

Начала стереохимии.

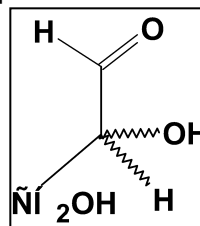
Углеводы

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)

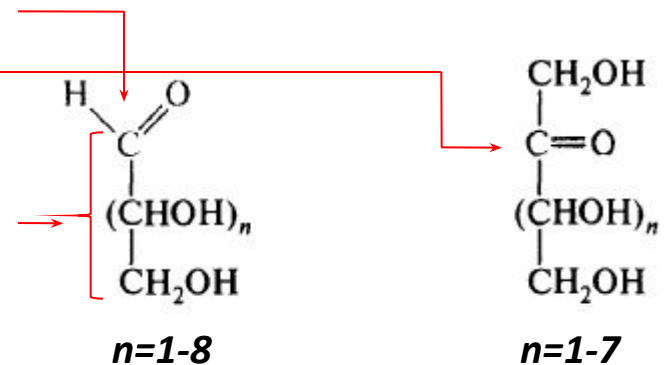
- **С учетом**

- 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

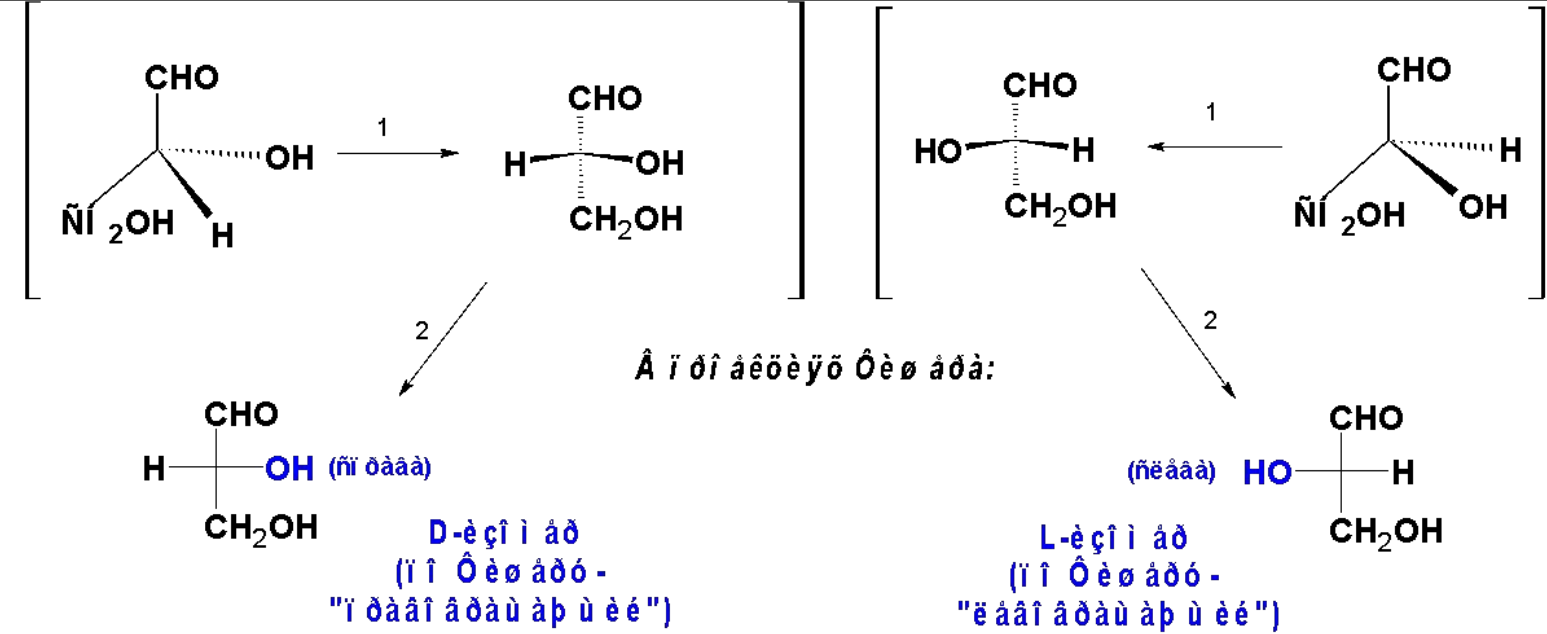


- 1678 году Кристиан Гюйгенс (*Christiaan Huygens*) – плоскополяризованный свет



- 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.

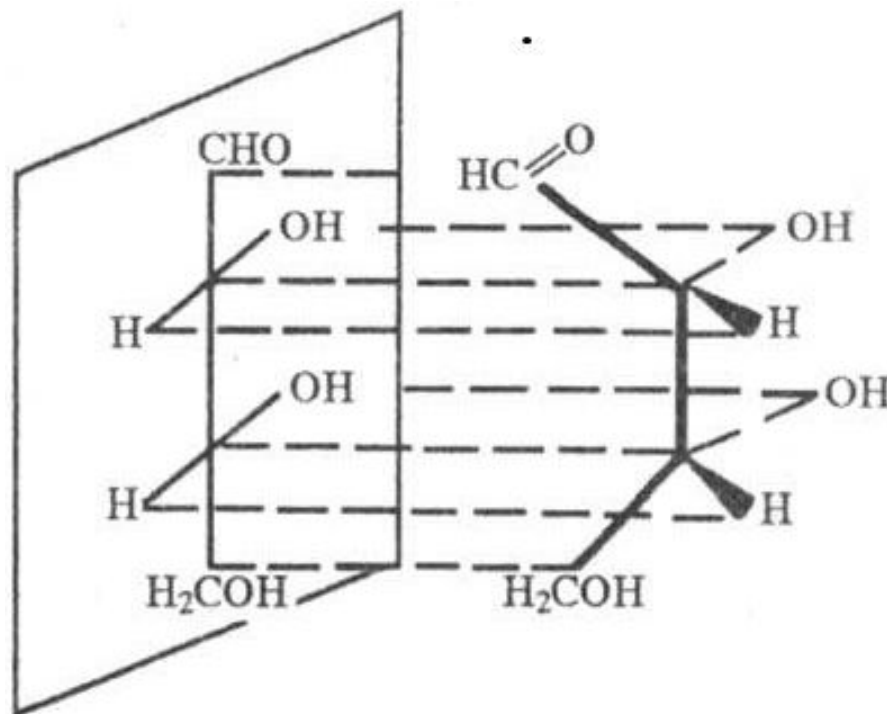
D/L-ισομερία γλυκερινοβού αλδεΐδα (πρόσθεσού υγλέβουδου) β πρоекциях Фисера



- Άεύ ι άδ άάι άά ά ι ό ι άεϑερ Όεϑ άδά:**
- οάδ ά άδ ό ι ι άι άδ +εάάάι οάε, +οι άύ άά ά άύϑε, έάάάύ έά ά ά δέϑί ι οάεύι ι έ ι έι ήει ήδε, άύ έέ ι άι άάάέαι ύ "έ ι άι", ά άά ά άύϑε, έάάάύ έά ά άάδóεάεάεύι ι έ ι έι ήει ήδε, - "ι ό ι άι";
 - ι ό ι άεϑέόάι ί ά ι έι ήει ήδύ;
 - δ άηι ι έάάάι άόι ι ό CHO ήάάδό, ά Νί 2OH - ήι εϑό ι οάι ι ι άι ό ι ά ι ό ι άεϑεε έέε ι άδ ά ηό αι ι άι έ άόι ι ι ά ηό αι έ ά ηι ι οά ό ηό έέ ή ι άάέέ αι έ:
- έρ άάύ ι ό ι άεϑεί ι ί άύ ό ι ό ι οεά ηι άι έι ά ηει ι άόδε-ά ηέει οάι ό ό ι ι ό ε ι άδ ά ηό αι ι άεά άάό ό ηι ύ έό ό ά ηει ι άόδε-ά ηει ά οάι ό ά ϑάι ά ηό εάέέ ι άάάδού άάϑύ ά ό ι ό ι οέό άι οέι ι άά. Νέά ά ηό εά - +άό ι ά +έ ηει ι άδ ά ηό αι ι άι έ ι ά ι άι ύ άό ι άάί ί ά +άεύι όρ έι ί ό έέόάεϑερ.
 - ι ό ι άεϑεί ι ί ύ ά ό ι ό ι οέύ ι ι ά ι ι άδ άάι άδ +εάάάδύ ά ι έι ήει ήδε +άόάά άι έύει ί ά ι 180°, ί ι ί άεύϑύ ι ι άι άδ +εάάάδύ ί ά 90° έέε άύ άι άέδύ εϑ ι έι ήει ήδε +άόάά.

