

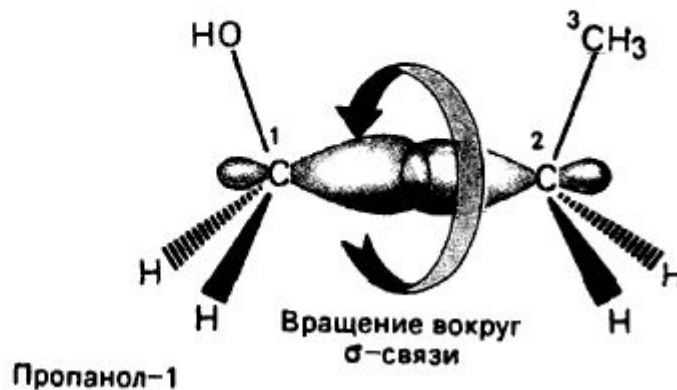
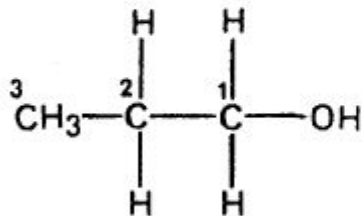
# **ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ**

**СТРУКТУРА И ФУНКЦИИ БИОЛЕКУЛ. СЕМИНАР 7.**

# Типовая задача 1. Проекция Ньюмена. Вращение связи С-С

**Пример 1.** Какие конформации принимает молекула пропанола-1 при вращении вокруг связи С-1—С-2?

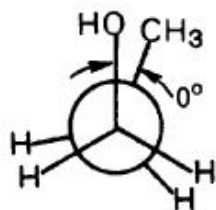
**Решение.** В молекуле пропанола-1 атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии и имеют тетраэдрическую конфигурацию. Относительно соединяющей атомы углерода  $\sigma$ -связи возможно вращение, в результате которого молекула принимает различные конформации.



# Типовая задача 1. Проекция Ньюмена. Вращение связи С-С

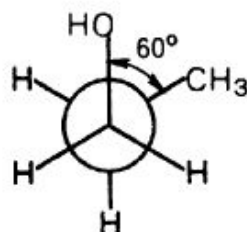
## Пример 1.

При полном обороте вокруг связи С-1—С-2 возникает множество конформаций, из которых принимаются во внимание шесть конформаций, имеющих торсионные углы кратные  $60^\circ$ : три **заслоненные** (I, III и V) и три **заторможенные** (II, IV и VI). На плоскости конформации изображают с помощью проекционных формул Ньюмена (



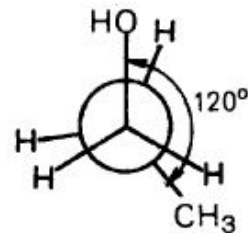
Заслоненная

I



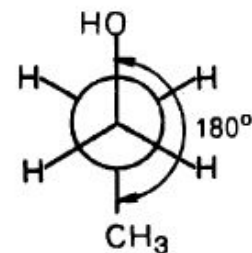
Скошенная (*гаш-*)

II



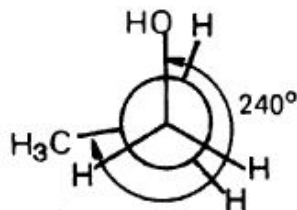
Частично  
заслоненная

III



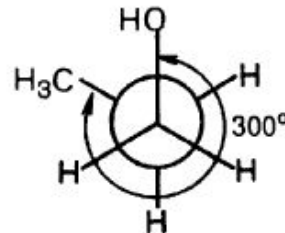
Заторможенная  
(*анти-*)

IV



Частично  
заслоненная

V



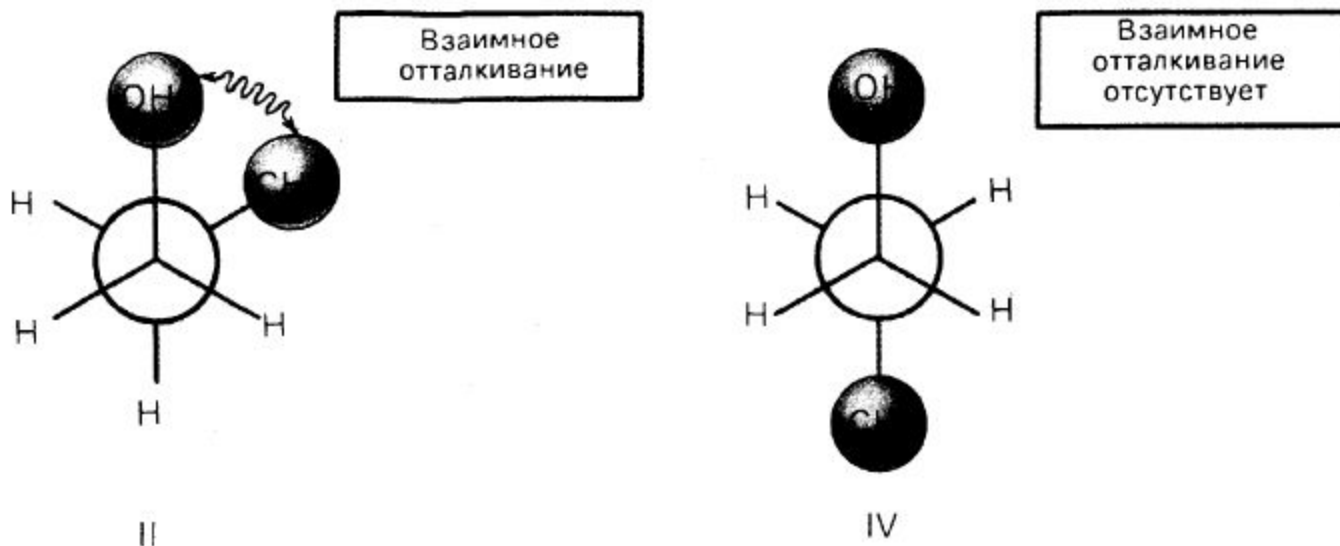
Скошенная  
(*гаш-*)

VI

# Типовая задача 1. Проекция Ньюмена. Вращение связи С-С

## Пример 1.

Конформации пропанола-1 энергетически не равноценны. Заслоненные конформации I, III и V термодинамически менее выгодны, чем заторможенные, вследствие взаимного отталкивания электронов противостоящих связей, обуславливающего торсионное напряжение. Из трех заторможенных конформаций *гош*-конформации II и VI менее стабильны, чем *анти*-конформация IV, из-за ван-дер-ваальсова напряжения, вызываемого взаимным отталкиванием объемных заместителей.

