

**Мы все к двадцатилетнему
возрасту были бы великими
химиками, математиками,
ботаниками, зоологами, если
бы в детстве жгучее
любопытство ко всему
окружающему не ослабевало
бы в нас**

К.И. Чуковский

Химия

(Органическая

химия)

Котов Александр Дмитриевич



- Доктор химических наук
- Профессор
- ***kotad@mail.ru***
- kot@bio.uniyar.ac.ru***

Органическая химия

- **Лекции** – 16 ч (8 лекций)
- **Лабораторные работы** – 32 ч
(16 занятий)
(халат, перчатки, правила ТБ)
- **Экзамен** – НХ + ОХ + экзамен
(ОХ - рейтинговая система)

Рейтинг

- **Лекции** – до 40 баллов (8×5)
- **Лабораторные занятия** (отчеты) – до 300 баллов (15×20)
- **Домашние** самостоятельные работы – до 80 баллов (16×5)
- **Контрольные работы** – до 160 баллов (16×10)
- **Творческие** дополнительные задания - до 100 баллов

Органическая химия

Штрафы – прогулы, не
соблюдение ТБ

Допуск к экзамену если > 250
баллов

Г.С. Миронов

В.Ю. Орлов

А.Д. Котов

**Курс
органической химии
для биологов и экологов**

Учебное пособие

Органическая химия

В электронном виде:

- *Справочники*
- *Учебники*
- *Программа курса*
- *Оформление отчета*

Лекция №1

Правила поведения на лекции

- *Не опаздывать!*
- *Поздороваться с лектором!*
- *Отключить телефоны*
- *Не шуметь*
- *Не отвлекать других слушателей*
- *Не спать (или хотя бы не храпеть)*
- *Стремиться понять лектора*

Классификация органических соединений

```
graph TD; A[Классификация органических соединений] --> B[Принципы классификации]; B --> C[По строению Углеродного скелета]; B --> D[По Функциональным группам]; B --> E[По Гомологическим рядам];
```

Принципы
классификации

По строению
Углеродного
скелета

По
Функциональным
группам

По
Гомологическим
рядам

По строению углеродного скелета



По функциональным группам

- углеводороды (**R-H**)
- галогенуглеводороды (**R-Hal**)
- спирты (**R-OH**)
- альдегиды (**R-CH=O**)
- кетоны (**RR'C=O**)
- кислоты (**R-COOH**)

По функциональным группам

- простые эфиры (**ROR'**)
- сложные эфиры (**RCOOR'**)
- амины (**R-NH_2**)
- нитросоединения (**R-NO_2**)
- нитрилы (**$\text{R-C}\equiv\text{N}$**)
- сульфокислоты (**$\text{R-SO}_3\text{H}$**)
- тиоспирты или тиолы (**R-SH**)

По гомологическим рядам

- Ряд соединений, **сходных по химическим свойствам**, имеющих **общую эмпирическую формулу**, в которой каждый последующий член отличается от предыдущего на группу CH_2 (**гомологическая разность**), называется гомологическим рядом

По гомологическим рядам

- Алканы $C_n H_{2n+2}$
- Циклоалканы $C_n H_{2n}$
- Алкены $C_n H_{2n}$
- Алкадиены $C_n H_{2n-2}$
- Алкины $C_n H_{2n-2}$
- Арены (ароматические):

ряд бензола $C_n H_{2n-6}$

полиядерные и конденсированные

Гомологические ряды

- Предельные спирты $C_n H_{2n+1} OH$
- Предельные кислоты
 $C_n H_{2n+1} COOH$
- Ароматические кислоты
ряда бензола $C_n H_{2n-7} COOH$

Номенклатура органических соединений

- ***Тривиальная***
- ***Рациональная***
- ***Систематическая***
(заместительная и радикально – функциональная)

Систематическая номенклатура

CH_4 - метан, C_2H_6 - этан,
 C_3H_8 - пропан, C_4H_{10} - бутан,
 C_5H_{12} - пентан, C_6H_{14} - гексан,
 C_7H_{16} - гептан, C_8H_{18} - октан,
 C_9H_{20} - нонан, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ - декан
 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ - тетрадекан

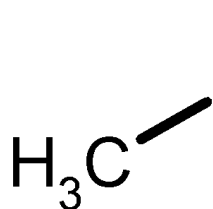
Систематическая номенклатура

- Выбирается ***самая длинная*** неразветвленная ***углерод-углеродная цепь***
- ***Нумеруются*** атомы углерода этой цепи с того конца, к которому ближе разветвление цепи (заместители, кратная связь)

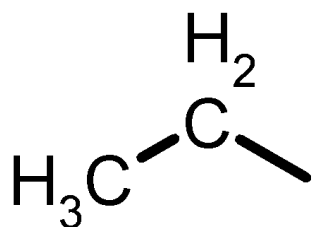
Систематическая номенклатура

- **Одинаковые заместители группируются** (указываются в названии один раз)
- В названии **цифрой** (цифрами) **указывается** место радикала (заместителя), **называется заместитель и его количество**, а затем **называется углеводород**, которому отвечает самая длинная углерод-углеродная цепь

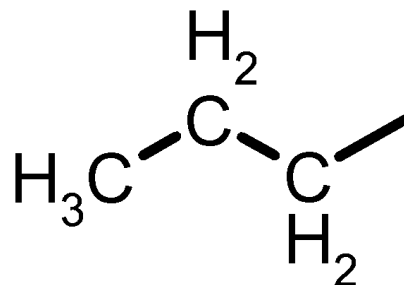
Названия радикалов



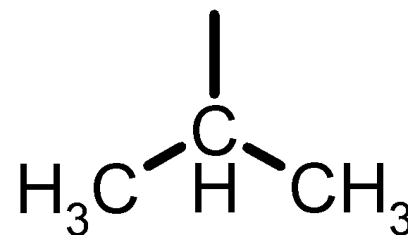
Метил



Этил

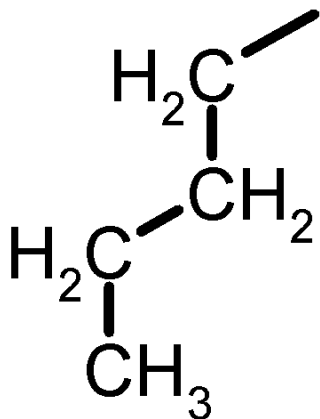


Пропил



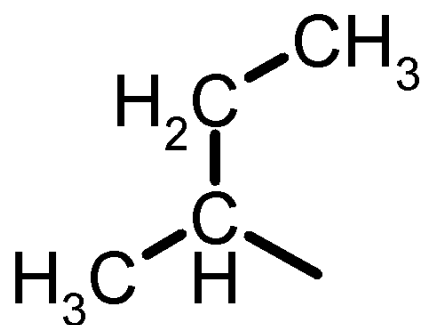
Изопропил

Названия радикалов



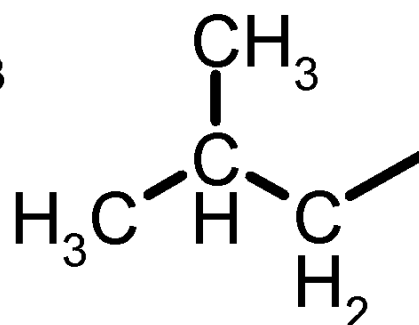
Бутил

бутил



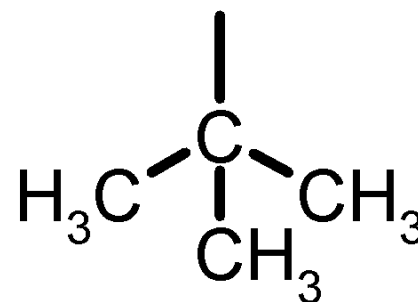
Вторичный

бутил



Изобутил

бутил



Третичный

бутил

Систематическая номенклатура

- В названиях соединений с *кратными* углерод-углеродными *связями* заменяют суффикс “ан” на “ен” или “ин”
- Для некоторых классов соединений к названию основной цепи добавляют суффиксы «**ол**», «**он**» и др.

Теория строения органических соединений

- *Химическое строение* – последовательность соединения атомов в молекуле
- Атомы в молекуле соединяются не произвольно, а в определенном порядке
- Связь атомов осуществляется *согласно их валентности*

Теория строения органических соединений

- *Атом углерода* в подавляющем большинстве соединений *4-х валентен*
- Атомы углерода способны соединяться, образуя *линейные, разветвленные и замкнутые цепи*

Теория строения органических соединений

- *Свойства* вещества *определяются* его *химическим строением*
- Каждому *веществу* присуща только *одна определенная структура*
- *Атомы* и группы атомов в молекуле *взаимно влияют друг на друга*

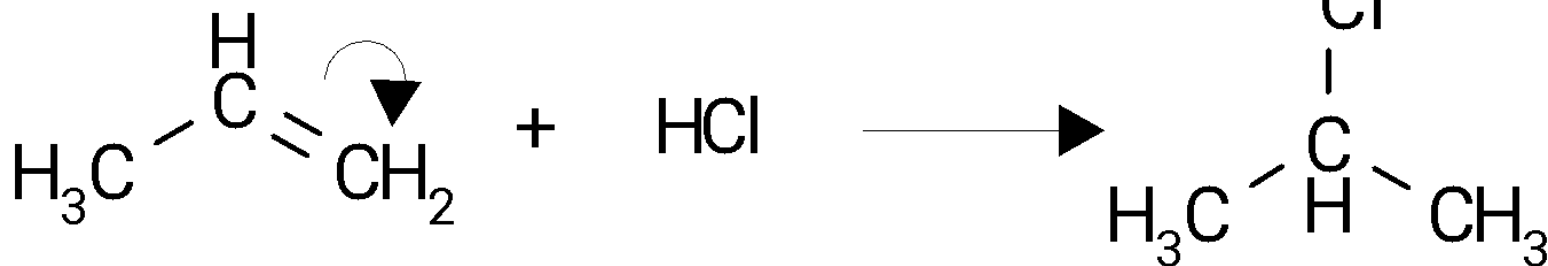
Стереохимическая теория

- Семидесятые годы XIX века
- Теория ***пространственного расположения атомов в молекулах***
- На ее основе было объяснено ***явление пространственной изомерии***

Электронная теория Льюиса

- Начало XX века
- Дала **объяснение влиянию атомов** и групп атомов в молекулах друг на друга
- Это влияние заключается в **смещении электронной плотности** от одних атомов к другим

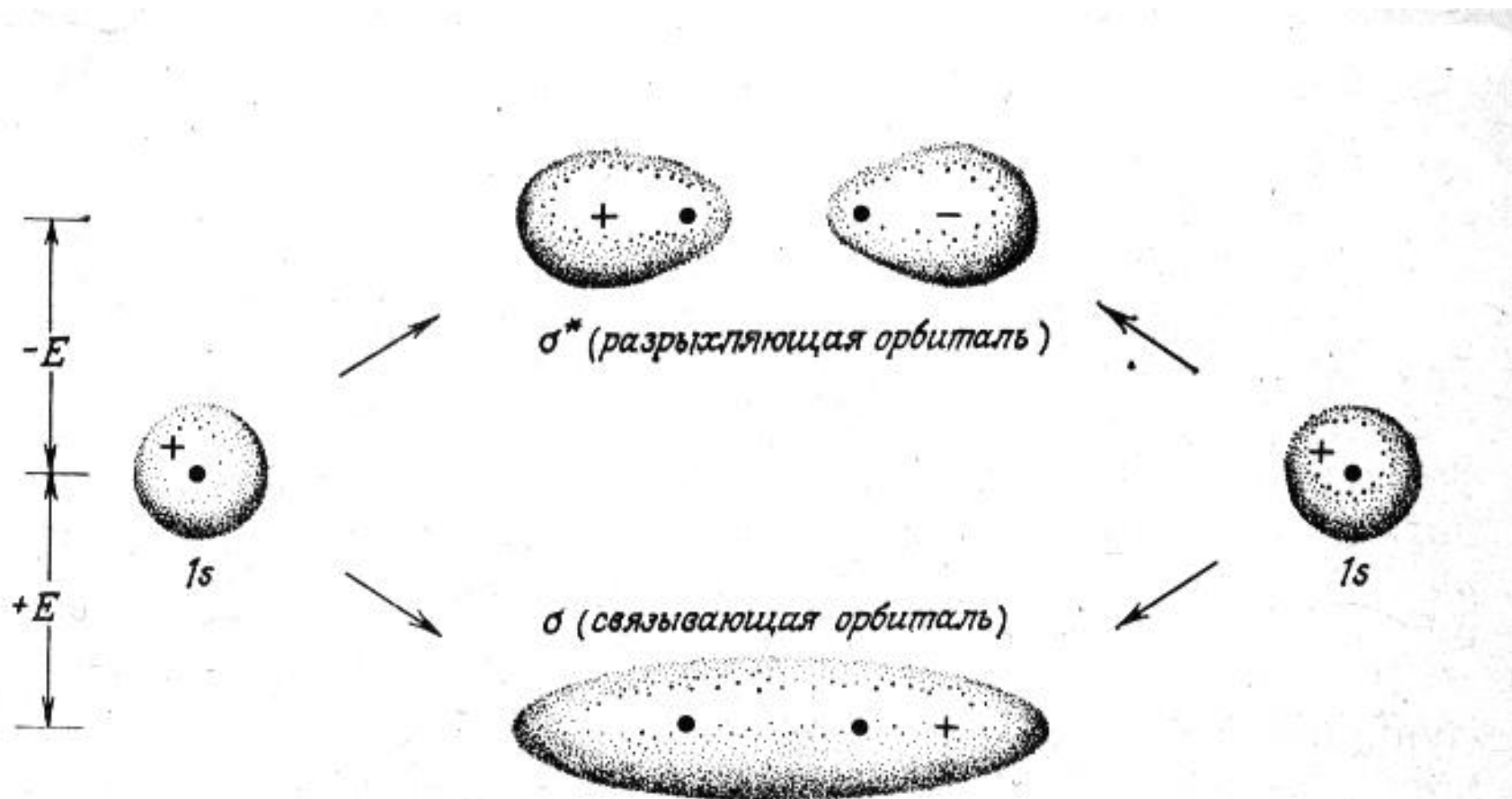
Электронная теория Льюиса



Квантово-химические методы

- Развитие теории химического строения
- Квантово-механические методы описания химических связей в органических соединениях
- ***Химическая связь*** возникает в результате ***взаимодействия электронов и ядер***

