

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия – одна из объемных и сложных, но в то же время наиболее важных и интересных областей химической науки. Различные превращения органических соединений играют определяющую роль в функционировании живой клетки. В современном мире все большее значение приобретают органические материалы, используемые в самых различных отраслях науки и техники. Подавляющее большинство лекарственных препаратов также органические соединения.

Органическую химию иногда называют химией соединений углерода. Дело в том, что среди химических элементов углерод занимает особое место благодаря уникальной способности его атомов образовывать между собой прочные связи. Соединяясь друг с другом, они образуют разнообразные «углеродные скелеты»: неразветленные и разветвленные цепи различной длины, циклические и объемные (каркасные) структуры; при этом связи между атомами могут быть одинарными, двойными и тройными. Остающиеся свободные валентности могут занимать только атомы водорода; такие органические соединения называются углеводородами. Если же вместо водорода там находятся атомы и группы атомов других элементов, то говорят о заместителях в органических молекулах; именно природа заместителей лежит в основе классификации органических соединений. Множество заместителей объясняет поистине неисчислимое количество уже известных органических соединений и постоянное конструирование (дизайн) и синтез новых структур.

Учеными накоплен огромный фактический материал, который при изучении органической химии оказывается чрезвычайно сложным для понимания и запоминания. Поэтому на первый план выступает выбор правильного подхода при его усвоении. В основе этого подхода, прежде всего, лежит непреложный факт существования общих логических теоретических положений органической химии. Сначала следует просто разобраться в теоретических посылах – это позволит проникнуть в сущность явлений, систематизировать фактический материал, легко ориентироваться в механизмах изучаемых превращений.

Данное учебное пособие содержит краткие сведения о строении, методах получения и свойствах основных классов органических соединений, а также областях их практического использования. Рассмотрены современные наиболее информативные физико-химические методы исследования строения органических соединений.

Студентам можно рекомендовать дополнительно следующие учебники:

1. *Шабаров Ю. С.* Органическая химия. – М.: Мир, 2004.
2. *Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П.* Органическая химия. В 4 ч. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2003–2010.
3. *Терней А.* Современная органическая химия. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981.

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Простейшие органические соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода, называют *углеводородами*. Углеводороды могут иметь нециклическое (алициклическое), циклическое или объемное (каркасное) строение.

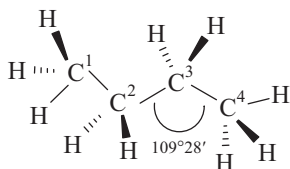
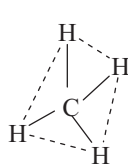
Нециклические углеводороды классифицируют в соответствии с природой углерод-углеродных связей: содержащие только одинарные связи C–C называются *алканами*, одну двойную связь C=C – *алкенами*, две двойные связи – *алкадиенами*, одну тройную связь C≡C – *алкинами*.

Атом углерода в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, на основе которой невозможно объяснить присущую углероду в его соединениях валентность 4. Можно предположить, что происходит переход $s^2 p^2 \rightarrow sp^3$, и на «распаривание» $2s$ -электронов требуется затратить определенную энергию. Однако конфигурация sp^3 не обладает тетраэдрической симметрией и не может обуславливать четыре эквивалентные связи атома C, направленные к вершинам тетраэдра (как в алканах и их производных). В рамках метода валентных связей это противоречие разрешается введением понятия о гибридизации, т. е. о «смешении» одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей, в результате чего образуются четыре эквивалентные гибридные sp^3 -орбитали, главные доли которых направлены к вершинам тетраэдра. Гибридизация (как и «распаривание») требует затрат энергии, однако они компенсируются большим выигрышем при образовании четырех прочных связей. Для объяснения строения алканов и алкинов предполагается соответственно sp^2 - и sp -гибридизация; остающиеся незадействованными p -орбитали участвуют в образовании π -связей.

