

В. Л. Гурецкая

Органическая химия

для техникумов

*издательство
Высшая
Школа*

Органическая ХИМИЯ

Под редакцией
проф. Х. В. БАЛБЯНА

Издание второе,
переработанное и дополненное

Допущено
Министерством торговли РСФСР
в качестве учебника
для учащихся товароведных
и технологических отделений
техникумов

Москва «Высшая школа» 1983

ББК 24.2

Г95

УДК 547

Рецензент:
преподаватель Московского заочного техникума советской торговли Т. К. Профатилова

Гурецкая В. Л.

Г 95 **Органическая химия: Учебник для техникумов сов. торг. и обществ. питания /Под ред. Х. В. Бальяна.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Высш. шк., 1983.— 320 с., ил.**

В пер. 80 к.

Учебник составлен в соответствии с программой для учащихся техникумов советской торговли и общественного питания. При изложении материала особое внимание уделяется тем классам соединений, с которыми учащиеся будут сталкиваться при изучении специальных дисциплин (жиры, белки, углеводы и т. д.), а также синтезам, основанным на замене пищевого сырья непищевым. Второе издание (первое вышло в 1976 г.) дополнено и переработано.

Г $\frac{1803000000-386}{001(01)-83}$ 74-83

ББК 24.2
547

Вера Леонтьевна Гурецкая

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор А. В. Бородина. Мл. редакторы С. М. Ерохина и Т. С. Костян. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Художник В. М. Боровков. Технический редактор З. А. Муслимова. Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 3949

Изд. № ХИМ-719 Сдано в набор 14.02.83. Подп. в печать 11.08.83. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 20 усл. печ. л. 20 усл. кр.-отт. 20.33 уч.-изд. л. Тираж 60 000 экз. Зак. № 812. Цена 80 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14

Ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Чкаловский пр., 15.

© Издательство «Высшая школа», 1976

© Издательство «Высшая школа», 1983, с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник предназначен для всех форм обучения на технологических отделениях техникумов общественного питания и товароведных отделениях техникумов советской торговли. В основу построения учебника положен принцип классификации органических соединений по функциональным группам. В учебнике изложены представления об электронном строении органических соединений, показан механизм основных типов химических реакций.

Наиболее подробно описаны органические соединения, используемые в пищевой и легкой промышленности. Дано понятие о химизме процессов изменения жиров, углеводов, белков, происходящих при тепловой обработке пищевых продуктов, о красителях и крашении. Показана роль органических соединений в обогащении пищевой ценности, вкуса и аромата продуктов питания. Большое внимание уделено полимерным материалам, используемым в легкой промышленности. Отражены решения XXVI съезда КПСС о развитии в одиннадцатой пятилетке различных видов химической промышленности, базирующихся на органическом сырье.

По сравнению с первым изданием значительно переработаны некоторые разделы, включен новый материал, показана генетическая взаимосвязь между классами органических соединений. После основных разделов курса приводятся вопросы для закрепления материала.

Глава V написана Н. Ф. Демьяненко, глава XIII — И. А. Офицеровой.

Автор глубоко благодарен проф. Х. В. Бальяну за помощь при составлении и редактировании учебника, преподавателю Ленинградского педиатрического медицинского института А. П. Кочетову, а также рецензенту второго издания учебника Т. К. Профатиловой за ценные замечания и советы.

Автор благодарит преподавателей химии Горьковского техникума советской торговли, преподавателя Ленинградского техникума общественного питания В. Р. Кальменс и других преподавателей, приславших свои отзывы и предложения по первому изданию.

В. Л. Гурецкая

ВВЕДЕНИЕ

1. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ЕЕ РАЗВИТИЯ

Органической химией называют химию соединений углерода независимо от способа получения этих соединений — из природных веществ или искусственным путем (синтетическим).

В состав органических веществ всегда входят атомы углерода. Однако небольшое число простых соединений, содержащих углерод, таких, как оксид углерода (IV), оксид углерода (II), соли угольной кислоты, соли синильной кислоты, относят к неорганическим веществам.

