

Просторова будова молекул

Основні питання теми:

1. Види ізомерії. Структурна ізомерія
2. Поняття про конформації та конфігурації органічних молекул.
3. Оптична ізомерія

Рекомендована література:

1. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко.- Київ: Ірпінь: „Перун”, 2005.- 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія/ Губський Ю.І.- К.: Нова книга. 2004.
3. Ластухін Ю.О. Органічна хімія// Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Л., 2000.- 864с.
4. Стеценко О.В. Біоорганічна хімія / О.В.Стеценко, Р.П. Виноградова. –К.: Вища школа, 1992.

Питання та завдання для самостійного опрацювання:

1. Охарактеризувати види структурної ізомерії та навести приклади даного виду ізомерії.
2. Зробити конспект питання: «Цис-, трансізомерія»

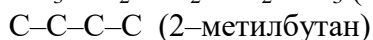
Конспект лекції

Для органічних сполук характерне явище ізомерії. Сполуки, що мають однакову молекулярну формулу, але різну будову й різні властивості, називають ізомерами.

1. Види ізомерії

1. Структурна

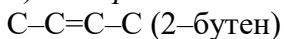
а) Ізомерія карбонільного скелета



|

с

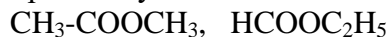
б) Ізомерія положення кратного зв'язку



в) Ізомерія положення функціональних груп



г) Ізомерія складу вуглеводневого радикалу:



д) Міжкласова ізомерія:

Алкени, циклоалкани C_nH_{2n} ; алкадієни, алкіни C_nH_{2n-2} ; одноатомні спирти, етери $C_nH_{2n+2}O$; альдегіди, кетони $C_nH_{2n}O$; одноосновні карбонові кислоти, естери $C_nH_{2n}O_2$; амінокислоти і нітросполуки.

е) Ізомерія сполук у молекулах яких є бензольне ядро орто-, мета- і пара ізомерія.

2. Просторова

а) геометрична (цис-, трансізомерія)

б) оптична ізомерія

в) динамічна ізомерія

Сучасні уявлення про просторову будову органічних молекул ґрунтуються на просторових структурах, виведених на основі теорії молекулярних орбіталей. Розгляд молекулярних орбіталей як лінійної комбінації атомних орбіталей (метод МО-ЛКАО) визначає не тільки умови утворення хімічного зв'язку, а й форму МО та їх орієнтацію у просторі, тобто теоретично прогнозує просторову будову сполуки, що утворюється.

2. Поняття про конформації та конфігурації органічних молекул

Органічні молекули не є застиглими, жорсткими просторовими утвореннями (структурами). У них спостерігаються різноманітні коливання, рух атомів біля рівноважних положень, що, однак, не порушує просторової будови сполуки.

Молекули деяких органічних речовин з однаковою якісним і кількісним складом, а

також однаковим характером і порядком зв'язку між атомами відрізняються відносним розміщенням атомів у просторі, що зумовлює їх просторову ізомерію, або ж стереоізомерію. Стереоізомери поділяють на конформаційні (ті, що мають різні конформації) і конфігураційні (ті, що мають різні конфігурації).

Конформаціями називають просторові структури, які виникають у результаті внутрішнього обертання груп атомів навколо простого карбон-карбонового зв'язку (відносно якого визначається положення атомів у просторі). На відміну від них *конфігурації* – це такі просторові розміщення атомів і груп атомів у молекулах, що не можуть бути переведеними одне в інше обертанням навколо простих зв'язків.

Конфігураційна ізомерія

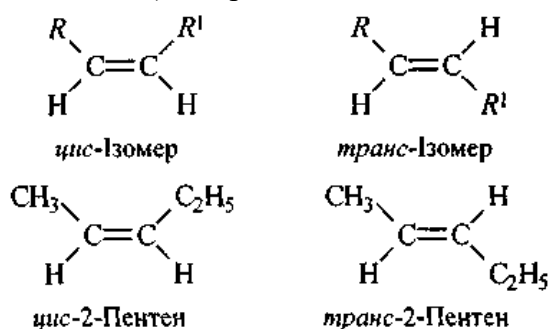
Конфігураційні ізомери, як уже було зазначено, не можуть переходити один в інший обертанням навкруги простого зв'язку, цей перехід вимагає розриву одних зв'язків (що потребує досить значних витрат енергії) й утворення інших.

