

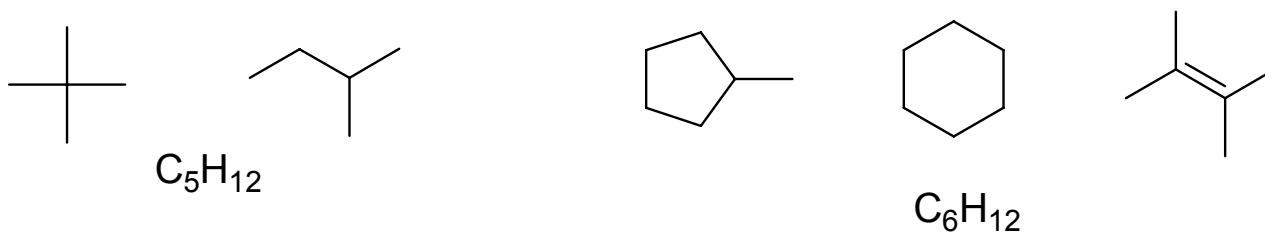
# Изомерия и номенклатура органических соединений

## Стереохимия органических соединений

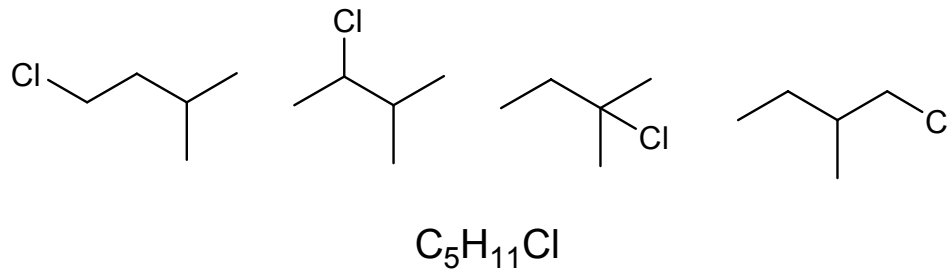
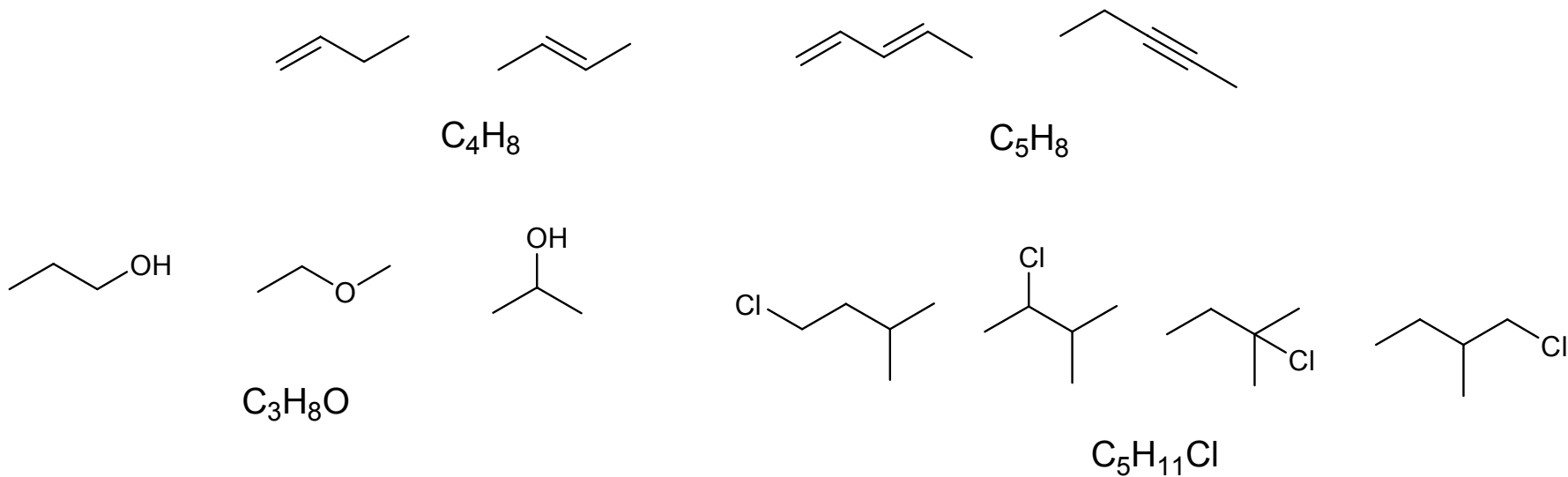
# Изомерия

## СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ:

### изомерия углеродного скелета



### изомерия ПОЛОЖЕНИЯ

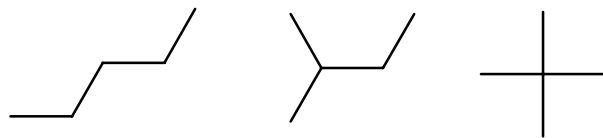


## Изомерия

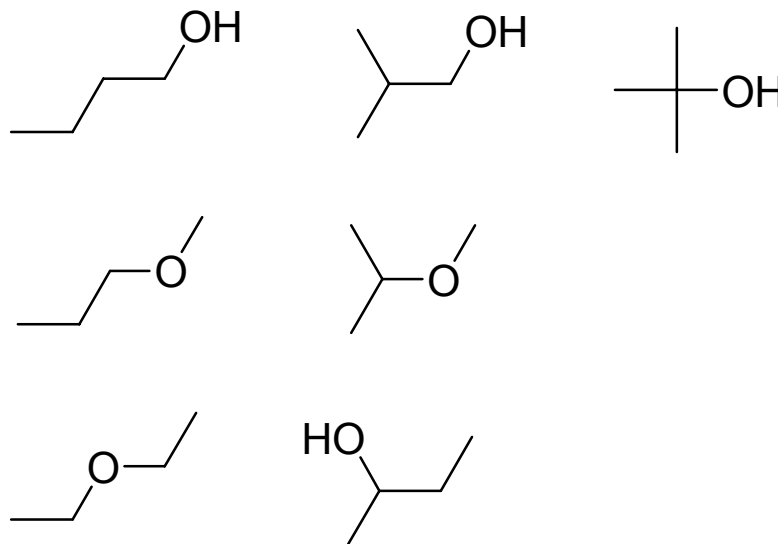
### СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ - КОРРЕКТИВА: рассмотрим $C_4H_{10}O$

O – валентность = 2, т.е. атом может являться частью скелета молекулы.  
В данном случае в скелете 5 атомов

изомерия **скелета**

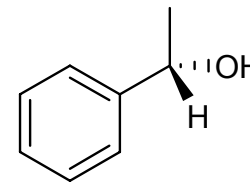
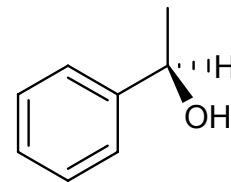
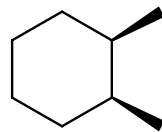
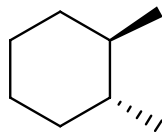
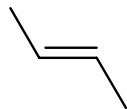
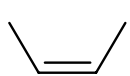


изомерия **положения**



# Изомерия

## ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ (СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ)



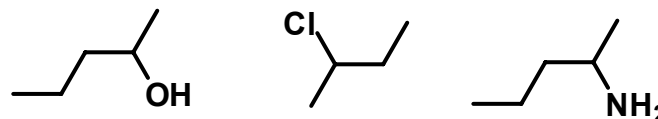
об этом – чуть позже

# Определение числа структурных изомеров

## 1: определение степени ненасыщенности

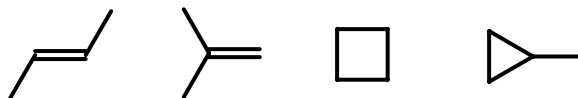
**НАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ** – формальные производные насыщенных углеводородов – алканов общей формулы  $C_nH_{2n+2}$ .