Квантово-химические методы



Изомерия

- ***Изомеры*** - это соединения, имеющие ***одинаковый состав***, но ***различное строение*** и вследствие этого разные физико-химические свойства

Изомеры

- **Структурные** (отличаются друг от друга способом связывания атомов)
- **Пространственные**
(соединения, имеющие одинаковый способ связывания атомов, но различное расположение атомов и групп в пространстве)

Структурная изомерия

- Изомерия *углеродного скелета*
- Изомерия *положения кратной связи*
- Изомерия *положения функциональной группы*
- *Межклассовая* изомерия

Структурная изомерия

Изомерия положения функциональной группы



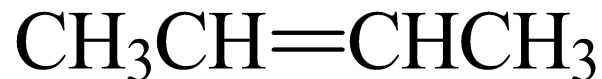
бутанол-1



бутанол-2



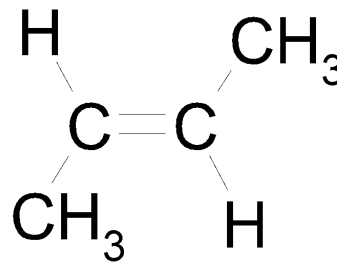
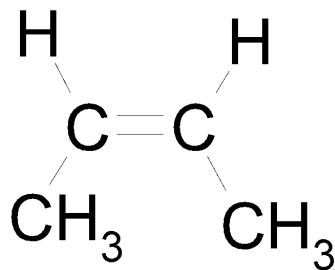
бутен-1



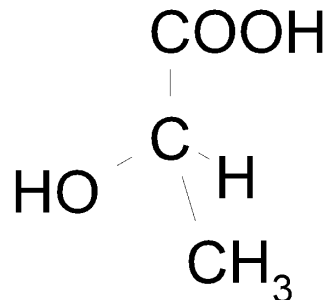
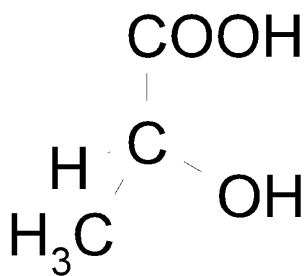
бутен-2

Пространственная изомерия

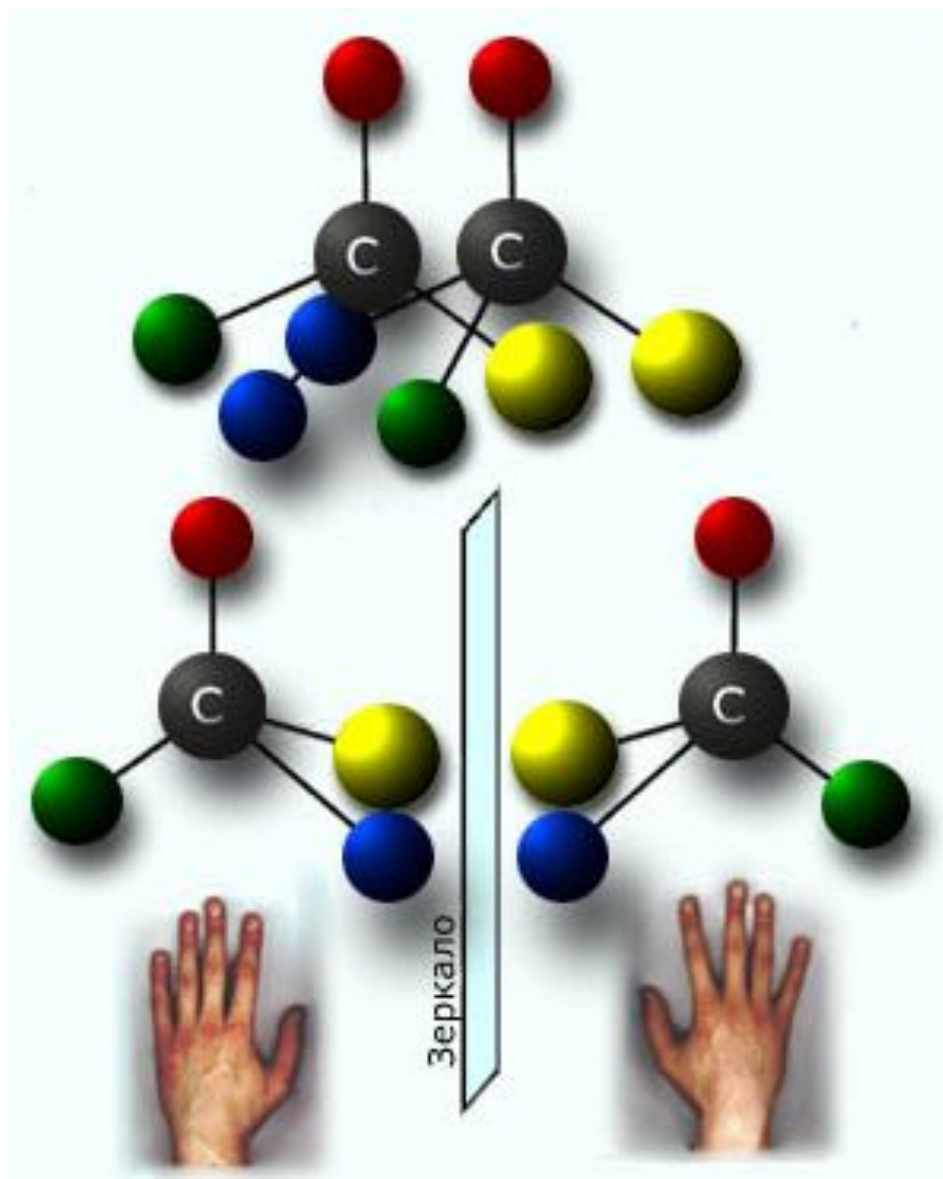
- **Геометрическая** или *цис-транс* изомерия



- **Оптическая** изомерия

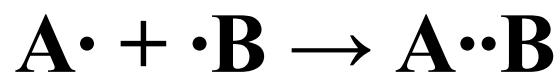


Оптическая изомерия

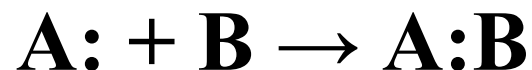


Химическая связь в органических соединениях

- Ковалентная связь – образуется *обобщением пары валентных электронов* с противоположными спинами:



Донорно-акцепторный механизм образования



Семиполярная СВЯЗЬ



Химическая связь в органических соединениях

Ковалентная связь:

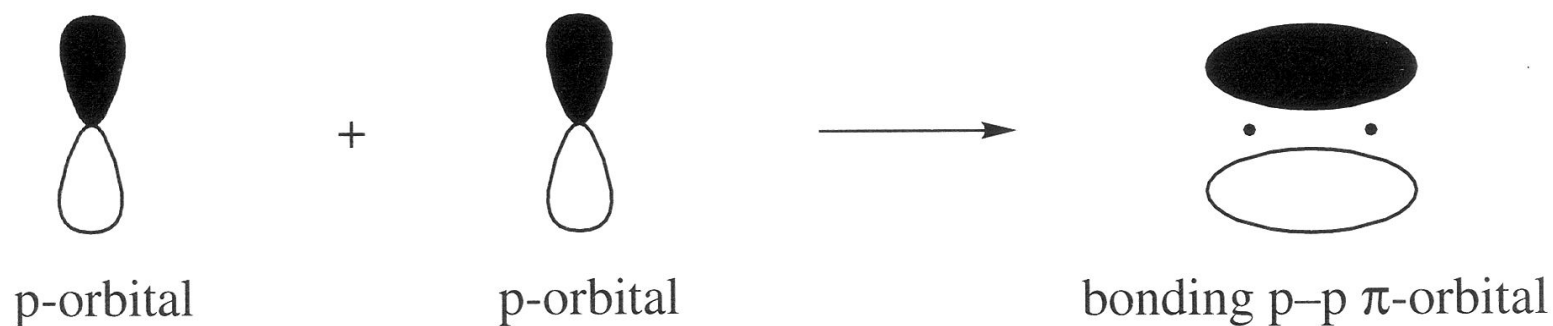
- ***σ -связь*** – перекрывание орбиталей вдоль линии, связывающей центры атомов



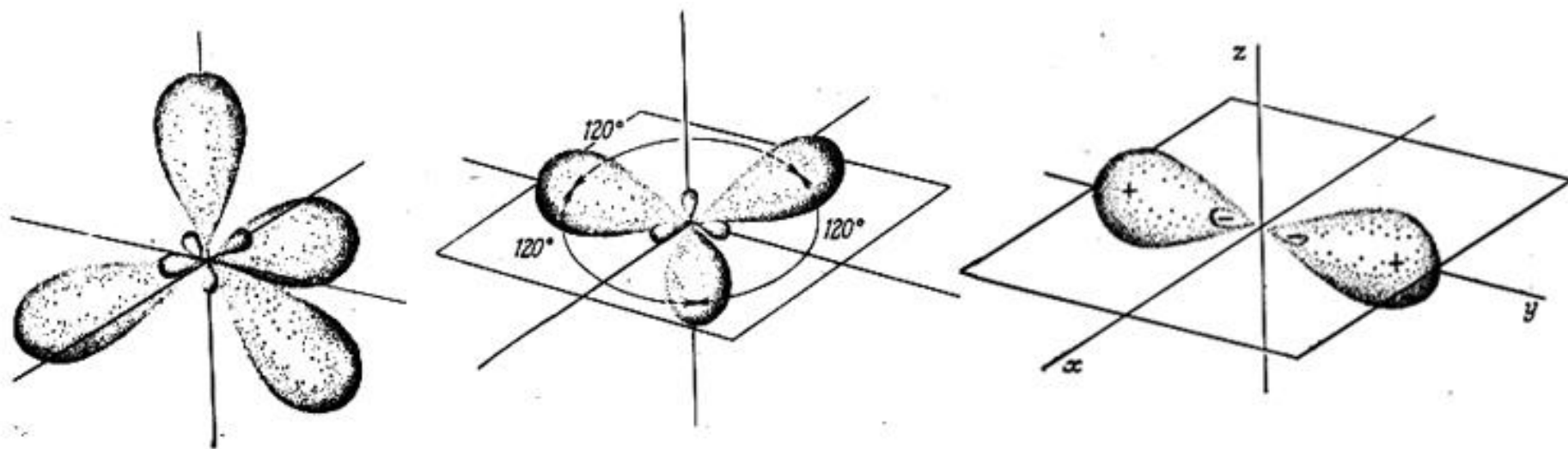
Химическая связь в органических соединениях

Ковалентная связь:

- ***π -связь*** - боковое перекрывания двух $2p$ -орбиталей

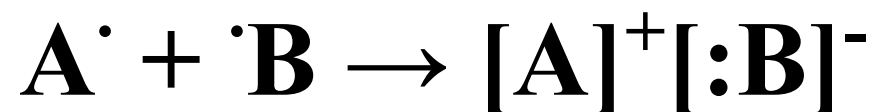


Валентные состояния атома углерода в органических соединениях



Химическая связь в органических соединениях

- *Ионная связь* – притяжение разноименных заряженных ионов, образующихся за счет передачи неспаренного электрона одного атома другому



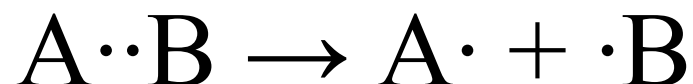
Химическая связь в органических соединениях

- *Водородная связь* — химическая связь между атомами водорода, связанными с *сильно электроотрицательными атомами* (чаще всего атомами кислорода), и атомами, имеющими неподеленную электронную пару:



Типы разрыва ковалентной связи

- *Гомолитический* (радикальный)

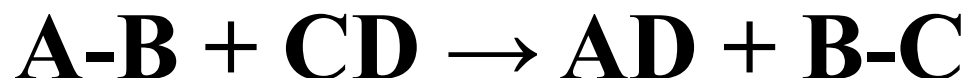


- *Гетеролитический* (ионный)



