

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ДОНЕЦКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ИНСТИТУТ
ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПЕДАГОГИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ
Управление образования администрации Старобешевского района
Старобешевская общеобразовательная школа I-III ступеней
администрации Старобешевского района

СОГЛАСОВАНО

Протокол заседания Учёного совета
Донецкого Республиканского института
дополнительного педагогического образования

_____ 20__ № _____

УТВЕРЖДЕНО

Приказом Министерства образования и
науки Донецкой Народной Республики

_____ 20__ № _____

АВТОРСКАЯ ПРОГРАММА
ФАКУЛЬТАТИВНОГО КУРСА
«К ГЛУБИНАМ ПОЗНАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»
ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ
(34 часа)

ДОНЕЦК - 2016

Краткие сведения о программе

«Одобрено к использованию в образовательных организациях»

комиссией _____

Министерства образования и науки ДНР
Протокол № _____

Рецензенты:

1 _____

(ф.и.о., должность, научная степень, звание, место работы)

2 _____

(ф.и.о., должность, научная степень, звание, место работы)

Составитель:

Острик Марина Григорьевна учитель химии Старобешевской общеобразовательной школы I-III ступеней администрации Старобешевского района, высшая категория, учитель-методист.

(ф.и.о., должность, научная степень, категория, звание, место работы)

Образовательная программа факультативного курса «К глубинам познания органической химии» является одногодичной, даёт распределение учебных часов по темам и разделам курса и рекомендуемую последовательность изучения тем и разделов с учётом межпредметных и внутрипредметных связей, логики учебного процесса, возрастных особенностей обучающихся, является ориентиром для планирования работы.

(Краткая аннотация к программе)

Экспертный листок

Автор Острик Марина Григорьевна учитель химии Старобешевской общеобразовательной школы I-III ступеней администрации Старобешевского района, высшая категория, учитель-методист.

Рецензенты: Коссе Ирина Федоровна, заведующая методическим кабинетом управления образования администрации Старобешевского района (теоретик)

(Ф.И.О., должность, ученая степень, педагогическое звание, категория)

Савостина Инна Станиславовна, учитель химии
Раздольненской общеобразовательной школы I-III ступеней администрации Старобешевского района, высшая категория, учитель-методист (практик)

(Ф,И,О., должность, учёная степень, педагогическое звание, категория)

Утверждено педагогическим советом Старобешевской общеобразовательной школы I-III ступеней администрации Старобешевского района

(протокол № 3 от «15» января 2016 г.)

Директор _____

Юрьева Н.А.

М.П.

подпись

(Ф.И.О. директора)

Согласовано с методическим кабинетом управления образования администрации Старобешевского района

Заведующая: Коссе И.Ф.

М.П.

(подпись)

Научно-методическая экспертиза ИППО:

Пояснительная записка.

Введение новых Государственных стандартов обучения ставит перед общеобразовательными организациями задачу дать обучающимся прочные знания, обеспечить более высокий уровень преподавания, улучшить постановку профессиональной ориентации, усилить политехническую направленность содержания образования.

Факультатив «К глубинам познания органической химии» не является простым углублением учебной программы по химии. В нём на более высоком уровне рассматриваются такие сложные вопросы органической химии, как гибридизация, электронное и пространственное строение органических соединений и их химические свойства, стереохимические понятия. Содержание факультатива не привязано к конкретным классам органических соединений. Это позволит обучающимся на основе знаний фундаментальных понятий, идей, закономерностей осознанно воспринимать фактический материал органической химии. Получаемые на факультативе глубокие теоретические знания, а также умения и навыки решения задач различной сложности станут основой непрерывного образования для получения в дальнейшем, в первую очередь, химических специальностей, а также специальностей, где необходимы более глубокие знания по химии.

Актуальность факультатива:

Материалы факультатива расширят представления о зависимости свойств органических соединений от их строения и объяснят одну из причин многообразия веществ.

Значимость факультатива:

В школьном курсе химии стереохимические представления почти не используются. Однако развитие пространственного видения крайне важно для будущего конструктора, инженера химика, человека любой другой специальности. Знакомство со стереоизомерией, стереохимическими

особенностями различных реакций поможет обучающимся развивать пространственное мышление.

Новизна факультатива:

На основе знаний электронного и пространственного строения, обучающиеся смогут прогнозировать химические свойства, механизм и стереохимию реакций. Знание общих понятий могут в дальнейшем использоваться при изучении любого класса органических соединений.

Предлагаемый факультатив «К глубинам познания органической химии» ориентирован на обучающихся 10 класса. Продолжительность курса 34 часа и предполагает изучение его в течение всего года по 1 часу в неделю.

Цель факультатива:

- углубление знаний о стереоизомеризации, стереохимических особенностях различных реакций;
- формирование пространственного воображения;
- развитие интеллектуальных возможностей;
- совершенствование навыков самостоятельной работы.

Задачи факультатива:

- вооружить понятиями, которые могут в дальнейшем использоваться при изучении любого класса органических соединений;
- углубить знания обучающихся по органической химии;
- научить обучающихся прогнозированию химических свойств, механизма реакций на основе электронного строения;
- развить пространственное воображение;
- совершенствовать информационные, логические умения и навыки обучающихся.

Обучающиеся должны знать:

- классификацию органических соединений;
- виды изомерии, характерные для каждого класса органических веществ;
- тип гибридизации;

- теорию электронных смещений

Обучающиеся должны уметь:

- устанавливать структурно-логические связи между всеми классами органических веществ;
- использовать приобретённые знания и умения в практической деятельности;
- составлять формулы структурных и пространственных изомеров;
- изготавливать шаростержневые модели молекул органических веществ».
- проводить самостоятельный поиск необходимой информации.

Критерии успешности усвоения программы:

По итогам изучения данного факультативного курса обучающиеся выполняют зачетную работу в форме защиты проекта, оформления индивидуального «портфолио обучающегося». Разработана система проверки результативности изучения обучающимися курса: тестовые задания.

Работа обучающихся оценивается по системе: «зачет - незачет», предусматривает коррекцию результатов проверочных работ и дальнейшего изучения материала. Для получения зачета необходимо выполнить 55% - 60% тестовых заданий.

Методы проведения:

- лекции;
- семинарские занятия;
- беседы;
- изготовление моделей молекул;
- доклады; сообщения
- защита проектов.

Формы проведения:

- индивидуальные;
- коллективные (групповые).

Прогнозируемый результат.

- Обращение к пространственному расположению атомов в молекулах, электронным представлениям позволяет глубже познать и понять сущность химических превращений.
- Изучение теоретических вопросов совершенствует логическое мышление школьников, развивает их интеллектуальные возможности.
- В школьном курсе химии стереохимические представления почти не используются. Однако развитие пространственного видения крайне важно для будущего конструктора, инженера химика, человека любой другой специальности. Знакомство со стереоизомерией, стереохимическими особенностями различных реакций помогает обучающимся развивать пространственное мышление.
- В процессе изучения курса происходит развитие пространственного воображения. Обучающиеся могут, исходя из строения вещества, показать пространственное расположение молекулы, с дальнейшим моделированием.
- Данный курс способствует развитию информационных, логических умений и навыков учащихся, создает условия для практического апробирования приобретенных знаний и опыта в области химии.

Факультатив рассчитан на 34 часа и включает четыре темы.

Тематическое планирование

№	Наименование темы	Кол-во часов
1	Электронное строение атомов, гибридизация атомных орбиталей	10
2.	Теория электронных смещений	7
3.	Изомерия	8
4.	Электронные представления и механизмы органических реакций	9
	Всего часов	34

Учебно-тематический план

№	Наименование раздела и темы	Количество часов			Формы контроля
		всего	теория	практика	
1	Электронное строение атомов, гибридизация атомных орбиталей	10	5	5	
1.1	Электронное строение атомов углерода, водорода, азота, кислорода.			1	Составление электронных формул
1.2	Электронное представление о природе химической связи.		1		Лекция с использованием мультимедийных программ
1.3	Электровалентная или ионная связь.		1		Фронтальная беседа
1.4	Ковалентная связь и её разновидности.		1		Фронтальная беседа
1.5	Характер связей в органических соединениях.			1	Решение упражнений

1.6	Механизм образования простых, двойных, тройных связей.			1	Решение упражнений
1.7	Поляризация связей		1		Лекция с использованием мультимедийных программ
1.8	Природа сигма- и пи-связей, механизм образования		1		Сообщения обучающихся
1.9	SP, SP ² , SP ³ , SP ⁴ гибридизация			1	Химический диктант
1.10	Зачетное занятие			1	Контрольная работа
2.	Теория электронных смещений	7	2	5	
2.1	Понятие об индуктивном и изомерном эффекте		1		Лекция с использованием мультимедийных программ
2.2	Влияние индуктивного и изомерного эффекта на физические и химические свойства органических соединений		1	1	Лекция Самостоятельная работа
2.3	Электронное строение органических веществ			1	Составление электронных формул
2.4	Смещение электронной плотности в органических веществах			1	Самостоятельная работа
2.5	Сущность электронных смещений в органических веществах			1	Семинар
2.6	Практическая работа «Изготовление шаростержневых моделей молекул органических веществ».			1	Практическая работа
3.	Изомерия	8	3	5	
3.1	Виды изомерии органических веществ		1		Доклад обучающихся

3.2	Оптическая изомерия		1		Лекция
3.3	Цис-транс-изомеры			1	Составление формул изомеров
3.4	Пространственная изомерия. Стерео-и структурная изомерия			1	Составление формул изомеров
3.5	Понятие о конформационной и конфигурационной изомерии		1		Лекция с использованием мультимедийных программ
3.6	Практическая работа «Составление формул изомеров органических веществ»			2	Практическая работа
3.7	Зачётное занятие			1	Контрольная работа
4.	Электронные представления и механизмы органических реакций	9	2	7	
4.1	Классификация органических реакций			1	Решение уравнений
4.2	Механизм реакции радикального, нуклеофильного замещения		1	1	Лекция Самостоятельная работа
4.3	Механизм электрофильного присоединения, замещения			1	Решение упражнений
4.4	Составление уравнений реакций, органических веществ			1	Решение уравнений
4.5	Правило ориентации в ароматическом ряду с учётом изомерного эффекта		1		Лекция с использованием мультимедийных программ
4.6	Реакции двойных углерод-углеродных связей			1	Самостоятельная работа
4.7	Механизмы химических реакций в органической химии			1	Семинар

4.8	Итоговое занятие			1	Защита проекта, оформление индивидуального «портфолио обучающегося»
	Всего часов	34	12	22	

**Программа факультативного курса
«К ГЛУБИНАМ ПОЗНАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»**

№	Название раздела	Содержание учебного материала	Кол-во часов	Планируемые результаты (требования к учебным достижениям учащихся)
1	Электронное строение атомов, гибридизация атомных орбиталей	При изучении этой темы обобщаются знания обучающихся об электронном строении атомов, о видах химической связи, о гибридизации атомных орбиталей. Вводятся новые понятия: формальный заряд, изоэлектронные структуры, банановая связь; глубже раскрывается природа химической связи; даются правила для определения гибридизации элементов второго периода с учетом правила октета. Обсуждается электронное строение молекул воды, этанола, диэтиламина, циклопропана, озона, винилацетилена и др.	10	Должны знать понятия: формальный заряд, изоэлектронные структуры, банановая связь; уметь составлять электронные формулы молекул воды и органических веществ; определять тип химической связи, вид гибридизации.
2.	Теория	Понятия об	7	Должны знать

	электронных смещений	индуктивном и мезомерном эффекте в школьном курсе химии не изучаются, поэтому ставится задача на доступном уровне дать обучающимся определение, виды этих эффектов и их влияние на физические и химические свойства органических соединений. Подробно изучается электронное строение молекул бутадиена, хлорвинила, бензола, фенола, нитробензола.		определение, виды индуктивного и мезомерного эффектов и их влияние на физические и химические свойства органических соединений; уметь составлять электронные формулы молекул органических соединений, изготавливать шаростержневые модели молекул органических веществ.
3.	Изомерия	При изучении этой темы систематизируются, расширяются и углубляются знания обучающихся о стерео- и структурной изомерии. Вводится понятие о конформационной и конфигурационной изомерии. Более подробно изучается оптическая изомерия. Для объяснения используются проекционные формулы Фишера, Ньюмена	8	Должны знать понятия о конформационной и конфигурационной изомерии; виды изомерии, характерные для каждого класса органических веществ; уметь составлять формулы структурных и пространственных изомеров изготавливать шаростержневые модели молекул органических веществ.
4.	Электронные представления и механизмы	Рассматриваются понятия о субстрате, реагенте, дается	9	Должны знать классификацию органических

	органических реакций	классификация органических реакций. Подробно изучаются механизмы и стереохимия реакций радикального, нуклеофильного замещения, электрофильного присоединения, электрофильного замещения в ароматическом ряду. Объясняются правила ориентации в ароматическом ряду с учетом мезомерных эффектов. В заключение отводится время на обобщение полученных знаний. Обучающимся предлагаются задания по установлению геометрии молекулы, гибридизации атомов, типов изомерии для соединения с определенной молекулярной формулой, решению проблемных задач, предсказанию направления, механизма и стереохимии реакций.	соединений; уметь устанавливать структурно-логические связи между всеми классами органических веществ.
--	-----------------------------	---	--

Содержание факультатива

1. Электронное строение атомов, гибридизация атомных орбиталей (10 час)

Электронное строение атомов углерода, водорода, азота, кислорода.

