

# Stereochemie

Kateřina Hofbauerová

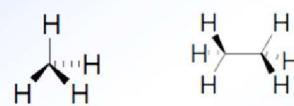
Fyzikální ústav  
Matematicko-fyzikální fakulty  
Univerzity Karlovy v Praze  
hofbauer@karlov.mff.cuni.cz

## Konfigurace

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

# Vzorce

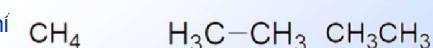
perspektivní



strukturní



zjednodušené strukturní

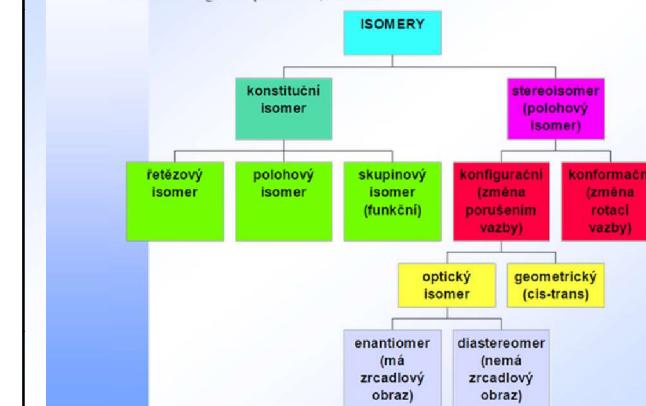


souhrnné (sumární)



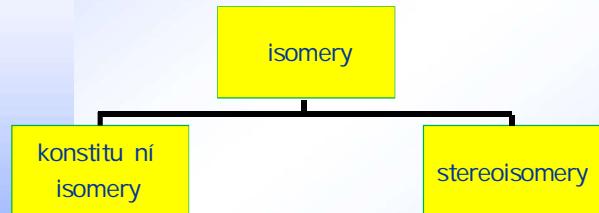
# Isomery

Struktura organických látek, isomerie



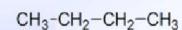
## Isomery

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

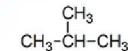


## Konstitu ní isomery

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

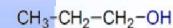


n-butan, t tání -138,4°C

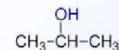


2-methylpropan, t tání -159,6°C

- **Polohový isomer** – liší se polohou funk ní skupiny

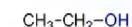


propan-1-ol, t tání -126,5°C

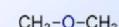


propan-2-ol, t tání -89°C

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



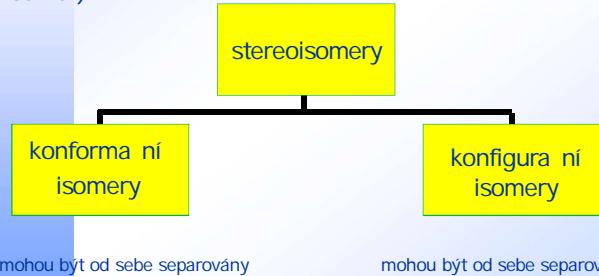
ethanol, t tání -114,4°C



dimethylether, t tání -138,5°C

## Stereoisomery

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



## Stereoisomery



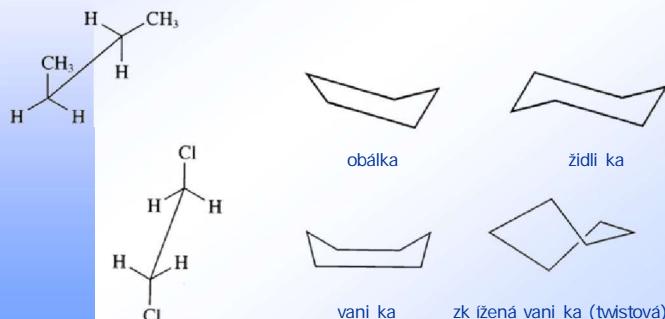
**Konfigura ní isomery** jsou r zné slou eniny (nap íklad *cis* a *trans* izomery). Mohou být od sebe odd leny. Vazby se musí p erušit, aby došlo k vzájemné konverzi slou enin s r znými konfiguracemi.

**Konforma ní isomery** (neboli konformery) jsou r zná prostorová uspo ádání jedné slou eniny (nap íklad *anti* a *gauche* konformery). Nelze je odd lit. N které konformery jsou stabiln jší než jiné.



