

302
Матвеева
Лож
502
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Кафедра органической химии

И.И. Бруновленская, В.П. Дядченко, И.В.Ефимова,
Е.Д. Матвеева, В.И. Теренин

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Методическая разработка для студентов III курса

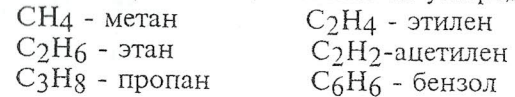
Москва 1998 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

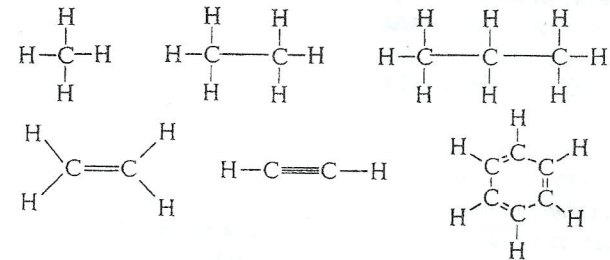
1. Классификация органических соединений	1
2. Номенклатура органических соединений	6
3. Типы химических связей в органических соединениях	14
4. Гомолиз, гетеролиз. Промежуточные частицы	16
5. Электронные эффекты	
Индуктивный эффект	17
Мезомерный эффект	18
Эффект гиперконъюгации	21
Устойчивость карбокатионов, карбанионов и свободных радикалов	22
6. Кислоты и основания	23
Органические кислоты	24
Органические основания	27
Факторы, влияющие на силу кислот и оснований	28
7. Стереохимия органических соединений	31
Клиновидная проекция	32
Конформации. Формулы Ньюмена	33
Хиральность. Молекулы с одним асимметрическим атомом	36
Проекционные формулы Фишера	37
R, S-номенклатура стереоизомеров	39
Молекулы с двумя асимметрическими атомами	44
Стереоизомерия алкенов	47

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

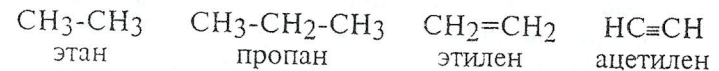
Органическую химию можно определить как химию углеводов и их производных. Углеводороды - это простейшие органические соединения, состоящие только из углерода и водорода:



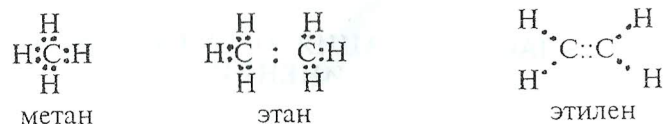
Использованные здесь молекулярные формулы передают состав молекулы, но не отображают порядок связей в молекуле. Существует другой способ изображения молекул органических соединений - структурные формулы. В них связи между атомами изображаются валентным штрихом. Структурные формулы приведенных выше углеводородов выглядят следующим образом:



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:



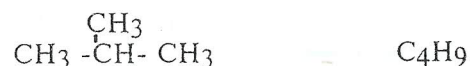
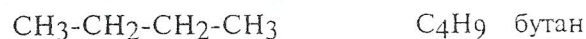
Валентный штрих, используемый в структурных формулах, соответствует паре электронов. Если вместо валентных штрихов в структурных формулах использовать две точки, соответствующие паре электронов, то мы получим электронные формулы, которые в ряде случаев бывают очень полезны.



Электронные формулы дают наглядное представление о перераспределении электронов между атомами в процессе реакции:



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.



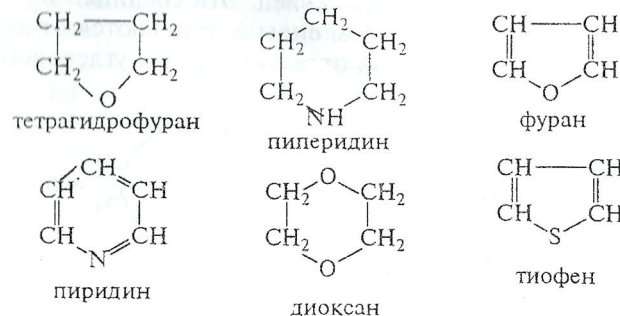
изобутан: разветвленный углеродный скелет

Изомеры отличаются по физическим и химическим свойствам. В молекуле углеводорода атомы углерода связаны между собой, образуя углеродный скелет молекулы. Как видим, молекула бутана и изобутана различаются, в первую очередь, именно углеродным скелетом. В молекуле бутана атомы углерода образуют цепочку - это неразветвленный скелет молекулы. В молекуле изобутана, напротив, скелет разветвленный. 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:

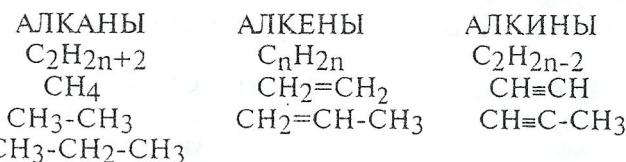


В этих случаях говорят о циклических соединениях. Если цикл построен только из атомов углерода, говорят о карбоциклических соединениях. Так, циклобутан и циклопропан являются карбоциклическими соединениями, карбоциклами или алициклами.

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

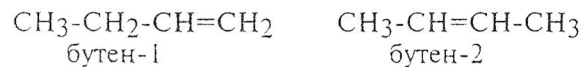


Помимо подразделения углеводородов на циклические и ациклические (т.е. с открытой цепью атомов углерода), выделяют также насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды. Насыщенные углеводороды, или алканы, соответствуют общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. В этих соединениях между атомами углерода существуют только одинарные (или простые) связи. Если в молекуле углеводорода имеется одна двойная связь между углеродными атомами, то это соединение принадлежит к алкенам, общая формула которых C_nH_{2n} . При наличии в молекуле одной тройной связи между атомами углерода мы имеем дело с алкинами формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

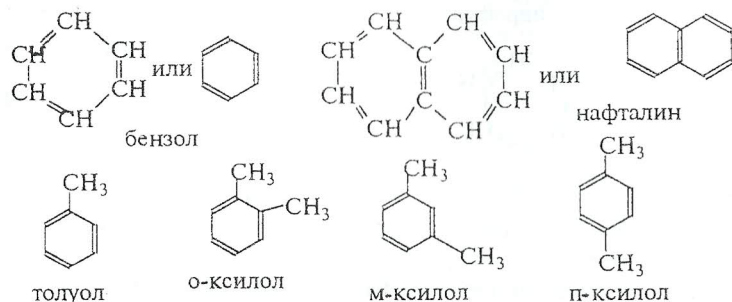


Как видно из приведенных примеров, одной и той же общей формуле соответствует целый ряд (в принципе бесконечный) углеводородов. В этом ряду углеводороды имеют не только общую формулу, но и сходные свойства. Такие ряды соединений называют гомологическими рядами.

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

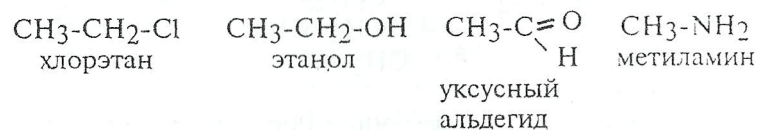


Ароматические углеводороды содержат в своем составе одно или несколько бензольных колец. Эти соединения, формально ненасыщенные, по свойствам сильно отличаются от алкенов и поэтому представляют собой отдельный класс углеводородов.



Из сказанного выше видно, что уже углеводороды, т.е. соединения, построенные 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 водорода замещены на другой атом или группу атомов:



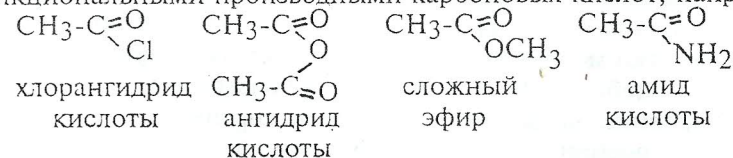
Наличие тех или иных замещающих групп позволяет относить соединения к тому или иному классу. Так, соединения, содержащие в молекуле атом галогена, называют галогенопроизводными углеводородов. Наличие гидроксильной группы - OH характерно для спиртов и фенолов и т. д.

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

ТАБЛИЦА 1

Функциональная группа	Класс соединений	Пример соединения
-OH	спирты	$\text{CH}_3\text{-OH}$
гидроксильная	фенолы	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$
-C=O	альдегиды	$\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-H}$
карбонильная	кетоны	$\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-CH}_3$
-C(=O)OH	карбоновые кислоты	$\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-OH}$
-NH ₂	амины	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
амино		

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 функциональными производными карбоновых кислот, например:



$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ - нитрил кислоты (замещены на азот оба атома кислорода)

К нефункциональным заместителям относятся атомы галогенов, нитро-группы, алкокси-группа (в простых эфирах);

ТАБЛИЦА 2

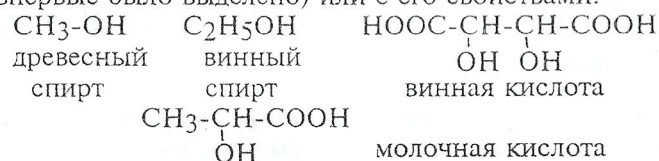
Нефункциональная группа	Класс соединений	Пример соединения
F, Cl, Br, J	галогенопроизводные	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$
-NO ₂	нитросоединения	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$
-OCH ₃ , -OC ₂ H ₅	простые эфиры	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$

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

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

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

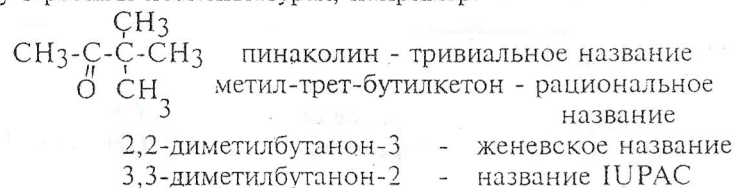
Важнейшей составляющей языка химика являются названия соединений. Исторически сложившиеся названия органических соединений связаны, как правило, с источником соединения (откуда впервые было выделено) или с его свойствами:



Эти названия, дававшиеся соединениям случайным образом, называются тривиальными. По мере развития органической химии число новых соединений быстро возрастало, и использовать тривиальные названия стало неудобно. Потребовалось создание системы построения названия органических соединений, чтобы по названию легко можно было бы написать структурную формулу соединения и наоборот. В настоящее время известно несколько подходов к построению названий органических соединений. Та или иная система построения названий соединений называется номенклатурой. Ниже перечислены известные в настоящее время системы номенклатуры органических соединений:

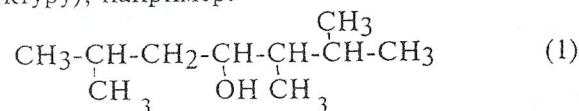
- рациональная номенклатура
- женевская номенклатура
- льезская номенклатура
- номенклатура по чистой и прикладной химии (IUPAC)

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



В настоящее время наиболее употребительной является система номенклатуры, разработанная Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC), основные принципы которой и изложены в настоящем пособии. Мы ограничимся принципами для ациклических соединений.

