

I ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Тема 1: Предмет органической химии. Классификация, номенклатура, изомерия органических соединений

План:

1. Предмет органической химии. Характеристика органических соединений
2. Теория химического строения органических соединений
3. Классификация и изомерия органических соединений
4. Изомерия органических соединений

1. Предмет органической химии. Характеристика органических соединений

• **Органическая химия** – это раздел химической науки, в котором изучаются **соединения углерода** – их строение, свойства, способы получения и практического использования. Соединения, в состав которых входит **углерод**, называются **органическими**.

Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто – кислород, азот и галогены, реже – фосфор, серу и другие элементы. Однако сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т.п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому часто используется и другое определение:

• **Органические соединения** – это **углеводороды** (соединения углерода с водородом) и **их производные**.

Органические соединения отличаются от неорганических рядом характерных **особенностей**:

- почти все органические вещества **горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями**, выделяя CO_2 (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);
- в молекулах органических соединений **углерод может быть соединен почти с любым элементом Периодической системы**;
- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединенных в цепи (открытые или замкнутые);
- молекулы большинства органических соединений не диссоциируют на достаточно устойчивые ионы;
- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;
- среди органических соединений широко распространено явление **изомерии**;
- органические вещества имеют более низкие температуры фазовых переходов (т.кип., т.пл.).

Благодаря особым свойствам элемента углерода, органические соединения очень многочисленны. Сейчас известно свыше 10 миллионов синтетических и природных органических веществ, и их число постоянно возрастает.

Принципы существования многообразия органических веществ:

1. Способность атомов углерода образовывать прочные связи с другими атомами углерода, что приводит к формированию цепей и циклов;
2. Способность атомов углерода соединяться с четырьмя различными атомами, что позволяет углеродным цепям разветвляться и образовывать производные соединения (галогенпроизводные, нитропроизводные и т.д.).
3. Вследствие разного вида гибридизации атомы углерода способны образовывать простые (C - C) связи, двойные (C = C), и тройные связи.

Органическая химия имеет исключительно важное познавательное и народнохозяйственное значение.

- Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений Жизни. Поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии – наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.
- Множество синтетических органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности: полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т.д.), поверхностно-активные вещества, красители, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т.п. Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти продукты цивилизации.
- Сырьевыми источниками органических соединений служат: нефть и природный газ, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, продукты сельского и лесного хозяйства. Это - нефтепродукты, горючее для различных двигателей.

2. Теория химического строения органических соединений

Теория химического строения в своей основе была создана в 60-х годах XIX века. Если в первой половине XIX века основная задача органической химии состояла в изучении состава и свойств природных соединений, а также в разработке способов рационального их использования, то далее, в связи с развитием промышленности и ростом городов, к органической химии стали

предъявлять все больше требований: требовались красители, лекарства, новое освещение, новые методы переработки пищевых продуктов и т.д.

Развитие органической химии тормозилось отставанием теоретических представлений. Не было единой химической символики. Необходимы были новые теоретические воззрения для того, чтобы ответить на следующие вопросы:

1. Почему только два элемента С и Н образуют такое многообразие соединений, как C_2H_6 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_2H_2 и т.д.?
2. Почему органических соединений гораздо больше, чем неорганических, соответственно: несколько миллионов – несколько тысяч?
3. Почему из формулы углеводорода нельзя определить валентность углерода? Например, в формуле CH_4 валентность С = 4; в C_2H_6 валентность С = 3; в C_3H_8 валентность 8/3; в C_2H_2 валентность С = 1 и т.д.
4. Почему многие соединения, имея одну и ту же формулу, обладают различными свойствами? Например, глюкоза и фруктоза $C_6H_{12}O_6$; C_2H_6O – этиловый спирт и диэтиловый эфир.

Основой современной органической химии является ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, созданная на базе теории химического строения А.М. Бутлерова и электронных (квантовохимических) представлений о строении атома и природе химической связи.



БУТЛЕРОВ Александр Михайлович (15.IX.1828 - 17.VIII.1886)

Русский химик, академик Петербургской Академии Наук (с 1874 г.), председатель Отделения химии Русского физико-химического общества (1878-1882), почетный член многих научных обществ. А.М. Бутлеров родился в 1828 г. в Чистополе, в 1849 г. окончил Казанский университет. Работал там же: с 1857 г. (29 лет) – профессор, в 1860 и 1863 – ректор. С 1868 г. профессор Петербургского университета.

Бутлеров А.М. обосновал идею о взаимном влиянии атомов в молекуле. Предсказал и объяснил (1864 г.) изомерию многих органических соединений, в том числе двух изомерных бутанов, трех пентанов и различных спиртов до амиловых (C_5) включительно. Провел большое число экспериментов, подтверждающих выдвинутую им теорию. Написал "Введение к полному изучению органической химии" (1964 г.) – первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения. Создал школу русских химиков, в которую входили В.В. Марковников, А.М. Зайцев, Е.Е. Вагнер, А.Е. Фаворский, И.Л. Кондаков и др.

Основные положения этой теории:

1. Атомы, образуя молекулу органического вещества, располагаются не беспорядочно, а в строгой и определенной последовательности. Между атомами углерода возникает ковалентная связь. Она может быть одинарной (σ -связь), двойной (1σ и 1π – связи), тройной (1σ и 2π – связи). Ковалентная связь характеризуется: длиной, энергией, полярностью связи. Между атомами С и Н тоже возникает σ -связь. К цепи, состоящей из двух атомов углерода, может присоединиться третий, четвертый атом и т.д., т.е. образуются **углеродные цепи**, причем их направленность в пространстве определяется направленностью электронного облака. Цепи могут быть линейные,

разветвленные и циклические. Во всех этих цепях атом углерода четырехвалентен.

2. Свойства вещества зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены между собой, т.е. от химического строения молекулы. Согласно этому положению теории, было обнаружено много органических веществ, обладающих одинаковым составом, но разными свойствами. Это явление, открытое в 1830 году, было названо *изомерией*, а вещества с одинаковым составом – *изомерами*.

