

Изомерия.

– это **явление** существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение и, следовательно, разные свойства.

Вещества имеющие **одинаковый состав** и молекулярную массу, но **различное строение** называют **изомерами**.

Изомерия является одной из **причин** того, что **органические соединения** так **многочисленны** и разнообразны.

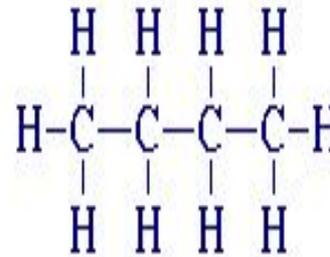


Изомерия

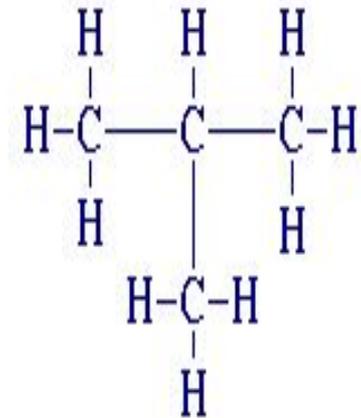
- Изомерия была **впервые обнаружена Ю. Либихом в 1823г.**
- Термин «Изомерия» в 1830г ввел И. Берцелиус, предположивший, что различия в свойствах соединений одинакового состава возникают из-за того, что атомы в молекуле расположены в неодинаковом порядке.
- Представления об изомерии окончательно сформировались после создания А.М. Бутлеровым теории химического строения (1860-е годы).

Изомеры C_4H_{10}

- До создания теории строения было известно лишь одно вещество состава C_4H_{10} - бутан, который имеет линейное строение углеродной цепи. [А.М. Бутлеров](#) предсказал возможность существования еще одного вещества с той же молекулярной формулой, но с другой последовательностью соединения углеродных атомов в молекуле. Такое вещество было затем получено и названо "изобутаном", т.е. изомером бутана. У изобутана другое, чем у бутана, строение углеродной цепи – разветвленное.



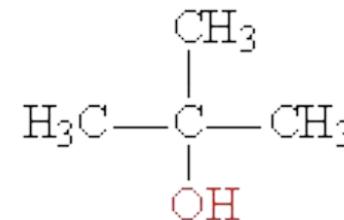
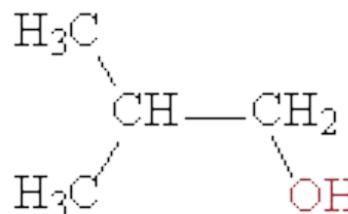
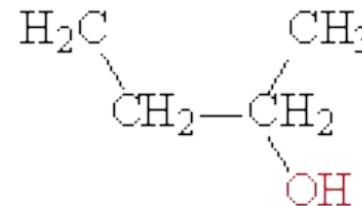
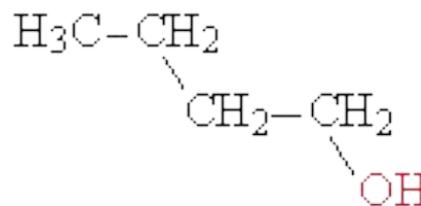
n-Бутан
(т.кп. -0.5°C)



Изобутан
(т.кп. -11.4°C)

Изомеры бутанола

- Основываясь на положениях этой теории, А.М.Бутлеров предположил, что должно существовать **четыре** различных бутанола. К моменту создания теории был известен лишь один из них **$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$** , получаемый из растительного сырья.
- Последовавший затем синтез всех изомеров бутанола и определение их свойств стали убедительным подтверждением теории.



Виды изомерии

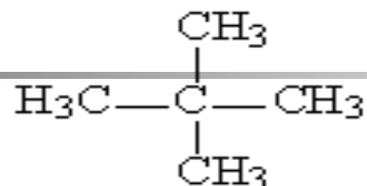
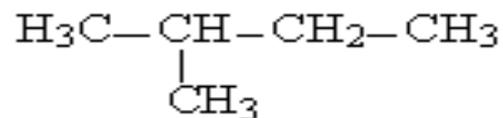
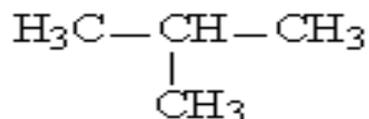
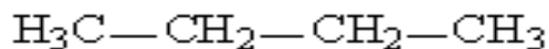
- В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.
- Структурная изомерия - результат различий в химическом строении.



