Основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод. Поэтому А. М. Бутлеров определил органическую химию как химию соединений углерода. Однако существуют простые вещества, содержащие углерод (СО, СО<sub>2</sub>, соли синильной кислоты и др.), которые относят к неорганическим соединениям изучают в курсе общей или неорганической химии. Учитывая это, более точно органическую химию следует определять как химию углеводородов и их производных, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Выделение органической химии в самостоятельный раздел химической науки вызвано:

- **многочисленностью** органических соединений (в настоящее время известно около 5 млн. органических веществ, а неорганических около 600 тыс.).
- неограниченной сложностью и бесконечным многообразием органических веществ по сравнению с неорганическими.

**Основными источниками** для получения органических соединений являются нефть и природные газы, каменный и бурый угли, торф, сланцы, озокерит, растительное сырье (продукты лесного хозяйства и сельскохозяйственные отходы).

Строение органических соединений В 1861 г А.М.Бутлеров ввел понятие химического строения, определившее развитие органической химии.

## Основные положения теории строения органических соединений:

- 1) атомы в молекулах соединены друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью;
- 2) атомы в молекулах органических веществ соединяются между собой в определенной последовательности, что обусловливает химическое строение молекулы;
- 3) свойства органических соединений зависят не только от числа и природы входящий в их состав атомов, но и от химического строения молекул;
- 4) в молекулах существует взаимное влияние атомов как связанных непосредственно друг с другом, так и не связанных;

#### Главное положение теории Бутлерова - химическое строение вещества определяет его физические и химические свойства

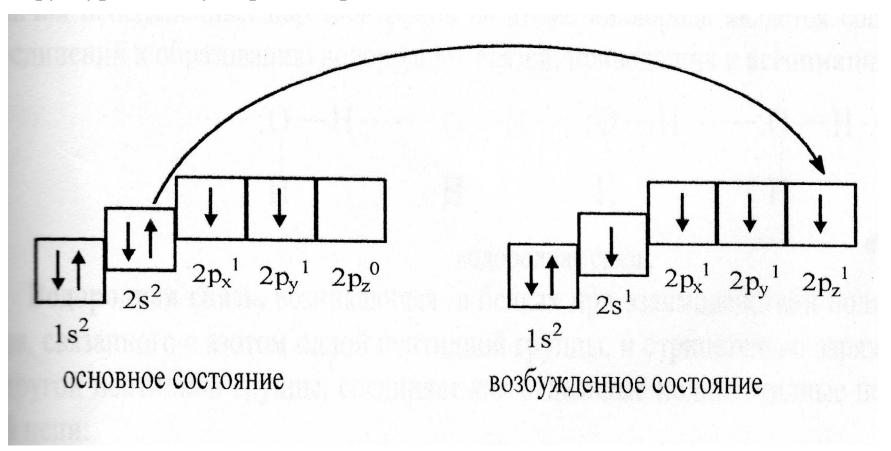
Теории строения органических соединений объяснила явление изомерии существование различных веществ с одинаковой брутто-формулой, но с разными физическими свойствами (температура плавления, температура кипения, показатель преломления, плотность и л.). Например, одной и той же молекулярной формуле  $C_5H_6O$  могут соответствовать два разных по строению вещества — этиловый спирт и диметиловый эфир:

> CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH этиловый спирт

CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub> диметиловый эфир

# Природа химической связи

Осуществление химической связи между атомами с помощью электронов обусловливает электронную теорию химической связи. Электронная структура атома углерода в органических соединениях:



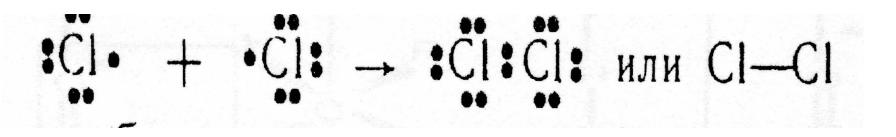
#### Типы химической связи

Основные типы химической связи — ионная и ковалентная связи.