3. Атомы или группы атомов, образуя молекулу, взаимно влияют друг на друга, от чего зависит реакционная способность молекулы. Такое влияние особенно велико, если атомы непосредственно связаны друг с другом. Влияние существует и в том случае, если связь осуществляется через какой-то другой элемент. В этом случае важно учитывать такое явление, как перераспределение в молекуле электронной плотности (индуктивный эффект, эффект сопряжения).

4. Зная свойства вещества, можно установить его строение, и, наоборот, химическое строение вещества определяет его свойства.

Электронные представления в органической химии

Применение электронной теории строения атома и химической связи в органической химии явилось одним из важнейших этапов развития теории строения органических соединений. Именно эти представления дают возможность понять способы передачи взаимного влияния атомов в молекулах (электронные и пространственные эффекты) и поведение молекул в химических реакциях.

Согласно современным представлениям свойства органических соединений определяются:

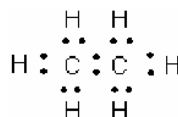
- природой и электронным строением атомов;
- типом атомных орбиталей и характером их взаимодействия;
- типом химических связей;
- химическим, электронным и пространственным строением молекул.

Сегодня сущность теории можно выразить так: **физические и химические свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также химическим пространственным и электронным строением.**

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения. Теория строения играет ключевую роль в изучении и систематизации огромного фактического материала органической химии.

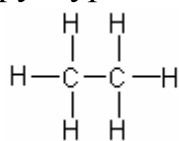
Формулы (способы изображения органических соединений)

- а) Эмпирическая или
молекулярная брутто-формула



b) Электронная молекулярная формула

c) Полная структурная молекулярная формула



d) Полуструктурная (краткая структурная) молекулярная формула
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$

e) Рациональная (графическая) молекулярная формула



3. Классификация органических соединений

Органические соединения отличаются своей многочисленностью и разнообразием. Поэтому необходима их систематизация. Органические соединения классифицируют, учитывая два основных структурных признака:

- **строение углеродной цепи (углеродного скелета);**

- **наличие и строение функциональных групп.**

□ *Углеродный скелет (углеродная цепь)* - последовательность химически связанных между собой атомов углерода.

□ *Функциональная группа* - атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и ответственные за его химические свойства.

Классификация соединений по строению углеродной цепи

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят на *ациклические* и *циклические*.



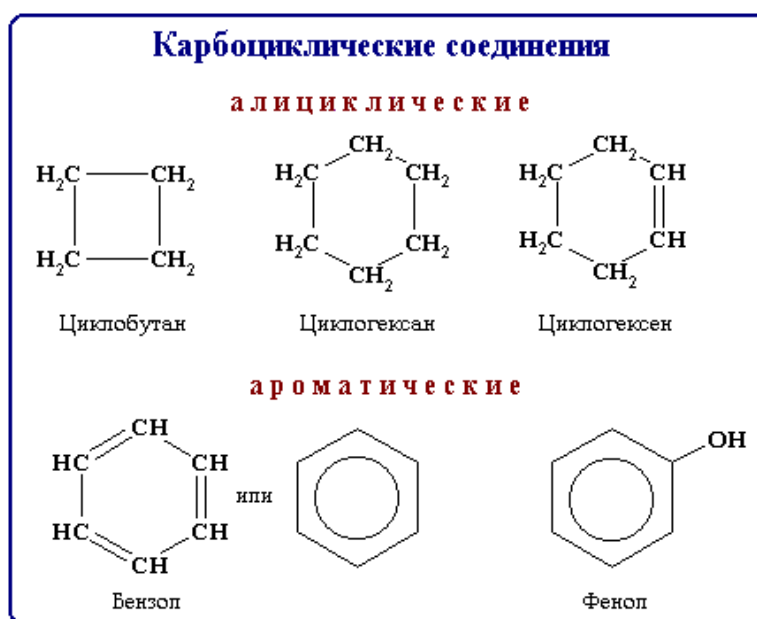
- *Ациклические соединения* - соединения с *открытой* (незамкнутой) углеродной цепью. Эти соединения называются также *алифатическими*. Среди ациклических соединений различают *предельные* (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи C-C и *непредельные* (ненасыщенные), включающие кратные связи C=C и C≡C.



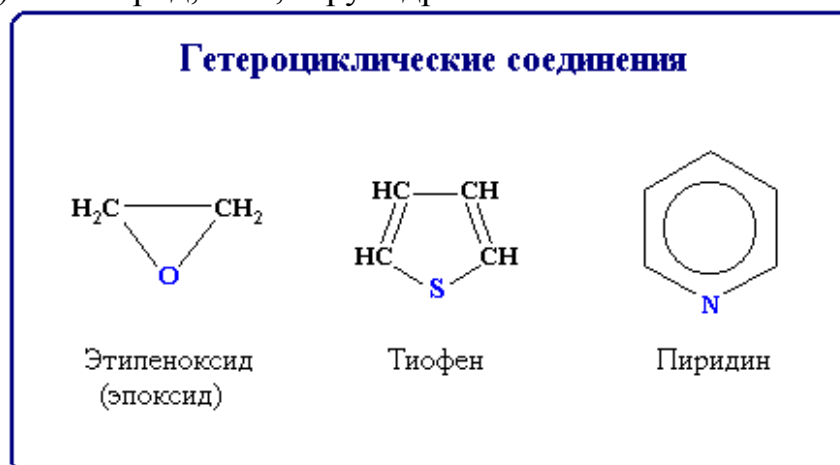
Ациклические соединения подразделяют также на соединения с *неразветвленной* и *разветвленной цепью*. В этом случае учитывается число связей атома углерода с другими углеродными атомами.

- *Циклические соединения* - соединения с *замкнутой* углеродной цепью.