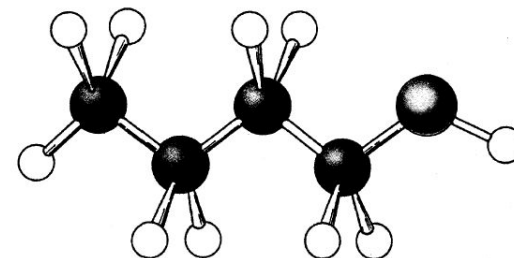
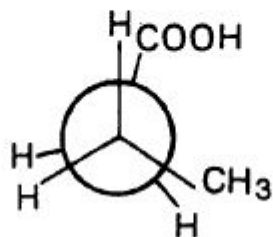


# Типовая задача 1. Проекция Ньюмена. Вращение связи С-С

## Задание 1.

4.4. В животных тканях содержится  $\beta$ -аланин (3-аминопропановая кислота). Изобразите конформации  $\beta$ -аланина, возникающие в результате вращения вокруг связи С-2—С-3. Какие из них будут вырожденными?

4.5. Напишите структурную формулу соединения, конформация которого приведена ниже. Назовите это соединение по заместительной номенклатуре ИЮПАК.



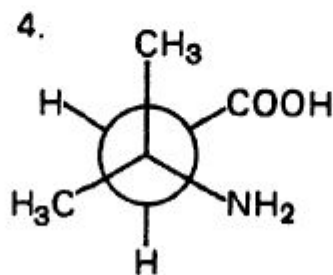
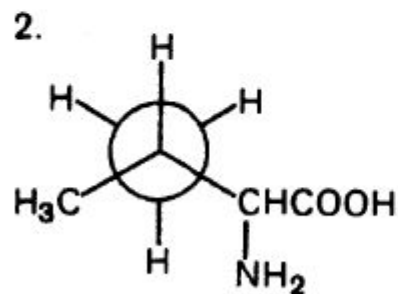
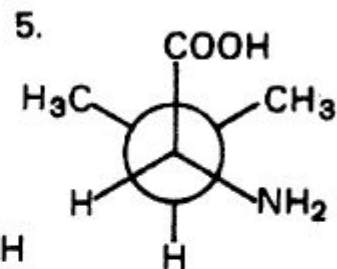
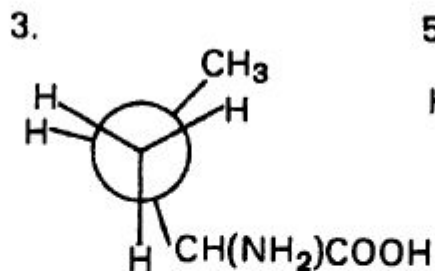
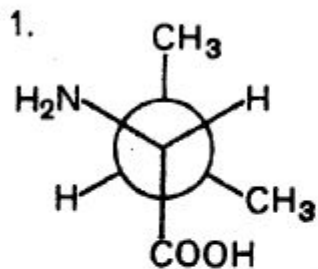
Бутанол-1

4.6. В какой конформации находится изображенная в виде шаростержневой модели молекула бутанола-1? Изобразите эту конформацию с помощью проекционных формул Ньюмена.

# Типовая задача 1. Проекция Ньюмена. Вращение связи С-С

## Задание 2.

■ 4Т-4. Какие из приведенных проекционных формул Ньюмена соответствуют конформациям 2-амино-3-метилбутановой кислоты (валина), возникающим при вращении вокруг связи С-2—С-3?



- A. Все.  
Б. Только 1 и 2.  
В. Только 1, 4 и 5.

- Г. Только 1 и 5.  
Д. Только 2 и 3.

## Типовая задача 2. Конформации циклогексанового кольца

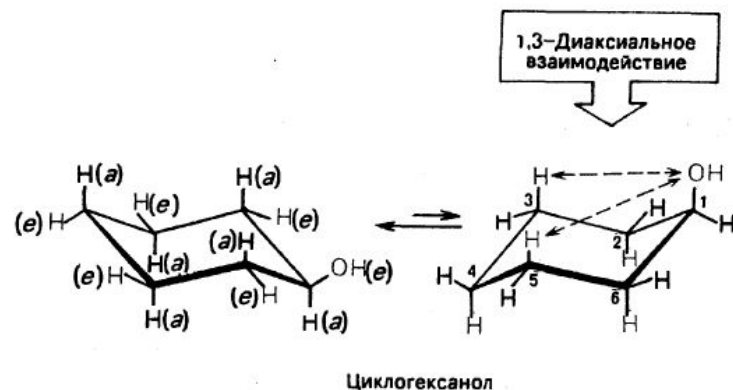
### Пример 2.

В производстве синтетического волокна капрона в качестве полупродукта получают циклогексанол. Какая из конформаций *кресла* более предпочтительна для молекулы циклогексанола?