Изомерия

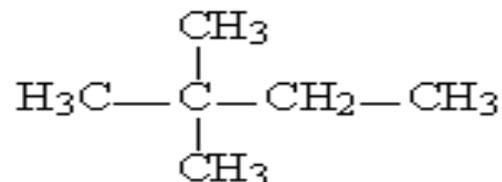
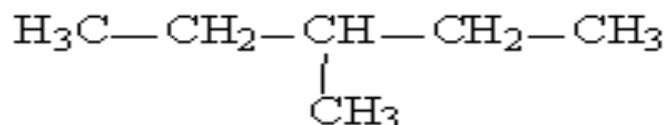
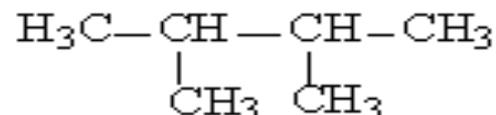
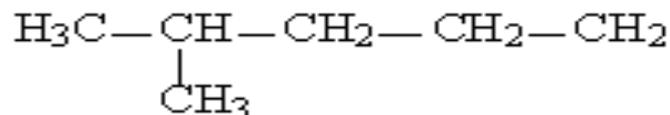
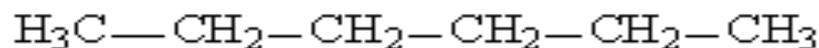
углеводородного скелета.

- Обусловлена различным порядком связи атомов углерода.
- Насыщенные углеводороды, содержащие от одного **до трех** атомов углерода (метан, этан, пропан), **не имеют** изомеров. Для соединения с четырьмя атомами углерода C_4H_{10} возможно существование двух изомеров (бутан - изобутан), для пентана C_5H_{12} – трех, для гексана C_6H_{14} – пяти изомеров.



изомеры бутана

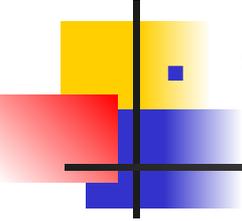
изомеры пентана



изомеры гексана

Изомеры углеводородного скелета простейших алканов

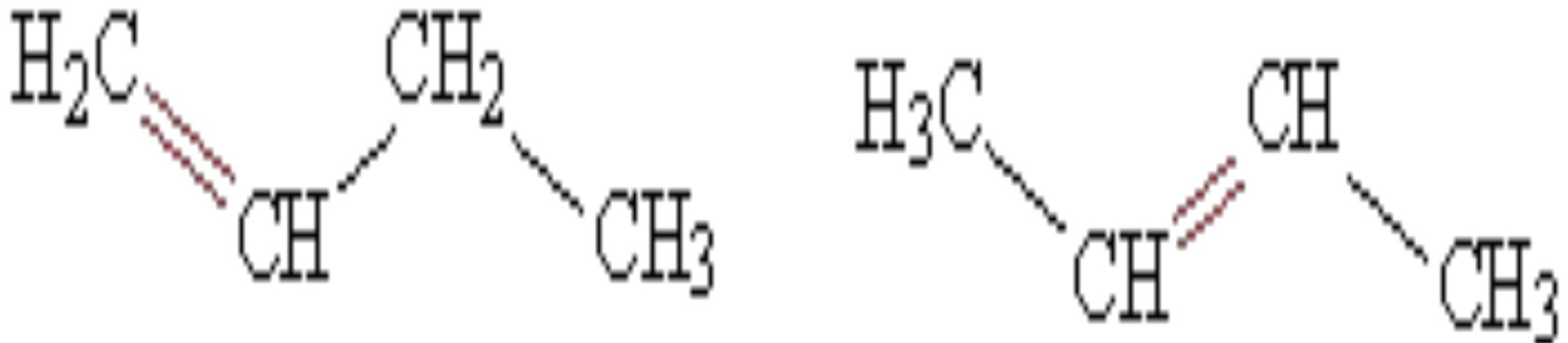
Изомеры алканов

- 
- С увеличением числа атомов углерода в молекуле углеводорода количество возможных изомеров резко возрастает.
Для гептана C_7H_{16} существует девять изомеров, для углеводорода $C_{14}H_{30}$ – 1885 изомеров.
 - В сложных случаях вопрос о том, являются ли два соединения изомерами, решают, используя различные **повороты вокруг валентных связей** (простые связи это допускают, что в определенной степени соответствует их физическим свойствам).
 - После перемещения отдельных фрагментов молекулы (не допуская при этом разрыва связей) накладывают одну молекулу на другую. Если две молекулы полностью совпадают, то это не изомеры, а одно и то же соединение.
 - **Изомеры**, отличающиеся структурой скелета, обычно **имеют разные физические свойства** (температура плавления, температура кипения и т.п.), что позволяет отделить один от другого.
 - Химические превращения, в результате которых структурные изомеры превращаются, друг в друга, называют **изомеризацией**.

Изомерия

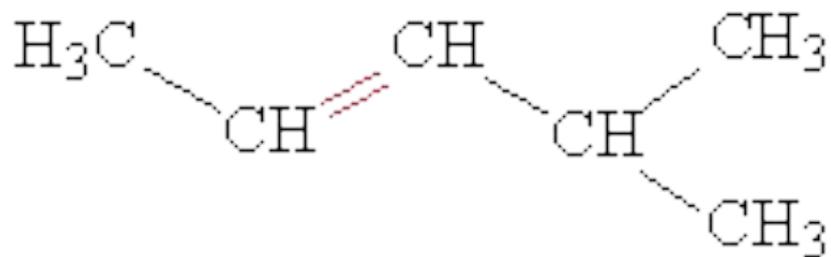
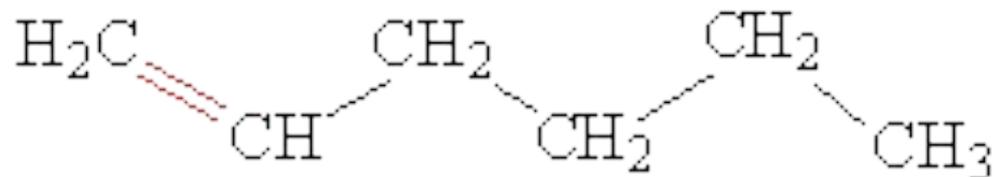
положения кратных связей

- возникает в тех случаях, когда кратные связи расположены в различных местах углеводородного скелета.



Изомеры бутен-1 и бутен-2

Иногда структурные изомеры сочетают признаки изомерии углеводородного скелета и изомерии положения кратных связей

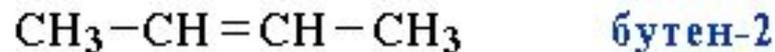
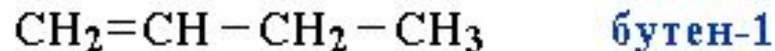


Сочетание двух видов структурной изомерии

Межклассовая изомерия

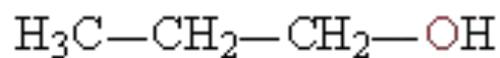
- Структурные изомеры могут **принадлежать к разным классам** органических соединений, поэтому они могут различаться не только физическими, но и химическими свойствами.

Структурные изомеры C_4H_8

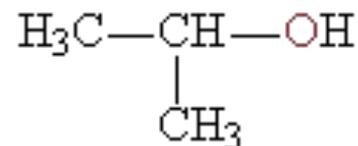


Изомерия положения функциональной группы или заместителя

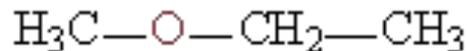
- Другой вид структурной изомерии – **изомерия положения функциональной группы или заместителя**, например галогена, возникает в тех случаях, когда функциональные группы или заместители расположены в различных местах углеводородного скелета.
- На рисунке показаны три изомера для соединения **C₃H₈O**, два из них – спирты, а третье – простой эфир.



пропанол



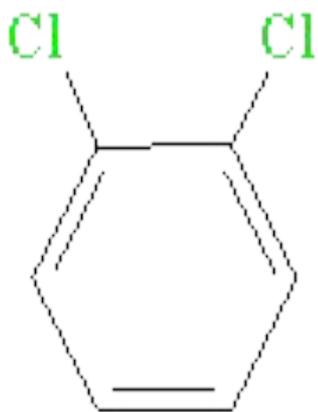
изопропанол



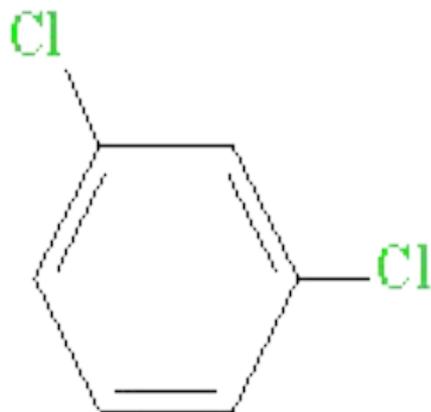
метилэтиловый эфир

Изомерия положения заместителей

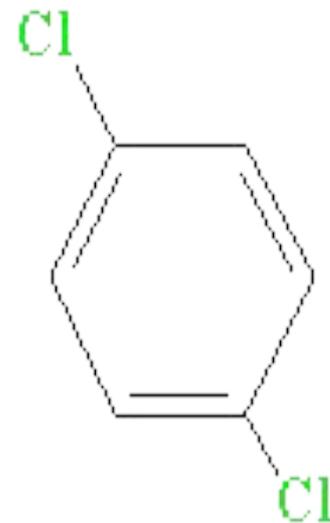
- Нередко различия в строении изомеров положения столь очевидны, что не требуется даже мысленно совмещать их в пространстве, например, изомеры дихлорбензола



орто-дихлорбензол

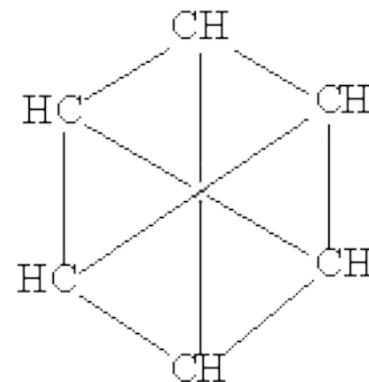
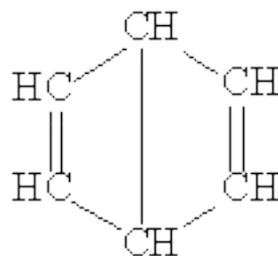
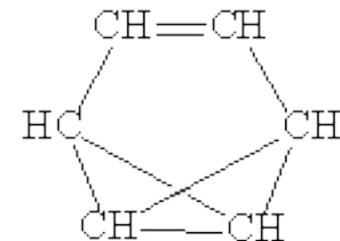
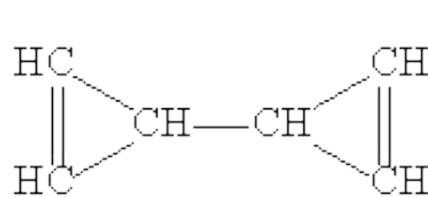
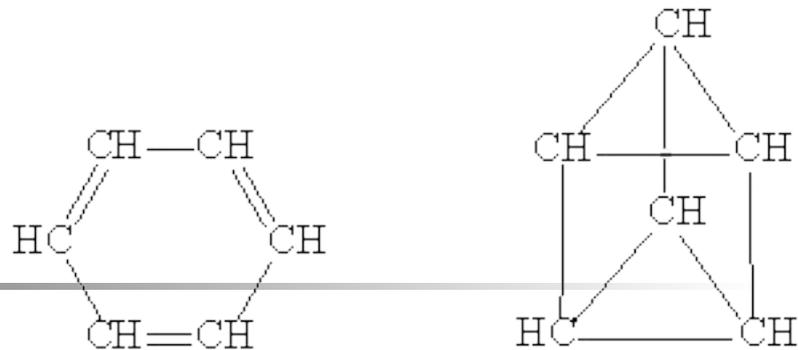


мета-дихлорбензол



пара-дихлорбензол

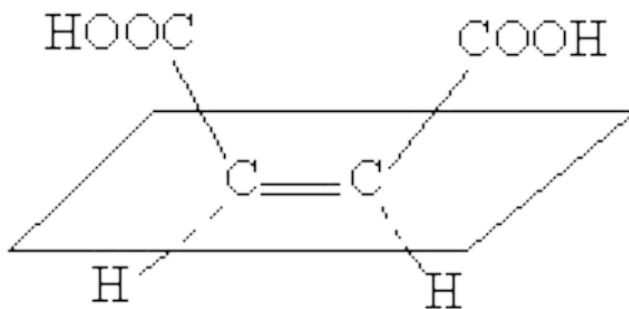
В вопросах изомерии теоретические рассуждения и эксперимент взаимосвязаны. Если рассуждения показывают, что изомеров быть не может, то эксперименты должны показывать то же. Если вычисления указывают на определенное число изомеров, то их может быть столько же, или меньше, но не больше – не все теоретически рассчитанные изомеры могут быть получены, поскольку межатомные расстояния или валентные углы в предполагаемом изомере могут выходить за пределы допустимого. Для вещества, содержащего шесть групп CH (например, бензол), теоретически возможно 6 изомеров.



Изомеры бензола

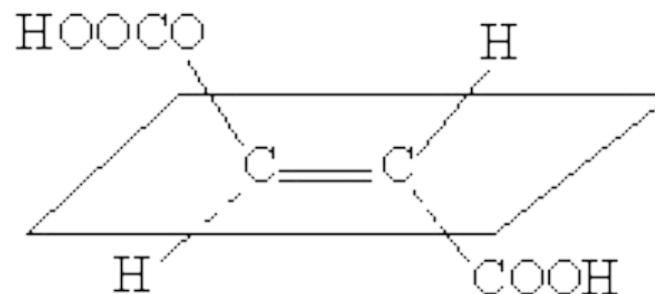
Стереоизомерия возникает благодаря различному расположению атомов в пространстве при одинаковом порядке связей между ними.

Один из видов стереоизомерии **цис-транс-изомерия** (цис – лат. по одну сторону, транс – лат. через, по разные стороны) наблюдается в соединениях, содержащих кратные связи или плоские циклы. В отличие от простой связи, кратная связь не позволяет вращать вокруг нее отдельные фрагменты молекулы. Для того чтобы определить тип изомера, через двойную связь мысленно проводят плоскость и далее анализируют то, как размещаются заместители относительно этой плоскости. Если одинаковые группы находятся по одну сторону плоскости, то это **цис-изомер**, если по разные стороны – **транс-изомер**:



цис-изомер

(малеиновая кислота)



транс-изомер

(фумаровая кислота)

Физические и химические свойства *цис*- и *транс*-изомеров иногда заметно отличаются, в малеиновой кислоте карбоксильные группы $-\text{COOH}$ пространственно близки, они могут реагировать (рис. 11), образуя ангидрид малеиновой кислоты (для фумаровой кислоты

такая реакция не идет):

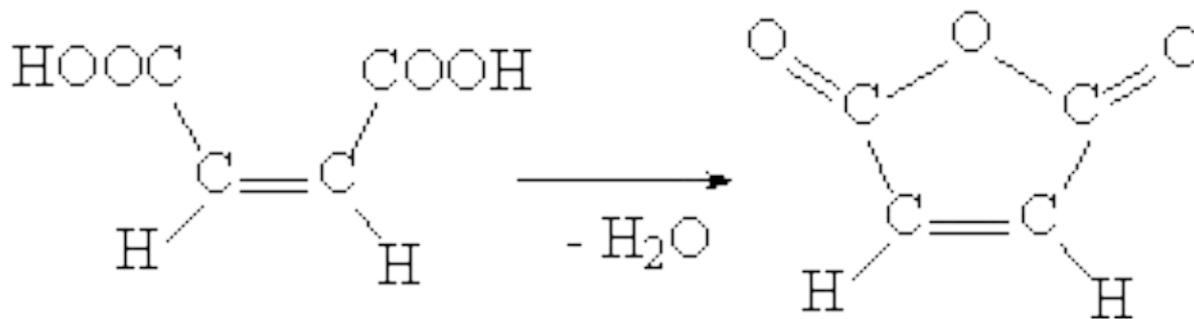


Рис. 11. Образование ангидрида малеиновой кислоты

В случае плоских циклических молекул проводить мысленно плоскость не требуется, так как она уже задана формой молекулы, как, например, в циклических силоксанах (рис. 12):

