

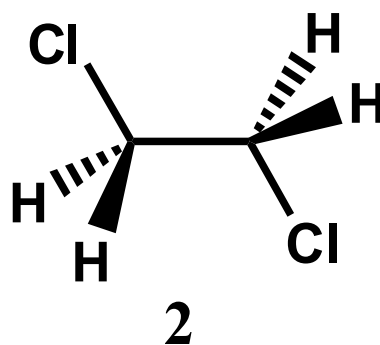
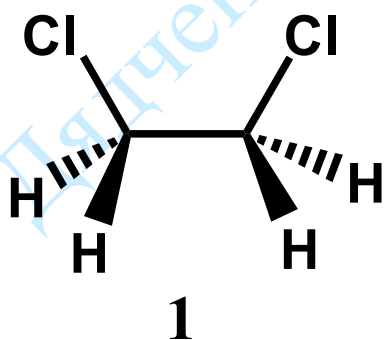
Методы органической химии

*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

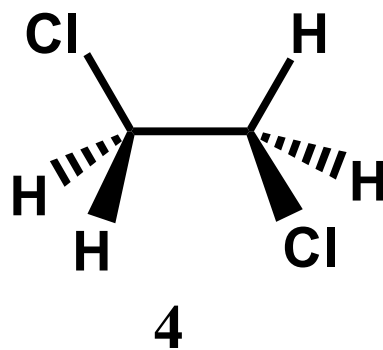
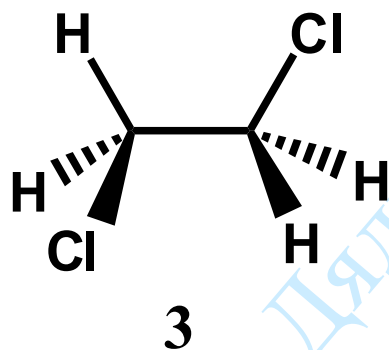
*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

Лекция 4

Хиральные и ахиральные конформации 1,2-дихлорэтана



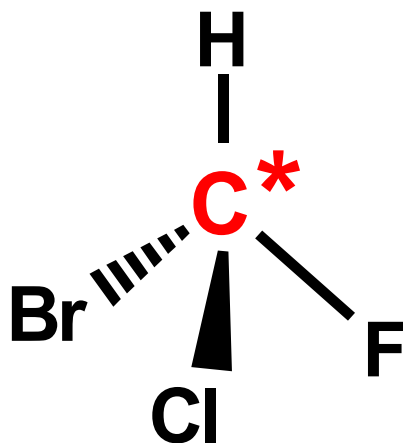
Ахиральные
конформации



Хиральные
конформации

Конформационно подвижная молекула
хиральна в том и только в том случае,
если ни одна из ее конформаций
не является ахиральной.

СИНОНИМЫ

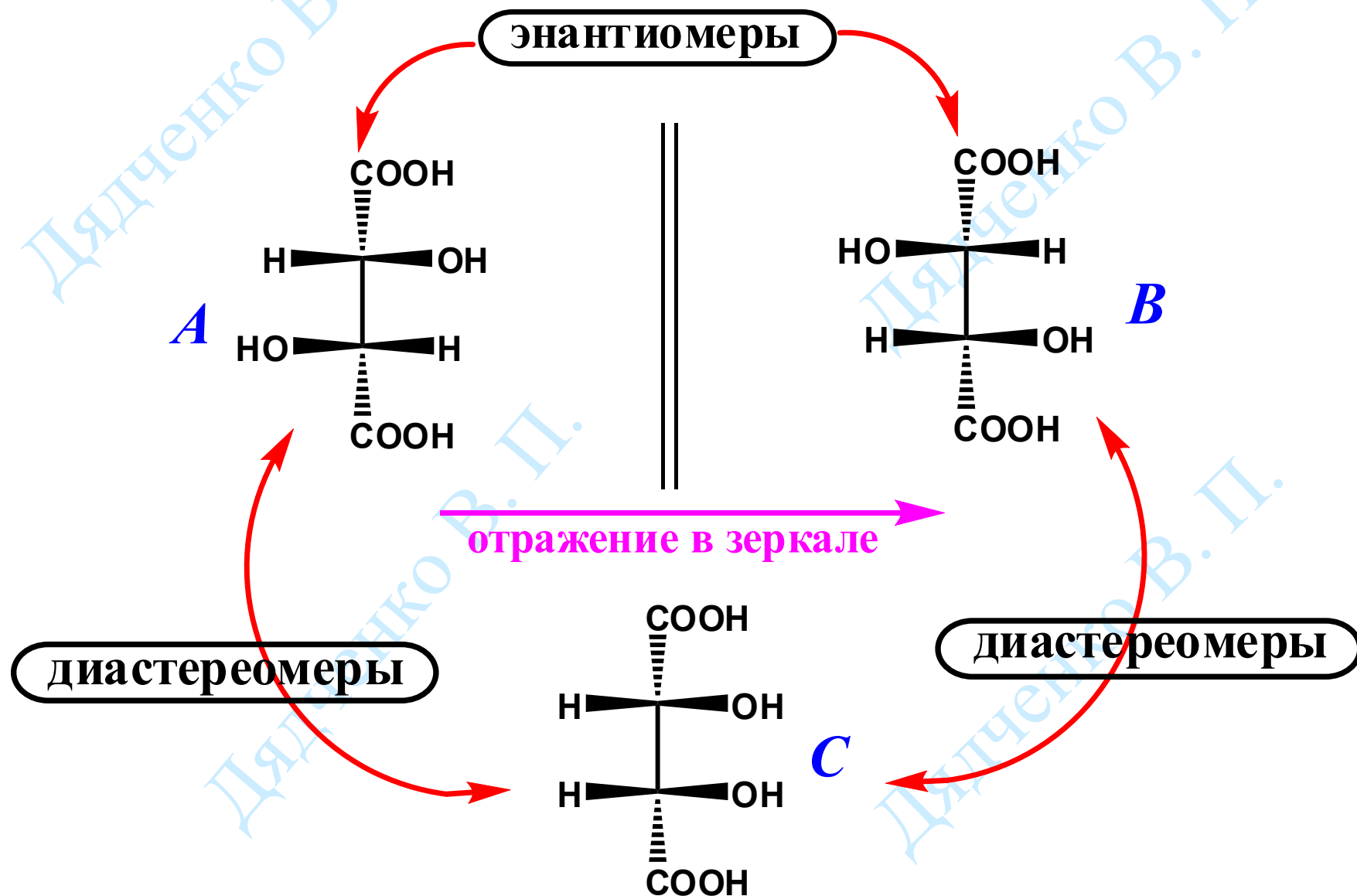


Асимметрический атом

Сtereогенный центр

Центр хиральности

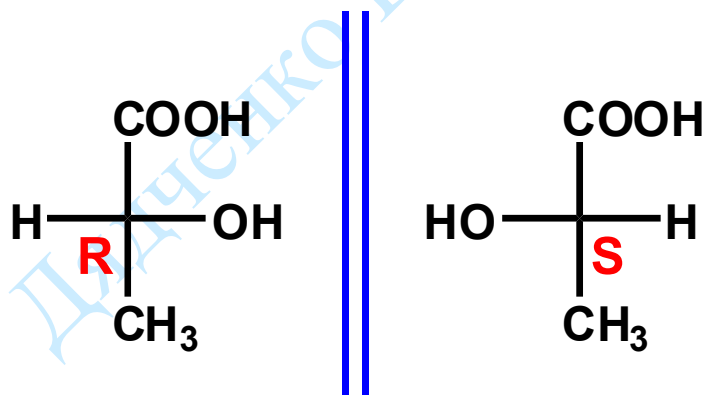
Сtereoизомеры с двумя асимметрическими атомами углерода



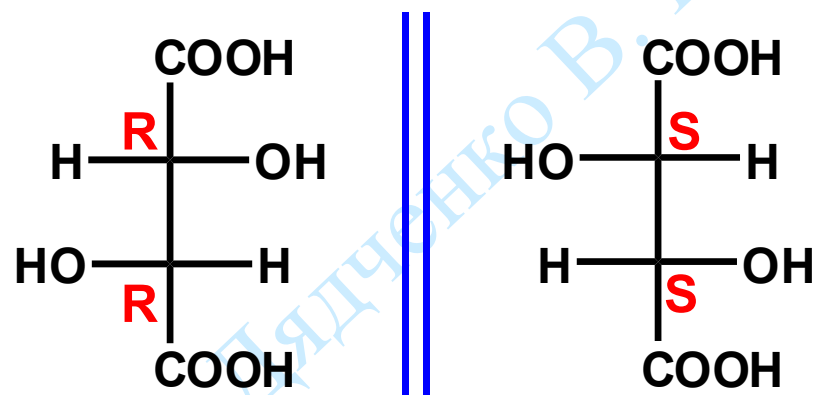
Диастереомеры

**Пространственные изомеры,
которые **нельзя** перевести друг в друга
путем отражения в зеркале,
называются *диастереомерами*.**

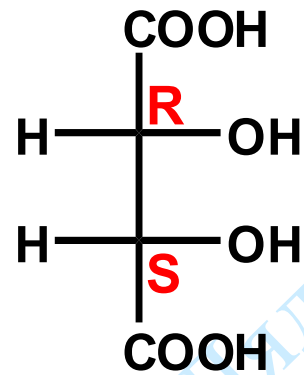
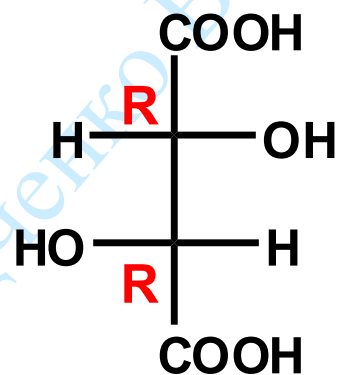
Конфигурация энантиомеров и диастереомеров