-Hal, -OH, -NH<sub>2</sub>, etc. ~ -H



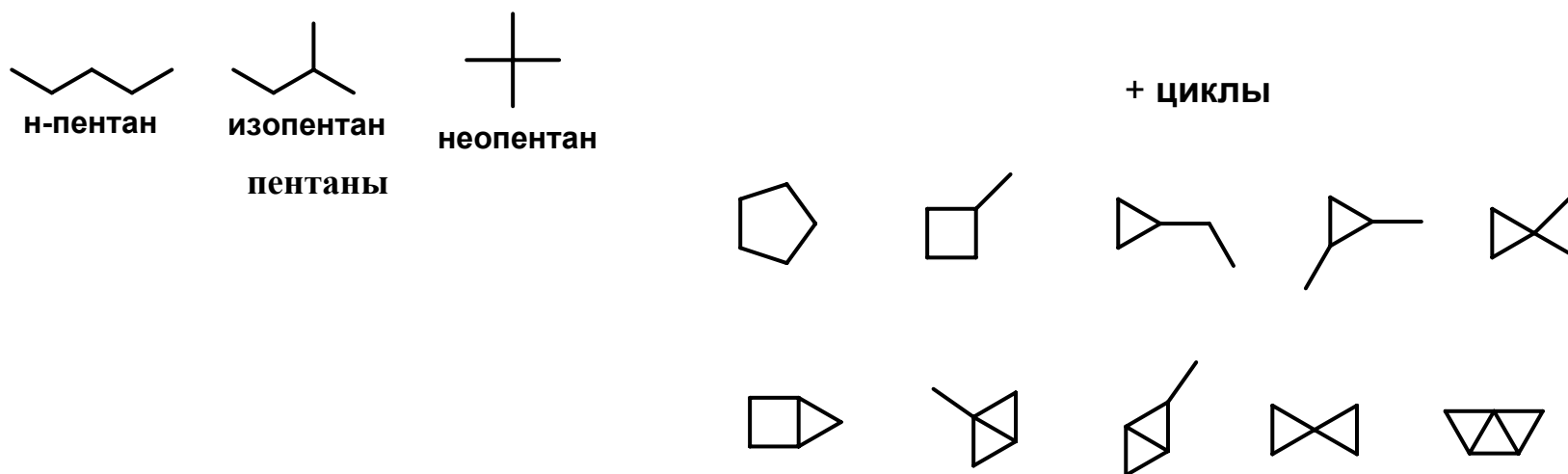
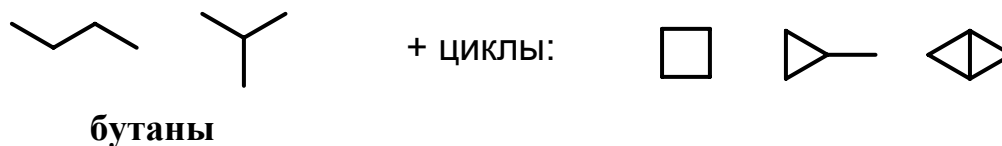
**НЕНАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ** – соединения, содержащие кратные связи, а также циклические соединения.

**СТЕПЕНЬ НЕНАСЫЩЕННОСТИ** – число двойных связей или циклов в молекуле.



## Определение числа структурных изомеров

2: определение возможных **изомеров скелета**. При подсчете образующих скелет атомов учитываются имеющие валентность 2 и более.



3: определение числа **изомеров положения** (кратные связи, двух- и более – валентные гетероатомы, одновалентные гетероатомы как **заместители**)

## Химическая номенклатура

**ХИМИЧЕСКАЯ НОМЕНКЛАТУРА** – свод правил для построения названий химических соединений

### ЗАДАЧИ НОМЕНКЛАТУРЫ:

- определение структуры по названию соединения – **ИМЕЕТ ЕДИНСТВЕННОЕ РЕШЕНИЕ**
- определение названия соединения по его структуре – зачастую **ИМЕЕТ НЕСКОЛЬКО ВЕРНЫХ ОТВЕТОВ.**

### ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НОМЕНКЛАТУР:

- **Заместительная**
- **Радикало-функциональная**
- Аддитивная
- Субтрактивная
- Соединительная
- Заменительная
- **Тривиальная**

## Общие принципы номенклатуры IUPAC

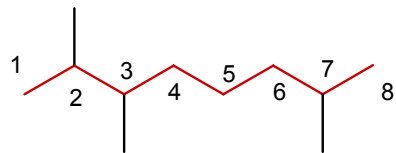
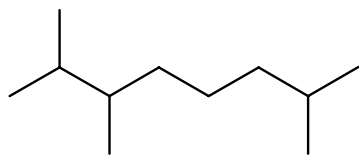
- В зависимости от структуры соединения выбирается наиболее подходящий тип номенклатуры (правила IUPAC рекомендуют преимущественное использование **заместительной**).

### В ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ:

- Выявляется **главная (характеристическая) функциональная группа**, которая будет обозначена **суффиксом** и составит основу названия. Остальные заместители должны быть названы в префиксе.
- Определяется примыкающая к главной функциональной группе (или включающая в себя эту группу) **родоначальная структура** (главная углеродная цепь, базовая циклическая структура).
- Называется родоначальная структура и главная группа.
- Определяется **степень ненасыщенности**, при этом в названии отражается число и тип кратных связей.
- В название вводится обозначение **префиксов**. Порядок перечисления - либо по старшинству, либо (как это принято в Chemical Abstracts) **по алфавиту**. Последний подход проще, и является предпочтительным - но не следует забывать о том, что в русском и английском языках **порядок перечисления заместителей может не совпадать**.
- Проводится **нумерация**, в название вставляются **локанты**.

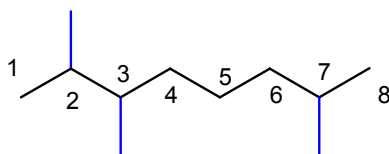


## ПРИМЕР:



определяем  
родоначальную  
структуру и  
нумеруем главную  
цепь

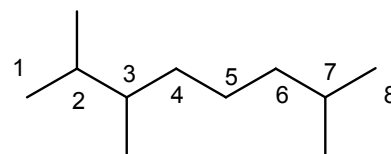
**октан**



отмечаем  
заместители,  
определяем  
локаны

**триметил**

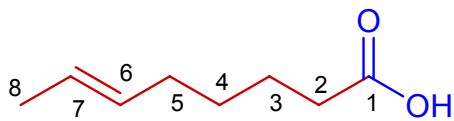
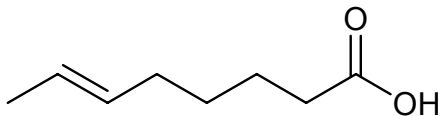
**2,3,7-триметил**



составляем  
название

**2,3,7-триметилоктан**

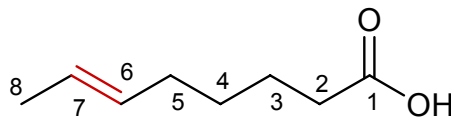
## ПРИМЕР:



определяем  
родоначальную  
структуру,  
характеристическую  
группу и нумеруем  
главную цепь

**октан**

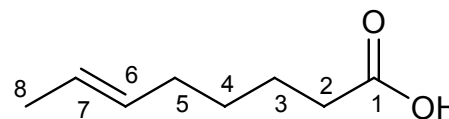
**-овая кислота**



отмечаем **наличие**  
**кратной связи**,  
определяем  
локанты

**октен**

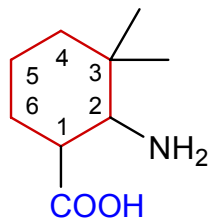
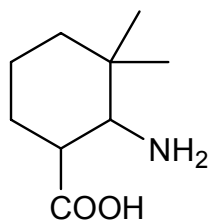
**6-октен**



составляем  
название

**6-октенная кислота**

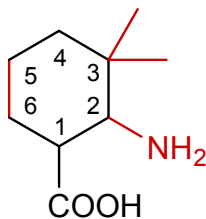
## ПРИМЕР:



определяем  
родоначальную  
структуру,  
характеристическую  
группу и нумеруем  
главную цепь

