

Органическая ХИМИЯ

Литература по органической химии в библиотеке ЛТУ

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник. – СПб.: Лань, 2011. – 848 с.
2. Березин Д.Б. и др. Органическая химия. Базовый курс. Учебное пособие. – СПб.: Лань, 2014. – 240 с.
3. Лабораторный практикум по органической химии: Учебное пособие / С.М.Крутов и др.- СПб: Герда, 2007.-184 с.
4. Альбицкая В.М., Серкова В.И."Задачи и упражнения по органической химии". М: Высш. шк., 2009.-207 с

Дополнительная литература по органической химии

1. А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко «Органическая химия», 2002 г.
2. В.Ф. Травень «Органическая химия», М.: Академкнига, 2006 г.
3. А.О. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин «Органическая химия», М.: Бином, 2010 г.

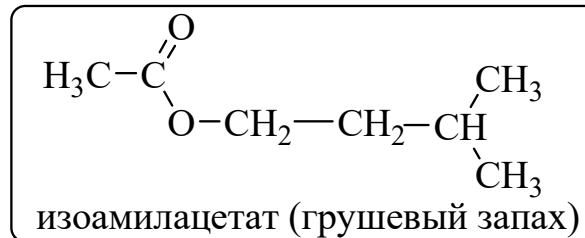
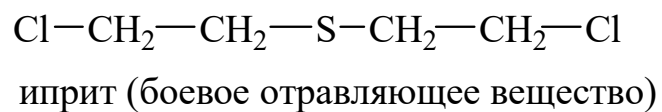
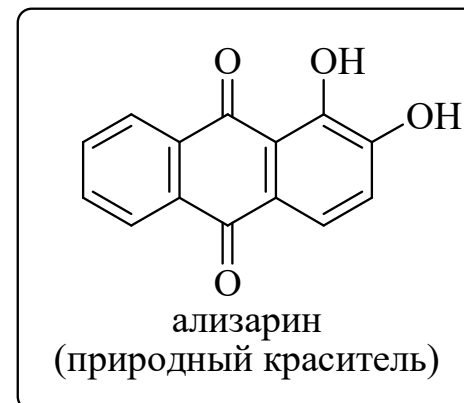
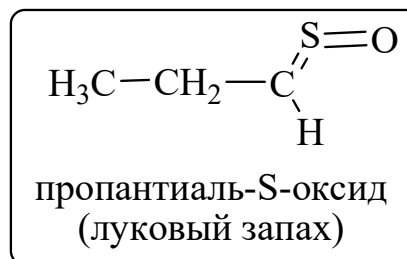
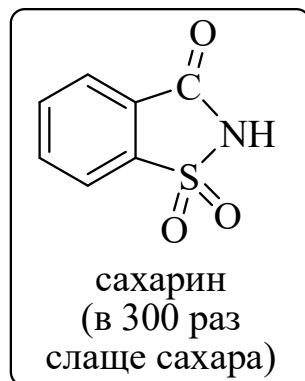
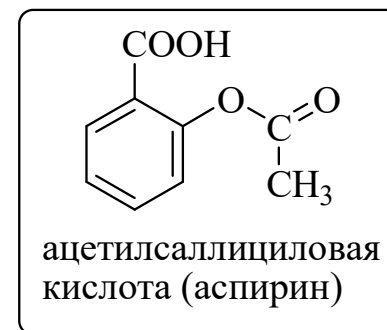
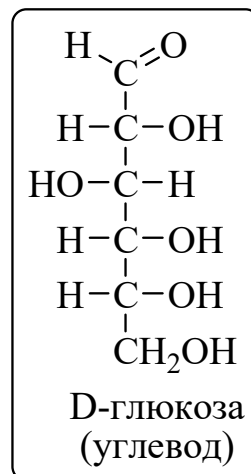
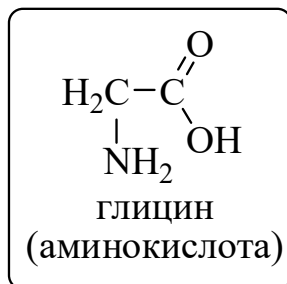
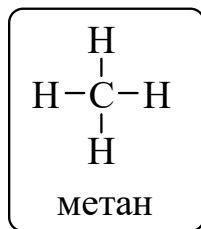
Предметом изучения органической химии являются органические соединения, структурную основу которых образуют атомы углерода.

Основные атомы органогены: углерод С, водород Н, азот N, кислород О, сера S, фосфор Р.

Главные задачи органической химии, как науки:

1. Получение природных и синтез новых органических соединений с ценными свойствами (биоактивных веществ, лекарственных препаратов, красителей, пищевых продуктов, полимерных, композиционных и наноразмерных материалов и пр.).
2. Установление строения синтезированных и имеющих в природе органических веществ.
3. Изучение закономерностей протекания и механизмов реакций органических соединений. Установление строения промежуточных частиц – интермедиатов реакций.
4. Внедрение достижений органической химии в практику человеческой деятельности.

Примеры молекул органических веществ



Становление теории химического строения органических соединений

Конец XVIII – начало XIX вв. – период открытия и синтеза новых органических веществ (метана, этилена, ацетилена, бензола и др.)

1806 г. – И. Берцелиус определил органическую химию как химию соединений углерода.

1837 г. – теория радикалов Ж. Дюма и Ю. Либиха.

1851 г. – теория типов Ш. Жерара.

1861 г. – теория химического строения А.М. Бутлерова.



«Химическое строение – это порядок соединения атомов в молекуле»

А.М Бутлеров (1861 г.)

Александр Михайлович Бутлеров (1828-1886),
русский химик-органик.

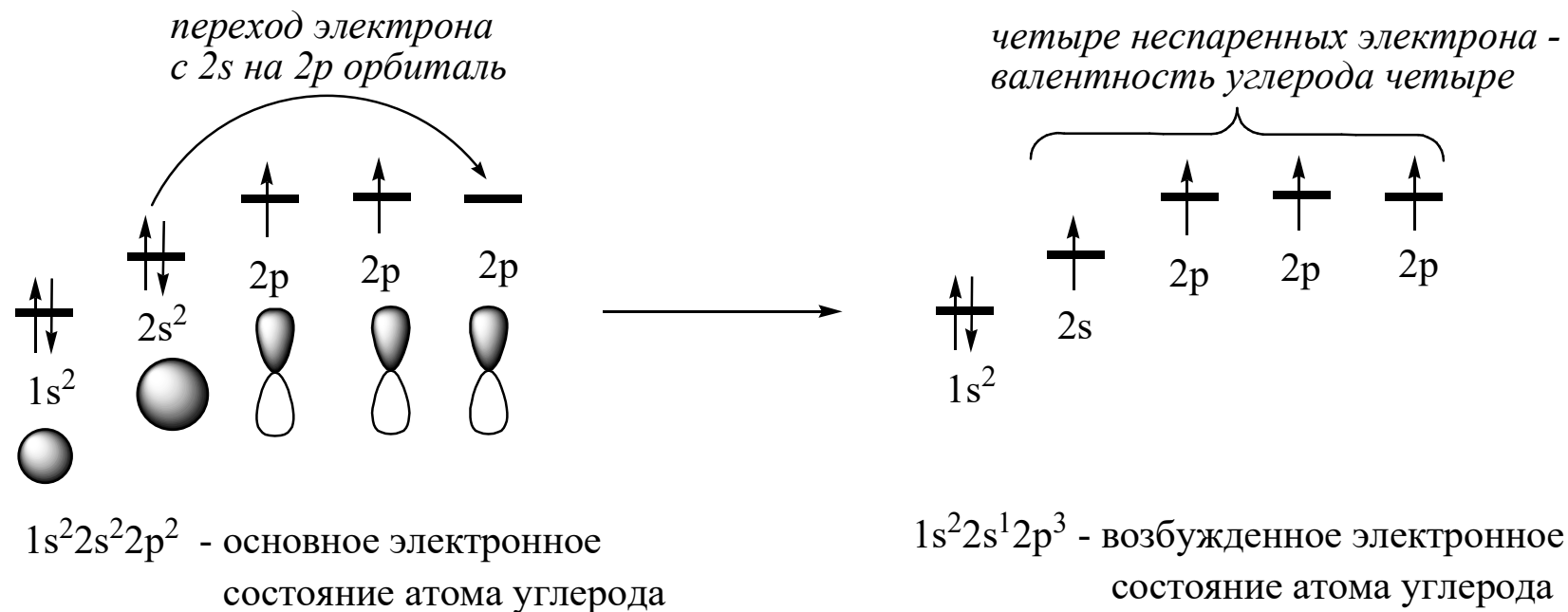
Основные постулаты теории химического строения органических соединений

