

Основы номенклатуры органических соединений

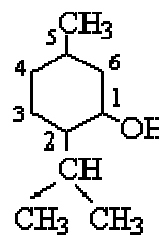
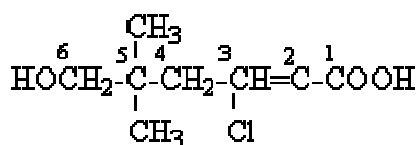
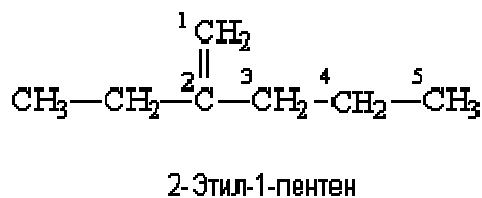
Систематическая номенклатура является научной и отражает состав, химическое и пространственное строение соединения. В основе правил номенклатуры IUPAC лежат принципы **заместительной номенклатуры**, согласно которой молекулы соединений рассматриваются как производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. При построении названия в молекуле соединения выделяют следующие структурные элементы.

- **Родоначальная структура** – главная цепь углеродная цепь или циклическая структура в карбо- и гетероциклах.
- **Углеводородный радикал** – остаток формульного обозначения углеводорода со свободными валентностями (см. таблицу 1).
- **Характеристическая группа** – функциональная группа, связанная с родоначальной структурой или входящая в ее состав (см. таблицу 2).

При составлении названия последовательно выполняют следующие правила:

1. Определяют **старшую характеристическую группу** и указывают ее обозначение в суффиксе (см. таблицу 3).
2. Определяют **родоначальную структуру** по следующим критериям в порядке падения старшинства: а) содержит старшую характеристическую группу; б) содержит максимальное число характеристических групп; в) содержит максимальное число кратных связей; г) имеет максимальную длину. **Родоначальную структуру обозначают в корне названия в соответствии с длиной цепи или размером цикла: C_1 – “мет”, C_2 – “эт”, C_3 – “проп”, C_4 – “бут”, C_5 и далее – корни греческих числительных.**
3. Определяют **степень насыщенности** и отражают ее в суффиксе: “ан” – нет кратных связей, “ен” – двойная связь, “ин” – тройная связь.
4. Устанавливают **остальные заместители** (углеводородные радикалы и младшие характеристические группы) и перечисляют их названия **в префиксе в алфавитном порядке.**
5. Устанавливают **умножающие префиксы** – “ди”, “три”, “тетра”, указывающие число одинаковых структурных элементов (при перечислении заместителей в алфавитном порядке не учитываются).

6. Проводят нумерацию родоначальной структуры так, чтобы старшая характеристическая группа имела **наименьший порядковый номер**. Локанты (цифры) ставят перед названием родоначальной структуры, перед префиксами и перед суффиксами.



6-Гидрокси-5,5-диметил-3-хлор-2-гексеновая кислота

2-Изопропил-5-метилциклогексан-1-ол
(ментол)

Таблица 1- Названия алканов и алкильных радикалов, принятые систематической номенклатурой IUPAC

Алкан	Название	Алкильный радикал	Название
CH ₄	Метан	CH ₃ -	Метил
CH ₃ CH ₃	Этан	CH ₃ CH ₂ -	Этил
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Пропан	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Пропил
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изопропил
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	н-Бутан	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	н-Бутил
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	втор-Бутил
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изобутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изобутил
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	трет-Бутил
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	н-Пентан	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	н-Пентил
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изопентан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изопентил

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил
---	-----------	--	-----------

Таблица 2 – Названия характеристических групп (перечислены в порядке убывания старшинства)

Группа	Название	
	в префиксе	в суффиксе
-(C)OON*	-	овая кислота
-COOH	карбокси	карбоновая кислота
-SO ₃ H	сульфо	сульфоновая кислота
-(C)HO	оксо	аль
-CHO	формил	карбальдегид
>(C)=O	оксо-	он
-OH	гидрокси	ол
-SH	меркапто	тиол
-NH ₂	амино	амин
-OR**	алкокси, арокси	-
-F, -Cl, -Br, -I	фтор, хлор, бром, иод	-
-NO ₂	нитро	-

*Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав родоначальной структуры

**Алкокси-группы и все следующие за ними перечисляются в префиксе по алфавиту и не имеют порядка старшинства

Изомерия органических соединений

Изомерия – явление существования изомеров.

Изомеры – вещества, имеющие одинаковую молекулярную, но разные структурные формулы.

Различают два основных типа изомерии - **структурную** и **пространственную**.

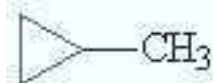
Структурная изомерия:

1. Изомерия углеродного скелета, обусловленная различным порядком связи атомов углерода.

