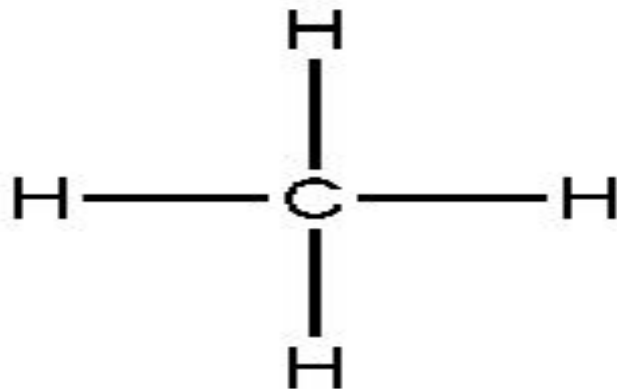


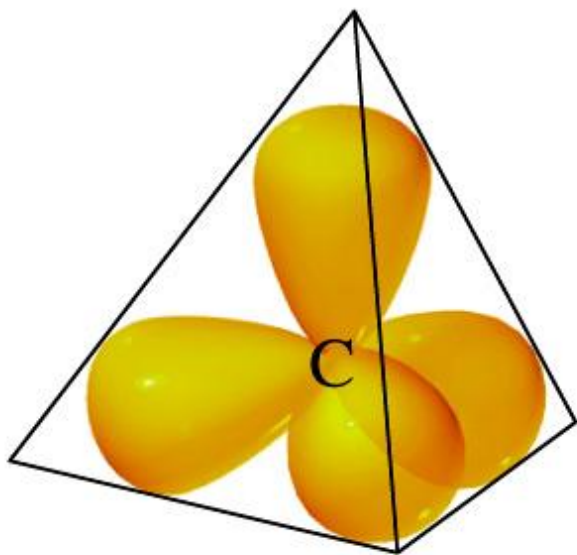
**Электронное и  
пространственное  
строение молекул  
органических  
соединений – основа  
биологической  
активности**

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

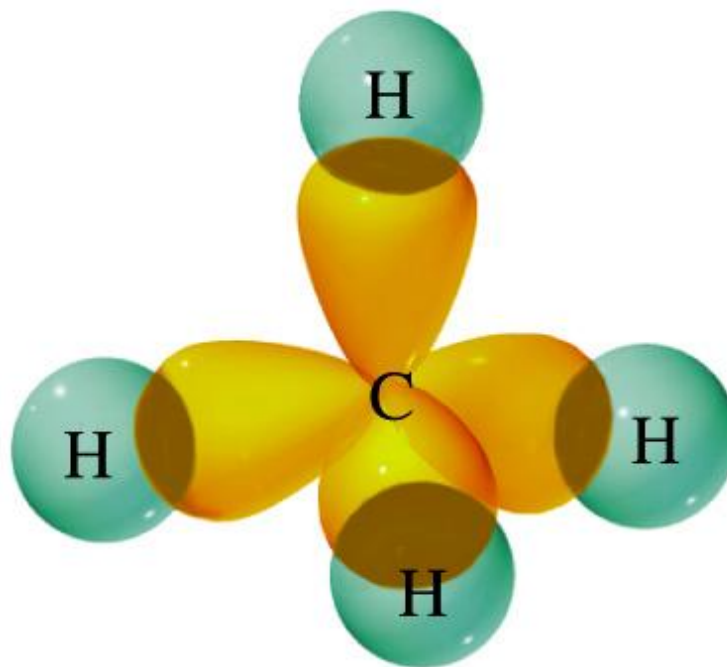


**Структурная формула**

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



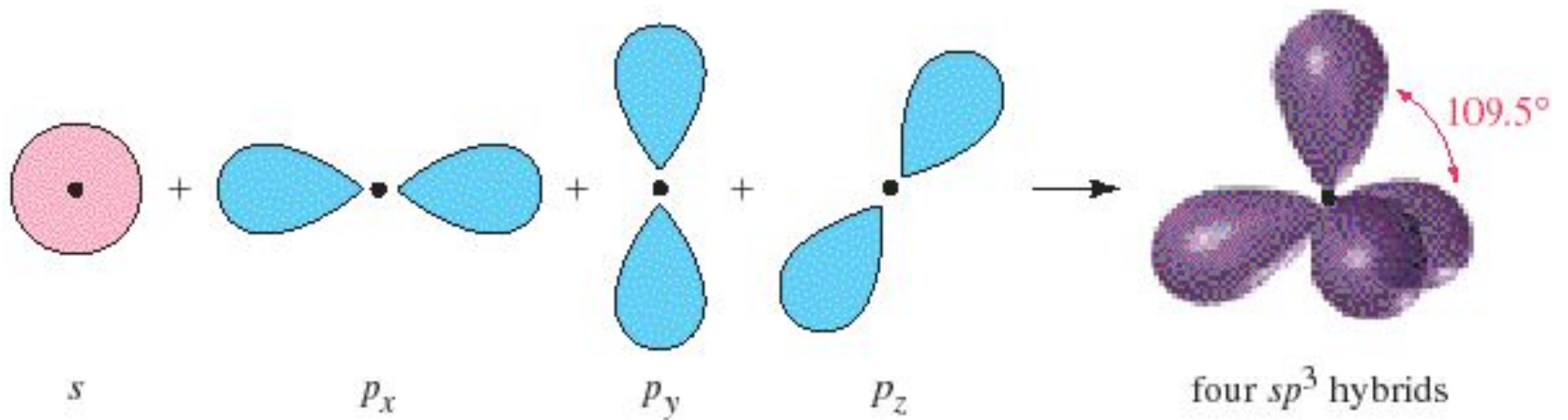
(a)



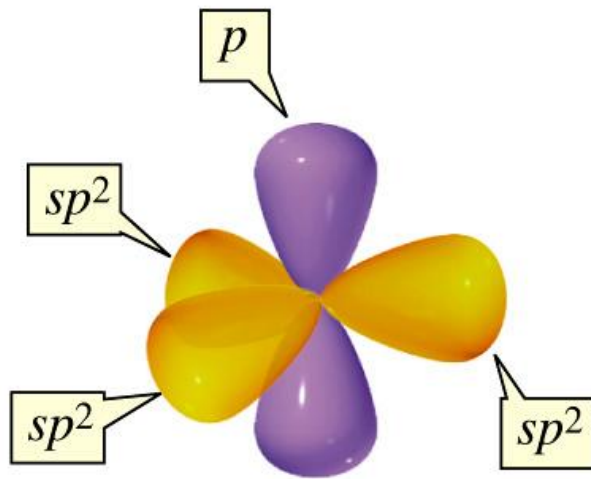
(b)

# Гибридизация атомов

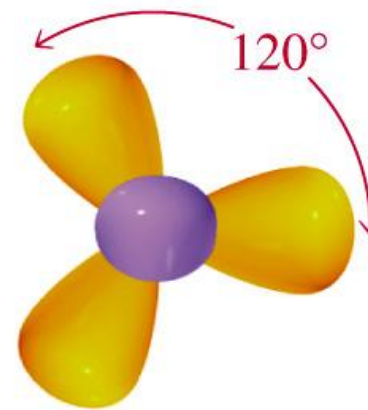
## УГЛЕРОДА



# $sp^2$ гибридизация



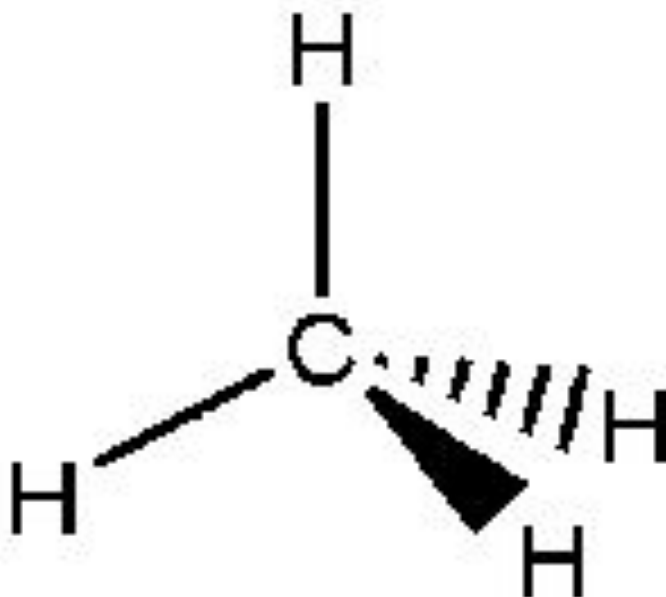
side view



top view

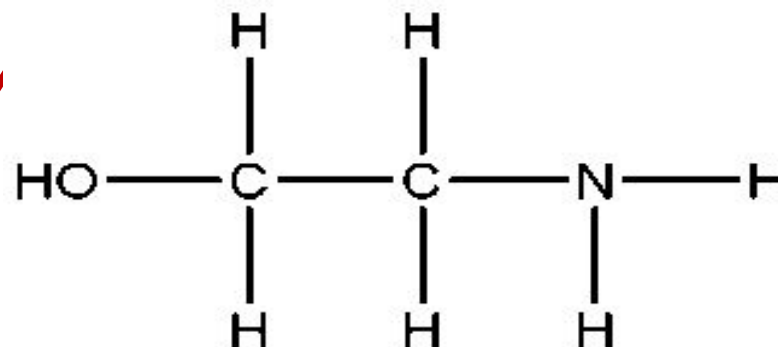
# Стереохимическая формула

- Конфигурация молекулы метана



# 2 – аминоэтанол-1

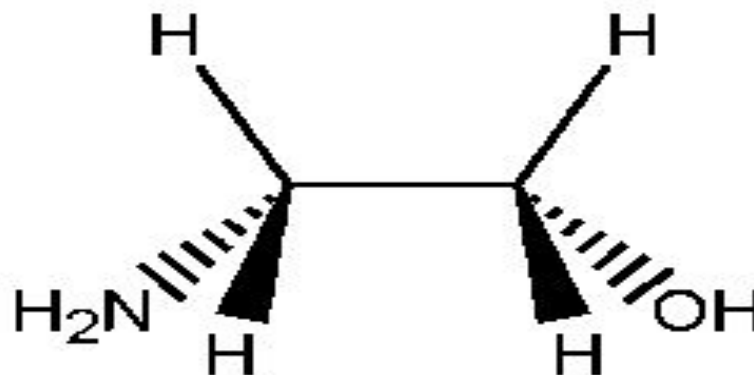
- **Химическое строение**



**Структурная**

**формула**

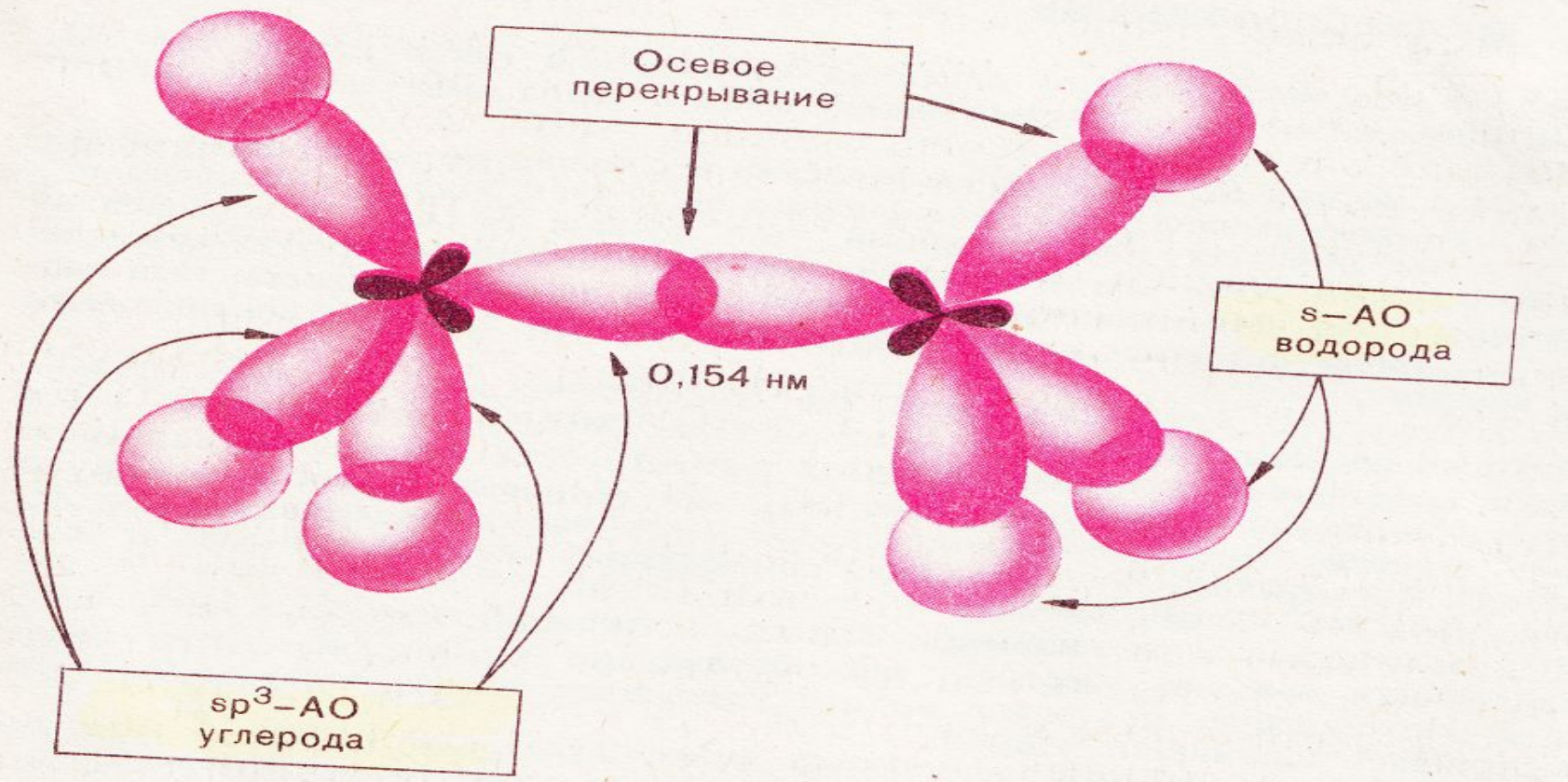
**Конфигурация**



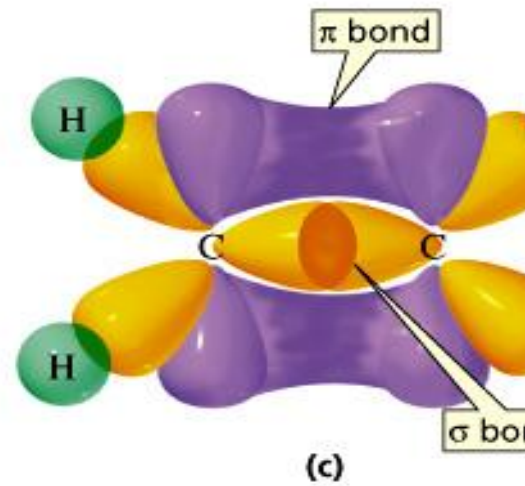
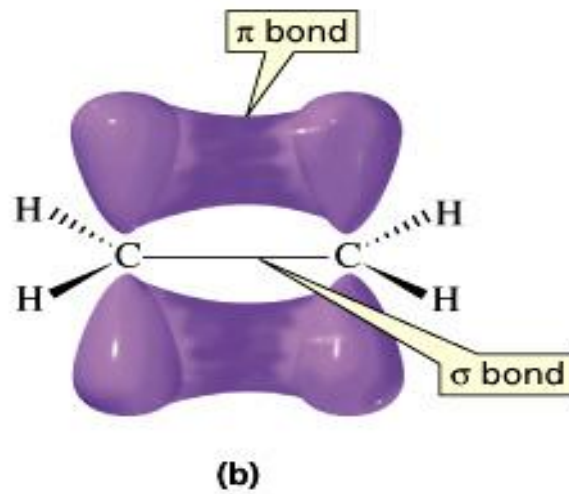
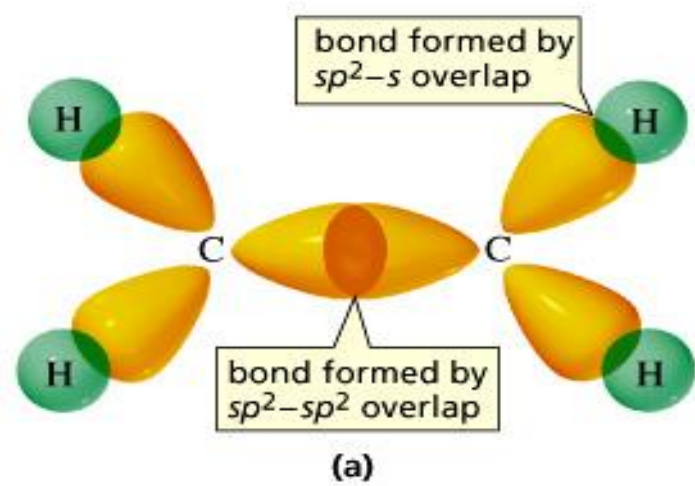
**Стереохимическая**

