

Изомерия органических соединений

© Грищенко Т.Н., 2010

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2010



ИЗОМЕРИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЗАВИСЯТ

НЕ ТОЛЬКО ОТ ИХ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА,

НО И ОТ ИХ

ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ



Изомеры

- Органические соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но!! разное химическое строение называются

и з о м е р а м и



Типы изомерии

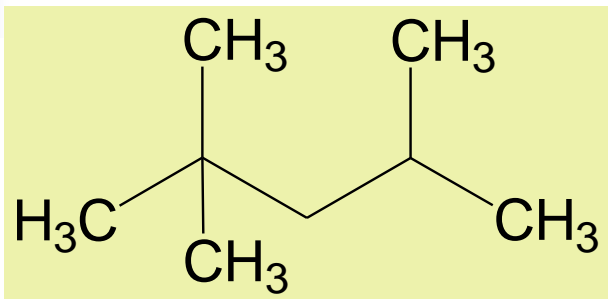
- **Структурная**

1. Углеродного скелета
2. Позиционная
(положения функциональной группы)
3. Метамерия –
гомологических рядов
4. Динамическая -
таутомерия

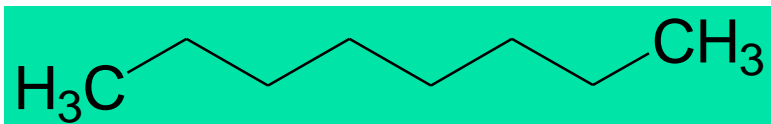
- **Пространственная
(стереоизомерия)**

1. Геометрическая
2. Оптическая

ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА



«ИЗООКТАН»



n-октан

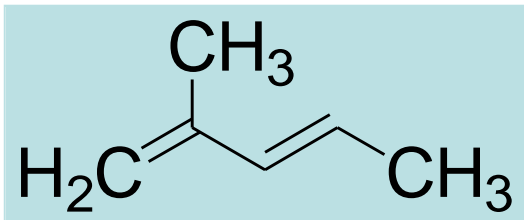
Углеводороды с разветвленным и линейным углеродным скелетом обладают разной способностью к детонации и воспламенению



Марка бензина

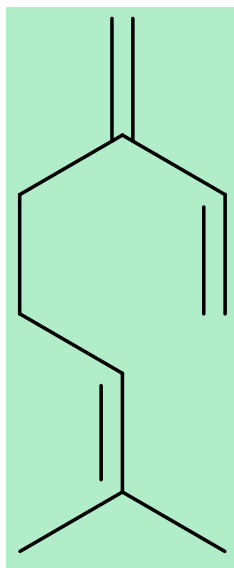
- Бензин 98 – смесь, которая ведет себя при сжатии также как смесь, состоящая из 98% изооктана и 2% н-гексана.

Позиционная изомерия

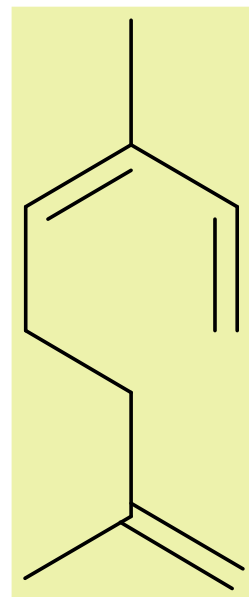


Изопрен и изопреноиды

C₅H₈



Мирцен (лавр)

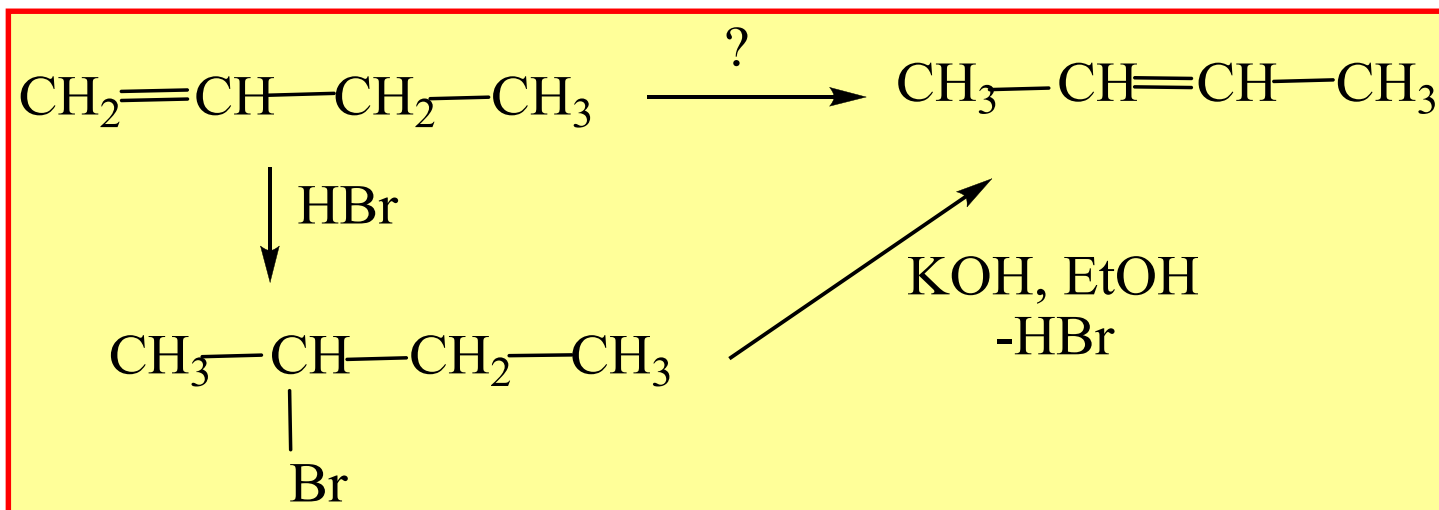


Оцимен (базилик)

C₁₀H₁₆

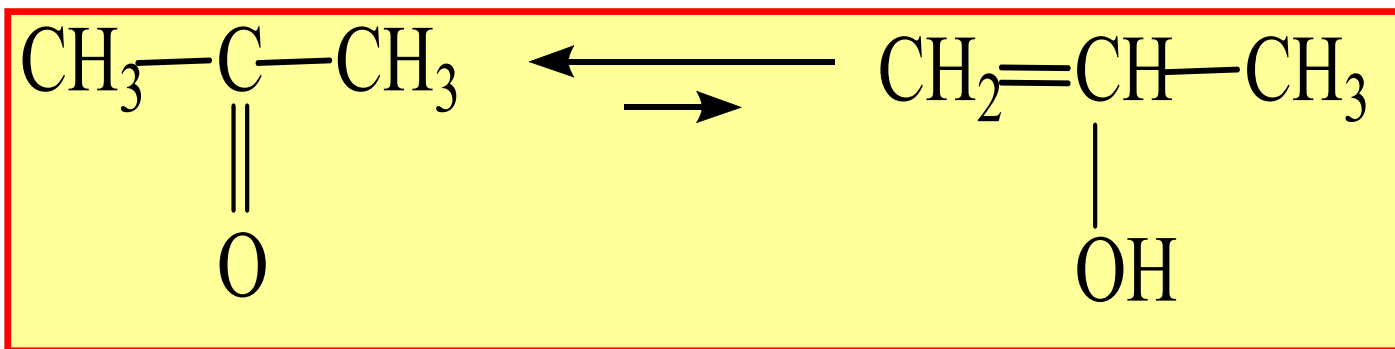
Чем больше различия в структуре изомеров, тем больше различия в их свойствах

- Структурные изомеры отличаются по физическим и химическим свойствам и могут быть превращены друг в друга, как правило, путем химических реакций.



Динамическая изомерия - таутомерия

- **Таутомеры** – структурные изомеры, самопроизвольно переходящие друг в друга.

