

Ярославский государственный педагогический университет
им. К. Д. Ушинского

050100.62 "Педагогическое образование"
профили "Биологическое образование – дополнительное образование"

Органическая химия

Краткий курс лекций

составитель: М.В. Блюмина

Содержание

1	Основные понятия органической химии	3
1.1	Структурная теория	3
1.2	Классификация органических соединений	3
1.3	Международная (систематическая), IUPAC, заместительная номенклатура	6
1.3.1	Пример	7
1.3.2	Пример	7
1.3.3	Пример	8
1.3.4	Пример	8
1.4	Изомерия органических соединений	8
1.4.1	Виды структурных изомеров	9
1.4.2	Изомерия углеродного скелета	9
1.4.3	Изомерия двойной связи (а) или функциональной группы (б)	9
1.4.4	Межклассовая изомерия	9
1.4.5	Виды конформационной изомерии бутана	10
1.4.6	Пространственные изомеры: <i>энантиомеры</i>	10
1.4.7	Соединения с двумя асимметрическими центрами	11
1.5	Теория гибридизации и электронные эффекты в органических реакциях	11
1.5.1	Теория гибридизации атома углерода	11
1.5.2	Взаимное влияние атомов в молекуле	12
1.6	Классификация органических реакций	14

1 Основные понятия органической химии

Органическая химия – это химия соединений углерода (органических соединений). Согласно другому определению, **органическая химия** – это химия углеводородов и их производных.

В настоящее время известно около 14 млн. органических соединений. Такое огромное количество объясняется уникальным свойством атомов углерода образовывать прочные связи между собой и с другими атомами.

Основой органической химии является **структурная теория**, которая была разработана во второй половине XIX века и в которую огромный вклад внесла научная школа русского химика Александра Михайловича Бутлерова.

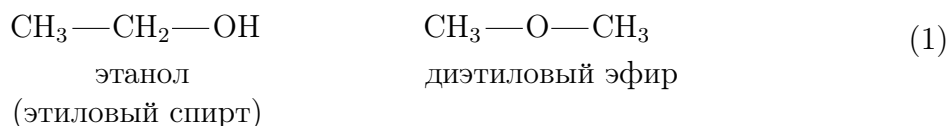
1.1 Структурная теория

Суть структурной теории органических соединений сводится к следующим основным положениям:

1. *Атомы в органических молекулах соединены между собой в определённом порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Этот порядок называется химическим строением.*

Углерод во всех органических соединениях четырёхвалентен

2. Химическое строение можно выразить **структурной формулой**, в которой химические связи между атомами изображаются черточками. А.М. Бутлеров считал, что каждое вещество описывается единственной структурной формулой.
3. *Физические и химические свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения молекул.* Это означает, что изомеры (вещества с одинаковым составом, но с разным строением) имеют разные свойства. Например – этанол и диметиловый эфир:



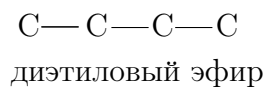
4. *Атомы в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние.* Свойства каждого атома зависят не только от его природы, но и от его окружения. Так, в молекуле уксусной кислоты CH_3COOH атом водорода COOH обладает кислотными свойствами, т.е. может отщепляться в водном растворе в виде иона H^+ , а атом водорода в группе CH_3 прочно связан с атомом углерода и не обладает кислотными свойствами.

Структурная теория до настоящего времени сохранила своё значение и вместе с некоторыми современными представлениями о стереохимии и электронной природе химических связей составляет фундамент органической химии.

1.2 Классификация органических соединений

Для классификации органических соединений по типам и построения их названий в молекулах выделяют **углеродный скелет** и **функциональные группы**.

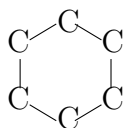
Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Углеродные скелеты бывают **циклические** (содержащие циклы) и **ациклические** (не содержащие циклы).