Ионная (электровалентная, или гетерополярная) связь. С помощью ионной связи построено большинство неорганических соединений. Эта связь возникает между атомами, которые сильно отличаются по электро-отрицательности. Процесс образования связи состоит передаче электрона от одного атома к другому. Образовавшаяся при этом общая электронная пара затем переходит (смещается) к одному из соединяющихся атомов - возникают два противоположно заряженных иона, электростатического силами связываются взаимодействия: М+X-. Например, Na+C1-.

# Ковалентная (неэлектровалентная, или гомеополярная) связь.

При образовании связи между атомами, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно. Передачи электронов от одного атома к другому не происходит. В этом случае связь образуется за счет обобществления неспаренных электронов (двух, четырех или шести), принадлежащих обоим атомам до образования химической связи. Каждая из этих электронных пар образует только одну ковалентную связь, обозначаемую черточкой:



Ковалентная связь - наиболее распространенный тип химической связи в органической химии, она образуется при перекрывании орбитали одного атома с орбиталью другого разделяется на полярную и неполярную ковалентную связь.

Донорно-акцепторная связь - частный случай ковалентной связи. Образуется, когда один из атомов имеет неподеленную электронную пару, а другой, наоборот, готов ее принять имеет свободную орбиталь, у него до октета не хватает двух или более электронов. В этом случае происходит также обобществление электронов, но не на равных «паях», а путем передачи пары электронов одним из атомов в общее пользование. Атом, который обладает неподеленной парой электронов и предоставляет их для образования новой химической связи, называется донором, а атом, который принимает их, - акцептором:

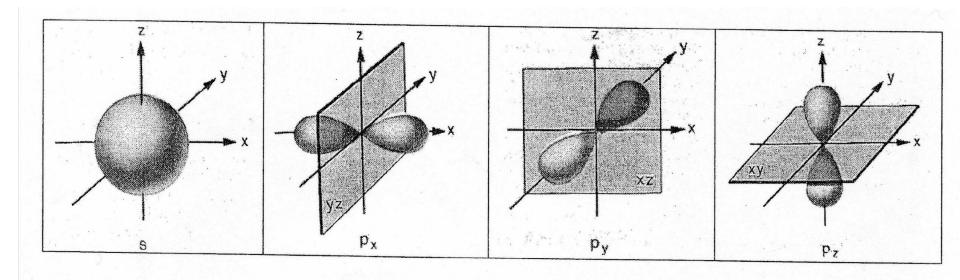
$$2 \bar{e} + \Box (\Box - \text{вакантная орбиталь})$$
 $NH_3 + \Box H \longrightarrow NH_4$ 
донор акцептор

 $H = H + H \longrightarrow H \longrightarrow H \longrightarrow H$ 
донор акцептор ион аммония

Поэтому, такую связь часто называют донорно-акцепторной.

**Водородная связь** (12,5—20 кДж/моль). Например, следствием полярности связи О-Н и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода является способность гидроксисоединений к образованию водородных связей, приводящих к **ассоциации молекул**:

# Гибридизация



Атомная орбиталь – это часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.

На рисунке показаны атомные орбитали:  $s, p_x, p_y, p_z$ . **Различные виды перекрывания орбиталей.** Из одной s- и трёх p-орбиталей образуются 4 эквивалентные орбитали, g которых равномерно представлены как s -(1/4 новой орбитали), так и p-орбитали (3/4 новой орбитали); в то время, как s -орбиталь имеет сферическую форму, а p-орбиталь - форму "восьмёрки вращения", новая орбиталь выглядит как сильно несимметричная "восьмёрка вращения".

Такая орбиталь обозначается как **sp³-** орбиталь, а преобразование s - и p-орбиталей в четыре sp³- орбитали носит название **sp³ - гибридизации.** Каждая из 4-х sp³ -орбиталей направлена к углу тетраэдра, в центре которого находится ядро атома; углы между осями электронных облаков составляют 109° 28'.

