

Методы органической химии

*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

Лекция 3

Селективность реакции

```
graph TD; A[Селективность реакции] --> B[Субстрато-селективность]; A --> C[Продукто-селективность];
```

Субстрато-
селективность

Продукто-
селективность

Субстратоселективность

Субстратоселективным называется реагент,
который в одних и тех же условиях
превращает различные субстраты (А и В)
в продукты (Х и Y) с различными скоростями.

Продуктоселективность

Продуктоселективной называется реакция,
в которой могут образоваться
два и более продукта в соотношении,
отличающемся от статистического.

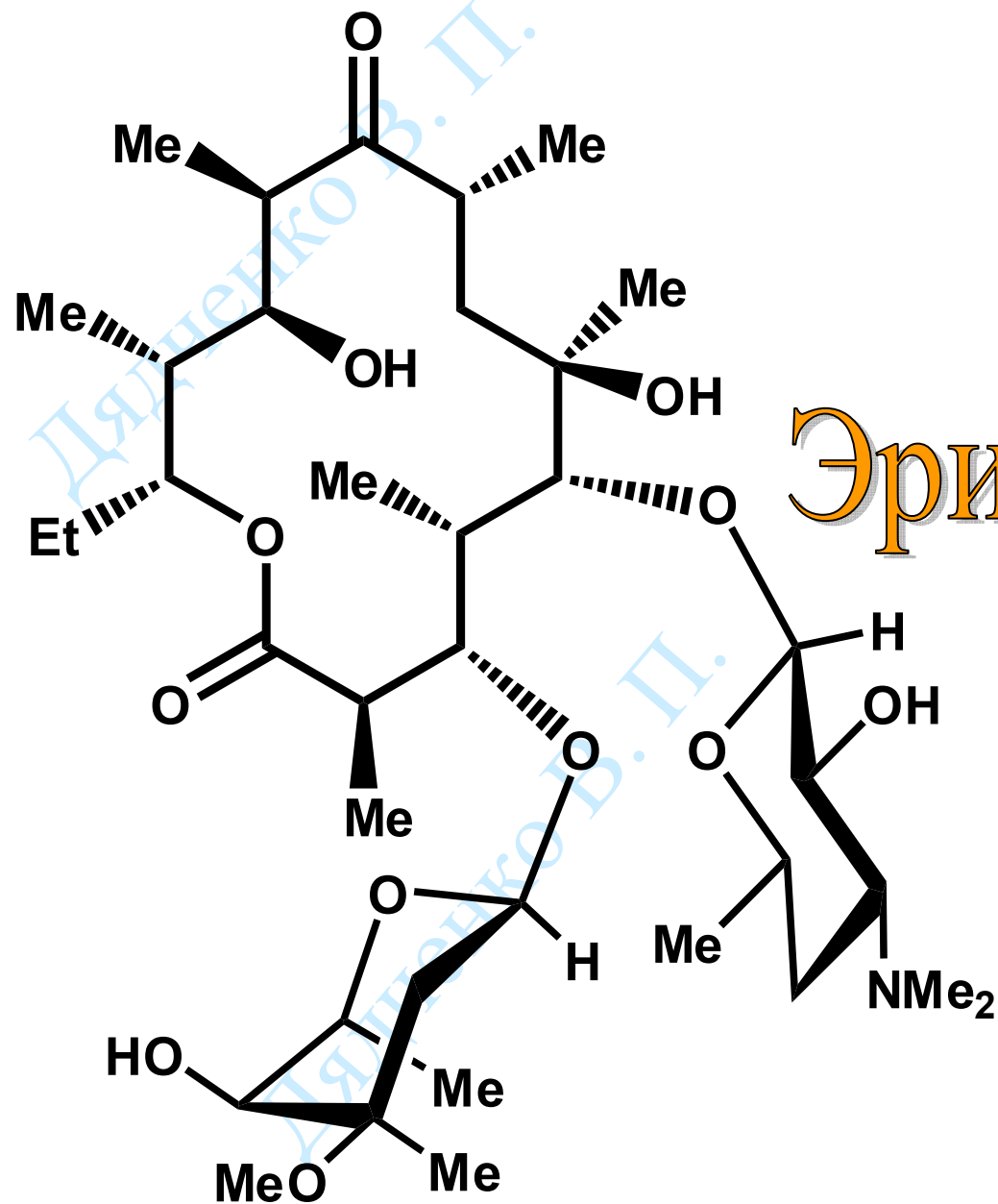
Обычно один из продуктов преобладает.

Продуктоселективность реакции

```
graph TD; A[Продуктоселективность реакции] --> B[Регио-селективность]; A --> C[Стереоселективность]
```

