

**Владимирский государственный университет**

**Л.А. Дуденкова, И.С. Акчурина, Е.В. Ермолаева**

# **ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Учебное пособие для студентов I – III курсов**

**Владимир 2003**

Министерство образования Российской Федерации  
Владимирский государственный университет

Л.А. Дуденкова, И.С. Акчурина, Е.В. Ермолаева

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие для студентов I – III курсов

Владимир 2003

УДК 547.1  
О-75

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии  
Владимирского государственного педагогического университета

*Н.П. Шулаев*

Доктор химических наук, профессор кафедры экологии

Владимирского государственного университета

*Г.Г. Галустьян*

Доктор химических наук, профессор кафедры химии

Владимирского государственного университета

*В.Г. Амелин*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета

**Дуденкова Л.А., Акчурин И.С., Ермолаева Е.В.**

О-75      Основные понятия органической химии: Учеб. пособие для студентов I-III курсов/ Владим. гос. ун-т. Владимир, 2003. 52 с.  
ISBN 5-89368-400-1

Включает сведения о классификации и номенклатуре органических соединений. Рассмотрены основные типы реакций, промежуточные частицы, электронные эффекты заместителей, кислотно-основные равновесия, оптическая изомерия.

Предназначено для студентов I – III курсов, изучающих органическую химию.  
Табл. 4. Библиогр.: 4 назв.

ISBN 5-89368-400-1

УДК 547.1  
©Владимирский государственный  
университет, 2003

*Учебное издание*

ДУДЕНКОВА Любовь Александровна  
АКЧУРИНА Ираида Сергеевна  
ЕРМОЛАЕВА Елена Вадимовна

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие для студентов I – III курсов

Редактор И.А. Арефьев  
Корректор Е.В. Афанасьева  
Компьютерный набор и верстка Е.В. Ермолаева

ЛР № 020275. Подписано в печать 00.05.03.

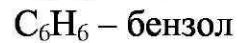
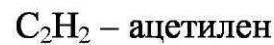
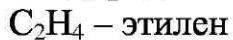
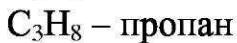
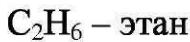
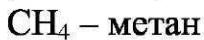
Формат 60×84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,25. Уч.-изд. л. 3,72. Тираж 200 экз.  
Заказ

Редакционно-издательский комплекс  
Владимирского государственного университета.

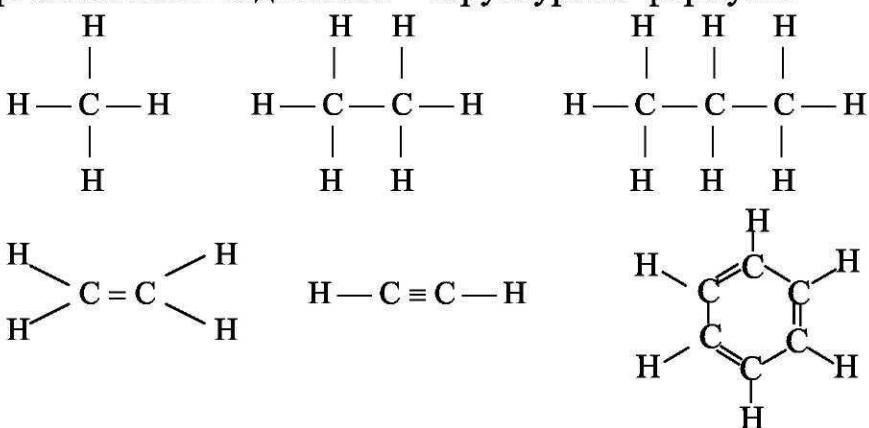
600000, Владимир, ул. Горького, 87.

## КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

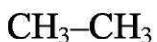
Органическую химию можно определить как химию углеводородов и их производных. Углеводороды – это простейшие органические соединения, состоящие только из углерода и водорода:



Молекулярные формулы передают состав молекулы, но не отображают порядок связей в ней. Существует другой способ изображения молекул органических соединений – структурные формулы.



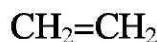
Эти формулы показывают, каким именно способом связаны между собой атомы, входящие в состав молекулы (т.е. порядок связи атомов). При пользовании структурными формулами следует помнить, что углерод в молекулах органических соединений четырехвалентен. Структурные формулы могут быть представлены и в сокращенном варианте, который наиболее часто используется в органической химии:



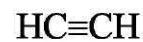
этан



пропан



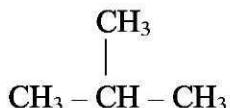
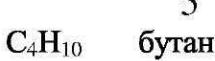
этилен



ацетилен

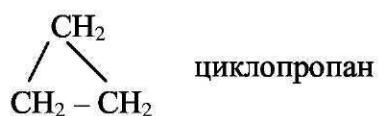
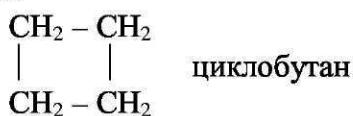
Валентный штрих, используемый в структурных формулах, соответствует паре электронов. Если вместо валентных штрихов в структурных формулах использовать две точки, соответствующие паре электронов, то мы получим электронные формулы, которые в ряде случаев бывают очень полезны.

При наличии в молекуле углеводорода четырех и более атомов углерода возможно существование нескольких соединений, отвечающих данной молекулярной формуле. Такие соединения называются изомерами, а само явление – изомерией.



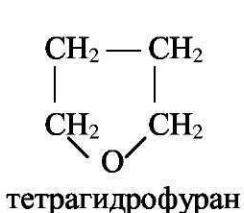
$\text{C}_4\text{H}_{10}$  изобутан: разветвленный углеродный скелет

Изомеры отличаются по физическим и химическим свойствам. Бутан и изобутан представляют собой примеры изомерии углеродного скелета. По мере возрастания числа атомов углерода в молекуле углеводорода число изомеров углеродного скелета быстро возрастает. Атомы углерода могут образовывать не только «открытые» цепи, но и замкнутые структуры – циклы.

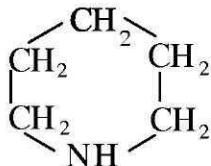


Если цикл построен только из атомов углерода, говорят о карбоциклических соединениях. Так, циклобутан и циклопропан являются карбоциклическими соединениями – карбоциклами или алициклами.

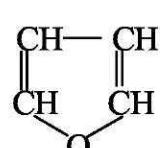
В состав цикла могут входить и другие атомы, помимо атомов углерода. Тогда говорят о гетероциклических соединениях:



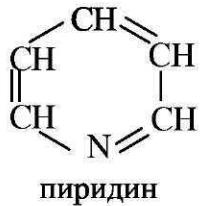
тетрагидрофуран



пиперидин



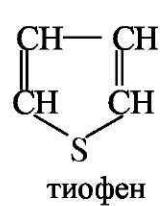
фуран



пиридин



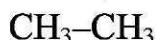
диоксан



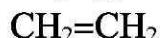
тиофен

Помимо разделения углеводородов на циклические и ациклические (т.е. с открытой цепью атомов углерода), выделяют также насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды.

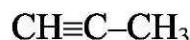
### АЛКАНЫ



### АЛКЕНЫ

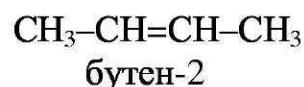
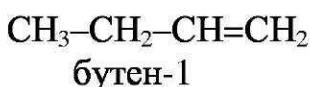


### АЛКИНЫ

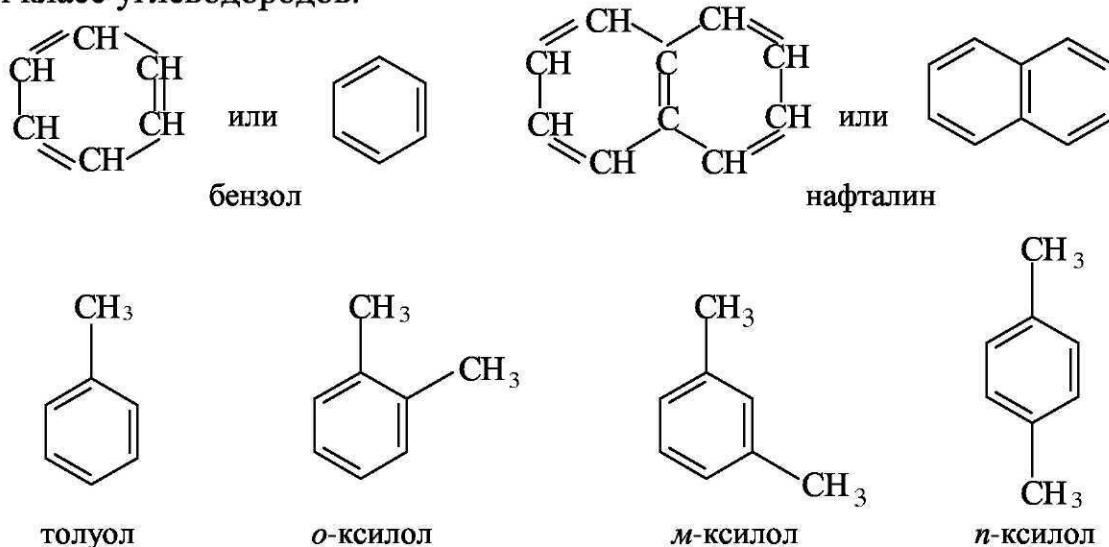


Как видно из приведенных примеров, одной и той же общей формуле соответствует целый ряд (в принципе бесконечный) углеводородов. В этом ряду углеводороды имеют не только общую формулу, но и сходные свойства. Такие ряды соединений называют гомологическими рядами.

В случае ненасыщенных углеводородов (алкенов и алкинов), помимо изомерии углеродного скелета, возможна изомерия, связанная с различным положением кратной связи (двойной или тройной), например:



Ароматические углеводороды содержат в своем составе одно или несколько бензольных колец. Эти соединения, формально ненасыщенные, по свойствам сильно отличаются от алканов и поэтому представляют отдельный класс углеводородов.



Из сказанного выше видно, что углеводороды, т.е. соединения, построенные только из углерода и водорода, представляют собой большое разнообразие органических соединений.

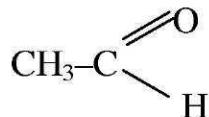
Помимо углерода и водорода в состав молекул органических веществ чаще всего входят также атомы кислорода, азота, серы, галогенов. Соединения, содержащие перечисленные атомы, можно рассматривать как углеводороды, в которых один или несколько атомов углерода замещены на другой атом или группу атомов:



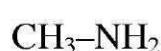
хлорэтан



этанол



уксусный  
альдегид



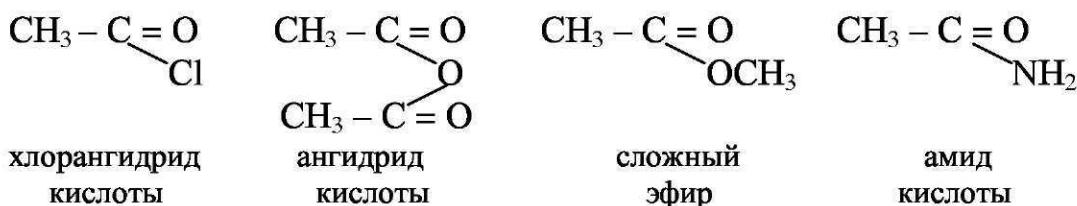
метиламин

Замещающие группы (заместители) принято подразделять на функциональные и нефункциональные. В табл. 1 приведены примеры функциональных групп и соответствующие им классы органических соединений.

Таблица 1

Функциональная группа	Класс соединений	Пример соединения
-OH (гидроксильная)	Спирты, фенолы	CH <sub>3</sub> -OH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH
-C=O (карбонильная)	Альдегиды,	CH <sub>3</sub> -C=O H
	кетоны	CH <sub>3</sub> -C=O CH <sub>3</sub>
-C = O    OH (карбоксильная)	Карбоновые кислоты	CH <sub>3</sub> -C = O OH
-NH <sub>2</sub> (амино)	Амины	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>

Одну оговорку следует сделать относительно карбоновых кислот. Так, существуют соединения, родственные карбоновым кислотам, которые формально можно рассматривать как продукты замещения OH-группы в карбоновых кислотах на другие группы. Эти соединения относятся к классу карбоновых кислот и называются производными карбоновых кислот, например:



К нефункциональным заместителям относятся атомы галогенов, нитрогруппы, алcoxигруппы (в простых эфирах), представленные в табл. 2.

Таблица 2

Нефункциональная группа	Класс соединений	Пример соединения
-F, -Cl, -Br, -J -NO <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> , -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Галогенпроизводные Нитросоединения Простые эфиры	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>

Здесь приведены лишь краткие сведения о классификации, принятой в органической химии. На самом деле принятое число классов органических соединений гораздо больше.

Органические соединения разных классов отличаются по физическим и химическим свойствам. В то же время внутри одного класса проявляется выраженное постоянство химических свойств.

## НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

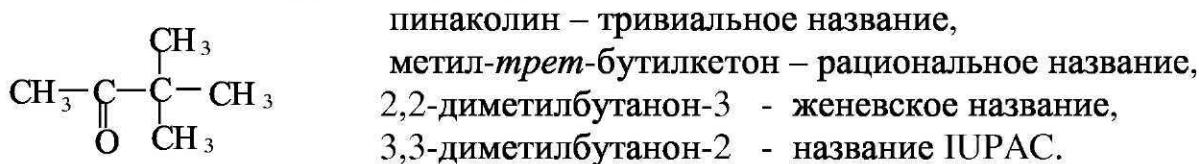
Важнейшей составляющей языка химика являются названия соединений. Исторически сложившиеся названия органических соединений связаны, как правило, с источником соединения (откуда впервые было выделено) или с его свойствами:

$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$
метиловый	винный	$\text{OH OH}$
спирт	спирт	винная кислота
	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$	
	OH	молочная кислота

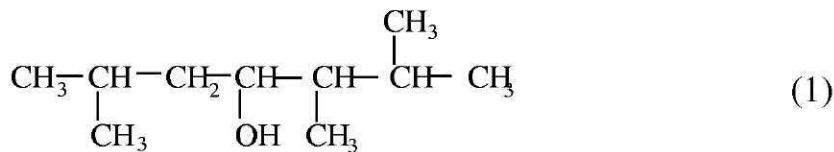
Эти названия, которые были даны соединениям случайным образом, называются тривиальными. Они не учитывают структуру соединения. По мере развития органической химии число новых соединений быстро возрастило, и использовать тривиальные названия стало неудобно. В настоящее время известно несколько систем (номенклатур) построения названий органических соединений, учитывающих структуру:

рациональная номенклатура,  
женевская номенклатура,  
льежская номенклатура,  
номенклатура по теоретической и прикладной химии (IUPAC).

Поэтому одно и то же соединение может быть названо по-разному в разных номенклатурах, например:



Наиболее употребительной является система номенклатуры, разработанная Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC). Основной принцип номенклатуры IUPAC заключается в том, что в соединении выбирают главную цепь (или родоначальную структуру), например:



главная цепь:  
 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$

родоначальная структура:  
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
 гептан

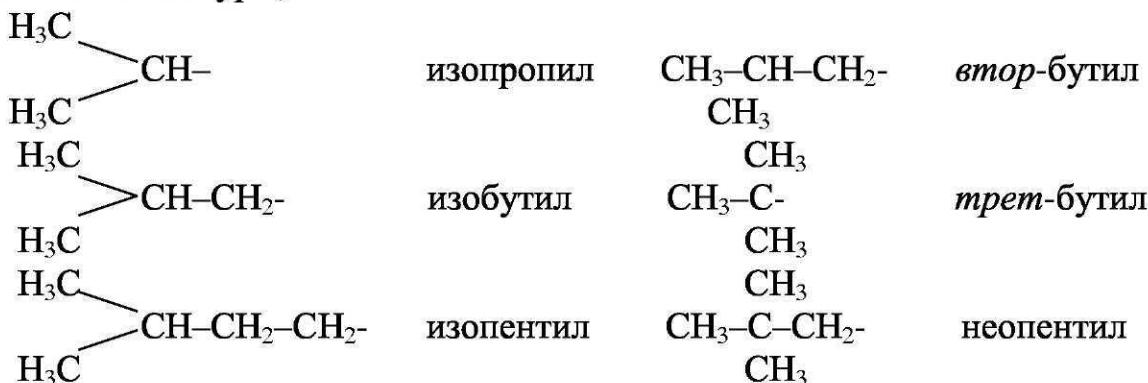
Атомы и группы атомов, не входящие в главную цепь (за исключением атомов водорода), рассматривают как заместители. В примере (1) заместителями являются три группы  $\text{CH}_3$  и группа  $\text{OH}$ . Название соединения (1), построенное в соответствии с номенклатурой IUPAC, выглядит следующим образом:

### 2,3,6-триметилгептанол-4

Как видим, за основу названия взята родоначальная структура – гептан. Заместители приведены в приставке «метил» с умножающим префиксом «три», который указывает число метильных групп, и в суффиксе «ол», обозначающем группу  $\text{OH}$ . Цифры перед приставкой и после суффикса указывают положение данных заместителей и называются *локантами*. Заместители, являющиеся простыми углеводородными радикалами, называются как производные соответствующих предельных углеводородов (алканов):

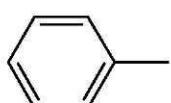
углеводород	радикал-заместитель
$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3-$ метил
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$ этил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ пропил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ бутил и т.д.

