

История развития представлений о химической связи. Теория Бутлерова. Изомерия

Итак, к середине XIX века ученые определили состав и изучили свойства многих органических соединений, обнаружив при этом удивительнейшие вещи. Оказалось, что десятки совершенно различных веществ содержат в своем составе атомы одних и тех же элементов: углерода, водорода и кислорода, различно лишь их соотношение. Например, состав винного спирта – C_2H_6O , уксусной кислоты – $C_2H_4O_2$, глицерина – $C_3H_8O_3$, а фенола – C_6H_6O . Более того, было обнаружено, что существуют разные соединения, у которых одинаков не только качественный, но и количественный состав! Так, два разных вещества – глюкоза и фруктоза – описываются одной и той же формулой $C_6H_{12}O_6$. Берцелиус предложил такие соединения назвать изомерами (от древнегреческих слов ἴσος – равный и μέρος – часть, доля), а явление существования изомеров – изомерией. Но разумных объяснений этого не было.

Для того, чтобы органическая химия могла развиваться дальше, необходимо было систематизировать все это множество соединений, навести порядок в знаниях о них. Было замечено, что органические вещества можно сгруппировать в семейства, классы соединений с похожими химическими свойствами. Так, химикам были известны классы спиртов, органических кислот, аминов и т. д. У соединений одного класса, как выяснилось, похожи не только свойства, но есть общее и в составе. Все спирты, например, похожи на воду H_2O , у которой один из атомов водорода заменен на так называемый органический радикал – группу атомов, состоящую из нескольких атомов углерода и водорода (CH_3OH , C_2H_5OH , C_3H_7OH и т. д.). Более того, многие свойства спиртов напоминают свойства воды. К тому же было замечено, что состав «соседних» членов всех химических семейств отличается друг от друга на группу $-CH_2-$, которую назвали гомологической разностью. Ряды веществ с похожими свойствами и составом соседних членов, отличающимся на группу $-CH_2-$, – это гомологические ряды, а члены ряда по отношению друг к другу являются гомологами. Но как же построены сами органические радикалы было неясно.

Возможность описать строение органических молекул появилась после того, как английский химик Э. Франкланд в 1852 г ввел понятие «валентность». Он считал, что каждый атом обладает способностью соединяться с другими атомами с помощью определенного, характерного для этого атома, числа связей. Это число он назвал валентностью (латинское слово *valentia* означает сила). Так, атом водорода образует лишь одну связь, то есть он одновалентен, атом кислорода в соединениях двухвалентен и т. д. Немецкий ученый Кекуле предположил, что атомы углерода в органических соединениях имеют валентность, равную четырем. А эти четырехвалентные атомы углерода могут соединяться друг с другом и образовывать цепи. Кекуле даже попытался представить строение простейших органических молекул. По словам Кекуле, идея о том, что атомы могут объединяться в цепи, пришла ему в голову, когда он задремал в omnibus. Вот как он сам это описывает:

«...я видел, как два атома меньшего размера соединились, образуя пару, как атом большего размера заключал два меньших в объятия, а атомы еще большего размера удерживали вместе по три или даже по четыре меньших атома, и при этом они вместе продолжали двигаться в головокружительном танце. Я видел, как атомы большего размера образовывали цепи, увлекая за собой атомы меньшего размера».

Таким образом, в органической химии сложилась очень странная ситуация. Было известно уже практически все для объяснения строения органических соединений. Но многие химики, в том числе и Кекуле, не верили, что можно понять, как построены вещества. Более того, для ученых того времени вовсе не очевидна была реальность существования атомов и молекул. Для того чтобы, наконец, разобраться в этом вопросе, был необходим критический взгляд на господствовавшие в химии представления. Человеком, который смог преодолеть влияние авторитетов и сформулировать основные положения теории строения органических соединений, стал молодой российский ученый Александр Михайлович Бутлеров. Вот как он сам описал основную идею своей теории в 1861 году: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». Используя современные, более привычные нам термины, можно сформулировать это так: *свойства молекулы определяются свойствами атомов, составляющих ее, их количеством и химическим строением молекулы*.

