

Волинський національний університет імені Лесі Українки  
Факультет хімії та екології  
Кафедра органічної та фармацевтичної хімії

**Кадикало Е. М.**

**СТЕРЕОХІМІЯ**  
**ЗАВДАННЯ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ**  
**ДО КОНТРОЛЬНИХ ОПИТУВАНЬ**

методичні рекомендації до самостійної роботи

*2-ге видання, виправлене та доповнене*

Луцьк – 2025

Рекомендовано до друку науково-методичною радою  
Волинського національного університету імені Лесі Українки  
(Протокол № 6 від 20 лютого 2025 р.)

**Рецензент:**

**Піскач Л. В.** – кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки.

**Кадикало Е. М.**

**К 13 Стереохімія. Завдання для підготовки до контрольних опитувань:** метод. рекомендації до самостійної роботи. 2-ге вид., випр. та доп. Луцьк: ФОП Гетьманчук В.Г., 2025. 57 с.

Дані методичні рекомендації призначені для самостійної підготовки до самостійних і контрольних робіт, що виконуються на лабораторних заняттях зі стереохімії, студентів освітньої програми “Хімія”. Структура навчально-методичного видання відповідає програмі освітнього компоненту “Стереохімія”.

Контрольні завдання запропоновані до 8 тем дисципліни “Стереохімія”, які викладаються у 6-му семестрі. Кожна тема представлена прикладними завданнями, що охоплюють основні питання теми. До кожної з наведених тем подано приклади для виконання даних завдань.

Рекомендовано здобувачам освіти спеціальності “Хімія”, викладачам, які проводять лабораторні заняття.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА .....</b>                                                                                                      | <b>4</b>  |
| <b>РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ СТЕРЕОХІМІЧНІ ЯВИЩА ТА ПОНЯТТЯ<br/>ЕНАНТІОМЕРІЯ .....</b>                                                         | <b>6</b>  |
| 1.1. Номенклатура конформаційних станів ациклічних і циклічних сполук.<br>Вплив різних факторів на стан конформаційної рівноваги ..... | 6         |
| 1.1.1. Приклади розв’язання завдань.....                                                                                               | 11        |
| 1.1.2. Контрольні завдання .....                                                                                                       | 17        |
| 1.2. Основні види та елементи хіральності.....                                                                                         | 18        |
| 1.2.1. Приклади розв’язання завдань.....                                                                                               | 23        |
| 1.2.2. Контрольні завдання .....                                                                                                       | 24        |
| 1.3. Номенклатура енантіомерів та визначення знаку повороту площини<br>поляризованого світла .....                                     | 26        |
| 1.3.1. Приклади розв’язання завдань.....                                                                                               | 34        |
| 1.3.2. Контрольні завдання .....                                                                                                       | 38        |
| <b>РОЗДІЛ 2. ДІАСТЕРЕОМЕРІЯ (<math>\sigma</math>- ТА <math>\pi</math>-ДІАСТЕРЕОМЕРІЯ).....</b>                                         | <b>43</b> |
| 2.1. Номенклатура та конформаційна стійкість $\sigma$ -діастереомерів .....                                                            | 43        |
| 2.1.1. Приклади розв’язання завдань.....                                                                                               | 47        |
| 2.1.2. Контрольні завдання .....                                                                                                       | 51        |
| 2.2. $\pi$ -Діастереомерія. Номенклатура $\pi$ -діастереомерів .....                                                                   | 52        |
| 2.2.1. Приклади розв’язання завдань.....                                                                                               | 55        |
| 2.2.2. Контрольні завдання .....                                                                                                       | 56        |
| <b>СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....</b>                                                                                          | <b>58</b> |

## ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

Основна мета цих методичних рекомендацій полягає в тому, щоб допомогти студентам глибше засвоїти предмет освітнього компоненту “Стереохімія”, ознайомити здобувачів освіти із практичним застосуванням теоретичного матеріалу на прикладах вправ та задач із стереохімії органічних сполук.

З метою удосконалення організації самостійної роботи студентів зі стереохімії були розроблені завдання для самостійної роботи. При цьому ці завдання розглядалися як засіб організації самоосвітньої роботи студентів, яка є невід’ємною частиною процесу навчання у вузі.

Контрольні завдання розроблені до 8 тем дисципліни “Стереохімія”, яка викладається у 6-му семестрі. Кожна тема представлена прикладними завданнями, що охоплюють основні питання теми. Контрольні завдання представлені задачами різного рівня складності. Більшість задач має комплексний характер, їх розв’язок потребує теоретичних знань, знання номенклатури різного типу ізомерів, їх властивостей, способів одержання. Використання комплексних задач зумовлює поступове включення студентів в активну пізнавальну діяльність, поступове зростання її об’єму і складності, формування узагальнюючого способу розв’язання задач. Така різноманітність задач для самостійної роботи студентів дає можливість здійснити індивідуальний підхід до навчання, що сприяє підвищенню якості знань здобувачів освіти.

Саме при розв’язуванні цих задач формується пізнавальний інтерес студентів до стереохімії. Посібник призначений дати хімікам фундаментальні узагальнюючі знання в області теорії стереохімії органічних сполук, вивчення просторової будови молекул і її впливу на фізичні і хімічні властивості речовин, на напрямок і швидкість реакцій.

На початку кожного розділу також наводяться приклади розв’язання завдань. Ці завдання допоможуть студентам знаходити елементи симетрії молекулярних систем; розрізняти поняття конформація і конфігурація молекул, їх взаємозв’язок і відмінності; застосовувати правила визначення старшинства замісників за Каном-Інгольдом-Прелогом; визначати геометричну ізомерію щодо подвійного зв’язку і

геометричну ізомерію аліциклів, їх зв'язок з оптичною ізомерією; відрізняти ахіральні молекули від хіральных, робити висновки про оптичну активність сполук, передбачати число можливих стереоізомерів; вміти визначати просторову конфігурацію  $\pi$ - та  $\sigma$ -діастереомерів, енантіомерів; оцінюючи конформаційні стани будувати енергетичні діаграми конформерів; провести стереохімічний аналіз певних сполук.

Методичні рекомендації призначені здобувачам освіти спеціальності “Хімія” для самостійної підготовки до самостійних і контрольних робіт, що виконуються на лабораторних заняттях зі стереохімії.

## РОЗДІЛ 1

### ОСНОВНІ СТЕРЕОХІМІЧНІ ЯВИЩА ТА ПОНЯТТЯ.

#### ЕНАНТІОМЕРІЯ

#### 1.1. НОМЕНКЛАТУРА КОНФОРМАЦІЙНИХ СТАНІВ

##### АЦИКЛІЧНИХ І ЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК.

#### ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА СТАН КОНФОРМАЦІЙНОЇ РІВНОВАГИ

**Просторова ізомерія** – явище, яке полягає в існуванні сполук з однаковими молекулярними формулами, однаковою послідовністю сполучення атомів у молекулі, але з різним розташуванням атомів у просторі.

Просторові ізомери називають **стереоізомерами**.

Просторова ізомерія поділяється на конфігураційну і конформаційну.

**Конфігураційна ізомерія** включає геометричну та оптичну.

Геометрична ізомерія пов'язана із неможливістю вільного обертання атомів або груп атомів навколо кратного зв'язку. Це обумовлено наявністю подвійного ( $\sigma + \pi$ -зв'язку)  $>C=C<$  для атомів Карбону в  $sp^2$ -гібридному стані, що характерно, наприклад, для алкенів.

Речовини, які мають здатність обертати площину поляризації поляризованого світла, називаються оптично активними.

Під час проходження поляризованого променя крізь оптично активну речовину площина поляризації обертається на певний кут ліворуч чи праворуч.

Якщо речовина відхиляє площину поляризації праворуч (при спостереженні назустріч променю), її називають правообертальною (+), якщо ліворуч – лівообертальною (–).

Оптична ізомерія пов'язана із наявністю в молекулі атома Карбону ( $sp^3$ -гібридний стан), що має чотири різних замісники. Такий атом називається хіральним або асиметричним (*asymmetric atom*).

**Конформаційна ізомерія.** Конформаційна (поворотна) ізомерія зумовлена можливістю відносно вільного обертання атомів або груп атомів навколо одного чи

декількох простих  $\sigma$ -зв'язків, у результаті чого молекули можуть мати різні просторові форми, які називають конформаціями.

Наприклад, молекула етану внаслідок обертання навколо C–C зв'язку може мати безліч конформацій, кожна з яких характеризується певним значенням потенційної енергії.

Дві крайні конформації називають затіненою і загальмованою. Затінена конформація має максимальну енергію, а загальмована – мінімальну.

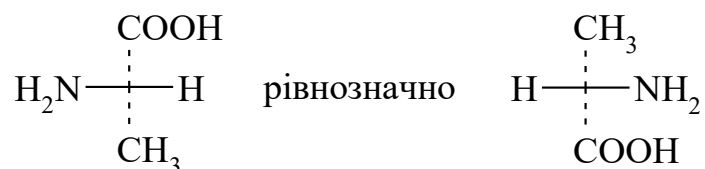
Для зображення просторової будови молекул на площині використовують клиновидну проекцію, проекційні формули Ньюмена і Фішера.

Для умовного зображення хірального атома на площині користуються проекційними формулами Е. Фішера.

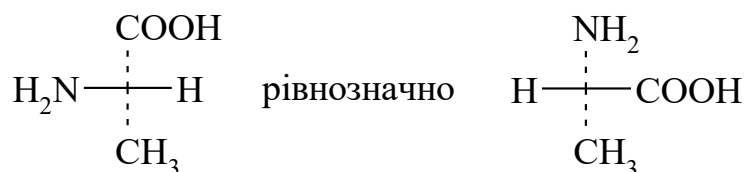
#### Правила написання проекцій Фішера:

Головну функціональну групу, якщо вона стоїть у кінці ланцюга, прийнято розмішувати зверху, а головний ланцюг зображати вертикально.

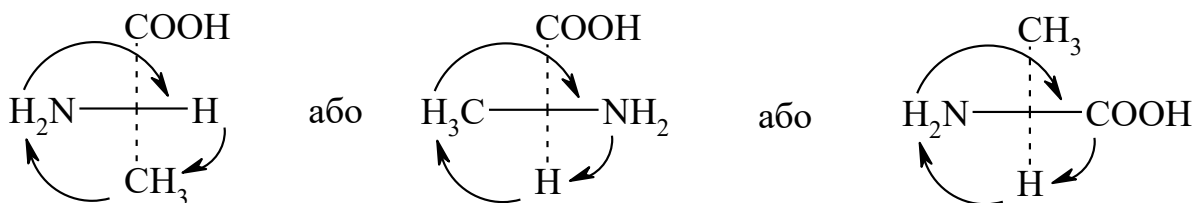
1. **Можна** повертати проекцію на площині аркуша на  $180^\circ$ , не змінюючи їх стереохімічного сенсу. При такому повороті вертикальні лінії залишаються вертикальними, а горизонтальні – горизонтальними:



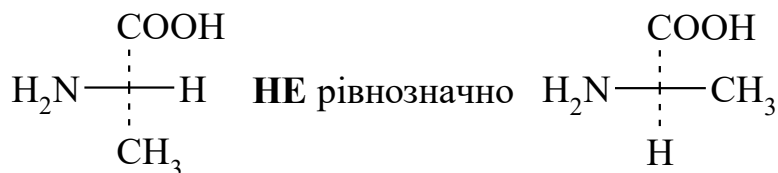
2. **Можна** проводити парне число парних перестановок замісників біля хірального атома, що не змінює стереохімічного сенсу формули:



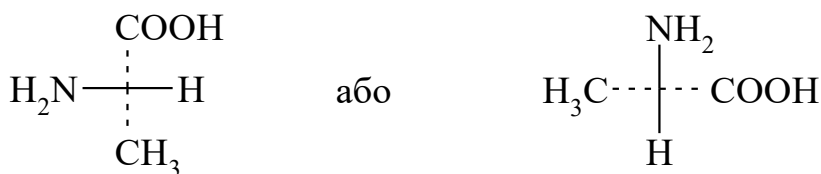
3. **Можна** проводити кругову перестановку трьох будь-яких замісників біля хірального атома. Четвертий замісник при цьому залишається на своєму місці:



4. **Неможна** проводити непарне число перестановок замісників біля хірального атома, це приводить до формули оптичного антиподу:



5. **Неможна** повертати проекцію в площині аркуша на  $90^\circ$  і  $270^\circ$ . Поворот в площині аркуша на  $90^\circ$  перетворює формулу в антипод, якщо при цьому одночасно не змінити умови розміщення замісників відносно площини аркуша, *т.б.* не рахувати, що тепер бічні замісники знаходяться за площиною аркуша, а верхній і нижній – перед нею:



6. **Неможна** виводити проекції з площини аркуша. Т.б. неможна, наприклад, розглядати їх на “просвіт” зі зворотної сторони аркуша – при цьому стехіометричний зміст формули зміниться.

Для зображення миттєвого взаємного розташування атомів і груп у просторі, використовують так звані зображення молекул у вигляді **проекції Ньюмена**.

Для побудови проекції Ньюмена молекулу проектують таким чином, щоб зв'язок, навколо якого відбувається обертання, проектувався до центру кола, причому зв'язки від найближчого до спостерігача атома зображують лініями, що виходять із центра кола, а зв'язки, що сполучені з віддаленим атомом, зображують поза колом.

Т.б. перший атом Карбону зображаємо крапкою з якої виходять три зв'язки під кутом  $120^\circ$ , а другий атом Карбону – колом з такими ж зв'язками від кола. Повертаючи одну частину молекули відносно іншої ми досягнемо стану, коли атоми

Гідрогену при першому атомі Карбону знаходяться точно у проміжках між атомами Гідрогену при другому атомі Карбону.

## **Номенклатура конформаційних станів**

### **I. Номенклатура за старшинством замісників.**

В основі номенклатури лежить вибір початкового стану.

Позначимо початковий стан як  $\varphi_0$  (дієдральний кут = 0). Оскільки, основні конформаційні стани досягаються при послідовному повороті однієї частини молекули відносно початкового положення на  $60^\circ$ , то відповідно далі йдуть  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$ ,  $\varphi_5$ . Питання лише в тому, яку затінену форму слід вважати  $\varphi_0$ ?

**Правило 1.** Якщо у атома, відносно якого розглядаємо конформаційні стани, є всі замісники різні, то визначаємо найбільш старшу групу за правилом послідовності.

**Правило 2.** Якщо у такого атома є два замісники однакові, а третій інший, то незалежно від старшинства вибираємо саме цей “унікальний” замісник.

Тоді у положенні  $\varphi_0$  ці, обрані нами, групи біля першого і другого атома мають затіняти одна одну.

### **II. Номенклатура за системою Кляйна – Прелога.**

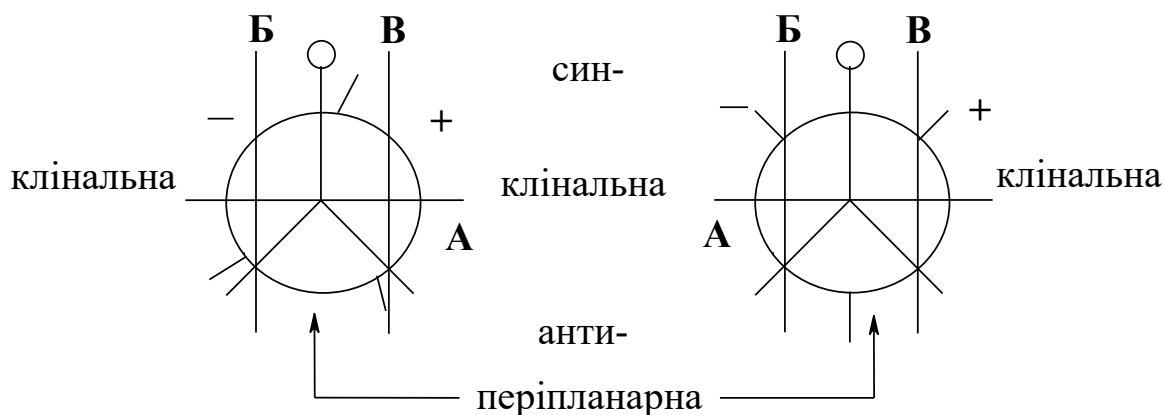
В основі номенклатури лежить побудова клінальної і планарних площин.

Для розуміння принципів номенклатури за системою Кляйна – Прелога розділимо проекційні формули затінених і загальмованих станів трьома площинами.

Площина А проходить через центри атомів обраного зв'язку та перпендикулярно до зв'язку першого атома з унікальною або старшою групою. Вона поділяє формулу на дві частини: верхня частина називається *син-*, а нижня – *анти-*.

Дві наступні площини Б і В проводимо перпендикулярно до площини А і паралельно одна одній (по мітках у  $60^\circ$  від унікальної чи старшої групи зліва і справа).

У результаті отримаємо частину простору між цими двома площинами Б і В, який називається періпланарною частиною (міжплощинною) і дві частини, що знаходяться зовні від площини Б і В. Вони називаються клінальними частинами.



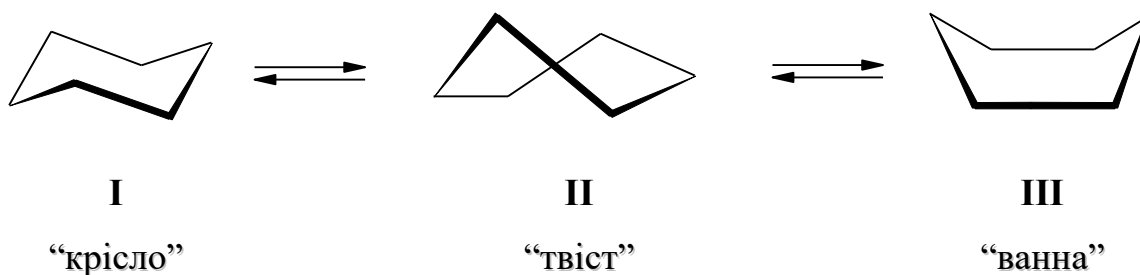
Для точної назви конформеру необхідно вказати у якій ділянці простору знаходиться вибраний замісник біля другого атома по відношенню до положення вибраного замісника біля першого атома.

Стан конформаційної рівноваги оцінюється присутністю замісників. З появою замісників різного роду (особливо відмінних від карбонових) оцінка стійкості конформерів ускладнюється. Необхідно враховувати не лише об'єм замісників, але й їх взаємодію один з одним.

Таким чином, можна припустити, що на стан конформаційної рівноваги суттєво впливають наступні фактори:

1. Просторова взаємодія.
2. Диполь–дипольна взаємодія.
3. Утворення водневого (асоціативного) зв'язку.