**формула**

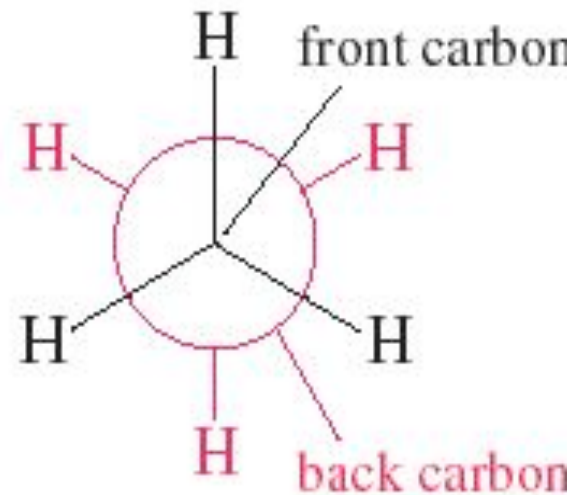
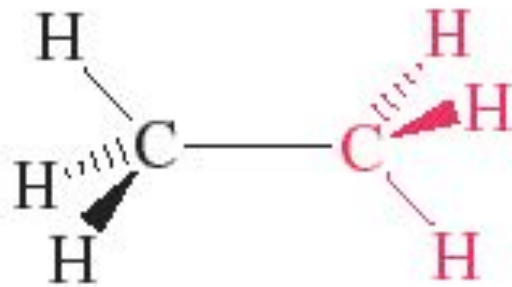
# Конформации различных геометрические формы молекулы, возникающие в результате вращения вокруг одинарных связей







# Проекции Ньюмена

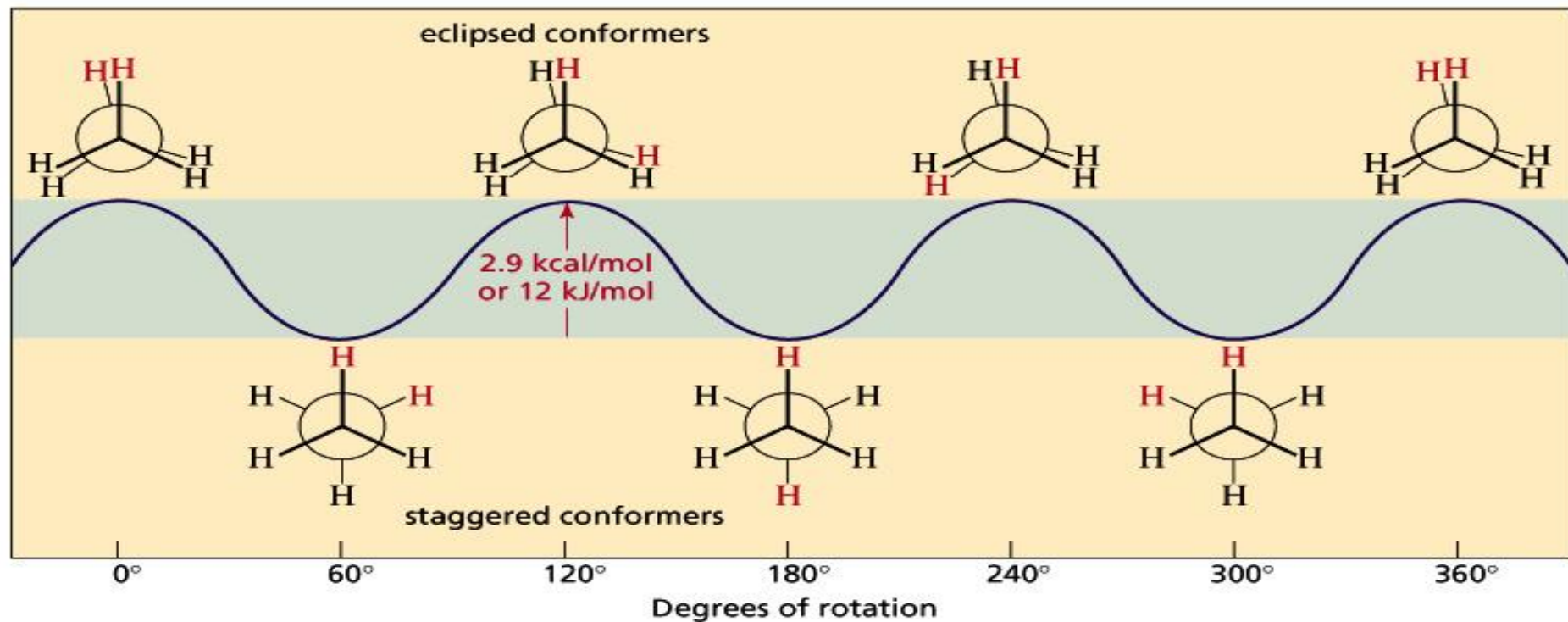


viewed from the end

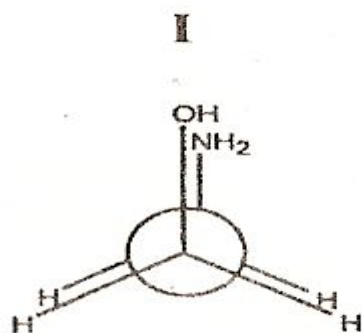
perspective drawing

Newman projection

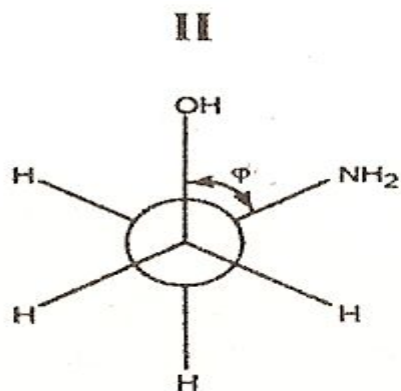
# Конформации молекулы этана



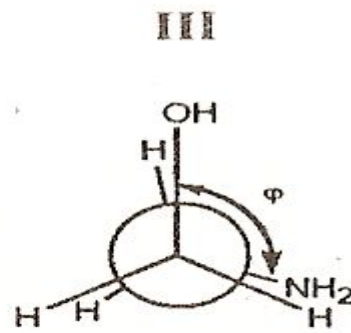
# Конформации коламина



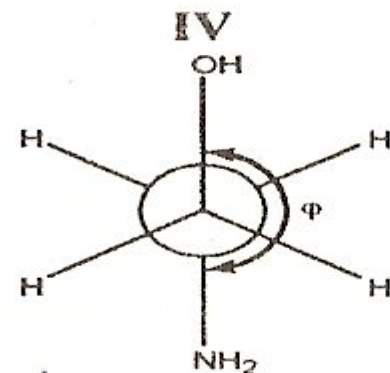
заслоненная  
( $E_{\max}$ ,  $\varphi = 0^\circ$ )



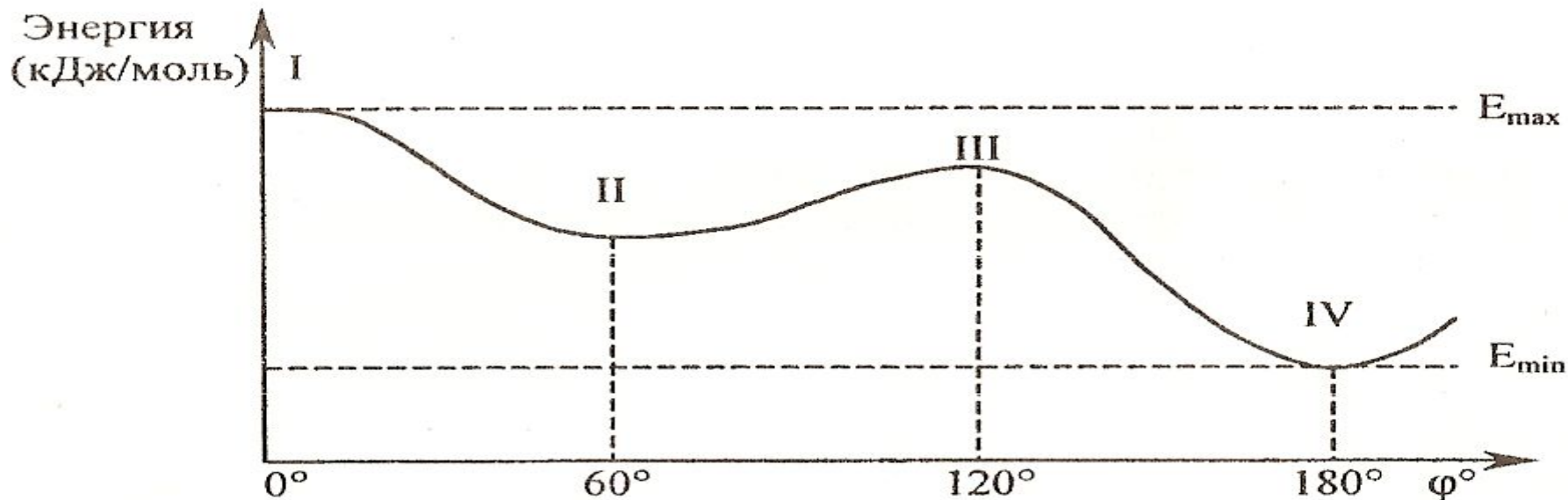
скошенная  
(гош-)  
( $\varphi = 60^\circ$ )

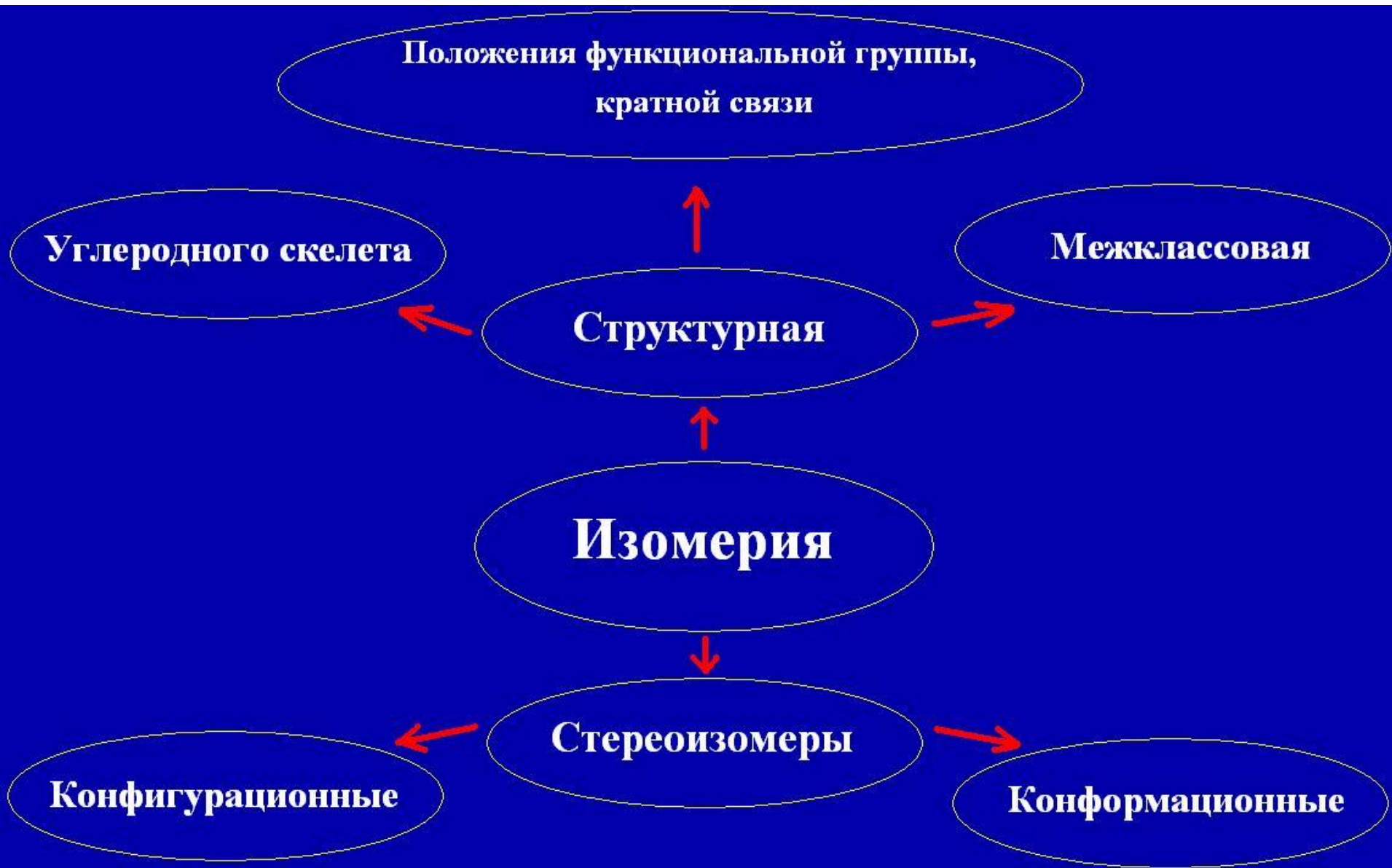


заслоненная  
( $\varphi = 120^\circ$ )