Основной принцип номенклатуры IUPAC заключается в том, что в соединении выбирают главную цепь (или родоначальную структуру), например:



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

Все соединения рассматривают как углеводород с числом атомов углерода в главной цепи (т.е. за основу берут название родоначальной структуры). Атомы и группы атомов, не входящие в главную цепь (за исключением атомов водорода), рассматривают как заместители. В примере (1), заместителями являются три группы CH_3 и группа 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 приставках: "метил" с умножающим префиксом "три", который указывает число метильных групп, и в суффиксе "ол", обозначающем группу OH . Цифры перед приставкой и после суффикса указывают положение данных заместителей в главной цепи и называются локантами. Заместители, являющиеся простыми углеводородными радикалами, называются, как производные соответствующих предельных углеводородов (алканов):

углеводород	радикал-заместитель
CH_4 - метан	CH_3 - метил
CH_3CH_3 - этан	CH_3CH_2 - этил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ - пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ - пропил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - бутил
	и т.д.

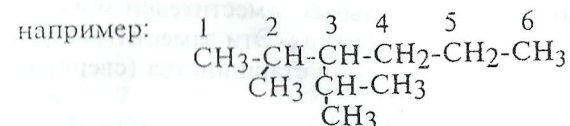
Ниже приведены названия некоторых разветвленных радикалов, которые допускает номенклатура IUPAC (они заимствованы из рациональной номенклатуры):

радикал	название	альтернативное название
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопропил	1-метилэтил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	изобутил	2-метилпропил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	изопентил	3-метилбутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	втор.-бутил	1-метилпропил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет.-бутил	1,1-диметилэтил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	нео-пентил	2,2-диметилпропил

Альтернативное название заместителя со сложной структурой строится по тем же правилам, по которым строится название основного соединения, о чем будет подробно рассказано далее. Некоторые ненасыщенные и функциональные радикалы также имеют тривиальные названия:

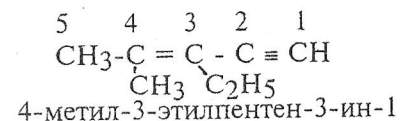
$\text{CH}_2=$ метилен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ этилиден
$\text{CH}_2=\text{CH}-$ винил(этенил)	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ пропаргил
$\text{HC}\equiv\text{C}-$ этинил	 фенил
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ аллил	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$ ацетил
	 бензил
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$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

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



3-Изопропил-2-метилгексан

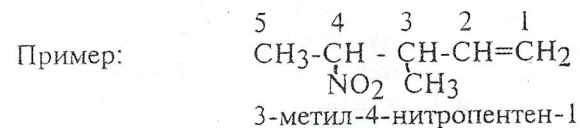
Наличие кратных связей отражается в названии изменением суффикса "ан", характерного для алканов, на суффикс "ен" при наличии двойной связи и "ин" - при наличии тройной связи. Положение кратной связи указывается номером атома углерода, за которым следует кратная связь, например:



Как было сказано выше, названия заместителей - углеводородных радикалов отражаются приставками. Также в приставках указываются все нефункциональные заместители. Эти заместители и их названия приведены в таблице 3.

ТАБЛИЦА 3

Класс соединения	Заместитель	Приставка
галогенпроизводные	F, Cl, Br, J	фтор-, хлор-, бром- иод-
нитросоединения	-NO ₂	нитро-
нитрозосоединения	-NO	нитрозо-
диазосоединения	-N ₂	диазо-
простые эфиры	-OCH ₃ -OC ₂ H ₅	метокси этоксы



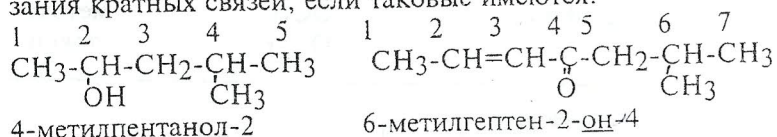
Названия функциональных заместителей могут указываться как в приставках, так и в суффиксах. Эти заместители указаны в таблице 4 в порядке убывания старшинства (сверху вниз).

ТАБЛИЦА 4

Класс соединен.	Формула функ- цион. группы	Приставка	Суффикс
Карбоновые кислоты	-COOH	карбоксо	карбоновая кислота
Сульфоновые кислоты	-C(=O)OH -SO ₃ H	сульфо	-овая кислота сульфоновая кислота
Нитрилы	-C≡N -C≡N	циано	карбонитрил -нитрил
Альдегиды	-CH=O -C(=O)H	формил	карбальдегид -аль
Кетоны	C(=O)	оксо	-он
Спирты, фенолы	-OH	гидроксо	-ол
Тиолы	-SH	меркапто	-тиол
Амины	-NH ₂	амино	-амин

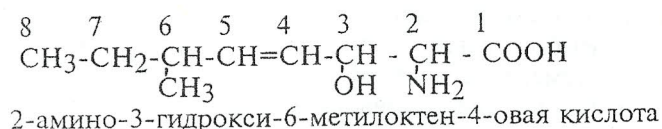
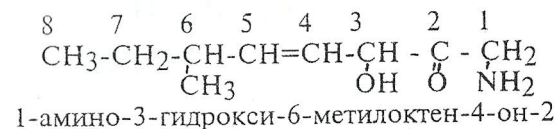
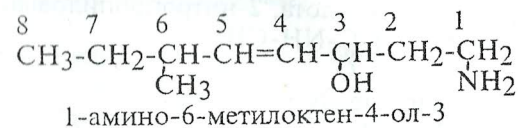
Если атом углерода заместителя в таблице 4 отделен квадратной скобкой, то этот атом входит в общий счет атомов углеродной цепи родоначальной структуры.

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):



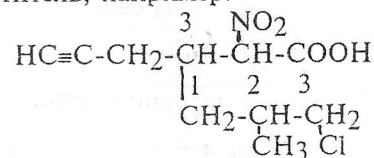
Если соединение содержит несколько функциональных заместителей, то в суффиксе остается только самый старший из них, в соответствии с таблицей 4. Остальные функциональные заместители передаются в названии в приставках,

например:

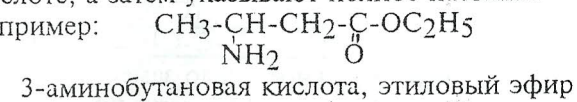


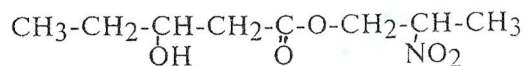
(в случае кислот и альдегидов цифра 1 локанта опускается, т.к. нумерация цепи всегда начинается с кислотного углерода)
Из этих примеров ясно, почему в таблице 4 предусмотрено наименование одного и того же заместителя как в приставке, так и в суффиксе.

В том случае, когда заместитель имеет сложную структуру, для названия этого заместителя используются те же закономерности, что и в случае названия основной цепи. Однако нумерация атомов углерода ведется всегда от места соединения заместителя с родоначальной структурой, и все название заключается в скобки после указания номера углерода основной цепи, у которого находится этот заместитель, например:



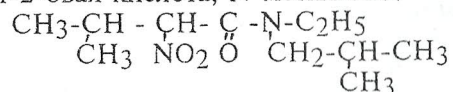
2-нитро-3-(2-метил-3-хлорпропил)гексин-5-овая кислота
При названии производных кислот (эфиров, амидов и т.п.) сначала дают название кислоте, а затем указывают полное название производного, например:





3-гидроксипентановая кислота, 2-нитропропиловый эфир
 $\text{CH}_3\text{-CH}=\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{-NH-CH}_3$

бутен-2-овая кислота, N-метиламид



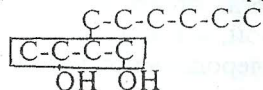
3-метил-2-нитробутановая кислота, N-(2-метил-пропил)-N-этиламид

Теперь можно сформулировать основные этапы построения названия органического соединения.

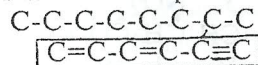
1. Выбор главной цепи - родоначальной структуры
2. Нумерация главной цепи
3. Написание основы названия с указанием ненасыщенности (основой названия является углеводород, а соединение рассматривается как производное углеводорода)
4. Указание заместителей в приставках и главной группы в суффиксе с соответствующими локантами.

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:

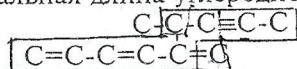
1) Максимальное число главных групп, передаваемое в названии суффиксам:



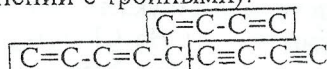
2) Максимальное число кратных связей:



3) Максимальная длина углеродной цепи:



4) Максимальное число двойных связей (которые считаются старше в сравнении с тройными):

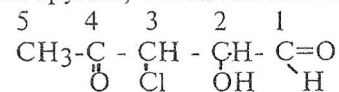


5) Максимальное число заместителей, обозначаемое приставками

Нумерация главной цепи производится также в соответствии с определенными правилами. Здесь руководствуются требованиями

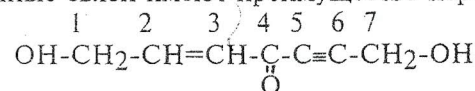
"наименьших номеров" заместителей или кратных связей. Как можно более низкие номера должны получить

а) главная группа, обозначаемая окончанием



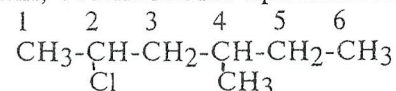
2-гидрокси-4-оксо-3-хлорпентаналь

б) двойные связи имеют преимущество перед тройными



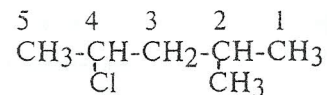
1,7-дигидроксигептен-2-ин-5-он-4

в) заместители, обозначаемые приставками



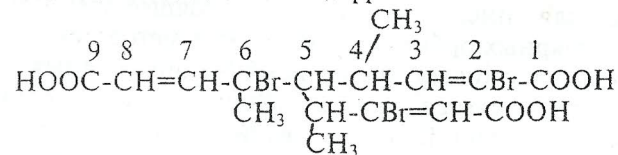
4-метил-2-хлоргексан

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



2-метил-4-хлорпентан

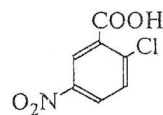
д) Наименьшие локанты для старших групп. Это, так называемое "правило наименьших локантов" не следует понимать, как требования наименьшей суммы, как иногда считают. Меньшей считается та последовательность локантов, в которой в месте первого различия стоит меньшая цифра.



