

## ВВЕДЕНИЕ

### 1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия изучает соединения углерода, называемые *органическими веществами*. В связи с этим органическую химию называют *химией соединений углерода*.

Органическая химия может быть определена также как химия углеводородов и их производных. Хотя такое определение более четко отражает содержание предмета органической химии, однако и оно не дает возможности провести резкую границу между органическими и неорганическими веществами.

Неудачи многочисленных попыток найти границу между минеральными и органическими веществами привели многих химиков к мысли, что хотя неорганические и органические соединения следует рассматривать как строго самостоятельные группы, различие между ними довольно трудно определить.

Эти неудачи объясняются стремлением дать формально-логическое определение органической химии, отыскать резкую грань между ней и неорганической химией. Такая задача ошибочна в самой ее постановке и принципиально неразрешима. Так как в природе все явления взаимосвязаны, то естественно, что грубое отсечение одной отрасли науки от другой невозможно. Между смежными науками существуют естественные диалектические переходы. В частности, на границе между органическими и неорганическими соединениями находятся такие вещества, как сода, поташ, сероуглерод, мочевина, окись углерода и т. д., которые можно с равным правом рассматривать в качестве как органических, так и неорганических соединений.

Место органической химии в ряду других наук определяется не только ее соседством с неорганической химией. Изучая сложнейшие органические вещества, играющие важную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов, органическая химия тесно соприкасается и с биологией. В пограничной между этими двумя науками области возникла и успешно развивается новая молодая наука — биологическая химия. Наконец, вследствие все расширяющегося в настящее время применения физических методов исследования органических веществ теснее становится связь органической химии с физикой.

Важнейшие причины выделения органической химии в отдельную науку заключаются в следующем:

1. Число известных органических соединений (около 3 миллионов) значительно превышает число соединений всех остальных элементов периодической системы Менделеева. В настоящее время известно несколько более ста пятидесяти тысяч неорганических соединений, примерно такое же число новых органических соединений получают сейчас в один год. Это происходит не только потому, что химики особенно интенсивно занимаются получением и исследованием органических веществ, но и вследствие особой способности элемента углерода давать соединения, содержащие практически неограниченное число атомов углерода, связанных в цепи и циклы.

2. Органические вещества имеют исключительное значение вследствие их многообразного практического применения, а особенно потому, что они играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов.

3. Имеются существенные отличия в свойствах и реакционной способности органических соединений от неорганических, вследствие чего возникла необходимость в развитии некоторых специфических методов исследования органического вещества.

## 2. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия как наука оформилась в начале XIX столетия; однако знакомство человека с органическими веществами и применение их для практических целей началось еще в глубокой древности.

Первой известной кислотой был уксус, или водный раствор уксусной кислоты. Действием уксуса на щелочи были впервые получены соли. Древним народам было известно брожение виноградного сока, они знали примитивный способ перегонки и применяли его для получения скипидара; галлы и германцы знали способы варки мыла; в Египте, Галлии и Германии умели варить пиво, а славянские народы, используя брожение, издавна приготавливали хмельной напиток из меда.

В Индии, Финикии и Египте было весьма развито искусство красления при помощи органических веществ. Кроме того, древние народы часто пользовались такими органическими веществами, как масла, жиры, сахар, крахмал, камедь, смолы, индиго и т. д.

Период развития химических знаний в средние века (приблизительно до XVI в.) получил название *периода алхимии*.

В период алхимии изучение неорганических веществ было значительно более успешным, чем изучение веществ органических. Сведения о последних остались почти столь же ограниченными, как и в более древние века. Некоторый шаг вперед был сделан благодаря совершенствованию методов перегонки. Таким путем, в частности, было выделено несколько эфирных масел и получен крепкий винный

спирт, считавшийся одним из веществ, с помощью которых можно приготовить философский камень.

В конце XVIII в. были достигнуты заметные успехи в изучении органических веществ, причем органические вещества начали исследовать с чисто научной точки зрения.

В этот период был выделен из растений и описан ряд важнейших органических кислот (щавелевая, лимонная, яблочная, галловая, молочная), установлено, что масла и жиры содержат в качестве общей составной части «сладкое начало масел» (глицерин) и т. д.

Постепенно начали развиваться исследования органических веществ — продуктов жизнедеятельности животных организмов. Так, например, из мочи человека были выделены мочевина и мочевая кислота, а из мочи коровы и лошади — гиппуровая кислота.

Накопление значительного фактического материала явилось сильным толчком к более глубокому изучению органического вещества.

Впервые понятия об органических веществах и об органической химии ввел шведский ученый Берцелиус.

В своем учебнике химии, выдержавшем много изданий, Берцелиус (1827) высказывает убеждение, «что в живой природе элементы повинуются иным законам, чем в безжизненной» и что органические вещества не могут образовываться под влиянием обычных физических и химических сил, но требуют для своего образования особой «жизненной силы». Органическую химию он и определял как «химию растительных и животных веществ, или веществ, образующихся под влиянием жизненной силы».

Последующее развитие органической химии доказало ошибочность этих взглядов.

В 1828 г. Вёлер показал, что неорганическое вещество — циановокислый аммоний — при нагревании превращается в продукт жизнедеятельности животного организма — мочевину.

