

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия – химия соединений углерода изучает вещества, связанные с процессами жизнедеятельности животных и растительных организмов.

Фундаментом органической химии являлась теория строения химических соединений А.М. Бутлерова и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А.М. Бутлеров дал объяснение явлению изомерии, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них.

1. Теория строения химических соединений А.М. Бутлерова

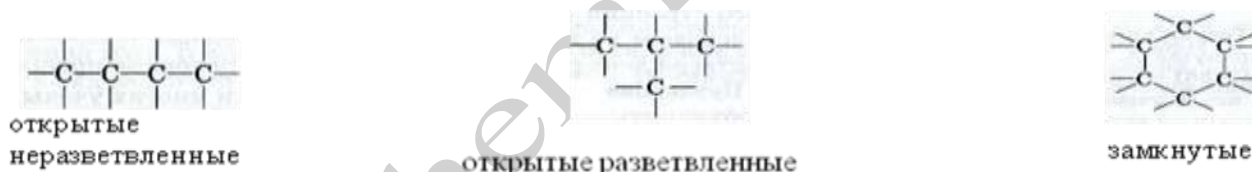
Теория химического строения органических соединений, выдвинутая А. М. Бутлеровым во второй половине прошлого века (1861г.), была подтверждена работами многих ученых. На ее основе объясняют многие явления, до той поры не имевшие толкования: изомерию, гомологию, проявление атомами углерода четырехвалентности в органических веществах.

Основные положения теории строения химических соединений:

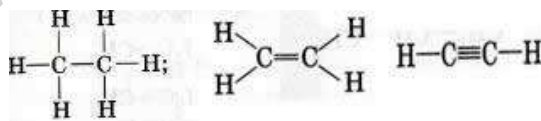
Первое положение

Атомы в молекулах соединяются в определенном порядке в соответствии с их валентностью. (Углерод четырехвалентен).

а) атомы четырехвалентного углерода могут соединяться друг с другом, образуя различные цепи:



б) порядок соединения атомов углерода в молекулах может быть различным и зависит от вида ковалентной химической связи между атомами углерода — одинарной или кратной (двойной и тройной):



Второе положение

Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения их молекул.

Это положение объясняет явление изомерии.

Вещества, имеющие одинаковый состав, но разное химическое или пространственное строение, а следовательно, и разные свойства, называют изомерами.

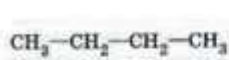
Виды изомерии:

- Структурная (изомерия углеродного скелета; изомерия положения; изомерия гомологических рядов)
- Пространственная (цис -, трансизомерия)

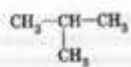
Структурная изомерия

- Структурная изомерия, при которой вещества различаются порядком связи атомов в молекулах:

1) изомерия углеродного скелета



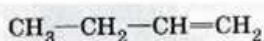
Н-Бутан



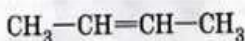
изобутан (2-метилпропан)

2) изомерия положения

а) кратных связей:

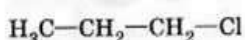


бутен-1

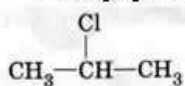


бутен-2

б) заместителей

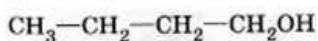


1-хлорпропан

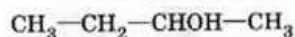


2-хлорпропан

в) изомерия положения функциональных групп

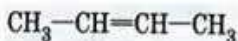


бутанол-1

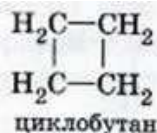


бутанол-2

3) изомерия гомологических рядов (межклассовая)



