

С.Э. Зурабян, А.П. Лузин

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**УЧЕБНИК
ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ УЧИЛИЩ И КОЛЛЕДЖЕЙ**

Под редакцией профессора Н.А. Тюкавкиной

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГОУ ВПО «Первый Московский государственный
медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве
учебника для студентов учреждений среднего профессионального
образования, обучающихся по специальности 060301.51
и 060301.52 «Фармация» по дисциплине «Органическая химия»

Регистрационный номер рецензии 424 от 8 декабря 2010 года
ФГУ «Федеральный институт развития образования»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	10
ВВЕДЕНИЕ	11

ЧАСТЬ I ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава 1

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ...	12
1.1. Теория строения органических соединений.....	12
1.2. Строение атомов	15
1.2.1. Атомные орбитали	15
1.2.2. Электронная конфигурация.....	16
1.3. Природа химической связи.....	17
1.3.1. Ионные связи	17
1.3.2. Ковалентные связи	18
1.3.3. Водородные связи	20
1.4. Электронная конфигурация атома углерода в органических соединениях	20
1.4.1. sp^3 -Гибридизация и ординарная связь	21
1.4.2. sp^2 -Гибридизация и двойная связь	22
1.4.3. sp -Гибридизация и тройная связь	23
1.4.4. Основные характеристики ковалентных связей	24
1.5. Способы изображения структуры органических молекул.....	25
1.5.1. Структурные формулы	25
1.5.2. Молекулярные модели	26
Задания.....	27

Глава 2

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	29
2.1. Классификация.....	29
2.2. Основные системы номенклатур.....	32
2.2.1. Заместительная номенклатура	33
2.2.2. Радикально-функциональная номенклатура	39
Задания.....	39

Глава 3

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ.....	41
3.1. Сопряженные системы с открытой цепью	41
3.1.1. π, π -Сопряжение	41
3.1.2. p, π -Сопряжение	43
3.2. Сопряженные системы с замкнутой цепью. Аromaticность	43
3.3. Электронные эффекты в органических молекулах.....	46

3.3.1. Индуктивный эффект	47
3.3.2. Мезомерный эффект	48
<i>Задания</i>	50

ЧАСТЬ II УГЛЕВОДОРОДЫ

Глава 4

НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	52
4.1. Алканы	52
4.1.1. Номенклатура и изомерия	53
4.1.2. Трехмерные структуры алканов	54
4.1.3. Конформации алканов	55
4.1.4. Физические свойства	57
4.1.5. Природные источники и способы получения	57
4.1.6. Общая характеристика органических реакций	59
4.1.7. Химические свойства	60
4.1.8. Отдельные представители	62
4.2. Циклоалканы	63
4.2.1. Изомерия и номенклатура	64
4.2.2. Особенности строения циклоалканов	65
4.2.3. Химические свойства	68
<i>Задания</i>	69
<i>Лабораторная работа</i>	71

Глава 5

НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	73
5.1. Алкены	73
5.1.1. Номенклатура и изомерия	73
5.1.2. Физические свойства	74
5.1.3. Способы получения	75
5.1.4. Химические свойства	77
5.1.5. Отдельные представители	82
5.2. Алкадиены	82
5.2.1. Номенклатура и изомерия	82
5.2.2. Способы получения	83
5.2.3. Химические свойства	83
5.3. Алкины	85
5.3.1. Номенклатура и изомерия	85
5.3.2. Способы получения	85
5.3.3. Химические свойства	86
5.3.4. Отдельные представители	88
<i>Задания</i>	89
<i>Лабораторная работа</i>	90

Глава 6

АРЕНЫ	92
6.1. Номенклатура и изомерия.	92
6.2. Физические свойства.	93
6.3. Природные источники и способы получения.	94
6.4. Химические свойства.	95
6.4.1. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре.	95
6.4.2. Реакции окисления и восстановления.	100
6.4.3. Реакции боковых цепей в алкилбензолах.	101
6.5. Отдельные представители.	102
<i>Задания</i>	103
<i>Лабораторная работа</i>	104

ЧАСТЬ III
ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 7

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	105
7.1. Номенклатура и изомерия.	105
7.2. Физические свойства.	106
7.3. Способы получения.	107
7.4. Химические свойства.	109
7.4.1. Характеристика ковалентной связи углерод–галоген.	109
7.4.2. Реакции нуклеофильного замещения.	110
7.4.3. Реакции элиминирования.	112
7.4.4. Реакции ароматических галогенопроизводных.	114
7.5. Отдельные представители.	115
<i>Задания</i>	117
<i>Лабораторная работа</i>	118