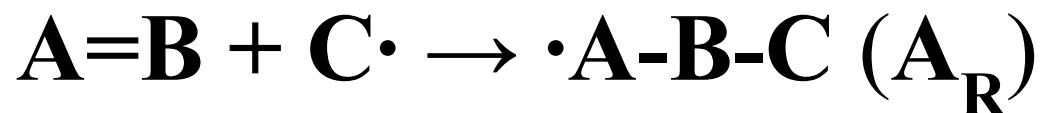
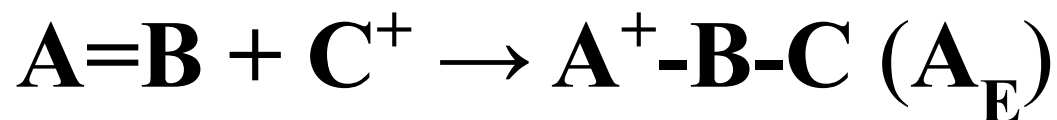
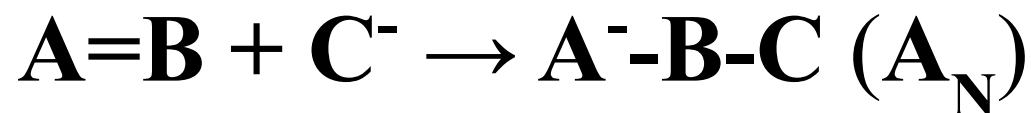
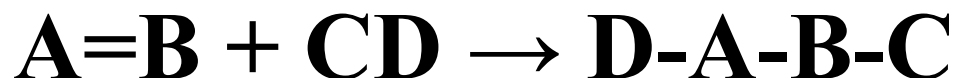
Классификация органических реакций

- Реакции *замещения*



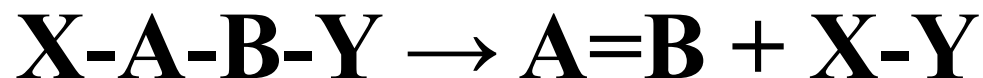
Классификация органических реакций

- Реакции *присоединения*



Классификация органических реакций

- Реакции *элиминирования*
(отщепления) *E*



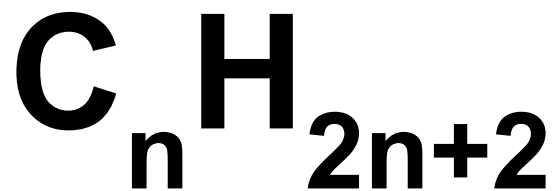
Классификация органических реакций

- По *молекулярности*:
 - *Мономолекулярные* (S_N1 , $E1$)
 - *Бимолекулярные* (S_N2 , $E2$)

Определяется *числом частиц*,
участвующих *в самой медленной*
стадии процесса

Алканы

**(предельные
углеводороды,
парафины)**

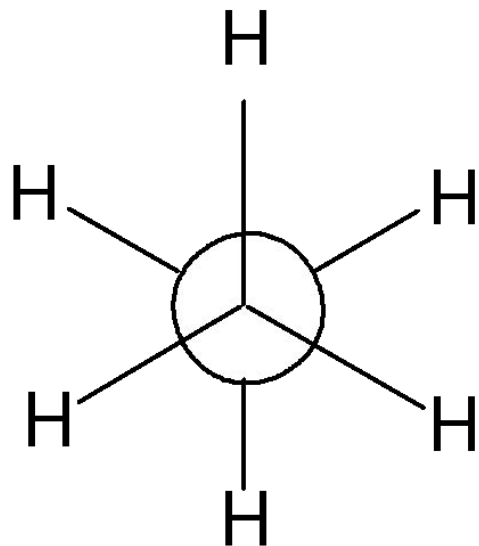


***sp*³-гибридизация**

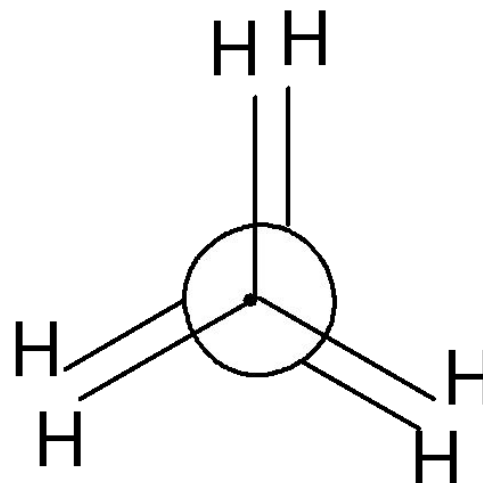
Алканы

- **σ -связи** между атомами углерода обладают цилиндрической симметрией (0,154 нм)
- группы ***вращаются*** вокруг углерод - углеродной связи почти свободно
- возможны различные расположения атомов в пространстве, называемые ***конформациями***

Этан



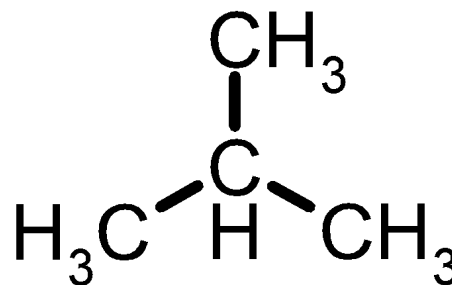
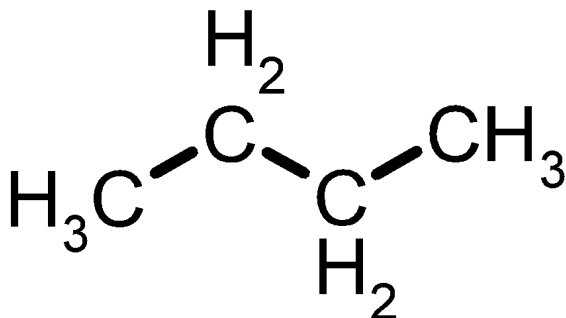
заторможенная
конформация



заслоненная
конформация

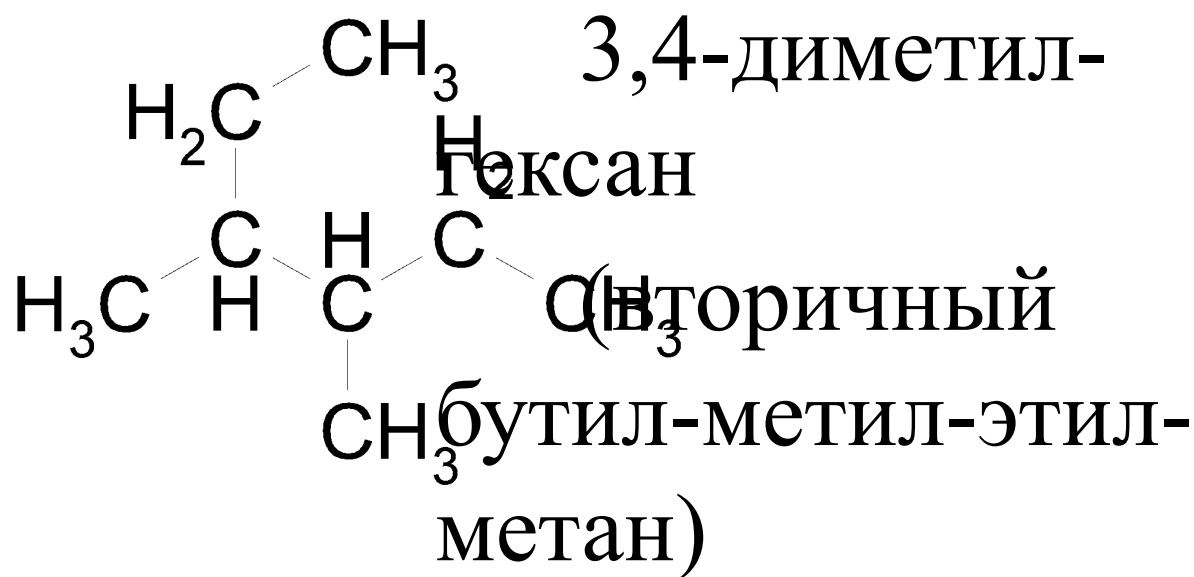
Алканы

- Изомерия: углеродного скелета



- Число изомеров для C_5H_{12} равно 3, для C_6H_{14} – 5, C_7H_{16} – 9, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – 75, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ – 336319

Номенклатура



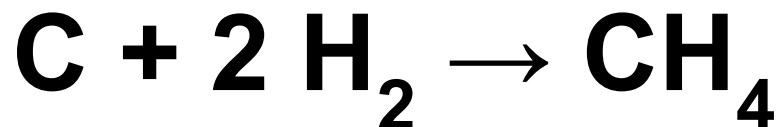
Способы получения алканов

Получение в промышленности метана и других алканов:

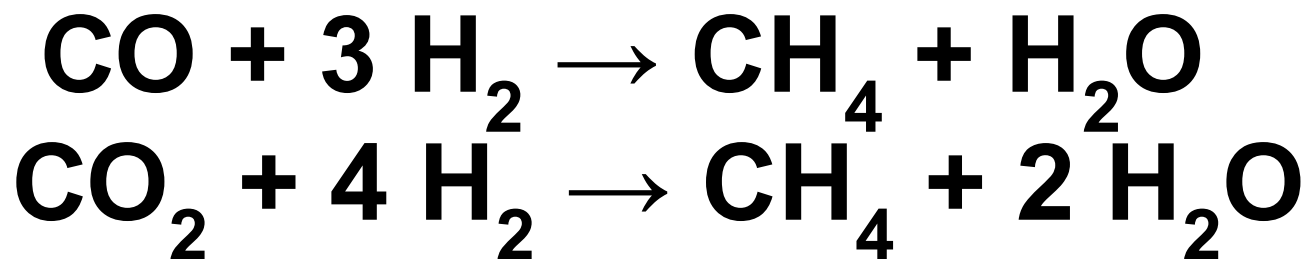
- **Фракционирование**
природного **газа**
- Фракционирование перегонкой
углеводородов **нефти**

Получение метана

- Синтез из элементов при высокой температуре (вольтова дуга)

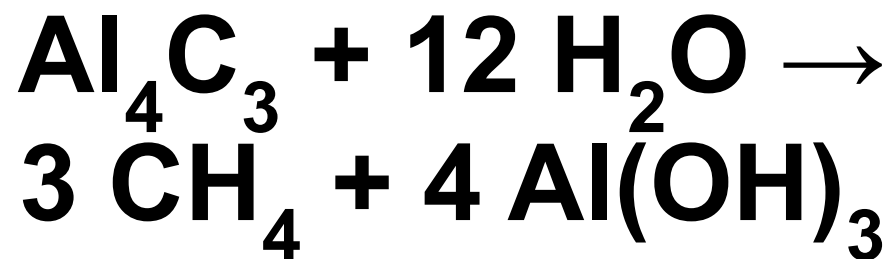


- Восстановлением на никелевом катализаторе при 250-400°C

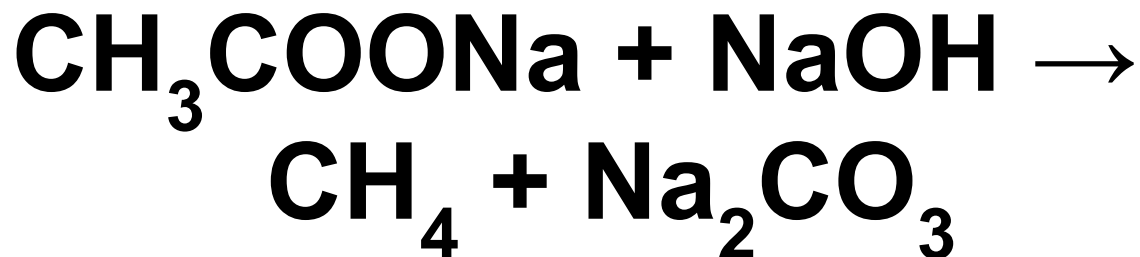


Получение метана

- Гидролизом карбида алюминия

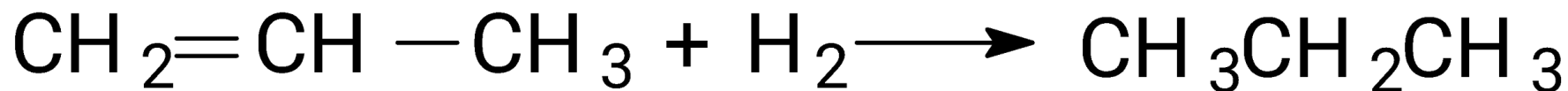


- Сплавление ацетата натрия со щелочью



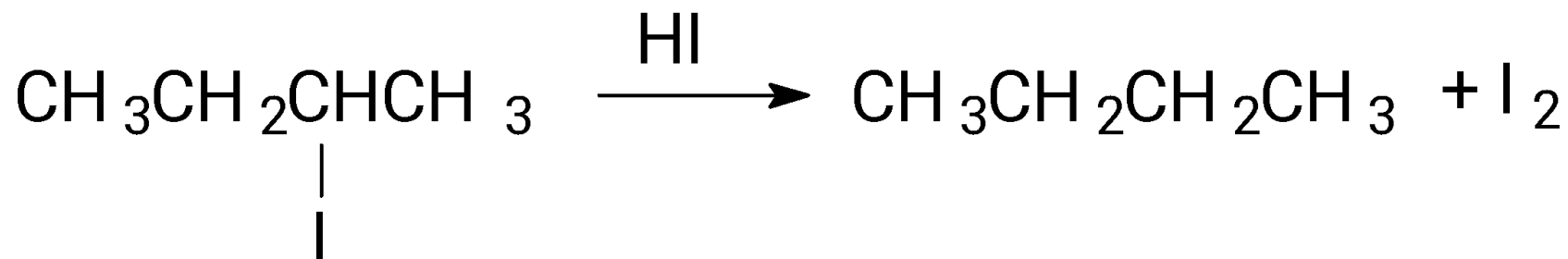
Способы получения

- ***Гидрирование алкенов*** протекает под давлением водорода в присутствии катализатора (Pt, Pd или Ni)



