



α -Диастереомерлер
конфигурациясын анықтау.
Энантиомерлердің конфигурациясын
анықтау

Дәріскер: х.ғ.к., доцент

Дюсебаева Мөлдір Әкімжанқызы

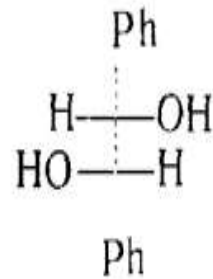


α -ДИАСТЕРЕОМЕРЛЕРДІҢ КОНФИГУРАЦИЯСЫН АНЫҚТАУ

α -диастереомерлер-бірнеше хиральды орталықтары бар қосылыстар-кейде симметриясында бір-бірінен ерекшеленуі мүмкін. Бұл зерттеушінің қолына рацемиялық α -диастереомерді анықтаудың сенімді әдісін ұсынады: DL - және мезо-диастереомерлер жұбынан тек біріншісі оптикалық антиподтарға бөлінуге қабілетті; мезо-изомер түбегейлі ыдырамайды. Осылайша, оптикалық антиподтарға бөлінетін диастереомерлердің бірі DL формасы (рацемат) ретінде танылуы керек; екінші диастереомер мезоформа болады.

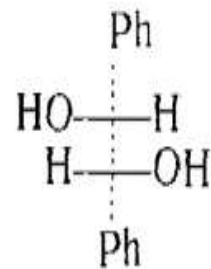


Мысал ретінде гидробензоиннің конфигурациясын анықтауға болады. Екі хиральды орталығы бар бұл зат 121 және 139 °С температурада еритін екі диастереомер ретінде өмір сүре алады. Изомер бірге т.б. 121 °С (изогидробензоин) оптикалық антиподтарға ыдырауға қол жеткізді, сондықтан ол D L-диастереомер (рацемат) [формулалар (46) және (47)], және изомер с т.б. 139 °С (гидробензоин) болып табылады. мезо формасы (48)

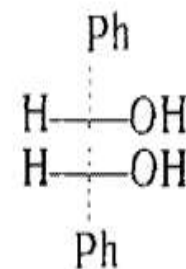


(46)

изогидробензоин (рацемат; т. пл. 121 °С)



(47)



(48)

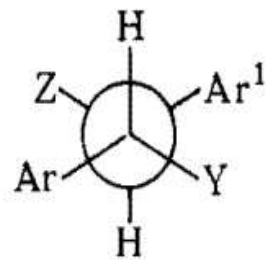
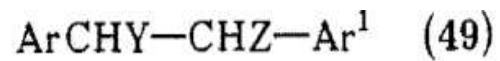
гидробензоин
(мезо-форма; т. пл. 139 °С)



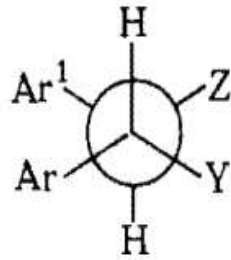
Хроматографиялық ұтқырлық деректері диастереомерлердің конфигурацияларын жіктеуге негіз бола алады. Сонымен, (49) типті қосылыстардың үлкен тобын зерттеу кезінде эритро формалары трео формаларына қарағанда мобильді екендігі анықталды. Бұл қолайлы конформациялармен байланысты: трео түрінде (51) екі полярлық Топ (У және Z) адсорбент бетімен әрекеттесе алады; бұл жағдайда бекіту күштірек және ұтқырлық аз болады.



Бір қызығы, молекулаішілік сутегі байланыстары бар және онсыз қосылыстар осы заңдылыққа бағынады; шамасы, адсорбция кезінде сутегі байланысы үзіледі.