1.1. АЛКАНЫ

Углеводороды состава $C_n H_{2n+2}$, содержащие только одинарные связи, называют *алканами*, *парафинами* или *предельными углеводородами*.

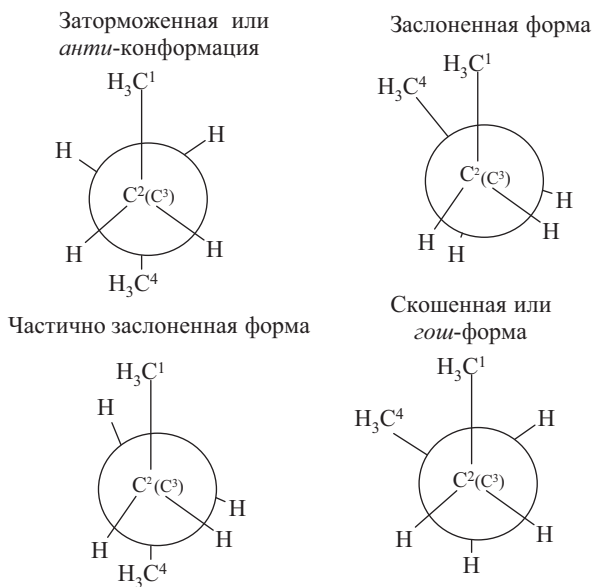
Как уже сказано выше, в образовании связей в алканах участвуют четыре одинаковые (равные по энергии) гибридные орбитали атома C, расположенные под тетраэдрическими углами ($109^\circ 28'$) друг к другу.



C–C 0.154 нм
C–H 0.110 нм

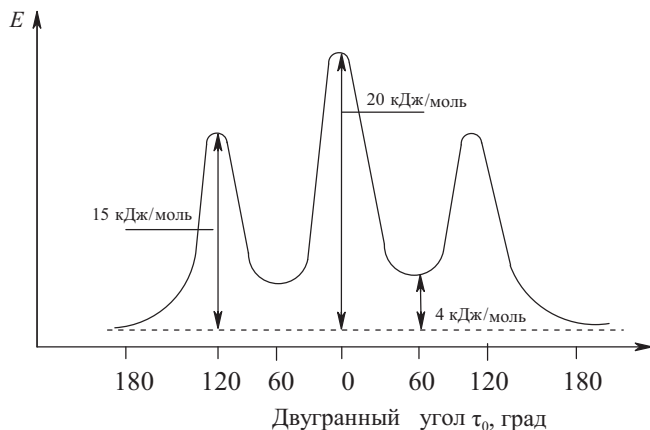
n-бутан

Одинарные связи в алканах называются **σ -связями** (сигма-связи). В углеродной цепи в алканах осуществляется достаточно свободное вращение вокруг углерод-углеродных связей, поэтому атомы углерода в пространстве могут занимать различные положения. Различные пространственные расположения атомов в молекуле, возникающие в результате вращения вокруг одинарных связей С–С, называют **конформациями**. Несмотря на возможность свободного вращения, не все конформации оказываются идентичными в энергетическом отношении. Для понимания причин этого явления очень удобно пользоваться формулами, предложенными Ньюменом. Рассмотрим проекции Ньюмена для молекулы *n*-бутана.



Для построения проекций Ньюмена мы выбираем связь C^2-C^3 и смотрим на молекулу сверху со стороны второго атома, который является центром окружности, как и расположенный под ним атом C^3 . Заместители при атоме C^2 оказываются над плоскостью круга (связи обозначают линиями, доходящими до символа С), а заместители при атоме C^3 – под ней (связи обозначены линиями, доходящими лишь до круга).

Очевидно, что энергетическая выгодность той или иной конформации будет определяться минимизацией в ней невалентных пространственных взаимодействий (отталкивания) между заместителями. Минимальными такие взаимодействия будут в заторможенной конформации, в которой объемные заместители (группы CH_3) максимально удалены друг от друга. Заслоненная форма, напротив, предполагает наиболее сильное отталкивание между заместителями, что делает ее энергетически наименее выгодной. Скошенная и частично заслоненная формы занимают промежуточное положение.



