

Лекция 3

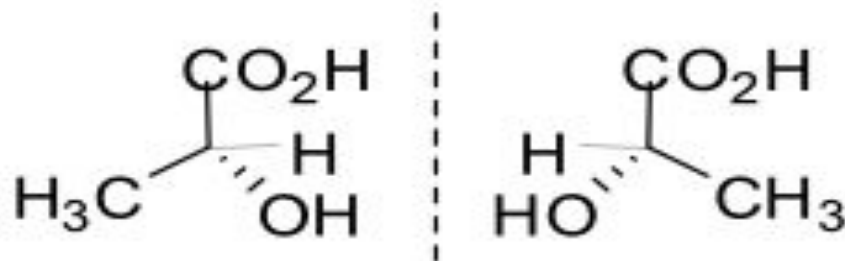
Тема:

**Оптическая изомерия
(энантиомерия),
энантиомеры,
диастереомеры, рацематы**

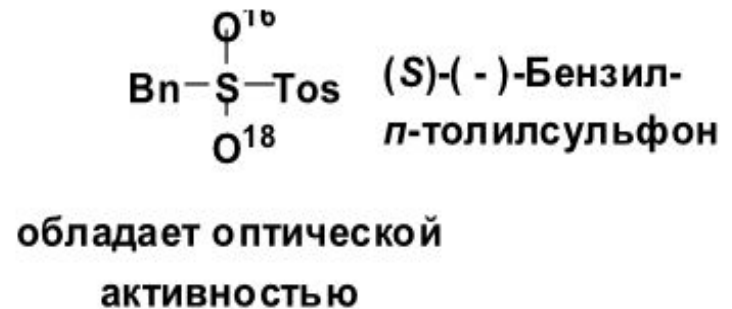
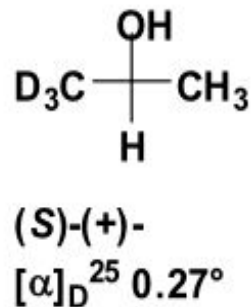
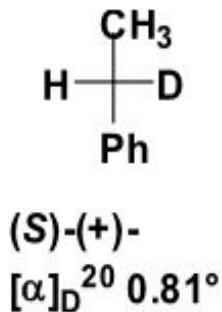
Асимметрический, хиральный атом углерода.

Оптическая изомерия появляется тогда, когда в молекуле присутствует *асимметрический атом углерода* (или другой хиральный элемент). Так называют атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями.

Возможны два тетраэдрических расположения заместителей вокруг асимметрического атома. Обе пространственные формы нельзя совместить никаким вращением; одна из них является зеркальным изображением другой.



- В природе найдена молочная кислота (2-гидроксипропионовая кислота) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ в виде двух антиподов. L-(+)-молочная кислота и D-(-)-молочная (мясо-молочная) кислота (т.пл. $53\text{ }^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}20} -2.26^\circ$, $c = 1.24\% \text{ H}_2\text{O}$), а также рацемическая смесь – (D,L)-молочная кислота брожения (т.пл. $18\text{ }^\circ\text{C}$).
- Для возникновения оптической активности достаточно малейшего различия в строении радикалов при асимметрическом атоме.



- Оптически активные молекулы также могут иметь оси симметрии, но в них не должно быть плоскостей и центров симметрии. Молекулы, удовлетворяющие этому условию, называют хиральными (от греч. *cheiro* - рука). А рассматриваемый вид изомерии называют оптической изомерией, зеркальной изомерией или энантиомерией. Обе зеркальные формы составляют пару оптических антиподов или энантиомеров (от греч. *enantios* – противоположный).
- Энантиомеры – пространственные изомеры, относящиеся друг к другу как предмет к своему зеркальному отражению (как правая рука к левой).