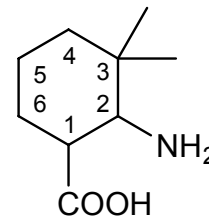
**циклогексан**

**карбоновая  
кислота**



отмечаем  
заместители,  
определяем  
локанты

**2-амино-3,3-  
диметил**

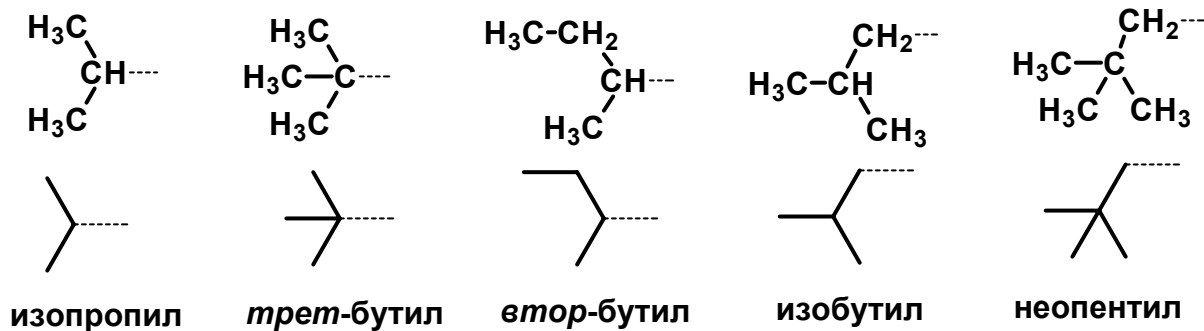


составляем  
название

**2-амино-3,3-  
диметилцикло-  
гексанкарбоновая  
кислота**

## Тривиальные названия

Для ряда **нефункциональных** заместителей используются **тривиальные названия**:



Тривиальные названия широко используются в химии:

- аминокислот
- углеводов
- природных соединений

Об этом более подробно – в соответствующих темах

## Сtereoхимия - история возникновения

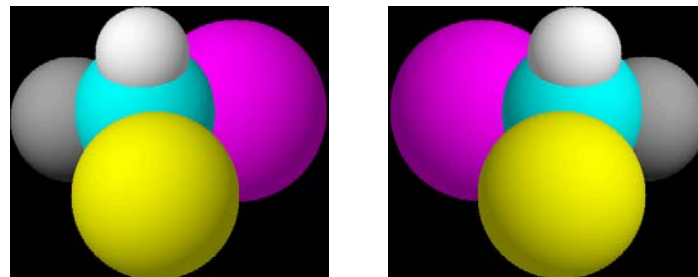
- Жан Батист **Био** (начало XIX в.): кристаллические формы некоторых веществ могут изменять направление проходящих через них лучей поляризованного света.
- Луи **Пастер** (1848 г.): "оптическая изомерия" растворов веществ, гипотеза о том, что молекулы этих соединений являются зеркальным отображением друг друга

В 1874 г **Вант-Гофф** предположил, что **оптическая активность органических соединений связана с асимметрической молекулярной структурой** - атом углерода находится в центре **тетраэдра**, а в четырех его углах располагаются атомы или группы атомов, **отличающиеся друг от друга**.



Якоб-Хендрик  
**Вант-Гофф**  
1852-1911

$\text{CHFCIBr}$ :



т.е. постулировалось наличие связи между свойством вещества – **оптической активностью** – и свойством молекулы – **хиральностью**, или несоответствием своему зеркальному отражению

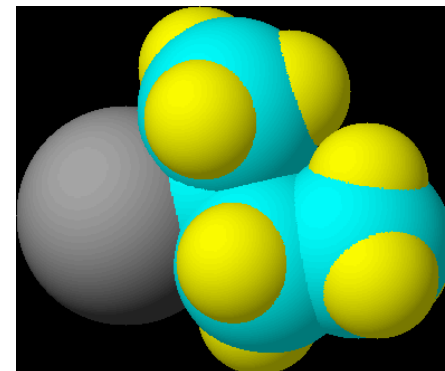
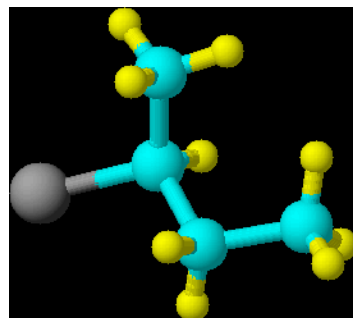
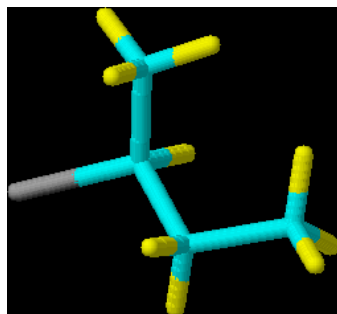
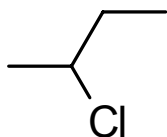
## Основные понятия

Сtereoхимия изучает влияние пространственного строения молекул на химические и физико-химические свойства соединений.

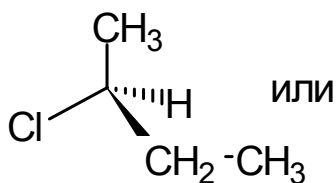
**Сtereoизомеры** - соединения, имеющие одинаковое химическое строение (т.е. одинаковую последовательность химических связей), но различную геометрию, т.е. **различное расположение атомов в пространстве**.

трехмерные модели:

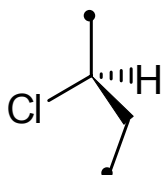
структурная  
формула



**Перспективные формулы:**



или

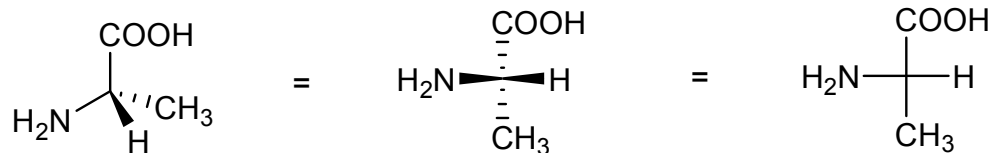


**Проекционные формулы:**

формулы **ФИШЕРА**  
проекции **НЬЮМЕНА**

# Проекционные формулы

## формулы **ФИШЕРА**

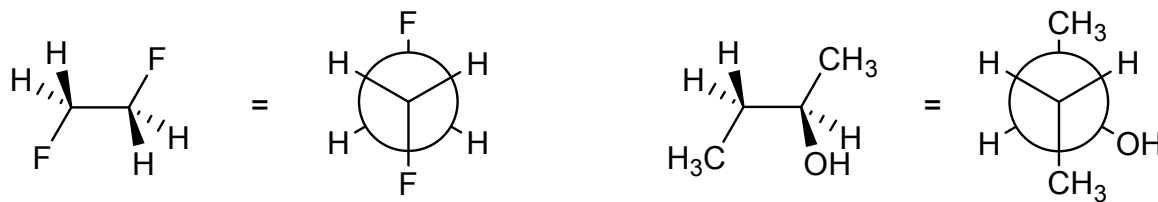


перспективная  
(клиновидная)  
формула

формула  
Фишера

## проекция **НЬЮМЕНА**

направление  
наблюдения



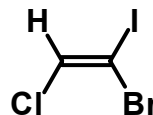
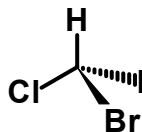
*Об этом более подробно – в теме "алканы"*

## Симметрия молекул

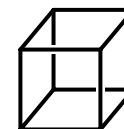
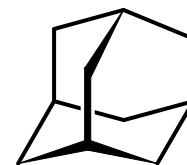
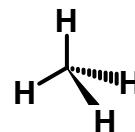
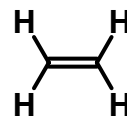
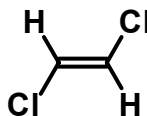
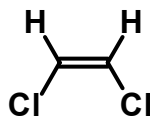
Молекула **симметрична**, если при перемене в ней местами определенных частей (атомов или групп атомов) ее структура не изменяется. Обмениваемые части по симметрии **эквивалентны** - т.е. они *неразличимы*, хотя и *не идентичны*.

Обмен осуществляется с помощью **операций симметрии**, которые проводятся относительно **элементов симметрии**.

несимметричные



симметричные



*Элементы симметрии* представляют собой геометрические места, относительно которых осуществляются операции симметрии.

