

Увод. ПРЕДМЕТ И ИСТОРИЧЕСКО РАЗВИТИЕ¹ НА ОРГАНИЧНАТА ХИМИЯ.
СТРУКТУРНА ТЕОРИЯ. ПРИРОДНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ОРГАНИЧНИ
СЪЕДИНЕНИЯ: ПРИРОДЕН ГАЗ, ЗЕМНО МАСЛО (НЕФТ), КАМЕНОВЪГЛЕН
КАТРАН; ВЕЩЕСТВА ОТ РАСТЕНИЯ И ЖИВОТНИ.

Предмет на органичната химия. Всъщност това е химия на съединенията, които съдържат въглерод. Тя е един от основните раздели на химията. Броят на съединенията, които съдържат въглерод, е много по-голям от тези, които не го съдържат!

Изключение правят алотропните форми на простото вещество въглерод (графит, диамант, карбин, сажди – аморфен въглерод, и др.), а също и традиционно считащите се за *неорганични* халкогенидите² на въглерода: въглероден монооксид $\text{C}=\text{O}$, въглероден диоксид CO_2 , сяровъглерод CS_2 , а също въглеродната (въглената) киселина H_2CO_3 и нейните соли – карбонатите, карбидите (като калциев карбид CaC_2) и другите типични неорганични соли, като металните цианиди ($\text{M}^{\oplus}\ominus\text{CN}$), цианати ($\text{M}^{\oplus}\ominus\text{OCN}$) и тиоцианати ($\text{M}^{\oplus}\ominus\text{SCN}$). Циановодородът (синилната киселина, H-CN) е в граничната област между неорганичната и органичната химия. Въпреки че традиционно той се счита за неорганично съединение, в същото време е нитрил на мравчената киселина HCOOH , защото след хидролиза HCN се превръща в тази типична органична карбоксилна киселина.

Трудно, почти невъзможно е да се намерят точни числа за броя на органичните съединения, известни и описани от човечеството досега. Ето ориентировъчни данни: 1962 г. – около 2 млн.; 1986 г. – около 5 млн.; 2008 г. – около 19 млн.; 2012 г. – около 40 млн., с годишен прираст от около 300 000 (за сравнение: всички неорганични съединения са около 1 млн.).

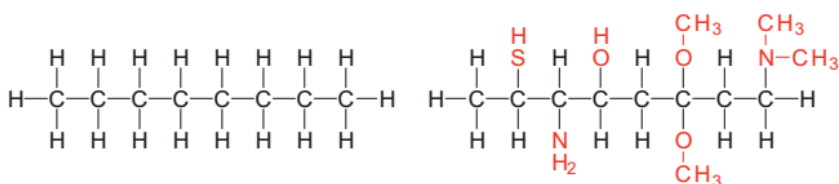
¹ Цветната фигура вляво от заглавието: структурни формули от този тип (показана е формулата на трифениламин) са били предложени от *Loschmidt* през 1861 г.

² Халкогените са група на периодичната система, известна като "кислородната група". Групата включва кислород (O), сяра (S), селен (Se), телур (Te), полоний (Po) и ливерморий (Lv).

Названието **органична химия** е дадено от Йонс Якоб Берцелиус³, който през 1806 г. е предложил тя да се нарича „органична“, защото първоначално са се включвали само вещества, изолирани от живи организми.

Защо елементът въглерод е уникален в природата?

1. Образува здрави химични връзки не само с атомите на метали (Li, Na, Mg, Al и др.) и неметали (O, N, S, P, Hal и др.), но също и с други въглеродни атоми, т. е. могат да се изграждат дълги въглеродни вериги (Фиг. 1).



Фиг. 1: Вляво – наситеният въглеводород **октан**; вдясно – същата въглеродна верига, заместена с разнообразни функционални групи.

2. В болшинството органични съединения въглеродът е четиривалентен, следователно са възможни разклонения, четири различни заместители и това обуславя огромен брой верижни и пространствени изомери!

3. Въглеродният атом може да образува кратни (двойни, тройни) връзки както с други въглеродни атоми, така и с атомите на други поливалентни елементи като азот, кислород, сяра, фосфор и т. н.

