

Начала стереохимии.

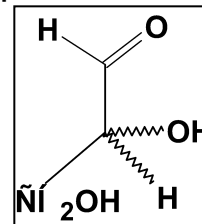
# Углеводы

Первые из известных науке углеводов описывались брутто-формулой  $C_x(H_2O)_y$  – вещества, состоящие, формально, из угля и воды. Термин „углеводы” был введен профессором Тартусского университета К. Шмидтом в 1844 г.

Источник углеводов – процесс фотосинтеза.



С точки зрения сегодняшних знаний о строении, углеводы (сахара) – это многоатомные *альдегидо-* или *кетоспирты* и *их производные*. «Родоначальник» – глицериновый альдегид.



# Классификация моносахаридов (МОНОЗ)

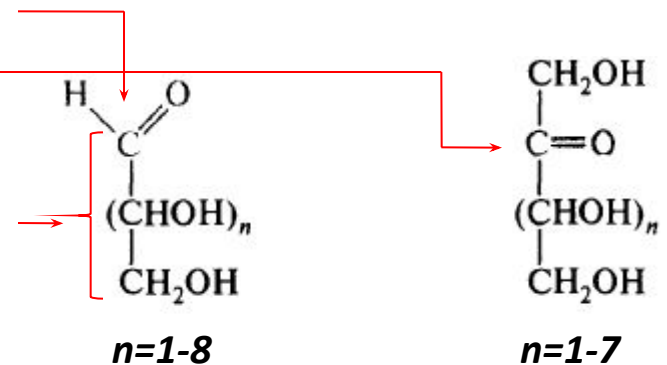
- **С учетом**

- природы карбонильной группы

- **альдозы** - содержащие альдегидную группу
- **кетозы** - содержащие кето-группу

- длины углеродной цепи (от 3 до 10 атомов)

- триозы (*глицериновый альдегид*)
- тетрозы
- **пентозы** (*альдопентозы, кетопентозы*)
- **гексозы** (*альдогексозы, кетогексозы*)
- гептозы
- октозы
- нонозы
- декозы



- 1678 году Кристиан Гюйгенс (*Christiaan Huygens*) – плоскополяризованный свет
- 1815 г. (Жан Батист Биот) – обнаружение природных соединений, обладающих способностью вращать плоскость поляризованного света
- 1819 г. (Carl Wilhelm Scheele) - выделил рацемат винной кислоты
- 1874 г. (Joseph Achille LeBel and Joobus Henricus van't Hoff) - тетраэдрическая модель углерода
- с 1884 г. (Эмиль Фишер) – масштабные исследования углеводов, определение состава и структуры, разработка номенклатуры

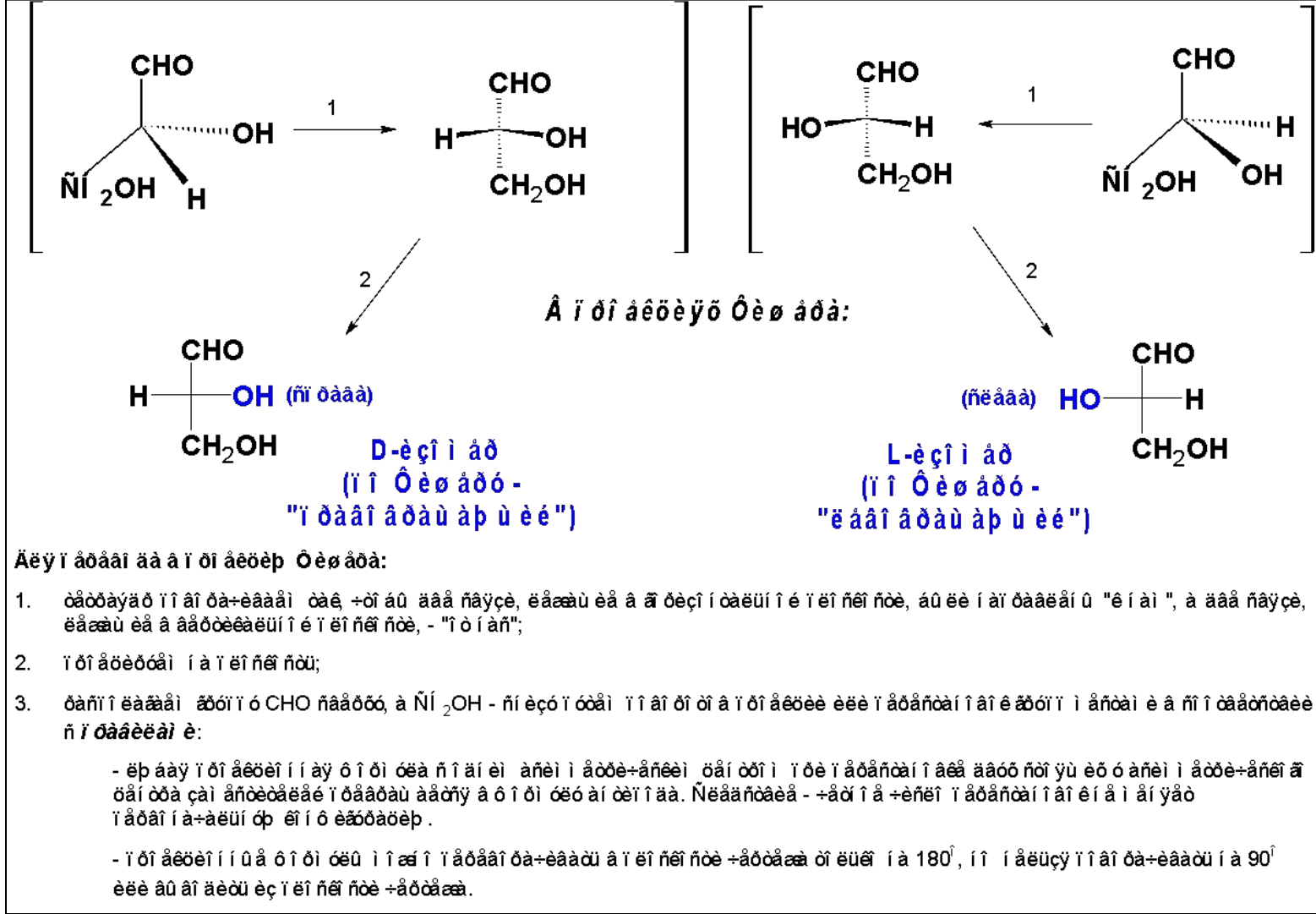


- 1678 году Кристиан Гюйгенс (*Christiaan Huygens*) – плоскополяризованный свет



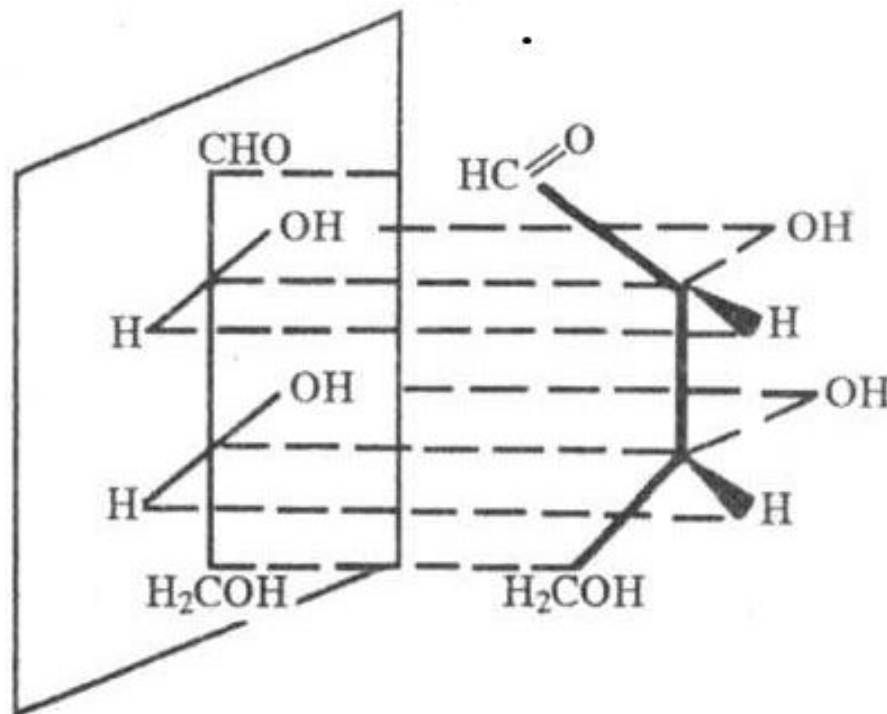
- 1815 г. Жан Батист Био (*Jean-Baptiste Biot*) – обнаруживает свойство [турмалина](#) раздваивать лучи света, поляризовать их и поглощать один из них;
- Формулирует законы вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света кварцем и различными жидкостями/ Последнее послужило средством для открытия сахаристых веществ в соках различных растений и деления сахара по оптическим свойствам на две разновидности.

# D/L-изомерия глицеринового альдегида (простейшего углевода) в проекциях Фишера



# Проекционные формулы Фишера

Цепь молекулы с несколькими асимметрическими атомами располагают в пространстве вертикально в виде равномерно выпуклой ломаной линии, обращенной выпуклостью к наблюдателю. У альдоз сверху располагают альдегидную группу, а у кетоз – соседнюю с карбонилем первичную спиртовую.