Например, циклобутан и метилциклопропан:

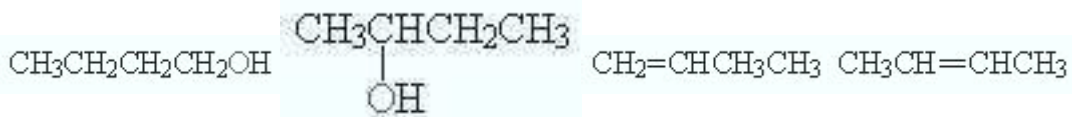


Циклобутан



Метилциклопропан

2. Изомерия положения, обусловленная различным положением функциональных групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелета:



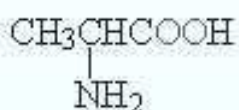
бутанол-1

бутанол-2

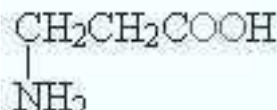
бутен-1

бутен-2

Разновидность этого вида изомерии – существование соединений с различным взаимным расположением функциональных групп или кратных связей (т.н. изомерия взаимного расположения), например

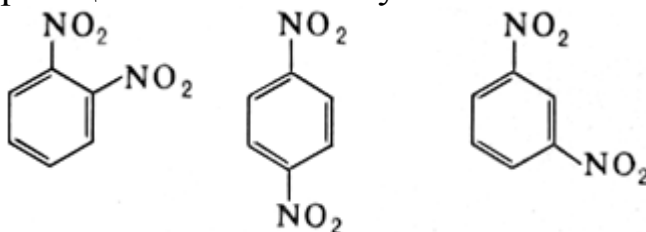


α-аминопропионовая
кислота

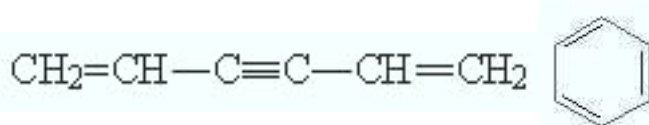


β-аминопропионовая
кислота

Важную роль играет изомерия положения у соединений ароматического ряда, так как положение заместителей в бензольном ядре определяет и их реакционную способность. Например, 1,2-динитробензол и 1,4-динитробензолы легко реагируют с аммиаком, тогда как 1,3-динитробензол в реакцию с NH_3 не вступает.



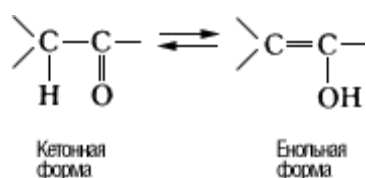
3. Межклассовая. Во всех приведенных выше примерах изомеры имеют одинаковую химическую природу, однако структурные изомеры могут принадлежать к разным классам органических соединений, например дивинилацетилен и бензол (C_6H_6)



Дивинилацетилен

Бензол

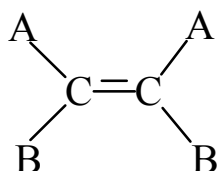
Особым видом изомерии является таутомерия (равновесная динамическая изомерия) – существование вещества в двух или более изомерных формах, легко переходящих друг в друга:



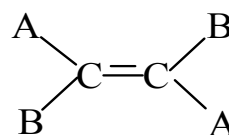
Пространственная изомерия:

1. Геометрическая изомерия – 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.

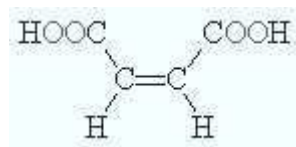
Для соединений с двойной связью возможность геометрической изомерии возникает при наличии двух неодинаковых заместителей у каждого из атомов, связанных двойной связью.



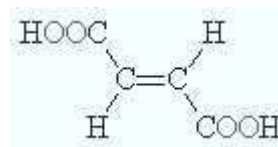
цис-изомеры



транс-изомеры

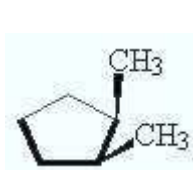


малеиновая кислота
(цис-1,2-этилендикарбоновая кислота)

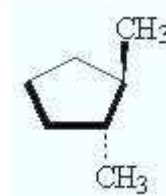


фумаровая кислота
(транс-1,2-этилендикарбоновая кислота)

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 кольца или по одну сторону. В первом случае это - транс-изомеры, во втором - цис-изомеры.



цис-1,2-диметилциклопентан



транс-1,2-диметилциклопентан

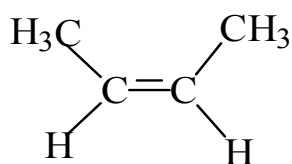
Цис-изомеры – более полярные, более растворимы в полярных растворителях, более высококипящие, но низкоплавкие, менее устойчивые.

