
ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ко второму изданию	9
ПРЕДИСЛОВИЕ к первому изданию	11
От автора	13
Сокращения и обозначения	15
ВВЕДЕНИЕ	17

ТОМ I

<i>Глава 1. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ</i>	23
1.1. Классификация органических соединений	23
1.2. Номенклатура органических соединений	27
1.2.1. Тривиальная номенклатура	27
1.2.2. Рациональная номенклатура	27
1.2.3. Систематическая номенклатура ИЮПАК	27
1.2.4. Радикало-функциональная номенклатура	32
1.3. Природа ковалентной связи	32
1.3.1. Атомные орбитали	32
1.3.2. Правило октетов и формулы Льюиса	35
1.3.3. Способы образования ковалентной связи	36
1.3.4. Заряды на атомах	38
1.4. Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул	39
1.4.1. sp^3 -Гибридизация	40
1.4.2. sp^2 -Гибридизация	41
1.4.3. sp -Гибридизация	42
1.5. Параметры ковалентной связи	43
1.5.1. Энергия связи	43
1.5.2. Длина связи. Ковалентный радиус атома	44
1.5.3. Полярность связи	45
1.5.4. Поляризуемость связи	47
1.5.5. Ван-дер-ваальсов радиус атома	48
1.6. Электронные эффекты. Резонанс	49
1.6.1. Индуктивный эффект	49
1.6.2. Эффекты сопряжения	52
1.6.3. Резонанс	55

1.7. Межмолекулярные взаимодействия в органических соединениях	57
1.7.1. Дисперсионные взаимодействия	58
1.7.2. Водородные связи	59
1.8. Природа ковалентной связи с позиций теории молекулярных орбиталей	60
1.8.1. Основные положения теории молекулярных орбиталей	60
1.8.2. Простой метод Хюккеля (метод МОХ)	63
1.9. Классификация органических реакций	69
1.9.1. Классификация по типу превращения субстрата	69
1.9.2. Классификация по типу активирования	72
1.9.3. Классификация по характеру разрыва связей	72
1.10. Одноэлектронные реакции	76
1.10.1. Потенциалы ионизации	77
1.10.2. Электронное сродство органических молекул	78
1.10.3. «Жесткие» и «мягкие» электронные оболочки молекул	80
1.11. Кислоты и основания. Теория Брэнстеда	81
1.11.1. Кислоты Брэнстеда	81
1.11.2. Основания Брэнстеда	88
1.11.3. Термодинамический контроль органических реакций	89
1.11.4. Влияние сольватации на кислотно-основные равновесия	91
1.12. Обобщенная теория кислот и оснований. Кислотно-основные реакции Льюиса	95
1.12.1. Кислоты Льюиса	95
1.12.2. Основания Льюиса	95
1.12.3. Кислотно-основные реакции Льюиса. Карбокатионы	96
1.13. Концепция механизма органической реакции	100
1.13.1. Механизм	100
1.13.2. Кинетика	102
1.13.3. Кинетический контроль органической реакции	104
1.14. Кислотно-основные реакции с позиций теории молекулярных орбиталей	106
1.14.1. «Жесткие» и «мягкие» реагирующие системы	106
1.14.2. Зарядовый и орбитальный контроль органической реакции	108
1.14.3. Концепция граничных орбиталей	110
<i>Для углубленного изучения</i>	112
Количественное описание эффектов заместителей и реакционной способности: ор-анализ	112
<i>Дополнения</i>	118
Органическая химия и жизнь	118
 Глава 2. АЛКАНЫ	 121
2.1. Номенклатура и изомерия	122
2.2. Способы получения	124
2.2.1. Алканы в природе. Природные источники	124
2.2.2. Методы синтеза	125

2.3. Физические свойства и строение	127
2.3.1. Физические свойства	127
2.3.2. Пространственное строение	129
2.3.3. Электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство	132
2.4. Радикальные реакции	135
2.4.1. Хлорирование метана	135
2.4.2. Хлорирование гомологов метана. Устойчивость свободных радикалов	138
2.4.3. Реакции алканов с другими галогенами	143
2.4.4. Другие радикальные реакции	145
2.5. Теплоты образования молекул и теплоты реакций	150
2.5.1. Теплоты сгорания, теплоты образования и стабильность органических молекул	150
2.5.2. От энергий связей к теплотам реакций	153
<i>Для углубленного изучения</i>	155
Радикальные реакции	155
Ионные реакции	156
Реакции в присутствии соединений переходных металлов	159
<i>Дополнения</i>	160
Инициаторы и ингибиторы радикальных реакций в химии и биологии	160
Глава 3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ	165
3.1. Соединения с одним хиральным центром	165
3.1.1. Хиральные атомы и молекулы	165
3.1.2. Оптическая активность	169
3.1.3. Способы изображения энантиомеров	171
3.1.4. <i>D,L</i> -Номенклатура	172
3.1.5. <i>R,S</i> -Номенклатура	175
3.2. Соединения с двумя хиральными центрами	179
3.2.1. Соединения с двумя разными хиральными центрами	180
3.2.2. Соединения с двумя одинаковыми хиральными центрами	181
3.3. Химические реакции и стереоизомерия	183
3.4. Методы разделения смесей энантиомеров	184
<i>Для углубленного изучения</i>	185
Может ли прохиральная реакция быть стереоселективной?	185
<i>Дополнения</i>	190
Хиральность и биологическая активность. Хиральные лекарства	190
Глава 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ	194
4.1. Номенклатура. Геометрическая изомерия	194
4.2. Способы получения	196
4.3. Физические свойства и строение	199
4.3.1. Типы напряжений и природа связей	199
4.3.2. Пространственное строение	201
4.3.3. Природа связей в циклопропане	203

4.4. Реакции	205
4.4.1. Реакции с водородом	206
4.4.2. Реакции с минеральными кислотами	206
4.4.3. Реакции с галогенами	207
4.5. Stereoisomeria замещенных циклоалканов	208
4.5.1. Монозамещенные циклоалканы	208
4.5.2. Дизамещенные циклоалканы	209
<i>Для углубленного изучения</i>	212
Радикальные реакции циклоалканов	212
Ионные перегруппировки циклоалканов	213
Стереоселективные реакции получения замещенных циклогексанов	217
<i>Дополнения</i>	219
Терпены и стероиды. Душистые вещества и половые гормоны	219
Глава 5. АЛКЕНЫ	223
5.1. Номенклатура и изомерия	223
5.2. Способы получения	225
5.3. Физические свойства и строение	229
5.3.1. Физические свойства	229
5.3.2. Электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство	231
5.4. Реакции	233
5.4.1. Электрофильное присоединение	233
5.4.2. Радикальное присоединение	257
5.4.3. Радикальное замещение	260
5.4.4. Гидрирование	262
5.4.5. Окисление	266
5.4.6. Присоединение карбенов и карбеноидов	274
5.4.7. Полимеризация	277
<i>Для углубленного изучения</i>	282
Реакции алкенов с другими электрофильными реагентами	282
Реакции алкенов с активированными электрофильными реагентами	286
Энантиоселективные реакции дигидроксилирования и эпоксилирования	289
<i>Дополнения</i>	292
Биоразлагаемые полимеры	292
Глава 6. АЛКИНЫ	296
6.1. Номенклатура	296
6.2. Способы получения	297
6.3. Физические свойства и строение	300
6.3.1. Физические свойства	300
6.3.2. Пространственное и электронное строение	300

6.4. Реакции	302
6.4.1. Кислотность алкинов и нуклеофильные свойства ацетиленидов	302
6.4.2. Потенциалы ионизации и электронное сродство	305
6.4.3. Электрофильное присоединение	306
6.4.4. Нуклеофильное присоединение	314
6.4.5. Стереоселективное восстановление алкинов	317
6.4.6. Окисление	319
6.4.7. Олигомеризация и полимеризация	320
<i>Для углубленного изучения</i>	322
Другие реакции винилборанов	322
Реакции кросс-сочетания алкинов	323
<i>Дополнения</i>	325
Феромоны. Как общаются насекомые	325
Глава 7. ДИЕНЫ	328
7.1. Классификация и номенклатура	328
7.2. Способы получения	331
7.3. Физические свойства и строение	333
7.3.1. Физические свойства	333
7.3.2. Пространственное и электронное строение 1,3-бутадиена	333
7.4. Реакции	337
7.4.1. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам	337
7.4.2. Свободнорадикальное присоединение к сопряженным диенам	342
7.4.3. Окисление сопряженных диенов	343
7.4.4. Гидрирование сопряженных диенов	343
7.4.5. Полимеризация сопряженных диенов	343
7.4.6. Перициклические реакции сопряженных диенов и полиенов	345
<i>Для углубленного изучения</i>	350
Орбитальный контроль и стереоспецифичность электроциклических реакций	350
Орбитальный контроль и стереоспецифичность реакций циклоприсоединения	354
Реакции циклоприсоединения ионных реагентов	358
<i>Дополнения</i>	359
Фотохимия. Механизм зрения и природа цвета	359
Литература	365

ТОМ II

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Глава 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

Глава 9. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Глава 10. АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ

Глава 11. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

*Глава 12. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. СПЕКТРАЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ*

Глава 13. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ

Глава 14. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ

Глава 15. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 16. СПИРТЫ

Глава 17. ФЕНОЛЫ

Глава 18. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

Глава 19. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ТОМ III

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Глава 20. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Глава 21. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Глава 22. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Глава 23. АМИНЫ

Глава 24. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Глава 25. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 26. УГЛЕВОДЫ

Глава 27. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Глава 28. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДИСЛОВИЕ

КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Учебник профессора В.Ф. Травеня «Органическая химия», первое издание которого появилось в 2004 году, прекрасно зарекомендовал себя в качестве одного из классических учебников для университетского образования. Настоящее второе издание существенно образом расширено. Дополнения в основном касаются последних достижений в области каталитической органической химии, ссылок на самые значительные работы последних 15 лет в области синтеза, детального рассмотрения механизмов реакций и исследований, удостоенных Нобелевской премии по химии последних лет.

Как известно, университетское образование Российской Федерации переходит на двухуровневую систему образования — систему бакалавров и магистров. Преимущества такого перехода, по крайней мере в настоящее время, далеко не очевидны, но процесс идет, и В.Ф. Травень предпринял попытку создания общего для бакалавров и магистров учебника. Представленный во втором издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: для начального освоения дисциплины в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии и продолжающим обучение после получения степени бакалавра адресованы разделы «Для углубленного изучения», снабженные многочисленными литературными ссылками. Помимо задач к каждому разделу к новому учебнику прилагается отдельный задачник с задачами для контроля основного материала и задачами повышенной трудности. Материал задачника оригинален и несомненно будет полезен как студентам, так и преподавателям.

Практикум по органической химии, повторяющий структуру учебника, выгодно отличается от известных в настоящее время пособий детальным разделом по технике безопасности, указанием приемов первой доврачебной помощи пострадавшим в ходе выполнения лабораторной работы, изложением методов «зеленой химии» (экологическая культура работы в лаборатории), методик работы в инертной атмосфере и в безводной среде, особенностям работы с микроколичествами. В нем пред-

ставлено полное описание механизмов реакций, приведены данные по физиологическому действию наиболее распространенных растворителей и реагентов, даны примеры хиральных синтезов. Практикум, как и учебник, составлен с учетом двухуровневой системы образования, в нем можно найти простые задачи и задачи, требующие экспериментального мастерства.

Представленная триада — *Учебник–Задачник–Практикум* — методически выдержана, снабжена хорошими иллюстрациями и безусловно будет полезна для студентов высших учебных заведений по специальности 020201 — фундаментальная и прикладная химия.

*Академик РАН
Н.С. Зефирова*

ПРЕДИСЛОВИЕ

к первому изданию

Быстрые (и глобальные!) изменения наблюдаются в последние десятилетия в жизни всего человечества. Эти изменения связаны с бурным развитием современных технологий и увеличением объемов промышленного производства в самых разных областях мировой экономики. Огромные успехи передовых стран в развитии производительных сил явились основой не только их высокого жизненного уровня. Неизбежными оказались и нарушения среды обитания, обусловленные массивным антропогенным воздействием на биосферу. Эти нарушения к настоящему времени стали столь значительными и очевидными, что вызывают озабоченность не только у специалистов в области защиты окружающей среды.

Мировое сообщество начинает переосмысливать пути и формы своего развития. Существенные изменения в связи с этим претерпевает в современном обществе и система образования. В условиях быстрого развития науки и обновления технологических процессов все большую роль начинает играть фундаментальная и, в частности, химическая подготовка инженеров. Быстро формируется многоуровневая система высшего образования. В основе этой системы лежит подготовка бакалавров, приобретающих высшее образование широкого профиля и способных надежно адаптироваться в новых, быстро меняющихся условиях.

Одной из задач высшего образования в области химической технологии становится необходимость подготовки специалистов, способных строить свою профессиональную деятельность с учетом интересов не только своей узкой специальности, но и смежных отраслей, особенно тех, которые связаны с защитой окружающей среды, с устойчивым развитием всего общества.

Сказанное выше находит отражение в учебной литературе, предназначенной для вузов. С этой точки зрения учебник «Органическая химия», подготовленный ко второму изданию, заведующего кафедрой органической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева профессора В.Ф. Травеня отвечает современным требованиям и представляется весьма актуальным.

Именно органическая химия является одной из наиболее быстро развивающихся химических дисциплин и влияет на все стороны жизни человека. Новейшие достижения органической химии существенно изменили совре-

менную медицину, производство продуктов питания, обеспечение человека материалами, необходимыми для создания комфортных условий. Предлагаемый вниманию читателя учебник не только знакомит студента с современным уровнем органической химии, но и показывает естественные и объективные связи этой дисциплины со смежными дисциплинами, прежде всего с биологией, медициной, биохимией, с технологиями создания новых материалов и защиты окружающей среды.

Учебник в первую очередь адресован студентам вузов, ведущих подготовку специалистов в области химической технологии. Уверен, что он будет полезен и более широкому кругу читателей, интересующихся современным состоянием органической химии и ее ролью в современном обществе.

*Президент Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева,
академик РАН, профессор П.Д. Саркисов*

ОТ АВТОРА

Настоящее издание продолжает систематизацию учебного материала по модели двухуровневого учебника. В каждой главе учебника наряду с основным текстом даны сведения для углубленного изучения предмета.

