# http://www.clker.com/cliparts/0/E/g/0/a/i/openbook-hi.png РАЗДЕЛ II. Органическая химия

В неорганической химии изучаются вещества самого разнообразного состава, представленного всеми элементами периодической системы. Таких соединений очень много, около 500 тыс.. В отличие от неорганических органические вещества помимо других элементов всегда содержат в своём составе атомы углерода. Поэтому можно сказать, что **предметом изучения органической химии являются соединения углерода**.

Наряду с углеродом в состав органических веществ входят водород, кислород, азот, в меньшем количестве присутствуют сера, фосфор, галогены и другие элементы. Несмотря на ограниченный элементный состав число известных органических соединений приближается к 27 млн.. Причина такого разнообразия кроется в особенностях строения молекул органических веществ.

Встретиться с органическими веществами можно на каждом шагу. Они содержатся во всех растительных и животных организмах, входят в состав пищи, служат материалом для изготовления бумаги и одежды, предметов быта и компьютерной техники, образуют различные виды топлива, используются при производстве лекарств, моющих средств и т.д.

Ещё одной особенностью органических веществ является их способность к окислению при нагревании. Практически все они горят с образованием углекислого газа и воды. Именно по выделению оксида углерода (IV) или обугливанию при горении устанавливают принадлежность вещества к органическим соединениям.

Несмотря на то, что с органическими веществами человек был знаком с давних времен, наука о соединениях углерода возникла только в середине XIX века. До этого времени все вещества делили на минеральные, растительные и животные по их происхождению. С развитием методов химического анализа было установлено, что вещества растительного и животного происхождения содержат углерод. Шведский ученый Якоб Берцелиус (1807 г.) предложил называть вещества, полученные из организмов, органическими, а науку их изучающую – **органической химией**.

Берцелиус и его последователи считали невозможным получение органических веществ лабораторным путём без участия особой «жизненной силы». Это учение, названное «*витализмом*» (от лат. *vita* - жизнь), основывалось на представлении о единственном источнике воспроизводства органических веществ – живом организме. Впоследствии оно было опровергнуто проведёнными экспериментами. В 1828 г. немецкий учёный Фридрих Вёлер синтезировал из неорганических веществ органическое вещество – мочевину, в 1845 г. немецкий химик Адольф Кольбе искусственным путём получил уксусную кислоту, в 1854 г. французский химик Марселлен Бертло синтезирует жиры, а в 1851 г. русский учёный Александр Михайлович Бутлеров впервые синтезом получает сахаристое вещество.

 В настоящее время термин «органические вещества» распространяется не только на соединения природного происхождения, но и применяется к синтетическим веществам, содержащим углерод.

Таким образом, в связи с особенным составом и строением органических веществ органическую химию называют **химией соединений углерода**.

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## § 1.1 Теория химического строения А. М. Бутлерова

При изучении свойств элементов и их соединений в неорганической химии руководствуются Периодическим законом и периодической системой Д. И. Менделеева. В органической химии опираются на **теорию химического строения**, возникшую в 60-х годах XIX века.

После формулировки Эдуардом Франклендом понятия валентности в 1852 г. стало ясно, что атомы могут соединяться в молекулы только в отношениях, определяемых их свойствами. Немецкими химиками Фридрихом Кекуле и Адольфом Кольбе было установлено, что азот и фосфор трёхвалентны, а углерод четырёхвалентен. Кроме того, они высказали предположение о том, что атомы углерода могут соединяться друг с другом в цепи. Открытие валентности непосредственно подводило к мысли, что молекулы имеют определённое строение.

Основы новой теории химического строения были сформулированы в 1861 г. выдающимся русским химиком Александром Михайловичем Бутлеровым. Основную идею своей теории он выразил словами: *«Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением»*. В более привычной для нас терминологии сущность теории можно выразить в следующих положениях.