Зависимость энергии (E) молекулы бутана от двугранного угла τ_0 между плоскостями, в которых расположены центральные атомы углерода и атом С одной из метильных групп.

Видно, что наименьшей энергией обладает заторможенная, или *анти*-конформация ($\tau_0 = 180^\circ$), следующая скошенная, или *гош*-конформация ($\tau_0 = 60^\circ$) отличается от нее по энергии очень незначительно (всего на 4 кДж/моль). Максимальными по энергии являются частично заслоненная и заслоненная конформации ($\tau_0 = 0^\circ$ и 120°), именно они и определяют энергетические барьеры, которые должны преодолеваться при вращении. Поскольку максимальный энергетический барьер для молекулы бутана составляет 20 кДж/моль, при комнатной температуре молекула существует в виде смеси конформеров, в которой преобладают *анти*- и *гош*-формы.

Химические свойства алканов

Как было указано выше, алканы издавна называли *парафинами* (от греческого *par affinos*, что в переводе означает «не имеющие средства»), т. е. уже в самом названии были заложены сведения о низкой реакционной способности соединений этого класса. Однако с развитием органической химии стало ясно, что даже эти полностью насыщенные соединения обладают целым рядом интересных химических свойств.

Согласно теории строения органических соединений, химические свойства целиком определяются типом связей в них.

Известно три основных типа химических связей: ионная, полярная и неполярная.



Характер связей в молекулах определяется соотношением электроотрицательностей входящих в них атомов.

Электроотрицательности некоторых элементов.

F	4.1	O	3.5	N	3.1	Cl	2.8
Br	2.7	C	2.5	S	2.4	I	2.2
P	2.1	H	2.1	B	2.0	Zn	1.7
Si	1.7	Al	1.5	Hg	1.4	Mg	1.2
Li	1.0	Na	1.0	K	0.9		

Для ионных связей разница в электроотрицательностях (Δ) должна быть $\Delta \geq 1.7$. В алканах связь C–C неполярная ковалентная ($\Delta = 0$), а связь C–H ковалентная малополярная ($\Delta = 0.4$). Характер химических процессов определяется типом разрыва связей. Известны два возможных варианта разрыва связей – **гомолитический** (с образованием радикальных частиц) и **гетеролитический** (с образованием ионов).

