

А. Н. ЛОЖКИН, Т. Ю. ЛАПУХИНА

**ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

УДК 547
ББК 24.2
Л71

Ложкин, А. Н.

Л71 Органическая химия / А. Н. Ложкин, Т. Ю. Лапухина. — М. :
Т8RUGRAM / Научная книга, 2017. — 162 с.

ISBN 978-5-521-75611-7

Данное издание содержит основную информацию об органической химии, представленную в соответствии с современными стандартами. Благодаря чётким определениям основных понятий читатель сможет за короткий срок усвоить и переработать важную часть научной информации.

Курс лекций будет полезен студентам, преподавателям и широкому кругу читателей.

УДК 547
ББК 24.2
BIC PNN
BISAC SCI013040

ISBN 978-5-521-75611-7

© Т8RUGRAM, оформление, 2017
© ООО «Литературная студия
«Научная книга», издание, 2017

Введение

Прогресс науки и техники, увеличение численности населения планеты, возрастающие потребности человека неотвратимы. Их удовлетворение немыслимо без развития химии и химической технологии, особенно органической химии. Так, повышение продуктивности сельскохозяйственного производства зависит от применения наряду с минеральными органических удобрений, пестицидов, кормовых добавок, витаминов, лекарств. Необходимость в энергии увеличивается с каждым днем и восполняется путем использования природного углеводородного топлива, и в ближайшее время по уровню доступности и цены не найдена разумная замена. Удовлетворение растущей потребности в количестве и качестве, потребительских свойствах одежды, обуви, жилища, бытовых условий уже невозможно без полимерных материалов, органических красителей и пр. Так, работа сферы развлечений, теле-, кино-, фотоиндустрии, печати, цифровой техники невозможна без химической продукции, в первую очередь органического вещества. Познание человеком самого себя, исследования в области физиологии, химического строения организма, профилактика заболеваний и применение метода химиотерапии становятся в настоящее время приоритетными задачами химической науки и практики. Таким образом, отметим еще раз: без химии и химической технологии человечество существовать уже не в силах.

ЛЕКЦИЯ № 1. Предмет и развитие органической химии.

Органические соединения

1. Предмет органической химии

Органическая химия изучает соединения углерода, называемые **органическими веществами**. Поэтому органическую химию можно назвать химией соединений углерода. Органическая химия может быть определена и как химия углеводородов и их производных. При всем многообразии органических веществ они обычно состоят из небольшого числа элементов. В их состав, кроме углерода, почти всегда входят водород, часто кислород и азот, иногда сера и фосфор. Эти элементы были названы **органогенами** (т. е. элементами, порождающими органические молекулы). В отличие от минеральных органические вещества при нагревании ведут себя своеобразно. Их температуры плавления не превышают 350—400 °С, в большинстве же они плавятся при температурах ниже 200—100 °С. При нагревании без доступа воздуха органические вещества могут подвергаться глубоким изменениям, в результате которых образуются новые вещества, обладающие совершенно иными свойствами, или же (при температурах порядка 400—600 °С) — полному разложению и обугливанию. Если их нагревать в атмосфере, содержащей кислород, или подвергнуть действию сильных окислителей, то органические вещества обычно полностью сгорают; окисляя при этом углерод и кислород до диоксида углерода и воды, а азот обычно выделяется в свободном состоянии. Необходимо отметить вид химической связи в молекулах углеводородов. В основном это ковалентная слабополярная связь, которая объясняет инертность органических соединений в химических реакциях. Многие из этих превращений протекают в течение нескольких часов, дней, а могут занимать и годы. Поэтому для ускорения химических процессов в органике широко используют различные катализаторы. Наконец, следует еще раз подчеркнуть исключительную биологическую роль органических соединений. Многие из них являются непосредственными носителями, участниками или продуктами про-

цессов, протекающих в живых организмах. Гормоны, витамины и т. п. являются биологическими катализаторами, инициаторами и регуляторами этих процессов.