Предполагается, что на начальном этапе обучения студент должен освоить фундаментальные знания по органической химии — знания, которые позволят обучающемуся с успехом специализироваться далее, как в органической химии, так и в других химических дисциплинах. Такие фундаментальные знания излагаются в основных разделах каждой главы.

Студенту, продолжающему обучение после получения степени бакалавра, адресованы разделы «Для углубленного изучения». В этих разделах приводятся сведения, наиболее значимые для практики современной органической химии. Учитывая ограниченный объем учебника, этот материал изложен весьма кратко. Вместе с тем разделы для углубленного изучения снабжены ссылками на конкретные литературные источники, так что при желании учащийся может ознакомиться со всеми подробностями соответствующих новых концепций и реакций.

Предлагаемая структура учебника поможет преподавателю в поисках оптимального решения актуальной проблемы: каким образом обеспечить всех студентов универсальным учебным материалом, учитывая неизбежное различие в уровне подготовки и мотивации к обучению. Разрешению этой проблемы также будут способствовать и разделы «Дополнения», имеющиеся в каждой главе и прослеживающие объективные связи органической химии с другими естественнонаучными дисциплинами, прежде всего с биологией, медициной, науками о материалах.

Задачи и упражнения вынесены в отдельную книгу. Тем не менее некоторое число задач учебник все же содержит, что предоставляет студенту возможность самостоятельного контроля пройденного материала. В задачнике, как и в учебнике, приводятся задачи двух уровней: для контроля основного материала и задачи повышенной трудности.

Тот же подход реализуется и при подготовке практикума по органической химии. Он издается отдельной книгой и содержит описание как традиционных методов получения представителей отдельных классов соединений, так и синтезов повышенной трудности.

Автор искренне благодарит всех коллег, оказавших ему помощь в подготовке этого издания.

В. Ф. Травень

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Группы:

Alk	— алкил
Ar	— арил
Ac	— ацил
Bn	— бензил
Bs	— брозильная
Me	— метил
Tf	— трифтолатная
Ts	— тозилъная
Ph	— фенильная
Sp	— циклопентадиенил
Py	— пиридил

Соединения и реагенты:

AУЭ	— ацетоуксусный эфир
ГМФТА	— гексаметилфосфор- триамид
ДМСО	— диметилсульфоксид
ДМФА	— диметилформамид
ДЦГКД	— дициклогексилкарбо- диимид
ДАК	— донорно-акцепторный комплекс
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПФК	— полифосфорная кислота
ТГФ	— тетрагидрофуран
ТМС	— тетраметилсилан

Переменные, константы и единицы измерения:

D	— дебай
η	— «жесткость» электрон- ной оболочки молекулы
k	— константа скорости
K	— константа равновесия
k_B	— константа Больцмана
α	— кулоновский интеграл
β	— резонансный интеграл
μ	— дипольный момент, Д
I	— потенциал ионизации, эВ
A	— электронное сродство, эВ
d_4^{20}	— плотность, г/см ³
n_D^{20}	— показатель преломления
α	— оптическое вращение, град (°)
$M_{R,D}$	— рефракция, см ³
δ	— химический сдвиг, м. д.
ν	— частота, см ⁻¹
λ	— длина волны, нм
R	— универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль)
N	— число Авогадро, моль ⁻¹

Условия проведения реакции:

p	— давление
t	— температура
Δ	— кипячение

Сокращения:

- АО — атомная орбиталь
ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь
ДМЭ — диметоксиэтан
ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия
КПЗ — комплекс с переносом заряда
ЛДА — литийдиизопропиламид
МО — молекулярная орбиталь
НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь
НЭП — неподеленная электронная пара
ПМР-спектроскопия — спектроскопия протонного магнитного резонанса
УФ-спектроскопия — ультрафиолетовая спектроскопия
ФПС — фактор парциальной скорости

- ФЭС-спектроскопия — фотоэлектронная спектроскопия
ЭТС — электронная трансмиссионная спектроскопия
ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса
¹³С ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ¹³С
ee — энантиомерный избыток
de — диастереомерный избыток

Префиксы:

- виц* — вицинальный
гем — геминальный
м — мета
о — орто
п — пара
трет (t) — третичный

ВВЕДЕНИЕ

Органические вещества известны человечеству с древнейших времен. Применяя сравнительно простые способы переработки растений, люди издавна умели получать сахар, душистые и лекарственные вещества, красители, мыло и т.д. Например, сахар выделяли из тростника, краситель синего цвета «индиго» — из восточно-азиатских растений, краситель пурпурного цвета «античный пурпур» — из морских улиток, а ализарин — из корней морены. Люди не только научились выделять органические вещества, но и подвергали их различным превращениям. Издавна вино получали из виноградного сока, а уксус — из перебродившего вина.

Поиски новых превращений химических веществ оказались весьма плодотворными в средние века, когда интенсивно развивалась алхимия. Не зная состава доступных в то время органических веществ, алхимики чисто эмпирически получали из них многие полезные продукты.

После фундаментальных работ М.В. Ломоносова и А.Л. Лавуазье, сформулировавших закон сохранения массы вещества, химики научились определять состав органических веществ и выражать его в виде *эмпирической формулы*, отражающей минимальное целочисленное отношение атомов в молекуле, а затем и в виде *молекулярной формулы*, несущей информацию о числе атомов каждого элемента, входящих в состав молекулы. Эти работы открыли возможность развития органической химии как науки. В конце XVIII — начале XIX в. были выделены важнейшие углеводороды и установлены их молекулярные формулы. Метан CH_4 нашел А. Вольта в 1776 г. при исследовании болотного газа. Этилен C_2H_4 впервые был получен в 1795 г. Ж. Дейманом и сотрудниками при действии концентрированной серной кислоты на этиловый спирт. Бензол C_6H_6 был выделен М. Фарадеем в 1825 г. из конденсата светильного газа. Ацетилен C_2H_2 был открыт Э. Дэви в 1836 г., в 1862 г. был получен Ф. Вёлером действием воды на карбид кальция, а М. Бертелло — из угля и водорода.

Наличие углерода в каждом органическом веществе позволило шведскому химику Й. Берцелиусу определить «органическую химию как химию соединений углерода» (1806 г.). Впоследствии это определение ввел в свой учебник по органической химии и Ф. Кекуле. Оно является общепринятым

лярные формулы, определявшие состав органических соединений, оказывались явно недостаточными для понимания их свойств. Из ранних структурных теорий следует отметить теорию радикалов (Ж. Дюма и Ю. Либих, 1837 г.) и теорию типов (Ш. Жерар, 1851г.). Переломным моментом в развитии органической химии явилось создание в 1858–1864 гг. учений о химическом строении.

В 1858 г. шотландский химик А. Купер предложил обозначать связи в органических молекулах черточками, а в 1861 г. русский химик А.М. Бутлеров сформулировал понятие «химическое строение». В докладе на съезде немецких врачей и естествоиспытателей Бутлеров сказал: «Ныне, после открытия массы неожиданных и важных фактов, почти все сознают, что теоретическая сторона химии не соответствует ее фактическому развитию. <...> Исходя от мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу. <...> Химическое строение — это порядок соединения атомов в молекуле».

Развитие представлений о химическом строении привело к созданию А.М. Бутлеровым *теории химического строения*. Основные понятия этой теории оказали существенное влияние на последующее развитие органической химии и сохраняют свое значение вплоть до настоящего времени. Основной тезис теории формулируется следующим образом: «Свойства органического вещества определяются не только составом (сколько и каких атомов в молекуле), но способом связывания этих атомов, т. е. химическим строением».

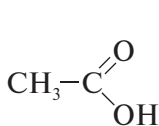
Этот тезис открыл путь широкому применению *структурных формул* как сочетанию символов атомов и черточек — связей между этими атомами. Блестящим достижением явилась догадка Ф. Кекуле о структурной формуле бензола (1865 г.):



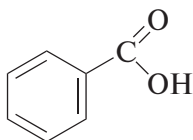
Теория химического строения позволила дать определение функциональной группы. *Функциональная группа* — атом или группа определенным способом связанных атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному *классу соединений*.

Например, наличие карбоксильной группы в молекуле органического соединения придает ему кислотные свойства независимо от наличия других

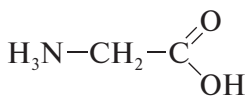
функциональных групп и позволяет относить это вещество к классу карбоновых кислот:



уксусная кислота



бензойная кислота

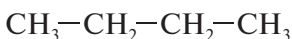
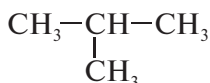


глицин (аминокислота)

Теория химического строения объяснила причины существования **структурной изомерии*** органических веществ. А.М. Бутлеров определил **структурные изомеры** как вещества, имеющие одинаковые молекулярные, но различные структурные формулы. Согласно Й. Берцелиусу (1830 г.), структурными изомерами называли вещества, имеющие одинаковый состав (молекулярную формулу), но различные свойства.

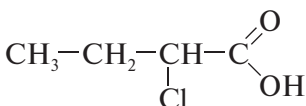
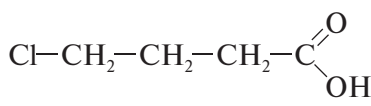
Ниже приведены примеры структурных изомеров.

Изомеры углеродного скелета, различающиеся последовательностью связывания атомов углерода:

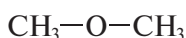
*n*-бутан (т. кип. 0 °С)

изобутан (т. кип. -10 °С)

Изомеры положения, различающиеся положением одинаковых функциональных групп или двойных связей при одинаковом углеродном скелете:

2-хлорбутановая кислота
($K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$)4-хлорбутановая кислота
($K_a = 3,0 \cdot 10^{-5}$)

Изомеры функциональной группы, различающиеся характером функциональной группы:

этиловый спирт
(т. кип. 78 °С)диметиловый спирт
(т. кип. -24 °С)

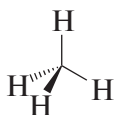
Как видим, в каждом примере структурные изомеры имеют одинаковый состав, но различаются последовательностью связывания атомов в структурных формулах.

* Термин «изомерия» Й. Берцелиус ввел после того, как было установлено, что циановая кислота $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$ идентична по составу изоциановой кислоте $\text{O}=\text{C}=\text{NH}$.

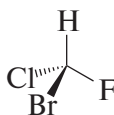
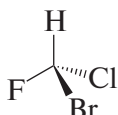
Особенностью структурных изомеров является то, что они различаются своими и физическими, и химическими свойствами.

От структурных изомеров химики научились отличать **пространственные изомеры (стереоизомеры)** — вещества, имеющие одинаковый состав (молекулярную формулу) и одинаковую последовательность связывания атомов (структурную формулу), но различное расположение атомов в пространстве.

Основные положения стереоизомерии были сформулированы независимо друг от друга Я. Вант-Гоффом и Ж. Ле Белем в 1874 г. Они ввели представление о тетраэдрическом строении насыщенных соединений углерода и определили явление **оптической изомерии** как свойство соединений (**оптических изомеров**), в молекулах которых атом углерода связан с четырьмя различными заместителями.



тетраэдрическая направленность
C—H-связей в метане

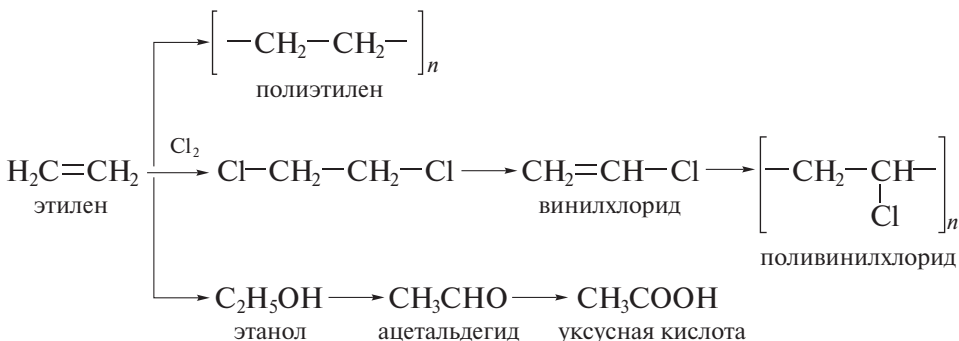


оптические изомеры

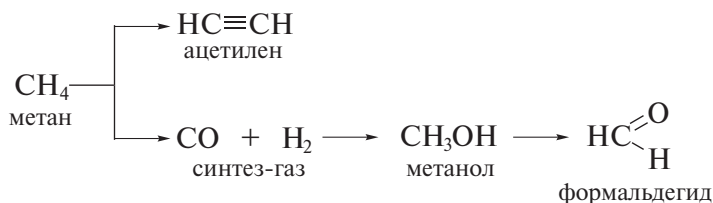
В отличие от структурных изомеров оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства и одинаково реагируют с симметричными молекулами, однако различаются своим взаимодействием с плоскополяризованным светом (подробнее об этом см. в гл. 3).

Теория химического строения способствовала бурному развитию органического синтеза. Этим понятием химики стали определять последовательность превращений тех или иных органических веществ для получения целевого продукта. С применением бензола в качестве сырья во второй половине XIX в. были получены многие полезные продукты: лекарства, красители, душистые вещества.

В первой половине прошлого века важное значение в качестве сырья для органического синтеза приобрели продукты переработки нефти. В частности, этилен оказался ценным сырьем для производства полиэтилена, поливинилхлорида, этилового спирта, ацетальдегида, уксусной кислоты.



Кроме уже названных источников сырья, необходимо указать метан и синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода), на основе которых созданы схемы промышленного производства многих продуктов основного органического синтеза.



Решение экологических проблем — проблем охраны окружающей среды — химики ищут на пути создания новых, более избирательных и эффективных реагентов и новых, более селективных методов синтеза.

В XX в. дальнейшее развитие получили теория строения и концепции реакционной способности органических соединений. В работах Г. Льюиса, Р. Робинсона и К. Ингольда были развиты электронные представления, объяснившие природу связей в органических соединениях. Создание квантовой механики, а затем и квантовой химии послужило началом развития теории молекулярных орбиталей, открывшей новую страницу в понимании природы химического связывания.

Работы Э. Хюккеля, К. Фукуи, Р. Вудворда, М. Дьюара и Р. Хофмана открыли этап широкого применения орбитальных представлений в органической химии. Среди этих представлений особо следует отметить концепцию граничных орбиталей, которая связывает свойства и поведение органических молекул с их граничными электронными уровнями. В последние годы орбитальные представления получили мощную поддержку со стороны ряда физических методов. По данным фотоэлектронной спектроскопии, электронной трансмиссионной спектроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса оказалось возможным оценивать энергии и симметрию электронных уровней молекул, а тем самым адекватность различных методов квантово-химических расчетов.

