

**М. В. Ключев, М. Г. Абдуллаев**

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

**Москва ■ Юрайт ■ 2021**

УДК 547(075.32)

ББК 24.2я723

К52

**Авторы:**

**Клюев Михаил Васильевич** — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии Ивановского государственного университета;

**Абдуллаев Махрам Гасанович** — профессор кафедры физической и органической химии химического факультета Дагестанского государственного университета.

**Клюев, М. В.**

К52 Органическая химия : учебное пособие для среднего профессионального образования / М. В. Клюев, М. Г. Абдуллаев. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 231 с. — (Профессиональное образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-15288-3

В издании рассмотрены основы органической химии: номенклатура, теория строения, получение и химические свойства основных классов органических соединений. Приведены вопросы для самоподготовки и контрольных работ.

Соответствует актуальным требованиям федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

*Для студентов нехимических специальностей средних учебных заведений, а также учащихся старших классов средней школы.*

УДК 547(075.32)

ББК 24.2я723

*Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.*

ISBN 978-5-534-15288-3

© Клюев М. В., Абдуллаев М. Г., 2021

© ООО «Издательство Юрайт», 2021

# Оглавление

<b>Введение.....</b>	<b>6</b>
<b>Тема 1. Предмет и история развития органической химии .....</b>	<b>8</b>
1.1. Краткая история развития органической химии .....	9
1.2. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова .....	10
<b>Тема 2. Современная теория строения органических соединений .....</b>	<b>12</b>
2.1. Изомерия .....	12
2.2. Валентность и валентные состояния некоторых атомов. Теория гибридизации и гибридные орбитали.....	12
2.3. Химическая связь. Природа химической связи в органических соединениях.....	15
2.4. Полярные (электронные) эффекты в органических соединениях.....	19
2.5. Классификация органических реагентов и реакций .....	20
2.6. Строение органических соединений.....	21
2.7. Номенклатура органических соединений.....	22
2.7.1. Номенклатура алифатических углеводородов .....	25
2.7.2. Номенклатура ароматических углеводородов .....	30
2.7.3. Номенклатура функциональных производных.....	31
<b>Тема 3. Алканы (алифатические, парафиновые, предельные или насыщенные углеводороды) .....</b>	<b>33</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>43</i>
<b>Тема 4. Алициклические соединения (циклические, замкнутые насыщенные или ненасыщенные углеводороды).....</b>	<b>45</b>
<b>Тема 5. Алкены (непредельные или ненасыщенные, этиленовые углеводороды).....</b>	<b>47</b>
5.1. Строение алкенов.....	48
5.2. Химические свойства .....	49
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>56</i>
<b>Тема 6. Алкадиены (диеновые углеводороды) .....</b>	<b>59</b>
<b>Тема 7. Алкины (ацетиленовые углеводороды) .....</b>	<b>62</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>65</i>

<b>Тема 8. Арены (ароматические углеводороды) .....</b>	<b>67</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>74</i>
<b>Тема 9. Многоядерные ароматические соединения .....</b>	<b>76</b>
<b>Тема 10. Галогеналкилы (алкилгалогениды) .....</b>	<b>80</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>82</i>
<b>Тема 11. Галогенарилы .....</b>	<b>84</b>
<b>Тема 12. Спирты (одноатомные спирты).....</b>	<b>88</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>93</i>
<b>Тема 13. Фенолы .....</b>	<b>96</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>100</i>
<b>Тема 14. Гликоли (двухатомные спирты) .....</b>	<b>102</b>
<b>Тема 15. Простые эфиры .....</b>	<b>106</b>
<b>Тема 16. Оксиды (внутренние эфиры) .....</b>	<b>108</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>109</i>
<b>Тема 17. Альдегиды и кетоны .....</b>	<b>111</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>119</i>
<b>Тема 18. Ароматические альдегиды и кетоны.....</b>	<b>122</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>126</i>
<b>Тема 19. Карбоновые кислоты.....</b>	<b>128</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>136</i>
<b>Тема 20. Ароматические карбоновые кислоты .....</b>	<b>139</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>142</i>
<b>Тема 21. Аминокислоты .....</b>	<b>145</b>
<b>Тема 22. Двухосновные кислоты .....</b>	<b>153</b>
<b>Тема 23. Нитросоединения и амины .....</b>	<b>156</b>
23.1. Нитросоединения.....	156
23.2. Амины.....	157
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>159</i>
<b>Тема 24. Нитроарены .....</b>	<b>162</b>
<b>Тема 25. Ароматические амины .....</b>	<b>165</b>
<b>Тема 26. Соединения, содержащие серу .....</b>	<b>172</b>
<b>Тема 27. Сульфокислоты ряда бензола.....</b>	<b>175</b>
<b>Тема 28. Углеводы .....</b>	<b>178</b>
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>192</i>
<b>Тема 29. Гетероциклические соединения .....</b>	<b>194</b>

