

Лекция 3

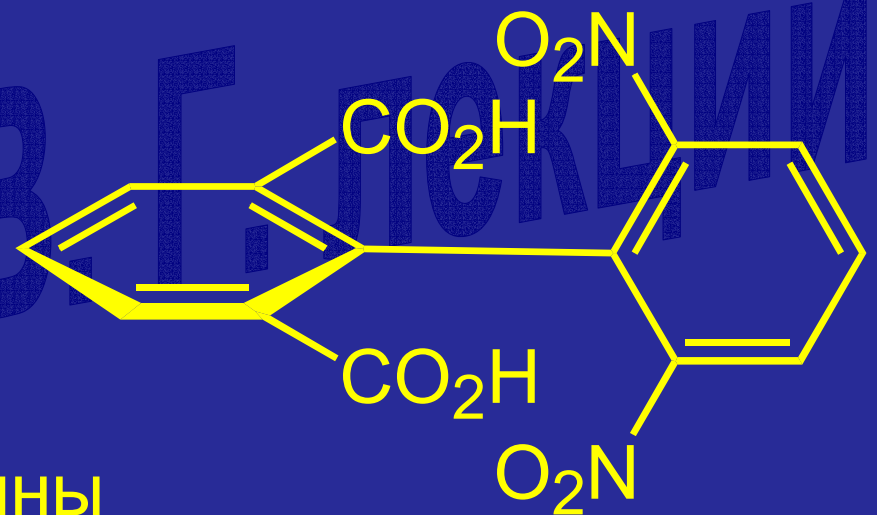
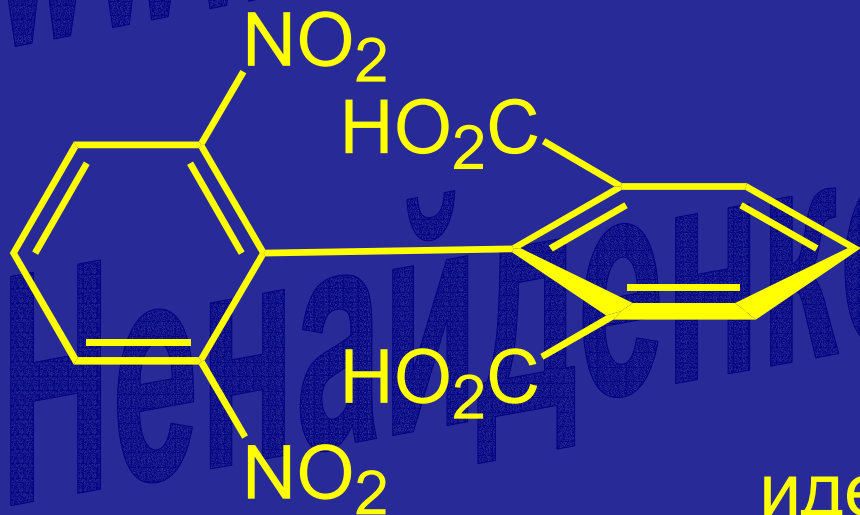
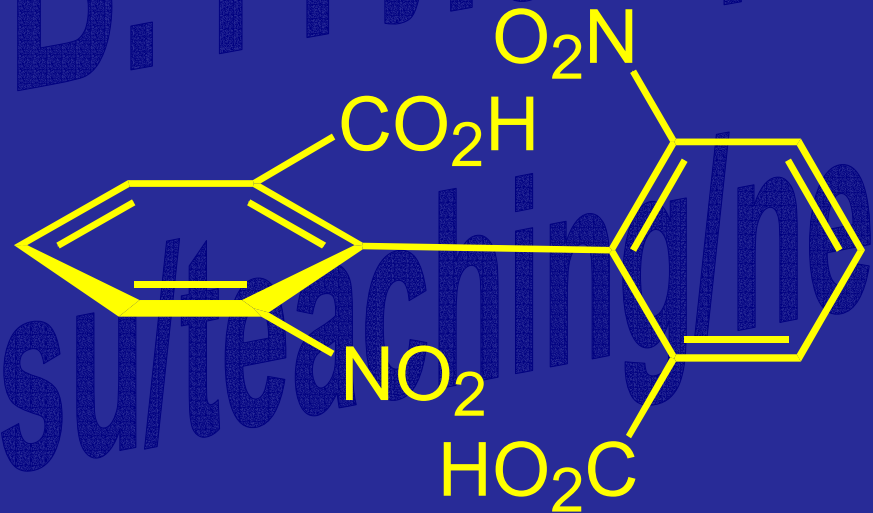
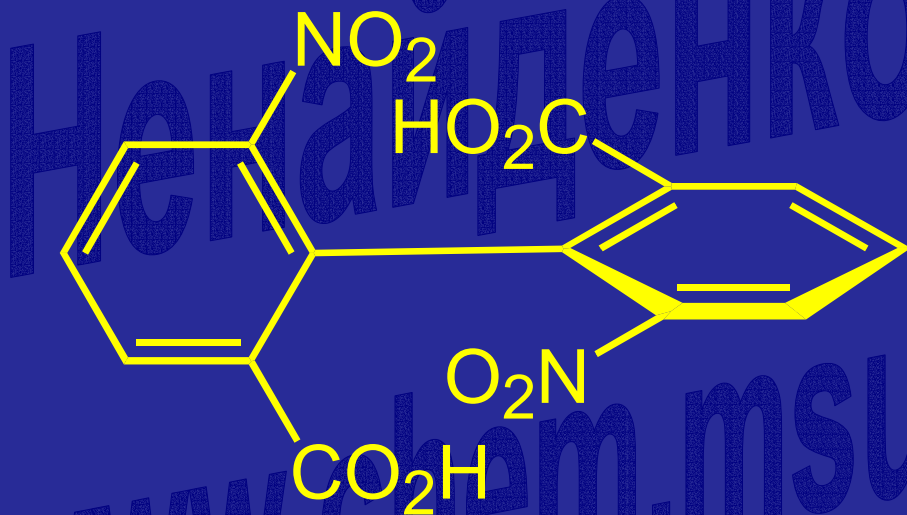
Основы стереохимии

- ◆ *Frontis nulla fides* –
- ◆ Наружность обманчива

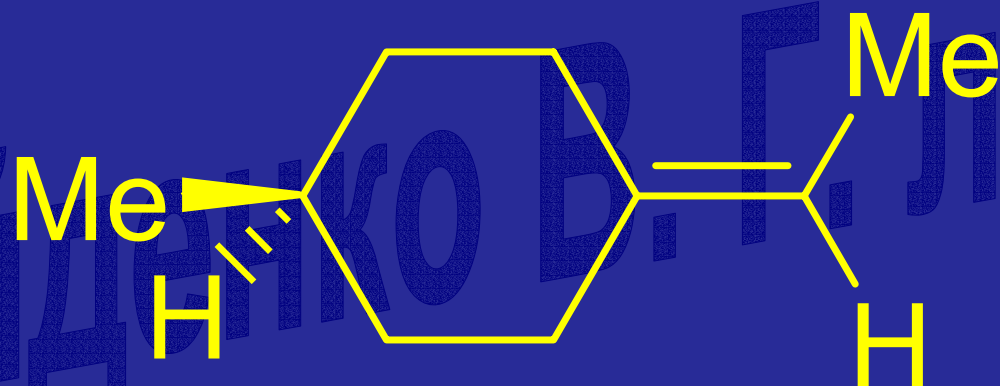
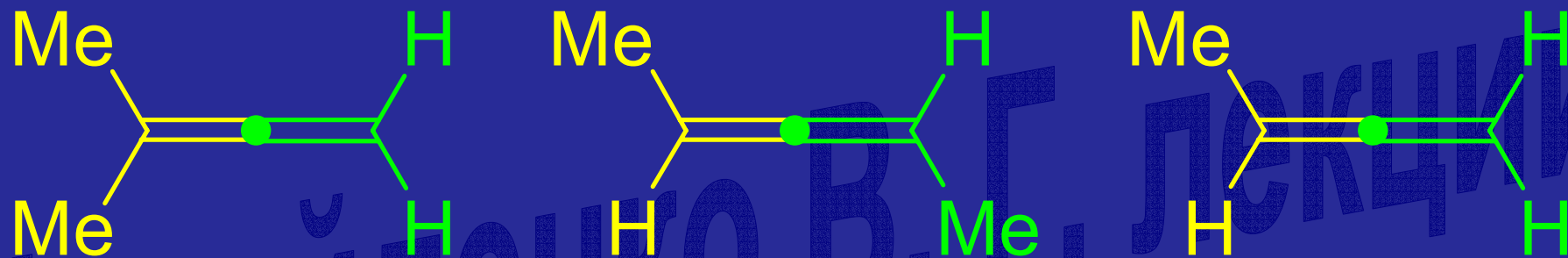
- ♦ Виды энантиомерии: центровая, планарная, аксиальная, спиральная. Рацематы. Абсолютная и относительная конфигурации.
- ♦ Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами.
- ♦ Диастереомеры. Мезо-формы. Эритро- и трео-номенклатура. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой.
- ♦ Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованным углеродом: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена
- ♦ Динамические аспекты стереохимии. Конформации, конформеры. Заслоненная (син-перипланарная), заторможенная (анти-перипланарная) скошенная (гош-) конформации. Барьеры вращения и кривые потенциальной энергии для соединений с открытой цепью.

