

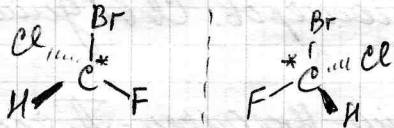
Хиральность - св-во объекта не совпадать со своим зеркальн. изображением.

Мол-ла, несовмещающаяся с зеркальн. изображением, назыв. хиральной.
В противном случае она ахиральна.

Энанциомер - стереоизомеры, мол-лы к-рых относятся др. к др. как
предмет и несовмещающееся с ним зеркальн. изображение.

Диастереомер - стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами.

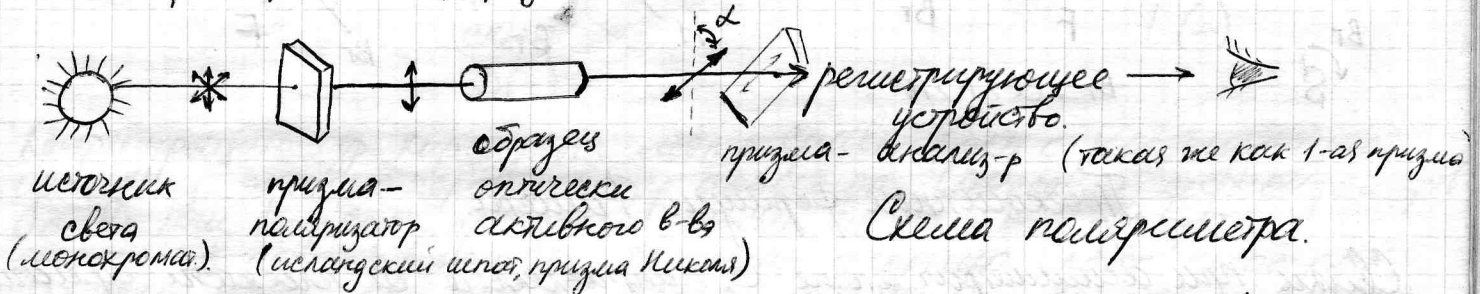
Атом C, связанный с 4-мя разн. заместителями, каков. асимметричным.



Оптическая изомерия - пространств. изомерия, обусловленная способностью энантиомеров вращать плоскость поляризов. света в противоп. стороны.

Угол оптич. вращения α - угол, на к-рый отклоняется вправо или влево плоскополяризованной свет при прохождении через р-р оптич. активного в-ва.

$\alpha = f$ (l - толщина слоя, t, c, ρ (для газов), длины волны λ , природы растворителя, природы в-ва).



Хар-кой в-ва явл-ся угол удельного оптич. вращения $[\alpha]_{\lambda}^t$, в град. дм²

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c} \quad \text{град. дм}^2, \quad c \text{ (г/л)}, \quad l \text{ - длина пути светового луча в оптически активной среде, дм.}$$

Для чистых жидкостей $[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot \rho}$, ρ - плотность, г/л

Обычно $[\alpha]_{D}^{25}$ Для энантиомеров α одинаково, но с противоп. знаками. D-линия Na ($\lambda = 589 \text{ нм}$).

Энантиомер, к-рый отклонит плоскость поляризации влево (по отношению к наблюдателю, глаз к-рого направлен за анализатором), каков. левовращающим и обознач. (-); если вправо - то правовращающим (+).

Рацемическая смесь - оптич. неактивная смесь равных кол-в энантиомеров ($\alpha = 0$). Обознач-ся dl или (\pm).

Рацемическое сере (рацемат) - молекуляр. сере, состоящее из право- и левовращающего энантиомера.

Физ. и хим. св-ва энантиомеров одинаковы, кроме вращения плоскости поляриз. света и взаимодействия с др. хираль. соедин-ниями.