**Решение.** Конформация *кресла* является наиболее устойчивой конформацией циклогексанового кольца.

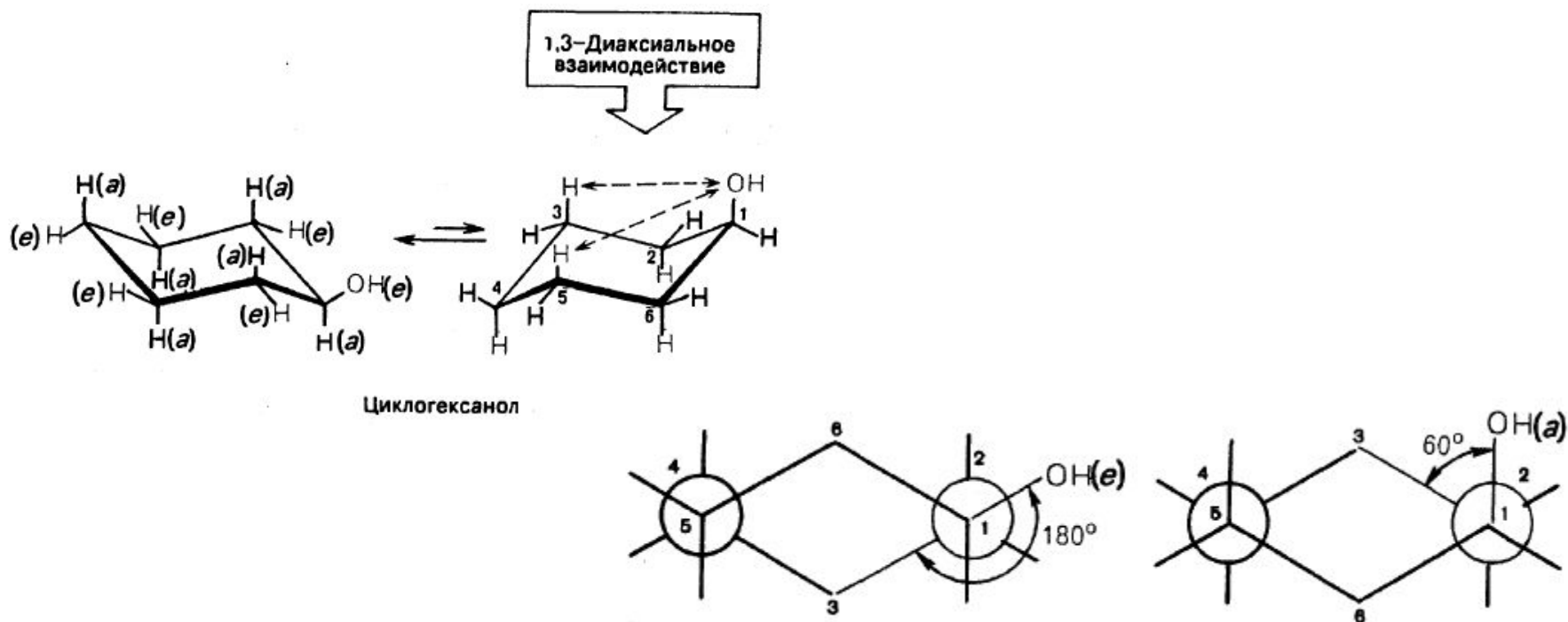
Лиганды у каждого из шести атомов углерода занимают неэквивалентные экваториальные (*e*) и аксиальные (*a*) положения. За счет поворота вокруг связей С—С циклогексановое кольцо претерпевает инверсию, при этом экваториальные заместители становятся аксиальными и наоборот. Аксиальное положение заместителей менее выгодно, чем экваториальное, т. е. в случае циклогексанола конформация с экваториальным положением гидроксильной группы стабильнее конформации с ее аксиальным положением.

Основная причина нестабильности конформаций с аксиальным положением заместителей заключается в наличии 1,3-диаксиального взаимодействия, являющегося разновидностью ван-дер-ваальсова напряжения. В циклогексаноле оно проявляется во взаимном отталкивании аксиальной гидроксильной группы и атомов водорода в положениях 3 и 5.



## Типовая задача 2. Конформации циклогексанового кольца

### Пример 2.



На сдвоенных проекционных формулах Ньюмена хорошо видно, что аксиальная ОН-группа сближена в пространстве с С-3 (*гош*-конформация), тогда как экваториальная — максимально удалена (*анти*-конформация).

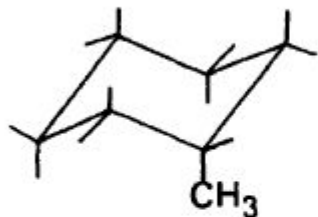


## Типовая задача 2. Конформации циклогексанового кольца

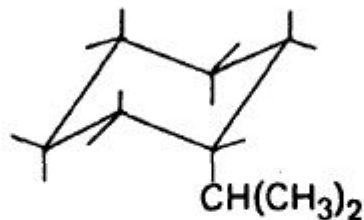
### Задание 3.

x 4Т-5. В каком порядке увеличивается потенциальная энергия конформаций *кресла* приведенных производных циклогексана?

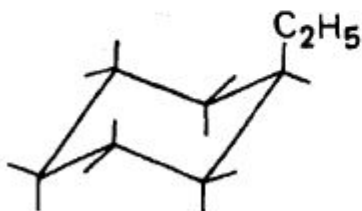
1.



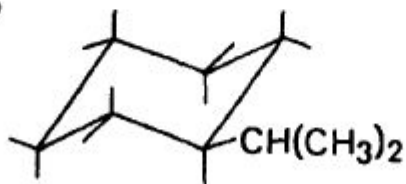
2.



3.



4.



- А.  $1 < 3 < 4 < 2.$   
Б.  $3 < 4 < 1 < 2.$   
В.  $4 < 2 < 1 < 3.$

- Г.  $4 < 1 < 3 < 2.$   
Д.  $1 < 3 < 2 < 4.$

## Типовая задача 2. Конформации циклогексанового кольца

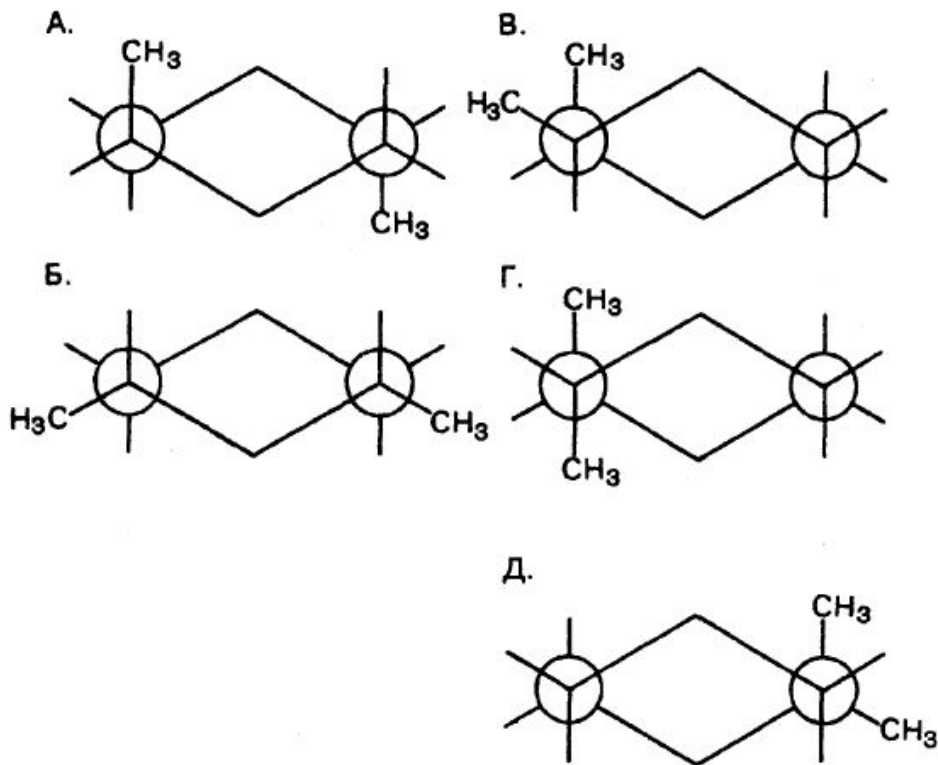
### Задание 4.

