

Пространственная изомерия органических соединений

Лекция 4



Определение

Изомерия - (от изо... и греч. meros - доля, часть) существование соединений, в том числе и органических, одинаковых по составу и молекулярной массе, но различных по физ. **и/или** хим. свойствам. Такие соединения называются изомерами.

Isomer (IUPAC) (для орг. химии)

One of several species (or [molecular entities](#)) that have the same atomic composition ([molecular formula](#)) but different [line formulae](#) or different [stereochemical formulae](#) and hence different physical and/or chemical properties.

Source:

[PAC, 1994, 66, 1077](#) (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1129

[PAC, 1996, 68, 2193](#) (*Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996)*) on page 2210

К истории изомерии

- Соотношение между составом и свойствами
- 1. До работ и полемики Ю. Либиха, Ф. Вёлера и И. Берцелиуса считалось, что вещества разного состава имеют различные свойства и не может быть чтобы вещества одинакового состава имели разные свойства, как и того, чтобы вещества с одинаковыми свойствами были разного состава. .
- 2. В итоге полемики Ю. Либиха и Ф. Вёлера было установлено (1823), что существуют два резко различных по свойствам вещества состава AgCNO - циановокислородное и гремучее [серебро](#). Еще одним примером послужили винная и виноградная кислоты, после исследования которых И. Берцелиус в 1830 ввел термин "Изомерия" и высказал предположение, что различия возникают из-за "различного распределения простых атомов в сложном атоме" (т. е. молекуле).
- 3. И. Берцелиус ввёл понятия **метамерии** и **полимерии** в зависимости от того, совершенно ли одинаковы формулы обоих соединений или одна из них является кратной другой.
- 4. Подлинное объяснение изомерия получила лишь во 2-й пол. 19 в. на основе теории хим. строения А. М. Бутлерова (структурная Изомерия или конституционная) и стереохимического учения Я. Г. Вант-Гоффа (пространственная Изомерия или конфигурационная). Позднее добавилась динамическая изомерия или конформационная. Таким образом было сформулировано правило 3 К, по аналогии с немецким определением судьбы женщины в феодальном веке.
- 5. **На самом деле изомерия в химии не ограничивается этими типами.**



Friedrich Wöhler (* [31. Juli 1800](#) in [Eschersheim](#) (heute [Frankfurt am Main](#)); † [23. September 1882](#) in [Göttingen](#))

- Ab 1820 studierte er [Medizin](#) in [Marburg](#) und [Heidelberg](#), ab 1821 auch [Chemie](#) bei [Gmelin](#). 1823 schloss er sein Medizinstudium in Heidelberg mit Promotion ab und konzentrierte sich fortan nur noch auf die Chemie. In dieser Zeit waren die Grenzen zwischen Philosophie und Naturwissenschaft mangels genauere Kenntnisse nur vage ausgeprägt. Gmelin war so beeindruckt von Wöhlers experimentellem Geschick bei der Isolierung von Dicyan und Cyanursäure, dass er ihm ein Praktikum bei [Berzelius](#) in [Stockholm](#) vermittelte.
- Wöhler gilt als Pionier der [organischen Chemie](#) wegen seiner Synthese von [Oxalsäure](#) durch Hydrolyse von [Dicyan](#) 1824^[4] und von [Harnstoff](#) aus [Ammoniumcyanat](#) im Jahre 1828. Diese Synthesen eröffneten das Feld der [Biochemie](#), da zum ersten Mal Stoffe, die bisher nur von lebenden [Organismen](#) bekannt waren, aus „unbelebter“ Materie künstlich erzeugt werden konnten
- Wöhler ist auch bekannt als Entdecker der Synthese von [Calciumcarbid](#) (1862, identifizierte auch dessen Hydrolyseprodukt [Ethin](#)), von [Benzoessäure](#) aus [Benzaldehyd](#) und von [Hydrochinon](#) aus [Chinon](#). Ferner gelang ihm die Isolierung von [Nickel](#) aus Arsennickel.
- Korrespondierendes Mitglied der [Russischen Akademie der Wissenschaften](#) in [Sankt Petersburg](#) seit dem 9. Dezember 1853

Типы изомерии

- 1. Валентная или электронная (векторная)
- 2. Изомерия атомных ядер
- 2. Атомная или топологическая (1D)
- 3. Молекулярная
- 4. Нековалентная
- 5. Супрамолекулярная
- 6. Пермутационная
- 7. Изотопная

Методы определения геометрии соединений

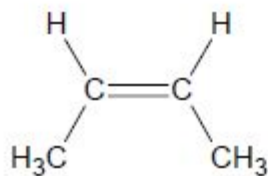
- диффракционные ((РСА,, электроно- и нейтроннография));;
- - спектральные (поглощение, испускание от γ -ядерного и
- рентгеновского до микроволнового, спектры
- оптического вращения и КД, магниторезонансные
- спектры и др.);
- - магнитные;
- - теоретические расчеты.

Изомерия атомных ядер

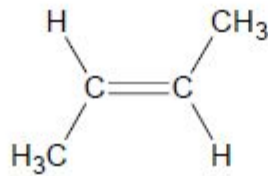
- Существование у некоторых атомных ядер метастабильных состояний — возбуждённых состояний с относительно большими временами жизни. Некоторые имеют несколько изомерных состояний с разными временами жизни. Понятие И. а. я. возникло в 1921, когда немецким физиком О. Ганом было открыто радиоактивное вещество уран Z (UZ), которое как по химическим свойствам, так и по массовому числу не отличалось от известного тогда урана $U\chi_2$. Позднее было установлено, что UZ и $U\chi_2$ — два состояния одного и того же изотопа ^{234}Pa с разными энергией и периодом полураспада. По аналогии с изомерными органическими соединениями UZ и $U\chi_2$ стали называться ядерными изомерами. **В 1935 году Б. В. Курчатовым, И. В. Курчатовым, Л. В. Мысовским и Л. И. Русиновым было обнаружено изомерное состояние у искусственного радиоактивного изотопа брома ^{80}Br , что послужило началом систематического изучения И. а. я.** Известно большое число изомерных состояний с периодами полураспада от 10^{-6} сек до многих лет. Одним из наиболее долгоживущих изомеров является ^{236}Np с периодом полураспада 5500 лет.
- Распад изомеров чаще всего сопровождается испусканием конверсионных электронов или γ -квантов; в результате образуется ядро того же изотопа, но в более низком энергетическом состоянии. Изомерные состояния образуются в тех случаях, когда переход ядра из состояния с большей энергией в более низкое энергетическое состояние путём испускания γ -кванта затруднён. Чаще всего это связано с большим различием в значениях [Спинов S](#) ядер в этих состояниях. Если при этом различие энергии в двух состояниях невелико, то вероятность испускания γ -кванта становится малой и, как следствие, период полураспада возбуждённого состояния оказывается большим.
- Изомеры особенно часто встречаются у ядер в определённых областях значений массовых чисел (острова изомерии). Этот факт объясняет оболочечная модель ядра, которая предсказывает существование близких по энергии ядерных уровней с большим различием спинов при определённых значениях чисел протонов и нейтронов, входящих в состав ядра. В некоторых случаях (например, для ^{180}Hf) возникновение изомеров связано с существенным различием формы ядра в двух близких энергетических состояниях, что также приводит к уменьшению вероятности γ -излучения.
- *Лит.: Мухин К. Н., Введение в ядерную физику, М., 1963; Мошковский С., Теория мультипольного излучения, в кн.: Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия, под ред. К. Зигбана, пер. с англ., в. 3, М., 1969, с. 5.*

Основные определения

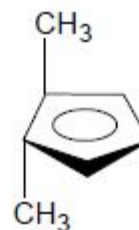
Стереоизомеры – это соединения с одинаковым строением, т.е. с одним и тем же порядком соединения атомов, но отличающиеся расположением тех же атомов в пространстве



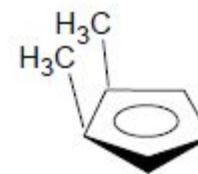
цис-бутен-2



транс-бутен-2



транс-1,2-диметил-
циклопентан



цис-1,2-диметил-
циклопентан

Основные определения

Сtereoизомеры

```
graph TD; A[Сtereoизомеры] --> B[Конфигурационные]; A --> C[Конформационные (конформации, конформеры)];
```

Конфигурационные

- Могут существовать в виде индивидуальных форм
- Могут быть выделены в виде самостоятельно существующих веществ
- Каждый изомер обладает определенными физическими и химическими свойствами

Конформационные (конформации, конформеры)

- Существуют все вместе в виде единого множества геометрических форм молекул
- Возникают в результате вращения отдельных фрагментов молекул вокруг простых связей
- Взаимопревращение конформеров **не сопровождается** разрывом связей

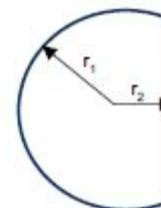
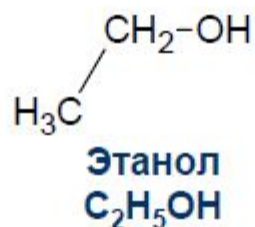
Конформация – пространственное расположение атомов в молекуле, которое **может** изменяться при вращении и изгибе связей

Конфигурация – пространственное расположение атомов в молекуле, которое **не может** изменяться при вращении и изгибе связей

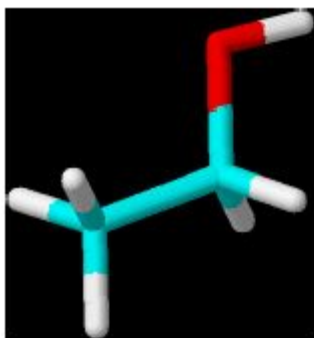
Внутримолекулярное вращение по σ -связям

- Принятое в литературе
- Реализующееся на практике

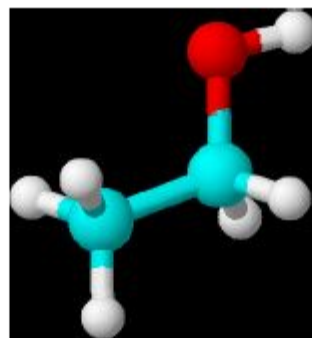
Способы изображения пространственного строения молекул



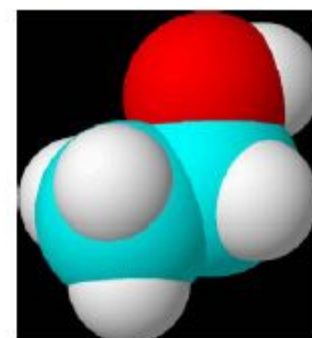
r_1 – ван-дер-ваальсов радиус
 r_2 – ковалентный радиус