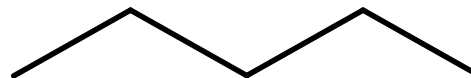
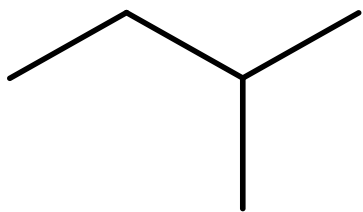


Межкласовая изомерия - метамерия

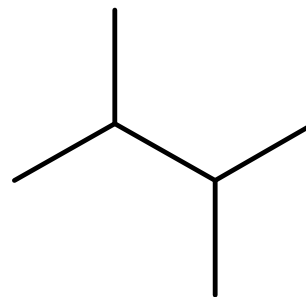
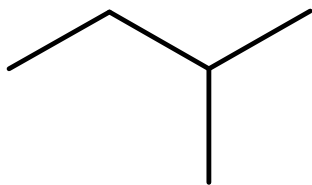
- C_nH_{2n} - алкены и циклоалканы;
- C_nH_{2n-2} – алкины и диены;
- $C_nH_{2n+2}O$ – спирты и простые эфиры;
- $C_nH_{2n}O_2$ – карбоновые кислоты и сложные эфиры
- $C_nH_{2n+1}NO_2$ – нитроалканы и аминокислоты

Гомолог или изомер Почувствуйте разницу!!!

Изомеры:



Гомологи:





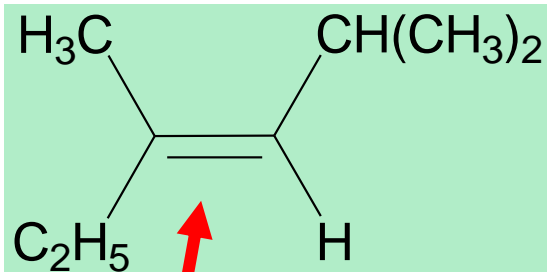
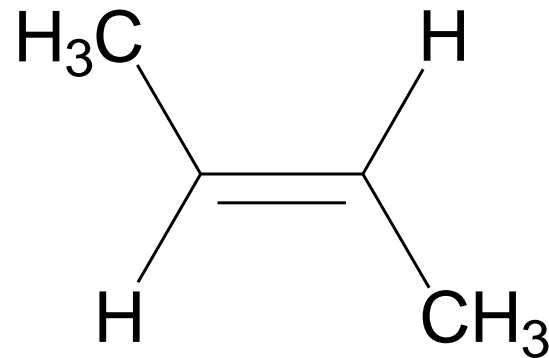
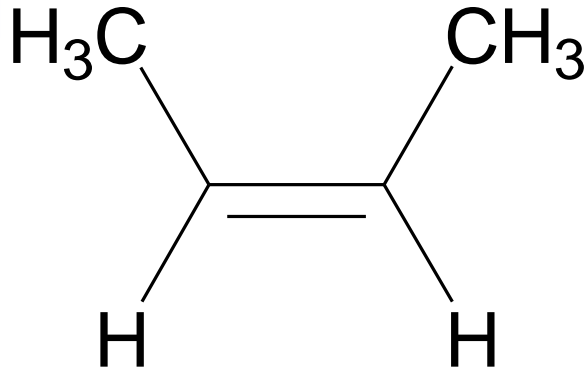
Стереозомерия

- **Геометрическая**
- **Оптическая**

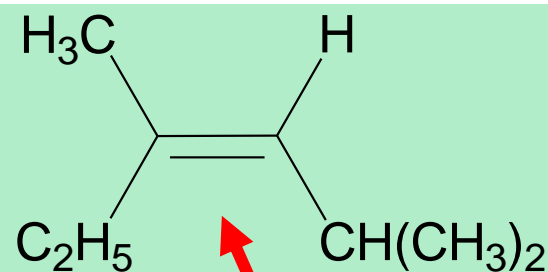
Геометрические изомеры

Цис-

Транс-



E-изомер
(entgegen)



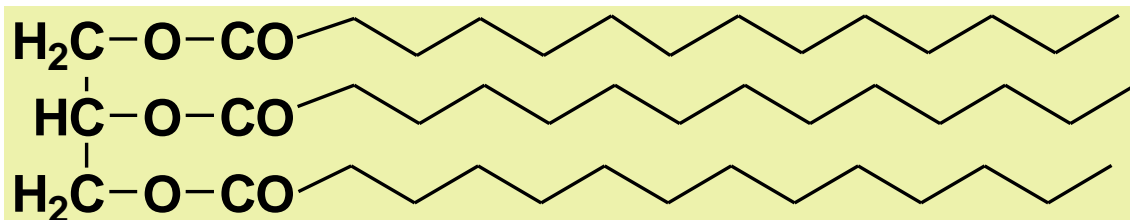
Z-изомер
(zusammen)



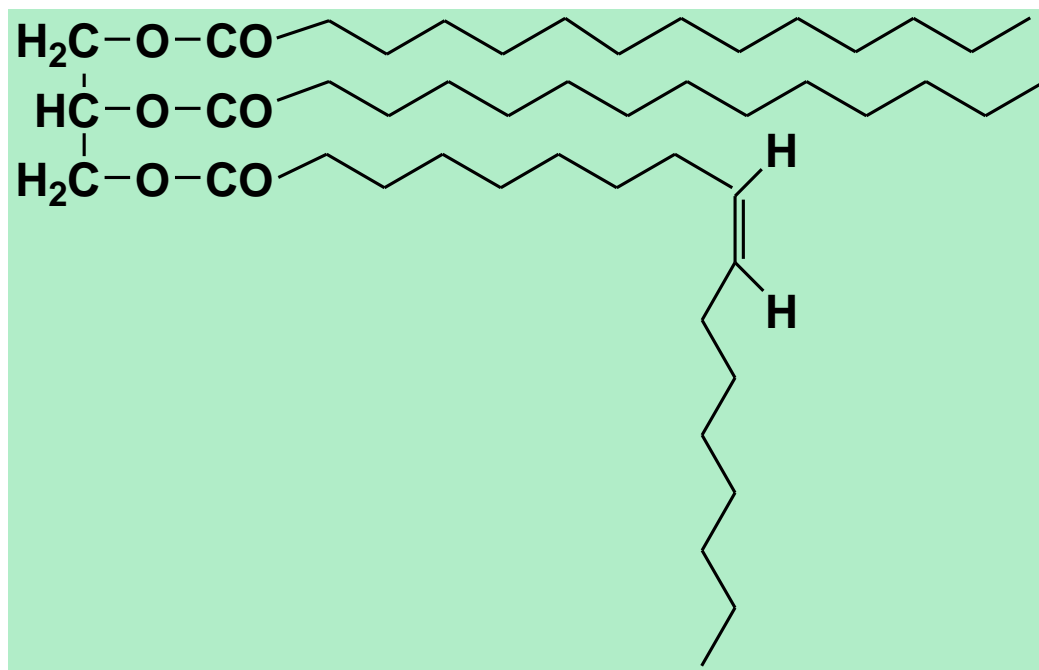
Различия в свойствах

- Геометрические изомеры имеют меньше различий в строении по сравнению со структурными изомерами и поэтому, как правило, не отличаются по химическим свойствам, а отличаются только по физическим свойствам!
- Для взаимопревращения изомеров требуются нагревание, облучение или другие физические воздействия.

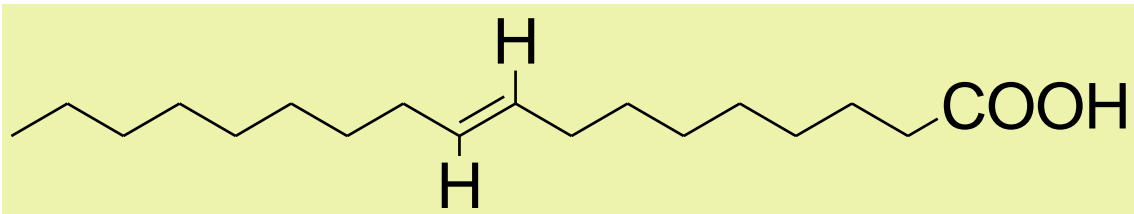
Твердый жир – молекулы плотно упакованы



Жидкое масло – молекулы не могут плотно упаковаться из-за *цис*-связи

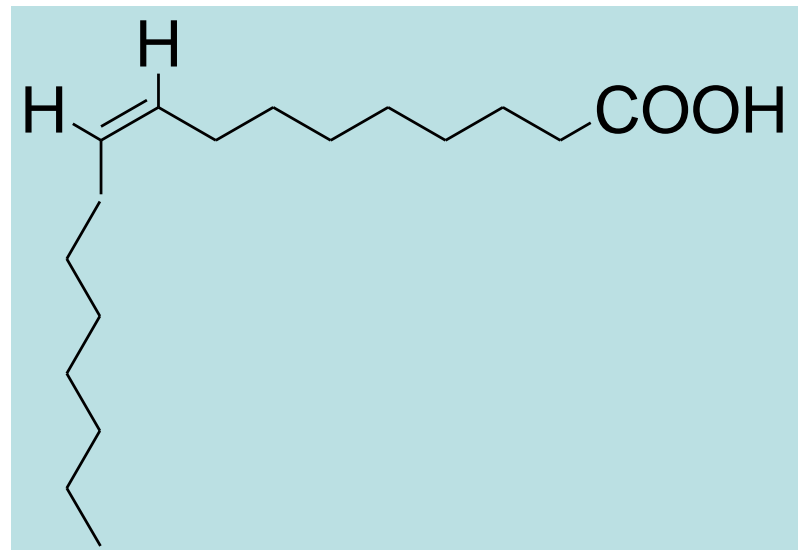


Элаидиновая кислота (*транс*-)