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

Химические свойства геометрических изомеров схожие (вступают в одни и те же типы реакций), но не идентичные (различные по активности, реакционной способности). Для перевода одного изомера в другой необходимо разорвать двойную связь или цикл. Это происходит или при УФ-облучении или при нагревании.

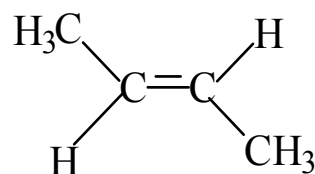
Геометрические изомеры превращаются друг в друга вращением вокруг связи после разрыва двойной связи.

Для названия геометрических изомеров используется также **E,Z** номенклатура. E,Z-номенклатура носит более универсальный характер.



Z-бутен-2

Z (zusammen-вместе)



E-бутен-2

E (entgegen-напротив)

Рассмотрим правила построения названия:

- Определяют относительное старшинство заместителей у каждого атома, несущего двойную связь. Старшинство атомов определяется их положением в периодической системе. Атом с большим порядковым номером или массой считается старшим. Если в первом уровне стоят одинаковые атомы, то рассматривают второй уровень и так далее до первого отличия.
- Если старшие заместители располагаются по одну сторону от линии двойной связи, конфигурация двойной связи обозначается буквой Z (от немецкого “zusammen” – вместе), если по разные – E (“entgegen” – напротив).
- Буквы Z,E располагают перед названием с указанием номера двойной связи.

Примеры:

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 (рис.1, 2).

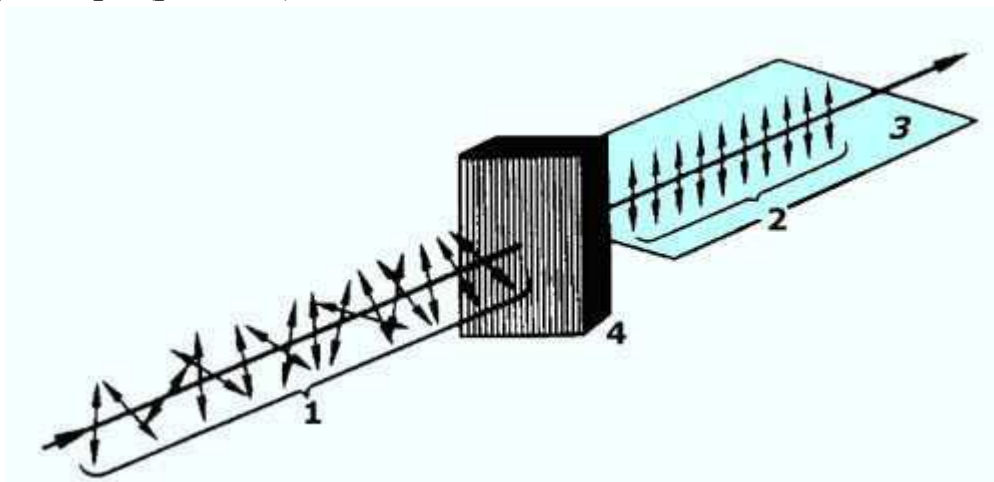


Рисунок 1 – Схематическое изображение электромагнитных колебаний в луче обычного и поляризованного света; 1 - в обычном свете; 2 - в поляризованном свете; 3 - плоскость поляризации; 4 - призма Николя

Соединения, которые изменяют (вращают) плоскость поляризации, называют **оптически активными**, и они существуют в виде двух оптических изомеров. Один из них вращает плоскость поляризации вправо, а другой - на тот же угол, но влево (рис.). Для обозначения этих вращений используют знаки (+) и (-), которые ставят перед формулой оптического изомера. Изомеры, которые вращают плоскость поляризации в разные стороны, но на один и тот же угол, называют **антиподами** (или **энантиомерами** (от греч. enantio - противоположный)). Смесь, состоящая из равных количеств левого и правого изомеров (антиподов), известна как **рацемическая смесь**, или **рацемат**, и обозначается или буквой r. Рацематы образуются при синтезе вещества в том случае, когда вероятность образования каждого

из оптических антиподов одинакова. Поэтому рацемическое вещество оптически неактивно в результате взаимной компенсации активностей входящих в него оптических изомеров.