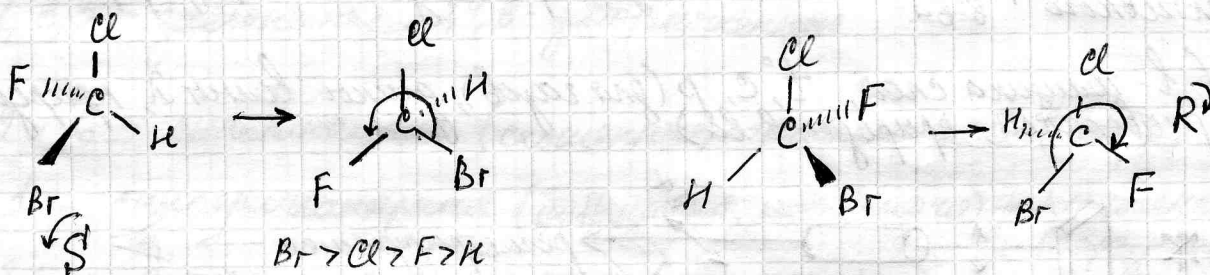
С ахираль. соедин-ниями энантиомеры реагируют одинаково, если не

используется хиральной коб-р или растворитель.

Физические св-ва (Т.пл., ρ, раоб-ть, ИКС и др) ипичных рацематов отличаются от св-в индивидуальных энантиомеров. Св-ва диастереомеров обычно анализируют, но не выделяют.

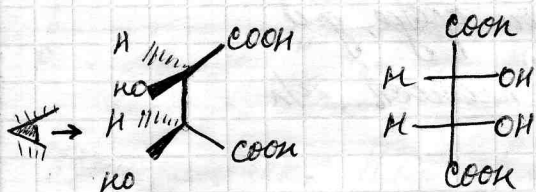
Стереохимическая конвенция Коса-Иклоубра-Прелого.

Младший из 4-х заместителей располагается на максимальном удалении от наблюдателя. Если при этом структурно 3-х оставшихся заместителей считать по часовой стрелке, центр хиральности приписывают R-конфигурацию, в прот. случае S-конфигурацию.

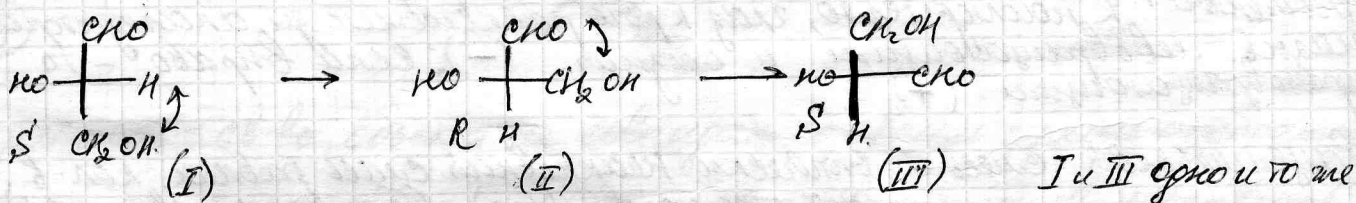


Проекционные формулы Фишера.

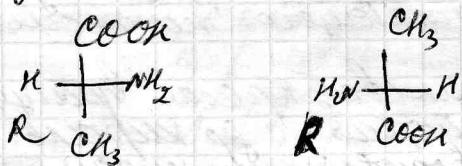
Связи при асимметрич. атоме С, направленные от плоскости бумаги к наблюдателю, изображаются горизонтальными линиями, а связи, направленные от наблюдателя - вертикальными линиями. Символ асимметрич. атома С опускают.



