

Лекція №1-2.

Тема: ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

План:

1. Предмет органічна хімія та її місце в системі наук.
2. Типи хімічних зв'язків.
3. Класифікація органічних сполук.
4. Номенклатура органічних сполук.
5. Загальні представлення про органічну реакцію.
6. Електронні ефекти в органічній хімії.
7. Кислотно-основні взаємодії.

1. Предмет органічна хімія та її місце в системі наук.

Органічна хімія — це хімія вуглецю або хімія вуглеводів які з'єднані з атомами сірки, нітрогеном та ін., ці елементи називаються органогенними.

Місце органічної хімії серед інших наук визначається не тільки її сусідством з неорганічною хімією. Вивчає складні органічні речовини які мають важливу роль в життєдіяльності тваринних і рослинних організмів. Органічна хімія тісно пов'язана з біологією, на границі між цима двома науками виникла й успішно розвивається нова молода наука – біологічна хімія. Внаслідок розширення застосовування фізичних методів вивчення органічних речовин ближче стає зв'язок між органічною хімією та фізикою.

Найважливіші причини виділення органічної хімії в окрему науку
полягають в наступному:

1. Число відомих органічних з'єднань (близько 5 млн.) значно перевищують число з'єднань усіх останніх елементів періодичної системи Менделєєва, в той час як неорганічних з'єднань відомо близько 900 000.
2. Органічні речовини мають виключне значення внаслідок їх надзвичайного різноманітного практичного застосування, особливо тому, що вони грають важливу роль в процесах життєдіяльності організмів.
3. Мають значні відмінності у властивостях і реакційної здібності органічних речовин від неорганічних, внаслідок чого виникла необхідність у розвитку багатьох специфічних методів досліджування органічних з'єднань.

З органічними речовинами знаємо з давнини. Всі органічні речовини, відомі в той час, були рослинного або тваринного походження. Люди вміли готувати вино, виділяти цукор із цукрового тростника, одержувати оцет із прокисшого вина, ефірні речовини та барвники з рослин.

Накопичення значного фактичного матеріалу є сильним поштовхом більш глибокому вивченню органічної речовини. Виникнення органічної хімії як самостійної науки можна віднести й 1827р., коли відомий шведський

хімік Берцеліус видав підручник з хімії, виділив усі відомості про органічні речовини в самостійну частину: “Керівництво з органічної хімії”. Ця частина містить багато помилкових уявлень. В часи Берцеліуса хіміки не знали будови органічних речовин. Вони вважали, що причиною утворення органічних речовин являється особлива «життєва сила», властива тільки живим організмам відрізняючи їх від органічних речовин. По цьому Берцеліус визначив органічну хімію як хімію рослинних та тваринних речовин, які утворюються під впливом «життєвої сили». Він ввів поняття органічної речовини й органічної хімії.

Значний удар по віталізму як вченню про таємничу життєву силу був нанесений вже в 1828р. німецьким вченим Велером. Нагріваючи водний розчин ціаната аммонія, котрий являється неорганічною речовиною, він одержав мочевину, яка являється продуктом життєдіяльності тваринних організмів. Російський вчений Зінін отримав анілін (1842р.), котрий раніше одержували з рослинної сировини. Німецький хімік Кольбе синтезував оцтову кислоту (1845р.), французький вчений Бертло – жири (1854р.) Бутлеров одержав першу синтетичну цукрову речовину (1861 р.). Всі ці факти синтезу органічних речовин остаточно спростували ідеалістичне вчення про «життєву силу». До середини XIXст. Органічна хімія досягла бурхливого розвитку. До цього часу було одержано велике число органічних з'єднань і достатньо докладно вивчені їх властивості. Але цей матеріал не був об'єднаний в єдину теорію.

В 50-х роках минулого століття були зроблені спроби створити теорії, пояснюючі специфічні особливості органічних речовин (теорія радикалу, теорія радикалу).

У Росії великим хіміком Олександром Михайловичем Бутлеровим була створена матеріалістична теорія органічної хімії (1858-1861 рр.) яка отримала назву «теорія хімічної будови органічної речовини».

Основні положення та наслідки теорії будови Бутлерова:

1. Молекули речовини являють собою реально існуючі матеріальні частки, які мають хімічну будову. Порядок зв'язку атомів називають хімічною будовою.
2. Хімічна характеристика або реакційна здібність одних і тих же атомів різних молекул залежить від того з якими атомами пов'язані речовини.
3. Властивості речовини визначаються якісним та кількісним складом та хімічною будовою молекул. Речовини які мають однаковий склад та молекулярну масу але різну будову та відрізняються за властивостями називаються *ізомерами*.
4. Будова молекул, речовини може бути встановлена шляхом вивчення речовини, продуктів перетворення, а також шляхом розкладу або синтезу.