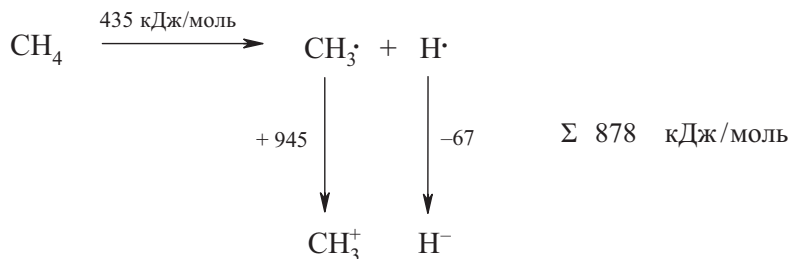
Гомолитический разрыв



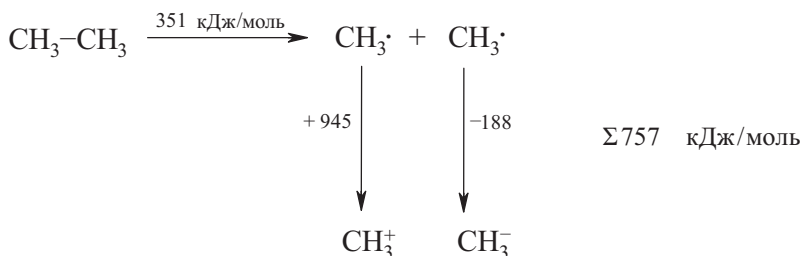
Гетеролитический разрыв



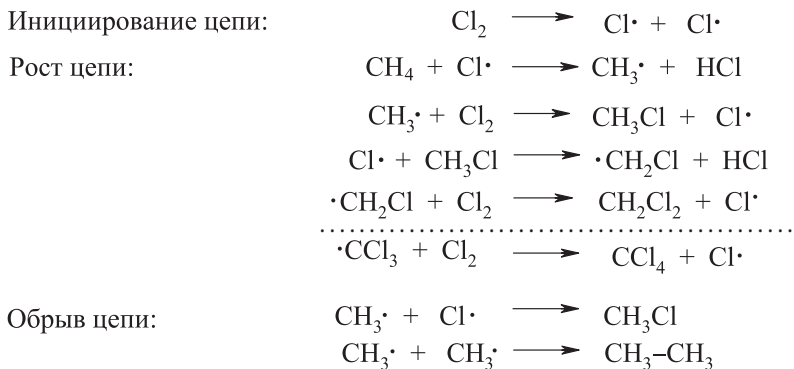
На примере молекулы метана (CH_4) можно продемонстрировать неоспоримую энергетическую выгоду гомолитического разрыва связи C–H.



На примере молекулы этана $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ можно проследить аналогичные закономерности и для разрыва связи C–C.

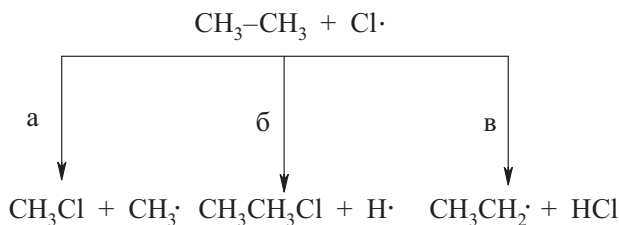


Эти данные свидетельствуют о том, что для алканов будут реализовываться гомолитические (радикальные) процессы, которые подчиняются общим закономерностям механизмов цепных реакций. Типичным радикальным процессом для алканов является реакция галогенирования. Рассмотрим ее на примере хлорирования метана:



Инициирование цепного радикального процесса происходит за счет легкой диссоциации молекулы хлора на атомы (радикалы) при нагревании или действии света. Дальнейшее развитие цепи приводит к последовательному хлорированию с образованием хлор-, дихлор-, трихлор- (хлороформ) и тетрахлорметана (четырехлористый углерод). К сожалению, этот быстрый цепной процесс нельзя остановить на какой-либо промежуточной стадии. В результате реакции образуются как продукт исчерпывающего хлорирования, так и промежуточные соединения. Побочно (обрыв цепи) образуется этан – продукт рекомбинации метильных радикалов.

При хлорировании этана в тех же условиях теоретически можно представить себе три пути атаки молекулы этана радикалом хлора:

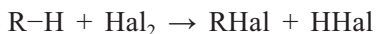


Ответ на вопрос, по какому пути пойдет реакция, дает ее энергетический баланс, основанный на сумме энергий разрыва связей в исходной молекуле и энергий образования новых связей.

Процесс	Направление реакции (а, б, в), вид связи и ее энергия в кДж/моль					
	а		б		в	
Разрыв связи (эндотермический процесс)	C-C	+351	C-H	+410	C-H	+410
Образование связи (экзотермический процесс)	C-Cl	-339	C-Cl	-339	H-Cl	-431
Σ		+12		+71		-21

Из этих данных видно, что энергетически выгодным является процесс «в» – образование на первой стадии этильного радикала и HCl.

Аналогичную логику используют для выяснения влияния природы галогена на течение реакций свободнорадикального галогенирования.

