

STEREOIZOMERIJA

Stereoizomeri su molekuli kod kojih su atomi povezani na isti način, ali se razlikuju po prostornom rasporedu

Zaslужni za razvoj stereochemije



Biot

1815 - 1817. otkriva da rastvori mnogih supstanci zakreću ravan polarizovane svetlosti



Paster

1850 otkriva da optičku aktivnost uzrokuje nesimetrični raspored atoma u molekulu



Van' t Hoff

1874. opisuje kako su atomi u molekulu raspoređeni u prostoru

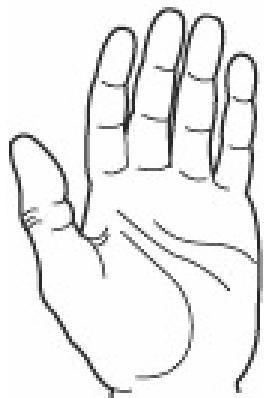
Neki osnovni pojmovi u stereochemiji

- Hiralnost
- Hiralni centar
- Enantiomeri
- Diastereoizomeri
- Apsolutna konfiguracija R,S
- Relativna konfiguracija D,L
- Optička aktivnost

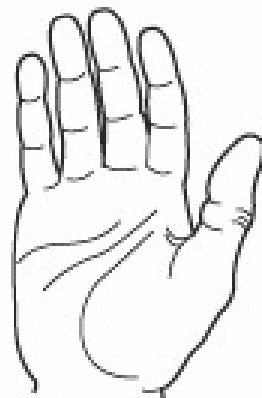
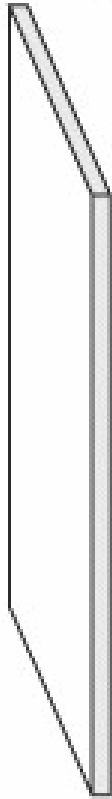
Hiralnost

- Hiralnost je osobina da se dva predmeta odnose kao predmet i njegov lik u ogledalu i ne mogu se poklopiti jedan sa drugim
- izvodi se od grčke reči *cheir* – šaka tj. jednoj šaci svojstven
- Postoji mnogo primera hiralnosti u prirodi