В 1845 г. Кольбе синтезировал типичное органическое вещество — уксусную кислоту, использовав в качестве исходных веществ древесный уголь, серу, хлор и воду. За сравнительно короткий период был синтезирован ряд других органических кислот, которые до этого выделялись только из растений.

В 1854 г. Бертло удалось синтезировать вещества, относящиеся к классу жиров.

В 1861 г. А. М. Бутлеров действием известковой воды на параформальдегид впервые осуществил синтез «метиленитана» — вещества, относящегося к классу сахаров, которые, как известно, играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов.

Все эти научные открытия привели к краху витализма — идеалистического учения о «жизненной силе».

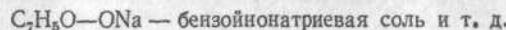
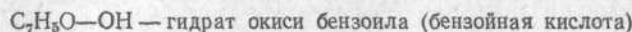
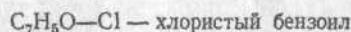
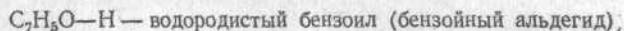
### 3. ПЕРВЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОЗЗРЕНИЯ

**Теория радикалов.** Первая теория в органической химии — теория радикалов — тесно связана с электрохимической теорией Берцелиуса. Основываясь главным образом на факте электролиза неоргани-

ческих соединений, Берцелиус считал, что все химические вещества состоят из электроотрицательных и электроположительных атомов или групп атомов, удерживаемых в молекуле силами электростатического притяжения. Теория радикалов представляла собой фактически модификацию электрохимической теории Берцелиуса применительно к органической химии.

Фактическим основанием для создания теории радикалов послужили исследования соединений циана (Гей-Люссак, 1815 г.). Этими исследованиями было впервые установлено, что при целом ряде химических превращений группа из нескольких атомов в неизменном виде переходит из молекулы одного вещества в молекулу другого, подобно тому, как переходят из молекулы в молекулу атомы элементов. Такие «неизменяемые» группы атомов получили название *радикалов*.

Сильное влияние на признание теории радикалов оказали осуществленные позднее (1832 г.) Либихом и Вёлером исследования «горькоминдалного масла» — вещества, которое теперь называется бензойным альдегидом ( $C_7H_6O$ ). При изучении реакций этого вещества был получен ряд соединений, неизменно содержащих в своей молекуле группы атомов  $C_7H_6O$ , названную ими радикалом «бензоилом»:



Результаты исследований были восприняты как доказательство того, что органические вещества состоят из радикалов, точно так же как неорганические вещества — из атомов.

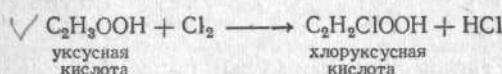
На определенном этапе развития органической химии теория радикалов сыграла значительную роль, впервые дав химикам руководящую нить в исследовании органического вещества. Это оказалось возможным потому, что в основе теории радикалов лежало очень важное обобщение: *при химических реакциях группы атомов (т. е. радикалы) в неизменном виде входят в образующиеся при этих реакциях молекулы*.

Однако вместе с тем теория радикалов имела и ряд принципиальных недостатков.

Решающим ударом по теории радикалов явилось открытие французским химиком Дюма химических реакций, при которых легко изменялись некоторые из наиболее обычных радикалов.

Исследуя действие хлора на органические вещества, Дюма открыл, что атомы хлора могут замещать в молекулах органического вещества атомы водорода («реакция металепсии»). Особенно поразительными оказались реакции замещения водорода на хлор в молекуле уксусной кислоты, формулу которой, по Берцелиусу, следовало изображать таким образом:  $C_2H_4OOH$ .

При действии хлора на уксусную кислоту легко происходило замещение атома водорода на атом хлора в радикале ацетиле, причем получающееся вещество по своим химическим свойствам мало отличалось от самой уксусной кислоты:



При действии хлора на полученное вещество легко происходило дальнейшее замещение сначала второго, а затем и третьего атома водорода на атом хлора.

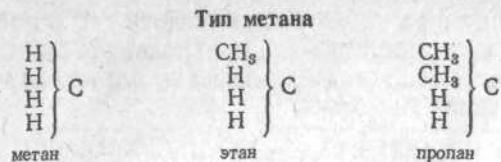
Соединения, получающиеся в результате этих реакций, по химическим свойствам также мало отличаются как от хлоруксусной, так и от уксусной кислоты.

Таким образом, при подобных реакциях не только изменялся сам радикал, но, кроме того, замена электроположительного водорода на электроотрицательный хлор мало влияла на химические свойства соединений.

**Теория типов.** Как мы видели выше, теория радикалов обращала внимание на ту часть молекулы органических веществ, которая при обычных химических превращениях остается неизменной. Меньше внимания уделялось легко изменяющейся части молекулы и причинам ее изменений. Сменившая теорию радикалов *теория типов*, наоборот, обратила внимание именно на наиболее изменчивые части молекулы и причины этой изменчивости. Теория типов подчеркивала, что в реакциях органических веществ обнаруживается сходство с реакциями простейших неорганических соединений. Органические вещества предлагалось рассматривать образовавшимися из простейших неорганических веществ замещением в последних одного или нескольких атомов на разные органические группы, названные «остатками» (чтобы не употреблять отвергнутого слова «радикал»). При этом простейшие неорганические вещества являлись для образовавшихся из них органических веществ типами в том смысле, что молекулы этих органических веществ обладали характерными, «типичными», реакциями исходных неорганических молекул.

