

Начала стереохимии.

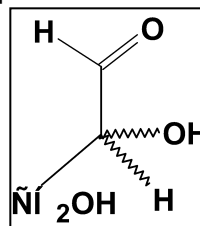
# Углеводы

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)

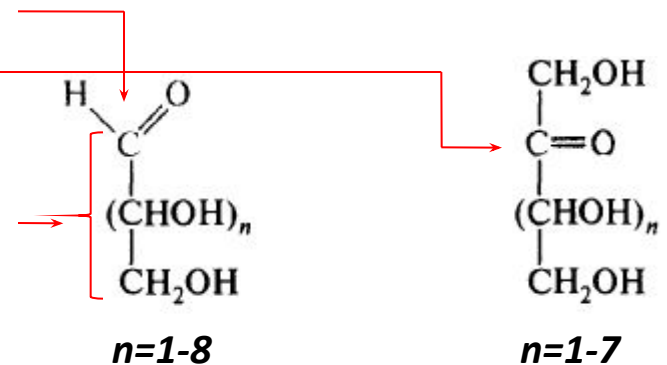
- **С учетом**

- 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

Ά ί ðί áέöèÿð Ôèø áðά:

Άέÿι άðάái ήά ή ί ðί áέöèø Ôèø áðά:

1. óáððáÿáð òòíáí ðá+éääái ðáé, +óí áú áää ήáÿçè, éääáù èá ή á ðèçí ί ðáèíí í é ò éí ήé ήòè, áú èè ί ήí ðááèáí ú "é í àí", ή áää ήáÿçè, éääáù èá ή ááððèééáèúí í é ò éí ήé ήòè, - "í ò í áñ";

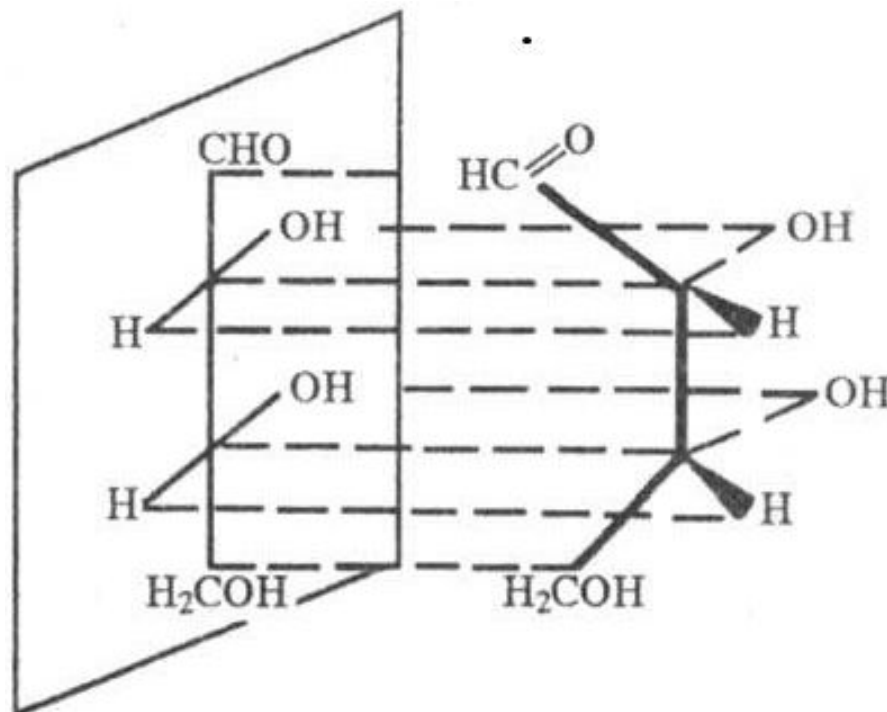
2. òòí áðèðóái ί ή ò éí ήé ήòú;

3. ðáñíò éääái áðòòò CHO ήáððó, ή Νί<sub>2</sub>OH - ήέçóòóái òòí áí ðí òí ή òí áέöèè èèè òðáñçáí í áí é áðòíò ί áñçáí è ή ήíò çáñçáèè ή í ðááèèái è:

- èð ááÿ òòí áέöèí ί í áÿ óòí óèà ήí áí èí àñèí ί áððè+áñèèí óáí ðòí ί ò è òðáñçáí í áèá ááóð ήòí ÿù èó ó àñèí ί áððè+áñèí á óáí óðà çáí áñòèóáèé í ðááðáù ááçñÿ ή óòí ðí óéó áí çèí í áá. Νéääáñçáèá - +áçí í á +èñèí òðáñçáí í áí éí á í áí ÿáò òðáí í á+áèúí óð éí í ó èáððáèèøð.
- òòí áέöèí í í ú á óòí ðéú í í áí í òðááí ðá+éääáçú ή ò éí ήé ήòè +áððáèè òí èúèí ί ή á 180°, ί í í áèúçÿ òòí ðá+éääáçú ί ή 90° èèè áú áí áèòú èç ò éí ήé ήòè +áððáèè.

# 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.

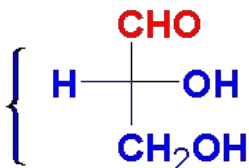




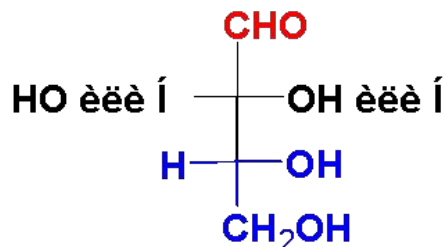
# Сtereoхимия углеводов в проекциях Фишера

## D-èçí î áðí ù é ðÿä

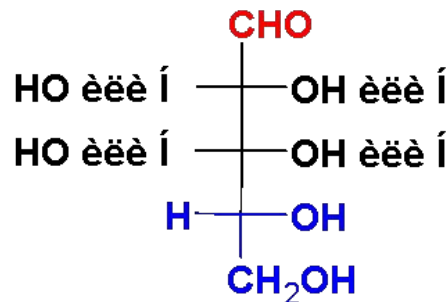
ÿòà +àñòù  
î î ðàààèÿàò  
î ðèí ààèàæ î ñòù  
èçí î áðí î î ó  
ðÿäó



D-äèèòáðèí î áù é  
àèùäääèä



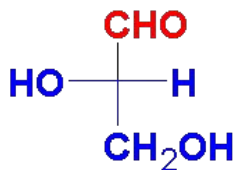
D-òáðòðí çù



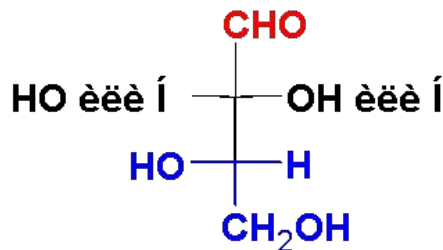
D-í áí òí çù

âçàèì î î á  
ðàñí î èí æáí èä  
î î æòí î  
î î ðàààèÿàò  
í àçàáí èä ñàðàðà  
(ñí . ñèää. ñèèéä)