Электронное представление о природе химической связи.

Ионная связь.

Ковалентная связь и её разновидности.

Характер связей в органических соединениях.

Механизм образования простых, двойных, тройных связей.

Поляризация связей.

Природа сигма и пи связей, механизм образования.

sp , sp^2 , sp^3 , sp^4 гибридизация.

Зачёт.

2. Теория электронных смещений

(7 час)

Понятие об индуктивном и изомерном эффекте.

Влияние индуктивного и изомерного эффекта на физические и химические свойства органических соединений.

Электронное строение органических веществ.

Смещение электронной плотности в органических веществах.

Семинар «Сущность электронных смещений в органических веществах»

Практическая работа «Изготовление шаростержневых моделей молекул органических веществ».

3. Изомерия

(8 час)

Виды изомерии органических веществ.

Оптическая изомерия.

Цис-транс-изомеры.

Пространственная изомерия. Stereo-и структурная изомерия.
Понятие о конформационной и конфигурационной изомерии.
Практическая работа «Составление формул изомеров органических веществ»

4. Электронные представления и механизмы органических реакций

(9 час)

Классификация органических реакций.
Механизм реакции радикального, нуклеофильного замещения
Механизм электрофильного присоединения, замещения.
Составление уравнений реакций, органических веществ.
Правило ориентации в ароматическом ряду с учётом изомерного эффекта.
Реакции двойных углерод-углеродных связей.
Семинар «Механизмы химических реакций в органической химии»
Итоговое занятие (защита проекта, оформление индивидуального «портфолио» обучающегося).

Список литературы.

1. А.П.Писаренко, З.Я. Хавин «Курс органической химии». М., Высшая школа, 1998.
2. Дж. Робертс, М. Касерио «Основы органической химии». М., Мир, 1980.
3. Н.Л. Глинка «Общая химия». М., Химия, 1985.
4. Ю.Д. Третьякова «Справочные материалы». М., Просвещение, 1984.
5. А. Элнович «Энциклопедия по химии для детей». М., Аванта, 2000.
6. П.Ф. Буцкус «Книга для чтения по органической химии». М., Просвещение, 1985.

7. Интернет ресурсы

- <http://www.agmu.ru/about/fakultet/farmatsevticheskiy-fakultet/kafedra-farmatsevticheskoy-1/uchebnyy-protsess/samopodgotovka/voprosy-i-zadaniia-dlia-1/osnovy-stroeniia/>
- <http://allrefs.net/c26/4bfxn/p4/>
- <http://www.medical911.ru/%D0%BF%D1%80%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BD%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B5-%D1%81%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5-%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5/>
- <http://www.slideshare.net/ozlmgouru/ss-43778975>

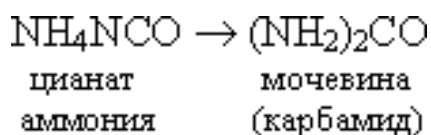
Лекции к занятиям

Историческое развитие представлений о строении органических веществ. Теория А.М. Бутлерова.

В первой половине XIX века было предложено выделить соединения углерода в самостоятельную химическую дисциплину - органическую химию.

Среди ученых в то время господствовало виталистическое мировоззрение, согласно которому органические соединения образуются только в живом организме под влиянием особой, сверхъестественной "жизненной силы". Это означало, что получить органические вещества путем синтеза из неорганических невозможно, что между органическими и неорганическими соединениями лежит непреодолимая пропасть. Витализм настолько укрепился в умах ученых, что долгое время не предпринималось никаких попыток синтеза органических веществ. Однако витализм был опровергнут практикой, химическим экспериментом.

В 1828 году немецкий химик Вёлер, работая с циановокислым аммонием, случайно получил мочевины:



В 1854 году француз Бертло синтезировал вещества, относящиеся к жирам, а в 1861 году русский ученый Бутлеров синтезировал вещества, относящиеся к классу сахаров. Это были тяжелые удары по виталистической теории, окончательно разбивающие убеждение о невозможности синтеза органических соединений.

Эти и другие достижения химиков требовали теоретического объяснения и общения возможных путей синтеза органических соединений и связи их свойств со строением.

Исторически первой теорией органической химии стала теория радикалов (Ж. Дюма, Ю. Либих, Я. Берцелиус). По мнению авторов, многие превращения органических соединений протекают так, что некоторые группы атомов (радикалы), не изменяясь, переходят из одного органического соединения в другое. Радикалы рассматривались как «подлинные элементы» органической химии. Отсюда вытекало и то определение, которое дал в 1843 году Я. Берцелиус: «Органическая химия – это химия сложных радикалов». Однако было установлено, что в органических радикалах атомы водорода могут замещаться даже на такие отличные от водорода по химической природе атомы, как атомы хлора, и при этом тип химического соединения сохраняется.

Теорию радикалов сменила более совершенная и охватывающая больший экспериментальный материал теория типов (О. Лоран, Ш. Жерар, Ж. Дюма). Теория типов классифицировала органические вещества по типам превращений. К типу водорода относили углеводороды, к типу хлороводорода - галогенопроизводные, к типу воды - спирты, эфиры, кислоты и их ангидриды, к типу аммиака - амины. Однако накапливающийся огромный экспериментальный материал уже не укладывался в известные типы и, кроме того, теория типов не могла предсказать существование и пути синтеза новых органических соединений. Даже сам Жерар считал, что теория типов отражает лишь способность органических веществ вступать в реакции, но не затрагивает их строения. Развитие науки требовало создания новой, более прогрессивной теории, для рождения которой уже существовали некоторые предпосылки: установлена четырехвалентность углерода (А. Кекуле и А. Кольбе, 1857 год), показана способность атома углерода образовывать цепочки атомов (А. Кекуле и А. Купер, 1857 год).

Решающая роль в создании теории строения органических соединений принадлежит великому русскому ученому Александру Михайловичу Бутлерову. 19 сентября 1861 года на 36-м съезде немецких естествоиспытателей в г. Шпейере А. М. Бутлеров обнародовал ее в докладе

"О химическом строении вещества". Теория Бутлерова была основана на совершенно других - материалистических - идеях. Он был убеждён в том, что атомы в молекулах соединены в определённом порядке, что это строение молекул познаваемо, и что именно оно в конечном итоге определяет свойства вещества. В докладе А. Бутлеров сказал: «Ныне, после открытия массы неожиданных и важных фактов, почти все сознают, что теоретическая сторона химии не соответствует ее фактическому развитию». И далее: «Исходя от мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), - я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу... Химическое строение - это порядок соединения атомов в молекуле».

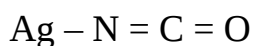
«Химическим» А. Бутлеров назвал строение потому, что определить его можно химическими методами, изучая превращения веществ. Таким образом, главная идея теории Бутлерова – в диалектической связи строения со свойствами: химическое строение молекул определяет их свойства, а изучение химических свойств даёт возможность установить строение. Созданная А. М. Бутлеровым теория сначала была встречена научным миром отрицательно, ведь её идеи и сущность противоречили господствовавшему в то время идеалистическому мировоззрению. Но через несколько лет теория стала общепринятой. Теория Бутлерова навела порядок в том невообразимом хаосе, которым была неорганическая химия до неё; сумела не только объяснить уже известные факты, но и предсказать ещё неизвестные – существование ещё не открытых веществ и их свойства.

Наиболее непонятным в органической химии "до Бутлерова" было явление изомерии.

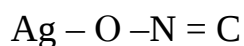
Изомерия (от греч. *isos* – равный и *meros* – доля, часть) – явление, заключающееся в существовании веществ, молекулы которых имеют

одинаковый качественный и количественный состав, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и, следовательно, по физическим и химическим свойствам. Такие вещества называются изомерами.

Впервые явление изомерии было обнаружено для неорганических соединений. В 1823 году Ю. Либих и Ф. Вёлер установили, что соли двух неорганических кислот – циановой и гремучей – имеют один и тот же состав, но различные свойства:



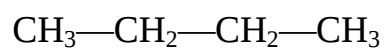
Соль циановой кислоты



Соль гремучей кислоты

Например, некоторые соли гремучей кислоты взрываются при ударе, в то время как цианаты металлов довольно устойчивы. Превращение цианата аммония NH_4OCN в мочевины $\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$, осуществлённое Вёлером в 1828 году, показало, что изомерия может существовать между неорганическими и органическими веществами. Поскольку в химии отсутствовали представления о строении вещества, причина этого явления осталась без объяснения. В 1830 году Ж. Дюма распространил представления об изомерии на органические соединения. Термин изомер появился годом позже, в научный лексикон его ввёл Й. Берцелиус.

«Для каждого тела (вещества) возможна лишь одна рациональная (структурная) формула» – писал А.М. Бутлеров. Именно он сумел успешно объяснить явление изомерии согласно положениям своей теории. Так, до 1861 г. Было известно лишь одно вещество состава C_4H_{10} – бутан. Бутлеров предсказал, что должно существовать ещё одно соединение с такой же молекулярной формулой, но с другой последовательностью соединения атомов в молекуле. Это вещество он назвал изобутаном (т. е. изомером бутана) и предложил метод его синтез, который сам вскоре и осуществил:



бутан



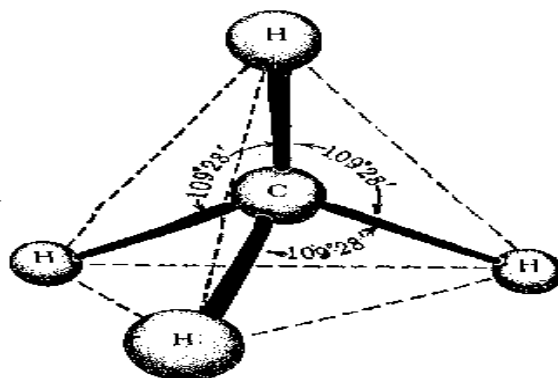
изобутан

Так было получено первое убедительное доказательство справедливости теории А. М. Бутлерова.

Пространственные особенности строения атома углерода и понятие стереохимии.

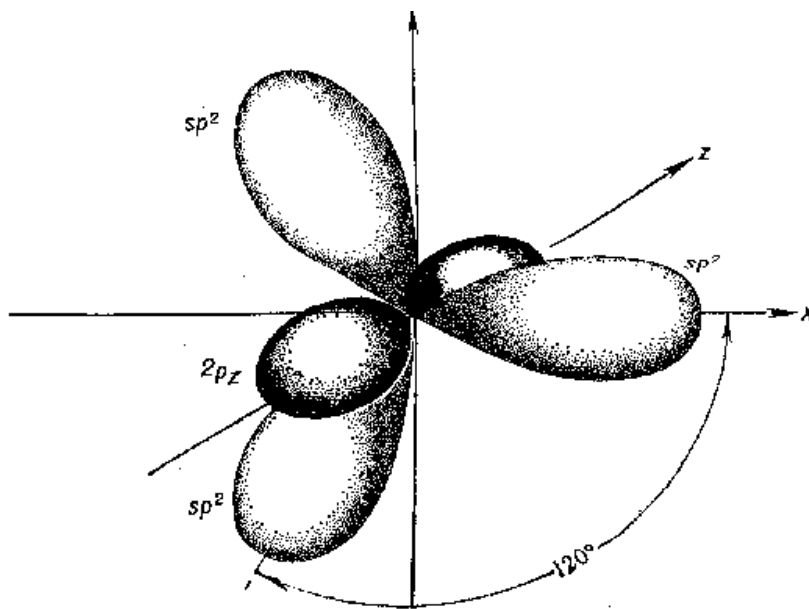
Явление структурной изомерии вызвано различным порядком соединения атомов в молекуле. Пространственная изомерия основана на качественно ином принципе. Причина её в различном взаимном расположении атомов в пространстве. Изучению этого посвящён целый раздел органической химии – стереохимия. А также, эта область химии занимается изучением пространственного строения молекул и влияния этого строения на физические и химические свойства вещества (статическая, или конфигурационная стереохимия), на направление и скорость их реакций (динамическая стереохимия). Стереохимия – это "химия в пространстве". Под термином "пространственное строение" подразумевают расположение в пространстве ядер атомов, составляющих молекулу. Пространственное строение органических соединений связано, прежде всего, со стереохимическими особенностями атома углерода, которые зависят, в свою очередь, от его валентного состояния (типа гибридизации).

