

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1. Предмет органической химии

В начале своего развития органическая химия определялась как химия соединений, которые образуются живой материей. После лабораторных синтезов веществ, считавшихся типично органическими (мочевина – 1828 г., Ф. Велер; анилин – 1842 г., Н.Н. Зинин; уксусная кислота – 1845 г., А. Кольбе; жир – 1854 г., М. Бертло; сахаристое вещество – 1861 г., А.М. Бутлеров), это определение утратило силу. Получение неорганическим путем таких соединений доказало, что законы химии имеют одинаковую силу как для неорганических, так и для органических веществ, между которыми нет четкой границы.

Название «органическая химия» сохраняет силу по той причине, что химия соединений углерода более важна для жизни, чем химия любого другого элемента. Соединения углерода обладают, кроме того, целым рядом специфических особенностей. Органические молекулы более сложны, чем неорганические, гораздо менее устойчивы, при нагреве до 300...600°C они полностью разлагаются, а в присутствии кислорода сгорают.

Органические соединения очень многочисленны (их около 5 млн.), а их количество значительно превышает число соединений всех остальных элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Синтезируются все новые и новые соединения углерода. Наиболее важные объекты изучения органической химии приведены в табл.1.

Не все соединения углерода являются органическими (карбонаты, например). Наиболее оптимальным определением предмета является:

Органическая химия – химия углеводородов и их производных

Т а б л и ц а 1

Некоторые важнейшие органические соединения

Природные		Синтетические	
ВМС	НМС	НМС	ВМС
Белки	Топлива	Топлива и масла	Пластмассы
Углеводы	Жиры	С/х химикаты	Волокна
Нуклеиновые	Нуклеозиды	Растворители	Каучуки и резины

кислоты (ДНК и РНК)	Нуклеотиды	Моющие ср-ва	
Ферменты	Витамины	Витамины	Кино- и фото- пленка
Гормоны	Гормоны	Гормоны	Гормоны
Антибиотики	Антибиотики	Антибиотики	Антибиотики
Смолы	Антивитамины	Лекарства	Клеи, смолы
Шерсть. Шелк	Пигменты	Красители	Краски, лаки
Кожи	Эфирные масла	Парфюм	Продукты био- технологии

Источники органических соединений можно разделить на три группы:

1) **ископаемые** – природный газ, нефть и ее попутные газы; угли (бурый и каменный); битуминозные или горючие сланцы; торф; ископаемый воск (озокерит) и др.;

2) **растительные** – древесина, хлопок, лен и другие источники целлюлозы; картофель, зерно и другое крахмалсодержащее сырье; масличные культуры и эфирносы и др.;

3) **животного происхождения** – жиры, мясо, яйца, кожи, шерсть, шелк и т. д.

Природные органические соединения используются или непосредственно (природный газ, уголь, пищевые продукты), или, что чаще, после предварительной переработки (зерно – хлеб; растительные масла – маргарин; нефть – бензин; древесина – бумага).

Большинство органических веществ, используемых человеком (пластмассы и волокна, резина, лаки, краски, растворители и др.) получают различными методами органического синтеза, одной из главных задач которого является сокращение использования пищевых продуктов для технических целей.

1.2. Органогенные и биогенные элементы.

Специфика углерода

В составе живых организмов имеются (в разных количествах) практически все элементы таблицы Менделеева. Органогенными («рождающими органику») являются шесть из них: С, Н, О, N, P и S. Именно эти элементы (кроме водорода) образуют структурные «скелеты» органических молекул и обладают некоторыми, всем им присущими, специфическими свойствами:

а) между собой они образуют прочные ковалентные связи и, следовательно, прочные структурные каркасы молекул;

б) только эти элементы способны образовывать кратные связи;

в) с другими элементами они образуют непрочные связи, что обуславливает легкость структурных перестроек, т.е. высокую реакционную способность органических молекул.

Специфичность углерода, кроме того, состоит еще в том, что его атомы могут соединяться друг с другом в неограниченных количествах, образуя кольца и цепи – прямые и разветвленные, составляющие углеродный скелет самых разнообразных органических соединений

И еще: в органических соединениях углерод всегда четырехвалентен.

Остальные химические элементы, входящие в состав биологических объектов, называются биогенными («рождающими жизнь»). К их числу относятся как металлы (K, Nd, Mg, Ca, Cu, Fe, Co, Mo, Mn, Zn и др.), так и неметаллы (Cl, F, Br, I, B, Se, As и др.). Биологическая роль многих элементов еще не до конца выяснена (например, в живых организмах содержатся Au, U, Th и др.).

1.3. Основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова

Под химическим строением (структурой) понимается порядок взаимного расположения в пространстве атомов, составляющих молекулу, и типов химических связей между ними, Создатель теории строения органических соединений А.М. Бутлеров (1828–1886 гг.). Кратко главные положения теории Бутлерова можно сформулировать так:

- 1) химические свойства органических соединений определяются не столько составом, сколько их структурой;
- 2) различные атомы и группы атомов в органической молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга;
- 3) химическая структура молекулы может быть представлена только одной формулой, которая выражает все химические свойства данного вещества.

1.4. Изомеры. Виды изомерии

Изомерия – явление существования нескольких веществ одинакового элементного состава и молекулярной массы.

Изомеры – молекулы одинакового состава, но различной структуры и, соответственно, с различными свойствами.

Пример зависимости свойств веществ от их химического строения приведен в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Зависимость свойств от химического строения

Свойства	Химический состав веществ C ₂ H ₆ O	
	CH ₃ -CH ₂ -OH (этиловый спирт)	CH ₃ -O-CH ₃ (диметиловый эфир)
Агрегатное состояние	Жидкость	Газ
Температура кипения	+ 78,3°C	- 23,6°C
Нагрев с H ₂ SO ₄ концентрированной	CH ₃ -CH ₂ -OH → → CH ₂ =CH ₂ + H ₂ O	Не реагирует
С металлическим Na	2C ₂ H ₅ OH + 2Na → → H ₂ +2C ₂ H ₅ ONa	Не реагирует
Реакция с HI	C ₂ H ₅ OH+HI → → C ₂ H ₅ I+H ₂ O	CH ₃ -O-CH ₃ +HI → → CH ₃ -OH+CH ₃ -I

У этих двух веществ-изомеров также резко различное биологическое действие на организмы.

Понятие «структура» включает три аспекта:

(А) **Химическое строение** – вид и порядок чередования атомов в молекуле;

(Б) **Электронное строение** – тип химических связей между атомами (–; =; ≡);

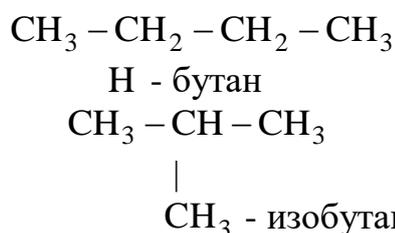
(В) **Пространственное строение** – характер взаимного расположения атомов друг относительно друга в пространстве.

Соответственно, – три группы источников изомерии.

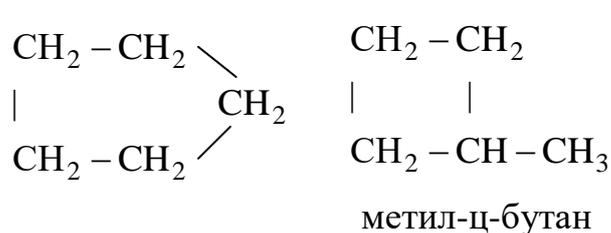
А) РАЗЛИЧИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ:

(1) Изомерия C–скелета

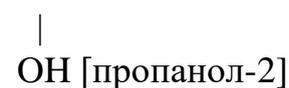
(а) C₄H₁₀



(б) C₅H₁₀

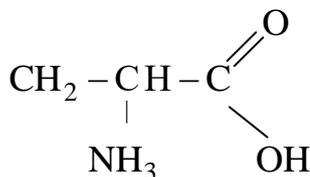


(2) Различное положение функциональных групп

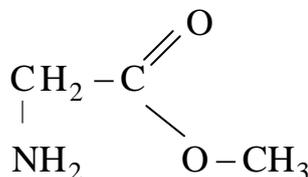


(3) Различный вид функциональных групп (метамерия)

изомеры $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$



[2-аминопропановая
кислота]



[метилвый эфир
аминоэтановой кислоты]



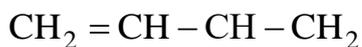
[2-нитропропан]

См. так же пример из табл. 2.