Возможности органической химии в настоящее время практически неограничены как в области синтеза сложнейших природных структур, так и в области расчета и моделирования свойств органических молекул и макромолекул. Реализация этих возможностей требует, однако, безусловного владения основами органической химии. Изучение основ органической химии и составляет задачу настоящего учебника.

ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К настоящему времени известны миллионы органических соединений. Каждый год химики синтезируют и выделяют из природных источников сотни тысяч новых соединений. Чтобы ориентироваться в этом многообразии, органические соединения принято классифицировать.

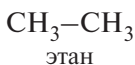
Большинство органических молекул состоит из двух частей: фрагмента, который в ходе реакции остается без изменения (остов молекулы), и группы, подвергающейся при этом превращениям (функциональная группа).

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

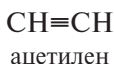
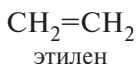
Функциональной группой называют атом или группу атомов, связанных определенным образом, наличие которых в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному классу соединений.

Характер остова определяет **ряд**, к которому принадлежит данное соединение. Ниже даны определения рядов и названы некоторые их представители.

Ациклический (или **алифатический**, или **жирный**) ряд включает соединения с открытой цепью углеродных атомов; эти соединения могут быть насыщенными (предельными), например:

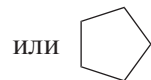
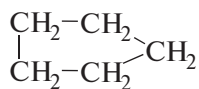


или ненасыщенными (непредельными), например:



Циклический ряд включает:

карбоциклические соединения, содержащие углеродный скелет, замкнутый в цикл



циклопентан

циклопентадиен

бензол

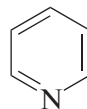
гетероциклические соединения, содержащие гетероатомы (иные, нежели углерод) в составе циклов



фуран



пиррол

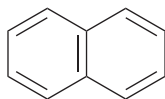
тетрагидро-
фуран

пиридин

В свою очередь, карбоциклические соединения подразделяются на: **ароматический ряд**, который включает углеводороды и их производные, содержащие циклы с чередующимися простыми и двойными связями и отвечающие правилу ароматичности (ароматические ядра)



бензол



нафталин

алициклический ряд, который объединяет все остальные карбоциклические соединения, как насыщенные, так и ненасыщенные



циклопропан



циклобутан



циклогексен











циклогептатриен

Наличие тех или иных функциональных групп в молекуле органического соединения определяет принадлежность этого соединения к тому или иному **классу**.

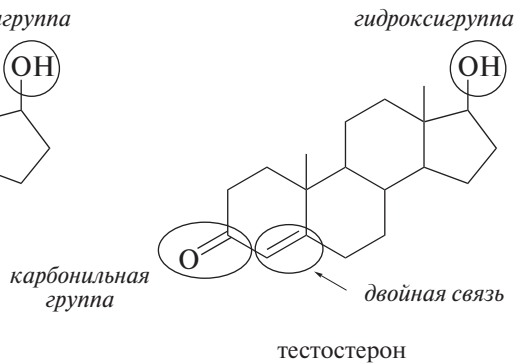
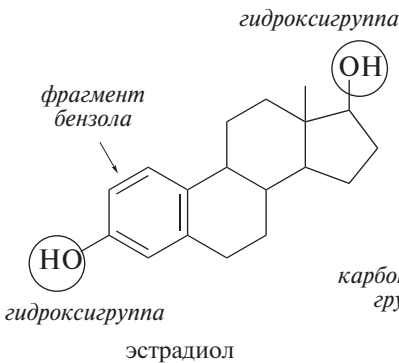
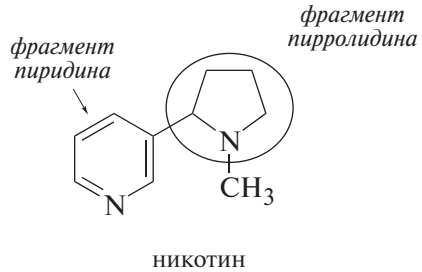
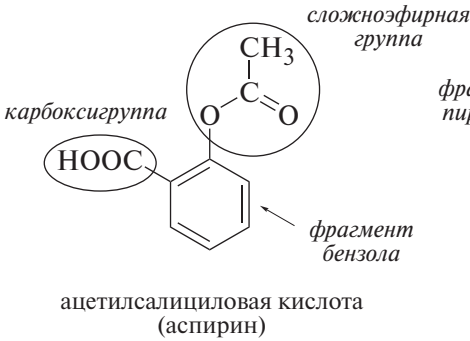
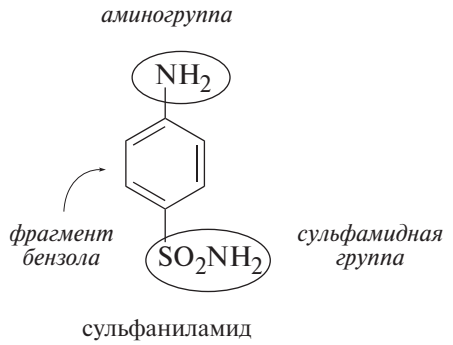
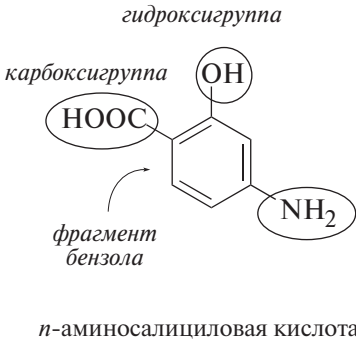
В табл. 1.1 перечислены наиболее важные функциональные группы, их названия и названия соответствующих им классов органических веществ, даны примеры представителей этих классов.

Ниже показаны молекулы некоторых известных лекарств и природных соединений. Внимательный анализ каждой из них позволяет выделить в

Таблица 1.1. Наиболее распространенные функциональные группы и классы органических соединений

Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Отдельные представители класса
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген-	Галоген-производные	CH ₃ Cl (хлорметан) CH ₃ CHBrCH ₃ (2-бромпропан) CH ₂ =CH-Cl (хлорэтен) C ₆ H ₅ Br (бромбензол)
-OH	Гидрокси-	Спирты Фенолы	CH ₃ OH (метанол) C ₆ H ₅ CH ₂ OH (бензиловый спирт) C ₆ H ₅ OH (фенол)
-SH	Меркапто-	Меркаптаны	C ₂ H ₅ SH (этилмеркаптан, этантиол)
-OR	Алкокси-	Простые эфиры	(C ₂ H ₅) ₂ O (диэтиловый эфир)
-N=O	Нитрозо-	Нитрозосоединения	C ₆ H ₅ N=O (нитрозобензол)
	Нитро-	Нитро-соединения	CH ₃ NO ₂ (нитрометан) (CH ₃) ₂ CHNO ₂ (2-нитропропан) C ₆ H ₅ NO ₂ (нитробензол)
	Амино-	Амины	C ₆ H ₅ NH ₂ (анилин) C ₄ H ₉ NH ₂ (бутиламин)
	Формил-	Альдегиды	CH ₃ CHO (ацетальдегид) CH ₂ =CH-CHO (акролеин) C ₆ H ₅ CHO (бензальдегид)
	Оксо- (кето-)	Кетоны	CH ₃ C(O)CH ₃ (ацетон) C ₆ H ₅ C(O)CH ₃ (ацетофенон)
	Карбокси-	Карбоновые кислоты	HCOOH (муравьиная кислота) CH ₃ COOH (уксусная кислота) C ₆ H ₅ COOH (бензойная кислота)
	Алкокси-карбонил-	Сложные эфиры	CH ₃ COOCH ₃ (метилацетат) C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅ (этилбензоат)
	Карбамоил-	Амиды	HC(O)NH ₂ (формамид) CH ₃ C(O)NH ₂ (ацетамид)
-C≡N	Циано-	Нитрилы	CH ₃ -C≡N (ацетонитрил) CH ₂ =CH-C≡N (акрилонитрил)
-CH=CH ₂	Винил- (этенил-)	Алкены	CH ₂ =CH ₂ (этилен, этен) CH ₃ -CH=CH ₂ (пропилен, пропен)
-C≡CH	Этинил-	Алкины	HC≡CH (ацетилен, этин)
	Фенил-	Ароматические углеводороды	C ₆ H ₆ (бензол) C ₆ H ₅ CH ₃ (толуол)

них фрагмент соответствующего углеводорода или гетероциклического соединения и связанные с этим фрагментом функциональные группы:



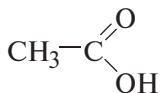
1.2. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чтобы ориентироваться в мире органических соединений, необходимо не только знать принципы их классификации, но и уметь правильно назвать каждое из них. При этом должно быть соблюдено важное правило: *каждому названию должно соответствовать только одно соединение.*

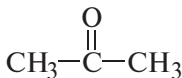
Правила, по которым образуются названия органических соединений, составляют *номенклатуру*. В настоящее время в органической химии применяют несколько систем номенклатуры.

1.2.1. Тривиальная номенклатура

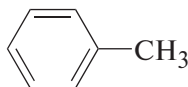
Это система исторически сложившихся названий, но применяемых до настоящего времени. Как правило, эти названия были даны еще в ранний период развития органической химии и никак не отражают строение органического вещества. Например:



уксусная кислота



ацетон



толуол

1.2.2. Рациональная номенклатура

По правилам *рациональной номенклатуры* за основу названия органического соединения принимают название наиболее простого (чаще первого) члена данного гомологического ряда. Все остальные соединения рассматривают как его производные, образованные замещением в нем атомов водорода алкильными группами*, атомами или функциональными группами. Названия алкильных и функциональных групп, наиболее часто встречающихся в структурных формулах органических молекул, и примеры названий по рациональной номенклатуре приведены в табл. 1.2 и 1.3.

1.2.3. Систематическая номенклатура ИЮПАК

Систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии) является наиболее общепринятой и универ-

* Устаревшим названием алкильной группы является название «алкильный радикал».

Таблица 1.2. Названия некоторых алкильных групп по рациональной номенклатуре (приведены в порядке возрастания старшинства)

Структурная формула группы	Название (краткое обозначение)	Структурная формула группы	Название (краткое обозначение)
CH_3-	Метил (Me)	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил, этенил
CH_3CH_2-	Этил (Et)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	Пропенил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Пропил (Pr)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	Аллил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил (i-Pr)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропенил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Бутил (Bu)	$\text{HC}\equiv\text{C}-$	Этинил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Бутил (s-Bu)	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	Пропаргил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил (i-Bu)	C_6H_5-	Фенил (Ph)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил (t-Bu)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	Толил (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	Пентил (амил)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	Бензил (Bn)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил (изоамил)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$	Стирил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил		

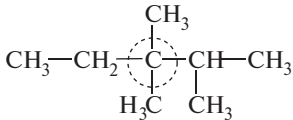
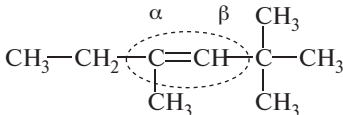
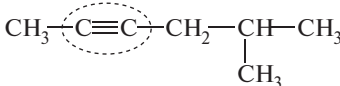
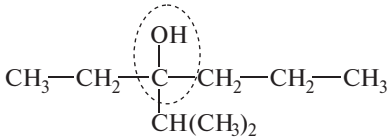
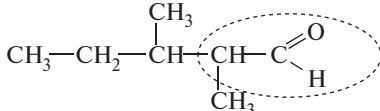
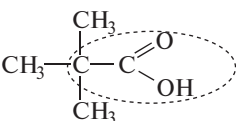
сальной. Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

Для того чтобы назвать органическое соединение по систематической номенклатуре ИЮПАК*, нужно:

- 1) выбрать родоначальную структуру;
- 2) выявить *все* имеющиеся в соединении функциональные группы;
- 3) установить, какая группа является *старшей* (табл. 1.4); название этой группы отражается в названии соединения в виде *суффикса* и его ставят

* *Бокий Г.Б., Голубкова Н.А.* Введение в номенклатуру ИЮПАК: Как назвать химическое соединение / Под ред. В.М. Потапова. М.: Наука, 1989. С. 65–161.

Таблица 1.3. Названия органических соединений некоторых классов по рациональной номенклатуре

Класс	Соединение – основа названия	Примеры
Насыщенные углеводороды	CH_4 метан	 <p>диметилэтилизопропилметан</p>
Ненасыщенные углеводороды	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен	 <p>α β</p> <p>α-метил-α-этил-β-трет-бутилэтилен</p>
Ацетиленовые углеводороды	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ ацетилен	 <p>метилизобутилацетилен</p>
Спирты	CH_3OH карбинол	 <p>Этилпропилизопропилкарбинол</p>
Альдегиды	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ уксусный альдегид	 <p>метил-втор-бутилуксусный альдегид</p>
Кислоты	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ уксусная кислота	 <p>триметилуксусная кислота</p>

в конце названия соединения; все остальные группы дают в названии в виде *префиксов* (приставок);

4) обозначить ненасыщенность соответствующим суффиксом (*-ен* или *-ин*), а также префиксом (*дегидро-*, *тетрагидро-* и др.);

5) пронумеровать главную цепь, придавая старшей группе *наименьший* из номеров;

Таблица 1.4. Наиболее важные функциональные группы, которые могут быть представлены в названиях органических соединений как префиксами, так и суффиксами (приведены в порядке убывания старшинства)

Название класса	Формула группы	Название группы	
		в виде префикса	в виде суффикса
Катионы	$-\overset{\oplus}{X}$ $(-\overset{\oplus}{N}R_3, -\overset{\oplus}{O}R_2)$	онио-	-оний
Карбоновые кислоты	$-\text{COOH}$	карбокси-	-овая кислота (карбоновая кислота)
Сульфокислоты	$-\text{SO}_3\text{H}$	сульфо-	-сульфоновая кислота
Производные кислот:			
ангидриды	$(-\text{CO})_2\text{O}$	—	-ангидрид
сложные эфиры	$-\text{COOR}$	алкоксикарбонил-	-оат
галогенангидриды	$-\text{COCl}$	хлорформил-	-оилхлорид
амиды	$-\text{CONH}_2$	карбамоил-	-амид
нитрилы	$-\text{C}\equiv\text{N}$	циан-	-нитрил
Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	формил-	-аль (карбальдегид)
Кетоны	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	оксо-	-он
Спирты	$-\text{OH}$	гидрокси-	-ол
Тиолы	$-\text{SH}$	меркапто-	-тиол
Амины	$-\text{NH}_2$	амино-	-амин
Имины	$=\text{NH}$	имино-	-имин
Простые эфиры	$-\text{OR}$	алкокси-	-оксид (эфир)
Сульфиды	$-\text{SR}$	алкилтио-	-сульфид
Галогенпроизводные	$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$	галоген-	-галогенид
Нитропроизводные	$-\text{NO}$	нитрозо-	—
Нитропроизводные	$-\text{NO}_2$	нитро-	—

6) перечислить префиксы (приставки) в алфавитном порядке (при этом умножающие префиксы *ди-*, *три-* и т. д. не учитываются);

7) составить полное название соединения, перечислив заместители в алфавитном порядке.