Название «органическая» произошло от слова «организм», так как на заре возникновения этой науки (органическая химия выделилась в самостоятельную науку в середине XIX в.) все органические вещества получали только из организмов животных или растений. Считалось, что все органические соединения образуются под воздействием особой таинственной «жизненной» силы. Эта идеалистическая теория получила название *виталистической* (от латинского слова *vita* — жизнь). Сокрушительный удар по виталистическому учению нанесли первые органические синтезы; они наглядно показали, что из неорганических веществ при определенных условиях можно получить органические.

К числу первых синтезированных органических соединений относятся: мочевина ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), полученная в 1828 г. Вёлером нагреванием цианида аммония NH_4CNO ; анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, синтезированный русским химиком Н. Н. Зининым в 1842 г.; уксусная кислота CH_3COOH , синтез которой был осуществлен Кольбе в 1845 г. Несколько позднее, в 1854 г., Бертло осуществил синтез жира. В 1861 г. создатель теории строения органических соединений А. М. Бутлеров впервые синтезировал сахаристое вещество.

Сейчас известно уже около 6 млн. органических веществ, тогда как число неорганических веществ составляет примерно 300 тыс.

Крупнейшие русские ученые А. М. Бутлеров (1828—1886), Н. Н. Зинин (1812—1880), М. Г. Кучеров (1850—1911), С. В. Лебедев (1874—1934) и многие другие внесли огромный вклад в развитие органической химии.

Особенно благоприятные условия для развития химии в нашей стране сложились после победы Октябрьской революции. Уже в первые годы Советской власти был создан ряд научно-исследовательских химических институтов. Были изданы специальные декреты о развитии химической промышленности. Большое внимание уделялось разработке руд, сланцев, торфа, подземной газификации, освоению новых нефтяных месторождений. За годы Советской власти созданы

многие химические производства, не существовавшие в царской России, в том числе производство аммиака, синтетического спирта, фенола и др. Развито производство лекарственных веществ, витаминов. Созданы нефте- и газоперерабатывающая промышленность, производство высокомолекулярных соединений (пластмасс, каучуков, волокон), красителей, моющих средств.

Планом экономического и социального развития СССР на 1981—1985 гг. и на период до 1990 г., принятым на XXVI съезде КПСС, предусматривается дальнейший рост производства химической и нефтехимической промышленности, развитие их сырьевой базы. Планируется прирост выпуска синтетических смол, пластмасс, каучуков, химических волокон и нитей. Большое внимание в плане одиннадцатой пятилетки уделяется производству спирта, глицерина, заменителей жиров для технических целей, красителей, удобрений, гербицидов, ядохимикатов для сельского хозяйства, товаров бытовой химии, изделий из пластмасс для населения.

XXVI съезд КПСС, выдвигая широкую программу социального развития и повышения народного благосостояния, на первый план поставил задачу улучшить снабжение населения продуктами питания. В соответствии с этим на майском (1982 г.) Пленуме ЦК КПСС принята Продовольственная программа СССР на период до 1990 года. Цель намеченных Программой мер — в возможно короткие сроки надежно обеспечить население страны продуктами питания.

Предусмотренный планом одиннадцатой пятилетки рост производства ароматизаторов, желеобразующих веществ, белковых обогатителей пищи будет способствовать повышению качества пищевых продуктов; выпуск консервантов, новых видов упаковочных материалов обеспечит удлинение сроков их хранения.

Все эти грандиозные задачи имеют первостепенное значение для специалистов общественного питания и советской торговли.

2. СВОЕОБРАЗИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения обладают рядом отличительных особенностей: 1) они непременно содержат углерод; 2) многие из них имеют большую молекулярную массу; 3) для них в отличие от неорганических соединений характерны не ионные, а ковалентные связи; 4) они кипят и плавятся при температурах более низких, чем неорганические; 5) при сильном нагревании без доступа кислорода разлагаются и обугливаются, а в присутствии кислорода сгорают с образованием диоксида углерода и воды; 6) большинство химических реакций с участием органических соединений протекает медленно; 7) в основном не диссоциируют на ионы, а поэтому, как правило, не являются электролитами; 8) среди органических соединений широко распространена *изомерия* (явление изомерии состоит в том, что вещества одинакового состава и молекулярной массы имеют разные свойства); 9) органические соединения очень многочисленны.

3. ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЕЕ РОЛЬ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Значение органических соединений в жизни человека огромно. Жизнь, по определению Энгельса, есть форма существования одного из видов органических соединений — белков.

Обмен веществ (основа жизненных процессов) связан с изменениями органических веществ.

Основные продукты питания: жиры, белки, углеводы — относятся к органическим веществам. В основе процессов, протекающих при переработке и хранении пищевых продуктов (брожение, созревание сыров, прогоркание жиров и др.), лежат превращения органических соединений.

Во многих важнейших отраслях промышленности применяется органическое сырье, например: 1) топливная промышленность использует газ, нефть, каменный уголь, древесину, торф; 2) органическое сырье широко применяется в производстве взрывчатых веществ; 3) лакокрасочная промышленность использует органические и минеральные краски, олифу из натуральных и синтетических материалов; 4) фармацевтическая промышленность выпускает различные лекарственные органические препараты; 5) в текстильной промышленности подвергают переработке как натуральные (лен, хлопок, шерсть, шелк), так и химические волокна (капрон, лавсан и т. д.); 6) в кожевенной промышленности сырьем является кожа натуральная (обработанная шкура животных) и синтетическая; 7) сельское хозяйство нуждается в органических удобрениях, например в мочеvine, и в химических средствах защиты и роста растений; 8) в пищевой промышленности (мясо-молочная, кондитерская, ликеро-водочная и др.) перерабатывают органическое сырье как животного, так и растительного происхождения.

Развитие производства синтетических материалов позволяет не только удовлетворять спрос на предметы повседневного обихода, но и высвободить огромное количество пищевых продуктов, ранее использовавшихся в качестве сырья для производства продукции, расходуемой на технические нужды.

Этот краткий обзор показывает огромное значение органической химии для промышленности.

Знание основ органической химии и свойств органических веществ, входящих в состав пищевых продуктов, необходимо для практической деятельности работников общественного питания и советской торговли, так как большинство продовольственных и промышленных товаров имеет в своем составе органические соединения.

4. ВАЖНЕЙШИЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В животных и растительных организмах непрерывно образуются различные органические соединения. В особенно больших масштабах протекает синтез органических соединений в зеленых растениях (*фотосинтез*).

В животных организмах в результате обмена веществ синтезируется ряд новых органических соединений.

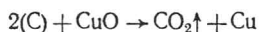
Разнообразные органические вещества в огромном количестве производятся синтетическим путем. Важнейшими источниками их получения являются различные виды твердого топлива (каменный уголь, сланцы, дрова), нефть, природный и попутные газы, продукты и отходы сельского и лесного хозяйства.

5. СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

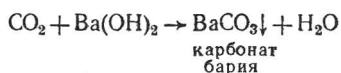
Главными составными элементами органических соединений являются углерод С, водород Н, кислород О и азот N; в состав многих органических соединений входят также галогены, сера, фосфор и другие элементы. Для полной характеристики состава соединений надо иметь данные качественного и количественного анализа.

Качественный анализ. Каждый из элементов в органических соединениях открывают специальными химическими методами.

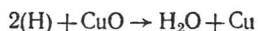
Углерод и водород. Эти элементы обычно открывают одновременно нагреванием исследуемого вещества с оксидом меди (II). При этом углерод окисляется до оксида углерода (IV)



который пропускают через раствор баритовой воды. Выпадение осадка карбоната бария указывает на присутствие углерода в образце:



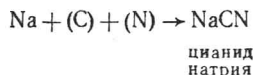
При нагревании пробы исследуемого вещества с CuO на стенках пробирки осаждается вода, что свидетельствует о наличии в соединении водорода:



(Скобки, в которые заключены символы С и Н, означают, что эти элементы входят в состав органического вещества.)

К и с л о р о д. Качественных реакций для обнаружения кислорода нет, поэтому о его присутствии судят по результатам количественного анализа.