#### Положения теории химического строения веществ

* **Химическое строение** – это последовательность соединения атомов в молекуле, порядок их взаимосвязи и взаимного влияния друг на друга.
* **Химические свойства вещества зависят от его состава и строения**, вследствие этого, изучая химические свойства вещества, можно установить его строение и, наоборот, зная строение вещества, можно определить его химические свойства.
* **Атомы в молекуле**, связанные как непосредственно, так и через другие атомы, **оказывают взаимное влияние друг на друга, что изменяет их химический характер и влияет на реакционную способность вещества**.

Химическое строение молекулы вещества выражается определённой формулой, присущей данному веществу и отражающей как его строение, так и его свойства. Существуют разные способы написания молекулярных формул органических соединений:

|  |  |
| --- | --- |
| * общая, или брутто формула,
 | С2Н6, |
| * полная структурная формула,
 |  |
| * сокращённая структурная формула,
 | СН3 – СН3 , |
| * краткая структурная формула, в которой символы атомов С и Н не записываются, но обозначаются углы связей и функциональные группы.
 | сокращённая формула:Н2С = СН – СН2 – СН3краткая: |

Наиболее часто в качестве формул, отражающих химическое строение молекул, используют сокращённые структурные формулы. Не трудно заметить, что структурные формулы не способны отобразить пространственное расположение атомов в молекуле.

Изучая строение молекул углеводородов – веществ, состоящих только из углерода и водорода, А.М.Бутлеров пришёл к выводу, что для этих веществ, начиная с бутана С4Н10, возможен различный порядок соединения атомов в молекуле при одинаковом брутто составе. Александру Михайловичу удалось синтезировать вещество, идентичное бутану по составу, но отличающееся по свойствам. Новое вещество получило название изобутан (греч. «изос» - равный).



* Явление существования разных по свойствам веществ одного и того же состава носит название **изомерии**.
* Вещества, обладающие одинаковым составом, но имеющие различное химическое строение, называются **изомерами**.

Существование изомеров и само явление изомерии нашли убедительное объяснение только в рамках теории химического строения. По мере накопления фактических подтверждений истинности, эта теория из учения о строении органических веществ стала общей теорией химии, так как в равной степени она справедлива и в отношении неорганических соединений.

Научное и практическое значение теории химического строения заключается в том, что она не только углубила представления о веществе, но и дала возможность понять накопленные в химии факты и позволила предсказывать существование новых веществ и находить пути их синтеза.

Разработав теорию и подтвердив её правильность синтезом новых соединений А.М.Бутлеров предсказал дальнейшие пути развития представлений о химическом строении в направлениях: установления пространственного строения молекул и применением учения об электронном строении атомов.

## § 1.2 Особенные свойства атома углерода в органических соединениях

Основной особенностью строения органических молекул является наличие так называемого углеродного скелета (цепи). Действительно, атом углерода обладает неповторимыми и уникальными свойствами. В периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева углерод располагается в четвёртой группе второго периода. В возбуждённом состоянии, в котором атом углерода вступает в химические взаимодействия, он имеет четыре неспаренных электрона на валентной (внешней) оболочке и не содержит ни электронных пар, ни вакантных орбиталей (рис.8). По этой причине углерод не способен к образованию дополнительных связей и не в состоянии расширить свои валентные возможности. Валентность углерода поэтому остаётся постоянной.

* **Валентность углерода в составе органических веществ всегда равна четырём.**



***Рисунок 8.* Электронное строение внешних оболочек атомов:**

**углерода, бора и кремния в возбужденном состоянии (\*), а также азота в нормальной состоянии.**

В отличие от атома углерода его ближайшие «соседи» по периодической системе, атомы бора, кремния и азота, обладают дополнительными валентными возможностями – либо за счёт свободных орбителей в возбуждённом состоянии (B и Si), либо используя неподелённую пару электронов (N) при формировании дополнительных химических связей. Эта уникальная особенность атомов углерода делает их способными образовывать достаточно прочные и стабильные химические связи с другими атомами.

