

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно- Уральский государственный университет
Химический факультет

544(07)
Б262

Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов

СТЕРЕОХИМИЯ И СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2011

УДК 544.12(075.8)
Б262

Одобрено
учебно-методической комиссией химического факультета

Рецензенты

Тюрин А.Г., д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической и физической химии Челябинского государственного университета

Меншиков В.В., доцент кафедры химии и методики преподавания химии Челябинского государственного педагогического университета

Барташевич Е.В.
Б262 **Сtereoхимия и симметрия молекул: учебное пособие**
/Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – 73 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Сtereoхимия и симметрия молекул» для подготовки бакалавров по направлению 020100 «Химия». Пособие предназначено для практических занятий и самостоятельной работы студентов. В учебном пособии рассматриваются принципы построения названий химических соединений с учетом стереохимической номенклатуры. Изложение учебного материала сопровождается алгоритмами работы со стереохимическими проекциями.

УДК 544.12(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ИЗОМЕРИЯ	
1.1. Номенклатура пространственных изомеров.....	4
1.2. Стереохимическая номенклатура.....	11
1.3. Проекция Фишера.....	14
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 1	
«Стереохимическая номенклатура».....	19
2 СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ	
2.1. Элементы, операции, точечные группы симметрии.....	22
2.2. Пространственные группы.....	29
2.3. Симметрия и хиральность.....	36
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 2	
«Симметрия и хиральность».....	44
3. ЭНАНТИОМЕРЫ И ДИАСТЕРЕОМЕРЫ.....	46
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 3	
«Энантиомеры и диастереомеры».....	50
4. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ОТНОШЕНИЯ	
МЕЖДУ ЧАСТЯМИ МОЛЕКУЛ.....	53
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 4	
«Заместительный тест».....	58
5. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ	
ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	59
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 5	
«Сtereoхимия циклических систем».....	70

1. ИЗОМЕРИЯ

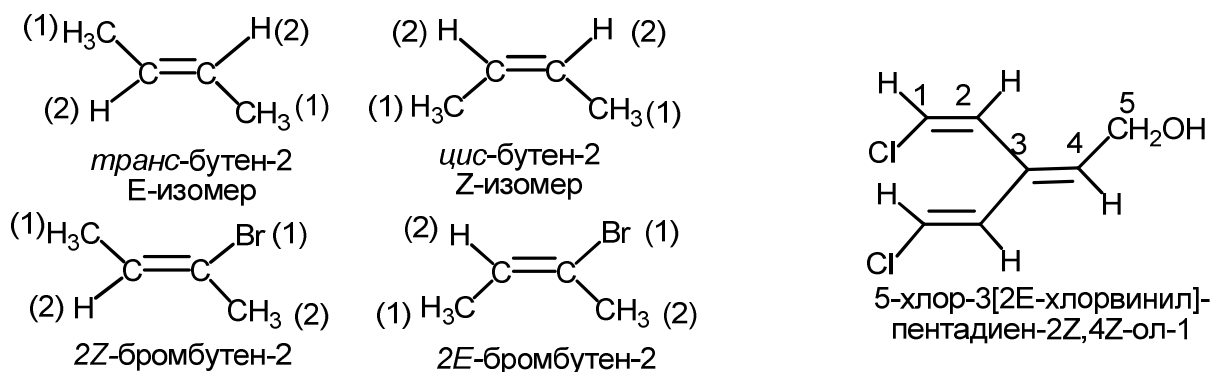
1.1. Номенклатура пространственных изомеров

Изомерия – это явление существования различных химических соединений с одинаковым составом, молекулярной массой, но различающихся строением, расположением атомов и групп атомов в пространстве и, следовательно, химическими свойствами. Можно выделить следующие виды изомерии:

1. Структурная изомерия
 - 1.1. Изомерия углеводородного скелета
 - 1.2. Позиционная изомерия
 - 1.3. Функциональная изомерия
2. Пространственная изомерия
 - 2.1. При кратных связях
 - 2.2. В малых и средних циклах
 - 2.3. В комплексах $Me(a_2b_2)$ и $Me((ab)_2)$
 - 2.3. Оптическая изомерия (энантиомерия и диастереомерия)
3. Конформмерия или поворотная изомерия.

Первый вид – *структурная изомерия*, подразумевает изомерию углеводородного скелета, позиционную изомерию, функциональную изомерию. Каждый из этих видов допускает различающийся порядок связывания функциональных групп в молекуле. Эта тема подробно рассматривается, например, в разделах органической химии.

Пространственная изомерия, в отличие от структурной, предполагает наличие разного пространственного расположения атомов в молекуле при постоянстве порядка их соединения. Пространственные изомеры принято называть стереоизомерами или диастереоизомерами. Пространственные изомеры, в случаях, когда стереогенными элементами выступают кратная связь (2.1), малые и средние циклы (2.2), а также в ряде случаев четырех- и шестикоординационные комплексы (2.3), называют геометрическими изомерами.



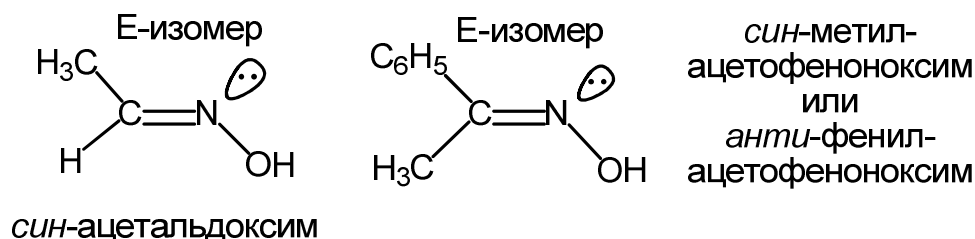
Выделяют пространственную изомерию, существование которой связано с расположением функциональных групп при кратных связях. Для обозначения разных изомеров такого вида используют *цис*-, *транс*-обозначения. Приведем несколько основных правил использования названий таких изомеров.

- Если два идентичных заместителя при разных атомах, связанных кратной связью, расположены по одну сторону относительно этой связи, изомер называется *цис*-, если по разные стороны – то *транс*.

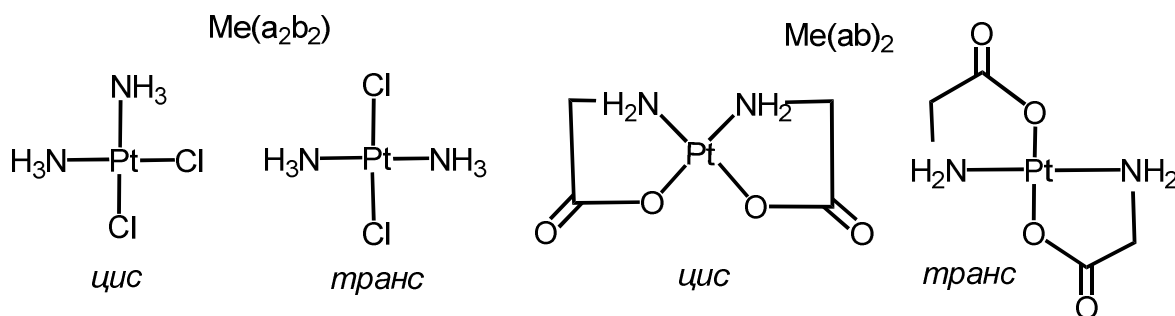
- Если все заместители при кратной связи разные – определяют старшинство заместителей и используют E,Z-обозначения («E» от *entgegen*, «Z» от *zusammen*). Если два старших заместителя расположены по одну сторону от двойной связи, то изомер имеет Z-конфигурацию, если по разные – E-конфигурацию.

- В случае разветвления цепей с кратными связями, преимущество имеет цепь (направление) Z-конфигурации. Z всегда старше E.

Старый, но сохранивший некоторую популярность принцип обозначения изомерии в оксимах, иминах, азабензолах и т.д. подразумевает использование *син*- и *анти*-обозначений. Например, в альдоксимах расположение гидроксильной группы OH и атома водорода H по одну сторону от двойной связи обозначалось как *син*. Можно было выразить совместное (*син*) или противоположное (*анти*) расположение любого заместителя относительно гидроксильной группы в оксимах или в производных карбонильных соединений. Но в ряде случаев такие обозначения не соответствуют E,Z-номенклатуре и могут вводить в некоторое заблуждение.



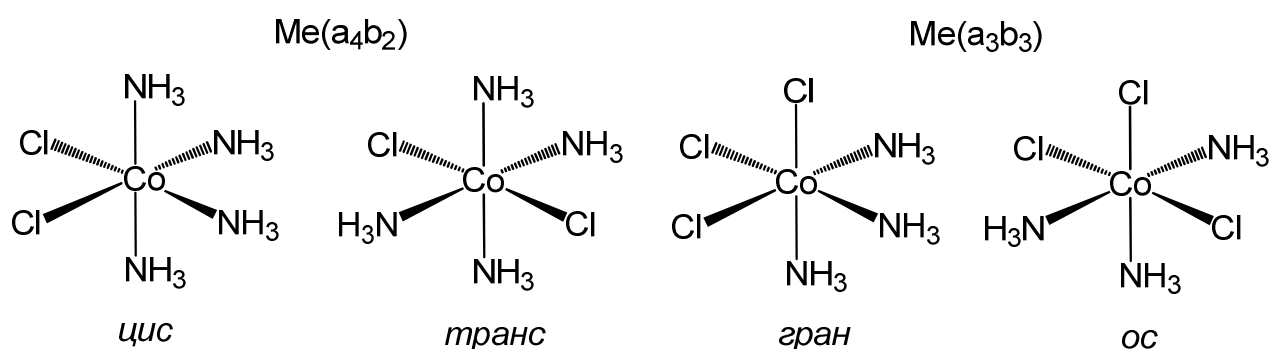
Для четырёхкоординационных плоских квадратных комплексов металлов Pt(II), Cu(II), Be(II) и др. с органическими лигандами, в случае, когда лиганды попарно одинаковые Me(a₂b₂) или если лиганды попарно связаны



между собой и $\text{Me}((ab)_2)$, возможно существование геометрических изомеров. Если одинаковые группы расположены рядом, они зовутся *цис*; если напротив друг друга – *транс*.

Для шестикоординационных комплексов металлов Co(III) , Rh(III) , Ru(III) , Pt(IV) и др., распространены комплексы типа $\text{Me}(a_4b_2)$ и $\text{Me}(a_3b_3)$. В первом случае обозначение *цис* дается конфигурации, когда пара одинаковых заместителей расположена под углом в 90° . Обозначение *транс* присваивают конфигурации с парой одинаковых заместителей, расположенных под углом 180° .

Для случая $\text{Me}(a_3b_3)$, если все три одинаковых лиганда расположены на одной грани октаэдра, т.е. находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу, изомер зовется *гран*. Если хотя бы один из трех идентичных лигандов будет расположен в *транс*-позиции по отношению к другому идентичному заместителю, изомер будет носить название *ос*.

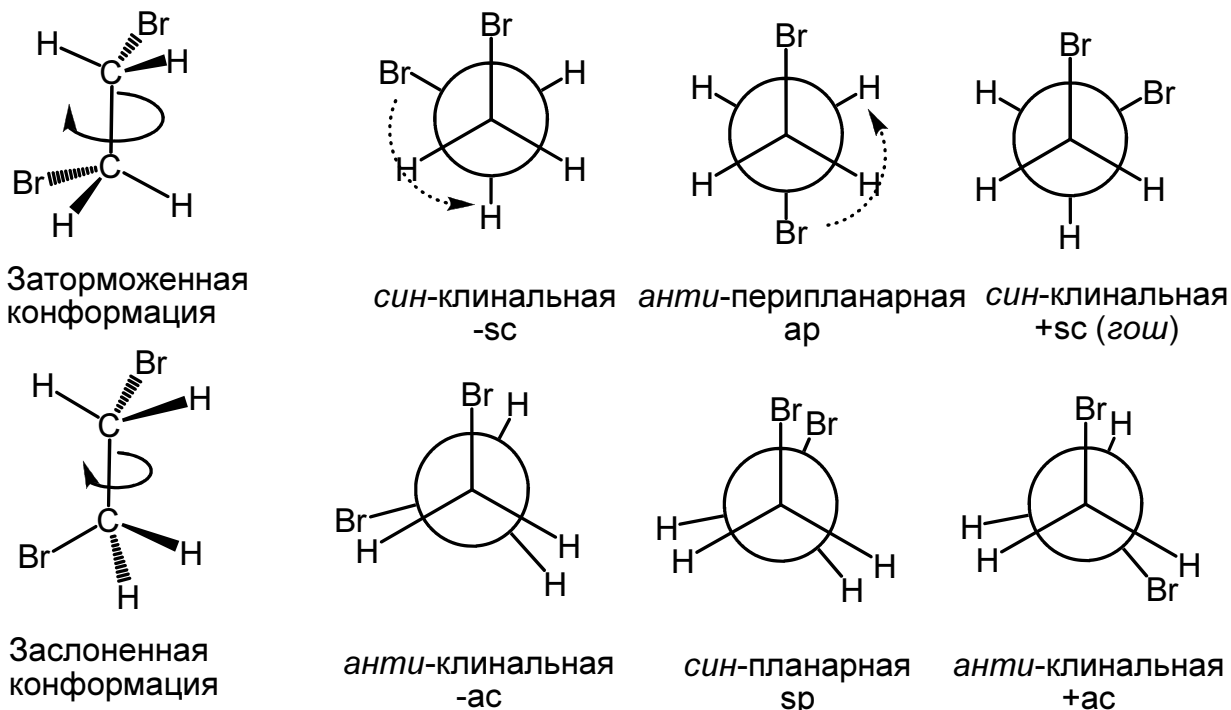


Выделяют также диастереомерию, связанную с наличием нескольких асимметрических центров в молекуле. Наличие одного асимметрического центра приводит к появлению оптических изомеров.

Оптическая изомерия – явление существования пар молекул, являющихся оптическими антиподами. Оптические антиподы также являются пространственными изомерами, однако накладывается еще одно условие: одинаковое относительное расположение атомов в пространстве может приводить к несовместимости молекулы и ее зеркального отображения. Такое свойство присуще асимметрическим структурам. Изомеры, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение и не совместимые в пространстве, называются *энантиомерами*. Они различаются только оптическими свойствами – направлением отклонения плоскости поляризованного света. Номенклатуре оптических изомеров посвящена отдельная тема.

Конформмерию можно только условно поставить в ряд видов изомерии. Различные конформационные состояния молекул, как правило, связаны со свободным вращением относительно одинарных связей или с инверсией в циклических системах. Встречается альтернативное название конформеров – «ротамеры» или «поворотные изомеры». Строго говоря, конформмерия не приводит к изменению химических свойств вещества при условии низких барьеров вращения и постоянного динамического перехода одних конформационных состояний молекул в другие. Однако, в случаях высоких

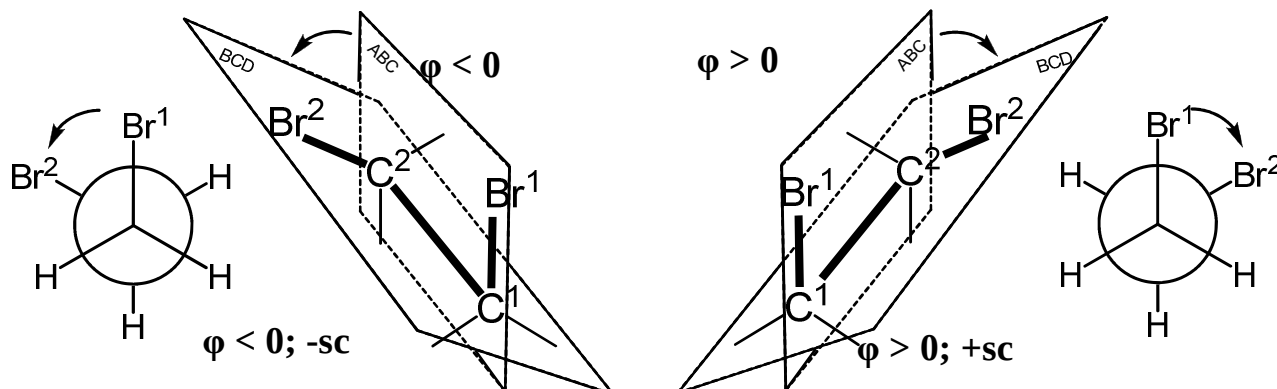
барьеров вращения, возможно появление индивидуальных свойств вещества, связанное с различающимся пространственным строением конформеров. Номенклатура конформеров отражает пространственное строение молекул и важна для оценки влияния симметрии молекул на индивидуальные характеристики и свойства вещества.



Существует немалое разнообразие в подходах к названиям разных конформационных состояний. Самая часто встречающаяся ситуация позволяет описать предельные случаи конформационных состояний в терминах *заслоненной* и *заторможенной* конформаций. *Заслоненные* конформации (пара *анти-клинальных* и *син-планарная*), это такие конформации, при которых три пары связей и, соответственно, заместителей, попарно сближены друг с другом. Они всегда будут характеризоваться максимумом энергии относительно *заторможенной*. Среди трех *заторможенных*, выделяют *анти-перипланарную* (встречается и короткое обозначение – *анти*) и две *син-клинальных* конформаций. Для *анти-перипланарной* возможно еще одно обозначение – *трансоидная* конформация. Две других *заторможенных син-клинальных* можно обозначить как *скошенные* или *gauch* (gauch – левый или свернутый).

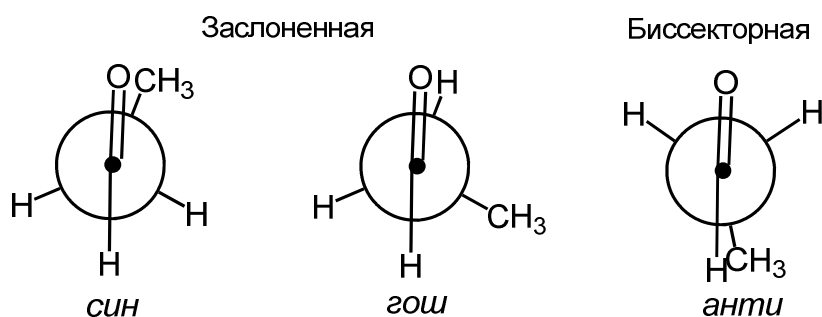
Пары зеркальных конформационных состояний (-sc и +sc; -ac и +ac) различают с помощью знаков. Такой подход выбран потому, что в парах данные конформации различаются только знаком двугранного (торсионного или диэдрального) угла ϕ , но не его величиной. Например, для -sc-конформации $\phi = -60^\circ$, для +sc-конформации $\phi = 60^\circ$. При выборе знака используют следующие правила. Двугранный угол $\text{Br}^1\text{C}^1\text{C}^2\text{Br}^2$ определяется как угол между плоскостями $\text{Br}^1\text{C}^1\text{C}^2$ (ABC) и $\text{C}^1\text{C}^2\text{Br}^2$ (BCD), где Br^1C^1 – связь, приближенная к наблюдателю, а C^2Br^2 – связь, удаленная от наблюдателя.

Если поворот на угол φ от плоскости, содержащей связь, приближенную к наблюдателю (в нашем случае Br^1C^1) к плоскости, содержащей связь, удаленную от наблюдателя (в нашем случае Br^2C^2) осуществляется по часовой стрелке, то угол $\varphi > 0$, если против часовой стрелки, то угол $\varphi < 0$.



Знак двугранного угла определяет и знак в обозначении конформационного состояния.

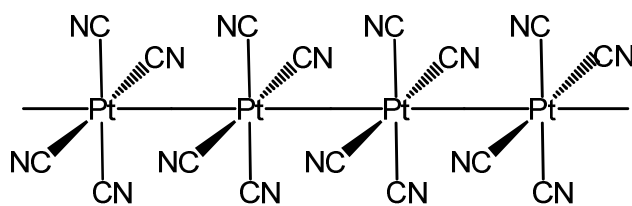
Ситуация с обозначениями конформаций для альдегидов, карбонильных соединений или алкенов показывает, как расположена двойная связь (при C_{sp^2}) относительно метиленовых водородов или других заместителей при соседнем sp^3 -гибризованном атоме углерода. Например, для пропионового альдегида возможно использование обозначений *син*, *анти* и *гош*.



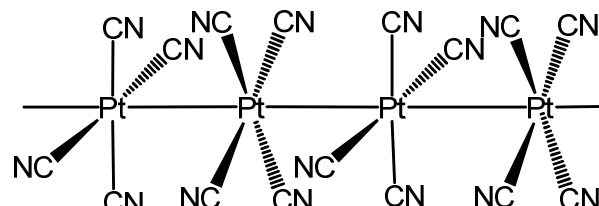
Среди обозначений конформеров довольно популярны тривиальные названия. Например, не только в структурах алканов, чтобы подчеркнуть, что два заместителя заслоняют друг друга, пользуются термином *заслоненная* конформация. Этот термин подходит и для конформеров неорганических и комплексных соединений.

Термин *заторможенная* конформация подчеркивает, что это более энергетически выгодное расположение заместителей, которое молекула не спешит менять. Зачастую, для уточнения того, где располагаются два рассматриваемых заместителя, используют обозначения *гош*- и *анти*-. В случае

гош-конформации, являющейся *син*-клиальной, заместители расположены рядом, при двугранном (торсионном) угле в 60° . Если заместители при соседних атомах расположены напротив (*анти*-перипланарная конформация), ее часто называют просто *анти*.



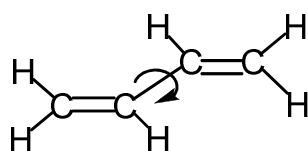
Заслоненная конформация цепи



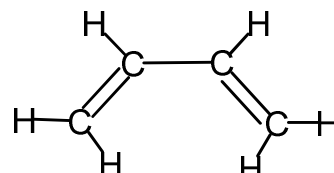
Шахматная конформация цепи

Для обозначения случая, когда рассматриваемые заместители при соседних атомах не заслоняют друг друга, а располагаются в пространстве как бы в шахматном порядке, используют обозначение *шахматная* конформация.

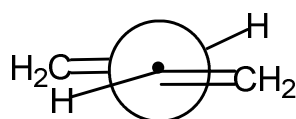
Для ненасыщенных систем с сопряженными двойными связями, например, в 1,3-бутадиене, наиболее устойчивой конформацией является антиперипланарная. Её альтернативное название – *s-транс*-конформер. Символ *s* в названии подчеркивает, что пространственное расположение определяется относительно простой (*single*) связи. Другие конформационные состояния обозначаются соответственно *гош* и *s-цис*.



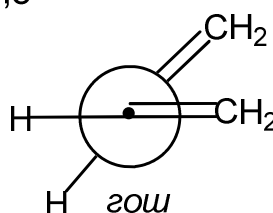
s-транс-бутадиен-1,3



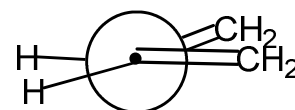
s-цис-бутадиен-1,3



s-транс



гош



s-цис

В заключение этой главы подведем итог, суммировав все термины, использующиеся при обозначении различных изомеров. Как видно из таблицы 1, в некоторых случаях исторически сложившиеся традиции приводят к одинаковым способам обозначений разных видов изомерии.

Таблица 1

Принятые обозначения разных стереогенных центров

Обозначение	Конфигурация	Конформация
<i>цис / транс</i>	1. Идентичные заместители при двойной связи. 2. Идентичные заместители в циклах (<i>наиболее предпочтительно</i>). 3. Атомы Н в мостах бициклических систем. 4. Сочленение соседних циклов в полициклических системах. 5. Идентичные лиганды под углами $90^0/180^0$ в координационных соединениях.	—
<i>цисоид / трансоид</i>	1. Сочленение <i>концевых</i> циклов относительно среднего в полициклических системах (<i>наиболее предпочтительно</i>)	1. Заместители в этиленовых фрагментах с двугранными углами $0^0/180^0$ (<i>устаревшее</i>).
<i>s-цис / s-транс</i>	—	1. Пара двойных связей относительно одинарной в х сопряженных полиенах (<i>наиболее предпочтительно</i>).
<i>син / анти</i>	1. ОН-группа и атом Н относительно двойной связи C=N в альдоксимах. 2. Любой (!) заместитель относительно ОН-группы в кетоксимах (<i>устаревшее</i>). 3. Заместители в диазабензолах.	1. Идентичные группы в этиленовых фрагментах с двугранными углами $<\pm 90^0 / >\pm 90^0$ (<i>наиболее предпочтительно</i>). 2. Двойная связь относительно пары соседних старших заместителей.
<i>Гош</i>	—	1. Идентичные группы в этиленовых фрагментах с двугранным углом $\pm 60^0$ (<i>наиболее предпочтительно</i>). 2. Двойная связь относительно пары соседних старших заместителей. 3. Пара двойных связей относительно одинарной в сопряженных полиенах.
<i>гран / ос</i>	1. Три идентичных лиганда в шестикордиационных комплексах.	—

1.2. Стереохимическая номенклатура

Сtereoхимическая номенклатура обеспечивает однозначную связь названий и формул, выражающих строение и структуру молекул. Stereoхимическая номенклатура, согласно правилам IUPAC опирается на следующие принципы:

– пространственное строение, связанное с расположением функциональных групп или заместителей уточняется в приставках, которые добавляются к систематическим названиям; эти приставки не изменяют самих названий и нумерации в них;

– стереохимические особенности могут определять выбор между возможными альтернативами *главной цепи* или *нумерации*;

– для определения старшинства заместителей в стереохимической номенклатуре используют *правило последовательности*.

Правило последовательности предложено Р. Каном, К. Ингольдом и В. Прелогом, поэтому правило определения старшинства заместителей называют *правилом Кана-Ингольда-Прелога*.

В основе определения старшинства групп и заместителей лежит простой и объективный критерий - атомные номера в периодической таблице элементов.

Атом с большим порядковым номером является старшим.

- *Неподелённая электронная пара* (НЭП) уступает по старшинству атому водорода (H), считается заместителем-фантомом с нулевым номером.

- Для *изотопов* большее массовое число имеет преимущество перед меньшим.

- Если два лиганда различаются только конфигурацией, то R старше S, а *цис* старше *транс*.

- Для *многоатомных заместителей*, сложных функциональных групп решающим всегда оказывается первое из встретившихся различий.

Последующие в цепи связанных атомов различия уже не имеют значения. Более «сложный» заместитель может оказаться младшим. Для сравнения многоатомных заместителей, в особенности, содержащих кратные связи, рекомендуется использовать «разверстку».

АЛГОРИТМ I

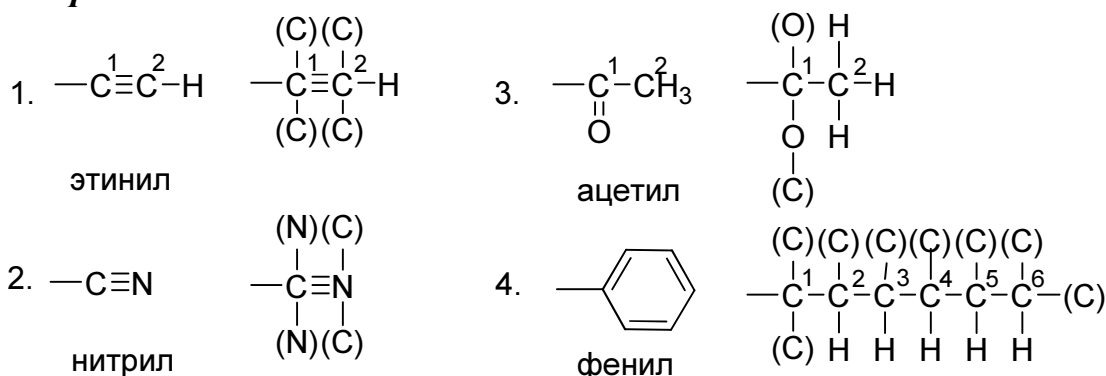
«Разверстка» заместителей для установления старшинства групп с кратными связями

1. Кратные связи заменяются одинарными, недостающие валентности восполняются одинарными связями с «дубликатами» атомов того сорта, которые указываются в скобках.

Таким образом, для углерода C при «разверстке» всегда видны 4 одинарных связи, для азота N – 3, для кислорода O – 2, для галогенов и атомов водорода H – по одной.

2. Бензольные кольца и гетероароматические системы «разверстывают» используя структуры Кеккуле (с кратными связями).

Например:



3. Последовательно выписывают и сравнивают тройки (для C), пары (для N) и т.д. атомов, которые состоят из «дубликатов», появившихся при замене кратных связей. В каждой тройке (паре) атомы также ранжируют по атомным номерам от большего к меньшему.

Например:



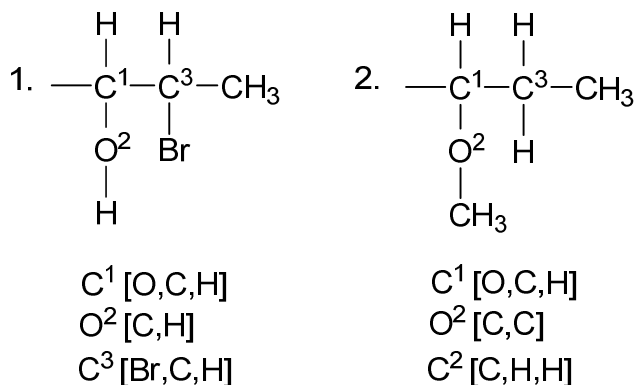
4. Принимают решение о старшинстве. Первое встретившееся различие должно определить выбор. Из двух заместителей с одинаковой разверсткой старше тот, у которого цепь продолжается, младше – у которого прервалась.

Например: Заместитель **ацетил** старше **нитрила**, т.к. атомный номер кислорода – 8, а азота – 7. Атомы N и O встретились по ходу «разверстки» на одинаковом уровне – первая по старшинству связь с первым, рассматриваемым атомом углерода C^1 .

Заместитель **фенил** старше заместителя **этинил**, не смотря на то, что у первого атома углерода в **этиниле** тройная связь, а у **фенила** – двойная. У **фенила** цепь продолжается, а у **этинила** – нет.