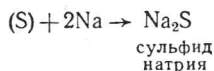
А з о т. О наличии азота можно судить по появлению запаха жженого волоса при сжигании многих органических веществ. Определяют азот и прокаливанием образца с металлическим натрием. При этом углерод и азот, соединяясь с натрием, образуют цианид натрия:



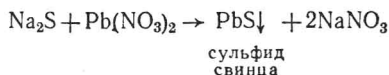
К сплаву добавляют этиловый спирт, дистиллированную воду для растворения NaCN, а затем растворы сульфата железа $FeSO_4$ и хлорида железа $FeCl_3$. При подкислении выпадает синий

осадок гексациано-(II)феррата железа (III) (берлинской лазури) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, что указывает на присутствие азота в соединении.

С е р а. Открыть серу можно так же, как и азот, прокаливанием образца с натрием. При наличии серы образуется сульфид натрия



К фильтру добавляют раствор нитрата свинца, при этом образуется черный осадок сульфида свинца:



Г а л о г е н ы. Легче всего обнаруживают галогены пробой Бейльштейна; в бесцветное пламя газовой горелки вносят прокаленный конец медной проволоки, смоченный испытуемым веществом. Если проба содержит галогены, то пламя окрашивается в зеленый цвет за счет образования летучих галогенидов меди.

Количественный анализ. Количественное содержание элементов определяют весовыми и объемными способами. Существуют методы, позволяющие определять как отдельные элементы, так и одновременно несколько элементов.

У г л е р о д и в о д о р о д. Количественное определение углерода и водорода проводят так же, как и качественное, сжигая анализируемое вещество с оксидом меди (II). Но сжигание ведут в специальных установках и точно взвешивают продукты реакции.

К и с л о р о д. Чаще всего кислород определяют по разности: из 100 вычитают сумму процентного содержания всех остальных элементов.

А з о т. Азот определяют по методу Дюма, сжигая исследуемую пробу с оксидом меди (II) в токе диоксида углерода. Содержащийся в пробе азот выделяется в виде молекулярного азота, и его объем измеряют в специальном приборе — азотометре.

С е р а и г а л о г е н ы. Эти элементы можно определить одновременно с углеродом и водородом. Для этого помещают трубку с металлическим серебром перед поглотителями диоксида углерода и воды. При 550°C серебро полностью поглощает галогены, а при 700°C — оксиды серы. По разности масс трубки до и после опыта и определяют содержание элементов.

Существуют и другие методы качественного и количественного анализа органических соединений.

Данные количественного анализа, необходимые для определения формулы веществ, выражают в процентах (по массе).

Определение простейшей формулы вещества (атомной, эмпирической). Эти формулы показывают соотношение между числом атомов элементов, входящих в состав молекулы.

Для того чтобы перейти от процентного состава (данные количественного анализа) к соотношению между числом атомов, необхо-

димое процентное содержание атомов элементов разделить на соответствующую атомную массу.

Например, соединение по данным анализа имеет состав: 52,1 % С, 13,1 % Н, 34,8 % О. Для нахождения простейшей формулы вещества указанные числа (процентное содержание) делят на атомные массы элементов:

$$\frac{52,1}{12} : \frac{13,1}{1,008} : \frac{34,8}{16} = 4,3 : 13 : 2,17.$$

Каждое из полученных чисел делят на наименьшее:

$$\frac{4,3}{2,17} : \frac{13}{2,17} : \frac{2,17}{2,17} = 1,98 : 5,99 : 1.$$

Найденное соотношение показывает, что на 1,98 атома углерода приходится 5,99 атома водорода и один атом кислорода. Однако число атомов в молекуле может быть только целым, дробные числа — результат погрешности опыта. Таким образом, в молекуле вещества на каждые два атома углерода приходится шесть атомов водорода и один атом кислорода: $C : H : O = 2 : 6 : 1$. Следовательно, простейшая формула (атомная, эмпирическая) определяемого вещества C_2H_6O . Но такое соотношение атомов могут иметь и другие органические соединения, например $C_4H_{12}O_2$ или $C_6H_{18}O_3$, где также соблюдается это соотношение. Поэтому следующим этапом исследования является нахождение молекулярной формулы.