Органичната химия в миналото. Какво ни прави нас по-различни от скалите? От какво се състои животът? Кое различава органичната от неорганичната химия? През XVIII и XIX век се е вярвало, че органичните съединения могат да се изолират само от живи организми. И че причината затова е т. нар. „жизнена сила“ (лат. *vis vitalis*), която притежават живите организми и която способства образуването на органични съединения. Така че тогава се е правила ясна граница между органични и неорганични съединения. „Органични“ ще рече създадени от организмите, докато неорганични са всички останали. Днес ние знаем, че такова рязко разграничаване няма място, и все пак днес продължаваме да правим разлика между органична и неорганична химия, което се

³ Барон *Jöns Jacob Berzelius* (1779 – 1848) – именит шведски химик, един от основополагащите учени на съвременната химия.

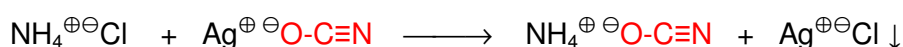
дължи преди всичко на голямото значение на органичните съединения в нашия свят.

Историческо развитие. Нека си припомним възловите моменти, които имат най-силно влияние в развитието на органичната химия като отделна наука.

През 1828 г. Фридрих Вьолер⁴ доказва, че теорията за „жизнената сила“ е изцяло погрешна, след като успешно синтезира карбамид (урей) от една неорганична сол.

Още в началото на XVIII век учените вече се били научили да изолират много съединения от растенията. Тогава те смятали, че жизнената сила в растенията е единственият начин тези съединения да се образуват. През 1828 г. обаче Вьолер за пръв път синтезира типичното органично вещество **карбамид** (урей), което се съдържа в урината на топлокръвните бозайници, чрез просто нагряване на типичната неорганична сол **амониев цианат**.

Вьолер смесил сребърен цианат и амониев хлорид и получил утайка от сребърен хлорид и воден разтвор на амониев цианат:



След това той разделил сместа чрез филтруване и се опитал да изолира очаквания амониев цианат чрез изпаряване на водата от разтвора. За негова изненада обаче твърдата кристална маса, която останала след изпаряването на водата, се оказала не амониев цианат, а вещество със свойствата на карбамид:



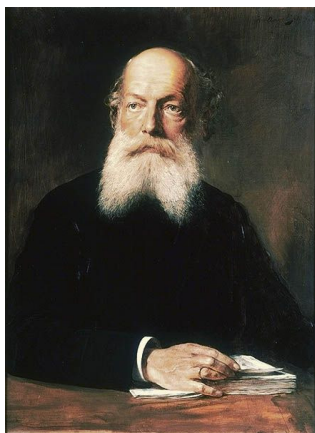
Това откритие позволило на учените да приемат, че наистина органичните съединения могат да бъдат синтезирани в лаборатория и че на този свят няма такова нещо като „жизнена сила“.

Важен пробив в теорията е откритието на органичната структура на бензеновия пръстен. През 1865 г. Фридрих Аугуст Кекуле⁵ (Фиг. 1) открива пръстенната структура на бензена. Типичните двойни връзки са по-къси от единичните връзки, но ето че поради особената форма и строеж на бензеновата мо-

⁴ Friedrich Wöhler (1800–1882) – германски химик.

⁵ Friedrich August Kekulé (1829–1896) – германски химик-органик.

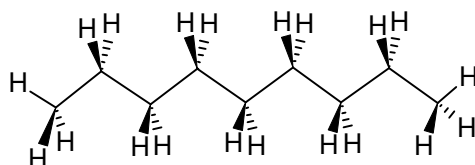
лекула всички връзки са частично двойни и всички те имат еднаква дължина. Било е трудно на учените да обяснят уникалната структура на бензена.



Фиг. 2: August Kekulé

Тогава, през 1865 г., Кекуле предложил най-правдоподобното обяснение. Той разказвал пред колеги как след няколкодневно изучаване на бензена е открил строежа му, опитвайки се да определи защо това вещество се държи по необичаен начин. Една вечер той задрямал на стола си и в полусън видял въглеродните вериги като змии, които се усуквали, въртели и огъвали. „Но какво беше това? Една змия сграбчи опашката си и тази форма подигравателно се завъртя пред очите ми. Аз се събудих като ударен от мълния! И отново прекарах остатъка от нощта в работа по съгласуване на хипотезата.“ – завършил разказа си Кекуле.