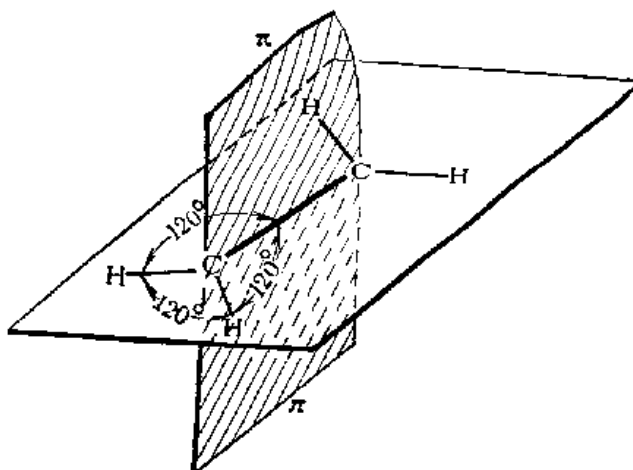
В состоянии sp^3 -гибридизации атом углерода связан с четырьмя заместителями. Если представить себе атом углерода находящимся в центре тетраэдра, то заместители расположатся в углах тетраэдра. Идею о таком расположении атомов в пространстве впервые в 1874 году выдвинули двое известных учёных – Я. Вант-Гофф и Ж. А. Ле-Бель, а сама идея получила название тетраэдрической модели строения органических веществ. Так, например, метан изобразится в виде тетраэдрической модели:



Если все четыре заместителя одинаковы (CH_4 , CCl_4), молекула представляет собой правильный тетраэдр с валентными углами $109^\circ 28'$. Если с центральным углеродным атомом связаны неодинаковые заместители, то валентные углы могут на несколько градусов отклоняться от тетраэдрических; разными оказываются и длины связей – тетраэдр становится неправильным.

В состоянии sp^2 -гибридизации атом углерода связан с тремя заместителями, причем все четыре атома лежат в одной плоскости; валентные углы равны 120° . Между двумя соседними атомами углерода, находящимися в состоянии sp^2 -гибридизации, устанавливается, как известно, не только обычная σ -связь (когда максимум электронной плотности находится точно на воображаемой линии, связывающей ядра взаимодействующих атомов), но и вторая связь особого типа. Эта так называемая π -связь образуется путем перекрывания негибридизованных p -орбиталей.



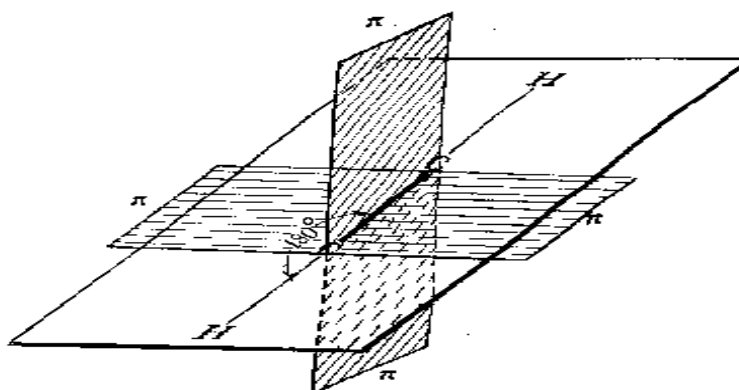


Наибольшее перекрытие может быть достигнуто при параллельном расположении р-орбиталей: именно это положение является энергетически более выгодным, его нарушение требует затраты энергии на разрыв π -связи.

Поэтому свободное вращение вокруг двойной углерод-углеродной связи отсутствует (важным следствием отсутствия свободного вращения вокруг двойной связи является наличие геометрических изомеров).

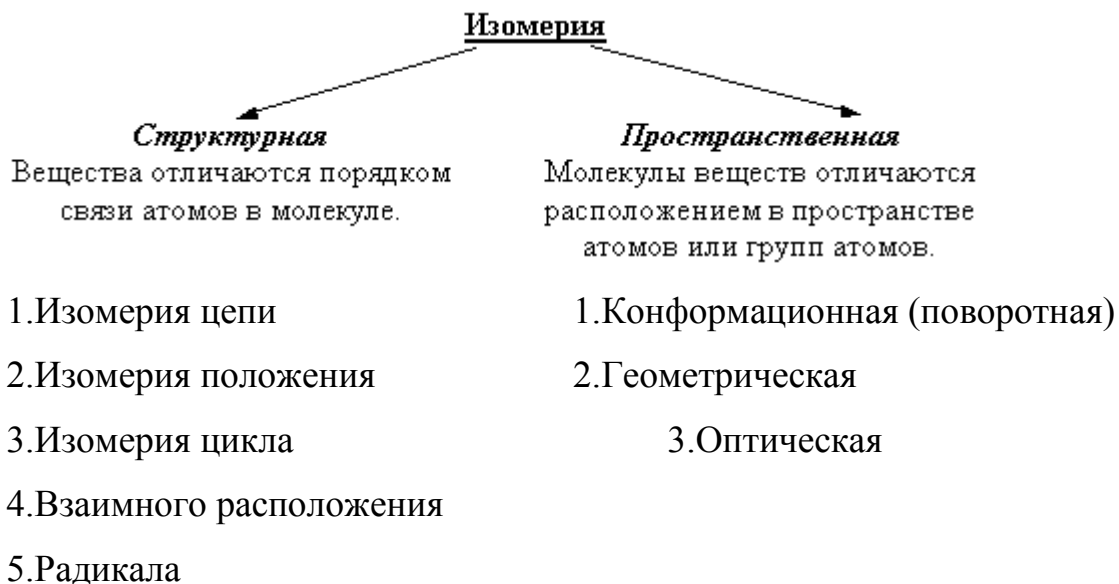
Для π -связи на линии, связывающей ядра взаимодействующих атомов, электронная плотность нулевая; максимальна она "над" и "под" плоскостью, в которой лежит связь между ними. По этой причине энергия π -связи меньше, чем σ -связи, и в большинстве органических реакций для соединений, имеющих в своем составе как π , так и σ -связи, в первую очередь разрываются менее прочные π -связи.

Углерод в состоянии sp -гибридизации связан с двумя заместителями; все четыре атома системы с тройной связью лежат на одной прямой, валентный угол равен 180° .



Виды изомерии органических веществ.

Как мы уже сказали, главная причина изомерии – в различном расположении атомов в молекуле относительно друг друга. На этом принципе можно выделить два основных типа изомерии: структурная и пространственная.



Структурные изомеры различаются между собой только порядком связей между атомами в молекуле, однако это ведёт к большим различиям в физических и химических свойствах.

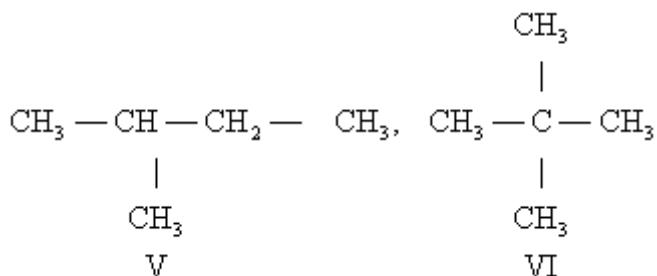
Пространственные изомеры имеют одинаковый порядок соединения атомов в молекуле, но различаются взаимным расположением в пространстве. Различия в химических и физических свойствах пространственных изомеров зависят от определенного случая.

Структурная изомерия

Структурная изомерия бывает нескольких видов. Рассмотрим каждый из них по отдельности.

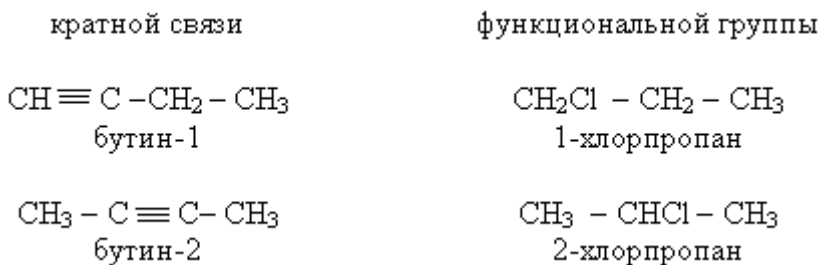
а) изомерия углеродного скелета (изомерия цепи)

Этот вид изомерии основан на различии в соединении атомов углерода между собой.



Здесь представлены два изомера углеводорода с формулой C_5H_{12} .

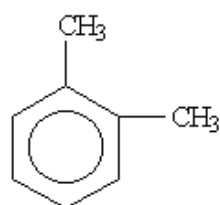
б) изомерия положения и её разновидности – *кратной связи* и *функциональной группы*.



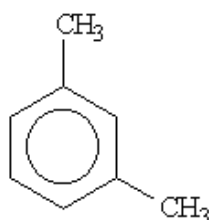
Первая пара изомеров отличается местом расположения тройной связи (у C_1 и C_2), а вторая – положением атома хлора.

в) изомерия взаимного расположения

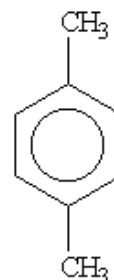
Этот вид изомерии обусловлен различным взаимным расположением кратных связей, функциональных групп или радикалов в молекуле.



1,2-диметилбензол
(о-ксилол)



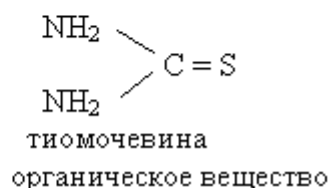
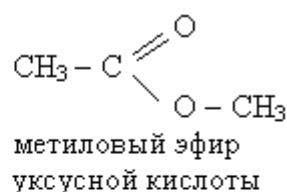
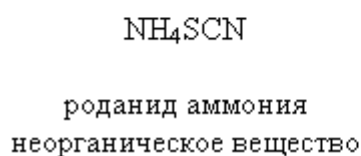
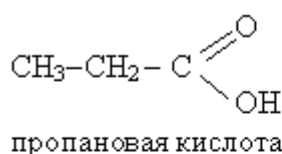
1,3-диметилбензол
(м-ксилол)



1,4-диметилбензол
(п-ксилол)

В представленных выше изомерах метильные группы размещены в разных положениях друг от друга.

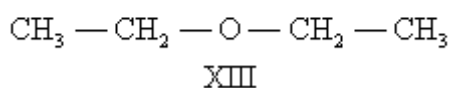
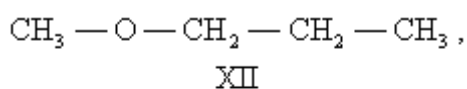
г) изомерия гомологических рядов или межклассовая изомерия



если выше рассмотренные нами вещества принадлежали к одному классу веществ, то эти пары межклассовых изомеров совсем различаются по строению, они вообще принадлежат к разным классам органических соединений! Например, в первой паре одно из веществ – кислота, а другое – эфир. Поэтому свойства межклассовых изомеров наиболее отличны друг от друга.

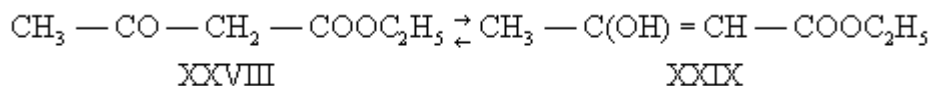
д) метамерия (по А. М. Бутлерову – «изомерия нецельных структур»).

Этот вид изомерии обусловлен различным распределением углеродных атомов между несколькими углеводородными радикалами в молекуле.