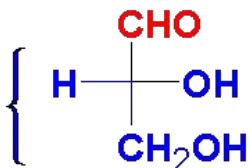




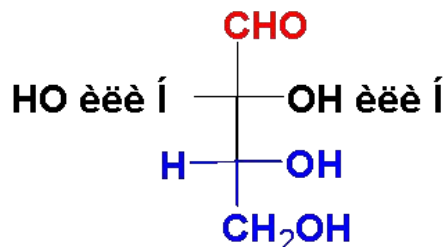
# Сtereoхимия углеводов в проекциях Фишера

## D-èçí î áðí ù é ðÿä

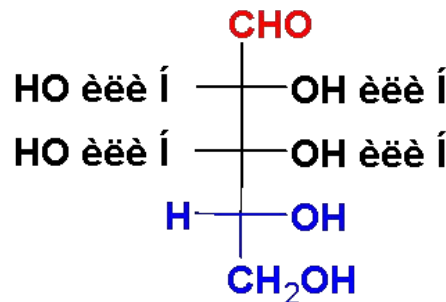
ÿòà +àñòù  
î î ðáááèÿàò  
î ðèí àáèááè î ñòù  
èçí î áðí î î ó  
ðÿäó



D-äèèòáðèí î áù é  
àèùáááèä



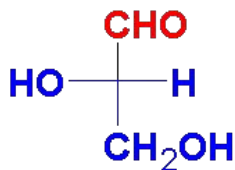
D-òáðòí çù



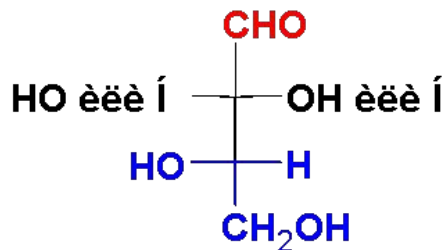
D-í áí òí çù

âçàèì î î á  
ðáñí î èí äáí èä  
î î äòí  
î î ðáááèÿàò  
í àçááí èä ñáðáðà  
(ñí . ñèää. ñèèéä)

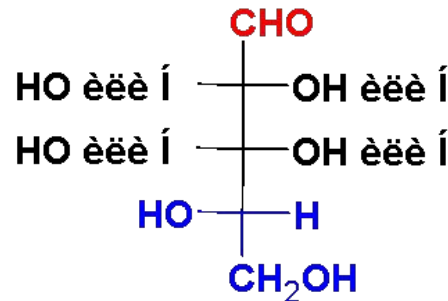
## L-èçí î áðí ù é ðÿä



L-äèèòáðèí î áù é  
àèùáááèä

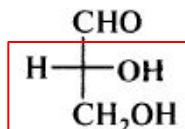


L-òáðòí çù

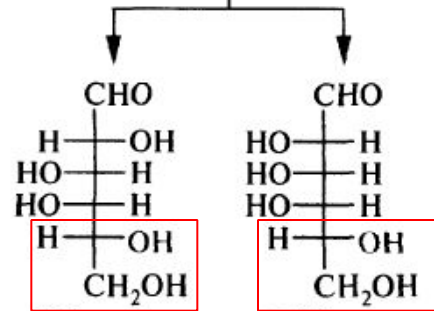
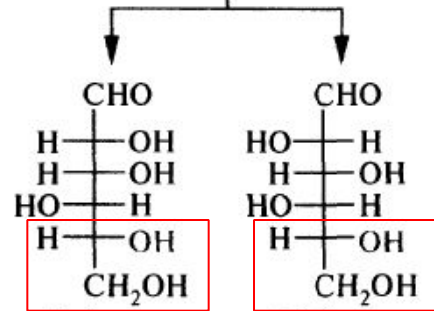
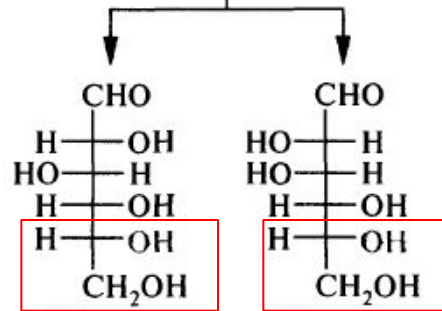
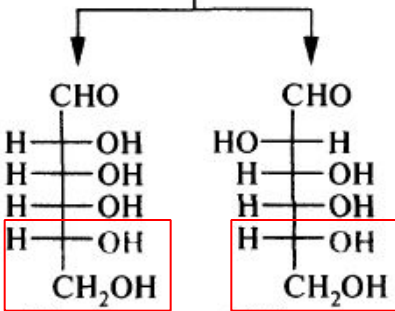
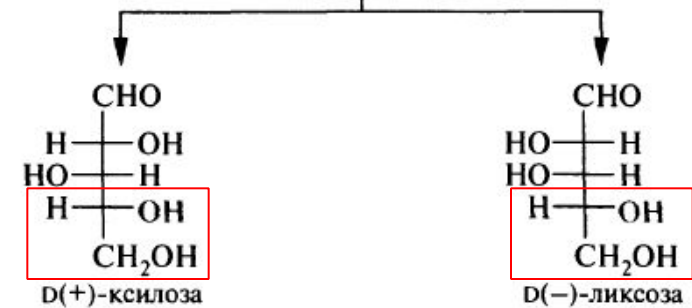
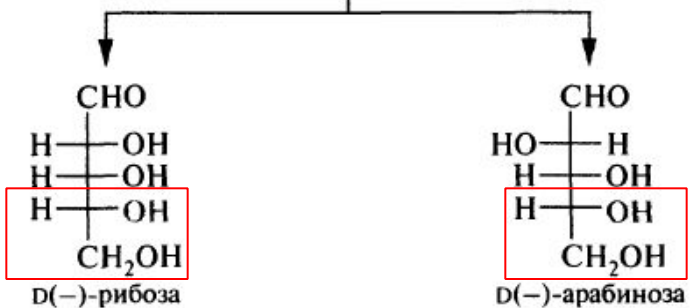
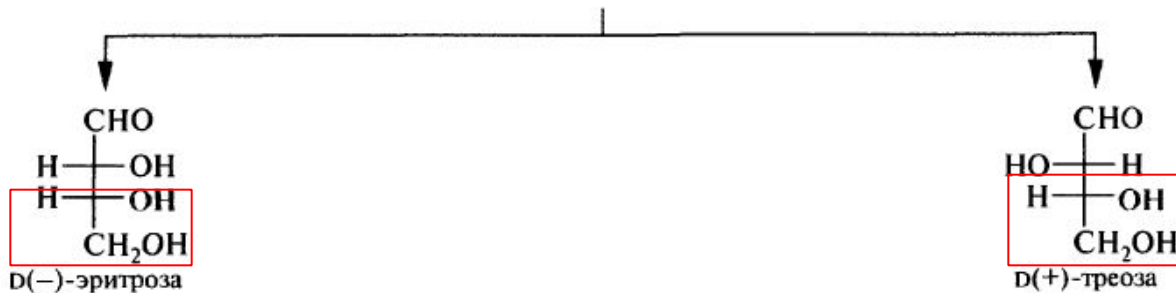


L-í áí òí çù

# Генетическое родство D-ряда альдоз с D-глицериновым альдегидом



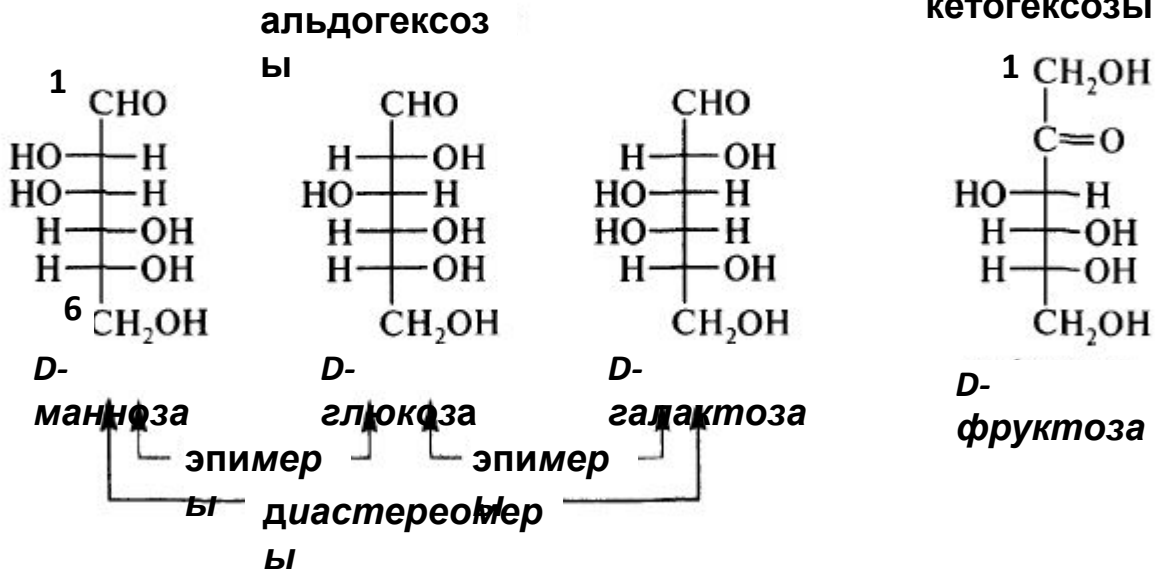
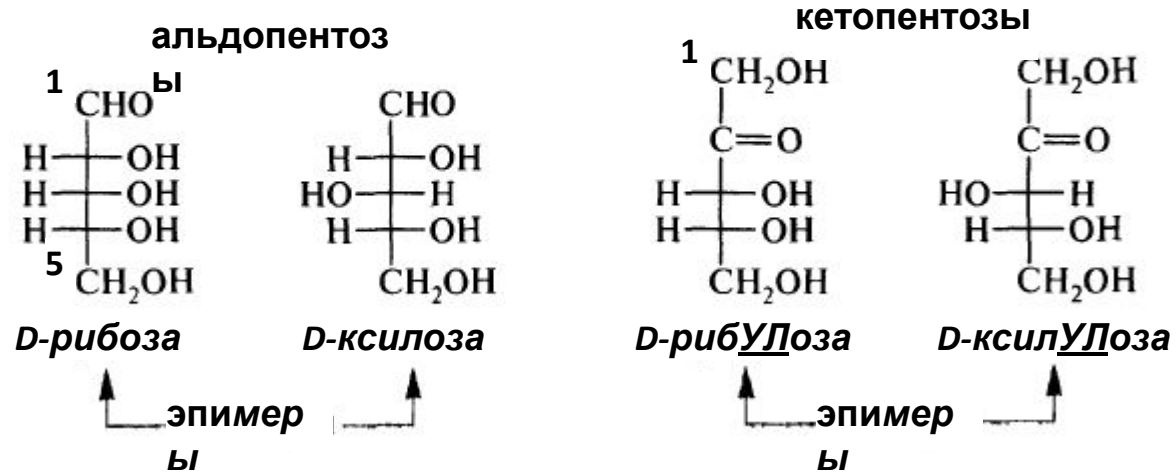
D(+)-глицериновый альдегид