5. Вуглець в органічних сполуках як правило 4-х валентний, атоми зв'язані друг з другом ланцюги. Ланцюги можуть замикатись з утворенням циклів.

Розвиток теоретичної та експериментальної органічної хімії в наш час обумовлений широким застосуванням органічних речовин. Дійсно, без пластичних мас; синтетичних каучуків та смол; штучних і синтетичних волокон; синтетичних моторних топлив; лікарських, барвлящих і вибухових речовин; речовини, які підвищують продуктивність сільського господарства та багатьох інших цінних продуктів було би неможливо існування та прогрес сучасного світу.

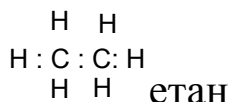
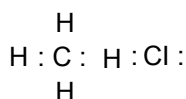
Зв'язок органічної хімії з біохімією та біологією сприяє знаходженню відповідей на важливі питання в області цих наук (біосинтез білка, зв'язок між будовою білків і їх біологічними функціями, будова нуклеїнових кислот).

2. Типи хімічних зв'язків.

Хімічний зв'язок відбувається шляхом взаємодії валентних електронів, або зовнішніх орбіталей.

Типи зв'язку – йонний, ковалентний, донорно-акцепторний, водородний.

$\text{CH}_3\text{-Cl}$ хлористий метил.



При взаємодії атомів, які мають однакові або близькі електронегативності, переміщення електронів не відбувається. Утворення електронної конфігурації інертного газу для таких атомів відбувається внаслідок узагальнення двох, чотирьох або шести електронів взаємодіючими атомами. Кожна з узагальнених пар електронів утворює один ковалентний (геміполярний) зв'язок.

– найбільш поширений в органічній хімії тип зв'язку. Цей зв'язок має високу міцність. Ковалентний зв'язок може бути неполярним, коли обидва зв'язаних атома мають однакову спорідненість до електрону.

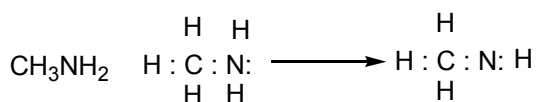
Ковалентний зв'язок може бути полярним, коли електронна пара, внаслідок великої спорідненості до електрону, одного з атомів відтягнута в його сторону:



При такому методі позначення символів $-\delta$ та $+\delta$ (часткові заряди) означають, що з позначкою $-\delta$ -надлишкова електронна густина, а на атомі з позначкою $+\delta$ - вона декілька знижена.

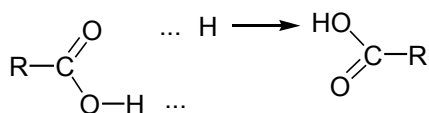
Ковалентний зв'язок, виникаючий внаслідок узагальнення пари електронів, яка раніше належала тільки одному з атомів, називається координаційною або донорно-акцепторною.

Донорно-акцепторний -також ковалентний зв'язок, який з'являється в результаті узагальнення пари електронів (належність одному з атомів)



атом, який \longrightarrow отдає електрони – донор
 \searrow приймає електрони – акцептор.

Водневий зв'язок виникає між молекулами, які мають негативні атоми N, F, O, S які мають неподільну пару вуглеводів з активними атомами водню.



Для оцінки міцності зв'язку використовують енергію зв'язку (E) – це енергія, вона необхідна для розриву зв'язку між атомами.

$$E(\text{C} - \text{C}) = 339 \text{ кДж / моль}$$

$$E(\text{C} = \text{C}) = 611 \text{ кДж / моль}$$

$$E(\text{C} \equiv \text{C}) = 833 \text{ кДж / моль}$$

Чим більша різниця в електронегативності атомів, тим прочніший зв'язок між ними.

Енергія водневого зв'язку значно менше, ніж ковалентного, вона складає 10-40 кДж/моль. Але енергії водневого зв'язку достатньо, щоб визвати асоціацію молекул.

Довжина зв'язку – це відстань між центрами зв'язаних атомів. При збільшенні кратності зв'язків між атомами їх довжина завжди знижується

зв'язок	Довжина, нм
C – C	0,154
C = C	0,130
C \equiv C	0,120

В основі сучасної електронної теорії хімічного зв'язку лежать квантовомеханічні уявлення про будову атомів і молекул. Квантова механіка розглядає електрон як частку і хвилю одночасно, дозволяє знаходити не точне місцезнаходження електрона, а тільки вірогідність перебування електрона в даній точці простору відносно ядра (електронна густина). Ця вірогідність

визначається за допомогою хвильового рівняння Шредінгера, рішення якого дозволяє визначити розподіл електронної густини в молекулі.