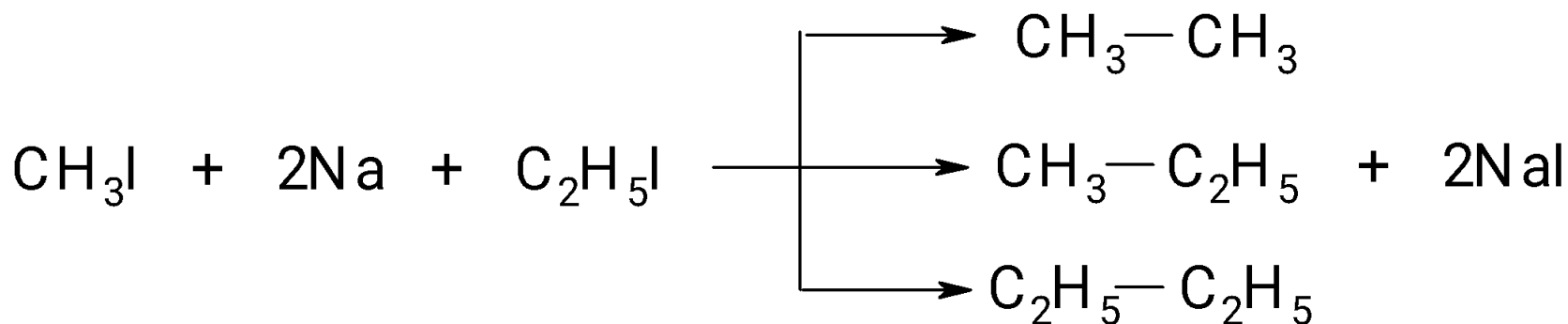
Способы получения

- Восстановление
алкилгалогенидов

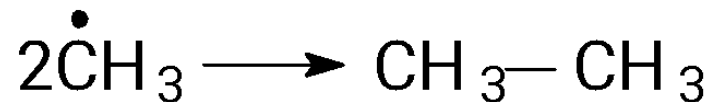
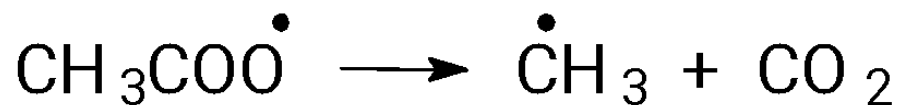
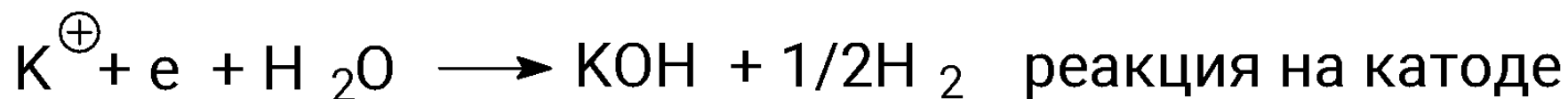
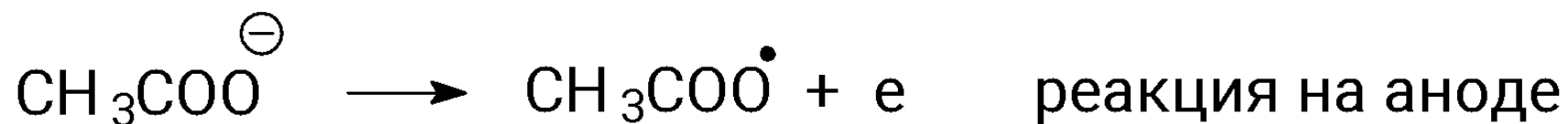


Способы получения

- Реакция Вюрца (только из ***первичных*** алкилгалогенидов)



Синтез Кольбе



Физические свойства

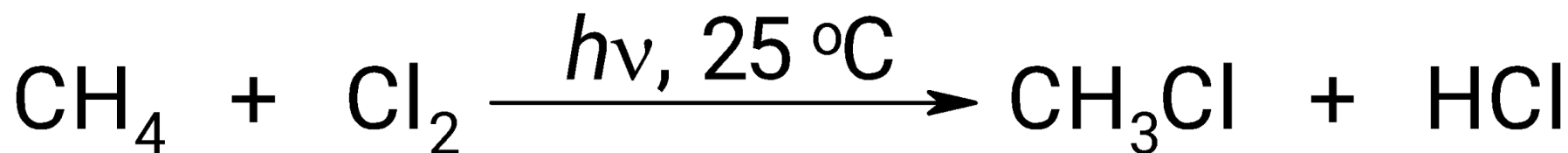
- C_1 - C_4 при обычной температуре – *газы*
- C_5 - C_{15} – *жидкости*
- с C_{16} – *твердые вещества*
- Плотность лежит в пределах 0.4-0.7 г/мл
- Растворимость в воде ничтожна

Химические свойства

- Нечувствительны к ионным реагентам
- Инертны по отношению к кислотам, основаниям, окислителям
- Наиболее характерным свойством является **радикальное замещение** незаряженного атома водорода при действии незаряженных радикальных реагентов

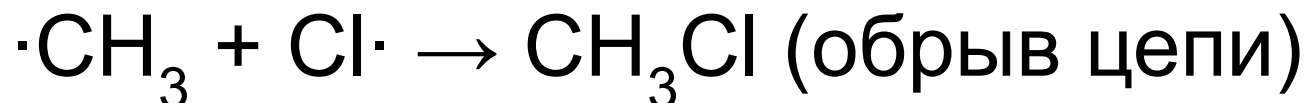
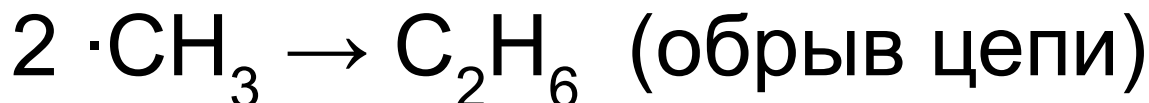
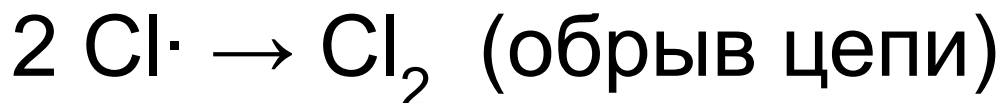
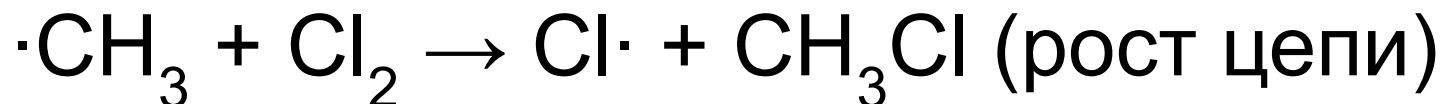
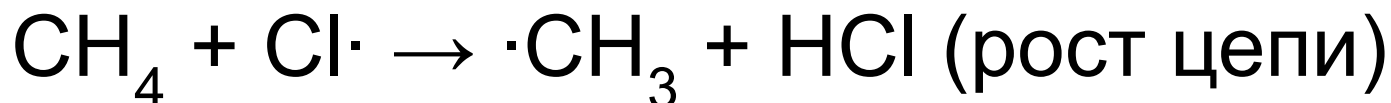
Галогенирование

Замещение атомов водорода на галоген - наиболее характерная реакция алканов

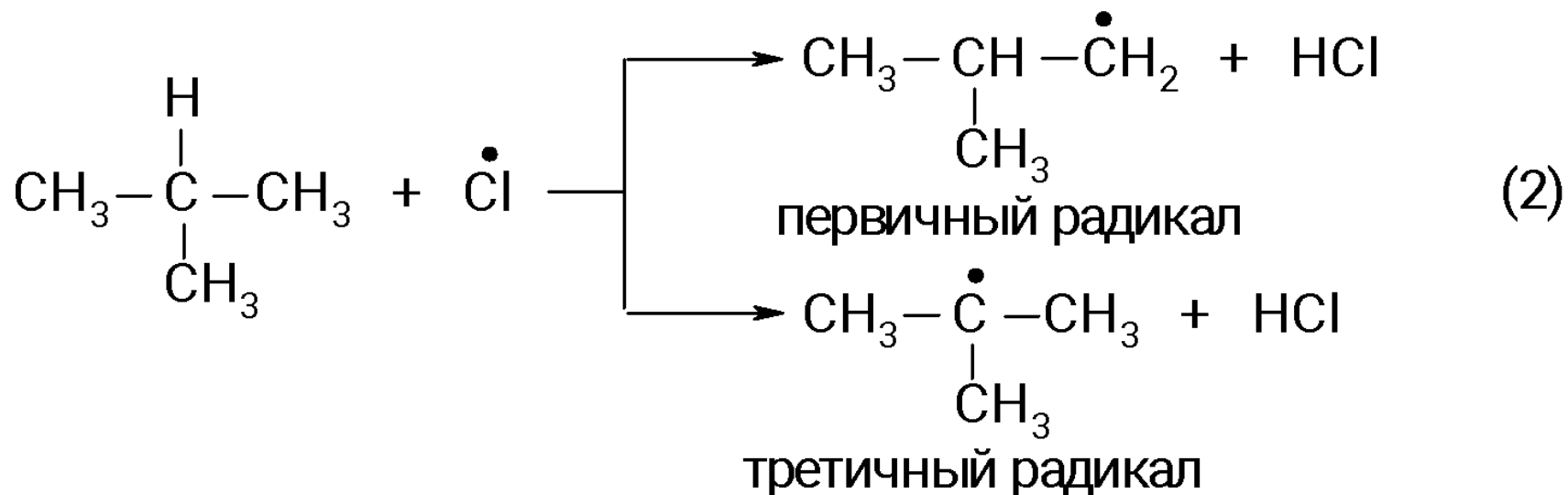


Механизм хлорирования

• S_R



Галогенирование высших алканов



Устойчивость радикалов

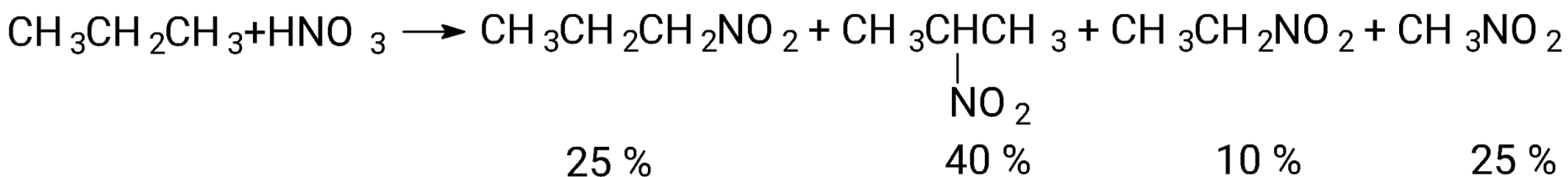
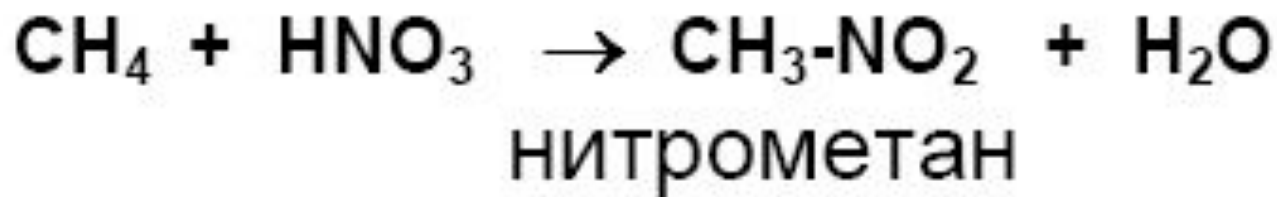
третичный >

вторичный >

первичный >

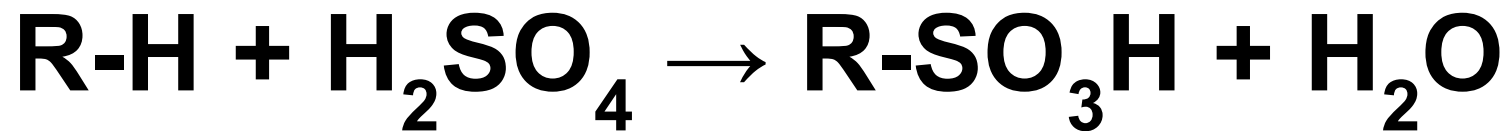


Нитрование алканов

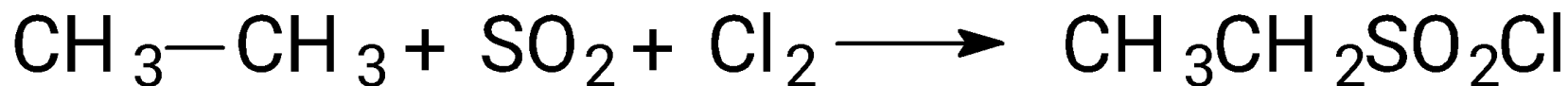
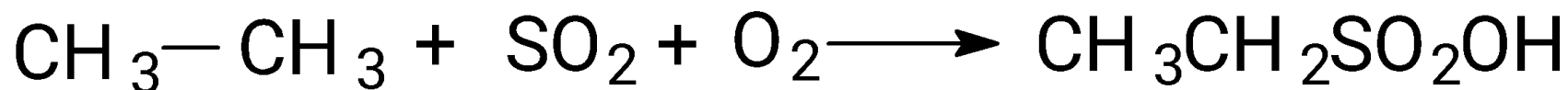