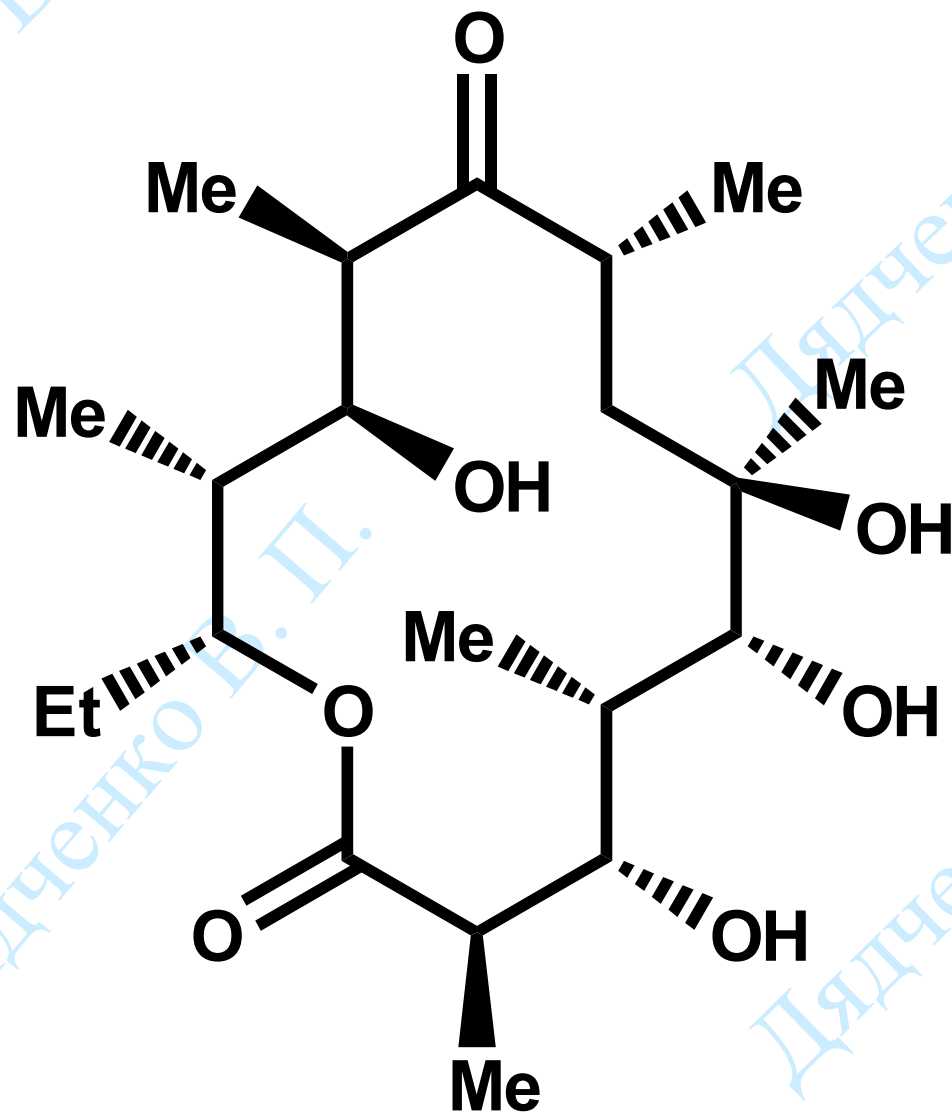
Регио-
селективность

Стереоселективность



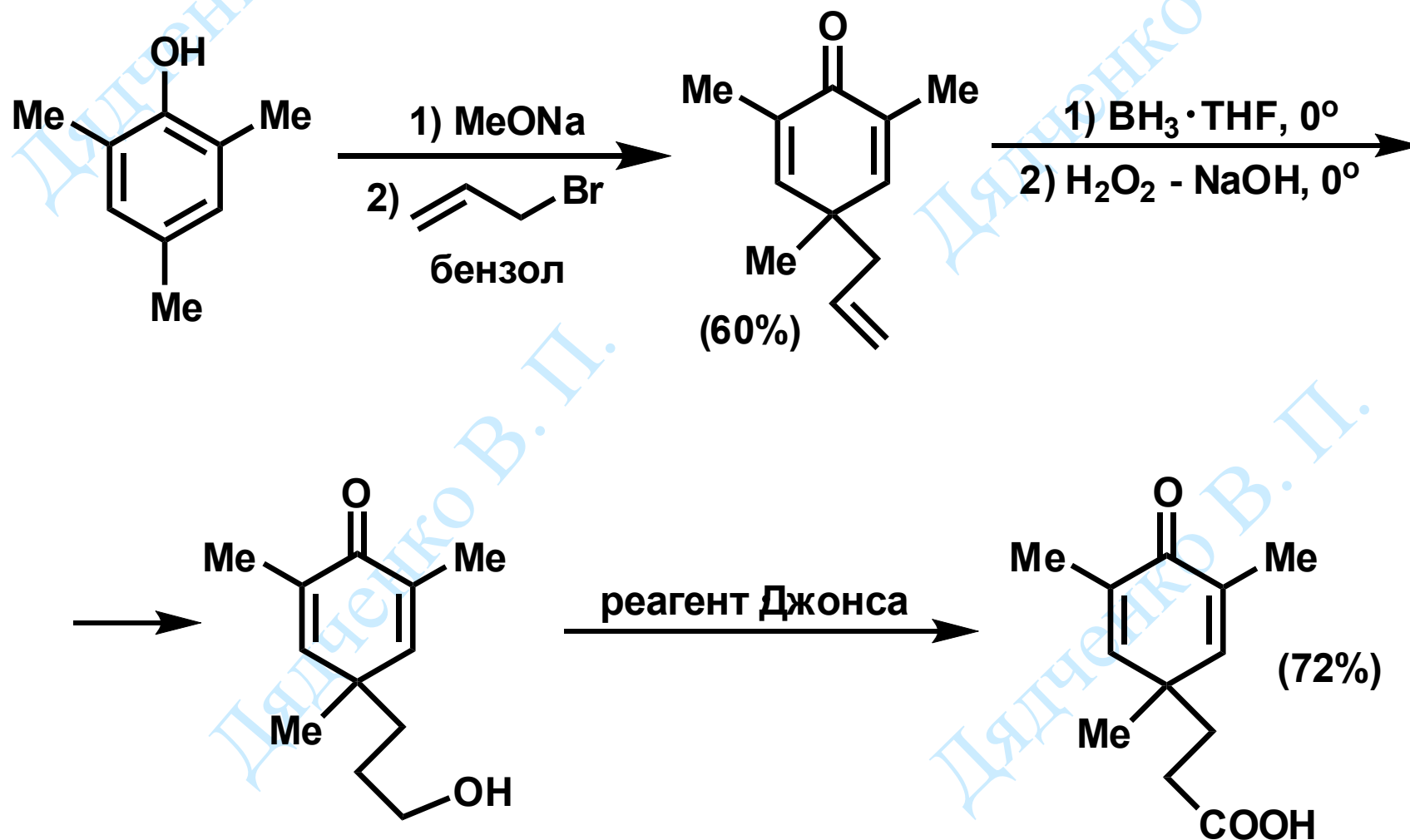
Эритромицин В

Эритронолид В



Начальные стадии синтеза эритронолида В

E. J. Corey, E. J. Trybulski, L. S. Melvin, Jr., K. C. Nicolaou, J. A. Secrist, R. Lett, P. W. Sheldrake, J. R. Falck, D. J. Brunelle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 4618