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. Коротко остановимся на простейших случаях. Название начинают с выбора старшего заместителя в кольце (в соответствии с таблицей 4). Углерод ароматического кольца, несущий старший заместитель, имеет номер 1, далее нумерация атомов ароматическо-

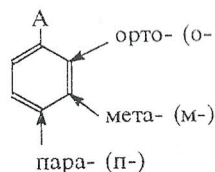
го кольца производится по кругу таким образом, чтобы сумма локантов заместителей была наименьшей, например:



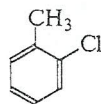
5-нитро-2-хлорбензойная кислота

3-нитро-6-хлорбензойная кислота (неверно)

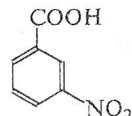
В том случае, когда в бензольном кольце только два заместителя, можно использовать буквенное обозначение второго заместителя относительно первого в соответствии с названием положений в ароматическом кольце:



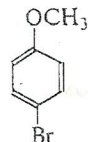
Например:



o-хлортолуол



m-нитробензойная



p-броманизол

ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ.

Большинство органических соединений имеет ковалентные связи, для описания которых в настоящее время используют метод молекулярных орбиталей (МО). Этот метод исходит из допущения, что связь возникает за счет комбинации атомных орбиталей (АО), причем появляется такое же количество новых орбиталей, называемых МО. В локализованной связи число перекрывающихся АО равно двум (каждая из них содержит один электрон), поэтому возникает две МО - связывающая и разрыхляющая. Связывающая орбиталь имеет более низкую энергию, чем исходные АО (иначе связь не образуется), ее и заполняют два электрона из двух исходных АО. В основном состоянии разрыхляющая орбиталь остается незаполненной. Если при взаимодействии двух АО центры электронной плотности находятся на оси, соединяющей два ядра

атомов, то возникающая МО называется σ -орбиталь, а образующаяся связь - σ -связью. Соответствующую разрыхляющую орбиталь обозначают σ^* .

Молекулярные орбитали, образованные при перекрывании атомных орбиталей, оси которых параллельны, называются π -орбиталями, если они являются связывающими орбиталями, и π^* -орбиталями, если они являются разрыхляющими орбиталями. Образующаяся при перекрывании π -орбиталей связь называется π -связью.

Образование и строение σ и π -связи в алканах, алкенах и алкинах с точки зрения гибридизации атома углерода подробно рассматривается в школьном курсе.

Идеальная ковалентная неполярная связь может существовать между атомами или группами атомов одного и того же типа. Если атомы, образующие связь, имеют различное сродство к электрону, то связь между ними более или менее полярна, т.е. электронная пара, образующая связь, сдвинута в направлении атома, имеющего большее сродство к электрону. Способность атома смещать электроны связи, притягивать их к себе характеризуется его **электроотрицательностью**. Для определения количественной оценки электроотрицательности предложен ряд методов. Наиболее известна шкала электроотрицательности, составленная Полингом, которая основана на энергиях связи двухатомных молекул.

Полярность различных связей можно количественно охарактеризовать разностью электроотрицательностей атомов, образующих эти связи. Чем больше эта разность, тем связь полярнее. Приведем для примера величины электроотрицательности некоторых атомов (в электронвольтах, по Полингу):

F - 4.0, O - 3.5, Cl - 3.0, N - 3.0, Br - 2.8, S - 2.5, I - 2.5,
C - 2.5, H - 2.1, P - 2.1, B - 2.0, Si - 1.8, Mg - 1.2, Na - 0.9

Электроотрицательность элемента зависит от положения в таблице Менделеева - она увеличивается внутри группы снизу вверх (I < Br < Cl < F), внутри периода - слева направо (Li < Be < B < C < N < O < F). Электроотрицательность атома зависит от гибридизации его валентных электронов. В связи с тем, что s-электроны расположены ближе к ядру чем p-электроны, они сильнее притягиваются к ядру. Увеличение "s-характера" гибридной орбитали приводит к большей электроотрицательности атома. Для атома углерода эти величины составляют: 3.1 - sp -, 2.8 - sp^2 -, 2.5 - sp^3 -гибридизованного атома углерода.

Другим важным фактором, который необходимо учитывать при рассмотрении взаимного влияния непосредственно связанных

друг с другом атомов, является *поляризуемость атомов* и определяемая ею *поляризуемость связи*. Поляризуемость атома растет с уменьшением его электроотрицательности, так как, чем труднее оторвать электрон от атома, тем труднее и деформировать его электронную оболочку, поляризовать ее. С другой стороны, поляризуемость возрастает с увеличением размеров электронной оболочки атома. Таким образом, поляризуемость атома увеличивается с возрастанием атомного номера (т.е. числа электронов) и размеров атома, увеличивается и легкость возбуждения атома (потенциал ионизации). При переходе от атома к молекуле рассуждения будут те же. Поляризуемость связи (способность увеличивать полярность связи при подходе реагента) тем больше, чем более объемиста и подвижна электронная оболочка атомов, образующих связь. Поляризуемость играет важную роль в органической химии.

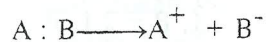
ГОМОЛИЗ, ГЕТЕРОЛИЗ. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ.

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

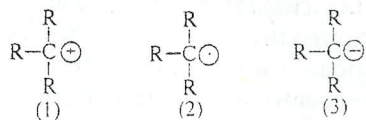
Свободно-радикальные реакции протекают с образованием свободных радикалов. *Радикалы* - это молекулы или атомы с одним или несколькими неспаренными электронами, которые возникают при разрыве электронной пары. При такой реакции заряженные частицы не образуются.



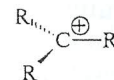
Ионные реакции характеризуются образованием катионов и анионов.



Органические ионы, несущие заряд на атоме углерода, называются *карбокатионами* или *карбанионами*, в соответствии со знаком заряда. Карбокатион (1), радикал (2) и карбанион (3) возникают в ходе различных органических реакций и являются неустойчивыми интермедиатами, которые претерпевают быстрое превращение в более устойчивые молекулы.

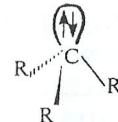


Из этих трех видов частиц только в карбанионах атом углерода окружен полным октетом электронов. Карбокатионы и радикалы в свою очередь являются электронодефицитными частицами. Положительно заряженный атом углерода в карбокатионе находится в sp^2 -гибридном состоянии: три электрона размещены на орбиталях, расположенных в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а одна p -орбиталь, перпендикулярная плоскости, вакантна.



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

Для простых алкильных карбанионов, например, CH_3 характерна пирамидальная sp^3 -гибридизация.



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

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

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ.

Различаются два основных типа эффектов - **индуктивный эффект** (I) и эффект сопряжения, или **мезомерный эффект** (M), представления о которых развиты в теории смещения электронных пар.

Индуктивный эффект

Электронные эффекты, обусловленные различной электроотрицательностью атомов, и возникающие смещения электронной плотности σ -связи, называются *индуктивными эффектами*. Они обозначаются прямой стрелкой вдоль линий σ -связей. Эффект, возникающий при смещении электронов σ -связи к элементу более электроотрицательному, чем углерод, называют отрицательным индуктивным эффектом и обозначают $-I$ -(электроноакцепторный).

Положительным индуктивным эффектом называют эффект, наблюдаемый при смещении электронной плотности от менее электроотрицательного атома к атому углерода, его обозначают +I (электронодонорный). Так, в молекуле 1-хлорпропана вследствие большей электроотрицательности хлора электронная пара σ -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 σ -электронные пары вдоль связи атомов углерода и называется индуктивным эффектом.



Индуктивный эффект насыщенной C-H связи произвольно полагают равным нулю. Качественные ряды изменения индуктивных эффектов различных групп приведены ниже:

Отталкивание электронов (+I-эффект)	Притяжение электронов (-I-эффект)
-N ⁻ R>-O ⁻ >COO ⁻ >-C(CH ₃) ₃ > -CH(CH ₃)>-CH ₂ CH ₃ >-CH ₃	-O ⁺ R ₂ >-N ⁺ R ₂ >-NO ₂ >-C≡N> -COOH> >-NaI>-COOR>-OR> -COR>-OH>-C≡CH>-C ₆ H ₅ > -C=CH ₂ -F>-Cl>-Br>-I -OR>-SR>-SeR -F>-OH>-NH ₂ -CF ₃ >-CCl ₃ >-CHCl ₂ >CH ₂ Cl

Из приведенных данных можно сделать следующие основные выводы:

1. Групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом больше, чем групп с положительным индуктивным эффектом.
2. Ионы, поскольку они обладают зарядом, вызывают особенно сильный индуктивный эффект (положительно заряженные -I эффект, отрицательно заряженные +I эффект).
3. Как для нейтральных, так и для заряженных групп главную роль играет электроотрицательность центрального атома. С ее ростом +I-эффект уменьшается, а -I-эффект увеличивается.
4. Все без исключения ненасыщенные группы обладают -I-эффектом.

Мезомерный эффект.

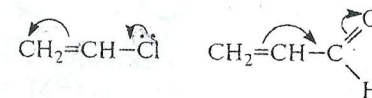
Вторым важным понятием в теории внутримолекулярных смещений является мезомерный эффект. Мезомерный эффект - это

взаимодействие электронов π -связи с электронами соседних π -связей (π - π -сопряжение), или с неподеленными парами электронов (p - π 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 ядра или даже большее число ядер. Такого рода связь называется делокализованной. Мезомерный эффект обозначают буквой М. Так же как индуктивный эффект, мезомерный эффект может быть положительным (+М) или отрицательным (-М). Заместители, способствующие перемещению электронной плотности в направлении соседней двойной связи, являются донорами электронов и обладают +М-эффектом. Заместители, оттягивающие в определенной степени π -электроны от соседней двойной связи, являются акцепторами электронов и обладают -М-эффектом. Качественная картина мезомерных эффектов некоторых часто встречающихся органических групп приведена ниже:

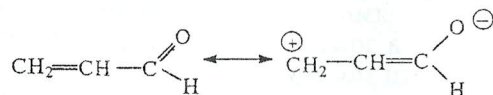
π -Донорные группы (+М-эффект)	π -Акцепторные группы (-М-эффект)
-F>-Cl>-Br>-I -OR>-SR>-SeR -NR ₂ >-OR>-F -O ⁻ >-OR -C ⁻ R ₂ >N ⁻ R>-O ⁻	-CR=N ⁺ R ₂ >-CR=NR CR=O>-CR=NR>-CR=CR ₂ -NO ₂ >-C≡N>-C≡CR

Из приведенных данных следует:

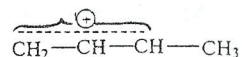
1. Заместители, содержащие атомы более электроотрицательного элемента данного периода Периодической системы, обладают меньшим +М-эффектом, но большим -М-эффектом.
2. +М-Эффект уменьшается при переходе сверху вниз по группе Периодической системы, так как эффективность перекрывания наибольшая для элементов одного и того же периода. Мезомерный эффект изображают тремя способами: а) с помощью изогнутых стрелок, расположенных над связями:



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



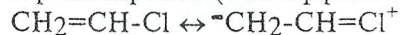
в) в мезомерной форме, в которой пунктиром соединяют атомы, участвующие в делокализации электронов:



Мезомерия - концепция, состоящая в том, что действительная структура молекулы описывается набором абстрактных предельных (резонансных) структур с неизменным взаимным расположением атомов, называемых каноническими формами. Это означает, что при написании канонических форм можно менять только распределение электронов, перемещая π -электроны и неподеленные пары.