В этой главе обсуждаются лишь наиболее общие правила номенклатуры ИЮПАК. Более подробно о составлении названий органических соединений говорится в главах, посвященных отдельным классам.

Родоначальная структура — главная цепь в ациклической молекуле; циклическая или гетероциклическая система (или ее часть), лежащая в основе соединения.

Первое издание учебника «Органическая химия» получило заслуженное признание среди студентов и преподавателей. В настоящем издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии адресованы разделы «Для углубленного изучения». Учебник подготовлен в комплекте с задачником (В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская «Задачи по органической химии») и практикумом (В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин «Практикум по органической химии»). Данный учебно-методический комплекс в настоящее время не имеет аналогов.

Валерий Федорович Травень – заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор, заведующий кафедрой **Сколтеха** в РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТОМ I

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

- Глава 1. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ.
ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ*
- Глава 2. АЛКАНЫ*
- Глава 3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ*
- Глава 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ*
- Глава 5. АЛКЕНЫ*
- Глава 6. АЛКИНЫ*
- Глава 7. ДИЕНЫ*

ТОМ II

- Сокращения и обозначения** 11
- Глава 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.
КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ* 13
- 8.1. Бензол 13
- 8.1.1. Структурная формула 13
- 8.1.2. Энергия сопряжения 16
- 8.1.3. Электронное строение 18
- 8.2. Ароматичность аннуленов и их ионов 20
- 8.2.1. Аннулены 20
- 8.2.2. ЯМР-критерии ароматичности 23
- 8.2.3. Ароматические ионы 23
- 8.2.4. Квантово-химическое определение ароматичности 27
- 8.2.5. Графический метод определения ароматичности 30

8.3. Конденсированные бензоидные углеводороды	31
8.4. Небензоидные ароматические соединения	33
8.5. Гетероциклические ароматические соединения	35
<i>Для углубленного изучения</i>	37
Структурные изомеры бензола	37
Металла- и элементарбензолы	40
<i>Дополнения</i>	42
Фуллерены и нанотрубки	42
Глава 9. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ	46
9.1. Механизм реакций	48
9.2. Наиболее важные реакции	51
9.2.1. Галогенирование бензола	51
9.2.2. Сульфирование бензола	54
9.2.3. Нитрование бензола	56
9.2.4. Алкилирование по Фриделю–Крафтсу	59
9.2.5. Ацилирование по Фриделю–Крафтсу	64
9.3. Правила ориентации	68
9.3.1. <i>орто</i> -, <i>пара</i> -Ориентанты (заместители первого рода)	71
9.3.2. <i>мета</i> -Ориентанты (заместители второго рода)	74
9.4. Правила ориентации и реакционная способность замещенных бензолов с позиции теории молекулярных орбиталей	77
9.5. Факторы парциальных скоростей	80
9.6. Электрофильное замещение в полизамещенных бензолах. Согласованная и несогласованная ориентация	81
<i>Для углубленного изучения</i>	86
Реакции аренов с другими электрофилами	86
Реакции <i>ипсо</i> -замещения	91
<i>Дополнения</i>	94
Метаболизм. Фармакологические свойства и токсичность органических соединений	94
Глава 10. АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ	97
10.1. Номенклатура производных бензола	97
10.2. Алкилбензолы	99
10.2.1. Способы получения	99
10.2.2. Физические свойства	102
10.2.3. Реакции	102
10.3. Алкенилбензолы	110
10.3.1. Способы получения стирола и его производных	110
10.3.2. Реакции	111

<i>Для углубленного изучения</i>	113
Восстановление бензола и его производных по Берчу	113
Гидрогенолиз бензильных производных.	
Бензильная защита функциональных групп	115
<i>Дополнения</i>	117
Лекарства – производные бензола. Антагонисты и агонисты	117
Глава 11. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ	
УГЛЕВОДОРОДЫ	121
11.1. Полициклические арены с изолированными кольцами	121
11.1.1. Способы получения производных бифенила	122
11.1.2. Строение производных бифенила	123
11.1.3. Реакции производных бифенила	123
11.1.4. Флуорен	124
11.2. Конденсированные бензоидные углеводороды	125
11.2.1. Способы получения	126
11.2.2. Реакции	129
<i>Для углубленного изучения</i>	137
Правило Хюккеля и ароматичность	
конденсированных бензоидных углеводородов	137
Ориентация реакций электрофильного замещения	
в полициклических ароматических углеводородах	139
<i>Дополнения</i>	140
Мутагенные вещества. Почему опасно курить	140
Глава 12. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ.	
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ	
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	144
12.1. Ретросинтетический анализ	144
12.2. Спектральные методы идентификации органических соединений	148
12.3. Электронная спектроскопия поглощения	149
12.3.1. Типы электронных переходов и области поглощения	
органических соединений в спектрах ЭСП	150
12.3.2. Применение метода ЭСП для целей идентификации	156
12.4. Инфракрасная спектроскопия	159
12.4.1. Характеристические частоты поглощения	
органических соединений в ИК-области	166
12.4.2. Применение метода ИК-спектроскопии	
для целей идентификации	166
12.5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	173
12.5.1. Спектроскопия протонного магнитного резонанса	175

12.5.2. Применение метода ПМР-спектроскопии для целей идентификации	187
12.5.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C	191
12.6. Масс-спектрометрия	195
12.6.1. Определение молекулярной массы и молекулярной формулы	197
12.6.2. Основные типы фрагментации органических соединений	201
12.6.3. Применение метода масс-спектрометрии для целей идентификации	203
<i>Дополнения</i>	208
Молекулярная электроника	208
 Глава 13. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ	211
13.1. Классификация и номенклатура	211
13.2. Способы получения	211
13.3. Физические свойства и строение	213
13.3.1. Физические свойства	213
13.3.2. Электронное строение	214
13.4. Реакции	215
13.4.1. Бимолекулярное нуклеофильное замещение	217
13.4.2. Мономолекулярное нуклеофильное замещение	229
13.4.3. Элиминирование	235
13.5. Спектральный анализ галогенпроизводных	248
<i>Для углубленного изучения</i>	250
Амбидентные нуклеофилы	250
Участие соседних групп. Сохранение конфигурации в реакциях S_N	252
<i>Дополнения</i>	256
Иммунная система живого организма. Антигены и антитела	256
 Глава 14. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ	259
14.1. Классификация и номенклатура	259
14.2. Способы получения	260
14.3. Физические свойства и строение	262
14.3.1. Физические свойства	262
14.3.2. Электронное строение	263
14.4. Реакции	265
14.4.1. Реакции винилгалогенидов	265
14.4.2. Нуклеофильное замещение галогена в галогенаренах	265

<i>Для углубленного изучения</i>	275
Реакции замещения галогена, катализируемые соединениями меди	275
<i>Дополнения</i>	278
Галогенуглеводороды в окружающей среде	278
Глава 15. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	282
15.1. Металлоорганические соединения	283
15.1.1. Номенклатура	283
15.1.2. Способы получения	284
15.1.3. Физические свойства и строение	289
15.1.4. Реакции	292
15.2. Комплексы переходных металлов	303
15.2.1. Строение	303
15.2.2. Реакции	307
15.3. Борорганические соединения. Бораны	310
15.3.1. Номенклатура	310
15.3.2. Способы получения	311
15.3.3. Физические свойства и строение	312
15.3.4. Реакции	314
15.4. Кремнийорганические соединения	315
15.4.1. Силаны	316
15.4.2. Силоксаны	317
15.5. Фосфорорганические соединения	317
15.5.1. Фосфины	318
15.5.2. Фосфораны	319
<i>Для углубленного изучения</i>	320
Реакции кросс-сочетания, катализируемые соединениями переходных металлов	320
<i>Дополнения</i>	324
Фемтосекундная спектроскопия. Механизмы реакций в реальном времени	324
Глава 16. СПИРТЫ	327
16.1. Классификация и номенклатура	327
16.2. Способы получения	329
16.3. Физические свойства и строение	331
16.3.1. Физические свойства	331
16.3.2. Пространственное и электронное строение	333

16.4. Реакции	334
16.4.1. Кислотность и основность	334
16.4.2. Спирты и алкоксид-ионы как нуклеофильные реагенты	336
16.4.3. Нуклеофильное замещение гидроксигруппы	340
16.4.4. Окисление	356
16.4.5. Замещение гидроксигруппы на водород	362
16.5. Многоатомные спирты	363
16.6. Спектральный анализ спиртов	363
<i>Для углубленного изучения</i>	368
Кислотность алифатических спиртов в различных фазах	368
Превращения спиртов в «суперкислотах»	369
Механизм окисления спиртов осединениями хрома	369
Защита гидроксильной группы в спиртах	371
<i>Дополнения</i>	373
Роль этанола в организме человека	373
Глава 17. ФЕНОЛЫ	375
17.1. Классификация и номенклатура	375
17.2. Способы получения	376
17.3. Физические свойства и строение	379
17.3.1. Физические свойства	379
17.3.2. Пространственное и электронное строение	380
17.4. Реакции	381
17.4.1. Кислотность	381
17.4.2. Нуклеофильные свойства фенолов и феноксид-ионов	383
17.4.3. Замещение гидроксигруппы в нитрофенолах	390
17.4.4. Электрофильное ароматическое замещение в фенолах	391
17.4.5. Окисление	399
17.4.6. Восстановление	400
<i>Для углубленного изучения</i>	402
Методы прямого введения гидроксигруппы в ароматическое кольцо	402
<i>Дополнения</i>	405
Природные фенолы – эффективные антиоксиданты	405
Глава 18. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.	
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ	409
18.1. Простые эфиры	409
18.1.1. Классификация и номенклатура	409
18.1.2. Способы получения	410

18.1.3. Физические свойства и строение	411
18.1.4. Реакции	413
18.2. Циклические эфиры	417
18.2.1. Классификация и номенклатура	417
18.2.2. Оксираны	418
18.2.3. Краун-эфиры	425
18.3. Спектральный анализ эфиров	426
<i>Для углубленного изучения</i>	428
Новые методы расщепления простых эфиров	428
<i>Дополнения</i>	429
Макролиды. Транспорт ионов через клеточные мембраны	429
Глава 19. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	431
19.1. Насыщенные и ароматические альдегиды и кетоны	431
19.1.1. Номенклатура	431
19.1.2. Способы получения	433
19.1.3. Физические свойства и строение	437
19.1.4. Реакции по карбонильной группе	440
19.1.5. Реакции енольных форм альдегидов и кетонов	470
19.2. Ненасыщенные альдегиды и кетоны	481
19.2.1. Классификация	481
19.2.2. Способы получения	483
19.2.3. Электронное строение	484
19.2.4. Реакции	485
19.3. Кетены	492
19.3.1. Способы получения	493
19.3.2. Физические свойства и строение	493
19.3.3. Реакции	494
19.4. Хиноны	495
19.4.1. Способы получения	495
19.4.2. Физические свойства и строение 1,4-бензохинона	496
19.4.3. Реакции	497
19.5. Спектральный анализ альдегидов и кетонов	500
<i>Для углубленного изучения</i>	503
Термодинамический и кинетический контроль.	
Регио- и стереоселективность енолизации	503
Направленные перекрестные альдольные конденсации	505
Стереоселективные альдольные конденсации	507
Внутримолекулярные альдольные конденсации	510
<i>Дополнения</i>	512
Природные хиноны и процессы переноса электронов в живых системах	512
Литература	514

ТОМ III
КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Глава 20. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Глава 21. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Глава 22. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Глава 23. АМИНЫ

Глава 24. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Глава 25. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 26. УГЛЕВОДЫ

Глава 27. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Глава 28. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Группы:

Alk	— алкил
Ar	— арил
Ac	— ацил
Bn	— бензил
Bs	— брозильная
Me	— метил
Tf	— трифтолатная
Ts	— тозильная
Ph	— фенильная
Sp	— циклопентадиенил
Py	— пиридил

Соединения и реагенты:

AУЭ	— ацетоуксусный эфир
ГМФТА	— гексаметилфосфор- триамид
ДМСО	— диметилсульфоксид
ДМФА	— диметилформамид
ДЦГКД	— дициклогексилкарбо- диимид
ДАК	— донорно-акцепторный комплекс
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПФК	— полифосфорная кислота
ТГФ	— тетрагидрофуран
ТМС	— тетраметилсилан

Переменные, константы и единицы измерения:

D	— дебай
η	— «жесткость» электрон- ной оболочки молекулы
k	— константа скорости
K	— константа равновесия
k_B	— константа Больцмана
α	— кулоновский интеграл
β	— резонансный интеграл
μ	— дипольный момент, D
I	— потенциал ионизации, эВ
A	— электронное сродство, эВ
d_4^{20}	— плотность, г/см ³
n_D^{20}	— показатель преломления
α	— оптическое вращение, град (°)
M_{R_D}	— рефракция, см ³
δ	— химический сдвиг, м. д.
ν	— частота, см ⁻¹
λ	— длина волны, нм
R	— универсальная газовая постоянная, Дж/(K·моль)
N	— число Авогадро, моль ⁻¹

Условия проведения реакции:

p	— давление
t	— температура
Δ	— кипячение

Сокращения:

- АО — атомная орбиталь
 ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь
 ДМЭ — диметоксиэтан
 ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия
 КПЗ — комплекс с переносом заряда
 ЛДА — литийдиизопропиламид
 МО — молекулярная орбиталь
 НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь
 НЭП — неподеленная электронная пара
 ПМР-спектроскопия — спектроскопия протонного магнитного резонанса
 УФ-спектроскопия — ультрафиолетовая спектроскопия
 ФПС — фактор парциальной скорости

- ФЭС-спектроскопия — фотоэлектронная спектроскопия
 ЭТС — электронная трансмиссионная спектроскопия
 ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса
¹³С ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ¹³С
ee — энантиомерный избыток
de — диастереомерный избыток

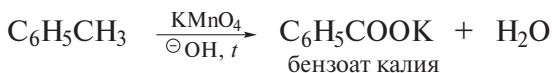
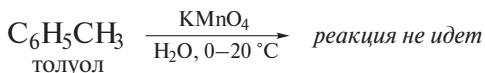
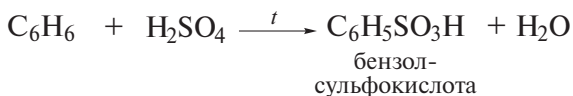
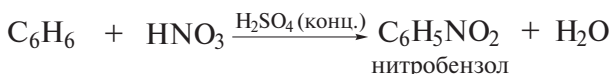
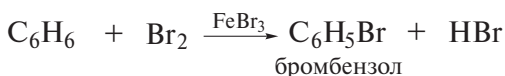
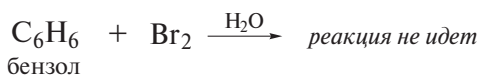
Префиксы:

- виц* — вицинальный
гем — геминальный
м — мета
о — орто
п — пара
трет (t) — третичный

В те же годы на основе измерения плотности паров была установлена молекулярная формула бензола — C_6H_6 . Как продукт коксохимического производства бензол был впервые выделен А. Гофманом в 1845 г. Сегодня бензол — один из основных сырьевых источников промышленного органического синтеза.