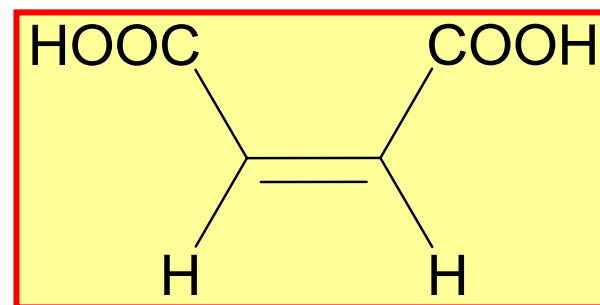
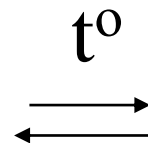
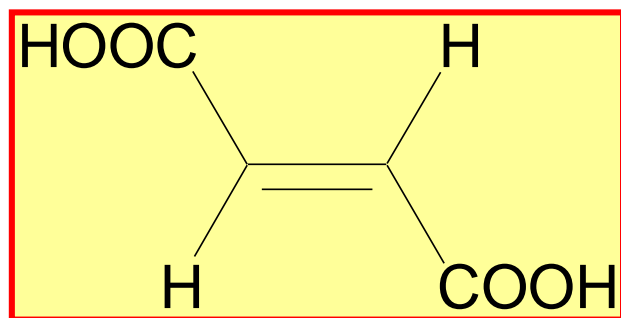
Твердое вещество

Олеиновая кислота (*цис*-)



Жидкость

Цис- и транс- бутендикарбоновые кислоты

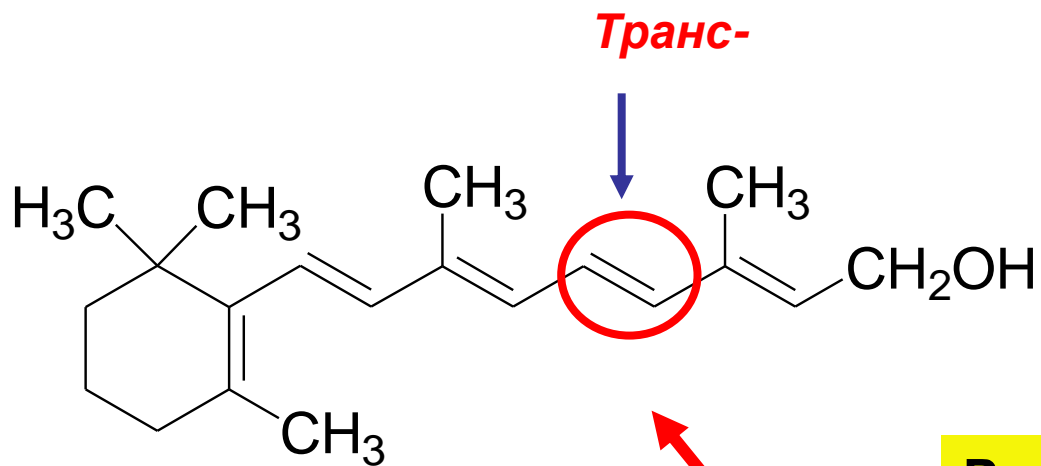


**Фумаровая
кислота.**

Растворима в воде,
не ядовита,
содержится
В растениях рода
Fumarica.

**Малеиновая
кислота.**

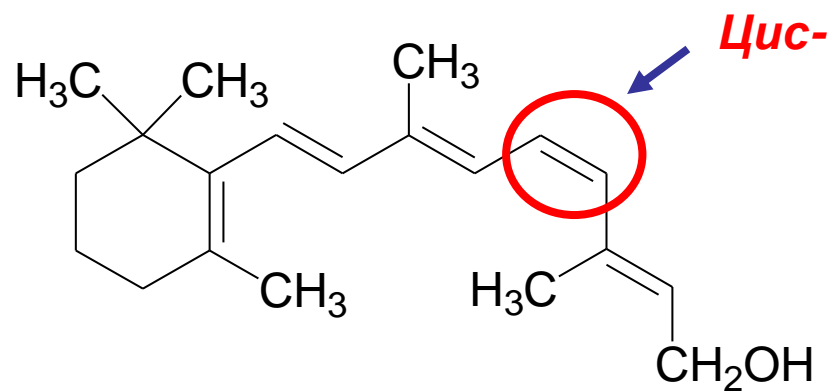
Не растворима
в воде, ядовита.



СВЕТ

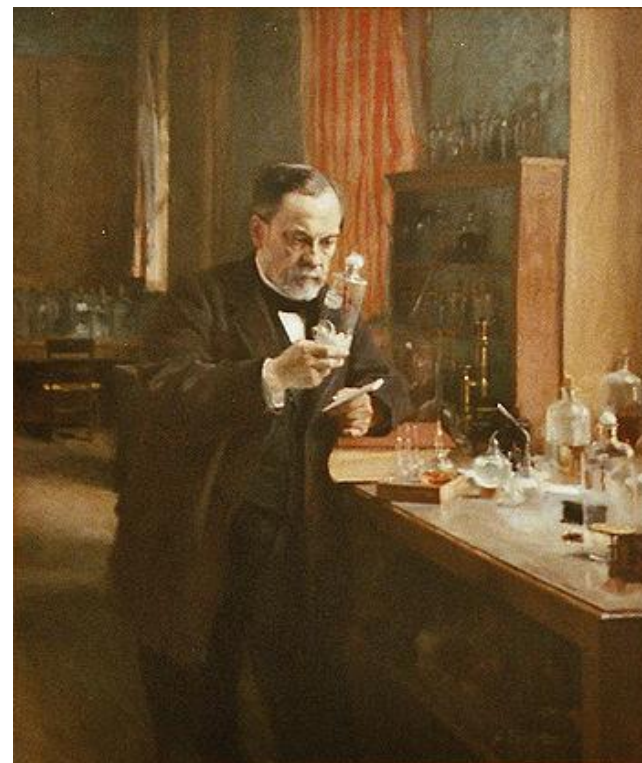
Ретинол – витамин А

Изомеризация ретинола
лежит в основе передачи
зрительного импульса



Оптическая изомерия

- Впервые обнаружена Пастером в 1848 году.



Источник: <http://images.yandex.ru>

Причина появления оптической изомерии

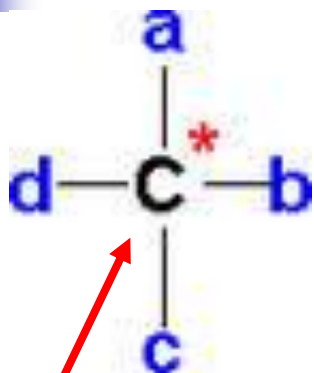


Я.Х.Вант-Гофф

- Объяснение дано впервые Вант-Гоффом в 1871 году.

Если вещество содержит атом углерода, связанный с 4 разными заместителями, то оно существует в двух стереоизомерных формах.