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

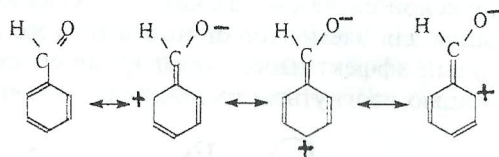
а) сопряжение π - и p -электронов (+M-эффект атома хлора):



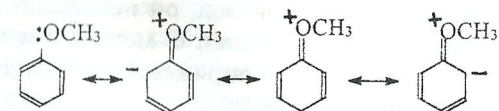
б) сопряжение p -орбитали атома хлора и вакантной орбитали (+M-эффект атома хлора):



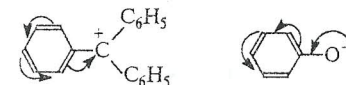
в) сопряжение системы π -электронов ароматического кольца и π -электронов карбонильной группы (-M-эффект формильной группы):



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



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

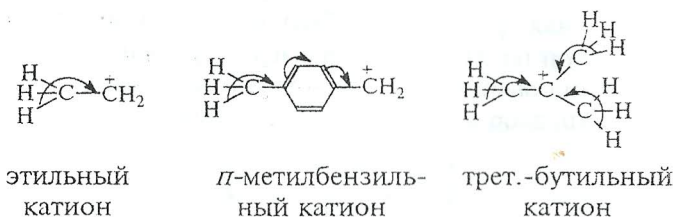


Следует отметить, что электронное влияние заместителей (атомов, групп атомов) определяется совокупностью электронных эффектов. При этом направление этих эффектов может не совпадать. Так, формильная ($-\text{CHO}$) или нитрильная ($-\text{C}\equiv\text{N}$) группы обладают $-I$ - и $-M$ -эффектами, отрицательно заряженные группы O^- и N^- проявляют $+I$ - и $+M$ -эффекты. В то же время такие группы как гидроксильная, алкоксильная, аминогруппа, галогены проявляют $+M$ -эффект и $-I$ -эффект. 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 π -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 перекрытие p - π -типа эффективнее и $+M$ -эффект проявляется в большей степени. Мезомерный и индуктивный эффект галогенов действуют в противоположных направлениях, при этом мезомерные эффекты относительно малы и действуют на фоне сильных индуктивных эффектов.

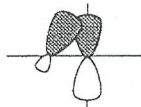
Эффект гиперконъюгации или сверхсопряжения.

До сих пор мы обсуждали делокализацию, связанную с участием π -электронов. Однако, существует и другой тип делокализации, в котором участвуют σ -электроны. Для обозначения этого эффекта используют термин "гиперконъюгация", или " σ, π -сопряжение". Этот эффект заключается в том, что σ -электроны $\text{C}-\text{H}$ связей частично смешиваются на вакантные p - или π -орбитали. Способность σ -электронов к такому взаимодействию не

проявляется в случае С-С связей, он небольшой в случае σ -связей С-Н и очень велик для σ -связей С-металл в металлоорганических соединениях. Эффект " σ, π -сопряжения" обозначают с помощью изогнутых стрелок, например:



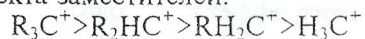
Эффект гиперконъюгации значительно меньше, чем эффект сопряженных кратных связей. Рассмотрим, например, как влияет этот эффект на устойчивость этильного радикала. В радикале $\text{CH}_3\text{-CH}_2\cdot$ в результате свободного вращения CH_3 -группы относительно группы CH_2 ось молекулярной орбитали σ С-Н связи может расположиться почти параллельно оси *p*-орбитали, на которой находится неспаренный электрон. Тогда произойдет перекрывание орбитали σ СН-связи и *p*-орбитали, что приведет к стабилизации радикала.



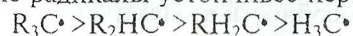
Этим эффектом объясняется более высокая стабильность этильного радикала по сравнению с метильным.

Устойчивость карбокатионов, карбанионов и свободных радикалов.

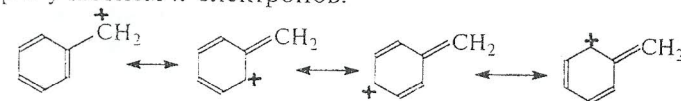
Устойчивость карбокатионов, карбанионов определяется возможностью делокализации заряда, а в случае свободных радикалов возможностью делокализации неспаренного электрона. Чем больше такая возможность, тем выше устойчивость промежуточных частиц. Таким образом, свободные радикалы и карбокатионы должны стабилизироваться электронодонорными +M-, +I-эффектами и гиперконъюгацией. При переходе от первичного к третичному карбокатиону это достигается за счет увеличения +I-эффекта заместителей:



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



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

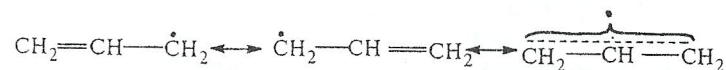


Если резонансная стабилизация полностью отсутствует, то соответствующий карбокатион неустойчив. Так, ни винильные, ни фенильные катионы до сих пор не получены в виде устойчивых частиц.

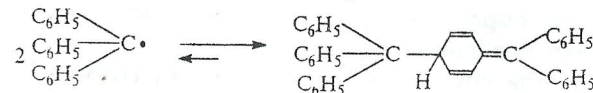
За счет резонанса стабилизированы карбокатионы, имеющие гетероатом с неподеленной парой электронов рядом с карбокатионным центром:



Аналогичным образом за счет делокализации неспаренного электрона повышается устойчивость бензильного и аллильного радикала:



Радикал трифенилметил уже существует в свободном состоянии, находясь в равновесии со своим димером.



В отличие от свободных радикалов и карбокатионов карбанионы стабилизируются заместителями с электроноакцепторными -I и -M-эффектами.

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

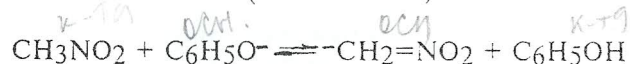
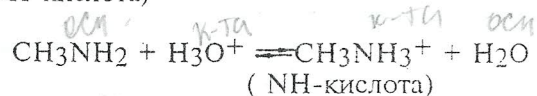
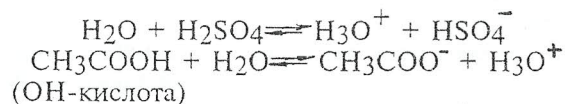
Одним из фундаментальных понятий органической химии является понятие "кислота и основание". В современной органической химии используются две теории, позволяющие качественно и количественно определить свойства соединений как

кислот и оснований - теория *Бренстеда* и теория *Льюиса*. Эти теории не противоречат друг другу и употребляются параллельно.

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 π -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), различаются OH-кислоты, NH-кислоты, SH-кислоты, CH-кислоты и т.д.

Ниже приведены примеры типичных кислотно-основных взаимодействий:

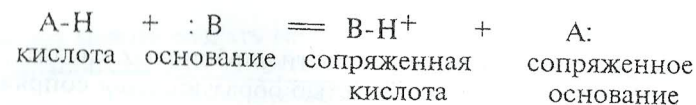


Из приведенных примеров видно, что кислотность и основность являются относительными свойствами. Кислотные свойства могут проявляться лишь в присутствии основания и, наоборот, основные свойства - только в присутствии кислоты. Необходимо отметить, что кислотно-основные взаимодействия, как правило, обратимы. 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.

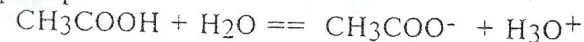


этантиол сопряжен- серная кислота этантиола сопряженное основание кислота основание к-ты
Кислотные свойства протонной кислоты А-Н численно выражаются константой равновесия кислотно-основной реакции:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{B}]}$$

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:

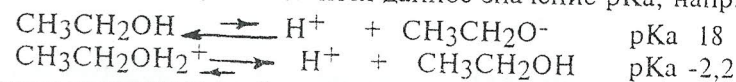
$$K_{\text{равн}}[\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Отрицательный логарифм константы кислотности обозначают символом рКа (экспонента диссоциации):

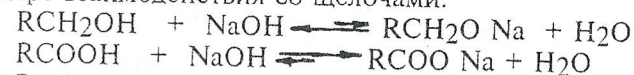
$$-\lg K_a = \text{pKa}$$

Экспонента диссоциации тем меньше, чем сильнее кислотность соединения. Для оснований можно вывести аналогичную экспоненту диссоциации основания рКв. Однако, обычно для характеристики силы основания используют величину рКа сопряженной кислоты. Очевидно, что, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание и наоборот.

Следует отметить, что только для кислот более слабых, чем гидроксониевый ион, и более сильных, чем вода, можно получить очень точное значение рКа. Значения рКа выше 18 и ниже -2 являются приблизительными, часто основанными на качественной оценке. К очень слабым кислотам относятся CH-кислоты, в которых протон отрывается от атома углерода, величины рКа для таких слабых кислот оцениваются лишь приблизительно (см. таблицу рКа для кислот). Причем, необходимо всегда точно знать, к какой ступе ни диссоциации относится данное значение рКа, например:

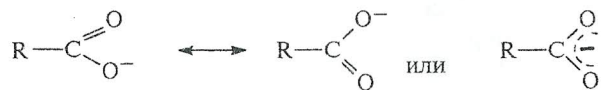


Сравним кислотные свойства спиртов и органических кислот на примере взаимодействия со щелочами:

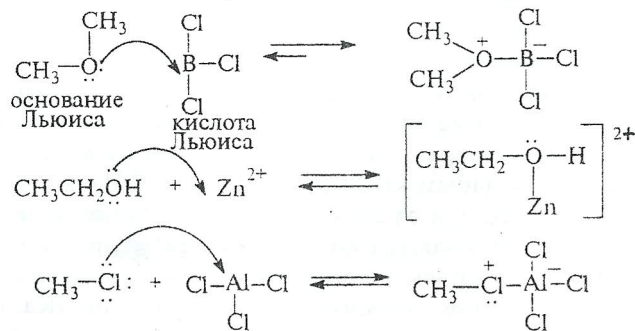


В обоих случаях кислотность обусловлена наличием OH связи и способностью OH-группы отдавать протон. Однако равновесия в этих процессах сдвинуты в противоположные стороны, и кислотность карбоновых кислот существенно выше кислотности спиртов. Следовательно, существуют дополнительные причины, обуславлива-

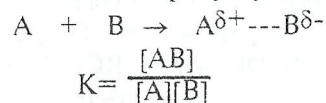
ющие увеличение кислотности карбоновых кислот. Действительно, это связано со стабильностью образующихся сопряженных оснований - этилат- и карбоксилат-ионов; последний стабилен за счет резонанса:



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 (AlCl_3 , ZnCl_2 и др.), соединения бора (BCl_3 , R_3B и др.), металлоорганические соединения (RMgX , RLi и др.), катионы металлов (Ag^+ , Zn^{2+} и др.), органические катионы (R_3C^+ и др.) являются кислотами Льюиса. Кислоты Льюиса называют также апротонными кислотами. Ниже приведены примеры Льюисовых кислотно-основных реакций:



Сила кислот и оснований Льюиса определяется константой равновесия по отношению к продукту нейтрализации:



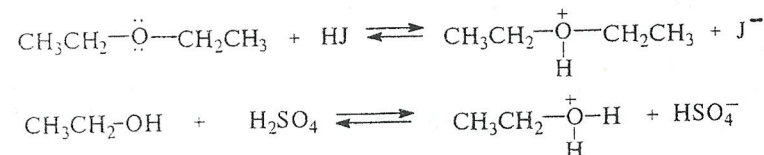
Для кислот Льюиса сделано намного меньше количественных измерений кислотности, чем для кислот Бренстеда. Для кислот и оснований Бренстеда существует одна шкала pK_a , характеризующая сродство оснований к протону, тогда как для кислотности и основ-

ности Льюиса можно создать множество шкал, которые, однако, будут несогласованы друг с другом.