Ниже приведены названия некоторых разветвленных радикалов, которые допускает номенклатура IUPAC (они заимствованы из рациональной номенклатуры):



Некоторые ненасыщенные и функциональные радикалы также имеют тривиальные названия:

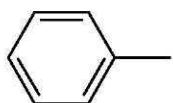
$\text{CH}_2=$	метилен	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	пропаргил
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	винил (этенид)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$	ацетил
$\text{HC}\equiv\text{C}-$	этинил		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	аллил	$\text{CH}_2=\text{C}-$	изопропенил
$\text{CH}_3-\text{CH}=$	этилиден	$\text{H}_3\text{C}$	



фенил

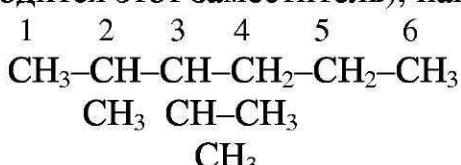


бензил



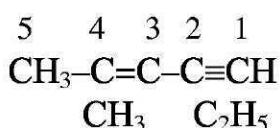
бензоил

Названия углеводородов строят так, чтобы в основе лежало название углеводорода, отвечающего родоначальной структуре, с наибольшим числом атомов углерода в цепи. Название заместителя отражается приставкой с локантом, указывающим положение заместителя (номер атома углерода, у которого находится этот заместитель), например:



3-изопропил-2-метилгексан

Наличие кратных связей отражается в названии изменением суффикса «ан», характерного для алканов, на суффикс «ен» при наличии двойной связи и «ин» – при наличии тройной связи. Положение кратной связи указывается номером атома углерода, за которым следует кратная связь, например:



4-метил-3-этилпентен-3-ин-1

Кроме углеводородных радикалов в приставках указывают все нефункциональные заместители. Эти заместители и их названия приведены в табл. 3.

Таблица 3

Класс соединения	Заместитель	Приставка
Галогенпроизводные	-F, -Cl, -Br, -J	фтор-, хлор-, бром-, иод-
Нитросоединения	-NO <sub>2</sub>	нитро-
Нитрозосоединения	-NO	нитрозо-
Диазосоединения	-N <sub>2</sub>	диазо-
Простые эфиры	-OCH <sub>3</sub> , -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	метокси-, этокси-

Пример: 5 4 3 2 1



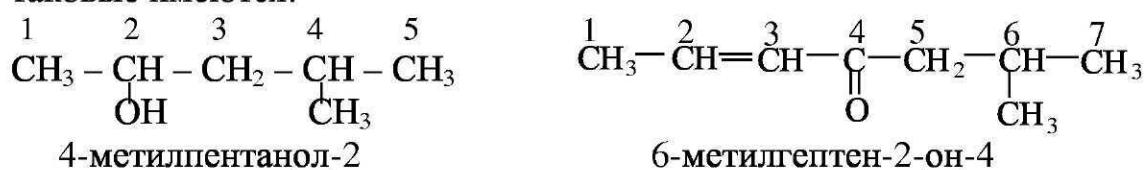
Названия функциональных заместителей могут указываться как в приставках, так и в суффиксах. Эти заместители приведены в табл. 4 в порядке убывания старшинства (сверху вниз).

Таблица 4

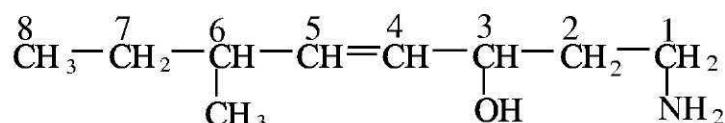
Класс соединения	Формула функциональной группы	Приставка	Суффикс
Карбоновые кислоты	-COOH -C]OOH	карбокси-	-карбоновая кислота -овая кислота
Сульфоновые кислоты	-SO <sub>3</sub> H	сульфо-	-сульфоновая кислота
Нитрилы	-C≡N -C]≡N	циано-	-карбонитрил -нитрил
Альдегиды	-CH=O -C]=O H	формил- оксо-	-карбальдегид -аль
Кетоны	-C]=O	оксо-	-он
Спирты, фенолы	-OH	гидрокси-	-ол
Тиолы	-SH	меркапто-	-тиол
Амины	-NH <sub>2</sub>	амино-	-амин

Если атом углерода заместителя в табл. 4 отделен квадратной скобкой, то этот атом входит в общий счет атомов углеродной цепи родоначальной структуры.

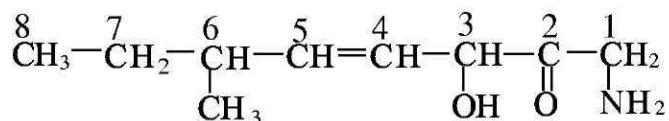
В системе номенклатуры IUPAC важное значение имеет понятие главной группы. Это понятие относится к функциональным заместителям. Если в соединении имеется лишь одна функциональная группа, ее название передается только в суффиксе после указания кратных связей, если таковые имеются:



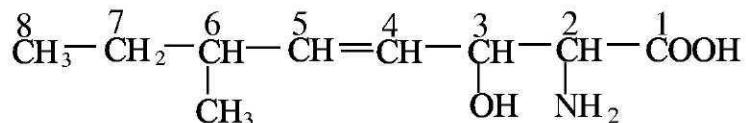
Если соединение содержит несколько функциональных заместителей, то в суффиксе остается только самый старший из них в соответствии с табл. 4. Остальные функциональные заместители передаются в названии в приставках. Перечисление заместителей в приставках ведется в алфавитном порядке, например:



1-амино-6-метилоктен-4-ол-3



1-амино-3-гидрокси-6-метилоктен-4-он-2



2-амино-3-гидрокси-6-метилоктен-4-овая кислота

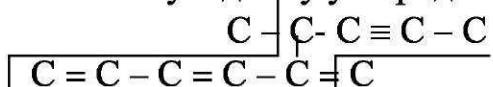
(в случае кислот и альдегидов цифра 1 локанта опускается, т.к. нумерация цепи всегда начинается с кислотного углерода).

Из этих примеров ясно, почему в табл. 4 предусмотрено наименование одного и того же заместителя как в приставке, так и в суффиксе.

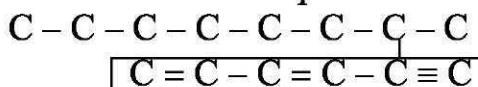
Теперь можно сформулировать основные этапы построения названия органического соединения.

I. Выбор главной цепи по правилам IUPAC производится в соответствии со следующими требованиями. Для правильного выбора анализируют имеющуюся структуру начиная с п. 1 до достижения однозначного решения. Итак, главная цепь должна содержать:

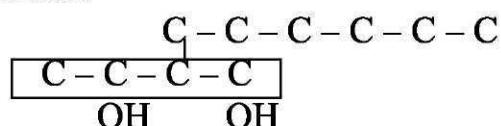
- 1) максимальную длину углеродной цепи:



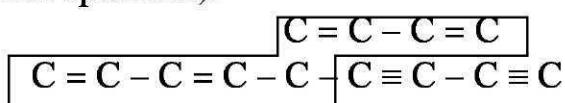
- 2) максимальное число кратных связей:



- 3) максимальное число главных групп, передаваемое в названии суффиксам:

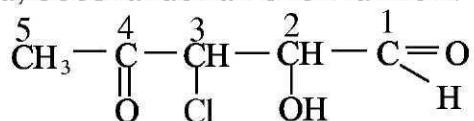


- 4) максимальное число двойных связей (которые считаются старше, чем тройные):



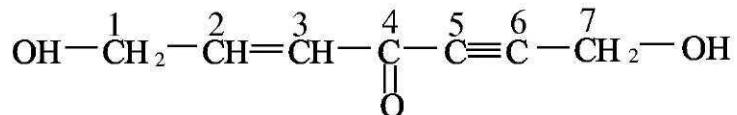
II. Нумерация главной цепи производится также в соответствии с определенными правилами. Здесь руководствуются требованиями «наименьших номеров» заместителей или кратных связей. Как можно более низкие номера должны получить:

а) главная группа, обозначаемая окончанием:



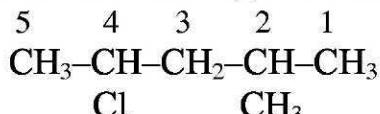
2-гидрокси-4-оксо-3-хлорпентаналь

б) двойные связи, имеющие преимущество перед тройными:



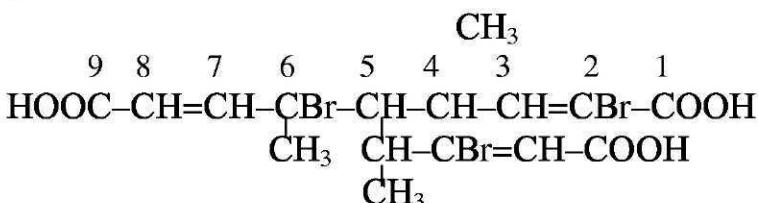
1,7-дигидроксигептен-2-ин-5-он-4

в) заместитель, перечисляемый в названии первым (т.к. перечисление заместителей в приставках необходимо вести в алфавитном порядке):



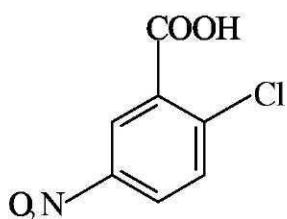
2-метил-4-хлорпентан

г) наименьшие локанты для старших групп. Это так называемое «правило наименьших локантов» не следует понимать как требование наименьшей суммы, как иногда считают. Меньшей считается та последовательность локантов, в которой на месте первого различия стоит меньшая цифра.



Таким образом, последовательность 1, 2, 4, 9 меньше, чем 1, 2, 5, 6, хотя сумма первых чисел больше суммы вторых.

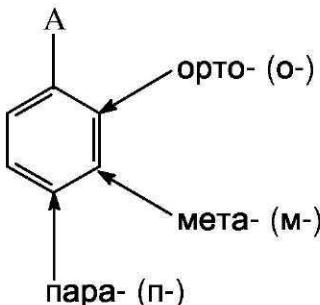
Отдельное место в номенклатуре занимают ароматические соединения. Название начинают с выбора старшего заместителя в кольце (в соответствии с табл. 4). Углерод ароматического кольца, несущий старший заместитель, имеет номер 1, далее нумерация атомов ароматического кольца производится по кругу таким образом, чтобы сумма локантов заместителей была наименьшей, например:



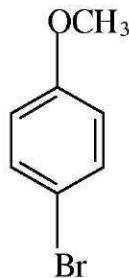
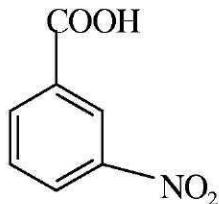
5-нитро-2-хлорбензойная кислота

3-нитро-6-хлорбензойная кислота (неверно)

В том случае, когда в бензольном кольце только два заместителя, можно использовать буквенно обозначение второго заместителя относительно первого в соответствии с названием положений в ароматическом кольце:



Например:



*o*-хлортолуол

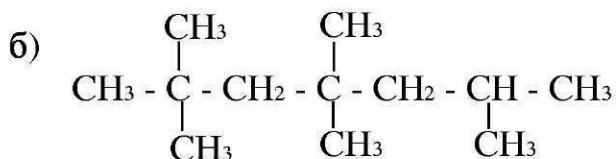
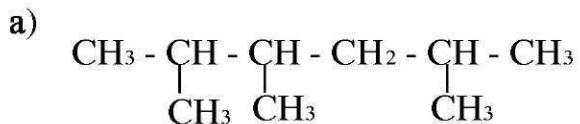
*m*-нитробензойная кислота

*n*-броманизол

### Упражнения для закрепления

#### Соединения с открытой цепью (жирный ряд)

1. Назовите по систематической номенклатуре следующие углеводороды:

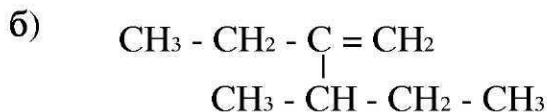
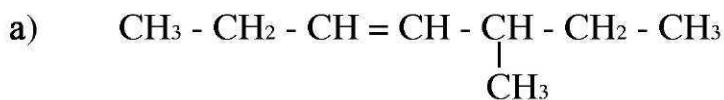


2. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

а) 2,5-диметилгексан; б) 3-метил-3-этилпентан; в) 2-метил-4-изопропилгептан; г) 2,4-диметил-4-этилоктан; д) 4-этил-5-(2-метилбутил)декан.

3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.

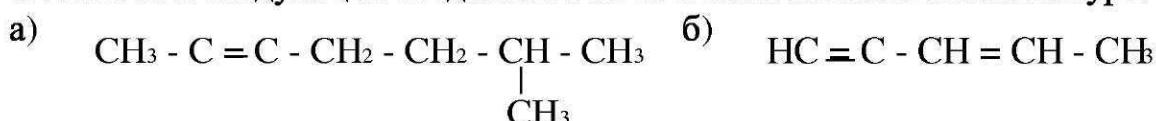
4. Назовите этиленовые углеводороды по систематической номенклатуре:



5. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

а) 2,2,4-триметилпентен-3; б) 2,5,5-триметилгептен-3.

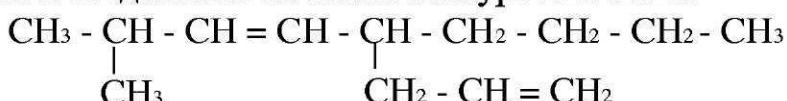
6. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



7. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

а) 2,5-диметилгексин-3; б) 3-метилгексен-1-ин-4.

8. Назовите соединение по номенклатуре ИЮПАК:

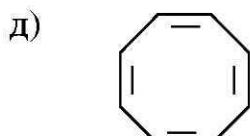
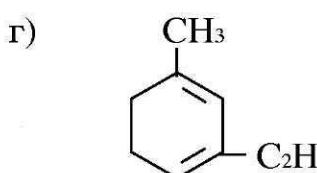
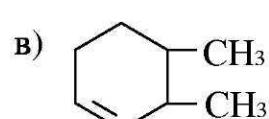
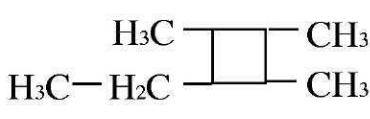
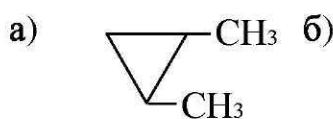


9. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

а) 2-метилгексадиен-1,4; б) 2,5-диметилгексадиен-1,5.

### ***Карбоциклические соединения***

1. Назовите следующие циклопарафиновые углеводороды по систематической номенклатуре:

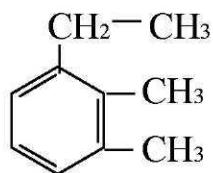


2. Какие структурные формулы имеют:

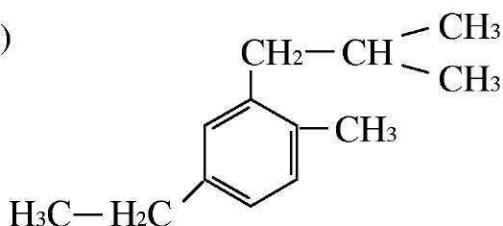
а) 1,2,3-триметилцикlopентан; б) 1,4-диметил-2-этилциклогексан; в) 3-этилциклогексен-1.

3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие ароматические углеводороды:

а)



б)



в)



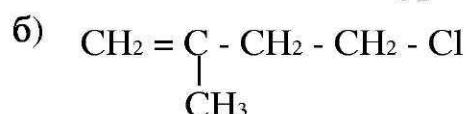
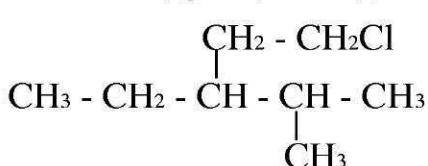
**4. Напишите структурные формулы следующих соединений:**

- а) *o*-ксилол; б) *втор*-бутилбензол; в) *n*-метилстирол; г) 2-этил-4-пропилтолуол; д) 2-метил-3-фенилбутан; е) 1-этилнафталин.