Метамерами являются, например, метилпропиловый и диэтиловый эфиры.

е) таутомерия (*равновесная динамическая изомерия*) – существование вещества в двух или более изомерных формах, легко переходящих друг в друга.

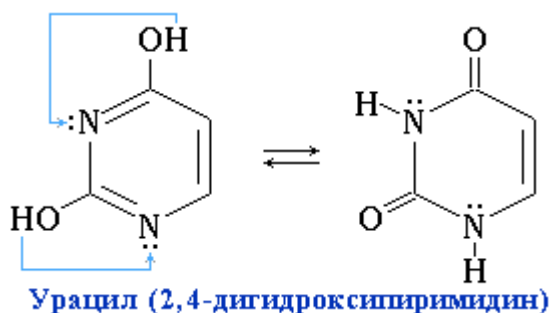


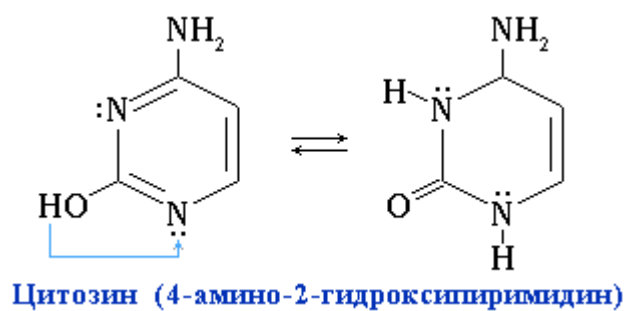
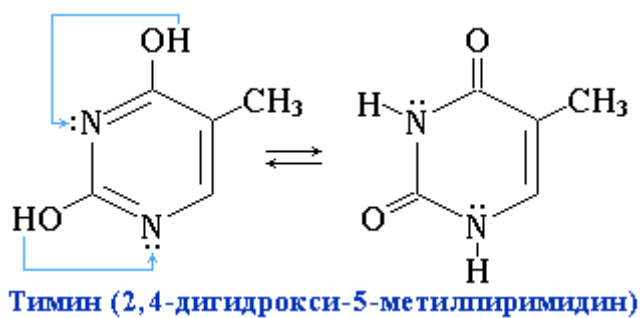
кето-форма

енольная форма

Так, ацетоуксусный эфир существует в виде равновесной смеси кетонной и енольной форм. Существует много разновидностей таутомерии, например, очень распространённой в органической химии является **прототопная таутомерия**, или **прототопия** – она обусловлена миграцией протона водорода между двумя атомами в молекуле. Ярким примером прототопии могут служить пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: урацил, тимин, цитозин.

Для оснований, содержащих гидроксогруппу, характерно подвижное равновесие структурных изомеров, обусловленное переносом протона от кислорода к азоту и наоборот:





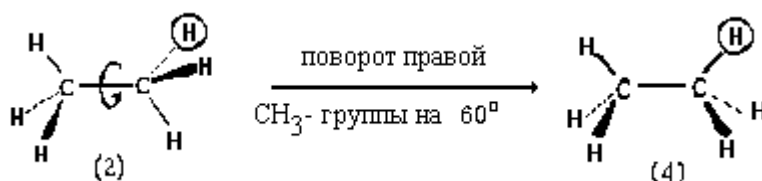
Данный частный случай относят к **лактим-лактамной таутомерии**, и наиболее устойчивой является лактамная форма.

Поворотная изомерия (конформации).

В основе наших пространственных представлений об органических соединениях лежат пространственные структуры молекул простейших углеводородов. Органические молекулы не являются совершенно застывшими жёсткими. В них происходят различные движения, колебания, при которых атомы в молекуле то сближаются, то отдаляются друг от друга и в результате колеблются около равновесных положений, поэтому длины связей и валентные углы непрерывно изменяются.

Понятие конформации молекул. Формулы Ньюмена

Рассмотрим молекулу этана (2). Повернем в ней правую CH_3 -группу относительно левой на 60° (один из атомов водорода выделен):

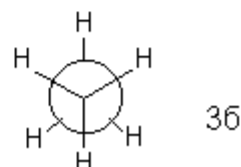
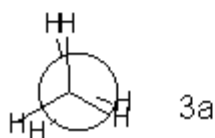
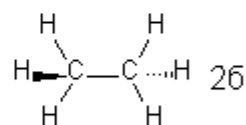
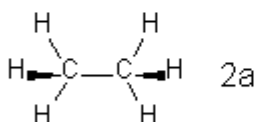
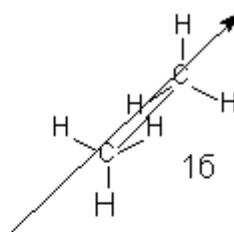
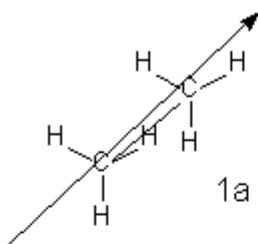


Формы молекулы этана (2) и (4) представляют собой лишь две из бесконечно большого числа всевозможных форм, возникающих при вращении одной из CH_3 -групп относительно другой. Эти формы, различающиеся взаимным расположением атомов в молекуле, называются конформациями.

КОНФОРМАЦИЯМИ называются различные геометрические (пространственные) формы, которые молекула может принимать в результате вращения вокруг простых связей и других внутримолекулярных движений, проходящих без разрыва химических связей.

Способы графического изображения конформаций и их номенклатура таковы. Возьмём для примера молекулу 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 (1а, 1б) связь С-С надо представить себе уходящей вдаль; стоящий слева углеродный атом приближен к наблюдателю, стоящий справа – удален от него.

В боковой проекции (2а, 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 (3а, 3б) молекулу рассматривают вдоль связи С-С (в направлении, указанном стрелкой на формулах 1а, 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.

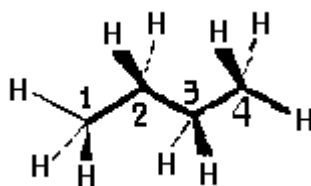
Однако изображённые на рисунке поворотные изомеры отличаются не только пространственным строением, но и энергией. Изображённую слева конформацию называют **заслонённой**: название это напоминает о том, что атомы водорода обеих CH_3 -групп находятся друг против друга. Поэтому молекулы с заслонённой и близкими к ней конформациями имеют повышенную внутреннюю энергию, и поэтому невыгодны. Конформацию, изображённую справа, называют **заторможенной** (*скошенной, шахматной*), подразумевая, что свободное вращение вокруг связи С-С "тормозится" в этом положении, т.е. молекула существует преимущественно в этой конформации. Так как атомы водорода в данной конформации не расположены друг против друга, потенциальная энергия молекул, находящихся в заторможенной и близких к ней конформациях, несколько меньше и, соответственно, они более устойчивы. ***Вообще нужно запомнить, конформации с меньшей энергией более устойчивы и, соответственно, преобладают.*** Таким образом, образец этана представляет собой смесь конформаций, в которой преобладают заторможенная и сходные с ней конформации. Однако это справедливо для веществ при нормальных условиях. Например, с повышением температуры доля молекул в заслонённой конформации растёт.

Разность энергий двух крайних (заслонённой и заторможенной конформаций) конформаций называется **энергетическим барьером**, или барьером вращения. Для молекулы этана эта разность составляет около 3 ккал/моль (12.6 кДж/моль). 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. То есть энергии взаимодействий (столкновений) молекул в беспорядочном движении достаточно для перехода одних конформаций в другие, отдельные конформации нельзя отделить друг от друга, поскольку молекула при столкновении с другой молекулой может получить энергию, достаточную для преодоления барьера вращения, и изменить свою конформацию. Но если барьер вращения достаточно высок,

полученная при столкновениях энергия недостаточна для её преодоления, то возникает ситуация, когда отдельные конформации могут существовать самостоятельно и их можно отделить друг от друга. В этом случае говорят о конформационных изомерах, потому что такие конформации ведут себя как стереоизомеры. Другими словами, высокие барьеры вращения не позволяют одним конформациям превращаться в другие и тем самым ограничивают или затрудняют, затормаживают внутреннее вращение.

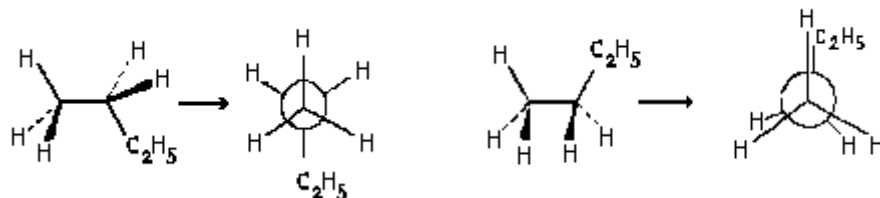
Конформации молекул с длинной углеродной цепью

Если в молекуле есть несколько связей С-С с различным окружением, то формулы Ньюмена изображают относительно каждой такой связи. Так, формулы Ньюмена для молекулы бутана, можно построить относительно связи C^1-C^2 и относительно связи C^2-C^3 :



Проекция относительно связи C^3-C^4 будут идентичны проекциям, построенным относительно связи C^1-C^2 , так как окружение этих связей одинаково.

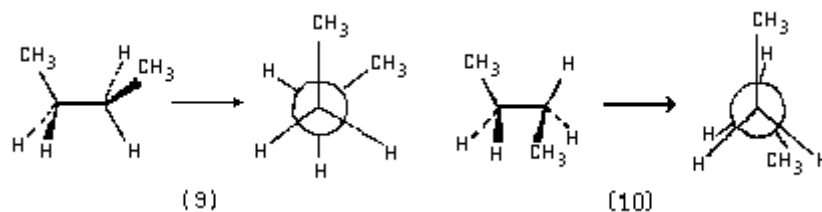
Проекция относительно связи C^1-C^2 (C^3-C^4):



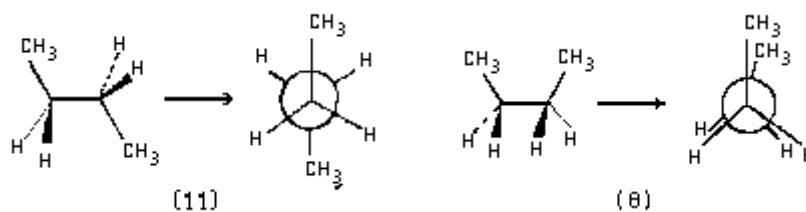
***Заторможенная
конформация***

***Заслоненная
конформация***

Проекция относительно связи C^2-C^3 :



Скошенная, или **Частично** **заслоненная**
гош-конформация (син- **конформация** (анти-клинальная
клинальная конформация) **конформация**)



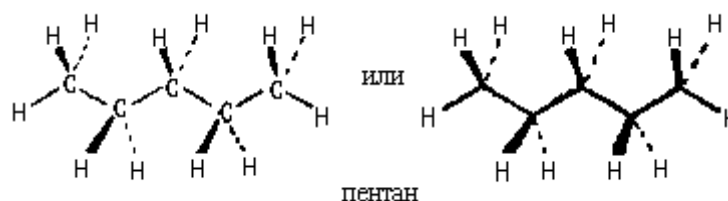
Заторможенная, или **Заслоненная, или**
трансоидная **конформация** (син- **цисоидная конформация** (син-
перипланарная **перипланарная конформация**)
конформация)

При рассмотрении молекулы бутана вдоль связи C^2-C^3 , помимо упомянутых выше заслоненной и заторможенной конформаций, появились еще две конформации (9) и (10). О частично заслоненной и гош-конформации имеет смысл говорить только тогда, когда у каждого из атомов углерода, образующих данную $C-C$ связь, по крайней мере, один из заместителей отличен от двух других. Поэтому об этих конформациях не идет речь в случае молекулы этана, а также бутана при рассмотрении его вдоль связи C^1-C^2 .

Если рассматривать конформации бутана с точки зрения энергии, то трансоидная (анти-перипланарная) конформация имеет

наименьшую энергию среди всех конформаций; цисоидная (син-перипланарная) имеет, напротив, самую большую энергию (вследствие взаимного отталкивания сравнительно близко расположенных метильных групп у C^2 и C^3); и, наконец, так называемой гош-конформации соответствует промежуточное значение энергии. При нормальной температуре в бутане будет преобладать трансоидная конформация, гош-конформация также будет заметно представлена, а наименьшее число молекул будет находиться в цисоидной конформации. Из остальных конформаций в большей степени будут представлены те, которых по своей структуре близки к трансоидной конформации, далее к гош-конформации и в меньшей степени – к цисоидной конформации.