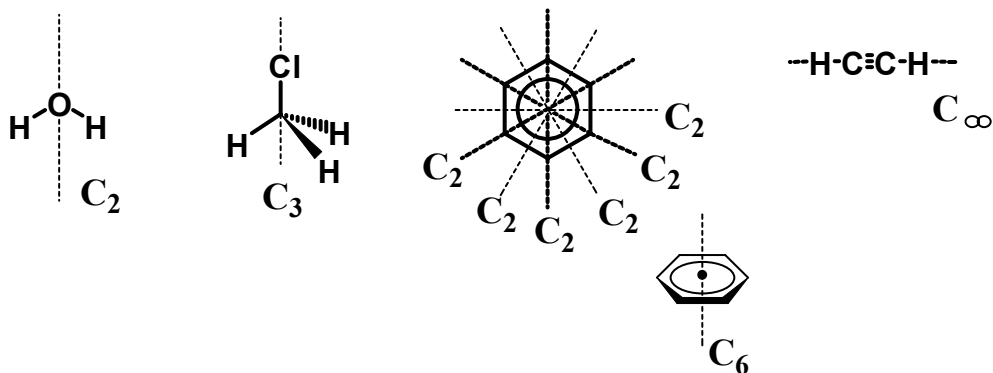
**1 рода:** *оси симметрии* (или *оси вращения*), символ  $C_n$ , относительно которых осуществляется поворот на  $360^\circ/n$  ( $n \geq 2$ ).

**2 рода:** *плоскости симметрии* (зеркальные плоскости), символ  $\sigma$   
*центры симметрии* (центры инверсии), символ  $i$   
*зеркально-поворотные оси*, символ  $S_n$



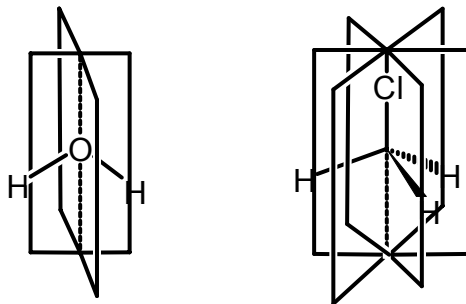
## Ось симметрии

Если вращение молекулы относительно какой-либо проходящей через нее оси на угол  $360^\circ/n$  приводит к структуре, неотличимой от исходной, то говорят, что молекула имеет **ось симметрии  $n$ -го порядка  $C_n$** .



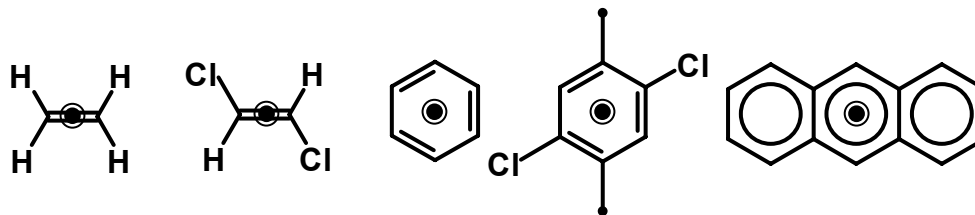
## Плоскость симметрии

Плоскость, проходящая через молекулу, является для последней **ПЛОСКОСТЬЮ симметрии**, если делит молекулу на две зеркально-тождественные части.



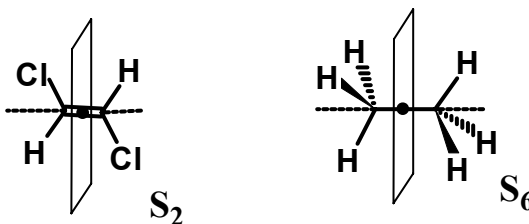
## Центр симметрии

Если каждому атому в молекуле относительно точки, находящейся в центре молекулы, соответствует эквивалентный атом (само собой, эти атомы должны находиться на линии, проходящей через центр молекулы), то такая точка называется **центром симметрии  $i$** .



## Зеркально-поворотная ось симметрии

Относительно этого элемента симметрии осуществляется поворот на  $360^\circ/n$  относительно проходящей через молекулу оси с одновременным отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси.



## Операции симметрии

**операции симметрии** - геометрические операции, осуществляемые относительно элементов симметрии и переводящие молекулу в тождественную (неотличимую), эквивалентную или идентичную ориентацию.

Операции, дающее идентичное (т.е. исходное) расположение атомов, называют операциями идентичности *I*.

**вращение** на угол  $360^\circ/n$  относительно оси вращения  $C_n$  (обозначение  $C_n$ );

**отражение** в плоскости симметрии  $\sigma$  (обозначение  $\sigma$ );

**инверсия** в центре симметрии *i* (обозначение *i*);

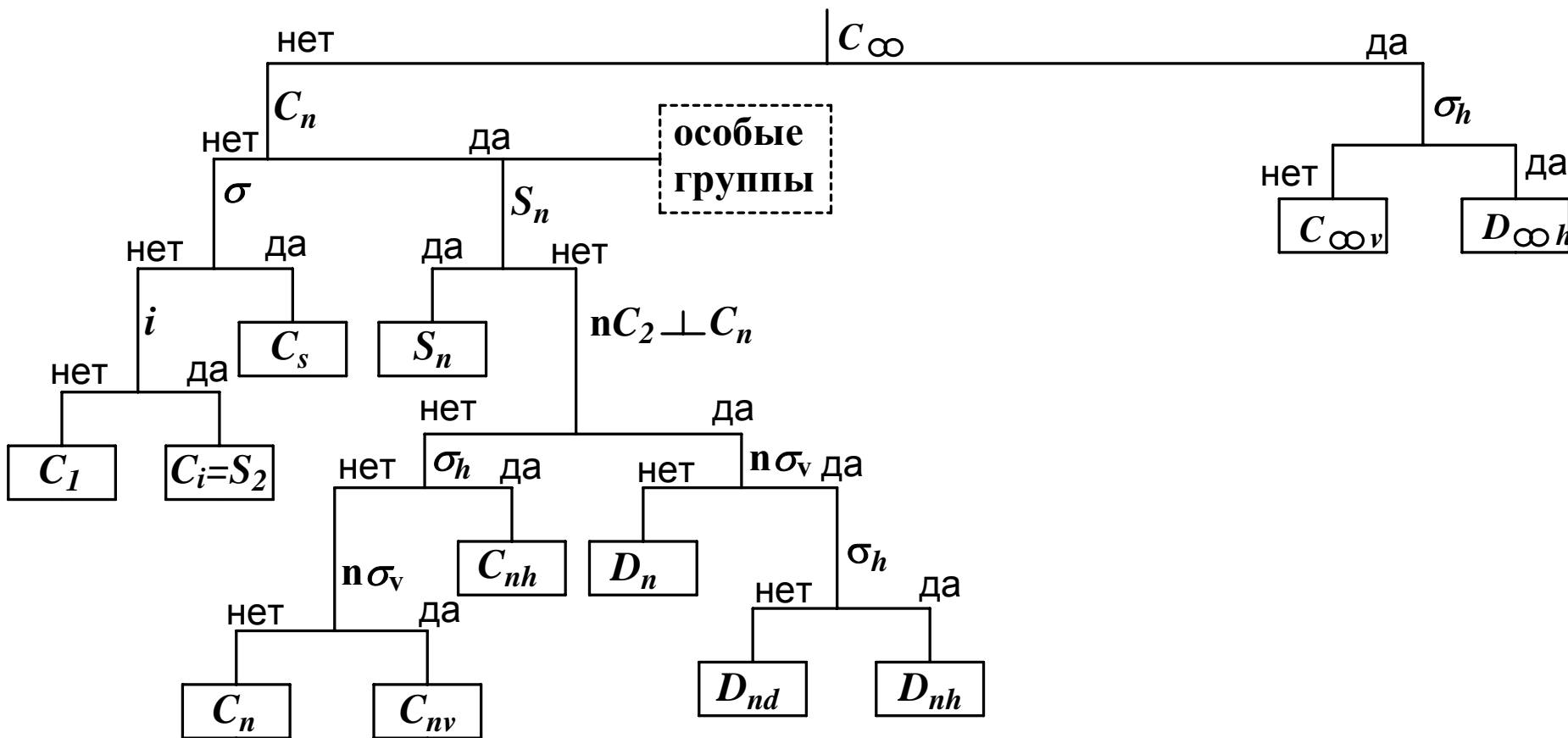
**вращение с отражением** - вращение на угол  $360^\circ/n$  и отражение в плоскости, перпендикулярной оси вращения; обозначение  $S_n$ )

Последовательное осуществление ряда операций симметрии также представляет собой операцию симметрии.

$$\begin{aligned}C_2C_2 &= I \\C_6C_6C_6 &= C_2 \\ \sigma\sigma &= I \\ ii &= I \\ C_2\sigma &= S_2 = i\end{aligned}$$