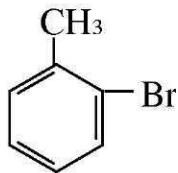
### Галогенпроизводные

**1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:**

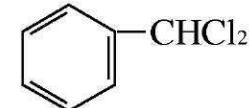
а)



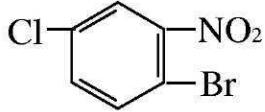
в)



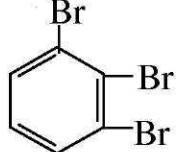
г)



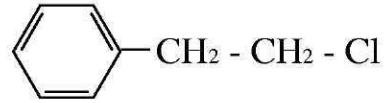
е)



ж)



з)

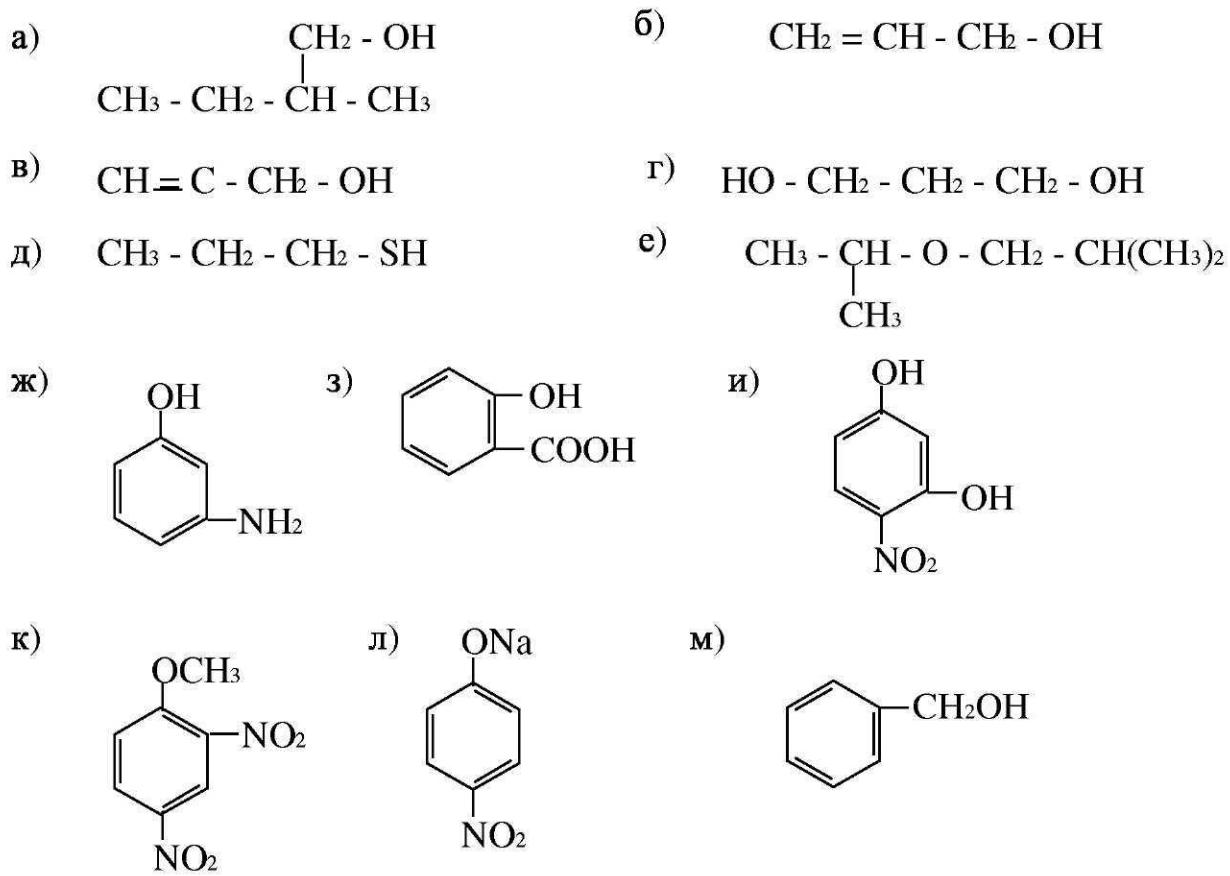


**2. Напишите структурные формулы следующих соединений:**

- а) 2-хлор-3-метилпентан; б) 3-хлор-1-бутен; в) 5-иод-5-метил-1-гексин; г) *n*-хлортолуол; д) 1-иод-2-этилбензол; е) 1-иод-1-фенилэтан; ж) бензо-трибромид.

### Кислородсодержащие соединения: спирты, фенолы, простые эфиры

**1. Дайте названия следующим соединениям:**



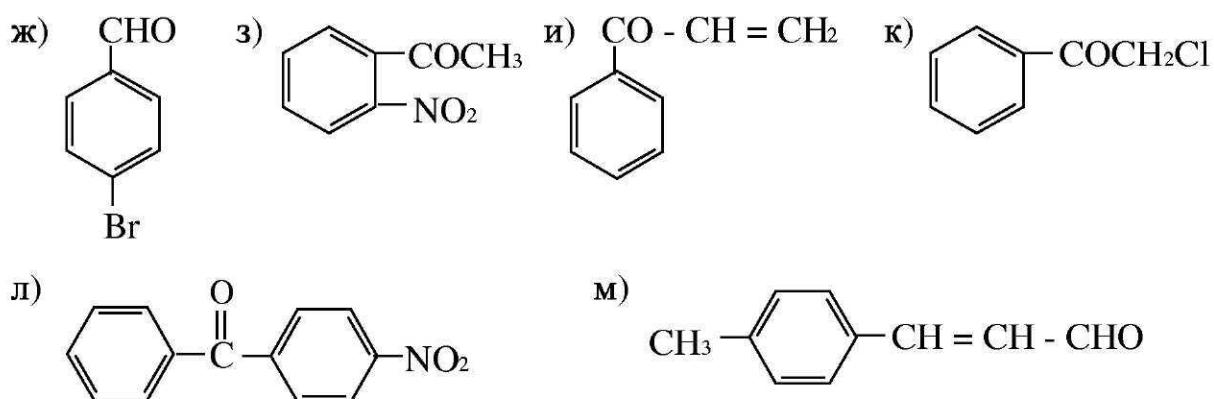
2. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- а) 3,3-диметилбутанол-1; б) пентен-4-ол-1; в) 1,2,3-пропантриол; г) 2,4,6-трибромфенол; д) *n*-гидроксибензиловый спирт; е) 2-хлор-1,4-дигидроксибензол; ж) метилфениловый эфир; з) аллилфениловый эфир; и) фенолят натрия; к) дифениловый эфир.

### **Карбонильные соединения**

1. Назовите следующие карбонильные соединения:

- а)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$     б)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- в)  $\text{OHC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$     г)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- д)  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$     е)  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

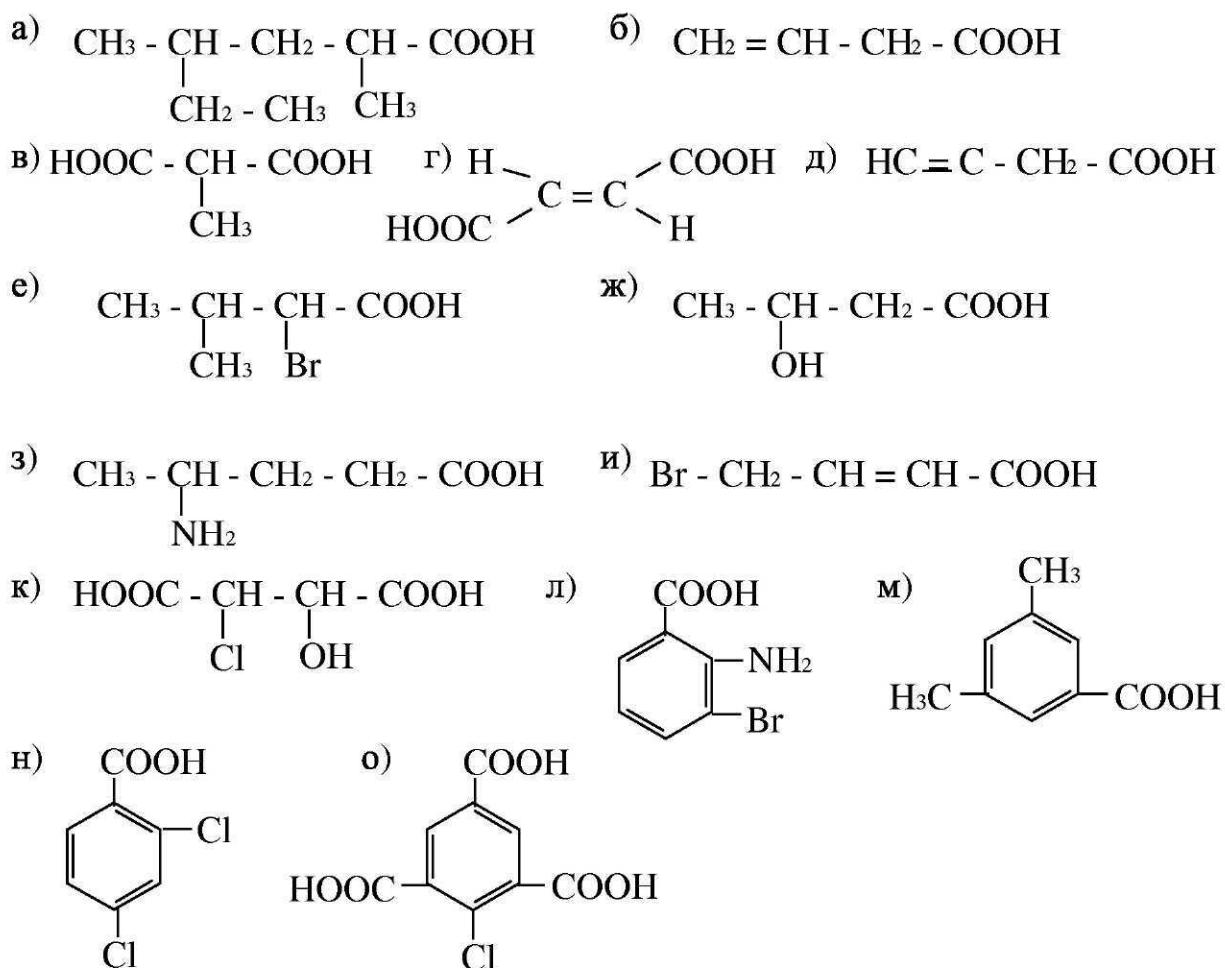


2. Приведите структурные формулы следующих соединений:

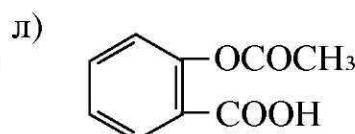
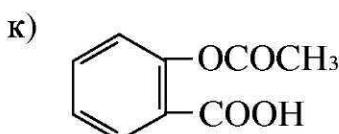
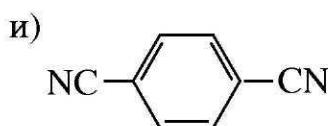
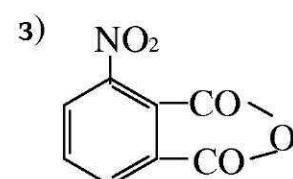
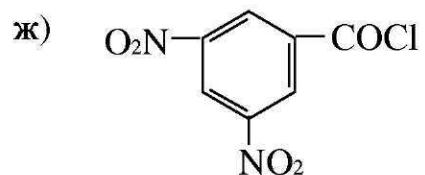
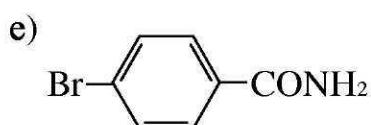
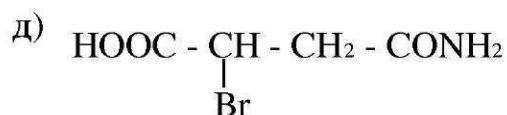
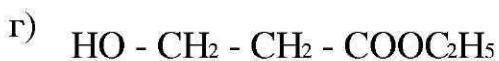
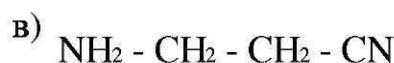
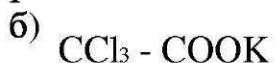
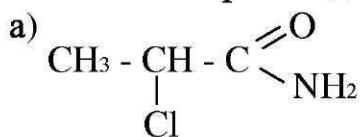
- а) пентаналь; б) 2-пентанон; в) 4-метил-2-пентанон; г) 3-бутеналь; д) 4-пентин-2-он; е) этиловинилкетон; ж) *o*-гидроксибензальдегид; з) фенил-*n*-толилкетон; и) 4-формилбензолсульфокислота; к) бензальцетон.

### **Карбоновые кислоты и их производные**

1. Назовите кислоты:



2. Назовите производные карбоновых кислот:



3. Приведите структурные формулы следующих соединений:

карбоновых кислот алифатического ряда: а) 4-метилпентановая кислота; б) 2-метил-2-пропеновая кислота; в) гександиовая кислота;

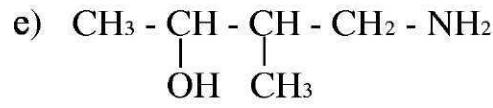
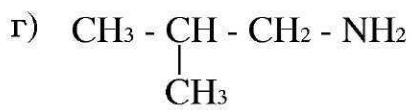
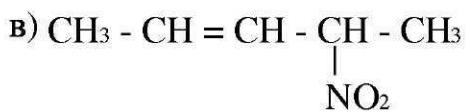
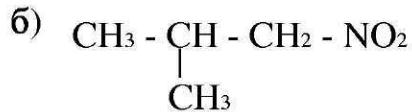
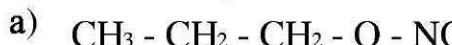
производных алифатических карбоновых кислот: а) этилформиат 2-бромпропановой кислоты; б) бромангидрид 2-бромпропановой кислоты; в) нитрил акриловой кислоты; г) динитрил метилбутандиовой кислоты;

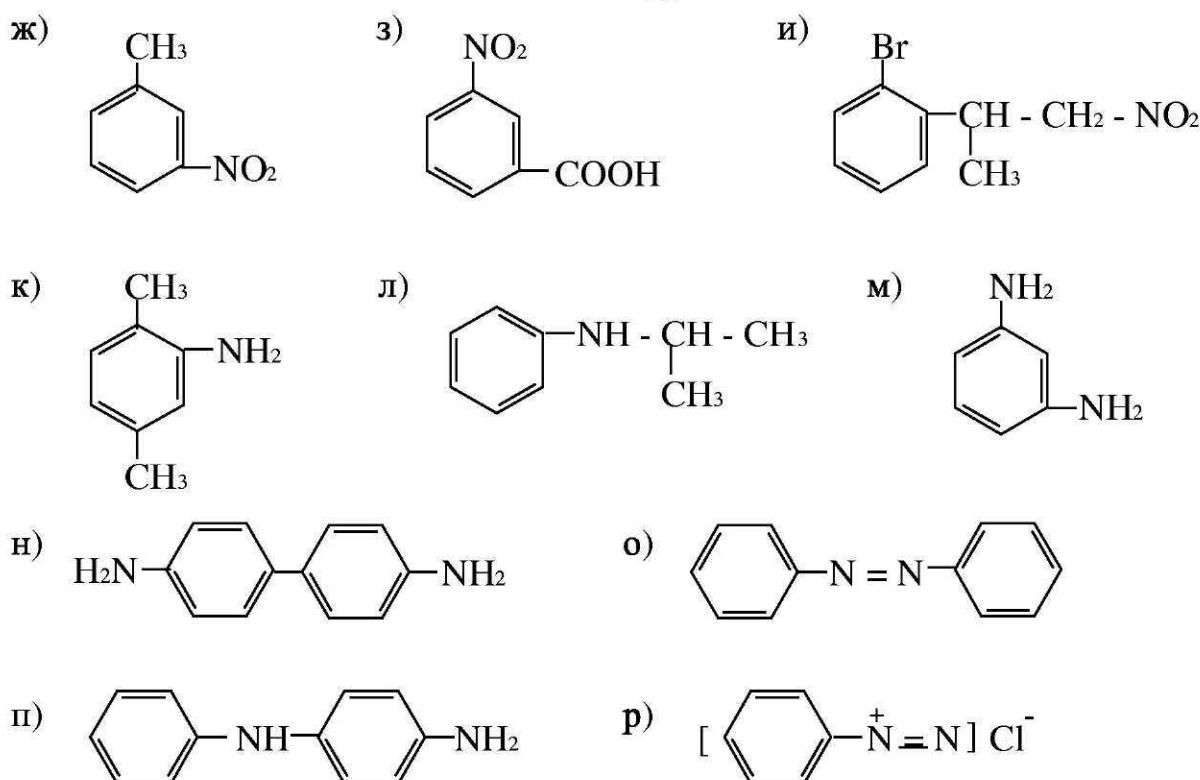
ароматических карбоновых кислот: а) 2-хлор-4-сульфобензойная кислота; б) 3-нитрофталевая кислота; в) *n*-ацетаминобензойная кислота;

производных ароматических карбоновых кислот: а) бензоилхлорид; б) нитрил фенилуксусной кислоты; в) ангидрид *o*-хлорбензойной кислоты; г) амид *n*-метоксибензойной кислоты; д) монометиловый эфир терефталевой кислоты.

### *Азотсодержащие органические соединения*

1. Назовите приведенные ниже соединения:





**2. Напишите структурные формулы следующих соединений:**

- а) 2-нитро-3,3-диметилбутан; б) 4-нитро-2-пентен; в) 3-нитро-1-пропанол;  
 г) *m*-нитрохлорбензол; д) 2,4-динитрофенол; е) фенилнитрометан; ж) *n*-толилдиазонийхлорид; з) гидросульфат *n*-сульфенилдиазония; и) иодид *n*-метоксифенилдиазония; к) N-нитрозо-*n*-броманилин; л) гидроксид *m*-нитрофенилдиазония; м) азобензол; н) 4-нитро-4'-диметиламинобензол.

### **Гетероциклические соединения**

Напишите структурные формулы:

- а) 2-бром-4-метилфурана; б) фурфурола; в) 5-нитрофурфурола; г) N-метилпиррола; д) 2-тиофенсульфокислоты; е) индола; ж) 2-аминопиридина; з) хлористого пиридания; и) 2-метилхинолина.