Если применить аналогичные рассуждения к структуре высших ациклических углеводородов с неразветвлённой цепью, то мы придём к выводу, что наиболее вероятной (т.е. имеющей наименьшую энергию) будет конформация, для которой расположение атомов углерода соответствует трансоидной конформации цепи. Такая **зигзагообразная** конформация изображена на рисунке:



Рассуждения о стабильности, вероятности обнаружения в данном веществе, энергии и других свойствах конформаций молекул называются **конформационным анализом**.

Из сказанного выше следует, что свойства соединений определяются прежде всего теми конформациями, которые имеются в образце в наибольшем количестве, и что при обычных температурах – это конформации с наименьшей энергией.

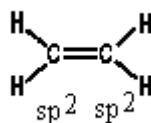
Пространственная изомерия.

Как мы уже отметили, в трехмерном пространстве возникает явление, которое называется **стереоизомерия**. Стереοизомеры – это соединения, построенные из одинакового набора атомов с одинаковой последовательностью химических связей, но отличающиеся расположением атомов в трехмерном пространстве – **конфигурацией**. Под конфигурациями понимают разные пространственные расположения атомов или групп атомов в молекулах, которые не могут быть переведены друг в друга вращением вокруг простых связей. Нужно отличать конфигурации от конформаций (см. пред. раздел), которые могут превращаться друг в друга посредством вращения вокруг простых связей.

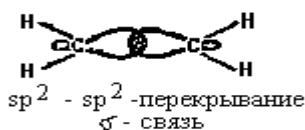
Различают два вида пространственной изомерии: **геометрическая** (*цис-транс изомерия*) и **оптическая изомерия**.

Геометрическая изомерия

В первом разделе моего проекта мы выяснили, что внутреннее вращение вокруг двойной связи C-C затруднено. Такие атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии и лежат в одной плоскости, как, например, в этилене:

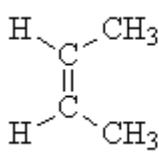
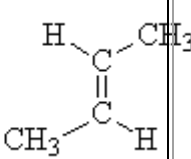


Двойную связь C-C можно рассматривать как состоящую из σ -связи (перекрывание гибридных орбиталей атомов углерода) и π -связи, образованной боковым перекрыванием p -орбиталей:



Поворот CH_2 -групп молекулы этилена друг относительно друга должен привести к нарушению перекрывания p -орбиталей, то есть к разрыву π -связи. Энергетический барьер такого поворота по разным оценкам, составляет 60-65 ккал/моль и при обычных условиях такой поворот не происходит (поворот возможен при фотохимическом возбуждении молекулы).

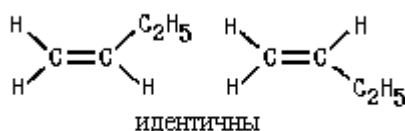
Сказанное в полной мере относится и к другим молекулам с двойной связью $\text{C}=\text{C}$. Поэтому для алкенов возможна стереоизомерия, обусловленная различным взаимным расположением заместителей при двойной связи. Такие изомеры имеют одинаковое химическое строение (одинаковый порядок химической связи), различаясь по пространственному расположению атомов, по конфигурации. Это различие и создает разницу в физических и химических свойствах. Это наглядно представлено на примере изомеров бутена-2:

Физические константы	 цис-бутен-2  транс-бутен-2	
Температура кипения	-138.9 °C	-105.6 °C
Температура плавления	3.72 °C	1.0 °C
d	0.724	0.604
n_D^{-20}	1.3946	1.3862

Изомеры бутена-2 и их различия

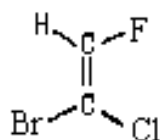
Геометрические изомеры, в отличие от конформаций, могут быть выделены в чистом виде и существуют как индивидуальные, устойчивые вещества. Для их взаимного превращения необходима обычно энергия порядка 125-170 кДж/моль (30-40 ккал/моль). Эту энергию можно сообщить нагреванием или облучением.

Конечно, этот вид изомерии невозможен, если хотя бы у одного из атомов углерода, образующих двойную связь, два заместителя одинаковы:



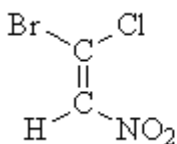
В школе нас учили называть геометрические изомеры по **цис-транс-номенклатуре**. Здесь всё легко и понятно: тот изомер, у которого одинаковые заместители лежат по одну сторону π -связи (т. е. плоскости, проходящей через оба атома двойной связи и перпендикулярной плоскости молекулы) мы обозначали как *цис*-изомер, а тот, в котором эти заместители находятся по разные стороны π -связи — *транс*-изомером. Так, изомер, изображённый в таблице слева, имеет *цис*-конфигурацию, а справа — *транс*-конфигурацию.

Однако в ряде случаев нельзя было решить, какой изомер обозначить как *цис*, а какой — как *транс*. Например, если все четыре заместителя при двойной связи разные. Какой, например, изомер изображен ниже: *цис*-или *транс*-?

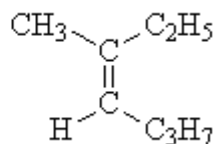


Чтобы избежать таких трудностей, были предложены новые обозначения. Согласно этим обозначениям, сначала для каждого атома углерода двойной связи нужно определить, какой заместитель при этом атоме старший, а затем, в зависимости от взаимной ориентации старших заместителей, обозначить изомер как *Z* (от немецкого *zusammen* – вместе) или как *E* (от немецкого *entgegen* – напротив) – **Z, E-номенклатура**. В *Z*-изомере старшие заместители расположены по одну сторону от плоскости π -связи, а в *E*-изомере – по разные стороны. При этом старшинство заместителя определяется, прежде всего **атомным номером** элемента, атом которого непосредственно связан с атомом углерода двойной связи, а затем атомными номерами следующих элементов вдоль цепи заместителя. Если атомы, непосредственно связанные с ненасыщенными углеродами, одинаковы, то переходят ко "второму слою", в случае необходимости – к "третьему слою" и т.д.

Рассмотрим применение правил Z, E-номенклатуры на двух примерах:

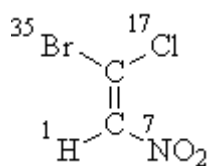


I



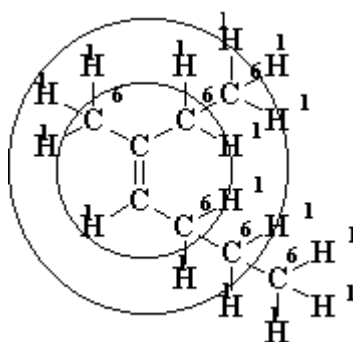
II

Начнем с формулы I, где все решается атомами "первого слоя". Расставив их атомные номера, получим, что старшие заместители каждой пары (бром в верхней части формулы и азот в нижней) находятся в *транс*-положении, отсюда следует стереохимическое обозначение *E*:



(E)-1-бром-1-хлор-2-нитроэтен

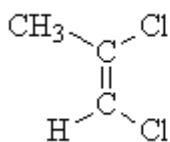
Для определения стереохимического обозначения структуры II необходимо искать различие в "высших слоях". По первому слою группы CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 не отличаются. Во втором слое у группы CH_3 сумма атомных номеров равна трем (три атома водорода), у групп C_2H_5 и C_3H_7 – по 8. Значит, группа CH_3 не рассматривается – она младше двух других. Таким образом, старшие группы – это C_2H_5 и C_3H_7 , они находятся в *цис*-положении; стереохимическое название *Z*.



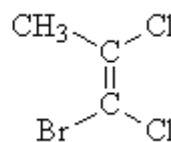
(Z)-3-метилгептен-3

Если бы понадобилось определить, какая группа старше – C_2H_5 или C_3H_7 , пришлось бы перейти к атомам "третьего слоя", сумма атомных номеров в этом слое для обеих групп оказались бы соответственно равными 3 и 8, т.е. C_3H_7 старше, чем C_2H_5 . В более сложных случаях определения старшинства надо учитывать дополнительные условия, как-то: атом, связанный двойной связью, считается дважды, связанный тройной – трижды; из числа изотопов старше более тяжелый (дейтерий старше водорода) и некоторые другие.

Отметим, что обозначения *Z* **не** является синонимами *цис*-обозначений, как и обозначения *E* не всегда соответствуют расположению *транс*-, например:



цис-1,2-дихлорпропен-1



цис-1,2-дихлор-1-бромпропен-

1

(Z)-1,2-дихлорпропен

COOTBETCTBYET

(Е)-1-1,2-дихлор-бромпропен

НЕ СООТВЕТСТВУЕТ

Оптическая (зеркальная) изомерия (энантиомерия)

Уже давно было отмечено, что если ассиметричную фигуру отразить в зеркальной плоскости, расположенной вне этого объекта, то получается фигура в точности подобная исходной, но несовместимая с исходной при любых сдвигах и поворотах. В этом легко убедиться на простом примере.

Допустим, у нас имеется чашка, на которой нет каких-либо рисунков. Сравним эту чашку (А) с ее отображением в зеркале (А'):



Попробуем мысленно совместить зеркальное отображение чашки с оригиналом так, чтобы они полностью совпали. В данном случае это возможно.

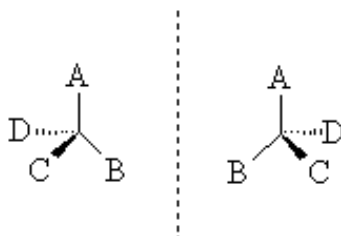
Нанесем на одну сторону чашки рисунок и вновь сравним чашку (Б) с ее зеркальным отображением (Б'):



Теперь совместить нашу "меченую" чашку с ее отображением в зеркале не удастся. Например, если совместить эти чашки так, чтобы совпали ручки, то рисунки окажутся по разные стороны, и наоборот. Следовательно, всем асимметрическим объектам можно сопоставить зеркальноподобные двойники. Аналогично, нельзя совместить ладони левой и правой рук. В то же время, если мы посмотрим на отражение левой ладони в зеркале, то увидим правую ладонь, и наоборот.

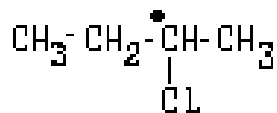
Объект, не совместимый со своим зеркальным отображением, называется **ХИРАЛЬНЫМ**.

Понятие о хиральных объектах (от греч. *ceir* – рука) было введено в конце XIX века Кельвином. В нашем случае "меченая" чашка с ручкой по определению является хиральным объектом. Все сказанное выше можно отнести и к молекулам, рассматривая их как геометрические тела. Если молекула такова, что она не совместима со своим зеркальным отображением, такая молекула хиральна. Простейшим примером хиральной молекулы является атом углерода с четырьмя различными заместителями: A, B, C, D.



Так как эти четыре заместителя у атома углерода можно разместить двумя способами, то получаем две хиральные молекулы, которые нельзя отождествить друг с другом никаким внутренним вращением. Атом углерода с четырьмя различными заместителями называется **асимметрическим**, а соединение называется хиральным, если оно состоит из хиральных молекул (в противном случае оно называется ахиральным).

Когда для изображения молекулы используют структурную формулу и хотят подчеркнуть наличие асимметрического атома, этот атом отмечают звездочкой, например:



Подобная молекула и ее зеркальное отображение представляют собой пару изомеров, не совмещающихся друг с другом. Поэтому рассмотренный вид пространственной изомерии получил название зеркальной изомерии, а молекулы с асимметрическим атомом углерода называются зеркальными антиподами, или **энантиомерами** (*enantios* – находящийся напротив, противоположный). Такие изомеры почти одинаковы по физическим и химическим свойствам и отличаются только отношением к плоскополяризованному свету. Они способны изменять физические свойства проходящего через них света, и это свойство называется оптической активностью. **Оптическая активность** – это способность среды (кристаллов, растворов, паров вещества) вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через нее оптического излучения (света). Впервые это явление было обнаружено в 1811 году Д. Араго в кристаллах кварца. В 1815 году Ж. Био открыл оптическую активность чистых жидкостей (скипидара), а затем растворов и паров многих, главным образом органических веществ. Ж. Био заметил, что такие вещества вращают плоскость поляризованного света на одинаковый угол, но в противоположных направлениях: либо по часовой стрелке, либо против неё, если посмотреть навстречу ходу лучей света. В соответствии с этим он разделил оптически активные вещества на **правовращающие** (вращающие положительно, т.е. по часовой стрелке) и **левовращающие** (отрицательно вращающие) разновидности. Правовращающие обозначаются знаком (+), а левовращающие – знаком (-). Эквимолярную смесь двух антиподов называется рацемической формой, или

просто **рацематом**. Рацематная смесь оптических изомеров не проявляет оптической активности, так как их вращения точно компенсируют друг друга, поэтому суммарное вращение равно нулю. Главный вклад в изучение явления оптической активности внесли французские ученые Д. Араго, Ж. Био, Л. Пастер, Э. Коттон, О.Френель. Несмотря на то, что физические и химические свойства энантиомеров в большинстве случаев одинаковы, они могут различаться по своей биологической активности, даже по вкусу и запаху. Знание свойств энантиомеров необходимо при рассмотрении многих реакций, протекающих в живых организмах. Большинство реакций идёт под действием ферментов - биологических катализаторов. Молекулы таких веществ должны подходить к молекуле субстрата, как ключ к замку, следовательно, пространственное расположение участков молекул и другие пространственные факторы имеют для протекания этих реакций. Такие реакции называют **стереоселективными**.

