

## **Тема 2.1. Основные понятия органической химии и теория строения органических соединений.**

Органическая химия – это область химии, изучающая соединения углерода. Углерод выделяется среди всех элементов тем, что его атомы могут связываться друг с другом в длинные цепи или циклы. Именно это свойство позволяет углероду образовывать миллионы соединений, изучением которых занимается органическая химия.

### **Теория химического строения А. М. Бутлерова.**

Современная теория строения молекул объясняет и огромное число органических соединений, и зависимость свойств этих соединений от их химического строения. Она же полностью подтверждает основные принципы теории химического строения, разработанные выдающимся русским ученым А. М. Бутлеровым.

Основные положения этой теории (иногда ее называют структурной):

- 1) атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности;
- 2) свойства вещества определяются не только качественным составом, но и строением, и взаимным влиянием атомов.
- 3) по свойствам вещества можно определить его строение, а по строению – свойства.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, отражающую ее строение. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление изомерии, - существование веществ с одинаковым молекулярным составом, но обладающих различными свойствами.

### **Изомеры – вещества, одинаковые по составу, но разные по строению**

Структурные формулы. Существование изомеров потребовало использования не только простых молекулярных формул, но и структурных формул, отражающих порядок связи атомов в молекуле каждого изомера. В структурных формулах ковалентная связь обозначается черточкой. Каждая черточка означает общую электронную пару, связывающую атомы в молекуле.

Структурная формула — условное изображение строения вещества с учетом химических связей.

### **Классификация органических соединений.**

Для классификации органических соединений по типам и построения их названий в молекуле органического соединения принято выделять углеродный скелет и функциональные группы.

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода.

Типы углеродных скелетов. Углеродные скелеты разделяют на ациклические (не содержащие циклов), циклические и гетероциклические.

В гетероциклическом скелете в углеродный цикл включается один или несколько атомов, отличных от углерода. В самих углеродных скелетах нужно классифицировать отдельные атомы углерода по числу химически связанных с ними атомов углерода. Если данный атом углерода связан с одним атомом углерода, то его называют первичным, с двумя — вторичным, тремя — третичным и четырьмя — четвертичным.

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, то соединения, содержащие только одинарные связи C - C, называют насыщенными, соединения с кратными связями называют ненасыщенными.

**Углеводороды** — соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода.

Углеводороды признаны в органической химии родоначальными. Разнообразные соединения рассматриваются как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп.

Функциональные группы. В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов (не входящие в скелет). Эти атомы или их группировки, во многом определяющие химические и физические свойства органических соединений, называют функциональными группами.

Функциональная группа оказывается окончательным признаком, по которому соединения относятся к тому или иному классу.

### Важнейшие функциональные группы

Функциональные группы		Класс соединения
обозначение	название	
— F, — Cl, — Br, — I	галоген	галогенопроизводные углеводородов
— OH	гидроксил	спирты, фенолы
	карбонил	альдегиды, кетоны
	карбоксил	карбоновые кислоты
— NH <sub>2</sub>	аминогруппа	амины
— NO <sub>2</sub>	нитрогруппа	нитросоединения

Гомологический ряд. Для описания органических соединений полезным является понятие гомологического ряда. Гомологический ряд образуют соединения, отличающиеся друг от друга на группу —CH<sub>2</sub>— и обладающие сходными химическими свойствами. Группы CH<sub>2</sub> называются гомологической разностью.

Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов). Простейший его представитель — метан CH<sub>4</sub>. Гомологами метана являются: этан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, пропан C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, бутан C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, пентан C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, гексан C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, гептан C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> и т. д. Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего углеводорода гомологической разности.

Состав молекул всех членов гомологического ряда может быть выражен одной общей формулой. Для рассмотренного гомологического ряда предельных углеводородов такой формулой будет C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, где n — число атомов углерода.

Номенклатура органических соединений. В настоящее время признана систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии).

По правилам ИЮПАК название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий функций, используемых в качестве приставок или суффиксов.

Для правильного построения названия необходимо провести выбор главной цепи и нумерацию атомов углерода в ней.

Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена старшая группа. Если таких возможностей оказывается несколько, то нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

В карбоциклических соединениях нумерацию начинают от того атома углерода, при котором находится старшая характеристическая группа. Если при этом невозможно выбрать однозначную нумерацию, то цикл нумеруют так, чтобы заместители имели наименьшие номера.

В группе циклических углеводородов особо выделяются ароматические углеводороды, для которых характерно наличие в молекуле бензольного кольца. Некоторые широко известные представители ароматических углеводородов и их производных имеют тривиальные названия, использование которых разрешено правилами ИЮПАК: бензол, толуол, фенол, бензойная кислота.