Хиральная ось

зеркало

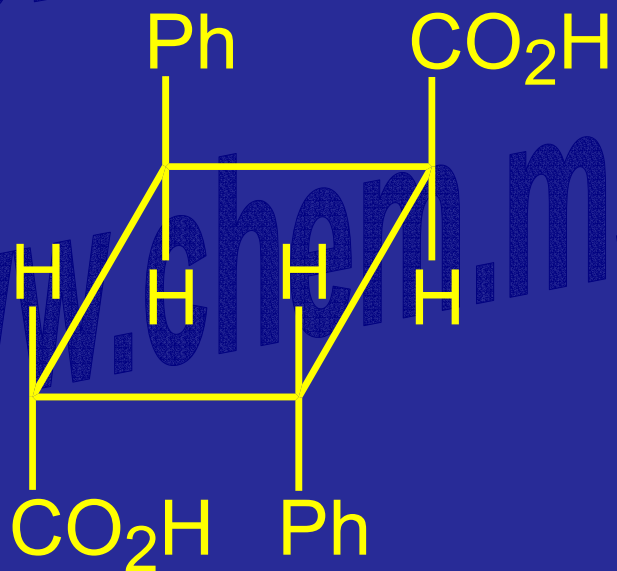


идентичны

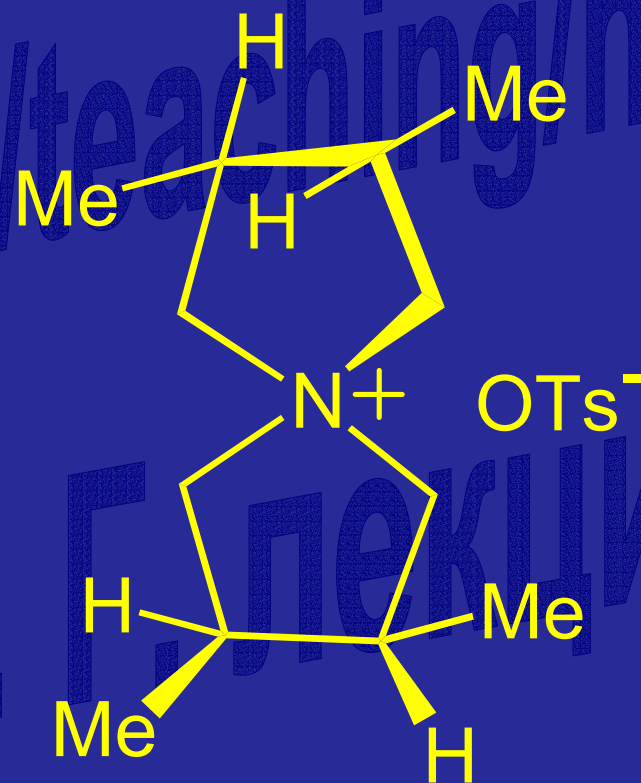


Задание на дом

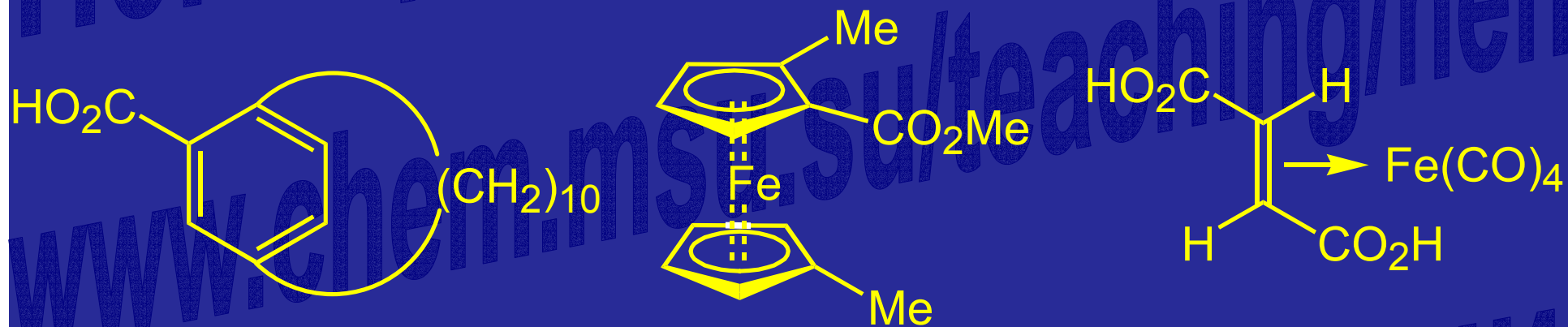
Хиральны или нехиральны?



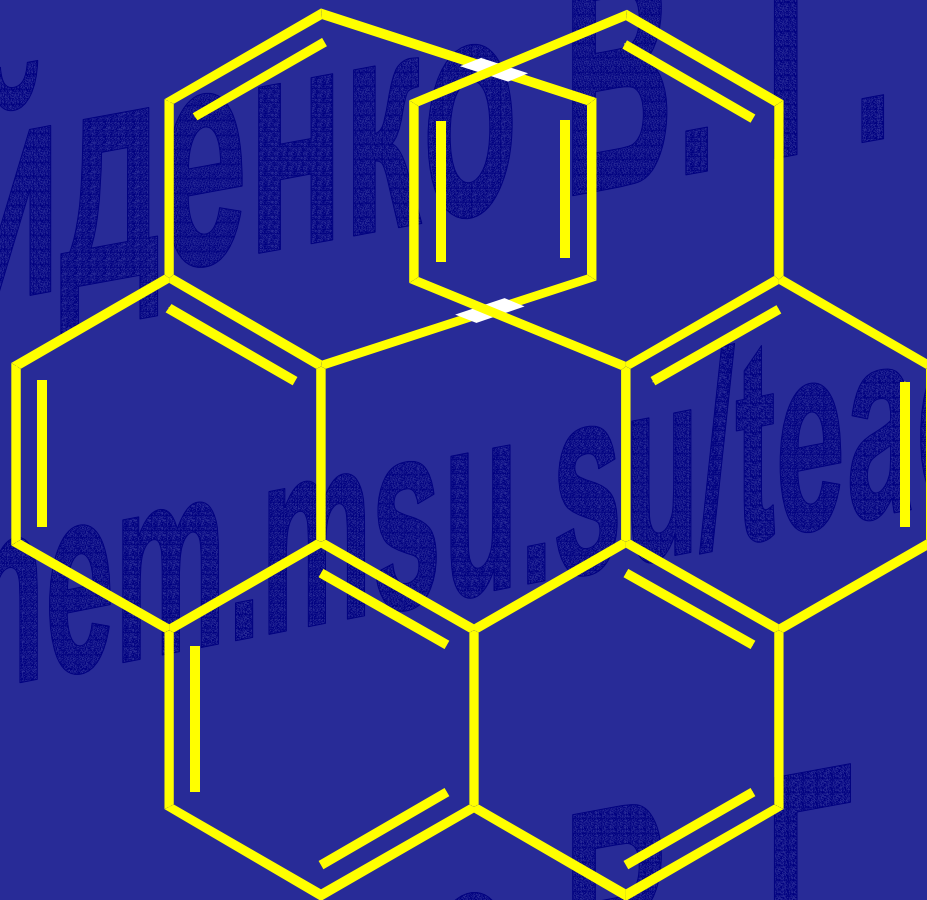
α -Truxillic acid



Хиральная плоскость

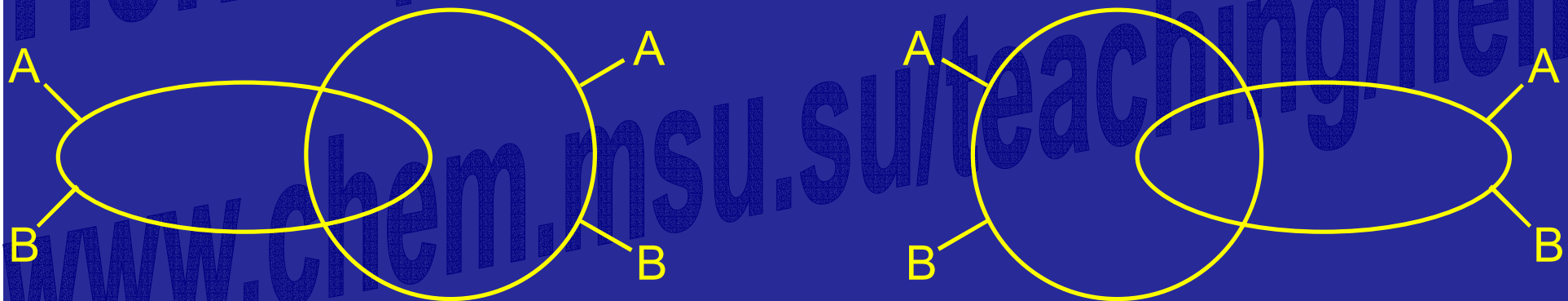


Хиральная спираль



Гексагелицен

Ненайденко В. Г. лекции

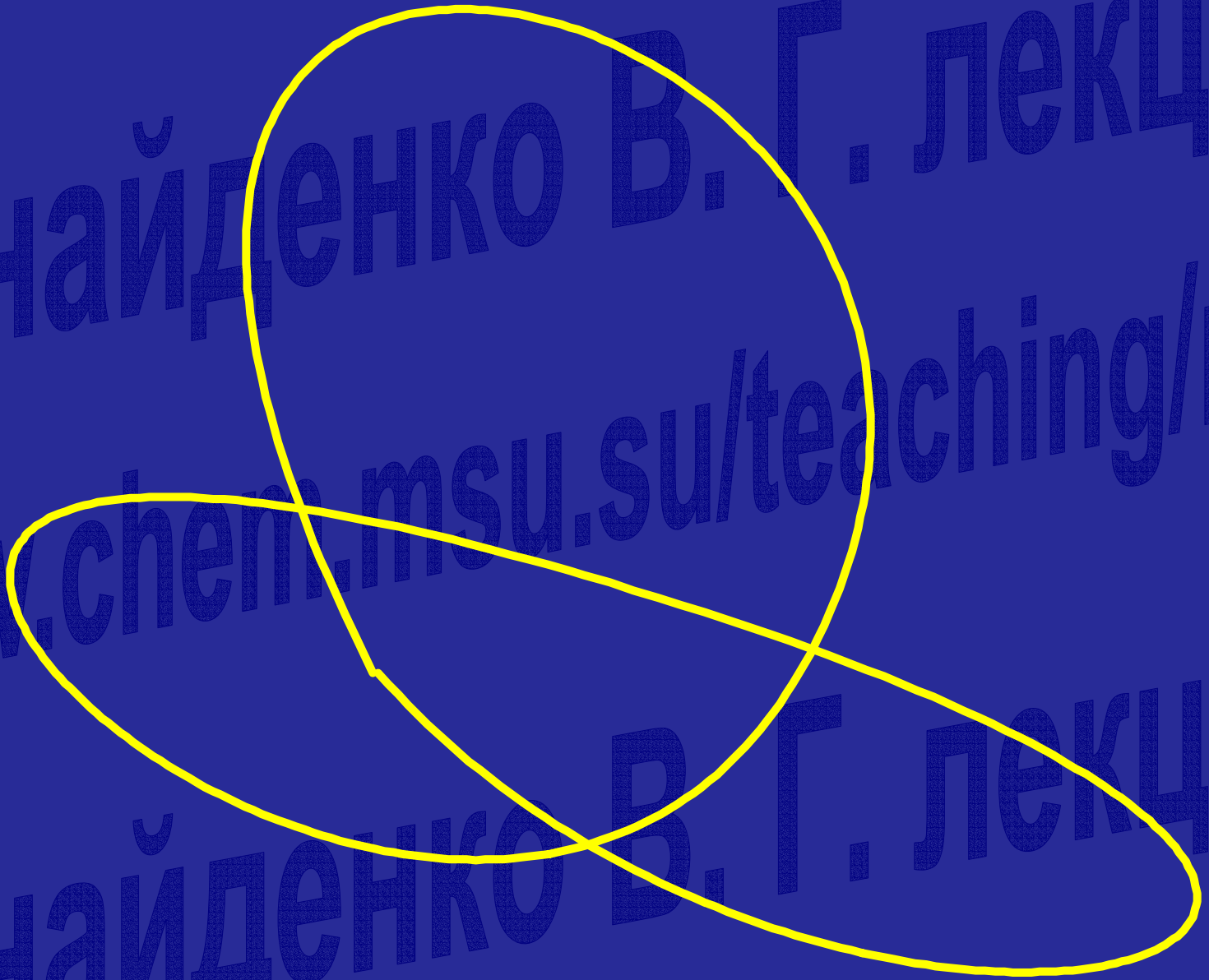


Ненайденко В. Г. лекции

Ненайденко В. Г. лекции

www.chem.msu.su/teaching/nen

Ненайденко В. Г. лекции



$(\text{CH}_2)_{12}$

$(\text{CH}_2)_{12}$

Ненайденко В. Г. лекции

www.chem.msu.su/teaching/nen

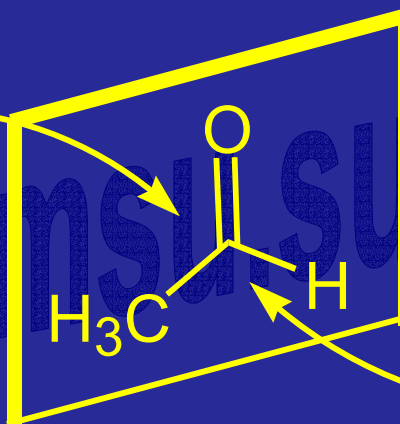
Ненайденко В. Г. лекции

Ненайденко В. Г. лекции
www.chem.msu.ru/teaching/nen
Процент оптической чистоты = $\frac{[\alpha]_{\text{набл.}}}{[\alpha]_{\text{макс.}}} * 100 \%$