● 4Т-6. Какие из приведенных в колонке 2 проекционных формул Ньюмена соответствуют соединениям, представленным в колонке 1?

#### Колонка 1

- 1,3-Диметилциклогексан с экваториальными заместителями.
- 1,4-Диметилциклогексан с аксиальными заместителями.

#### Колонка 2

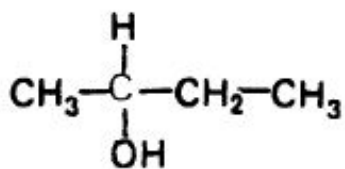


## Типовая задача 3. Энантиомеры (зеркальные стереоизомеры)

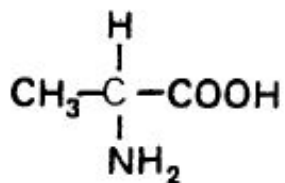
### Пример 3.

Какие из перечисленных соединений могут существовать в виде энантиомеров: бутанол-1, бутанол-2, аминокусная, 2-амино- и 2-гидроксипропановая кислоты?

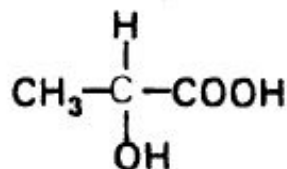
**Решение.** В виде энантиомеров могут существовать только хиральные молекулы, т. е. те, которые несовместимы со своим зеркальным изображением. Причиной хиральности у многих органических соединений является наличие асимметрического атома углерода. Асимметрический атом углерода имеется в молекулах бутанола-2, 2-амино- и 2-гидроксипропановой кислот и, следовательно, эти соединения существуют в виде энантиомеров.



Бутанол-2



2-Аминопропановая  
кислота ( $\alpha$ -аланин)



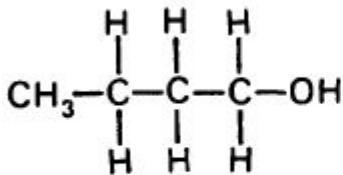
2-Гидроксипропановая  
(молочная) кислота

## Типовая задача 3. Энантиомеры (зеркальные стереоизомеры)

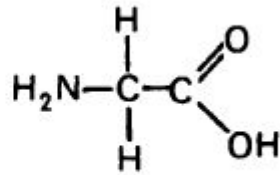
### Пример 3.

Какие из перечисленных соединений могут существовать в виде энантиомеров: бутанол-1, бутанол-2, аминокусная, 2-амино- и 2-гидроксипропановая кислоты?

В структурах бутанола-1 и аминокусной кислоты у  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода имеются по крайней мере два одинаковых лиганда, их молекулы ахиральны и не способны существовать в виде оптически активных форм.



Бутанол-1



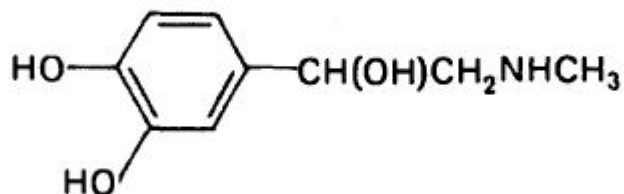
Аминокусная кислота (глицин)

## Типовая задача 3. Энантиомеры (зеркальные стереоизомеры)

### Задание 5.

4.16. Какая из участвующих в цикле Кребса карбоновых кислот — яблочная (2-гидроксипутандиовая) или фумаровая (бутендиовая) — способна существовать в виде энантиомеров?

4.17. Может ли существовать в виде энантиомеров адреналин?



Адреналин

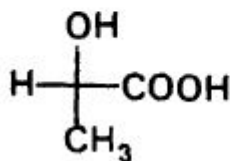
х 4Т-9. Какое из приведенных соединений может существовать в виде энантиомеров?

- |  |  |
|--|--|
| А. $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$                     | Г. $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{COOH}$  |
| Б. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  | Д. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| В. $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ |  |

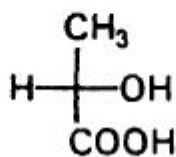
## Типовая задача 4. Формулы Фишера. D,L-стереоизомеры

### Пример 4.

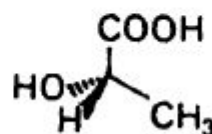
В процессе метаболизма углеводов происходит стереоспецифическое окисление L-молочной кислоты в пировиноградную с участием фермента L-лактатдегидрогеназы. Какие из структур I—III могут выступать в качестве субстрата L-лактатдегидрогеназы, т. е. принадлежат к L-ряду?



I



II

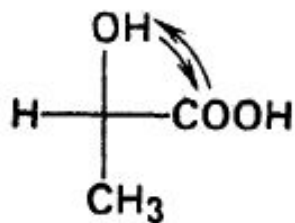


III

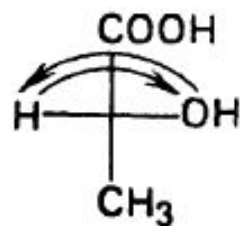
**Решение.** Для сопоставления конфигурации соединений I и II с L-глицериновым альдегидом необходимо преобразовать их проекционные формулы, чтобы сходство или различие стало очевидным. По правилам преобразования формул Фишера у асимметрического атома можно делать четное число перестановок лигандов, а также поворачивать формулу Фишера на  $180^\circ$  без выведения из плоскости. Эти операции не искажают стереохимический смысл формул. В формуле I следует сделать две перестановки, а формулу II достаточно повернуть на  $180^\circ$ , после чего нетрудно убедиться в принадлежности обоих соединений к L-ряду.

