



СТЕРЕОХИМИЯ

Авторы: В. И. Соколов

СТЕРЕОХИМИЯ (от *стерео...* и *химия*), отрасль химии, исследующая пространственное строение молекул и его влияние на их физич. и химич. свойства. Стереохимич. подход применим ко всем молекулярным объектам, используется во всех разделах химии (органич., неорганич., координац., металлоорганич., полимерная и т. д.). Можно выделить четыре осн. раздела. Статич., или конфигурац., С. имеет своей гл. задачей определение абсолютных конфигураций энантиомеров хиральных молекул (см. [Конфигурация молекул](#)) и установление зависимости хироптич. свойств (см. [Хироптические методы](#)) от структуры. [Конформационный анализ](#) концентрирует внимание на «внутренней жизни» молекул в отсутствие химич. реакций, исследует конформации молекул, их взаимопревращения и зависимость физич. и химич. свойств от конформационных характеристик. [Динамическая стереохимия](#) представляет собой составную часть совр. теории механизмов химич. реакций, изучает влияние пространственного строения молекул на скорости и направление реакций, в которых они участвуют. Теоретич. С. имеет дело с осн. понятиями и концепциями, математич. основаниями и описанием формализма стереохимич. процессов.

С. включает в себя как теоретич. представления, так и эксперим. методы, в т. ч. стереоспецифический синтез. В области теории С. широко применяет аппарат квантовой химии, а также таких математич. дисциплин, как теория групп, алгебра, теория графов, топология, теория множеств. В экспериментах С. использует все инструментальные методы исследования; особое место занимают хироптич. методы, специфические для С. (дисперсия оптич. вращения и круговой дихроизм), хроматография на хиральных колонках для аналитич. и препаративного разделения энантиомеров, а также спектроскопия ЯМР, в которой установлены спец. эффекты, имеющие чисто стереохимич. происхождение: энантиотопия и диастереотопия.

В основе С. лежит фундам. триада понятий: конформация, хиральность, конфигурация. Конформация – моментальное состояние молекулы; каждая молекула есть совокупность всех достижимых конформаций. Хиральность (от греч. χεῖρ – рука) свойственна любым объектам, которые несовместимы со своим отображением в плоском зеркале. Хиральность присуща не всем молекулам, а только тем, которые имеют один или более хиральных элементов. Хиральные молекулы существуют в виде пар энантиомеров, имеющих разл. конфигурацию. Если соотношение энантиомеров 1:1, то вещество оптически неактивно и называется рацемическим (см. [Рацемат](#)). Степень энантиомерной чистоты (от 0 до 100%) может быть измерена. Если молекула содержит n хиральных элементов, то она существует в виде диастереомеров, число которых 2^n . Для диастереомеров аналогично определяется диастереомерная чистота. С. хиральных молекул называют хиральной С. Хиральная С. оперирует понятиями элементов хиральности, т. е. наименьших структурных фрагментов молекулы, обладающих хиральностью. Различают центральную, осевую, планарную, винтовую хиральность. Установление абсолютной конфигурации хирального фрагмента молекулы производится посредством корреляции (соотношения) с др. молекулами, конфигурация которых известна. Существует единственный метод, который позволяет отличить «правую» конфигурацию от «левой», – аномальное рассеяние

рентгеновских лучей. Важное практич. значение имеет получение чистых энантиомеров, поскольку они обладают рядом полезных свойств, в первую очередь биологич. активностью, причём взаимодействие разл. энантиомеров с организмом, по причине хиральности всех его частей, может быть разным. Спец. направление составляют энантиоселективный синтез и катализ, которые разрабатывают методы получения энантиомерно обогащённых соединений (см. [Асимметрический синтез](#)). Высокой энантиоселективностью отличаются природные катализаторы – ферменты. Интересное направление представляет абсолютный асимметрич. синтез, происходящий под действием асимметризирующего физич. воздействия (поляризованное излучение, энантиоморфный кристалл), а не асимметризирующего химич. реагента.

Пространственную координацию атома в молекуле анализируют на основе сведения конфигурации молекулы к форме геометрич. фигуры – полиэдра (см. [Координационные полиэдры](#), [Полиэдрические соединения](#)), что удобно для анализа хиральности и конфигурации. Геометрич. фигуры явились образцом для синтеза таких молекул, как кубан, додекаэдр и др. Лента Мёбиуса легла в основу классификации (Хюккель – Мёбиус) замкнутых π-электронных систем, а также синтеза молекулы в форме односторонней поверхности. Вместе с катенанами, ротаксанами, узлами они составили основу топологич. С. Наиболее сложным является анализ пространственного строения ансамблей, составленных из двух и более молекул, к ним относятся, в частности, катенаны и ротаксаны. Ещё более важны широко распространённые, в т. ч. и в природе, соединения включения, когда фиксируется энергетически выгодная конформация, в которой одна молекула («гость») прочно входит в полость др. молекулы («хозяина»). Сравнение конфигураций начальной и конечной молекул в к.-л. химич. реакции даёт важную информацию о механизме этой реакции, поскольку предположение об элементарном акте и переходном состоянии содержит один из трёх вариантов: сохранение конфигурации хирального фрагмента, изменение на противоположную (обращение) или рацемизацию, т. е. равновероятное образование обеих конфигураций. Определение действительного стереич. результата позволяет отбросить те гипотетич. механизмы, которые предсказывают его неправильно.

Возросло значение стереохимически направленного синтеза, в особенности энантиоселективного, предпочтительнее в каталитич. варианте, в связи с широким применением оптически активных соединений в качестве лекарств, которые в идеале должны применяться в энантиомерно чистом виде, чтобы избежать возможных побочных эффектов из-за примеси др. энантиомера.

Историческая справка

История С. началась с открытия Ж. Б. [Бюо](#) в 1815 оптич. активности органич. соединений в растворах. В 1840-х гг. Л. [Пастер](#) разработал первые химич. и биохимич. методы разделения рацематов на энантиомеры и впервые высказал мысль, что оптич. активность веществ есть следствие асимметрии молекул. В 1874 Я. Х. [Вант-Гофф](#) и Ж. А. [Ле Бель](#) (независимо друг от друга) сформулировали теорию тетраэдрич. углеродного атома, в 1893 А. [Вернер](#) предложил октаэдрич. строение комплексов металлов и объяснил их оптич. активность. Исследование стереохимич. хода реакций началось с открытия П. [Вальденом](#) в 1896 обращения конфигурации при бимолекулярном нуклеофильном замещении (т. н. вальденовское обращение). В 1930-х гг. К. [Ингольд](#) совм. с англ. химиком Э. Хьюзом широко применяли стереохимич. подход к изучению механизмов химич. реакций. Ряд исследователей, начиная с франц. физика Э. Коттона, развили методы кругового дихроизма и дисперсии оптич. вращения. Таким образом, представления об оптич. активности молекул с самого начала явились центральными в С. В 1960-х гг. сформировалось представление о хиральных элементах и значении топологии для С.

(В. [Прелог](#)). В 1966 разработана универсальная стереохимич. номенклатура и введено понятие о хиральности (англ. химик Р. Кан, Ингольд, Прелог). Параллельно, начиная с сер. 20 в., развивался конформационный анализ, широкое применение которого в значит. степени обязано работам О. [Хасселя](#), Прелога, Д. [Бартона](#). Математич. подходы в С. развиты в работах К. Мислоу (США), Прелога, нем. учёных И. Уги и Э. Руха в 1980–90-х гг. Авторы работ по С. дважды удостоены Нобелевской пр. по химии: Хассель и Бартон за развитие конформационного анализа (1969), Прелог и Дж. [Корнфорт](#) за исследование методов стереоселективного синтеза (1975).

Литература

Лит.: Илиел Э. Стереохимия соединений углерода. М., 1965; Соколов В. И. Введение в теоретическую стереохимию. М., 1979; Ногради М. Стереохимия. М., 1984; Потапов В. М. Стереохимия. 2-е изд. М., 1988.