Основоположник теории типов Жерар предложил разделить органические вещества на группы, близкие по своему типу к воде, хлористому водороду, аммиаку. Несколько позднее Кекуле ввел и тип метана.

	Тип воды		Тип хлористого водорода
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \Bigg) \text{O}$	$\text{CH}_3 \Bigg) \text{O}$	$\text{CH}_3 \Bigg) \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \Bigg)$
вода	метиловый спирт	диметиловый эфир	хлористый водород
Тип аммиака			
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \Bigg) \text{N}$	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \Bigg) \text{N}$	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array} \Bigg) \text{N}$	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \Bigg) \text{N}$
аммиак	метиламин	диметиламин	триметиламин

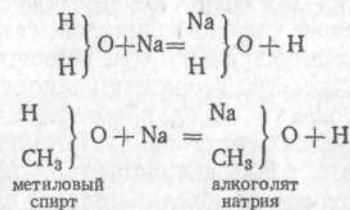


Приводимые типические формулы показывают, например, что, заменяя в молекуле воды один атом водорода на остаток  $\text{CH}_3$ , можно получить метиловый спирт; заменяя оба атома водорода — диметиловый эфир и т. д. Аналогичные группы составляют вещества типа  $\text{HCl}$ , типа  $\text{NH}_3$  и т. д.

Согласно теории типов, различные радикалы, образующие молекулу, не обладают двумя противоположными зарядами; в связи с этим система Жерара получила название «унитарной системы» в противоположность представлениям Берцелиуса, нашедшим отражение в теории радикалов.

Сходство органических соединений с неорганическими, лежащими в основе данного типа, заключается не только в составе и способах получения, но и в ряде свойств.

Так, было очевидно, что металлический натрий реагирует со спиртом так же, как с водой:



Сходство органических соединений с некоторыми типичными неорганическими позволило в известной степени предсказывать свойства вновь открываемых органических соединений, если удавалось отнести их к определенному типу.

По мере дальнейшего накопления экспериментального материала рамки теории типов становились тесны для развития органической химии. Сторонники теории типов, пытаясь спасти ее, начали вводить усложнения.

Во многих случаях одно и то же вещество изображали десятками типических формул. По мере открытия новых свойств вещества число типических формул увеличивалось. Теория типов зашла в тупик; она была способна идти только позади эксперимента, в предсказательном отношении она была беспомощна.

#### 4. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ А. М. БУТЕРОВА

Насущные задачи органической химии требовали разрешения основного вопроса: являются ли молекулы беспорядочным нагромождением атомов, удерживаемых силами притяжения, или же молекулы

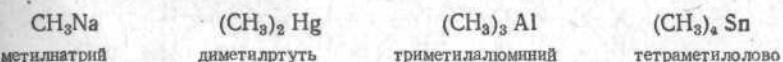
представляют собой частицы с определенным строением, которое можно установить, исследуя свойства вещества.

В органической химии к этому времени уже накопились факты и обобщения, которые могли служить основой для решения вопроса о строении молекул. Так, например, теория радикалов дала органической химии чрезвычайно важное обобщение, заключавшееся в том, что при химических реакциях некоторые группы атомов в неизменном виде входят в ряд молекул, образующихся при этих реакциях. Теория типов со своей стороны внесла значительный вклад в изучение наиболее изменчивых частей молекул и причин этой изменчивости.

Большое значение имело открытие валентности элементов.

Исследуя состав металлорганических соединений, Франкланд (1853) нашел, что каждый металл дает соединения со строго определенным числом радикалов; это число и представляет собой валентность данного металла.

Так были получены следующие соединения:



Стало ясно, что атомы могут соединяться в молекулы только в отношениях, определяемых валентностью атомов. В частности, было установлено, что углерод четырехвалентен (Кекуле, 1858).

Открытие валентности непосредственно подводило к мысли, что молекулы имеют определенное строение. Оставался открытым вопрос, как определять строение молекулы. Этот вопрос не мог быть решен без создания подлинно научной теории органической химии.

Основная идея теории А. М. Бутлерова сформулирована им в 1861 г. в статье «О химическом строении вещества». Он писал:

«Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу».

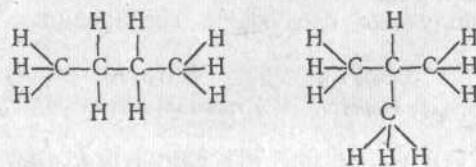
Установив понятие строения, А. М. Бутлеров дает новое определение природы вещества: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением».

Это принципиально новое, революционное для своего времени положение легло в основу всего дальнейшего развития органической химии, ибо оно означает, что строение сложного вещества может быть установлено на основании его превращений, а химические свойства его (реакционная способность) могут быть предсказаны на основании строения. А. М. Бутлеров указывал, что для определения химического строения вещества могут быть использованы все виды реакций: соединения (синтеза), разложения (анализа), двойного обмена (замещения). Бутлеров справедливо считал, что определение строения возможно

только в том случае, если строение остатков молекул, непосредственно не затрагиваемых реакцией, будет неизменно.

Из положения теории строения о зависимости химических свойств соединения от его строения вытекают взгляды А. М. Бутлерова на значение структурных формул. Он считал, что для каждого соединения возможна лишь одна структурная формула, причем в будущем, когда будет полностью выяснена зависимость свойств от строения, формула соединения должна выражать все его свойства.