### **Контрольные задания**

Напишите структурные формулы следующих соединений:

1. 4-Пропил-5-изопропилоктан. 2. 4,4-Диметилпентен-1. 3. 2-Этилгександиол-1,3. 4. 2,2,4-Триметил-3-пентен-1-ол. 5. 5-Метилгексен-3-он-2. 6. Гексен-4-ин-2-овая кислота. 7. 7-Окси-3,7-диметилоктаналь. 8. 3-Хлор-6-окси-5-метилгексен-3-он-2. 9. 1,1,1-Трихлор-3-аминопентанол-2.

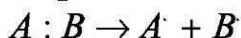
10. 9-Этокси-2,6,8-триметилнонандиен-(2,7)-ол-6. 11. 1-Пропил-4-изопропилциклогексен. 12. 3-Хлор-2-окси-6-циклогексен-3-овая кислота. 13. 1,3-Дихлор-2-бром-4,6-динитробензол. 14. 2-(2,4-Динитрофенокси)-1,3-диметоксибензол. 15. Тиофенол. 16. 3-Фенилфеноксиуксусная кислота. 17. 1-Винил-2-фенилнафталин. 18. 2-Окси-4-метоксибензофенон. 19. 4-Нитро-2-аминодифениламин. 20. Фенил-(4-метокси-2-оксифенил)-кетон. 21. 6-Метокси-2-(4-бром-2-метил-1-этил-3-оксибутил)нафталин. 22. 2-Ацетил-3-этил-4-фенил-1,2-диазобицикло[2,2,2]октан.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

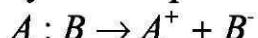
### Гомолиз. Гетеролиз. Промежуточные частицы

Органические реакции сопровождаются разрывом и образованием химических связей. В зависимости от типа разрыва связей различают радикальные (гомолитический разрыв) и ионные (гетеролитический разрыв) реакции.

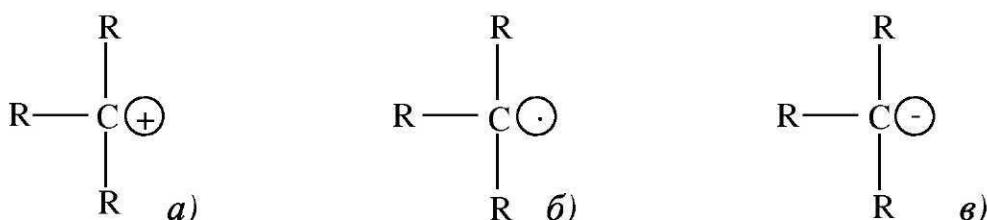
Свободнорадикальные реакции протекают с образованием свободных радикалов. Радикалы – это молекулы или атомы с одним или несколькими неспаренными электронами, которые возникают при разрыве электронной пары. При такой реакции заряженные частицы не образуются.



Ионные реакции характеризуются образованием катионов и анионов.

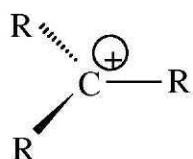


Органические ионы, несущие заряд на атоме углерода, называются карбкатионами и карбанионами. Карбкатион (*a*), радикал (*b*) и карбанион (*c*) возникают в ходе различных органических реакций и являются неустойчивыми интермедиатами, которые претерпевают быстрое превращение в более устойчивые молекулы:



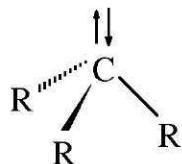
Из этих трех видов частиц только в карбанионах атом углерода окружен полным октетом электронов. Карбкатионы и радикалы являются в свою очередь электронодефицитными частицами.

Положительно заряженный атом углерода в карбкатионе находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии: три электрона размещены на орбиталах, расположенных в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу, а одна  $p$ -орбиталь, перпендикулярная плоскости, вакантна.



Свободные алкильные радикалы имеют плоскую или почти плоскую форму. Это подтверждается физико-химическими данными (ИК, ЯМР) для простых алкильных радикалов.

Для простых алкильных карбанионов, например  $\text{CH}_3^-$ , характерна пирамидальная  $sp^3$ -гибридизация.



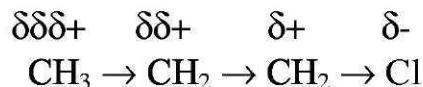
Электронной паре выгоднее всего находиться на  $sp^3$ -орбитали, поскольку она ниже по энергии, чем  $p$ -орбиталь. Кроме того, в пирамидальной конфигурации отталкивание между неподеленной парой электронов и тремя электронными парами связей C–H значительно меньше, чем в плоской конфигурации.

Устойчивость промежуточных соединений (радикалов, карбкатионов, карбанионов) зависит от электронных эффектов заместителей.

### Индуктивный эффект

Электронные эффекты, обусловленные различной электроотрицательностью атомов, и возникающие смещения электронной плотности  $\sigma$ -связи называются *индуктивными эффектами*. Они обозначаются прямой стрелкой вдоль линий  $\sigma$ -связей. Эффект, возникающий при смещении электронов  $\sigma$ -связи к элементу более электроотрицательному, чем углерод, называют отрицательным индуктивным эффектом и обозначают  $-I$  (электроноакцепторный эффект). Эффект, наблюдаемый при смещении электронной плотности от менее электроотрицательного атома к атому углерода, называют положительным индуктивным эффектом и обозначают  $+I$ .

(электронодонорный эффект). Так, в молекуле 1-хлорпропана вследствие большей электроотрицательности хлора электронная пара  $\sigma$ -связи C–Cl смещена в сторону атома хлора так, что атом хлора несет частичный отрицательный заряд, а атом углерода – частичный положительный заряд. Последний индуцирует меньший по величине положительный заряд на следующем атоме углерода и т.д. Такая способность заместителя воздействовать на  $\sigma$ -электронные пары вдоль связи атомов углерода и называется индуктивным эффектом.



Индуктивный эффект насыщенной C–H связи произвольно полагается равным нулю.

Группы, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, больше, чем групп с положительным индуктивным эффектом. Ионы, поскольку они обладают зарядом, вызывают особенно сильный индуктивный эффект (положительно заряженные – ( $-I$ )-эффект, отрицательно заряженные – ( $+I$ )-эффект). ( $+I$ )-эффектом обладают такие группы, как  $-\text{MgX}$ ,  $-\text{Li}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  и другие алкильные группы. ( $-I$ )-эффектом обладают группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{S}(\text{CH}_3)_2$  и все без исключения ненасыщенные группы.

### Мезомерный эффект

Вторым важным понятием в теории внутримолекулярных смещений является мезомерный эффект. *Мезомерный эффект* – это взаимодействие электронов  $\pi$ -связи с электронами соседних  $\pi$ -связей ( $\pi$ - $\pi$ -сопряжение) или с неподеленными парами электронов ( $p$ - $\pi$ -сопряжение), а также с вакантными орбиталями или с орбиталями, несущими избыточный отрицательный заряд. Он заключается в дополнительном перекрывании атомных орбиталей вне плоскости молекулы и приводит к делокализации электронов, что сопровождается стабилизацией системы. Речь идет о соединениях или промежуточных частицах, в которых одна или более связывающих орбиталей принадлежат не только паре атомов, но охватывают три или даже большее число ядер. Такого рода связь называется делокализованной.

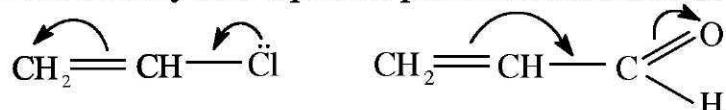
Мезомерный эффект обозначают буквой  $M$ . Так же как индуктивный эффект, мезомерный эффект может быть положительным ( $+M$ ) или отрицательным ( $-M$ ). Заместители, способствующие смещению электронной плотности в направлении соседней двойной связи, являются донорами электронов и обладают ( $+M$ )-эффектом. Заместители, оттягивающие в оп-

ределенной степени  $\pi$ -электроны от соседней двойной связи, являются акцепторами электронов и обладают ( $-M$ )-эффектом.

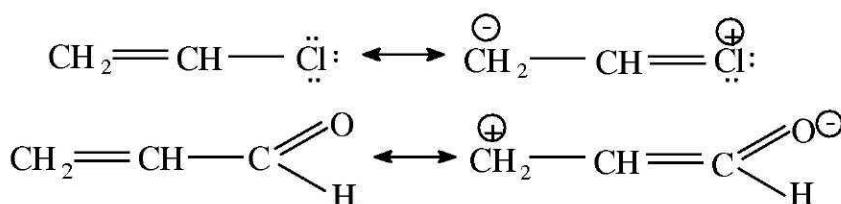
( $+M$ )-эффект имеют группы  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}^-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ .  
 (- $M$ )-эффект имеют группы  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ .

Мезомерный эффект изображают тремя способами:

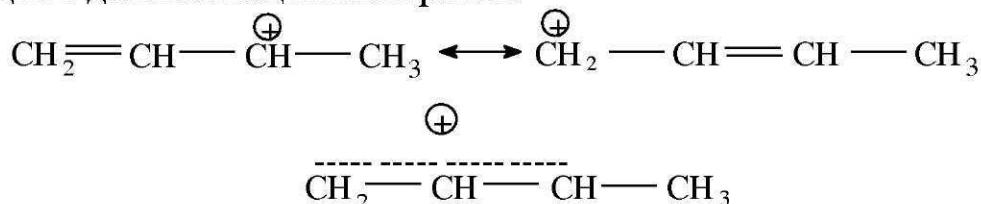
а) с помощью изогнутых стрелок, расположенных над связями:



б) с помощью предельных (резонансных) структур, соединенных обьюдоострой стрелкой (символ мезомерии, резонанса):

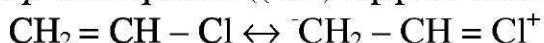


в) в мезомерной форме, в которой пунктиром соединяют атомы, участвующие в делокализации электронов:



Отметим некоторые особенности действия мезомерных эффектов. Эффекты сопряжения в основном передаются в полиеновых и ароматических системах. Ниже приведены несколько примеров действия эффектов сопряжения:

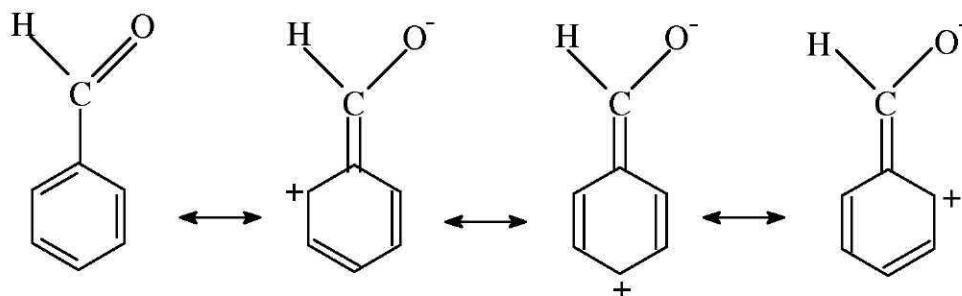
а) сопряжение  $\pi$ - и  $p$ -электронов (( $+M$ )-эффект атома хлора):



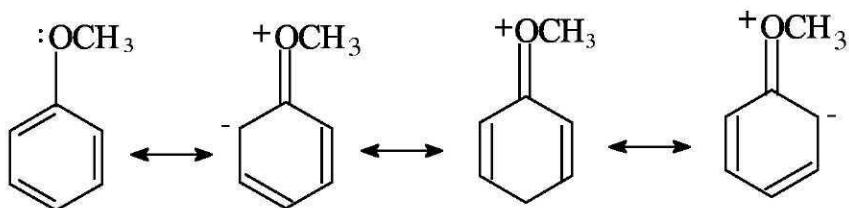
б) сопряжение  $p$ -орбитали атома хлора и вакантной орбитали (( $+M$ )-эффект атома хлора):



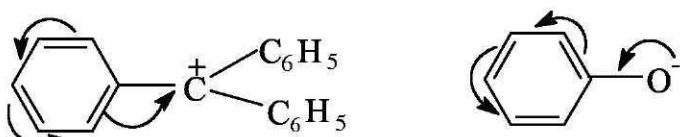
в) сопряжение системы  $\pi$ -электронов ароматического кольца и  $\pi$ -электронов карбонильной группы (( $-M$ )-эффект формильной группы):



г) сопряжение системы  $\pi$ -электронов ароматического кольца и неподеленной пары  $p$ -электронов ((+M)-эффект метоксигруппы):



Фенильная группа может быть как донором, так и акцептором  $\pi$ -электронной плотности. Например, в трифенилметильном катионе фенил выступает как донорный заместитель, а в феноксид-ионе – как акцептор  $\pi$ -электронной плотности:

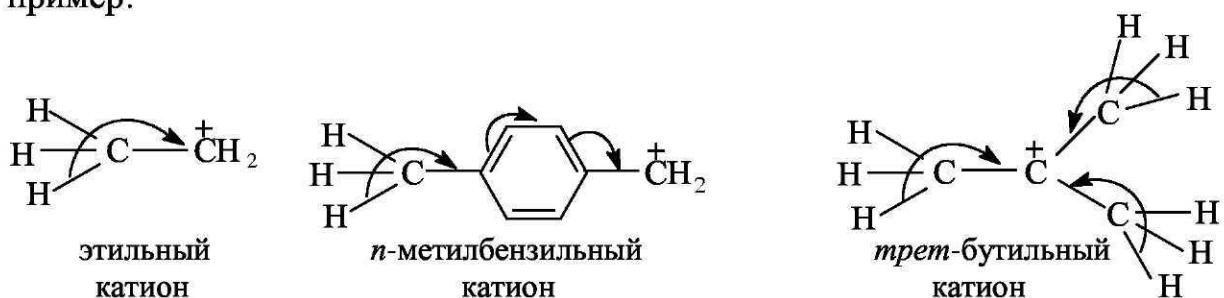


Следует отметить, что электронное влияние заместителей (атомов, групп атомов) определяется совокупностью электронных эффектов. При этом направление этих эффектов может не совпадать. Так, формильная ( $-CHO$ ) или нитрильная ( $-C\equiv N$ ) группы обладают ( $-I$ )- и ( $-M$ )-эффектами, отрицательно заряженные группы  $-O^-$  и  $-NR_2$  проявляют ( $+I$ )- и ( $+M$ )-эффекты. В то же время такие группы, как гидроксильная, алcoxильная, аминогруппа, галогены проявляют ( $+M$ )- и ( $-I$ )-эффекты. Для таких заместителей, как  $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-NR_2$ , положительный мезомерный эффект преобладает над отрицательным индуктивным. Галогены имеют неподеленные электронные пары, одна из которых может быть сопряжена с  $\pi$ -системой остальной части молекулы, поэтому теоретически галогены должны проявлять  $+M$ -эффект. Подвижность  $p$ -пары галогенов должна уменьшаться с ростом электроотрицательности атома, т.е. от иода к фтору. Однако следует учитывать, что фтор – элемент того же периода, что и углерод, поэтому для фтора перекрывание  $p$ - $\pi$ -типа эффективнее и ( $+M$ )-эффект проявляется в большей степени. Мезомерный и индуктивный эффекты галогенов действуют в противоположных направлениях, при этом мезомерные эффекты относительно малы и действуют на фоне сильных индуктивных эффектов.

### Эффект гиперконъюгации, или сверхсопряжения

До сих пор мы обсуждали делокализацию, связанную с участием  $\pi$ -электронов. Однако существует и другой тип делокализации, в котором

участвуют  $\sigma$ -электроны. Для обозначения этого эффекта используют термин «гиперконъюгация», или « $\sigma,\pi$ -сопряжение». Этот эффект заключается в том, что  $\sigma$ -электроны C–H-связей частично смещаются на вакантные  $p$ - или  $\pi$ -орбитали. Способность  $\sigma$ -электронов к такому взаимодействию не проявляется в случае C–C-связей, он небольшой в случае  $\sigma$ -связей C–H и очень велик для  $\sigma$ -связей C–металл в металлоорганических соединениях. Эффект « $\sigma,\pi$ -сопряжения» обозначают с помощью изогнутых стрелок, например:

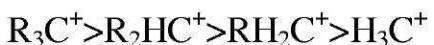


Эффект гиперконъюгации значительно меньше, чем эффект сопряженных кратных связей. Рассмотрим, например, как влияет этот эффект на устойчивость этильного радикала. В радикале  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\cdot$  в результате свободного вращения группы  $\text{CH}_3-$  относительно группы  $\text{CH}_2\cdot$  ось молекулярной орбитали  $\sigma$  C–H-связи может расположиться почти параллельно оси  $p$ -орбитали, на которой находится неспаренный электрон. Тогда произойдет перекрывание  $\sigma$ -орбитали C–H-связи и  $p$ -орбитали, что приведет к стабилизации радикала.

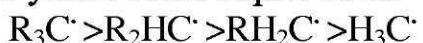
Этим эффектом объясняется более высокая стабильность этильного радикала по сравнению с метильным.

