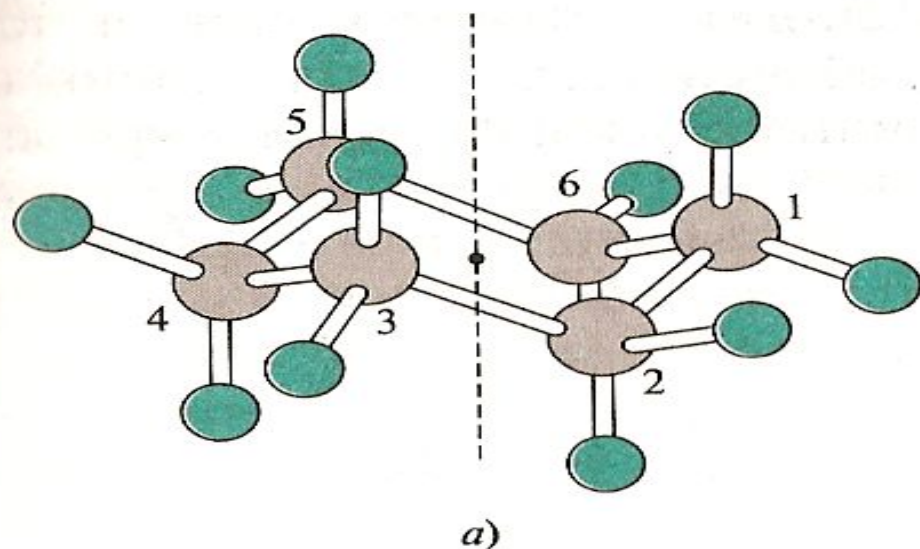
б

Конформация «кресло»

аксиальные и экваториальные связи

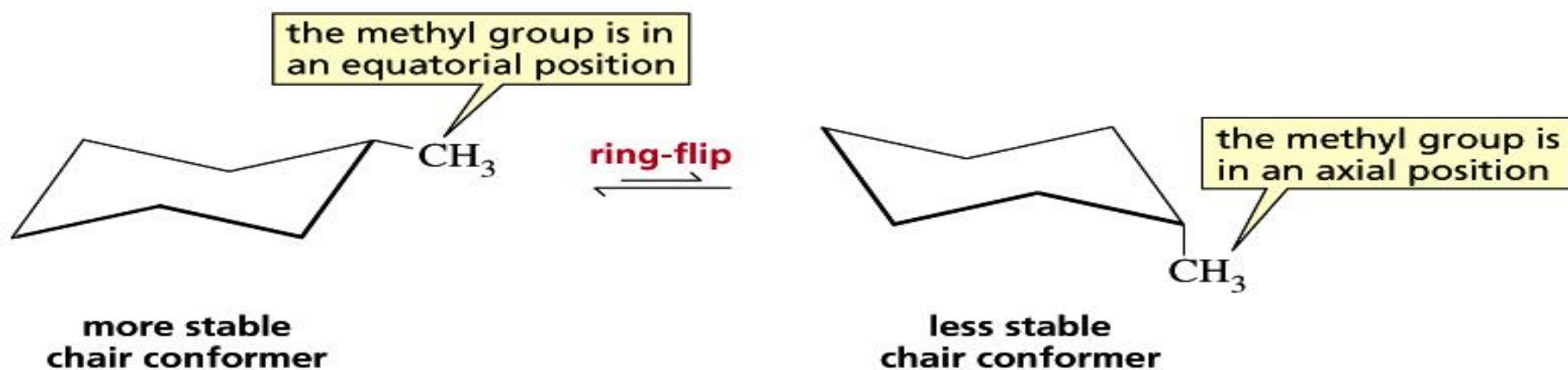


Циклогексан в конформации кресла



а – шаростержневая модель; в – проекция Ньюмена
б – аксиальные (а) и экваториальные (е) связи

Наиболее устойчивая конформация с экваториальным положением заместителей

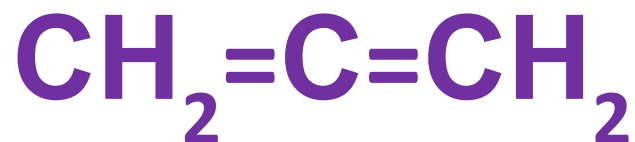


**Сопряжение и ароматичность –
энергетический фактор
стабилизации молекул
биологически активных
соединений**

Классификация двойных связей по расположению в молекуле



Изолированные двойные связи

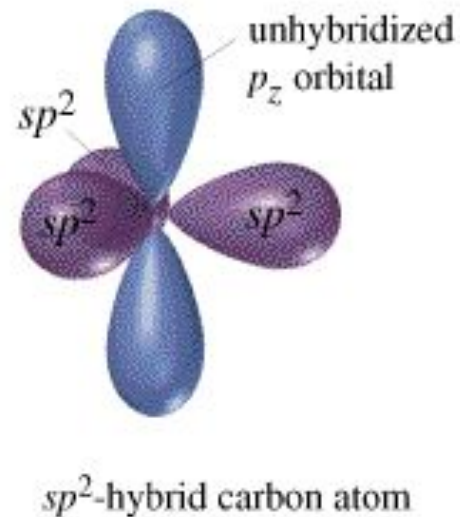
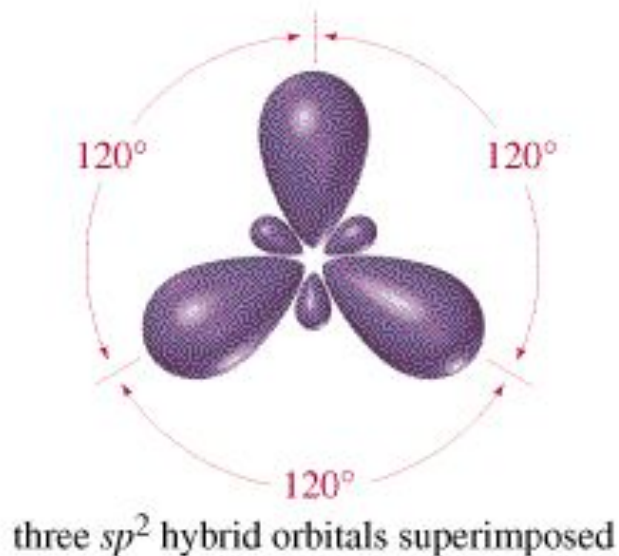
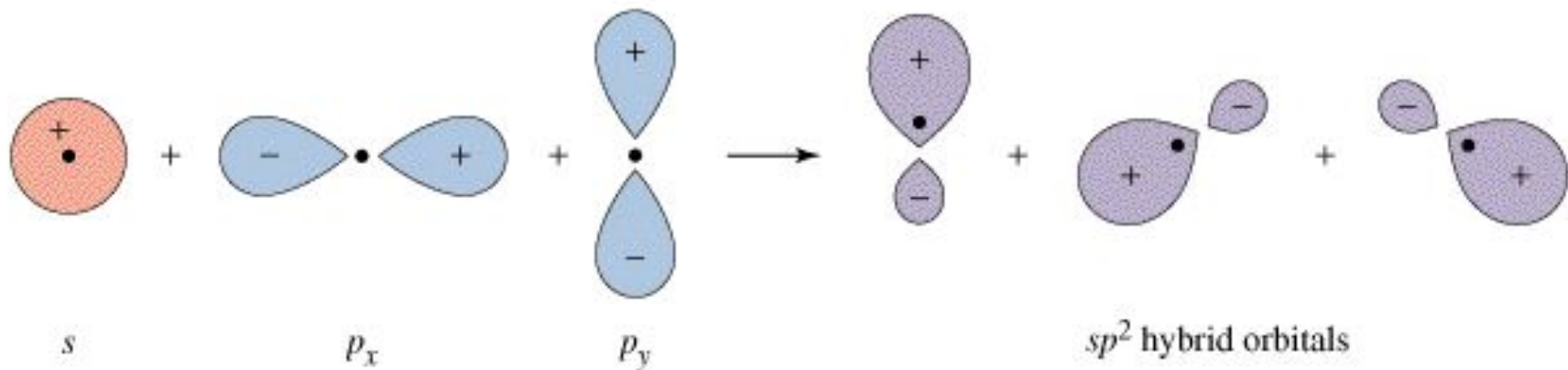


