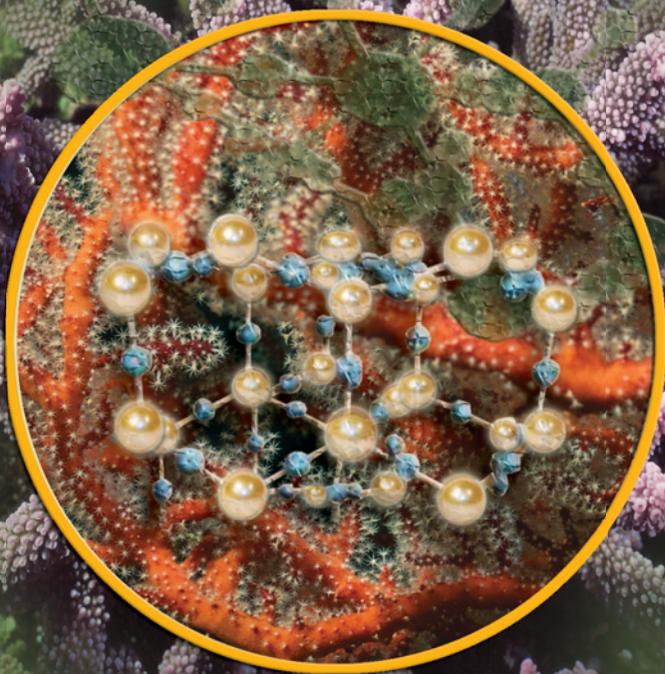


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Ф. Травень

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

I



УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Ф. Травень

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

в трех томах

I

6-е издание

Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому образованию в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 020201 –
фундаментальная и прикладная химия



Москва
Лаборатория знаний

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я73
Т65

Серия основана в 2009 г.

Травень В. Ф.

Т65 Органическая химия : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. I / В. Ф. Травень. — 6-е изд., испр. — М. : Лаборатория знаний, 2019. — 368 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-00101-170-5 (Т. I)

ISBN 978-5-00101-169-9

Первое издание учебника «Органическая химия», изданного в 2004 году, получило заслуженное признание среди студентов и преподавателей. Вместе с тем переход на двухуровневую систему высшего образования предъявляет новые требования к содержанию учебников, что явилось причиной существенной переработки книги. В настоящем переработанном 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». Издание учебника подготовлено 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 набор учебных изданий обеспечивает двухуровневое изложение учебного материала и не имеет аналогов.

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

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Травень Валерий Федорович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие для вузов

В трех томах

Том I

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*. Корректор *Е. Н. Клитина*
Компьютерная верстка: *Т. Э. Внукова*

Подписано в печать 31.05.18. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 29,9. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

ISBN 978-5-00101-170-5 (Т. I)
ISBN 978-5-00101-169-9

© Лаборатория знаний, 2019

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 массивированным 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 (°)
MR_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

^{13}C ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ^{13}C

ee — энантиомерный избыток

de — 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

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. Бертло — 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».

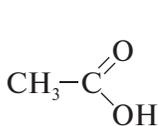
Этот тезис открыл путь широкому применению *структурных формул* как сочетанию символов атомов и черточек — связей между этими атомами. Блестящим достижением явилась догадка Ф. Кекуле о структурной формуле бензола (1865 г.):



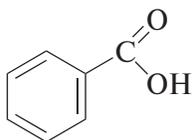
Теория химического строения позволила дать определение функциональной группы. *Функциональная группа* — атом или группа определенным способом связанных атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному *классу соединений*.

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

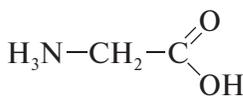
функциональных групп и позволяет относить это вещество к классу карбоновых кислот:



уксусная кислота



бензойная кислота

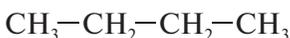
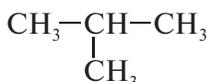


глицин (аминокислота)

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.

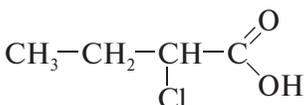
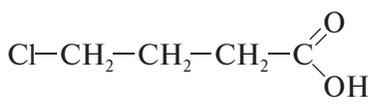
Ниже приведены примеры структурных изомеров.