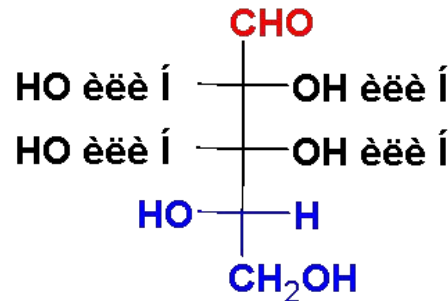
## L-èçí î áðí ù é ðÿä



L-äèèòáðèí î áù é  
àèùäääèä

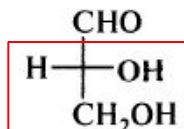


L-òáðòðí çù

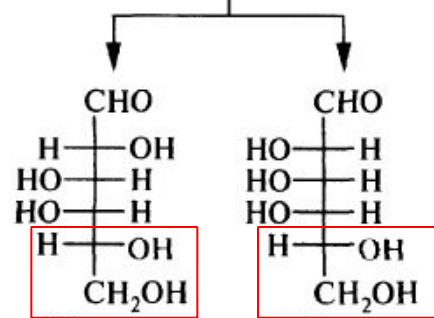
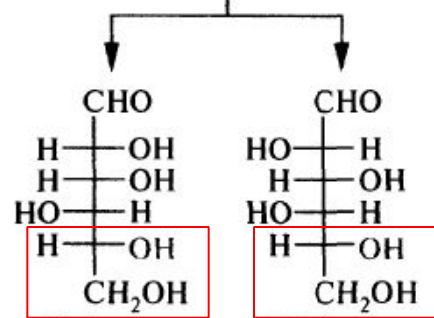
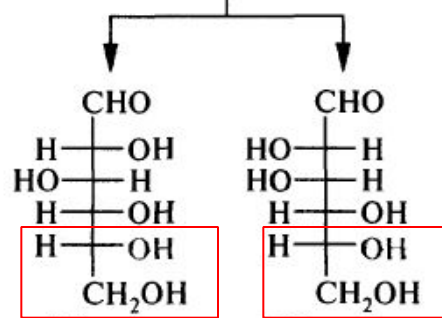
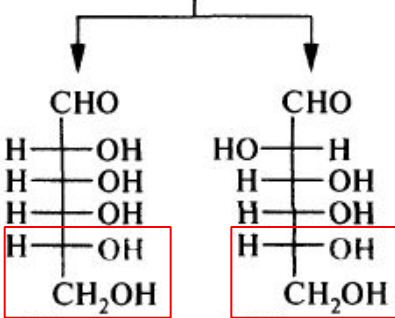
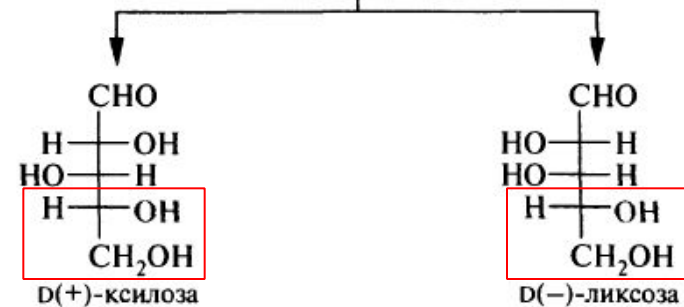
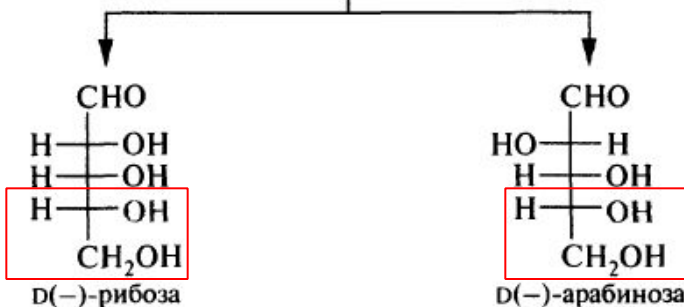
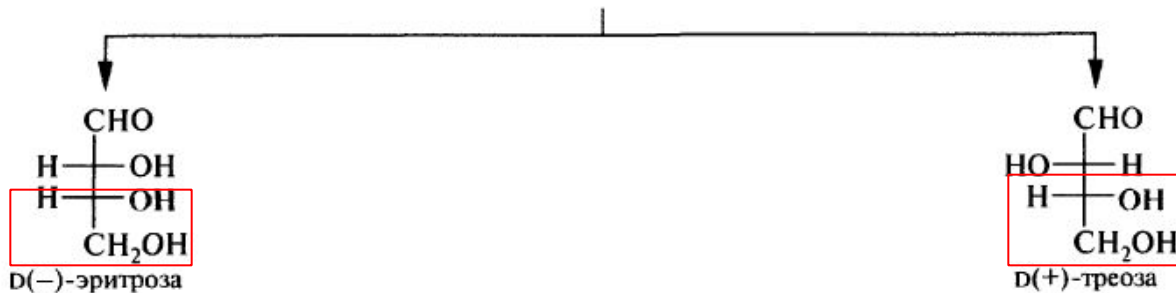


L-í áí òí çù

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



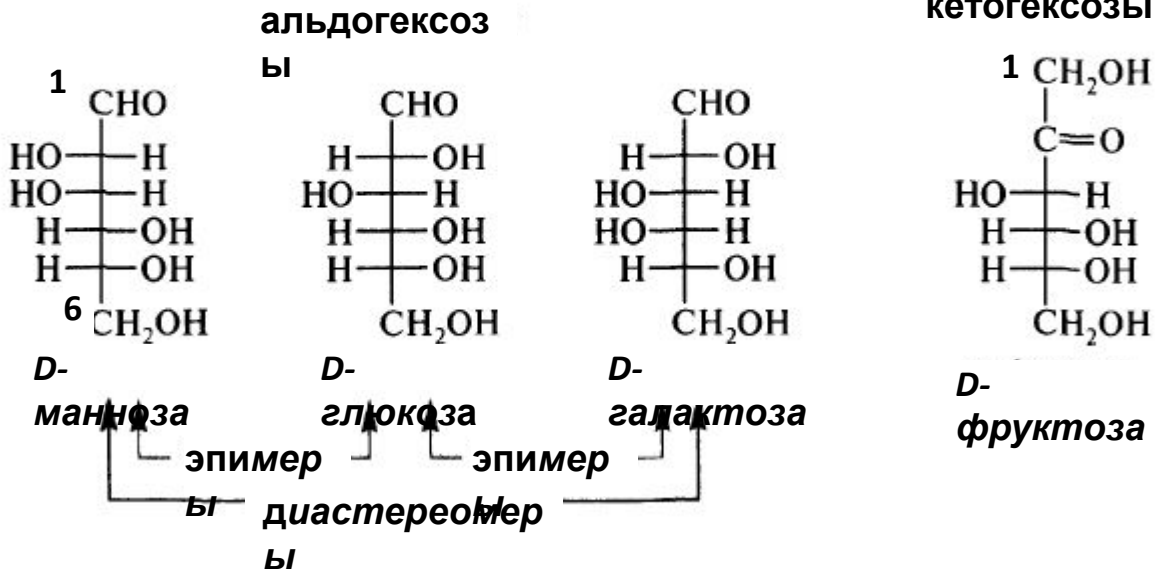
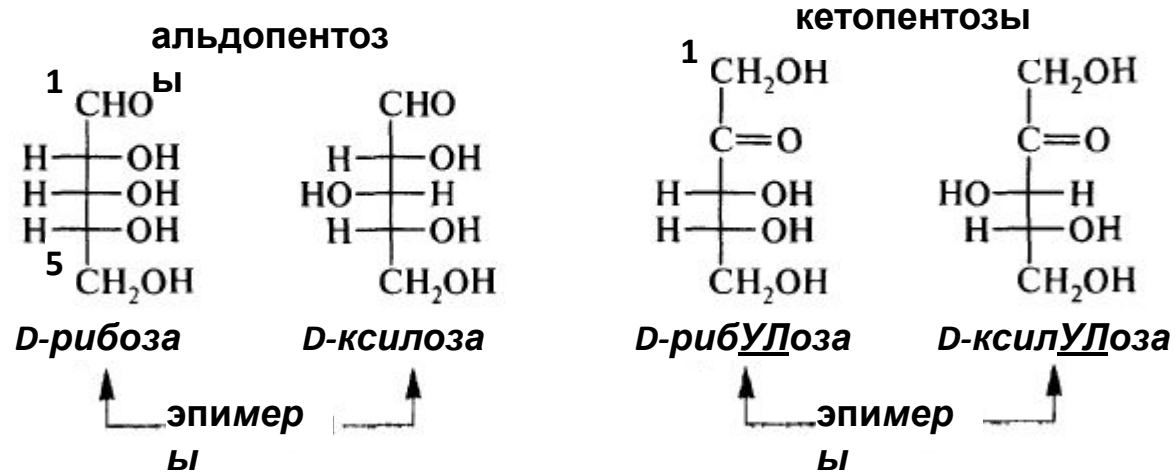
D(+)-глицериновый альдегид