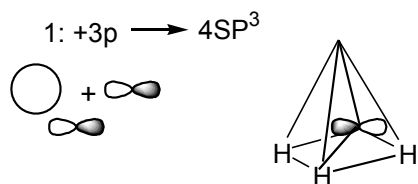
Електронна густина в атомі зосереджена на орбіталах, які в залежності від квантових чисел заходяться на різній відстані від ядра і мають різну геометричну структуру. Енергія орбіталі визначається головним квантовим числом n , а форма орбіталі визначається побічним квантовим числом l , і, нарешті, напрямлення орбіталі в просторі визначається величиною магнітного квантового числа m .

S-орбіталь, яка відповідає $l=0$, має шароподібну форму, $m=2l+1=1$. Для p-орбіталі, яка має форму об'ємної вісімки, $l=1$, причому зі значень $m=2l+1=3$, випливає те, що p-орбіталі розташовуються в просторі в трьох взаємноперпендикулярних напрямленнях (p_x, p_y, p_z).

Із курсу неорганічної хімії відомо, що електронна структура незбудженого атома вуглецю виражається формулою: $1s^2 2s^2 2p^2$.



При дослідженні структури метану було встановлено, що чотири зв'язки, які він має, - однакові. Це пояснюється тим, що відбувається явище гібридизації:



Відбувається гібридизація одного s- і трьох p-електронів. Внаслідок цього в зовнішньому електронному шарі зв'язаного атома вуглецю виникає чотири однакових гібридних стана, які мають вид деформованої об'ємної вісімки. Такий стан валентних електронів атома вуглецю називають sp^3 -гібридизації. Всі чотири гібридні хмари мають певну направленність в просторі під кутом $109^\circ 28'$ один до одного, що відповідає уявленню про тетраедричну направленність зв'язків атома вуглецю.

Звичайний σ -зв'язок припускає вільні обернення оточуючих його атомних угруповань.

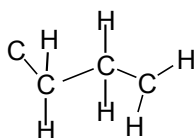
Подвійний $C=C$ зв'язок здійснюється двома узагальненими електронними парами. Але стан кожної з них неоднаковий.

Потрійний зв'язок $C\equiv C$ здійснюється трьома парами узагальнених електронів. Стан цих пар неоднаковий: одна з них утворює σ -зв'язок, а дві інші - π -зв'язок.

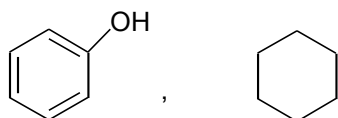
3. Класифікація органічних сполук.

В основу сучасної класифікації органічних сполук покладена їх будова. Органічні сполуки поділяють на три великі групи: ациклічні, карбоциклічні, гетероциклічні.

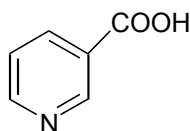
Ациклічні – молекули, які мають відкритий ланцюг вуглецевих атомів.



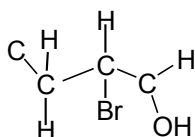
Карбоциклічні – вуглеводи, які утворюють цикли за рахунок атомів карбону. Ця група в свою чергу поділяється на аліциклічні й ароматичні (бензол, антрацен, нафталіїн).



Гетероциклічні – які мають крім карбону інші сполуки S, N, H.



Кожен ряд органічних сполук поділяється на класи, в залежності від класу та будови: ациклічні, та ароматичні- вуглеводні. При заміщенні атома водню у вуглеводнях на інші атоми або групи атомів (функціональні групи) утворюються інші класи органічних сполук даного ряду.



Атоми – замісники і функціональні групи визначають головні напрямлення хімічних перетворень даного класу органічних сполук.

Вуглеводні та їх похідні з одним і тим же атомом замісником утворюють гомологічні ряди.

Гомологи відрізняються між собою на метиленову різницю(CH_2).
Мають східну будову і аналогічні східні властивості.

Основні класи органічних сполук:

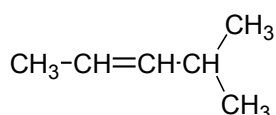
- R - H -- вуглеводні
- R - Hal -- галогенпохідні
- R - OH -- спирти
- AR - OH -- феноли
- R - CO-R -- прости ефіри
- R - SH -- тиоли
- R - NH₂ -- нітросполуки
- R - CH = O -- альдегіди
- R - CO - R' -- кетони
- R - COOH -- карбонові кислоти
- R - SO₃H -- сульфокислоти
- R₁-N=N-R₂ --азоз'єднання

Поряд з речовинами, які мають одну функціональну групу, існують з'єднання, які містять різні функціональні групи (HO-R-COOH).

4.Номенклатура органічних сполук - це система термінів, означаючих будову речовин, та просторове розміщення атомів цих молекул.