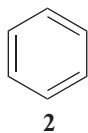
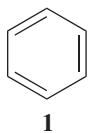
Соответственно формуле C_6H_6 бензол должен был бы проявлять свойства ненасыщенного соединения, прежде всего в реакциях присоединения. Однако свойства этого соединения существенно отличаются от свойств ненасыщенных углеводородов. В обычных условиях он неспособен к реакциям присоединения галогенов, гидратации и гидроксирования — типичным для алкенов. Например, бензол не реагирует с водным раствором $KMnO_4$, с бромом и даже с холодной концентрированной H_2SO_4 . Более характерными для бензола являются реакции замещения.

Ниже перечислены некоторые реакции, характеризующие *ароматические свойства* бензольного ядра.



Как следует из перечисленных примеров, ароматичность бензола заключается прежде всего в его специфической реакционной способности (**химический критерий**): инертность в реакциях присоединения, склонность к реакциям замещения, устойчивость к окислению и нагреванию. Термин же «ароматический» имеет историческое происхождение. Бензол и его гомологи обладают специфическим запахом, а кроме того, некоторые их производные были выделены из растительного сырья, также обладающего своеобразным запахом. Основным же источником ароматических углеводородов была и остается глубокая переработка нефти и каменного угля.

В течение почти 30 лет химики пытались разгадать строение соединения с формулой C_6H_6 и объяснить тем самым природу ароматичности. Лишь в 1865 г. немецкий химик-органик Ф. Кекуле предположил, что бензол имеет циклическую молекулу, содержащую три двойные связи, и представил его как 1,3,5-циклогексатриен с двумя альтернативными структурами **1** и **2**:



Однако двух изомеров, например *o*-дихлорбензола, как того требовали структуры Кекуле **1** и **2**, химики выделить не смогли. *орто*-Замещенные производные бензола существуют лишь в одной форме:

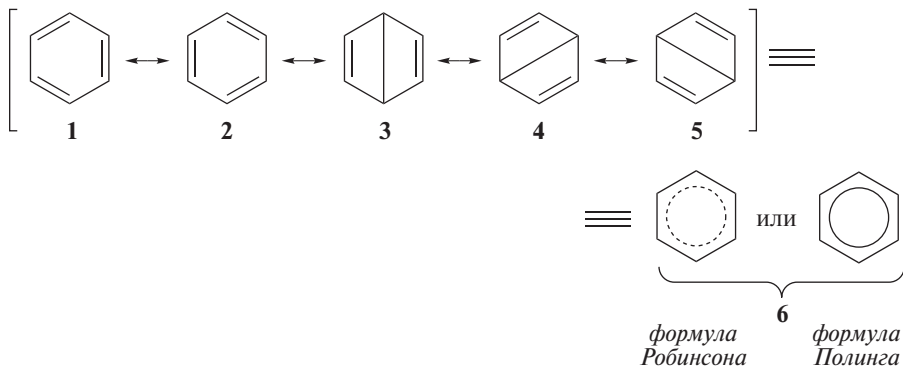


Кекуле, таким образом, решил лишь часть проблемы, связав молекулярную формулу бензола с его структурной формулой, но не объяснил, однако, отмеченные выше особенности химического поведения бензола.

О необычности бензола говорят и результаты определения параметров его геометрической структуры. Оказалось, что молекула бензола характеризуется плоскостностью и полной идентичностью всех С—С-связей (**структурный критерий**): длины всех С—С-связей в его молекуле равны 0,139 нм (промежуточное значение между значениями длин простой и одинарной связей). На этом основании английский химик Р. Робинсон предположил гипотезу полной делокализации шести π -электронов в молекуле бензола.

В 1930-х годах американский ученый М. Дьюар предложил рассматривать распределение электронов в молекуле бензола как суперпозицию (усредненное состояние) целого ряда структур. Было предположено, что реальная структура бензола лучше всего описывается набором из нескольких десятков *резонансных структур*.

Чтобы не усложнять изложение, здесь приведены лишь пять резонансных структур **1–5**, которые вносят наибольший вклад в структуру *резонансного гибрида 6 бензола*.



8.1.2. Энергия сопряжения

Энергия сопряжения (резонансная энергия) бензола была оценена как экспериментально, так и на основе квантовохимических расчетов (**резонансный критерий**).

Экспериментальное значение резонансной энергии бензола подсчитывается, в частности, на основе сравнения теплот гидрирования циклогексена, гипотетического 1,3,5-циклогексатриена и бензола. Отправной точкой в таком подсчете является значение теплоты гидрирования циклогексена.



Если бы бензол содержал три изолированные двойные связи, т. е. представлял бы собой гипотетический 1,3,5-циклогексатриен, то по условиям аддитивности при его гидрировании выделилось бы 361,5 кДж/моль (86,4 ккал/моль):



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

В гипотетическом 1,3,5-циклогексатриене связи между атомами углерода в кольце неодинаковы по длине.

полученным из условия локализации π -электронов в двойных связях, т. е. в структуре гипотетического 1,3,5-циклогексатриена $E_{\pi(\text{лок})}$:

$$E_{\pi(\text{делок})} = E_{\pi} - E_{\pi(\text{лок})},$$

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i \varepsilon_i = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 2\alpha + 4\beta + 4\alpha + 4\beta = 6\alpha + 8\beta,$$

$$E_{\pi(\text{лок})} = 3E_{\pi(\text{CH}_2=\text{CH}_2)} = 3 \cdot 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta,$$

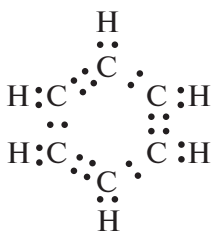
$$E_{\pi(\text{делок})} = E_{\pi} - E_{\pi(\text{лок})} = 6\alpha + 8\beta - 6\alpha - 6\beta = 2\beta.$$

Таким образом, энергия делокализации π -электронов в молекуле бензола равна 2β . Сравнивая это значение с экспериментальным $E_{\pi(\text{делок})} = 153,1$ кДж/моль (36,6 ккал/моль), получаем: $\beta = 76,5$ кДж/моль (18,3 ккал/моль).

8.1.3. Электронное строение

Как итог обсуждения ароматичности бензола, ниже показано его электронное строение в терминах различных подходов.

В терминах *правила октетов* электронное строение C_6H_6 выглядит следующим образом:



Представление бензола в терминах *концепции гибридизации атомных орбиталей* показано на рис. 8.2. Можно видеть, как образуются σ - и π -связи в молекуле бензола. Каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Три sp^2 -орбитали С-атома лежат в плоскости молекулы и образуют σ -связи с двумя соседними С-атомами и атомом водорода. Каждый атом углерода имеет также одну негибризованную $2p_z$ -орбиталь. Эти орбитали перпендикулярны плоскости молекулы, и при их перекрывании формируется π -электронное облако бензола.

Все расчеты в рамках *теории МО ЛКАО* дают одну и ту же симметрию и последовательность π -МО бензола. Молекула бензола имеет замкнутую π -электронную оболочку: три π -орбитали ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$) являются дважды занятыми, а три другие π -орбитали ($\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$) — свободными. Относительные энергии и графические изображения π -МО бензола представлены на рис. 8.3.

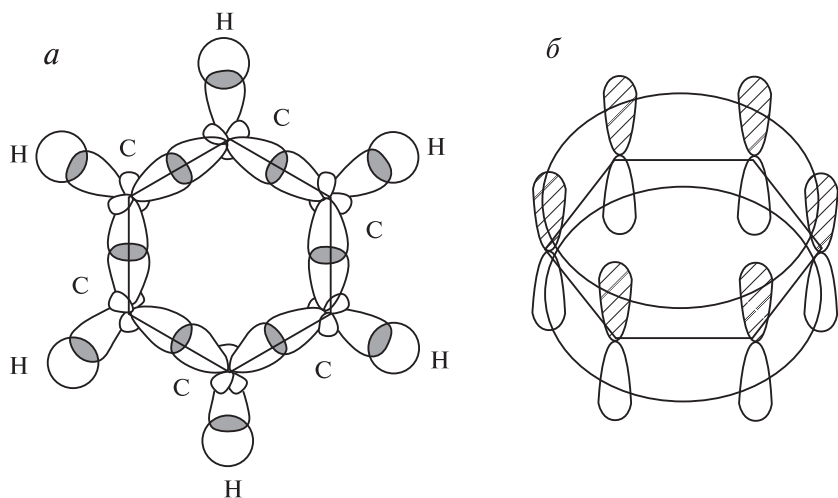


Рис. 8.2. σ - и π -Связи в молекуле бензола в терминах гибридизации АО:
a — σ -связи; *b* — π -связи

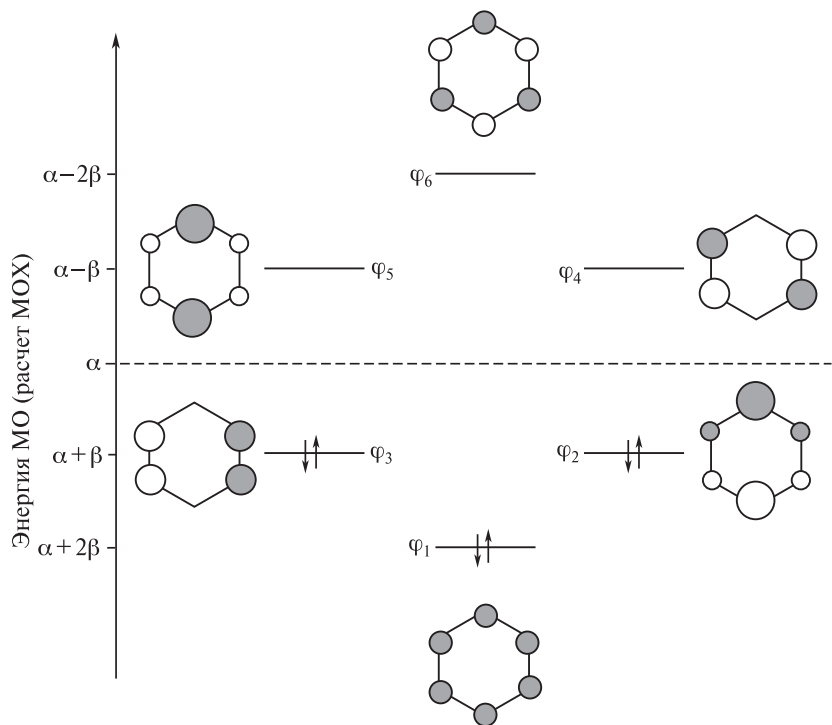


Рис. 8.3. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей бензола

Перечисленные способы представления электронной структуры бензола недостаточно лаконичны для их активного применения. В повседневной химической практике, в том числе при написании схем превращений, наиболее употребимы формула Л. Полинга, выражающая полную делокализацию π -электронов в бензольном кольце, и формула Ф. Кекуле — правильный шестиугольник с чередующимися простыми и двойными связями одинаковой длины:



Последняя формула содержит указание на сопряжение двойных связей в молекуле бензола и, кроме того, позволяет легко подсчитывать все валентные электроны бензола, которые могут затрагиваться в ходе его химических реакций.

8.2. АРОМАТИЧНОСТЬ АННУЛЕНОВ И ИХ ИОНОВ

К настоящему времени установлено, что ароматичность как особое химическое качество характерна не только для бензола. Существуют соединения, не относящиеся к ряду бензола, но также обладающие ароматическими свойствами.

Выше были перечислены критерии ароматичности. Главное **правило ароматичности** сформулировал Э. Хюккель на основе простых квантовохимических расчетов в 1930 г.:

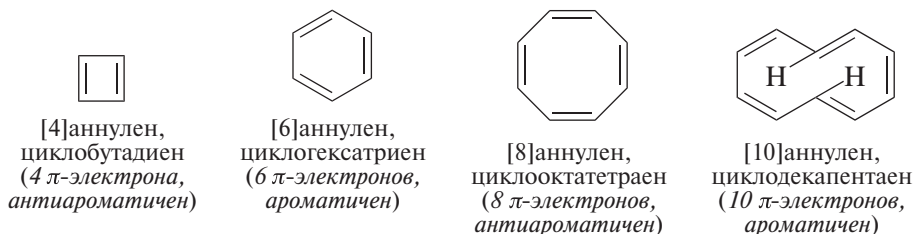
*Плоские моноциклические соединения, содержащие замкнутую сопряженную систему $(4n + 2)$ π -электронов, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (т. е. соединения, содержащие 2, 6, 10, 14, ... π -электронов в цикле), являются **ароматическими**. Соединения, содержащие $4n$ π -электронов в такой сопряженной системе, являются **антиароматическими**. Соединения, в которых отсутствует система сопряженных двойных связей, называют **неароматическими**.*

Это правило называют также **правилом Хюккеля**.