Энантиомерные
молочные кислоты

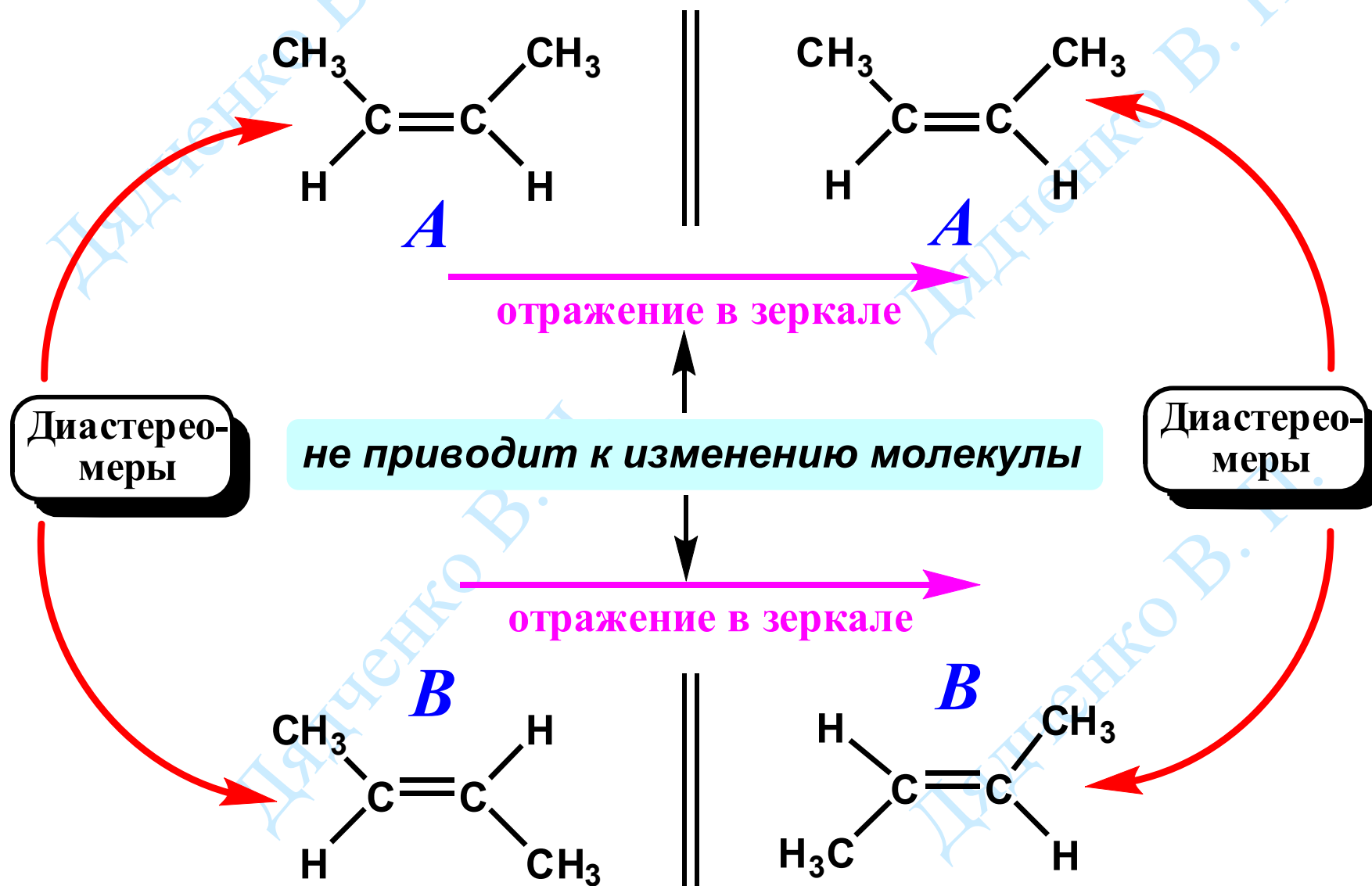


Энантиомерные
винные кислоты



Диастереомерные винные кислоты

Диастереомеры без асимметрических атомов



Энантиомеры всегда хиральны.

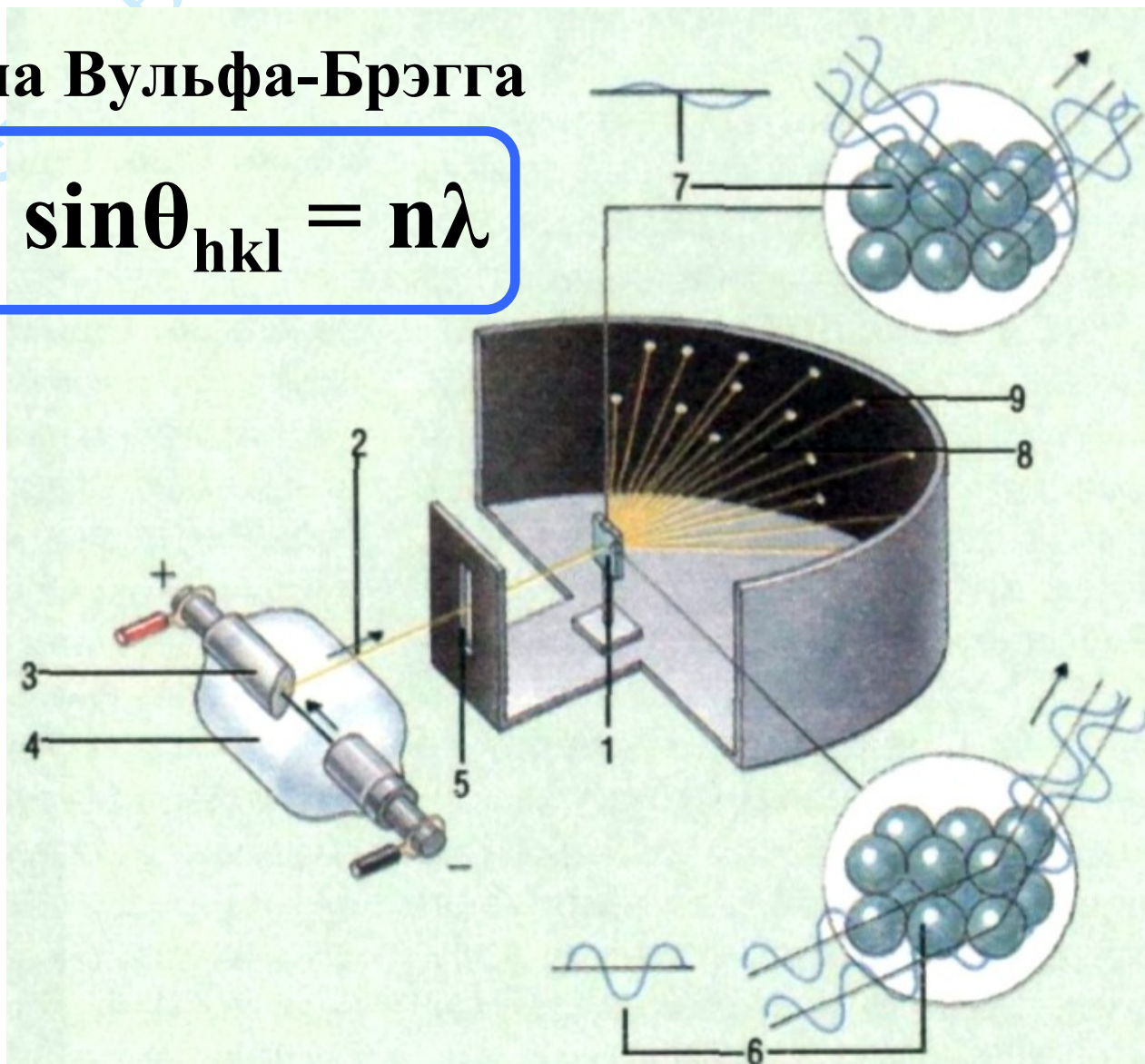
**Диастереомеры могут быть
как хиральными, так и ахиральными.**