Б) РАЗЛИЧИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ:

(4) Различный вид и положение кратных связей

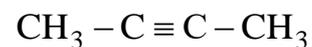
(изомеры C_4H_6)



[бутадиен-1,3]



[бутин-1]



[бутин-2]

Обычные структурные формулы отражают только два эти (А и Б) аспекта структуры молекул.

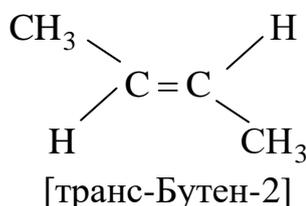
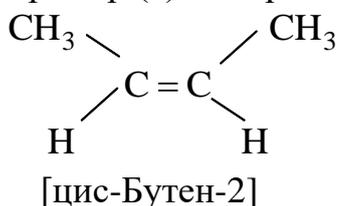
В) ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ (или стереоизомерия)

Такие изомеры имеют одинаковый порядок связи между атомами, но различаются по пространственному расположению входящих в их состав атомов или групп атомов. Для показа пространственной структуры используют спецприемы.

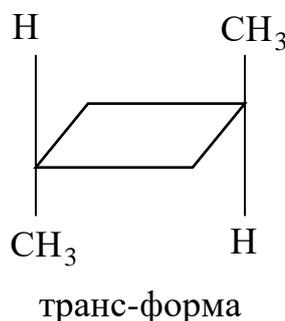
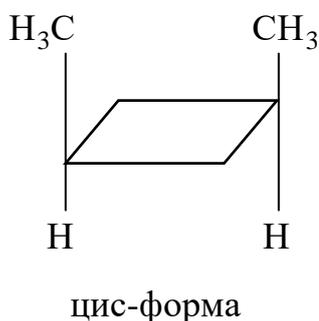
Сюда относятся:

(5) **Цис-транс-Изомерия** – различное расположение атомов относительно двойной связи (а) или плоскости цикла (б):

Пример (а) – стереоизомеры бутен-2:



Пример (б) – стереоизомеры [1,3-диметилциклобутанов]:



(6) Оптическая (зеркальная) изомерия

Это явление обусловлено наличием в молекулах асимметрических атомов углерода; рассматривается в разделах «Оксикислоты» и «Углеводы».

(7) Конформационная изомерия

Понятие о конформациях и этом виде изомерии рассматривается в разделе «Циклоалканы» (см. разд. 2.7.2).

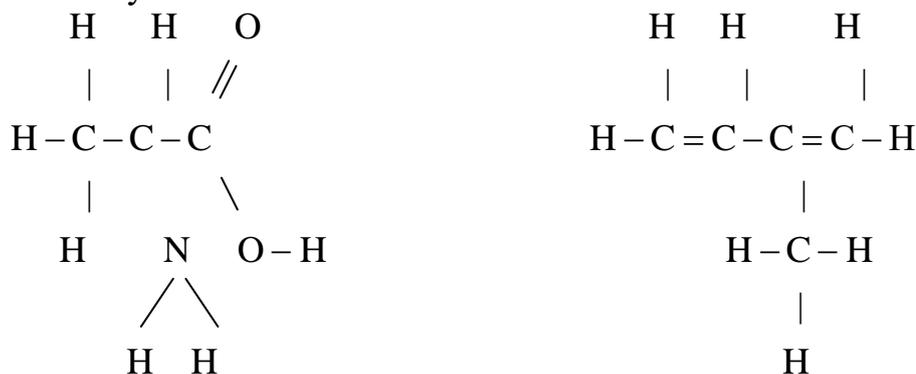
1.5. Способы записи структурных формул органических молекул

Молекулярные формулы (C_5H_8 ; C_2H_6O ; $C_7H_5N_3O_6$ и т. п.) содержат очень мало информации для объяснения химических свойств органических соединений. Так как свойства органических молекул определяются в основном их структурой, то в органической химии главным образом используются **структурные формулы**.

Двухэлектронная связь между атомами обозначается одним валентным штрихом, кратные связи, соответственно, двумя или тремя штрихами.

Способов записи структурных формул несколько.

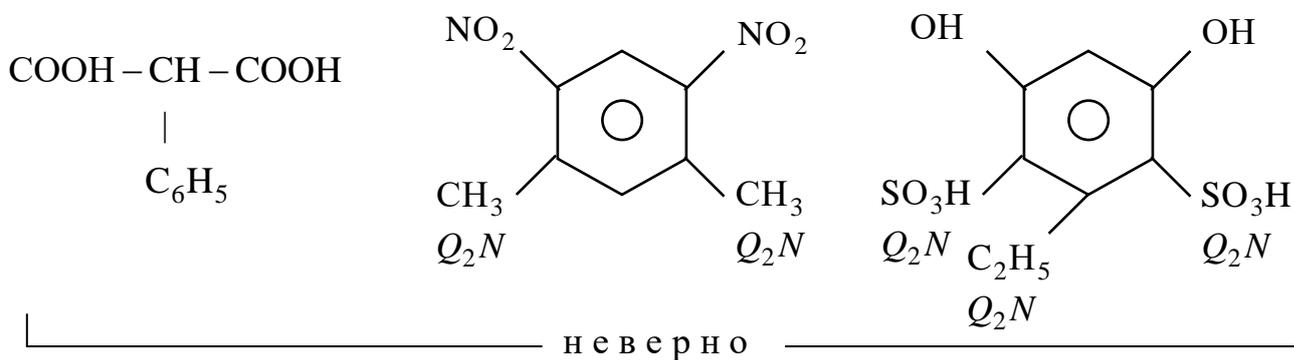
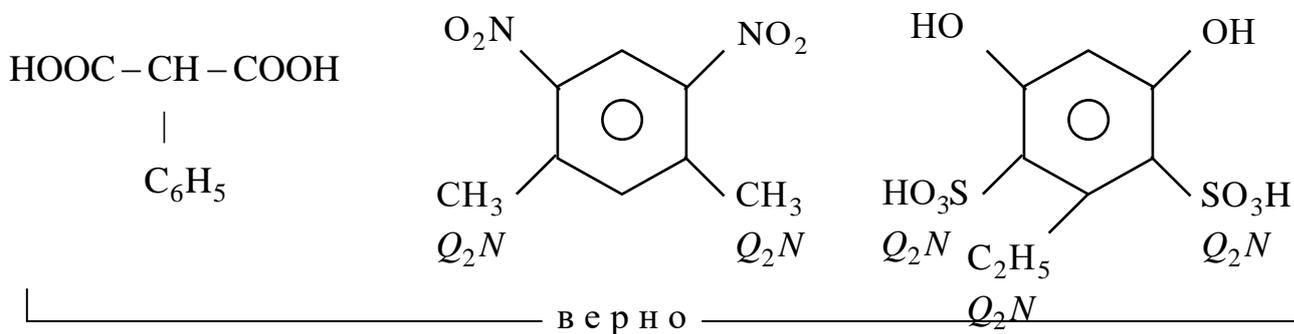
1. Полная (развернутая) запись – показ всех элементов и связей между ними в молекуле:



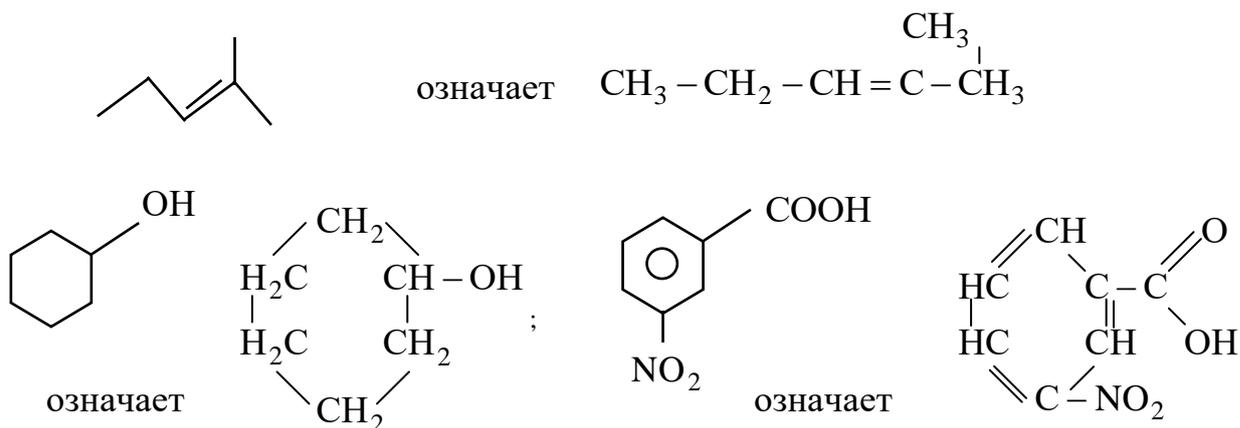
2. Компактная запись. Здесь не показываются связи водорода с другими элементами, обозначается только количество атомов водорода, связанных с этим элементом:



Используется также запись функциональных групп без показа их структуры ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$ и др.). При этом соблюдается принцип непосредственной связи между атомами и функциональными группами: если группы пишутся слева, они пишутся в обратном порядке, чтобы показать, каким именно атомом они присоединяются. Исключение составляют общеизвестные радикалы ($-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ и т.д.), которые пишут одинаково и слева, и справа, подразумевая, однако, что радикал присоединен свободной валентностью:



3. **Условная запись.** Атомы С и Н вообще не изображаются, показываются лишь типы связей между углеродами и фрагменты структуры с другими атомами:



(в местах изломов и соединения линий – атомы углерода с соответствующим числом связей количеством атомов водорода).

4. **Обобщенная запись** – использование условных (общепринятых) обозначений типовых структурных фрагментов органических молекул:

R – любой алкил (радикал ациклического углеводорода);

Ar – любой арил (ароматический радикал);

Ac – ацильная группа $(\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -)$;

Hal – любой галоген (F, Cl, Br, I) и др.

Например, R–COOH означает, что речь идет о любой карбоновой кислоте; используется для показа химических свойств класса соединений, обусловленных видом функциональной группы и мало зависящих от вида углеводородного радикала.

1.6. Номенклатура

Огромное число, сложность и многообразие органических соединений придают проблеме номенклатуры (способам их наименования) первостепенное значение.

Многие давно и широко используемые органические соединения имеют общеупотребимые (исторически сложившиеся) т р и в и а л ь н ы е н а з в а н и я: этилен, ацетилен, ацетон, стирол, тротил, индол; кислоты – уксусная, яблочная, молочная, лимонная; витамин А и др. Эти названия запоминаются по мере их многократного использования. Однако далеко не все соединения имеют такие названия, а запомнить все многочисленные имеющиеся проблематично.

Для учета структуры молекул в их названии выработаны п р а в и л а н а и м е н о в а н и я – систематические номенклатуры органических соединений. Номенклатура – способ обмена химической информацией. Задач номенклатуры две:

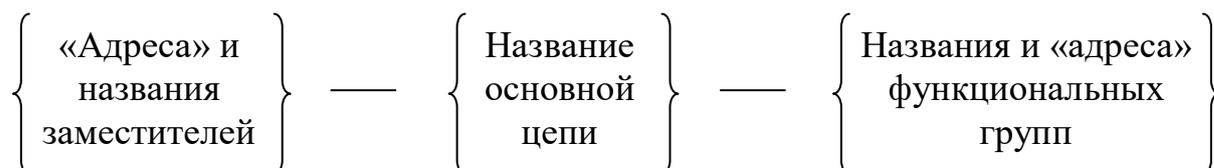
- а) назвать соединение по его химической (структурной) формуле;
- б) возвести химическую (структурную) формулу по названию.

Номенклатур – несколько. Принцип их использования – единый: сложное соединение представляется как производное менее сложного, образованное путем замены атомов водорода в молекуле последнего на радикалы (см. разд. 2.2).

Наиболее законченная серия правил наименования органических соединений содержится в номенклатуре Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК). Есть и другие, до сих пор применяемые, системы наименования соединений, используемые для сравнительно несложных молекул. Самой распространенной из них является заместительная или рациональная номенклатура (Р. н.).

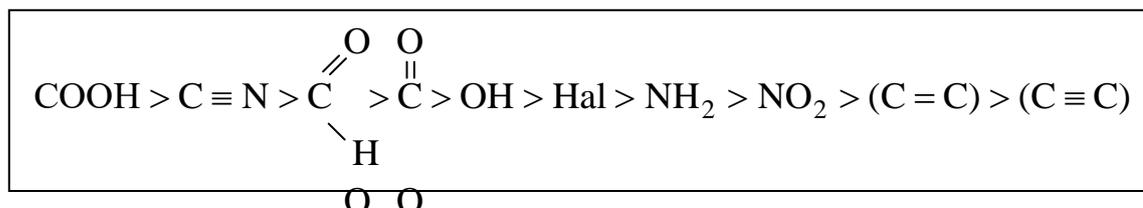
Для Р. н. соединение представляется как производное первого члена гомологического ряда соединений этого класса (метана – для алканов, этилена – для олефинов, карбинола – метилового спирта – для спиртов и т. д.).

Для М. н. (международной номенклатуры ИЮПАК) соединение представляется как производное углеводорода – наиболее длинной углеродной цепи (или цикла) в называемом соединении. **Общая схема названия** любого органического соединения **по международной номенклатуре** может быть представлена в виде:

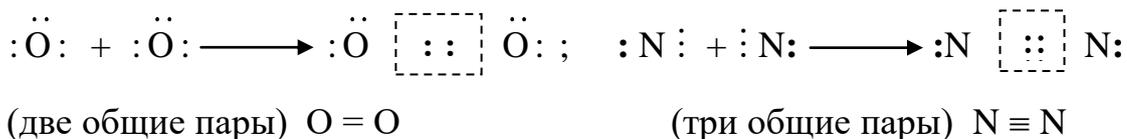
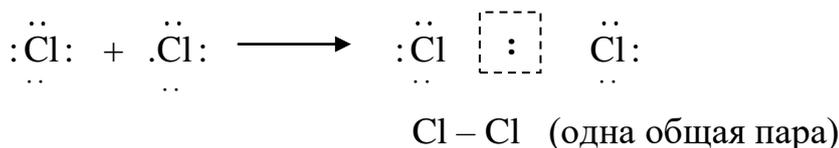


Здесь «адреса» – номера атомов углерода основной цепи, где находится замещающие или функциональные группы.

Нумеруется С – цепь со стороны старшей функциональной группы. Порядок старшинства функциональных групп следующий:



Порядок практического использования Р. н. и М. н. рассматривается при описании конкретных классов органических соединений начиная с алканов (глава 2).