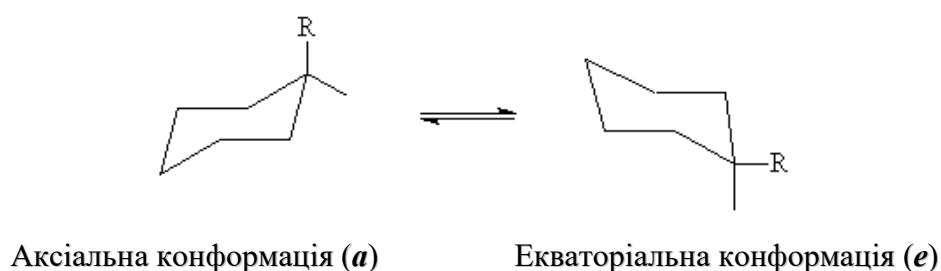
Молекула **циклогексану** може існувати у вигляді кількох конформацій, у яких зберігаються “нормальні” валентні кути (для спрощення показані тільки атоми Карбону):



Енергетично найбільш вигідною є конформація I – так звана форма “крісла”. Конформація II – “твіст” – займає проміжне положення: вона менш вигідна, ніж конформація крісла (через наявність в ній затінено розташованих атомів Гідрогену),

але більш вигідна, ніж конформація **III**. Конформація **III** – “ванна” – найменш вигідна з трьох внаслідок значного відштовхування спрямованих верх атомів Гідрогену.

У заміщених циклогексанах замісники можуть знаходитися або в екваторіальному (шість екваторіальних зв'язків C–R, спрямованих у сторони від циклу), або в аксіальному (шість аксіальних зв'язків C–R, спрямованих по черзі то вгору, то вниз, і які є паралельні осі третього порядку) положенні. Ці дві конформації зазвичай знаходяться в рівновазі і швидко переходять одна в одну через конформацію «твіст»:

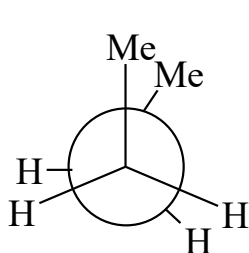


Для дизаміщених похідних циклогексану конформаційні зміни полягають в інверсії (обертанні) циклу. При інверсії набір аксіальних (*a*) атомів стає екваторіальним (*e*), а екваторіальних (*e*) – аксіальним (*a*). У такому випадку два діастереотопних набори обмінюються місцями, тобто відбувається *топомеризація*. Дизаміщені циклогексани із замісниками біля різних атомів циклу можуть існувати у вигляді  $\sigma$ -діастереомерів, які іноді називають *цис-транс*-ізомерами, хоча взаємна орієнтація замісників тут зовсім інша, ніж у «справжніх» *цис-транс*-ізомерів.

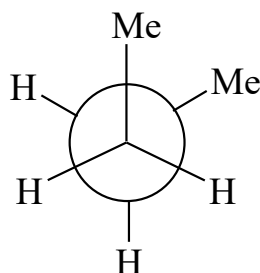
### 1.1.1. Приклади розв'язання завдань

**Задача 1.** Оцінити конформаційну стійкість основних станів для *n*-бутану. Пояснити утворення основних конформаційних станів для *n*-бутану; записати основні конформери різними способами (формули “козла” та Ньюмена); детально пояснити номенклатури конформаційних станів двома відомими способами (за старшинством чи унікальністю груп та системою Кляйна – Прелога); пояснити, які фактори впливають на стан конформаційної рівноваги для *n*-бутану; оцінити стабільність конформерів для сполуки враховуючи існуючі впливи (записати у вигляді таблиці); побудувати енергетичну діаграму.

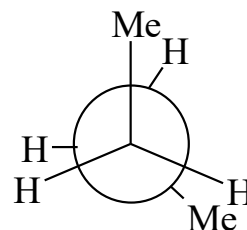
**Розв’язання:** У *n*-бутану є шість конформацій (I)–(VI). Запишемо їх за допомогою формул Ньюмена. При цьому врахуємо номенклатуру за унікальністю замісників: **Me** – унікальний замісник.



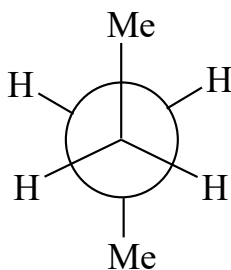
$\varphi_0$   
**I**



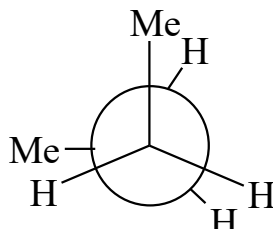
$\varphi_1$   
**II**



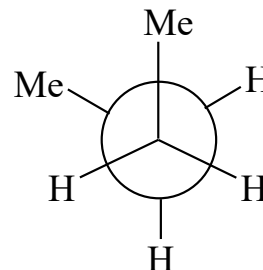
$\varphi_2$   
**III**



$\varphi_3$   
**IV**



$\varphi_4$   
**V**



$\varphi_5$   
**VI**

Розглянемо назви конформаційних станів *n*-бутану за системою Кляйна – Прелога:

| I                        | II                      | III                      | IV                        | V                        | VI                      |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| $\varphi_0$              | $\varphi_1$             | $\varphi_2$              | $\varphi_3$               | $\varphi_4$              | $\varphi_5$             |
| <i>син</i> -періпланарна | + <i>син</i> -клінальна | + <i>анти</i> -клінальна | <i>анти</i> -періпланарна | – <i>анти</i> -клінальна | – <i>син</i> -клінальна |
| sp                       | +sc                     | +ac                      | ap                        | –ac                      | –sc                     |

Пояснимо які фактори впливають на стан конформаційної рівноваги для *n*-бутану та, враховуючи існуючі впливи, оцінимо стабільність конформерів для цієї сполуки.

У  $\varphi_0$ -конформації *n*-бутану проявляється взаємодія двох метильних груп. Енергія *скошених*  $\varphi_1$  і  $\varphi_5$ -конформацій дещо підвищена в порівнянні з *трансоїдною* конформацією  $\varphi_3$  через «скошену» взаємодію метильних груп. Ця різниця енергій є *конформаційною енергією* бутану; різниця енергій конформерів (скошеного і

трансоїдного), таким чином, істотно менша, ніж енергетичний бар'єр, що розділяє конформації.

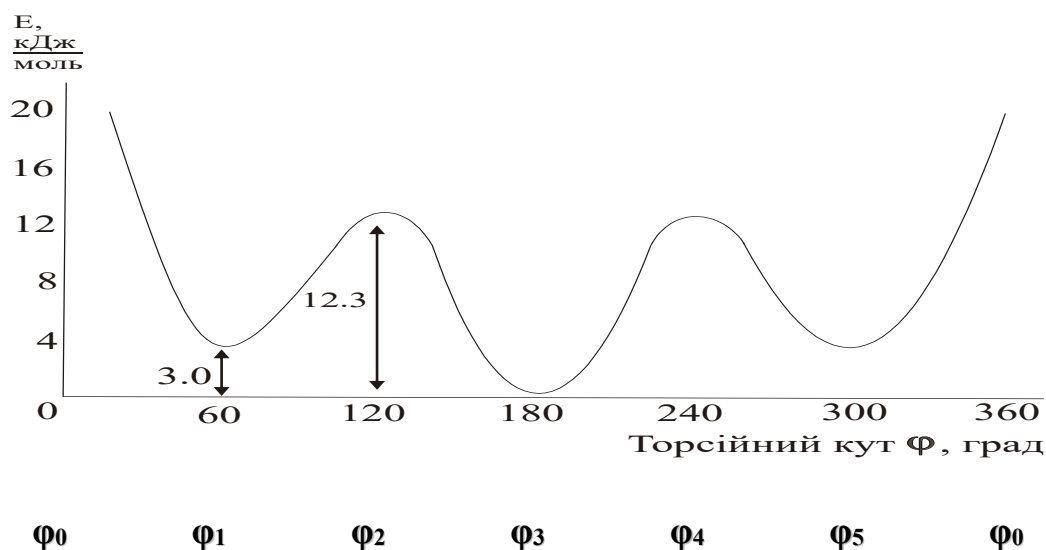
Розглянемо лише більш стійкі конформери – загальмовані конформаційні стани по зв'язку  $C^2-C^3$ . Вплив просторової та диполь-дипольної взаємодії на енергію конформаційних станів *n*-бутану:

| Конформери                | $\varphi_1$ | $\varphi_3$ | $\varphi_5$ |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Просторова взаємодія      | 1 (Me–Me)   | 0           | 1 (Me–Me)   |
| Диполь-дипольна взаємодія | 1 (–) ↑     | 0           | 1 (–) ↑     |

Таким чином, найбільш стабільним конформером буде  $\varphi_3$  з *анти*-періпланарним розташуванням метильних груп, оскільки тут немає ні просторової, ні диполь-дипольної взаємодії.

На прикладі бутану ми бачимо, що конформери  $\varphi_1$  і  $\varphi_5$  володіють дещо більшою енергією, ніж конформер  $\varphi_3$ . Чому? Тому що конформаційна енергія підвищується через зближення об'ємних замісників: чим більше число *скошених* взаємодій, тим вища енергія.

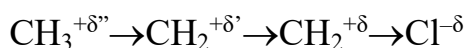
Побудуємо енергетичну діаграму для бутану.



**Задача 2.** Оцінити конформаційну стійкість основних станів для 1-хлоропропану. Пояснити утворення основних конформаційних станів; записати основні конформери різними способами (формули “козла” та Ньюмена); детально пояснити номенклатури конформаційних станів двома відомими способами (за

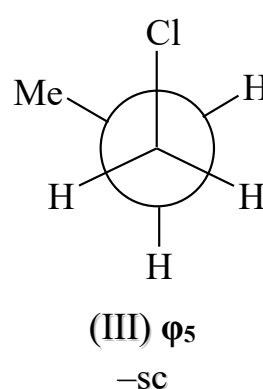
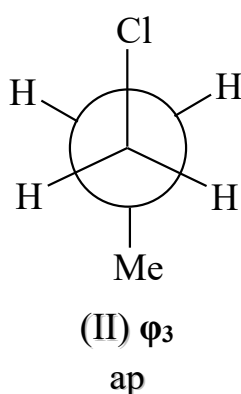
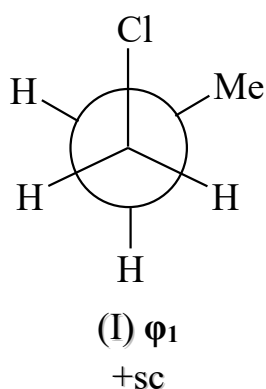
старшинством чи унікальністю груп та системою Кляйна – Прелога); пояснити, які фактори впливають на стан конформаційної рівноваги для 1-хлоропропану; оцінити стабільність конформерів для сполуки враховуючи існуючі впливи (записати у вигляді таблиці); побудувати енергетичну діаграму.

**Розв’язання:** У 1-хлоропропану біля першого атома Карбону маємо 1 атом хлору і 2 атоми Гідрогену (хлор – “унікальний” замісник). Біля другого атома Карбону є метильна група і 2 атоми Гідрогену (метил – “унікальний” замісник). Зв’язок С–Сl поляризований і це за рахунок індукційного зміщення електронів приведе до появи незначного позитивного заряду на метильній групі (індукційний ефект різко затухає).



Розглянемо загальмовані конформаційні стани по зв’язку  $\text{C}^1\text{--C}^2$ .

Ця сполука може існувати у трьох енергетично різних конформаціях – двох *скошених* (I; III) і *трансоїдній (анти-)* (II).



Вплив просторової та диполь-дипольної взаємодії на енергію конформаційних станів 1-хлоропропану:

| Конформери                | $\varphi_1$ | $\varphi_3$ | $\varphi_5$ |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Просторова взаємодія      | 1 (Me–Cl)   | 0           | 1 (Me–Cl)   |
| Диполь-дипольна взаємодія | 1 (+) ↓     | 0           | 1 (+) ↓     |

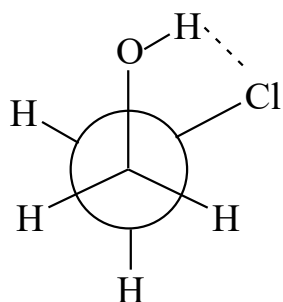
Таким чином, найбільш стабільним конформером буде  $\varphi_3$  з *анти-*періпланарним розташуванням “унікальних” груп (хлору і метилу), оскільки тут немає ні просторової, ні диполь-дипольної взаємодії.

**Задача 3.** Оцінити конформаційну стійкість основних станів для 2-хлоретан-1-олу ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ).

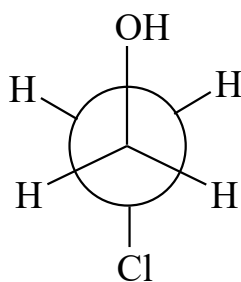
**Розв’язання:** Атом Гідрогену у гідроксильній групі є досить протонований, а в атома хлору є три вільні пари електронів.

Отже, при певному розташуванні цих двох груп у просторі може утворитися водневий зв’язок.

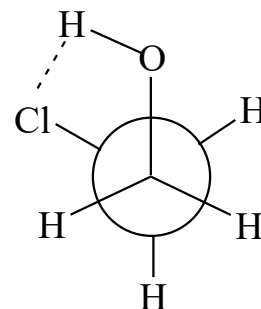
Внутрішньомолекулярний водневий зв’язок може утворитися лише при *син*-клінальному розташуванні гідроксильної групи та хлору. Тому, з трьох конформерів 2-хлоретан-1-олу – (I–III) – переважають *скошені* конформери (I; III) внаслідок можливості утворення водневого зв’язку між атомом Гідрогену гідроксильної групи і атомом хлору (виграш у енергії  $\sim 15$  кДж/моль).



(I)  $\varphi_1$   
+sc



(II)  $\varphi_3$   
ap



(III)  $\varphi_5$   
-sc

У *анти*-періпланарній конформації може утворитись лише міжмолекулярний водневий зв’язок, який практично не впливає на стан конформаційної рівноваги.

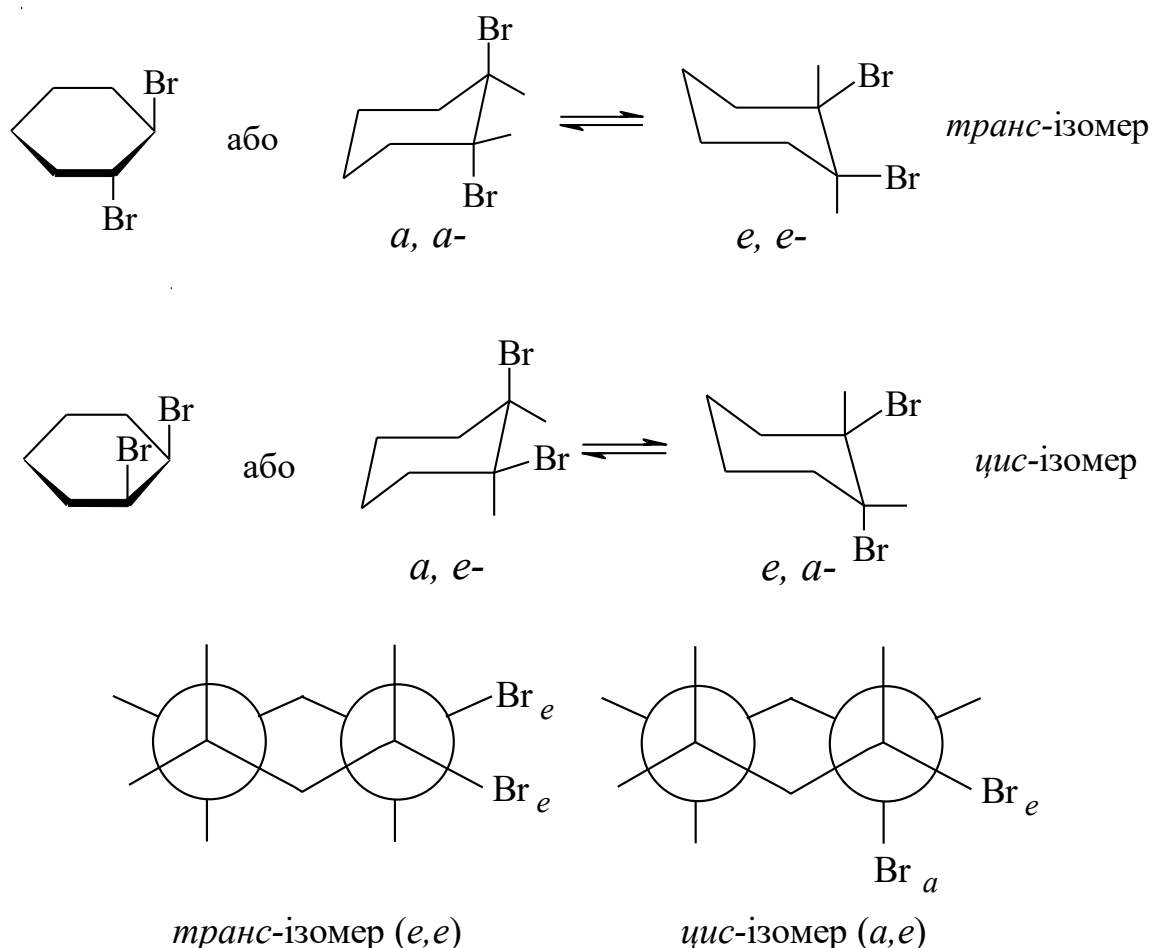
Вплив просторової та диполь-дипольної взаємодії на енергію конформаційних станів 2-хлоретанолу-1:

| Конформери                | $\varphi_1$      | $\varphi_3$ | $\varphi_5$      |
|---------------------------|------------------|-------------|------------------|
| Просторова взаємодія      | 1 (HO–Cl)        | 0           | 1 (HO–Cl)        |
| Диполь-дипольна взаємодія | 1 (–) $\uparrow$ | 0           | 1 (–) $\uparrow$ |
| Водневий зв’язок          | 1                | 0           | 1                |

Таким чином, найбільш стабільними конформерами будуть  $\varphi_1$  і  $\varphi_5$  з *син*-клінальним розташуванням “унікальних” груп (хлору і гідроксилу), оскільки утворення тут водневих зв’язків стабілізує саме ці конформації.