*Как установить
абсолютную конфигурацию
асимметрических атомов
в молекуле?*

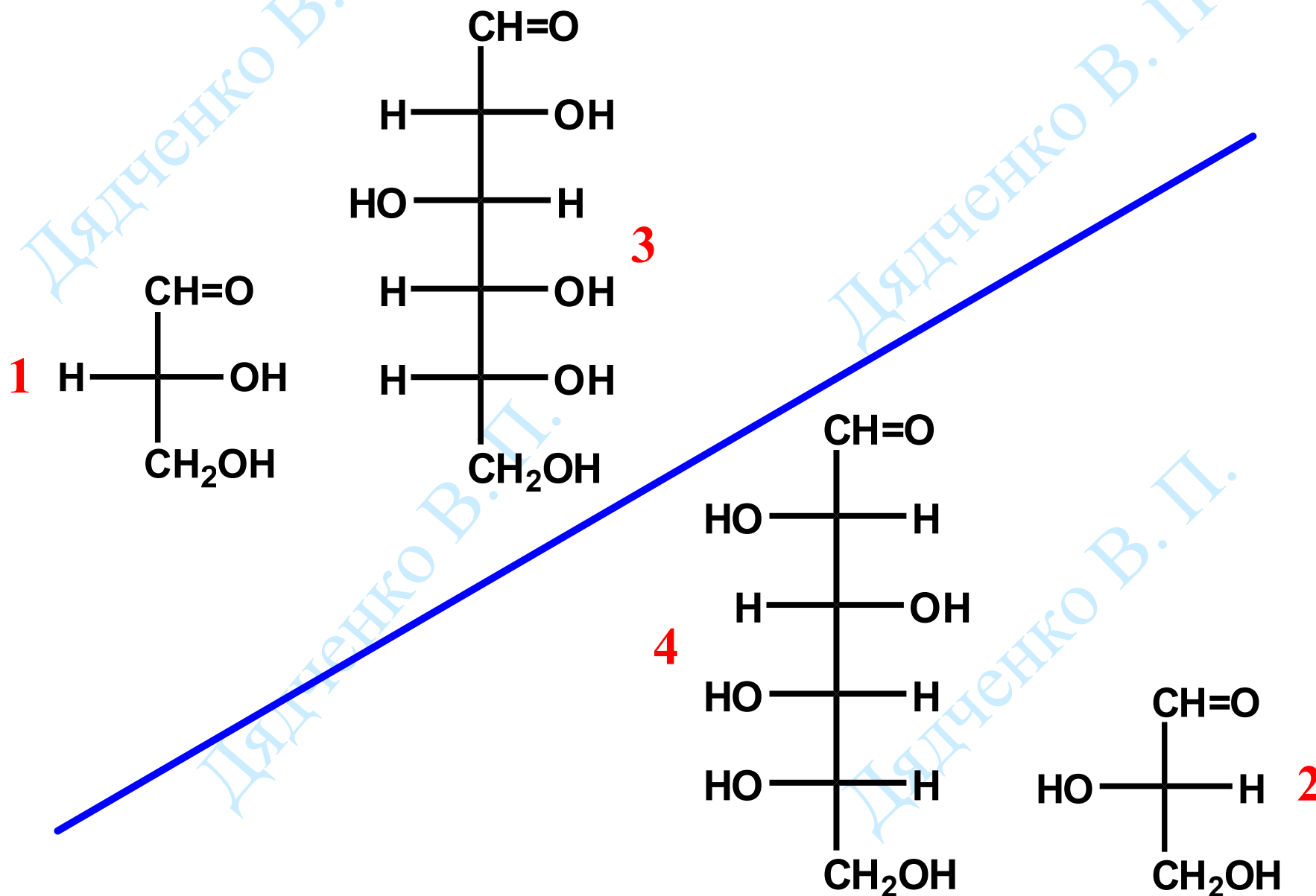
Рентгеноструктурный анализ

Формула Вульфа-Брэгга

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$$



Глицериновый альдегид и глюкоза



Традиционная процедура рентгеноструктурного анализа

Молибденовый анод:

**жесткое рентгеновское излучение
с длиной волны $0.71073 \text{ \AA}$, (MoK_α)**

**Абсолютную конфигурацию стереогенных центров
можно установить
в том случае, если в молекуле присутствует
хотя бы один атом **тяжелее кремния.****

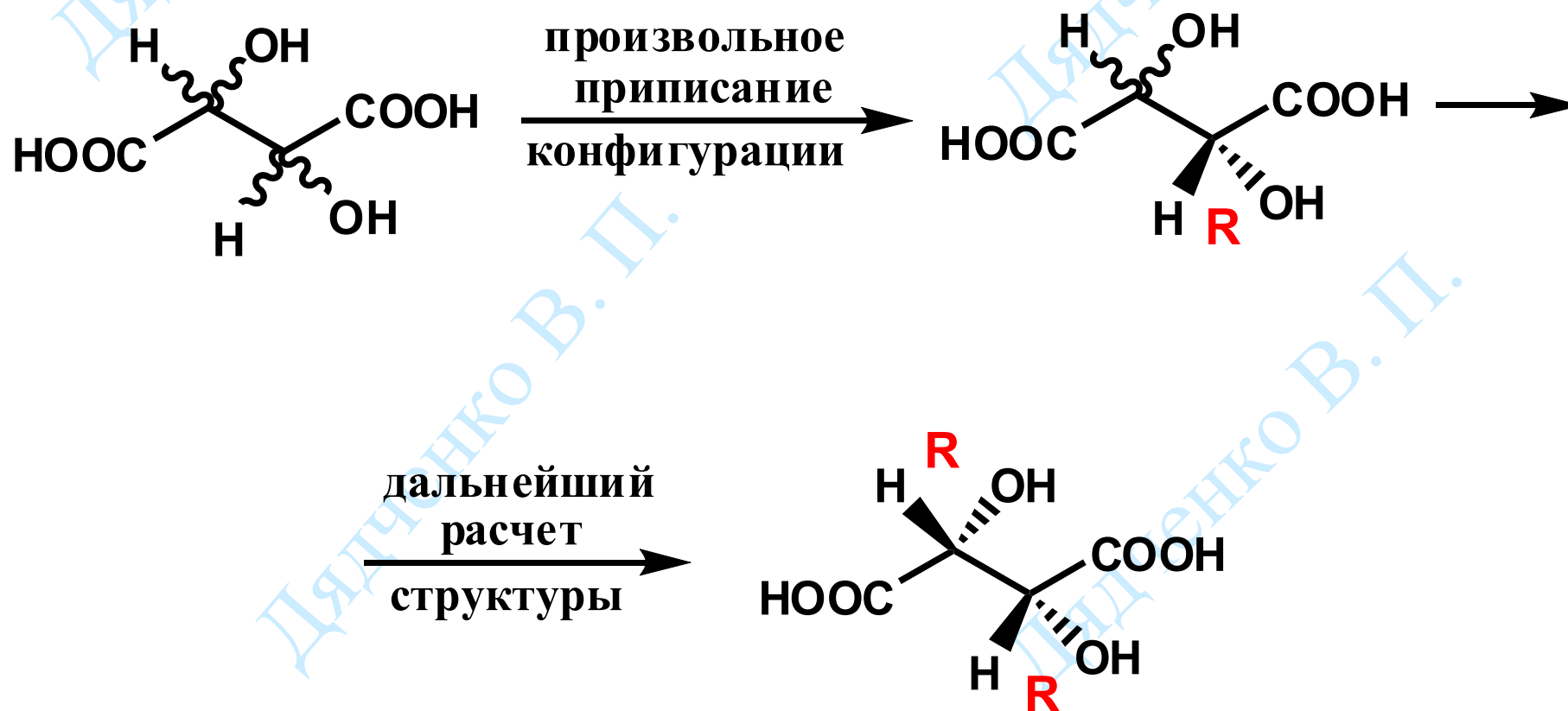
Абсолютная конфигурация природной (+)-винной кислоты

J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature*, 1951, v. 168, p. 271

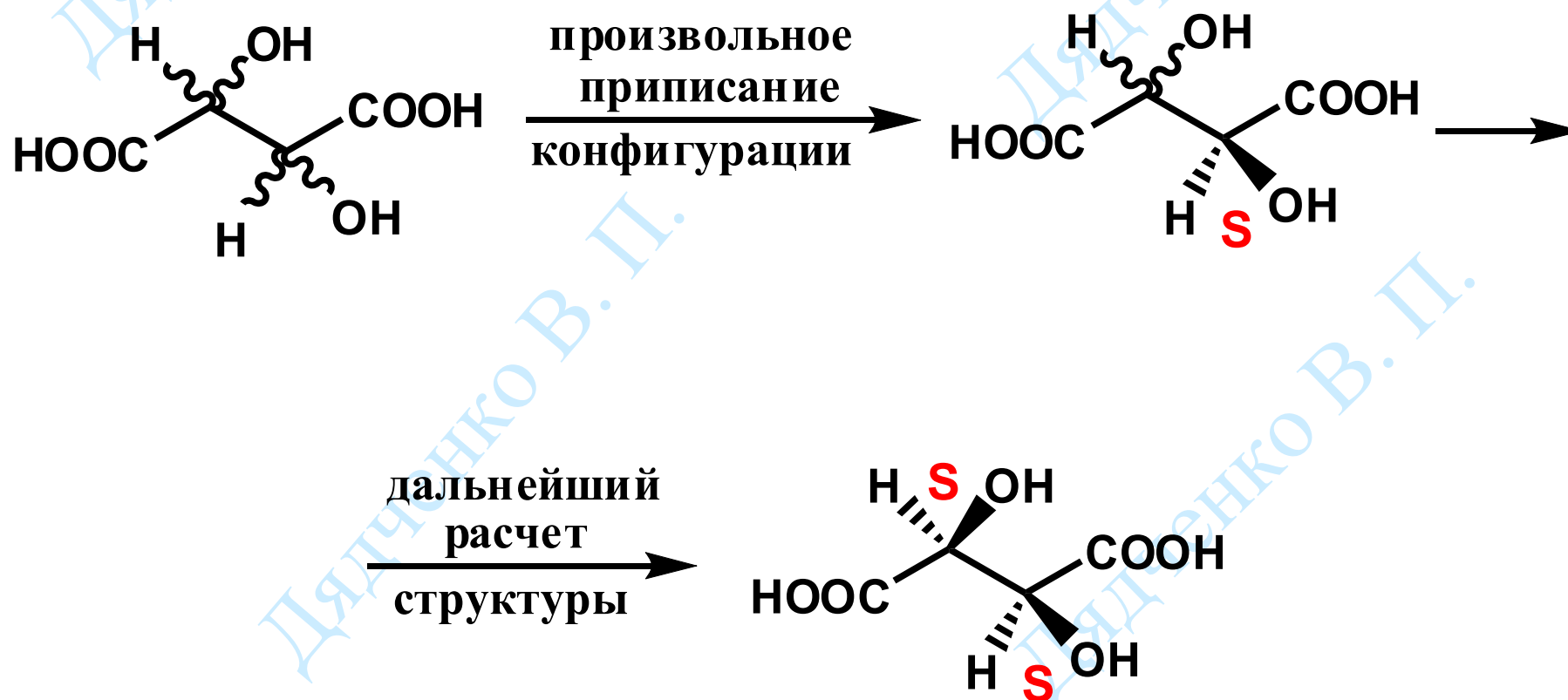


**Рентгеноструктурный анализ
натрий-рубидиевой соли (+)-винной кислоты**

Рентгеноструктурный анализ (+)-винной кислоты: случай 1 (MoK_α)