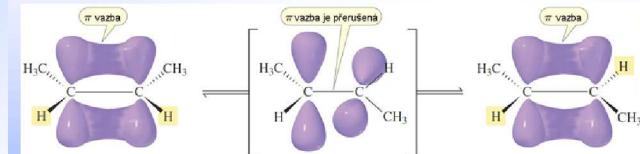
## Konforma ní isomery (konformery)

### ■ Rotace okolo jednoduché vazby



## Konfigura ní isomery

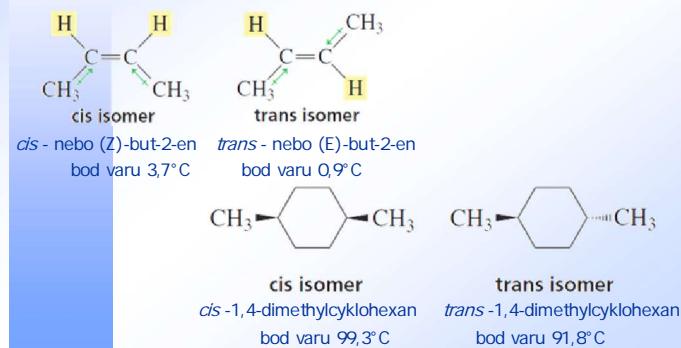
### ■ Omezená volná rotace okolo dvojné vazby



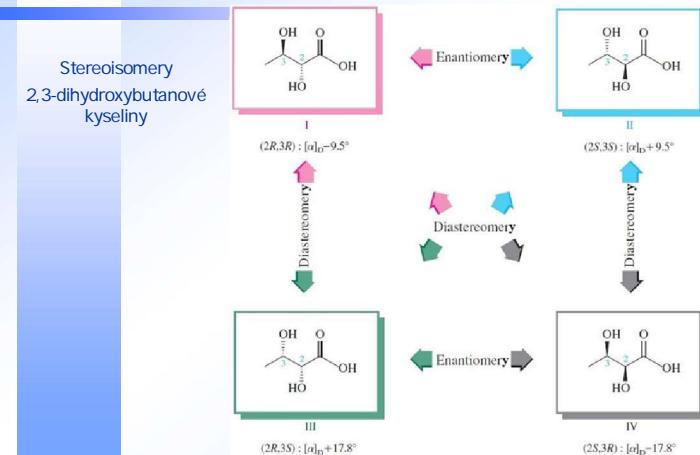
K rotaci kolem dvojné vazby dochází pouze v případě, že se vazba  $\pi$  eruší – tedy pouze v případě, že orbitaly již nejsou rovnoběžné. V důsledku toho je energetická bariéra rotace kolem dvojné vazby uhlík-uhlík mnohem vysoká než energetická bariéra rotace kolem jednoduché vazby uhlík-uhlík: 62 kcal/mol 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



## Chirální objekty

### ■ chirální - z eckého

(chéri) neboli ruka



## Diastereoisomery

■ **diastereoisomery** - liší se konfigurací na jednom nebo n. kolika centrech, ne však na všech (pak by se jednalo o enantiomery). Zvláštním druhem diastereoisomer jsou epimery a anomery. Diastereomery se navzájem liší fyzikálními vlastnostmi i chemickou reaktivitou.

■ **enantiomery** - též optické antipody, stereoisomery, které se k sob mají jako zrcadlové obrazy; na všech centrech chirality mají opa nou konfiguraci, nap. D-glukosa a L-glukosa.

■ **epimery** - diastereoisomery monosacharid , které se liší konfigurací na atomu uhlíku sousedícím s karbonylovou skupinou. (V anglickém názvosloví jsou to jakékoli diastereoisomery monosacharid lišící se konfigurací na jednom uhlíku krom uhlíku poloacetalového.)

■ **anomery** - diastereoisomery cyklických forem monosacharid , které se liší konfigurací na poloacetalovém uhlíku (C1 u aldós, C2 u b žných ketos, nap. fruktosy). Pokud není poloacetalový hydroxyl zablokován nap. glykosidová vazba, jsou oba anomery a jejich necyklická forma v rovnováze.