Розрізняють два основні типи конфігураційної ізомерії – *цис-*, *транс-*ізомерію й оптичну ізомерію.

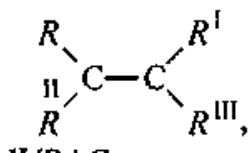
ЦИС-. ТРАНС-ІЗОМЕРІЯ (E/Z-ІЗОМЕРІЯ)

цис-, *транс-*Ізомерія (застаріла назва – геометрична ізомерія) – це такий вид стереоізомерії, коли ізомери розрізняються за просторовою орієнтацією атомів або груп атомів у молекулі відносно деякої площини, наприклад площини подвійного зв'язку в молекулах ненасичених сполук або площини циклу в молекулах циклоалканів.

цис-, *транс-*Ізомерія алкенів, відносно площини подвійного зв'язку зумовлена неможливістю вільного обертання навколо зв'язку C=C (для розриву π -зв'язку необхідно від 120 до 210 кДжмоль⁻¹). Тому заміщені похідні етену типу R-CH=CH-R' повинні існувати в двох ізомерних формах. Той ізомер, у якого обидва замісники – R і R' – лежать по один бік від площини л-зв'язку, позначається як *цис-ізомер* (від лат. *cis* – цей, по цей бік), а інший – у якого замісники R і R' розміщені по різні боки від площини подвійного зв'язку – *транс-ізомер* (від лат. *trans* – через, по той бік), наприклад:



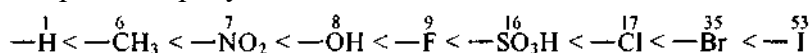
Однак можливості позначень *цис-*, *транс-*конформацій обмежені двома замісниками. Для похідних з більшою кількістю замісників біля подвійного зв'язку потрібна досконаліша, універсальна система позначень. Тому для сполук, які мають у загальному випадку чотири замісники біля C=C зв'язку, таких як відповідно до номенклатури IUPAC запропонована система E/Z-позначень (E/Z-номенклатура). Згідно з цією номенклатурою спочатку для кожного з атомів Карбону



подвійного зв'язку вирішується питання, який саме із замісників біля цього атома є старшим. Потім, залежно від взаємної орієнтації двох старших замісників, позначають ізомер як E- (від нім. *Entgegen* – напроти), якщо обидва старші замісники розміщені по різні боки від площини я-зв'язку, і як Z-ізомер (від нім. *Zusammen* – разом), якщо два старші замісники перебувають по один бік від цієї площини.

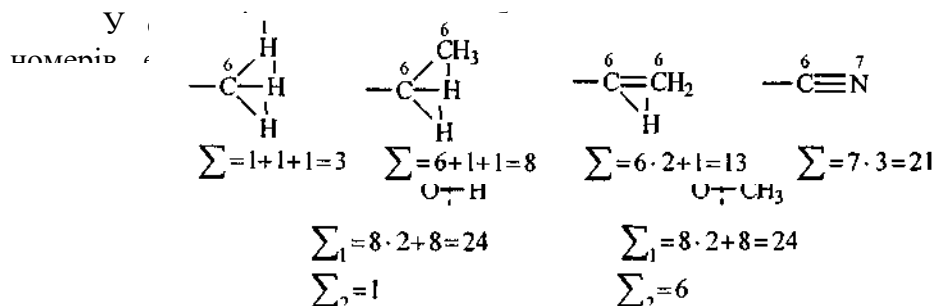
Старшинство замісників визначається насамперед *атомним номером* елемента, атом якого безпосередньо сполучений з атомом Карбону подвійного зв'язку. Так, старшинство