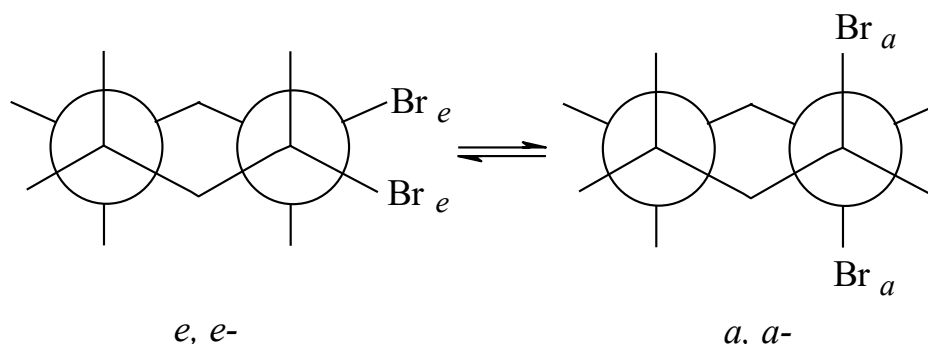
**Задача 4.** Оцінити конформаційну стійкість основних станів для 1,2-дибромциклогексану. Записати найстійкіші конформації (“ванни”, “крісла”, “твісту”, *цис*- і *транс*-ізомерні форми, *аксіальні* та *екваторіальні* позиції функціональних груп); пояснити їх стійкість; показати інверсію циклу.

**Розв’язання:** Зобразимо стереоізомери 1,2-дибромциклогексану спочатку у вигляді їх найстійкіших конформацій “крісла” з аксіальними та екваторіальними позиціями функціональних груп – атомів Br; а потім – з урахуванням цих конформацій у вигляді здвоєних проєкцій Ньюмена. У *транс*-ізомерів обидва замісники аксіальні (*a,a*-ізомер), у *цис*-ізомерів один замісник екваторіальний, другий аксіальний (*a,e*-ізомер). Якщо уявити собі, що кільце циклогексану стає плоским, орієнтація замісників відповідатиме «справжнім» *цис-транс*-ізомерам.



Необхідно ще раз підкреслити, що *e,e*-і *a,e*-форми – це справжні, стійкі, здатні окремо існувати стереоізомери –  $\sigma$ -діастереомери, кожен з яких має свої характерні властивості. Розрізняються вони, зокрема, і за запасом енергії; природно, що термодинамічно стійкішою є дієкваторіальна *e,e*-форма. Цей діастереомер у

результаті інверсії міг би перейти в іншу конформацію, проте це був би не новий стереоізомер, а лише інша (діаксіальна **a,a**-, як правило, не вигідна) інверсійна форма **e,e**-ізомеру:



### 1.1.2. Контрольні завдання

1. Оцінити конформаційну стійкість основних станів для наступної сполуки:

- 3-нітробутан-2-ол;
- 3-бромбутан-2-ол;
- 1-нітропропан-2-ол;
- 1,1-дибромпропан-2-ол;
- 3-хлорпропан-2-ол;
- 3-метилбутан-2-ол;

*Дати детальні пояснення наступних запитань:*

- пояснити утворення основних конформаційних станів;
- записати основні конформери різними способами (формули “козла” та Ньюмена);
- детально пояснити номенклатури конформаційних станів двома відомими способами (за старшинством чи унікальністю груп та системою Кляйна – Прелога);
- пояснити, які фактори впливають на стан конформаційної рівноваги;
- оцінити стабільність конформерів для сполуки враховуючи існуючі впливи (записати у вигляді таблиці);
- побудувати енергетичну діаграму.

2. Оцінити конформаційну стійкість основних станів для наступної сполуки:

- 1-бром-2-метилциклогексан;
- 1,2-диметилциклогексан;
- 1,3-диметилциклогексан;
- 1,4-диметилциклогексан;
- 1-метил-3-хлорциклогексан;
- 2-аміноциклогексанол.

*Дати детальні пояснення наступних запитань:*

- записати всі існуючі конформації (“ванни”, “крісла”, “твісту”, *цис*- і *транс*-ізомерні форми дизаміщених похідних, *аксіальні* та *екваторіальні* позиції функціональних груп);
- пояснити їх стійкість;
- показати інверсію циклу;
- вказати існування оптичної активності сполуки;
- побудувати енергетичну діаграму.

## 1.2. ОСНОВНІ ВИДИ ТА ЕЛЕМЕНТИ ХІРАЛЬНОСТІ

У залежності від просторової будови хіральних молекул (і наявності певного елемента хіральності) розрізняють наступні види хіральності:

- ✓ центр – центральна (точкова) хіральність,
- ✓ вісь – осьова (аксіальна) хіральність,
- ✓ площина – планарна хіральність,
- ✓ спіраль – спіральна хіральність.

Елементом хіральності називається та частина молекули, яка саме спричиняє появу хіральності.

Хіральна молекула може містити і декілька елементів хіральності одночасно, однакових або різних.

До групи сполук з центральною хіральністю належать всі сполуки, які мають 4 різних замісники біля хірального атома. Оптична активність таких сполук неоднакова і залежить головним чином від різниці поляризованості замісників.

Таким чином, до сполук з центральною хіральністю відносять:

А) сполуки тетраедричної будови з хіральним атомом Карбону, а також іншими чотиривалентними атомами (N, P, S, Si, Ge, Sn).

Існують і *некарбонові хіральні центри*. Така центральна хіральність зустрічається, наприклад, у четвертинних амонієвих солях і N-оксидах (хіральний атом Нітрогену), фосфінооксидах (хіральний атом Фосфору), сульфоксидах (хіральний атом Сульфуру).

Отже, у якості центру хіральності може виступати будь-який атом (C, N, P, S, Si, Ge, Sn) сполучений з чотирма різними замісниками. Що можна вважати за різні замісники?

1) У випадку атомів – це може бути інший ізотоп (наприклад: H, D, T).

2) У випадку радикалів – будь-які відмінні за структурою радикали (конструкційні і конфігураційні).

Існують, однак, і сполуки з іншою просторовою структурою хірального центру.

Б) трьохкоординовані сполуки.

3) Неподілена пара електронів гетероатома може вважатися умовно замісником, якщо її положення чітко фіксоване в просторі.

### Висновки

1. Найчастіше центром хіральності є тетракоординований атом, у якого всі чотири замісники є різні.

2. Трикоординований атом з трьома різними замісниками може бути центром хіральності, якщо молекула має пірамідальну будову і з тих чи інших причин є неможлива інверсія цієї піраміди через проміжковий плоский стан.

3. Центром хіральності може бути центр поліциклічної структури, в якій біля всіх вузлових атомів розміщені різні замісники.

4. У координаційних сполук центром хіральності можуть бути іони з координаційними числами від 4 до 7, для яких кількість різних замісників залежить від будови молекули.

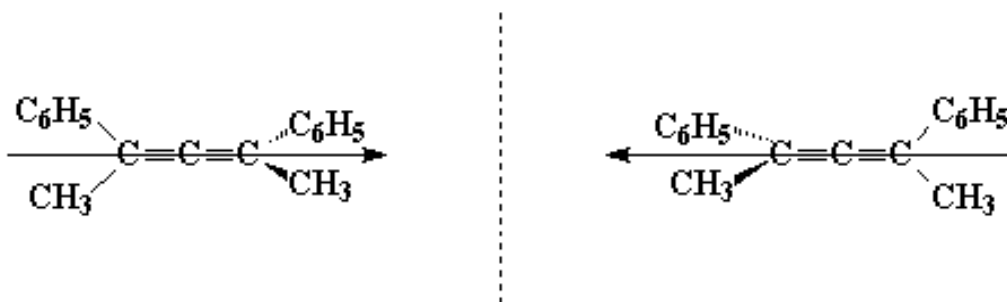
### **Осьова (аксіальна) хіральність; вісь хіральності**

Є цілий ряд типів сполук, які мають певні елементи симетрії, однак є хіральними. До таких речовин відносяться похідні алену (кумулени), дифенілу, спіранових та алкіліденциклічних вуглеводнів.

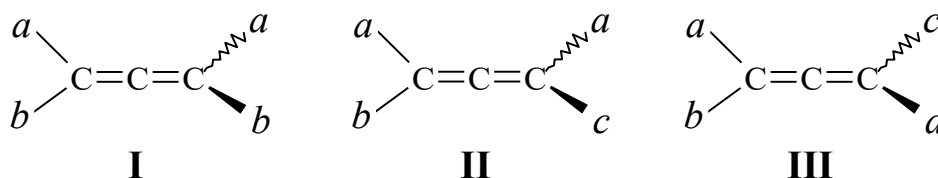
### **Стереοізомерія похідних алену**

Хіральність молекул кумуленів обумовлена певним просторовим розташуванням замісників щодо осі (показана на рисунку стрілкою), яка проходить через атоми Карбону, що сполучені подвійними зв'язками. Елементом хіральності і є ця довга вісь молекули, яку називаємо віссю хіральності, а поява оптичної активності зумовлена дисиметричним розташуванням замісників *a-b*, *c-d* відносно неї. Такі сполуки називаються сполуками з осьовою (аксіальною) хіральністю.

Видно, що наведені нижче сполуки є дзеркальними відображеннями, а, значить, оптичними антиподами:



Головна істотна умова – щоб кожний замісник був відмінний від найближчого сусіда, *т.б.*, біля одного атома Карбону (у стані  $sp^2$ -гібридизації) мають бути два різні замісники ( $a \neq b$ ,  $c \neq d$ ). При цьому група *a* може бути ідентична групі *c*, а група *b* – групі *d*:



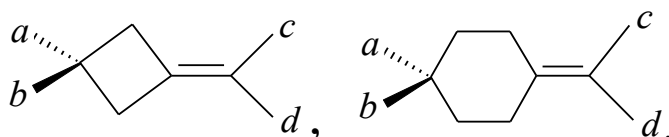
У випадку сполуки **I** існують два енантіомери.

Сполуки **II** і **III** крім енантіомерів, будуть мати ще і діастереомери.

### **Стереοізомерія похідних алкіліденциклоалканів**

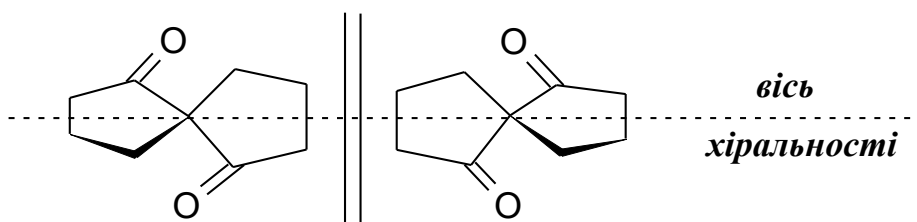
Дещо подібна картина спостерігається і для заміщених алкіліденциклоалканів.

Якщо один з  $\pi$ -зв'язків аленів замінити на цикл, то утворена структура матиме необхідну жорсткість (забезпечену  $sp^2$ -гібридизацією центрального атома Карбону), а з дисиметричним розташуванням замісників буде хіральною. У таких сполук цикл (або його частина) і подвійний зв'язок, що з ним сполучений, теж утворюють взаємно-перпендикулярні площини. Замісники можуть бути всі різні або ж так як і у алену (різні 2 чи 3):



### **Стереοізомерія спіранів**

Обидва кільця спіранів подібно до  $\pi$ -зв'язків алену є ортогональними. Жорсткість структури таких сполук забезпечує  $sp^3$ -гібридизований центральний спіроатом Карбону. При аналізі ізомерії спірантів неплоскі кільця, як наприклад циклогексанові, можна спрощено уявляти собі як плоскі.



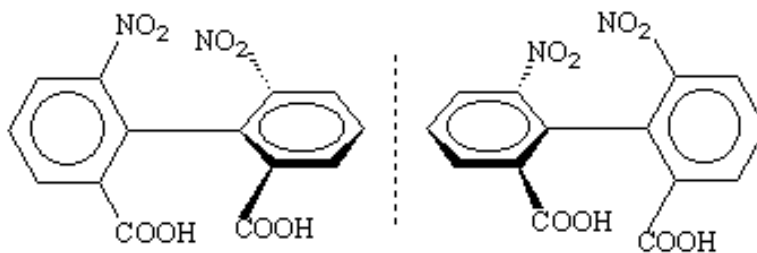
Осі хіральності в молекулах спіранів проходять через вузловий атом.

Адже у них обидва цикли розміщуються у взаємно-перпендикулярних площинах. Причому, як у цьому так і в попередньому випадку, до складу циклу можуть входити і гетероатоми, які вже будуть одним відмінним “замісником” для такої системи.

### **Атропоізомерія**

Найпоширеніший випадок атропоізомерії припадає на *орто*-заміщені похідні біфенілу. Якщо в *о*-позиції (положення-2) до  $\sigma$ -зв'язку знаходиться об'ємна група, то вільне повертання навколо C–C-зв'язку, що сполучає аренові кільця, буде утруднюватися. Ще краще, якщо ввести два, три або і чотири об'ємні замісники в *о*-

і *o'*-позиції (2,2',6,6'). Таким чином одержують оптично активні похідні біаренів, які мають вісь хіральності:



### Висновок

Різне розташування замісників вздовж певної осі симетричної молекули приведе до появи осьової хіральності, якщо інверсія структури є неможлива або утруднена, за рахунок:

- утворення двох кумульованих  $\pi$ -зв'язків;
- утворення  $\pi$ -зв'язку і циклу з одним і тим самим атомом;
- блокування вільного повертання однієї частини біарену відносно іншої об'ємним замісником у *o*-, *o'*-положеннях, *т.б.* у взаємно-перпендикулярних площинах.

### **Планарна хіральність; площина хіральності**

Інший випадок, коли джерело хіральності криється не в асиметрії центральної точки або осі, а в площині, причому хіральність виникає завдяки атомам або групам, які лежать з одного боку площини так, що зникає як елемент симетрії й сама площина.

Появу планарної хіральності можна чекати в таких плоских органічних молекул як похідні етилену, ароматичні сполуки, *т.б.* у сполуках, молекули яких містять у своїй структурі фрагмент площини: бензольне ядро,  $\pi$ -зв'язок. При цьому необхідно врахувати можливість визначення в таких молекулах верху і низу – “*мітки*”. Є два прийоми для нанесення “*мітки*”.

**Метод А** полягає у введенні плоскої органічної молекули до складу  $\pi$ -комплексних металорганічних сполук, де два боки плоского фрагмента стають нерівноцінними через координаційні зв'язки з металом по одному з них. Такі мічені

органічні молекули становлять групу  $\pi$ -олефінових, аренових, циклопентадієнільних та подібних комплексів.

**Метод Б** передбачає ліквідацію еквівалентності обох боків плоскої молекули введенням до її складу такого ланцюжка, який би за певної своєї довжини унеможливував незалежний рух плоскої частини молекули щодо нього. До таких сполук належать парациклофани та ін.

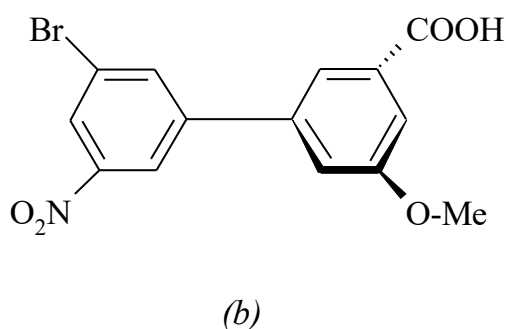
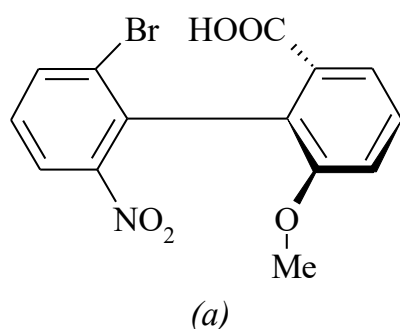
### Висновок

Розташування замісників збоку певної плоскої молекули приведе до появи планарної хіральності, якщо інверсія структури є неможлива або утруднена, за рахунок:

- утворенням  $\pi$ -комплексів;
- утворенням додаткового циклу з одного боку від плоскої частини молекули;
- блокуванням вільного повертання однієї плоскої частини молекули відносно іншої короткими ланцюгами в *m*- або *n*-положеннях.

#### 1.2.1. Приклади розв'язання завдань

**Задача 1.** Чи є хіральними наведені сполуки? Якщо є, то які елементи хіральності вони мають?



**Розв'язання:** З двох наведених сполук хіальною є лише сполука (a), вона характеризується осьовою хіральністю. Вісь хіральності проходить через центри аренових кілець та  $\sigma$ -зв'язок між ними. Хіральність цієї сполуки можлива тому, що інверсія її є неможлива або утруднена, за рахунок блокування вільного повертання однієї частини біарену відносно іншої навколо C–C-зв'язку, що сполучає аренові

кільця, об'ємними чотирма замісниками у *o*-, *o'*-положеннях (2,2',6,6'), т.б. у взаємно-перпендикулярних площинах.

У випадку другої сполуки (*b*) об'ємні замісники знаходяться в *m*-, *m'*-положеннях (3,3',5,6'), що не утруднює вільного повертання однієї частини біарену відносно іншої навколо С–С-зв'язку. Тому ця сполука не буде хіральною.

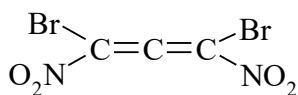
### 1.2.2. Контрольні завдання

1. Визначити серед наведених сполук хіральні. Вказати який елемент хіральності вони мають та вказати які з даних сполук мають хіральні атоми із координаційними числами 4 і 3. Зобразити можливі стереоізомери для хіральних структур.

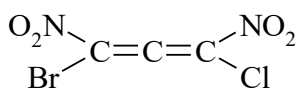
- |                                 |                              |
|---------------------------------|------------------------------|
| а) $\alpha$ -дейтеробензиламін; | е) 3-бромпентан;             |
| б) хлоряблучна кислота;         | є) етилпропіламін;           |
| в) 1,2,3-трихлорпропан;         | жс) $\alpha$ -дейтероетанол; |
| г) 3-хлормолочна кислота;       | з) 3-метилгексан;            |
| и) 2-хлорбутан;                 | и) 1,2,3-трихлорпентан;      |
| д) 3-бромпентан-2-ол;           | і) метилпропіламін.          |

2. Навести приклади сполук (4-6) з центральною хіральністю із не карбоновими хіральними центрами. Зобразити можливі стереоізомерні структури.

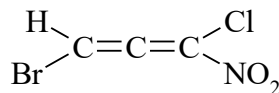
3. Чи є хіральними наведені сполуки? Якщо є, то які елементи хіральності вони мають?