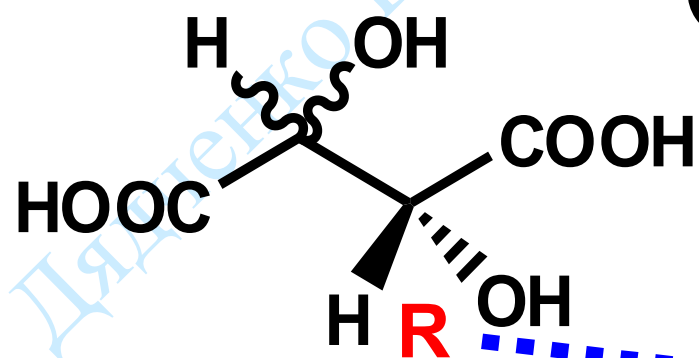


Рентгеноструктурный анализ (+)-винной кислоты: случай 2 (MoK_α)



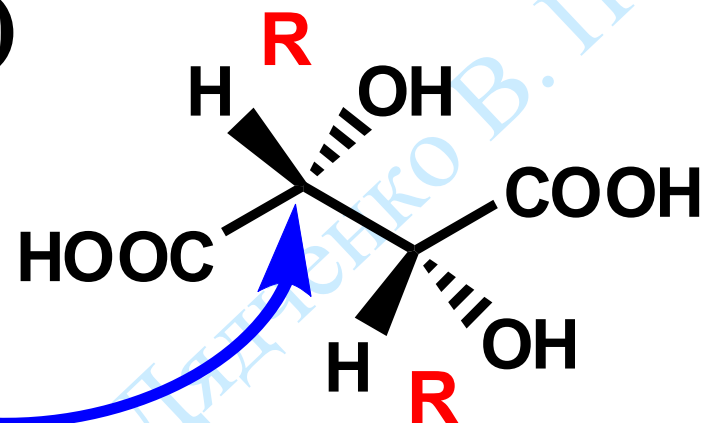
Относительная конфигурация

(MoK_{α})

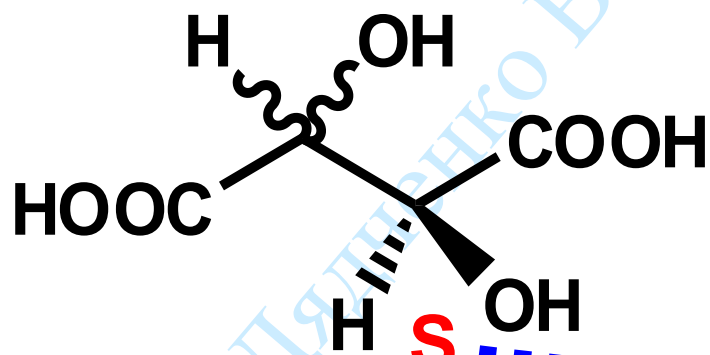


Если

то

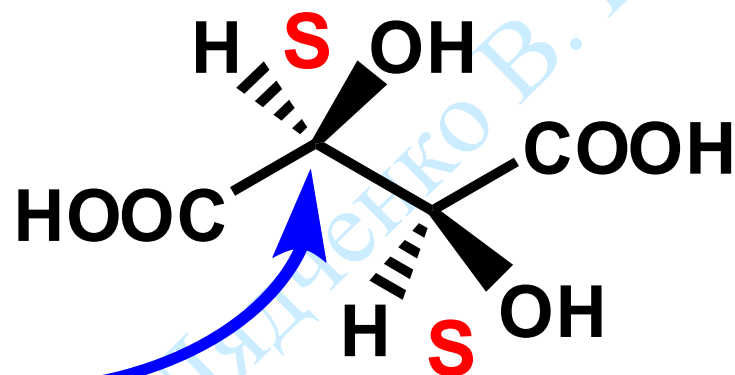


$2R^*, 3R^*$ или *rel-2R, 3R*



Если

то



Относительная конфигурация

Compendium of Chemical Terminology. Gold Book, IUPAC, 2014, version 2.3.3, p.1280

Относительная конфигурация - это конфигурация стереогенного (асимметрического) центра по отношению к какому-либо другому стереогенному центру, содержащемуся в том же молекулярном объекте.

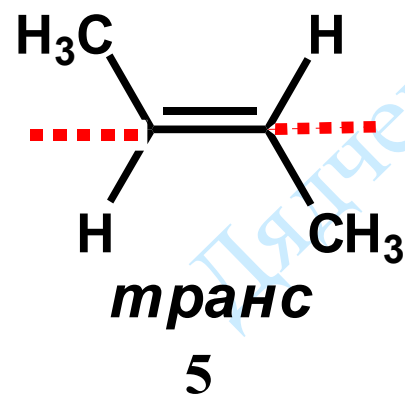
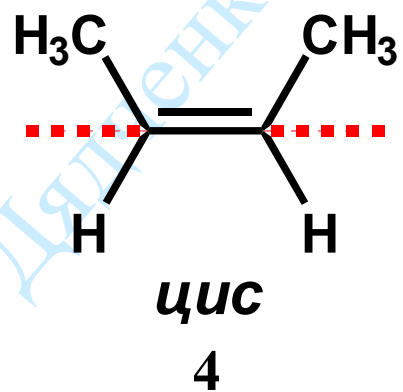
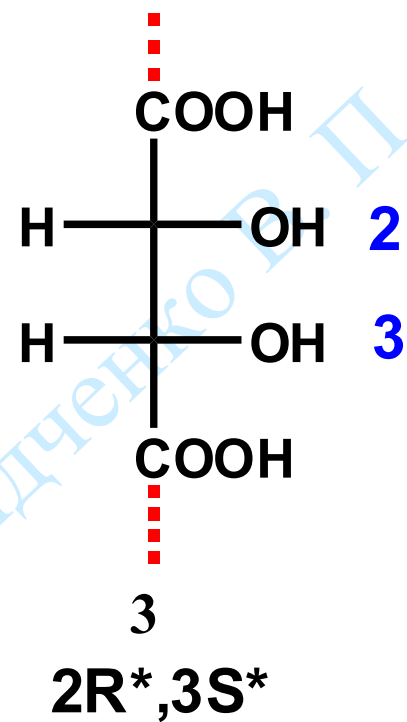
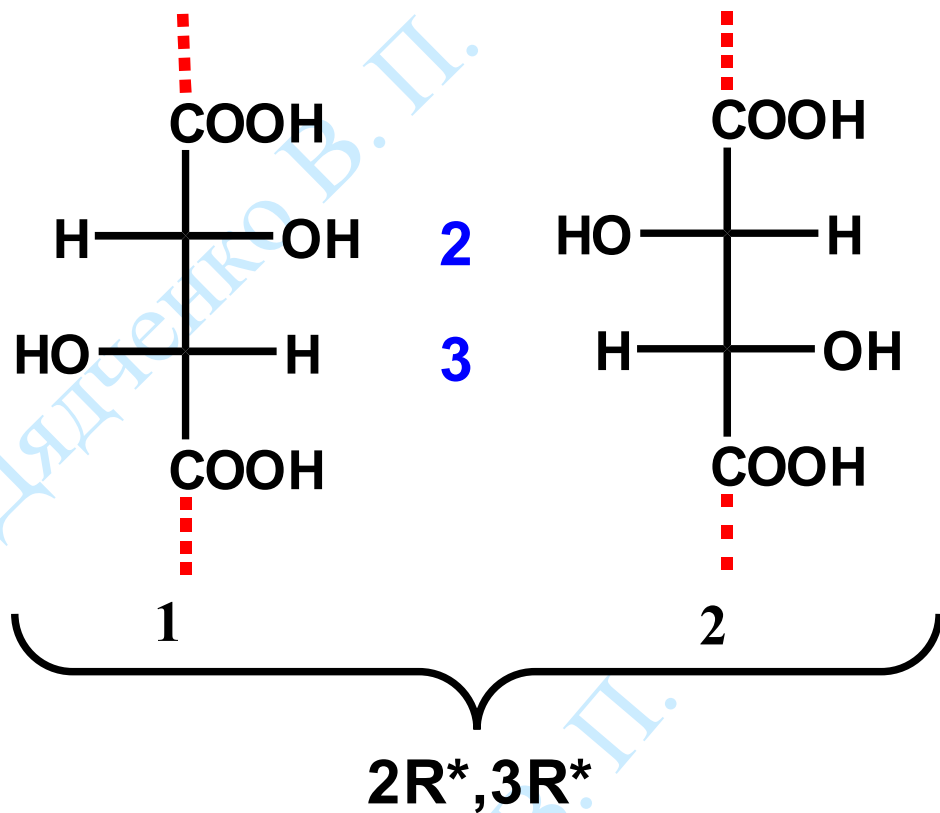
В отличие от абсолютной конфигурации,

относительная конфигурация

инвариантна по отношению к отражению в зеркале.