(50) *эритро*



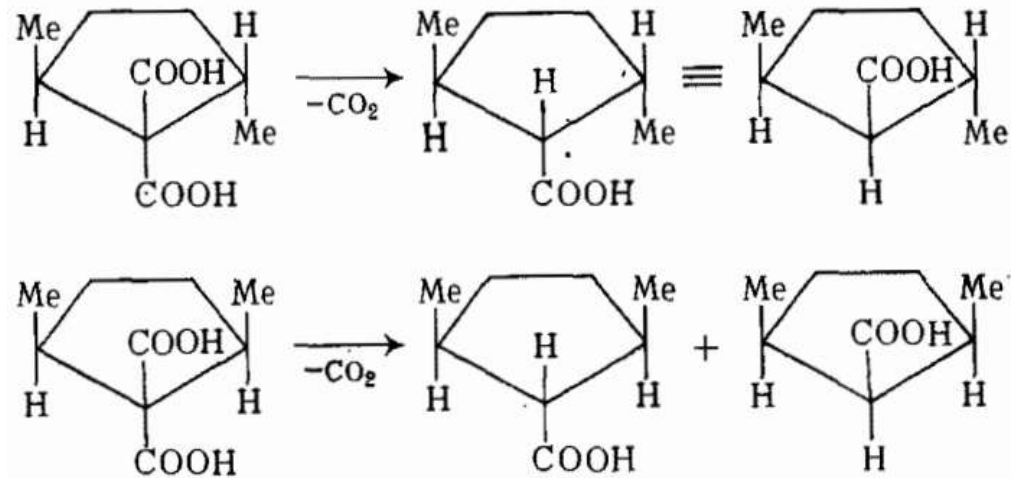
(51) *трео*

Y, Z = NHR, OH,
COOH, COOMe и др.;

Ar, Ar¹ = Ph,
m- или *p*-C₆H₄OAlk

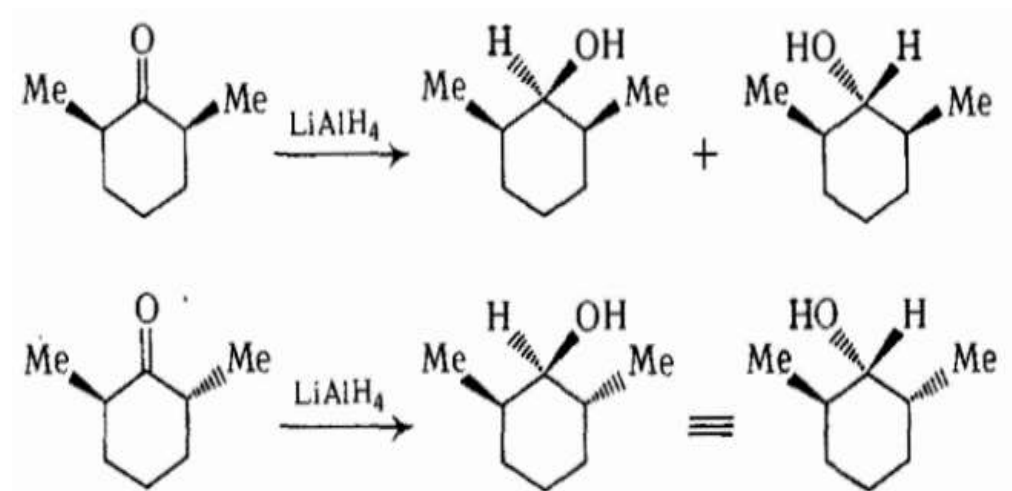


α -диастереомерлердің қасиеттері циклдік қосылыстардың цис-транс изомерлеріне де ие. Циклдік қосылыстардың конфигурациясын анықтау үшін мен симметриясы аз затқа айналдыру әдісі деп атауға болатын ерекше әдісті қолдандым. Мысалы, стереоизомерлік 1,3-диметилциклопентандикарбон-2,2 қышқылдың декарбоксилденуінде транс-изомер тек бір монокарбон қышқылын, ал цис-изомер карбоксил топтарының қайсысы бөлінетініне байланысты екі стереоизомерлі монокарбон қышқылын береді.





2,6 - диметилциклогексанонның мезо-және DL-изомерлерін ажырату үшін (олар сәйкесінше цис - және транс-формалар) асимметриялы қосылысқа өту әдісін де қолданды; тиісті спиртке дейін тотықсызданған кезде мезо-изомер (цис-изомер) екі диастереомерлік спирт шығарады, D L-изомер (транс- изомер) тек біреуі.