Оптическая чистота =
процент энантиомерного избытка = $\frac{[(R)] - [(S)]}{[(R)] + [(S)]} * 100 \% = \% (R) - \% (S)$
Ненайденко В. Г. лекции

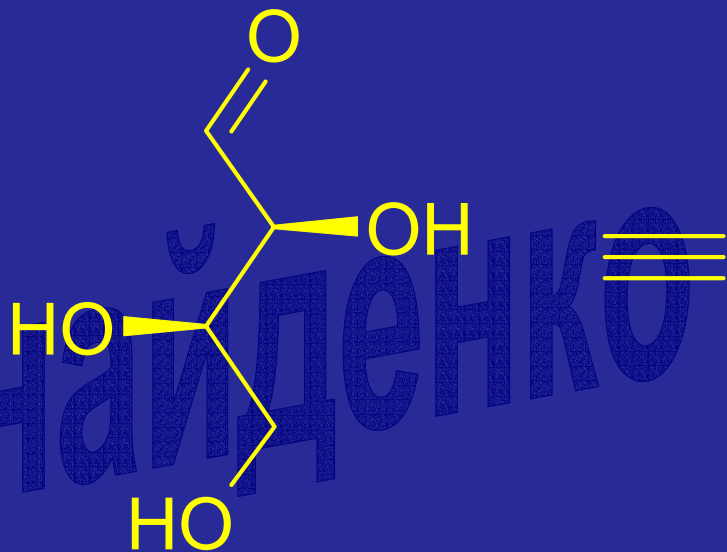
Ненайденко В. Г. лекции

re face

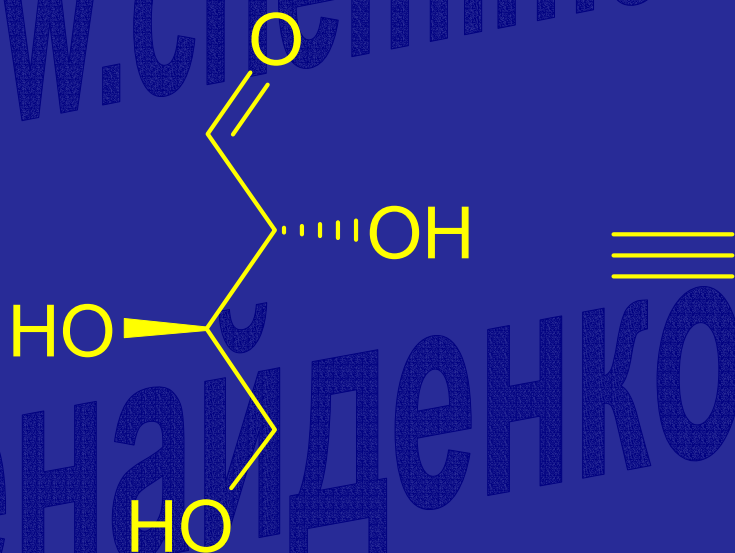
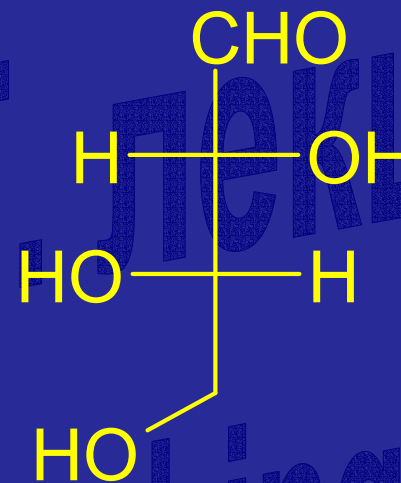


si face

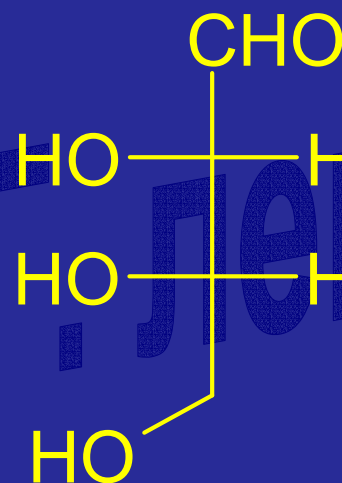
Ненайденко В. Г. лекции

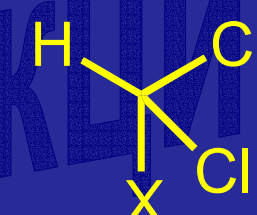
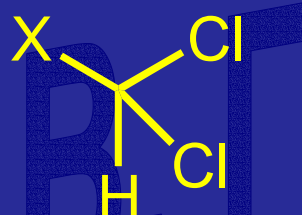


D-threose

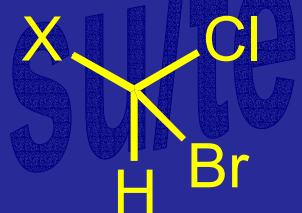
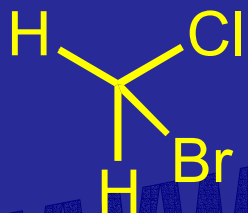


D-erythrose

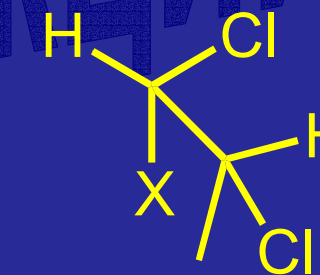
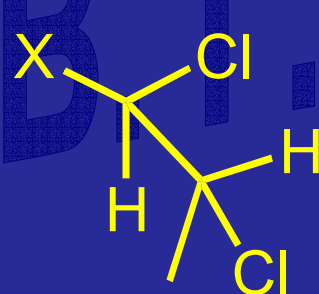
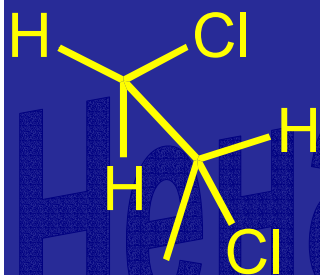




идентичные



энантиотопные



диастереотопные

Выделение энантиомеров

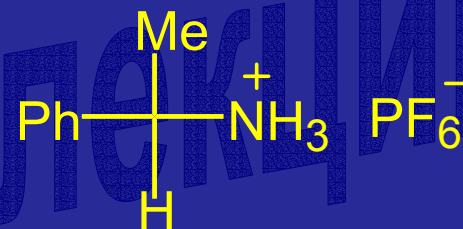
Разделение (расщепление) рацематов

Механическое разделение кристаллов (Пастер 1848 г.)

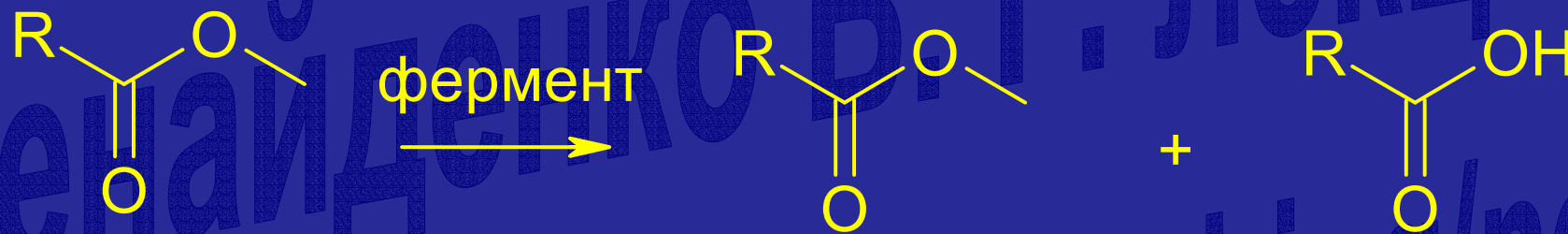
Хроматография (хиральная фаза)