Раствор Люголя

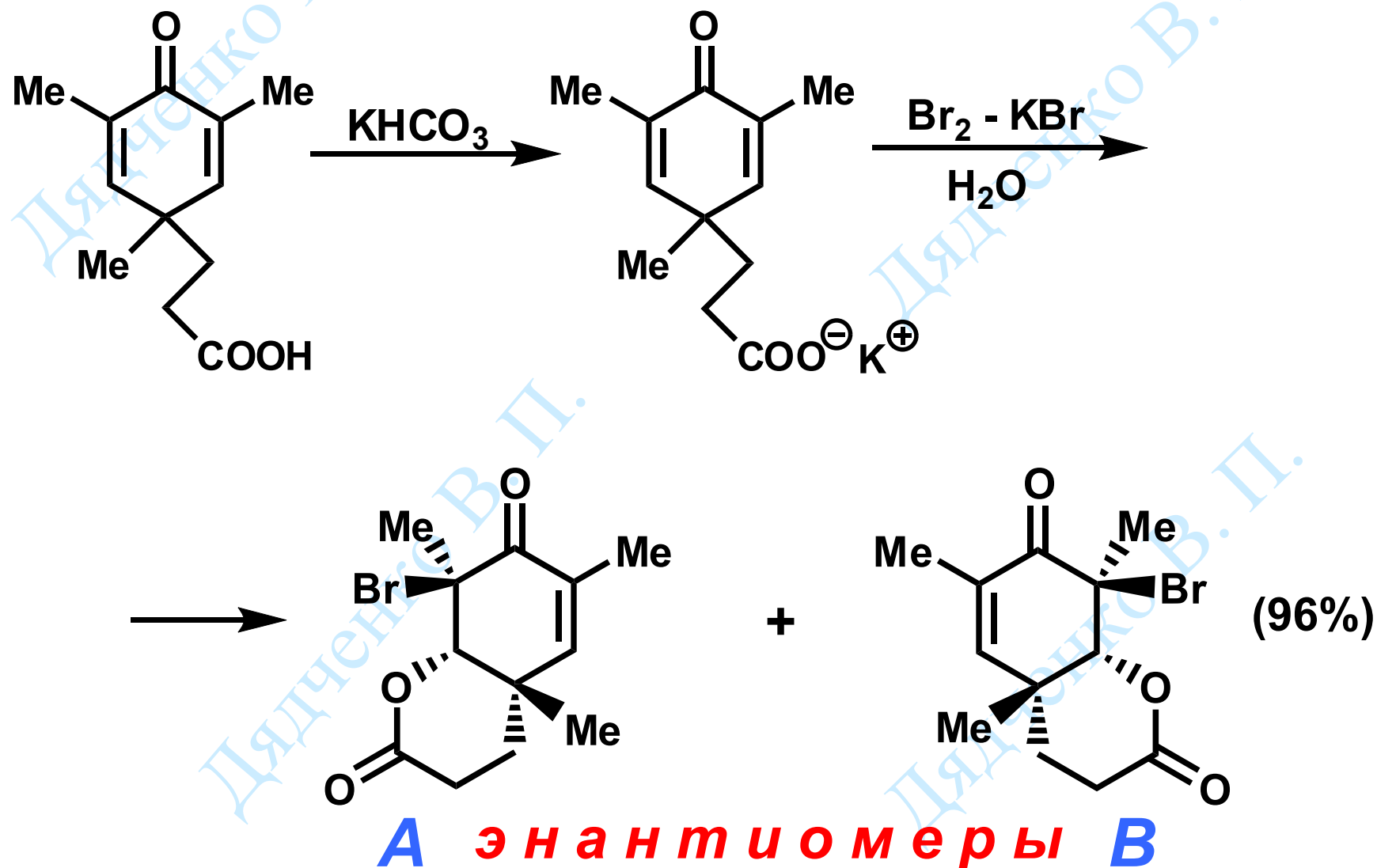


**Французский
врач**

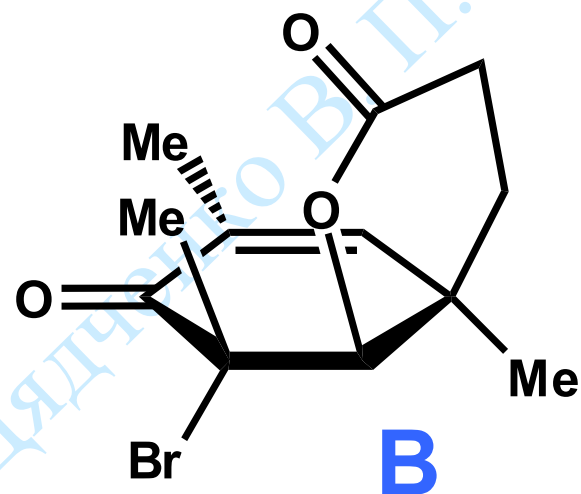
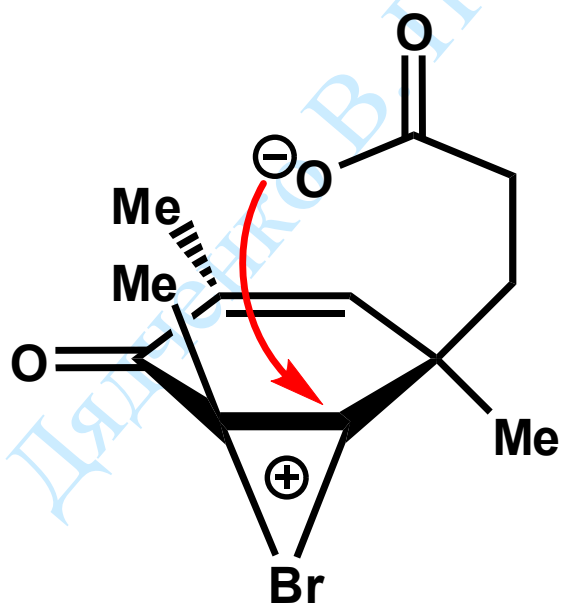
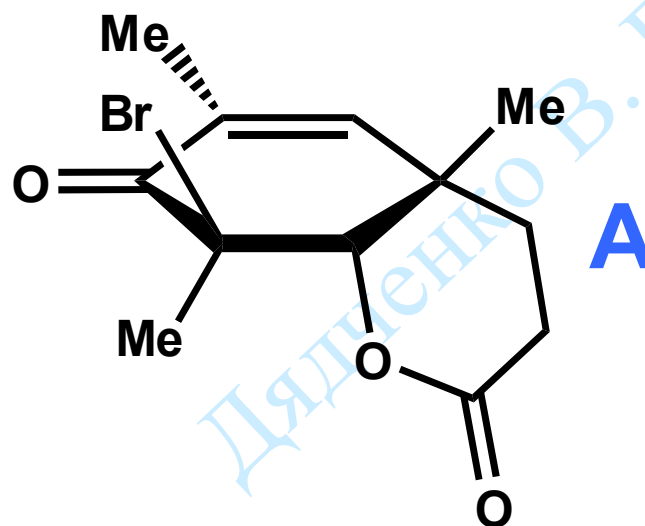
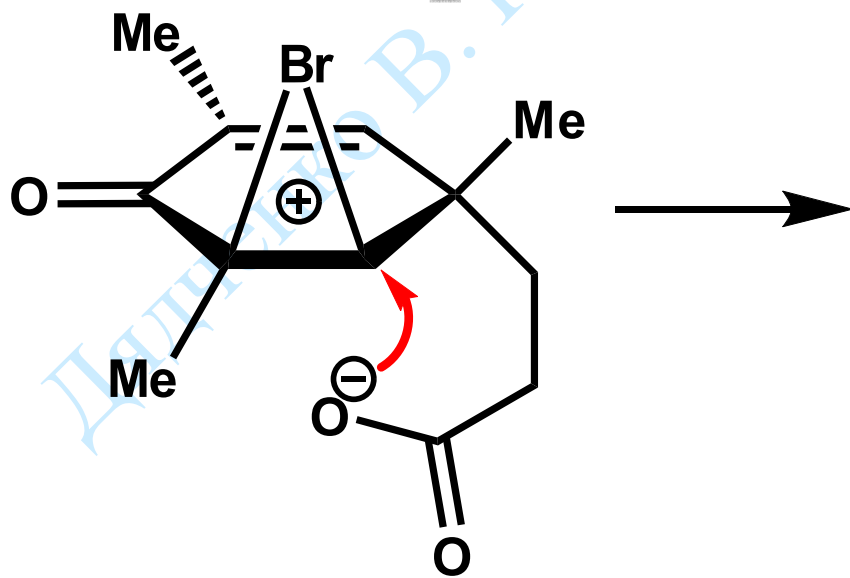
**Jean Lugol
1786 - 1851**

Начальные стадии синтеза эритронолида В

E. J. Corey et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 4618



Бромолактонизация



Основные понятия стереохимии

**Предметом стереохимии является
пространственное строение молекул
и его влияние
на физические и химические свойства вещества.**

Следуя Вант-Гофу и Ле-Белю, можно сказать, что

стереохимия – это химия в пространстве.

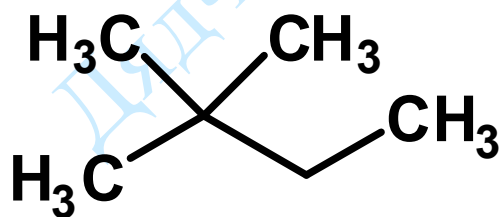
Изомеры

```
graph TD; A[Изомеры] --> B[Структурные изомеры]; A --> C[Пространственные изомеры];
```

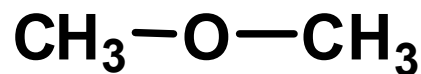
**Структурные
изомеры**

**Пространственные
изомеры**

Структурные изомеры



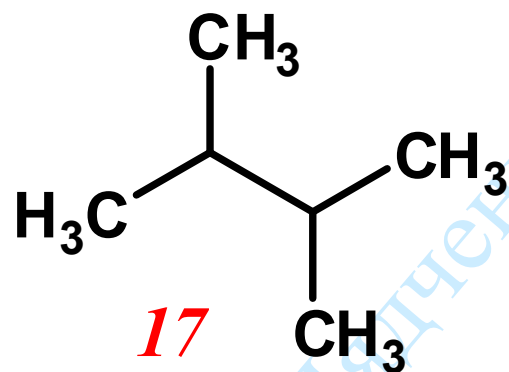
16



18



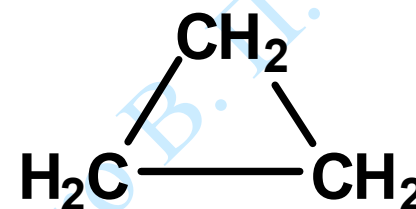
20



17

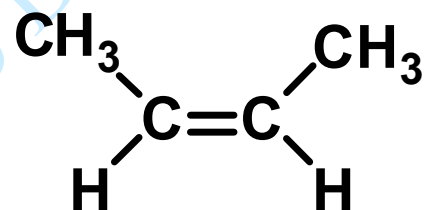


19

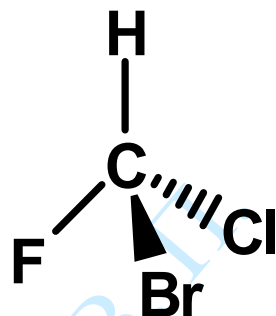
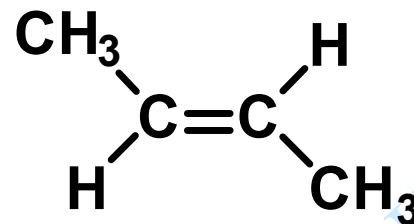


21,

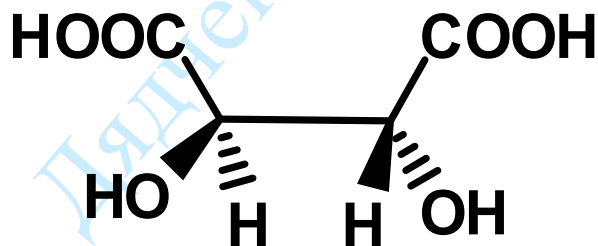
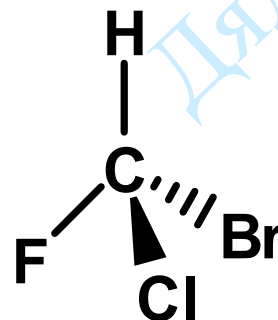
Пространственные изомеры