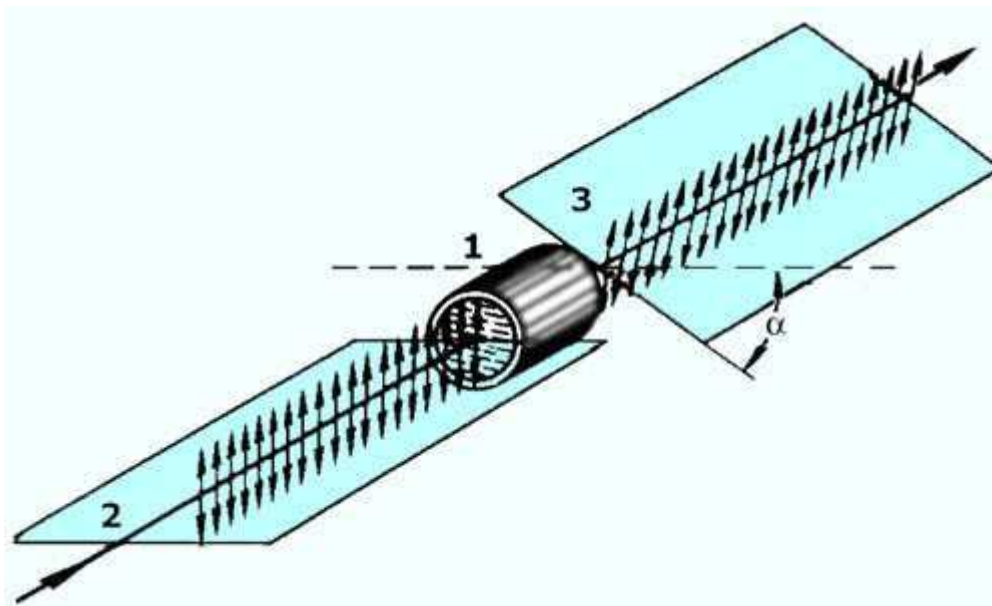


Рисунок 2 – Изменение плоскости поляризации при прохождении поляризованного света через оптически активные вещества: 1 - оптически активное вещество, 2 - первоначальная плоскость поляризации, повернутая на угол α после прохождения света через оптически активное вещество

Почему некоторые органические соединения являются оптически активными? Ответ на этот вопрос был дан на основании тетраэдрической теории Я. Вант-Гоффа и А. Ле-Беля (1874). Независимо друг от друга эти ученые отметили, что все оптически активные вещества содержат в своих молекулах хотя бы один ***асимметрический атом углерода*** (в формулах этот атом обозначается звездочкой), т.е. углерод, который связан с четырьмя различными атомами или группами атомов (рис. 3). Такая система лишена практически всех элементов симметрии. При взаимодействии с асимметрическим углеродным атомом, у которого все четыре заместителя отличаются по своему геометрическому и электронному строению, электромагнитная волна света "деформируется", что и приводит к повороту плоскости поляризации.

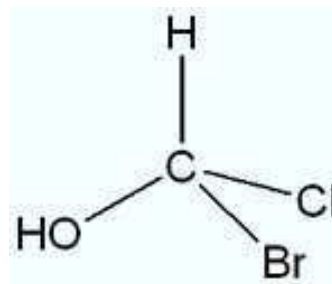
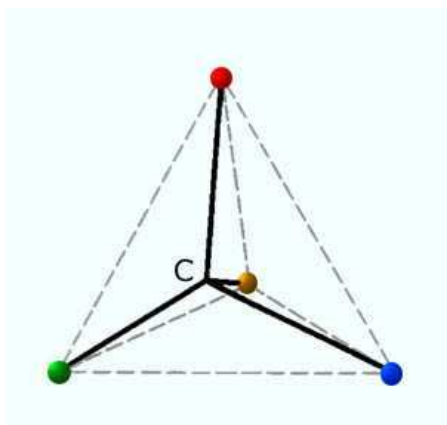


Рисунок 3 – Схематическое изображение молекулы с одним асимметрическим атомом углерода

Любое органическое соединение, содержащее асимметрический углеродный атом, можно представить в виде двух пространственных форм (моделей), которые при наложении в пространстве не могут быть совмещены друг с другом (рис. 4). Эти две формы (модели) отличаются друг от друга как предмет от своего зеркального изображения. Поэтому такая изомерия получила название "зеркальной". Молекулы (или их модели), которые нельзя совместить в пространстве (при наложении) и которые относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению, называют **хиральными** (от греч. хейрос - рука, рукоподобие). Примером могут служить руки - правая и левая, которые при наложении не совмещаются. Таким образом, **оптическая изомерия** – это явление, обусловленное хиральностью. Если молекула идентична своему зеркальному изображению, она **ахиральна**.