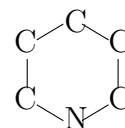
(2)

циклический скелет

Циклические скелеты, в свою очередь, делят на *карбоциклические* (содержащие в цикле только атомы углерода) и *гетероциклические* (содержащие в цикле неуглеродные атомы: кислород, сера, азот и т.д.).



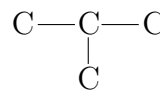
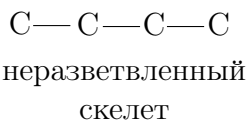
карбоциклический
скелет



гетероциклический
скелет

(3)

Ациклические скелеты бывают *разветвленные* и *неразветвленные*.

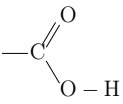
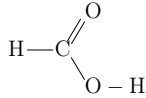
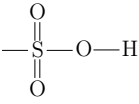
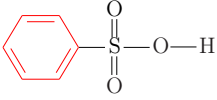
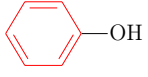
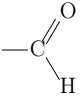
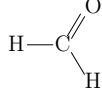

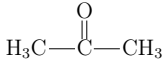

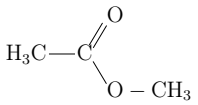


разветвленный
скелет

(4)

Функциональные группы образуют все атомы, кроме водородных, или группы атомов, связанные с атомом углерода. Функциональные группы определяют свойства органических соединений и позволяют классифицировать их по классам. Важнейшие группы перечислены в таблице 2.

Таблица 1. Функциональные группы

Функциональная группа	Класс соединений	Название в приставке	Название в окончании	Формула представителя
Карбоксильная, 	кислоты	Карбокси-	-овая кислота	Метановая кислота 
Сульфогруппа, 	сульфо-кислоты	Сульфо-	Сульфо-овая кислота	Бензол-сульфо-кислота 
Гидроксильная, —ОН	Фенолы, спирты	Гидрокси-	-ол	H ₃ C—ОН метанол  фенол
Альдегидная, 	альдегиды	Формил- (альдо)	-аль	метаналь 
Карбонильная, 	кетоны	Оксо-	-он	пропанон 
Аминогруппа, —NH ₂	амины	Амино-	амин	метиламин H ₃ C—NH ₂
Нитрогруппа, —NO ₂	нитросоединения	Нитро-	-	нитрометан H ₃ C—NO ₂
Алкоксигруппа, —OR	Простые эфиры		-	Диметил-овый эфир H ₃ C—OR
Ацилатная группа, остаток кислоты  остаток спирта	Сложные эфиры	Алкилокси-карбонил-	Алкил... (радикал спирта) ...оат (соответствующая кислота)	метилэтан оат 
Меркапто-группа, —SH	тиолы	Меркапто-	-тиол	метил тиол H ₃ C—SH
Галогены, F, Cl, Br, I	галоген-производные	Галогено-	-фторид, хлорид, бромид, иодид	Метил бромид или бромметан H ₃ C—Br

Соединения, имеющие одинаковые функциональные группы, но различающиеся чис-

лом атомов углерода, обладают весьма похожими физическими и химическими свойствами. **Гомологи** – это соединения, принадлежащие к одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп CH_2 . Совокупность всех гомологов образует **гомологический ряд**.

1.3 Международная (систематическая), IUPAC, заместительная номенклатура

Для составления названия органического соединения по номенклатуре IUPAC необходимо выполнить следующие операции:

1. Определите функциональную группу, если она имеется, суффикс которой используют при составлении названия. При составлении названия используется суффикс только **одной** функциональной группы, называемой **главной** (исключение: суффиксы двойной или тройной связи). Все заместители, в том числе и другие младшие функциональные группы, указываются префиксами (см. табл.1).
2. Определите **ОСНОВУ**: а) для ациклических соединений **ОСНОВОЙ** является самая длинная неразветвленная цепь, включающую главную функциональную группу, а также двойные и (или) тройные связи.
б) для циклических соединений **ОСНОВОЙ** является насыщенный циклоалкан, например циклогексан или полностью ненасыщенный углеводород (гетероциклическое соединение), например бензол, пиридин и т.д.
3. Пронумеруйте самую длинную цепь таким образом, чтобы атом углерода главной функциональной группы получил наименьший номер.
4. Укажите номера атомов углерода, при которых находятся заместители, назовите заместители (см. табл. 2). Если заместители одинаковые, то номера атомов пишутся через запятую, а перед названием заместителей ставится приставка - (если два одинаковых заместителя), - (если три заместителя), - (если четыре заместителя), - (если пять) и т.д. Номера атомов двойной и (или) тройной связи и главной функциональной группы располагаются после соответствующих суффиксов. Если главных функциональных групп несколько, то перед суффиксом ставится приставка - (если две группы), - (если три группы), - (если четыре) и т.д. Назовите **ОСНОВУ** вместе с суффиксом главной функциональной группы.

Таблица 2. Названия углеводородов и алкильных групп

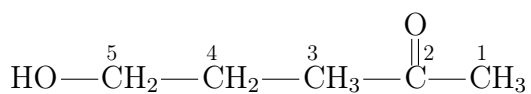
Метан	CH ₄	Метил	CH ₃ -
Этан	C ₂ H ₆	Этил	C ₂ H ₅ -
Пропан	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Пропил	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -
		Изопропил	CH ₃ CHCH ₃
Бутан	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Бутил	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ -
		Изобутил	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
		втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		<i>трет</i> -бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

1.3.1 Пример



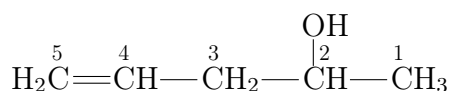
Главная функциональная группа:	-ОН	-ОЛ
Основа:	H ₃ C - CH ₃	этан
Название:	этанол	Этан <i>диол</i> -1,2

1.3.2 Пример



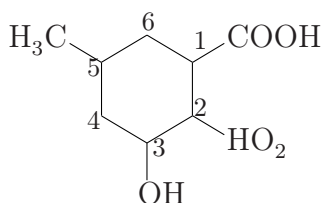
Главная функциональная группа:	> (C) = O	-ОН
Основа:	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	пентан
Заместитель:	- ОН	it гидрокси
Название:	5-гидрокси пентанон -2	

1.3.3 Пример

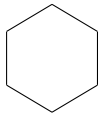


Главная функциональная группа:	-ОН	-ол
Основа:	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	пентан
Название:	пентен-4-ол-2	

1.3.4 Пример



(5)

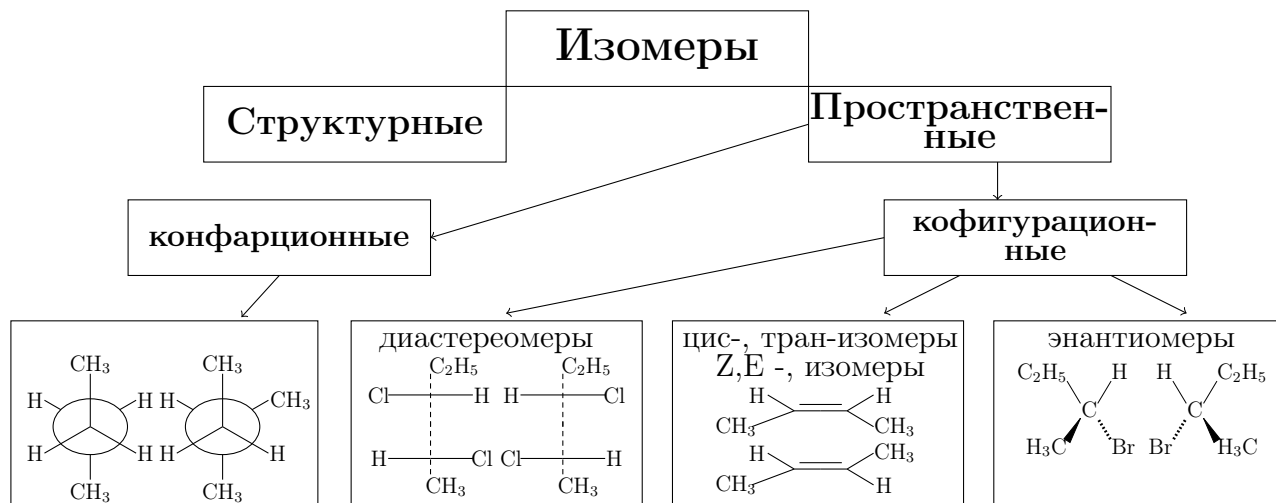
Главная функциональная группа:	-COOH	-овая кислота
Основа:		циклогексан
Заместитель:	-ОН	<i>гидрокси</i>
	-CH ₃	<i>метил</i>
	-NO ₂	<i>нитро</i>
Название:	3-гидрокси-5-метил-2-нитроциклогесановая кислота	