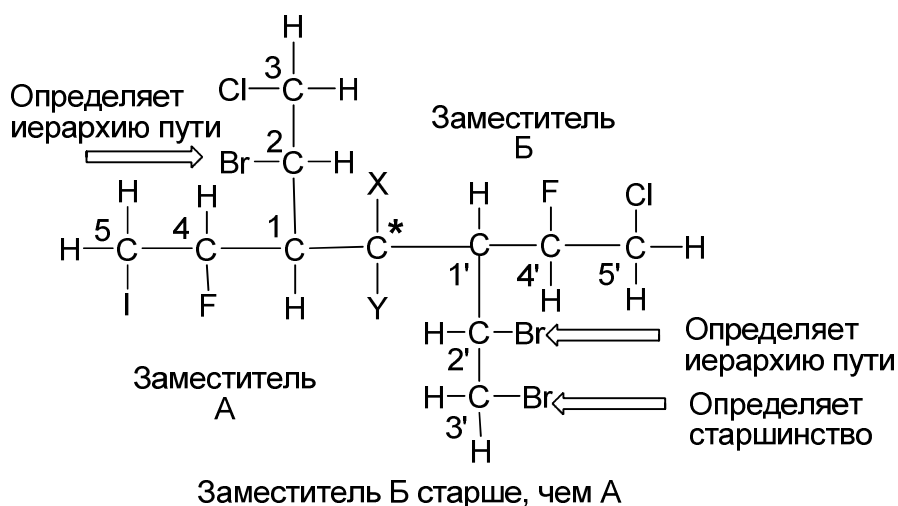
4. Из каждой точки разветвления следует двигаться в направлении атома с большим атомным номером.

Например:



Заместитель 1 младше заместителя 2, несмотря на то, что C^3 связан с Br, атомный номер 35. Первое разветвление встречается при атоме C^1 . Двигаться по цепи следует в сторону O^2 , заместители при котором старше в случае 2.

Рассмотрим еще один пример, который иллюстрирует важный этап при определении старшинства сложных разветвленных заместителей: определение иерархии пути и последующее сравнение.



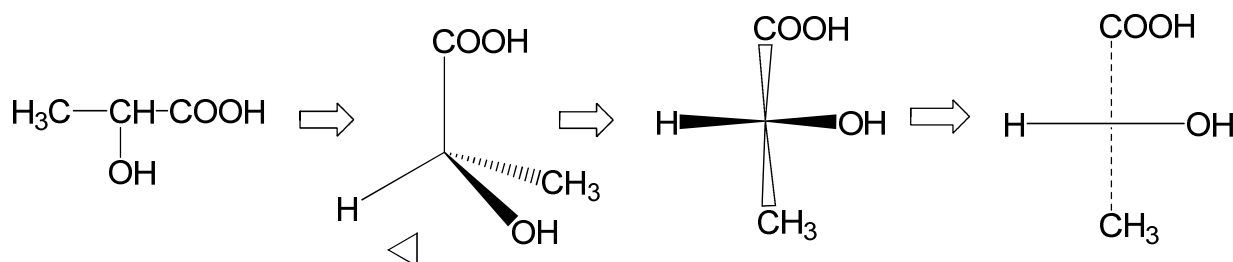
Сравним заместители А и Б в изображенном фрагменте молекулы. Атомы C^1 и $\text{C}^{1'}$ не дают нужной информации. Нужно сравнить между собой заместители сначала на ветке с простой нумерацией (1, 2, 3, 4), затем на ветке, отмеченной нумерацией со штрихами (1', 2', 3', 4'). При атоме C^2 – заместитель Br с атомным номером 35, а при атоме C^4 – заместитель F с атомным номером 9. Вывод: на этой ветке иерархию определяют $\text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{C}^3$. При атоме $\text{C}^{2'}$ также больший порядковый номер у заместителя, чем при атоме $\text{C}^{4'}$. На этой ветке иерархию определяют $\text{C}^{1'} - \text{C}^{2'} - \text{C}^{3'}$. Остается сравнить старшинство заместителей в точке первого различия на выбранных путях. Этим различием являются заместители при атомах C^3 и $\text{C}^{3'}$. Поскольку порядковый номер Br больше, чем Cl, заместитель Б старше, чем А.

1.3. Проекция Фишера

Для изображения трехмерного объекта (молекулы) на плоскости с демонстрацией относительного расположения связей и заместителей в пространстве используют проекции Фишера. Всего можно изобразить 12 проекций для структуры с одним асимметрическим центром – по 6 проекций для каждого антипода.

Построение проекции Фишера

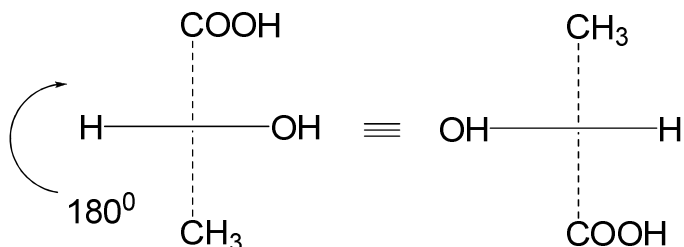
1. Вертикальная прямая изображается пунктиром и отображает проекции связей, направленных *от наблюдателя*.
2. Горизонтальная прямая отображает проекции связей, направленных *к наблюдателю*.
3. Хиральный центр (чаще всего, асимметрический атом углерода C) будет приходиться на центр - пересечение двух прямых под прямым углом.
4. Асимметрический атом углерода на проекции не рисуется. Если асимметрический центр не углерод – его нужно изображать в месте пересечения прямых.
5. Заместители расставляют на концах связей в строгом соответствии с их пространственным расположением.



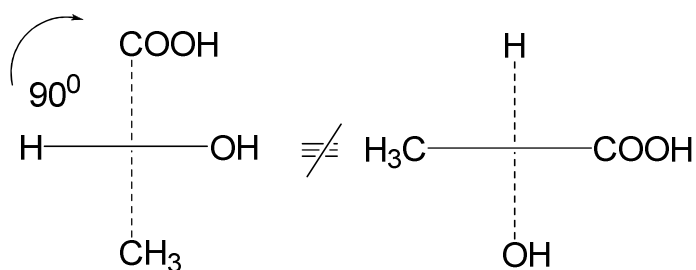
Манипуляции с проекциями Фишера

Чтобы сравнивать между собой расположение заместителей в нескольких структурах, могут потребоваться некоторые манипуляции с проекциями Фишера. Для того чтобы конфигурация структуры с асимметрическим центром не поменялась на противоположную, необходимо соблюдать следующие требования.

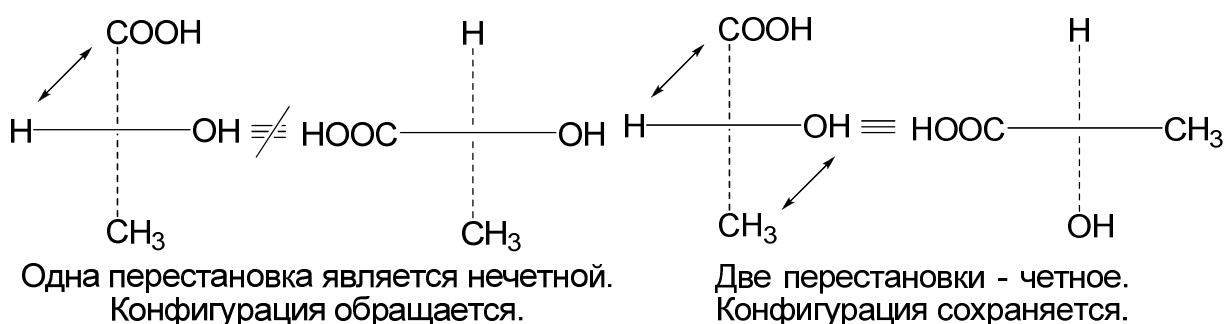
1. Поворот проекции на 180° градусов не приводит к обращению конфигурации:



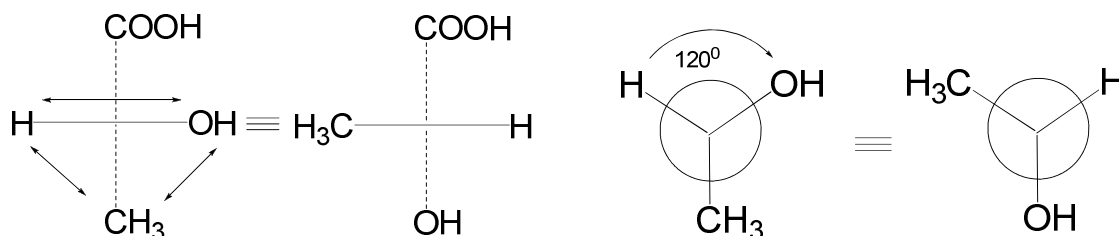
2. Поворот проекции на 90° градусов приводит к обращению конфигурации:



3. Четная перестановка заместителей, подразумевающая 2, 4, 6 и т.д. перемещений заместителей в паре между собой, не приводит к обращению конфигурации. Нечетная перестановка заместителей приводит к обращению конфигурации.



4. Поворот на 120° градусов трех заместителей относительно четвертого не меняет конфигурации и эквивалентен конформационному вращению относительно простой связи на 120° градусов.



Вернемся к определениям *относительной и абсолютной конфигураций* стереоизомеров. Проекция Фишера демонстрирует *абсолютную конфигурацию*: позволяет увидеть расположение всех заместителей в пространстве при асимметрическом центре. *Относительная конфигурация* отражает общность в расположении трех общих заместителей, которые ориентированы одинаково относительно четвертого для некоторого ряда стереоизомеров.

Как известно, знак оптического вращения, определяемый для вещества с помощью поляриметра, не выражает *абсолютной конфигурации*. То есть, по записи (+)-глицериновый альдегид (правовращающий глицериновый альдегид), невозможно восстановить пространственное строение и однозначно изобразить проекцию Фишера. Только в 1951 г. впервые была установлена *абсолютная конфигурация* хирального соединения – соли винной кислоты. До этого Э. Фишер произвольно приписал (+)-глицериновому альдегиду название, обозначающее D-конфигурацию (*dextro*), расположив заместители при асимметрическом центре

в определенном порядке. Левовращающий зеркальный антипод получил обозначение L-конфигурации (*laevo*). Он интуитивно выбрал верное решение для стереоизомера глицеринового альдегида.

D,L-обозначения стереоизомеров

Эти обозначения используются для выражения *относительного* расположения заместителей в рядах некоторых классов соединений: альдегидов, углеводов, окси- и аминокислот. Проекция Фишера используется для присвоения названий стереоизомерам. Составление этих названий базируется на общих принципах стереохимической номенклатуры.

Для обозначения конфигурации стереоизомера с известным пространственным расположением заместителей с помощью D,L-номенклатуры выполняют следующие действия:

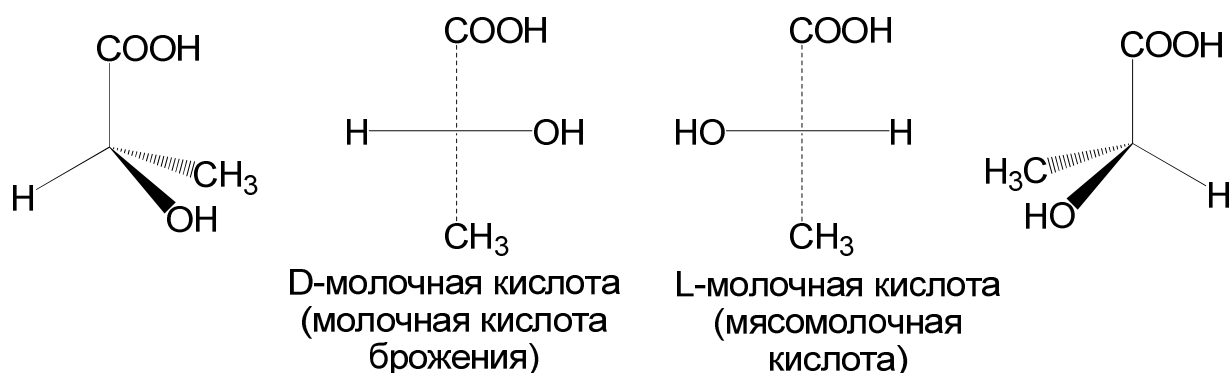
1. С помощью вышеописанных манипуляций *наиболее окисленный атом углерода* (как правило, в составе карбоксильной или карбомильной групп) помещают в верхнее положение проекции Фишера.

Внимание! В ходе манипуляций конфигурация для данного стереоизомера не должна изменяться.

2. Среди трех оставшихся заместителей нужно произвести такую четную перестановку (или поворот на 120°), которая приведет к расположению двух функциональных групп – водорода Н и гидроксильной или амино-группы ОН (NH_2), общих для рассматриваемого класса соединений, вдоль горизонтальной сплошной линии. *Внимание! В ходе манипуляций конфигурация для данного стереоизомера не должна изменяться.*

3. Если атом водорода Н оказался слева, а гидроксильная или амино-группа ОН (NH_2) справа – эта конфигурация будет называться D-конфигурацией.

Если атом водорода Н оказался справа, а гидроксильная или амино-группа ОН (NH_2) слева – эта конфигурация будет называться L-конфигурацией.



Систематическая R,S-номенклатура

Предыдущий способ обозначения конфигурации исторически закрепился для определенных классов органических соединений. Чтобы обозначить конфигурацию любого другого соединения, которое не обязательно будет

содержать атомы водорода и гидрокси- или amino-группы при асимметрическом центре, требуется более универсальный способ. Для обозначения конфигурации стереоизомера с любыми разными заместителями и известным их пространственным расположением пользуются R,S-номенклатурой.

Наиболее наглядным представлением расположения четырех заместителей при асимметрическом центре является представление в виде тетраэдра, у которого заместители занимают положения вершин, а асимметрический углерод скрыт в центре тетраэдра. Перейдем последовательно от пространственного строения молекулы к тетраэдру и выполним операции стандартной ориентации такого тетраэдра в пространстве.

Для обозначения конфигурации с помощью R,S-номенклатуры предпринимают следующий ряд последовательных действий.

АЛГОРИТМ II

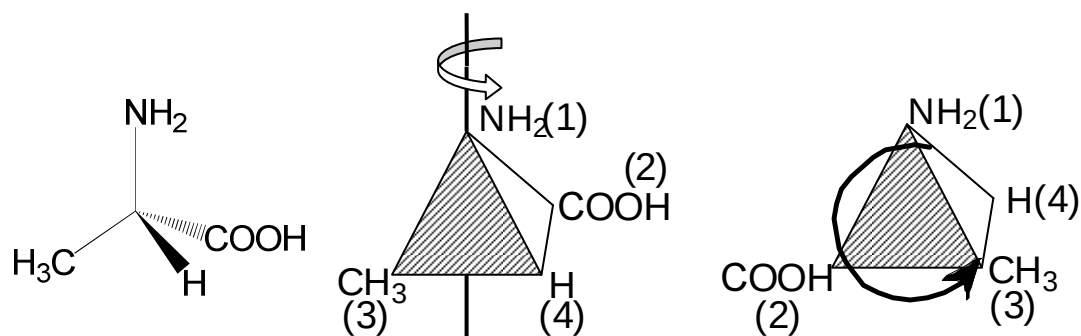
Обозначение конфигурации по R,S-номенклатуре с помощью изображения пространственного строения

1. Ранжируют заместители по старшинству при асимметрическом центре. Для этого используют правило последовательности Кана-Ингольда-Прелога.

2. Простым вращением ориентируют тетраэдр в пространстве таким образом, чтобы «младший» заместитель был удален от наблюдателя.

3. Оставшиеся три вершины, в которых расположены заместители будут принадлежать общей грани, ближней к наблюдателю. Вершины соединяют круговым движением *в направлении убывания старшинства*.

Если наблюдается *направление убывания старшинства заместителей по часовой стрелке* – это R-конфигурация, если *против часовой стрелки* – S-конфигурация.

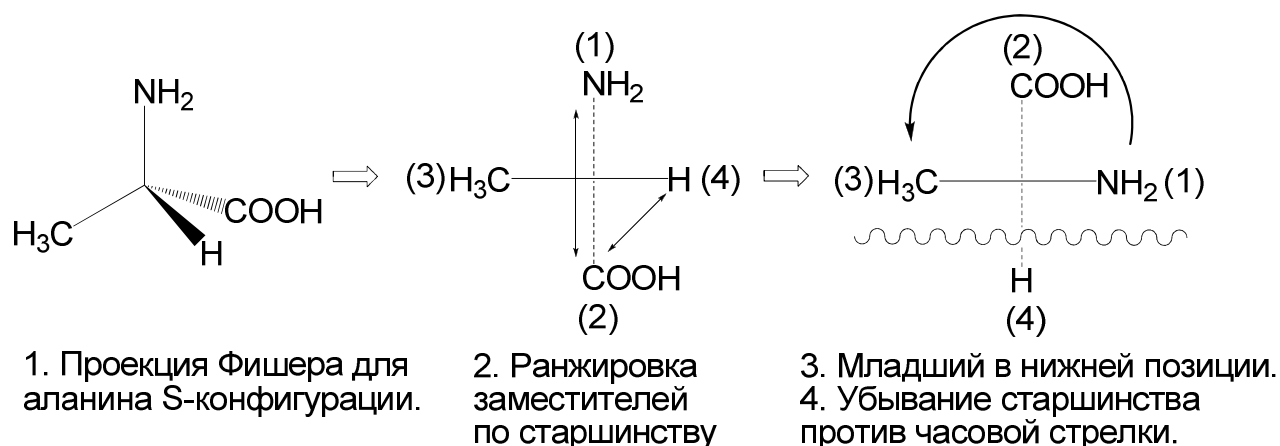


Эти же действия можно произвести, пользуясь проекциями Фишера. Для этого используют следующий алгоритм.

АЛГОРИТМ III

Обозначение конфигурации по R,S-номенклатуре с помощью манипуляций с проекциями Фишера

1. Изображают структуру в виде проекции Фишера.
2. Ранжируют заместители по старшинству при асимметрическом центре. Для этого используют правило последовательности Кана-Ингольда-Прелога.
3. С помощью манипуляций над проекцией Фишера младший заместитель помещают в нижнюю позицию, что соответствует максимальному удалению от наблюдателя.
4. Оставшиеся три позиции заместителей соединяют круговым движением *в направлении убывания старшинства*. Эта операция выполняется однозначно для трех позиций (без четвертой нижней). Круговое движение может иметь только два направления: по часовой и против часовой стрелки.



Мнемонический прием на рисунке позволяет запомнить обозначение установленной конфигурации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 1 «СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ НОМЕНКЛАТУРА»

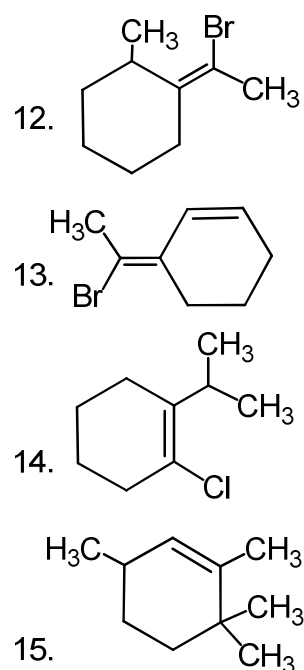
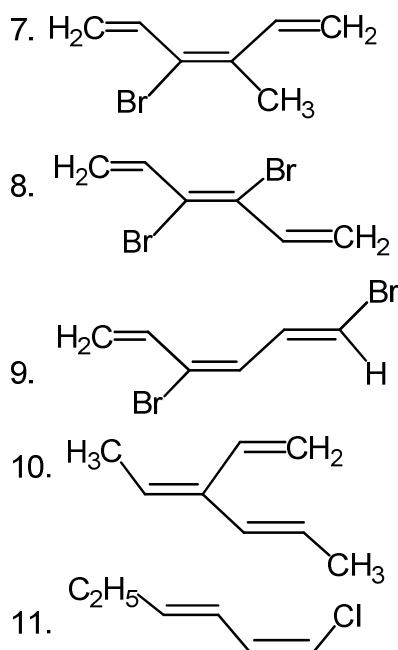
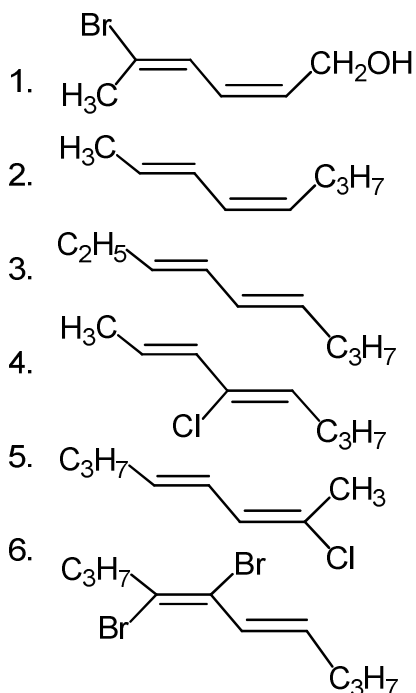
ЗАДАНИЕ 1

Ранжируйте заместители в порядке убывания их старшинства.

1. $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CHBr-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$
2. $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{O-CH}_3$, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{NH-CH=CH}_2$, $-\text{CH=CHCl}$
3. $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2\text{-S-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH=CH}_2$, $-\text{CF}_3$
4. $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, $-\text{S-CH}_3$, $-\text{O-C}_2\text{H}_5$, $-\text{CHOH-CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH=CCl}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CF}_3$
5. $-\text{н-C}_5\text{H}_9$, $-\text{CH}_2\text{-CHO}$, $-\text{NH-CH}_2\text{I}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$
6. $-\text{изо-C}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{COCl}$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-п-CH}_3$
7. $-\text{трет-C}_4\text{H}_9$, $-\text{втор-C}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$, $-\text{CH=CH-CH}_3$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$
8. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{O-CH}_2\text{-CF}_3$, $-\text{CBr=CH-C}_6\text{H}_5$, $-\text{CHCl-COOH}$, $-\text{O-CO-CH}_3$
9. $-\text{NHCH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{N=CHC}_2\text{H}_5$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH=N-OH}$, $-\text{CO-Cl}$
10. $-\text{O-C}_4\text{H}_9$, $-\text{NH-CO-CH}_3$, $-\text{CO-NH-CH}_3$, $-\text{CH=CBr-CH}_3$, $-\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

ЗАДАНИЕ 2

Дайте название геометрическим изомерам по систематической номенклатуре, используя E,Z-обозначения конфигурации. Изобразите все возможные геометрические изомеры для данных структур.



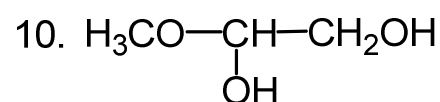
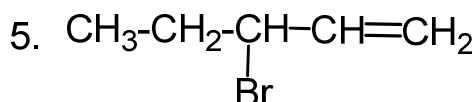
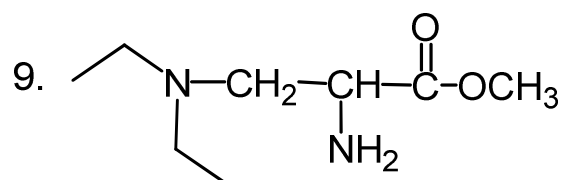
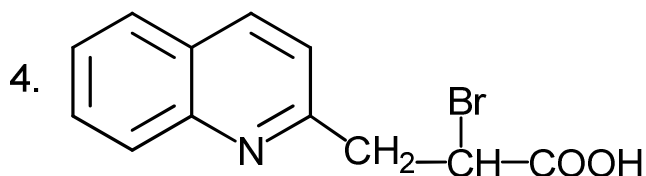
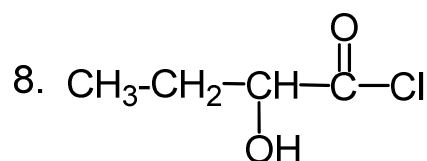
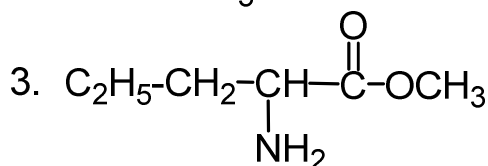
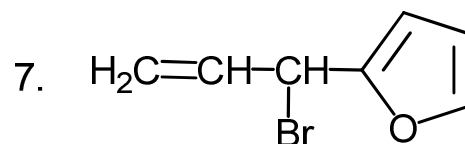
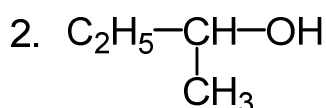
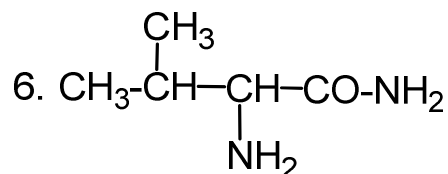
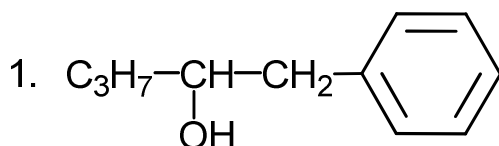
ЗАДАНИЕ 3

Изобразите проекцию Фишера для стереоизомера с заданной D или L-конфигураций. Перейдите к такой проекции Ньюмена, в которой младший заместитель удален от наблюдателя. Дайте название стереоизомера по R,S-номенклатуре.

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1. D-молочная кислота, | 6. D-серин, |
| 2. L-лейцин, | 7. L-глутаминовая кислота, |
| 3. D-миндальная кислота | 8. D-аспарагин |
| 4. L-глицериновый альдегид, | 9. L-валин, |
| 5. D-фенилаланин, | 10. D-цистеин. |

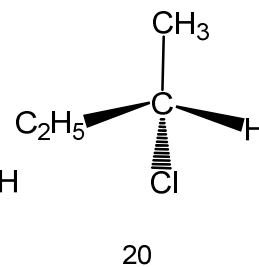
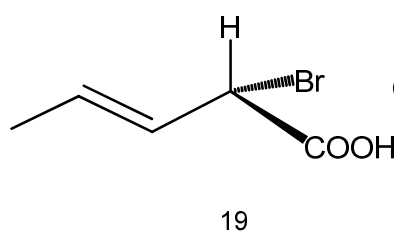
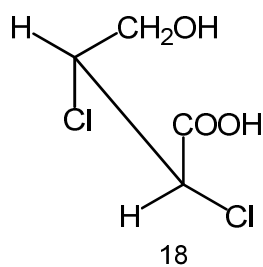
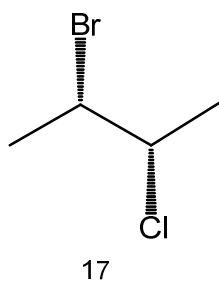
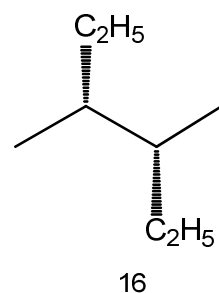
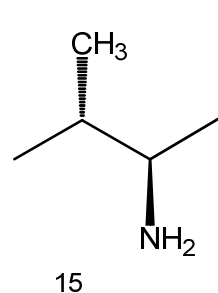
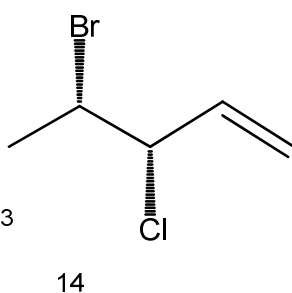
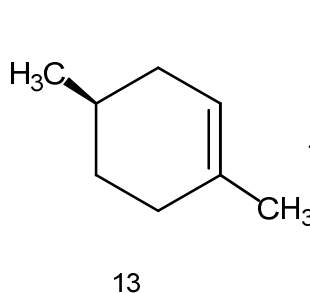
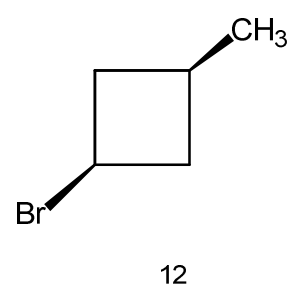
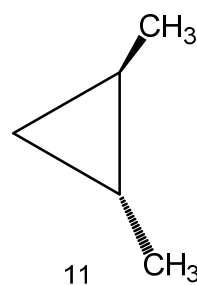
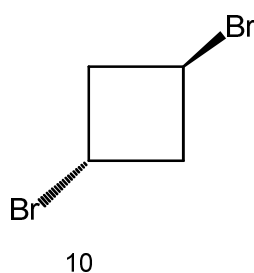
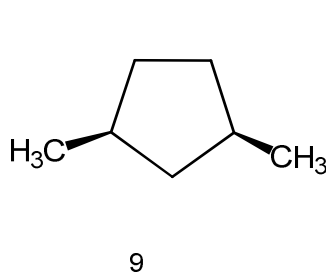
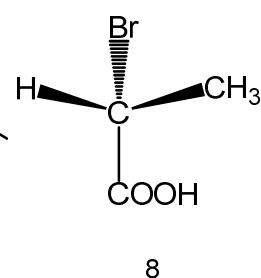
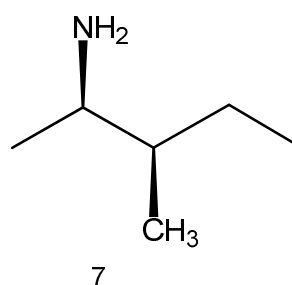
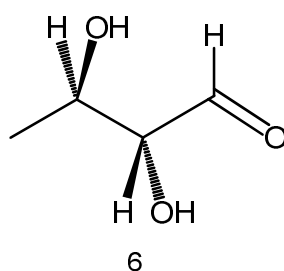
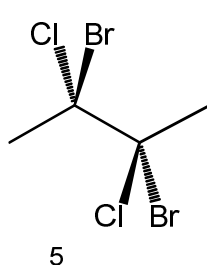
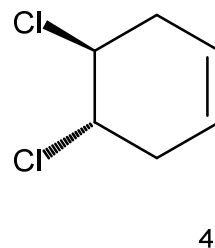
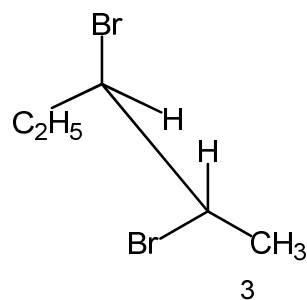
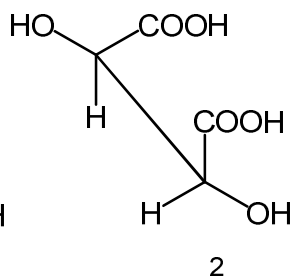
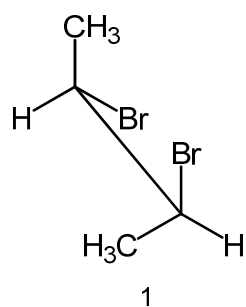
ЗАДАНИЕ 4

Изобразите проекции Фишера для пары оптических антиподов. Установите конфигурацию асимметрического центра по R,S-номенклатуре в каждой структуре, применяя два разных подхода: во-первых, используя повороты проекций и перестановки заместителей, во-вторых, восстанавливая пространственное строение с помощью пирамидки и соответствующей проекции Ньюмена.