* Другой особенностью атомов углерода, является их **способность формировать последовательно связанные друг с другом углерод-углеродные цепи атомов.**



Такие цепи образуют углеродный скелет органической молекулы. Различают *линейные* (а) и *разветвлённые* (б) углерод-углеродные цепи, а также *циклические* структуры (циклы), которые подразделяют на *гомолитические*, состоящие только из атомов углерода – карбоциклы (в), и *гетеролитические* – гетероциклы (г), включающие атомы азота, серы или кислорода, как на рис.9.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| а)  | б) | в) | г) |

***Рисунок 9.*** **Разновидности структур цепей в органических молекулах**

Углеродный скелет органических молекул включает не только одинарные связи между атомами углерода, но и кратные – двойные и тройные. Для объяснения экспериментально наблюдаемых углов связей в молекулах, их пространственного строения и механизма образования кратных связей вводят понятие гибридизации.

* **Гибридизация** – выравнивание, или смешение орбиталей атомов по энергии и пространственной ориентации с образованием новых ***гибридных орбиталей*** с одинаковыми характеристиками.

Для атома углерода возможны три варианта гибридизации, представленные в таблице 1.

***Таблица 1* Виды гибридизации атома углерода в органических молекулах**

|  |  |
| --- | --- |
| Вид гибридизации, форма исходных и гибридных орбиталей | Расположениегибридных орбиталейв пространстве |
| ***sp*3 – гибридизация** **1*s* + 3*p* = 4*sp*3**  Участвуют все валентные орбитали |  Оси *sp*3-гибридных орбиталей оказываются направленными в пространстве к вершинам тетраэдра. Углы между этими орбиталями составляют 109º. |
| ***sp*2 – гибридизация** **1*s* + 2*p* = 3*sp*2**  Участвуют три валентные орбитали. Одна из *р*-орбиталей сохраняет свою форму и энергию. | Три *sp*2-гибридных орбитали расположены в одной плоскости, каждая из них направлена к вершине треугольника. Углы между этими орбиталями составляют 120º. |
| ***sp* – гибридизация**  **1*s* + 1*p* = 2*sp***  Участвуют две валентные орбитали. Две *р*-орбитали сохраняют свою форму и энергию. |  Две *sp*-гибридных орбитали расположены в на одной оси. Угол между ними составляет 180º. |

В состоянии *sp*3-гибридизации атомы углерода образуют четыре одинарные σ-связи. При этом, углерод-углеродные связи всегда одинарные, а остальные валентные места заняты или насыщены атомами других элементов, например, водорода. Такое строение характерно для **насыщенного** углеродного скелета, как в молекуле пропана, состоящей из трёх последовательно соединённых одинарными связями атомов углерода (рис.10а).

а)  б)  в) 

***Рисунок 10*** **Шаростержневые модели пропана С3Н8 (а),**

**этена С2Н4** **(б), этина С2Н2 (в). Атомы углерода – черные, атомы водорода – белые**.

В состоянии *sp*2-гибридизации в образовании одинарных σ-связей участвуют только три гибридных орбитали атома углерода, а четвертая *р*-орбиталь способна сформировать π-связь. В результате между соседними атомами углерода образуется двойная связь. Так, молекула этена состоит из двух атомов углерода, связанных друг с другом двойной связью (рис.10б), валентных мест для взаимодействия с другими атомами становится меньше.

В состоянии *sp*-гибридизации атомы углерода способны сформировать две σ-связи, за счёт гибридных орбиталей, и две π-связи путём перекрывания *р*-облаков в плоскостях перпендикулярных друг другу. Таким образом, между атомами углерода образуется тройная связь. В молекуле этина (рис.10в) между двумя атомами углерода формируются 1σ- и 2 π-связи, а на взаимодействие с другими частицами у каждого из атомов остаётся только по одному валентному месту.

Образование кратных связей между атомами углерода уменьшает количество их связей с атомами других элементов. Поэтому органические молекулы, в углеродном скелете которых присутствуют двойные и тройные связи, относят к **ненасыщенным** соединениям.

* **Насыщенные** органические вещества содержат углеродный скелет с одинарными углерод-углеродными связями, в углеродном скелете **ненасыщенных** соединений присутствуют кратные углерод-углеродные связи.

