

Основные положения теории строения органических веществ

А. М. Бутлерова

Решающий вклад в создание теории строения органических соединений принадлежит великому русскому химику Александру Михайловичу Бутлерову. Основная идея теории была сформулирована Бутлеровым в 1861 году в статье «О химическом строении вещества».

Сущность учения Бутлерова может быть выражена следующим образом:

1. Атомы, входящие в состав молекулы органического вещества, не находятся в беспорядочном состоянии, а соединены между собой в определённой последовательности химическими связями (согласно валентности этих атомов). Последовательность соединения атомов в молекулах Бутлеров назвал химическим строением.
2. От строения молекул, то есть от того, в каком порядке соединены между собой атомы в молекуле, зависят свойства вещества.
3. Зная свойства вещества, можно установить его строение, и наоборот: химическое строение органического соединения может многое сказать о его свойствах.
4. Химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомов (атомных групп), находящихся в молекуле. При этом наиболее сильное влияние атомов наблюдается в случае, если они связаны друг с другом непосредственно.
5. Строение молекулы можно выразить при помощи структурной формулы, которая для данного вещества является единственной. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе вещества обуславливает явление изомерии.

Классификация органических соединений.

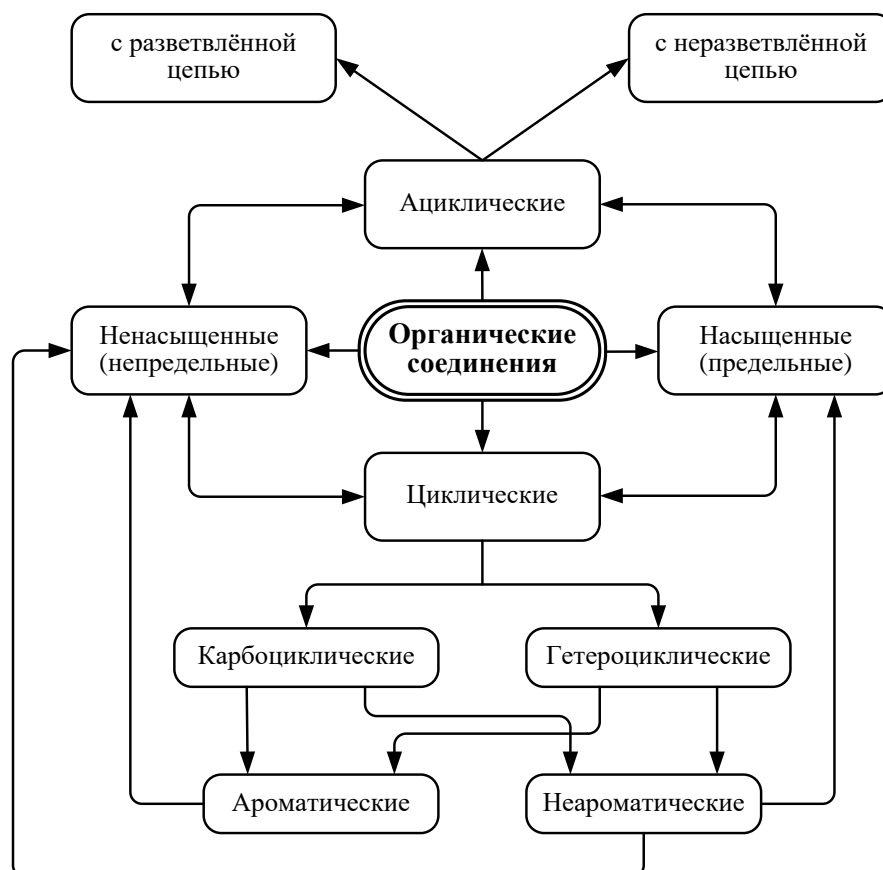
Понятие о гомологических рядах

- I. Подавляющее большинство органических веществ содержит в своём составе углеродную цепь, или углеродный скелет, то есть некоторое количество последовательно связанных атомов углерода. В зависимости от

структуры углеродного скелета все органические соединения делят на *ациклические* и *циклические* (схема 1.1).

Схема 1.1.

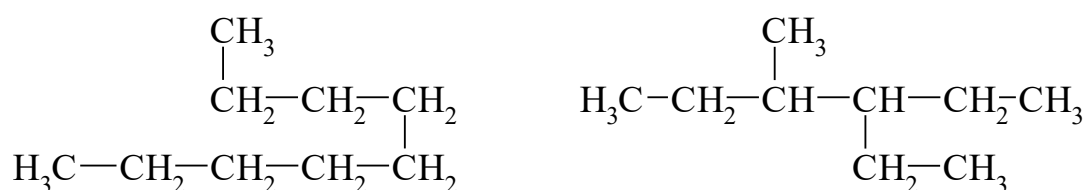
Классификация органических соединений на основе строения углеродного скелета и его насыщенности.



Молекулы ациклических веществ содержат открытую, незамкнутую цепь. Она может быть *неразветвлённой (прямой, нормальной)* и *разветвлённой* (рисунок 14).

Рисунок 14

Пример неразветвлённой и разветвлённой цепи



Циклические соединения делят на *карбоциклические*, у которых замкнутая цепь образована только углеродными атомами, и *гетероциклические*, в цикле которых присутствуют и другие атомы, например азота, кислорода, серы (рисунок 15).