Кумулированные двойные связи

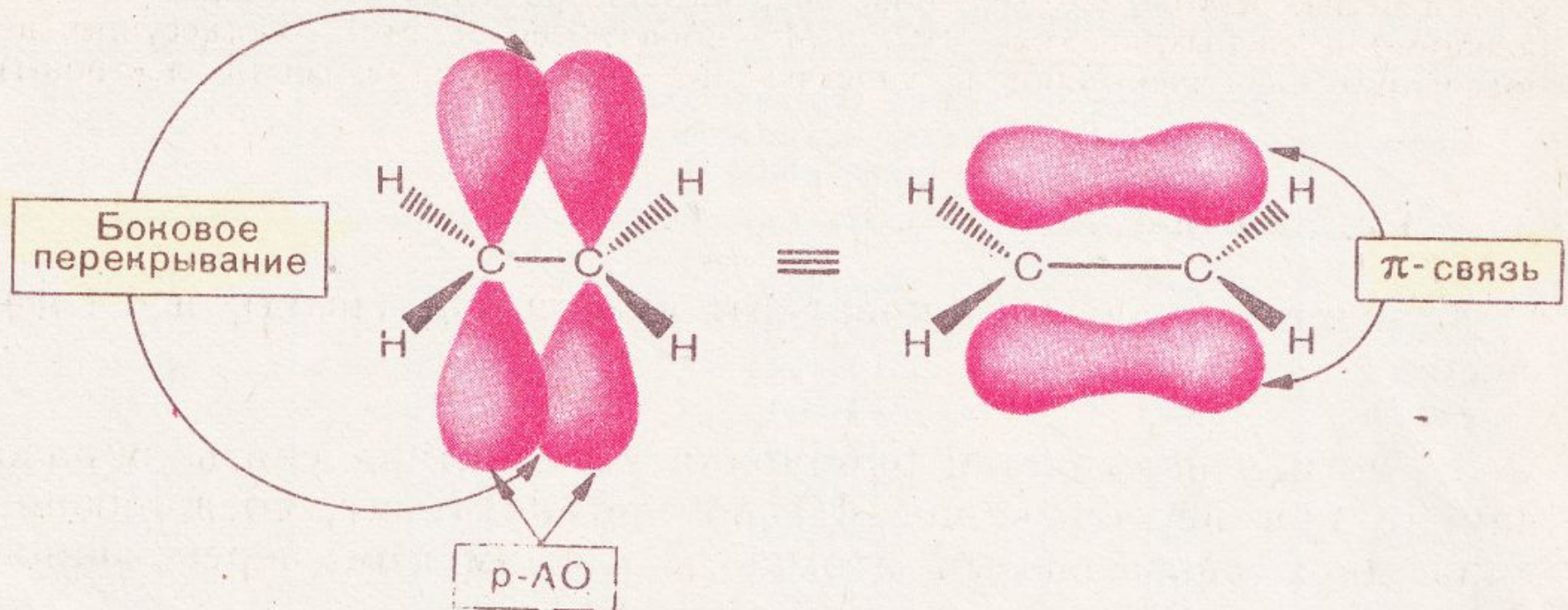


Сопряженные двойные связи

sp^2 гибридизация



Образование π -связи



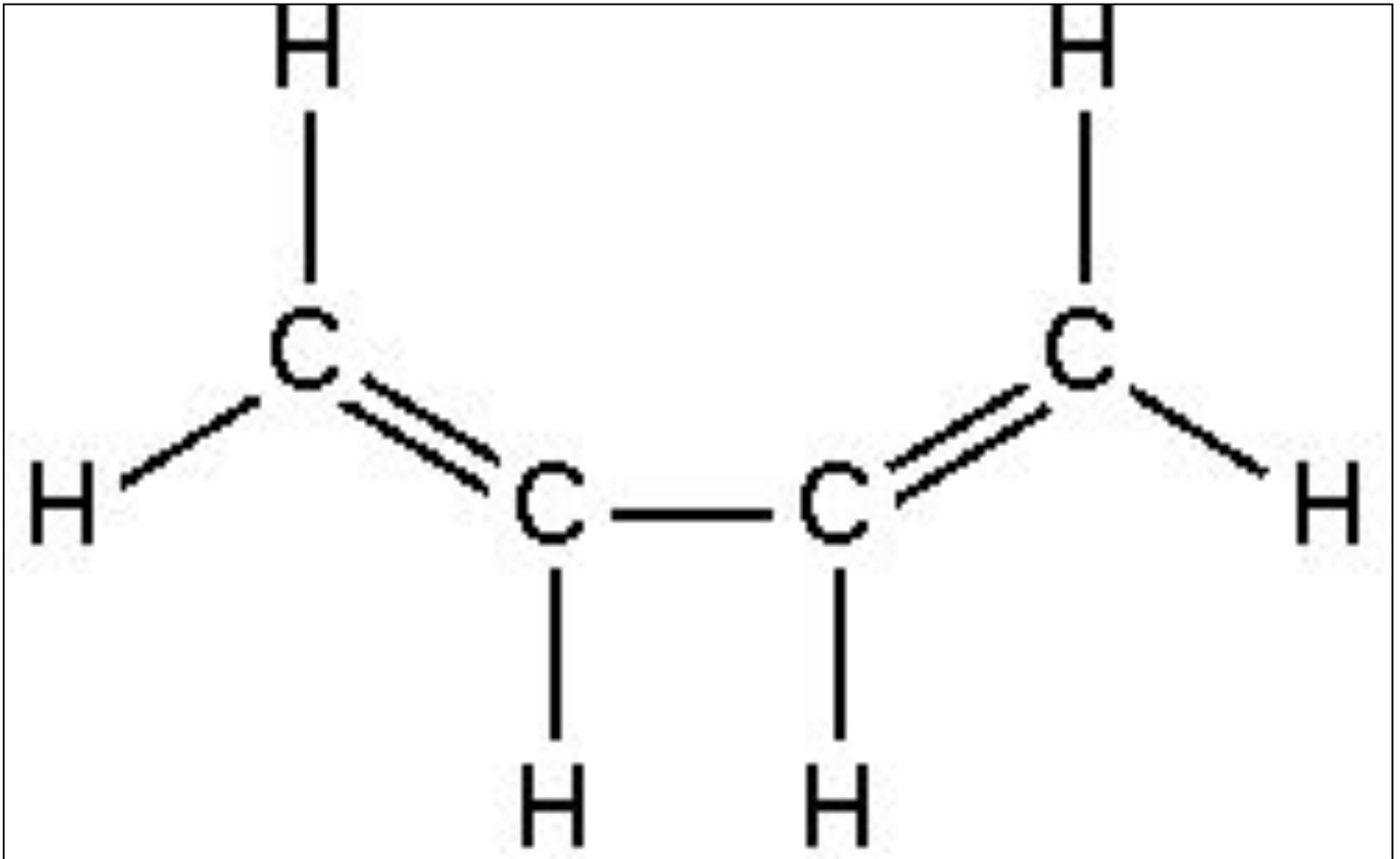
Сопряжение –

перераспределение электронной плотности в молекуле, приводящее к выравниванию связей по длине и энергии

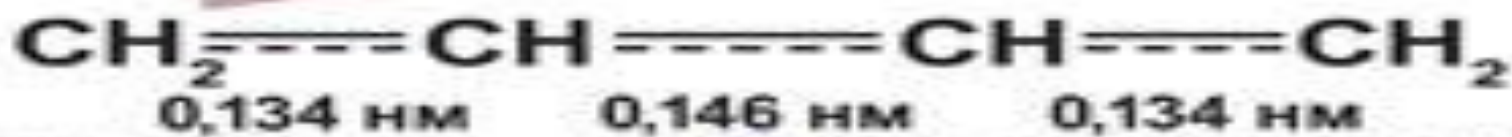
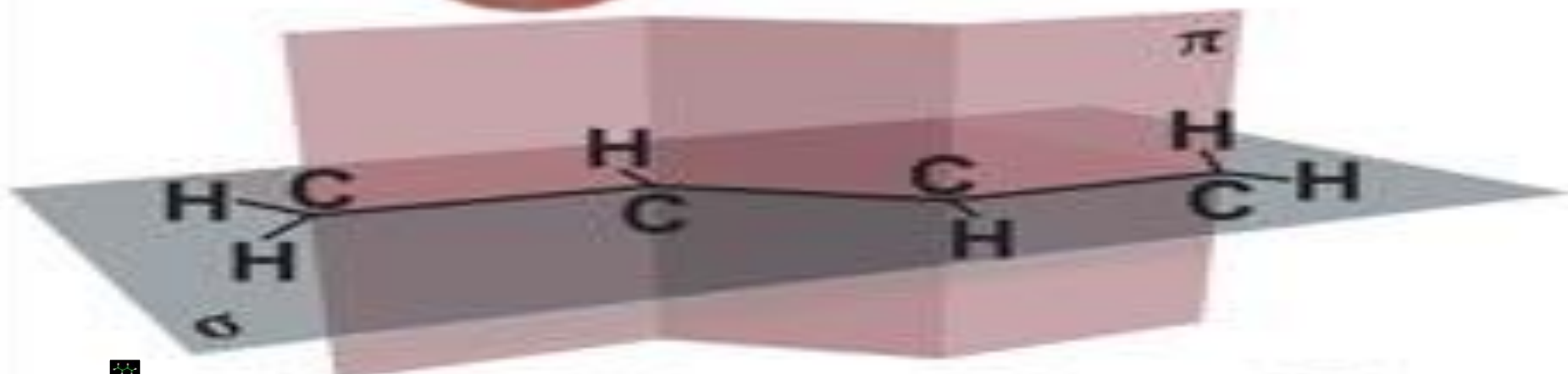
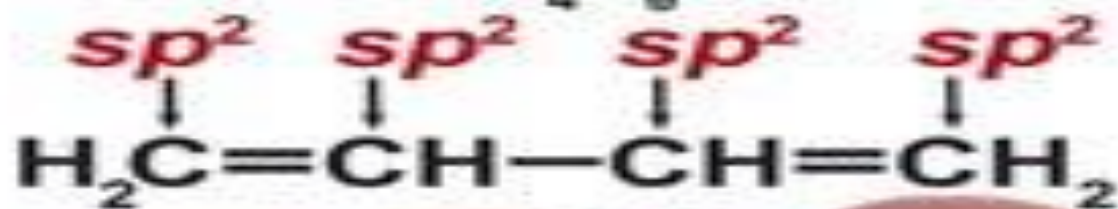
- **Энергия сопряжения** – уменьшение энергии молекулы вследствие сопряжения.