Сульфирование

- Серная кислота при комнатной температуре не действует на алканы, а при нагревании она действует как окислитель. Дымящая серная кислота с высшими парафинами образует сульфокислоты:



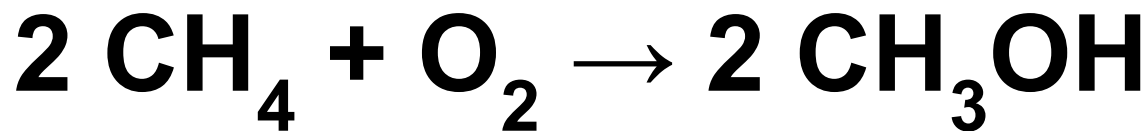
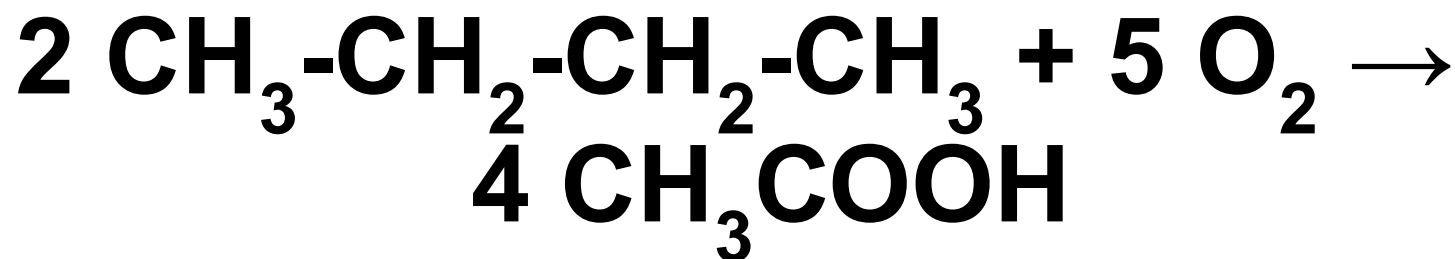
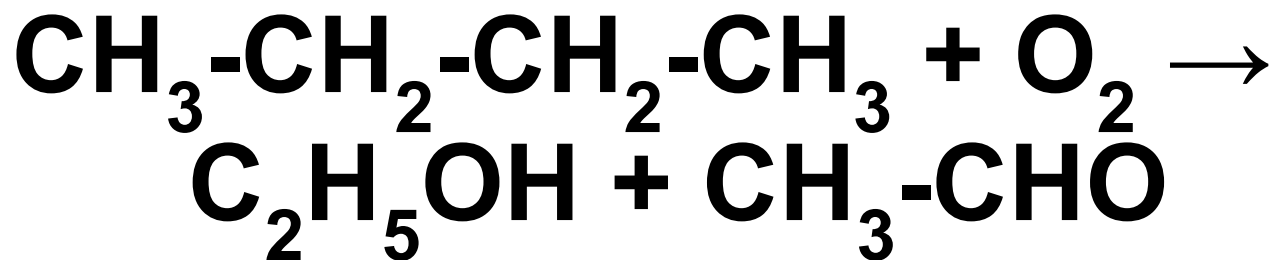
Сульфоокисление и сульfoxлорирование



Окисление

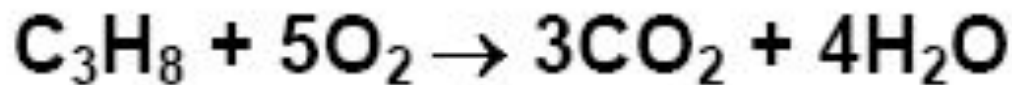
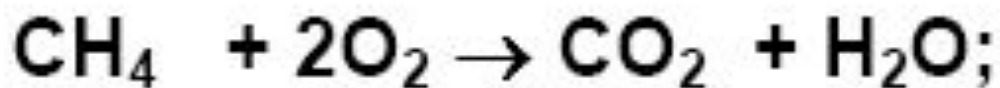
- Кислород воздуха, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др., окисляют парафины только ***при высоких температурах*** с разрывом углеродной цепи и образованием в основном кислот
- Идет также процесс декарбоксилирования с выделением CO_2

Окисление



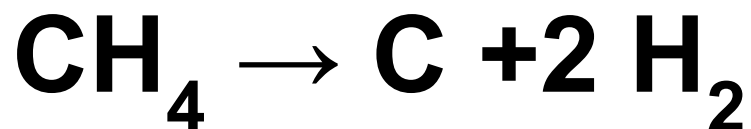
Горение

- Требуется поджигания, или искры
- Смеси алканов (особенно метана) с воздухом (1:10) чрезвычайно взрывоопасны (причина взрывов на шахтах)



Термический и каталитический крекинг

- При температурах выше 1000°C все предельные углеводороды распадаются на углерод и водород (производство дешевой газовой сажи и водорода)



Термический и каталитический крекинг

- В определенных условиях удастся отделять промежуточные продукты (ацетилен получают из метана)



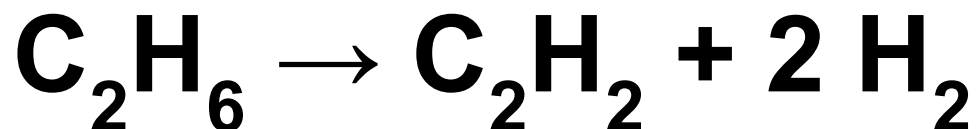
Термический и каталитический крекинг



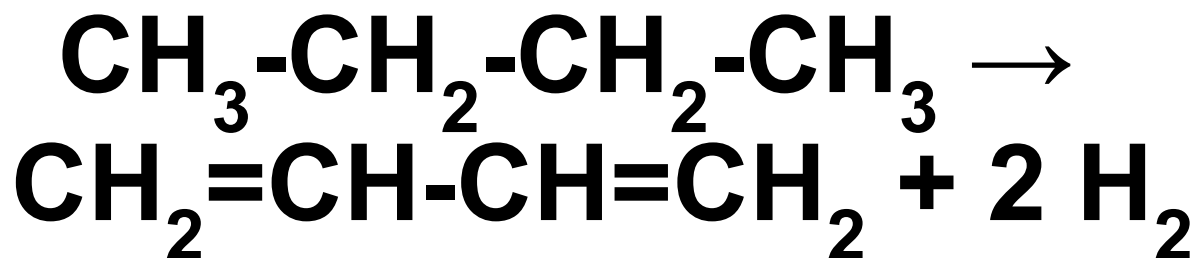
- Введение катализатора в процесс может сильно изменить направление реакции

Каталитический крекинг

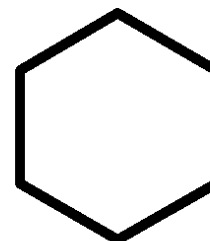
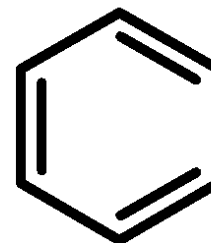
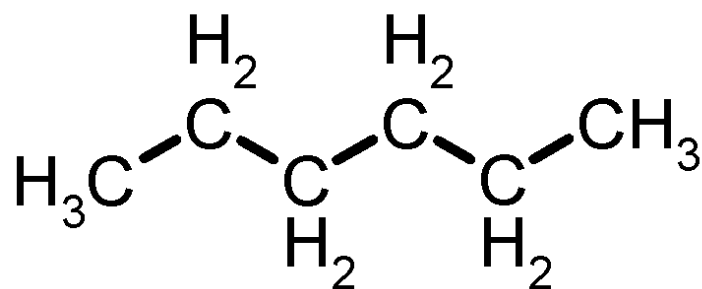
- При каталитическом крекинге этана обычно образуется ацетилен



- Из бутана получают бутадиен, а из 2-метилбутана - изопрен



Каталитический крекинг



Реакции изомеризации

- В присутствии катализаторов (AlCl_3) нормальные алканы могут превращаться в алканы с разветвленной цепью:



Применение алканов

- Газообразное и жидкое *топливо*
- *Смазочные материалы*
- *Сырьё* для получения сажи, ацетилен, высших синтетических кислот и др.

**Алкены
(этиленовые
углеводороды или
олефины)**



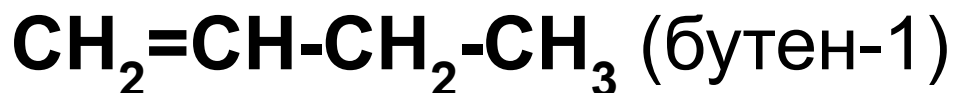
Номенклатура

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этен, этилен
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ пропен, метилэтилен, пропилен
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1-бутен, этилэтилен, бутилен
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2-бутен, симметричный диметилэтилен, псевдобутилен

Изомерия

Структурная изомерия

- Углеродного *скелета*
- Положения *двойной связи*



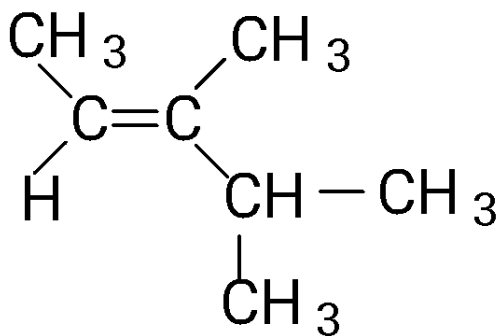
- *Межклассовая* (с циклоалканами)

Пространственная изомерия

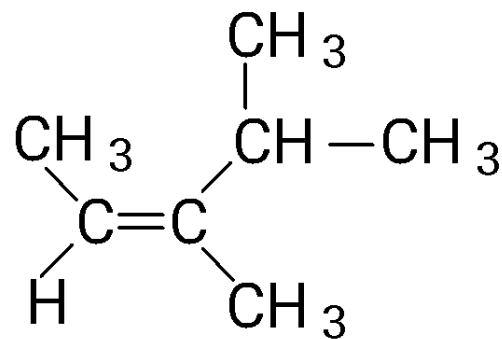
- *Геометрическая*

Изомерия

- Геометрическая изомерия (*цис-транс*)