### Устойчивость карбкатионов, карбанионов и свободных радикалов

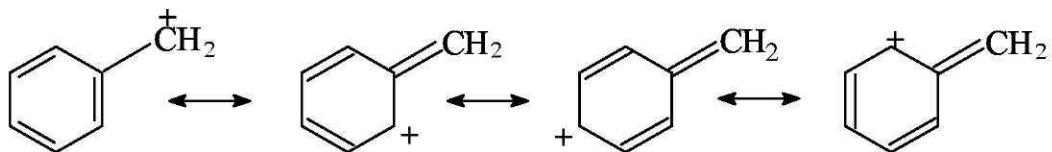
Устойчивость карбкатионов и карбанионов определяется возможностью делокализации заряда, а в случае свободных радикалов – неспаренного электрона. Чем больше такая возможность, тем выше устойчивость промежуточных частиц. Свободные радикалы и карбкатионы стабилизируются ( $+M$ ) и ( $+I$ )-эффектами и гиперконъюгацией. При переходе от первичного к третичному карбкатиону это достигается за счет увеличения ( $+I$ )-эффекта заместителей:



Аналогичным образом уменьшается устойчивость свободных радикалов – третичные радикалы устойчивее первичных:

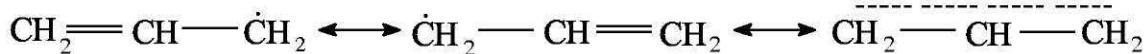


Наиболее устойчивы свободные радикалы и карбкатионы, структуры которых допускают возможность стабилизации за счет резонанса. Так, положительно заряженный атом углерода в бензильном и аллильном карбкатионе находится в сопряжении с двойной связью, что увеличивает делокализацию заряда, а следовательно, и устойчивость этих частиц. Например, для бензильного карбкатиона можно написать несколько резонансных структур с участием  $\pi$ -электронов:



Если резонансная стабилизация полностью отсутствует, то соответствующий карбкатион неустойчив. Так, ни винильные, ни фенильные катионы до сих пор не получены в виде устойчивых частиц.

Напротив, бензильный и аллильный радикалы отличаются повышенной устойчивостью вследствие делокализации неспаренного электрона:



В отличие от свободных радикалов и карбкатионов карбанионы стабилизируются заместителями с электроноакцепторными ( $-M$ ) и ( $-I$ )-эффектами.

### Упражнения для закрепления

1. Ответьте, почему в реакциях



реакционная способность спиртов уменьшается в следующем порядке: аллиловый > *трет*-бутиловый > изопропиловый; пропиловый > метиловый.

2. Рассмотрите влияние нитрогруппы на углеводородные радикалы в молекулах 1-нитропропана и 2-нитро-2-метилпропана. Укажите наиболее активные атомы водорода. Какие нитросоединения способны проявлять кислотные свойства и почему?

3. Охарактеризуйте влияние карбонильной группы на углеводородные радикалы альдегидов и кетонов. Какие соединения вступают в реакции альдольной и кротоновой конденсации, напишите уравнения: а) муравьиный альдегид; б) масляный альдегид; в) триметилуксусный альдегид; г) ацетон;

д) 2-метилпропаналь; е) бутанон-2; ж) фенилуксусный альдегид; з) бензальдегид.

4. Рассмотрите строение малонового эфира. Объясните, почему он является CH<sub>3</sub>-кислотой? Какие реакции протекают при действии на этот эфир следующих реагентов: а) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>ONa в спирте; б) NaNH<sub>2</sub> в NH<sub>3</sub>(ж); в) CH<sub>3</sub>CHO, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N]?

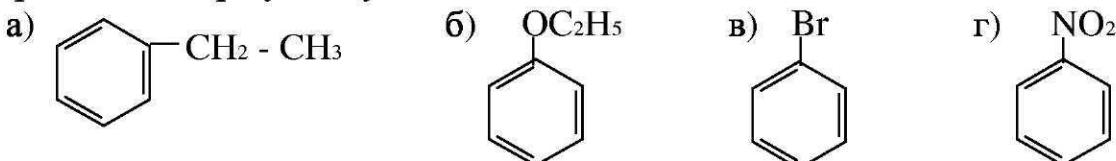
5. Опишите с помощью индуктивного и мезомерного эффектов взаимное влияние функциональных групп в следующих соединениях:

- а) OHC – COOH; б) OHC – CH<sub>2</sub>COOH; в) CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOH;  
г) CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH.

Отметьте соединения, в которых имеется активная метиленовая группа.

6. Какими эффектами и каким характером (электронодонорным или электроноакцепторным) обладают приведенные ниже заместители, если они связаны с бензольным кольцом: а) –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; б) –SO<sub>3</sub>H; в) –CCl<sub>3</sub>; г) –CN; д) –COOH; е) –NH<sub>2</sub>; ж) –OH; з) –NHCOCH<sub>3</sub>; и) –CHO; к) –N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>?

7. Охарактеризуйте влияние заместителей на направление и скорость хлорирования в ядро у следующих соединений:



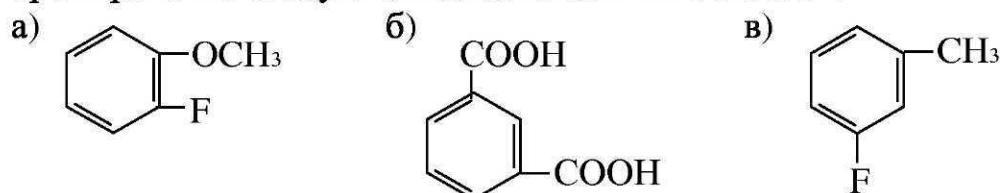
8. Напишите схемы мононитрования соединений: а) фенола; б) бензолсульфокислоты; в) изопропилбензола; г) хлорбензола. Для какого соединения относительная скорость замещения должна быть наибольшей и почему?

9. Образования каких продуктов следует ожидать при моносульфировании соединений: а) толуола; б) нитробензола; в) бензойной кислоты; г) бромбензола? Какое соединение должно сульфирироваться легче остальных? Почему?

10. Расположите приведенные ниже соединения в порядке увеличения реакционной способности в реакциях электрофильного замещения:  
а) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>; б) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>F.

11. Скорость бромирования хлорбензола в 10 раз меньше, чем бензола. Обсудите полученные результаты.

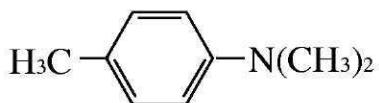
12. Определите положения, по которым преимущественно будет проходить бромирование следующих дизамещенных бензолов:



г)

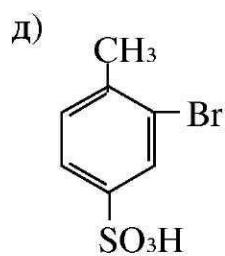
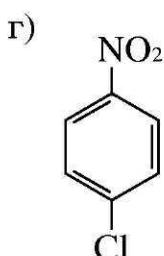
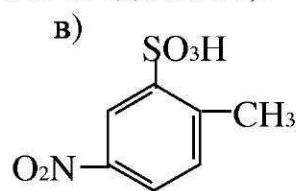
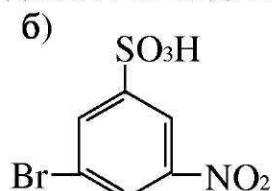
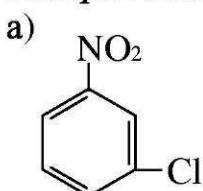


д)



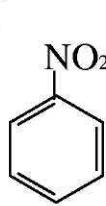
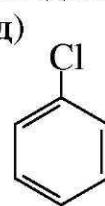
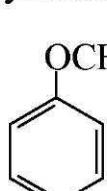
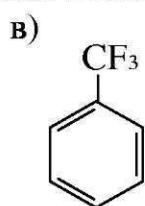
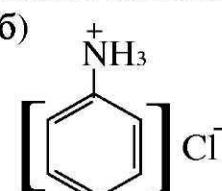
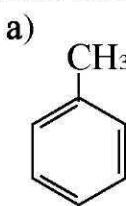
Отметьте соединения с совпадающей ориентацией заместителей.

13. Перечислите факторы, которые оказывают влияние на соотношение изомеров в реакциях электрофильного замещения у производных бензола. Учитывая эти факторы, предложите наиболее рациональные пути синтеза приведенных ниже соединений из бензола (считайте, что смесь *o*- и *n*-изомеров можно разделить на индивидуальные соединения):



### Контрольные задания

1. С помощью индуктивных и мезомерных эффектов опишите взаимодействие заместителя с бензольным кольцом в указанных соединениях:



2. Приведенные ниже заместители отнесите к одной из следующих групп:

- а) активирующие *o*-, *n*-ориентанты; б) дезактивирующие *o*-, *n*-ориентанты;  
в) дезактивирующие *m*-ориентанты: -OH; -F; -NO<sub>2</sub>; -O<sup>-</sup>; -CH<sub>2</sub>Cl; -N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>; -OCN; -Cl; -CF<sub>3</sub>; -SO<sub>3</sub>H; -CH=CH-NO<sub>2</sub>; -C≡N; -NH<sub>2</sub>; -NHCOCH<sub>3</sub>; -CHO.

3. Следующие соединения расположите в ряд по увеличению реакционной способности при бромировании их в бензольное кольцо: а) бензол; б) фенол; в) бензальдегид; г) этилбензол. Дайте объяснения.

4. Предскажите строение продуктов нитрования приведенных ниже соединений:

- а) *n*-бромтолуол, *o*-хлоранилин, *m*-нитрометоксибензол, *m*-оксибензонитрил;
- б) *n*-хлордиметианилин, *o*-нитроэтилбензол, *m*-метилацетофенон, *n*-дихлорбензол.

5. Объясните, почему при хлорировании хлорбензола *o*- и *n*-изомеры образуются в соотношении 7:9, а при бромировании – 1:9?

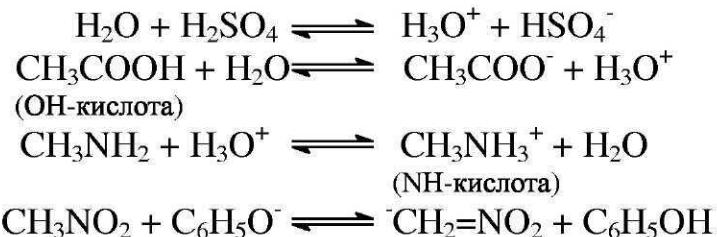
## КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Одними из фундаментальных в органической химии являются понятия “кислота” и “основание”. В современной органической химии используются две теории, позволяющие качественно и количественно определить свойства соединений как кислот и оснований, – *теория Бренстеда* и *теория Льюиса*.

### Органические кислоты

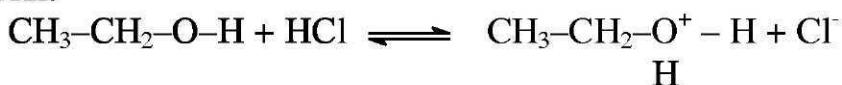
Согласно теории Бренстеда кислота является донором протонов, а основание – акцептором протонов. Для взаимодействия с протоном основание должно иметь неподеленную пару электронов, но иногда и  $\pi$ -орбиталь. Практически все органические соединения содержат водород и потенциально могут быть кислотами Бренстеда. В зависимости от того, с каким элементом в молекуле связан атом водорода (O, N, S или C), различают OH-кислоты, NH-кислоты, SH-кислоты, CH-кислоты и т.д.

Ниже приведены примеры типичных кислотно-основных взаимодействий:



Кислотность и основность являются относительными свойствами. Кислотные свойства могут проявляться лишь в присутствии основания, а основные свойства – только в присутствии кислоты. Необходимо отметить, что кислотно-основные взаимодействия, как правило, обратимы. Положение равновесия зависит от того, какое основание в данной паре сильнее.

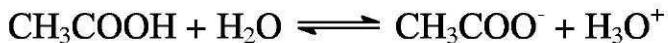
Когда кислота отдает протон, образующаяся частица сохраняет пару электронов и называется сопряженным основанием кислоты. Всем кислотам соответствуют сопряженные основания, а всем основаниям – сопряженные кислоты.



$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O--H}$	этанол – сопряженное основание
$\text{HCl}$	соляная кислота
$\text{Cl}^-$	сопряженное основание кислоты
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O}^+ - \text{H}$	кислота этанола

Кислотные свойства протонной кислоты численно выражаются константой равновесия кислотно-основной реакции.

Наиболее важным случаем является диссоциация кислоты в воде, например:



Поскольку концентрация воды практически остается постоянной, то ее включают в константу равновесия, и константа кислотности принимает следующий вид:

$$K_{\text{равн}} [\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

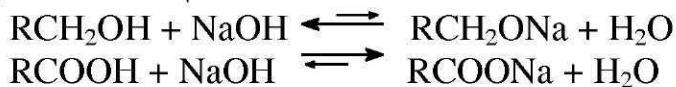
Отрицательный логарифм константы кислотности обозначают символом  $pK_a$  (экспонента диссоциации):

$$-\lg K_a = pK_a$$

Экспонента диссоциации тем меньше, чем сильнее кислотность соединения. Для оснований можно вывести аналогичную экспоненту диссоциации основания  $pK_b$ .

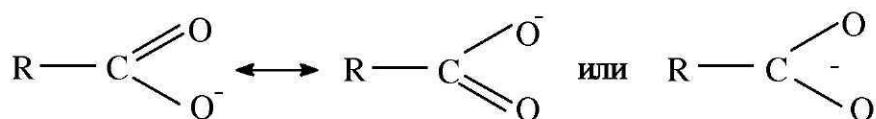
К очень слабым кислотам относятся СН-кислоты, в которых протон отрывается от атома углерода; величины  $pK_a$  для таких слабых кислот оцениваются лишь приблизительно.

Сравним кислотные свойства спиртов и органических кислот на примере взаимодействия с щелочами:

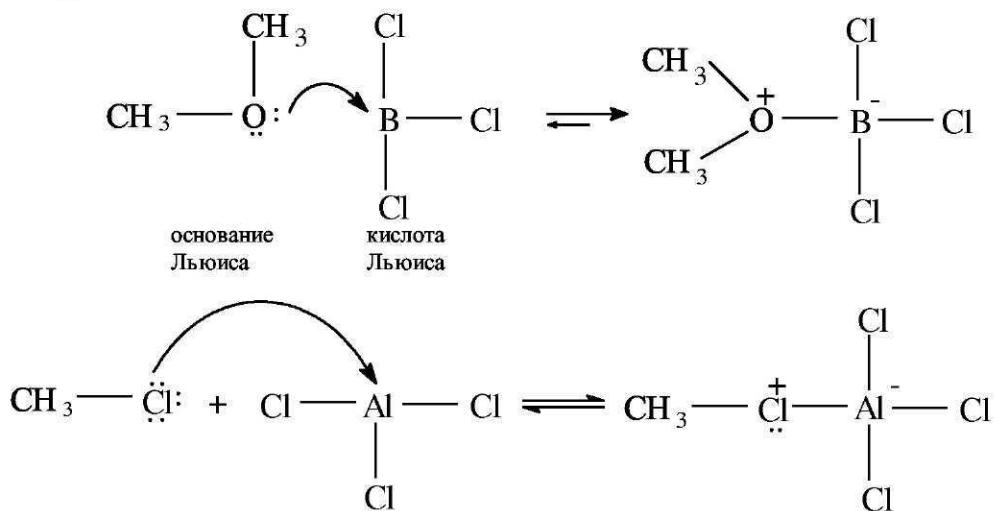


В обоих случаях кислотность обусловлена наличием OH-связи и способностью OH-группы отдавать протон. Однако равновесия в этих процессах сдвинуты в противоположные стороны, и кислотность карбоновых кислот существенно выше кислотности спиртов. Следовательно, существуют дополнительные причины, обуславливающие увеличение кислотности карбоновых кислот. Действительно, это связано со стабильностью обра-

зующихся сопряженных оснований – этилат- и карбоксилат-ионов, последний стабилен за счет резонанса:



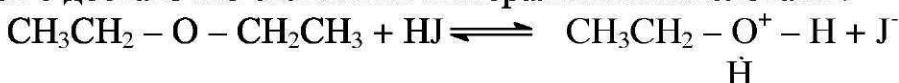
Согласно теории Льюиса основанием, как и в теории Бренстеда, является соединение с неподеленной парой электронов, кислотой же Льюиса считается любая частица с вакантной орбиталью, способной принять пару электронов. Определение кислоты Льюиса как акцептора электронной пары приводит к выводу, что таких соединений может быть очень много. Например, такие соединения, как соли металлов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и др.), соединения бора ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{R}_3\text{B}$  и др.), металлоорганические соединения ( $\text{RMgX}$ ,  $\text{RLi}$  и др.), катионы металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.), органические катионы ( $\text{R}_3\text{C}^+$  и др.), являются кислотами Льюиса. Кислоты Льюиса называют также аprotонными кислотами. Ниже приведены примеры Льюисовых кислотно-основных реакций:

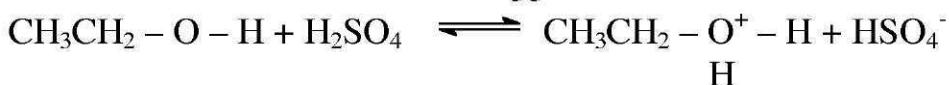


### Органические основания

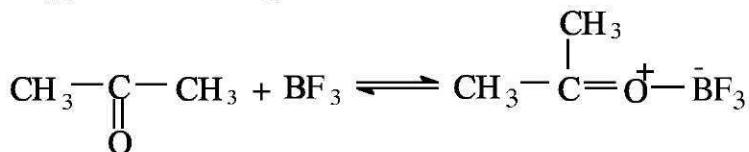
Основность по Бренстеду можно определить как частный случай основности по Льюису, в котором основание образует связь с протоном.