Глава 8

СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ. ТИОЛЫ	120
8.1. Кислотные и основные свойства органических соединений.	120
8.1.1. Кислотность и основность по Брёнстеду–Лоури.	120
8.1.2. Кислоты.	122
8.1.3. Основания.	124
8.2. Спирты.	126
8.2.1. Номенклатура и изомерия.	126
8.2.2. Физические свойства.	127
8.2.3. Способы получения.	129
8.2.4. Химические свойства.	129
8.2.5. Многоатомные спирты (полиолы).	133
8.2.6. Отдельные представители.	134
8.3. Фенолы.	135

8.3.1. Номенклатура и изомерия	137
8.3.2. Физические свойства	137
8.3.3. Способы получения	137
8.3.4. Химические свойства	138
8.3.5. Отдельные представители	141
8.4. Тиолы	142
8.4.1. Номенклатура	143
8.4.2. Физические свойства	143
8.4.3. Способы получения	143
8.4.4. Химические свойства	144
Задания	145
Лабораторная работа	147
Глава 9	
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ И СУЛЬФИДЫ	150
9.1. Простые эфиры	150
9.1.1. Номенклатура и изомерия	151
9.1.2. Физические свойства	152
9.1.3. Способы получения	153
9.1.4. Химические свойства	153
9.1.5. Отдельные представители	155
9.2. Сульфиды	156
Задания	157
Глава 10	
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	159
10.1. Номенклатура и изомерия	159
10.2. Физические свойства	161
10.3. Способы получения	162
10.4. Химические свойства	163
10.4.1. Реакции нуклеофильного присоединения	164
10.4.2. Реакции окисления и восстановления	169
10.4.3. Галоформная реакция	171
10.5. Отдельные представители	171
Задания	173
Лабораторная работа	175
Глава 11	
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	
И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ	177
11.1. Номенклатура и изомерия	178
11.2. Физические свойства	180
11.3. Способы получения	181
11.4. Химические свойства	181
11.4.1. Кислотные свойства	182
11.4.2. Реакции нуклеофильного замещения	185

11.4.3. Декарбоксилирование	187
11.4.4. Галогенирование насыщенных алифатических кислот . . .	187
11.5. Отдельные представители	188
11.6. Функциональные производные карбоновых кислот	190
11.6.1. Сложные эфиры	192
11.6.2. Амиды	194
11.6.3. Ацилирующая способность функциональных производных кислот	196
11.7. Угольная кислота и ее производные	198
<i>Задания</i>	199
<i>Лабораторная работа</i>	202
Глава 12	
АМИНЫ. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ	205
12.1. Амины	205
12.1.1. Номенклатура и изомерия	205
12.1.2. Физические свойства	206
12.1.3. Способы получения	207
12.1.4. Химические свойства	208
12.1.5. Отдельные представители	211
12.2. Диазосоединения	212
12.2.1. Строение и получение	212
12.2.2. Химические свойства	213
12.3. Азосоединения	213
12.4. Основные положения теории цветности	215
<i>Задания</i>	217
<i>Лабораторная работа</i>	218

ЧАСТЬ IV

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ И ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 13

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ

ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. 221

13.1. Энантиомеры	222
13.2. Стереохимическая номенклатура	226
13.2.1. Способы изображения пространственного строения . . .	226
13.2.2. R,S-Номенклатура	228
13.2.3. D,L-Система обозначения конфигурации	229
13.3. Диастереомеры	231
<i>Задания</i>	235

Глава 14

ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 238

14.1. Гидрокси- и аминокислоты	238
14.1.1. Алифатические гидрокси- и аминокислоты	238

14.1.2. Фенолокислоты	243
14.1.3. Ароматические аминокислоты.	246
14.2. Оксокарбоновые кислоты	247
14.3. Аминосульфоновые кислоты	250
14.4. Аминоспирты и аминифенолы.	251
14.5. Поликонденсация.	253
<i>Задания.</i>	255
<i>Лабораторная работа.</i>	257
Глава 15	
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	260
15.1. Строение и общая характеристика	260
15.1.1. Классификация и номенклатура	260
15.1.2. Ароматичность.	262
15.1.3. Кислотные и основные свойства	264
15.2. Шестичленные гетероциклические соединения	265
15.2.1. Пиридин	266
15.2.2. Гетероциклы с двумя гетероатомами (диазины)	270
15.3. Пятичленные гетероциклические соединения	273
15.3.1. Гетероциклы с одним гетероатомом.	273
15.3.2. Гетероциклы с двумя гетероатомами.	278
15.4. Пурины	280
15.5. Алкалоиды	284
15.5.1. Группы алкалоидов	284
15.5.2. Основные свойства	287
<i>Задания.</i>	288
<i>Лабораторная работа.</i>	290
Глава 16	
УГЛЕВОДЫ.	292
16.1. Моносахариды	292
16.1.1. Классификация.	292
16.1.2. Стереоизомерия и номенклатура.	293
16.1.3. Циклические формы	295
16.1.4. Таутомерия	298
16.1.5. Физические свойства.	299
16.1.6. Химические свойства	300
16.2. Олигосахариды.	304
16.2.1. Строение и классификация	305
16.2.2. Химические свойства	307
16.3. Полисахариды.	308
<i>Задания.</i>	310
<i>Лабораторная работа.</i>	311