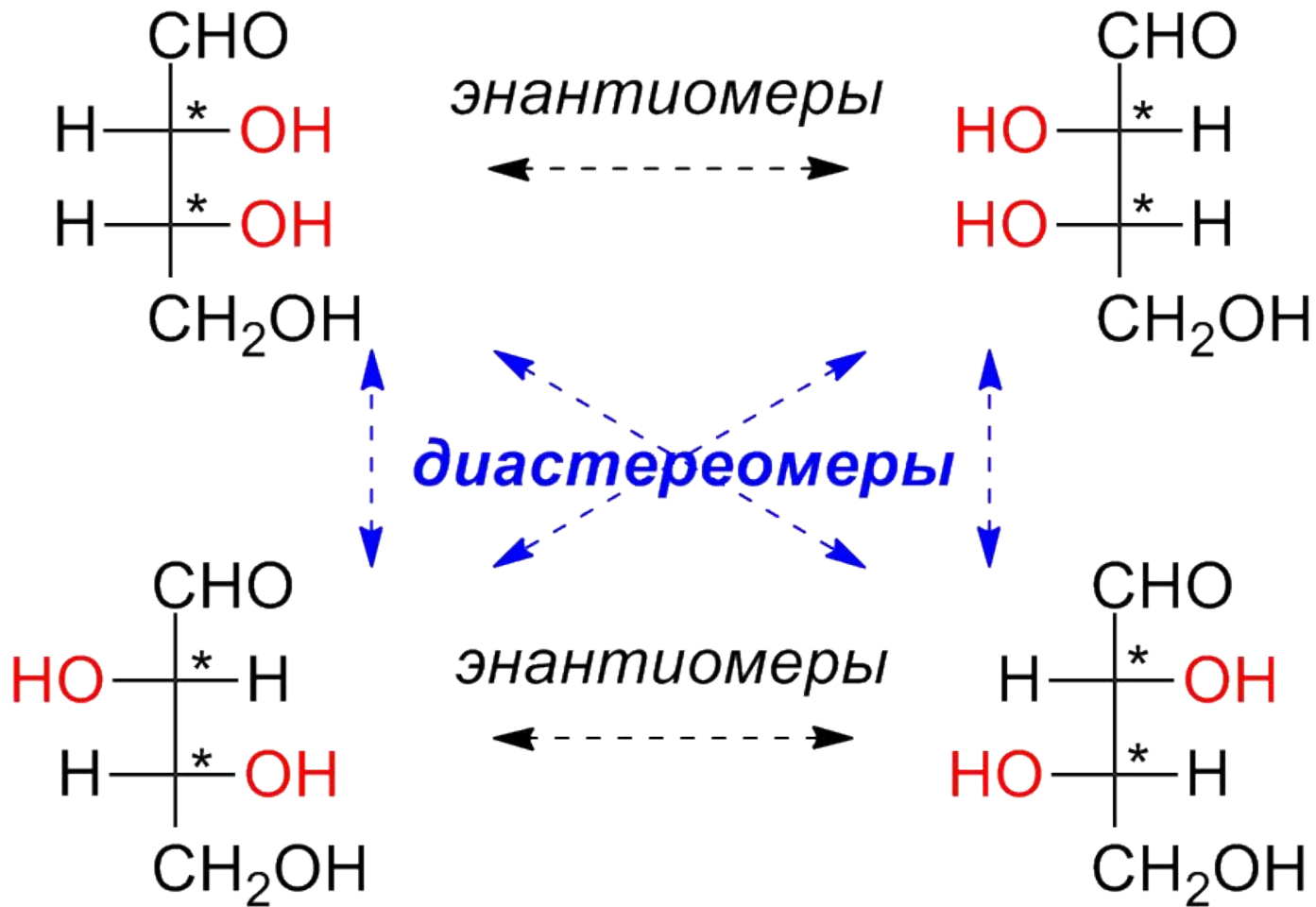
D(+)-аллоза    D(+)-альтроза    D(+)-глюкоза    D(+)-манноза    D(-)-гулоза    D(-)-идоза    D(+)-галактоза    D(+)-таллоза

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**.



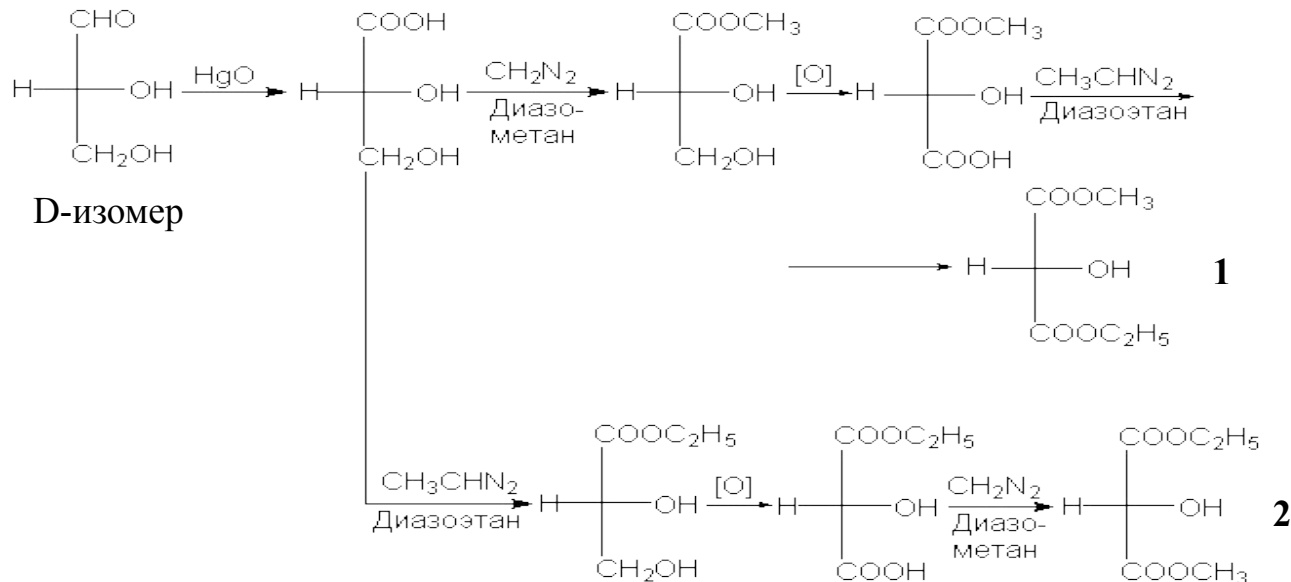
Некоторые пары стереоизомеров будут иметь противоположные конфигурации всех соответствующих стереоцентров и являться, таким образом, энантиомерами. Все остальные парные комбинации стереоизомеров будут различаться лишь некоторыми конфигурациями, не являясь зеркальными отражениями друг друга. Такие пары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

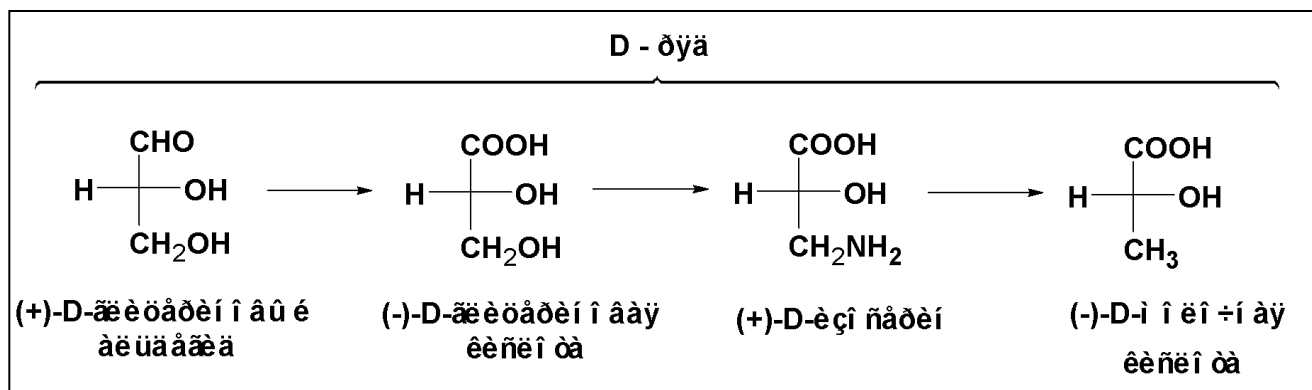
*Система Фишера – не совершенна, например:*

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

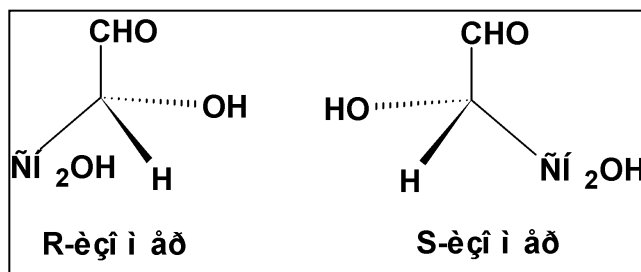


# Абсолютные и относительные конфигурации

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. Διαφοροποιώντας τα άτομα-είδη με βάση τον αριθμό των δεσμών που έχουν (αριθμός R/S-επίπεδο).