Итак, мы выяснили, что главным элементом, образующим органические молекулы, является углерод, благодаря своим особенностям:

1. **Электронная структура атома углерода позволяет ему формировать четыре химических связи**.
2. **Атомы углерода способны соединяться друг с другом в цепи**, создавая линейные, разветвлённые и циклические структуры любой длины и размеров.
3. Благодаря **гибридизации** электронных орбиталей атомов углерода **в структуре углеродной цепи могут формироваться одинарные, двойные и тройные связи**.
4. Углерод-углеродные цепи атомов с одинарными связями встречаются в молекулах **насыщенных соединений,** а углеродный скелет, содержащий кратные связи, входит в состав молекул **ненасыщенных** органических веществ.

|  |  |
| --- | --- |
|  | КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К § 1.1-1.2 |

1. Чем органические вещества отличаются от неорганических? Когда и кем было предложено выделить органическую химию в отдельную дисциплину?

2. Сформулируйте основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова. В чём заключается явление изомерии, какие вещества называют изомерами?

3. Какую валентность углерод проявляет в органических соединениях? Назовите разновидности углерод-углеродных цепей в молекулах.

4. Что такое гибридизация электронных орбиталей? Какие типы гибридизации возможны для атома углерода в органических молекулах?

5. Перечислите особенности углерода, позволяющие ему формировать структуру органических молекул. Чем насыщенные соединения отличаются от ненасыщенных?

## § 1.3 Классификация органических веществ

Разнообразие и многочисленность органических веществ основаны на способности атомов углерода формировать бесконечное множество форм углеродных скелетов молекул, а также на существовании изомеров – соединений, различающихся химическим строением при одинаковом составе.

Основу любой органической молекулы составляет углерод-углеродная цепочка, в которой валентности атомов С насыщены связями с атомами водорода Н. Удинение углеродного скелета на одно звено –СН2– приводит к возникновению нового вещества.

* Вещества, сходные по строению и химическим свойствам, но отличающиеся друг от друга по составу углеродной цепи на одну или несколько групп –СН2–, называются **гомологами**, а все вместе они образуют **гомологический ряд**.

Например, гомологические ряды соединений выглядят так:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Алканы | Алкены | Спирты |
| СН4 | СН2=СН2 | СН3–ОН  |
| СН3–СН3  | СН2=СН–СН3 | СН3–СН2–ОН  |
| СН3–СН2–СН3  | СН2=СН–СН2–СН3  | СН3–СН2–СН2–ОН  |
| ... и т.д. | ... и т.д. | ... и т.д. |

Органические вещества можно классифицировать по разным признакам: по строению углеродного скелета, по типам связи в углерод-углеродной цепи, по виду функциональных групп.

**I. По строению углеродного скелета** органические вещества делят на:

1) Соединения углерод-углеродная цепочка в которых не замкнута – **ациклические** или **алифатические**.При этом углеродная цепь молекулы может иметь линейное или нормальное строение, а может разветвляться.

2) **Циклические** соединения, содержащие углеродный скелет, замкнутый в цикл. В состав **карбоциклической** структуры цепи входят только атомы углерода, между которыми формируются либо одинарные связи (*алициклические соединения*), либо чередующиеся с одинарными кратные связи, при взаимодействии которых образуется ароматическая структура (*ароматические соединения*). Циклы **гетероциклических** соединений помимо атомов углерода включают гетероатомы – азот, кислород, серу и т.д.



**II. По типам связи в углеродном скелете** все классы органических веществ делят на:

1) **Насыщенные соединения**, содержащие в углеродной цепи только одинарные углерод-углеродные связи.

2) **Ненасыщенные соединения**, включающие в углеродную цепь кратные связи. Циклические углеродные цепи с чередующимися одинарными и двойными связями обладают особыми свойствами, такие соединения называют ароматическими.

|  |
| --- |
| **ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА** |
| НАСЫЩЕННЫЕ **или** **Предельные** | НЕНАСЫЩЕННЫЕ |
| **Непредельные** | **Ароматические** |

Если в состав органического вещества входят только атомы **С** и **Н**, то его относят к **углеводородам** – основному родоначальному классу органических соединений. Благодаря способности углерода образовывать устойчивые связи с другими элементами атомы водорода в молекуле углеводорода могут замещаться на функциональные группы и образовывать соединения других классов. Поэтому все **остальные классы органических веществ рассматриваются как производные углеводородов**.