1.4 Изомерия органических соединений

Одно из основных положений структурной теории связано с существованием изомеров. **Изомеры** – это вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение молекул.

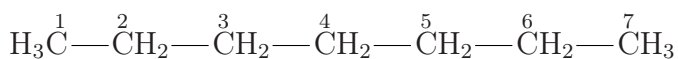
Все изомеры делятся на два больших класса – **структурные** и **пространственные**. **Структурными** называют изомеры с разным порядком соединения атомов. **Пространственными** изомеры отличаются положением атомов в пространстве при одинаковом порядке их соединения.

Виды изомерии

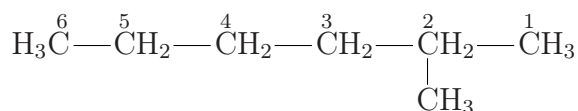


1.4.1 Виды структурных изомеров

1.4.2 Изомерия углеродного скелета

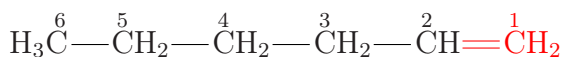


гептан

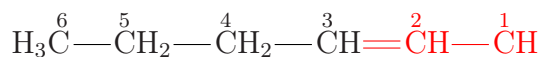


2-метилгексан

1.4.3 Изомерия двойной связи (а) или функциональной группы (б)