## Типовая задача 4. Формулы Фишера. D,L-стереоизомеры

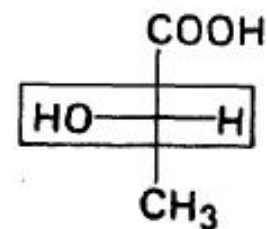
Пример 4.



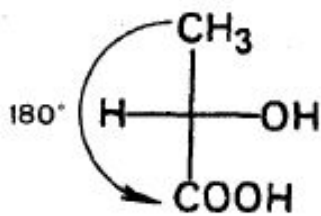
I  
1-я перестановка



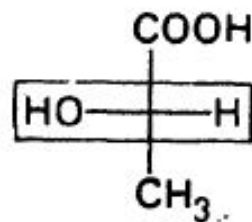
2-я перестановка



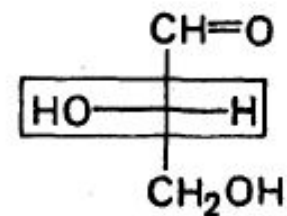
L-молочная кислота



II



L-молочная кислота

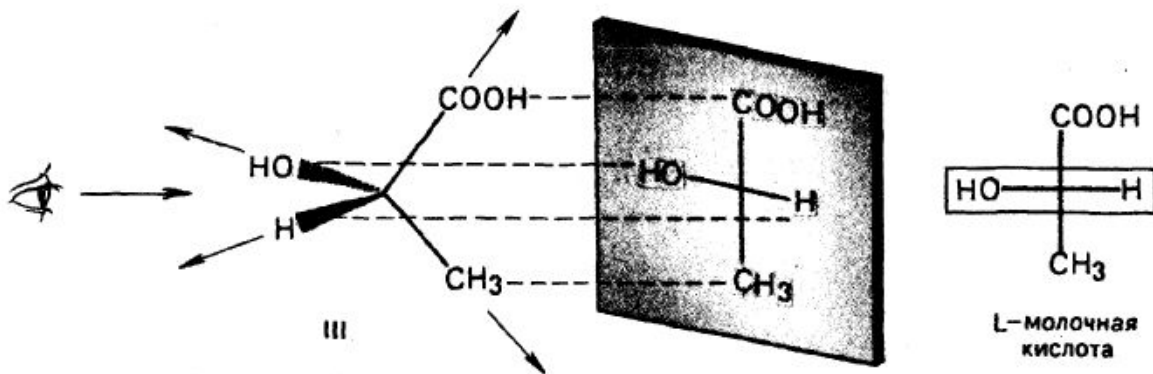


L-глицериновый альдегид

## Типовая задача 4. Формулы Фишера. D,L-стереоизомеры

### Пример 4.

Сtereoхимическую формулу III можно преобразовать в формулу Фишера, а затем сопоставить ее с проекционными формулами D- и L-глицериновых альдегидов. При построении формулы Фишера молекулярную модель или стереохимическую формулу следует расположить в пространстве так, чтобы связи, уходящие за плоскость проекции, образовывали вертикальную линию, а связи, направленные в пространство перед плоскостью — горизонтальную.



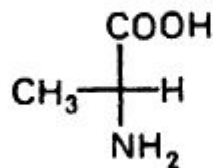
Таким образом, структуры I, II и III соответствуют L-молочной кислоте.



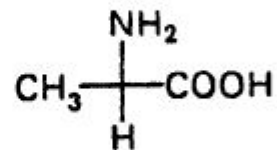
## Типовая задача 4. Формулы Фишера. D,L-стереоизомеры

### Задание 6.

4.22. Какая из двух проекционных формул I или II соответствует L-аланину (L-2-аминопропановой кислоте)?

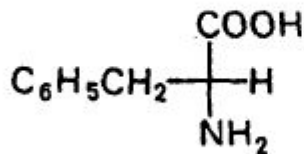


I

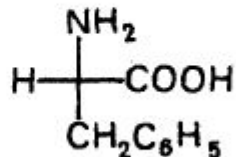


II

4.25. Идентичны ли  $\alpha$ -аминокислоты, конфигурация которых изображена с помощью проекционных формул I и II?



I

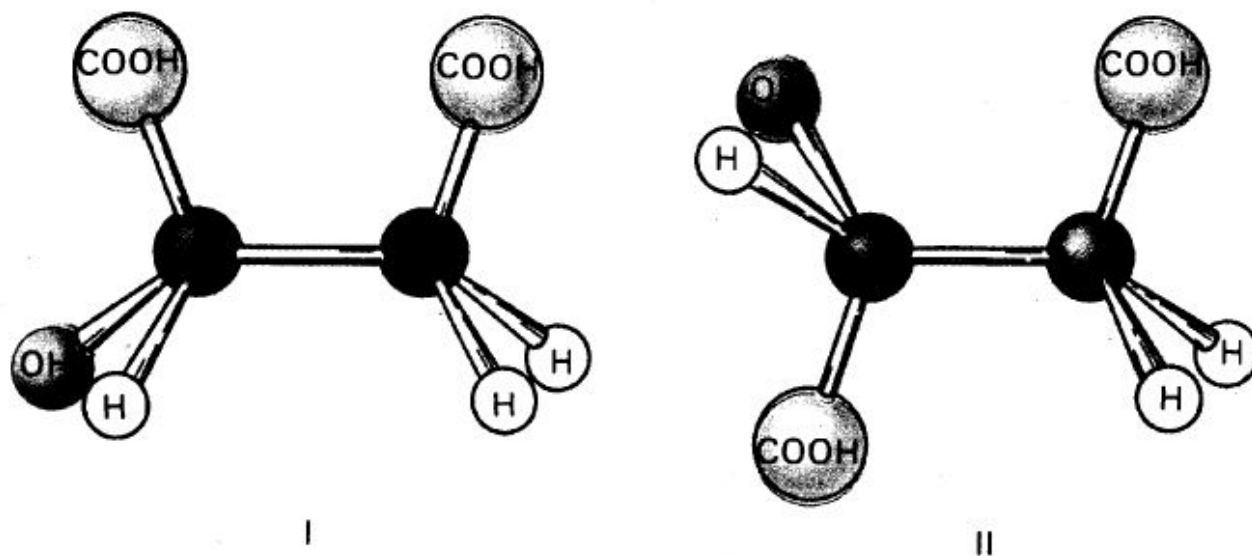


II

## Типовая задача 4. Формулы Фишера. D,L-стереоизомеры

### Задание 7.

4.27. Отнесите к стереохимическим рядам энантиомеры яблочной кислоты, изображенные в виде молекулярных моделей I и II.