Из двух p- и одной сферической s - орбитали возникают три новых эквивалентных  $sp^2$  - орбитали, углы между ними составят  $120^\circ$ .

Из одной р- и одной сферической s - орбитали возникают две sp- гибридизованные орбитали, ориентированные под углом 180° друг к другу и расположенные перпендикулярно к каждой из двух негибридизованных р-орбиталей (табл. 1).

Таблица 1. Гибридные орбитали и характер углеродного атома

Состояние углеродного атома	(	Эрбитал	И		Валентное состояние атома углерода	Тип гибридизации и строение молекулы
Возбужденное, исходное состояние	2s	2px	2py	2pz	— · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-
Возбужденное, в алканах	2sp3	2sp3	2sp3	2sp3	I	( <i>sp3</i> ) Тетраэдрическое
Возбужденное, в алкенах	2sp2	2sp2	2sp2	2p	II	( <i>sp2</i> ) Тригональное (плоскостное)
Возбужденное, в алкинах	2sp	2sp	2p	2p	III	( <i>sp</i> ) Дигональное (линейное)

# Свойства ковалентной связи. Ковалентная связь характеризуется некоторыми параметрами.

Таблица 2. Некоторые параметры ковалентных углерод-углеродных связей

Ковалент-	Тип гибридизации атома углерода	Длина связи, нм	Угол между гибрид- ными орбиталями (межвалентные углы)	Энергия	Форма молекулы
C-C	sp3	0,154	109° 28'	350	Тетраэдри- ческая
C=C	sp2	0,134	120°	610	Плоскостная
C≡C	sp	0,120	180°	830	Линейная

# Взаимное влияние атомов друг на друга

Взаимное влияние атомов в молекуле связано в первую очередь с перераспределением в ней электронной плотности под влиянием присутствующих атомов или групп атомов, отличающихся по электроотрицательности. Сила удерживания электронного облака ядром атома зависит от характера гибридизации электронных облаков. В общем случае сила притягивания и удерживания электронного облака ядром атома характеризуется как электроотрицательность.

С электроотрицательностью элементов тесно связано такое понятие как полярность связей.

Ковалентная связь обладает *поляризуемостью* — способностью изменять свою полярность, например, под влиянием внешнего воздействия.  $\pi$ -Связи поляризуются гораздо легче, чем  $\sigma$ -связи.

Эффект, который атом или группа атомов оказывает на электронную плотность у соседнего атома вследствие различий в электроотрицательностях, называется *индуктивным эффектом*, работает по о-связи и обозначается буквой L.

Если смещение электронной плотности происходит по цепи в сторону заместителя (например, атома хлора), то такой эффект называется отрицательным (-L-эффект). В том случае, если атом (или группа) смещает электронную плотность в сторону цепи (от себя), то индуктивный эффект будет положительным (+L-эффект).

+*L-Эффект* проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (-CH3, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и т. д.).

Большинство функциональных групп проявляют *-L-эффект*: -Hal, -NH<sub>2</sub>, -OH, >C=0, -COOH.

В молекулах с сопряженными двойными связями, содержащими электронодонорные или электроноакцепторные заместители, под влиянием последних происходит смещение  $\pi$ -электронного облака вдоль системы. В результате этого на противоположных концах такой системы (например, в акролеине) появляются различные по знаку, но равные по величине частичные заряды ( $\delta$ ):



Такой тип электронного влияния называется эффектом сопряжения (C) или мезомерным эффектом (M). Для проявления мезомерного эффекта необходимо наличие системы, состоящей по меньшей мере из двух  $\pi$ -связей, разделённых одной  $\sigma$ -связью. Такие системы называются сопряжёнными (или мезомерными).

## Классификация органических соединений

Классификация органических соединений по строению углеродного скелета.