Сущность теории строения органических соединений состоит в следующем:

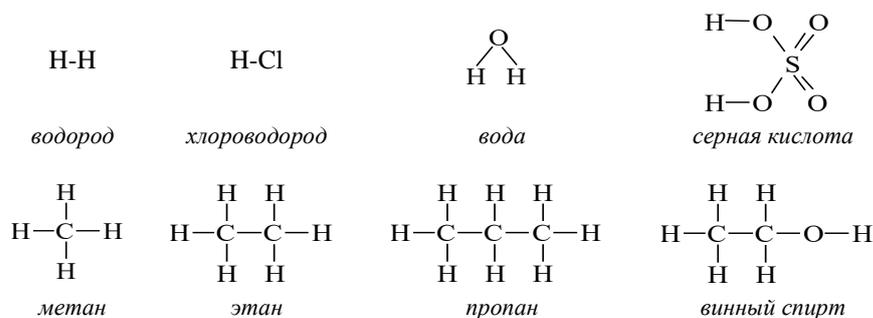
1. Атомы в молекуле расположены не хаотически, а в определенном порядке друг относительно друга в соответствии с их валентностью. Последовательность расположения атомов в молекуле называется ее химическим строением.

2. Атомы в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние, от которого зависят свойства веществ.

3. Химическое строение вещества можно выразить формулой и установить экспериментально, изучая его химические и физические свойства.

А. М. Бутлеров ввел понятие «химическое строение молекулы», под которым имеется в виду порядок соединения атомов в молекуле. Сразу отметим, что сейчас обычно употребляют термин «строение молекулы», не используя определение «химическое». Дело в том, что во времена Бутлерова порядок расположения атомов в молекуле можно было определить, изучая химические свойства вещества. В наше время определить реальное положение атомов в молекуле дают возможность не только химические, но и физические методы. Поэтому лучше употреблять термин «строение молекулы».

Теория строения, хотя и была разработана для объяснения свойств и многообразия органических соединений, справедлива для всех ковалентно построенных веществ. Формулы, отражающие порядок связи атомов в молекуле, называют структурными формулами. Ковалентную связь в них изображают черточкой. Ниже приведены структурные формулы для некоторых неорганических и органических веществ:



Часто такие формулы для удобства заменяют сокращенными структурными формулами, в которых не расписаны связи между углеродом и водородом:

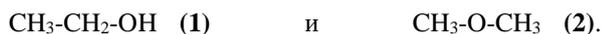


Конечно, структурные формулы не отражают реальное расположение атомов в молекуле, ведь при их написании чаще всего не учитывают соотношение длин связей и реальные углы между ними.

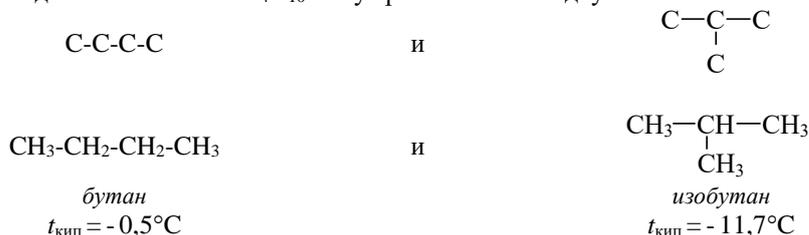
Для того чтобы понять, что такое взаимное влияние атомов, посмотрите на формулы молекул водорода и хлороводорода. В молекулы обоих соединений входит атом водорода, но свойства его, в зависимости от соседнего атома, сильно различаются.

В молекулах влияют друг на друга и атомы, непосредственно между собой не связанные: и в воде, и в серной кислоте водород связан с кислородом, однако как отличаются его свойства в этих соединениях! В курсе органической химии мы часто будем говорить о взаимном влиянии атомов в органических соединениях.