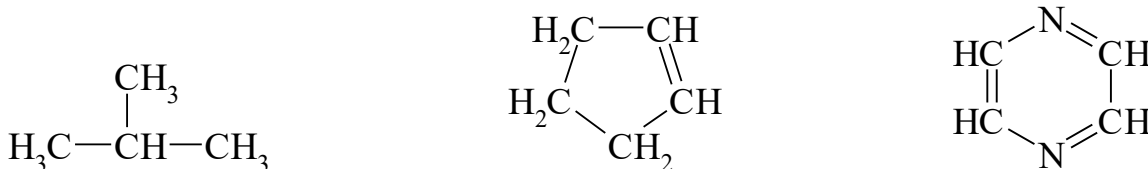
Рисунок 15

Пример карбоциклического и гетероциклического соединения



II. Среди органических веществ выделяют также *насыщенные (предельные)*, содержащие только простые связи между атомами углерода, и *ненасыщенные (непредельные)*, включающие в себя фрагменты с кратными углерод-углеродными связями.

Циклические соединения, кроме того, могут быть *ароматическими*. Это понятие, помимо непредельности, включает в себя некоторые особенности строения, которые будут обсуждены в следующей главе.



насыщенное соединение

непредельный цикл

ароматический цикл

III. Принадлежность к тому или иному классу определяет *функциональная группа* – атом или группа атомов, ответственные за химическое поведение вещества. Существует, например, класс *алкины, спирты, галогенпроизводные, кетоны, амины, карбоновые кислоты* и др*.

Соединения с одной функциональной группой называют *монофункциональными*, с несколькими одинаковыми – *полифункциональными (гликоли, трикарбоновые кислоты)*, с несколькими разными функциональными группами – *гетерофункциональными (аминоспирты, гидроксикислоты)*.

* Более подробно о группах, определяющих класс органического соединения, см. в вопросе 5 данной темы «Основные правила номенклатуры IUPAC и её использование».

Группу родственных веществ, относящихся к одному классу, имеющих однотипное строение и сходные химические свойства, называют *гомологическим рядом*. Каждый член гомологического ряда отличается от соседнего на постоянную структурную единицу, или *гомологическую разность*. Для большинства классов гомологической разностью является метиленовая группа $-\text{CH}_2-$. Члены гомологического ряда называют *гомологами*.

К обязательным признакам гомологического ряда, кроме сходства в строении и химических свойствах, относят также закономерное изменение физических констант при последовательном переходе от одного гомолога к другому.

Номенклатура органических соединений и её виды

Слово «Номенклатура» (лат. *nomenclatura* – перечень) понимается в химии как совокупность названий индивидуальных химических веществ, их групп и классов, а также способы и правила составления этих названий.

В нынешнем состоянии номенклатуру можно разделить на *тривиальную*, *рациональную* и *систематическую номенклатуру IUPAC*. Последняя является главной и обязательной для научных публикаций. В смежных с химией дисциплинах, например в биохимии, наиболее часто используется тривиальная и рациональная номенклатура.

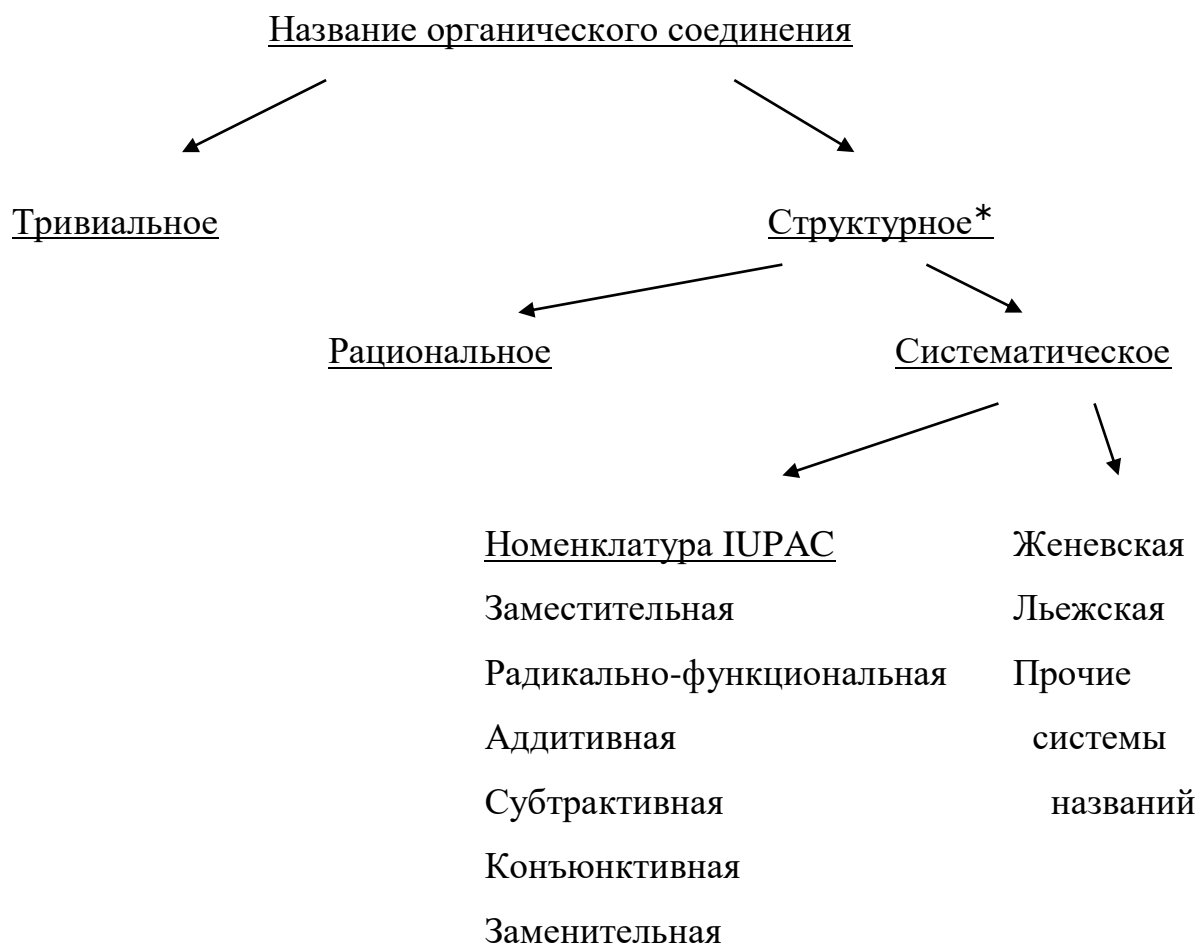
В начальный период развития органической химии, когда ещё не было представления о природе веществ, этим веществам давали случайные, так называемые, *тривиальные названия*. Происхождение таких названий часто связано с природными источниками, из которых данные вещества получались (кофеин, уксусная кислота, мочеви́на, винная кислота), с наиболее характерными свойствами (индиго, гремучая кислота) или со способом получения (серный эфир, пировиноградная кислота). Некоторые соединения названы по имени исследовавших их учёных (кетон Михлера, комплекс Ионича).