През 1874 г. са били направени още няколко важни стъпки напред в теорията на органичната химия. Учените започнали да разбират, че понякога съединенията реагират по различен начин, въпреки че притежават една и съща химическа формула. *Якоб Вант Хоф*⁶ и *Жозеф-Ахил Льо Бел*⁷ проумяли, че различията могат да се дължат на пространственото разположение на атомите около даден въглероден атом. Те разработили система за означаване на начините, по които атомите се свързват с въглерода, наречени по-късно 3D-стереохимични формули (Фиг. 3). Плътната клиновидна линия означава атом, издигащ се над равнината към наблюдателя, докато пунктирът показва, че атомът „пътва“ назад. *Вант Хоф* и *Льо Бел* открили, че въглеродът има тетраедричен строеж, т. е. че въглеродът може да има 4 заместителя, насочени към върховете на правилен тетраедър.

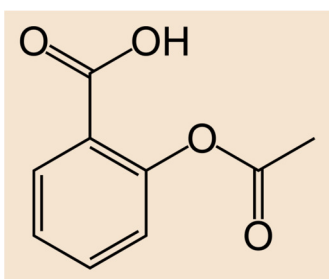


Фиг. 3: Пример за 3D-стереохимично представяне на строежа на органичните съединения – въглеводородът **нонан**.

⁶ *Jacobus Henricus van 't Hoff* (1852–1911) – холандски физикохимик.

⁷ *Joseph Achille Le Bel* (1847–1930) – френски химик.

През 1899 г. фирмата „Байер“ започва промишлено производство на аспирин. Бялата върба (*Salix alba*) е била използвана като противовъзпалително средство от 5000 години преди това. Органичните съединения на върбата с такова действие са били изолирани за пръв път през 1828 г. от *Йохан Бухнер*. По-късно един техен структурен аналог – **аспирин**⁸ (Фиг. 4) – е бил синтезиран в химическа лаборатория⁹ и от 1899 г. аспиринът се произвежда официално като противовъзпалително лекарство, подсказано от веществата, които са били използвани в медицината хиляди години преди това. А през 1910 г. започва и редовното производство на синтетичен каучук.



Фиг. 4: О-Ацетилсалицилова киселина (аспирин, ацетизал)

Към 1900 г. започва промишлено производство на много органични съединения. Това става възможно поради достиженията на химията през XIX век, но също и поради откриването на хроматографията от *Михаил Цвет*¹⁰ през 1906 г., която позволява на учените да разделят органични съединения на базата на големината на частиците им, на техния електричен заряд или на тяхната полярност. Това откритие е позволило на учените много по-лесно и по-бързо да изолират желаните съединения и да контролират чистотата им. Хроматографията и до наши дни не е загубила своето значение.

Периоди в историята на органична химия

Емпиричен период – от древността (Египет, Римска империя и др.) до края на 18. век. Историята на органичната химия може да бъде проследена до най-древни времена, когато знахари и лечители са извличали вещества от растения и животни за лечение на членовете на техните племена. Те не са възприемали работата си като "органична химия", но са поддържали документация за полезните свойства и употребата на различни материали, като например върбовата кора, която се е използвала за обезболяващо средство. Сега е известно, че върбовата кора съдържа салицилова киселина и веществото *сали-*

⁸ Ацетилсалициловата киселина е била синтезирана за първи път през 1897 от *Феликс Хофман* и *Артур Айхенгрюн* във фабриката „Friedrich Bayer & Co.“ и ѝ е било дадено търговското наименование *Aspirin*[®].

⁹ http://ochemist.losttribesource.org/misc/aspirin_bg.pdf

¹⁰ *Михаил Семёнович Цвет* (1872 - 1919), руски ботаник-физиолог и биохимик.

цин (D-глюкозид на салициловия алкохол) – при дъвчене на кората тези сродни на аспирина активни вещества се извличат. Архивите на старите лечители са в основата на съвременната фармакология, която днес силно зависи от познанията в областта на органичната химия. Изолирани са били някои чисти органични съединения като винен оцет (оцетна киселина), индиго, тръстикова захар, сапун и др.