В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения. *Карбоциклические соединения* содержат в цикле только атомы углерода. Они делятся на две существенно различающихся по химическим свойствам группы: алифатические циклические - сокращенно *алициклические* - и *ароматические* соединения.



Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов - *гетероатомов* (от греч. *heteros* - другой, иной) - кислород, азот, серу и др.



Классификация соединений по функциональным группам

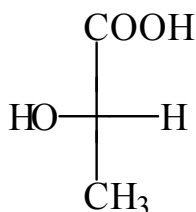
Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются *углеводородами*. Другие, более многочисленные, органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды *функциональных групп*, содержащих другие элементы. В зависимости от природы функциональных групп органические соединения делят на **классы**. Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице:

Классы органических соединений

Функциональ- ная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-OH	Гидроксил	Спирты	R-OH	C₂H₅OH этиловый спирт
		Фенолы		 -OH фенол
>C=O	Карбонил	Альдегиды	R H >C=O	CH₃CHO уксусный альдегид
		Кетоны	R R >C=O	CH₃COCH₃ ацетон
-C(=O)OH	Карбоксил	Карбоновые кислоты	R-C(=O)OH	CH₃COOH уксусная кислота
-NO₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO₂	CH₃NO₂ нитрометан
-NH₂	Аминогруппа	Амины	R-NH₂	 -NH₂ анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	CH₃Cl хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

Соединения с одной функциональной группой называются **монофункциональными** (метанол $\text{CH}_3\text{—OH}$), с несколькими одинаковыми функциональными группами — **полифункциональными** (глицерин) с несколькими разными функциональными группами — **гетерофункциональными**
Например:



молочная кислота

Как было указано выше, способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей с соседними атомами определяет возможности существования изомеров - разных соединений одного и того же молекулярного состава. Можно выделить следующие виды изомерии.

4. Изомерия органических соединений

Понятие «изомеры» введено Берцелиусом в 1830 г. Он определил «изомеры» как вещества, имеющие одинаковый состав (молекулярную формулу), но различные свойства. Представление об изомерах Берцелиус ввел после того как установил, что циановая кислота HOCN идентична по составу гремучей или изоциановой кислоте $\text{O}=\text{C}=\text{NH}$.

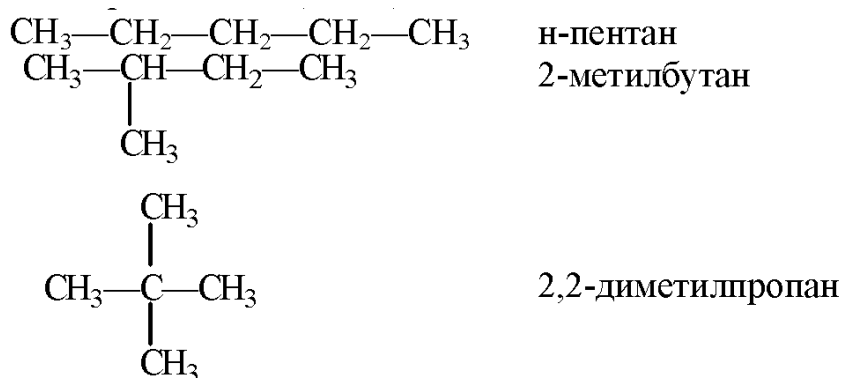
Различают два основных вида изомерии: **структурную** и **пространственную** (стереоизомерию).

Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком связей между атомами в молекуле; стереоизомеры — расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке связей между ними.

Структурная изомерия

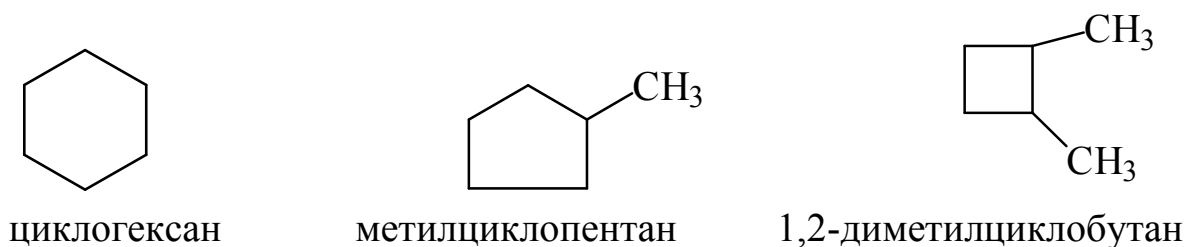
Структурная изомерия подразделяется на несколько разновидностей.

Изомерия углеродного скелета обусловлена различным порядком связи между атомами углерода, образующими скелет молекулы. Так, может существовать только один нециклический насыщенный углеводород с тремя атомами С — пропан. Углеводородов такого же типа с четырьмя атомами С может быть уже два: *n*-бутан и изобутан, а с пятью атомами С — три:

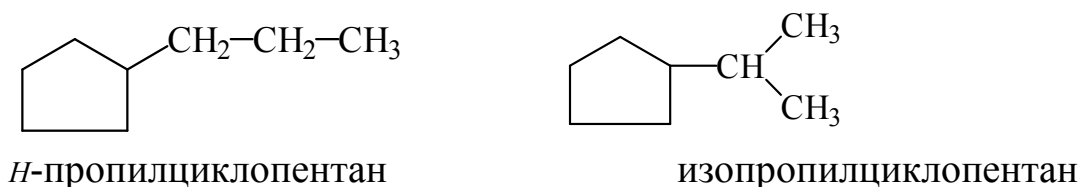


Для углеводорода $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ возможно уже 366 319 изомеров.

