

DUM č. 2 v sadě

22. Ch-1 Biochemie

Autor: Martin Krejčí

Datum: 31.01.2014

Ročník: 6AF, 6BF

Anotace DUMu: Stereochemie monosacharidů

Materiály jsou určeny pro bezplatné používání pro potřeby výuky a vzdělávání na všech typech škol a školských zařízení. Jakékoliv další využití podléhá autorskému zákonu.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

SACHARIDY

II.

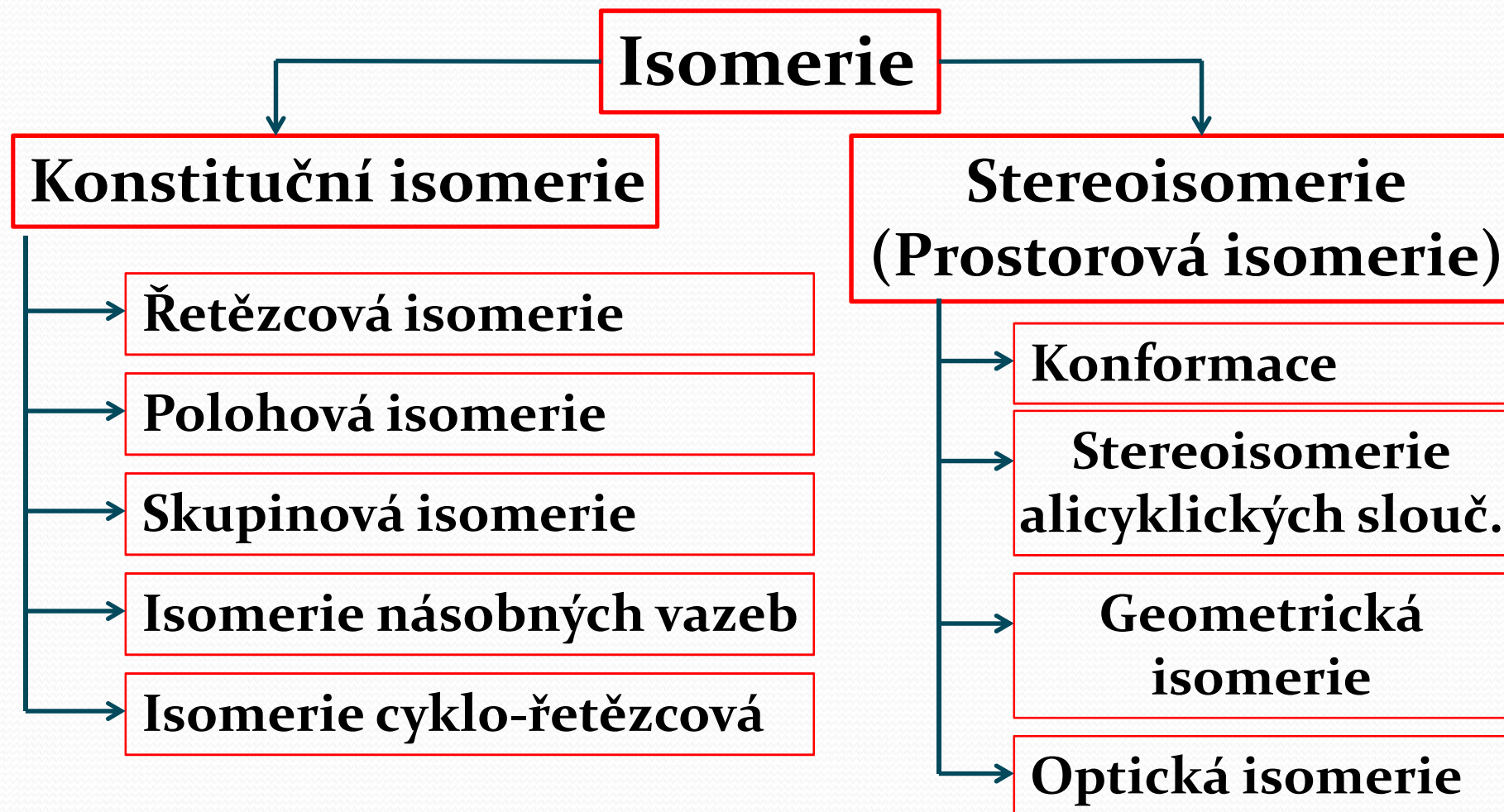
Stereochemie monosacharidů

Mgr. Martin Krejčí

ISOMERIE organických sloučenin

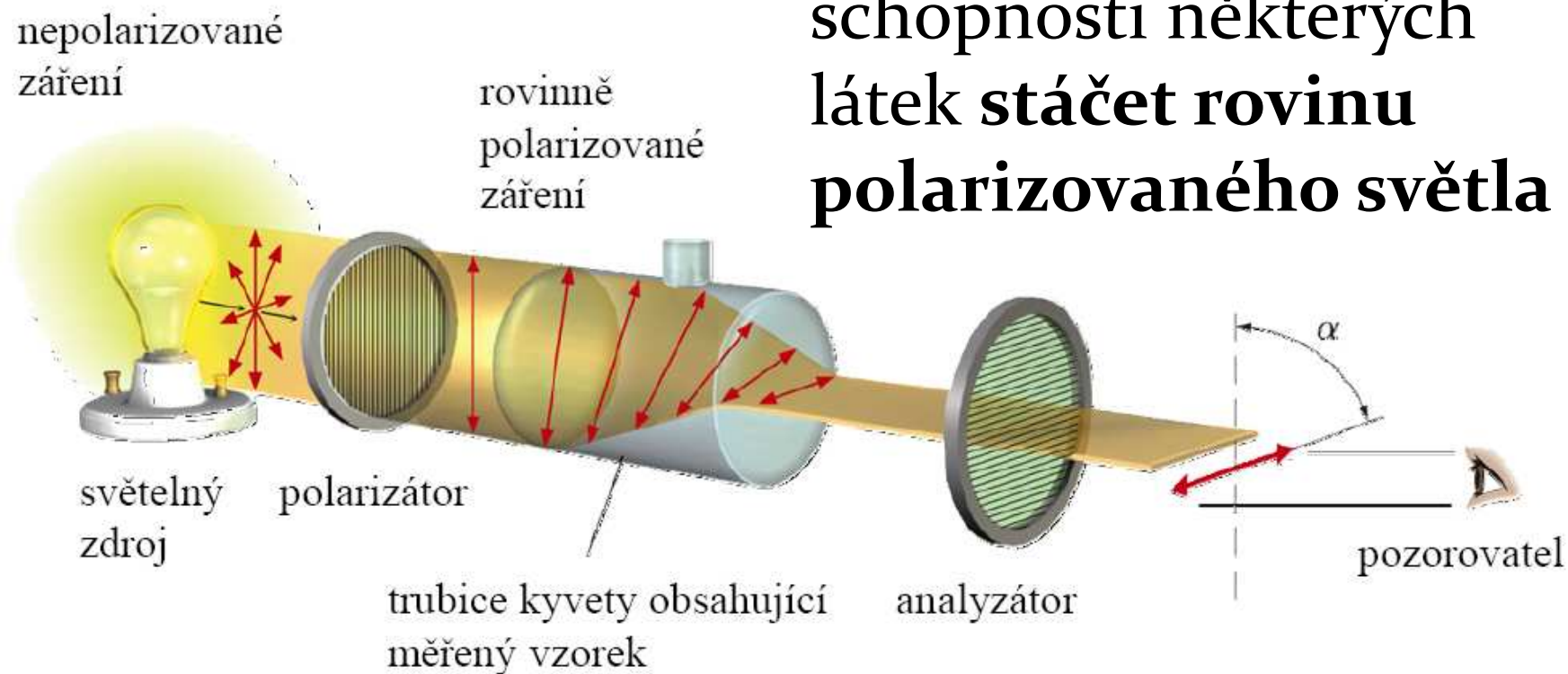