Все органические соединения классифицируются в зависимости от строения углеродного скелета



# Основные классы органических соединений

Функциональная группа	Название класса	Общая формула класса
-F, -CI, -Br, -I(-Hal) галогены	Галогенопроизводные	R-Hal
- ОН гидроксильная	Спирты, фенолы	R-OH
- OR алкоксильная	Простые эфиры	R-OR
- SH тиольная	Тиолы (тиоспирты, меркапта- ны)	R-SH
-SR алкилтиольная	Тиоэфиры (сульфиды)	R-SR
- SO <sub>3</sub> H сульфоновая	Сульфоновые кислоты (сульфокислоты)	R -SO <sub>3</sub> H
- NH <sub>2</sub>		R-NH <sub>2</sub>
>NН амино	Амины	R <sub>2</sub> NH
>N -		R <sub>3</sub> N
- NO <sub>2</sub> нитро	Нитросоединения	R-NO <sub>2</sub>
-С≡N циано	Нитрилы	R-C≡N
>C=O карбонильная	Альдегиды	R - C = R $R - C - R$
	Кетоны	R—C—R    O
-C O карбоксильная	Карбоновые кислоты	R-C < O
−С О алкокарбоксильная О С О С О С О С О С О С О С О С О С О	Сложные эфиры	$R-C \stackrel{O}{<}_{OR}$
$-C \stackrel{O}{\underset{NH_2}{{ ext{NH}_2}}}$ карбоксамидная	Амиды	$R-C \stackrel{O}{\underset{NH_2}{ }}$

# Типы реакций и реагенты

Способность вещества вступать в ту или иную химическую реакцию и реагировать с меньшей или большей скоростью называют его реакционной способностью.

В каждой органической реакции различают субстрат и реагент.

Субстрат - вещество, изменение связей которого является предметом исследования (то, на что действует реагент), реагент - вещество, вызывающее изменение связей субстрата (то, что действует на субстрат). Субстратом, как правило, называют то вещество, в котором у атома углерода происходит разрыв старой и образование новой связи.

Участок молекулы субстрата, в котором происходят изменения связей, называется реакционным центром.

**Реакционный центр** — это атом или группа атомов, непосредственно участвующих в данной химической реакции

Субстрат Реагент

$$CH_3C$$
 $O-H$ 
 $+$   $H\ddot{O}H$ 
 $CH_3C$ 
 $O-H$ 
 $+$   $H\ddot{O}H$ 
 $CH_3C$ 
 $O-H$ 
 $O-H$ 

# Классификация органических реакций

В настоящее время существуют следующие варианты классификации органических реакций.

По результату (направлению) реакции делят на несколько основных типов:

- 1). замещения;
- 2). присоединения;
- 3). отщепления;
- 4). разложения;
- 5). окислительно-восстановительные;
- 6). перегруппировки;
- 7). межмолекулярные:
- а). конденсации;
- б). поликонденсации;
- в). полимеризации.

Реакции замещения обозначаются буквой S (substitution - замещение), как правило, проходят у атома углерода; при этом один атом или группа атомов субстрата замещается частью молекулы реагента, образуя основной продукт, а из оставшейся части субстрата и реагента образуется побочный продукт реакции.

Для алканов характерны реакции **радикального замещения**  $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$ 

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3Cl + HCl$$
хлорметан

 $CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_2Cl_2 + HCl$ 
дихлорметан

 $CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CHCl_3 + HCl$ 
трихлорметан

 $CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CCl_4 + HCl$ 
тетрахлорметан