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

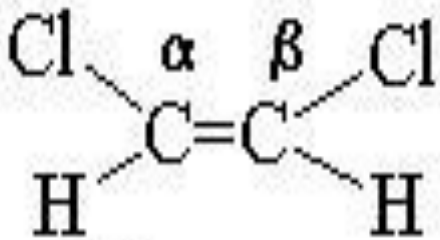




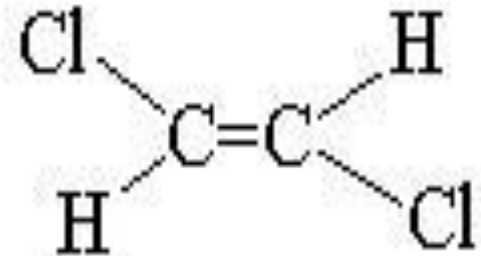
# Структурная изомерия

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

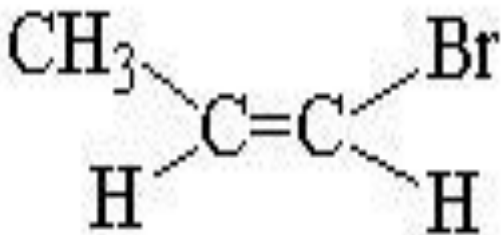
# Конфигурационная изомерия



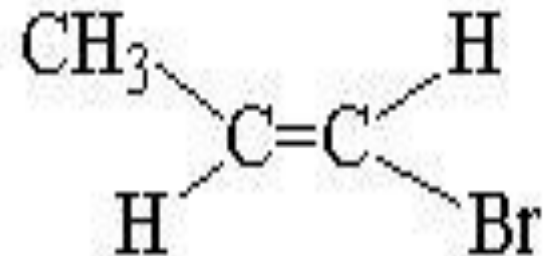
*цис*-1,2-дихлорэтилен



*транс*-1,2-дихлорэтилен



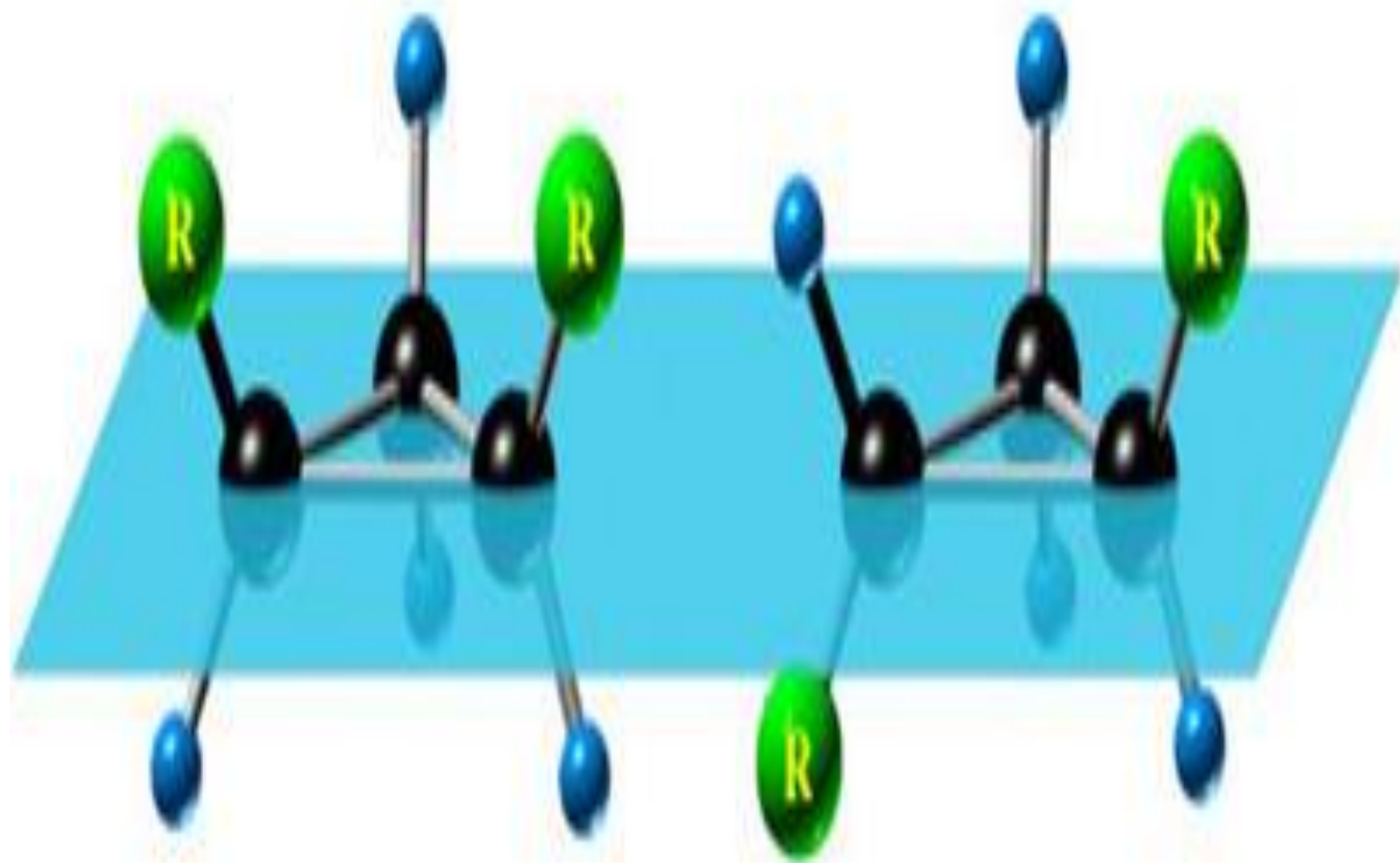
*цис*-1-бромпропен



*транс*-1-бромпропен

ЦИС-

ТРАНС-

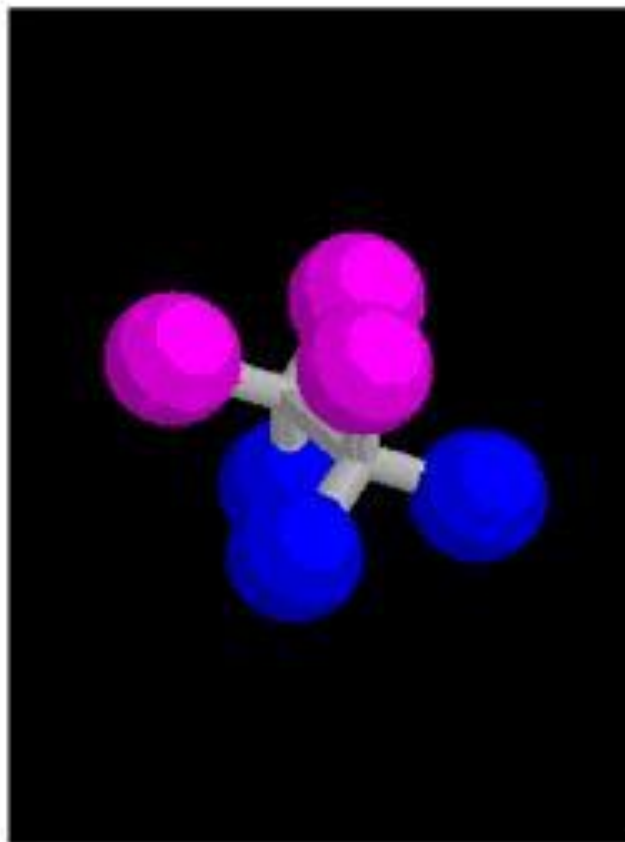




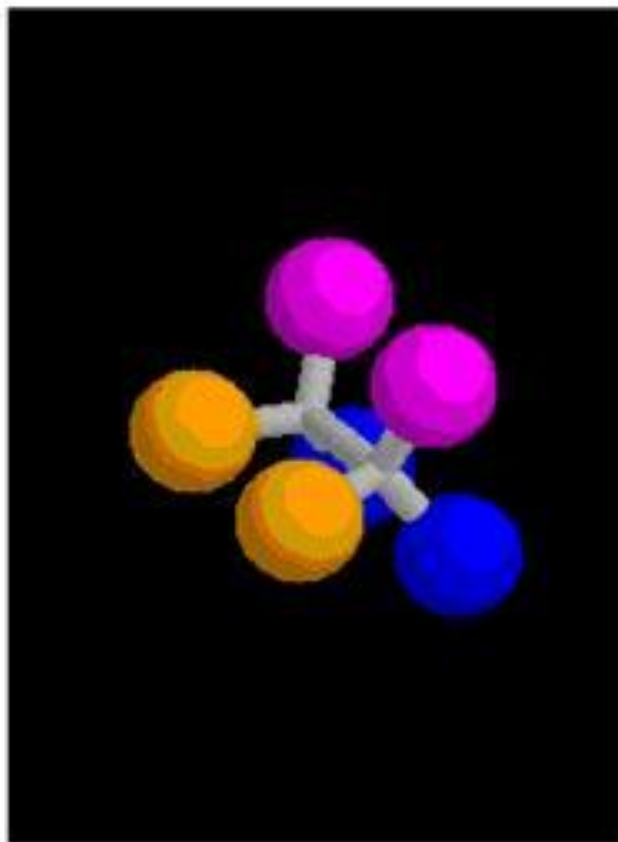
# Конформационная изомерия

## Конформации этана

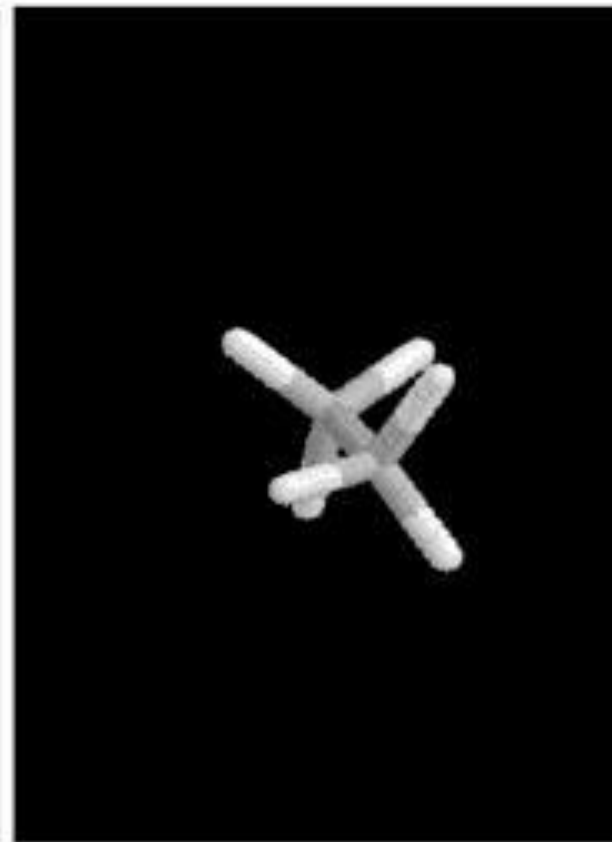
Заторможенная  
конформация



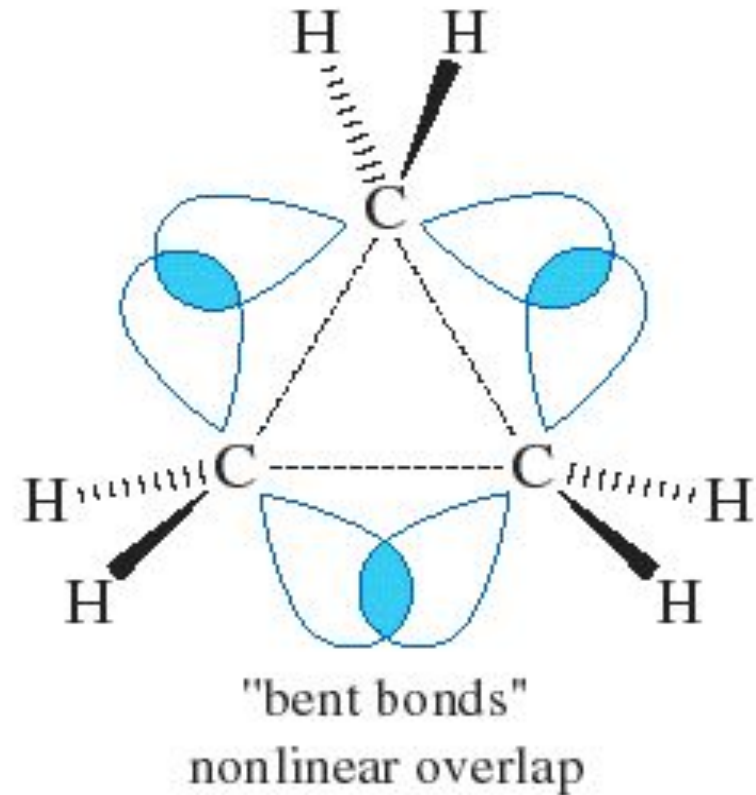
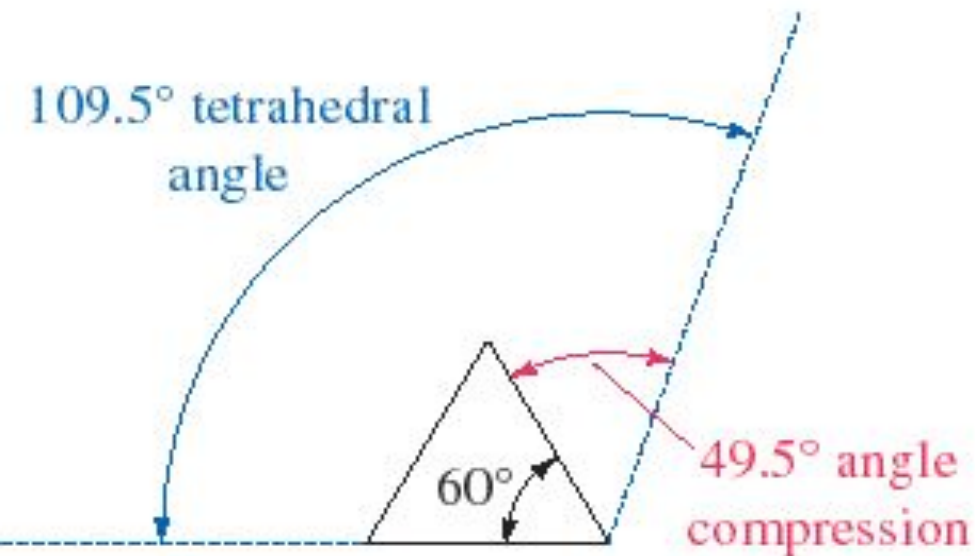
Заслоненная  
конформация



Вращение вокруг  
связи C-C



# Циклические молекулы

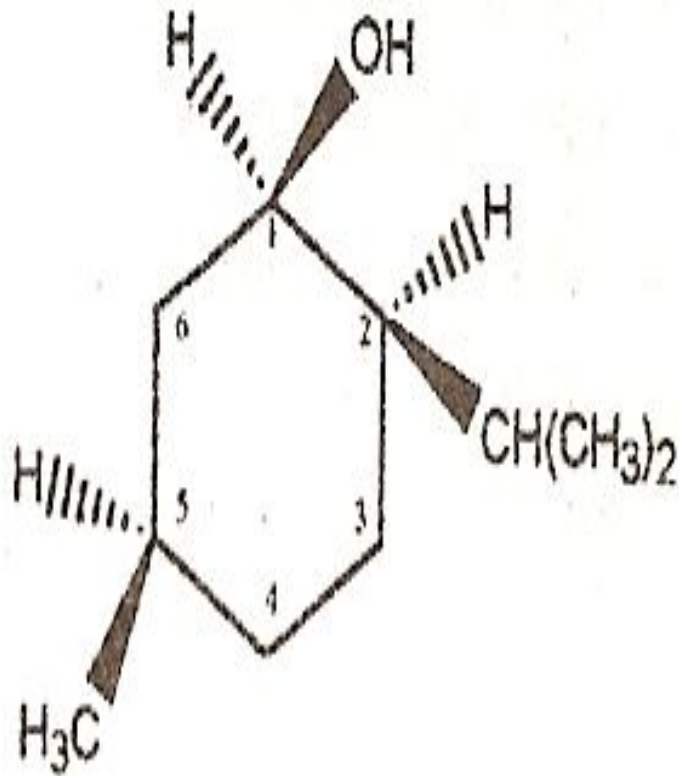


# Конфигурация замещенных атомов углерода

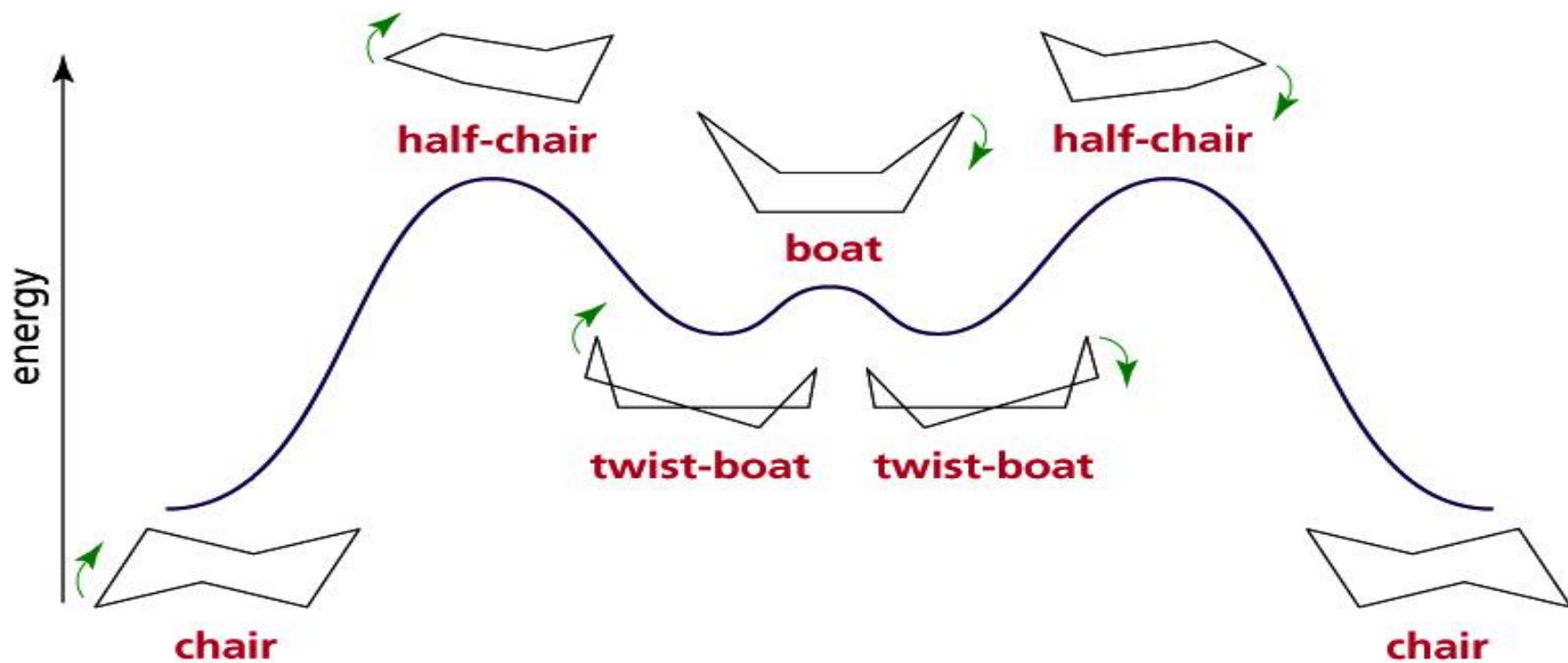
(2-изопропил-5-метил-циклогексанол)