Замечательным успехом теории строения явилось объяснение явления *изомерии*. Так, к цепи из трех атомов углерода четвертый углеродный атом может быть присоединен двояким образом: а) к одному из двух крайних атомов и б) к среднему атому. Следовательно, возможен не один, а два различных порядка связи атомов в молекулах общей формулы  $C_4H_{10}$ :



Таким образом, молекулярной формулой  $C_4H_{10}$  могут обладать два вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, а также одинаковый молекулярный вес, но отличающиеся расположением атомов в молекулах (строением). Такие два вещества называются изомерными веществами, или, кратко, *изомерами*.

Поставленная А. М. Бутлеровым проблема взаимного влияния атомов была развита его учеником — В. В. Марковниковым, который посвятил ей свою диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869).

В. В. Марковников высказал ряд положений, чрезвычайно важных для дальнейшего развития органической химии как в теоретическом, так и в практическом отношении. Таково «правило Марковникова» о порядке присоединения галогеноводородов и хлорноватистой кислоты к несимметричным алкенам, положения о большей легкости замещения атома водорода при третичном углеродном атome по сравнению с атомами водорода у вторичного и первичного углеродных атомов и замещения атома водорода при вторичном углеродном атome по сравнению с водородным атомом у первичного углеродного атoma. Аналогично, при галогенировании карбоновых кислот в первую очередь замещается на галоген  $\alpha$ -водородный атом. Эти закономерности были подтверждены В. В. Марковниковым экспериментальным путем.

Основные положения и следствия теории строения А. М. Бутлерова могут быть кратко сформулированы следующим образом:

1. В молекулах веществ существует определенный порядок связи атомов, который и носит название строения.
2. Химические свойства вещества определяются составом и строением его молекул.

3. Различное строение при одном и том же составе и молекулярном весе вещества обуславливает явление изомерии.

4. Так как при отдельных реакциях изменяются не все, а только некоторые части молекулы, то, изучая продукты химических превращений вещества, можно установить его строение.

5. Химический характер (т. е. реакционная способность) атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение химического характера обуславливается главным образом взаимным влиянием непосредственно связанных атомов. Взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно, обычно проявляется значительно слабее.

Утратила ли сегодня классическая теория строения полностью свое значение? Конечно, нет. Ее принципиальные основы еще долго будут сохранять свою направляющую роль в развитии новых теорий, и не потеряют силу слова А. М. Бутлерова, сказанные 90 лет назад о предшествующих теориях: «Они все еще остаются пригодными в известном смысле и, отживая, входят в виде более или менее измененном как часть в состав новых теорий, более обширных. Те зависимости между фактами, которые были указаны прежними теориями, подтверждаются, расширяются и объясняются еще лучше новыми теориями, а те открытия, к которым старые теории привели, остаются прочными памятниками их заслуг».

## 5. ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Важнейшим источником органических веществ является нефть. Нефть представляет собой смесь органических веществ, главным образом углеводородов различных классов. Так, например, парафиновыми углеводородами наиболее богаты грозненская, дрогобычская, румынская, пенсильванская (США) нефти и некоторые виды мексиканской нефти; наftenовые углеводороды в значительных количествах встречаются в бакинской, эмбинской и калифорнийской нефти. Нефть, богатая ароматическими углеводородами, встречается редко. Особенно богата ароматическими углеводородами нефть с островов Борнео и Суматры, а в СССР — пермская и майкопская.

Кроме углеводородов в нефти имеются небольшие количества веществ, содержащих кислород, серу, азот и др. Нефть некоторых месторождений содержит значительные количества сернистых веществ (башкирская и техасская нефти) или азотистых веществ (алжирская и калифорнийская нефти).

Продукты нефтепереработки все шире и шире используются для получения органических веществ. В последние годы развились новая мощная отрасль промышленности — нефтехимия.

Важным источником органических веществ, в основном предельных углеводородов, являются и природные газы.

Все виды каменного угля содержат помимо элементарного углерода большие количества смеси сложных органических веществ, содержащих Н, О, N, S. Органические вещества каменного угля подвергаются на коксохимических и газовых заводах процессу сухой перегонки,

и хотя из угля получают в настоящее время примерно в 10 раз меньше органических веществ, чем из нефти, все же большая часть ароматических соединений добывается из каменноугольного дегтя.

Довольно много органических веществ содержится в торфе и в битуминозных или горючих сланцах.

Огромное количество ценных органических материалов получают из основной части древесины — клетчатки, или целлюлозы. Одни из материалов такого рода (определенные сорта бумаги, картона) получаются механической обработкой клетчатки, другие (искусственное волокно, винный спирт, порох, пластические массы) — с помощью химической ее переработки.

Животное сырье, хотя и в меньших количествах, но все же перерабатывается на аминокислоты, глицерин, карбоновые кислоты и некоторые другие продукты.

## 6. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

**Выделение и очистка органических соединений.** Для изучения любого органического вещества его прежде всего нужно выделить, чаще всего из очень сложных смесей, получить в чистом виде и убедиться в его чистоте.