По *рациональной номенклатуре* за основу наименования органического соединения обычно принимают название относительно простого члена данного

гомологического ряда. Все остальные соединения рассматривают как производные этого гомолога, образованные замещением в нем атомов водорода углеводородными или иными радикалами, атомами или атомными группами.

Для обобщения сказанного приводим схему 1.2, показывающую отношения в системе названий органических соединений. Заметим, однако, что схема 1.2 эта приблизительна и небесспорна.

Схема 1.2. Отношения в системе названий органических соединений



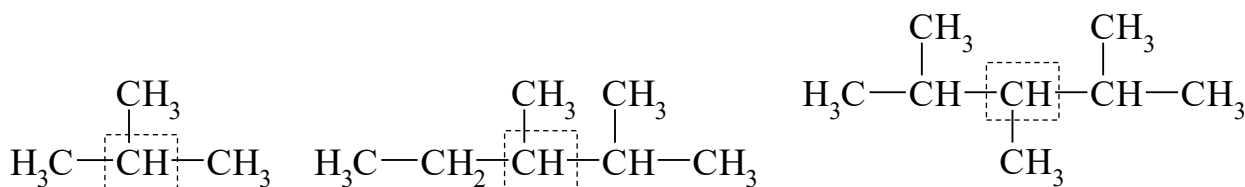
Примеры составления названий по рациональной номенклатуре

Предельные углеводороды рассматривают в качестве замещённых метана, то есть соединений, полученных заменой атомов водорода на углеводородные радикалы. Остатком молекулы метана считают обычно атом углерода, который связан с наименьшим числом водородных атомов (с наибольшим числом простейших радикалов). В рациональных названиях

* Часто различий между понятиями «структурное название» и «систематическое название» не делают.

углеводородов перед словом «метан» перечисляются по старшинству (в порядке увеличения сложности) названия радикалов, связанных с центральным углеродным атомом. Если в молекуле имеется несколько одинаковых радикалов, перед названием их ставится приставка, образованная из греческих числительных (*ди-* – два, *три-* – три, *тетра-* – четыре).

Примеры:



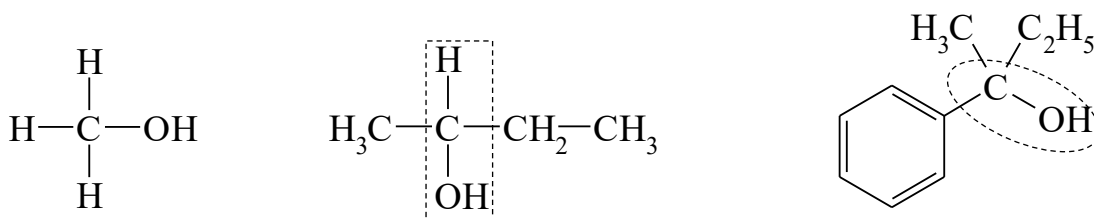
триметилметан

метилэтилизопропилметан

метилдиизопропилметан

Одноатомные спирты рассматривают как производные первого члена ряда спиртов – метилового спирта, который называют *карбинолом*. При этом водородные атомы метильной группы карбинола оказываются заменёнными соответствующими углеводородными радикалами, названия которых перечисляются по старшинству перед основой «карбинол».

Примеры:



карбинол

метилэтилкарбинол

метилэтилфенилкарбинол

Основные правила номенклатуры IUPAC и её использование

В правилах IUPAC используется несколько типов номенклатур, наиболее универсальная и распространённая из них – *заместительная*. Для веществ несложного строения, содержащих характеристические группы, часто применяется *радикально-функциональный* способ.

Принципы заместительной номенклатуры

Основные понятия. Родоначальная структура (*главная цепь*) – это ациклический неразветвлённый углеводород, насыщенный или ненасыщенный,

а также карбоциклическая или гетероциклическая система. Название родоначальной структуры является основой наименования вещества.

Заместители – атомы или группы атомов условно замещающие в родоначальной молекуле атомы водорода. Их делят на радикалы и характеристические группы.