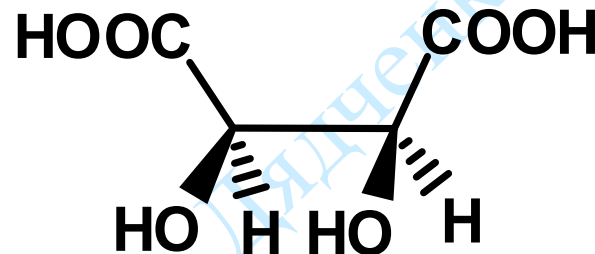
и



и



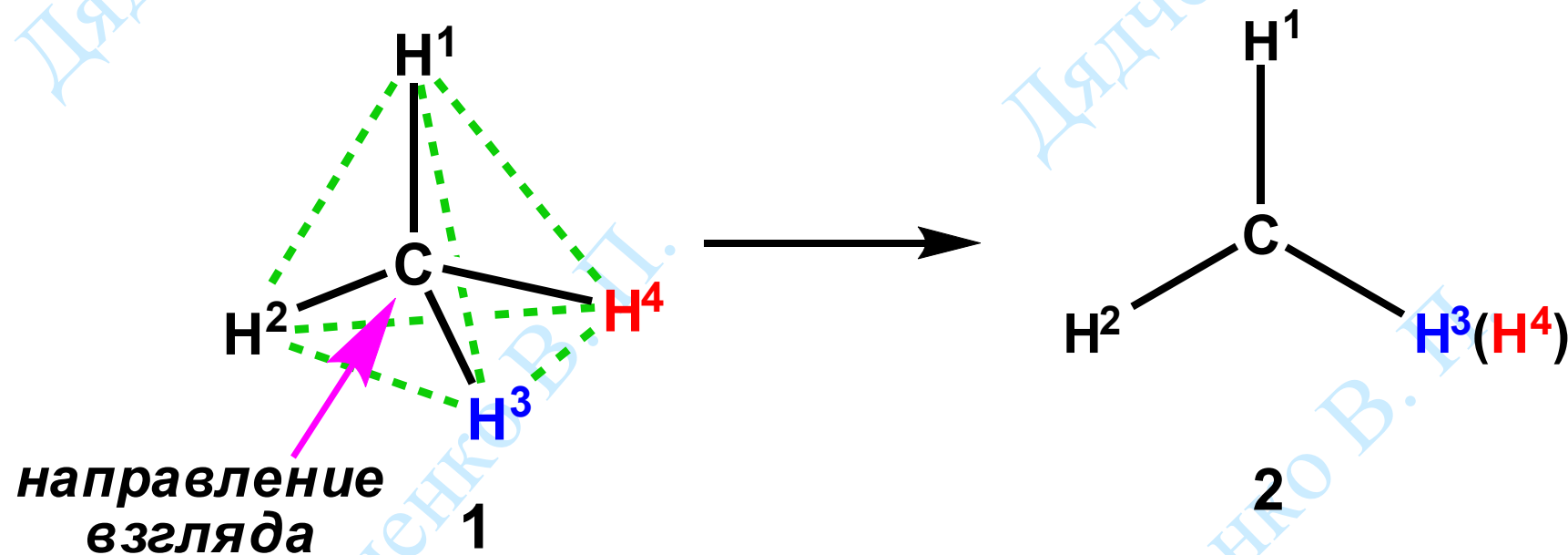
и



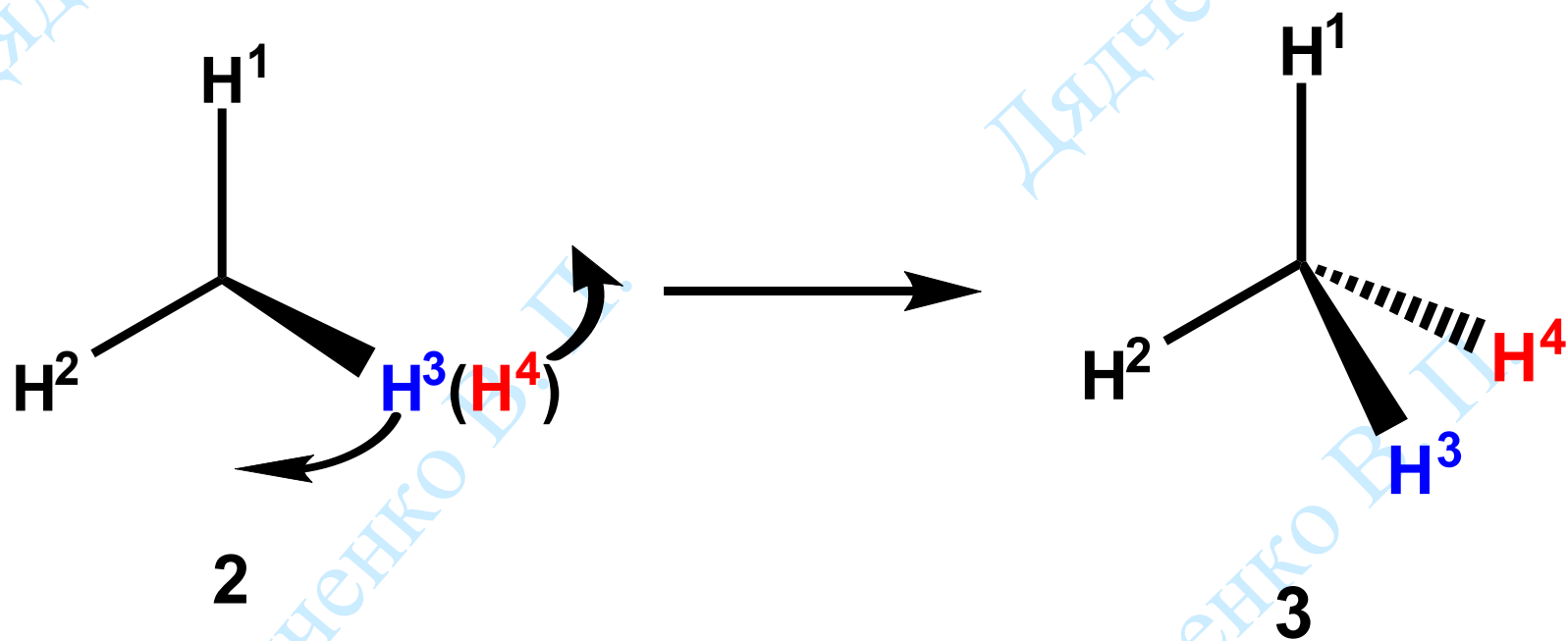
Стереοизомеры

**Изомеры, у которых последовательность
(порядок) связи атомов в молекуле одинакова,
но различно
расположение атомов в пространстве,
называются
пространственными изомерами
(стереοизомерами).**

Построение клиновидной проекции

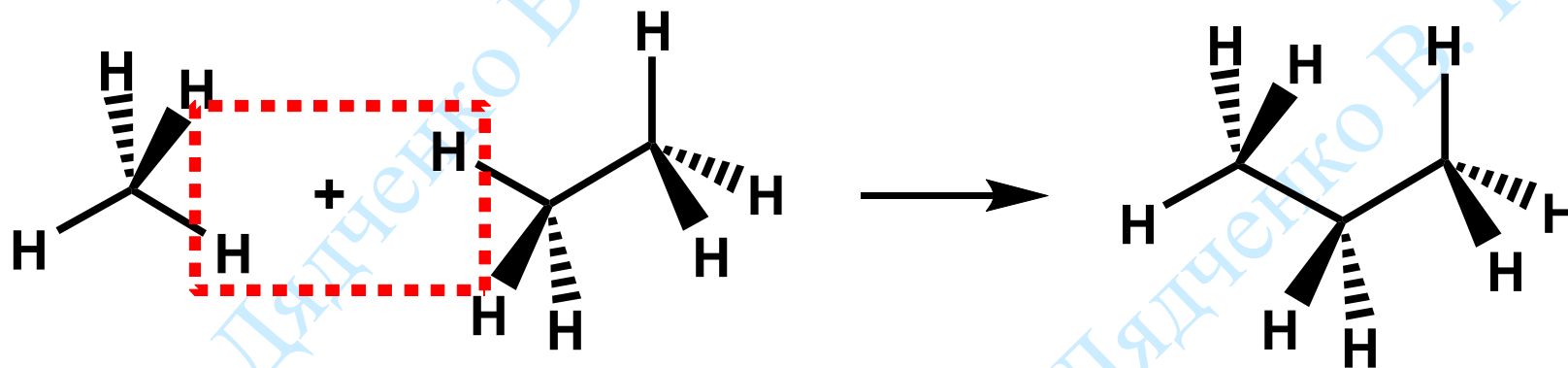
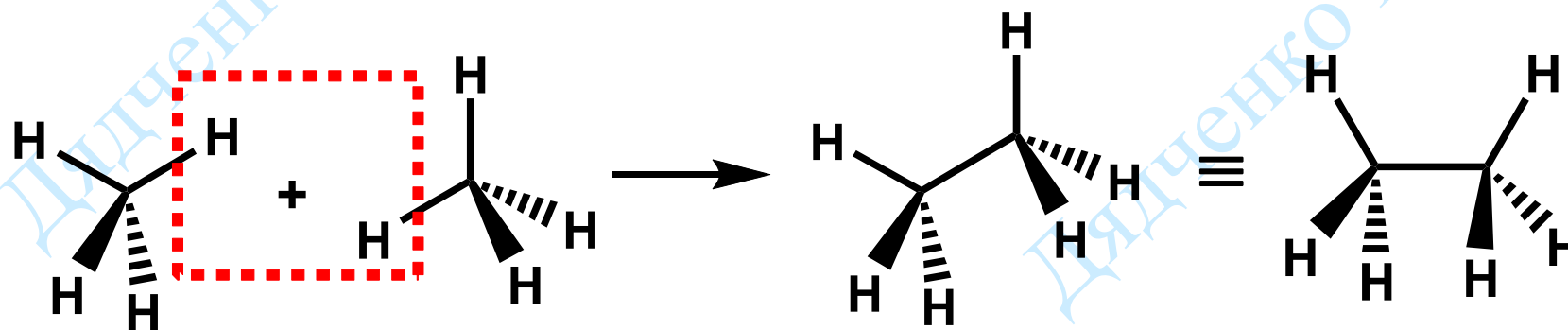


Построение клиновидной проекции

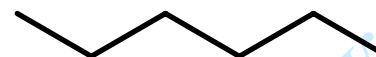
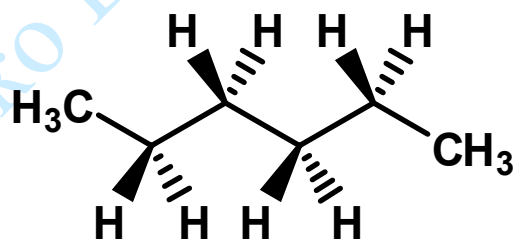


клиновидная
проекция

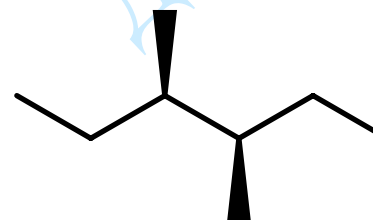
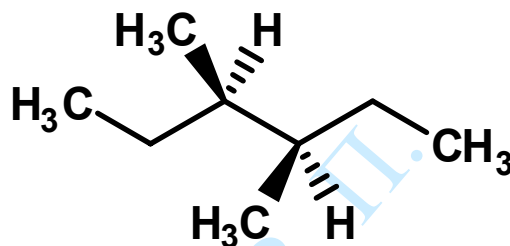
Клиновидные проекции молекул этана и пропана



