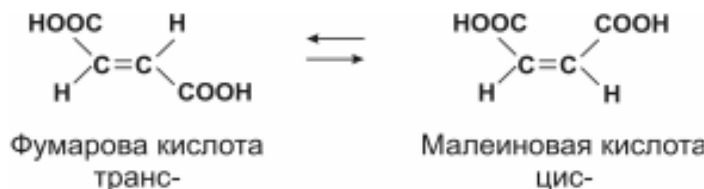


Виды пространственной изомерии.

ЦИС – ТРАНС ИЗОМЕРИЯ

Цис- транс- изомерия обусловлена разным расположением атомов относительно двойной связи.

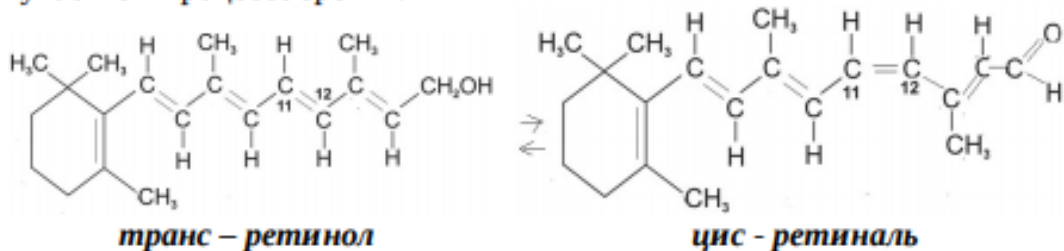
Классическим примером цис- транс- изомерии является фумаровая-малеиновая кислоты



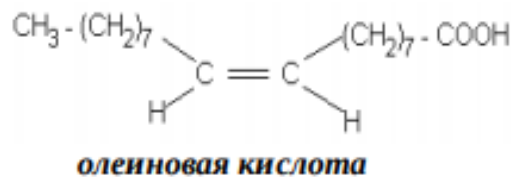
Изомеризация идет с разрывом связей.

Биологическое значения цис- транс- изомерии.

- 1) Фумаровая кислота образуется в организме человека в норме. Образование малеиновой кислоты вызывает заболевание кожи – псориаз.
- 2) Ретинол (витамин А) имеет транс- конфигурацию. В организме человека он изомеризуется и приобретает цис- конфигурацию, которая принимает участие в процессе зрения.



- 3) Высшие ненасыщенные жирные кислоты в составе липидов имеют цис- конфигурацию.



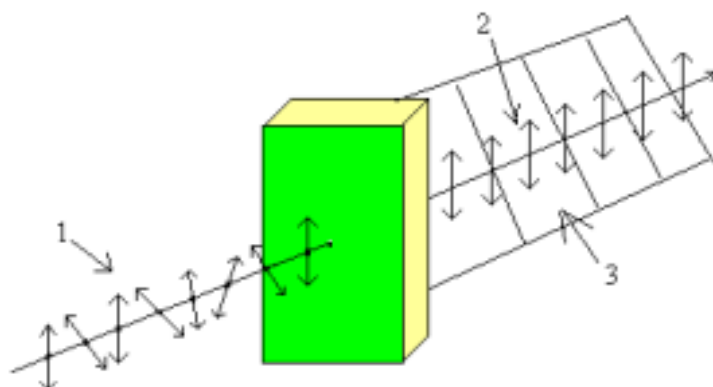
Это обуславливает их укороченный и согнутый вид, что имеет значение для поддержания структуры клеточной мембраны.

- 4) Природные соединения полипренолы, которые транспортируют углеводы в организме человека, имеют цис- конфигурацию.

ЭНАНТИОМЕРИЯ

Энантиомерия – вид изомерии обусловленный способностью веществ вращать плоскость поляризации.

Плоскость поляризации расположена перпендикулярно плоскости поляризованного луча. Поляризованный луч образуется при пропускании обыкновенного светового луча, в котором колебания происходят в разных плоскостях.(1), через призму исландского шпата. В результате электромагнитные колебания в поляризованном луче происходят в одной плоскости (2).



Если на пути поляризованного луча поставить пробирку с раствором органического соединения, то плоскость поляризации (3) будет вращаться в правую или в левую сторону.

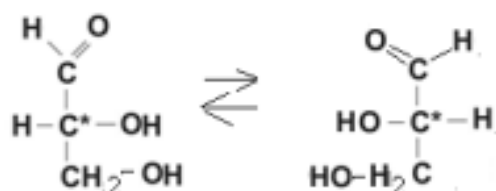
Способность некоторых веществ вращать плоскость поляризации называется оптической активностью.