Органические соединения с неподеленной парой электронов на таких атомах, как N, O или S, являются основаниями. В качестве примера можно привести кислотно-основное взаимодействие простых эфиров, спиртов и аминов с достаточно сильными минеральными кислотами:

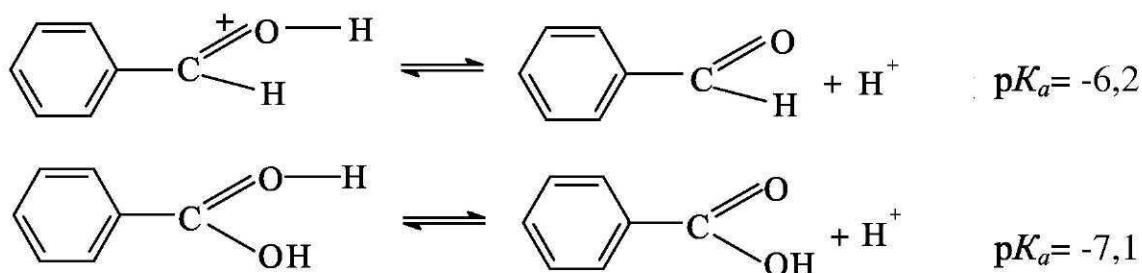




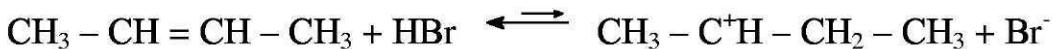
Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты содержат в своих молекулах кислород и, следовательно, являются основаниями, поскольку атом кислорода координируется как с протоном, так и с кислотами Льюиса.



Протонирование карбонильной группы альдегидов и кетонов приводит к чрезвычайно сильным сопряженным кислотам. Это справедливо и для карбоксильной группы:



Соединения с  $\pi$ -связью (алкены, алкины и др. непредельные соединения) также являются основаниями. Они реагируют с сильными кислотами:



Обычно неподеленные пары азота, кислорода и серы протонируются легче, чем электроны  $\pi$ -связи.

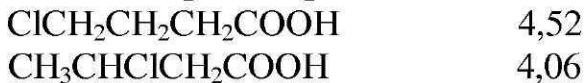
### Факторы, влияющие на силу кислот и оснований

На кислотность и основность органических соединений сильное влияние оказывают индуктивный и мезомерный эффекты заместителей. Сравним кислотность ( $\text{p}K_a$ ) уксусной и нитроуксусной кислот:



Будучи сильным акцептором электронов, нитрогруппа своим (-I)-эффектом стабилизирует анион нитроуксусной кислоты, в результате эта кислота почти в  $10^3$  раз сильнее, чем уксусная кислота.

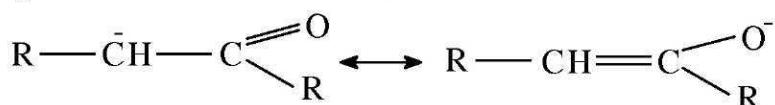
Ниже приведены величины  $\text{p}K_a$  хлорзамещенных масляных кислот:



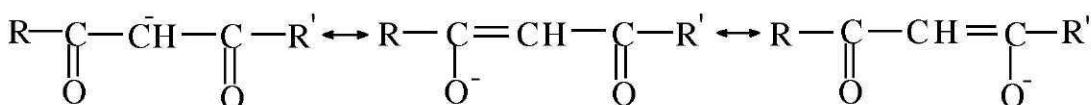
Из приведенного примера видно, что индуктивный эффект уменьшается с увеличением расстояния между электроотрицательным заместителем и кислотной функцией.

Обобщая, можно утверждать, что группы, оттягивающие электроны за счет индуктивного эффекта ( $-I$ ), повышают кислотность, тогда как электронодонорные группы ( $+I$ ) понижают кислотность.

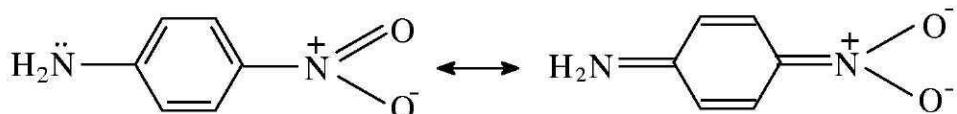
Мезомерный эффект заместителей приводит к тем же результатам, что и индуктивный эффект: заместители, обладающие ( $-M$ )-эффектом, повышают кислотность и понижают основность, а заместители с ( $+M$ )-эффектом стабилизируют карбанион путем делокализации заряда. Например, кислотность C–H-связи, находящейся в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе, значительно выше, чем кислотность C–H-связей алканов ( $\text{p}K_a = 19 \div 20$  и  $\text{p}K_a > 50$  соответственно):



В случае молекул с двумя ( $-M$ )-заместителями при одном атоме углерода эффект увеличивается благодаря дополнительному резонансу. Так,  $\beta$ -дикетоны более сильные кислоты, чем соответствующие монокарбонильные соединения, так как делокализация заряда происходит на двух атомах кислорода:



Резонансные эффекты заместителей играют важную роль для ароматических соединений. Рассмотрим, например, основность ароматических аминов. *n*-Нитроанилин более слабое основание, чем *m*-нитроанилин. Этот факт не может быть объяснен только ( $-I$ )-эффектом нитрогруппы, так как ( $-I$ )-эффект уменьшается с увеличением расстояния. Понижение основности *n*-нитроанилина становится понятным, если рассмотреть мезомерный эффект нитрогруппы в *para*-положении. В этом случае появляется дополнительная резонансная форма, понижающая электронную плотность неподеленной пары электронов азота. Для *m*-нитроанилина подобная разрезонансная форма невозможна.



Закономерности изменения кислотности и основности по Бренстеду связаны с положением элемента в периодической таблице:

- С увеличением электроотрицательности элемента слева направо в ряду кислотность повышается, а основность понижается. Так, кислотность повышается в ряду  $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ , а основность уменьшается  $\text{CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{F}^-$ .
- С увеличением размера атома элемента при движении сверху вниз в группах кислотность повышается, а основность уменьшается. Так, кислотность повышается в ряду  $\text{ROH} < \text{RSH}; \text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se}$ , а основность уменьшается в ряду  $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3, \text{RO}^- > \text{RS}^-$ .

Следует также отметить, что сила кислот, таких как, например,  $\text{CH}_-$ ,  $\text{NH}_-$ ,  $\text{OH}$ -кислоты, находится в зависимости от гибридизации атомов углерода и азота. Из сравнения  $pK_a$  метана, этилена и ацетилена (см. ниже) видно, что только ацетилен проявляет в заметной степени слабые кислотные свойства. Аналогичная зависимость наблюдается и для  $\text{NH}_-$  и  $\text{OH}$ -кислот.

Гибридизация	Кислота	$pK_a$	Сопряженное основание
$sp^3$	CH-кислота $\text{CH}_4$	40 – 50	$\text{CH}_3^-$
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	36,5	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$
	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	25	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$
$sp^2$	NH-кислота $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	10	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	5	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{NH}^+$	-10	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$
$sp^3$	OH-кислота $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+-\text{H}$	-2,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}^+\text{H}$	-6,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ H

Энергия  $s$ -орбитали ниже зергии  $p$ -орбитали, и, следовательно, чем больше вклад  $s$ -орбитали в гибридную орбиталь, на которой находится неподеленная пара электронов, тем устойчивее соответствующий карбанион, а следовательно, сильнее его сопряженная кислота.

### Упражнения для закрепления

- Какие величины показателей кислотности ( $pK_a$ ) соответствуют каждой из приведенных кислот? Расположите их в порядке уменьшения кислот-

ных свойств; дайте объяснение, пользуясь представлениями об электронных эффектах:

- а) уксусная кислота, метанол, муравьиная кислота, триметилуксусная кислота (3,77; 15,5; 5,03; 4,76);
- б) уксусная кислота, хлоруксусная кислота, муравьиная кислота, трихлоруксусная кислота (0,65; 4,76; 3,77; 2,86);
- в) уксусная кислота и моногалогензамещенные кислоты (2,9; 2,86; 3,16; 4,76; 2,66);
- г) масляная кислота,  $\alpha$ -хлормасляная кислота, 3-хлорбутановая кислота, пентановая кислота (4,06; 4,82; 4,86; 2,84);
- д) бензойная кислота, муравьиная кислота, уксусная кислота, фенилуксусная кислота, *n*-бромбензойная кислота (3,77; 4,17; 4,00; 4,76; 4,31);
- е) бензойная кислота и изомерные (*o*-, *m*-, *n*-) хлорбензойные кислоты (3,83; 4,17; 2,94; 3,99);
- ж) бензойная кислота, *m*-метоксибензойная кислота, *n*-метоксибензойная кислота, *n*-бензодикарбоновая (терефталевая) кислота (3,51; 4,47; 4,17; 4,09);
- з) бензойная кислота, фенилуксусная кислота, изомерные (*o*-, *m*-, *n*-) нитробензойные кислоты (2,17; 4,17; 3,43; 4,31; 3,49);
- и) бензойная кислота, *n*-аминобензойная кислота, *n*-нитробензойная кислота, *n*-метоксибензойная кислота, *n*-хлорбензойная кислота (4,0; 4,17; 3,43; 4,47; 4,85).

2. Расположите в ряд по возрастанию кислотных свойств приведенные ниже соединения; объясните ваш ответ, пользуясь представлениями об электронных эффектах:

- а) вода, аммиак, ацетилен, этилен, цианистый водород;
- б) 2-метил-2-бутианол, 2-пентанол, 3-метил-1-бутианол, вода, метанол;
- в) вода, 1,2-этандиол, этанол, ацетилен, глицерин;
- г) пропантиол, вода, пропионовая кислота, 1-пропанол, пропин;
- д) вода, ацетилен, этанол, муравьиная кислота, пропионовая кислота, уксусная кислота;
- е) 2-нитропропановая кислота, пропановая кислота, триметилуксусная кислота, 2-хлорпропановая кислота, 2-гидроксипропановая кислота;
- ж) уксусная кислота, бромуксусная кислота, малоновая кислота, трифторуксусная кислота;
- з) пропионовая кислота, акриловая кислота, 2-метилпропановая кислота, пропаргиловая (пропионовая) кислота;
- и) 1-нитропропан, 2-нитро-2-метилпропан, динитрометан, *трет*-бутиловый спирт, ацетилен.

3. Следующие соединения расположите в порядке возрастания их кислотности: ацетоуксусный эфир, ацетон, диацетил, ацетилацетон, ацетонилацетон. Дайте объяснения.
4. В каждой паре соединений укажите более сильное основание; дайте объяснение сделанному выбору:
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;
  - $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$  и  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ;
  - $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  и  $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ ;
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ .
5. Следующие соединения расположите в порядке возрастания их основных свойств; дайте объяснения:
- этанол, этиламин, диметиламин, этилмеркаптан, аммиак;
  - анилин, бензиламин, *n*-толуидин, *n*-нитроанилин;
  - бензамид, анилин, *n*-метоксианилин, бензиламин;
  - N*-этилацетамид, *n*-бутиламин, диметилэтиламин, диэтиламин.
6. Объясните влияние заместителей в бензольном кольце на основность аминогруппы: а) *m*- и *n*-нитроанилин; б) *m*- и *n*-толуидин; в) *m*- и *n*-анизидин (метоксианилины). Какое из соединений в каждой паре является более сильным основанием?
7. Следующие соединения расположите в ряд в порядке уменьшения основности: пиридин, пиперидин, пиррол, анилин, аммиак, метиламин. Дайте объяснение.

### Контрольные вопросы и задания

- В чем сходство и различие в определении понятий «кислота» и «основание» по Бренстеду и по Льюису?
- Какая константа является количественной мерой силы кислоты при растворении карбоновой кислоты в воде? Каков порядок констант кислотности  $K_a$  большинства карбоновых кислот? Что такое  $\text{p}K_a$  кислоты? Сравните кислотность карбоновых кислот с аналогичным свойством спиртов.
- Как влияет структура кислоты и сопряженного с ней основания на кислотность (основность) соединения? Почему карбоновые кислоты сильнее угольной? Почему анилин более слабое основание, чем циклогексиламин?
- Каково влияние растворителя на кислотно-основные свойства соединения? Как меняется сила уксусной кислоты в следующих растворителях: вода, бензол, диэтиламин?
- В каждой группе расположите соединения в ряд по убыванию их кислотных свойств; дайте объяснения: а) бензойная кислота, бензиловый

спирт, *m*-крезол; б) *n*-фторбензойная, *n*-метоксибензойная, *n*-толуиловая, *m*-нитробензойная кислоты.

6. Какую величину называют константой основности? Как ее определяют? Что означает  $pK_b$  и  $pK_{bH}^+$ ? Почему последней величиной часто характеризуют основность аминов [3, с. 708]?

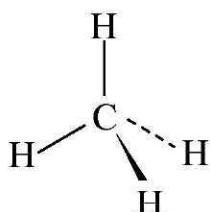
7. Как можно объяснить факт изменения основности метиламинов в водном растворе (в скобках даны значения  $pK_b$ ):  $\text{NH}_3$  (4,79);  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (3,38);  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  (3,29);  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (4,24)? Почему в газовой фазе основность этих соединений последовательно возрастает?

8. Объясните, почему пиррол является очень слабым основанием ( $K_b \approx 2,5 \cdot 10^{-14}$ ).

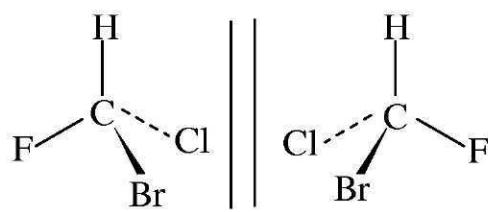
9. Объясните пониженную основность пиридина ( $K_b = 2,0 \cdot 10^{-9}$ ) по сравнению с триметиламином ( $K_b = 0,6 \cdot 10^{-4}$ ). Сравните взаимодействие пиридина и пиррола с сильными кислотами на холодау.

## СТЕРЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Явление структурной изомерии, столь типичное для органической химии, обусловлено различным порядком связи атомов в молекулах изомеров. Помимо структурных изомеров существуют также изомеры, порядок связи атомов в молекулах которых одинаков, но различно расположение атомов в пространстве. Их называют пространственными изомерами, или *стереоизомерами*. Эти изомеры относятся друг к другу, как две руки. Нельзя совместить ладони правой и левой рук. В то же время, если мы посмотрим на отражение левой ладони в зеркале, то увидим правую ладонь. Объект, не совместимый со своим зеркальным отображением, называется хиральным. Термин «хиральный» происходит от греческого слова «cheir» - рука. Все сказанное выше можно отнести и к молекулам, рассматривая их как геометрические тела. Если в молекуле отсутствуют элементы симметрии, такая молекула хиральная. Подобная молекула и ее зеркальное отображение представляют собой пару изомеров, не совмещающихся друг с другом. Такие изомеры называются антиподами, или *энантиомерами*.

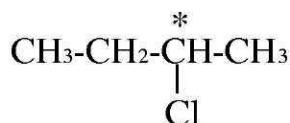


Метан:  
молекула ахиральна



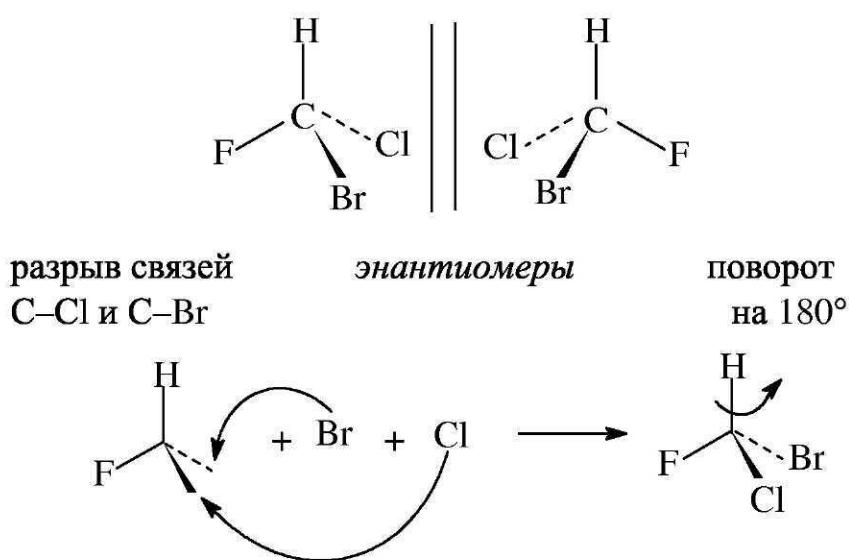
Бромфторметан:  
молекула хиральна – пара энантиомеров

У производных метана хиральность появляется, если атом углерода связан с четырьмя различными заместителями. Такой атом углерода называется *асимметрическим атомом*, или центром хиральности. Когда для изображения молекулы используют структурную формулу и хотят подчеркнуть наличие асимметрического атома, то этот атом отмечают звездочкой, например:



### Конфигурации

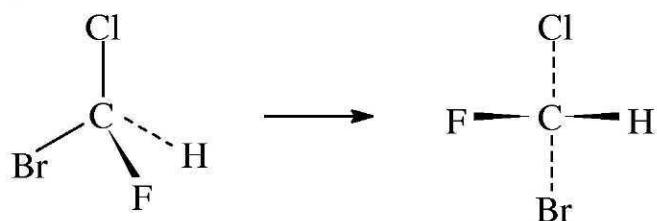
Энантиомеры отличаются пространственным расположением атомов, входящих в состав молекул. То же можно сказать о разных конформациях данной молекулы. В чем же отличие энантиомеров от конформаций? Конформации данной молекулы переходят друг в друга без разрыва химических связей путем вращения отдельных частей молекулы вокруг  $\sigma$ -связей. Энантиомеры нельзя превратить друг в друга таким путем. Для превращения одного энантиомера в другой потребовалось бы, разорвав связи, поменять местами два заместителя при асимметрическом атоме. Такую операцию можно выполнить лишь формально на бумаге, например:



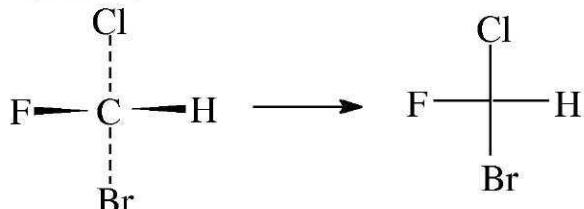
В отличие от конформаций, в случае хиральных молекул говорят о различных конфигурациях. Термин «конфигурация» означает определенное пространственное расположение атомов в молекуле, т.е. невозможность перехода от одной структуры к другой без разрыва связей.

