



М И Р Х И М И И

В.П. Дядченко

Основные понятия стереохимии

Учебное пособие
для студентов и аспирантов
химических факультетов
университетов

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2016

УДК 547
ББК 24.2
Д99

Д99 Дядченко В.П.

Основные понятия стереохимии

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 116 с.

ISBN 978-5-94836-470-4

Учебное пособие знакомит читателя с «языком» стереохимии, то есть с основными понятиями и терминами, которыми оперирует стереохимия. В книге также рассматриваются причины стереоселективности химических реакций.

Пособие будет полезным для студентов как на первоначальном этапе изучения органической химии, так и в ходе дальнейшей специализации в этой области.

УДК 547
ББК 24.2

© 2016, Дядченко В.П.

© 2016, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-470-4

Содержание

Введение.....	4
Глава I. Пространственное строение молекул и стереоизомерия	5
1. Элементы симметрии	5
2. Изображение пространственного строения молекул. Конформации.....	7
3. Хиральность и пространственные изомеры	17
4. Абсолютная конфигурация. R,S-номенклатура	33
5. R,S-номенклатура соединений с осевой хиральностью	40
6. Оптическая активность. Рацематы	42
7. Проекционные формулы Фишера	47
8. Относительная конфигурация. Z,E-номенклатура	54
9. Конфигурационные ряды.....	69
Глава II. Стереоселективность реакций	73
1. Прохиральность. Концепция топных отношений	75
2. Энантиоселективность	84
3. Диастереоселективность	92
4. Методы разделения энантиомеров	98
Приложение	
R,S-номенклатура: случаи сложных заместителей	104
Список литературы.....	114

Введение

Органическая химия немыслима без представлений о пространственном строении молекул и его влиянии на ход химических реакций, что составляет предмет стереохимии.

Следуя Вант-Гоффу и Ле-Белю, можно сказать, что *стереохимия — это химия в пространстве*.

Основные стереохимические представления даются в базовом курсе органической химии. Однако многие понятия при этом остаются на интуитивном уровне. Цель настоящего пособия — познакомить читателя с основными понятиями, которыми оперирует стереохимия, и дать им по возможности четкое определение. В стереохимии используются определенные способы изображения молекул, а также стереохимическая номенклатура, с чем также знакомит читателя данное пособие.

Современный органический синтез — это, как правило, синтез пространственно направленный, одной из его задач является создание определенной стереохимической конфигурации. Поэтому в данном пособии рассматриваются причины стереоселективности реакций и приводятся конкретные примеры предсказания стереохимического результата энантиоселективной и диастереоселективной реакций.

Данное учебное пособие основано на курсе лекций, который автор читает на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова. В пособии рассматриваются далеко не все направления современного стереоселективного синтеза. Такие вопросы, как принципы дерациемизации, стереоселективный катализ и некоторые другие предполагается изложить в последующем, дополненном издании книги.

*Автор выражает благодарность д.х.н. С. С. Трачу,
д.х.н. Ю. Л. Словохотову и к.х.н. А. В. Чуракову
за обсуждение некоторых вопросов стереохимии.*

Глава I. Пространственное строение молекул и стереоизомерия

I. Элементы симметрии

Для описания пространственного строения молекул важно знание элементов симметрии. Термин «симметрия» интуитивно понятен. Обычно это слово ассоциируется с огранным камнем, архитектурным сооружением и т.п. У симметричного объекта можно обнаружить один или несколько элементов симметрии, для которых можно дать строгое математическое определение. Ниже приведены простейшие сведения об элементах симметрии.

Центр симметрии (центр инверсии, i)

Центром симметрии объекта называется точка i , которая удовлетворяет перечисленным ниже условиям.

Для любой точки A , принадлежащей данному объекту, всегда найдется точка A' , также принадлежащая данному объекту, такая что:

- 1) точки A , i и A' лежат на одной прямой;
- 2) точки A и A' равноудалены от точки i .

Примеры центрально-симметричных объектов на плоскости приведены на рис. 1.