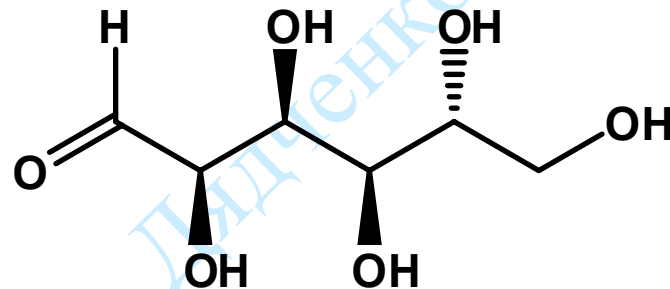
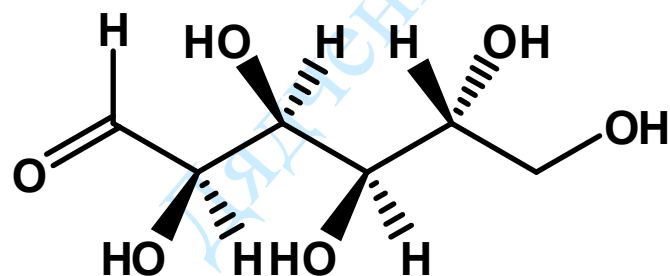
Клиновидные проекции



Гексан



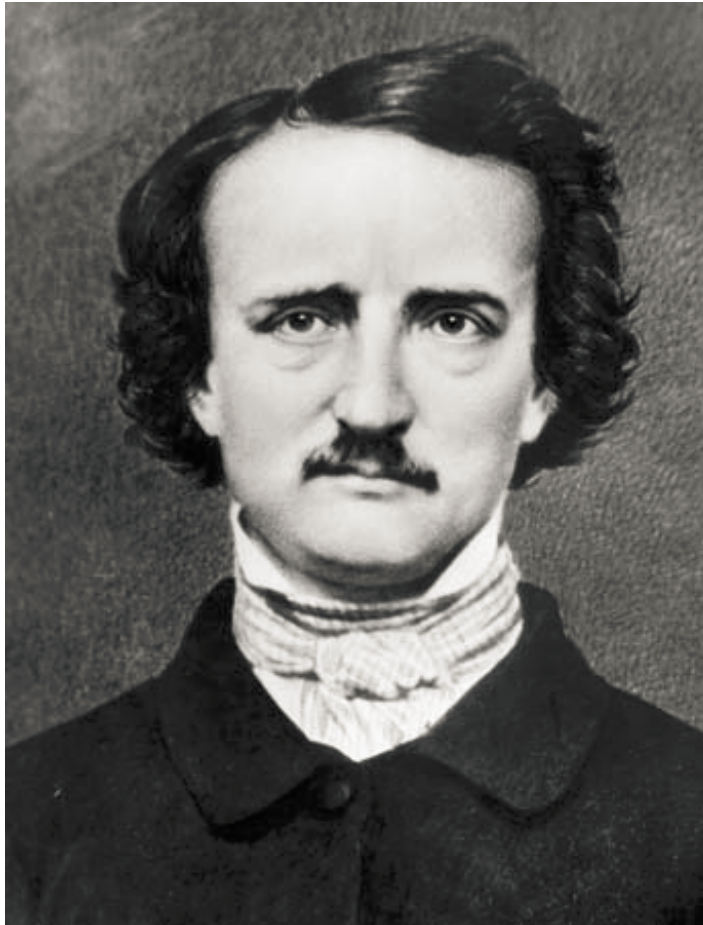
3,4-Диметилгексан



D-Глюкоза

Происхождение слова "конформация"

лат. ***conformatio*** –форма,
построение, расположение



Edgar Allan Poe
(1809 – 1849)

Слово "конформация" в художественной литературе

Edgar Allan Poe
"Berenice" (1835):

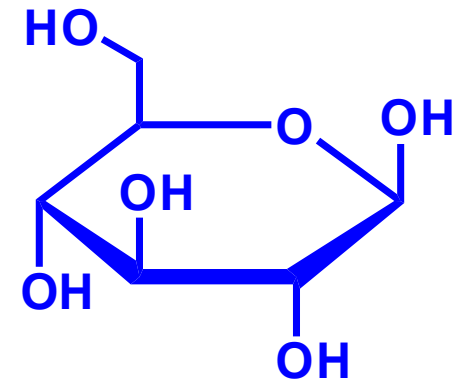
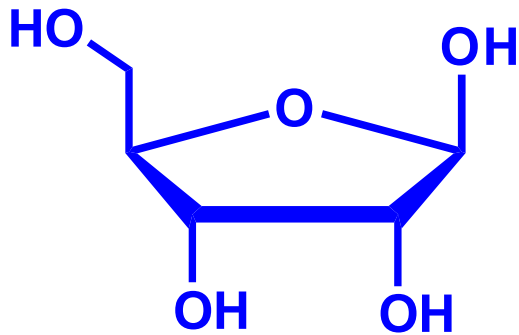
**"I surveyed their characteristics –
I dwelt upon their peculiarities –
I pondered upon their **conformation** –
I mused upon the alteration
in their nature..."**

Слово "конформация" в художественной литературе

Edgar Allan Poe
"The Sphinx" (1850):

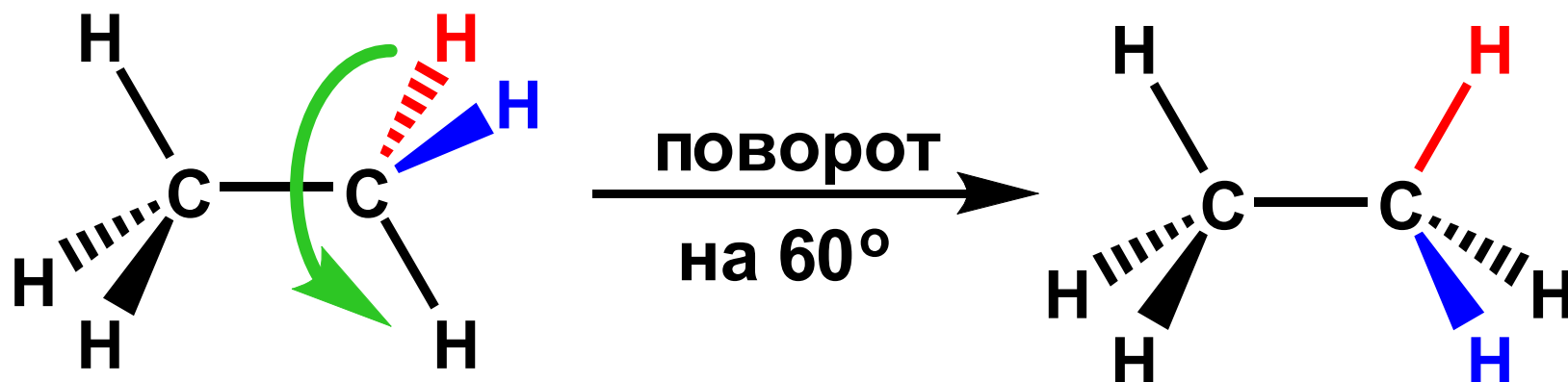
**"Uplifting my eyes from the page,
they fell upon the naked face of the bill,
and upon an object – upon some living monster
of hideous **conformation**..."**

Конформация



Walter Norman Haworth
(1883 - 1950)