* **Функциональная группа** – это атом или группа атомов неуглеводородного характера, наиболее легко видоизменяемая в химических процессах. Функциональные группы обуславливают особенности химического поведения данного класса соединений.

**III. По виду функциональных групп** органические соединения подразделяют на классы, представленные в таблице 2.

***Таблица 2* Классы органических соединений**

| *Функциональная* *группа* | *Название класса* | *Общая формула класса* |
| --- | --- | --- |
| Галогены −Наl (−F, −Cl, −Br, −I) | **Галоген-производные** | R–Hal  |
| Нитрогруппа –NO2  | **Нитросоединения** | R–NO2 |
| Простая эфирная–О– | **Простые эфиры** | R–О–R`  |
| Аминогруппа–NH2 | **Амины** | R–NH2 |
| Гидроксильная−OH | **Спирты, фенолы** | R–OH  |
| Карбонильная | **Кетоны**  |  |
| **Альдегиды** |  |
| Сложнoэфирная | **Сложные эфиры** |  |
| Карбоксильная | **Карбоновые** **кислоты** |  |

В таблице 2 R, R` – обозначение остатков углеводорода без одного атома Н, называемого **углеводородным радикалом**.

1) Соединения, содержащие одну функциональную группу называются **монофункциональными**, а несколько одинаковых функциональных групп – **полифункциональными.**

2) Вещества, молекулы которых содержат один вид функциональных групп относятся к **гомофункциональным**, а включающие разные функциональные группы – **гетерофункциональными** соединениям или соединениям со смешанными функциями.

В целом данную классификацию органических веществ можно изобразить в виде схемы.



## § 1.4 Изомерия

Явление изомерии является основной причиной разнообразия органических соединений. В зависимости от характера отличий в строении молекул различают **структурную** и **пространственную** виды изомерии.

**Виды изомерии органических соединений**

**1. Структурная изомерия.**

**а)** Изомерия углеродной цепи (скелета).

Например, изомеры состава С4Н10:



**б)** Изомерия положения кратной связи.

Например, изомеры состава С4Н8:



**в)** Изомерия положения функциональной группы.

Например, изомеры состава С3Н8О:



**г)** Таутомерия (динамическая изомерия) – вид изомерии, при которой вещество существует в виде двух или более изомерных форм, взаимопереходящих друг в друга:



**д)** Межклассовая изомерия (изомерия функциональных групп).

Например, изомеры состава С2Н6О:

СН3 – СН2 – ОН СН3 – О – СН3

 этанол диметиловый эфир

**2. Пространственная** или **стереоизомерия**:

**а)** Геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия, обусловленная различным расположением фрагментов молекулы относительно плоскости двойной связи или цикла. Например, изомеры состава С4Н8:



**б)** Оптическая (зеркальная) изомерия обусловлена наличием асимметрического атома углерода (С\*), у которого все четыре валентности заняты разными заместителями. При этом возникают два изомера, относящиеся друг к другу как предмет к своему отражению в зеркале:

 

Оптическую изомерию называют также **энантиомерией**, а оптические изомеры – **энантиомерами**. Разница в свойствах энантиомеров заключается прежде всего в способности вращать плоскость поляризации света в разных направлениях. Изомеры *D*-ряда поворачивают её по часовой стрелке и называются правовращающими (+), а изомеры *L*-ряда – против часовой стрелки, т.е. являются левовращающими (−).

Для графического изображения стереоизомеров используют стереохимические и проекционные формулы. Подробнее стереоизомерия будет рассмотрена на примере отдельных классов соединений.