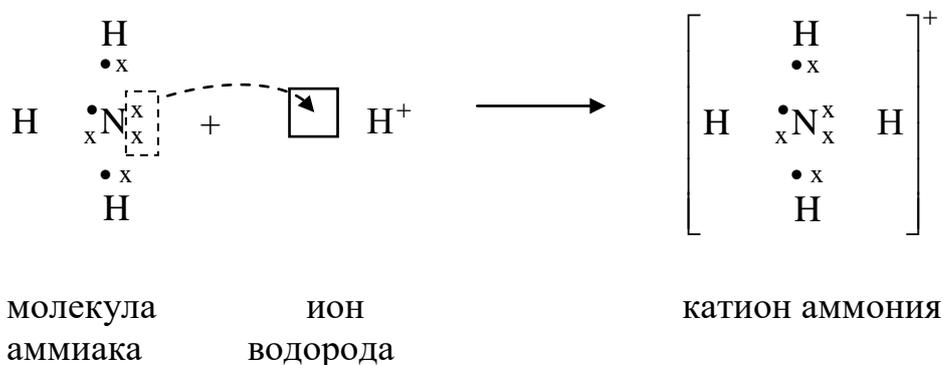


Каждый из этих атомов теперь обладает октетом электронов. Каждая из обобществленных пар электронов образует одну ковалентную (гомополярную) химическую связь.

Ковалентная связь – наиболее распространенный в органической химии тип связи. Эта связь обладает максимальной прочностью.

1.7.3. Донорно-акцепторная связь

Такой тип возникает за счет объединения неподеленной электронной пары атома-донора и «пустой» орбитали атома-акцептора, способ 4.

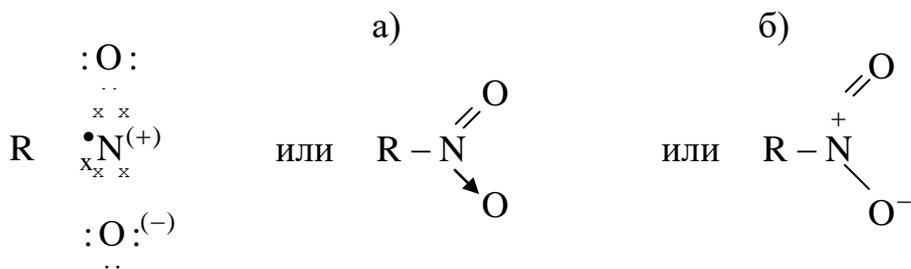


На схеме (x) обозначены электроны атома азота, (·) электроны атомов водорода.

Донорно-акцепторная связь отличается от обычной ковалентной только способом образования; по физическим и химическим свойствам они абсолютно идентичны.

1.7.4. Семиполярная связь

Эта разновидность донорно-акцепторной связи часто встречается в молекулах органических соединений (например, в нитросоединениях, в сульфоксидах, в соединениях фосфора и др.):



Один кислород соединен с азотом обычной двойной ковалентной связью (две общие пары электронов). Вторым кислородом (акцептор) образована связь за счет неподеленной пары электронов азота (донор), при сдвиге которой у донора возникает заряд (+), а у акцептора (-).

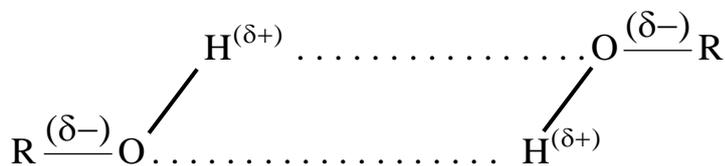
В таком случае одинарная (двухэлектронная) донорно-акцепторная связь между атомами азота и кислорода дополняется электростатическим взаимодействием между N^+ и O^- , а этот тип связи называется **с е м и п о л я р - н ы м** (т. е. полуполярная связь). Она одновременно и гомеоплярная, и гетерополярная, т. е. промежуточная между ковалентной и ионной.

На структурных формулах такой вид химической связи изображается или стрелкой (а), или одним валентным штрихом с показом зарядов донора и акцептора (б) (см. выше).

1.7.5. Водородная связь

Водородная связь – результат взаимодействия молекул, содержащих сильно электроотрицательные элементы (O, N, F, реже S, Cl, Br), которые имеют свободную электронную пару, и молекул с **а к т и в н ы м и** атомами водорода. Активными называются атомы водорода, соединенные с другими атомами сильно полярной ковалентной связью.

Обозначается водородная связь серией точек или пунктиром:



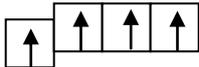
По характеру водородная связь является электростатической, ее прочность всего 1...8 ккал/моль (по сравнению, например, с 110 ккал/моль для ковалентной связи O – H). Она может быть как межмолекулярной (вода, низшие спирты и др.), так и внутримолекулярной (именно водородными связями фиксируются вторичная и третичная структуры белков и нуклеиновых кислот).

Несмотря на малую прочность водородная связь играет огромную роль в природе, в значительной мере определяя многие свойства различных веществ.

1.8. Валентные состояния атома углерода

Определяющим будущую структуру молекулы является тип гибридизации орбиталей ее центрального атома (соединенного с несколькими другими атомами). В органической химии центральным является атом углерода (могут быть также N, O, S).

Гибридизация – образование из разных простых атомных орбиталей гибридных орбиталей, усредненных по форме и по энергиям, и ориентированных в пространстве симметрично относительно друг друга. Тип гибридизации, вид и количество возникающих при этом гибридных орбиталей определяются видом и количеством простых атомных орбиталей, вступающих в гибридизацию (см. рис. 1, 2, 3).

Атом углерода в возбужденном состоянии имеет на втором (валентном) энергетическом уровне четыре неспаренных электрона ($C^*, 2S^1, 2P_x^1, 2P_y^1, 2P_z^1$, ). Для него возможны три варианта гибридизации и, соответственно, три валентных состояния атома углерода.

1.8.1. Первое валентное состояние атома углерода (sp^3)

При образовании атомом углерода четырех простых (одинарных двух-электронных) связей с другими атомами из четырех его орбиталей (одной s - и трех p -) образуются четыре гибридные sp^3 -орбитали, ориентированные в пространстве под тетраэдрическими углами друг к другу (рис. 1).

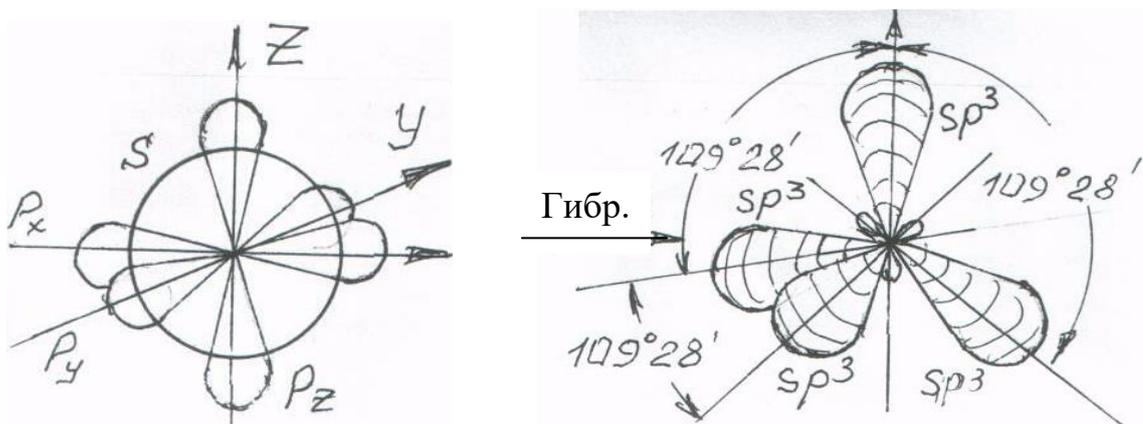


Рис. 1. sp^3 -гибридизация орбиталей и тетраэдрическая (объемная) ориентация гибридных sp^3 -орбиталей – первое валентное состояние атома углерода

1.8.2. Второе валентное состояние атома углерода (sp^3)

В соединениях с двойной (четырёхэлектронной) связью между атомами углерода последний связан с тремя другими атомами. В этом случае гибридизуются три орбитали (одна s - и две p -орбитали) и образуются три sp^2 -орбитали, ориентированные в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Оставшаяся негибридной p -орбиталь ориентирована перпендикулярно этой плоскости – второе валентное состояние атома углерода (рис. 2).

