

Е.В. Баньковская, Е.С. Денисламова

**ИЗБРАННЫЕ ЛЕКЦИИ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

Е.В. Баньковская, Е.С. Денисламова

ИЗБРАННЫЕ ЛЕКЦИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Утверждено
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета
2018

УДК 547
Б23

Рецензент

канд. хим. наук, доц. *С.Е. Уханов*
(Пермский национальный исследовательский
политехнический университет)
д-р хим. наук, проф. *А.Н. Масливец*
(Пермский государственный национальный
исследовательский университет)

Баньковская, Е.В.

Б23 Избранные лекции по органической химии : учеб.
пособие / Е.В. Баньковская, Е.С. Денисламова. – Пермь :
Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2018. – 109 с.

ISBN 978-5-389-02107-3

Собраны отдельные лекции по органической химии, которые
могут быть использованы как для самостоятельной подготовки сту-
дентов, так и для аудиторной работы на практических занятиях.

УДК 547

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Номенклатура органических соединений	7
Тривиальная номенклатура	7
Рациональная номенклатура	19
Алканы	21
Циклоалканы (алициклические соединения)	22
Алкины (ацетиленовые углеводороды)	22
Алкены (этиленовые углеводороды)	23
Ароматические соединения (арены)	24
Галогенпроизводные углеводородов	25
Одноатомные спирты	25
Двухатомные спирты	25
Альдегиды	26
Кетоны	27
Монокарбоновые кислоты	27
Гетероциклические соединения	28
Радикально-функциональная номенклатура	30
Галогенпроизводные углеводородов и реактивы Гриньяра	30
Спирты	31
Простые эфиры	31
Кетоны	32
Амины	32
Международная номенклатура IUPAC	33
Основные понятия	33
Правила построения названий	35
Старшинство фрагментов молекулы и выбор направления нумерации	35
Выбор родоначальной структуры	37

Номенклатура пространственных изомеров	39
Старшинство заместителей при конфигурационном центре	40
Номенклатура геометрических изомеров	43
Номенклатура оптических изомеров	46
<i>D,L</i> -Номенклатура	46
<i>R,S</i> -Номенклатура	48
 Типы ковалентных связей в органических соединениях. Взаимное влияние атомов в молекулах и способы его передачи	
51	
Типы ковалентной связи	51
Индуктивный эффект	54
Системы с открытой цепью сопряжения	56
Системы с замкнутой цепью сопряжения	58
Мезомерный эффект	59
 Кислотность и основность органических соединений	
61	
Кислоты Бренстеда	62
Основания Бренстеда	69
Кислоты и основания Льюиса	75
 Качественный анализ соединений по функциональным группам	
77	
Этиленовая связь	78
Ацетиленовая связь	79
Галоген	81
Спиртовый гидроксил	81
Фенольный гидроксил	84
Нитрогруппа	86
Аминогруппа	86
Карбонильная группа в альдегидах и кетонах	89
Карбоксильная группа	90

Функциональные производные карбоновых кислот.

Жиры	91
Сложные эфиры	91
Амиды карбоновых кислот	93
Галогенангидриды карбоновых кислот	96
Ангидриды карбоновых кислот	97
Нитрилы	100
Жиры	101
Номенклатура	103
Химические свойства жиров	104
Список рекомендуемой литературы	108

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия является одной из основополагающих теоретических дисциплин при подготовке инженеров-технологов. Она является базой для глубокого понимания процессов получения, переработки или хранения химического сырья и продуктов органического синтеза.

Органическая химия широко связана с биохимией, нефтехимией, медициной, пищевой и химической промышленностью. Многие представления и закономерности химии, такие как валентность, изомерия, типы гибридизации атома углерода и другие, впервые были открыты при изучении именно органических соединений.

Органическая химия – это химия углеводов и их производных. Предметом изучения органической химии являются органические соединения, содержащие углерод, а также законы, которым подчиняются превращения этих веществ.

В настоящее время ученым известно более 18 млн органических веществ, в то время как неорганических – около 600 тысяч. И каждый год синтезируются еще тысячи новых веществ. Основными отличиями органических веществ от неорганических являются:

- сложность и своеобразие органических веществ по сравнению с неорганическими;
- органические соединения имеют более низкие температуры кипения и скорости протекания реакции;
- для органических веществ существует понятие изомерии, взаимное влияние атомов в молекуле в отличие от неорганических;
- органические вещества играют важную роль в жизни человека: это пища, одежда, топливо, лекарственные препараты, моющие средства, полимеры и каучуки, лаки, краски и т.д.

Однако между органической и неорганической химией нельзя провести резкой грани, так как в них действуют одни и те же законы природы.

Простота и доступность изложения учебного материала позволит студентам лучше усвоить изучаемый предмет и получить глубокие и прочные знания по органической химии.

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чтобы ориентироваться в мире органических соединений, необходимо не только знать принципы их классификации, но и уметь правильно называть каждое из них. При этом должно быть соблюдено важное правило: *каждому названию должно соответствовать только одно соединение*. Следует отметить, что обратное требование – «*каждому соединению – одно название*» – не выполнимо ни в одной из существующих номенклатур.

Составление названий органических соединений требует соблюдения определенных принципов. Правила, по которым образуются названия органических соединений, составляют *номенклатуру*. Органическим веществам можно давать названия по тривиальной, рациональной, радикально-функциональной и систематической номенклатуре IUPAC.

Тривиальная номенклатура

Тривиальная номенклатура используется в основном в химии, биологии и в объединении этих двух дисциплин – медицине. Она появились задолго до введения системы IUPAC (ИЮПАК), которая стала международной общепринятой и общепонятной номенклатурой.

В начальный период развития органической химии, когда представления о природе органических веществ были разрозненными, многим веществам давали произвольные, так называемые тривиальные названия. Тривиальная номенклатура исторически сложилась и чаще всего отражает:

- происхождение вещества (болотный газ, уксусная кислота, винный спирт, мочеви́на, вани́лин, валериановая кислота, щавелевая кислота, фурфурол, кофеин);
- физические свойства соединений (индиго, дурол, глицерин);
- химические свойства соединений (пикриновая кислота, карболовая кислота);

– способ получения вещества (серный эфир, этиленгликоль, окись этилена, нитроглицерин);

– особенности их химического строения (дивинил, сахар, изобутан, пропилен, ацетальдегид, тетрагидрофуран).

Тривиальные названия не расшифровывают строения органических веществ. Однако при частом употреблении они удобнее длинных структурных названий. В табл. 1 представлены тривиальные названия основных представителей разных классов органических соединений.

Таблица 1

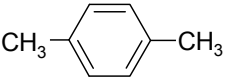
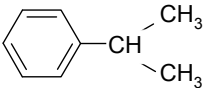
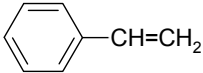
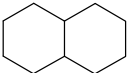
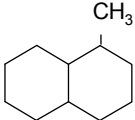
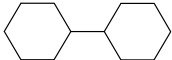


Тривиальные названия некоторых органических соединений

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
Алканы	
CH_4	Болотный газ
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} $	Изобутан
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} $	Изопентан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Неопентан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изогексан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изооктан

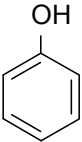
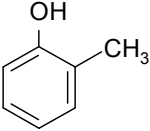
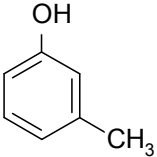
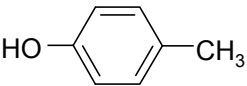
Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
Алкены	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Пропилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Амилен
Диены	
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	Аллен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Дивинил
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Диаллил
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопрен
Алкины	
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ацетилен
Ароматические соединения (арены)	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Толуол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>Орто</i> -ксилол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>Мета</i> -ксилол

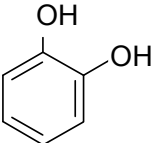
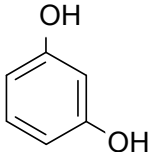
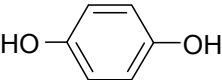
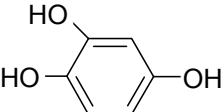
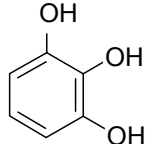
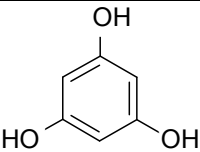
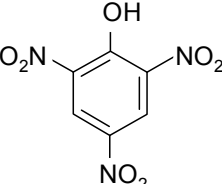
Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
	<i>Пара</i> -ксилол
	Кумол
	Стирол
Циклоалканы	
	Декалин, тетрагидронафталин
	<i>Альфа</i> -метилтетрагидронафталин
	Дициклогексил
	Норборнан
	Адамантан
Галогенпроизводные углеводов	
CHCl_3	Хлороформ
CHBr_3	Бромформ
CHI_3	Йодоформ
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Хлоропрен
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Тетрафторэтилен

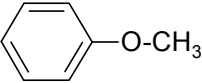
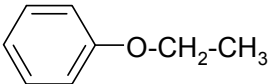
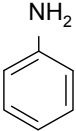
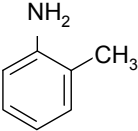
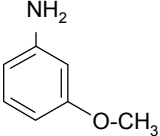
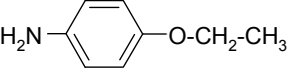
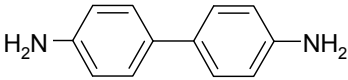
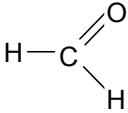
Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
Спирты	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	Пентаэритрит
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Этиленгликоль
$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Пропиленгликоль
$ \begin{array}{c} \text{HOCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Глицерин
Фенолы	
	Карболовая кислота (водный раствор)
	<i>Орто</i> -крезол
	<i>Мета</i> -крезол
	<i>Пара</i> -крезол

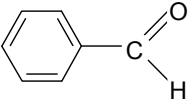
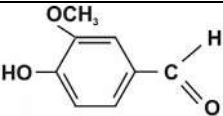
Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
	Пирокатехин
	Резорцин
	Гидрохинон
	Оксигидрохинон
	Пирогаллол
	Флороглүцин
	Пикриновая кислота

Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
Простые эфиры	
	Анизол
	Фенетол
Амины	
	Анилин
	<i>Орто</i> -толуидин
	<i>Мета</i> -анизидин
	<i>Пара</i> -фенетидин
	Бензидин
Альдегиды	
	Формальдегид

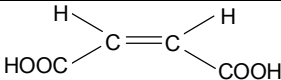
Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	Ацетальдегид, уксусный альдегид
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	Пропионовый альдегид
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	Масляный альдегид
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	Валериановый альдегид
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	Капроновый альдегид
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	Акролеин, акриловый альдегид
	Бензойный альдегид
	Ванилин
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	Глиоксаль
$\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CHO} \end{array}$	<i>Альфа</i> -хлормасляный альдегид

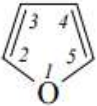
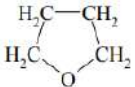
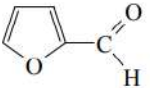

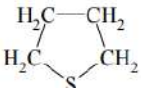

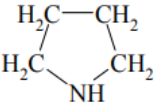


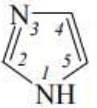
Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
Кетоны	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Ацетон
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Ацетофенон
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Бензофенон
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Диацетил
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C-C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Дибензоил
Насыщенные монокарбоновые кислоты	
H-COOH	Муравьиная
CH ₃ -COOH	Уксусная
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Пропионовая
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Масляная
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изомасляная
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Валериановая
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Капроновая
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Энантовая
Ненасыщенные монокарбоновые кислоты	
H ₂ C=CH-COOH	Акриловая





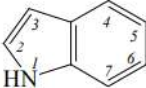
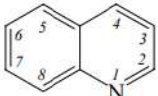
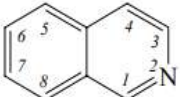
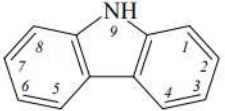
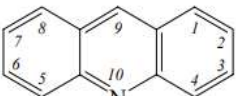
Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
	Метакриловая
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	Пропиоловая
Дикарбоновые кислоты	
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Щавелевая
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Малоновая
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Янтарная
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глутаровая
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Адипиновая
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Пимелиновая
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Пробковая
	Малеиновая
	Фумаровая
	Фталевая
	Изофталевая
	Терефталевая
Производные карбоновых кислот	
	Ацетанилид

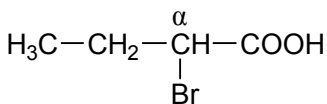
Продолжение табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
Гетероциклические соединения	
	Фуран
	Тетрагидрофуран
	Фурфурол
	Тиофен
	Тиофан, тетрагидротиофен
	Пиррол
	Пирролидин, тетрагидропиррол
	Пиридин
	Пиперидин, тетрагидропиридин
	Имидазол

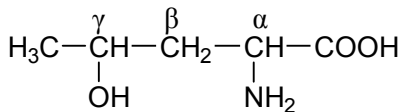
Окончание табл. 1

Формула соединения	Название соединения по тривиальной номенклатуре
	Пирозол
	Пиразин
	Пиримидин
	Пиридазин
	Индол
	Хинолин
	Изохинолин
	Карбазол
	Акридин

В тривиальных названиях монокарбоновых кислот атомы углеродной цепи обозначают греческими буквами по отношению к главной (старшей) функции – карбоксильной группе:



α-броммасляная кислота



α-амино-γ-гидроксивалериановая
кислота

Рациональная номенклатура

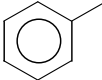
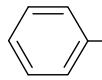
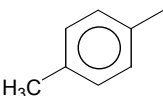
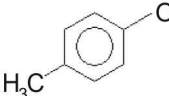
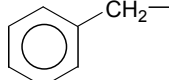
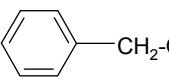

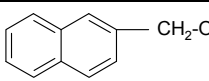
В большей степени химическое строение соединений отражает рациональная номенклатура веществ, широко применявшаяся до введения систематической номенклатуры ИУАС. По рациональной номенклатуре за основу наименования органического соединения обычно принимают название самого простейшего члена данного гомологического ряда, чаще всего называемого по тривиальной номенклатуре. Все остальные соединения рассматривают как производные этого простейшего соединения. Самые распространенные радикалы, используемые при составлении названий органических соединений, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Названия основных радикалов

Алкильные радикалы		Кислородсодержащие радикалы	
Формула	Название	Формула	Название
$\text{H}_3\text{C}-$	метил-	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-$	метокси
C_2H_5-	этил	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$	этокси
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -пропил	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	<i>n</i> -пропокси
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	изопропил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-$	изопропокси
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>n</i> -бутил	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	<i>n</i> -бутоксн
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	изобутоксн

Окончание табл. 2

Алкильные радикалы		Кислородсодержащие радикалы	
Формула	Название	Формула	Название
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	<i>втор-</i> бутил	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-$	<i>втор-</i> бутокси
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{ \text{C} }}-$	<i>трет-</i> бутил	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{ \text{C} }}-\text{O}-$	<i>трет-</i> бутокси
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	<i>н-</i> амил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-\text{O}-$	<i>н-</i> амилокси
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изоамил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изоамилокси
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентокси
	фенил		фенокси-
	<i>пара-</i> толил		<i>пара-</i> толилокси
	бензил		бензилокси
	2-нафтил		нафтил-2-окси-
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	винил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$	винилокси
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	аллил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	аллилокси

Рациональная номенклатура неуниверсальна. С ее помощью называют вещества довольно несложного строения. Они не позволяют назвать произвольно выбранное вещество любой слож-

ности. В то же время рациональная номенклатура до настоящего времени не потеряла своего значения, так как эти названия являются краткими и наглядными.

Алканы

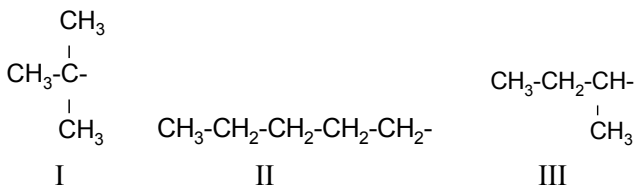
Предельные углеводороды рассматривают как производные метана, в котором один или несколько атомов водорода замещены на простейшие предельные радикалы (алкильные группы), галогены, простую эфирную или нитрогруппу. Остатком молекулы метана считают атом углерода, который связан с наибольшим количеством заместителей. Заместители перечисляют по принципу «от простого к сложному», причем неуглеродные заместители называют в последнюю очередь. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед их названиями ставятся «умножающие» приставки, образованные от греческих числительных (ди-, три-, тетра- и т.д.). В конце названия добавляют основу «метан».

Старшинство заместителей увеличивается с увеличением их молекулярной массы и разветвленности.

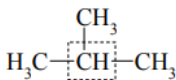
При перечислении углеродных радикалов в порядке возрастания сложности исходят из следующих принципов:

а) менее сложным является радикал, в котором общее количество атомов углерода меньше. Например, *трет*-бутильный радикал (I) менее сложный, чем амильный (II).

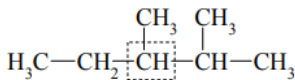
б) менее сложным является менее разветвленный радикал, т.е. имеющий более длинную основную цепь. Например, *втор*-бутильный радикал (III) менее сложный, чем *трет*-бутильный (I).



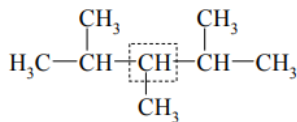
Примеры:



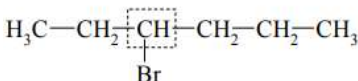
триметилметан



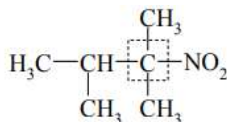
метилэтилизопропилметан



метилдиизопропилметан



этилпропилбромметан

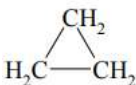


диметилизопропилнитрометан

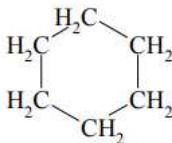
Циклоалканы (алициклические соединения)

Предельные циклические соединения называют соответственно числу метиленовых групп, образующих кольцо. Количество метиленовых групп обозначают, пользуясь названиями греческих чисел (три, тетра, пента, гекса и т.д.). Названия заместителей, если они имеются, перечисляются перед названием основного цикла.

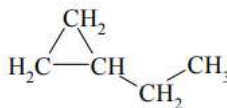
Примеры:



триметилен



гексаметилен



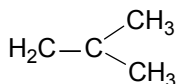
этилтриметилен

Алкины (ацетиленовые углеводороды)

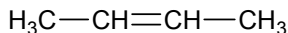
Непредельные углеводороды с тройной связью рассматриваются как замещенные ацетилена. Заместители перечисляют по принципу «от простого к сложному». Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед их названиями ставятся «умножающие» приставки, образованные от греческих числительных (ди-, три-, тетра- и т.д.). В конце названия добавляют основу «ацетилен».

фрагмента. При этом соединения, содержащие заместители при одном атоме углерода, обозначаются как несимметричные (несимм-), при разных – симметричные (симм-).

