

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

ИЗОМЕРИЯ

СТРУКТУРНАЯ
или
ИЗОМЕРИЯ
СТРОЕНИЯ

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ
(СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ)

МЕЖКЛАССОВАЯ
ИЗОМЕРИЯ

СОЕДИНЕНИЯ
ОДНОГО
КЛАССА

ЭНАНТИОМЕРИЯ

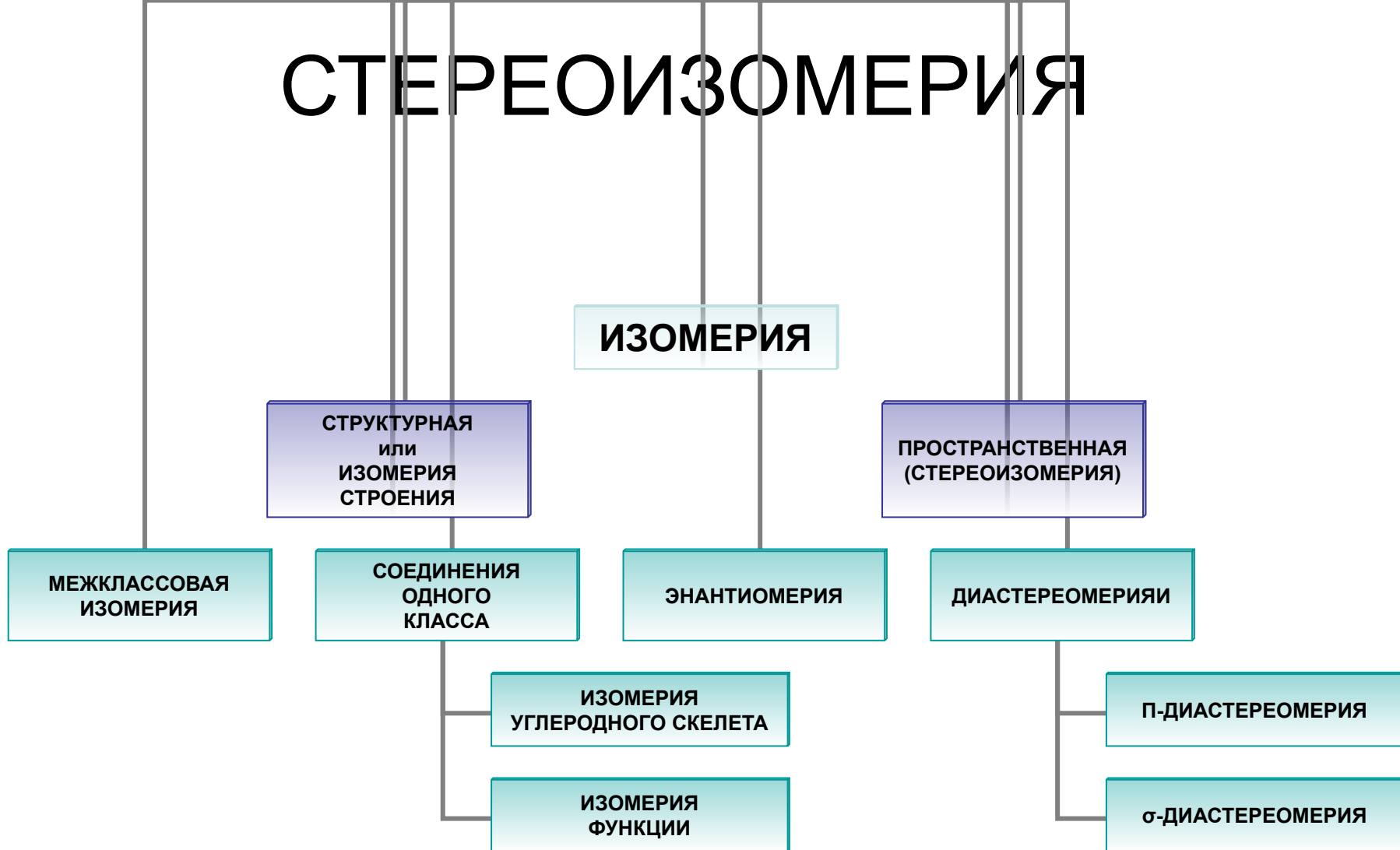
ДИАСТЕРЕОМЕРИИ

ИЗОМЕРИЯ
УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

ИЗОМЕРИЯ
ФУНКЦИИ

П-ДИАСТЕРЕОМЕРИЯ

σ -ДИАСТЕРЕОМЕРИЯ



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

С позиций их относительной устойчивости стереои́зомеры разделяют на **конфигурационные** и **конформационные**

Конфигурационные стереоизомеры

характеризуются тем, что могут существовать в виде индивидуальных форм, т.е. обладают конфигурационной устойчивостью. Каждый из них может быть выделен в виде самостоятельного вещества, имеющего набор определенных физических и химических свойств, отличных от свойств другого изомера

Конформационные стереоизомеры
(конформеры) возникают в
результате вращения отдельных
фрагментов вокруг простых связей.
Конформации существуют все
вместе в виде единого множества
геометрических форм молекулы с
различным взаимным
расположением в пространстве
отдельных атомов и групп

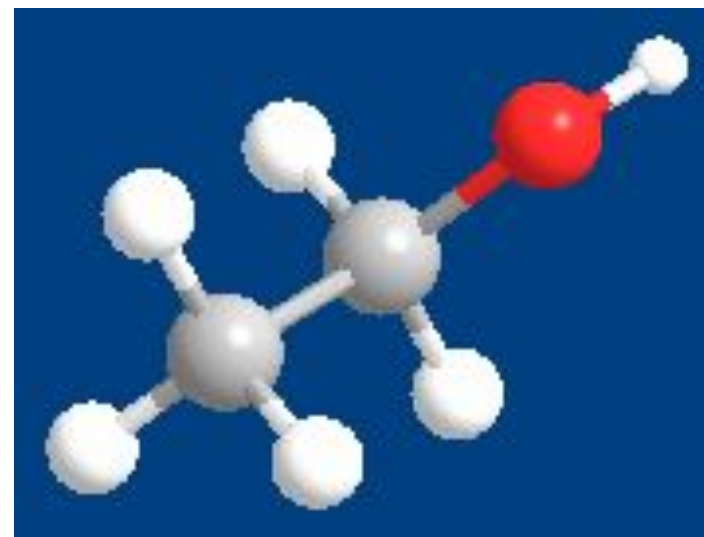
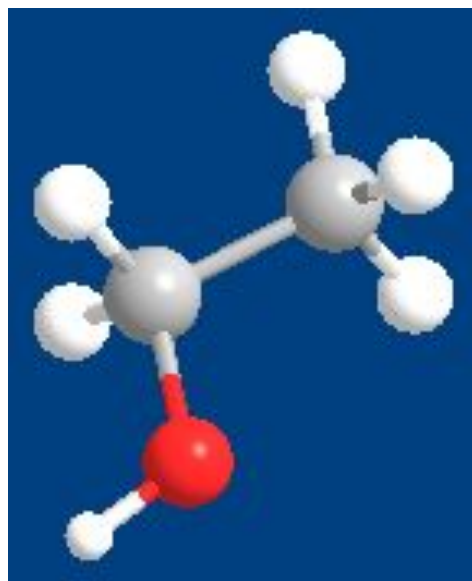
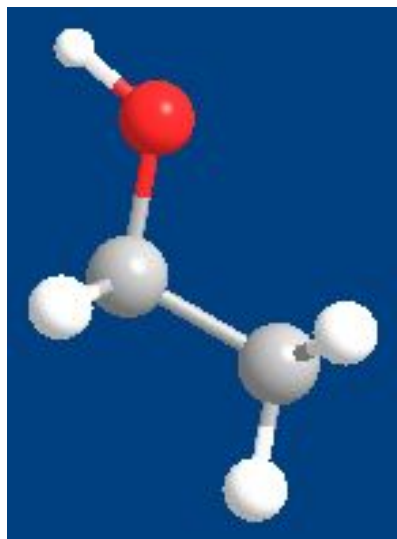
С позиций представлений симметрии все стереоизомеры разделяют на **энантиомеры и диастереомеры**