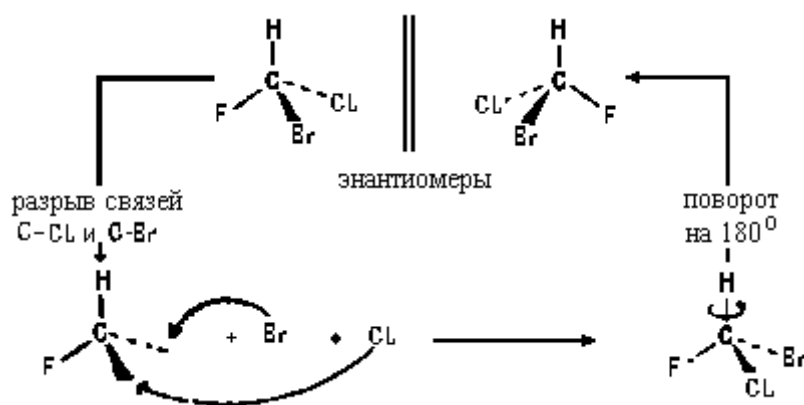
Большинство биологически активных веществ являются индивидуальными энантиомерами, и их биологическое действие резко отличается от свойств их оптических антиподов. Подобное различие в биологической активности имеет огромное значение, так как лежит в основе важнейшего свойства всех живых организмов – обмена веществ.

Абсолютная конфигурация

Энантиомеры различаются пространственным расположением атомов, входящих в состав молекул. То же можно сказать о разных конформациях данной молекулы: в чем же отличие энантиомеров от конформаций?

Конформации данной молекулы переходят друг в друга без разрыва химических связей путем вращения отдельных частей молекулы вокруг σ -связей. Энантиомеры нельзя превратить друг в друга таким путем. Для превращения одного энантиомера в другой потребовалось бы разорвать связи и поменять местами два заместителя при асимметрическом атоме.

Такую операцию можно выполнить лишь формально, например:

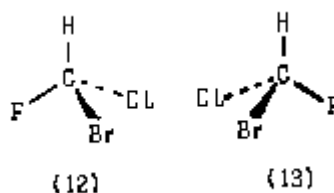


В отличие от конформаций, в случае хиральных молекул говорят о различных **конфигурациях**. Термин «конфигурация» означает определенное пространственное расположение атомов в молекуле, но не распространяется на такие структуры, которые отличаются только за счет поворота отдельных фрагментов молекулы вокруг простых связей.

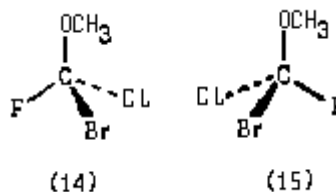
Естественен вопрос, как экспериментально определить конфигурацию молекул данного энантиомера. Прямой метод установления строения молекул – рентгеноструктурный анализ – в своем обычном варианте не способен различить энантиомеры, поскольку он представляет собой центрально-симметричную процедуру. В 1951 году был разработан специальный вариант рентгеноструктурного анализа, основанный на учете так называемого аномального рассеяния рентгеновских лучей. Этот метод позволяет однозначно установить пространственное расположение атомов в молекуле данного энантиомера. Конфигурация молекулы, определенная таким путем, называется **абсолютной конфигурацией**.

Если говорят о том, что известна абсолютная конфигурация молекулы, подразумевают, что можно построить пространственную модель, в точности передающую расположение атомов в данной реальной молекуле.

Следует оговорить границы применимости термина "абсолютная конфигурация". Когда рассматривают энантиомеры, например, (12) и (13), то говорят, что их абсолютная конфигурация различна (противоположна):



Аналогично, различается абсолютная конфигурация энантиомеров (14) и (15).



Иначе обстоит дело, когда сравнивают молекулы, не являющиеся изомерами, например, (12) и (14) или (12) и (15). В этом случае не следует говорить, что абсолютная конфигурация молекул (12) и (14) одинакова, а молекул (12) и (15) – разная. Можно говорить, что молекулы (12) и (14) относятся к одному **конфигурационному ряду**, а (12) и (15) – к разным рядам, имея в виду результат замены одного лиганда при сохранении трех остальных. Термин "абсолютная конфигурация" относится только к определенному пространственному расположению четырех данных заместителей вокруг центра хиральности (асимметрического атома).

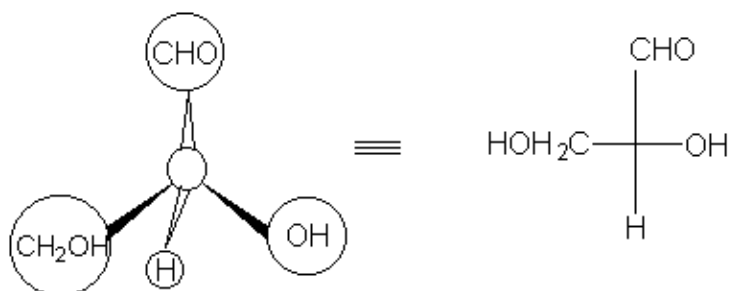
Проекционные формулы Фишера

Мы изображали пространственные изомеры несложного строения с помощью клиновидных проекций, но в случае более сложных органических соединений это сделать довольно трудно. Поэтому в 1891 году Э. Фишер предложил представлять пространственное строение в виде проекций, названных его именем.

Для построения проекционных формул Фишера тетраэдр поворачивают так, чтобы две связи, лежащие в горизонтальной плоскости, были направлены к наблюдателю, а две связи, лежащие в вертикальной плоскости,

- от наблюдателя. Для того чтобы полученная проекция отличалась от структурной формулы, условимся не изображать асимметрический атом углерода. Он подразумевается в проекции Фишера на месте пересечения вертикальной и горизонтальной линий:

Это расположение переносят на бумагу:



Как видно из приведенного примера, проекция Фишера строится таким образом, чтобы связи асимметрического атома с заместителями изображались вертикальными и горизонтальными (но не наклонными!) линиями. Поскольку на тетраэдр можно смотреть с разных сторон, одна модель может дать 12 (!) внешне непохожих формул Фишера. Чтобы стандартизировать проекционные формулы, введены определенные правила их написания. Так, главную функцию, если она стоит в конце цепи, принято ставить наверху, главную цепь изображать вертикально. При пользовании проекциями Фишера важно помнить, что вертикальная линия в них изображает связи, удаляющиеся от нас, а горизонтальная линия - связи, направленные к нам.

Для того чтобы сопоставлять "нестандартно" написанные проекционные формулы, надо знать следующие правила преобразования проекционных формул.

НЕЛЬЗЯ:

- выводить проекцию из плоскости чертежа (например, просматривать ее "на просвет", то есть с другой стороны листа);
- поворачивать проекцию в плоскости чертежа на 90° и 270° ;

- менять местами два любых заместителя при асимметрическом атоме.

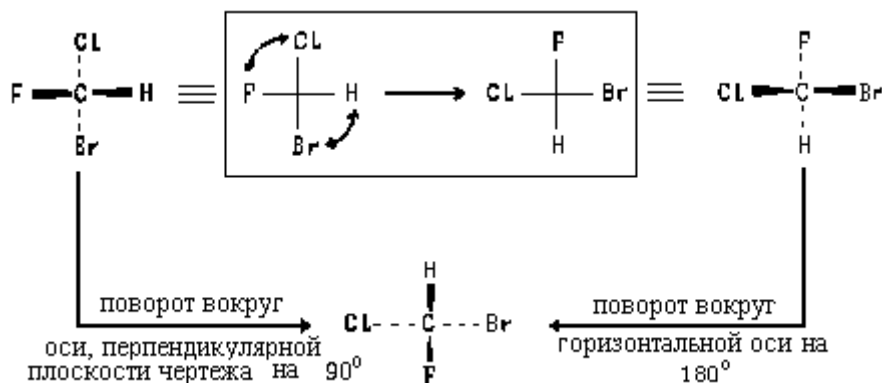
Перечисленные операции с проекциями Фишера нельзя проводить, так как они приводят к проекции антипода.

МОЖНО:

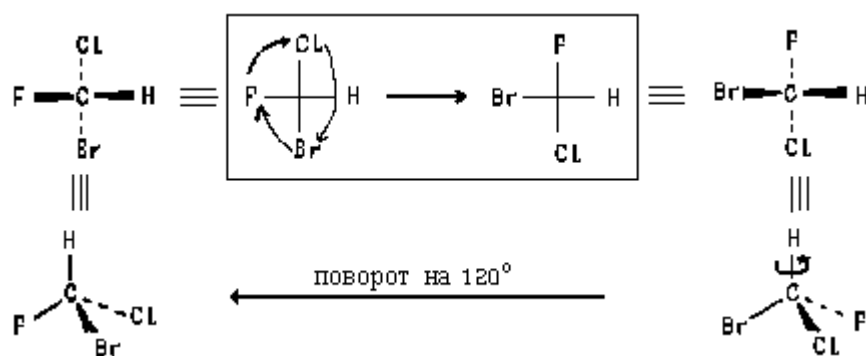
- поворачивать проекцию в плоскостей чертежа на 180° . При таком повороте вертикальные линии остаются вертикальными, а горизонтальные – горизонтальными;
- производить четное число парных перестановок заместителей при асимметрическом атоме;
- производить круговую перестановку трех заместителей при асимметрическом атоме. Четвертый заместитель при этом остается на своем месте.

Примеры:

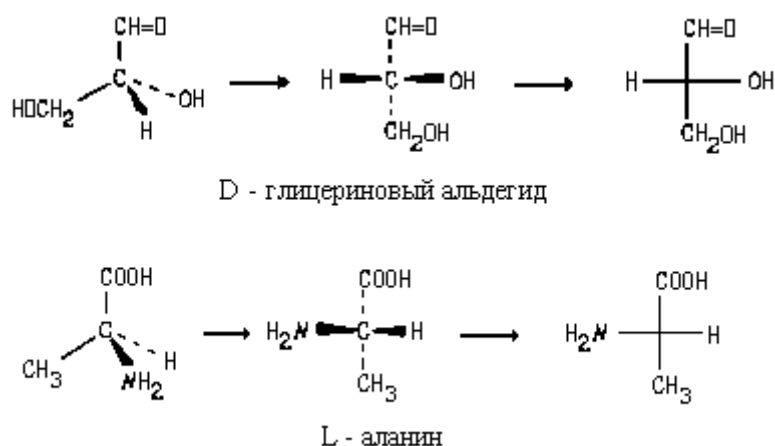
а) Четное число парных перестановок. Поменяем местами атомы F и Cl, Br и H в молекуле бромфторхлорметана:



б) Круговая перестановка трех заместителей. Произведем круговую перестановку атомов галогенов. Атом водорода оставляем нетронутым:



При построении проекционных формул Фишера молекул, в состав которых входят несколько атомов углерода, молекулу располагают таким образом, чтобы углеродная цепь была расположена вертикально. Вверху помещают наиболее окисленный атом углерода (как правило, этот атом входит в состав карбонильной $\text{CH}=\text{O}$ или карбоксильной COOH групп.):



Формулу нельзя выводить из плоскости чертежа и нельзя поворачивать на 90° , хотя поворот на 180° допустим.