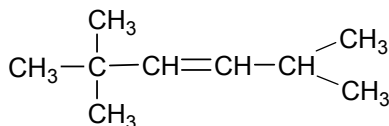
Примеры:



несимм-диметилэтилен



симм-диметилэтилен

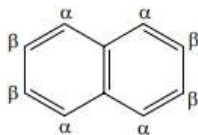


симм-изопропил-*трет*бутилэтилен

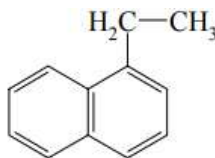
Ароматические соединения (арены)

По рациональной номенклатуре называют производные нафталина, имеющие один или два заместителя. В нафталиновом ядре различают α - и β -положения заместителей. Если в одном из колец нафталина имеется два заместителя, то их взаимное положение обозначают, как и в случае бензола, словами *орто*-, *мета*- и *пара*-.

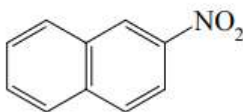
Примеры:



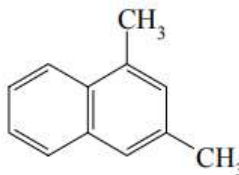
нафталин



α -этилнафталин



β -нитронафталин



м-диметилнафталин

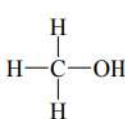
Галогенпроизводные углеводов

Простейшие галогенпроизводные углеводов называют по рациональной номенклатуре предельных углеводов.

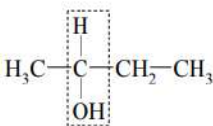
Одноатомные спирты

Одноатомные предельные спирты рассматривают как производные первого члена гомологического ряда спиртов, содержащего один атом углерода, который называют карбинолом. Заместители перечисляют по принципу «от простого к сложному». Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед их названиями ставятся «умножающие» приставки, образованные от греческих числительных (ди-, три-, тетра- и т.д.). В конце названия добавляют основу «карбинол».

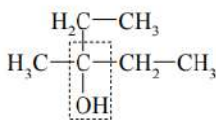
Примеры:



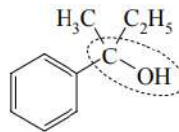
карбинол



метилэтил-
карбинол



метилдиэтил-
карбинол

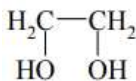


метилэтил-
фенилкарбинол

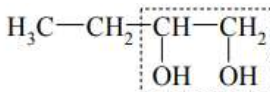
Двухатомные спирты

За основу названия двухатомных спиртов (гликолей), содержащих гидроксильные группы у соседних атомов углерода, принимают этиленгликоль.

Примеры:



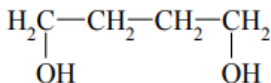
этиленгликоль



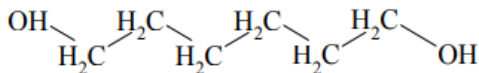
этилэтиленгликоль

Если гидроксильные группы в молекуле гликоля расположены не у соседних атомов углерода, то в названии указывают число метиленовых групп, находящихся между гидроксилами.

Примеры:



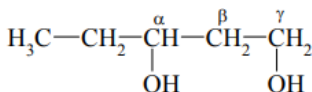
тетраметиленгликоль



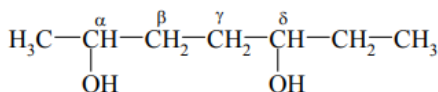
гексаметиленгликоль

Заместители атомов водорода в метиленовой цепи обозначают в названии так же, как ранее было указано для этиленовых углеводородов.

Примеры:



α -этилтриметиленгликоль

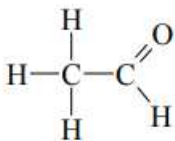


α -метил- δ -этилтетраметиленгликоль

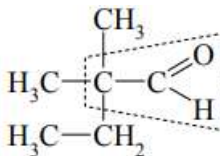
Альдегиды

В качестве основы берут уксусный альдегид и более сложные альдегиды рассматривают как его производные. Заместители перечисляют по принципу «от простого к сложному». Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед их названиями ставятся «умножающие» приставки, образованные от греческих числительных (ди-, три-, тетра- и т.д.). В конце названия добавляют основу «уксусный альдегид».

Примеры:



уксусный альдегид

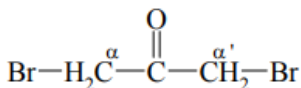


диметилэтилуксусный альдегид

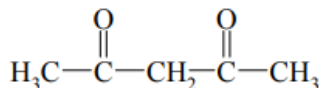
Кетоны

За основу берут ацетон. Если кетоны имеют несколько заместителей в углеводородных радикалах, то следует указать места заместителей в главных цепях. Для этого соседние с карбонильной группой атомы углерода обозначают греческой буквой α . Углеродный атом, расположенный по другую сторону кетонной группы, получает то же обозначение, но с добавлением штриха.

Примеры:



α, α' -дибромацетон

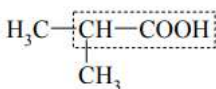


ацетилацетон

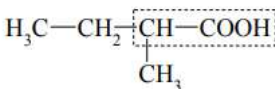
Монокарбоновые кислоты

Одноосновные кислоты рассматривают как производные уксусной кислоты. Заместители перечисляют по принципу «от простого к сложному». Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед их названиями ставятся «умножающие» приставки, образованные от греческих числительных (ди-, три-, тетра- и т.д.). В конце названия добавляют основу «уксусная кислота».

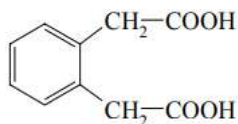
Примеры:



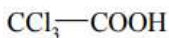
диметилуксусная
кислота



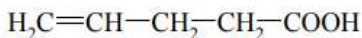
метилэтилуксусная
кислота



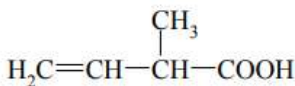
о-фенилендиуксусная
кислота



трихлоруксусная

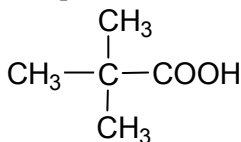


аллилуksусная

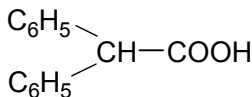


метилвинилуксусная

Для простых структур не утратила своего значения рациональная номенклатура, по которой монокарбоновые кислоты рассматриваются как замещенные уксусной кислоты:



триметилуксусная
кислота



дифенилуксусная
кислота



трихлоруксусная
кислота

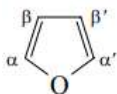
Гетероциклические соединения

За основу рациональных названий гетероциклических соединений с одним гетероатомом обычно берут тривиальные названия соответствующих гетероциклов. Если соединение имеет функциональные группы в боковой цепи, то название составляют так же, как это делают для соединений с открытой цепью, используя названия гетероциклических радикалов. Положения заместителей обозначают греческими буквами.

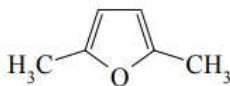
Гетероциклические соединения с двумя и более гетероатомами не имеют названий по рациональной номенклатуре.

В пятичленных гетероциклических соединениях положение заместителей обозначают буквами α , α' , β , β' . Если имеется несколько заместителей, то в названии следует использовать как можно меньше обозначений со штрихами. Перед названием заместителей, находящихся при атоме азота (в случае пиррола и индола), ставят букву N.

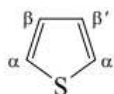
Примеры:



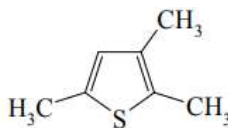
фуран



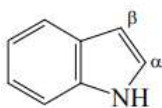
α, α' -диметилфуран



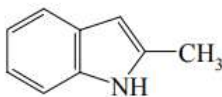
тиофен



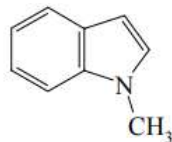
α, α', β -триметилтиофен



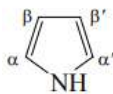
индол



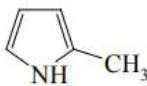
α -метилиндол



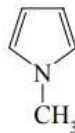
N-метилиндол



пиррол



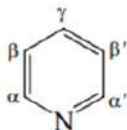
α -метилпиррол



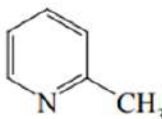
N-метилпиррол

Шестичленным гетероциклическим соединениям названия составляют по правилам, указанным выше для пятичленных гетероциклов. Атомы углерода в ядре пиридина обозначают буквами α , α' , β , β' , γ . В молекуле хинолина положение заместителей обозначают буквами α , β , γ и *о*-, *м*-, *а*- («ана-»).

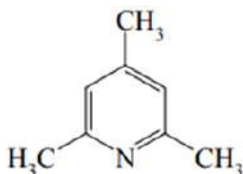
Примеры:



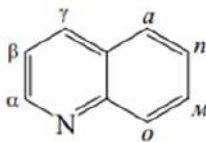
пиридин



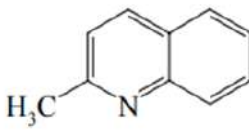
α -метилпиридин



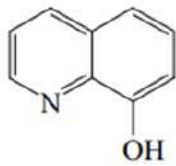
α, α', γ -триметилпиридин



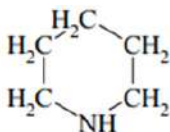
хинолин



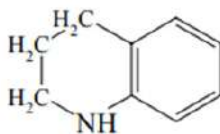
α -метилхинолин



о-оксихинолин



гексагидропиридин
(пиперидин)



тетрагидрохинолин
(хинальдин)

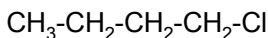
Радикально-функциональная номенклатура

Радикально-функциональная номенклатура применяется к производным углеводородов, имеющим одну, реже несколько функциональных групп. В случае углеводородов (алканы, алкены, алкины и циклоалканы) она не используется. По правилам данной номенклатуры за основу названия вещества берется наименование класса/функциональной группы соединения. Заместители перечисляются в порядке увеличения их старшинства. Необходимо отметить, что чем сложнее строение вещества, тем менее предпочтительна радикально-функциональная номенклатура.

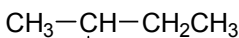
Галогенпроизводные углеводородов и реактивы Гриньяра

Названия моногалогенпроизводных углеводородов строят, добавляя к названию радикала название соответствующего галогена (-фторид, -хлорид, -бромид, -йодид).

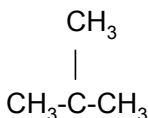
Примеры:



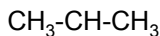
n-бутилхлорид



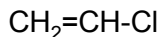
втор-бутилбромид



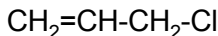
трет-бутилбромид



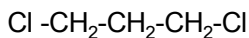
изопропилбромид



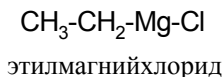
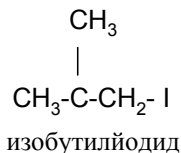
винилхлорид



аллилхлорид



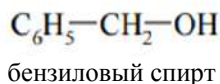
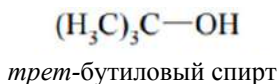
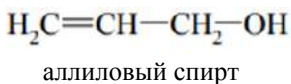
триметилендихлорид



Спирты

Простейшим спиртам, содержащим в своем составе одну гидроксильную группу, дают название в зависимости от радикала, связанного с гидроксильной группой, добавляя слово «спирт».

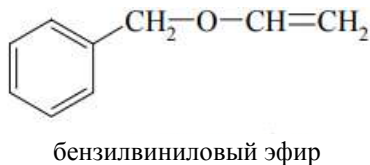
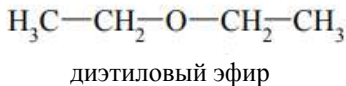
Примеры:



Простые эфиры

Названия простых эфиров образуют, перечисляя радикалы, связанные с атомом кислорода, по принципу «от простого к сложному», добавляя слово «эфир». Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед их названиями ставятся «умножающие» приставки, образованные от греческих числительных (ди-, три-, тетра- и т.д.).

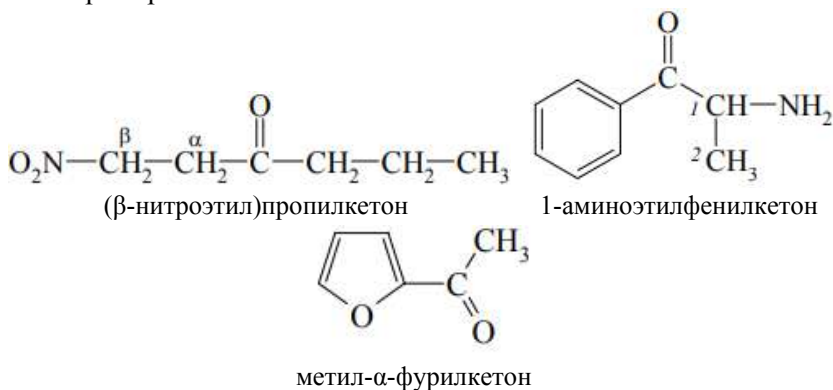
Пример:



Кетоны

Названия кетонов образуют, перечисляя радикалы, связанные с карбонильной группой, по принципу «от простого к сложному». Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед их названиями ставятся «умножающие» приставки, образованные от греческих числительных (ди-, три-, тетра- и т.д.). Если кетоны имеют заместители в углеводородных радикалах, то следует указать места заместителей в главных цепях. Для этого атомы углерода обозначают греческими буквами α , β , γ , δ и т.д., начиная с первого углеродного атома от карбонильной группы. Углеродные атомы, расположенные по другую сторону кетонной группы, получают те же обозначения, но с добавлением штриха. В конце названия добавляют основу «кетон».

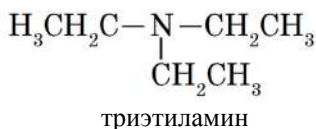
Примеры:



Амины

Названия аминов образуют, перечисляя радикалы, связанные с карбонильной группой, по принципу «от простого к сложному», добавляя слово «амин». Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед их названиями ставятся «умножающие» приставки, образованные от греческих числительных (ди-, три-, тетра- и т.д.).

Примеры:



Международная номенклатура IUPAC

Систематическая номенклатура IUPAC (заместительная) появилась в 1947 г. на совещании Международного союза чистой и прикладной химии. В ходе развития науки возникали различные номенклатурные системы, которые после усовершенствований стали основой современной международной номенклатуры IUPAC.

Международная номенклатура упорядочивает существующие названия органических веществ и является наиболее полной сводкой различных употребляемых ныне корректных названий органических соединений.

Основные понятия

В структуре большинства соединений выделяют главную цепь (родоначальную структуру) и заместители.

Родоначальная структура (главная цепь) представляет собой либо ациклический предельный или непредельный углеводород, либо циклическое соединение.

Предельные (насыщенные) углеводороды – соединения, содержащие в своем составе только одинарные δ-связи.

Непредельные (ненасыщенные) углеводороды – соединения, содержащие в своем составе кратные (двойные или тройные) связи.

Заместитель – это любой атом или группа атомов, замещающих атом водорода в родоначальной структуре (РС).

Заместители, в свою очередь, формально делят на функциональные и нефункциональные группы (НФГ).

Функциональная группа (ФГ) – совокупность атомов, определяющая характерные химические свойства данного класса соединений.

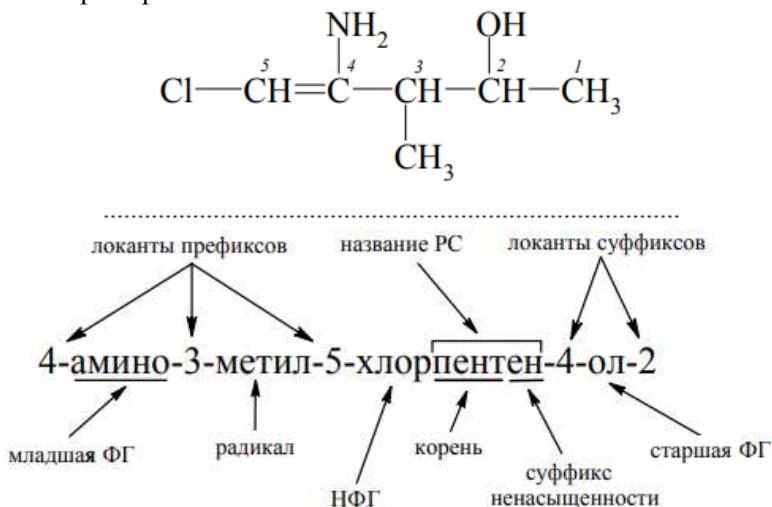
Функциональные группы имеют два названия – одно для употребления в суффиксе, когда группа является старшей, и другое – для использования в префиксе, когда она является младшей (или одной из младших).

Нефункциональные группы и радикалы имеют только одно название, которое используется в префиксе.

Для всех заместителей существует ряд старшинства (табл. 3).

Местоположения заместителей и ненасыщенных связей в родоначальной структуре указываются цифрами, которые получили название **локантов**. Локанты отделяются друг от друга запятыми, а от префикса, суффикса и названия родоначальной структуры – дефисами.

Например:



Правила построения названий

1. Определяют старшую функциональную группу. Именно она обуславливает выбор родоначальной структуры и ее нумерацию.

2. Выбирают по возможности самую длинную цепь атомов углерода (родоначальную структуру), которая должна включать максимальное количество старших групп.

3. Нумеруют атомы родоначальной структуры так, чтобы старшая группа получила наименьший из возможных номеров. Если выбор нумерации неоднозначен, то применяют правило наименьших локантов – цепь или цикл нумеруют так, чтобы заместители получили наименьшие номера. Из двух возможных нумераций выбирают ту последовательность, где сумма всех локантов минимальна. Например, правильной будет нумерация атомов главной цепи, где заместители находятся в положениях 1,2,7 ($1 + 2 + 7 = 10$), а не 1,6,7 ($1 + 6 + 7 = 14$).

4. Определяют и называют младшие заместители, цифрой указывая положение каждого заместителя. Младшие заместители перечисляют в алфавитном порядке (умножающие приставки ди-, три-, тетра и т.д., а также частицы *н-*, *втор-*, *трет-* не включают в алфавитный порядок).

5. Называют родоначальную структуру и старшую функциональную группу, цифрой указывая ее положение.

Старшинство фрагментов молекулы и выбор направления нумерации

1. В нециклических и моноциклических углеводородах, если это не радикал, наименьший номер всегда получает старшая функциональная группа. Старшинство функциональных групп приведено в табл. 3.

2. Все гетероциклические соединения/радикалы старше карбоциклических.