Проекционные формулы Фишера

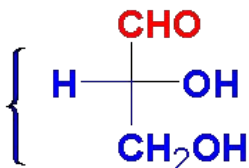
Цепь молекулы с несколькими асимметрическими атомами располагают в пространстве вертикально в виде равномерно выпуклой ломаной линии, обращенной выпуклостью к наблюдателю. У альдоз сверху располагают альдегидную группу, а у кетоз – соседнюю с карбонилем первичную спиртовую.



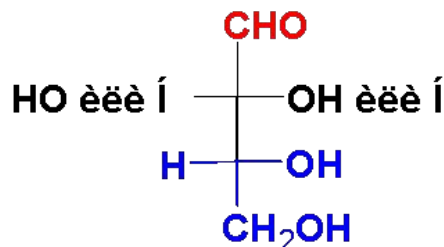
Сtereoхимия углеводов в проекциях Фишера

D-èçí î áðí ù é ðÿä

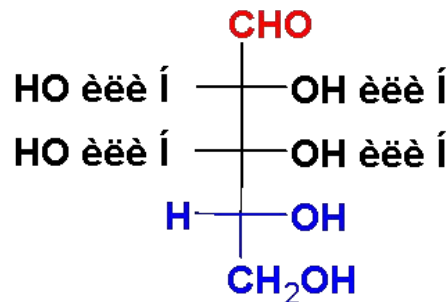
ÿòà +àñòù
î î ðáááèÿàò
î ðèí àáèááè î ñòù
èçí î áðí î î ó
ðÿäó



D-äèèòáðèí î áù é
àèùáááèä



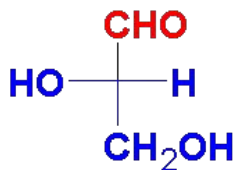
D-òáðòí çù



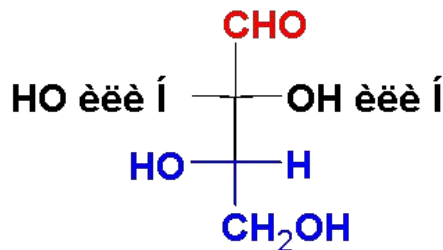
D-í áí òí çù

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

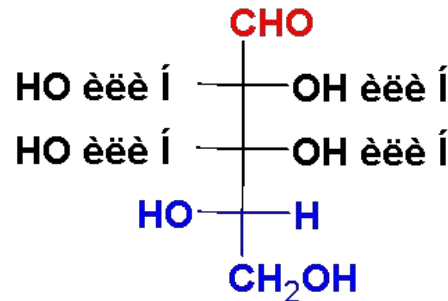
L-èçí î áðí ù é ðÿä



L-äèèòáðèí î áù é
àèùáááèä

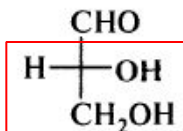


L-òáðòí çù

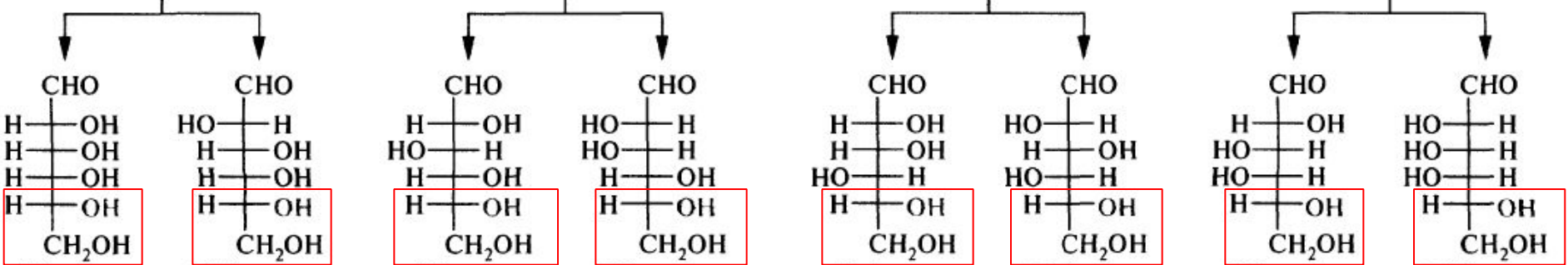
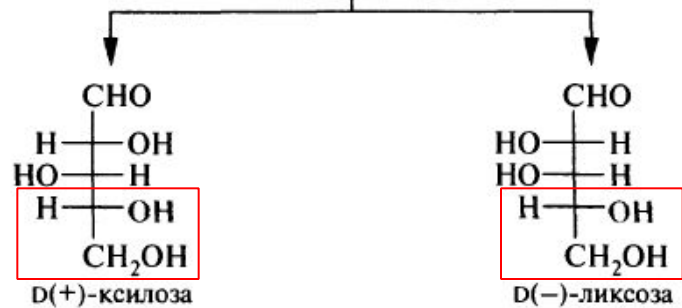
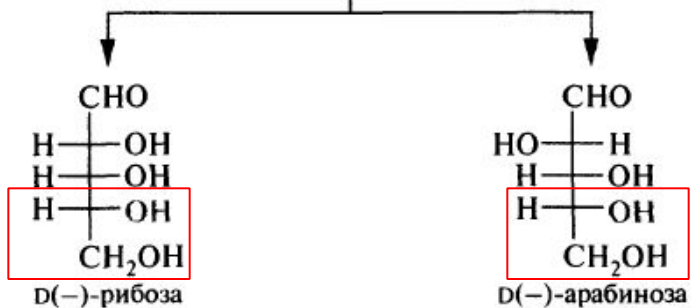
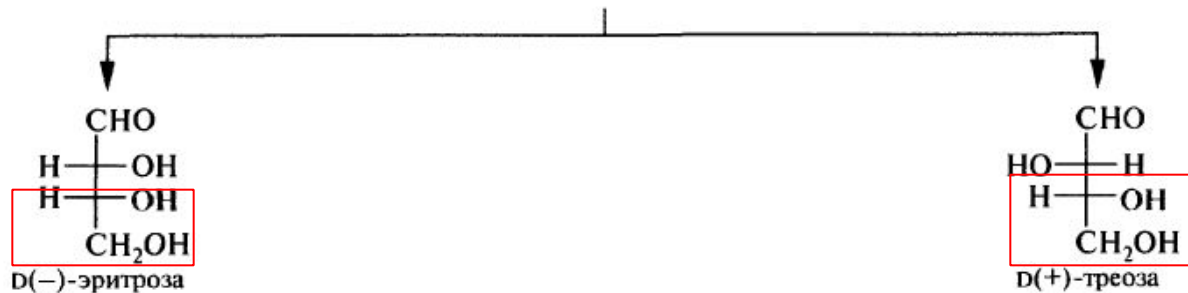


L-í áí òí çù

Генетическое родство D-ряда альдоз с D-глицериновым альдегидом



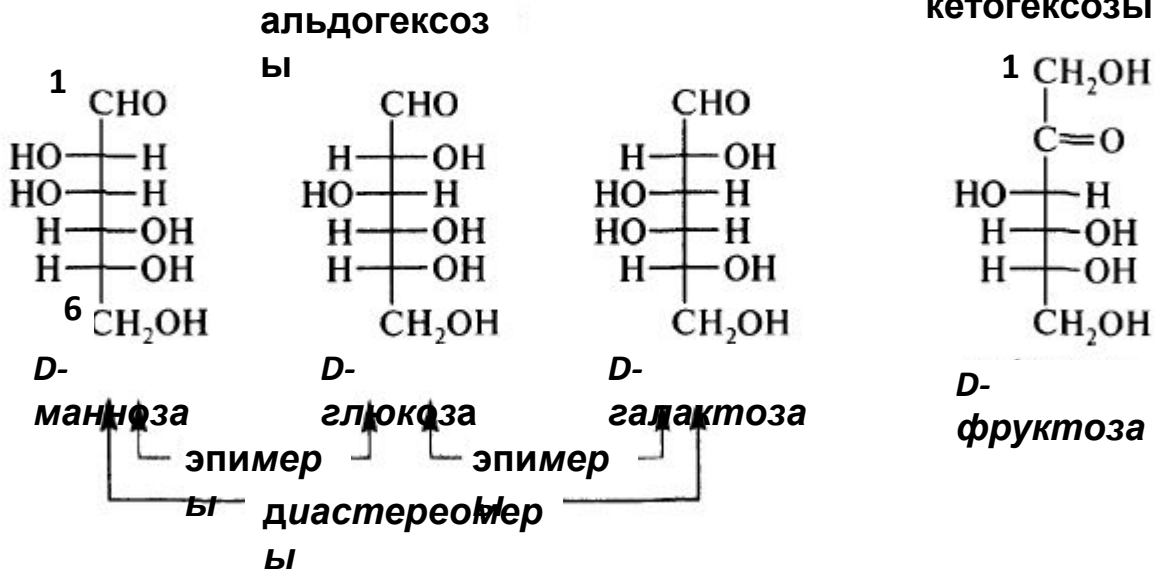
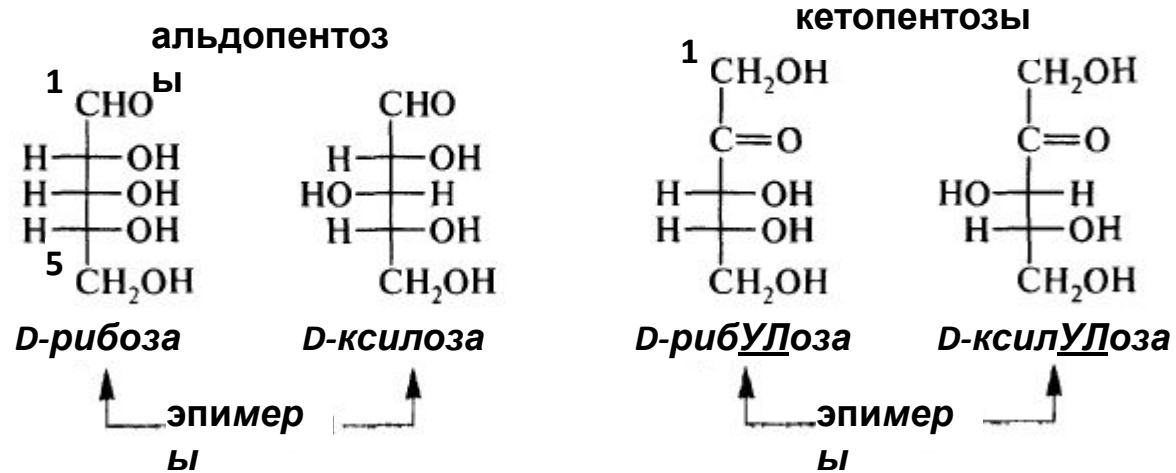
D(+)-глицериновый альдегид



