

В. А. Каминский

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

УЧЕБНИК ДЛЯ СПО

2-е издание, исправленное и дополненное

Рекомендовано Учебно–методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебника для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2017

УДК 547(075.32)

ББК 24.2я723

К18

Автор:

Каминский Владимир Абрамович — доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета.

Рецензенты:

Акимова Т. И. — доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой органической химии Дальневосточного федерального университета;

Новиков В. Л. — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза природных соединений Тихоокеанского института биоорганической химии имени Г. Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Каминский, В. А.

К18 Органическая химия. В 2 ч. Часть 1 : учебник для СПО / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 287 с. — Серия : Профессиональное образование.

ISBN 978-5-534-02909-3 (ч. 1)

ISBN 978-5-534-02910-9

Учебник посвящен закономерностям, определяющим связь химического строения и свойств органических соединений.

В первой части следует описание углеводородов, галогенпроизводных углеводородов, маталлорганических соединений, гидроксипроизводных углеводородов, простых эфиров и аминов. Значительное внимание уделено механизмам реакций.

Во второй части характеризуются карбонильные соединения, углеводы, карбоновые кислоты и их производные, нитросоединения, diaзосоединения, гетероциклические соединения. Также кратко изложены основные принципы органического синтеза.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования.

УДК 547(075.32)

ББК 24.2я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-02909-3 (ч. 1)

ISBN 978-5-534-02910-9

© Каминский В. А., 2004

© Каминский В. А., 2016, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2017

Оглавление

Предисловие	6
Введение	8
1. Предмет органической химии	8
2. Классификация органических соединений.....	13
3. Основные типы изомерии органических соединений	15
4. Номенклатура органических соединений.....	23
5. Основные закономерности, определяющие реакционную способность органических соединений.....	29
5.1. Протекание органических реакций; переходные состояния, интермедиаты.....	30
5.2. Основные факторы, влияющие на протекание органических реакций и их результаты	37
5.3. Электронные эффекты	46
5.4. Пространственные эффекты	54
5.5. Внешние факторы, влияющие на протекание реакций	55
6. Классификация органических реакций.....	57
7. Классификация соединений, участвующих в реакциях	59
8. Важнейшие методы исследования органических соединений	61
Глава I. Углеводороды	69
I.1. Ациклические предельные углеводороды (алканы)	69
I.1.1. Основные источники алканов и методы их получения	69
I.1.2. Электронное и пространственное строение алканов.....	71
I.1.3. Свойства алканов	74
I.2. Циклические насыщенные углеводороды (циклоалканы)	83
I.2.1. Классификация, номенклатура, стереоизомерия.....	83
I.2.2. Источники циклоалканов и способы их получения	85
I.2.3. Электронное и пространственное строение циклоалканов.....	87
I.2.4. Свойства циклоалканов	93
I.3. Алкены.....	95
I.3.1. Способы получения алкенов	95
I.3.2. Свойства алкенов	98
I.3.2.1. Реакции с участием связи C=C	99
I.3.2.2. Реакции аллильного положения	116
I.4. Диены	119

I.4.1. Диены с кумулированными двойными связями	119
I.4.2. Диены с сопряженными двойными связями	121
I.4.3. Диены с изолированными двойными связями	130
I.4.4. Некоторые сведения о перциклических реакциях.....	130
I.4.5. Природные диены и полиены	135
I.5. Алкины	136
I.5.1. Получение алкинов.....	136
I.5.2. Свойства алкинов.....	137
I.5.2.1. Реакции с разрывом тройной связи	138
I.5.2.2. Реакции с сохранением тройной связи.....	145
I.6. Арены	148
I.6.1. Основные типы ароматических структур.....	151
I.6.2. Арены, содержащие бензольные циклы	155
I.6.2.1. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре ...	157
I.6.2.2. Реакции присоединения к ароматическому ядру.....	175
I.6.2.3. Реакции боковых цепей, связанных с ароматическими ядрами	176
I.6.2.4. Реакции окисления и восстановления	178
Глава II. Галогенпроизводные углеводородов.....	183
II.1. Способы получения галогенпроизводных	183
II.2. Химические свойства галогенпроизводных со связью C(sp ³)-Hal.....	184
II.2.1. Реакции нуклеофильного замещения	184
II.2.2. Реакции β-элиминирования (дегидрогалогенирования).....	199
II.2.3. Реакции α-элиминирования (образование карбенов)	206
II.3. Химические свойства галогенпроизводных со связью C(sp ²)-Hal.....	207
II.3.1. Галогеналкены	207
II.3.2. Галогенарены.....	208
II.4. Практическое использование галогенпроизводных	212
Глава III. Металлорганические соединения	214
III.1. Получение	214
III.2. Строение литий- и магнийорганических соединений.....	216
III.3. Химические свойства литий- и магнийорганических соединений.....	217
Глава IV. Гидроксипроизводные углеводородов	220
IV.1. Спирты [соединения со связью C(sp ³)-OH].....	220
IV.1.1. Получение спиртов.....	221
IV.1.2. Физические свойства.....	222
IV.1.3. Химические свойства.....	223
IV.1.3.1. Кислотно-основные свойства спиртов	223
IV.1.3.2. Спирты как субстраты в реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования.....	224
IV.1.3.3. Спирты и алкоголяты как реагенты в реакциях нуклеофильного замещения и присоединения.....	232
IV.1.3.4. Реакции окисления спиртов.....	235
IV.2. Соединения с гидроксильной группой при связи C=C (енолы).....	236

IV.3. Фенолы (соединения с гидроксильной группой в ароматическом ядре).....	238
IV.3.1. Способы получения фенолов.....	238
IV.3.2. Химические свойства фенолов.....	240
IV.3.2.1. Реакции группы ОН фенолов.....	240
IV.3.2.2. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов.....	243
IV.3.2.3. Реакции окисления и восстановления фенолов.....	249
IV.4. Природные гидроксипроизводные.....	251
Глава V. Простые эфиры.....	254
V.1. Простые эфиры (кроме оксиранов).....	254
V.2. Оксираны (эпоксиды).....	257
Глава VI. Амины.....	260
VI.1. Алифатические амины.....	261
VI.1.1. Получение.....	261
VI.1.2. Свойства алифатических аминов.....	262
VI.2. Енамины.....	272
VI.3. Ароматические амины (ариламины).....	273
VI.3.1. Реакции аминогруппы.....	274
VI.3.2. Реакции ароматического ядра.....	276
VI.4. Природные амины.....	278
Предметный указатель.....	281

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее издание представляет собой учебник для студентов химических специальностей, *приступающих* к изучению общего курса органической химии. Оно не является учебником для *расширенного* и, тем более, *углубленного* изучения органической химии; в качестве такого издания можно, в частности, рекомендовать учебник О. А. Реутова, А. Л. Курца и К. П. Бутина «Органическая химия».

Основная задача книги — помочь студенту понять основные закономерности, определяющие связь химического строения и свойств органических соединений, осознать логику органической химии и получить представления о тех возможностях, которые она предоставляет.

И перед преподающим, и перед изучающим органическую химию неизбежно встает вопрос о соотношении «что» и «как» — каким образом, с одной стороны, представить синтетические возможности того или иного типа соединений, не потеряв внутренних «движущих сил» их превращений, а с другой — усвоить понятия о механизмах реакций, их внутренней логике, не потеряв при этом само вещество. Это находит отражение в разных принципах систематизации материала — «по классам», по механизмам» или «по синтетическим закономерностям». По мнению автора, для начинающих изучать органическую химию все же больше подходит традиционная схема, ориентирующаяся на классы соединений.