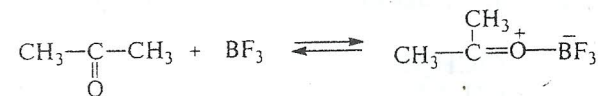
Органические основания.

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

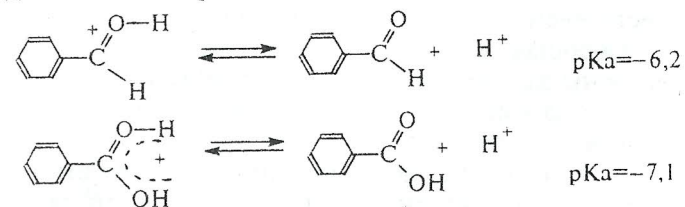
Органические соединения с неподеленной парой электронов на таких атомах, как N, O или S, являются основаниями. В качестве примера можно привести кислотно-основное взаимодействие простых эфиров, спиртов и аминов с достаточно сильными минеральными кислотами:



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 π -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 π -связи.

Для органической химии важное значение имеют С-кислоты, т.е. карбокатионы и С-основания, т.е. карбанионы. Это, как правило, нестабильные частицы, образующиеся в качестве интермедиатов во многих органических реакциях.

Факторы, влияющие на силу кислот и оснований.

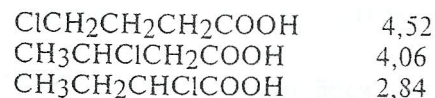
На кислотность и основность органических соединений сильное влияние оказывают индуктивный и мезомерный эффекты заместителей. Сравним кислотность (рКа) уксусной и нитроуксусной кислот:



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. Другим примером влияния акцепторной группы может служить сравнение кислотности трифенилметана и три(пентафторфенил)метана:



Ниже приведены величины рКа хлорзамещенных масляных кислот:



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

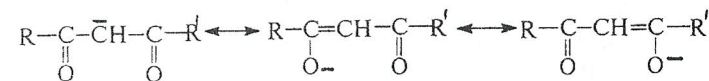
Обобщая, можно утверждать, что группы, оттягивающие электроны за счет индуктивного эффекта (-I), повышают кислотность, тогда как электронодонорные группы (+I эффект) понижают кислотность.

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 понижают кислотность и повышают основность. Это связано с тем, что заместители с (-M) эффектом очень эффективно стабилизируют карбанион (основание) путем делокализации заряда, например, С-Н кислотность связи, находящейся в α-положении к карбонильной группе (кетоны, например)

значительно выше, чем С-Н кислотность алканов (рКа 19-20 и рКа >50 соответственно)



В случае молекул с двумя (-M) заместителями при одном атоме углерода эффект увеличивается благодаря дополнительному резонансу. Так, β-дикетоны более сильные кислоты, чем соответствующие монокарбонильные соединения, благодаря делокализации заряда на двух атомах кислорода.



Ярким примером рассматриваемого эффекта является молекула трицианометана (СН(CN)₃), для которого величина рКа составляет -5.

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



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

1. 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 $\text{CH}_3^- > \text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$.

2. С увеличением размера атома элемента при движении сверху вниз в группах кислотность повышается, а основность уменьша-

ется. 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 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$, $\text{RO}^- > \text{RS}^-$.

Изменения кислотности Льюиса связаны с положением элемента в периодической таблице: более сильными являются кислоты, содержащие гетероатомы, которым требуется лишь одна электронная пара для завершения валентной оболочки. Например: GaCl_3 сильнее, чем ZnCl_2 . Кислотность ЭХп уменьшается с увеличением размера элемента. Так, BCl_3 сильнее, чем AlCl_3 .

Следует также отметить, что сила кислот, таких как, например, CH_3^- , NH_2^- и OH^- -кислот, находится в зависимости от гибридизации 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 NH_2^- и OH^- -кислот (см. табл. 5)

гибридизация	кислота	pK_a	сопряженное основание
sp^3	CH_4	40-50	CH_3^-
sp^2	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	36,5	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$
sp	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	25	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$
NH-кислота			
sp^3	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	10	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
sp^2	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	5	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
sp	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{NH}^+$	-10	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$
OH-кислота			
sp^3	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ H	-2,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
sp^2	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{C}}=\text{O}\text{H}$ H	-6,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ H

Энергия s-орбитали ниже энергии 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.

В 60-х годах XX-столетия Пирсон дополнил теории Льюиса и Бренстеда, предложив использовать представления о "жестких" и "мягких" кислотах и основаниях - принцип ЖМКО, который с тех

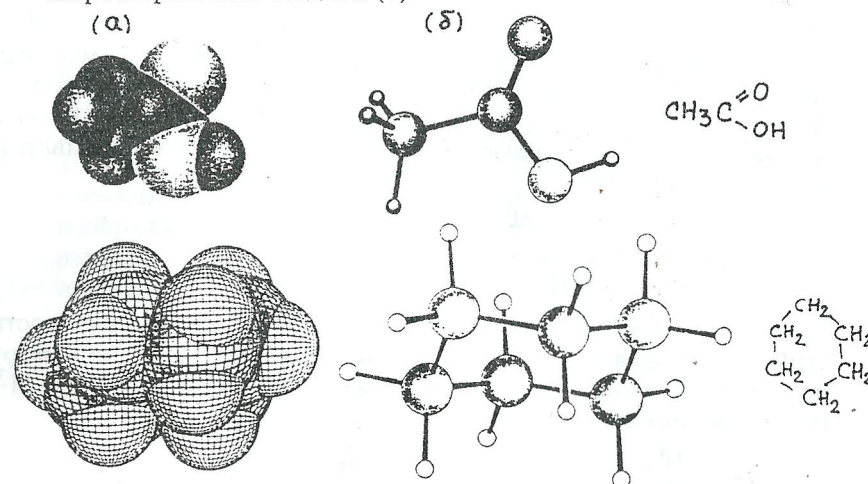
пор нашел широкое применение в органической химии. С этой теорией мы познакомимся при дальнейшем изучении органической химии.

СТЕРЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

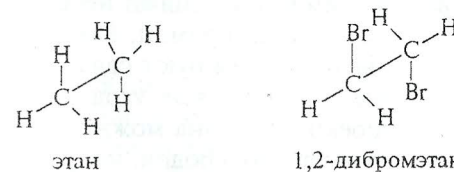
Способы изображения пространственного строения молекул.

Структурные формулы передают порядок связи атомов, но не могут передать реальную геометрию молекулы, т.е. расположение атомов в пространстве. Этой цели лучше всего отвечают пространственные модели.

Полусферические модели Стюарта-Бриггеба (а), или шаростержневые модели (б):



Однако, часто возникает необходимость изобразить пространственное строение на плоскости. Для этана и его производных можно использовать перспективные формулы. Это рисунки шаростержневых моделей, в которых шары, символизирующие атомы, заменены на символы химических элементов. В перспективных формулах связь С-С как бы удаляется от наблюдателя:

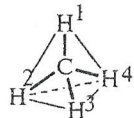


Однако, этот способ не подходит для более сложных молекул, например, бутана. В этих случаях наглядность теряется. Обычно для

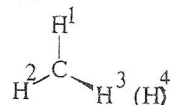
изображения пространственного строения молекул на плоскости используют клиновидную проекцию; проекционные формулы Ньюмена и Фишера. Наиболее наглядной является клиновидная проекция.

Клиновидная проекция.

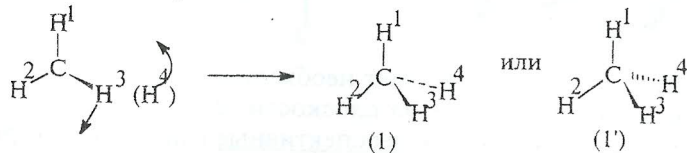
С принципом построения этой проекции познакомимся на примере молекулы метана.



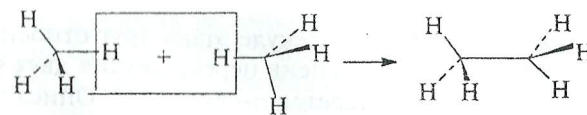
Мысленно расположим молекулу так, чтобы связи C-H¹ и C-H² оказались в плоскости чертежа (две пересекающиеся прямые задают плоскость). Тогда атом H³ будет возвышаться над плоскостью, закрывая собой атом H⁴, расположенный под плоскостью. Изобразим связь C-H³ с помощью клина, широким концом направленного в сторону атома H³



По существу мы получим проекцию молекулы CH₄ на плоскость чертежа, которая в данном случае является плоскостью симметрии молекулы. Для того, чтобы одновременно были видны атомы H³ и H⁴, слегка исказим проекцию.