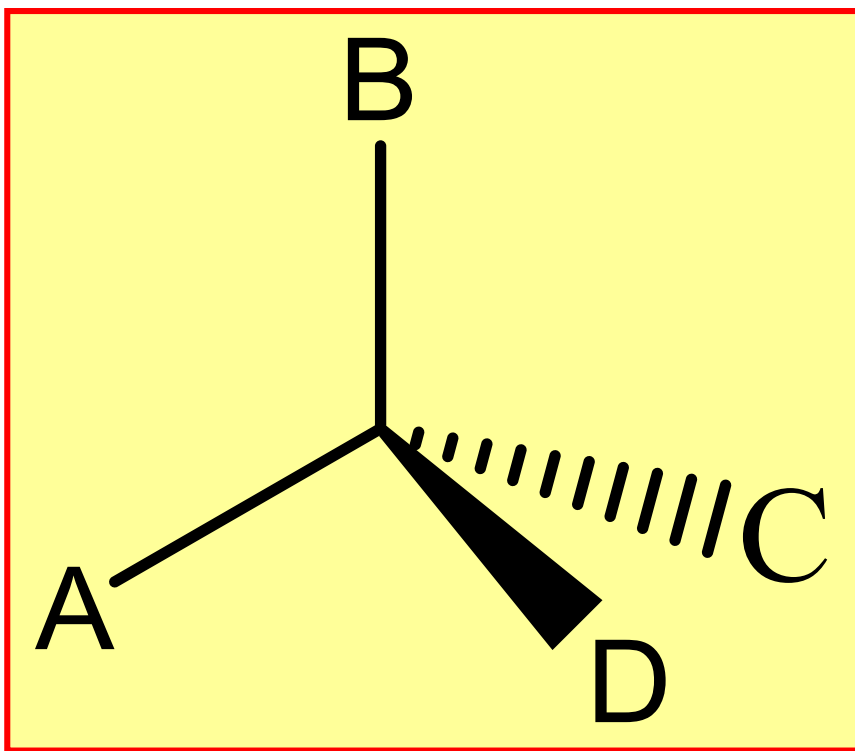
Центр асимметрии (центр хиральности)



- Такая молекула не совмещается со своим зеркальным отражением, поэтому существует в виде двух пространственных изомеров.
- Причина – тетраэдрическое строение молекул с sp^3 -гибридным атомом углерода.

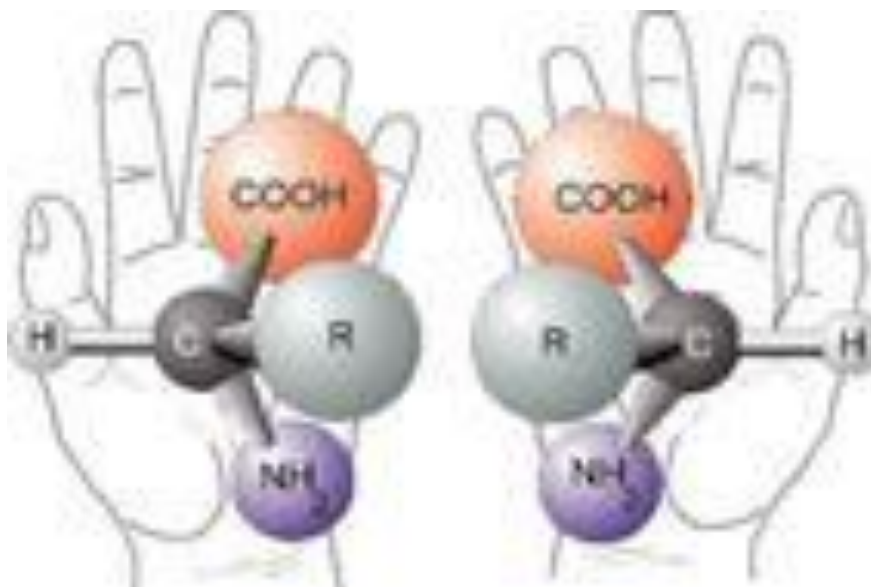
Асимметрический центр
Хиральный центр

Тетраэдрическое строение молекул с sp^3 -гибридным атомом углерода.



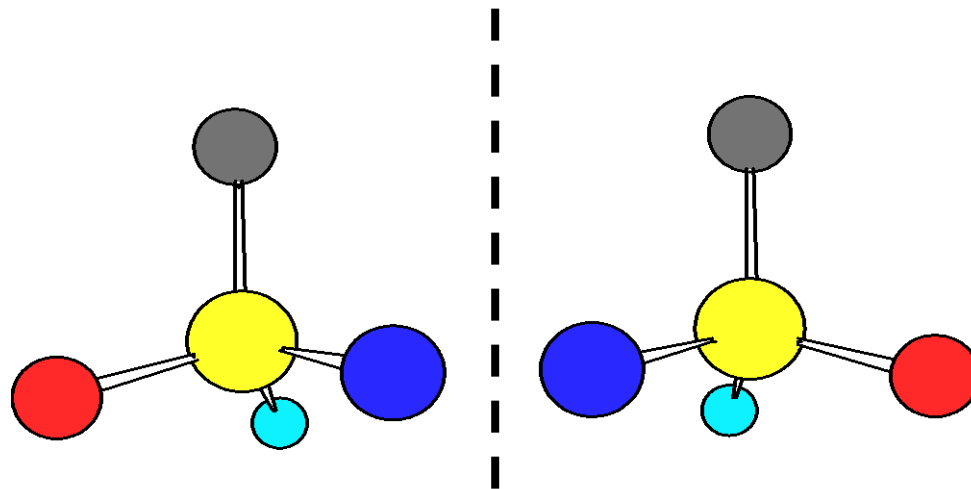
Такая несимметричная фигура не совмещается со своим зеркальным отражением и называется **хиральной!**

Хирол (греч.) - рука

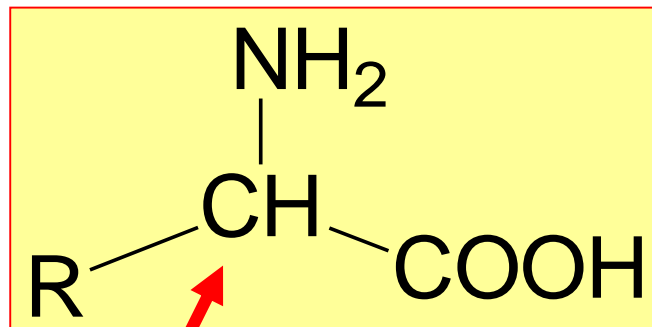


Хиральной называется любая фигура, которая не совмещается со своим зеркальным изображением.

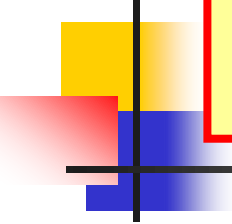
зеркало



энантимеры

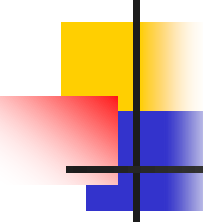


Асимметрический атом углерода



Энантиомеры – зеркальные стереоизомеры

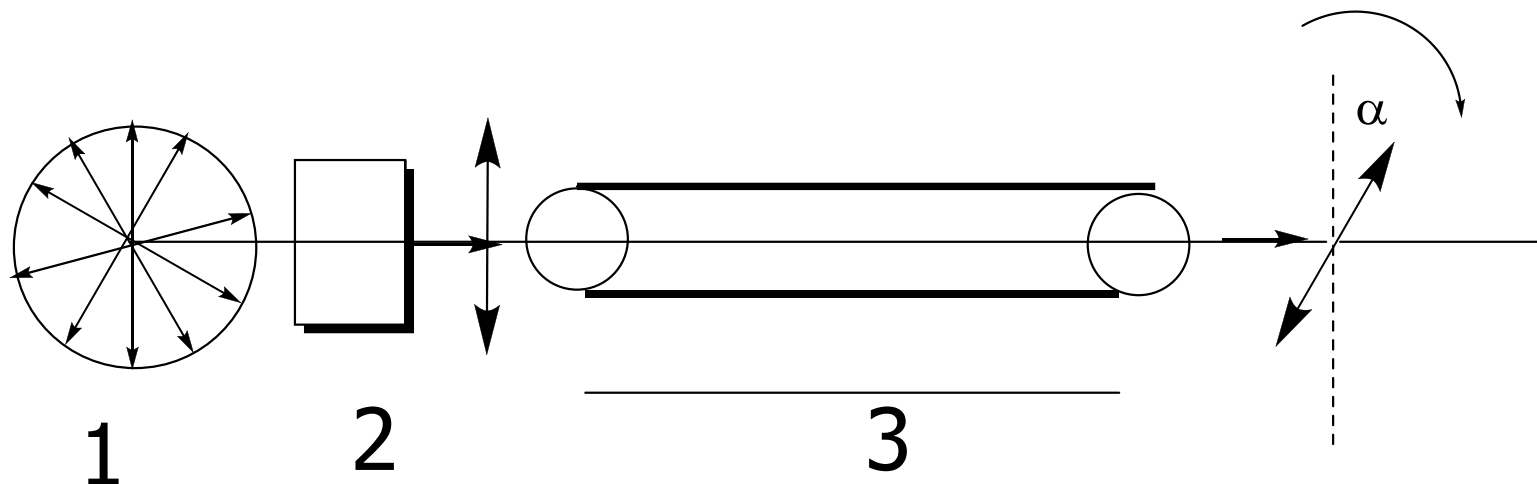
- Энантиомеры идентичны по химическим и физическим свойствам.
- **Отличия:**
 - 1. Кристаллизуются в виде двух зеркально противоположных форм.
 - 2. Поворачивают плоскость поляризации света влево и вправо на один и тот же угол.