Учебник состоит из двух частей. В первой части после довольно развернутого введения, излагающего ряд общих закономерностей структуры и химического поведения органических соединений, следует описание углеводородов, галогенпроизводных углеводородов, металлоорганических соединений, гидросипроизводных углеводородов, простых эфиров и аминов. В то же время значительное внимание уделено механизмам реакций; при этом автор старался по возможности подчеркнуть связи между механизмами реакций соединений, принадлежащих разным классам.

Во второй части характеризуются карбонильные соединения, углеводы, карбоновые кислоты и их производные, нитросоединения, diaзосоединения, гетероциклические соединения. Заключительной главой книги является краткое изложение основных принципов органического синтеза; эта глава написана доктором химических наук, профессором **В. И. Высоцким** и предназначена прежде всего для студентов, интересующихся органической химией.

Материал учебника, в основном, соответствует программам курсов органической химии для образовательных учреждений среднего профессионального образования. При изложении материала автор исходил из того, что: 1) студенты имеют представление о гибридизации, валентных углах, молекулярных орбиталях, поэтому данные вопросы специально не рассматриваются; 2) студентам большинства химических специальностей читается общий курс физико-химических методов установления строения, поэтому в пособии содержится лишь весьма краткая информация о принципах и возможностях этих методов.

В результате изучения дисциплины обучающийся должен освоить:

трудовые действия

- владеть навыками решения задач, в том числе практического характера в области органической химии;
- навыками предсказания основных свойств органических соединений исходя из их строения;

- навыками определения строения органических соединений исходя из их свойств;
- навыками решения относительно несложных задач по синтезу и установлению строения конкретных органических соединений;

необходимые умения

- свободно применять общие положения и закономерности к конкретным органическим соединениям и органическим реакциям;
- оценивать и сравнивать реакционную способность различных классов органических соединений;
- оценивать и сравнивать регио- и стереоселективность наиболее важных типов органических реакций;
- предсказывать свойства конкретных органических соединений, исходя из их структуры, и расшифровывать структуру соединений, исходя из их свойств;
- предлагать пути синтеза органических соединений из определенных исходных веществ (на несложных примерах);

необходимые знания

- основные принципы построения органических молекул;
- основные факторы (электронные и пространственные), определяющие протекание органических реакций;
- основные классы органических соединений и их взаимосвязь;
- основные закономерности протекания органических реакций;
- основные закономерности, определяющие связь между строением и свойствами органических соединений;
- наиболее важные типы органических реакций и их механизмы;
- методы установления строения органических соединений и контроля за протеканием органических реакций (на уровне общих представлений);
- тенденции развития представлений и методических аспектов в области органической химии.

ВВЕДЕНИЕ

1. Предмет органической химии

Органическая химия – химия соединений углерода. Исключением являются CO , CO_2 , угольная кислота и ее соли, соли синильной и циановой кислот, карбиды; эти соединения по традиции относят к неорганической химии (относительный характер такого разделения иллюстрируется хотя бы тем, что угольная кислота HO-CO-OH считается неорганическим соединением, а ее амид – мочевиной $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ – органическим).

Сходство и различия органических и неорганических соединений Сходство обоих типов соединений состоит в том, что строение и поведение как тех, так и других подчиняется одним и тем же фундаментальным закономерностям, касающимся электронного строения молекул, характера химических связей, термодинамических и кинетических параметров химических реакций и т.д. Различия (вероятно, точнее было бы говорить о своеобразии органических соединений): А. Исключительное многообразие органических соединений: число известных соединений углерода более чем на два порядка превышает число известных соединений всех остальных элементов. Причинами такого многообразия является прежде всего уникальная способность атомов углерода к образованию прочных ковалентных связей между собой; при этом могут образовываться системы, содержащие любое число связанных друг с другом атомов углерода в почти любом порядке; кроме того атомы углерода могут образовывать связи (также преимущественно ковалентные) практически со всеми остальными элементами без заметного ослабления связей C-C . Это открывает неограниченные возможности создания (в том числе целенаправленного “конструирования”) самых разнообразных молекул любой степени сложности.

Б. Органические соединения – “царство ковалентных связей”: действительно, ковалентные связи здесь доминируют; это неполярные связи C-C и C-H и полярные связи C-Э , например, $\text{C}\rightarrow\text{N}$, $\text{C}\rightarrow\text{O}$, $\text{C}\rightarrow\text{Hal}$, $\text{C}\leftarrow\text{M}$; ионные связи также встречаются в органических соединениях и иногда играют важную роль, но все же они занимают меньшее место. Поэтому подавляющее большинство органических соединений более легкоплавки ($T_{\text{пл.}} < 400\text{ }^\circ\text{C}$) и менее термостабильны, чем чисто ионные неорганические соли; большинство органических соединений нерастворимы в воде. В отличие от мгновенно протекающих чисто ионных реакций, абсолютное большинство органических реакций требует определенного времени для протекания. Как следствие – определенная специфика работы с органическими веществами, хотя основные методы выделения, очистки соединений и проведения реакций, в общем, те же, что и для неорганических веществ.

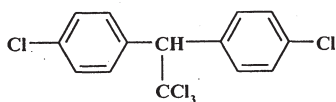
Значение органических соединений связано прежде всего с тем, что в условиях Земли именно на их основе построены наиболее высокоорганизованные материальные объекты – биологические системы. Основу живых организмов составляют биополимеры – белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды; ог-

рольную роль играют липиды и низкомолекулярные биорегуляторы (гормоны, нейромедиаторы и т.д.). Технологическое значение органических соединений связано с их необычайным разнообразием и, следовательно, с многообразием их свойств. Сфера использования органических соединений необычайно широка: это самое примитивное (но пока необходимое) использование в качестве топлива (нефтепродукты, газ, каменный уголь); это разнообразные полимерные материалы (пластики, волокна, плёнки, эластомеры, покрытия), красители, пестициды, огромное разнообразие лекарственных препаратов и т.д. Современные синтетические и биотехнологические методы позволяют получать (в том числе в промышленных масштабах) органические соединения любой степени сложности с самыми разнообразными (в том числе с тончайшими биологическими) функциями. Наконец, не стоит игнорировать чисто интеллектуальное удовольствие, получаемое в процессе разгадывания строения и поведения сложных (а порой и не очень сложных) органических соединений и в процессе целенаправленного конструирования известных природных или новых структур (вряд ли при синтезе пагодана – соединения, структура которого напоминает рисунок буддийской пагоды, – авторы руководствовались соображениями его практического использования).

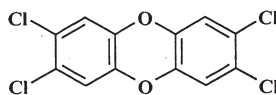


Пагодан

Синтез и использование огромного количества новых органических соединений не только открывают новые возможности, но и создают новые проблемы, в том числе глобальные проблемы, связанные с состоянием окружающей среды. Хрестоматийный пример – проблемы, связанные с применением пестицидов – фосфорорганических соединений или широко известного инсектицида ДДТ; его использование позволило спасти миллионы человеческих жизней, резко сократив численность комаров – разносчиков малярии, но, в то же время, из-за вредного влияния на живые организмы в сочетании с высокой стойкостью и способностью накапливаться в трофических цепях ДДТ оказался одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Не менее опасным является диоксин, который еще более стоек, чем ДДТ, и опасен уже в весьма малых концентрациях.