Молекулярные формулы. Молекулярная формула показывает не только соотношение, но и конкретное число атомов каждого элемента, входящего в состав молекулы данного соединения. У некоторых соединений простейшие и молекулярные формулы могут совпадать. Например, C_2H_6O является эмпирической и молекулярной формулой этилового спирта; для углеводорода этилена простейшая формула CH_2 , а молекулярная C_2H_4 .

Для определения молекулярной формулы необходимо определить молекулярную массу вещества. Последнюю находят различными методами. Например, из закона Авогадро известно, что молекулярная масса вещества равна удвоенной плотности его паров по водороду: $M = 2D_H$, где M — молекулярная масса вещества; D_H — плотность паров вещества по водороду.

Определив молекулярную массу исследуемого вещества, ее сравнивают с молекулярной массой вещества, соответствующей эмпирической формуле. Если они совпадают, то эмпирическая формула для данного соединения является и молекулярной. А если нет, то делят полученную экспериментально молекулярную массу на молекулярную массу, соответствующую эмпирической формуле. Далее число атомов каждого элемента в эмпирической формуле умножают на полученное число и определяют истинную молекулярную формулу вещества.

Предположим, для какого-то вещества найдена эмпирическая формула CH_2 , сумма атомных масс составляющих его атомов равна 14 (молекулярная масса по эмпирической формуле), а эксперимен-

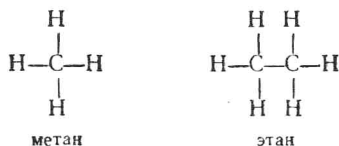
тальное определение молекулярной массы (например, по закону Авогадро) дало величину 28. Следовательно, эмпирическая формула не соответствует молекулярной. Находим коэффициент, на который надо умножить эмпирическую формулу: $28 : 14 = 2$. Таким образом, истинная молекулярная формула вещества C_2H_4 .

6. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

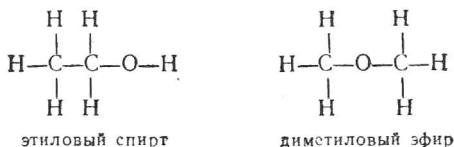
Молекулярные формулы органических соединений не всегда отражают их свойства. Например, формуле C_2H_6O соответствуют два различных вещества: спирт (винный или этиловый) и эфир. Явление, состоящее в том, что существуют соединения с одинаковыми молекулярными формулами, но разными свойствами, называется *изомерией*, а соединения, имеющие одинаковый состав, но разные свойства — *изомерами*. В приведенном примере спирт и эфир — изомеры. Различие свойств изомеров связано с их химическим строением.

Строение органических соединений выражают структурными формулами. *Формулы строения, или структурные формулы, показывают последовательность соединения в молекуле атомов элементов между собой в соответствии с их валентностью и химической природой (химическими свойствами).*

В структурных формулах связь между атомами условно изображают черточками. Число черточек соответствует валентности элемента. Так, простейшим органическим соединениям метану CH_4 и содержащему два атома углерода этану C_2H_6 соответствуют следующие развернутые структурные формулы:

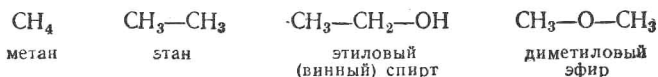


а развернутые структурные формулы рассмотренных выше изомерных спирта и эфира состава C_2H_6O имеют вид

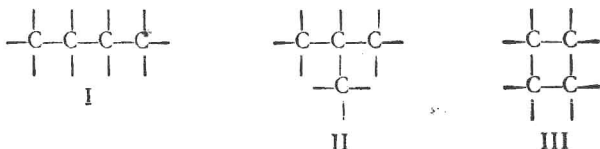


Как видно из сравнения этих формул, в спирте атом кислорода соединен с водородом, образуя группу OH , а в эфире он находится между двумя атомами углерода. Следовательно, для характеристики органического соединения необходимо знать не только его молекулярную формулу, но и химическое строение (структурную формулу). Для определения последнего существуют различные химические, физические и физико-химические методы.