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

**Торсионное напряжение** – увеличение энергии молекулы, вызванное заслоненным положением  $\sigma$ -связей



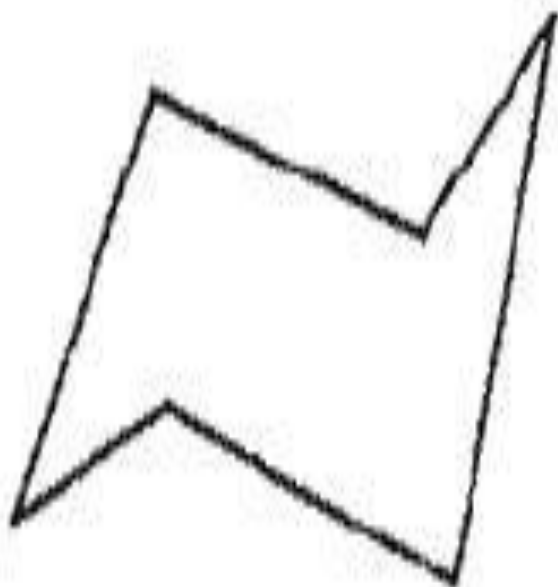
# Конформации циклогексана



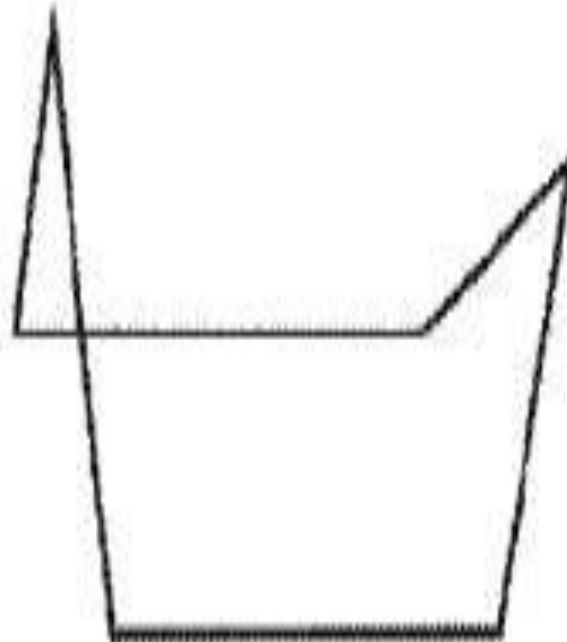
# Наиболее устойчивые конформации циклогексана

*кресло*

*ванна*



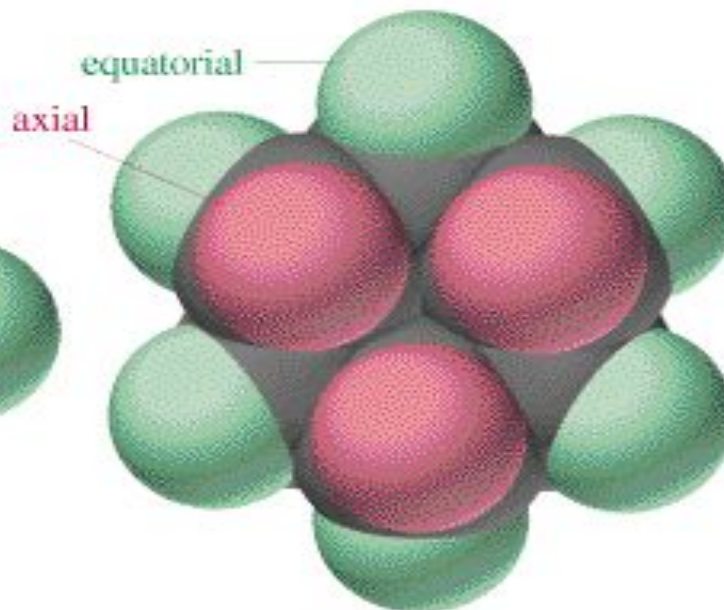
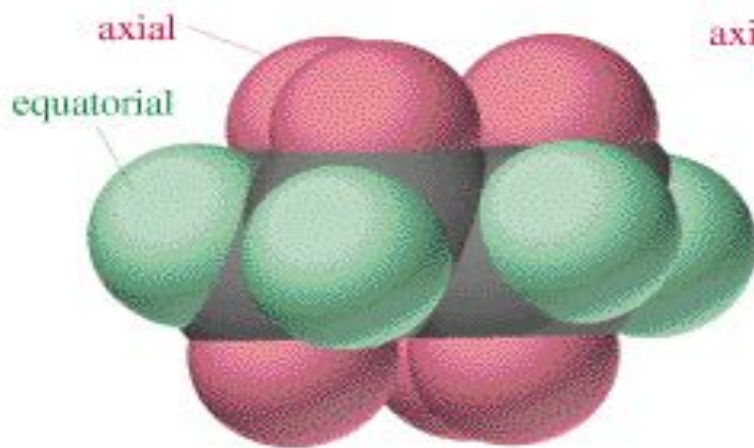
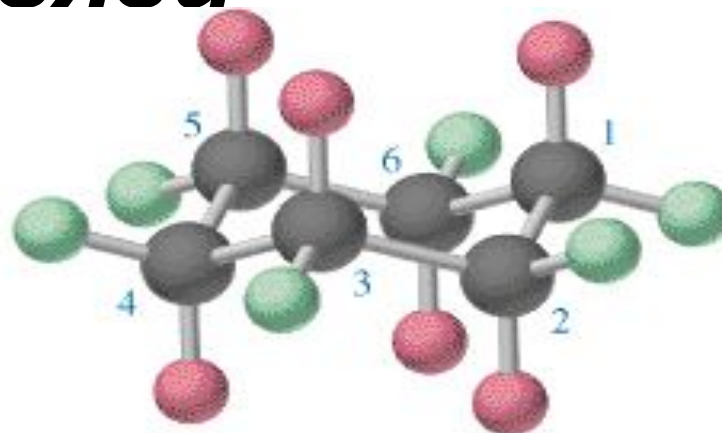
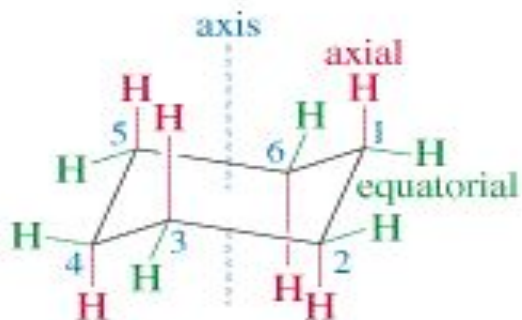
*а*



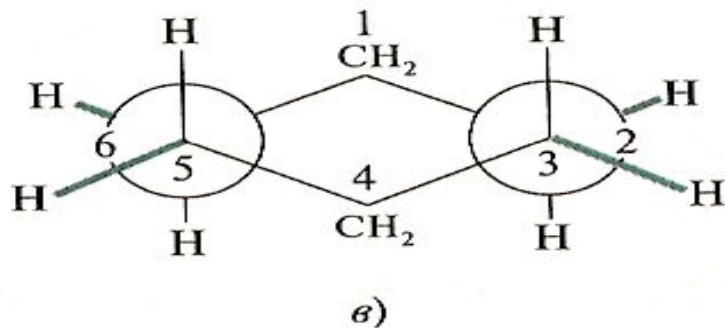
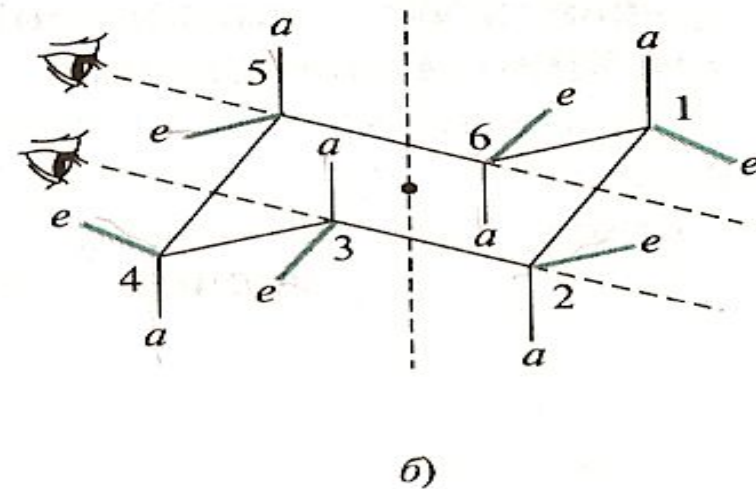
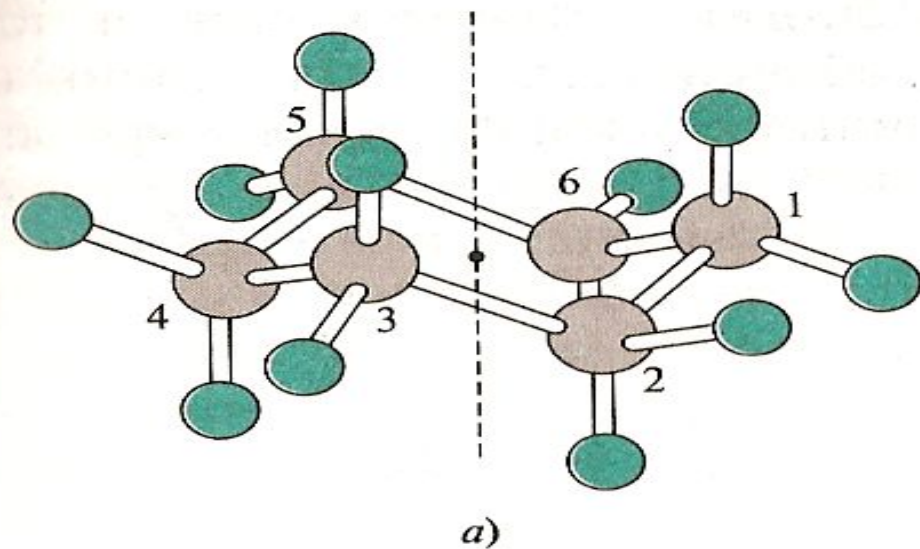
*б*

# Конформация «кресло»

## аксиальные и экваториальные связи

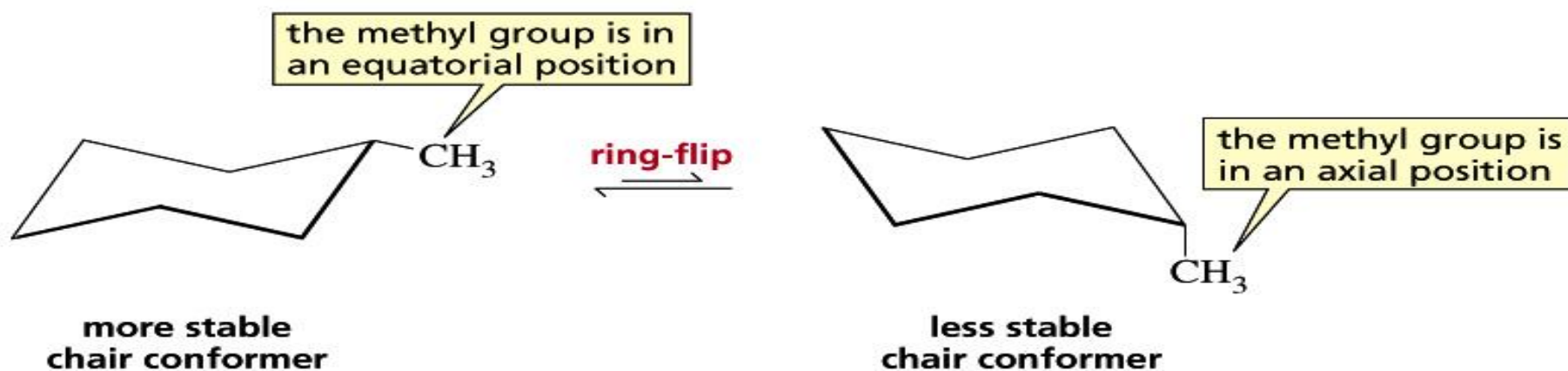


# Циклогексан в конформации кресла



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

Наиболее устойчивая  
конформация с  
экваториальным положением  
заместителей



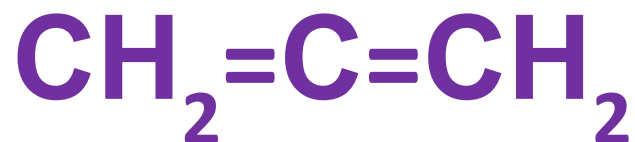


**Сопряжение и ароматичность –  
энергетический фактор  
стабилизации молекул  
биологически активных  
соединений**

# Классификация двойных связей по расположению в молекуле



**Изолированные** двойные связи

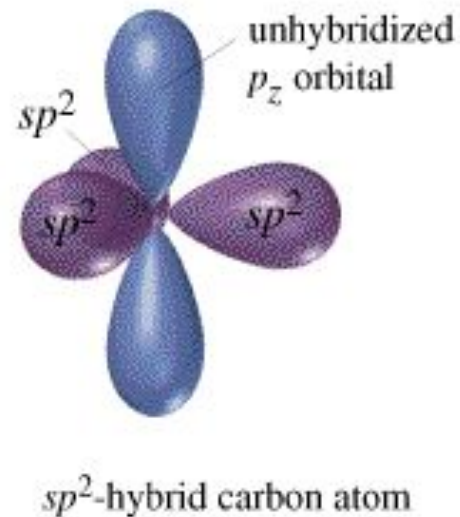
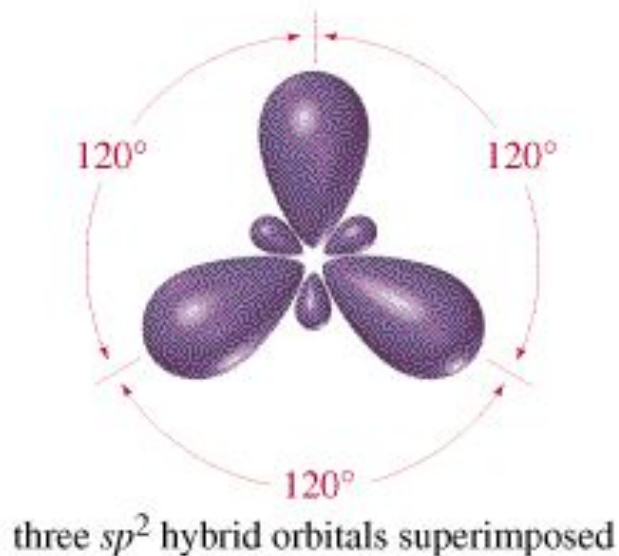
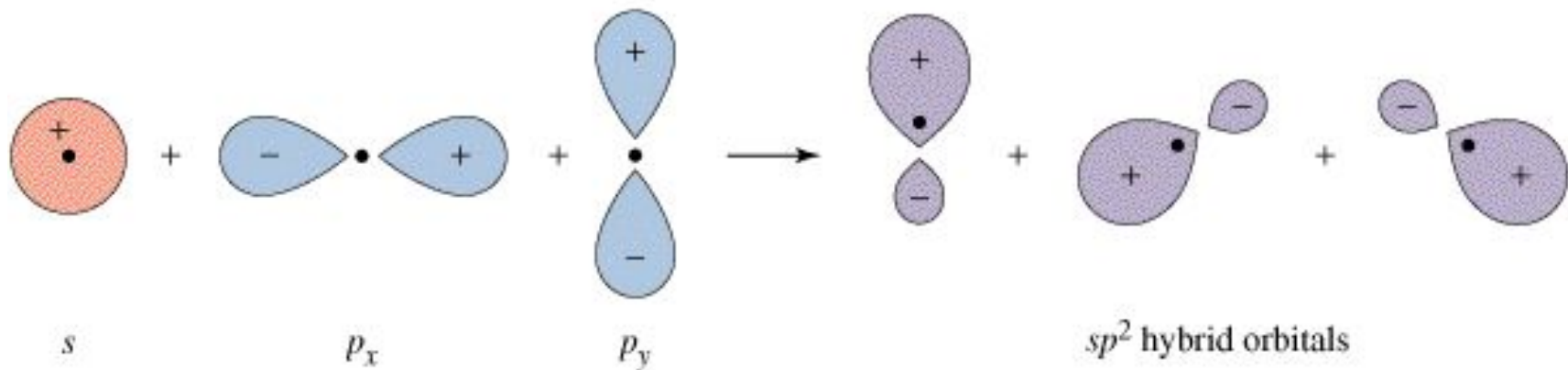