Темы контрольных работ.....	208
Примерный перечень вопросов к экзамену по органической химии.....	209
Литература.....	213
Новые издания по дисциплине «Органическая химия» и смежным дисциплинам.....	214
Приложение 1. Некоторые определения.....	216
Приложение 2.....	219
Приложение 3.....	220
Приложение 4.....	227
Приложение 5.....	229
Приложение 6.....	231

# Введение

Курс «Органической химии» базируется на основе изучения «Общей химии» и, частично, «Физики». В свою очередь, на его основе организуется изучение курса «Биологической химии» — фундаментальной дисциплины для подготовки специалистов-биологов широкого профиля. Без знаний химических основ биологических и биохимических процессов современного биолога представить невозможно.

Данное издание написано на основе конспекта курса лекций по органической химии, который авторы читают студентам специальности «Биология» института математики, информационных технологий и естественных наук Ивановского государственного университета и биологического факультета Дагестанского государственного университета. Разумеется, оно не может заменить сами лекции: на них материал дается шире и разбирается более подробно. К тому же, на лекциях студенты могут разрешить спорные моменты, что называется, «по горячим следам», не дожидаясь консультаций. Издание составлено в виде комбинированного материала, где представлены лекции, схемы основных реакций органических веществ, задания для самостоятельной работы студентов и т. д. В них представлены общие и уникальные свойства классов веществ в соответствии с рабочей программой. Химический язык — номенклатура — дается в начале и касается сразу всех классов органических соединений. Далее рассматриваются современная теория строения органических соединений, получение и химические свойства отдельных классов соединений и их взаимосвязь друг с другом.

В учебном плане органическая химия предворяет важнейший для современного биолога курс биохимии. Поэтому в издании фрагментарно разбираются такие классы органических соединений, как аминокислоты, гетероциклы, углеводы. Более подробно они рассматриваются в курсе «Биохимия и молекулярная биология».

При изучении данного курса органической химии студент должен освоить:

## ***трудовые действия***

- владение навыками анализа, синтеза, обобщения и сравнения изученного материала,
- владение методами проведения лабораторных химических, биохимических и медицинских исследований на основе процессов органической химии,

- владение навыками работы с учебной, научной и справочной литературой по органической химии,
- владение навыками практического применения изученного материала для изучения физико-химических процессов живой материи,
- владение навыками компьютерного моделирования процессов органической, биологической и медицинской химии;

#### ***необходимые умения***

- воспринимать, анализировать и обобщать полученную при изучении органической химии информацию как фундаментальную основу живой материи,
- оценивать возможности современных теоретических и экспериментальных методов органической химии,
- использовать в своей профессиональной деятельности учебную, научную и справочную литературу по органической химии,
- использовать теоретические знания для проведения и интерпретации экспериментальных исследований,
- планировать, проводить, систематизировать и анализировать лабораторные исследования по органической, биологической и медицинской химии,
- использовать современную компьютерную технику и программное обеспечение для формирования структур и реакций органических молекул, компьютерное моделирование процессов органической, биологической и медицинской химии;

#### ***необходимые знания***

- общих закономерностей процессов органической химии,
- номенклатуры, классификации и изомерии органических соединений,
- физико-химических свойств, значения органической химии как основы живой материи,
- фундаментальных биохимических процессов, базирующихся на законах органической химии,
- современных тенденций развития и достижений органической химии для понимания и практического применения биохимических процессов, протекающих в живой материи,
- роли атома углерода и других органогенов в формировании структурных элементов живой материи,
- химических особенностей органогенов, которые определяют их роль в биологии,
- современного лабораторного оборудования, применяемого для изучения физико-химических основ живой материи.

# Тема 1

## ПРЕДМЕТ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия — это наука об углеводородах и их производных. Органические вещества, в отличие от неорганических, содержат в молекуле один или несколько (часто много) атомов углерода. При этом простые неорганические вещества,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и ее соли, не обладают свойствами органических соединений, поэтому их изучают в курсе неорганической или общей химии. Углерод является основным элементом органических веществ. На этом основании А. М. Бутлеров дал определение органической химии как химии соединений углерода. Помимо атомов углерода в состав органической молекулы входят, почти всегда, атомы водорода, очень часто — кислород, азот и галогены, реже — сера, фосфор и некоторые металлы. Так как эти элементы составляют основу живой материи, то их называют органогенами.

Простейшие представители органических соединений, например алканы, содержат только атомы углерода и водорода. При этом, замещая один или несколько атомов водорода в алканах, можно получить огромное количество производных. В связи с этим органической химии можно дать определение как химии углеводородов и их производных, которые могут содержать элементы всей таблицы Д. И. Менделеева.