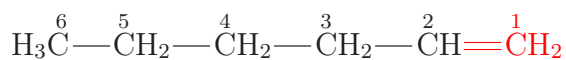


а) гексен-1



б) гексен-2

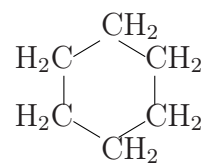
1.4.4 Межклассовая изомерия



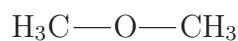
гексен-1



этанол

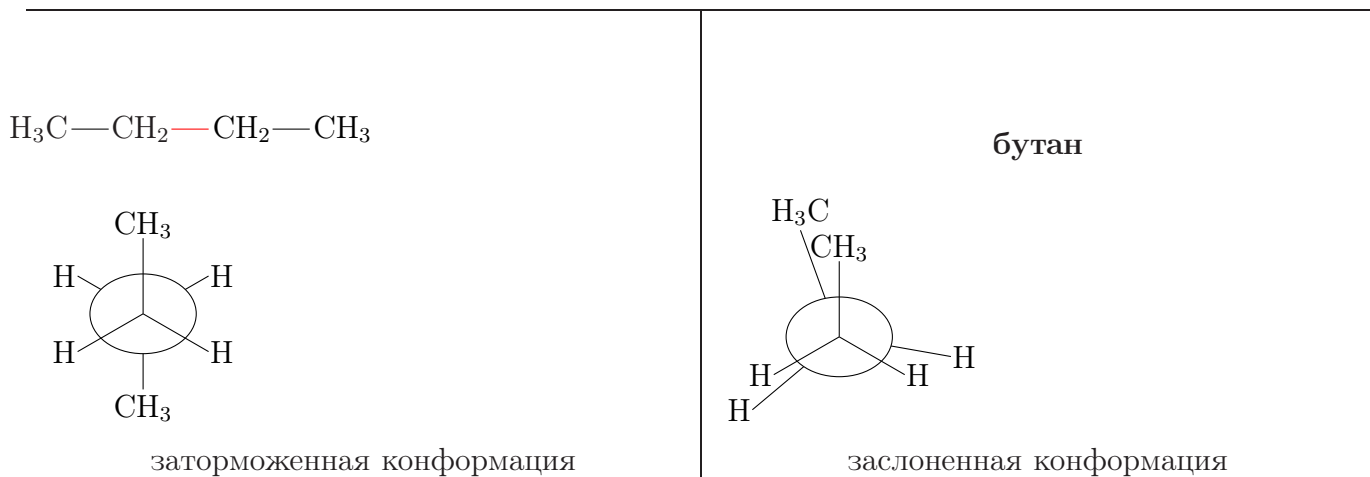


циклогексан

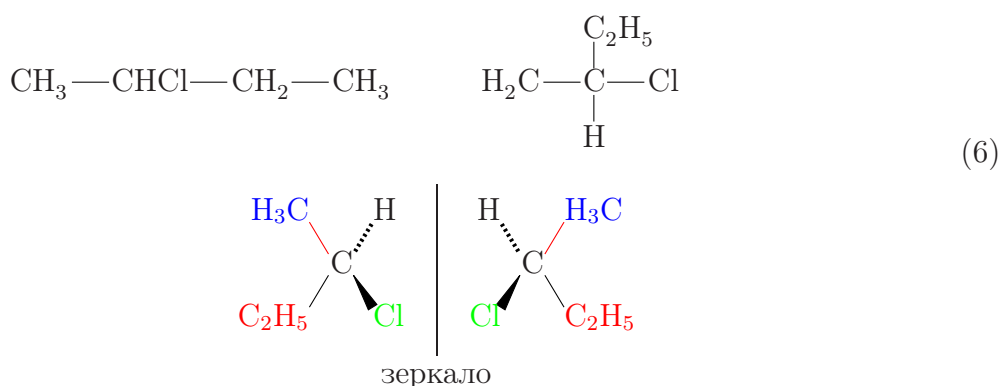


диметиловый эфир

1.4.5 Виды конформационной изомерии бутана



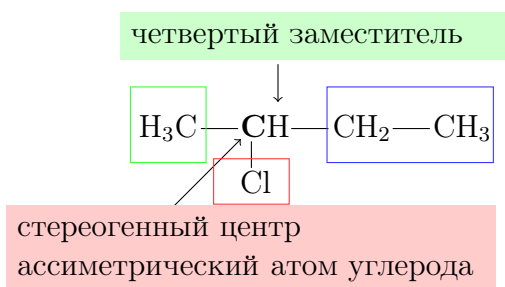
1.4.6 Пространственные изомеры: энантиомеры



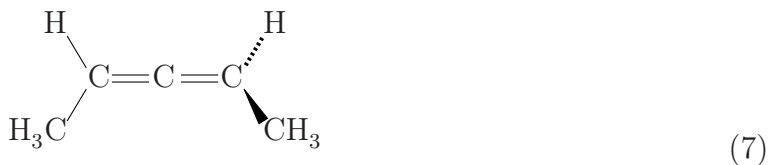
Изомеры, относящиеся друг к другу как предмет и не совместимое с ним зеркальное изображение, называют **энантиомерами**.

Как можно узнать по структурной формуле:

1. атом углерода имеет четыре различных заместителя



2. у молекулы отсутствуют элементы симметрии, например плоскость симметрии



3. зеркальное изображение не совмещается с оригиналом.

Смесь двух энантиомеров (D и L) 1:1 называют рацематом (оптически не активна).