Относительная конфигурация, различая диастереомеры, может быть описана конфигурационными дескрипторами R^*, R^* и R^*, S^* , означающими, что соответствующие центры имеют одинаковую или противоположную конфигурацию...

Это определение может быть обобщено на случай стереогенных единиц, отличных от асимметрических центров.

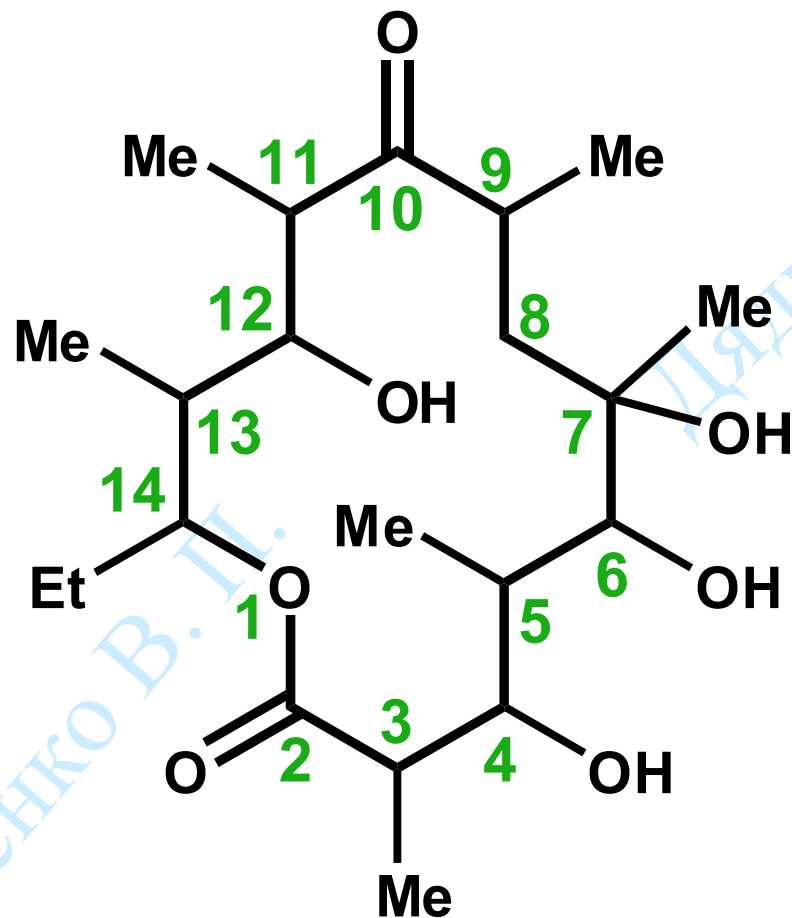


Относительная конфигурация

Эквивалентное определение

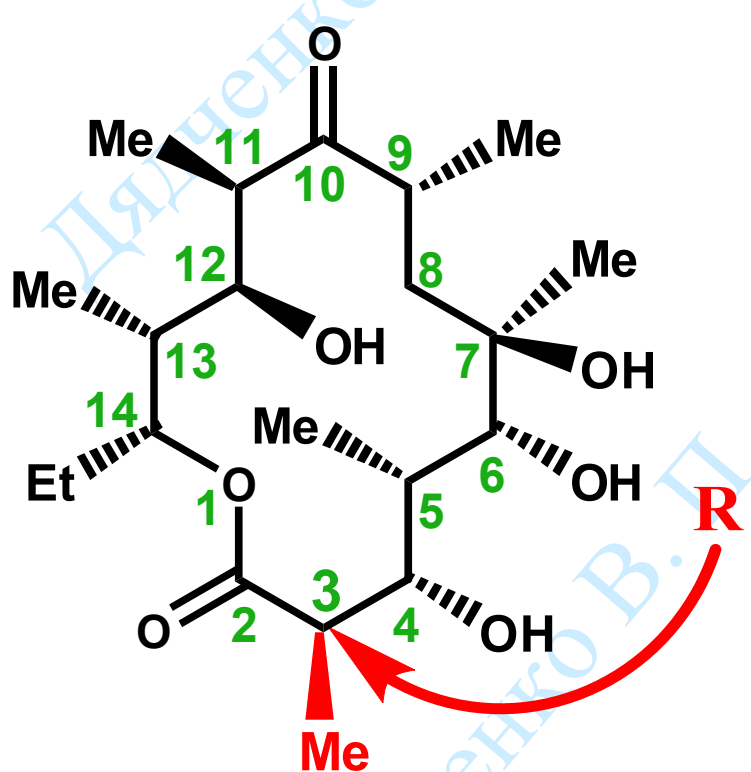
Относительная конфигурация –
это взаимное расположение атомов
(групп атомов) в молекуле
относительно *внутреннего ориентира*:
прямой линии или плоскости,
присущего данной молекуле.