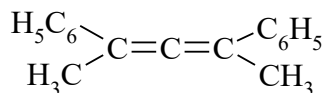
а)



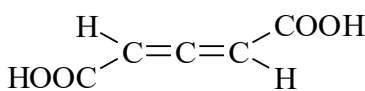
б)



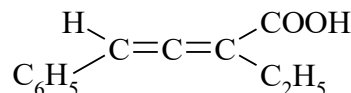
в)



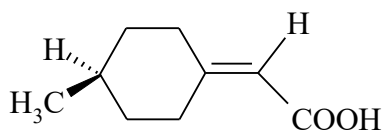
г)



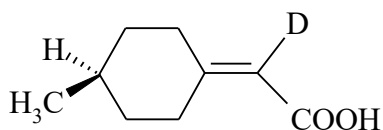
и)



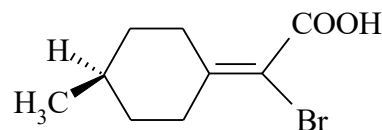
д)



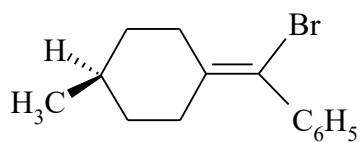
е)



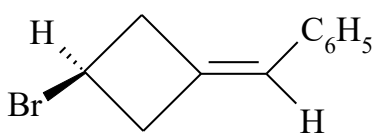
є)



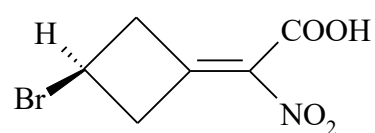
жс)



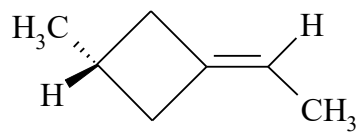
3)



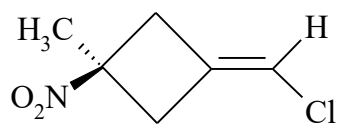
u)



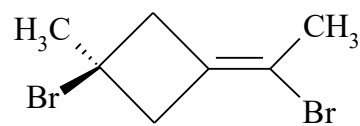
i)



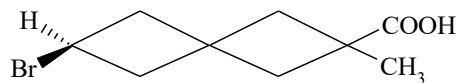
i)



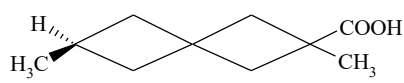
ū)



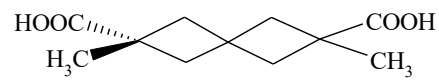
κ)



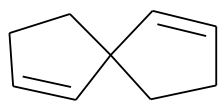
л)



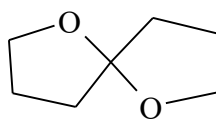
м)



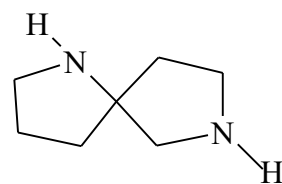
н)



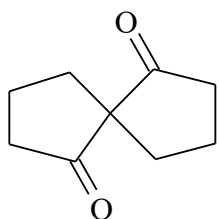
o)



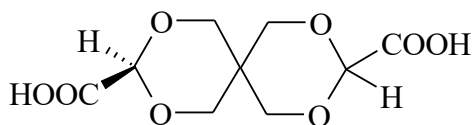
n)



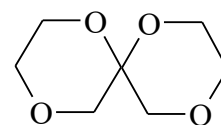
p)



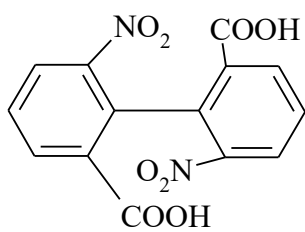
c)



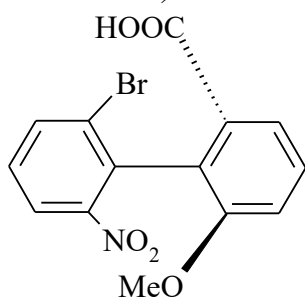
m)



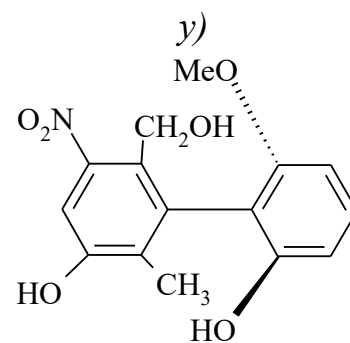
y)



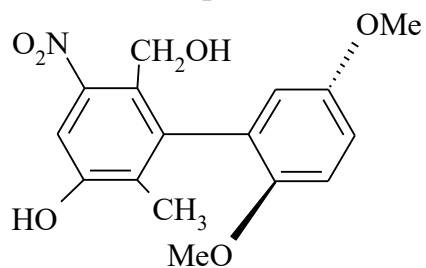
φ)



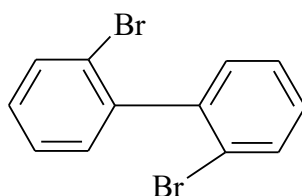
x)



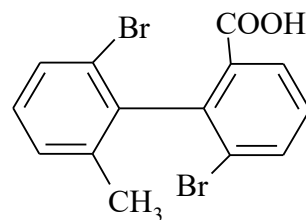
y)



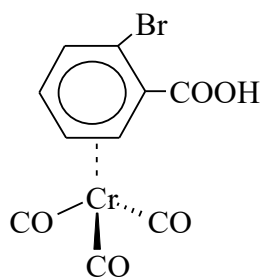
ψ)



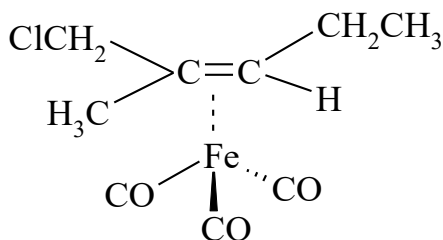
η)



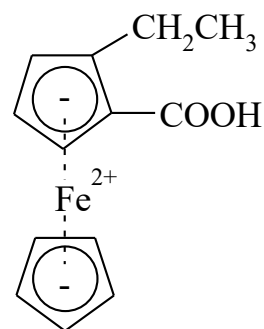
ι)



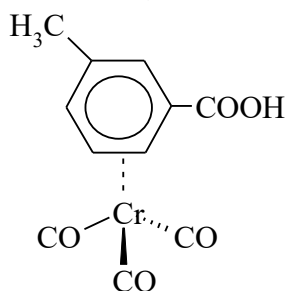
a)



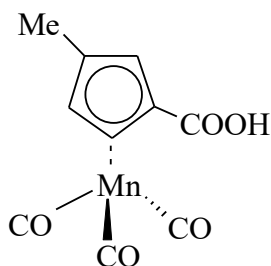
b)



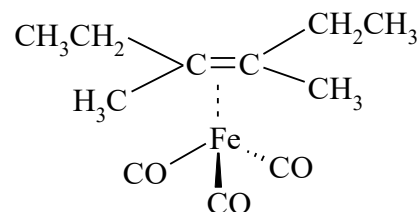
c)



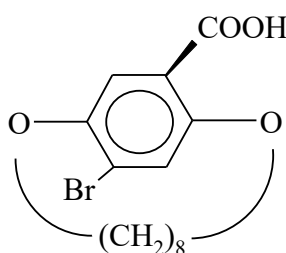
d)



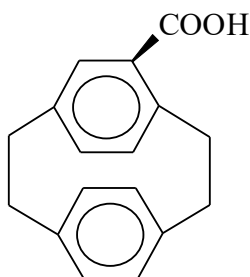
f)



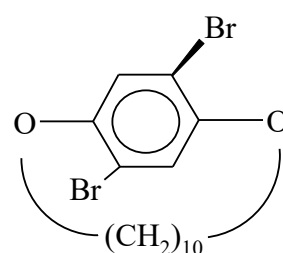
h)



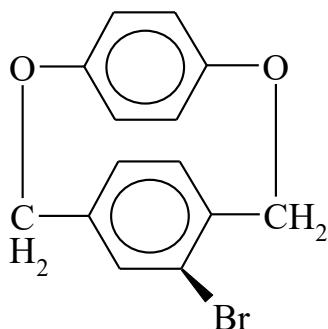
g)



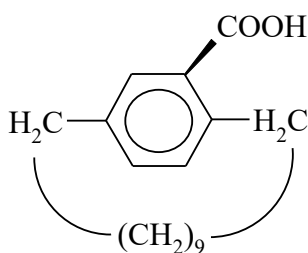
e)



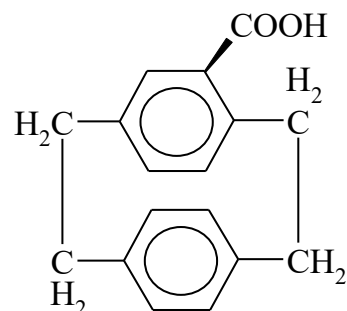
k)



l)



m)



n)

### 1.3. НОМЕНКЛАТУРА ЕНАНТІОМЕРІВ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЗНАКУ ПОВЕРТАННЯ ПЛОЩИНИ ПОЛЯРИЗОВАНОГО СВІТЛА

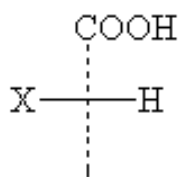
**Енантіомерами** називають два хіральні стереоізомери, які є дзеркальними відображеннями один одного (оптичними антиподами); вони мають однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, але відрізняються просторовою будовою

(абсолютна конфігурація) і повертають площину поляризованого світла на однаковий кут у різні сторони та мають різні фізіологічні властивості.

Історично перша – запропонована ще в 19 ст. Е. Фішером – найпростіша, проте і нині ще вживана система – **D, L-номенклатура** оптичних антиподів заснована на порівнянні проекційної формули вибраного енантіомеру з проекційною формулою якоїсь стандартної речовини, обраної у якості відносного внутрішнього “стандарту” (номенклатура на основі генетичних рядів).

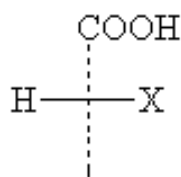
**D, L-Номенклатура** в першу чергу використовується в назвах  $\alpha$ -амінокислот,  $\alpha$ -оксикислот і вуглеводів. Позначення енантіомерів вибирають на основі проекційних формул Фішера.

**А)** Так, для  $\alpha$ -оксикислот і  $\alpha$ -амінокислот внутрішнім “стандартом” є верхня частина їх проекційної формули (в стандартному запису):



**L-оксикислоти** (X = OH)

**L-амінокислоти** (X = NH<sub>2</sub>)



**D-оксикислоти** (X = OH)

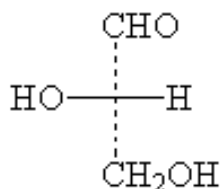
**D-амінокислоти** (X = NH<sub>2</sub>)

Конфігурацію всіх  $\alpha$ -оксикислот, що мають у стандартно написаній проекційній формулі Фішера гідроксильну групу **зліва** від вертикальної лінії (від лат. *laevus* – лівий), позначають знаком **L**; якщо ж гідроксил розташований в проекційній формулі **справа** (від лат. *dexter* – правий) – знаком **D**.

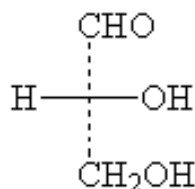
Для  $\alpha$ -амінокислот групою, що визначає належність до **D, L-рядів** є аміногрупа –NH<sub>2</sub>.

**Б)** Якщо в аміно- або гідроксикислоті є кілька аміно- або гідрокси-груп, то вказують їх взаємне розташування, користуючись приставками “*erimpro*”, “*treo*”. Віднесення кислоти до **D-** або **L-**ряду при цьому визначає –NH<sub>2</sub> або OH-група, яка знаходиться в  $\alpha$ -положенні до COOH-групи, розташованої вгорі у проекції Фішера:

**В)** Для позначення конфігурації вуглеводів внутрішнім “стандартом” є гліцериновий альдегід:



L-(–)-гліцеринний альдегід



D-(+)-гліцеринний альдегід

У молекулах цукрів позначення **D-** або **L-** відноситься до конфігурації нижнього асиметричного центру.

### Універсальна R, S-номенклатура Кана-Інгольда-Прелога

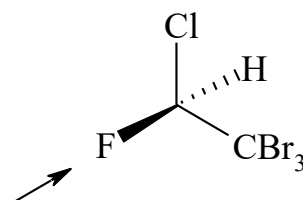
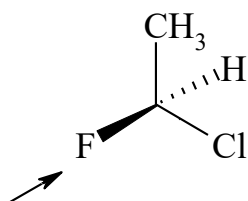
У правилах IUPAC використовують **R,S-систему** позначень енантіомерів, запропоновану Р. Каном, К. Інгольдом і В. Прелогом.

Їх підхід заснований на так званому правилі послідовності (старшинства), відповідно до якого замісникам біля асиметричного атома присвоюється різне старшинство. Це правило визначення старшинства замісників називають правилом Кана-Інгольда-Прелога.

Для позначення конфігурації асиметричних атомів у хіральних сполуках (так званих «конфігураційних індексів») молодший з чотирьох замісників розташовують на максимальному віддаленні від спостерігача.

Потім розглядають напрямок зменшення старшинства трьох інших замісників при певній орієнтації молекули щодо спостерігача.

*Стрілками позначено напрям зору спостерігача.*



Якщо при цьому старшинство трьох, що залишилися замісників зменшується за годинниковою стрілкою, центру хіральності приписують **R-конфігурацію**. Якщо зменшення старшинства відбувається проти годинникової стрілки, конфігурацію асиметричного атома позначають як **S-конфігурацію**.

## Правила визначення старшинства замісників

1. Чим більший атомний номер елементу (протонне число), сполученого безпосередньо з центром хіральності, в таблиці Менделєєва, тим старшим є замісник.

2. Неподілена пара електронів (НПЕ – *позначають n*) – наймолодший замісник; вважається замісником “фантомом” з нульовим номером.

3. Якщо з центром хіральності сполучені замісники, які мають у першому шарі однакові атоми, то старшинство груп визначають за другим, третім і більш далеким шаром.

При визначенні старшинства необхідно розглядати старші “відгалуження” замісників.

Оксигеновмісні відгалуження є старшими карбонових і, рухаючись за ними приходимо до більш старшої комбінації ( $\text{OCH}_3$  є старшою  $\text{OH}$ ).

4. У тих випадках, коли атом Карбону має кратні зв'язки з атомами наступного шару, формально вважають, що він сполучений з двома або відповідно трьома атомами цього виду.

Іноді для вибору старшинства замісників необхідно “розкрити” цикл, подібно до того, як здійснюють “розкриття” кратному зв'язку.

5. Групи з реально існуючими атомами є старшими тих угруповань, де такі ж атоми з'являються за рахунок подвійних чи потрійних зв'язків.

6. З двох ізотопів старшим є той, у якого більше масове число, наприклад, третій **T** старший від дейтерію **D**, а дейтерій старший від протію **H**.

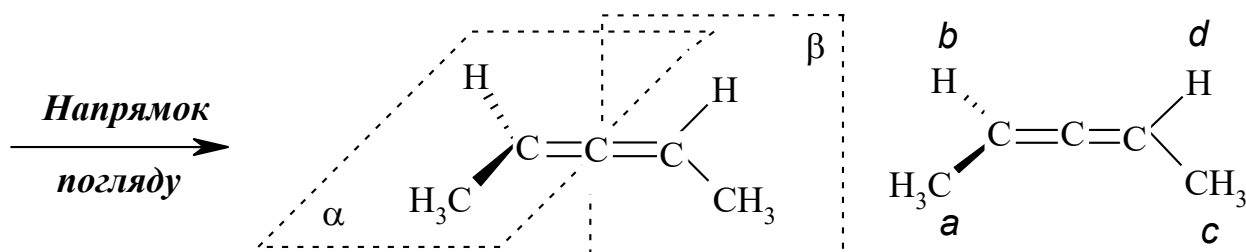
7. Замісник з **R**-конфігурацією є старшим замісника з **S**-конфігурацією, а угруповання атомів з **Z**-(*цис*)-конфігурацією подвійного карбон-карбонового зв'язку є старшим, ніж група з **E**-(*транс*)-конфігурацією.

Конфігурація молекул з **аксіальною хіральністю** визначається за допомогою **R,S**-номенклатури.

**A)** Розглянемо номенклатуру енантіомерів з аксіальною хіральністю на прикладі пента-2,3-дієну.

Насамперед треба знайти дві крайні групи атомів, на основі яких буде описано порядок навколо осі хіральності.

Кожна з пар груп атомів лежить в одній з ортогональних площин, які перетинають вісь хіральності й безпосередньо приєднані до угруповання, що власне, й створює вісь хіральності.



Виберемо з цих пар замісників ту пару, яка лежить на горизонтальній площині і вона є ближчою до нас.

Дальше молекулу орієнтуємо так, щоб дивитись на неї вздовж осі хіральності, та визначаємо для двох пар замісників, які бачимо, старшинство за правилами R,S-номенклатури.

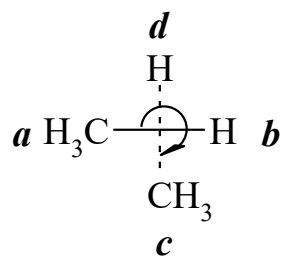
Для надання старшинства використовують додаткове правило, відповідно до якого два ближніх до нас за всіх умов атоми (чи групи) є старшими за віддалені від нас атоми (чи групи).

У наведеному вище прикладі молекули пента-2,3-дієну перед нами буде горизонтальна площина  $\alpha$  (це перпендикулярна до площини аркуша) з найближчими до нас двома замісниками ( $\text{CH}_3$  і  $\text{H}$ ), її ми позначимо суцільною лінією.

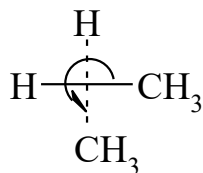
Цю лінію перетинатиме більш віддалена від нас вертикальна площина  $\beta$  (це площина аркуша), яку позначимо пунктирною лінією.

Отже, у даному випадку, **старшими** є замісники  $\text{CH}_3$  і  $\text{H}$  горизонтальної площини  $\alpha$ . Позначимо їх старшинство наступним чином:  $\text{CH}_3(6) - (a)$ ,  $\text{H}(1) - (b)$ . **Молодші** замісники  $\text{CH}_3$  і  $\text{H}$  вертикальної площини  $\beta$  дістають наступне старшинство:  $\text{CH}_3(6) - (c)$ ,  $\text{H}(1) - (d)$ .

Враховуючи, що старшинство замісників зменшується у ряду  $a \text{ CH}_3 > b \text{ H} > c \text{ CH}_3 > d \text{ H}$ , визначаємо конфігурацію молекули (наймолодша група  $\text{H} (d)$  розміщена зверху). Старшинством наймолодшої групи  $\text{H}(1) - (d)$  нехтуємо.



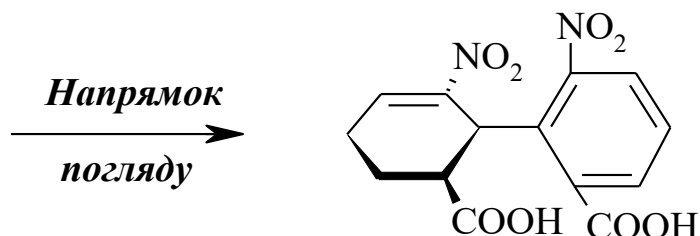
***R*-конфігурація**



***S*-конфігурація**

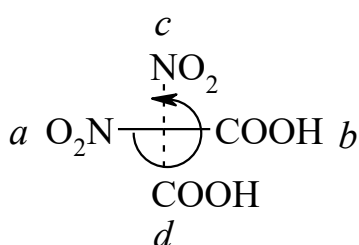
Б) У випадку дифенілових похідних конфігураційний індекс визначається на основі старшинства замісників, що перебувають у положеннях 2,6- та 2',6'-ароматичних ядер.