- атомы объединены в молекулы в строго определенной последовательности;
- атомы образуют четко определенное количество связей с соседними атомами, т.е. атомы характеризуются определенной валентностью (количеством образуемых связей), так в структурах органических молекул валентность углерода – 4, кислорода – 2, азота – 3, водорода – 1;
- органические вещества могут давать структурные изомеры – соединения, имеющие одинаковый состав атомов в молекулах, но различное строение;
- связанная определенным образом группа атомов составляет функциональную группу органического соединения и придает этому соединению характерные химические свойства.

Электронное строение атома углерода.

Типы гибридизации атома углерода

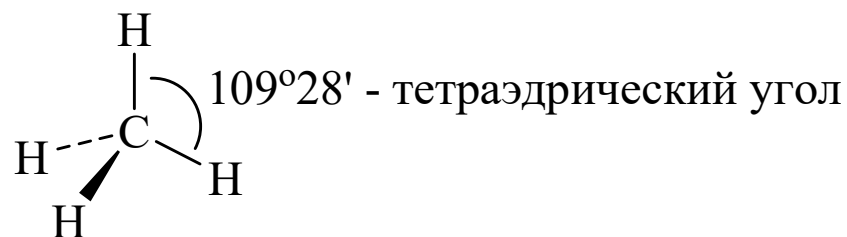
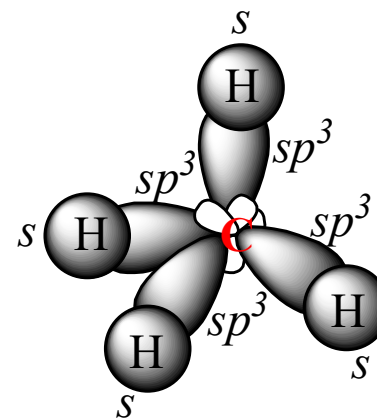
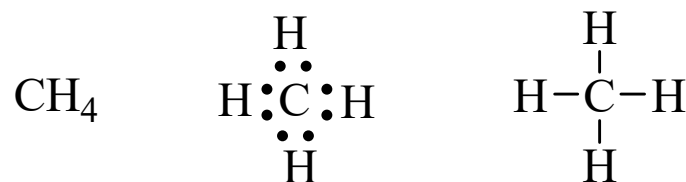
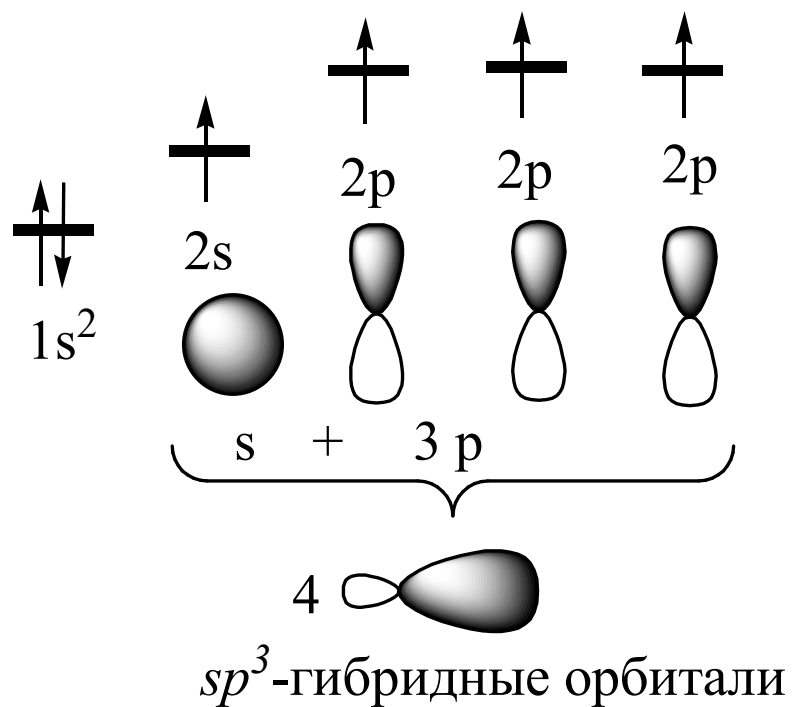
Атом углерода С содержит 6 электронов.



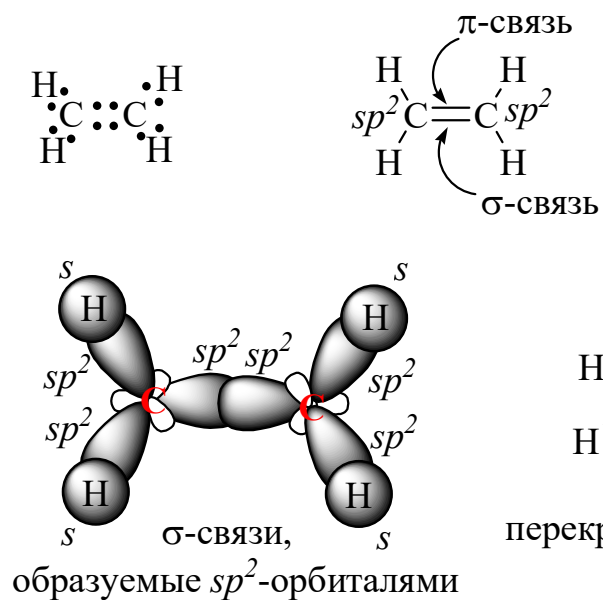
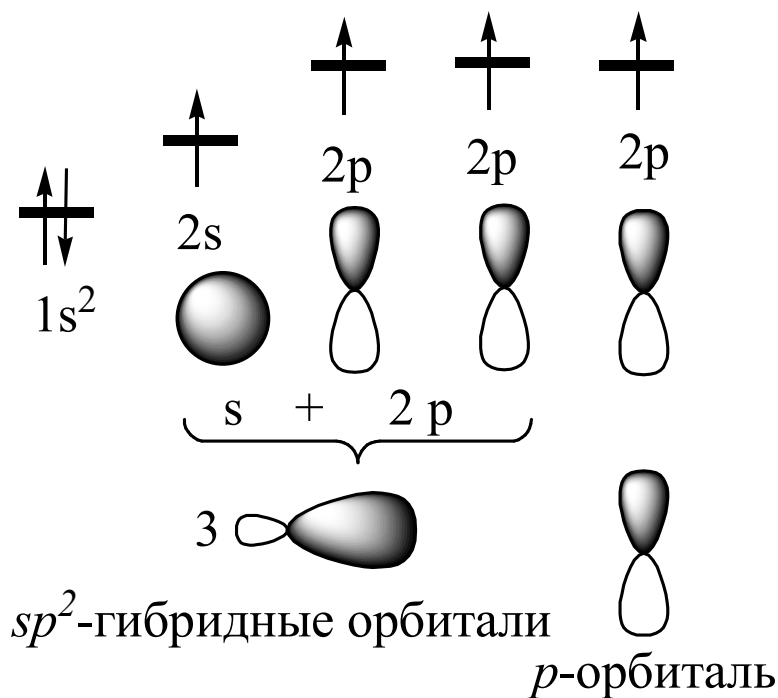
Переход в атоме углерода одного электрона с 2s на 2p орбиталь приводит к появлению 4 неспаренных электронов, которые могут образовать 4 ковалентные связи с другими атомами.

Атом углерода является четырехвалентным!

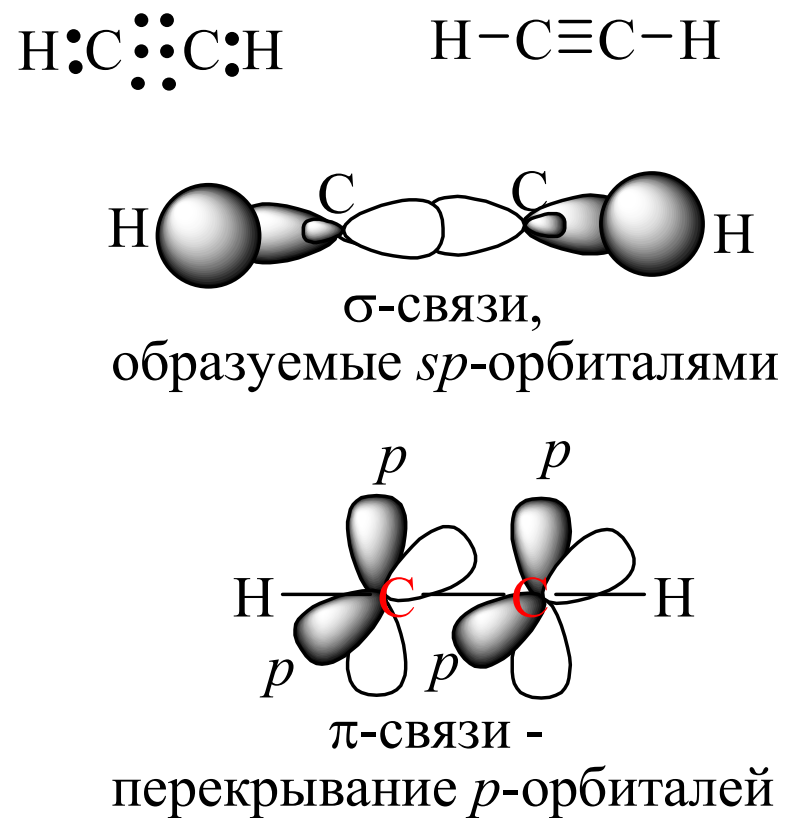
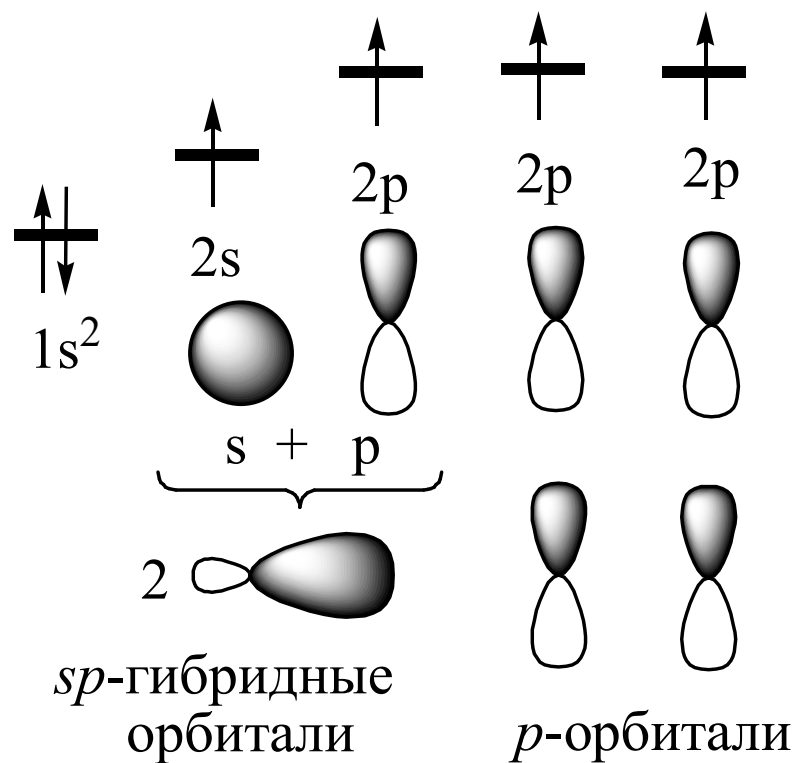
sp^3 -Гибридизация атома углерода. Строение метана



sp^2 -Гибридизация атома углерода. Строение этилена



sp-Гибридизация атома углерода. Строение ацетилена



Длины связей в молекулах органических соединений

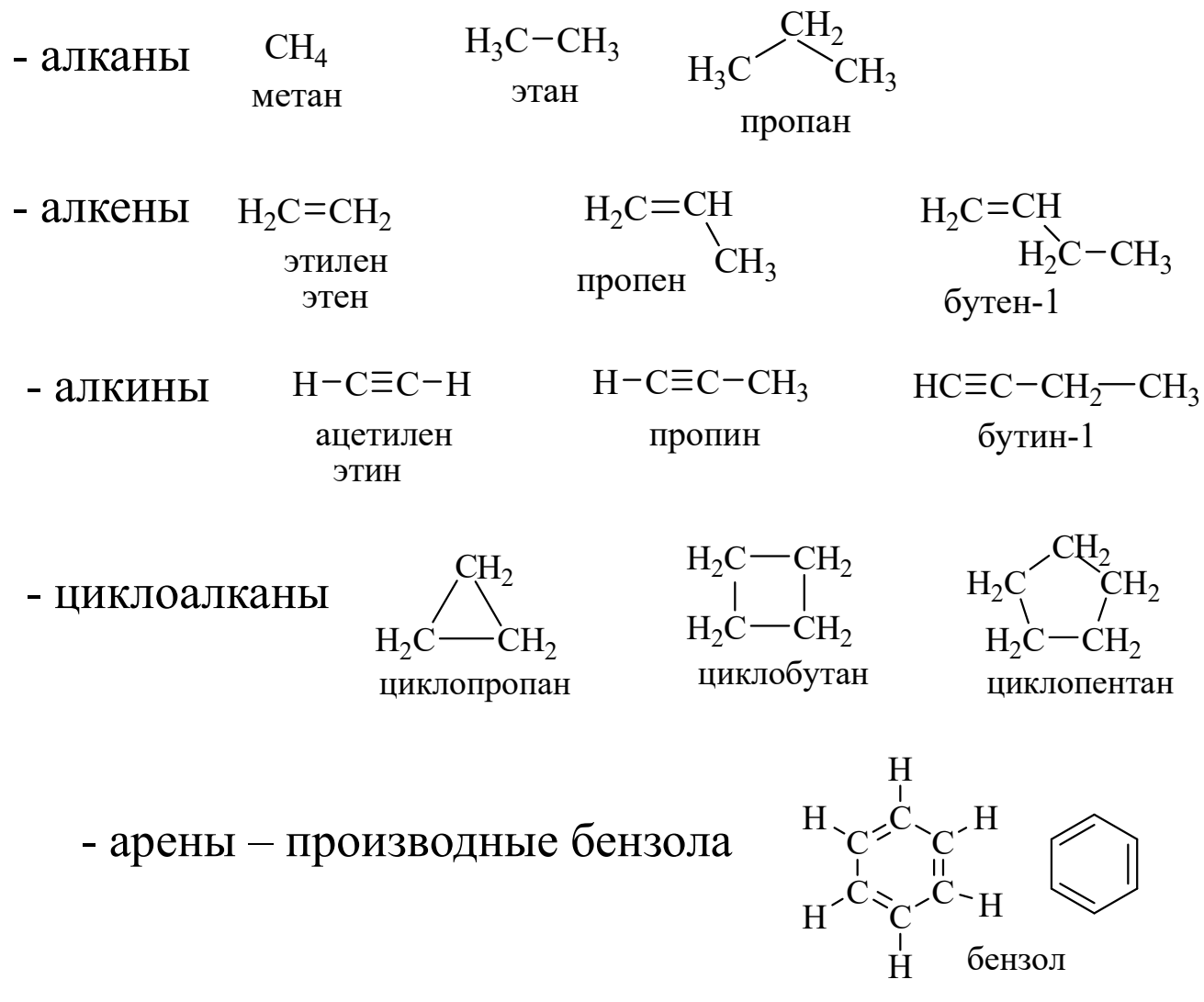
СВЯЗЬ	Длина, нм	СВЯЗЬ	Длина, нм
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	0.154	$C_{sp^3}-H$	0.111
$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	0.134	$C_{sp^2}-H$	0.110
$C_{sp}\equiv C_{sp}$	0.120	$C_{sp}-H$	0.108
$C_{sp^3}-O$	0.143	O-H	0.096
$C_{sp^2}=O$	0.122	N-H	0.101
$C_{sp^3}-N$	0.147	S-H	0.134
$C_{sp^2}=N$	0.130	$C_{sp}\equiv N$	0.116

Энергии углерод-углеродных связей в молекулах органических соединений

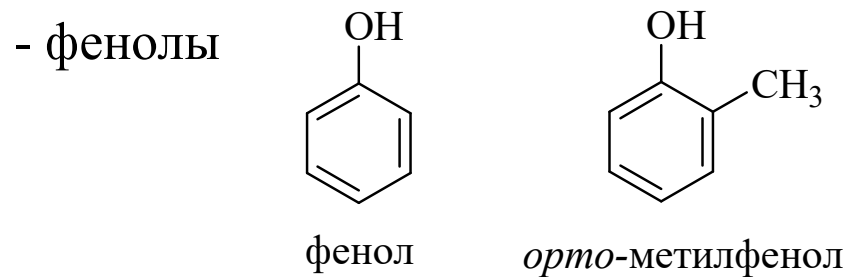
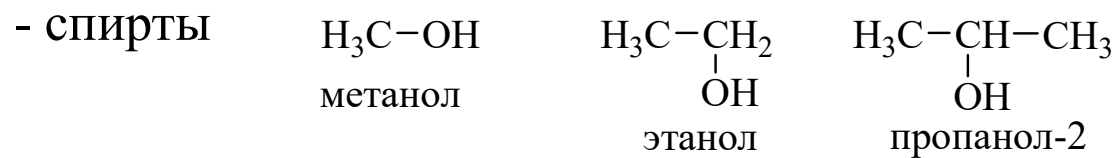
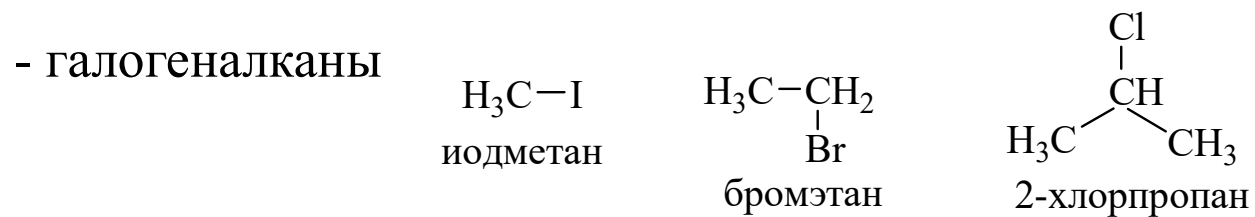
СВЯЗЬ	$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	$C_{sp}\equiv C_{sp}$
Энергия, кДж/моль (ккал/моль)	347-356 (83-85)	611-632 (146-151)	837 (200)

Классификация органических соединений

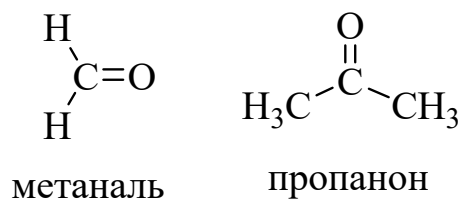
I. Углеводороды.



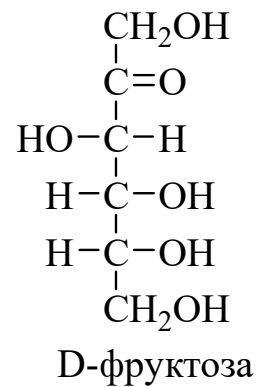
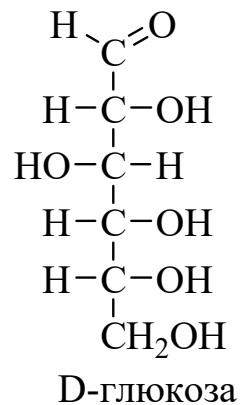
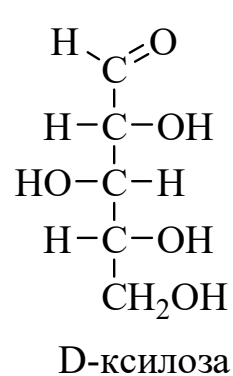
II. Функциональные производные углеводородов.



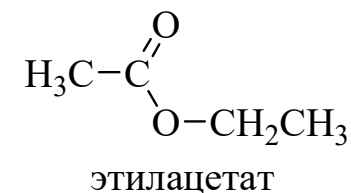
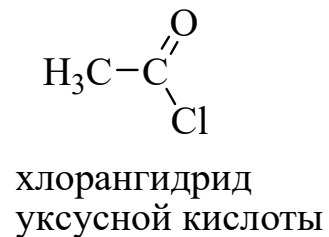
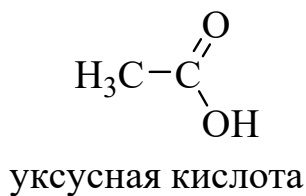
- карбонильные соединения — альдегиды и кетоны



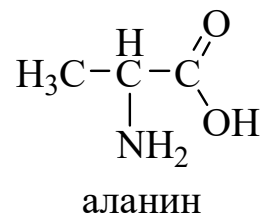
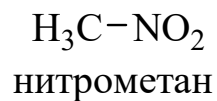
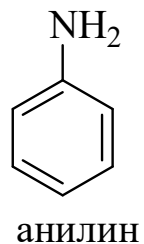
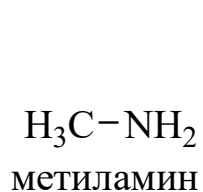
- углеводы