8.2.1. Аннулены

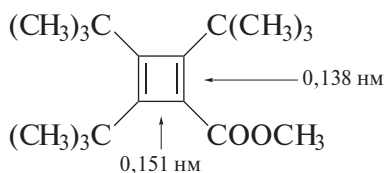
Термин «**аннулены**» (от лат. “annulus” — кольцо) был предложен для моноциклических соединений, содержащих чередующиеся двойные и простые связи. Размер кольца аннулена обозначают числом, указываемым в квад-

ратных скобках. Так, циклобутadiен является [4]аннуленом, бензол — [6]аннуленом, циклооктатетраен — [8]аннуленом, а гипотетический циклодекапентаен — [10]аннуленом.

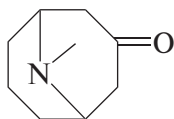


В полном соответствии с правилом Хюккеля [4]аннулен — циклобутadiен — оказался химически чрезвычайно неустойчивым соединением. В природе отсутствуют какие-либо его производные, а сам циклобутadiен удалось наблюдать лишь при очень низких температурах. Оказалось, что в изученных условиях молекула циклобутadiена не является плоской и имеет локализованные двойные связи.

Среди некоторых стабильных производных циклобутadiена можно отметить метиловый эфир 2,3,4-трис(*tert*-бутил)циклобутadiен-1-карбоновой кислоты. Четырехчленный цикл в этом соединении содержит чередующиеся двойные и простые связи:

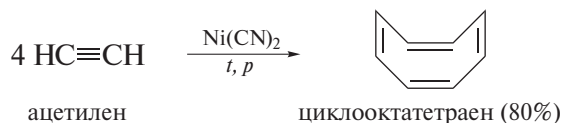


Производные циклооктатетраена — [8]аннулена — также отсутствуют среди природных соединений. Этот аннулен, однако, оказался синтетически более доступен. Первый его синтез был осуществлен Р. Вильштеттером путем длительного превращения алкалоида псевдопельтьерина — природного соединения, выделенного из коры гранатового дерева.



псевдопельтьерин

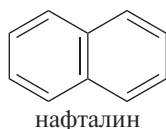
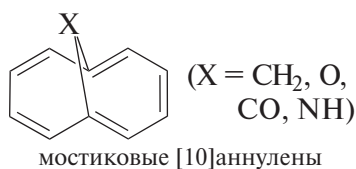
В настоящее время циклооктатетраен синтетически доступен реакцией олигомеризации ацетилена.



Согласно термохимическим данным, энергия сопряжения двойных связей в молекуле циклооктатетраена составляет лишь 5 ккал/моль (против 36,6 ккал/моль для бензола). Оказалось, что молекула циклооктатетраена — не плоская, имеет конформацию «ванна», содержит чередующиеся двойные и простые связи, легко присоединяет бром и, таким образом, не является ароматической.

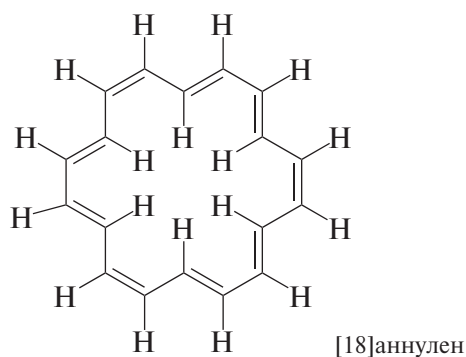
[10]Аннулен — циклодекапентаен — в соответствии с правилом Хюккеля должен обладать ароматическими свойствами. Однако в изображенной выше *цис, транс, цис, цис, транс*-конфигурации его молекула малоустойчива вследствие значительного отталкивания *эндо*-циклических атомов водорода, нарушения планарности и как следствие малой эффективности перекрывания π -орбиталей.

Тем не менее, выраженными ароматическими свойствами обладают мостиковые [10]аннулены и производные нафталина, в которых плоская сопряженная система также включает 10 π -электронов:



По тем же причинам, что и [10]аннулен, [14]аннулен также является неплоским и как следствие нестабильным.

Напротив, [18]аннулен имеет достаточные размеры, чтобы атомы водорода, находящиеся внутри цикла, не нарушали плоскую структуру молекулы. [18]Аннулен является стабильным соединением. Все С–С-связи в его молекуле выровнены (в интервале значений 0,134–0,143 нм), хотя химические реакции говорят о лишь частичной ароматичности этого углеводорода.



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Аннуленами называют моноциклические соединения, содержащие чередующиеся двойные и простые связи; например, бензол является [6]аннуленом.

8.2.2. ЯМР-критерии аromaticности

С развитием метода спектроскопии ЯМР (подробнее об этом методе см. в разд. 12.5) был сформулирован *магнитный критерий аromaticности*. Было найдено, что сигналы протонов аromaticких соединений в спектрах ^1H ЯМР находятся в слабом поле. Например, сигнал протонов бензола лежит при 7,37 м. д. по сравнению с сигналами протонов при 5,3 м. д. в спектрах этилена. Установлено, что причиной столь сильного дезэкранирования протонов в молекуле бензола, как и в молекулах других аренов, является наличие кольцевых токов в аromaticких структурах.

Кольцевой ток возникает в том случае, когда соединение, имеющее замкнутую сопряженную π -электронную систему, попадает во внешнее магнитное поле напряженностью H_0 . Кольцевой ток возбуждает магнитное поле, линии которого направлены перпендикулярно плоскости кольца. Это индуцированное магнитное поле усиливает поле H_0 снаружи кольца и направлено против внешнего магнитного поля внутри кольца. Как следствие «внешние» и «внутренние» протоны в аренах имеют различающиеся химические сдвиги. Один из наиболее характерных примеров влияния «аromaticких» кольцевых токов на значения химических сдвигов дает спектр ^1H ЯМР [18]аннулена: в области слабого поля при 9 м. д. расположен сигнал 12 «внешних» протонов этого соединения, а в области сильного поля при -3 м. д. — сигнал шести «внутренних» протонов.

Таким образом, спектроскопия ПМР предоставляет еще один, *магнитный критерий аromaticности* аннуленов и их гетероаналогов:

- сигналы от протонов, связанных с кольцом и ориентированных вне его, должны быть сдвинуты в слабое поле по сравнению с сигналами от обычных oleфиновых протонов;
- сигналы от протонов, ориентированных внутрь кольца, должны быть сдвинуты в сильное поле.

8.2.3. Аromaticческие ионы

Правилу аromaticности Хюккеля подчиняются не только нейтральные аннулены, но и π -сопряженные ионы.

В частности, аromaticческие свойства были обнаружены у циклопропенилий-иона, циклопентадиенид-иона и циклогептатриенилий-иона.

И циклопропен, и циклопентадиен, и циклогептатриен являются неаromaticкими соединениями, поскольку в их молекулах отсутствует замкнутая система сопряженных π -связей. В составе каждого цикла имеется sp^3 -гибридизованный атом углерода, прерывающий замкнутое в цикл сопряжение двойных связей.

Первое издание учебника «Органическая химия» получило заслуженное признание среди студентов и преподавателей. В настоящем издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии адресованы разделы «Для углубленного изучения». Учебник подготовлен в комплекте с задачником (В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская «Задачи по органической химии») и практикумом (В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин «Практикум по органической химии»). Данный учебно-методический комплекс в настоящее время не имеет аналогов.

Валерий Федорович Травень – заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор, заведующий кафедрой **Сколтеха** в РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТОМ I

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ.
ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Глава 2. АЛКАНЫ

Глава 3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

Глава 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Глава 5. АЛКЕНЫ

Глава 6. АЛКИНЫ

Глава 7. ДИЕНЫ

ТОМ II

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Глава 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.
КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

Глава 9. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Глава 10. АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ

Глава 11. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Глава 12. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ.
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Глава 13. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ

Глава 14. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ

Глава 15. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 16. СПИРТЫ

Глава 17. ФЕНОЛЫ

Глава 18. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

Глава 19. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ТОМ III

Сокращения и обозначения	9
Глава 20. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	11
20.1. Насыщенные и ароматические карбоновые кислоты	11
20.1.1. Номенклатура	11
20.1.2. Способы получения	13
20.1.3. Физические свойства и строение	16
20.1.4. Реакции	19
20.2. Производные карбоновых кислот	31
20.2.1. Номенклатура	31
20.2.2. Электронное строение и общая характеристика реакционной способности	32
20.2.3. Способы получения и реакции	34
20.3. Енолят-ионы карбоновых кислот и их производных	59
20.3.1. СН-Кислотность карбоновых кислот и их производных	59
20.3.2. Реакция Гелля—Фольгарда—Зелинского	61
20.3.3. Реакции С—С-конденсации	62
20.4. Дикарбоновые кислоты	65
20.4.1. Номенклатура	65
20.4.2. Способы получения	66
20.4.3. Физические свойства	68
20.4.4. Реакции	68
20.5. α , β -Ненасыщенные кислоты и их производные	82
20.5.1. Номенклатура и геометрическая изомерия	83
20.5.2. Способы получения	83
20.5.3. Реакции	84
20.6. Ненасыщенные дикарбоновые кислоты	87
20.6.1. Способы получения	87
20.6.2. Физические свойства	88
20.6.3. Реакции	88
20.7. Галоген- и гидроксикарбоновые кислоты	89
20.7.1. Номенклатура	89
20.7.2. Способы получения	90
20.7.3. Стереосомерия	92
20.7.4. Реакции	93
20.8. Гидрокси- и аминокарбоновые кислоты бензольного ряда	96
20.9. Альдегидо- и кетокислоты. Ацетоуксусный эфир	98
20.9.1. Номенклатура	98
20.9.2. Способы получения	98

20.9.3. Структура и таутомерия ацетоуксусного эфира	99
20.9.4. Реакции	100
<i>Для углубленного изучения</i>	114
Нуклеофильный катализ в реакциях производных карбоновых кислот	114
Глава 21. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	119
21.1. Классификация и номенклатура	119
21.2. Способы получения	120
21.3. Физические свойства и строение	123
21.4. Реакции	123
21.4.1. Кислотные свойства	123
21.4.2. Реакции S_EAr аренсульфоновых кислот	124
21.4.3. Реакции щелочного плавления	125
21.5. Производные сульфоновых кислот	126
21.5.1. Сульфонилхлориды	126
21.5.2. Эфиры	128
21.5.3. Амиды	129
<i>Для углубленного изучения</i>	130
Тиолы, сульфиды, дисульфиды	130
Энантиоселективный синтез сульфоксидов	133
Тиокарбонильные соединения. Ацетилкоэнзим А	134
<i>Дополнения</i>	138
Поверхностно-активные вещества.	
Моющие средства. Детергенты. Фосфолипиды	138
Глава 22. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	141
22.1. Номенклатура	141
22.2. Способы получения	142
22.3. Физические свойства и строение	143
22.4. Реакции	145
22.4.1. Восстановление	145
22.4.2. SN -Кислотность	147
22.4.3. Реакции нитронат-ионов	148
<i>Для углубленного изучения</i>	152
Стереоселективный синтез нитроспиртов и нитроаминов	152
<i>Дополнения</i>	161
Оксид азота в биохимических реакциях	161
Глава 23. АМИНЫ	162
23.1. Классификация и номенклатура	162
23.2. Способы получения	164
23.2.1. Реакции N -алкилирования и N -арилирования	164
23.2.2. Восстановление азотсодержащих соединений	167
23.2.3. Превращения амидов карбоновых кислот	169

23.3. Физические свойства и строение	171
23.3.1. Алифатические амины	171
23.3.2. Четвертичные аммониевые соли	173
23.3.3. Ароматические амины	173
23.3.4. Потенциалы ионизации аминов	174
23.4. Реакции	175
23.4.1. Кислотно-основные свойства	175
23.4.2. Нуклеофильные реакции	178
23.4.3. Электрофильное замещение в ароматических аминах	187
23.4.4. Реакции аминов с азотистой кислотой	191
23.5. Спектральный анализ	194
<i>Для углубленного изучения</i>	196
Основные и нуклеофильные свойства пространственно-затрудненных аминов	196
Реакции енаминов	202
<i>Дополнения</i>	204
Биогенные амины. Нейромедиаторы и нейротоксины	204
Глава 24. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ	208
24.1. Классификация и номенклатура	208
24.2. Ароматические соли диазония	209
24.2.1. Способы получения	209
24.2.2. Физические свойства и строение	210
24.2.3. Реакции	212
24.3. Диазоалканы	222
24.3.1. Способы получения	222
24.3.2. Реакции	224
<i>Для углубленного изучения</i>	227
Имидоэфиры карбоновых кислот и амидины	227
Гидразиды и азиды карбоновых кислот	228
Изоцианаты, карбаматы, мочевины	230
Изонитрилы	231
<i>Дополнения</i>	231
Механизмы вкуса и запаха. Сладкие органические вещества	231
Глава 25. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	235
25.1. Классификация и номенклатура	235
25.2. Пятичленные ароматические гетероциклические соединения	237
25.2.1. Способы получения	238
25.2.2. Физические свойства и строение	240
25.2.3. Реакции электрофильного ароматического замещения	242
25.3. Конденсированные пятичленные гетероциклические соединения	248
25.3.1. Способы получения	248
25.3.2. Реакции	249

25.4. Шестичленные ароматические гетероциклические соединения	250
25.4.1. Способы получения	251
25.4.2. Физические свойства и строение	252
25.4.3. Реакции	253
25.5. Пиримидины и пурины	260
<i>Для углубленного изучения</i>	261
Механизмы реакций синтеза гетероциклических соединений	261
Реакции $S_N^H Ag$	272
<i>Дополнения</i>	274
Гетероароматические соединения в живых организмах	274
Глава 26. УГЛЕВОДЫ	277
26.1. Моносахариды	277
26.1.1. Классификация	277
26.1.2. Строение	279
26.1.3. Реакции	282
26.2. Дисахариды	294
26.2.1. Сахароза	294
26.2.2. Мальтоза	295
26.3. Полисахариды	296
26.3.1. Классификация	296
26.3.2. Крахмал	297
26.3.3. Целлюлоза	298
<i>Дополнения</i>	299
Обмен энергии в живом организме	299
Глава 27. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ	303
27.1. Классификация α -аминокислот	303
27.2. Способы получения α -аминокислот	306
27.3. Пространственная изомерия и оптическая активность α -аминокислот	309
27.4. Реакции α -аминокислот	311
27.4.1. Кислотно-основные свойства	311
27.4.2. N-Ацилирование	313
27.4.3. N-Алкилирование	315
27.4.4. Реакция этерификации	315
27.4.5. Реакции дезаминирования	316
27.4.6. Отношение к нагреванию	317
27.4.7. Пептидный синтез	317
27.5. Вторичная, третичная и четвертичная структуры белков	320
Глава 28. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	326
28.1. Строение	326
28.1.1. Моносахариды	327
28.1.2. Циклические азотистые основания	327