Системы с открытой цепью сопряжения

- Бутадиен-1,3



ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В БУТАДИЕНЕ



Типы сопряжения

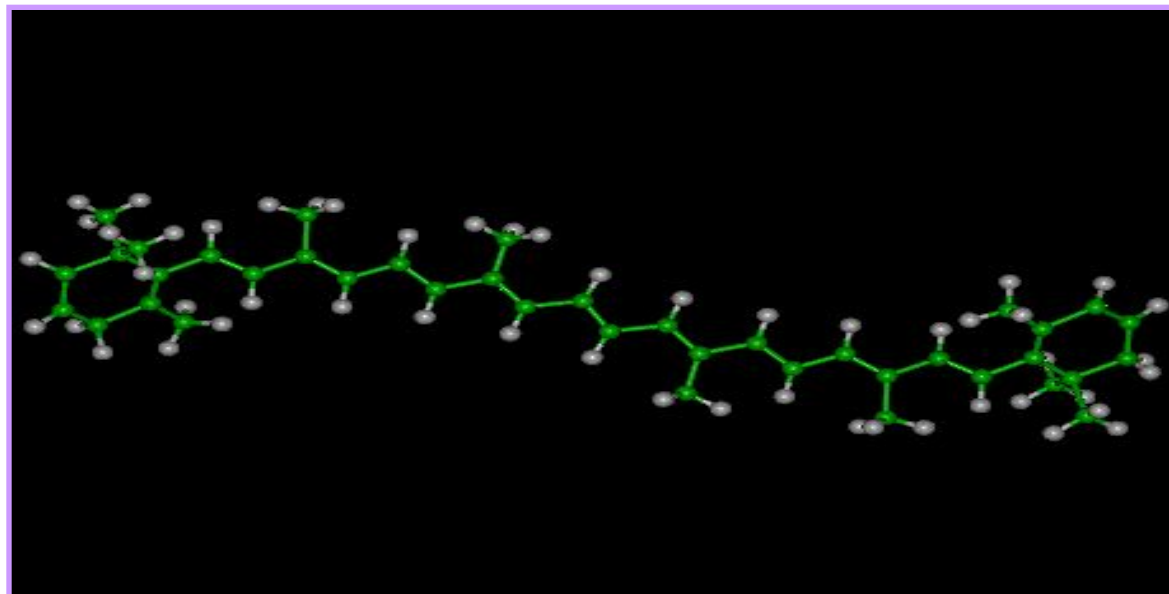
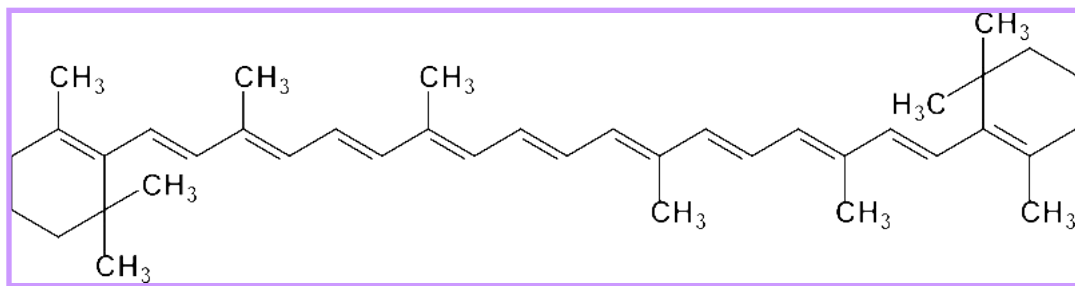
- π - π – сопряжение



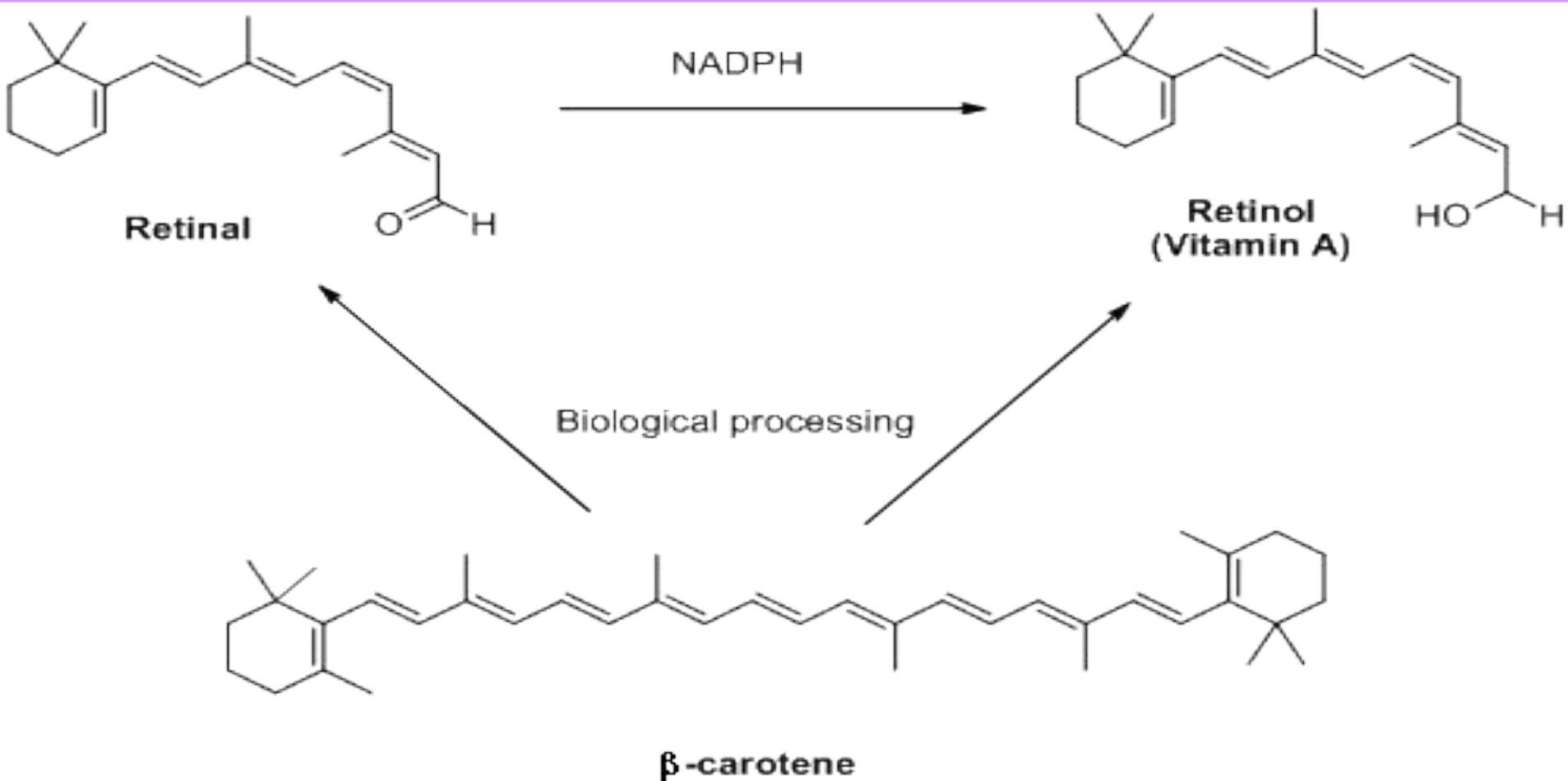
- p - π – сопряжение



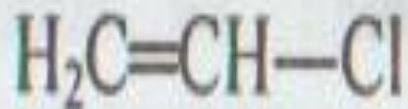
Каротиноиды



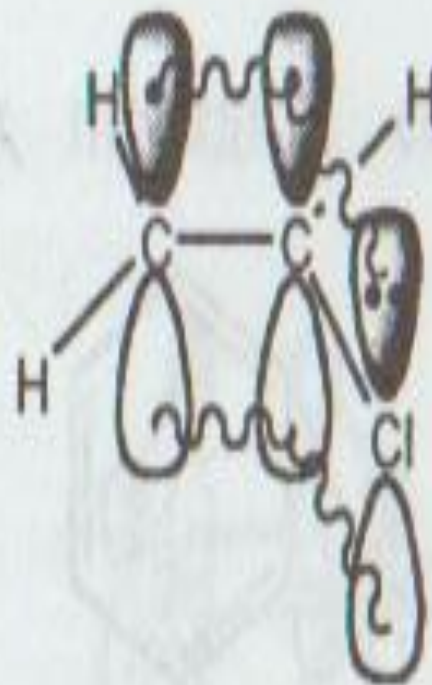
Химические основы процесса зрительного восприятия