Радикал  $C_6H_5$  —, образованный из бензола, называется фенил, а не бензил. Бензилом называют радикал  $C_6H_5CH_2$ —, образованный из толуола.

Составление названия органического соединения. Основу названия соединения составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь (мет-, эт-, проп-, бут-, пент-, гекс- и т. д.). Затем следует суффикс, характеризующий степень насыщенности, -ан, если в молекуле нет кратных связей, -ен при наличии двойных связей и -ин для тройных связей, (например пентан, пентен, пентин). Если кратных связей в молекуле несколько, то в суффиксе

указывается число таких связей: -диен, -триен, а после суффикса обязательно арабскими цифрами указывается положение кратной связи (например, бутен-1, бутен-2, бутадиен-1,3):

Далее в суффикс выносится название самой старшей характеристической группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок. При этом они перечисляются не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой, например: 3-метил; 2-хлор и т. п. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, то перед названием соответствующей группы словом указывается их количество (например, диметил-, трихлор- и т. д.). Все цифры в названиях молекул отделяются от слов дефисом, а друг от друга запятыми. Углеводородные радикалы имеют свои названия.

В качестве примера назовем следующее соединение:

1) Выбор цепи однозначен, следовательно, корень слова — пент; далее следует суффикс —ен, указывающий на наличие кратной связи;

2) порядок нумерации обеспечивает старшей группе (—ОН) наименьший номер;

3) полное название соединения заканчивается суффиксом, обозначающим старшую группу (в данном случае суффикс -ол указывает на наличие гидроксильной группы); положение двойной связи и гидроксильной группы указывается цифрами.

Следовательно, приведенное соединение называется пентен-4-ол-2.

Тривиальная номенклатура представляет собой совокупность несистематических исторически сложившихся названий органических соединений (пример: ацетон, уксусная кислота, формальдегид и т. д.).

Изомерия.

Выше было показано, что способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава — изомеров. Все изомеры делят на два больших класса — структурные изомеры и пространственные изомеры.

Структурными называют изомеры с разным порядком соединения атомов.

Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются лишь их взаимным расположением в пространстве.

**Структурные изомеры.** В соответствии с приведенной выше классификацией органических соединений по типам среди структурных изомеров выделяют три группы:

1) соединения, отличающиеся углеродными скелетами:

2) соединения, отличающиеся положением заместителя или кратной связи в молекуле:

3) соединения, содержащие различные функциональные группы и относящиеся к различным классам органических соединений:

Пространственные изомеры (стереоизомеры). Стереоизомеры можно разделить на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом, что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (цис-) или по разные стороны (транс-) от этой плоскости. Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами.

Взаимное влияние атомов в молекуле.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью так называемых электронных эффектов.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой “дельта” ( $\delta$ ). Атом, “оттягивающий” электронную плотность  $\delta$ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд  $\delta^-$ . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом

называют электроноакцептором. Его партнер по  $\delta$ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т. е. частичный положительный заряд  $\delta +$ , и будет называться электронодонором.

Смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей называется индуктивным эффектом и обозначается I.

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех  $\sigma$ -связей обозначается прямыми стрелками.

В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным (-I) или положительным (+I). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность  $\sigma$ -связи от атома углерода, проявляют отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект).

Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект(+I-эффект).

+I-эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т. е. алкильные радикалы (метил, этил и т. д.).

Большинство функциональных групп проявляют -I-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Так, в молекуле пропена метильная группа проявляет +I-эффект, поскольку атом углерода в ней находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии, а  $sp^2$ -гибридизованный атом (при двойной связи) выступает в роли электроноакцептора, так как имеет более высокую электроотрицательность:

При передаче индуктивного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная  $\pi$ -связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по  $\pi$ -связям, называют мезомерным эффектом (M). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают

изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет реакционную способность молекулы.

### **Классификация органических реакций**

– Классификация по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах. Из их числа можно выделить две большие группы реакций — радикальные и ионные.

Радикальные реакции — это процессы, идущие с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:

Нейтральный атом или частица с неспаренным электроном называется свободным радикалом.

Ионные реакции — это процессы, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц:

В результате гетеролитического разрыва связи получают заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (нуклеофил) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

Электрофильная частица (электрофил) — это частица, имеющая незаполненный внешний электронный уровень. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

–Классификация по составу и строению исходных веществ и продуктов реакции. В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующего в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

присоединение



замещение

отщепление (элиминирование)

полимеризация

В соответствии с вышеизложенным хлорирование метана под действием света классифицируют как радикальное замещение, присоединение галогенов к алкенам — как электрофильное присоединение, а гидролиз алкилгалогенидов — как нуклеофильное замещение.