- Jev, kdy dvě a nebo více sloučenin mají **stejný sumární vzorec**, **liší se** ovšem od sebe svými **fyzikálními a chemickými vlastnostmi**.
- Tato odlišnost může být důsledkem více různých skutečností (např. uspořádáním uhlíkatého skeletu, polohou násobných vazeb, geometrickým uspořádáním substituentů apod.).
- Vzhledem k množství faktorů s vlivem na vlastnosti se isomerie rozděluje do více kategorií.

Rozdělení **ISOMERIE**



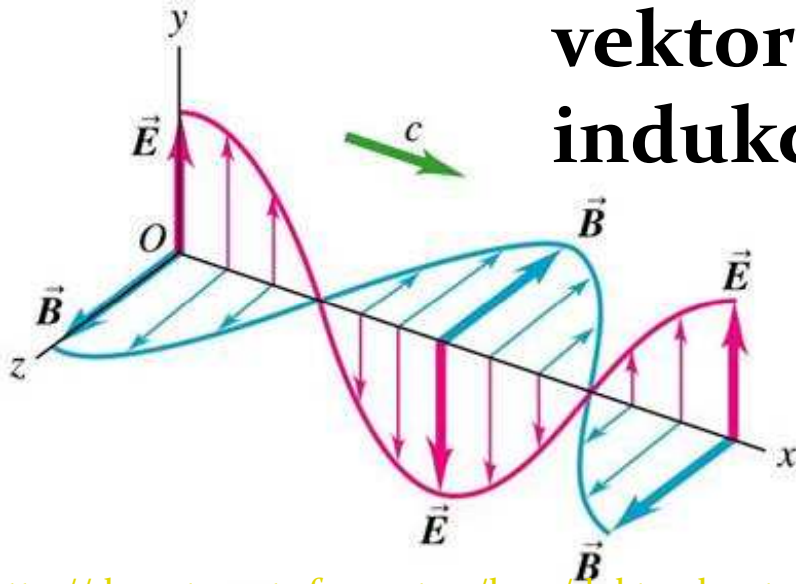
Optická isomerie

- Název pochází od schopnosti některých látek **stáčet rovinu polarizovaného světla**



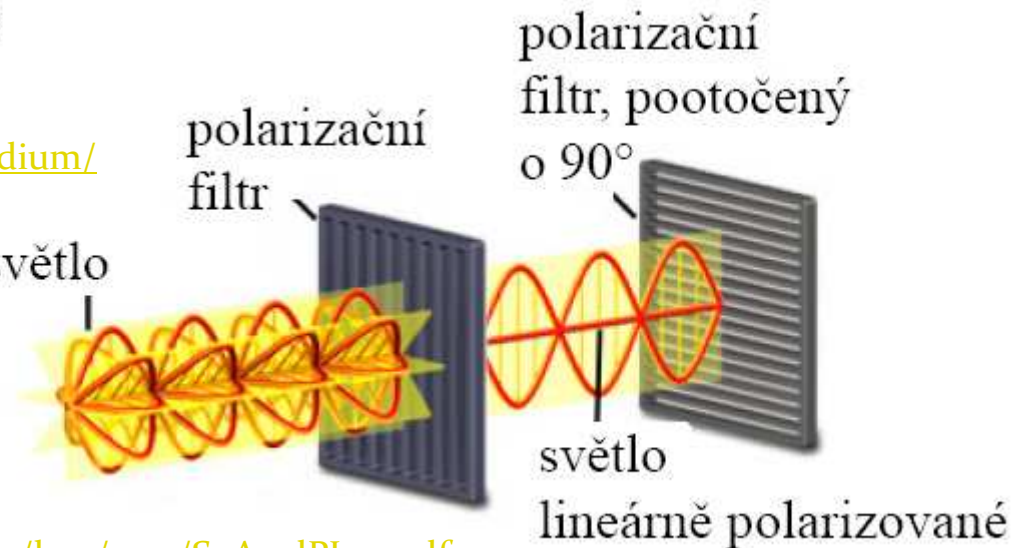
Polarizované světlo?