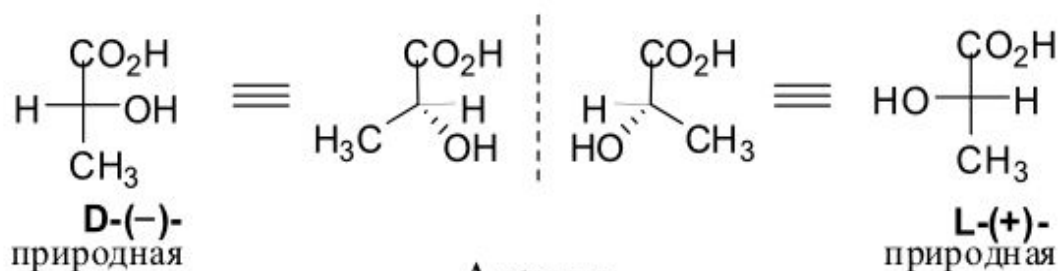
Проекционные формулы

Для условного изображения асимметрического атома на плоскости пользуются проекционными формулами Э. Фишера. Их получают, проецируя на плоскость атомы, с которыми связан асимметрический атом. При этом сам асимметрический атом, как правило, опускают, сохраняя лишь перекрещивающиеся линии и символы заместителей. Чтобы помнить о пространственном расположении заместителей, часто сохраняют в проекционных формулах прерывистую вертикальную линию (верхний и нижний заместитель удалены за плоскость чертежа), однако часто этого не делают. Ниже приведены различные способы записи проекционной формулы, отвечающей левой модели на предыдущем рисунке:

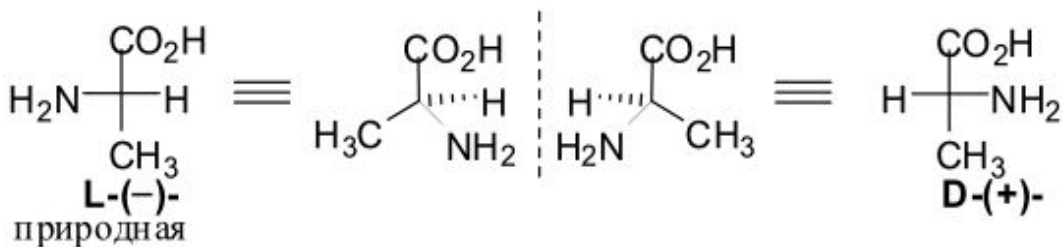


Приведем несколько примеров проекционных формул известных природных объектов:

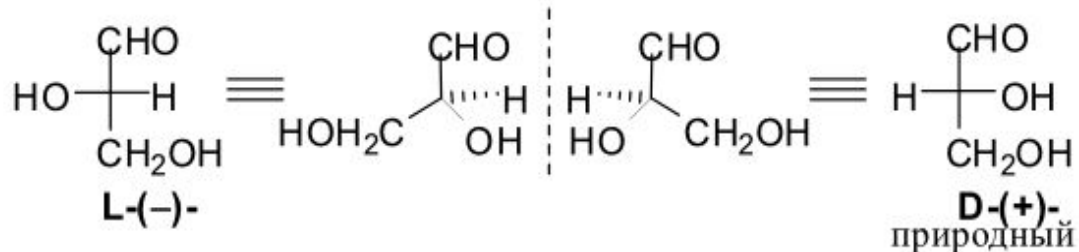
Молочная кислота



Аланин



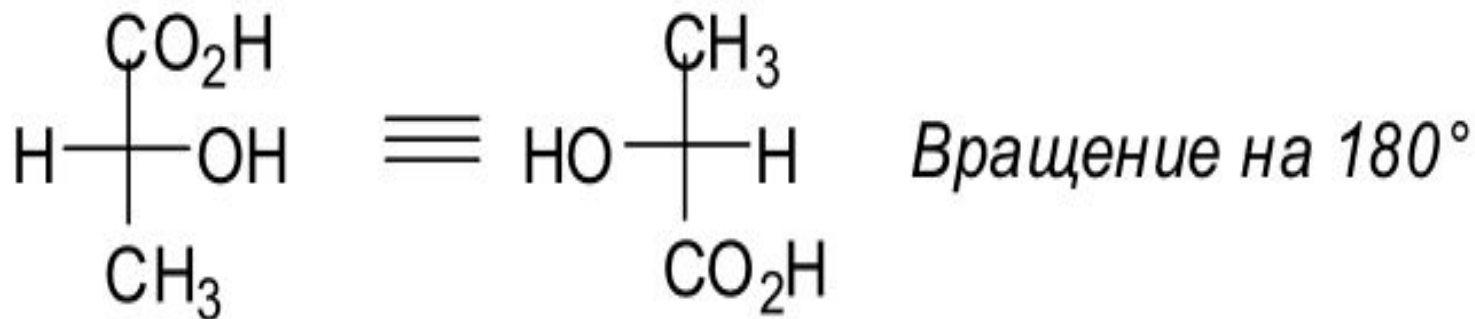
Глицериновый альдегид



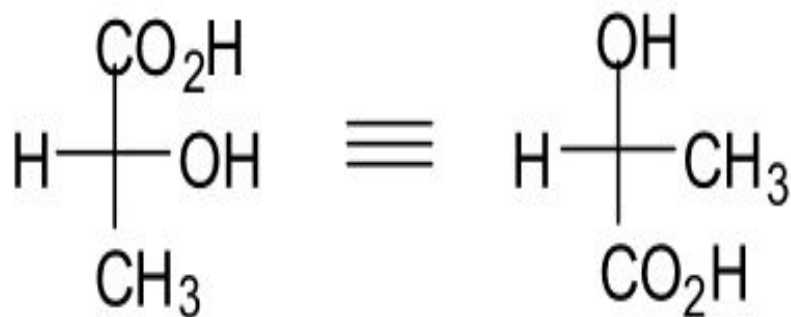
При названиях веществ приведены их знаки вращения: это значит, например, что левовращающий антипод аланина имеет *пространственную конфигурацию*, выражаемую именно приведенной выше формулой, а ее зеркальное изображение отвечает правовращающему аланину. *Определение конфигурации* оптических антиподов проводится экспериментально. Также под формулами приведены принадлежности к D- или L-ряду. Устаревшая номенклатура, которая используется только для природных объектов, конкретно, для аминокислот, сахаров и гидроксикислот. Основана на положении функциональной группы (ОН или NH₂) в стандартной (см. ниже) проекционной формуле Фишера. D- (лат. *dexter*) – правый, функциональная группа справа, L- (лат. *laevus*) – левый, функциональная группа слева. Стереодескрипторы D- и L- ставятся в начале химического названия вещества без скобок.

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

1. Формулы можно вращать в плоскости чертежа на 180° , не меняя их стереохимического смысла:



2. Две (или любое четное число) перестановки заместителей у одного асимметрического атома не меняют стереохимического смысла формулы:



Чётное количество перестановок

3. Одна (или любое нечетное число) перестановок заместителей у асимметрического центра приводит к формуле оптического антипода:



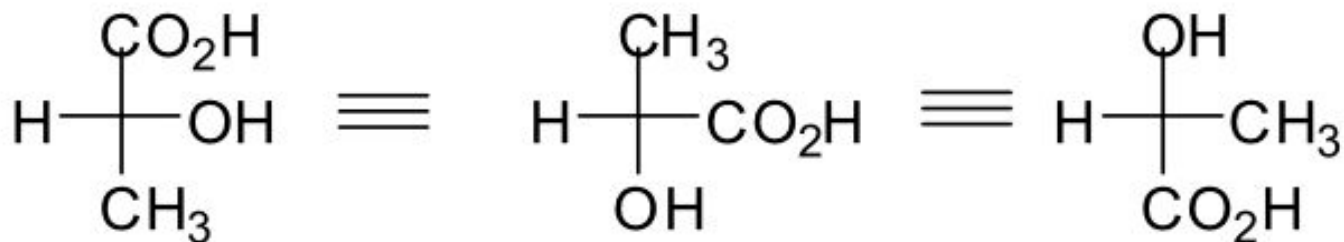
*Нечётное количество
перестановок*

4. Поворот в плоскости чертежа на 90° превращает формулу в антиподную:



5. Вместо перестановок проекционные формулы можно преобразовывать путем вращения любых трех заместителей по часовой стрелке или против нее; четвертый заместитель при этом положения не меняет (такая операция эквивалентна двум перестановкам):

Вращение трёх заместителей



6. Проекционные формулы нельзя выводить из плоскости чертежа (т.е. нельзя, например, рассматривать их “на просвет” с обратной стороны бумаги – при этом стереохимический смысл формулы изменится).

