

e.corckina@mail.ru 89125243015 (WhatsApp, Viber)

(5 неделя дистанционного обучения с 20 марта по 25 апреля 2020г.)

Задания для студентов по дисциплине «Химия»

Специальность 35.02.08 Электрификация и автоматизация сельского хозяйства

(группа 1Е)

Занятие № 20

Дата: 20 апреля 2020г.

Тема: Предмет органической химии. Природные, искусственные и синтетические органические вещества. Сравнение органических веществ с неорганическими.

Валентность. Химическое строение как порядок соединения атомов в молекулы по валентности. **Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова.** Основные положения теории химического строения. Изомерия и изомеры. Химические формулы и модели молекул в органической химии.

Задание: Письменно ответить на вопросы

- 1 Рассказать о природных, искусственных и синтетических органических веществах.
- 2 Провести сравнительную характеристику органических и неорганических веществ
- 3 Валентность – определение. Характеристика.
- 4 Перечислить основные положения теории химического строения.
- 5 Что такое изомеры, привести примеры изомеров.

Основные понятия органической химии и теория строения органических соединений

Углерод выделяется среди всех элементов тем, что его атомы могут связываться друг с другом в длинные цепи или циклы. Именно это свойство позволяет углероду образовывать миллионы соединений, изучению которых посвящена целая область — органическая химия.

Несколько причин обусловили проявление углеродом выше отмеченных свойств. Доказано, что энергия связи (прочность связи) C—C сопоставима с прочностью связей C—O. Углерод обладает возможностью проявлять не одну, а целых три разновидности гибридизации орбиталей: в случае sp^3 -гибридизации образуются четыре гибридных орбитали, имеющие тетраэдрическую ориентацию; с их помощью образуются простые ковалентные связи; в случае sp^2 -гибридизации образуются три гибридных орбитали, ориентированные в одной плоскости, и с их помощью образуются двойные кратные связи; наконец, с помощью двух sp -гибридизованных орбиталей, имеющих линейную ориентацию, между атомами углерода возникают тройные кратные связи. Сейчас хорошо известно, что атомы углерода способны образовывать простые, двойные и тройные связи не только друг с другом, но также и с другими элементами.

Теория химического строения А. М. Бутлерова. Современная теория строения молекул объясняет и огромное число органических соединений, и зависимость свойств этих соединений от их химического строения. Она же полностью подтверждает основные принципы теории химического строения, разработанные выдающимся русским ученым А. М. Бутлеровым.

Основные положения этой теории (иногда ее называют структурной):

- 1) атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности;
- 2) свойства вещества определяются не только качественным составом, но и его строением, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных;
- 3) строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, отражающую ее строение. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление изомерии,— существование веществ с одинаковым молекулярным составом, но обладающих различными свойствами.

Структурные формулы. Существование изомеров потребовало использования не только простых молекулярных формул, но и структурных формул, отражающих порядок связи атомов в молекуле каждого изомера. В структурных формулах ковалентная связь обозначается черточкой. Как и в структурных формулах неорганических веществ, каждая черточка означает общую электронную пару, связывающую атомы в молекуле.

Структурная формула — изображение химических связей между атомами в молекуле с учетом их валентности.

Классификация органических соединений. Для классификации органических соединений по типам и построения их названий в молекуле органического соединения принято выделять углеродный скелет и функциональные группы.

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода.

Типы углеродных скелетов. Углеродные скелеты разделяют на ациклические (не содержащие циклов), циклические и гетероциклические.

В гетероциклическом скелете в углеродный цикл включается один или несколько атомов, отличных от углерода. Исторически сложилась традиция не рассматривать такие гетероатомы как функциональные группы, а считать их частью углеродного скелета.

В самих углеродных скелетах нужно классифицировать отдельные атомы углерода по числу химически связанных с ними атомов углерода. Если данный атом углерода связан с одним атомом углерода, то его называют первичным, с двумя — вторичным, тремя — третичным и четырьмя — четвертичным.

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, то соединения, содержащие только одинарные связи углерод—углерод, называют насыщенными, соединения с кратными углерод³/₄ углеродными связями называют ненасыщенными. Соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода, называют углеводородами.