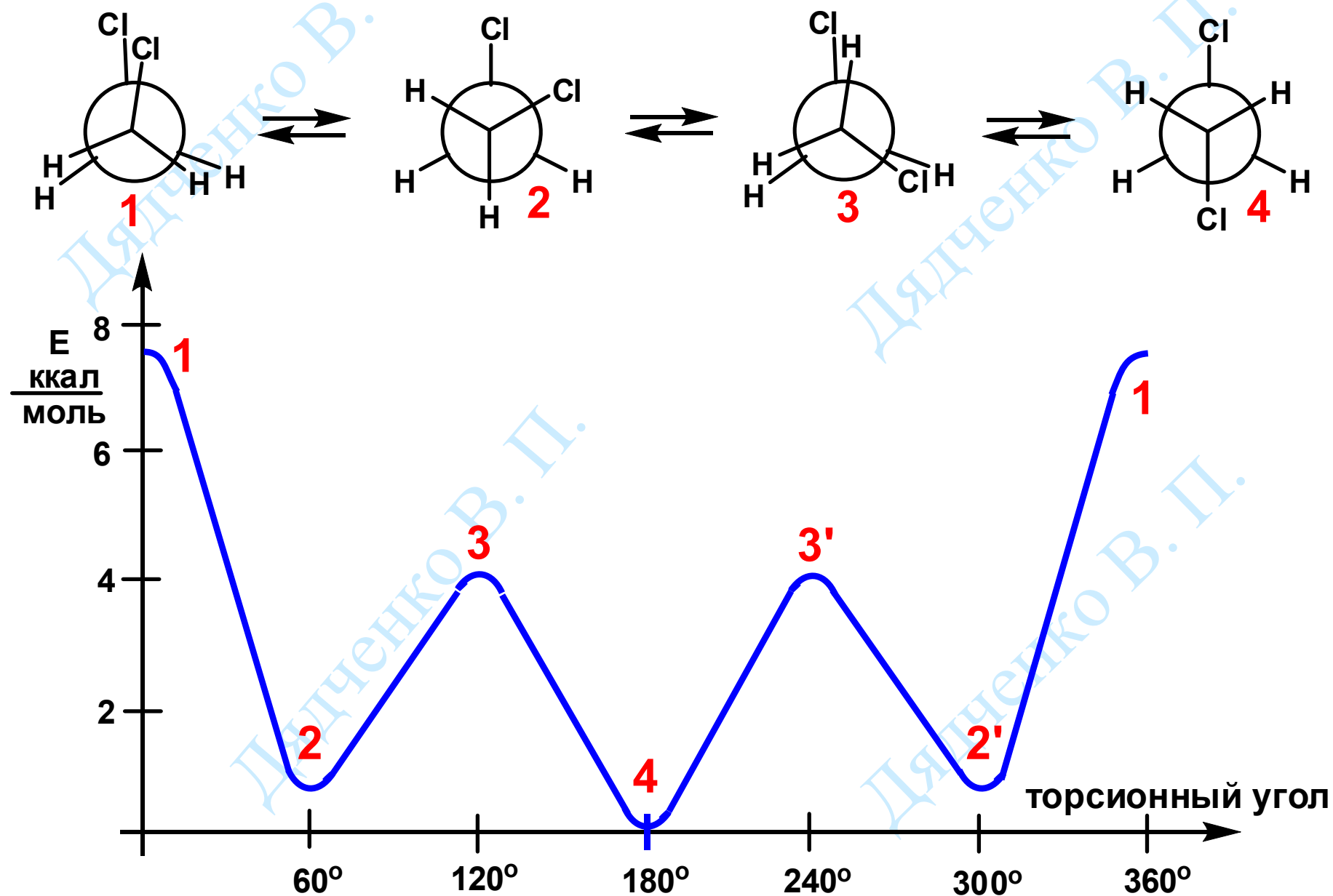
Конформация



Н. С. Зефирова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 261:

**Под конформацией следует понимать
любое относительное положение
совокупности ядер молекулы в пространстве,
которое может быть достигнуто
без нарушения целостности молекулы.**

Относительная энергия конформаций



Конформер

**Множество конформаций,
лежащих
вблизи потенциального минимума
на энергетической кривой,
называется *конформером*.**

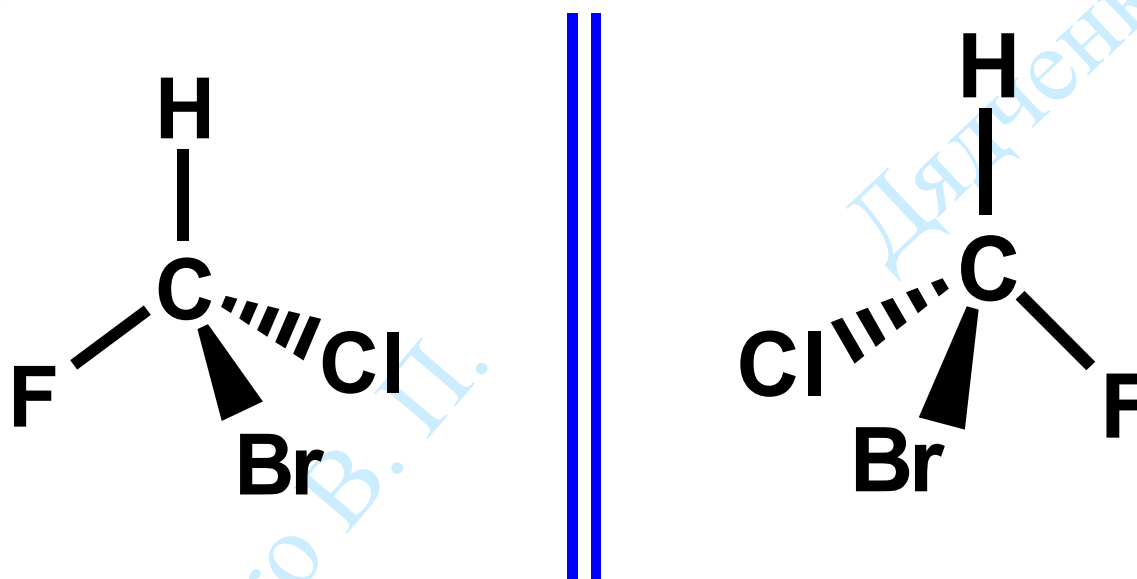
Стереοизомеры

```
graph TD; A[Стереοизомеры] --> B[Энанτιοмеры]; A --> C[Диастереοмеры];
```

Энанτιοмеры

Диастереοмеры

Энантиомеры



отражение в зеркале

Энантиомеры

Пространственные изомеры, которые
можно перевести друг в друга
путем отражения в зеркале,
называются *энантиомерами*.

Происхождение слова "энантиомер"

ἐναντίο - напротив

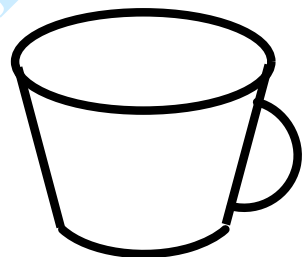
**ἐναντίος – противоположный,
встречный**



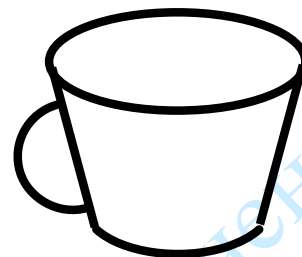
Хиральность

**Любой объект, не совместимый
со своим зеркальным отображением,
называется *хиральным*.**

Ахиральные чашки

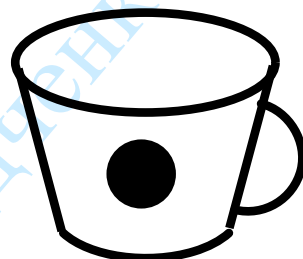


22

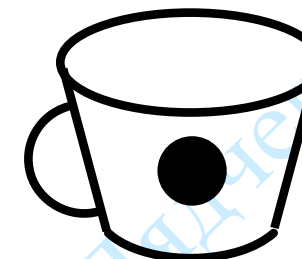


22'

Хиральные чашки



23



23'

Слово "хиральный"
по-английски

chiral ['kairəl]