- Základní charakteristiky nepolarizovaného světla vyjádřeny vektory elektrické a magnetické indukce



<http://departments.fsv.cvut.cz/k102/doktorske-studium/optika-optoelektronika?prezentace>

nepolarizované světlo

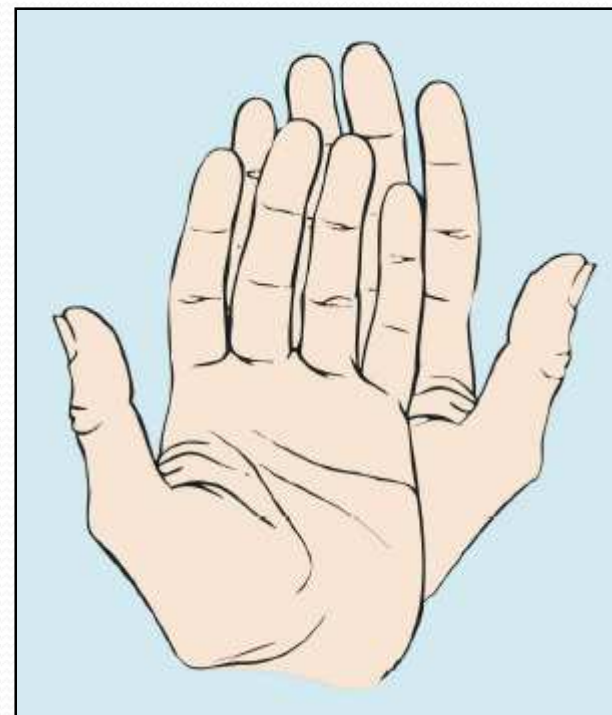
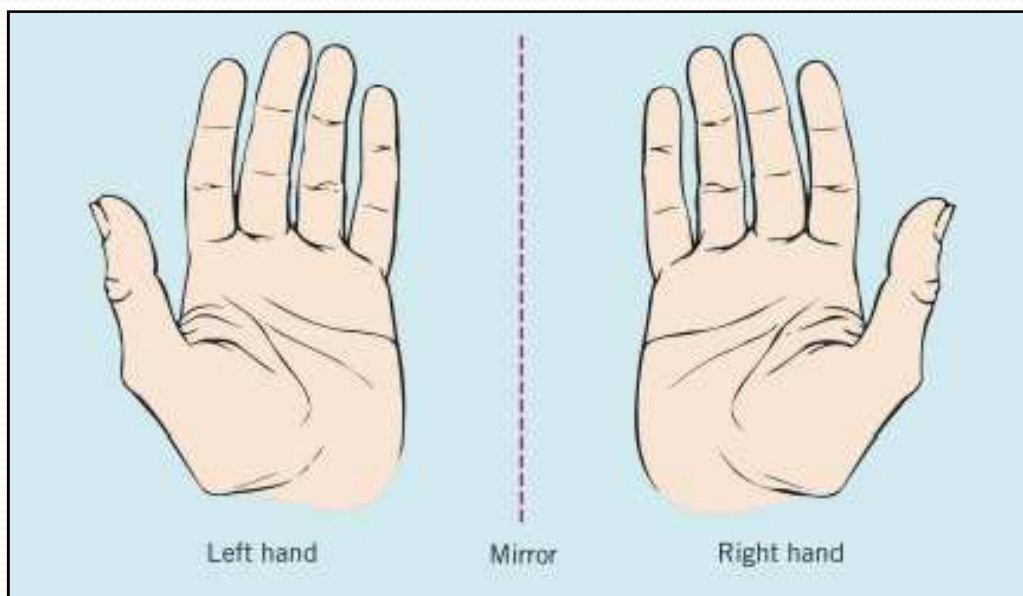


Princip polarizace světla

<http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-11.pdf>

Optická isomerie

- S optickou isomerií se setkáváme u **CHIRÁLNÍCH** objektů. (chiralita: odvozeno od řeckého *cheir* – dlaň)
- „Vzor“ a „obraz“ nejsou ztotožnitelné



Optická isomerie

STRUKTURNÍ PŘEDPOKLADY CHIRALITY

Přítomnost:

- **stereogenního (syn. asymetrického, chirálního) centra**
- **celková nesymetrie molekuly.**

TYPY CHIRALITY

Přítomnost stereogenního centra (chirálního atomu):

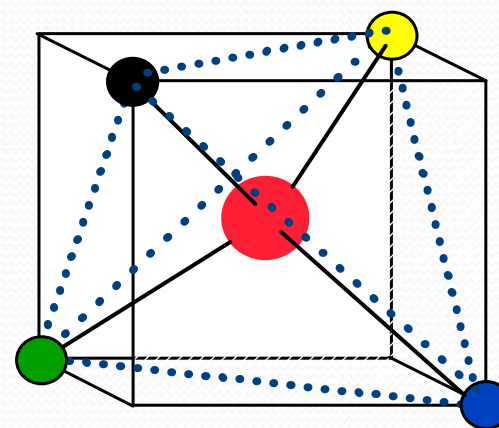
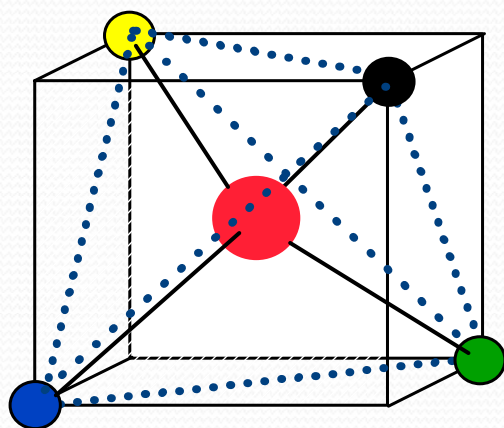
- **centrální (bodová) chiralita**

Celková nesymetrie molekuly:

- **osová chiralita**
- **planární chiralita**
- **helikální chiralita**

STEREOGENNÍ (Chirální) centrum

- Stereogenním centrem je nejčastěji atom v hybridním stavu sp^3 (např. atom uhlíku z něhož vycházejí 4 chemické vazby σ do vrcholů tetraedru), a na každé chemické vazbě je navázaný jiný atom nebo skupina atomů



zrcadlo

STEREOGENNÍ (Chirální) centrum

- Obsahuje-li sloučenina **jedno stereogenní centrum**, existují vždy dva optické isomery, které jsou svými neztotožnitelnými zrcadlovými obrazy – **Enantiomery** (**syn. optické antipody**).
- Enantiomery jsou z hlediska jejich vlastností výjimečné ve srovnání s ostatními typy isomerií, kde se isomery zásadně liší ve všech chemických a fyzikálních vlastnostech.