Часто пользуются упрощенными структурными формулами, в которых валентные связи ставят между атомами углерода, а одинаковые атомы элемента, расположенные около каждого атома углерода, группируют и их число указывают внизу у символа элемента соответствующей цифрой. Упрощенные структурные формулы для приведенных выше соединений имеют вид



Атомы углерода в молекуле могут соединяться различным образом, образуя *прямую цепь* (I), *цепь с разветвлением* (II) или *циклы* (III):



Взаимная связь атомов углерода может осуществляться за счет одной валентности с образованием простой связи (одиночная, или одинарная) или с участием двух и трех валентностей с образованием кратных связей (двойных, тройных):



Теория химического строения А. М. Бутлерова и ее значение

Появлению теории химического строения А. М. Бутлерова предшествовал ряд теорий, пытавшихся раскрыть сущность строения соединений. Так, в 20—30-х годах XIX в. Берцелиус сформулировал *теорию «радикалов»*, развитую впоследствии Гей-Люссаком и Вёлером. Согласно этой теории определенные группы атомов—радикалы — переходят без изменения из одного соединения в другое. Считалось, что такие группы устойчивы и возможно их выделение в чистом виде.

В 40—50-х годах XIX в. господствовала *теория «типов»*, основоположником которой был Жерар. Теория «типов» рассматривала все органические соединения как производные простейших веществ (водорода, хлороводорода, воды, аммиака). Внутреннее строение молекул сторонники теории типов считали непознаваемым. Согласно теории типов формулы веществ отражают только их превращения, поэтому в зависимости от химической реакции одному и тому же веществу придавали разные формулы.

Однако все эти теории, основанные на идеалистическом представлении о непознаваемости материи (внутренней природы молекул), не могли служить научной основой для классификации органических соединений, не позволяли предсказывать их свойства.

В 60-х годах XIX в. А. М. Бутлеров создал подлинно научную материалистическую теорию химического строения. Он исходил из материалистического представления о реальном существовании ма-

териальных частиц и доступности их познания. Теория А. М. Бутлерова с учетом новых открытий сохраняет свое значение и в наши дни.

Сущность основных положений теории А. М. Бутлерова сводится к следующему:

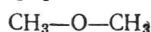
1. Молекулы веществ состоят из атомов, соединенных между собой не только в определенных соотношениях, но и в строго определенном порядке в соответствии с их валентностью и химической природой. «Этот порядок взаимодействия можно назвать химическим строением частицы» (А. М. Бутлеров).

2. Химические и физические свойства веществ зависят от состава молекул, порядка и харак-

тера связи составляющих их атомов (от химического строения). Для разъяснения этого положения рассмотрим порядок расположения атомов в молекулах спирта и эфира:



этиловый спирт



диметиловый
эфир

Так как в молекуле спирта и эфира порядок связи атомов неодинаков, то они, несмотря на одинаковый состав, имеют разные свойства (являются изомерами). Например, металлический натрий реагирует только со спиртом, а с эфиром не взаимодействует.

3. Атомы и группы, входящие в молекулу, оказывают взаимное влияние на химическое поведение друг друга, причем это влияние бывает непосредственное (прямое), когда атомы прямо связаны друг с другом, и косвенное.

4. Химическое соединение может иметь только одну определенную структурную формулу. Так, любая из приведенных выше формул соответствует только одному соединению.

5. Исследуя химические превращения веществ, можно определить структуру молекулы, ее строение. Возьмем уже рассмотренные соединения состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. По их химическим превращениям мы сможем определить химическое строение и, следовательно, на-



Портрет А. М. Бутлерова
(1828—1876)

звание каждого из изомеров. Например, если при окислении соединения C_2H_6O почувствуем запах уксусной кислоты, то, зная, что спирты при окислении дают кислоты, можно сделать вывод, что взятое соединение C_2H_6O представляет собой спирт.

Теория химического строения А. М. Бутлерова имела и имеет огромное значение для развития науки. Она позволила дать научную, строго обоснованную классификацию органических соединений, связанную с их строением; объяснила явление изомерии; открыла возможность синтеза новых органических соединений с заранее заданными свойствами. На основе этой теории стало возможным предсказывать существование неизвестных органических веществ.