Радикал – в широком понимании – замещённый или незамещённый углеводородный или гетероциклический остаток. Радикал не определяет основной класс, к которому относится вещество, он обязательно содержит, в некотором смысле, родоначальную структуру второго порядка.

Характеристические группы – это атомы или атомные группировки, обуславливающие химические свойства соединения и принадлежность его к определённому классу*; в свою очередь, формально делятся на функциональные и нефункциональные.

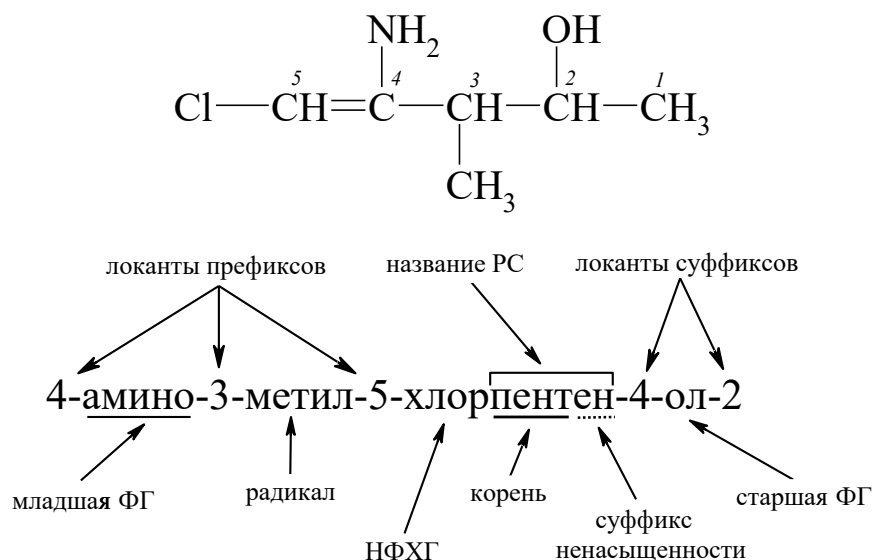
Функциональные группы имеют два названия – одно для употребления в суффиксе, когда группа является старшей, и другое – для использования в префиксе, когда она является младшей (или одной из младших). Для таких заместителей существует ряд старшинства (таблица 1.2).

Для нефункциональных групп (таблица 1.1) и радикалов характерны только префиксные названия.

Местоположения заместителей и ненасыщенных связей в родоначальной структуре указываются цифрами, которые получили название локантов. Расположение локантов подчиняется простому правилу: локанты ставятся перед префиксами, но после суффиксов**. Локанты отделяются друг от друга запятыми, а от префикса, суффикса и названия родоначальной структуры – дефисами.

* Углерод-углеродные кратные связи к характеристическим группам обычно не причисляют.

** В английском и других иностранных языках часто используется иной порядок расстановки локантов.



РС – родоначальная структура, ФГ – функциональная группа,
 НФХГ – нефункциональная характеристическая группа.

Таблица 1.1

Префиксы характеристических групп

| Название класса | Характеристическая группа | Приставка (префикс) |
|-------------------|---------------------------|---------------------|
| Азиды | (C)–N ₃ | азидо- |
| Бромиды | –Br | бromo- |
| Йодиды | –I | йодо- |
| Нитросоединения | –NO ₂ | нитро- |
| Нитраты | –ONO ₂ | нитроокси- |
| Нитрозосоединения | –N=O | нитрозо- |
| Фториды | –F | фторо- |
| Хлориды | –Cl | хлоро- |
| Эпоксиды (окиси) | –O– | эпокси- |
| — // — | — // — | — // — |

| | | |
|---------------|-------|-------------------------------|
| Простые эфиры | –OR | алкил(арил)окси- |
| Пероксиды | –O–OR | алкил(арил)перокси- |
| Сульфиды | –SR | алкил(арил)сульфанил - |
| Дисульфиды | –S–SR | алкил(арил)дисульфанил ил- |

Таблица 1.2

Суффиксы и префиксы функциональных групп

| Название класса | Функциональная группа | Приставка (префикс) | Суффикс |
|------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Соли карбоновых кислот | –COO [–] | — | -оат, карбоксилат |
| Соли аммония | – ⁺ NR ¹ R ² R ³ | триалкил(арил)- аммонио- | триалкил(арил) -... аммоний |
| Карбоновые кислоты | –COOH | карбокси- | -овая кислота |
| Надкислоты | –C(O)OOH | пероксикарбонил- | перокси-...- овая кислота |
| Сульфоновые кислоты | –SO ₃ H | сульфо- | -сульфоновая кислота |
| Ангидриды кислот | –C(O)–O– C(O)– | ацилокси-...-оксо- | -овый ангидрид |
| Сложные эфиры | –COOR | алкил(арил)оксикар бо-нил- | -оат, карбоксилат |
| Пероксиды кислот | –C(O)OOR | алкил(арил)перокси -карбонил- | R-перокси-...- оат |