Vlastnosti enantiomerů

- shody:

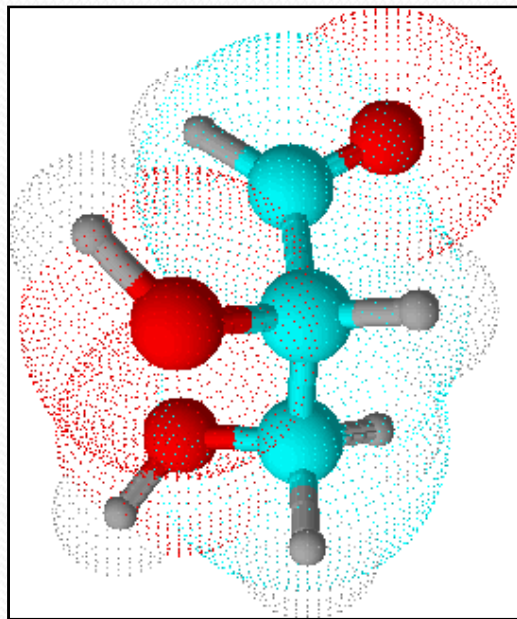
- Všechny fyzikální a chemické konstanty, včetně spekter až na znaménko optické rotace.
- Absolutní hodnotou specifické rotace.
- Reaktivitou se všemi reaktanty, které nesmějí být asymetrické.

- rozdíly:

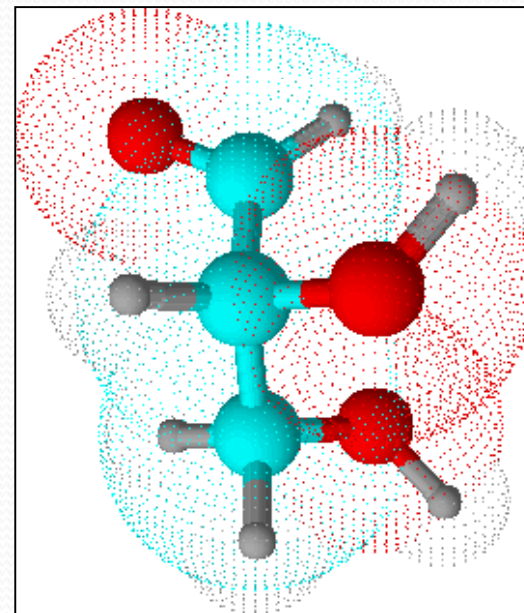
- Krystaly antipodů jsou vzájemně zrcadlové – enantiomorfie.
- Smyslem stáčení roviny polarizovaného světla.
- Vzájemnou interakcí s další asymetrickou molekulou.

Enantiomerní aldotriosy

Enantiomery (optické antipody) jsou svými **neztotožnitelnými zrcadlovými obrazy**. Jako příklad uveďme nejjednodušší aldehydicke monosacharidy s **jedním stereogenním centrem**.