## Fisherova projekce



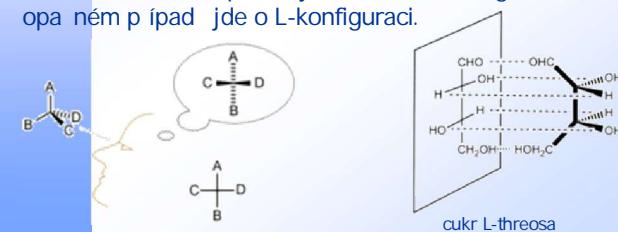
Fischer Herman Emil (1852-1919)

n mecký chemik, Nobelova cena za chemii v roce 1902 - za syntézy sacharid a purinových derivát . P vodn m l pokra ovat v rodinném podnikání, byl ale neúsp šny. Vystudoval fyziku, ale pod vlivem A. von Baeyera se v noval organické chemii. Jeho v decký záb r byl velmi široky. Ve své doktorské diserta ni práci publikoval strukturu fenylhydrazinu; dále pak studoval jeho reakce se sacharidy (fenylhydrazony a osazony). Syntetizoval kofein, theobromin a další purinové slou eniny, dále pak glukosu, fruktosu a mannosu (z glycerolu), postuloval isomerii a epimerii sacharid . Z protein isoloval isté aminokyseliny a iправil jejich opticky isté antipody. Popsal strukturu prolinu. Spolu s F Hofmeistrem je považován za zakladatele peptidové chemie; syntetizoval první dipeptid (Gly-Gly) a došel až k oktapeptidu. N mecká chemická spole nost ud luje vysoko prestižní Pam tní medaili Emila Fischera.

## Fisherova projekce

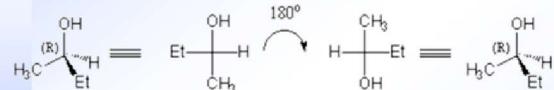
■ Zobrazení trojrozmírných molekul v ploše

■ Uhlíkový et zec se umístí na svíslou p ímkou, p i emž uhlík s nejvyšším oxida ním stupn m je naho e. Jestliže v takto orientovaném vzorci je OH skupina nebo jiná elektronegativní skupina umíst ná na nejnižším (nejvyšše ůíslovaném) chirálním atomu napravo, jedná se o D konfiguraci. V opa ném p ípad jde o L-konfiguraci.

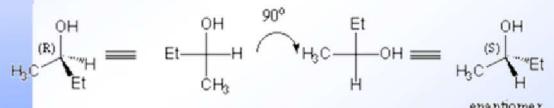


## Fisherova projekce

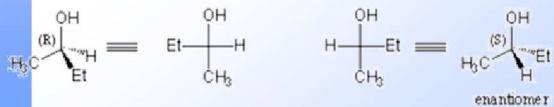
Rotace o  $180^\circ$  je povolena



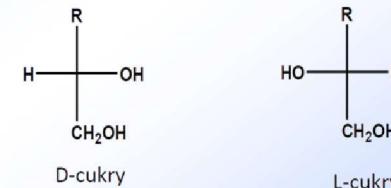
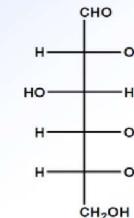
Rotace o  $90^\circ$  a  $270^\circ$  je zakázána



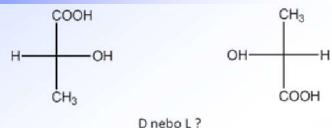
Enantiomer získáme výměnou levé a pravé vazby



## Fisherova nomenklatura D,L



## Fisherova nomenklatura D,L



D nebo L ?

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



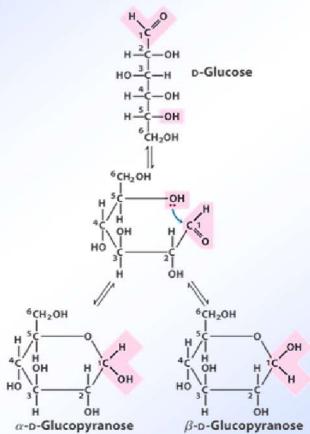
## Haworthova projekce



**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 ebnicí. Jeho metoda určování délky etoce methylováných polysacharidů pomohla objasnit strukturu škrobu, celulosy, glykogenu, inulinu a xylyanu. V roce 1934 se mu, spolu s E. Hirschem, podařilo i provést syntézu ascorbové kyseliny, jak ji Haworth nazval, otevřela cestu k jejímu medicinskému využití. V roce 1947 byl povýšen do slechtického stavu.

## Haworthova projekce



## Doporu ená literatura

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