Углеводороды признаны в органической химии родоначальными. Разнообразные соединения рассматриваются как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп.

Функциональные группы. В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов (не входящие в скелет). Эти атомы или их группировки, во многом определяющие химические и физические свойства органических соединений, называют функциональными группами.

Функциональная группа оказывается окончательным признаком, по которому соединения относятся к тому или иному классу.

Важнейшие функциональные группы

Функциональные группы		Класс соединения
обозначение	название	
- F, - Cl, - Br, - I	галоген	Галогенопроизводные углеводородов
s OH	гидроксил	спирты, фенолы

	карбонил	альдегиды, кетоны
	карбоксил	карбоновые кислоты
s NH ₂	аминогруппа	амины
s NO ₂	нитрогруппа	нитросоединения

Гомологический ряд. Для описания органических соединений полезным является понятие гомологического ряда. Гомологический ряд образуют соединения, отличающиеся друг от друга на группу $\text{—CH}_2\text{—}$ и обладающие сходными химическими свойствами. Группы CH_2 называются гомологической разностью.

Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов). Простейший его представитель — метан CH_4 . Гомологами метана являются: этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} и т. д. Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего углеводорода гомологической разности.

Состав молекул всех членов гомологического ряда может быть выражен одной общей формулой. Для рассмотренного гомологического ряда предельных углеводородов такой формулой будет $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n — число атомов углерода.

Гомологические ряды могут быть построены для всех классов органических соединений. Зная свойства одного из членов гомологического ряда, можно сделать выводы о свойствах других представителей того же ряда.

Номенклатура органических соединений. В настоящее время признана систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Среди вариантов систематических номенклатур, рекомендуемых ИЮПАК, наиболее распространенной является заместительная номенклатура. В соединении выделяется некая основа, в которой произведено замещение атомов водорода на иные атомы или группы. Для понимания общих принципов построения названий органических соединений по заместительной номенклатуре необходимо в первую очередь усвоить номенклатуру углеводородов. Вместе с тем правила ИЮПАК позволяют употреблять названия органических соединений, построенные на основе устаревших тривиальной и рациональной номенклатур.

По правилам ИЮПАК название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий функций, используемых в качестве приставок или суффиксов.

Для правильного построения названия необходимо провести выбор главной цепи и нумерацию атомов углерода в ней.

В заместительной номенклатуре название соединения представляет собой составное слово, корень которого включает название родоначальной структуры. Названия заместителей обозначаются префиксами (приставками) и суффиксами.

Заместитель — это любой атом или группа атомов, замещающих атом водорода в родоначальной структуре.

Функциональная группа — это атом или группа атомов неуглеводородного характера, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу.

Характеристическая группа — это функциональная группа, связанная с родоначальной структурой. Для построения названия в первую очередь определяют тип характеристической группы (если она присутствует). Когда характеристических групп в

соединении несколько, то выделяют старшую характеристическую группу. Для характеристических групп условно установлен порядок старшинства. В таблице эти группы приведены в порядке убывания старшинства. Затем определяют родоначальную структуру, в которую обязательно должна входить старшая характеристическая группа. Префиксы и суффиксы для обозначения некоторых характеристических групп

Характеристическая группа	Префикс	Суффикс
$s(C)OOH^*$ $sCOOH$ sSO_3H $s(C)H=O$ $sCH=O$ sOH sSH sNH_2	s карбокси сульфо- оксо- формил- оксо- гидрокси- мерканто- амино-	-овая кислота -карбоновая кислота -сульфо кислота -аль -карбальдегид -он -ол -тиол -амин
sNO_2 sOR sF, sCl, sBr, sI $(sHal)$	нитро- алкокси- фтор-, хлор-, бром-, иод- (галоген-)	s s s

* Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи.

Как видно из таблицы, некоторые характеристические группы, а именно галогены, нитро- и алкоксигруппы, отражаются в общем названии только в виде префиксов, например бромметан, этоксиэтан, нитробензол.

Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена старшая группа. Если таких возможностей оказывается несколько, то нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

В карбоциклических соединениях нумерацию начинают от того атома углерода, при котором находится старшая характеристическая группа. Если при этом невозможно выбрать однозначную нумерацию, то цикл нумеруют так, чтобы заместители имели наименьшие номера.