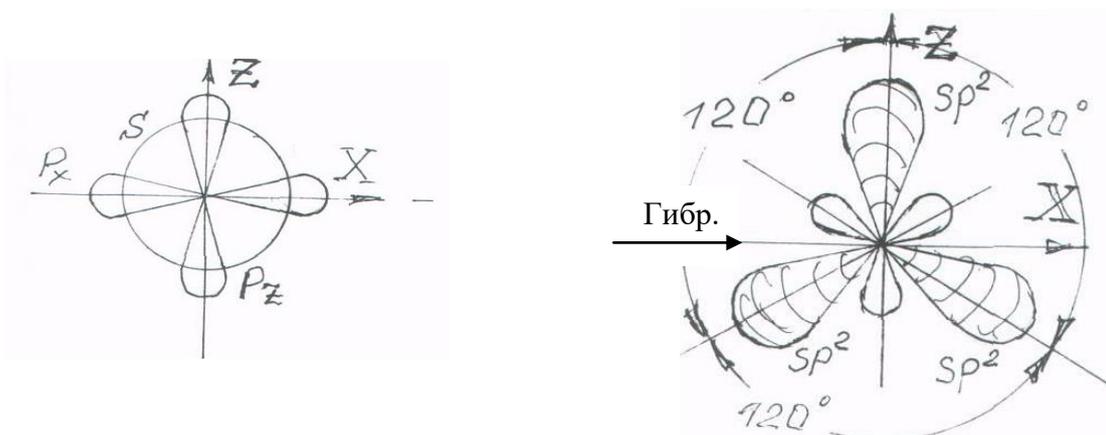


Рис. 2. sp^2 -гибридизация орбиталей и плоскостная (XZ) ориентация гибридных sp^2 -орбиталей. Негибридная p_y -орбиталь ориентирована по оси y – второе валентное состояние атома углерода

1.8.3. Третье валентное состояние атома углерода (sp)

В соединениях с тройной (шестиэлектронной) связью ($C\equiv C$) атом углерода связан только с двумя другими атомами. В этом случае у него гибридизуются две орбитали (одна s - и одна p -), и образуются две гибридные sp -орбитали, ориентированные друг к другу под углом 180° . Оставшиеся негибридными две p -орбитали ориентированы перпендикулярно друг к другу и к оси ориентации гибридных орбиталей (рис. 3).

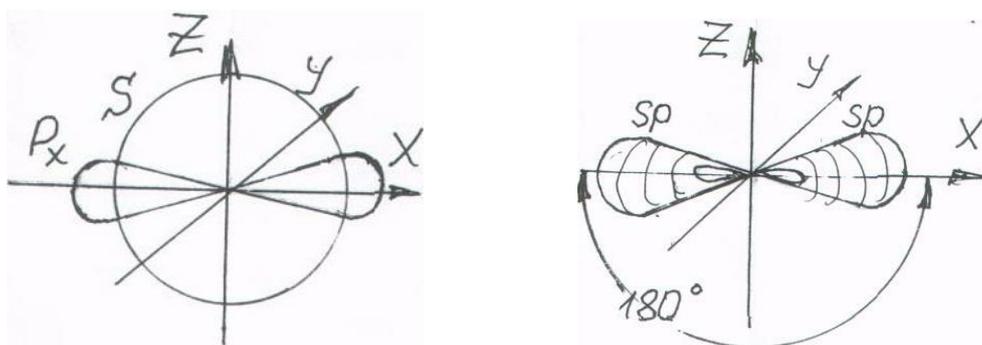


Рис. 3. sp -гибридизация орбиталей и линейная ориентация гибридных sp -орбиталей по оси X . Негибридные p -орбитали ориентированы по осям Z и Y – третье валентное состояние углерода

1.9. σ -связь и π -связь

С позиций квантово-механических представлений, химическая связь – это перекрывание орбиталей соединяющихся атомов с образованием между их ядрами областей повышенной электронной плотности. При этом взаимодействуют электроны с антипараллельными спинами.

Способов перекрывания орбиталей два: σ -связь и π -связь. **σ -связь** – перекрывание орбиталей, при котором область повышенной электронной плотности лежит на линии связи («лобовое» перекрывание). Это одинарная двух-электронная связь.

В образовании σ -связей участвуют все типы орбиталей (и простые и гибридные) (рис. 4).

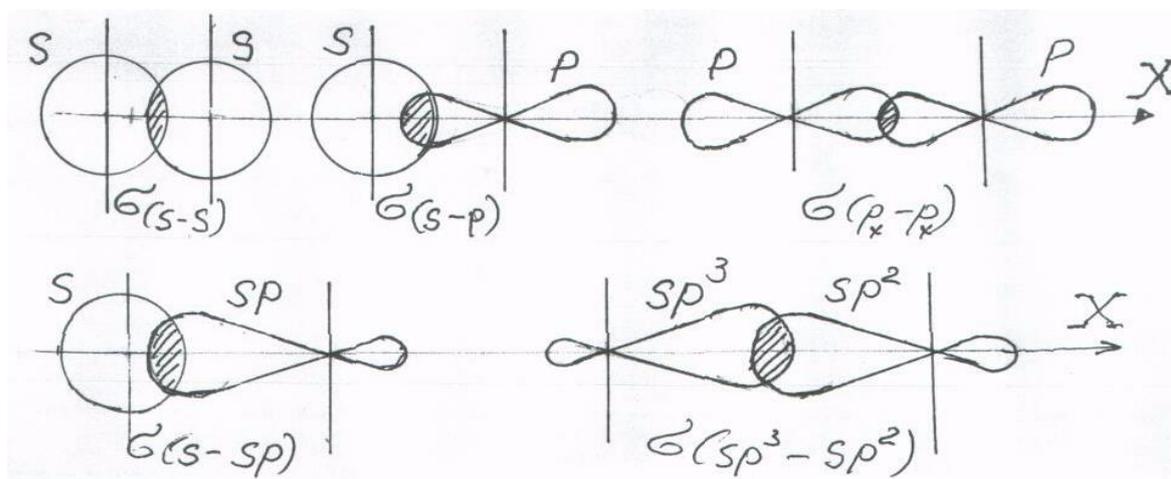


Рис. 4. Схемы образования σ -связи перекрыванием орбиталей различных типов

Именно σ -связь является структурообразующей. Одним из основных положений метода валентных связей является принцип максимального перекрывания орбиталей (направленность ковалентных связей). Реализуется этот принцип путем расположения соединяющихся атомов вдоль осей ориентации их гибридных орбиталей, участвующих в образовании σ -связей. То есть атомы, связанные с центральным атомом, располагаются относительно него в пространстве по направлениям расположения его гибридных орбиталей, – **структура молекулы определяется типом гибридизации орбиталей ее центрального атома**. Хорошо иллюстрирует это структура молекулы нормального бутана (рис. 5).

