

# Stereochemie

Kateřina Hofbauerová

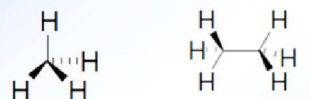
Fyzikální ústav  
Matematicko-fyzikální fakulty  
Univerzity Karlovy v Praze  
hofbauer@karlov.mff.cuni.cz

## Konfigurace

- typ prostorového uspořádaní molekuly, které může být změněno pouze tak, že se poruší a znovu vytvoří kovalentní spojení atomů; typickými změnami konfigurace jsou racemisace, mutarotace nebo cis-trans-isomerace. Konfiguraci jednotlivých center chiralidy popisujeme různými systémy (D/L systém podle E. Fischera, R/S systém podle Cahn, Ingolda a Preloga, u některých látek, zejm. u chirálních derivátů glycerolu, se používá systém *sn* = stereochemical numbering, stereochemické číslování).

## Vzorce

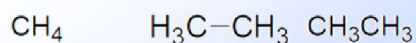
perspektivní



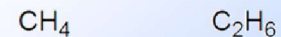
strukturní



zjednodušené strukturní

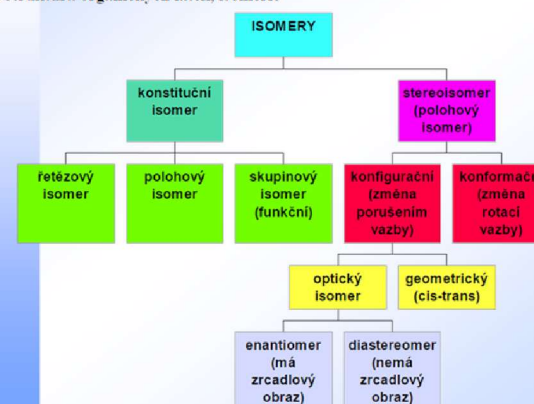


souhrnné (sumární)



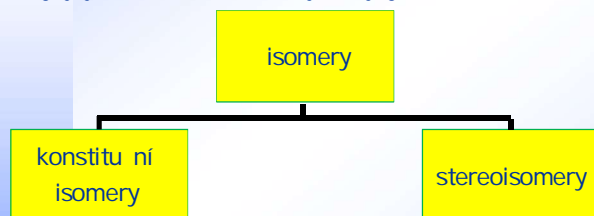
## Isomery

Struktura organických látek, isomerie



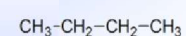
## Isomery

- látky, jejichž sumární vzorec je stejný, ale liší se strukturou

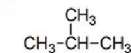


## Konstituční isomery

- **et zový isomer** – liší se v tvením et zce.

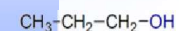


n-butan, t. tání -138,4°C

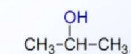


2-methylpropan, t. tání -159,6°C

- **Polohový isomer** – liší se polohou funkční skupiny

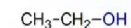


propan-1-ol, t. tání -126,5°C

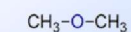


propan-2-ol, t. tání -89°C

- **Skupinový isomer (funkční)** – liší se typem chemické skupiny



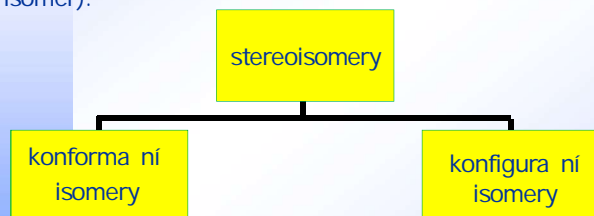
ethanol, t. tání -114,4°C



dimethylether, t. tání -138,5°C

## Stereoisomery

- mají všechny atomy v molekule vázané stejným způsobem, ale jejich prostorová geometrie je rozdílná (polohový isomer).



nemohou být od sebe separovány

mohou být od sebe separovány

## Stereoisomery

rozdílná konformace



stabilní

nestabilní

**Konformační isomery** (neboli konformery) jsou různé prostorové uspořádání jedné sloučeniny (například *anti* a *gauche* konformery). Nelze je oddělit, N které konformery jsou stabilnější než jiné.

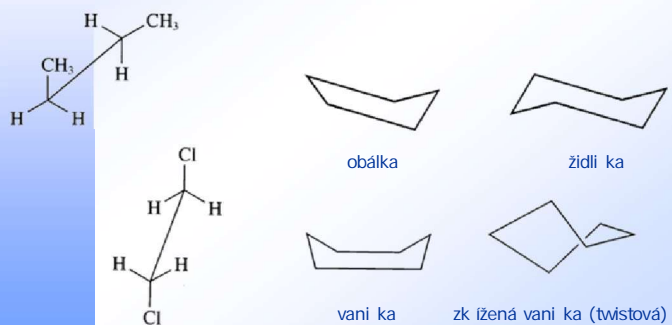
**Konfigurační isomery** jsou různé sloučeniny (například *cis* a *trans* isomery). Mohou být od sebe odděleny. Vazby se musí přerušit, aby došlo k vzájemné konverzi sloučenin s různými konfiguracemi.