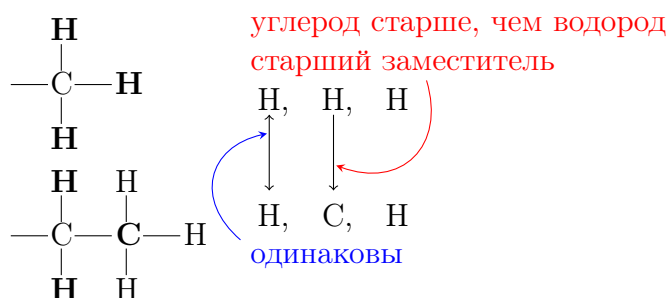
При химических реакциях без хирального катализатора образуется всегда рацемическая смесь.

Номенклатура

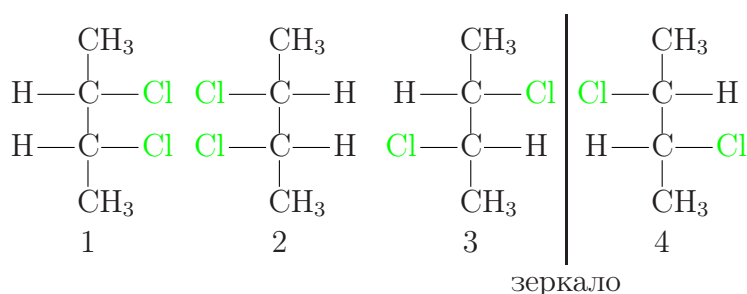
1. мысленно молекулу располагаем так, чтобы младший заместитель был направлен от нас
2. определяем старшинство оставшихся трех заместителей
3. **падение** старшинства от старшего к младшему по часовой стрелке – R-энантиомер:
падение старшинства против часовой стрелки – S-энантиомер.

Определение старшинства заместителей:

1. Старшинство заместителя определяется порядковым номером в периодической таблице: чем больше номер, тем старше заместитель
2. Для изотопов: большее массовое число – старший заместитель
3. В случае кратных связей число атомов удваивается (двойная связь) или утраивается (тройная связь)
4. Если невозможно определить старшинство по первому атому, **последовательно** переходят к следующим. Например,



1.4.7 Соединения с двумя асимметрическими центрами



1 и 2 – идентичные. 3 и 4 – энантимеры. 1 и 3; 2 и 4 – диастереомеры.

1.5 Теория гибридизации и электронные эффекты в органических реакциях

1.5.1 Теория гибридизации атома углерода

Тип химической связи в органических соединениях, как правило, **ковалентный**. В большинстве органических соединениях **ковалентные** связи являются **полярными**. В солях органических кислот (как и неорганических кислот) и ряде других соединений осуществляется ионный тип связи.

Многообразие органических соединений объясняется уникальным свойством атомов углерода образовывать прочные связи между собой и с другими атомами и разными валентными состояниями (типами гибридизации) атома углерода. Согласно **теории гибридизации** атом углерода может образовывать связи в трёх разных состояниях. Первое валентное состояние (sp^3 -гибридизация) характеризуется 4 (четыре) одинарными σ – связями. Второе валентное состояние (sp^2 -гибридизация) – 3 (три) σ – связи и 1 (одна) π – связь. Третье валентное состояние (sp -гибридизация) – 2 (две) σ – связи и 2 (две) π – связи. Основные характеристики атома углерода в разных типах гибридизации представлены в таблице 3.