Кристаллизация из хиральных растворителей

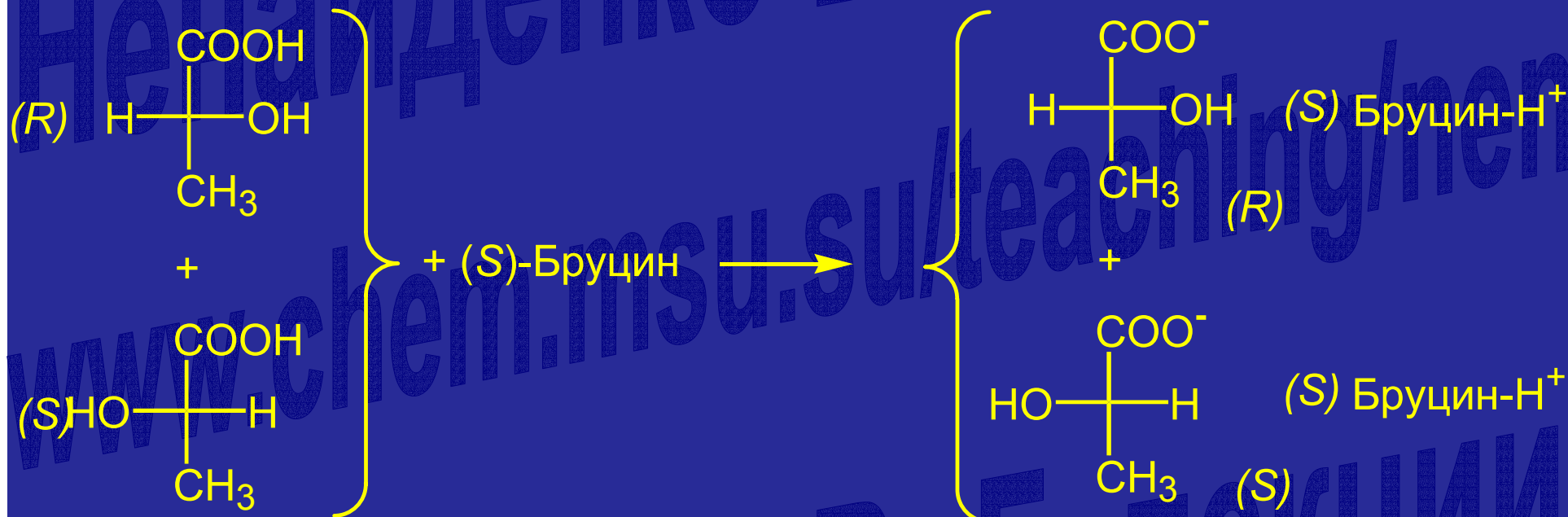
Хиральные комплексы

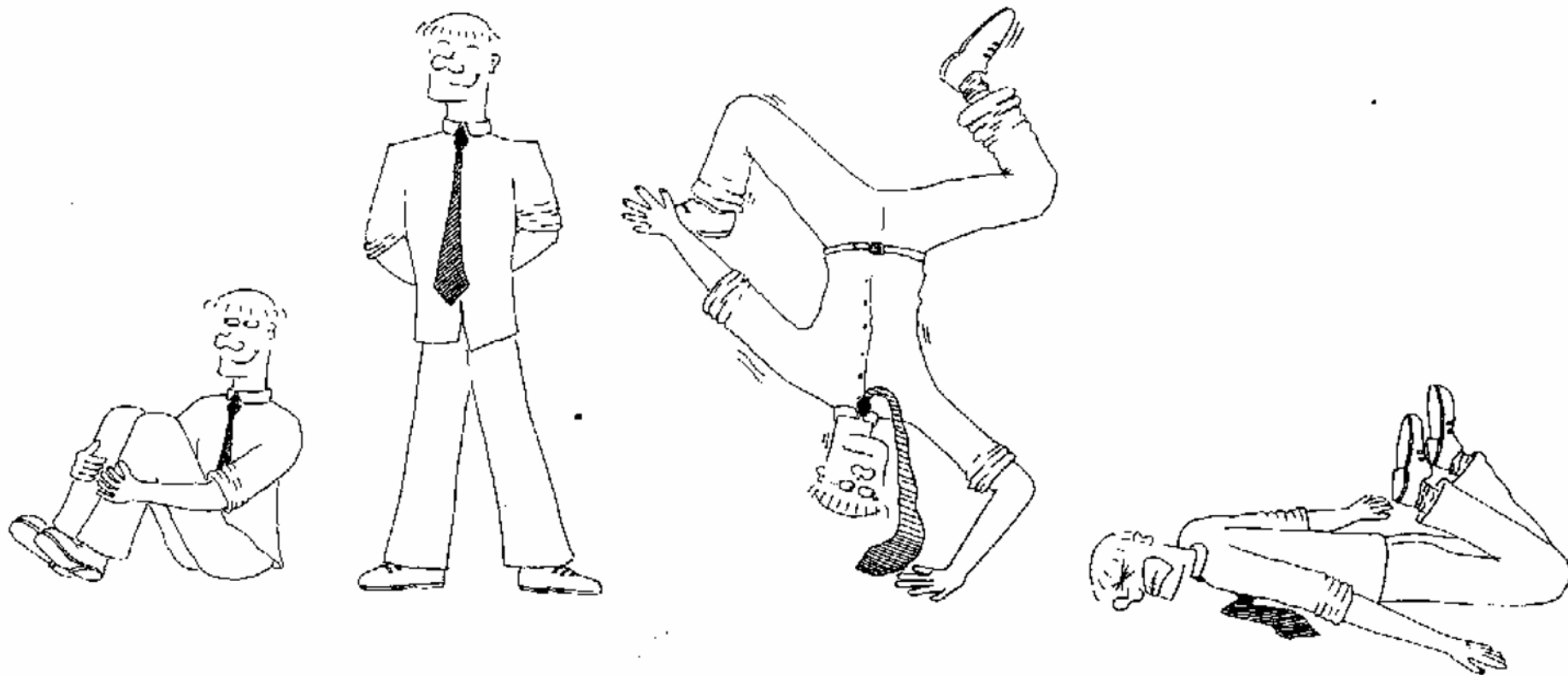


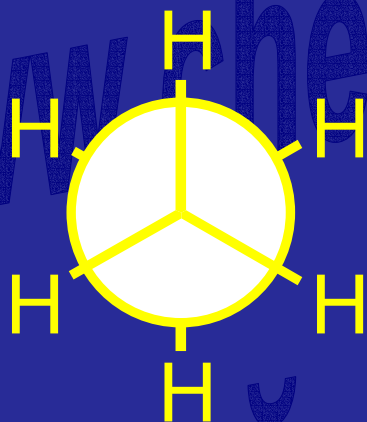
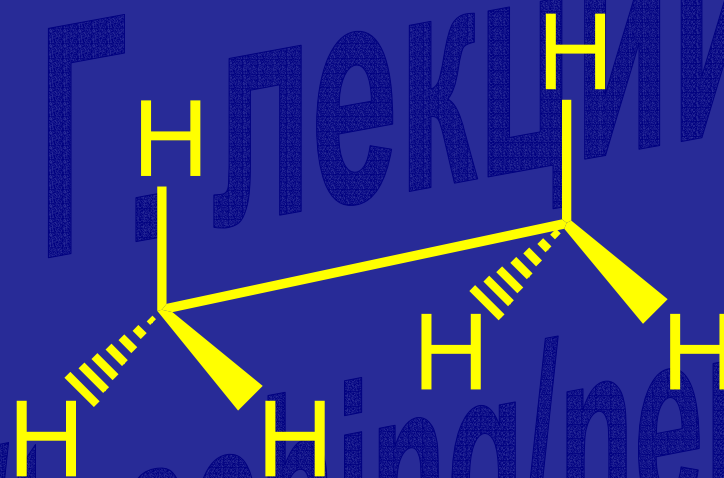
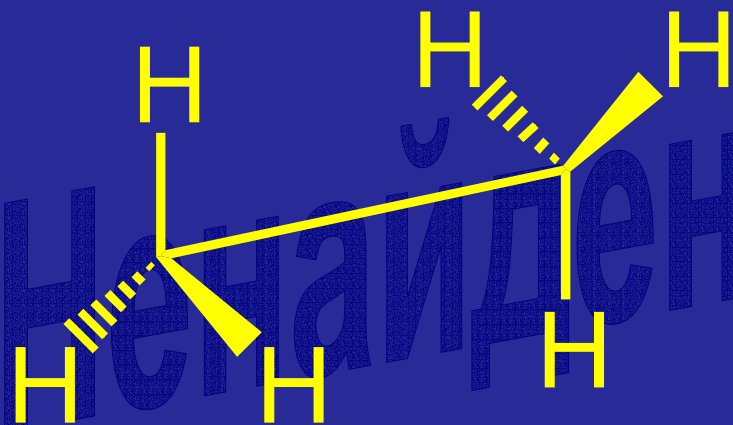
Биохимическое расщепление (ферментативное, энзиматическое)