**Для ароматических углеводородов** характерны реакции **электрофильного замещения**  $\mathbf{S}_{\mathbf{F}}$ 

**Для галогенпроизводных и спиртов** характерны реакции **нуклеофильного замещения**  $S_N$ 

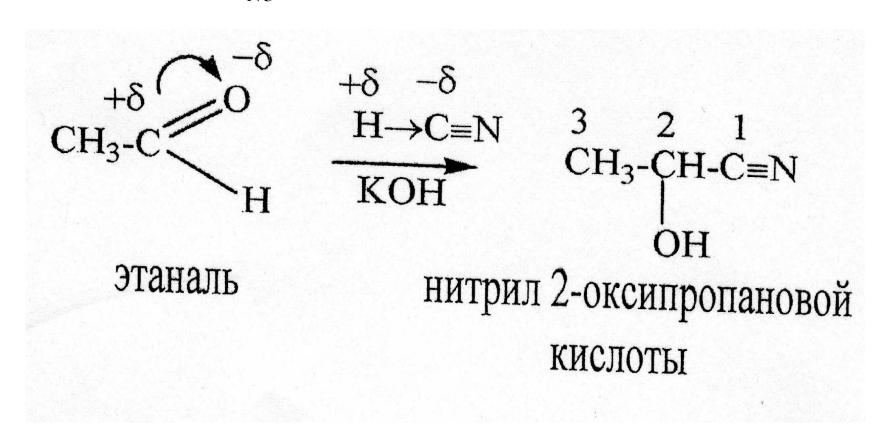
$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ CH_3 - C - Br + HOH + NaOH \longrightarrow CH_3 - C - OH + Na Br \\ \hline \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$$

**Реакции присоединения** обозначаются буквами Ad (addition - присоединение), они **проходят за счет разрыва непрочной \pi-связи** в составе C=C, C=0,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$  и т.д., при этом в молекуле реагента также рвется связь и две части реагента (ионы или радикалы) присоединяются к двум атомам между которыми в

субстрате разорвалась  $\pi$ -связь В реакциях присоединения из двух реагирующих происходит образование одной молекулы основного продукта.

За счет  $\pi$ -электронов двойной связи в молекулах алкенов сосредоточена повышенная электронная плотность. Поэтому связь C=C склонна подвергаться атаке электрофильным (электродефицитным) реагентом. В этом случае будет происходить гетеролитический разрыв  $\pi$ -связи, и реакция пойдет по по механизму **электрофильного присоединения**, который обозначается символом  $Ad_E$ . Галогенирование (присоединение галогенводородов) к молекулам алкенов протекает с гетеролитическим разрывом по механизму  $Ad_E$ . Электрофилом является протон ( $H^+$ ) в составе молекулы HX.

Для альдегидов и кетонов характерны реакции нуклеофильного присоединения  $\mathbf{Ad}_{\mathbf{NU}}$ 



**Реакции отщепления** или **элиминирования**, как правило, обратны реакциям присоединения; обозначаются буквой E (elimination), они проходят за счет отщепления атомов или групп атомов от двух соседних углеродов с образованием основного (конечного) продукта реакции с большей ненасыщенностью и побочного продукта. Например:

**Реакции дегидрирования:** при действии на бромэтан спиртового раствора щелочи отщепляется галогенводород с образованием непредельного соединения – этилена:

**Реакции разложения** - в отличие от реакций отщепления, в которых углеродная цепь сохраняется (не затрагивается), реакции разложения проходят с разрывом С-С связей и приводят к образованию новых веществ (два и более) с меньшим числом атомов углерода.

Реакции декарбоксилирования карбоновых кислот:

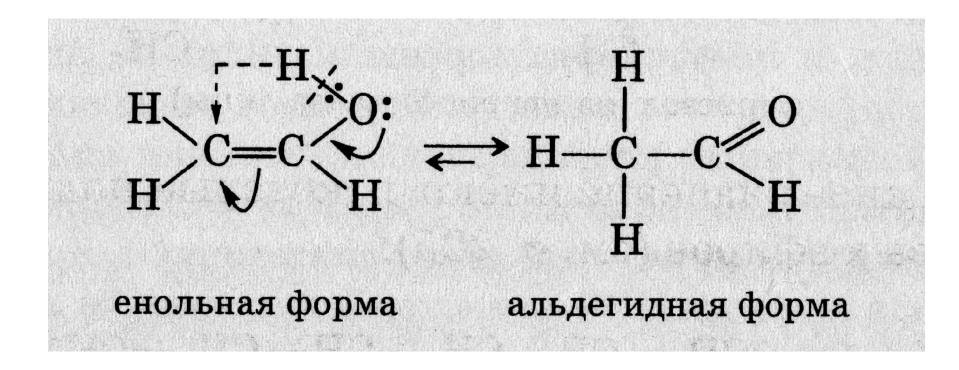
HOOC—
$$COOH$$
  $\sim 200°C$  HCOOH + CO₂ щавелевая кислота