| Название класса | Функциональная группа | Приставка (префикс) | Суффикс |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Сложные эфиры сульфоновых кислот | $-\text{SO}_3\text{R}$ | R-оксисульфонил- | -сульфонат |
| Галогенангидриды | $\text{C}(\text{O})-\text{Hal}$ | галогенформил- | -оилгалогенид |
| Галогенангидриды сульфоновых кислот | $-\text{SO}_2\text{Hal}$ | галогеносульфонил- | - сульфонилгалогенид |
| Амиды | | | |
| дизамещённые | $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_2$ | N,N-диалкилкарбамоил- | N,N-диалкил- ... -амид |
| монозамещённые | $-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$ | N-алкилкарбамоил- | N-алкил-...- амид, |
| незамещённые | $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ | карбамоил- | -амид, - карбоксамид |
| Амиды сульфоновых кислот | $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ | сульфонамоил-, аминосульфонил- | -сульфонамид |
| Амиды сульфоновых кислот | $-\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$ | сульфенамоил-, аминосульфонил- | -сульфенамид |
| Имиды |  | | -имид, - карбоксимид |
| Нитрилы, или цианиды | $-\text{C}\equiv\text{N}$ | циано- | -нитрил, - цианид |
| Изонитрилы(цианиды) | $-\text{N}^+\equiv\text{C}^-$ | изоциано- | -изоцианид |

| Название класса | Функциональная группа | Приставка (префикс) | Суффикс |
|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Альдегиды | $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ | формил- | -аль |
| Кетоны | $-\text{C}(\text{O})-$ | оксо- | -он |
| Спирты | $-\text{OH}$ | гидрокси-, окси- | -ол, -овый спирт |
| Тиолы, гидросульфиды, тиоспирты, меркаптаны | $-\text{SH}$ | сульфанил-, меркапто- | -тиол, -меркаптан |
| Гидропероксиды | $-\text{OOH}$ | гидроперокси- | -гидропероксид |
| Гидродисульфиды | $-\text{SSH}$ | дисульфанил- | -гидродисульфид |
| Амины | | | |
| третичные | $-\text{NR}_2$ | диалкил(арил)амин о- | N,Nдиалкил(арил)...-амин |
| вторичные | $-\text{NHR}$ | алкил(арил)амино- | N-алкил(арил)-...-амин |
| первичные | $-\text{NH}_2$ | амино- | -амин |
| Имины | $-\text{NH}-$ | имино- | -имин |
| Алкил(арил)гидразины | $-\text{NH}-\text{NHR}$ | алкил(арил)гидрази но- | R-,...-гидразин |
| Гидразины | $-\text{NH}-\text{NH}_2$ | гидразино- | -гидразин |

* Старшинство групп убывает сверху вниз

Этапы построения названий

1. Определяют старшую характеристическую группу. Именно она обуславливает в дальнейшем выбор родоначальной структуры и её нумерацию.
2. Определяют родоначальную структуру, которая должна включать максимальное число старших групп.
3. Называют родоначальную структуру и старшую характеристическую группу.
4. Определяют и называют заместители.
5. Проводят нумерацию атомов родоначальной структуры так, чтобы старшая группа получила наименьший из возможных номеров. Если выбор нумерации неоднозначен, то применяют правило наименьших локантов – цепь или цикл нумеруют так, чтобы заместители получили наименьшие номера. Из двух возможных последовательностей локантов наименьшей считается та, в которой первой встретится цифра меньшая, чем в другой последовательности, например, 1,2,7- «меньше», чем 1,3,4-.
6. Объединяют отдельные части названия в общее полное название, придерживаясь алфавитного порядка префиксов (умножающие приставки не включаются в алфавитный порядок).

Выбор родоначальной структуры

Главная углеродная цепь* для ациклических соединений выбирается по приведённым ниже критериям, при этом каждый последующий критерий вступает в действие лишь тогда, когда предыдущий не приводит к однозначному выбору:

- а) максимальное число старших групп.
- б) максимальное число кратных (двойных и тройных) связей.
- в) максимальная длина цепи.
- г) максимальное число двойных связей.
- д) наименьшие номера элементов в следующем порядке: главные группы (если их несколько), кратные связи, двойные связи.

* Родоначальная структура в примерах выделена полужирным курсивом.

- е) максимальное число заместителей.
- ж) наименьшие номера заместителей.
- з) положение в алфавите неглавных заместителей (или в порядке возрастания сложности).

Старшинство элементов молекулы и выбор направления нумерации

1. В ациклических и моноциклических углеводородах, если это не радикал, наименьший номер всегда получает старшая функциональная группа. Старшинство функциональных групп указано в таблице 2.

2. Все гетероциклы старше карбоциклов.

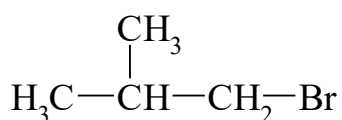
3. Кратные углерод-углеродные связи имеют преимущество при выборе направления нумерации (или при выборе основной цепи) перед неглавными функциональными группами таблицы 2 и нефункциональными характеристическими группами таблицы 1.

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

Радикально-функциональная номенклатура

В данном номенклатурном типе за основу названия вещества берётся наименование класса. Перед этим наименованием в алфавитном порядке помещаются названия радикалов, связанных с характеристической группой. Если в соединении несколько характеристических групп, класс определяет самая старшая из них.