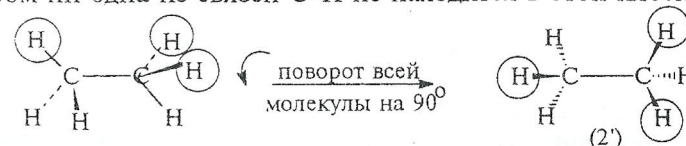


Рисунки (1) и (1') и являются клиновидными проекциями молекулы метана. При пользовании этими проекциями необходимо помнить, что связи, изображенные отрезками прямой, находятся в плоскости чертежа. Сплошные клинья символизируют связи, направленные к наблюдателю, а штриховые линии - связи, уходящие за плоскость чертежа. Клиновидную проекцию метана можно использовать для построения проекций других углеводородов, например:

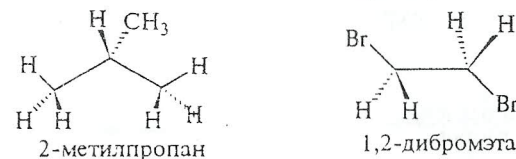


этан (2)

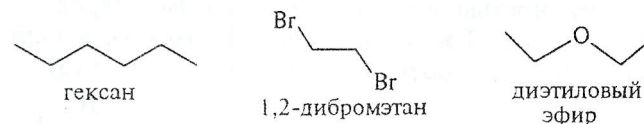
Обратите внимание на то, что в проекции (2) связи C-C находятся в плоскости чертежа. В этой плоскости расположены только две связи C-H. Иногда клиновидную проекцию этана изображают для такого расположения молекулы относительно плоскости чертежа, при котором ни одна из связей C-H не находится в этой плоскости (2'):



Клиновидные проекции неразветвленных углеводородов обычно изображают в виде зигзагообразной цепи, все связи C-C и две концевые связи C-H которой расположены в плоскости чертежа. При этом окружение каждой связи C-C должно быть таким же, как и в проекции молекулы этана (2). Сами же атомы углерода можно не изображать. Разумеется, клиновидную проекцию можно использовать для изображения не только неразветвленных углеводородов, но и других органических соединений, например:



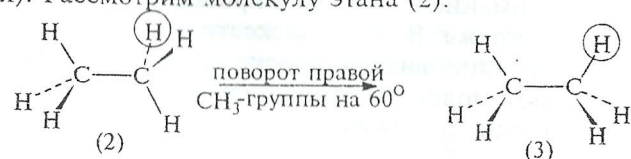
В настоящее время широкое распространение получил сокращенный вариант проекций молекул в виде зигзагов, в углах и на концах которых подразумеваются атомы углерода. Связи C-H при этом не изображают:



Конформации. Формулы Ньюмена.

Характерная особенность σ -связи - ее аксиальная (осевая) симметрия. При повороте вокруг оси симметрии C-C на любой угол изображенный на рисунке фрагмент молекулы совпадает сам с собой. Следствие аксиальной симметрии σ -связи - возможность

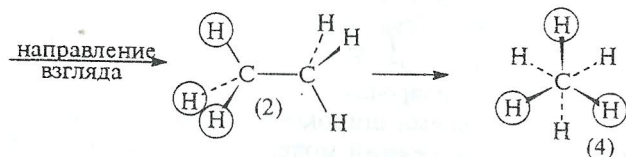
вращения групп CH_3 в молекуле этана друг относительно друга. При этом не меняется степень перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей, т.е. не нарушается σ -связь С-С. Описанное вращение действительно происходит (за счет энергии теплового движения молекул). Рассмотрим молекулу этана (2).



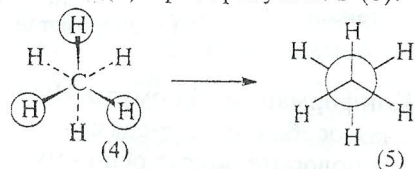
Формы молекулы этана (2) и (3) представляют собой лишь две из бесконечно большого числа возможных форм, возникающих при вращении одной из CH_3 -групп относительно другой. Эти формы, различающиеся взаимным расположением атомов в молекуле, называются конформациями.

КОНФОРМАЦИЯМИ называются различные геометрические (пространственные) формы, которые молекула может принимать в результате вращения вокруг простых связей и других внутримолекулярных движений, проходящих без разрыва химических связей.

Для изображения конформаций удобны проекции, предложенные М. Ньюменом. Посмотрим на молекулу этана вдоль оси С-С-связи со стороны одной из метильных групп. При этом "задний" атом углерода закроется "передним" ("передние" атомы Н выделены):

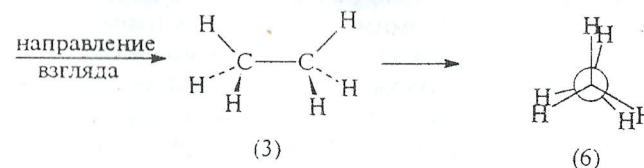


Мы получили еще одну проекцию (4) молекулы этана на плоскость. Изобразим в этой проекции удаленный от нас атом углерода окружностью, а близкий к нам атом углерода - точкой пересечения его связей. Тогда все связи С-Н мы можем нарисовать сплошными линиями, и проекция (4) преобразуется в (5):

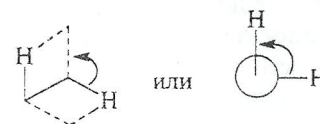


Проекция (5) и является проекцией Ньюмена молекулы этана в конформации (2). При попытке изобразить формулу Ньюмена, соответствующую конформации (3), мы столкнемся с тем, что "пе-

редние" атомы водорода заслоняют "задние". Для того, чтобы в формуле Ньюмена были видны все атомы водорода, слегка повернем "задний" атом углерода относительно "переднего" так, чтобы атомы водорода, связанные с ним, выглядели из-за "передних":

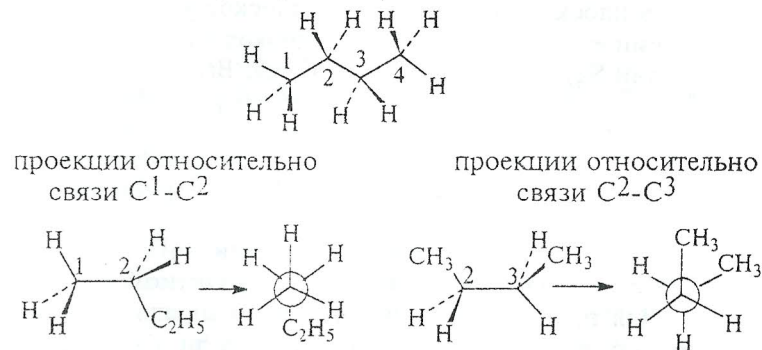


В конформации, изображенной формулой (6), атомы водорода "передней" и "задней" CH_3 -групп расположены ближе друг к другу, чем в конформации (5). Поэтому отталкивание между электронами "передних" и "задних" связей С-Н в случае (6) сильнее, чем в случае (5). Принято говорить, что в конформации (6) имеется напряжение. Энергия отталкивания электронов двух связей С-Н зависит от величины двугранного угла ϕ :



Этот угол называется торсионным (torsion angle-угол кручения (англ.)), а напряжение, зависящее от величины угла ϕ - торсионным напряжением. Максимумы энергии соответствуют конформации (6), которая называется заслоненной. Минимумы энергии соответствуют конформации (5), которая называется заторможенной.

Если в молекуле имеется несколько связей С-С с различным окружением, то формулы Ньюмена изображают относительно каждой такой связи, например в бутане:



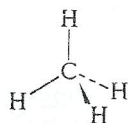
и т.д.

Хиральность. Молекулы с одним асимметрическим атомом.

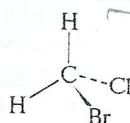
Явление структурной изомерии, столь типичное для органической химии, обусловлено различным порядком связи атомов в молекулах изомеров. Помимо структурных изомеров, существуют также изомеры, порядок связи атомов в молекулах которых одинаков, но различно расположение атомов в пространстве. Их называют 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.

Энантимеры. Асимметрический атом.

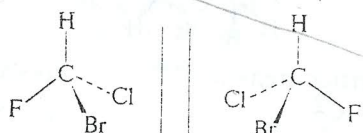
Все сказанное выше можно отнести и к молекулам, рассматривая их как геометрические тела. Если в молекуле отсутствуют элементы симметрии (плоскость симметрии- σ , центр симметрии- i , зеркально-поворотные оси высших порядков- S_n , $n > 2$), такая молекула хиральна. Подобная молекула и ее зеркальное отображение представляют собой пару изомеров, не совмещающихся друг с другом. Такие изомеры называются антиподами, или энантимерами.



Метан:
молекула ахиральна
(6 плоскостей симметрии σ , 3 оси симметрии S_4)



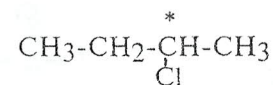
Бромхлорметан
молекула ахиральна
(плоскость симметрии σ проходящая через атомы C, Cl, Br)



бромфторхлорметан
молекула хиральна - пара энантимеров

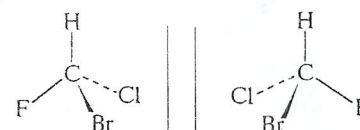
Для того, чтобы решить вопрос о хиральности молекулы, в первую очередь следует проверить, есть ли в ней плоскость симметрии. Высшие элементы симметрии встречаются в молекулах достаточно редко. У производных метана хиральность появляется, ес-

ли 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:

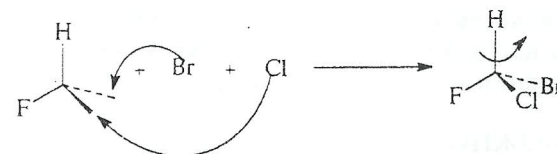


Конфигурация

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



разрыв связей C-Cl и C-Br энантимеры поворот на 180°



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. Исходным пунктом при построении

проекций Фишера служит пространственная модель молекулы или ее клиновидная проекция. 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° . 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: а) четное число пар перестановок. Поменяем местами атомы F и Cl, Br и H:



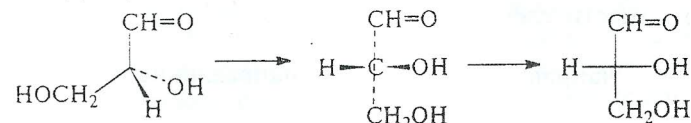
б) круговая перестановка трех заместителей. Атом водорода оставим нетронутым:



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° и 270° .
- 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 групп):



D-глицериновый альдегид

R,S-Номенклатура стереоизомеров.

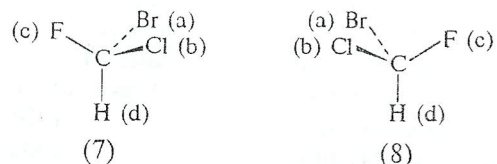
Поскольку энантиомеры имеют различную абсолютную конфигурацию, это различие необходимо передать в их названиях. Наиболее общий подход к номенклатуре стереоизомеров был предложен Р.Каном, К.Ингольдом и В.Прелогом. Их подход был основан на правиле последовательности, в соответствии с которым заместителям 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.