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

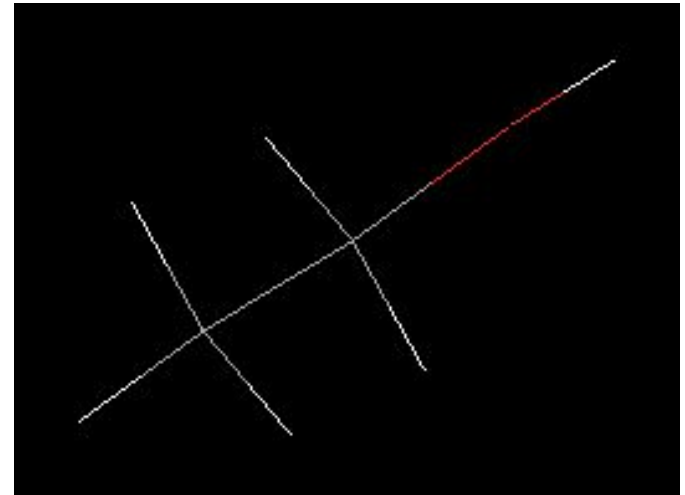
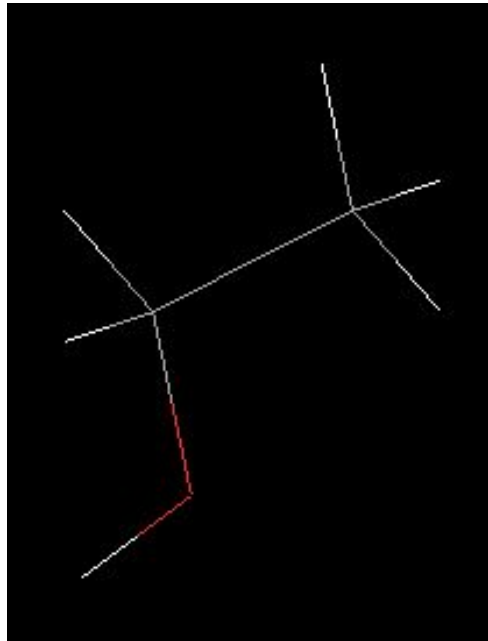
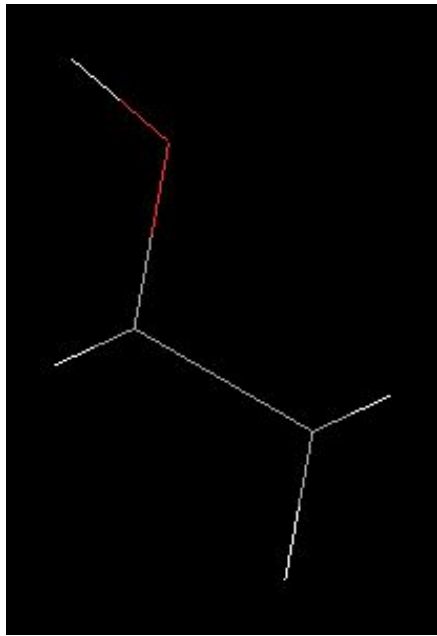
Диастереомеры – стереоизомеры, молекулы которых не относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Способы изображения пространственного строения молекул

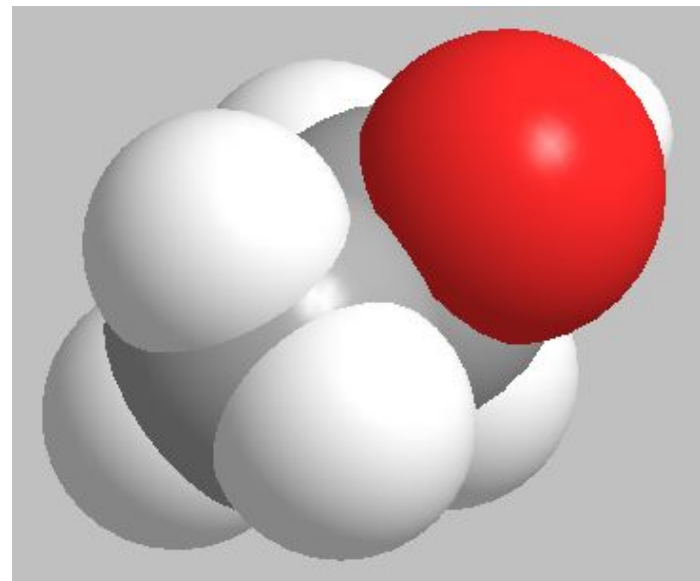
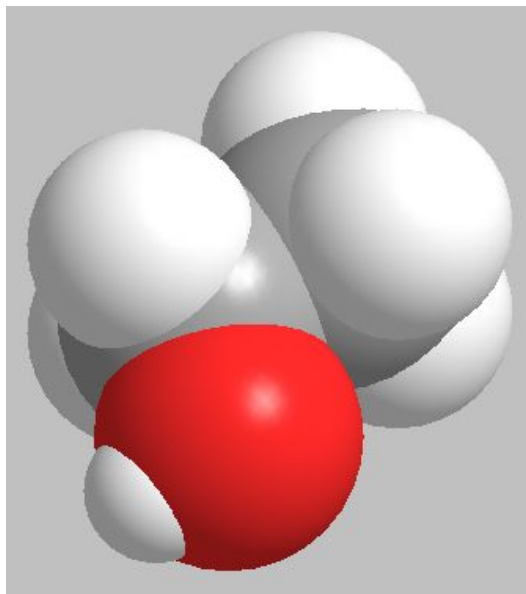
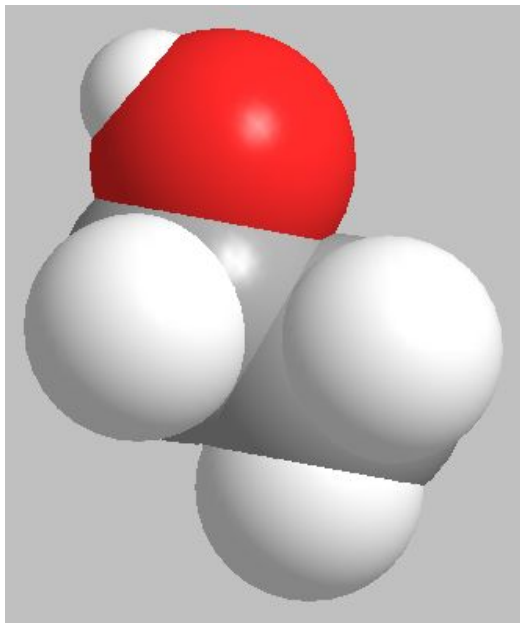
1. Шаростержневые модели:



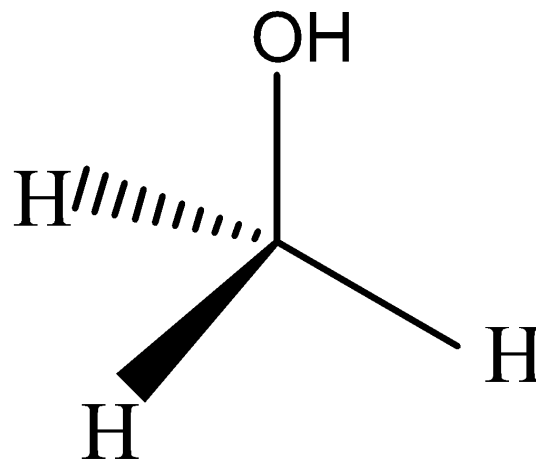
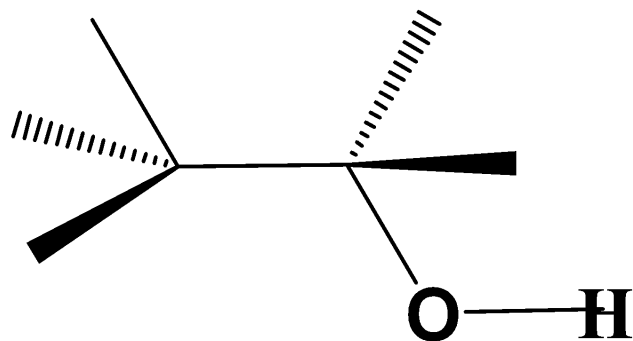
Модели Дрейдинга



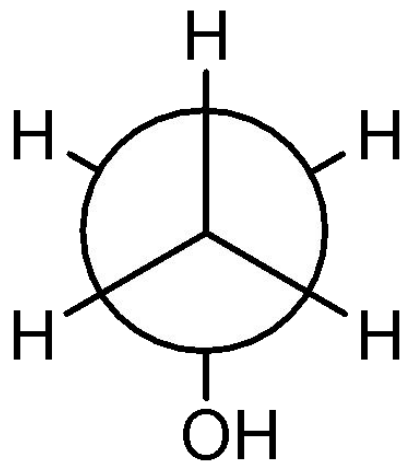
3. Полусферические модели Стюарта-Бриггсба



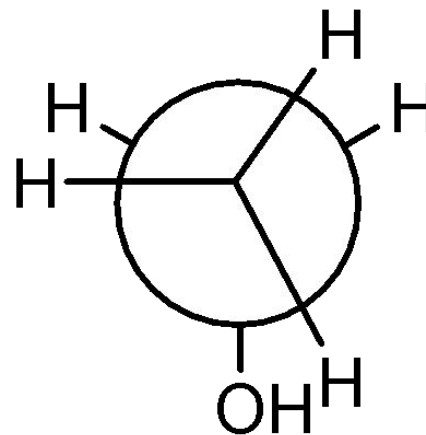
4. Стереохимические формулы



5. Проекционные формулы Ньюмена

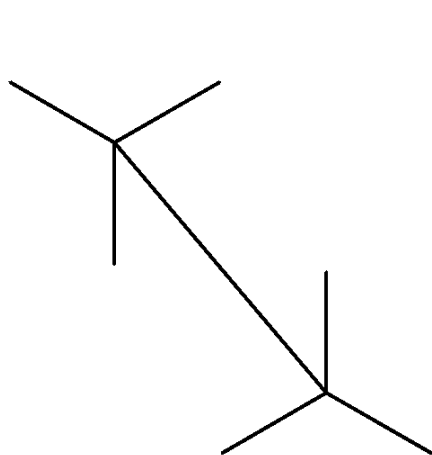


**заторможенная
конформация**

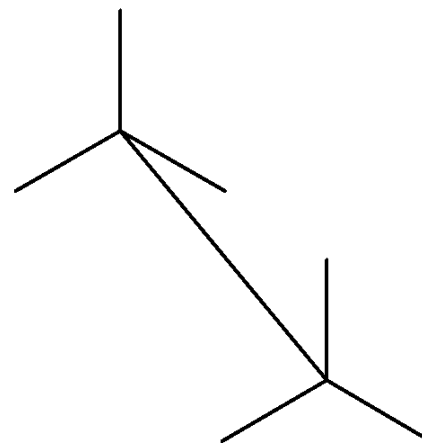


**заслоненная
конформация**

6. Перспективные формулы типа лесопильных козел



**заторможенная
конформация**

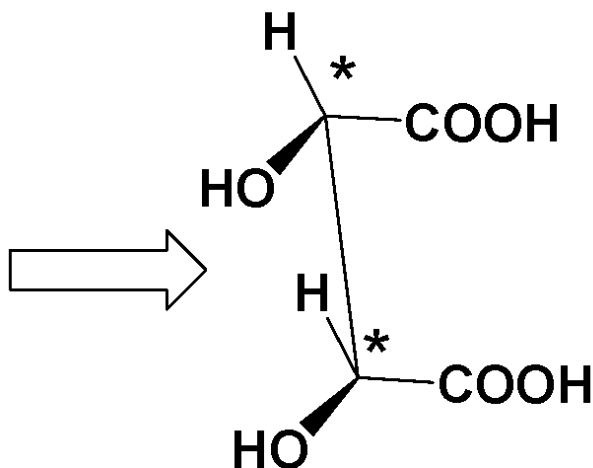
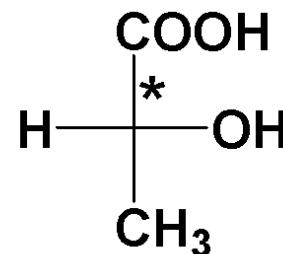
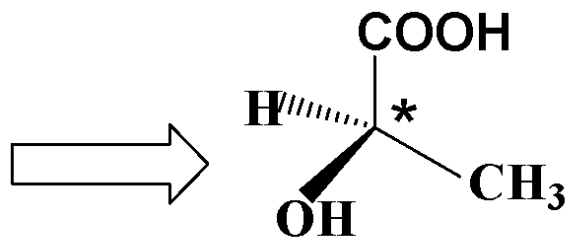