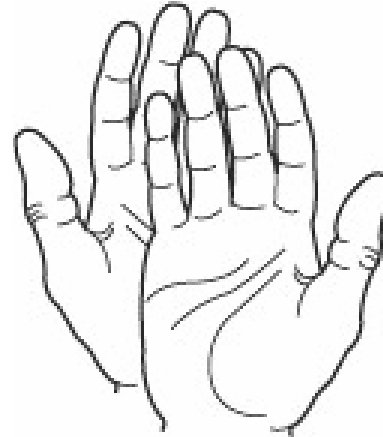
Hiralnost



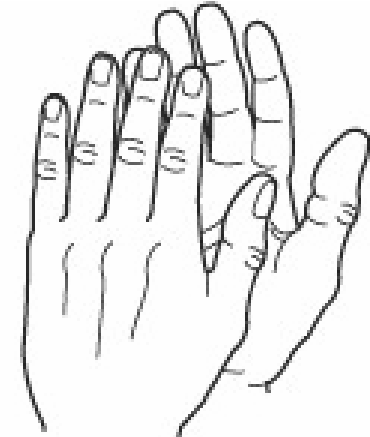
**Leva
šaka**



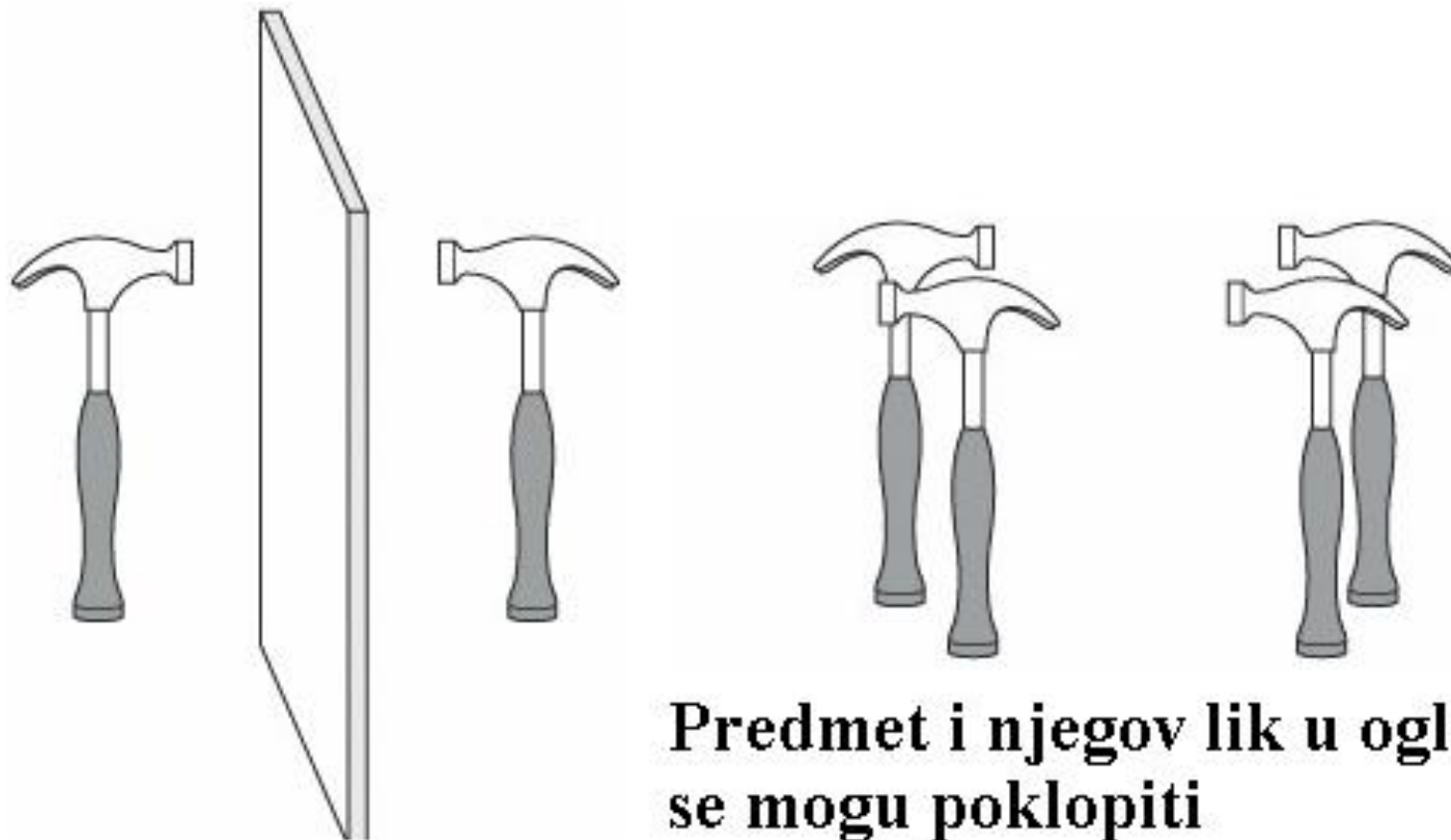
**Desna
šaka**



**Leva i desna šaka se ne
mogu poklopiti**



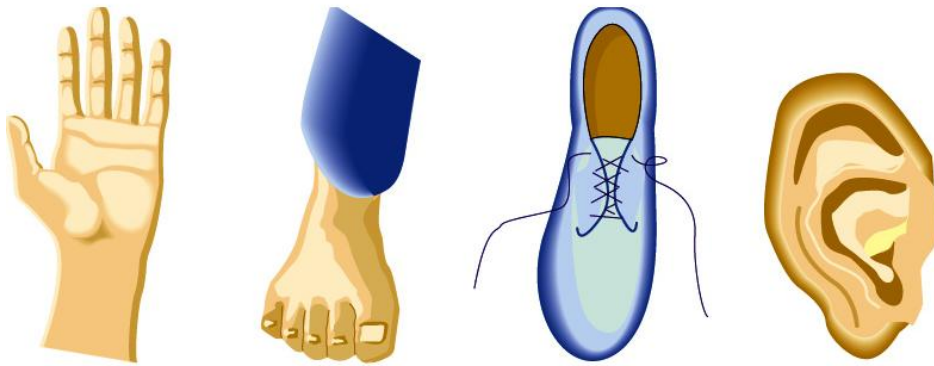
Nehiralni predmeti



Predmet i njegov lik u ogledalu se mogu poklopiti

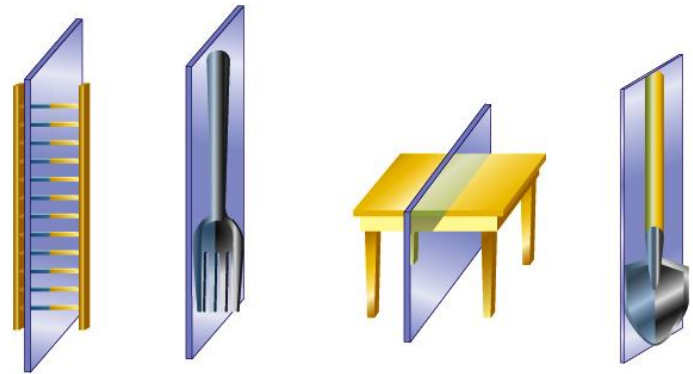
Hiralni i nehiralni predmeti

Hiralni predmeti nemaju ravan simetrije



hiralni predmeti

Predmeti koji imaju ravan simetrije su ahiralni



ahiralni predmeti

Hiralni i nehiralni predmeti

hiralni predmeti



Ruke

nehiralni predmeti



Olovka

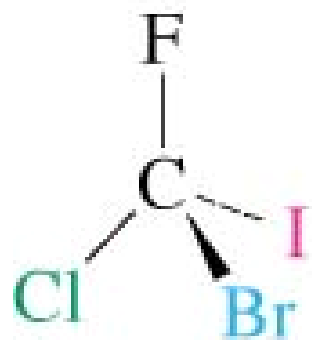


Puževi

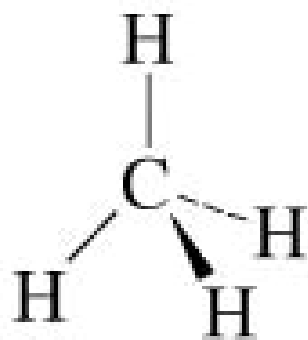
Hiralni i ahiralni (nehiralni) molekuli

- **Hiralni molekuli** se ne mogu poklopiti sa svojim likom u ogledalu
- Parovi molekula koji se odnose kao predmet i njegov lik u ogledalu i ne mogu se poklopiti su **enantiomeri**
- Takva jedinjenja su **hiralna**.