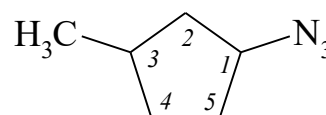
Примеры:



изобутилбромид



триметилендихлорид



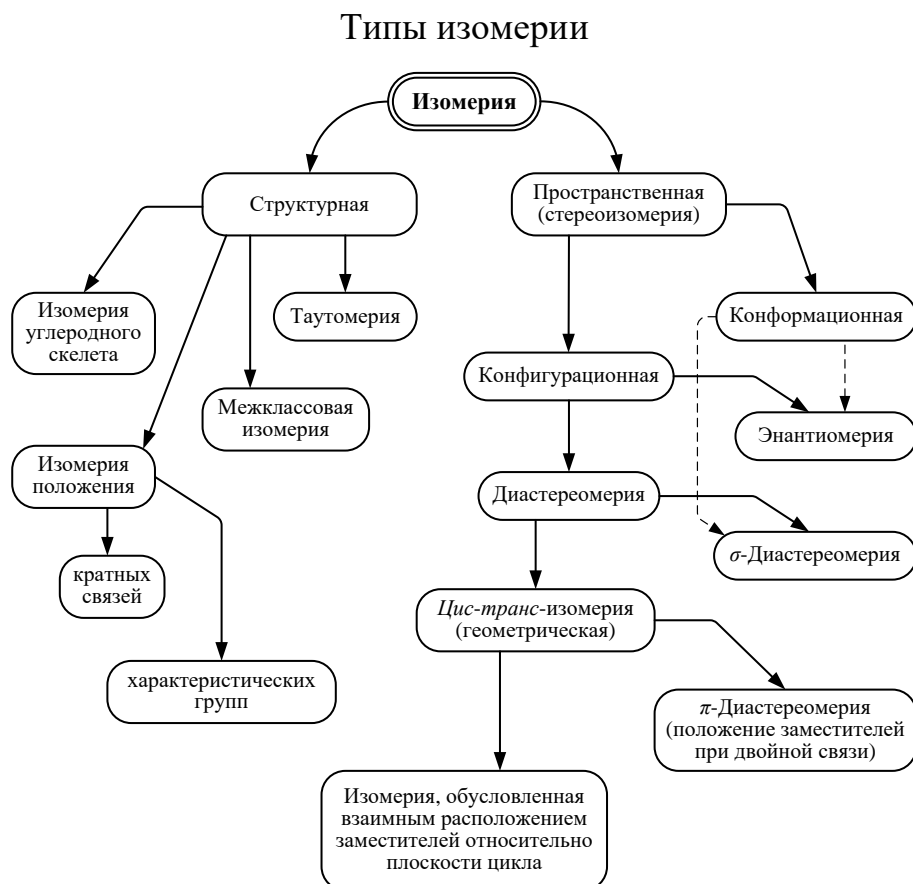
3-метилциклопентилазид

Явление изомерии, её основные типы

В современном понимании *изомерия* – это явление, заключающееся в существовании соединений (изомеров) одинаковых по составу и молекулярной

массе, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и по свойства (схема 1.3).

Схема 1.3



Пространственное строение органических соединений

Вещества, имеющие одинаковое химическое строение* и состав, могут отличаться расположением атомов относительно друг друга. Такие вещества называют *стереоизомерами*. Область химии, изучающая пространственное строение молекул и влияние его на свойства вещества, называется *стереохимией*.

Важнейшие понятия стереохимии – *конфигурация* и *конформация*. В рамках данных определений все вещества рассматриваются с позиции их относительной устойчивости.

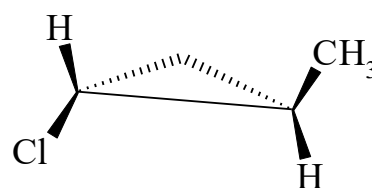
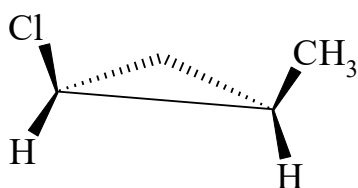
Конфигурация – это порядок расположения атомов в пространстве, который не может быть изменён вращением вокруг простых связей, а

* В данном случае под строением понимается последовательность и способ соединения атомов в молекуле.

способен меняться только при разрыве соединения между атомами, то есть в результате химической реакции.

В соответствии с таким определением *конфигурационные изомеры* – это *разные вещества*, имеющие одинаковое строение, но отличающиеся друг от друга расположением атомов в пространстве, а также определённым набором физических и химических свойств.

Как пример конфигураций приведём структуры двух изомеров 1-метил-2-хлорциклопропана.

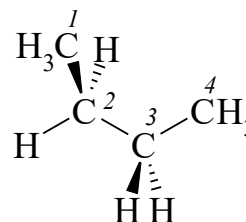
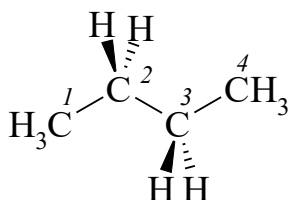


цис-1-метил-2-хлорциклопропан *транс*-1-метил-2-хлорциклопропан

Атомы у обоих веществ имеют одинаковую последовательность** и одинаковый способ*** соединения, но заместители в этих структурах по-разному расположены в пространстве относительно друг друга и плоскости цикла. Для превращения одного изомера в другой требуется разрыв связи и образование новой.

Конформации – это геометрические формы, которые может принимать молекула одного и того же вещества за счёт вращений вокруг одинарных связей.

В качестве примера для конформаций покажем различные геометрические формы молекулы бутана. Для перехода из одной формы в другую необходим лишь поворот вокруг связи C₂–C₃.



** Например, атом хлора в обоих веществах связан с углеродным атомом цикла.

*** Например, заместитель соединён с атомом цикла простой ковалентной связью.

С позиции представлений о симметрии все стереоизомеры разделяют на энантиомеры и диастереомеры*.