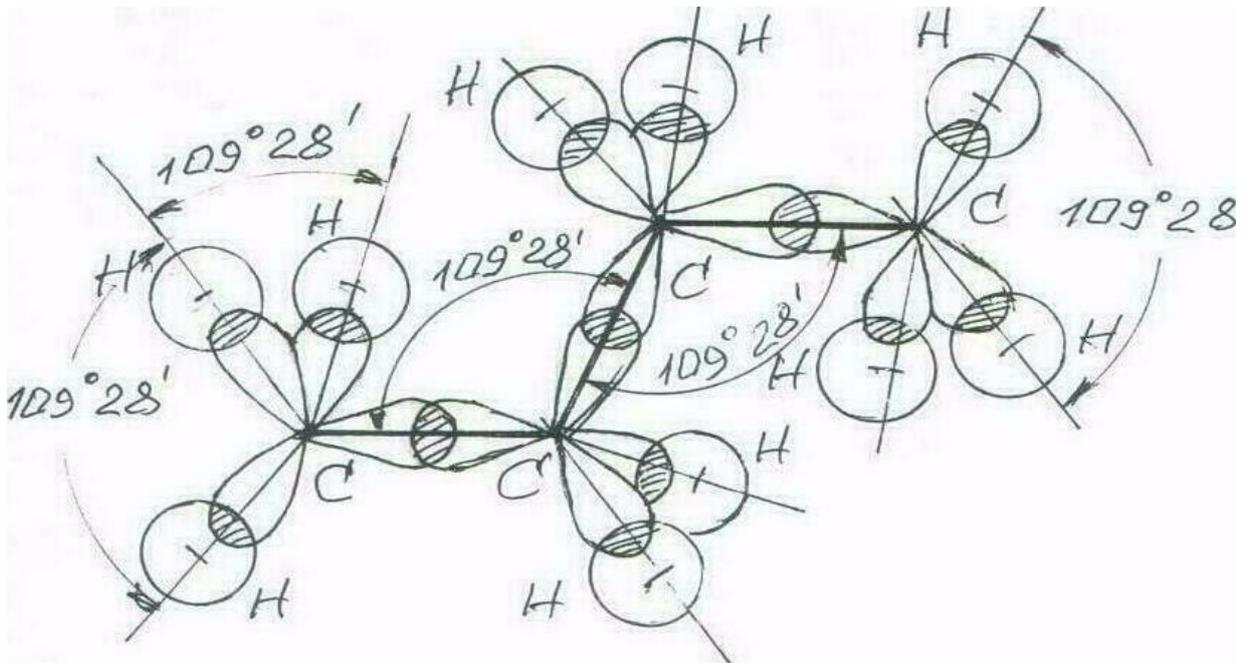


Рис. 5. Зигзагообразная форма углеродной цепи молекулы нормального бутана

π -связь – способ перекрывания орбиталей, при котором области повышенной электронной плотности не лежат на линии связи («боковое» перекрывание). В образовании π -связей участвуют только негибридные p -орбитали атома углерода. (В образовании π -связей могут также участвовать негибридные d -орбитали других атомов, у которых есть на d -орбиталях валентные электроны.)

Образуют π -связь p -орбитали двух соединяющихся атомов, ориентированные вдоль параллельных осей. Необходимо подчеркнуть, что π -связь это одинарная (двухэлектронная) ковалентная связь с образованием двух областей перекрывания (рис. 6).

Кратная связь (двойная или тройная) осуществляется более чем одной электронной парой. Если между двумя атомами две или три связи, то одна из них – обязательно σ -связь, а остальные π -связи (последних может быть одна или две). Соединения с кратными связями гораздо более реакционноспособны, чем соответствующие алканы.

π -связь менее прочна, чем σ -связь. π -электроны находятся на периферии молекулы и в первую очередь подвергаются атаке реагента. При реагировании непредельных углеводородов рвется обычно только π -связь, а σ -связь сохраняется и, соответственно, сохраняется углеродный скелет молекулы. (Есть и реакции, идущие с полным разрывом кратных ($C = C$ или CC) связей, например, реакции жесткого окисления непредельных углеводородов).

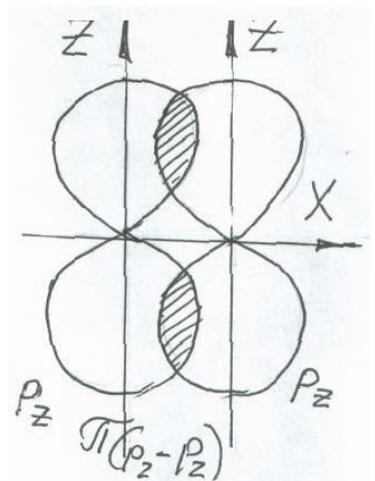


Рис. 6. Схема образования π -связи

1.10. Взаимное влияние атомов в молекуле. Индуктивный и мезомерный эффекты

Важнейшим разделом теории А.М. Бутлерова является положение о взаимном влиянии атомов в молекуле.

Атомы элементов, входящие в состав органических соединений, имеют различную **электроотрицательность (способность атома в соединении смещать в свою сторону общую электронную пару или область повышенной электронной плотности)**. Величины относительных электроотрицательностей (ОЭО) по Л. Полингу для органогенных элементов и галогенов приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Относительные электроотрицательности элементов по Л. Полингу (ОЭО)

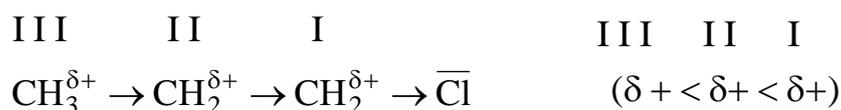
Элементы	ОЭО	Элементы	ОЭО	Элементы	ОЭО*
Галогены (F, Cl, Br, I)	4÷2,5	N	3,0	C(sp ³)	2,50
		S	2,5	C(sp ²)	2,67
О	3,5	H	2,1	C(sp)	2,78

*ОЭО атомов углерода возрастает с изменением типа гибридизации (валентного состояния).

Из-за разных электроотрицательностей соединяющихся атомов области повышенной электронной плотности смещаются в сторону элемента с наибольшим значением ОЭО, а связь между ними становится полярной. Смещение области повышенной электронной плотности тем значительнее, чем более велика разность величин электроотрицательностей (Δ ОЭО).

1.10.1. Индуктивный эффект (I)

Индуктивный эффект – смещение электронной плотности вдоль σ -связей из-за Δ ОЭО связанных атомов. I-эффект является наиболее простой формой проявления взаимного влияния атомов в молекуле. По мере удаления от атома, вызывающего смещение электронной плотности, влияние индуктивного эффекта быстро ослабевает:



(Здесь δ -доля заряда электрона, дробный заряд.)

Если смещение электронной плотности происходит от цепи в сторону заместителя, такой эффект называют отрицательным (–I). Если смещение в сторону цепи от заместителя, – это положительный (+I)-эффект.

Классическим примером (–I)-эффекта является возрастание силы уксусной кислоты CH_3COOH ($K=1,75 \cdot 10^{-5}$) при замене атомов водорода в метиль-

Так же, как и в случае I-эффектов, бывают (+M) и (-M)-эффекты – смещение электронной плотности, соответственно, к цепи от заместителя или от цепи к заместителю (см. орто- и мета-ориентанты для бензольного кольца, разд. 6.2.2). M-эффекты также могут быть динамическими, т. е. вызываться реагентами, перераспределяющими электронную плотность в сопряженной системе.

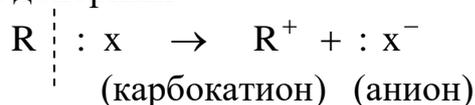
Мезомерный эффект сопряжения передается по цепи без ослабления, в отличие от индуктивного эффекта, который довольно быстро затухает и практически сказывается только на связи, ближайшей к заместителю, вызывающему I-эффект.

1.11. Варианты разрыва связей

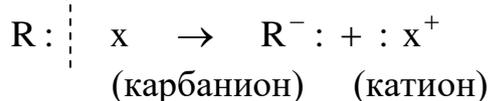
Практически все связи в органических молекулах ковалентные (общие электронные пары). В структурных формулах эта связь изображается парой точек или валентным штрихом. Одна связь (и σ -, и π -) изображается одним валентным штрихом, кратная связь, соответственно, двумя или тремя штрихами (или парами точек).

Вариантов разрыва связей три:

а) гетеролитический донорный



б) гетеролитический акцепторный



Органические ионы – активные заряженные частицы, время жизни которых незначительно. Однако роль их в органической химии очень велика, так как многие реакции протекают с их участием.

в) гомолитический разрыв



В этом случае пара электронов разъединяется и возникает пара свободных радикалов. Свободные радикалы – это молекулы или атомы, имеющие неспаренный (неподеленный) электрон на валентной оболочке.