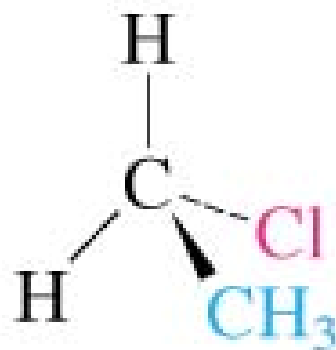
Hiralni i ahiralni (nehiralni) molekuli



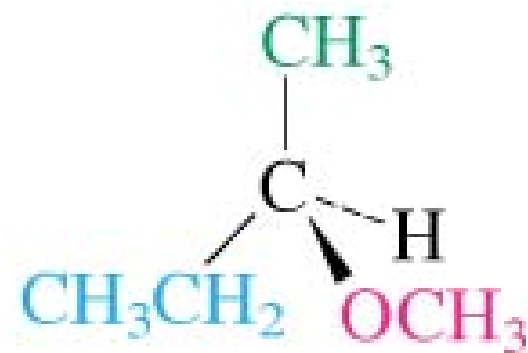
hiralan



ahiralan

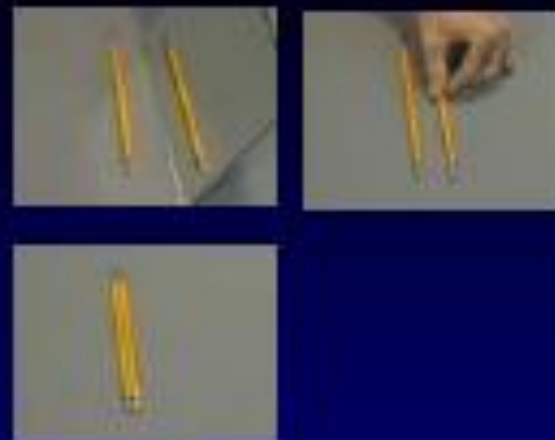


ahiralan

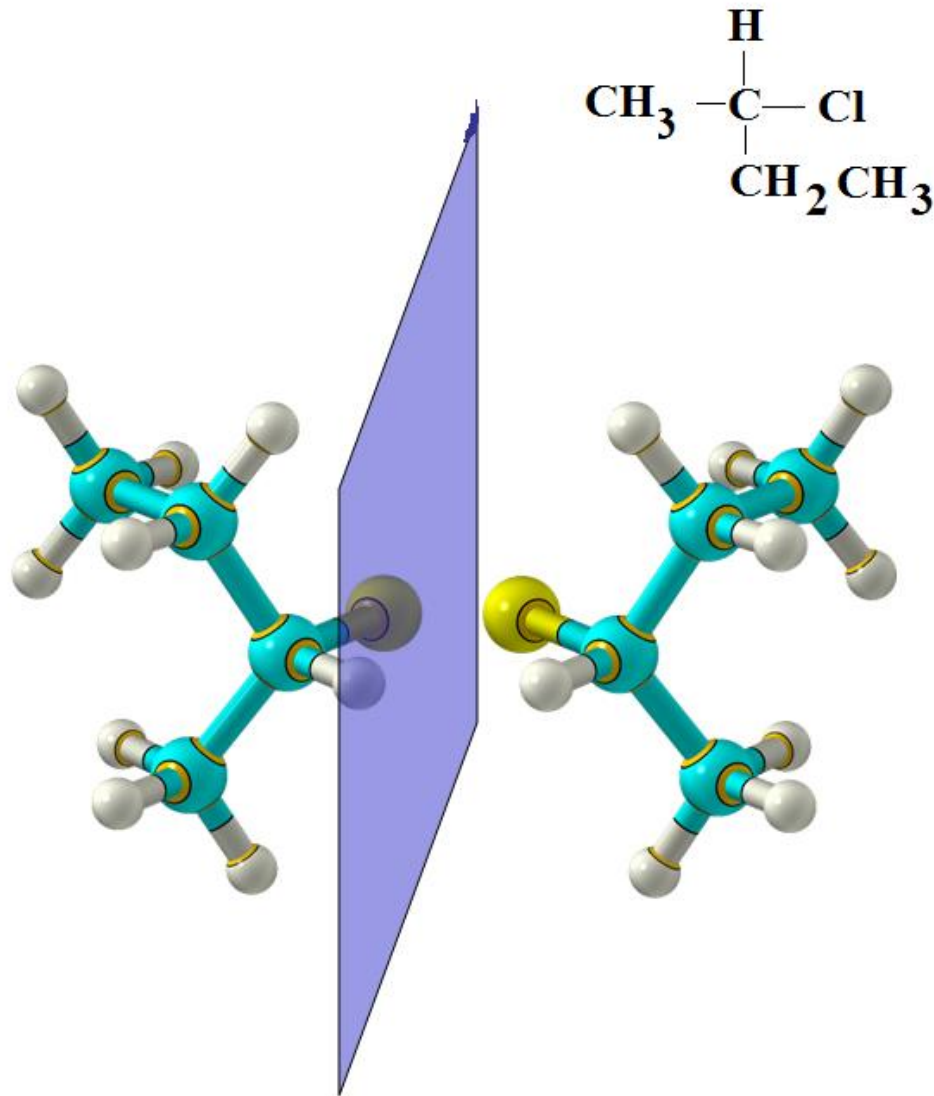


hiralan

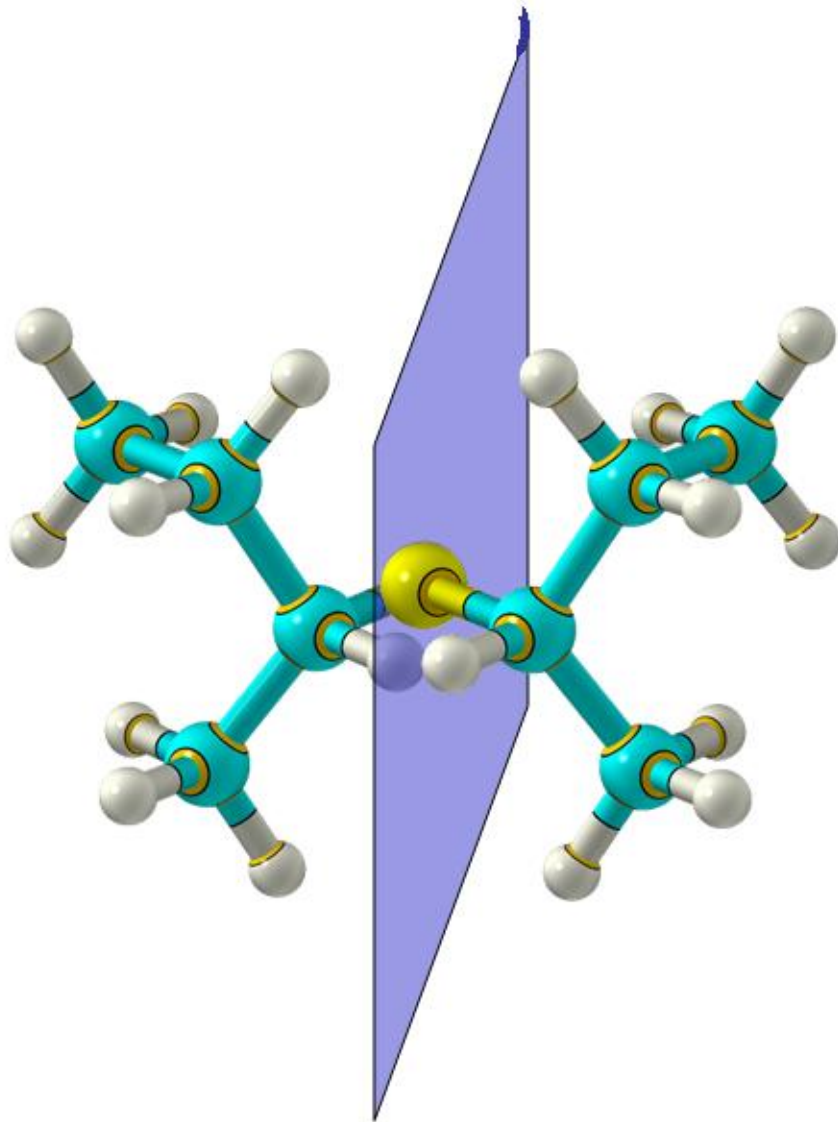
Hiralni i ahiralni (nehiralni) molekuli



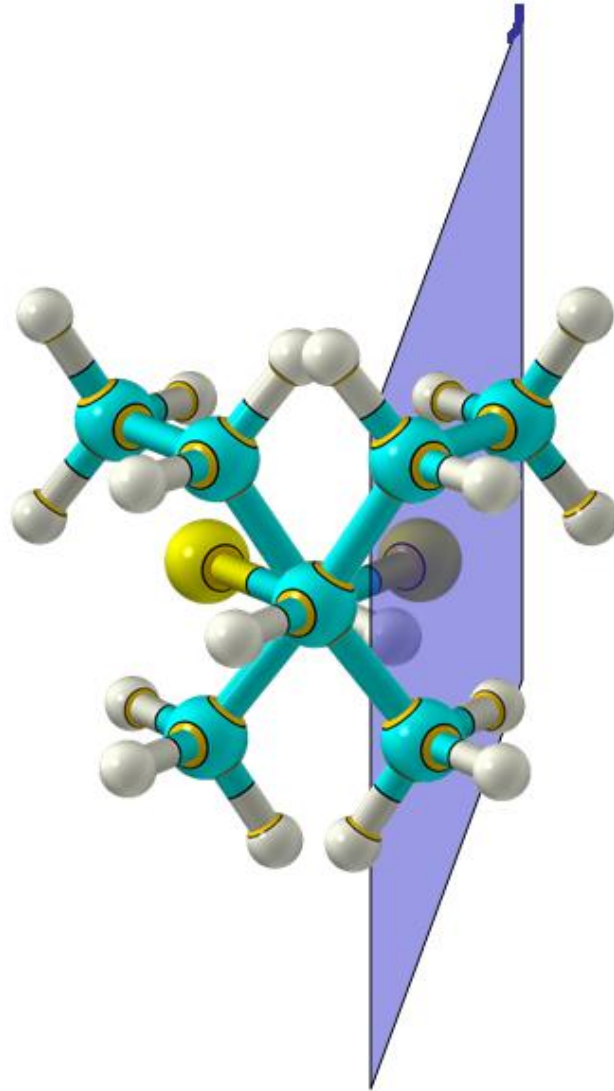
Stereoizomeri



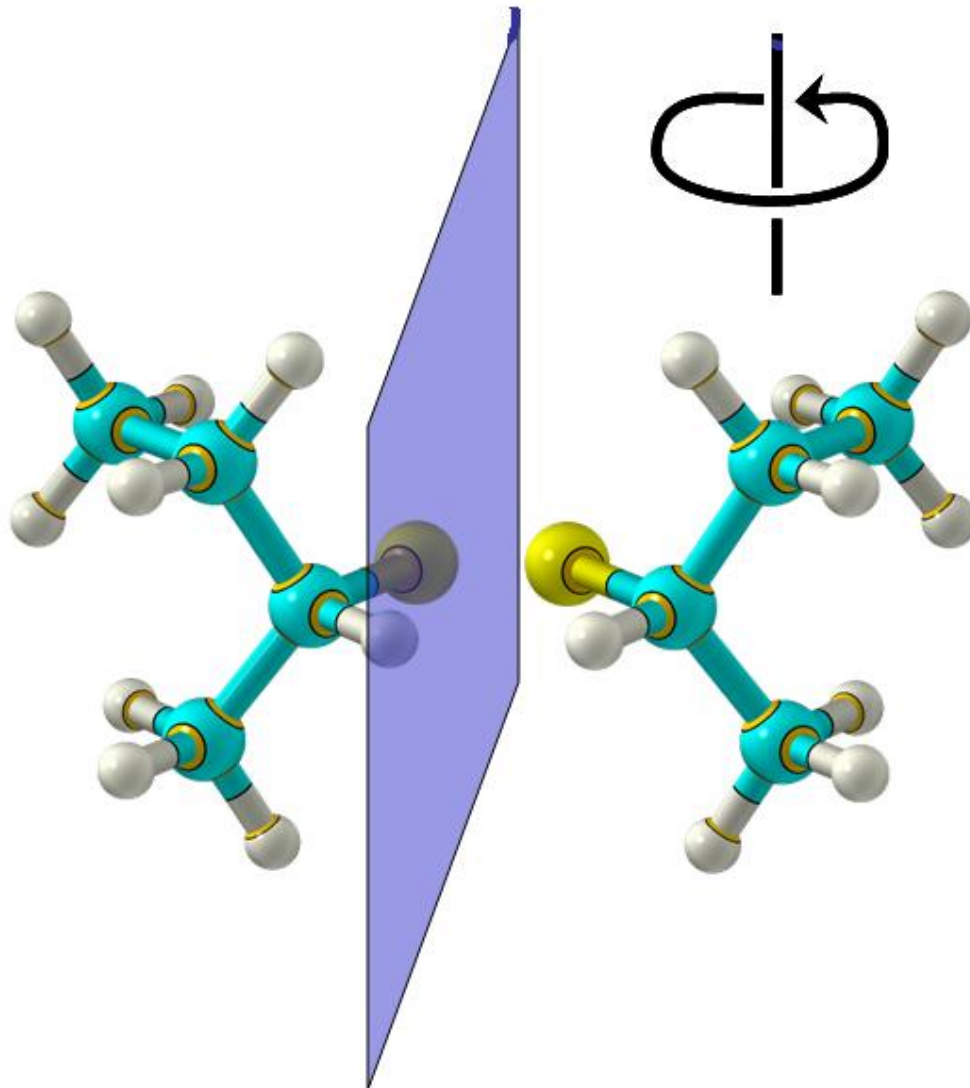
Stereoizomeri



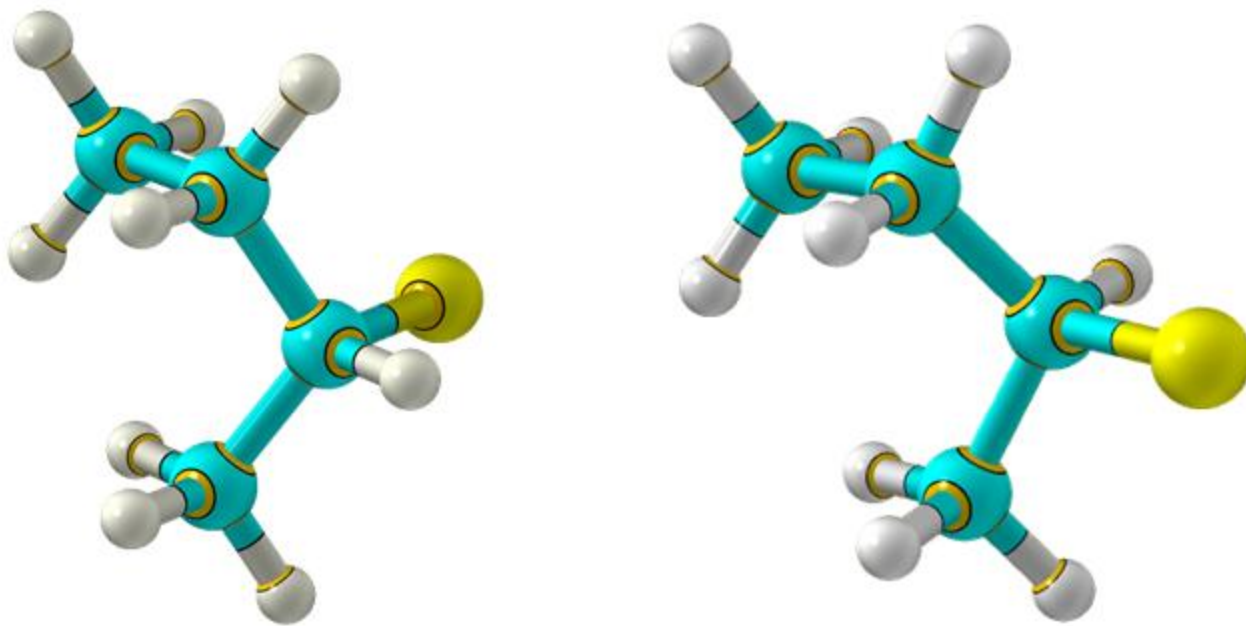
Stereoizomeri



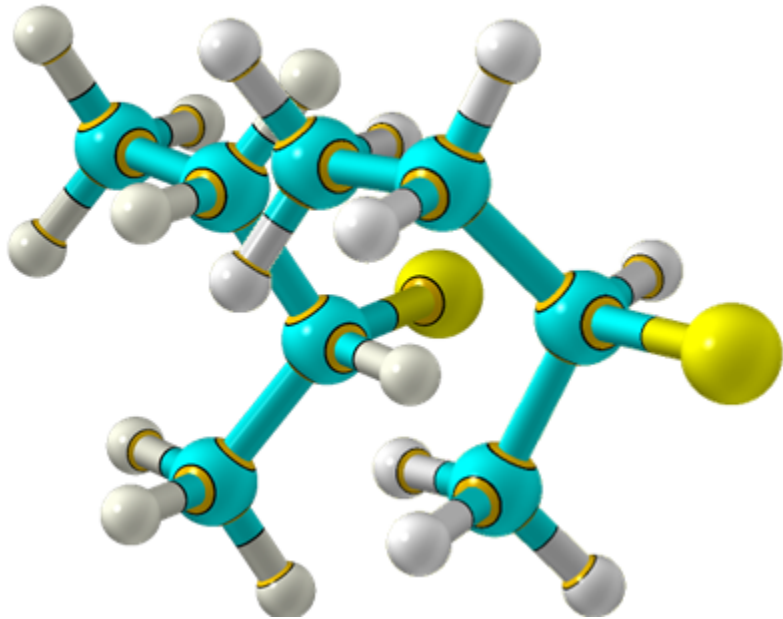
Stereoizomeri



Stereoizomeri



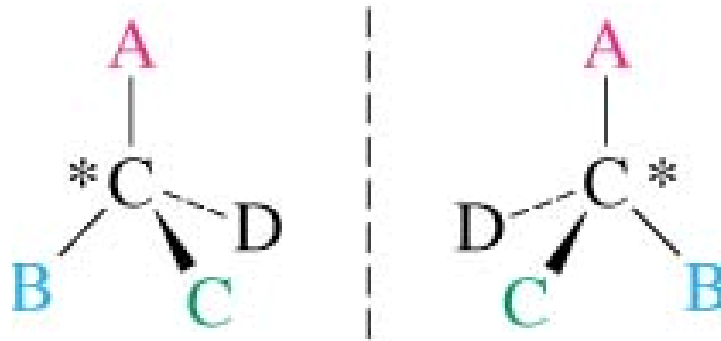
Stereoizomeri



Parovi molekula koji se ne mogu poklopiti sa svojim likom u ogledalu su enantiomeri

Hiralni molekuli sadrže **asimetrični atom** ili **stereocentar**

- Asimetrični atom je onaj atom koji je vezan za četiri različita supstituenta
- U jednom molekulu može biti više stereocentara
- Molekuli sa jednim stereocentrom su uvek hiralni



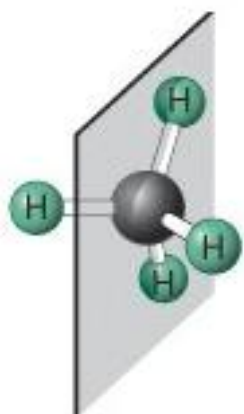
Ravan refleksije (ogledalo)

C* = stereocentar zasnovan na
asimetričnom ugljeniku

Razlikovanje hiralnih i ahiralnih molekula

RAVAN SIMETRIJE

- Hiralni molekuli ne mogu imati ravan simetrije
- Ahiralni molekuli imaju najmanje jednu ravan simetrije (a može i više)