**заслоненная
конформация**

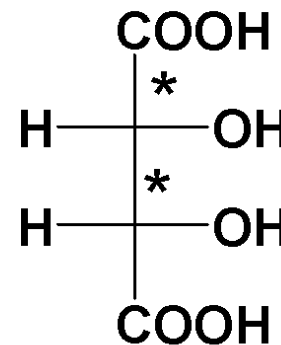
7. Проекционные формулы Фишера

С помощью формул Фишера изображают молекулы, имеющие в своем составе асимметрический атом углерода, т.е. тетраэдрические атомы с 4 различными лигандами.

В структурных формулах такие атомы С обозначают *.

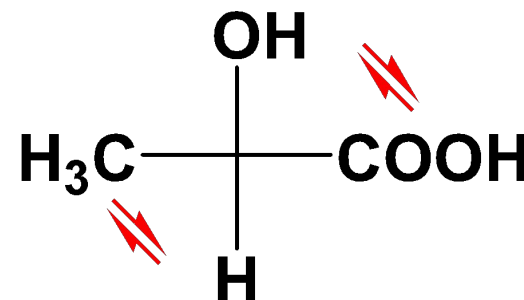
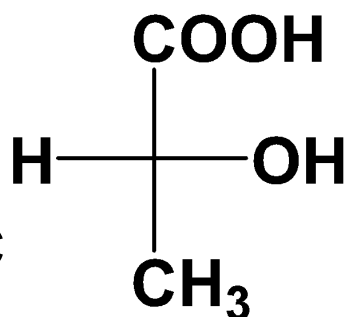


заслоненная
конформация

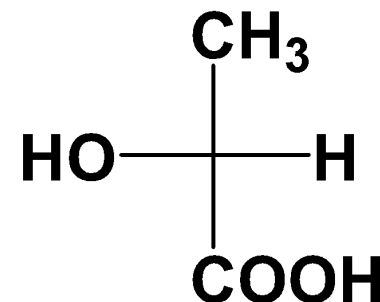
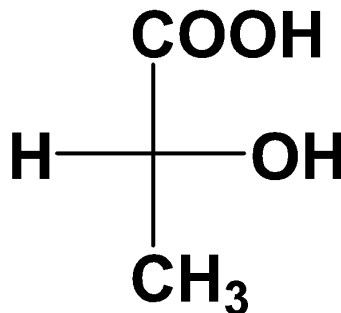


Когда приходится изменять положение проекционной формулы Фишера на плоскости, во избежание искажения стереохимического смысла преобразования проводят с соблюдением **определенных правил**

- В проекционной формуле можно менять местами 2 любых заместителя у одного и того же асимметрического атома С четное число раз:



- Проекционную формулу можно поворачивать в плоскости на 180 градусов:



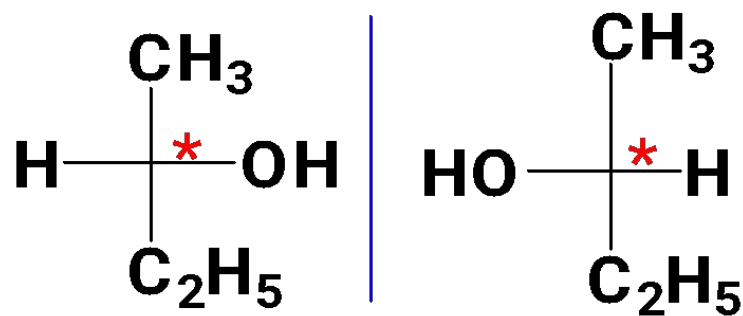
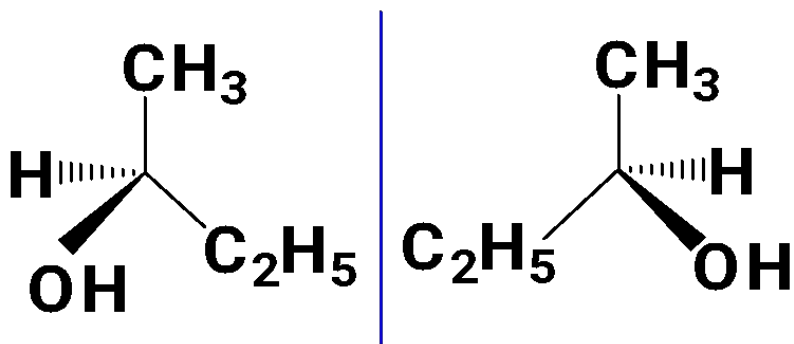
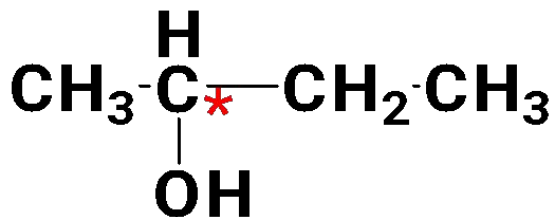
ХИРАЛЬНОСТЬ

Все окружающие нас предметы
с точки зрения наличия у них элементов симметрии
можно разделить на

хиральные и ахиральные

**Хиральные тела характеризуются
отсутствием плоскости и центра симметрии.
Отношения симметрии проявляются и на
молекулярном уровне.**

Причиной хиральности молекул является
наличие у них
асимметрического атома углерода



Пара хиральных молекул, относящихся друг к другу как предмет к несовместимому зеркальному отображению называется энантиомерами

Энантиомеры как правило оптически активны, т.е. способны поворачивать плоскость поляризованного света на определенный угол. Измерение угла вращения осуществляют с помощью поляриметра.

Вправо (по часовой стрелке) –
правовращающий (+),

Влево – левовращающий (-)

Для обозначения конфигурации асимметрических атомов С в хиральных молекулах используют ***R,S-систему***, предложенную в 1951г.

Каном, Ингольдом, Прелогом

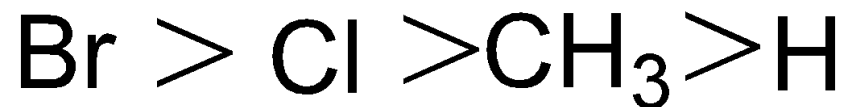
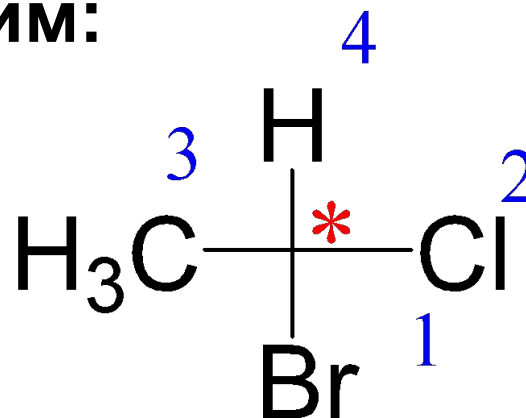
R – rectus (правый), S – sinister (левый).