Модель
Дрейдинга



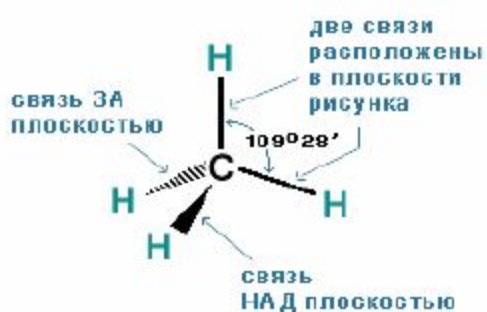
Шаростержневая
модель



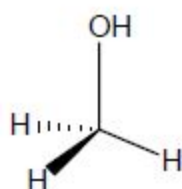
Модель Стюарта-
Бриггса

Способы изображения пространственного строения молекул

CH_4

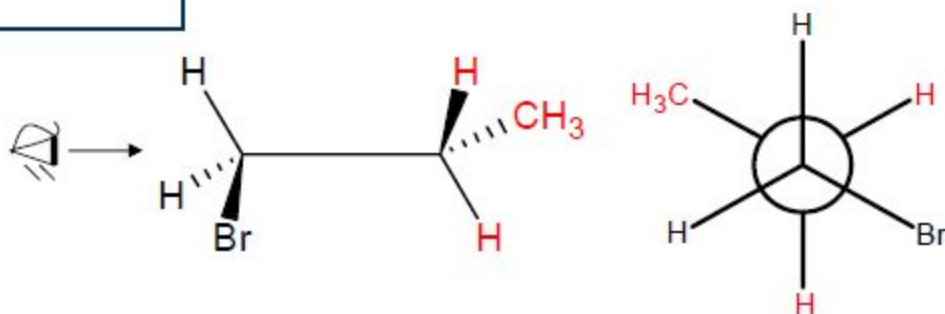


Сtereoхимические формулы



Метанол

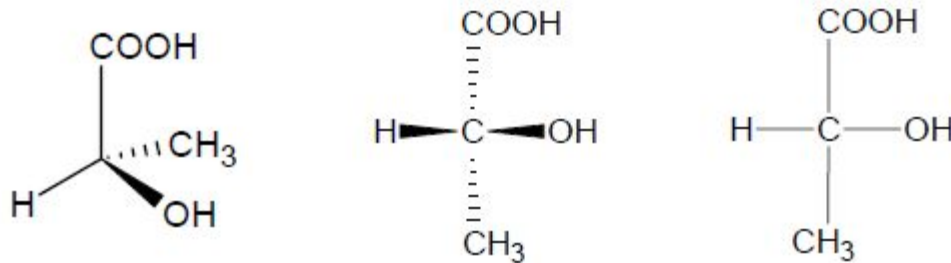
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$



Проекционные формулы Ньюмена

Проекционные формулы Фишера

Молекулы, имеющие в своем составе **асимметрические атомы углерода** (тетраэдрические атомы с четырьмя разными заместителями)
Структура молекулы изображается в виде **двухмерного скелета** с горизонтальными и вертикальными линиями



Молочная кислота

Правила Фишера

Перестановка двух заместителей = переход к другому энантиомеру

Поворот на 90° = переход к другому энантиомеру

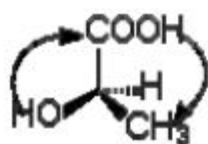
Поворот на 180° = тот же самый энантиомер

Стерехимическая номенклатура: R,S-система

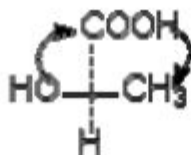
(Р. Кан, К. Ингольд, В. Прелог (1951))

Правила последовательности Кана-Ингольда-Прелога –
определение старшинства заместителей

2-гидроксипропановая кислота

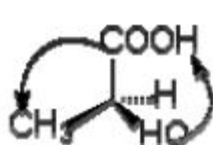


или

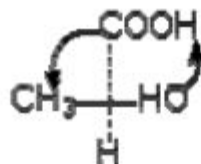


R

Старшинство заместителей
убывает по часовой стрелке
(лат. *rectus* – правый)



или



S

Старшинство заместителей
убывает против часовой стрелки
(лат. *sinister* – левый)

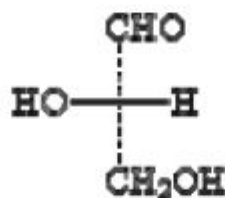
Младший заместитель (H) направлен
за плоскость рисунка, от нас

Правила старшинства заместителей Кана-Прелога-Ингольда

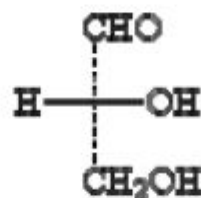
Учитывается:

- 1) Атомный номер
- 2) Атомная масса (в случае изотопов)
- 3) Неподеленная электронная пара – самый младший заместитель
- 4) Если у ближайшего атома показатели совпадают, старшинство определяют по второму, третьему и т.д. слоям атомов
- 5) Наличие кратных связей

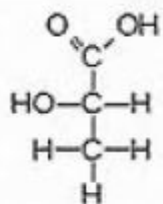
D,L-номенклатура (М.А. Розанов (1906))



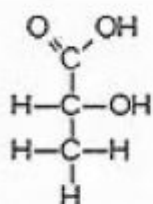
L(-)-глицериновый
альдегид
левовращающий



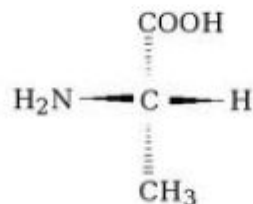
D(+)-глицериновый
альдегид
правовращающий



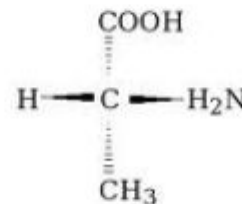
L-молочная
кислота



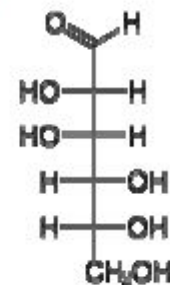
D-молочная
кислота



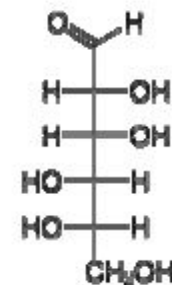
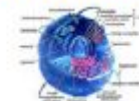
L-аланин



D-аланин



D-манноза

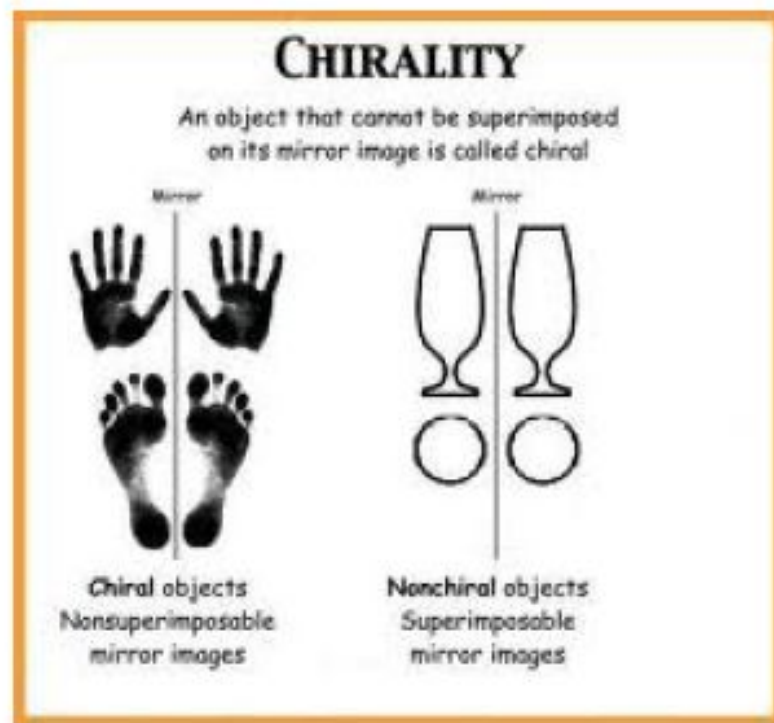


L-манноза

Хиральность

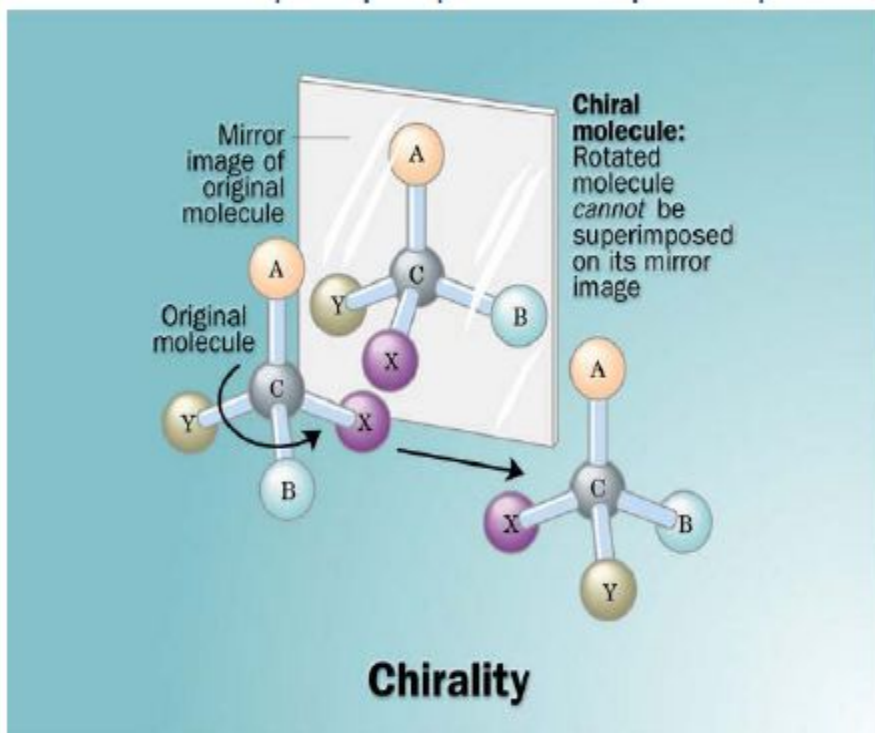
Хиральность - отсутствие симметрии относительно правой и левой стороны.

если отражение объекта в идеальном плоском зеркале отличается от самого объекта, то объекту присуща хиральность:



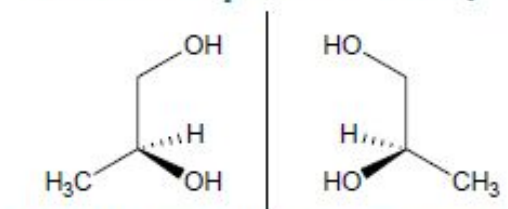
Хиральность в органической химии

Хиральность (молекулярная хиральность) — свойство молекулы быть несовместимой со своим зеркальным отражением при любой комбинации вращений и перемещений в трёхмерном пространстве.