Работы А. М. Бутлерова выдвинули отечественную органическую химию в первые ряды мировой науки.

Дальнейшее развитие теории химического строения А. М. Бутлерова выразилось в создании стереохимической теории и далее в современных электронных представлениях в органической химии.

Сtereохимическая теория

Стереохимия («стереос» — по-гречески пространственный) — раздел химии, изучающий пространственное расположение атомов в молекуле. А. М. Бутлеров впервые предположил, что атомы в молекулах располагаются не в плоскости, а в пространстве; это подтверждалось стереохимическими воззрениями, высказанными одновременно (1874) и независимо друг от друга Я. Вант-Гоффом (Голландия) и А. Ле-Белем (Франция). Пространственное строение молекул обусловлено определенной направленностью в пространстве валентных связей углерода. Атом углерода, связанный с четырьмя одновалентными атомами или группами атомов, находится в центре тетраэдра, а четыре его валентные связи направлены к его вершинам (см. рис. 6).

Стереохимическая гипотеза Вант-Гоффа и Ле-Беля дала возможность объяснить различные виды пространственной изомерии и решить ряд других вопросов. Современные достижения в изучении строения молекул полностью подтвердили стереохимическую гипотезу.

7. СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ХАРАКТЕРЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Квантовомеханические представления о строении атома углерода. Валентность. Гибридизация атомных орбиталей

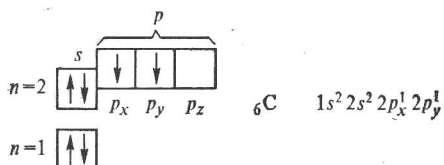
Теория химического строения не могла решить на уровне знаний XIX в. вопрос о природе химических связей. Только после открытия электрона и появления теории строения атома электронные представления были использованы в органической химии.

Квантовомеханические представления о строении атома углерода.

В настоящее время строение атома рассматривают на основе квантовомеханических представлений, которые подробно изучаются в курсе неорганической химии. В соответствии с этими представлениями строение атома углерода в буквенном обозначении выражается следующей электронной формулой: $1s^2 2s^2 2p^2$, где числа 1 и 2 перед буквами указывают номер электронного уровня (значение главного квантового числа n); буквы s и p — условные обозначения подуровней (числовых значений орбитального квантового числа l); цифры вверху справа от букв указывают число электронов на подуровне.

Из электронной формулы видно, что у атома углерода на первом уровне два электрона ($1s^2$), а на втором уровне два электрона на s -подуровне ($2s^2$) и два электрона на p -подуровне ($2p^2$).

Схема распределения электронов по квантовым ячейкам (графическая электронная формула) для атома углерода имеет следующий вид:



где n — главное квантовое число (энергетический уровень); каждая клетка — квантовая ячейка (орбиталь); стрелка — электрон; направление стрелки — направление спина; обозначения p_x , p_y , p_z указывают на возможную ориентацию p -электронных орбиталей во внешнем магнитном поле вдоль трех осей пространственных координат (x , y , z).

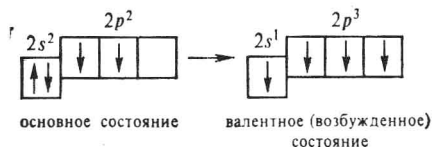
Графическая электронная формула показывает, что на внешнем (валентном) уровне у атома углерода имеются два электрона ($2s^2$) с антипараллельными спинами ($\downarrow\uparrow$) (так называемые спаренные электроны или неподделенная электронная пара), два неспаренных p -электрона и одна свободная (вакантная) орбиталь (в приведенной формуле p_z).

Справа от схемы приведена полная запись электронной формулы углерода с указанием расположения электронов на p_x - и p_y -орбиталях.

Валентность. Общепринятое понятие валентность (ковалентность или валентность I рода) определяется числом неспаренных (одиночных) электронов на внешнем (наиболее удаленном от ядра) энергетическом уровне атома в основном или возбужденном его состояниях.