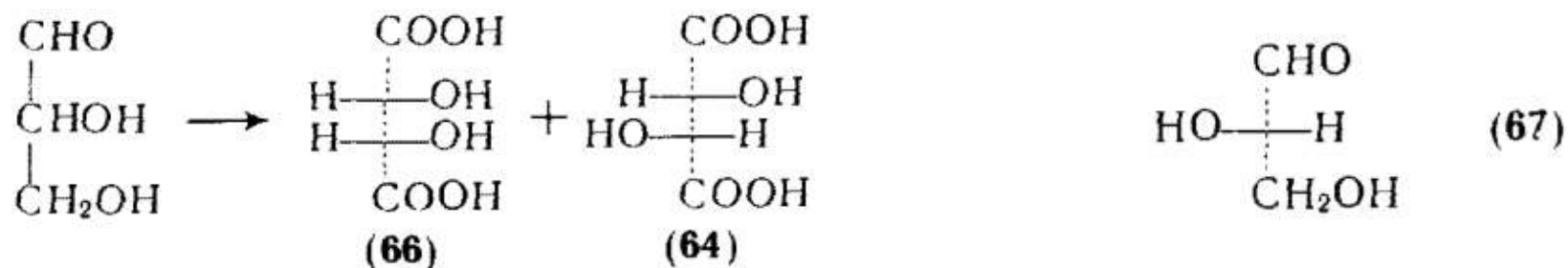
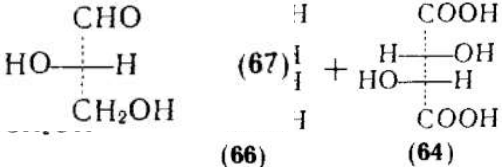


ЭНАНТИОМЕРЛЕРДІҢ КОНФИГУРАЦИЯСЫН АНЫҚТАУ ХИМИЯЛЫҚ КОРРЕЛЯЦИЯ

Энантиомерлердің конфигурация мәселесіне жақындағанда, алдыңғы жағдайларға қарағанда одан да үлкен психологиялық қиындықтар туындайды; біз білеміз, бір антипод оңға, екіншісі солға бұрылады-тағы не туралы айту керек? Бірақ шын мәнінде, айналу белгісі-бұл заттың балқу температурасынан немесе түсінен артық емес таза сыртқы белгі. Ол кеңістіктік конфигурациямен тікелей байланысты емес; сонымен қатар, айналу белгісі жағдайларға байланысты өзгертін мысалдар бар - еріткіш, температура, тіпті. Айналу белгісі қандай энантиомермен жұмыс істейтінін білу үшін ғана қызмет етеді.



Олардың көпшілігі үшін конфигурация химиялық ауысу әдісімен анықталады. Қарапайым мысал ретінде глицерин альдегиді мен шарап қышқылының конфигурацияларының корреляциясын қарастырыңыз. Глицерин альдегидінің левоторлы изомерін бастапқы зат ретінде алып, оның абсолютті конфигурациясы әлі белгісіз деп есептей отырып, оған көміртегі қаңқасының созылу реакцияларының тізбегі қолданылады (HCN қосылуы, гидролиз, бастапқы алкоголь тобының тотығуы). Бұл екі стерео ~ изомерлі шарап қышқылын шығарады, өйткені жаңа асимметриялық орталық екі конфигурацияда пайда болуы мүмкін.



Мезовин қышқылында (66) асимметриялық күкірттердің конфигурациясы қарама-қарсы және алынған глицерин альдегидінде қайсысын анықтау мүмкін емес. Сондықтан глицерин альдегидінің конфигурациясын анықтау үшін мезовин қышқылы пайдасыз. Реакцияның тағы бір өнімі-екі бірдей асимметриялық орталықтары бар оң жақ шарап қышқылы (64). Олардың біреуі бастапқы (-)-глицерин альдегидінде болғанын және (+)-шарап қышқылының абсолютті конфигурациясын білетінін ескерсек, (-)-глицерин альдегидінің конфигурациясы болуы керек (67).