Рис. 1. Центрально-симметричные фигуры

Плоскость симметрии, σ

Плоскостью симметрии называется плоскость σ , которая удовлетворяет перечисленным ниже условиям.

Для любой точки A , принадлежащей данному объекту, всегда найдется точка A' , также принадлежащая этому объекту, такая что:

- 1) прямая, проведенная через точки A и A' , перпендикулярна плоскости σ ;
- 2) точки A и A' равноудалены от плоскости σ .

Примеры приведены на рис. 2.



Рис. 2. Плоскости симметрии перпендикулярны плоскости чертежа и пересекают ее по пунктирным линиям

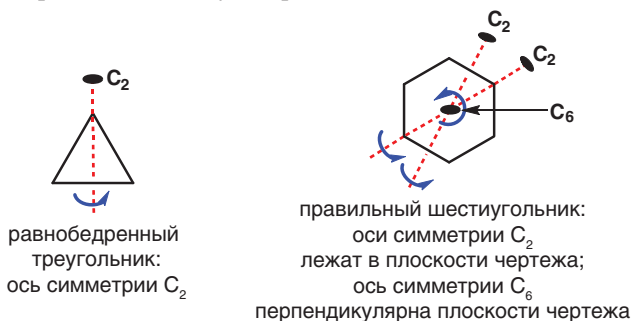


Рис. 3. Простые оси симметрии

Простая поворотная ось симметрии n -го порядка, C_n

Осью симметрии n -го порядка называется ось, проходящая через данный объект, при повороте вокруг которой на угол $360^\circ/n$ объект совмещается сам с собой (рис. 3).

Ось симметрии C_1 (поворот на 360°) называется тривиальным элементом симметрии. Существует также ось симметрии бесконечного порядка, C_∞ . Поворот вокруг этой оси на любой угол приводит к совмещению объекта с самим собой (ось, проходящая через центр круга и перпендикулярная его плоскости; любая ось, проходящая через центр шара).

Зеркально-поворотная ось симметрии n -го порядка, S_n

Это сложный элемент симметрии, включающий две операции: поворот вокруг оси на угол $360^\circ/n$ и отражение в плоскости, перпендикулярной этой оси. При выполнении операций, соответствующих оси S_n , объект совмещается сам с собой.

Примером объекта, в котором имеется зеркально-поворотная ось, может служить деревянный квадрат, по углам которого вбиты четыре гвоздя: два сверху и два снизу. Ось S_4 перпендикулярна плоскости квадрата и проходит через его

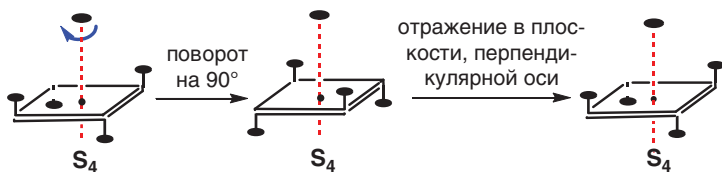


Рис. 4. Зеркально-поворотная ось четвертого порядка (S_4)

центр. Одного поворота вокруг оси на угол $360^\circ/4 = 90^\circ$ недостаточно, чтобы данный объект совпал сам с собой. Для достижения совпадения необходимо последующее отражение в плоскости, перпендикулярной оси S_4 и рассекающей квадрат пополам. При этом нижняя часть квадрата при отражении переходит наверх, верхняя – вниз (рис. 4).

Помимо оси S_4 в объекте, показанном на рисунке 4, присутствует также простая поворотная ось C_2 (поворот на 180°), совпадающая с осью S_4 .