В группе циклических углеводородов особо выделяются ароматические углеводороды, для которых характерно наличие в молекуле бензольного кольца. Некоторые широко известные представители ароматических углеводородов и их производных имеют тривиальные названия, использование которых разрешено правилами ИЮПАК: бензол, толуол, фенол, бензойная кислота.

Составление названия органического соединения. Основу названия соединения составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь (мет-, эт-, проп-, бут-, пент-, гекс- и т. д.). Затем следует суффикс, характеризующий степень насыщенности, -ан, если в молекуле нет кратных связей, -ен при наличии двойных связей и -ин для тройных связей, (например пентан, пентен, пентин). Если кратных связей в молекуле несколько, то в суффиксе указывается число таких связей: -диен, -триен, а после суффикса обязательно арабскими цифрами указывается положение кратной связи (например, бутен-1, бутен-2, бутадиен-1,3):

Далее в суффикс выносятся название самой старшей характеристической группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок. При этом они перечисляются не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой, например: 3-

метил; 2-хлор и т. п. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, то перед названием соответствующей группы словом указывается их количество (например, диметил-, трихлор- и т. д.). Все цифры в названиях молекул отделяются от слов дефисом, а друг от друга запятыми. Углеводородные радикалы имеют свои названия.

Изомерия. Выше было показано, что способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава — изомеров. Все изомеры делят на два больших класса — структурные изомеры и пространственные изомеры.

Структурными называют изомеры, отвечающие различным структурным формулам органических соединений (с разным порядком соединения атомов).

Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются лишь их взаимным расположением в пространстве.

Структурные изомеры. В соответствии с приведенной выше классификацией органических соединений по типам среди структурных изомеров выделяют три группы:

Пространственные изомеры (стереоизомеры). Стереоизомеры можно разделить на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом, что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (цис-) или по разные стороны (транс-) от этой плоскости. Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами.

Оптическими изомерами называют молекулы, зеркальные изображения которых несовместимы друг с другом.

Таким свойством обладают молекулы, имеющие асимметрический центр — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Например, в виде двух оптических изомеров существует молекула молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{—COOH}$, содержащая один асимметрический центр.

Взаимное влияние атомов в молекуле. Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как полярность и прочность (энергия образования). В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле в значительной степени определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей s-орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибридизованных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью так называемых электронных эффектов.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой “дельта” (δ). Атом, “оттягивающий” электронную плотность s-связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроноакцептором. Его партнер по s-связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т. е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться электронодонором.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется индуктивным эффектом и обозначается I .

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей обозначается прямыми стрелками.

В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$) или положительным ($+I$). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект).

Электронодонорные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект ($+I$ -эффект). $+I$ -эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т.д.).

Большинство функциональных групп проявляют $-I$ -эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Так, в молекуле пропена метильная группа проявляет $+I$ -эффект, поскольку атом углерода в ней находится в sp^3 -гибридном состоянии, а sp^2 -гибридизованный атом (при двойной связи) выступает в роли электроноакцептора, так как имеет более высокую электроотрицательность:

При передаче индуктивного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная p -связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по p -связям, называют мезомерным эффектом (M). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет реакционную способность молекулы.

Классификация органических реакций. В ходе реакции в молекулах реагирующих веществ разрываются одни химические связи и образуются другие. Органические реакции классифицируются по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах. Из их числа можно выделить две большие группы реакций — радикальные и ионные.

Радикальные реакции — это процессы, идущие с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:

Нейтральный атом или частица с неспаренным электроном называется свободным радикалом.