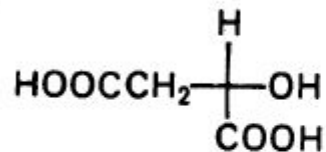


## Типовая задача 4. Формулы Фишера. D,L-стереоизомеры

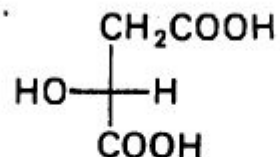
### Задание 8.

х 4Т-13. Из приведенных проекционных формул выберите формулу, соответствующую L-яблочной кислоте.

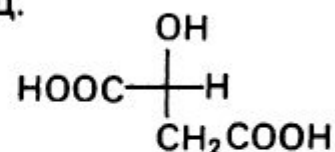
А.



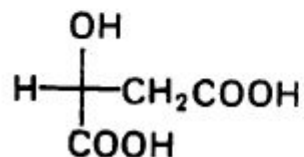
В.



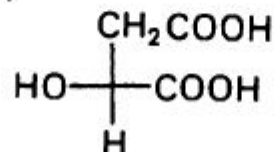
Д.



Б.



Г.



## Типовая задача 4. Формулы Фишера. D,L-стереоизомеры

### Задание 9.

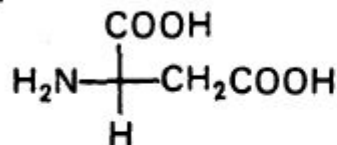
● 4Т-14. Из формул, приведенных в колонке 2, выберите те, которые соответствуют соединениям, перечисленным в колонке 1.

#### Колонка 1

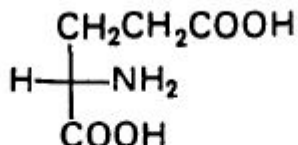
1. L-2-аминобутандиовая (аспарагиновая) кислота.
2. L-2-аминопентандиовая (глутаминовая) кислота.

#### Колонка 2

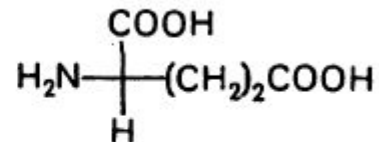
А.



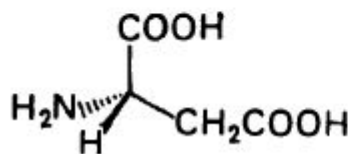
В.



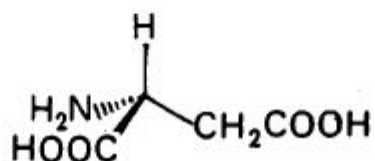
Д.



Б.



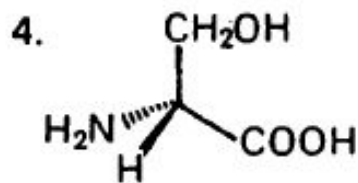
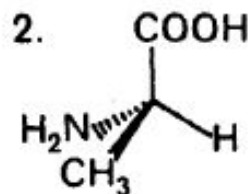
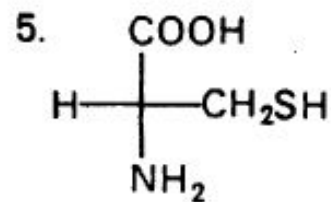
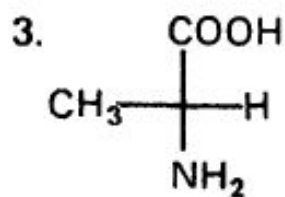
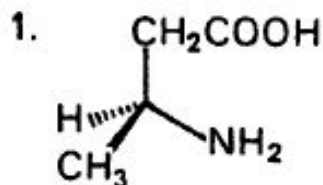
Г.



## Типовая задача 4. Формулы Фишера. D,L-стереоизомеры

### Задание 10.

■ 4Т-16. Какие из приведенных формул соответствуют структуре  $\alpha$ -аминокислот L-ряда?



- А. Только 2 и 5.  
Б. Все.  
В. Только 1, 2 и 3.

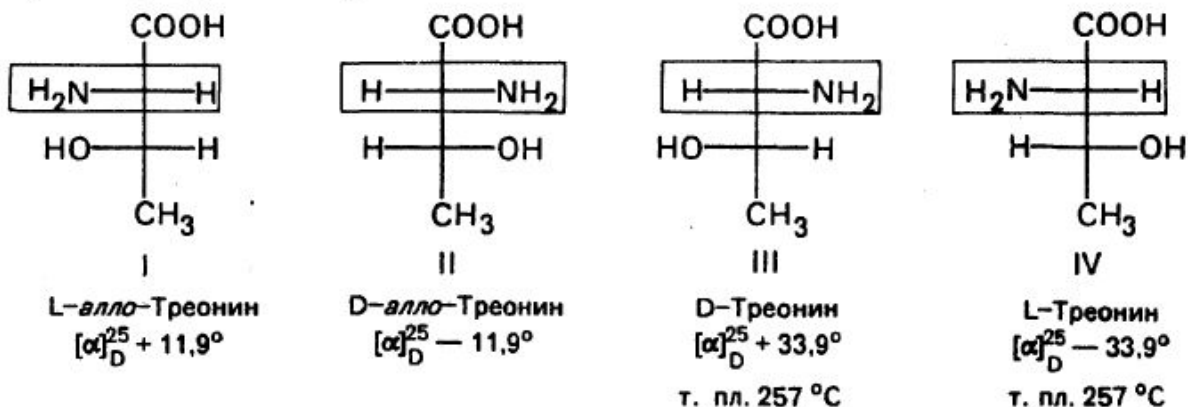
- Г. Только 4 и 5.  
Д. Только 1, 3, 4 и 5.