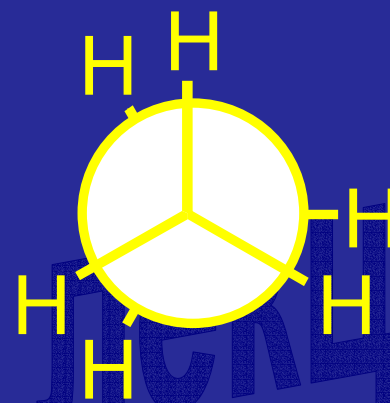
Разделение через диастереомеры







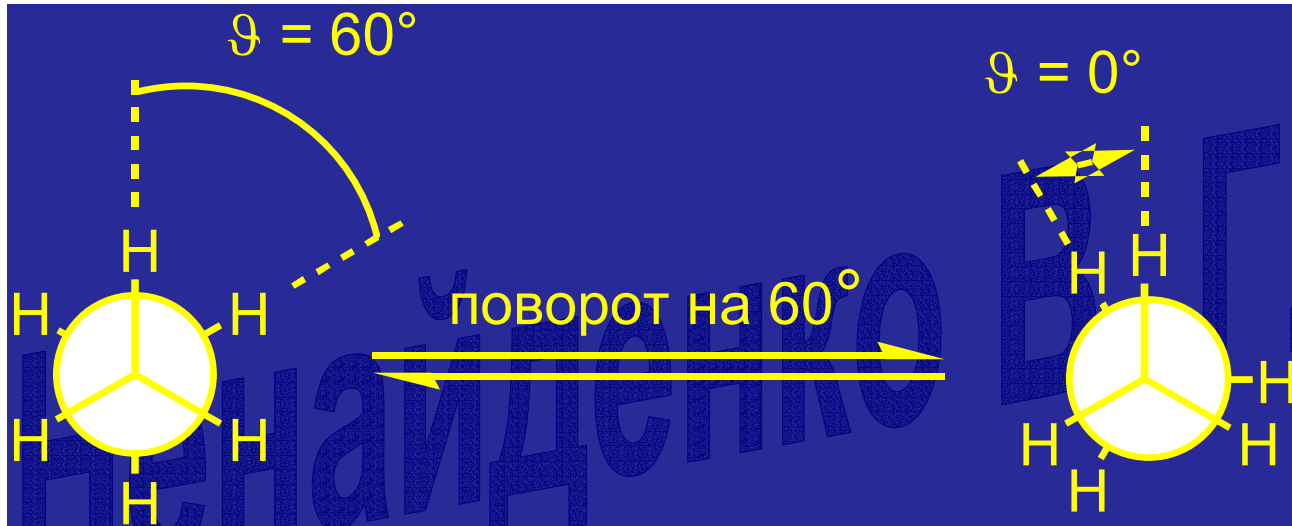
заторможенная



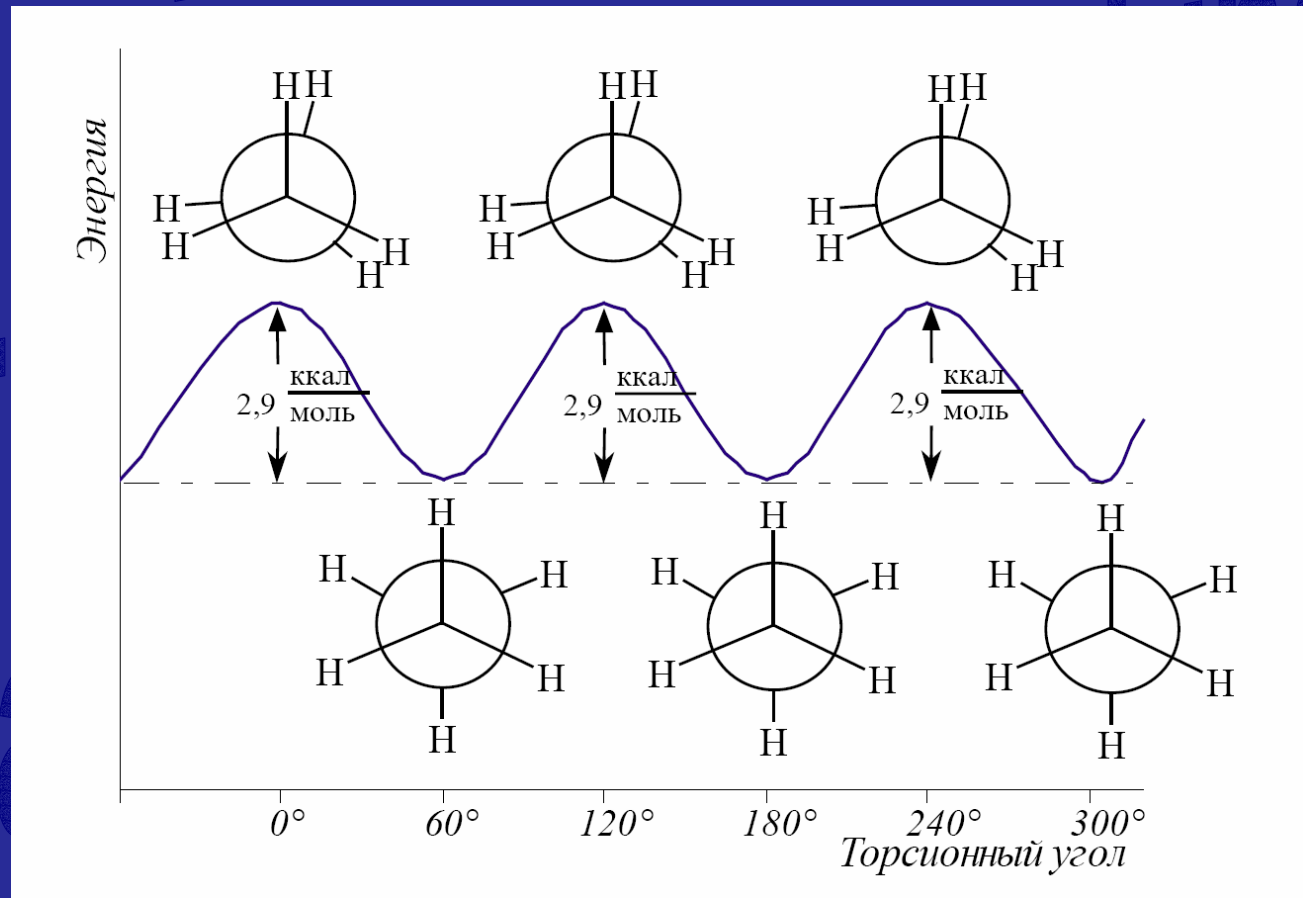
заслонённая

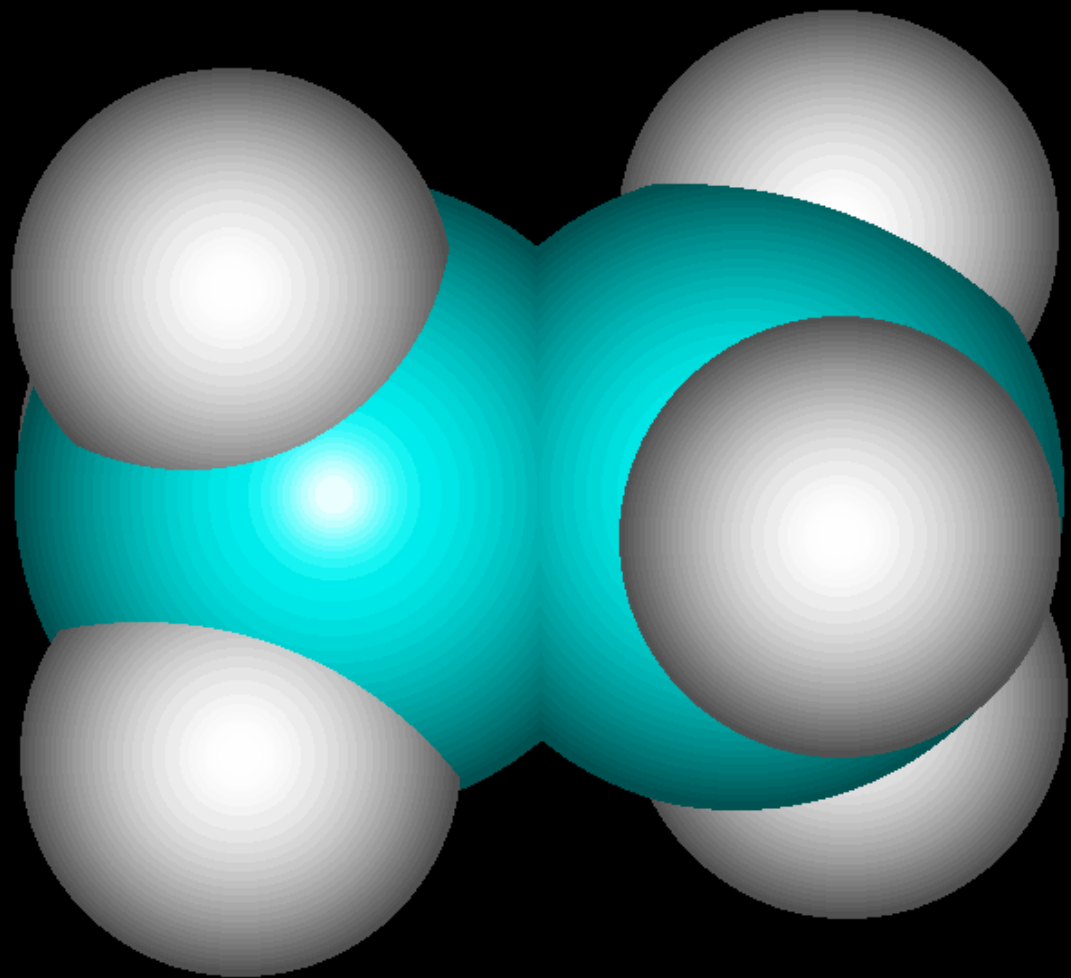
Ван-дер-Ваальсовы радиусы элементов

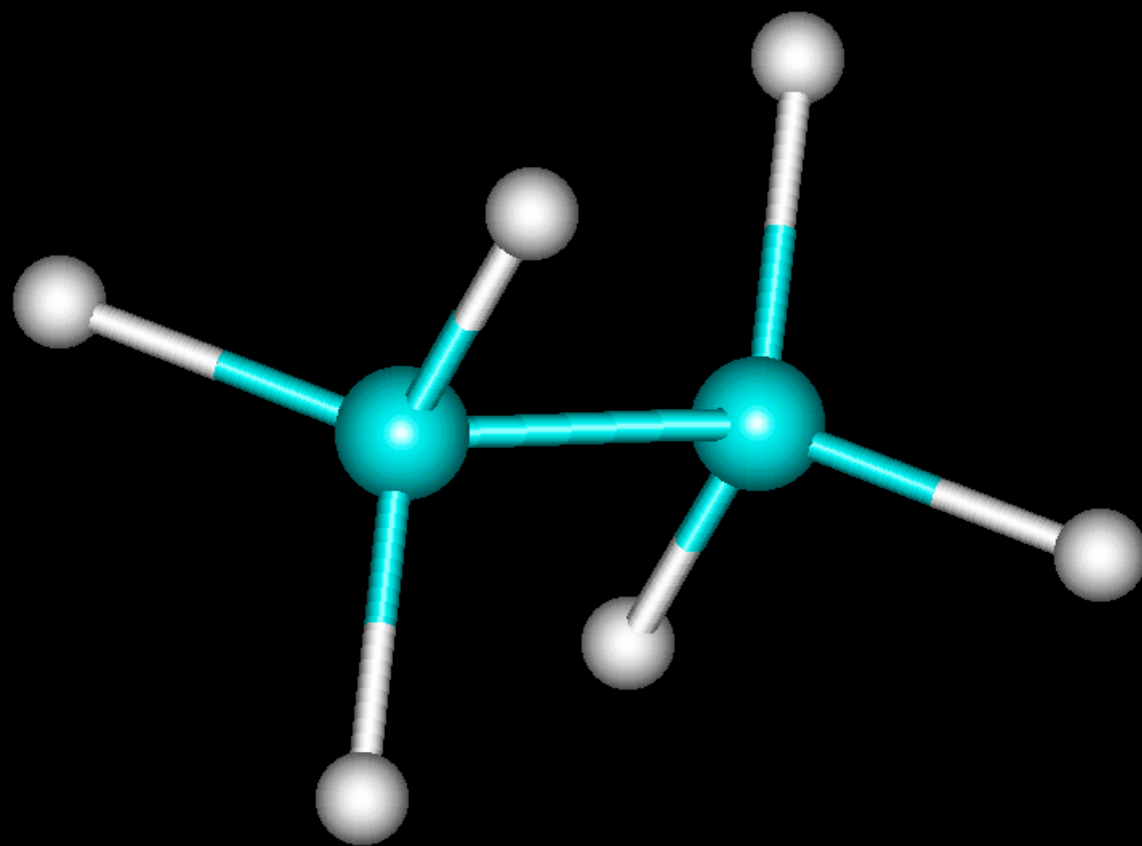
| АТОМ | $R_{\text{ВДВ}}$ | $R_{\text{КОВ}}$ | АТОМ | $R_{\text{ВДВ}}$ | $R_{\text{КОВ}}$ |
|------|------------------|------------------|------------|------------------|------------------|
| H- | 1.20 | 0.30 | N- | 1.55 | 0.70 |
| F- | 1.47 | 0.64 | N= | 1.55 | 0.60 |
| Cl- | 1.75 | 0.99 | N \equiv | 1.60 | 0.55 |
| Br- | 1.85 | 1.14 | P- | 1.80 | 1.10 |
| I- | 1.98 | 1.33 | As- | 1.85 | 1.21 |
| O- | 1.52 | 0.66 | C- | 1.70 | 0.77 |
| O= | 1.50 | 0.55 | C= | 1.77 | 0.665 |
| S- | 1.80 | 1.01 | C \equiv | 1.78 | 0.6 |
| Se | 1.90 | 1.17 | Si | 2.1 | 1.17 |
| Te- | 2.06 | 1.37 | | | |