Эритронолид В

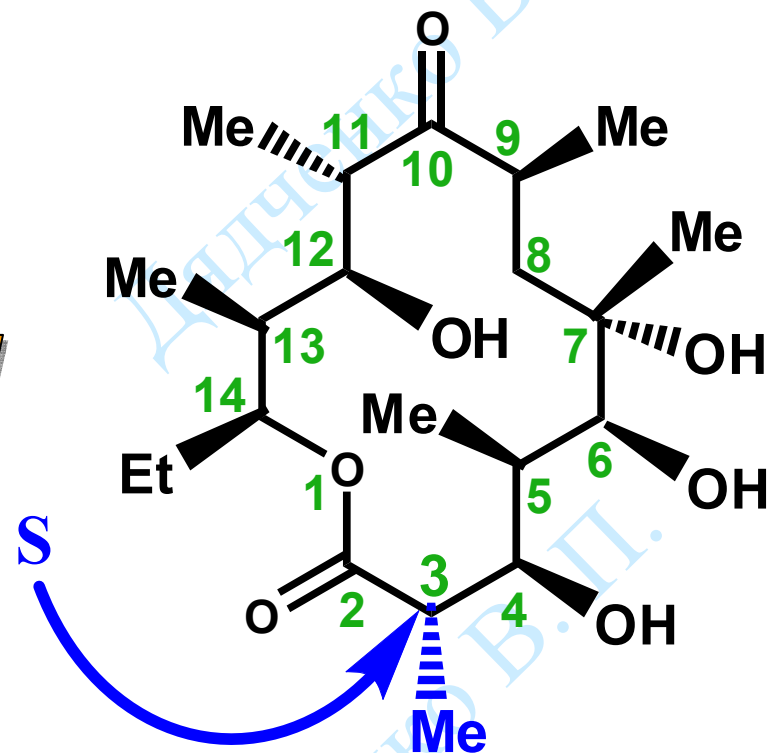


**Неопределенная конфигурация
стереогенных центров**

Абсолютная конфигурация стереогенных центров эритронолида В



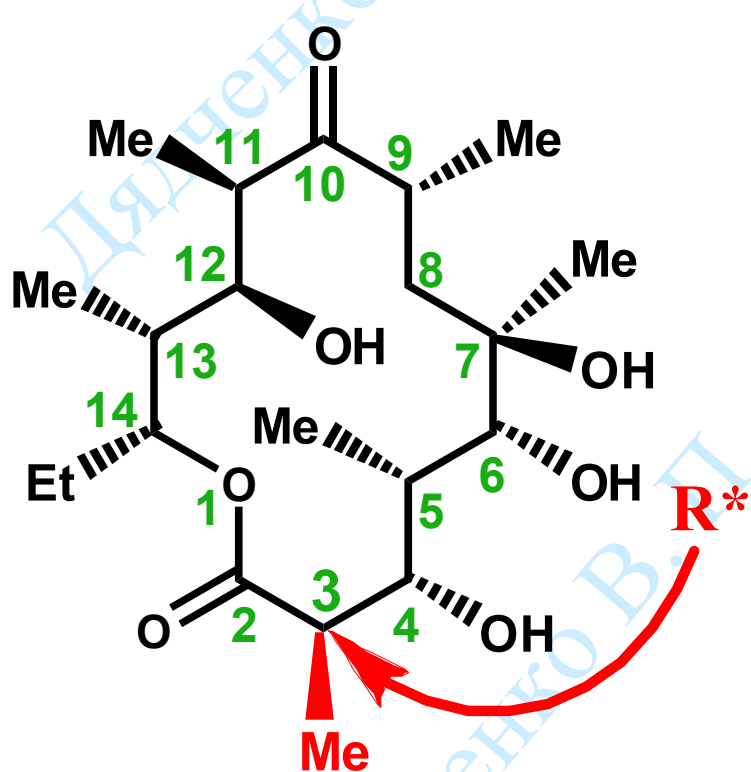
или



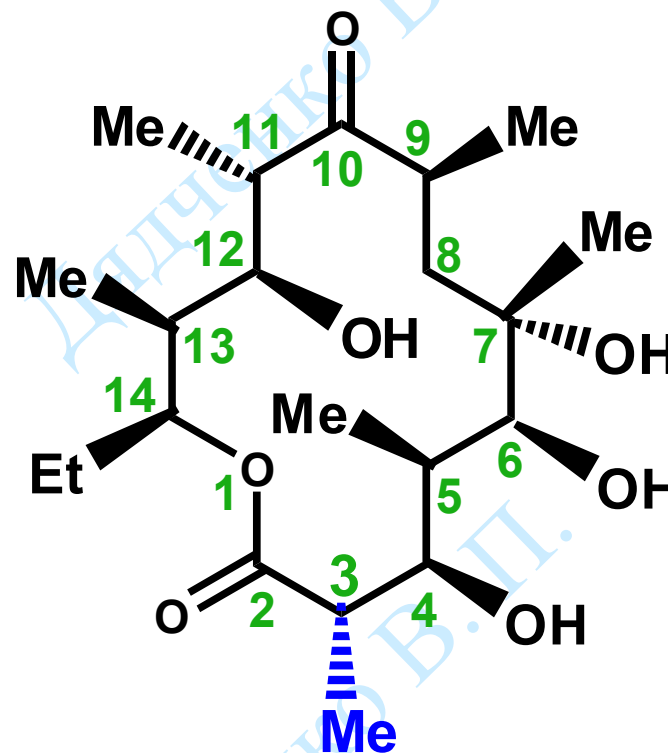
3R,4S,5S,6R,7R,9R,11R,12R,13S,14R

3S,4R,5R,6S,7S,9S,11S,12S,13R,14S

Относительная конфигурация стереогенных центров эритронолида В



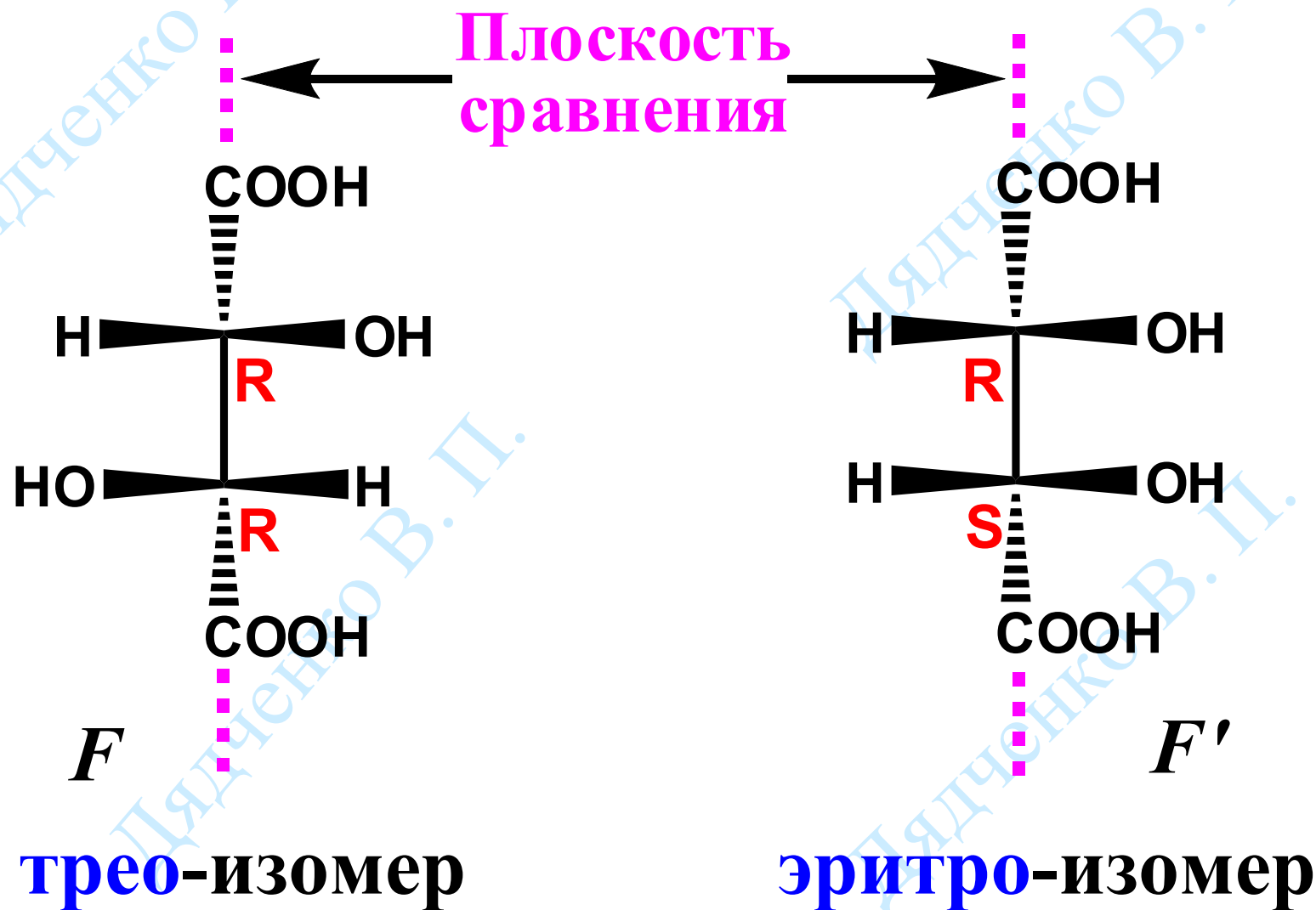
или



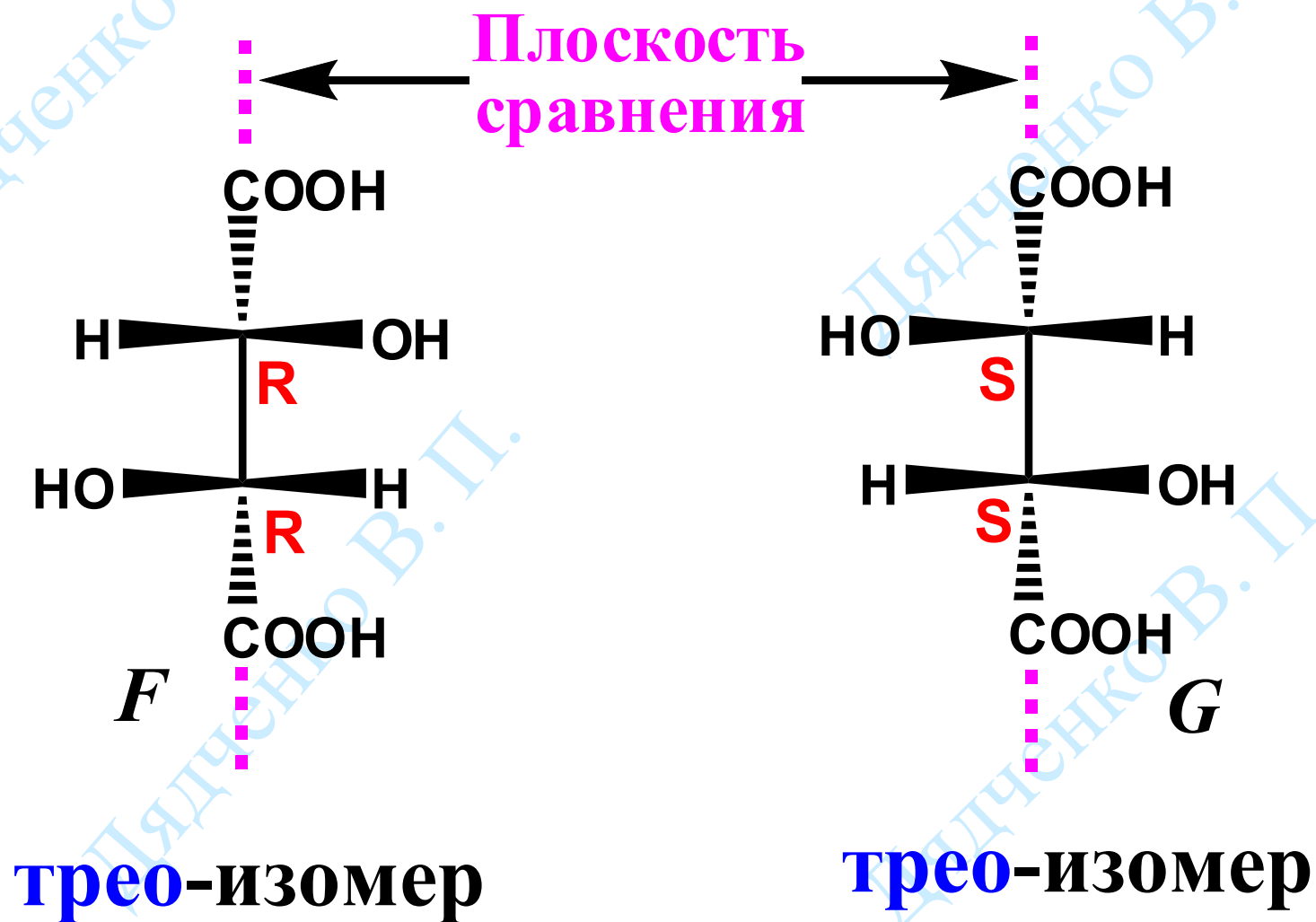
$3R^*, 4S^*, 5S^*, 6R^*, 7R^*, 9R^*, 11R^*, 12R^*, 13S^*, 14R^*$

или *rel*- $3R, 4S, 5S, 6R, 7R, 9R, 11R, 12R, 13S, 14R$

Диастереомерные винные кислоты



Энантиомерные винные кислоты



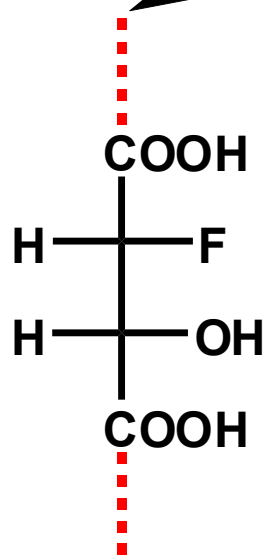
Относительная конфигурация энантиомеров и диастереомеров

У двух **энантиомеров**
относительная конфигурация
одинакова.

