

Лекция 1 Многообразие органических соединений

Количество органических соединений, встречаемых в природе, удивительно велико и многообразно. Они делятся на соединения с открытой цепью (ациклический ряд) и циклические соединения (циклический ряд):



Наиболее простыми представителями каждого ряда органических соединений являются углеводороды общей формулы R-H. Они составляют *основу* всех остальных классов. При замене в углеводородах атомов водорода на другие атомы или группы атомов, которые называют функциональными группами, возникают классы органических соединений (таблица 1).

Углеводороды и важнейшие классы органических соединений

Функциональные группы являются заместителями в углеводородной цепи и они определяют химические свойства классов органических соединений. Из таблицы 1 видно:

- 1). Соединения из классов под номерами 1-9 являются монофункциональными соединениями, так как содержат в своем составе одну функциональную группу;
- 2). Соединения из классов под номерами 10-13 относятся к бифункциональным или гетерофункциональным соединениям (амино-, гидрокси-, оксокислоты и углеводы), так как в своем составе содержат две различные функциональные группы.

Таблица 1– Классы органических соединений

№	Классы органических соединений	Общая формула представителя каждого класса
<i>Монофункциональные соединения (содержат в своем составе одну функциональную группу)</i>		
1.	Галогенпроизводные	R-Hal (Cl, Br, I, F)
2.	Спирты и фенолы	R-OH
3.	Простые эфиры	R-O-R
4.	Оксосоединения	
4.1	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} = \text{O} \end{array}$
4.2	Кетоны	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} = \text{O} \end{array}$
5.	Карбоновые кислоты	R-COOH
6.	Сложные эфиры	R-CO-OR
7.	Амины	R-NH ₂
8.	Нитросоединения	R-NO ₂
9.	Сульфокислоты	R-SO ₃ H
<i>*Бифункциональные соединения (содержат в своем составе две функциональные группы)</i>		

10	*Аминокислоты	$H_2N-CHR-COOH$ – α -аминокислоты $H_2N-CHR-CH_2-COOH$ – β -аминокислоты $H_2N-CHR-CH_2CH_2-COOH$ – γ -аминокислоты
11.	*Гидроксикислоты	$HO-CHR-COOH$ – α -гидроксикислоты $HO-CHR-CH_2-COOH$ – β -гидроксикислоты $HO-CHR-CH_2CH_2-COOH$ – γ -гидроксикислоты
12.	*Оксокислоты	$R-CO-COOH$ – α -оксокислоты $R-CO-CH_2-COOH$ – β -оксокислоты $R-CO-CH_2-CH_2-COOH$ – γ -оксокислоты
13.	*Углеводы	$HCO-(CHOH)_n-CH_2OH$ альдозы $CH_2OH-CO-(CHOH)_n-CH_2OH$ кетозы Альдозы и кетозы – мономеры олиго-и полисахаридов
Примечание: R – углеводородный радикал, образующийся при отнятии атома водорода от углеводорода; * – бифункциональные или гетерофункциональные соединения		

Номенклатура органических соединений

Для названия органических соединений используют различные виды номенклатур. Наиболее универсальной считается систематическая международная номенклатура (МН). При построении названия по МН используют следующие этапы:

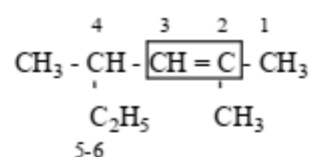
1. Выбор главной цепи;
2. Нумерация выбранной цепи;
3. Построение самого названия.

Главной цепью является наиболее сложная углеводородная цепь, содержащая наибольшее количество функциональных групп, кратных связей и радикалов, и она обязательно должна содержать главную (старшую) функцию. Данные по старшинству функциональных групп, а также приставки и окончания, применяемые для их обозначения, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Приставки и окончания, применяемые для обозначения некоторых групп, характерных для биологически активных соединений

Уб ы ва ни е ст ар ш ин ств а фу нк ци	Группа	Приставка	Окончание
	- COOH	карбокси-	-овая кислота
	- CON	} оксо-	-аль
	- C = O		-он
	- OH	окси- (гидрокси)	-ол
	- SH	меркапто-	-тиол
	- NH ₂	амино-	-амин
	- OCH ₃	} алкокси	-
	- OC ₂ H ₅		-
		-	ен
	Галогены	бromo-, йодо-, фторо-, хлоро-	-
	Радикалы:		
	-CH ₃	} алкил	-
	-C ₂ H ₅		-
	-C ₃ H ₇		-
	-CH(CH ₃) ₂		-

Пример:



Название соединения по МН будет как 2,4-диметилгексен-2; по рациональной номенклатуре: диметилвторичныйбутилэтилен (таблица 2).