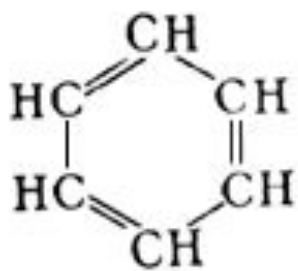
p-π – сопряжение



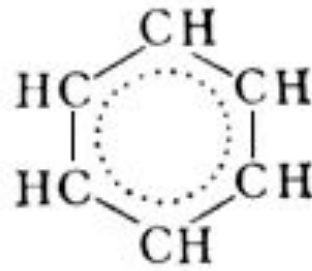
хлорэтен
(винилхлорид)



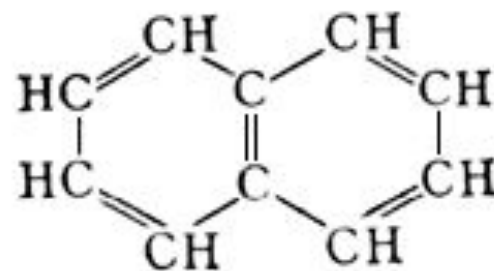
Системы с замкнутой цепью сопряжения



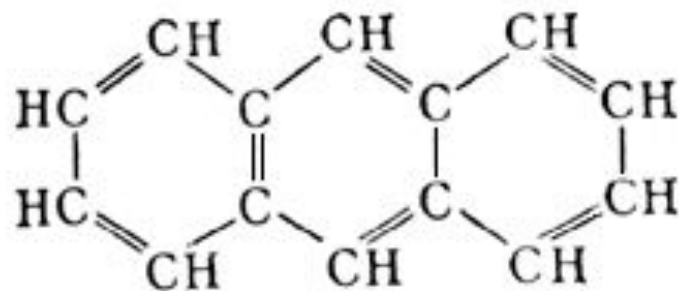
I



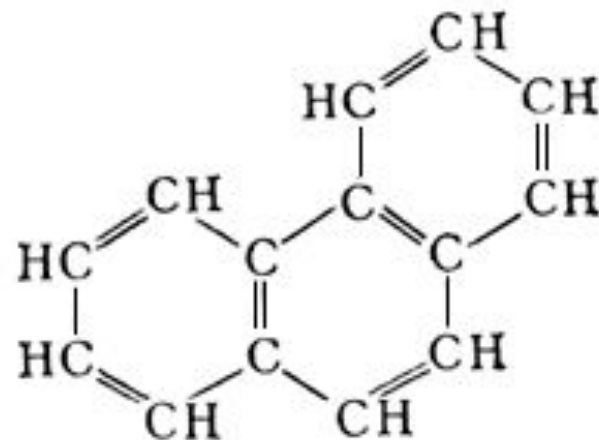
Ia



II



III



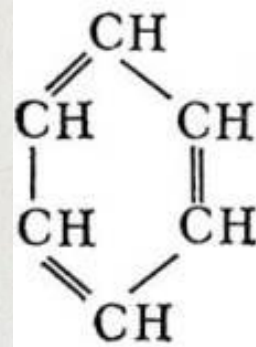
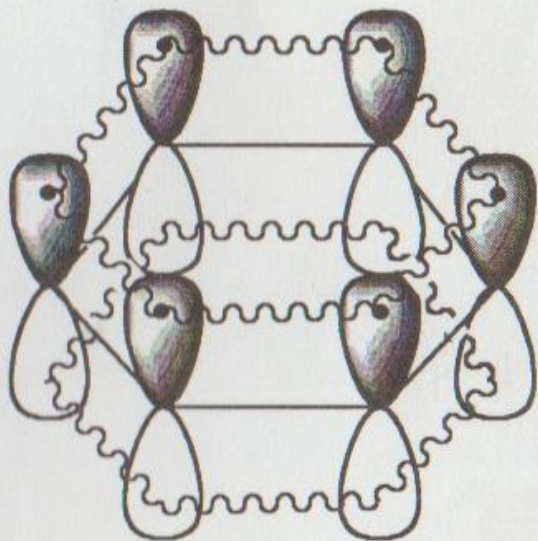
IV

$E_{\text{сопр. замкнутых}} > E_{\text{сопр. открытых}}$

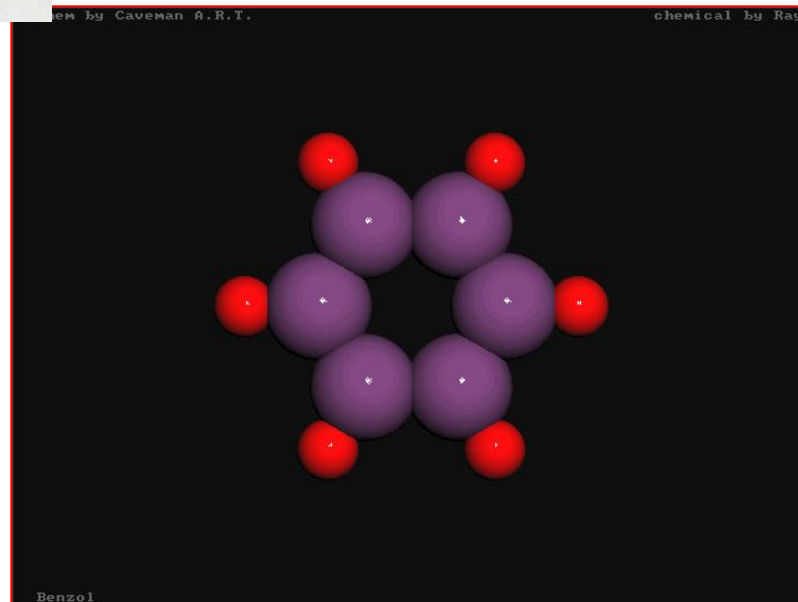
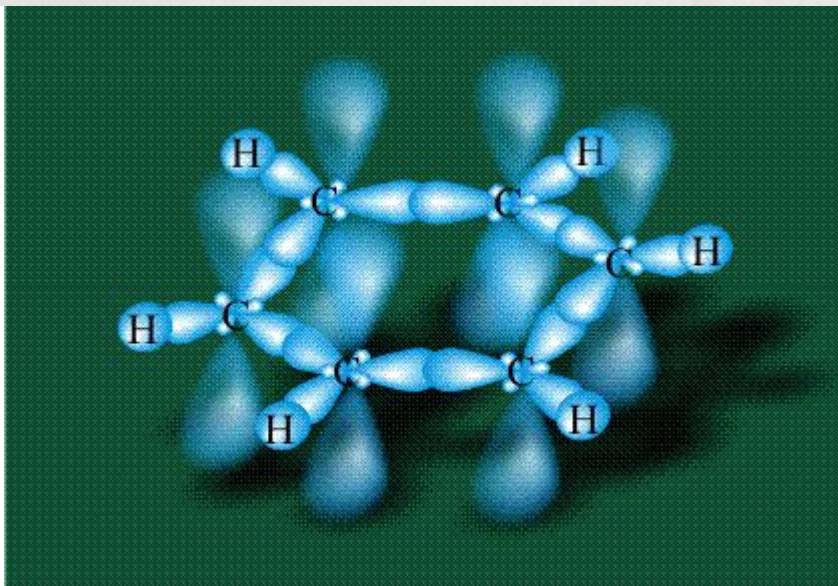
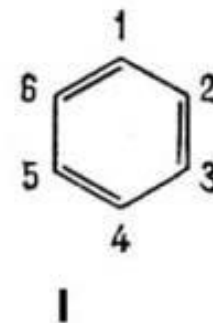
Критерии ароматичности

- Плоский замкнутый цикл
- Замкнутая сопряженная система
- **Число электронов** в сопряженной системе = **$4n + 2$** , где n – простое целое число (правило Хюккеля)