Наприклад: 6,6'-динітродифеніл-2,2'-дикарбонова кислота:

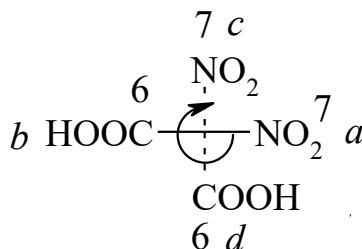


Знову ж таки, у даному випадку, старшими є замісники NO<sub>2</sub>(7) і COOH(6) горизонтальної площини. Позначимо їх старшинство наступним чином: NO<sub>2</sub>(7) – (*a*), COOH(6) – (*b*). Молодші замісники NO<sub>2</sub>(7) і COOH(6) вертикальної площини дістають наступне старшинство: NO<sub>2</sub>(7) – (*c*), COOH(6) – (*d*).

Враховуючи, зменшення старшинства замісників у ряду *a* NO<sub>2</sub> > *b* COOH > *c* NO<sub>2</sub> > *d* COOH, визначаємо конфігурацію молекули (наймолодша група COOH (*d*) розміщена знизу). Старшинством наймолодшої групи COOH(6) – (*d*) нехтуємо.



***S*-конфігурація**



***R*-**

## Номенклатура енантімерів з планарною хіральністю

Прикладами таких сполук є металоцени, парациклофани, акса-сполуки (сполуки, у яких аліциклічне кільце надто мале, щоб ароматичне кільце могло через нього повернутись).

Так, площиною хіральності акса-сполук є площина бензольного кільця. У парациклофанах у якості площини хіральності розглядається найбільш заміщене бензольне кільце.

Для того, щоб визначити порядок застосування R,S-номенклатури для планарно-хіральних молекул слід дотримуватись таких правил:

1. Вибирають площину хіральності. Серед можливих альтернатив такою є площина, де лежить найбільше число атомів без будь-якої деформації валентних кутів. Вона утворена ненасиченим і кон'югованим ненасиченим зв'язком, ароматичною системою та атомами чи групами, безпосередньо з ними пов'язаними.

2. Далі аналізують атоми, що приєднані до хіральної площини, але до неї не належать. З цих атомів вибирають такий, що має переваги за правилом старшинства R, S-номенклатури. Цей “визначаючий” атом ***p*** (часто називають пробним або пілотним) позначають зірочкою (\*).

3. Наступний крок полягає в тому, що потрібно перейти від атома ***p*** до розташованого у площині атома, з яким він безпосередньо пов'язаний. Цей атом стає найстаршим (***a***). Якщо таких атомів більш як один, то визначають їх старшинство за правилами R, S-номенклатури і найстаршого з них позначають через (***a***). Атом ***a*** має найвищий пріоритет серед атомів, що лежать у площині хіральності.

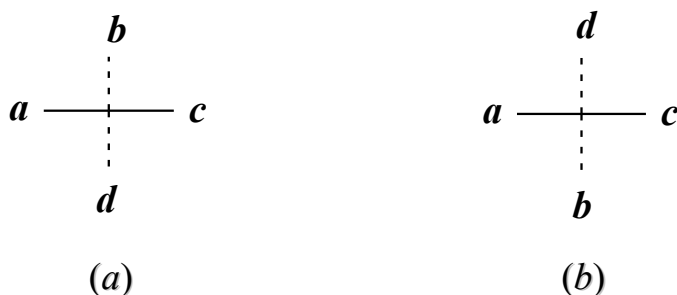
4. Аналогічно визначають другий за пріоритетами атом (***b***) з тих, що лежать у площині хіральності й безпосередньо пов'язані з атомом ***a***. З атомів приєднаних до атома (***b***) вибирають за тими ж правилами атом з пріоритетом (***c***).

5. Молекулу орієнтують так, щоб дивитись на неї в напрямку від атома ***p*** до хіральної площини, тоді, якщо три послідовні атоми (***a***, ***b***, ***c***) з найбільшим старшинством утворюють у хіральній площині ламану лінію, яка згинається за годинниковою стрілкою, тоді конфігурація сполуки ***R***, а якщо ламана лінія згинається проти годинникової стрілки – тоді конфігурація сполуки ***S***.

## Визначення знаку обертання площини поляризованого світла

Для позначення відмінності енантіомерів між собою застосовують знаки обертання площини поляризованого світла: правообертаючі (+) і лівообертаючі (–).

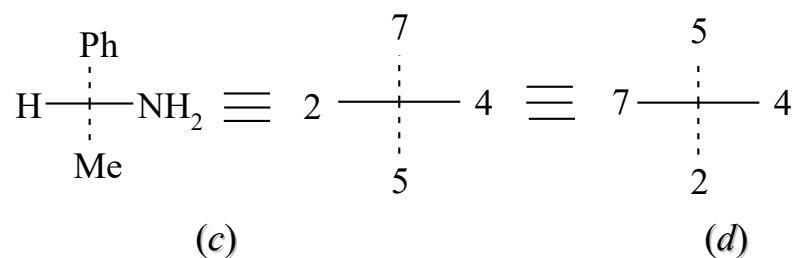
Для визначення знаку обертання Брюстер запропонував наступне **емпіричне правило**. Асиметричний атом, що має абсолютну конфігурацію (*a*), створює праве обертання, якщо поляризованість замісників зменшується в ряді ***a > b > c > d*** (*т.б.*, падає за годинниковою стрілкою). Якщо абсолютна конфігурація відповідає формулі (*b*) (падіння поляризованості замісників проти годинникової стрілки), то обертання ліве.



Групи, що найчастіше зустрічаються в якості замісників при асиметричному центрі, по зменшенню їх поляризованості можна розташувати в наступний умовний ряд:

|    |     |     |     |     |     |                            |          |                         |     |    |   |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------------|----------|-------------------------|-----|----|---|
| 12 | 11  | 10  | 9   | 8   | 7   | 6                          | 5        | 4                       | 3   | 2  | 1 |
| I> | Br> | SH> | Cl> | CN> | Ph> | COOH>                      | R>       | NH <sub>2</sub> >       | OH> | H> | F |
|    |     |     |     |     |     | (COOR, CONH <sub>2</sub> ) | (Me, Et) | (NHR, NR <sub>2</sub> ) |     |    |   |

Для визначення знаку обертання, наприклад, (*R*)- $\alpha$ -фенілетиламіну (*c*), замінімо групи у формулі їх порядковими номерами з ряду Брюстера і перетворимо формулу так, щоб знизу виявився замісник з найменшою поляризованістю (*d*). При перетворенні проекційних формул користуємось правилами Фішера! У перетвореній формулі поляризованість замісників зменшується за годинниковою стрілкою, що відповідає правому обертанню. Як відомо, (*R*)- $\alpha$ -фенілетиламін дійсно має праве обертання.



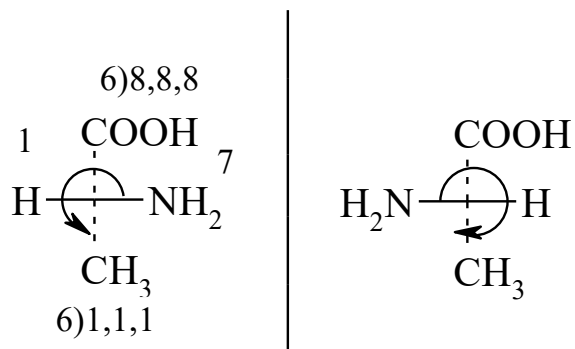
При визначенні знаку обертання використовуємо правила Фішера для перетворення проекційних формул.

### 1.3.1. Приклади розв'язання завдань

**Задача 1.** Навести структурні формули енантіомерів для 2-амінопропанової кислоти, 2-амінобутанової кислоти і мезовинної кислоти. Пояснити принципи застосування D,L-номенклатури для цих енантіомерних сполук. Визначити конфігурації хіральних атомів у наведених сполуках згідно R,S-номенклатури Кана-Інгольда-Прелога.

**Розв'язання:** Зобразимо структурні формули для даних сполук у вигляді формул Фішера, оскільки всі ці сполуки мають хіральні атоми Карбону.

- 2-амінопропанова кислота  $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ :



*енантіомери*

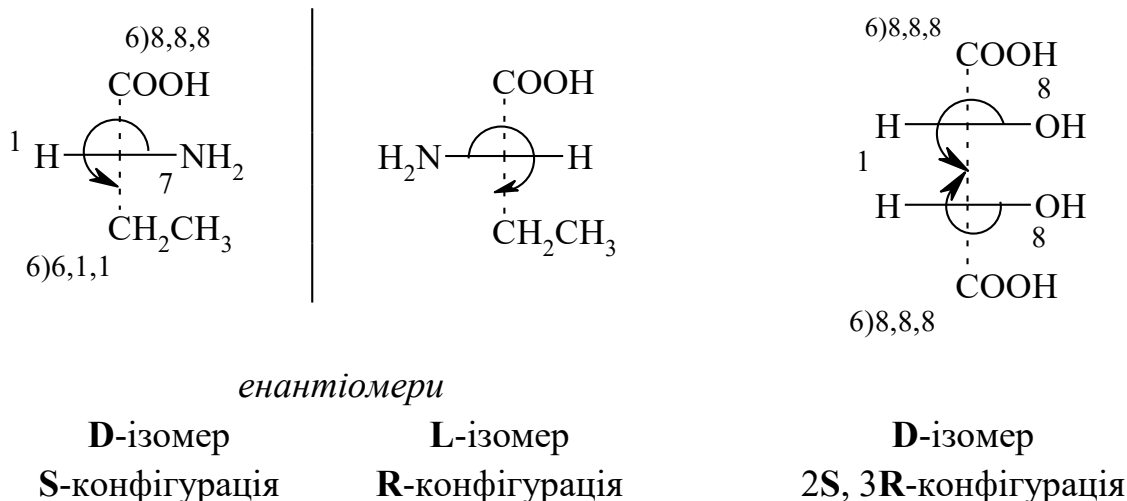
**D-ізомер**

**L-ізомер**

**S-конфігурація**

**R-конфігурація**

- 2-амінобутанова кислота  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$  і мезовинна кислота:



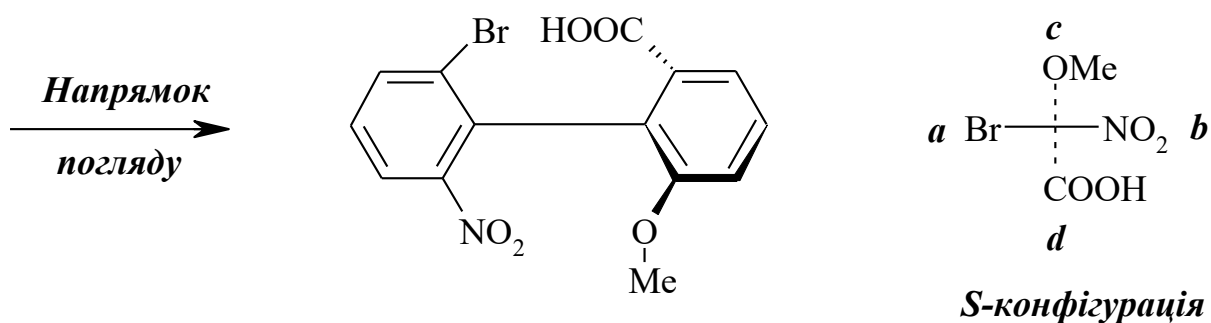
**Задача 2.** Яким видом хіральності володіють сполуки:

- а) 2-бром-2'-карбокси-6'-метокси-6-нітродифеніл;
- б) 3-гідроксидифеніл-2-метил-3',6'-диметокси-5-нітро-6-оксиметилдифеніл і
- в) хіральний оксим?

Визначити конфігураційні індекси для цієї сполуки згідно R,S-номенклатури Кана-Інгольда-Прелога.

**Розв'язання:**

а) Сполука 2-бром-2'-карбокси-6'-метокси-6-нітродифеніл відноситься до групи дифенілових похідних, а отже вона володіє аксіальною хіральністю.

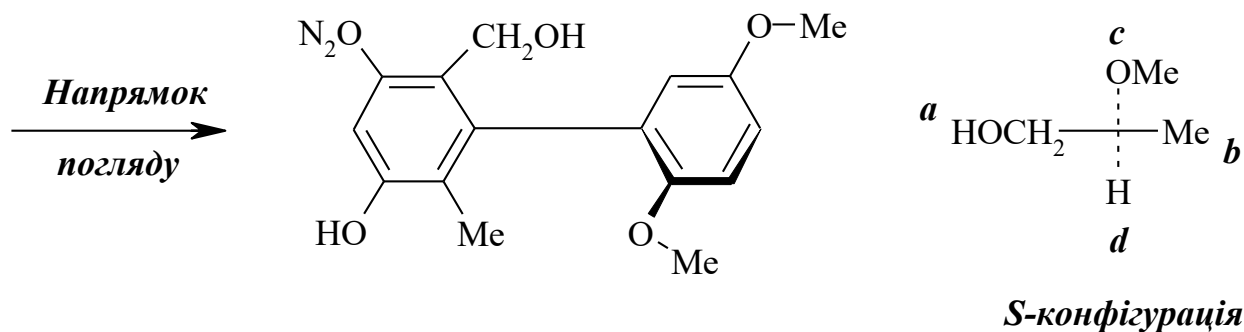


У даному випадку, старшими є замісники вертикальної площини (*тому що вона ближча до нас*) і вони дістають наступне старшинство: Br(35) – (**a**), NO<sub>2</sub>(7) – (**b**). Молодші замісники OMe(8) і COOH(6) горизонтальної площини дістають наступне старшинство: OMe(8) – (**c**), COOH(6) – (**d**).

Враховуючи, зменшення старшинства замісників у ряду **a > b > c > d**, визначаємо конфігурацію молекули (наймолодша група COOH (**d**) розміщена знизу). Старшинством цієї наймолодшої групи COOH(6) – (**d**) нехтуємо.

Відповідь: сполука має *S*-конфігурацію.

б) Сполука 3-гідрокси-2-метил-3',6'-диметокси-5-нітро-6-оксиметилдифеніл також відноситься до групи дифенілових похідних, а отже вона володіє аксіальною хіральністю.



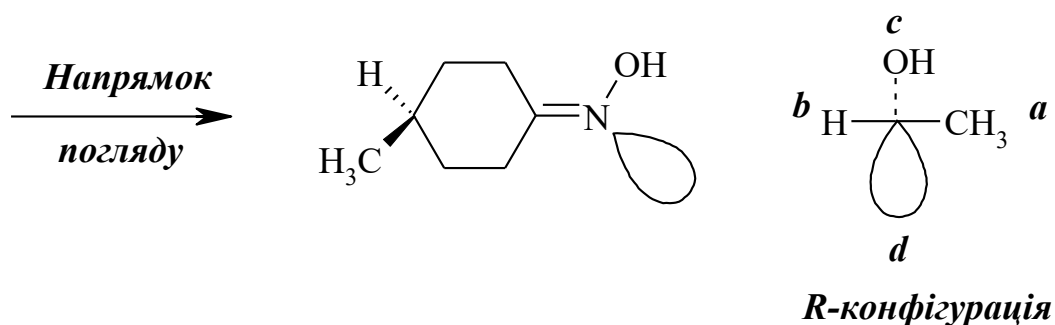
У цьому випадку, старшими є замісники вертикальної площини Me(6:1,1,1) і CH<sub>2</sub>OH(6:8,1,1). Позначимо їх старшинство наступним чином: CH<sub>2</sub>OH – (*a*), Me – (*b*). Молодші замісники OMe(8) і H(1) горизонтальної площини дістають наступне старшинство: OMe – (*c*), H – (*d*).

Враховуючи, зменшення старшинства замісників у ряду  $a > b > c > d$ , визначаємо конфігурацію молекули. Старшинством наймолодшої групи H – (*d*) нехтуємо.

Відповідь: сполука має *S*-конфігурацію.

Чому молодшими замісниками горизонтальної площини вибрано OMe(8) і H(1)? Нагадаємо: у випадку дифенілових похідних конфігураційний індекс визначається на основі старшинства замісників, що перебувають у положеннях 2,6- та 2',6'-ароматичних ядер.

в) Тим самим способом описуються конфігурації й інших молекул з аксіальною хіральністю – наприклад хіральний оксим:

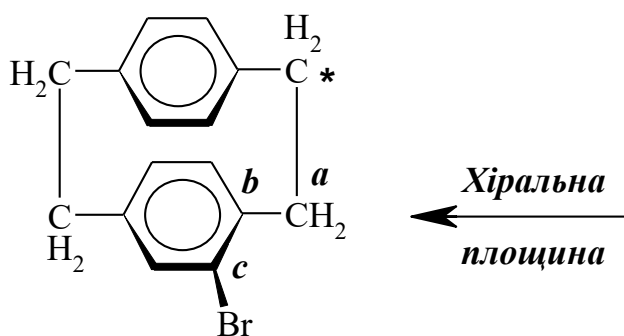


Відповідь: сполука має *R*-конфігурацію.

**Задача 3.** Яким видом хіральності володіє сполука типу парациклофану наведеної структури? Визначити конфігураційні індекси для цієї сполуки згідно R,S-номенклатури Кана-Інгольда-Прелога.

**Розв’язання:** Сполука, що відноситься до парациклофанів володіє планарною хіральністю.

У молекулі розглядуваного парациклофану хіральну площину утворює нижнє бензольне кільце зі своїми замісниками.



*S*-конфігурація

*p*-Атомом має бути один з атомів Карбону двох метиленових груп, що лежать у площині верхнього бензольного кільця. А зірочкою позначимо саме той, який має пріоритет за правилами R, S-номенклатури.

Метиленова група, що приєднана до *p*-атома й лежить у хіральній площині, набуває позначення атома *a*.

Приєднаний до останнього єдиний атом хіральної площини дістає позначення атома *b*.

До атома *b* приєднано два атоми, і саме той, який має пріоритет за правилами R,S-номенклатури, дістає позначення атома *c*.

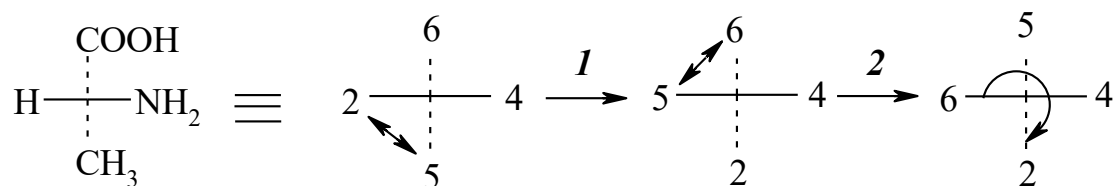
Спостерігаючи структуру у напрямі від атома *p*, помічаємо, що старшинство замісників *a* > *b* > *c* зменшується в напрямі руху проти годинникової стрілки.