Таблица 3. Гибридизация

Тип гибридизации	Класс орг. соединений	Основные характеристики валентного состояния				
		форма молекулы	валентный угол	Длина С – С связи, нм	ЭО	Особенности, связанные со строением
sp^3	алканы	тетраэдрические	109°	0,154	2,5	свободное вращение вокруг С-С связей
sp^2	алкены, альдегиды, кетоны	плоские	120°	0,134	2,62	отсутствует свободное вращение вокруг С-С связи
sp	алкины	цилиндрические	180°	0,120	2,75	С-Н кислотность

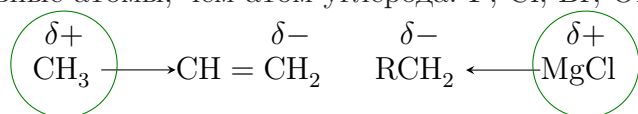
1.5.2 Взаимное влияние атомов в молекуле

Все атомы в органических молекулах находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передаётся через систему ковалентных связей и проявляется в виде так называемых электронных эффектов.

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

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается **I**. Индуктивный эффект передаётся по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности σ – связей обозначается прямыми стрелками.

Индуктивный эффект называют отрицательным (-I), если атом или группа атомов уменьшают электронную плотность на соседних атомах. В этом случае говорят, что атом или группа атомов обладает **электроакцепторными свойствами**. Отрицательный индуктивный эффект проявляют группы, содержащие более электроотрицательные атомы, чем атом углерода: F, Cl, Br, OH, NH₂, NO₂.



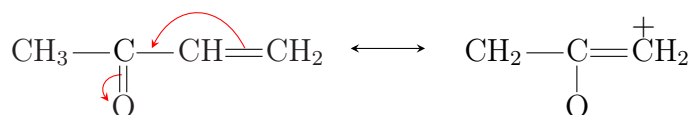
+I (положительный индуктивный эффект)

Индуктивный эффект называют положительным (+I), если атом или группа атомов увеличивают электронную плотность на атоме углерода, т.е. обладают **электродонорными свойствами**. Положительным индуктивным эффектом обладают алифатические углеводородные (CH₃-, C₂H₅-и т.д.).

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π -связям, называется **мезомерным эффектом** (обозначается **M**). В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой. Знак мезомерного эффекта определяется аналогично знаку индуктивного эффекта. +M-эффект характерен для групп -F, -Cl, -Br, -OH и -NH₂; -M-эффект – для групп -CH=O, -COOH и -NO₂. Если молекула содержит сопряженную цепь π -связей, то мезомерный эффект передается без затухания.



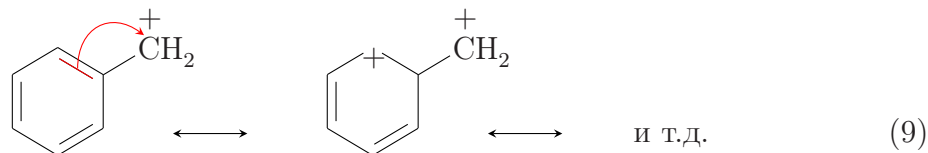
+M – положительный мезомерный резонансный эффект



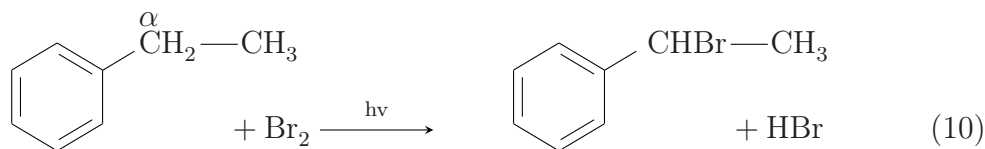
-M – отрицательный мезомерный резонансный эффект

Применение

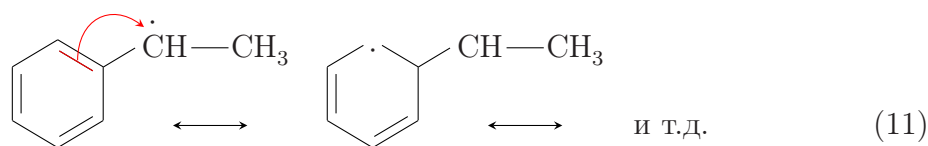
1. Стабильность карбокатиона.



2. Замещение – положения при галогенировании.