Оптическая активность -
способность поворачивать
плоскость поляризации света.

- $[\alpha+]$ – правовращающий энантиомер
- $[\alpha-]$ – левовращающий энантиомер
- **Рацемат** – смесь равных количеств энантиомеров. Рацемат оптически не активен.

Схема простейшего поляриметра



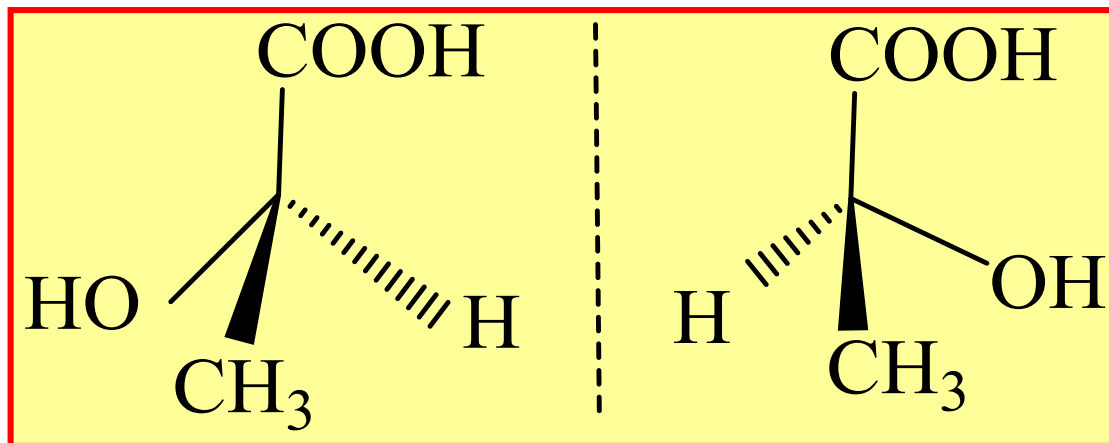
Энантиомеры поворачивают плоскость поляризации света на один и тот же угол α , но в противоположном направлении, поэтому их еще называют **оптическими антиподами**.

$[\alpha]$ - удельное вращение

Способы изображения энантиомеров

- **1. Клиновидные проекции.**

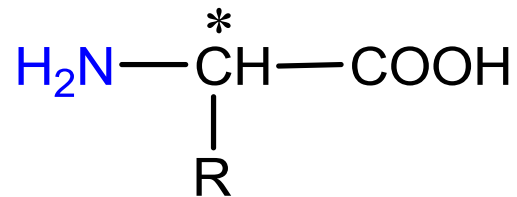
При брожении молока образуется обыкновенная молочная кислота. Она оптически неактивна, так как является рацематом.



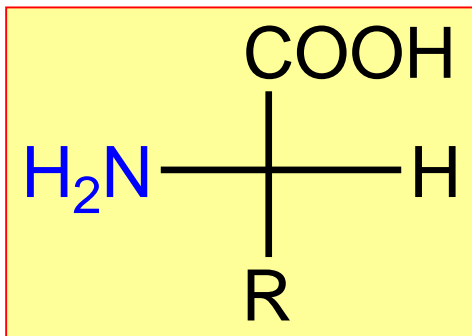
рацемат

Способы изображения энантиомеров

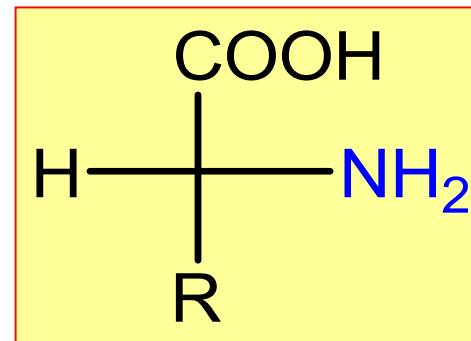
■ 2. Проекционные формулы Фишера



зеркало



L-аминокислота



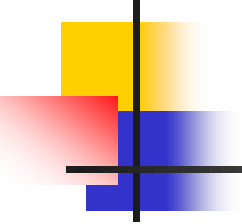
D-аминокислота

Эмиль Фишер (1852-1919)



Источник: <http://images.yandex.ru>

- Закончил Страсбургский университет.
- С 1892 года – профессор Берлинского университета. Проводил масштабные исследования углеводов, их состава и структуры, разработал номенклатуру D,L.
- Нобелевская премия 1902 года за работы по исследованию сахаров и пуринов.



Значение пространственной конфигурации

Использование только L-энантиомеров АК имеет важнейшее значение для формирования пространственной структуры белков.
Этим обусловлена стереоспецифичность действия ферментов

D-АК встречаются в составе бактериальных белков, например у бактерий сибирской язвы. Против этого вида бактерий бессильны расщепляющие ферменты человека



Взаимопревращения D и L

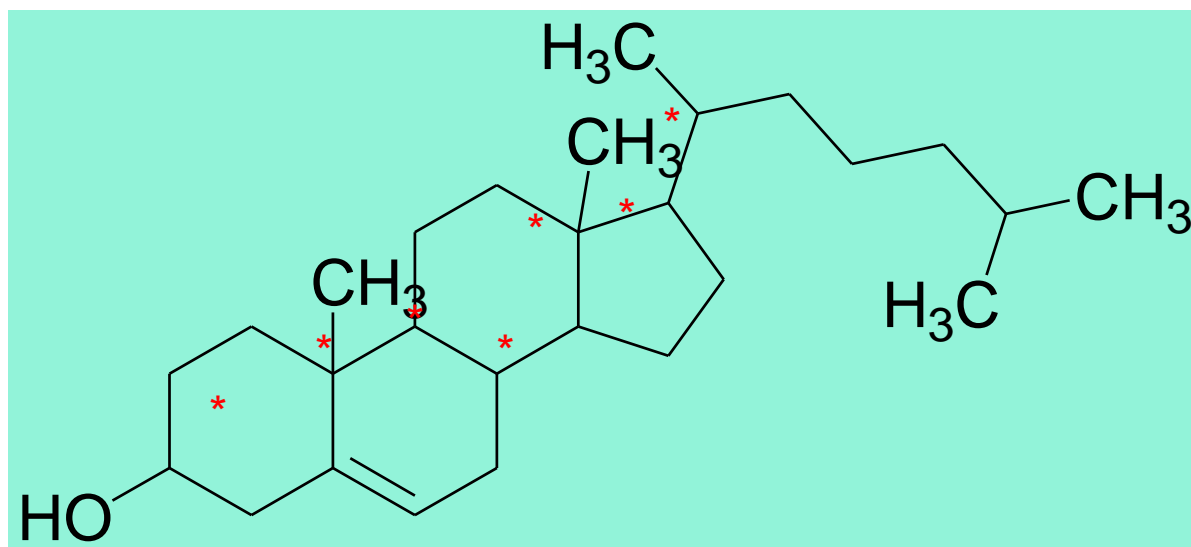
- Превращение $D \leftrightarrow L$ идет с малой скоростью и после смерти организма
- Определение геологического возраста основан на измерении соотношения D/L –энантиомеров в образцах окаменелых костей.

Правила пользования проекциями Фишера

- Проекцию нельзя выводить из плоскости.
- Можно поворачивать в плоскости только на 180° .
- Поворот на 90° приводит к формуле антипода.
- Можно поменять местами три заместителя по часовой стрелке или против.
- Можно сделать четное число перестановок заместителей.
- Перемена местами двух заместителей приводит к антиподу.