*Характерными особенностями этой науки являются:*

— многообразию и многочисленности органических соединений. По современным данным известны десятки миллионов органических веществ, и список их ежедневно пополняется. Конечно, это определяются уникальной природой атомов углерода, которые соединяются не только с атомами другой природы, но и друг с другом, образуя линейные, разветвленные, циклические структуры, содержащие одинарные, двойные или тройные связи;

— сложности и своеобразию органических соединений. Например, сложностью молекул определяются такие важнейшие характеристики вещества, как температура плавления и кипения. Своеобразие определяется, например, горючестью подавляющего большинства органических веществ. Органические соединения могут претерпевать разнообразные химические превращения, при



этом скорости реакций в силу ковалентности связей, как правило, небольшие, а механизмы реакций сложнее. Кроме того, в органической химии такие понятия и закономерности, как изомерия, гомология, электронные эффекты и др.

По-видимому, органические вещества появились на Земле гораздо позже неорганических, и это способствовало зарождению живой материи. Следовательно, органическая химия является наукой о более высокой форме организации материи. Однако неорганическая и органическая химия функционирует по одним и тем же фундаментальным законам природы, поэтому проводить резкую грань между ними не следует.

Органическая химия имеет в современном мире большое практическое значение и ее роль повышается с каждым годом. Без преувеличения можно сказать, что она является основой современных экономик, это — газ, нефть, уголь, древесина, пластмассы, каучуки, волокна, лекарственные вещества и др.

## 1.1. Краткая история развития органической химии

История развития органической химии практически определяется двумя последними столетиями, поэтому ее считают молодой, но динамично развивающейся наукой. Однако это не означает, что человек ранее был не знаком с органическими веществами и их превращениями. Уже на заре цивилизации люди, хотя и неосознанно, умели получать различные органические вещества или их сложные смеси, в основном из природных источников, например уксус, целебные и обезболивающие напитки, мази, бальзамы, мыло, душистые смеси и др. Однако получать вещества в индивидуальном виде они не могли, поэтому все вещества до XIX в. делили на три группы — минеральные, растительные и животные.

В начале XIX в. было установлено, что растительные и животные вещества состоят из одних и тех же элементов, главным из которых является углерод. По предложению Й. Я. Берцелиуса в 1807 г. эти вещества стали называть органическими, а науку, их изучающую, — органической химией. Соответственно, вещества, характерные для неживой природы, стали называть неорганическими, и вплоть до 20-х гг. XIX в. считалось, что из неорганических веществ невозможно получить органические — эта теория известна в науке как виталистическая. Она утверждала, что для получения органических веществ требуется особая «жизненная сила». Однако уже в 1828 г. Ф. Вёлер из неорганического вещества, циановокислого аммония, синтезировал мочевины:  $\text{NH}_4\text{NCO} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . После этого научного факта органическая химия стала бурно развиваться, и были осуществлены синтезы многих других органических соеди-

нений не только из сложных неорганических веществ, но и из простых. Таким образом, уже при жизни Берцелиуса научными трудами его ученика Вёлера была опровергнута виталистическая теория.

Переломным моментом развития органической химии явилось создание в середине 60-х гг. XIX в. теории строения органических соединений А. М. Бутлеровым и теории пространственного строения химических веществ Я. Х. Вант-Гоффом и Ж. А. Ле-Белем в 1874 г. На их основе получила развитие наука о трехмерной ориентации атомов в молекулах — стереохимия. Современная наука продолжает развивать теорию строения органических веществ, используя новые физико-химические методы исследования, разработку новых и совершенствование старых методов получения и очистки органических веществ.

## **1.2. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова**

Предпосылкой для создания теории явились работы немецкого ученого А. Кекуле. В его трудах были показаны валентность атома углерода, равная четырем, способность атомов углерода соединяться друг с другом, ковалентность связей углерода, введено условное обозначение связей черточками и т. д. Однако решающий вклад в создание теории строения органических молекул внес А. М. Бутлеров, который в 1861 г. опубликовал научную статью «О химическом строении веществ». Перечислим основные положения этой теории.

1. Атомы, входящие в состав органической молекулы, не находятся в беспорядочном состоянии, а соединяются между собой в определенной последовательности химическими связями — это химическое строение.

2. Атомы соединяются в соответствии с их валентностью, и свободных валентностей в молекуле нет.

3. Свойства органического вещества зависят не только от природы и количества атомов, но и от последовательности их соединения, т. е. от химического строения. Одинаковые молекулы, имеющие различное строение, образуют изомеры, причем число возможных изомеров можно предсказать.

4. Атомы или группы атомов в молекуле органического вещества оказывают влияние друг на друга, в особенности, если они связаны друг с другом непосредственно.

5. Зная химические свойства вещества, можно установить его строение, и наоборот;

6. Атомы углерода способны соединяться в цепи различных видов: открытые (прямые или разветвленные) и замкнутые (циклы).

При этом те и другие могут содержать простые (одинарные), двойные или тройные связи;

7. Строение органической молекулы можно выразить при помощи структурной формулы, которая для данного вещества является единственной.