rozdílná konfigurace



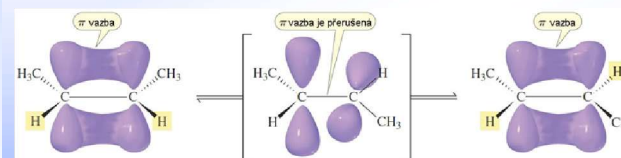
## Konforma ní isomery (konformery)

### ■ Rotace okolo jednoduché vazby



## Konfigura ní isomery

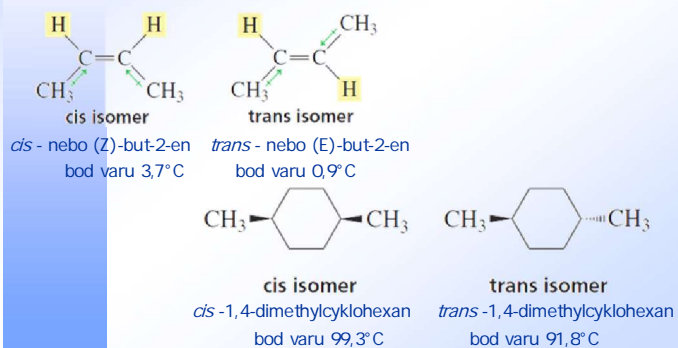
### ■ Omezená volná rotace okolo dvojné vazby



K rotaci kolem dvojné vazby dochází pouze v případě, že se vazba přeruší — tedy pouze v případě, že orbitály již nejsou rovnoběžné. V důsledku toho je energetická bariéra rotace kolem dvojné vazby uhlík-uhlík mnohem větší než energetická bariéra rotace kolem jednoduché vazby uhlík-uhlík: 62 kcal/mol oproti 2,9 kcal/mol.

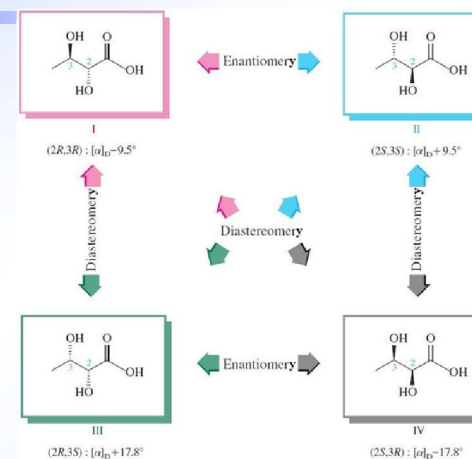
## Konfigura ní isomery

### ■ *cis* a *trans* isomery – mají různé fyzikální vlastnosti a lze je od sebe rozlišit



## Enantiomery x diastereomery

Stereoisomery  
2,3-dihydroxybutanové  
kyseliny



## Chirální objekty

- chirální - z českého (chéri) neboli ruka



## Diastereoisomery

- **diastereoisomery** - liší se konfigurací na jednom nebo na několika centrech, ne však na všech (pak by se jednalo o enantiomery). Zvláštním druhem diastereoisomer jsou epimery a anomery. Diastereoisomery se navzájem liší fyzikálními vlastnostmi i chemickou reaktivitou.
- **enantiomery** - též optické antipody, stereoisomery, které se k sobě mají jako zrcadlové obrazy; na všech centrech chiralit mají opačnou konfiguraci, např. D-glukosa a L-glukosa.
- **epimery** - diastereoisomery monosacharidů, které se liší konfigurací na atomu uhlíku sousedícím s karbonylovou skupinou. (V anglickém názvosloví jsou to jakékoli diastereoisomery monosacharidů lišící se konfigurací na jednom uhlíku kromě uhlíku poloacetalového.)
- **anomery** - diastereoisomery cyklických forem monosacharidů, které se liší konfigurací na poloacetalovém uhlíku (C1 u aldů, C2 u bíčných ketosů, např. fruktosy). Pokud není poloacetalový hydroxyl zablokován např. glykosidovou vazbou, jsou oba anomery a jejich necyklická forma v rovnováze.

## Fisherova projekce

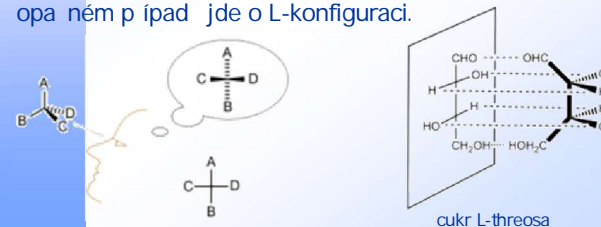


### Fischer Herman Emil (1852-1919)

německý chemik, Nobelova cena za chemii v roce 1902 - za syntézu sacharidů a purinových derivátů. Původně pokračoval v rodinném podnikání, byl ale neúspěšný. Vystudoval fyziku, ale pod vlivem A. von Baeyera se vnoval do organické chemie. Jeho vědecký zájem byl velmi široký. Ve své doktorské disertační práci publikoval strukturu fenylhydrazinu; dále pak studoval jeho reakce se sacharidy (fenylhydrazony a osazony). Syntetizoval kofein, theobromin a další purinové sloučeniny, dále pak glukosu, fruktosu a mannosu (z glycerolu), postuloval isomerii a epimerii sacharidů. Z proteinů isoloval aminokyseliny a popř. jejich optické antipody. Popsal strukturu prolinu. Spolu s F. Hofmeisterem je považován za zakladatele peptidové chemie; syntetizoval první dipeptid (Gly-Gly) a došel až k oktapeptidu. Německá chemická společnost uděluje vysoce prestižní Pamětní medaili Emila Fischera.