Следует заметить, что плоскость симметрии эквивалентна зеркально-поворотной оси первого порядка (поворот на 360° и отражение в плоскости):

$$\sigma \equiv S_1.$$

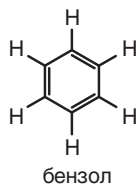
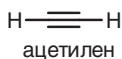
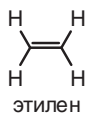
Аналогично центр симметрии эквивалентен оси симметрии S_2 (поворот на 180° и отражение в плоскости, перпендикулярной оси):

$$i \equiv S_2.$$

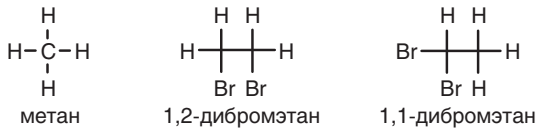
Таким образом, элементы симметрии σ , i , S_n ($n > 2$) составляют группу зеркально-поворотных осей.

2. Изображение пространственного строения молекул. Конформации

Обычный способ изображения молекул в органической химии – это структурные формулы. Они передают порядок (последовательность) связи атомов. В случае молекул, имеющих плоское или линейное строение, с помощью структурных формул можно адекватно описать также геометрию молекул, например:



Если же в состав молекулы входят sp^3 -гибридизованные атомы углерода, имеющие тетраэдрическое окружение, структурная формула не может передать реальную геометрию молекулы, то есть расположение атомов в пространстве, например:



Этой цели отвечают пространственные модели (шаростержневые, Стьюарта–Бриглеба).

В то же время для описания стереохимических особенностей реакций важно правильно отобразить пространственное строение молекул на чертеже. Для этого существуют специфические проекции молекул на плоскость чертежа: клиновидная проекция, проекции Ньюмена и Фишера. В данном разделе познакомимся с правилами построения первых двух проекций.

Связи атома углерода в sp^3 -гибридном состоянии направлены к углам тетраэдра (рис. 5). Расположим молекулу метана так, чтобы связи $\text{C}-\text{H}^1$ и $\text{C}-\text{H}^2$ оказались в плоскости чертежа, которая в таком случае оказывается плоскостью симметрии молекулы. При этом атом H^3 в точности заслонит атом H^4 (рис. 5).

Для того чтобы были видны обе связи ($\text{C}-\text{H}^3$ и $\text{C}-\text{H}^4$), искажим проекцию, искусственно раздвинув эти связи. Вы-

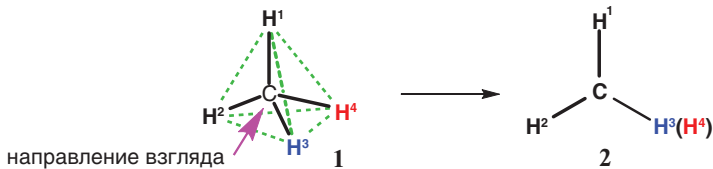


Рис. 5. Пространственное строение молекулы метана (1) и ее проекция на плоскость чертежа (2)

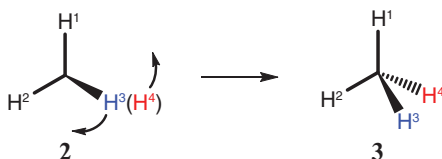


Рис. 6. Клиновидная проекция молекулы метана (3)

ступающую над плоскостью чертежа (направленную к наблюдателю) связь C-H³ изобразим с помощью сплошной клиновидной линии. Связь C-H⁴, уходящую за плоскость чертежа (направленную от наблюдателя), условимся изображать штриховой линией. В результате получим клиновидную проекцию молекулы метана (рис. 6).

Комбинируя проекции молекул метана, можно построить проекцию молекулы этана и других алканов (рис. 7).