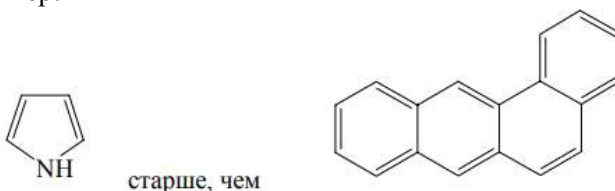
Таблица 3

Наиболее важные функциональные группы,
которые могут быть представлены в названиях органических
соединений (приведены в порядке убывания старшинства)

Название класса	Формула группы	Название группы	
		в виде префикса	в виде суффикса
Катионы	$-X^+ (-N^+R_3, -O^+R_2)$	онио-	-оний
Карбоновые кислоты	$-COOH$	карбокси-	-овая кислота (карбоновая кислота)*
Сульфоислоты	$-SO_3H$	сульфо-	-сульфоислота
Производные кислот			
ангидриды	$(-CO)_2O$	–	-ангидрид
сложные эфиры	$-COOR$	алкоксикарбонил-	-оат
галогенангидриды	$-COCl$	хлорформил-	-оилхлорид
амиды	$-CONH_2$	карбамоил-	-амид
нитрилы	$-C\equiv N$	циано-	-нитрил
Альдегиды	$-C(O)H$	формил-	-аль (карбальдегид)*
Кетоны	$-C(O)-$	оксо-	-он
Спирты	$-OH$	гидрокси-	-ол
Тиолы	$-SH$	меркапто-	-тиол
Амины	$-NH_2$	амино-	-амин
Имины	$=NH$	имино-	-имин
Простые эфиры**	$-OR$	алкокси-	–
Сульфиды**	$-SR$	алкилтио-	–
Галогенпроизводные**	$-F, -Cl, -Br, -I$	галоген-	–
Нитропроизводные**	$-NO$	нитрозо-	–
Нитропроизводные**	$-NO_2$	нитро-	–

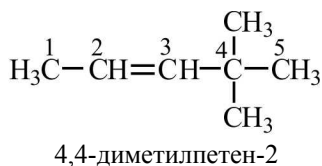
Примечание: * – атом углерода функциональной группы не входит в главную цепь; ** – данные функциональные группы обозначаются только приставками при построении названия согласно правилам международной номенклатуры IUPAC.

Пример:



3. Кратные углерод-углеродные связи имеют преимущество при выборе направления нумерации (или при выборе родоначальной цепи) перед младшими/второстепенными заместителями.

Пример:



4. Если характеристические группы находятся на одинаковом удалении от старшей функциональной группы или концов основной цепи, то меньший номер получает заместитель, который первым перечисляется по алфавиту.

Пример:



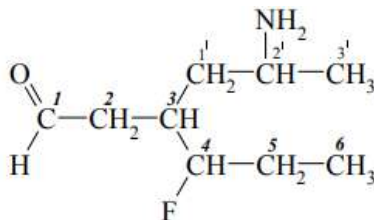
Выбор родоначальной структуры

Главная цепь атомов углерода для нециклических соединений выбирается по приведенным ниже критериям, при этом каждый последующий критерий вступает в действие лишь тогда, когда предыдущий не приводит к однозначному выбору:

1. Максимальное количество старших групп в главной цепи.

5. Наименьшие номера заместителей.

Пример:



3-(2-аминопропил)-4-фторгексаль,
но не 5-амино-3-(1-фторпропил)гексаль

Номенклатура пространственных изомеров

Пространственные изомеры (стереоизомеры) – соединения, имеющие одинаковый состав и химическое строение, но различающиеся расположением атомов и групп атомов в пространстве.

Стереизомеры подразделяют на конформационные и конфигурационные.

Конфигурационная изомерия – это существование соединений, имеющих одинаковое строение, но различное расположение атомов в пространстве, причем такое различие не связано с вращением вокруг одинарной связи, и для перехода конфигурационных изомеров друг в друга необходима химическая реакция.

Конфигурационную изомерию делят на геометрическую и оптическую. Первая обусловлена расположением заместителей относительно плоскости π -связи или цикла, вторая – относительно хирального атома, оси или плоскости симметрии.

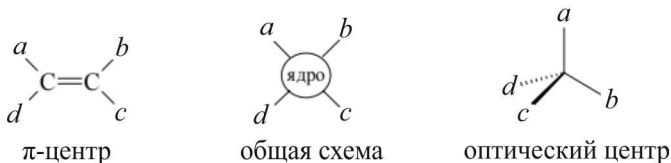
Далее речь пойдет о номенклатуре геометрических и оптических изомеров. Конформационные изомеры и их номенклатура обсуждаться не будут.

Старшинство заместителей при конфигурационном центре

Общим для рассматриваемых здесь конфигурационных изомеров является наличие «ядра» – π -связи или хирального (асимметрического) атома.

Асимметрический атом углерода – атом углерода в sp^3 -гибридизации, который связан с четырьмя разными заместителями.

Чтобы правильно назвать соединение, необходимо установить старшинство заместителей **a, b, c, d**, связанных с «ядром».



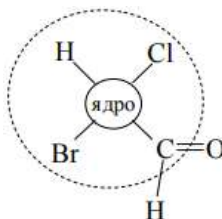
Старшинство заместителя определяется порядковым номером (ПН) атомов (в Периодической системе Д.И. Менделеева), непосредственно связанным с «ядром»: с увеличением порядкового номера старшинство возрастает.

Самый младший заместитель – неподеленная электронная пара.

Если же номера одинаковы (в случае изотопов), то старшим считается атом с наибольшей атомной массой.

Заместитель с *R*- или *Z*-конфигурацией старше заместителя с *S*- или *E*-конфигурацией.

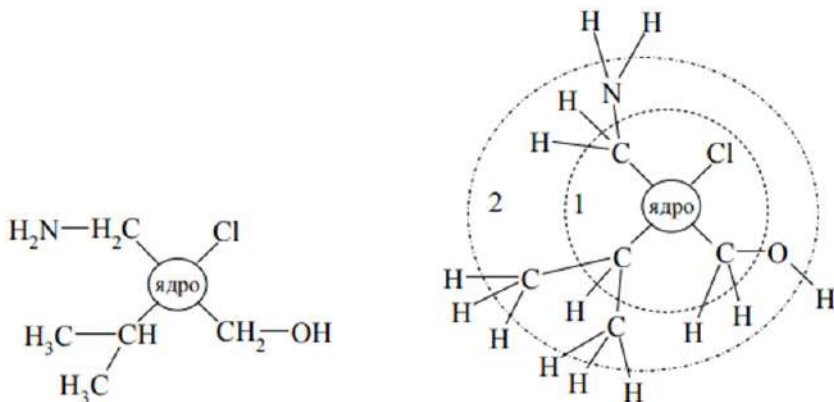
Пример:



В этом примере самый старший заместитель – бром (ПН = 35), затем хлор (ПН = 17), затем углерод (ПН = 6), самый младший – водород (ПН = 1).

Если атомы, непосредственно связанные с «ядром», одинаковы, старшинство среди них определяется по атомам второго слоя, третьего и т.д., пока, наконец, не встретятся различия, и все четыре заместителя получают свое старшинство.

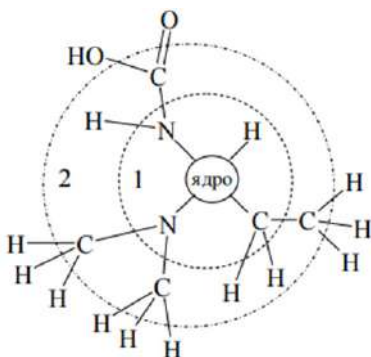
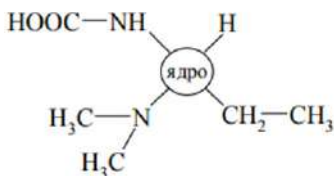
Пример:



По первому слою (1) в данном примере можно определить только самый старший заместитель, атом хлора (ПН = 17). Остальные три заместителя связаны с «ядром» через атом углерода (ПН = 6), т.е. по первому слою эти три заместителя равны между собой. Во втором слое (2) атом углерода аминотетильной группы связан с атомом азота и двумя атомами водорода (ПН = 7 + 1 + 1 = 9), атом углерода гидроксиметильной группы связан с атомом кислорода и двумя атомами водорода (ПН = 8 + 1 + 1 = 10), а атом углерода изопропильного радикала связан с атомом водорода и двумя атомами углерода (ПН = 1 + 6 + 6 = 13). Таким образом, заместители в этом примере нужно расположить в порядке уменьшения следующим образом:



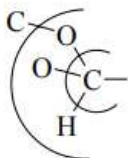
Пример:



Здесь по первому слою (1) определяем младшие заместители: водород (ПН = 1) и этил (у атома углерода ПН = 6). Старшими являются заместители, содержащие атомы азота (ПН = 7). Во втором слое (2) атом азота диметиламиногруппы связан с двумя атомами углерода (ПН = 6 + 6 = 12), атом углерода оставшейся группы связан с атомом углерода и водородом (ПН = 6 + 1 = 7). Таким образом, заместители в этом примере нужно расположить в порядке паде-ния старшинства следующим образом:



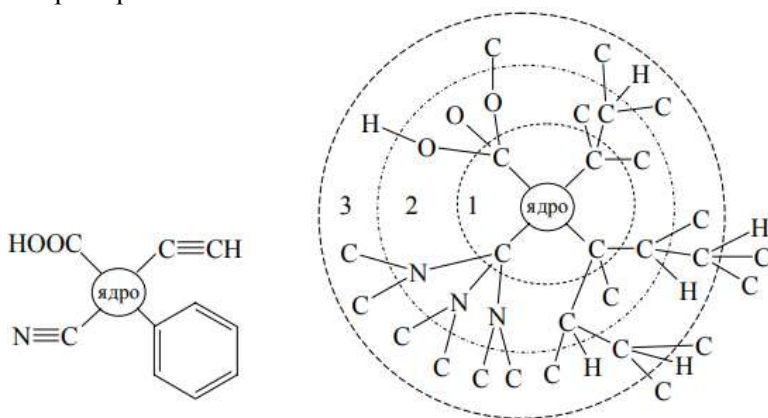
Если в составе функциональной группы есть кратная связь, то в такой системе подчинения кратные связи рассматривают как сумму δ -связей каждого из атомов, т.е. представляется, что карбонильная группа -CHO , например, при сравнении будет выглядеть так:



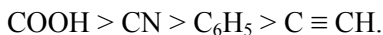
Нужно обратить внимание на то, что не только атом углерода представляется связанным с двумя атомами кислорода, но

и кислородный атом (фактический) имеет связь с двумя атомами углерода (реальным и *фантомным*).

Пример:



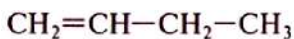
Порядок старшинства заместителей:



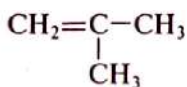
Номенклатура геометрических изомеров

Стереои́зомеры, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи или плоскости молекулы, называют **геометрическими изомерами**.

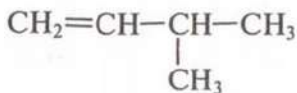
Не каждое соединение, содержащее двойную связь, имеет геометрические изомеры. Пространственная изомерия возможна только в том случае, если каждый из атомов углерода, связанных двойной связью, соединен с разными атомами или группами атомов. Если хотя бы у одного из атомов углерода при двойной связи есть два одинаковых заместителя, то такое соединение не имеет пространственных изомеров, например:



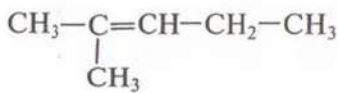
бутен-1



2-метилпропен



3-метилбутен-1



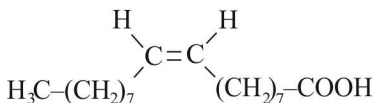
2-метилпентен-2

Для обозначения геометрических изомеров применяют две номенклатуры: *цис*, *транс*- и *E,Z*-.

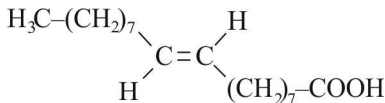
В соответствии с *цис,транс*-номенклатурой геометрические изомеры, в которых одинаковые заместители расположены по одну сторону относительно двойной связи, называют ***цис*-изомерами**.

Геометрические изомеры, в которых одинаковые заместители расположены по разные стороны относительно двойной связи, называют ***транс*-изомерами**.

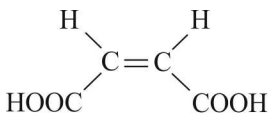
Пример:



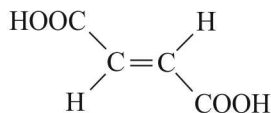
цис-изомер
олеиновая кислота



транс-изомер
элаидиновая кислота



цис-изомер
(малеиновая кислота)



транс-изомер
(фумаровая кислота)

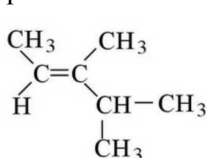
Часто *цис,транс*-номенклатура не позволяет однозначно называть геометрические изомеры алкенов. Универсальной же является *E,Z*-номенклатура, рекомендуемая правилами ИЮПАК.

***E*-изомеры** – геометрические изомеры, в которых два заместителя, каждый из которых оказался старшим у своего конца двойной связи, расположены по разные стороны от плоскости этой связи (от нем. «entgegen» – напротив).

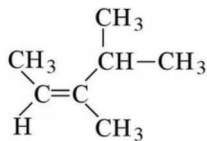
***Z*-изомеры** – геометрические изомеры, в которых два заместителя, каждый из которых оказался старшим у своего конца

двойной связи, расположены по одну сторону от плоскости этой связи (от нем. «zusammen» – вместе).

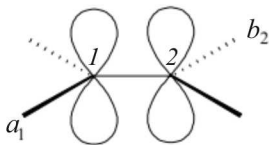
Примеры:



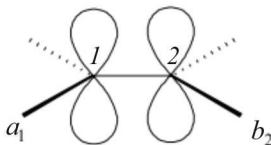
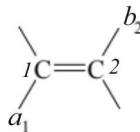
(*E*)-3,4-диметил-2-пентен



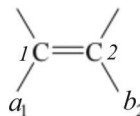
(*Z*)-3,4-диметил-2-пентен



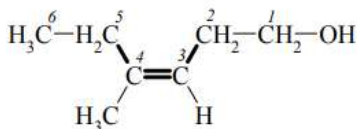
E-изомер



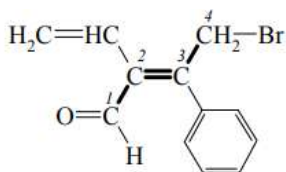
Z-изомер



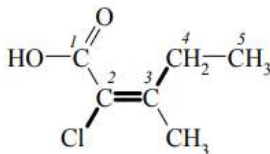
a_1 – старший из двух заместителей при первом (условно) углеродном атоме,
 b_2 – старший из двух заместителей при втором углеродном атоме.



(*Z*)-4-метилгексен-3-ол-1



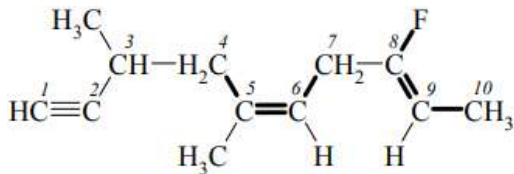
(*E*)-4-бром-2-винил-3-фенилбутен-2-аль



(*E*)-3-метил-2-хлорпентен-2-овая кислота

В том случае, когда вещество содержит два центра геометрической изомерии и более, перед буквами *E* и *Z* ставится цифра, указывающая положение кратной связи.

Пример:



(5*Z*,8*Z*)-3,5-диметил-8-фтордекадиен-5,8-ин-1

Номенклатура оптических изомеров

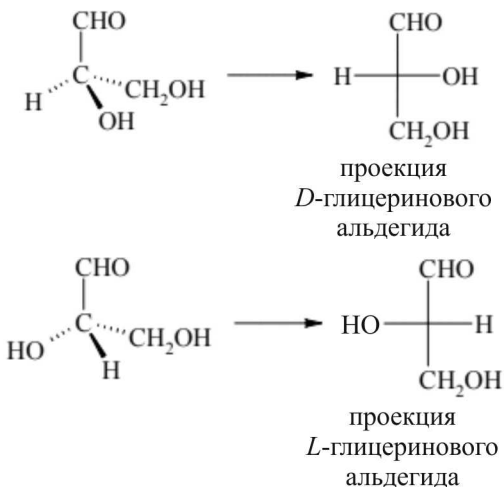
D,L-Номенклатура

Первым способом обозначения конфигурации в названии оптических изомеров явилась *D,L*-система, предложенная М.А. Рóзановым в 1906 году. Ныне эта система применяется для углеводов, α -аминокислот и родственных им соединений.

Относительная конфигурация энантиомера определяется по расположению заместителей у хирального центра по отношению к стандартному соединению с известной абсолютной конфигурацией. То есть сравнивают молекулу, имеющую хиральный центр, с молекулой оптически активного образца. В *D,L*-номенклатуре за стандарт приняты энантиомеры глицеринового альдегида.

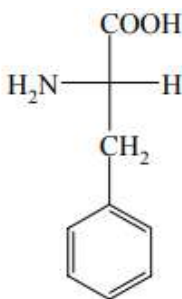
Конфигурацию (+)-глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *D*. В соответствующей проекционной формуле Фишера атом водорода расположен слева, а группа OH – справа.

Конфигурацию (–)-глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *L*. В соответствующей проекционной формуле Фишера атом водорода расположен справа, а группа OH – слева.



Соответственно, соединения, у которых конфигурация хирального центра совпадает с конфигурацией *L*-глицеринового альдегида, относят к *L*-ряду. А соединения, у которых конфигурация хирального центра совпадает с конфигурацией *D*-глицеринового альдегида, относят к *D*-ряду.

Пример:



L-фенилаланин

D,L-Номенклатура не является универсальной и к большинству классов органических соединений такой способ названия не применим.

R,S-Номенклатура

Универсальная номенклатура стереоизомеров, разработанная в середине XX века в трудах Р. Кана, К. Ингольда и В. Прелога, устанавливает абсолютную конфигурацию пространственных изомеров. Эту систему обозначений называют по именам ее создателей, а также *R,S*-номенклатурой. Правила старшинства заместителей, описанные в начале данной главы, разрабатывались именно для нее.

Абсолютная конфигурация энантиомера определяет истинное расположение атомов или групп атомов.

Чтобы правильно определить относительную конфигурацию какого-либо энантиомера по его проекционной формуле, необходимо иметь в виду ряд правил пользования формулами Фишера.

1. Конфигурация соединения сохраняется при повороте формулы Фишера на 180° в плоскости чертежа, а при повороте на 90° конфигурация меняется на противоположную.

2. Конфигурация сохраняется, если в проекции Фишера сделать четное число перестановок заместителей.

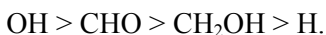
Порядок определения конфигурации хирального центра по проекционной формуле Фишера:

1. В проекционной формуле Фишера делают четное число перестановок, чтобы самый младший заместитель оказался внизу (у вертикальной линии).

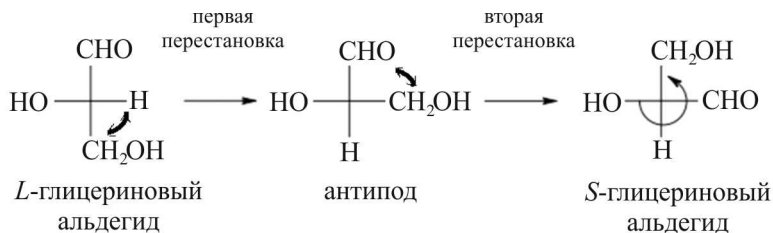
2. Производят оценку снижения старшинства остальных трех заместителей. Если после четного числа перестановок старшинство заместителей снижается по ходу часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *R*-конфигурацию, а если против хода часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *S*-конфигурацию.