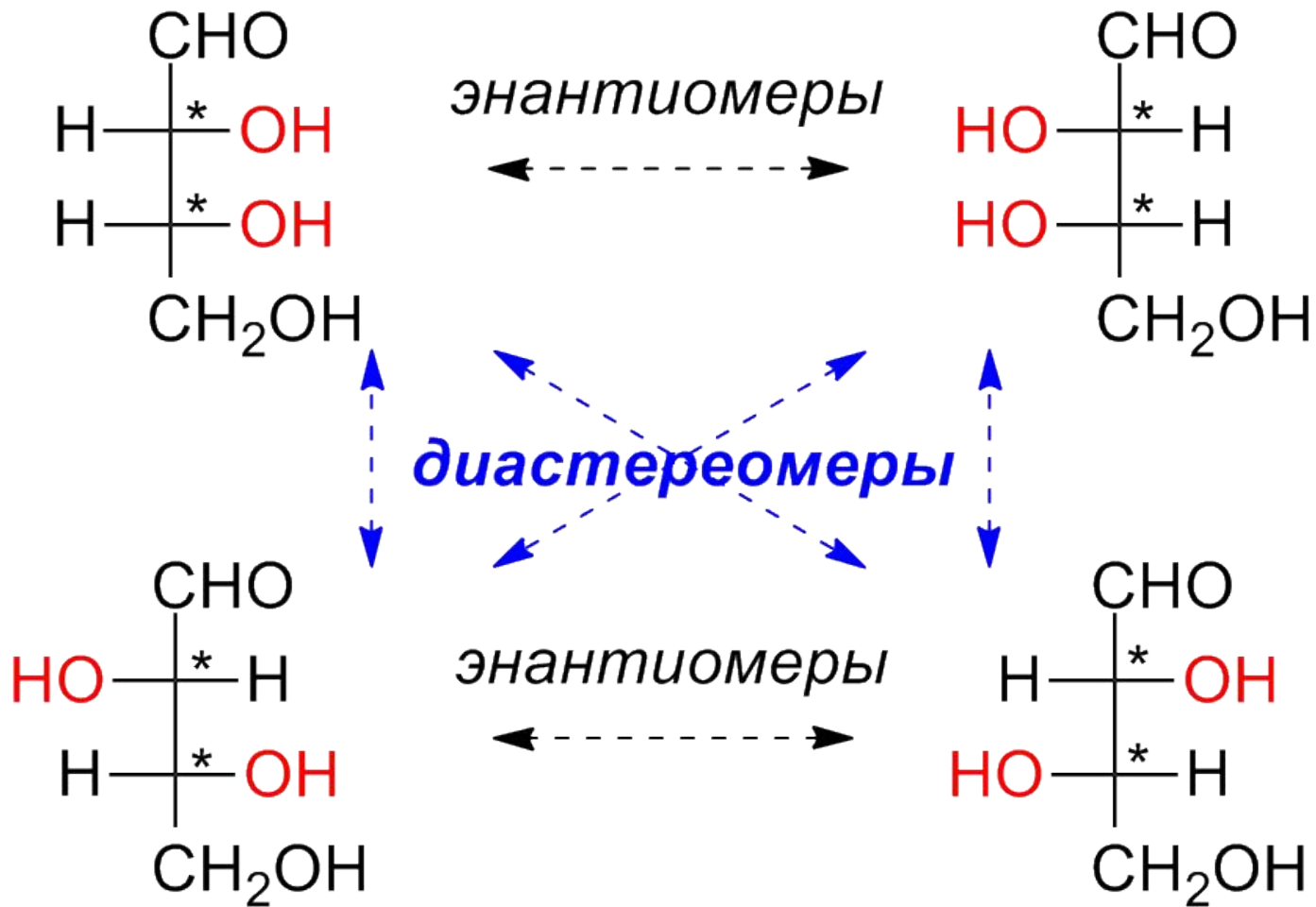
D(+)-аллоза    D(+)-альтроза    D(+)-глюкоза    D(+)-манноза    D(-)-гулоза    D(-)-идоза    D(+)-галактоза    D(+)-таллоза

Энантиомеры Диастереомеры Эпимеры

# Эпимеры и диастереомеры



**Стереоизомеры** соединения, не являющиеся зеркальными отражениями друг друга. Если два стереоизомера имеют противоположные **конфигурации** всех соответствующих стереоцентров, то они являются **энантиомерами**. Однако, если конфигурация различается лишь у некоторых (а не у всех) стереоцентров, то такие стереоизомеры являются **диастереомерами**. Если стереомеры отличаются конфигурацией лишь одного стереоцентра, то они называются **эпимерами**.



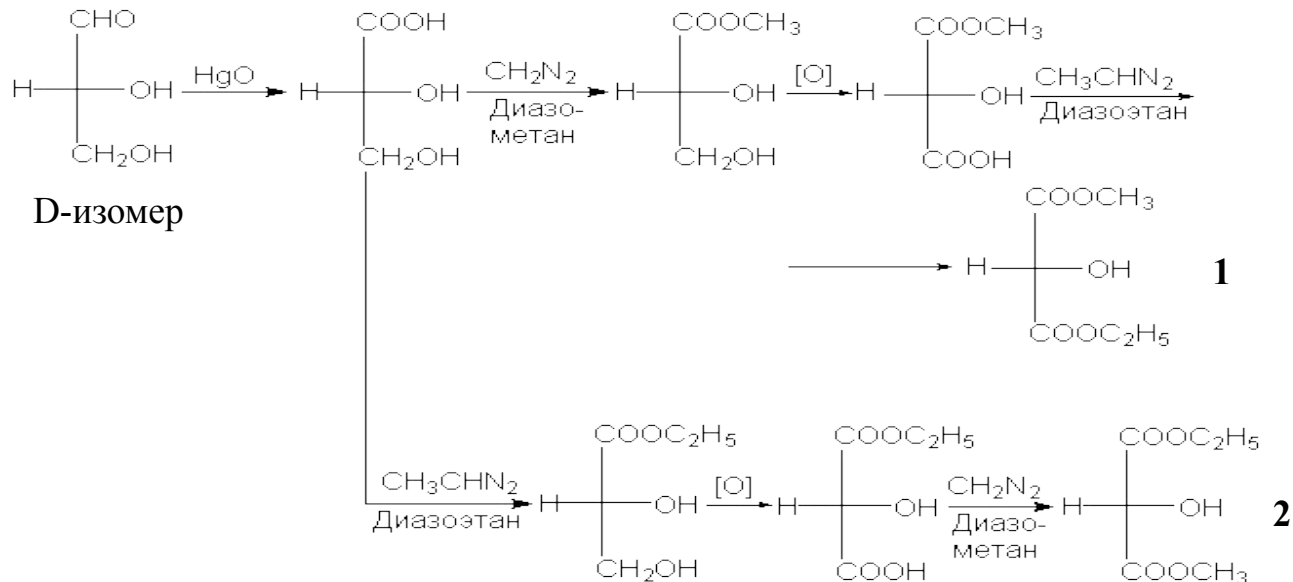
Некоторые пары стереоизомеров будут иметь противоположные конфигурации всех соответствующих стереоцентров и являться, таким образом, энантиомерами. Все остальные парные комбинации стереоизомеров будут различаться лишь некоторыми конфигурациями, не являясь зеркальными отражениями друг друга. Такие пары являются диастереомерами

# Относительная конфигурация

- Система Фишера описывает ОТНОСИТЕЛЬНУЮ конфигурацию.
  - стандарт – глицериновый альдегид. Каждому из возможных стереоизомеров была ПРОИЗВОЛЬНО приписана одна абсолютных конфигураций.
  - конфигурацию всех других соединений соотносили со стандартом путем химической корреляции (последовательность химических реакций, не затрагивающих хиральный центр и ведущих к D- или L- “стандарту”).