2. Краткий исторический обзор развития органической химии

До начала XIX в. органическими веществами растительного и животного происхождения интересовалась в основном медицина. Ассортимент органических веществ был невелик. Арабские алхимики в V в. выделили при помощи перегонки из уксуса — продукта скисания вина — уксусную кислоту, а из вина — «дух вина» — *spiritus vini*. Эфир был известен с XVI в. Василий Валентин в 1625 г. описал его образование при перегонке купоросного масла с винным спиртом. Термин «эфир» (*Ather*) ввел С. Фробениус в 1730 г. Абсолютный эфир получил **Т. Ловиц**, обрабатывая эфир прокаленным поташом, а затем и хлоридом кальция, освободив его от воды и спирта (1796 г.). В XVII в. удалось выделить две органические кислоты: бензойную — из росного ладана и янтарную — из природного янтаря. В XVIII в. были известны и другие кислоты, например винная, яблочная, лимонная, шавелевая, муравьиная. В конце XVIII в. **К. Шееле** и **Г. Руэль** получили продукты жизнедеятельности животных организмов: мочевины — из мочи (1773 г.), мочевую кислоту (1776 г.), молочную кислоту — из кислого молока, «сладкое начало масел» — глицерин — из жиров. В первые десятилетия XIX в. потребности текстильной и красочной промышленности стимулировали исследования органических веществ, природа которых в то время оставалась неизвестной. Между тем в промышленности человек имеет дело с материей: он хочет изменить ее, придать ей свойства, соответствующие ее потребности. Очевидно, что успех работы тем вернее, чем лучше известны свойства предмета, на который обращена деятельность. Итак, следует изучать свойства материи, так как успехи промышленности зависят от степени развития наших знаний о материальном мире. Ученые заинтересовались, в чем же состоит отличие органических веществ от неорганических. Большое значение имел элементный анализ органических веществ, впервые предложенный А. Лавуазье. В 1784 г. А. Лавуазье, сжигая винный спирт, оливковое масло и воск, определил массу продуктов горения (воды и углекислого газа). Он впервые установил количественный состав изучаемых веществ. Анализы А. Лавуазье были неточны, поэтому он не обнаружил в оливковом масле и воске кислорода, а в винном спирте его обнаружилось на 20%

больше (54,1% вместо 34,8%). Несмотря на это, велико историческое значение первых элементарных анализов. Было установлено, что в состав веществ растительного происхождения, кроме перечисленных, входят еще азот и фосфор (те же элементы, которые содержатся и в неорганических соединениях). А. Лавуазье считал, что органические соединения получаются путем слияния сложных радикалов с кислородом, что он и положил в основу классификации органических кислот. В дальнейшем аналитические исследования *Ж. Гей-Люссака, Л. Тенара, Я. Берцелиуса* и особенно *Ю. Либиха* позволили определить количественный состав органических соединений и установить соотношения элементов в данном веществе. Без этих сведений нельзя было перейти к составлению рациональных формул. В 1833 г. Я. Берцелиус писал Ю. Либиху, что для построения пространственной структуры органических веществ необходимо иметь четко определенную эмпирическую формулу, отражающую состав вещества. Я. Берцелиус придерживался мнения, что трудно определить относительное размещение атомов, однако он считал, что в каждом соединении «имеется известный порядок в соположении атомов, без чего тела не имели бы тех свойств, которыми они обладают». Проведя анализ многих органических веществ, Я. Берцелиус определил состав и формулы некоторых кислот, например лимонной ($4\text{H} + 4\text{C} + 4\text{O}$), винной ($4\text{H} + 4\text{C} + 5\text{O}$), янтарной ($4\text{H} + 4\text{C} + 3\text{O}$), уксусной ($6\text{H} + 4\text{C} + 3\text{O}$), галловой ($6\text{H} + 6\text{C} + 3\text{O}$) и т. д. Им установлен также состав тростникового сахара — $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), молочного — CH_2O ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) и картофельного крахмала — $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6$ ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Я. Берцелиус подтвердил вывод А. Лавуазье о том, что органические вещества содержат три элемента (углерод, кислород и водород), в результате соединения которых образуется сложный атом СНО . Двойное соединение он изобразил так: $\text{СН} + \text{О}$ или $\text{С} + \text{НО}$. На основе представлений о сложном тройном атоме Я. Берцелиус различал органические и неорганические вещества, которые в то время считали двойными соединениями. В 1814 г. он пришел к выводу, что правила построения структур неорганических веществ применимы и для органических, и, что очень важно, закон кратных отношений и учение о радикалах справедливы и в органической химии. Применение органического анализа позволило выяснить состав веществ. Числовые отношения элементов в исследуемом соединении выражались эмпирическими формулами, которые не могли отразить строение молекулы вещества, а только молекулярный состав. Берцелиус в 1815 г. отмечал, что учение об атомах следует применять как к неорганическим, так и к органическим соединениям, ведь работа над