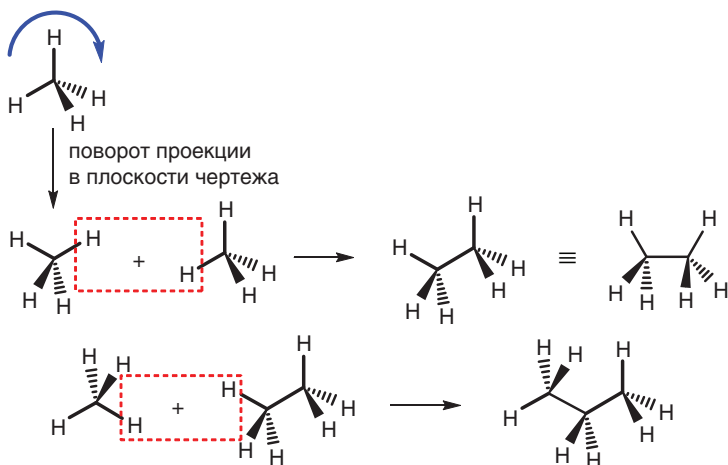


Рис. 7. Клиновидные проекции молекул этана и пропана

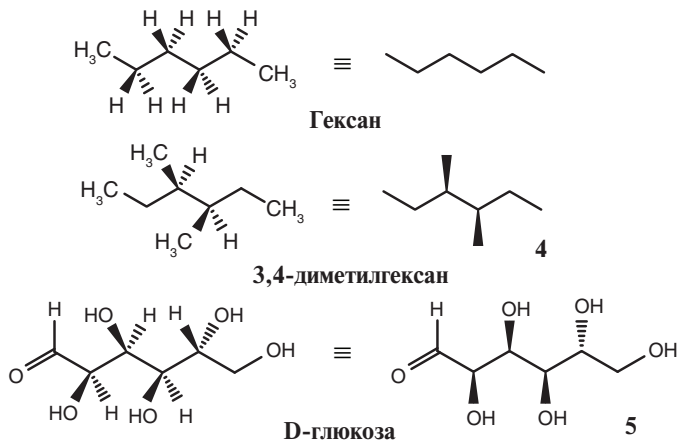


Рис. 8. Клиновидные проекции молекул

При изображении пространственного строения молекул σ -связи С-С, образующие углеродную цепочку, располагают в плоскости чертежа. Остальные связи атомов углерода опять-таки направляют к углам тетраэдров, изображая их с помощью клиновидных и штриховых линий (рис. 8). Обычно концевые *метильные* группы не показывают, их подразумевают на конце связей. Атомы водорода также часто опускают в изображении. В таком случае заместители при атомах углерода направляют по продолжению биссектрисы соответствующего угла зигзага (формулы **4** и **5** на рис. 8).

Образование связи С-С в алканах можно рассматривать как результат осевого перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей (рис. 9).



Рис. 9. Перекрывание sp^3 -гибридных орбиталей (σ -связь)

Характерная особенность σ -связи — ее аксиальная (осевая) симметрия. Следствием этого является возможность поворота групп CH_3 в молекуле этана относительно друг друга на любой угол. При таком повороте не изменяется степень перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей, то есть не нарушается σ -связь углерод-углерод. Описанное вращение действительно происходит в алканах за счет энергии теплового движения молекул (энергетический барьер вращения от 3 до 7 ккал/моль).

Рассмотрим молекулу этана. Повернем в ней правую группу CH_3 относительно левой на угол 60° , как это показано на рис. 10.

Формы молекулы этана **6** и **7** представляют собой лишь две из бесконечно большого числа форм, возникающих при вращении одной из CH_3 -групп относительно другой. Эти формы, различающиеся взаимным пространственным расположением атомов в молекуле, называются *конформациями*.

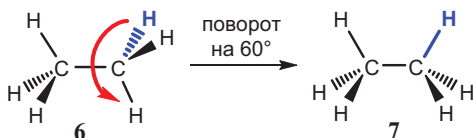


Рис. 10. Вращение вокруг связи С-С в молекуле этана



Слово «конформация» происходит из латинского языка: *conformatio* – форма, построение, расположение. В художественной литературе это слово впервые использовал Эдгар По¹. Позже в химический лексикон его ввел Норман Хеворт².

Строгое определение термину «конформация» дал Н. С. Зефиров в 1977 г. [1]:

«Под **конформацией** следует понимать любое относительное положение совокупности ядер молекулы в пространстве, которое может быть достигнуто без нарушения целостности молекулы».