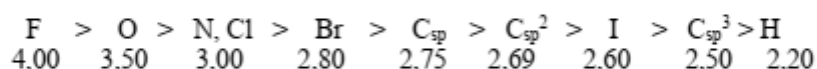
По рациональной номенклатуре в качестве основы выбираем два углеродных атома, связанных двойной связью, и к слову этилен добавляем в качестве приставки названия радикалов, связанных с углеродами при двойной связи, а именно метил (с добавлением умножающего слова ди) и вторичный бутил.

Типы химических связей

Различают ковалентную и электровалентную связи. Ковалентная связь возникает между двумя атомами за счет обобществления их неспаренных валентных электронов с противоположными спинами. Электровалентная (ионная) связь образуется за счет передачи неспаренного электрона одного атома другому с образованием разноименно заряженных ионов, которые взаимно притягиваются (например, CH_3COONa).

В органических соединениях встречается главным образом ковалентная связь (CH_4 , C_2H_6 и т.д.). Ковалентная связь характеризуется направленностью, длиной (определяются электронографически рентгеноструктурным методом). В зависимости от степени перекрытия атомных орбиталей меняется прочность связи. Если электронный заряд между двумя ядрами находится не в одинаковой степени под влиянием каждого из них, то возникает полярная молекула. Полярность зависит от электроотрицательности атома.

Электроотрицательность – это способность атома в молекуле притягивать к себе электроны:



Шкала электроотрицательности элементов-органогенов по Полингу

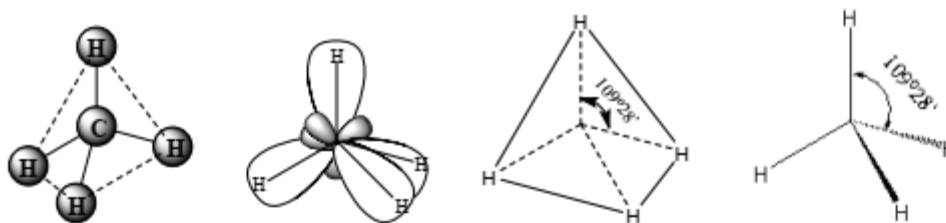
Одним из показателей полярности молекулы является ее дипольный момент, отражающий степень самоориентации молекулы в электрическом поле. Вполне возможно, что молекула, имеющая несколько сильно полярных связей, будет обладать небольшим или нулевым дипольным моментом. В качестве примера приведем CCl_4 , где единичные диполи связей действуют в противоположных друг другу направлениях.

Строение, конфигурация, конформация органических соединений

Молекулы органических соединений характеризуются молекулярным строением, конфигурацией и конформацией.

Строение – это последовательность химических связей атомов в молекуле. Но при изображении строения молекулы на плоскости бумаги теряется представление об ее истинном расположении в пространстве. Атом углерода, находящийся в состоянии sp^3 -гибридизации, имеет тетраэдрическое строение и все его заместители расположены под углом $109^\circ 28'$. Если в соединение входят такие атомы углерода, то молекула не лежит в одной плоскости, а имеет определенную конфигурацию.

Конфигурация – это пространственное расположение атомов или атомных группировок.



При изображении конфигурации молекулы две связи, лежащие в плоскости, обозначаются прямыми линиями. Кли́н обозначает связь, выходящую из плоскости и направленную к наблюдателю, а кли́н (или пунктирная линия) – связь, выходящую из плоскости проекции, удаляющуюся от наблюдателя.

sp^3 -гибридизованные атомы углерода связаны σ -связью, обладающей цилиндрической симметрией. Вокруг этой связи, если нет препятствий, возможно вращение, совершающееся с большой скоростью. Поэтому заместители меняют свое положение относительно друг друга в пространстве, т.е. молекула находится в различных конформационных состояниях.

Конформациями или поворотными изомерами называют различные геометрические формы молекулы, переходящие друг в друга при их вращении вокруг простых связей.

Лекция 2. Теоретические основы химии предельных углеводородов (алканы, парафины), номенклатура, строение и химические свойства

В алканах углеводородная цепь является открытой и все атомы углерода в ней находятся в sp^3 -гибридизации. Метан, этан, пропан и бутан представляют собой газообразные вещества, начиная с пентана C_5H_{12} и до гептадекана $C_{17}H_{36}$, – жидкости (имеют запах бензина), при более высоком содержании атомов углерода – твердые тела (без запаха).