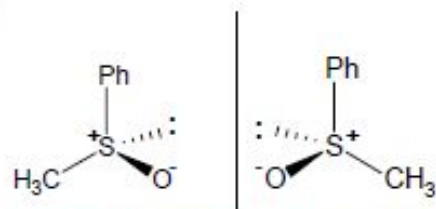


Причины хиральности

- **Ассиметрический центр**



Ассиметрический атом углерода



Ассиметрический атом серы

- **Ортогональность**



Пространственно затрудненные бифенилы

- **Спиральность**

гелицены



Биоорганические молекулы

Энанτιомеры

Энанτιомеры – это стереоизомеры, молекулы которых относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение



энантиомеры

Т.е. молекулы энантиомеров хиральны

Энантиомеры

- **Одинаковые физические свойства**
 - температура плавления, температура кипения
 - плотность
 - растворимость (в *ахиральной среде*)
 - показатель преломления
- **Одинаковые химические свойства в *ахиральном окружении***
- **Различная оптическая активность** (способность отклонять плоскость плоскополяризованного света)
 - правовращающие (+)
 - левовращающие (-)

Схема устройства поляриметра

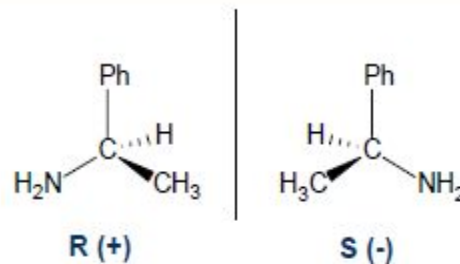


Рацемические смеси

Рацемическая смесь (\pm) – смесь равных количеств двух энантиомеров

Не обладает оптической активностью

Энантиомерный избыток (ЭИ) = (доля энантиомера А - доля энантиомера В) × 100%



Нерацемическая смесь: 80% (R)-1-фенилэтиламина + 20% (S)-1-фенилэтиламина = 60% ЭИ

Рацемическая смесь: 50% (R)-1-фенилэтиламина + 50% (S)-1-фенилэтиламина = 0% ЭИ

Удельное вращение (α)

- Сравнение оптической активности образцов
- Определение ЭИ
- Показатель качества природных компонентов (например, эфирных масел)

Удельное вращение:
$$[\alpha] = \pm \frac{100\alpha}{Cl}$$

α – наблюдаемое вращение образца, град

C – концентрация

l – длина кюветы, дм

При температуре t °С и $\lambda = 589,3$ нм

Энантиомерный избыток:

$$ЭИ = \frac{100 \times [\alpha]_{\text{найденное}}}{[\alpha]_{\text{чистого энантиомера}}} \%$$

Диастереомеры

Диастереомеры – это стереоизомеры, молекулы которых не относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное отражение

Соединения, молекулы которых имеют два и более центра хиральности



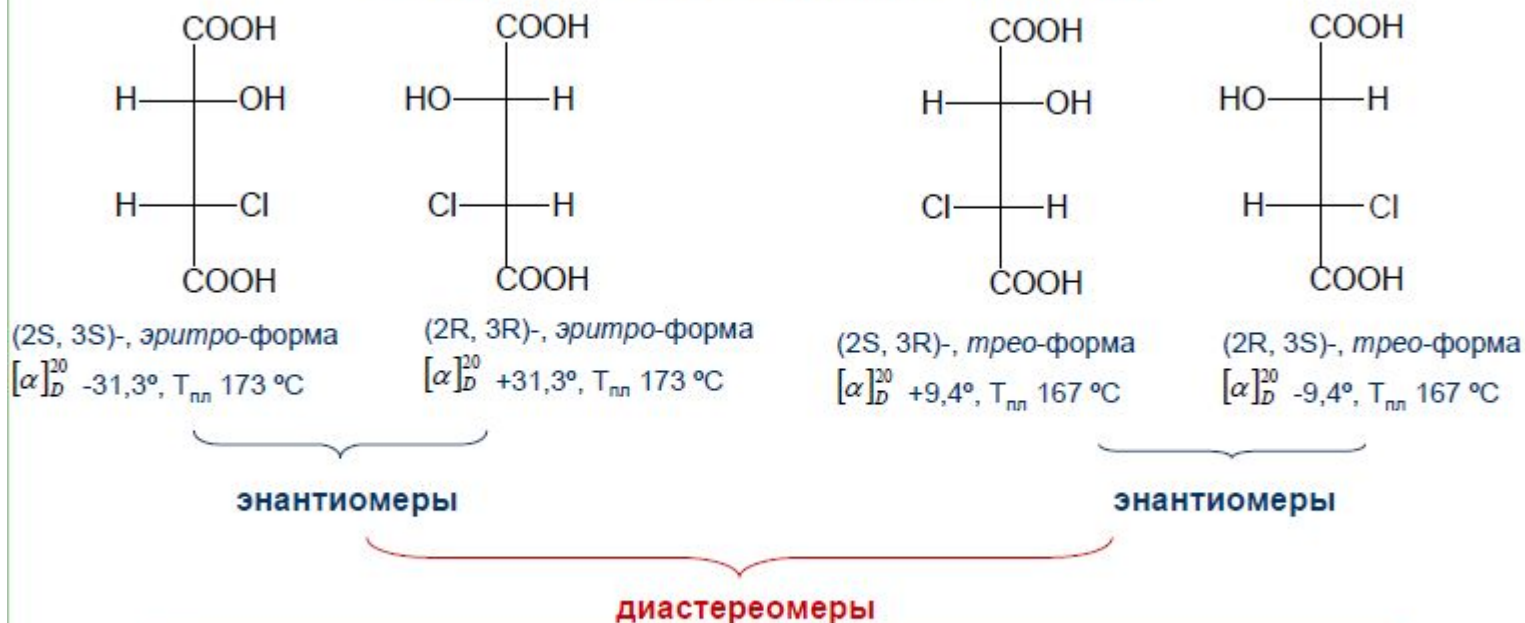
Диастереомеры различаются по физико-химическим свойствам (температуры плавления, растворимость, теплоты образования, реакционная способность)

σ-диастереомеры

Эритро - сходные лиганды находятся по одну сторону проекции Фишера

Трео - сходные лиганды находятся по разные стороны проекции Фишера

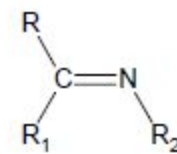
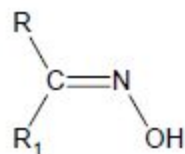
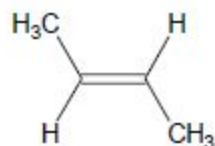
2-гидрокси-3-хлорбутандиовая кислота



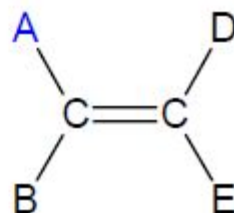
При наличии n асимметрических центров различной природы может существовать 2^n оптических изомеров

π-диастереомеры

Характерна для алкенов, оксимов и иминов

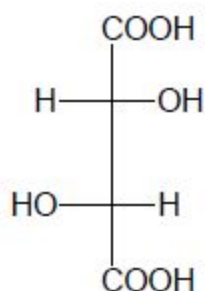


Условие π-диастериомерии

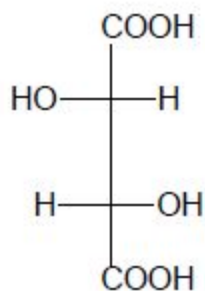


A ≠ B D ≠ E

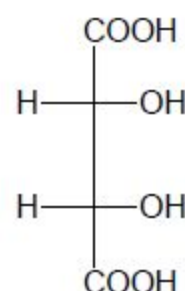
мезо-Формы



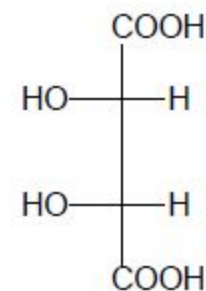
(2R,3R)-винная кислота
 $[\alpha]_D^{20} +12^\circ$, $T_{\text{пл}} 170^\circ\text{C}$



(2S,3S)-винная кислота
 $[\alpha]_D^{20} -12^\circ$, $T_{\text{пл}} 170^\circ\text{C}$



(2R,3S)-винная кислота



(2S,3R)-винная кислота

↓
мезовинная кислота

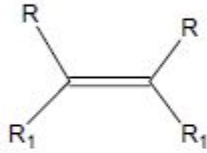
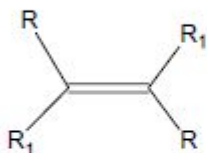
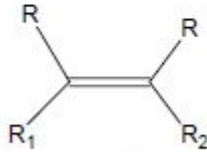
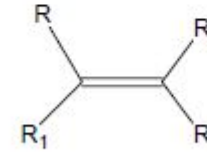
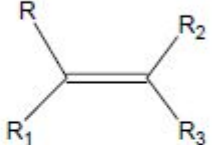
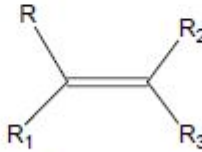
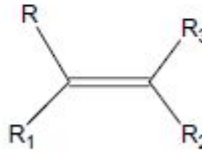
$[\alpha]_D^{20} 0^\circ$, $T_{\text{пл}} 140^\circ\text{C}$

Оптически неактивна

(асимметрические атомы углерода обладают противоположной конфигурацией)

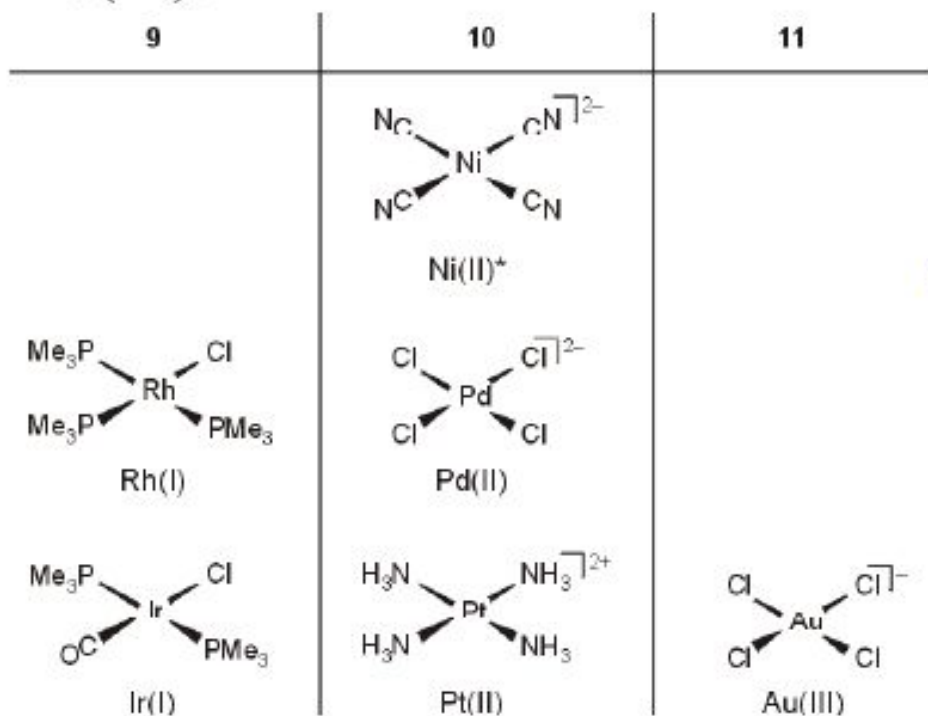
Если возможно существование мезо-форм, то число стереоизомеров равно $(2^{n/2}-1)(2^{n/2}+1)$, если n – четное и 2^{n-1} , если n – нечетное число;
 n – число асимметрических атомов углерода