## Проекционные формулы Фишера

Для изображения на плоскости молекул с асимметрическими атомами углерода часто используют проекции, предложенные в 1891 году Э. Фишером. Рассмотрим принцип их построения на примере молекулы бромфторхлорметана. Расположим молекулу таким образом, чтобы в плоскости чертежа остался только атом углерода бромфторхлорметана, как это показано на рисунке:



Спроектируем на плоскость чертежа все атомы (Br и Cl – снизу вверх, т.к. они расположены под плоскостью чертежа, а F и H – сверху вниз, т.к. они расположены над плоскостью). Для того чтобы полученная проекция отличалась от структурной формулы, условимся не изображать асимметрический атом углерода. Он подразумевается в проекции Фишера на месте пересечения линий:



проекция Фишера

Как видно из приведенного примера, проекция Фишера строится таким образом, чтобы связи асимметрического атома с заместителями изображались вертикальными и горизонтальными линиями. При пользовании проекциями Фишера важно помнить, что вертикальная линия в них изображает связи, удаляющиеся от нас под плоскость чертежа, а горизонтальная линия – связи, направленные на нас над плоскостью чертежа. Отсюда вытекают правила пользования проекциями Фишера.

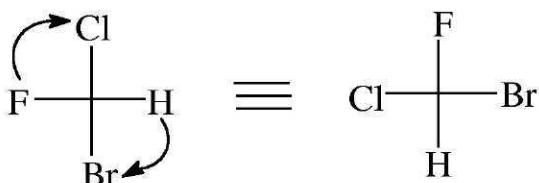
**МОЖНО:**

- 1) Поворачивать проекцию в плоскости чертежа на  $180^\circ$ . При таком повороте вертикальные линии остаются вертикальными, а горизонтальные – горизонтальными.
- 2) Производить четное число парных перестановок заместителей при асимметрическом атоме углерода.

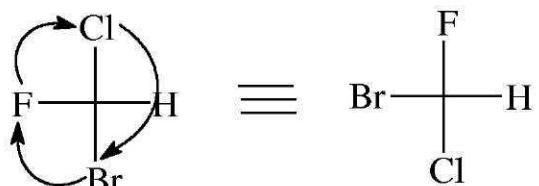
3) Производить круговую перестановку трех заместителей при асимметрическом атоме. Четвертый заместитель при этом остается на своем месте.

Примеры:

a) Четное число пар перестановок. Поменяем местами атомы F и Cl, Br и H:



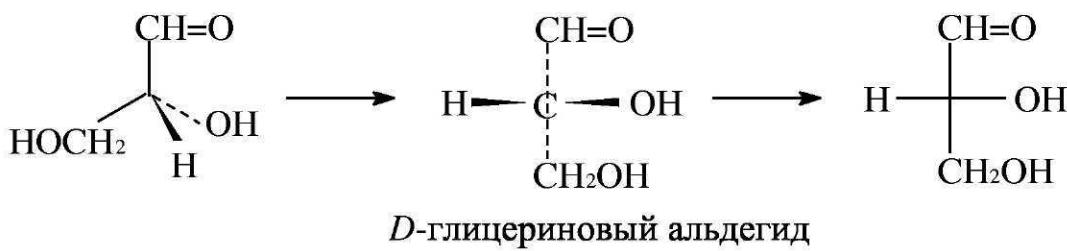
б) Круговая перестановка трех заместителей. Атом водорода оставим нетронутым:



**НЕЛЬЗЯ:**

- 1) Выводить проекцию из плоскости чертежа (например, просматривать ее «на просвет», т.е. с другой стороны листа).
- 2) Поворачивать проекцию в плоскости чертежа на  $90^\circ$  и  $270^\circ$ .
- 3) Менять местами два любых заместителя при асимметрическом атоме углерода нечетное число раз.

При построении проекционных формул Фишера молекул, в состав которых входят несколько атомов углерода, молекулу располагают таким образом, чтобы углеродная цепь была расположена вертикально. Вверху помещают *наиболее окисленный* атом углерода (как правило, этот атом входит в состав карбонильной или карбоксильной группы):



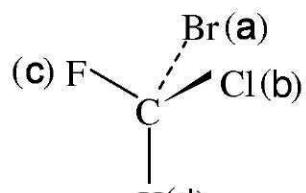
### R,S-нomenклатура стереоизомеров

Наиболее общий подход к номенклатуре стереоизомеров был предложен Р. Каном, К. Ингольдом и В. Прелогом. Их подход был основан на правиле последовательности, в соответствии с которым заместителям при

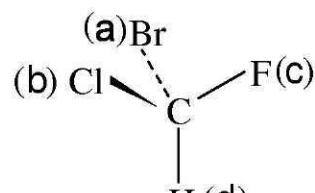
асимметрическом атоме углерода присваивается разное старшинство. Затем рассматривается направление падения старшинства заместителей при определенной ориентации молекулы относительно наблюдателя. В зависимости от направления падения старшинства (по часовой стрелке или против часовой стрелки) конфигурация центра хиральности обозначается как *R* или *S*.

Основные этапы процедуры наименования абсолютной конфигурации рассмотрим на примере энантиомеров бромфторхлорметана 1 и 2.

Первым этапом является определение порядка старшинства заместителя при асимметрическом атоме. Старшинство атома данного элемента задается его порядковым номером в периодической системе Д.И. Менделеева: чем больше порядковый номер элемента, тем он старше. Старшинство изотопов данного элемента возрастает с увеличением массового числа. В соответствии с этим имеем следующий порядок старшинства заместителей в изомерах 1 и 2: Br > Cl > F > H. Обозначим заместители буквами по алфавиту, т.е. при переходе  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$  старшинство убывает:

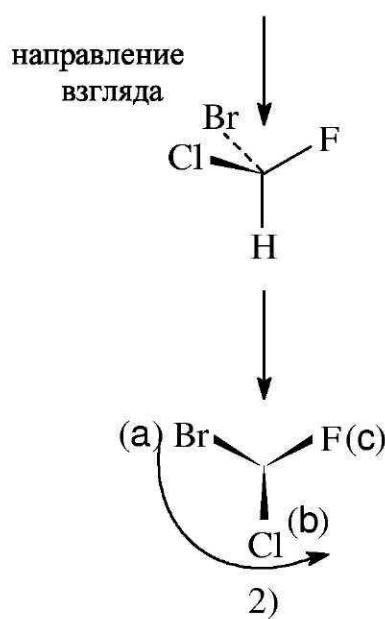
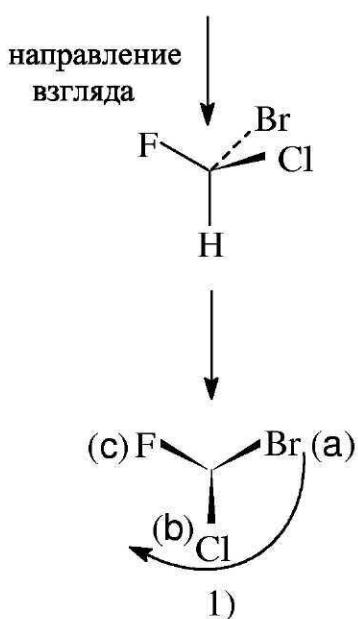


1)



2)

Второй этап. Располагаем молекулу таким образом, чтобы самый младший заместитель был удален от наблюдателя (при этом он будет находиться за плоскостью чертежа, и его заслонит атом углерода), и рассматриваем молекулу вдоль оси связи углерода с младшим заместителем:

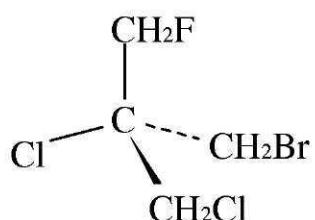


Третий этап. Определяем, в каком направлении падает старшинство заместителей. Если падение старшинства происходит по часовой стрелке, конфигурацию обозначаем буквой *R* (от латинского слова «*rectus*» - правый). Если падение старшинства происходит против часовой стрелки, конфигурацию обозначаем буквой *S* (от латинского слова «*sinister*» - левый).

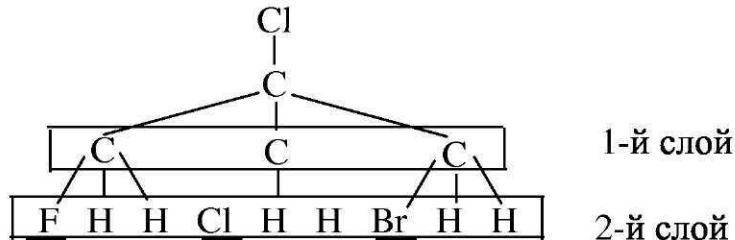
Теперь мы можем написать полные названия энантиомеров 1 и 2, которые говорят об их абсолютной конфигурации: *R*-бромфторхлорметан (1) и *S*-бромфторхлорметан (2).

### Определение порядка старшинства сложных заместителей при асимметрическом атome углерода

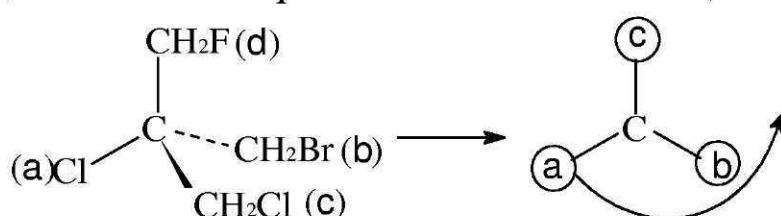
Процедура определения старшинства заместителей усложняется, если заместители не являются единичными атомами, а представляют собой группу атомов, например:



В этом соединении асимметрический атом связан с атомом хлора и тремя атомами углерода. Поскольку хлор имеет больший атомный номер, то он является самым старшим (*a*). Для того чтобы расположить по старшинству остальные заместители, поступают следующим образом. Выделяют «слои» атомов, постепенно удаляющихся от асимметрического атома:

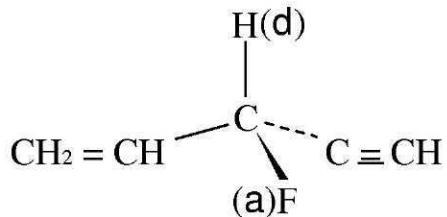


Так как атомы первого слоя одинаковы, переходят ко второму слою и рассматривают тройки атомов. Выделяют старший атом в каждой тройке (эти атомы подчеркнуты) и сравнивают их старшинство:  $F < Cl < Br$ . В этом же порядке изменится старшинство заместителей в целом.



Падение заместителей против часовой стрелки, следовательно, *S*-конфигурация.

Следующий пример иллюстрирует определение порядка старшинства в том случае, когда в заместителе имеются атомы, связанные кратными связями.

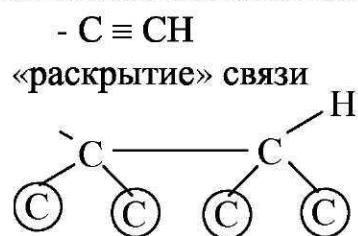


Здесь самый старший заместитель F (*a*), а самый младший – H (*d*). Для выбора между винильным и этинильным заместителями раскроем кратные связи так, чтобы все атомы были связаны только простыми связями. На концах этих «раскрытых» связей поместим дубликаты тех атомов, к которым данная связь была направлена до раскрытия:

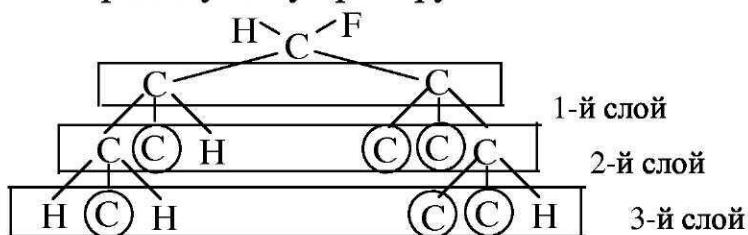
винильный заместитель



этинильный заместитель



Дубликаты атомов выделены кружком. Теперь сравним эти два заместителя аналогично предыдущему примеру:

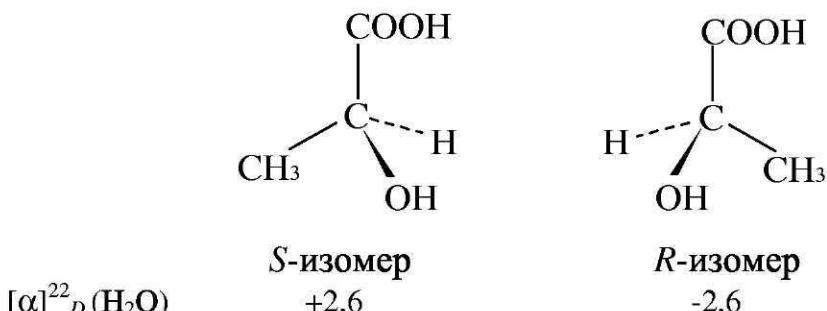


Различие во втором слое позволяет заключить, что этинильный заместитель старше винильного и соединение имеет *R*-конфигурацию.

### Оптическая активность. Рацематы

Структурные изомеры обладают различными физическими и химическими свойствами. Энантиомеры же совершенно одинаковы в «ахиральных» условиях. Так, у них одинаковы температуры кипения или плавления, растворимость, плотность, реакционная способность по отношению к ахиральным реагентам. Различие между ними проявляется только в хи-

ральных условиях. Например, энантиомеры ведут себя по-разному в ферментативных реакциях, т.к. все ферменты хиральны. Отличаются они также по отношению к плоскополяризованному свету. Вещество, состоящее из хиральных молекул одного вида (*R*- или *S*-конфигурации хирального центра), способно вызвать поворот плоскости колебаний поляризованного света. О таком веществе говорят, что оно обладает оптической активностью. Если при прохождении света через вещество плоскость колебаний поворачивается по часовой стрелке (наблюдатель смотрит навстречу лучу), вещество называют правовращающим, и углу поворота  $\alpha$  придается положительное значение (+). Если поворот происходит против часовой стрелки, то вещество называют левовращающим, и угол  $\alpha$  будет отрицательным (-). Хиральные молекулы с противоположной абсолютной конфигурацией, т.е. энантиомеры, врачают плоскость поляризованного света в противоположных направлениях на один и тот же угол. Угол вращения плоскости колебаний поляризованного света  $\alpha$  для оптически активных веществ измеряют специальными приборами – поляриметрами. В качестве примера ниже приведены данные для энантиомерных молочных кислот:

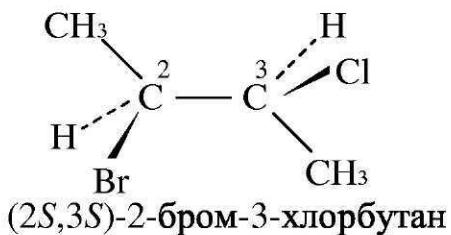


Если раствор содержит равные количества *R*- и *S*-изомеров данного вещества, то такой раствор не обладает оптической активностью, поскольку энантиомеры врачают плоскость поляризации света на одинаковый угол, но в противоположных направлениях. Твердое вещество, полученное при кристаллизации из такого раствора, также будет содержать равные количества двух энантиомеров, поскольку они обладают одинаковой растворимостью в данном растворителе. В отличие от индивидуальных энантиомеров, в таких случаях говорят о *рацематах*. Рацематы оптически неактивны.