Фрагмент молекулы или остаток молекулы алкана с неспаренным электроном называется свободным радикалом (например, метил $CH_3\cdot$, этил $C_2H_5\cdot$). Алканы и их радикалы представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Номенклатура некоторых алканов и соответствующих им радикалов (алкилов)

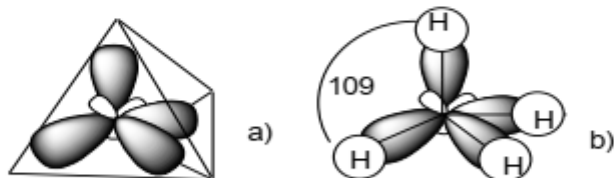
Алканы		Алкилы	
Формула, (т. кип., °C)	Название	Формула	Название
CH_4 (-162)	Метан	CH_3-	Метил
CH_3-CH_3 или C_2H_6 (-88,5)	Этан	CH_3-CH_2-	Этил
$CH_3-CH_2-CH_3$ или C_3H_8 (-42)	Пропан	$CH_3-CH_2-CH_2-$ CH_3-CH- } C_3H_7 CH_3	Пропил Изопропил
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ (0) $CH_3-CH-CH_3$ (-12) CH_3	Бутан 2-метилпропан (систематическое) изобутан (тривиальное)	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ $(CH_3)_2-CH-CH_2-$ $CH_3-CH-CH_2-CH_3$ 	Бутил изобутил вторичный бутил
Молекулярная формула обоих вышеуказанных структурных изомеров C_4H_{10}	триметилметан (рациональное)	CH_3-C-CH_3 CH_3	третичный бутил

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (36) $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3$ (28)	Пентан 2-метилбутан, изопентан, диметилэтилметан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ (\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ (\text{CH}_3)_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Пентил (амил) втор. амил изоамил трет. амил вторичный изоамил неоамил
$(\text{CH}_3)_4\text{-C}$ (9,5) Молекулярная формула трех вышеуказанных изомеров C_5H_{12}	2,2-диметилпропан, неопентан, тетраметилпентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

Из таблицы видно, что внутри гомологического ряда температуры кипения алканов постепенно растут, однако разветвленные углеводороды имеют более низкие температуры (изобутан, т. кип. 28 °С; тетраметилпентан, т. кип. 9,5 °С), чем их изомеры с прямой цепью (бутан, т. кип. 36 °С). С увеличением разветвления молекула по форме становится более компактной, так что уменьшается площадь ее поверхности, а вместе с этим и так называемые *вандерваальсовы силы*, представляющие собой очень слабые силы притяжения, существующие в неполярных молекулах, к которым относятся алифатические углеводороды, в том числе и алканы. Углеводороды следуют общему эмпирическому правилу «подобное растворяет подобное» и поэтому растворимы в неполярных растворителях, таких как бензол, четыреххлористый углерод, гексан, в легкой фракции петролейного эфира и диэтиловом эфире, но фактически нерастворимы в полярных растворителях, таких как вода.

Строение алканов

В молекуле метана у атома углерода четыре чисто атомные орбитали $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ путем их смешения заменяются четырьмя sp^3 -гибридными орбиталями одинакового вида и одинаковой энергии, которые максимально удалены друг от друга в пространстве, что возможно при их тетраэдрическом расположении под углом $109^{\circ}28'$ (пространственная гибридизация). Углеродный атом является тетраэдрическим и находится в 1-ом валентном состоянии. sp^3 -гибридизация характерна для насыщенных углеводородов, у которых при перекрывании четырех sp^3 -гибридных орбиталей углерода или углеродных атомов образуются только простые (ординарные) 4 σ -связи, которые проходят через центры соединяющихся атомов.



- а) Изображение электронной оболочки sp^3 -гибридного атома углерода;
 б) Схематическое изображение строения молекулы метана

Основными структурными особенностями, определяющими химическую инертность алканов, являются связи C-C и C-H , отсутствие поляризации обеих связей, малая степень их поляризуемости и отсутствие у углерода относительно низких вакантных d атомных орбиталей (АО). Действие этих трех факторов сильно затрудняет задачу нахождения места атаки для электрофильного или нуклеофильного реагента, совместимого с его электронной природой.