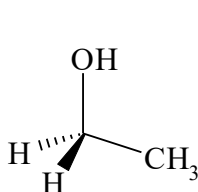
Энантиомеры – стереоизомеры, относящиеся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Диастереомеры – стереоизомеры, которые не относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

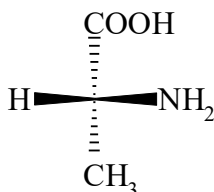
Все геометрические изомеры по отношению друг к другу диастереомерны, и *цис-транс*-изомерию алкенов часто называют π -диастереомерией.

Если же упомянутым элементом является атом, связанный с четырьмя разными заместителями, а также некоторые другие фрагменты, обуславливающие оптическую активность**, то такую конфигурационную изомерию относят либо к энантиомерии, либо к σ -диастереомерии.

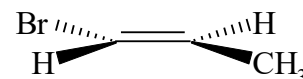
Сtereoхимические формулы используют для изображения молекул, содержащих тетраэдрические и тригональные атомы углерода, то есть атомы в sp^3 - и sp^2 -гибридном состоянии соответственно. При этом связи, располагающиеся перед плоскостью чертежа, изображают жирным клином, а связи, располагающиеся за плоскостью чертежа, – пунктирной линией или заштрихованным клином. Связи, которые находятся в плоскости чертежа изображают сплошными линиями.



этанол



2-аминопропионо́вая кислота



транс-1-бро́мпропен

Проекционные формулы Ньюмена, получающиеся при проецировании на плоскость молекулы вдоль С–С-связи, применяют для описания конформаций.

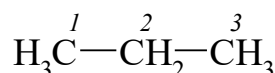
* В некоторых случаях переход между геометрическими формами оказывается затруднённым, и становится возможным выделить эти формы в чистом виде. Понятия диастереомерии и энантиомерии применимы именно к таким устойчивым конформациям (см. схему 2).

**Понятие оптической активности и будет раскрыто в следующей главе.

Ближайший к наблюдателю атом углерода обозначают точкой в центре круга, а сам круг символизирует удалённый атом углерода. Три связи каждого атома изображают в виде линий, расходящихся из центра круга – для ближайшего атома углерода, или отходящих от окружности – для удалённого атома углерода (рисунок 16).

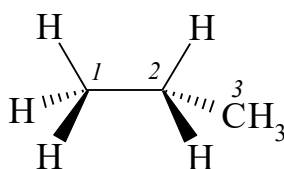
Рисунок 16

Проекционные формулы Ньюмена на примере пропана



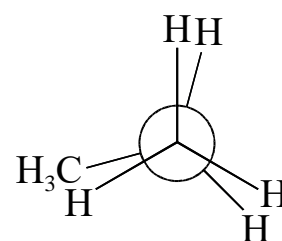
пропан

Наблюдатель
смотрит
отсюда



стереохимическая
формула

видит



проекция
Ньюмена

Проекционные формулы Фишера используют для изображения молекул, которые имеют в своём составе асимметрические атомы углерода, то есть углеродные атомы с четырьмя различными заместителями.

Конформации органических молекул и их энергетика

Из-за вращения вокруг одинарных связей даже относительно простые молекулы могут принимать бесконечное множество геометрических форм, конформаций, однако во внимание принимаются только некоторые из них.

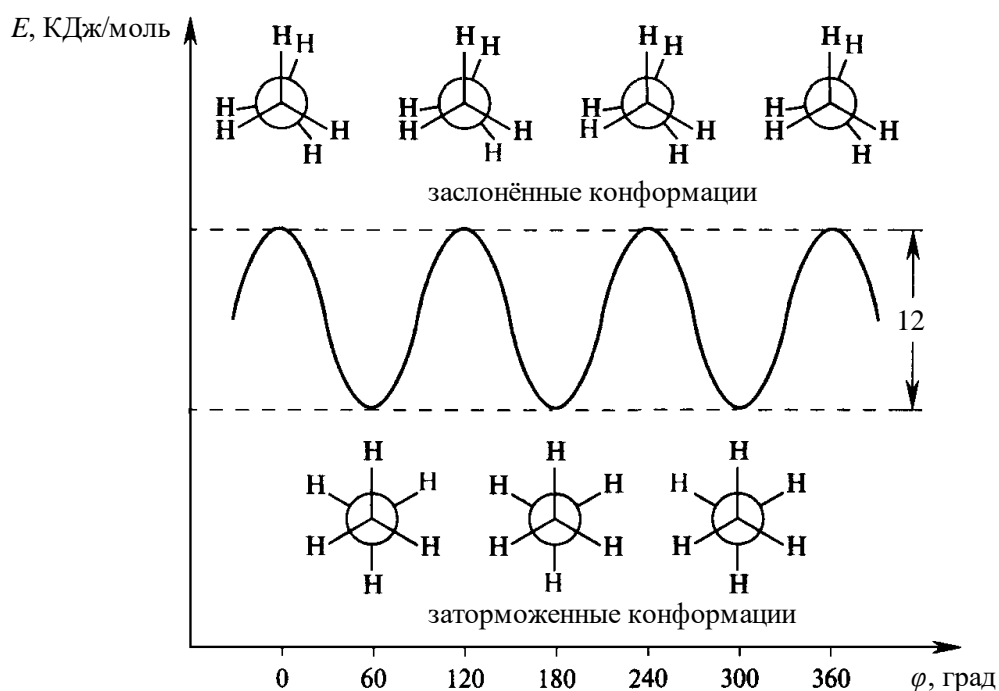
Разные геометрические формы молекулы могут отличаться друг от друга по энергии и устойчивости. Эти две характеристики, разумеется, взаимосвязаны: чем выше энергия какой-либо конформации (то есть чем выше уровень потенциальной энергии, который необходимо достичь молекуле, чтобы суметь принять определённую форму), тем менее она устойчива (то есть пребывание молекулы в этой форме менее продолжительно).

