

1. Состав и строение органических веществ

Состав органических веществ

Органические вещества – это углеводороды и их производные, а органическая химия, соответственно – это наука, изучающая органические вещества.

Углеводороды – это вещества, состоящие из углерода и водорода, например: метан CH_4 , бутан C_4H_{10} , бензол C_6H_6 и т.п.

Производное углеводорода – это вещество, в котором один или несколько атомов водорода заменены другими атомами или группами атомов. Например, если в молекуле углеводорода метана CH_4 атом водорода заменить на атом хлора, получится хлорпроизводное метана – хлорметан CH_3Cl , при замене атома водорода метана на гидроксильную группу OH – метанол (метильный спирт) CH_3OH и т.п.

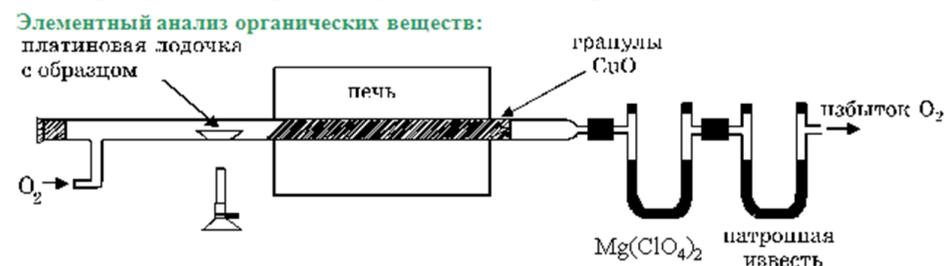
Помимо атомов углерода и водорода, в состав органических веществ могут входить атомы кислорода, азота и галогенов, реже – сера и фосфор. Известно большое количество **металлорганических соединений**, в молекулах которых присутствуют связи углерод-металл, например, метиллитий CH_3Li , тетраэтилсвинец $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$.

Причина многообразия органических веществ кроется в особенностях атома углерода. Относительно невысокое для неметалла значение электроотрицательности (2,5 по Полингу) и небольшой атомный радиус атома углерода обуславливают его способность образовывать прочные ковалентные связи с многими элементами и, самое важное, с другими атомами углерода, что приводит к образованию углерод-углеродных цепей практически неограниченной длины. Четыре электрона внешнего электронного уровня образуют четыре ковалентные связи, что приводит как к возможности образования разветвленных цепочек, так и к появлению двойных, тройных связей, циклических структур и т.д.

Как определить количественно, в каких соотношениях элементы входят в состав вещества? Наиболее общее для органических веществ свойство – все они горят на воздухе. В ходе

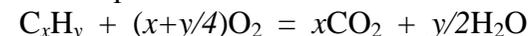
элементного анализа органического соединения собирают продукты сгорания и определяют их массы или объемы.

При сгорании органических веществ всегда образуется углекислый газ CO_2 и вода H_2O . Однако при обычном горении органических веществ могут образоваться, кроме углекислого газа, продукты неполного сгорания (CO , сажа, углеводороды). Поэтому вещество необходимо сжигать в токе воздуха, а еще лучше – чистого кислорода. Часто для обеспечения полного сгорания анализируемое вещество смешивают с катализатором. Если в состав анализируемого вещества, кроме углерода, водорода и кислорода, входит еще и азот, то в числе продуктов сгорания будет N_2 , если сера – SO_2 и т.п.



В ходе анализа продукты сгорания последовательно пропускают через сосуды с веществами, поглощающими из газовой смеси сначала пары воды, а затем углекислый газ. Сосуды взвешивают до и после проведения опыта. Разность их масс составляет массу поглощенного вещества.

По уравнению горения:



можно рассчитать соотношение $x:y$.

Формулу, определяемую по данным элементного анализа, называют **простейшей (или эмпирической, или брутто-) формулой**. Простейшая формула не показывает, сколько всего атомов каждого элемента содержится в молекуле, а показывает их соотношение.

Результаты элементного анализа часто представляют в виде **массовых процентов** содержания атомов элемента в веществе.

Состав молекулы отражает **молекулярная формула**. Число атомов в молекулярной формуле кратно числу атомов в простейшей формуле. Другими словами, если простейшая формула C_2H_5 , то молекулярную формулу вещества можно записать, как $(\text{C}_2\text{H}_5)_n$.

Для того чтобы найти молекулярную формулу вещества, необходимо найти его молярную массу. Существует несколько экспериментальных способов определения молярных масс. Например, если это вещество – газ, можно определить его относительную плотность по другому газу. Для определения молярной массы веществ, которые не существуют в парах, применяют методы, основанные, например, на изучении свойств их растворов. А в последние десятилетия ученые для определения молярных масс используют масс-спектрометрию и другие физические методы.

Строение органических соединений

Огромную роль в формировании представлений о строении молекулярных соединений сыграла теория строения органических соединений А.М.Бутлерова. Сущность этой теории состоит в следующем: *свойства молекулы определяются свойствами атомов, составляющих ее, их числом и расположением в молекуле.* Теория строения справедлива для всех ковалентно построенных веществ.

Основные положения теории строения органических соединений:

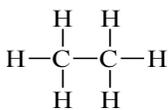
1. Атомы в молекуле расположены в определенном порядке друг относительно друга в соответствии с их валентностью. Последовательность расположения атомов в молекуле называют строением молекулы.

2. Свойства веществ зависят не только от их состава (вида и числа атомов, входящих в молекулу), но и от строения молекул. Атомы в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние, от которого зависят физические и химические свойства веществ.

3. Строение вещества можно установить экспериментально, изучая его химические и физические свойства, и выразить химической формулой.

В настоящее время *валентность атома в соединении* чаще всего определяют как число электронных пар, которыми данный атом связан с другими атомами.