Ионные реакции — это процессы, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц:

В результате гетеролитического разрыва связи получаются заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

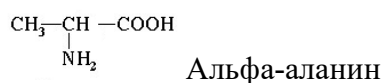
Нуклеофильная частица (нуклеофил) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

Электрофильная частица (электрофил) — это частица, имеющая незаполненный внешний электронный уровень. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для

образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующего в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

Химическая структура молекулы представляет собой наиболее характерную и уникальную ее сторону, поскольку она определяет ее общие свойства (механические, физические, химические и биохимические). Любое изменение в химической структуре молекулы влечет за собой изменение ее свойств. В случае незначительных структурных изменений, внесенных в одну молекулу, следуют небольшие изменения ее свойств (обычно затрагивает физические свойства), если же молекула испытала глубокие структурные изменения, то и ее свойства (особенно химические) будут глубоко изменены. Например, Альфа-аминопропионовая кислота (Альфа-аланин) имеет следующую структуру:

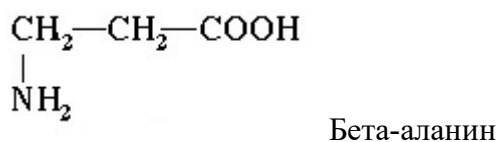


Что мы видим:

1. Наличие определенных атомов (C, H, O, N),
2. определенное количество атомов, принадлежащих каждому классу, которые связаны в определенном порядке;

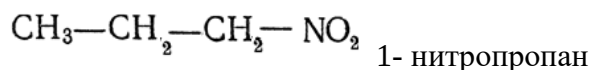
Все эти конструктивные особенности определяют целый ряд свойств Альфа-аланина, таких как: твердое агрегатное состояние, температура кипения 295°C , растворимость в воде, оптическая активность, химические свойства аминокислот и т. д.

При наличии связи аминогруппы с другим атомом углерода (т.е. произошло незначительное структурное изменение), что соответствует бета-аланину:



Общие химические свойства по-прежнему остаются характерными для аминокислот, но температура кипения составляет уже 200°C и отсутствует оптическая активность.

Если же, например, два атома в этой молекуле соединены атомом N в следующем порядке (глубокое структурное изменение):



тогда образованное вещество — 1-нитропропан по своим физическим и химическим свойствам совершенно не похож на аминокислоты: 1-нитро-пропан — это желтая жидкость, с температурой кипения 131°C , нерастворим в воде.

Таким образом, взаимосвязь «структура-свойства» позволяет описывать общие свойства вещества с известной структурой и, наоборот, позволяет найти химическую структуру вещества, зная его общие свойства.

Общие принципы теории строения органических соединений

В сущности определения структуры органического соединения, лежат следующие принципы, которые вытекают из связи между их структурой и свойствами:

а) органические вещества, в аналитически чистом состоянии, имеют один и тот же состав, независимо от способа их получения;

- б) органические вещества, в аналитически чистом состоянии, обладают постоянными физико-химическими свойствами;
- в) органические вещества с постоянным составом и свойствами, имеют только одну уникальную структуру.

В 1861 г. великий русский ученый А. М. Бутлеров в своей статье «О химическом строении вещества» раскрыл основную идею теории химического строения, заключающуюся во влиянии способа связи атомов в органическом веществе на его свойства. Он обобщил все имеющиеся к тому времени знания и представления о строении химических соединений в теории строения органических соединений.

1. Основные положения теории А. М. Бутлерова кратко могут быть изложены следующим образом:

1. В молекуле органического соединения атомы связаны в определенной последовательности, что и определяет его строение.
2. Атом углерода в составе органических соединений имеет валентность равную четырем.
3. При одинаковом составе молекулы возможно несколько вариантов соединения атомов этой молекулы между собой. Такие соединения, имеющие один состав, но различное строение были названы изомерами, а подобное явление – изомерией.
4. Зная строение органического соединения можно предсказать его свойства; зная свойства органического соединения можно предсказать его строение.
5. Атомы, образующие молекулу подвержены взаимному влиянию, что определяет их реакционную способность. Непосредственно связанные атомы оказывают большее влияние друг на друга, влияние не связанных непосредственно атомов значительно слабее.

Ученик А.М. Бутлерова — В. В. Марковников продолжил изучение вопроса взаимного влияния атомов, что нашло свое отражение в 1869 году в его диссертационной работе «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях».

Заслуга А.М. Бутлерова и значение теории химического строения исключительно велико для химического синтеза. Открылась возможность предсказать основные свойства органических соединений, предвидеть пути их синтеза. Благодаря теории химического строения химики впервые оценили молекулу как упорядоченную систему со строгим порядком связи между атомами. И в настоящее время основные положения теории Бутлерова, несмотря на изменения и уточнения, лежат в основе современных теоретических представлений органической химии.