I. Διαφοροποιώντας τα άτομα-είδη με βάση τον αριθμό των δεσμών που έχουν:

- αριθμός δεσμών που έχει το άτομο - αριθμός:  $I > C > H$

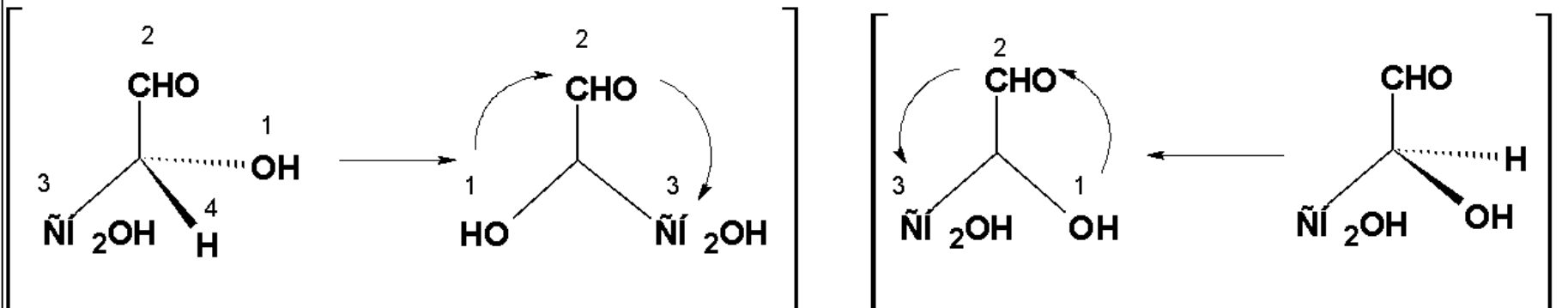
- αριθμός δεσμών που έχει το άτομο, οι οποίοι είναι ίδιοι αριθμοί:  $CH_2OH > NH_2 > CH_3$

- αριθμός δεσμών που έχει το άτομο (όσοι είναι ίδιοι αριθμοί), οι οποίοι είναι ίδιοι αριθμοί:  $NH_2 = I$  (αριθμός δεσμών που έχει, είναι  $-NH_2 - I$ ).  $NH_2 = I > CH_2OH$ .

II. Τα άτομα-είδη που έχουν τον ίδιο αριθμό δεσμών, οι οποίοι είναι ίδιοι αριθμοί (1-4) διαφοροποιούνται με βάση τον αριθμό των δεσμών που έχουν (αριθμός δεσμών που έχουν).

III. Διαφοροποιώντας τα άτομα-είδη με βάση τον αριθμό των δεσμών που έχουν (1) είναι ελάχιστοι (2, 3). Αριθμός δεσμών που έχουν - επίπεδο R, αριθμός δεσμών που έχουν - επίπεδο S.

Αριθμοί δεσμών που έχουν - επίπεδο R - επίπεδο S



R-επίπεδο

(= D αεϋ αεεοαδεϋαϋαϋ αεϋααεα)

S-επίπεδο

(= L αεϋ αεεοαδεϋαϋαϋ αεϋααεα)

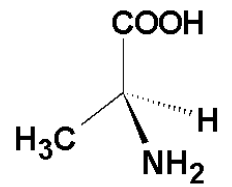
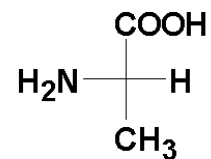
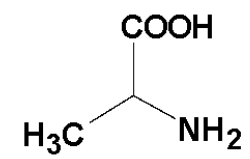
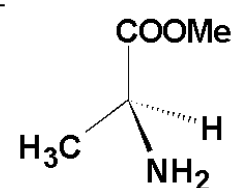
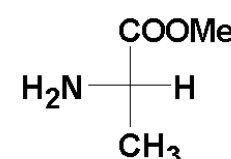
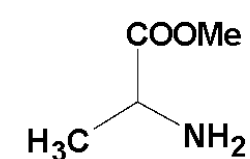
# D/L, R/S изомерия и оптическое вращение

**Важно понимать:**

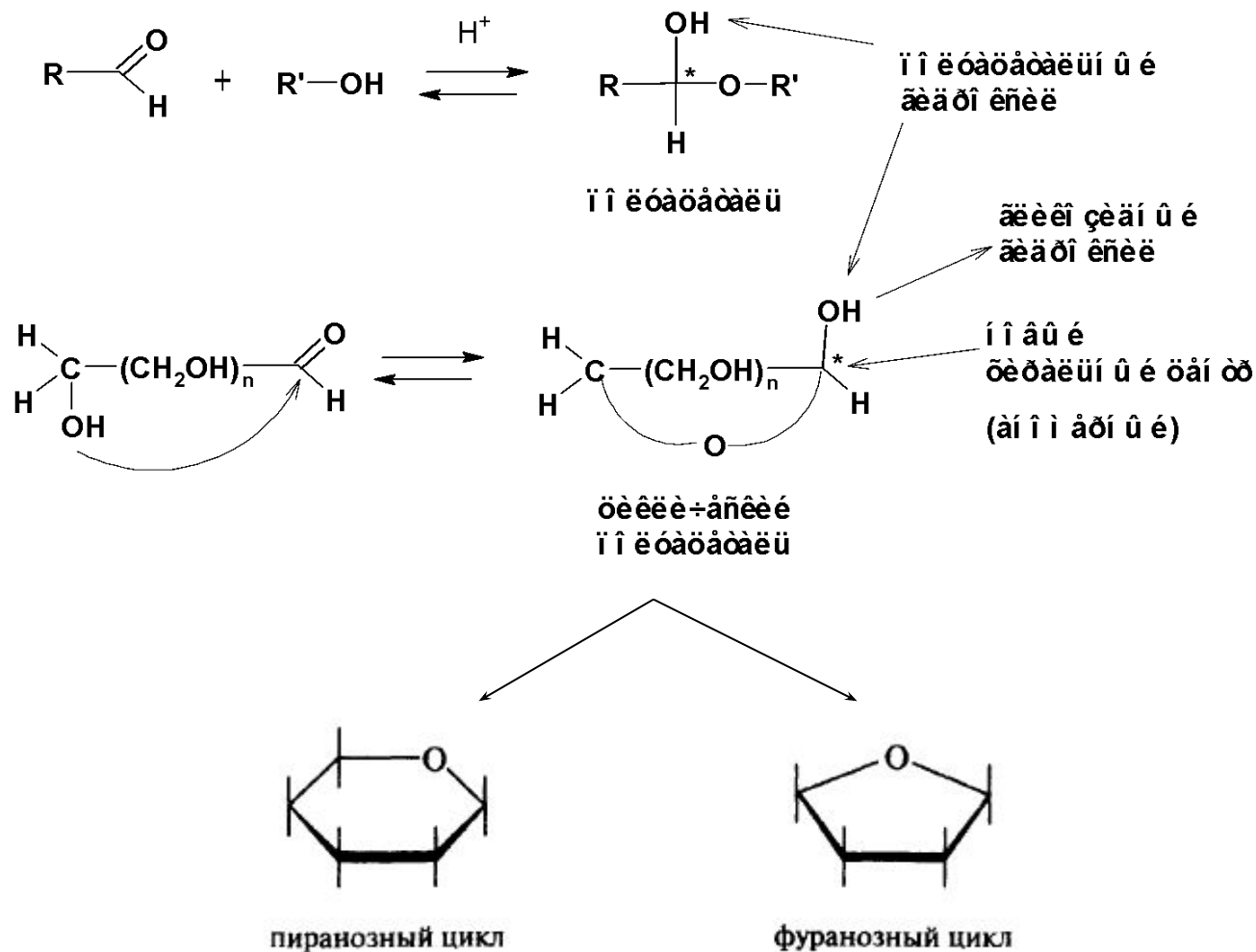
1) Нет строгой корреляции между D/L и R/S изомерами

$\alpha$ -аминокислоты:		$\alpha$ -аминокислоты:	
D-изомер = R	L-изомер = S	D-изомер = S	L-изомер = R