Пример. Определим конфигурацию хирального центра в *L*-глицериновом альдегиде. Порядок старшинства заместителей:

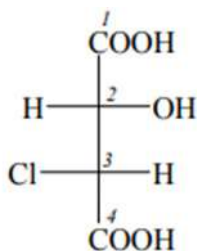


Сделаем две перестановки (четное количество): сначала поменяем местами водород с гидроксиметильной группой, потом – гидроксиметильную с альдегидной.

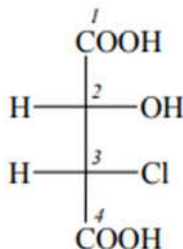


Таким образом, уменьшение старшинства заместителей происходит против часовой стрелки, следовательно, данный энантиомер принадлежит к *S*-ряду.

Соединения с несколькими хиральными центрами называют аналогично. Каждый асимметрический атом при определении его конфигурации рассматривается отдельно. Первой в названии обозначается конфигурация ближайшего к началу цепи атома, и далее – в порядке нумерации главной цепи.

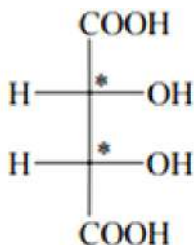


(2*R*,3*R*)-2-гидрокси-3-хлорбутандиовая кислота



(2*R*,3*S*)-2-гидрокси-3-хлорбутандиовая кислота

Если у двух хиральных центров имеются одинаковые заместители, которые в проекционных формулах Фишера расположены по одну сторону, то такие формы получают приставку *мезо*-. Такой стереоизомер оптической активностью не обладает, так как, имея плоскость симметрии, соединение становится ахиральным.



мезо-винная кислота
(оптически неактивный изомер)

ТИПЫ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ И СПОСОБЫ ЕГО ПЕРЕДАЧИ

Химические свойства органических соединений обусловлены типом химических связей, природой и порядком чередования связываемых атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Эти факторы, в свою очередь, определяются электронным строением атомов и взаимодействием их атомных орбиталей.

Типы ковалентной связи

Электрон одновременно обладает свойствами волны и частицы. Для описания его движения вокруг ядра используется волновая функция $\psi(x, y, z)$, где x, y, z – пространственные координаты.

Часть пространства, в котором вероятность нахождения электрона максимальна, называется **атомной орбиталью**.

Основным типом химических связей в органических соединениях являются ковалентные связи.

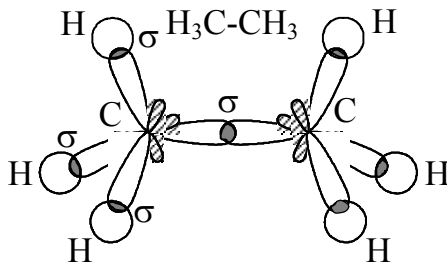
Ковалентная связь – химическая связь, образованная за счет обобществления электронов связываемых атомов в электронные пары.

Существуют два типа ковалентной связи: сигма (σ) и пи (π).

σ -Связью называется одинарная ковалентная связь, образованная при максимальном перекрывании атомных орбиталей по прямой (оси), соединяющей ядра двух атомов.

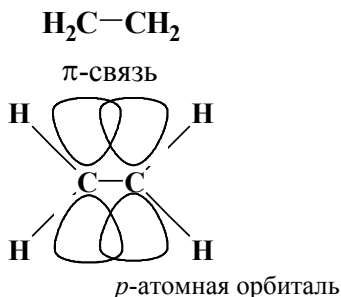
σ -Связь может возникать при перекрывании любых (гибридных и негибридных) s - и p -орбиталей.

Например, в молекуле этана имеется одна σ -связь между атомами углерода, образуемая за счет осевого перекрывания одной из гибридных орбиталей, и шесть σ -связей C–H, образующихся путем перекрывания гибридных p -орбиталей атома углерода и s -орбитали атома водорода.



π-Связью называется связь, образованная при максимальном боковом перекрывании негибридизованных *p*-орбиталей.

Например, в молекуле этилена π -связь образуется за счет бокового перекрывания *p*-орбиталей атомов углерода:



Свойства ковалентной связи выражаются через ее количественные характеристики: энергию, длину, полярность, поляризуемость (табл. 4).

Энергия связи представляет собой энергию, выделяющуюся при образовании связи, или необходимую для разъединения двух связанных атомов.

Энергия служит мерой прочности связи: чем больше энергия, тем связь прочнее.

Длина связи – это расстояние между центрами связанных атомов.

Двойная связь короче одинарной, а тройная – короче двойной.

Таблица 4

Характеристики ковалентных связей

Связь	Тип гибридизации атома углерода	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм
C–C	sp^3	348	0,154
C=C	sp^2	620	0,134
C≡C	sp	814	0,120

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности между атомами, образующими связь.

Полярность связи определяется электроотрицательностью атомов (ЭО), образующих связь.

Электроотрицательность – это количественная мера способности атома в молекуле притягивать валентные электроны, связывающие его с другими атомами. Эта величина учитывает одновременно процессы присоединения и отдачи электронов.

Американский химик Л. Полинг предложил количественную характеристику электроотрицательностей атомов. По шкале Полинга элементы-органогены располагаются в следующий ряд по величине электроотрицательности:

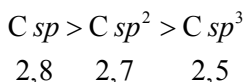


ЭО 4,0 3,5 3,0 2,8 2,6 2,5 2,1

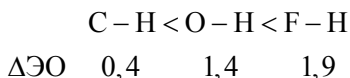
Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента. Она зависит:

- от эффективного заряда ядра;
- вида гибридизации атомных орбиталей;
- заместителей.

В зависимости от типа гибридизации атомных орбиталей атома углерода электроотрицательность изменяется следующим образом:



Полярность различных связей количественно можно охарактеризовать разностью электроотрицательностей атомов, образующих эти связи. Чем больше эта разность, тем связь полярнее. Например, полярность связей водорода с углеродом, кислородом и фтором возрастает в порядке:



Поляризуемость связи – это мера смещения электронов связи под влиянием внешнего электромагнитного поля.

Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер, т.е. чем больше размер электронной оболочки атома. По поляризуемости π -связь значительно превосходит σ -связь, так как максимум электронной плотности π -связи располагается дальше от связываемых ядер.

Индуктивный эффект

Ковалентная связь неполярна только при связывании одинаковых или близких по электроотрицательности атомов. При соединении атомов с разной электроотрицательностью электронная плотность ковалентной связи смещается в сторону более электроотрицательного атома. Такая связь поляризована.

Поляризация не ограничивается только одной σ -связью, а распределяется по цепи и ведет к появлению на атомах частичных зарядов (δ):

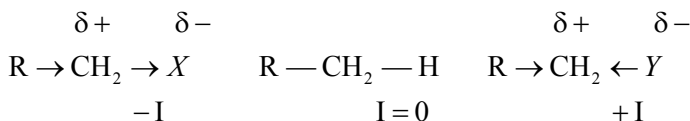


Таким образом, заместители вызывают поляризацию не только «своей», но и соседних σ -связей. Такой вид передачи электронного влияния называется индуктивным и обозначается *I*.

Индуктивный эффект – это передача электронного влияния заместителей по цепи σ -связей.

Индуктивный эффект из-за слабой поляризуемости σ -связей затухает через три–четыре связи в цепи. Его действие наиболее сильно проявляется на ближайшем к заместителю атоме углерода.

Графически действие I -эффекта изображают стрелкой, совпадающей с положением валентной черточки и направленной в сторону более электроотрицательного атома. Направление индуктивного эффекта заместителя принято качественно оценивать сравнением с атомом водорода, индуктивный эффект которого принят за 0:



Заместитель X , притягивающий электронную плотность σ -связи сильнее, чем атом водорода, проявляет отрицательный индуктивный эффект ($-I$). Такие заместители в целом снижают электронную плотность системы, и их называют **электроакцепторными** (ЭА). К ним относятся большинство функциональных групп: $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$, $\text{HC}\equiv\text{C}-$, катионы, а также галогены.



Если заместитель Y по сравнению с атомом водорода смещает электронную плотность σ -связи в сторону атома углерода цепи, то он проявляет положительный индуктивный эффект ($+I$). Такие заместители ведут к повышению электронной плотности в цепи и называются **электронодонорными** (ЭД). К их числу относятся алкильные группы: CH_3- , CH_3-CH_2- , $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и другие радикалы, а также анионы.

Системы с открытой цепью сопряжения

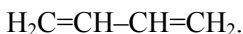
Ковалентная связь может быть локализованной и делокализованной.

Локализованной называют связь, электроны которой разделены между двумя ядрами связываемых атомов.

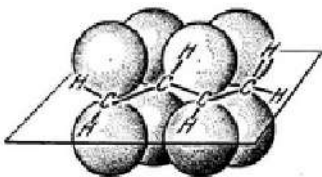
Делокализованная связь – ковалентная связь, молекулярная орбиталь которой охватывает более двух атомов.

Делокализованные связи всегда характерны для сопряженных систем – соединений с чередующимися одинарными и двойными связями.

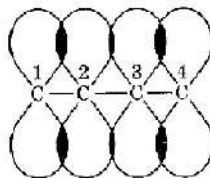
Простейшим представителем с π - π -сопряженной системой является бутадиен-1,3:



В молекуле бутадиена-1,3 все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, σ -связи лежат в одной плоскости. Четыре негибридизованные p -орбитали четырех углеродных атомов расположены перпендикулярно плоскости σ -связей и параллельны друг другу, что является необходимым условием для их перекрывания:



Перекрывание p -орбиталей в молекуле 1,3-бутадиена

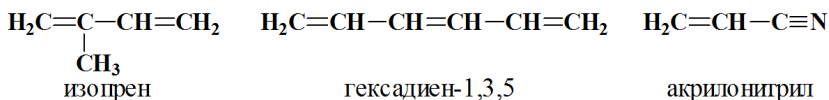


Графическое изображение негибридных p -орбиталей 1,3-бутадиена

Перекрывание происходит не только между p -атомными орбиталями атомов углерода C1 и C2, C3 и C4, но и дополнительно между C2 и C3. В результате образуется охватывающая четыре атома углерода единая (т.е. возникает делокализованная) ковалентная связь.

Процесс делокализации электронов приводит к сближению значений длин связей между атомами углерода. Так, например, длина связи C2-C3 в бутадиене-1,3 составляет 0,148 нм (для сравнения, длина связей между атомами углерода составляет 0,153 нм в этане и 0,133 нм в этилене). Таким образом, в бутадиене осуществляется особый вид влияния атомов, который называется π - π -сопряжением.

Другие примеры π - π -сопряженных систем:

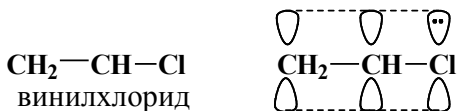


Система сопряжения может включать и гетероатомы (см. формулу акрилонитрила). Примером π - π -сопряженных систем с гетероатомом в цепи может служить акролеин: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$. В акролеине цепь сопряжения включает три sp^2 -гибридизованных атома углерода и атом кислорода, каждый из которых вносит в единую π -систему по одному p -электрону.

Кроме π - π -сопряжения в органических соединениях возможно p - π -сопряжение, когда в сопряжении участвуют π -орбиталь кратной связи и p -орбиталь гетероатома, разделенного одной σ -связью от кратной связи.

Представителями p - π -сопряженных систем с гетероатомом в цепи могут служить соединения, содержащие структурный фрагмент $-\text{CH}=\text{CH}-X$, где X – гетероатом, имеющий неподеленную пару электронов (Cl, N, O и др.).

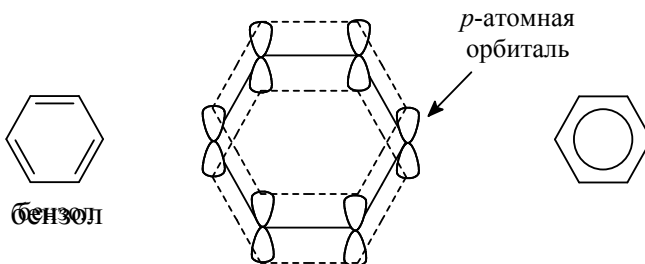
Например, в винилхлориде происходит перекрывание двух негибридных p -орбиталей атомов углерода одной негибридной p -орбиталью атома хлора, содержащей пару n -электронов. При этом образуется делокализованная трехцентровая связь:



Сопряжение – энергетически выгодный процесс, так как при делокализации (рассредоточении) p -электронов π -связи происходит выделение энергии. Поэтому сопряженные системы обладают повышенной термодинамической устойчивостью.

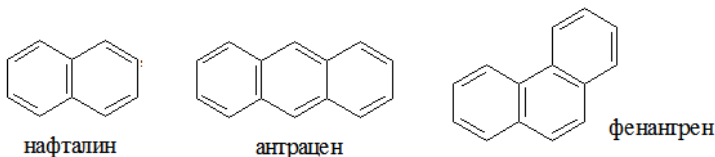
Системы с замкнутой цепью сопряжения

Среди циклических соединений с сопряженной системой двойных связей значительно выделяются ароматические соединения (арены) и их производные.



Каркас бензола образуют шесть атомов углерода в sp^2 -гибридизации. Все σ -связи (C–C и C–H) лежат в одной плоскости. Шесть негибридизованных p -орбиталей атомов углерода расположены перпендикулярно плоскости молекулы и параллельно друг другу. Каждая p -орбиталь в равной степени может перекрываться с двумя соседними p -орбиталями. В результате такого перекрывания возникает единая делокализованная π -система, равномерно распределенная по всему циклу, что обозначается кружком в цикле. Все связи между атомами углерода в бензольном кольце имеют одинаковую длину (0,139 нм), промежуточную между длинами одинарной и двойной связи.

Вещества с конденсированными бензольными ядрами также являются соединениями с замкнутой цепью сопряжения:



Мезомерный эффект

Мезомерный эффект проявляется в тех случаях, когда заместитель, имеющий либо π -связи, либо p -электроны, находится при атоме углерода в состоянии sp^2 - или sp -гибридизации. То есть π -связи или p -электроны заместителя оказываются сопряженными с π -связями остатка молекулы. Такой эффект называется мезомерным (M -эффект) или эффектом сопряжения.

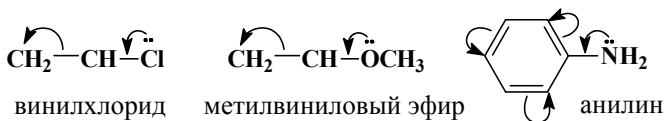
Мезомерный эффект – это передача электронного влияния заместителей по сопряженной системе.

Графически смещение электронной плотности в таких системах обозначается изогнутыми стрелками. В отличие от индуктивного, мезомерный эффект передается по системе сопряженных связей на значительное расстояние без затухания.

Мезомерный эффект может быть положительным ($+M$) и отрицательным ($-M$).

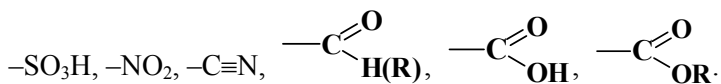
Положительный мезомерный эффект ($+M$ -эффект; p - π -сопряжение)

Положительным мезомерным эффектом обладают заместители, содержащие атомы с неподеленной парой электронов. Эти заместители, передавая пару электронов в общую сопряженную систему, повышают электронную плотность в ней, т.е. являются электронодонорными. К ним относятся: $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-OH$, $-OR$, $-SH$, $-SR$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-J$.

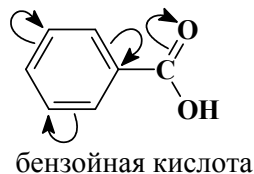
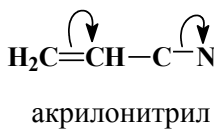


*Отрицательный мезомерный эффект
(–M-эффект; π-π-сопряжение)*

Отрицательным мезомерным эффектом обладают заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе, т.е. электроноакцепторные заместители. К ним относятся:



Примеры:



КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Важными аспектами реакционной способности органических соединений являются их кислотные и основные свойства.

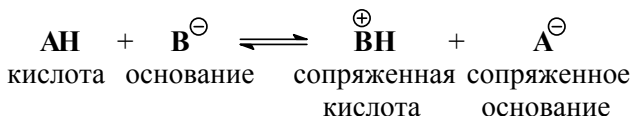
Для оценки кислотности и основности органических соединений наибольшее значение имеют две теории – теория Бренстеда-Лоури и теория Льюиса.

По теории Бренстеда-Лоури (протолитической теории) кислотность и основность соединений связывается с переносом протона H^{\oplus} .

Кислота по Бренстеду – нейтральная молекула или ион, способные отдавать протон (донор протонов).

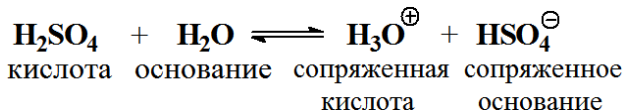
Основание по Бренстеду – нейтральная молекула или ион, способные принимать протон (акцептор протонов).

Таким образом, существует соотношение:

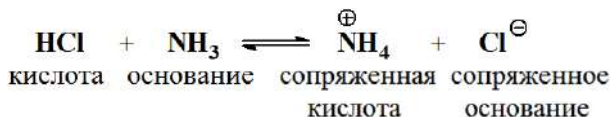


Основание, захватившее протон, превращается при этом в кислоту, которая называется сопряженной кислотой данного основания. И наоборот, кислота, отдающая протон, превращается в основание, сопряженное с данной кислотой.

Например, при растворении серной кислоты в воде молекула H_2SO_4 отдает протон основанию H_2O с образованием новой кислоты $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ и нового основания HSO_4^{\ominus} :



При взаимодействии хлористого водорода (кислота) с аммиаком (основание) кислота отдает протон основанию с образованием новой кислоты NH_4^{\oplus} и нового основания Cl^{\ominus} :

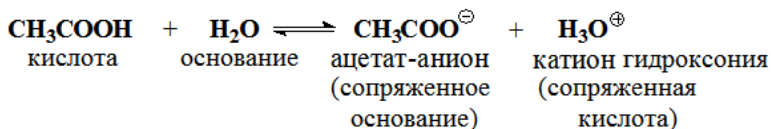


Согласно теории Бренстеда-Лоури сила кислоты зависит от ее стремления отдать протон, а сила основания – от его стремления связать протон. Серная кислота и хлористый водород представляют собой сильные кислоты, поскольку они очень легко отдают протон. Наоборот, гидросульфат-ион HSO_4^- и хлорид-ион Cl^- – слабые основания, поскольку они имеют слабую способность удерживать протон.

Кислоты Бренстеда

В качестве растворителей при изучении кислотно-основных равновесий обычно используется вода. По отношению к воде как к кислоте или к основанию определяют кислотно-основные свойства соединений.

Для слабых электролитов кислотность количественно оценивается константой равновесия реакции (K), заключающейся в переносе протона от кислоты к воде как основанию. Например:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Учитывая, что концентрация воды практически постоянна, можно определить произведение $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, называемое **константой кислотности** K_a :

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

Чем больше величина K_a , тем сильнее кислота.