Изомеры углеродного скелета, различающиеся последовательностью связывания атомов углерода:

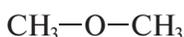
*n*-бутан (т. кип. 0 °С)

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)

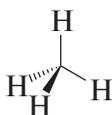
Как видим, в каждом примере структурные изомеры имеют одинаковый состав, но различаются последовательностью связывания атомов в структурных формулах.

* 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 $\text{O}=\text{C}=\text{NH}$.

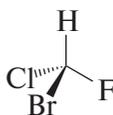
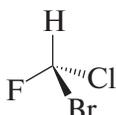
Особенностью структурных изомеров является то, что они различаются своими и физическими, и химическими свойствами.

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

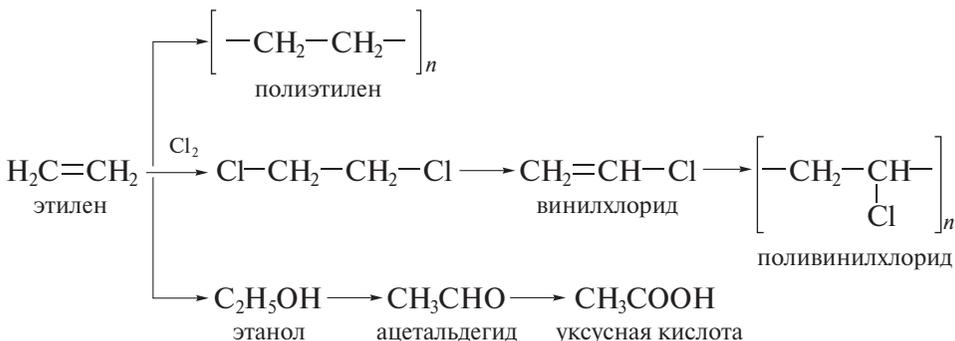


оптические изомеры

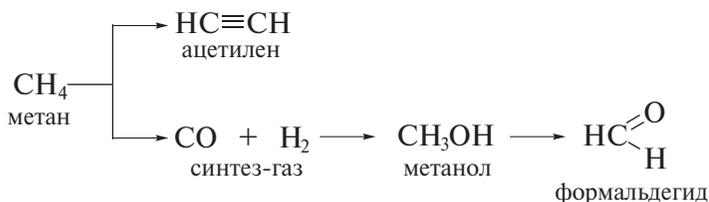
В отличие от структурных изомеров оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства и одинаково реагируют с симметричными молекулами, однако различаются своим взаимодействием с плоскополяризованным светом (подробнее об этом см. в гл. 3).

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.

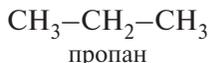
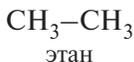
Большинство органических молекул состоит из двух частей: фрагмента, который в ходе реакции остается без изменения (остов молекулы), и группы, подвергающейся при этом превращениям (функциональная группа).

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

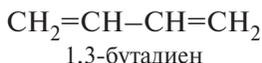
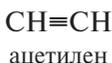
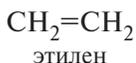
Функциональной группой называют атом или группу атомов, связанных определенным образом, наличие которых в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному классу соединений.

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:

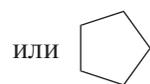
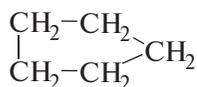


или ненасыщенными (непредельными), например:



Циклический ряд включает:

карбоциклические соединения, содержащие углеродный скелет, замкнутый в цикл



циклопентан

циклопентадиен

бензол

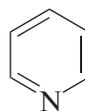
гетероциклические соединения, содержащие гетероатомы (иные, нежели углерод) в составе циклов



фуран



пиррол

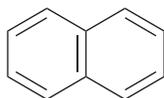
тетрагидро-
фуран

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**.