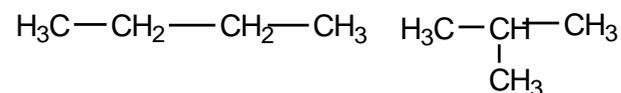
Формулы, отражающие порядок связи атомов в молекуле, *называют структурными (графическими) формулами.* Ковалентную связь в них изображают черточкой. Эту черточку называют валентным штрихом.



Многие органические вещества имеют сложное строение, и структурные формулы, отражающие его, могут выглядеть очень громоздко. Поэтому применяются различные способы упрощенной наглядной записи формул веществ. Химики почти никогда не расписывают связи между атомами углерода и водорода. Эти формулы передают ту же информацию, но выглядят значительно компактнее:

CH_4 – метан; CH_3-CH_3 – этан; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ – этанол.

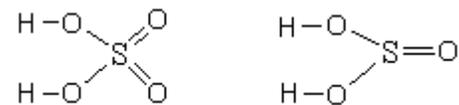
На основе теории строения Бутлеров сумел объяснить явление *изомерии*. Бутлеров доказал, что изомеры отличаются строением молекул, предсказав существование двух соединений состава C_4H_{10} и синтезировав неизвестный в то время изомер бутана – изобутан. Бутан и изобутан – два соединения одинакового состава, но разного строения – отличаются друг от друга по физическим свойствам:



бутан $t_{\text{кип.}} = -0,5^\circ\text{C}$ изобутан $t_{\text{кип.}} = -11,7^\circ\text{C}$

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение.

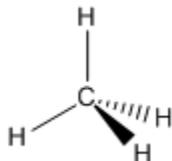
Подтвердилось и предположение Бутлерова, что атомы в молекулах взаимно влияют друг на друга. Например, серная кислота H_2SO_4 – сильная, легко теряет положительно заряженный ион водорода, а сернистая кислота – слабая. В молекуле серной кислоты, по сравнению с сернистой, присутствует еще один атом кислорода, связанный с серой двойной связью.



серная кислота сернистая кислота

Этот атом кислорода серной кислоты влияет на атом кислорода, несмотря на то что он отделен от него двумя другими атомами (кислорода и серы). Это неудивительно, если вспомнить, что молекула представляет собой единую систему электронов и ядер. Электронная плотность в молекуле может быть распределена равномерно, а может быть смещена к более электроотрицательным атомам. Анализ распределения электронной плотности в молекуле позволяет объяснить и предсказать многие свойства вещества.

С помощью структурных формул соединений мы выражаем *порядок* расположения атомов друг относительно друга, но в нарисованных на плоскости формулах не отражается информация о том, как же атомы в молекуле расположены друг относительно друга в *пространстве*. Пространственное строение молекул показывают с помощью **пространственных формул**. В них связи, выходящие из плоскости рисунка на читателя, обозначают с помощью жирного клина, а связи, уходящие за плоскость рисунка – с помощью штрихованной линии. Например, пространственная формула метана, представляющего собой правильный тетраэдр с атомом углерода в центре, выглядит так:

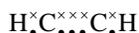
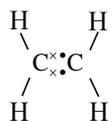


Ковалентная связь в органических соединениях. Пространственное строение молекул

Химическая связь, как известно, имеет электронную природу. Большинство органических веществ построено с помощью **ковалентной связи**. Для образования ковалентной связи каждый атом предоставляет в общее пользование по электрону. И связь можно обозначить в формуле как пару электронов. Мы получим при этом еще один вид записи формулы вещества – **электронную формулу (формулу Льюиса)**. Формула справа – формула Льюиса для метана.



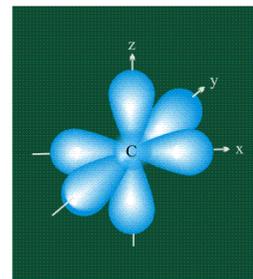
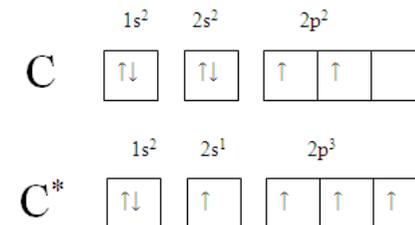
Если атомы связаны двойной связью, как, например, в молекуле CO_2 , то на такую связь затрачивается четыре электрона (2-я формула). В органической химии тоже есть соединения с двойной связью. Наиболее простое из них – этилен C_2H_4 (3-я формула). Возможно существование молекул и с тройной связью, образованной тремя парами электронов. Примером такого углеводорода является ацетилен C_2H_2 (4-я формула).



Итак, связь может быть одинарной, двойной или тройной. Двойные и тройные связи имеют общее название **кратная связь**.

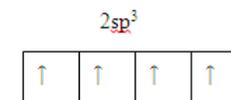
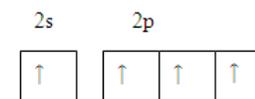
Для того чтобы объяснить *пространственное расположение атомов* в молекуле (ее геометрию), вспомним электронное строение атома углерода. На внешнем уровне атома углерода 2 неспаренных электрона. Кажется бы, углерод с их помощью может образовать

только две ковалентных связи. Но мы знаем, что в большинстве соединений углерод 4-валентен. Оказывается, для образования связи атом углерода переходит в т.н. возбужденное состояние (обозначается звездочкой), когда один электрон с 2s-орбитали «переходит» на 2p-орбиталь. Проигрыш энергии компенсируется выделением энергии за счет возможности образования четырех связей вместо двух:



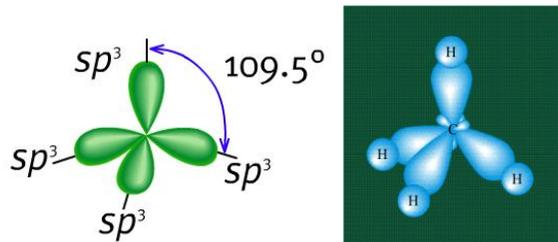
Но s-орбиталь по форме является шаром, а p-орбитали напоминают три перпендикулярные друг другу гантели. Связи, образованные электронами этих орбиталей, должны быть разными как по длине, так и по направлению. И это опять не согласуется с экспериментальными данными, ведь молекула метана CH_4 по форме представляет собой правильный тетраэдр с атомом углерода в центре. Все связи C-H обладают равной длиной, и угол между ними одинаков – $109^\circ 28'$. Существует несколько теорий для объяснения этого факта, мы рассмотрим наиболее популярную в средней школе **теорию гибридизации**.