Глава 17 **α -АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ 313**17.1. Природные α -аминокислоты. 313

17.1.1. Классификация и номенклатура 313

17.1.2.стереоизомерия 315

17.1.3. Физические свойства 316

17.1.4. Химические свойства 316

17.2. Пептиды и белки 319

17.2.1. Первичная структура 319

17.2.2. Вторичная структура 322

Задания 326*Лабораторная работа* 327**Глава 18****ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНЫ 329**

18.1. Общая характеристика строения 329

18.2. Номенклатура 331

18.3. Физические свойства 332

18.4. Химические свойства 334

18.5. Поверхностно-активные вещества и моющие средства 336

Задания 338**Глава 19****ИЗОПРЕНОИДЫ 340**

19.1. Терпеноиды 340

19.1.1. Моноциклические терпеноиды 342

19.1.2. Бициклические терпеноиды 343

19.2. Стероиды 344

19.2.1. Стереоизомерия и номенклатура 345

19.2.2. Отдельные представители 347

Задания 348**ГЛОССАРИЙ 349****ОТВЕТЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ ЗАДАНИЙ 360****ПРИЛОЖЕНИЕ 365**

Реактивы и краткие указания по их приготовлению 365

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 367

Часть I

Основы строения органических соединений

Глава 1

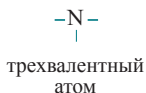
ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Физические и химические свойства органических соединений обусловлены природой атомов, входящих в состав молекулы, типом связей между атомами и их взаимным влиянием. Понимание электронного строения химических связей лежит в основе объяснения многочисленных превращений органических соединений.

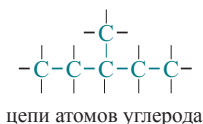
1.1. Теория строения органических соединений

К середине XIX в. был накоплен большой фактический материал, на базе которого стали формироваться теории, пытавшиеся дать обобщенное описание строения органических соединений. Существенный вклад в развитие теоретических представлений был внесен немецким химиком Ф.А. Кекуле и шотландским химиком А.С. Купером. Ими были сформулированы основные положения.

1. Атомы в органических соединениях образуют определенное число связей с другими атомами, т.е. проявляют определенную валентность. Так, атом углерода образует четыре связи и является четырехвалентным; атом азота чаще образует три связи и является трехвалентным; атомы кислорода и серы — по две связи (они двухвалентны); атомы водорода и галогенов — одновалентны.



2. Атомы углерода способны связываться друг с другом, образуя протяженные цепи.



Решающий вклад в создание теории строения органических соединений (1861), которая и по сей день служит научной основой органической химии, принадлежит великому русскому химику А.М. Бутлерову.

Основные положения теории строения органических соединений:

- атомы в молекулах связаны друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью;
- атомы в молекулах соединяются в определенной последовательности, что обуславливает *химическое строение* молекулы;
- свойства соединений зависят не только от числа и природы входящих в них атомов, но и от химического строения молекул;
- в молекулах существует взаимное влияние атомов, как связанных, так и непосредственно друг с другом не связанных;
- химическое строение вещества можно определить в результате изучения его химических превращений, и, наоборот, по строению вещества можно охарактеризовать его свойства.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь единственную химическую формулу, отражающую его строение. Строение органических соединений изображается в виде *структурных формул* (подробнее см. 1.5.1).

Структурная формула — это изображение последовательности связывания атомов в молекуле.

Теория Бутлерова дает объяснение явлению *изомерии* — возможности существования нескольких соединений с одинаковой молекулярной формулой, но с различной структурой, а следовательно, обладающих различными свойствами. Такие соединения называют *структурными изомерами*, а явление в целом — *структурной изомерией*.