## Типовая задача 5. 2 хиральных центра. Диастереомеры

### Пример 5.

Один из стереоизомеров 2-амино-3-гидроксибутановой кислоты (треонина) входит в состав белков. Какие конфигурационные стереоизомеры возможны для треонина?

**Решение.** В молекуле треонина два центра хиральности (два асимметрических атома углерода). Следовательно, треонин может существовать в виде 4 конфигурационных стереоизомеров ( $2^n = 4$ , при  $n = 2$ ).



Стереоизомеры I и II, а также III и IV — пары энантиомеров. В парах I и III, I и IV, II и III, II и IV молекулы не соотносятся как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение и представляют собой пары диастереомеров. Диастереомеры в отличие от энантиомеров обладают разными физическими и химическими свойствами (величина угла вращения, температуры кипения и плавления, растворимость и др.).

## Типовая задача 5. 2 хиральных центра. Диастереомеры

---

### Пример 5.

При отнесении треонина и вообще соединений с двумя и более асимметрическими атомами к D- или L-стереохимическому ряду возникает вопрос — по какому центру хиральности его осуществлять? В этой неоднозначности заключается один из недостатков D,L-системы. Для amino- и гидроксикислот используется так называемый гидроксикислотный ключ, когда с конфигурацией глицеринового альдегида сравнивается конфигурация асимметрического атома с наименьшим номером. По этому правилу стереоизомеры I и IV относятся к L-ряду, а II и III — к D-ряду. В состав белков входит L-треонин.

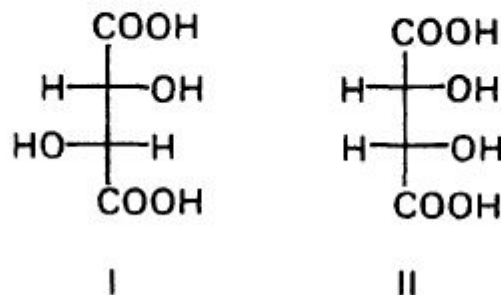
Соединения I и II имеют *эритро*-конфигурацию (см. Учебник, 3.2.5), в этом случае иногда используется приставка *алло*-.

## Типовая задача 5. 2 хиральных центра. Диастереомеры

### Задание 11.

4.31. Сколько конфигурационных стереоизомеров имеет 2-амино-4-гидрокси-3-метилпентановая кислота?

4.32. Какие стереоизомеры винной кислоты приведены в виде проекционных формул I и II? Какой из них оптически неактивен и почему?





## Типовая задача 5. 2 хиральных центра. Диастереомеры

### Задание 12.

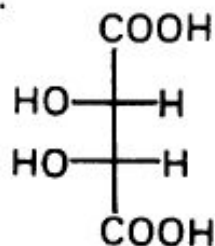
● 4Т-18. Найдите в колонке 2 формулы, соответствующие соединениям, перечисленным в колонке 1.

#### Колонка 1

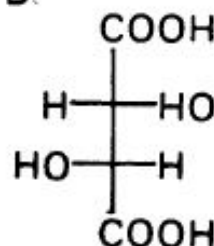
1. D-винная кислота.
2. L-винная кислота.

#### Колонка 2

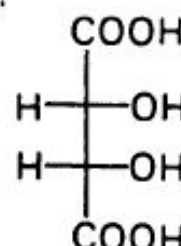
А.



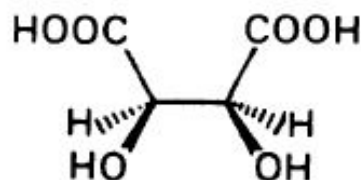
В.



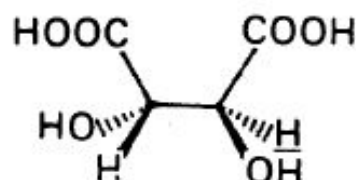
Д.



Б.



Г.



## Типовая задача 6. R,S-система классификации стереоизомеров

---

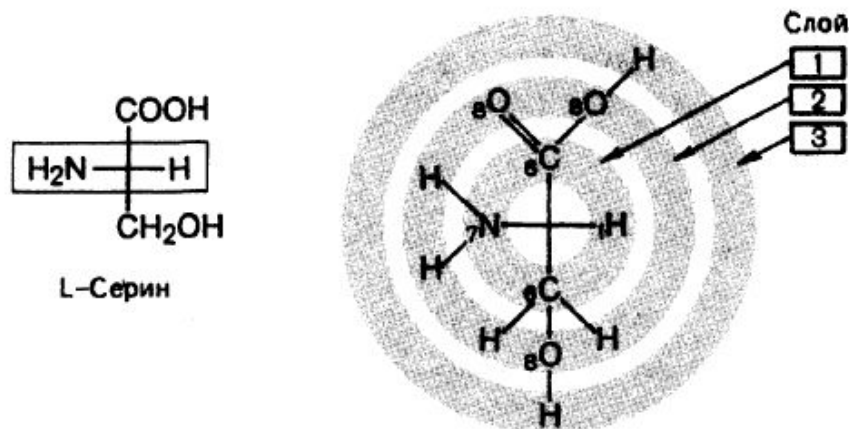
### Пример 6.

Обозначьте конфигурацию природной  $\alpha$ -аминокислоты L-серина (2-амино-3-гидроксипропановой кислоты) по R,S-системе.

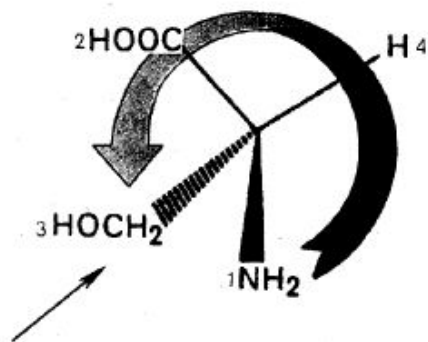
**Решение.** В основе R,S-системы обозначения конфигурации лежит принцип старшинства заместителей, окружающих центр хиральности. Старшинство заместителей определяется атомным номером элемента, связанного непосредственно с центром хиральности. Самым старшим заместителем в молекуле серина является аминогруппа ( $_7\text{N}$ ), самым младшим — водород ( $_1\text{H}$ ). Для определения порядка старшинства между карбоксильной  $\text{COOH}$  и первичной спиртовой  $\text{CH}_2\text{OH}$  группами, имеющими в первом «слое» одинаковые атомы ( $_6\text{C}$ ), сравнивают атомные номера элементов второго слоя. Большее старшинство карбоксильной группы обусловлено тем, что кислород, связанный двойной связью, считается дважды. Таким образом, заместители у хирального атома углерода в серине имеют следующий порядок уменьшения старшинства:  $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$ .