Изомерия цикла

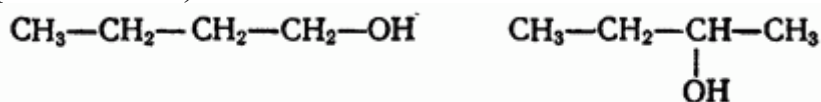


Изомерия боковой цепи

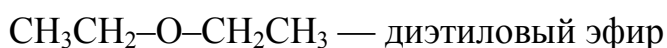
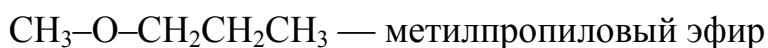


Изомерия положения обусловлена различным положением ненасыщенной связи и характеристических групп в родоначальной структуре.

Так, пропану соответствуют два изомерных спирта (*n*-пропиловый и изопропиловый):



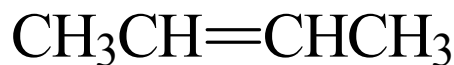
В ряду алифатических простых эфиров, сульфидов и аминов существует специальный вид изомерии — метамерия, обусловленная различным положением гетероатома в углеродной цепи. Метамерами являются, например, метилпропиловый и диэтиловый эфиры:



Изомерия непредельных соединений может быть вызвана различным положением кратной связи, как, например, в бутене-1 и бутене-2

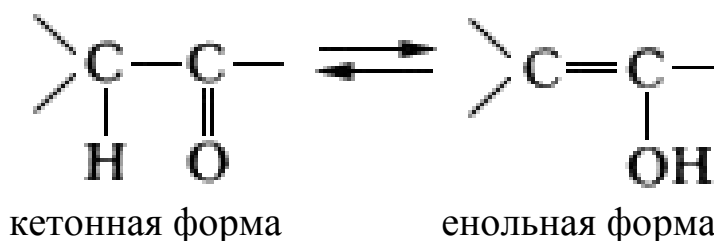


бутен-1



бутен-2

Особым видом структурной изомерии является [таутомерия](#) (равновесная динамическая изомерия) — существование вещества в двух или более изомерных формах, легко переходящих друг в друга. Так, ацетоуксусный эфир существует в виде равновесной смеси кетонной и енольной форм:



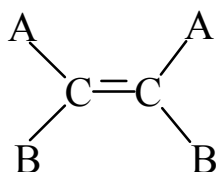
Пространственная изомерия

Подразделяется на два вида: [конфигурационную](#) и [конформационную](#). Конфигурационная в свою очередь делится на геометрическую изомерию (или [цис-транс](#)- изомерию) и оптическую изомерию.

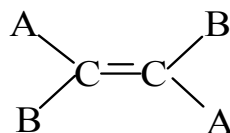
Геометрическая изомерия

Она наблюдается в соединениях, содержащих жесткий фрагмент, т.е. двойную связь или цикл. Атомы или группы атомов могут располагаться по-разному относительно этого жесткого фрагмента. Полученное их расположение называется – [конфигурация](#).

Для соединений с двойной связью возможность геометрической изомерии возникает при наличии двух неодинаковых заместителей у каждого из атомов, связанных двойной связью. Как двойная связь, так и цикл являются жесткими и препятствуют вращению атомов или групп атомов вокруг линии связи. Два заместителя могут располагаться по разные стороны плоскости двойной связи или кольца или по одну сторону. В первом случае это - *транс*-изомеры, во втором - *цис*-изомеры.



цис-изомеры

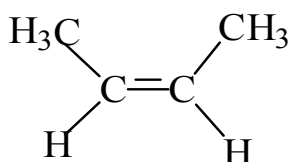


транс-изомеры

Цис-изомеры-более полярные, более растворимы в полярных растворителях, более высококипящие, но низкоплавкие, менее устойчивые.

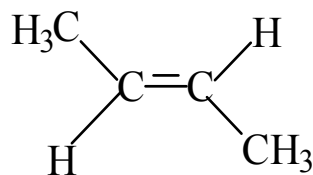
Транс-изомеры-менее полярные, менее растворимы в полярных растворителях, более низкокипящие, но более высокоплавкие, более устойчивые.

Для названия геометрических изомеров используется также **E,Z** номенклатура.



Z-бутен-2

Z (zusammen-вместе)

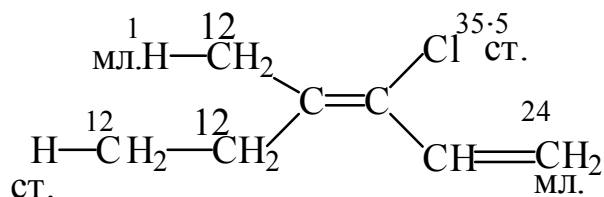


E-бутен-2

E (entgegen-напротив)

Химические свойства геометрических изомеров схожие (вступают в одни и те же типы реакций), но не идентичные (различные по активности, реакционной способности).

Старшинство заместителей определяется атомным номером элемента, атом которого связан с атомом углерода двойной связи, а при одном и том же элементе – атомными номерами элементов, следующих по цепи заместителя. Ряд заместителей в порядке возрастания старшинства. Если относительное старшинство группы нельзя определить сравнением номеров первых атомов, то необходимо провести аналогичное сравнение для следующих атомов в группах (и так далее, если необходимо, двигаясь дальше от углерода двойной связи или цикла).



Для перевода одного изомера в другой необходимо разорвать двойную связь или цикл. Это происходит или при УФ-облучении или при нагревании.

Геометрические изомеры превращаются друг в друга вращением вокруг связи после разрыва двойной связи.

Оптическая изомерия

Она была открыта еще задолго до теории химического строения, т.е. в начале 19 столетия. Было найдено, что при пропускании поляризованного света через некоторые вещества, они вращают (отклоняют) плоскость поляризации плоскополяризованного света на некоторый угол. Причем находятся всегда два изомера, которые отклоняют на одну и ту же величину угла, но в разные стороны. Такая способность получила название оптической активности, а вещества, обладающие такими свойствами, стали называть оптически активными.

Начнем с того, что дело имеют с плоскополяризованным светом. В поляризованном свете поперечное колебание совершается только в одной плоскости, перпендикулярной направлению распространения светового луча. Плоскость поляризации – плоскость перпендикулярная к плоскости поперечных колебаний.