Неоспоримым доказательством предсказательной силы теории явилось получение многих молекул органических соединений, предсказанных теорией. Кроме того, была предсказана пространственная (оптическая и геометрическая) изомерия. Эту догадку подтвердили Я. Х. Вант-Гофф и Ж. А. Ле-Бель, предложив тетраэдрическое строение атома углерода.

## Тема 2

# СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 2.1. Изомерия

Важнейшим следствием теории строения А. М. Бетлерова является теоретическое объяснение явления изомерии. Й. Берцелиус в 1830 году установил, что вещества с одним и тем же качественным и количественным составом могут обладать различными свойствами. Это явление получило название изомерии (от греческих *isos* — равный, *meros* — часть).

Изомеры — это вещества, которые имеют одинаковую молекулярную формулу (брутто-формула), но различное химическое строение, и поэтому обладают различными свойствами. Согласно современным данным существует несколько видов изомерии: структурная, пространственная (стереоизомерия) и валентная. При этом, например, структурная изомерия имеет несколько разновидностей: строение цепи; положения заместителя; кратной связи; положение атома в молекуле; межклассовая изомерия. Пространственная включает конфигурационную (геометрическая и оптическая) и конформационную (поворотную или вращательную) изомерии. Валентная изомерия определяется валентным состоянием атомов (приложение 1).

### 2.2. Валентность и валентные состояния некоторых атомов. Теория гибридизации и гибридные орбитали

Валентностью называется свойство атома данного элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Валентным состоянием атома называется состояние, при котором он обладает способностью присоединить или заместить определенное число атомов другого элемента. Валентных состояний бывает несколько, и они различаются числом присоединенных или замещенных атомов другого элемента.

Валентные углы — это углы, образованные в молекулах химических соединений линиями, соединяющими центры атомов в на-

правлении действующих между ними химических связей. Величины валентных углов определяются валентностью атомов, характером связи между ними, их радиусами и т. д. Валентные углы определяются экспериментально (рентгеноструктурный анализ, электронография и др.). Для атома с переменной валентностью возможны различные значения валентных углов в разных типах соединений.

Рассмотрим валентные состояния атомов-органогенов.

**Углерод.** Как правило, четырехвалентен. Электронное строение атома углерода в основном состоянии имеет вид:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Внешний уровень имеет 4 электрона, из которых два — не спаренные. Таким образом, согласно основному состоянию валентность углерода должна равняться двум, но это не соответствует обычной валентности атома углерода, которая равна 4. Это противоречие устраняется, если учитывать тот факт, что во время протекания химической реакции атом углерода возбуждается и изменяет свое электронное состояние. При этом происходит распаривание  $2s^2$  электронов и переход одного из них на свободную  $2p$ -орбиталь. Энергия, необходимая для этого перехода, затем с избытком компенсируется при образовании четырех ковалентных состояний. В результате на внешнем, т. е. валентном, уровне находятся 4 неспаренных электрона — один  $2s$  и три  $2p$ .

Таким образом, становится понятным, почему валентность углерода равна четырем. Однако эти валентные электроны отличаются по энергетическому состоянию и формам орбитали —  $2s$ -электрон имеет форму шара, а  $2p$ -электроны — форму восьмерки. Следовательно, это должно привести к образованию четырех неравноценных ковалентных связей, по крайней мере, одна из которых короче. В реальности атом углерода образует 4 равноценные, в том числе и по длине, ковалентные связи. Таким образом, при возбуждении атома углерода осуществляется  $s \rightarrow p$  переход электрона и последующая так называемая  $sp$ -гибридизация с равноценными орбиталями. Для объяснения такого противоречия было введено понятие о гибридации (смешении) орбиталей. Согласно теории электроны распределяются не на «чистых»  $s$ - и  $p$ -орбиталях, а на усредненных, обладающих равной энергией, длиной и формой. Их форма отличается от форм  $s$ - и  $p$ -орбиталей и представляет собой неправильную восьмерку (один из лепестков вытянут в одном направлении, т. е. имеет большую электронную плотность). Такие орбитали называются гибридными.

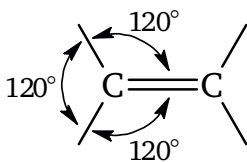
Гибридные орбитали более эффективно перекрываются с орбиталями других атомов, в результате чего образуются более прочные химические связи.