Основа - **принцип старшинства** заместителей, окружающих хиральный центр, или так называемое **правило последовательности**

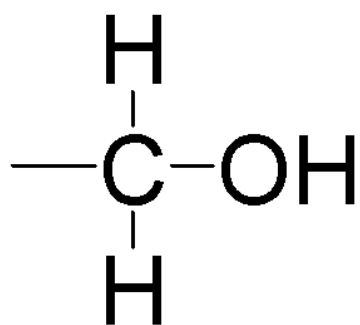
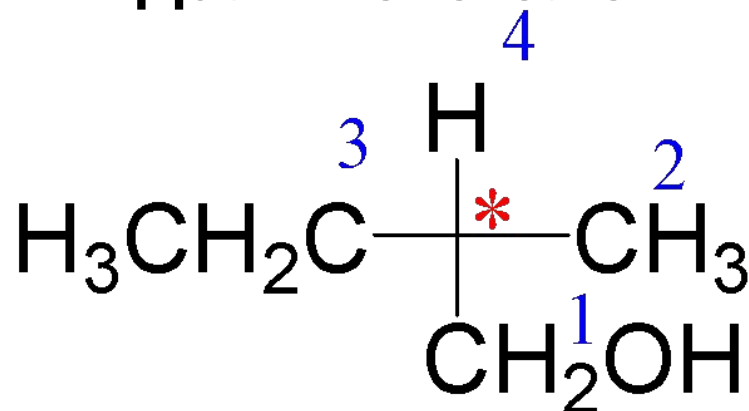
Для установления старшинства лигандов, т. е. атомов и атомных групп, окружающих центр хиральности, руководствуются

следующим:

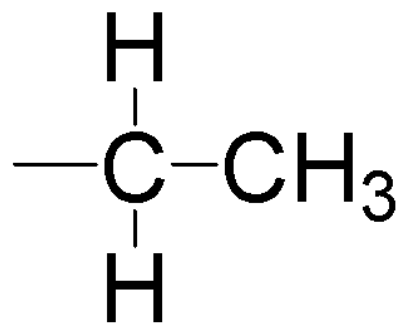
- Старшинство заместителей определяют по порядковому номеру элемента – **N**, непосредственно связанного с центром хиральности.
- Чем больше N, тем старше заместитель;



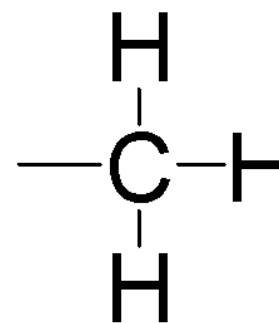
В более сложных случаях определяют по
сумме N второго, третьего и более
дальнего слоя:



8,1,1

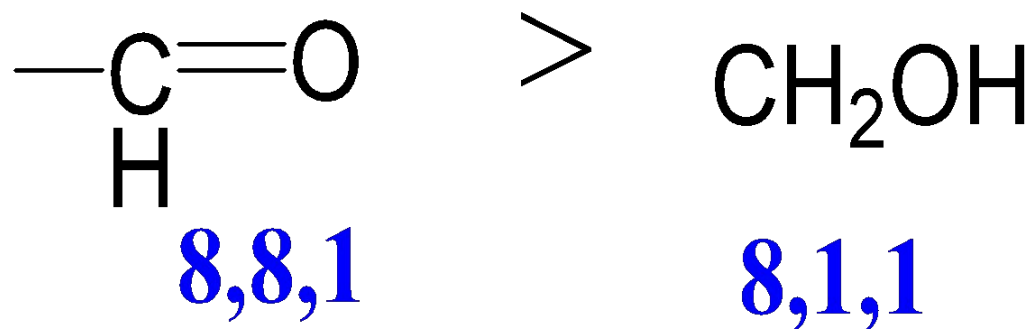
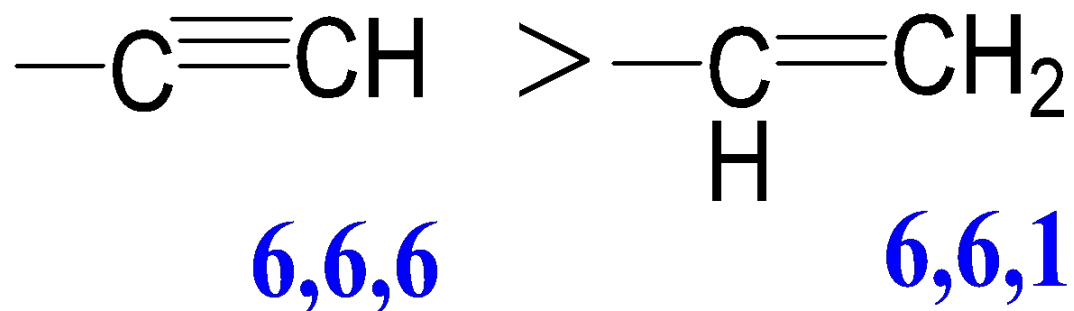


6,1,1

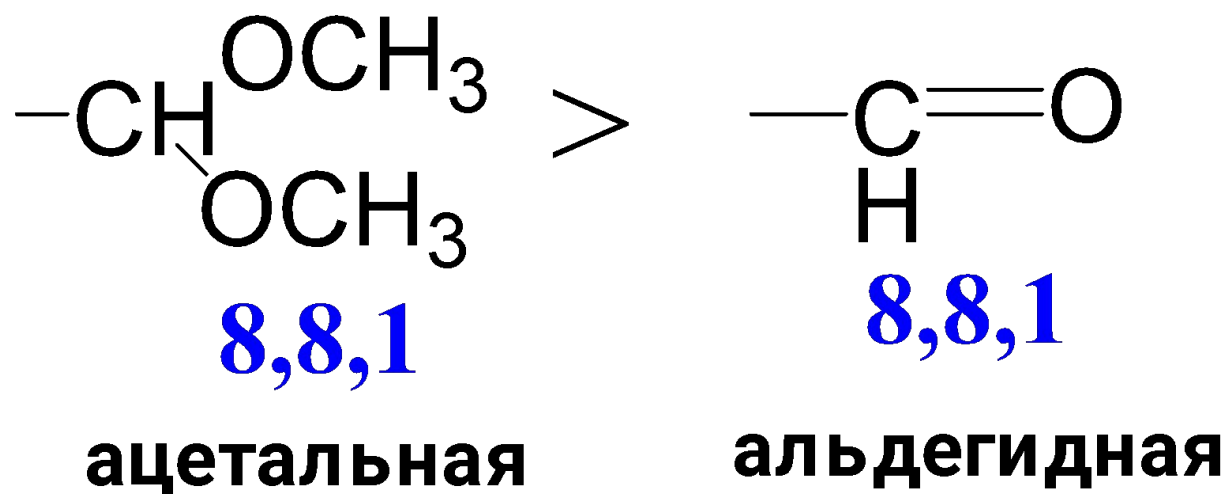


1,1,1

В случаях, когда атом имеет кратные связи с атомами последующего слоя, формально полагают, что он связан с двумя или тремя атомами этого же вида:



**Группы с реально существующими атомами
старше групп, где такие же атомы
проявляются за счет двойных или тройных
связей:**

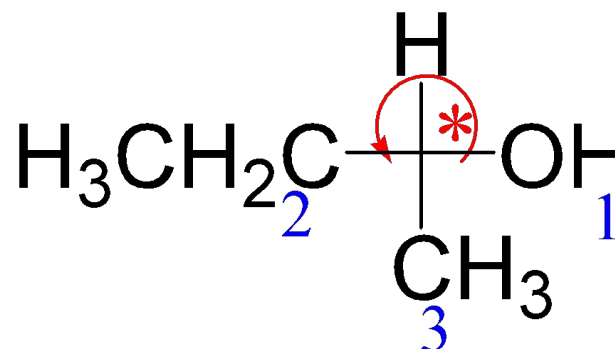
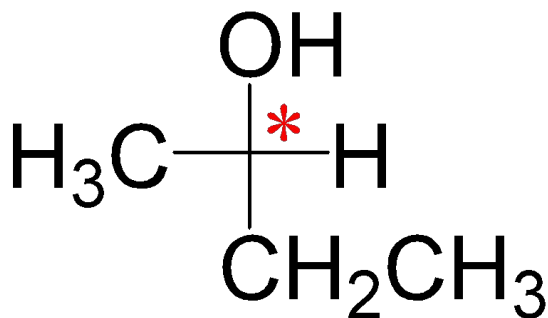
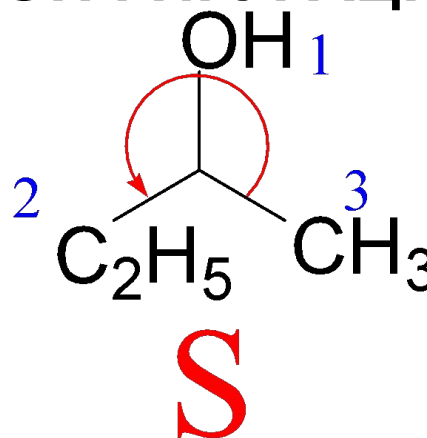
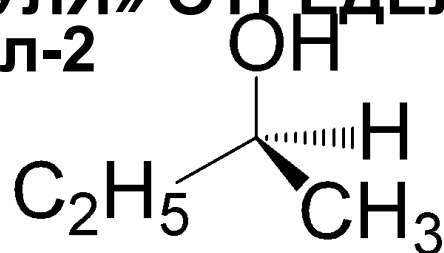


**Заместители с R-конфигурацией старше S,
Z-конфигурация двойной связи старше E.**

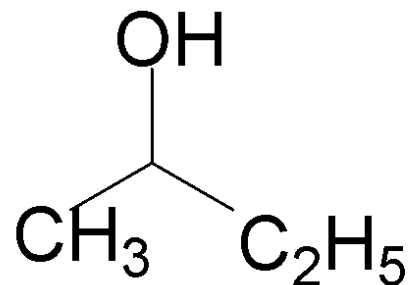
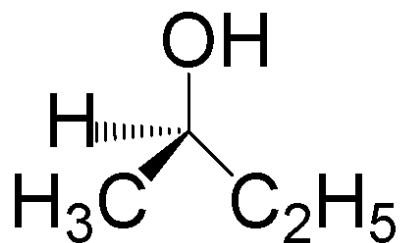
ПОСЛЕ РАНЖИРОВАНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
РАСПОЛАГАЮТ МОЛЕКУЛУ ТАК, ЧТОБЫ МЛАДШИЙ
ЗАМЕСТИТЕЛЬ УХОДИЛ ОТ НАБЛЮДАТЕЛЯ (в формуле
Фишера располагался по вертикали) И «ПО ПРАВИЛУ

РУЛЯ» ОТРЕДЕЛЯЮТ КОНФИГУРАЦИЮ:

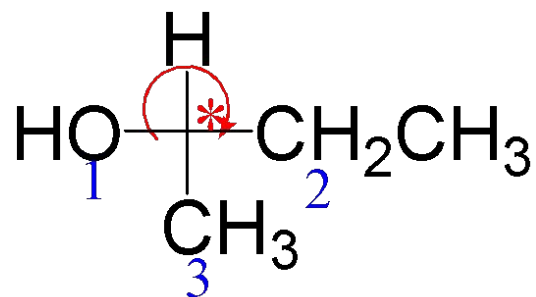
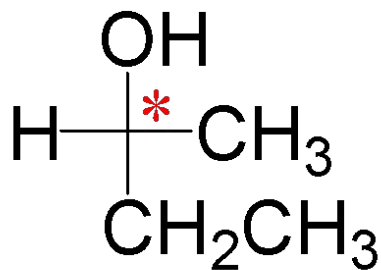
(S)-бутанол-2



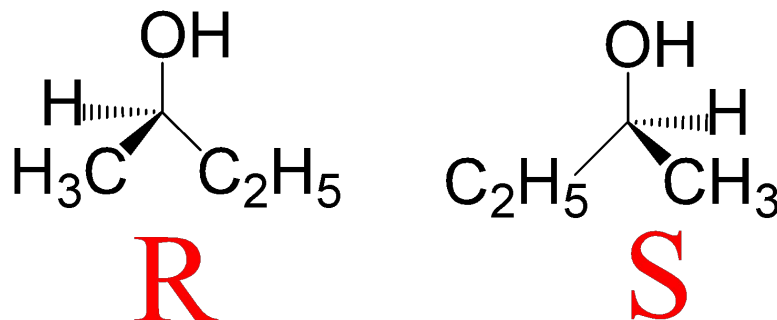
(R)-бутанол-2



R



Различаются энантиомеры знаком оптической активности, который не связан с конфигурационным обозначением R и S



- Энантиомерные пары называют оптическими антиподами:

- $[\alpha] = \alpha / l \cdot c$

α -оптическое вращение, l - толщина кюветы в дм, c -концентрация в г / 100мл.

Смесь равных количеств двух энантиомеров называется рацематом.

Рацематы не обладают оптической активностью.

Для расщепления рацематов используют:

- Механический разбор кристаллов, имеющих зеркальные формы;
- Перевод в диастереомеры и разделение;
- Хроматография в хиральной среде;
- Биохимические способы.