замісників зростає в ряду

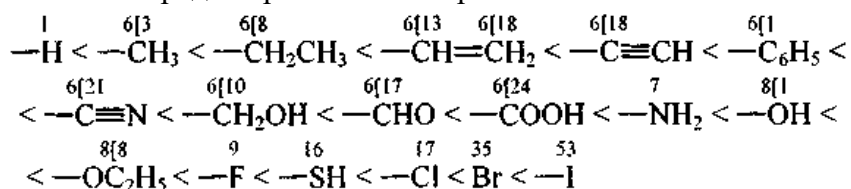


Якщо різні замісники сполучаються з Карбоном подвійного зв'язку через однакові атоми, то старшинство таких замісників визначається сумою атомних номерів елементів, що йдуть слідом, тобто в а-положенні вздовж ланцюга замісника, наприклад:

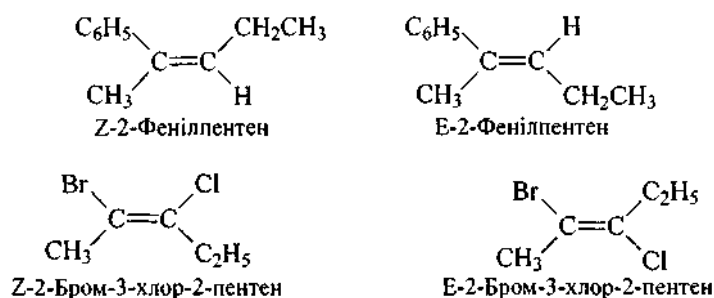
(цифрою позначений атомний номер елемента)



Виходячи з наведених міркувань, досить поширені замісники і функціональні групи можна розмістити в ряд за зростанням старшинства:



Тепер можна розглянути приклади E/Z-ізомерів:



E/Z-Ізомери різняться фізичними і хімічними властивостями, а іноді й фізіологічним впливом. Зазвичай температури плавлення E(транс)-ізомерів вищі, ніж Z(цис)-ізомерів. цис-Ізомери мають більші густину і показник заломлення, певний дипольний момент. Нагріванням можна досягти часткового, а іноді повного переходу одного ізомера в інший (у цьому разі π-зв'язок розривається і знов утворюється після внутрішнього обертання на 180°).

Взагалі *цис-*, *транс*-ізомерію слід розглядати як окремий випадок E/Z-ізомерії, характерний для молекул, що мають два однакові замісники по різні боки площини подвійного зв'язку або площини циклу.

Аналогом *цис-*, *транс*-ізомерії відносно зв'язку C=C є *син-*, *анти*-ізомерія відносно зв'язків C=N або N=N. *син*-Ізомерія відповідає *цис-*, а *анти*- *транс*-конфігурації.

3. Оптична ізомерія

Оптичними ізомерами є оптично активні речовини, які різняться своєю здатністю обертати площину поляризації світла.

Оптична активність. Хіральність. Оптична активність, або *оптична діяльність*, була виявлена на початку минулого сторіччя французьким хіміком Ж. Біо. Він помітив здатність деяких органічних речовин обертати площину поляризації поляризованого світла, пізніше її було названо оптичною активністю. Раніше така здатність була виявлена для кристалів кварцу, причому деякі з них обертали площину поляризації вправо (за годинниковою стрілкою), інші – вліво (проти годинникової стрілки). У 1848 р. така сама властивість була виявлена Л. Пастером у винних кислот. Л. Пастер висловив припущення,

що оптична активність пов'язана з просторовою асиметрією будови молекул таких речовин. Докладніше це явище було пояснене у працях Ж. Ле Беля і Я. Вант-Гоффа, які пов'язували оптичну діяльність органічних речовин з наявністю в їхніх молекулах *асиметричних атомів Карбону*¹, тобто атомів Карбону, сполучених з чотирма різними замісниками (лігандами).