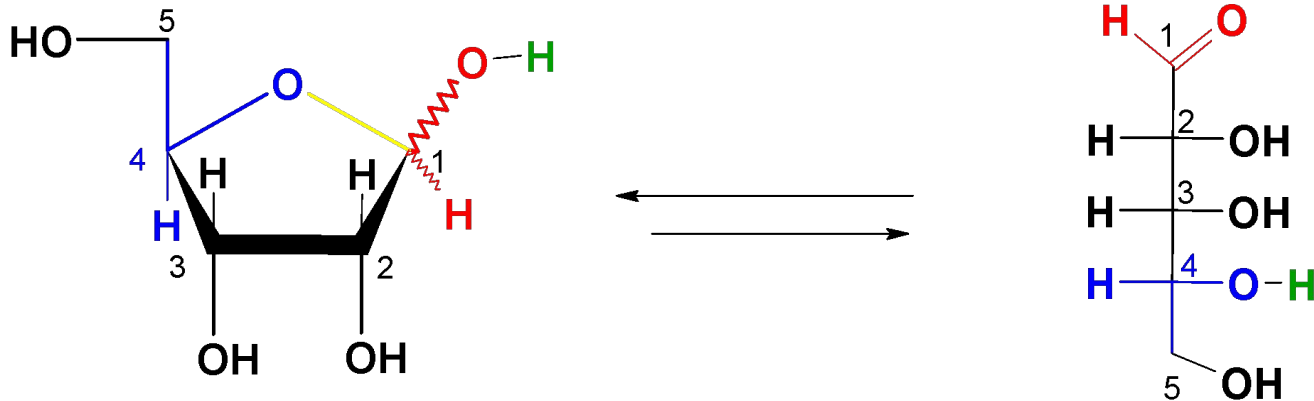
2) Нет корреляции между D/L, R/S изомерами и знаком оптического вращения

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

# Внутримолекулярная циклизация



# Проекции 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**

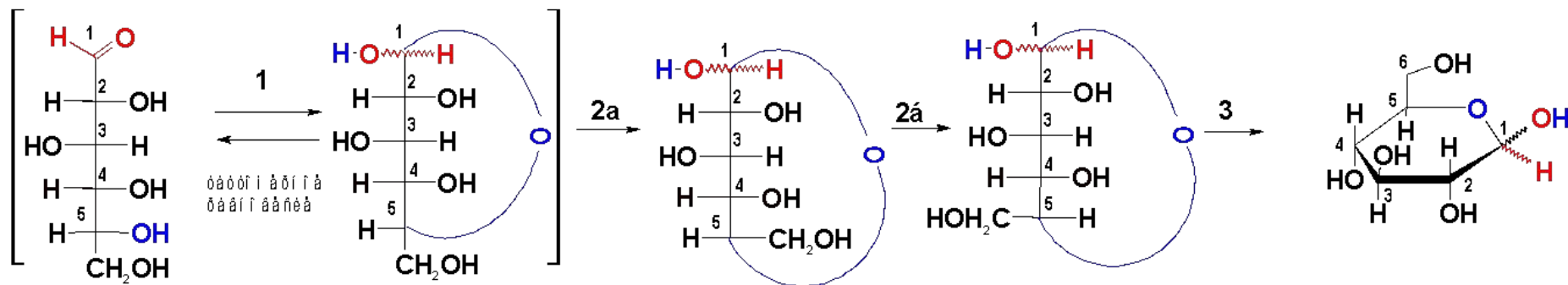
**D/L-принадлежность в случае пентоз определяется по конфигурации C(4) в проекционных формулах Фишера.**

# 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:

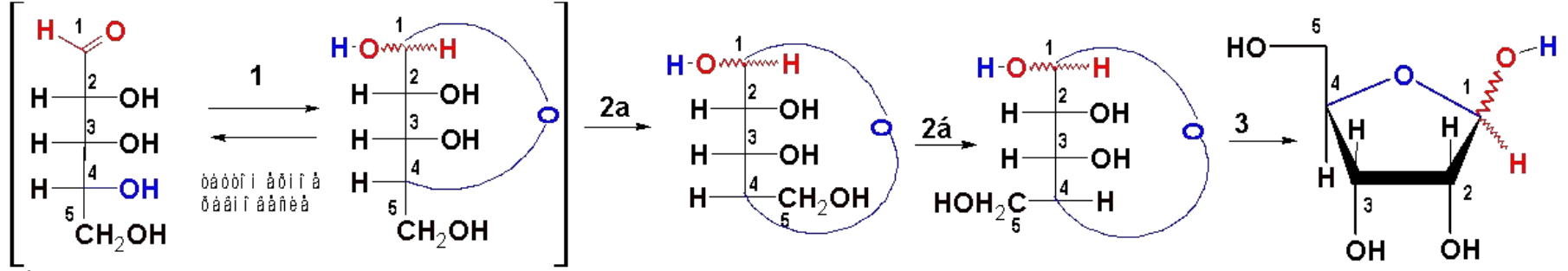
1. Í άθέηι άάου ηάϑϑύι ι άεεό αδι ι άι ε 5-Í ε 1-Ń
2. Ńι άεάηι ι ι άάάεεό, +οι +άδι'ι ά +έηι'ι ι άάάηθάι ι άι έα ι δι αεϑεε Όεϑ άθά ί ά ι άι γάθ έι ί ο έάθάθεε, ηάεάου άάά (!) ι άάάηθάι ι άεε ό αδι ι ά 5-C θάέ, +οι άύ ά έοι άά έι εϑόάάϑ 5-C-O ηάϑϑύι ηάθάά ι δι άι έάάι έάι άάθόεεάεϑι'ι έ έει έε ηί εϑό. Í άι θει άθ, ι άάάηθάι ι άεε:
  - α) ι άεεό ŃÍ 2Í Í ε έει έάέ έι εϑόάάι έ 5-C - O ηάϑϑε; ά) ι άεεό ŃÍ 2Í Í ε Í .
3. Í θε ι άάάάι άά ά ο'ι δι οεό Όάοί θήά:
  - αδι ι 1-Ń θάηι'ι έι εϑού ηι θάάά ά έι εϑά;
  - έέηι'ι δι ά ά έι εϑόά άι έάάι άύ ου ά ι θάάι ι άάθόι άι οεεό ι εθάι ι ϑί ι ά θεεεά ε ί άι θάάεάι "ι ό ι άη". Ń-Ń ηάϑϑε ά έι εϑόά άύ άάεϑρ θήϑ εεθόι ύι ε έει έϑι έ - άεϑ ι άι ϑι ά-άι έϑ ι δι ηθόάι ηθάάι ι ι έ ι άθηι άεεάύ.
  - άθόι'ι ύ, θάηι'ι έι έάι ί ύ ά ηι θάάά ι ό άάθόεεάεϑι'ι έ έει έε ά ι δι αεϑεε Όεϑ άθά, ί έάι ι ι ι άύ άου ηι εϑό ι ό ι έι ηέι ηέε έι εϑόά, ά θάηι'ι έι έάι ί ύ ά ηεάάά - ηάάθόό.