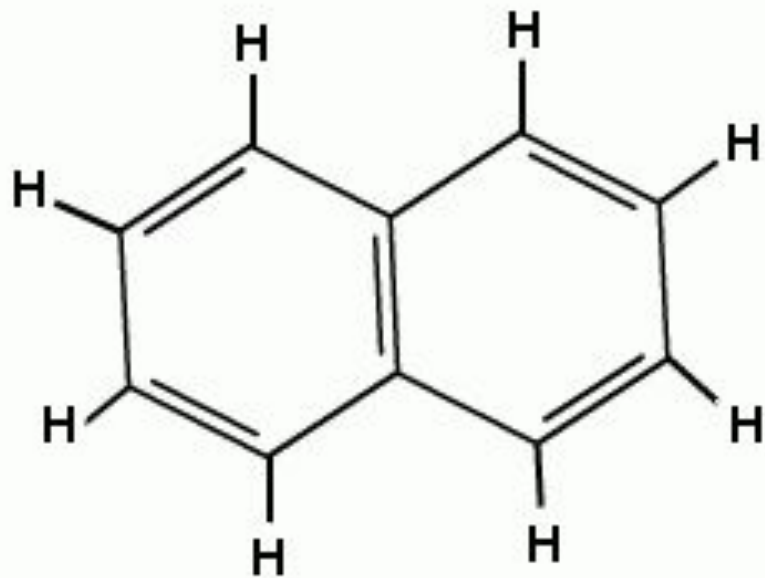
Бензол



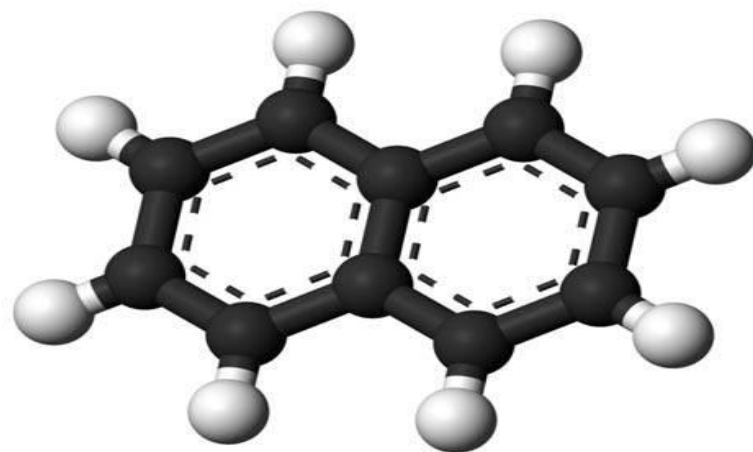
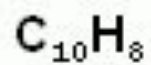
или



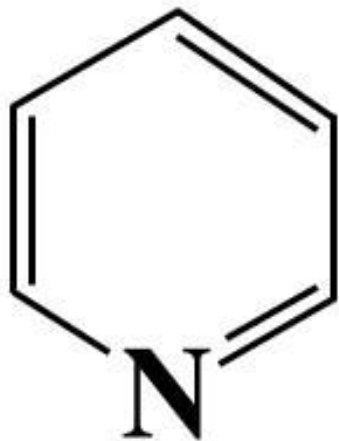
Нафталин



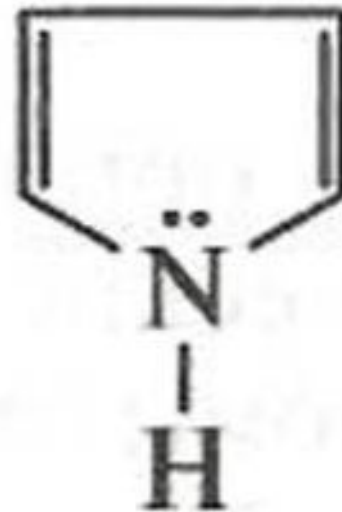
Нафталин



Гетероциклические ароматические соединения



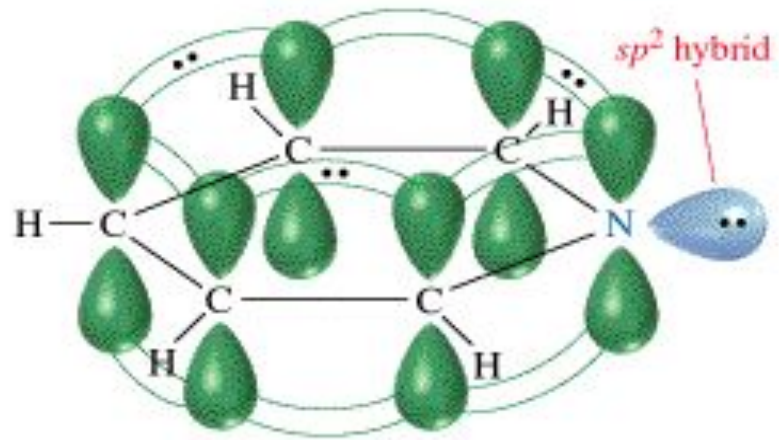
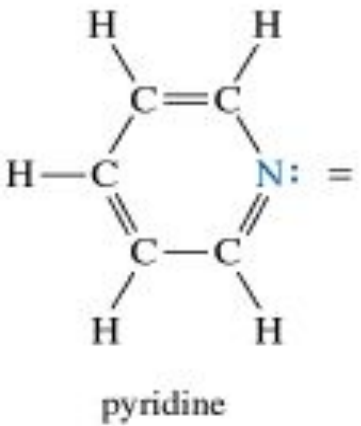
пириди
н