На основании теории строения А. М. Бутлеров смог объяснить существование явления изомерии – существования различных веществ, обладающих одинаковым составом. Например, известны два различных вещества состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ – этиловый спирт и диметиловый эфир. Они отличаются по своим физическим и химическим свойствам. Для этих веществ можно написать две различные структурные формулы:



Научная теория может считаться справедливой только в случае, если с ее помощью можно не только объяснить известные раньше факты, но и предсказать неизвестные явления. Бутлеров доказал справедливость своей теории так. В то время было известно одно вещество состава C_4H_{10} – бутан. Он предсказал существование еще одного вещества такого состава – изобутана – и затем синтезировал его. Действительно, атомы углерода в соединениях состава C_4H_{10} могут расположиться двумя способами:



Итак, **изомеры** – это вещества, обладающие одинаковым составом, но разным строением. Подчеркнем, что изомеры – это разные вещества, их физические и химические свойства могут различаться. Так, у бутана и изобутана отличаются температуры плавления и кипения, и в химические взаимодействия они вступают с разными скоростями. Количество изомеров с увеличением количества атомов углерода в молекуле быстро возрастает. Так, возможно существование трех изомеров состава C_5H_{12} , пяти – состава C_6H_{14} , 75 – состава $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

Существуют изомеры различных типов. Если изомеры различаются по тому, как соединены атомы углерода между собой, то такая изомерия называется **изомерией углеродного скелета**. Этот тип изомерии проявляется, например, у бутана и изобутана.

Рассмотрим возможные изомеры соединения $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$. Атомы углерода могут быть соединены единственным способом, однако атом хлора может располагаться в двух различных положениях – у крайнего и у среднего атома углерода:



Такой тип изомерии называют **изомерией положения заместителя**. Изучая классы органических соединений вы встретитесь с другими видами изомерии – оптической, геометрической, изомерией положения кратной связи и т. д.

Изучив химические свойства вещества, можно однозначно определить его строение. Это положение теории А. М. Бутлерова сыграло огромную роль в развитии органической химии. Как уже упоминалось, большинство химиков того времени не верили в возможность понимания устройства молекул. Немецкий ученый Кольбе, очень много сделавший для развития органической химии, писал: «...мы никогда не получим ясного представления о том, как отдельные атомы расположены один относительно другого». С помощью теории строения стало возможно на основании изучения свойств вещества приписать ему одну-единственную структурную формулу.

Давайте вернемся к примеру, посвященному веществам состава C_2H_6O . Мы написали две возможные структурные формулы (1) и (2), но как разобраться, какая из них принадлежит винному спирту, а какая – эфиру? Можно попытаться сравнить свойства этих двух веществ. Так, известно, что винный спирт хорошо растворяется в воде и реагирует с натрием, выделяя водород, а эфир не взаимодействует с натрием и в воде растворим намного хуже. Проанализируем написанные структурные формулы. Вещество, обладающее структурной формулой (1) имеет в своем составе группу $-OH$. Видимо, по своим свойствам оно будет больше похоже на воду ($H-O-H$), чем вещество (2). То есть вещество со структурой (1) вероятнее будет реагировать с натрием. Оно же и в воде должно лучше растворяться. Следовательно, структурная формула винного спирта – это формула (1), а диметилового эфира – (2).

Строение вещества устанавливают, изучая его химические свойства с помощью так называемых **качественных реакций**, то есть реакций, при которых происходят хорошо заметные изменения: выпадает осадок, выделяется газ, меняется цвет и т. д. Например, вам известна реакция на ионы галогенов – выпадение осадка при добавлении раствора нитрата серебра. Существуют качественные реакции и на разные классы органических соединений, и вы их будете изучать в курсе органической химии.

Современные химики изучают строение молекул не только используя качественные реакции, но и при помощи различных физических методов. Так, при облучении светом определенной длины волны или в магнитном поле вещества разного строения ведут себя по-разному. На изучении свойств веществ, подвергающихся таким физическим воздействиям, основаны методы инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, а также ядерного магнитного резонанса. Если вещество бомбардировать пучком электронов (почти таким, как в нашем телевизоре), молекула не выдерживает воздействия и разваливается на куски – более мелкие заряженные частицы, которые с помощью прибора масс-спектрометра – научились сортировать по массам и «взвешивать». Анализируя, какие кусочки образуются из молекулы, ученые «собирают» молекулу как головоломку-мозаику. Вам наверняка хоть раз в жизни делали рентгеновский снимок. А фотографируя в рентгеновских лучах кристаллы, ученые определяют расстояния и углы между атомами.

Таким образом, теория строения органических соединений дала толчок бурному развитию органической химии, методов синтеза и анализа органических соединений. И, несмотря на то, что с тех пор представления о природе химической связи значительно углубились, эта теория не потеряла своего значения и до настоящего времени.