Відома величезна кількість сполук, що виявляють оптичну активність, їхньою загальною властивістю є те, що молекули нетотожні своїм дзеркальним відображенням, тобто не можуть бути суміщені з ними, як ліва рука з правою. Для позначення таких відношень було введено термін «*хіральність*» (від грец. рука), а кожний із розглянутих об'єктів назвали *хіральним* (*хіральною структурою*). Найпростішим прикладом хіральної структури є атом Карбону з чотирма різними замісниками, тобто асиметричний атом Карбону, який зазвичай позначається C* (рис. 1). Ці замісники можна

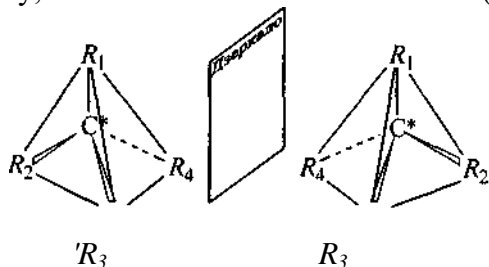


Рис. 1. Хіральні молекули (дзеркальні зображення)

розмістити навколо хірального атома Карбону двома способами, внаслідок чого утворюються дві хіральні молекули, які неможливо ототожнити (сумістити) одну з одною внутрішнім обертанням. Для прикладу на рис. 2 зображено такі молекули молочної кислоти:

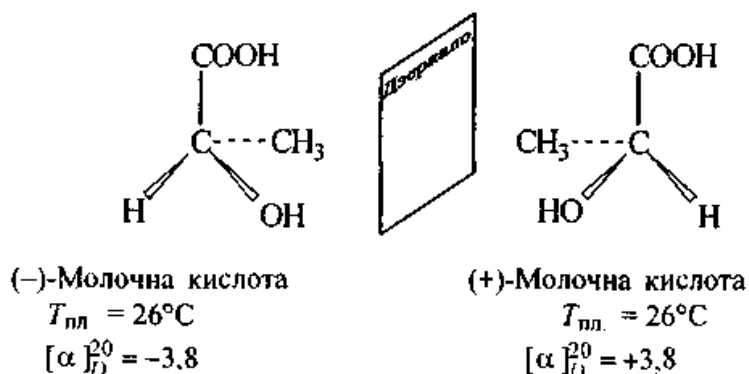


Рис. 2. Хіральні молекули молочної кислоти

Енантіомери. Рацемати. Стереїзомери оптично активних речовин, що є дзеркальними відображеннями, називають також *енантіомерами*, або *оптичними антиподами* (від грец. протилежний), або *дзеркальними ізомерами*. Вони не відрізняються більшістю фізичних характеристик (за винятком того, що кристалізуються в *енантіоморфних* – дзеркально протилежних формах), виявляють однакову реакційну здатність до оптично неактивних речовин. Енантіомери в розчинах і газоподібному стані здатні обертати площину поляризації на однакові кути, але в різних напрямках; правообертаючі позначають як (+)-ізомери, а лівообертаючі – знаком (-). Крім цього, дзеркальні ізомери часто дуже сильно різняться своєю фізіологічною дією.

Однакові кількості ліво- і правообертаючих енантіомерів здатні утворювати оптично неактивну модифікацію – так званий *рацемат*. У твердій фазі рацемати (на відміну від рідкої, газової фаз та розчинів) можуть бути трьох форм:

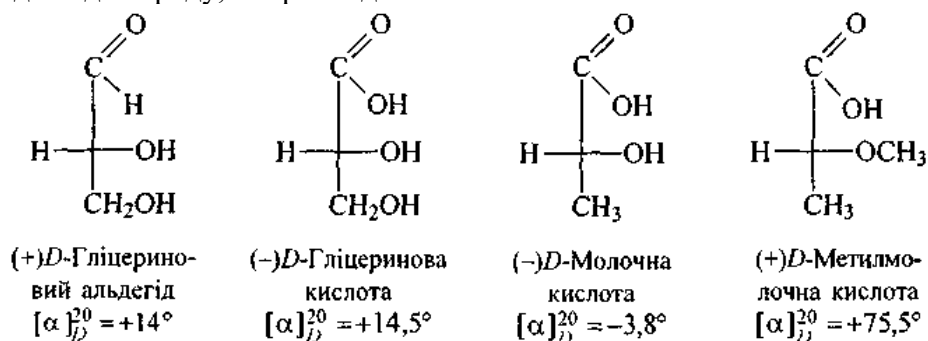
1) *рацемічна суміш* – механічна суміш індивідуальних кристалів ліво- і правообертаючого енантіомерів;