Робимо висновок, що дана структура має *S*-конфігурацію.

**Задача 4.** Користуючись емпіричним правилом Брюстера визначити знак обертання площини поляризованого світла для молекули D-аланіну.

**Розв’язання:** Для визначення знаку обертання замінимо групи у формулі D-аланіну їх порядковими номерами з ряду Брюстера і перетворимо формулу (не змінюючи конфігурації) так, щоб знизу виявився замісник з найменшою поляризованістю. При перетворенні проекційних формул користуємось правилами Фішера!

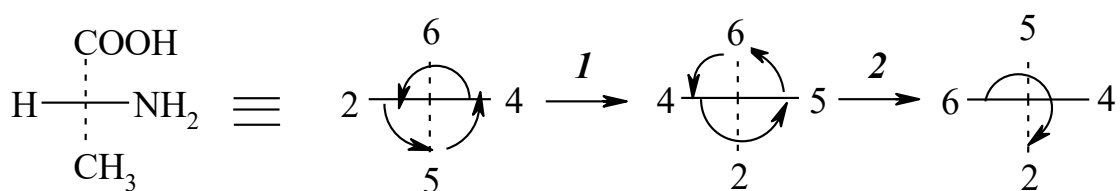
1. **Можна** проводити дві (або будь-яке парне число) перестановок замісників біля хірального атома, що не змінює стереохімічного сенсу формули. Найменша цифра повинна бути знизу:



У перетвореній формулі поляризованість замісників зменшується за годинниковою стрілкою, що відповідає правому обертанню.

Відповідь: молекула D-аланіну є правообертаючою (+).

2. **Можна** проводити кругову перестановку трьох будь-яких замісників біля хірального атома за годинниковою стрілкою або проти неї. Четвертий замісник при цьому залишається на своєму місці (така операція є еквівалентною двом перестановкам):



Відповідь: молекула D-аланіну є правообертаючою (+).

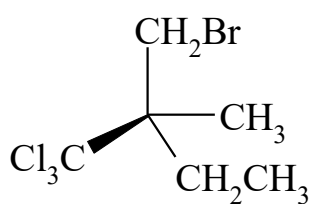
### 1.3.2. Контрольні завдання

1. Навести структурні формули енантіомерів для наведених сполук. Пояснити принципи застосування D,L-номенклатури для цих енантіомерних сполук:

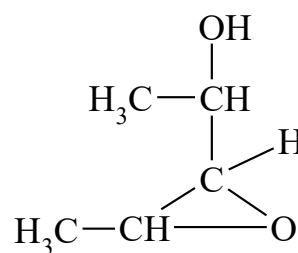
- 2-аміно-3-гідроксипентанова кислота;
- 2-аміно-3-гідроксибутанова кислота;
- 2,3-дигідрокси-3-метилгексанова кислота;

- з) 2-аміно-3-гідрокси-3-метилпентанова кислота;  
 ґ) 2,3-дигідроксипентанова кислота;  
 д) 2-аміно-3-гідрокси-3,4-диметилпентанова кислота;  
 е) 2,3-дигідрокси-4-метилпентанова кислота;  
 є) 2,3-дигідрокси-3,4-диметилпентанова кислота.

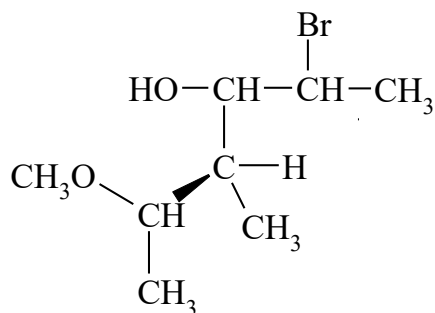
2. Визначити конфігурації хіральних атомів у наведених сполуках згідно R,S-номенклатури Кана-Інгольда-Прелога:



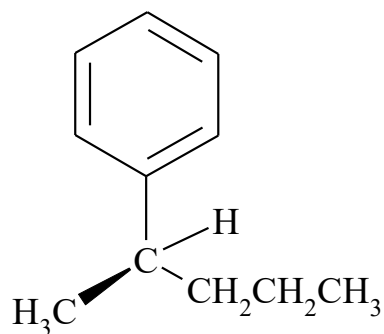
а)



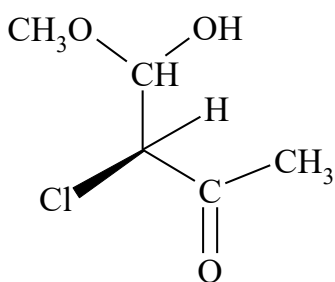
б)



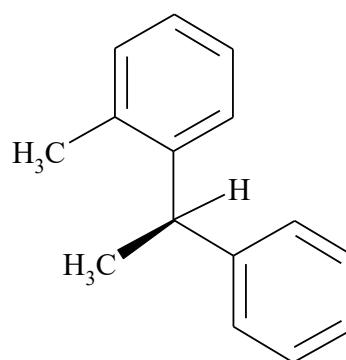
в)



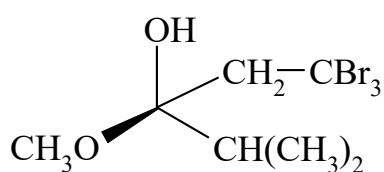
г)



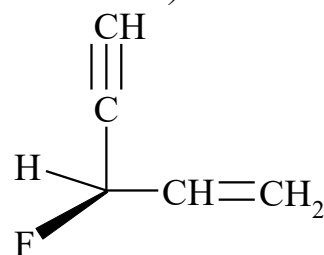
ґ)



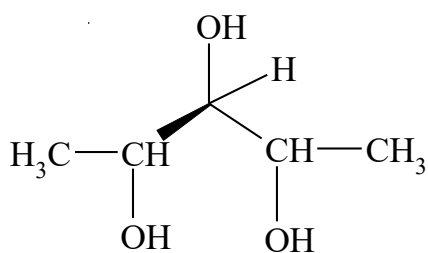
д)



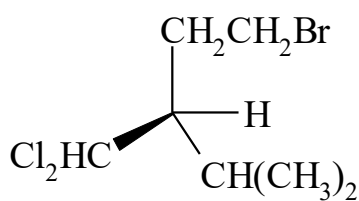
е)



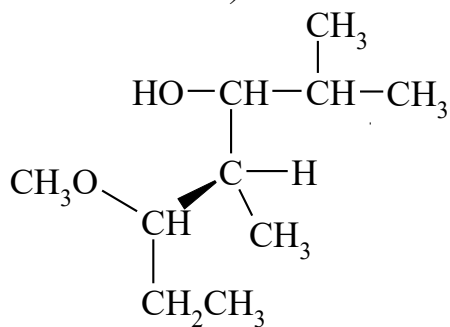
є)



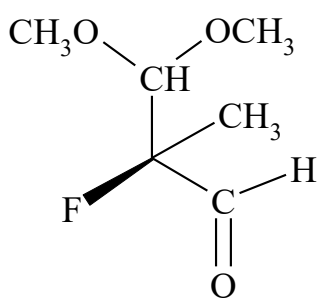
жс)



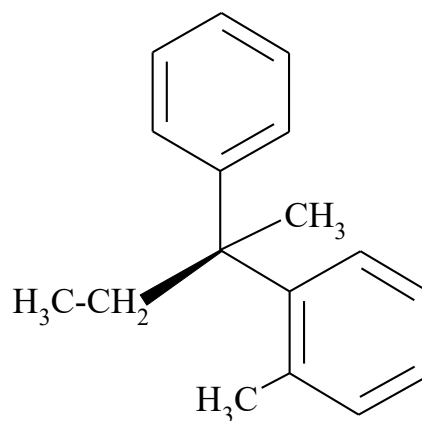
и)



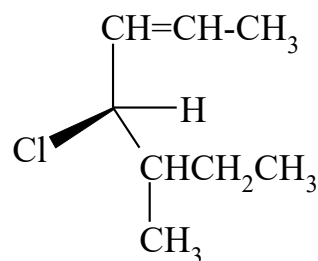
і)



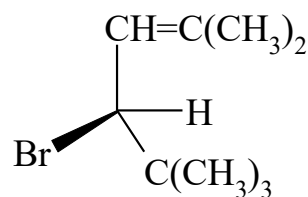
к)



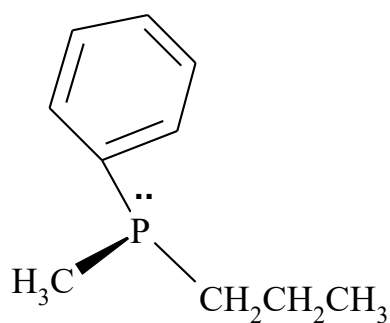
з)



і)



й)

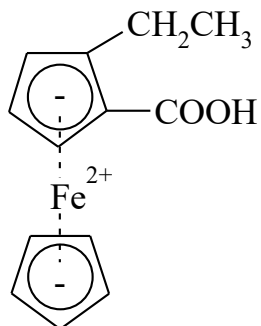


л)

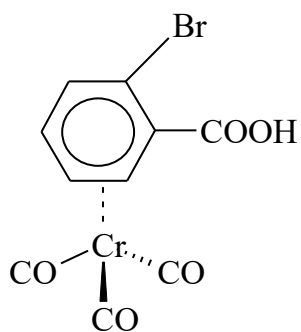
3. Яким видом хіральності володіють дані сполуки? Визначити конфігураційні індекси для наведених сполук згідно R,S-номенклатури Кана-Інгольда-Прелога:

- 1,3-дифенілален;
- 1,3-диметил-1-фенілален;
- 6,6'-дибромо-2,2'-диметилдифеніл;

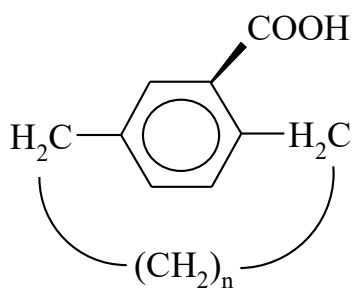
- з) 1-етил-3-фенілален;  
 г) 6,6'-диметилдифеніл-2,2'-дикарбонова кислота;  
 д) 1-метил-3-фенілален;  
 е) 6,6'-диметокси-2,2'-дихлородифеніл;  
 є) 6,6'-динітро-2,2'-дихлородифеніл.



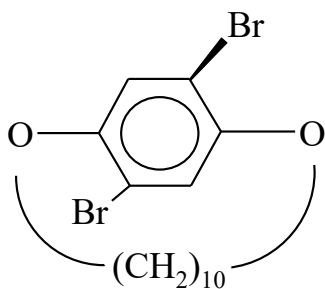
ж)



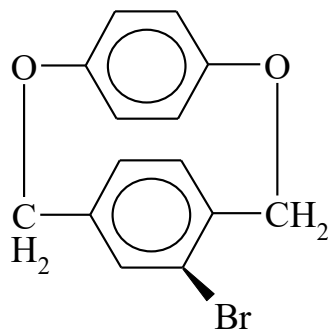
и)



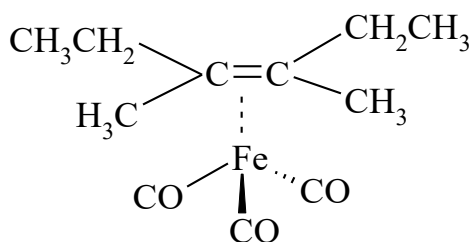
і)



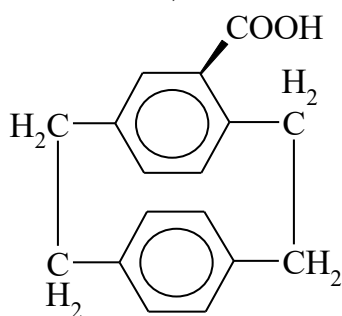
к)



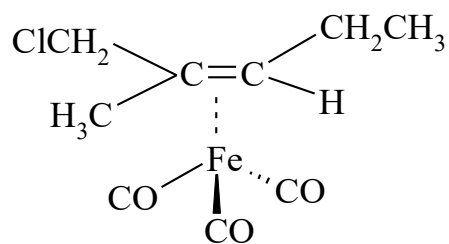
з)



і)



й)



л)

4. Користуючись емпіричним правилом Брюстера визначити знак обертання площини поляризованого світла для наступних сполук:

- a) L-2-гідроксипропанова кислота;
- б) D-2-гідроксибутанова кислота;
- в) L- $\alpha$ -амінопропіонова кислота;
- г) D-2-гідрокси-2-фенілетанова кислота;
- ґ) L-2-амінопентанова кислота;
- д) L- $\alpha$ -оксимасляна кислота;
- е) D-2-аміно-2-фенілетанова кислота;
- є) D- $\alpha$ -аміновалеріанова кислота.

Умовний ряд поляризованості замісників при асиметричному центрі Брюстера:

|    |     |     |     |     |     |                               |          |                         |     |    |   |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------------|----------|-------------------------|-----|----|---|
| 12 | 11  | 10  | 9   | 8   | 7   | 6                             | 5        | 4                       | 3   | 2  | 1 |
| I> | Br> | SH> | Cl> | CN> | Ph> | COOH>                         | R>       | NH <sub>2</sub> >       | OH> | H> | F |
|    |     |     |     |     |     | (COOR,<br>CONH <sub>2</sub> ) | (Me, Et) | (NHR, NR <sub>2</sub> ) |     |    |   |

## РОЗДІЛ 2

### ДІАСТЕРЕОМЕРІЯ ( $\sigma$ - ТА $\pi$ -ДІАСТЕРЕОМЕРІЯ)

#### 2.1. НОМЕНКЛАТУРА ТА КОНФОРМАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ

##### $\sigma$ -ДІАСТЕРЕОМЕРІВ

**Діастереомерія** є одним з видів просторової статичної ізометрії.

Сполуки, до складу яких входять *декілька* хіральних атомів Карбону, відрізняються своїми властивостями від вже розглянутих оптично активних речовин – енантіомерів. Такі сполуки правильно називати  *$\sigma$ -діастереізомерами*, або просто  *$\sigma$ -діастереомери*.

Перетворення одного діастереомеру на інший називають *епімеризацією*. За методом реалізації цього процесу діастереомери поділяють на такі:

1.  $\sigma$ -діастереомерні конфігурації, що епімеризуються проміжним розривом  $\sigma$ -зв'язку;
2.  $\pi$ -діастереомерні конфігурації, що епімеризуються розривом і подальшим замиканням  $\pi$ -зв'язку.

Таким чином, розрізняють два види діастереомерії:  $\sigma$ -діастереомерію та  $\pi$ -діастереомерію.

У першому випадку явище діастереомерії спостерігається у сполук з  $\sigma$ -зв'язками. Таких  $\sigma$ -стереоізомерів є два різновиди: хіральні і ахіральні діастереомери.

$\pi$ -Діастереомерія характерна для сполук, що мають ізольовані подвійні зв'язки, і виникає внаслідок неможливості вільного обертання замісників довкола  $C=C$ -зв'язку.

##### **R,S-номенклатура Кана-Інгольда-Прелога**

У сучасній науковій літературі прийнято визначити R- або S-конфігурації для кожного елементу хіральності.

**Пригадаємо:** Для опису через R,S-номенклатуру позначення конфігурацій стереоізомерів, зображених за допомогою проекційних формул Фішера, необхідно шляхом *парного числа перестановок* замісників перетворити проекцію Фішера таким чином, щоб молодший замісник знаходився внизу. Якщо при цьому інші три замісники розташовані в порядку зменшення старшинства за годинниковою стрілкою, сполуку відносять до **R-ряду**, якщо проти годинникової стрілки – до **S-ряду**.

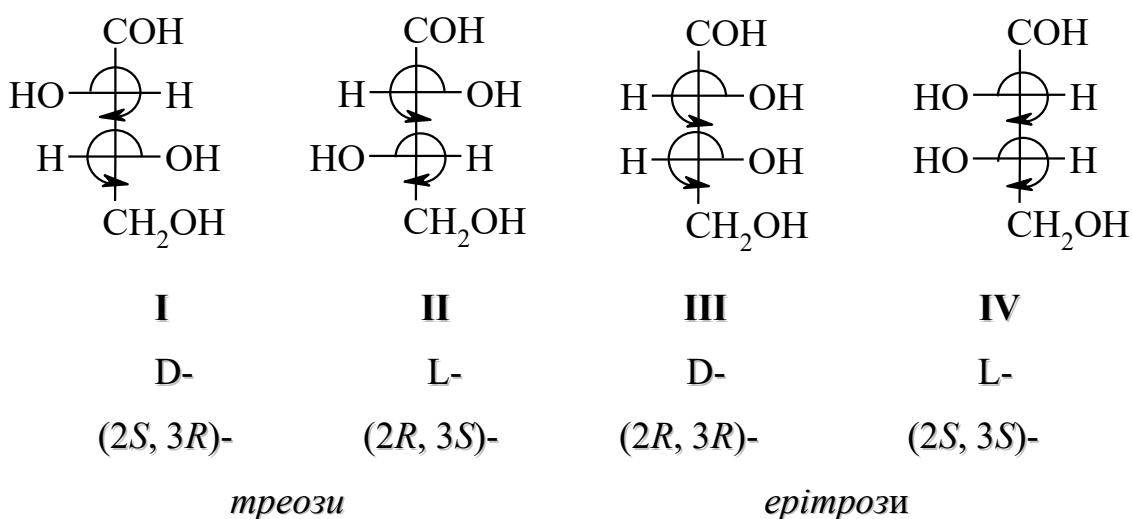
Слід пам'ятати, що *непарне число перестановок* замісників у проекції Фішера приводить до обертання конфігурації.

Особливі труднощі представляє перетворення проекційних формул для сполук з декількома хіральними центрами.

У таких випадках R,S-номенклатура допускає використання неперетворених проекційних формул.

При цьому, якщо у проекційній формулі Фішера молодший замісник розташований праворуч або ліворуч від асиметричного центру, для опису конфігурації за R,S-номенклатурою застосовується **обернене правило**, а саме – зменшення старшинства замісників за годинниковою стрілкою надає хіральному центру S-конфігурацію, а проти годинникової стрілки – R-конфігурацію.

Для прикладу розглянемо альдотетрози (ізомерні 2,3,4-тригідроксипентанали) – сполуки Карбону з  $n=2$ :



Пари сполук I–II та III–IV є енантіомерними, а пари I–III, I–IV, II–III та II–IV – діастереомерними.