Согласно ей, орбитали атома при образовании связей гибридизуются, то есть выравниваются по энергии и по форме. В данном случае четыре орбитали атома углерода – одна s- и три p- – образуют четыре одинаковых гибридных орбитали, которые называют sp^3 -орбиталями.

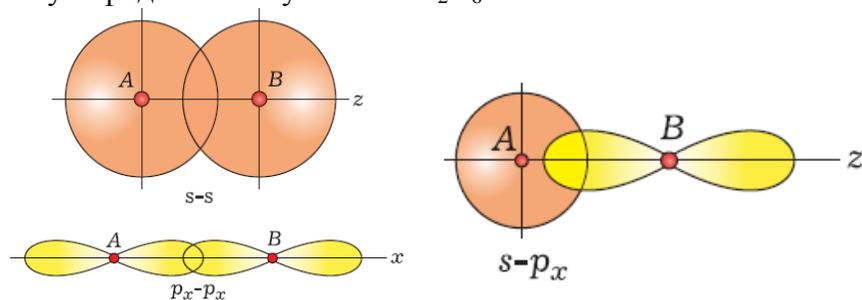


По форме гибридная орбиталь напоминает p-орбиталь, одна сторона которой «раздулась», а другая – «сжежилась». Перекрытие электронной плотности при образовании ковалентной связи может происходить только с «раздувшейся» стороны гибридной орбитали. Четыре sp^3 -гибридные орбитали располагаются так, чтобы максимумы электронной плотности располагались как можно дальше друг от друга, при этом все углы

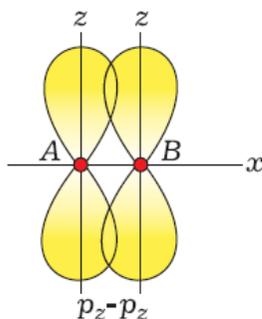
между ними равны $109^{\circ}28'$, а вершины их «пухлых» частей образуют правильный тетраэдр. Таким образом, атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации в метане и других органических веществах при условии, что данный атом углерода соединен с четырьмя другими атомами.



В данном случае максимум электронной плотности лежит на линии, соединяющей центры связанных атомов. Такой способ перекрывания электронных облаков называется σ -связь (*сигма-связь*). σ -Связь осуществляется при перекрывании, например, двух s-электронных облаков атомов водорода при образовании молекулы H_2 , s-электронного облака атома водорода и sp^3 -электронного облака атома углерода в молекуле метана CH_4 , двух sp^3 -электронных облаков атомов углерода в молекуле этана C_2H_6 и т.п.

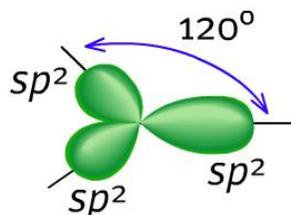


Другая ситуация складывается, если атом углерода в молекуле соединен с тремя другими атомами, как, происходит, например, в веществах с двойной связью: формальдегиде $CH_2=O$ или этилене $CH_2=CH_2$. Два атома могут быть связанными только одной σ -связью. В случае же двойной связи область перекрывания электронных облаков второй электронной пары связи должна находиться вне плоскости связи. Для элементов II периода это возможно только при перекрывании двух p-облаков.



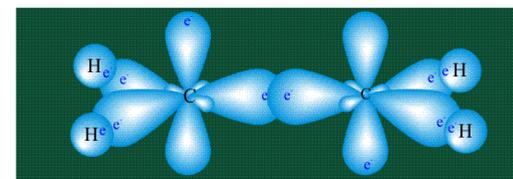
Если максимумы электронной плотности расположены вне оси, соединяющей атомы, то такой тип перекрывания называют π -связью (*пи-связью*).

Итак, для образования двойной связи у атома углерода должна остаться одна негибризованная p-орбиталь. Остальные – одна s- и две p-орбитали – гибридизуются, образуя три гибридные sp^2 -орбитали. Электронная плотность этих орбиталей стремится расположиться как можно дальше друг от друга, по сторонам треугольника с атомом углерода в центре. Угол между связями 120° :

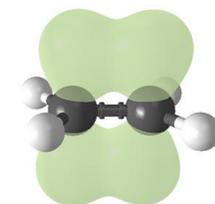


Негибризованная p-орбиталь расположена перпендикулярно плоскости молекулы. А атом углерода образует три σ -связи и одну π -связь. Например, в молекуле этилена C_2H_4 три sp^2 -электронных облака каждого атома C образуют три σ -связи с двумя атомами H и другим атомом C. А p-

электрон углерода образует π -связь с p-электроном другого такого же атома углерода. Максимум электронной плотности π -связи в молекуле

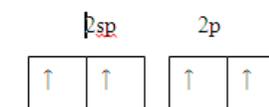
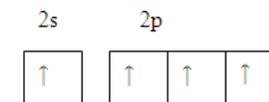
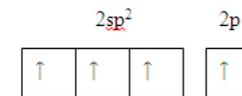
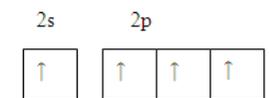


этилена расположен вне оси, связывающей два атома C, все атомы молекулы находятся в одной плоскости.