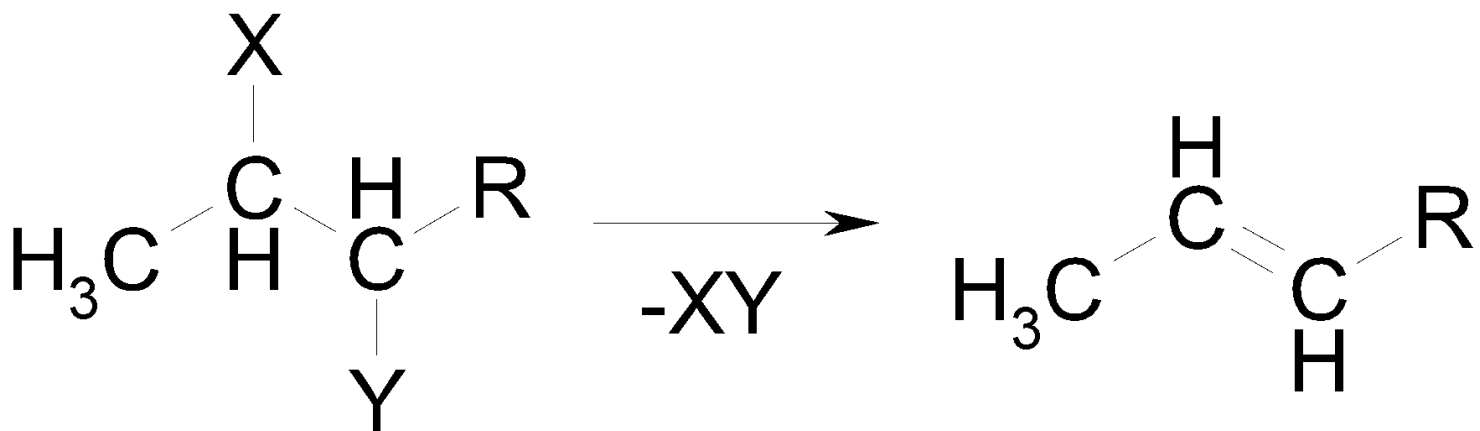


(E)-3,4-диметил-2-пентен



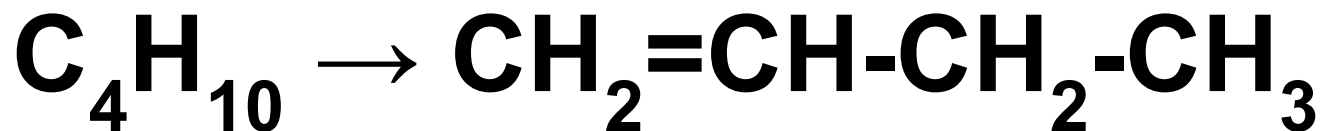
(Z)-3,4-диметил-2-пентен

Получение алкенов

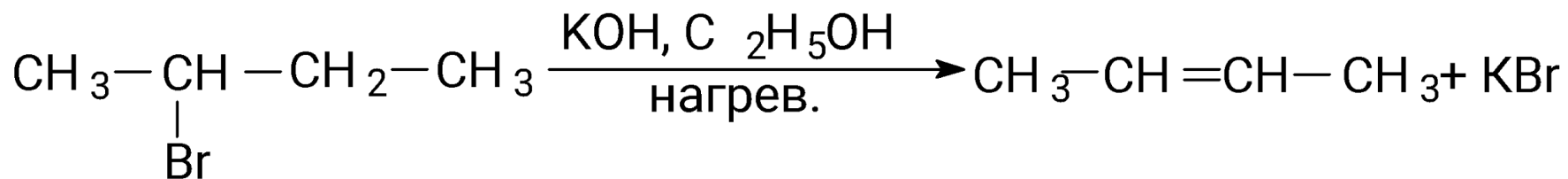
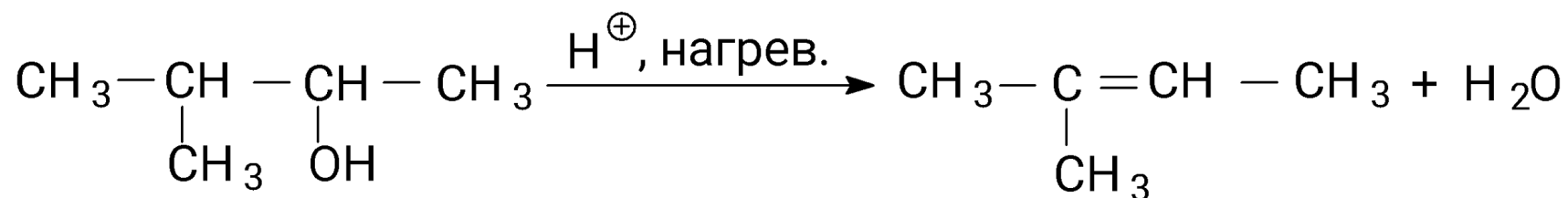


Способы получения

- ***Дегидрогенизацией***
предельных углеводородов на
окиси хрома (катализатор):

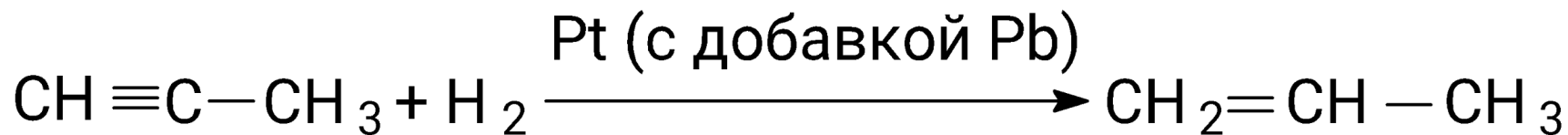
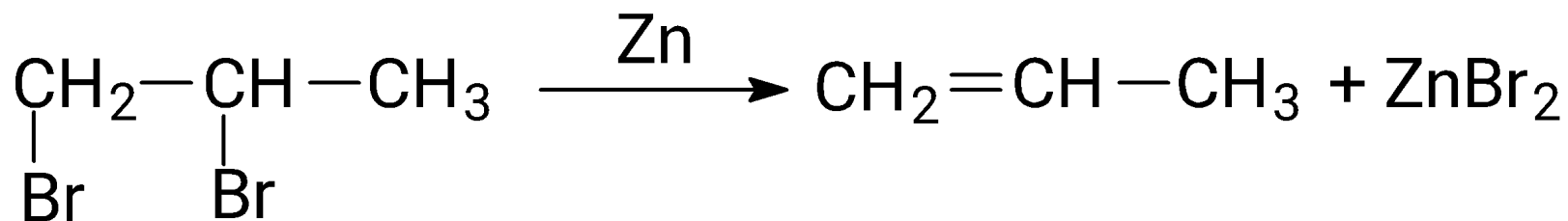


Способы получения



- Отщепление воды и галогенводородов определяется **правилом Зайцева**: водород отщепляется от ближайшего углерода наименее гидрогенизированного

Способы получения



Физические свойства

- C_2-C_4 — газы,
 C_5-C_{17} — жидкости,
далее - твердые вещества
- Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения олефина

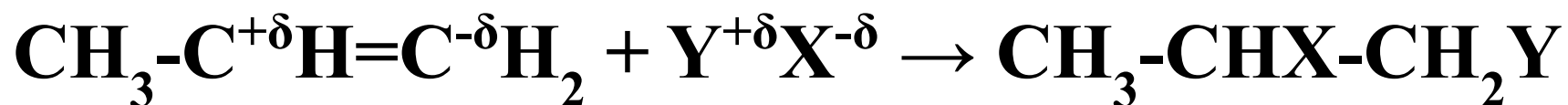
Физические свойства

- *Цис*-изомеры кипят при более высокой температуре, чем *транс*-изомеры
- ***Плотность*** олефинов меньше единицы, но больше, чем соответствующих парафинов
- ***Растворимость в воде*** мала, но выше, чем у парафинов

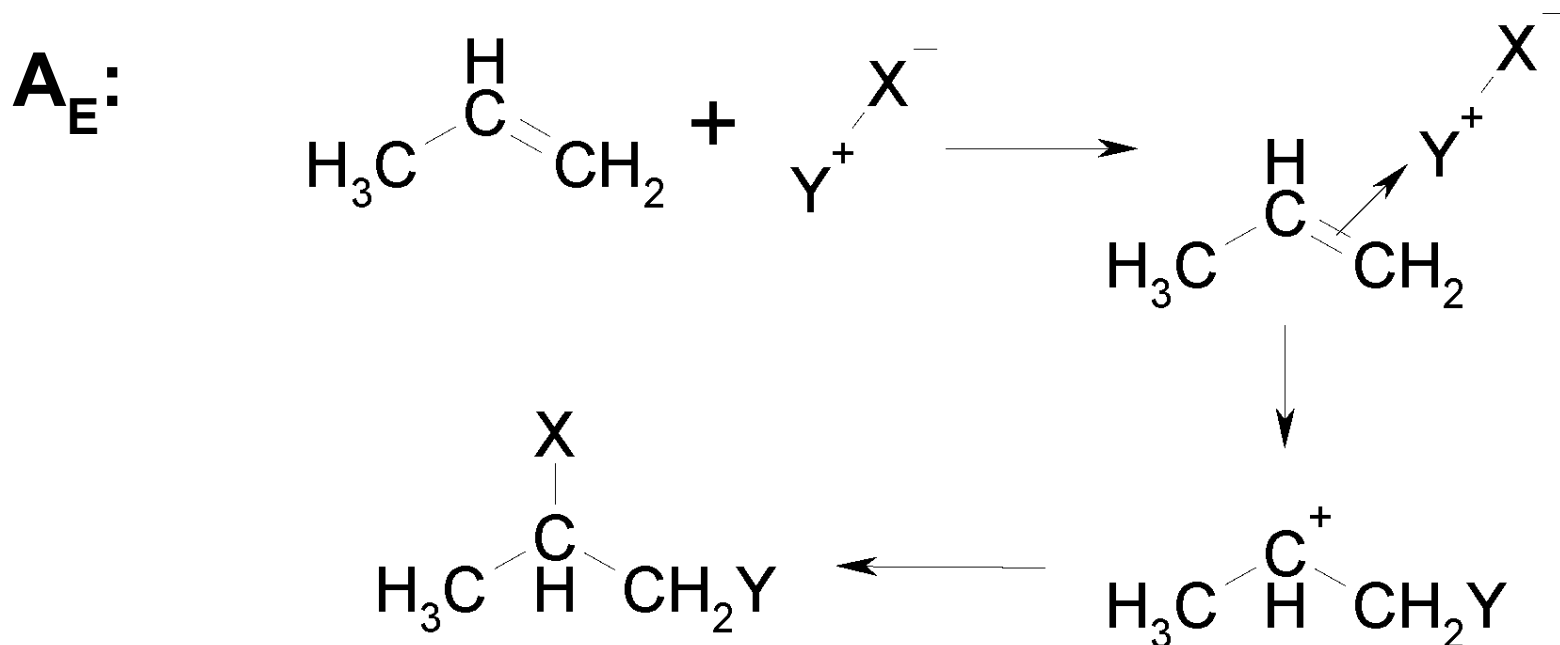
Химические свойства

- Реакции *присоединения*
- Реакции *окисления*
- Реакции *полимеризации*

Реакции присоединения



правило Марковникова



Электрофильное присоединение

- ***Правило Марковникова:***

***водород присоединяется по
месту разрыва двойной связи
преимущественно к наиболее
гидрогенизированному
атому углерода***

Устойчивость карбкатионов

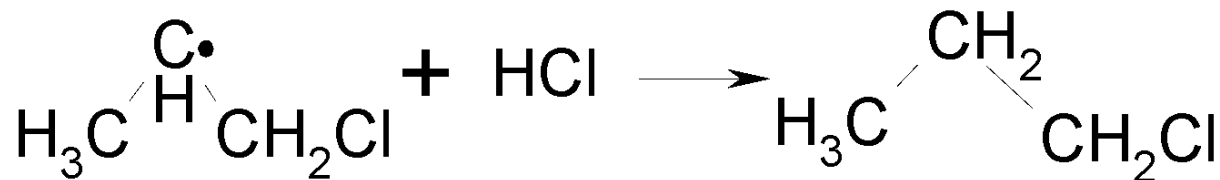
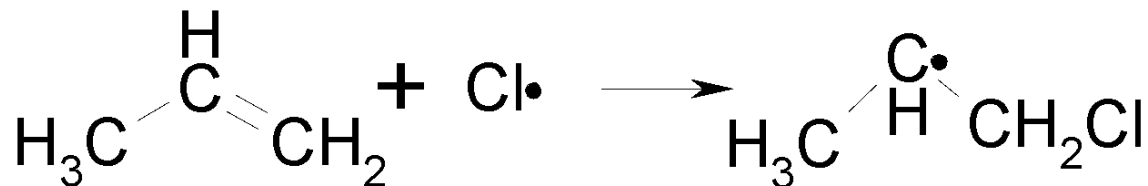
- Чем больше распределен (делокализован) заряд в карбкатионе, тем устойчивее карбкатион

Реакции присоединения

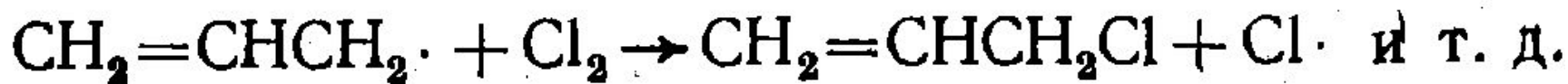
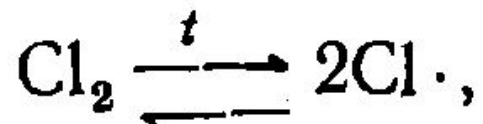


эффект Карраи

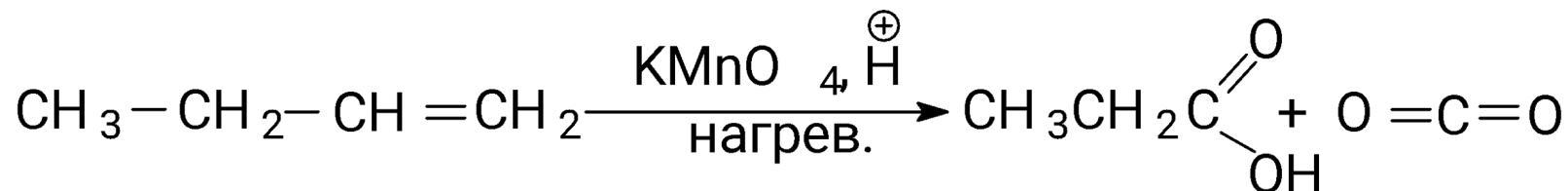
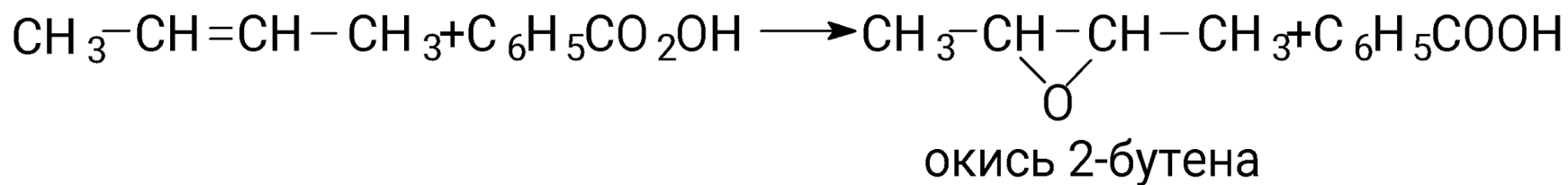
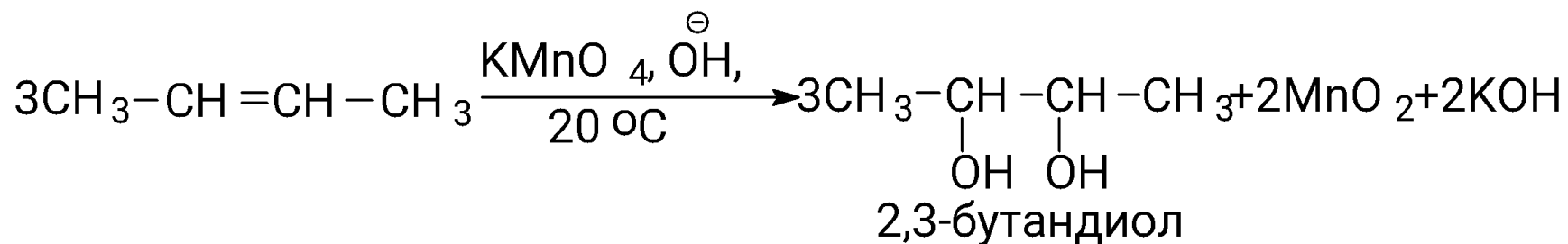
$\text{A}_\text{R}:$