Атом углерода может приобретать три типа гибридации, их также называют валентными состояниями атома углерода. В со-

ответствии с типами гибридизации существует три валентных состояния атома углерода:

—  $sp^3$ -гибридизация — это смешивание одной  $2s$ - и трех  $2p$ -орбиталей с образованием четырех равноценных гибридных орбиталей, направленных в пространстве равноудаленно. Они имеют тетраэдрическое строение и ориентированы под углом  $109^\circ 29'$  — это первое валентное состояние атома углерода. Впервые о нем говорил Вант-Гофф. Впоследствии догадка Вант-Гоффа о тетраэдрическом атоме углерода согласовалась с принципом Паули: орбитали заняли положение, при котором они максимально удалены друг от друга. Таким образом, у насыщенных соединений (алканов) углы между атомами углерода соответствуют углам тетраэдра. Состояние  $sp^3$  энергетически выгодно. Энергия одинарной связи  $C-C \sim 83$  ккал/моль ( $\sim 345$  кДж/моль);

—  $sp^2$ -гибридизация — это смешивание одной  $2s$ - и двух  $2p$ -орбиталей с образованием трех равноценных гибридных орбиталей. Они располагаются в одной плоскости под углом  $120^\circ$ , т. е. имеют тригональное, плоскостное строение. При этом оставшаяся одна негибридизованная  $2p$ -орбиталь в виде неискаженной восьмерки расположена перпендикулярно плоскости трех  $sp^2$ -гибридных орбиталей — это второе валентное состояние атома углерода. Например, у алкенов двойная связь построена из прочной  $\sigma$ -связи и менее прочной  $\pi$ -связи. Так как атом углерода находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии, то из оставшихся свободными  $p$ -орбиталей образуется дополнительная  $\pi$ -связь. Общая энергия двойной связи больше, чем одинарной, а расстояние между атомами углерода — меньше. Энергия двойной связи —  $145$  ккал/моль или  $\sim 600$  кДж/моль;



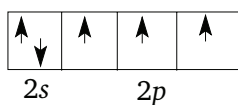
—  $sp$ -гибридизация — это смешивание одной  $2s$ - и одной  $2p$ -орбиталей с образованием двух равноценных гибридных орбиталей. Эти две гибридные орбитали расположены под углом  $180^\circ$ , т. е. имеют диагональное или линейное строение. Оставшиеся две негибридизованные  $2p$ -орбитали расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. Это третье валентное состояние атома углерода. Оно реализуется, например, у алкинов — тройная связь построена из прочной  $\sigma$ -связи и двух менее прочных  $\pi$ -связей, которые образуются в результате перекрывания двух взаимно перпендикулярных  $p$ -орбиталей, которые остаются «вакантными», так как атом углерода находится в  $sp$ -гибридизации и молекула должна быть линейной.



Энергия тройной связи равна 193 ккал/моль или  $\sim 800$  кДж/моль, а расстояние между атомами углерода в ней меньше, чем в двойной связи.

В зависимости от типа гибридизации, т. е. валентного состояния, меняется и электротрицательность атома углерода:  $sp^3$  — 2,57;  $sp^2$  — 2,62;  $sp$  — 2,75, т. е. электроотрицательность углерода возрастает от первого валентного состояния к третьему.

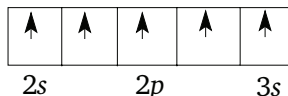
**Азот.** Формально может иметь различную валентность. Однако в основном состоянии азот имеет три неспаренных электрона, которые и определяют его истинную валентность (3).



Энергетически выгодно и ионное состояние с четырьмя ковалентными связями.



Чтобы азот стал пятивалентным, надо приложить много энергии (переход электрона с  $2s$ - на  $3s$ -уровень):



Поэтому пяти ковалентных связей азот не образует.

**Водород.** Всегда одновалентен и электроположителен (кроме гидридов металлов).

**Кислород.** Всегда двухвалентен.

### 2.3. Химическая связь. Природа химической связи в органических соединениях

**Ковалентная связь** (от лат. *co* — приставка, означающая совместность, и *valens* — имеющий силу), тип химической связи, характеризуемый увеличением электронной плотности в области между химически связанными атомами в молекуле по сравнению с распределением электронной плотности в свободных атомах. Ковалентная связь образуется при обобществлении электронов. Свя-

зующей силой также является электростатическое притяжение между парой электронов и обоими ядрами:  $\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H} : \text{H}$ .

Для органических соединений характерна ковалентная связь. Она образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательность которых равна или отличается незначительно. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, образующих связь, тем она полярнее. Исходя из этого, связи в алканах будут или неполярные (C–C) или очень мало полярные (C–H), т. е. ковалентные. При этом происходит обобществление двух электронов, которые до образования ковалентной связи принадлежали двум одинаковым или разным атомам. Каждая электронная пара образует одну ковалентную связь, которую обычно обозначают черточкой. В органических веществах атом углерода имеет три вида ковалентной связи: простая (одинарная) и кратные — двойная или тройная.

Простая связь образована одной парой электронов (точнее, гибридных электронных орбиталей), электронная плотность которых сосредоточена вдоль линии соединяющей центры этих атомов. Таким образом, образуется простая, одинарная, или  $\sigma$ -связь. Она наиболее прочная и допускает свободное вращение связанных ею атомов или групп атомов вокруг линии связи (вращательная или конформационная изомерия).

Если ковалентная связь образована двумя или тремя электронными парами, то она называется кратной. Такая связь может быть двойной, с участием двух электронных пар или тройной — участием трех электронных пар. Они состоят из одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связи — это двойная связь, или одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей — это тройная связь. При этом,  $\sigma$ -связь образована гибридной орбиталью, а  $\pi$ -связь образуется вследствие перекрывания по одной от каждого из атомов углерода негибризованных  $2p$ -орбиталей, главные оси которых параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости  $\sigma$ -связей. Таким образом, возникает двойная связь.

Если происходит перекрывание четырех (по две от каждого атома углерода) негибризованных  $2p$ -орбиталей, то возникают две  $\pi$ -связи, главные оси которых параллельны друг другу и перпендикулярны не только плоскости  $\sigma$ -связей, но и друг другу (взаимно-перпендикулярны). Таким образом, возникает тройная связь.

Ковалентная связь характеризуется длиной, энергией образования, полярностью и поляризуемостью, направленностью в пространстве.

1. Длина связи определяет расстояние между ядрами атомов и выражается в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Длина ковалентной связи зависит от ее характера: чем больше ее кратность, тем она короче (C–C —  $1,154 \text{ нм}$ ; C=C —  $0,134 \text{ нм}$ ; C $\equiv$ C —  $0,120 \text{ нм}$ ).

2. Энергия связи характеризует её прочность.  $\sigma$ -Связь прочнее чем  $\pi$ -связь. Общая энергия связей не есть простая сумма энер-



гий  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, а определяется эмпирическим путем, например, по тепловым эффектам гидрирования. В целом энергии связей  $C\equiv C > C=C > C-C$ .

3. Полярность связи определяется смещением электронной плотности между атомами в молекуле, т. е. электроотрицательностью атомов. Ковалентная связь может быть неполярной, когда атомы имеют одинаковую электроотрицательность, и полярной, когда атомы различаются по электроотрицательности (приложение 2). Однако атом углерода в зависимости от валентного состояния обладает различной электроотрицательностью:  $sp^3$  — 2,57;  $sp^2$  — 2,62;  $sp$  — 2,75. В связи с этим, в результате смещения электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома (даже в соединениях углерода с различным валентным состоянием), возникают частичные (неполные) заряды, которые обозначают символами  $\delta^-$  и  $\delta^+$ . Направление смещения электронной плотности обозначают стрелкой. Например:  $CH_3\delta^+ \rightarrow Cl\delta^-$ . Полярность связей количественно характеризуется электрическим моментом диполя (дипольный момент):  $\mu = e \cdot r$  — это векторная величина, где  $e$  — заряд электрона в кулонах,  $r$  — расстояние между центрами тяжести всех зарядов в метрах. Отсюда размерность  $\mu = \text{Кл}\cdot\text{м}$ .

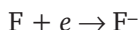
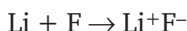
4. Поляризуемость — это способность ковалентной связи изменять свою полярность, например под действием внешнего поля атомов. При этом происходит смещение электронной плотности по отношению к центру ядра. Поляризуемость — явление динамическое, при этом  $\pi$ -связь поляризуется легче, чем  $\sigma$ -связь.

5. Направленность — это отличительная черта ковалентной связи, означающая, что образование связи происходит только в определенных направлениях. Она определяется межвалентными углами.

**Донорно-акцепторная связь (координационная связь)** является частным случаем ковалентной связи, когда пару электронов для образования связи дает один атом (донор), а другой, с дефицитом электронов (акцептор), принимает. Такой вид связи характерен для комплексных соединений, например гемоглобина.

**Семиполярная связь** (от англ. *semi* — наполовину) — это одновременное проявление двух видов связи — частично ковалентной и частично ионной. Например  $(CH_3)_3N^+ \rightarrow O^-$  — семиполярная связь.

**Ионная связь** (атомная, электростатическая) возникает в результате переноса электрона. Электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами и называется ионной связью:



Ионные связи возникают, когда разность в электроотрицательности атомов превышает значение 1,7, например, в NaCl — 1,8.

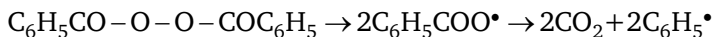
**Водородная связь** — эта связь возникает между имеющими свободную электронную пару атомами (обычно O, F, N и др) и ковалентно связанным атомом водорода, который обладает повышенной подвижностью. Роль «протонированного» водорода заключается в том, что он способен близко подходить к электроотрицательным атомам в силу незначительного (наименьшего) атомного радиуса. Энергия водородной связи незначительна, она зависит от природы электроотрицательного атома и строения молекулы (порядка 20 кДж/моль), однако она оказывает существенное влияние на физические, химические и биологические свойства органических соединений.