Принципы R,S-номенклатуры

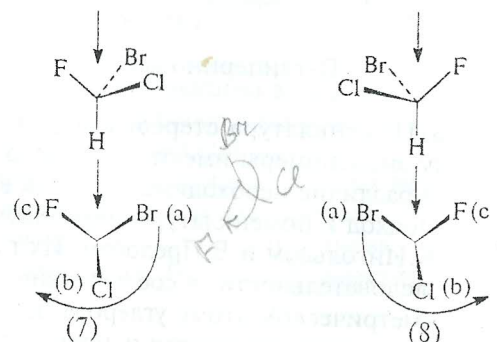
Основные этапы процедуры наименования абсолютной конфигурации рассмотрим на примере энантиомеров бромфторхлорметана (7) и (8).

Первым этапом является определение порядка старшинства заместителя при асимметрическом атоме. Старшинство атома данного элемента задается его порядковым номером в Периодической таблице Д.И. Менделеева, чем больше порядковый номер элемента, тем он старше. Старшинство изотопов данного элемента возрастает с увеличением их массового числа. В соответствии с этим имеем следующий порядок старшинства заместителей в изомерах (7) и (8): $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{H}$. Обозначим заместители буквами по алфавиту, т.е. при переходе $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ старшинство убывает:



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:

направление взгляда направление взгляда



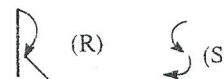
R-конфигурация

S-конфигурация

Третий этап. Определяем, в каком направлении падает старшинство заместителей, находящихся в поле зрения. Если падение

старшинства происходит по часовой стрелке, конфигурацию обозначаем буквой R (от латинского "rectus" - правый). Если падение старшинства заместителей происходит против часовой стрелки, то конфигурацию обозначаем буквой S (от латинского "sinister" - левый).

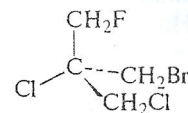
Существует также мнемоническое правило, в соответствии с которым падение старшинства заместителей происходит в том же направлении, в котором вы пишете соответствующую букву R или S.



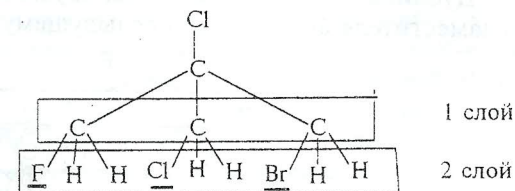
Теперь мы можем написать полные названия энантиомеров (7) и (8), которые говорят об их абсолютной конфигурации: (R)-бромфторхлорметан (7) и (S)-бромфторхлорметан (8).

Определение порядка старшинства сложных заместителей при асимметрическом атоме.

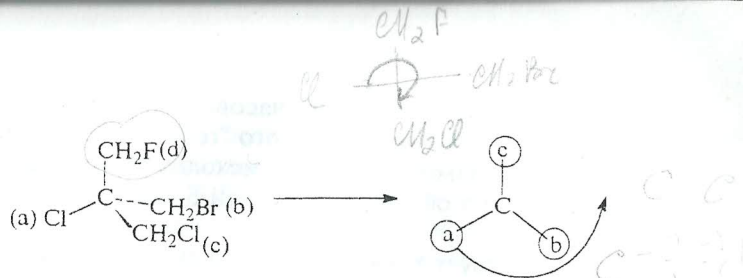
Процедура определения старшинства заместителей усложняется, если заместители не являются единичными атомами, а представляют собой группу атомов, например:



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:

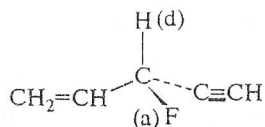


Так как атомы первого слоя одинаковы, переходят ко второму слою и рассматривают тройки атомов. Выделяют старший атом в каждой тройке (эти атомы подчеркнуты) и сравнивают их старшинство: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$. В этом же порядке изменится старшинство заместителей в целом.



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

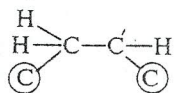
Следующий пример иллюстрирует определение порядка старшинства в том случае, когда в заместителе имеются атомы, связанные кратными связями.



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.

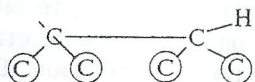
винильный заместитель

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$
"раскрытие" связи

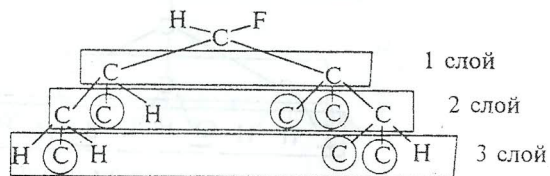


этинильный заместитель

$-\text{C}\equiv\text{CH}$
"раскрытие" связи



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

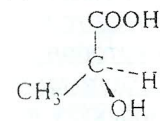


Различие во втором слое позволяет заключить, что этинильный заместитель старше винильного и соединение имеет R-конфигурацию.

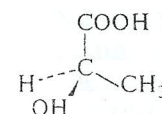
Оптическая активность. Рацематы.

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 хиральных 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 α придается положительное значение (+). Если поворот происходит против часовой стрелки, то вещество называют левовращающим, и угол α будет отрицательным (-). Хиральные молекулы с противоположной абсолютной конфигурацией, т.е. энантиомеры, вращают плоскость поляризованного света в противоположных направлениях на один и тот же угол. Угол вращения плоскости колебаний поляризованного света α для оптически активных веществ измеряют в специальных приборах - поляриметрах. В качестве примера ниже приведены данные для энантиомерных молочных кислот:



S-изомер
+2,6



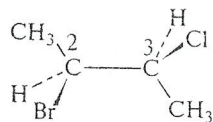
R-изомер
-2,6

$[\alpha]_D^{22} (\text{H}_2\text{O})$

Если раствор содержит равные количества R- и S-изомеров данного вещества, то такой раствор не обладает оптической активностью, поскольку энантиомеры вращают 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 одним асимметрическим атомом. Рассмотрим принцип построения проекций Фишера на примере одного из стереоизомеров 2-бром-3-хлорбутана:



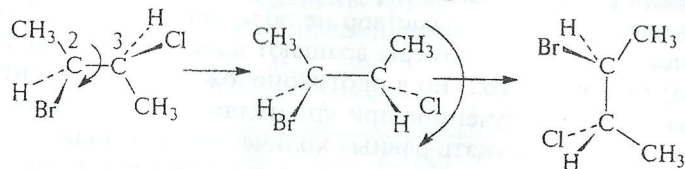
(2S,3S)-2-бром-3-хлорбутан

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(2) и C(3). Поскольку данная молекула может существовать в различных конформациях относительно центральной связи C-C, необходимо условиться, для какой конформации мы будем строить проекцию Фишера. Следует запомнить:

проекция Фишера строится только для заслоненной

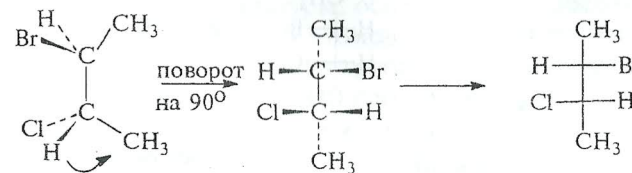
конформации, причем такой, в которой атомы C, составляющие углеродную цепочку молекулы, располагаются в одной плоскости

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

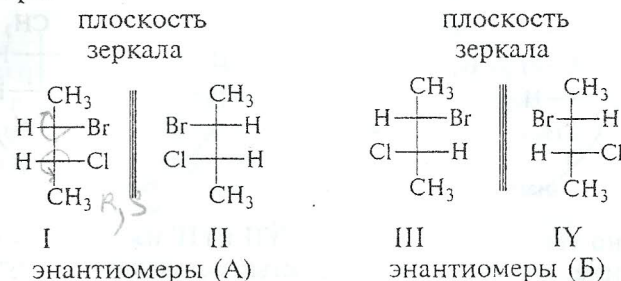


Повернем всю молекулу на 90° относительно центральной связи C-C, не изменяя ее конформацию так, чтобы CH_3 -группы ушли под плоскость чертежа. При этом атомы Br, Cl и связанные с C(2) и C(3) атома водорода окажутся над плоскостью чертежа. Спроектируем ориентированную таким образом молекулу на плоскость чертежа (атомы, находящиеся под плоскостью, проектируем вверх, ато-

мы, расположенные над плоскостью, - вниз) аналогично тому, как мы делали в случае молекулы с одним асимметрическим атомом:

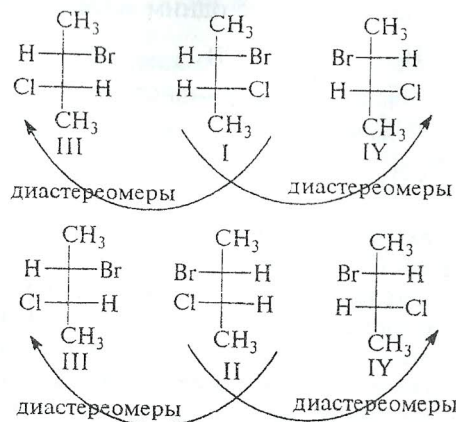


В полученной таким образом проекции подразумевается, что лишь центральная связь C-C лежит в плоскости чертежа. Связи C(2)- CH_3 и C(3)- CH_3 направлены от нас. Связи атомов C(2) и C(3) с атомами H, Br и Cl направлены к нам. Атомы C(2) и C(3) подразумеваются в точках пересечения вертикальных и горизонтальных 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^n , где n-число асимметрических атомов. Следовательно, для 2-бром-3-хлорбутана должны существовать $2^2=4$ стереоизомера. Изобразим их с помощью проекций Фишера:

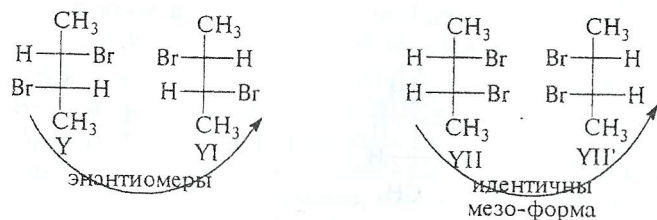


Эти стереоизомеры можно подразделить на две группы: А и Б. Изомеры А (I и II) связаны операцией отражения в зеркальной плоскости - это энантимеры (антиподы). То же самое относится к изомерам группы Б: III и IV - также энантимеры. При сравнении любого стереоизомера группы А с любым стереоизомером группы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

Пространственные изомеры, не являющиеся энантимерами 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, когда окружение центров хиральности создается одним и тем же набором атомов (или групп атомов), например, в молекулах 2,3-дибромбутанов:

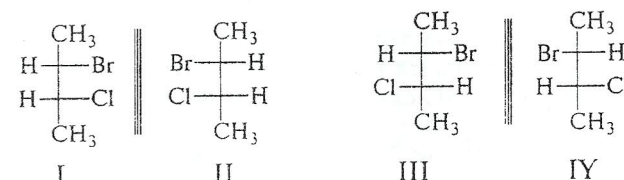


Не трудно увидеть, что проекции YII и YII' изображают одно и то же соединение: эти проекции полностью совмещаются друг с другом при повороте на 180° в плоскости чертежа. В молекуле YII легко обнаруживается плоскость симметрии, перпендикулярная центральной C-C связи и проходящая через ее середину. В данном случае в молекуле есть асимметрические атомы, но в целом молекула ахиральна. Соединения такой структуры называют мезо-формами. Мезо-форма не способна вращать плоскость поляризации света, т.е. она оптически неактивна. Согласно определению, приведенному ранее, любой из энантиомеров Y и YI 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 также как свойства структурных изомеров.

