**Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Классификация органических соединений. Изомерия. Гомология. Основные положения классической теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров).**

**Теоретические основы органической химии.**

**Теоретическими основами органической химии являются теория строения органических соединений и теория реакционной способ­ности,** т. е. учение о соединении атомов в молекуле, о взаимном влиянии атомов в молекуле и о протекании реакций. Критериями ценности теории являются:

а) способность систематизировать имеющийся фактический ма­териал;

б) способность объяснить природу той силы, которая удерживает атомы в молекуле (природу химической связи);

в) способность объяснить протекающие химические процессы, физические и химические свойства веществ;

г) возможность предсказания новых химических реакций, новых типов соединений и т.д.

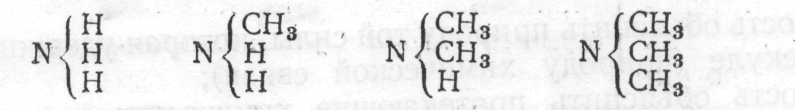
**ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Теория радикалов**. Исторически первой в органической химии была теория радикалов. В создании этой теории важную роль сыграла электрохимическая теория химической связи И. Берцелиуса, гос­подствовавшая в то время в неорганической химии. Согласно этой теории («дуалистическая теория») все соединения образуются из противоположно заряженных частиц (элементов) в результате сил электростатического притяжения. В органических соединениях роль таких заряженных частиц играют не только атомы, но и целые группировки атомов, названные радикалами. Принималось, что ра­дикалы в органической химии соответствуют элементам в неорга­нической химии и способны переходить в химических реакциях от одного соединения к другому в неизмененном виде. Первым таким радикалом был бензоил, обнаруженный в бензойной кислоте, бензоилхлориде и бензальдегиде (Ю. Либих, Ф. Вёлер).

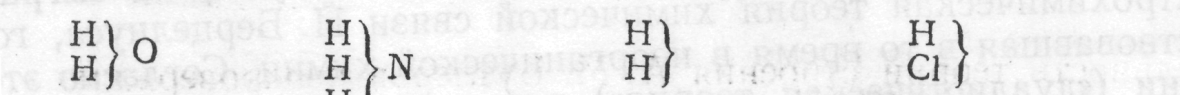
Теория радикалов дала некоторую основу для систематизации соединений, в некоторых случаях удалось объяснить свойства сое­динений. Теория имела некоторую силу предвидения — можно было предсказать существование соединений, содержащих до тех пор неизвестные комбинации радикалов.

Но вскоре догма о неизменяемости радикалов потерпела пораже­ние. Ж- Дюма показал, что водородные атомы в органических соеди­нениях легко могут быть замещены атомами хлора (явление мета-лепсии). Так возникло необъяснимое в рамках теории радикалов противоречие: как положительный водородный атом может быть замещен отрицательным атомом хлора.

**Теория типов**. Теория типов была построена Ж. Дюма на руинах радикальной теории с сохранением понятия о группировках атомов—­радикалах. Предлагалось классифицировать органические соеди­нения по типам. Например, уксусная и хлоруксусная кислоты принадлежат к одному типу. Эта теория заложила основу для новых химических поисков — синтеза новых соединений одного типа. Так, А. Гофман и А. Вюрц, исходя из типа аммиака, впервые синте­зировали аналоги аммиака — амины:



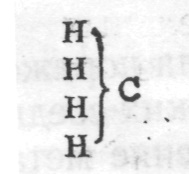
**Унитарная теория.** Теорию типов дополнила унитарная теория. Эту теорию создали Ш. Жерар и О. Лоран в 50-е годы XIX в. и наз­вали ее унитарной в противоположность дуалистической теории Берцелиуса. В основе унитарной теории лежит принцип замещения. Все органические соединения могут быть образованы из определен­ных типов при замещении водородных атомов органическими (угле­водородными) группировками — радикалами. Основными типами являлись:

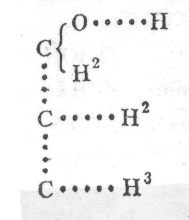


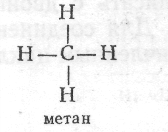
тип воды тип аммиака тип водорода тип хлороводорода

При помощи унитарной теории были предсказаны и синтезиро­ваны новые классы соединений, например ангидриды кислот, много­атомные спирты. Эта теория отрицала любую возможность познания расположения атомов в молекуле. Она не была в состоянии объяс­нить некоторые явления изомерии, например существование двух углеводородов с формулой С4Н10. Такая изомерия называлась «тонкой изомерией».