## Группы симметрии

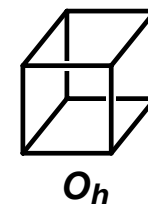
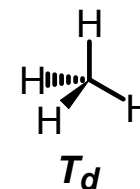
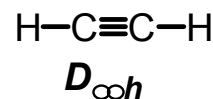
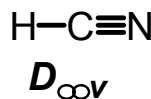
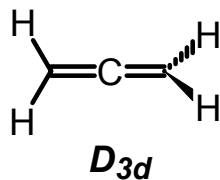
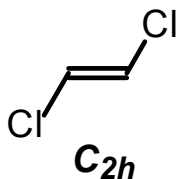
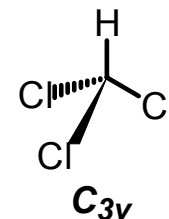
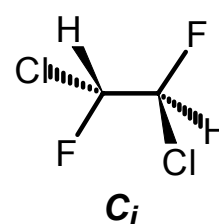
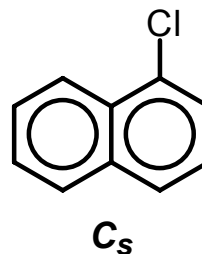
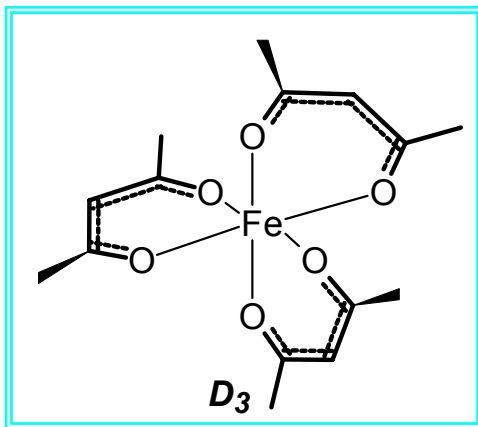
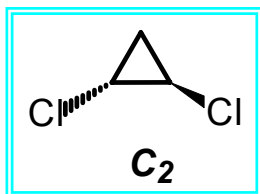
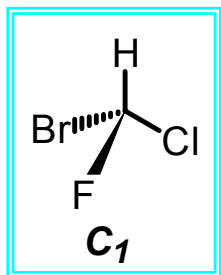
**Группой симметрии** называется набор всех возможных для данной молекулы операций симметрии. Каждая молекула принадлежит только к одной определенной точечной группе симметрии.



# Хиральность

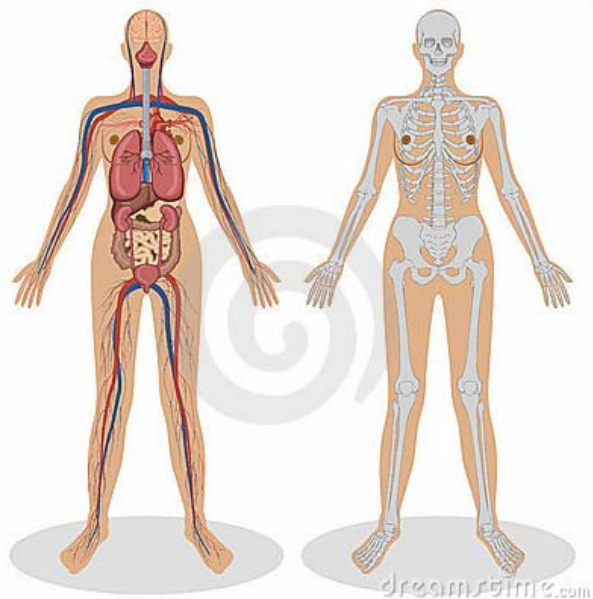
Любая молекула **хиральна**, если она не конгруэнтна своему зеркальному отражению

**Хиральные** молекулы принадлежат к точечным группам  $C_1$ ,  $C_n$  или  $D_n$ ; в них *отсутствуют* элементы симметрии второго рода. Молекулы, принадлежащие к группе  $C_1$ , не имеют и элементов симметрии 1 рода - т.е. **асимметричны**.



# Хиральность и энантиомерия

Хиральные объекты:



хирален

ахирален

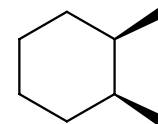


ахирален

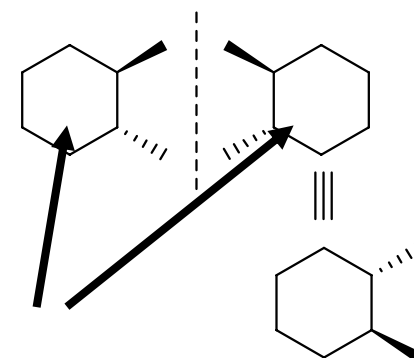


хирален

хирален



ахирален

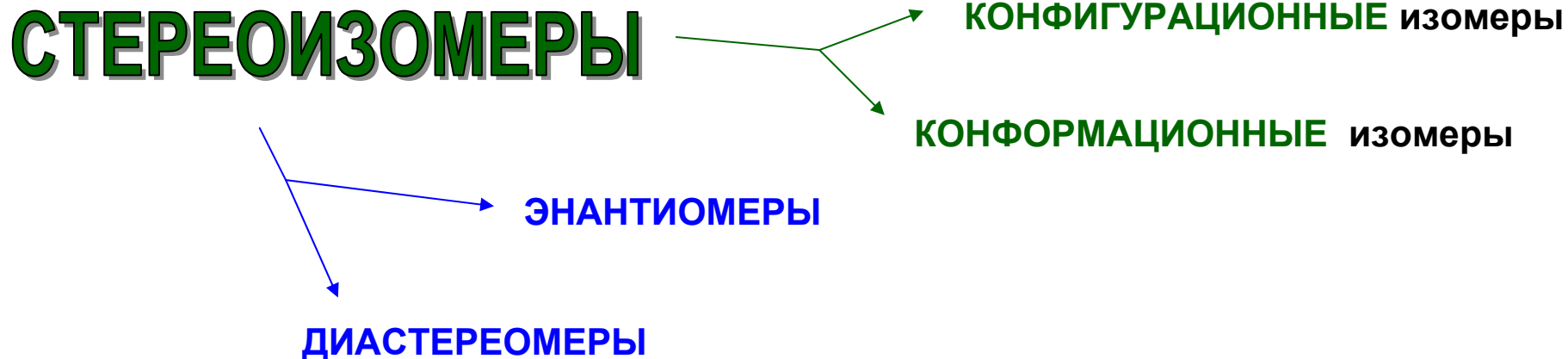


энантиомеры

**Энантиомеры** – стереоизомеры, относящиеся друг к другу как предмет к своему зеркальному отражению.

Критерий : если через молекулу нельзя провести **плоскость симметрии**, она **хиральна**

## Классификация стереоизомеров



Два хиральных стереоизомера, являющихся зеркальным отображением друг друга, называются **энантиомерами** или оптическими антиподами.

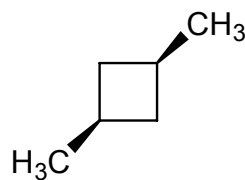
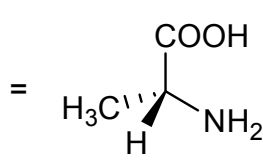
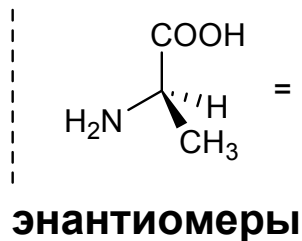
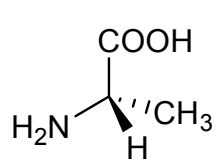
Стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами, называются **диастереомерами**.

Переход одного энантиомера в другой называют **инверсией**. Превращение чистого энантиомера в смесь энантиомеров носит название **рацемизации**.

**Конфигурация** молекулы - пространственное расположение входящих в нее атомов или атомных группировок без учета структур, отличающихся только поворотом относительно формально простых связей.

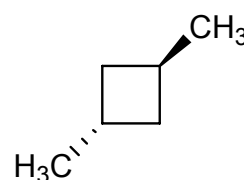
**Конформации** молекулы определенной конфигурации представляют собой различные пространственные расположения входящих в нее атомов или атомных группировок, различающиеся только поворотом относительно формально простых связей или изменением углов между связями.