В проекциях Фишера м. менять местами 2 пары заместителей у одного и того же асимметрич. атома С четное число раз:

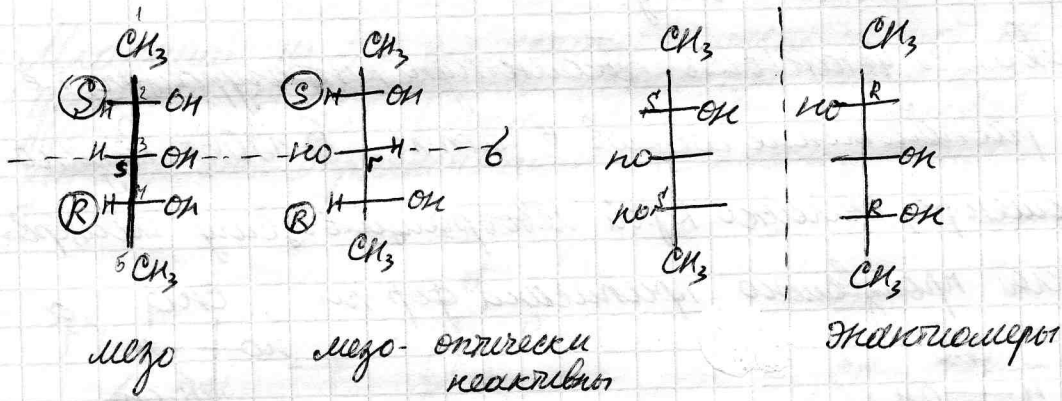


Формулы Фишера м. поворачивать в плоскости на 180° без изменения конфигурац. При повороте на 90° конфигурация меняется на противоположную.



Число стереоизомеров $N=2^n$, где n - число асимм. атомов С.
 Однако реальное число стереоизомеров м.б. меньше.

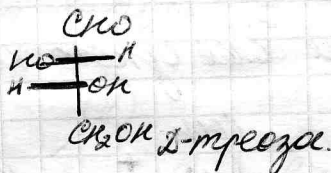
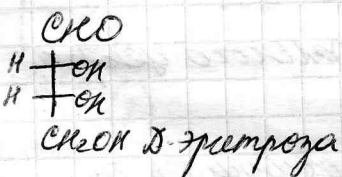
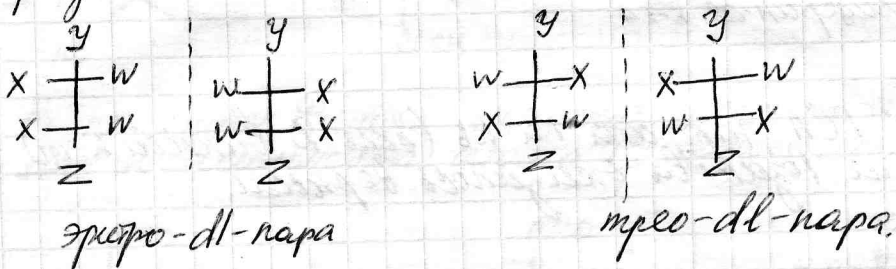
I и II - энантиомеры, а I и III и II и III - диастереомеры



№ 2,3,4 - пентактрион, если атомы С в положениях 2 и 4 имеют одинаковую конфигурацию (оба R или S), средний атом С-3 неасимметрический. Если же конфигурации (С2) и (С4) различны (один из них R, другой S), то средний атом С будет асимметричным и его обознач. преобразимметрическим. Такие атомы С обознач-ся строчными буквами r или s.

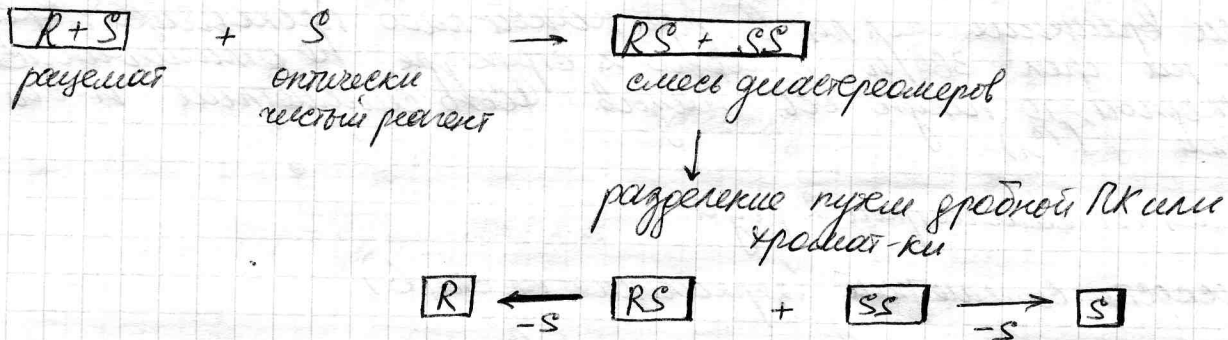
Эпимеры - два диастереомера, имеющие различную конфигурацию только при одном хиральном центре.