**Теория строения**. В ходе развития органической химии синтези­ровались все новые и новые соединения, описание которых не было под силу унитарной теории. На основе работ Франкланда появилось понятие о валентности элементов, т. е. способности химических элементов присоединять только определенное число атомов других элементов. А. Кекуле первым выдвинул принцип четырехвалентности углерода и доказал, что углеродные атомы спо­собны соединяться между собой и образовывать длинные цепи. А. Кекуле предложил новый тип соединений — тип метана.

В конце 50-х годов XIX в. в органической химии уже узаконились некоторые принципы: в реакциях различные группировки мо­гут переходить от одного соединения к другому, существует возмож­ность замещения одного атома другим, атомы могут соединяться между собой только в строго определенных пропорциях. Но не было ясности в том, существует ли какая-то взаимосвязь между составом соединения и его химическими свойствами, существует ли определенная последовательность соединения атомов в молекуле. В конце этого периода были сделаны попытки изобразить в формулах последовательность соединения атомов в молекулах. Первым такие графические формулы предло­жил А. Купер. Примером может служить приведенная здесь формула пропилового спирта по А. Куперу.

19 сентября 1861 г. на съезде в Шпеере русский химик Бутлеров выдвинул новое понятие — структура, которое отражало последовательность строе­ния атомов в молекуле. Для изображения последовательности соединения атомов в молекуле Бутлеров предложил использовать черточки между ато­мами. Примером может служить изображение формулы метана:



Правильность теории строения А. М. Бутлеров неопровержимо доказал, синтезировав три изомера углеводорода C5H12, которые были им теоретически предсказаны.

Теория строения состоит из следующих положений:

1. В молекулах веществ существует строгая последовательность химического связывания атомов, которая называется химической структурой (строением).

2. Химические свойства вещества определяются природой эле­ментарных составных частей, их количеством и химическим строе­нием.

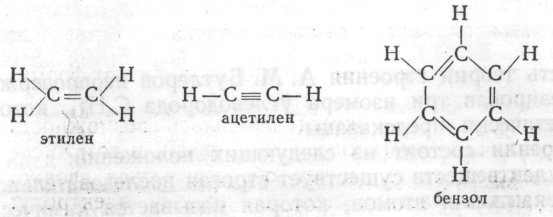
3. Если у веществ с одинаковым составом и молекулярной мас­сой различное строение, возникает явление изомерии.

4. Так как в конкретных реакциях изменяются только некоторые части молекулы, то исследование строения продукта реакции помо­гает определить строение исходной молекулы.

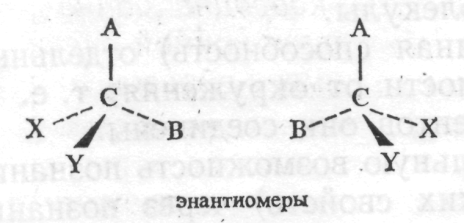
5. Химическая природа (реакционная способность) отдельных атомов молекулы меняется в зависимости от окружения, т. е. от того, с какими атомами других элементов они соединены.

Теория Бутлерова дает принципиальную возможность познания геометрии молекулы (микроскопических свойств) через познание химических свойств (макроскопических свойств).

Много сложностей возникло с объяснением строения бензола С6Н6 и его гомологов, с так называемых нена­сыщенными соединениями — этиленом, ацетиленом и др. Было предложено соединения типа этилена писать с двойной связью, соединения типа ацетилена — с тройной. Для соединения типа бензола А. Кекуле написал структуру с шестичленным циклом и тремя двойными связями:



Я. Вант-Гофф и независимо от него Ж. Ле Бель в 1874 г. выдвинули гипотезу о пространственной конфигурации насыщенного углеродного атома — тетраэдрическом расположении заместителей. Понятие об асимметричном углеродном атоме и оптической изомерии (зеркальной изомерии) дало возможность объяснить существование изомерных оптически активных веществ с противоположным углом вращения.