### Молекулы с двумя асимметрическими атомами

Если в молекуле есть несколько асимметрических атомов, появляются особенности построения проекций Фишера, а также новый тип взаимоотношений между стереоизомерами, которого нет в случае молекул с од-

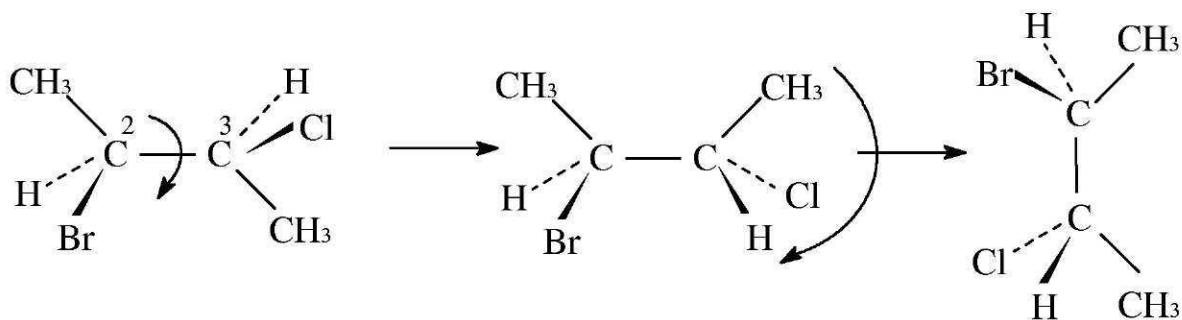
ним асимметрическим атомом. Рассмотрим принцип построения проекций Фишера на примере одного из стереоизомеров 2-бром-3-хлорбутана:



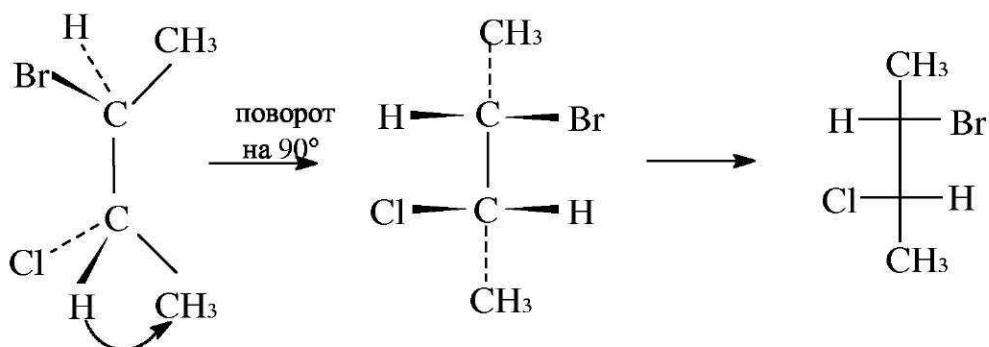
Запись в скобках означает, что атом углерода с номером 2 имеет *S*-конфигурацию; то же относится и к атому углерода с номером 3. Нумерация атомов углерода производится в соответствии с правилами ИЮПАК. Асимметрическими атомами углерода в этой молекуле являются C<sup>2</sup> и C<sup>3</sup>. Поскольку данная молекула может существовать в различных конформациях относительно центральной связи С–С, необходимо условиться, для какой конформации мы будем строить проекцию Фишера. Следует запомнить:

*проекция Фишера строится только для заслоненной конформации, причем такой, в которой атомы С, составляющие углеродную цепочку молекулы, располагаются в одной плоскости.*

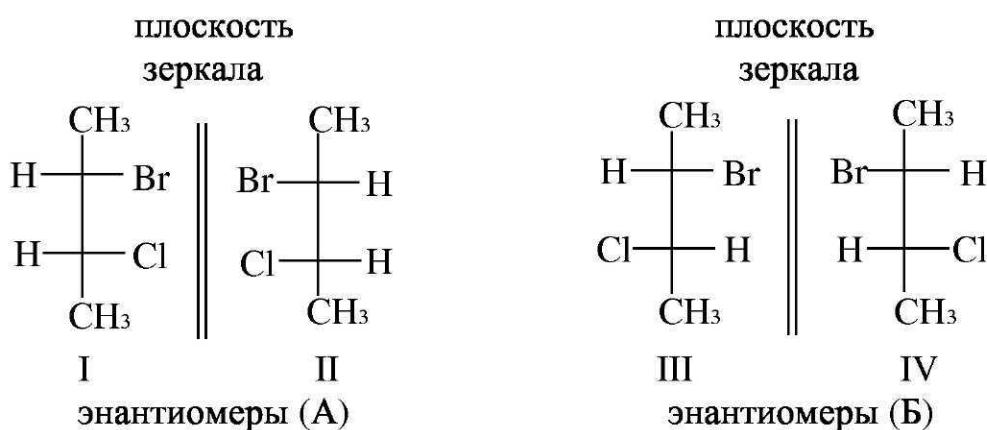
Переведем изображенную выше молекулу в заслоненную конформацию и развернем ее таким образом, чтобы углеродная цепочка была расположена вертикально. Полученная при этом проекция соответствует такому расположению молекулы, при котором все связи С–С находятся в плоскости чертежа:



Повернем всю молекулу на 90° относительно центральной связи С–С, не изменяя ее конформацию так, чтобы CH<sub>3</sub>-группы ушли под плоскость чертежа. При этом атомы Br, Cl и связанные с C<sup>2</sup> и C<sup>3</sup> атомы водорода окажутся над плоскостью чертежа. Спроектируем ориентированную таким образом молекулу на плоскость чертежа (атомы, находящиеся под плоскостью, проектируем вверх, атомы, расположенные над плоскостью, – вниз) аналогично тому, как мы делали в случае молекул с одним асимметрическим атомом:

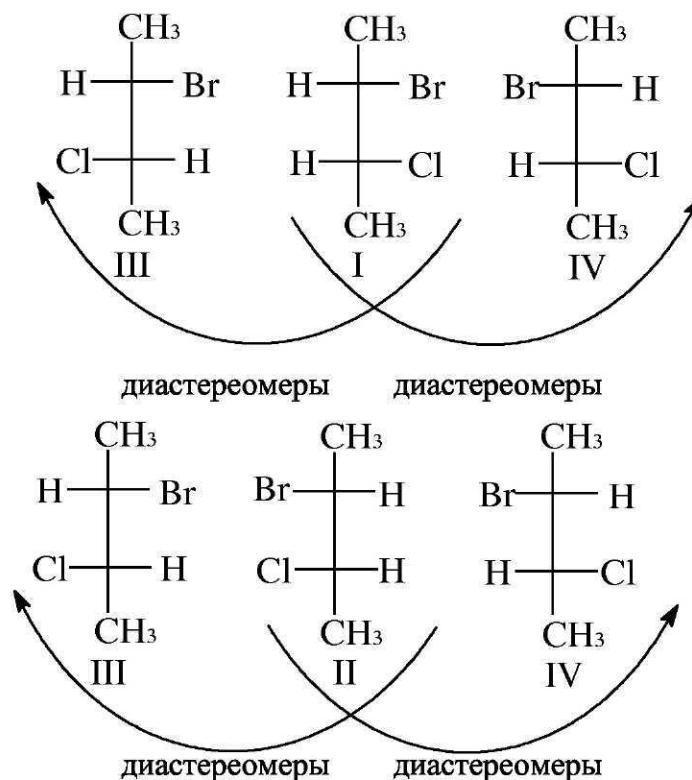


В полученной таким образом проекции подразумевается, что лишь центральная часть С–С лежит в плоскости чертежа. Связи C<sup>2</sup>–CH<sub>3</sub> и C<sup>3</sup>–CH<sub>3</sub> направлены от нас. Связи атомов C<sup>2</sup> и C<sup>3</sup> с атомами H, Br и Cl направлены к нам. Атомы C<sup>2</sup> и C<sup>3</sup> подразумеваются в точках пересечения вертикальных и горизонтальных линий. При пользовании полученной проекцией необходимо соблюдать те же правила, что и для молекул с одним асимметрическим центром. Для молекул с несколькими асимметрическими атомами число стереоизомеров равно в общем случае 2<sup>n</sup>, где n – число асимметрических атомов. Следовательно, для 2-бром-3-хлорбутана должны существовать 2<sup>2</sup>=4 стереоизомера. Изобразим их с помощью проекций Фишера:

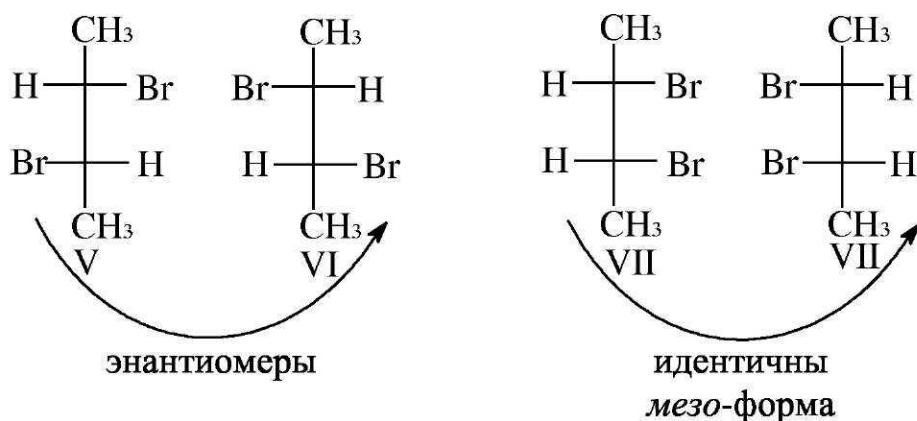


Эти стереоизомеры можно подразделить на две группы: А и Б. Изомеры А (I и II) – это энантиомеры (антиподы). То же самое относится к изомерам группы Б: III и IV – также энантиомеры. При сравнении любого стереоизомера группы А с любым стереоизомером группы Б обнаружим, что они не являются зеркальными антиподами.

Пространственные изомеры, не являющиеся энантиомерами по отношению друг к другу, называются *диастереомерами*. Таким образом, I и III – диастереомеры. Аналогично диастереомерами являются по отношению друг к другу I и IV, II и III, II и IV.



Могут реализоваться случаи, когда число изомеров меньше предсказываемого формулой  $2^n$ . Такие случаи встречаются (окружение центров хиральности создается одним и тем же набором атомов или групп атомов), например, в молекулах 2,3-дигалогенпропанов:



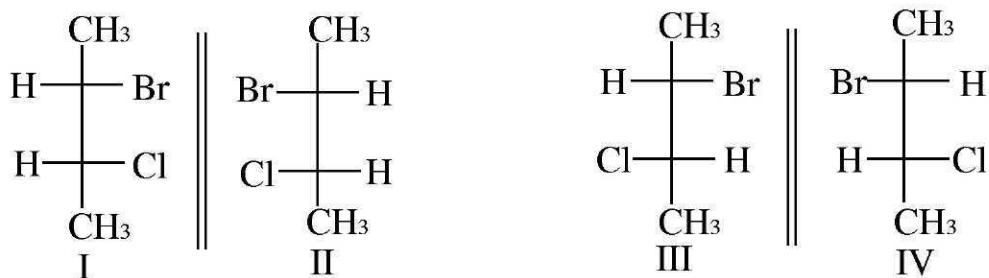
Нетрудно увидеть, что проекции VII и VII' изображают одно и то же соединение: эти проекции полностью совмещаются друг с другом при повороте на  $180^\circ$  в плоскости чертежа. В молекуле VII легко обнаруживается плоскость симметрии, перпендикулярная центральной C–C-связи и проходящая через ее середину. В данном случае в молекуле есть асимметрические атомы, но в целом молекула ахиральная. Соединения такой структуры называются *мезо-формами*. Мезо-форма неспособна вращать плоскость поляризации света, т.е. она оптически неактивна. Согласно определению,

приведенному ранее, любой из энантиомеров V и VI и мезо-форма являются по отношению друг к другу диастереомерами.

Как известно, физические свойства энантиомеров идентичны (за исключением отношения к плоскополяризованному свету). Иначе обстоят дела с диастереомерами, поскольку они не являются зеркальными антиподами. Их физические свойства отличаются так же, как свойства структурных изомеров.

### Эритро-, трео-номенклатура

Помимо R,S-номенклатуры, обозначающей абсолютную конфигурацию асимметрических атомов, существуют способы обозначения взаимного расположения групп внутри молекул диастереомеров. В одном из вариантов такого обозначения используются конфигурационные дескрипторы *эритро-* и *трео-*. При этом сравнивают расположение одинаковых заместителей при двух асимметрических атомах в проекции Фишера. Стереоизомеры, в которых одинаковые заместители при асимметрических атомах углерода расположены по одну сторону от вертикальной линии, называются *эритро*-изомерами. Если такие группы находятся по разные стороны от вертикальной линии, то говорят о *трео*-изомерах. В соединениях I – IV такими реперными группами являются атомы водорода, и эти соединения получают следующие названия:



*эритро*-2-бром-3-хлорбутаны

*трео*-2-бром-3-хлорбутаны

Как видно, обозначение взаимного расположения выбранных групп у энантиомеров (I и II; III и IV) совпадает, а у диастереомеров (I и III) различается.

50  
**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Органическая химия – одна из фундаментальных дисциплин, на которой базируются профессиональные знания химиков, инженеров химиков-технологов. Целью преподавания органической химии является развитие понимания сущности химических процессов, их природы, приобретение и обработка экспериментальных навыков при выполнении лабораторных работ. Все это дает основу для изучения последующих курсов химического профиля (физическая и коллоидная химии, физико-химические методы анализа) и специальных дисциплин.

Основные задачи изучения органической химии реализуются в виде требований к знаниям и навыкам, приобретенным студентами в процессе обучения. Студент должен знать классификацию и номенклатуру органических соединений, методы их получения, физические и химические свойства.

В настоящем пособии рассмотрены наиболее трудные в освоении студентами основные понятия органической химии, вопросы стереохимии. Непосредственно по ходу изложения теоретического курса приведены задания для самостоятельной проверки студентами степени усвоения материала. Они построены по принципу активного действия, вызывают необходимость обращения к справочному материалу, нацеливают на сравнительный анализ.

Работа над пособием объединила многолетний опыт преподавания органической химии во Владимирском государственном университете. Все замечания и предложения будут приняты с благодарностью.

**РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Терней А. Современная органическая химия: В 2 т. – М.: Мир, 1981.– Т.1. – 469 с.; Т.2. – 512 с.
2. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: В 2 т. – М.: Мир, 1978.– Т.1. – 592 с.; Т.2. – 550 с.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974.– 1096 с.
4. Органикум: В 2 т./ Пер. с нем. В.М. Потапова, С.В. Пономарева – М.: Мир, 1992. Т.1. – 453 с.; т.2. – 442 с.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....</b>	<b>4</b>
<b>НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....</b>	<b>8</b>
<i>Упражнения для закрепления.....</i>	14
<i>Контрольные задания.....</i>	20
<b>ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ.....</b>	<b>21</b>
Гомолиз. Гетеролиз. Промежуточные частицы.....	21
Индуктивный эффект.....	22
Мезомерный эффект.....	23
Эффект гиперконъюгации, или сверхсопряжения.....	25
Устойчивость карбкатионов, карбанионов и свободных радикалов.....	26
<i>Упражнения для закрепления.....</i>	27
<i>Контрольные задания.....</i>	29
<b>КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ.....</b>	<b>30</b>
Органические кислоты.....	30
Органические основания.....	32
Факторы, влияющие на силу кислот и оснований.....	33
<i>Упражнения для закрепления.....</i>	35
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	37
<b>СТЕРЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....</b>	<b>38</b>
Конфигурации.....	39
Проекционные формулы Фишера.....	40
R,S-номенклатура стереоизомеров.....	41
Определение порядка старшинства сложных заместителей при асимметрическом атоме углерода.....	43
Оптическая активность. Рацематы.....	44
Молекулы с двумя асимметрическими атомами.....	45
Эритро-, трео-номенклатура.....	49
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>50</b>
<b>РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	<b>50</b>

*Посвящается 45-летию Владимирского  
государственного университета и  
35-летию факультета химии и экологии*

## **ВВЕДЕНИЕ**

При изучении органической химии большое значение имеют задачи и упражнения, которые студенты разбирают на семинарах или решают самостоятельно. Задачи и упражнения способствуют более глубокому и творческому усвоению материала, стимулируют самостоятельную работу студентов.

Однако в настоящее время возникла потребность в задачах и упражнениях, построенных с учетом современной теории органических реакций. Наличие в молекулах органических соединений функциональных групп, обладающих определенными эффектами, предопределяет использование их в различных скелетных и функциональных трансформациях, осуществляемых при получении очень многих практически ценных веществ.

В представленном пособии собраны задачи и упражнения по ключевым разделам органической химии: классификация и номенклатура органических соединений, электронные эффекты, органические кислоты и основания, оптическая изомерия.

Каждая глава включает теоретический материал, где в доступной и компактной форме изложены узловые моменты изучаемой темы. Представленный теоретический материал сопровождается конкретными примерами с подробными пояснениями, цель которых – напомнить студенту, какие из известных ему теоретических положений могут помочь при решении задач.

Неотъемлемой частью пособия являются упражнения, сопровождающие каждую главу. Они необходимы не только для проверки приобретенных знаний, но и, главным образом, для их активного применения в выборе рациональных методов синтеза, установления строения. Главы дополнены контрольными вопросами и заданиями, которые помогут студенту оценить степень усвоения того или иного материала.

Обстоятельное изложение вопросов, касающихся оптической изомерии органических соединений, особенно необходимо, потому что нет ни одного достаточно доступного источника, по которому студент мог бы изучить этот наиболее трудный в освоении раздел органической химии.

Данное пособие является дополнением к учебной литературе, рекомендуемой студентам для изучения органической химии.

Большая часть материала, представленного в пособии, уже использовалась авторами в преподавательской практике.