Ди(4-хлорфенил)трихлорметилметан (ДДТ)

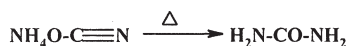


2,3,7,8-Тетрахлордифенздиоксин (диоксин)

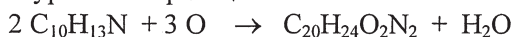
При всей серьезности возникающих проблем они не выглядят неразрешимыми: в частности, созданы новые поколения пестицидов, не менее эффективных, чем использовавшиеся ранее, но на несколько порядков менее вред-

ных. К тому же нельзя не сказать о том, что развитие органической химии позволило создать весьма эффективные материалы и препараты для устранения загрязнений окружающей среды, создаваемых всей техносферой: достаточно упомянуть полимерные мембранные и ионообменные материалы, весьма эффективные при водоподготовке и очистке сточных вод.

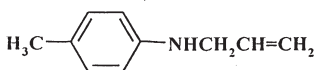
Несколько слов об истории развития органической химии. Органическая химия начала развиваться позже неорганической (с первой половины XIX века) и прошла сходный с ней путь развития. Если у истоков общей химии стояла подхваченная алхимиками у древнегреческих философов идея о «четырёх стихиях» (огонь, вода, воздух, земля), то у истоков органической химии стояла гипотеза «жизненной силы» (*vis vitalis*); считалось, что органические вещества могут образовываться только в живом организме под влиянием таинственной «жизненной силы», овладеть которой человек не в состоянии. Неожиданное открытие *Ф. Вёлера* (1828 г.), который при простом нагревании цианата аммония, считавшегося неорганическим веществом, получил мочевины (продукт жизнедеятельности), показало, что органические соединения можно синтезировать искусственно:



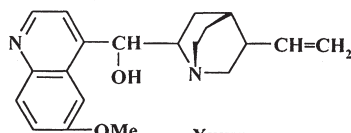
Однако и после этого на первых порах изучение синтеза и свойств органических соединений было крайне затруднительным, поскольку, в отличие от многих неорганических соединений, здесь не удавалось проследить зависимость между *составом и свойствами*. Попытки изучать свойства органических соединений и тем более проводить синтетические исследования, исходя из *состава соединений*, как правило, заводили в тупик, хотя иногда удавалось получать неожиданные и весьма интересные результаты. Широко известным примером является попытка синтеза алкалоида хинина (весьма ценного в те времена лекарства против малярии), предпринятая в 1856 г. молодым английским химиком *У. Перкиным*. Поскольку состав хинина $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ был к тому времени известен, *Перкин* попытался синтезировать его путем окисления довольно легко доступного N-аллилтолуидина $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$; предполагалось несложное уравнение реакции:



Сейчас достаточно взглянуть на структурные формулы «исходного» и «конечного» продуктов, чтобы понять нереальность этой идеи:



N-Аллилтолуидин



Хинин

Но в то время понятия о структурах соединений и структурных формулах еще не сформировались; попытки окисления аллилтолуидина, естественно, не дали желаемого результата, однако окисление ароматических аминов заинтере-

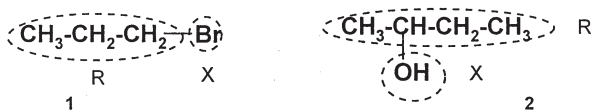
совало исследователя. Окислив простейший ароматический амин – анилин, Перкин получил ярко окрашенное вещество – мовеин, который явился первым синтетическим красителем. Сам Перкин запатентовал краситель и основал завод по его производству – так было положено начало производству синтетических красителей.

Первые попытки теоретического обобщения быстро нарастающего фактического материала по органической химии, предпринятые в 30-х – 50-х годах XIX столетия (теория радикалов *Й-Я. Берцелиуса*, теория типов *Ж.Б. Дюма* и *Ш.Ф. Жерара*) позволили понять некоторые закономерности строения и поведения органических соединений, однако истинной фундаментальной теоретической базой органической химии стала теория химического строения (*А.М. Бутлеров*, 1861, а также *А. Кекуле*, *А.С. Купер*). Ее основополагающие принципы: 1. *Существование строгой последовательности химического связывания атомов в молекуле; эта последовательность была названа химическим строением.* 2. *Однозначная связь между свойствами соединений и их химическим строением.* Это означает, что зная *строение* соединения, можно предсказать его *свойства*, и наоборот, исследуя *свойства*, можно точно определить *строение* неизвестного соединения. Причина связи строения и свойств – природа атомов в молекуле и их *взаимное влияние*; изменение строения ведет к изменению взаимного влияния.

Ключевой вопрос органической химии – *как именно* связаны свойства с химическим строением; исчерпывающий ответ на этот вопрос означал бы, что у органической химии больше нет проблем. Эта зависимость, однако, столь сложна и многофакторна, что вряд ли будет решена в обозримом будущем; можно, наверное, сказать, что зависимость между свойствами и строением «столь же неисчерпаема, как электрон». В первые десятилетия после утверждения концепции химического строения связь свойства – строение пытались установить эмпирически; в дальнейшем развитие электронных представлений позволило подойти к пониманию природы химических связей, механизмов их разрыва и образования. Далее с развитием квантово-химических представлений появилась возможность рассчитывать как важнейшие параметры молекул, так и параметры протекания химических реакций. Одновременно были разработаны весьма эффективные физические методы установления строения органических соединений. Все это позволяет сказать о больших достижениях в изучении и синтезе органических соединений; вместе с тем нерешенных проблем все же больше, чем решенных. В настоящее время можно установить строение и синтезировать соединение любой сложности; однако эффективность этого, особенно в части синтеза, достаточно низкая; постоянно идет как чисто методическая работа, так и поиск новых идей и концепций – как и в любой науке.

Принцип построения молекул органических соединений. Углеродный скелет, радикал, функциональная группа. Основу подавляющего большинства органических молекул (кроме соединений, построенных из одноуглеродных фрагментов) составляют связанные друг с другом атомы углерода – *углеродный скелет*. Атомы углерода могут быть связаны друг с другом простыми (ординарными), двойными и тройными связями. В ходе органического синтеза, «конструирования» сложной молекулы, построение её углеродного скелета является едва ли не самой важной задачей; отсюда – *исключительная важность методов образования углерод-углеродных связей*. С атомами углерода связаны либо атомы водорода, либо другие атомы; двух- и более валентные атомы также могут быть связаны как ординарными, так и двойными и тройными связями. Неводородные атомы, связанные с атомами углерода, в большинстве случаев (за исключением ароматических гетероциклов) являются основой *функциональных групп*; как правило, эти группы наиболее активно вступают в химические реакции и в основном определяют «химическое лицо» соединения. Наиболее типичные функциональные группы: -Hal, -OH, -C=O, -COOH, -NO₂, -NH₂, группы, содержащие атомы серы, фосфора, кремния, атомы металлов. Соединение может содержать одну функциональную группу (*моnofункциональные соединения*) или большее их число (*би-, три-, в общем случае полифункциональные соединения*). В последнем случае функциональные группы могут быть одинаковыми или разными; если группы разные, соединение называют *гетерофункциональным*. Введение нужных функциональных групп в ходе органического синтеза также является одной из важнейших задач; этот процесс называется *функционализацией*.