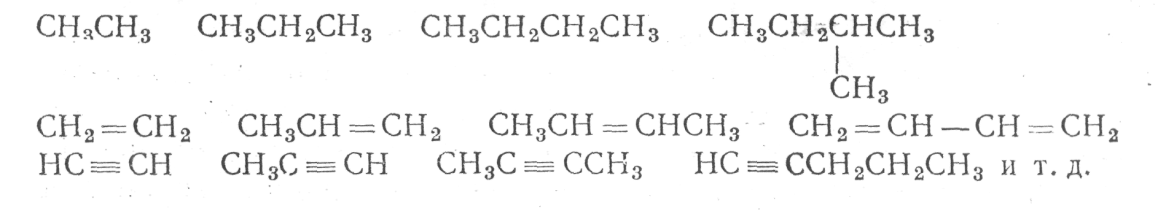
Если v насыщенного углеродного атома находятся четыре различных заместителя (ассиметрический углеродный атом), то возможно двоякое расположение этих заместителей в прост­ранстве, причем оба изомера различаются между собой как зеркальные изображе­ния (зеркальные изомеры, энантиомеры). Несмотря на резкие нападки со стороны ведущих химиков того времени времени, гипотеза была принята и легла в основу нового направле­ния теоретической химии — стереохимии. Однако на вопрос, почему атомы держатся вместе в молекуле и почему молекулы имеют определенное пространственное строение, никто не мог дать ответа. Успех в изучении природы химической связи был достигнут только после открытия строения атома и созда­ния электронной теории химической связи.

**КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

1. **КЛАССИФИКАЦИЯ**. Классифицировать можно согласно двум основных принципа: деление органиче­ских соединений по расположению углеродных атомов в молекуле и по характерным структурным элементам,

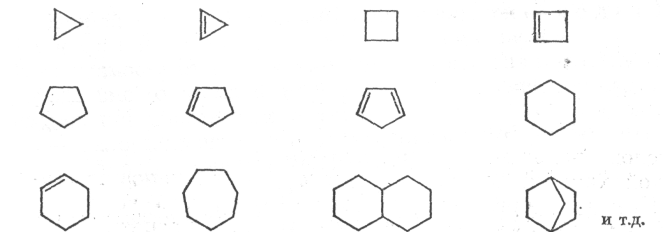
В зависимости от расположения углеродных атомов в мо л е к у л е органические -соединения делятся на несколько больших групп.

I. Соединения с открытой цепью атомов углерода — ацикличес­кие, или алифатические, соединения:



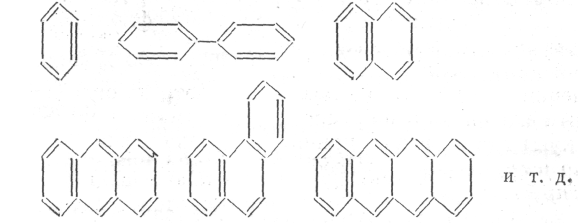
и их производные, содержащие различные функции.

а)алициклические соединения - различные циклические угле­водороды и их производные с разной величиной цикла и числом циклов, и разным числом двойных связей, кроме шестичленных циклов с тремя двойными связями:

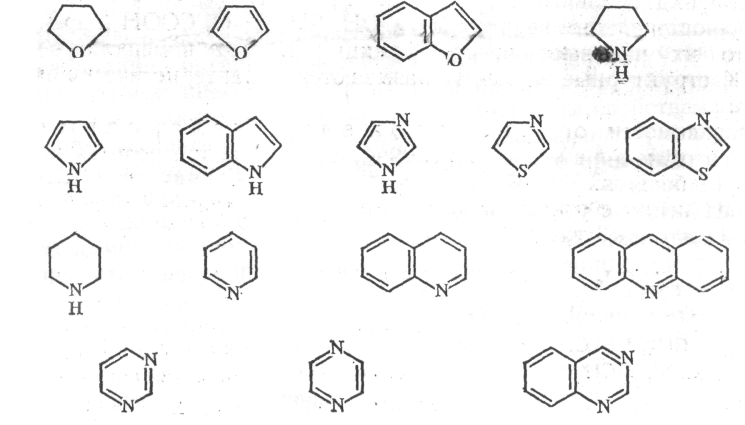


б) ароматические соединения, или арены, и их производные:

циклические углеводороды и их производные, которые построены из шестичленных циклов с тремя двойными связями:



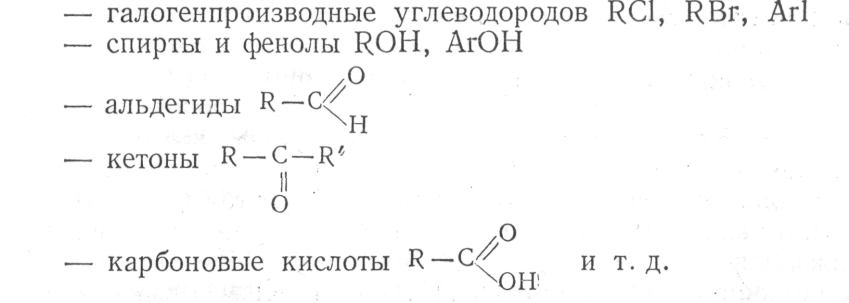
III. Гетероциклические соединения и их производные: цикличе­ские соединения, циклы которых построены не только из углерод­ных атомов, но содержат также гетероатомы (О, N, S и др.):



Второй основной принцип классификации — деление по функциям (характеристическим группам). В зависимости от того, какая функция введена в молекулу углево­дорода вместо атома водорода, получаем семейство органических соединений определенного типа. Структурными элементами являются различные заместители, которые связаны с углеродными атомами в углеводороде, или типы связей в цепи углеродных атомов. Предложено следующее подразделение структурных элементов:

а) нефункциональные заместители (F, C1, Вг, I, NO2 и др.);

б) функциональные группы (NH2, ОН, SH, С=О, СООН и др.). Часто их называют просто функциями. По номенклатуре ИЮПАК структурные элементы называются характеристическими группами.



(здесь R обозначает остаток углеводорода, т. е. часть молекулы без водородного атома, Аг — остаток ароматического углеводорода, арена).

2. **НОМЕНКЛАТУРА**. С тривиальной (исторической) номенклатурой вы знакомы. Например: мочевина, толуол, ксилол, индиго, уксусная кислота, масляная кислота, валериановая кислота, гликоль, аланин и многие другие.

Унитарная теория создала возможность образовать название соединения по соответствующему типу. Например: метиламин, диметиламин, триметиламин, метиловый спирт, этиловый спирт, пропиловый спирт. Такие названия составляют рациональную но­менклатуру. Эти названия содержат название основного типа и названия заместителей.

Теория строения А. М. Бутлерова дала строгую основу для клас­сификации и номенклатуры органических соединений по структур­ным элементам и по расположению атомов углерода в молекуле. В 1892 г. на международном съезде химиков в Женеве утверждены правила номенклатуры органических соединений. Эти правила вошли в органическую химию под наз­ванием женевская номенклатура или просто официальная номенкла­тура. Название «официальная» ей было дано потому, что сущест­вовали и в наши дни еще существуют номенклатура тривиальная и рациональная. На основе женевской номенклатуры создан известный справоч­ник Бейлыптейна.

В последние десятилетия усовершенствованием номенклатуры органических соединений занимается Международный союз теорети­ческой и прикладной химии — ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry — ИЮПАК). Материалы ИЮПАК публикуются на английском языке, поэто­му при переводе на другие языки правила должны «быть адаптиро­ваны к соответствующим языковым нормам. Но при этом должны быть сохранены принципы международных правил.

Правила ИЮПАК рекомендуют для образования названий не­сколько принципов. Первый из них — принцип замеще­ния. На основе этого разработана заместительная номенклатура. Второй принцип — использование одинаковых функций (характеристических групп) и углеводород­ных остатков (заместителей, радикалов). Поэтому она на­зывается радикально-функциональной номенклатурой.