L - glyceraldehyd

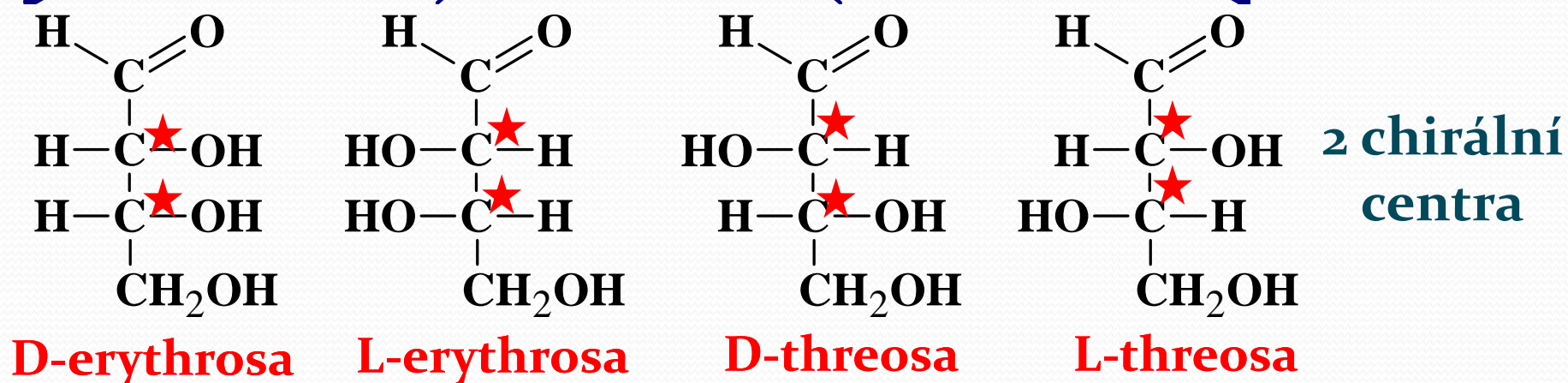


D - glyceraldehyd

zrcadlo

Sloučeniny s více stereogenními centry

Diastereoisomery –
Epimery

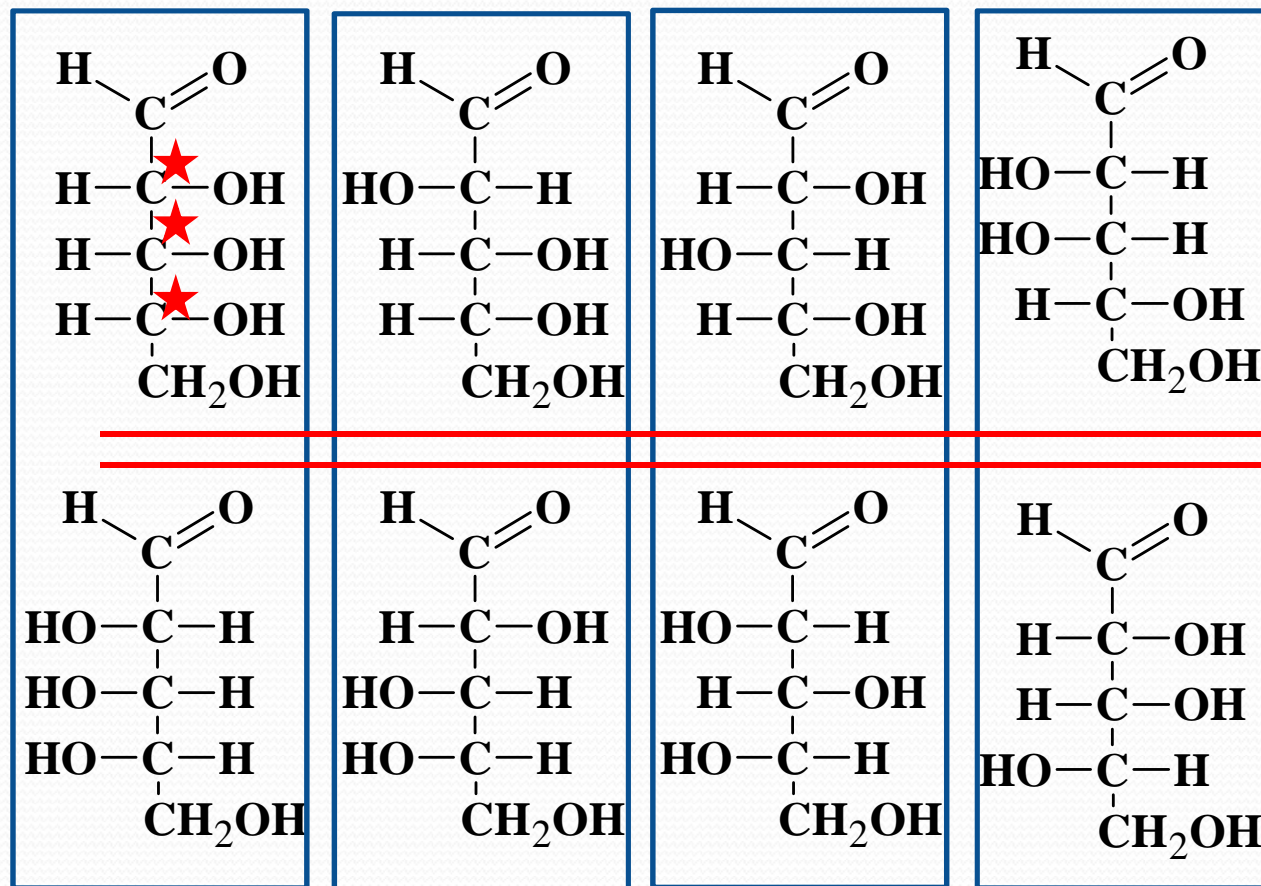


Enantiomery
Optické antipody

Enantiomery
Optické antipody

Sloučeniny s více stereogenními centry

D



3 chirální centra

Diastereoisomery

D/L ribosa D/L arabinosa D/L xylosa D/L lyxosa

Dvojice Enantiomerů

L

Příslušnost k D/L „genetické“ řadě monosacharidů

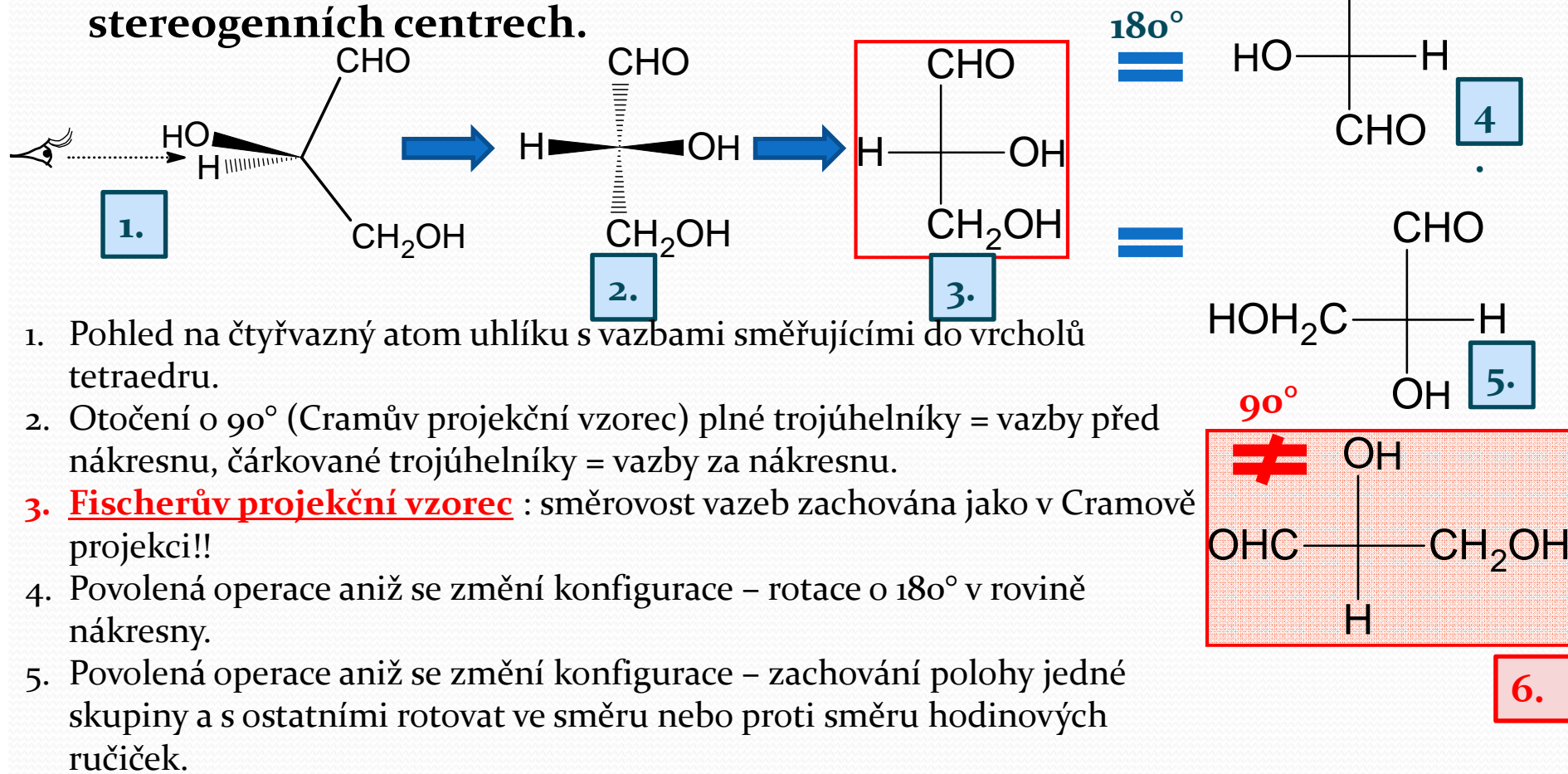
D klasifikace pochází historicky z označení pravotočivého (+) glycerinaldehydu **dextrarotatory** (pravotočivý),

L klasifikace je odvozena od (-) **levorotatory** (levotočivý).