Условие хиральности объекта

Необходимым и достаточным условием

хиральности объекта является

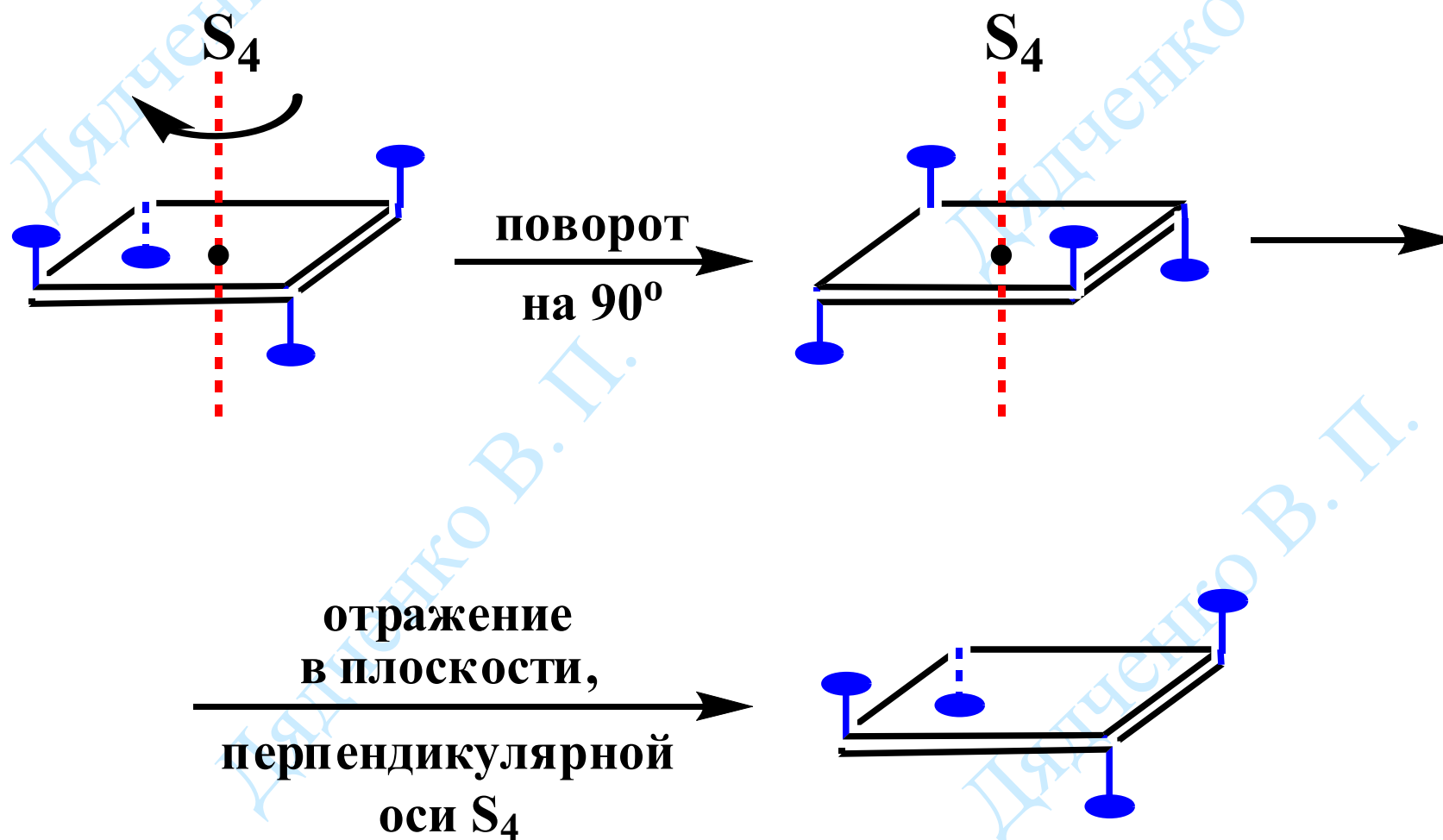
отсутствие

в его точечной группе симметрии

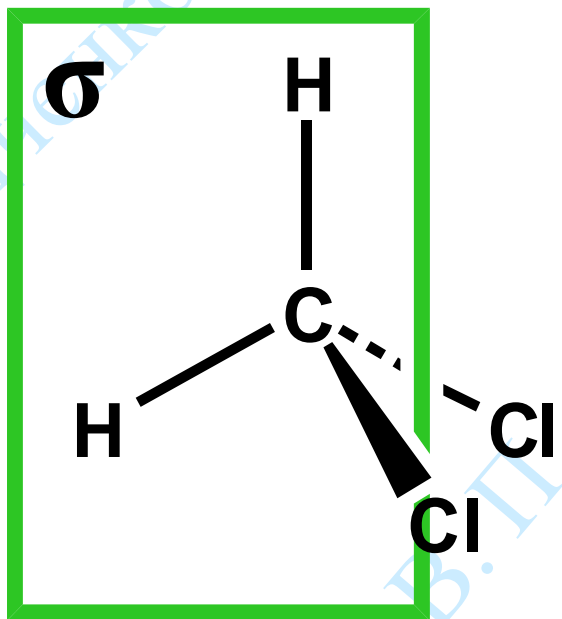
элементов симметрии

группы зеркально-поворотных осей (S_n).

Действие оси S_4 на квадратную доску с вбитыми по углам гвоздями

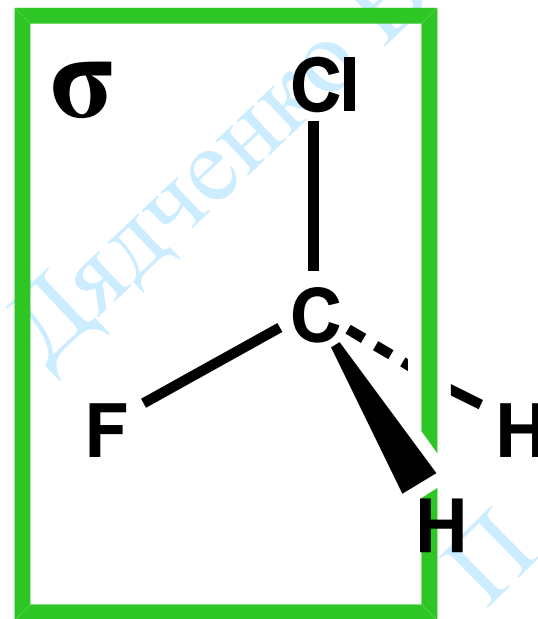


Примеры ахиральных молекул



Дихлорметан

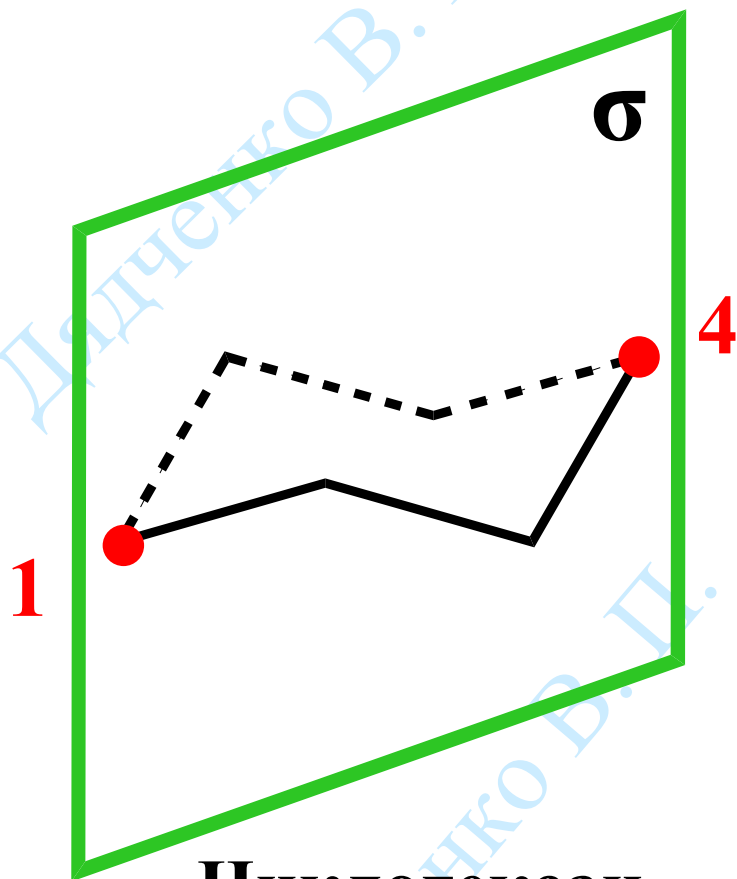
плоскость симметрии σ
проходит
через атомы C, H, H



Фторхлорметан

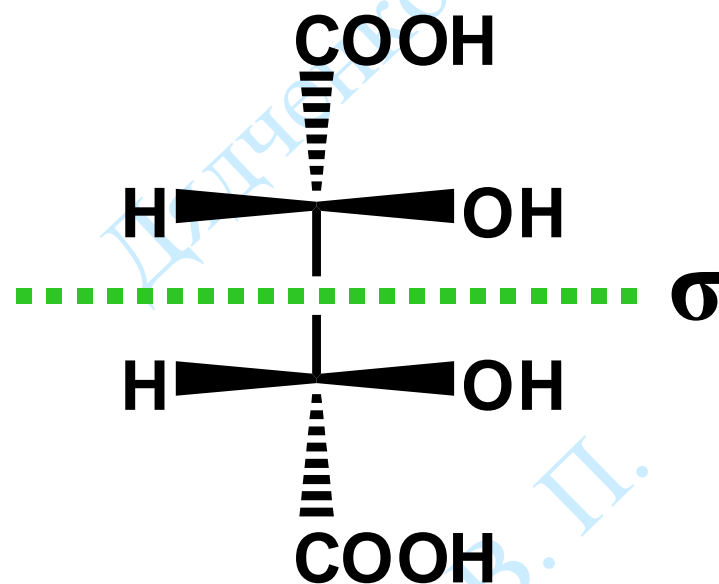
плоскость симметрии σ
проходит
через атомы C, F, Cl

Примеры ахиральных молекул



Циклогексан

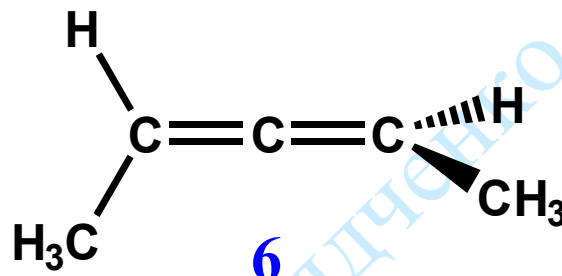
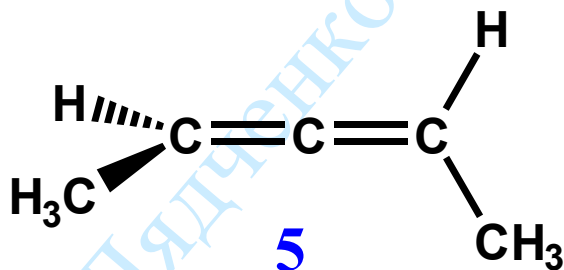
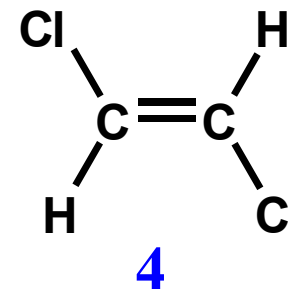
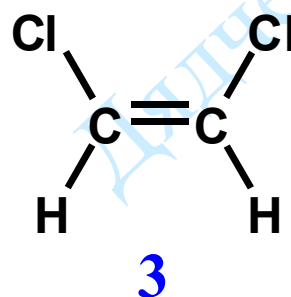
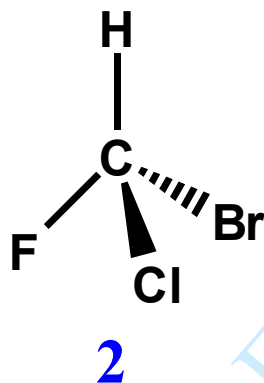
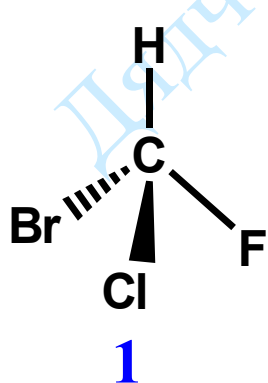
*плоскость симметрии σ
проходит
через атомы C(1) и C(4)*