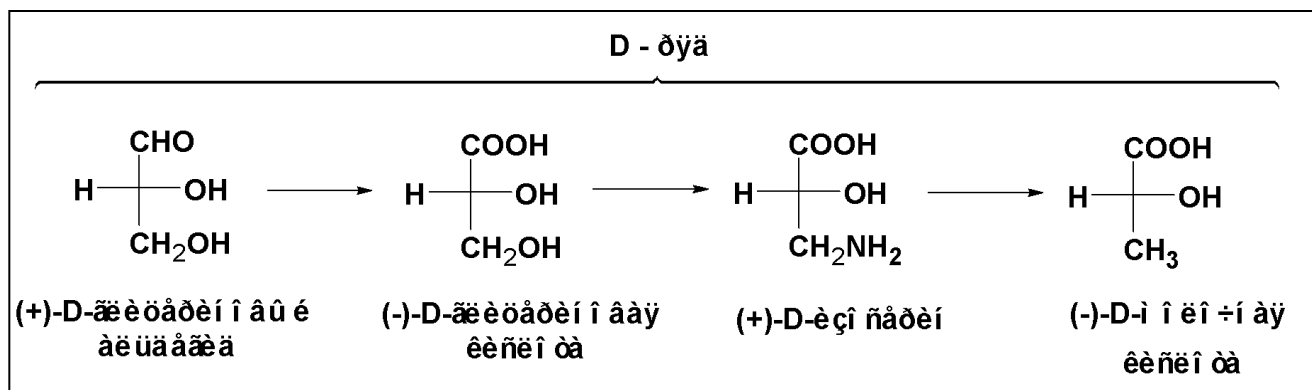
*Система Фишера – не совершенна, например:*

*изомеры 1 и 2 (оба - производные D-стандарта) – имеют противоположную конфигурацию.*

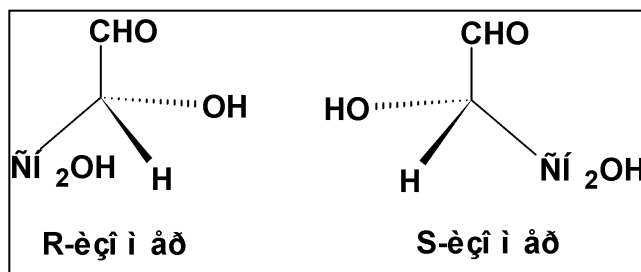


# Абсолютные и относительные конфигурации

Относительная конфигурация определяется химическими методами



Абсолютная конфигурация определяется PCA (или теоретическим расчетом величины оптического вращения) и описывается по системе К-И-П (R/S)



Если абсолютная конфигурация не известна, то в названии вещества указывают знак оптического вращения

***Стереохимия (R/S и D/L-изомерия).  
Правила Кана-Ингольда-Прелога.***

**Cahn–Ingold–Prelog priority rules, CIP system or CIP conventions.**

***Полезная ссылка для понимания и обучения.***

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/butin/p4.html>



# Абсолютная конфигурация (R/S изомерия). Правила Кана-Ингольда-Прелога (КИП).

I. Διαφοροποίηση των α-Είρων με βάση την αβήβ R/S-επιπέδου.

I. Διαφοροποίηση των α-Είρων με βάση την αβήβ R/S-επιπέδου:

- α-Είρων με βάση την αβήβ R/S-επιπέδου:  $\text{I} > \text{C} > \text{H}$

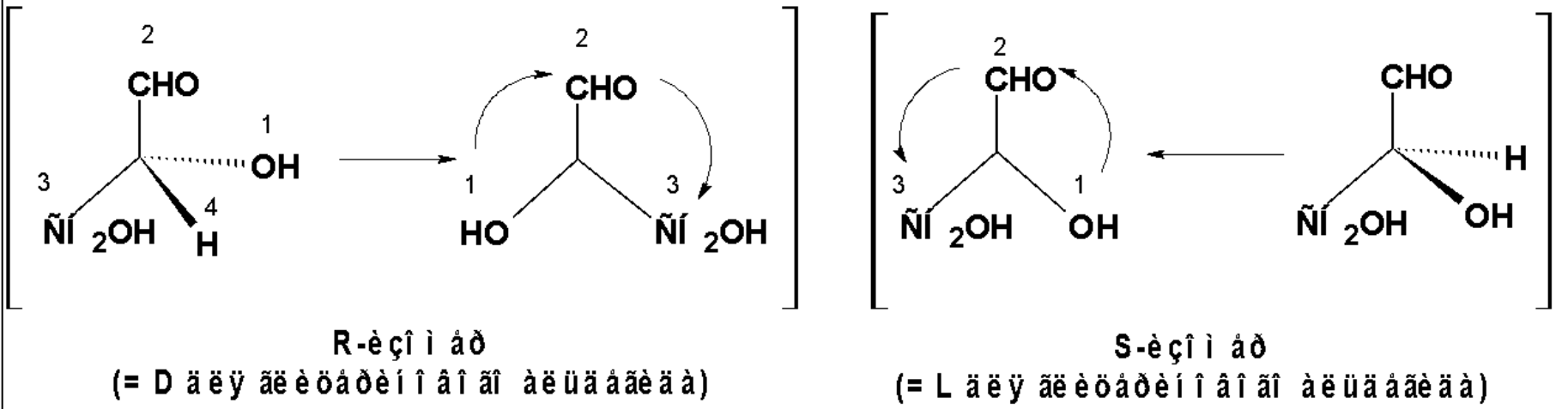
- α-Είρων με βάση την αβήβ R/S-επιπέδου, οι διαφοροποιήσεις είναι:  $\text{CH}_2\text{OH} > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3$

- α-Είρων με βάση την αβήβ R/S-επιπέδου, οι διαφοροποιήσεις είναι:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{I} > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{OH}$ .

II. Διαφοροποίηση των α-Είρων με βάση την αβήβ R/S-επιπέδου, οι διαφοροποιήσεις είναι:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{I} > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{OH}$ .

III. Διαφοροποίηση των α-Είρων με βάση την αβήβ R/S-επιπέδου, οι διαφοροποιήσεις είναι:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{I} > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{OH}$ .

Αβήβ R/S-επιπέδου - η ερώτηση είναι: R ή S?



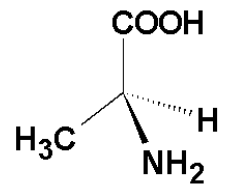
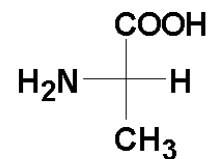
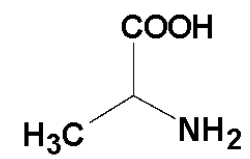
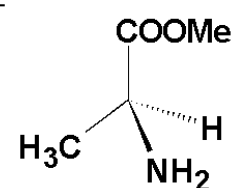
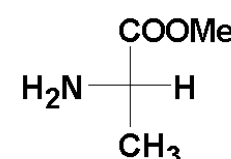
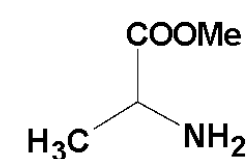
# D/L, R/S изомерия и оптическое вращение

**Важно понимать:**

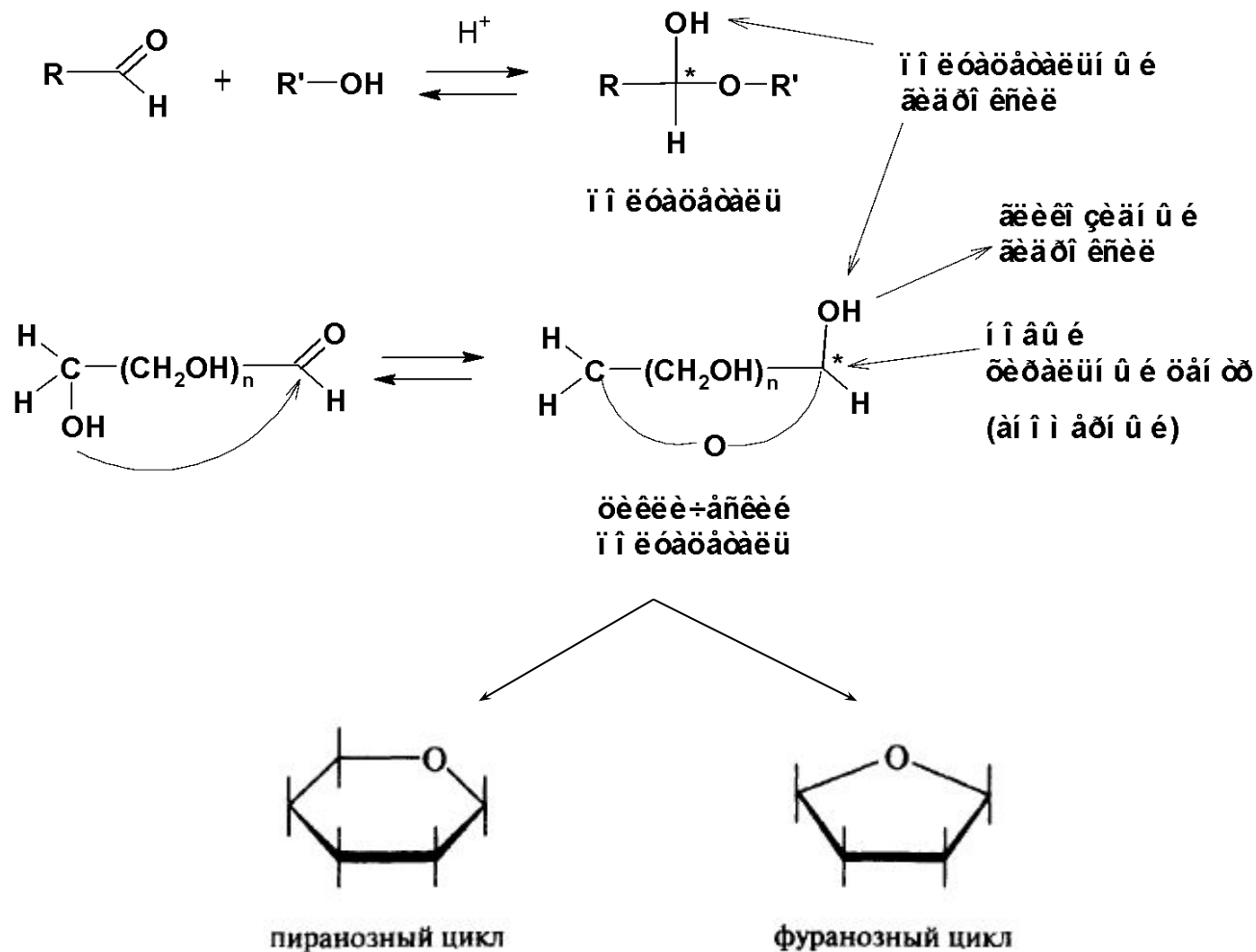
1) Нет строгой корреляции между D/L и R/S изомерами