В то время, как функциональная группа наиболее химически активна, остальная часть молекулы обычно менее активна и во многих реакциях не изменяется, переходя в продукт реакции; эту часть называют *радикалом*. В простейшем случае моnofункционального соединения молекулу можно изобразить в виде R-X (R-радикал, X-функциональная группа), например:



Очень многие радикалы (в том числе самые распространенные) *формально* производятся отнятием одного (реже двух) атомов водорода от молекул соответствующих углеводородов; при отнятии атома от первичного атома углерода образуется *первичный* радикал (например, в соединении 1), от вторичного атома углерода – *вторичный* радикал (например, в соединении 2), от третичного атома углерода – *третичный* радикал.

2. Классификация органических соединений

В основе наиболее общей классификации органических соединений лежат два принципа:

Первый принцип классификации: строение углеродного скелета; при этом исходят из возможностей атомов углерода образовывать как цепи, так и циклические структуры. Органические соединения подразделяют на группы в соответствии со схемой:



I. Соединения, в которых углеродный скелет представляет собой линейные или разветвленные незамкнутые цепи, называются *ациклическими* или *алифатическими*. Примерами таких соединений являются приведенные выше соединения (1) и (2) или, допустим, жиры (триглицериды жирных кислот), известные из школьного учебника.

II. Соединения, в которых углеродный скелет образует циклы, называются *циклическими*. Циклические соединения могут содержать один цикл (моноклические соединения) или большее их число (би-, три- ... полициклические соединения). Число членов в цикле может быть любым, начиная с трех. Циклы могут содержать заместители, имеющие цепное строение (боковые цепи).

Циклические соединения можно разделить на две большие группы:

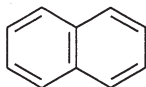
IIA. Карбоциклические соединения; в этих соединениях циклы построены только из атомов углерода. Карбоциклические соединения в свою очередь подразделяются на две подгруппы:

IIA1. Ароматические соединения; эти соединения имеют *характерные особенности электронного строения* (делокализация электронной плотности по циклической системе) и *специфические особенности химического поведения* (так называемые ароматические свойства).

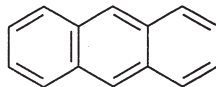
В большинстве случаев эти соединения содержат шестичленные циклы с тремя сопряженными двойными связями. Типичные примеры – бензол (3), нафталин (4), антрацен (5) и подобные им системы и их производные:



3

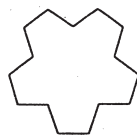
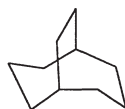
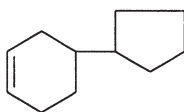
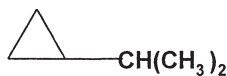


4



5

IIA2. Алициклические соединения; к ним относятся циклические соединения, не обладающие ароматическими свойствами. Это более разнообразная по строению группа соединений; здесь встречаются циклы любой величины и почти в любых (порой весьма прихотливых) комбинациях. Несколько примеров приведено ниже:



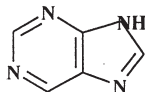
IIБ. Гетероциклические соединения; эти соединения содержат циклы, построенные *не только* из углеродных атомов, но включающие также и атомы других элементов (*гетероатомы*). В качестве гетероатомов чаще всего встречаются атомы азота, кислорода, серы, достаточно часто также атомы фосфора и кремния. Аналогично карбоциклическим соединениям эту группу также разделяют на две подгруппы: **IIБ1. Ароматические гетероциклические соединения** и **IIБ2. Неароматические гетероциклические соединения**. Несколько примеров приведено ниже:



Фуран



Пиридин



Пурин



Пирролидин



1,4-Диоксан

Ароматические

Неароматические

Соединения всех перечисленных типов могут содержать разнообразные функциональные группы. Ациклические, алициклические и неароматические гетероциклические соединения могут содержать кратные связи. Если кратных связей не содержится, соединение называют *предельным* или *насыщенным*, если такие связи имеются – *непредельным* или *ненасыщенным*.

Второй принцип классификации: наличие функциональных групп. По этому признаку соединения разделяют на *классы*. Исходным (материнским) классом являются углеводороды, в которых отсутствуют функциональные группы; все остальные классы можно произвести от углеводородов путем замены атомов водорода (одного или более) на функциональные группы. Важнейшими классами являются галогенпроизводные (группа $-\text{Hal}$), спирты (группа $-\text{OH}$), карбонильные соединения [группа $-\text{C}(\text{O})-$], карбоновые кислоты [группа $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$], нитросоединения (группа $-\text{NO}_2$), амины (группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$). При данном принципе классификации характер углеродного скелета не имеет значения; представители одного класса могут быть как ациклическими, так и циклическими соединениями любых типов. Точно так же соединения одного класса могут быть предельными и непредельными. Внутри каждого класса соединений можно выделить *гомологические ряды*; в каждом таком ряду каждый последующий член ряда отличается от предыдущего на одну и ту же величину (гомологическую разность)– обычно CH_2 ; каждый гомологический ряд можно представить общей формулой, например, ряд алкенов C_nH_{2n} , ряд предельных алифатических одноатомных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$; ряд насыщенных алициклических дигалогенпроизводных $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Hal}_2$; ряд алифатических нитросоединений с одной двойной связью $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NO}_2$.

3. Основные типы изомерии органических соединений

Изомерия – явление, обусловленное тем, что соединения, имеющие *одинаковый состав и молекулярную массу*, имеют *различное строение* и, следовательно, *различные свойства*. Для органической химии с ее почти неограниченными возможностями комбинирования атомов в молекулах изомерия – чрезвычайно широко распространенное, поистине универсальное явление.

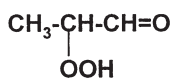
Здесь мы отметим три типа изомерии: 1. структурная изомерия; 2. пространственная изомерия (стереоизомерия); 3. топологическая изомерия

Структурная изомерия обусловлена разной последовательностью связи атомов друг с другом в молекулах изомеров. В рамках этого типа различают:

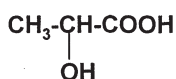
А. *Изомерия углеродного скелета* (соединения одинакового состава могут содержать линейные, разветвленные цепи, циклы различных размеров).

Б. *Изомерия положения кратных связей в цепях или циклах*.

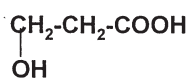
В. *Изомерия, связанная с природой и положением функциональных групп*. Например, изомеры (6) и (7) отличаются природой функциональных групп, а изомеры (7) и (8) – их положением.



6



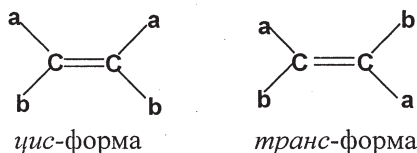
7



8

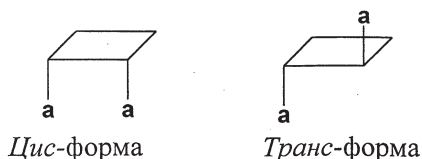
Пространственная изомерия (стереоизомерия) возникает тогда, когда в молекулах, имеющих одинаковый состав и одинаковую последовательность соединения атомов, эти атомы по-разному расположены в пространстве. Известны два основных типа стереоизомерии: 1. Геометрическая изомерия (Цис-транс-изомерия); 2. Оптическая изомерия.