**Кумулированные** двойные связи

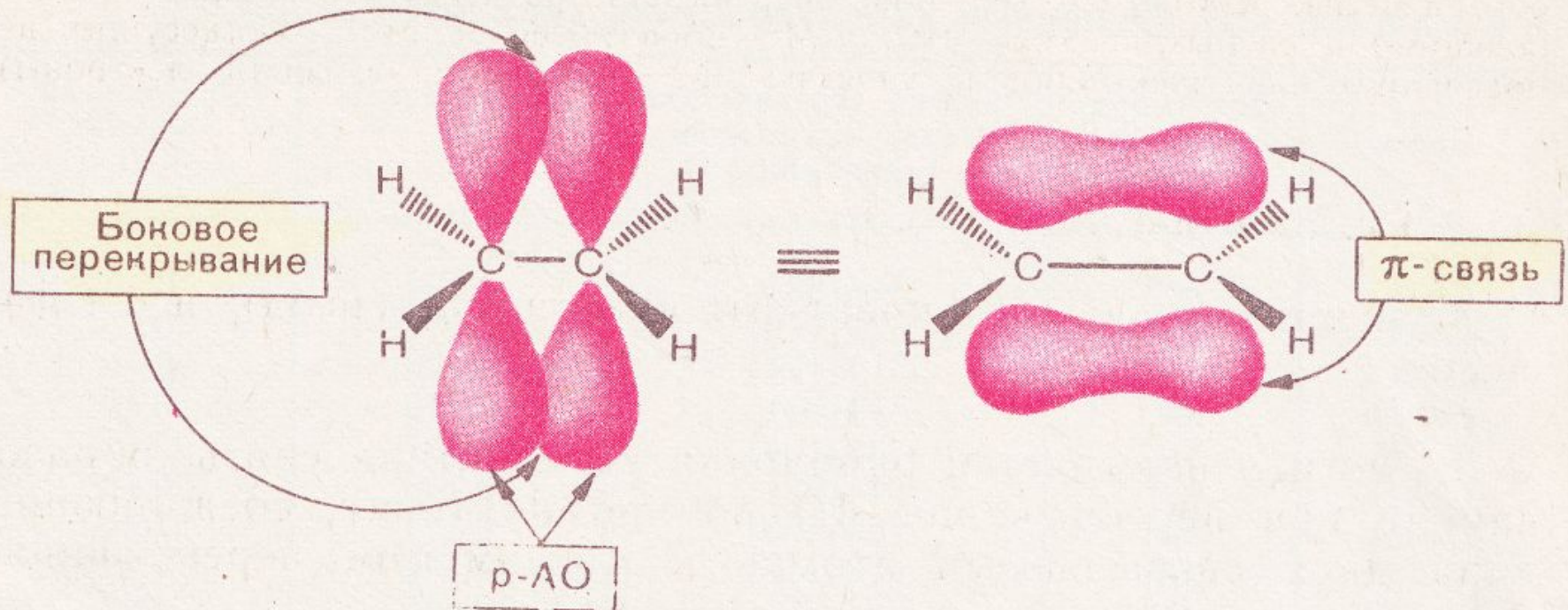


**Сопряженные** двойные связи

# $sp^2$ гибридизация



# Образование $\pi$ -связи



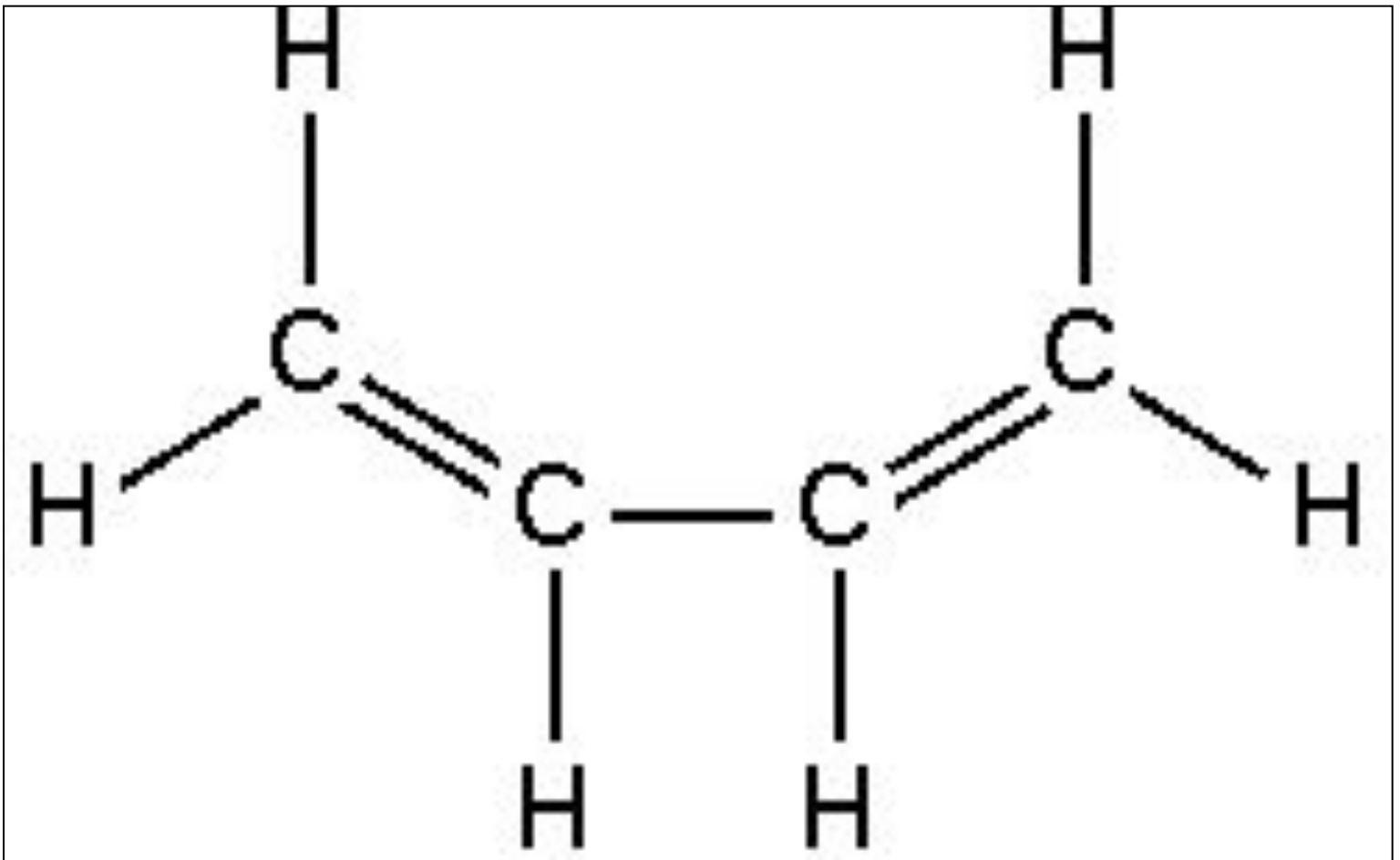
# Сопряжение –

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

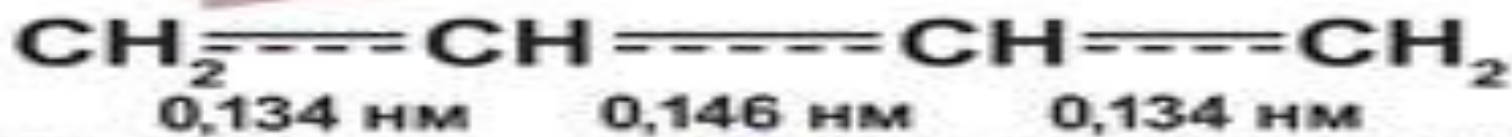
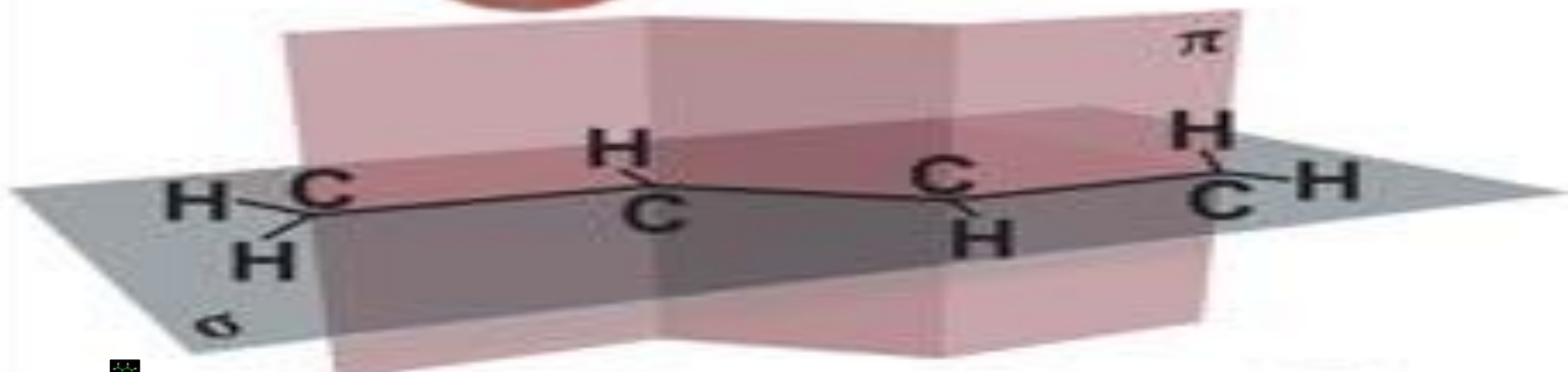
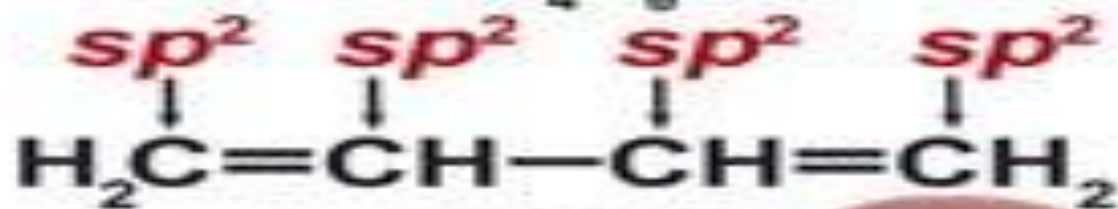
- **Энергия сопряжения** – уменьшение энергии молекулы вследствие сопряжения.

# Системы с открытой цепью сопряжения

- Бутадиен-1,3



# ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В БУТАДИЕНЕ



# Типы сопряжения

- π-π – сопряжение

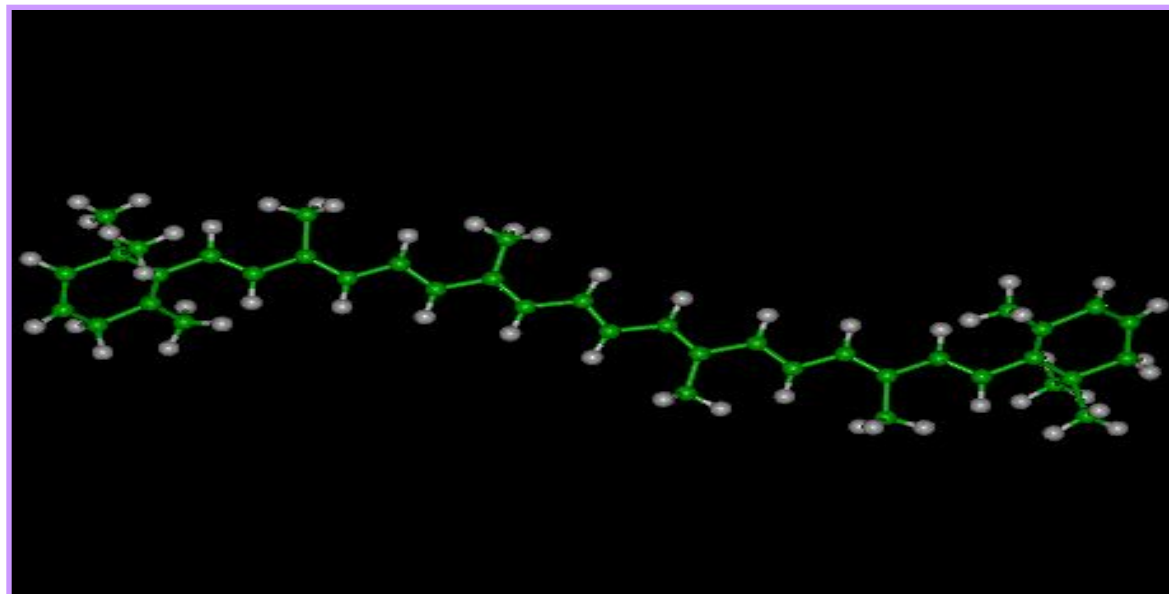
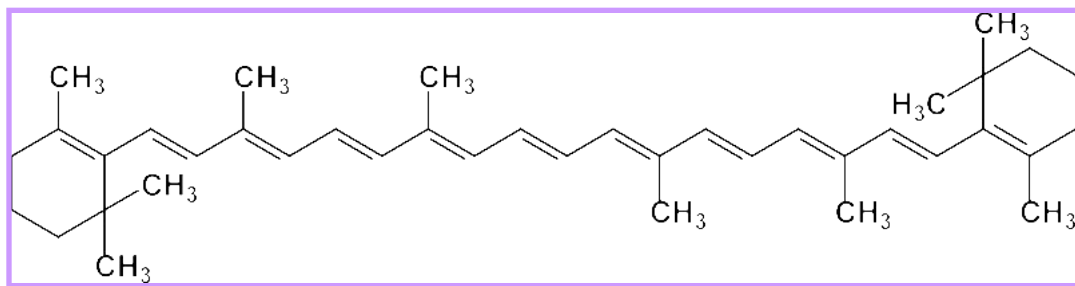


