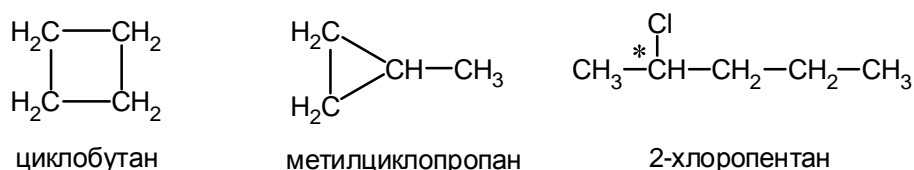
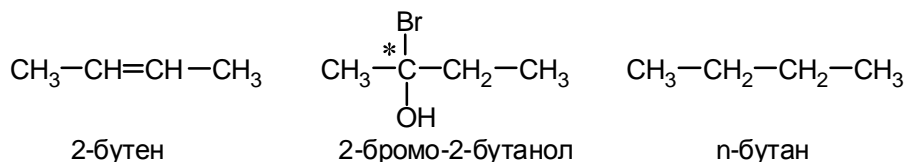
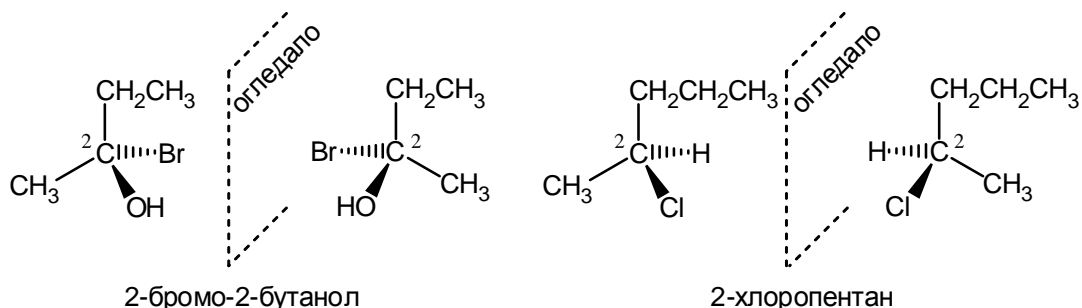


Задача 15 В молекулите на кои от посочените съединения има асиметричен въглероден атом: 2-бутен, 2-бromo-2-бутанол, n-бутан, циклобутан, метилциклопропан, 2-хлоропентан? Напишете структурните формули и означете асиметричните въглеродни атоми.

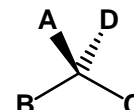
Решение:



Стереогенните (асиметрични) въглеродни атоми са означени в горните структурни формули със звездичка (*). Молекулите на 2-бromo-2-бутанол и на 2-хлоропентан съдържат по един стереогенен (асиметричен) въглероден атом. Тези молекули съществуват като двойка енантиомери, които са пространствени изомери. Техните перспективни формули са:



Тетраедричен въглероден атом в sp^3 хибридно състояние се нарича стереогенен (хирален или асиметричен) когато е свързан с четири различни заместители. Терминът асиметричен е остарял и почти не се използва в съвременната наука. Три-размерността на въглеродния тетраедър в структурни формули се представя с перспективни формули, в които се използват клиновидни пълтна и щрихована връзки. Химичните връзки означени с обикновени, непрекъснати линии лежат в равнината на листа хартия (екрана), заедно със стереогенния въглероден атом. Пълтната клиновидна връзка проектира заместител, който е пред равнината на листа и е по-близо до наблюдателя, а щрихованата връзка е насочена към заместител намиращ се зад равнината на листа, който е отдалечен от наблюдателя.



Наличието на стереогенен въглероден атом определя една молекула като хирална. Молекулата е хирална, когато не е идентична с огледалния си образ. Оригиналната молекула се отнася към него както лявата към дясната ръка. Хирални молекули с една и съща конфигурация са на оптичноактивни вещества и обратното. Често стереогенен център се означава със звездичка, както е показано в структурните формули на съединенията, съдържащи стереогенен въглероден атом.