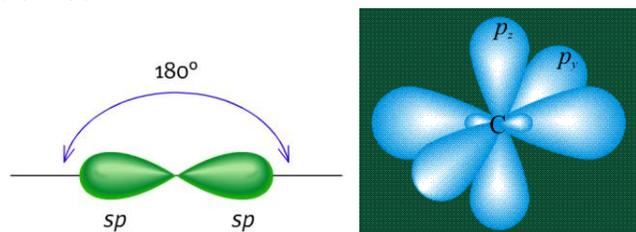


Рассмотрим еще один случай, когда атом углерода связан только с двумя соседними атомами. Это происходит при образовании двух двойных или одной тройной связи, как,

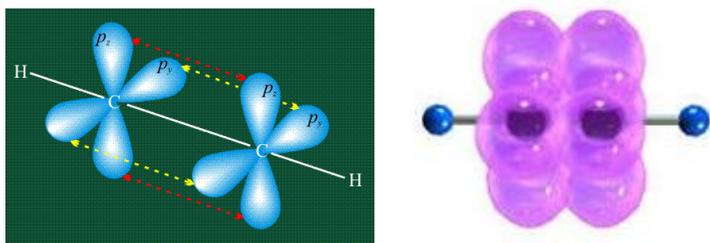
например, у углекислого газа $O=C=O$ и ацетилена $H-C\equiv C-H$. В данном случае атом углерода должен образовать две π -связи, соответственно, в гибридизации не участвуют две p-орбитали. Гибридизуются одна s- и одна p-орбиталь. В итоге образуются две



одинаковые гибридные sp -орбитали, которые стараются максимально удалиться друг от друга, располагаясь на одной прямой (угол 180°). Две p -орбитали расположены в перпендикулярных гибридным орбиталам плоскостях.



В молекуле ацетилена C_2H_2 два s^2 -электронных облака каждого атома C образуют по две σ -связи – одну с атомом водорода, а вторую – с другим атомом углерода. Все четыре атома при этом расположены на одной прямой. В это время p -электронные облака образуют еще две π -связи. Молекула ацетилена как бы «укутана» π -электронным облаком:



σ -связь более прочна, чем π -связь. Если атомы в молекуле связаны только простыми (одинарными) связями, то это σ -связи. Если же между атомами существует двойная связь, то одна пара электронов образует σ -, а вторая – π -связь. Три пары электронов тройной связи образуют одну σ - и две π -связи.

Электронные эффекты

Взаимное влияние атомов в молекуле происходит за счет перераспределения электронной плотности под влиянием заместителей и обусловлено так называемыми электронными эффектами. В зависимости от типа связей, по которым передается влияние одного атома на другой, различают два типа электронных эффектов – *индуктивные* и *мезомерные*. Индуктивные эффекты передаются по σ -связям, а мезомерные – по π -связям.

Индуктивный эффект

Если атом или группа атомов смещает электронную плотность от атома углерода по σ -связи, то говорят, что эта группа обладает отрицательным индуктивным эффектом ($-I$ – эффект), если же электронная плотность на атоме углерода возрастает – положительным индуктивным эффектом ($+I$ -эффект).

Отрицательный индуктивный эффект оказывают более электроотрицательные, чем углерод, атомы. Сравним, например, молекулы этана C_2H_6 и фторэтана C_2H_5F . Электронная плотность связи в фторэтана C-F будет по сравнению с этаном смещена в сторону фтора. Атом углерода, связанный с атомом фтора, под его воздействием притягивает электронную плотность связи с соседним атомом углерода. В итоге электронная плотность в молекуле фторэтана по сравнению с молекулой этана смещена в сторону фтора, и электронная плотность связи углерод-углерод распределена неравномерно, т.е. эта связь полярна, несмотря на то, что образована одинаковыми атомами.



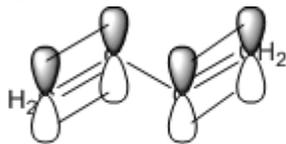
Смещение электронной плотности по σ -связям принято обозначать прямыми стрелками. Эффективные заряды атомов, обусловленных полярной связью, по величине меньше заряда одного электрона. Их называют частичными зарядами и обозначают греческой буквой δ .

Подобное распределение электронной плотности в молекуле осуществляется, если молекула включает группу атомов, обладающую $-I$ -эффектом, например, CF_3 или NO_2 . Группы атомов, обладающие положительным индуктивным эффектом, такие, как группа CH_3 и другие углеводородные заместители, наоборот, «подают» электронную плотность на соседние атомы.

Индуктивный эффект быстро «затухает». Это значит, что влияние распространяется только на ближайшие атомы, отделенные от воздействующего не более, чем одной или двумя связями. Например, влияние атома фтора в 1-фторпропане практически не сказывается на третьем атоме углерода.

Мезомерный эффект

Так как мезомерные эффекты передаются по π -связям, группа, обладающая таким эффектом, должна иметь либо кратные связи, либо неподеленные электронные пары, расположенные на p -орбиталях. Для возникновения данного эффекта p -орбитали кратных связей или неподеленных пар должны находиться у соседних атомов. В таком случае две π -связи дополнительно взаимодействуют друг с другом, образуя общую для всех 4 атомов углерода систему π -электронной плотности.



Такие связи называют **сопряженными**. Аналогично происходит взаимодействие π -связей с атомами, имеющими неподеленную пару электронов, например, с хлором в хлорэтилене $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$.

π -Электронная плотность в сопряженной системе может быть смещена к какому-либо атому. Поэтому различают отрицательный и положительный мезомерный эффекты – группа атомов соответственно оттягивает на себя или подает π -электронную плотность. В структурных формулах мезомерные эффекты, в отличие от индуктивных, передают изогнутыми стрелками. Мезомерные эффекты не затухают, т.е. они передаются по системе сопряженных π -связей, какой бы длиной она ни была.

Знаки электронных эффектов атомов и групп атомов приведены в таблице. Обратите внимание на то, что знаки мезомерного и индуктивного эффекта некоторых групп атомов противоположны.