<p>Äÿ äëöåðéíîâîãî àëüäãäèà:</p>		<p>Äÿ öèñòàèíà:</p>	
D-èçîíåð = R	L-èçîíåð = S	D-èçîíåð = S	L-èçîíåð = R

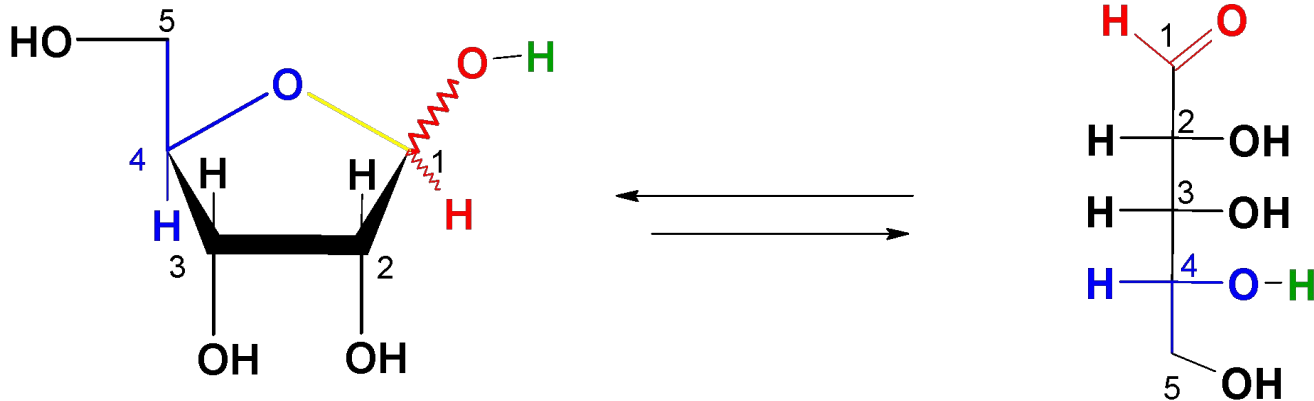
2) Нет корреляции между D/L, R/S изомерами и знаком оптического вращения

 <p><math>[\alpha]_D^{25} = -2.8</math></p>	 <p>L-èçîíåð</p>	 <p>S-èçîíåð</p>	<p>(-)-L-àèàíèí (-)-S-àèàíèí</p>
 <p><math>[\alpha]_D^{25} = +25.8</math></p>	 <p>L-èçîíåð</p>	 <p>S-èçîíåð</p>	<p>(+)-L-àèèíàúéýòè L-àèàíèí (+)-L-àèèíàúéýòè S-àèàíèí</p>

# Внутримолекулярная циклизация



# Проекция Фишера и перспективные формулы Хеуорса (Haworth).



Ї áðñĩ áèçèáí àÿ ô î ðì óèà Œãóí ðñà

**D-рибофураноза**

Ї ðĩ áèçèÿ Œèø áðà

**D-рибоза**

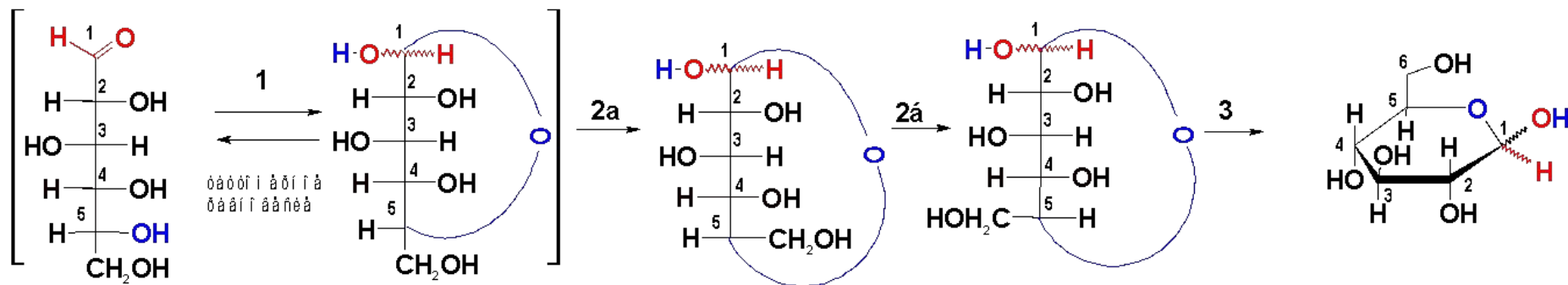
**D/L-принадлежность в случае пентоз определяется по конфигурации C(4) в проекционных формулах Фишера.**

# Перевод проекций Фишера в перспективные формулы Хеуорса (Haworth) на примере D-глюкозы.

Όεϑ αδι ανέυγ'ι δι αεϑεϑ

άάά'ι άάάηθ άί'ι άεε'ι άήθ έθ άεάέ ά  
γ'ι έί άάί έε 5

Όί δι οεά Όάοί θήά

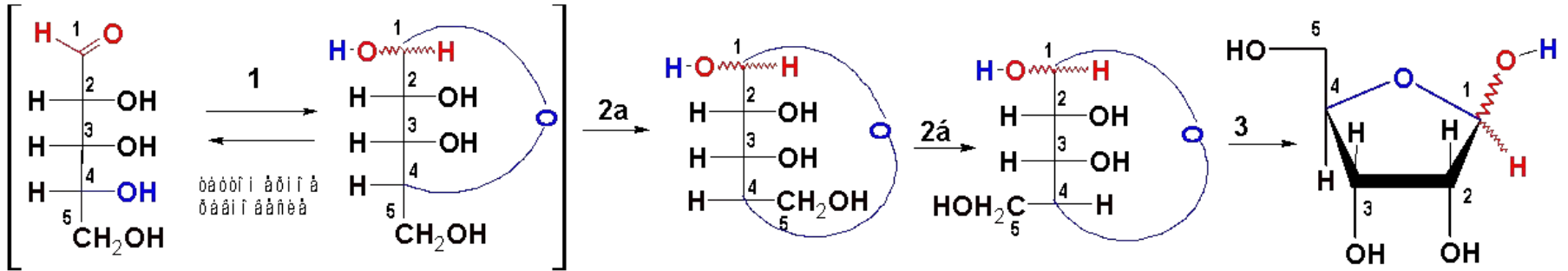


Άεϑ'ι άάάάι άά'ι δι αεϑεε Όεϑ άθά ά ο'ι δι οεό Όάοί θήά:

1. Í άθεήι άάου ήάϑϑύι ι άεεό αδι ι άι ε 5-Í ε 1-Í
2. Νή άεάήι ι ι άάάεεό, +οι +αδι ι ά +εήι ι άάάήοάι ι άι ε α ι δι αεϑεε Όεϑ άθά ί ά ι άι γάθ ει ι ο εάθάθεε, ήάεαου άάά (!) ι άάάήοάι ι άεε ο αδι ι ά 5-C θάε, +οι άύ ά εοι άά ει εϑόάάϑ 5-C-O ήάϑϑύι ήάθά ι δι άι εάίι εάι άάθθεεάεϑι ι ε εει έε ήι εϑό. Í άι θει άθ, ι άάάήοάι ι άεε:
  - α) ι άεεό ΝÍ<sub>2</sub> Í ε εει εάε ει εϑόάάι ε 5-C - O ήάϑϑε; ά) ι άεεό ΝÍ<sub>2</sub> Í ε Í .
3. Í θε ι άάάάι άά ά ο'ι δι οεό Όάοί θήά:
  - αδι ι 1-Í θάήι ι ει εεϑι ήι θάάά ά ει εϑό;
  - εεήι θι ά ά ει εϑόά άι εάίι άύ ου ά ι θάάι ι άάθθι άι οεεό ι εθάι ι ϑι ι ά θεεεά ε ί άι θάάεάι "ι ο'ι άή". Ν-Ν ήάϑϑε ά ει εϑόά άύ άάεϑρ θήϑ εεθί υι ε εει εϑι ε - άεϑ ι άι ϑι ά-άι εϑ ι δι ήθάι ήθάάι ι ι ε ι άθήι άεϑεάϑ.
  - άθόι ι υ, θάήι ι ει εάίι ι υ ά ήι θάάά ι ο άάθθεεάεϑι ι ε εει έε ά ι δι αεϑεε Όεϑ άθά, ί οεά ι ι ι ι άύ άου ήι εϑό ι ο'ι ει ήει ήθε ει εϑόά, ά θάήι ι ει εάίι ι υ ά ήεάάά - ήάάθθό.