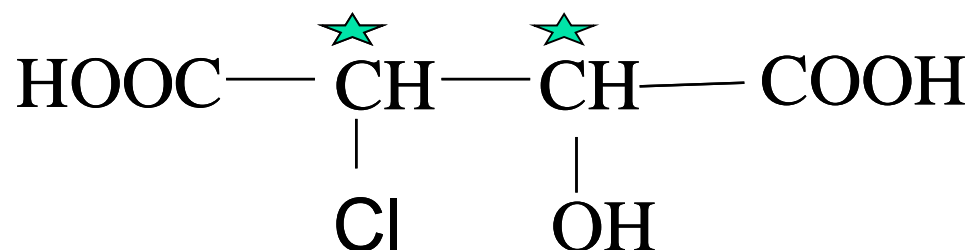
Число стереоизомеров зависит от количества асимметрических атомов

число стереоиз. $\rightarrow N = 2^n \leftarrow$ число ас. центров



У холестерина **8** асимметрических атомов
Число стереоизомеров $N = \mathbf{256}$

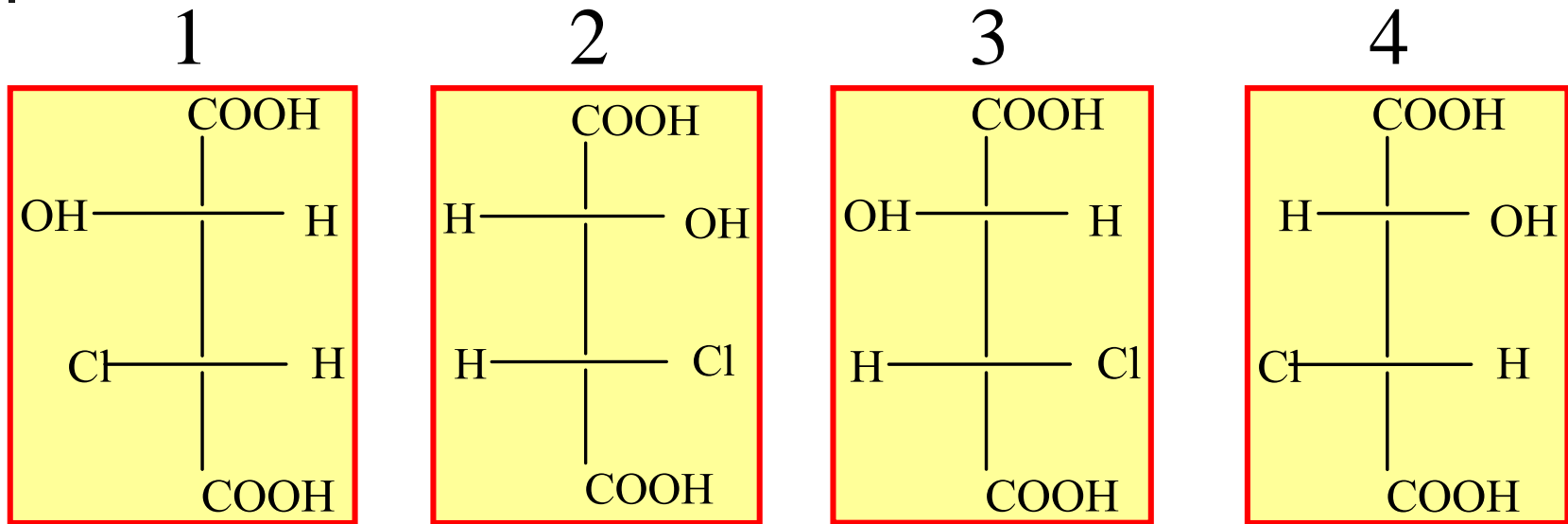
Стереοизомерия соединений с двумя разными хиральными центрами



$$2^2 = 4$$

хлоряблочная кислота

Зеркальные и незеркальные стереоизомеры



энантиомеры

энантиомеры

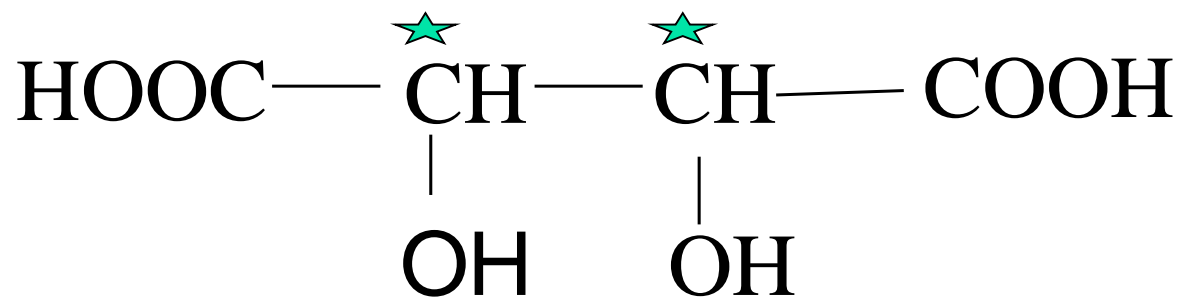
диастереомеры



Диастереомеры

- Как и геометрические изомеры, **диастереомеры** отличаются по физическим свойствам, но!!! не по химическим.

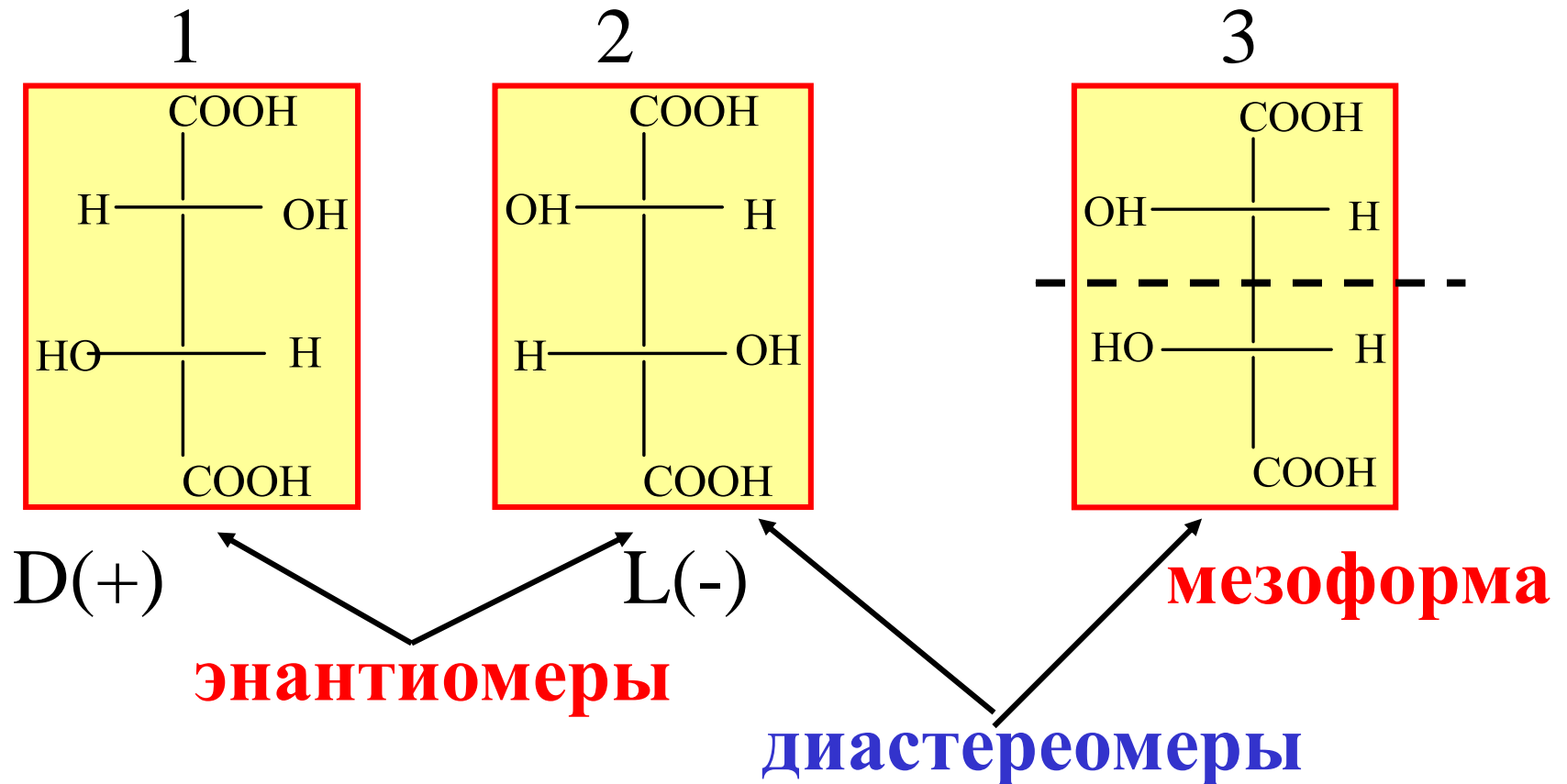
Стереизомерия соединений с двумя одинаковыми хиральными центрами