*Карл Вилхелм Шееле*¹¹. Въпреки че по професия е бил аптекар, той тайно се занимавал с химия. Не е имал висше образование, но на 33-годишна възраст става член на Шведската академия на науките (т. е. *академик* по днешните представи). Изолирал е за първи път голям брой чисти органични съединения: оксалова, млечна, винена, лимонена и пикочна киселина, глицерин, циановодород и др. Откривател е също на редица елементи (Ba, Mn, Mo, W) и неорганични съединения.

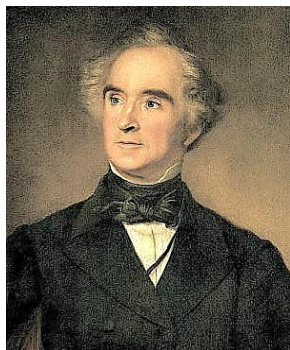
Органична химия за първи път се дефинира като клон на съвременната наука в началото на 1800-те от *Йонс Якоб Берцелиус*. Той класифицирал химичните съединения на две основни групи: органични, ако те са възникнали в живата материя, и неорганични, ако те са произлезли от "минерална" или нежива природа. Подобно на повечето химици от своята епоха, *Берцелиус* вярвал във *витализма* – идеята, че органичните съединения биха могли да произхождат единствено от живи организми под въздействието на някаква магия, наричана тогава „*vis vitalis*“ („жизнена сила“).

Аналитичен период – от края на XVIII век до около 1860 г. Решаващо за рухването на виталистичната теория е фундаменталното откритие на един бивш студент на *Берцелиус* на име *Фридрих Вьолер* (вж. стр. 3).

През този период са били изучени и описани редица химични и физични свойства на познатите дотогава органични съединения. С основната заслуга

¹¹ *Carl Wilhelm Scheele* (1742 – 1786) е шведски фармацевтичен химик. Неговите експерименти са били свързани с особено опасни вещества. Както повечето от съвременниците му, Шееле опитвал на мирис и вкус новите съединения, които откривал. Постоянното излагане на арсен, живак, олово и техните съединения, циановодородна и флуороводородна киселина и др., е допринесло за това, че починал на ранна възраст (43 г.) в дома си. Лекарите казали, че е починал от отравяне с живак.

на Юстус фон Либиг¹² (Фиг. 3) са били разработени първите методи за качествен и количествен елементен анализ. Били са определени със задоволителна точност голям брой атомни и молекулни маси.



Фиг. 5: Justus von Liebig

Откритието на Вьолер (стр. 3) е повратна точка в историята на науката по две причини. Първо, той подкопава идеята за витализма, тъй като едно органично съединение е било произведено от неорганично. Освен това проведената реакция представлява добър пример за *изомерия* – възможността да съществуват две или повече различни вещества (амониев цианат и карбамид) с една и съща брутна химическа формула (N_2H_4CO).

Химиците започнали да търсят обяснения на изомерията. Това от своя страна довело до нови теории за строежа на химичните съединения. До 1860 г. химиците предлагали различни теории за връзката между химична формула на дадено съединение и физическото разпределение на неговите атоми. Междувременно броят на известните органични съединения бързо се увеличавал с всяка изминала година.

Структурен период – от 1860 до 1920 г. Създадена и развита е структурната теория (1861 г.) на А. М. Бутлеров¹³ (Фиг. 6). Преди него Аугуст Кекуле и Арчибалд Купър¹⁴ вече били утвърдили някои от основните принципи на теорията за строежа на органичните съединения: (а) че въглеродният атом е четиривалентен и (б) че въглеродните атоми могат да изграждат вериги и пръстени. Бутлеров всъщност обобщава и обединява в стройна теория идеите и достиженията на учените и въз основа на това прави нови научни хипотези като същевременно доразвива съществуващата по онова време „теория на типове-

¹² Justus von Liebig (1803–1873) – забележителен германски химик, един от основателите на органичната химия.