Геометрическая изомерия возникает в молекулах, в которых невозможно вращение вокруг некоторых связей; вследствие этого фрагменты молекул жестко фиксированы в пространстве. Если атомы, связанные этими «жесткими» связями, замещены *несимметрично* (т.е. связаны с разными заместителями), возможны разные варианты расположения атомов в пространстве, *не совпадающие друг с другом и не переходящие друг в друга без разрыва ковалентной связи*, иначе говоря разные *пространственные конфигурации*. Геометрическая изомерия характерна для двух типов соединений. Первый тип – *соединения, содержащие двойные связи C=C или C=N*; вокруг таких связей вращение в обычных условиях практически не происходит. Особенно хорошо известна геометрическая изомерия соединений со связью C=C. Как известно, атомы углерода, связанные двойной связью, и атомы, связанные с этими атомами углерода, *находятся в одной плоскости*; электронная плотность π-связи находится в *перпендикулярной плоскости*. В системах, которые в *простейшем случае* можно схематически представить как $abC=Cab$, где $a \neq b$, одноименные заместители могут находиться либо по одну, либо по разные стороны плоскости, образуемой электронами π-связи:



В первом случае стереоизомер имеет *цис-конфигурацию*, во втором – *транс-конфигурацию*.

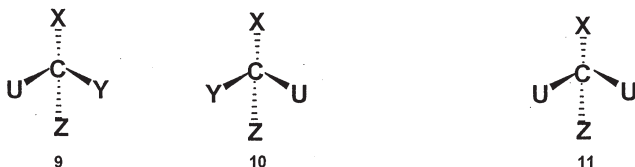
Второй тип – *циклические соединения*; вокруг связей, образующих цикл, невозможно полное вращение, и уже в случае дизамещенных производных заместители могут находиться либо по одну сторону, либо по разные стороны цикла; ситуация, в принципе, аналогична предыдущей.



Свойства *цис-* и *транс-* изомеров любого соединения имеют отличия, потому что фрагменты молекул (например, группы *a*) находятся в них на разном расстоянии и, следовательно, различается схема взаимного влияния атомов.

Оптическая изомерия связана с появлением *оптической активности*. Вещество называют оптически активным, если после прохождения через него плоскополяризованного света *плоскость поляризации* *меняется* (поворачивается на определенный угол). *Оптическая изомерия возникает тогда и только тогда, когда молекула соединения хиральна*. Хиральность – свойство предмета не совпадать со своим зеркальным отображением (не быть тождественным своему зеркальному отображению). Типичным примером хирального объекта является рука: правая рука не идентична своему зеркальному отображению – левой руке; сам термин хиральность произошел от греческого слова *chiros* – рука. *Объект является хиральным в том случае, если он не обладает плоскостью симметрии или центром симметрии*. Это не означает, что хиральный объект является обязательно асимметричным: он может иметь ось симметрии (а может и не иметь ее). Если объект совпадает со своим зеркальным отображением, он *ахирален*; ахиральные объекты имеют плоскость или центр симметрии (или и то и другое). Органические молекулы могут быть как ахиральными, так и хиральными; именно в последнем случае и возникает оптическая изомерия.

Существует несколько типов хиральных молекул. Наиболее распространенным типом являются молекулы, содержащие асимметрические атомы углерода. *Асимметрический атом углерода – это тетраэдрический (sp^3) атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями*. Молекула может содержать один или более таких атомов. Рассмотрим вначале наиболее простой случай: молекула содержит один асимметрический атом углерода. Как известно, sp^3 -атом углерода как бы находится в центре правильного тетраэдра, в углах которого находятся связанные с ним заместители. Ситуацию можно проиллюстрировать следующей схемой:

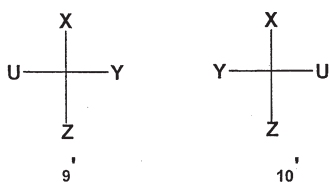


(X, Y, Z, U – заместители, жирные линии означают, что заместители находятся *над* плоскостью бумаги, т.е. приближены к читателю, пунктирные – что заместители находятся *под* плоскостью бумаги, т.е. удалены от читателя). Легко заметить, что зеркально подобные соединения (9) и (10) *не идентичны* (не совместимы в пространстве). Действительно, эти молекулы не имеют плоскости или центра симметрии; для сравнения приведена структура (11), имеющая два одинаковых заместителя (U) при атоме углерода; такая структура имеет *плоскость симметрии* (проходит через заместители X и Z перпендикулярно плоскости рисунка) и, следовательно, ахиральна. Особенно наглядно все это можно наблюдать, используя пространственные модели молекул. Та-

ким образом, асимметрический атом углерода выполняет роль *хирального центра*.

Поскольку соединения (9) и (10) не идентичны, они являются *пространственными изомерами*. Стереизомеры, относящиеся друг к другу как предмет к своему зеркальному отображению, называются *зеркальными изомерами* или *энантиомерами* (ранее также использовался термин «оптические антиподы»). Изомерия предполагает различие в свойствах. Свойства энантиомеров, тем не менее, весьма сходны, поскольку атомы в них связаны в одинаковой последовательности, а расстояния между любыми заместителями у них одинаковы, следовательно почти одинаково и их взаимное влияние. Действительно, энантиомеры имеют одинаковые температуры плавления и кипения, одинаковую растворимость и одинаковую реакционную способность по отношению ко многим химическим реагентам. Отличия касаются двух моментов. 1. Энантиомеры поворачивают плоскость поляризации плоскополяризованного света *на один и тот же угол, но в разные стороны* (один вправо, т.е. по часовой стрелке, другой влево, против часовой стрелки). 2. Энантиомеры по-разному реагируют с *оптически активными реагентами*. В частности, биологическая активность энантиомеров различна, потому что, попадая в организм, они взаимодействуют с ферментами, которые всегда хиральны, или с другими присутствующими в организме соединениями, большинство из которых также хиральны. Например, известно, что организм усваивает одни энантиомеры α -аминокислот и не усваивает другие, поскольку усваивание катализируется ферментами.

Для изображения энантиомеров (и вообще всех стереоизомеров, связанных с наличием любого числа асимметрических атомов углерода) широко используют *проекционные формулы Э. Фишера*. Для их построения располагают пространственную модель так, как это представлено выше для соединений (9) и (10), т.е. два «боковых» заместителя направляют *к наблюдателю*, а «верхний» и «нижний» — *от наблюдателя*. После этого трехмерную структуру проецируют на плоскость; в случае одного асимметрического атома получаем крестообразную структуру, в центре которой подразумевается, но не обозначается асимметрический атом углерода:



В качестве примеров приведем проекционные формулы 2-бромбутана $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$ и аминокислоты α -аланина $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$:



Для изображения одной и той же молекулы возможно несколько вариантов проекционных формул. Обычно предпочитают строить проекции так, чтобы углеродная цепь располагалась по вертикали. Если возникает необходимость перейти от одной проекционной формулы соединения к другой проекционной формуле, необходимо придерживаться некоторых правил манипуляций с этими формулами:

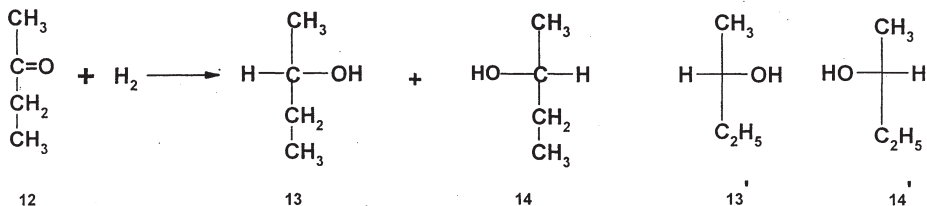
1. Все мысленные манипуляции с проекционными формулами можно проделывать только не выводя их из плоскости чертежа.