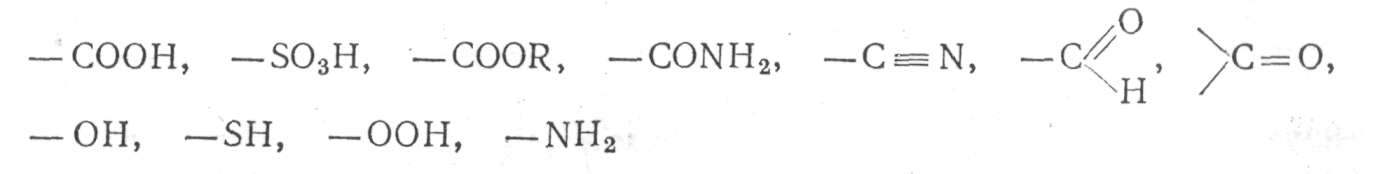
Кроме этого, ИЮПАК разработана специальная номенклатура карбоциклических и гетероциклических соединений.

1. В основе названия лежит родоначальная структура (главная цепь ациклической молекулы, циклическая или гетероциклическая система).

2. Характеристические группы и заместители (структурные эле­менты) обозначаются префиксами и суффиксами.

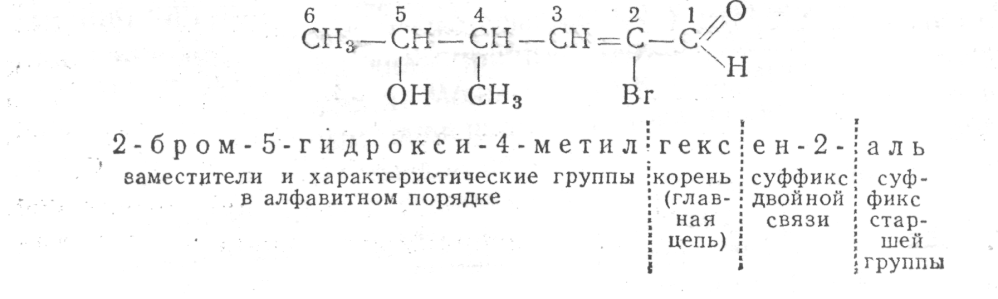
3. Атомы родоначальной структуры нумеруются от 1 до n, эти номера называются локантами.

4. Характеристические группы подразделяются по старшинству, например группы



перечислены в порядке уменьшающегося старшинства.

В название в качестве суффиксов включают обозначения двой­ных и тройных связей и главную (старшую) характеристическую группу, остальные характеристические группы называют в префик­сах в алфавитном порядке. Нумерацию начинают с того конца уг­леродной цепи, к которому ближе расположена старшая характе­ристическая группа. Например:



**Строение молекул. Образование связей.**

В молекулах органических соединений реализуется ковалентная связь.

Может быть три случая связывания:

1. Все четыре атомные орбитали могут взаимодействовать, давая 4 идентичные гибридные орбитали, обозначаемые sp3 (образованы смешиванием одной s- и трех р-орбиталей). Четы­ре sр3-орбитали имеют тетраэдрическую симметрию:
2. Взаимодействуют одна s- и две р-орбитали, образуя три sр2-орбитали. Гибридные орбитали располагаются симметрично в плоскости, перпендикулярной неиспользованной р-орбитали.
3. Взаимодействуют одна s- и одна р- орбиталь, давая две sp-орбитали. Гибридные орбитали располагаются линейно и перпендикулярно двум оставшимся р-орбиталям.