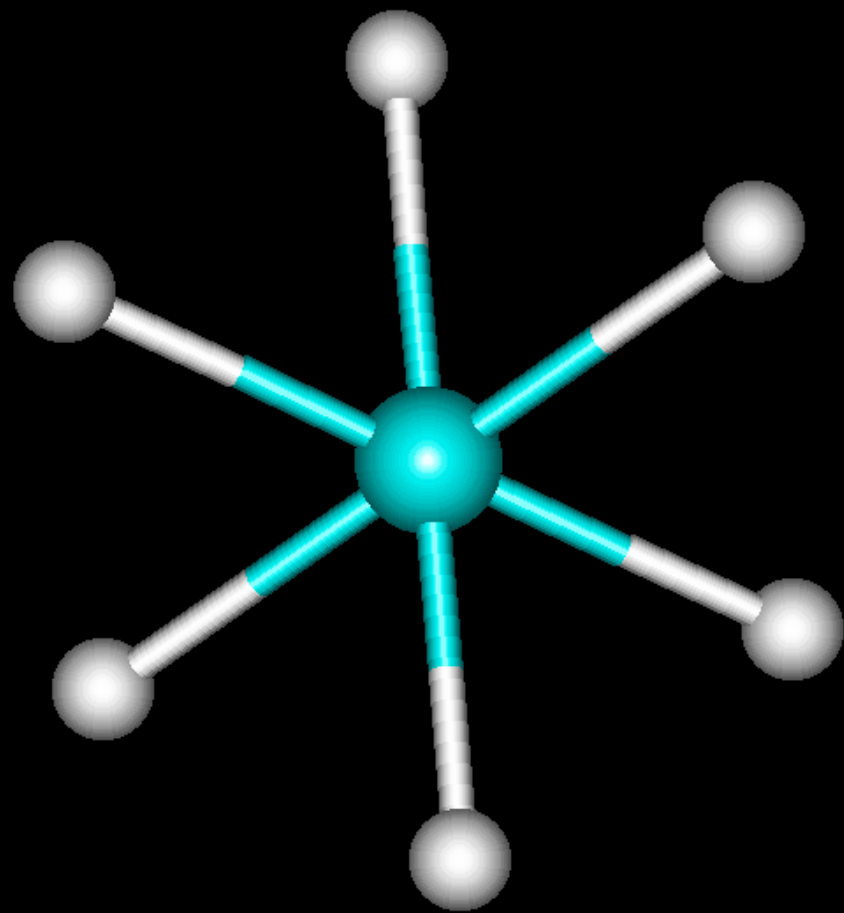


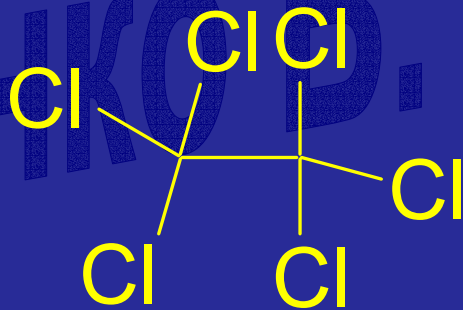
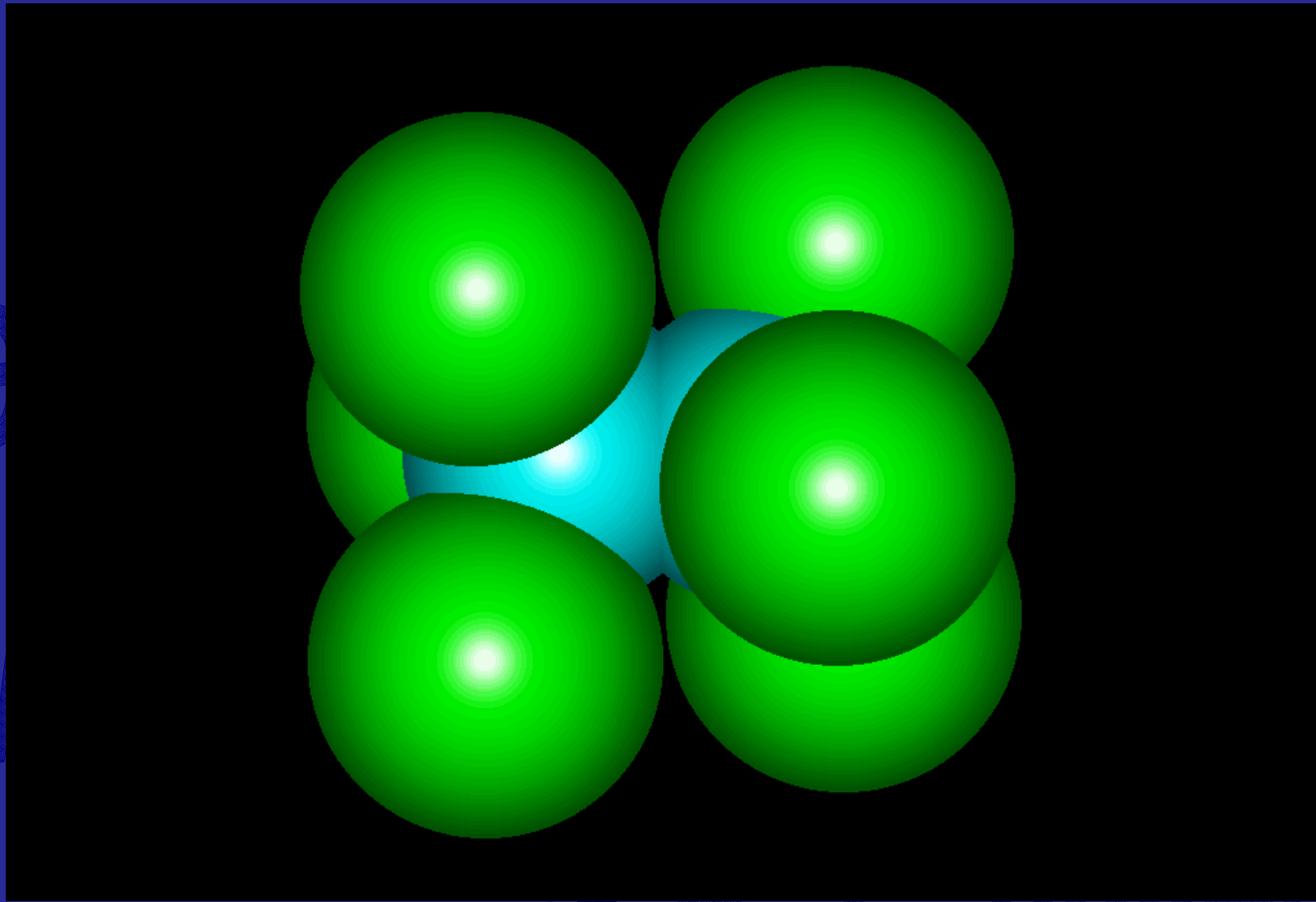
изменение
свободной
энергии Гиббса
 $\Delta G^\circ = 2,9$ ккал/моль