2. При повороте проекционной формулы на 180° в плоскости чертежа вновь полученная формула отображает ту же конфигурацию. Напротив, поворот в плоскости чертежа на 90° приводит к формуле, отражающей противоположную конфигурацию.

3. Одна перестановка заместителей у асимметрического атома углерода приводит к формуле, отображающей противоположную конфигурацию [см. формулы (9') и (10')]; это же относится к любому нечетному числу перестановок; две или любое четное число перестановок приводит к формуле, отражающей ту же конфигурацию.

Смесь равных количеств энантиомеров, естественно, не вращает плоскости поляризации света, т.е. оптически неактивна. Такая смесь называется рацемической смесью или рацематом. Во многих случаях рацематы представляют собой не механические смеси энантиомеров, а их молекулярные соединения; в этих случаях температуры плавления и растворимость рацематов отличаются от соответствующих констант для энантиомеров.

Рацематы почти всегда образуются в ходе реакций, в которых из молекул, не содержащих асимметрических атомов углерода, возникают молекулы, содержащие такой атом. Это можно проиллюстрировать следующей схемой:

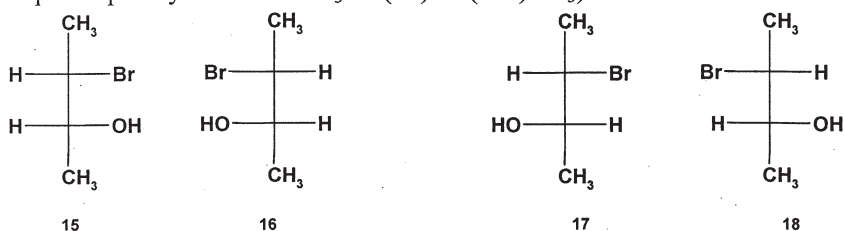


Соединение (12) не содержит асимметрических атомов углерода (атом углерода карбонильной группы – sp^2 - атом – не является асимметрическим). При его восстановлении образуется асимметрический атом углерода; при этом энантимеры (13) и (14) образуются в равных количествах, потому что в условиях синтеза они имеют практически одинаковые свойства, и вероятность их образования одинакова. Таким образом, результатом этой реакции является образование рацемата.

Рацематы можно разделить на отдельные энантимеры; эта задача требует использования специальных приемов, поскольку энантимеры весьма сходны

по свойствам. Простейший пример такого разделения будет приведен в разделе “Карбоновые кислоты”.

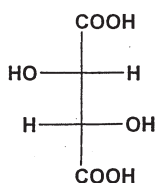
Рассмотрим несколько более сложный пример, когда молекула содержит два асимметрических атома углерода. При этом каждый такой атом является отдельным хиральным центром и может образовывать две зеркально-подобные конфигурации. Возникающие при этом комбинации различных конфигураций приводят к образованию, в общем случае, *четырёх* стереоизомеров, которые в проекциях Фишера выглядят следующим образом (на примере 3-бромбутанола-2 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$):



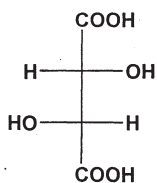
Хорошо видно, что здесь имеются две пары энантиомеров: (15)-(16) и (17)-(18). Другие пары стереоизомеров: [(15)-(17), (15)-(18), (16)-(17), (16)-(18)] не являются энантиомерами, но они и не тождественны: в этих парах конфигурации при одном асимметрическом атоме совпадают, а при другом – зеркально подобны. Это – *диастереомеры*. В общем случае *диастереомерами называют стереоизомеры соединений с двумя или более асимметрическими атомами углерода, у которых противоположны конфигурации только части асимметрических атомов*. Диастереомеры отличаются друг от друга по свойствам гораздо больше, чем энантиомеры, потому что заместители в них находятся на *разных расстояниях* (в данных примерах, допустим, Br и OH) и, следовательно, их *взаимное влияние различно*. Действительно, диастереомеры обычно различаются по температурам плавления, растворимости и по реакционной способности по отношению к любым реагентам, в том числе и ахиральным; естественно, разделять диастереомеры обычно удастся легче, чем энантиомеры.

В общем случае, *если молекула содержит n асимметрических атомов углерода, возможно 2^n стереоизомеров*, которые образуют 2^{n-1} пар энантиомеров; *стереоизомеры, относящиеся к разным энантиомерным парам, являются диастереомерами*.

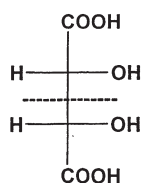
Рассмотрим специфический частный случай, когда при обоих асимметрических атомах углерода находятся *одинаковые заместители*. В качестве примера можно привести винные кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$:



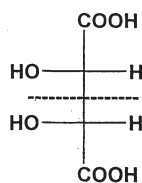
19



20



21



22

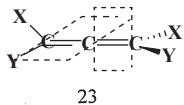
Структуры (19) и (20) являются энантиомерными; на первый взгляд таковыми кажутся и структуры (21) и (22). В действительности же эти структуры *тождественны*: молекула здесь имеет плоскость симметрии (перпендикулярна плоскости рисунка, ее проекция обозначена пунктирной линией) и, следовательно, ахиральна; естественно, такая структура оптически неактивна. Таким образом, здесь мы имеем дело со структурой, содержащей асимметрические атомы углерода, но имеющей плоскость симметрии; такие структуры называются *мезоформами*.

Тожественность структур (21) и (22) легко подтвердить, если проекционную формулу (21) мысленно повернуть *в плоскости чертежа* на 180° ; при этом получится формула (22). Прделав такую же операцию с формулой (19), мы не получим формулу (20) – они не тождественны. Еще раз подчеркнем, что мысленные манипуляции с проекционными формулами можно делать только не выводя их из плоскости чертежа.

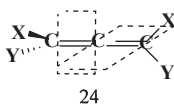
Таким образом в рассмотренном частном случае мы имеем не четыре, а три стереоизомера – два оптически активных энантиомера и оптически неактивную мезоформу. Подобное уменьшение числа стереоизомеров за счет образования мезоформ – общая особенность, характерная для *симметрично* построенных молекул, содержащих два или более асимметрических атомов углерода. Естественно, если число асимметрических атомов больше двух, возможно существование более, чем одной мезоформ.

Причиной хиральности, а, следовательно оптической изомерии, может быть не только асимметрический атом углерода, но и некоторые другие факторы. В частности, известна оптическая изомерия алленов и спиранов.

Аллены – соединения, содержащие две двойных связи, расположенные рядом (кумулярованные двойные связи). Заместители в этих соединениях *жестко* закреплены в двух *взаимно перпендикулярных* плоскостях. Если заместители при обоих концевых С-атомах алленовой системы *различны*, то молекула не имеет плоскости или центра симметрии и значит хиральна; зеркально подобные молекулы (23) и (24) не идентичны и являются энантиомерами:



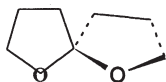
23



24

$X \neq Y$ (Пунктиром изображены плоскости орбиталей π -связей).