Взаимное расположение атомов в молекуле постоянно меняется во времени. Молекула в каждый данный момент времени существует в виде некоторой конформации. Конформации **6** и **7**, показанные на рис. 10, представляют собой пространственные изомеры: их нельзя совместить друг с другом. Тем не менее **6** и **7** – это не две молекулы, а лишь пространственные формы одной молекулы. Эти пространственные формы молекулы не существуют по отдельности, они постоянно превращаются друг в друга. Поэтому справедливо следующее утверждение, сформулированное В. И. Соколовым [2]: «Молекула есть множество, каждым элементом которого является конформация».

Для изображения пространственного строения молекул и, в частности, различных конформаций удобно использовать проекции, предложенные в 1955 г. М. Ньюменом³. Посмотрим на молекулу этана вдоль оси связи С-С со стороны одной из метильных групп. При этом «задний» атом углерода в **6** закроется «передним» (рис. 11, формула **8**).

Мы получили еще одну проекцию (**8**) молекулы этана на плоскость чертежа. Изобразим в этой проекции удаленный

¹ I surveyed their characteristics — I dwelt upon their peculiarities — I pondered upon their **conformation...**» — E. A. Poe, Berenice, 1835. «Uplifting my eyes from the page, they fell upon the naked face of the bill, and upon an object — upon some living monster of hideous **conformation...**» — E. A. Poe, The Sphinx, 1850.

² Walter Norman Haworth (1883–1950) — английский химик, удостоенный Нобелевской премии (1937 г.) за работы по установлению структуры углеводов и витамина С. Предложил проекционные формулы циклических полуацетальных форм моносахаридов (формулы Хеворта).

³ Melvin Spencer Newman (1908–1993) — американский химик.

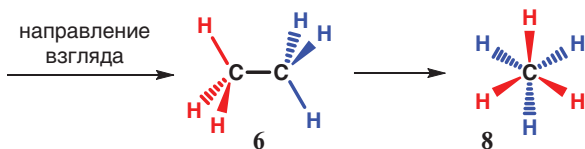


Рис. 11.

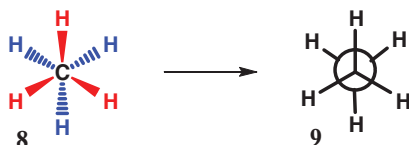


Рис. 12. Формула Ньюмена (9) для заторможенной конформации молекулы этана

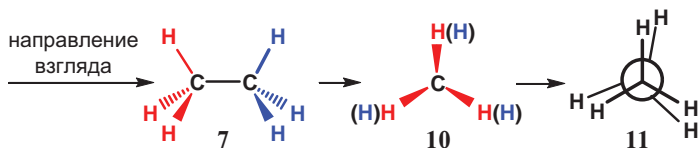


Рис. 13. Формула Ньюмена (11) для заслоненной конформации молекулы этана

от наблюдателя атом углерода окружностью, а ближайший к наблюдателю — точкой на пересечении его связей. Тогда все связи С-Н можно изобразить сплошными линиями и проекция **8** преобразуется в формулу Ньюмена **9** (рис. 12). Изображенная на рис. 12 конформация молекулы этана называется *заторможенной*⁴.

При попытке изобразить формулу Ньюмена, соответствующую конформации **7**, которую называют *заслоненной*⁵, мы столкнемся с тем, что «передние» атомы водорода заслоняют «задние» (рис. 13, формула **10**). Для того, чтобы в формуле Ньюмена были видны все атомы водорода, слегка повернем «задний» атом углерода так, чтобы атомы водорода, связанные с ним, выглядывали из-за «передних» атомов (рис. 13, формула **11**).

В заслоненной конформации **11** атомы водорода расположены ближе друг к другу, чем в заторможенной конформации **9** (рис. 12). Поэтому отталкивание между электро-

⁴ Англоязычный вариант — *staggered* (расположенный в шахматном порядке).

⁵ Англоязычный вариант — *eclipsed* (*eclipse* — заслонять).