3. Механизм радикального замещения S_R .



1.6 Классификация органических реакций

Все химические реакции происходят с разрывом и образованием химических связей. По типу разрыва связей органические реакции делят на *радикальные* и *ионные*.

Радикальные реакции идут с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При этом пара электронов, образующая связь, делится так, что каждая из частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы – нейтральные частицы, содержащие неспаренные электроны:

Гомолитический разрыв характерен для неполярных или малополярных связей С-С, С-Н.

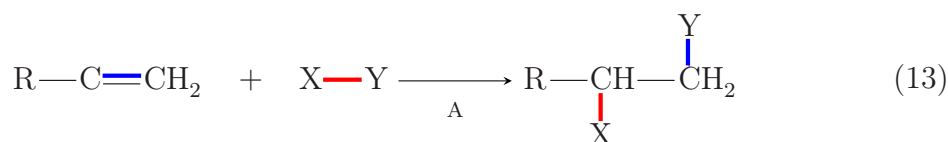
Ионные реакции – это процессы, идущие с гетероциклическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона химической связи остаются с одной из образующихся частиц. В результате гетеролитического разрыва связи получают заряженные частицы:



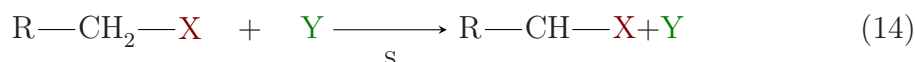
Частица с положительным зарядом на атоме углерода называется *карбокатионом*. Гетеролитический разрыв характерен для сильно полярных связей С-О, О-Н.

Органические реакции можно также классифицировать по *структурному признаку*.

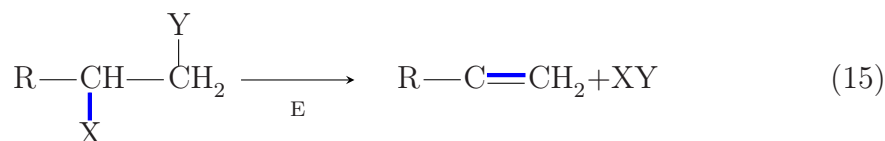
1. Присоединение (от англ. “addition”), обозначается А:



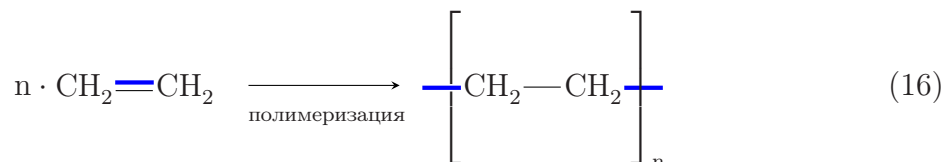
2. Замещение (от англ. “substitution”), обозначается S:



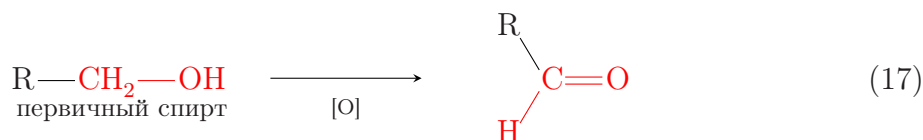
3. Отщепление (элиминирование), обозначается E:

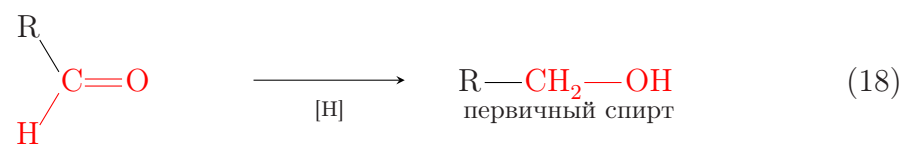


4. Полимеризация:



5. Окислительно-восстановительные реакции, обозначается [O]/[H].





Окислитель в общем виде обозначают символом [O], восстановитель – символом [H].