28.1.3. Нуклеозиды	328
28.1.4. Нуклеотиды	329
28.1.5. Двойные спирали ДНК. Модель Уотсона–Крика	331
28.2. Нуклеиновые кислоты и наследственность	332
28.2.1. Репликация ДНК	333
28.2.2. Транскрипция. Синтез РНК	334
28.2.3. Трансляция. Биосинтез белка	335
<i>Дополнения</i>	336
Молекулярное узнавание в химии и биологии	336
Литература	340
ПРИЛОЖЕНИЯ	343
1. Результаты расчетов некоторых органических молекул методом МОХ	343
2. Физиологическое действие некоторых органических веществ	356
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	359

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Группы:

Alk	— алкил
Ar	— арил
Ac	— ацил
Bn	— бензил
Bs	— брозильная
Me	— метил
Tf	— трифтолатная
Ts	— тозильная
Ph	— фенильная
Sp	— циклопентадиенил
Py	— пиридил

Соединения и реагенты:

AУЭ	— ацетоуксусный эфир
ГМФТА	— гексаметилфосфор- триамид
ДМСО	— диметилсульфоксид
ДМФА	— диметилформамид
ДЦГКД	— дициклогексилкарбо- диимид
ДАК	— донорно-акцепторный комплекс
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПФК	— полифосфорная кислота
ТГФ	— тетрагидрофуран
ТМС	— тетраметилсилан

Переменные, константы и единицы измерения:

D	— дебай
η	— «жесткость» электрон- ной оболочки молекулы
k	— константа скорости
K	— константа равновесия
k_B	— константа Больцмана
α	— кулоновский интеграл
β	— резонансный интеграл
μ	— дипольный момент, D
I	— потенциал ионизации, эВ
A	— электронное сродство, эВ
d_4^{20}	— плотность, г/см ³
n_D^{20}	— показатель преломления
α	— оптическое вращение, град (°)
M_{R_D}	— рефракция, см ³
δ	— химический сдвиг, м. д.
ν	— частота, см ⁻¹
λ	— длина волны, нм
R	— универсальная газовая постоянная, Дж/(K·моль)
N	— число Авогадро, моль ⁻¹

Условия проведения реакции:

p	— давление
t	— температура
Δ	— кипячение

Сокращения:

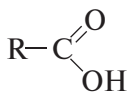
АО	— атомная орбиталь
ВЗМО	— высшая занятая молекулярная орбиталь
ДМЭ	— диметоксиэтан
ИК-спектроскопия	— инфракрасная спектроскопия
КПЗ	— комплекс с переносом заряда
ЛДА	— литийдиизопропиламид
МО	— молекулярная орбиталь
НСМО	— низшая свободная молекулярная орбиталь
НЭП	— неподеленная электронная пара
ПМР-спектроскопия	— спектроскопия протонного магнитного резонанса
УФ-спектроскопия	— ультрафиолетовая спектроскопия
ФПС	— фактор парциальной скорости

ФЭС-спектроскопия	— фотоэлектронная спектроскопия
ЭТС	— электронная трансмиссионная спектроскопия
ЯМР-спектроскопия	— спектроскопия ядерного магнитного резонанса
^{13}C ЯМР-спектроскопия	— спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ^{13}C
<i>ee</i>	— энантиомерный избыток
<i>de</i>	— диастереомерный избыток

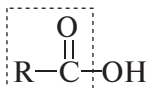
Префиксы:

<i>виц</i>	— вицинальный
<i>гем</i>	— геминальный
<i>м</i>	— мета
<i>о</i>	— орто
<i>п</i>	— пара
<i>трет</i> (t)	— третичный

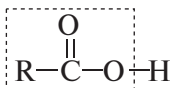
Соединения, содержащие карбоксильную группу $-\text{COOH}$, называют *карбонowymi кислотами*



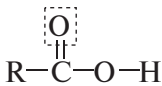
Для различных фрагментов карбоновых кислот приняты следующие названия (от *англ.* “acid” — кислота):



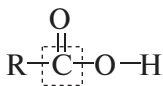
ацильная группа



ацилксигруппа



ацильный атом
кислорода



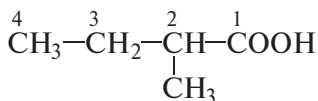
ацильный атом
углерода

20.1. НАСЫЩЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

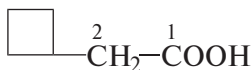
20.1.1. Номенклатура

При составлении названия карбоновой кислоты алифатического ряда по номенклатуре ИЮПАК за основу берут наиболее длинную углеродную цепь, включающую карбоксильную группу. Нумерацию цепи начинают с

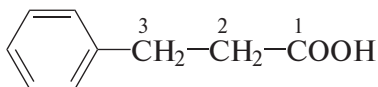
атома углерода карбоксильной группы. К названию углеводорода по числу атомов углерода в главной цепи прибавляют суффикс **-ов:** **-овая кислота**.



2-метилбутановая кислота



циклобутилэтановая кислота



3-фенилпропановая кислота

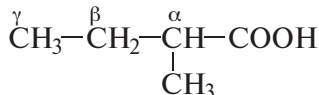
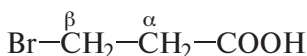
Для многих наиболее известных карбоновых кислот часто используют тривиальные названия. В частности, их применяют для замещенных карбоновых кислот, обозначая положение заместителей буквами α , β , γ и т. д.

уксусная
кислотамуравьиная
кислота

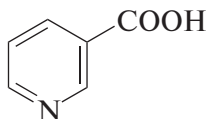
масляная кислота



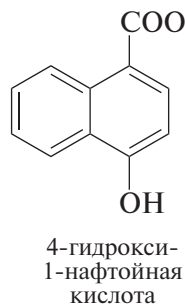
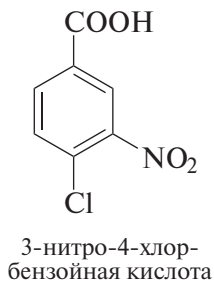
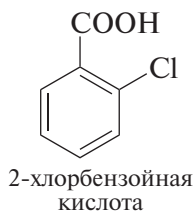
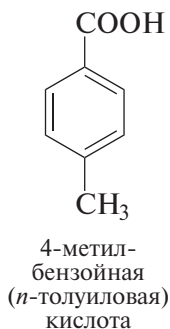
изомасляная кислота

 α -метилмасляная кислота β -бромпропионовая кислота

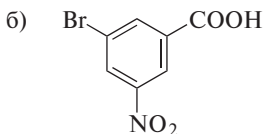
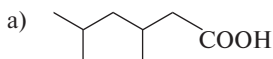
Названия кислот алициклического и гетероциклического рядов часто образуют путем прибавления к названию углеводорода или гетероарена постфикса **-карбоновая кислота**.

циклопропанкарбоновая
кислота1,4-циклогександикарбоновая
кислота3-пиридинкарбоновая
(никотиновая) кислота

Замещенные ароматические карбоновые кислоты бензольного и нафталинового рядов называют как производные бензойной и нафтойной кислот.



Задача 20.1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



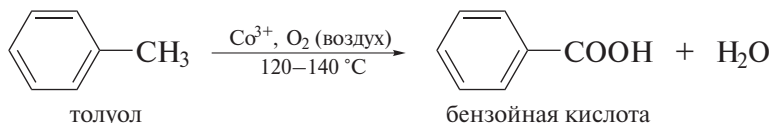
Задача 20.2. Напишите структурную формулу для каждого из следующих соединений:

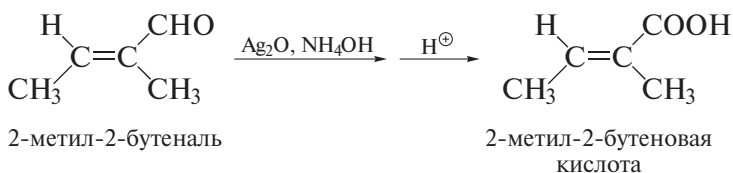
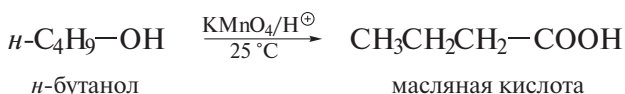
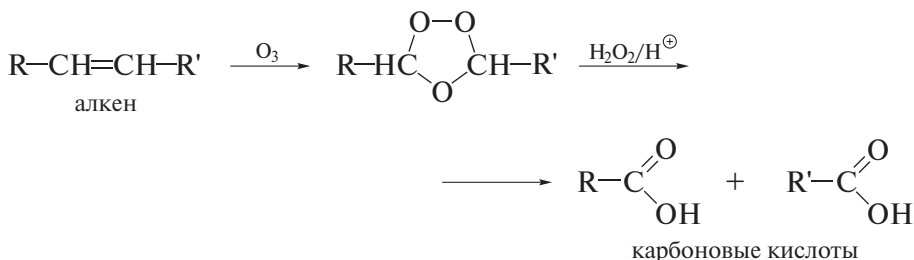
- а) (*R*)-4-гидрокси-(2*E*)-гексеновая кислота;
 б) α -бром- β -хлормасляная кислота;
 в) 4-нитро-3-этоксibenзойная кислота.

20.1.2. Способы получения

Окисление углеводородов, спиртов, альдегидов и кетонов

Окисление органических соединений, принадлежащих к углеводородам, спиртам, альдегидам и кетонам, ранее уже подробно обсуждалось (см. т. I, разд. 2.4, 5.4.5; т. II, разд. 10.2.3, 16.4.4, 19.1.4). Ниже даны примеры этих реакций.

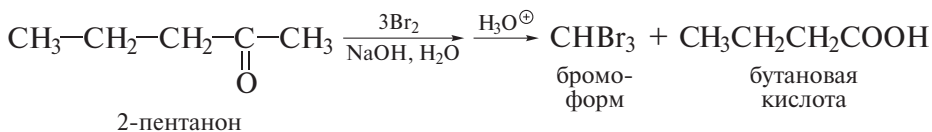




Эти реакции наиболее распространены при получении карбоновых кислот, в том числе в промышленной практике.

Окисление метилкетонов

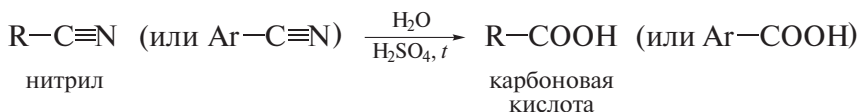
Метилкетоны окисляют гипогалогенитами; эта схема известна как галоформная реакция (см. т. II, разд. 19.1.5):



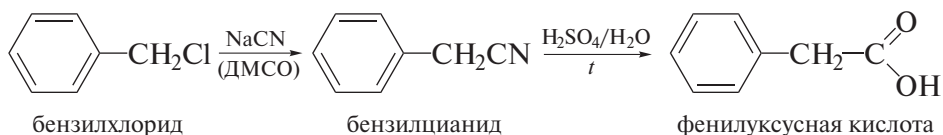
Гидролиз нитрилов

Реакции гидролиза производных карбоновых кислот часто применяют в лабораторной практике.

Нитрилы гидролизуют при их нагревании (как правило, при кипячении) с водными растворами минеральных кислот (реже щелочей).



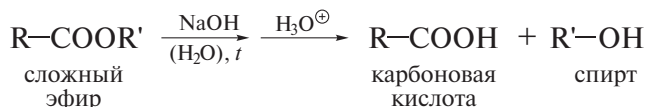
Например, фенилуксусную кислоту с высоким выходом получают по схеме



Фенилуксусная кислота. Смесь бензилианида (70 г; 0,68 моль), конц. H_2SO_4 (85 мл) и воды (120 мл) кипятят в течение 3 ч. После выливания реакционной смеси в ледяную воду продукт отфильтровывают, т. пл. 76–77 °С. Выход 72 г (78%).

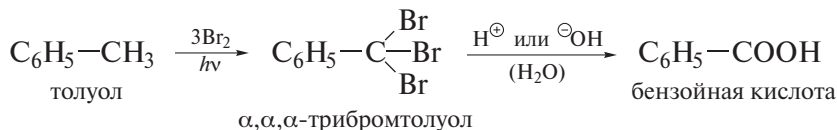
Гидролиз сложных эфиров

Эта реакция наиболее гладко протекает в разбавленных щелочах при нагревании:



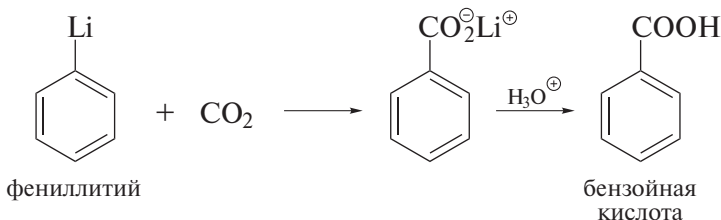
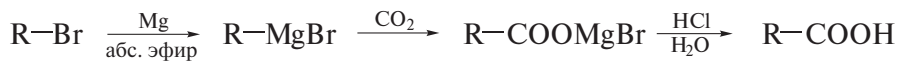
Гидролиз тригалогенметилпроизводных

Гидролиз тригалогенметилпроизводных для получения карбоновых кислот применяют реже. При этом используют те же условия, что и при гидролизе нитрилов и сложных эфиров:



Карбоксилирование металлоорганических реагентов

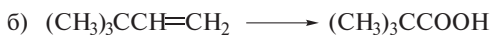
Карбоксилирование металлоорганических реагентов служит одним из универсальных способов получения карбоновых кислот (см. т. II, разд. 15.1.4).



2-Метилбутановая кислота. Через раствор *втор*-бутилмагниихлорида, приготовленного из 2-хлорбутана (46 г; 0,5 моль) и магния (13,4 г; 0,55 моль) в этиловом эфире (400 мл), пропускают углекислый газ до насыщения. Смесь обрабатывают 25%-й водной H_2SO_4 . Продукт выделяют перегонкой, т. кип. 174 °С. Выход 40,8 г (80%).

Этот метод имеет, однако, ограничение. Алкил- и арилгалогениды, применяемые в реакциях, не должны содержать заместителей (ОН, NH, SH, С=О), которые активно реагируют с реактивами Гриньяра и литийорганическими соединениями.