ЗАДАНИЕ 5

Найдите асимметрические центры в молекулярных структурах. Изобразите проекции Фишера для каждого асимметрического центра. Установите конфигурацию по R,S-номенклатуре в каждой структуре.



2. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

2.1. Элементы, операции, точечные группы симметрии

В химии понятие симметрии чрезвычайно важно как для описания структуры молекул, частиц, кристалла, так и для реализации квантово-химических расчетов, оценки реакционной способности. Чаще всего исключительно важным представляется понятие *молекулярной симметрии*.

Молекулярная симметрия может быть выражена через совокупность *операций симметрии*: поворотов относительно *осей симметрии* (или) отражений относительно *плоскостей симметрии*. Повороты молекулы как целого не меняют ее свойств и не меняют вид уравнений, определяющих ее поведение в отсутствие внешних сил.

Элементами симметрии выступают: поворотная ось, плоскость симметрии, центр симметрии и зеркально-поворотная ось.

Операцией симметрии для молекул называют такое преобразование, которое включает поворот или перемещение фрагментов молекулы, применение которых переводит молекулу в неотличимую от исходной.

Известно 4 типа операций симметрии, которые можно продемонстрировать на молекулярных системах.

1. Поворот вокруг *оси симметрии* на угол $360^\circ/n$, где n – целое число, который дает структуру, неотличимую от исходной.

Вращение является *собственной операцией* или так называемой *операцией первого рода* – в результате такой операции вращения совмещаются в пространстве все материальные точки объекта.

Если молекула способна n -раз совмещаться сама с собой при повороте вокруг своей оси на $360^\circ (2\pi)$, то такая ось называется осью симметрии n -го порядка и обозначается C_n . Число поворотов n на $360^\circ/n$ приводит к n эквивалентным ориентациям. Символом с верхним индексом k обозначают кратное k число поворотов на заданный угол. Например, символ C_3^2 обозначает поворот на 240° вокруг оси C_3 .

Если в молекуле существует несколько осей симметрии одного порядка, например C_2 , то их обозначают соответственно C_2 , C_2' , C_2'' . Всегда выделяют *главную ось*, обладающую наибольшим порядком n .

2. *Отражение в плоскости*. Атомы молекулы претерпевают зеркальное отражение в некоторой плоскости симметрии, либо переходят сами в себя, если они принадлежат этой плоскости. Данная операция симметрии обозначается σ .

Плоскость симметрии σ – это такая плоскость, с помощью которой можно разделить молекулу на две части, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение.

Выделяют отражение в плоскости σ_v , содержащей главную ось;

отражение в плоскости σ_h , перпендикулярной главной оси;

отражение в плоскости σ_d , проходящей через главную ось и делящей пополам угол между двумя осями C_2 .

3. Инверсия относительно некоторой точки i , называемой *центром инверсии*. Любая линия, проходящая через центр инверсии i , будет проходить через идентичные элементы, которые равноудалены от центра инверсии.

Эта операция носит составной характер. Она состоит из поворота относительно оси C_2 (на 180°) и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной этой оси σ_h :

$$C_i \equiv C_2 \cdot \sigma_h \equiv S_2.$$

S_n – *зеркально-поворотная ось*, для которой верно $S_n \equiv C_n \cdot \sigma_h$.

Простейшая зеркально-поворотная ось S_1 эквивалентна перпендикулярной ей плоскости симметрии $S_1 \equiv \sigma$. Зеркально-поворотная ось второго порядка эквивалентна операции инверсии $S_2 \equiv C_i$.

Операции (и элементы) симметрии плоскость, центр инверсии и зеркально-поворотная ось являются *несобственными*, или *второго рода*. Они не ведут к совмещению материальных точек как таковых: совмещение осуществляется мысленно, «виртуально», не с материальной точкой а с её зеркальным отображением.

4. Выделяют еще *тождественное преобразование* E , оставляющее неизменным положение молекулы. Эту операцию симметрии называют операцией *идентичности*.

Сумма всех возможных операций симметрии определяет группу.

Число различных операций симметрии, которые осуществляются в рамках группы, называется *порядком группы*.

Например, в случае оси вращения C_4 возможны четыре операции: E , C_4^1 , C_4^2 , C_4^3 , следовательно, порядок группы, порождаемый единственным оператором C_4 , равен четырем.

Числом симметрии называют число неразличимых, но не идентичных позиций, в которые молекула может быть переведена путем вращения как целого. Такие позиции термодинамически неразличимы, поэтому числа симметрии важны при расчете энтропии, когда рассматривается вращательное движение молекулы.

Существует такое правило: для *хиральных групп* число симметрии равно *порядку группы*, а для *ахиральных* – равно *половине порядка*. Исключение составляют две группы: $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$, для которых порядок равен бесконечности, а числа симметрии соответственно равны 1 и 2.

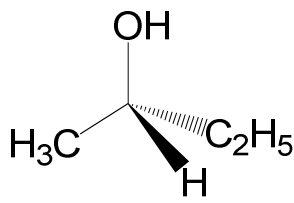
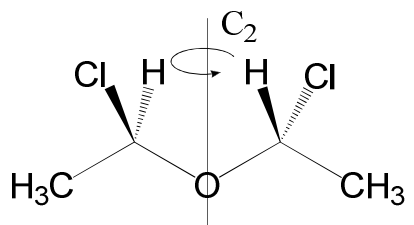
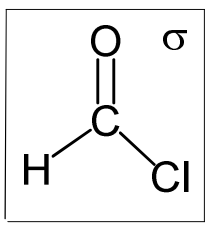
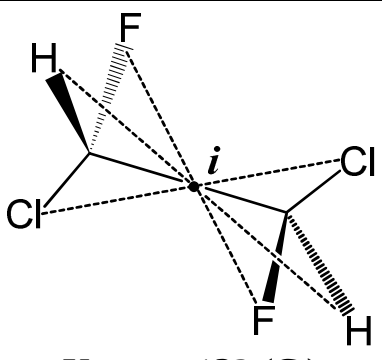
Точечные группы симметрии молекул включают повороты C_n , отражения σ , зеркальные повороты S_n и инверсию i . Каждая из точечных групп включает и тривиальную операцию E , отвечающую отсутствию преобразования пространства.

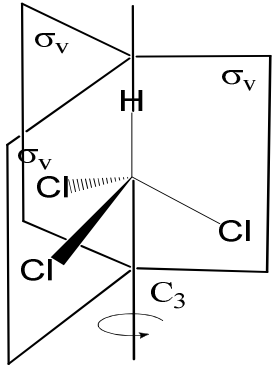
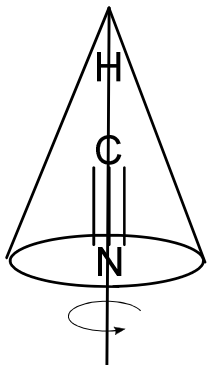
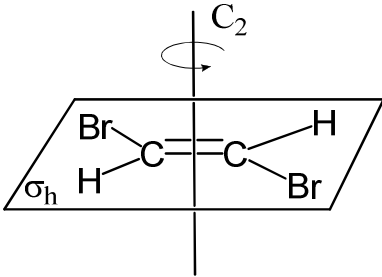
Элементы симметрии не могут быть комбинированы произвольным образом, существуют определенные групповые правила. Поэтому существует конечное число типов точечных групп. Для каждой точечной группы симметрии есть хотя бы одна неподвижная при всех операциях точка, в качестве которой у молекулы может выступать выступает центр масс. При рассмотрении симметрии для точечных групп обычно используют обозначения Шенфлиса. Чтобы эти

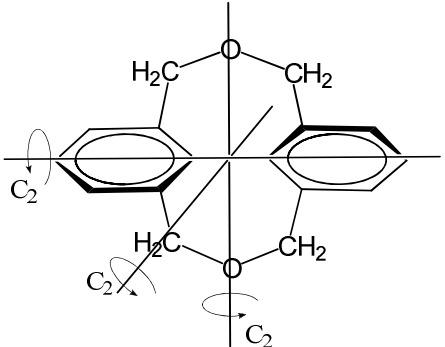
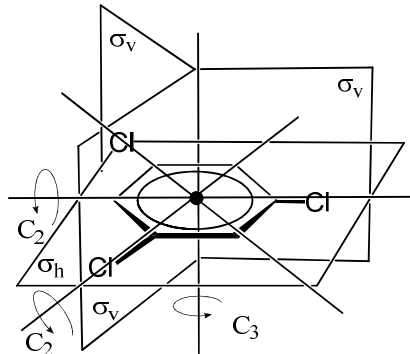
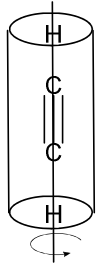
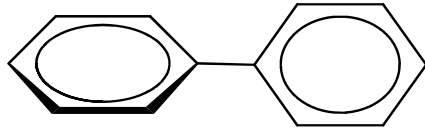
обозначения не путать с операциями симметрии, при печати их выделяют жирным шрифтом.

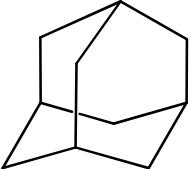
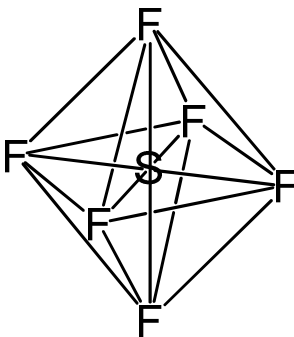
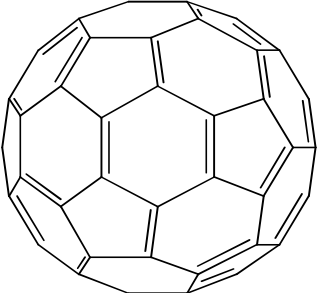
Таблица 2

Элементы симметрии молекул разных точечных групп

Точечная группа	Описание	Примеры
C_1	Содержит только тождественное преобразование E . Элементы симметрии отсутствуют. Порядок группы: 1 C_1 : E . Описывает хиральные молекулы.	 Бутанол-2 (C_1)
<i>Простейшие точечные группы</i> включают всего лишь единичную операцию и один нетривиальный элемент симметрии		
C_n	Содержит только вращение вокруг оси второго порядка. Сочетание элементов симметрии: только C_n . Порядок группы: n C_n : $E, (n-1)C_n$. Описывает хиральные молекулы.	 Дихлордиэтиловый эфир (C_2)
C_s	Содержит только отражение в плоскости симметрии σ . Порядок группы: 2 C_s : E, σ . Описывает ахиральные молекулы.	 Формилхлорид (C_s)
C_i	Содержит только центр инверсии. Порядок группы: 2 C_i : E, i . Описывает ахиральные молекулы.	 Хладон-132 (C_i)

Точечная группа	Описание	Примеры
Сложные точечные группы, включают поворот C_n и усложнены дополнительными элементами		
C_{nv}	Содержит единственную C_n, расширенную операциями отражения σ_v в n вертикальных плоскостях, проходящих через ось C_n. Порядок группы: $2n$. C_{3v}: $E, C_3^1, C_3^2, 3\sigma_v$. Описывает ахиральные молекулы.	 Хлороформ (C_{3v})
$C_{\infty v}$	Значение n может изменяться до бесконечности. Симметрия конуса. Порядок группы: ∞ Описывает ахиральные молекулы.	 Циановодород (C_{∞})
C_{nh}	Содержит C_n и в дополнение к ней отражение в плоскости σ_h, ортогональной оси симметрии. Порядок группы: $2n$. C_{2h}: E, C_2, σ_h, i. C_{3h}: $E, C_3^1, C_3^2, \sigma_h, S_3^1, S_3^2$. Описывает ахиральные молекулы.	 Транс-дихлорэтилен (C_{2h})

Точечная группа	Описание	Примеры
<i>Диэдрические группы</i> , включают все повороты, которые совмещают правильную n-угольную призму саму с собой		
D_n	Характеризуются наличием n осей C₂, перпендикулярных главной оси C_n. Включает все повороты, которые совмещают правильную n-угольную призму саму с собой. Порядок группы: 2n D_n: E, (n-1)C_n, nC₂ Описывает хиральные молекулы.	 Пропеллеры (D₂)
D_{nh}	Расширение группы D_n операциями отражения σ_h, перпендикулярными главной оси C_n. Порядок группы: 4n. D_{2h}: E, C₂, 2C₂', 2σ_v, σ_h, i. D_{3h}: E, C₃¹, C₃², 3C₂, 3σ_v, σ_h, S₃¹, S₃². Описывает ахиральные молекулы.	 1,3,5-Трихлорбензол (D_{3h})
D_{∞h}	Соответствует линейным симметричным молекулам. Симметрия цилиндра, имеется σ_h. Порядок группы: ∞ Описывает ахиральные молекулы.	 Ацетилен (D_{∞h})
D_{nd}	Отличается от D_{nh} наличием дополнительных горизонтальных плоскостей σ_d, проходящих через ось C_n и делящих пополам угол между двумя соседними осями C₂. Порядок группы: 4n. D_{2d}: E, C₂, 2C₂', 2σ_d, S₄¹, S₄³. D_{3d}: E, C₃¹, C₃², 3C₂, 3σ_d, i, S₆¹, S₆⁵. Описывает ахиральные молекулы.	 Бифенил (D_{nd})

Точечная группа	Описание	Примеры
<i>Точечные группы высшей симметрии</i> включают группы, содержащие несколько поворотных осей более высоких порядков, чем второй		
T_d	Группа симметрии правильного тетраэдра. Порядок группы: 24. T_d : E, 2C ₃ , 2C ₃ ['] , 2C ₃ ^{''} , 2C ₃ ^{'''} , 3C ₂ , 6σ, 2S ₄ , 2S ₄ ['] . Описывает ахиральные молекулы.	 Адамантан (T_d)
O_h	Группа симметрии правильного октаэдра. Порядок группы: 48. Описывает ахиральные молекулы.	 Гексафторид серы (O_h)
I_h	Группа симметрии правильного икосаэдра. Порядок группы: 120. Описывает ахиральные молекулы.	 Бакминстерфуллерен C ₆₀ (I_h)

АЛГОРИТМ IV

Принятие решения о точечной группе симметрии молекулы

1. Определяют, является ли молекула линейной.

Если ДА, значит, принадлежит ли к особым непрерывным группам: D_{∞h} или C_{∞v}.

1а. Определяют, есть ли в линейной молекуле σ_h.

Если ДА, значит, она принадлежит к группе D_{∞h}.

2. Определяют, есть ли в молекуле несколько осей более высокого порядка, чем C₂ (n>2).

Если ДА, значит, молекула принадлежит к высокосимметричным группам: T_d , O_h , I_h

2а. Группа симметрии правильного тетраэдра T_d .

2б. Группа симметрии правильного тетраэдра O_h .

2с. Группа симметрии правильного додекаэдра или икосаэдра I_h .

3. Если молекула НЕ принадлежит к линейным или высокосимметричным группам, определяют, есть ли у молекулы собственная ось вращения.

Если ДА, переходят к пункту 4.

Если НЕТ, отыскивают центр симметрии i , затем плоскость симметрии σ .

3а. Если имеется только центр симметрии i – группа C_i ;

3б. Если имеется только плоскость симметрии σ – группа C_s ;

3с. Если отсутствуют и центр симметрии i и плоскость симметрии σ – группа C_1 .

4. Находят главную ось C_n . Смотрят, есть ли зеркально-поворотная ось S_{2n} , (порядок оси только четный) совпадающая с главной осью.

Если ДА, и других элементов НЕТ, возможно, кроме i , значит, группа S_n , где n – четное.

Если есть другие элементы симметрии, переходят к пункту 5.

5. Отыскивают набор из n осей второго порядка C_2 , лежащих в плоскости, перпендикулярной C_n .

Если ДА, значит, молекула принадлежит к одной из диэдрических групп D_n , D_{nh} , D_{nd} .

Приступают к пункту 6.

Если НЕТ, значит, молекула принадлежит к одной из групп C_n , C_{nv} , C_{nh} .

Приступают к пункту 7, пропустив пункт 6.

6. Уточняют название диэдрической группы.

6а. Если имеется «горизонтальная» плоскость симметрии σ_h – группа D_{nh} ;

6б. Если обнаруживается набор из n плоскостей σ_d , проходящих через ось C_n и делящих пополам угол между двумя соседними осями C_2 – группа D_{nd} ;

6с. Если НЕТ таких плоскостей – группа D_n .

7. Уточняют название недиэдрической сложной группы.

7а. Если имеется «горизонтальная» плоскость симметрии σ_h – группа C_{nh} ;

7б. Если обнаруживается набор из n плоскостей σ_v , содержащих ось C_n – группа C_{nv} ;

7с. Если НЕТ таких плоскостей – группа C_n .

2.2. Пространственные группы

Кристаллические структуры характеризуются двумя типами симметрии: 1) *точечная симметрия* 2) *пространственная симметрия*.

Точечной группой симметрии называется совокупность точечных операций симметрии, совмещающих решетку саму с собой. Общее число независимых точечных групп симметрии кристаллов – 32.

Трансляционную группа – бесконечный набор векторов трансляций, при переносе на которые кристалл совмещается сам с собой.

Совокупность элементов точечной и трансляционной групп симметрии образуют *пространственную группу симметрии*. Общее число независимых пространственных групп симметрии кристаллов – 230.

Кристаллические решетки также делятся на 6 классов, или *сингоний*.

Таблица 3

Характеристики шести сингоний кристаллов

Кристаллическая категория	Координатные направления	Угловые характеристики	Наименование сингонии	Тип центрирования
Низшая	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$	Триклинная	P
		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ \neq 120^\circ$	Моноклинная	P, A (B)
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ромбическая (Ортогональная)	P, I, C, (A, B), F
Средняя	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Тетрагональная	P, I
		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Гексагональная	P, R
Высшая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Кубическая	P, I, F

Типы решетки (Типы Бравэ)

Кристалл представляет собой бесконечную пространственную решетку. Для ее построения достаточно задать в пространстве 4 точки так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости – не больше трех. Остальные точки бесконечной решетки, которые называются узлами решетки, получаются путем параллельных переносов (трансляций) в трех некомпланарных направлениях. Другими словами, пространственная решетка представляет собой совокупность всех трансляций – трансляционную группу.

Совокупность узлов, расположенных на прямой соединяющей любые два узла решетки, называется *узловым рядом*, а в плоскости, определяемой тремя

произвольными узлами, не лежащими на одной прямой – *узловой сеткой*. Параллелепипеды, образованные узлами решетки, называются *ячейками*. Ячейка называется примитивной, если узлы располагаются только в вершинах ячейки.

В одной и той же решетке можно выбрать различными способами бесконечное количество множество примитивных ячеек, отличающихся друг от друга по величине ребер и углов между ними.

Чтобы выбрать ячейку, наиболее полно отражающую все особенности данной решетки, нужно придерживаться следующих простых правил: 1) симметрия ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом; 2) число прямых углов в ячейке должно быть максимальным; 3) объем ячейки должен быть минимальным.

При этих условиях возможных типов кристаллических решеток оказывается всего 14. Они называются решетками Бравэ, по имени выдающегося ученого, который впервые их вывел. Обозначать различные ячейки Браве принято латинскими заглавными буквами (P, A, B, C, I, R или F). Символ решётки Браве обозначает наличие дополнительных узлов трансляции внутри элементарной ячейки: P (primitive) — примитивная ячейка; A, B, C (A-centered, B-centered, C-centered) – дополнительный узел в центре грани A, B или C соответственно; I (I-centered) – объёмноцентрированная (дополнительный узел в центре ячейки), R (R-centered) – дважды объёмноцентрированная (два дополнительных узла на большой диагонали элементарной ячейки), F (F-centered) — гранецентрированная (дополнительные узлы в центрах всех граней).

Символика пространственных групп

Наиболее распространенной в настоящее время в кристаллографической практике является символика, первоначально предложенная К. Г. Германном и впоследствии несколько измененная Ш. Могеном. Эта символика выгодно отличается от простой и наглядной, но не являющейся общепризнанной символики Браве. Несмотря на то, что в символах Браве регистрируются все элементы симметрии точечной группы, они не отражают все ее операции (например, с помощью символов Браве нельзя отразить левые и правые повороты, многократные повороты, трансляционные элементы симметрии, с помощью которых описывается симметрия кристаллических структур соединений, и т.д.). Символы Шёнфлиса используются шире. Однако они, как и символы Браве не привязаны к координатной системе и также недостаточно информативны, хотя и используются при описании симметрии кристаллических структур (например, символ C_2 не показывает, вдоль какой координатной оси направлена единственная ось второго порядка).

Международный символ классов симметрии – символ Германа-Могена – также достаточно компактен, но в отличие от символов Браве и Шёнфлиса четко указывает на ориентацию кристалла относительно выбранных координатных осей. Международный символ состоит в общем случае из трех позиций (рис.1.),

на которых регистрируются неэквивалентные особые направления – оси симметрии (поворотные или инверсионные).



Рис.1. Позиции международного символа.

На первом месте ставиться заглавная буква, показывающая тип решетки ((P, A, B, C, I, R или F). Далее, на трех позициях указываются главные элементы симметрии по Герману – Могену. Например, $mm2 = 2mm = m2m$, рис.2.

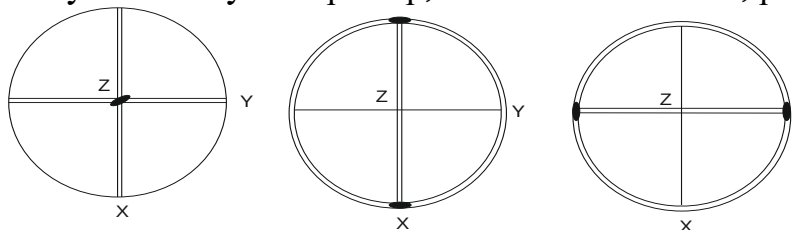


Рис.2. Зависимость международного символа группы симметрии от её ориентации:
а – $mm2$ б – $2mm$ в – $m2m$

Поворотные оси симметрии обозначают арабскими цифрами, соответствующими их порядку, – 1, 2, 3, 4, 5, 6. *Инверсионные*, обозначаются также цифрой, но с черточкой над ней, – $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{5}$, $\bar{6}$. Для плоскости симметрии существует обозначение m (англ. mirror – зеркало). Центр инверсии C обозначается его инверсионным аналогом – осью первого порядка – $\bar{1}$ (читается «один с чертой»).

Иногда, если ось является порожденной другими элементами симметрии, уже зарегистрированными в символе, её обозначение, как правило, опускают, оставляя лишь символ плоскости m (например, $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = mmm$, $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = \frac{4}{m} mm$). Нельзя лишь опускать обозначение оси, если она главная в средней категории, или если не записав её в символе, мы её потеряем.

Симметрические преобразования, в которых перенос решетки отсутствовал, называются закрытыми. Рассмотрим операции симметрии, в которых принимает участие трансляция.

Такие открытые симметрические операции могут заключаться в общем случае в повороте + трансляция. Простейшей и тривиальной операцией этого типа является чистая трансляция на величину периода.

Открытая операция будет совершаться в два приема: поворот точки около оси n на угол $360^\circ/n$ и последующее смещение точки вдоль оси на расстояние t_n , где t – период в направлении оси; n – поворотов, сопровождающихся смещениями, должны быть эквивалентны трансляции вдоль оси. Иные возможности не совместимы с периодичностью решетки. Комбинация поворота с трансляцией вдоль оси создает подобие винтового движения. Поэтому подобные комбинации называются винтовыми осями. Как и винты, винтовые оси могут быть левыми и правыми.

Если, смотря вдоль винтовой оси в направлении, противоположном смещению, мы видим, что поворот совершается против часовой стрелки, то эта ось считается правой. Левая и правая оси второго порядка совершают одинаковые преобразования. Винтовая ось обозначается символом p_s , где p указывает порядок оси, а дробь s/p равна величине смещения, сопровождающего каждый поворот. Можно показать, что $s=0,1,2,3 \dots p-1$. Так, например, операция оси 6_2 состоит в повороте на 60° с последующим смещением на $2/6=1/3$ периода вдоль оси. Итак, существуют следующие винтовые оси: $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$. Из этих осей $3_1, 4_1, 6_1, 6_2$ – являются левыми, остальные винтовые оси являются правыми. Для осей $2_1, 4_2, 6_3$ направление поворота безразлично.

Из других независимых симметрических операций с переносом может сочетаться также и плоскость симметрии. Соответствующие открытые симметрические операции носят название отражения в плоскостях со скольжением, иначе говоря – операций плоскостей скользящего отражения.

Плоскость скользящего отражения (плоскость скольжения) показана на рис. 3.

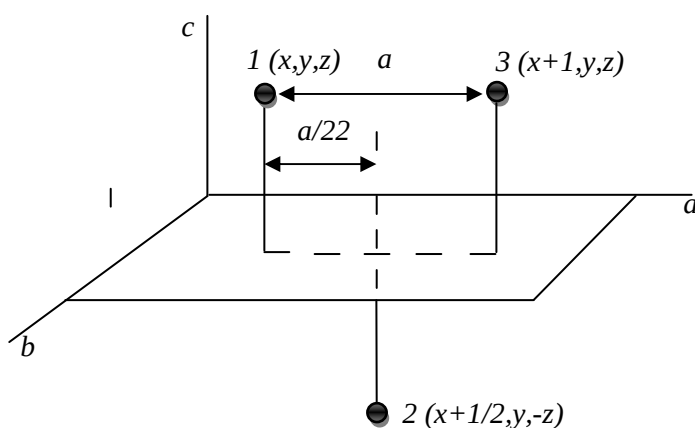


Рис.3. Плоскость скользящего отражения

На плоскости должна быть указана линия переноса, называемая линией скольжения. Величина скольжения равна $1/2$ периода по соответствующему направлению.

Выбор системы координат при описании решеток всегда таков, что мы будем встречаться с плоскостями скольжения с переносом либо вдоль ребра ячейки (оси), либо вдоль плоскостной диагонали (т.е. диагонали грани). В последнем случае мы можем встретить скольжение вдоль центрированной грани и скольжение вдоль нецентрированной грани. Период вдоль диагонали центрированной грани равен половине длины диагонали. Таким образом, скольжение в этом случае будет происходить на $1/4$ длины диагонали. Плоскости диагонального скольжения обозначаются буквами d (скольжение на $1/4$ диагонали) и p (скольжение на $1/2$ диагонали). Скольжение вдоль осей a, b, c обозначается a, b и c .

Символы групп низшей категории

Группы *ромбической* сингонии характеризуются тремя неэквивалентными особыми направлениями ($a \neq b \neq c$), по которым выбираются координатные оси X, Y и Z.

Хотя ось второго порядка в данной группе является порожденной, её в символе оставляют, так как она указывает на ориентацию кристалла в выбранной системе координат: в случае, изображенном на рис. 2, символ $mm2$ указывает на то, что поворотная ось второго порядка ориентирована вдоль вертикальной координатной оси Z. Очевидно, что символы $2mm = m2m$ указывают на нестандартные для ромбической системы установки: в первом случае (б) поворотная ось 2 направлена вдоль оси X, во втором – вдоль оси Y. В международном символе класса 222 записываются все три оси второго порядка, поскольку они не эквивалентны между собой, несмотря на то, что каждая из 2-х осей является порожденной двумя остальными.

Классы *моноклинной* сингонии характеризуются одним особым направлением. Поэтому, чтобы показать, с какой из координатных осей совмещено это направление, на незанятые позиции символа вводят единицы (оси 1-го порядка).

Например, $\frac{2}{m} = 1\ 1\ \frac{2}{m} = C_{2h}$, или

$1\ \frac{2}{m}\ 1$, где символ $1\ 1\ \frac{2}{m}$ и $1\ \frac{2}{m}\ 1$ – соответствуют различным ориентациям

кристалла относительно координатных осей. На этом примере хорошо видно, что международный символ показывает ориентацию кристалла относительно осей координат, в то время как ни символ Шенфлиса, ни символ Браве не отражают его установки.

В классах триклинной сингонии особых направлений нет. Поэтому в символе заполняется лишь одна позиция, на которой регистрируется ось первого порядка: поворотная, или инверсионная ($\bar{1}$).

Символы групп средней категории.

В международном символе групп средней категории – *тетрагональной* и *гексагональной* сингоний – на первой позиции символа регистрируется особое направление, представленное обязательно присутствующей осью высшего порядка, совмещаемой всегда с координатной осью Z, на второй позиции – побочные эквивалентные координатные направления, совмещаемые с координатными направлениями X=Y(=U) на третьей позиции – особое направление, расположенное по отношению к координатным осям X и Y под углом, $\alpha/2$, где α – элементарный угол поворота главной оси. И хотя элементы симметрии третьей позиции являются результатом взаимодействия элементов симметрии первой и второй позиций, они включаются в символ, поскольку являются неэквивалентными по отношению к порождающим – координатным направлениям.

Если главное направление представлено осью 4 (или $\bar{4}$), то направление третьей позиции, расположенное под углом $\alpha/2=45^\circ$ к координатным осям X и Y, называется диагональным.

Если $\alpha/2=30^\circ$, (главное направление представлено осью 6 или $\bar{6}$), то направлению позиции принято называть апофемальным (апофема – отрезок перпендикуляра, опущенного из центра правильного многоугольника на любую из его сторон).