# Типовая задача 6. R,S-система классификации стереоизомеров

## Пример 6.



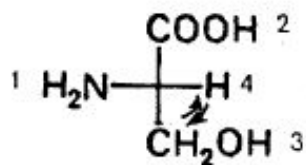
При обозначении конфигурации по *R,S*-системе молекулярную модель L-серина располагают в пространстве так, чтобы младший заместитель был удален от глаза наблюдателя. Уменьшение старшинства при этом происходит против хода часовой стрелки, поэтому L-серину приписывают *S*-конфигурацию.



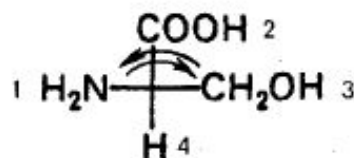
## Типовая задача 6. R,S-система классификации стереоизомеров

### Пример 6.

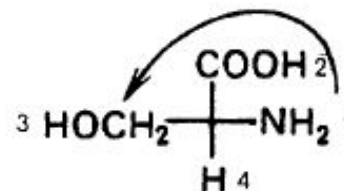
Конфигурацию хирального центра можно определить по проекционной формуле Фишера. С помощью четного числа перестановок ее следует преобразовать, чтобы младший заместитель оказался сверху или внизу проекции, что соответствует положению, наиболее удаленному от глаза наблюдателя. Остальные заместители при этом будут располагаться в порядке уменьшения старшинства. После двух перестановок видно, что хиральный центр в L-серине имеет *S*-конфигурацию.



1-я перестановка  
L-Серин



2-я перестановка

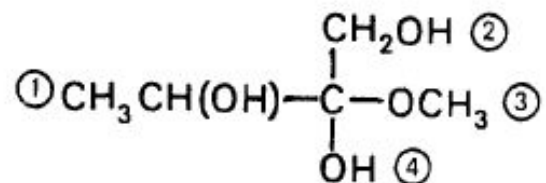


(*S*)-2-амино-2-гидрокси-  
пропановая кислота

## Типовая задача 6.

### Задание 13.

х 4Т-21. В каком порядке уменьшается старшинство заместителей в соединении I?



А. 1 > 2 > 3 > 4.

Б. 3 > 1 > 4 > 2.

В. 3 > 4 > 1 > 2.

Г. 3 > 4 > 2 > 1.

Д. 4 > 3 > 1 > 2.

## Типовая задача 6.

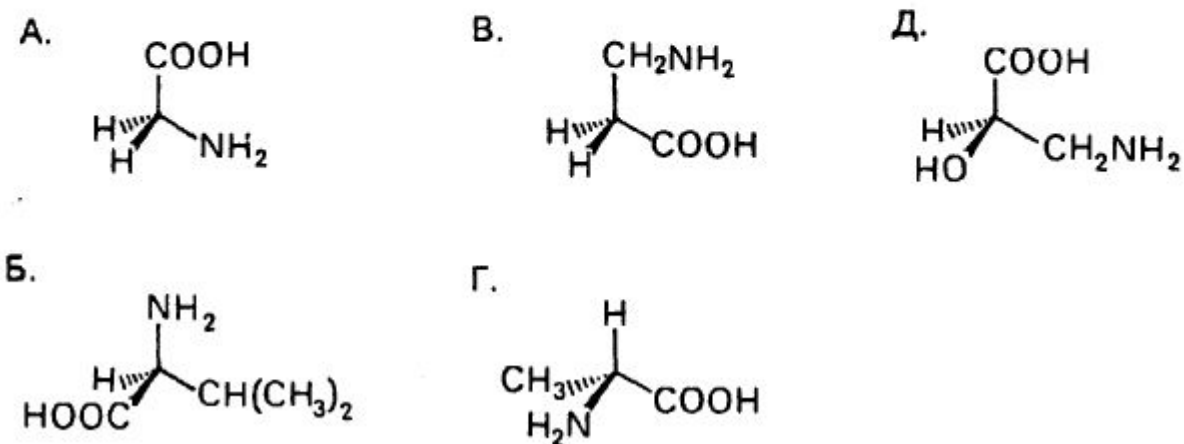
### Задание 14.

● 4Г-22. Какие из приведенных в колонке 2 формул соединений соответствуют структурам, названным в колонке 1?

#### Колонка 1

1.  $\alpha$ -Аминокислота, имеющая *R*-конфигурацию.
2.  $\alpha$ -Аминокислота, имеющая *S*-конфигурацию.

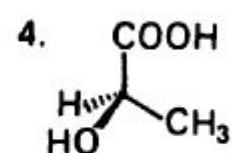
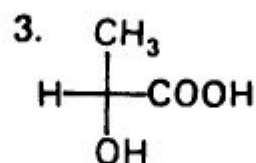
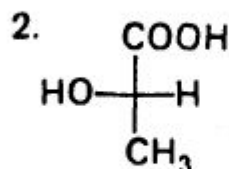
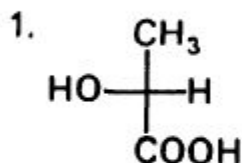
#### Колонка 2



## Типовая задача 6.

### Задание 15.

■ 4Т-24. Какие из приведенных формул соответствуют (*R*)-2-гидроксипропановой кислоте?



А. Все.

Б. Только 1, 3 и 4.

В. Только 1, 2 и 3.

Г. Только 2, 3 и 4.

Д. Только 1 и 4.

## Задача 7. Другие виды изомерии

---

### Задание 16.

1. Кротоновая кислота (2-бутеновая) образуется в процессе синтеза и деградации высших карбоновых кислот. В процессе синтеза образуется цис-изомер, а при деградации – транс-изомер. Напишите структурные формулы пространственных изомеров.
2. Запишите енольную форму оксобутандиовой кислоты (оксоантарной, щавелевоуксусной) в виде двух пространственных цис- и транс-изомеров. Определите, какой из геометрических изомеров более устойчив?