пирро
л

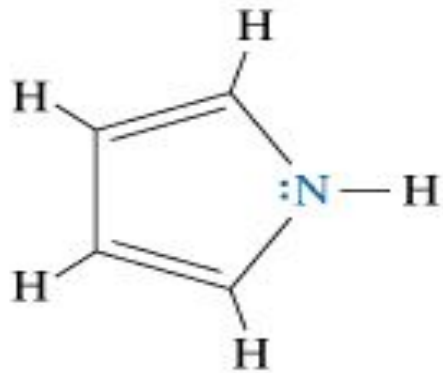
азота

π - недостаточная

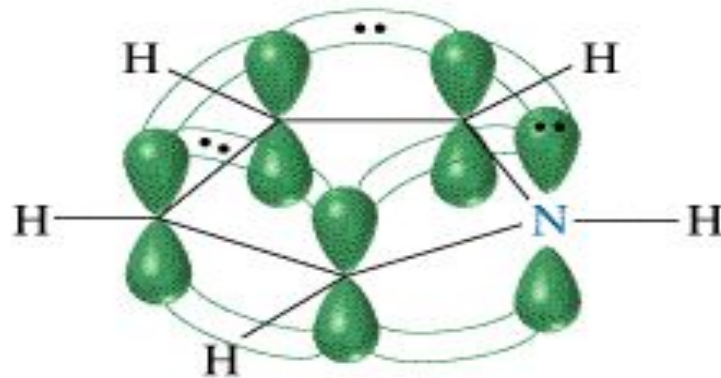


азота

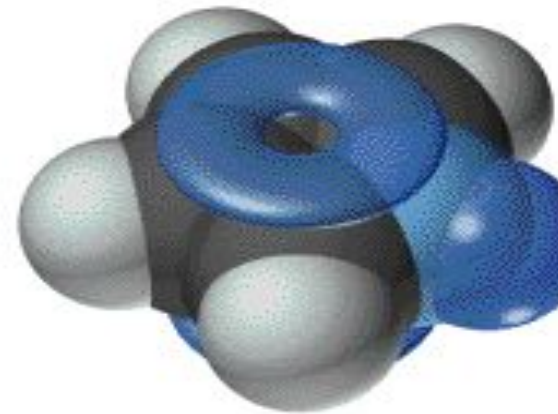
π – избыточная

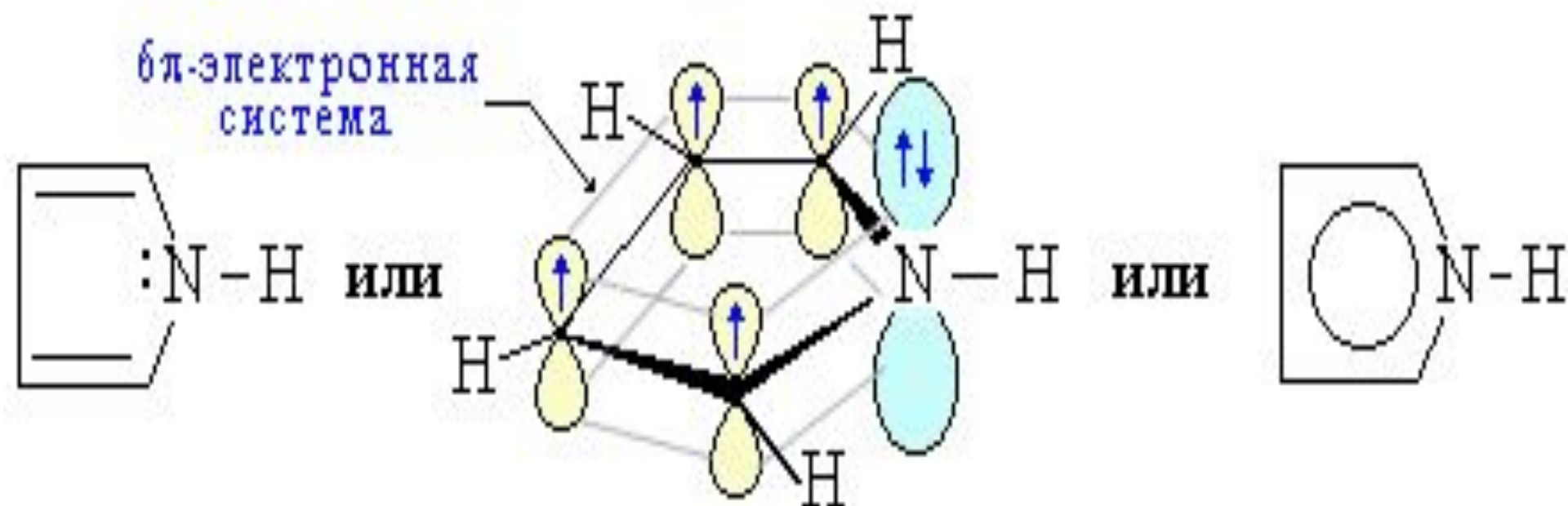


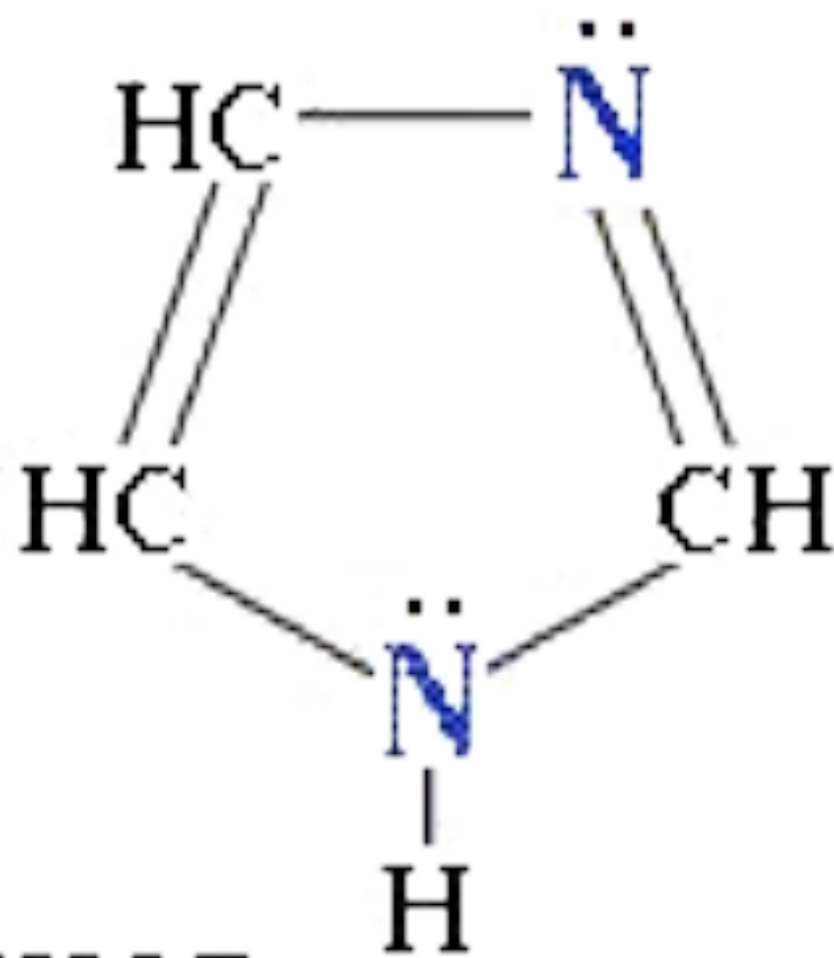
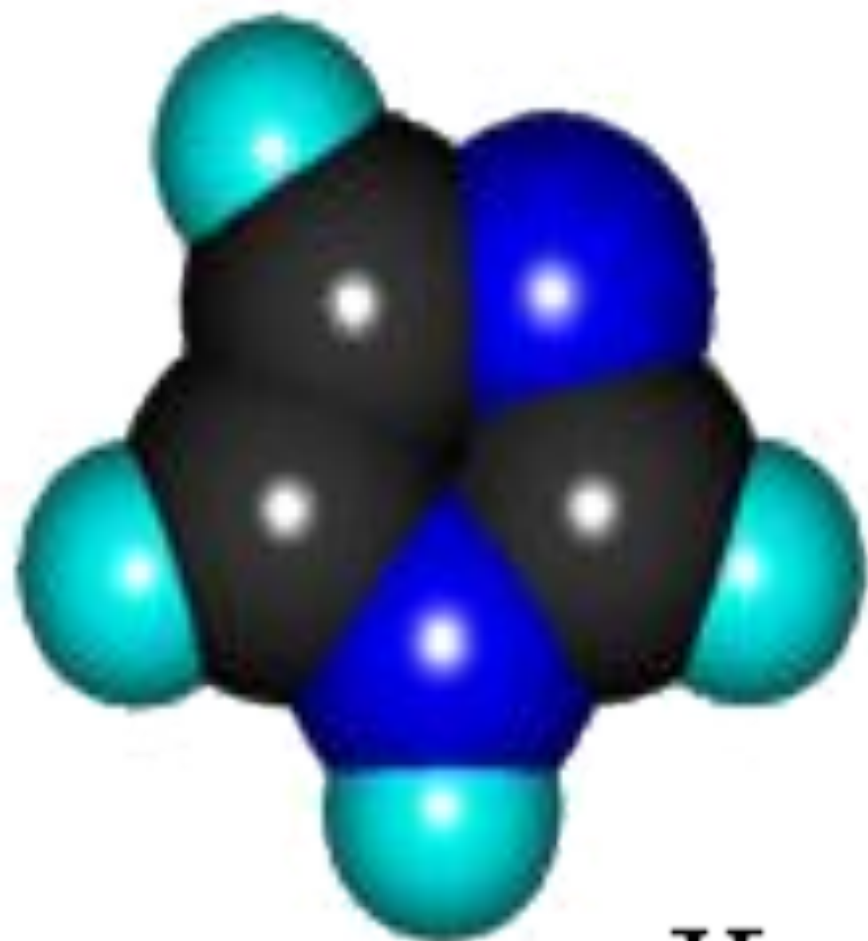
pyrrole



orbital structure of pyrrole
(six pi electrons, aromatic)





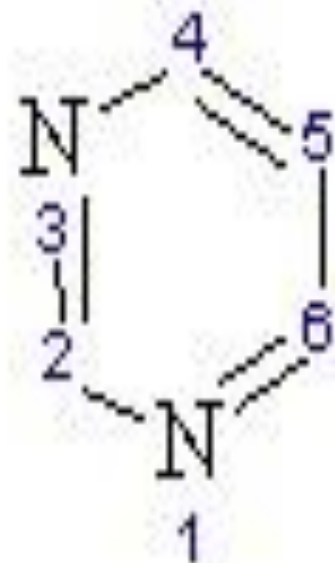


Имидазол

Ароматические гетероциклы



пури́н

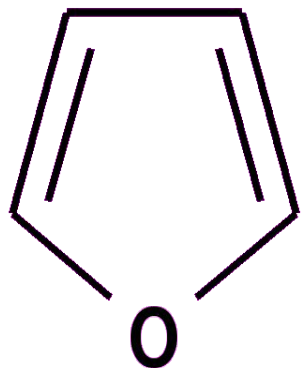


пи́римиди́н

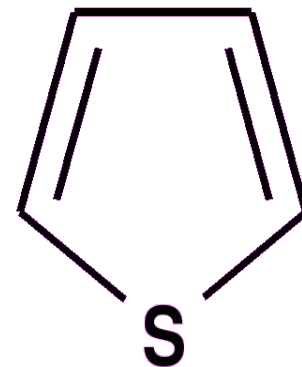
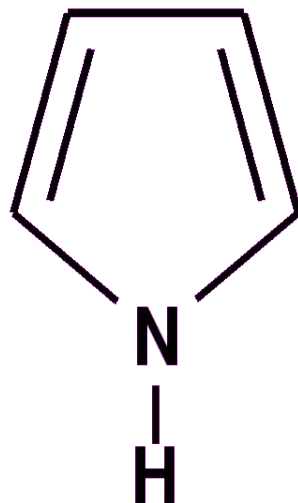
Ароматические гетероциклы