При $\alpha/2=60^\circ$ (главная ось 3 или $\bar{3}$), все направления, образующие между собой угол в 60° , оказываются эквивалентными и уже зарегистрированными на второй (координатной) позиции символа. Поэтому третья позиция в этом случае не заполняется. Например, 422, но 32; 6mm, но 3m.

Напомним, что координатные оси X и Y в кристаллах средней категории предпочитают выбирать по поворотным осям симметрии второго порядка, тогда нормали к плоскостям симметрии ($m=\bar{2}$), оказываются на третьей позиции символа. Таким образом, стандартным символом будет $\bar{4}2m$, но не $\bar{4}m2$. Однако в международных обозначениях классов гексагональной сингонии по традиции для координатных горизонтальных осей предпочтение отдается не осям второго порядка, а нормальям к плоскости симметрии (m); поэтому стандартным символом класса $\bar{6}2m$ будет $\bar{6}m2$.

Символы групп высшей категории

В классах кубической сингонии все эквивалентные между собой координатные направления ($X=Y=Z$) регистрируются на первой позиции символа. На второй позиции записывается цифра 3, символизирующая обязательную для всех групп кубической сингонии четверку осей третьего порядка. На третьей позиции регистрируются диагональные особые направления, т.е. направления, проходящие по биссектрисам углов между координатными осями.

Как видим, в международном символе регистрируют в основном порождающие элементы симметрии, порожденные же записываются лишь в том случае, если они неэквивалентны по отношению к порождающим. Если инверсионная ось имеет больше величину симметрии (величина симметрии оси определяется ее размножающей способностью, чем ее поворотная составляющая, то в символе показывают именно инверсионную, т.е. записывают $\bar{3}$ (величина симметрии 6), а не 3 ($\bar{6}$, а не $\frac{3}{m}$, $\bar{3}m$ вместо $3\frac{2}{m}$ и $m\bar{3}m$, а не $m3m$). При одинаковой размножающей способности поворотной и инверсионной осей в символе записывают поворотную: $\frac{4}{m}$, а не $\frac{\bar{4}}{m}$.

Символы, указывающие симметрию главных направлений, пишутся рядом и не отделяются друг от друга дробной чертой, даже если соответствующие направления взаимно перпендикулярны. Первым пишется символ, указывающий симметрию вдоль оси a, вторым – вдоль оси b, третьим – вдоль оси c, если все три оси являются главными направлениями. Если главное направление одно, то

пишется естественно один символ. Конечно, можно изменить наименование осей, а следовательно, и порядок символов. Однако это не принято делать, когда одно из главных направлений является особым, т.е. единственным в своем роде, например ось в классе C_{2v} ромбической и во всех классах тетрагональной, гексагональной и ромбоэдрической систем. Если симметрия главного направления может быть охарактеризована одним элементом симметрии, то символ, указывающий симметрию этого направления, состоит из одной буквы или цифры. Если же для полной характеристики одного элемента симметрии недостаточно, то символ состоит из двух знаков: обычно цифры и буквы, указывающей ось симметрии и перпендикулярную ей плоскость симметрии. (например 4_1m).

Теоремы о сочетании операций симметрии

Все возможные сочетания элементов симметрии четко ограничены несколькими теоремами о сочетании операций или элементов симметрии.

Теорема 1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии является осью симметрии, причем угол поворота вокруг этой оси вдвое больше угла между плоскостями.

Теорема 1а (обратная). Поворот вокруг оси симметрии на угол α эквивалентен отражениям в двух плоскостях симметрии, проходящих вдоль оси; угол между плоскостями равен $\alpha/2$, причем отсчет угла производится в направлении поворота.

Теорема 2. Точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью симметрии, есть центр симметрии. В международных символах такое сочетание обозначается n/m или $\frac{n}{m}$, где n – порядок оси. Черта в символе означает, что плоскость перпендикулярна оси.

Теорема 2а (обратная). Если есть четная ось симметрии и на ней центр симметрии, то перпендикулярно к этой оси проходит плоскость симметрии.

Теорема 2б (обратная). Если есть центр симметрии и через него проходит плоскость симметрии, то перпендикулярно этой плоскости через центр проходит четная ось симметрии.

Теорема 3. Если есть ось симметрии порядка n и перпендикулярно этой оси проходит ось 2, то всего имеется n осей 2-го порядка, перпендикулярных оси n -го порядка. Обозначение такого сочетания – $n2$.

Теорема 4. Если есть ось симметрии n -го порядка и вдоль нее проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей имеется n . Обозначение – nm .

Теорема 5 (теорема Эйлера). Равнодействующей двух пересекающихся осей симметрии является третья ось, проходящая через точку их пересечения.

Теорема 6. Плоскость, проходящая вдоль четной инверсионной оси симметрии, приводит к появлению оси второго порядка, перпендикулярной инверсионной оси и проходящей по биссектрисе угла между этими плоскостями. Международные символы (для оси 4 и 6 порядка соответственно) – $\bar{4}2m$ и $\bar{6}m2$.

2.3. Симметрия и хиральность

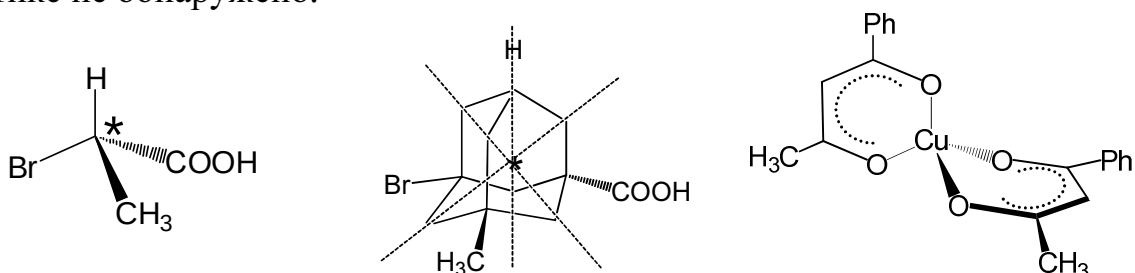
С точки зрения симметричных представлений молекула может быть либо *хиральной*, либо *ахиральной*.

Хиральность – это свойство не совмещаться со своим зеркальным отображением. Под зеркалом в таком случае понимают плоскость, лежащую вне молекулы, отражение в которой дает зеркальное изображение всей молекулы.

Происхождение слова – греческое: « $\chi\epsilon\rho$ » значит «рука». Кисти правой и левой рук не совмещаются в пространстве. Этот термин впервые использовал лорд Кельвин в 1893 г., впоследствии он утвердился в химической номенклатуре благодаря Мислоу, Кану, Ингольду и Прелогу.

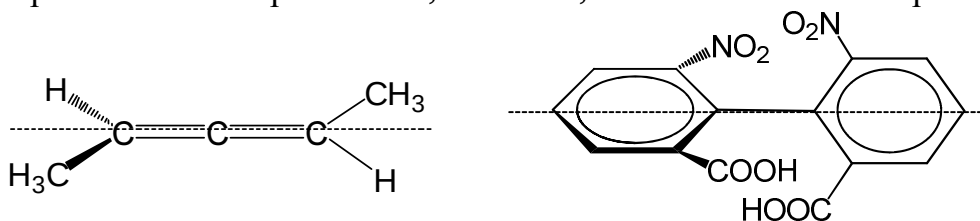
Выделяют следующие *элементы хиральности*:

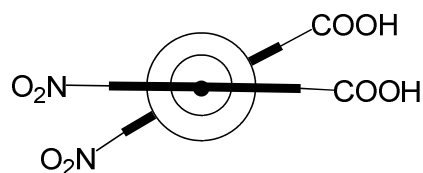
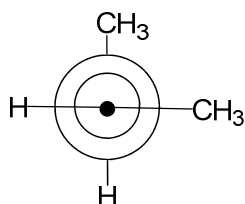
1. *Хиральный центр* – ключевое понятие при анализе хиральности в случае углерода; соответствует асимметрическому тетраэдрическому атому углерода. Асимметрический – лишенный элементов симметрии. Такая ситуация возникает, если sp^3 -гибридизованный атом углерода имеет четыре разных заместителя. Но не обязательно хиральный центр должен совпадать с атомом углерода. Хиральный центр может находиться, например, в центре замещенной адамантановой структуры. Он может совпадать с атомом металла в тетраэдрических комплексах *бидентантных* лигандов. Для четырехкоординационных комплексов *монодентантных* лигандов расщепления на пары хиральных антиподов на практике не обнаружено.



2. *Хиральная ось* – торсионная ось в молекуле, являющаяся стереогенным элементом. Вращение относительно такой оси и операция последующего отражения не приводит к совмещению молекулы и ее зеркального антипода. Такая хиральность носит название *аксиальной хиральности*.

Хиральные оси можно наблюдать в хиральных алленах или заторможенных бифенилах. В замещенных бифенилах по положениям 2,6,2',6' заторможено свободное вращение относительно одинарной связи, связывающей кольца. Взаимопревращение таких конформеров может происходить медленно и их можно расщепить. Новый конформер может не совмещаться с исходным и быть его зеркальным отображением, а значит, являться энантиомером.

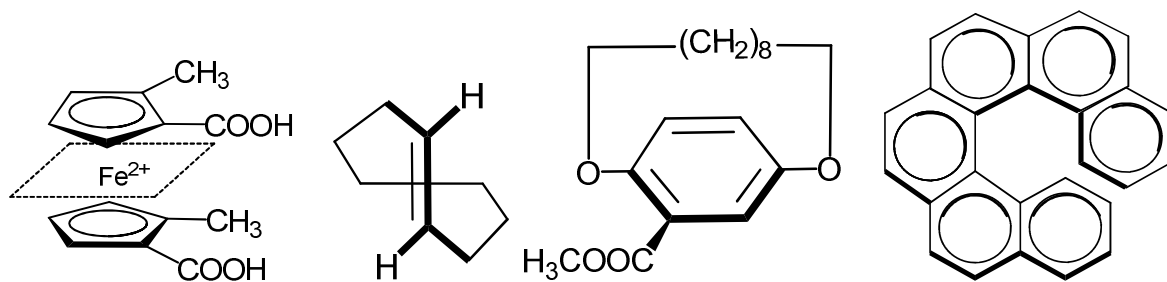




Проекции под структурами (взгляд слева) уточняют углы, под которыми расположены идентичные функциональные группы для 6,6'-динитродифеновой кислоты. Такой вид изомерии, когда невозможность совмещаться с зеркальным отображением связана с «застреванием» молекулы в том или ином конформационном состоянии, называется *атропиоизмерией*.

3. *Хиральная плоскость* – стереогенная плоскость, возникает благодаря различным атомам или группам, расположенным по обе стороны от плоскости. Наличие такой плоскости не приводит к совмещению идентичных элементов молекулы в результате отражения в ней. Как результат – способность молекулы не совмещаться со своим зеркальным изображением. Имеется, например, в молекуле 2-метилферроценкарбоновой кислоты. Такая плоскость проходит через двойную связь в *транс*-циклооктене. Если ароматическое кольцо не может «провернуться» через больший цикл в соединениях, называемых *анса*-соединениями (*анса* – рукоятка), причиной тому также выступает хиральная плоскость.

4. *Хиральные спирали* – элементы правой или левой винтовой закрутки, порождающие несовместимость в пространстве идентичных элементов объекта. Таковыми могут выступать, например, орто-конденсированные гелицены, содержащие более 6 ароматических колец.



Можно вывести математически, что если объект (в нашем случае молекула) имеет плоскость симметрии σ , центр инверсии i или зеркально-поворотную ось S_n (при этом помним, что $S_1 \equiv \sigma$, $S_2 \equiv i$), ее можно совместить со своим зеркальным отображением. Такую молекулу называют «*ахиральной*» (лишенной хиральности). Её также можно назвать *симметричной*. Для них невозможно существование энантиомеров. Вещество, состоящее из ахиральных молекул оптически неактивно.

В теории групп доказывается, что наличие в молекуле оси S_n , есть необходимое и достаточное условие отсутствия хиральности.

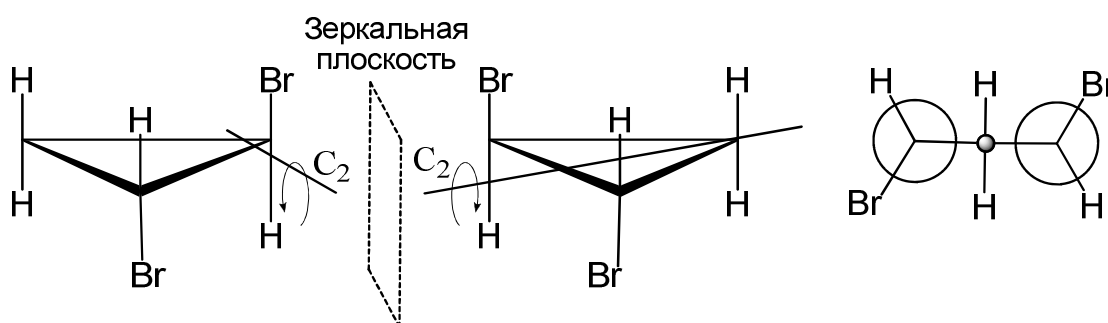
Молекулы, лишённые зеркально-поворотных осей S_n наоборот, не способны накладываться на свои зеркальные отображения и поэтому *хиральны*. Они могут

существовать в виде энантиомеров. Вещество, состоящее из хиральных молекул оптически активно.

Проанализируем различия в терминологии: *асимметрия* и *хиральность*.

Могут ли *симметричные* молекулы быть *хиральными*? Да, могут.

Хиральные молекулы допускают существование некоторых элементов симметрии – собственных осей вращения. Например, наличие собственной оси вращения C_2 в молекуле 1,2-дибромлциклопропане позволяет назвать ее симметричной, но при этом она остается хиральной – не совместимой со своим зеркальным отображением. Справа приведена проекция этой молекулярной структуры, где ось C_2 перпендикулярна плоскости листа



Таким образом, кроме метода аналогий, когда способом установления хиральности соединения является попытка мысленного совмещения молекулы с её зеркальным отображением, существует другой подход. Он позволяет по установленной точечной группы симметрии, отнести молекулу к классу хиральных, либо ахиральных структур. Соответствующее разделение точечных групп по этому принципу, а также особенности симметрии молекул, содержащих тетраэдрический атом углерода, приведены в таблицах 4, 5.

Таблица 4

Хиральные и ахиральные точечные группы симметрии

Хиральные	Ахиральные
C_1 (отсутствуют элементы симметрии) C_n (только одна ось симметрии C_n) D_n ($C_n + n C_2$) T ($4 C_3 + 3 C_2$)	C_s (только одна плоскость симметрии σ) C_{nv} ($C_n + n \sigma_v$) C_{nh} ($C_n + \sigma_h$) S_n (только зеркально-поворотная ось, n -четное) D_{nh} ($C_n + n C_2 + n \sigma_v + \sigma_h$) D_{nd} ($C_n + n C_2 + n \sigma_v$)

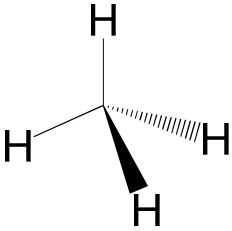
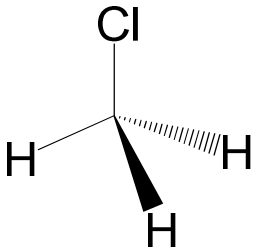
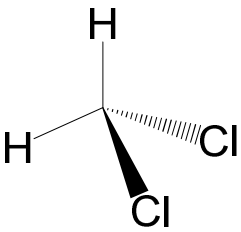
Возможные сочетания различных заместителей при тетраэдрическом атоме углерода порождает хиральные и ахиральные конфигурации в зависимости от того, какие элементы симметрии возникают при этом в структуре. Обратим внимание на следующую особенность: если лиганд или фрагмент молекулы содержит элементы диссимметрии, т.е. сам является хиральным лигандом, молекула в целом *может* оставаться ахиральной. Этот факт демонстрирует

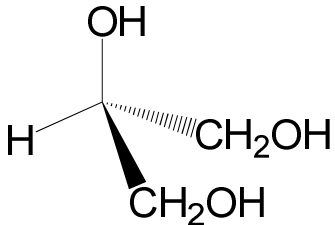
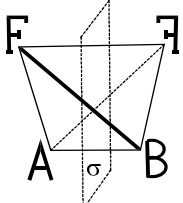
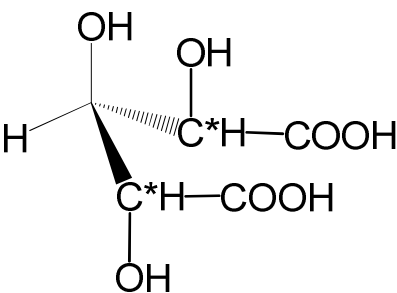
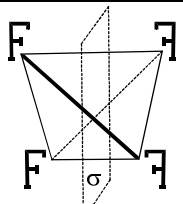
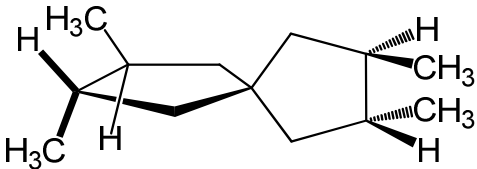
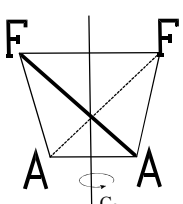
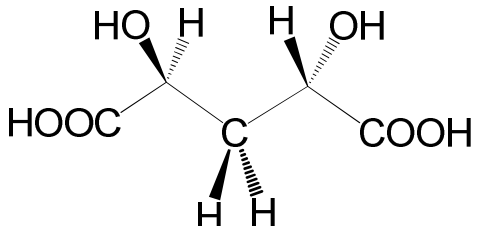
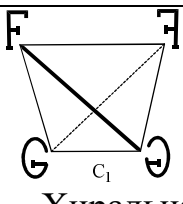
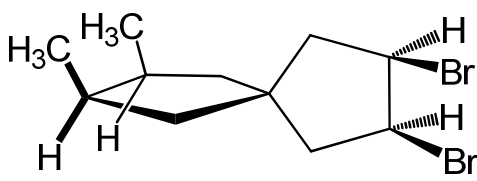
выполнение общего условия – свойство совмещаться со своим зеркальным отображением возникает при наличии плоскостей симметрии.

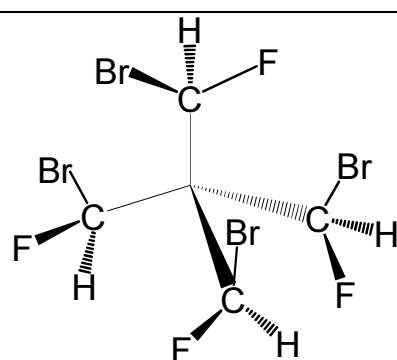
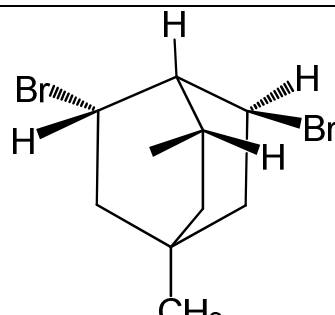
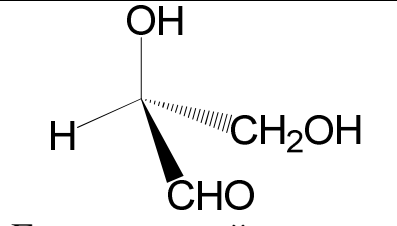
Хиральные лиганды в таблице 5 обозначены асимметричными буквами: F и G. Противоположная конфигурация хиральных лигандов отмечена звездочкой: F и F*, G и G*. Симметричные лиганды обозначены симметричными буквами: A, B, C, D.

Таблица 5

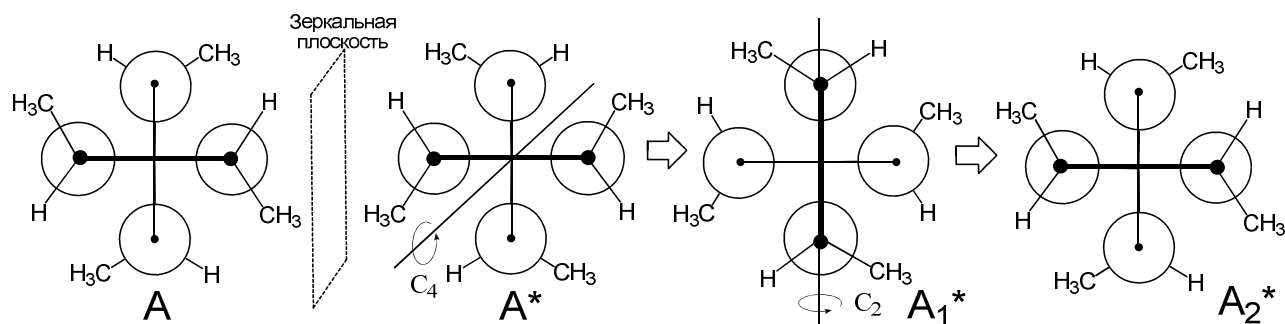
Особенности симметрии молекул с тетраэдрическим атомом углерода

Набор лигандов	Хиральность молекулы	Точечная группа	Число симметрии	Примеры
C_{AAAA}	Ахиральна	T_d	12	 Метан
C_{AAAB}	Ахиральна	C_{3v}	3	 Хлороформ
C_{AABV}	Ахиральна	C_{2v}	2	 Дихлорметан

Набор лигандов	Хиральность молекулы	Точечная группа	Число симметрии	Примеры
C_{AABC}	Ахиральна	C_s	1	 Глицерин
C_{ABFF^*}	 Ахиральна	C_s	1	 R,S-Тригидроксиглутаровая кислота
$C_{FF^*FF^*}$	 Ахиральна	S_4	2	
$C_{AAFF^*F^*}$	 Хиральна	C_2	2	 S,S-Дигидроксиглутаровая кислота
$C_{FF^*GG^*}$	 Хиральна	C_1	1	

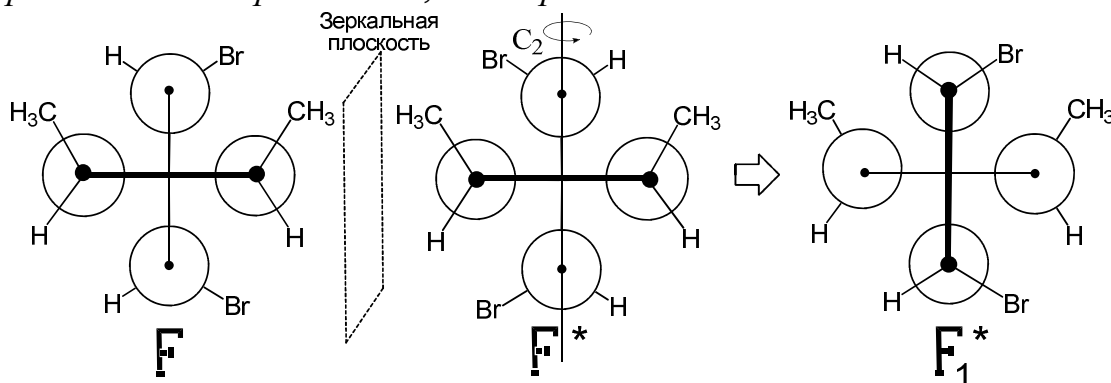
Набор лигандов	Хиральность молекулы	Точечная группа	Число симметрии	Примеры
$C_F^*F^*F^*F^*$	Хиральна	T	6	
$C_{AF}^*F^*F^*$	Хиральна	C₃	3	
C_{ABCD}	Хиральна	C₁	1	 Глицериновый альдегид

Проиллюстрируем зеркальные отображения проекций для случаев $C_{FF^*FF^*}$ и $C_{FF^*GG^*}$. В первом из них не смотря на наличие хиральных элементов – четырех асимметрических центров молекула остается в целом ахиральной – совмещается со своим зеркальным отображением.



Выполним зеркальное отражение молекулы A , иллюстрирующей случай $C_{FF^*FF^*}$, получим структуру A^* . Попробуем совместить в пространстве A и A^* . Для этого выполним операцию C_4 , ось проходит через центр системы, при этом она перпендикулярна плоскости листа. Получаем проекцию A_1^* . Затем выполним операцию C_2 , ось лежит в плоскости листа, но также проходит через центр системы. Получаем проекцию A_2^* . Несложно убедиться, что A и A_2^* одинаковы.

Во втором случае ($C_{FF^*GG^*}$) появляется пара идентичных заместителей противоположной конфигурации, в результате чего пропадают все элементы симметрии, кроме E (число симметрии 1). Такая структура не совместима со своим зеркальным отображением, она хиральна.



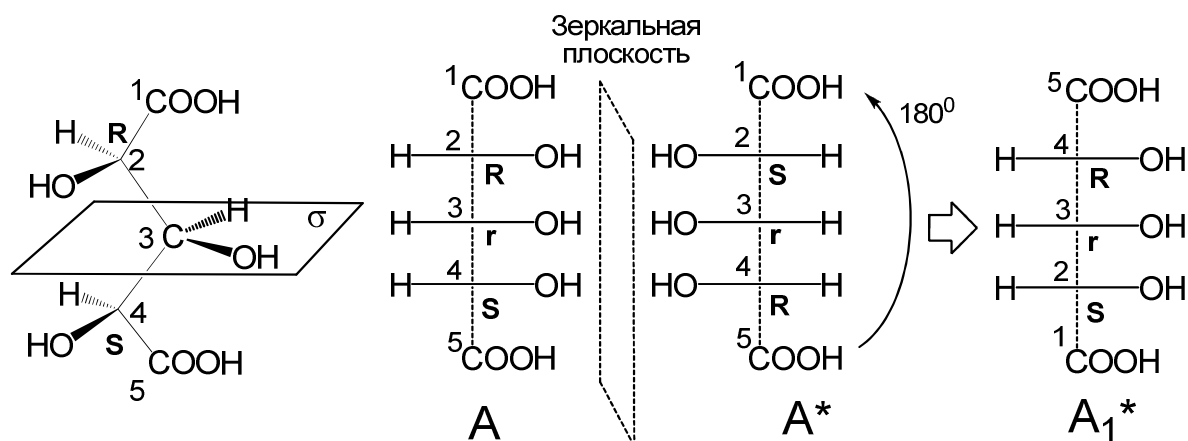
Для структуры F^* поворот относительно C_2 , если ось лежит в плоскости листа, и проходит через центр системы, в данном случае приведет к тому, что атомы Br в структуре F_1^* окажутся справа, как и в структуре F . Но при этом произойдет удаление от наблюдателя групп CH₃. Структуры F и F_1^* останутся несовместимыми.

Ситуация с производными глутаровой кислоты также иллюстрирует появление хиральности, если при замещении утрачивается плоскость симметрии в молекуле. Рассмотрим свойства проекций для ахиральной (случай C_{ABFF^*}) R,S-тригидроксиглутаровой кислоты, которая называется мезо-формой и является оптически неактивной.

Выполним построение проекции Фишера для данной структуры (проекция A). Уточним конфигурацию асимметрических центров. В данном случае атом C^2 имеет конфигурацию R, атом C^4 имеет конфигурацию S. После построения зеркального отображения (проекция A^*) конфигурация центров меняется на противоположную. Осуществим поворот проекции на 180° , что, по определению, не влечет изменения конфигурации (проекция A_1^*). Наблюдаем, что атом C^4 теперь занял позицию атома C^2 , а атом C^2 теперь занял позицию атома C^4 . В итоге проекции A и A_1^* эквивалентны, не отличаются друг от друга. Следовательно, структура в целом ахиральна – совмещается со своим зеркальным отображением.

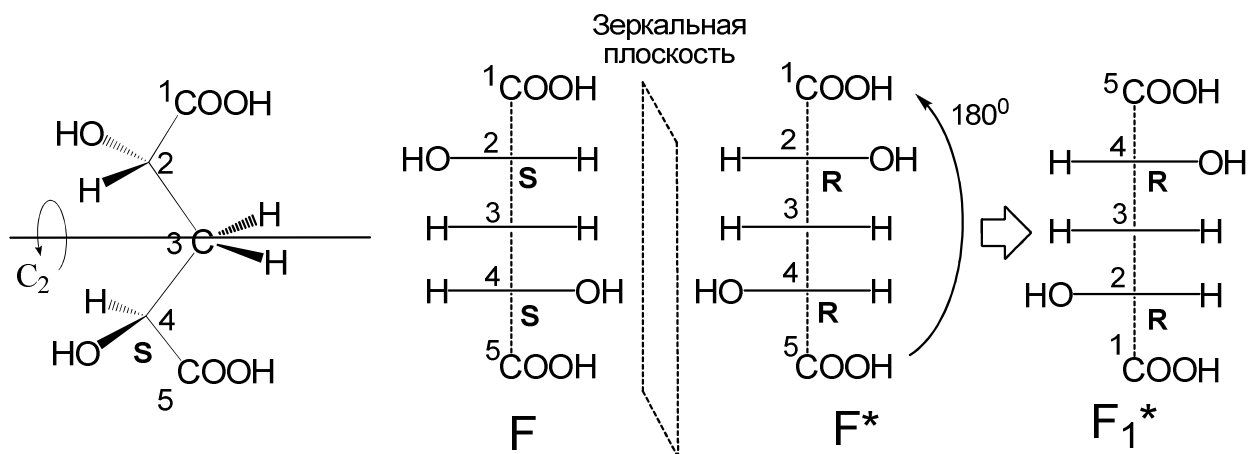
Обратим внимание, что атом C^3 связан с двумя одинаковыми заместителями, но разной конфигурации. По сути, этот центр нельзя назвать хиральным, но он является стереогенным. Для названия такого центра используют термин псевдоасимметрический центр. Его конфигурацию принято обозначать малыми буквами r или s .

- При установлении старшинства одинаковых заместителей с разной конфигурацией, более старшим считается заместитель с R-конфигурацией.
- При установлении старшинства одинаковых заместителей с несколькими асимметрическими центрами, различной конфигурации, например, для пентагидроксипимелиновых кислот, более старшим считается заместитель с центрами с одинаковой конфигурацией: S,S > S,R!