### Конформаційна стійкість $\sigma$ -діастереомерів

$\sigma$ -Діастереомери здатні існувати в *мезо*- і *DL* (рацемічних)-формах; останні здатні розщеплюватись на оптичні антиподи. У більш загальному випадку, коли є два неоднакових хіральних центри, існують *трео*- і *ерітро*-форми, кожна з яких здатна розщеплюватись на енантіомери.

Для подальшого розгляду достатньо буде співставляти або *мезо*-форму і один з оптичних антиподів рацемічної форми, або ж по одному антиподу *трео*- і *ерітро*-форм, оскільки все, що сказано про один антипод, відповідно притаманне і для другого.

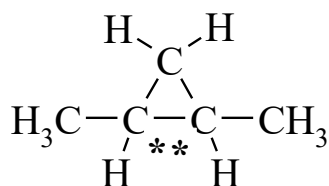
Головна конформаційна особливість  $\sigma$ -діастереомерів – існування переважаючої конформації для кожного із діастереомерів. Саме конформаційна відмінність діастереомерів і визначає в кінцевому результаті відмінності у їх фізико-хімічних властивостях.

### $\sigma$ -Діастереомерія циклічних систем

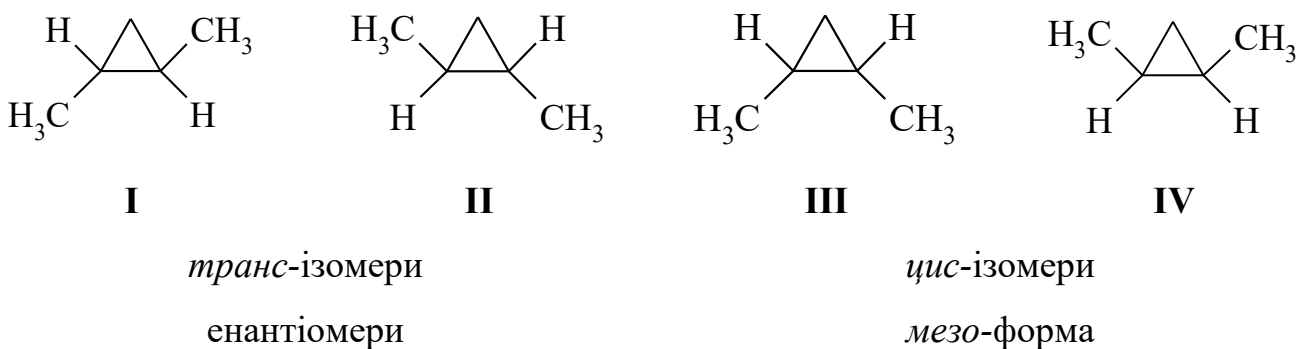
У курсі органічної хімії коротко розглядається два види просторової ізомерії у заміщених аліциклічних вуглеводнів – ізомерію геометричну та оптичну. Фактично, мова якраз йде про  $\sigma$ -діастереомерію.

Енантіомерія аліциклічних сполук виникає при наявності хірального атома Карбону та відсутності елементів симетрії.

Для прикладу розглянемо ізомерію дизаміщених похідних циклопропану (1,2-диметилциклопропан):



Сполука має два центри хіральності. Тому ізомерів повинно бути чотири ( $n=2$ ,  $2^n=4$ ). У даному випадку можливим є існування чотирьох ізомерів розміщення замісників відносно площини циклу:



Обидва замісники, що визначають конфігурацію сполуки, лежать або з одного боку площини циклу, або з різних боків.

Тому такі форми діастереомерних дизаміщених похідних циклопропану зручно називати відповідно як *цис*- або *транс*-, маючи на увазі стереоізомери, що відрізняються лише положенням замісників відносно площини циклу.

Однак бачимо, що ізомери **III** і **IV** є однакові, бо у них є площина симетрії, яка проходить через зв'язок  $C_1-C_2$  і атом  $C_3$ .

### ***Номенклатура циклічних діастереомерів***

Для позначення конфігурації циклічних  $\sigma$ -діастереомерів правила IUPAC рекомендують в основному використовувати звичайні *цис-транс*-позначення.

У більш складних випадках або у разі, коли потрібно позначити конфігурацію в циклі з декількома різними замісниками, застосовують *наступну схему*.

Визначають старшинство замісників.

Вибирають *опорний центр*: за систематичною номенклатурою, це повинен бути замісник, назва якого є суфіксоутворюючою, але якщо жоден із замісників не може бути суфіксоутворюючим, застосовують правило старшинства, тобто порівнюють протонні номери.

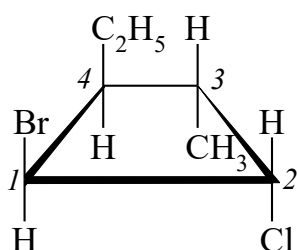
Положення опорного замісника позначають символом ***r*** (*reference*).

Розташування наступного замісника позначають символом ***t*** (*trans*), якщо він знаходиться з іншого боку циклу, щодо опорного замісника, тобто займає щодо

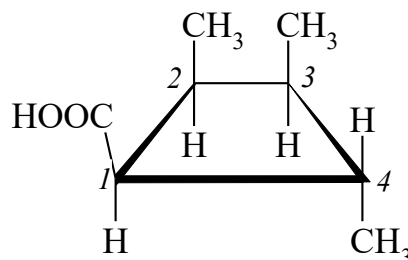
нього *транс*-положення, і символом *c* (*cis*), якщо по ту ж сторону циклу, що і опорний.

Навіть якщо реперний замісник вибраний неправильно, саме використання префіксів *r*, *c*, *t* гарантує, що стереохімія сполуки відображена правильно.

Якщо виникає проблема, пов'язана з вибором, у якому напрямку обходу по циклу слід вести нумерацію, користуються правилом: *цис*- передують *транс*-.



*r*-1-бром-*c*-4-етил-*t*-3-метил-  
*t*-2-хлорциклобутан



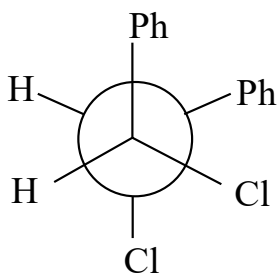
*c*-2, *c*-3, *t*-4-триметилциклобутан-  
*r*-1-карбонова кислота

Класифікація діастереомерів циклічних систем також базується також на принципах R,S-номенклатури.

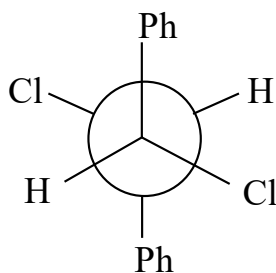
### 2.1.1. Приклади розв'язання завдань

**Задача 1.** Визначити конформаційну стійкість дихлорстільбену.

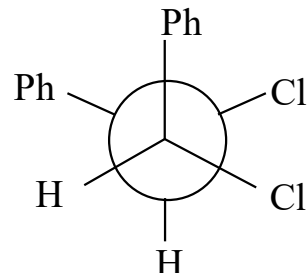
**Розв'язання:** Для розгляду конформаційної стійкості дихлорстільбену зауважимо, що він існує у вигляді двох діастереомерів – *мезо*-форми і рацемату. Для зручності аналізуватимемо лише загальмовані стани (як більш енергетично вигідні):



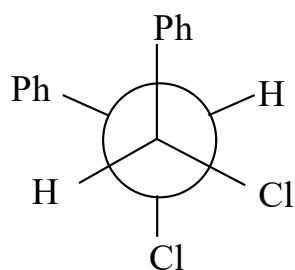
(1)  $\varphi_1$



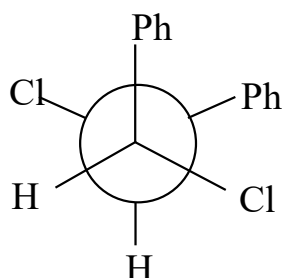
(2)  $\varphi_3$



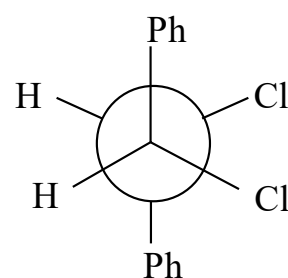
(3)  $\varphi_5$



**(4) ϕ<sub>1</sub>**



**(5) ϕ<sub>3</sub>**



**(6) ϕ<sub>5</sub>**

Для кожного діастереомеру є можливими три стійкі конформери: (1)–(3) – для *мезо*-форми і три стійкі конформери (4)–(6) – для оптично активної форми.

У *мезо*-форми найбільш вигідним є трансoidний конформер (2) ϕ<sub>3</sub>, оскільки у конформерах ϕ<sub>1</sub> і ϕ<sub>5</sub> всі чотири замісники розміщені поряд і число просторових взаємодій на одну більше, ніж у конформеру ϕ<sub>3</sub>. Відмітимо, що у конформерів ϕ<sub>1</sub> і ϕ<sub>5</sub> *мезо*-форми послідовність розміщення замісників у формулах Ньюмена однакова, тому ці конформери є енергетично рівноцінними.

У оптично активної форми всі три конформери є енергетично нерівноцінними; найбільш вигідним є конформер ϕ<sub>1</sub>.

Тепер проаналізуємо фактори, що впливають на стійкість цих конформерів:

| Фактори                   | Конформери                   |                   |                              |                    |                              |                              |
|---------------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|
|                           | (1)ϕ <sub>1</sub>            | (2)ϕ <sub>3</sub> | (3)ϕ <sub>5</sub>            | (4)ϕ <sub>1</sub>  | (5)ϕ <sub>3</sub>            | (6)ϕ <sub>5</sub>            |
| Просторова взаємодія      | 3(Cl–Cl;<br>Ph–Ph;<br>Ph–Cl) | 2(Ph–Cl)          | 3(Cl–Cl;<br>Ph–Ph;<br>Ph–Cl) | 2(Cl–Cl;<br>Ph–Ph) | 3(Cl–Ph;<br>Cl–Ph;<br>Ph–Ph) | 3(Cl–Ph;<br>Cl–Ph;<br>Cl–Cl) |
| Диполь-дипольна взаємодія | 2(–) ↑<br>1(+) ↓             | 2(+) ↓            | 2(–) ↑<br>1(+) ↓             | 2(–) ↑             | 2(+) ↓<br>1(–) ↑             | 2(+) ↓<br>1(–) ↑             |
| Водневий зв'язок          | 1(Ph–Cl)                     | 2(Ph–Cl)          | 1(Ph–Cl)                     | 0                  | 2(Ph–Cl)                     | 2(Ph–Cl)                     |

Таким чином, робимо висновок, що кращі (найбільш вигідні) конформації для *мезо*-форми і рацемічної форми (у якості повноправного представника якої розглянуто один антипод) є різні. Як це можна перевірити?

Звернемо увагу на розміщення однакових замісників біля найвигіднішого (2) ϕ<sub>3</sub> конформеру *мезо*-форми. Однакові замісники займають у ньому трансoidні положення один відносно одного. Це означає, що дипольні моменти відповідних

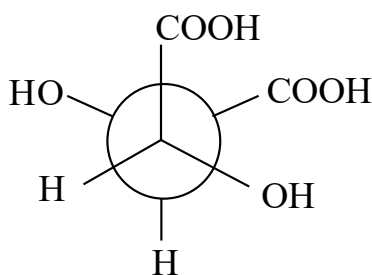
зв'язків при векторному складанні «взаємознищуються»; дипольний момент конформеру повинен дорівнювати нулю. У конформеру (4)  $\varphi_1$  оптично активної форми дипольні моменти зв'язків додаються. Отже, ми вправі очікувати у оптично активної форми більшого дипольного моменту, ніж у *мезо*-форми.

**Задача 2.** Визначити конформаційну стійкість 2,3-діоксибутандіової кислоти.

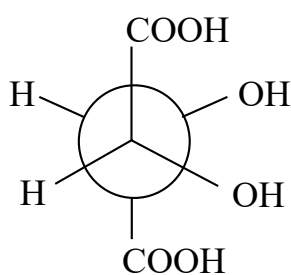
**Розв'язання:** Для 2R,3R-(+)-винної кислоти (оптично активної форми 2,3-діоксибутандіової кислоти) можливі конформери (1)-(3).

На підставі констант спінової взаємодії віцинальних  $^1\text{H}-^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  було зроблено висновок, що у водному розчині переважає конформер  $\varphi_3$  і присутній також конформер  $\varphi_1$ .

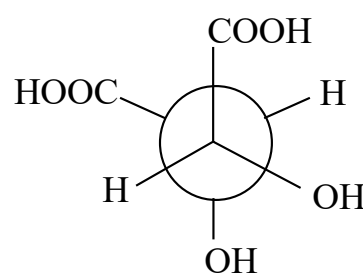
У лужному середовищі частка  $\varphi_1$ -конформеру знижується через взаємне відштовхування карбоксилат-аніонів.



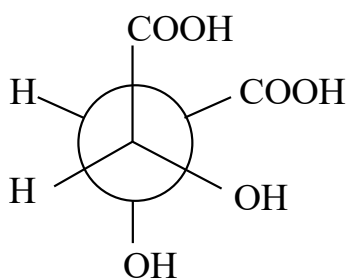
(1)  $\varphi_1$



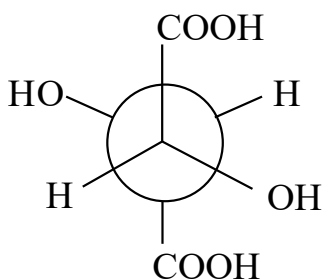
(2)  $\varphi_3$



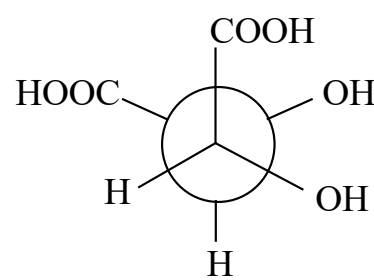
(3)  $\varphi_5$



(4)  $\varphi_1$



(5)  $\varphi_3$



(6)  $\varphi_5$

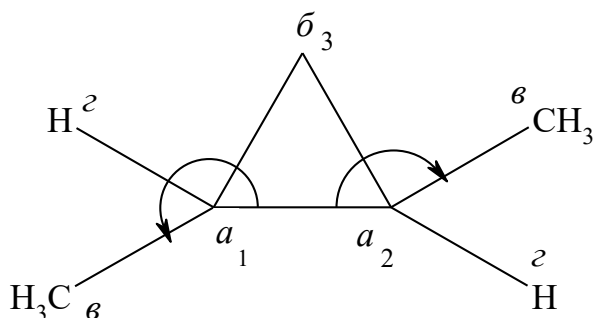
У мезовинної кислоти також існують три загальмованих конформери (4)-(6), але два з них ( $\varphi_1$  і  $\varphi_5$ ) є енергетично рівноцінними.

Відштовхування карбоксильних груп, здавалося б, повинно сприяти  $\varphi_3$ -конформеру. Однак константи спінової взаємодії  $J_{\text{H-H}}$  типові для скошеного розташування протонів, *т.б.* вказують на перевагу конформерів  $\varphi_1$  ( $\varphi_5$ ).

Це пояснюється тим, що у полярному середовищі (у водному розчині) переважаючими є конформери, які володіють дипольним моментом, *т.б.*  $\Phi_1$  ( $\Phi_5$ ), у той час як дипольний момент конформеру  $\Phi_3$  дорівнює нулю.

**Задача 3.** Визначити R,S-конфігурацію *транс*-1,2-диметилциклопропану.

**Розв'язання:** *транс*-1,2-диметилциклопропан належить до циклічних  $\sigma$ -діастереомерів.



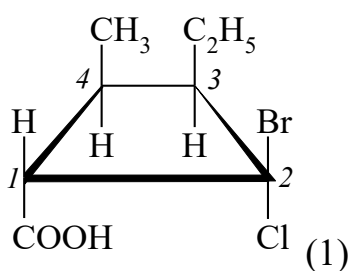
Визначення R,S-конфігурації проводимо за наступними правилами. Пронумеруємо атоми циклу згідно старшинства:  $a_1=a_2$  і  $b_3$ . Визначимо старшинство груп біля  $C_1$  і  $C_2$  – позначимо їх *v* і *z*. Далі потрібно діяти за принципом моделі R,S-номенклатури (закривати наймолодшу групу).

Таким чином даний ізомер *транс*-1,2-диметилциклопропану буде мати 1R,2S-конфігурацію.

**Задача 4.** Пояснити позначення конфігурації наведених циклічних  $\sigma$ -діастереомерів (1)-(2) і назвати їх.

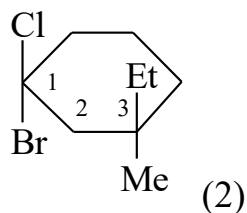
**Розв'язання:** Позначення конфігурації в циклі з декількома різними замісниками проводимо, застосовуючи *відому* схему.

У структурі (1) за опорний замісник обрано суфіксоутворюючу групу – карбоксильну, бром, етил і метил займають щодо неї *транс*-положення:



*t*-2-бром-*t*-3-етил-*t*-4-метил-2-хлорциклобутан-*r*-1-карбонова кислота.

У структурі (2) за опорний замісник обраний бром, як найстарший замісник, етил займає щодо нього *транс*-положення:



*r*-1-бром-*t*-3-етил-3-метил-1-хлорциклогексан.

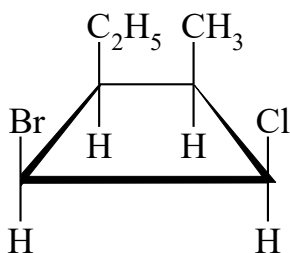
### 2.1.2. Контрольні завдання

1.1. Написати проекційні формули всіх можливих стереоізомерів і визначити конфігураційні індекси хіральних атомів для наступних сполук:

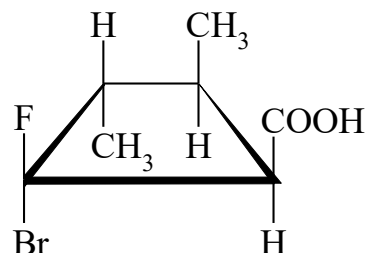
- |                               |                                         |
|-------------------------------|-----------------------------------------|
| а) 2,3-дигідроксипентан;      | б) 1,3-диметилциклобутан;               |
| в) 3-фенілбутан-2-ол;         | г) 2-метилциклопропанкарбонова кислота; |
| г) 3-амінопентан-2-ол;        | д) 2-хлорбутан-3-ол;                    |
| е) 1,3-циклогександіол;       | є) 3-амінобутан-2-ол;                   |
| ж) 1-бром-2-метилциклопропан. |                                         |

1.2. Визначити конфігураційну стійкість *трео*-ізомера для одного із наведених  $\sigma$ -діастереомерів.