Фото-копии выполненных работ направить на адрес электронной почты e.corckina@mail.ru, с последующим предоставлением рабочих тетрадей.

Занятие № 21

Дата: 23 апреля 2020г.

Тема: Классификация органических веществ. Классификация веществ по строению углеродного скелета и наличию функциональных групп. Гомологи и гомология. Начала номенклатуры IUPAC. **Классификация реакций в органической химии.** Реакции присоединения (гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования, гидратации). Реакции отщепления (дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации). Реакции замещения. Реакции изомеризации.

Задание: Письменно ответить на вопросы

1 Перечислить классификацию веществ строению углеродного скелета и наличию функциональных групп

2 Основные положения номенклатуры IUPAC

3 Перечислить классификацию реакций в органической химии.

Основные понятия органической химии и теория строения органических соединений

Углерод выделяется среди всех элементов тем, что его атомы могут связываться друг с другом в длинные цепи или циклы. Именно это свойство позволяет углероду образовывать миллионы соединений, изучению которых посвящена целая область — органическая химия.

Несколько причин обусловили проявление углеродом выше отмеченных свойств. Доказано, что энергия связи (прочность связи) C—C сопоставима с прочностью связей C—O. Углерод обладает возможностью проявлять не одну, а целых три разновидности гибридизации орбиталей: в случае sp^3 -гибридизации образуются четыре гибридных орбитали, имеющие тетраэдрическую ориентацию; с их помощью образуются простые ковалентные связи; в случае sp^2 -гибридизации образуются три гибридных орбитали, ориентированные в одной плоскости, и с их помощью образуются двойные кратные связи; наконец, с помощью двух sp -гибридизованных орбиталей, имеющих линейную ориентацию, между атомами углерода возникают тройные кратные связи. Сейчас хорошо известно, что атомы углерода способны образовывать простые, двойные и тройные связи не только друг с другом, но также и с другими элементами.

Теория химического строения А. М. Бутлерова. Современная теория строения молекул объясняет и огромное число органических соединений, и зависимость свойств этих соединений от их химического строения. Она же полностью подтверждает основные принципы теории химического строения, разработанные выдающимся русским ученым А. М. Бутлеровым.

Основные положения этой теории (иногда ее называют структурной):

- 1) атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности;
 - 2) свойства вещества определяются не только качественным составом, но и его строением, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных;
 - 3) строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.
- Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, отражающую ее строение. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление изомерии,— существование веществ с одинаковым молекулярным составом, но обладающих различными свойствами.

Структурные формулы. Существование изомеров потребовало использования не только простых молекулярных формул, но и структурных формул, отражающих порядок связи атомов в молекуле каждого изомера. В структурных формулах ковалентная связь обозначается черточкой. Как и в структурных формулах неорганических веществ, каждая черточка означает общую электронную пару, связывающую атомы в молекуле.

Структурная формула — изображение химических связей между атомами в молекуле с учетом их валентности.

Классификация органических соединений. Для классификации органических соединений по типам и построения их названий в молекуле органического соединения принято выделять углеродный скелет и функциональные группы.

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода.

Типы углеродных скелетов. Углеродные скелеты разделяют на ациклические (не содержащие циклов), циклические и гетероциклические.

В гетероциклическом скелете в углеродный цикл включается один или несколько атомов, отличных от углерода. Исторически сложилась традиция не рассматривать такие гетероатомы как функциональные группы, а считать их частью углеродного скелета.

В самих углеродных скелетах нужно классифицировать отдельные атомы углерода по числу химически связанных с ними атомов углерода. Если данный атом углерода связан с одним атомом углерода, то его называют первичным, с двумя — вторичным, тремя — третичным и четырьмя — четвертичным.

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, то соединения, содержащие только одинарные связи углерод—углерод, называют насыщенными, соединения с кратными углерод³/₄ углеродными связями называют ненасыщенными. Соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода, называют углеводородами.

Углеводороды признаны в органической химии родоначальными. Разнообразные соединения рассматриваются как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп.

Функциональные группы. В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов (не входящие в скелет). Эти атомы или их группировки, во многом определяющие химические и физические свойства органических соединений, называют функциональными группами.