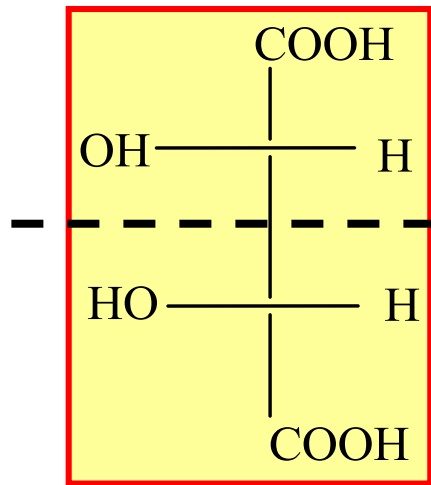
винная кислота

Асимметрических центров 2,
но стереоизомеров только 3!!

Стереοизомеры винной кислоты



Мезоформа



← Зеркальная ось симметрии

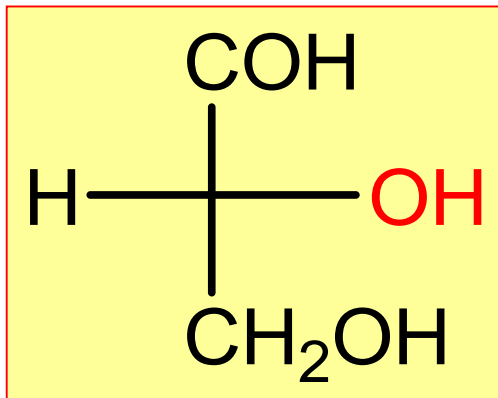
Мезоформа – симметричная молекула, имеющая асимметрические центры. Оптически не активна, так как правое вращение одного центра компенсируется левым вращением другого центра.

Сколько винных кислот существует в природе?

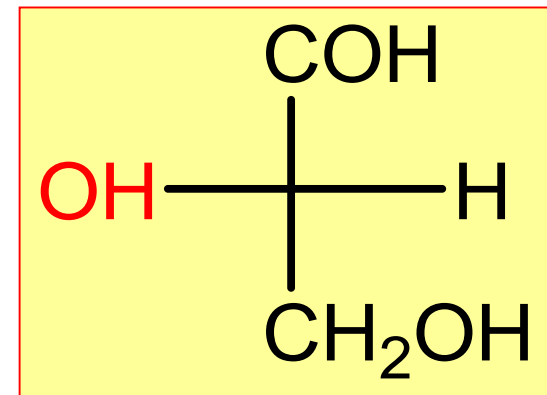
Название	Т.пл., °С	[α] – удельное вращение
D-винная	170	+12°
L-винная	170	-12°
Мезовинная	140	0
Виноградная (рацемат)	205	0

Относительная конфигурация стереоизомеров

- Конфигурация, найденная химическим путем относительно **стандарта**, называется **относительной**.
- Фишер, 1890 год. **Стандарт:**

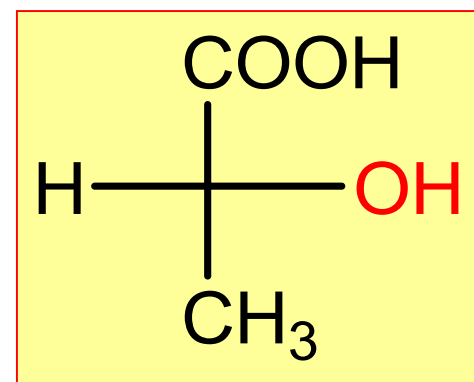
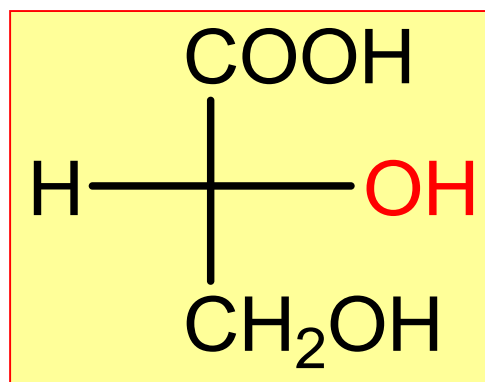
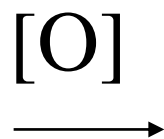
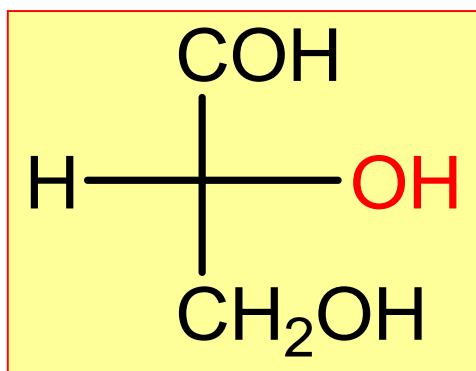


D(+)-глицериновый
альдегид
Dexter - правый



L(-)-глицериновый
альдегид
Laevus - левый

Корреляция конфигурации химическим путем

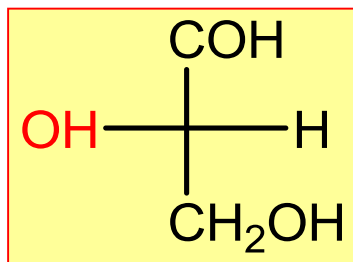


D(+)-глицериновый
альдегид

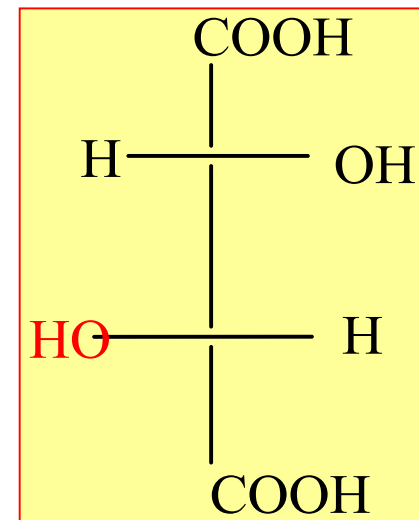
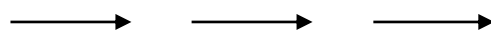
D(-)-молочная
кислота

Абсолютная конфигурация

- В 1951 году Бийо и сотр. установили абсолютную конфигурацию **(+)винной кислоты**. Эта кислота может быть получена из **(-)глицеринового альдегида**. Конфигурация выделенного асимметрического центра при этом не меняется!!



L(-)

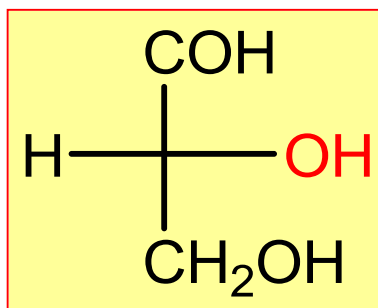
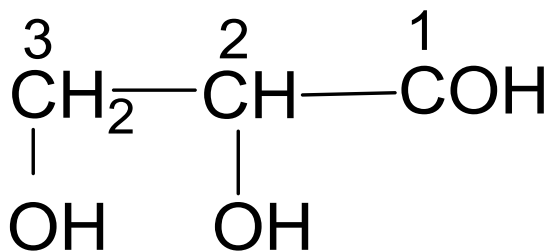


D(+)

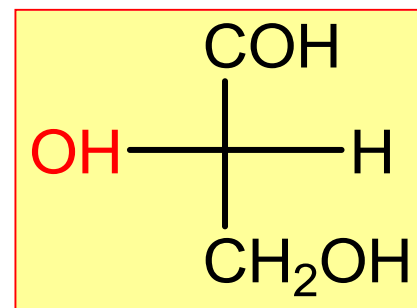
Способы обозначения энантиомеров

- I. **D,L** – номенклатура (Фишер, 1890)

Стандарт изображения проекционной формулы: основная цепь располагается по вертикали, нумерация атомов идет сверху вниз.