HOOC—CH<sub>2</sub>—COOH 
$$\stackrel{\sim}{\sim}$$
 150°C CH<sub>3</sub>COOH + CO<sub>2</sub> малоновая кислота

Окислительно-восстановительные реакции. Процесс окисления включает переход электронов от органического субстрата к реагенту-окислителю, а процесс восстановления - передачу электронов от реагента к органическому субстрату. В результате окислительно-восстановительных реакций меняется степень окисления атома углерода, являющегося реакционным центром реакции. Окислитель всегда принимает (отнимает!) электроны, а восстановитель отдаёт их.

$$CH_3$$
- $CH=0 + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag\downarrow + CH_3COOH + NH_4OH;$  Этаналь ацетат Восстановитель Окислитель

**Перегруппировки,** в ходе которых происходит перемещение (миграция) атомов или групп атомов от одного участка молекулы к другому (внутримолекулярная перестройка). Примером для такого типа реакций могут быть соединения, содержащие гидроксил у двойной связи. Они, как правило, неустойчивы и тут же перегруппировываются в карбонильные соединения.



# Межмолекулярные реакции

Реакции полимеризации. Образование высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных за счет разрыва непрочных π-связей в молекулах субстратов (мономерах), проходящие без выделения побочных продуктов. В результате присоединения друг к другу большого числа простых веществ (мономеров) образуется новое вещество сложного строения с большой молекулярной массой (полимеры):

$$n \cdot CH2 = CH2 \rightarrow [-CH2-CH2-]n$$
  
Этилен полиэтилен

# Реакции поликонденсации.

Образование высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, проходящие с выделением побочных продуктов - более простых веществ (воды, аммиака и др.).

# Основы номенклатуры органических соединений

**Номенклатура** представляет собой систему правил, позволяющих дать однозначное **название** каждому индивидуальному соединению, отражающее его **строение.** 

Наиболее широко применяются два вида номенклатуры: заместительная и радикально-функциональная номенклатура.

В настоящее время общепринятой является систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC - Международный союз теоретической и прикладной химии), принятой в 1957 г. в Париже, которая относится к заместительной номенклатуре. Однако в органической химии сохраняются и тривиальные названия, использовавшиеся еще до того, как становилось известным строение вещества. В этих названиях, как правило, отражались природные источники и способы получения, особо заметные свойства и области применения. Например, лактоза (молочный сахар) выделена из молока, пальмитиновая кислота - из пальмового масла, пировиноградная кислота получена при пиролизе виноградной кислоты и т.д.

Тривиальные названия особенно распространены среди природных соединений - аминокислот, углеводов, алкалоидов, стероидов. Употребление некоторых укоренившихся тривиальных названий (уксусная кислота, толуол, бензойная кислота и др.) разрешается правилами ИЮПАК,

# Систематическая номенклатура ИЮПАК

В основе систематической номенклатуры ИЮПАК лежит выбор родоначальной структуры. Название строят как сложное слово, состоящее из корня (название родоначальной структуры); суффиксов, отражающих степень ненасыщенности (наличие двойных или тройных связей); префиксов и суффиксов, обозначающих число, характер и местонахождение заместителей.

Заместители подразделяют на два типа:

- углеводородные радикалы и характеристические группы, обозначаемые только префиксами (табл. 3);
- характеристические группы, обозначаемые как префиксами, так и суффиксами в зависимости от старшинства (табл. 4).