Для уксусной кислоты $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Такие малые величины неудобны в практической работе, поэтому используют их отрицательный логарифм – показатель константы кислотности:

$$-\lg K_a = pK_a.$$

Например, для уксусной кислоты $pK_a = 4,75$. Для большинства соединений определена величина K_a , значения констант можно посмотреть в специальных таблицах и справочниках.

Чем меньше величина pK_a , тем сильнее кислота.

В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, брэнстедовские кислоты делятся на:

ОН-кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты, вода);

SH-кислоты (тиолы, тиоловые кислоты);

NH-кислоты (первичные и вторичные амины, амиды, имиды);

CH-кислоты (углеводороды и их производные).

Элемент и связанный с ним атом водорода называют **кислотным центром**.

Поскольку для многих органических соединений кислотность неизвестна, то для ее прогнозирования используют качественный подход, основанный на оценке стабильности сопряженных оснований (анионов).

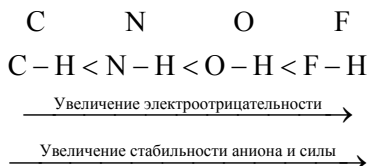
Чем стабильнее анион, тем сильнее сопряженная кислота. Стабильность аниона определяется степенью делокализации отрицательного заряда. В общем случае кислотность зависит от следующих основных факторов:

- природы атомов в кислотном центре;
- возможности стабилизации аниона за счет сопряжения;
- характера связанного с кислотным центром органического радикала;
- влияния растворителя.

Природа атома в кислотном центре

Для делокализации отрицательного заряда наибольшее значение имеют электроотрицательность атома в кислотном центре и его поляризуемость.

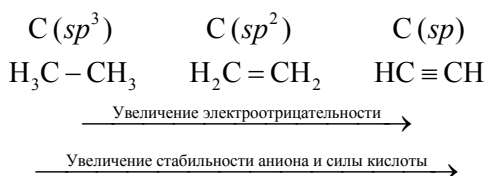
В периодах Периодической системы слева направо с увеличением порядкового номера растет электроотрицательность элементов, т.е. способность удерживать отрицательный заряд после отщепления водорода в виде протона.



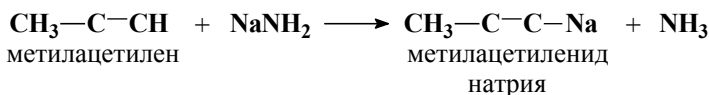
В соответствии с этим фтороводородная кислота сильнее карбоновых кислот, а OH-кислоты значительно сильнее NH-кислот с одинаковыми радикалами у кислотного центра, NH-кислоты значительно сильнее CH-кислот, которые являются наиболее слабыми из всех кислот Бренстеда.

Поскольку на электроотрицательность атома влияет состояние его гибридизации, то среди CH-кислот при переходе от алканов к этиленовым и далее к ацетиленовым углеводородам кислотность возрастает.

кислоты



Так, этан и этилен не реагируют ни со щелочными металлами, ни с их гидроксидами. Ацетилен и его монозамещенные производные уже обладают некоторой кислотностью, которая проявляется при действии на них металлическим натрием или амидом натрия:



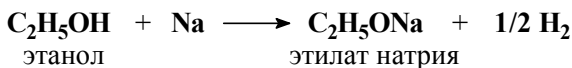
В группах Периодической системы способность к диссоциации связи элемент-водород (т.е. кислотность) повышается сверху вниз:

Увеличе- ние стабиль- ности аниона и силы кислоты	↓	O	F	Увеличе- ние поляри- зуемости	↓
		S	Cl		
			Br		
			J		

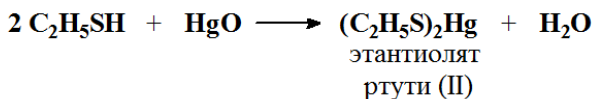
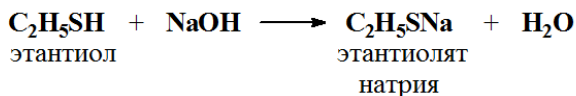
Такое повышение кислотности с увеличением размера элемента связывают с увеличением поляризуемости, что обеспечивает повышение стабильности аниона за счет делокализации заряда на большем объеме. Поляризуемость атома характеризует меру смещения (рассредоточения) валентных электронов под действием электрического поля. Чем больше электронов в атоме и чем дальше они расположены от ядра, тем больше его поляризуемость.

Таким образом, в ряду галогеноводородных кислот наибольшей кислотностью обладает йодоводородная кислота.

Спирты являются слабыми кислотами и взаимодействуют только с металлическим натрием:

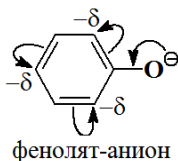


В отличие от спиртов тиолы, проявляя более высокую кислотность, образуют соли с водными растворами щелочей, а также оксидами, гидроксидами и солями тяжелых металлов:

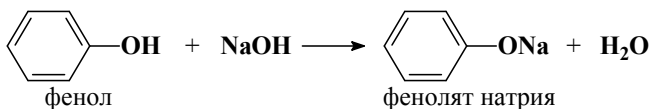


Стабилизация иона за счет сопряжения

В случае алифатических спиртов фактор стабилизации алкоксид-иона RO^\ominus за счет сопряжения отсутствует, отрицательный заряд концентрирован на атоме кислорода, и поэтому такие спирты обладают гораздо меньшей кислотностью, чем фенолы. У фенолов появляется возможность стабилизации фенолят-аниона за счет делокализации его отрицательного заряда в результате взаимодействия с p -орбиталями атомов углерода ароматического кольца:

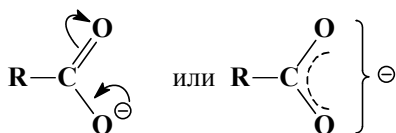


Действительно, фенолы являются более сильными кислотами, чем алифатические спирты. Проявляя более кислые свойства, фенолы реагируют со щелочью:

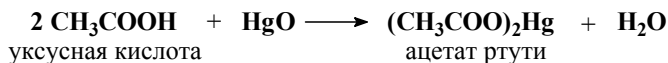


В то же время фенолы обладают значительно более слабыми кислыми свойствами, чем карбоновые кислоты. Повышение кислотности карбоновых кислот RCOOH объясняется образованием при их диссоциации ацилат-ионов RCOO^\ominus – самых стабильных органических анионов.

В ацилат-ионе отрицательный заряд за счет p - π -сопряжения распределен поровну между двумя атомами кислорода:



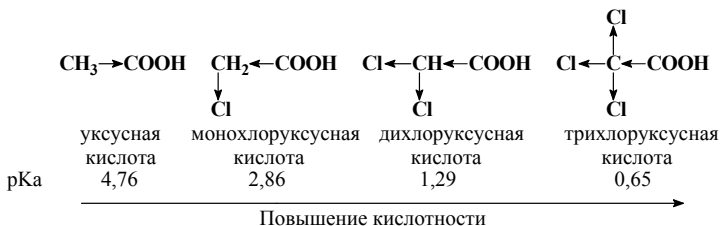
Карбоновые кислоты, проявляя кислые свойства, взаимодействуют с металлами, щелочами, оксидами, гидроксидами:



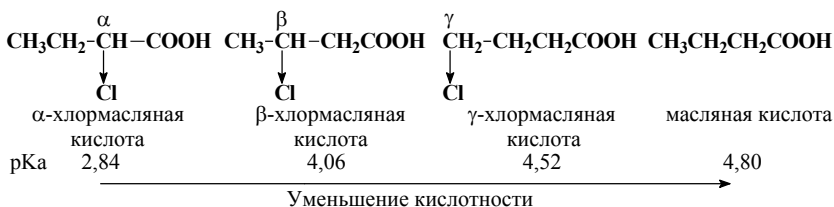
*Влияние органического радикала,
связанного с кислотным центром*

При одинаковой природе атома в кислотном центре большое влияние на кислотность оказывает строение связанного с ним радикала. Электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анионы и тем самым увеличивают кислотность. Электронодонорные заместители, напротив, ее понижают.

Например, введение в молекулу уксусной кислоты электроноакцепторных атомов хлора, проявляющих $-I$ -эффект, резко повышает кислотность хлорзамещенных уксусных кислот:



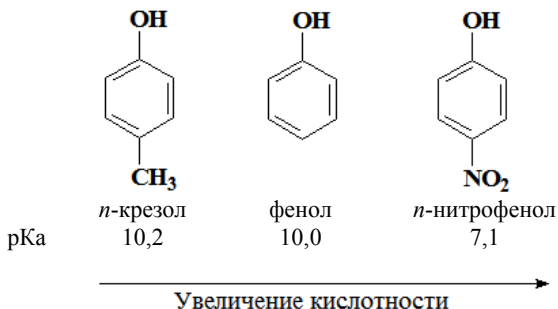
При перемещении галогена из α -положения в β -положение и далее по отношению к карбоксильной группе кислотность падает, что связано с постепенным затуханием индуктивного эффекта галогена по мере его удаления от кислотного центра:



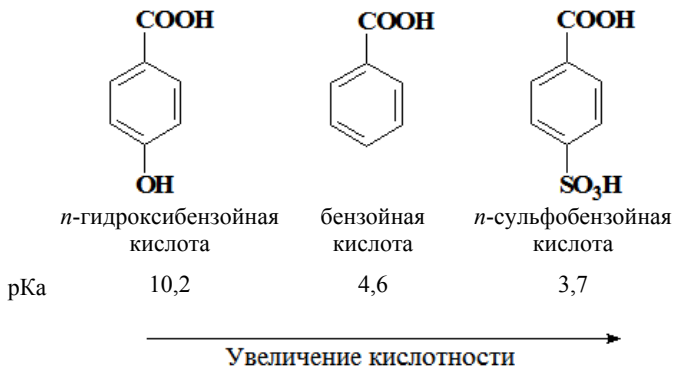
В алифатических кислотах при переходе от первого к последующим гомологам происходит незначительное уменьшение кислотности:



В ароматическом ряду электронодонорные заместители уменьшают кислотность фенолов, а электроноакцепторные – увеличивают. Например, *n*-нитрофенол проявляет более кислотные свойства по сравнению с фенолом, в то время как последний незначительно кислее *n*-крезола:



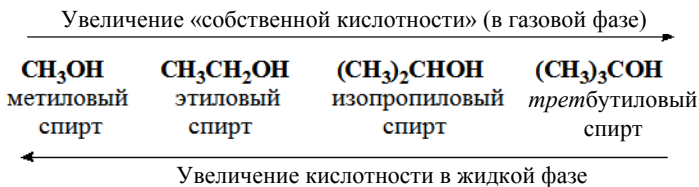
Аналогичным образом происходит увеличение кислотных свойств в ряду ароматических кислот:



Влияние растворителя

Стабильность аниона существенно зависит от его сольватации в растворе: чем более сольватирован ион, тем он устойчивее. В общем случае сольватация тем больше, чем меньше размер иона и чем меньше делокализован заряд. Как правило, сольватация иона означает образование водородных связей с окружающими молекулами растворителя. Истинная (собственная) кислотность соединений может быть определена в газовой фазе, где исключено влияние растворителя. Например, в ряду алифатических спиртов их собственная кислотность возрастает с увеличением длины и особенно разветвленности радикала. Это связано с увеличением стабильности соответствующих алкоксид-ионов (сопряженных оснований), в которых большей делокализации будет способствовать более длинный и более разветвленный углеводородный радикал.

В водном растворе небольшой по размеру метоксид-ион $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$ гидратируется значительно легче, чем большой по объему *трет*бутоксид-ион $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\ominus$. Поэтому в водной среде метиловый спирт является более сильной кислотой по сравнению с *трет*бутиловым спиртом:



Основания Бренстеда

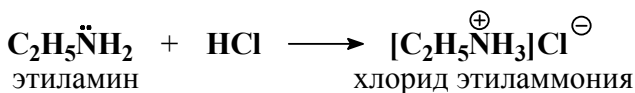
Для образования ковалентной связи с протоном основания Бренстеда должны предоставлять либо неподеленную пару электронов, либо электроны π -связи. В соответствии с этим основания Бренстеда делятся на n -основания и π -основания.

К n -основаниям относятся нейтральные молекулы или ионы (анионы). Как правило, анионы обладают более сильно выраженным основным характером, чем нейтральные вещества: амид-ион NH_2^\ominus , алкоксид-ион RO^\ominus , алкилсульфид-ион RS^\ominus , гидроксид-ион HO^\ominus по основности превосходят аммиак NH_3 , спирт ROH , тиол RSH и воду H_2O соответственно.

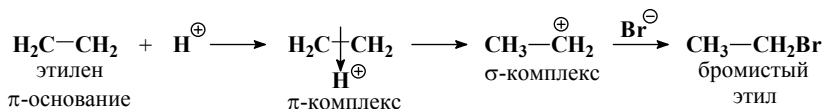
Различают n -основания:

- оксониевые (простые эфиры, спирты);
- аммониевые (первичные, вторичные и третичные амины);
- сульфониевые (тиониевые) (тиолы, сульфиды).

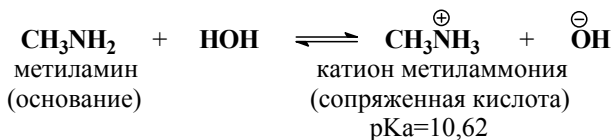
При взаимодействии оснований с кислотами образуются соли:



В π -основаниях, к которым относятся алкены, алкадиены, арены, центром основности, т.е. местом присоединения протона, являются электроны π -связи. Это очень слабые основания, так как протонируемые электронные пары несвободны. При взаимодействии с сильными кислотами такие соединения протонируются. При присоединении протона к непредельной связи сначала образуется π -комплекс, перегруппировывающийся в σ -комплекс:



В количественном отношении основность оценивается константой равновесия реакции (К), заключающейся в переносе протона от воды как кислоты к основанию. Например:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Учитывая, что концентрация воды практически постоянна, можно определить произведение $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, называемое **константой основности** K_b :

$$K_b = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

Чем больше величина K_b , тем сильнее основание.

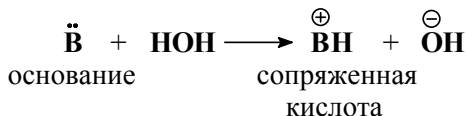
В связи с тем, что величины K_b очень малы и неудобны в практической работе, используют их отрицательный логарифм – показатель константы основности:

$$-\lg K_b = pK_b.$$

Например, для метиламина $pK_b = 3,4$.

Чем меньше величина pK_b , тем сильнее основание.

Любому основанию **В** можно записать формулу сопряженной этому основанию кислоты ВН^+ :



Для количественной характеристики основности также используют величину показателя кислотности сопряженной кислоты, обозначаемую как $pK_{\text{ВН}^{\oplus}}$.

Чем больше величина $pK_{\text{ВН}^{\oplus}}$, тем слабее сопряженная кислота, тем сильнее основание.

Для оценки основности чаще используют величину pK_b , вычисляемую из отношения:

$$pK_a + pK_b = pK_{\text{H}_2\text{O}} = 14.$$

Отсюда: $pK_b = 14 - pK_a$; pK_b для метиламина = $14 - 10,62$ ($pK_{\text{ВН}^{\oplus}}$ иона метиламмония) = 3,38.

Элемент, к атому которого присоединяется протон, называют **основным центром**.

Поскольку для многих органических соединений основность неизвестна, то для ее прогнозирования используют качественный подход, основанный на оценке стабильности сопряженных кислот (катионов).

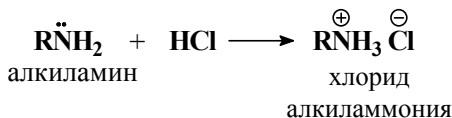
Стабильность катиона определяется степенью делокализации положительного заряда. В общем случае основность зависит от следующих основных факторов:

- природы атома основного центра;
- возможности стабилизации катиона за счет сопряжения;
- характера связанного с основным центром органического радикала;
- влияния растворителя.

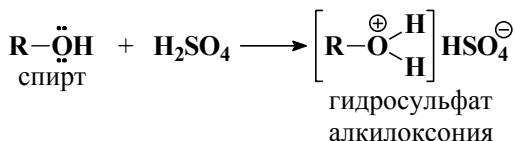
Природа атома основного центра

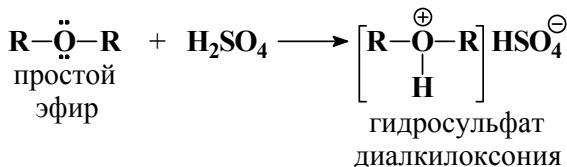
Влияние природы атома в основном центре и связанных с ним заместителей на основность противоположно их влиянию на кислотность. Чем больше электроотрицательность атома основного центра, тем прочнее удерживается его неподеленная пара электронов и тем меньше основность соединения. Так, спирты и эфиры менее основны, чем амины.

Алифатические амины, являясь наиболее сильными из органических оснований, растворяются в разбавленных кислотах с образованием солей замещенного аммония:

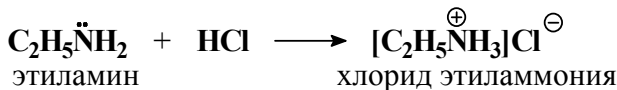


Спирты и простые эфиры являются чрезвычайно слабыми основаниями и могут протонироваться только сильными кислотами:





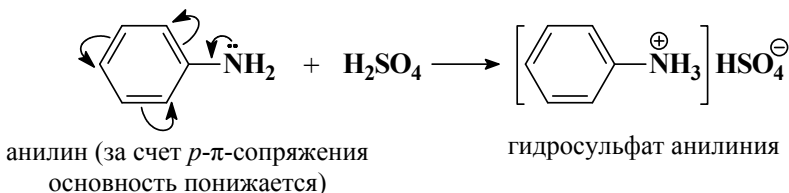
При взаимодействии оснований с кислотами образуются соли:



Для соединений с одинаковыми радикалами, но с элементами разных периодов в центре основности, определяющее влияние на основность оказывает поляризуемость гетероатома. Поэтому серосодержащие *n*-основания слабее кислородсодержащих.