Номенклатура стереоизомеров

Поскольку энантиомеры имеют различную абсолютную конфигурацию, это различие необходимо передать в их названиях. Самая простая, наиболее старая, однако и ныне еще употребляемая система номенклатуры оптических антиподов основана на сравнении проекционной

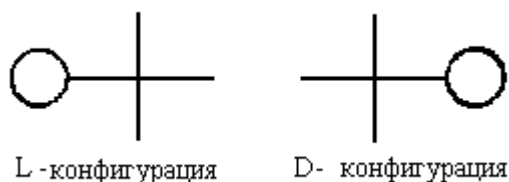
формулы называемого антипода с проекционной формулой некоего стандартного вещества, выбранного в качестве "ключа".

Амино и гидроксикислоты

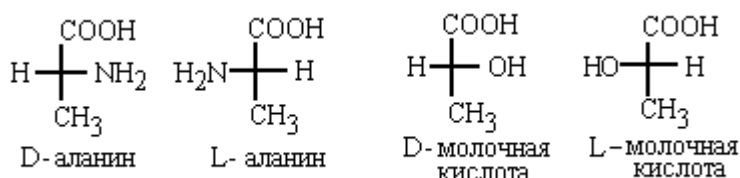
Так, для α -оксикислот и α -аминокислот ключом является верхняя часть их проекционной формулы (в стандартной записи):



Конфигурацию всех α -оксикислот, имеющих в стандартно написанной проекционной формуле Фишера гидроксильную группу слева, обозначают знаком *L*; если же гидроксил расположен в проекционной формуле справа - знаком *D*. Группу, обозначенную символом X, называют реперной группой; именно на её положении в проекции Фишера основан выбор *D* или *L* обозначения изомера:



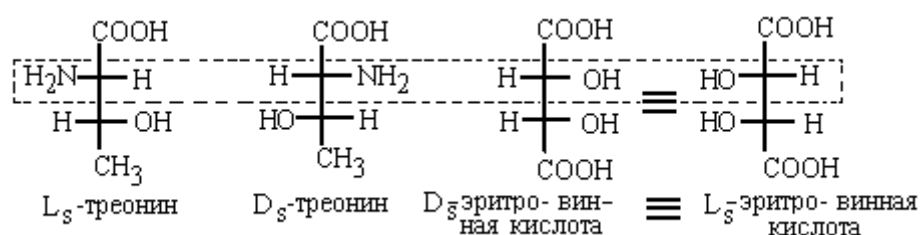
В α -амино- и α -гидроксикислотах реперными группами служат, соответственно, группы NH_2 и OH :



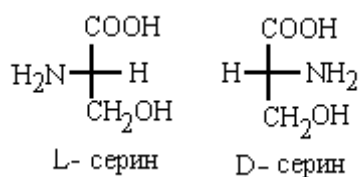
Если в аминокислоте или гидроксикислоте есть несколько аминокислотных или гидроксильных групп, то указывают их взаимное расположение, пользуясь

приставками "эритро", "трео" и. т. п. Stereoизомеры, в которых одинаковые заместители при асимметрических атомах углерода расположены по одну сторону от вертикальной линии, называют эритро-изомерами. Если такие группы находятся по разные стороны от вертикальной линии, то говорят о трео-изомерах.

Отнесение кислоты к D- или L-ряду при этом определяет NH₂ или OH-группа, находящаяся в α-положении к COOH-группе, расположенной вверх в проекции Фишера:



В этом случае буквы D и L, указывающие положение реперной группы, снабжены индексом "S". Это делается во избежание путаницы. Индекс "S" подчеркивает, что указана конфигурация именно верхнего хирального центра, находящегося относительно карбоксильной группы в α-положении, как и в аминокислоте серине ("S" – от слова "serine").

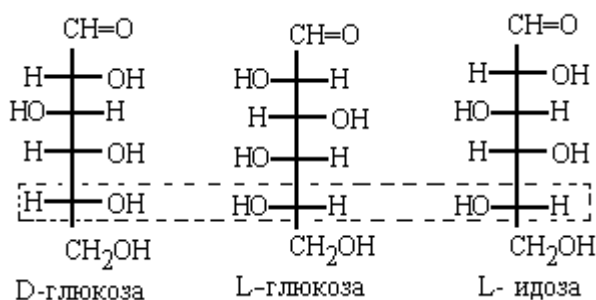
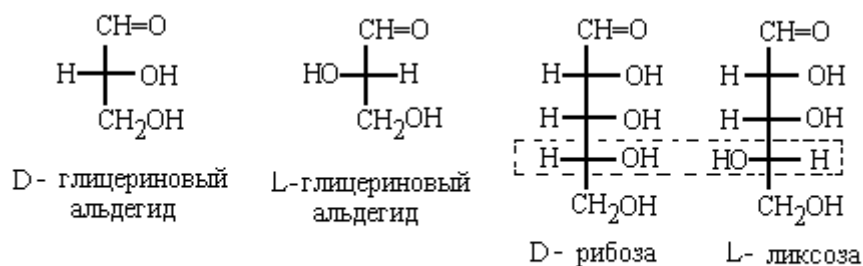


Для гидроксикислот с несколькими OH-группами, а также аминоксикислот используют и альтернативный вариант обозначения конфигурации, в котором реперной группой является самая нижняя в проекции Фишера гидроксигруппа. При этом конфигурационные дескрипторы D и L снабжаются подстрочным индексом "g" (от "glyceric aldehyde"). В этом случае изображенные на рисунке аминокислоты получают

названия: D_g-треонин ($\equiv$ L_s-треонин) и L_g-треонин ($\equiv$ D_s-треонин). В природе большинство аминокислот относится к L-типу.

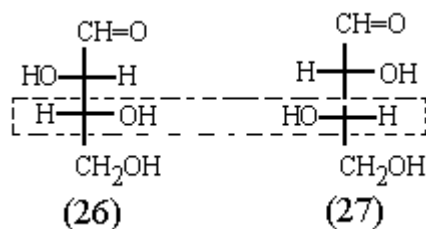
Углеводы

В углеводах "ключом" является глицериновый альдегид (глицеральальдегид), а реперной группой является самая нижняя в проекции Фишера гидроксильная группа, связанная с асимметрическим атомом углерода:



Очевидно, что в случае молекул с одним асимметрическим атомом D,L-номенклатура, как и R,S-номенклатура однозначно говорит об абсолютной конфигурации центра хиральности. То же самое относится к применению D,L-наименования стереоизомеров с несколькими асимметрическими атомами, поскольку в этом случае конфигурация остальных центров хиральности задается приставками эритро-, трео-, рибо-, ликсо- и т.п. Так, если мы скажем "треоза", то зададим только относительную конфигурацию асимметрических атомов в молекуле. Тогда будет неясно, о каком именно энантиомере идет речь: (26) или (27), Если же мы скажем "D-

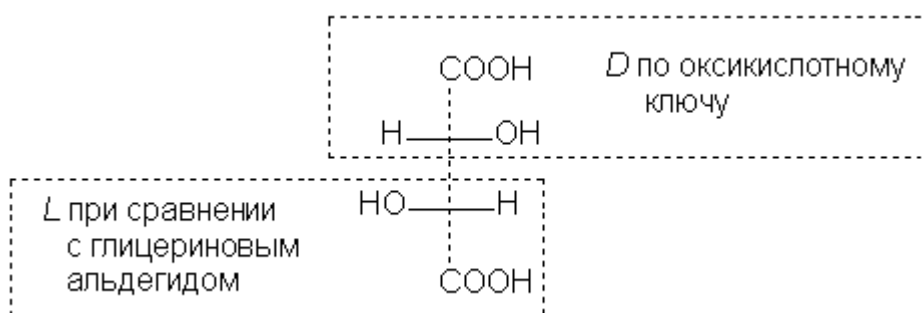
треоза", то однозначно укажем, что имеется в виду изомер (26), поскольку в нем реперная группа OH расположена справа в проекции Фишера:



Таким образом, название "D-треоза" (как и "L-треоза") говорит об абсолютной конфигурации обоих асимметрических атомов в молекуле. Как и R,S -номенклатура, D,L-система обозначения стереоизомеров **не связана со знаком оптического вращения**.

Следует отметить, что ранее для обозначения направления вращения плоскости поляризации света использовались строчные буквы d (вправо) и l (влево). Не следует путать применение этих букв с использованием прописных букв D и L для обозначения конфигурации молекул. В настоящее время направление вращения плоскости поляризации света принято обозначать символами (+) и (-). В природе чаще всего встречаются D-сахариды.

Система D,L-обозначений имеет существенные недостатки: во-первых, обозначение D- или L- указывает конфигурацию только одного асимметрического атома, во-вторых, для некоторых соединений получаются разные обозначения, в зависимости от того, взят ли в качестве ключа глицериновый альдегид или оксикислотный ключ, например:



Эти недостатки системы ключей ограничивают ее применение в настоящее время тремя классами оптически активных веществ: сахарами, аминокислотами и оксикислотами. На общее же применение рассчитана **R,S-система Кана, Ингольда и Прелога (КИП)**.

Система Кана-Ингольда-Прелога

Система Фишера в свое время позволила создать логичную и непротиворечивую стереохимическую систематику большого числа природных соединений, ведущих свое происхождение от аминокислот и сахаров. Относительная конфигурация энантиомеров в этой системе определялась путем химической корреляции, т.е. путем перехода от данной молекулы к D- или L-глицериновому альдегиду через последовательность химических реакций, не затрагивающих асимметрический атом углерода. Вместе с тем, если молекула, конфигурацию которой требовалось установить, по своей структуре очень сильно отличалась от глицеринового альдегида, скоррелировать ее конфигурацию с конфигурацией глицеринового альдегида химическим путем было бы очень обременительно. Кроме того, отнесение конфигурации к D- или L-ряду не всегда было однозначно.

Наиболее общий подход к номенклатуре стереоизомеров был предложен Р. Каном, К. Ингольдом и В. Прелогом (R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew.Chem.*(1966), B.78, S.413-447, V. Prelog, G. Helmchen, *Angew.Chem* (1982), B.94,S.614-631). Их подход основан на так называемом правиле последовательности, в соответствии с которым заместителям при асимметрическом атоме присваивается разное старшинство. Затем рассматривается направление падения старшинства заместителей при определенной ориентации молекулы относительно наблюдателя. В зависимости от того, как падает старшинство (по часовой стрелке или против часовой стрелки), конфигурация центра хиральности обозначается как R (от латинского "rectus" – правый) или как S (от латинского "sinister" – левый).

Основные этапы процедуры наименования абсолютной конфигурации рассмотрим на примере энантиомеров бромфторхлорметана (12) и (13). Первым этапом является определение порядка старшинства заместителей при асимметрическом атоме.

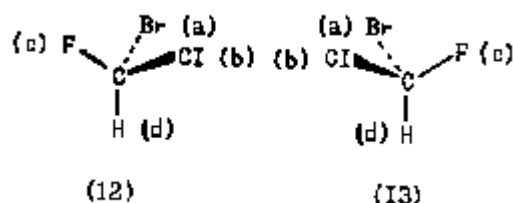
СТАРШИНСТВО АТОМА данного элемента задается его порядковым номером в Периодической таблице Д. И. Менделеева. Чем больше порядковый номер элемента, тем старше атом.

Старшинство изотопов данного элемента возрастает с увеличением их массового числа.