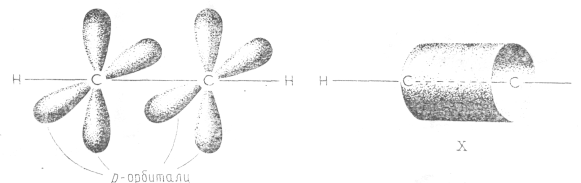
**Мезомерия**. В органических молекулах двойные связи С=С могут быть:

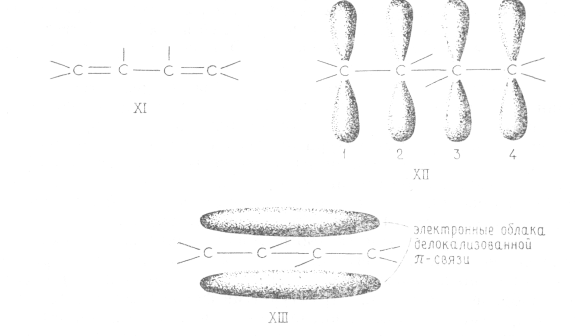
Кумулированными, т.е. следующие непосредственно друг за другом С=С=…

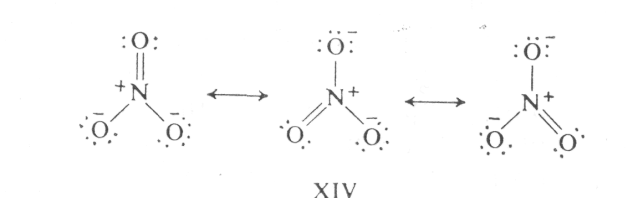
Сопряженными, т.е. разделенными одной одинарной связью С=С-С=С…

Изолированными, т.е. разделенными двумя или несколькими одинарными связями С=С-С-С-С=С…

При наличии сопряженных и кумулированных связей проявляется мезомерия. Сущность мезомерии в том, что π-электроны сопряженных двойных связей или двойной связи и связи углерод – гетероэлемент более или менее равномерно распределены по всей мезомерной системе связей, т.е. делокализованы. При этом система приобретает большую устойчивость и инертность.

Рассмотрим молекулу бутадиена СН2=СН—СН=СН2, в углеродном скелете которого попеременно чередуются простая и двойная связь. Каждый атом углерода связан с соседними группами σ-связями, образо­ванными за счет перекрывания атомных sр2-орбиталей. У каж­дого атома углерода остается одна свободная р-орбиталь, со­держащая один электрон.

Чередующаяся последовательность простой и двойной связей, подобная только что рассмотренной, называется сопряженной. В сопряженной системе всегда образуются растянутые (делокализованные) молекулярные орбитали, в которых электроны мо­гут свободно передвигаться по всей длине ненасыщенной цепи. Если двойные связи отделены друг от друга двумя и более простыми связями, например СН2=СН—СН2—СН=СН2, то π-связи в такой молекуле расположены слишком далеко, чтобы вступать во взаимодействие, и не могут образовать общие мо­лекулярные орбитали. **Резонанс как разновидность мезомерии**. Простые общепринятые структурные формулы не всегда удачно отражают реальную структуру соединения с присущими ему свойствами. В таких случаях более точным описа­нием соединения является нечто среднее между несколькими традиционными структурными формулами. В качестве простого примера приведем нитрат-анион, который можно изобразить сле­дующими тремя способами:

В соответствии с обычными правилами валентности один из атомов кислорода должен присоединяться к атому азота двой­ной связью, один- координационной связью и один (несущий отрицательный заряд) - простой ковалентной связью. Существуют три различных способа выполнения этих требований, отличающиеся друг от друга лишь тем, какой из трех атомов кислорода является в нитрат-анионе двоесвязанным (два других атома кислорода неразличимы в соответствии со строением координационной связи). Однако это предположение оказывается неверным. С помощью рентгеноструктурного ана­лиза нитратов установлено, что длина всех трех связей N—О одинакова и, следовательно, они должны иметь идентичное элек­тронное строение. С этой точки зрения можно говорить лишь о том, что истинная структура нитрат-аниона есть нечто среднее между тремя приведенными выше обычными структурными фор­мулами. Таким образом, нитрат-ион является резонансным гиб­ридом ( = средним) трех канонических структур (общепринятых структурных формул). Для обозначения резонанса между кано­ническими структурами (которые могут отличаться только рас­пределением электронов) используется двусторонняя стрелка. Частицы, которые нельзя адекват­но изобразить обычными структурными формулами, называются мезомерными (например, нитрат-ион - мезомерный анион). Аналогия - это приоткрытая дверь, которая находится неподвижно в проме­жуточном положении и имеет в известной степени свойства от­крытой и полностью закрытой двери (но не быстро качающейся между крайними положениями). Бензол тоже пример резонансной структуры.