определением структурной организации органических веществ опирается на атомистическую теорию. Поэтому необходимость ее развития была важным и необходимым условием становления органической химии. Я. Берцелиус первым стал рассматривать (по аналогии с неорганическими соединениями) органические кислоты, спирты и эфиры как оксиды сложных радикалов. Это воззрение, по словам Ю. Либиха, было «путеводной звездой в лабиринте, в котором никто не умел найти дороги». Я. Берцелиус строго следовал за А. Лавуазье и считал, что радикал — это «освобожденный» от кислорода остаток вещества. Распространив электрохимическую теорию на органическую химию, он допускал возможным выяснение строения органических соединений. Именно ему принадлежит тезис: химические формулы (рациональные) могут выражать внутренний состав и строение соединений. Я. Берцелиус неоднократно подчеркивал, что установление и изучение рационального состава органических веществ — важнейшая цель ученых.

Теория сложных радикалов

Я. Берцелиус считал, что в веществах растительного происхождения радикал состоит из углерода и водорода, а в веществах животного происхождения — из углерода, водорода и азота. Под сложным радикалом он понимал атомные группы, не содержащие кислорода, способные в постоянном составе входить в разные вещества и соединяться с разными элементами в единое целое. Основное положение теории сложных радикалов заключалось в том, что органическим соединениям, как и неорганическим, приписывалось полярное строение. При этом кислород считали электроотрицательной частью молекулы, а радикал — положительной. Таким образом, в основу решения вопроса о строении органических соединений был положен дуализм. В 1832 г. Ю. Либих и Ф. Велер опубликовали работу «О радикале бензойной кислоты». Авторы показали, что при разнообразных превращениях горького миндального масла и получаемых из него соединений, содержащих хлор и бром, один сложный радикал $C_{14}H_{10}O_2$ остается неизменным — радикал сохраняется во всех реакциях бензойной кислоты (с кислородом, водородом, хлором, бромом, йодом, серой, аммиаком, синильной кислотой). При этом образуется следующий ряд веществ: $C_{14}H_{10}O_2H_2$ — бензальдегид, $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$ — хлористый бензоил, $C_{14}H_{10}O_2Br_2$ — бромистый бензоил, $C_{14}H_{10}O_2I_2$ — йодистый бензоил. Работа Ю. Либиха и Ф. Велера оказала большое влияние на развитие органической химии. Она привлекла внимание