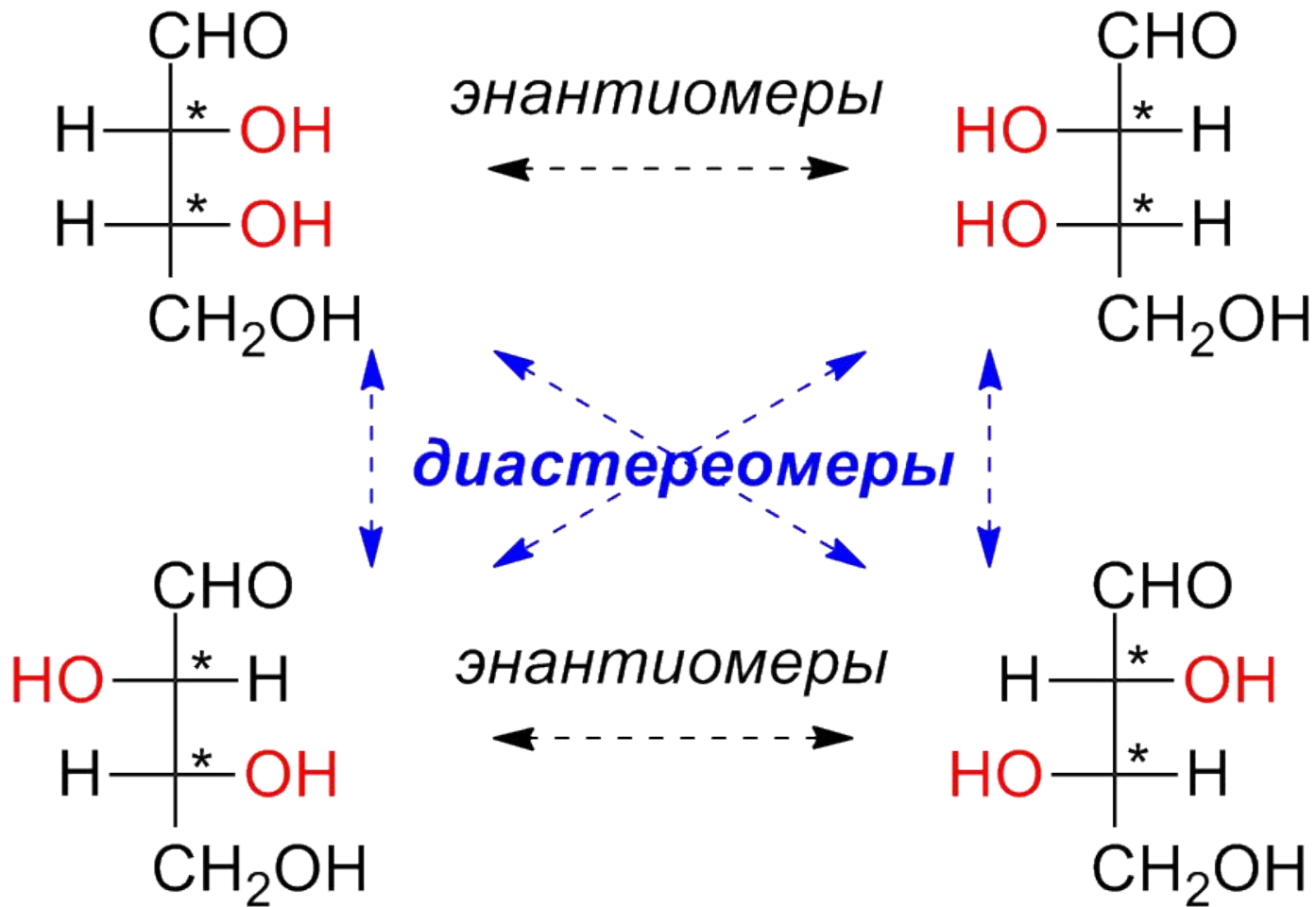
D(+)-аллоза D(+)-альтроза D(+)-глюкоза D(+)-манноза D(-)-гулоза D(-)-идоза D(+)-галактоза D(+)-таллоза

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**.



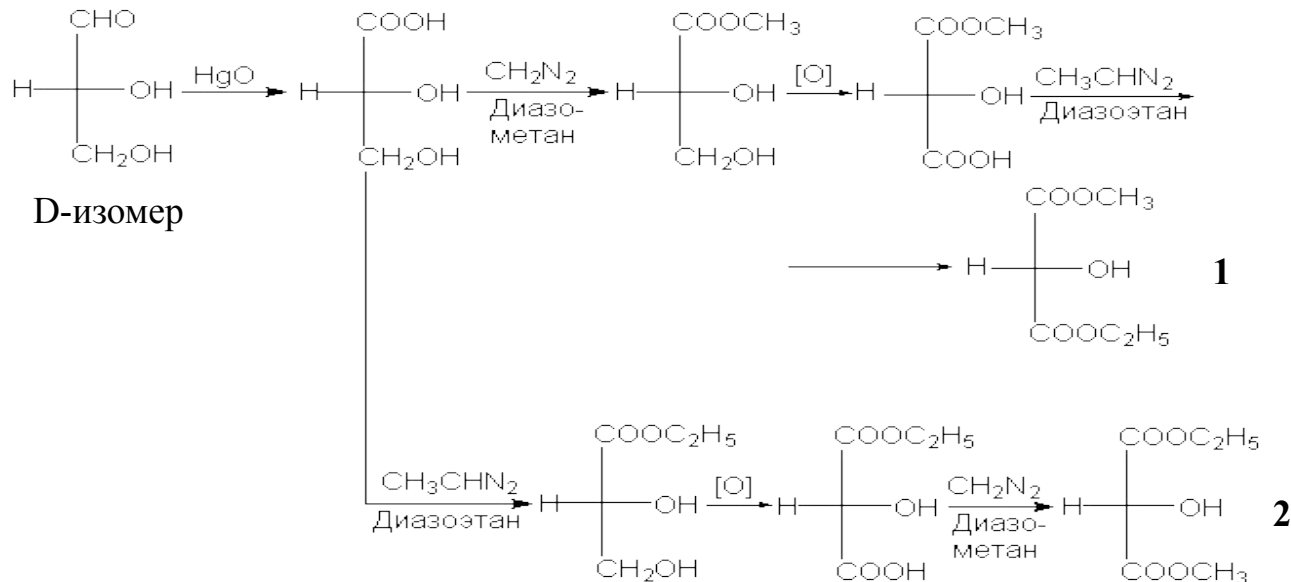
Некоторые пары стереоизомеров будут иметь противоположные конфигурации всех соответствующих стереоцентров и являться, таким образом, энантиомерами. Все остальные парные комбинации стереоизомеров будут различаться лишь некоторыми конфигурациями, не являясь зеркальными отражениями друг друга. Такие пары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