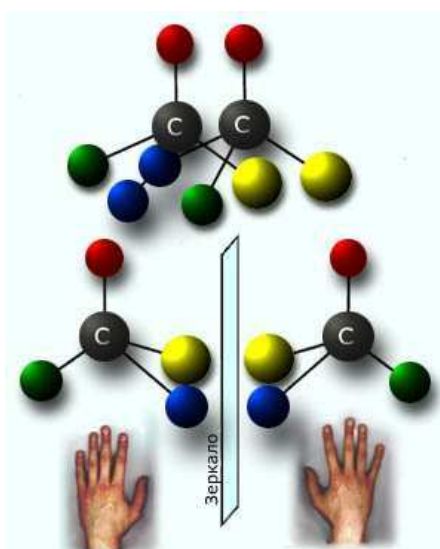


Рисунок 4 – Несовместимость оптических изомеров

Существование хиральности в органических соединениях не обязательно связано с наличием атома углерода, имеющего четыре

различных заместителя. Во-первых, помимо соединений углерода хиральностью обладают другие органические соединения, имеющие четырехсвязные атомы, например кремния, азота и фосфора. Во-вторых, хиральностью обладают молекулы, формально не содержащие стереогенного центра. Наличие оптической изомерии может быть обусловлено также наличием стереогенной оси (рис.5, соединения *a* и *б*) или плоскости (рис.5, соединения *в* и *г*).

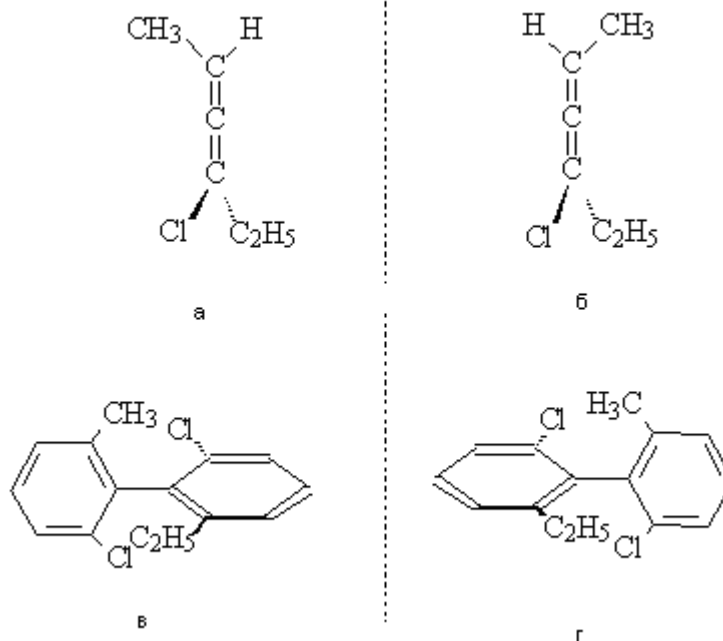


Рисунок 5 – Примеры молекул, содержащих стереогенную ось (а и б) и плоскость (в и г)

Если молекула содержит более одного стереогенного центра, то число оптических изомеров определяют по формуле 2^n , где n – число стереогенных центров.

Сtereoизомеры, не являющиеся энантиомерами, называются **диастереомерами**. Например, молекула 2,3-дигидроксибутаналь имеет два стереогенных центра (рис.6, отмечены звездочками) и следовательно $2^2=4$ оптических изомера. Изомеры *a* и *б*, как и *в* и *г* представляют пары энантиомеров. Изомеры *a* и *в* или *г* являются диастереомерами. 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.

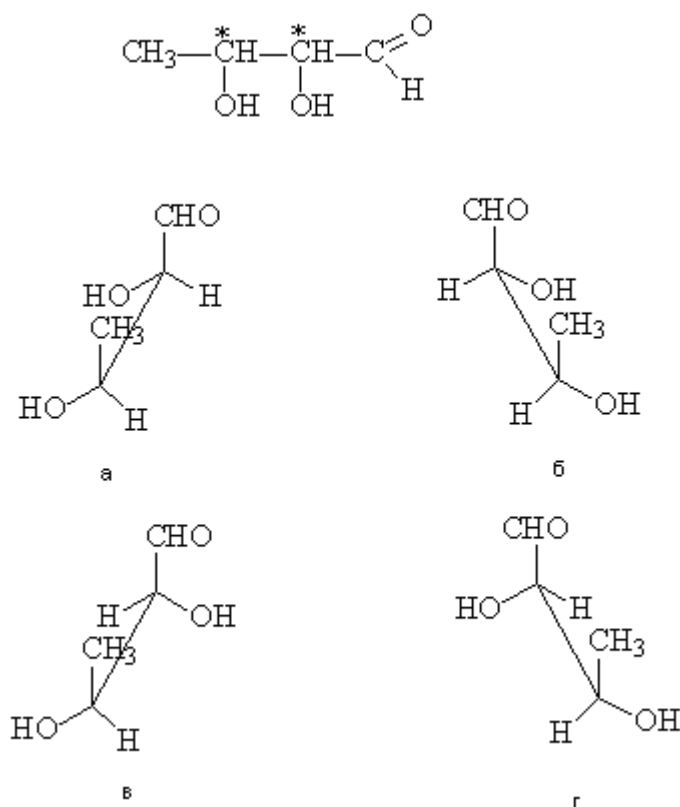
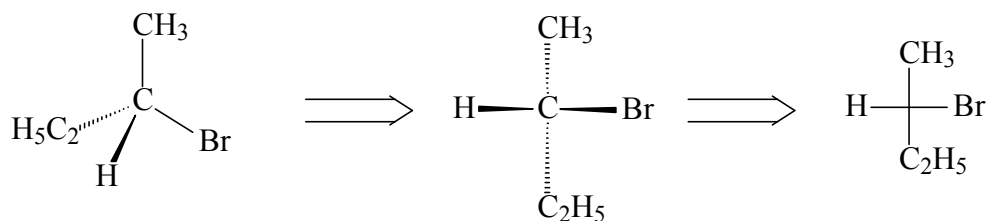