- p-π – сопряжение

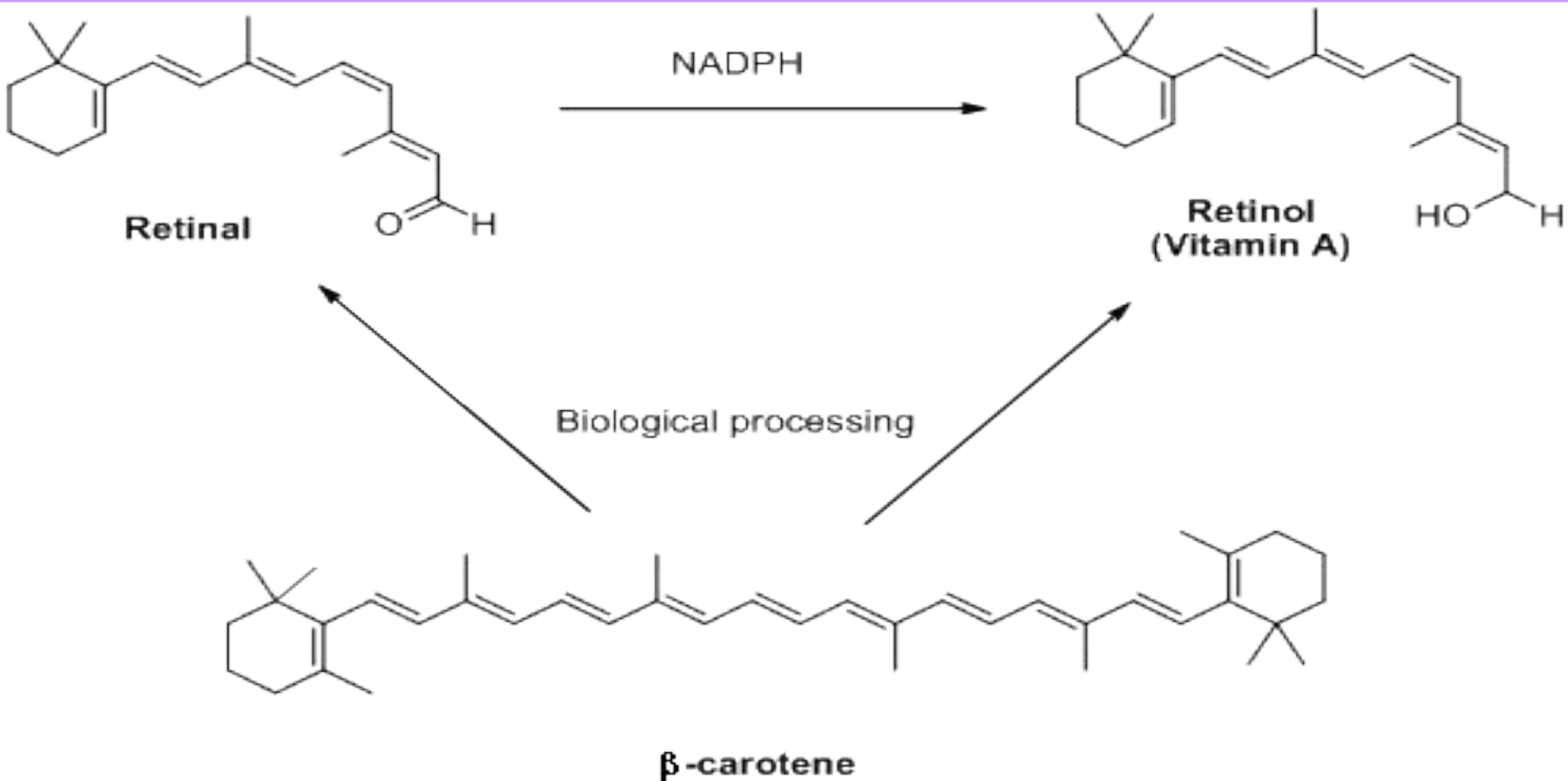




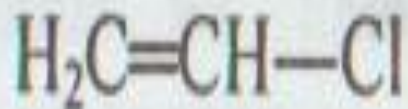
# Каротиноиды



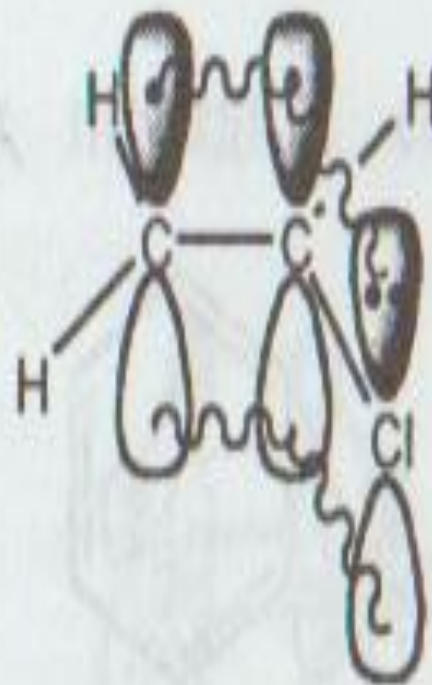
# Химические основы процесса зрительного восприятия



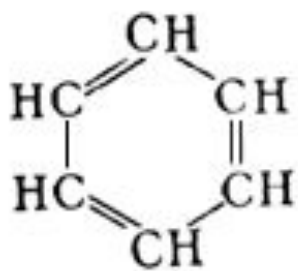
# p-π – сопряжение



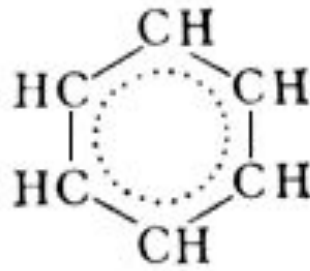
хлорэтен  
(винилхлорид)



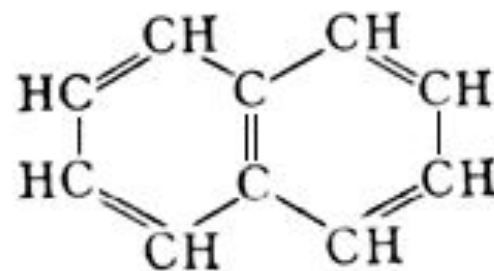
# Системы с замкнутой цепью сопряжения



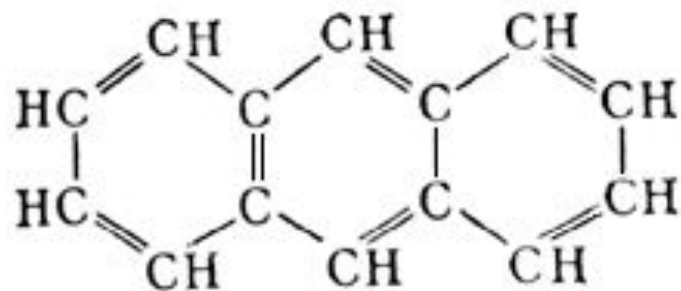
I



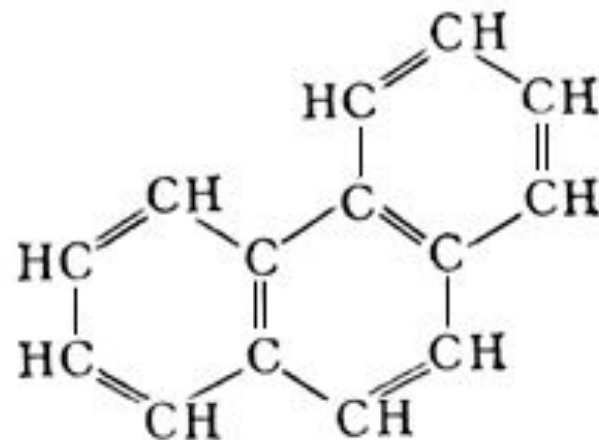
Ia



II



III



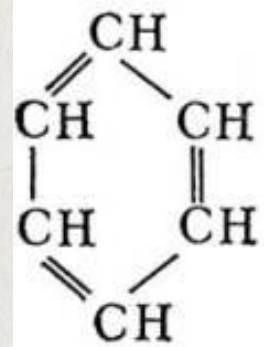
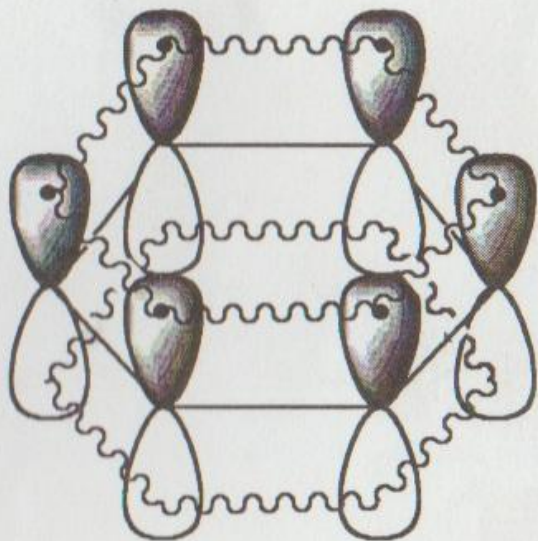
IV

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

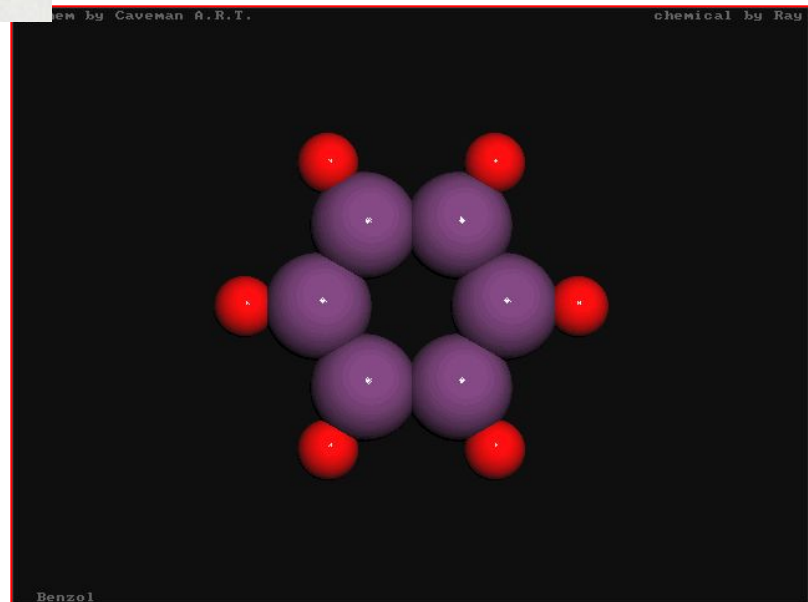
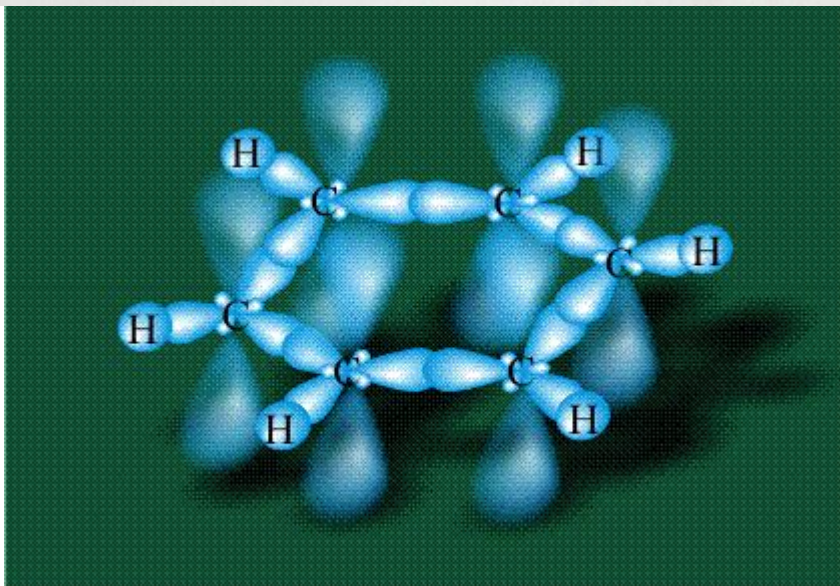
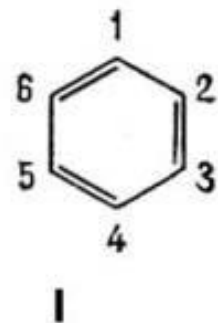
## **Критерии ароматичности**

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

# Бензол



или

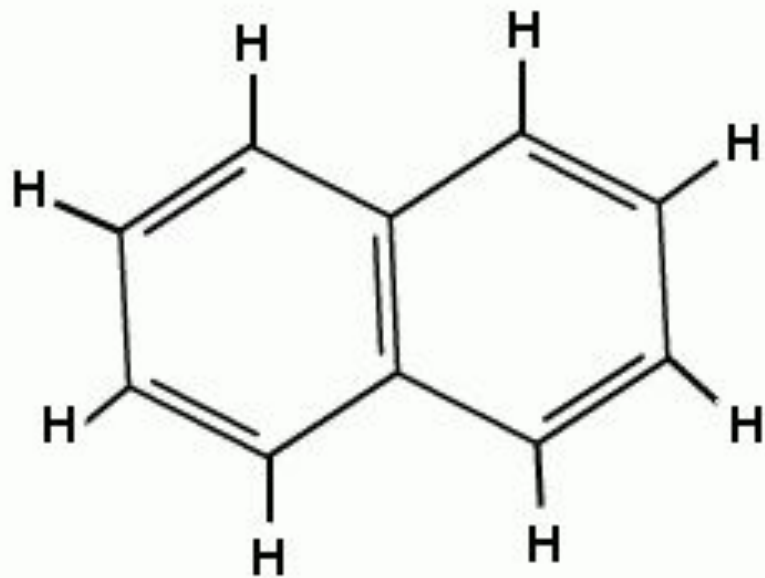


em by Caveman A.R.T.

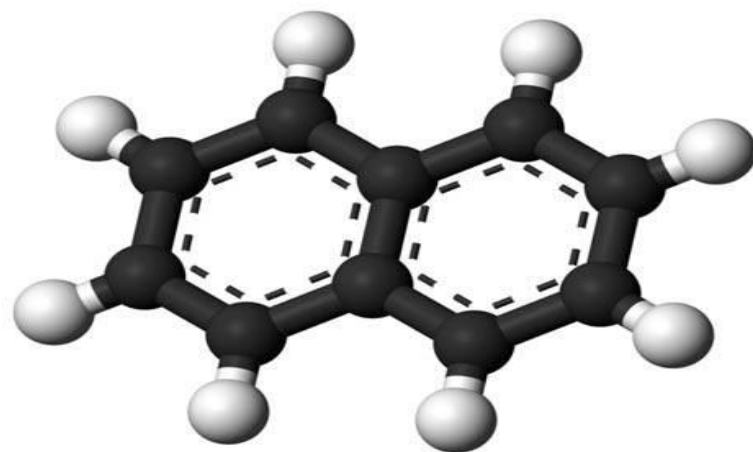
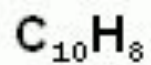
chemical by Ray

Benzol

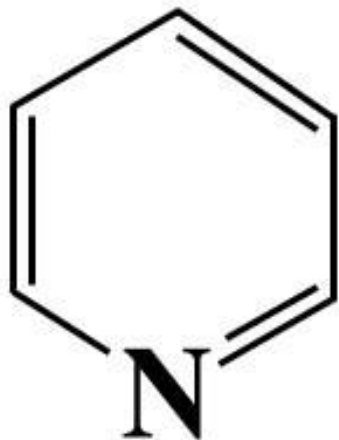
# Нафталин



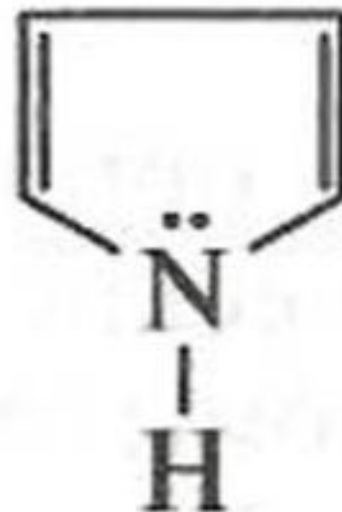
Нафталин



# Гетероциклические ароматические соединения



пириди  
н

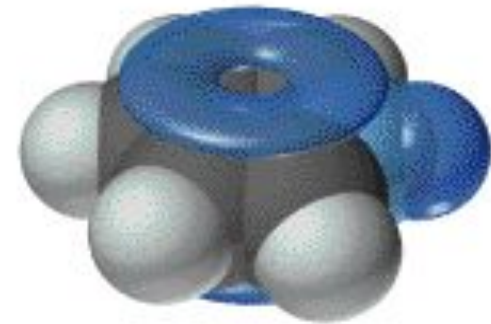
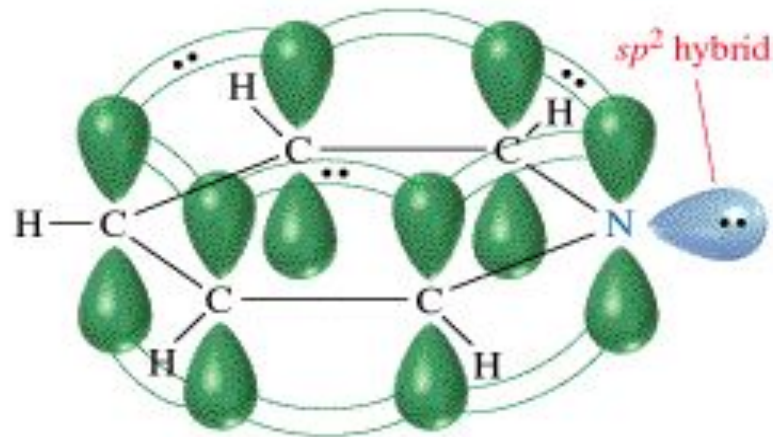
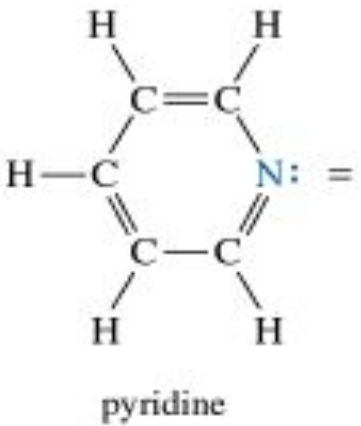