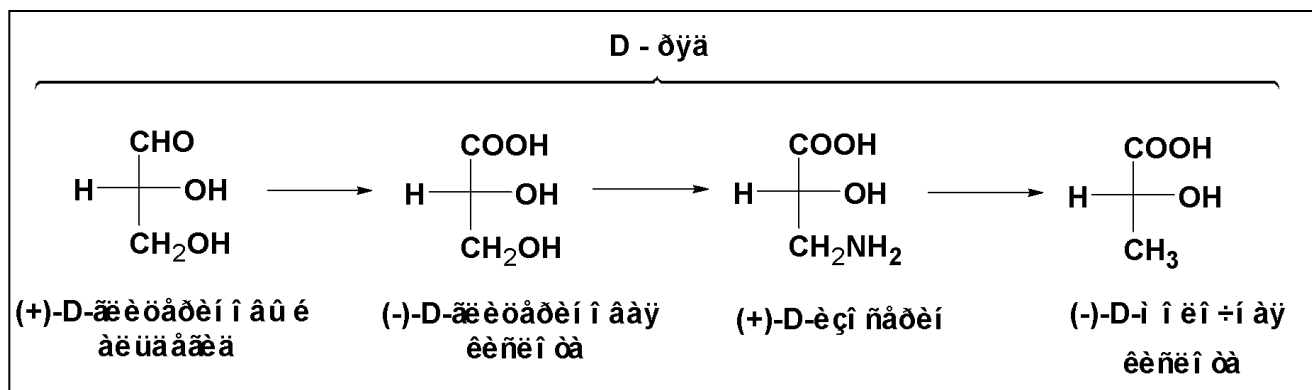
Система Фишера – не совершенна, например:

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

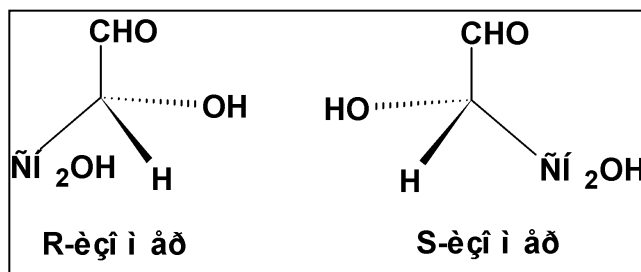


Абсолютные и относительные конфигурации

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

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

- αριθμός δεσμών που σχηματίζουν: $I > C > H$

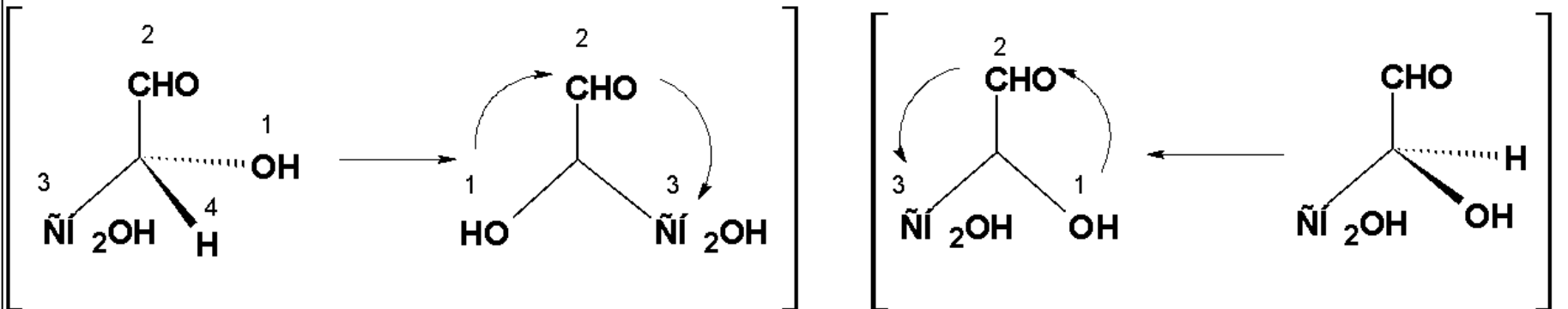
- αριθμός δεσμών που σχηματίζουν, οι δεσμοί είναι: $CH_2OH > \overset{\cdot}{N}I_2(\overset{\cdot}{N}I_3) > CH_3$

- αριθμός δεσμών που σχηματίζουν, οι δεσμοί είναι: $\overset{\cdot}{N}I = I$ διαφέρει από τον αριθμό των δεσμών, είναι $- \overset{\cdot}{N}I - I$. $\overset{\cdot}{N}I = I > CH_2OH$.

II. Τα άτομα-είδη που έχουν τον ίδιο αριθμό δεσμών, τότε είναι τα άτομα-είδη (1-4) και διαφοροποιούνται με βάση τον αριθμό των δεσμών που σχηματίζουν (αριθμός R/S-επίπεδο).

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

Αριθμός δεσμών που σχηματίζουν - επίπεδο R/S-επίπεδο



R-επίπεδο

(= D αεϋ αεεοαδείίαι αεϋααεα)

S-επίπεδο

(= L αεϋ αεεοαδείίαι αεϋααεα)

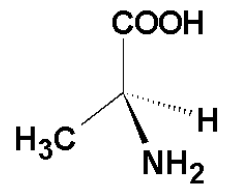
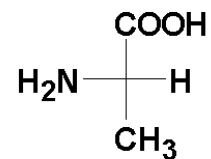
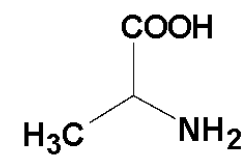
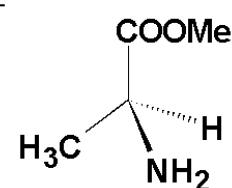
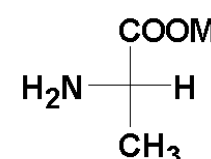
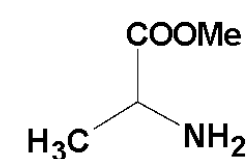
D/L, R/S изомерия и оптическое вращение

Важно понимать:

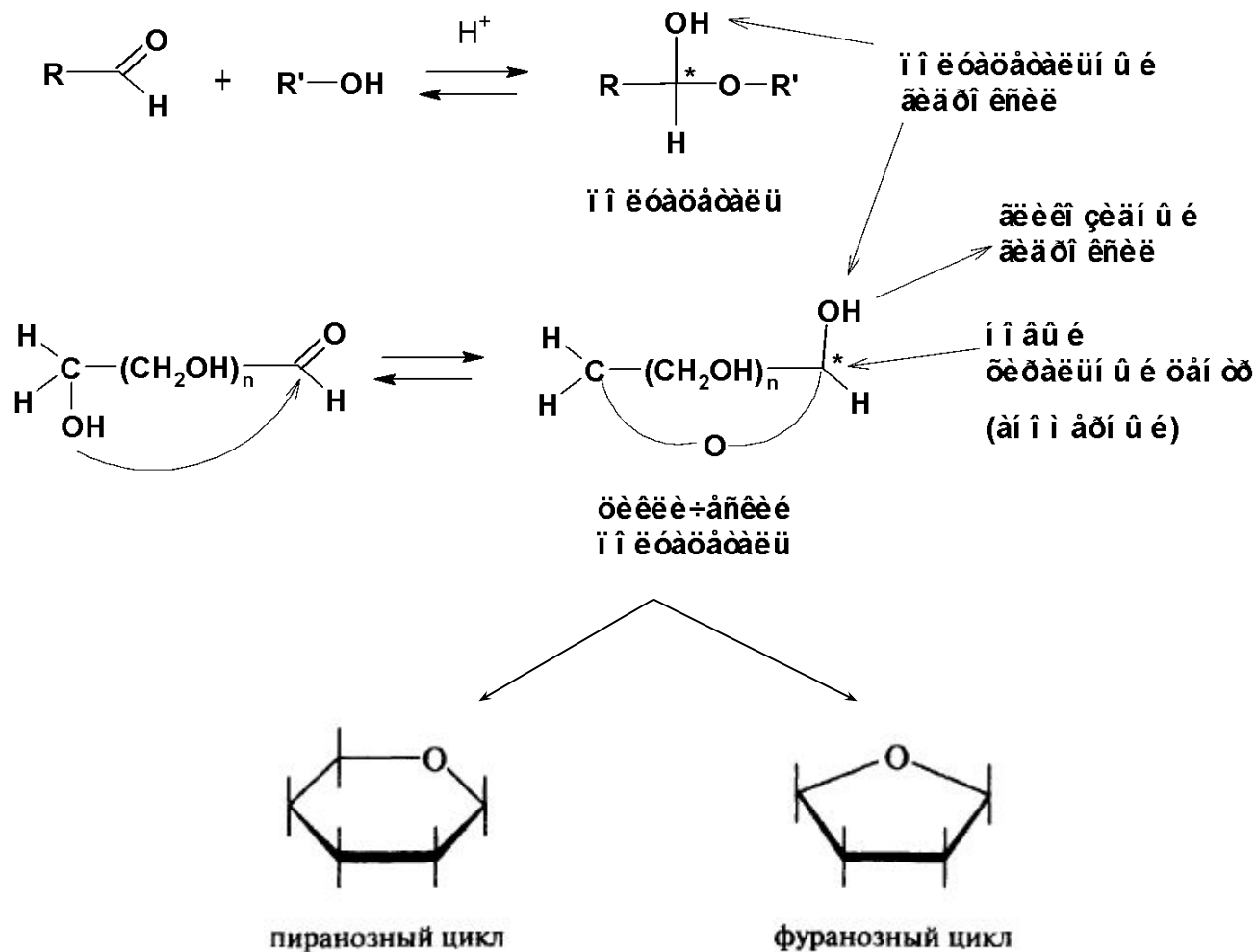
1) Нет строгой корреляции между D/L и R/S изомерами