Выделение и очистка органических веществ часто связаны с большими трудностями. Эти трудности обусловлены тем, что свойства органических веществ крайне разнообразны и поэтому методы их выделения и очистки весьма многочисленны. Если к тому же учесть сложность и неоднозначность протекания большинства реакций в органической химии, то становится понятным, что эта задача в отдельных случаях является наиболее ответственной частью химического процесса. Методы выделения, очистки, идентификации и качественного анализа органических веществ подробно изложены в практических руководствах по органической химии\*. Поэтому мы рассмотрим лишь общие примеры, применяемые при очистке веществ в простейших случаях.

Наиболее часто приходится иметь дело с твердой или жидкой смесью веществ.

При выделении из твердых смесей часто пользуются различной растворимостью веществ (кристаллизация). Смесь обрабатывают тем или другим растворителем, хорошо растворяющим интересующее нас вещество и по возможности мало растворяющим примеси — спиртом, эфиром, хлороформом, обычно при нагревании. Раствор вещества отфильтровывают и после охлаждения растворителя получают твердое исследуемое вещество.

Иногда вместо кристаллизации твердого вещества производят его перегонку с водяным паром, или возгонку (сублимацию).

\* См., например, И. И. Грандберг, «Практические работы и семинарские занятия по органической химии». «Высшая школа», 1973.

При выделении компонентов из жидкого смеси приходится иметь дело с несмешивающимися жидкостями, а также с растворами жидких и твердых веществ в жидкостях.

Для разделения несмешивающихся жидкостей пользуются делительными воронками. После того как жидкости, налитые в делительную воронку, отстоятся и хорошо обозначится граница между ними, открывают кран и сливают в сосуд нижний слой.

Часто выделяемое вещество (жидкое или твердое), растворенное в жидком веществе, например в воде, экстрагируют подходящим растворителем, не смешивающимся с водой (эфиром, хлороформом), встряхивая их в делительной воронке. После отстаивания разделяют слои и путем выпаривания или отгонки растворителя получают нужное вещество.

Для выделения и очистки веществ часто применяют различные виды перегонки. Для разделения смеси жидкого веществ пользуются *фракционной перегонкой*, собирая фракции, перегоняющиеся в определенных границах температуры. Собранные фракции очищают повторной перегонкой до тех пор, пока не получат жидкости, кипящие в определенных узких пределах температур. В особых случаях получают чистые вещества, перегоняющиеся в пределах одного градуса или долей градуса (*кипящие в точке*).

Если вещество летуче с водяным паром, то часто для его выделения из смесей пользуются *перегонкой с водяным паром*. С паром могут перегоняться не только жидкое, но и твердые вещества.

Для очистки легко разлагающихся веществ пользуются *перегонкой под уменьшенным давлением* (перегонка в вакууме). Как известно, при уменьшении давления температура кипения жидкостей понижается. Поэтому при уменьшенном давлении можно перегнать жидкость при значительно более низкой температуре, чем при обыкновенном давлении, и этим предотвратить разложение вещества от нагревания.

Для очистки особенно легко разлагающихся веществ в настоящее время применяют перегонку их в высоком вакууме — так называется вакуум с остаточным давлением, измеряемым обычно тысячными долями миллиметра ртутного столба.

В последние годы для разделения органических веществ все шире пользуются *хроматографическими методами*.

Если через трубку, наполненную сорбентом (окисью алюминия, мелом, порошком белой глины и т. п.), так называемую хроматографическую колонку, пропускать раствор разделяемой смеси в соответствующем растворителе (бензоле, бензине), то растворенные вещества при этом адсорбируются в слоях сорбента, причем прочность связывания различных адсорбируемых веществ будет различна, поэтому каждое вещество займет в колонке свою зону.

Описанный метод хроматографии основан на явлении адсорбции и поэтому носит название *адсорбционной хроматографии*. Он применяется не только в научных лабораториях, но и в производственных условиях.

В последние годы появился ряд разновидностей хроматографического метода разделения веществ.

**Определение индивидуальности органического вещества.** Для определения чистоты органических веществ обычно пользуются определением их физических констант, чаще всего температуры плавления и кипения, хроматографических характеристик и показателя преломления для жидких соединений. В настоящее время все большее применение находят для этой цели и методы инструментального физико-химического анализа, рассматриваемые в гл. II.

Для определения *температуры плавления* небольшое количество измельченного и высушенного вещества, температуру плавления которого нужно определить, помещают в капилляр, запаянный с одного конца. Капилляр прикрепляют к термометру и вместе с ним помещают в прибор. Медленно нагревая прибор, наблюдают за повышением температуры и состоянием вещества и отмечают температуру, при которой происходит расплавление вещества. В большинстве случаев чистое вещество имеет определенную температуру плавления.

Для определения *температуры кипения* можно воспользоваться установкой для перегонки.

Характеризуя жидкости, помимо определения температуры кипения часто определяют плотность и показатель преломления.

Плотность жидкости обычно определяют, взвешивая в пикнометре ее известный объем при определенной температуре, а затем взвешивая в том же пикнометре воду.

Показатель преломления  $n_D^{20}$  определяется при помощи особых приборов — рефрактометров — обычно с точностью до четвертого знака после запятой. Для определения требуется всего несколько капель жидкости. Определение производится при строго постоянной температуре.

Исключительно важное значение получили в последнее время методы определения индивидуальности и идентификации органических веществ с помощью аналитических хроматографических методов.