Оптическую активность проявляют только асимметричные молекулы. Асимметрия – один из основных признаков живой природы: аминокислоты, моносахариды, полисахариды, ДНК – это асимметричные молекулы. Самым асимметричным телом является рука человека. Рука по гречески *хирос*. Отсюда термины – хирургия, хиромантия и термин в органической химии – хиральность.

Хиральность – это свойство вещества существовать в виде пары несовместимых друг с другом зеркальных отражений.

Формулы хиральных молекул принято записывать в проекции Фишера, то есть вертикально располагают углеродную цепь, а у верхнего атома углерода записывают старшую функциональную группу.

Примером хиральной молекулы может быть глицеральдегид:



D – глирецальдегид *L* – глицеральдегид

Эти молекулы асимметричны, так как имеют асимметричный атом углерода C^* или хиральный центр.

Хиральный центр – это атом углерода, который находится в sp^3 - гибридизации и связан с четырьмя разными заместителями.

Эти две молекулы имеют разную конфигурацию хирального центра. В первой молекуле функциональная группа расположена справа, поэтому молекула имеет D – конфигурацию. Во второй молекуле функциональная группа расположена слева, поэтому молекула имеет L – конфигурацию. **D- и L- это относительная конфигурация.**

Эти две молекулы являются оптическими изомерами.

Оптическими называются изомеры, которые вращают плоскость поляризации на один и тот же угол только в разные стороны.

Вращение вправо обозначают знаком – «+», вращение влево обозначают «-».

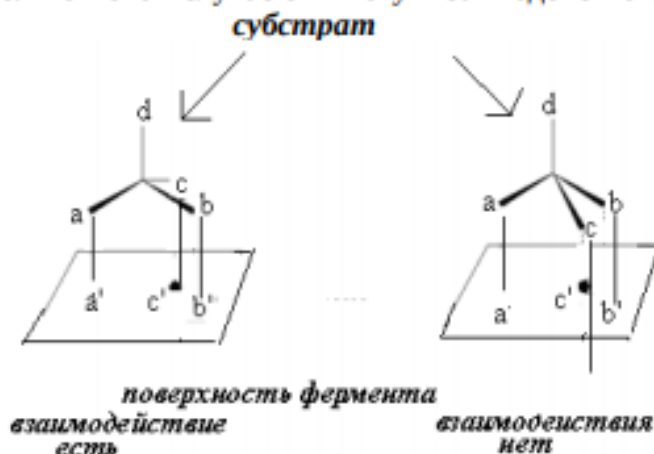
«+» и «-» это **абсолютная конфигурация**, которая определяется только экспериментально с помощью поляриметра.

Энантиомеры – это изомеры, которые относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение. Смесь энантиомеров называется *рацемат*. Рацемат оптически неактивен.

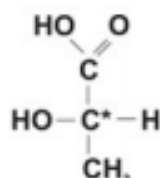
Диастереомеры - это изомеры, которые не относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение.

Биологическое значение энантиомерии.

А). В организме человека субстрат и активные центры ферментов являются оптическими антиподами, то есть они подходят друг к другу как ключ к замку. Только в этом случае они могут взаимодействовать.

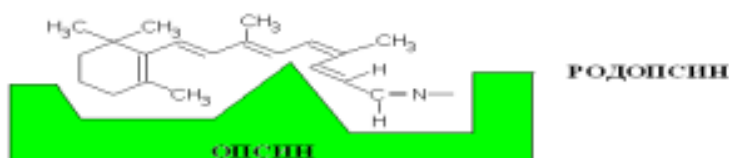


Б). Молочная кислота в организме человека имеет конфигурацию L (+).



L (+) – молочная кислота

В). Цис-ретиналь и белок опсин являются оптическими антиподами. В этом случае они взаимодействуют и образуют комплекс родопсин, который участвует в процессе зрения.



Г). Антиген и антитело взаимодействуют между собой, так как они являются оптическими антиподами и подходят друг к другу как ключ к замку.

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

Конформационная изомерия обусловлена вращением атомных групп относительно углерод – углеродной σ – связи.

Изомеры, которые при этом образуются называются **конформеры**. Это не разные, а одна молекула, но разные геометрические формы её.

Причина вращения – это отталкивание атомов, если они находятся на расстоянии, которое приблизительно равно сумме радиусов атомов.

Конформация соединений с открытой углеродной цепью

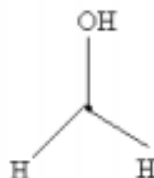
При вращении атомов относительно σ – связи могут быть два крайних положения:

а) при котором атомы находятся друг за другом и затеяют (заслоняют) друг друга;

б) при котором атомы находятся на максимальном расстоянии друг от друга.

Для изображения конформеров используют проекции Ньюмена. Для этого необходимо посмотреть на модель вдоль углерод – углеродной σ – связи.