Диастереомерия

σ-Диастереомеры – это вещества, содержащие 2 и более центров хиральности.

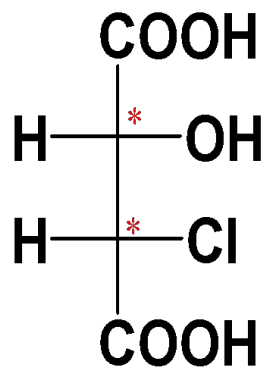
Число стереоизомеров определяют по формуле:

$$N = 2^n$$

N-число стереоизомеров

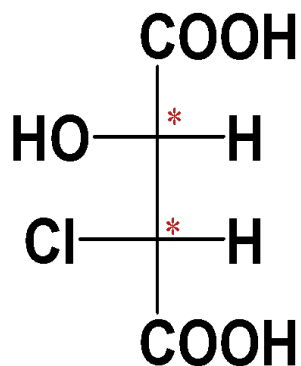
n- число асимметрических центров

При $n=2$ $N=4$



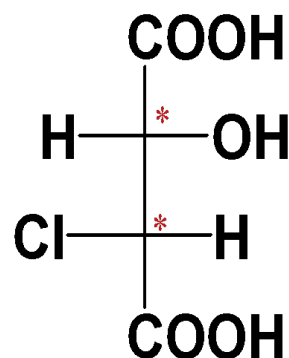
2S,3S-эрит ро-форма

$[\alpha]_D^{20} = -31,3$
Т.пл.=173°C



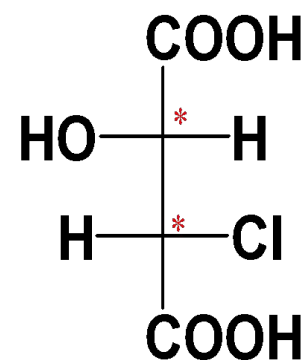
2R,3R-эрит ро-форма

$[\alpha]_D^{20} = +31,3$
Т.пл.=173°C



2S,3R-т рео-форма

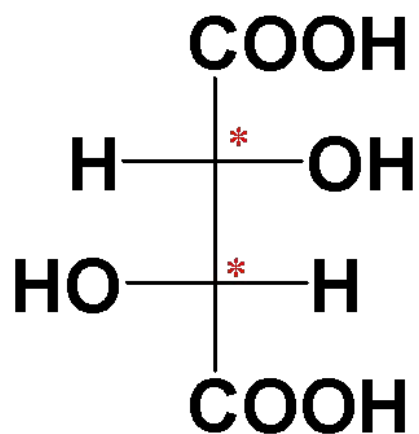
$[\alpha]_D^{20} = +9,4$
Т.пл.=167°C



2R,3S-эрит ро-форма

$[\alpha]_D^{20} = -9,4$
Т.пл.=167°C

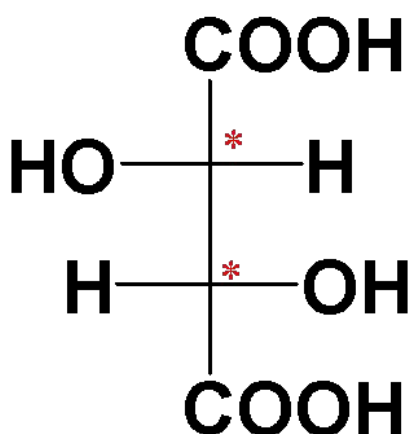
В тех случаях, когда асимметрические атомы С имеют одинаковое окружение, общее число конфигурационных стереоизомеров $N = 2^n$ отвечает формуле



2R,3R-винная

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

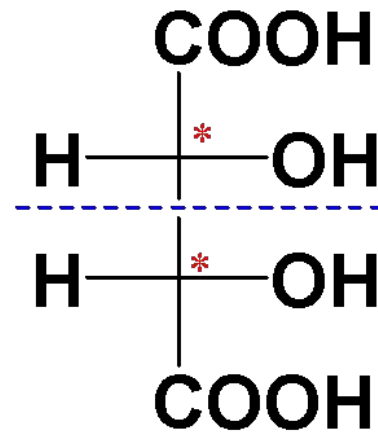
Т.пл. = 170°C



2S,3S-винная

$$[\alpha]_D^{20} = -12$$

Т.пл. = 170°C



Плоскость
симметрии

2R,3S-мезо-винная

$$[\alpha]_D^{20} = 0$$

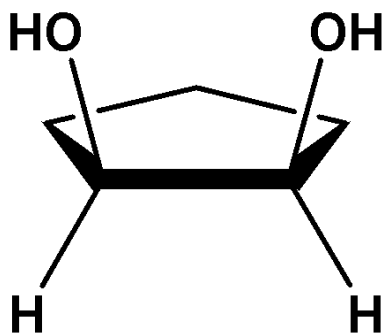
Т.пл. = 140°C

рацемат - виноградная кислота

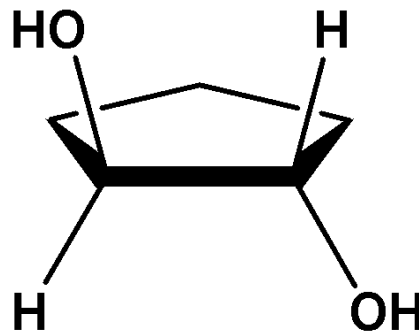
Т.пл. = 140°C

Диастереомерия циклических соединений

В циклоалканах с 2 и более заместителями пары заместителей могут располагаться по одну сторону цикла – цис-изомер, или разные – транс-изомер