¹³ Александр Михайлович Бутлеров (1829–1886). Роден е край гр. Казан в Русия. Завършва естествознание в Казанския университет (биология, химия и физика); още 26-годишен става доктор по химия и физика. През 1861 г. на Конгреса на немските естествоизпитатели в германския град Шпайер (Speyer) изнася доклад, озаглавен “Нещо за химичния строеж на телата”. Заслуга на А. М. Бутлеров е създаването на първата руска химическа школа. Негови ученици в Казанския университет са били В. В. Марковников и А. М. Зайцев.

¹⁴ Archibald Scott Couper (1831–1892) – шотландски химик, който е предложил една от първите теории за химичната структура и химичните връзки.

те“, според която относително стабилни групи от атоми се запазват непроменени в хода на химичните превръщания (групи от атоми, които днес наричаме *радикали* и *функционални групи*).

Ето кои са **основните приноси** на *А. М. Бутлеров* към структурната теория:

(1) Дава определение за “химичен строеж” като “Начин на взаимното съединяване на атомите в сложното тяло” – т. е. в молекулата.

(2) За първи път ясно свързва химичните свойства с химичния строеж: “Химичната натура на сложната частица се определя от натурата на нейните съставни елементарни части (атоми), от тяхното количество и от химичния строеж”; при това атомите в молекулата взаимно си влияят.

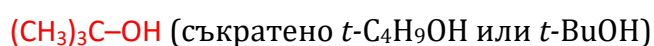
(3) Посочва пътищата за експерименталното изследване на химичния строеж (синтез, разлагане, заместване, изобщо – чрез лабораторни опити).



Фиг. 6: А. М. Бутлеров

(4) Обсъжда смисъла и начина на изобразяване на структурните формули – въвежда в тях двойните и тройните връзки.

(5) Дава обяснение на явлениято **изомерия** и въз основа на него през 1866 г. Бутлеров предсказва и успешно синтезира *третичния* бутилов алкохол:



През 1874 г. *Вант Хоф* и *Льо Бел* (вж. стр. 4) издигат фундаменталната теория за пространстения строеж на органичните съединения, откъдето по-нататък бурно се развива *стереохимията* като неотменим дял на органичната химия.

През ХХ век органичната химия се разклонява в няколко поддисциплини, като полимерна химия, биохимия, фармакология, биоинженерство, петрохимия (химия на нефта) и множество други. През този век са били открити или синтезирани милиони нови вещества. Днес над 98% от всички известни химични съединения са органични.

Физичната органична химия се оформя като отделен клон след 1920 г. и продължава да се развива и през наши дни. Могат да се очертаят следните посъществени открития. През 1897 г. е открит електрона и през 1916 г. *Кьосел* и

Луис предлагат електронната теория за същността на химичната връзка и най-вече на ковалентната връзка като обобщена електронна двойка между два атома. През 1931 г. германският физик *Ерих Хюкел*¹⁵ поставя основите на квантовохимичната теория, а две години по-късно изтъкнатият английски химик *Кристофър Инголд*¹⁶ започва системно изучаване на механизмите на органичните реакции. Успоредно с това се развиват бързо спектралните методи за установяване на строежа на органични съединения [УВ, ИЧ, спектроскопия на ядреномагнитния резонанс (ЯМР), мас-спектрометрия и др.].

Съвременен период – в наши дни, характеризиращ се основно с компютризация, автоматизация, информационни технологии, модерни средства за комуникация. Днес вече съществуват апарати и системи за автоматизиран органичен синтез, например за синтез на полипептиди. Достъпни са огромни масиви от експериментални данни, справочна литература онлайн и много други.

ПРИРОДНИ ИЗТОЧНИЦИ на органични съединения. Три са общоприетите източници на органични съединения: овъглената органична материя (въглища, земно масло, природен газ); живите организми; изобретенията и находчивостта на учените.

(1) От живи организми: от растенията се изолират алкалоиди, стероиди, терпени, флавоноиди и др.; от животни се добиват имуноглобулини, хормони, някои витамини и др.

(2) Природният газ се състои от 60-80% метан, 5-9 % етан, 3-18% пропан и други въглеводородни газове. Разделят се чрез фракционна дестилация при ниска температура.

(3) Нефтът (земното масло) е главен природен източник на въглеводороди (около 500 съединения). От него чрез ректификация се добиват:

- алифатни, алициклени и ароматни въглеводороди;
- петролни продукти (газ, бензин, керосин, дизелово гориво, мазут и др.).