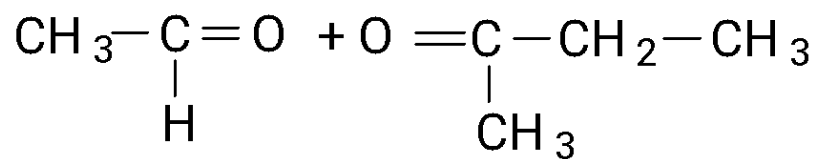
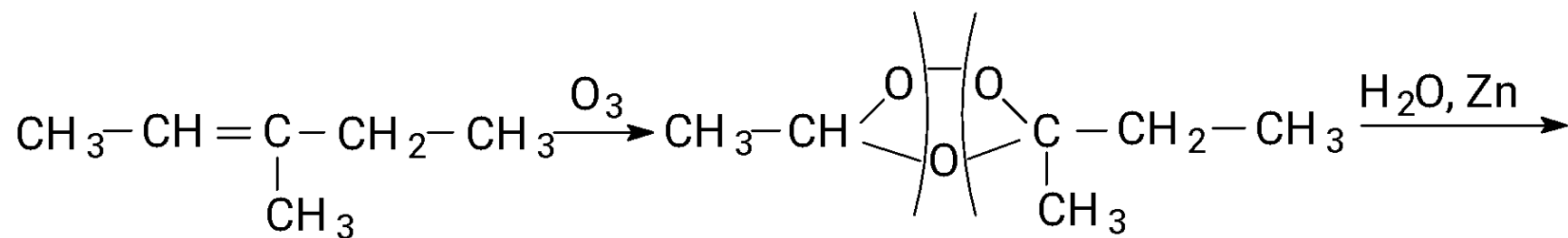
Газообразное хлорирование пропилена



Окисление алкенов

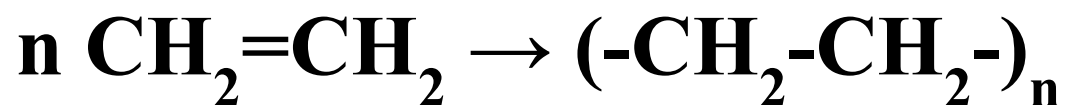


Озонолиз

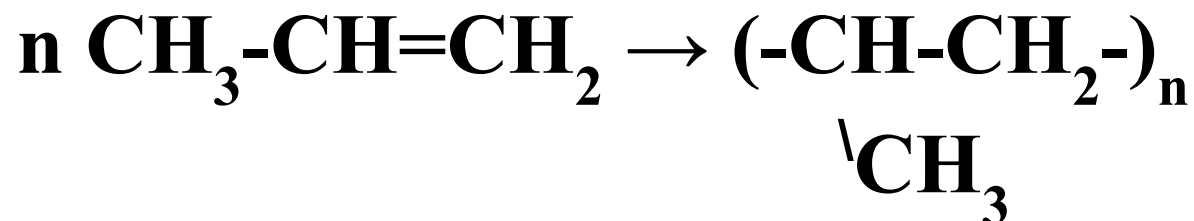


Реакции полимеризации

Получение полиэтилена:

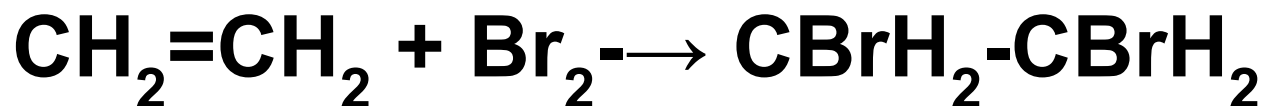


Получение полипропилена:

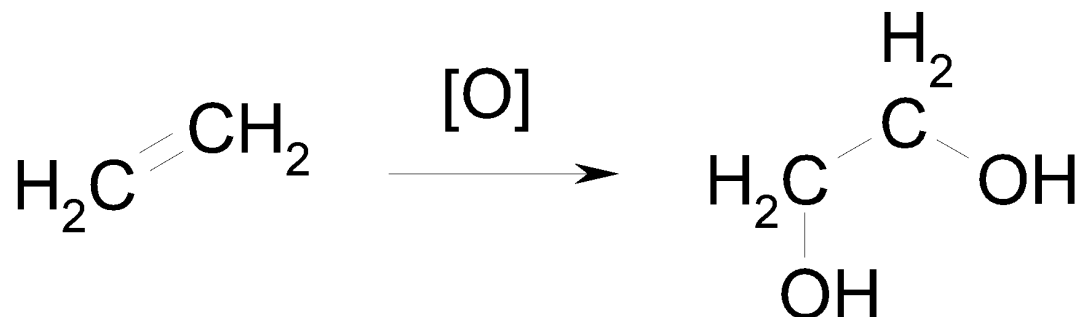


Качественные реакции

- Обесцвечивание бромной воды



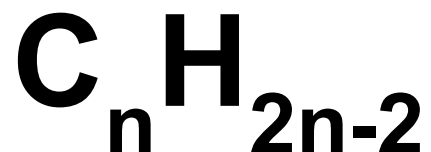
- Обесцвечивание раствора перманганата калия



Применение алкенов

- В производстве ***полимерных материалов*** (пластмасс, каучуков, пленок)
- Для ***получения*** спиртов, альдегидов, галогенопроизводных и многих других органических соединений

Алкадиены (диеновые углеводороды)

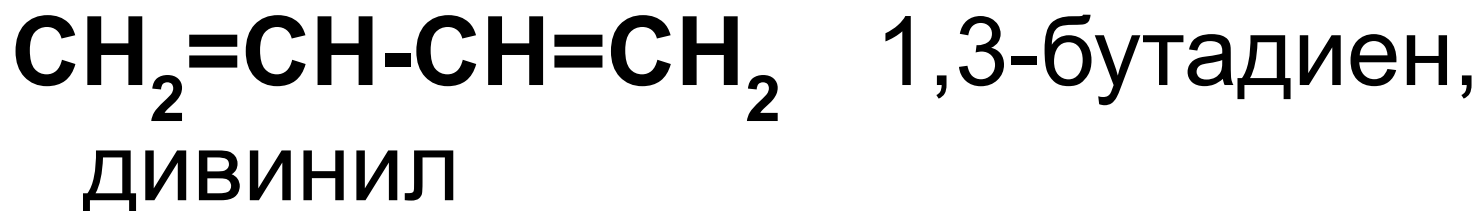


Диеновые углеводороды

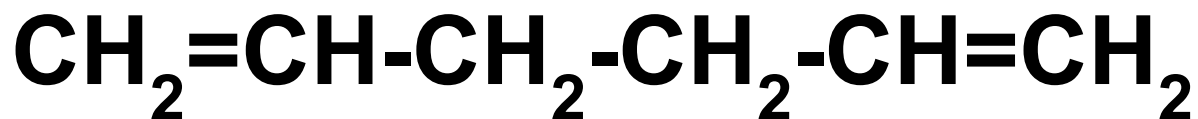
- С кумулированными связями



- С сопряженными связями



- С изолированными связями



1,5-гексадиен, диаллил

Изомерия

Структурная изомерия

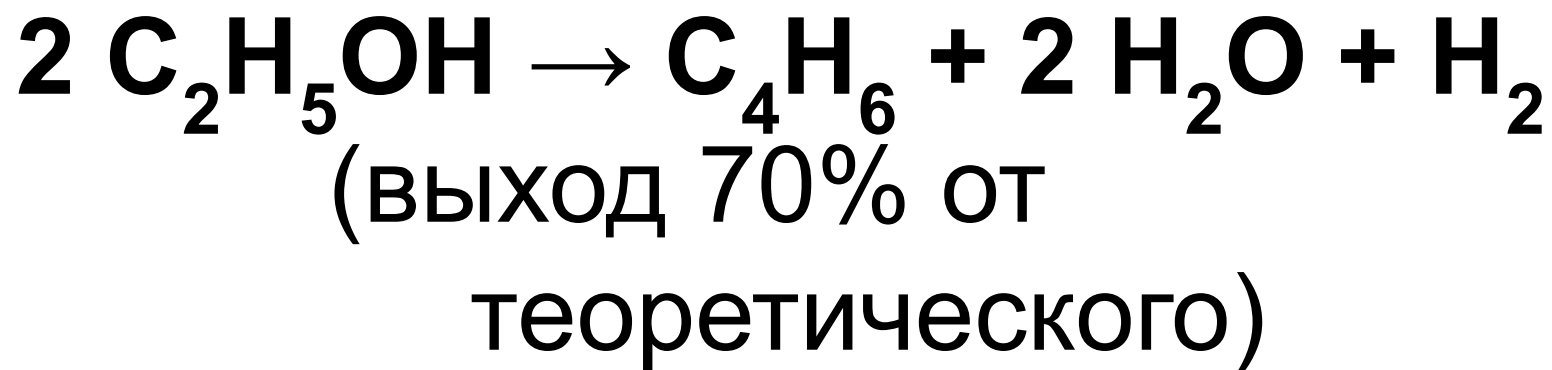
- Углеродного **скелета**
- Положения **двойных связей**
- **Межклассовая** (с алкинами)

Пространственная изомерия

- **Геометрическая**

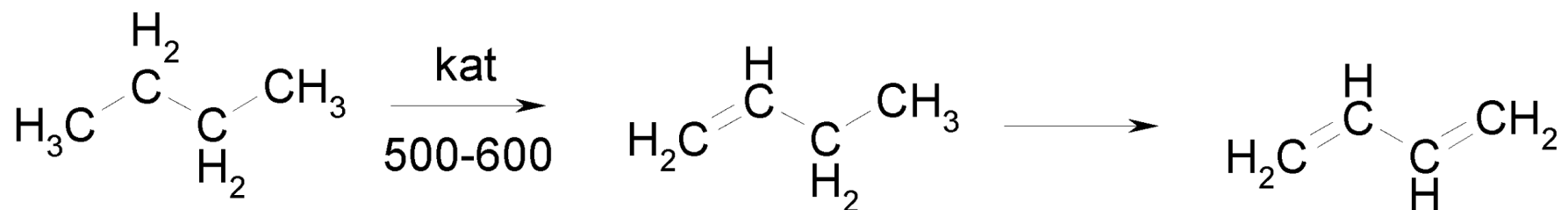
Способы получения дивинила

- Метод С.В.Лебедева, 1932 г.
Ярославль СК-1



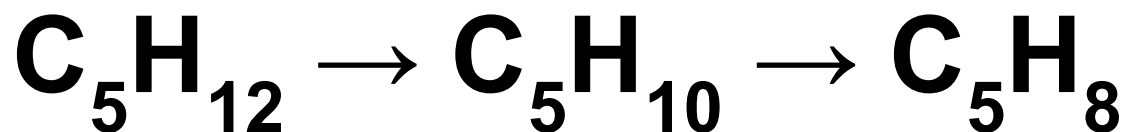
Способы получения дивинила

- **Дегидрирование** бутано-бутиленовых смесей (метод Бызова)



Способы получения изопрена

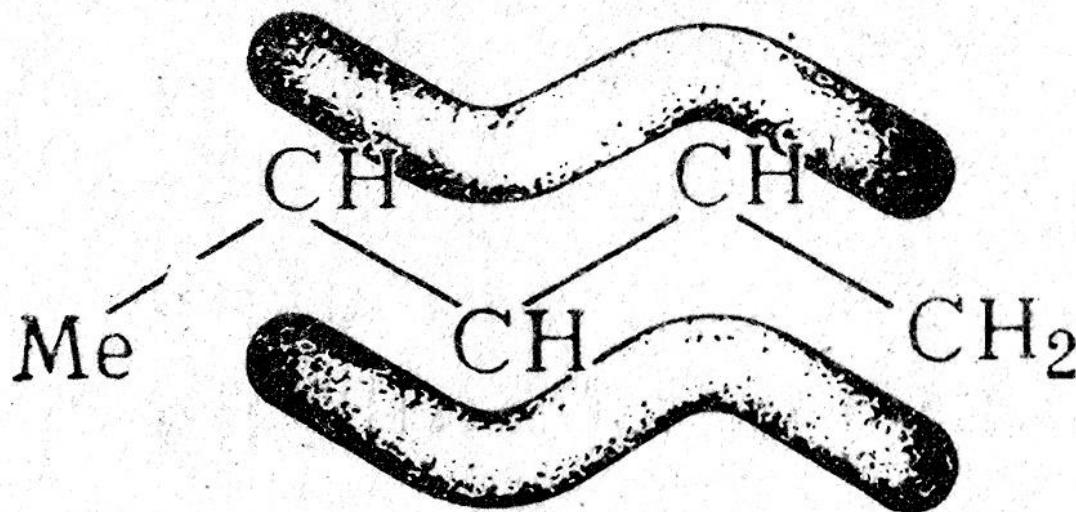
- *Дегидрирование* изопентан -
изоамиленовых смесей