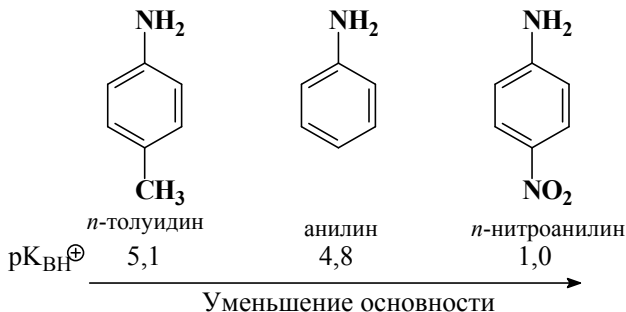
*Возможность стабилизации катиона
за счет сопряжения*

Ароматические амины – более слабые основания по сравнению с алифатическими. Это объясняется +*M*(*p*- π)-эффектом, проявляемым со стороны аминогруппы:



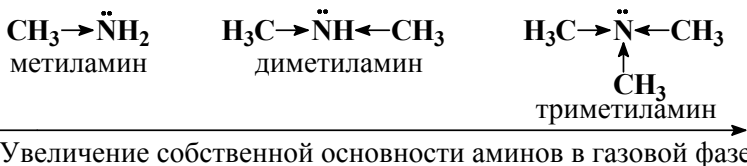
*Характер связанного с основным центром
органического радикала*

Электронодонорные заместители увеличивают основность соединений, электроноакцепторные – уменьшают. Например:

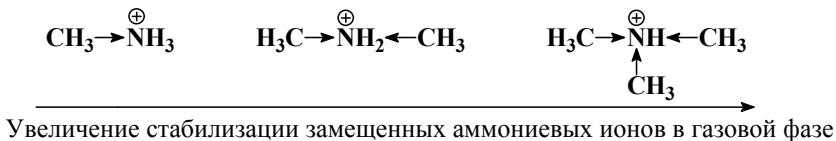


Влияние растворителя

Собственная основность аминов, определенная в газовой фазе, увеличивается при переходе от первичного к вторичному и третичному амину:



Объяснить это можно двумя причинами. Во-первых, электронодонорной природой алкильных групп, которые подают электроны в сторону атома азота и делают электронную пару более доступной для обобществления с протоном кислоты. С другой стороны, электронодонорные алкильные группы проявляют способность к участию в рассредоточении положительного заряда в замещенном ионе аммония и тем самым обеспечивают стабилизацию иона:



То есть чем легче подаются электроны на ион аммония, тем он более стабилен и тем более основными свойствами обладает амин.

В водном растворе гидратация катиона триметиламмония из-за пространственных препятствий резко снижается. Иными словами, поскольку пространство вокруг атома азота занято тремя алкильными группами, стабилизация на нем положительного заряда молекулами растворителя затруднена. Основность триметиламина становится более низкой, чем диметиламина.



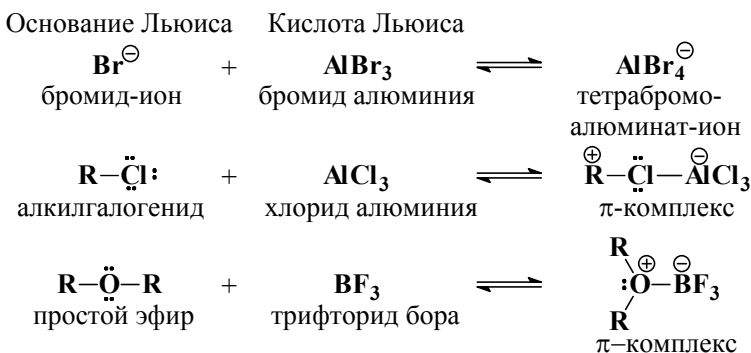
Кислоты и основания Льюиса

По теории Льюиса (1923 г.) кислотные и основные свойства соединений определяются их способностью принимать или отдавать пару электронов с образованием связи.

Кислотами Льюиса могут быть атом, молекула или катион, обладающие вакантной орбиталью и способные принимать пару электронов с образованием ковалентной связи. Представителями кислот Льюиса служат галогениды элементов второй и третьей групп периодической системы (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 и др.), катионы металлов, протон. Кислоты Льюиса в гетеролитических реакциях участвуют как электрофильные реагенты.

Основания Льюиса (атом, молекула или анион) должны обладать по крайней мере одной парой валентных электронов, которую они способны предоставить партнеру для образования ковалентной связи. Все основания Льюиса представляют собой нуклеофильные реагенты. К основаниям Льюиса относятся амины RNH_2 , спирты ROH , простые эфиры R—O—R , тиолы RSH , тиоэфиры R—S—R , соединения, содержащие π -связи или систему сопряженных π -связей, особенно если их донорность усилена электронодонорными заместителями.

Основания Льюиса и основания Бренстеда тождественны, так как являются донорами пары электронов. Только основания Бренстеда предоставляют эту пару электронов для связи с протоном и поэтому являются частным случаем оснований Льюиса. Теорией Бренстеда охватываются лишь протонные кислоты, тогда как кислоты Льюиса – это любые соединения со свободной орбиталью. Приведенные ниже реакции можно рассматривать с точки зрения взаимодействия льюисовских кислот и оснований:



Важным следствием теории Льюиса является то, что любое органическое соединение можно представить как кислотно-основный комплекс. К примеру, этилийодид можно рассматривать как комплекс, состоящий из этил-катиона $\text{C}_2\text{H}_5^{\oplus}$ (кислота Льюиса) и йодид-иона I^{\ominus} (основание Льюиса). Отсюда большинство реакций с этилийодидом можно классифицировать как обмен йодид-иона на другие основания Льюиса (HO^{\ominus} , CN^{\ominus} , RO^{\ominus} , NH_2^{\ominus}) или как обмен этил-катиона на другие кислоты Льюиса (Na^{\oplus} , K^{\oplus} , H^{\oplus}).

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ

Качественный химический анализ – первый этап в проведении химического анализа объектов неизвестного состава. Это исследование образца с целью определения набора функциональных групп в анализируемом веществе.

Идентификация какой-либо функциональной группы редко дает представление вообще о соединении, скорее она может быть использована для группового анализа, для установления, к какому классу соединений можно отнести испытуемое вещество.

К химическим реакциям в качественном анализе предъявляют следующие требования.

1. Реакция должна протекать практически мгновенно.
2. Реакция должна быть необратимой.
3. Реакция должна сопровождаться внешним эффектом (аналитическим сигналом):
 - а) изменением окраски раствора;
 - б) образованием или растворением осадка;
 - в) выделением газообразных веществ;
 - г) окрашиванием пламени и др.
4. Реакция должна быть чувствительной и по возможности специфичной.

Реакции, позволяющие получить внешний эффект с определяемым веществом, называют **качественными**, а добавляемое для этого вещество – **реагентом**.

Функциональная группа (ФГ) – это реакционно-способный атом или группа атомов, обуславливающие химические свойства вещества, его биологическую активность, а также принадлежность к определенному классу органических соединений.

Органические вещества часто бывают полифункциональными соединениями, т.е. содержат несколько ФГ. При испытании на подлинность обычно выполняют реакции на все ФГ соединения, что позволяет достоверно идентифицировать исследуемое вещество.

Возможна идентификация веществ и по структурным фрагментам.

Структурный фрагмент – это часть молекулы органического вещества, которая взаимодействует с реактивом с заметным аналитическим эффектом (например, кратные связи и т.д.).

Некоторые ФГ обладают одинаковыми химическими свойствами, например, карбоксильная и имидная, сложноэфирная и амидная, ковалентно связанные хлор и бром. Поэтому при действии реагента эти группы вступают в реакцию одновременно, что следует учитывать при проведении анализа соединения.

Классификация ФГ основана на названии входящих в них элементов. Однако она условна, так как некоторые ФГ являются смешанными (содержат несколько элементов). Основные классы органических соединений и наиболее важные функциональные группы, которые могут быть представлены в названиях органических соединений, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные классы органических соединений
и наиболее важные функциональные группы

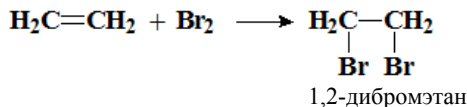
Название класса	Формула функциональной группы	Название класса	Формула функциональной группы
Карбоновые кислоты	$-\text{COOH}$	Амины	$-\text{NH}_2$
Альдегиды	$-\text{C}(\text{O})\text{H}$	Галогенпроизводные	$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$
Кетоны	$-\text{C}(\text{O})-$	Нитропроизводные	$-\text{NO}_2$
Спирты	$-\text{OH}$	Алкен	$-\text{C}=\text{C}-$
Фенолы	$-\text{OH}$	Алкин	$-\text{C}\equiv\text{C}-$

Этиленовая связь

Вещества, содержащие двойную связь $\text{C}=\text{C}$, легко вступают в реакции присоединения галогенов и окисления.

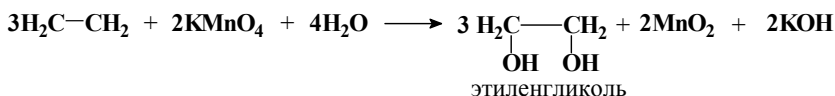
1. Реакция присоединения галогенов.

Быстрое обесцвечивание бромной воды является качественной реакцией на непредельные углеводороды.



2. Реакция окисления (реакция гидроксилирования).

При встряхивании алкенов с раствором перманганата калия происходит исчезновение фиолетовой окраски MnO_4^- и появляется бурый осадок диоксида марганца – MnO_2 . Алкен при этом окисляется до двухатомного спирта:

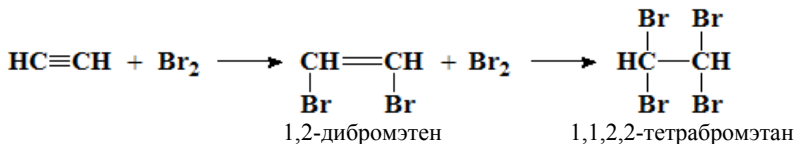


Ацетиленовая связь

Вещества, содержащие тройную связь, легко вступают в реакции окисления и присоединения галогенов.

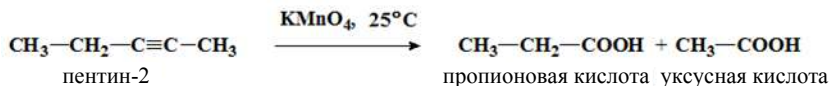
1. Реакция присоединения галогенов.

Быстрое обесцвечивание бромной воды является качественной реакцией на непредельные углеводороды. Ацетилен и его производные могут присоединять две молекулы галогена.



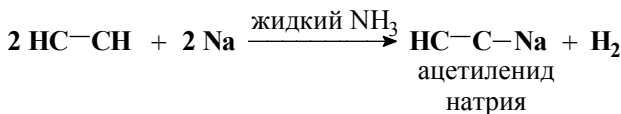
2. Реакция окисления.

Реакция обесцвечивания водного раствора перманганата калия – качественная реакция на соединения, содержащие кратную связь. Перманганат калия расщепляет тройную углерод-углеродную связь, превращая алкин в две карбоновые кислоты.

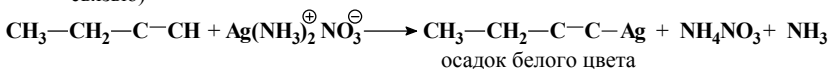
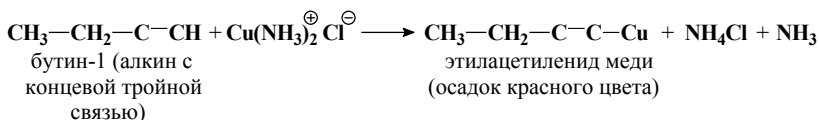


3. Реакции с металлами и ионами тяжелых металлов (кислотные свойства ацетиленовых углеводородов, содержащих тройную связь на конце молекулы).

Вследствие большей ЭО атома С в *sp*-гибридизации алкины проявляют значительные СН-кислотные свойства. Например, натрий реагирует с ацетиленом с выделением газообразного водорода и образованием ацетиленида натрия:



Замещение атома водорода происходит также при взаимодействии ацетиленовых углеводородов с водно-аммиачными растворами хлорида меди (I) и нитрата серебра при комнатной температуре:



Эти реакции используют для отличия алкинов с тройной связью на конце цепи от алкинов с тройной связью в ином положении.

Например, $\text{H}_3\text{C—C}\equiv\text{C—CH}_3$ с $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\oplus} \text{NO}_3^{\ominus}$ не реагирует.
 бутин-2 (алкин с тройной связью не на конце цепи)

Галоген

1. Проба Бейльштейна.

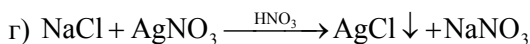
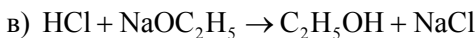
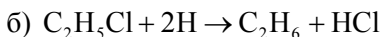
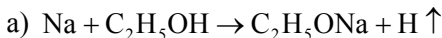
Реакция основана на том, что галогенопроизводные при нагревании с металлической медью дают летучие галогениды меди, окрашивающие пламя горелки в изумрудно-зеленый цвет.



С помощью этой пробы обнаруживают ковалентно связанные хлор, бром, йод. Фторсодержащие соединения обнаружить не удастся, так как фторид меди – нелетучее соединение.

2. Реакция с нитратом серебра.

Реакцию проводят после восстановления галогенпроизводного углеводорода под действием водорода с последующим осаждением образующегося галогенид-иона нитратом серебра.



белый

AgBr – желтый

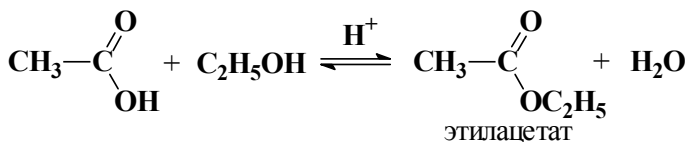
AgJ – желто-оранжевый

Аналитический сигнал – выпадение осадка определенного цвета.

Спиртовый гидроксил

1. Реакция этерификации.

При взаимодействии с органическими кислотами спирты образуют сложные эфиры. Реакция протекает в присутствии концентрированной серной кислоты (водоотнимающее средство):

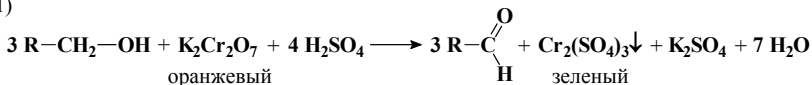


Низшие спирты (этанол) образуют эфиры с характерным запахом, высшие спирты – кристаллические вещества с характерной температурой плавления.

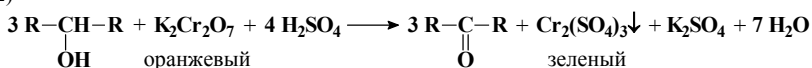
2. Реакция окисления.

а) Качественной является реакция окисления спиртов под действием бихромата калия. Первичные спирты окисляются до альдегидов, вторичные – до кетонов.

1)

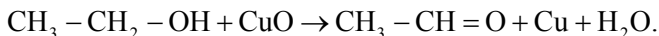


2)



б) Третичные спирты в эту реакцию не вступают. Чтобы различить получившиеся альдегид и кетон, проводят реакцию «серебряного зеркала» (см. качественные реакции на альдегидную группу).

в) Реакция окисления спиртов оксидом меди. Реакцию проводят, пропуская пары спирта над горячей медной проволокой. Продукт окисления спирта в данной реакции (уксусный альдегид) обнаруживают, пропуская пары альдегида через бесцветный раствор фуксиносернистой кислоты.



В случае, если анализируемое вещество было первичным спиртом, то выделяющийся альдегид окрашивает раствор фуксиносернистой кислоты в малиновый цвет.

3. Йодоформная проба на этанол.

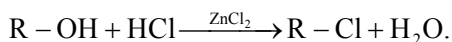
Этиловый спирт взаимодействует с раствором йода в щелочной среде с образованием йодоформа. Аналитический сигнал – выпадение осадка желтого цвета с характерным запахом йодоформа.



4. Проба Лукаса.

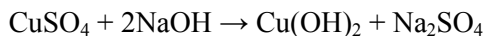
Является ли спирт первичным, вторичным или третичным, можно установить с помощью пробы Лукаса, которая основана на различной реакционной способности трех классов спиртов по отношению к галогеноводородам. Спирты (с числом атомов углерода не более шести) растворимы в реактиве Лукаса – смеси концентрированной соляной кислоты и хлористого цинка, а соответствующие алкилхлориды – нерастворимы. Об образовании галогенида из спирта можно судить по помутнению раствора (образованию масла) вследствие выделения алкилхлорида; следовательно, время, необходимое для появления мути (масла), является мерой реакционной способности спирта.

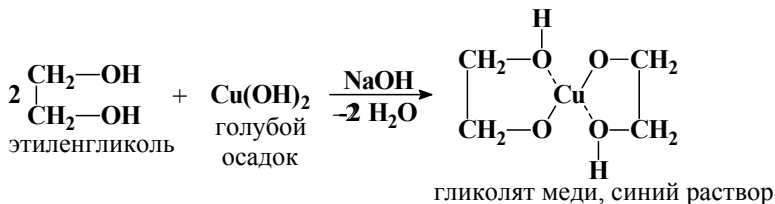
Третичные спирты реагируют с реактивом Лукаса сразу же, вторичные – в течение 5 мин, а первичные спирты при комнатной температуре заметно не реагируют.



5. Реакция комплексообразования.

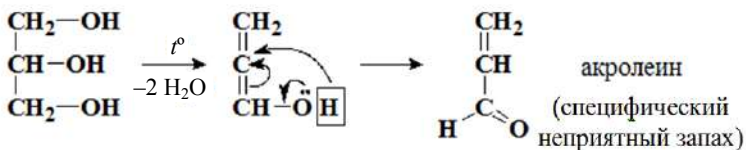
Многоатомные спирты проявляют более сильные кислотные свойства по сравнению с одноатомными, поэтому образуют окрашенные комплексные соли с синим осадком гидроксида меди (II). Эта реакция используется для отличия многоатомных спиртов от одноатомных, аналитический сигнал – растворение осадка с образованием ярко-синего раствора.





6. Реакция образования акролеина.

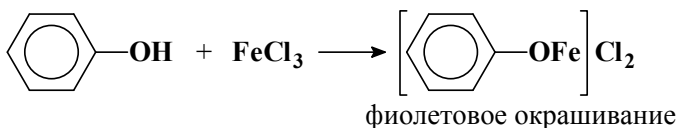
Глицерин, в отличие от этиленгликоля, в присутствии водоотнимающих средств превращается в непредельный альдегид, имеющий неприятный запах.



Фенольный гидроксил

1. Реакция солеобразования с хлоридом железа (III).

Фенолы образуют окрашенные комплексы с хлоридом железа (III), окраска которых зависит от количества и положения гидроксильных групп.



Каждый из двух- и трехатомных фенолов дает с раствором хлорида железа определенную окраску:

резорцин – раствор фиолетового цвета;

пирокатехин – раствор зеленого цвета;

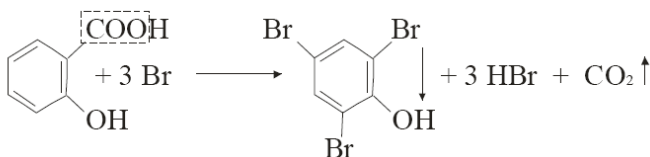
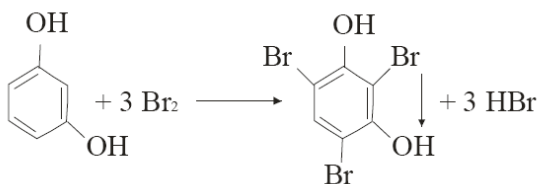
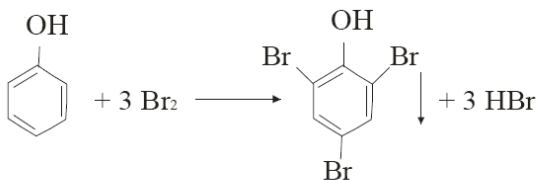
гидрохинон – раствор сначала зеленеет, потом буреет, при стоянии выпадают кристаллы темно-зеленого цвета;

флороглюцин – раствор красного цвета;

пирогаллол – раствор бурно-красного цвета.