Рассмотрим свойства проекций для хиральной (случай $C_{AAF^*F^*}$) S,S-дигидроксиглутаровой кислоты. После построения зеркального отображения (проекция F^*) конфигурация центров меняется на противоположную. Осуществим поворот проекции на 180° , который не влечет изменения конфигурации (проекция F_1^*).

Наблюдаем, что проекции F и F_1^* продолжают оставаться предметом и его зеркальным отображением, т.е. не совмещаются в пространстве. Следовательно, структура в целом хиральна.

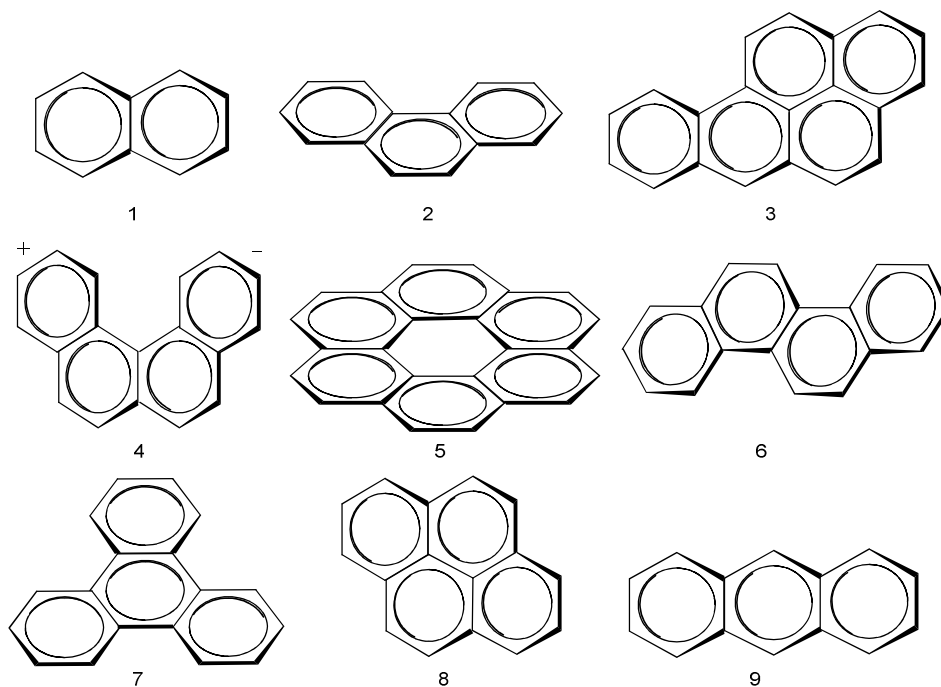


Атом C^3 здесь не является асимметрическим центром, поскольку связан с двумя одинаковыми заместителями ($-C^*(H)(OH)COOH$) одинаковой конфигурации. Обратите внимание, что конфигурация одинаковых заместителей не сказывается на асимметрии данного центра.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 2 «СИММЕТРИЯ И ХИРАЛЬНОСТЬ»

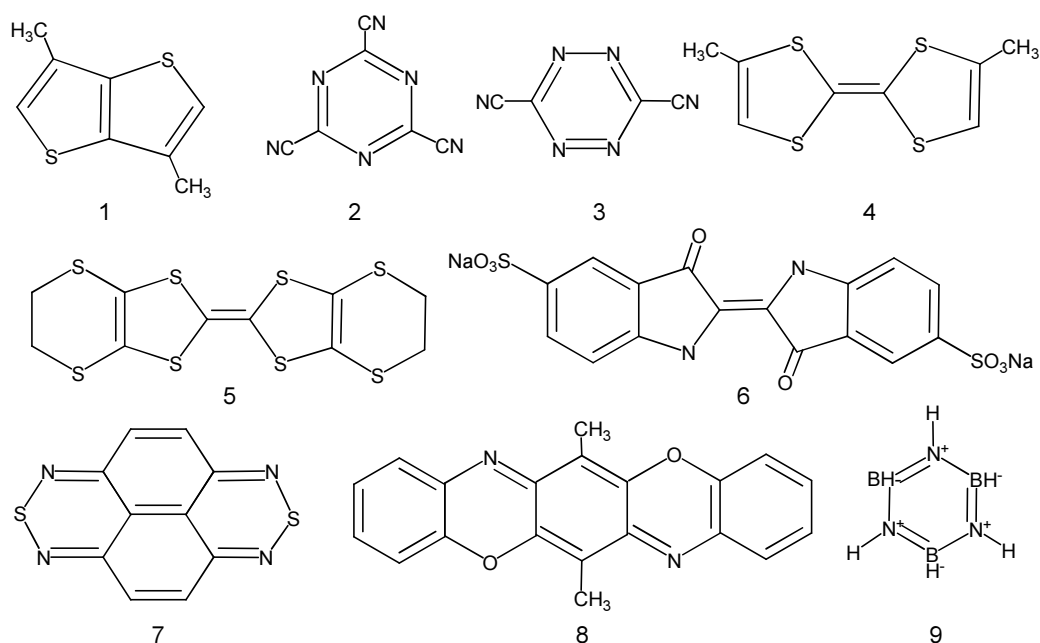
ЗАДАНИЕ 1

Перечислите элементы симметрии молекул, предположив, что все структуры плоские, кроме задания 4, где знаками «+» и «-» показан выход из плоскости чертежа. Назовите точечную группу симметрии по Шенфлису для каждой структуры.



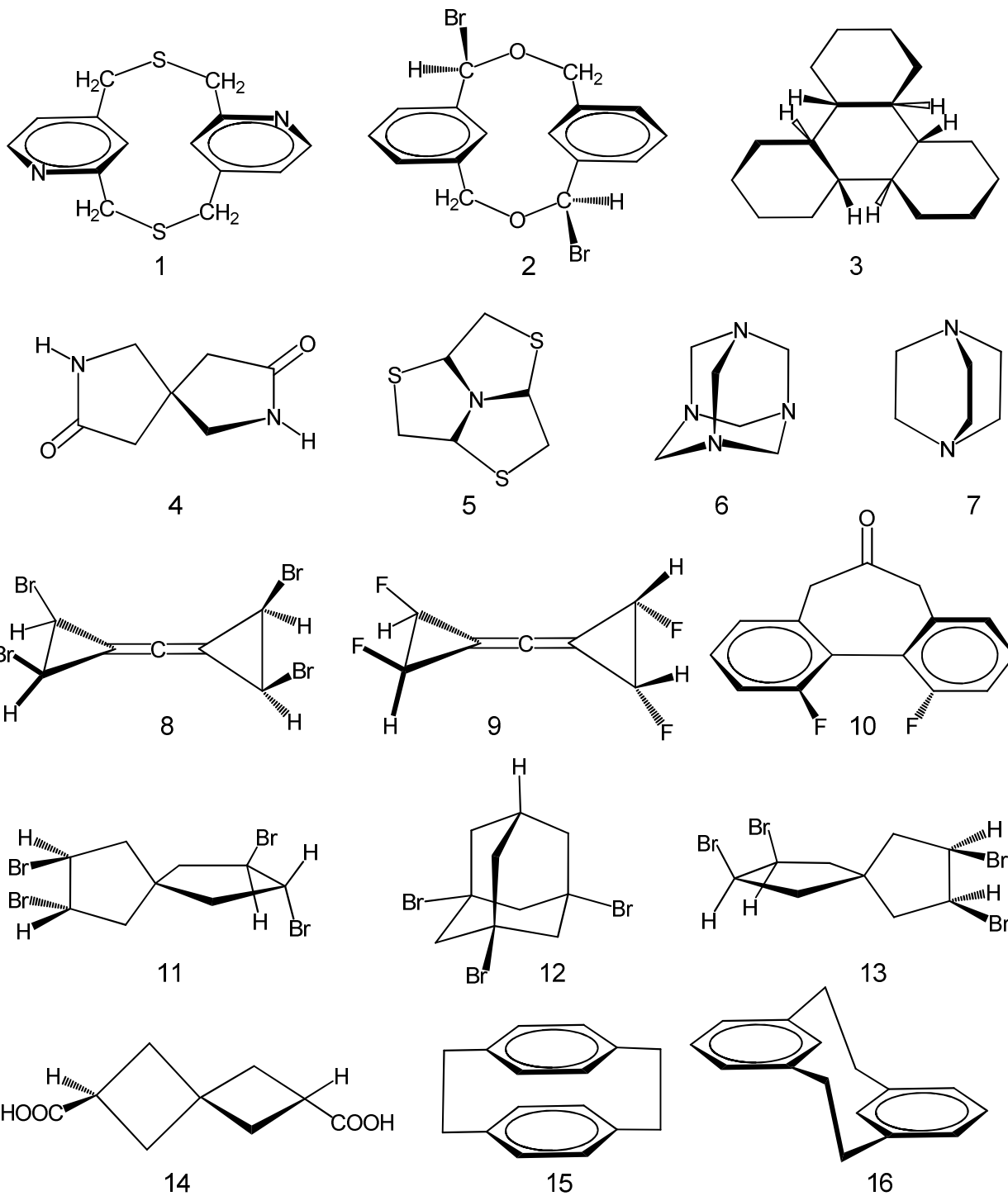
ЗАДАНИЕ 2.

Перечислите элементы симметрии молекул, предварительно уточнив, какие атомы выходят из плоскости основных циклов. Назовите точечную группу симметрии по Шенфлису для каждой структуры.



ЗАДАНИЕ 2

Перечислите элементы симметрии неплоских молекул, напоминающих «пропеллеры». Воспользовавшись алгоритмом, определите точечную группу симметрии по Шенфлису для каждой структуры. Установите, является ли структура хиральной, перечислите элементы хиральности. Приведите зеркальное отображение для хиральных структур.



3. ЭНАНТИОМЕРЫ И ДИАСТЕРЕОМЕРЫ

Энантиомеры – пространственные стереоизомеры, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение и характеризующиеся несовместимостью в пространстве.

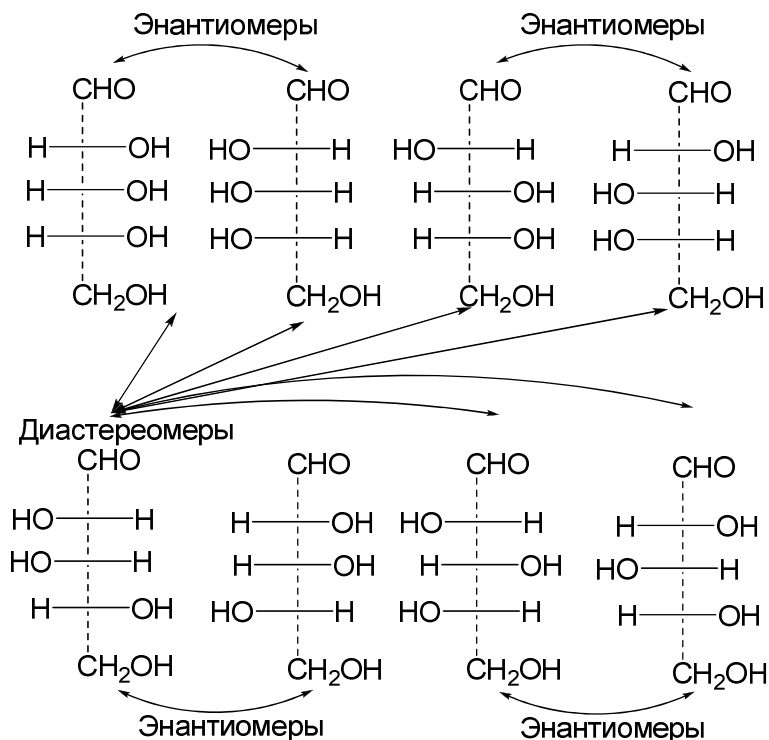
Отсутствие совместимости в пространстве устанавливают либо с помощью мысленных манипуляций, либо исходя из требований симметрии.

Энантиомеров может быть только два.

Наиболее часто причиной хиральности – несовместимости в пространстве с зеркальным отображением, выступает асимметрический атом углерода, имеющий четыре разных заместителя.

Вещества, состоящие из разных энантиомеров имеют одинаковые физические и химические свойства за исключением оптической активности. Оптическая активность заключается в способности вращать плоскость поляризованного света. Один из энантиомеров – зеркальных антиподов – будет отклонять ее влево, другой – вправо, но на тот же угол. Однако, не следует забывать, что в хиральных средах – в оптически активных растворителях, на хиральных адсорбентах, *in vivo* и т.д., энантиомеры будут проявлять различающиеся свойства. Это обстоятельство используют для идентификации и разделения энантиомеров.

Диастереомеры – пространственные изомеры, характеризующиеся несовместимостью в пространстве, но не являющиеся зеркальным отображением друг друга.



Диастереомерия может быть результатом появления большего, чем один, числа асимметрических центров в молекуле. В другом случае, диастереомерия возможна в структурах с разным расположением заместителей относительно двойных связей или плоскостей малых циклов.

В общем случае, число стереоизомеров определяется числом асимметрических центров. Поскольку каждый из таких центров порождает пару зеркальных антиподов, то для молекулы с n асимметрическими центрами число стереоизомеров (энантиомеров и диастереомеров) составит 2^n .

Поскольку каждому стереоизомеру соответствует его энантиомер, для 2^n стереоизомеров будет существовать 2^{n-1} пар энантиомеров.

Например, в ряду пентоз имеется 3 асимметрических центра. Всего число стереоизомеров составляет $2^3 = 8$. Пары энантиомеров, их 4, имеют свои индивидуальные тривиальные названия: рибоза, арабиноза, ликсоза, ксилоза.

Диастереомеры могут значительно различаться между собой по физическим и химическим свойствам.

Существуют случаи вырождения диастереоизмеров. Оно имеет место, когда появляются идентичные хиральные элементы в молекуле, например, группы $\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ в замещенных дикарбоновых кислотах.

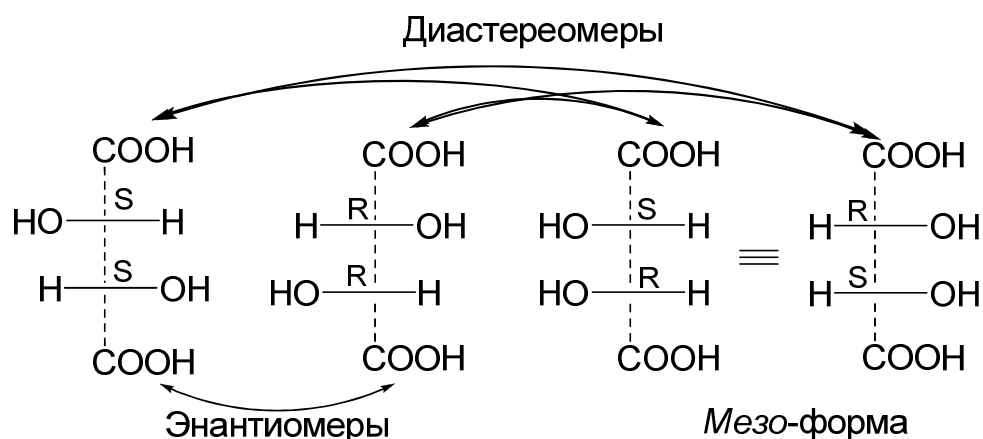
В вырожденных случаях число стереоизомеров меньше. Наборы стереоизомеров могут включать не только пары энантиомеров, которые диастереомерны друг другу, но и единичные ахиральные диастереомеры. Ахиральные диастереомеры называют *мезо-формой*. Мезо-форма оптически неактивна, т.к. ахиральна, но, при этом, не исключается присутствия хиральных элементов, т.е. асимметрических центров.

Существует количественное выражение для числа диастереомеров и мезо-форм в зависимости от числа асимметрических центров. Оно представлено в следующей таблице.

Таблица 6

Число стереоизомерных форм для n асимметрических центров

	Число стереоизомеров	Число энантиомерных пар	Количество <i>мезо-форм</i>
Общий случай	2^n	2^{n-1}	0
Вырожденный случай n - четное	2^{n-1}	2^{n-2}	$2^{(n-2)/2}$
Вырожденный случай n - нечетное	$2^{(n-1)} - 2^{(n-1)/2}$	$2^{(n-2)} - 2^{(n-3)/2}$	$2^{(n-1)/2}$

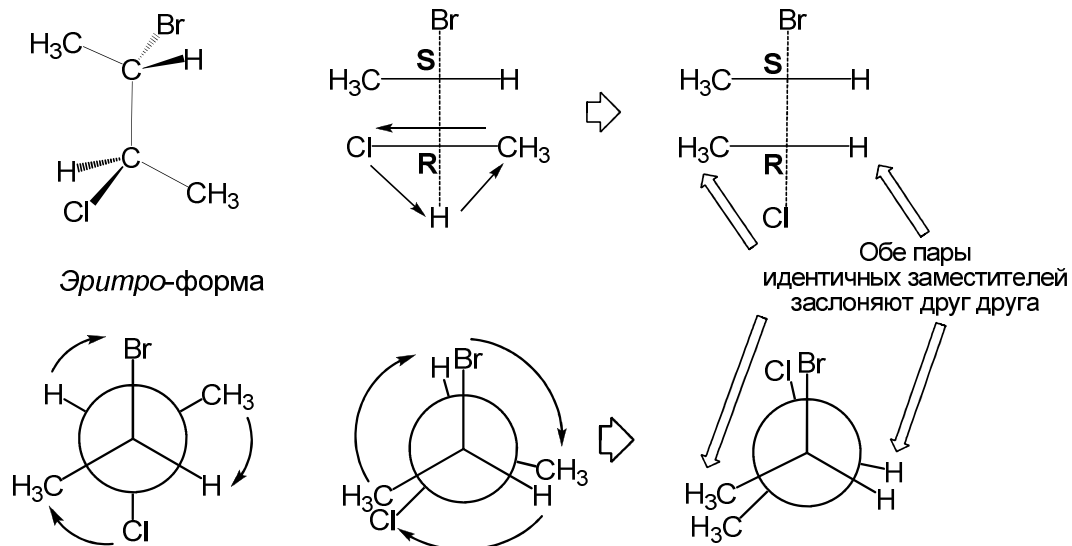


Другие случаи вырождения могут быть связаны с быстро меняющимся конформационным состоянием молекул.

Номенклатура диастереомеров

Если в диастереомерах встречается более одной пары идентичных заместителей при соседних асимметрических центрах, например, как в системе $C_{ABX}-C_{ABY}$, можно использовать обозначения *эритро*-, *трео*-форм.

Сtereoизомер, у которого обе идентичные группы заслоняют друг друга называется *эритро*-формой. Stereoизомер, у которого только одна пара идентичных групп может заслонять друг друга называется *трео*-формой.

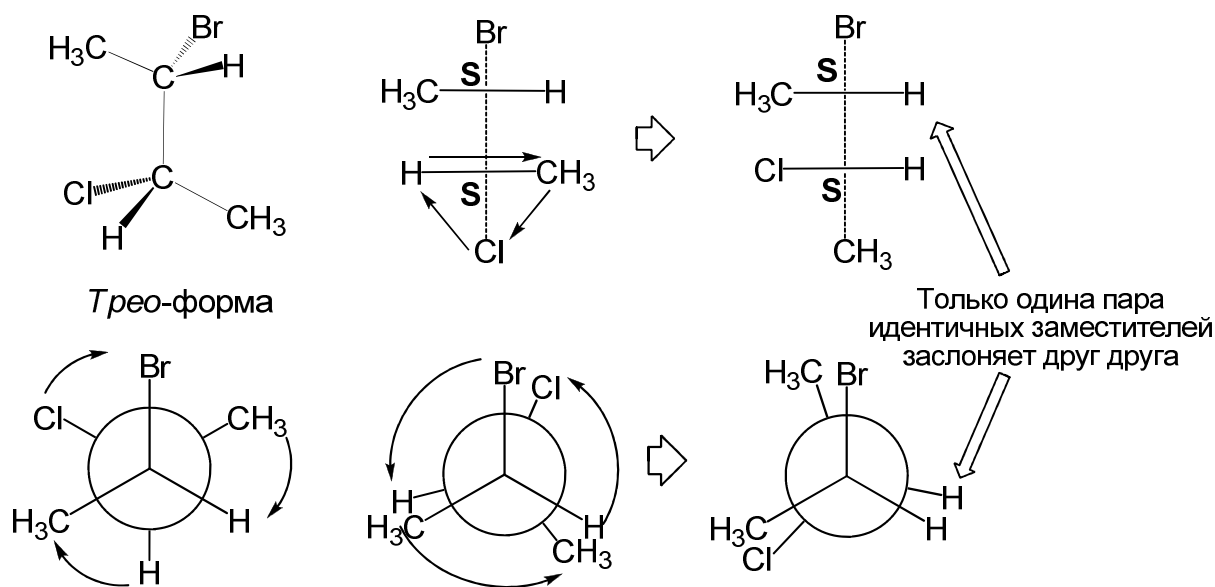


Для правильного выбора обозначения диастереомера с точки зрения *эритро*-, *трео*-форм, требуется изобразить проекцию Фишера или проекцию Ньюмена, добиваясь максимального заслонения идентичных заместителями друг другом.

Все манипуляции с проекциями, в которых встречается более одного асимметрического центра, проводятся аналогично проекциям с одним центром. Однако, не следует забывать, что перестановки и вращения заместителей производятся независимо для каждого асимметрического центра. При этом

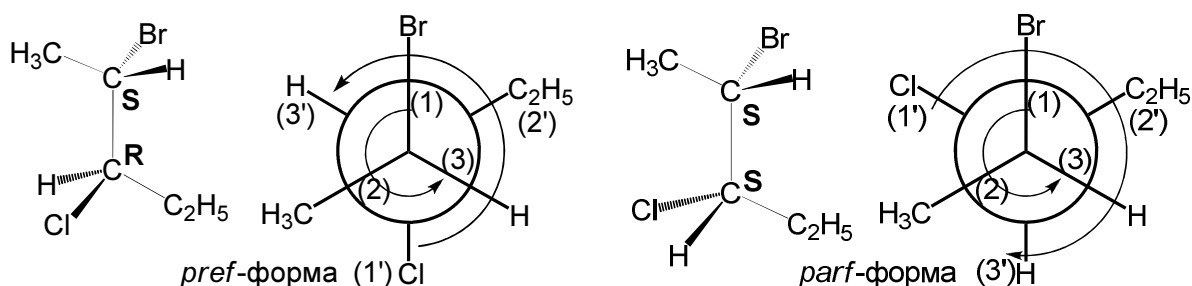
конфигурация асимметрических центров не должна обращаться, структурная формула не должна изменяться.

На примере пары диастереомеров 2-бром-3-хлорбутана показано, что S,S-стереоизомер является *трео*-формой, а S,R-стереоизомер является *эритро*-формой. Нетрудно представить, что их энантиомеры сохраняют соответствующие наименования: R,R – *трео*-форма, R,S – *эритро*.



Ал

Альтернативная форма обозначения диастереоизомеров *pref/parf* сформировалась для случая, когда заместители при двух асимметрических центрах обнаруживают большее разнообразие. Например, для 2-бром-3-хлорпентана реализуется общий случай из двух энантиомерных пар. При этом R,S и S,R пару обозначают как *pref*, что есть сокращение от *priority reflective*. S,S и R,R пару обозначают как *parf* (*priority anti-reflective*).



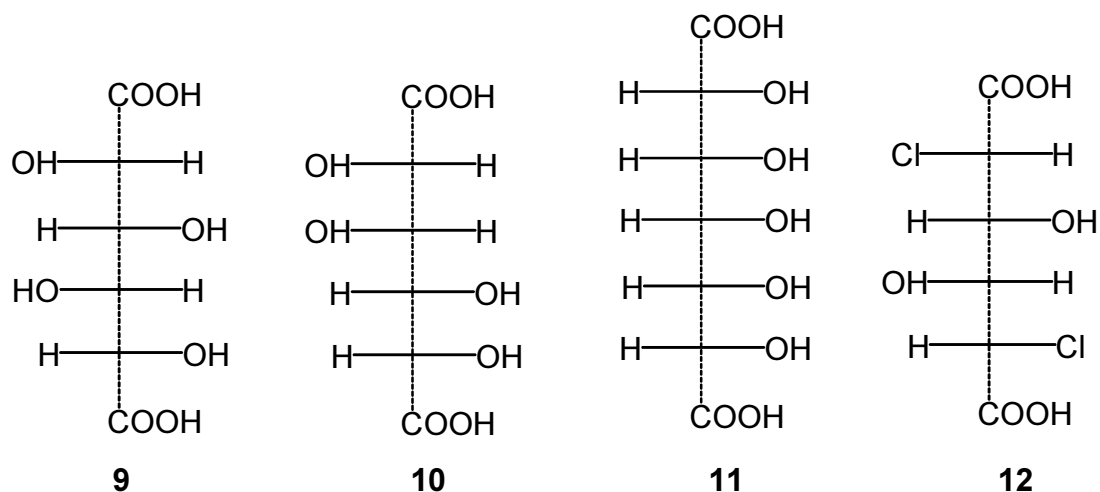
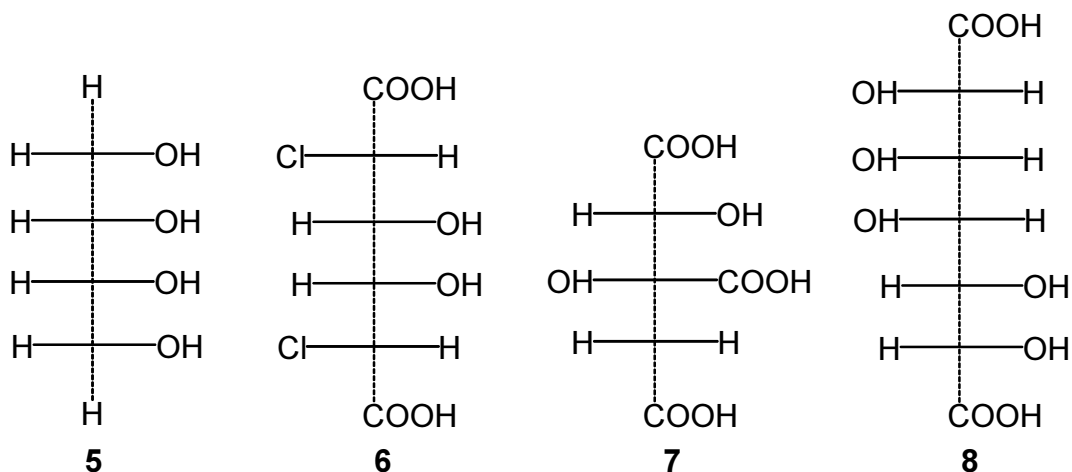
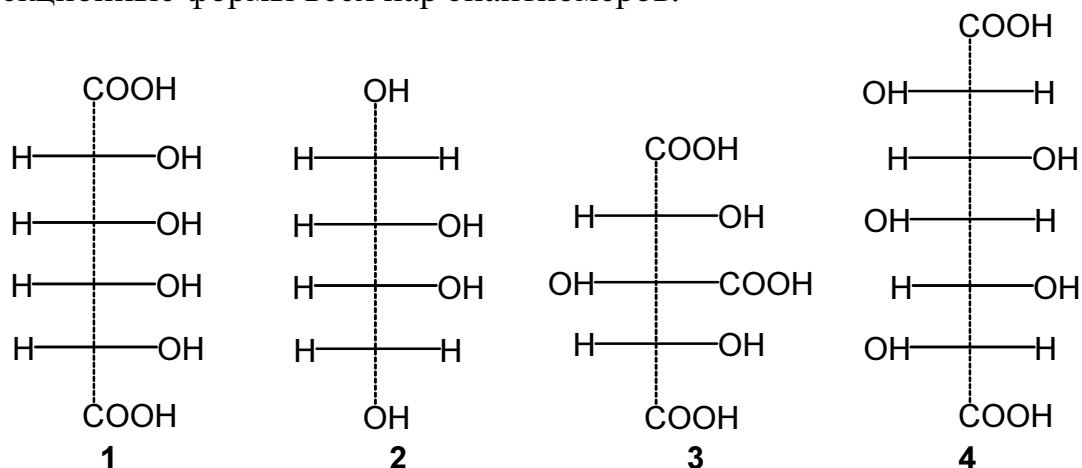
Для выбора обозначения производят следующую последовательность действий. Изображают проекцию Ньюмена. Ранжируют заместители по старшинству при каждом асимметрическом центре согласно номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога (правило последовательности). Сверяют направление убывания старшинства при двух центрах.

Если у обоих центров направление убывания старшинства совпадает – стереоизомер называют *pref*, если направление убывания старшинства противоположное – то это *parf*-стереоизомер.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 3 «ЭНАНТИОМЕРЫ И ДИАСТЕРЕОМЕРЫ»

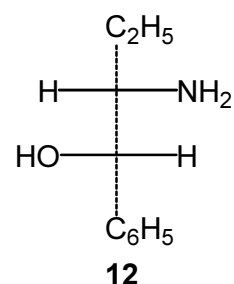
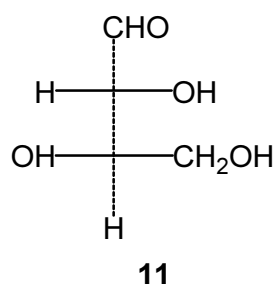
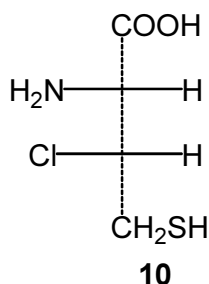
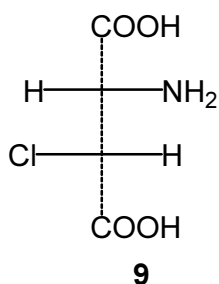
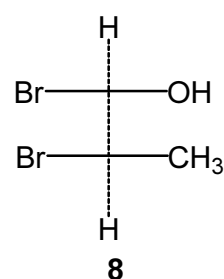
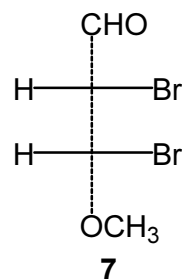
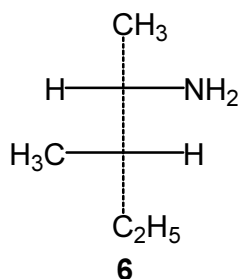
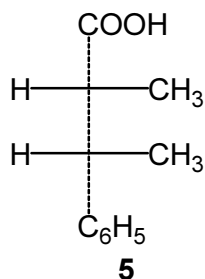
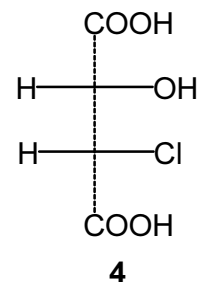
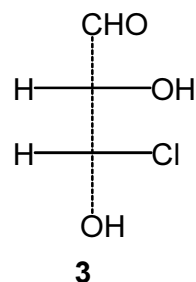
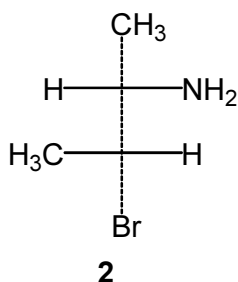
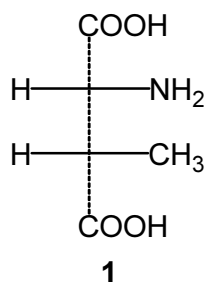
ЗАДАНИЕ 1

Для приведенных проекций Фишера установите конфигурацию каждого асимметрического центра. Назовите общее количество диастереомеров, энантиомеров, сделайте вывод о существовании *мезо*-форм. Приведите проекционные формы всех пар энантиомеров.