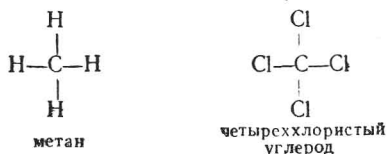
Для углерода известная из опыта валентность (IV) не совпадает с числом неспаренных (одиночных) электронов в основном состоянии атома. Объясняется это тем, что электронная конфигурация атома в валентном (возбужденном) состоянии (в котором он находится в молекуле) отличается от основного состояния, поскольку

неподеленная электронная пара $2s^2$ распаривается (с затратой энергии извне) и один из $2s$ -электронов переходит на свободную орбиталь более высокого $2p$ -подуровня. В результате у атома углерода на внешнем уровне появляется четыре неспаренных электрона:



Углерод в органических соединениях находится в возбужденном состоянии, и его валентность равна четырем.

Гибридизация атомных орбиталей. Как известно, атом углерода в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона: $2s^1 2p^3$. Из его электронной формулы должно было бы вытекать, что не все четыре валентности углерода равнозначны, так как три связи углерода с каким-нибудь атомом будут осуществляться с участием $2p$ -электронов, а четвертая связь — за счет $2s$ -электрона. Однако опыт показывает, что в симметричных соединениях углерода, т. е. в соединениях с одинаковыми атомами или группами атомов, например в метане или четыреххлористом углероде



все связи C—H или C—Cl одинаковы.

Это противоречие исчезает, если предположить, что в валентных состояниях углеродных атомов, т. е. в молекулах, электроны оказываются распределенными не на чистых s - и p -орбиталях,

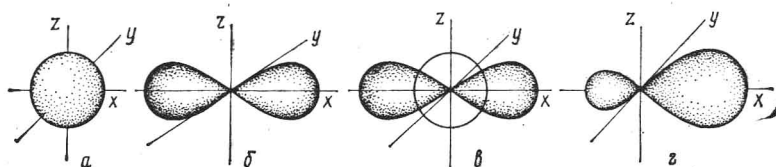


Рис. 1. Схема образования sp_x -гибридной орбитали:

а — s -орбиталь; б — p_x -орбитали; в — «смешение» s - и p_x -орбиталей; г — форма sp_x -гибридной орбитали

а на смешанных, усредненных орбиталях. Их называют *гибридными орбиталями*. Форма гибридной орбитали отличается от форм исходных s - и p -орбиталей и имеет вид неправильной восьмерки — гантели (рис. 1).

Различают три вида гибридизации: sp^3 -, sp^2 - и sp^1 -гибридизацию. Если гибридные орбитали образованы одним s -электроном и

тремя p -электронами, это sp^3 -гибридизация; если гибридные орбитали образованы одним s -электроном и двумя p -электронами, это называют sp^2 -гибридизацией, а одним s -электроном и одним p -электроном — sp -гибридизацией.

Состояние атомов углерода в sp^3 -гибридизации (первое валентное состояние) характерно для предельных соединений (см. гл. I), а в sp^2 - и sp -гибридизации (соответственно второе и третье валентные состояния) характерно для непредельных соединений (см. гл. II).

Природа химических связей и электронное строение молекул органических соединений

Для органических соединений характерны два типа химической связи: ковалентная и водородная.

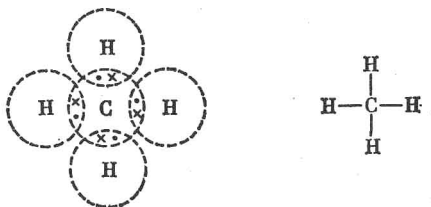
Ковалентная (гомеополярная) связь является основным типом связи в органических соединениях. Она осуществляется за счет обобществления внешних электронов двух взаимодействующих атомов. Например, при взаимодействии атомов А и В внешние электроны (условно обозначены точками) образуют электронную пару, общую для ядер этих двух атомов:



Пунктирные окружности показывают, что оба электрона находятся в поле ядер того и другого атома. Примерами могут служить: ковалентная связь в молекуле водорода



и ковалентные связи в молекуле метана между углеродом и атомами водорода



Внешние электроны углерода обозначены точками, а водорода — крестиками. Справа изображена та же молекула метана, но связи между углеродом и водородом обозначены черточками (условно каждая черточка обозначает одну пару электронов).