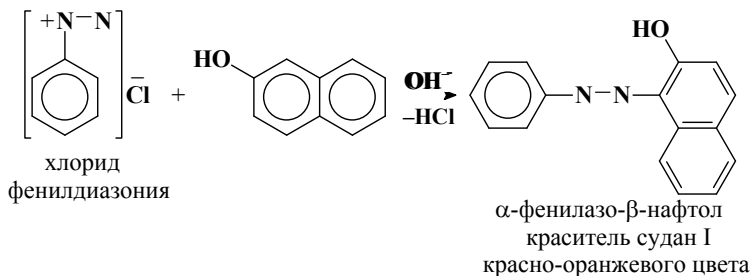
2. Реакция галогенирования.

С бромной водой одноатомные и многоатомные фенолы образуют галогенпроизводные, представляющие собой осадки белого цвета.



3. Реакция азосочетания фенолов с солями диазония.

Фенолы взаимодействуют с водными растворами солей диазония с образованием окрашенных соединений.

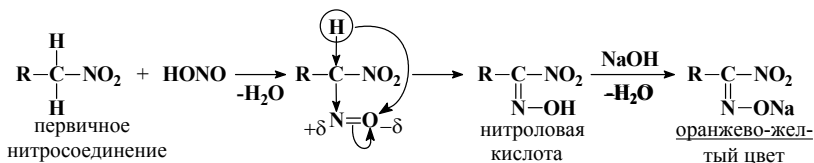


Нитрогруппа

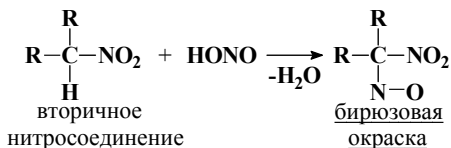
Реакция с азотистой кислотой.

Первичные, вторичные и третичные нитроалканы можно отличить друг от друга по их реакции с азотистой кислотой.

а) Первичные нитросоединения алифатического ряда образуют с азотистой кислотой нитроловые кислоты, щелочные соли которых окрашены в оранжево-желтый цвет.



б) Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой дают псевдонитролы. Эти вещества в кристаллическом состоянии бесцветны. Но в растворах (эфире, хлороформе) и в расплавленном состоянии обладают интенсивной бирюзовой окраской.

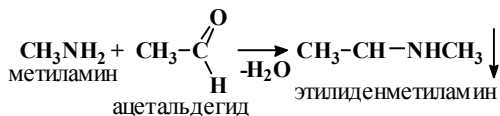


в) Третичные нитроалканы с азотистой кислотой не взаимодействуют.

Аминогруппа

1. Реакция образования оснований Шиффа.

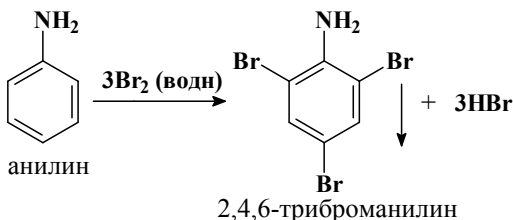
Реакция с альдегидами или кетонами с образованием N-замещенных иминов (азометинов, оснований Шиффа) является качественной на первичные амины.



Аналитический сигнал – выпадение осадка.

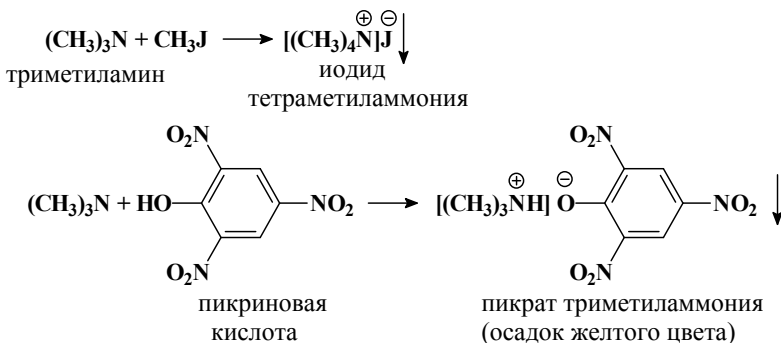
2. Реакция с бромной водой.

При взаимодействии анилина с бромной водой образуется осадок 2,4,6-триброманилина. Эта реакция является качественной на анилин.



3. Реакция солеобразования.

Третичные амины, в отличие от первичных и вторичных, образуют четвертичные аммониевые соли с метилиодидом и пикриновой кислотой.

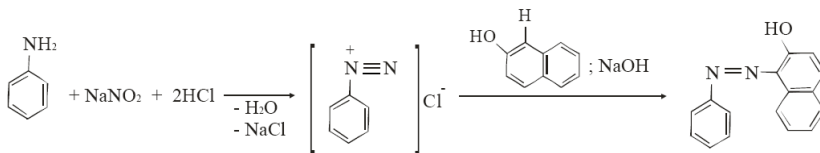


Аналитический сигнал – выпадение осадка.

4. Реакция с азотистой кислотой.

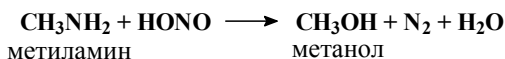
Данная реакция является качественной на различные амины.

а) Первичные ароматические амины реагируют с азотистой кислотой с образованием соли диазония (реакция диазотирования), которая реагирует с фенолами в щелочной среде с образованием азокрасителя (реакция азосочетания).



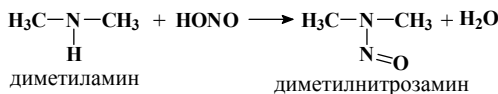
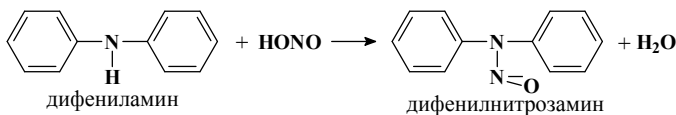
Аналитический сигнал – окрашивание раствора в желто-красный цвет.

б) Первичные алифатические амины взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием спирта и азота.



Аналитический сигнал – выделение пузырьков газа.

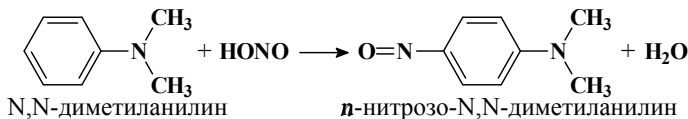
в) Вторичные ароматические и алифатические амины взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием нитропроизводных.



Нитрозамины – жидкости желтого цвета, являются канцерогенами.

Аналитический сигнал – появление желтого окрашивания раствора.

г) Третичные ароматические амины с азотистой кислотой дают нитрозопроизводные за счет ароматического кольца.



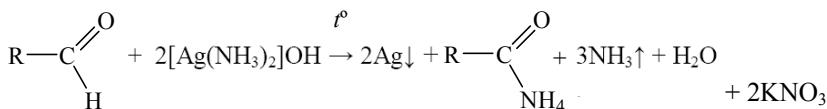
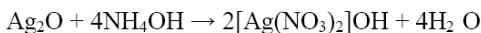
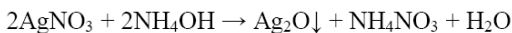
Аналитический сигнал отсутствует.

д) Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не взаимодействуют.

Карбонильная группа в альдегидах и кетонах

1. Реакция «серебряного зеркала».

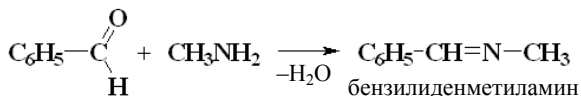
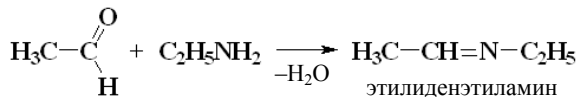
Реактив Толленса, применяющийся при окислении альдегидов, представляет собой водно-аммиачный раствор нитрата серебра. Альдегиды окисляются до карбоновых кислот, а катион серебра восстанавливается в металлическое серебро, которое выделяется на стенках пробирки в виде зеркала:



Кетоны не вступают в реакцию «серебряного зеркала», так как их окисление требует разрыва углерод-углеродной связи.

2. Реакция образования основания Шиффа.

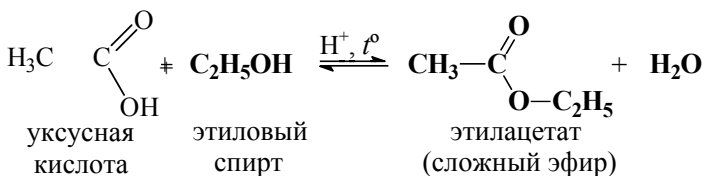
Альдегиды и кетоны реагируют с первичными аминами с образованием иминов (основания Шиффа). Аналитическим сигналом служит выпадение осадка.



Карбоксильная группа

1. Реакция этерификации.

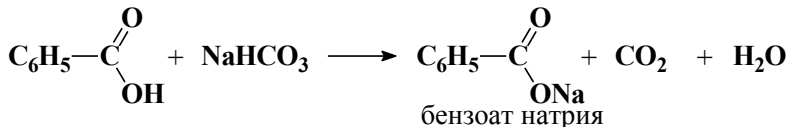
Карбоновые кислоты взаимодействуют с низшими спиртами в присутствии водоотнимающих средств (концентрированная серная кислота) с образованием сложных эфиров.



Аналитический сигнал – появление запаха.

2. Взаимодействие с раствором соды.

Вещества, содержащие в своем составе карбоксильную группу, проявляют сильные кислотные свойства и могут вытеснять угольную кислоту из растворов ее солей.



Аналитический сигнал – выделение пузырьков газа.

Функциональные производные карбоновых кислот. Жиры

К важнейшим функциональным производным карбоновых кислот относятся: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы и др.

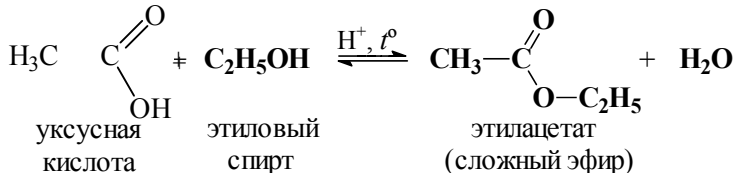
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. ЖИРЫ

Сложные эфиры

Способы получения сложных эфиров

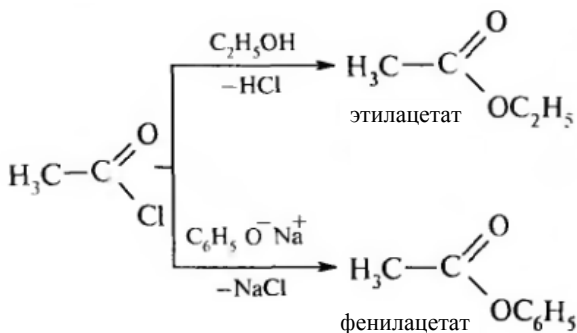
1. Реакция этерификации

Карбоновые кислоты взаимодействуют с низшими спиртами в присутствии водоотнимающих средств (концентрированная серная кислота) с образованием сложных эфиров.

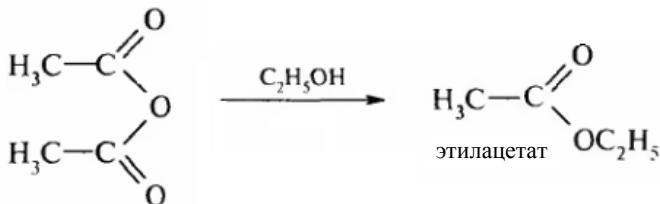


2. Реакции ацилирования.

а) Взаимодействие галогенангидридов карбоновых кислот со спиртами и фенолятами щелочных металлов.



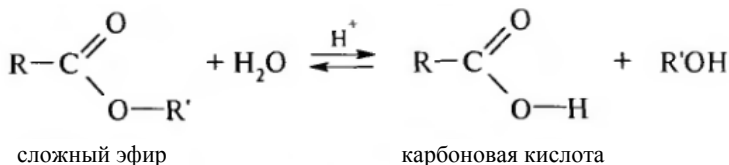
б) Взаимодействие ангидридов карбоновых кислот со спиртами и фенолами.



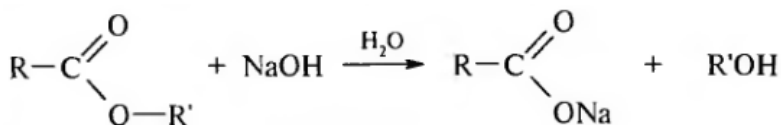
Химические свойства сложных эфиров

1. Гидролиз сложных эфиров.

Эта реакция является противоположной реакции этерификации. Гидролиз может протекать как в кислой, так и в щелочной средах.



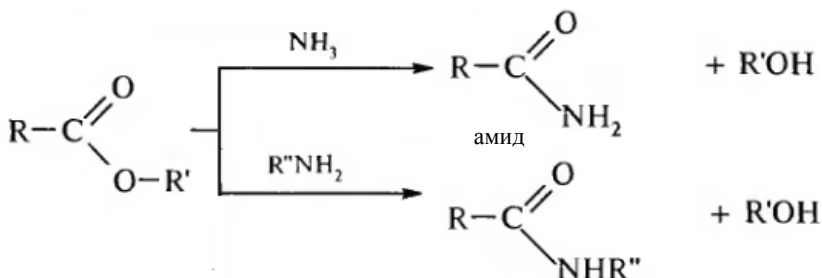
Гидролиз сложных эфиров в щелочной среде проходит легче, но, в отличие от кислотного, он необратим.

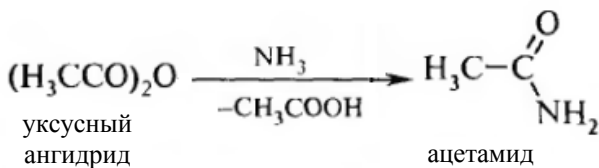


Часто щелочной гидролиз сложных эфиров называют омылением. Термин произошел от названия продуктов щелочного гидролиза жиров – мыла.

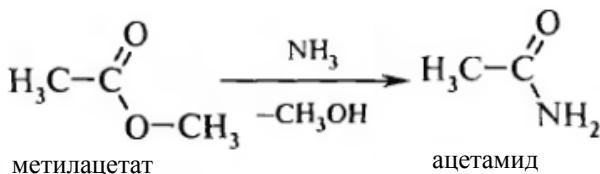
2. Реакции ацилирования.

Сложные эфиры взаимодействуют с аммиаком и его производными с образованием амидов.



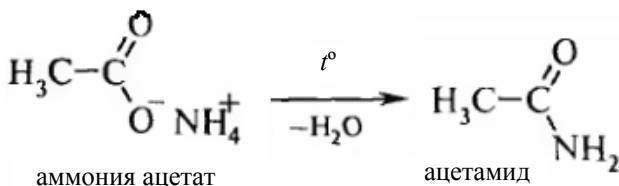


в) Взаимодействие сложных эфиров с аммиаком, первичными или вторичными аминами.



2. Из солей карбоновых кислот.

Аммонийные соли карбоновых кислот при нагревании превращаются в амиды.

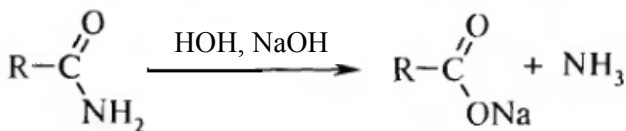


Химические свойства амидов карбоновых кислот

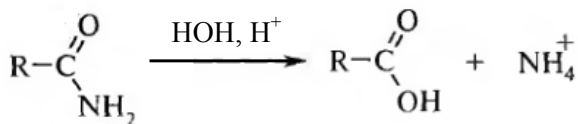
1. Гидролиз амидов.

Амиды можно подвергнуть гидролизу в кислой или щелочной средах:

а) гидролиз амидов в щелочной среде:

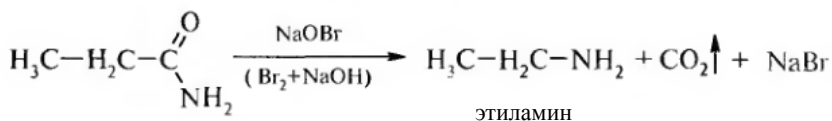


б) гидролиз амидов в кислой среде:



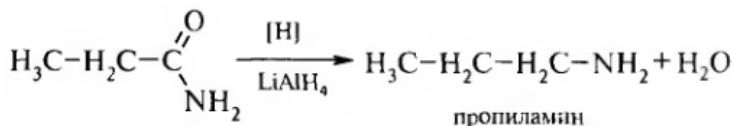
2. Гофмановское расщепление амидов.

Амиды алифатических карбоновых кислот реагируют со щелочными растворами йода, брома или хлора с образованием первичных аминов.



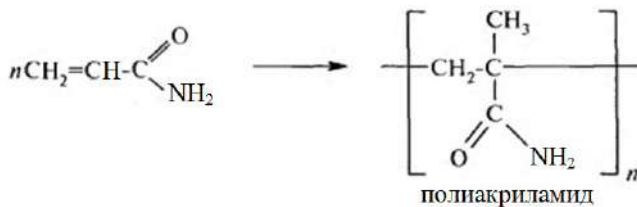
3. Восстановление амидов.

Под действием восстановителей амиды карбоновых кислот превращаются в первичные алифатические амины.



4. Реакции полимеризации амидов непредельных карбоновых кислот.

Полимеризацией амида акриловой кислоты получают полиакриламид.

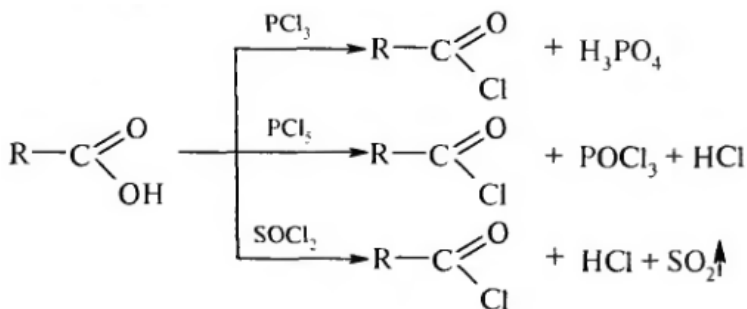


Галогенангидриды карбоновых кислот

Галогенангидриды карбоновых кислот – это производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа замещена на атом галогена.

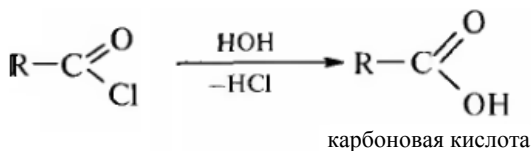
Способы получения

Галогенангидриды могут быть получены при действии сильных галогенирующих реагентов на карбоновые кислоты:



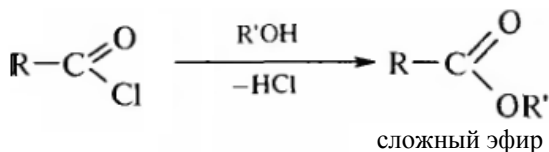
1. Гидролиз галогенангидридов карбоновых кислот.