**Качественный анализ органических соединений.** В том случае, если есть уверенность в чистоте органического вещества, приступают к исследованию — какие элементы входят в его состав, т. е. проводят его качественный анализ. В более редких случаях проводят качественный анализ смесей; при этом иногда присутствие или отсутствие того или другого элемента дает возможность сделать качественное заключение, например есть ли в исследуемой смеси вещества, содержащие азот.

В органических веществах помимо постоянной составной части — углерода — наиболее часто содержится водород (H), кислород (O), азот (N), сера (S) и галогены (Cl, Br, I).

Общий принцип открытия этих элементов в органических соединениях заключается в переводе элементов в хорошо известные неорганические вещества и в открытии последних по методам неорганической и аналитической химии.

## 7. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И УСТАНОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМУЛ

Проведение качественного анализа еще не дает ответа на вопрос — как же построено исследуемое вещество, а только отвечает на вопрос — из каких атомов оно состоит.

Следующим этапом исследования должен являться количественный, или элементный, анализ. Целью элементного анализа является установление процентного содержания отдельных элементов в веществе, что вместе с установлением молекулярного веса (мол. в.) дает возможность установить молекулярную формулу (например,  $C_{28}H_{24}O_4$ ). Определение молекулярной формулы является первым шагом к определению структурной формулы, т. е. порядка связей между атомами в молекуле.

**Количественный анализ\***. Определение С и Н. Основой любого количественного анализа вещества на С и Н является сжигание точной навески вещества (обычно 2—5 мг) в чистом кислороде. Образующиеся при этом из углерода и водорода анализируемого вещества двуокись углерода  $CO_2$  и вода количественно определяются с помощью специальной аппаратуры. В простейшем случае воду поглощают «ангидроном» — перхлоратом магния  $Mg(ClO_4)_2$ , а двуокись углерода — раствором едкого кали и по увеличению веса точно определяют, сколько  $CO_2$  и  $H_2O$  образовалось из данной навески вещества.

Определение N. Азот обычно определяют по методу Дюма, сжигая вещество в токе чистого  $CO_2$  с окисью меди. Весь азот вещества при этом выделяется в виде элементарного азота ( $N_2$ ), который определяют объемным путем.

По методу Кельдаля, навеску вещества окисляют кипячением с концентрированной  $H_2SO_4$ , с добавкой каталитических количеств  $HgSO_4$ , при этом весь азот вещества превращается в  $(NH_4)_2SO_4$ . После подщелачивания реакционной массы аммиак отгоняют с паром и отитровывают.

В последнее время созданы автоматические приборы, позволяющие за 10—15 мин провести анализ вещества на содержание С, Н, N.

После сжигания навески образующиеся  $CO_2$ ,  $N_2$  и  $H_2O$  поступают в газовый хроматограф, который непосредственно выдает содержание С, Н, N в процентах (подробнее см. стр. 69).

**Установление простейшей формулы (брутто-формулы).** Предположим, что нам известно процентное содержание элементов в данном соединении. Например, С — 79,19%, Н — 5,74%, О — 15,07% (содержание кислорода находят по разности: 100—79,19—5,74 = 15,07). Следовательно, в молекуле этого соединения С, Н, О находятся в соотношении 79,19 : 5,74 : 15,07.

\* Детально с методами количественного анализа можно ознакомиться в монографии Губен — Вейль, Методы органической химии, т. II, М., «Химия», 1967.

Однако следует помнить, что это весовые соотношения. Чтобы найти количество атомов каждого элемента в молекуле, надо процентное содержание его разделить на соответствующий атомный вес:

$$\frac{79,19}{12,01} = 6,61; \quad \frac{15,07}{16} = 0,94; \quad \frac{5,74}{1,008} = 5,68.$$

Итак, в исследуемой молекуле на 0,94 атома О приходится 5,68 атома Н и 6,61 атома С. Но так как в молекуле может содержаться только целое число атомов, нужно разделить все полученные числа на меньшее из них:

$$\frac{6,61}{0,94} = 7,03; \quad \frac{5,68}{0,94} = 6,01; \quad \frac{0,94}{0,94} = 1.$$

Отбрасывая десятые и сотые доли (объясняющиеся неточностью анализа), мы получаем, что на 1 атом О в молекуле приходится 6 атомов Н и 7 атомов С, т. е. брутто-формула вещества  $C_7H_6O$ .

**Определение молекулярного веса.** Полученная путем обработки данных элементного анализа формула не дает, однако, точного количества содержания атомов в молекуле. Так, в разобранном выше случае вещества  $C_{14}H_{12}O_2$ ,  $C_{24}H_{18}O_3$  и вообще  $(C_7H_6O)_n$  имеют тот же элементный состав. Поэтому для установления истинной молекулярной формулы необходимо еще знать молекулярный вес вещества, т. е. число  $n$ .

В настоящее время для этого редко используют определения, основанные на законе Авогадро: молекулярный вес равен удвоенной плотности пара вещества по водороду —  $M = 2d_H$ . Чаще используют *криоскопическое определение молекулярного веса* (по понижению температуры замерзания раствора исследуемого вещества в определенном растворителе) или *эбулиоскопическое определение* (по повышению температуры кипения раствора исследуемого вещества в определенном растворителе)\*.