Наличие свободной валентности, т. е. неспаренного электрона, придает свободным радикалам специфические свойства: высокую химическую активность, парамагнетизм и др. Это незаряженные, неустойчивые, короткоживущие частицы. Образовываться могут термически (чаще всего), радиационно ($h\nu$), под действием β - и γ -излучения. С их участием протекает большинство органических реакций: галогенирования, нитрования, пиролиза, горения, взрыва, полимеризации.

При возбуждении молекулы этилена (при разрыве π -связи) происходит переориентация спинов спаренных π -электронов, в результате чего их спины становятся параллельными, а электроны - неспаренными (двухвалентный радикал) :



Атомы углерода при этом переходят из второго (sp^2) валентного состояния – в первое (sp^3).

1.12. Механизмы органических реакций

Органические реакции подчиняются, в принципе, тем же законам, что и неорганические, но имеют и специфические особенности. Так, в отличие от последних, в которых обычно участвуют ионы, в органических реакциях чаще всего участвуют молекулы. Такие реакции протекают гораздо медленнее, а для их успешного завершения часто используют катализаторы или соответствующие условия (повышают температуру или давление). Выход ожидаемого продукта при этом обычно невысок (50...80 %), так как в процессе его получения идет не одна реакция, а несколько (всех их, кроме главной, называют побочными). Поэтому органическую реакцию, как правило, записывают не в виде химического уравнения, а приводят ее схему, которая показывает исходное вещество и главный продукт реакции, а также условия проведения реакции. Здесь вместо знака равенства используется стрелка, указывающая путь превращения веществ.

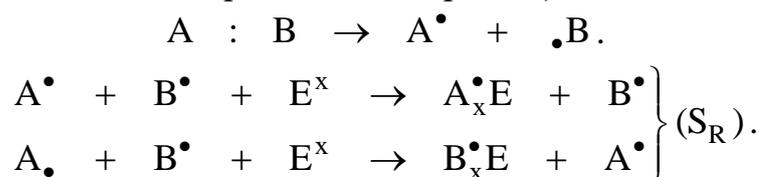
Механизм реакции – это последовательность всех элементарных изменений, происходящих с реагирующими молекулами в процессе химической реакции. А поскольку химическая реакция – это разрыв одних связей и образование других, механизмы реакций и включают в себя характер разрыва старых связей и способ возникновения связей новых.

В результате разрыва связей возникают промежуточные, как правило, неустойчивые короткоживущие частицы – ионы или радикалы, объединение которых и дает новые неустойчивые соединения.

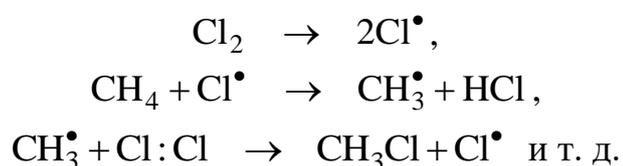
Механизмов образования новых соединений три.

1. Свободно-радикальный (S_R).

Эти реакции идут в том случае, если атакующий реагент (E^x) – свободный радикал (частица с неспаренным электроном):



Пример радикального замещения:



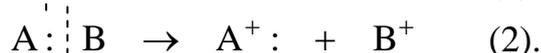
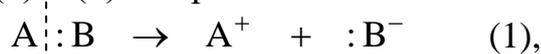
Ионные реакции идут в случаях гетеролитических вариантов разрыва связей. Объединяются центры с противоположными зарядами.

Большинство реагентов можно разделить на две категории, соответственно осуществляются два варианта механизмов ионных реакций: электрофильный (S_E) и нуклеофильный (S_N).

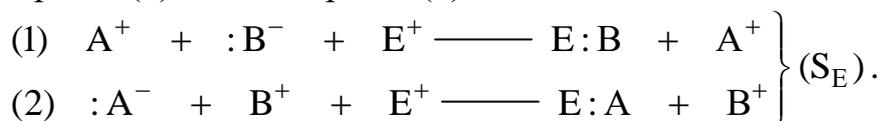
2. Электрофильный (S_E).

Эти реакции идут в том случае, когда атакующий реагент – электрофильный («любящий электроны») (E^+), который использует для образования связи ту пару электронов, которая принадлежала реагирующей молекуле А:В.

Связь в молекуле А:В под действием реагента E^+ может разрываться по двум направлениям – (1) и (2) с образованием ионов:

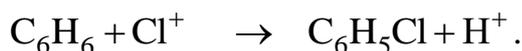


Вид образующихся продуктов определяется способом разрыва связи А:В – акцепторный (2) или донорный (1):



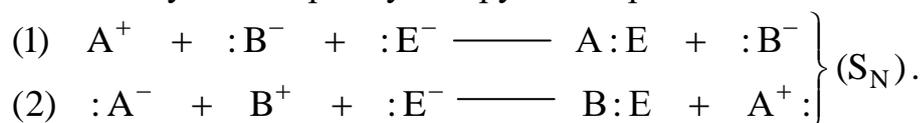
Электрофилами (E^+) являются катионы (H^+ , NO_2^+ и др.), или молекулы со свободными орбиталями ($AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др.).

Пример электрофильного замещения:



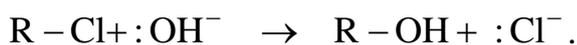
3. Нуклеофильный (S_N).

В этом случае реагент ($:E^-$) является нуклеофилом («любящий ядро»), он имеет неподеленную электронную пару для образования связи:



Нуклеофилами ($:E^-$) являются анионы (OH^- , $RCOO^-$ и др.), или молекулы с неподеленными парами электронов ($:NH_3$, H_2O и др.).

Пример нуклеофильного замещения:



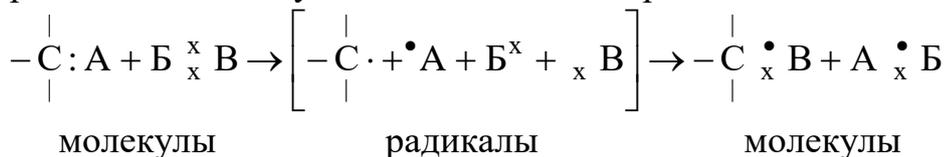
1.13. Типы органических реакций

Главное (основное) органическое вещество (участника реакции) принято называть с у б с т р а к т, а второго участника – р е а г е н т.

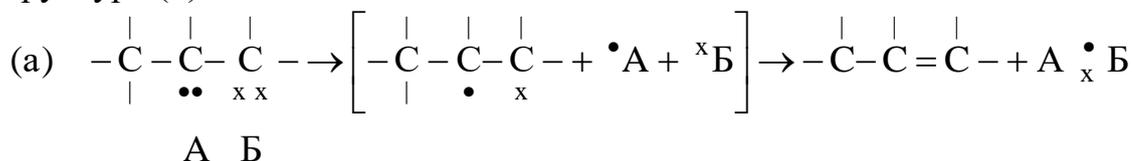
По результату изменений, происходящих с молекулой субстрата, реакции бывают следующих типов.

1. ЗАМЕЩЕНИЯ. В молекуле один атом (или группа атомов) замещается на другой атом (или группу атомов).