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

Όες άδι άηέάγ ι άί άέοέγ

άάά ι άάάηό άι ι άέέ çái άήό εό άέάέ á  
ι ι έι çái έέ 4

Όί άί όεά Όάόί άήά



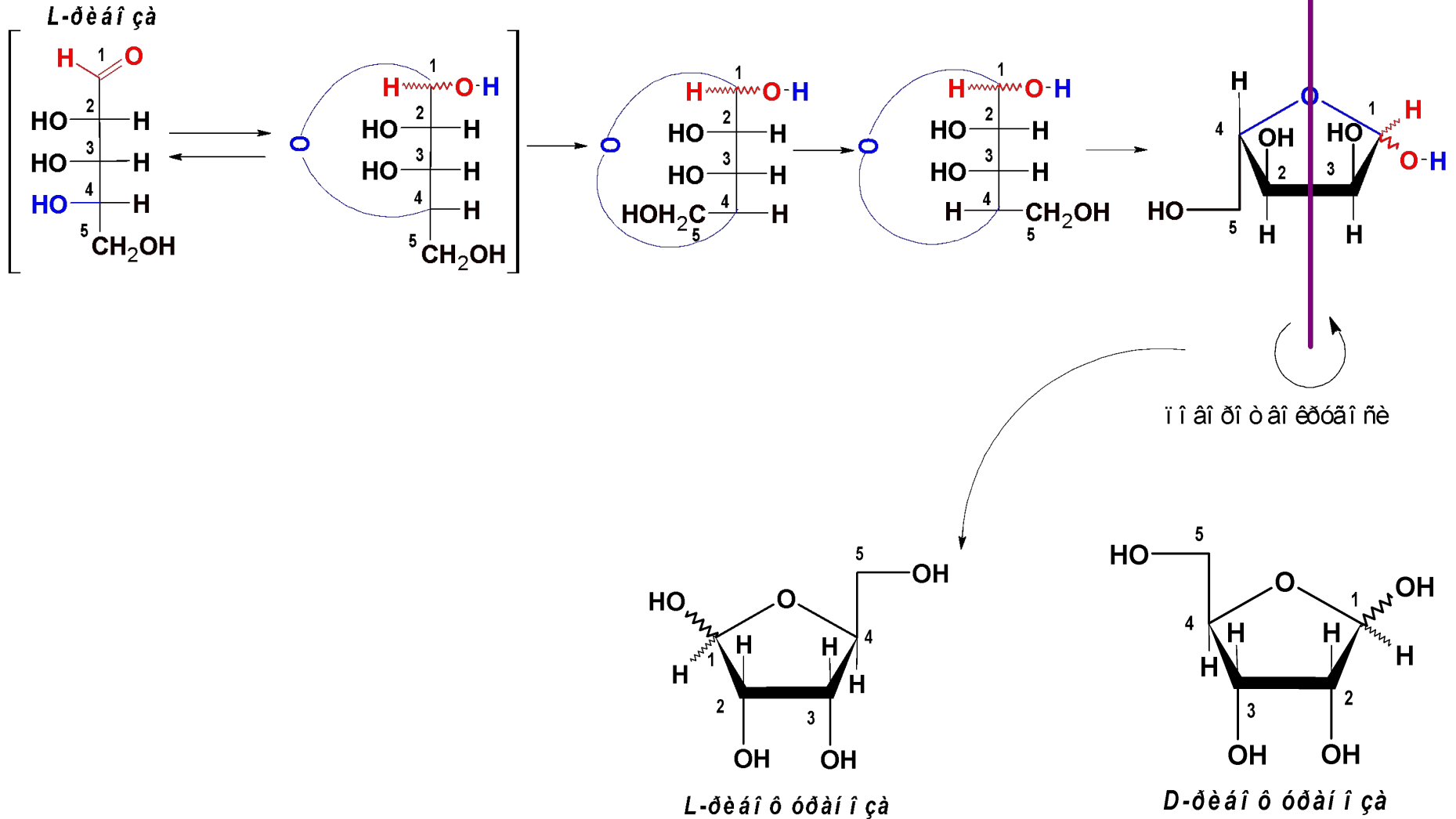
í ò εδú ò άγ ό ι άί ά  
(όάι ι +εά) -  
άι ι έι εόόρ ú άγ ό ι άί ά  
ά ι άçái ά ú άι ι ú ό ι ι  
ι-ι (ι-ι ι) ι άι ό ι çάó

Éι έúόι

### Άέγ ι άάάι άάι άι άεοέε Όες άδά ά ό ι άί όέό Όάόί άήά:

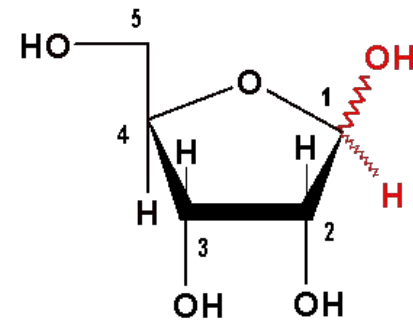
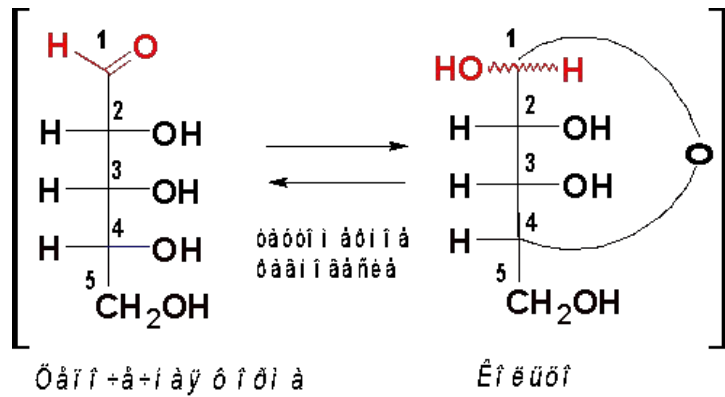
- 1. ί άδενί άάού ηάγçú ι άαό άόι ι άι έ 4-ί έ 1-í
- 2. Νί çeaní ι ι άαεέç, +oi +áoi ι ά +enēī ι άάάηάι ι άί έ ά ι άι άέοέε Όες άδά ι ά ι άι γάό έι ι ό έάόάοέε, ηάάεάού άάά (ι) ι άάάάι ι άέέ ό άόι ι ά 4-C όάέ, +oi άú ά έçí çái έι έúóάάγ 4-C-O ηάγçú ηόεά ι άί άι έαίί έái άάόεέέέέι ι έ έει έέ ηί έçó. ί άι όει άό, ι άάάάι ι άέέ: ά) ι άαό Νί 2ί ί έ έει έάέ έι έúóάάι έ 4-C - O ηάγçε; ά) ι άαό Νί 2ί ί έ ί .
- 3. ί όέ ι άάάι άά ά ό ι άί όέό Όάόί άήά:
  - άόι ι 1-í άάι ι έι çεóú ηί όάάά ά έι έúóá;
  - έenēī όί ά ά έι έúóá άι έαίί άú úú ι άι όάάέái "ι ό ι άή". Ν-Ν ηάγçε ά έι έúóá άú άάέγp όηγ çεόί ú ι έ έει έγί έ - άέγ ι άι çί ά-άί έγ ι άι ηόάι ηόάι ι ι έ ι άόηι άέέεάú .
  - çóι ι ú, όάηι ι έι çái ι ú ά ηί όάάά ι ό άάόεέέέέι ι έ έει έέ ά ι άι άέοέε Όες άδά, ι çái ι ι ι άú άú ηί έçó ι ό ι έι ηέι ηόέ έι έúóá, ά όάηι ι έι çái ι ú ά ηέάάά - ηάάόó.

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



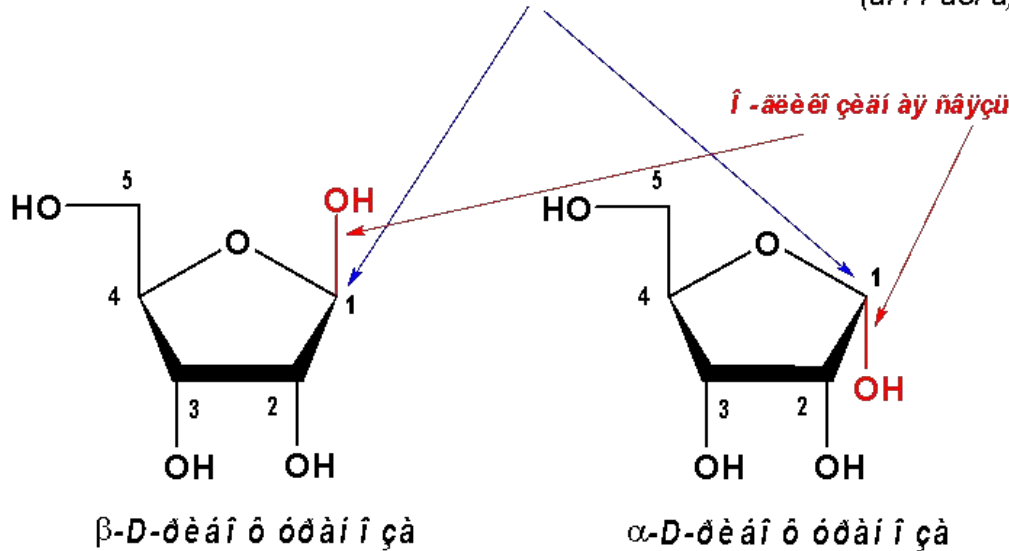
*í î ò è ÷ à ñ è à á í ò è î î ä û*

# Изомерия аномерного центра на примере D-рибозы.



$\alpha, \beta$ -D-δèáí ô óðáí î çà

D-δèáí çà → ττγáèáι èáι τάτ άτ δèðáèύίτ άτ óει ô ðá 1 → èçί ι άðèγ ττ 1 (άίττι άðίττι ó)ττ έί æáι έò: → ñι άñύ ááóð èçί ι άðί á (άίττι άðί á)



Ά δèáí ô óðáí î çà ι ι æι ι (ò ι ðι àèύι ι!) ι ι ðáááèýò ú á ι άðñι áèò èáι ú ô ό ι ðι óèáò:

β-άιιáð : 1-ί H - á òò æá  
ñòιòίτíó , +ò ί è 5

α-άιιáð : 1-OH - á  
τíóèáιιτíεάτíòò 5



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

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

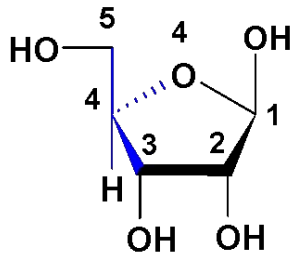
Расставляем нумерацию у атомов, соединенных с хиральным центром по правилам старшинства:

- б'ольшее 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).