Рисунок 5 – Оптические изомеры молекулы 2,3-дигидроксибутанала

Для изображения оптических изомеров на плоскости чаще всего используют **проекционные формулы Фишера**. Например, формула 2-бромбутана в проекции Фишера изображается следующим образом:



Атомы или группы, лежащие на горизонтальной линии, должны рассматриваться как направленные к наблюдателю, а атомы или группы, находящиеся на вертикальной линии и составляющие, как правило, главную цепь рассматриваются как идущие за плоскость листа бумаги. Существуют правила обращения с проекционными формулами Фишера, основные из которых:

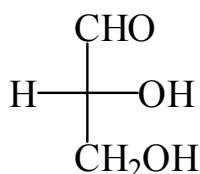
- фишеровские проекции нельзя выводить из плоскости;
- фишеровские проекции можно поворачивать в плоскости только на 180 градусов;
- в фишеровских проекциях любое четное число перестановок заместителей у центрального атома не изменяет стереохимического смысла формулы, а нечетное число

перестановок заместителей приводит к формуле оптического изомера.

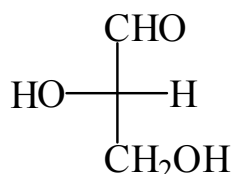
Номенклатура оптических изомеров

1. D, L-номенклатура.

Для этой номенклатуры в качестве стандарта взяты изомеры глицеринового альдегида. Конфигурацию стереогенного центра одного из изомеров обозначили буквой D, а второго – L.

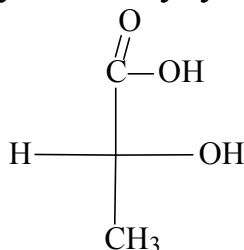


D (+) глицериновый альдегид

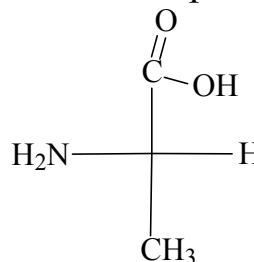


L (-) глицериновый альдегид

Далее исследуемую молекулу сравнивают со стандартом. Например:



D-молочная кислота



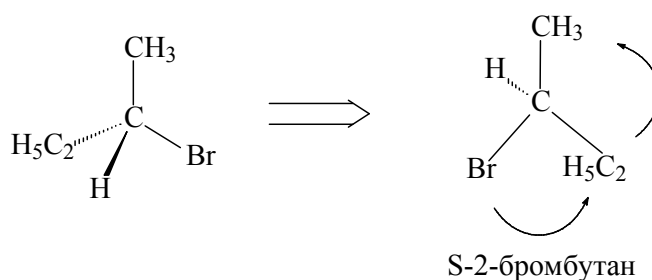
L-аланин

2. R, S номенклатура органических изомеров

Сtereoизомеры можно описать, обозначая их абсолютную конфигурацию на основании правил последовательности, или **правил Кана-Ингольда-Прелога**:

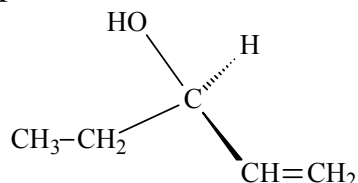
- Обозначение R или S приписывается конфигурациям асимметричного центра, исходя из старшинства заместителей. Поэтому, определяется какие заместители у асимметричного центра и какой их порядок старшинства. Правила определения ряда старшинства те же, что и при использовании E, Z-номенклатуры геометрических 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).

Примеры:



Таким образом, группа C_2H_5- является, более старшим заместителем, чем CH_3- . Самым младшим заместителем в нашем примере является атом водорода. Далее, модель молекулы ориентируют таким образом, чтобы младший заместитель оказался наиболее удаленным от наблюдателя. Если старшинство оставшихся трех заместителей (начиная с самого старшего) падает по часовой стрелке, молекула имеет R-конфигурацию, если против часовой стрелки - S-конфигурацию. В нашем примере старшинство падает против часовой стрелки. Следовательно, соединение имеет S-конфигурацию.