## Конфигурационные изомеры

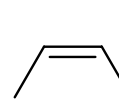


цис-

**диастереомеры**

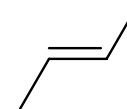


транс-



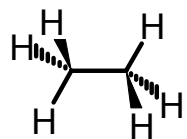
цис-

**диастереомеры**

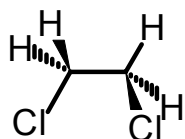
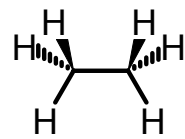


транс-

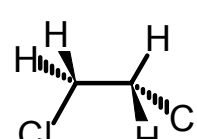
## Конформационные изомеры



и



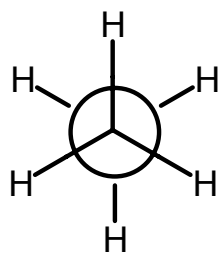
и



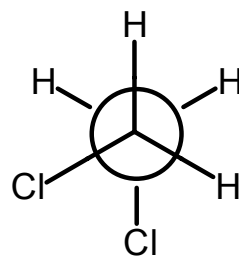
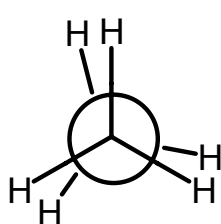
и



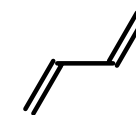
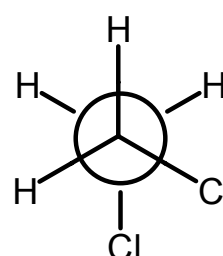
**диастереомеры**



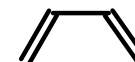
**диастереомеры**



**энантиомеры**



и

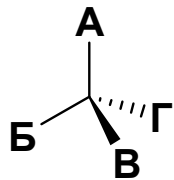


**диастереомеры**

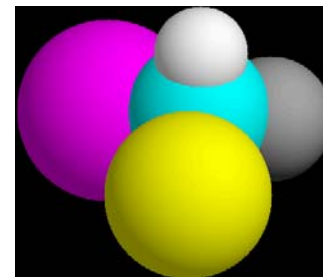
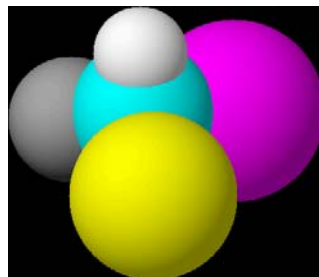


## Центровая хиральность

Атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями, называется **асимметрическим атомом углерода**.

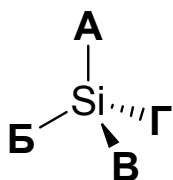


асимметрический  
атом С

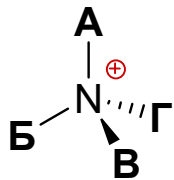


энантиомеры

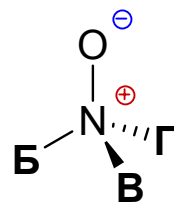
Центрами хиральности могут быть и четырехсвязные атомы других элементов:



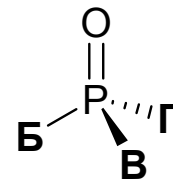
силаны



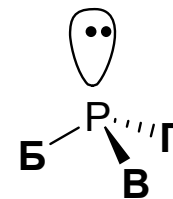
соли аммония



N-окиси  
аминов



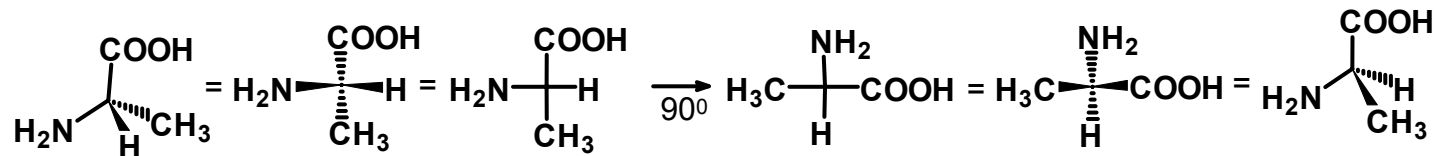
фосфиноксиды



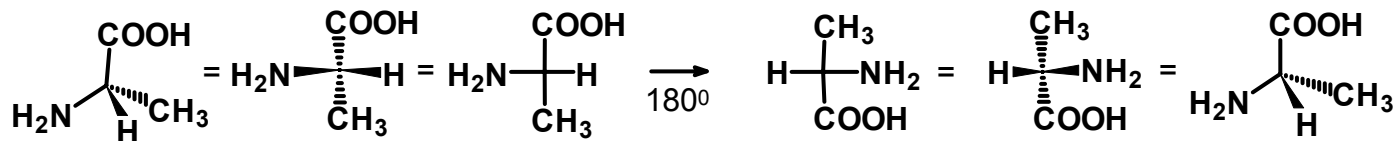
фосфины

## Проекционные формулы Фишера

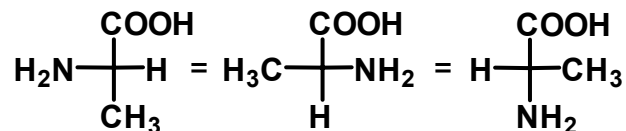
- формулу нельзя поворачивать на  $90^\circ$  - т.к. результатом будет энантиомер:



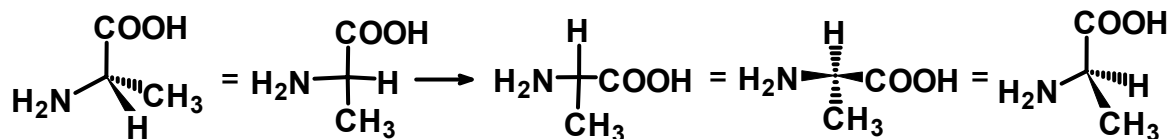
- формулу можно поворачивать на  $180^\circ$



- допустимо зафиксировать одну группу и "вращать" остальные



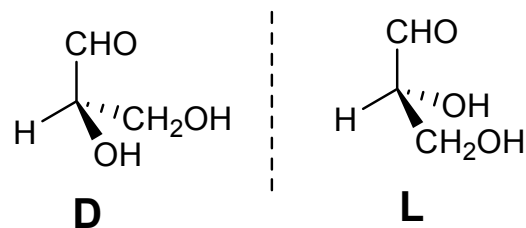
- взаимная перестановка двух любых групп приводит к энантиомеру



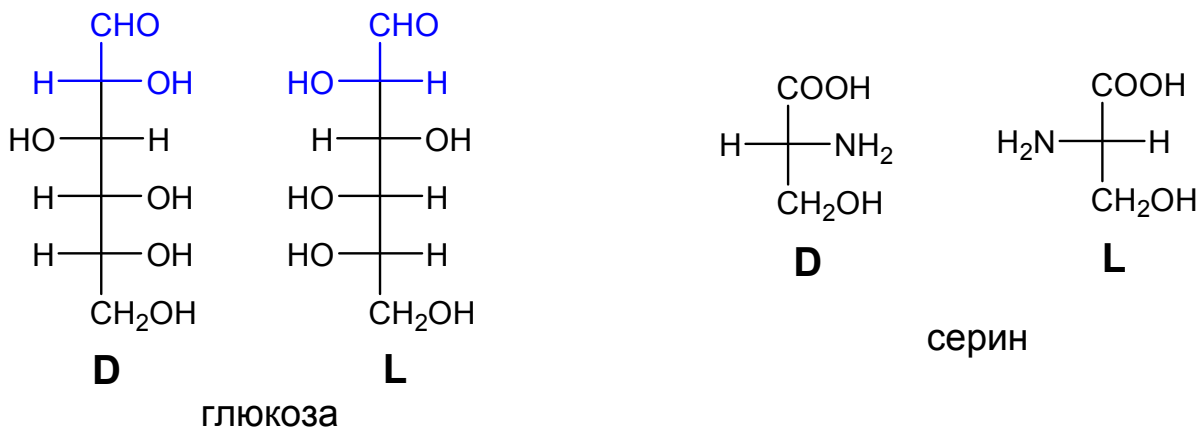
## Относительная номенклатура

Выбран стандарт, и ему произвольно присвоена определенная конфигурация:

глицериновый альдегид:  
(+) – изомер – **D** (*dextriogyrus* – правый)  
(–) – изомер – **L** (*laevogyrus* – левый)



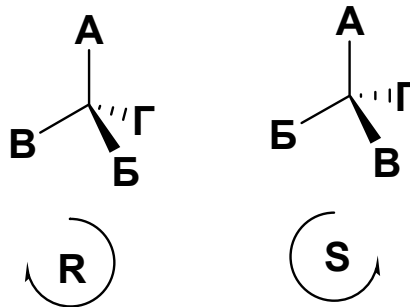
используется в химии углеводов, аминокислот