фуран

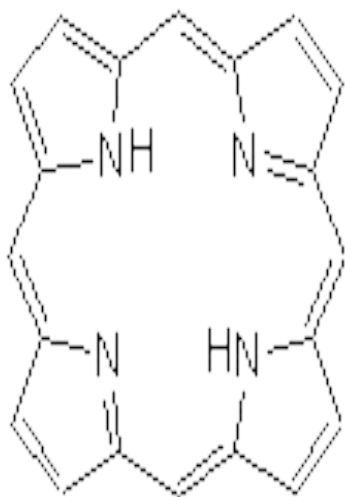
тиофен



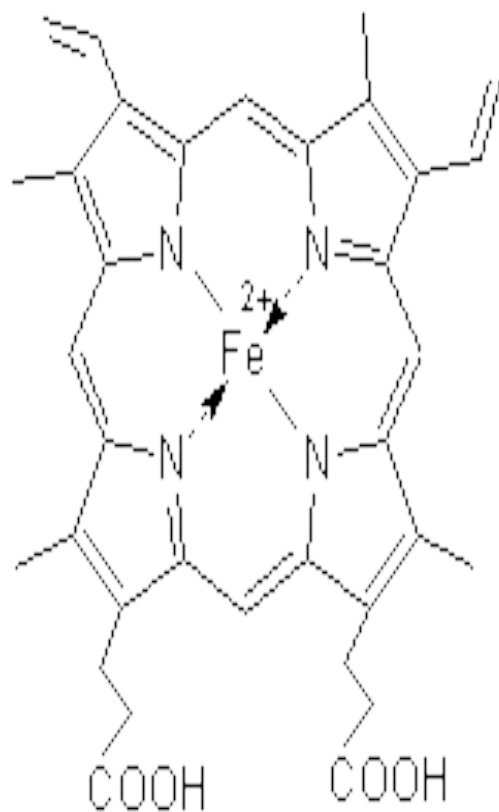
пиррол



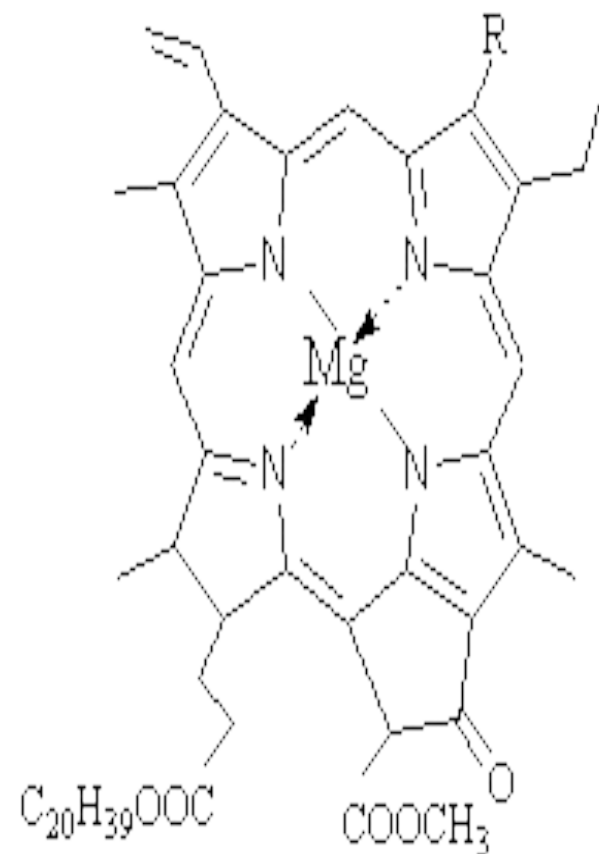
порфин



Порфин



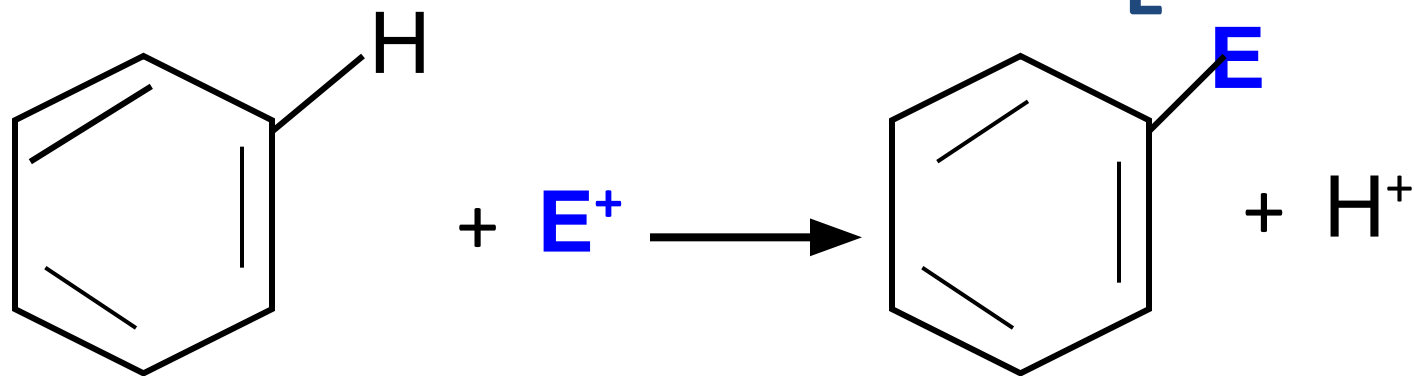
Гем



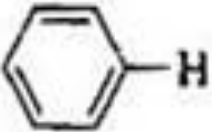
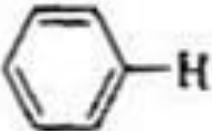
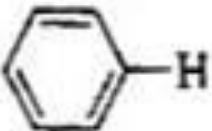
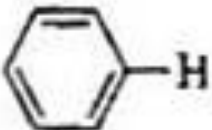
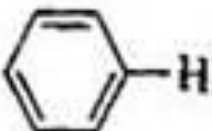
Хлорофиллы *a* (R=CH₃) и *b* (R=CHO)

Механизм электрофильного

замещения S_E



Реакции электрофильного замещения

| Субстрат | Реагент | Катализатор | Продукты | Тип реакции |
|---|------------------------------|---------------------------------------|--|-----------------|
|  | $+ \text{Br}_2$ | $\xrightarrow{\text{FeBr}_3}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ | Галогенирование |
|  | $+ \text{HNO}_3$ | $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Нитрование |
|  | $+ \text{H}_2\text{SO}_4$ | \longrightarrow | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ | Сульфирование |
|  | $+ \text{CH}_3\text{Cl}$ | $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl}$ | Алкилирование |
|  | $+ \text{CH}_3\text{C(O)Cl}$ | $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH}_3 + \text{HCl}$ | Ацилирование |

Реакционная способность ароматических гетероциклических соединений

• π -избыточные
недостаточные

(пиррол)

Реакции SE **легче**
труднее

E^+ в α -положение
положение

π -

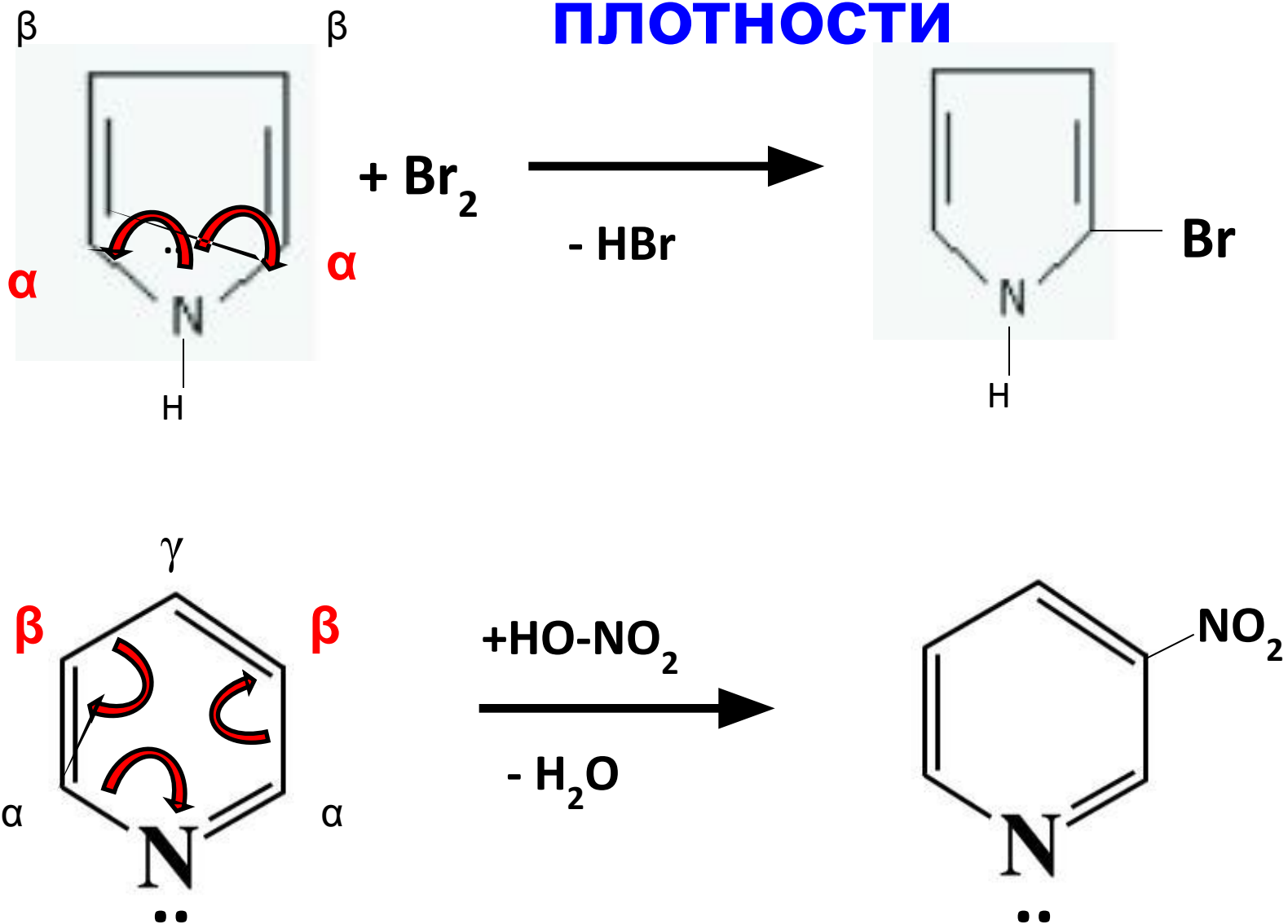
(пиридин)