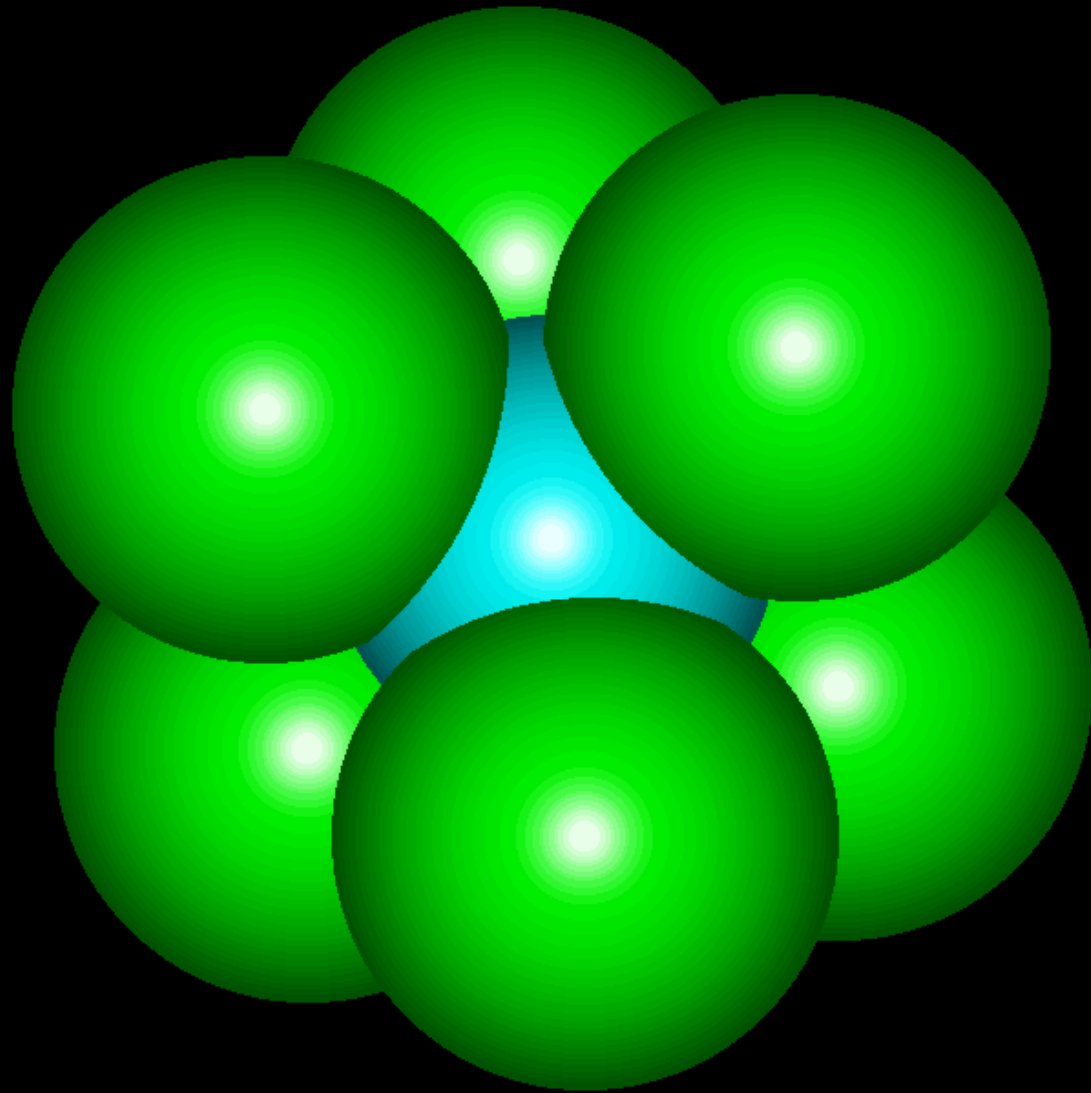


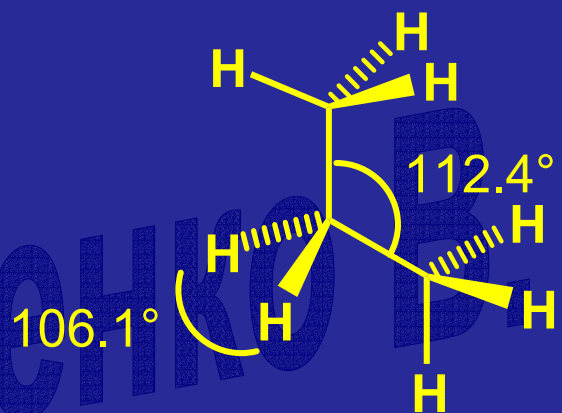




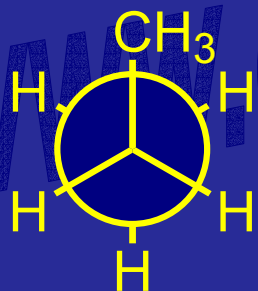




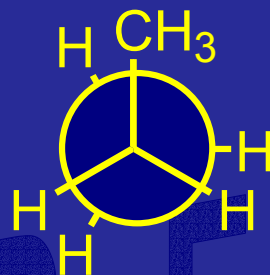




Отталкивание между двумя С-С связями сильнее, чем между двумя С-Н связями

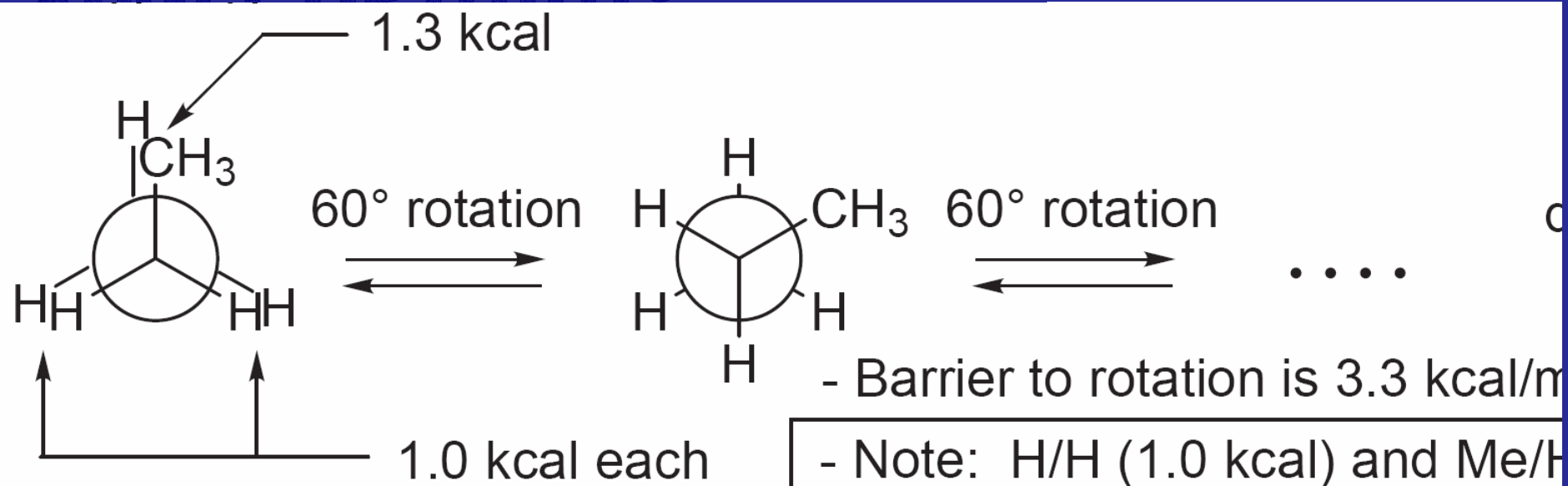
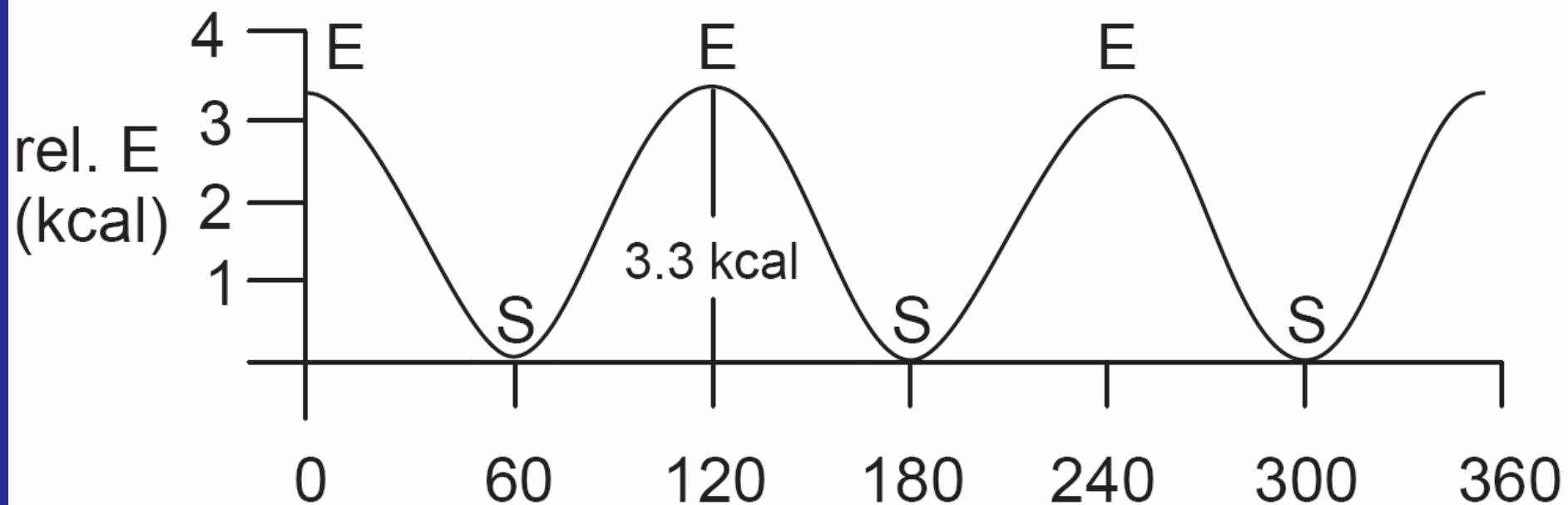


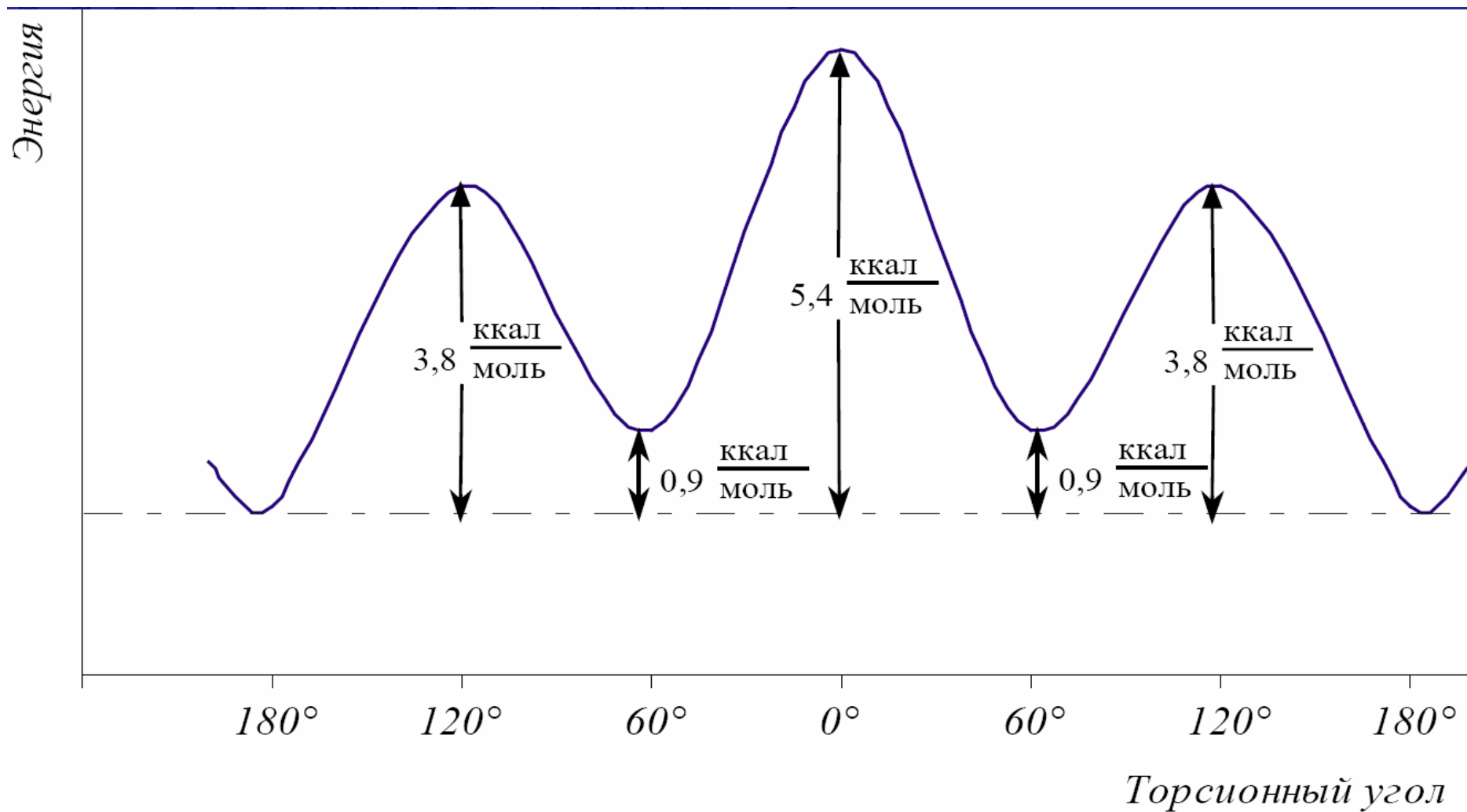
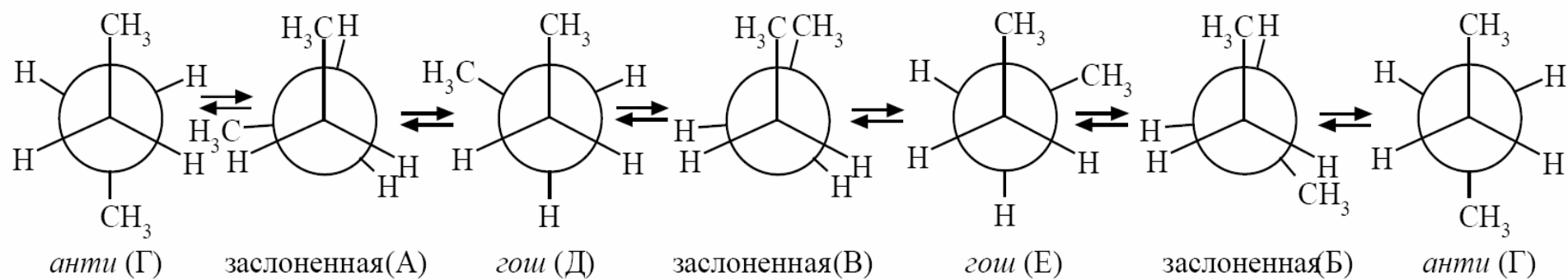
заторможенная
конформация
пропана