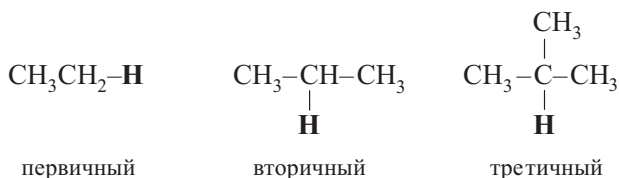


Реакция сопровождается разрывом двух связей C–H и Hal–Hal и образованием связей C–Hal и H–Hal. Для составления полного энергетического баланса используем следующие значения энергий связей (кДж/моль):

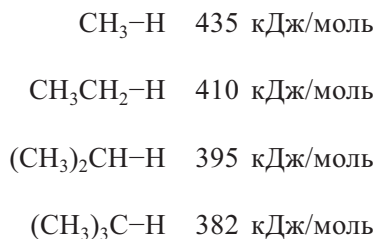
F–F	157	H–F	569	C–F	458
Cl–Cl	243	H–Cl	431	C–Cl	339
Br–Br	192	H–Br	364	C–Br	285
I–I	153	H–I	297	C–I	213

С учетом величины энергии связи C–H (410 кДж/моль) мы получаем следующий энергетический баланс реакций галогенирования: хлорирование $\Sigma -117$ кДж/моль, бромирование $\Sigma -46$ кДж/моль, фторирование $\Sigma -485$ кДж/моль, иодирование $\Sigma +50$ кДж/моль. Таким образом, реально осуществимы только хлорирование и бромирование, причем бромирование идет менее активно, чем хлорирование. Фторирование идет слишком бурно (со взрывом) и с полной деструкцией органической молекулы, а иодирование – энергетически невыгодный эндотермический процесс.

На направление реакции оказывает влияние и строение алкана. Энергия разрыва связи C–H зависит от того, какой атом углерода принимает участие в ее образовании. Различают первичные, вторичные и третичные атомы углерода в зависимости от того, со сколькими другими атомами углерода он связан:



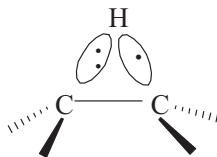
Энергии разрыва связей C–H у различных атомов углерода составляют:



Очевидно, что наиболее легко диссоциирует связь С–Н, образованная с третичным атомом углерода, и легкость образования радикалов увеличивается в ряду:



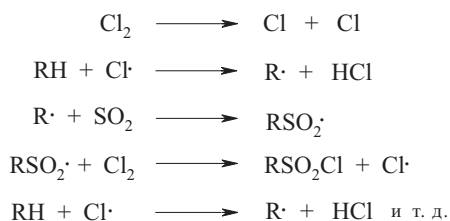
В этом же ряду увеличивается и стабильность образующихся радикалов. Труднее всего образуется метильный радикал, неспаренный электрон (спиновая плотность) в котором целиком локализован на единственном атоме углерода – радикальном центре. Присоединение к радикальному центру метильных групп обеспечивает возможность делокализации неспаренного электрона с их участием, обусловленной дополнительной поляризацией связей С–Н, ближайших к указанному атому углерода. На внешней электронной оболочке радикального центра находятся всего 7 электронов и он стремится дополнить их число до 8. Соседние полярные связи С–Н (за счет различной электроотрицательности атомов углерода и водорода) способны к частичному возмещению электронной плотности на радикальном центре. Проявляемый ими донорный эффект называют *положительным индуктивным эффектом* (+I-эффект) и обозначают его знаком плюс, поскольку за счет него возрастает электронная плотность на атоме углерода. Еще одной причиной стабилизации радикалов может быть взаимодействие орбитали, занимаемой неспаренным электроном, с σ -орбиталью атома углерода, связанного с радикальным центром. В результате пара электронов этой связи как бы «распаривается», что в какой-то мере компенсирует неспаренность электрона. Такой тип орбитального взаимодействия называют *сверхсопряжением* или *гиперконъюгацией*. При этом возникает электронная структура, в которой три электрона – неспаренный электрон и пара электронов связи С–Н – помогают удерживать вместе три атома – два атома углерода и один атом водорода.