Для систем, содержащих 2 асимметрических атома С, два заместителя при каждом из которых одинаковы, а третий различается используют приставки мезо- и эритро. В эритро-изомерах одинаковые группы располагаются с одной стороны, а в мезо- с разных сторон.



Способы разделения рацематов.

1. Преобразование в диастереомеры



- 2) Хроматографическое разделение на хиральных сорбентах (крахмал, целлюлоза и др)
- 3) Биохимический метод.

Микроорганизмы при своем развитии используют только один из 2-х оптич. изомеров, присутствующих в рацемате. Остающийся энантиомер и др. вытеснен и др. несорбативно утилизируются. Избирательность действия микроорганизмов связана с высокой специфичностью действия ферментов. Поэтому м. применять не сами микроорганизмы, а ферменты. Это же можно сделать с помощью рацематов, не встречающихся в природе, не подвергаясь расщеплению.

4) Кинетическое расщепление.

Основано на том, что в р-циях с оптически активными реагентами (или в присут. хираль. кат или растворителей) v превращения одного энантиомера $\neq v$ превращения другого. Если в такую р-цию ввести рацемат и прервать р-цию до ее полного завершения, то один из энантиомеров, реагируя быстрее, будет преобладать в продукте р-ции, др. - в непрореагировавшей остатке.

5) Механическое разделение.

От редко энантиомер при кристаллизации дает индивидуальное кристаллическое разное формы и их м. разделить механически (Пастер в 1848г разделил N_2 -мет соли винной кислоты к-той)

Чаще используется затравочная кристаллизация, когда в пересыщенный рацемат вводят затравку одного из энантиомеров, что приводит к кристаллизации именно этого оптич. изомера. Затем в оставшейся р-р добавляют затравку кристаллов 2-ого энантиомера, вызывая его кристаллизацию.

Критерии степени расщепления рацематов служат

энантиомерный избыток (оптич. чистота)

$$R, \% = \text{Э.ч.} = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \cdot 100$$

или оптич. выход $OB, \% = \frac{[\alpha]}{[\alpha]_0} \cdot 100$

α - измеренный угол вращения образца
 α_0 - угол вращения чистого энантиомера

Элементы симметрии.

I. Элементы симметрии 1 рода - оси симметрии (оси вращения C_n)

Если вращение молекулы вокруг какой-либо проходящей через неё оси на угол $360^\circ/n$ приводит к структуре, не отличающейся от исходной, то такую ось назов. осью симметрии n -ого порядка (C_n)

II. Элементы симметрии 2 рода.

а) плоскости симметрии (зеркальные пл-сти, σ)

σ делит молекулу на две зеркально-равные части.

б) центр симметрии (центр инверсии, i)

Если каждому атому в молекуле относительно точки в центре молекулы соответствует эквивалентный атом (примем эти атомы как-будто на линии, проходящей через центр молекулы), то такая точка назов. центром симметрии.