Рассмотрим соединение следующей структуры:



1 уровень	C	C
2 уровень	C	C
	H	H
	H	H

Для определения старшинства заместителей C_3H_7- и $CH_2=CH-$ применим правило последовательности, поскольку у обоих заместителей со стереоцентром одинаковые атомы. В случае заместителей с двойной или тройной связью соответствующие атомы удваиваются или утраиваются. Следовательно, более старшей является группа $CH_2=CH-$, а конфигурация асимметрического центра - R.

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

Рассмотрение начнем с молекулы этана. Для нее можно предвидеть существование двух максимально различающихся по энергии конформаций. Они изображены ниже (рис.6) в виде: перспективных проекций (1) ("лесопильные козлы"), боковых проекций (2), формул Ньюмена (3).

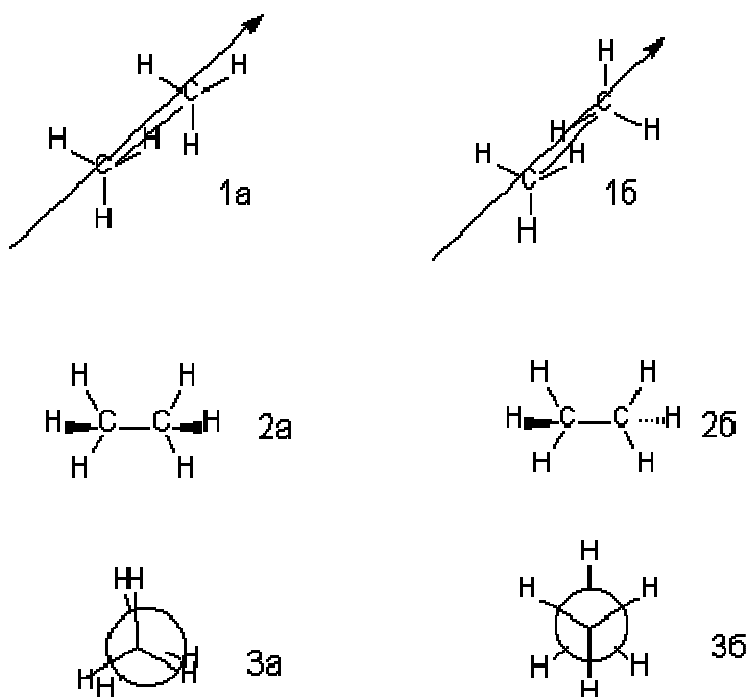


Рисунок 6 – Способы графического изображения конформаций этана

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.

Изображенную слева конформацию называют **заслоненной**: название это напоминает о том, что атомы водорода обеих СН₃-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 (Рис.7).

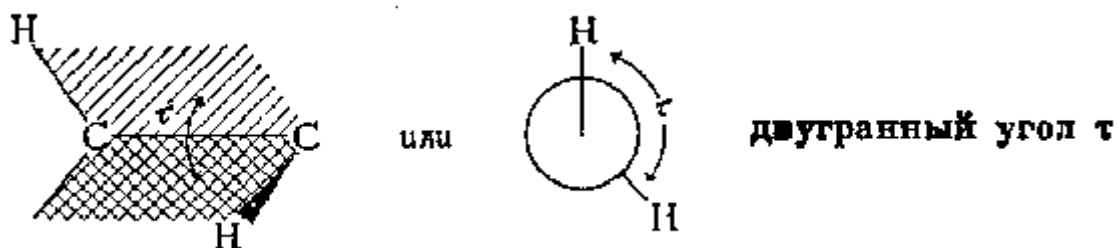


Рисунок 7 – Двугранный угол (обозначаемый τ (тау))

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.