# Таблица 3. Некоторые характеристические группы, обозначаемые только префиксами.

Класс соединений	Группа		
		Префикс	
Галогенопроизводные	-Br, -I, -F, -C1	Бромо-, иодо-, фторо-, хлоро-	
Простые эфиры	—OR	Алкокси-	
Сульфиды	—SR	Алкилтио-	
Нитросоединения	-NO <sub>2</sub>	Нитро-	

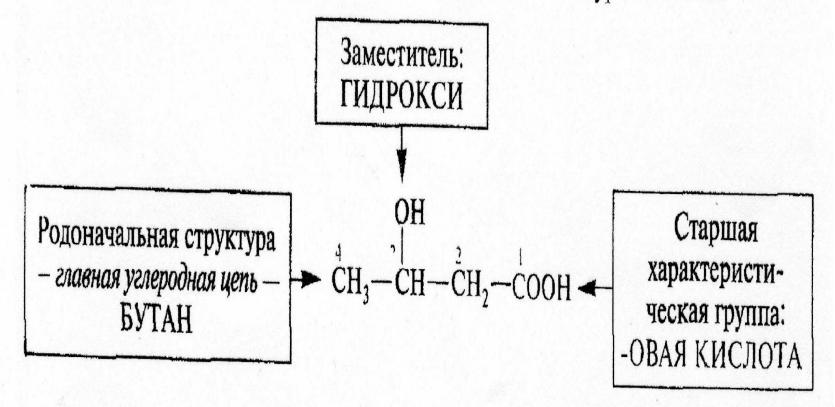
Таблица 4. Порядок старшинства характеристических групп, обозначаемых префиксами и суффиксами

	Характеристические (функциональная) группа	Префикс	Суффикс	
Убывание старшинства	—(C)OOH	-	-овая кислота	
	—СООН	карбокси-	-карбоновая кислота	
	— SO <sub>3</sub> H	сульфо-	-сульфоновая кислота	
	— (C)S≡N	-	-нитрил	
	$-(C) \stackrel{\bigcirc{O}}{=} H$	оксо-	-аль	
	$-C \leqslant_{O}^{H}$	формил-	-карбальдегид	
	>(C) = O	оксо-	-OH	
	—ОН	гидрокси-	-ОЛ	
	—SH	меркапто-	-тиол	
	$-NH_2$	амино-	-амин	

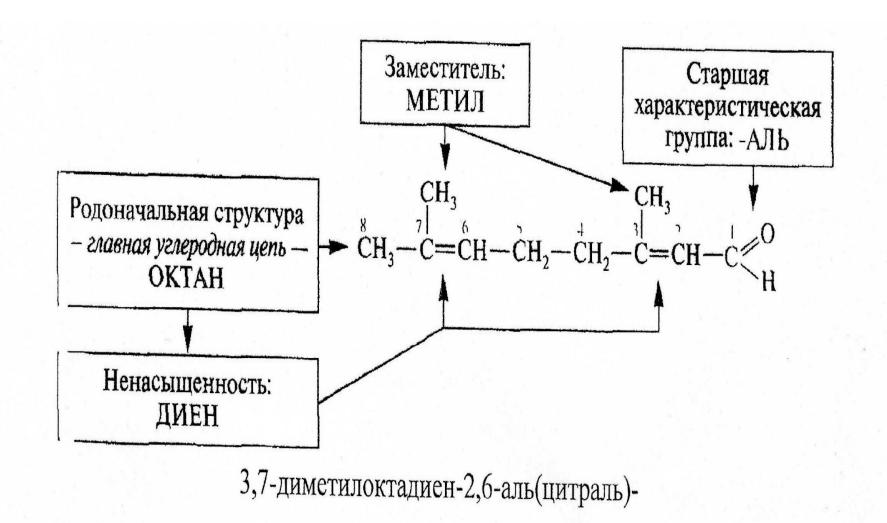
При составлении названий соединений следует руководствоваться приведенной ниже схемой.