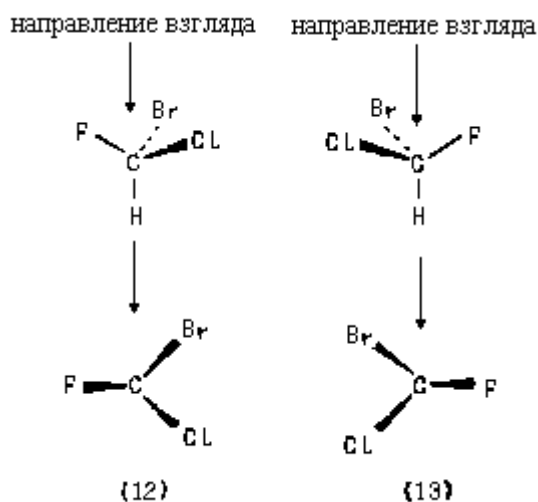
В соответствии с этим, имеем следующий порядок старшинства заместителей в молекулах бромфторхлорметанов:



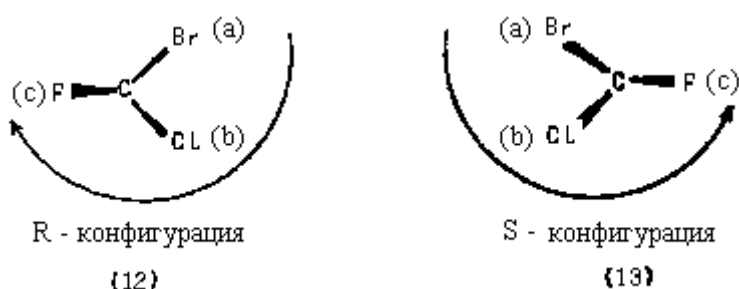
Самый старший заместитель обозначим буквой а, следующий по старшинству – буквой b и т.д. (то есть, при переходе $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ старшинство убывает):



Второй этап. Располагаем молекулу таким образом, чтобы самый младший заместитель (обычно это водород) был удален от наблюдателя (при этом он будет заслонен атомом углерода) и рассматриваем молекулу вдоль оси связи углерода с младшим заместителем:



Третий этап. Определяем, в каком направлении **падает** старшинство заместителей, находящихся в нашем поле зрения. Если падение старшинства происходит по часовой стрелке, обозначаем буквой R, если против часовой стрелки, то конфигурацию обозначаем буквой S.



Существует также мнемоническое правило, в соответствии с которым падение старшинства заместителей в R-изомере происходит в том же направлении, в котором пишется верхняя часть буквы R, а в S-изомере – в том же направлении, в котором пишется верхняя часть буквы S:



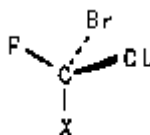
Теперь мы можем написать полные названия энантиомеров, которые однозначно говорят об их абсолютной конфигурации:

(12) – (R)-бромфторхлорметан

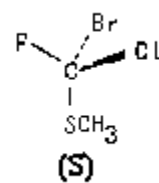
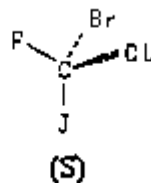
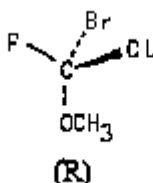
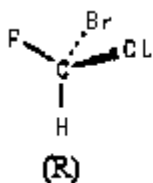
(13) – (S)-

бромфторхлорметан

Следует подчеркнуть, что обозначение конфигурации стереоизомера как R или S зависит от порядка старшинства всех четырех заместителей при асимметрическом атоме. Так, в изображенных ниже молекулах пространственное расположение атомов F, Cl и Br относительно группы X одинаково:



Однако обозначение абсолютной конфигурации этих молекул может оказаться одинаковым или разным. Это определяется природой конкретной группы X.



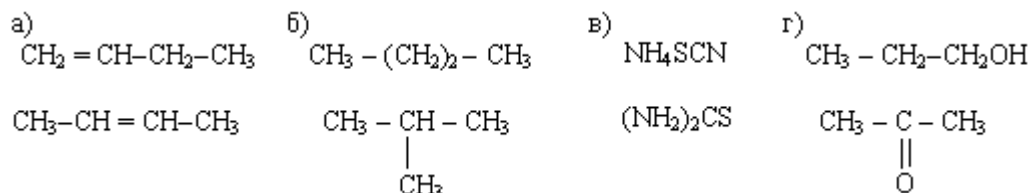
На основе рассмотренного нами примера можно составить

Алгоритм наименования по R,S-номенклатуре

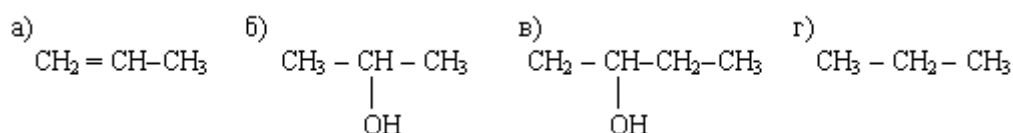
1. Установить падение старшинства заместителей при асимметрическом центре.
2. Изобразить любую из возможных проекций Фишера данного оптического изомера.
3. Указать падение старшинства заместителей для первых трёх (не считая самого младшего заместителя).
4. Присвоить данному асимметрическому центру конфигурацию R или S.

Тестовые задания и упражнения.

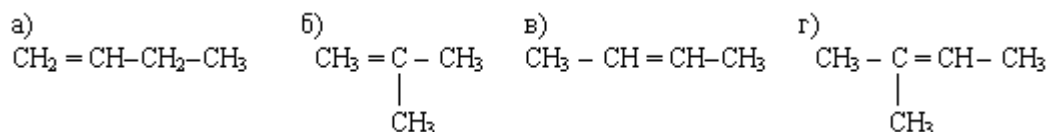
1. Межклассовыми изомерами являются вещества пары:



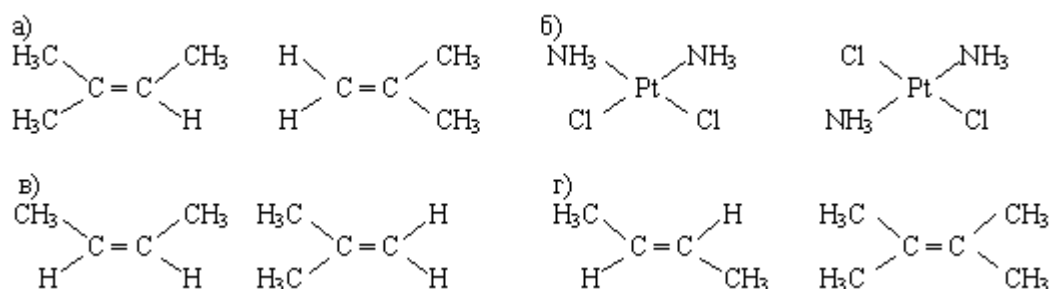
2. Изомерия углеродного скелета возможна для вещества с формулой:



3. Геометрическая изомерия возможна для вещества с формулой:



4. Геометрическими изомерами являются вещества пары:



5. Предельные одноатомные спирты изомерны:

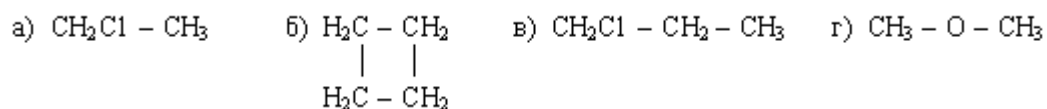
а) альдегидам

б) простым эфирам

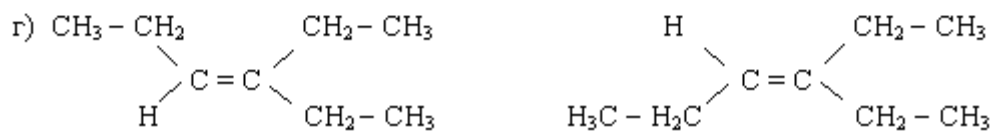
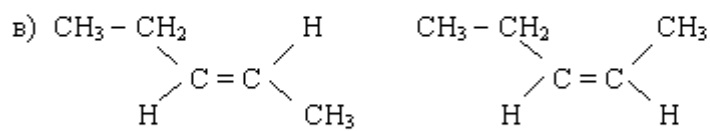
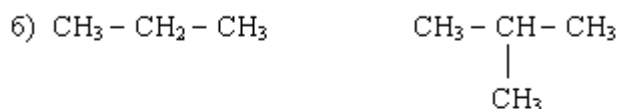
в) сложным эфирам

г) карбоновым кислотам

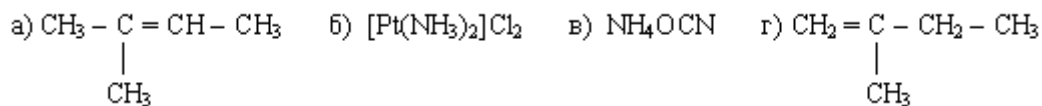
6. Изомерия положения функциональной группы возможна для вещества с формулой:



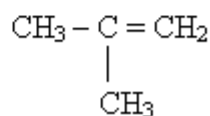
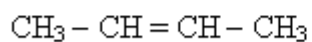
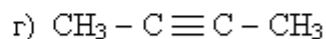
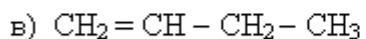
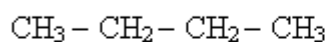
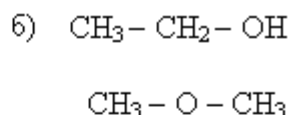
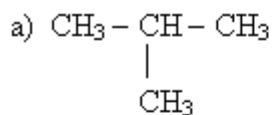
7. Геометрическими изомерами являются вещества пары:



8. Геометрическая изомерия возможна для вещества с формулой:



9. Межклассовыми изомерами являются вещества:



пары:

10. Карбоновые кислоты изомерны

а) сложным эфирам

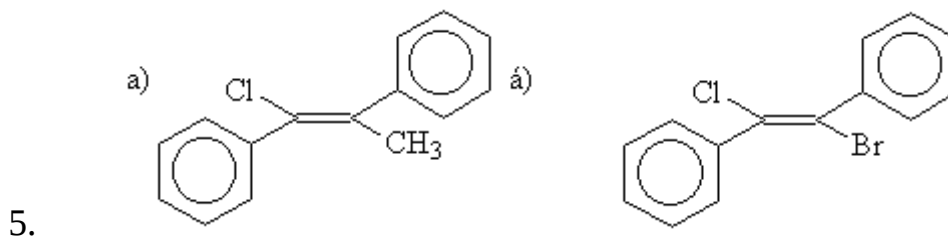
б) простым эфирам

в) предельным одноатомным спиртам

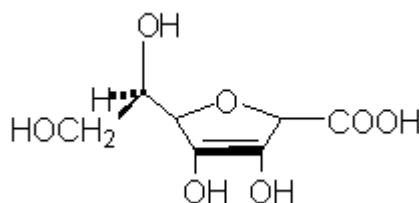
г) фенолам

11. Бомбикол – феромон (половой аттрактант) тутового шелкопряда – представляет собой E-10-Z-12-гексадекадиен-1. Изобразите его структурную формулу.

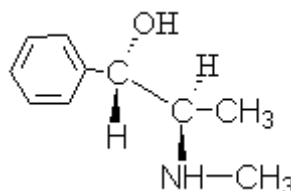
12. Назовите по Z,E-номенклатуре следующие соединения:



13. Определите конфигурацию асимметрического центра аскорбиновой кислоты (витамина С) (по R,S-номенклатуре и по сравнению с глицериновым альдегидом):



14. Алкалоид эфедрин имеет формулу:

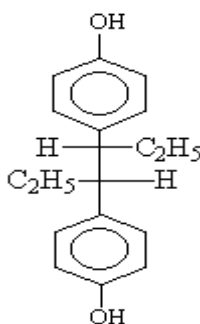


Дайте название этого соединения, используя R,S-номенклатуру.

15. Цистеин – заменимая аминокислота, участвующая в регуляции процессов обмена веществ, представляет собой L-1-амино-2-меркаптопропионовую кислоту. Изобразите его структурную формулу и дайте название по R,S-номенклатуре.

16. Левомецетин (антибиотик широкого спектра действия) представляет собой D(-)-трео-1-пара-нитрофенил-2-дихлорацетиламинопропандиол-1,3. Изобразите его структуру в виде проекционной формулы Фишера.

17. Синэстрол – синтетический эстрогенный препарат нестероидного строения. Дайте его название с обозначением стереохимической конфигурации:



Ответы к упражнениям

1.в 2.в 3.в 4.б 5.б 6.в 7.в 8.б 9.б 10.а

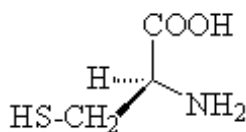


12. а) Z-1-метил-2-хлор-1,2-дифенилэтилен; б) E-1-бром-2-хлор-1,2-дифенилэтилен.

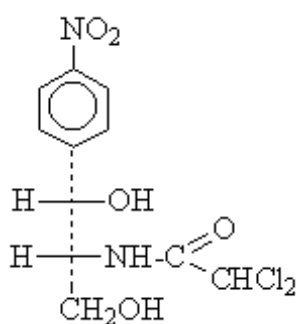
13. R – по R,S-номенклатуре; L – по сравнению с глицериновым альдегидом.

14. (R,R)-1-фенил-2-метиламинопропанол

15. (R)-1-амино-2-меркаптопропионовая кислота



16.



17. Мезо-3,4-ди-(пара-оксифенил)-гексан