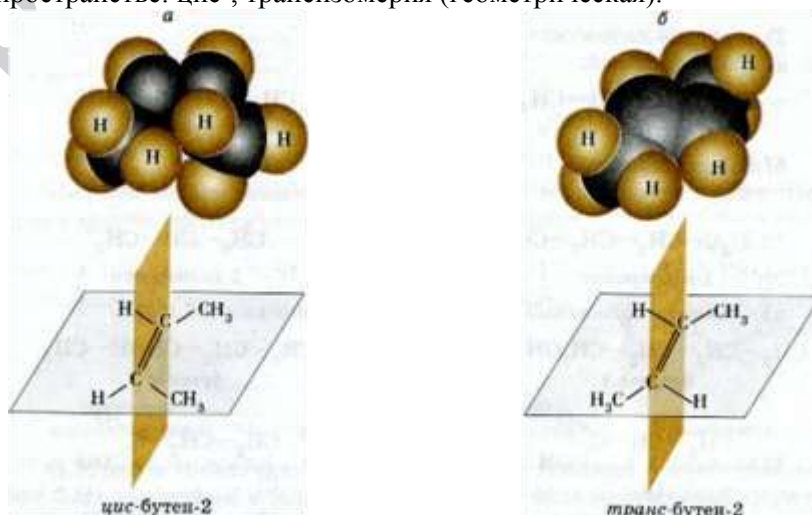
бутен-2



циклобутан

Пространственная изомерия

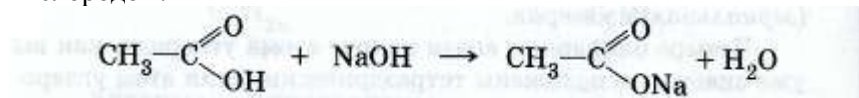
Пространственная изомерия, при которой молекулы веществ отличаются не порядком связи атомов, а положением их в пространстве: цис-, трансизомерия (геометрическая).



Третье положение

Свойства веществ зависят от взаимного влияния атомов в молекулах.

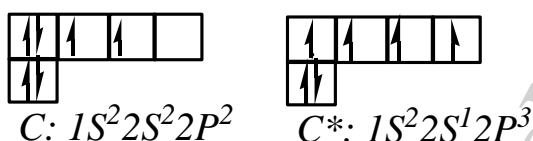
Например, в уксусной кислоте в реакцию со щелочью вступает только один из четырех атомов водорода. На основании этого можно предположить, что только один атом водорода связан с кислородом:



2. Особенности углерода в органических соединениях и его электронное строение

Углерод в органических соединениях обладает рядом особенностей: всегда четырехвалентен, способен образовывать цепи, циклы, кратные (двойные, тройные) связи.

Строение атома углерода в основном (C) и возбужденном (C*) состоянии:

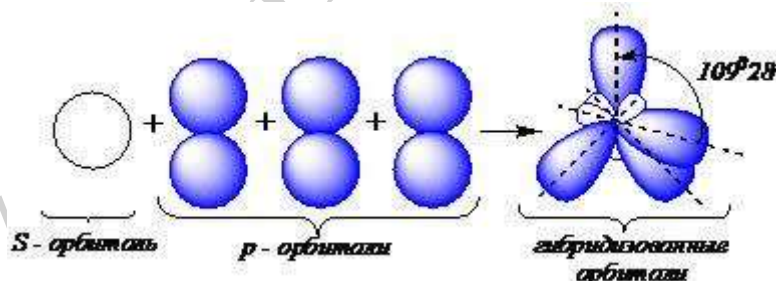


В возбужденном состоянии на внешней электронной оболочке образуются четыре неспаренных электрона (один s- и три p-), которые могут образовывать четыре связи с другими атомами, причем известно, что все связи равноценны. Такое противоречие объясняется гибридизацией (смешением) атомных орбиталей.

Атомы углерода связаны между собой, а также с другими атомами ковалентной связью, осуществляемой путем обобщения пары электронов.

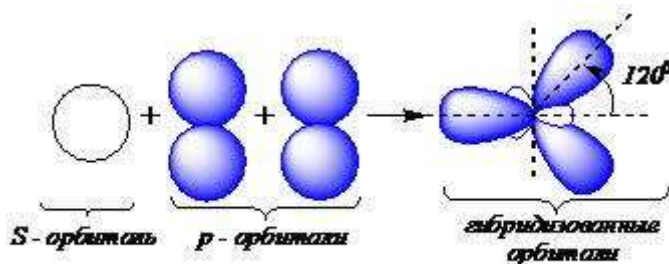
Для атома углерода возможны три валентных состояния с различным типом гибридизации: Sp^3 -, Sp^2 -, Sp -гибридизации, соответственно 1-е, 2-е, и 3-е валентное состояние.