Электронные эффекты групп атомов

Атом или группа атомов	Индуктивный эффект	Мезомерный эффект
H	-	-
C_xH_y (углеводородный заместитель)	+I	-
Hal (F, Cl, Br, I)	-I	+M
CF_3		
NH_2	-I	+M
NO_2	-I	-M
OH	-I	+M
COOH	-I	-M

Стерические факторы

Помимо электронных эффектов, на свойства вещества важную роль оказывают пространственные (**стерические**) факторы. Если какая-либо группа атомов занимает большой объем, то она может затруднять подход реагента к реакционному центру молекулы. Активность такого вещества в химических реакциях может быть значительно меньше, чем у вещества, в молекуле которого подобная объемная группа отсутствует. Примером может служить молекула триметиламина $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, основность (т.е. способность присоединять ион водорода) которого значительно ниже, чем у диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, хотя с точки зрения электронных эффектов она должна быть, наоборот, больше. Три объемные CH_3 -группы затрудняют доступ иона водорода к атому азота.

Классификация органических соединений

По составу органические соединения подразделяют на **углеводороды** – вещества, состоящие только из углерода и водорода, **кислородсодержащие** органические соединения, в состав которых входят атомы углерода, водорода и кислорода, **азотсодержащие органические соединения** содержат, кроме вышеперечисленных, еще и атом азота и т.п.

Классификация органических веществ **по их строению** учитывает тип углеродного скелета молекулы, наличие или отсутствие кратных связей и функциональных групп.

Первый признак классификации органического соединения – тип скелета молекулы. Последовательность химически связанных атомов углерода в молекуле составляет ее **углеродный скелет**. Это основа органического соединения.

Различают **первичные, вторичные, третичные и четвертичные** атомы углерода в скелете молекулы. Первичный атом углерода связан только с одним атомом углерода, вторичный – с двумя, третичный – с тремя, а четвертичный – с четырьмя другими атомами углерода. Неразветвленный скелет содержит только первичные и вторичные атомы углерода.

Если в цикл входят другие атомы, то такие соединения называют **гетероциклическими**.

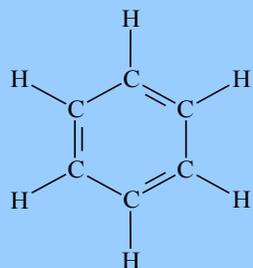
Скелет молекулы

По наличию (отсутствию) гетероатомов	Углеродный $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Гетероатомный $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$
По наличию (отсутствию) разветвлений	Неразветвленный $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Разветвленный $\text{H}_3\text{C-C(CH}_3\text{)-CH}_3$
По наличию (отсутствию) циклов	Ациклический	Циклический

В скелете различают *первичные, вторичные, третичные и четвертичные* атомы углерода

Второй признак классификации – наличие в молекуле кратных связей и бензольных колец.

Алифатические не содержат бензольных колец	Ароматические содержат бензольные кольца
Предельные (насыщенные) Содержат только <i>простые</i> (одинарные) связи. $\text{CH}_3\text{-CH}_3$	Непредельные (ненасыщенные) Содержат, кроме простых, и <i>кратные</i> (двойные или тройные) связи $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{HC}\equiv\text{CH}$



Третий признак классификации – наличие или отсутствие функциональных групп.

Как уже упоминалось, производные углеводородов образуются при замещении атома водорода на какой-либо другой атом (Cl, Br) или группировку атомов (OH, NH₂ и т.п.). Такие атом или группировка атомов во многом определяют свойства вещества, и поэтому их называют *функциональными группами*.

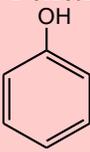
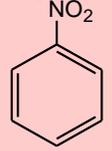
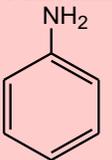
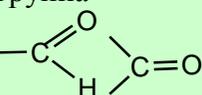
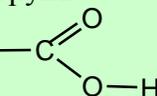
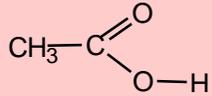
Органические соединения могут включать не одну, а несколько функциональных групп. Если группы одинаковы, то такое вещество относится к *полифункциональным* соединениям, а в случае разных функциональных групп – *гетерофункциональным*.

Нет функциональных групп C_xH_y	Монофункциональные $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Полифункциональные $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ O O O глицерин	Гетерофункциональные $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ глицин
--	---	--	---

Вещества, обладающие одинаковыми функциональными группами и (или) одинаковым набором кратных связей, имеют сходные свойства, поэтому их относят к одному *классу органических соединений*. Вещества, содержащие или не содержащие кратные связи, тоже образуют классы близких по свойствам соединений.

Функциональные группы и классы органических соединений

Функциональная группа	Класс соединений	Примеры
Нет	Алканы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Пропан C_3H_8
Нет	Алкены C_nH_{2n}	Бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Нет	Циклоалканы C_nH_{2n}	Метилциклопропан
Нет	Алкадиены $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	Бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Нет	Алкины $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	Ацетилен $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
Нет	Арены $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	1,2-диметилбензол
Галоген -F, -Cl, -Br, -I	Галогеналканы	Хлороформ CHCl_3 Бромэтан $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$

Гидроксильная группа -OH	Спирты, фенолы	Метанол $\text{CH}_3\text{-OH}$	Глицерин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Фенол 
Нитрогруппа -NO ₂	Нитросоединения	Нитрометан CH_3NO_2	Нитробензол 	
Аминогруппа $-\text{NH}_2$, NH , N	Амины	Метиламин CH_3NH_2	Анилин 	
Карбонильная группа 	Альдегиды, кетоны	Уксусный альдегид $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-H}$	Ацетон $\text{H}_3\text{C-C}(=\text{O})\text{-CH}_3$	
Карбоксильная группа 	Карбоновые кислоты	Уксусная кислота 		

Вещества с похожими свойствами, состав которых отличается на одну или несколько групп CH_2 называют **гомологическими рядами**, а члены гомологических рядов по отношению друг к другу – **гомологами**. По сути, каждый гомологический ряд – это отдельный класс органических соединений.