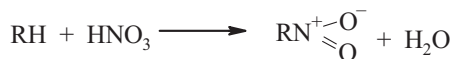
Таким образом, реакционная способность первичных, вторичных и третичных связей С–Н в алканах должна быть различной, но поскольку эти различия невелики, они могут проявляться только в очень мягких реакционных условиях. При этом следует учитывать, что активность реагента и селективность процесса находятся в обратной зависимости. Для более эффективного галогенирующего агента – хлора – природа связи сравнительно мало сказывается на результатах хлорирования, тогда как для менее активного брома она оказывает решающее влияние. Так, в газовой фазе при 200 °С скорости замещения атомами хлора при первичном, вторичном и третичном атомах углерода соотносятся как 1 : 3.9 : 5.3, а атомами брома – как 1 : 32 : 1600. В случае бромирования можно говорить о строгой направленности атаки на третичную связь, т. е. о *региоспецифичности* реакции (*региоспецифичными*, называют реакции, идущие только в одном направлении, а *региоселективными* – идущие с преимуществом одного из направлений). Ужесточение условий реакции уменьшает селективность процессов; так, при 100 °С соотношение скоростей

замещения атомов водорода на хлор у первичных, вторичных и третичных атомов углерода составляет 1 : 4.3 : 7, а при 300 °С – 1 : 3.3 : 4.4. Помимо указанных причин следует учитывать и вероятностный фактор, нивелирующий энергетические различия. Действительно, в молекуле *трет*-бутана имеется только 1 атом водорода при третичном углеродном атоме и 9 при первичных. Следовательно, вероятность атаки по первичным атомам углерода будет значительно выше.

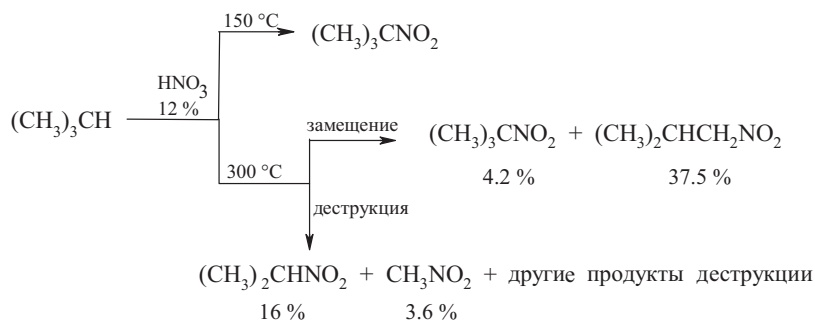
Важное практическое значение в химии алканов имеет реакция **сульфохлорирования**, также идущая по свободнорадикальному механизму. Чтобы не происходило побочное хлорирование, используют большой избыток SO₂. При обработке образующихся сульфохлоридов едким натром получают соли сульфоновых кислот. Соли высокомолекулярных сульфоновых кислот относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ). Эти моющие средства (торговое название мерзольяты) широко применяются в технике.



К радикальным реакциям относится также **нитрование** алканов по Коновалову разбавленной азотной кислотой (11–14%-ной концентрации), которое приводит к замещению атома водорода на нитрогруппу.

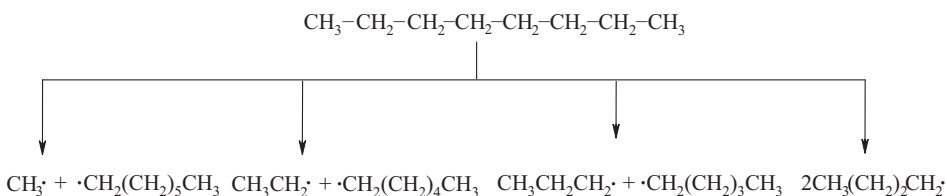


В промышленности нитрование простейших алканов ведут в газовой фазе при 150–450 °С парами азотной кислоты или оксидами азота. При сравнительно невысоких температурах расщепления углеродного скелета не происходит и замещаются в основном вторичные и третичные (но не первичные) атомы водорода. В более жестких условиях идут процессы окисления и деструкции исходных соединений. Примером может служить нитрование 2-метилпропана 12%-ной азотной кислотой:

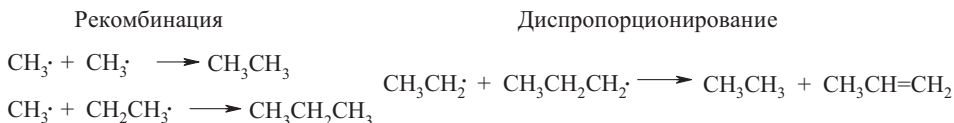


На практике процесс газофазного нитрования метана оксидами азота при 450 °С используют для получения нитрометана (ценный органический растворитель и реагент).

Большое практическое значение имеют процессы термического расщепления алканов (*пиролиз, крекинг*), позволяющие получать из высокомолекулярных углеводородов (часто твердых) низкомолекулярные (которые можно использовать в качестве моторного топлива) путем разрушения углеродного скелета. В этих процессах нет дополнительного реагента, способного атаковать связи С–Н; когда молекуле сообщается большое количество энергии, колебания входящих в нее атомов резко усиливаются, что приводит к разрыву менее прочных связей С–С (энергия диссоциации 351 кДж/моль), а не более прочных С–Н (380–435 кДж/моль). При крекинге *n*-октана, например, расщепление углеродного скелета может проходить по любым возможным связям С–С:

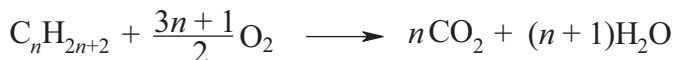


Образующиеся углеводородные радикалы могут подвергаться дальнейшей рекомбинации и диспропорционированию:



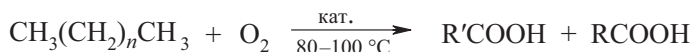
Во избежание нежелательного побочного процесса образования непредельных углеводородов проводят *гидрокрекинг*, т. е. крекинг в присутствии водорода. Он приводит к восстановлению образующихся непредельных соединений. Для ускорения процесса применяют катализаторы (нанесенные на цеолиты Al, Ni, Mo, W). Каталитический гидрокрекинг называется *риформингом* и используется в промышленности для получения моторных топлив. Процесс проводят при давлении водорода 5.1–20.2 МПа и температурах 260–450 °С.

Полное сгорание алканов с образованием углекислого газа и воды сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому алканы используют в качестве топлив.



В случае неполного окисления высших фракций алканов (парафинов) при пропуске кислорода воздуха через расплавленные углеводороды в присутствии содержащих марганец катализаторов образуются смеси карбоновых кислот (молекула углеводорода расщепляется, образуя две

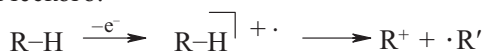
молекулы кислот), которые без разделения используют в промышленном производстве мыла (подробнее о карбоновых кислотах см. гл. 8).



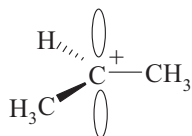
Органическая масс-спектрометрия

Для алканов наиболее информативным физико-химическим методом исследования строения является органическая масс-спектрометрия. Суть метода заключается в том, что пары вещества в высоком вакууме ($1.3 \cdot 10^{-5} - 1.7 \cdot 10^{-7}$ Па) бомбардируют пучком электронов средних энергий (25–70 эВ). При этом из молекул выбивается один из валентных электронов и возникает сильно возбужденный молекулярный ион (катион-радикал) M^+ , который претерпевает далее ряд последовательных распадов с образованием радикалов и положительно заряженных ионов. Направление фрагментации определяется строением исходной молекулы. Суммарный пучок ионов после ускорения в электростатическом поле поступает в перпендикулярно направленное магнитное поле, в котором ионы с разным отношением массы к заряду (m/z) дифференцированно отклоняются от первоначального направления. Поскольку заряд практически всегда равен единице, величина отклонения будет зависеть от массы иона. Разделенный поток попадает в детектор. В полученном масс-спектре каждому иону соответствует отдельный пик, положение которого на шкале масс зависит от величины m/z , а интенсивность – от степени распада по этому направлению. Таким образом, зная закономерности фрагментации молекул и массы этих фрагментов, можно воссоздать строение исходного органического соединения. Следует обратить внимание на то, что в масс-спектрометре могут регистрироваться только заряженные частицы (ионы), а не незаряженные радикалы.