¹⁵ *Erich Armand Arthur Joseph Hückel* (1896–1980) – германски физик и физикохимик.

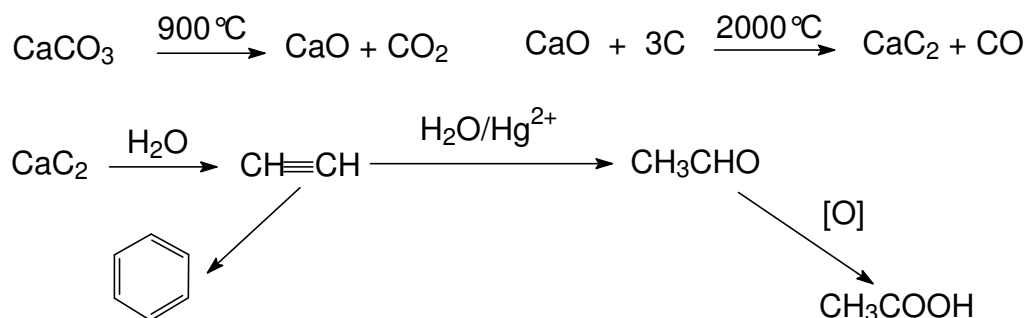
¹⁶ Сър *Christopher Kelk Ingold* (1893–1970) – британски химик, професор в университетите на Лийдс и Лондон (Великобритания).

(4) Каменовъгленият катран (представлява сух дестилат на каменни въглища в отсъствие на кислород – при производството на кокс) съдържа над 200 органични съединения:

- неутрални съединения – ароматни въглеводороди (бензен, толуен, нафта-лен, антрацен и др) и алициклени въглеводороди;
- базични съединения (пиридин, анилин, толуидини, хинолин и др.);
- киселинни съединения (фенол, крезол, карбоксилни киселини и др.).

(5) Голям брой органични съединения могат да се получат от *неорганичната сол* калциев карбид CaC_2 като изходна суровина – този дял от химията е получил названието „ацетиленова“ или „карбидна“ химия.

Самият калциев карбид CaC_2 се добива промишлено от варовик (калциев карбонат) и това е най-категоричният химичен преход от неорганичната към органичната материя:



Тази оцетна киселина, често наричана „карбидна“, по правило не се използва за овкусяване (например за салата), а се предпочита оцет, получен чрез аеробна ферментация на етилов алкохол (например от виното, което се превръща в т. нар. „винен оцет“).

Произход на земното масло и природния газ. Преди стотици милиони години организмите, които са обитавали земята, са били доста по-различни от тези, които ние откриваме тук днес. Растенията са били бързорастящи и са липсвали дървесните тъкани като тези, които в момента доминират в продуктивните екосистеми в света. Гигантски растения със стъбла, подобни на броколи, нараствали бързо, загивали и загивали, като формирали богати органични почви, върху които растели все повече и повече растения. В крайна

сметка се образували дебели слоеве от разложена органична материя, натрупана почти по същия начин, както става това в торфените блатата днес. С течение на времето тези масивни органични слоеве са били погребани под седименти, скали или лед, където те са били подложени на огромен натиск. По този начин те се превърнали в различните видове каменни въглища.

Междувременно в праисторическите плитководни морета на Земята прости организми, като водорасли, бактерии и зоопланктон, процъфтявали. Когато тези миниатюрни организми загивали, те образували дебели пластове от органична материя върху пясъчните дъна на тези морета. Компресирането на слой след слой от този материал довело до формирането на скали, известни днес като *шисти*. При огромния натиск от по-горните слоеве и с преместването на земните тектонични плочи в продължение на милиони години, органичната материя в капана на тези скали се превръщала в находища на петрол и природен газ. Нефтът и газовете мигрирали в порестите скали, като например в пясъчниците, или в по-големи затворени пространства, намиращи се на километри под земната повърхност. Така органичната материя от миналото се превърнала в днешните изкопаеми горива.