Цис-транс-система и E,Z-система обозначений

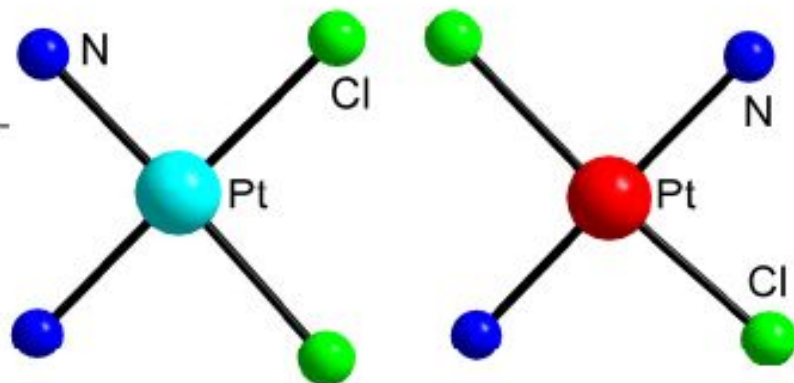
Цис-транс-система	E,Z-система
<p>При двойной связи имеется по меньшей мере два одинаковых заместителя</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>цис</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>транс</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>цис</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>транс</p> </div> </div>	<p>Все заместители при двойной связи различны</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Если R старше R₁ и R₂ старше R₃</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Z-изомер</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>E-изомер</p> </div> </div> <p>Zusammen - вместе Entgegen - напротив</p>

Плоско-квадратные комплексы

Квадрат наиболее характерен для металлов с электронной конфигурацией d^8 . Очень характерен для Pt(II) и Pd(II); часто образуют Ni(II), Rh(I), Ir(I), Au(III).

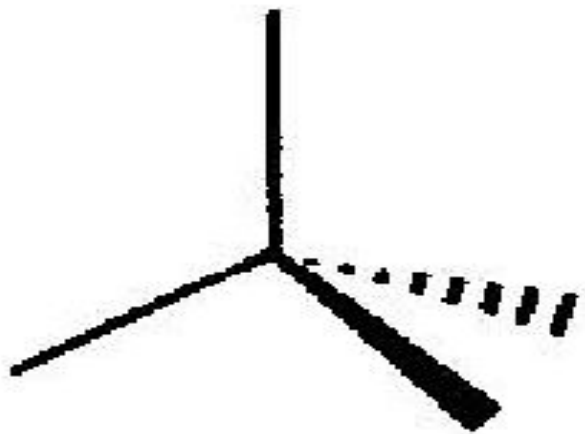


$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – два геометрических изомера – *цис*- и *транс*



Свойства отличаются очень сильно: *цис*-изомер является лучшим препаратом для химиотерапии рака, *транс*-изомер – ядовит и не обладает противораковыми свойствами.

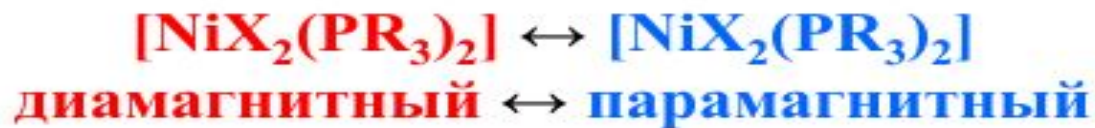
Равновесие тетраэдр – квадрат



T_d



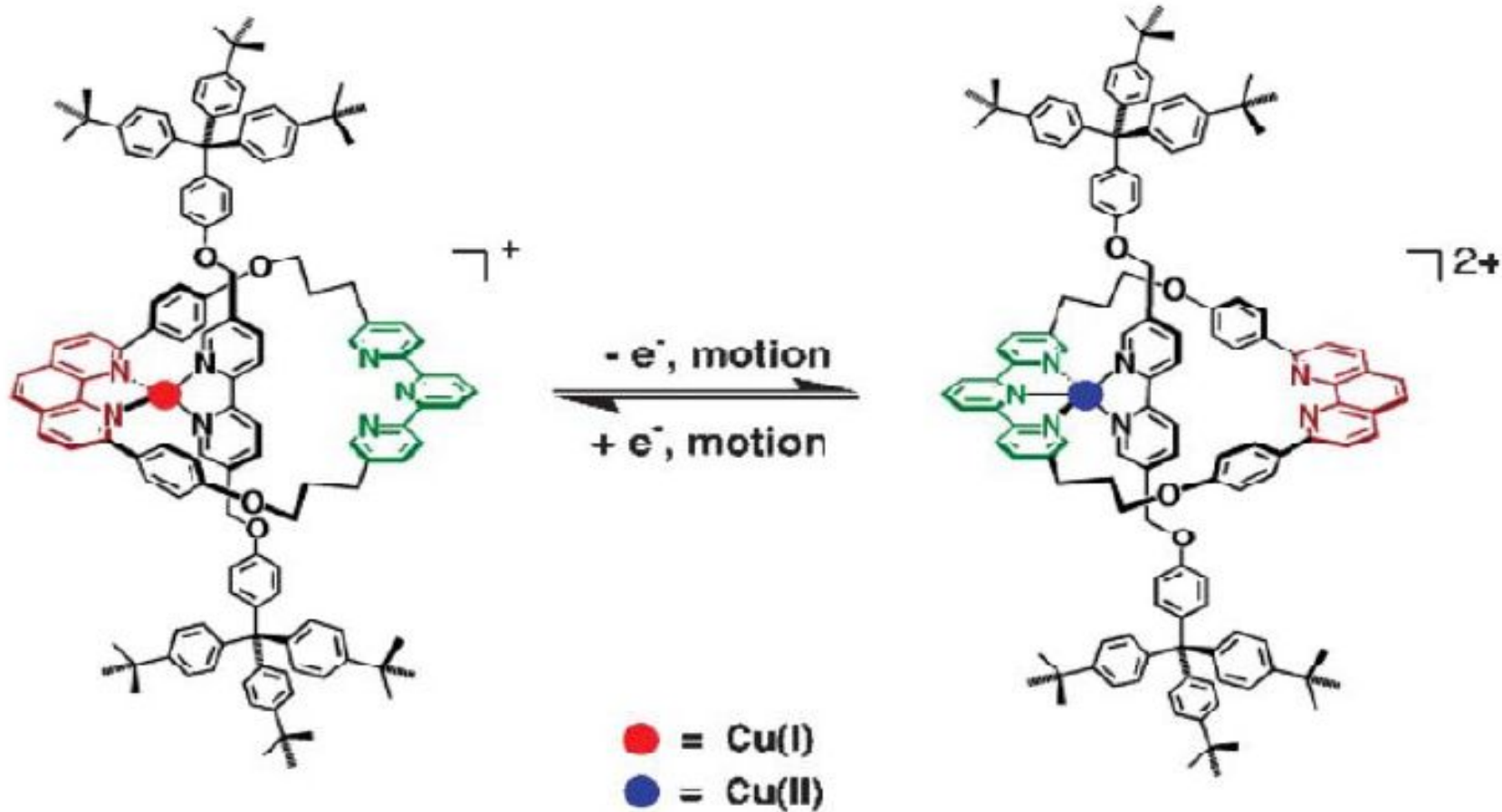
D_{4h}



Изомеры - молекулярные «машины»

Тетраэдр

Тетрагональная бипирамида

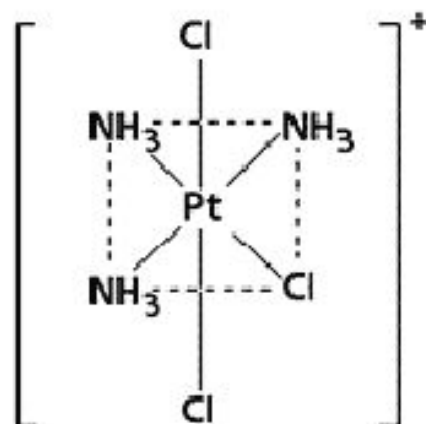
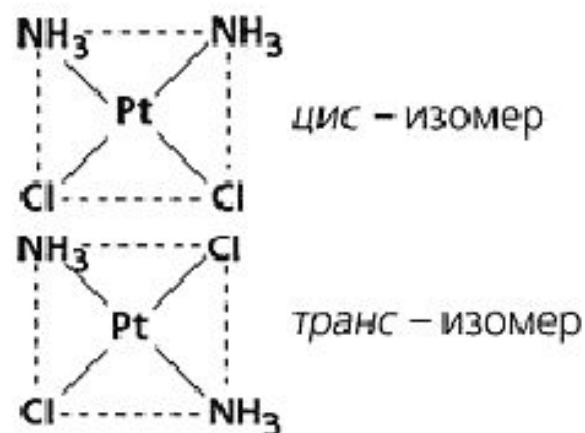


Изомерия в ряду координационных соединений

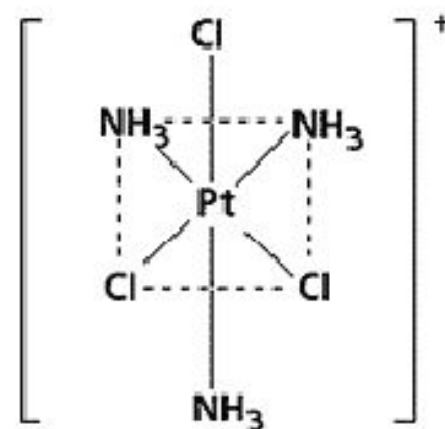
- Геометрическая
- Оптическая
- Координационная
- Сольватная (гидратная)
- Ионизационная
- Связевая
- Аллогональная
- Валентная

Геометрическая изомерия -

разное пространственное расположение лигандов в координационной сфере; в основном изучена на комплексах с КЧ 4 и 6.



mer - изомер



fac - изомер

- ПОНЯТИЯ:

цис-, *транс*-изомеры (от лат. *cis* - вместе, *trans* - напротив, плоскоквадратные комплексы);

mer- и *fac*-изомеры (от англ. *meridional* - меридиальный, *facial* - лицевой, граневая и меридиальная формы соответственно, октаэдры и псевдооктаэдры)

Цис-транс-изомерия известна и для некоторых хелатных комплексов, например для хелатов двухвалентной платины с глицином ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$). Однако образовать сразу два подобных изомера могут только довольно устойчивые комплексы, для лабильных же свойствен лишь изомер термодинамически более стабильный, т.е. с наименьшей свободной энергией. Поэтому, в частности, не существуют геометрические изомеры плоских квадратных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Au}(\text{III})$ с монодентатными лигандами. Какой из двух изомеров будет преобладать в растворе, где они находятся в таутомерном равновесии, зависит от растворителя. Если он полярный, равновесие смещается в сторону образования цис-формы, а если неполярный, - транс-изомера. Благодаря этому в неполярном диоксане можно, например, превратить цис-хелат меди(II) с 2-хлорбензгидразидом в соответствующий транс-комплекс.