Сопряженные диены

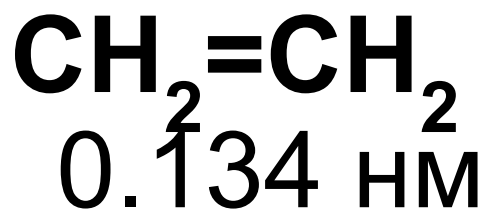
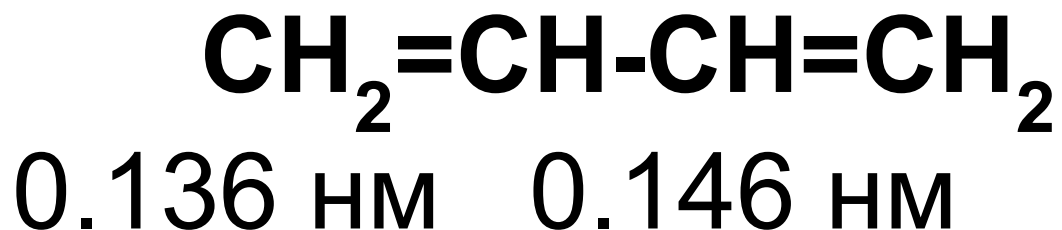
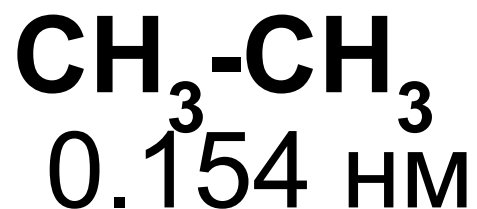
- **Дивинил** - газ с $T_{\text{кип}} 4,5^{\circ}\text{C}$, в воде нерастворим, легко взрывается с воздухом
- **Изопрен** и другие простейшие диены - жидкости

Сопряженные диены

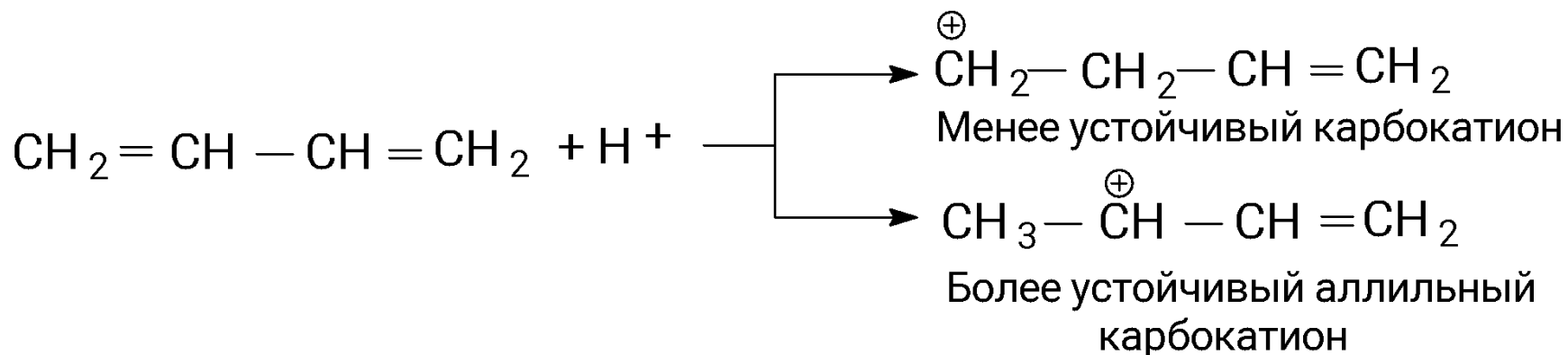
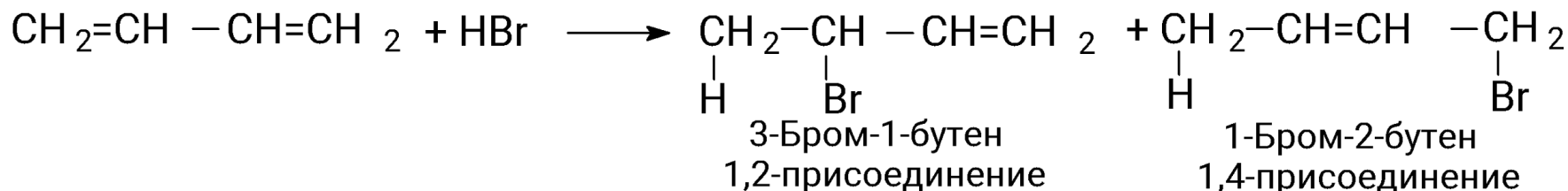


Сопряженные диены

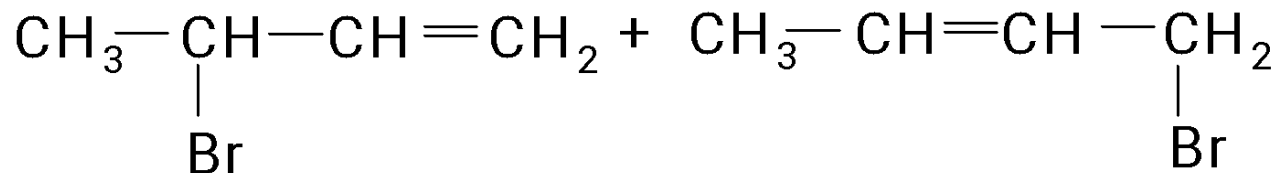
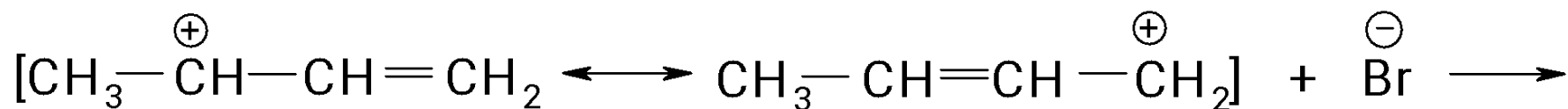
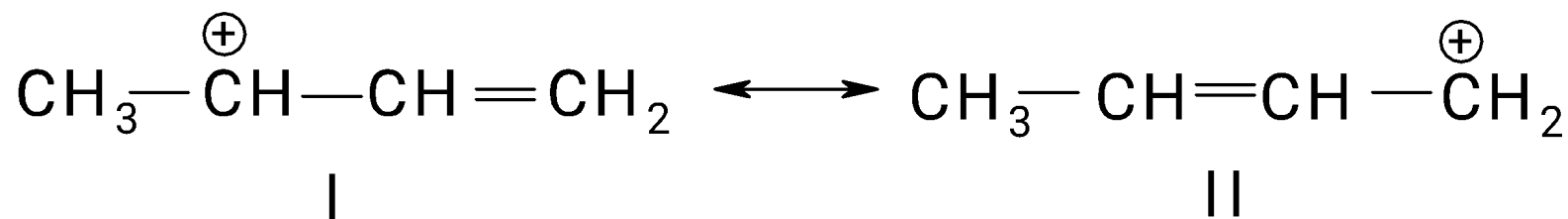
- Происходит изменение межатомных расстояний



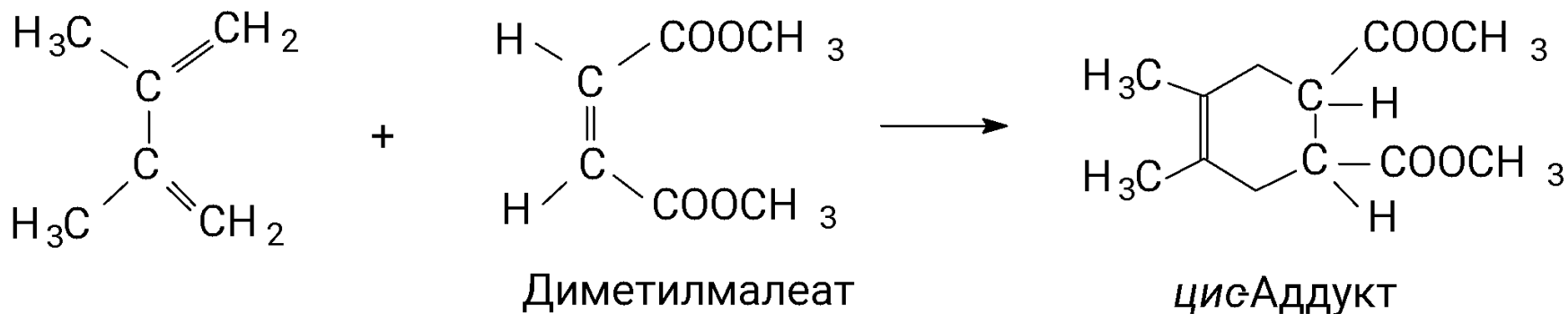
Электрофильное присоединение



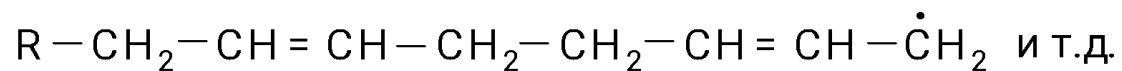
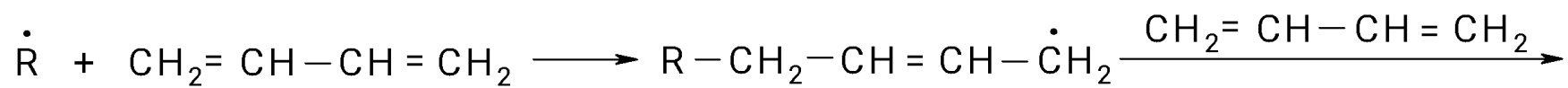
Электрофильное присоединение



Реакция Дильса-Альдера



Полимеризация

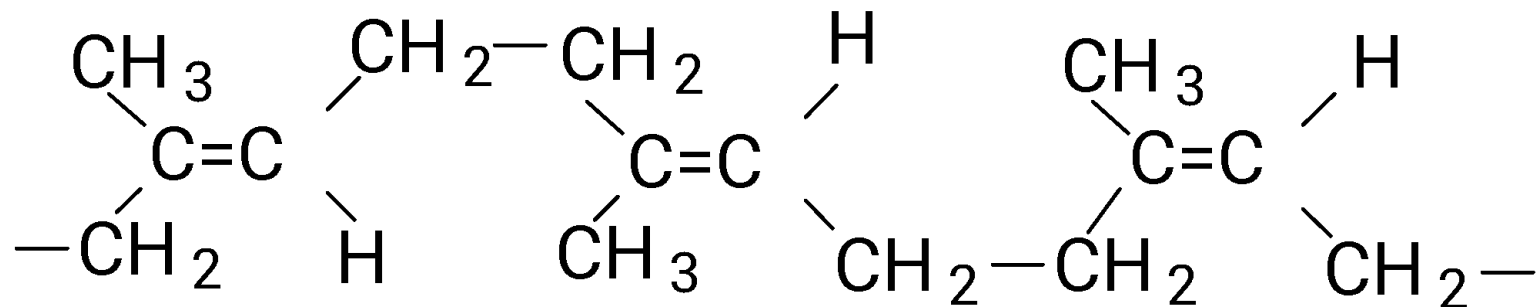
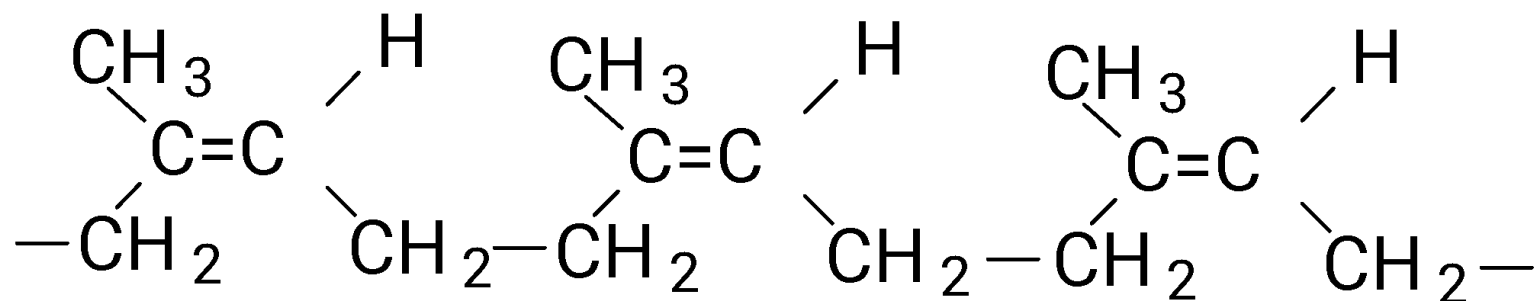


Натуральный каучук

- Добывается из млечного сока некоторых растений (гевея, гваюлла, коксалыз, таусалыз и др.)
- Промышленное значение имеют только плантации гевеи

Натуральный каучук

Гуттаперча





Контрольное задание № 1

Напишите реакции
окисления *метана*,
бутана,
этилена,
бутена-2 и
бутадиена-1,3