Реакции SE

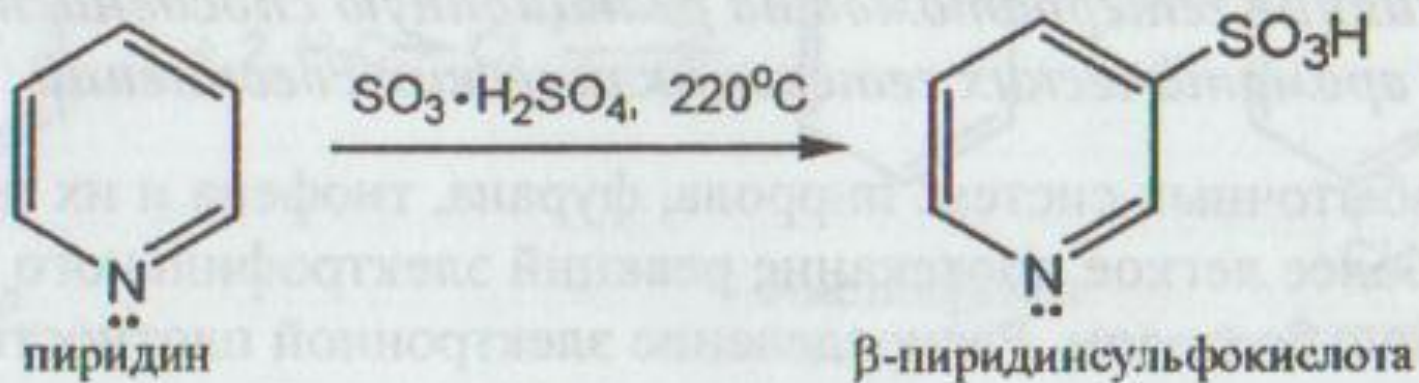
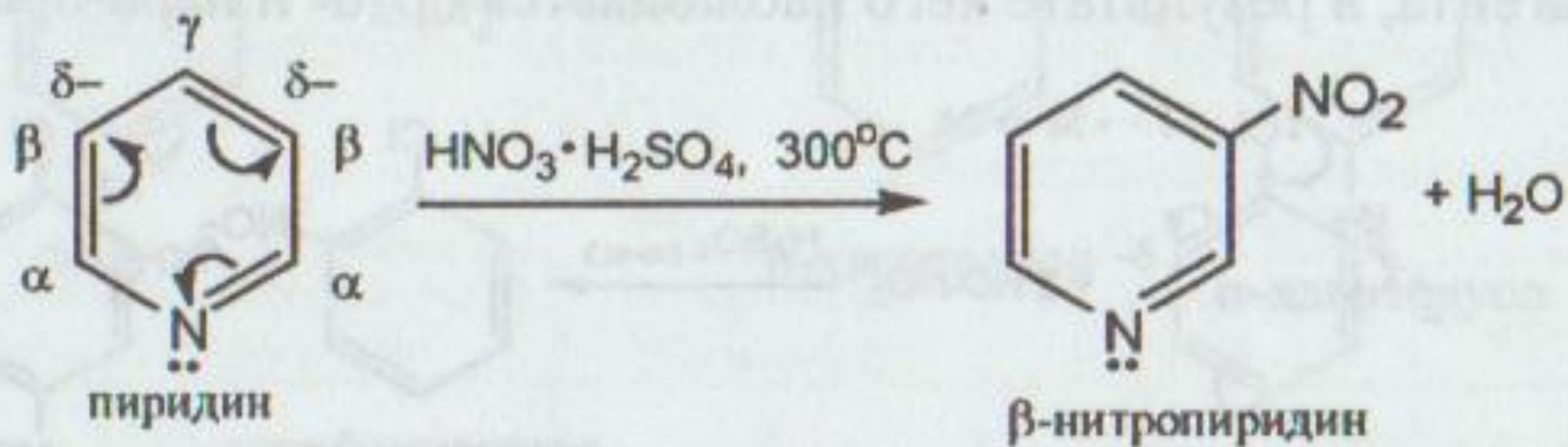
E^+ в β -

Влияние гетероатома на распределение электронной плотности

ПЛОТНОСТИ



π-недостаточные



π-избыточные

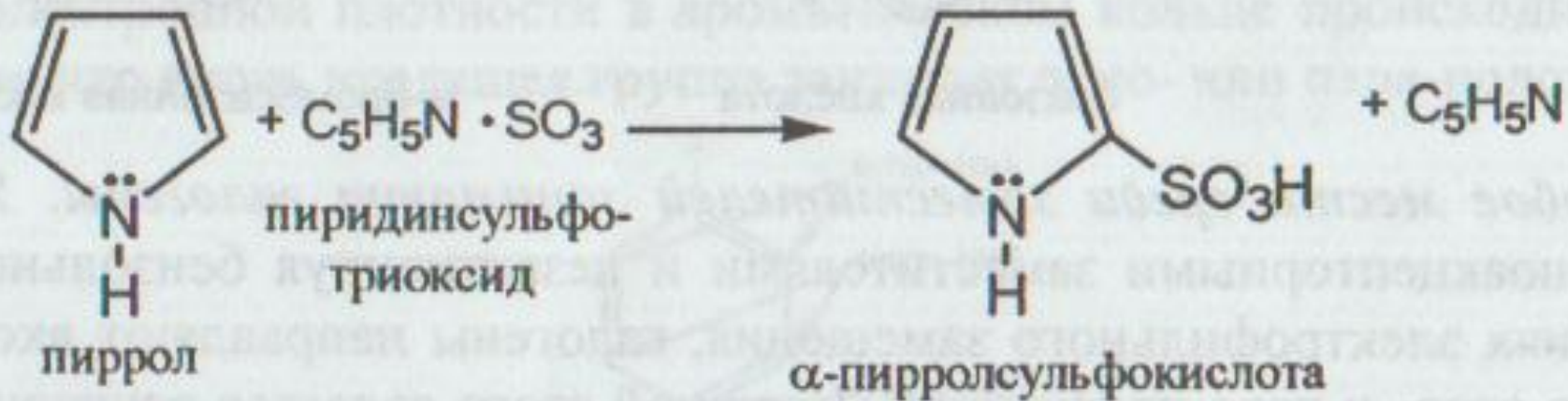
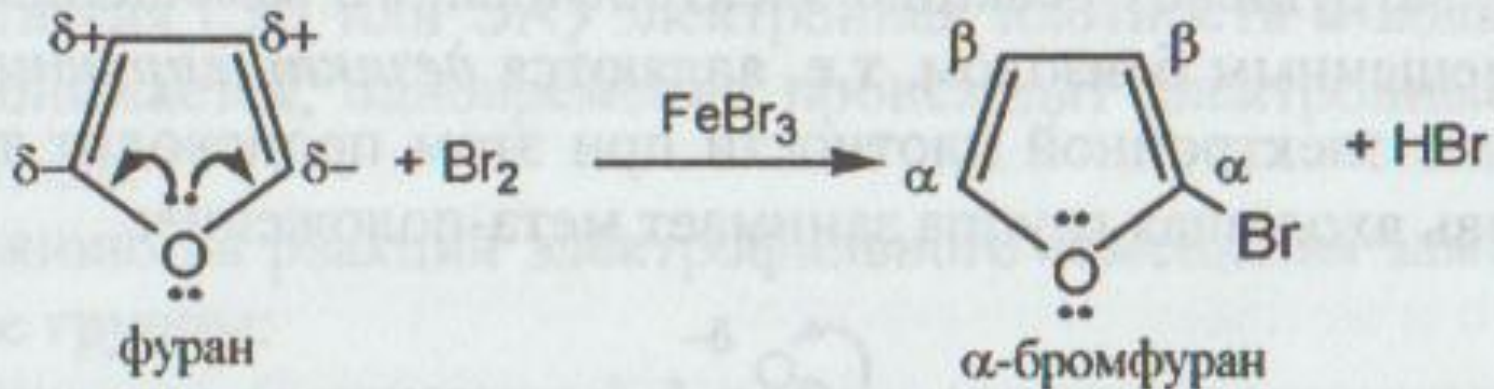


График за България