## § 1.5 Типы превращений в органической химии

Как правило, в молекулах органических веществ встречаются ковалентные неполярные или полярные химические связи. Их разрыв может происходить как с образованием *радикалов* – частиц обладающих свободным электроном (*гомолитический* разрыв связи), так и с образованием ионов – заряженных частиц (*гетеролитический* разрыв связи).

|  |  |
| --- | --- |
| *Гомолитический разрыв связи* | *Гетеролитический разрыв связи* |
|  |  |

Химические превращения органических молекул связаны с: а) трансформацией углеродного скелета, когда меняются углерод-углеродные связи,

б) разрывом С-Н связей, с отщеплением Н или заменой атома водорода на другие атомы или группы атомов,

в) участием в реакциях функциональных групп соединения.

**По механизму протекания** химические реакции в органической химии можно поделить на следующие типы взаимодействий:

**1.** **Реакции замещения** протекают с разрывом σ-связей в углеводородном скелете и заключаются в замещении атомов водорода в цепи на другие атомы или характеристические группы.



**2.** **Реакции присоединения** протекают с разрывом кратной π-связи в углеродной цепи и заключаются в присоединении реагента к образовавшимся свободным валентностям атомов углерода.



Частным случаем реакции присоединения является *полимеризация*, в результате которой образуются *полимеры* – молекулы с длинной углеродной цепью и большой молекулярной массой.



* **Полимеризация** – процесс соединения молекул мономера в более крупные высокомолекулярные соединения (ВМС).
* **Полимеры** – это вещества, состоящие из «мономерных звеньев», соединённых в длинные макромолекулы химическими связями.

**3. Реакции отщепления** протекают с отрывом атомов или групп атомов от молекулы исходного вещества с сохранением длины её углеродного скелета.

а) *Внутримолекулярная реакция*:



б) *Межмолекулярная реакция*:



Если в результате протекания реакции отщепления образуется полимерная молекула, то такой процесс называют *поликонденсация*.

* **Поликонденсация** – процесс образования полимеров, который сопровождается выделением низкомолекулярного продукта (например, воды).

**4. Реакции изомеризации** заключаются в изменении химического строения молекулы при котором отдельные атомы или группы атомов переходят от одного участка к другому, без изменения количественного состава.



**5. Реакции окисления и восстановления** протекают с изменением степени окисления атомов в молекуле органического вещества.

* **Окисление** органических веществ – введение в их состав кислорода и отщепление водорода.

Различают:

**а) полное окисление (горение)**



**б) неполное окисление**



При неполном окислении, в соответствующих условиях, выполняется следующая схема превращений классов органических веществ:

*Углеводороды → Спирты → Альдегиды → Карбоновые кислоты*

* **Восстановление** – обратный процесс, введение водорода и отщепление кислорода.

Далее на примере наиболее значимых классов органических соединений будут разобраны виды их изомерии, способы формирования названий веществ – номенклатура, распространённость в природе и способы получения, а также реакционная способность молекул.

|  |  |
| --- | --- |
|  | КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К § 1.3-1.5 |

1. С чем связаны разнообразие и многочисленность органических веществ в природе?

2. Сформулируйте определение гомологического ряда. Что такое гомологи? Приведите примеры.

3. Приведите классификацию органических веществ по двум признакам: 1) по структуре углеродной цепи, 2) по видам углерод-углеродных связей в углеродном скелете.

4. Что такое функциональная группа? Назовите основные функциональные группы, встречающиеся в молекулах органических веществ. При ведите их структурные формулы.

5. Составьте примеры сокращённых структурных формул веществ:

а) предельного углеводорода, состоящего из пяти атомов углерода в цепи,

б) непредельного циклического углеводорода с одной двойной связью в углеродной цепи из четырёх атомов,

в) монофункционального спирта с двумя атомами углерода в цепи,

г) монофункциональной карбоновой кислоты с тремя атомами углерода в цепи.

6. Назовите основные виды изомерии органических молекул.

7. Составьте сокращённые структурные формулы для структурных изомеров углеводорода предельного строения, имеющего состав С5Н12.

8. Составьте сокращённые структурные формулы *цис*- и *транс*- изомеров для вещества состава С4Н8 с двойной связью в середине молекулы.

9. Назовите основные типы химических реакций в органической химии.

10. Что такое полимеризация и поликонденсация? Какие вещества называют полимерами?