Sp^3 -гибридизация – смешение одной s- и трёх p-орбиталей, в результате которого образуются четыре одинаковые гибридные орбитали, расположенные под углом $109^\circ 28'$ друг относительно друга.



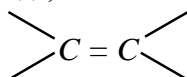
Sp^3 -гибридизация характерна для предельных углеводородов.

Sp^2 -гибридизация – смешение одной s- и двух p-орбиталей, в результате которого образуются три гибридизованные орбитали с осями, расположенными в одной плоскости и направленными к вершинам треугольника под углом 120° . Негибридизованная p-орбиталь перпендикулярна к плоскости

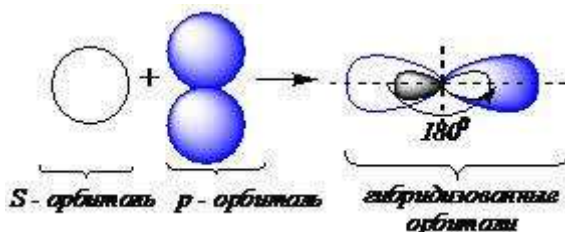


гибридизованных.

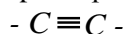
Sp^2 -гибридизация характерна для углерода, связанного двойной связью (алкены):



sp -гибридизация - смешение одной s - и одной p -орбитали, в результате которого образуются две гибридные орбитали, расположенные линейно и направленные в разные стороны от ядер атомов углерода. Две оставшиеся негибридизованные p -орбитали расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях.



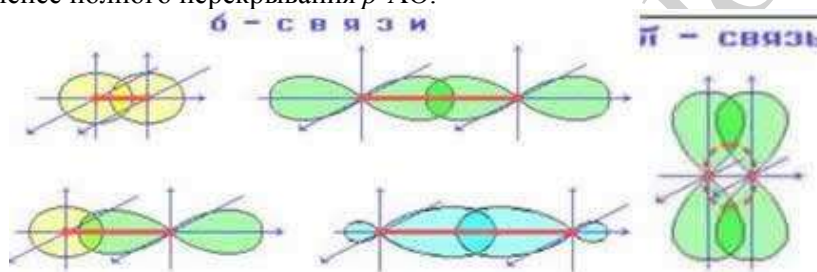
sp -гибридизация характерна для углерода, связанного тройной связью (алкины):



В органических соединениях встречаются в основном σ (сигма) и π (пи)-связи.

σ -связи - это связи, осуществляемые путем перекрывания s -орбиталей или гибридных орбиталей по линии, соединяющей центры атомов.

π -связи - это связи, осуществляемые путем бокового перекрывания p -орбиталей. π -Связь слабее σ -связи из-за менее полного перекрывания p -АО.



3. Классификация органических соединений

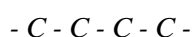
Классификация по строению углеродной цепи

В зависимости от строения углеродного скелета все органические соединения разделяют на *ациклические* и *циклические*.



Ациклические соединения - соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов.

Например:



Такие соединения называются также *алифатическими* или *соединениями жирного ряда*.

Ациклические соединения бывают *неразветвленные* или *разветвленные*. Например:



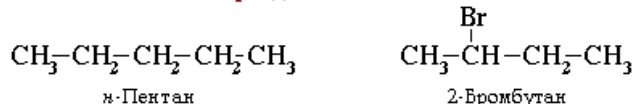
неразветвленное

Среди ациклических соединений различают предельные (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи C-C и непредельные (ненасыщенные), включающие кратные связи C=C и C≡C.

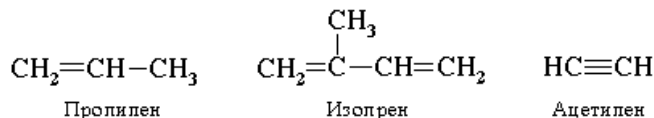
Предельные (насыщенные) соединения - это соединения, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) σ-связью.

Непредельные (ненасыщенные) соединения содержат в цепи кратные (двойные, тройные) связи между атомами углерода.