Диастереомерия

Соединения с несколькими асимметрическими атомами обладают важными особенностями, отличающими их от рассмотренных ранее более простых оптически активных веществ с одним центром асимметрии.

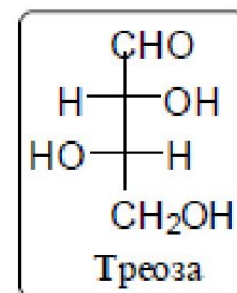
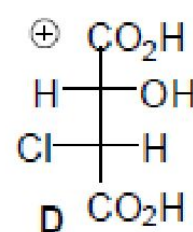
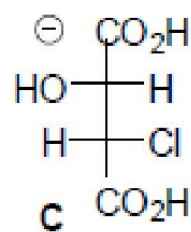
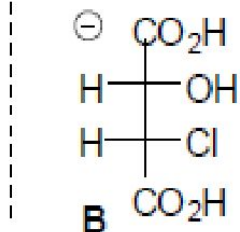
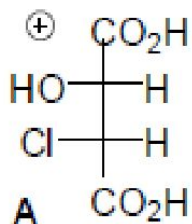
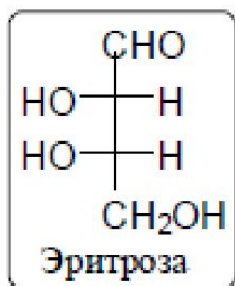
	(-)	(-)		(-)	(+)
Молекула 1	A	B	Молекула 3	A	B
	(+)	(+)		(+)	(-)
Молекула 2	A	B	Молекула 4	A	B

Диастереомеры – пространственные изомеры, которые не составляют друг с другом оптических антиподов, т.е. не являются энантиомерами.



т.пл. рацемата 146 °С

т.пл. рацемата 153 °С

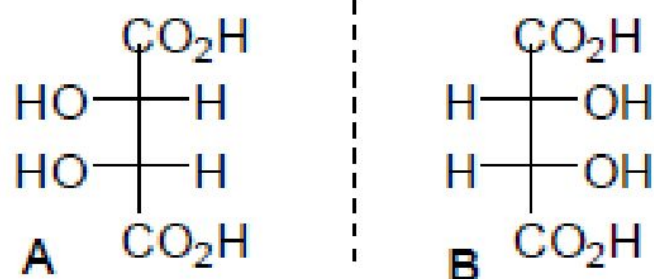


(-)-эритро-
хлоряблочная
 $[\alpha]_D^{20} -31.3^\circ$
 т.пл. 173 °С

(-)-трео-
хлоряблочная
 $[\alpha]_D^{20} -9.4^\circ$
 т.пл. 167 °С

HOOC-*CH(OH)-***CH(OH)-COOH (Шееле 1768 г.)**

т.пл. 140 °С

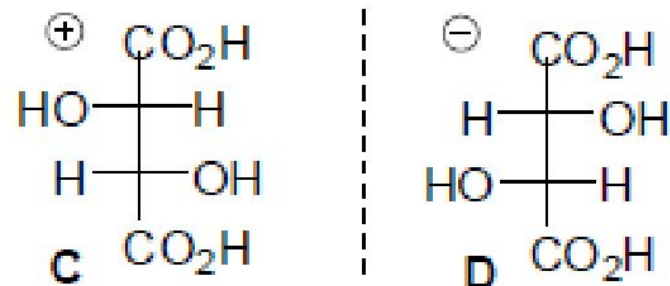


мезо-винная кислота

структуры **A** и **B** эквивалентны

т.пл. рацемата

(виноградная кислота) 205 °С



виннокаменная
кислота

(природная)

$[\alpha]_D^{20} +12^\circ$

т.пл. 170 °С