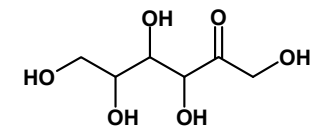
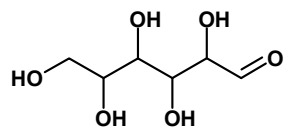
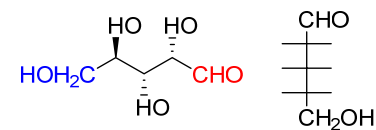
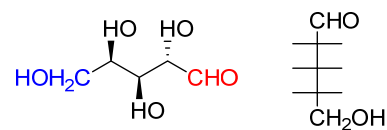
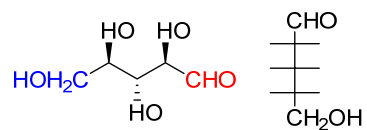
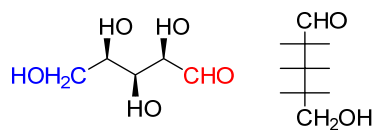
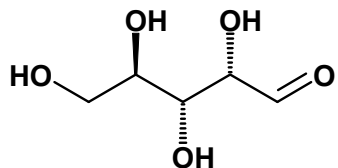
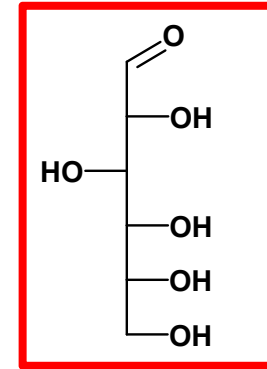
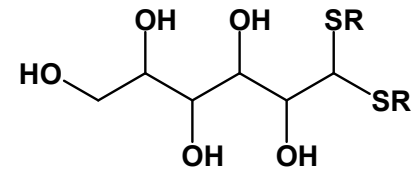
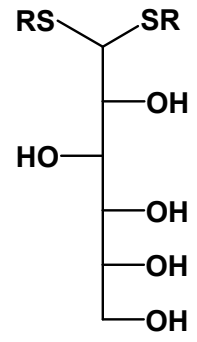
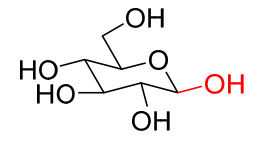
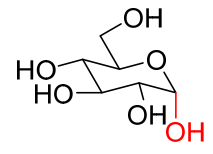
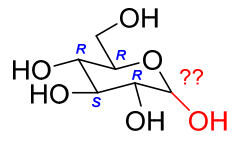


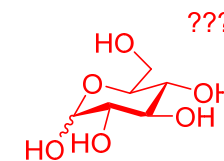
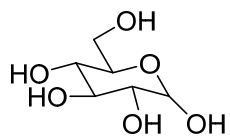
Sławomir Jarosz STEREOCHEMIA ORGANICZNA – wykład 3

Jak ze wzorów zig-zag przejść na wzory Fischera??









---

*W jaki sposób wyznaczyć konfigurację absolutną cząsteczki*

# Wyznaczanie konfiguracji absolutnej metodami rentgenograficznymi

Dyfrakcja promieni X na lekkich jądrach (H, C) daje obraz *zależny jedynie od położenia*.

Jądra ciężkich atomów pochłaniają promienie X w pewnym zakresie krzywej absorpcji. Jeśli  $\lambda$  odpowiada progowi absorpcji ciężkiego atomu to obok absorpcji nastąpi przesunięcie fazowe (*anomalna absorpcja*). To zjawisko pozwala określić nałożenia atomów w przestrzeni

---

## Obliczenia kwantowo - mechaniczne

### Spektroskopia CD (połączenie obliczeń z regułami empirycznymi)

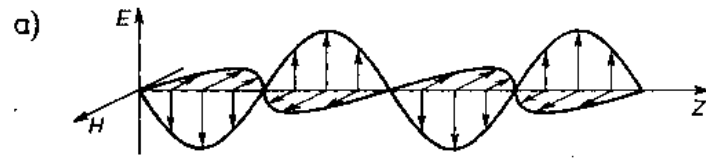
SKRĘCALNOŚĆ, **skręcalność optyczna**, właściwość substancji optycznie czynnej, polegająca na skręcaniu płaszczyzny polaryzacji światła podczas przechodzenia światła spolaryzowanego przez tę substancję;

➤ **skręcalność właściwa** — skręcenie (~~w stopniach~~) płaszczyzny polaryzacji światła monochromatycznego podczas przechodzenia przez 10-centymetrową warstwę roztworu związku optycznie czynnego zawierającego 1 g tego związku w 1 cm<sup>3</sup>;

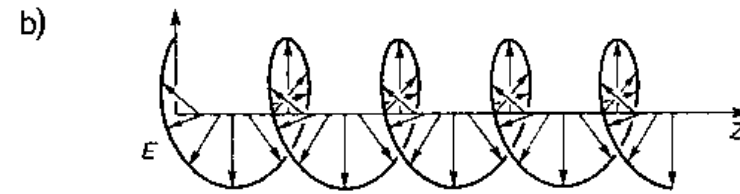
➤ **skręcalność molowa** — iloczyn skręcalności właściwej i  $1/_{100}$  masy molowej związku optycznie czynnego; kąt skręcenia (mierzony w odpowiednich warunkach, zwykle w temp. 20°C) płaszczyzny polaryzacji światła monochromatycznego charakteryzuje daną substancję — jest jej indywidualną cechą, w przypadku roztworów związków optycznie czynnych — zależy także od stężenia;

Pomiar kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła jest wykonywany w polarymetrach.

**Zjawiska chiralooptyczne. Oddziaływania światła spolaryzowanego z chiralnym ośrodkiem**



a. Światło płasko spolaryzowane



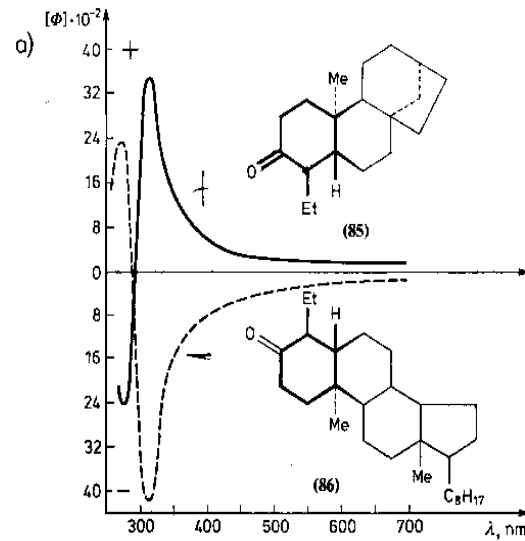
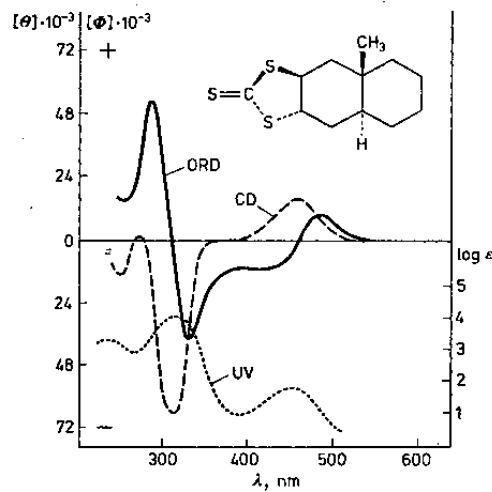
b. Światło kołowo spolaryzowane w prawo

Zróźnicowane opóźnienie lewo- i prawoskrętnie spolaryzowanego światła wytwarza *dwójłomność kołową*

$[\alpha] = \pi/\lambda (n_M - n_P)$ .  $n$  wsp. refrakcji      Zróźnicowana absorpcja prowadzi do *dichroizmu kołowego*

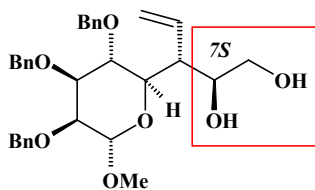
$\varphi = \pi/\lambda (k_M - k_P)$        $k$  wsp. absorpcji światła kołowo spolaryzowanego

Skręcalność właściwa       $[\alpha]_\lambda = 100 \alpha / l c$

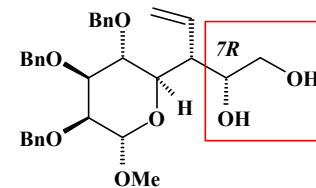


CD jest niewrażliwe na konfigurację(e) centrów odległych od chromoforu

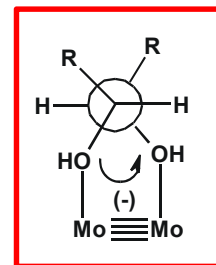
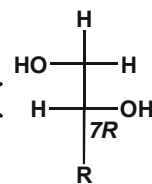
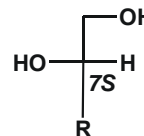
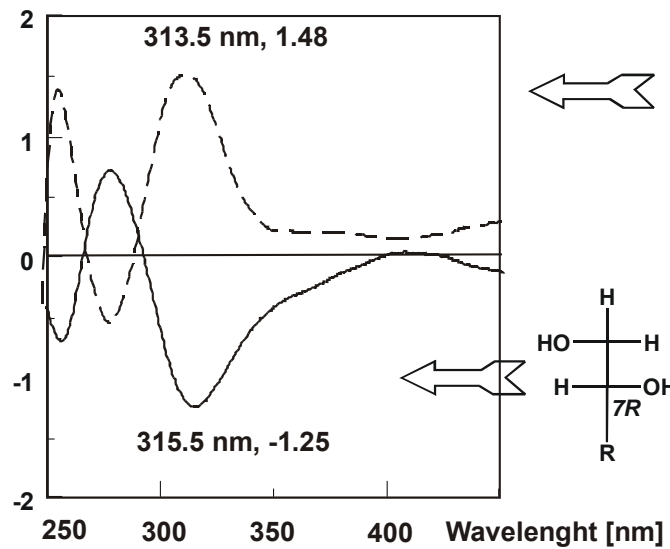
**Spektroskopia CD pozwala na: 1) Potwierdzenie czynności optycznej związku i 2) określenie konfiguracji absolutnej**



Kompleks z  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$



Mol. CD

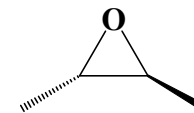




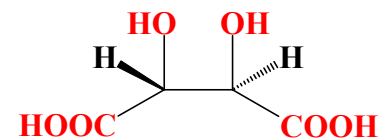
## Wyznaczanie konfiguracji absolutnej. **Obliczenia kwantowo - mechaniczne**

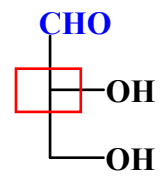
W roku 1934 udało się W. Kuhnowi skorelować polaryzowalność wiązania ze skręcalnością optyczną.

Trudności obliczeniowe jednak spowodowały, że dopiero w roku 1952 opublikowano pierwsze obliczenia skręcalności optycznej *trans*-2,3-epoksybutanu.



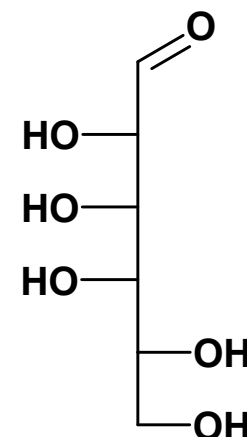
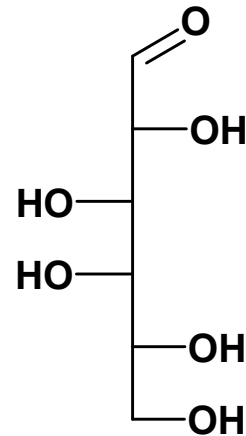
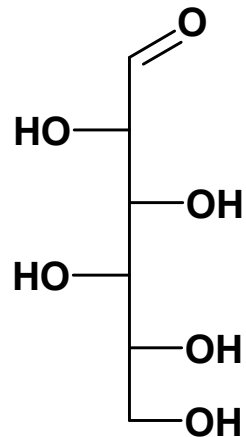
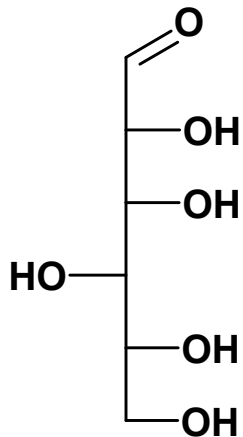
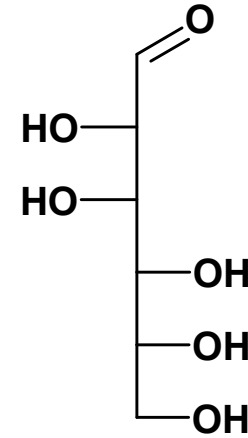
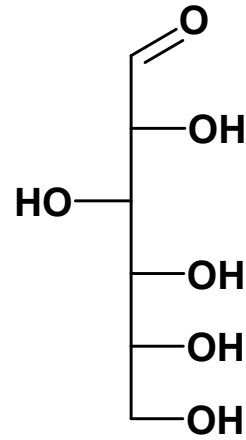
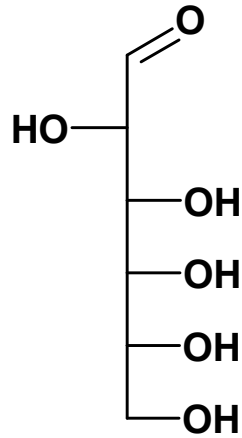
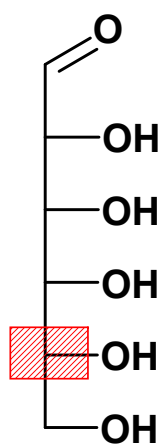
**Ten związek można skorelować z kwasem winowym**  
a następnie z aldehydem glicerynowym





aldehyd  
**D-glicerynowy**

**Ryboza, arabinoza, ksyloza, liksoza**



**Alloza Altroza Glukoza Mannoza Guloza Idoza Galaktoza Taloza**

**All Altruists Gladly Make Gum In Gallon Tanks**

**Jak określono konfigurację wszystkich cukrów ??**

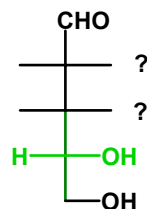
**Dowód Emila Fischera 1891 rok !!!! Nobel 1902**

**Cukry są optycznie czynne ( $[\alpha]_D$  różne od 0)**

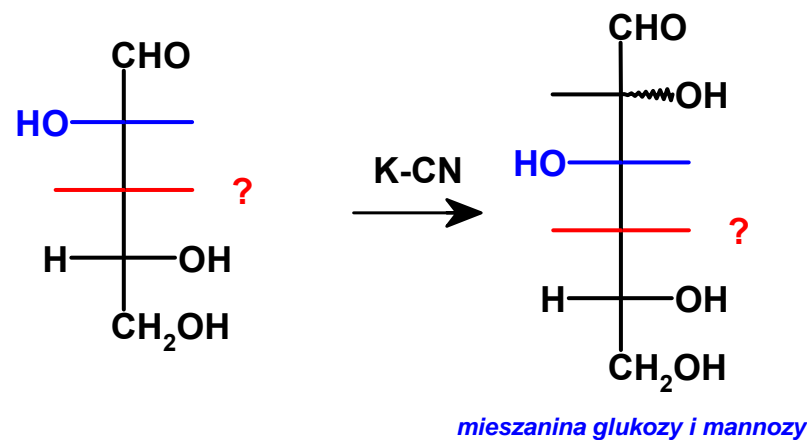
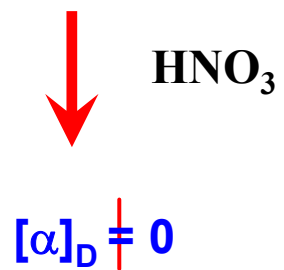
E. Fischer miał do dyspozycji tylko polarymetr +  $\text{HNO}_3$  + amalgamat

Fischer przyjął **arbitralnie**, że jeśli na ostatnim centrum **chiralnym** grupa OH jest skierowana **w prawo** to związek ma konfigurację **D** (skręcalność dodatnia dextrarotatory)

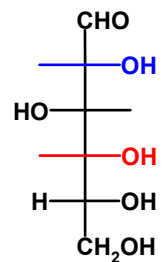
Struktura została zweryfikowana poprzez X-ray w roku 1952



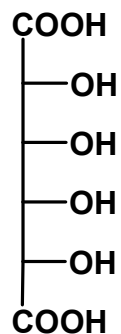
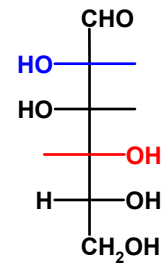
Jaka jest konfiguracja D-arabinozy ???



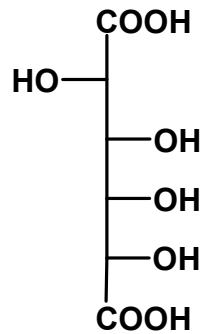
Utlenianie glukozy i mannozy daje optycznie czynne di-kwasy



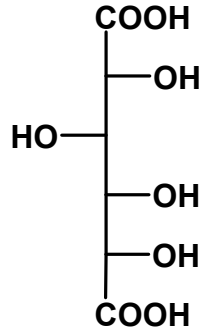
który wzór odpowiada glukozie a który mannozie



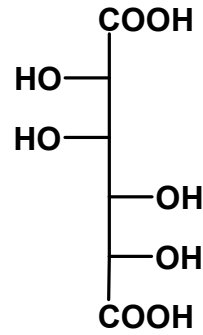
*allo-*



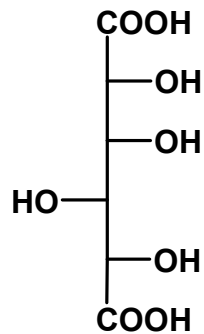
*altro-*



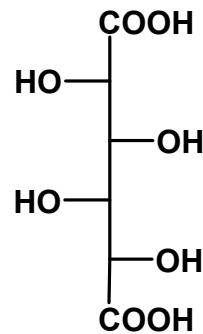
*gluko-*



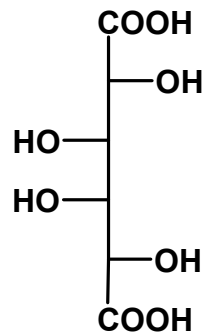
*manno-*



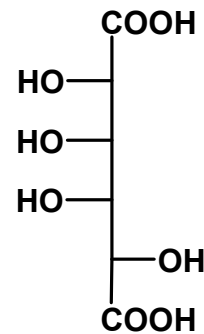
*gulo-*



*ido-*



*galakto-*



*talo-*