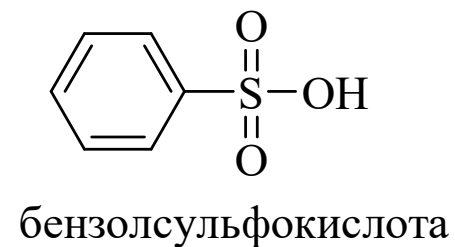
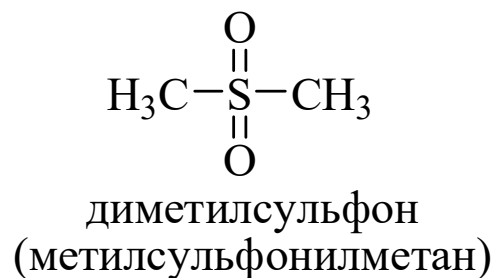
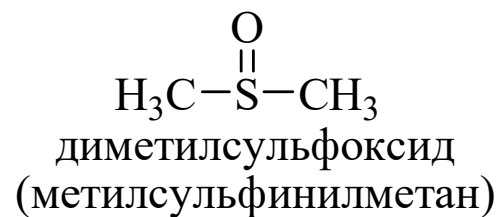
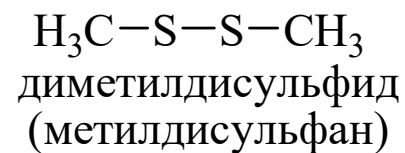
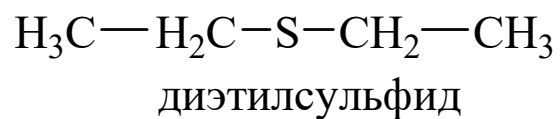
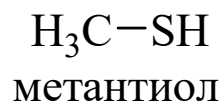
- карбоновые кислоты
и их производные



- азотсодержащие соединения –
амины, нитропроизводные, аминокислоты



- серасодержащие соединения –
тиолы (тиоспирты), сульфиды, дисульфиды,
сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты



Номенклатура органических соединений – правила составления названий

Гомологический ряд алканов

Число углеродных атомов в алкане	Структура алкана	Название алкана
1	CH_4	метан
2	$\text{CH}_3\text{--CH}_3$	этан
3	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	пропан
4	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	бутан
5	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	пентан
6	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	гексан
7	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	гептан
8	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	октан
9	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	нонан
10	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	декан

Алкильные радикалы

Структура радикала	Название радикала
CH_3-	метил-
CH_3-CH_2-	этил-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	пропил-
$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	изопропил-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	бутил-
$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<i>втор</i> -бутил-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{ } \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{ } \end{array}$	<i>трет</i> -бутил-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{ } \\ \text{CH}_3-\text{C}\text{H}-\text{CH}_2- \end{array}$	изобутил-

Принятые IUPAC обозначения функциональных групп важнейших классов органических соединений (старшинство групп растет сверху вниз)

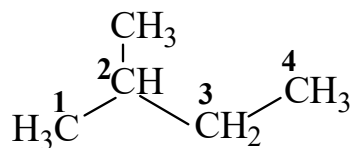
Класс соединения	Функциональная группа	Название в префиксе (в начале слова)	Название в суффиксе (в конце слова)
Галогеналканы	-Br -I -F -Cl	бром- иод- фтор- хлор-	в суффиксе не указываются
Нитросоединения	-NO ₂	нитро-	в суффиксе не указываются
Алкины	-C≡C-	в префиксе не указываются	-ин
Алкены	>C=C<	в префиксе не указываются	-ен
Амины	-NH ₂	амино-	-амин
Спирты	-OH	гидрокси-	-ол
Кетоны	>C=O	оксо-	-он
Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \end{array}$	оксо- (или формил- для группы -CHO целиком как заместителя)	-аль
Нитрилы	-C≡N	циано-	-нитрил
Карбоновые кислоты	-COOH	карбоксо-	-овая кислота

Примечание. Названия алкенов и алкинов образуют путем замены суффикса **-ан** в имени алкана на суффикс **-ен** и **-ин** соответственно. Названия других классов соединений получают прибавлением соответствующего суффикса к имени алкана без замены суффикса **-ан**.

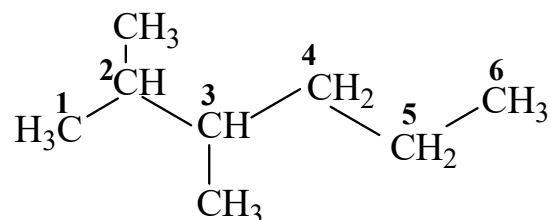
Основные правила составления названий органических соединений

1. В качестве основы названия выбирают углеродную цепь, содержащую самую старшую функциональную группу, при этом цепь должна быть самой ненасыщенной и, по возможности, самой длинной. Выбранную углеродную цепь называют согласно имени соответствующего алкана и нумеруют так, чтобы старшая функциональная группа получила наименьший номер.
2. В названии алкана, отвечающего главной цепи, в суффиксе указывают самую старшую функциональную группу, с обозначением после нее номера (локанта) углеродного атома на котором эта функциональная группа находится.
3. Оставшиеся младшие функциональные группы и все радикальные заместители указывают в префиксе в алфавитном порядке со своими локантами.
4. Если имеется несколько однотипных заместителей или функциональных групп, то они называются с использованием приставок ди-, три-, тетра- и т.д.

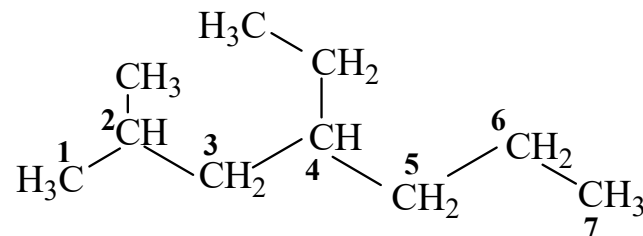
Примеры названий органических соединений