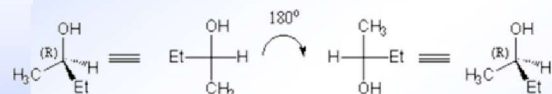
## Fisherova projekce

- Zobrazení trojrozměrných molekul v ploše
- Uhlíkový řetězec se umístí na svislou příčku, při němž uhlík s nejvyšším oxidačním stupněm je nahoře. Jestliže v takto orientovaném vzorci je OH skupina nebo jiná elektronegativní skupina umístěná na nejnižším (nejvýše izolovaném) chirálním atomu napravo, jedná se o D konfiguraci. V opačném případě jde o L-konfiguraci.

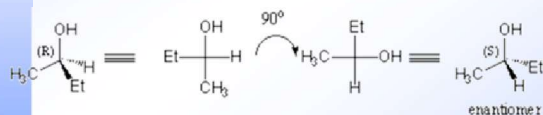


## Fisherova projekce

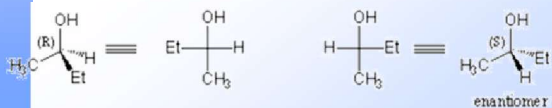
Rotace o  $180^\circ$  je povolena



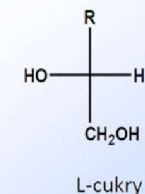
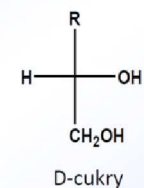
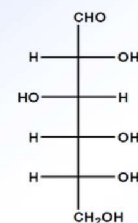
Rotace o  $90^\circ$  a  $270^\circ$  je zakázána



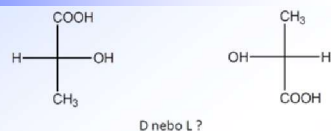
Enantiomer získáme výměnou levé a pravé vazby



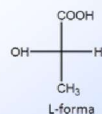
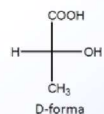
## Fisherova nomenklatura D,L



## Fisherova nomenklatura D,L



- » Molekula ve Fisherově projekci se kreslí tak, že nejdelší řetězec je umístěn vertikálně.
- » Nejvíce oxidovaný konec molekuly je umístěn nahoře
- » Jestliže v takto orientovaném vzorci je OH skupina nebo jiná elektronegativní skupina umístěná na nejnižším (nejvýše číslovaném) chirálním atomu napravo, jedná se o D konfiguraci. V opačném případě jde o L-konfiguraci.



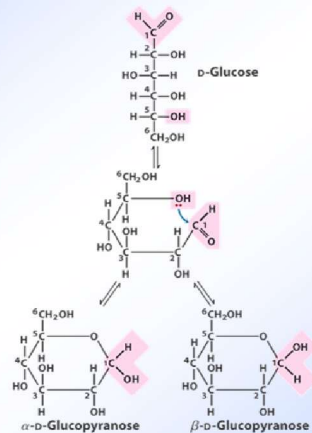
## Haworthova projekce



### Haworth Walter Norman (1883-1950)

anglický chemik, Nobelova cena za chemii v roce 1937, za výzkum sacharidů a vitamínu C. Prokázal, že monosacharidy se běžně vyskytují v cyklické podobě; vzorce v této podobě se nazývají Haworthovy. Jeho kniha *The Constitution of Sugars* (1929) se stala základní učebnicí. Jeho metoda určení délky etery methylovaných polysacharidů pomohla objasnit strukturu škrobu, celulosy, glykogenu, inulinu a xylanu. V roce 1934 se mu, spolu s E. Hirshtem, podařilo připravit vitamín C, první plně syntetický vitamín; tato levná syntéza askorbové kyseliny, jak ji Haworth nazval, otevřela cestu k jejímu medicínskému využití. V roce 1947 byl povýšen do šlechtického stavu.

## Haworthova projekce



## Doporučená literatura

- Bruice P.Y.: *Organic chemistry*, 8<sup>th</sup> ed., Pearson Education, Inc., 2016.
- Leigh G.J., Favre H.A., Metanowski W.V.: *Principles of Chemical Nomenclature: a guide to IUPAC recommendations*, Blackwell Science Ltd, 1998.
- Novela názvosloví organické chemie – pohled z roku 2001  
Růžná zobrazení vzorců cukru  
<http://chemicke-listy.cz/Bulletin/bulletin324/bulletin324.pdf>