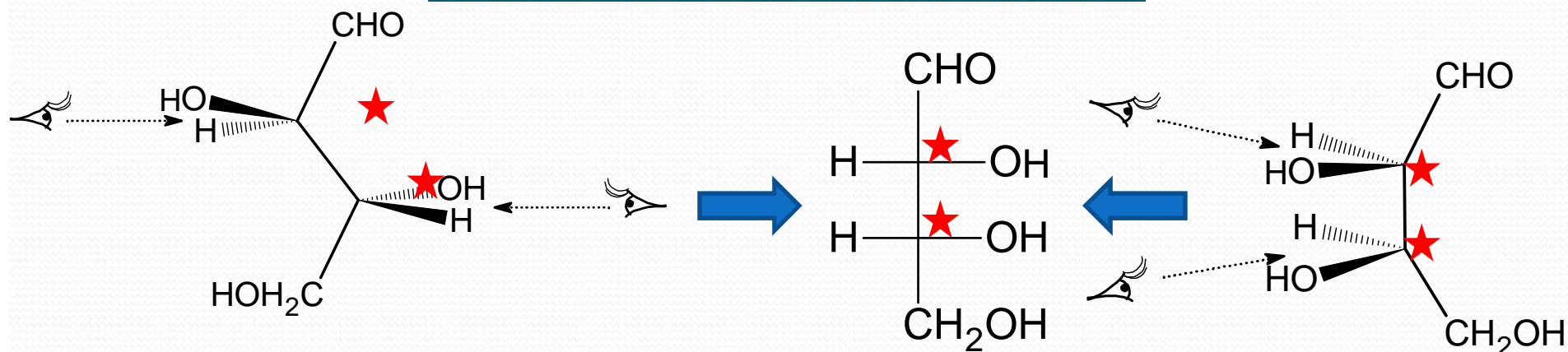
- *D, L nomenklatura* – názvosloví cukrů a aminokyselin
- Ve Fisherově projekci musí být skupina s nejvyšším oxidačním stupněm C nahoře. Pak je **izomer** označen **D** nebo **L** podle toho, zda asymetrický uhlík s nejvyšším pořadovým číslem má hydroxyskupinu na téže straně jako D- nebo L-glyceraldehyd.
- Podobně se aminokyseliny porovnávají se serinem.

Fischerova projekce

- 1891 Emil FISCHER
- Způsob zobrazení čtyřvazného atomu C do roviny.
- Základní způsob pro zobrazování stereochemie na stereogenních centrech.



Fischerova projekce



D – erythrosa zapsaná
v projekci dle Crama

D – erythrosa
zapsaná
ve Fischerově
projekci

D – erythrosa
zapsaná
v projekci dle
Crama

POZOR!!!

Fischerovu projekci lze chápat pouze jako návod, jak sestavit **prostorový model molekuly v rovině**, ale neříká nám nic o **vzájemné konformaci skupin**. U výše uvedeného projekčního vzorce jsou obě OH skupiny vedle sebe, ale ve skutečné molekule mohou OH skupiny zaujímat nejrůznější konformace jiné (viz. Cramovy vzorce výše).

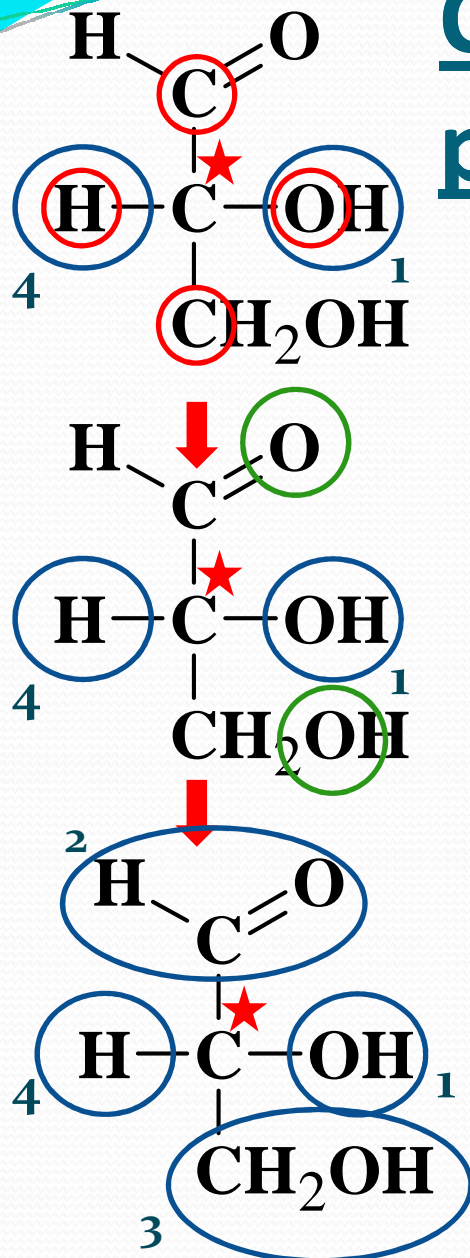
Absolutní konfigurace

- Pro charakterizaci rozmístění substituentů na každém stereogenním centru individuálně používáme přiřazení **stereodeskriptorů R/S**.
 - (pozn. 1: R z lat. *rectus* (pravý) ; S z lat. *sinister* (levý)
 - (pozn. 2: *rectus* ve skutečnosti znamená „pravý“ ve smyslu „správný“, zatímco *dexter* znamená „pravý“ ve smyslu označení směru).
- Pro správné přiřazení stereodeskriptorů R/S je nezbytné správné seřazení substituentů na stereogenním centru **v pořadí klesající priority** (tedy od substituentu s prioritou nejvyšší k substituentu s prioritou nejnižší).
- Při seřazení se postupuje stejně jako při přiřazení stereodeskriptorů Z/E při určení typu konfigurace, podle **Cahn-Ingold-Prelogova sekvenčního pravidla (pravidla posloupnosti)**.