Явление оптической изомерии обнаруживают с помощью прибора поляриметра.

Явление вращения плоскости поляризации схематически показано на рисунках 1 и 2. Как видно из рисунка, ориентация плоскости колебаний после прохождения оптически активного вещества изменяется на угол α . В этом случае говорят, что произошел поворот плоскости поляризации на угол α .

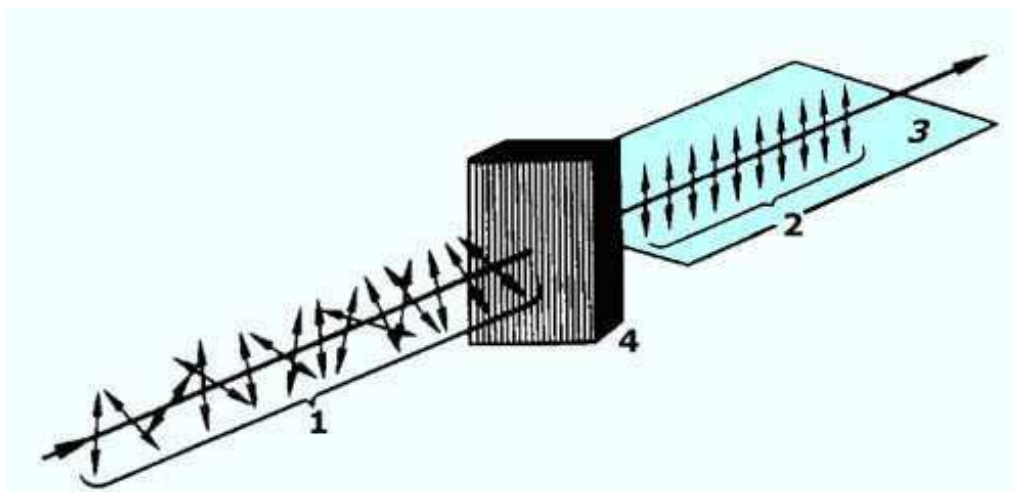


Рисунок 1- Схематическое изображение электромагнитных колебаний в луче обычного и поляризованного света; 1 - в обычном свете; 2 - в поляризованном свете; 3 - плоскость поляризации; 4 - призма Николя

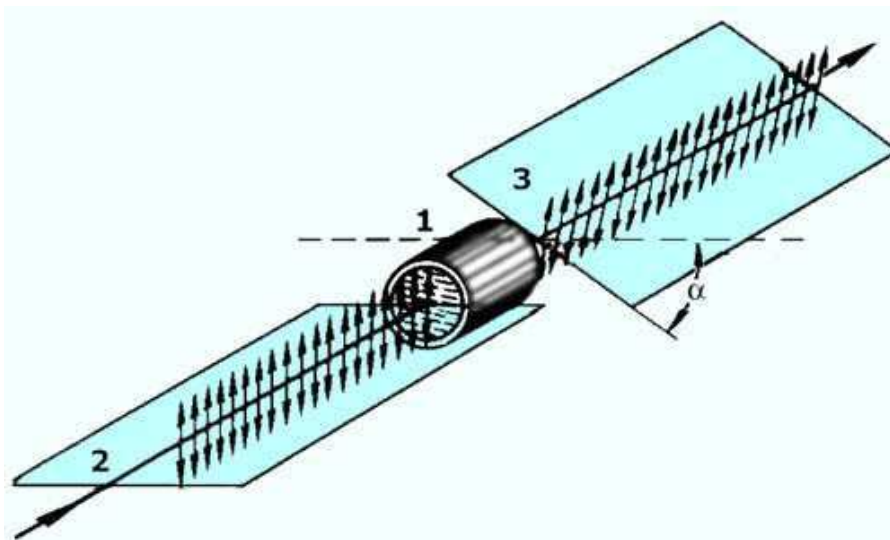


Рисунок 2 – Изменение плоскости поляризации при прохождении поляризованного света через оптически активные вещества:

1 - оптически активное вещество,

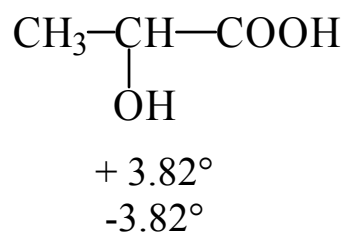
2 - первоначальная плоскость поляризации, повернутая на угол α после прохождения света через оптически активное вещество

В чем причина проявления оптической активности?

Главная причина – общая асимметрия молекулы. Также асимметричные молекулы могут существовать в виде двух ассиметричных форм, которые при любом вращении не совмещаются друг с другом. В таких молекулах обычно присутствует асимметричный атом, в частности асимметричный углеродный атом. Это такой атом, который имеет разные заместители, в случае углерода четыре разных заместителя.

Для такой молекулы можно построить две модели, которые асимметричны (не имеют элементов симметрии).

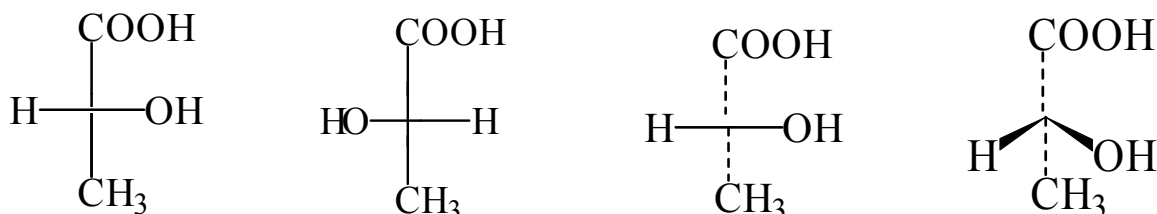
Пример: молочная кислота



Оптические изомеры отличаются друг от друга порядком расположения четырех разных заместителей вокруг асимметричного центра. Этот порядок расположения называется конфигурацией.