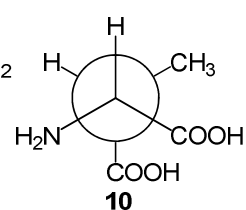
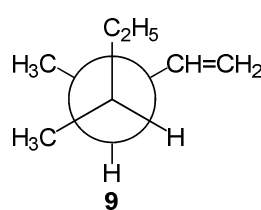
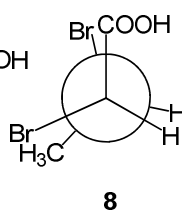
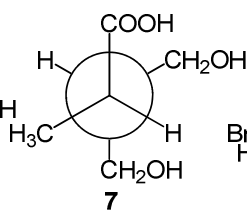
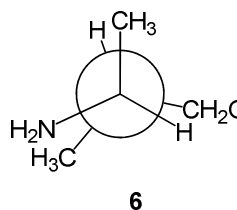
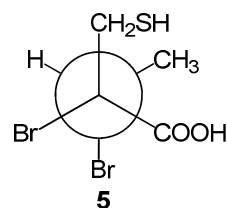
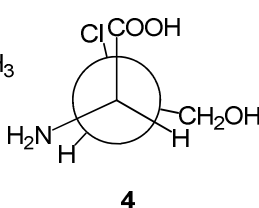
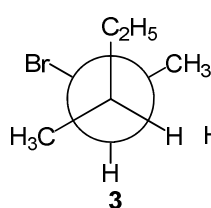
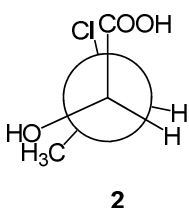
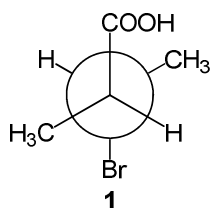
ЗАДАНИЕ 2

Установите конфигурацию каждого асимметрического центра в молекуле. Перейдите от проекции Фишера к проекции Ньюмена в заслоненной конформации. Сделайте вывод об *эритро-трео* форме данной конфигурации.



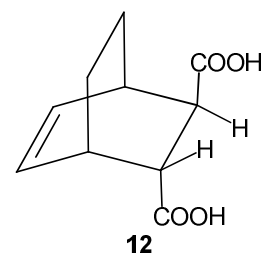
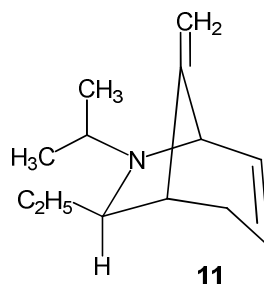
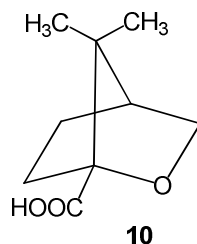
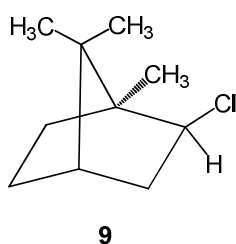
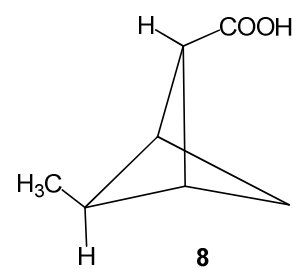
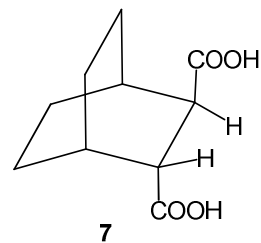
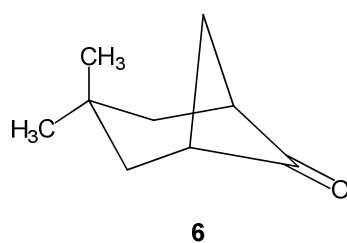
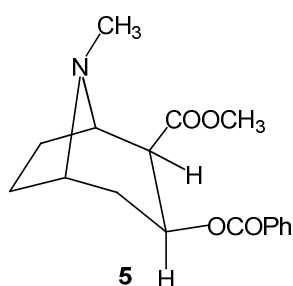
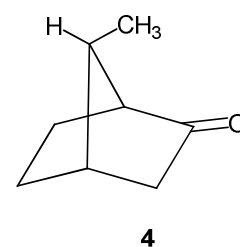
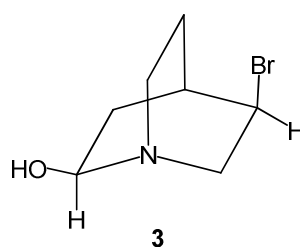
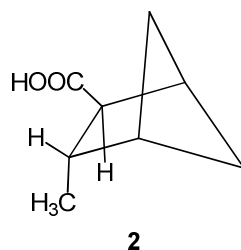
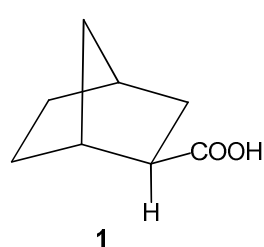
ЗАДАНИЕ 3

Сделайте вывод об *pref-parf* форме данной конфигурации. Перейдите от проекции Ньюмена к проекции Фишера. Установите конфигурацию каждого асимметрического центра в молекуле.



ЗАДАНИЕ 4

Сколько асимметрических центров обнаруживается в каждой бициклической структуре? Изобразите проекции Ньюмена для каждого центра, удалив от наблюдателя самый младший заместитель. Установите конфигурацию каждого асимметрического центра в молекуле. Изобразите молекулярную структуру энантиомерной формы.



4. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЧАСТЯМИ МОЛЕКУЛ

Пространственные отношения между частями молекул изучает раздел динамической стереохимии.

Идентичные группы – это одинаковые по своему составу, строению, конфигурации заместители. Но они могут занимать в молекуле различные положения, диктуемые симметричными характеристиками молекул.

Как результат, это будет сказываться на особенностях спектральных характеристик, свойствах магнитного экранирования и проявляется в разнообразии реакционной способности и физико-химических характеристик вещества. Все типы идентичных групп в молекуле можно описать следующей схемой (рис.4.).

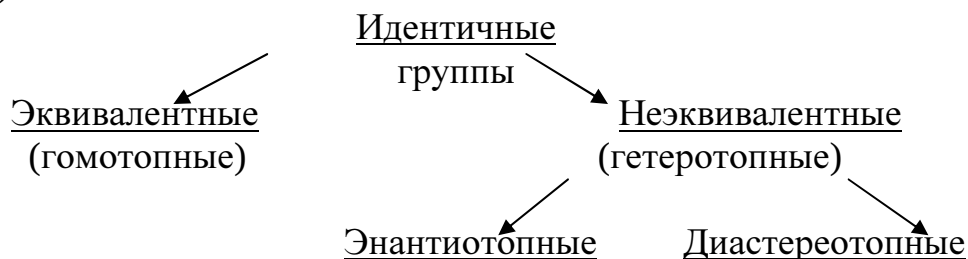
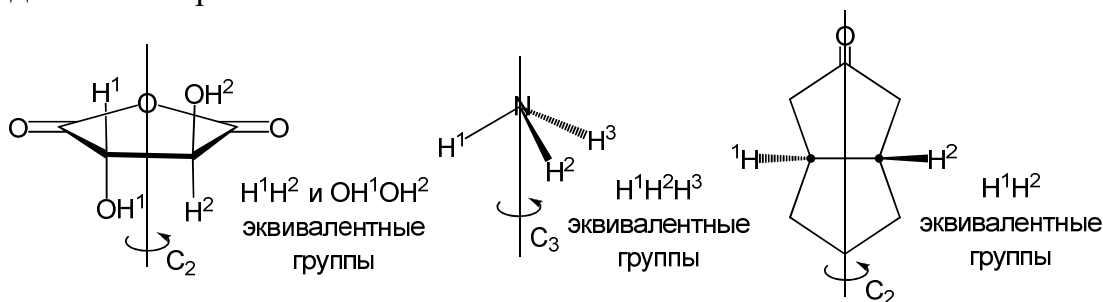


Рис.4. Классификация идентичных групп в молекуле

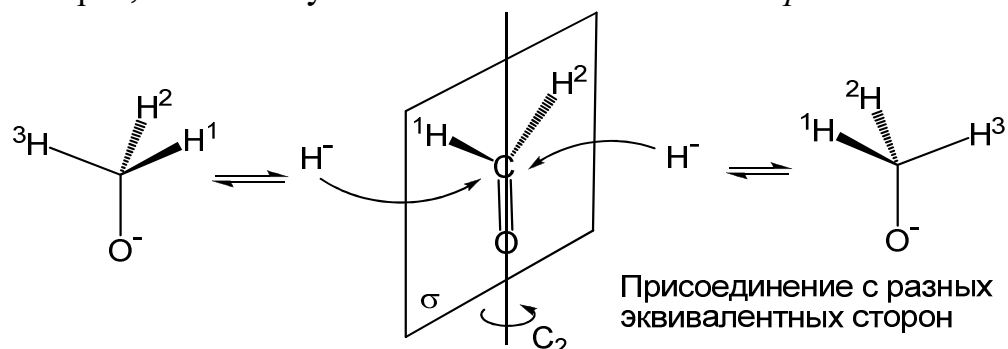
Группы называют *эквивалентными*, если в результате их взаимного обмена получается структура, неотличимая от исходной.

Под взаимным обменом идентичных групп А и А' следует понимать операцию симметрии (вращение относительно оси C_n , где $\infty > n > 1$), которая перемещает группу А на место, освобождаемое группой А'.

- Верно и обратное утверждение: в молекулах, содержащих эквивалентные группы, обязательно должна быть ось вращения.
- Одна и та же молекула может содержать более одного набора эквивалентных групп.
- Один набор может включать несколько эквивалентных групп.
- Молекулярная хиральность не исключает эквивалентности заместителей. Это утверждение объяснено и подробно разобрано в предыдущем разделе.
- Замена любого из набора эквивалентных атомов понижает симметрию, но не приводит к изомерам.



Эквивалентными могут быть не только группы или атомы, но и *стороны* молекул. Когда окружение по разные стороны от плоскости симметрии одинаково, говорят, что молекула имеет *эквивалентные стороны*.



- Плоскость имеет эквивалентные стороны тогда, когда она содержит ось C_2 .
- Атака реагента с любой из эквивалентных сторон приводит к одинаковым продуктам.

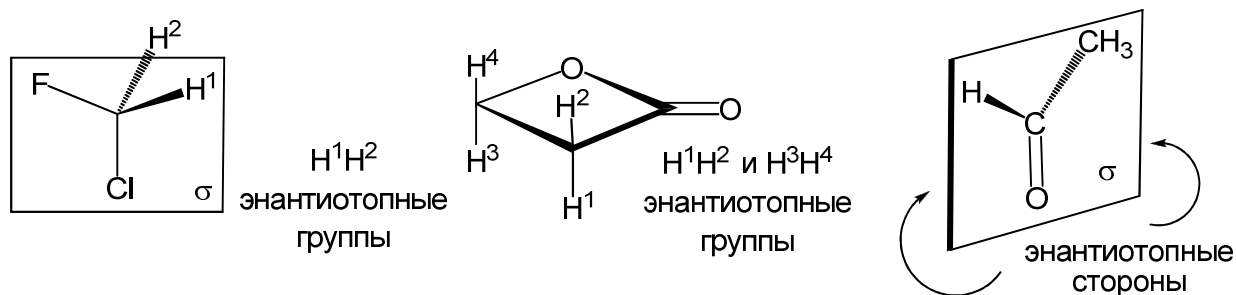
Про *неэквивалентные группы* можно сказать, что они занимают неэквивалентные позиции. Их также называют *гетеротропными*.

Замещение любой гетеротропной группы в ахиральной молекуле приводит к появлению нового хирального центра.

Можно различить два типа отношений для групп, которые являются неэквивалентными.

Энантиотопные группы – группы, которые можно взаимозаменить только в результате зеркально-поворотной операции. Такие группы нельзя совместить при простом вращении.

- Энантиотопные группы могут присутствовать только в ахиральных молекулах.
- Линейные и хиральные молекулы не могут содержать энантиотопные группы.
- В одной молекуле может быть несколько наборов энантиотопных групп.

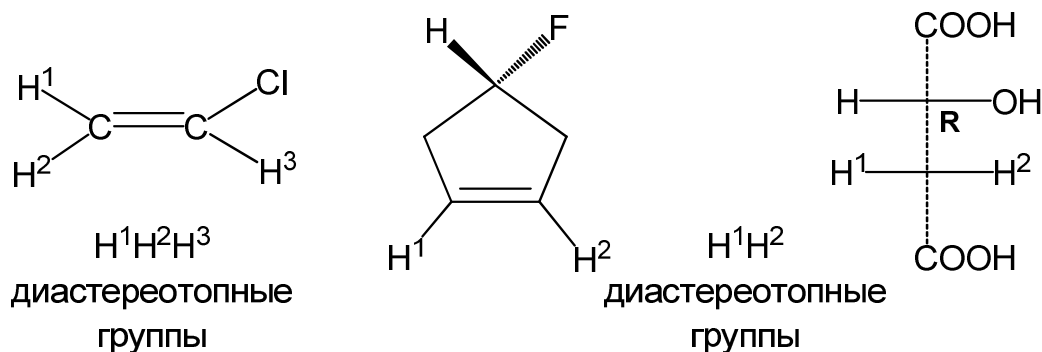


Диастереотопные группы невозможно взаимозаменить ни при какой операции симметрии. Молекула в целом при этом может содержать элементы симметрии.

Молекулы, содержащие наборы диастереотопных групп могут принадлежать к любым точечным группам симметрии. Они встречаются как в хиральных, так и в ахиральных молекулах.

Диастереотопные группы могут быть связаны с одним и тем же атомом – быть геминальными.

Диастереотопные группы обладают разной реакционной способностью.



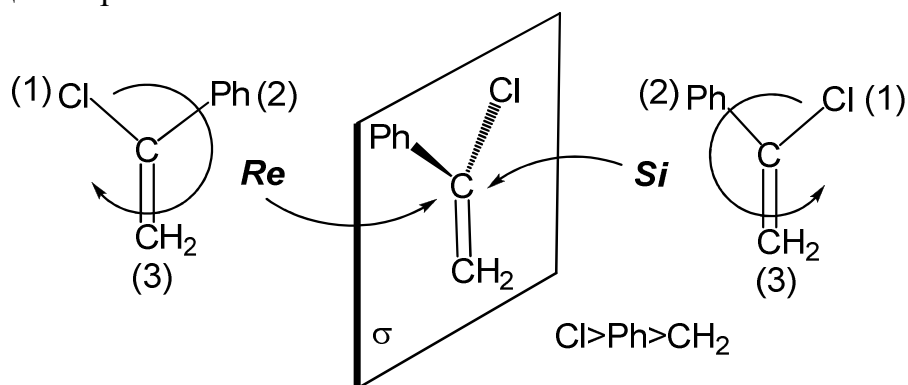
Энантиотопные стороны молекулы – две стороны молекулярной плоскости, которая является плоскостью симметрии, но не содержит копланарной оси симметрии C_n .

Диастереотопные стороны молекулы – две стороны молекулярной плоскости, которая не является плоскостью симметрии и не содержит копланарной оси симметрии C_n .

- Подход ахирального реагента А с двух энантиотопных сторон приводит к энантиотопным продуктам.
- Подход хирального реагента разной конфигурации F и F* с двух энантиотопных сторон приводит к энантиотопным продуктам.
- Превращение в одной из энантиотопных групп или присоединение реагента к одной из энантиотопных сторон приводит к хиральному соединению.

Прохиральность

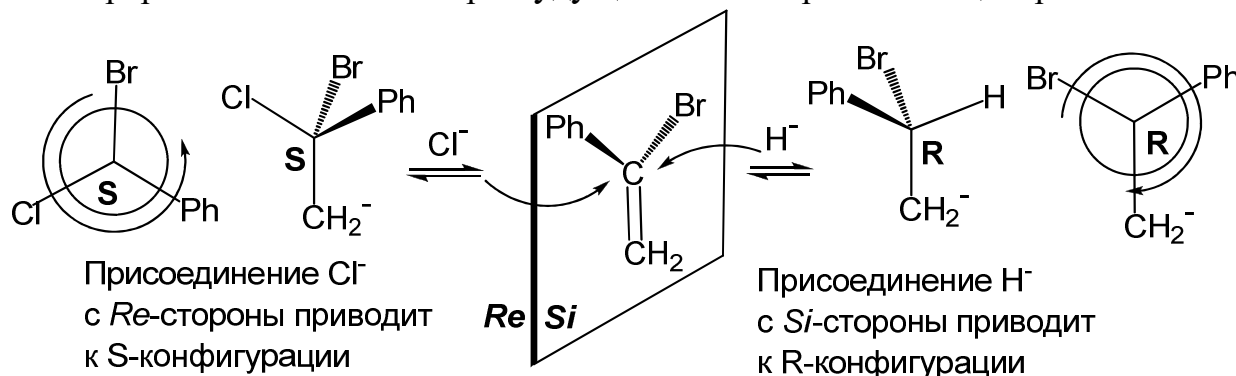
Энантиотопные группы и стороны называются *прохиральными* – предшествующие хиральным.



Прохиральные группы и стороны обозначают символами про-R (*Re*) и про-S (*Si*).

Прохиральная группа (сторона плоскости) обозначается про-R (*Re*), если падение старшинства для трех заместителей, лежащих в этой плоскости, происходит по часовой стрелке.

Нет никакой связи между символом прохиральности и конфигурацией будущего хирального центра. Это связано с тем, что от присоединяющей группы зависит иерархия заместителей при будущем асимметрическом центре.



Любая молекула, содержащая энантиотопные группы прохиральна.

Атомы, связанные с энантиотопными группами тоже будут называться прохиральными.

Заместительный тест

Для идентификации стерических отношений идентичных заместителей в молекуле можно пользоваться анализом элементов симметрии и определением точечных групп. Но часто быстрое решение можно получить, применив заместительный тест.

АЛГОРИТМ V

Заместительный тест

1. Последовательное мысленное замещение каждой из групп, входящих в исследуемый набор на один и тот же заместитель, до сих пор не присутствующий в молекуле.

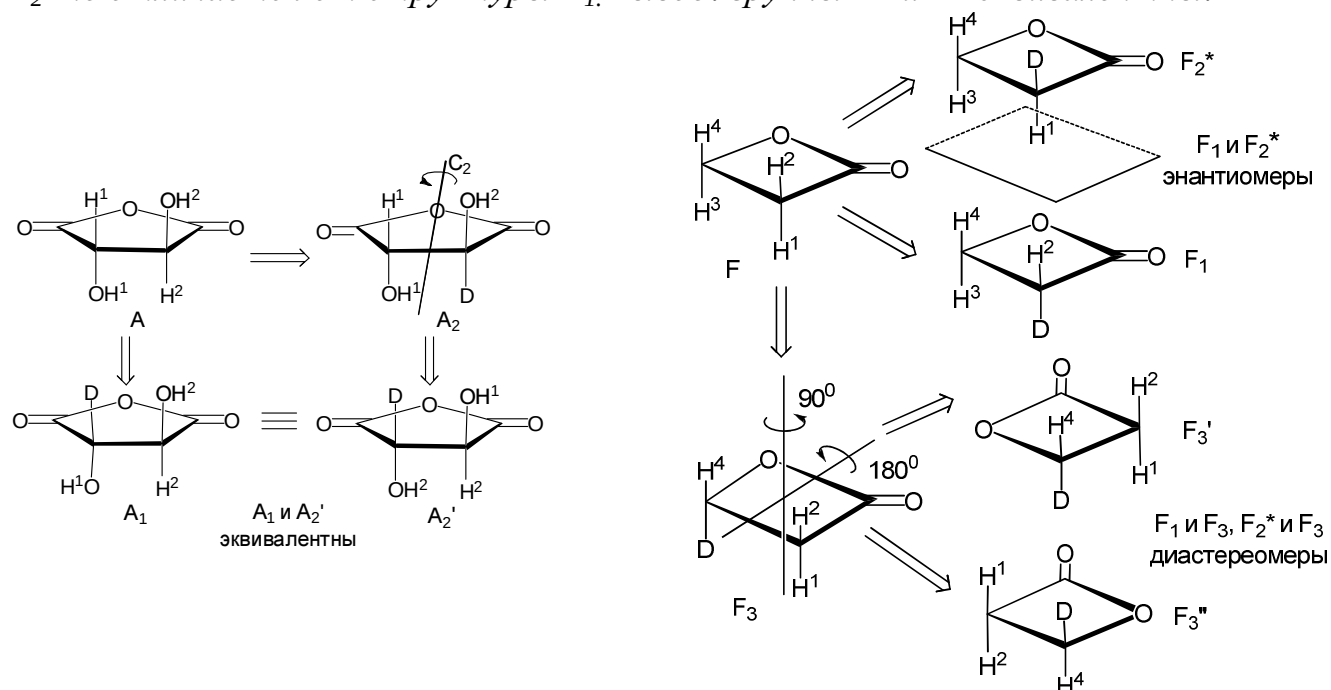
2. Сравнение замещенных структур.

- Если в результате последовательного замещения групп, полученные молекулы идентичны – группы были *эквивалентными*. Такой набор можно назвать *гомотопным*.
- Если замещение привело к двум *энантиомерам* – группы были *энантиотопными*.
- Если в результате замещения получаем *неидентичные* молекулы, которые не являются зеркальным отображением друг друга – группы были *диастереотопными*.

Например:

1) Заменим в структуре *A* атом H^1 на дейтерий *D*, получим структуру *A*₁. Заменим еще раз в исходной структуре *A* теперь атом H^2 на *D*, получим структуру *A*₂. Постараемся совместить в пространстве структуры *A*₁ и *A*₂. Для этого можно пользоваться только операциями вращения, но не отражения и

инверсии. При вращении структуры A_2 на 180° относительно оси C_2 получаем структуру A_2' . Поскольку группы OH^1 и OH^2 идентичны, полученная структура A_2' не отличается от структуры A_1 . Вывод: группы H^1 и H^2 эквивалентны.



2) Заменяем в структуре F атом H^1 на D , получим структуру F_1 . Затем заменим в структуре F атом H^2 на D , получим структуру F_2^* . Убедимся, что существует плоскость зеркального отображения, которая переводит структуру F_1 в F_2^* . Иными словами, F_1 и F_2^* относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение. Следовательно, группы H^1 и H^2 энантиотопны.

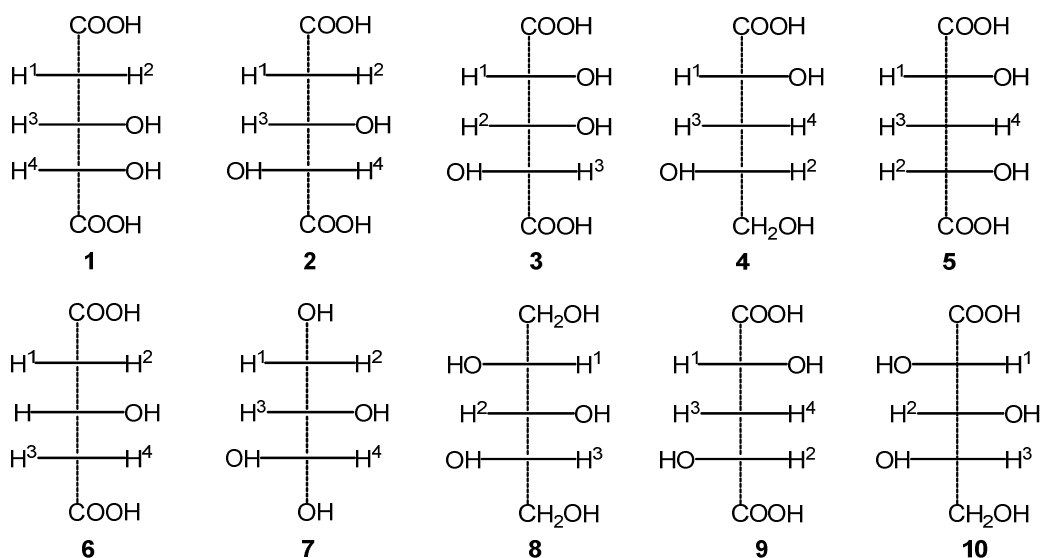
Для выяснения отношений между группами H^1 и H^3 преобразуем каждую из них в дейтерированное соединение. Сравним между собой полученные в результате такого замещения структуры F_1 и F_3 . Убедимся, что вращение относительно оси на 90° , проходящей перпендикулярно плоскости цикла не приводит к совмещению структур F_1 и F_3' в пространстве. Зеркальным отображением F_1 и F_3' также не являются. Вывод: F_1 и F_3 диастереомеры, следовательно, набор H^1 и H^3 , а также аналогичный ему набор H^2 и H^4 является диастереотопным.

Для выяснения отношений между группами H^2 и H^3 , а также H^1 и H^4 , достаточно сравнить замещенные структуры F_2^* и F_3 . Для наглядности сравнения выполним вращение молекулы F_3 относительно оси на 180° , получим структуру F_3'' . Убедимся, что F_2^* и F_3'' не эквивалентны и не являются энантиомерами. Следовательно, наборы H^2 и H^3 , а также H^1 и H^4 являются диастереотопными.

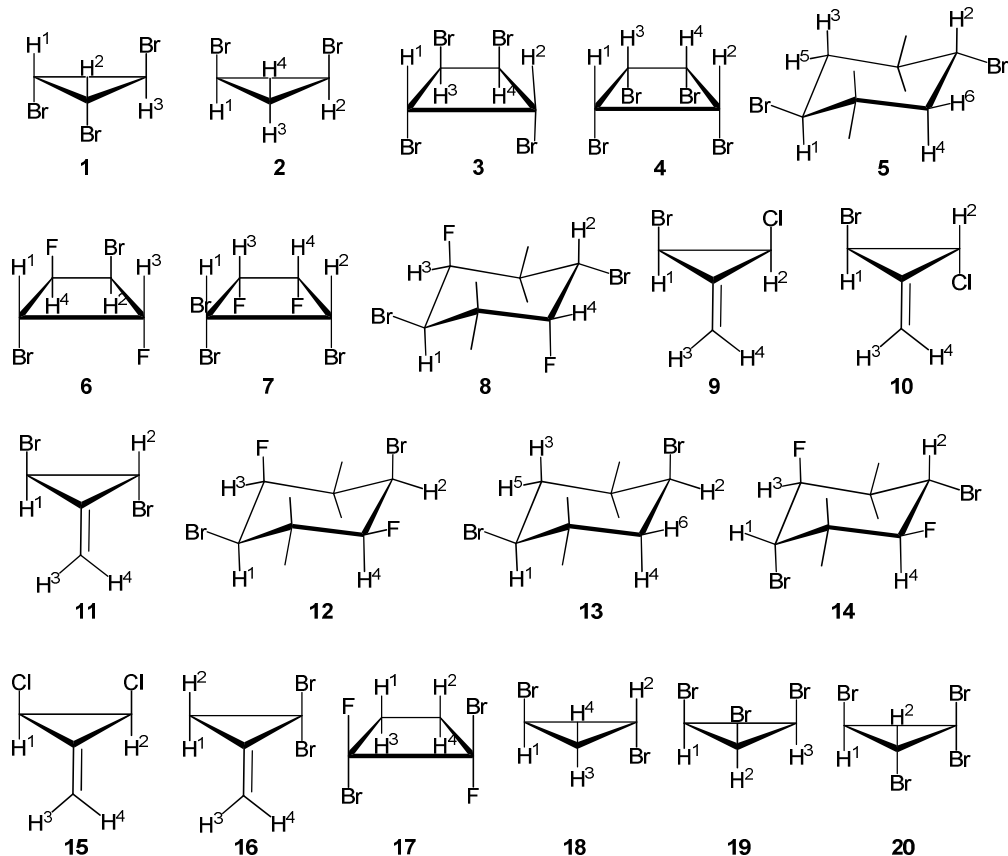
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 4 «ЗАМЕСТИТЕЛЬНЫЙ ТЕСТ»

Определите наборы эквивалентных, энантиотопных и диастереотопных групп для атомов водорода, отмеченных верхними индексами. Выполните заместительный тест. Перечислите элементы симметрии и назовите точечную группу симметрии для каждой структуры.