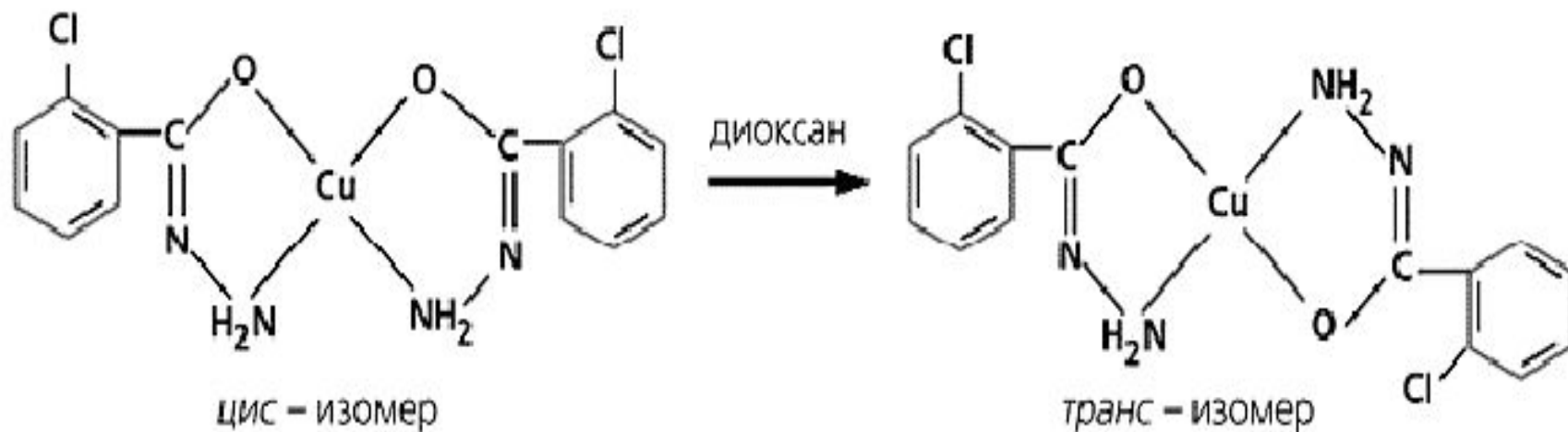


Схема трансформации одного изомера хелата меди в другой.

- Такие изомерные соединения, как правило, различаются цветом, формой кристаллов и отношением к определенным реагентам. Mer-[Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl окрашен в зеленовато-желтый цвет и его растворимость в воде составляет 5.64 мас.%, тогда как fac-[Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl - бледно-желтый и растворим почти в четыре раза хуже (1.49 мас. %). При восстановлении, которое сопровождается удалением одной из координат октаэдра, первый образует безызомерный комплекс [Pt(NH₃)₃Cl]Cl, тогда как второй - цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂]:

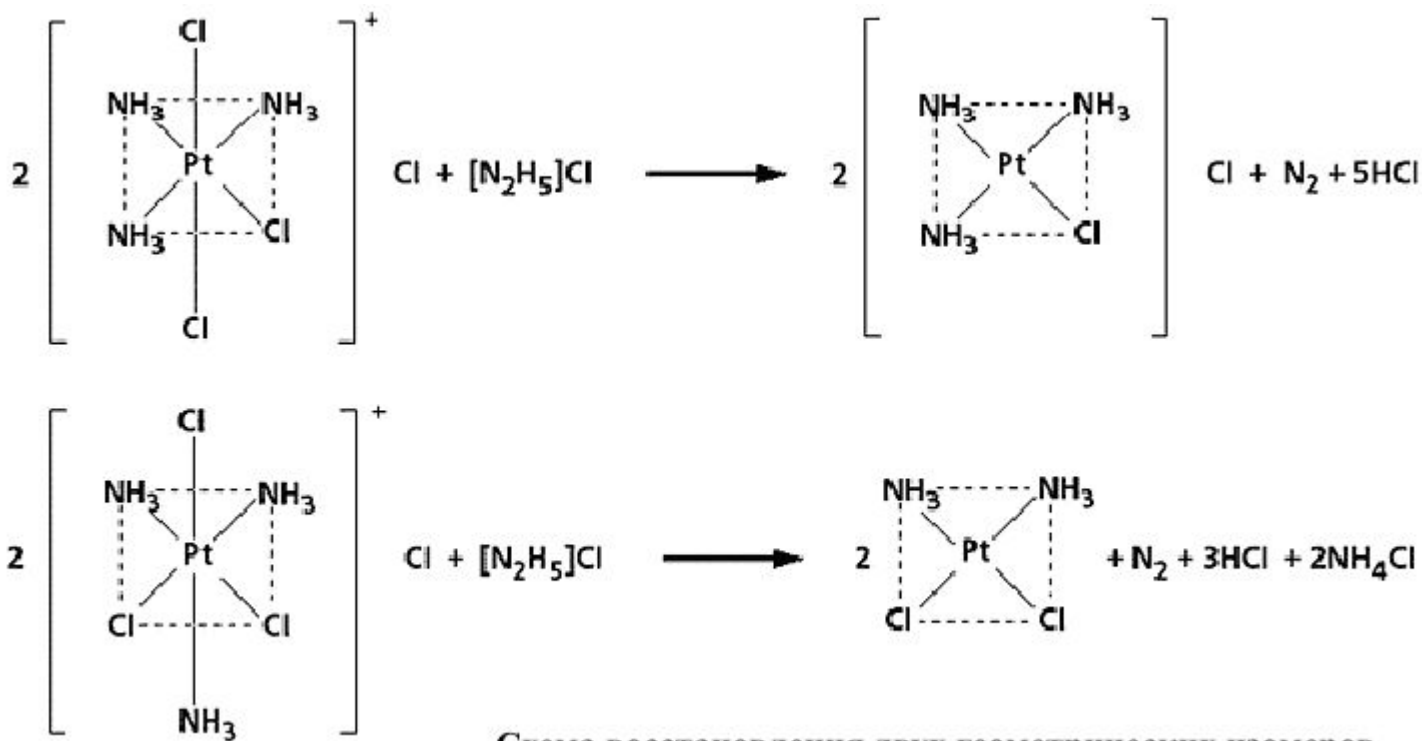


Схема восстановления двух геометрических изомеров

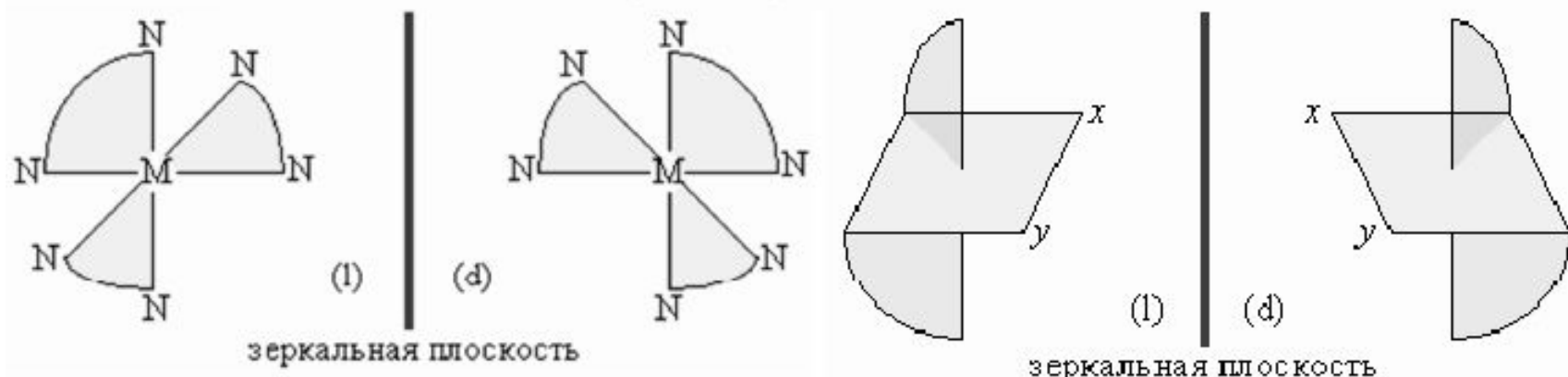
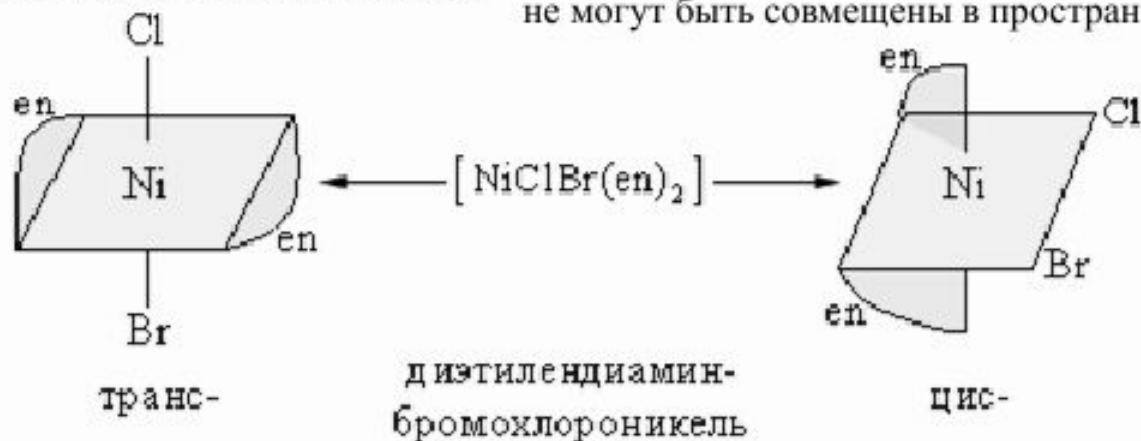
Реакционная способность изомеров

- Цис- и транс-изомеры 1,2-дихлорэтана
- При действии щелочи оба изомера превращаются в хлорацетилен. Интуиция подсказывает, что быстрее должен реагировать транс-изомер, так как хлор и водород находятся с одной стороны.
- На самом деле цис-изомер реагирует в 20 раз быстрее, т.е. легче отщепляются хлор и водород, расположенные с разных сторон.
- Это объясняют тем, что отрицательно заряженные атомы хлора препятствуют атаке аниона HO^- . Цис-изомер более доступен для атаки:

Оптическая изомерия

обнаружил гениальный французский химик и биолог Л. Пастер еще в 1848 г. Изучая винную кислоту, он заметил, что это соединение кристаллизуется в двух асимметрических формах (так называемых энантиоморфных модификациях), внешне отличающихся друг от друга примерно так же, как левый ботинок от правого.

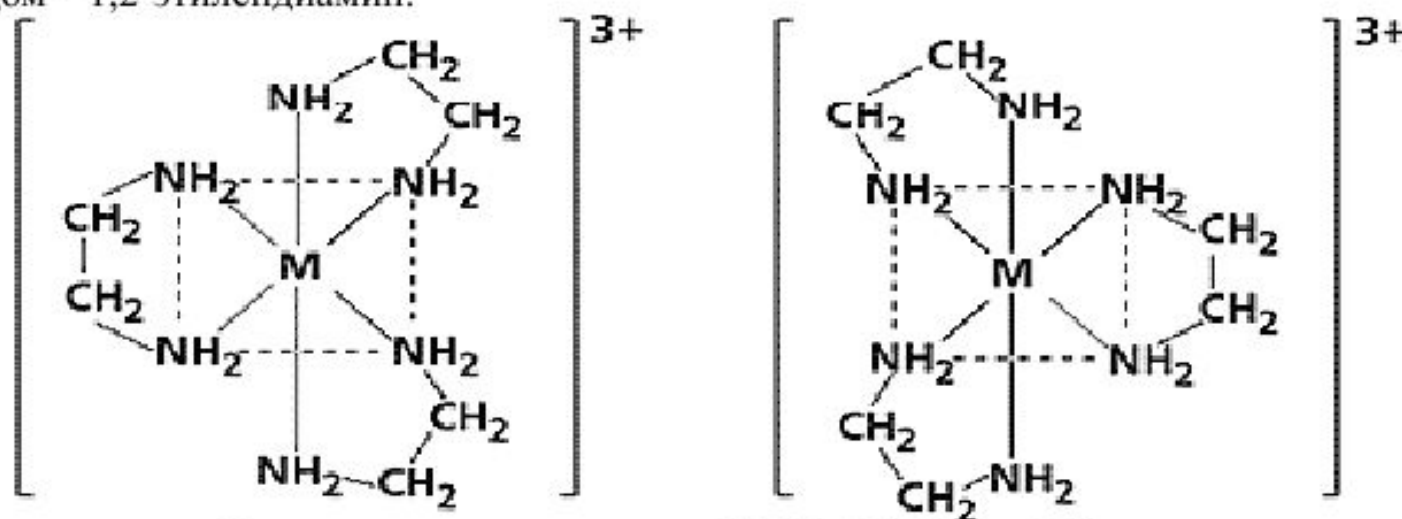
характеризуется способностью соединения вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Два изомера отличаются друг от друга направлением вращения плоскости поляризации: один называют правым, другой – левым изомером. Правые и левые изомеры оказываются зеркальными отображениями друг друга и не могут быть совмещены в пространстве.



Оптическая изомерия м.б. обусловлена одним из следующих факторов:

- **взаимным расположением лигандов вокруг центрального атома;**
- **асимметричностью полидентатных лигандов;**
- **оптической активностью лигандов.**

Хорошо изучена оптическая изомерия для *трис*-комплексов $[ML_3]^{3+}$, в которых центральным атомом служит трехвалентный металл (хром, кобальт, родий или иридий), а лигандом – 1,2-этилендиамин.



Пример оптических изомеров трис-комплекса. М: Cr(III), Co(III), Rh(III) или Ir(III).

Координационная изомерия -

различное распределение лигандов во внутренних координационных сферах комплексов и присуща соединениям, состоящим из комплексного катиона и комплексного аниона, центральные атомы которых различны

Ex.: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
 $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{Ox})_3]$ и $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ox})][\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2]$ и $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{ox})_3]$ и др.

К координационным изомерам относятся также соединения, образованными ионами одного и того же металла, но в разных степенях окисления: $[\text{PtPy}_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{PtPy}_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$

Координационная полимерия – явление, при котором одному и тому же аналитическому составу соединения соответствует несколько веществ, отличающихся молекулярной массой или типом электролитической диссоциации: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4] = \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, все они ***координационные полимеры***

***Сольватная (гидратная)
изомерия -***

различное расположение молекул растворителя (воды) и ацидолигандов между внутренней и внешней координационными сферами

Ех.:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворах существует, по крайней мере, в трех изомерных формах:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – трихлорид гексааквахрома(III)

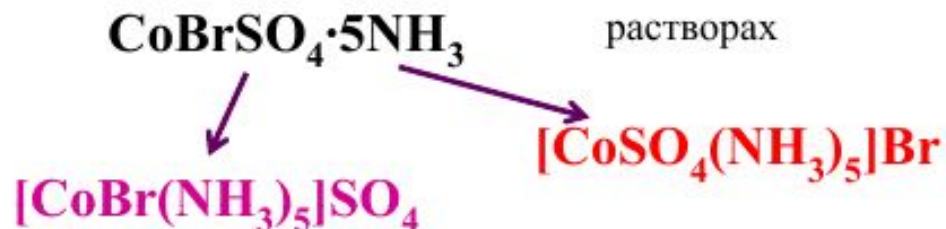
$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат дихлорид пентааквахлорохрома(III)

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат хлорид тетрааквадихлорохрома(III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$

Ионизационная изомерия -

характерна только для комплексов катионного типа вызвана различным распределением ионов между внешними и внутренними сферами комплексных соединений и, как следствие этого, различием характером электролитической диссоциации в растворах



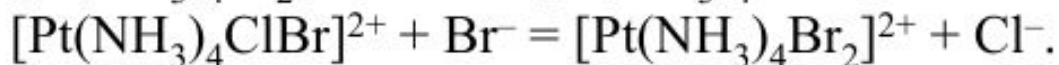
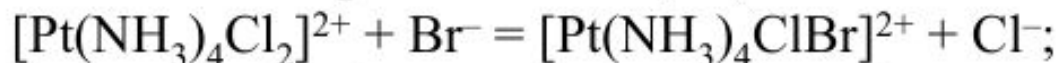
Особенности диссоциации ионизационных изомеров



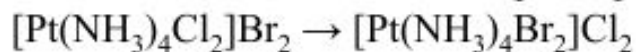
Первичная диссоциация:



Вторичная диссоциация:



длительное существование ионизационных изомеров в растворе невозможно.

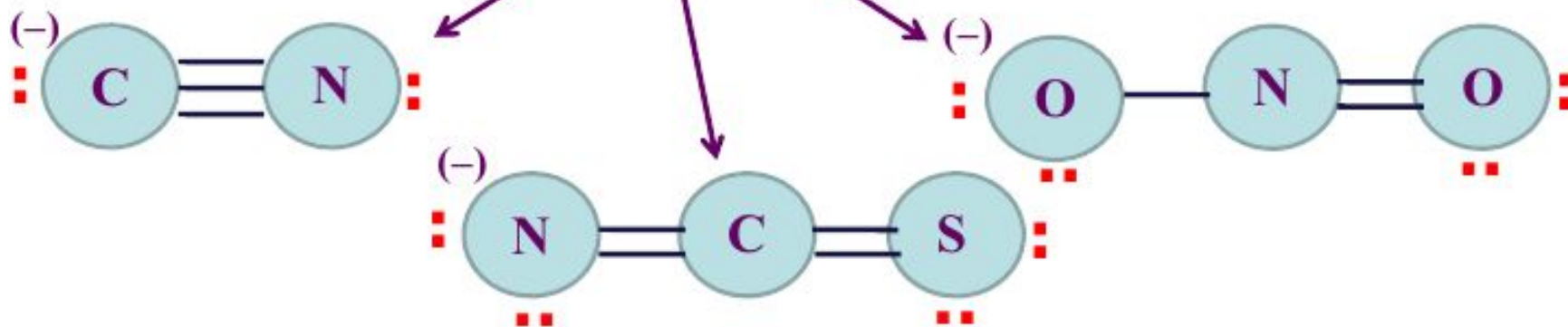


Связевая изомерия -

различный способ присоединения амбидентатного лиганда

Впервые обнаружил С.М. Иоргенсен и немного позже – А. Вернер у так называемых ксанто- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ и изоксантосолей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$

CN^- , SCN^- , NO_2^- и др.:

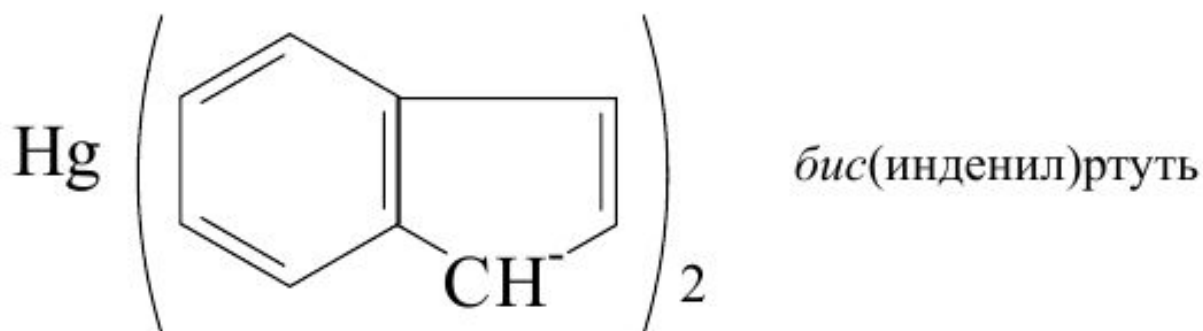


$\epsilon < 10$ сдвинуто влево, а при $\epsilon > 30$ – вправо; при $10 < \epsilon < 30$ оба комплекса присутствуют в растворе в соизмеримых количествах



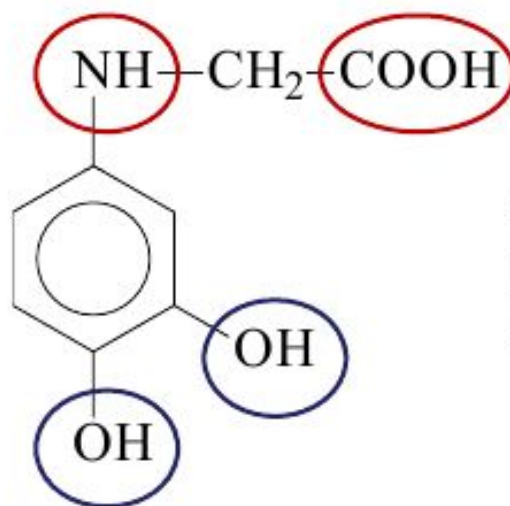
(здесь L – 4-*трет*-бутилпиридин, H_2R – диметилглиоксим)

Амбидентатность за счет присоединения как по σ -, так и по π -типу:



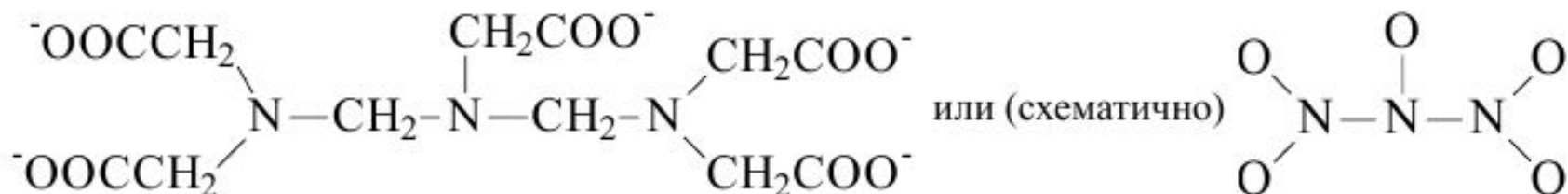
Изменение способа координации амбидентатного лиганда при протолитической диссоциации:

ион Cu^{2+} при pH 5.0 координирует H_2L^- — однозарядный анион 3,4-диоксифенилглицина:

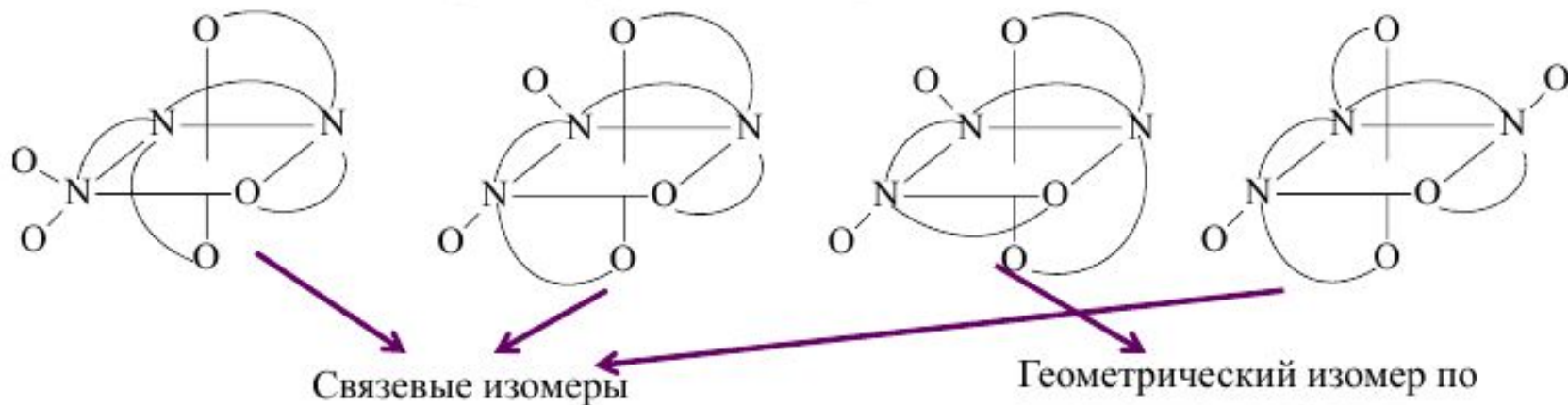


! А при pH 9.0 анион L^{2-} координируется через ионизированные гидроксигруппы

Особенности связевой изомерии полидентатных лигандов –
топологическая изомерия:



При координации трех атомов N:

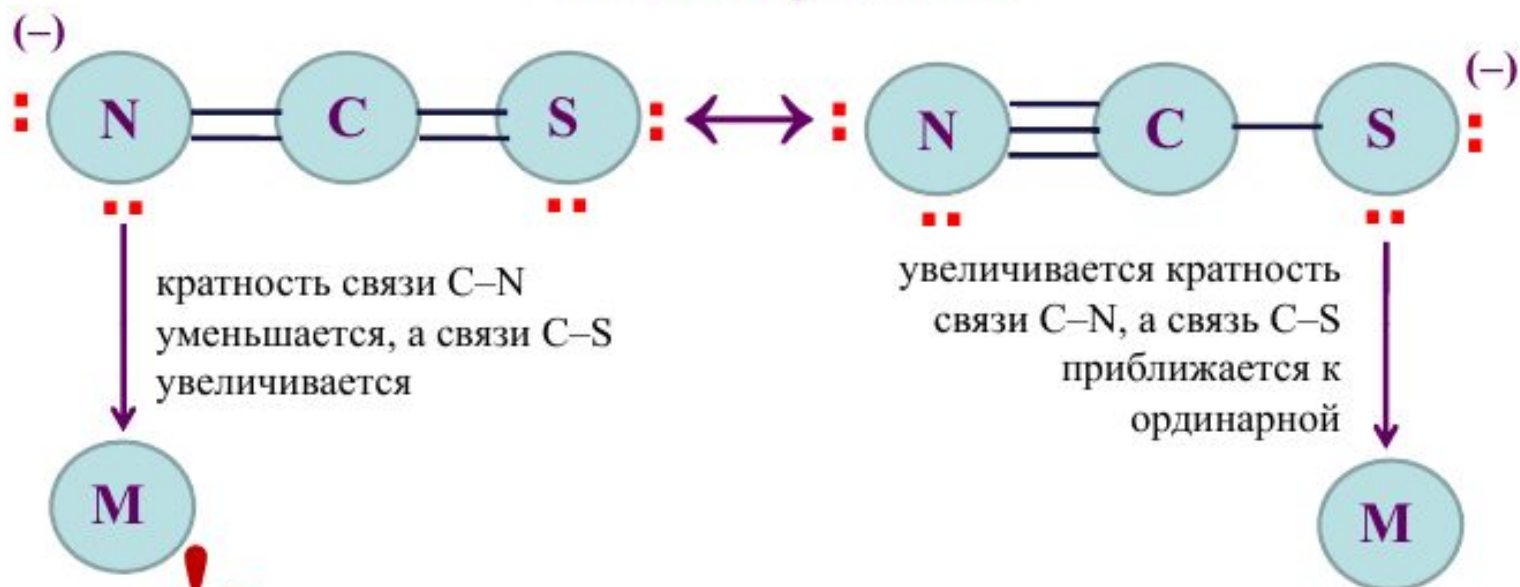


Энергетическая равноценность способов присоединения:

$\text{PdL}(\text{SCN})_2$, где L – это $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$,



Распространенный метод исследования связевой изомерии
– ИК-спектроскопия:



! Рост кратности связи → рост частоты
ее валентных колебаний ν

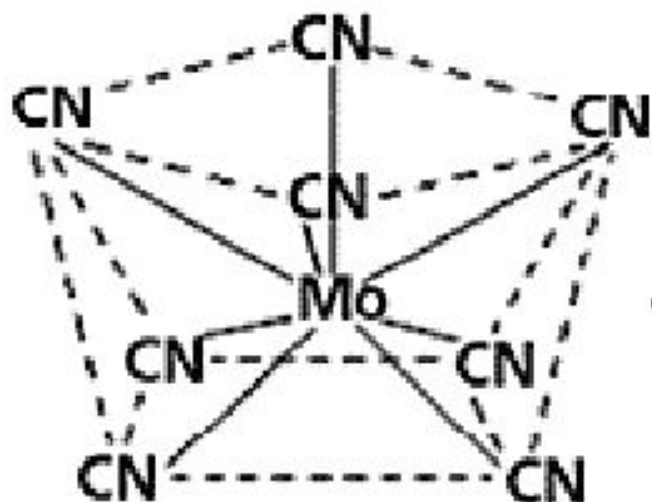
$$\nu(\text{CS}) = 800 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu(\text{CS}) = 700 \text{ см}^{-1}$$

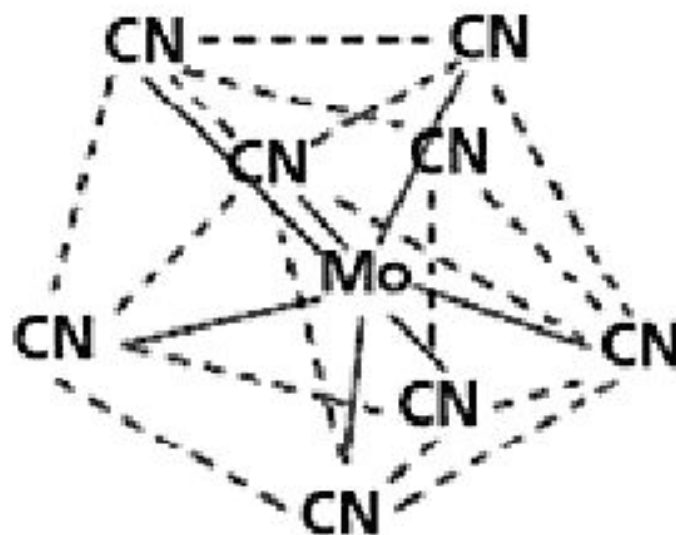
Подробнее этот вопрос рассматривается далее при рассмотрении
экспериментальных методов исследования пространственного
строения КС

Аллогональная изомерия -

аллогональная (от греч. allos - различный, gonios угол) – изомеры различаются цветом и магнитным характеристиками

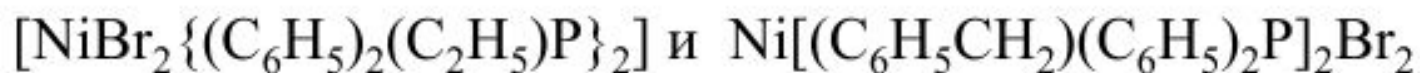


квадратная
антипризма



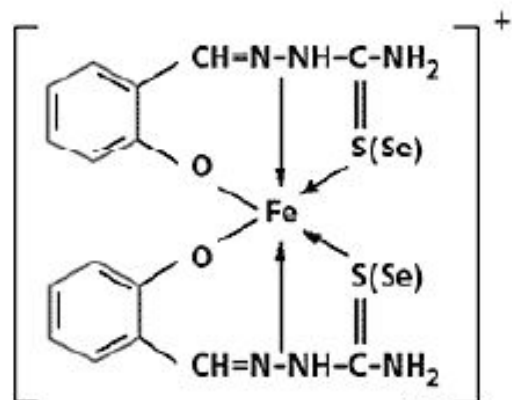
додекаэдр

Превращение аллогональных изомеров



Спиновая изомерия -

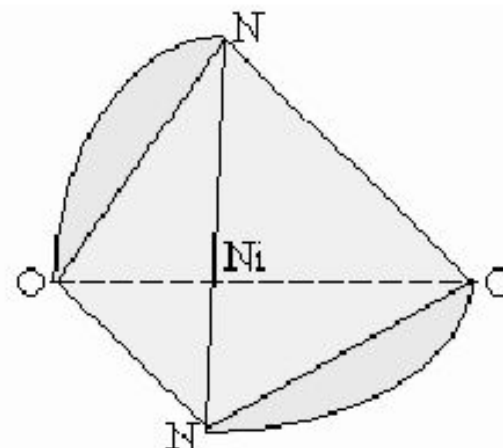
спиновые изомеры - это координационные соединения, у которых в зависимости от температуры или каких-либо иных факторов изменяется лишь число неспаренных электронов, тогда как все остальное (стехиометрический состав, лиганды, их взаимное расположение в пространстве и даже геометрия координационного многогранника) одинаково



Примеры таких соединений - хелаты железа(II) с тио- или селеносемикарбазонами.



плоский ($S = 0$)



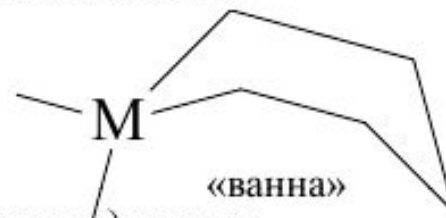
псевдотетраэдрический ($S = 1$)

Валентная изомерия - проявляется при образовании соединений одинакового состава, но содержащих ионы металлов в разных степенях окисления

Cu(I)[Mo(V)(CN)₆] и Cu(II)[Mo(IV)(CN)₆]

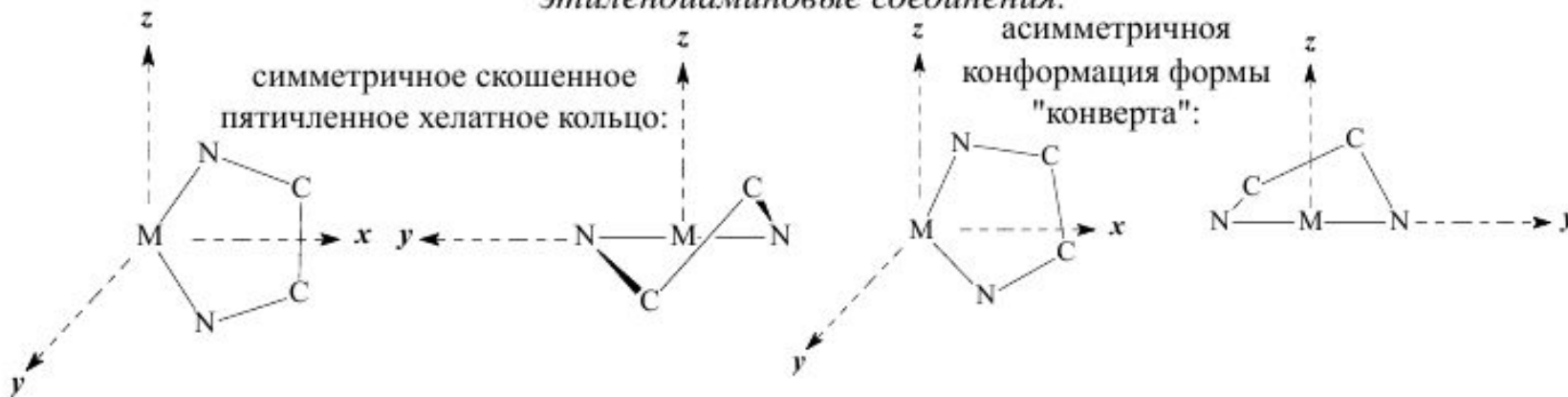
Конформационная изомерия - связана с существованием относительно стабильных конформеров – вращение относительно одинарных связей

1,3-пропилендиаминовые комплексы:



этилендиаминовые соединения:

асимметричная конформация формы "конверта":

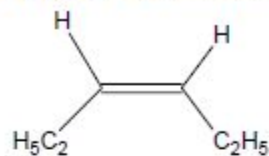


Методы исследования пространственного строения



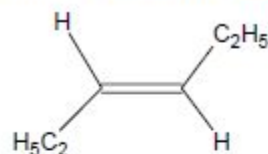
π-диастереомеры

Отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами



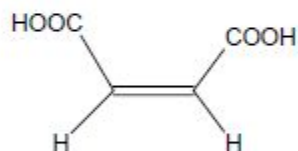
цис-гексен-3

$T_{\text{пл}} -138\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} 66,4\text{ }^{\circ}\text{C}$



транс-гексен-3

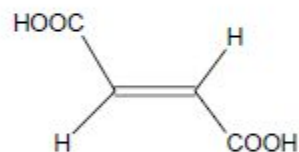
$T_{\text{пл}} -114\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} 67,1\text{ }^{\circ}\text{C}$



малеиновая кислота

$T_{\text{пл}} 300-302\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $pK_1 3,02$ $pK_2 4,38$

В природном сырье
не найдена

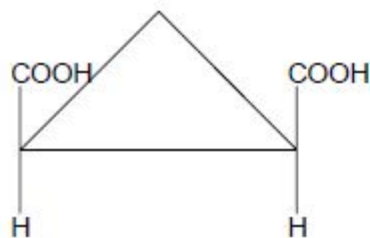


фумаровая кислота

$T_{\text{пл}} 130-139,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $pK_1 1,92$ $pK_2 6,23$

Содержится во многих
растениях и грибах

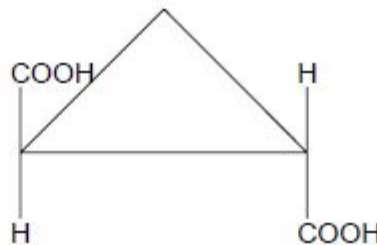
Диастереомерия циклических соединений



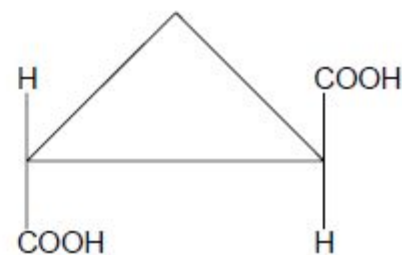
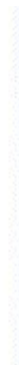
цис-циклопропан-
1,2-дикарбоновая
кислота



мезоформа



R,R-

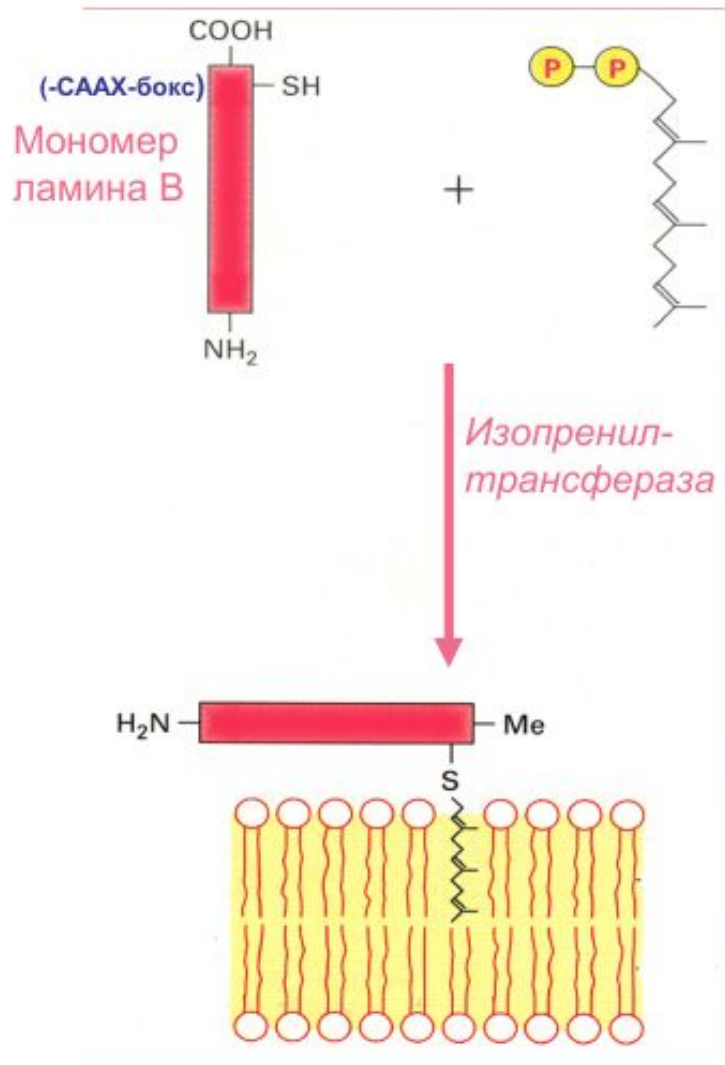


S,S-

транс-циклопропан-1,2-дикарбоновая
кислота

При переходе клетки от анафазы к телофазе в результате дефосфорилирования ламины собираются в плотную пластинку

Заякоривание ламина В во внутренней мембране ядерной оболочки осуществляется за счет фарнезилпирофосфата (изопренилпирофосфата). Их соединение обеспечивает изопренилтрансфераза.



Орто-пара вода

- В силу исключительной важности воды в природе потенциальная значимость проблемы разделения воды на спиновые компоненты этапе чрезвычайно высока. По логике, орто и пара вода должны иметь разные магнитные свойства, по этой причине они могут существенно по-разному формировать сигнал в ЯМР-томографии;
- происходящие с участием водных молекул химические реакции могут отличаться по скоростям в зависимости от орто-пара става реагентов;
- возможно, что асимметрия природы относительно количеств орто и пара воды (3:1) лежит в основе хиральной асимметрии биологических молекул.
- Перечисленные вопросы
- исследованиями еще не тронуты.

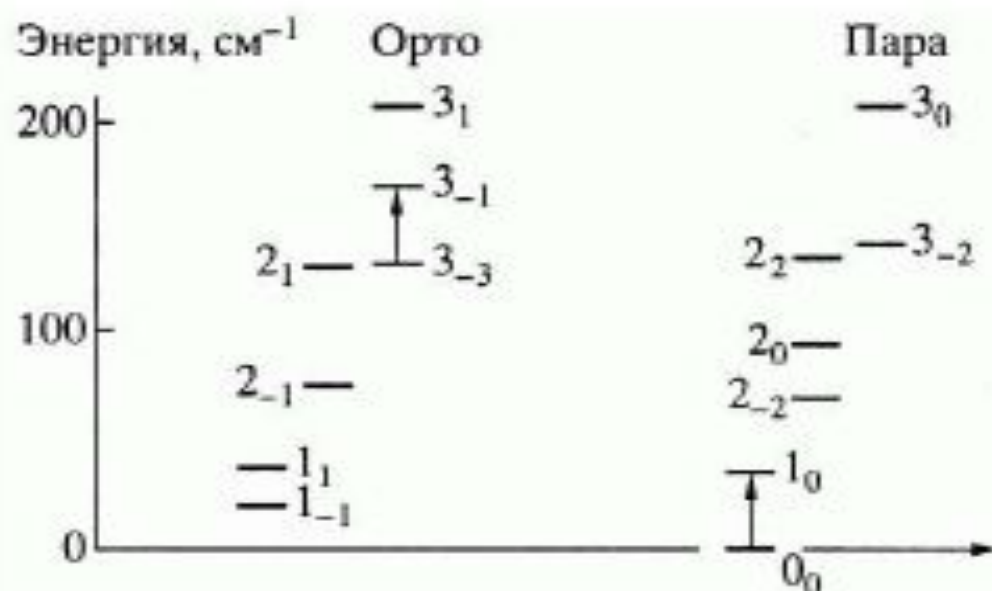
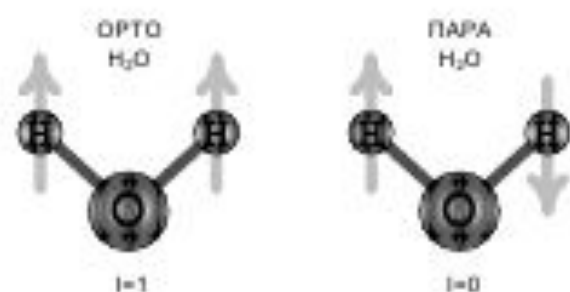


Рис. 1.9. Схема нижних вращательных уровней молекулы воды. Стрелками показаны переходы, использованные для мониторинга орто/пара-отношения методом ЛОВ спектроскопии в [5, 6].

Редакторы пространственного изображения молекул и ассоциатов

ChemOffice (CambridgeSoft Corporation)

HyperChem (Hypercube, Inc.)

ChemWindow (Bio-Rad Laboratories)

ISIS Draw (MDL Information Systems, Inc.)

Symyx Draw (Symyx Technologies, Inc.)