Все рассмотренные ранее превращения алканов были связаны с гомолитическими (радикальными) процессами, однако специфические условия масс-спектрометрии создают возможность для другого пути распада молекулы – гетеролитического.



Видимо, в данном случае закономерности образования регистрируемых карбокатионов будут определяться их стабильностью и вероятностью самого образования. Прежде всего следует рассмотреть относительную легкость образования (и симбатную ей стабильность) карбокатионов в зависимости от природы атома углерода, несущего положительный заряд. Как и радикалы, катионы могут быть первичными, вторичными и третичными. В связи с тем, что гетеролитический разрыв связей в алканах требует больших энергетических затрат, чем гомолитический, карбокатионы должны быть более реакционно-способными, чем радикалы. Положительно заряженный атом углерода в карбокатионе, как и атом углерода, несущий неспаренный электрон, находится в sp^2 -гибридном состоянии: три электрона размещены на орбиталях, расположенных под углом 120° друг к другу, и одна p -орбиталь, перпендикулярная им, – вакантная.



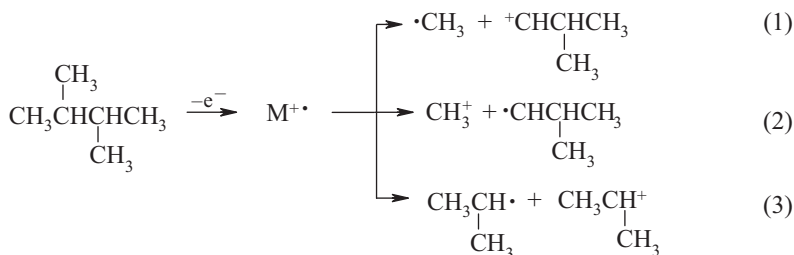
Закономерности образования карбокатионов и радикалов сходны между собой, как и порождающие их причины. Тогда по легкости образования и стабильности карбокатионы можно расположить в следующий ряд:



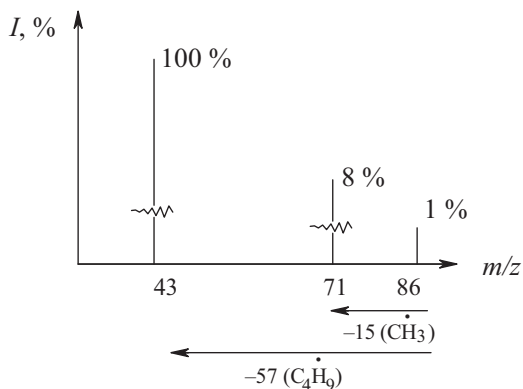
И в этом случае указанные закономерности определяются возможностью делокализации положительного заряда за счет индуктивного (+I)-эффекта алкильных (в данном случае метильных) заместителей.

Теперь становится очевидным, что направления фрагментации молекулярных ионов алканов в условиях масс-спектрометрии будут определяться стабильностью образующихся катионов.

Так, например, молекула 2,3-диметилбутана образует молекулярный ион с m/z 86, который далее теоретически может распадаться с расщеплением углеродного скелета и образованием катионов и радикалов (радикалы не фиксируются) по четырем направлениям:



Масс-спектр изображается в виде графика, на котором по оси абсцисс фиксируется масса катиона, а по оси ординат – интенсивность соответствующих пиков (I , %).



[. . .]