Чрезвычайно удобно определять молекулярный вес масс-спектрометрически, хотя масс-спектрометр — слишком дорогой для этого прибор (см. гл. II, разд. «Молекулярная масс-спектрометрия»). В последнее время сконструированы автоматические приборы для определения молекулярного веса, основанные на законе Генри, которые фиксируют изменение давления пара растворителя при растворении в нем навески исследуемого вещества.

Масс-спектрометрическим методом значение молекулярного веса определяется с точностью до 1, а в масс-спектрометрах высокого разрешения — с точностью до 0,00001. Остальные способы дают точность 5—10%.

Итак, в результате определения молекулярного веса и данных элементного анализа можно получить молекулярную формулу вещества. Следующей и наиболее сложной задачей является установление

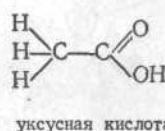
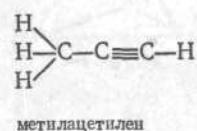
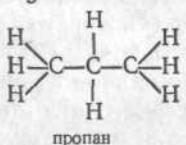
\* С описанием этих методов можно ознакомиться в книге Губен — Вейля «Методы органической химии», т. II, М., «Химия», 1967.

структурной формулы. Для этой цели применяют уже методы физико-химического исследования (см. гл. II) и изучение химических реакций вещества.

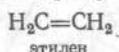
## 8. СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ МОДЕЛИ. ТЕОРИЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО АТОМА УГЛЕРОДА

В настоящее время считается общепринятым, что одна прямая линия, соединяющая два атома, обозначает одну двухэлектронную связь (*простая связь*), на образование которой затрачивается по одной валентности от каждого из связанных атомов, две линии — одну четырехэлектронную связь (*двойная связь*), три линии — одну шестиэлектронную связь (*тройная связь*).

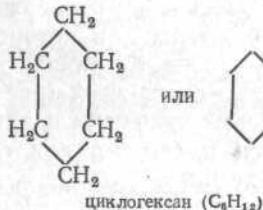
Изображение соединений с помощью связей называется *структурной формулой*:



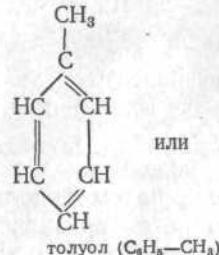
Для экономии времени и места чаще применяют упрощенные формулы, в которых часть связей подразумевается, но не записывается:



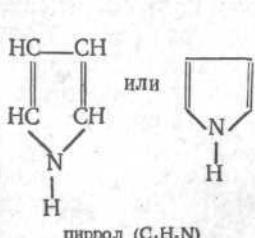
Иногда, особенно в карбоциклических и гетероциклических рядах, формулы еще больше упрощаются и часть атомов углерода и водорода не изображается, а лишь подразумевается (в местах пересечения линий):



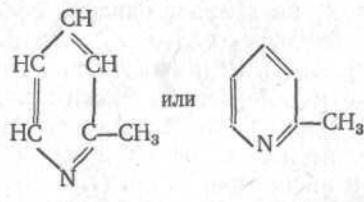
циклогексан ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )



толуол ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ )



пиррол ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ )



α-никотин ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ )

**Тетраэдрическая модель атома углерода.** Основные представления о химическом строении, заложенные А. М. Бутлеровым, были дополнены Вант-Гоффом и Ле-Белем (1874), которые развили идею о пространственном расположении атомов в молекуле органического вещества и поставили вопрос о *пространственной конфигурации* молекул.

Работа Вант-Гоффа «Химия в пространстве» положила начало плодотворному направлению органической химии — *стереохимии*, т. е. учению о пространственном строении.

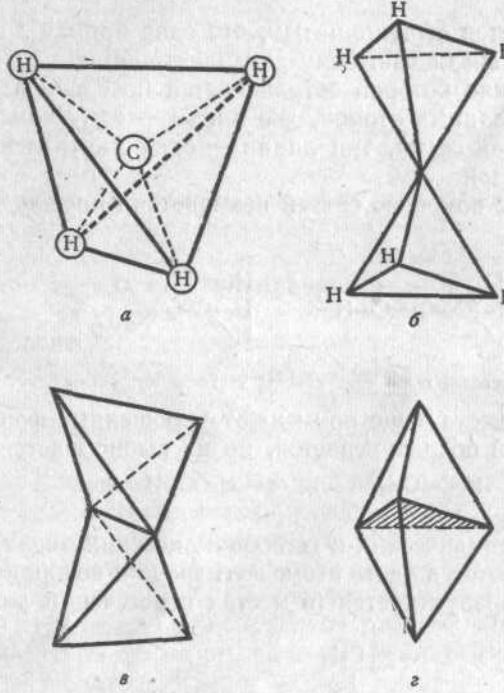


Рис. 1. Модели по Вант-Гоффу: метана (а), этиана (б), этилена (в), ацетилена (г).

Такого типа модели оказались весьма удачными и для сложных молекул. Они с успехом используются и сегодня для объяснения ряда важных вопросов органической химии.

Теория, предложенная Вант-Гоффом, хотя и пригодная почти во всех случаях, не давала, однако, обоснованного объяснения типа и существа связующих сил в молекулах. Это было сделано уже только в XX в. (см. гл. I). Различные пространственные модели широко применяются для объяснения многих химических реакций, в которых пространственное расположение атомов играет определяющую роль. Модели строятся с учетом длин связей между атомами, которые точно известны, и валентных углов (т. е. углов, образованных направлениями связей между отдельными атомами). На рис. 2—5 приведены наиболее широко употребляемые типы моделей.