Органические соединения также можно классифицировать по значению молярной массы. Вещества, молярные массы которых составляют больше нескольких тысяч граммов, называют **высокомолекулярными соединениями**, а вещества с меньшей молярной массой – **низкомолекулярными**.

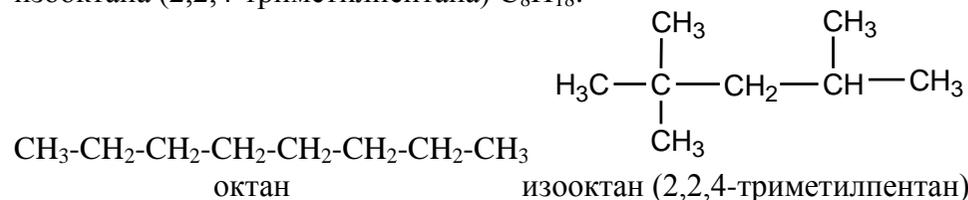
В органической химии часто возникает необходимость записать формулу для соединений, обладающих какой-либо структурной единицей, в общем виде. В таком случае используют символ R, обозначающий заместитель (радикал). Например, формула R-CH=CH_2 обозначает соединение с концевой двойной связью. R обозначает разные заместители: H, CH_3 , Cl и т.п.

Виды изомерии

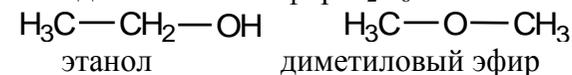
Существуют два типа изомерии: **структурная** – вещества различаются своей структурой т.е. порядком соединения атомов в молекуле, и **пространственная** – атомы в молекулах изомеров по-разному расположены в пространстве при одинаковом порядке расположения атомов.

Структурная изомерия

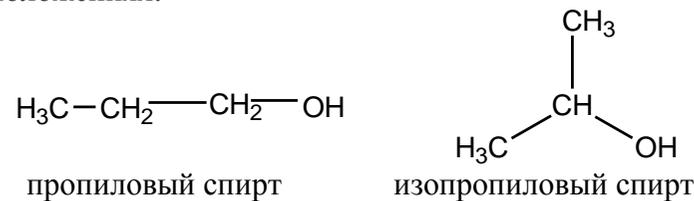
1) **Изомерия углеродного скелета**. Эти изомеры различаются порядком соединения в молекуле атомов углерода, как, например, в случае бутана и изобутана (2-метилпропана) C_4H_{10} или октана и изооктана (2,2,4-триметилпентана) C_8H_{18} :



2) **Межклассовая изомерия**. Вещества одинакового состава могут относиться к различным классам органических соединений, как, например, этанол и диметиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.



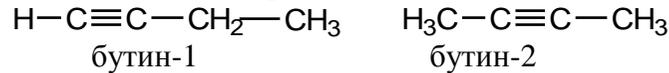
3) **Изомерия положения заместителя**. В молекулах этих веществах при одинаковом углеродном скелете заместители находятся в разных положениях:



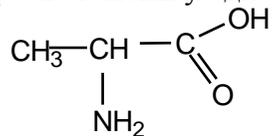
(пропанол-1)

(пропанол-2)

4) **Изомерия положения кратной связи.** Разные положения может занимать двойная или тройная связь:

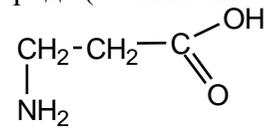


5) **Изомерия взаимного расположения заместителей и кратных связей.** Если молекула вещества содержит несколько заместителей или кратных связей, его свойства могут в значительной степени зависеть от их взаимного расположения. В частности, в белках содержатся только аминокислоты, карбоксильная и аминогруппа в которых расположены у одного атома углерода (α -аминокислоты).



2-аминопропановая

(α -аминопропановая) кислота

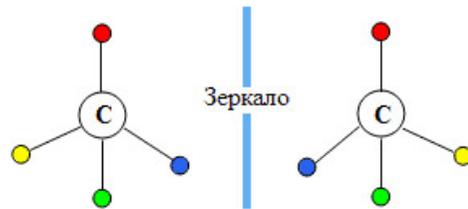


3-аминопропановая

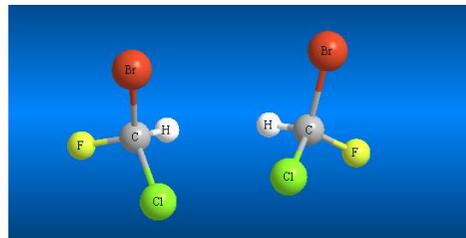
(β -аминопропановая) кислота

Пространственная изомерия

1) **Оптическая (зеркальная) изомерия.** Молекула, атом углерода в которой окружен четырьмя заместителями, имеет тетраэдрическое строение. Представим себе тетраэдр, у которого все вершины окрашены в разные цвета, и другой тетраэдр – зеркальное отражение первого. Эти два тетраэдра нельзя совместить в пространстве, как нельзя совместить, например, правую и левую руки. Фигуры, зеркальные отражения которых им не тождественны, называют **хиральными** (от греч. *хирос* – рука).

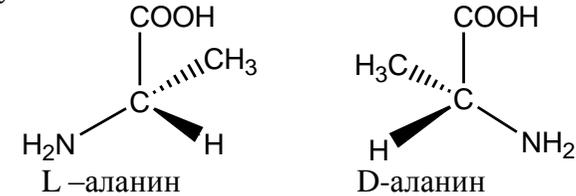


Если атом углерода окружен четырьмя разными заместителями (например, в соединении состава CHFClBr), то такая молекула хиральна, и ее зеркальное отображение не идентично ей. Таким образом, возможно существование двух изомеров с зеркально симметричными друг относительно друга молекулами.



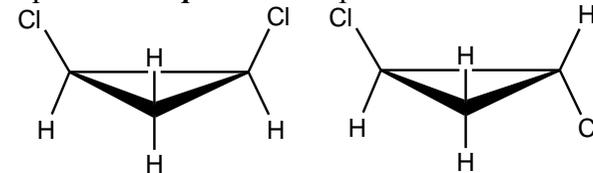
Атом углерода, окруженный четырьмя разными заместителями, называют **асимметрическим** атомом углерода.