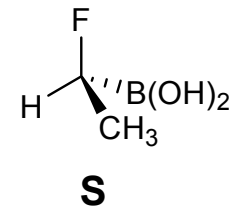
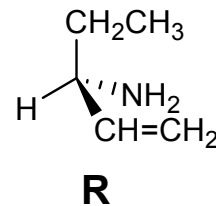
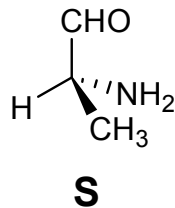
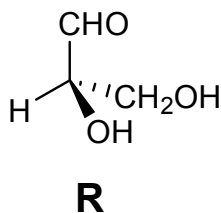
Об этом более подробно – в темах "аминокислоты" и "углеводы"

## Номенклатура Кана-Ингольда-Прелога

- заместители располагают в порядке **уменьшения** их старшинства
- располагают молекулу так, чтобы самый младший заместитель (Г) был направлен от наблюдателя
- если при этом последовательность старшинства оставшихся заместителей  $A > B > V$  падает **по часовой стрелке**, то конфигурация асимметрического атома получает обозначение **R** (*rectus* - правильный, лат.) Если же последовательность старшинства  $A > B > V$  падает **против часовой стрелки**, то конфигурация асимметрического атома получает обозначение **S** (*sinister* - неверный, левый, лат.)



некоторые примеры:

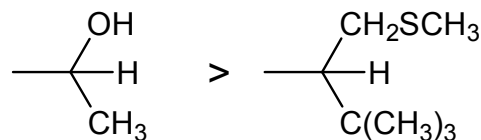
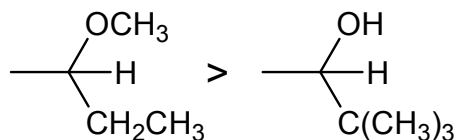
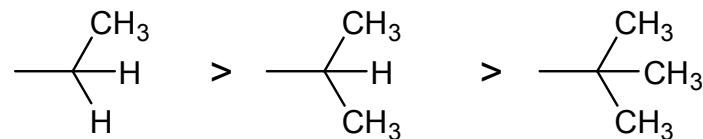
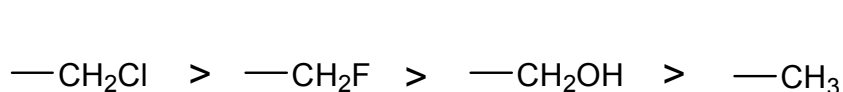


## Правила старшинства заместителей

- Заместители располагаются в порядке уменьшения порядковых номеров атомов, непосредственно связанных с центром хиральности:

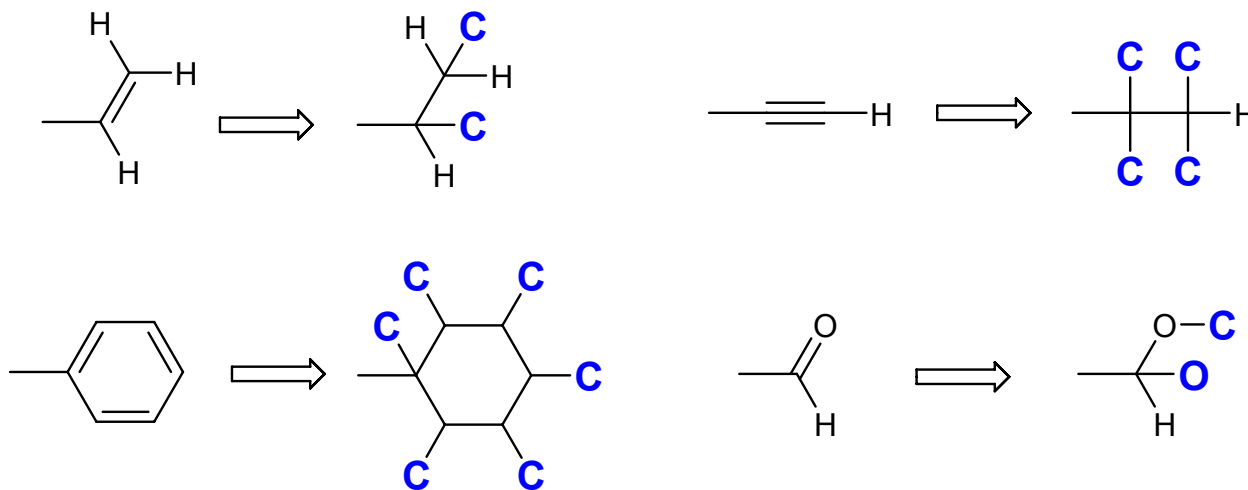
**I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > B > H > неподеленная электронная пара**

- Если один или несколько непосредственно связанных с центром хиральности атомов одинаковы, то обращают внимание на порядковый номер связанных с ними "вторых" атомов, затем "третьих" атомов, etc., двигаясь все время по той ветви, которая содержит атомы с большим порядковым номером:



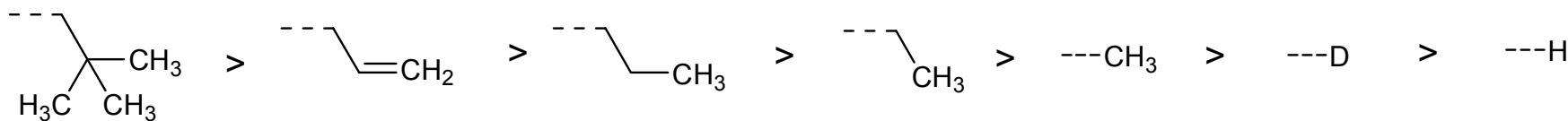
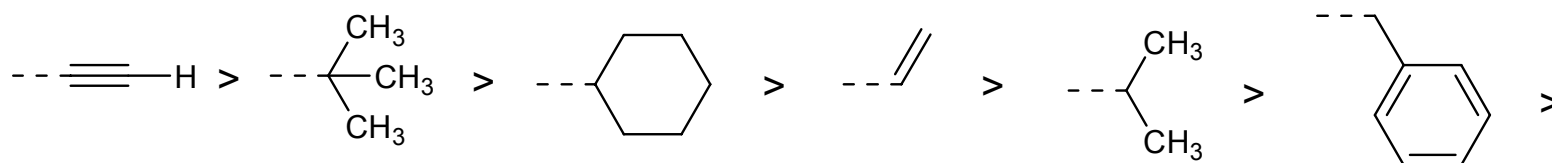
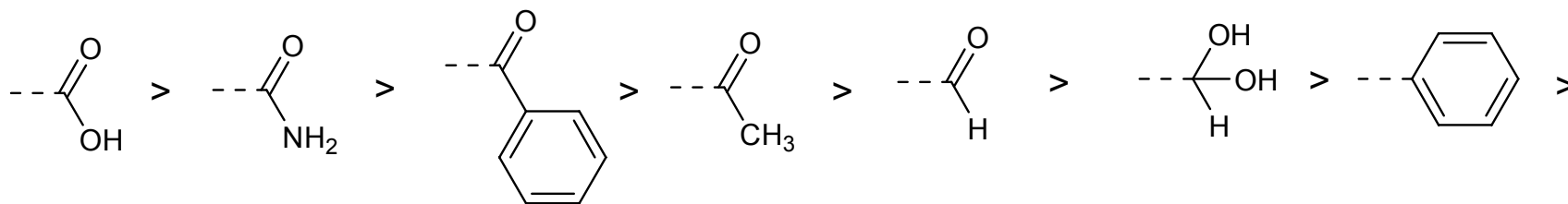
## Представление кратных связей

- Двойные и тройные связи рассматриваются так, как если бы они были "расщеплены" соответственно на две или три простые связи:



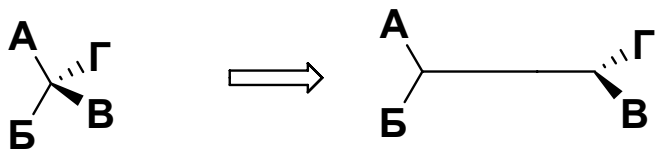
- Старшинство изотопов убывает с уменьшением их массового числа