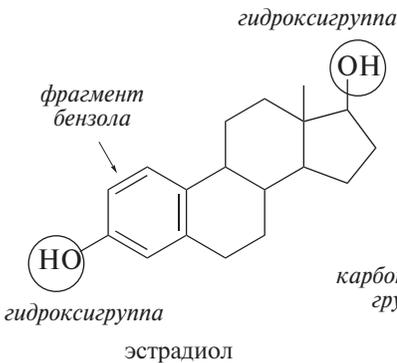
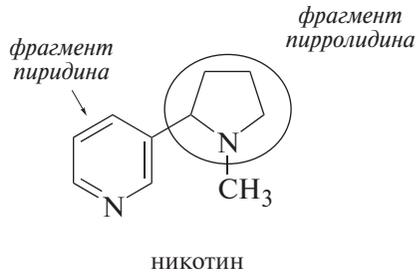
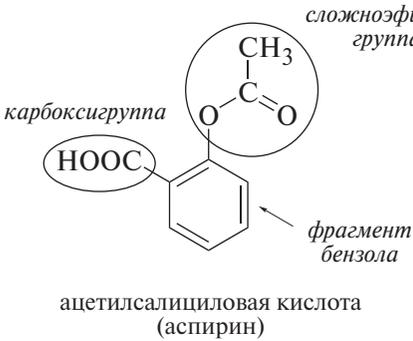
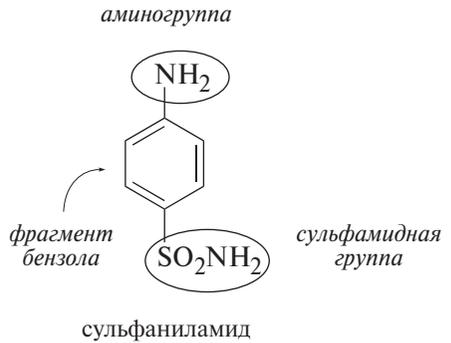
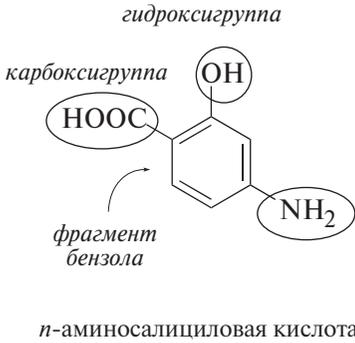
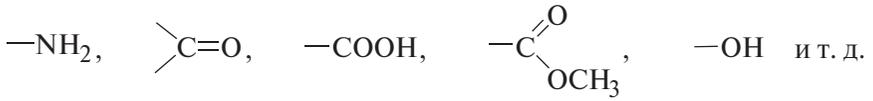
В табл. 1.1 перечислены наиболее важные функциональные группы, их названия и названия соответствующих им классов органических веществ, даны примеры представителей этих классов.

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:



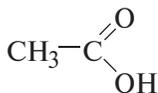
1.2. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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*.

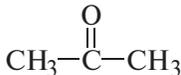
Правила, по которым образуются названия органических соединений, составляют *номенклатуру*. В настоящее время в органической химии применяют несколько систем номенклатуры.

1.2.1. Тривиальная номенклатура

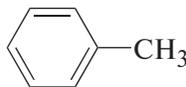
Это система исторически сложившихся названий, но применяемых до настоящего времени. Как правило, эти названия были даны еще в ранний период развития органической химии и никак не отражают строение органического вещества. Например:



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		

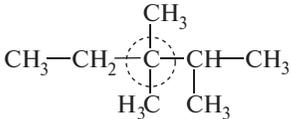
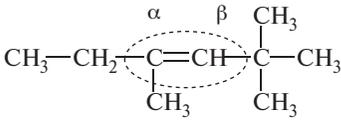
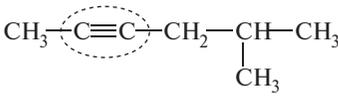
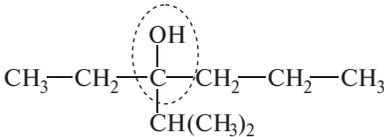
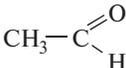
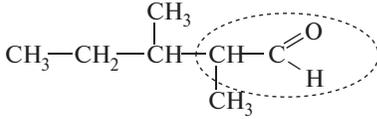
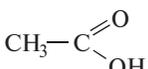
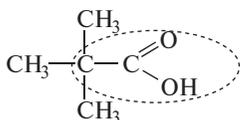
сальной. Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

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	CH ₂ =CH ₂ этилен	 <p>α-метил-α-этил-β-трет-бутилэтилен</p>
Ацетиленовые углеводороды	HC≡CH ацетилен	 <p>метилизобутилацетилен</p>
Спирты	CH ₃ OH карбинол	 <p>Этилпропилизопропилкарбинол</p>
Альдегиды	 уксусный альдегид	 <p>метил-втор-бутилуксусный альдегид</p>
Кислоты	 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, шестом, 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». Шестое издание учебника подготовлено в комплекте с задачником (В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Кондратова «Задачи по органической химии») и практикумом (В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин «Практикум по органической химии»). Данный набор учебных изданий в настоящее время не имеет аналогов.

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