Гидролиз можно проводить как в кислой, так и в щелочной средах.

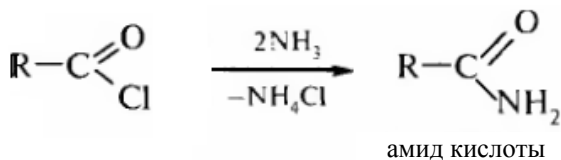


2. Реакция алкоголиза.

а) Галогенангидриды карбоновых кислот являются ацилирующими реагентами и взаимодействуют со спиртами и алко-
голями с образованием сложных эфиров.

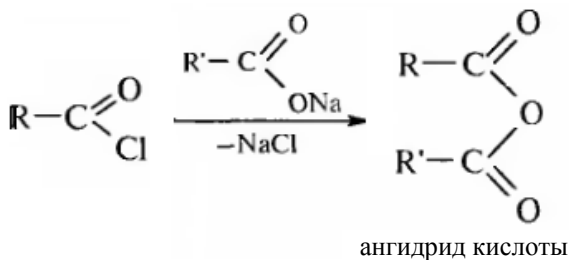


б) Взаимодействие галогенангидридов карбоновых кислот с аммиаком, первичными и вторичными аминами приводит к образованию амидов (аммонолиз).



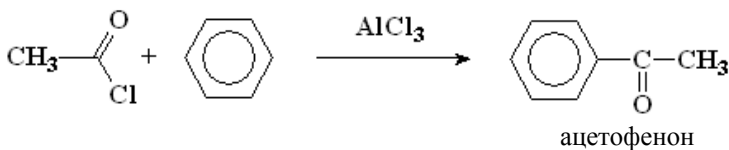
3. Реакции с солями кислот.

Галогенангидриды карбоновых кислот взаимодействуют с солями органических и неорганических кислот с образованием сложных эфиров.



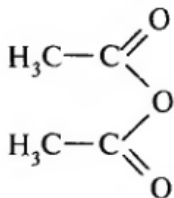
4. Реакция Фриделя – Крафтса.

Галогенангидриды карбоновых кислот вступают в реакции замещения с бензолом и его производными.

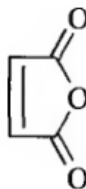


Ангидриды карбоновых кислот

Названия ангидридов образуют от тривиальных названий соответствующих кислот:



уксусный ангидрид,
ангидрид уксусной кислоты

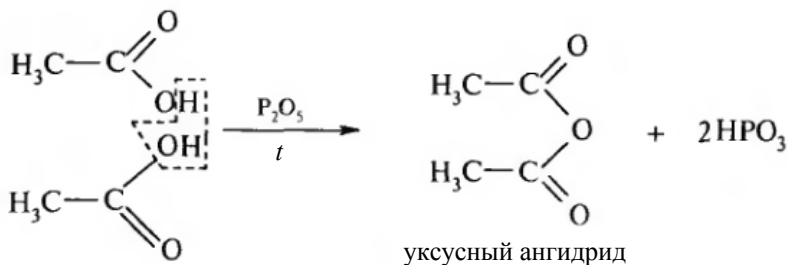


малеиновый ангидрид,
ангидрид maleиновой кислоты

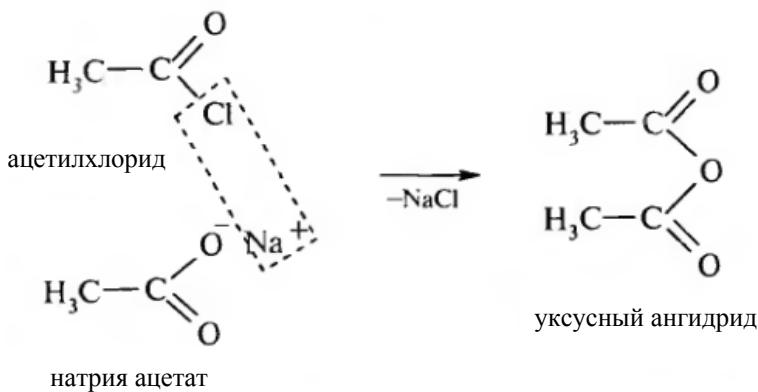
Способы получения

1. Дегидратация карбоновых кислот.

При нагревании карбоновых кислот с водоотнимающими реагентами образуются ангидриды кислот.



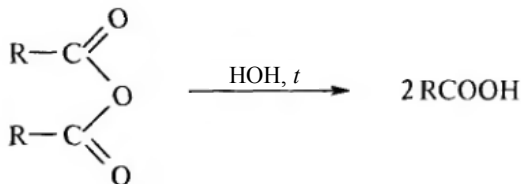
2. Взаимодействие галогенангидридов с солями карбоновых кислот.



Химические свойства

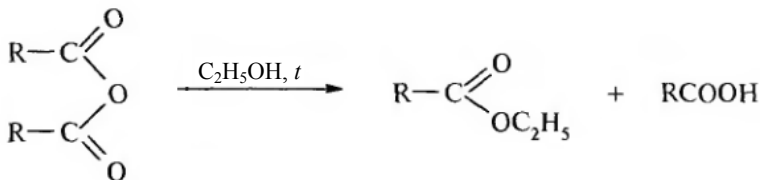
1. Гидролиз ангидридов карбоновых кислот.

Гидролиз проводят как в кислой, так и в щелочной средах.

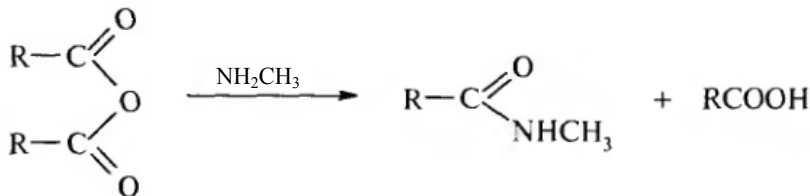


2. Реакции алкоголиза.

Ангидриды карбоновых кислот являются ацилирующими реагентами и взаимодействуют со спиртами и фенолами с образованием сложных эфиров.

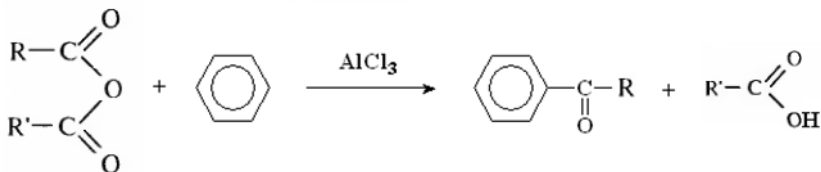


3. Ангидриды карбоновых кислот взаимодействуют с амиаком, первичными и вторичными аминами с образованием амидов (аммонолиз).



4. Реакция Фриделя – Крафтса.

Ангидриды карбоновых кислот вступают в реакции замещения с бензолом и его производными.



Нитрилы

Нитрилы – органические соединения, содержащие одну или несколько цианогрупп, связанных с углеводородным радикалом.

Названия нитрилов образуют от тривиальных названий соответствующих кислот с добавлением слова «нитрил».



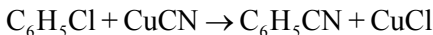
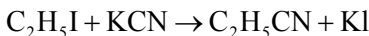
нитрил уксусной кислоты



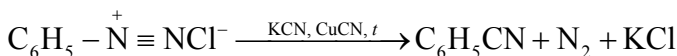
нитрил фенилуксусной кислоты

Способы получения

1. Алкилирование солей синильной кислоты.

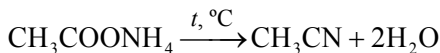
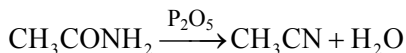


2. Из солей диазония (реакция Зандмейера).

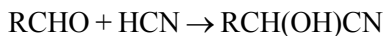


3. Дегидратация амидов и аммониевых солей карбоновых кислот.

Реакции проводят в присутствии катализатора – оксида фосфора (V).



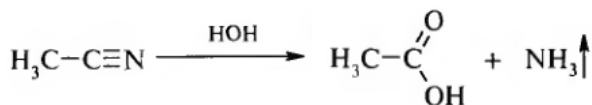
4. Реакции присоединения синильной кислоты к алкенам или альдегидам.



Химические свойства нитрилов

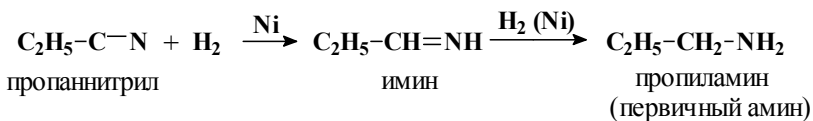
1. Гидролиз.

Гидролиз проводят как в кислой, так и в щелочной средах.



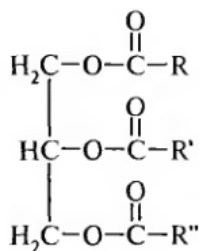
2. Восстановление.

При восстановлении нитрилов образуются первичные амины типа RCH_2NH_2 с очень хорошим выходом. В качестве восстановителя используют водород в присутствии катализатора – никеля Ренея.



Жиры

Жиры – сложные эфиры высших алифатических кислот и трехатомного спирта глицерина. Поэтому их называют триацилглицеридами. Их общая формула:



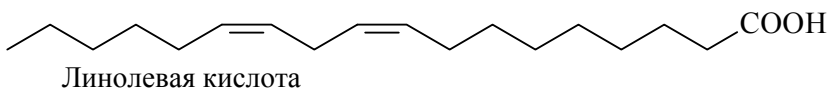
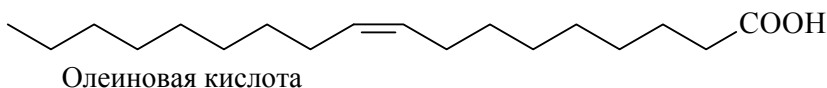
Структурное многообразие триацилглицеридов в основном обусловлено наличием в их составе различных жирных кислот. В настоящее время известно более 200 жирных кислот, отличающихся по степени и характеру разветвленности углеродной цепи, числу и положению двойных связей, природе и количеству других функциональных групп и, наконец, по длине углеродной цепи. Кислоты, входящие в состав жиров, как правило, имеют четное число углеродных атомов, причем преобладающими являются кислоты с 16–20 атомами углерода в молекуле (табл. 6).

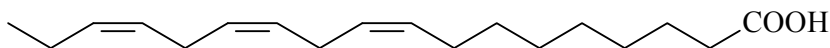
Таблица 6

Наиболее важные жирные кислоты,
входящие в состав жиров

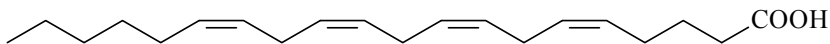
Название	Формула	Количество атомов углерода	Температура плавления, °C
Лауриновая	$C_{11}H_{23}-COOH$	12	44,2
Миристиновая	$C_{13}H_{27}-COOH$	14	53,9
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}-COOH$	16	63,1
Стеариновая	$C_{17}H_{35}-COOH$	18	69,6
Олеиновая	$C_{17}H_{33}-COOH$	18	13,5
Линолевая	$C_{17}H_{31}-COOH$	18	–5
Линоленовая	$C_{17}H_{29}-COOH$	18	–11
Арахидоновая	$C_{19}H_{31}-COOH$	20	–49,5

Структурные формулы некоторых непредельных жирных кислот:





Линоленовая кислота

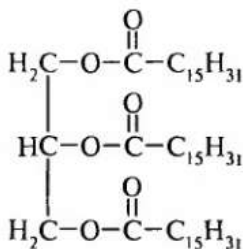


Арахидоновая кислота

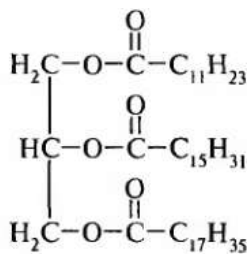
Природные жиры – чаще смешанные триацилглицериды.

Номенклатура

По международной номенклатуре жиры называют как производные глицерина.



трипальмитоилглицерид



1-лауроил-2-пальмитоил-
3-стеароилглицерид

Температура плавления жира зависит от степени ненасыщенности остатков жирных кислот в молекуле триацилглицерида. Жиры, в составе которых преобладают остатки насыщенных кислот, – твердые при комнатной температуре. Жиры, в составе которых преобладают остатки насыщенных карбоновых кислот, имеют температуры плавления ниже комнатной, имеют жидкую консистенцию и называются маслами.

Триацилглицериды животного происхождения имеют твердую консистенцию, за редким исключением – жидкую (рыбий жир). Растительные триацилглицериды обычно жидкие, хотя некоторые масла имеют твердую (масло какао, пальмовое масло) или густую (чаулмугровое масло) консистенцию.

Твердые жиры устойчивы при хранении. Жиры нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях: углеводородах, эфире, хлороформе.

Химические свойства жиров

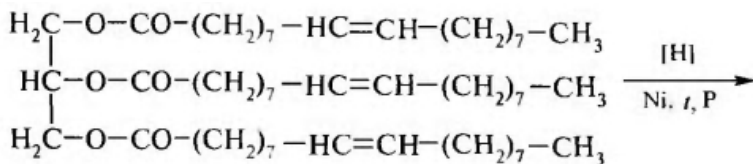
1. Как сложные эфиры жиры способны к гидролизу под действием растворов кислот или щелочей.



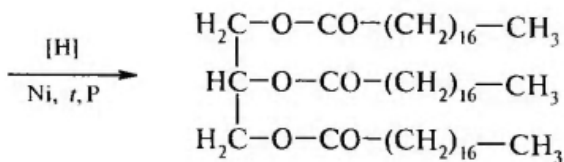
Омыление жиров едкими щелочами приводит к образованию солей высших жирных кислот, т.е. мыл и глицерина. Натриевая соль высших карбоновых кислот – твердое мыло. Калиевая соль – жидкое мыло.

2. Гидрирование (гидрогенизация) жиров.

Гидрогенизацией жиров называется процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот. При гидрировании жидких жиров образуются твердые жиры. Процесс проходит в присутствии никелевого или платинового катализатора при повышенной температуре и давлении:



триолеоилглицерин,
жидкий жир, масло



тристеароилглицерин

Твердые гидрогенизированные жиры используются для мыловарения и как пищевые продукты в виде маргарина.

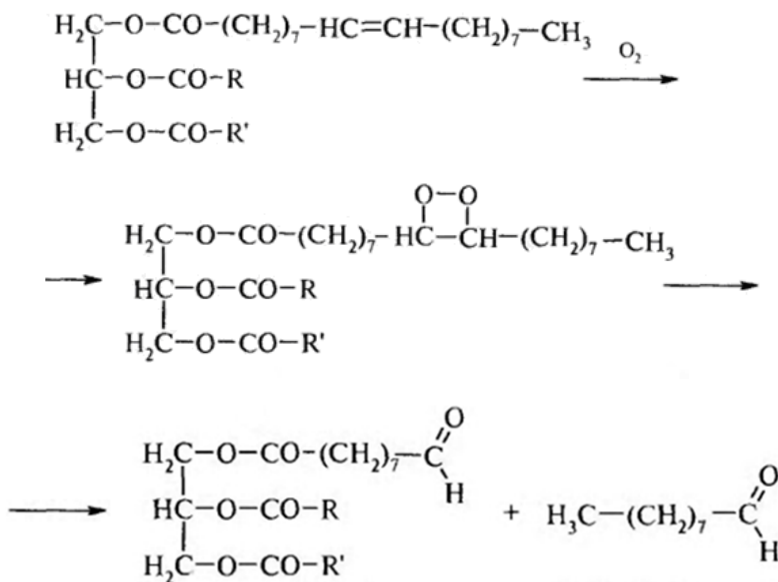
3. Окисление жиров.

Сначала образуются пероксидные соединения, затем происходит разрыв углеродной цепи с образованием альдегидов и кислот с короткими цепями (типа масляной кислоты), с неприятным запахом.

Многие жиры при стоянии на воздухе приобретают неприятный запах и вкус (прогоркание). Различают два типа прогоркания – гидролитическое и окислительное. Гидролитические изменения в жире происходят под действием ферментов или микроорганизмов, приводя к образованию свободных жирных кислот. Этот тип прогоркания характерен для коровьего масла.

Наиболее распространен окислительный тип. Непредельные кислоты, входящие в состав жиров, окисляются по месту двойных связей. Окисление молекулы жира приводит к образованию альдегидов и кетонов с короткой углеродной цепочкой, которые

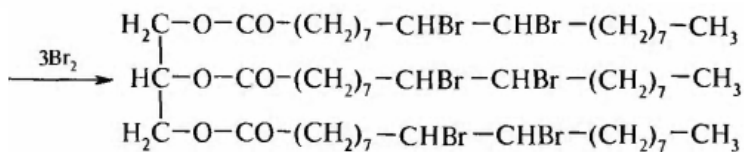
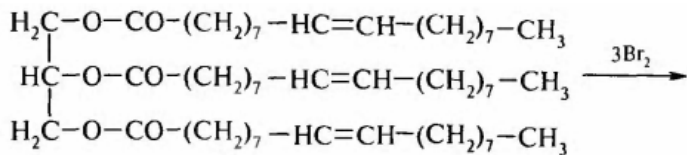
так же, как и жирные кислоты, имеют неприятный запах и вкус. Процесс протекает на воздухе. Повышение температуры, свет, влажность и воздух ускоряют процесс. Предотвращение прогоркания жиров, используемых в кондитерском производстве, достигается введением антиоксидантов (гидрохинон), замедляющих действие жиров.



Жиры, образованные насыщенными жирными кислотами, при окислении образуют кетоны.

4. Присоединение галогенов к жирам.

Реакция имеет большое аналитическое значение. Остатки ненасыщенных кислот в структуре жира обнаруживают по обесцвечиванию бромной воды.



СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артеменко А.И. Органическая химия: учеб. для вузов. – 7-е изд., перераб. – М.: Высш. шк., 2009. – 559 с.
2. Органическая химия. Основной курс / под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – С. 10–39.
3. Ким А.М. Органическая химия. – Новосибирск, 2001. – 814 с.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для вузов / ред. М.Д. Стадничук. – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Иван Федоров, 2002, 2003. – 622 с.
5. Хлебников А.Ф., Новиков М.С. Современная номенклатура органических соединений. – СПб.: Профессионал, 2004. – 432 с.
6. Травень В.Ф. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. – М.: Академкнига, 2004. – Т. 1. – 727 с.; Т. 2. – 582 с.

Учебное издание

Баньковская Екатерина Владимировна,
Денисламова Екатерина Сергеевна

ИЗБРАННЫЕ ЛЕКЦИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактор и корректор *Е.М. Сторожева*

Подписано в печать 11.12.18. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 7,0. Тираж 100 экз. Заказ № 271/2018.

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета.
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.
Тел. (342) 219-80-33.