пирро  
л



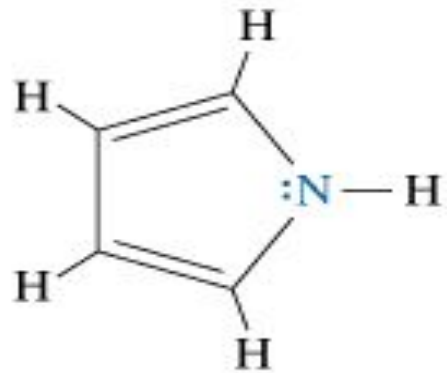
# азота

## π - недостаточная

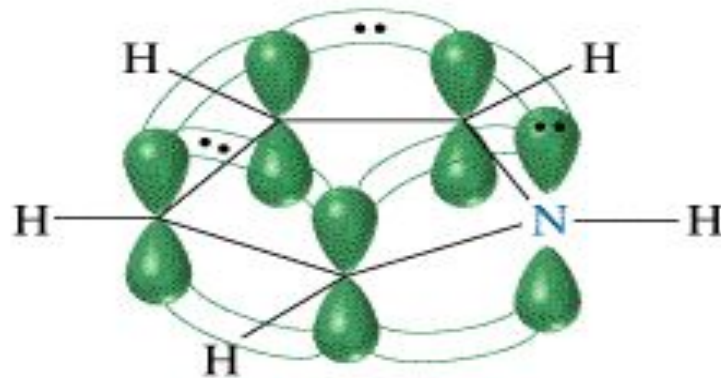


# азота

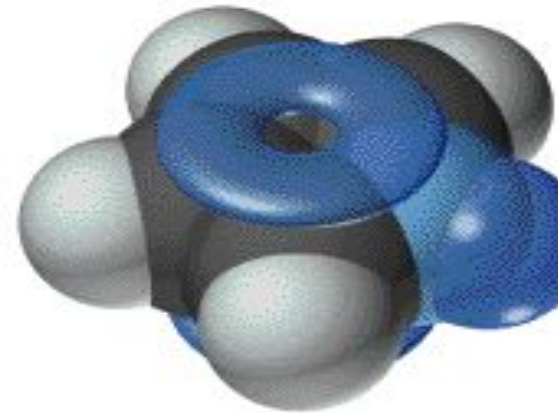
## $\pi$ – избыточная

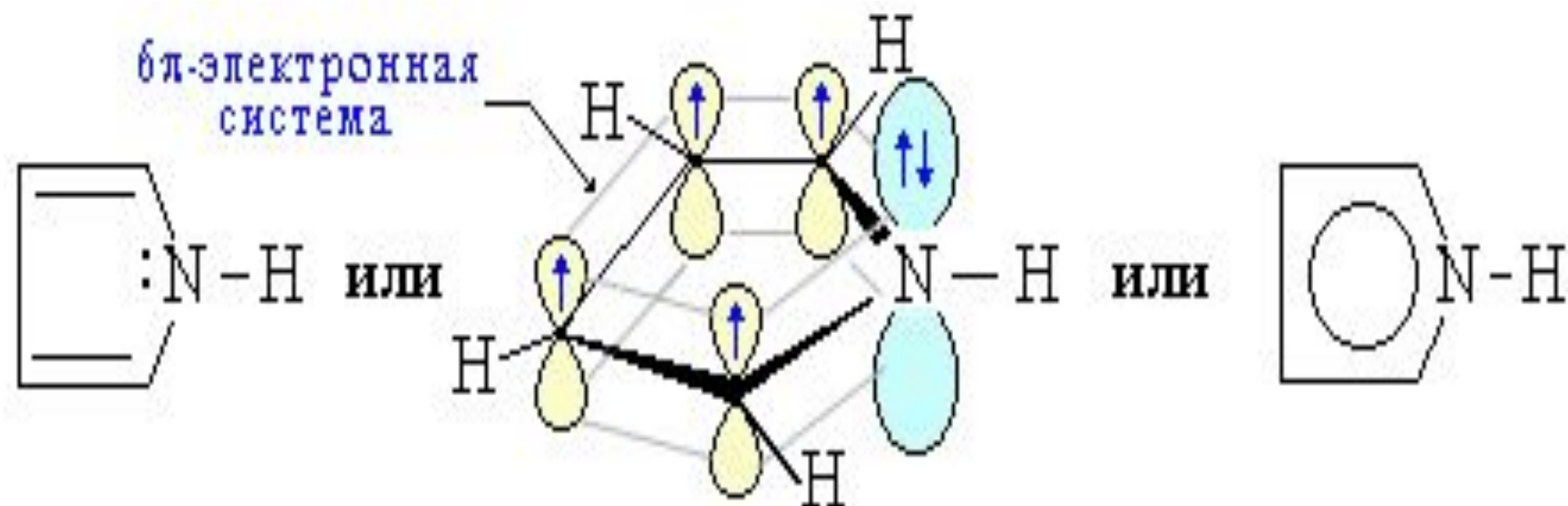


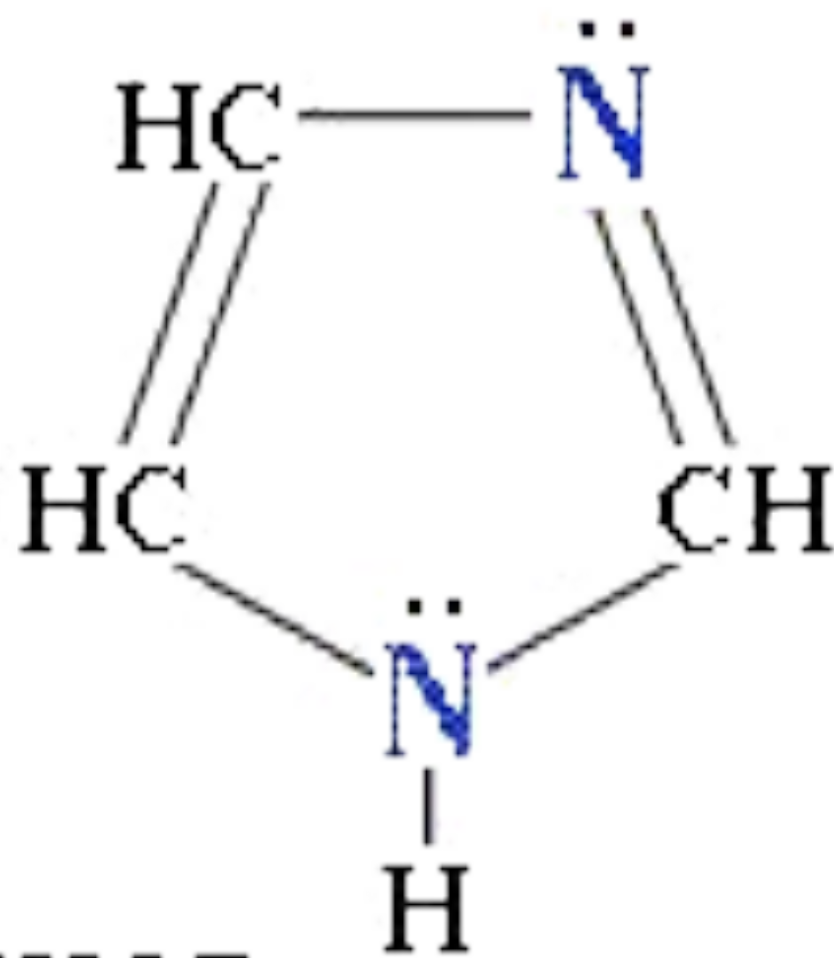
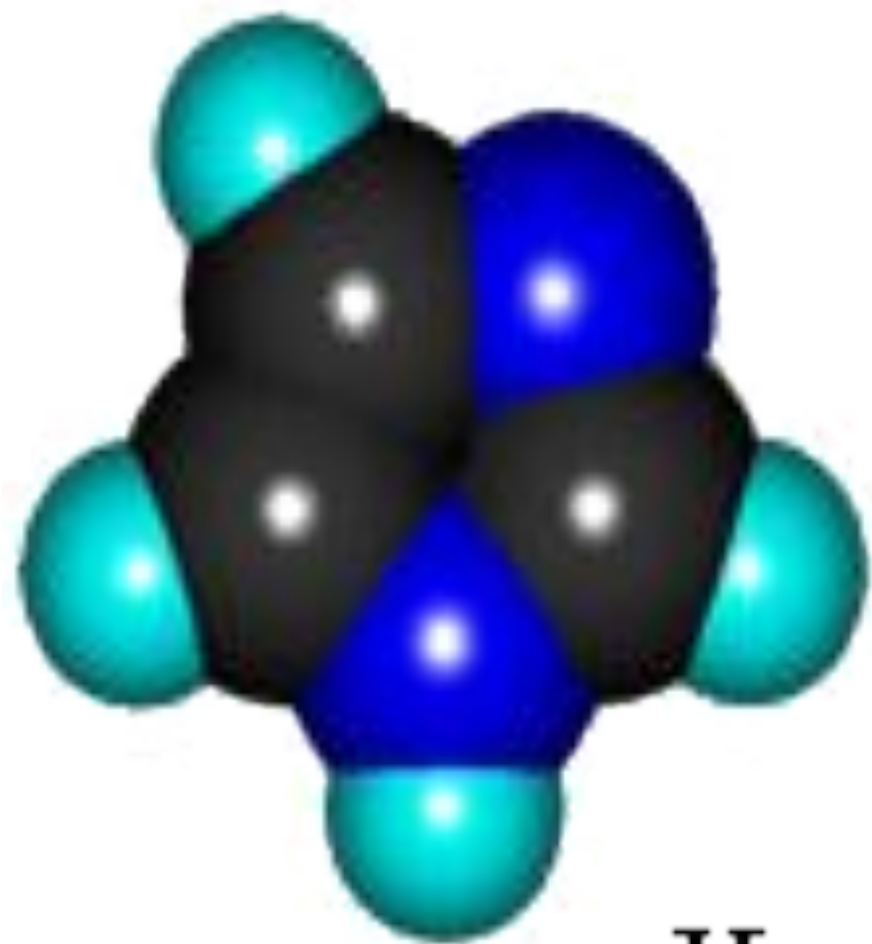
pyrrole



orbital structure of pyrrole  
(six pi electrons, aromatic)

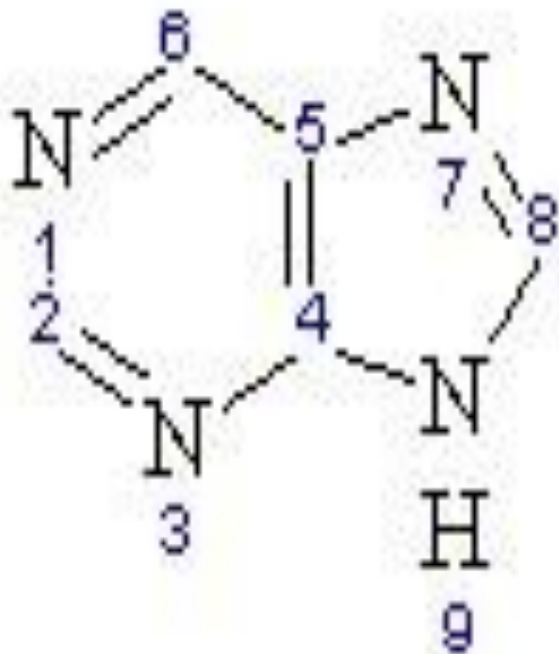




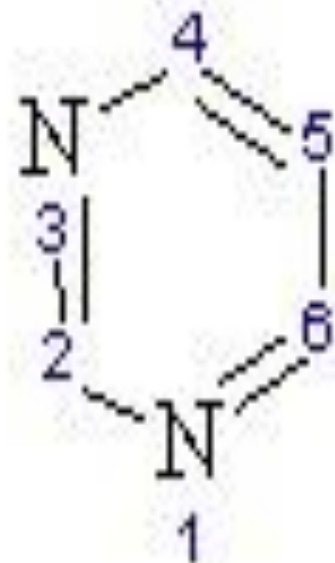


Имидазол

# Ароматические гетероциклы



пури́н

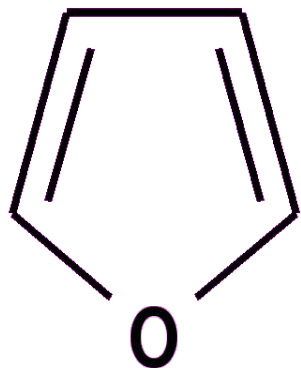


пи́римиди́н

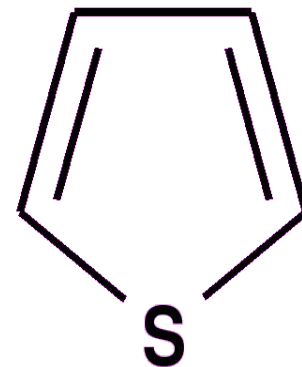
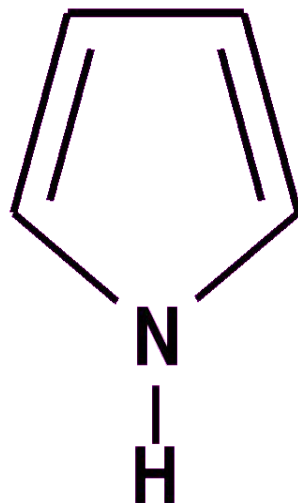
# Ароматические гетероциклы