в) оси зеркального отражения S_n

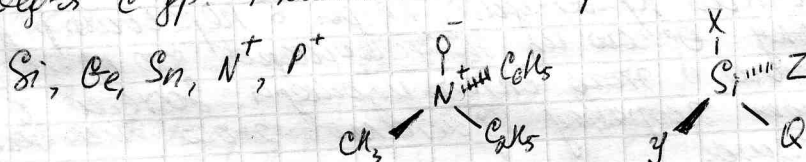
Если комбинация вращения вокруг какой-либо проходящей через молекулу оси на угол $360^\circ/n$ и зеркального отражения каждого из атомов в пл-сти, \perp -ной этой оси, приводит к эквивалентной структуре, то такая ось назов. осью зеркаль. отражения n -го порядка (S_n)

! Хиральными явл-ся молекулы, в которых отсутствуют элементы симметрии 2-ого рода.

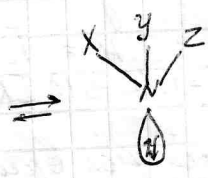
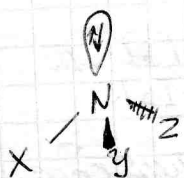
Оптическая изомерия соединений, не содержащих асимметрич. атома C.

I. Эnantимерия с центральной хиральностью

а) связь с гр. 4-хвалентными хираль. атомами

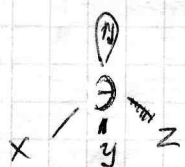


б) связь с тремя заместителями вокруг хираль. атома.

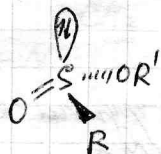


Из-за пирамидальной инверсии оптически неактивны (клетка проходит через плоскость молекулы XYZ , превращая молекулу в её таинимер).

Если же пирамидаль. инверсия затруднена, то можно выделить отдельные энантиомеры:



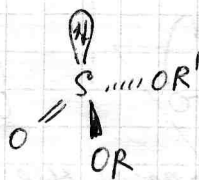
$E = P, As, S^+$



хирот сульфамидов к-т



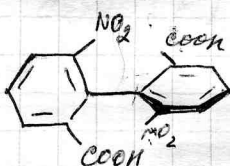
сульфоксиды



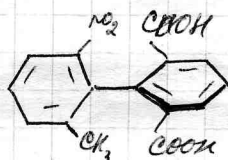
сульфаты

II. Энантиомеры с аксиальной хиральностью

1) Апропоизомерия - изомерия, связанная с сильно затрудненными или невозможными вращениями вокруг простой углеродной связи

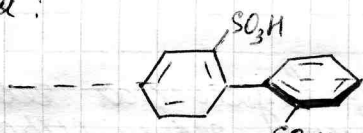


хирально



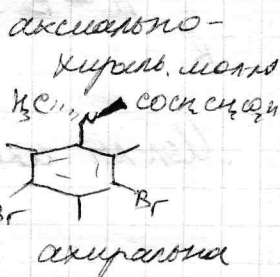
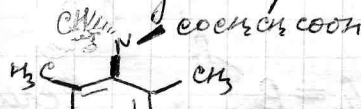
ахирально, т.к. есть σ

Для превращения вращения иногда достаточно разорвать 2-х атомных связей групп в ортогональных к основной связи:

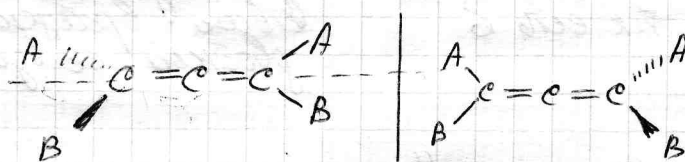


хираль. ось

апропоизомеры

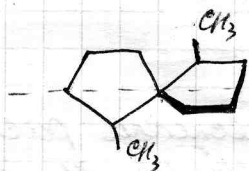


2) Алкены

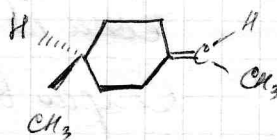


Вообще, при четном числе циклированных двойных связей возможно проявление оптич. активности.

