

ЭНАНТИОМЕРИЯ

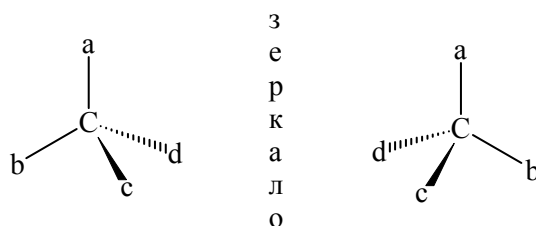
(оптическая изомерия)

В природе существуют тела, предметы, молекулы и т.п., не имеющие ни одного элемента симметрии. Такие тела, предметы, молекулы называют *хиральными* (от греческого *cheir*-рука). Хиральные объекты не способны совмещаться всеми своими точками со своим зеркальным изображением. Хиральный объект и его зеркальное изображение называют *энантиомерной парой* или *энантиомерами*.

Одним из проявлений хиральности в химии являются соединения с хиральным центром - *асимметрическим* атомом углерода (C^*), *имеющим 4 разных заместителя*.

Энантиомеры имеют одинаковые физические и химические свойства и отличаются друг от друга оптической активностью. Они вращают плоскость проходящего сквозь них поляризованного света на один и тот же угол, но в разные стороны. Правовращающий (по часовой стрелке) энантиомер обозначают знаком "+", левовращающий (против часовой стрелки) - знаком "-" перед названием изомера.

Хиральные молекулы изображают с помощью стереохимических формул:



Энантиомерная пара

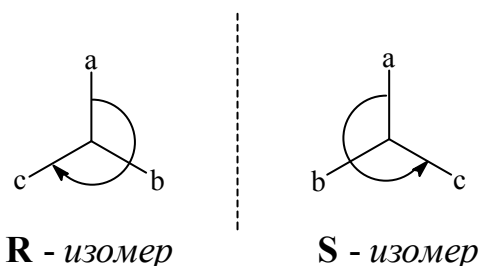
Для изображения абсолютной конфигурации (реального расположения заместителей в пространстве) используют два вида проекций :

- 1) проекции Кана-Ингольда-Прелога (КИП) и 2) проекции Фишера.

Проекция Кана-Ингольда-Прелога

Для определения абсолютной конфигурации по Кану-Ингольду-Прелогу (КИП) устанавливают ряд старшинства заместителей: $a > b > c > d$. Старшинство заместителей определяется атомным номером (или массой) атома, связанного с асимметрическим атомом углерода: чем выше номер, тем "старше" заместитель. Энантиомер располагают перед плоскостью чертежа таким образом, чтобы асимметрический атом углерода закрывал "младший" (d) из четырёх заместителей, т.е. проецируют изомер вдоль связи c-d: в результате получают проекции:

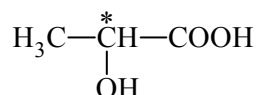




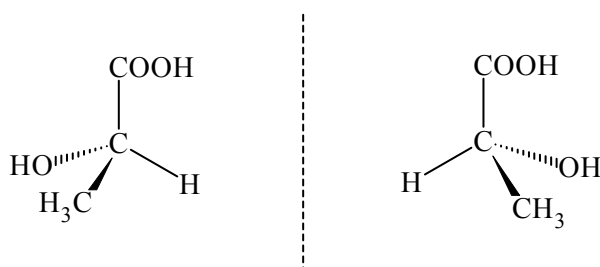
Абсолютную конфигурацию определяют по направлению "обхода" заместителей от "старшего" к "младшему" (a-b-c). Если направление обхода совпадает с ходом часовой стрелки, то такую конфигурацию обозначают R (от латинского *rectus*-правый), а в случае "обхода" против часовой стрелки – S (от латинского *sinister*-левый).

Пример. Молочная кислота (2-гидроксипропановая) хиральна и существует в виде двух энантиомеров.