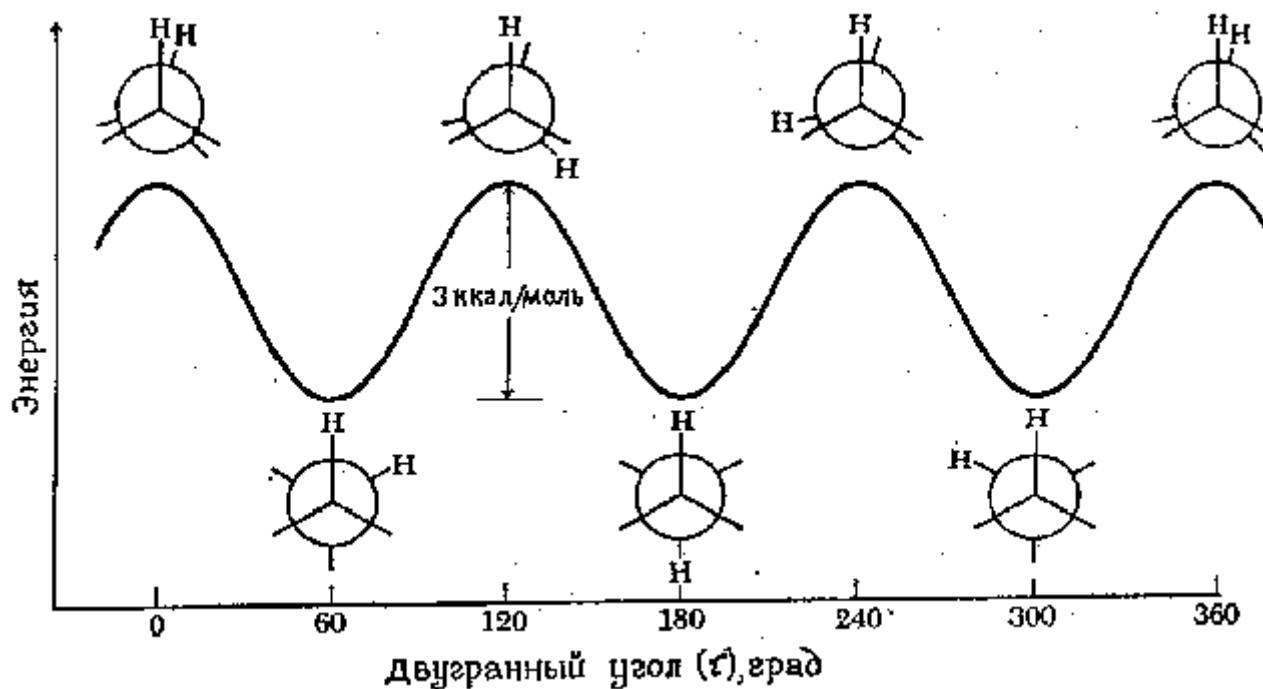


Рисунок 8 – Изменение потенциальной энергии молекулы этана в зависимости от угла поворота вокруг связи С-С

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 С₂-С₃ можно изобразить уже шесть конформаций, отличающихся взаимным расположением СН₃-групп, т.е. поворотом вокруг центральной связи С-С. Ниже конформации *n*-бутана изображены в виде проекций Ньюмена. Изображенные слева (заслоненные) конформации энергетически невыгодны, практически реализуются лишь заторможенные.

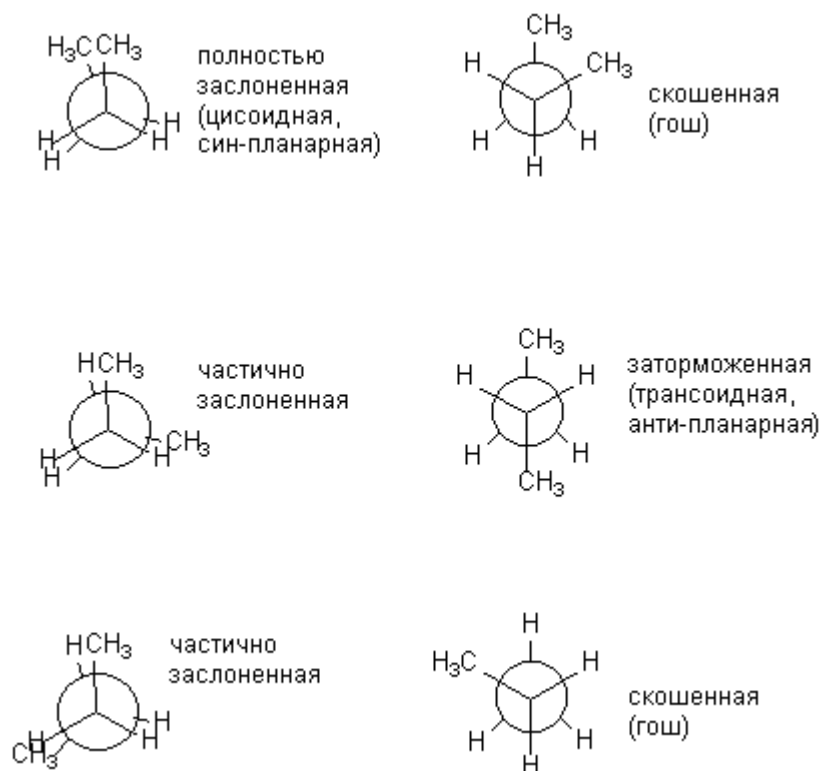


Рисунок 9 – Конформации *n*-бутана в виде проекций Ньюмена

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 противоположных 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 ккал/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.