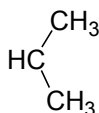
1. Систематична (женевська, ІЮПАК). В основі лежать емпіричні назви: метан CH_4 , етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} . Потім назва вуглеводнів утворюється з грецьких і латинських (нонан) числівників шляхом додавання суфікса-**ан** (пентан C_5H_{12}).

Одновалентні радикали називають замінюючи суфікс **-ан** на **-ил** (метил CH_3).

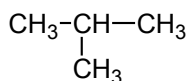


метлізопропілетен

Радикальна
Ізо-пропільний -

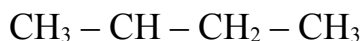


Ізо-бутильний -



Якщо вільна валентність в радикалі належить атому карбону, який має один безпосередній зв'язок з вуглецевими атомами, то радикал називається первинним. При наявності двох таких зв'язків радикал називається вторинним, трьох – третинним.

Вторинний бутильний радикал



5. Загальні представлення про органічну реакцію.

- 1) В залежності від типу розкладу зв'язку.
- 2) За електронною природою реагентів
- 3) За механізмом елементарних стадій
- 4) За різними часними ознаками

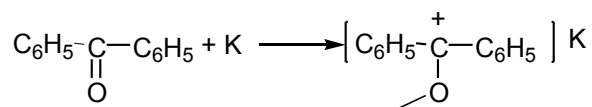
1. В залежності від типу зв'язку поділяють на:

- гомолітичні: $x : y \rightarrow x \cdot + \cdot y$
- гетеролітичні: $x \int : y \rightarrow x^+ + y^-$
 $x \int : y \rightarrow x^- + y^+$

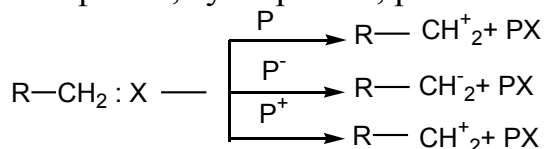
молекулярні – без вираженого розкладу речовини.

йон – радикальні:

дифеніл кетон



2. За електронною природою реагентів: вільнорадикальні, електрофільні, нуклеофільні, субстрактні, реагентні



Електрофільні реагенти

позитивний заряд

H^+ , H_3O^+ ,
карпкатиони,
 C^+

йони нітронію
сульфонової S^+

мають незаповнені
електронні орбіталі
кислоти Льюїса
 BF_3 , FeCl_3 , ZnCl_2

Нуклеофіли \rightarrow негативні частини, OR^-

карбоксільні ORC^-

галогеніди

цианіди CN^-

карп. аніони

Мають неподільну пару електронів

сульфідні R₂S
азот
сірка

2. За механізмом елементарних стадій

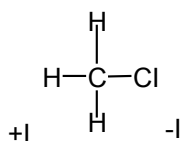
S -	Заміщення	A -	приєднання
S _R -	радикальне	A _R -	радикальне
S _N -	нуклеофільне	A _N -	нуклеофільне
S _E -	електрофільне	A _E -	електрофільне
E -	відщеплення		
E _R -	радикал		
E _N -	нуклеофил		
E _E -	електрофіл		

Перегрупировки: внутрішньомолекулярні, міжмолекулярні.

4. Класифікація за часними ознаками: гідратація, нітрування, сульфування, ацимовання, пірроліз, гідрування і дегідрування, дегідратація, галогенування, ізомеризація, полімеризація, конденсація.

6. Електронні ефекти в органічній хімії.

Індуктивний ефект – це передача електронного впливу замісників за ланцюгом σ -зв'язків.

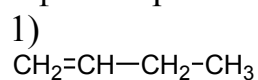


Позитивний індуктивний ефект ^(+I) частки віддають здебільшого володіють спільні радикали, метали.

Негативний індуктивний ефект ^(-I) мають атоми, або функціональні електрони, електроно-акцептори.

Нітрогрупа NO₂, карбоксильна $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ альдегідна C – OH, вінільна, етінільна C \equiv CH, гідроксильна OH, аміногрупа NH₂, галогени.

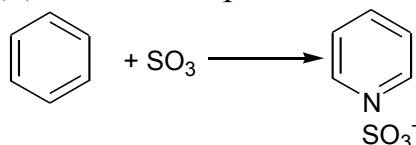
Ефект спряження



II спряження

2)

Для хімічних реакцій ця теорія не підходить, є деякі кислотні взаємодії.



Теорія Льюїса

До кислот відносяться речовини, які мають можливість не тільки відщипляти гідрогену вигляді протонів, а й у речовин, які не мають протонів, але вони мають властивості заповнювати електронну оболочку іншою парою електронів для утворення стійкої електронної конфігурації.

:Cl:

:Cl:B

:Cl:

До основ відносяться речовини, які мають неподільну пару електронів

H

:N—R

H

похідні

BF₃, SnCl₄, ZnCl₂, AlBr₃

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991