**Эффекты заместителей.** Атомы или группы атомов, которые замещают в молекуле углеводорода один или несколько атомов водорода, называются заместителями. Распространенными являются –Cl, =O, -OH, COOH, -CH3 и т.д. заместитель всегда оказывает влиянием на углеродный атом, с которым он связан. Это обусловлено либо различием электроотрицательностей элементов (индуктивный эффект), либо участием центрального атома группы заместителя в мезомерной системе 9мезомерный эффект). Заместитель может оттягивать электронную плотность на себя (возникают отрицательные мезомерный и индуктивный эффекты), или отдавать свою электронную плотность (положительные мезомерный и индуктивный эффекты). По цепи эффекты распространяются на всю систему цепи, с постепенным уменьшением влияния (до 5 связей). Знак эффекта совпадает со знаком заряда который приобретает заметитиель в результате смещения электронной плотности.

Индуктивный отрицательный CH3 – CH2 – CH2– CH2– CH2– Cl.

Индуктивный положительный CH3 – CH2 – CH2– CH2– CH2– Na.

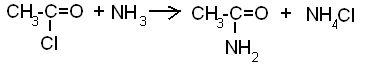
Мезомерный отрицательный CH3 – CH2 – CH2– CH2– CH2– C≡N, (группы COOH, CHO, COOR, NO2, C=O, C=NH, -N=O). Кратная связь заместителя и пара электронов на атоме заместителя учувствуют в мезомерии связей, при этом электронная плотность смещается в сторону заместителя.

Мезомерный положительный CH3 – CH2 – CH2– CH2– CH2– Cl (-Br, -I, -OH, -NH2,-F). Заместитель с неподеленной парой электронов частично теряет свой отрицательный заряд, а приобретает некоторый положительный, т.е. проявляет электронодонорные свойства.

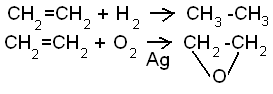
**Классификация органических реакций по их механизму.**

Мы с вами уже знаем основные типы органических реакций:

1. реакции замещения (галогенирование, конденсация, расщепление сложных эфиров, аммонолиз);



1. реакции присоединения (гидрирование, гидратация, галогенирование, эпоксидирование, присоединение кислот, спиртов, полимеризация);



1. реакции отщепления или элиминирования (дегидрирование, дегидратация, дегидрогалогенирование).



В ходе химической реакции связи разрываются и в зависимости от механизма разрыва образуются либо радикальные частицы (гомолитический разрыв АВ = А• + В•), либо противоположно заряженные ионы (гетеролитический разрыв связи АВ =А++ В-). Атомы, молекулы, ионы могут обладать нуклеофильностью и электрофильностью. Электрофильные частицы – способны использовать электронную пару партнера для образования ковалентной связи вследствие недостатка своих электронов. Нуклеофильные частицы – способны предоставить электронную пару для образования ковалентной связи вследствие избытка своих электронов.

Вследствие всего выше сказанного в органической химии выделяют девять видов реакций.

## Таблица. 8

Виды химических реакций в органической химии.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Реакция | Радикальная частица | Электрофильная частица | Нуклеофильная частица |
| Замещения | SR | SE | SN |
| Присоединения | AR | AE | AN |
| Элиминирования | ER | EE | EN |

Пример радикальной реакции:

Cl22Cl•

CH3-H + Cl•→ CH3• + HCl

CH3• + Cl2→ CH3Cl+ Cl• и т.д.

CH3• + CH3•→ CH3- CH3 - реакция обрыва цепи

2Cl•→Cl2- реакция обрыва цепи

При нуклеофильных (электрофильных) реакциях нуклеофильный (электрофильный) реагент всегда атакуется электрофильной (нуклеофильной) частицей:

1. нуклеофильное замещение



1. электрофильное замещение



данный процесс состоит из стадий