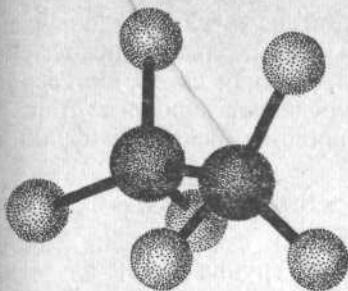


Рис. 2. Шаро-стержневая модель этана с жесткими связями



Рис. 3. Шаро-стержневая модель ацетилена с гибкими связями

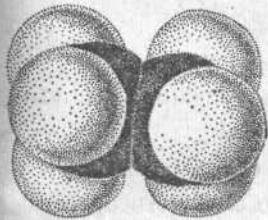


Рис. 4. Модель этана по Стюарту

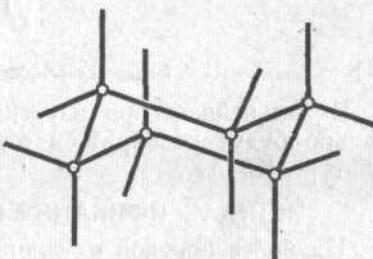


Рис. 5. Модель циклогексана по Драйдингу

## 9. ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В процессе становления химии как науки вновь открытым соединениям присваивались, как правило, *тривиальные названия*, чаще связанные с источником получения, чем со структурой. Такие названия прочно укоренились и до сих пор являются общепринятыми: муревинная кислота, уксусный альдегид, ацетон, хлороформ и т. д. В химии природных соединений это часто практикуется и в наши дни. Для некоторых сравнительно простых соединений прочно привились и так называемые *rationальные названия*: метилэтилкетон, диметиламин, изопропиловый спирт. В этих случаях название, как правило, состоит из названия функциональной группы и простейших радикалов при ней. Однако для более сложных систем эти типы номенклатур малопригодны. В любой официальной номенклатуре название соединения и структура должны соответствовать друг другу и, кроме того, название должно быть по возможности однозначно.

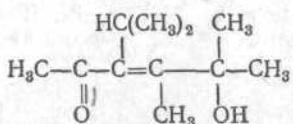
На международных съездах химиков (1957 и 1965 г.г.) была разработана и предложена в качестве официальной так называемая *номенклатура ЮПАК\** (IUPAC).

\* Более подробное изложение номенклатуры ЮПАК см: И. И. Грандберг. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М., «Высшая школа», 1973.

В основу названия соединения по этой номенклатуре положена углеродная цепь молекулы, содержащая максимальное число функциональных групп (гидроксил, карбоксил, двойная связь, аминогруппа и т. д.). Начало нумерации цепи определяет наиболее старшая функциональная группа. Порядок старшинства основных функций следующий:



Целый ряд функций обозначается в названии суффиксами: двойная связь — *ен*; тройная — *ин*; гидроксильная группа — *ол*; альдегидная — *ал*; кетонная — *он* и т. д. Например,



5-гидрокси-4,5-диметил-3-изопропилгексен-3-он-2

В дальнейшем при изучении различных классов соединений детально будут разбираться отдельные примеры названий по номенклатуре ЮПАК.

## 10. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

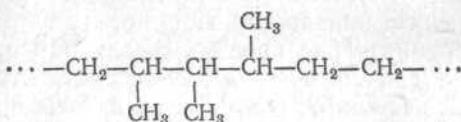
Наиболее прочной и малоизменяемой частью сложного органического вещества является его углеводородная часть и особенно углеродная цепь — углеродный скелет.

В зависимости от структуры углеродного скелета все органические соединения классифицируются следующим образом.

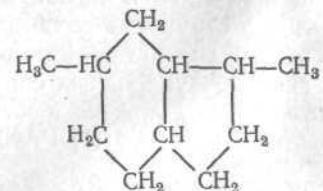
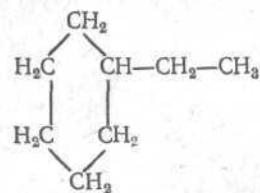
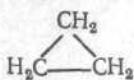
1. *Ациклические (алифатические) соединения* — скелет составлен из непосредственно связанных атомов углерода в виде неразветвленной (нормальной)



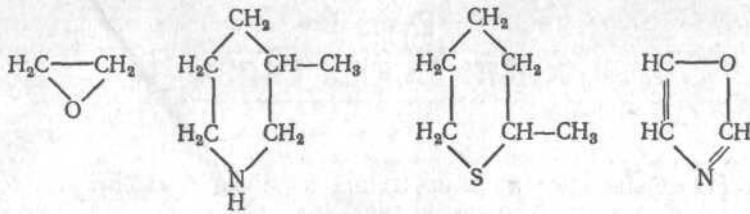
или разветвленной цепи



2. *Карбоциклические соединения* — в их молекулах углеродные цепи замкнуты в цикл:



3. *Гетероциклические соединения* — в молекулах этих соединений в цикл кроме углерода входят атомы других элементов:



В каждом из этих разделов все соединения распределяются по классам в зависимости от имеющихся в них функциональных групп. Например, класс ациклических спиртов (группа —OH), класс ациклических аминов (группа —NH<sub>2</sub>), класс карбоциклических карбоновых кислот (группа —COOH) и т. д.