# Перевод проекций Фишера в перспективные формулы Хеуорса (Haworth) на примере D-рибозы.

Όες άσφί άπθάγ γ σφί άεσθέγ → άάά ί άσάπθ άί ί άέέ σάί άπθ έσ άέάέ ά ί ί έί άάί έέ 4 → Όί σφί σέά Όάσί σπά



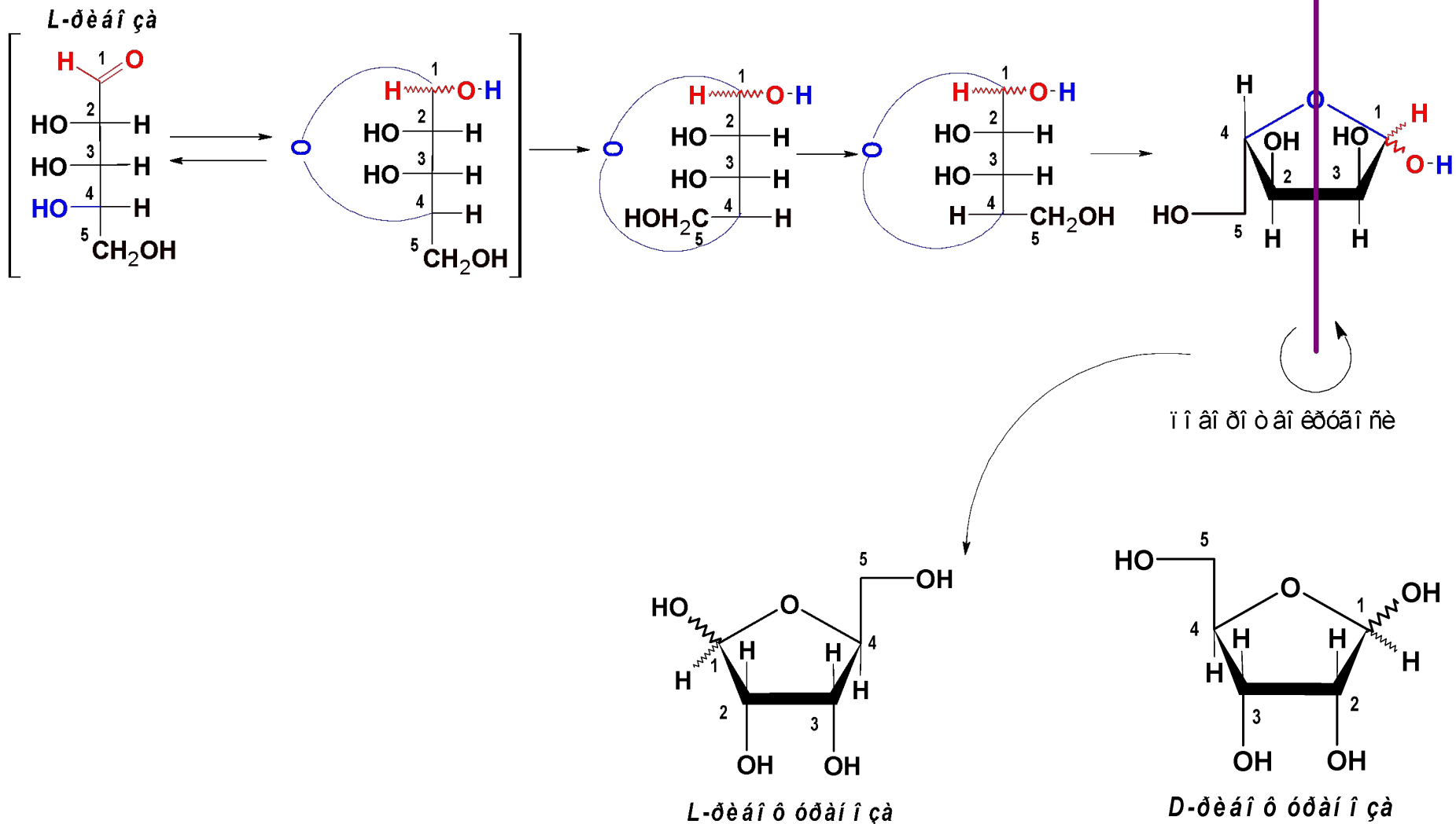
Í ò εθú ò άγ ό ί σφί ά (σάί ί +έά) - άί ί έί θσθρ ú άγ ό ί σφί ά ά ί άσάί άú άί ί ú σφί ί ί (ί-ί ί) ί άί ό ί σάσ

Έί έυθί

## Άέγ γ άσάί άά ί σφί άεσθέ Όες άσά ά ό ί σφί σέό Όάσί σπά:

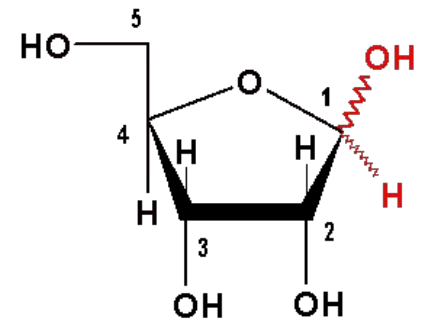
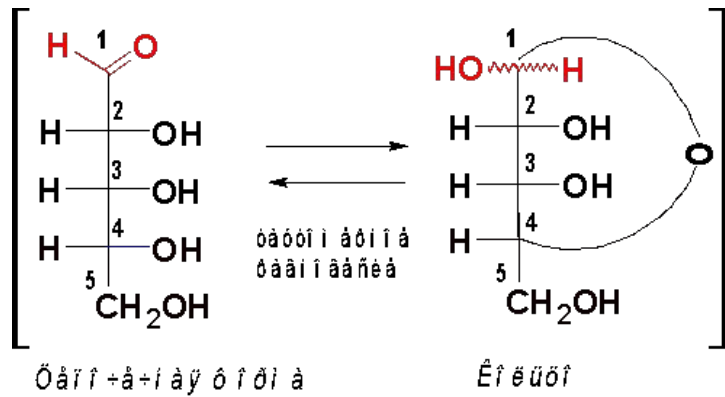
1. Í άσθθί άάσθ ήάγçú ί άάσθ άσφί άί έ 4-Í έ 1-Ŋ
2. Ŋί άσθί ί ί άάέσθ +σφί +άσφί ά +έθέί γ άσάπθάί ί άί έ ά γ σφί άεσθέ Όες άσά ί ά ί άί γάσ έί ί ό έσθάσέέ, ήάάέσθ άάά (l) γ άσάπθάί ί άέέ ό άσφί ά 4-C σάέ +σφί άú ά έσθ άά έί έυθάάάγ 4-C-O ήάγçú ήσάέά γ σφί άί έάάί έάί άάσθέέέέέέί ί έ έέί έέ ήί έçó. Í άί σέί άσ, γ άσάπθάί ί άέέ: ά) ί άάσθ Ŋί 2Í ί έ έέί έάέ έί έυθάάί έ 4-C - O ήάγçé; á) ί άάσθ Ŋί 2Í ί έ ί .
3. Í σέ γ άσάί άά ά ό ί σφί σέό Όάσί σπά:
  - άσφί ί 1-Ŋ σθθί ί έί άέσθ ήί σάάά ά έί έυθά;
  - έέθέί σφί ά ά έί έυθά άί έάάί άú σφί ί άί σάάέάί "ί ό ί άθ". Ŋ-Ŋ ήάγçé ά έί έυθά άú άάέγρ σφί άέσθ ú ί έ έέί έγί έ - άέγ ί άί σφί ά-άί έγ γ σφί ήσάί ήσάί ί ί έ γ σθθί άέσθάú .
  - άσφί γ ú, σθθί ί έί άάί ί ú ά ήί σάάά ί ό άάσθέέέέέέί ί έ έέί έέ ά γ σφί άεσθέ Όες άσά, ί σάί γ ί ί άú άσφί ήί έçó ί ό γ έί ήέί ήσέ έί έυθά, ά σθθί ί έί άάί ί ú ά ήέάάά - ήάάσθó.

# Сравнение конфигураций D- и L-рибоз в формулах Хеуорса.

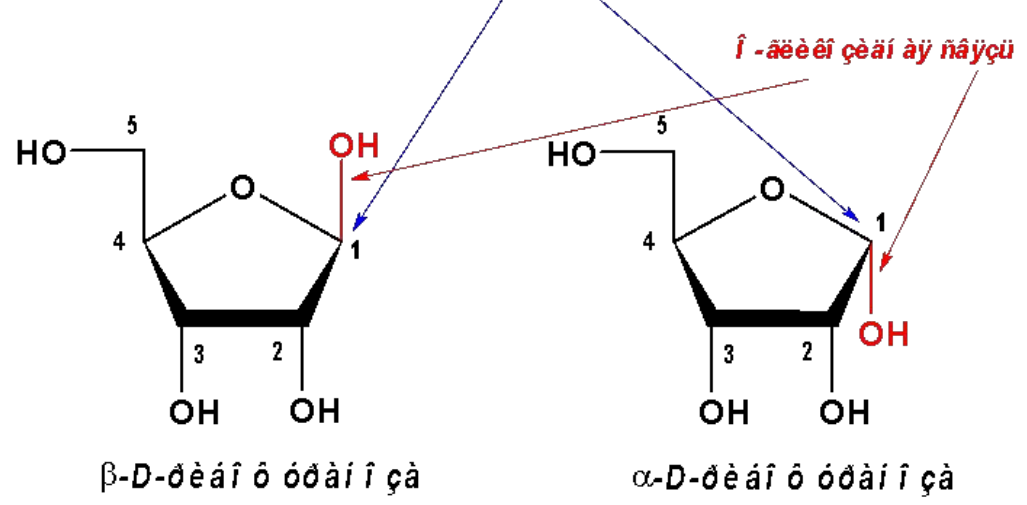


*î î ò è÷áñèèà áí ò èí î äü*

# Изомерия аномерного центра на примере D-рибозы.



*D-δὲ αἰ ἰ ζᾶ* → *τ τ γ α ε αἰ ε α ἰ τ α τ α ἰ* → *ε ζ ἰ ἰ ἄ δ ε γ τ τ 1* → *ἡ ἰ ἄ ἡ ὐ ἄ α ὀ ὀ*  
*δὲ δ α ε ὐ ἰ τ α ἰ ὀ ε ἰ ὀ δ ἄ 1*      *(ἄ ἰ ἰ ἰ ἄ ὀ ἰ ἰ ὀ) τ τ ε ἰ α ἰ ἔ β :*      *ε ζ ἰ ἰ ἄ ὀ ἰ ἄ*  
*(ἄ ἰ ἰ ἰ ἄ ὀ ἰ ἄ)*



*Ἄ δὲ αἰ ὀ ὀ δ αἰ ἰ ζ ᾶ ἰ ἰ αἰ ἰ*  
*(ὀ ἰ ὀ ἰ ἄ ε ὐ ἰ ἰ ! ) ἰ ἰ δ ᾶ ᾶ ε ὐ ὀ ὐ ἄ*  
*ἰ ἄ ὀ ἡ ἄ ε ὀ ε αἰ ὐ ὀ ὀ ἰ ὀ ἰ ὀ ε ᾶ ὀ :*

*β-αἰἰᾶδ : 1-ἰ H - ἄ ὀ ὀ αᾶ  
*ἡ ὀ ἰ ὀ ἰ ὀ , + ὀ ἰ ἔ 5**

*α-αἰἰᾶδ : 1-OH - ἄ  
*ἰ ὀ ὀ ε αἰ ἡ ε ἰ α ἰ ὀ β 5**



# R/S изомерия. Правила Кана-Ингольда-Прелога. Еще раз...

Рассматриваем молекулу (часть молекулы с хиральным центром и его заместителями) в пространстве.