**Типы разрыва связей.** Разрыв связи между двумя атомами может происходить двумя путями: либо пара электронов, за счет которой образовалась связь, остается у одного из атомов, и образуются противоположно заряженные частицы — ионы (гетеролитический или ионный разрыв), либо каждый из атомов «забирает» из связи свой электрон, в результате чего образуются свободные радикалы (гомолитический или свободнорадикальный разрыв):

- гетеролитический разрыв связи (гетеролиз)  $A : B \rightarrow A^+ + B^-$ ;
- гомолитический разрыв связи (гомолиз)  $A : B \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$ .

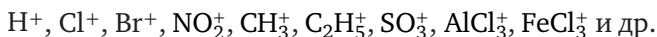
**Типы реагентов.** В соответствии с типом образования и разрыва связи классифицируют активные частицы (реагенты), определяющие механизмы реакций. Выделяют три группы реагентов: радикалы, электрофилы, нуклеофилы.

**Радикалы** — частицы с нечетным числом электронов. Обычно они очень реакционноспособные и атакуют молекулы по местам с высокой электронной плотностью. Образование радикалов происходит в результате гомолиза связи (см. выше) в соединении под действием тепловой, световой, электрохимической и других видов энергии. Инициировать радикальный процесс могут также радикалы-инициаторы, возникающие при разложении некоторых соединений, например, перекиси бензоила:



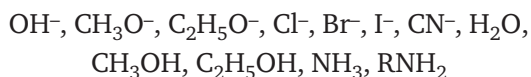
Примеры радикальных частиц:  $Cl^\bullet$ ,  $Br^\bullet$ ,  $CH_3^\bullet$ ,  $C_2H_5^\bullet$ ,  $NO^\bullet$ ,  $NO_2^\bullet$  и др.

**Электрофилы** — частицы с дефицитом электронов. Эти реагенты атакуют места с высокой электронной плотностью или отрицательно заряженные. Примеры электрофилов:



**Нуклеофилы** — частицы, обладающие парой электронов (например, неподеленной), способной образовывать связь. Иногда эти

частицы несут отрицательный заряд. Нуклеофилы атакуют места с низкой электронной плотностью или положительно заряженные. Примеры нуклеофилов:



Электрофильные и нуклеофильные реагенты образуются в результате гетеролитического разрыва связи.

## 2.4. Полярные (электронные) эффекты в органических соединениях

Влияние, которое атом или группа атомов оказывает на электронную плотность у соседнего реакционного центра и который обусловлен электроотрицательностью атомов или группы атомов, называется *индуктивным (индукционным) эффектом*. Индуктивные эффекты действуют через  $\sigma$ -связи. Вследствие того, что электроны  $\sigma$ -связей в значительной степени локализованы, индуктивный эффект в цепи односвязанных атомов быстро затухает. При этом индуктивный эффект может проявляться по-разному в зависимости от характера заместителей:

а) в случае электроноакцепторных (электроотрицательных) заместителей (галогены,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и др) смещение электронной плотности направлено в их сторону. Такой индуктивный эффект называют отрицательным и его направление указывают стрелкой в сторону заместителя. Например, в молекуле хлорметана хлор проявляет отрицательный индуктивный эффект ( $-I$ ), вследствие которого пара электронов  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{Cl}$  смещается к атому хлора:  $\delta^+ \text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$ ;

б) в случае электронодонорных (электроположительных) заместителей (металлы, алкильные радикалы и др.) смещение электронной плотности происходит в обратную сторону, т. е. от заместителя. Такой индуктивный эффект называют положительным ( $+I$ ) и направлен от заместителя в сторону остальной части молекулы. Например:  $\text{CH}_2=\text{CH} \leftarrow \text{CH}_3$ . Индуктивный эффект проявляется и в случае алкенов. Индуктивный эффект водорода равен нулю, т. е. не имеет знака и направления.

Передача полярных (электронных) эффектов через  $\pi$ -связи называется *эффектом сопряжения (мезомерным эффектом или М-эффектом)*, так как он проявляется при наличии в молекуле сопряженных двойных связей или двойной связи и атома с неподеленной парой электронов или ароматического кольца (бензо-



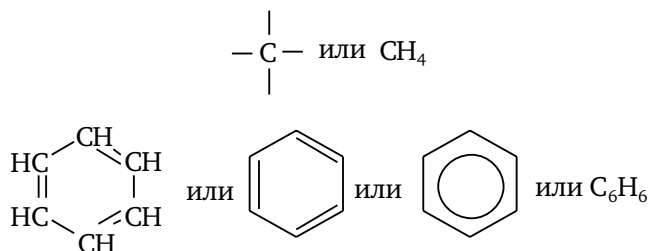
2) по механизмам их протекания — это более универсальный и удобный метод. К ним относятся гетеролитический (ионный) и гомолитический (радикальный) механизмы;

3) по характеру физического воздействия на реакционную среду. К ним относятся фотохимические и термические реакции.