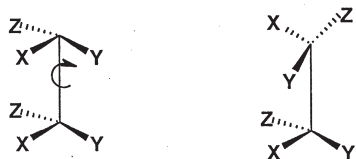
Аналогичная ситуация наблюдается для спиросоединений (спиранов)-соединений, в которых два цикла имеют общий углеродный атом. В таких соединениях циклы закреплены во взаимно перпендикулярных плоскостях; если циклы не симметричны, молекулы спиранов являются хиральными; оригинальным примером является соединение (25):



25

В приведенных примерах асимметрические атомы углерода отсутствуют. Таким образом, наличие асимметрических атомов углерода не является *необходимым* условием существования оптической изомерии. Оно является *достаточным* условием, т.е. при наличии таких атомов обязательно появляются оптические изомеры. Однако *не любое* соединение, содержащее асимметрические атомы углерода, может быть оптически активным; в некоторых случаях возможно образование неактивных мезоформ. Еще раз укажем, что наличие асимметрических атомов углерода – наиболее распространенная причина оптической изомерии, и студент при первом знакомстве с проблемой должен прежде всего научиться находить именно эти атомы; но при этом не стоит забывать, что причина оптической изомерии может быть и иной.

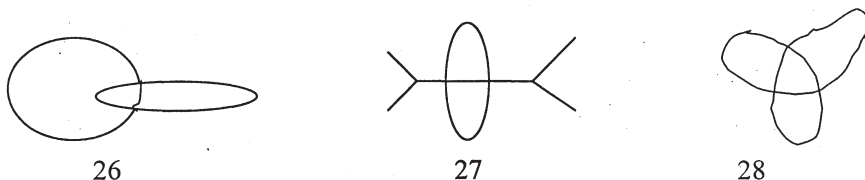
Конфигурации и конформации. Как уже упоминалось, стереоизомерия предполагает наличие структур с разным пространственным расположением одних и тех же атомов вокруг определенных центров (двойных связей, асимметрических атомов углерода и др.), причем эти структуры не могут переходить друг в друга *без разрыва химических связей*. Эти варианты называются *пространственными конфигурациями* данных центров (например, *цис-* или *транс-*конфигурации двойных связей, или различные конфигурации хиральных молекул). Однако еще чаще встречается ситуация, когда в разных вариантах молекулы атомы расположены в пространстве по-разному, но эти варианты *переходят друг в друга без разрыва химических связей*, путем вращения вокруг ординарных связей: такие варианты называются *конформациями*.



Заместители X, Y, Z в приведенных структурах расположены на разных расстояниях друг от друга, однако эти структуры переходят друг в друга при вращении вокруг связи C-C (здесь – при вращении верхней части структуры по часовой стрелке). Поэтому данные структуры *не являются стереоизомерами*; это разные конформации одного и того же соединения. Химические свойства очень многих органических соединений зависят от того, в каких

конформациях они находятся; при дальнейшем изложении конформации будут неоднократно рассматриваться.

Топологическая изомерия. В этом типе изомерии разные изомеры имеют одинаковую последовательность связи атомов, системы их ковалентно связанных атомов могут одинаково располагаться в пространстве; однако они имеют различные топологические свойства (топологические свойства – свойства фигур, не изменяющиеся при любых пространственных деформациях этих фигур без их разрыва). Данный тип изомерии может иметь место для некоторых циклических соединений. Известны три разновидности топологической изомерии: катенаны, ротаксаны и узлы.



Катенаны (26) – соединения, в которых два цикла продеты друг в друга, т.е. связаны не химически, а чисто механически. Циклы нельзя разъединить без их разрыва, поэтому катенан топологически изомерен двум соответствующим моноциклическим соединениям.

Ротаксаны (27) – соединения, в которых сквозь цикл проходит цепь, на обоих концах которой имеются объёмные заместители, которые не могут пройти через кольцо. Поэтому цикл и цепь «намертво» механически связаны; ротаксан топологически изомерен соответствующим циклическому и цепному соединениям.

Узлы (28) – соединения, в которых циклическая структура завязана в узел; возможны разные варианты узлов (одинарный, двойной и т.д.), каждый из этих вариантов – топологический изомер для моноциклического соединения, не завязанного в узел, и для других вариантов узлов.

Катенаны, ротаксаны и узлы могут образоваться только для соединений с достаточно большими циклами (не менее, чем 20-членными). Предполагается, что катенаны и узлы образуются в процессах трансформаций кольцевых ДНК; свойства кольцевых ДНК, в том числе их топологические свойства, в последнее время изучаются весьма интенсивно.

4. Номенклатура органических соединений

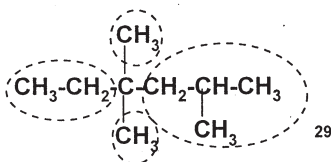
Номенклатура – система названий органических соединений. На первых этапах развития органической химии названия органических соединений были достаточно случайными и обычно были связаны с источниками получения, с какими-либо внешними признаками соединения, а иногда и с другими обстоятельствами: винная кислота, лимонная кислота, глюкоза (гликос – сладкий) или, допустим, барбитуровая кислота, которую синтезировавший ее А. Байер назвал в честь любимой девушки Барбары. Многие из этих названий применяются и сейчас; эти названия составляют *тривиальную* номенклатуру.

Тривиальные названия подкупают своей простотой, но, разумеется, могут использоваться для весьма ограниченного круга соединений, поскольку они никак не связаны с их строением и их нужно просто запомнить.

Настоящая научная номенклатура должна однозначно соответствовать строению соединений таким образом, чтобы по названию можно было точно написать формулу. Научная (систематическая) номенклатура включает: А. Номенклатуру, отражающую структуру, т.е. порядок связи атомов и характер связей. Б. Стереохимическую номенклатуру, *отражающую пространственное строение* молекул или их фрагментов.

Коротко рассмотрим принципы «структурной» номенклатуры; ее можно разделить на два типа: 1. Рациональная номенклатура; 2. Номенклатура ИЮПАК.

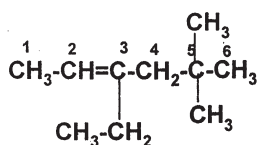
Рациональная номенклатура возникла на относительно ранней стадии развития органической химии. Ее основной принцип: в ряду соединений, содержащих определенную группу, выбирается «основное» соединение, обычно наиболее простое; остальные соединения «производятся» от этого соединения путем замены атомов водорода на радикалы. Название образуется из перечисления этих радикалов и названия основного соединения. Например, соединение 29 по рациональной номенклатуре имеет название диметилэтил-изобутилметан.



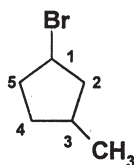
Рациональная номенклатура используется в рядах алканов («основное» соединение – метан), алкенов (этилен), алкинов (ацетилен), альдегидов (уксусный альдегид), карбоновых кислот (уксусная кислота). Данный тип номенклатуры применим к достаточно небольшому кругу относительно простых структур; при усложнении структуры возникают сложности с названиями радикалов; использование рациональной номенклатуры ограничено.

Истинно универсальной систематической номенклатурой является номенклатура ИЮПАК (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry), принятая на съездах ИЮПАК в 1957 и 1965 г.г. В этой номенклатуре используются несколько основных принципов; два из них лежат в основе двух наиболее часто применяемых разновидностей номенклатуры ИЮПАК.

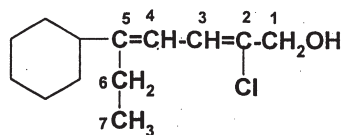
Первая из них – *радикально-функциональная номенклатура*; основной ее принцип: за основу берется функциональная группа; название соединения составляется из названий радикалов, связанных с данной функциональной группой, и названия самой функции. Например, соединение (30) называется винил-этиловым эфиром, а соединение (31) – бензилметилизопропиламин.