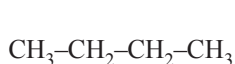
Структурная изомерия — это существование соединений с одинаковым составом, но различающихся строением.

Наиболее частым случаем изомерии является изомерия *углеродного скелета* молекулы. Например, существуют два изомерных углеводорода

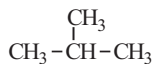
C_4H_{10} — бутан и изобутан. Для углеводородов C_6H_{14} возможно 5 изомеров, а для декана $C_{10}H_{22}$ — 75.

Изомеры могут содержать одинаковый набор связей, но различаться положением какого-либо атома или группы атомов в молекуле-основе. Два спирта — пропанол-1 и пропанол-2 — пример таких соединений, называемых *позиционными* изомерами (изомерами положения).

ИЗОМЕРЫ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

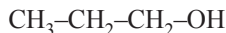


бутан, т. кип. $-0,5\text{ }^{\circ}C$

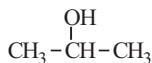


изобутан, т. кип. $-12\text{ }^{\circ}C$

ПОЗИЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ

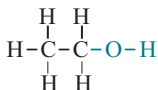


пропанол-1, т. кип. $82\text{ }^{\circ}C$

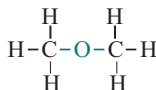


пропанол-2, т. кип. $97\text{ }^{\circ}C$

Пример изомеров с молекулярной формулой C_2H_6O — этанол и диметиловый эфир. Из структурных формул этих изомеров видно различие в их строении: молекула этанола содержит связи C—C, C—H, O—H и C—O, тогда как в молекуле диметилового эфира связи C—C и O—H отсутствуют. Следствием различного строения этих двух соединений является существенная разница температур кипения и совершенно различные химические свойства.



этанол, т. кип. $78\text{ }^{\circ}C$



диметиловый эфир, т. кип. $-25\text{ }^{\circ}C$

Теория строения объясняет также, почему изомеры обладают различными химическими свойствами. Причина заключается в проявлении взаимного влияния атомов в молекуле. Учение о взаимном влиянии атомов было развито учеником А.М. Бутлерова — В.В. Марковниковым. В современной органической химии взаимное влияние атомов в молекуле служит одним из главных факторов для оценки реакционной способности органических соединений.

Открытие электрона (1897) и успехи в изучении строения атома привели к широкому внедрению атомной теории в органическую химию. Достижения в области квантовой механики также активно проникли в органическую химию.

1.2. Строение атомов

Атом состоит из положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронами. Ядро включает протоны, несущие общий положительный заряд, и нейтральные частицы — нейтроны (за исключением легкого изотопа водорода). Протоны и нейтроны равны по массе, тогда как масса электрона примерно в 1840 раз меньше массы протона.

Строение атомов описывается следующими общими положениями:

- число протонов определяет общий заряд ядра и характеризует атом как определенный элемент;
- положительный заряд ядра в нейтральном атоме компенсируется суммарным отрицательным зарядом всех электронов;
- порядковый номер элемента в периодической системе соответствует числу протонов (или электронов), а относительная атомная масса равна сумме протонов и нейтронов.

Число и распределение электронов в атоме обуславливают строение молекул и специфичность их химических свойств.

1.2.1. Атомные орбитали

Электроны составляют очень небольшую часть массы атома, но занимают значительную часть объема атома, называемую *орбиталями*.

Атомная орбиталь (АО) — это та часть пространства вокруг ядра, в которой нахождение электрона наиболее вероятно.

Согласно *принципу Паули*, на каждой орбитали может находиться не более двух электронов, которые должны иметь противоположные спины.

Спин — от англ. *spin* (быстрое вращение; вращаться). Полагают, что электрон вращается вокруг своей оси, и направление вращения схематично показывают стрелками ($\uparrow$ или $\downarrow$). Спаренные электроны обозначают разнонаправленными стрелками ($\uparrow\downarrow$).

Электроны располагаются на определенных энергетических уровнях (оболочках), обозначаемых цифрами 1, 2, 3 и т.д. Общее число орбиталей на той или иной оболочке равно n^2 , где n — номер оболочки. Чем дальше оболочка от ядра, тем выше энергия находящихся на ней электронов (табл. 1.1).

Различают четыре типа орбиталей, обозначаемых буквами s , p , d и f . Этими же буквами обозначаются и находящиеся на них электроны. В пределах одного энергетического уровня электроны на этих орбиталях несколько различаются по энергии, т.е. находятся на разных энергетических подуровнях, причем энергия p -электронов несколько больше, чем s -электронов.