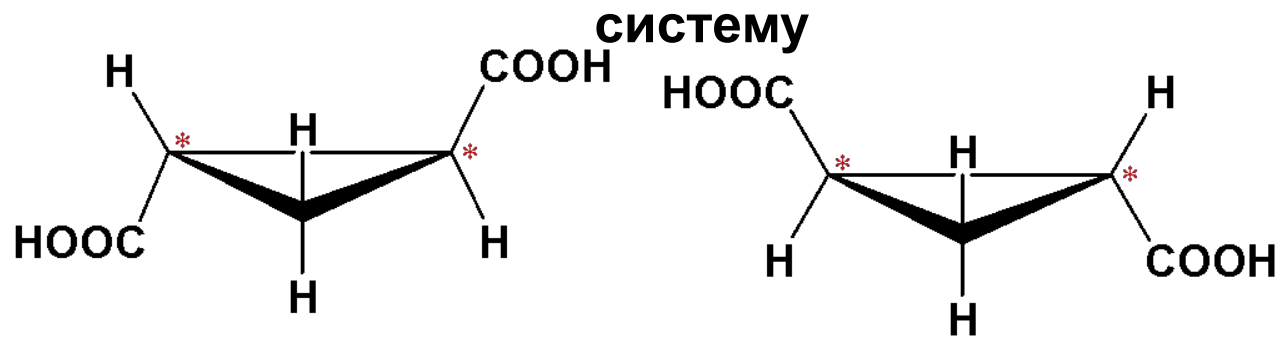


цис-циклогександиол-1.2



транс-циклогександиол-1.2

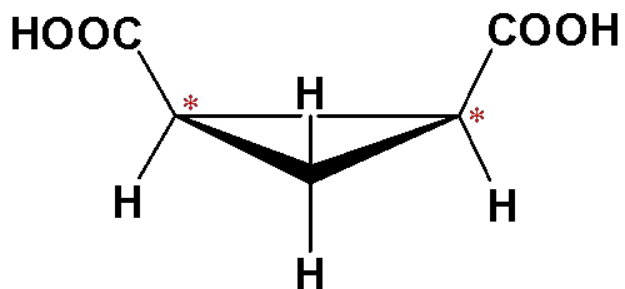
Для обозначения конфигурации асимметрических атомов углерода в замещенных циклоалканах можно применять *R,S*-



R,R-циклопропан-1,2-
дикарбоновая кислота

S,S-циклопропан-1,2-
дикарбоновая кислота

trans-циклопропан-1,2-
дикарбоновая кислота

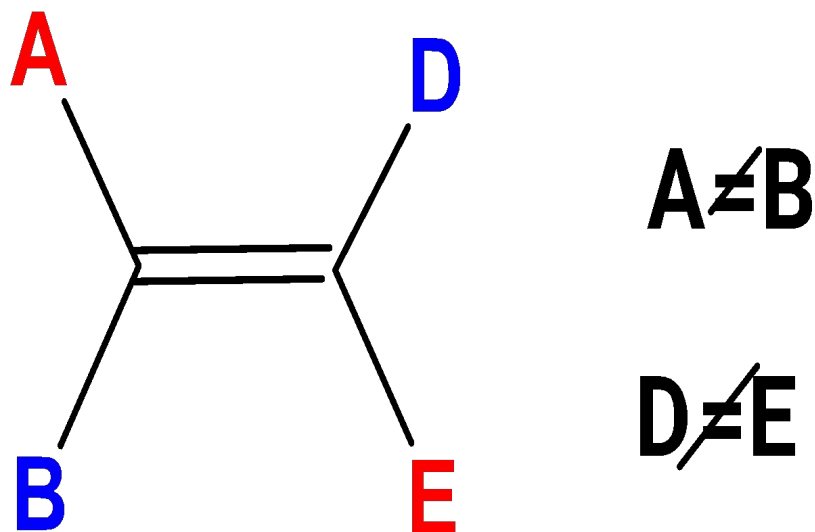


S,R-циклопропан-1,2-
дикарбоновая кислота
(мезо-форма)

cis-циклопропан-1,2-
дикарбоновая кислота

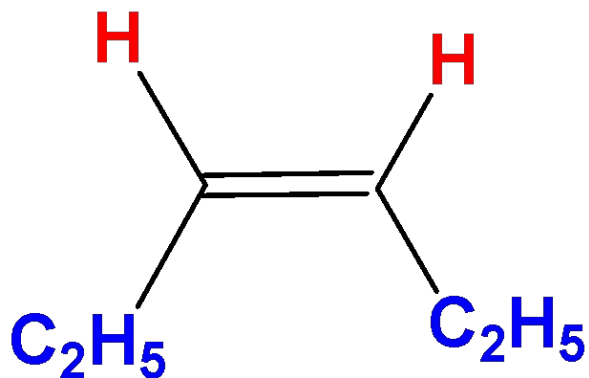
π-диастереомеры

Алкены и их производные с общей формулой



Цис-, транс - изомеры существуют, так как свободное вращение вокруг π-связи не происходит

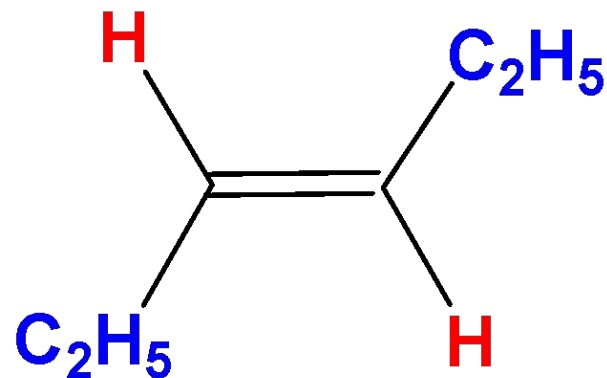
т-Диастереомеры отличаются физико-химическими свойствами



Т.пл. = -138°C

Т.кип. = 66,4°C

d = 0,6799

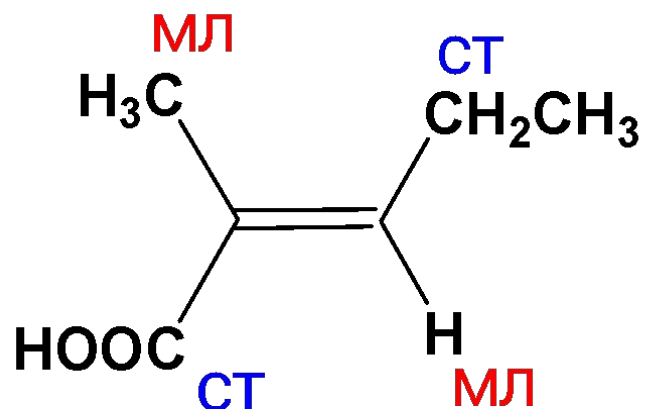


Т.пл. = -114°C

Т.кип. = 67,1°C

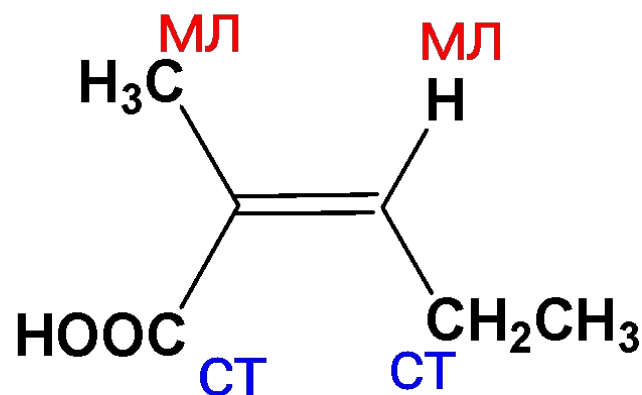
d = 0,6772

Для обозначения конфигурации двойных связей сейчас используют более универсальную *E*- и *Z*- систему



Е-2-метилпентен-2-овая кислота

E-entgegen (напротив)



Z-2-метилпентен-2-овая кислота

Z- zusammen (вместе)

Нарисуйте формулу Фишера и определите конфигурацию глицеринового альдегида