## 2.6. Строение органических соединений

Молекулярные формулы органических веществ (брутто-формулы) не отражают строение молекулы, поэтому в органической химии используют формулы, отражающие строение, которые называются структурными формулами. Эти формулы показывают последовательность и порядок соединения атомов в молекуле, несут в себе информацию о природе вещества. При этом структурные формулы можно писать по-разному: более подробно или в сокращенном виде.

Например:



Однако структурные формулы не могут верно отразить распределение электронов в реальных молекулах и ионах. Поэтому Л. Полинг в 1928 г. предложил теорию резонанса. Согласно этой теории строение молекулы изображается с помощью нескольких гипотетических структур, которые отличаются только распределением электронов, но не атомных ядер. При этом реальное распределение электронов не соответствует ни одной из этих структур, а представляет собой нечто промежуточное между ними. Наличие таких структур подтверждено исходя из длин связей.

Согласно современной классификации органические вещества делят на:

1) *ациклические* (алифатические или соединения жирного ряда) соединения — это соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов;

2) *циклические* соединения — атомы углерода образуют замкнутые системы (циклы). Их делят на карбоциклические (изоциклические) — это соединения, состоящие только из атомов углерода (алициклические и ароматические), и гетероциклические — это соединения, содержащие в составе цикла кроме углерода другие атомы.

## 2.7. Номенклатура органических соединений

Исторически первыми возникли так называемые «тривиальные названия», не имеющие никакой научной основы. Поэтому они случайны и обычно обусловлены обстоятельствами открытия или получения этих соединений. Примерами тривиальных названий являются «винный спирт», «ацетон», «аспирин», «бензол», «галловая кислота», «пенициллин» и т. д. и т. п.

<i>Историческая или тривиальная</i>	<i>Систематическая или женеvская номенклатура</i>	<i>Рациональная</i>
Название строят без системы — можно только заучить	Название строят в соответствии с правилами IUPAC 1965 г.	Выбирают базовый фрагмент (родоначальник) и заместители при нем

Рис. 2.1. Правила построения названия органического соединения

Тривиальные (исторические) названия некоторых заместителей:

- $\text{CH}_3-$  — метил;
- $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  — этил;
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$  — н-пропил;
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$  — изопропил;
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-$  — н-бутил;
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$  — изобутил;
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$  — вт.бутил;
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$  — тр.бутил;
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  — н-амил;
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  — изоамил;
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$  — вт.амил;
- $\text{CH}_2=\text{CH}-$  — винил;
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$  — аллил;
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$  — неоамил.

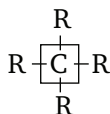
Другие заместители называют по системе, представленной в приложении 3.

Рациональная номенклатура основана на некоторых аспектах теории строения. Определенные классы соединений рассматриваются при этом с точки зрения понятия о гомологических рядах. Гомологическим рядом называется совокупность соединений, отличающихся друг от друга только количеством метиленовых групп ( $-\text{CH}_2-$ ) в молекуле. Члены данного гомологического ряда можно рассматривать как производные простейшего члена этого ряда,

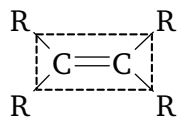
полученные путем последовательной вставки некоторого количества метиленовых групп между атомами водорода и углерода в одной или нескольких связях С–Н.

Рациональная номенклатура не универсальна. Она не позволяет вывести однозначного наименования для любого произвольно выбранного соединения. В случае тривиальных названий причина такой ограниченности очевидна, а возможности рациональной номенклатуры весьма быстро исчерпываются по мере усложнения строения органических соединений. Тем не менее, в научной литературе можно встретить как тривиальные названия, так и названия по рациональной номенклатуре, по-видимому, из-за краткости и наглядности.

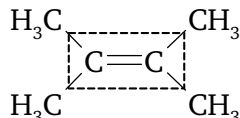
**Правила рациональной номенклатуры.** Выбирается базовый фрагмент (родоначалник): например, для алканов рекомендуется самый разветвленный атом углерода (метан). Строится название: для алкана — называются радикалы (при наличии одинаковых заместителей, используют приставки ди-, три-, тетра-), окончание — метан.



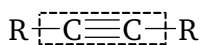
Распространенные базовые фрагменты органических молекул:



этилен



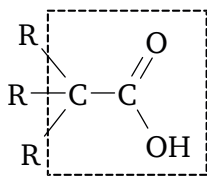
тетраметилэтилен



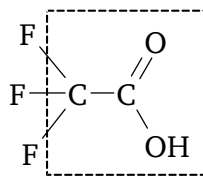
ацетилен



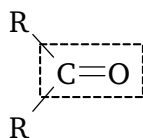
метилэтилацетилен



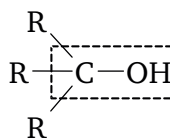
уксусная кислота



трифторуксусная  
кислота



кетон



карбинол