Растворы веществ, молекулы которых хиральны, обладают необычными оптическими свойствами, поэтому такие вещества еще называют **оптически активными**. Зеркальные изомеры обозначают латинскими буквами L- и D-.



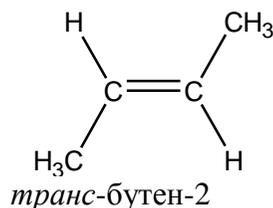
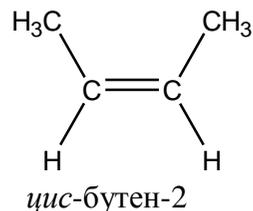
2) **Геометрическая (цис-транс изомерия).** Если атомы связаны простой (одинарной) ковалентной связью, то при обычных условиях происходит очень быстрое вращение вокруг этой связи. Когда такое вращение невозможно, например, в циклических соединениях, появляется еще один вид пространственной изомерии.

Рассмотрим 1,2-дихлорциклопропан. Возможны два варианта расположения атомов хлора друг относительно друга – по одну сторону и по разные стороны от плоскости цикла. Перейти друг в друга без разрыва связи эти структуры не могут. Поэтому могут существовать два изомера, отличающиеся пространственным расположением заместителей в молекуле. Такие изомеры называют геометрическими или цис-транс-изомерами. Вещество, заместители в котором расположены по одну сторону цикла, называют **цис**-изомером, а по разные – **транс**-изомером.



цис-1,2-дихлорциклопропан транс-1,2-дихлорциклопропан

Подобная ситуация осуществляется и в соединениях с двойной связью, вокруг которой свободное вращение не происходит. Заместители при двойной связи могут располагаться по одну сторону от этой связи (**цис**-изомер), а могут – по разные (**транс**-изомер).



Современная международная номенклатура органических веществ (IUPAC)

Данная номенклатура постоянно дополняется и уточняется, однако все ее правила подчинены основному принципу: **названия должны быть однозначными**, т.е. каждому веществу должно соответствовать единственное название и наоборот, название должно отвечать одному и только одному веществу.

Номенклатура ИЮПАК составлена по **заместительному принципу**. При этом структурную формулу вещества представляют состоящей из основной цепи – атомов углерода, соединенных между собой в неразветвленную цепочку – и присоединенных к ним заместителей. **Заместитель** – это любой атом или группа атомов, замещающих атом водорода в неразветвленной структуре основной цепи. Название состоит из корня, отражающего длину основной цепи, а также приставок и суффиксов, показывающих наличие и расположение заместителей, кратных связей и функциональных групп.



Алгоритм выбора основной цепи:

- 1) В основную цепь должна входить «старшая» характеристическая группа,
- 2) В основную цепь должны быть максимально включены характеристические группы и кратные связи,
- 3) Основная цепь должна быть максимально длинной,

4) Выбирают самую разветвленную цепь.

Правило с меньшим номером имеет приоритет над правилом с большим номером.

В основе названия вещества лежит **корень**, отражающий длину основной цепи. Корень происходит из названий неразветвленных алканов с аналогичной длиной цепи.

Значение n	Молекулярная формула	Название вещества	Корень – основа названия	Формула углеводородного заместителя	Название углеводородного заместителя
1	CH ₄	Метан	Мет-	CH ₃	Метил
2	C ₂ H ₆	Этан	Эт-	C ₂ H ₅	Этил
3	C ₃ H ₈	Пропан	Проп-	C ₃ H ₇	Пропил
4	C ₄ H ₁₀	Бутан	Бут-	C ₄ H ₉	Бутил
5	C ₅ H ₁₂	Пентан	Пент-	C ₅ H ₁₁	Пентил
6	C ₆ H ₁₄	Гексан	Гекс-	C ₆ H ₁₃	Гексил
7	C ₇ H ₁₆	Гептан	Гепт-	C ₇ H ₁₅	Гептил
8	C ₈ H ₁₈	Октан	Окт-	C ₈ H ₁₇	Октил
9	C ₉ H ₂₀	Нонан	Нон-	C ₉ H ₁₉	Нонил
10	C ₁₀ H ₂₂	Декан	Дек-	C ₁₀ H ₂₁	Децил

К корню добавляется **суффикс**, показывающий наличие или отсутствие кратных связей. Двойную связь обозначают суффиксом **-ен**, тройную **-ин**. Названия предельных соединений имеют суффикс **-ан**.

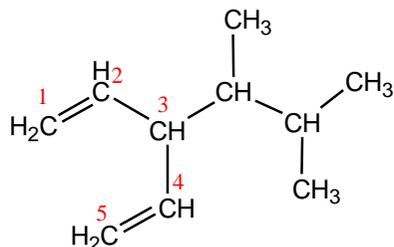
Если молекула соединения содержит функциональные группы (кроме галогенов и нитрогруппы), в названии появляется еще один суффикс. Если соединение содержит несколько функциональных групп, то используется суффикс, обозначающий «старшую» группу.

В **приставках** перечисляют названия углеводородных заместителей (галогенов и нитрогруппы, а также функциональных групп (кроме «старшей»)).

Если в молекуле присутствует несколько одинаковых заместителей или кратных связей, то употребляют приставку, обозначающую их число (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.). Числа в названиях отделяют дефисами, между числами ставят запятые.

Названия некоторых функциональных групп в порядке уменьшения «старшинства»

Характеристическая группа	Суффикс названия группы	Приставка названия группы
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{O—H} \end{array}$ Атом углерода группы входит в основную цепь	-овая кислота	-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{O—H} \end{array}$ Атом углерода группы не входит в основную цепь	-карбоновая кислота	карбокси-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-аль	оксо-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	-он	оксо-
-OH	-ол	гидрокси-
$\text{—NH}_2, \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array}, \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \end{array}$	-амин	амино-
-F, -Cl, -Br, -I	-	фтор-, хлор-, бром-, иод-
-NO ₂	-	нитро-



Пример.