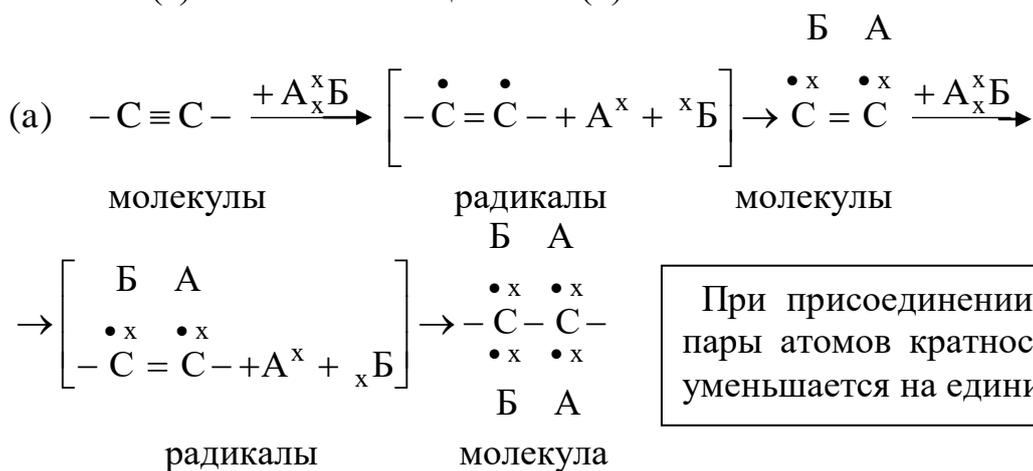
Ф о р м а л ь н о схему замещения можно представить так:



2. ОТЩЕПЛЕНИЯ. От двух атомов молекулы субстрата отщепляются два атома (или группы атомов), объединяющихся между собой, а между атомами молекулы субстрата образуется новая связь. Если эти атомы были соседними – дополнительная связь (а); если не соседними – образуется циклическая структура (б):



3. ПРИСОЕДИНЕНИЯ. К таким реакциям способны соединения с кратными связями (а) или с малыми циклами (б):

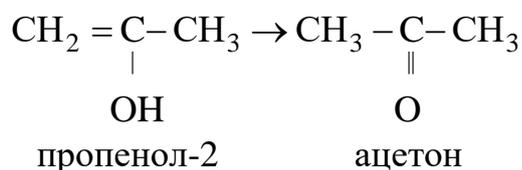


При присоединении каждой пары атомов кратность связи уменьшается на единицу



(цикл раскрывается).

4. РАСЩЕПЛЕНИЯ (крекинга, разложения). В этих реакциях из сложных молекул образуются более простые.



1.14. Классификация органических соединений

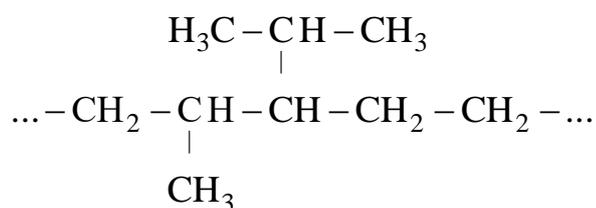
Наиболее прочной и малоизменяемой частью сложного органического вещества являются его углеводородная часть и особенно углеродная цепь – углеродный скелет.

В зависимости от структуры углеводного скелета органические соединения классифицируются на три большие группы.

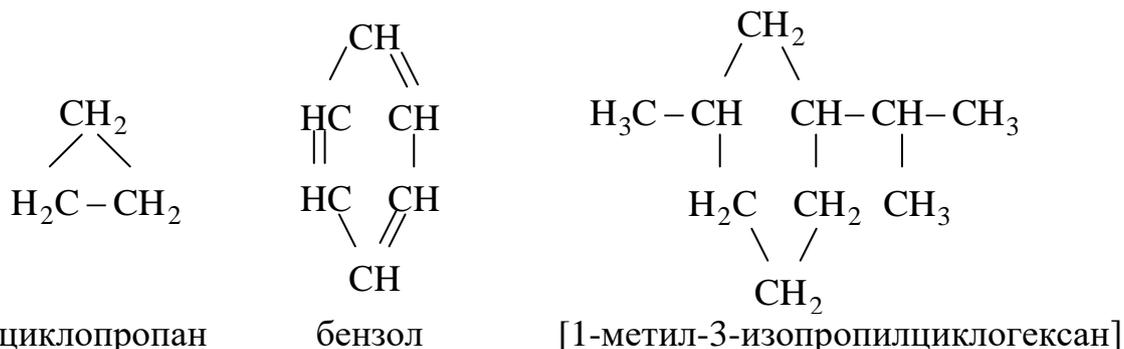
1. **Ациклические (алифатические)** соединения – скелет составлен из непосредственно связанных атомов углерода в виде неразветвленной (нормальной) цепи



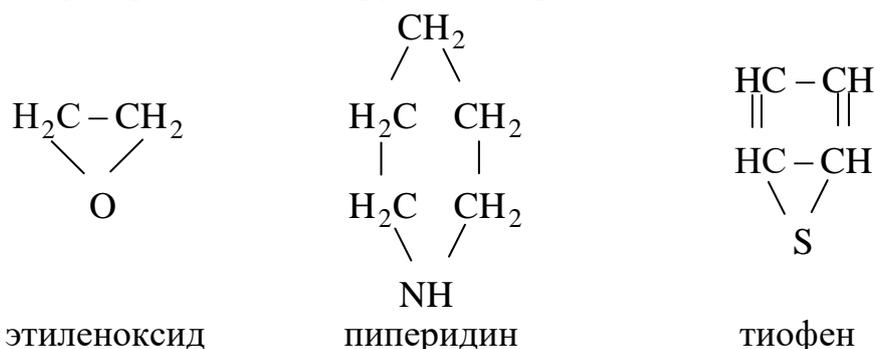
или разветвленной цепи



2. **Карбоциклические соединения** – в их молекулах углеродные цепи замкнуты в циклы:



3. **Гетероциклические соединения** – в молекулах этих соединений в цикл, кроме углерода, входят другие (гетеро-) атомы:



В каждой из этих групп все соединения подразделяются на классы по видам функциональных групп: спирты (–ОН), амины (–NH₂), карбоновые кислоты (–COOH) и т. д.

1.15. Идентификация органических веществ и установление их структуры

Состав и структура органических веществ устанавливаются экспериментально. Возможны две ситуации.

(А). **Идентификация известного вещества.** Большое количество органических соединений хорошо изучено, а свойства их описаны в литературе. Обнаружение и идентификация таких веществ осуществляется методами качественного анализа по характерным для них признакам (например, запахи уксусной кислоты или ацетона) или по внешним эффектам в результате аналитических реакций. Используется также измерение их физических характеристик (температуры плавления и кипения, плотность, растворимость, показатель преломления, различные спектры и т.д.).

Отсюда следует, что при идентификации соединений путем сравнения их свойств со свойствами известных соединений **ч и с т о т а** имеет первостепенное значение. Наиболее распространенные способы «сверхочистки» основаны на **х р о м о т о г р а ф и и** – разделении компонентов смеси путем использования различий в их распределении между двумя фазами.

(Б). **Идентификация неизвестного вещества.** Установление структурной формулы неизвестного соединения представляет собой существенно иную задачу. Она состоит из двух частей:

во-первых, определения молекулярной формулы, т. е. числа и вида атомов, содержащихся в данной молекуле;

во-вторых, установления структуры.

Первая часть задачи решается элементарным анализом: определяются процентное содержание каждого элемента и молекулярная масса вещества.

Молекулярные массы газообразных веществ могут быть установлены непосредственно путем измерения плотности их паров (плотность по водороду, плотность по воздуху). Для жидких и твердых веществ молекулярная масса определяется методами криоскопии или эбулиоскопии; для высокомолекулярных – осмометодом (см. «Курс физической и коллоидной химии») и др.

Установление структурной формулы неизвестного соединения после определения его молекулярной формулы реализуется последовательно:

1) изомерный прогноз;

2) определение вида функциональных групп химическим или спектральным анализом;

3) для установления структур сложных молекул широко используются приемы деструкции, т. е. расчленения молекулы на части меньших размеров. Характер полученных известных соединений и использованных для их получения реакций позволяет установить структуру исходного неизвестного вещества;

4) окончательной проверкой правильности определения структуры служит обычно синтез данного соединения каким-либо методом, который не вызывает сомнений. Если синтезированные таким образом и исследованные соединения оказываются идентичными по свойствам, то предположенная структура считается правильной.