к теории сложных радикалов и произвела сильное впечатление на современников. Открытие радикала бензоила ознаменовало начало нового этапа в развитии органической химии. В 1840 г. **А. А. Вокресенский** под влиянием работ Ю. Либиха писал, что «все теории химиков настоящего времени, все их исследования основываются на существовании сложных радикалов... вся задача химиков настоящего времени состоит в том, чтобы из множества органических соединений отыскать и соединить в одну группу» те вещества, которые содержат одинаковый радикал. Почти все химики того времени приняли в той или иной степени участие в разработке теории сложных радикалов и усиленно ее пропагандировали. В 1837 г. появилась обобщающая программная статья Ю. Либиха и Ж. Дюма «О современном состоянии органической химии», в которой они заявляли, что вместе со своими учениками будут заниматься изучением азотсодержащих радикалов жиров, алкоголя и т. п., которые, по их мнению, составляют основу органических соединений, при том, что углерод, водород, кислород и азот обнаруживаются лишь при разрушении органической материи. Ю. Либих занимался систематизацией органических веществ по содержанию в них одних и тех же радикалов. Им он приписывал важную роль, систематизируя на их основе органические соединения по группам. Вслед за «бензоилом» Ю. Либих открыл радикал этил — C_4H_{10} (1834 г.); Ж. Дюма и Э. Пелиго указали на существование радикала метилена — C_2H_2 (1835 г.). В 1839 г. **О. Каур** показал, что открытый им амиловый спирт содержит радикал амил. В 1837—1842 гг. Р. Бунзен при исследовании органических соединений мышьяка открыл принципиально новый органический радикал — какодил $((CH_3)_2As)$, содержащий металл. Казалось бы, эти работы должны были еще больше упрочить теорию сложных радикалов. Однако ее сторонникам трудно было ответить на вопрос, что считать радикалом и как его определить. Сложные радикалы не были получены в свободном состоянии. Не без основания О. Лоран в 1839 г. отмечал, что никто не видел этил, радикалы стеариновой, маргариновой и уксусной кислот и сотни других подобных радикалов. По этому поводу Я. Берцелиус писал, что выделить радикалы отдельно от других веществ невозможно в силу их высокой реакционной способности и несовершенства современной технологии. Это пояснение было во многом справедливо, но к мнению Я. Берцелиуса в то время уже относились не так, как в 1820—1830-е гг. Тому были свои причины. К 1840-м гг. стали известны факты, говорящие против теории сложных радикалов и электрохимического дуализма.

3. Теория строения А. М. Бутлерова

Возникновение теории химического строения органических веществ

Развитие промышленности и торговли с начала XIX столетия предъявило все более высокие требования ко многим отраслям науки, в том числе и к органической химии. Появилась необходимость обеспечить текстильную промышленность красителями. В целях развития пищевой промышленности требовалось совершенствовать методы переработки сельскохозяйственных продуктов. В связи с этими и многими другими задачами начали разрабатываться новые методы синтеза органических веществ. Однако у ученых возникли серьезные теоретические затруднения. Так, например, нельзя было объяснить валентность углерода в таких соединениях, как этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8) и др. Было непонятно, почему могут существовать несколько различных веществ с одинаковой молекулярной массой. Например, молекулярная формула глюкозы ($C_6H_{12}O_6$). Такова же молекулярная формула и фруктозы — одной из составных частей меда. Одинаковую молекулярную формулу C_2H_6O имеют этиловый спирт и диметиловый эфир. Ученые-химики не могли объяснить, почему два элемента — водород и углерод — могут образовывать такое большое число различных соединений и почему органических веществ существует так много. Теория химического строения позволила систематизировать фактический материал органической химии, объяснила ее закономерности, позволила предсказать новые факты, став основой современной органической химии.

Основные положения теории химического строения органических веществ

Создание теории строения органических соединений связано с именами нескольких химиков XIX в.: *К. Франкланда*, *Ш. Жерара*, *А. Кекуле*, *А. Купера* и др. Решающая роль в разработке этой теории принадлежит великому русскому ученому *Александру Михайловичу Бутлерову* (1828—1886). Он ввел понятие о химическом строении веществ (под которым понимал порядок связи атомов в молекуле), установил, что химическое строение вещества определяет его свойства, и показал, что данная теория имеет большое практическое значение в предсказании новых веществ. А. М. Бутлеров сформулировал основные идеи теории строения органических веществ.