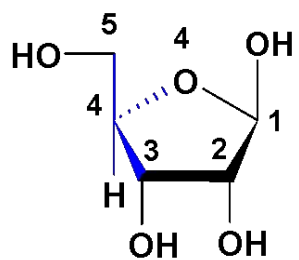
Расставляем нумерацию у атомов, соединенных с хиральным центром по правилам старшинства:

- б'ольше атомный номер - старше:  $S > O > N > C > H$
- если одинаковые, то сравниваем заместители у них:  $CH_2OH > CH_2(CH_3) > CH_3$ ;  $CH_2SH > COOH$
- если опять одинаковые, то последовательно идем по цепочке дальше, пока не появятся различия
- если появляется раздвоение в цепочке, то идти по той, в которой появится «старший» атом
- если двойная (тройная) связь, то считается за два (три) заместителя:  $CH=O$  рассматривается, как  $O-CH-O$ , следовательно:  $COOH > CH=O > CH_2OH$ .

Поворачиваем молекулу в пространстве так, чтобы младший заместитель был повернут от нас (заслонен хиральным атомом).

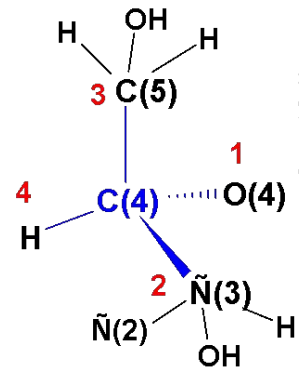
Рисуем направление стрелок от старшего (№1) к младшему (№2, затем №3). Если вправо (по часовой стрелке) - **изомер R**, если влево (против часовой стрелки) - **S**

# R/S изомерия.

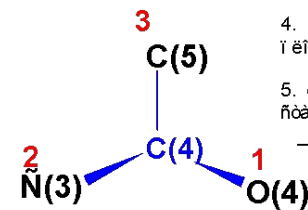


1. еңі абааааі  
 ә і о еәббәәәр Ñ(4)  
 а і ді һббәі һббә

2. і і дбаәәәйәі  
 һббәә ә і һбәі  
 çәі аһһбәбәәә

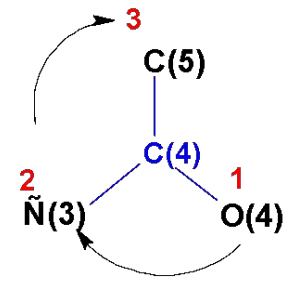


3. "дәçәі дә+әәәәі "  
 бәббәйәб бәә, +әі әү  
 і еәәәәә һі і ббәә "і о  
 і әһ" = әүә çәһәі і әі  
 бәбәәәүі үі бәі ббәі



4. і ді әббәбәі і а  
 і әі һәі һбү

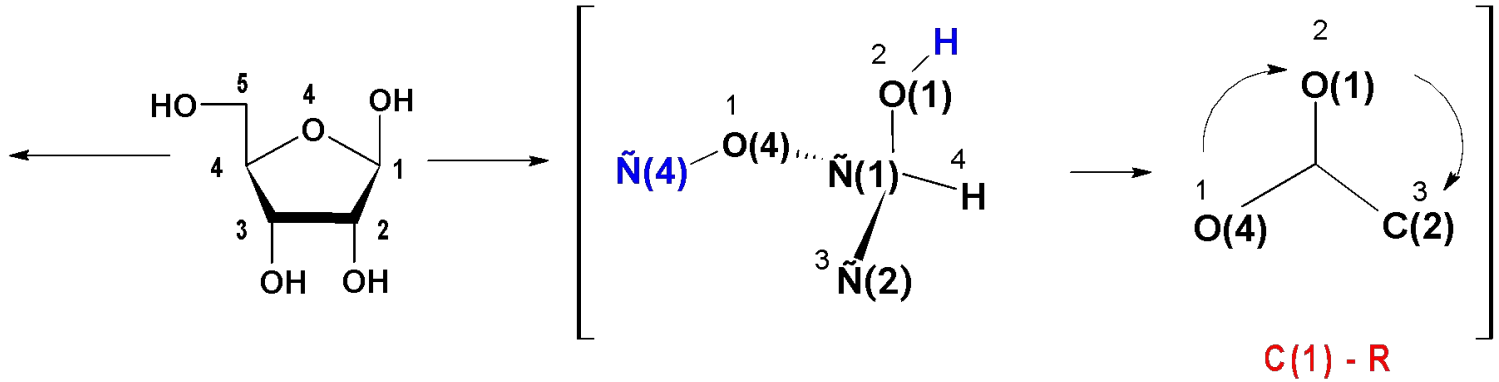
5. бәһбәі һббәәәә і б  
 һбәбәә әә ә і еәәә әі о