У двух **диастереомеров**
относительная конфигурация
различна.

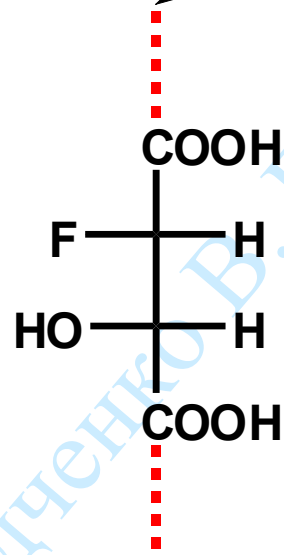
Относительная конфигурация
инвариантна
по отношению к отражению в зеркале

Плоскость сравнения
(перпендикулярна плоскости чертежа)

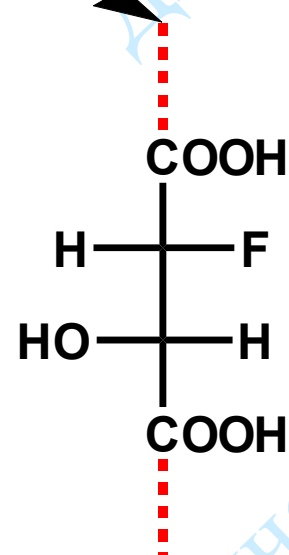


47

эритро-изомеры

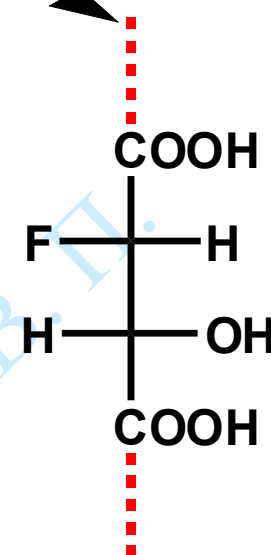


48



49

трео-изомеры



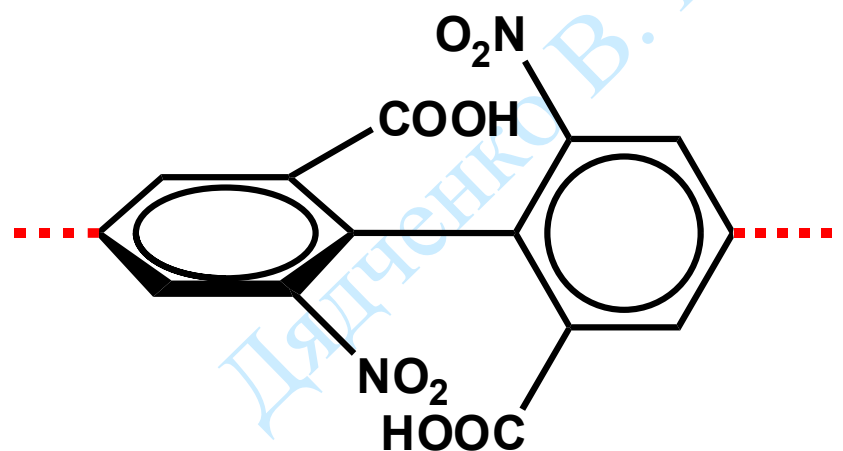
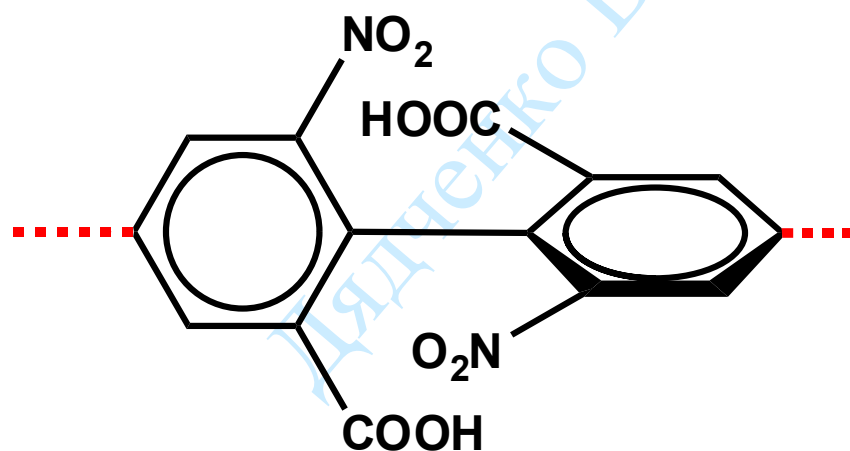
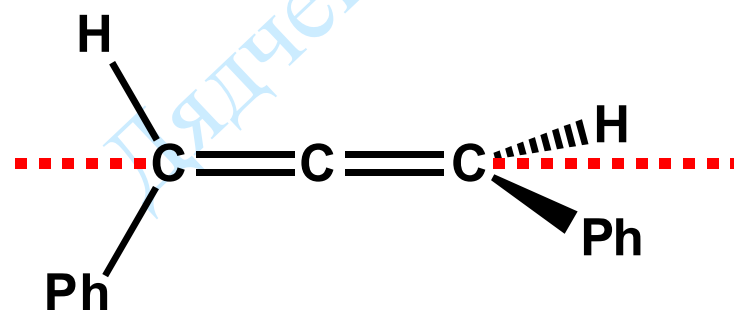
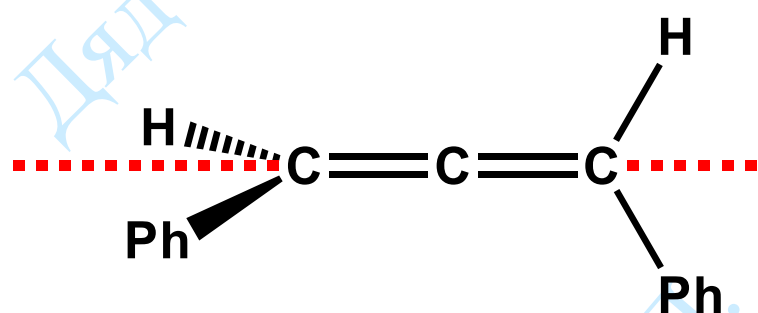
50

Медный анод:

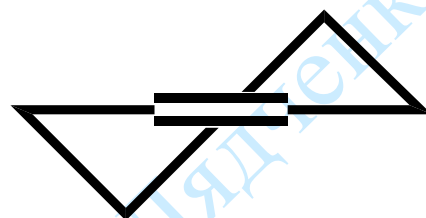
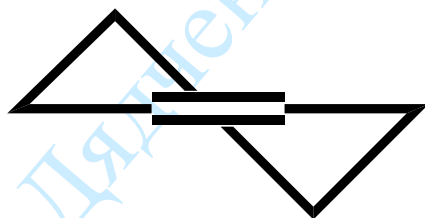
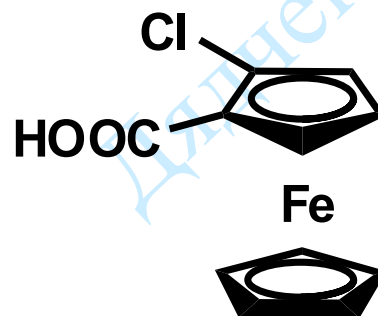
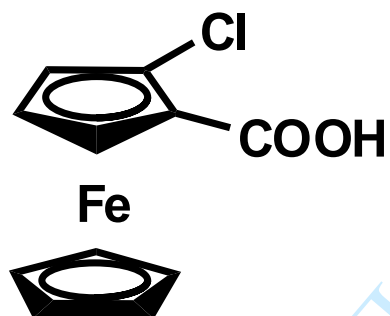
**мягкое рентгеновское излучение
с длиной волны $1.54178 \text{ \AA}$, (CuK α)**

**Такой вариант позволяет установить
абсолютную конфигурацию стереогенных центров
в том случае, если в молекуле присутствуют
атомы **кислорода**.**