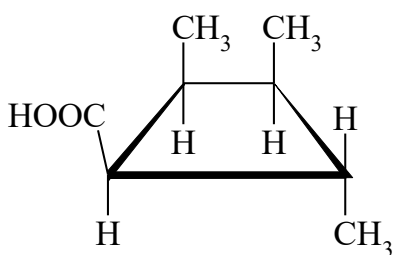
2. Пояснити позначення конфігурації наведеного циклічного  $\sigma$ -діастереомеру і назвати його:



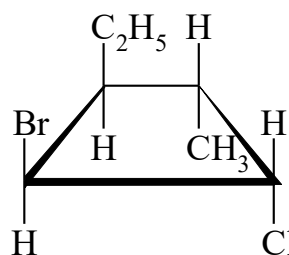
а)



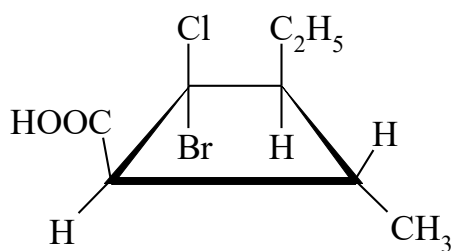
б)



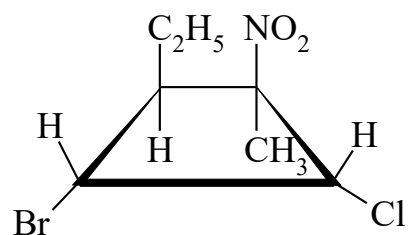
в)



г)



r)



д)

## 2.2. $\pi$ -ДІАСТЕРЕОМЕРІЯ.

### НОМЕНКЛАТУРА $\pi$ -ДІАСТЕРЕОМЕРІВ

$\pi$ -Діастереоізомерія, або геометрична ізомерія, характерна для сполук з ізольованими подвійними зв'язками і виникає внаслідок неможливості вільного обертання замісників довкола  $\text{—C=C—}$  зв'язку.

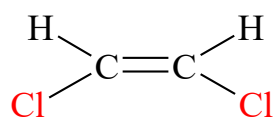
Геометрична ізомерія відноситься до загальної  $\pi$ -діастереоізомерії. Оскільки геометричні ізомери з подвійним зв'язком мають однакову конфігурацію біля одного з атомів, які утворюють подвійний зв'язок і різну біля другого, вони по відношенню один до одного є діастереомерами. Такі діастереомери містять  $\pi$ -зв'язок, тому їх називають  $\pi$ -діастереомерами. Молекули  $\pi$ -діастереомерів ахіральні, а тому не володіють оптичною активністю. Так, малеїнова і фумарова кислоти –  $\pi$ -діастереоізомери, вони не суміщаються між собою і не проявляють оптичної активності, тобто ахіральні.

*цис-*, *транс*-Ізомерія властива також циклічним сполукам, незважаючи на те, що вони відносяться до  $\sigma$ -стереоізомерів. Подібно подвійному зв'язку, наявність циклу в молекулі перешкоджає вільному обертанню навколо утворюючих його  $\sigma$ -зв'язків і тим самим створює можливість для існування геометричної ізомерії. Така ізомерія можлива при наявності у циклі двох атомів Карбону, кожен з яких має два різних замісники. У цьому випадку два замісники біля різних карбонових атомів можуть бути розташовані по одну сторону від площини циклу – *цис*-ізомер або по різні сторони – *транс*-ізомер. Крім того, для *цис-*, *транс*-ізомерів циклічних сполук можлива наявність одночасно оптичної ізомерії завдяки існуванню хіральних атомів Карбону. Так, *транс*-ізомер існує у вигляді двох енантіомерів, які не суміщаються

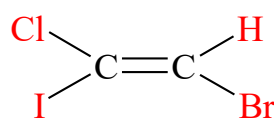
між собою. *цис*-Ізомер має площину симетрії, що розділяє його на дві рівні половини, суміщається зі своїм дзеркальним відображенням і тому є діастереомером по відношенню до обох енантіомерів *транс*-ізомеру або навпаки. Тому *цис*-ізомер є ахіральним, існує у вигляді оптично неактивної *мезо*-форми.

### Умови існування $\pi$ -діастереомерії

Геометрична ізомерія –  $\pi$ -діастереомерія, можлива лише в тому випадку, коли біля кожного з карбонових атомів, що утворюють подвійний зв'язок, знаходиться два різних замісники.



1,2-дихлоретен



2-бром-1-йод-1-хлоретен

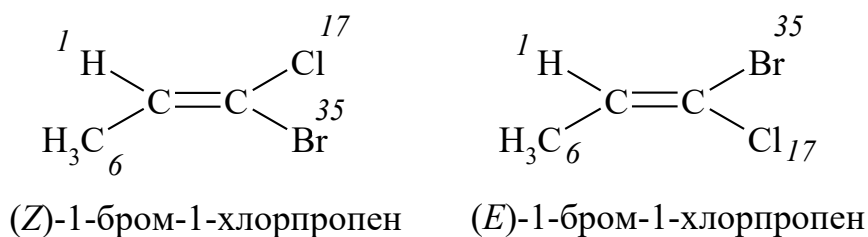
Молекули таких сполук можуть існувати у вигляді двох просторових ізомерів, що відрізняються один від одного розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку.

Явище  $\pi$ -діастереомерії буде властиве не лише для  $\text{—C=C—}$  зв'язку, а і для будь-якого  $\text{—C=X—}$  зв'язку, якщо у такого елемента **X** є два різні замісники.

У вигляді геометричних ізомерів можуть існувати також сполуки, молекули яких містять подвійний зв'язок  $\text{—C=N—}$  з різними замісниками біля атома Карбону і подвійний зв'язок  $\text{—N=N—}$ . У цих випадках атоми біля подвійного зв'язку мають три або два замісники. Роль «відсутнього» замісника у таких ізомерах виконує неподілена електронна пара атома Нітрогену (:).

### **E,Z**-номенклатура $\pi$ -діастереомерів

Для позначення конфігурації геометричних ізомерів, крім *цис*- та *транс*-, використовують **E,Z**-номенклатуру. **E,Z**-номенклатура є більш загальною, вона використовується для геометричних ізомерів із будь-яким набором замісників. В основі цієї системи лежить старшинство замісників, які визначають біля кожного атома Карбону окремо. Якщо старші замісники з кожної пари розташовані по один бік від подвійного зв'язку, конфігурація позначається буквою **Z** (нім. *Zusammen* – разом), якщо по різні боки – буквою **E** (нім. *Entgegen* – навпроти):



### **S-цис та s-транс π-діастереомери**

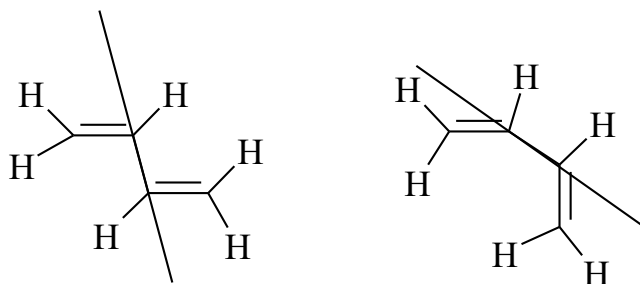
Якщо в сполуках подвійних зв'язків більше і між ними є одинарний зв'язок, тобто існує система спряжених зв'язків, можливе не зовсім вільне обертання, конфігурація молекули змінюється. Можливі дві такі конформації, що розрізняються поворотом навколо центрального C–C-зв'язку: *s-транс*- і *s-цис*-. Позначення *s-транс*, *s-цис* вказує конформацію навколо простого (s – single – означає простий одинарний зв'язок) зв'язку; відповідні конформери можна також назвати *транс*оїдним і *цис*оїдним.

Найпростішим прикладом є молекула бута-1,3-дієну:



### **Визначення s-транс і s-цис конформацій**

Умовно проводять площину по одинарному зв'язку і визначають місце розташування подвійних зв'язків C=C відносно центрального одинарного C–C зв'язку. Якщо зв'язки C=C розміщені по різні сторони цього центрального одинарного зв'язку, то сполука має *s-транс*-конформацію, якщо ж замісники розміщені по одну сторону – то сполука має *s-цис*-конформацію.



У випадку, коли біля подвійних зв'язків стоять різні замісники, то крім *s-транс* і *s-цис* застосовують **Z** і **E** номенклатуру, причому до кожного подвійного зв'язку.

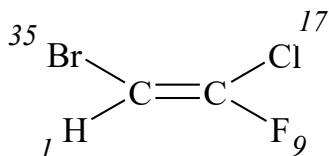
### 2.2.1. Приклади розв'язання завдань

**Задача 1.** Визначити конфігурацію 2-бром-1-хлор-1-фторетену згідно **E,Z**-номенклатури.

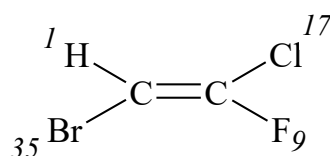
**Розв'язання:** У цьому випадку, коли біля двох атомів Карбону подвійного зв'язку є різні замісники, важко використовувати *цис*- і *транс*-номенклатуру.

Користуються **E,Z**-номенклатурою, розглядаючи подвійний зв'язок і замісники біля нього. Замісники поділяють за старшинством (за порядковим номером елемента, який стоїть біля подвійного зв'язку – чим більше число тим старша група).

Для 2-бром-1-хлор-1-фторетену: H(1), F(9), Cl(17), Br(35) – найстаршими з двох боків подвійного зв'язку є Cl і Br. Потім дивляться за розміщенням старших груп відносно подвійного зв'язку, якщо по одну сторону, то це **Z**-ізомер, якщо по різні – **E**-ізомер.



(**Z**)-2-бром-1-хлор-1-фторетен

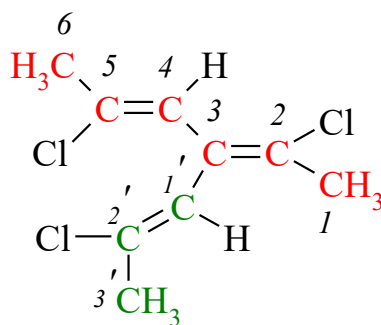


(**E**)-2-бром-1-хлор-1-фторетен

**Задача 2.** Визначити конформації *s-цис* та *s-транс* наведених  $\pi$ -діастереомерів і дати їм назви застосувавши **E,Z**-номенклатуру.

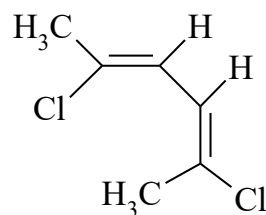
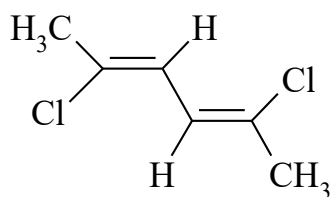
**Розв'язання:** У випадку, коли біля подвійних зв'язків стоять різні замісники, то крім *s-транс* і *s-цис* застосовують **Z** і **E** номенклатуру, причому до кожного подвійного зв'язку. Перш за все за одинарним зв'язком знаходять *s-транс* і *s-цис*-ізомери, потім, за місцем розташування старших груп біля подвійних зв'язків, визначають **Z** і **E**-ізомери.

1) 2,5-дихлор-3-(2'-хлорпроп-1'-ен-іл-1')гекса-2,4-дієн:



*s-trans*-2,5-дихлор-3-(2'-хлорпроп-1'-ен (Z)-іл-1')гекса-2,4-дієн (Z).

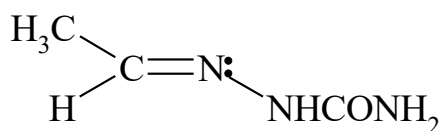
2) 2,5-дихлоргекса-2,4-дієн і 2,5-дихлоргекса-2,4-дієн:



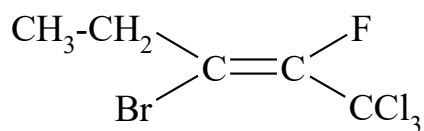
*s-trans*-2,5-дихлоргекса-2(Z),4(Z)-дієн. *s-cis*-2,5-дихлоргекса-2(Z),4(E)-дієн.

### 2.2.2. Контрольні завдання

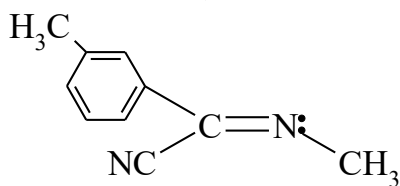
1. Визначити конфігурації наведених  $\pi$ -діастереомерів згідно **E,Z**-номенклатури:



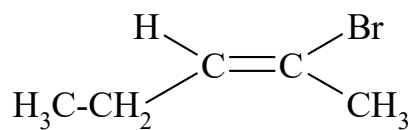
a)



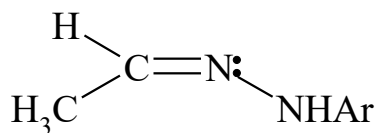
б)



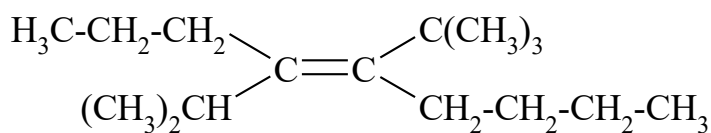
в)



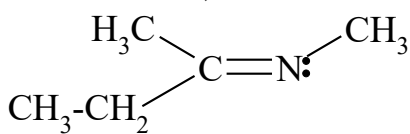
г)



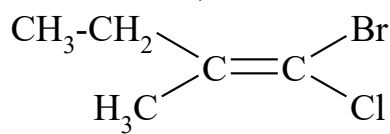
д)



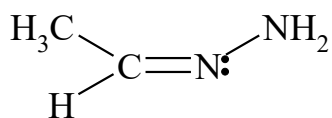
е)



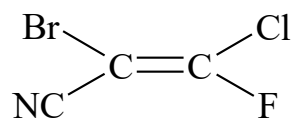
з)



6)

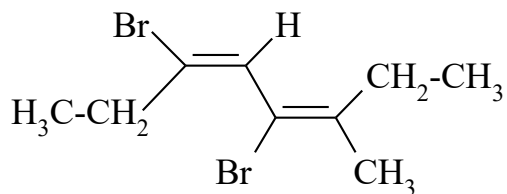


жс)

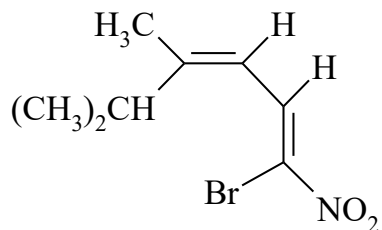


з)

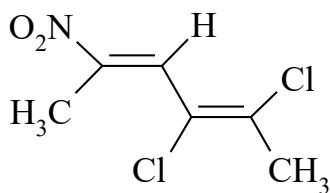
2. Визначити конформації *s-цис* та *s-транс* наведених  $\pi$ -діастереомерів і дати їм назви застосувавши **E,Z**-номенклатуру:



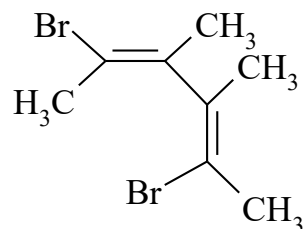
а)



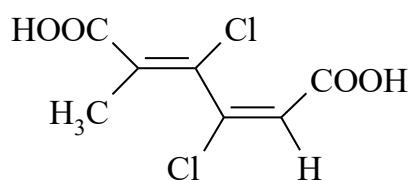
б)



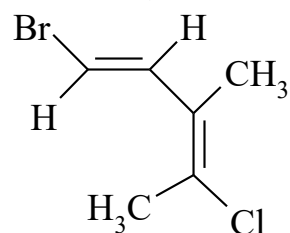
в)



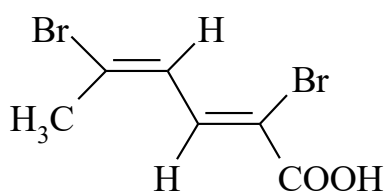
г)



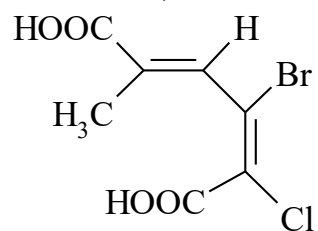
д)



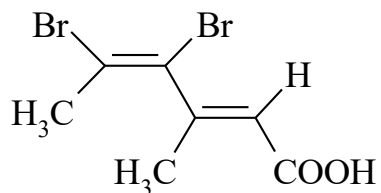
е)



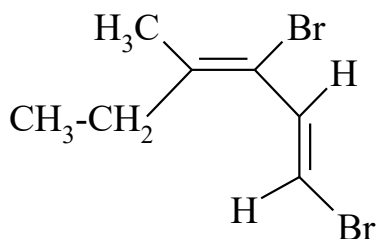
ж)



з)



жс)



з)

## **СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

### **Основна література**

1. Ковтуненко В. О. Загальна стереохімія: Підручник. Друге видання. К.: Кондор, 2023. 366 с.
2. Статична та динамічна стереохімія: навч. посібник / уклад.: О.М. Швед, М.А. Сінельникова, Ю.М. Беспалько. Вінниця: ДонНУ, 2013. 136 с.
3. Циганков С. А., Швидко О. В., Янченко В. О. Будова речовини з основами стереохімії. Навчальний посібник. Ніжин: НДУ імені Миколи Гоголя, 2020. 220 с.
4. M. Nógrádi. Stereochemistry: Basic Concepts and Applications. Elsevier, 2013. ISBN 1483278654, 300 p.

### **Допоміжна література**

1. Кокшарова Т. В. Стереохімія координаційних сполук d-елементів: навчально-методичний посібник для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної та заочної форм навчання. Рівень освіти магістерський. Одеса: Астропринт, 2022. 140 с.
2. Стереохімія. Конспект лекцій. Частина I: Основні стереохімічні явища та поняття. Енантіомерія / укладач: Е. М. Кадикало. Луцьк: П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2021. 86 с.
3. Стереохімія. Конспект лекцій. Частина II: Діастереомерія. Методи одержання чистих стереоізомерів / укладач: Е. М. Кадикало. Луцьк: П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2021. 101 с.

**Навчально-методичне видання**

**Кадикало Елла Максимівна**

## **СТЕРЕОХІМІЯ**

### **ЗАВДАННЯ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО КОНТРОЛЬНИХ ОПИТУВАНЬ**

методичні рекомендації до самостійної роботи

*2-ге видання, виправлене та доповнене*

Друкується в авторській редакції

Підписано до друку 25. 02. 2025. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Ум. друк. арк. 3.56. Зам. № 115. Тираж 50  
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний  
Друк П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ  
43025, м. Луцьк, вул. Степана Бандери, 20  
Свідоцтво гол. упр. внутр. політики  
та зв’язків з громад. Волиноблдержадміністрації  
ВЛн № 49 від 17.10.2011 р.