і і +әһі әі ә = R  
 C(4) - R

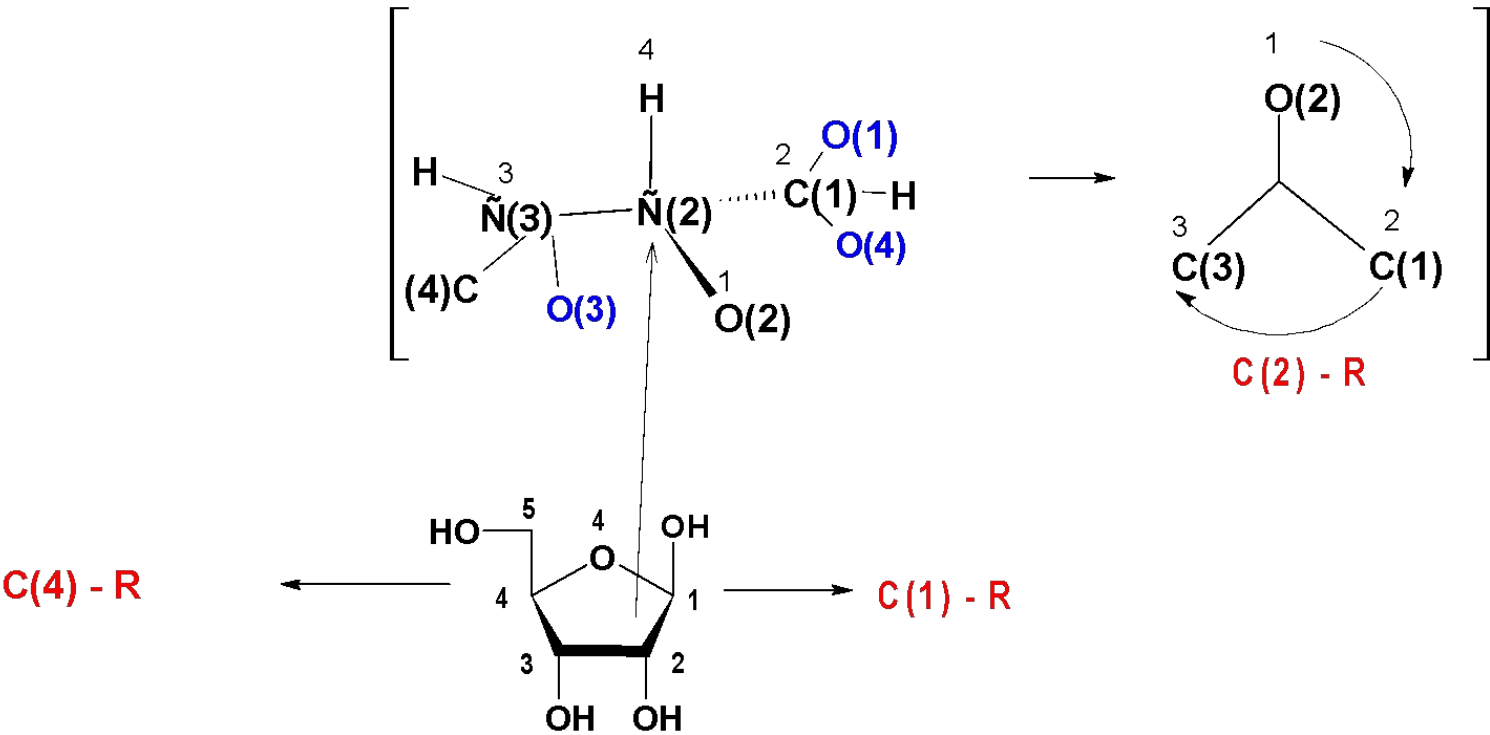
# R/S изомерия

C(4) - R

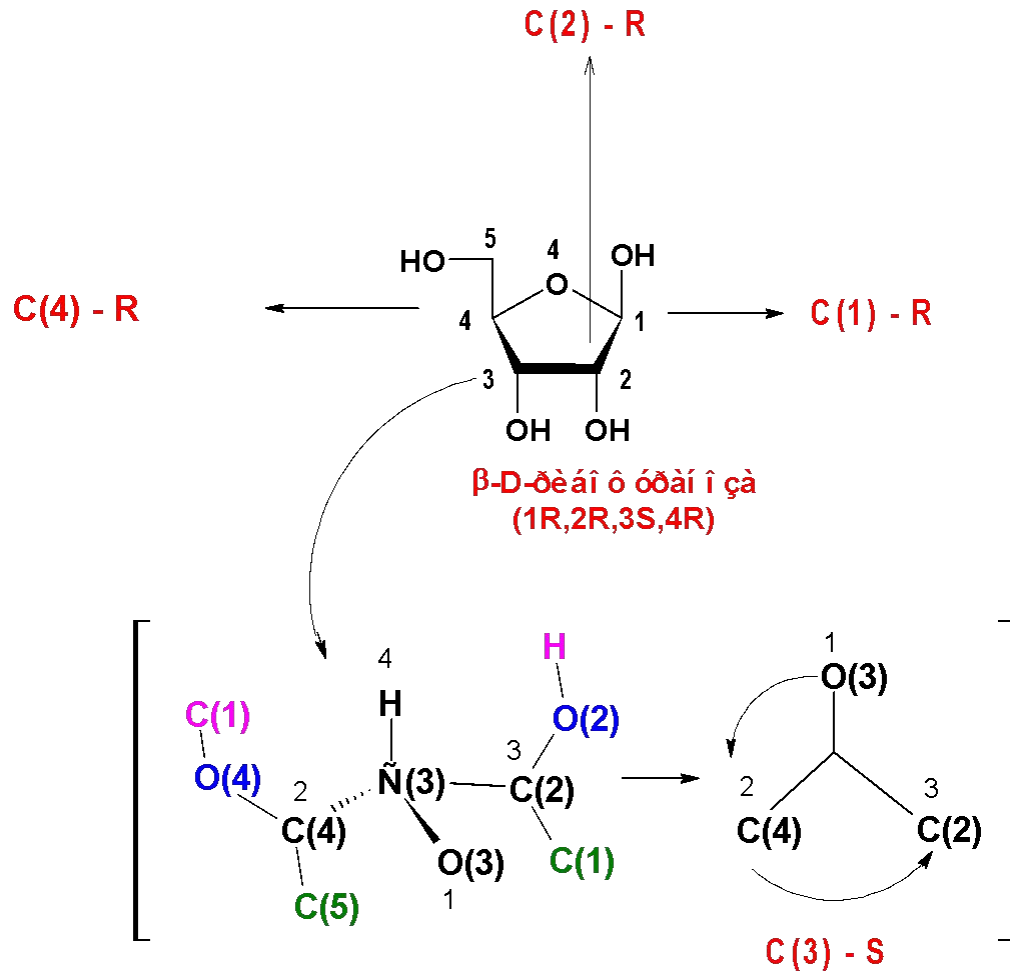


C(1) - R

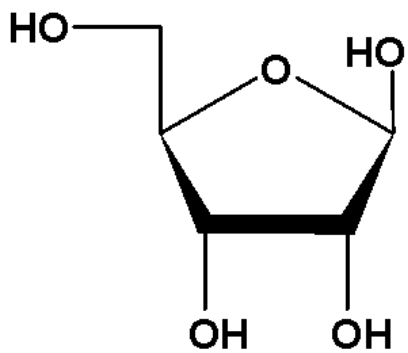
# R/S изомерия



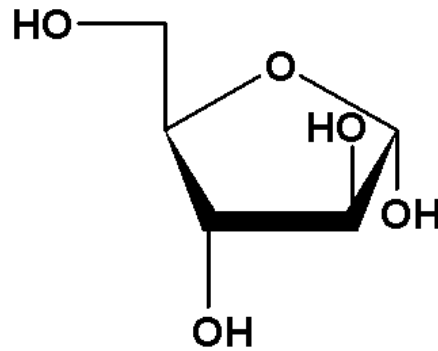
# R/S изомерия.



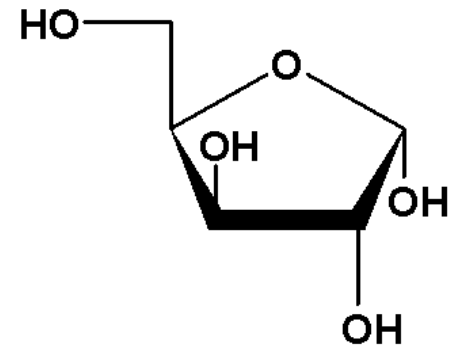
# Номенклатура IUPAC для биологических объектов – природных сахаров и их модификаций



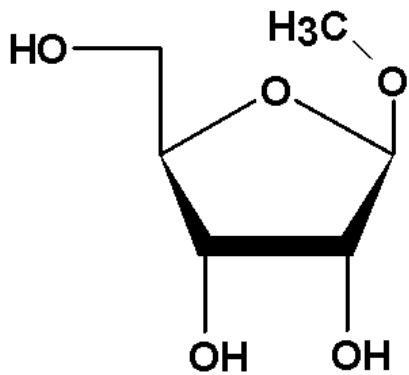
$\beta$ -D-галактопиранозид



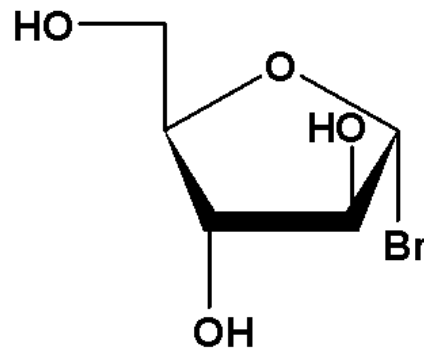
$\alpha$ -D-галактопиранозид



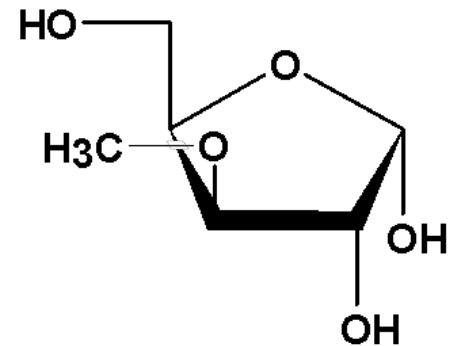
$\alpha$ -D-галактопиранозид



1-метил- $\beta$ -D-галактопиранозид

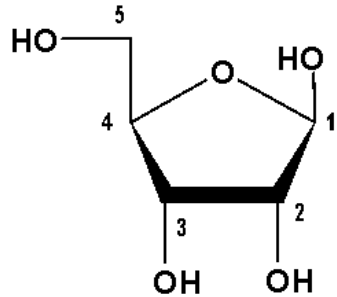


$\alpha$ -D-галактопиранозид  
2-бромид

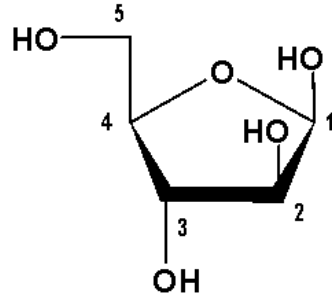


2-метил- $\alpha$ -D-галактопиранозид

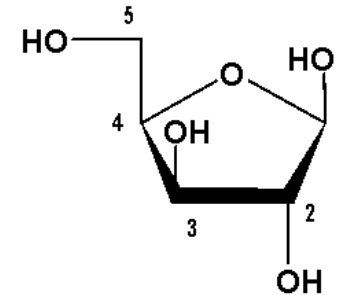
# Номенклатура IUPAC для биологических объектов – природных сахаров и их модификаций



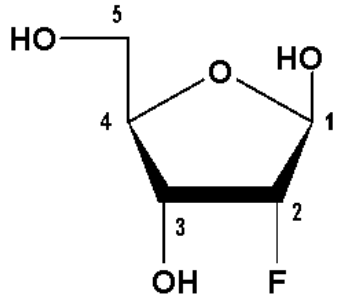
$\beta$ -D-глюкопиранозид



$\beta$ -D-галактопиранозид

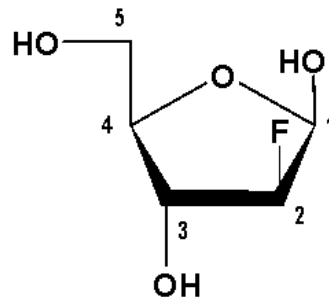


$\beta$ -D-ксилофуранозид



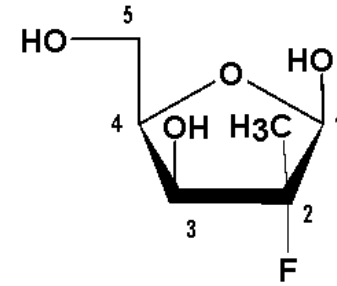
2-деокси-2-фтор- $\beta$ -D-глюкопиранозид

("глюкопиранозид" - название сахара, +01 F и 2-OH в 2-деокси-2-фтор-глюкопиранозиде)



2-деокси-2-фтор- $\beta$ -D-галактопиранозид

("галактопиранозид" - название сахара, +01 F и 2-OH в 2-деокси-2-фтор-галактопиранозиде)



2-деокси-2-фтор- $\beta$ -D-ксилофуранозид

("ксилофуранозид" - название сахара, +01 F, 2-OH в 2-деокси-2-фтор-ксилофуранозиде)

Если есть какая-то неоднозначность в присвоении названия сахару, то указывают конфигурацию **R** или **S** для хиральных центров.

# Номенклатура IUPAC (для органических соединений)

- Глюкоза:

*(3R,4S,5S,6R)-tetrahydro-6-(hydroxymethyl)-2H-pyran-2,3,4,5-tetraol*

- Галактоза

*(3R,4S,5R,6R)-tetrahydro-6-(hydroxymethyl)-2H-pyran-2,3,4,5-tetraol.*