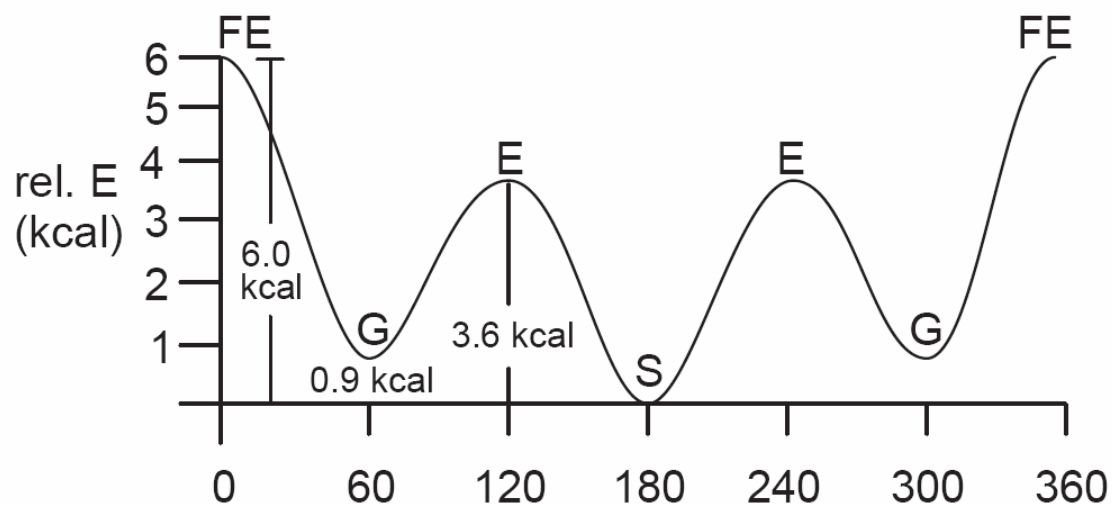
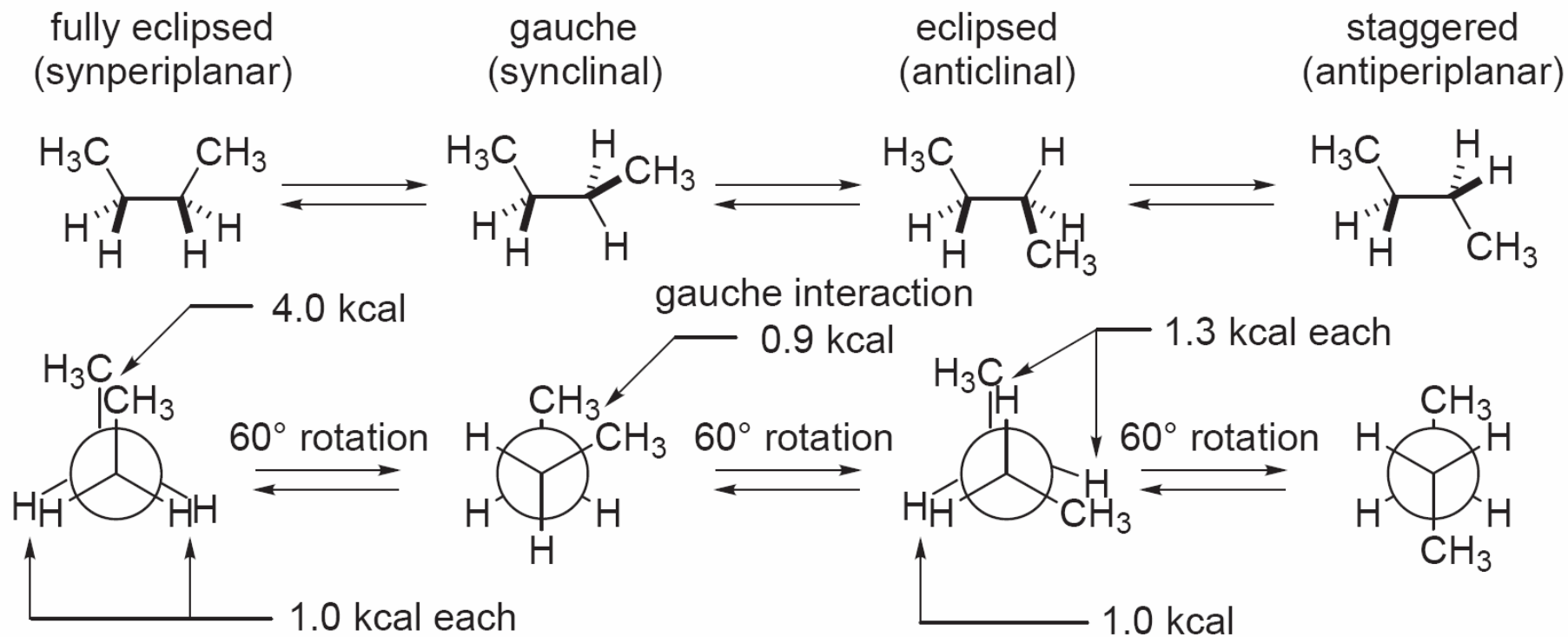


заслонённая
конформация
пропана

$\Delta G^\circ = 3,3$ ккал/моль







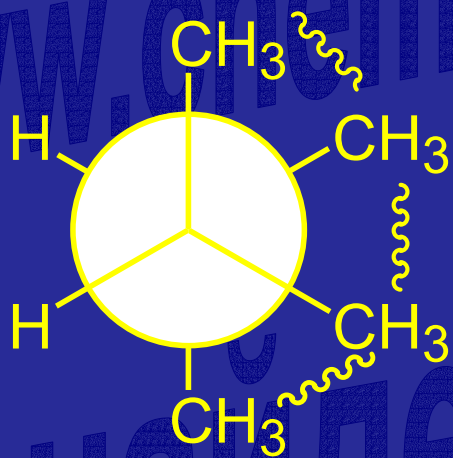
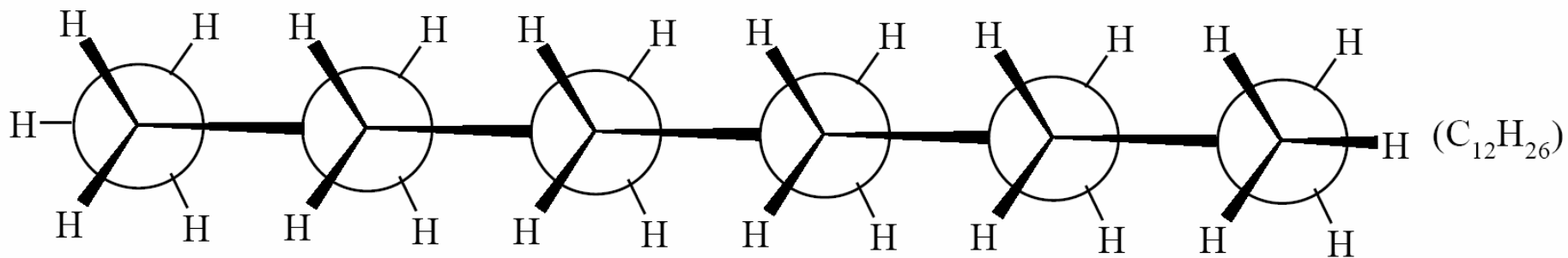
- Note: the gauche butane interaction and its magnitude (0.9 kcal) are very important and we will discuss it frequently.

| Взаимодействие | Конформация | Напряжение | Энергия ккал\моль |
|----------------------------------|-------------|-----------------------------|----------------------|
| H-H | заслоненная | торсионное | 1.0 |
| H-CH ₃ | заслоненная | торсионное | 1.3-1.4 |
| CH ₃ -CH ₃ | заслоненная | Торсионное и стерическое | 3.4-4.0 |
| CH ₃ -CH ₃ | гош | стерическое | 0.9 |

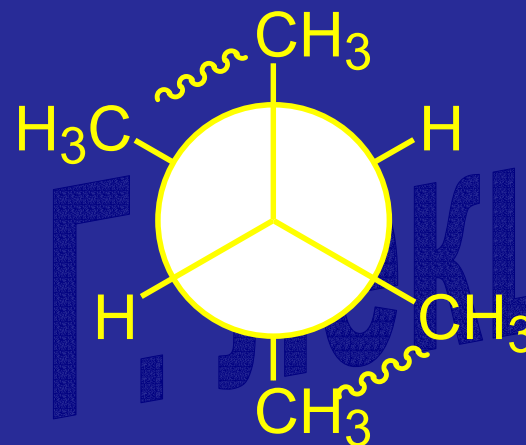
$$\Delta G = -RT \ln k$$

Соотношение Состав-Равновесие-Свободная Энергия

| Более стабильный изомер, % | Константа равновесия, (K) | Свободная энергия ΔG°_{25} (ккал/моль) |
|----------------------------|---------------------------|---|
| 50 | 1 | 0.0 |
| 55 | 1.22 | -0.119 |
| 60 | 1.50 | -0.240 |
| 65 | 1.86 | -0.367 |
| 70 | 2.33 | -0.502 |
| 75 | 3.00 | -0.651 |
| 80 | 4.00 | -0.821 |
| 85 | 5.67 | -1.028 |
| 90 | 9.00 | -1.302 |
| 95 | 19.00 | -1.744 |
| 98 | 49.00 | -2.306 |
| 99 | 99.00 | -2.722 |
| 99.9 | 999.0 | -4.092 |



три гош-взаимодействия
(менее стабильная конформация)

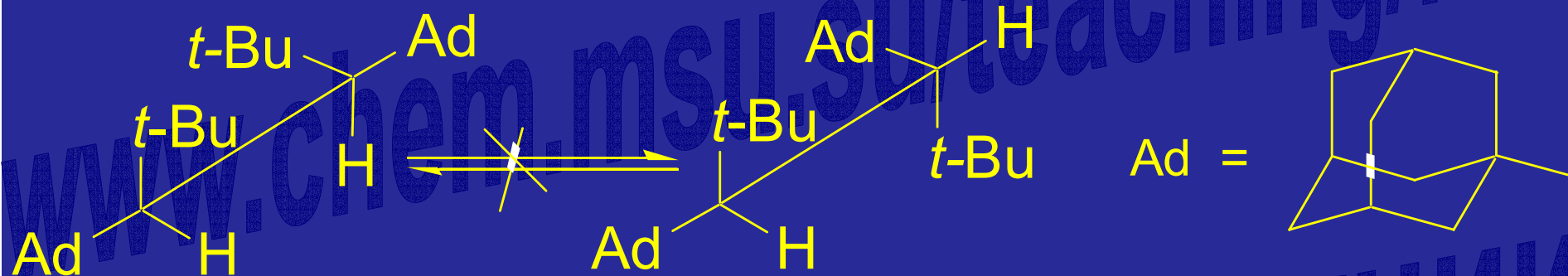


два гош-взаимодействия
(более стабильная конформация)

Барьеры вращения вокруг связи C-X в соединениях типа CH₃-X

| Соединение | Высота барьера (ккал/моль) |
|--|----------------------------|
| Алканы | |
| CH ₃ -CH ₃ | 2.88 |
| CH ₃ -CH ₂ CH ₃ | 3.4 |
| CH ₃ -CH(CH ₃) ₂ | 3.9 |
| CH ₃ -C(CH ₃) ₃ | 4.7 |
| CH ₃ -SiH ₃ | 1.7 |
| Этилгалогениды | |
| CH ₃ -CH ₂ F | 3.3 |
| CH ₃ -CH ₂ Cl | 3.7 |
| CH ₃ -CH ₂ Br | 3.7 |
| Гетерозамещённые | |
| CH ₃ -NH ₂ | 1.98 |
| CH ₃ -NHCH ₃ | 3.62 |
| CH ₃ -OH | 1.07 |
| CH ₃ -OCH ₃ | 2.7 |

Барьеры вращения настолько велики,
что можно разделить конформеры



не переходят друг в друга