п р е д е л ь н ы е



н е п р е д е л ь н ы е



Циклические соединения - соединения с замкнутой цепью. Например:



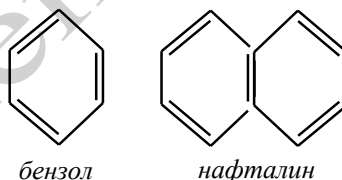
В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения. Например:



карбоциклическое гетероциклическое

Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода и делятся на две группы: алифатические циклические (сокращенно алициклические) и ароматические соединения.

Ароматические соединения - это соединения, содержащие в своем составе одно или несколько бензольных колец. Например:

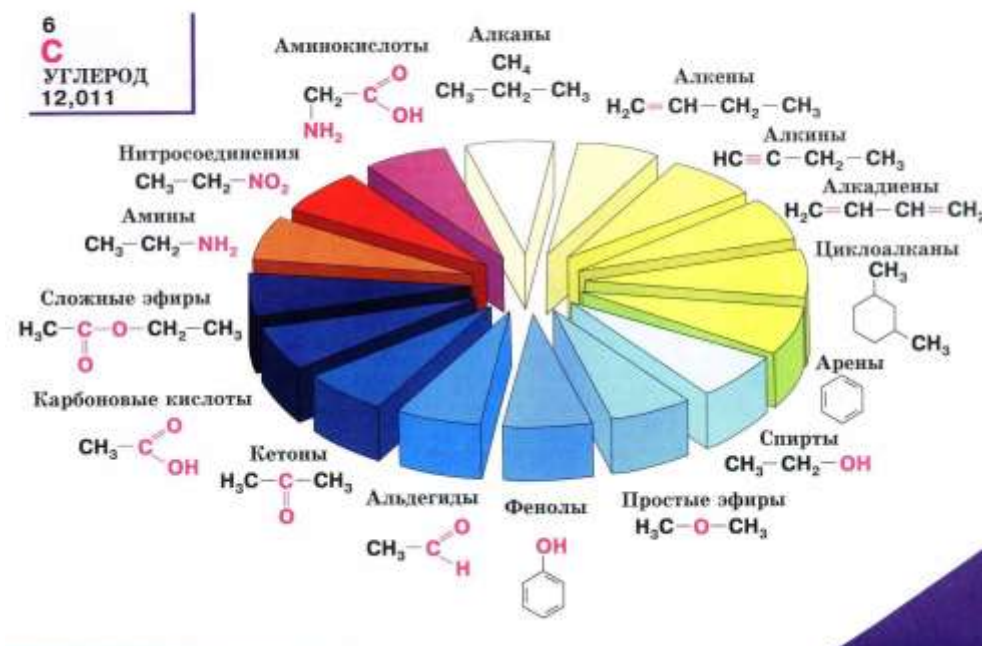


В зависимости от характера связи между углеродными атомами, все органические соединения делятся на две группы: предельные и непредельные.

Классификация по функциональным группам

Органические соединения подразделяются на различные классы, что определяется функциональной группой, связанной с радикалом

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Функциональные группы - это атомы или группа атомов не углеводородного характера (не входящие в скелет), определяющие физические и химические свойства органических соединений.

Соединения, содержащие одинаковые функциональные группы, но различное число углеродных атомов в скелете, называются *гомологами*. Совокупность всех гомологов образует *гомологический ряд*.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ					
формула и название алкана		число изомеров	агрегатное состояние	т. пл., °С	т. кип., °С
CH_4	МЕТАН	—	газы	-182	-164
C_2H_6	ЭТАН	—		-183	-89
C_3H_8	ПРОПАН	—		-190	-42
C_4H_{10}	БУТАН	2		-138	-1
C_5H_{12}	ПЕНТАН	3	жидкости	-130	36
C_6H_{14}	ГЕКСАН	5		95	69
C_7H_{16}	ГЕПТАН	9		-91	98
C_8H_{18}	ОКТАН	18		-57	126
C_9H_{20}	НОНАН	35		-51	151
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	ДЕКАН	75		-30	174
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	УНДЕКАН	159		-26	196
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	ДОДЕКАН	355		-10	216
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	ТРИДЕКАН	802		-6	235
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	ТЕТРАДЕКАН	1 858		6	254
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	ПЕНТАДЕКАН	4 347	твердые вещества	10	271
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	ЭЙКОЗАН	366 319		37	343
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	ТРИАКОНТАН	4 111 846 763		66	450
$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	ТЕТРАКОНТАН	$\sim 10^{13}$		80	—
$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	ПЕНТАКОНТАН	$\sim 10^{18}$		93	—
$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	ГЕКТАН	$\sim 10^{28}$		115	—