Функциональная группа оказывается окончательным признаком, по которому соединения относятся к тому или иному классу.

Важнейшие функциональные группы

Функциональные группы		Класс соединения
обозначение	название	
- F, - Cl, - Br, - I	галоген	Галогенопроизводные углеводородов
s OH	гидроксил	спирты, фенолы
	карбонил	альдегиды, кетоны
	карбоксил	карбоновые кислоты
s NH ₂	аминогруппа	амины
s NO ₂	нитрогруппа	нитросоединения

Гомологический ряд. Для описания органических соединений полезным является понятие гомологического ряда. Гомологический ряд образуют соединения, отличающиеся друг от друга на группу —CH₂— и обладающие сходными химическими свойствами. Группы CH₂ называются гомологической разностью.

Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов). Простейший его представитель — метан CH₄. Гомологами метана являются: этан C₂H₆, пропан C₃H₈, бутан C₄H₁₀, пентан C₅H₁₂, гексан C₆H₁₄, гептан C₇H₁₆ и т. д. Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего углеводорода гомологической разности.

Состав молекул всех членов гомологического ряда может быть выражен одной общей формулой. Для рассмотренного гомологического ряда предельных углеводов такой формулой будет C_nH_{2n+2} , где n — число атомов углерода.

Гомологические ряды могут быть построены для всех классов органических соединений. Зная свойства одного из членов гомологического ряда, можно сделать выводы о свойствах других представителей того же ряда.

Номенклатура органических соединений. В настоящее время признана систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Среди вариантов систематических номенклатур, рекомендуемых ИЮПАК, наиболее распространенной является заместительная номенклатура. В соединении выделяется некая основа, в которой произведено замещение атомов водорода на иные атомы или группы. Для понимания общих принципов построения названий органических соединений по заместительной номенклатуре необходимо в первую очередь усвоить номенклатуру углеводов. Вместе с тем правила ИЮПАК позволяют употреблять названия органических соединений, построенные на основе устаревших тривиальной и рациональной номенклатур.

По правилам ИЮПАК название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий функций, используемых в качестве приставок или суффиксов.

Для правильного построения названия необходимо провести выбор главной цепи и нумерацию атомов углерода в ней.

В заместительной номенклатуре название соединения представляет собой составное слово, корень которого включает название родоначальной структуры. Названия заместителей обозначаются префиксами (приставками) и суффиксами.

Заместитель — это любой атом или группа атомов, замещающих атом водорода в родоначальной структуре.

Функциональная группа — это атом или группа атомов неуглеводородного характера, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу.

Характеристическая группа — это функциональная группа, связанная с родоначальной структурой. Для построения названия в первую очередь определяют тип характеристической группы (если она присутствует). Когда характеристических групп в соединении несколько, то выделяют старшую характеристическую группу. Для характеристических групп условно установлен порядок старшинства. В таблице эти группы приведены в порядке убывания старшинства. Затем определяют родоначальную структуру, в которую обязательно должна входить старшая характеристическая группа.

Префиксы и суффиксы для обозначения некоторых характеристических групп

Характеристическая группа	Префикс	Суффикс
$s(C)OOH^*$ $sCOOH$ sSO_3H $s(C)H=O$ $sCH=O$ sOH sSH sNH_2	s карбокси сульфо- оксо- формил- оксо- гидрокси- мерканто- амино-	-овая кислота -карбоновая кислота -сульфокислота -аль -карбальдегид -он -ол -тиол -амин
sNO_2	нитро-	s

s OR s F, s Cl, s Br, s I (s Hal)	алкокси- фтор-, хлор-, бром-, иод- (галоген-)	s s
---	---	------------

* Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи.

Как видно из таблицы, некоторые характеристические группы, а именно галогены, нитро- и алкоксигруппы, отражаются в общем названии только в виде префиксов, например бромметан, этоксиэтан, нитробензол.

Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена старшая группа. Если таких возможностей оказывается несколько, то нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

В карбоциклических соединениях нумерацию начинают от того атома углерода, при котором находится старшая характеристическая группа. Если при этом невозможно выбрать однозначную нумерацию, то цикл нумеруют так, чтобы заместители имели наименьшие номера.