Важнейшей характеристикой конформации, определяющей и энергию, и устойчивость, является *торсионный угол* (φ) – двухгранный угол, образованный плоскостями, в которых лежат связи соседних атомов четырёхатомного фрагмента.

В стереохимии учитываются конформации, в которых торсионные углы кратны 60° . Таким формам соответствуют минимумы и максимумы на энергетической кривой. Например при полном обороте, совершаемом одной метильной группой относительно другой в молекуле этана, возникают три *заслонённые* и три *заторможенные* конформации (рисунок 19)

Рисунок 19

Изменение потенциальной энергии в процессе конформационных превращений этана



Заслонённые конформации этана неустойчивы, причиной этого является отталкивание электронных оболочек противостоящих связей, называемое *торсионным напряжением*. Торсионным напряжением объясняется неустойчивость некоторых конформаций у более сложных молекул.

Конформации, имеющие одинаковый запас потенциальной энергии, называются *вырожденными*. В случае этана вырожденными являются все

заслонённые и все заторможенные конформации, возникающие в процессе полного поворота одной метальной группы относительно другой. Разность потенциальных энергий двух крайних конформаций называется барьером вращения. Для этана барьер вращения имеет сравнительно небольшое значение (12 кДж/моль).

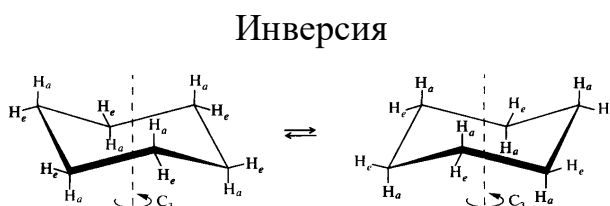
Отдельные, относительно устойчивые конформации называются *конформерами*. Термодинамически наиболее выгодны *зигзагообразные* конформации, в которых отсутствует как торсионное, так и ван-дер-ваальсово напряжение. Кроме того, выделяют *клешневидные* и *нерегулярные* конформации. Наиболее полно исследованы конформации циклогексана.

Из разных конформаций, принимаемых молекулой циклогексана, наиболее устойчивой является форма *кресла*. Минимуму на энергетической кривой соответствует также конформация *искаженной ванны* – *твист-конформация*. Две другие конформаций – *ванна* и *полукресло* – соответствуют максимумам на энергетической кривой, и их следует рассматривать как переходные состояния между двумя относительно устойчивыми формами.

Циклогексан и большинство его производных и гетероциклических аналогов существуют в конформации кресла. Она наиболее симметрична, каждый атом углерода имеет по две неэквивалентные связи С–Н. Связи, расположенные параллельно вертикальной оси симметрии третьего порядка, называют *аксиальными* (*a*), а связи, ориентированные под углом $109,5^\circ$ относительно упомянутой оси, называют *экваториальными* (*e*).

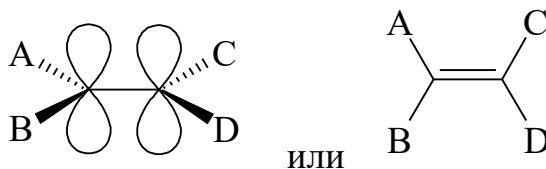
В процессе конформационных превращений аксиальные заместители становятся экваториальными и соответственно экваториальные – аксиальными. С этой точки зрения конформационные переходы циклогексана называются *инверсией* (рисунок 22).

Рисунок 22

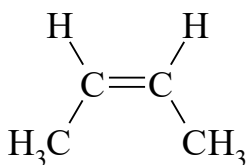


Номенклатура π -диастереомеров

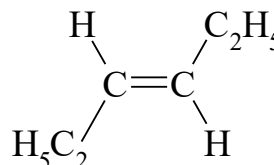
Алкены и их производные с общей формулой $ABC=CDE$ могут существовать в виде π -диастереомеров. π -Диастереомеры отличаются друг от друга различным расположением лигандов относительно плоскости симметрии π -связи.



Для обозначения диастереомеров этого типа используют префиксы *цис*- и *транс*-. У *цис*-изомеров одинаковые лиганды расположены по одну сторону плоскости симметрии, у *транс*-изомеров – по разные стороны.



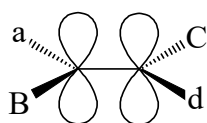
цис-бутен-2



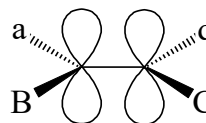
транс-гексен-3

Молекулы π -диастереомеров ахиральны, отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами. Они существуют потому, что свободное вращение вокруг двойной связи не происходит, иначе неизбежно нарушилась бы π -связь.

В общем случае, когда у атомов углерода, связанных двойной связью, имеется любой набор заместителей, используется *E*, *Z*-система обозначений, основанная на старшинстве заместителей. Если старшие заместители каждой пары находятся по одну сторону двойной связи, то конфигурацию обозначают префиксом *Z*-(от нем. *zusammen* – вместе), в том случае, когда старшие лиганды находятся по разные стороны плоскости симметрии двойной связи, применяют префикс *E*-(от нем. *entgegen* – напротив). Например, если заместитель «*B*» старше заместителя «*a*» и заместитель «*C*» старше группы «*d*», то:



E-изомер



Z-изомер