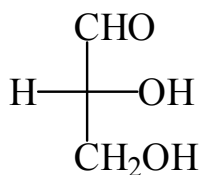
Антиподы (зеркальные изомеры, энантиомеры) имеют противоположные конфигурации. Расстояния между различными заместителями и функциями в антиподах одинаковы, поэтому они обладают совершенно одинаковыми физическими и химическими свойствами. Они отличаются лишь по отношению к плоскополяризованному свету: один изомер плоскость поляризации вращает влево, другой - вправо.

Вместо моделей, особенно когда число асимметричных центров больше единицы, пользуются проекционными формулами, которые впервые были предложены Э.Фишером. Они так и называются – проекционные формулы Фишера. Чтобы получить проекционные формулы, модель определенным образом ориентируем относительно плоскости проекции: главную цепочку расположим вертикально, самую окисленную функцию - наверху, а изгиб выпуклостью направляем на наблюдателя.

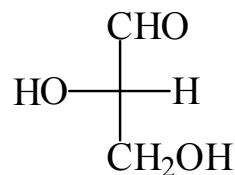


Теперь нужно решить очень важный вопрос: какому оптическому изомеру какая конфигурация у асимметричного центра соответствует?

Пошли по пути выбора стандартного соединения. Ими были выбраны глицериновые альдегиды. Право- и левовращающим глицериновым альдегидам приписаны нижеприведенные конфигурации.



D (+) глицериновый альдегид

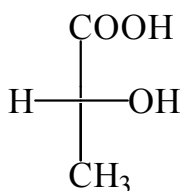


L (-) глицериновый альдегид

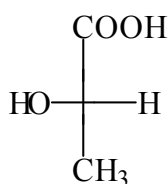
Для правовращающего глицеринового альдегида, применяли конфигурацию у асимметричного центра, которая изображена на левом рисунке. Такую конфигурацию обозначили большой буквой D. Конфигурацию левовращающего изомера обозначили буквой L.

Итак, имеются всего два стерических ряда D и L, и, сравнивая конфигурацию определенного (последнего) асимметричного углеродного атома соединения с конфигурацией глицериновых альдегидов относят его к одному из этих рядов.

Теперь, сравнивая конфигурации асимметрического центра у молочных кислот с конфигурацией стандарта можно отнести их к определенному стерическому ряду.

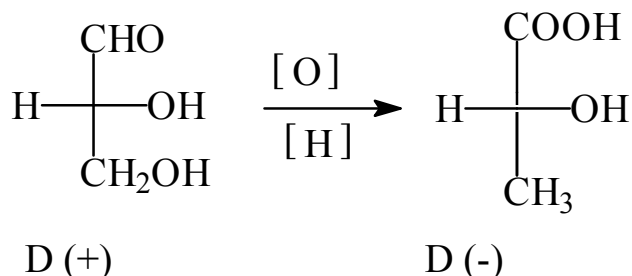


D – молочная кислота



L – молочная кислота

Теперь нужно решить какой кислоте соответствует какое вращение. Этот вопрос решается переходом от вещества с известным вращением и известной конфигурацией к данному веществу, например к молочной кислоте. При этом нужно провести такие реакции, которые не затрагивают асимметричный центр.



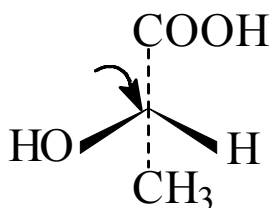
При этом из D – глицеринового альдегида получается D – молочная кислота, которая, согласно эксперименту на поляриметре, оказалась левовращающей.

Значит, левовращающаяся молочная кислота имеет D- конфигурацию.

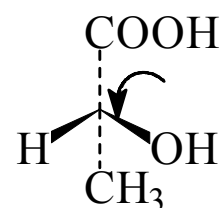
Равная смесь двух антиподов называется **рацематом**, он оптически не деятелен.

R, S номенклатура органических изомеров.

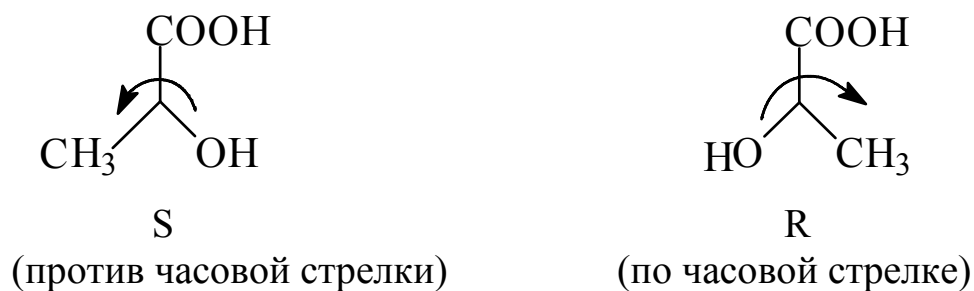
Для точного обозначения расположения заместителей у асимметричного центра в пространстве (абсолютная конфигурация) применяется R, S номенклатура. Обозначение R или S приписывается конфигурациям асимметричного центра, исходя из старшинства заместителей. Поэтому, прежде всего определяется какие заместители у асимметричного центра и какой их порядок старшинства. Правила определения ряда старшинства те же, что и при использовании E, Z- номенклатуры геометрических изомеров. Далее каждый асимметрический центр молекулы ориентирует в пространстве таким образом, чтобы глаз наблюдателя смотрел по оси углерод – младший заместитель, чаще всего C-H. Определяем направление (порядок) расположения трех оставшихся заместителей от старшего к младшему: если по часовой стрелке, то конфигурация асимметричного атома обозначается префиксом R (rectus), если против часовой стрелки – префиксом S (sinister).