Для углеводородов и их производных гомологической разностью является метиленовая группа $-\text{CH}_2-$. Например, гомологами (членами гомологического ряда) предельных углеводородов (алканов) являются метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и т.д., отличающиеся друг от друга на одну CH_2 -группу.

Задача №1

Охарактеризуйте соединение:

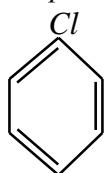


Решение:

Это соединение ациклическое (или жирного ряда), неразветвленное, непредельное (ненасыщенное), относится к классу углеводородов.

Задача №2

Охарактеризуйте соединение:

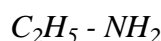


Решение:

Это галогенопроизводное, циклическое, ароматическое, непредельное (ненасыщенное).

Задача №3

Охарактеризуйте соединение:



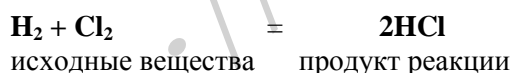
Решение:

Это амин жирного ряда (ациклический), предельный (насыщенный), неразветвленный.

4. Типы и механизмы химических реакций

Процесс превращения веществ, сопровождающийся изменением их состава и (или) строения, называется *химической реакцией*.

Суть этого процесса заключается в разрыве химических связей в исходных веществах и образовании новых связей в продуктах реакции. Реакция считается законченной, если вещественный состав реакционной смеси больше не изменяется.



В зависимости от структурных соотношений между исходным веществом и конечным продуктом органические реакции делятся на три основных типа:

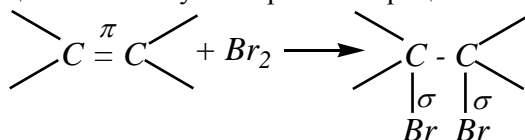
1. замещение,
2. присоединение,
3. отщепление.

В реакциях *замещения* одинарные связи образуются и разрываются у углеродного атома и новая группа замещает уходящую:



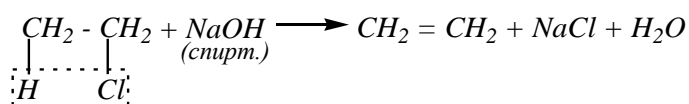
Реакции замещения характерны для предельных соединений.

В реакциях *присоединения*, по крайней мере, два заместителя присоединяются к ненасыщенной молекуле и при этом процессе π -связь превращается в две σ -связи:



Реакции присоединения характерны для непредельных соединений.

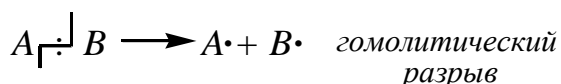
Реакции *отщепления* - это по существу реакции, обратные присоединению, поскольку две σ -связи превращаются в π -связь:



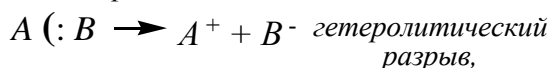
Реакции отщепления характерны для предельных соединений, содержащих функциональные группы. Например, для галогенпроизводных, спиртов.

Механизм реакции зависит от типа разрыва ковалентной связи, который может быть гомолитическим и гетеролитическим.

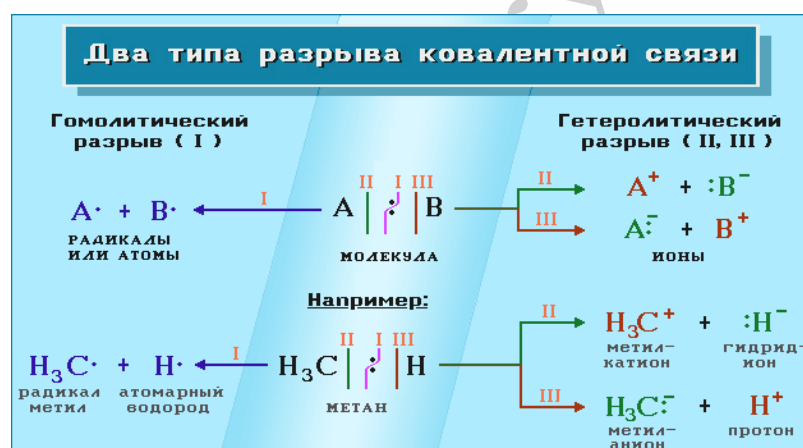
Разрыв связи, при котором каждый атом получает по одному электрону из общей пары, называется *гомолитическим*:



Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то такой разрыв называется *гетеролитическим*:

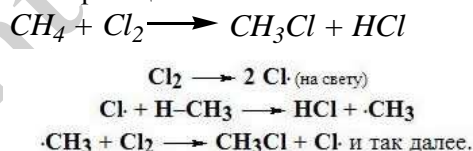


В соответствии с этим механизм реакции может быть радикальным или ионным (электрофильным и нуклеофильным).



Механизм реакции зависит от типа разрыва ковалентной связи. Для неполярной (нп) связи характерен гомолитический, т.е. симметричный разрыв, при котором каждый из атомов получает по одному электрону, превращаясь в активную частицу – радикал (R \cdot). Такой механизм называется радикальным.

Пример - реакция радикального замещения при хлорировании метана:
Общая схема реакции:



Эти реакции протекают в твердой, жидкой и газообразной фазе, при температуре выше 300 $^{\circ}$ C, или при облучении ультрафиолетовым светом, или при добавлении в реакционную массу небольшого количества радикалов.

Для полярной (п) связи характерен гетеролитический, т.е. несимметричный разрыв ковалентной связи, при котором электронная пара переходит к электроотрицательному атому, заряжая его отрицательно, а второй атом, отдав электроны, заряжается положительно. Отрицательно заряженный атом (или группа атомов) называется нуклеофилом. Положительно заряженный атом (или группа атомов) называется электрофилом. Соответственно механизм реакции называется нуклеофильный или электрофильный, если к атому углерода подходит указанная частица.

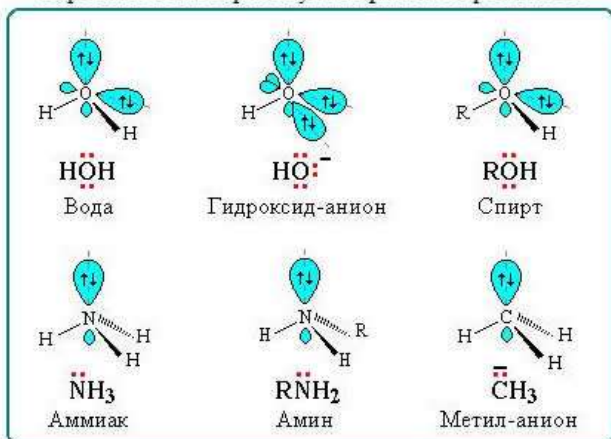
Э - электрофильные частицы - это положительно заряженные ионы (H^+), молекулы ($AlCl_3$, $FeCl_3$), в которых один из атомов (Al , Fe) имеет неполный октет электронов, металлоорганические соединения ($R - Me$).

Н - нуклеофильные частицы – это отрицательно заряженные частицы, молекулы (H_2O , NH_3), в которых один из атомов имеет неподеленные электронные пары (N, O) и металлоорганические соединения.

Примеры нуклеофильных частиц:

ОН⁻, Cl⁻, Br⁻, CN⁻, H₂O, CH₃OH, NH₃.

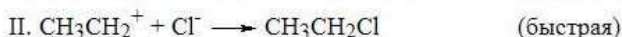
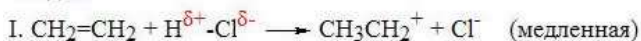
Строение некоторых нуклеофильных реагентов



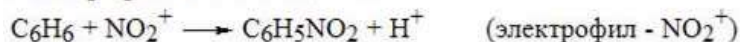
Электрофильное присоединение:



Стадии:

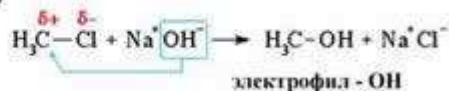


Электрофильное замещение:

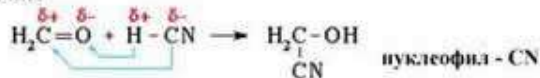


Катион NO_2^+ образуется в смеси конц. кислот HNO_3 и H_2SO_4 .