мезо-Винная кислота

*плоскость симметрии σ
перпендикулярна
плоскости чертежа*

Стереохимическая конфигурация

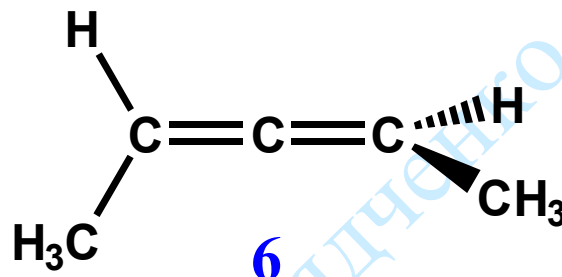
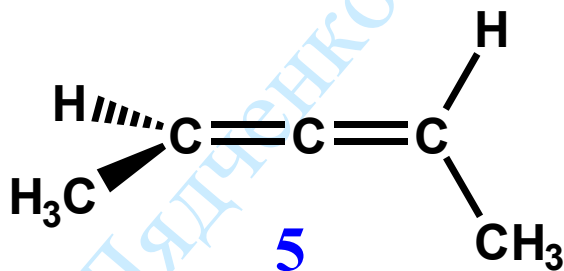
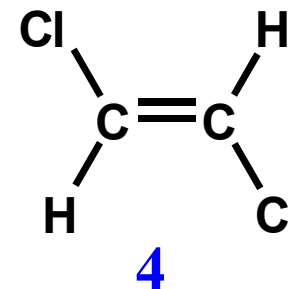
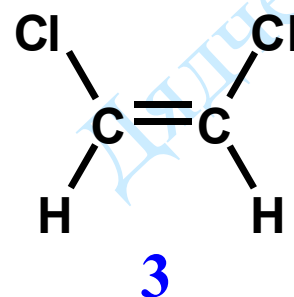
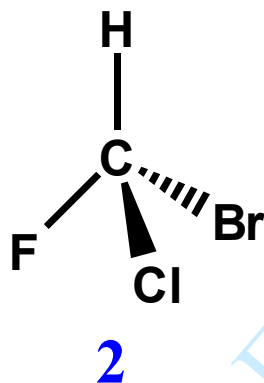
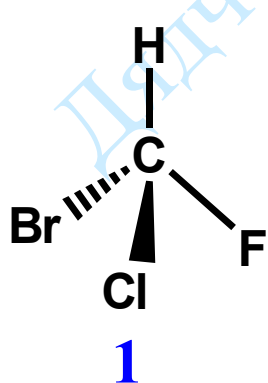


Стереохимическая конфигурация

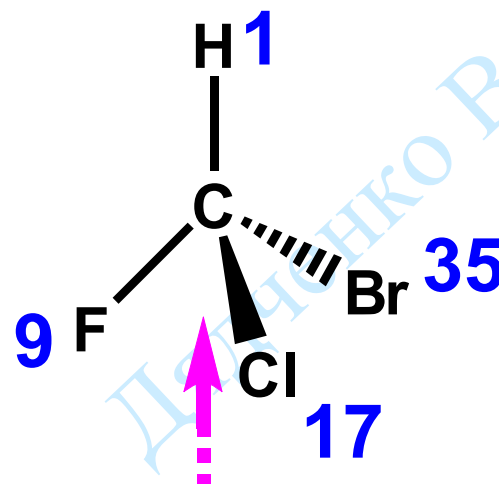
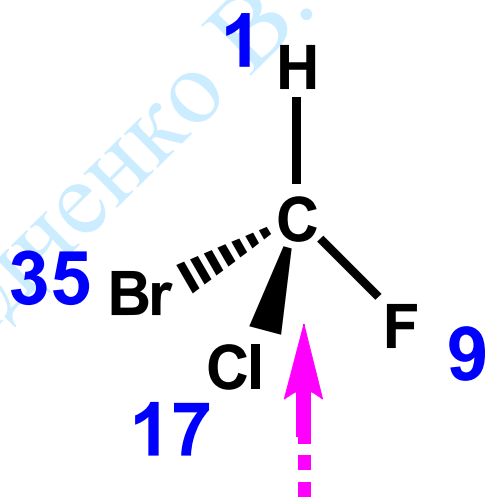
Compendium of Chemical Terminology. Gold Book,
IUPAC, 2014, version 2.3.3, p. 318

**Под стереохимической конфигурацией
подразумевается
расположение атомов молекулярной частицы
в пространстве,
ответственное за различия стереоизомеров,
изомерия которых
не сводится к конформационной.**

Абсолютная и относительная конфигурация

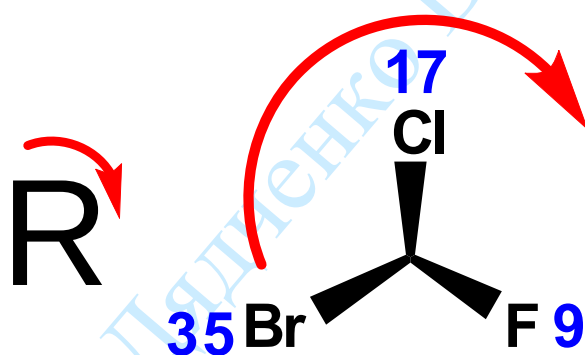


R, S-Номенклатура

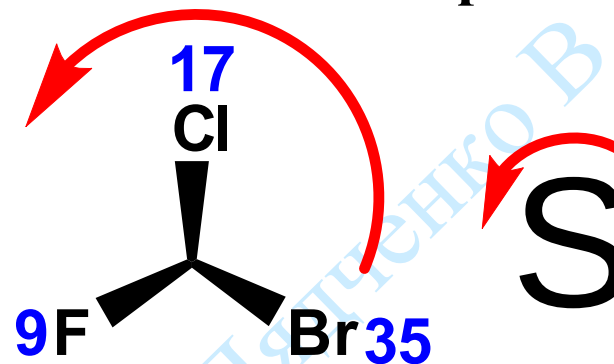


направление взгляда

Атом водорода расположен за плоскостью чертежа:



R-изомер



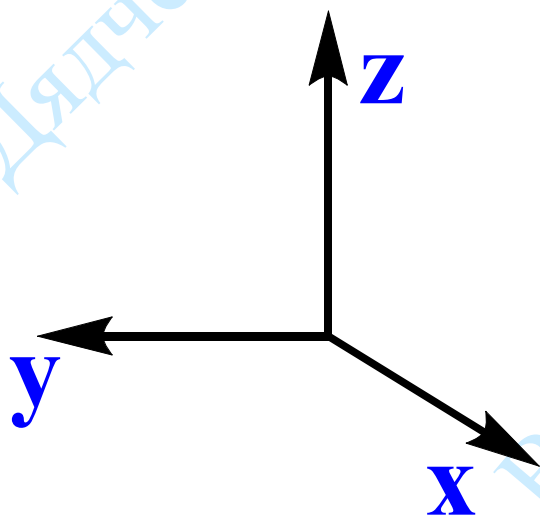
S-изомер

Абсолютная конфигурация

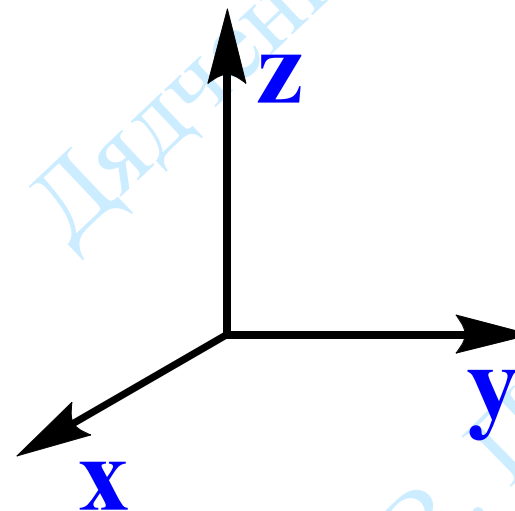
Compendium of Chemical Terminology. Gold Book,
IUPAC, 2014, version 2.3.3, p. 7

**Абсолютная конфигурация –
это пространственная организация атомов
хирального молекулярного объекта
и ее стереохимическое описание,
например, R или S.**

Две системы декартовых координат



Левая



Правая

ЭНАНТИОМЕРЫ