В группе циклических углеводородов особо выделяются ароматические углеводороды, для которых характерно наличие в молекуле бензольного кольца. Некоторые широко известные представители ароматических углеводородов и их производных имеют тривиальные названия, использование которых разрешено правилами ИЮПАК: бензол, толуол, фенол, бензойная кислота.

Составление названия органического соединения. Основу названия соединения составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь (мет-, эт-, проп-, бут-, пент: гекс- и т. д.). Затем следует суффикс, характеризующий степень насыщенности, -ан, если в молекуле нет кратных связей, -ен при наличии двойных связей и -ин для тройных связей, (например пентан, пентен, пентин). Если кратных связей в молекуле несколько, то в суффиксе указывается число таких связей: -диен, -триен, а после суффикса обязательно арабскими цифрами указывается положение кратной связи (например, бутен-1, бутен-2, бутадиен-1,3):

Далее в суффикс выносятся название самой старшей характеристической группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок. При этом они перечисляются не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой, например: 3-метил; 2-хлор и т. п. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, то перед названием соответствующей группы словом указывается их количество (например, диметил-, трихлор- и т. д.). Все цифры в названиях молекул отделяются от слов дефисом, а друг от друга запятыми. Углеводородные радикалы имеют свои названия.

Изомерия. Выше было показано, что способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава — изомеров. Все изомеры делят на два больших класса — структурные изомеры и пространственные изомеры.

Структурными называют изомеры, отвечающие различным структурным формулам органических соединений (с разным порядком соединения атомов).

Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются лишь их взаимным расположением в пространстве.

Структурные изомеры. В соответствии с приведенной выше классификацией органических соединений по типам среди структурных изомеров выделяют три группы:

Пространственные изомеры (стереоизомеры). Стереоизомеры можно разделить на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом,

что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (цис-) или по разные стороны (транс-) от этой плоскости. Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами.

Оптическими изомерами называют молекулы, зеркальные изображения которых несовместимы друг с другом.

Таким свойством обладают молекулы, имеющие асимметрический центр — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Например, в виде двух оптических изомеров существует молекула молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{—COOH}$, содержащая один асимметрический центр.

Взаимное влияние атомов в молекуле. Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как полярность и прочность (энергия образования). В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле в значительной степени определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции. Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей s-орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибридизованных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью так называемых электронных эффектов.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой “дельта” (δ). Атом, “оттягивающий” электронную плотность s-связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроакцептором. Его партнер по s-связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т. е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться электронодонором.

Смещение электронной плотности по цепи s-связей называется индуктивным эффектом и обозначается I.

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех s-связей обозначается прямыми стрелками.

В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$) или положительным ($+I$). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

Электроакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность s-связи от атома углерода, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект).

Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект ($+I$ -эффект). $+I$ -эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т. е. алкильные радикалы (метил, этил и т. д.).

Большинство функциональных групп проявляют $-I$ -эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Так, в молекуле пропена метильная группа проявляет +I-эффект, поскольку атом углерода в ней находится в sp^3 -гибридном состоянии, а sp^2 -гибридизованный атом (при двойной связи) выступает в роли электроноакцептора, так как имеет более высокую электроотрицательность :

При передаче индуктивного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная p -связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по p -связям, называют мезомерным эффектом (М). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет реакционную способность молекулы.

Классификация органических реакций. В ходе реакции в молекулах реагирующих веществ разрываются одни химические связи и образуются другие. Органические реакции классифицируются по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах. Из их числа можно выделить две большие группы реакций — радикальные и ионные.

Радикальные реакции — это процессы, идущие с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:

Нейтральный атом или частица с неспаренным электроном называется свободным радикалом.