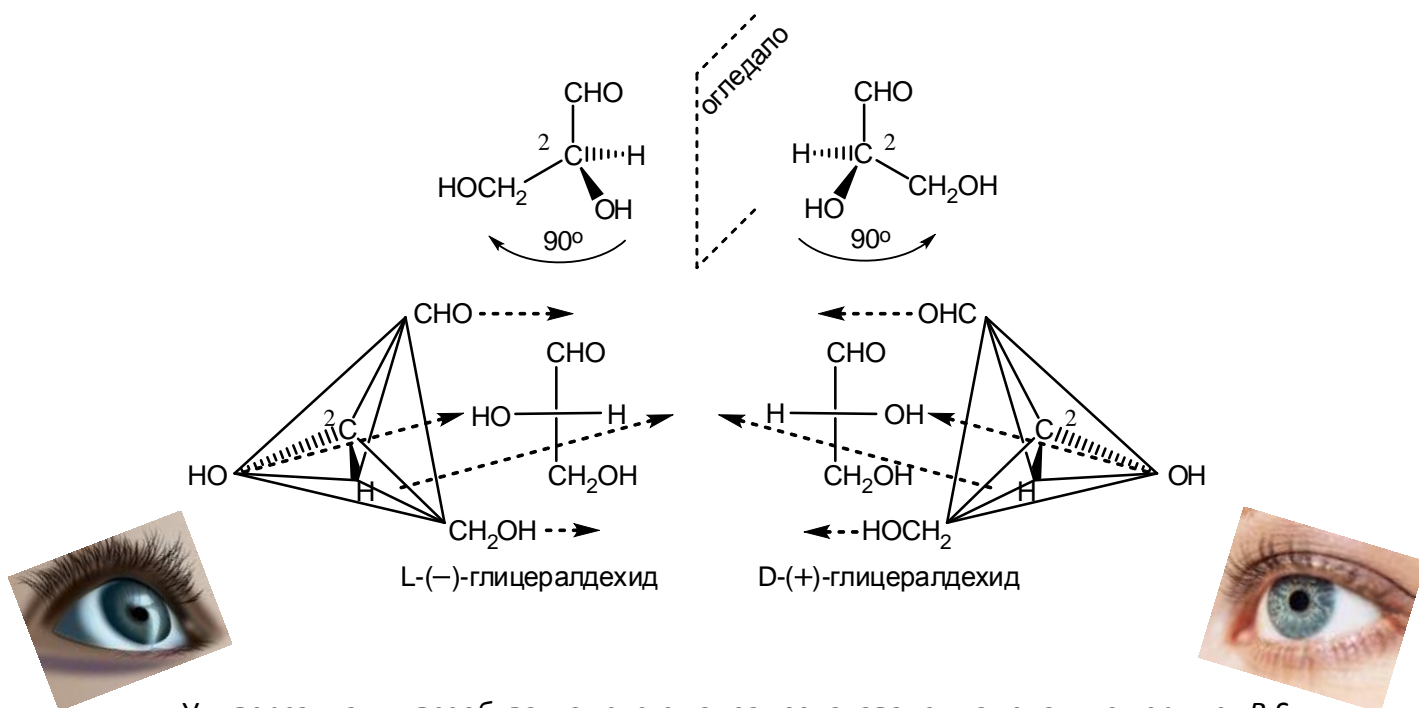
Енантиомери (оптични антиподи) се наричат двойка пространствени изомери (стереоизомери), чиито молекули се отнасят като обект и огледалния му образ (както лявата към дясната ръка). Те са с еднакви физикохимични характеристики. Различават се по въртенето на равнината на плоскополяризираната светлина, което е до един и същ по размер ъгъл, но в противоположна посока.

Въведеният от Л. Пастър най-стар начин за означаване на оптичните изомери използва знаците (+) или (-), които указват посоката на въртене на плоскополяризираната светлина от означения енантиомер. Тази посока няма връзка с абсолютната конфигурацията, както се нарича пространственото разположение на атомите свързани със стереогенен център. Има много случаи, в които молекули със сходна конфигурация показват различен знак на въртене на плоскополяризираната светлина.

Друг начин за означаване на енантиомери е D,L-системата на Е. Фишер, която все още се използва за аминокиселини и въглехидрати. За основно съединение в тази система е възприет глицералдехидът. Абсолютната конфигурация, при която хидроксилната група при втория въглероден атом е отдясно във Фишеровата проекционна формула е на дясно-въртящия глицералдехид и тази конфигурация се означава като D-(+)-глицералдехид (десен). Ляво-въртящият енантиомер се бележи с L-(-)-глицералдехид (ляв). Фишеровите проекционни формули се генерират винаги по следния начин: молекулата се ориентира в пространството така, че двете вертикални връзки със стереогенния център сочат далеч от наблюдателя, а двете хоризонтални връзки – към наблюдателя. Проекцията на тези връзки върху лист хартия е кръст, в чийто център е стереогенният въглероден атом. Той обикновено не се изписва в проекционната формула на Фишер, както е илюстрирано във Фигурата. Най-окисленият въглероден атом трябва да се намира на върха на проекционната формула.

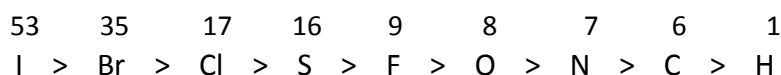
Чрез съответствия с глицералдехида по този начин на означаване са изведени конфигурациите на редица съединения. На тези, които имат аналогична абсолютна конфигурация на D-(+)- или L-(-)-глицералдехида се приписва, съответно, D- или L-конфигурация.

Фигурата по-долу показва начина за получаване на Фишерови проекции за двата енантиомерни глицералдехида.