## ОРГАНИЧЕСКИЕ ГРУППЫ В ПОРЯДКЕ УМЕНЬШЕНИЯ СТАРШИНСТВА

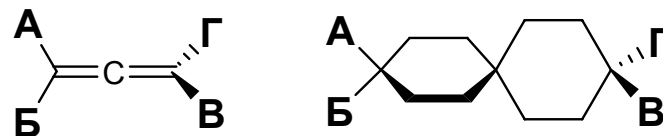
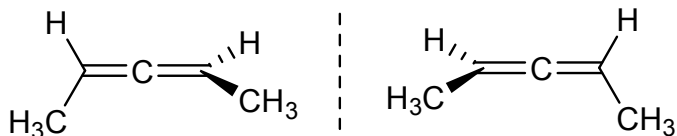


## Другие типы энантиомерии

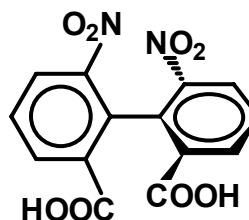
**Аксиальная хиральность:** возникает в том случае, если в молекуле реализуется конфигурация "растянутого" по некоторой оси тетраэдра: т.е. вместо центра хиральности выступает *ось хиральности*, и создающие асимметричность заместители a,b,c,d принадлежат не одному атому, а разным структурным элементам молекулы, расположенным на этой оси:



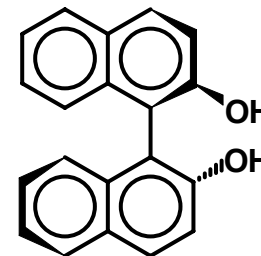
конфигурационные энантиомеры:



конформационные энантиомеры:

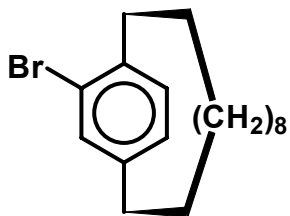


6,6'-динитродифеновая кислота



бинафтол

**Планарная хиральность:**



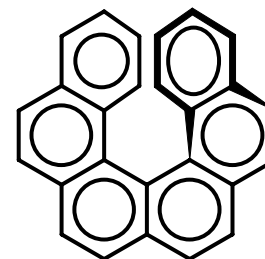
(E)-циклооктен

**Спиральность:**

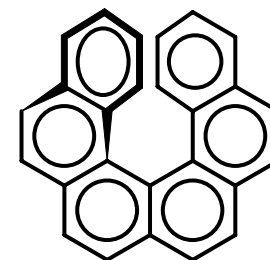
ОЧЕНЬ ВАЖНО:

биомолекулы –

- ПОЛИСАХАРИДЫ
- БЕЛКИ
- НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ



P



M

гексагелицен



## Диастереомерия

понятия "диастереомер" и "энантиомер" являются:

- **взаимоисключающими**
- **дополняющими друг друга**

**!** В отличие от энантиомеров, диастереомеры **отличаются** друг от друга по своим химическим и физическим свойствам

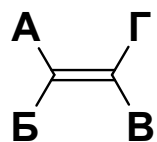
Переход одного диастереомера в другой называют **эпимеризацией**.

По пути реализации этого процесса (*мысленный эксперимент!!!*) диастереомеры подразделяют на:

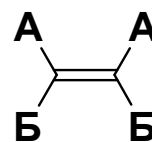
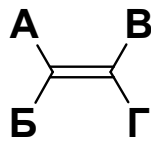
- **диастереомерные конформации** (претерпевающие эпимеризацию при вращении относительно формально простых связей)
- **$\sigma$ -диастереомерные конфигурации**, претерпевающие эпимеризацию путем разрыва и последующего образования  $\sigma$ -связей
- **$\pi$ -диастереомерные конфигурации**, превращающиеся одна в другую путем разрыва и последующего образования  $\pi$ -связи.

## π-диастереомерия

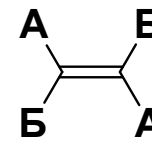
В структурах, содержащих двойную связь, может наблюдаться стереоизомерия



общий случай



цис-

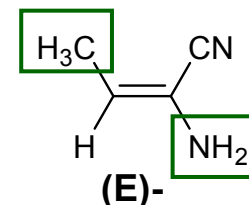
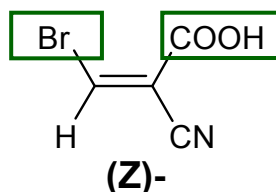
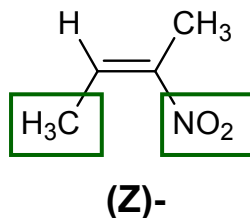
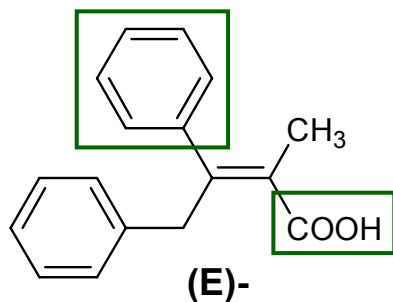


транс-

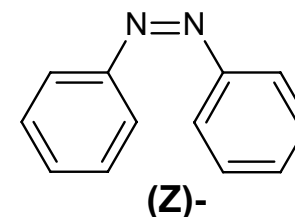
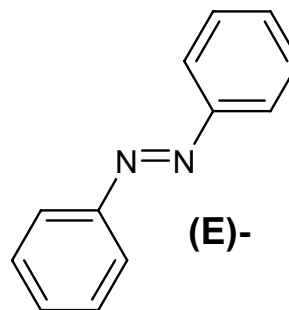
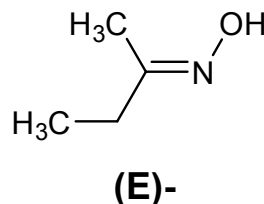
Универсальная номенклатура (предложена **БЛЕКВУДОМ**):  
базируется на **правилах старшинства КАН-ИНГОЛЬДА-ПРЕЛОГА**

**Z** – старшие заместители по одну сторону от двойной связи

**E** – старшие заместители по разные стороны:

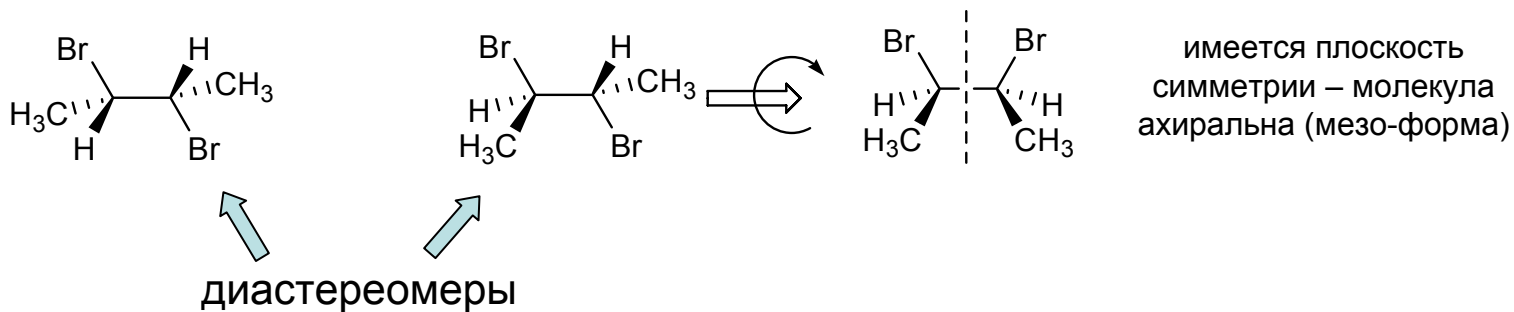


наблюдается и для соединений, содержащих кратные связи при гетероатомах

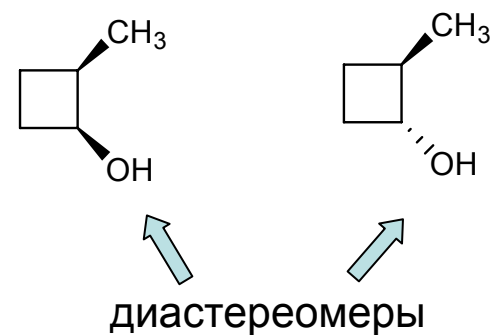


## σ-диастереомерия

2 эквивалентных асимметрических атома углерода:



2 неэквивалентных асимметрических атома углерода:



Для молекул, не имеющих асимметрических атомов:

