

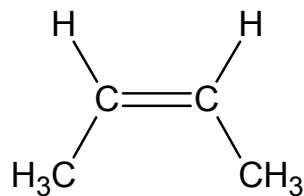
Пространственная изомерия органических соединений

Лекция 4

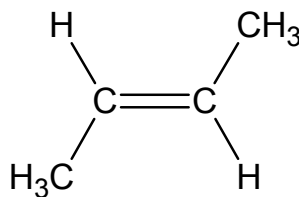


Основные определения

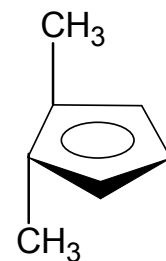
Стереизомеры – это соединения с одинаковым строением, т.е. *с одним и тем же порядком соединения* атомов, но отличающиеся расположением тех же атомов в пространстве



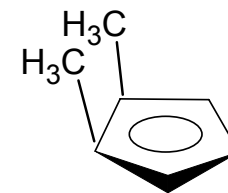
цис-бутен-2



транс-бутен-2



транс-1,2-диметил-циклопентан



цис-1,2-диметил-циклопентан

Основные определения

Сtereoизомеры

```
graph TD; A[Сtereoизомеры] --> B[Конфигурационные]; A --> C[Конформационные (конформации, конформеры)];
```

Конфигурационные

- Могут существовать в виде индивидуальных форм
- Могут быть выделены в виде самостоятельно существующих веществ
- Каждый изомер обладает определенными физическими и химическими свойствами

Конформационные (конформации, конформеры)

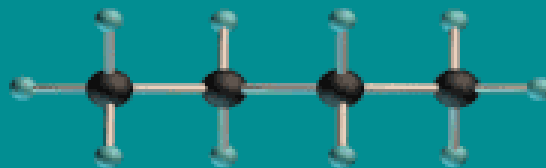
- Существуют все вместе в виде единого множества геометрических форм молекул
- Возникают в результате вращения отдельных фрагментов молекул вокруг простых связей
- Взаимопревращение конформеров **не сопровождается** разрывом связей

Конформация – пространственное расположение атомов в молекуле, которое **может** изменяться при вращении и изгибе связей

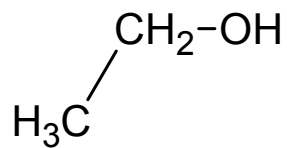
Конфигурация – пространственное расположение атомов в молекуле, которое **не может** изменяться при вращении и изгибе связей

Внутримолекулярное вращение по σ -связям

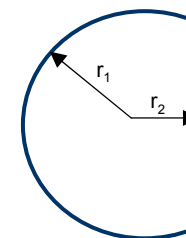
ВРАЩЕНИЕ ПО σ -СВЯЗЯМ В МОЛЕКУЛЕ
БУТАНА



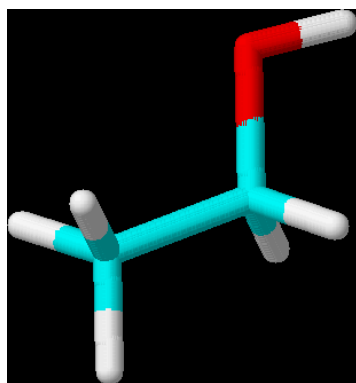
Способы изображения пространственного строения молекул



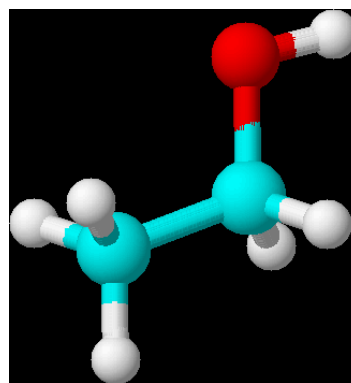
Этанол
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



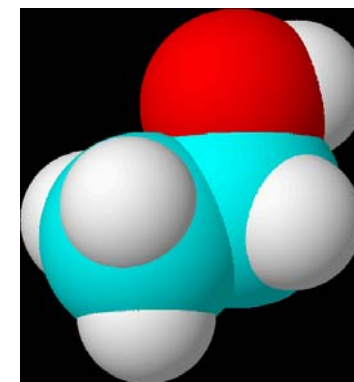
r_1 – ван-дер-ваальсов радиус
 r_2 – ковалентный радиус



Модель
Дрейдинга



Шаростержневая
модель



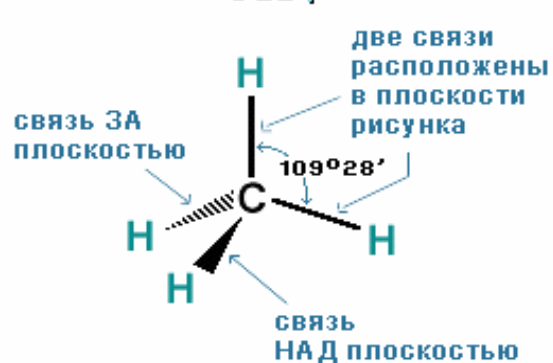
Модель Стюарта-
Бриглеба



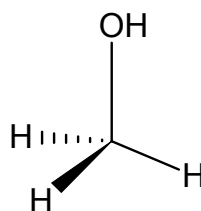
ChemOffice (CambridgeSoft Corporation)
HyperChem (Hypercube, Inc.)
ChemWindow (Bio-Rad Laboratories)
ISIS Draw (MDL Information Systems, Inc.)
Symyx Draw (Symyx Technologies, Inc.)



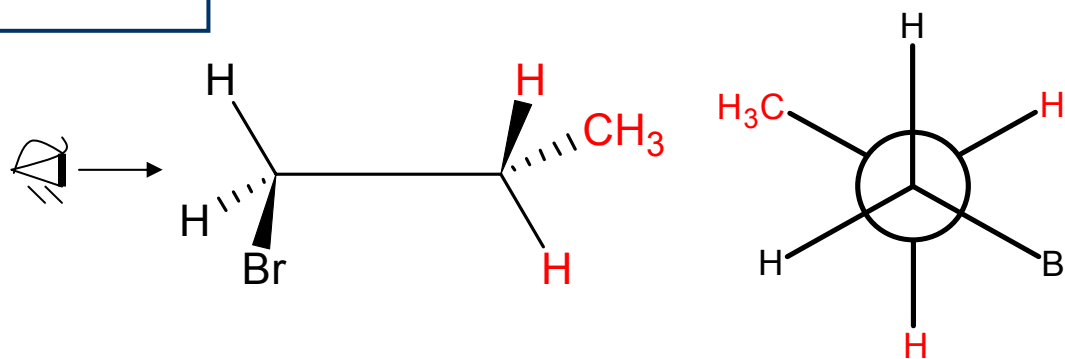
Способы изображения пространственного строения молекул

 CH_4


Сtereoхимические формулы



Метанол

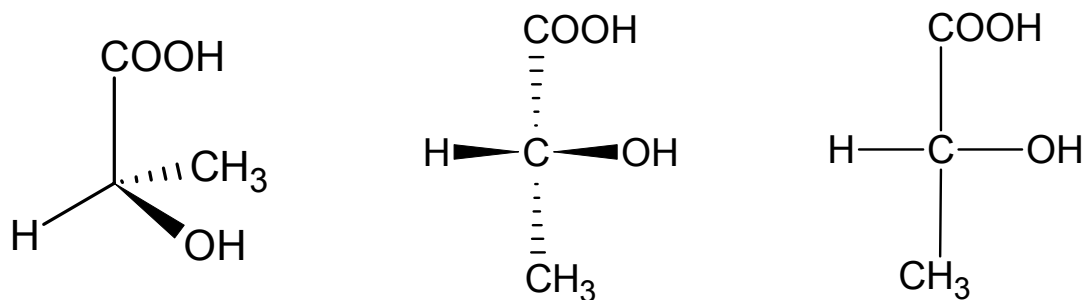
 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$


Проекционные формулы Ньюмена

Проекционные формулы Фишера

Молекулы, имеющие в своем составе **ассиметрические атомы углерода** (тетраэдрические атомы с четырьмя разными заместителями)

Структура молекулы изображается в виде двухмерного скелета с горизонтальными и вертикальными линиями



Молочная кислота

Перестановка двух заместителей = переход к другому энантиомеру

Поворот на 90° = переход к другому энантиомеру

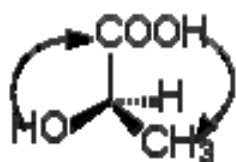
Поворот на 180° = тот же самый энантиомер

Стерехимическая номенклатура: R,S-система

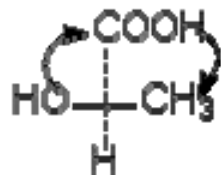
(Р. Кан, К. Ингольд, В. Прелог (1951))

Правила последовательности Кана-Ингольда-Прелога –
определение старшинства заместителей

2-гидроксипропановая кислота

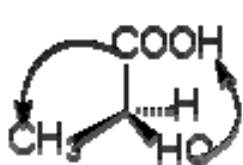


или

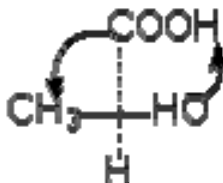


R

Старшинство заместителей
убывает по часовой стрелке
(лат. *rectus* – правый)



или



S

Старшинство заместителей
убывает против часовой стрелки
(лат. *sinister* – левый)

Младший заместитель (H) направлен
за плоскость рисунка, от нас

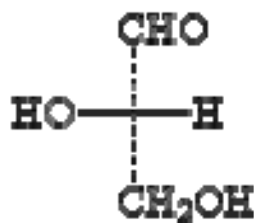
Правила старшинства заместителей Кана-Прелога-Ингольда

Учитывается:

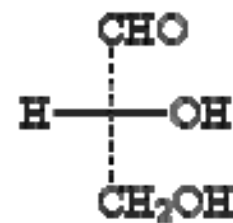
- 1) Атомный номер
- 2) Атомная масса (в случае изотопов)
- 3) Неподеленная электронная пара – самый младший заместитель
- 4) Если у ближайшего атома показатели совпадают, старшинство определяют по второму, третьему и т.д. слоям атомов
- 5) Наличие кратных связей

D,L-номенклатура

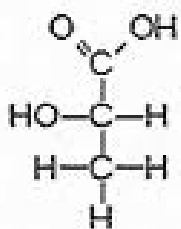
(М.А. Розанов (1906))



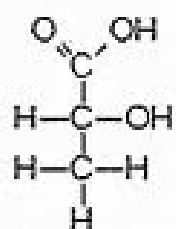
L(-)-глицериновый
альдегид
левовращающий



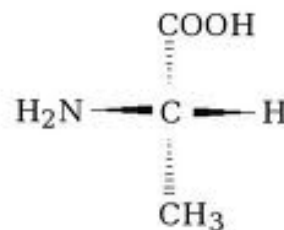
D(+)-глицериновый
альдегид
правовращающий



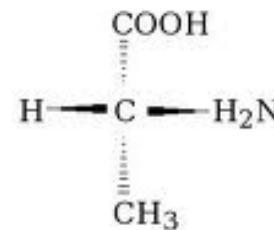
L-молочная
кислота



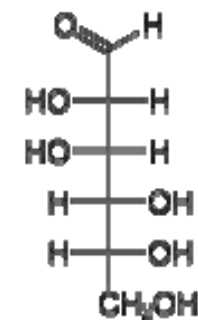
D-молочная
кислота



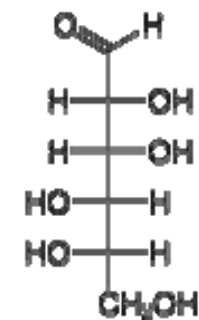
L-аланин



D-аланин



D-манноза

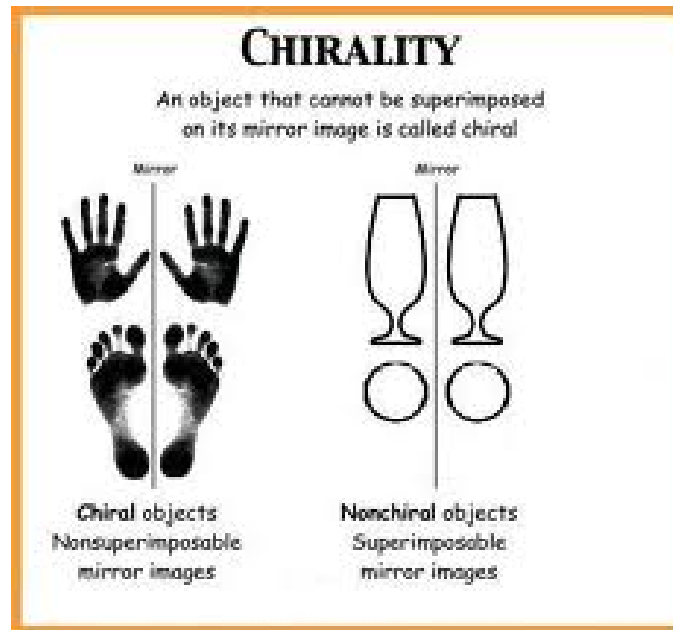


L-манноза

Хиральность

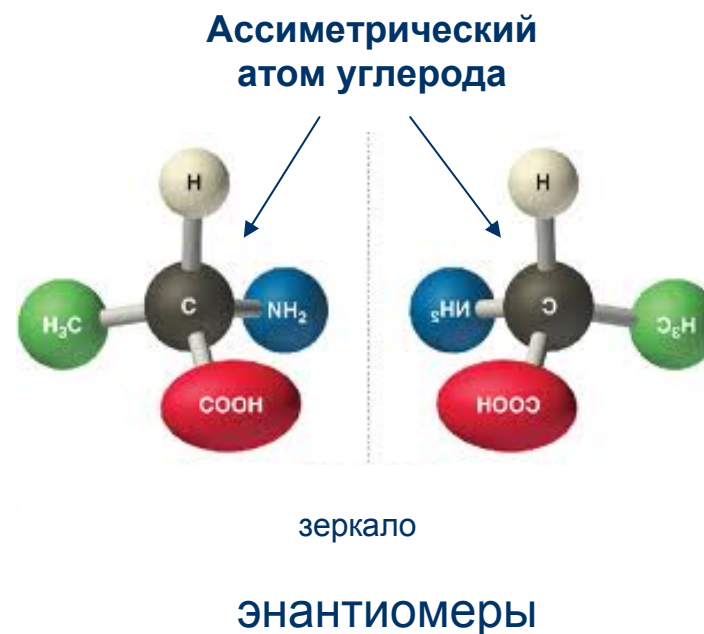
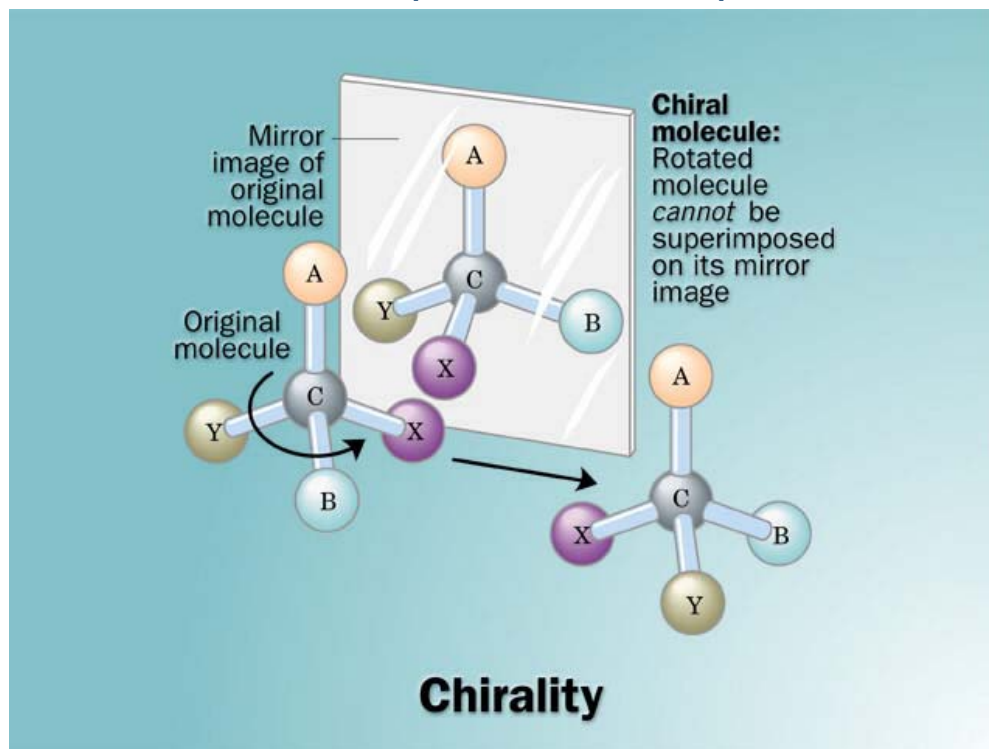
Хиральность - отсутствие симметрии относительно правой и левой стороны.

если отражение объекта в идеальном плоском зеркале отличается от самого объекта, то объекту присуща хиральность:



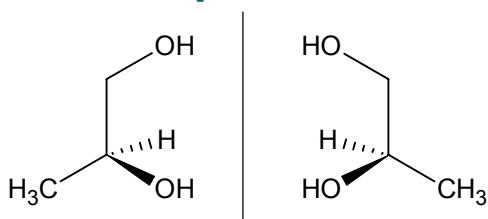
Хиральность в органической химии

Хиральность (молекулярная хиральность) — свойство молекулы быть несовместимой со своим зеркальным отражением при любой комбинации вращений и перемещений в трёхмерном пространстве.

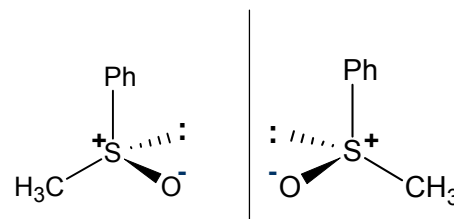


Причины хиральности

- **Ассиметрический центр**

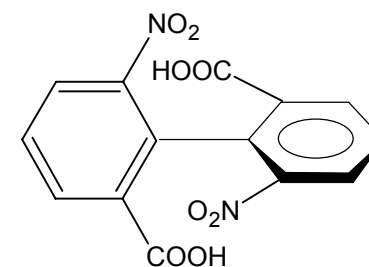
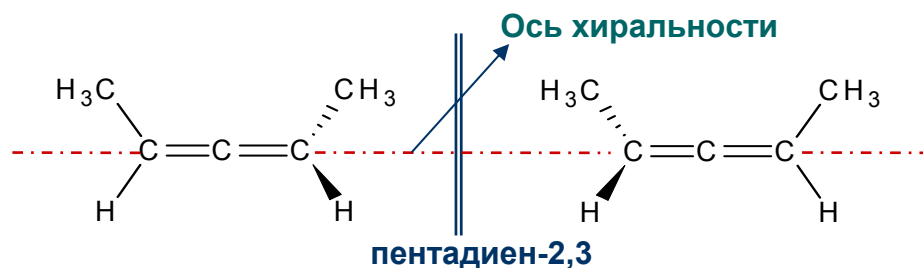


Ассиметрический атом углерода



Ассиметрический атом серы

- **Ортогональность**



Пространственно затрудненные бифенилы

- **Спиральность**

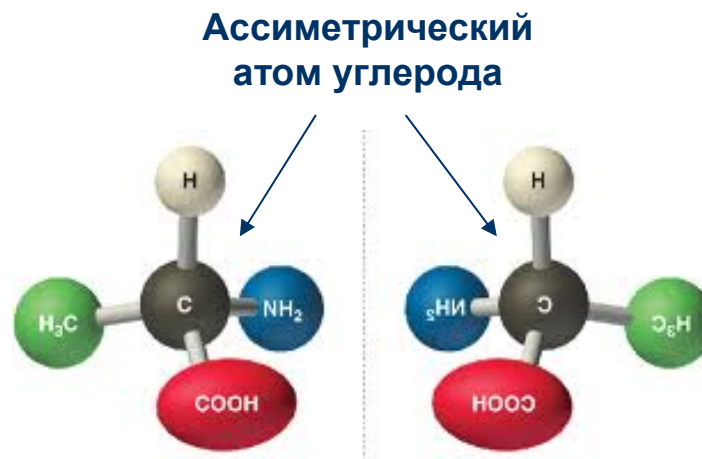
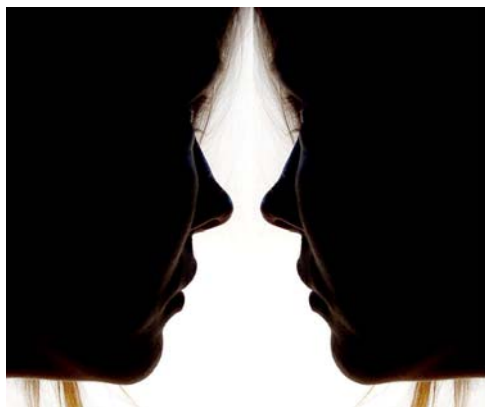
гелицены



Биоорганические молекулы

Энантиомеры

Энантиомеры – это стереоизомеры, молекулы которых относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение



зеркало

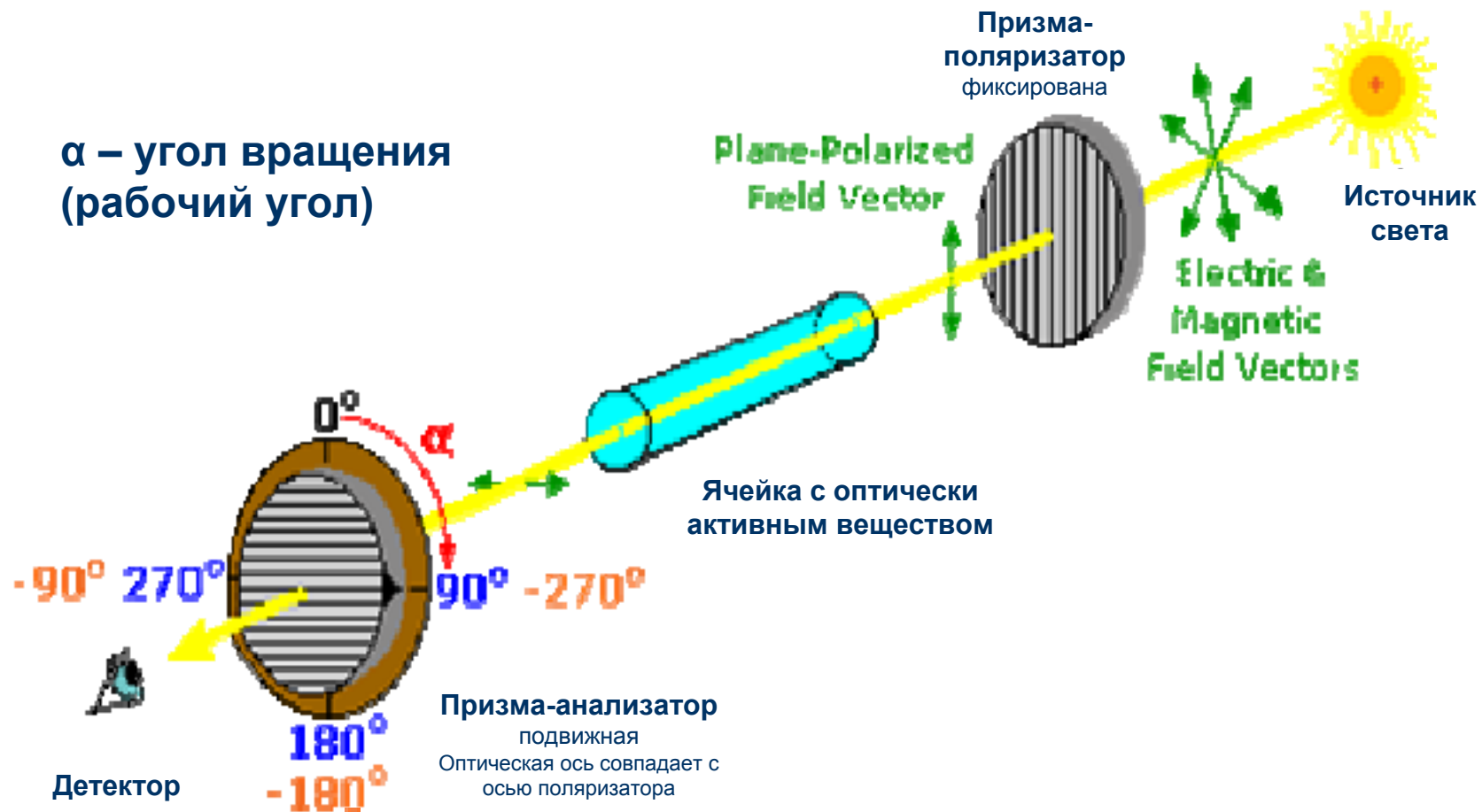
энантиомеры

Т.е. молекулы энантиомеров хиральны

Энантиомеры

- **Одинаковые физические свойства**
 - температура плавления, температура кипения
 - плотность
 - растворимость (в *ахиральной среде*)
 - показатель преломления
- **Одинаковые химические свойства в *ахиральном окружении***
- **Различная оптическая активность** (способность отклонять плоскость плоскополяризованного света)
 - правовращающие (+)
 - левовращающие (-)

Схема устройства поляриметра

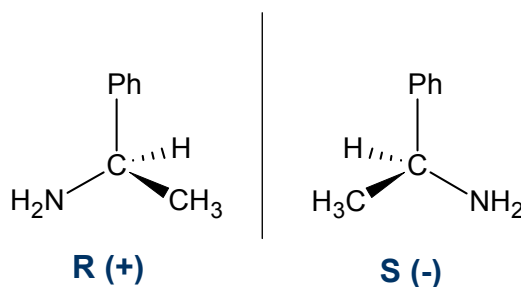


Рацемические смеси

Рацемическая смесь (\pm) – смесь равных количеств двух энантиомеров

Не обладает оптической активностью

Энантиомерный избыток (ЭИ) = (доля энантиомера А - доля энантиомера В)×100%



Нерацемическая смесь: 80% (R)-1-фенилэтиламина + 20% (S)-1-фенилэтиламина = 60% ЭИ

Рацемическая смесь: 50% (R)-1-фенилэтиламина + 50% (S)-1-фенилэтиламина = 0% ЭИ

Удельное вращение (α)

- Сравнение оптической активности образцов
- Определение ЭИ
- Показатель качества природных компонентов (например, эфирных масел)

Удельное вращение:

$$[\alpha] = \pm \frac{100\alpha}{Cl}$$

α – наблюдаемое вращение образца, град

C – концентрация

l – длина кюветы, дм

При температуре t °C и $\lambda = 589,3$ нм

Энантиомерный избыток:

$$ЭИ = \frac{100 \times [\alpha]_{\text{найденное}}}{[\alpha]_{\text{чистого энантиомера}}} \%$$

Диастереомеры

Диастереомеры – это стереоизомеры, молекулы которых не относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное отражение

Соединения, молекулы которых имеют два и более центра хиральности



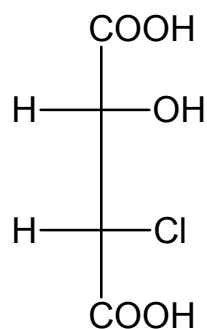
Диастереомеры различаются по физико-химическим свойствам (температуры плавления, растворимость, теплоты образования, реакционная способность)

Эритро - сходные лиганды находятся по одну сторону проекции Фишера

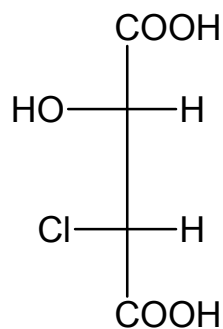
Трео - сходные лиганды находятся по разные стороны проекции Фишера

σ-диастереомеры

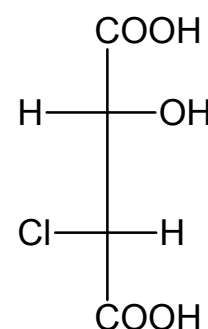
2-гидрокси-3-хлорбутандиовая кислота



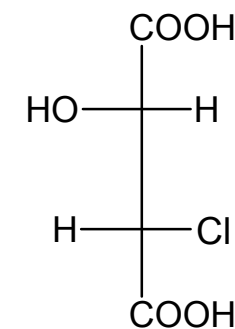
(2S, 3S)-, *эритро*-форма
 $[\alpha]_D^{20} -31,3^\circ$, $T_{\text{пл}} 173^\circ\text{C}$



(2R, 3R)-, *эритро*-форма
 $[\alpha]_D^{20} +31,3^\circ$, $T_{\text{пл}} 173^\circ\text{C}$



(2S, 3R)-, *трео*-форма
 $[\alpha]_D^{20} +9,4^\circ$, $T_{\text{пл}} 167^\circ\text{C}$



(2R, 3S)-, *трео*-форма
 $[\alpha]_D^{20} -9,4^\circ$, $T_{\text{пл}} 167^\circ\text{C}$

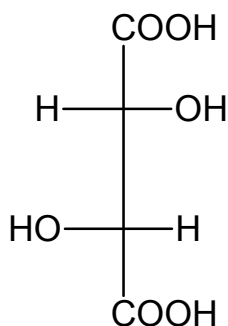
энантиомеры

энантиомеры

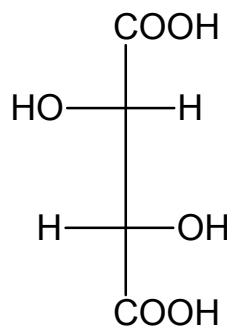
диастереомеры

При наличии n асимметрических центров различной природы может существовать 2^n оптических изомеров

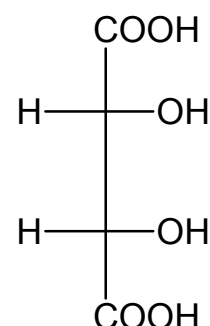
мезо-Формы



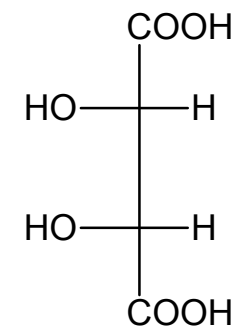
(2R,3R)-винная кислота

 $[\alpha]_D^{20} +12^\circ, T_{\text{пл}} 170^\circ\text{C}$


(2S,3S)-винная кислота

 $[\alpha]_D^{20} -12^\circ, T_{\text{пл}} 170^\circ\text{C}$


(2R,3S)-винная кислота



(2S,3R)-винная кислота

↓
мезовинная кислота

 $[\alpha]_D^{20} 0^\circ, T_{\text{пл}} 140^\circ\text{C}$

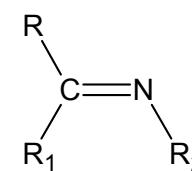
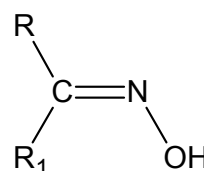
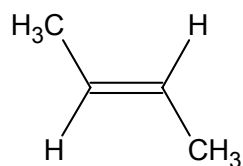
Оптически неактивна

(асимметрические атомы углерода обладают противоположной конфигурацией)

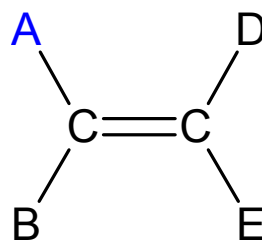
Если возможно существование мезо-форм, то число стереоизомеров равно $(2^{n/2}-1)(2^{n/2}+1)$, если n – четное и 2^{n-1} , если n – нечетное число;
 n – число асимметрических атомов углерода

π-диастереомеры

Характерна для **алкенов, оксимов и иминов**

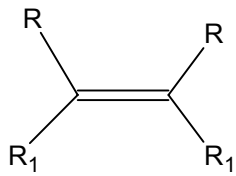
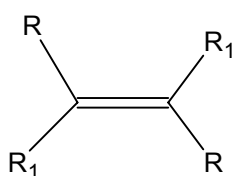
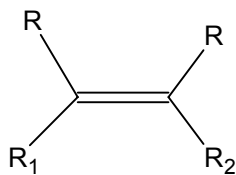
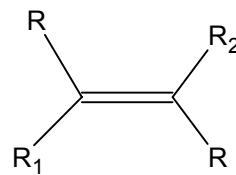
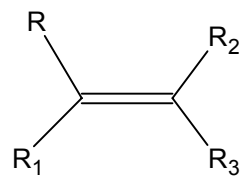
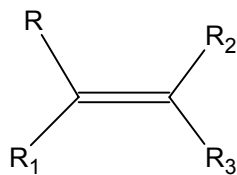
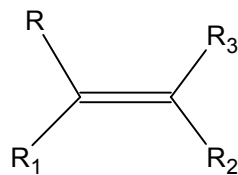


Условие π-диастериомерии

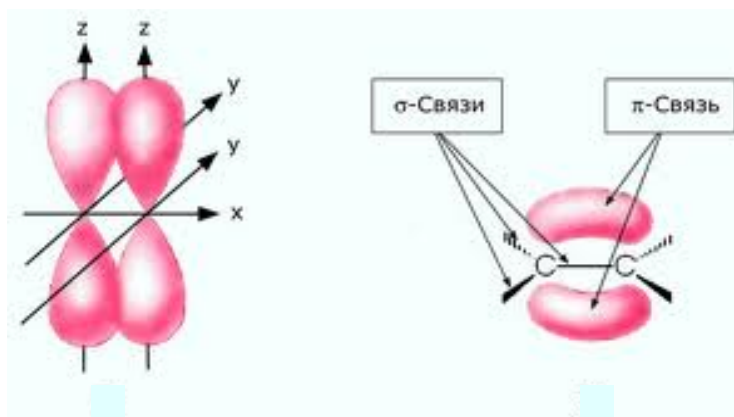


A≠B D≠E

Цис-транс-система и E,Z-система обозначений

Цис-транс-система	E,Z-система
<p>При двойной связи имеется по меньшей мере два одинаковых заместителя</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>цис</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>транс</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>цис</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>транс</p> </div> </div>	<p>Все заместители при двойной связи различны</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Если R старше R₁ и R₂ старше R₃</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Z-изомер</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>E-изомер</p> </div> </div> <p>Zusammen - вместе Entgegen - напротив</p>

π -диастереомеры

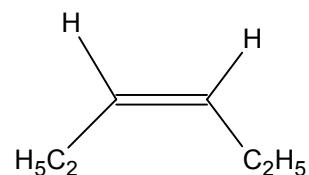


В молекулах алкенов свободное вращение вокруг π -связи не происходит

Вопрос: Возможна ли *цис-транс*-изомерия в молекулах алкинов?

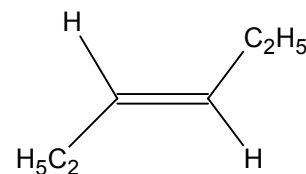
π-диастереомеры

Отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами



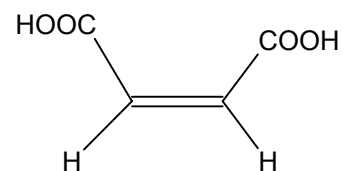
цис-гексен-3

$T_{\text{пл}} -138\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} 66,4\text{ }^{\circ}\text{C}$



транс-гексен-3

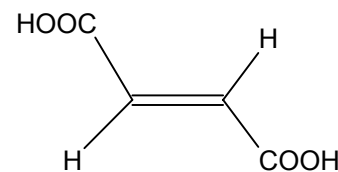
$T_{\text{пл}} -114\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} 67,1\text{ }^{\circ}\text{C}$



малеиновая кислота

$T_{\text{пл}} 300-302\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $pK_1 3,02$ $pK_2 4,38$

В природном сырье
не найдена

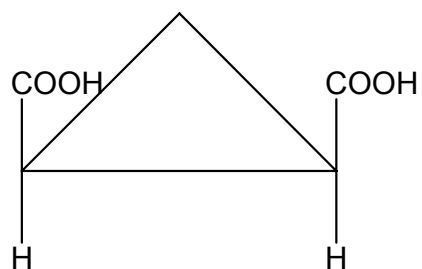


фумаровая кислота

$T_{\text{пл}} 130-139,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $pK_1 1,92$ $pK_2 6,23$

Содержится во многих
растениях и грибах

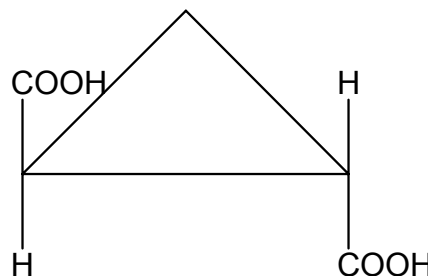
Диастереомерия циклических соединений



цис-циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота

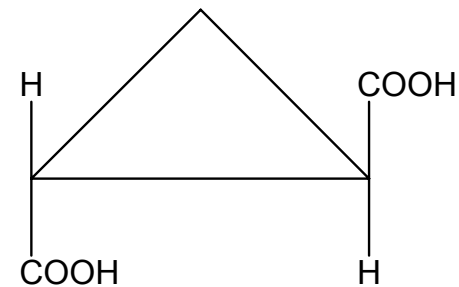


мезоформа



R,R-

транс-циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота



S,S-