Ионные реакции — это процессы, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц:

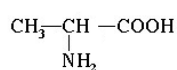
В результате гетеролитического разрыва связи получают заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (нуклеофил) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

Электрофильная частица (электрофил) — это частица, имеющая незаполненный внешний электронный уровень. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующего в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

Химическая структура молекулы представляет собой наиболее характерную и уникальную ее сторону, поскольку она определяет ее общие свойства (механические, физические, химические и биохимические). Любое изменение в химической структуре молекулы влечет за собой изменение ее свойств. В случае незначительных структурных изменений, внесенных в одну молекулу, следуют небольшие изменения ее свойств (обычно затрагивает физические свойства), если же молекула испытала глубокие структурные изменения, то и ее свойства (особенно химические) будут глубоко изменены. Например, Альфа-аминопропионовая кислота (Альфа-аланин) имеет следующую структуру:



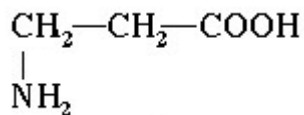
Альфа-аланин

Что мы видим:

3. Наличие определенных атомов (C, H, O, N),
4. определенное количество атомов, принадлежащих каждому классу, которые связаны в определенном порядке;

Все эти конструктивные особенности определяют целый ряд свойств Альфа-аланина, таких как: твердое агрегатное состояние, температура кипения 295° С, растворимость в воде, оптическая активность, химические свойства аминокислот и т. д.

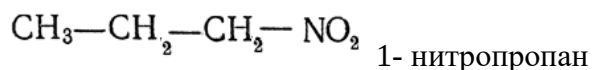
При наличии связи аминогруппы с другим атомом углерода (т.е. произошло незначительное структурное изменение), что соответствует бета-аланину:



Бета-аланин

Общие химические свойства по-прежнему остаются характерными для аминокислот, но температура кипения составляет уже 200° С и отсутствует оптическая активность.

Если же, например, два атома в этой молекуле соединены атомом N в следующем порядке (глубокое структурное изменение):



тогда образованное вещество — 1-нитропропан по своим физическим и химическим свойствам совершенно не похож на аминокислоты: 1-нитро-пропан — это желтая жидкость, с температурой кипения 131°С, нерастворим в воде.

Таким образом, взаимосвязь «структура-свойства» позволяет описывать общие свойства вещества с известной структурой и, наоборот, позволяет найти химическую структуру вещества, зная его общие свойства.

Общие принципы теории строения органических соединений

В сущности определения структуры органического соединения, лежат следующие принципы, которые вытекают из связи между их структурой и свойствами:

- а) органические вещества, в аналитически чистом состоянии, имеют один и тот же состав, независимо от способа их получения;
- б) органические вещества, в аналитически чистом состоянии, обладает постоянными физико-химическими свойствами;
- в) органические вещества с постоянным составом и свойствами, имеет только одну уникальную структуру.

В 1861 г. великий русский ученый А. М. Бутлеров в своей статье «О химическом строении вещества» раскрыл основную идею теории химического строения, заключающуюся во влиянии способа связи атомов в органическом веществе на его свойства. Он обобщил все имеющиеся к тому времени знания и представления о строении химических соединений в теории строения органических соединений.

2. Основные положения теории А. М. Бутлерова кратко могут быть изложены следующим образом:

6. В молекуле органического соединения атомы связаны в определенной последовательности, что и определяет его строение.
7. Атом углерода в составе органических соединений имеет валентность равную четырем.
8. При одинаковом составе молекулы возможно несколько вариантов соединения атомов этой молекулы между собой. Такие соединения, имеющие один состав, но различное строение были названы изомерами, а подобное явление — изомерией.
9. Зная строение органического соединения можно предсказать его свойства; зная свойства органического соединения можно предсказать его строение.

10. Атомы, образующие молекулу подвержены взаимному влиянию, что определяет их реакционную способность. Непосредственно связанные атомы оказывают большее влияние друг на друга, влияние не связанных непосредственно атомов значительно слабее.

Ученик А.М. Бутлерова — В. В. Марковников продолжил изучение вопроса взаимного влияния атомов, что нашло свое отражение в 1869 году в его диссертационной работе «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях».

Заслуга А.М. Бутлерова и значение теории химического строения исключительно велико для химического синтеза. Открылась возможность предсказать основные свойства органических соединений, предвидеть пути их синтеза. Благодаря теории химического строения химики впервые оценили молекулу как упорядоченную систему со строгим порядком связи между атомами. И в настоящее время основные положения теории Бутлерова, несмотря на изменения и уточнения, лежат в основе современных теоретических представлений органической химии.

Фото-копии выполненных работ направить на адрес электронной почты e.corckina@mail.ru, с последующим предоставлением рабочих тетрадей.