Эритро-трео-номенклатура.

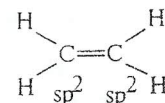
Помимо R,S-номенклатуры, обозначающей абсолютную конфигурацию асимметрических атомов, существуют способы обозначения взаимного расположения групп внутри молекул диастереомеров. В одном из вариантов такого обозначения используются конфигурационные дескрипторы "эритро" и "трео". При этом сравнивают расположение одинаковых заместителей при двух асимметрических атомах в проекции Фишера. Stereoизомеры, в которых одинаковые заместители при асимметрических атомах углерода расположены по одну сторону от вертикальной линии, называют 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:



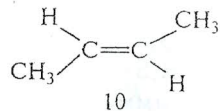
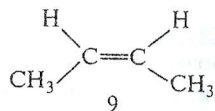
эритро-2-бром-3-хлорбутаны трео-2-бром-3-хлорбутаны
Как видно, обозначение взаимного расположения выбранных групп у энантиомеров (I и II; III и IV) совпадает, а у диастереомеров (см. I и III) различается.

Стереоизомерия алкенов.

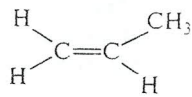
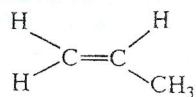
Атомы углерода молекулы этилена находятся в sp^2 -гибридном состоянии:



Поворот CH_2 -групп молекулы этилена друг относительно друга должен приводить к нарушению перекрывания p-орбиталей, т.е. к разрыву π -связи. Энергетический барьер такого поворота по разным оценкам составляет 60-65 ккал/моль, и при обычных условиях такой поворот не происходит. Сказанное в полной мере относится и к другим молекулам с двойной связью C=C. Поэтому для алкенов возможна стереоизомерия, обусловленная различным взаимным расположением заместителей при двойной связи:

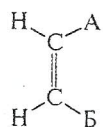


Стереизомеры (9) и (10) не являются антиподами. Согласно определению, приведенному ранее, изомеры (9) и (10) - это диастереомеры. Иногда, с целью подчеркнуть причастность π -связи к проявлению этой изомерии, их называют π -диастереомерами (или геометрическими изомерами). В отличие от σ -диастереомеров, рассмотренных в предыдущей главе. Конечно, этот вид геометрической изомерии невозможен, если хотя бы у одного из атомов углерода, образующих двойную связь, два заместителя одинаковы.

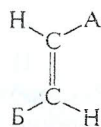


идентичны

Для наименования π -диастереомеров широко используется цис-транс-номенклатура. Ее применяют в тех случаях, когда у разных атомов углерода $C=C$ связи есть одинаковые заместители:

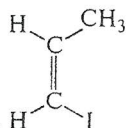


цис-изомер

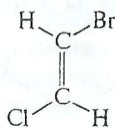


транс-изомер

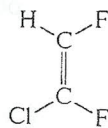
В этом случае одинаковые заместители - атомы водорода. В соответствии с этим изомеры (9) и (10) следует называть цис-бутен-2 и транс-бутен-2. Аналогично можно назвать приведенные ниже соединения:



цис

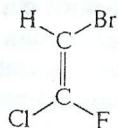


транс



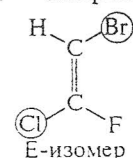
цис

Но что делать, если все четыре заместителя при двойной связи разные? Какой изомер изображен на рисунке ниже: цис или транс?



В этом случае надо выбрать старший заместитель при одном атоме углерода, образующего двойную связь, и старший заместитель при другом атоме углерода. Сравнивая положение старших заместителей относительно двойной связи, можно приписать изомеру ту или иную конфигурацию. На этом основана Z, E-номенклатура π -диастереомеров (геометрических изомеров).

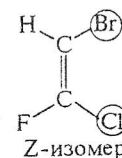
Старшинство заместителей определяется точно так же, как и при асимметрическом атоме углерода. Если старшие заместители находятся по одну сторону относительно двойной связи, изомеру приписывают Z-конфигурацию (от немецкого "zusammen" - вместе). Если старшие заместители расположены по разные стороны двойной связи, изомеру приписывают E-конфигурацию (от немецкого "entgegen" - напротив):



верхний атом углерода
Br старше H

нижний атом углерода
Cl старше F

E-изомер

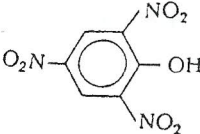
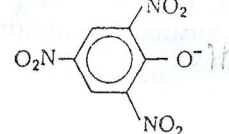


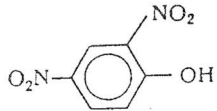
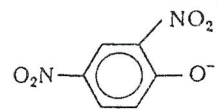
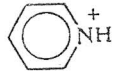

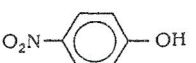

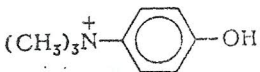
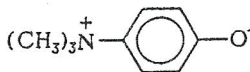
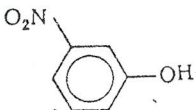
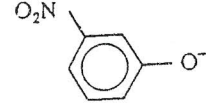
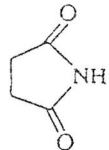
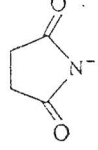
Z-изомер

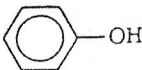
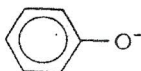
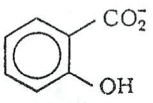
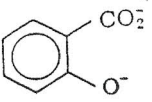









Аналогично, цис-бутен-2 получает название: Z-бутен-2, а транс-бутен-2 будет называться E-бутен-2.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терней А., Современная органическая химия. т. 1, 2. "Мир", 1981.
2. Робертс Дж., Касерио М., Основы органической химии. т. 1, 2, М., "Мир", 1978.
3. Моррисон Р., Бойд Р., Органическая химия. М., "Мир", 1974.
4. Органикум. т. 1, 2, М., "Мир", 1992.
5. Справочник химика, дополнительный том, второе издание, "Химия", 1968.

Сопряженная кислота	Сопряженное основание	pK_a
$SbF_5 \cdot FSO_3H$	$SbF_5 \cdot FSO_3^-$	< -20
HPF_6	PF_6^-	-20
$R-\overset{+}{N}(OH)=O$	RNO_2	-12
$HClO_4$	ClO_4^-	-10
$R-C \equiv N^+ - H$	RCN	-10
HI	I^-	-10
$R-\overset{+}{O}-H$	$R-\overset{O}{C}-H$	-8
$ArC-\overset{+}{O}-H$	$ArC-\overset{O}{C}-OR$	-7,4
$ArCH$	$ArCH$	-7
$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	-7
HCl	Cl^-	-7
$\text{Cyclohexane ring with } \overset{+}{O}-H$	Cyclohexane ring	-7
ArS^+H_2	$ArSH$	-7
ArO^+H_2	$ArOH$	-7
$CH_3C-\overset{+}{O}-H$	$CH_3C-\overset{O}{C}-OH$	-6,5
$(CH_3)_2SH^+$	$(CH_3)_2S$	-5,2
$(CH_3)_2OH^+$	$(CH_3)_2O$	-3,5
$CH_3OH_2^+$	CH_3OH	-2
<i>tert</i> -BuOH ₂ ⁺	<i>tert</i> -BuOH	-2
HNO_3	NO_3^-	-1,4
$R-\overset{O}{C}-NH_3^+$	$R-\overset{O}{C}-NH_2$	-1
CF_3CO_2H	$CF_3CO_2^-$	0
		0,4
CCl_3CO_2H	$CCl_3CO_2^-$	0,9
$CHCl_2CO_2H$	$CHCl_2CO_2^-$	1,3
$(C_6H_5SO_2)_2NH$	$(C_6H_5SO_2)_2N^-$	1,45
CH_2ClCO_2H	$CH_2ClCO_2^-$	2,8
HF	F^-	3,17

Сопряженная кислота	Сопряженное основание	pK_a
HNO_2	NO_2^-	3,29
$CH_2(NO_2)_2$	$^-CH(NO_2)_2$	3,6
HCO_2H	HCO_2^-	3,7
		4
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	4
$HC-\overset{O}{C}-CH_2-\overset{O}{C}-CH$	$HC-\overset{O}{C}-CH-\overset{O}{C}-CH$	5
CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$	5
		5,2
H_2CO_3	HCO_3^-	6,35
H_2S	HS^-	7,00
		7,2
$ArSH$	ArS^-	8
		8
$CH_3CH_2NO_2$	$CH_3C^-HNO_2$	8,5
HCN	^-CN	9,1
NH_4^+	NH_3	9,24
		9,3
		9,6

Сопряженная кислота	Сопряженное основание	pK_a
		9,98
RNH ₃ ⁺ R ₂ NH ₂ ⁺ R ₃ NH ⁺ C ₆ H ₅ SO ₂ NH ₂ CH ₃ NO ₂ HCO ₃ ⁻	RNH ₂ } R ₂ NH } R ₃ N } C ₆ H ₅ SO ₂ NH ⁻ ⁻ CH ₂ NO ₂ CO ₃ ²⁻	~10 10,1 10,2 10,33
		13,4
(RO ₂ C) ₂ CH ₂	(RO ₂ C) ₂ CH ⁻	13
		15
H ₂ O CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ OH PhC≡C-H <i>трет</i> -BuOH	⁻ OH CH ₃ O ⁻ CH ₃ CH ₂ O ⁻ PhC≡C ⁻ <i>трет</i> -BuO ⁻	15,7 16 18 18,5 19
 CH ₃ SO ₂ CH ₃ HC≡CH	 CH ₃ SO ₂ CH ₂ ⁻ HC≡C ⁻	20 23 25
 ArCNH ₂	 RCNH ⁻	25
 Ph ₃ CH PhCH ₃	 ArCNH ⁻ Ph ₃ C ⁻ PhCH ₂ ⁻	25 31,5 35
NH ₃ CH ₂ =CH ₂	NH ₂ ⁻ CH ₂ =CH ⁻	36 36,5
	C ₆ H ₅ ⁻	37
CH ₄	CH ₃ ⁻	40

Подписано в печать 02.09. 1998 года.
Заказ № 78 . Формат 60 x 90/16. Усл. печ. л. 3,75
Тираж 100 экз. Отпечатано на ризографе.

Отпечатано в отделе оперативной печати и информации Химического факультета МГУ.