Атом углерода, который находится ближе к наблюдателю, обозначают точкой; от нее под углом $109^\circ 28'$ проводим связи и записываем атомы и атомные группы, которые соединяются с этим атомом.



Атом углерода, который находится за первым атомом и невидим для

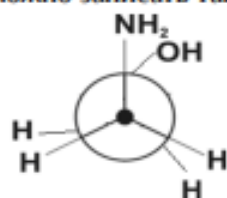
наблюдателя., изображают окружностью. Так как его связи тоже не видны, то для изображения их немного сдвигают от связей первого атома. Такая конформация называется **заслоненной** (рис.1).

В заслоненной конформации расстояние между атомами минимально, их электронные оболочки взаимодействуют между собой, что создает дополнительную энергию в системе. Это невыгодно для системы и термодинамически она неустойчива, так как в ней возникает **торсионное напряжение**.

Торсионное напряжение – это увеличение энергии системы вследствие затененной конформации..

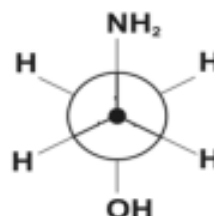
Поэтому атомы отталкиваются друг от друга и занимают другое крайнее положение, которое называется заторможенной конформацией. В этом случае атомы находятся на максимальном расстоянии друг от друга, их электронные оболочки не взаимодействуют между собой, и энергия системы минимальна. В этой конформации молекула задерживается или тормозится, поэтому конформация называется **заторможенной** (рис.2).

Заслоненную и заторможенную конформации в проекции Ньюмена для коламина можно записать так:



**заслоненная
конформация**

рис. 1



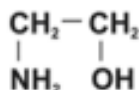
**заторможенная
конформация**

рис. 2

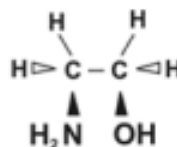
Таким образом, для полной характеристики коламина можно написать следующие формулы:



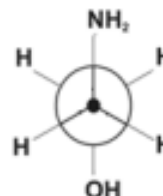
**молекулярная
формула**



**структурная
формула**



конфигурация



**заторможенная
конформация**

Полная характеристика некоторых биологически активных соединений дана в таблице 2.

Таблица №2

Биологически активное вещество	Молекулярная формула	Структурная формула	Конфигурация	Заторможенная конформация
--------------------------------	----------------------	---------------------	--------------	---------------------------

Конформации соединений с замкнутой углеродной цепью

Если атомы углерода образуют длинную цепь, то вследствие вращения атомных групп относительно С-С σ – связи, эта цепь становится гибкой с величиной угла между σ – связями $109^{\circ}28'$.



В результате гибкости углеродная цепь может образовать циклы. Самый малый цикл образуют три атома углерода



Это – циклопропан, в котором величина угла между σ - связями составляет 60° , что значительно отличается от нормальной величины $109^{\circ}28'$. В результате этого в системе возникает избыток энергии, который называется *угловым напряжением*.

Угловое напряжение – это избыток энергии, обусловленный отклонением угла от нормальной величины.

Наибольшее значение имеет шестичленный цикл, так как он содержится во многих биологически активных соединениях.

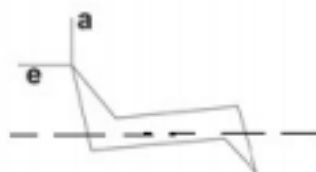


циклогексан

Величина угла в циклогексане 120° также отличается от нормальной величины, поэтому в нем возникает угловое напряжение. Следовательно, такой цикл не может располагаться в плоскости. В результате вращения атомных групп относительно σ -связи, циклогексан располагается в пространстве и образует две крайние конформации.



ванна



кресло

Конформация *кресло* энергетически более выгодная, так как в ней отсутствуют торсионное и угловое напряжения. Большое значение имеет направленность связей атома углерода: **экваториальное и аксиальное**. Экваториальная связь (e) направлена параллельно линии экватора. Аксиальная связь (a) направлена перпендикулярно линии экватора. Объемные заместители располагаются по экваториальной связи как энергетически более выгодной.

Контрольные вопросы и задание:

1. Что такое изомерия? Что такое структурные и пространственные изомеры?
2. Напишите стереохимическую формулу и проекционные формулы Ньюмена для бутана. Какие виды пространственной изомерии они изображают? Какая конформация имеет минимальную энергию?
3. Нарисуйте для циклогексана конформации кресла и ванны. Какие связи С-Н называются экваториальными и аксиальными?
4. Изобразите устойчивые конформационные формы: а) 1,3-диметилциклогексана, б) хлорциклогексана.
5. Изобразите проекционные формулы Фишера для следующих соединений:

