# Stereochemie


**mit Vitamin C**

**Süßstoff Aspartam**
Enthält eine Phenylalaninquelle



**L(+)-Milchsäure**

Zuckeraustauschstoff
**Sorbit**



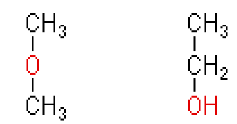

© Prof. J. Gasteiger et al.

# Isomerie organischer Verbindungen

## Isomere

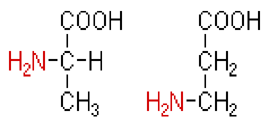
### Konstitutionsisomere

#### Struktur-Isomere



Dimethylether Ethanol

#### Stellungs-Isomere

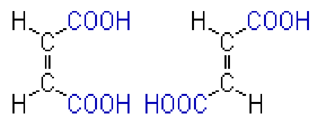


α-Alanin β-Alanin

### Stereoisomere

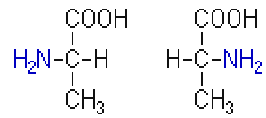
#### Konfigurationsisomere

##### cis-trans-Isomere



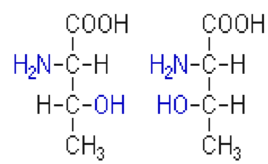
Maleinsäure Fumarsäure

##### Enantiomere



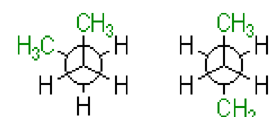
L-Alanin D-Alanin

##### Diastereomere



L-Threonin L-Allothreonin

#### Konformere



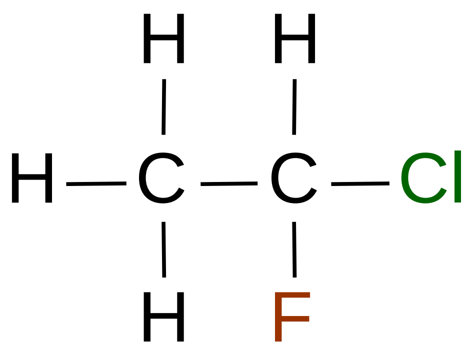
gauche n-Butan anti



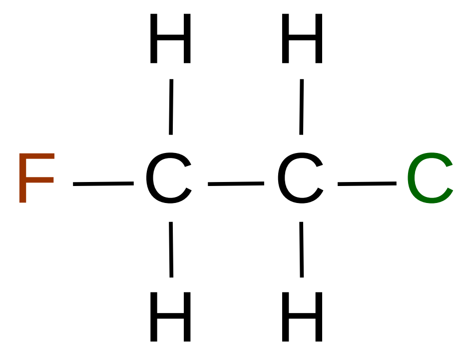
© Prof. J. Gasteiger et al.

# Konstitution, Strukturisomerie

$C_2H_4ClF$



$H_3C{-}CHFCl$



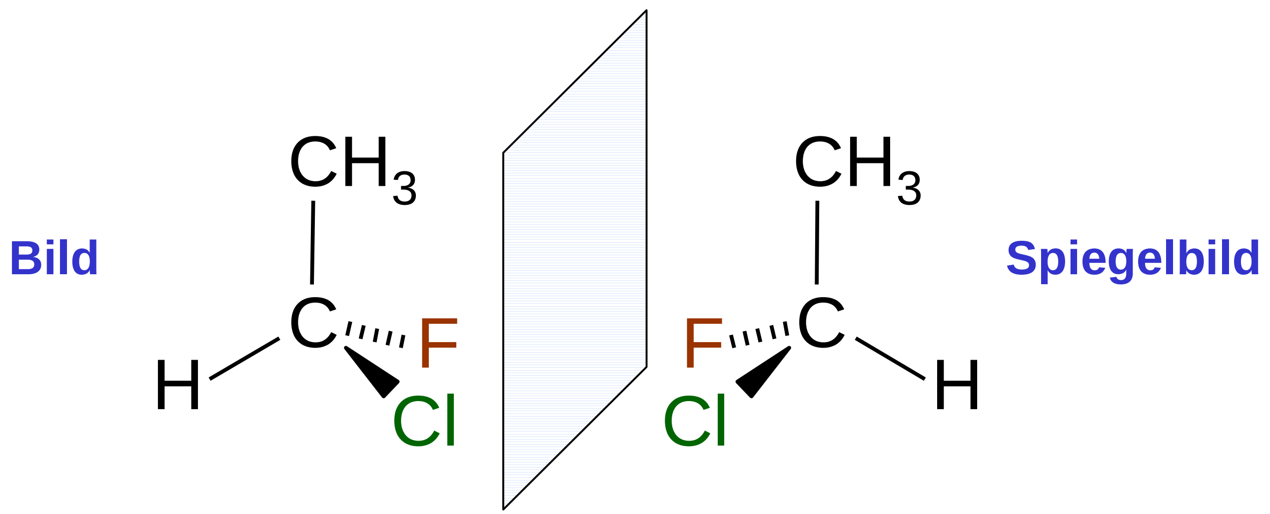
$F{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl$



© Prof. J. Gasteiger et al.

# Konfiguration, Stereoisomerie

$H_3C–CHFCl$

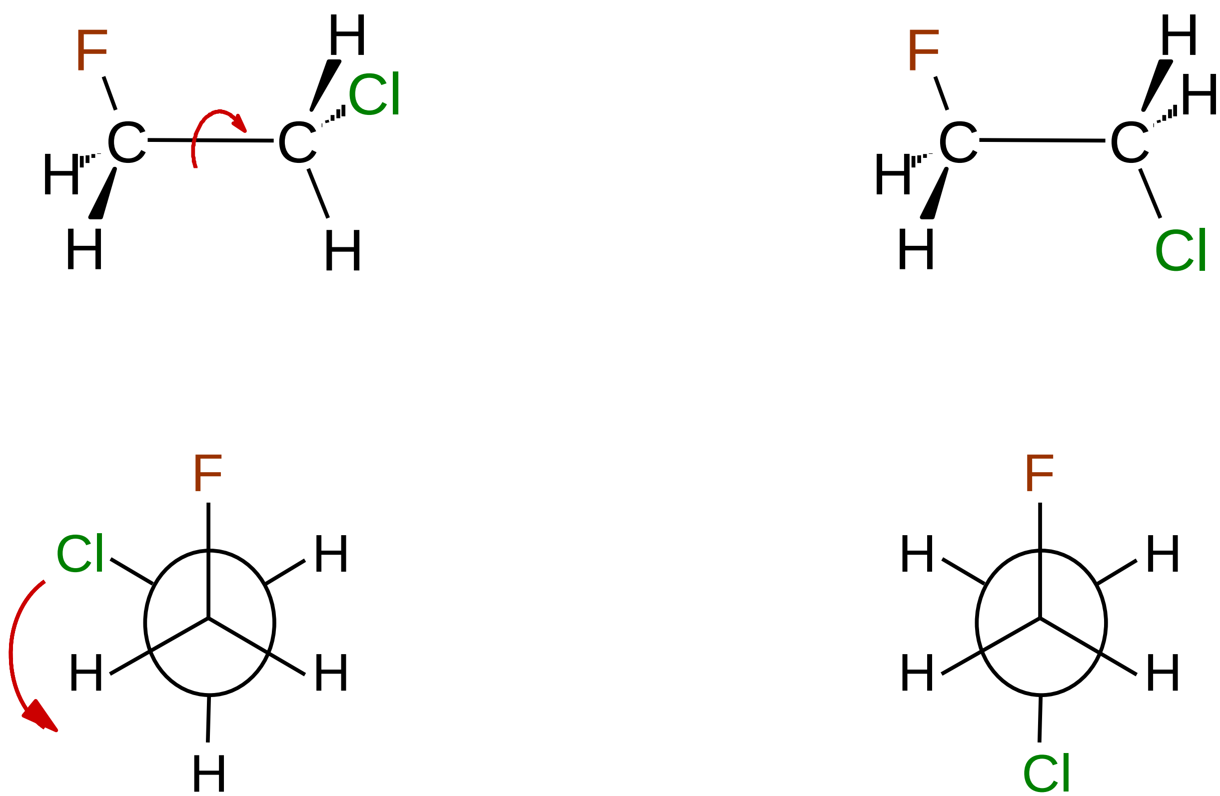





© Prof. J. Gasteiger et al.

# Konformation, Rotation um Einfachbindungen

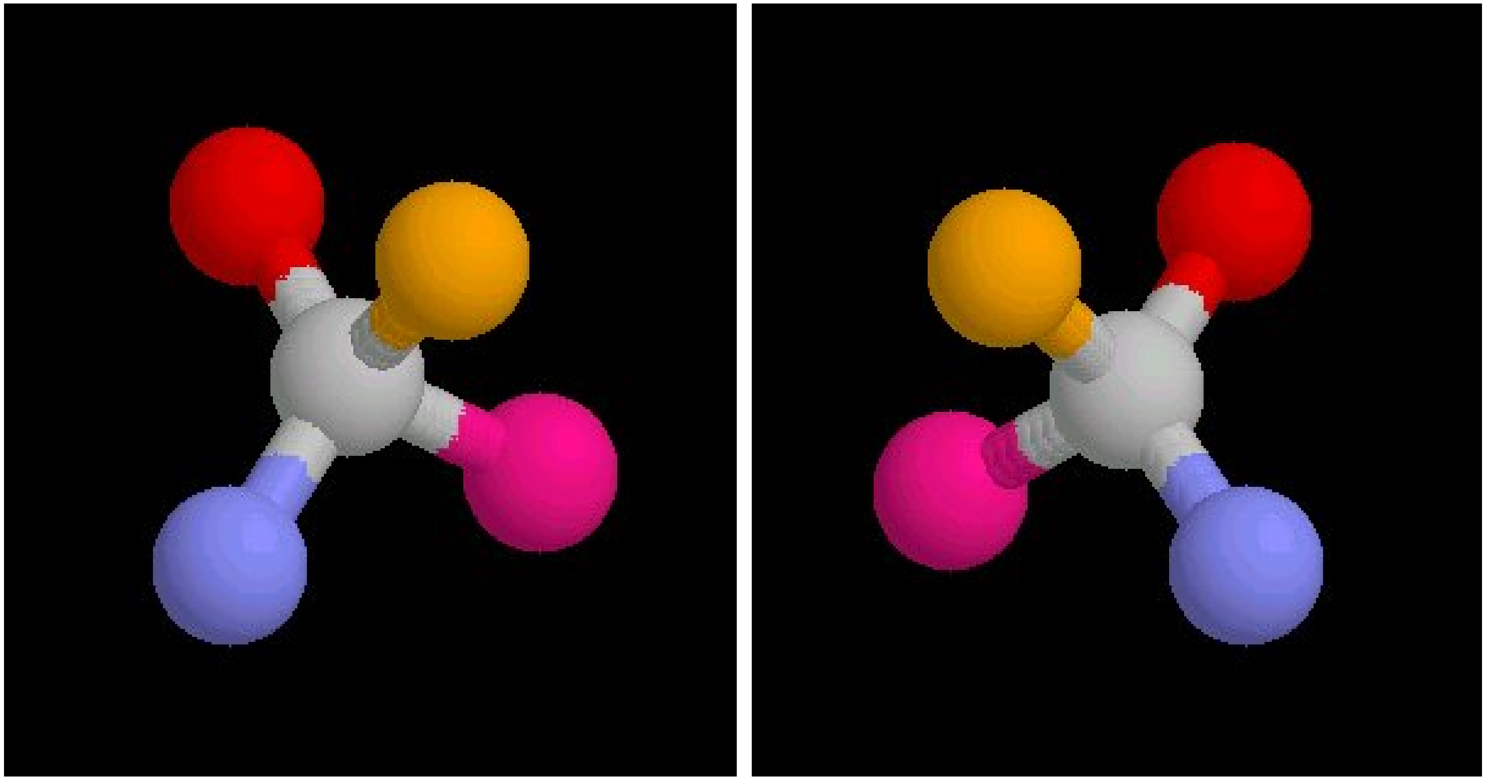
$F{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl$




© Prof. J. Gasteiger et al.

# Enantiomerie

schematische Darstellung eines Enantiomerenpaares

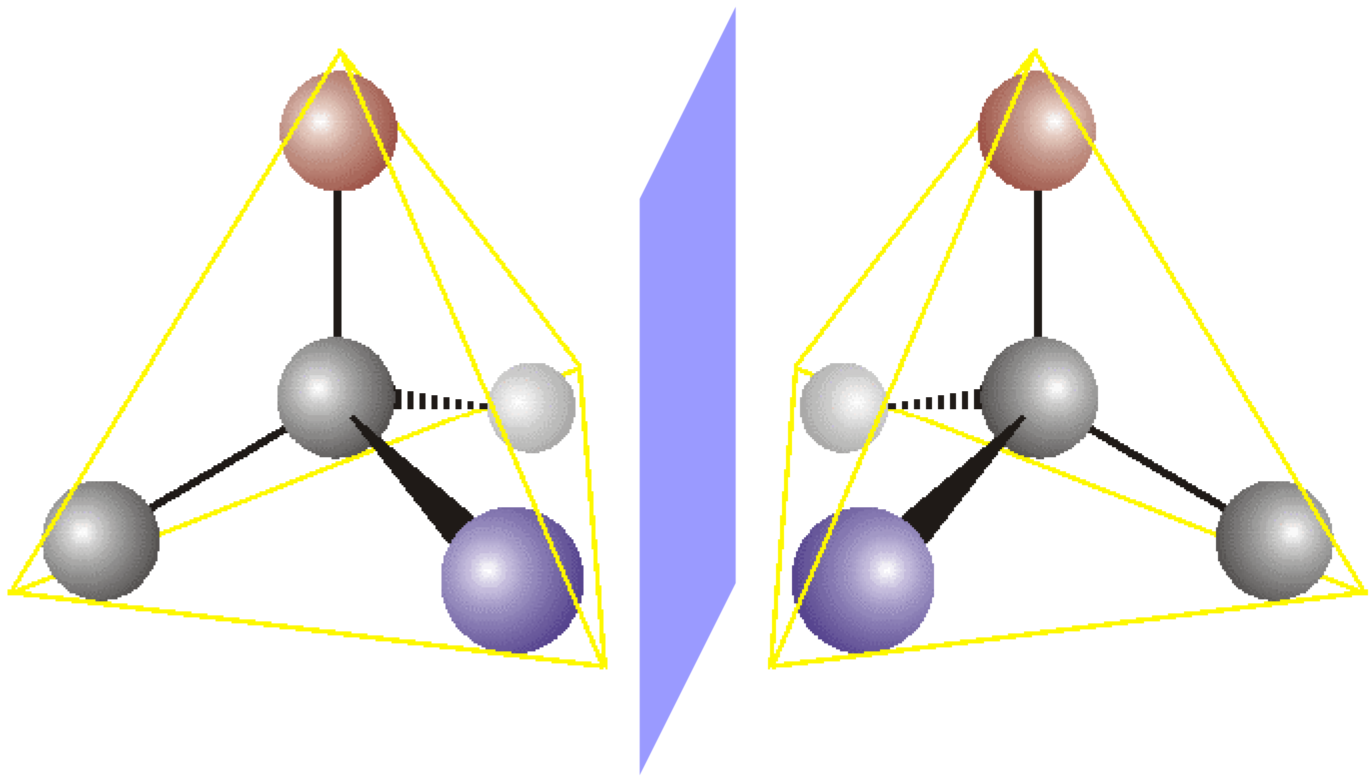




© Prof. J. Gasteiger et al.

# Enantiomere

Enantiomere verhalten sich geometrisch wie Bild und Spiegelbild man bezeichnet sie als chiral (*griech.* Händigkeit).

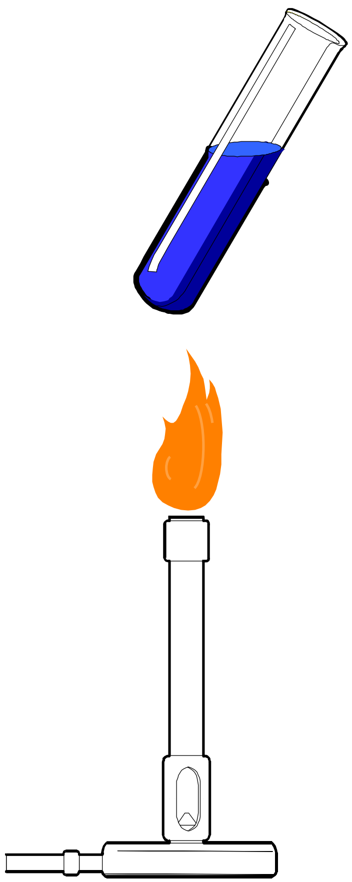




© Prof. J. Gasteiger et al.

# Eigenschaften von Enantiomeren

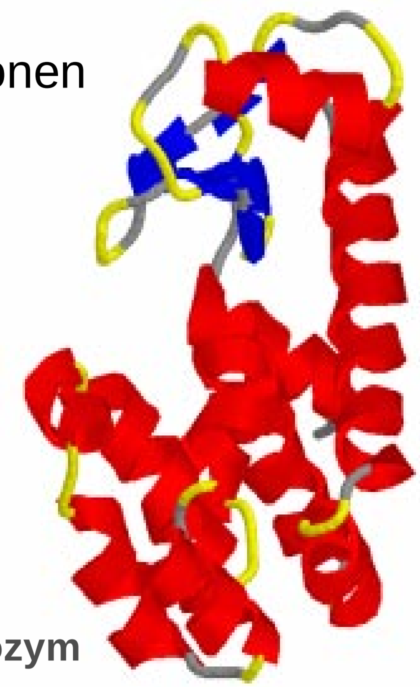
## gleiche skalare Eigenschaften



- Schmelzpunkt
- Siedepunkt
- Löslichkeit
- Dichte
- Reaktivität
  (mit achiralen Stoffen)

## verschiedene vektorielle Eigenschaften

- optische Aktivität
- Reaktionen mit anderen chiralen Substanzen
- Enzym-Reaktionen



**Lysozym**

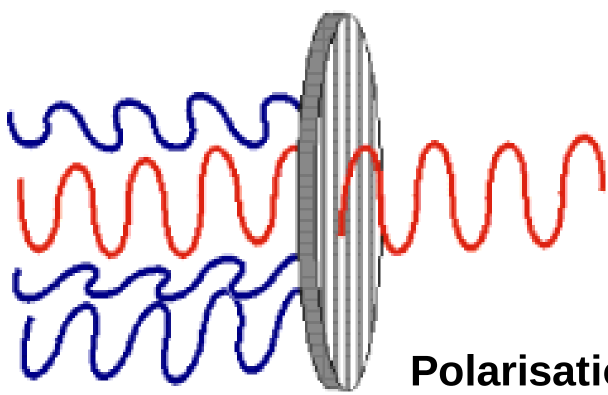


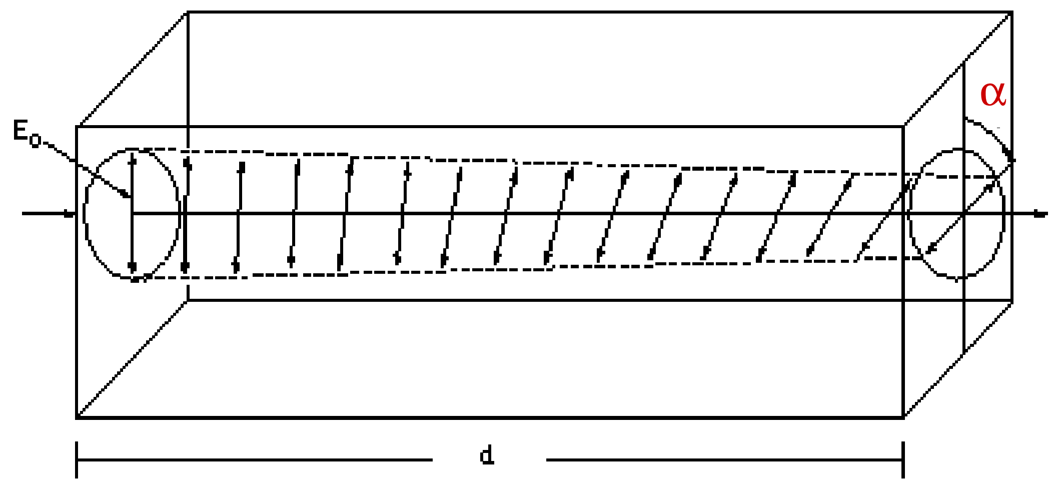
© Prof. J. Gasteiger et al.

# Optische Aktivität

Die Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes wird beim Durchdringen einer Lösung chiraler Substanzen gedreht.

Beide Enantiomere drehen, bei gleicher Konzentration, die Polarisationsebene um den gleichen Betrag, aber in entgegengesetzter Richtung.






**Polarisationsfilter**

normales Licht

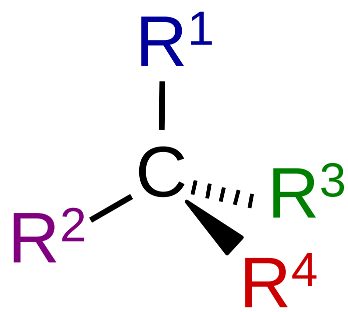
liefert linear polarisiertes Licht

spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20}$



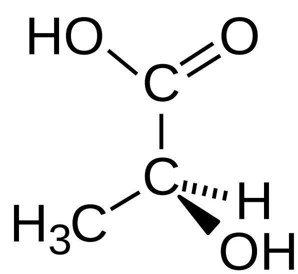
© Prof. J. Gasteiger et al.

# Chiralität

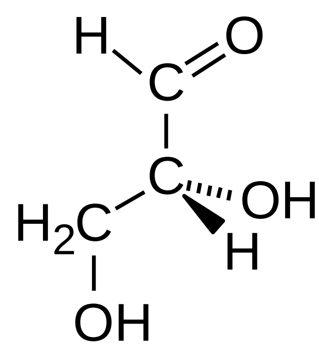



4 verschiedene Substituenten am C-Atom

**Beispiele:**




Milchsäure

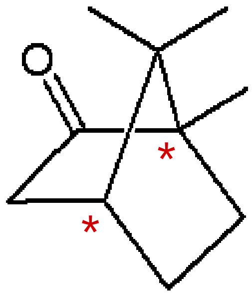



Glycerinaldehyd

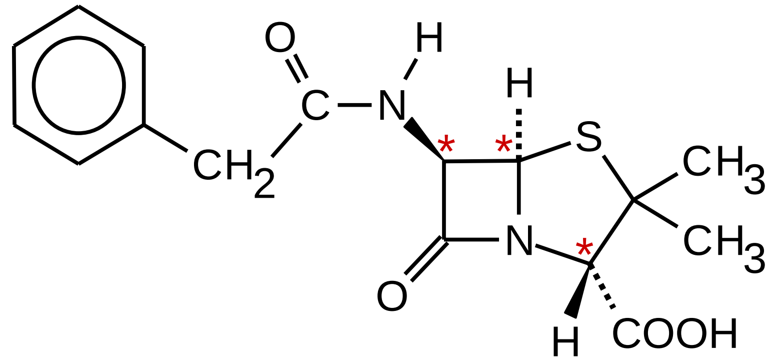

© Prof. J. Gasteiger et al.

# Chiralitätszentren

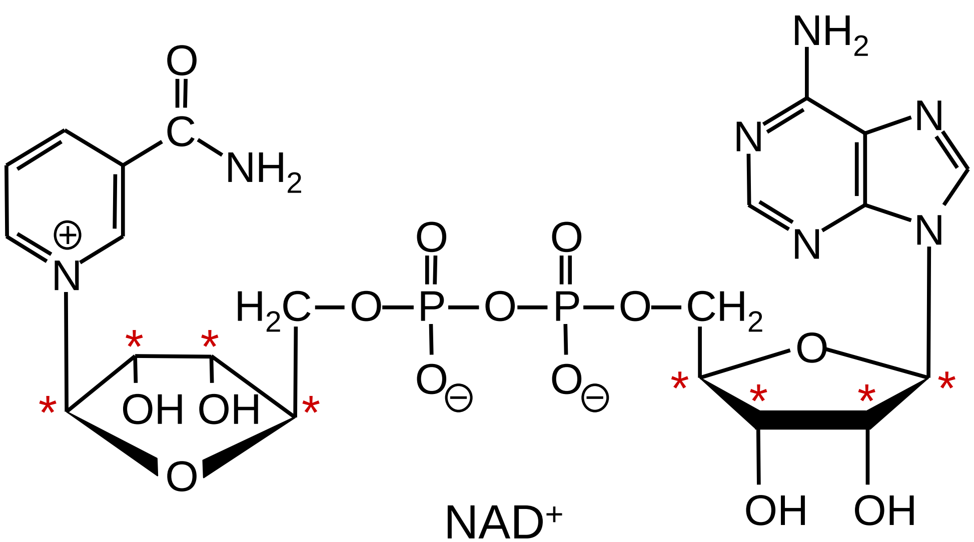
sp$^3$-C-Atome; 4 verschiedene Substituenten



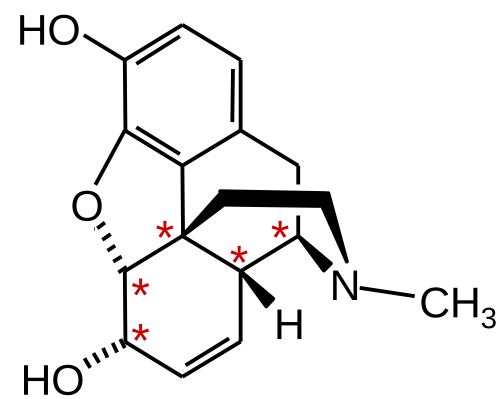

(+)-Campher




Penicillin G




NAD$^+$




(–)-Morphin

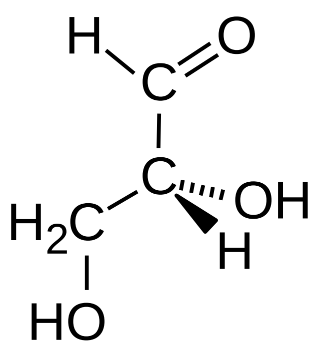

© Prof. J. Gasteiger et al.

# Fischer-Projektion 1: D,L-Nomenklatur

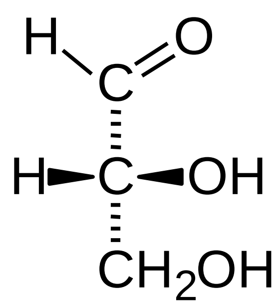
- längste Kohlenstoffkette senkrecht stellen
- höchstoxidiertes C-Atom nach oben
- Kette so drehen, daß die seitlichen Substituenten nach vorne weisen

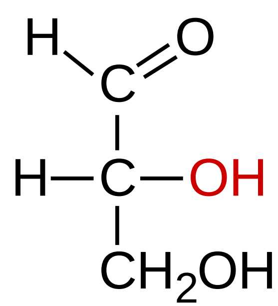
| | | |
|---|---|---|
| **D** | Substituent steht rechts | (*lat.:* dexter = rechts) |
| **L** | Substituent steht links | (*lat.:* laevus = links) |

**D**-Glycerinaldehyd:




perspektivische Darstellung




Fischer-Projektion



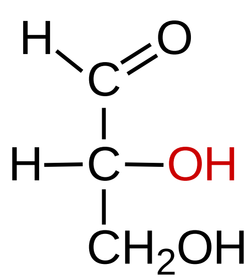
© Prof. J. Gasteiger et al.

# Fischer-Projektion 2

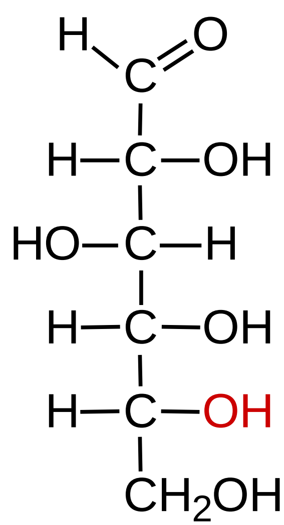
Die Fischer-Projektion wird heute vor allem bei Aminosäuren und Zuckern verwendet.

- Aminosäuren: Stellung der Amino-Gruppe
- Zucker: Stellung der OH-Gruppe an dem vom höchstoxidierten C-Atom am weitesten entfernten chiralen C-Atom

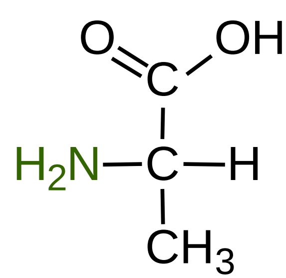
**Merke:** Der D,L-Deskriptor wird für ein ganzes Molekül angegeben!



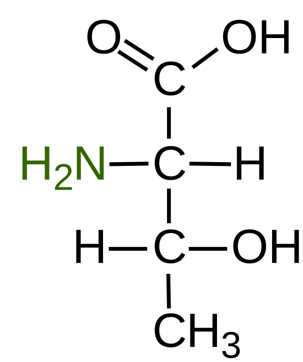

D-Glycerinaldehyd




D-Glucose




L-Alanin




L-Threonin


© Prof. J. Gasteiger et al.

# R,S-Nomenklatur

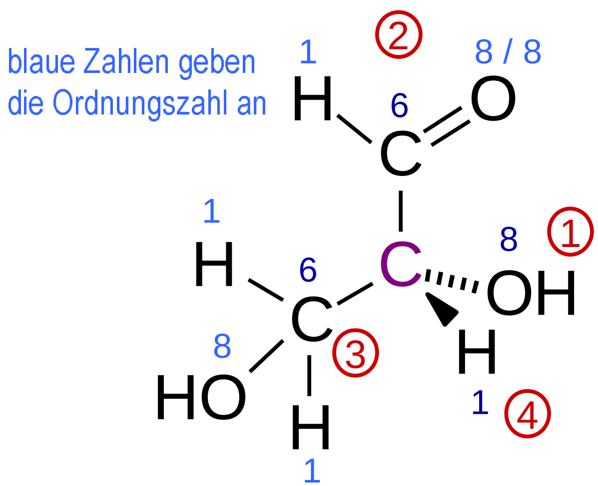
**universell verwendbar!**

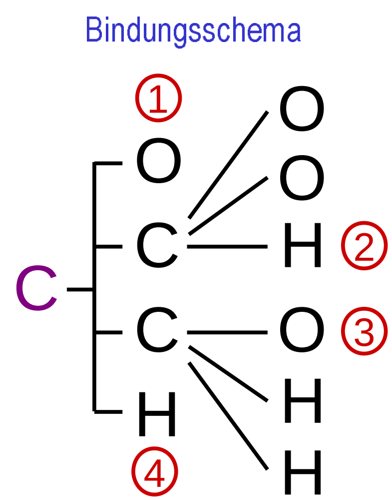
- Priorität der Liganden nach der Ordnungszahl, vom Chiralitätszentrum in Sphären nach außen
- Ligand mit niedrigster Priorität nach hinten stellen
- Kreisbewegung Liganden 1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 3

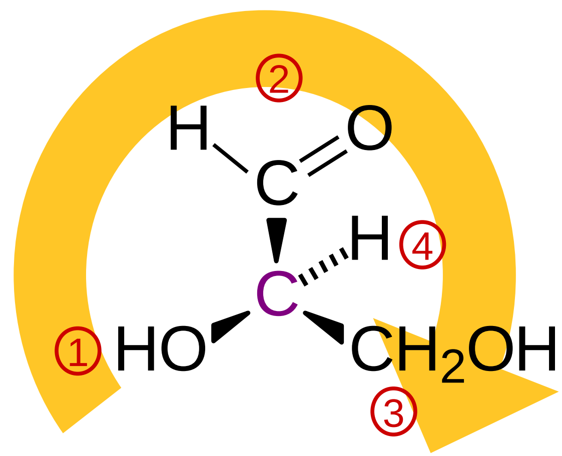
**R** Bewegung im Uhrzeigersinn

**S** Bewegung gegen den Uhrzeigersinn

**Merke:** Der R,S-Deskriptor muß für jedes Chiralitätszentrum angegeben werden!



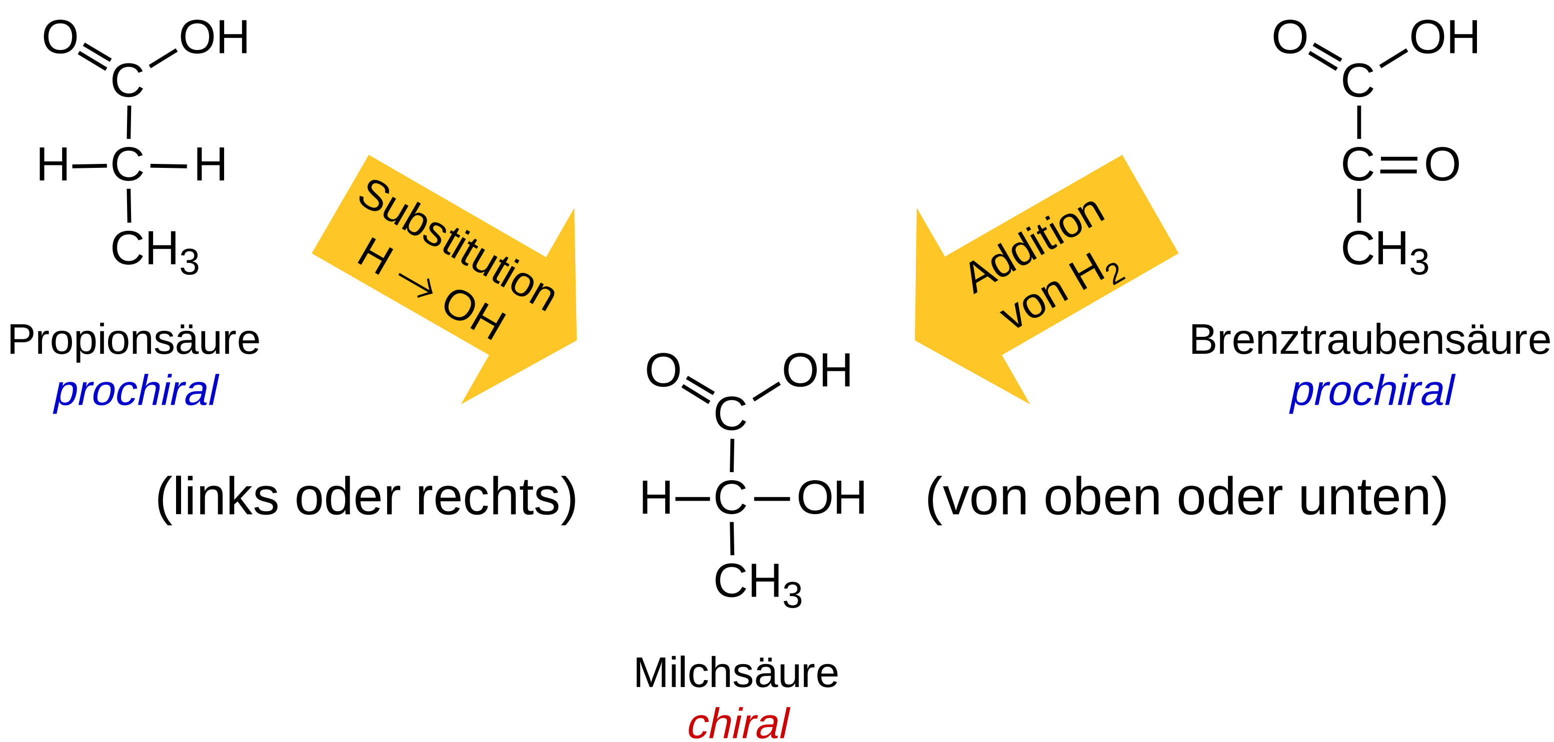



**R**-Glycerinaldehyd


© Prof. J. Gasteiger et al.

# Prochiralität

Prochirale Verbindungen gehen durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen anderen Substituenten oder durch Addition an eine Doppelbindung in chirale Moleküle über.

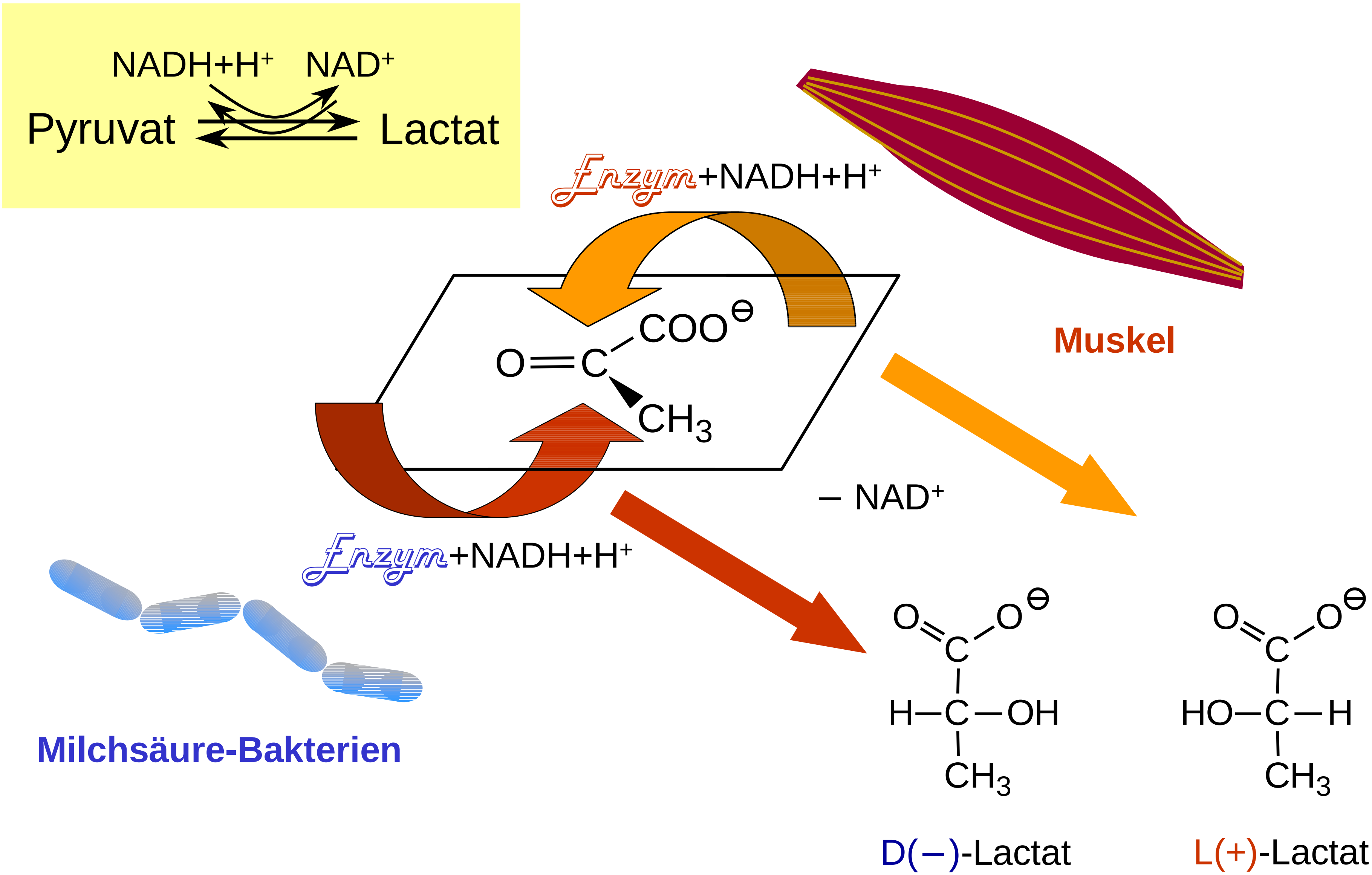




© Prof. J. Gasteiger et al.

# Milchsäure

*Exkurs*

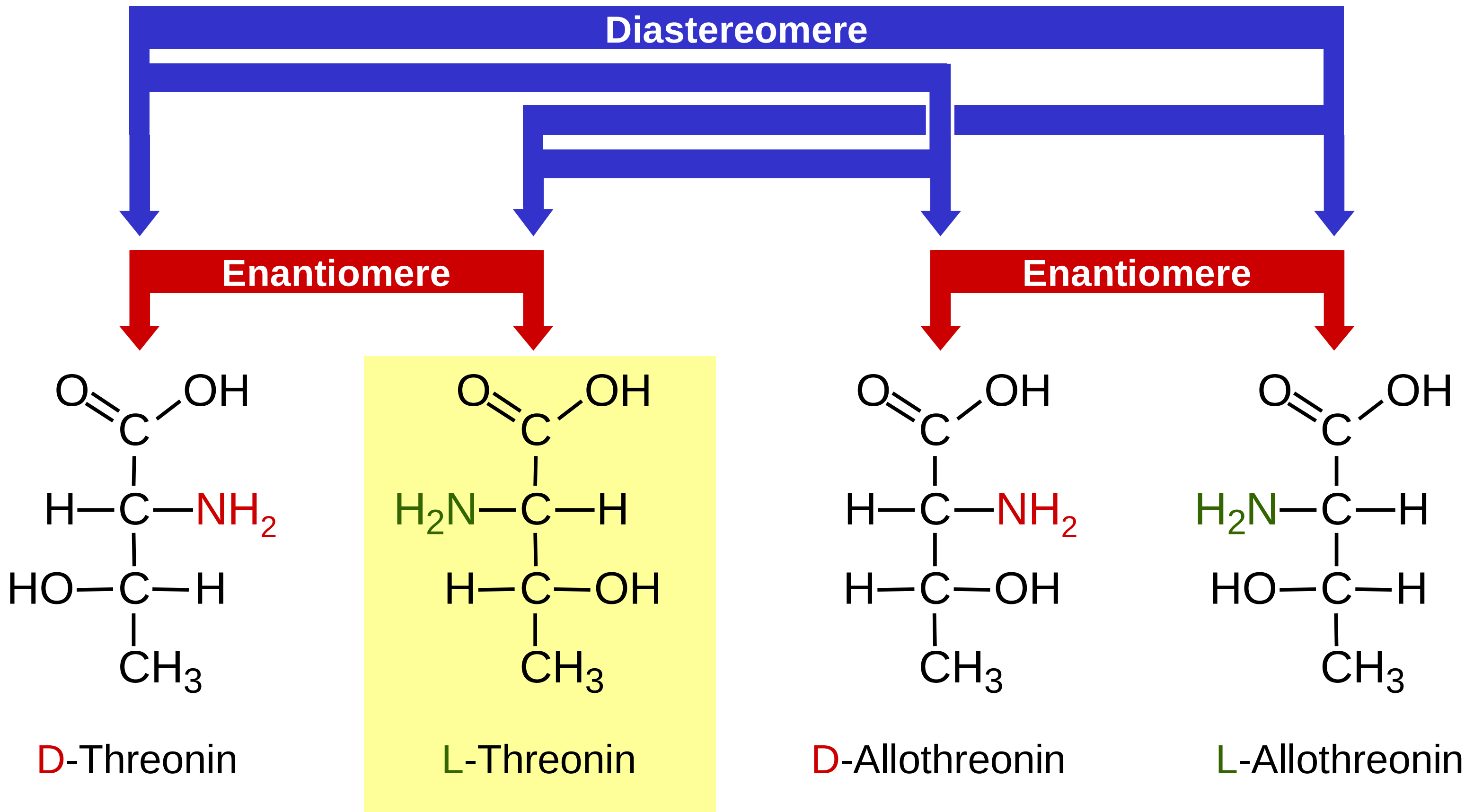




© Prof. J. Gasteiger et al.

# Enantiomere - Diastereomere

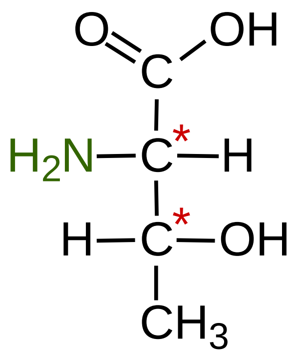
Es gibt bei **n** chiralen C-Atomen **$2^n$** Stereoisomere:
Enantiomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild,
alle anderen Stereoisomere nennt man Diastereomere.



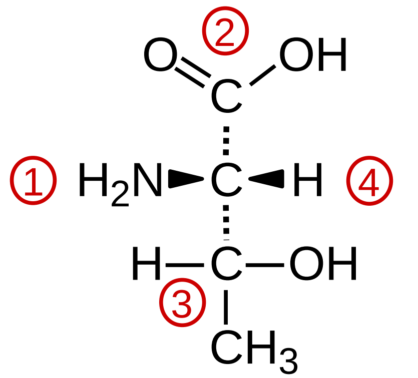


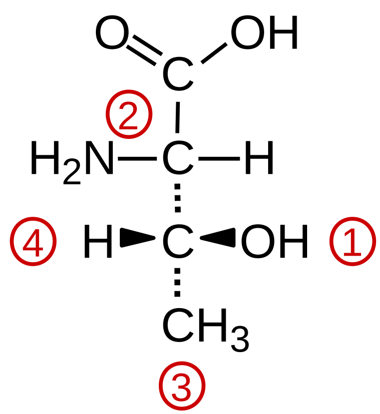
© Prof. J. Gasteiger et al.

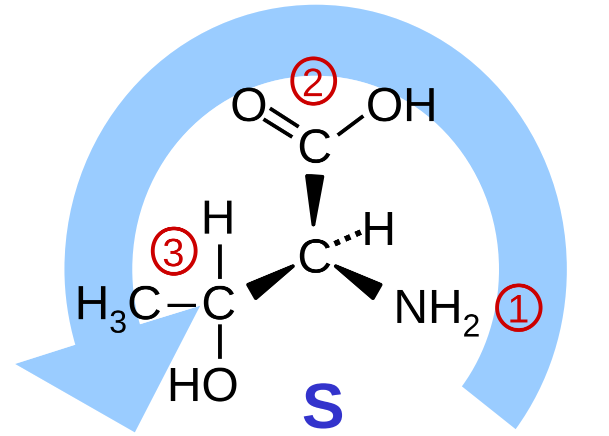
# Threonin

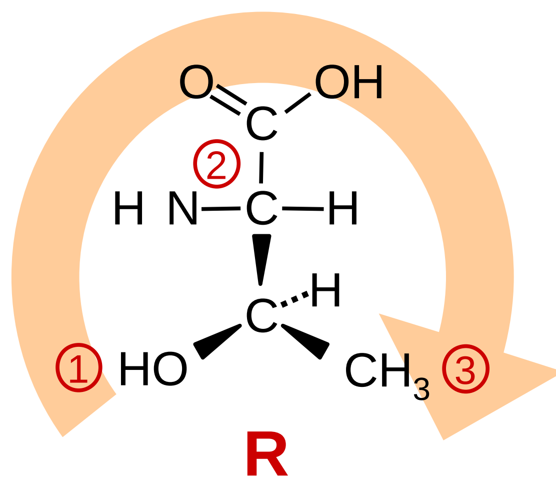


**L-Threonin**







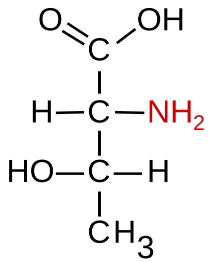
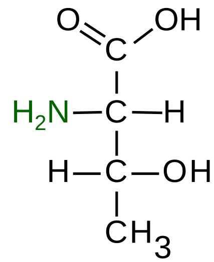
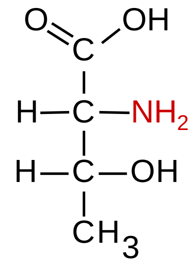
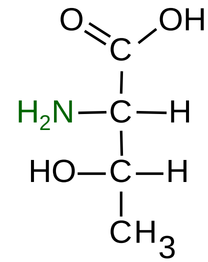

**2S,3R-Threonin**



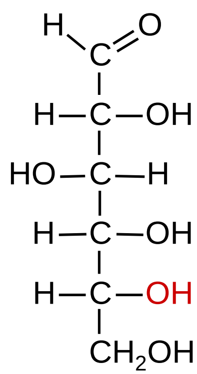
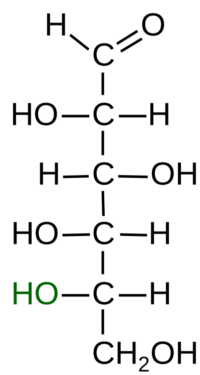
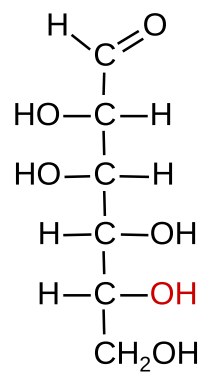
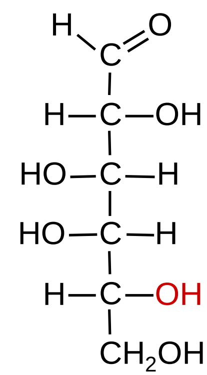
© Prof. J. Gasteiger et al.

# Diastereomere

Diastereomere unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften!

| | D-Threonin | L-Threonin | D-Allothreonin | L-Allothreonin |
|---|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt: | Zers.: 250°C | Zers.: 250°C | 276°C | 276°C |
| $[\alpha]_D^{20}$: | +33,9° | –33,9° | –9,0° | +9,0° |

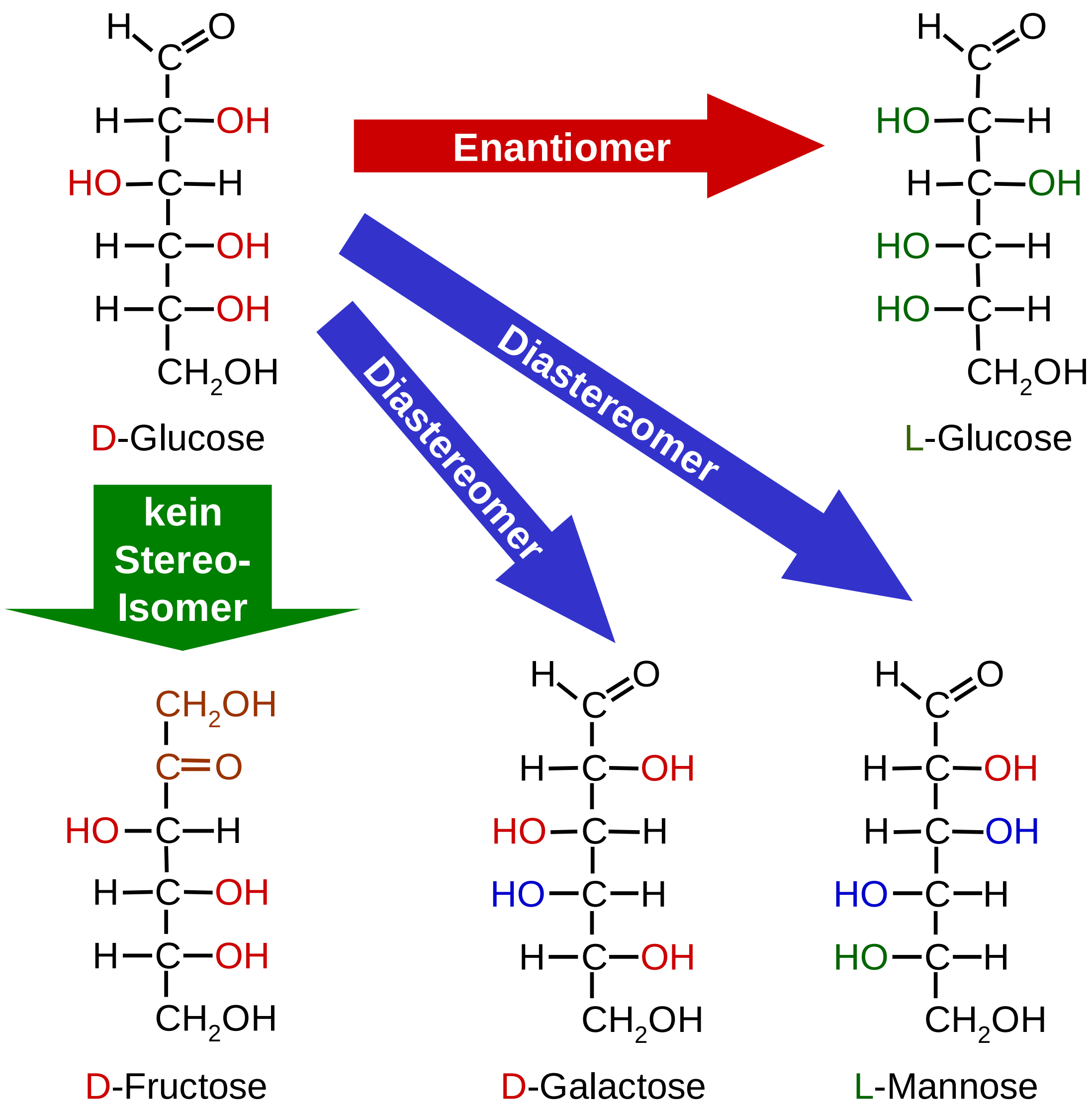





| | D-Glucose | L-Glucose | D-Mannose | D-Galactose |
|---|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt: | 150°C | 150°C | 132°C | Zers.: 167°C |
| $[\alpha]_D^{20}$: | +53,3° | –53,3° | +13,8° | +80,0° |


© Prof. J. Gasteiger et al.

# Stereoisomerie der Glucose

*Exkurs*




**$2^4$ = 16 Stereoisomere**

1. **D-Glucose**

2. 1 Enantiomer:
   L-Glucose

3.-16. 14 Diastereomere
(7 Enantiomerenpaare):
D-, L-Allose
D-, L-Altrose
D-, L-Mannose
D-, L-Gulose
D-, L-Idose
D-, L-Galactose
D-, L-Thalose



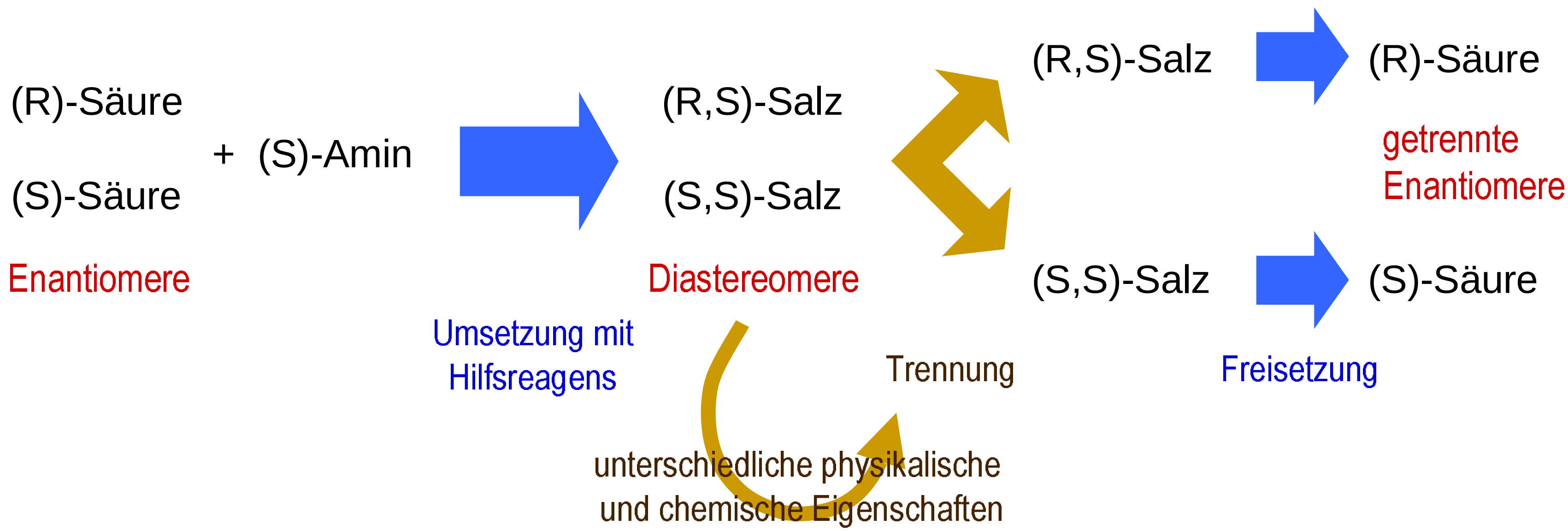
© Prof. J. Gasteiger et al.

# Racemat-Trennung

*Exkurs*

**Racemat** = 1:1-Gemisch beider Enantiomere

Umsetzung mit einem chiralen Reagens:




weitere Trennverfahren:

- enzymatische Umsetzung eines Enantiomers
- chromatographische Trennung durch chirale Säulen

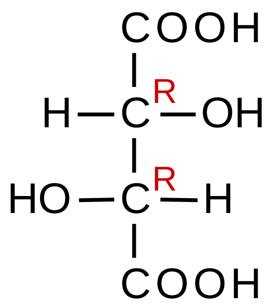


© Prof. J. Gasteiger et al.

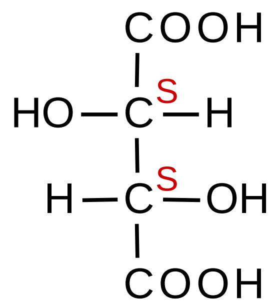
# Weinsäure

Weinsäure besitzt zwei chirale C-Atome,

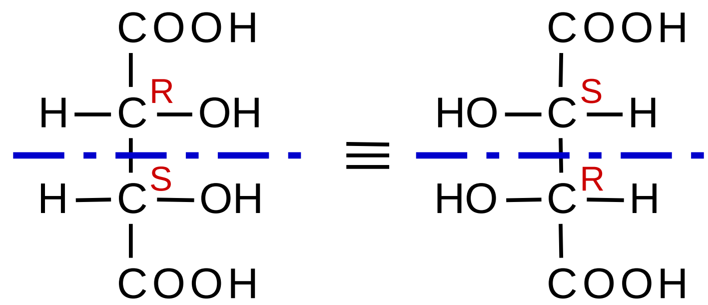
es gibt jedoch nur drei Stereoisomere:




(+)-Weinsäure

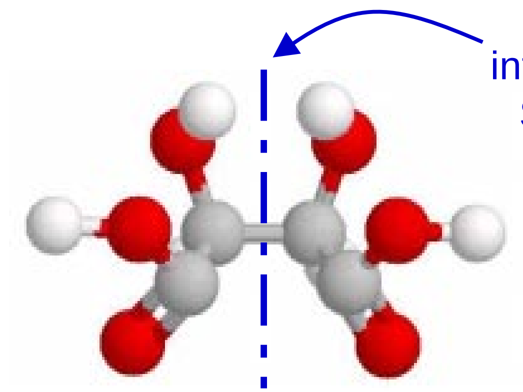



(−)-Weinsäure




*meso*-Weinsäure

Enantiomere



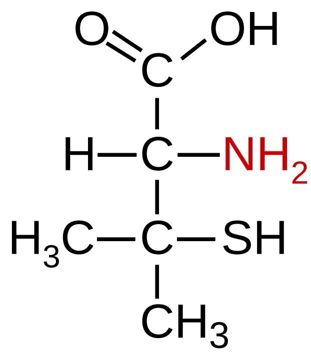
intramolekulare Spiegelebene



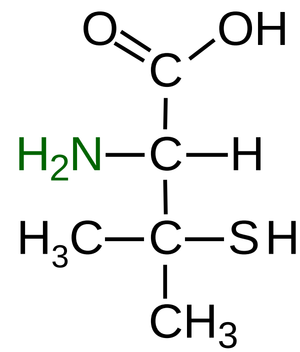
© Prof. J. Gasteiger et al.

# Penicillamin

*Exkurs*



D-Penicillamin



L-Penicillamin

D-Penicillamin kommt als Therapeutikum zum Einsatz:

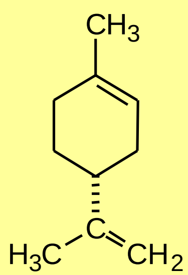
- bei der Wilsonschen Krankheit als Chelatbildner zur Kupferionen-Ausscheidung
- bei Vergiftungen mit Schwermetallen, die hohe Schwefel-Affinität besitzen
- bei Cystinurie zur Auflösung von Cystin-Steinen (Spaltung von Disulfid-Brücken).

L-Penicillamin ist aufgrund seiner Ähnlichkeit mit den proteinogenen Aminosäuren sehr giftig.

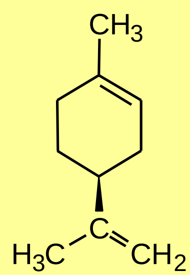

© Prof. J. Gasteiger et al.

# Geruch & Geschmack

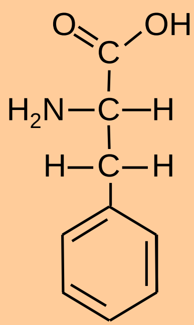
Zahlreiche Aromastoffe sind chiral. Ihr Geruch bzw. Geschmack hängt von der Konfiguration ab.



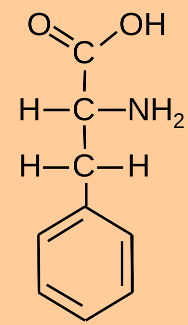

R(+)-Limonen
Aromastoff in
Zitrusfrüchten




S(–)-Limonen
Geruchsstoff
von Koniferen




L-Phenylalanin
Geschmack: bitter




D-Phenylalanin
Geschmack: süß


© Prof. J. Gasteiger et al.