Изкопаемите горива са известни на хората повече от 6000 години. Въпреки това едва през последните 300 години те се използват в по-голям мащаб. Въглищата са първи от изкопаемите горива, които се извличат от земята промишлено. Това е горивото, което е задвижвало парните двигатели по времето на индустриалната революция през XVIII, XIX и XX век.

По-късно чрез процес, наречен деструктивна (още: *суха*) дестилация, въглищата се превръщат в кокс, каменовъглен катран и въглищен газ. Коксът се използва в металургията за топене и редукция на руди. От каменовъгления катран чрез фракционна дестилация се добиват над 200 различни органични съединения, а въглищният газ (още: *светилен газ*) е бил използван дълго време за улично осветление.

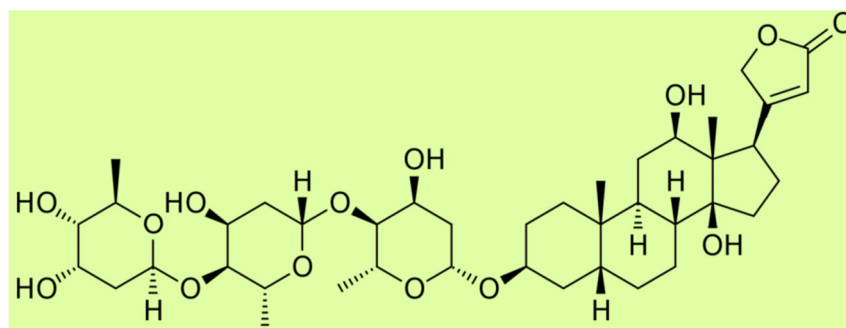
Земното масло (петролът) се очертава като доминиращ източник на енергията за транспорт през 20-тия век. Природният газ се превръща в по-чиста алтернатива на въглищата при производството на електроенергия и за битово

отопление. Световните икономики сега са напълно зависими от петрола и природния газ.

Според мнозина изгарянето на изкопаемите горива представлява огромна загуба. Не само защото тази практика допринася за натрупването на парниковия газ CO_2 (въглероден диоксид) в атмосферата, но тя също така консумира суровините, необходими за добиване на полезни вещества като пластмаси, лекарства и др. Според някои оценки на практика светът ще изчерпи предлагането на нефт и природен газ до към 2050 г.

Живите организми. Всеки жив организъм е източник на органични съединения. Всеки вид е в състояние да произвежда широк спектър от съединения, някои от които са уникални за дадения вид. Ароматът на розата, вкусът на ягодите, ароматният нектар на прасковата са резултат от биохимичните „производствени“ процеси в живите организми. Като се има предвид, че на земята виреят стотици хиляди растителни видове, очевидно природата винаги ще представлява нашия най-важен източник на органични съединения.

Хората са извлекли и пречистили хиляди полезни съединения от растения и животни. Например *пеницилинът*, който се използва за борба с бактериалните инфекции, се екстрахира от естествено срещаща се плесен. Ацетилсалициловата киселина, по-известна като аспирин, произлиза от кората на вид върба. Ароматът *ванилия* се извлича от сушени зърна на вид орхидея, наречена *Vanilla planifolia*. Сърдечният гликозид **дигоксин** се изолира от растение, наречено *Digitalis purpurea*. Списъкът с примери може да се продължи до стотици страници.



Фиг. 7: Дигиталисовият гликозид дигоксин

Изобретения. Антибиотиците, аспиринът, ванилията и сърдечните гликозиди са примери за вещества, които вече не трябва да се добиват директно от

природата. Те се произвеждат синтетично в лаборатории от органични изходни вещества. Нещо повече – експериментите, при които се модифицират химически структури на естествено срещащи се вещества, генерират нови и нови вещества, които изобщо не съществуват в природата. Например синтезирани са множество производни на пеницилина като негови аналози, които липсват в природата.

Всяка година се регистрират над 300 000 нови химични съединения и повечето от тях са продукти на въображението и на изследователската дейност на учените, а в някои случаи дори са резултат от погрешно замислени или погрешно проведени експерименти! Синтетичните полимери са отличен пример за изобретени вещества – пластмасите не се срещат никъде в природата¹⁷.

I. Ivanov © 5.03.2017 г.

¹⁷ За написването на този раздел са ползвани информационни материали от Интернет.