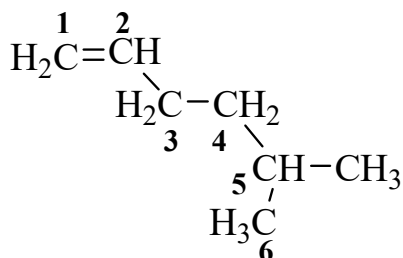
2-метилбутан



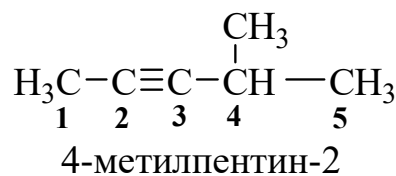
2,3-диметилгексан



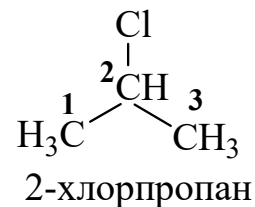
2-метил-4-этилгептан



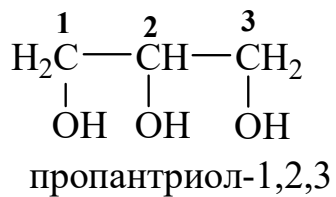
5-метилгексен-1



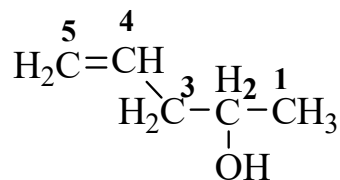
4-метилпентин-2



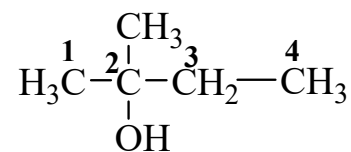
2-хлорпропан



пропантриол-1,2,3

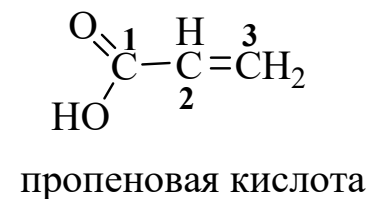
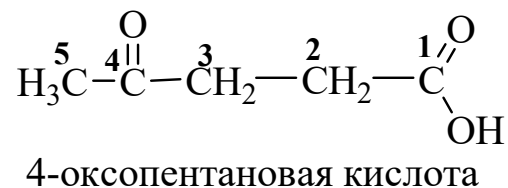
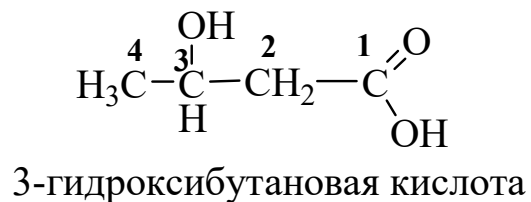
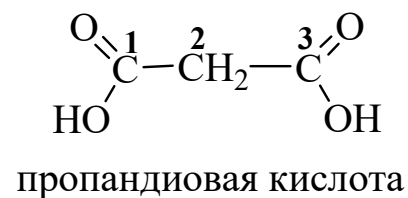
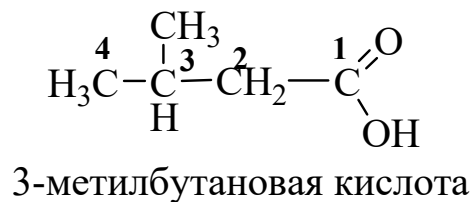
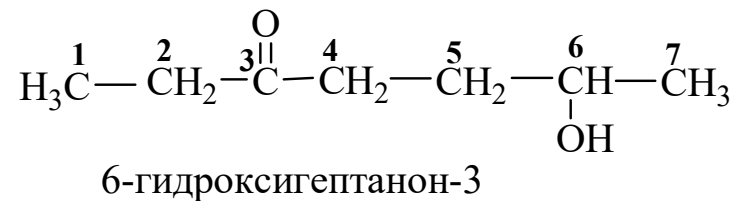
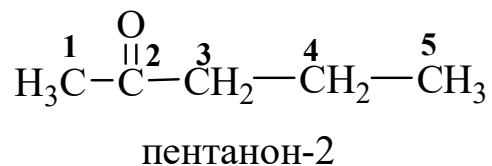
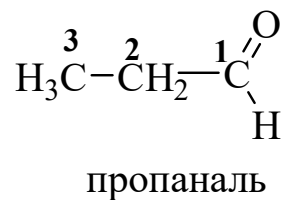


пентен-4-ол-2



2-метилбутанол-2

Примеры названий органических соединений

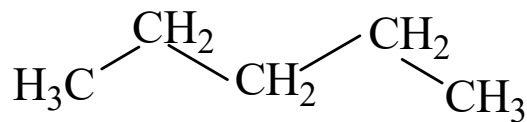


Изомерия органических соединений

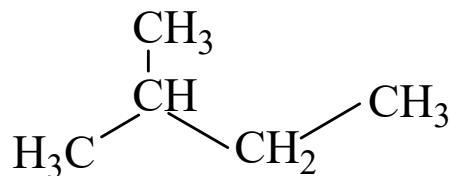
Изомеры – соединения, имеющие одинаковый состав, но разное строение.

Изомерия углеродного скелета

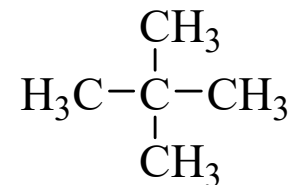
Изомеры пентана C_5H_{12} :



n-пентан



изопентан
(2-метилбутан)



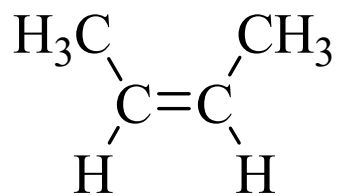
неопентан
(2,2-диметилпропан)

Геометрическая изомерия

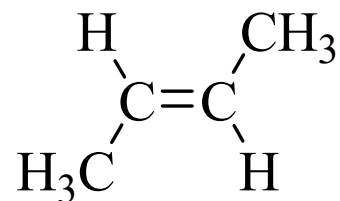
Геометрические изомеры – стереоизомеры, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи C=C.

Применяют две системы обозначений *цис*-, *транс*- и *E*-, *Z*-.

Цис- одинаковые заместители по одну сторону связи C=C,
транс- – по разные.



цис-бутен-2

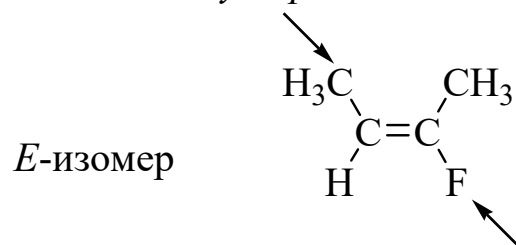


транс-бутен-2

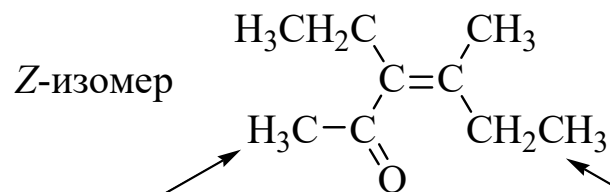
E- (нем. *entgegen* – напротив) – старшие заместители по разные стороны связи C=C, *Z*- (нем. *zusammen* – вместе) – по одну сторону двойной связи.

Старшинство заместителей определяют по порядковому номеру атома в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

*более старший заместитель
на этом атоме углерода связи C=C*



*более старший заместитель
на этом атоме углерода связи C=C*



*более старший заместитель
на этом атоме углерода связи C=C
(во второй сфере заместителя
атом кислорода)*

*более старший заместитель
на этом атоме углерода связи C=C
(во второй сфере заместителя
атом углерода)*

Конфигурационная изомерия.

Энантиомерия, хиральность, диастереомерия

Асимметрический атом углерода – атом углерода, у которого четыре разных заместителя.

Наличие такого атома в структуре органического соединения приводит к явлению зеркальной изомерии (энантиомерии или хиральности).

Энантиомеры – предмет и его зеркальное отображение, являющиеся изомерными несовместимыми в пространстве объектами.

Хиральность (от греческого «хейр» – рука) – свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отображением.

Асимметрический углеродный атом является хиральным центром в молекуле.

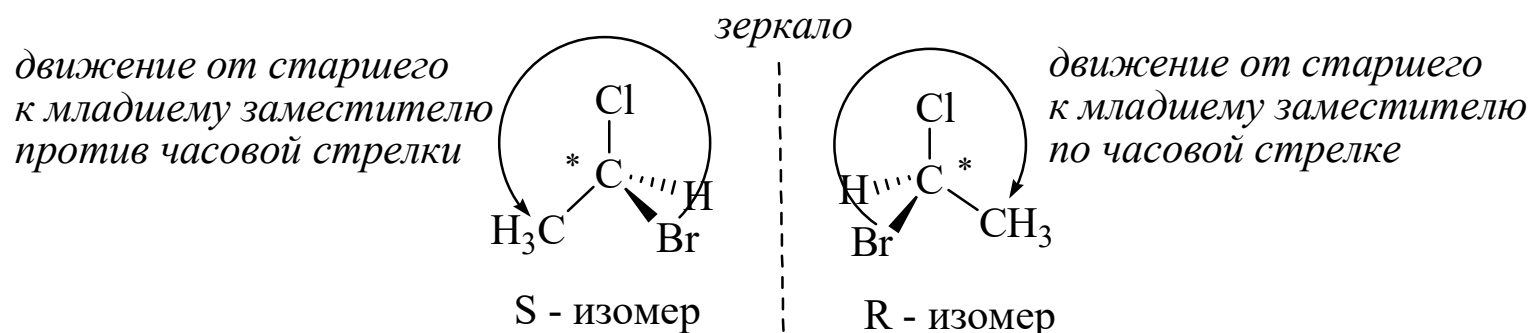
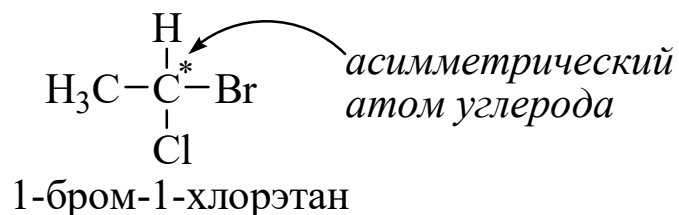
Диастереомеры – стереоизомеры, не являющиеся зеркальными отображениями друг друга.