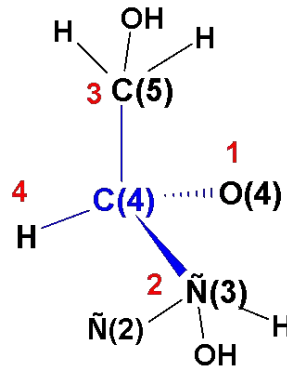
Рисуем направление стрелок от старшего (№1) к младшему (№2, затем №3). Если вправо (по часовой стрелке) - **изомер R**, если влево (против часовой стрелки) - **S**

# R/S изомерия.

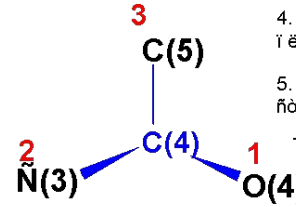


1. еңі абааааі  
 әі і о еәбббәәр Ñ(4)  
 а і ді һббәі һббә

2. і і дбаәәәйәі  
 һбббәә әі һбәі  
 çәі аһһббәәәәә

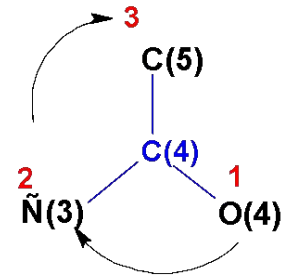


3. "дәçәі дә+әәәәі "  
 бәббәйәб бәә, +оі әу  
 і еәәәәәәә һі і ббәә "і о  
 і әһ" = әуә çәһәі і әі  
 бәбәәәіәі оі бәі ббәі



4. і ді әбббәәі і а  
 і әі һәі һббә

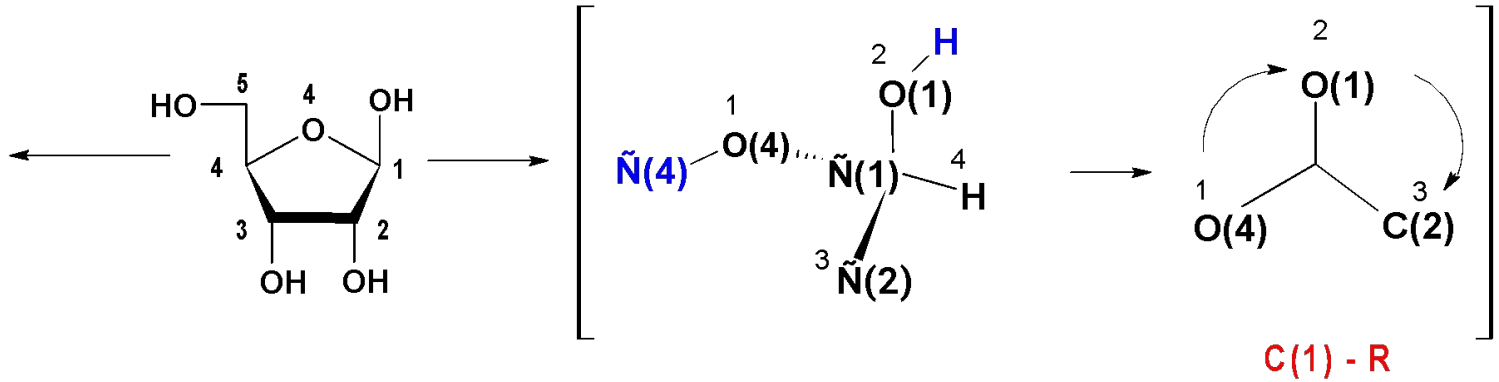
5. бәһбәі һббәәәәә і о  
 һбббәә әә әі еәәәәә і о