Cahn–Ingold–Prelogovo pravidlo posloupnosti

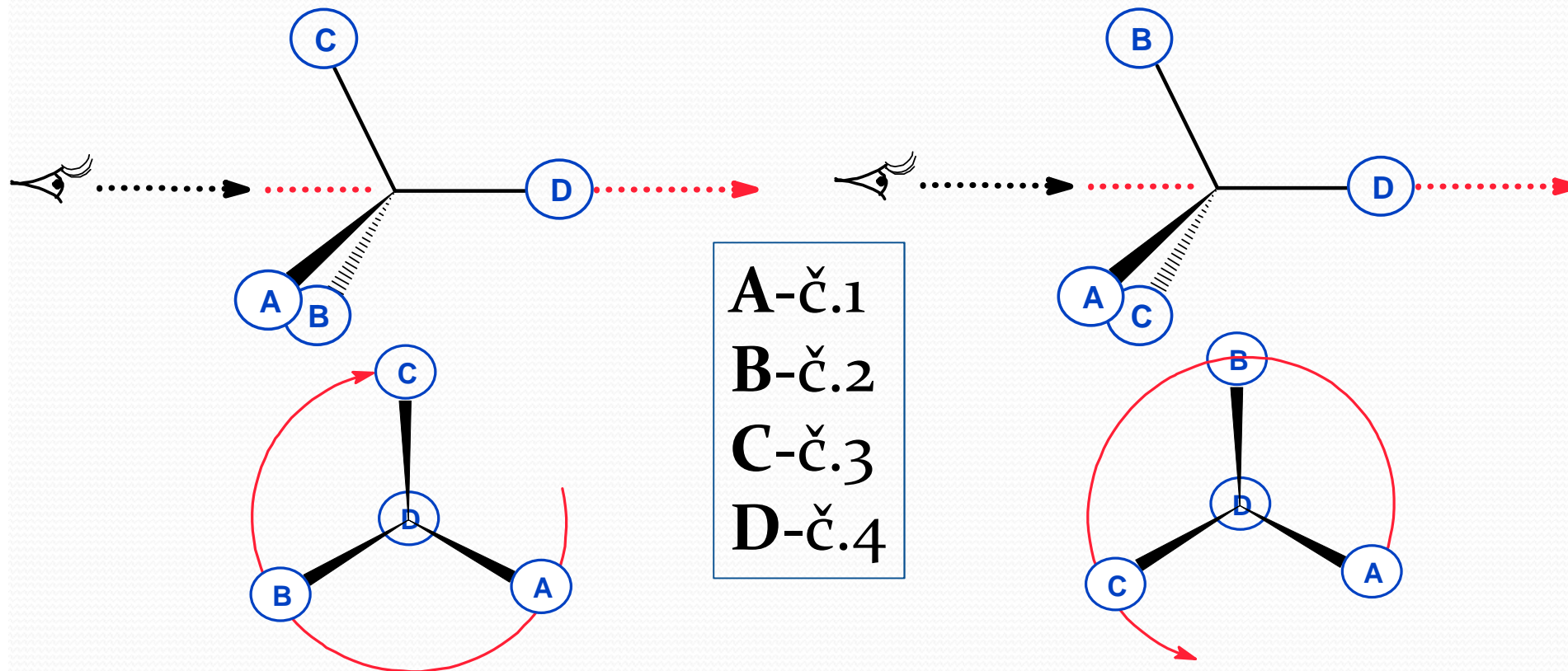
- Při řazení substituentů podle jejich priority se důsledně orientujeme podle **protonových čísel atomů**.
- Nejprve srovnáváme **atomy**, které jsou **bezprostředně poutané k stereogennímu centru** u něhož chceme rozhodnout o absolutní konfiguraci.
- Není-li možno o přiřazení čísel priority rozhodnout podle atomů **bezprostředně vázaných na stanovené centrum**, řídíme se podle atomů navázaných o jednu vazbu dále, případně ve 3. a vyšším pořadí.
- Atom poutaný násobnou chemickou vazbou započítáváme tolikrát jaká je míra násobnosti chemické vazby (např. kyslík poutaný dvojnou vazbou započítáme 2x).

Cahn–Ingold–Prelogovo pravidlo posloupnosti



- V prvním pořadí lze určit pouze substituent č.1 (skupina OH) a č.4 (H)
- O substituentech č.2 a č.3 nelze rozhodnout
Atomy C mají stejné protonové číslo.
- Ve druhém pořadí se orientujeme podle následujícího atomu s nejvyšším protonovým číslem, kterým jsou atomy O.
- V karbonylové skupině je **poután dvojnou vazbou, započítáváme ho 2x**, v alkoholové skupině je pouze 1x. Proto č.2 je karbonylová sk. a č.3 je alkoholová sk.

Absolutní konfigurace



Od substiantu č.1 k č.3 (od A směrem k C) se dostaneme postupem ve směru hodinových ručiček ⇒

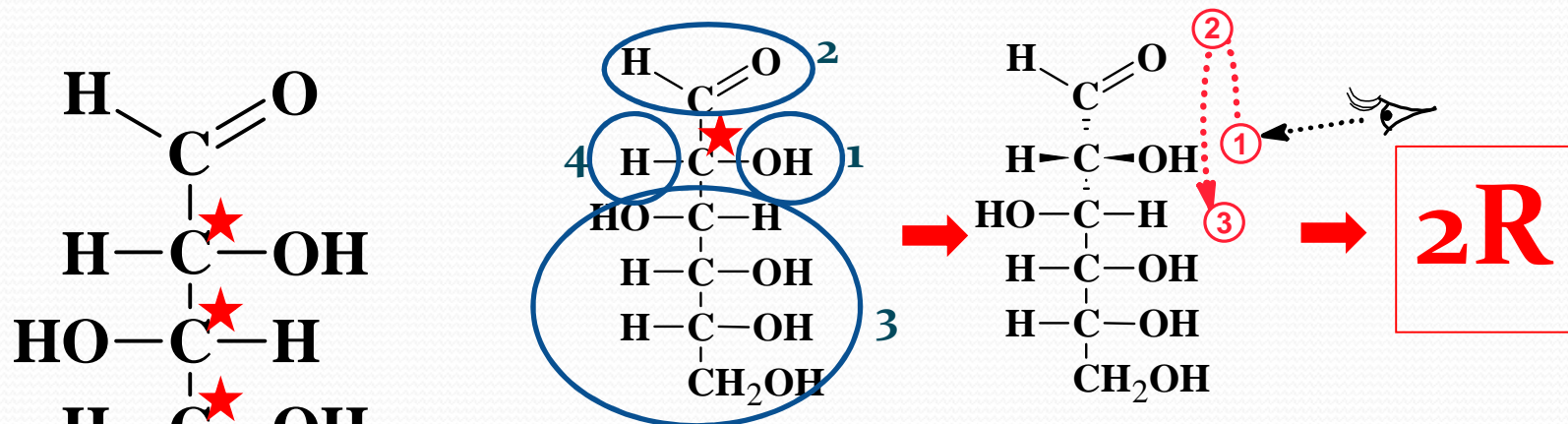
stereodeskriptor R

Od substiantu č.1 k č.3 (od A směrem k C) se dostaneme postupem proti směru hodinových ručiček ⇒

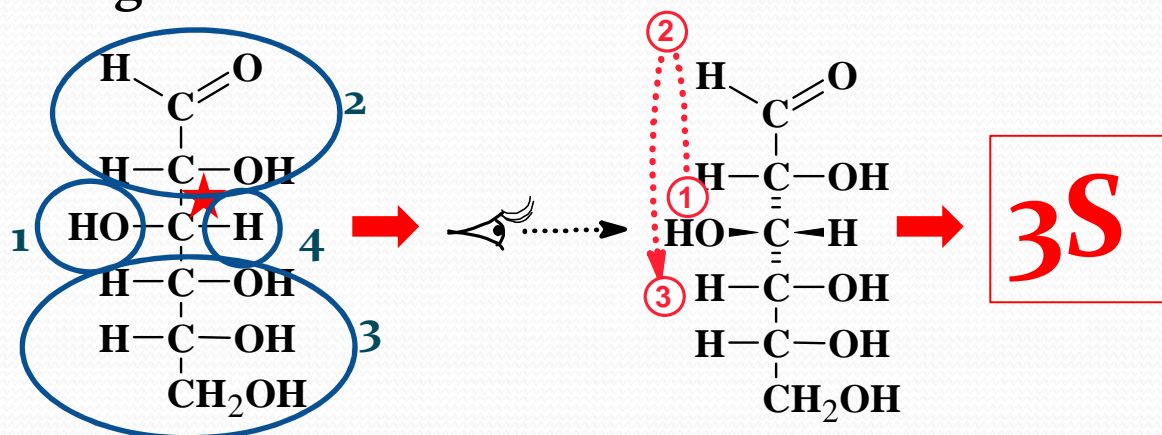
stereodeskriptor S

Absolutní konfigurace D-glukosy

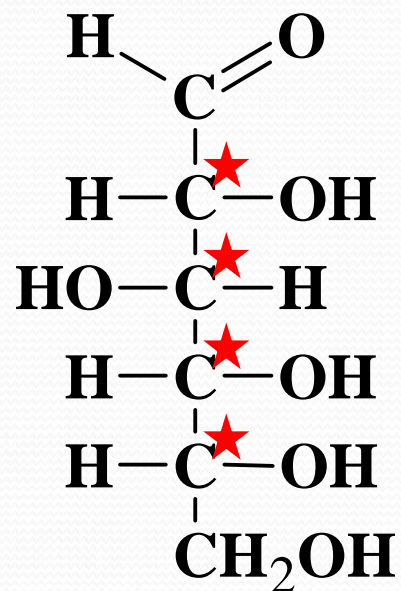
1. stereogenní centrum



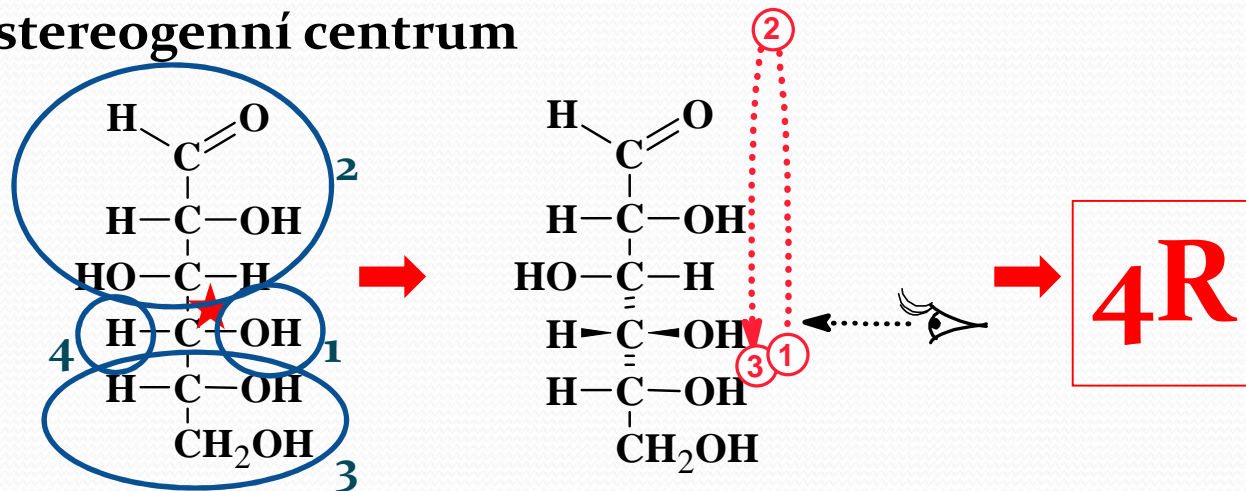
2. stereogenní centrum



Absolutní konfigurace D-glukosy



3. stereogenní centrum



4. stereogenní centrum