Нуклеофильное замещение:



Нуклеофильное присоединение:



Такие реакции протекают в растворе или на поверхности твердого катализатора. В качестве катализатора используются соединения кислотного (H^+) и основного (OH^-) характера.

Задача № 4

Какой тип и механизм реакции характерен для соединения, имеющего формулу $CH_3 - CH_3$?

Решение:

Так как данное соединение содержит только σ -связи, т.е. является предельным, для него характерны реакции замещения или отщепления.

Реакция замещения идет по радикальному механизму т.к. соединение неполярное (неполярная ковалентная связь).

Задача № 5

Какой тип и механизм реакции характерен для этилена $CH_2=CH_2$?

Решение:

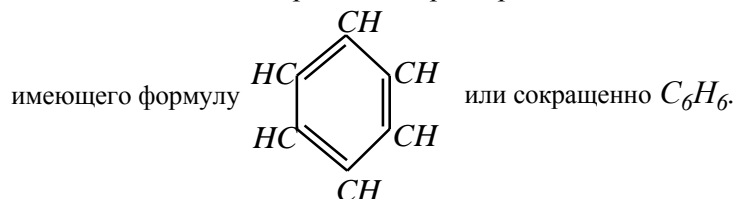
Этилен содержит π -связь и является непредельным, поэтому для него характерны реакции

присоединения по месту разрыва π -связи с образованием двух σ -связей. Механизм реакции - радикальный, в связи с тем, что связь неполярная, но он осуществляется в жестких условиях, т.е. при высокой температуре.

При обычных условиях механизм реакции электрофильный, т.к. к подвижным р-электронам, образующим π -связь, подходит электрофильная (положительная) частица.

Задача № 6

Какой тип и механизм реакции характерен для бензола,

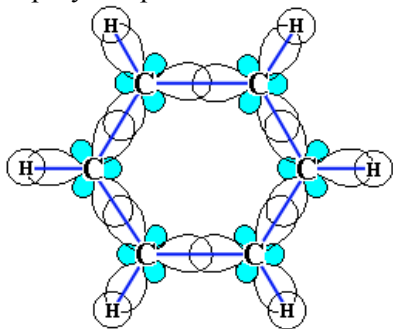


Решение:

Бензол, как и все ароматические соединения, является непредельным соединением, поэтому может вступать в реакции присоединения, но в жестких условиях (высокая температура, облучение ультрафиолетовым светом).

Наиболее характерны для бензола реакции замещения, что объясняется особенностью его строения.

В молекуле бензола все шесть атомов углерода находятся в состоянии Sp_2 -гибридизации, т.е. образуют три σ -связи за счет гибридных орбиталей.

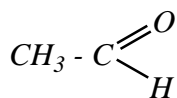


Все σ -связи находятся в одной плоскости. Кроме того, все шесть атомов углерода имеют шесть негибризованных р-электронов, которые, перекрываясь друг с другом, образуют единое π -электронное облако над и под плоскостью σ -связей. При обычных условиях это облако разорвать трудно, поэтому реакции присоединения не идут, а протекают реакции замещения атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

Механизм реакции, как и у этилена, электрофильный, т.к. к π -электронному облаку подходит электрофильная (положительная) частица.

Задача № 7

Какой тип и механизм реакции характерен для соединения, имеющего формулу:



Решение:

Данное соединение содержит кратную связь в функциональной карбонильной группе, поэтому склонно к реакции присоединения.

Указанная кратная связь полярна, и электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому кислорода $\delta^+ \text{C} = \overset{\delta^-}{\text{O}}$, при этом на атоме углерода образуется частичный положительный заряд, и к нему будет подходить в реакциях нуклеофильная частица.

Поэтому для соединений, содержащих карбонильную группу, характерны реакции нуклеофильного присоединения.