L – молочная кислота
S – молочная кислота

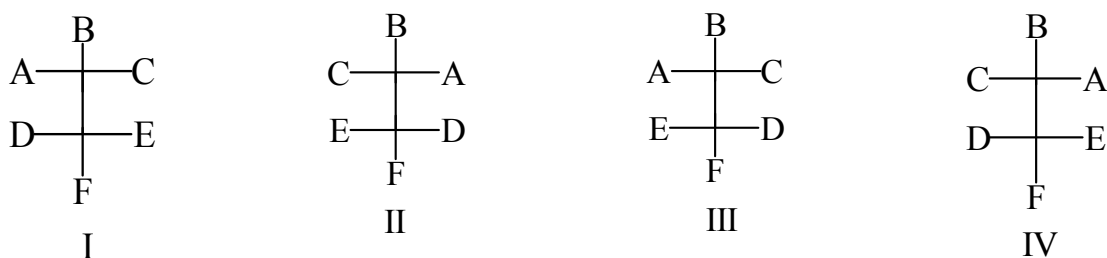


D – молочная кислота
R – молочная кислота



С ростом числа асимметричных углеродных атомов в молекуле увеличивается стереоизомеров. Если нет дополнительных элементов симметрии, то при числе асимметричных центров, равном n , количество оптических изомеров равна $N = 2^n$, где n – число асимметричных центров.

Рассмотрим общий случай при $n = 2$ и $N = 4$.



Структуры I и II по отношению к III и IV не относятся предмет к своему зеркальному изображению. Это не антиподы, не зеркальные изомеры, не энантиомеры.

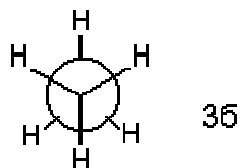
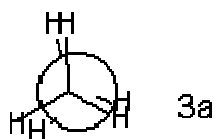
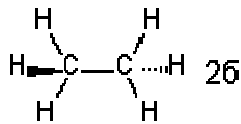
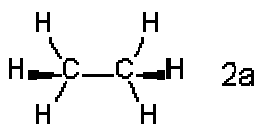
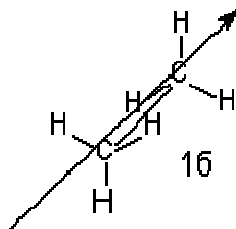
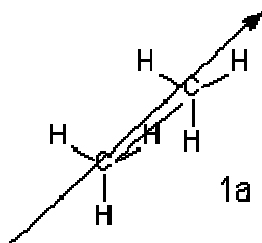
Их называют диастереоизомерами или диастереомерами. Они различаются не только по отношению к плоскополяризованному свету, но и по физическим и химическим свойствам, т.к. расстояния между функциональными группами разные.

Конформации (поворотная изомерия)

Переход от простейшего органического углеводорода - метана, к его ближайшему гомологу – этану ставит проблемы пространственного строения, для решения которых недостаточно знать рассмотренные в разделе параметры. В самом деле, не меняя ни валентных углов, ни длин связей, можно представить себе множество геометрических форм молекулы этана, отличающихся друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров вокруг соединяющей их связи С-С. В результате такого вращения возникают поворотные изомеры (конформеры). Энергия различных конформеров неодинакова, но энергетический барьер, разделяющий различные поворотные изомеры, для большинства органических соединений невелик. Поэтому при обычных условиях, как правило, нельзя зафиксировать молекулы в одной строго определенной

конформации: обычно в равновесии сосуществуют несколько легко переходящих друг в друга поворотных форм.

Способы графического изображения конформаций и их номенклатура таковы. Рассмотрение начнем с молекулы этана. Для нее можно предвидеть существование двух максимально различающихся по энергии конформаций. Они изображены ниже в виде перспективных проекций (1) ("лесопильные козлы"), боковых проекций (2) и формул Ньюмена (3).



В перспективной проекции (1a, 1б) связь С-С надо представить себе уходящей вдаль; стоящий слева углеродный атом приближен к наблюдателю, стоящий справа – удален от него.

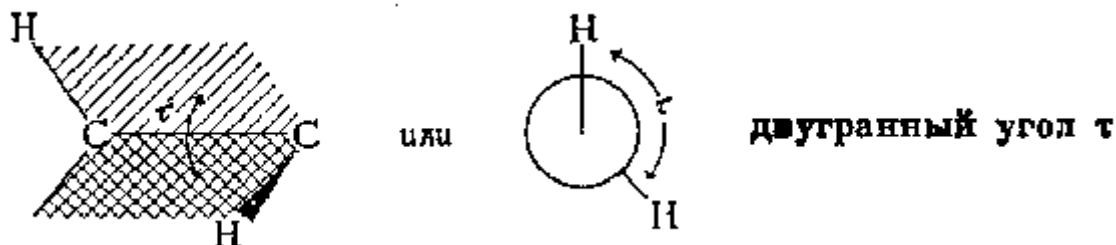
В боковой проекции (2a, 2б) четыре Н-атома лежат в плоскости чертежа; атомы углерода на самом деле несколько выходят из этой плоскости, но обычно упрощенно считают их также лежащими в плоскости чертежа. "Жирные" клиновидные связи утолщением клина показывают на выход из плоскости по направлению к наблюдателю того атома, к которому обращено утолщение. Пунктирные клиновидные связи отмечают удаление от наблюдателя.

В проекции Ньюмена (3a, 3б) молекулу рассматривают вдоль связи С-С (в направлении, указанном стрелкой на формулах 1a,б). Три линии, расходящиеся под углом 120° из центра круга, обозначают связи ближайшего к наблюдателю углеродного атома; линии, "высовывающиеся" из-за круга – связи удаленного углеродного атома.