Задача 20.3. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:



Задача 20.4. Укажите, какой из двух способов — через реактив Гриньяра или через нитрил — более предпочтителен для реализации следующих превращений:

а) бромбензол \rightarrow бензойная кислота;

б) *n*-нитробензилхлорид \rightarrow *n*-нитрофенилуксусная кислота.

20.1.3. Физические свойства и строение

Физические свойства

Муравьиная и уксусная кислоты обладают раздражающим запахом. Масляная, валериановая и капроновая кислоты имеют неприятный запах. Высшие жирные и ароматические кислоты не имеют запаха, поскольку обладают малой летучестью.

Температуры плавления и кипения, а также данные о растворимости в воде некоторых карбоновых кислот приведены в табл. 20.1.

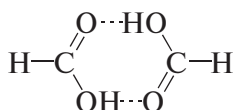
Температуры кипения карбоновых кислот выше, чем таковые спиртов, имеющих ту же молекулярную массу. Ниже сравниваются температуры кипения некоторых карбоновых кислот и спиртов.

Соединение	CH_3CH_2OH этанол	$HCOOH$ муравьиная кислота	$CH_3CH_2CH_2OH$ бутанол	CH_3COOH уксусная кислота
Мол. масса	46	46	60	60
Т. кип., °С	78	100,7	97,4	118

Таблица 20.1. Физические свойства карбоновых кислот

Кислота	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость при 20 °С, г/100 мл
НСООН метановая (муравьиная)	8,4	100,5	Неограничена
CH ₃ COOH этановая (уксусная)	16,6	118	Неограничена
CH ₃ CH ₂ COOH пропановая (пропионовая)	-21,0	141	Неограничена
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH бутановая (масляная)	-5,0	164	Неограничена
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH пентановая (валериановая)	-34,0	186	4,97
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH гексановая (капроновая)	-3,0	205	0,97
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH гептановая (энантовая)	-8,0	223	0,24
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH октановая (каприловая)	17,0	239	0,07
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH нонановая (пеларгоновая)	15,0	255	0,03
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH декановая (каприновая)	32,0	270	0,02
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH додекановая (лауриновая)	44,0	299	0,01
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH тетрадекановая (миристиновая)	54,0	251 (100 мм рт. ст.)	0,002

Отмеченное различие объясняется большей полярностью карбоновых кислот и более прочными водородными связями, которые они образуют в соответствующих димерах. Димеры карбоновых кислот устойчивы даже в газообразном состоянии.



Значения теплот димеризации весьма велики. Например, теплота димеризации муравьиной кислоты в газовой фазе составляет $-58,5$ кДж/моль (-14 ккал/моль).

Молекулы карбоновой кислоты образуют прочные водородные связи также и с молекулами воды. Однако лишь первые четыре члена гомологического ряда алифатических карбоновых кислот смешиваются с водой в

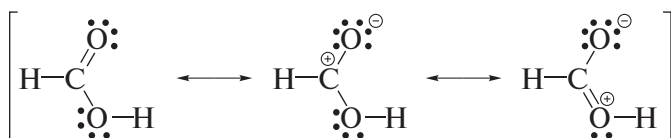
любых соотношениях. Начиная с валериановой кислоты, растворимость кислот в воде уменьшается. Высшие карбоновые кислоты мало растворимы в воде. Ароматические карбоновые кислоты — твердые соединения, плохо растворимые в воде.

Электронное строение

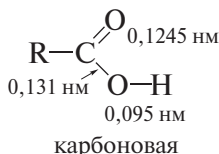
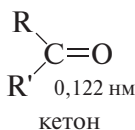
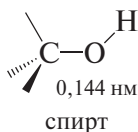
Группы C=O и OH, образующие карбоксильную функцию, взаимно влияют друг на друга и значительно отличаются по свойствам от соответствующих групп в альдегидах (кетонах) и спиртах.

Электронное строение карбоксильной функции показано ниже на примере муравьиной кислоты.

В терминах теории резонанса карбоксильную группу представляют набором резонансных структур:

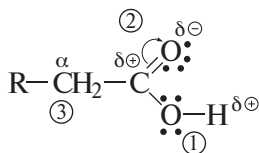


Одна из НЭП атома кислорода гидроксильной группы делокализована перекрыванием с π -орбиталью карбонильной группы. Делокализация электронной плотности в карбоксильной группе находит экспериментальное подтверждение в длинах связей C—O и C=O.



Эта делокализация делает атом углерода карбонильной группы менее электрофильным, чем атом углерода в карбонильной группе альдегидов или кетонов.

В общей оценке реакционной способности следует отметить, что карбоновая кислота имеет, по крайней мере, три реакционных центра:



① — связь O—H, разрыв этой связи наблюдается при кислотной диссоциации;

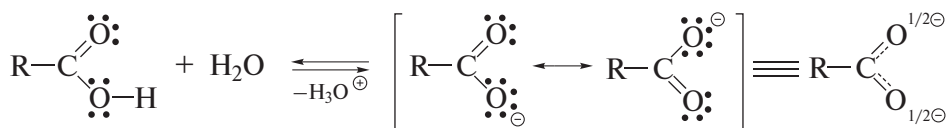
② — карбонильная группа C=O, эта группа способна присоединять нуклеофильные реагенты;

③ — C—H-связи при α -углеродном атоме, эти связи подвержены ионизации с образованием енолятов.

20.1.4. Реакции

Кислотно-основные свойства карбоновых кислот

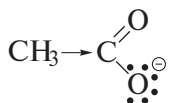
При кислотной диссоциации карбоновой кислоты образуется карбоксилат-ион RCOO^\ominus . С точки зрения электронного строения его представляют как резонансный гибрид двух энергетически эквивалентных структур:



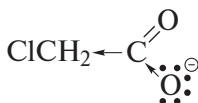
Резонансная стабилизация карбоксилат-иона — причина того, что карбоновые кислоты являются кислотами средней силы. В частности, карбоновые кислоты — значительно более сильные кислоты, чем спирты (см. т. I, разд. 16.4.1).

КИСЛОТНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Электроноакцепторные заместители в молекуле карбоновой кислоты, оттягивающие электроны от карбоксилатного центра и тем самым стабилизирующие карбоксилат-ион, увеличивают кислотность карбоновой кислоты.



менее стабильный анион



более стабильный анион

Электронодонорные заместители оказывают противоположное влияние.

Кислота	$\text{p}K_a$	Кислота	$\text{p}K_a$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ пропионовая	4,86	ClCH_2COOH хлоруксусная	2,85
CH_3COOH уксусная	4,76	CCl_3COOH трихлоруксусная	0,66
НСООН муравьиная	3,77		

Заместитель влияет особенно сильно, если находится при α -углеродном атоме. По мере удаления заместителя от карбоксильной группы его влияние на кислотность быстро ослабевает.

Кислота	$\text{p}K_a$	Кислота	$\text{p}K_a$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ масляная	4,82	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOH}$ β -хлормасляная	4,05
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$ α -хлормасляная	2,86	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ γ -хлормасляная	4,52

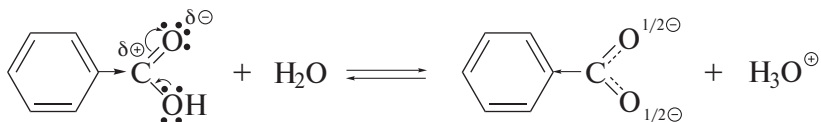
Задача 20.5. Укажите в следующих парах кислот, какая из кислот сильнее:

- а) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOH}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$;
 б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$;
 в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$;
 г) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

КИСЛОТНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Бензойная кислота является более слабой кислотой, чем муравьиная, но более сильной, чем уксусная кислота. Значение $\text{p}K_a$ бензойной кислоты равно 4,21.

Согласно этим данным, по сравнению с метильной группой фенильная группа является электроноакцепторной и несколько стабилизирует карбоксилат-ион:

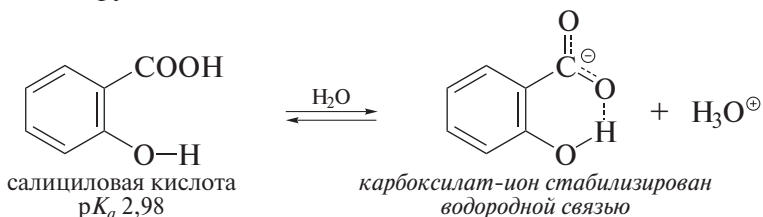


Электроноакцепторные заместители в *мета*- и *пара*-положениях ароматического ядра, способствующие делокализации отрицательного заряда в анионе, повышают кислотность. Электронодонорные заместители в *пара*-положении оказывают противоположное влияние.

Кислота					
	<i>n</i> -метокси- бензойная	бензойная	<i>m</i> -метокси- бензойная	<i>m</i> -нитро- бензойная	<i>n</i> -нитро- бензойная
$\text{p}K_a$	4,47	4,21	4,09	3,49	3,43

Заместители в *орто*-положении повышают силу кислоты независимо от того, являются ли они электронодонорными или электроноакцепторными (*орто*-эффект). В качестве примера показано влияние *орто*-гидроксигруппы на кислотность салициловой кислоты. Это влияние включает пространственный эффект заместителя, образование внутримолекуляр-

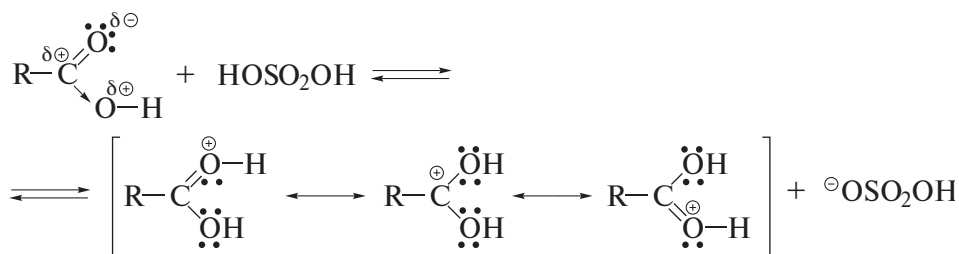
ных водородных связей и наличие диполь-дипольных взаимодействий, стабилизирующих анион:



О количественной зависимости между строением замещенных бензойных кислот и их кислотностью см. в т. I, гл. 1, разд. «Для углубленного изучения».

ОСНОВНОСТЬ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

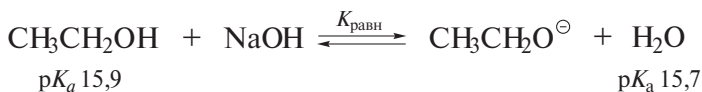
Основность карбоновой кислоты определяется ее способностью присоединять протон. Основность карбоновых кислот сравнима с основностью альдегидов и кетонов и проявляется в сильнокислой среде ($\text{pH} < 3$). Значения pK_a их сопряженных кислот находятся в пределах $-6,0 \div -7,0$. При протонировании протон присоединяется к карбонильному кислороду с образованием протонированной молекулы карбоновой кислоты:



В результате протонирования карбоксильной группы возрастает электрофильность атома углерода этой группы и его способность к реакциям с нуклеофильными реагентами.

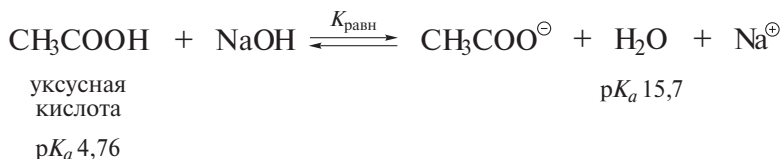
Реакции карбоксилат-ионов

В отличие от спиртов, которые не могут быть количественно ионизированы действием водного раствора гидроксида натрия



$$K_{\text{равн}} = 10^{-15,9} / 10^{-15,7} = 10^{-0,2} \approx 0,63,$$

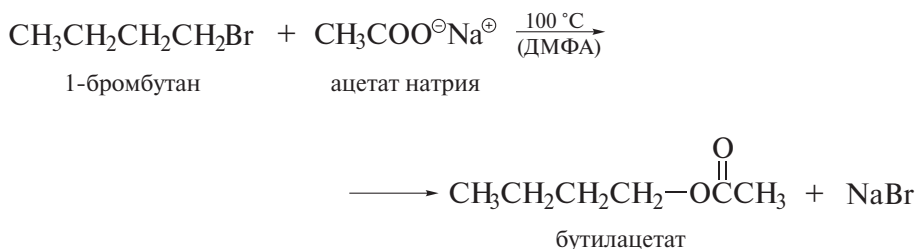
карбоновые кислоты в указанных условиях ионизируются на 100%:



$$K_{\text{равн}} = 10^{-4,76} / 10^{-15,7} = 10^{10,94}.$$

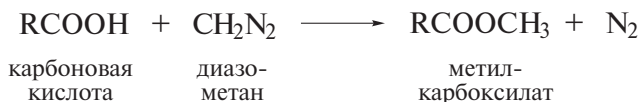
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

В отличие от карбоновых кислот, которые обладают и низкой основностью, и низкой нуклеофильностью, карбоксилат-ионы являются более сильными нуклеофилами. Это объясняется локализованным на них отрицательным зарядом. В частности, такие ионы вступают в реакции нуклеофильного замещения S_N2 с алкилгалогенидами:



Поскольку карбоксилат-ионы являются слабыми основаниями и не вызывают реакции элиминирования, они гладко образуют сложные эфиры даже со вторичными алкилгалогенидами.

Еще одной важной реакцией карбоновых кислот, которая протекает с разрывом связи O—H и в которой карбоксилат-ион выступает в качестве нуклеофила, является их взаимодействие с диазометаном:



Электронное строение диазометана описывается набором резонансных структур, две из которых приведены ниже (подробнее о строении диазоалканов см. в разд. 24.3):



Механизм реакции диазометана с карбоновой кислотой включает следующие стадии.

Первое издание учебника «Органическая химия» получило заслуженное признание среди студентов и преподавателей. В настоящем издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии адресованы разделы «Для углубленного изучения». Учебник подготовлен в комплекте с задачником (В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская «Задачи по органической химии») и практикумом (В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин «Практикум по органической химии»). Данный учебно-методический комплекс в настоящее время не имеет аналогов.

Валерий Федорович Травень – заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор, заведующий кафедрой **Сколтеха** в РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.