Энантиомеры – R- и S- изомеры

Для определения R- и S- изомеров сначала устанавливают старшинство заместителей согласно положению атомов в Периодической таблице. Затем самый младший заместитель направляют от наблюдателя и определяют относительное расположение трех оставшихся заместителей.

R- (лат. *rectus* – правый) – снижение старшинства трех старших заместителей по часовой стрелке,

S- (лат. *sinister* – левый) – против часовой стрелки.



энантиомеры -

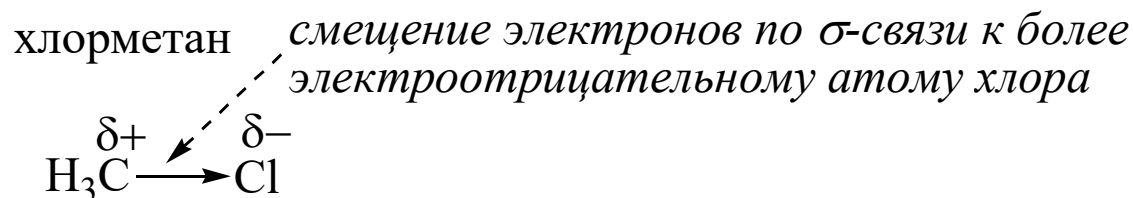
зеркальные изомеры

Органическая химия. Введение

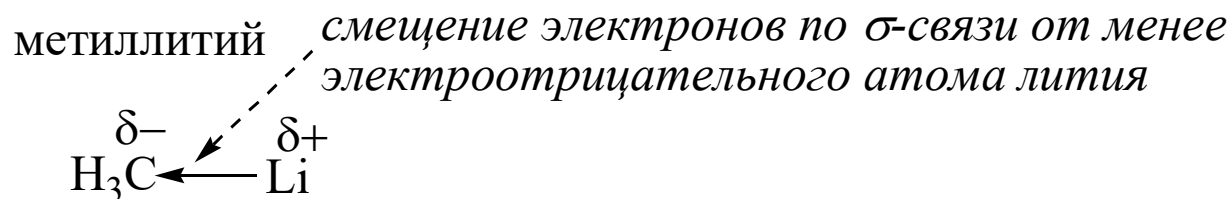
Электронные эффекты в молекулах органических соединений

Индуктивный эффект – смещение электронной плотности вдоль σ -связи за счет разницы электроотрицательности атомов, образующих эту связь.

Электроноакцепторные заместители притягивают к себе электроны, это атомы и группы атомов более электроотрицательные, чем атом углерода. Такие заместители проявляют $-I$ эффект: F, Cl, Br, OH, OR, NH₂, CO₂H, CO₂R, CHO, COR, NO₂, CN, SO₃H.

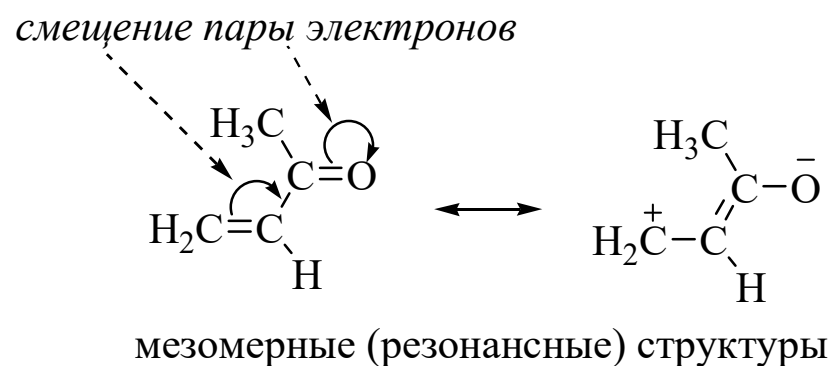


Электронодонорные заместители отдают электроны, это атомы и группы атомов менее электроотрицательные, чем атом углерода. Такие заместители проявляют $+I$ эффект: CH₃, Li, Mg.

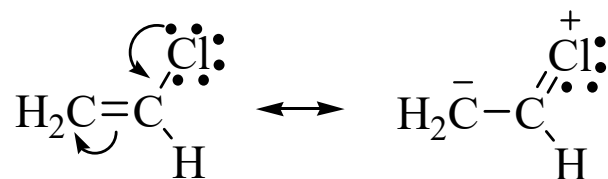


Мезомерный (резонансный) эффект – смещение электронной плотности по системе сопряженных кратных (двойных и тройных) связей.

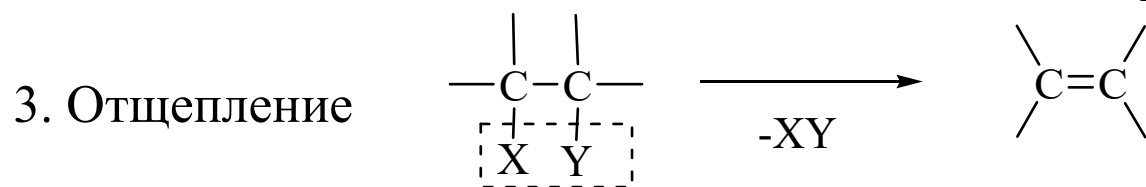
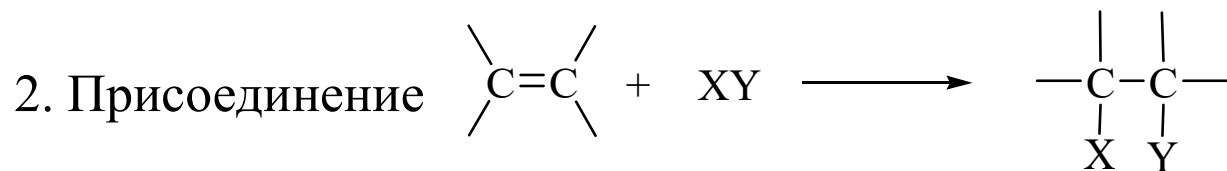
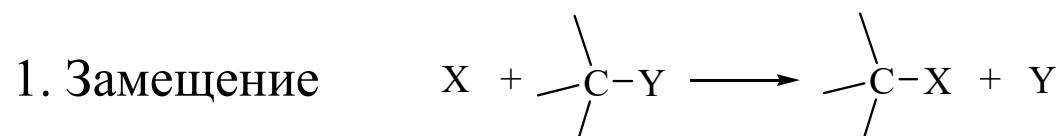
–*М эффект* обладают электроноакцепторные заместители способные принять на себя электронную пару: CO_2H , CO_2R , CHO , COR , NO_2 , CN , SO_3H .



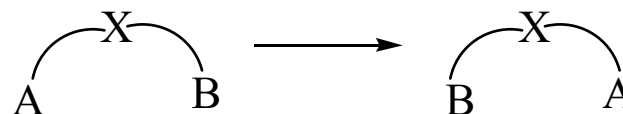
+*М эффект* обладают электронодонорные заместители способные отдать электронную пару: F , Cl , Br , OH , OR , NH_2 .