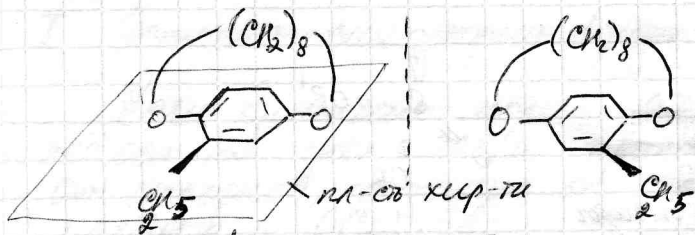
3) Спираты



4) Соедин. с жёсткими двойными связями



III. Энантиомеры с плоской хиральностью

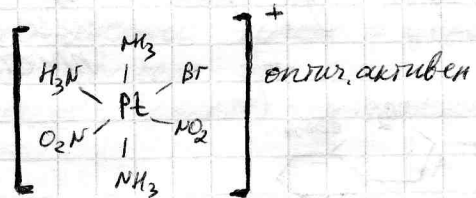


Вращением бензольного кольца мешает CH_3 группа, которая не может пройти сквозь алициклический цикл.

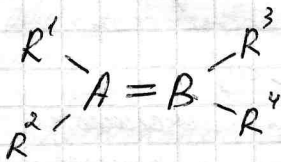
IV. Спиральность (винилы, напр. гексадиены и транс-циклооктен)



левая спираль



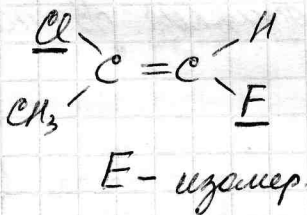
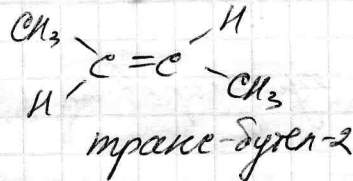
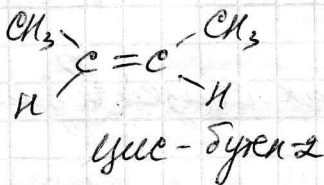
Геометрическая изомерия соединений с двойной связью



Если $R^1 \neq R^2$ и $R^3 \neq R^4$, то возможна геометрическая изомерия. Соответствующие геометрические изомеры называются π -диастереомерами.

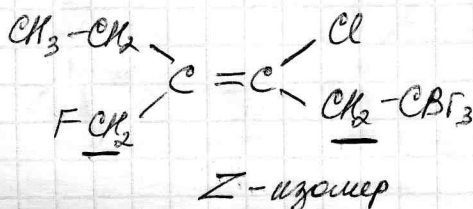
Существуют диастереомеры относительно вращения вокруг двойной связи.

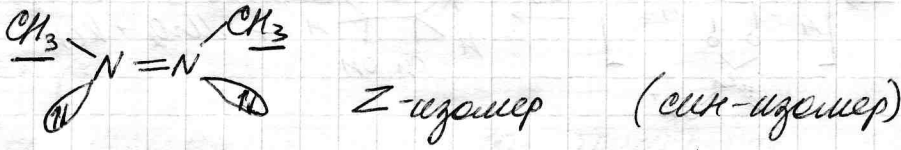
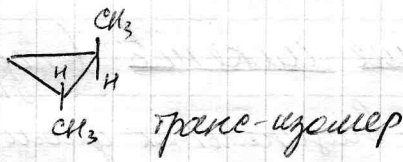
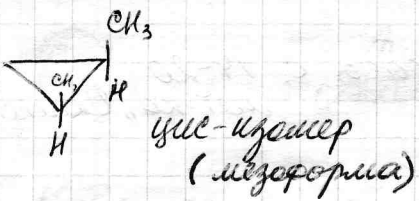
Молекулы ахиральны, т.к. есть σ



Если старшие заместители расположены по одну сторону двойной связи, это Z-изомер, если по-разному, то E.

Старшинство определяется как и в R,S-номенклатуре.





Для соединений со связями C=N или N=N всегда используются обозначения цис- и транс.