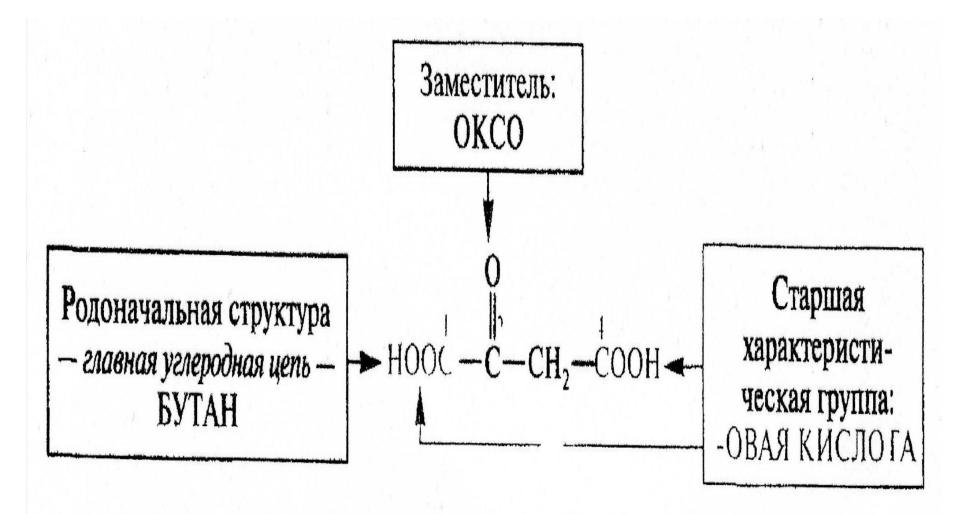
Ниже приведены примеры названий соединений по номенклатуре ИЮПАК:



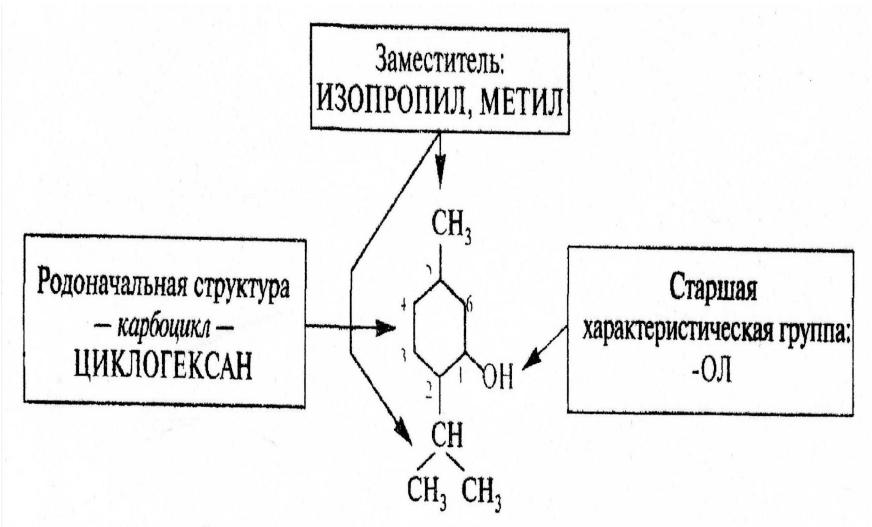
2-гидроксибутановая кислота



После суффиксов -овая кислота или -аль можно не указывать положение карбоксильной или альдегидной групп, так как они всегда находятся в начале цепи.



2-оксобутандиовая (щавелевоуксусная) кислота



2-изопропил-5-метилциклогексанол (ментол)

# Радикало-функциональная номенклатура

Радикально-функциональная номенклатура используется реже, чем заместительная. В основном она применяется для некоторых классов органических соединений - спиртов, кетонов, простых эфиров и др.

Для соединений с одной характеристической группой название составляют из названий углеводородных радикалов, а наличие характеристической группы в отличие от заместительной номенклатуры отражают не суффиксом, а названием соответствующего класса соединений. В радикально-функциональной номенклатуре наряду с цифрами сохранилось обозначение положения заместителей греческими буквами:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д.