і і +әһі әі е = R  
 C(4) - R

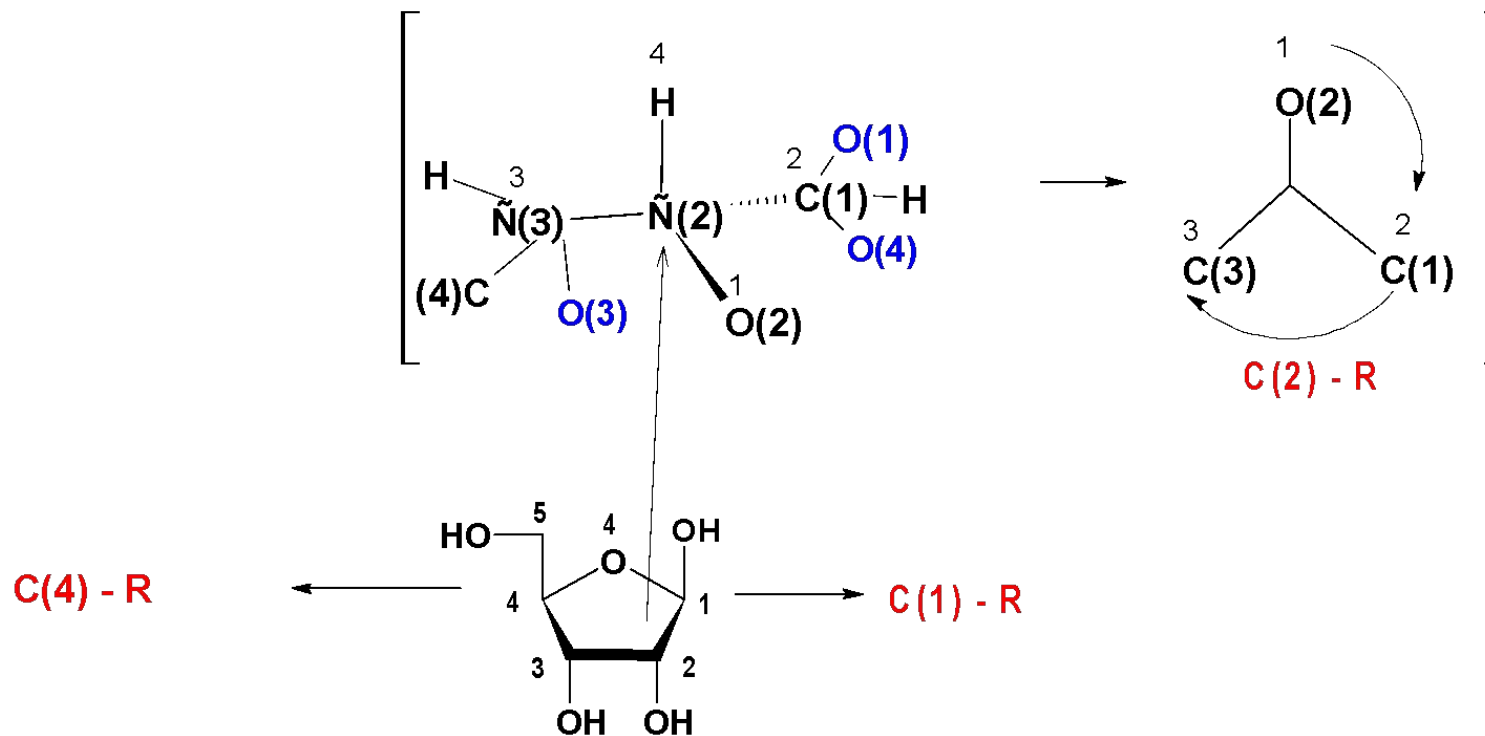
# R/S изомерия

C(4) - R

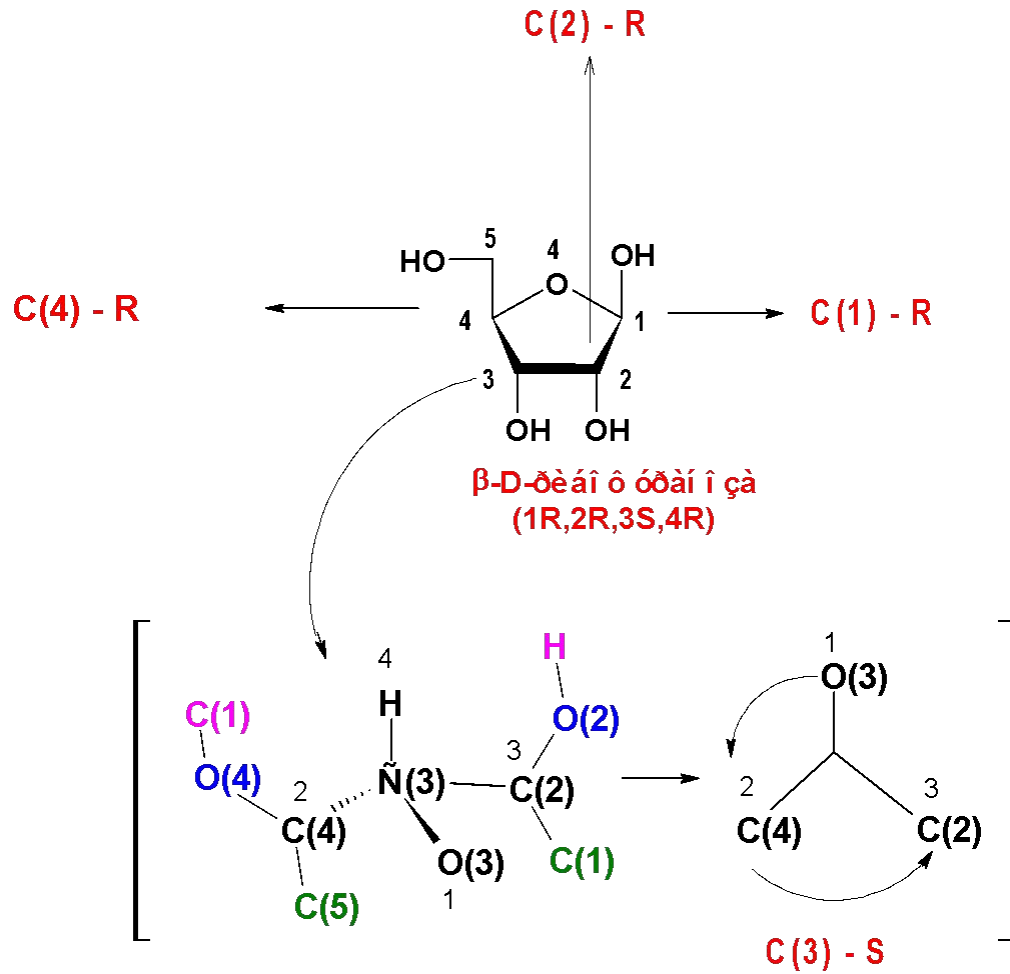


C(1) - R

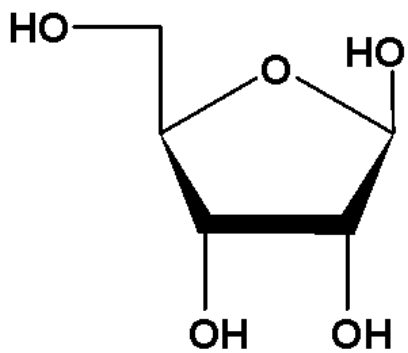
# R/S изомерия



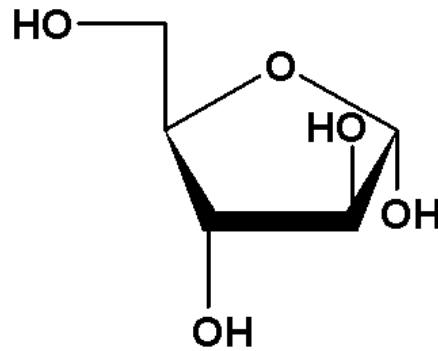
# R/S изомерия.



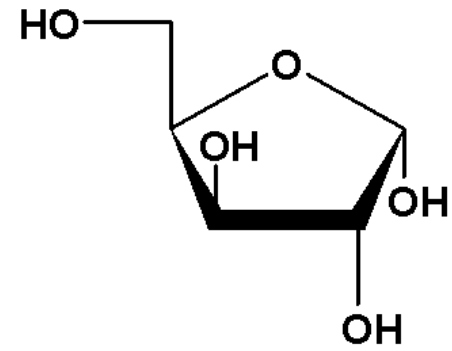
# Номенклатура IUPAC для биологических объектов – природных сахаров и их модификаций



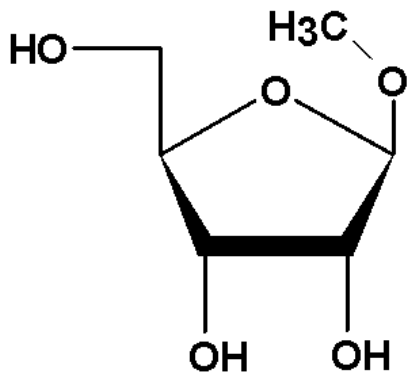
$\beta$ -D-глюкопиранозид



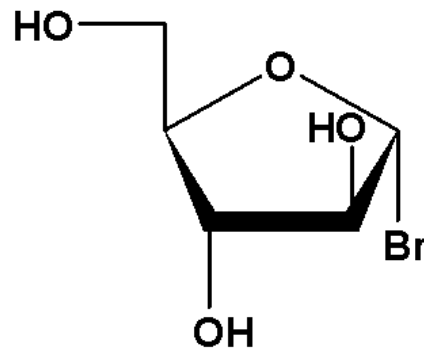
$\alpha$ -D-глюкопиранозид



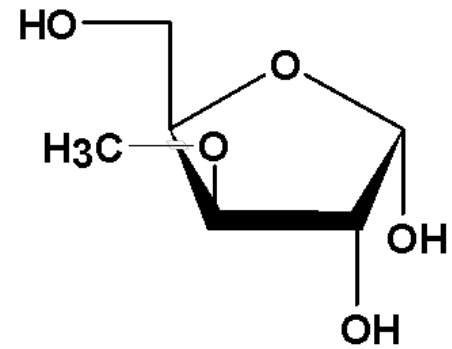
$\alpha$ -D-галактопиранозид



1-метил- $\beta$ -D-глюкопиранозид

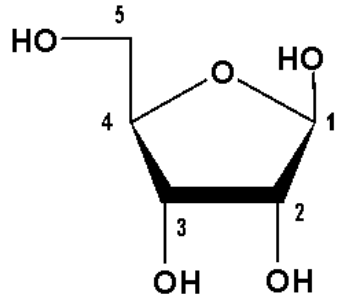


$\alpha$ -D-2-бромоглюкопиранозид

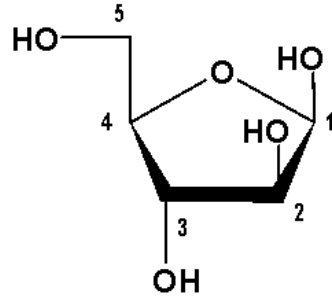


2-метил- $\alpha$ -D-галактопиранозид

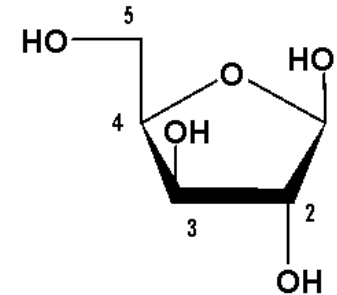
# Номенклатура IUPAC для биологических объектов – природных сахаров и их модификаций



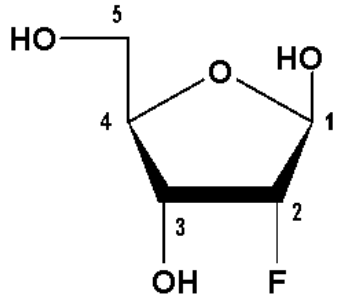
$\beta$ -D-глюкопиранозид



$\beta$ -D-галактопиранозид

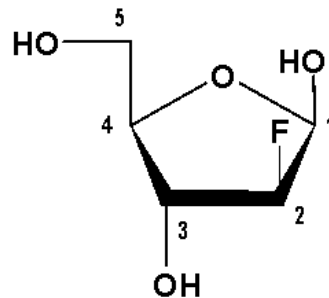


$\beta$ -D-ксилофуранозид



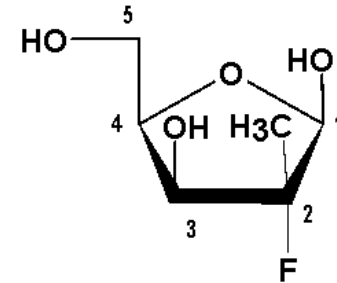
2-деокси-2-фтор- $\beta$ -D-глюкопиранозид

("глюкопиранозид" - название сахара, +01 F и 2-деокси-2-глюкопиранозид)



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

("галактопиранозид" - название сахара, +01 F и 2-деокси-2-галактопиранозид)



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

("ксилофуранозид" - название сахара, +01 F, +01 метил и 2-деокси-2-ксилофуранозид)

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.*