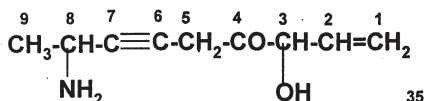
32



33



34



35

Соединение (32) имеет название 5,5-диметил-3-этилгексен-2 (основная цепь нумеруется с того конца, к которому ближе расположена двойная связь).

Соединение (33) имеет название 1-бром-2-метилциклопентан (в качестве основной структуры выбран цикл).

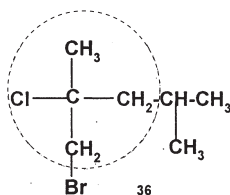
Соединение (34) имеет название 2-хлор-5-циклогексилгептадиен-2,4-ол-1 (здесь за основную структуру принимается линейная цепь, а цикл считается заместителем; суффиксом *-ол* обозначается гидроксигруппа).

Соединение (35) имеет название 8-амино-3-гидроксинонен-1-ин-6-он-4 (здесь суффиксом *-он* обозначается карбонильная группа, поскольку она старшая из присутствующих здесь групп; гидроксигруппа, как более младшая, обозначается здесь префиксом, как и еще более младшая аминогруппа).

Разумеется, принципы «структурной» номенклатуры приведены здесь в самом общем виде, многие правила и тонкости номенклатуры ИЮПАК здесь не рассматриваются: они приведены в номенклатурном справочнике ИЮПАК а также в специальных монографиях и методических пособиях.

Сtereoхимическая номенклатура в ее современном виде также утверждена ИЮПАК; ее использование позволяет представить пространственные конфигурации органических соединений, а также и их конформации, Здесь мы остановимся на обозначении *конфигураций*.

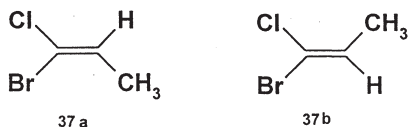
В основу *стереохимической номенклатуры* положено *расположение заместителей по старшинству*. В основу определения старшинства заместителей (по Кану-Ингольду-Прелогу) положены атомные номера: чем больше номер атома, тем старше заместитель. Вначале рассматриваются номера атомов, непосредственно связанных с центром, определяющим стереоизомерию (двойной связью, циклом, асимметрическим атомом углерода); если номера этих атомов одинаковы (например, это атомы углерода), рассматривают атомы, связанные с ними (атомы «второго слоя»); если и они одинаковы, переходят к «третьему слою» и т.д.



В соединении (36) старшим заместителем при асимметрическом атоме углерода является Cl, следующим по старшинству – CH_2Br , потому что во «втором слое» содержит атом с большим атомным номером (Br); «большой» изобутильный заместитель оказывается лишь третьим по старшинству; младшим заместителем является группа CH_3 .

Старшинство заместителей используется для обозначения конфигураций; для этого сформулированы определенные правила.

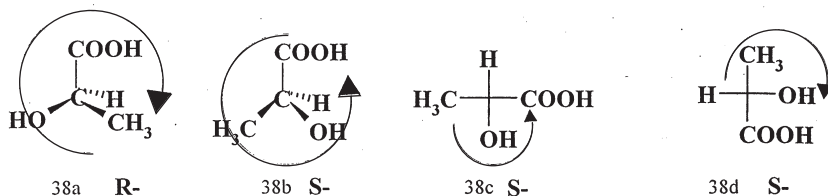
А. Геометрическая изомерия. Обозначения *цис*- и *транс*-, приведенные ранее, далеко не всегда допускают однозначное толкование; примером могут служить геометрические изомеры (37а) и (37б): не вполне ясно, какому из них приписать *цис*-, а какому *транс*-конфигурацию.



Проблема снимается, если использовать один из вариантов стереохимической номенклатуры ИЮПАК – *Z,E-номенклатуру*. В этом случае в *каждой* паре заместителей при двойной связи находят старший в [соединениях (37) в «левой» паре старшим будет атом брома, в «правой» – метильная группа]. Тот стереоизомер, в котором оба старших заместителя расположены по *одну* сторону двойной связи, получает название *Z-изомера* (от немецкого слова Zusammen – вместе); другой, в котором они находятся по *разные* стороны двойной связи, получает название *E-изомера* (от немецкого слова Entgegen – напротив). Таким образом, (37а) является *Z-изомером*, а (37б) – *E-изомером*.

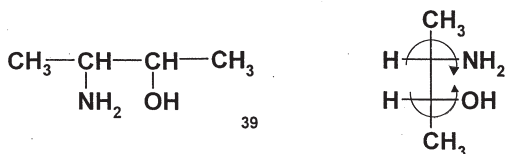
Стереоизомерия, обусловленная наличием асимметрических атомов углерода. В этом случае наиболее точной и универсальной является другая разновидность стереохимической номенклатуры ИЮПАК – *R,S-номенклатура*. Чтобы обозначить конфигурацию при асимметрическом атоме углерода, молекулу ориентируют в пространстве определенным образом: так, чтобы наблюдатель смотрел *от* асимметрического атома по направлению *младшего* заместителя [соединения (38а,б); младший заместитель – естественно, атом водорода]. Далее смотрят, в каком направлении *убывает* старшинство остальных трех заместителей. Если оно убывает *по часовой стрелке* [как в энантиомере (38а)], то считается, что асимметрический атом имеет *R-конфигурацию* (от латинского слова Rectus – правый); если же убывание идет *против*

часовой стрелки [как в энантиомере (38b)], то асимметрический атом имеет *S*-конфигурацию (от латинского слова *Sinister* – левый).



Пользоваться пространственными моделями не всегда удобно; практически гораздо чаще пользуются проекционными формулами. *R,S*-номенклатуру можно применять и к проекционным формулам, используя следующие правила: Если младший заместитель стоит *вверху* или *внизу*, то уменьшение старшинства трех остальных заместителей *по часовой стрелке* соответствует *R*-конфигурации, а *против часовой стрелки* – *S*-конфигурации [как в формуле (38c)]; здесь отнесение совпадает с выведенным из пространственных моделей. Если же младший заместитель стоит *сбоку* (что на практике бывает чаще всего), то правило обратное: убывание старшинства трех заместителей *по часовой стрелке* соответствует *S*-конфигурации [как в формуле (38d)], а *против часовой стрелки* – *R*-конфигурации. Правила легко понять: как уже упоминалось (стр.18), при переходе от пространственной формулы к проекционной верхние и нижние заместители направляют от наблюдателя, а боковые – к наблюдателю; поэтому, если младший заместитель находится сверху или снизу, мы как бы смотрим *от* асимметрического атома к этому заместителю, как и в пространственной модели; поэтому отнесения совпадают. Напротив, если младший заместитель стоит сбоку, мы как бы смотрим *от него* к асимметрическому атому углерода, т.е. в обратном направлении по сравнению с предыдущим случаем; отсюда обратное отнесение.

Если в молекуле содержится более одного асимметрического атома углерода, обозначают конфигурацию каждого из них, руководствуясь теми же правилами.



Например, в соединении (39) «верхний» асимметрический атом углерода имеет *S*-конфигурацию: младший заместитель (H) находится сбоку, старшинство остальных трех (NH_2 , $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, CH_3) убывает по часовой стрелке; «нижний» асимметрический атом имеет *R*-конфигурацию.

Индексы, обозначающие пространственную конфигурацию, вставляют в «структурное» название; например, соединение (37a) имеет название *Z*-1-бром-1-хлорпропен, а соединение (39) – (2*R*,3*S*)-3-аминобутанол-2.