Строение молочной кислоты:



Сtereoхимические формулы (конфигурации) энантиомеров:



Для получения проекций по КИП определяем старшинство заместителей у хирального атома углерода:

Атом	O	C	C	H
Атомный номер	8	6	6	1
Старшинство	a	b или c	b или c	d

Гидроксильная группа является самой старшей (a), а атом водорода – самой младшей группой (d). Чтобы понять, какая группа старше, карбоксильная или метильная, необходимо перейти к следующему, более удаленному от хирального центра слою атомов. В карбоксильной группе этот слой содержит два атома кислорода, т.е. старший атом в этом слое – кислород. В метильной группе этот слой содержит три атома водорода, т.е. старший атом в этом слое – атом водорода. Кислород "старше" водорода, следовательно, карбоксильная группа (b) старше метильной (c).



Для построения проекций проецируем молекулу вдоль связи С-Н:

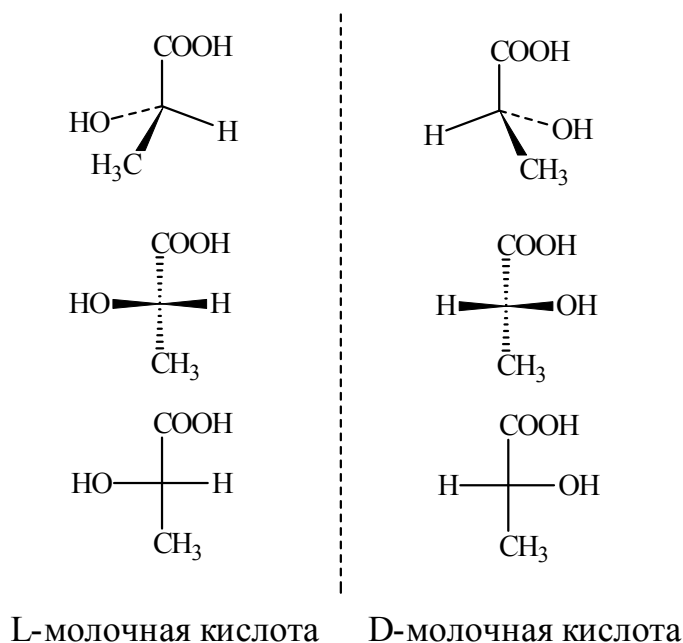


Проекционные формулы Фишера

Проекции Фишера преимущественно применяют в химии природных соединений: гидрокси-, аминокислот и углеводов.

Проекции Фишера получают, ориентируя молекулу таким образом, чтобы углеводородная цепь располагалась вертикально, а карбоксильная (или карбонильная) группа была вверху на "уходящей" от наблюдателя связи. При этом гидроксильная (амино) группа и атом водорода оказываются на горизонтальных, направленных к наблюдателю связях. Если гидроксильные (амино) группы на проекции оказываются справа, то такую конфигурацию обозначают - **D**, а если слева – обозначают **L**.

Пример. Изобразить энантимеры молочной кислоты в проекциях Фишера.



Экспериментально установлено, что D-молочная кислота вращает плоскость поляризованного света по часовой стрелке ($[\alpha]_D = + 2,6^\circ$)*, следовательно, полное название D-энантиомера - (+)-**D**-молочная кислота или (по КИП - (+)-2-R-гидроксипропановая). L-энантиомер вращает плоскость поляризации против часовой стрелки ($[\alpha]_D = - 2,6^\circ$) и называется (-)-**L**-молочная кислота или (-)-2-S-гидроксипропановая кислота.

Смесь, состоящая из строго одинаковых количеств двух энантиомеров, называется рацемической смесью (от латинского *racemus* – виноград), впервые была разделена Луи Пастером на энантиомеры, т.е., *виноградная* кислота - рацемическая смесь D (R)- и L (S)-винных кислот). Оптической активностью рацемическая смесь не обладает. Следует отметить, что D(L)-конфигурация изомеров по Фишеру не всегда является R(S)-конфигурацией по КИП и наоборот.

* $[\alpha]_D^{25}$ - удельное вращение раствора, содержащего в 1 мл 1 г вещества при длине кюветы 0,1 м при $t = 25^\circ\text{C}$; буква D символизирует D-линию в спектре натрия (589,6 нм).