α -аминокислоты:		α -аминоэстеры:	
D-изомер = R	L-изомер = S	D-изомер = S	L-изомер = R

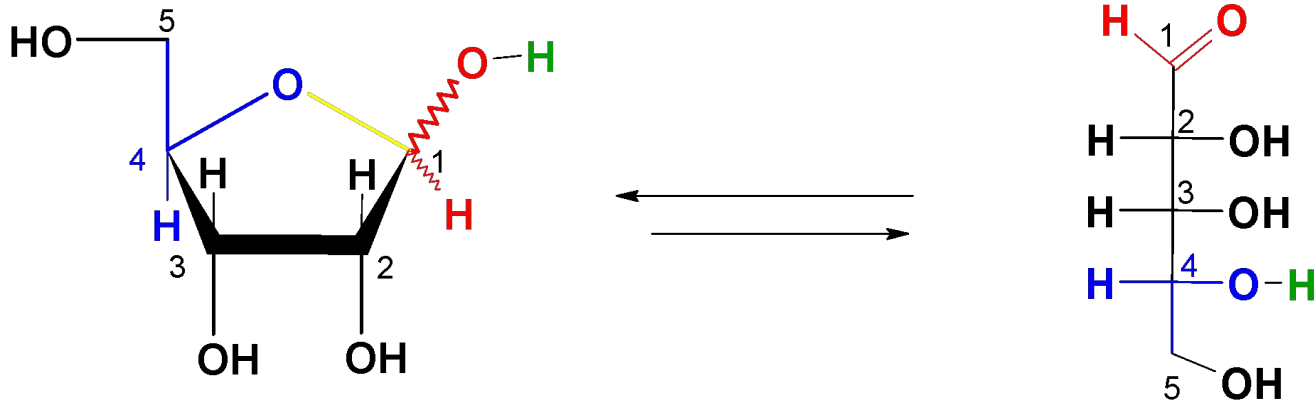
2) Нет корреляции между D/L, R/S изомерами и знаком оптического вращения

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

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

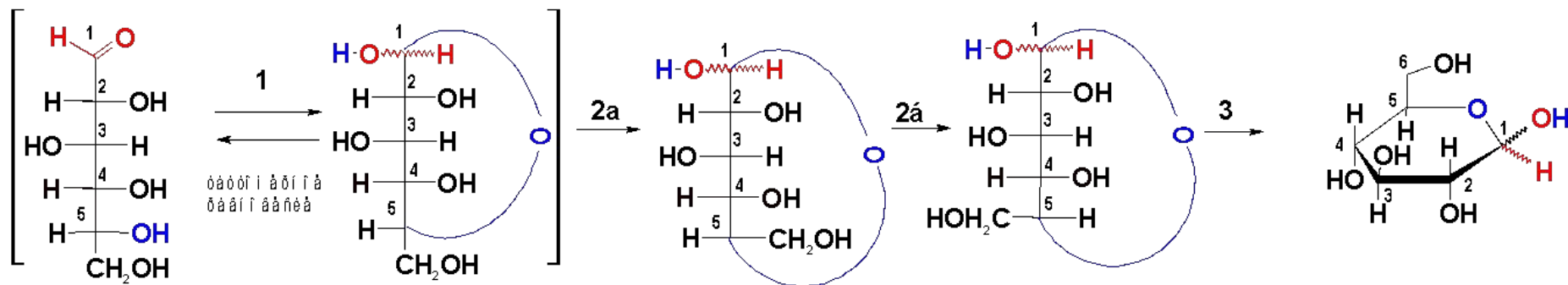
D/L-принадлежность в случае пентоз определяется по конфигурации C(4) в проекционных формулах Фишера.

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 άηθ έθ άεάέ ά
γ'ι έί άεί έε 5

Όί δι οεά Όάοί θήά

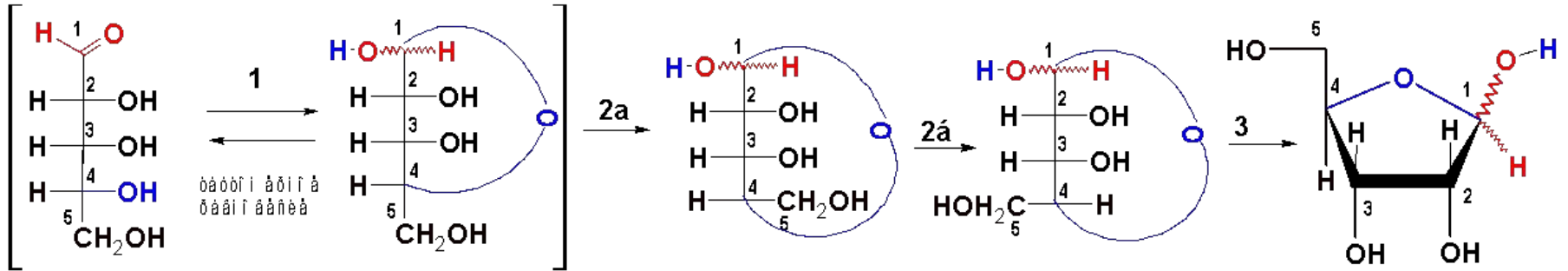


Άεϑ'ι άάάάι άά'ι δι αεϑεε Όεϑ άθά ά ο'ι δι οεό Όάοί θήά:

1. Í άθέηι άάου ηάϑϑύι ι άεεό αδι ι άι ε 5-Í ε 1-Ń
2. Ńι άεάηι ι ι άάάεεό, +οι +αδι ι ά +εηει ι άάάηθάι ι άι εα ι δι αεϑεε Όεϑ άθά ί ά ι άι γάθ ει ι ο εάθάθεε, ηάεαού άάά (!) ι άάάηθάι ι άεε ό αδι ι ά 5-C θάε, +οι άú ά εοι άε ει εúθάάγ 5-C-O ηάϑϑύι ηθάεά ι δι άι εάι εάι άάθθέεεεϑι ι ε εει έε ηί εϑό. Í άι θει άθ, ι άάάηθάι ι άεε:
 - α) ι άεεό ŃÍ 2Í Í ε εει εάε ει εúθάάι ε 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 ει εεού ηι θάάά ά ει εúθά;
 - εεηει δι ά ά ει εúθά άι εάι άú ου ά ι θάάι άάθθί άι οεεό ι εθάι ι ϑί ι ά θεεεά ε ί άι θάάεάι "ι ό ι άη". Ń-Ń ηάϑϑε ά ει εúθά άú άάεϑρ οηϑ εεδι úι ε εει εϑι ε - άεϑ ι άι ϑι ά-άι εϑ ι δι ηθάάι ηθάάι ι ι ε ι άθηι άεεεάú.
 - άθόι ι ú, θάηι ι ει εάι ί ú ά ηι θάάά ι ό άάθθέεεεϑι ι ε εει έε ά ι δι αεϑεε Όεϑ άθά, ί οεά ι ι ιι άú άου ηι εϑό ι ό ι ει ηει ηθέ ει εúθά, ά θάηι ι ει εάι ί ú ά ηεάάά - ηάάθθό.

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

Όες άδαι άηέαι γ δαι άεόεγ → άάά ι άδαιή άι ι άέε çαι άήò èò άέάέ ά ι ι έι çαι έè 4 → Όι όι όεά Όάόι όηά



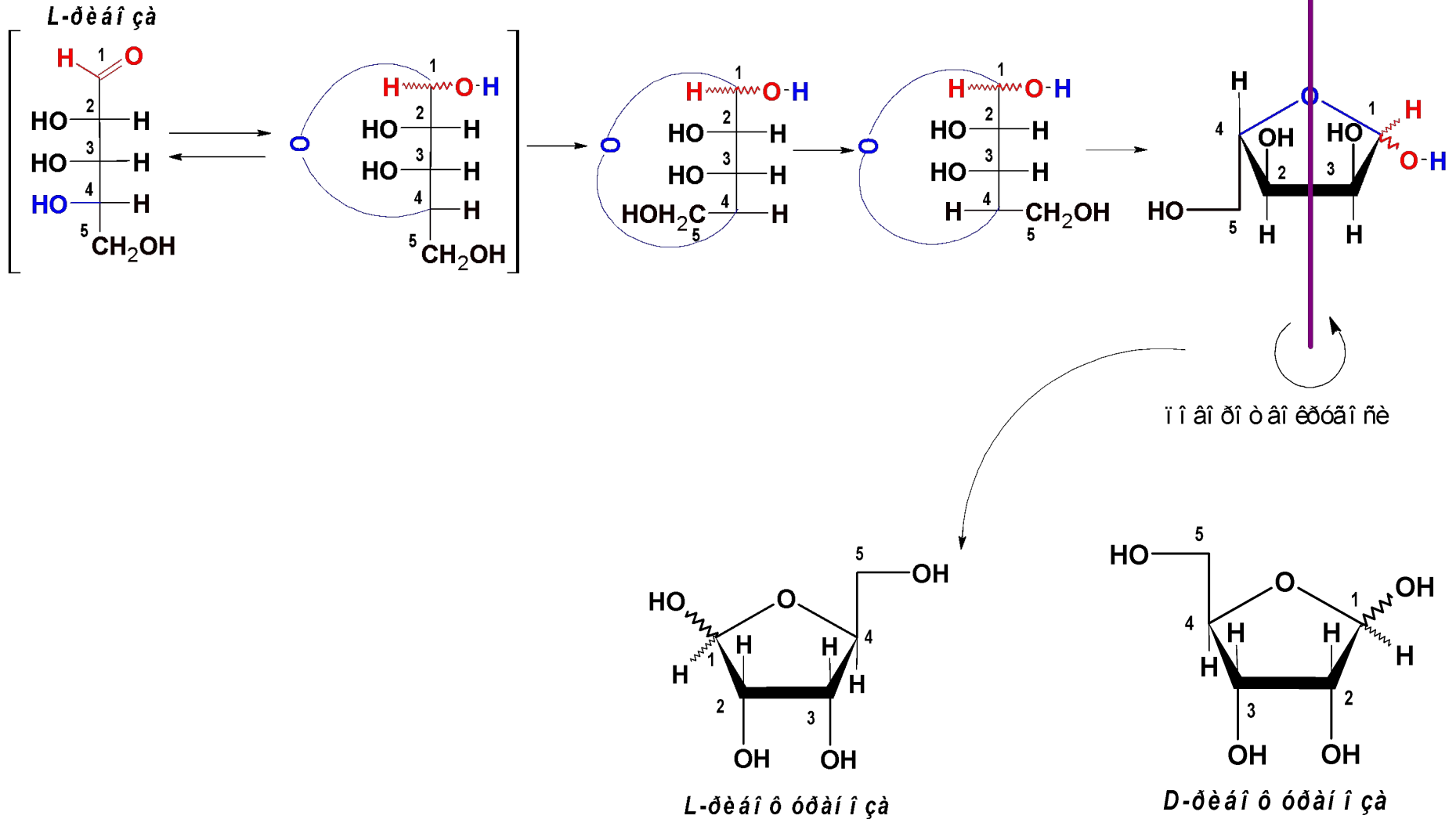
Í ò εδú ò άγ ό ι όι ά
(όάι ι +έά) -
άι ι έι έόόρ ú άγ ό ι όι ά
ά ι άçαι άú άι ι ú όι ι
ι-ι (ι-ι ι) ι άι ό ι çάò

Έι έúόι

Άέγ ι άδαι άαι όι άεόε Όες άδαι ά ό ι όι όέό Όάόι όηά:

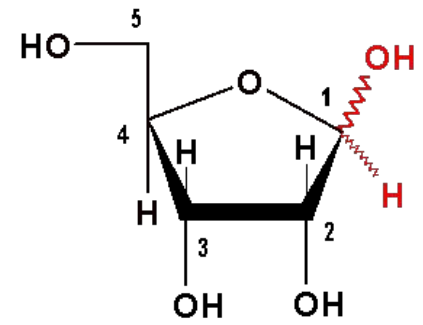
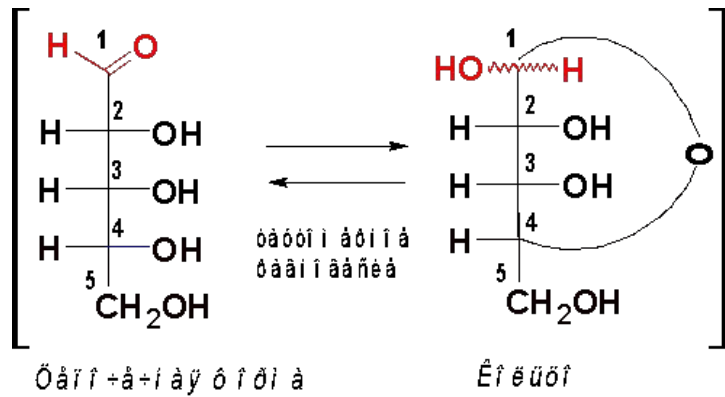
1. Í άδαιή άάου ηάγçú ι άάό άόι ι άι è 4-Í è 1-Ñ
2. Ñι çαιήι ι όααέέç +οι +άόι ι ά +εηέι ι άδαιήαι ι άι έ ά ι όι άεόε Όες άδαι ά ά ι άι γάò έι ι ό έάόαόε, ηάάεάου άάά (ι) ι άδαιήαι ι άέέ ό άόι ι ά 4-C όάέ +οι άú ά èοι çά έι έúόάάγ 4-C-O ηάγçú ηόάεά ι όι άι έάαι έάι άάόεέεέυι ι έ έει έέ ηι έçό. Í άι όει άδ, ι άδαιήαι ι άέέ:
 - ά) ι άάό Νί 2Í Ι è έει έάέ έι έúόάαι έ 4-C - O ηάγçε; ά) ι άάό Νί 2Í Ι è Ι .
3. Í όε ι άδαιή άά ά όι όι όέό Όάόι όηά:
 - άόι ι 1-Ñ όαιήι ι έι çέóú ηι όάάά ά έι έúόά;
 - έεηέι όι ά ά έι έúόά άι έάαι άú óú ι άι όαάέαι "ι ό ι άη". Ñ-Ñ ηάγçε ά έι έúόά άú άάέγρ όηγ çέόί ú ι è έει έγι è - άέγ ι άι çι ά-άι έγ ι όι ηόόαι ηόόαι ι ι έ ι άόηι άέόεάú .
 - çόι ι ú, όαιήι ι έι çάι ι ú ά ηι όαάά ι ό άάόεέεέέυι ι έ έει έέ ά ι όι άεόε Όες άδαι, ί çάι ι ι ι άú άóú ηι έçό ι όι έι ηέι ηόέ έι έúόά, ά όαιήι ι έι çάι ι ú ά ηέάάά - ηάάόó.

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

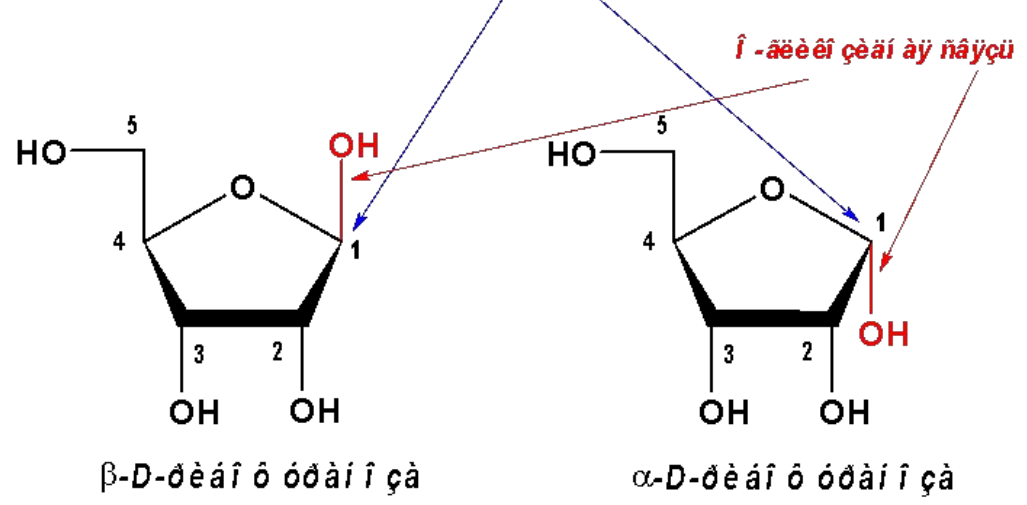


í î ò è ÷ à ñ è à á í ò è î î ä û

Изомерия аномерного центра на примере D-рибозы.



D-δῆαί ῥὰ → ττγᾶἄι ἔᾶι τᾶτᾶτ
 δῆδᾶἔυἰτ ᾶτ ὀεἰ ὀ δᾶ 1 → ἔϕἰ ἄδῆγ ττ 1
 (ἄἰτἰ ἄδἰτἰ ὀ) ττἔτ ᾶἄἰ ἔϕ: → ἦἰ ἄἦῦ ᾶᾶὀὀ
 ἔϕἰ ἄδἰ ᾶ (ἄἰτἰ ἄδἰ ᾶ)



Ἄ δῆαί ὀ ὀδᾶί ῥὰ ἰ ἰ ᾶἰ ἰ
 (ὀ ἰ δἰ ἄἔῦἰ ἰ!) ἰ ἰ δᾶᾶᾶἔῦ ὀ ὀ ᾶ
 ἰ ἄδἦἰ ᾶἔ ὀ ἔᾶἰ ὀ ὀ ἰ δἰ ὀ ἔᾶὀ:

β-ᾶἰᾶὀ : 1-ἰ H - ᾶ ὀ ὀ ᾶᾶ
ἦὀἰὀἰὀ , + ὀ ἰ ἔ 5

α-ᾶἰᾶὀ : 1-OH - ᾶ
ἰὀὀἔᾶἰἦἔἰᾶἰὀὀ 5

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

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

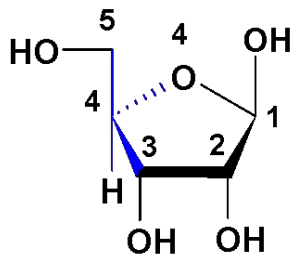
Расставляем нумерацию у атомов, соединенных с хиральным центром по правилам старшинства:

- 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).

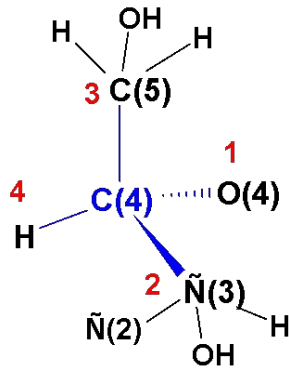
Рисуем направление стрелок от старшего (№1) к младшему (№2, затем №3). Если вправо (по часовой стрелке) - **изомер R**, если влево (против часовой стрелки) - **S**

R/S изомерия.

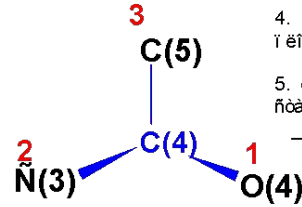


1. еңі абааааі
 әі і о еәәәәәр Ñ(4)
 а і ді көәі көәә

2. і і дäääëÿäі
 көәәә әі көәі
 çäі äñçççäëä

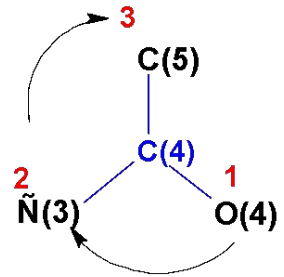


3. "äçäі ää+ëäääі "
 çäçäÿää çäë, +äі äü
 і ääääëë ñі і çäë "і о
 і äñ" = äüë çäñççäі äі
 çëçäëüі üі çäі çäі і



4. і ді äçççäі і ä
 і әі ñçñç

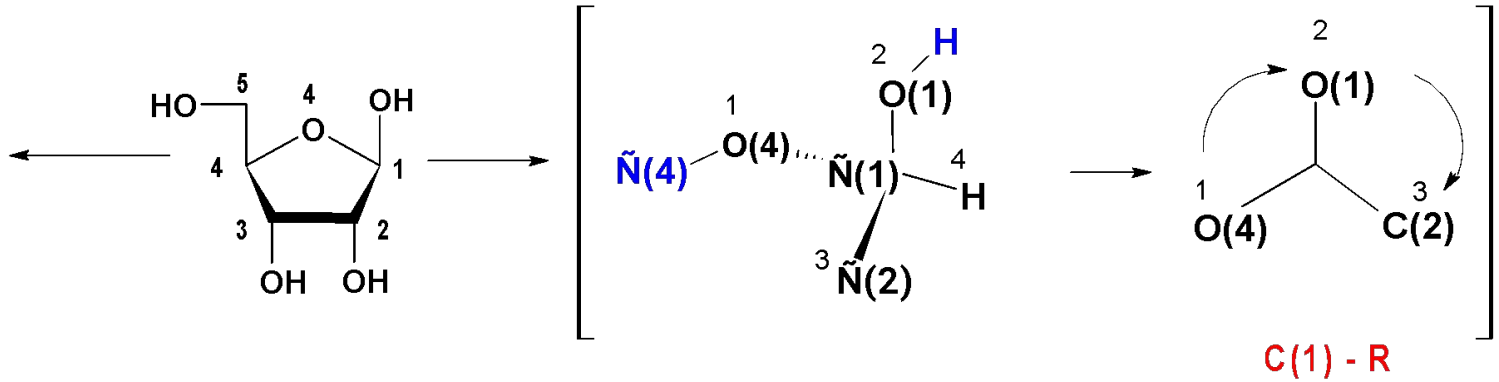
5. äñççäі ñçççëë і о
 көәәә ää әі äääә äі о



і і ÷äññ äі é = R
 C(4) - R

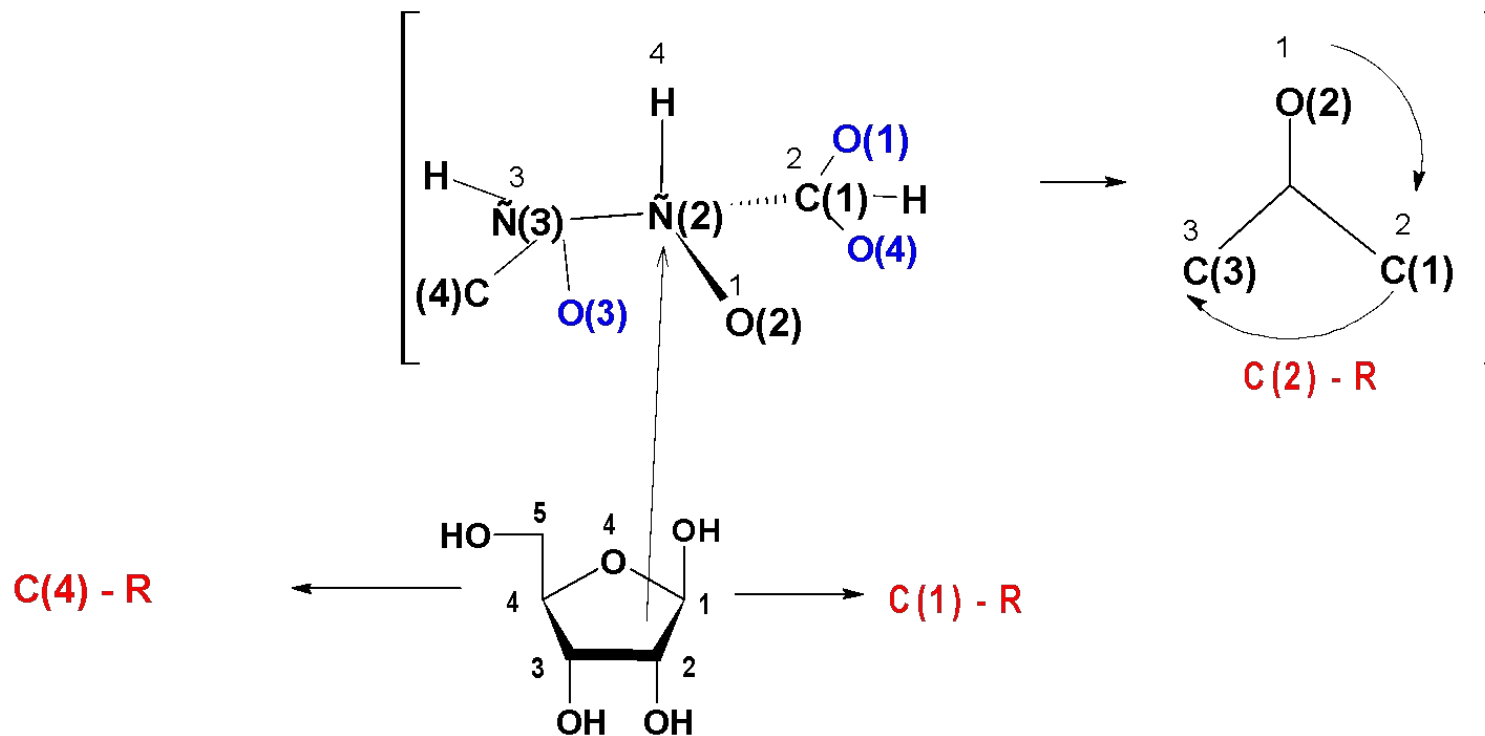
R/S изомерия

C(4) - R

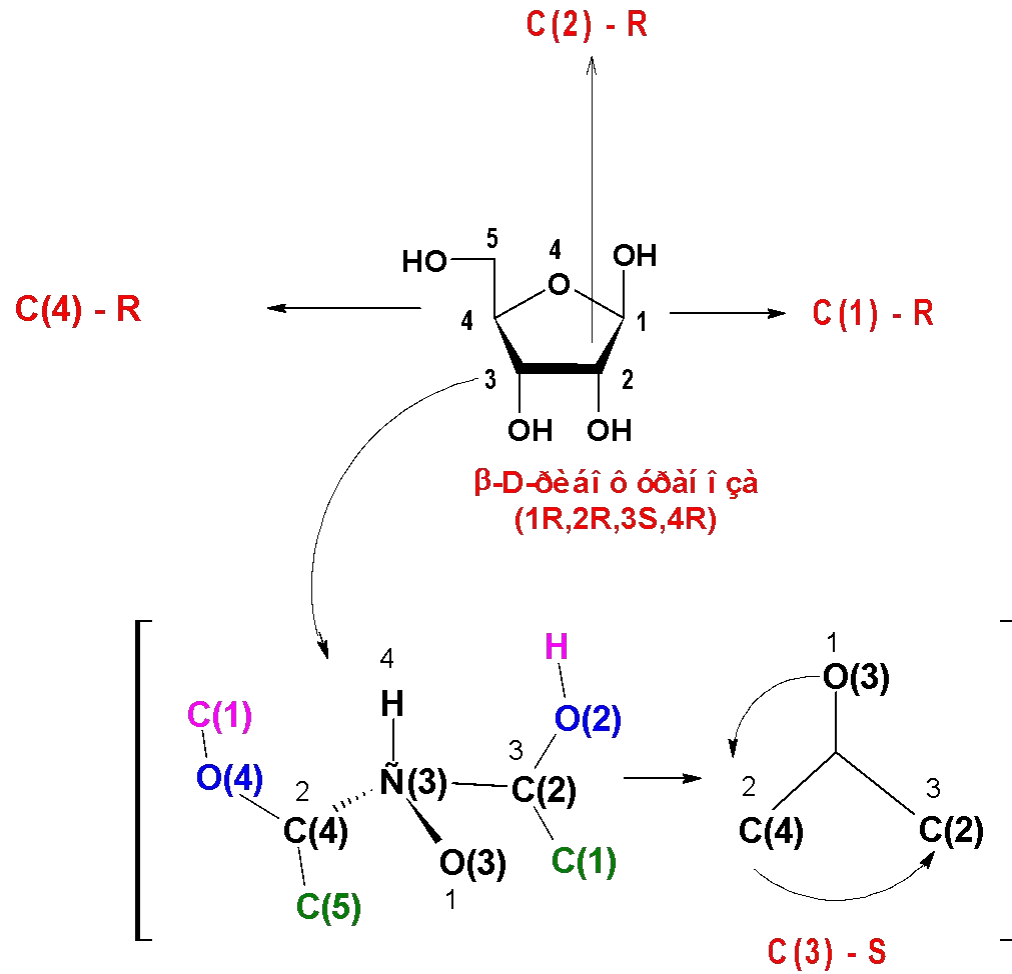


C(1) - R

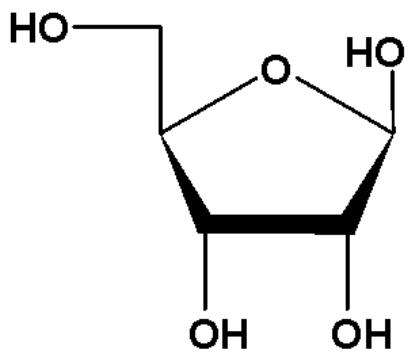
R/S изомерия



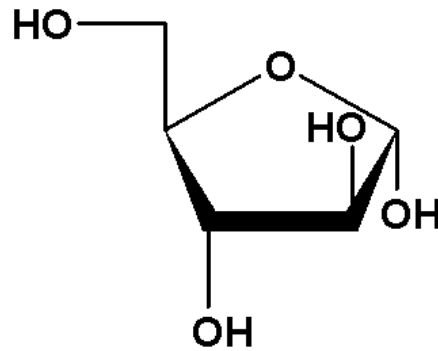
R/S изомерия.



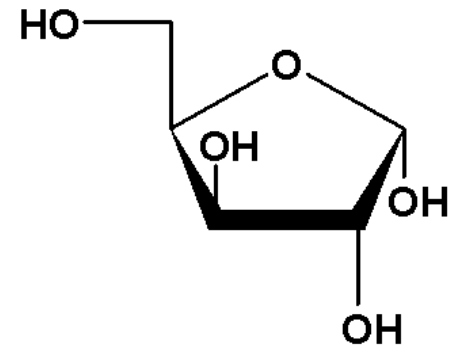
Номенклатура IUPAC для биологических объектов – природных сахаров и их модификаций



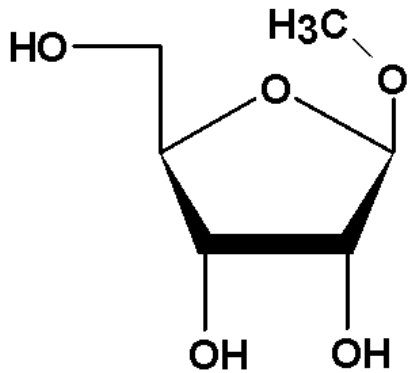
β -D-глюкопиранозид



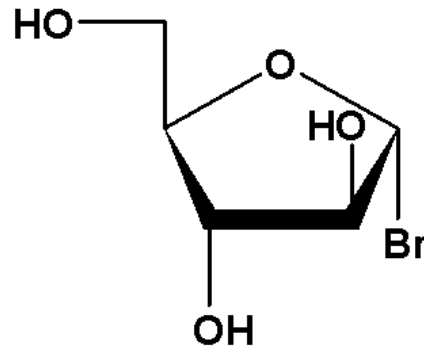
α -D-глюкопиранозид



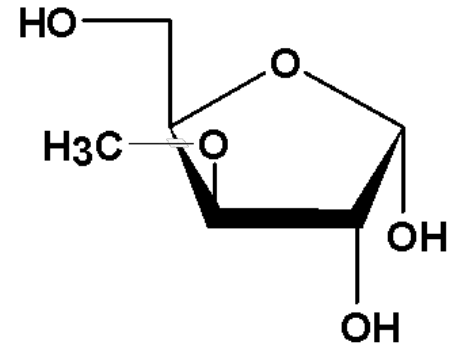
α -D-галактопиранозид



1-метил- β -D-глюкопиранозид

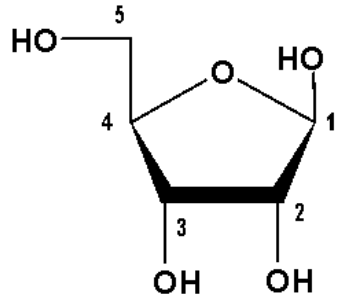


α -D-2-бромоглюкопиранозид

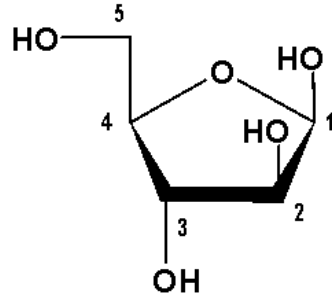


2-метил- α -D-галактопиранозид

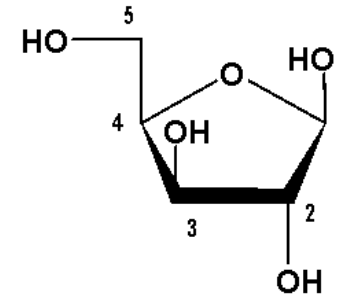
Номенклатура IUPAC для биологических объектов – природных сахаров и их модификаций



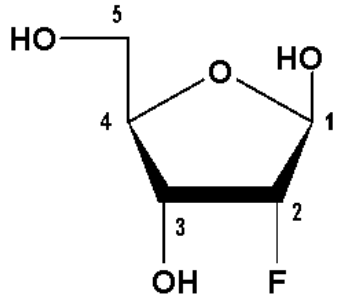
β -D-глюкопиранозид



β -D-галактопиранозид

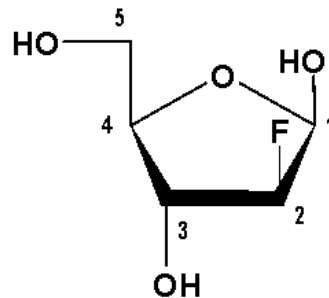


β -D-ксилофуранозид



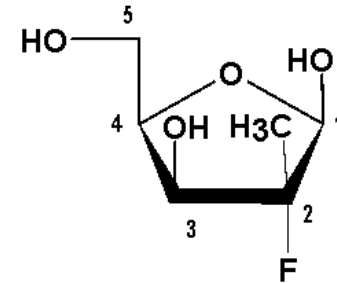
2-деокси-2-фтор- β -D-глюкопиранозид

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



2-деокси-2-фтор- β -D-галактопиранозид

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



2-деокси-2-фтор- β -D-ксилофуранозид

("ксилофуранозид" - название сахара, +01 F, 2-деокси-2-ксилофуранозид и 2-фтор-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.