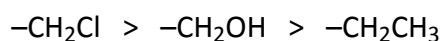


Универсална и всеобхватна система за означаване на енантиомери е *R,S*-системата на Кан-Инголд-Прелог. Тази система е възприета от IUPAC. Означението (*R*) идва от латинската дума “rectus”, която означава десен, а (*S*) – от “sinister” – ляв. Прилагането на тази система става въз основа на ред правила за определяне старшинството на заместителите при стереогенния център и на последователността на спадането му.

Правило 1. Определяне старшинството на заместителите. То става въз основа на атомния (поредния) номер на химичния елемент, свързан непосредствено със стереогенния център. Най-старши атом е този, който има най-голям атомен номер, а най-младши – с най-малкия атомен номер, често водородният атом.



Подправило 1: Ако два или повече атома, свързани непосредствено със стереогенния център са еднакви, старшинството се определя по „вторите“ (следващите по връзки) атоми, а ако е необходимо – по третите атоми и т.н. Например:



Подправило 2: Ако някой атом участва в двойна или тройна връзка, неговият пореден номер се удвоява (утроява). Например:

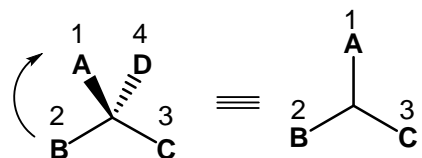
$-CH=CH_2$ е по-старши от $-CH_2CH_3$ защото първият С атом в първата група е свързан с двойна връзка (2x6).

Подправило 3: По-старши е по-тежкия изотоп, например $D > H$.

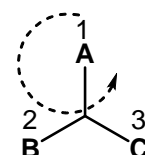
Правило 2: Ориентиране на тетраедъра на стереогенния въглероден атом така, че най-младшият заместител да е най-отдалечен от наблюдателя (да се намира на противоположната страна на гледната точка).

Правило 3: Изписване и подреждане на трите старши заместители върху листа. Четвъртият (най-младшият заместител) е зад равнината на листа.

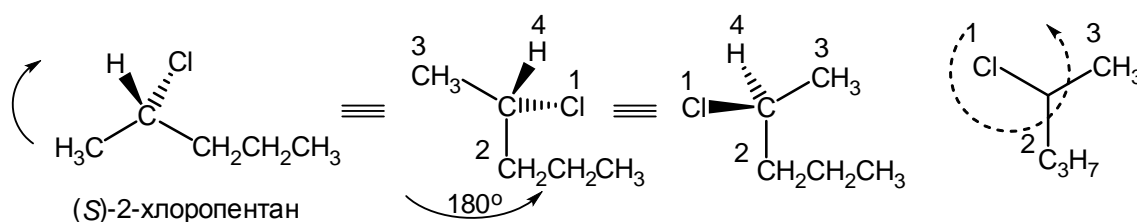
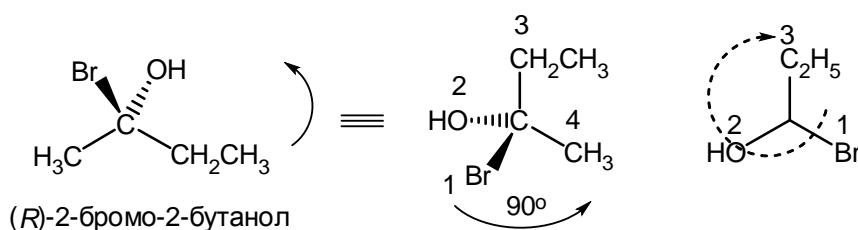
Показана е илюстрация на приложение на Правилата 2 и 3 с произволни заместители на стереогенен център, чието старшинство е $A > B > C > D$:



Правило 4: Проследява се посоката на движението по реда на намаляване на старшинството на трите старши заместители. Когато старшинството на трите заместителя намалява по посока на часовниковата стрелка, конфигурацията се означава с (*R*). Когато старшинството намалява в обратна на часовниковата стрелка посока, конфигурацията е (*S*), както е в показания общ пример.



(*S*)-конфигурация



Приложение на правилата за означаване на произволно избрани енантиомери на 2-бром-2-бутанол и на 2-хлоропентан от условието на задачата по системата на Кан-Инголд-Прелог е показано на Фигурата по-горе.

Смес от равни количества енантиомери се нарича рацемична смес. Тя е оптично неактивна.

Сtereoизомерни съединения с повече от един стереогенен център, които не се отнасят като обект и огледалния му образ се наричат диастереомери. Диастереомерите са стереоизомери, които не са енантиомери.

В природата се срещат много съединения с повече от два стереогенни центъра. Общият брой на стереоизомерите се определя по формулата 2^n , където n е броят на стереогенните центрове. Този брой може да е по-малък от предвидения според формулата когато в молекулата присъства равнина на симетрия.