D

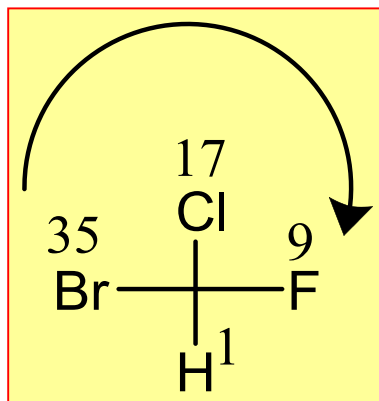


L

Способы обозначения энантиомеров

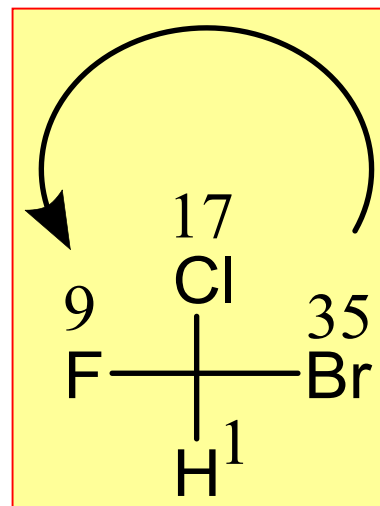
- II. **R,S** – номенклатура.

Стандарт изображения: старшинство заместителей падает по порядку, младший заместитель располагается внизу.



R

R-изомер

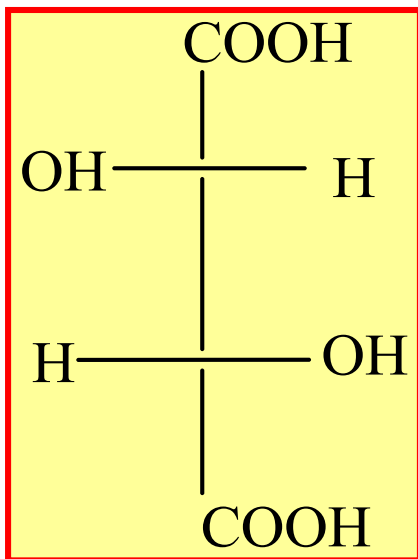


Атомный
номер
элемента

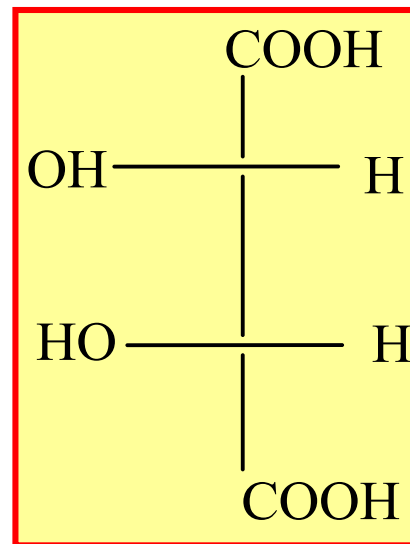
S-изомер

Способы обозначения энантиомеров

- III. **E,T**(эритро, трео) – обозначения.



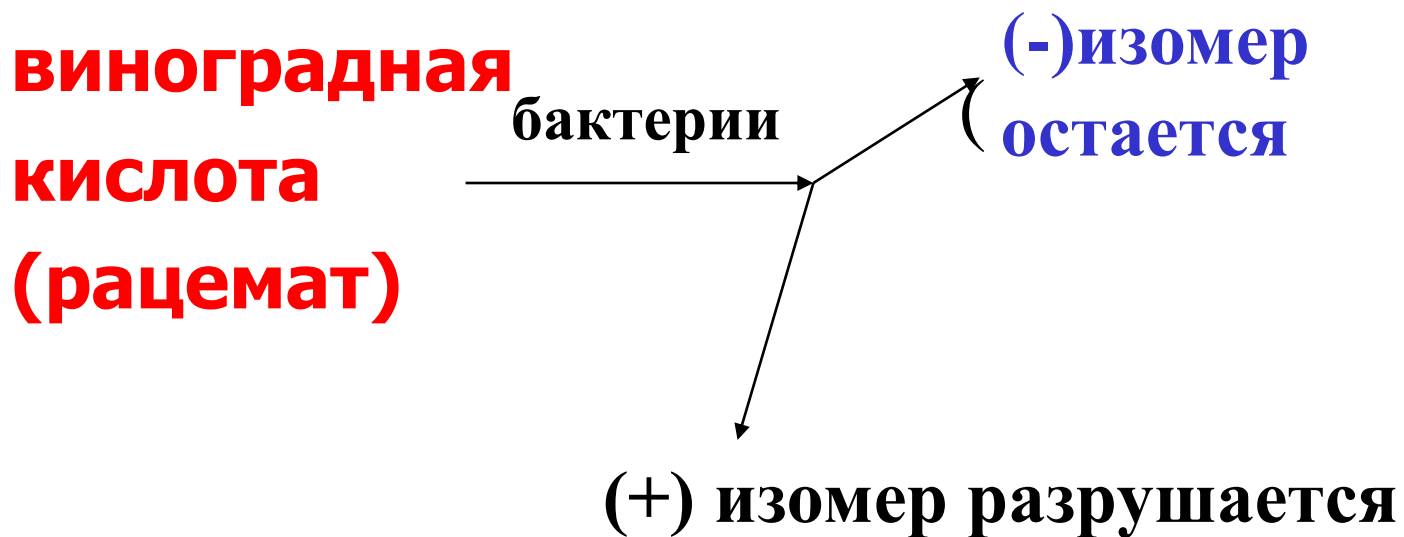
Трео-форма



Эритро-форма

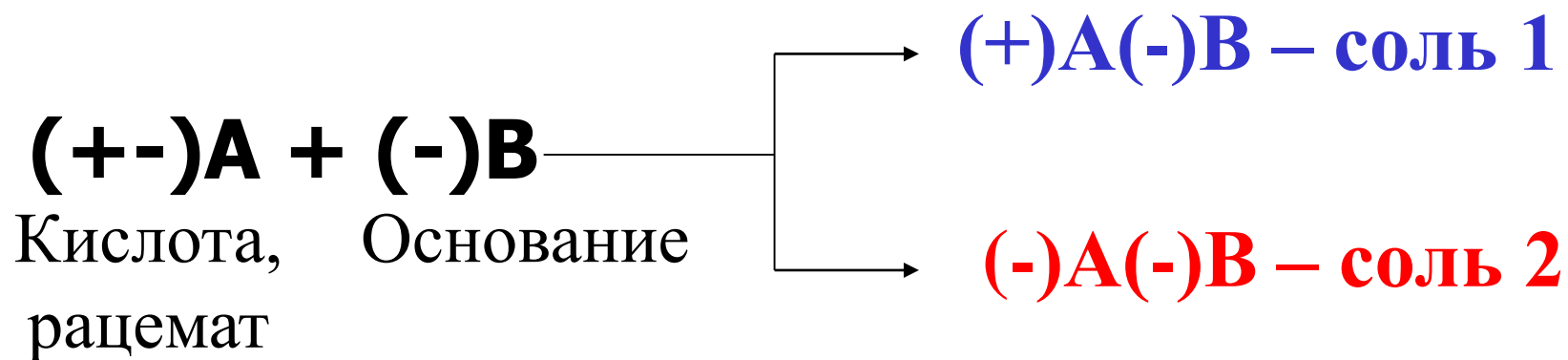
Методы выделения стереоизомеров

- 1. Механический отбор кристаллов.
- 2. Биохимический метод.



Методы выделения стереоизомеров

■ 3. Химический метод.



Соль 1 и соль 2 – диастереомеры,
различны по физическим свойствам.

Асимметрический синтез

- **Асимметрический синтез** – реакция, при которой оптические антиподы образуются или разрушаются с разной скоростью.
- В обычной реакции – рацемат.
- В присутствии алкалоида – один энантиомер.