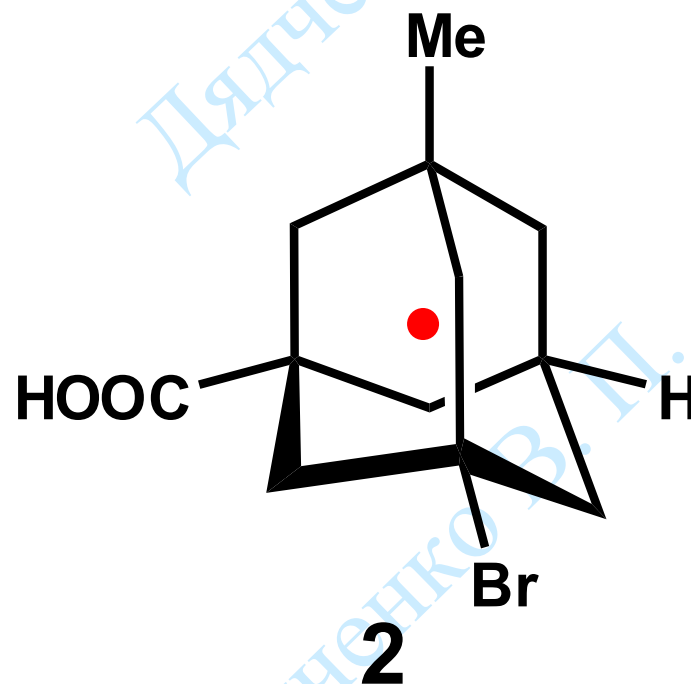
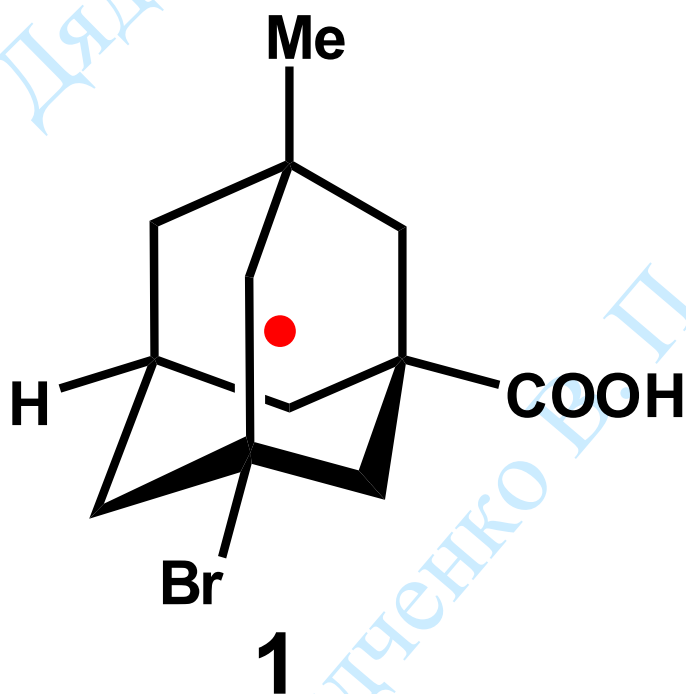
Хиральные молекулы без асимметрических атомов (осевая хиральность)



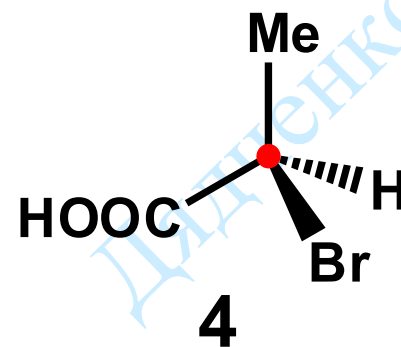
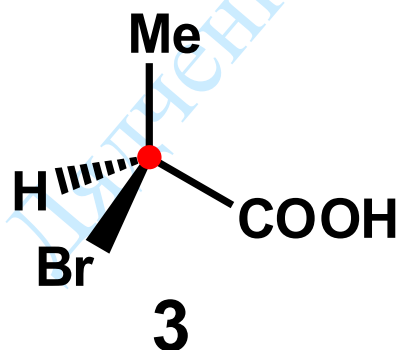
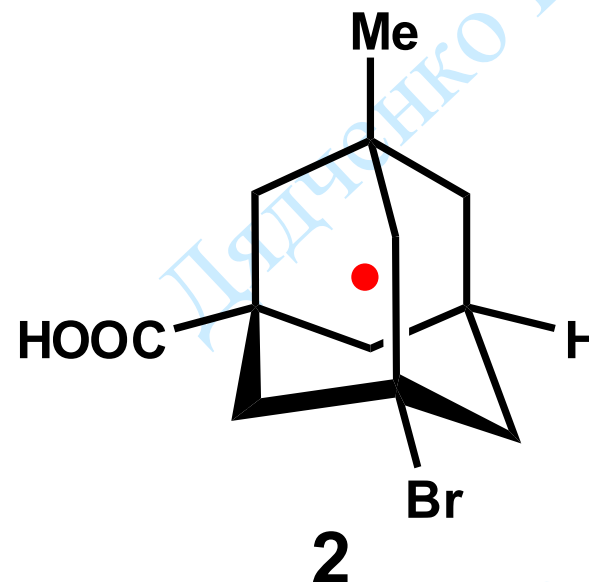
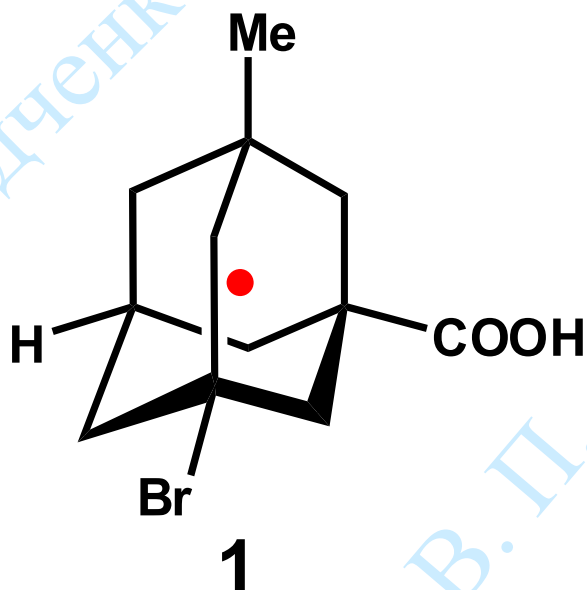
Хиральные молекулы без асимметрических атомов (планарная хиральность)



Молекулы, в которых центр хиральности
не находится на каком-либо атоме



Аналогия между производными метана и адамантана



Стереоселективность реакции



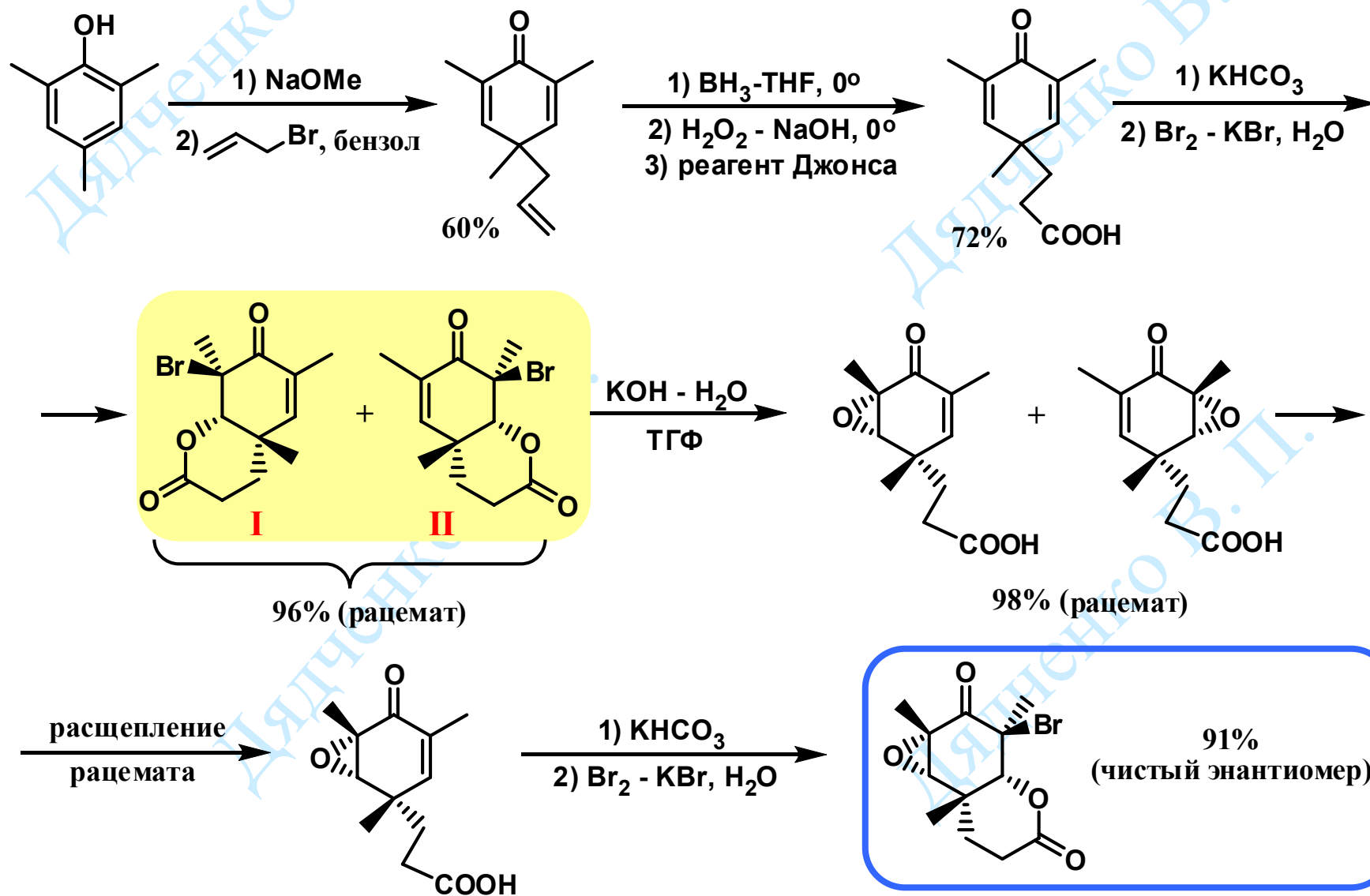
```
graph TD; A[Стереоселективность реакции] --> B[Энантио-селективность]; A --> C[Диастерео-селективность];
```

Энантио-
селективность

Диастерео-
селективность

Начальные стадии синтеза эритронолида В

E. J. Corey et al., J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 4618



На молекулярном уровне
хиральность
нельзя создать,
её можно только размножить.

Методы создания связи углерод-водород