2) *рацемічна сполука* (*істинний рацемат*) – молекулярна сполука, що містить однакову кількість обох енантіомерів і відрізняється від них своїми фізичними властивостями (температурою плавлення, густиною тощо);

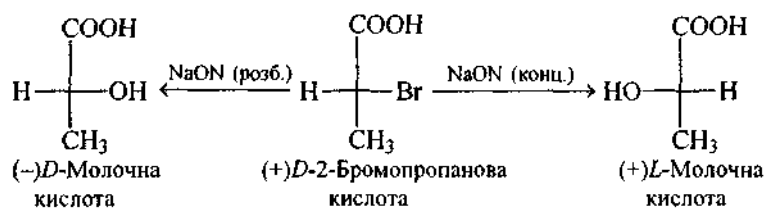
3) *рацемічний твердий розчин* – кристалічна молекулярна сполука, яка містить різну кількість антиподів.

Абсолютна і відносна конфігурація. D- і L-ряди. Конфігурацію хіральних атомів Карбону, тобто просторове розміщення груп атомів (лігандів) навколо С*, можна описати двома способами. **Абсолютна конфігурація** визначає дійсне просторове розміщення лігандів навколо хірального атома Карбону в оптично активній молекулі. Поняття **відносної конфігурації** використовується для порівняння розміщення лігандів зі **стандартним (опорним, базисним)** стереоізомером. У цьому разі оптично активні молекули зі спорідненою конфігурацією асиметричного атома Карбону належать до одного й того самого **стереохімічного ряду**. Для встановлення відносної конфігурації оптично активних гідроксидних стереоізомерів Е. Фішер (1891 р.) і М. А. Розанов (1906 р.) незалежно один від одного запропонували 2,3-гідроксипропаналь (гліцериновий альдегід). Причому правообертаючому ізомеру була довільно приписана конфігурація D (від лат. *dextragyrus* – правообертаючий), а лівообертаючому визначена належність до L-ряду (від лат. *laevogyrus* – лівообертаючий). Треба наголосити, що префікси D- та L- були приписані зазначеним структурам згідно з визначенням і стосуються тільки конфігурацій цих речовин. Вони не містять жодного натяку на знак обертання («+» або «-»).

Так, оптично активні речовини, добуті з (+)D-гліцеринового альдегіду, належать до D-ряду стереоізомерів незалежно від знака кута обертання площини поляризації світла, а добуті з його антипода – до L-ряду, наприклад:



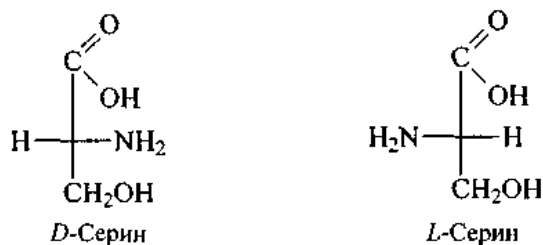
Якщо заміщення відбувається безпосередньо біля асиметричного центра, то конфігурація молекули може змінитися, наприклад з (+)D-2-бромпропанової кислоти під дією розбавленого розчину луку утворюється (-)D-молочна (-)D-2-гідроксипропанова) кислота, а під дією концентрованого луку – (+)L-молочна (+)L-2-гідроксипропанова) кислота:



З наведеної схеми видно, що в результаті взаємодії з концентрованим лугом змінилася конфігурація молекули, тобто конфігурація молекули стала протилежною вихідній. Це явище дістало назву **вальденівського обертання** (за ім'ям його першовідкривача – П. Вальдена). Вальденівське обертання, або **інверсія конфігурації**, трапляється дуже часто і має принципове значення для всієї стереохімії органічних сполук.

Для амінокислот у системі D/L базисною сполукою є серин, тобто для віднесення амінокислоти до D- чи L-ряду розглядається конфігурація атома С*, безпосередньо сполученого з карбоксильною групою. Якщо він відповідає конфігурації D-серину, то йдеться про D-амінокислоту, в противному разі – про L-амінокислоту, наприклад:

Визначення конфігурації оптично активних речовин за допомогою системи Кана – Інгольда – Прелога (R/S). Попередньо були розглянуті оптично активні молекули, де



хіральні центри відрізняються просторовим розміщенням двох лігандів (атома Гідрогену і гідроксильної групи у гідроксисполуках або ж атома Гідрогену й аміногрупи – в амінокислотах). Для таких сполук застосовують позначення належності до абсолютного стеричного ряду за допомогою системи *DIL*.

Однак у деяких складніших випадках цю систему не можна було використати. Тому Р. Кан, К. Інгольд і В. Прелог запропонували більш загальну і досконалу систему позначення конфігурації за допомогою символів *R* та *S*. Згідно з цією системою для опису хірального атома Карбону необхідно зорієнтувати молекулу так, щоб наймолодший замісник був напрямлений від спостерігача (за умовну площину, в якій спостерігається молекула). При цьому три інші ліганди, сполучені з асиметричним атомом C^* , відхилені від умовної площини в бік спостерігача. Якщо їх старшинство зменшується за годинниковою стрілкою, то хіральний центр має *L*-конфігурацію (від лат. *rectus* – правий), коли ж проти годинникової стрілки – то *S*-конфігурацію (від лат. *sinistre* – лівий). Старшинство лігандів визначається так само, як і в системі *EIZ* для опису просторових ізомерів алкенів або цикланів. Приклади сполук, які неможливо описати в системі *DIL*, наведено на рис. 3.

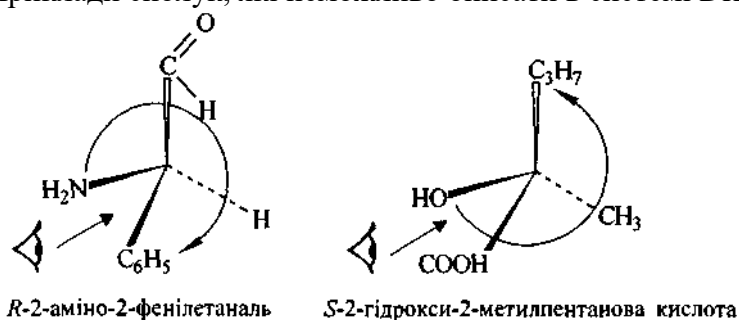


Рис. 3. Приклади зображення сполук у системі *R/S*

У результаті нескладних просторових перетворень від позначення конфігурації сполуки в системі *DIL* неважко перейти до її *RS*-конфігурації, і навпаки (рис. 4).

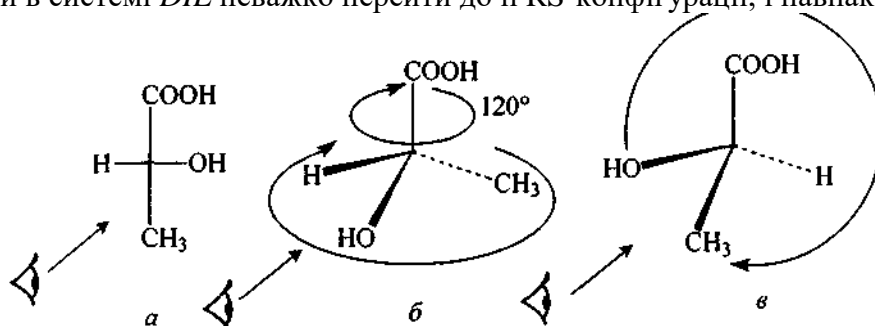


Рис. 4. Приклад переходу від позначень у системі *D/L* до позначень у системі *R/S*:

a – (-)*D*-молочна кислота (формула Фішера); *б* – тетраедричне зображення молекули (-) *D*-молочної кислоти; *в* – *R*-конфігурація молекули молочної кислоти