ЗАДАНИЕ 1



ЗАДАНИЕ 2



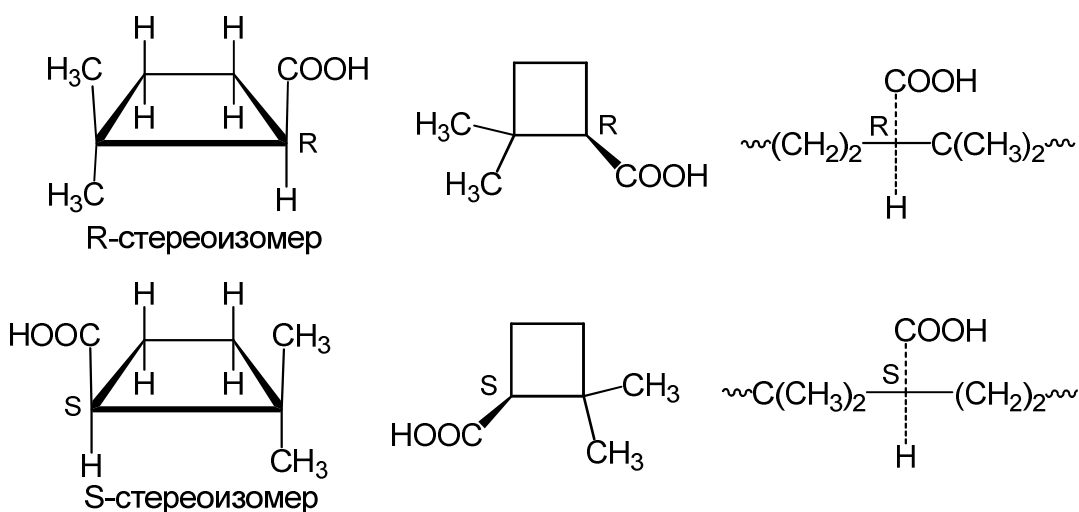
5. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Стереохимические особенности циклических соединений в равной степени обеспечиваются:

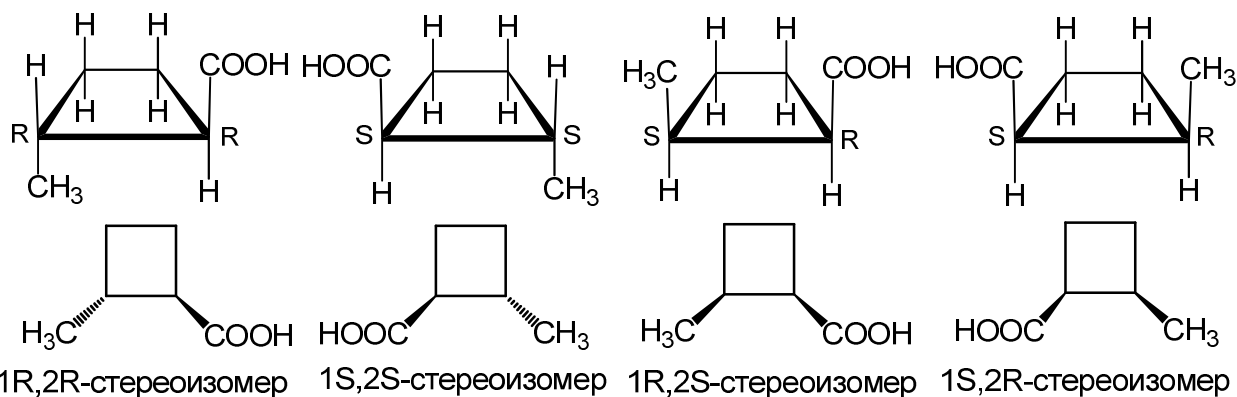
- энантиомерией
- диастереомерией
- конформационной подвижностью, называемой инверсией цикла.

Малые и средние циклы

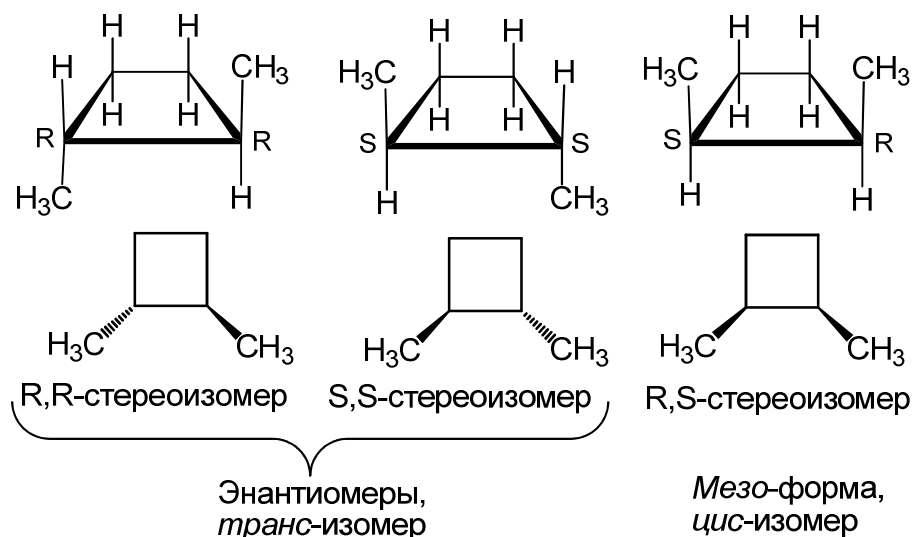
Например, 2,2-диметил-циклобутанкарбоновая кислота имеет асимметрический центр и может существовать в виде пары энантиомеров.



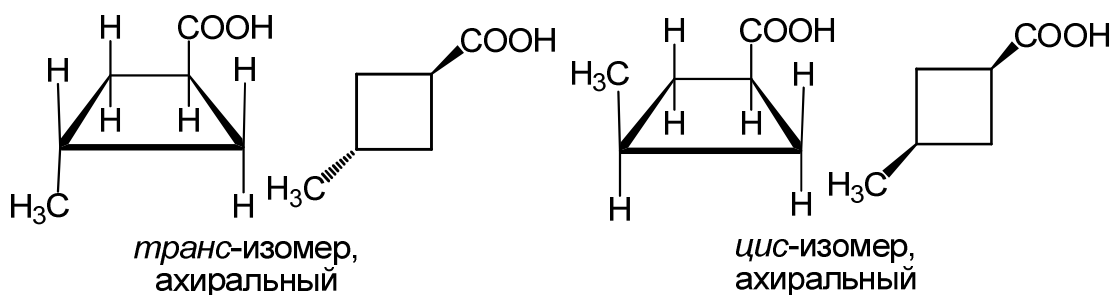
2-метил-циклобутанкарбоновая кислота имеет два асимметрических центра, следовательно, в общем случае она может существовать в виде 4-х стереоизомеров, среди которых 2 пары энантиомеров (1R,2S и 1S,2R; 1R,2R и 1S,2S) и 4 пары диастереомеров.



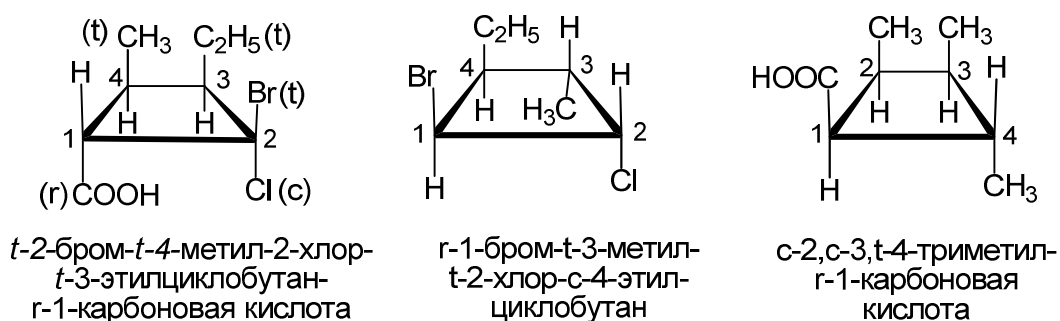
В случае химически эквивалентных заместителей подобные циклические соединения могут существовать в виде пары энантиомеров и мезо-формы.



Здесь следует заметить, что *цис*-, *транс*-изомерия может не сопровождаться хиральностью. Такая ситуация наблюдается для насыщенных карбоциклов с четным числом атомов в цикле и расположением заместителей в положениях 1 и $1+(n/2)$. В таких случаях *нельзя* называть диастереомеры *мезо*-формами, т.к. в их ряду вообще нет хиральных структур.



Изомерию в малых и средних циклах можно выражать с помощью *цис*-, *транс*-обозначений, но обозначения *E*, *Z* здесь не рекомендованы. Роль кратной связи здесь выполняют С-С связи малого или среднего цикла.



В случае, когда требуется обозначить конфигурацию в цикле с несколькими разными заместителями, применяют следующую схему. Определяют старшинство заместителей. Выбирают *опорный центр*: по систематической номенклатуре, это должен быть заместитель, название которого является

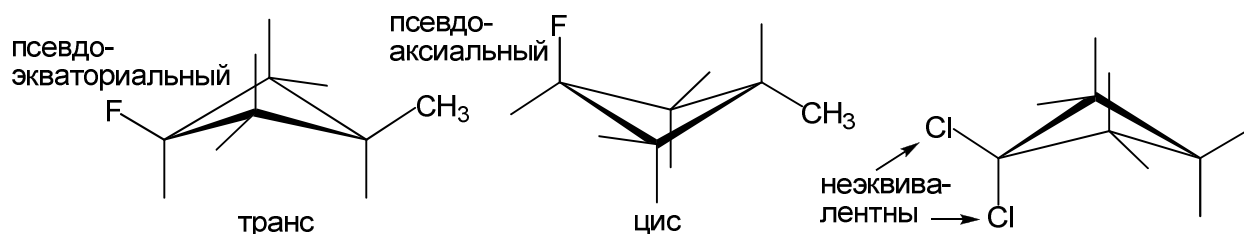
суффиксообразующим, но если ни один из заместителей не может быть суффиксообразующим, применяют правило старшинства, т.е. сравнивают порядковые номера. Положение опорного заместителя обозначают символом *r* (*reference*). Расположение следующего заместителя обозначают символом *t* (*trans*), если он находится с другой стороны цикла, относительно опорного заместителя, и символом *c* (*cis*), если по ту же сторону цикла, что и опорный.

Если возникает проблема, связанная с выбором, в каком направлении обхода по циклу следует вести нумерацию, пользуются правилом: *цис* предшествует *транс*.

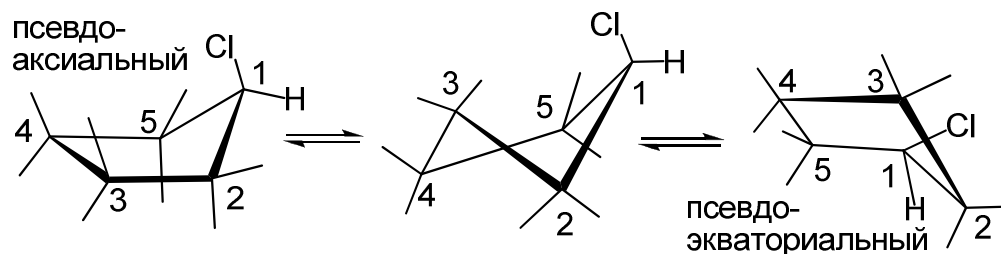
Если неизвестно, в каком положении расположен заместитель по отношению к опорному, вместо символов «*t*» и «*c*» можно использовать символ «*ξ*».

Конформационные особенности циклических систем

Начиная с четырехчленных, циклы не являются плоскими системами, поэтому для них значимыми становятся конформационные эффекты. В циклобутане угол складчатости может достигать $\sim 25^\circ$.

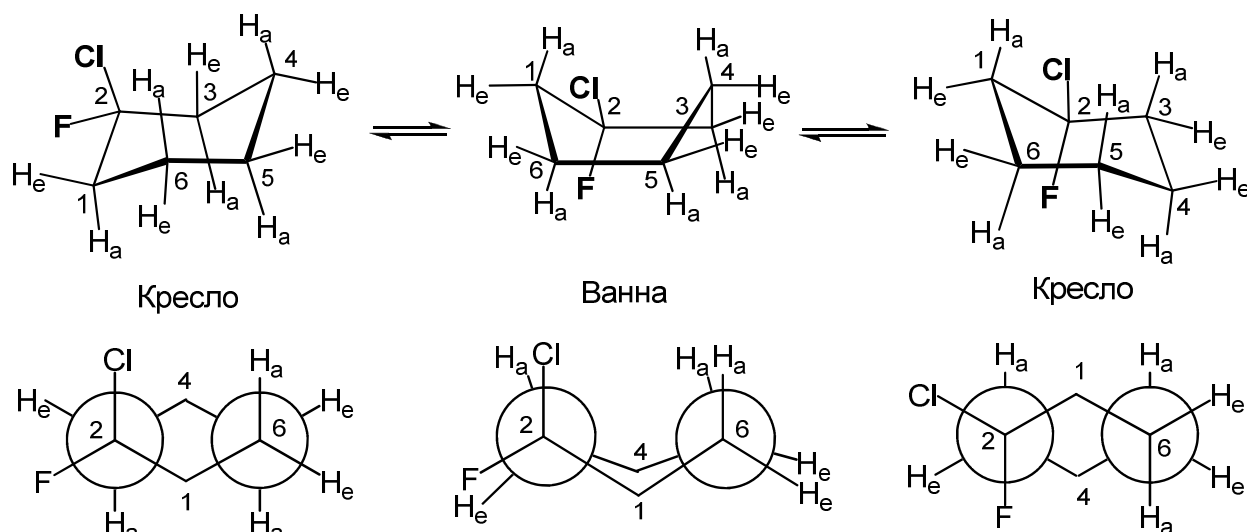


Существование циклопентанового кольца формально возможно в виде двух неплоских конформаций – *конверт* и *полукресло*. Однако, кольцо находится в постоянном волнообразном движении, поэтому у незамещенного циклопентана изомеры отсутствуют. Положения заместителей в таких циклах не могут быть обозначены как *экваториальные* или *аксиальные*, их называют *псевдоэкваториальными* или *псевдоаксиальными*. Как правило, в них выгодно *псевдоэкваториальное* расположение заместителей.

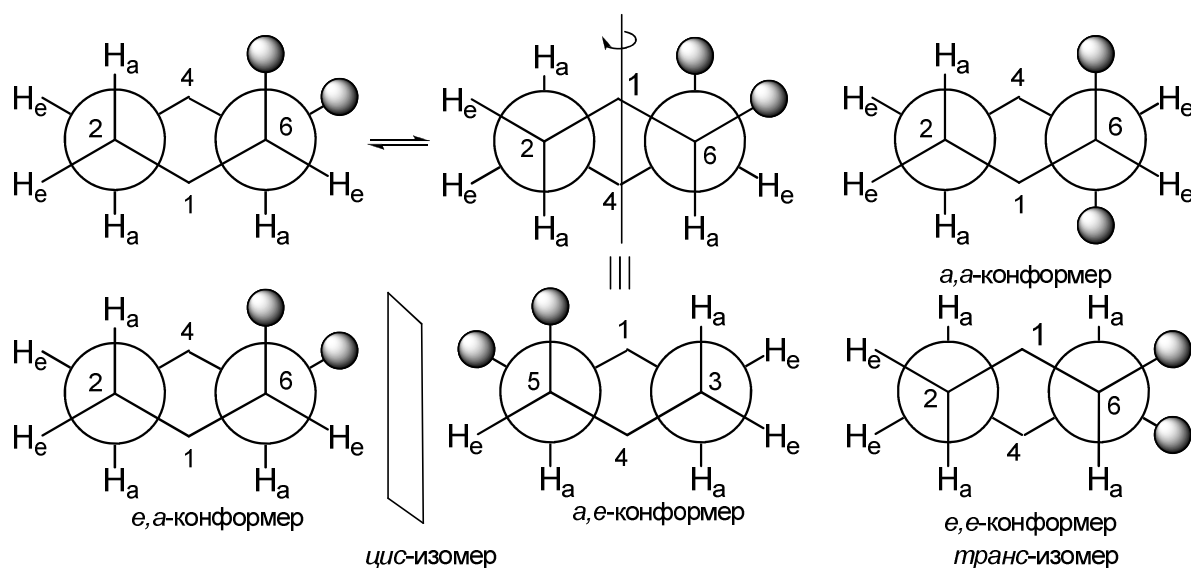


Для циклогексанов конформационные изменения заключаются в инверсии (обращении) цикла. При инверсии набор аксиальных (*a*) атомов становится экваториальным (*e*), а экваториальный (*e*) – аксиальным (*a*). В таком случае два диастереотопных набора обмениваются местами, т.е. происходит *топомеризация*. Для монозамещенных циклогексанов при инверсии происходит изомеризация –

взаимопревращение двух диастереомеров. Большинство монозамещенных циклогексанов представляют собой смесь двух конформеров, среди которых преобладает экваториально-замещенный (*e*).

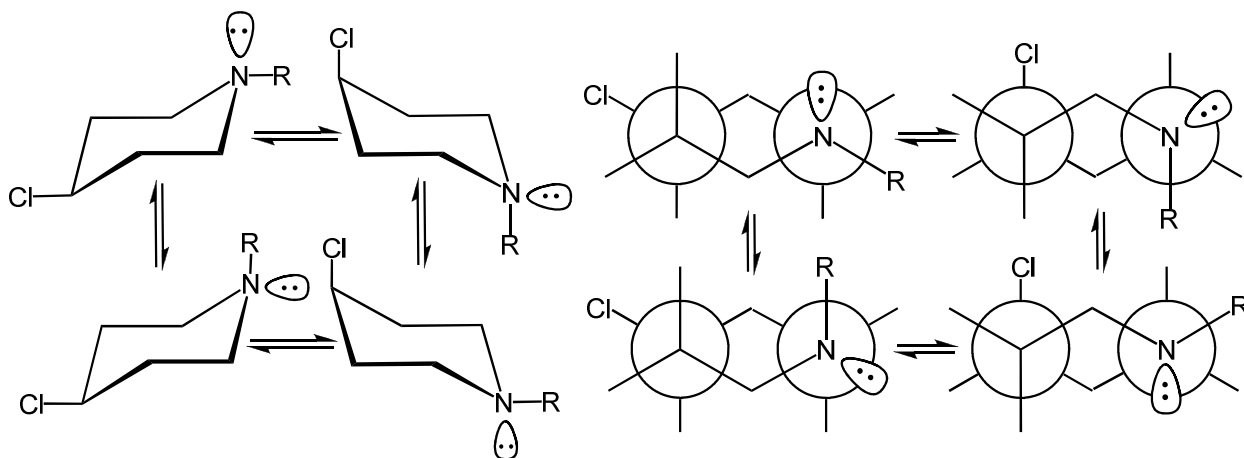


Дизамещенные циклогексаны, могут существовать в виде *цис* и *транс*-изомеров. В случае двух одинаковых заместителей, как уже упоминалось выше, *цис*-изомеры являются *мезо*-формами, *транс*-изомеры хиральны, кроме случая 1,4-замещенных, которые ахиральны. Но конформационная подвижность эту ситуацию несколько усложняет.



На рисунке продемонстрировано, что 1,2-*цис*-изомер можно назвать *e,a*-изомером (заместители по порядку размещены в экваториальном и аксиальном положении). Он хирален – не совмещается со своим зеркальным изображением. В результате инверсии, он становится *a,e*-конформером. Стоит обратить внимание, что *a,e*-конформер является зеркальным изображением *e,a*-конформера, повернутого на 120° вокруг вертикальной оси. В результате конформационной инверсии 1,2-*транс*-изомера появляются хиральные *e,e*- и *a,a*-формы.

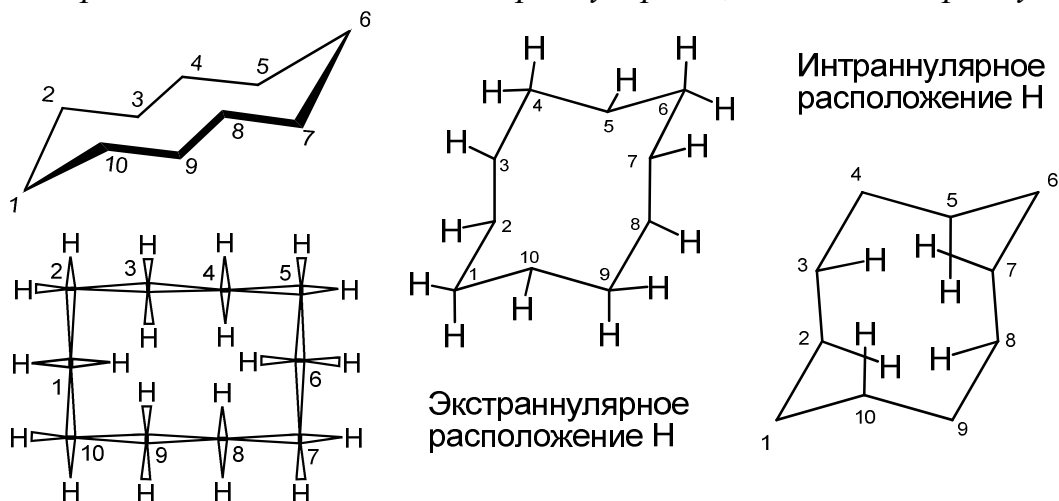
Интересно заметить, что для 1,3-замещенных, в отличие от 1,2-замещенных, *a,a*- и *e,e*-конформеры являются ахиральными *цис*-изомерами, а *a,e*- и *e,a*- — *транс*-изомерами, которые по сути представляют собой пару энантиомеров.



Для замещенных пиперидинов возможно еще одно усложнение, связанное с инверсией пирамиды при атоме азота. Для них предпочтительна конформация кресла. Для замещенных по одному атому С и по атому N характерны 4 устойчивых конформера.

В циклах средней величины (8–11 звеньев) может возникать дополнительное напряжение, называемое *трансаннулярным* взаимодействием. Оно обусловлено «внутримолекулярной теснотой». Связи, направленные внутрь, называют *интраннулярными*, если связи направлены вовне — она будут *экстраннулярными*.

Например, у незамещенного циклододекана в приведенной конформации (BCB) *ванна-кресло-ванна* 14 связей *экстраннулярные*, 6 связей *интраннулярные*.



Выразить относительное расположение связей в таких системах можно с помощью клиновидных обозначений по Дейлу.

Конденсированные циклические системы

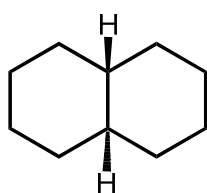
Обозначение пространственного расположения заместителей в бициклических системах, а также полициклических насыщенных системах, какими являются, например, гидринданы и декалины, будет определяться:

1) относительным расположением атомов водорода (или других заместителей) в *мостах* – атомах, принадлежащих обоим циклам;

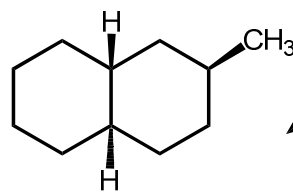
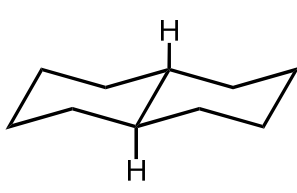
2) относительной конфигурацией заместителей в циклах, расположение которых сравнивают с расположением ближайших атомов водорода в мостах.

Для пары атомов водорода, расположенных по одну сторону бициклической системы используют название *цис*, для атомов, расположенных по разные стороны – *транс*.

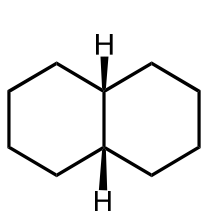
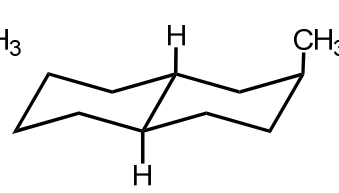
Для обозначения заместителя в цикле в таких системах можно использовать дескрипторы α и β . Например, дескриптор α используется для обозначения заместителя, который расположен с противоположной стороны от ближайшего атома водорода в месте сочленения цикла. Дескриптор β используется, если заместитель и ближайший атом водорода в голове моста расположены по одну сторону бициклической системы.



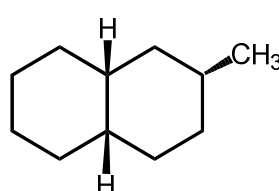
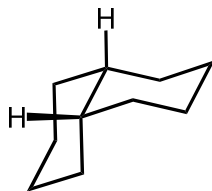
транс-декалин



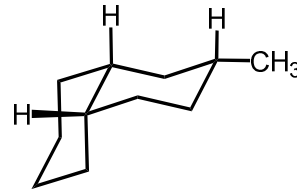
2 β -метил-*транс*-декалин



цис-декалин

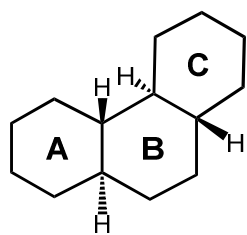


2 α -метил-*цис*-декалин

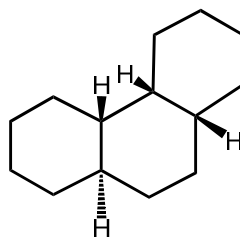
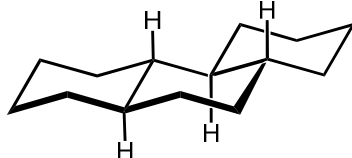


В более сложных полициклических системах, таких как пергидрофенантрены и пергидроантрацены, а также в системах, которые являются природными стероидами, приставки *цис* и *транс* зарезервированы для обозначения конфигурации и характера сочленения *только соседних* циклов.

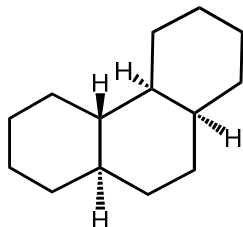
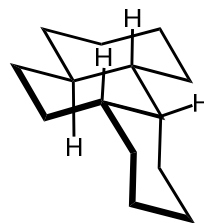
Взаимное расположение двух концевых циклов относительно среднего цикла называют *цисоидным* и *трансоидным*. Примеры обозначений и формирования систематических названий в пергидрофенантренах приведены ниже.



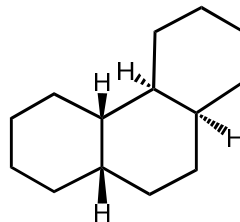
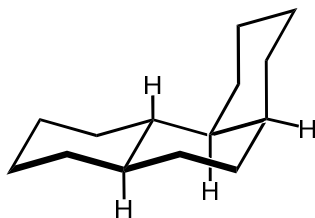
транс-трансoid-транс



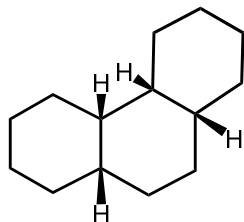
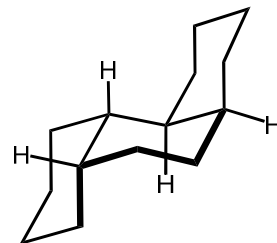
транс-цисoid-цис



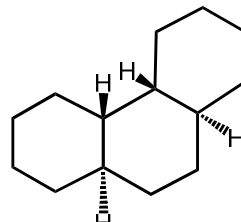
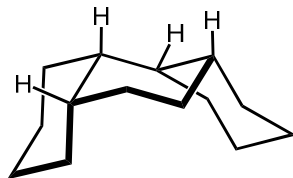
транс-трансoid-цис



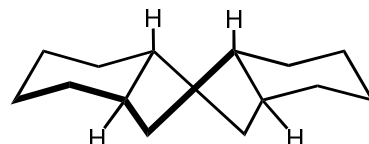
цис-трансoid-цис



цис-цисoid-цис



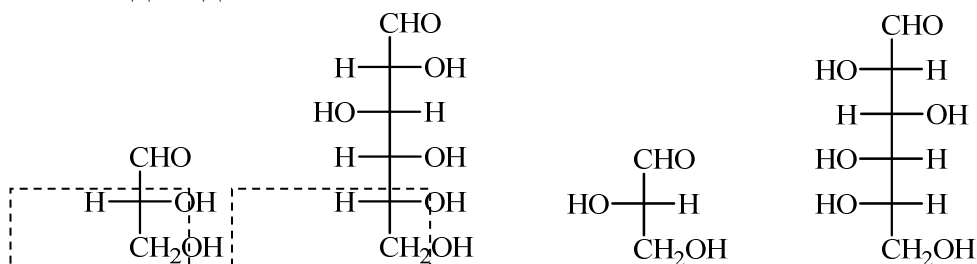
транс-цисoid-транс



Углеводы в фуранозных и пиранозных формах

Альдотетрозы имеют два асимметрических атома углерода, альдопентозы – три, альдогексозы – четыре. Возможное число стереоизомеров (N) определяется общей формулой $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода. Таким образом, общее число стереоизомерных альдогексоз равно 16, что включает 8 пар энантиомеров (зеркальных антиподов).

Благодаря наличию асимметрических атомов углерода, монозы обладают оптической активностью, т.е. способностью вращать плоскость поляризованного света. В качестве эталонов, при определении абсолютной конфигурации сахаров используют правовращающий (+) и левовращающий (–) глицериновые альдегиды. В проекционной формуле (проекции Фишера) молекулы правовращающего (+)-глицеринового альдегида гидроксил расположен справа, в левовращающем (–)-глицериновом альдегиде – слева.



D(+)-глицериновый альдегид, D-глюкоза,
L(–)-глицериновый альдегид, L-глюкоза

Правовращающий глицериновый альдегид стали называть D(+)-глицериновый альдегид, его антипод - L(-)-глицериновый альдегид. Направление вращения плоскости поляризованного света влево или вправо никак не связано с правилом отнесения монозы к D- или L-ряду.

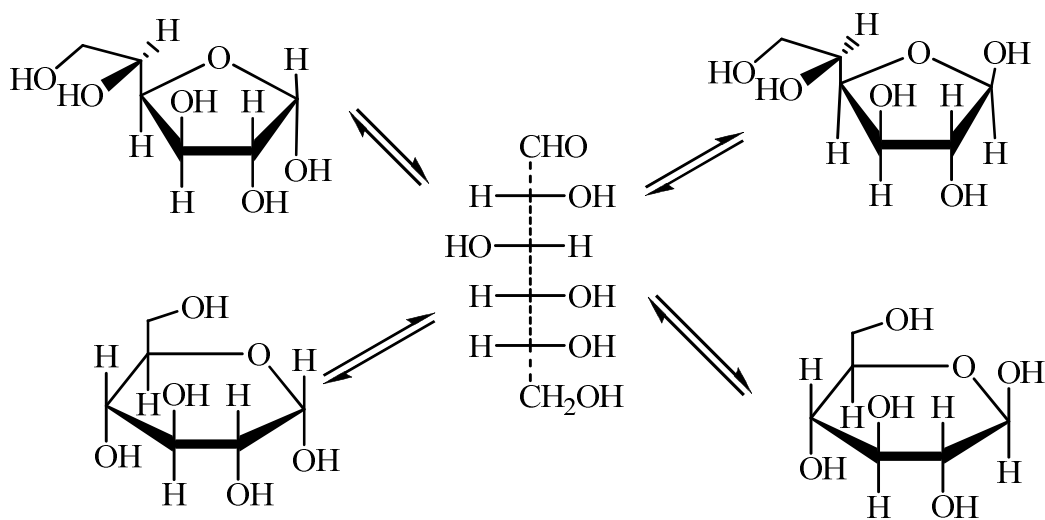
Принадлежность монозы к D- или L-ряду определяется по конфигурации последнего, самого удаленного от альдегидной группы асимметрического атома углерода.

Для перехода от моносахарида D- ряда к его энантиомеру L-ряда необходимо обращение конфигурации всех асимметрических атомов в углеводе.

Истинное строение моносахаридов не отражается только открытой, цепной формой. Моносахариды являются таутомерными смесями цепной и циклической форм с преобладанием последней. Циклическая форма образуется в результате внутримолекулярного присоединения одного из гидроксильных к карбонильной группе. В кристалле содержится только одна циклическая форма углевода, обладающая определенным удельным вращением. После растворения наблюдается изменение оптической активности раствора, обусловленное установлением подвижного таутомерного равновесия. Это явление называют *мутаротацией*.

Хеуорс предложил называть циклические полуацетали с пятичленным циклом *фуранозами*, с шестичленным циклом – *пиранозами*. Образование циклического полуацетала приводит к появлению нового асимметрического центра. В результате возникают два диастереомера, которые различаются только конфигурацией при C¹, называемом гликозидным атомом углерода. Циклические формы сахаров, различающиеся конфигурацией только при гликозидном атоме C¹, называют α - и β -аномерами.

У α -аномера D-ряда гидроксил при гликозидном атоме C¹ расположен снизу от плоскости цикла формулы Хеуорса, у β -аномера D-ряда – сверху. Для аномеров L-ряда расположение гидроксила при гликозидном атоме противоположное.

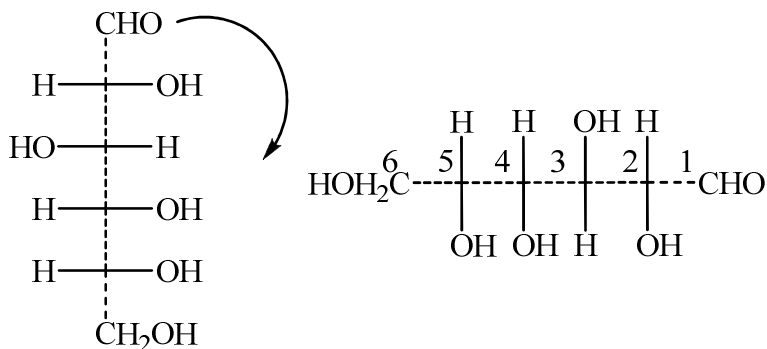


Таутомерные формы D-глюкозы: слева – α -D-глюкофураноза, α -D-глюкопираноза, справа – β -D-глюкофураноза, β -D-глюкопираноза,

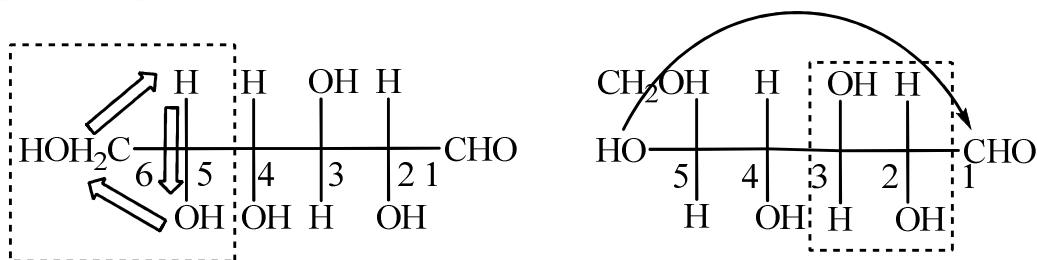
АЛГОРИТМ VI

Переход от проекционных формул Фишера к циклическим формулам Хеуорса

1. Поверните проекцию Фишера на 90° по часовой стрелке, если это моносахарид D-ряда и против часовой стрелки, если это моносахарид L-ряда.
2. Пронумеруйте атомы углерода, начиная с карбонильного.

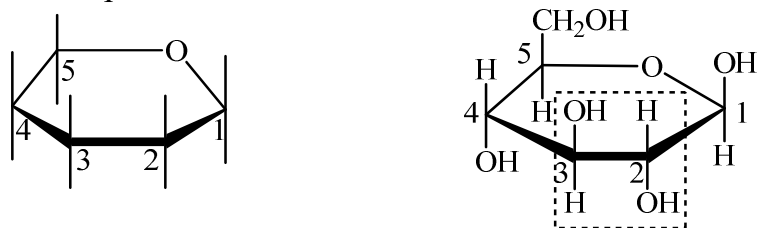


3. Осуществите перемещение гидроксила на сплошную линию, т.е. в плоскость будущего цикла, переместив последовательно все три заместителя при центре, кислород которого будет замыкать цикл.



4. Нарисуйте необходимое кольцо с кислородным гетероатомом в правом верхнем углу для пиранозной формы и центральном удаленном положении в фуранозном цикле.

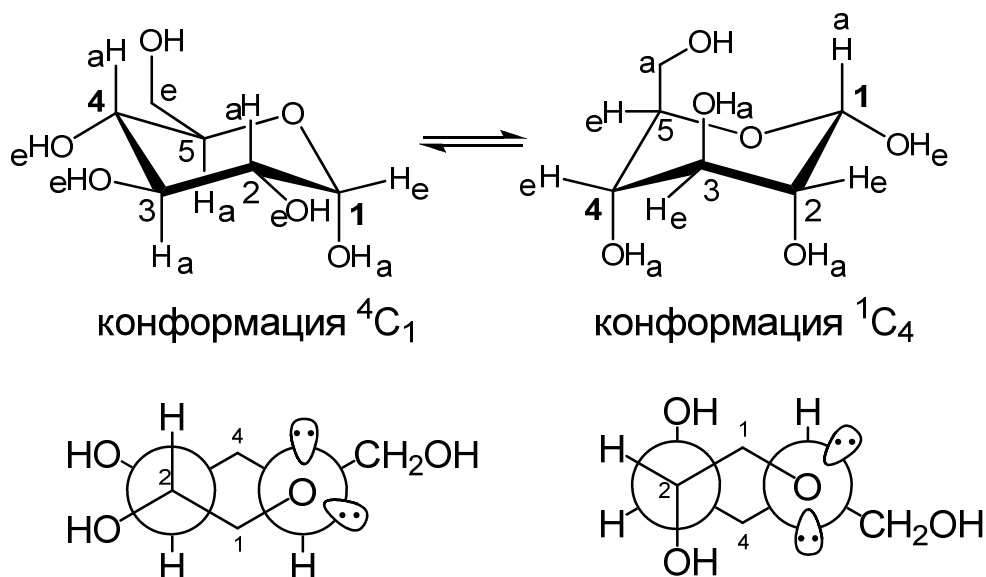
5. Пронумеруйте атомы в цикле по часовой стрелке, начиная с углерода, стоящего справа от кислорода.



6. Разместите заместители при пронумерованных атомах соответственно. Гидроксилы, расположенные сверху в опрокинутой проекции Фишера, располагаются сверху от плоскости кольца в формуле Хеуорса. Сделайте это для всех центров, кроме гликозидного атома C^1 .

7. Для гликозидного атома C^1 расположите гидроксил и водород так, как того требует заявленная конфигурация аномерной формы: у β -аномера D-ряда – гидроксил сверху, у α -аномера – снизу.

Пространственное строение циклических гексоз можно описать конформациями типа *кресло*. В растворах может происходить инверсия кресловидной конформации, при которой *экваториальные* и *аксиальные* положения заместителей меняются на противоположные.



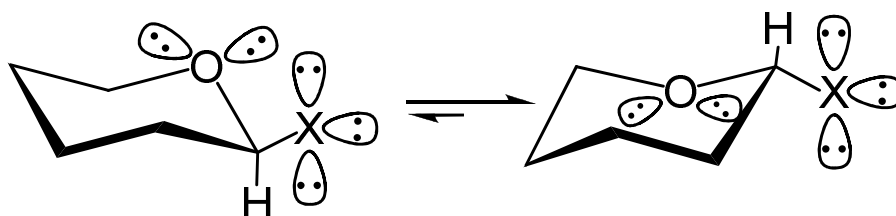
Согласно одного из принятых обозначений в углеводах, конформация типа кресло, у которой четвертый атом углерода 4C выходит из плоскости вверх, а первый атом углерода – вниз C_1 , обозначается как 4C_1 . Конформация с альтернативным расположением этих атомов обозначается как 1C_4 .

Для пиранозных форм сахаров наиболее вероятной оказывается та конформация, в которой структура испытывает наименьшее напряжение в результате внутримолекулярных стерических напряжений.

На такое напряжение влияют следующие факторы:

1) *Аномерный эффект* – стремление занять аксиальное положение объемным, электроотрицательным заместителем, если он находится при C_1 .

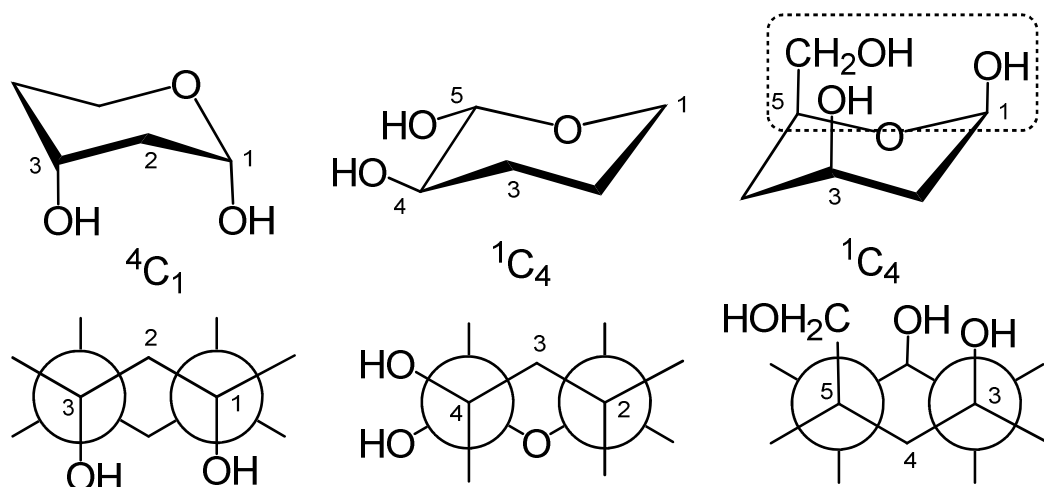
С точки зрения наглядных представлений концепции отталкивания НЭП, возникают электростатическое отталкивание между кислородом, находящимся в цикле и заместителем в соседнем положении, если он занимает экваториальную позицию.



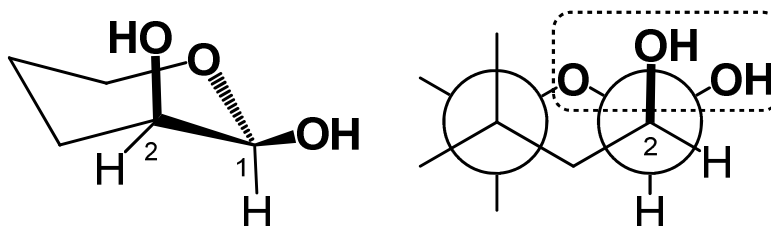
2) Расположение оксиметильной группы с той же стороны кольца, что и гидроксигруппа в третьем от нее положении (тип «1,3-взаимодействия»).

Присутствие 5-оксиметильной группы (CH_2OH) в аксиальном положении вызывает напряжение в цикле. Оно максимально, если с той же стороны кольца,

через одну соседнюю группу располагается заместитель – ОН-группа в аксиальной позиции. В случае конформации 1C_4 для β -формы пиранозы вклад в напряжение цикла может составлять до 10,46 кДж/моль.



3) *Дельта-2-эффект* – наличие аксиального гидроксила с атома C^2 , связь С–ОН которого делит пополам угол, образованный двумя связями С–О при C^1 .



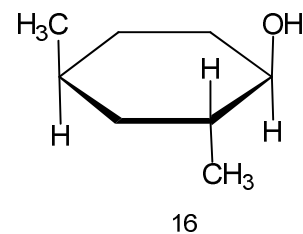
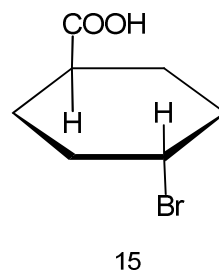
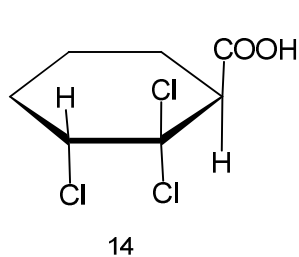
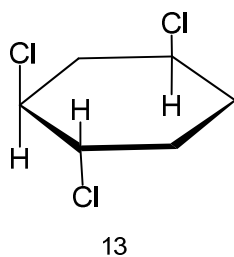
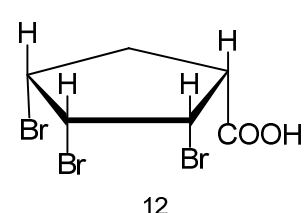
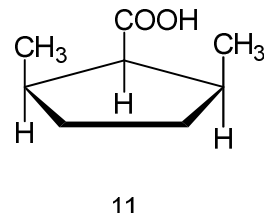
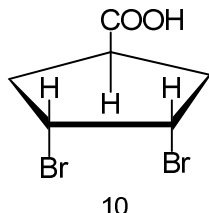
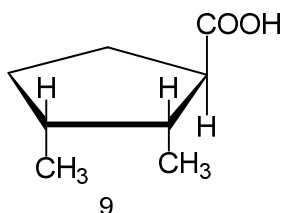
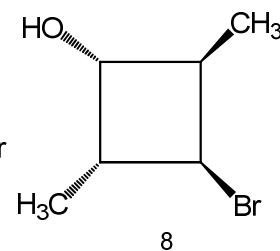
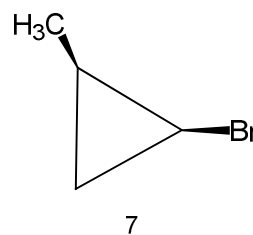
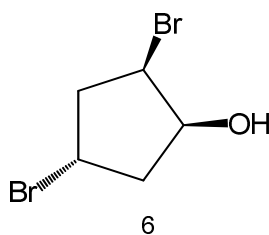
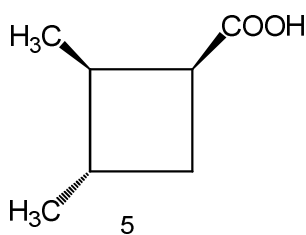
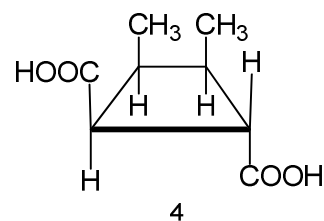
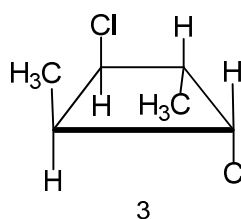
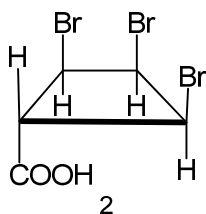
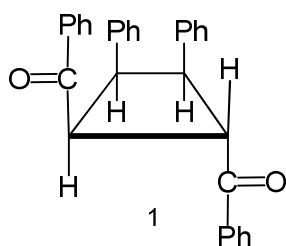
4) Число экваториальных заместителей (ОН-групп) по сравнению с числом аксиальных.

Большее напряжение вызывает пара аксиально расположенных заместителей, чем пара экваториальных. ОН-группы, например, в положениях 1,3 конформации 4C_1 ; 2,4 конформации 1C_4 вызывают по оценкам Ривса напряжение в 6,28 кДж/моль. Пара экваториально расположенных групп, например, в положениях 2,3 или 3,4 дает вклад в энергию напряжения около 1,9 кДж/моль.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ 5 «СТЕРЕОХИМИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ»

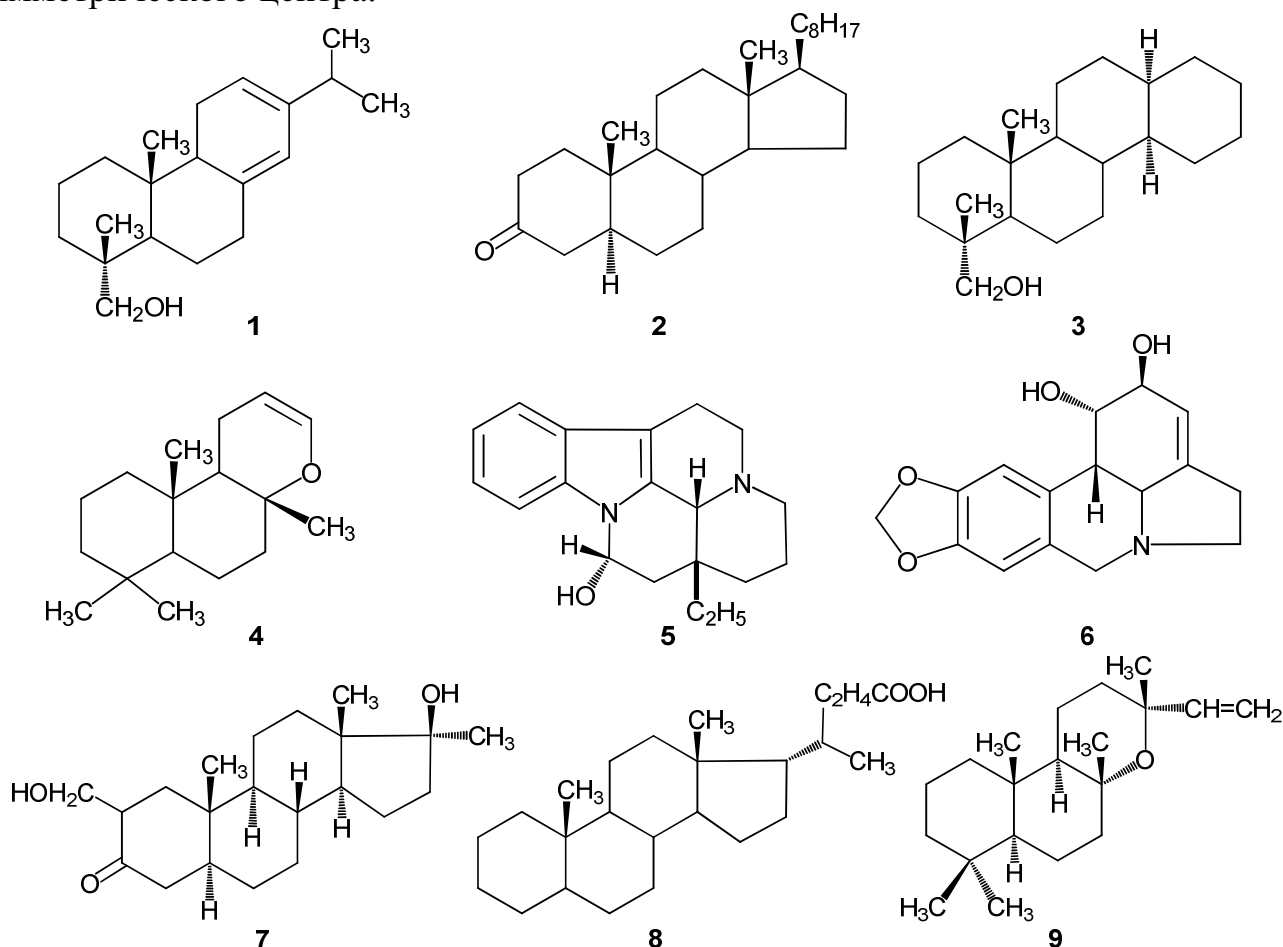
ЗАДАНИЕ 1

Дайте систематические названия, используя стереохимическую номенклатуру (*c*, *t*) и выбрав опорный заместитель (*r*). Изобразите все виды пространственных изомеров (*цис/транс*) для данных циклических структур. Обозначьте конфигурации асимметрических центров. Сколько энантиомерных, диастереомерных пар и *мезо*-форм обнаруживается для каждой структуры?



ЗАДАНИЕ 2

Какие виды изомерии возможны для данных полициклических структур? Дайте наименование сочленению циклов. Сколько асимметрических центров обнаруживается в каждой структуре? Установите конфигурацию каждого асимметрического центра.



ЗАДАНИЕ 3

Изобразите структурные формулы конформаций *кресло* для пары заданных структур углеводов. Выясните, какова конфигурация аномерного центра в каждой структуре. Покажите:

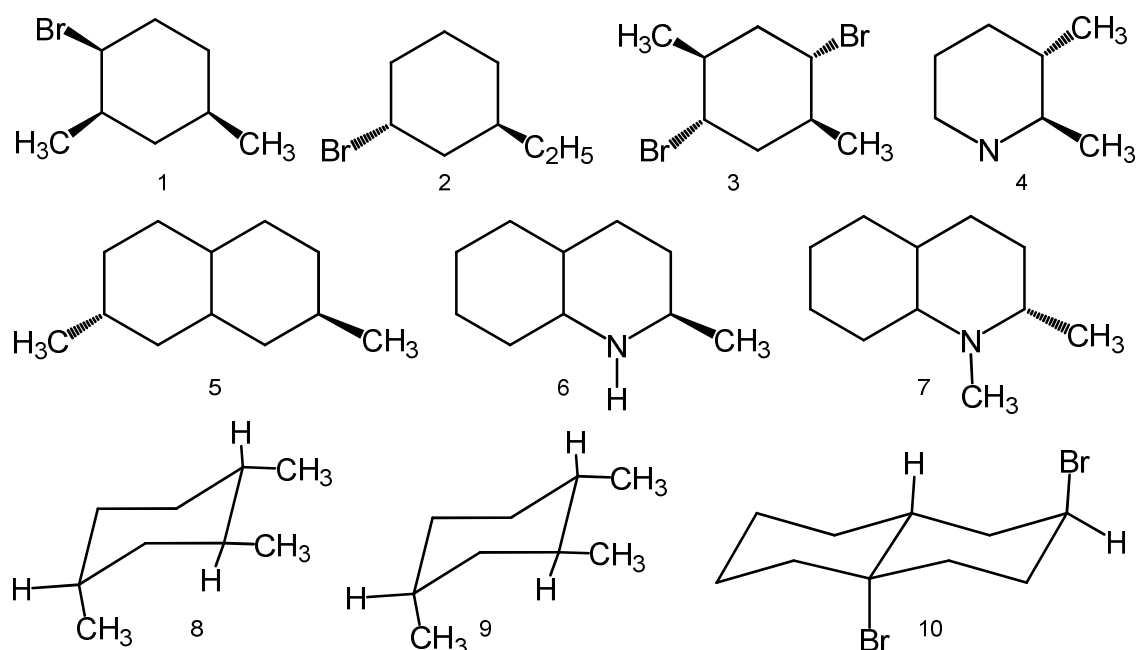
- для какой из структур наблюдается аномерный эффект;
 - в какой из структур число экваториальных заместителей преобладает над числом аксиальных;
 - в какой из структур оксиметильная группа находится с той же стороны кольца, что и гидроксигруппа (тип 1,3-взаимодействия)
 - где наблюдается *дельта-2-эффект*?
- Сделайте вывод о сравнительной устойчивости конформеров.

- $^1\text{C}_4$ β -D-рибопираноза или $^4\text{C}_1$ α -D-ксилопираноза
- $^1\text{C}_4$ β -D-арабинопираноза или $^1\text{C}_4$ β -D-рибопираноза
- $^1\text{C}_4$ β -D-ксилопираноза или $^4\text{C}_1$ α -D-рибопираноза

- 4) 1C_4 α -D-аллопираноза или 4C_1 β -D-маннопираноза
- 5) 1C_4 β -D-маннопираноза или 4C_1 α -D-галактопираноза
- 6) 1C_4 β -D-галактопираноза или 4C_1 α -D-аллопираноза
- 7) 1C_4 α -D-арабинопираноза или 1C_4 β -D-рибопираноза
- 8) 1C_4 β -D-галактопираноза или 4C_1 α -D-маннопираноза
- 9) 1C_4 α -D-рибопираноза или 4C_1 α -D-ксилопираноза
- 10) 1C_4 α -D-галактопираноза или 4C_1 β -D-аллопираноза

ЗАДАНИЕ 4а

Изобразите все возможные конформационные состояния структур с помощью проекций Ньюмена. Обозначьте экваториальные и аксиальные позиции заместителей в конформерах.



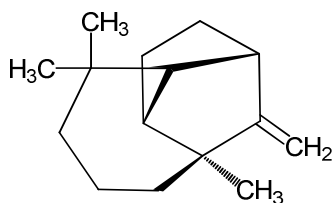
ЗАДАНИЕ 4б

С помощью клиновидных проекций по Дейлу и пространственных структурных формул изобразите заданные конформационные состояния:

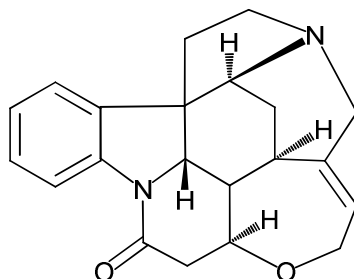
- 1) ванна-кресло (BC) циклооктана;
- 2) твист-кресло (TC) циклогексана;
- 3) твист-ванна-кресло (TBC) циклононана;
- 4) твист-кресло-кресло (TCC) циклононана;
- 5) твист-ванна-ванна (TBV) циклононана;
- 6) твист-ванна-кресло (TBC) циклододекана;
- 7) ванна-ванна-кресло (BBC) циклододекана;
- 8) кресло-кресло (CC) циклооктана;
- 9) твист-ванна-кресло (TBC) циклооктана;
- 10) ванна-ванна (BV) циклооктана;
- 11) твист-ванна (TV) циклогексана.

ЗАДАНИЕ 5

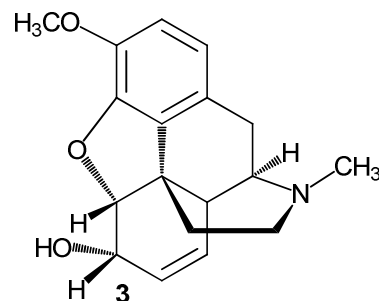
Сколько асимметрических центров обнаруживается в каждой полициклической структуре? Установите конфигурацию каждого асимметрического центра. Изобразите проекции Ньюмена для каждого центра, удалив от наблюдателя самый младший заместитель. Назовите, сколько диастереомеров может существовать для каждой структуры.



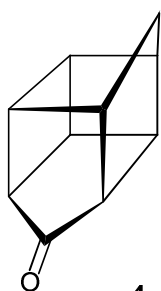
1



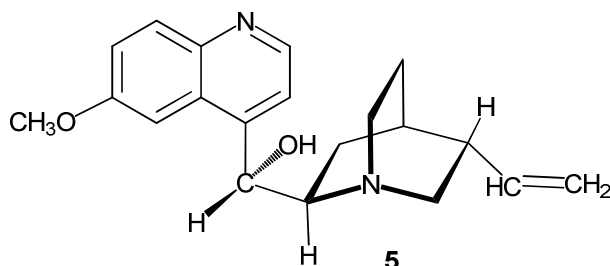
2



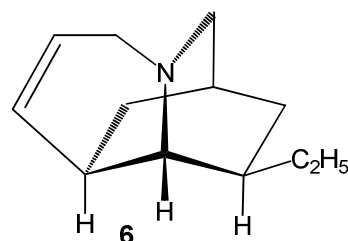
3



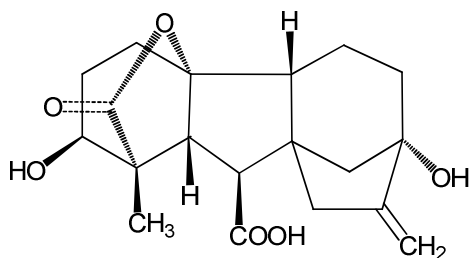
4



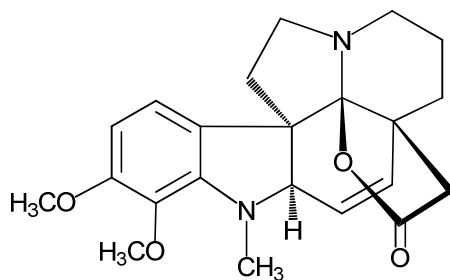
5



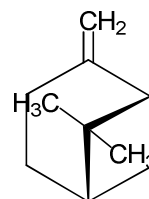
6



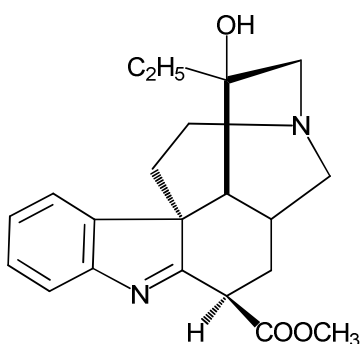
7



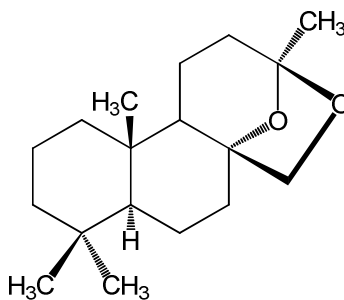
8



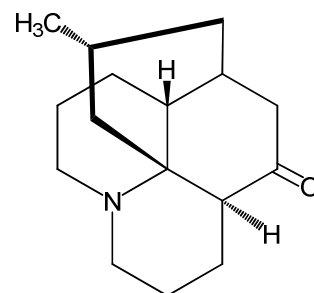
9



10



11



12