фуран

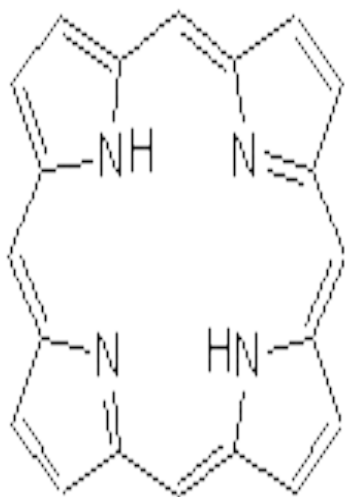
тиофен



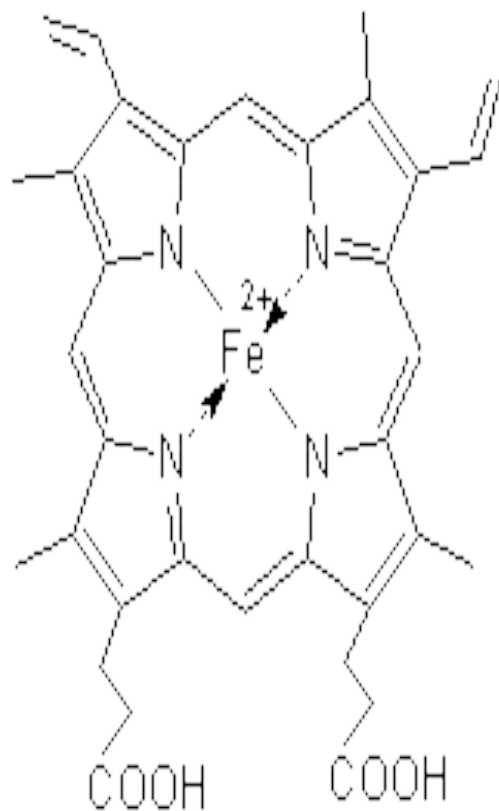
пиррол



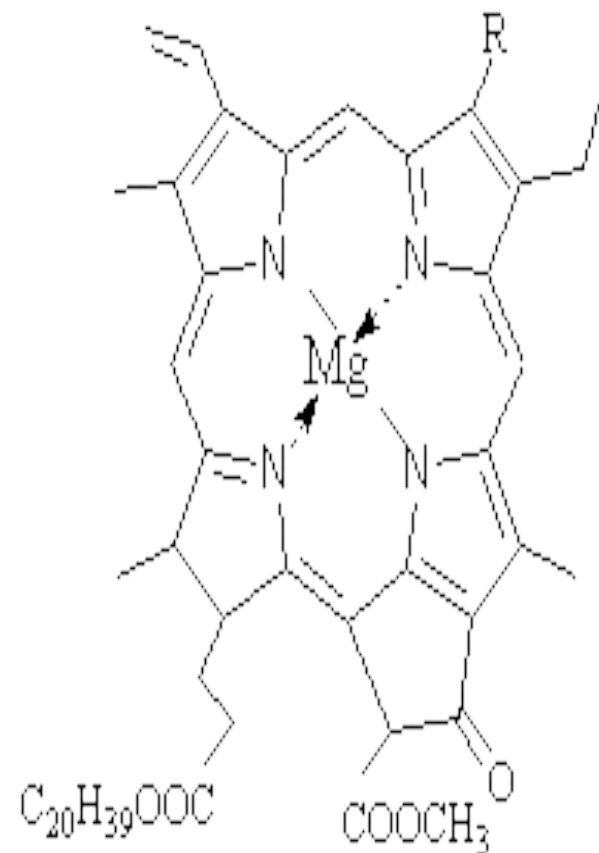
# порфин



Порфин



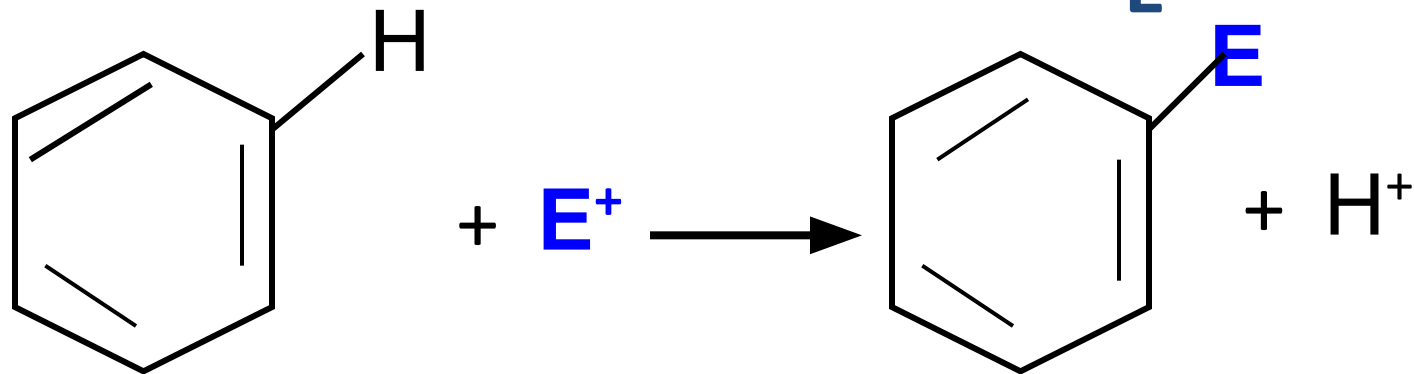
Гем



Хлорофиллы *a* (R=CH<sub>3</sub>) и *b* (R=CHO)

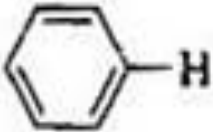
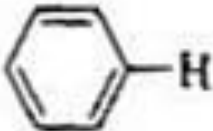
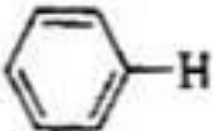
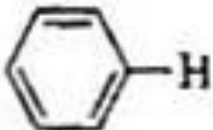
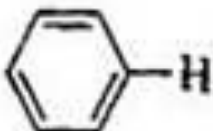
# Механизм электрофильного

замещения  $S_E$





# Реакции электрофильного замещения

| Субстрат   | Реагент                          | Катализатор                           | Продукты   | Тип реакции     |
|--|----------------------------------|---------------------------------------|--|-----------------|
|    | + Br <sub>2</sub>                | $\xrightarrow{\text{FeBr}_3}$         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br + HBr                             | Галогенирование |
|    | + HNO <sub>3</sub>               | $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O   | Нитрование      |
|    | + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $\longrightarrow$                     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H + H <sub>2</sub> O | Сульфирование   |
|  | + CH <sub>3</sub> Cl             | $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + HCl                | Алкилирование   |
|  | + CH <sub>3</sub> C(O)Cl         | $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)CH <sub>3</sub> + HCl            | Ацилирование    |

# Реакционная способность ароматических гетероциклических соединений

•  $\pi$ -избыточные  
недостаточные

(пиррол)

Реакции  $SE$  **легче**  
**труднее**

$E^+$  в  $\alpha$ -положение  
положение

$\pi$ -

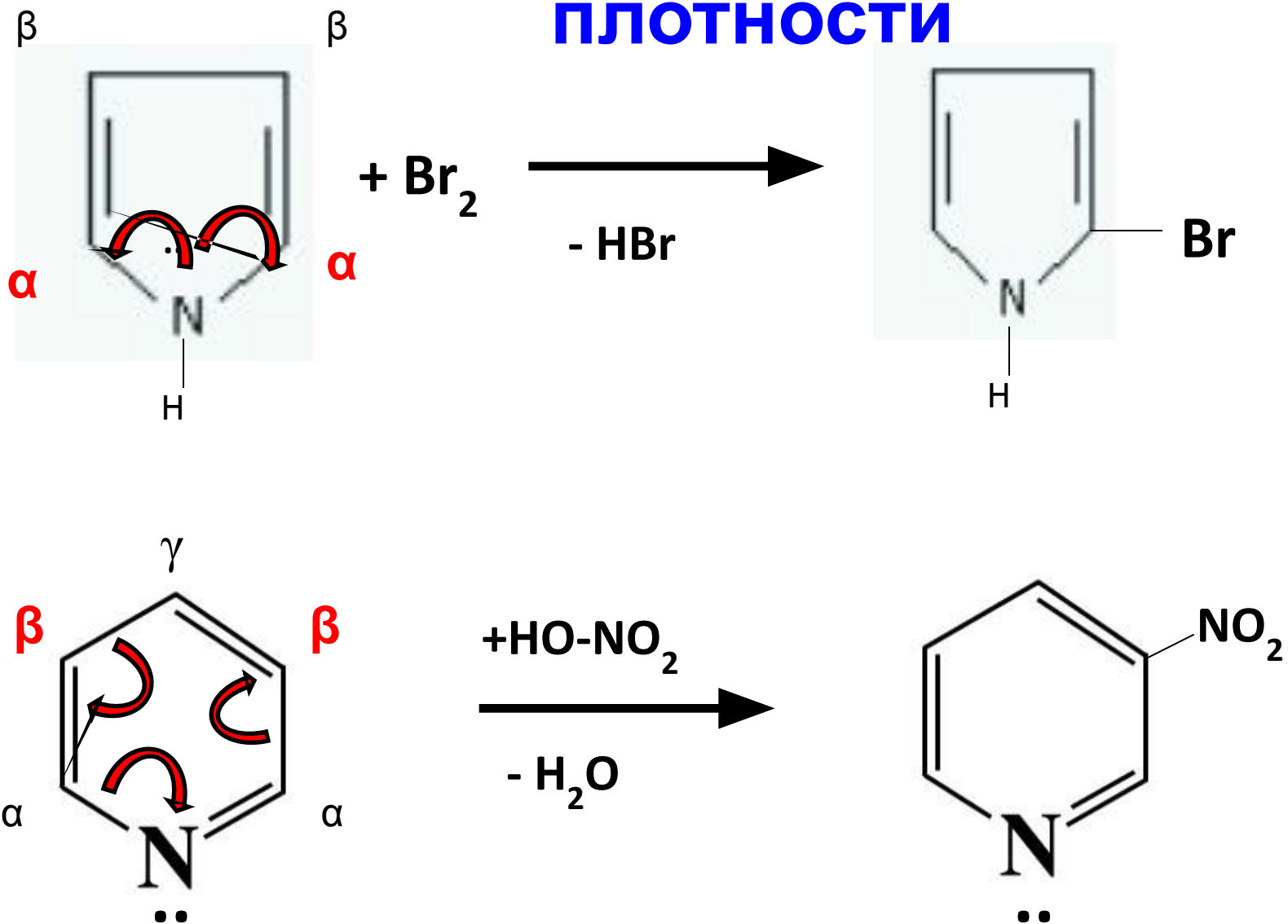
(пиридин)

Реакции  $SE$

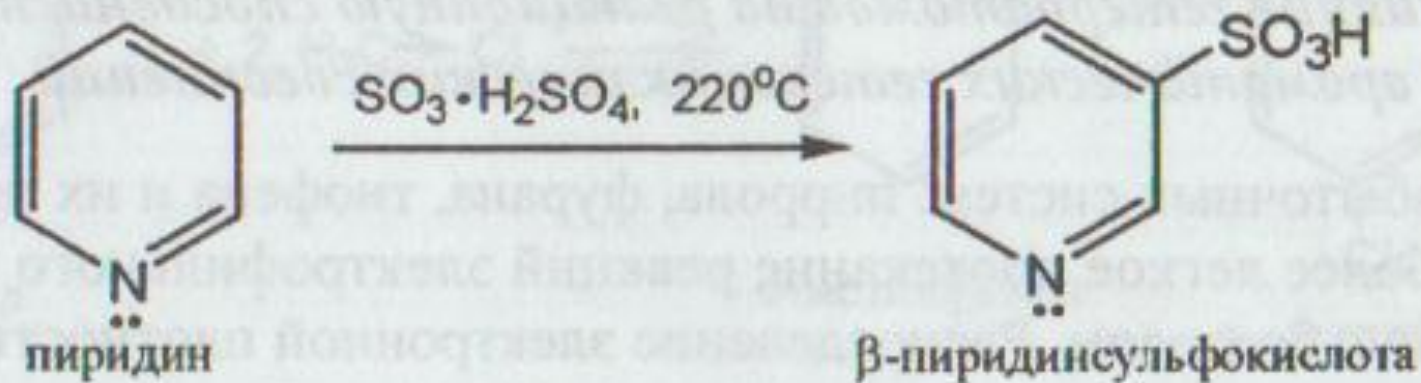
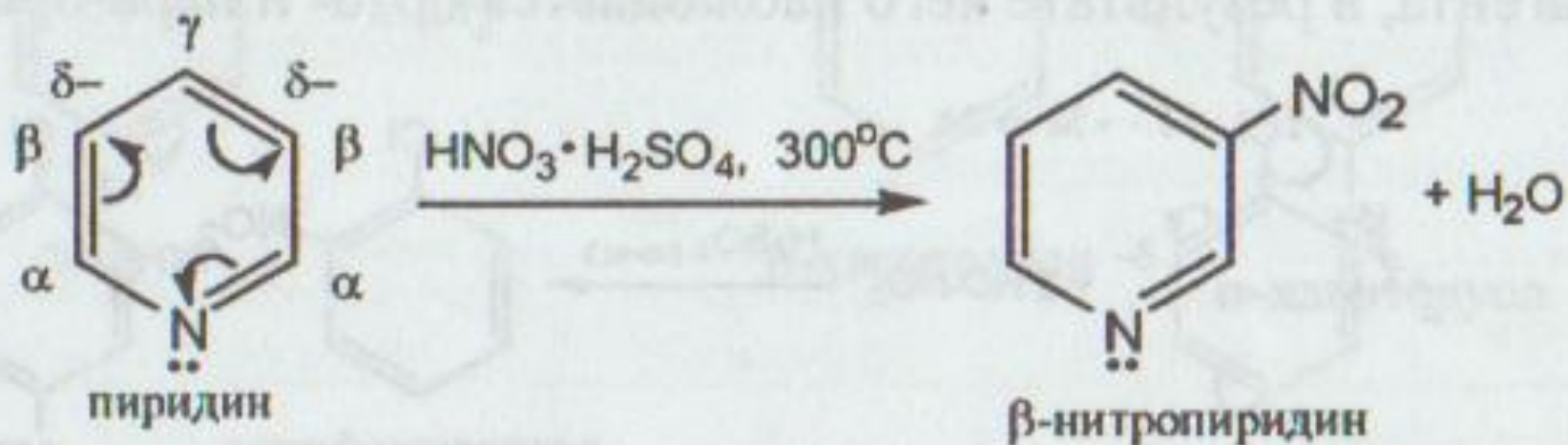
$E^+$  в  $\beta$ -

# Влияние гетероатома на распределение электронной плотности

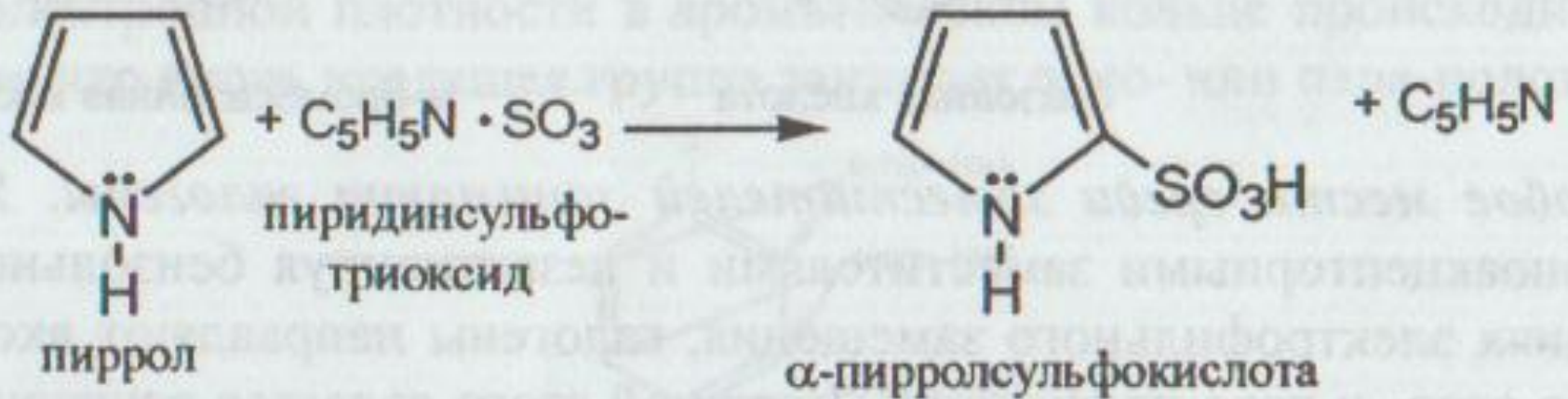
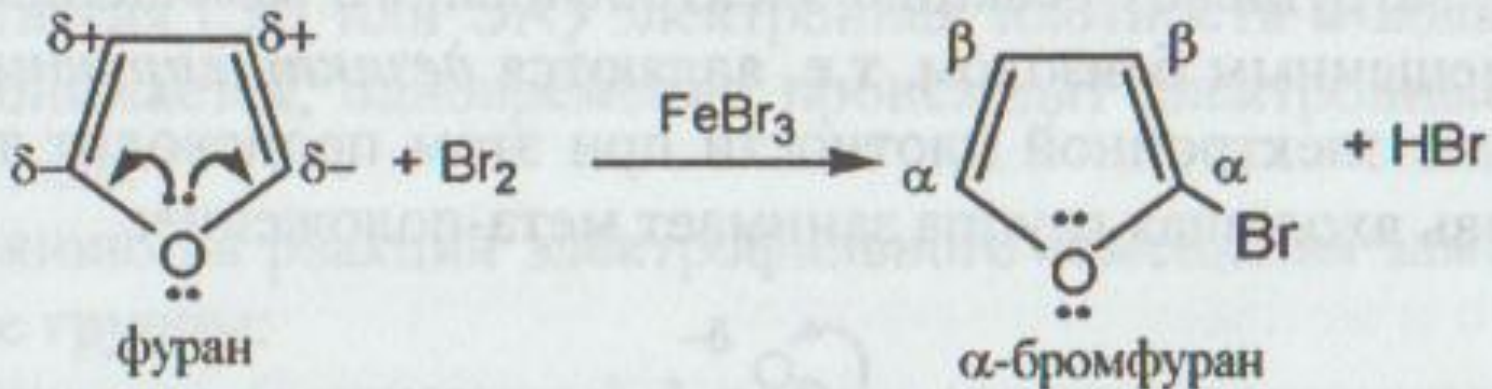
## ПЛОТНОСТИ



# π-недостаточные



# π-избыточные



# Страница за ВУМСТАНА