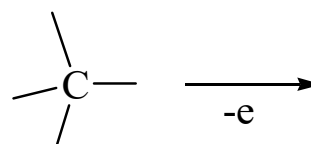
Типы химических реакций органических соединений



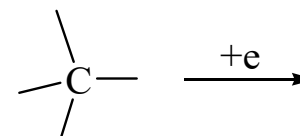
4. Перегруппировка –
изомерная перестройка структуры



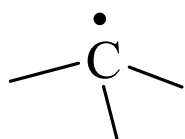
5. Окисление –
отрыв электронов от молекулы



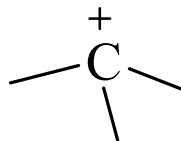
6. Восстановление –
присоединение электронов к молекуле



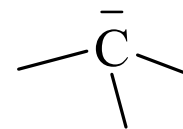
Типы промежуточных частиц (интермедиатов) химических реакций органических соединений



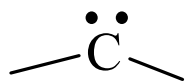
свободные радикалы



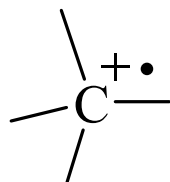
карбокатионы



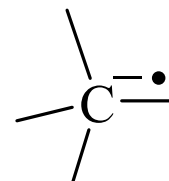
карбанионы



карбены



катион-радикалы



анион-радикалы

Механизм реакции – последовательность отдельных элементарных стадий, через которые поэтапно протекает химическая реакция.

Электрофильные и нуклеофильные реагенты

Электрофил – частица (атом или группа атомов), имеющая вакантную орбиталь, которая может принять электронную пару для образования новой химической связи.

Многие электрофилы являются положительно заряженными частицами. Они испытывают сродство к имеющим повышенную электронную плотность (обогащённым электронами) частям органических молекул: кратным связям (C=C, C≡C), ароматическим кольцам, гетероатомам (O, N, S и др.).

Примеры электрофилов: H⁺, Br⁺, NO₂⁺, H₃C⁺ и пр.

Нуклеофил – частица (атом или группа атомов), имеющая заполненную орбиталь (неподеленную электронную пару), предоставляемую для образования новой химической связи.

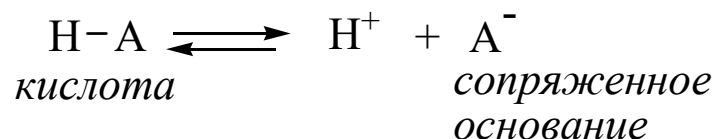
Многие нуклеофилы являются отрицательно заряженными частицами.

Примеры нуклеофилов: HO⁻, Br⁻, RO⁻, H₂O:, :NH₃ и пр.

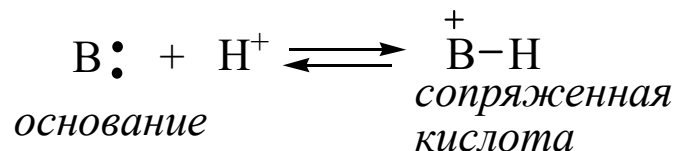
Кислотность и основность органических соединений

Кислоты и основания Бренстеда

Кислоты Бренстеда – соединения доноры протонов, способные диссоциировать с отщеплением протонов.



Основания Бренстеда – соединения акцепторы протонов, способные присоединять протоны.



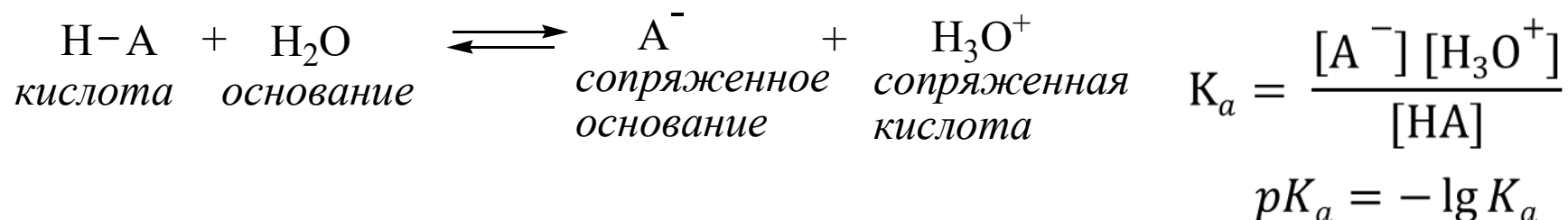
Кислоты и основания Льюиса

Кислоты Льюиса – соединения акцепторы электронов, способные принимать электроны на вакантную орбиталь: AlCl_3 , BF_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 , H^+ , NO_2^+ , CH_3^+ и др.

Основания Льюиса – соединения доноры электронов, способные отдавать электроны: RO:H , $\text{R}_3\text{N:}$, $\text{R}_2\text{C=CR}_2$, бензол, арены и др.

Количественная оценка кислот Бренстеда

Количественной оценкой силы кислоты Бренстеда является величина константы ее диссоциации в воде K_a или соответствующее значение pK_a .

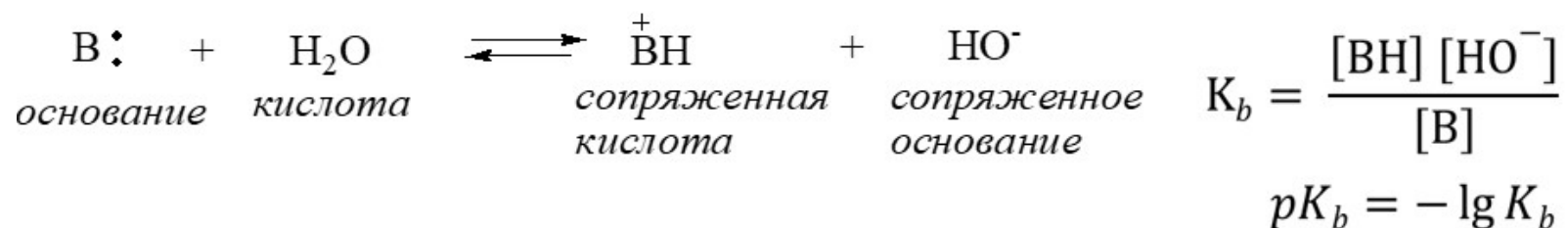


Чем меньше величина pK_a , тем сильнее кислота.

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
муравьиная кислота HCO_2H	3.77	фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.98
уксусная кислота $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.76	метанол CH_3OH	15.49
трифторуксусная кислота $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.23	этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.90
бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	4.18	ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$	25

Количественная оценка оснований Бренстеда

Количественной оценкой силы основания Бренстеда является величина константы равновесия в воде K_b или соответствующее значение pK_b .



Чем меньше величина pK_b , тем сильнее основание.

Соединение	pK_b	Соединение	pK_b
аммиак NH_3	4.79	анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	9.42
метиламин CH_3NH_2	3.38	<i>пара</i> -нитроанилин $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	12.98
диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	3.02	<i>пара</i> -метиланилин $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	8.88
триэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.35	<i>пара</i> -хлоранилин $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	10.02

Для пар кислота-сопряженное основание (или основание-сопряженная кислота) произведение констант кислотности и основности равно константе автопротолиза растворителя, в котором идет это кислотно-основное равновесие.

$$\text{Для равновесий в воде: } pK_a + pK_b = 14$$

Для пары основание-сопряженная кислота оценку силы основания можно проводить по соответствующим величинам кислотности их сопряженных кислот pK_{BH^+} , чем выше эта величина, тем сильнее основание.

Основание	Сопряженная кислота (протонированная форма основания)	pK_{BH^+}
этанол CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2O^+H_2$	-5.1
диэтиловый эфир $CH_3CH_2OCH_2CH_3$	$CH_3CH_2-(O^+H)-CH_2CH_3$	-5.1
ацетон $CH_3C(=O)CH_3$	$CH_3C(=O^+H)CH_3$	-7.2
уксусная кислота CH_3CO_2H	$CH_3C(=O^+H)OH$	-6.2
этил ацетат $CH_3CO_2CH_2CH_3$	$CH_3C(=O^+H)CH_2CH_3$	-6.5
ацетонитрил $CH_3C\equiv N$	$CH_3C\equiv N^+H$	-10
бензойная кислота $C_6H_5CO_2H$	$C_6H_5C(=O^+H)OH$	-7
фенол C_6H_5OH	$C_6H_5O^+H_2$	-6.4