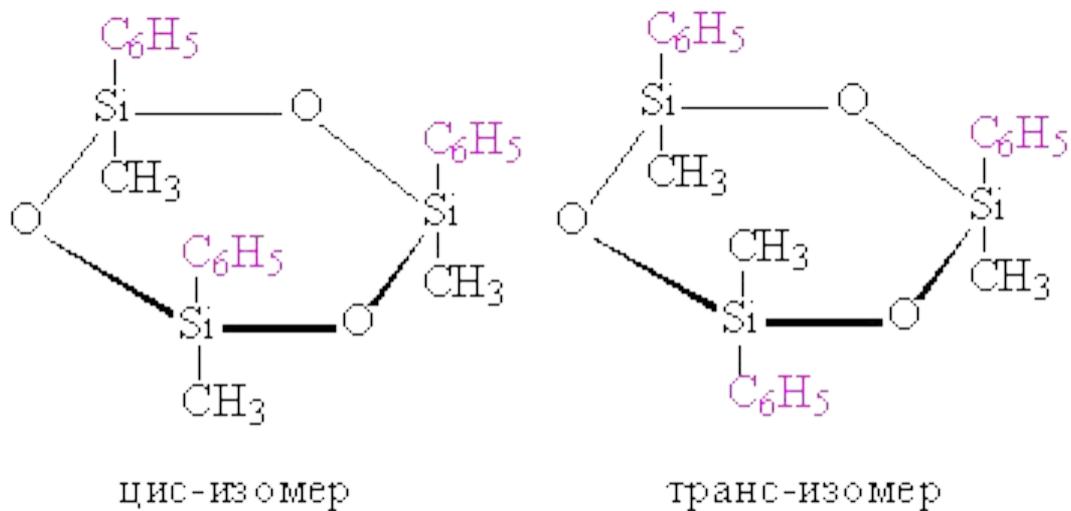


Рис. 12. Изомеры циклосилоксана

В комплексных соединениях металлов *цис*-изомером называют соединение, у которого две одинаковые группы, из тех, что окружают металл, находятся рядом, в *транс*-изомере, они разделены другими группами (рис. 13):

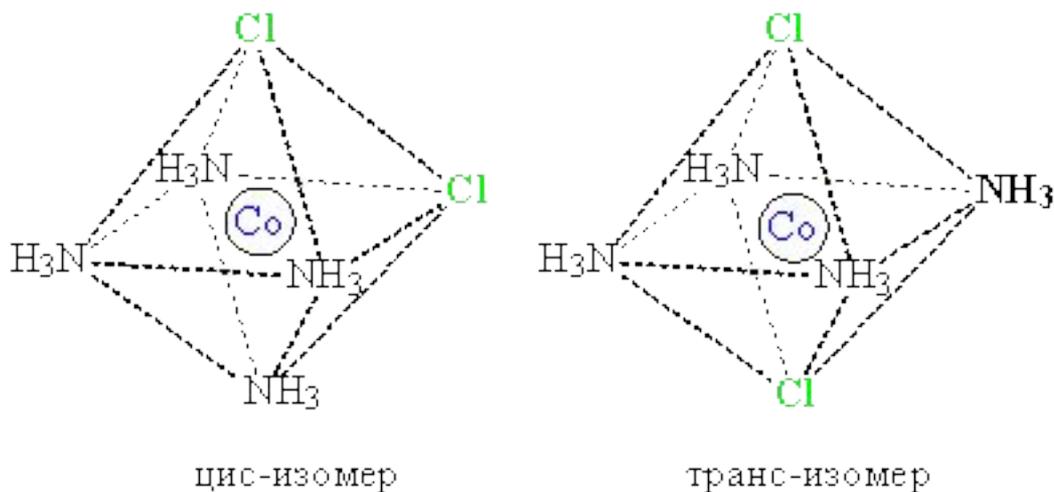


Рис. 13. Изомеры комплекса кобальта

- Второй вид стереоизомерии – оптическая изомерия возникает в тех случаях, когда два изомера, (в соответствии с определением, сформулированным ранее, две молекулы, не совмещаемые в пространстве) представляют собой зеркальное отражение друг друга. Таким свойством обладают молекулы, которые могут быть представлены в виде одиночного атома углерода, имеющего четыре различных заместителя. Валентности центрального атома углерода, связанного с четырьмя заместителями, направлены к вершинам мысленного тетраэдра – правильного четырехгранника (см. ОРБИТАЛЬ) и жестко закреплены. Четыре неодинаковых заместителя изображены на рис. 14 в виде четырех шариков с различающейся окраской:

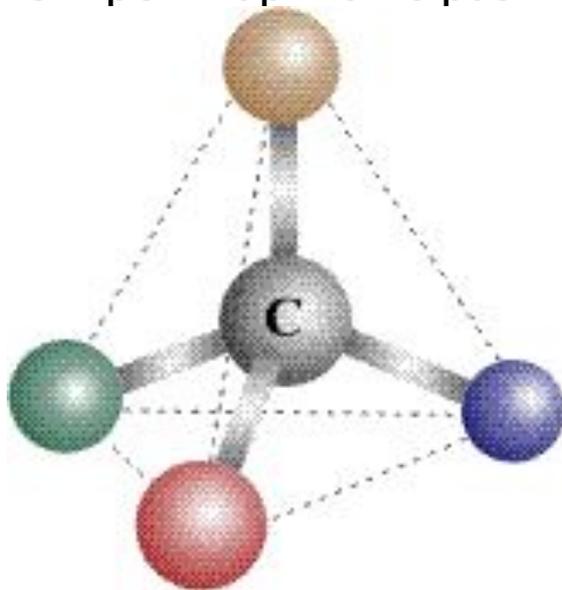


Рис. 14. Атом углерода с четырьмя различными заместителями

- Чтобы обнаружить возможное образование оптического изомера нужно отразить молекулу в зеркале, затем зеркальное изображение следует взять как реальную молекулу, поместить под исходной таким образом, чтобы их вертикальные оси совпали, и повернуть вторую молекулу вокруг вертикальной оси так, чтобы красный шар верхней и нижней молекулы находились друг под другом. В результате совпадает положение только двух шаров, бежевого и красного (отмечено двойными стрелками). Если повернуть нижнюю молекулу таким образом, чтобы совместились синие шары, то вновь совпадет положение только двух шаров – бежевого и синего (также отмечено двойными стрелками). Все становится очевидным, если эти две молекулы мысленно совместить в пространстве, вкладывая одну в другую, как нож в ножны, красный и зеленый шар не совпадают.
- При любой взаимной ориентации в пространстве двух таких молекул нельзя добиться полного совпадения при совмещении, согласно определению, это изомеры. Важно отметить, что если у центрального атома углерода не четыре, а только три различающихся заместителя (то есть, два из них одинаковы), то при отражении в зеркале такой молекулы оптический изомер не образуется, поскольку молекулу и ее отражение можно совместить в пространстве.
- Помимо углерода, в роли асимметрических центров могут выступать другие атомы, у которых ковалентные связи направлены к углам тетраэдра, например, кремний, олово, фосфор.

- Оптическая изомерия возникает не только в случае асимметрического атома, она также реализуется в некоторых каркасных молекулах при наличии определенного количества различных заместителей. Например, каркасный углеводород адамантан, имеющий четыре различных заместителя (рис. 17), может иметь оптический изомер, при этом вся молекула играет роль асимметрического центра, что становится очевидным, если каркас адамантана мысленно стянуть в точку. Аналогично, силоксан, имеющий кубическую структуру (рис. 17), также становится оптически активным в случае четырех различных заместителей:

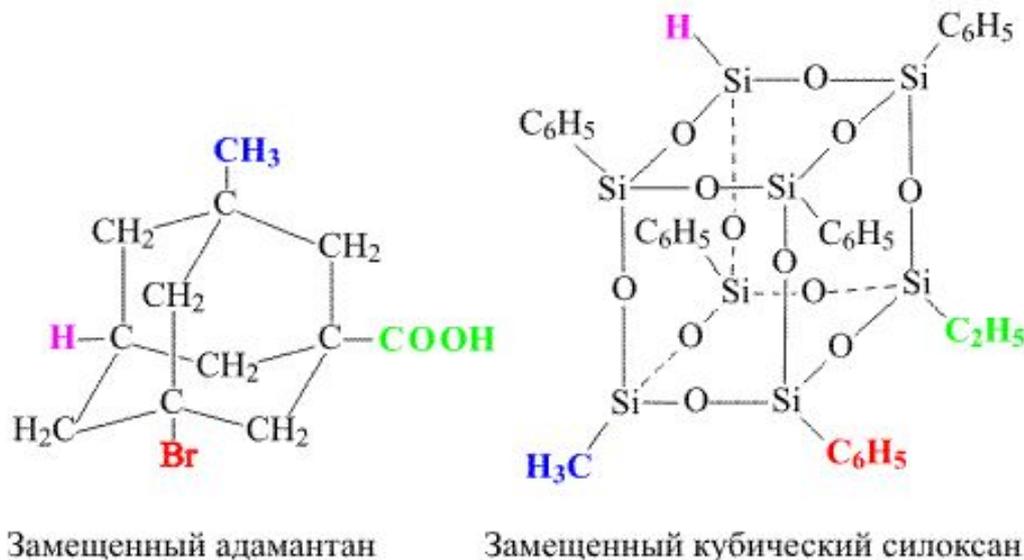


Рис. 17. Оптически активные каркасные молекулы

- Возможны варианты, когда молекула не содержит асимметрического центра даже в скрытом виде, но может быть сама в целом несимметрична, при этом тоже возможны оптические изомеры. Например, в комплексном соединении бериллия два циклических фрагмента расположены во взаимоперпендикулярных плоскостях, в таком случае достаточно двух различных заместителей для получения оптического изомера (рис. 18). Для молекулы ферроцена, имеющего форму пятигранной призмы, для той же цели нужно три заместителя, атом водорода в этом случае играет роль одного из заместителей (рис. 18):

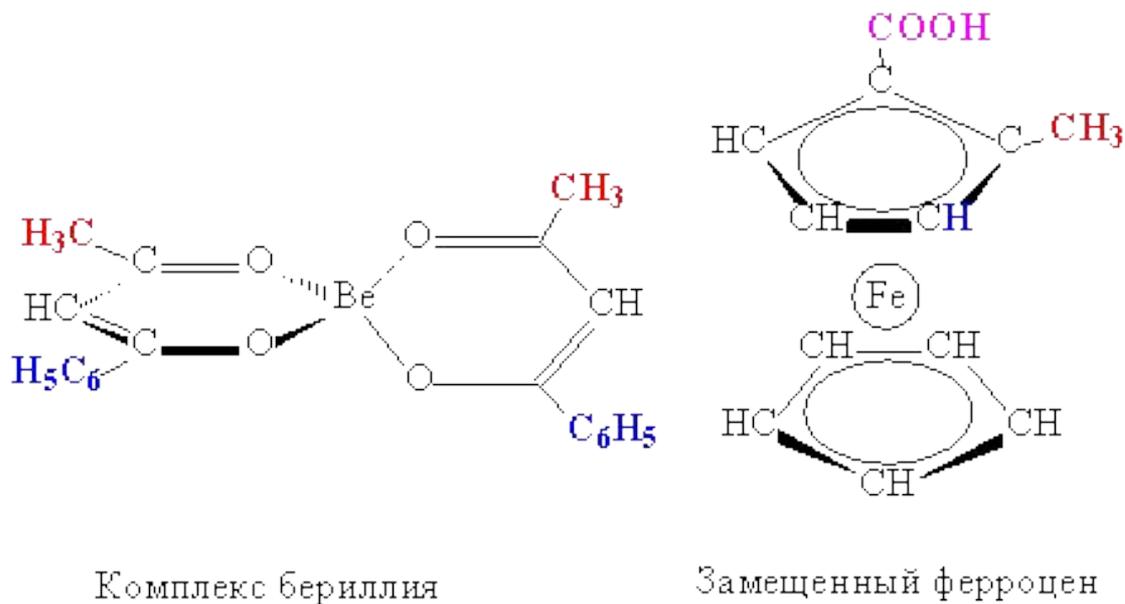


Рис. 18. Оптическая изомерия несимметричных молекул

- В большинстве случаев структурная формула соединения позволяет понять, что именно следует в ней изменить, чтобы сделать вещество оптически активным.
- При синтезах оптически активных стереоизомеров обычно получают смесь право- и левовращающих соединений. Разделение изомеров проводят путем взаимодействия смеси изомеров с реагентами (чаще природного происхождения), содержащих асимметрический реакционный центр. Некоторые живые организмы, в том числе бактерии, преимущественно усваивают левовращающие изомеры.
- В настоящее время разработаны процессы (называемые асимметрическим синтезом), позволяющие целенаправленно получать определенный оптический изомер.
- Существуют реакции, позволяющие превратить оптический изомер в его антипод
- ские изомеры