Молекула соединения содержит две двойные связи. Основная цепь должна эти двойные связи включать. Таким образом, основная цепь содержит 4 атома С и две двойных связи в положениях 1 и 4. Основа названия – пентадиен-1,4.

Сложный заместитель называют, руководствуясь теми же правилами номенклатуры, только нумерацию обязательно начинают с того атома углерода заместителя, который присоединен к основной цепи. В данном случае заместитель представляет собой пропил, у которого два атома водорода замещены на метильные группы – 1,2-

диметилпропил. В общем названии вещества часть, обозначающую сложный заместитель, заключают в скобки. Название соединения – 3-(1,2-диметилпропил)пентадиен-1,4.

Названия некоторых углеводородных заместителей

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH—} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	изопропил-
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH—CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	изобутил-
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH—} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	вторбутил-
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C—} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	третбутил-
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH—}$	винил-
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH—CH}_2—$	аллил-
$\text{C}_6\text{H}_5—$	фенил-
$\text{C}_6\text{H}_5—\text{CH}_2—$	бензил-

Классификация органических реакций

В органической химии вещества, вступающие в реакцию, называют реагентом и субстратом. **Субстрат** – это всегда органическое соединение. Если второе реагирующее вещество – неорганическое, то его называют **реагентом**. В случае, когда оба вещества – органические, однозначного разделения нет, обычно реагент – то вещество, строение которого проще.

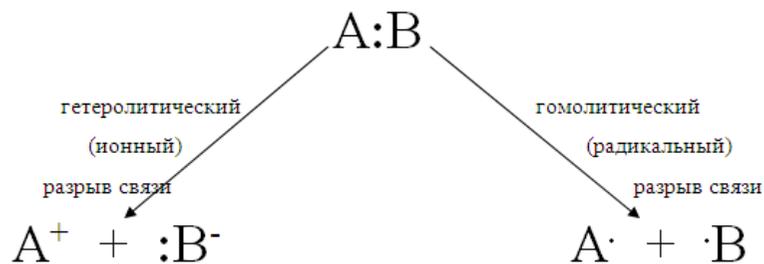
В классификации органических реакций по **числу исходных веществ и числу продуктов реакции** есть свои особенности в обозначениях. Органические реакции, в ходе которых из двух веществ образуется одно, называют реакциями **присоединения**. Их принято обозначать латинской буквой А (от англ. addition – присоединение).

Реакции **разложения**, приводящие к образованию из одного вещества нескольких новых, обозначают буквой Е (от англ. elimination – разложение).

Реакции, в ходе которых атом или группа атомов *субстрата* заменяется на другие – реакции **замещения** – обозначают буквой S (от англ. substitution – замещение).

Существуют еще реакции, в ходе которых органическое соединение превращается в изомерное вещество. Такие реакции называют реакциями **изомеризации**.

Широкое распространение получила классификация органических реакций по типу **разрыва связей в реагирующих веществах**. Химическую реакцию можно определить как процесс, приводящий к разрыву одних и образованию других химических связей. В большинстве органических реакций разрываются и образуются ковалентные связи. Ковалентная связь может разорваться двумя способами:



При разрыве связи между двумя атомами оба электрона связи могут остаться у одного из атомов. Образуются заряженные частицы – **ионы**, и такой тип разрыва связи называют **ионным** или **гетеролитическим**. Пример ионного разрыва связи:



Если у каждого из атомов после разрыва связи остается по одному электрону связи, то образуются незаряженные очень реакционноспособные частицы с неспаренным электроном – **радикалы**. В данном случае реализуется **радикальный** или **гомолитический** тип разрыва связи, например:



Реакции, протекающие с промежуточным образованием радикалов, называют **радикальными реакциями** и обозначают латинской буквой R.

Ионные реакции в зависимости от характера реагента подразделяют на два типа – электрофильные и нуклеофильные. **Электрофильные реакции** протекают с участием электрофильных реагентов. **Электрофил** – это частица с незанятой электронной орбиталью на внешнем уровне. Она образует новую ковалентную связь за счет электронной пары частицы, с которой взаимодействует. Чаще всего электрофилы – это катионы, такие, как H⁺, Cl⁺, NO₂⁺ и т.п. А вот ионы щелочных металлов (Na⁺), несмотря на положительный заряд, электрофильным характером не обладают, так как для них не характерно принимать электроны для образования ковалентной связи.

В **нуклеофильных реакциях** реагентами служат **нуклеофилы**. **Нуклеофил** – это частица, имеющая неподеленную пару валентных электронов, которую может предоставить для образования новой ковалентной связи. Нуклеофил способен атаковать атом углерода, имеющий положительный или частичный положительный заряд. В качестве нуклеофилов в реакциях выступают анионы и некоторые нейтральные молекулы, например: OH⁻, Cl⁻, HSO₄⁻, CH₃⁻, H₂O:, :NH₃...

Промежуточную частицу, которая имеет положительный заряд на атоме углерода, называют **карбокатионом**, отрицательный заряд – **карбанионом**.

Реакции замещения, присоединения, отщепления и т.д. могут происходить или по радикальному, или по ионным механизмам. Выделяют большие группы реакций разных органических веществ, протекающие по сходным механизмам. Например, алканы склонны к реакциям, проходящим по механизму радикального замещения (обозначение S_R). К таким реакциям относится взаимодействие метана с хлором. Для галогеналканов и спиртов типичны реакции нуклеофильного замещения (S_N), для алкенов – электрофильного и радикального присоединения (A_E и A_R) и т.д.

Окисление органических веществ связано с **увеличением массовой доли кислорода в молекуле органического вещества**, например, превращение этанола в ацетальдегид, ацетальдегида в уксусную кислоту и т.д. Аналогично, восстановление приводит к увеличению массовой доли водорода в молекуле.