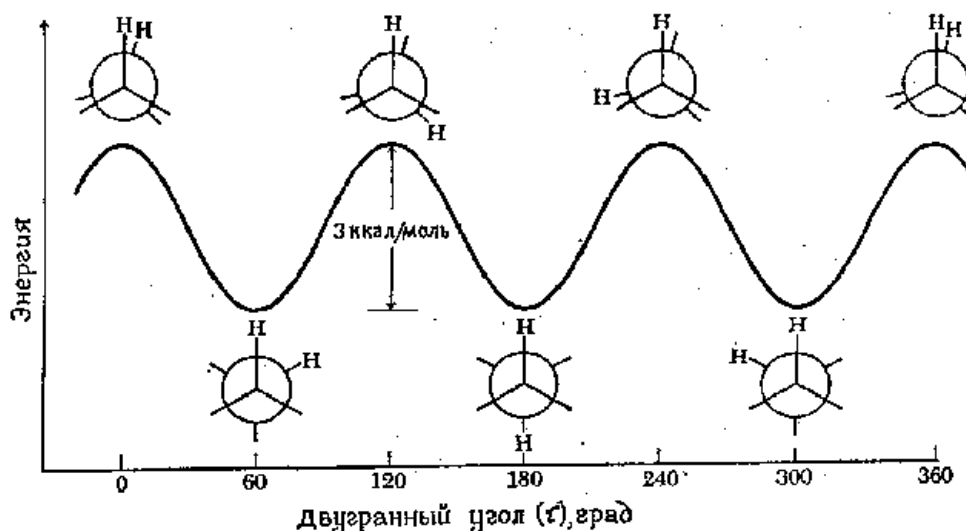
Изображенную слева конформацию называют заслоненной: название это напоминает о том, что атомы водорода обеих CH_3 -групп находятся друг против друга. Заслоненная конформация имеет повышенную внутреннюю энергию, и поэтому невыгодна. Конформацию, изображенную справа, называют заторможенной, подразумевая, что

свободное вращение вокруг связи С-С "тормозится" в этом положении, т.е. молекула существует преимущественно в этой конформации.

Минимум энергии, необходимый для полного вращения молекулы вокруг определенной связи называется барьером вращения для данной связи. Барьер вращения в молекуле, подобной этану, может быть выражен через изменение потенциальной энергии молекулы как функции изменения двугранного (торсионного) угла системы. Двугранный угол (обозначаемый τ) изображен на рисунке, приведенном ниже:

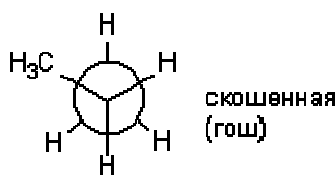
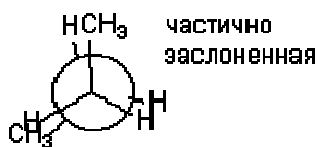
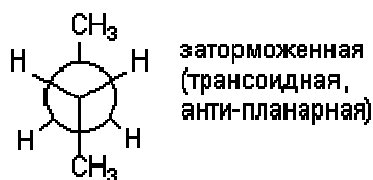
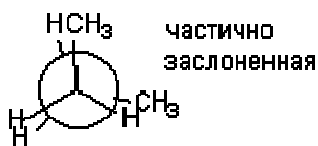
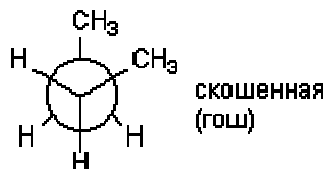
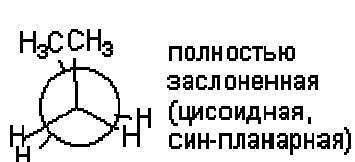


Энергетический профиль вращения вокруг связи С-С в этане показан на следующем рисунке. Вращение "заднего" атома углерода изображено изменением двугранного угла между двумя показанными атомами водорода. Для простоты остальные атомы водорода опущены. Барьер вращения, разделяющий две формы этана, составляет только 3 ккал/моль (12.6 кДж/моль). Минимумы кривой потенциальной энергии соответствуют заторможенным конформациям, максимумы — заслоненным. Поскольку при комнатной температуре энергия некоторых столкновений молекул может достигать 20 ккал/моль (около 80 кДж/моль), то этот барьер в 12.6 кДж/моль легко преодолевается и вращение в этане рассматривают как свободное.



Подчеркнем, что каждая точка на кривой потенциальной энергии соответствует определенной конформации. Точки, соответствующие минимумам, отвечают конформационным изомерам, то есть преобладающим компонентам в смеси всех возможных конформаций.

С усложнением молекулы число возможных заметно отличающихся по энергии (характерных) конформаций возрастает. Так, для *n*-бутана при вращении вокруг связи C₂-C₃ можно изобразить уже шесть конформаций, отличающихся взаимным расположением CH₃-групп, т.е. поворотом вокруг центральной связи C-C. Ниже конформации *n*-бутана изображены в виде проекций Ньюмена. Изображенные слева (заслоненные) конформации энергетически невыгодны, практически реализуются лишь заторможенные.



Первая конформация наиболее неустойчивая (энергия 5.0 ккал/ моль относительно анти-конформера). В ней действует два типа напряжения: торсионные и ван-дер-вальсовы и здесь они максимальны. Торсионные напряжения возникают, когда взаимодействуют электроны противоположащих связей. В заслоненных конформациях они максимальны. Ван-дер-вальсовы напряжения возникают, когда атомы или группы атомов приближаются на расстояние, равное или меньше суммы их ван-дер-вальсовых радиусов. В *гош*-конформации торсионные напряжения минимальны (заторможенная конформация), однако имеются довольно сильные ван-дер-вальсовы усилия (относительная энергия 0,9 ккал/моль)/ в третьей и пятой конфигурации действуют максимальные торсионные усилия и имеются еще ван-дер-вальсовы напряжения (относительная энергия 3.5 ккал/моль). Наконец, в анти-конформациях минимальны как и торсионные, так и ван-дер-вальсовы усилия (энергия принята равной 0.0 кк/моль).

Итак, конформации – это различающиеся по внутренней энергии состояния молекулы, которые возникают при свободном вращении вокруг

одинарной связи. Конформеры – это стереоизомерные структуры, находящиеся в подвижном равновесии и способные к взаимопревращению путем вращения вокруг простых связей.