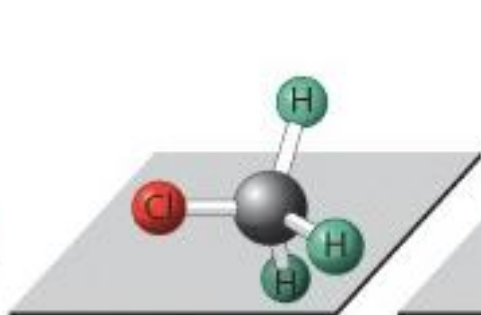


metan

4 ista

6 ravni

ahiralan

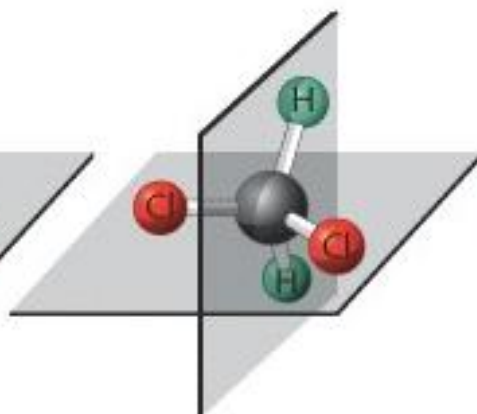


hlormetan

**3 ista
1 različit**

3 ravni

ahiralan

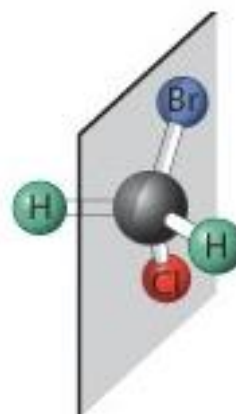


dihlormetan

**2 ista
2 različita
(isti atomi)**

2 ravni

ahiralan

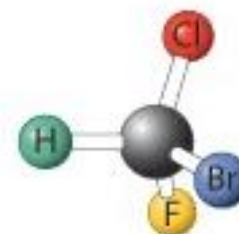


bromhlormetan

**1 isti
3 različita**

1 ravan

ahiralan



bromfluorhlormetan

4 različita

nijednu

hiralan

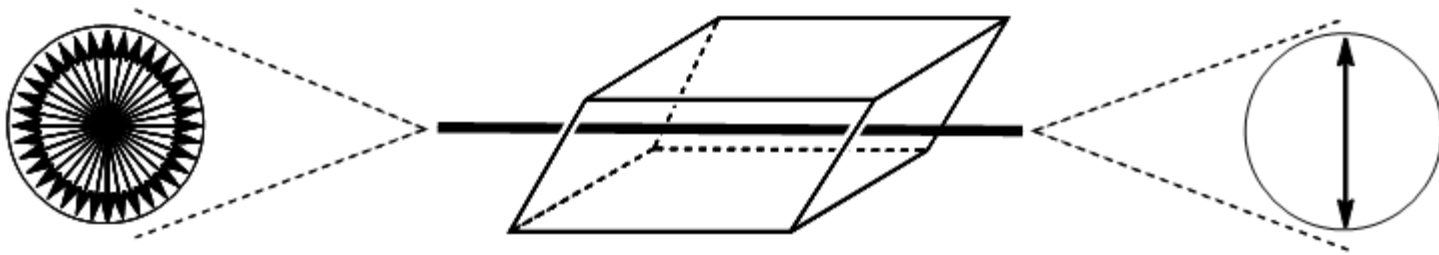
Razlikovanje enantiomera

OPTIČKA AKTIVNOST

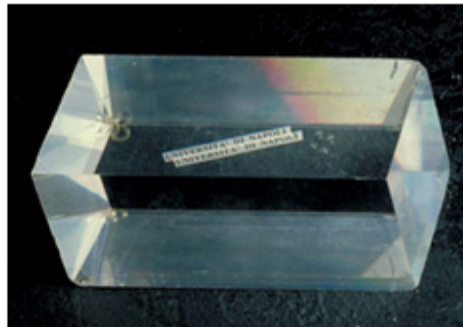
- Najveći broj fizičkih osobina enantiomera je identičan
- Razlikuju se na osnovu zakretanja ugla ravni polarizovane svetlosti (smer zakretanja i veličina ugla)
- Zbog ove osobine enantiomeri se nazivaju i **optički izomeri**
- ova pojava se naziva **optička aktivnost**

Polarizovana svetlost

1678. Kristijan Hajgens otkriva polarizovanu svetlost
svetlosni zrak

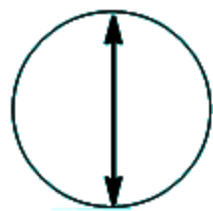


Islandski kalcit
 CaCO_3

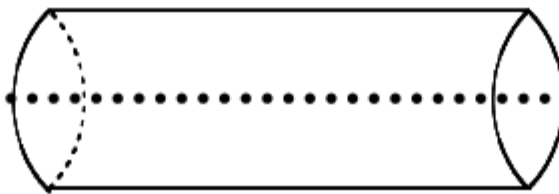


Pojedine supstance zakreću ravan polarizovane svetlosti

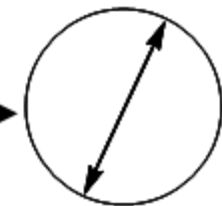
1815: Jean Baptiste Biot



ravan
polarizovane
svetlosti



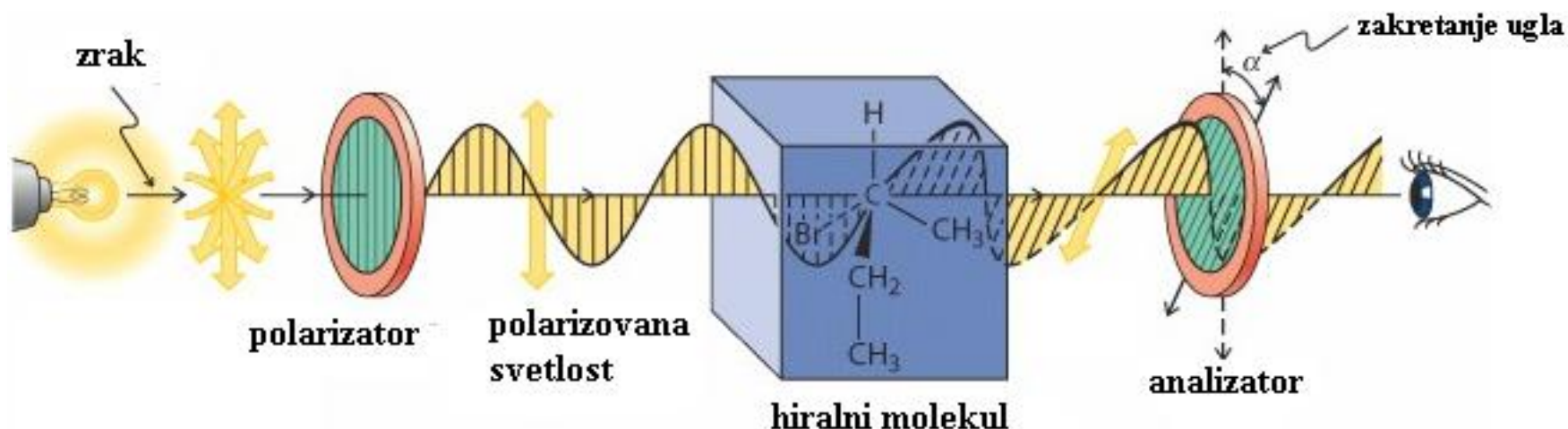
cev sa tečnom orgaskom
supstancom ili njenim
rastvorom



zakrenuta ravan
polarizovane
svetlosti

OPTIČKA AKTIVNOST

enantiomer	Pravac zakretanja ugla polarizovane svetlosti	oznaka
dekstrorotatorni	U pravcu kretanja kazaljke na časovniku	(+)-enantiomer
levorotatorni	Suprotno kretanju kazaljke na časovniku	(-)-enantiomer



OPTIČKA AKTIVNOST

polarimetar



OPTIČKA AKTIVNOST

specifični ugao rotacije

Ugao zakretanja ravni polarizovane svetlosti zavisi od:

- Vrste supstance
- Dužine puta svetlosti
- Koncentracije supstance
- Temperature
- Talasne dužine svetlosti

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

α = izmereni ugao

c = koncentracija (g/mL)

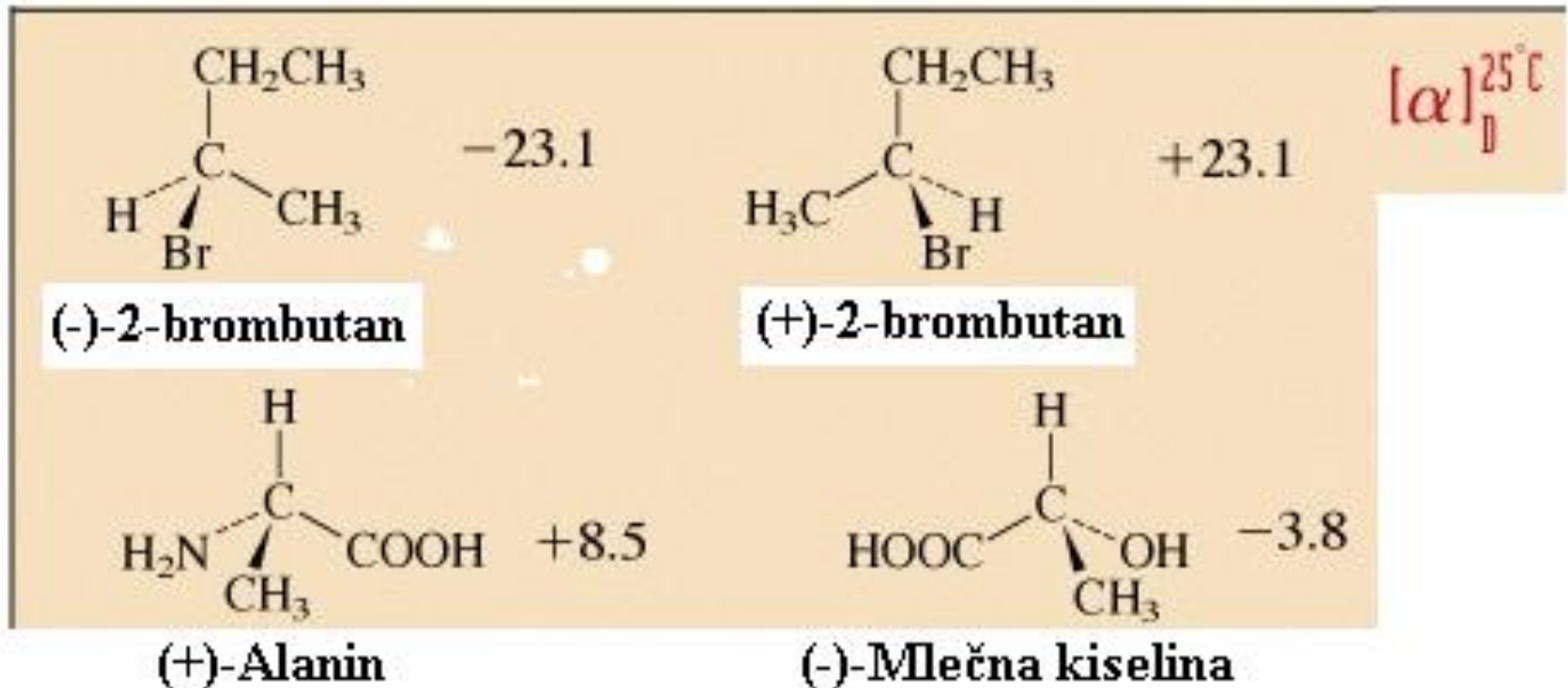
l = dužina ćelije (dm)

D = žuta svetlost natrijumove lampe

T = temperatura (°C)

OPTIČKA AKTIVNOST

- Enantiomeri obrću ravan polarizovane svetlosti za isti ugao ali u suprotnim smerovima
- Smeša istih količina (+)- i (-)- enantiomera je optički neaktivna i naziva se **racemska smeša**

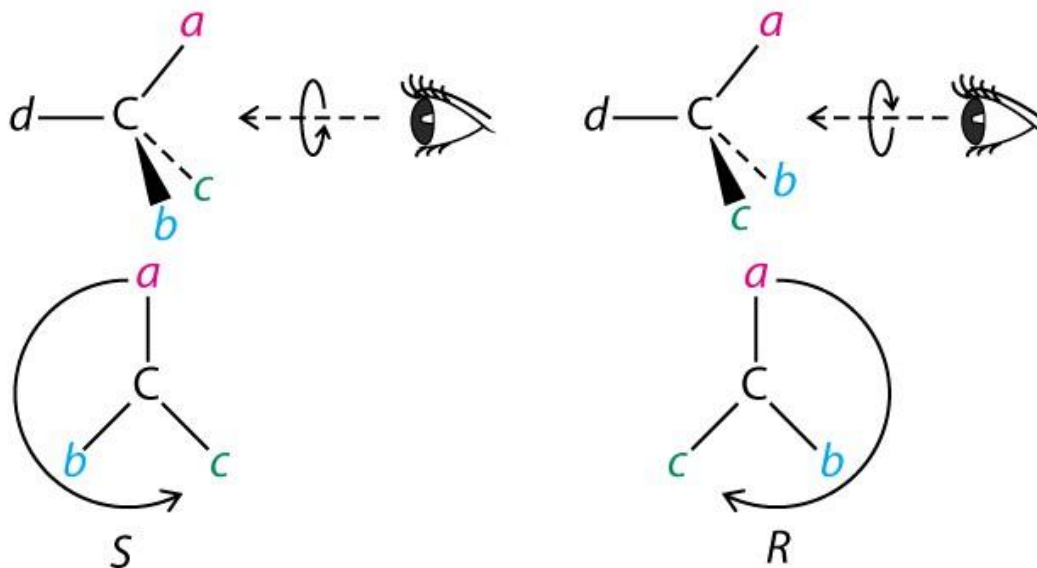


Apsolutna konfiguracija enantiomera

- Nema direktne veze između znaka zaktetanja ravni polarizovane svetlosti i strukture enantiomera
- Trodimenzionalni raspored atoma u molekulu se određuje strukturnom analizom X-zracima ili hemijskom korelacijom sa poznatom konfiguracijom

R i S konfiguracija stereocentara

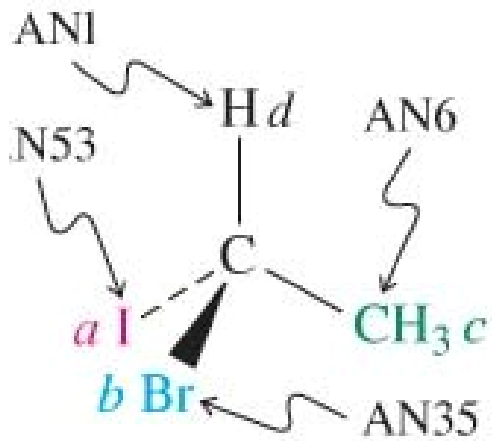
- Rangiranje sva četiri supstituenta na asimetričnom C atomu
- prioritet se određuje sekvencionim pravilima
- a – najveći prioritet; b – drugi prioritet; c – treći prioritet d – najniži prioritet
- supstituent sa najnižim prioritetom se postavi što dalje od posmatrača
- dva moguća rasporeda ostala tri supstituenta prema opadajućem prioritetu



R i S konfiguracija

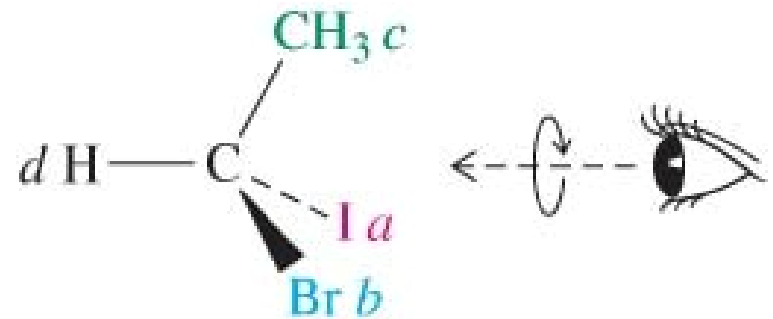
Sekvenciona pravila

Pravilo 1. Prioritet se određuje prema atomskim brojevima. Veći atomski broj – veći prioritet



AN = **atomski broj**

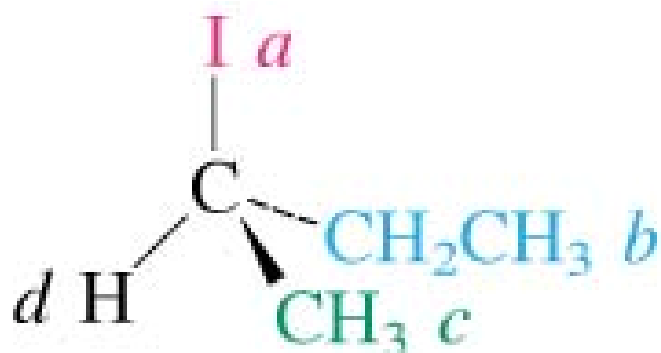
isto je što i



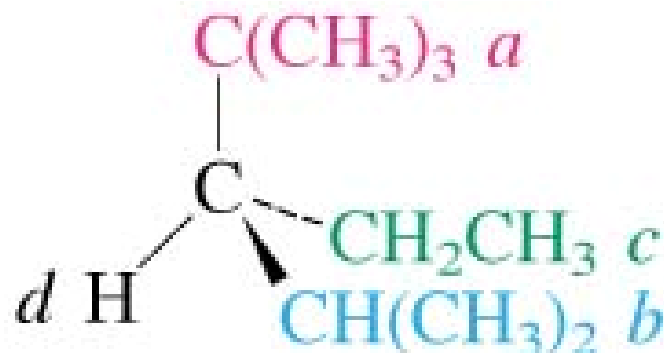
(R)-1-brom-1-jodetan

R i *S* konfiguracija Sekvenciona pravila

Pravilo 2. Ukoliko su dva supstituenta istog reda, kada se porede atomi vezani direktno za stereo centar, rangiraju se elementi duž niza u supstituentu.



(R)-2-jodbutan

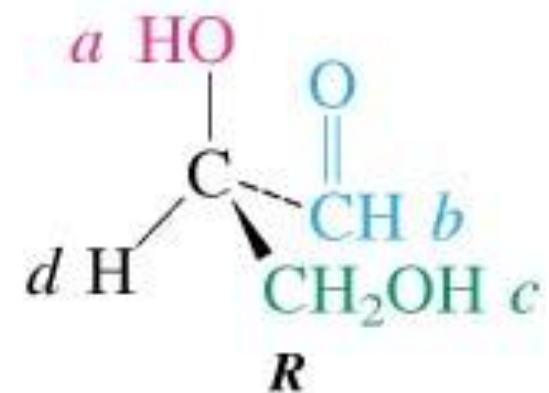
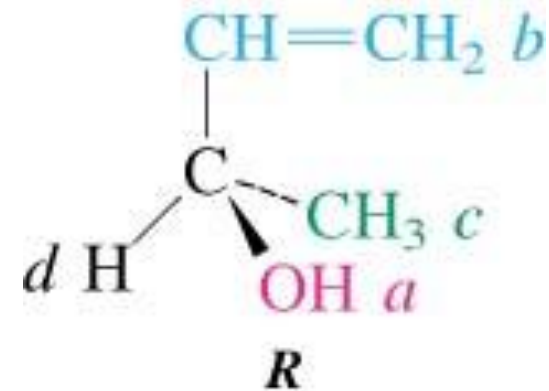


(S)-3-etil-2,2,4-trimetilpentan

R i S konfiguracija

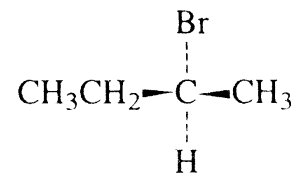
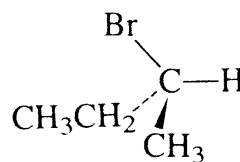
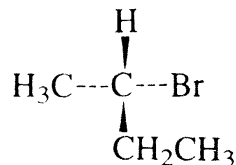
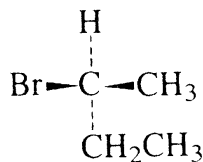
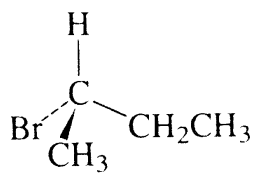
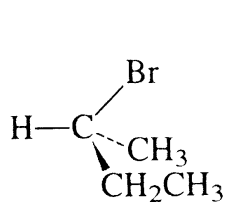
Sekvenciona pravila

Pravilo 3. Dvostruke i trostruke veze se tretiraju kao jednostruke, a broj njihovih atoma se udvostručuje ili utrostručuje.



Prikazivanje enantiomera

Prikazivanje (S)-2-brombutana

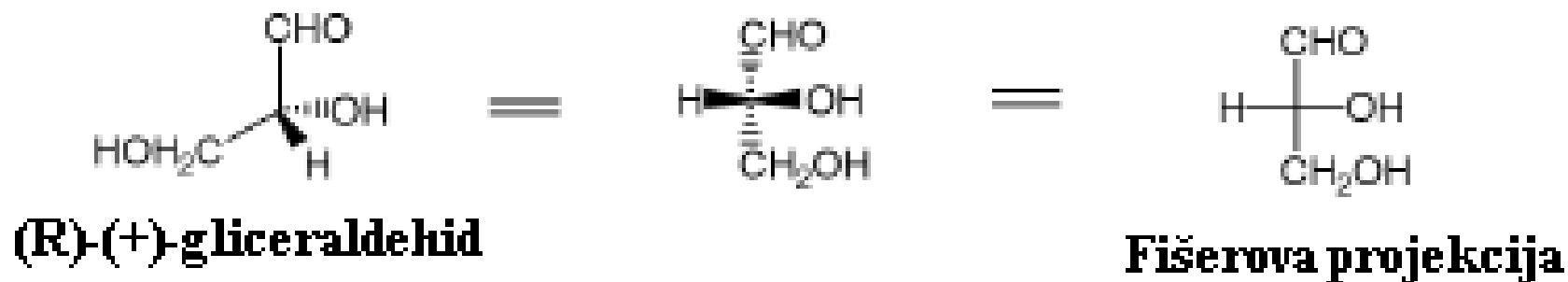
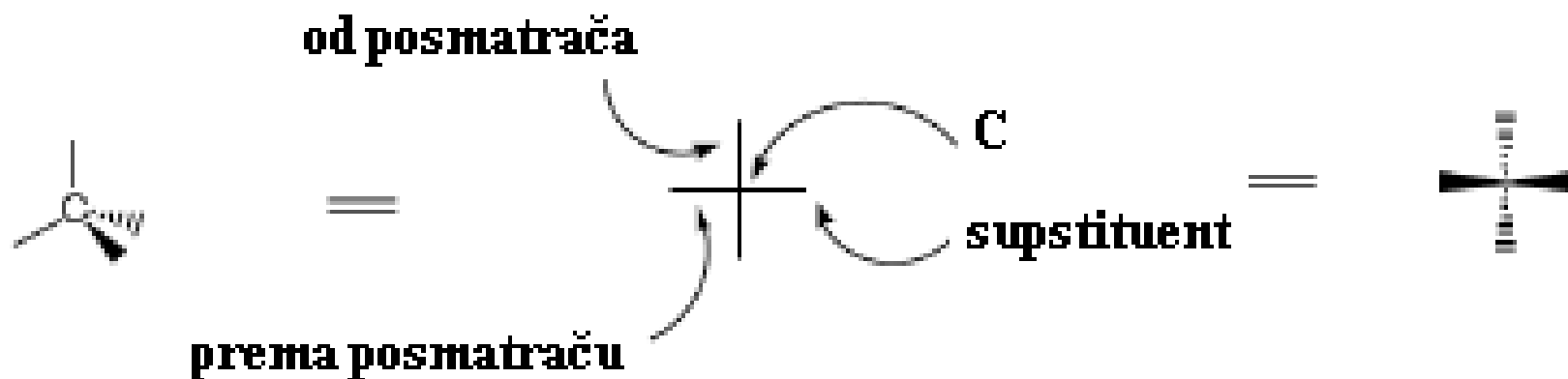


Fišerove projekcije formule

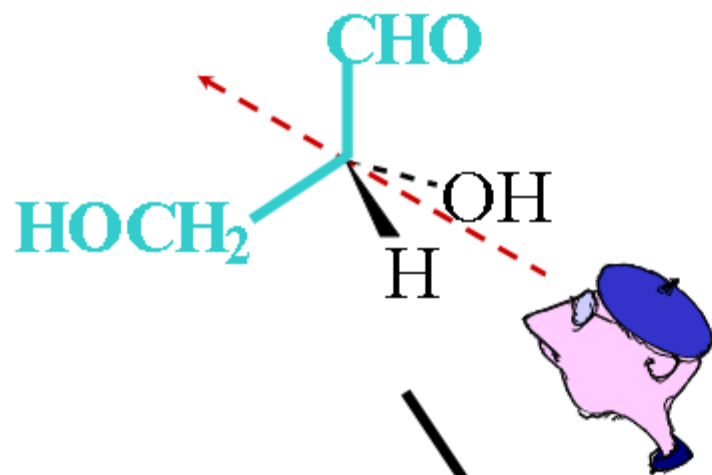
- Standardni način prikazivanja tetraedarskih C atoma i njihovih supstituenata u dve dimenzije.



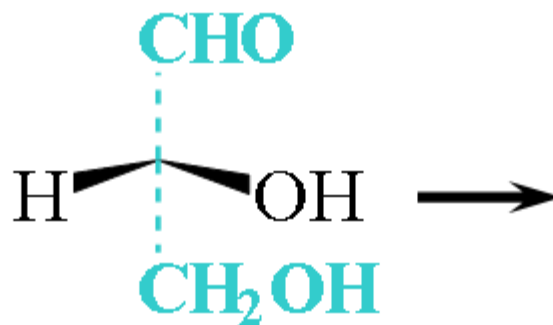
Fišerove projekcione formule



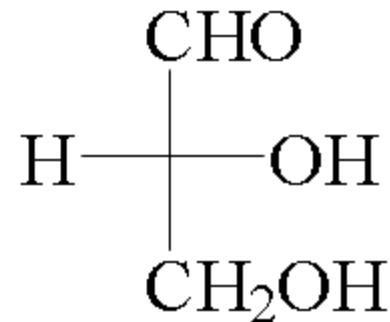
Fišerove projekcione formule



Orjentisati glavni
niz vertikalno
tako da najviše
oksidisana grupa
dođe na vrh



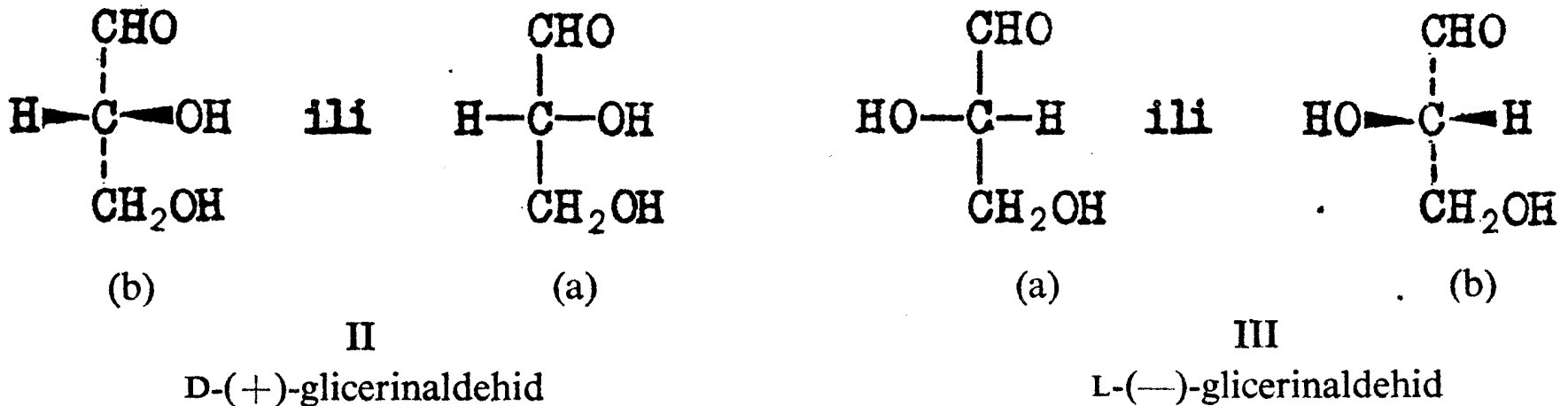
Fišerova projekcija



Relativne konfiguracije

Sistem D i L konfiguracija

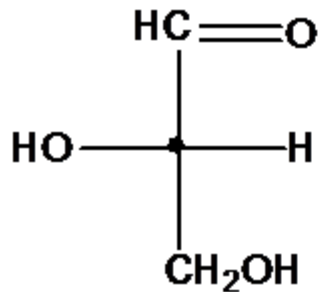
- Do 1951. god. enantiomeri su označavani samo relativnim konfiguracijama
- Relativne konfiguracije u odnosu na proizvoljno predložene konfiguracije za enantiomere glicerinaldehida
- Jedinjenja sa istom relativnom konfiguracijom kao (+)-glicerinaldehid su označavana kao D a ona istom relativnom konfiguracijom kao (-)-glicerinaldehid su označavana kao L.
- Kristalografija sa X zracima je pokazala da je apsolutna konfiguracija D ustvari R a za L je S.



Relativne konfiguracije

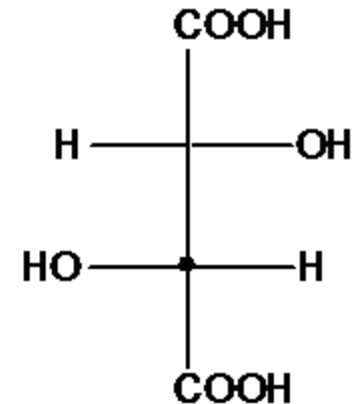
Sistem D i L konfiguracija

(+)-vinska kiselina se sintetiše iz (-)-glicerinaldehida



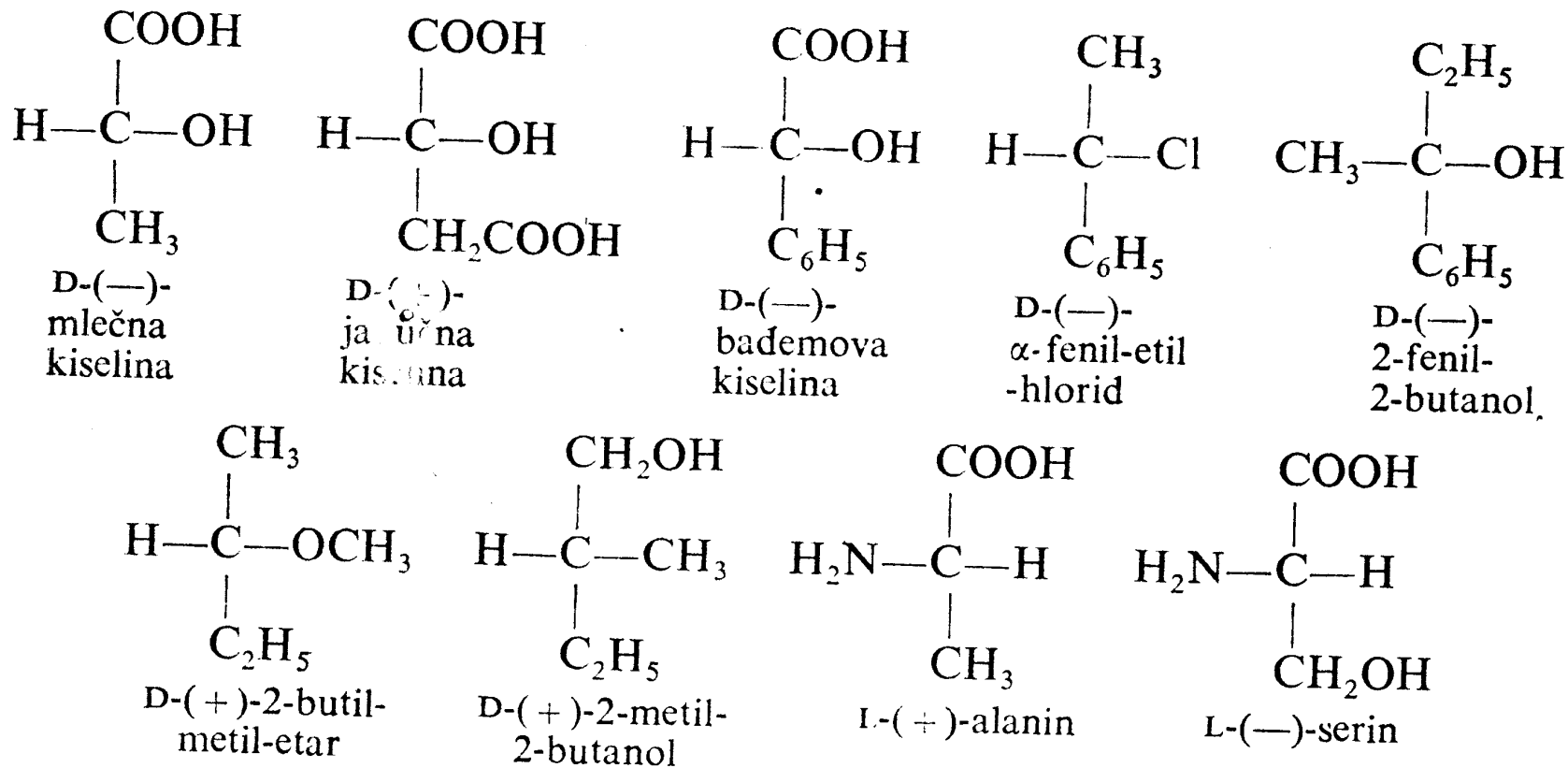
(-)-glicerinaldehid

nekoliko koraka



(+)-vinska kiselina

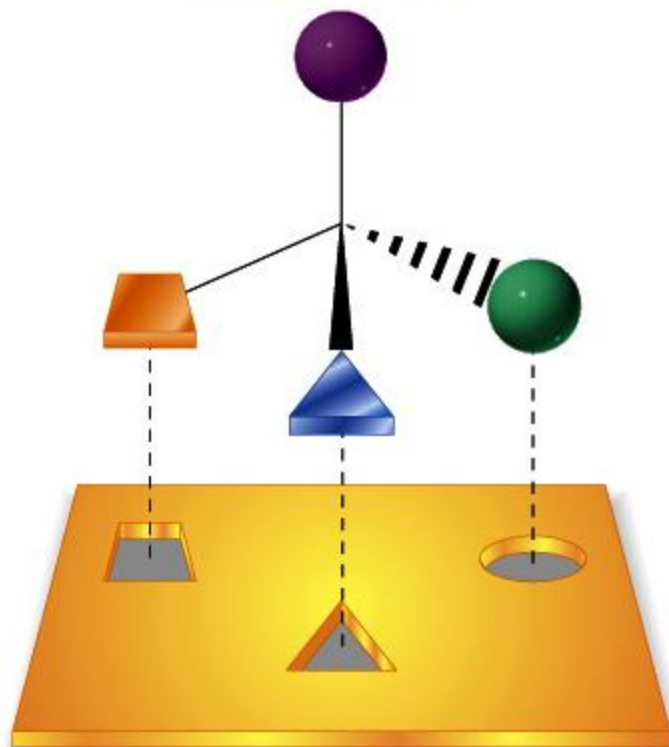
Sistem D i L konfiguracija



Sl. 4-24. Relativne**** konfiguracije nekih jedinjenja s jednim asimetričnim ugljenikovim atomom, i upotreba D-L nomenklature za označavanje konfiguracije

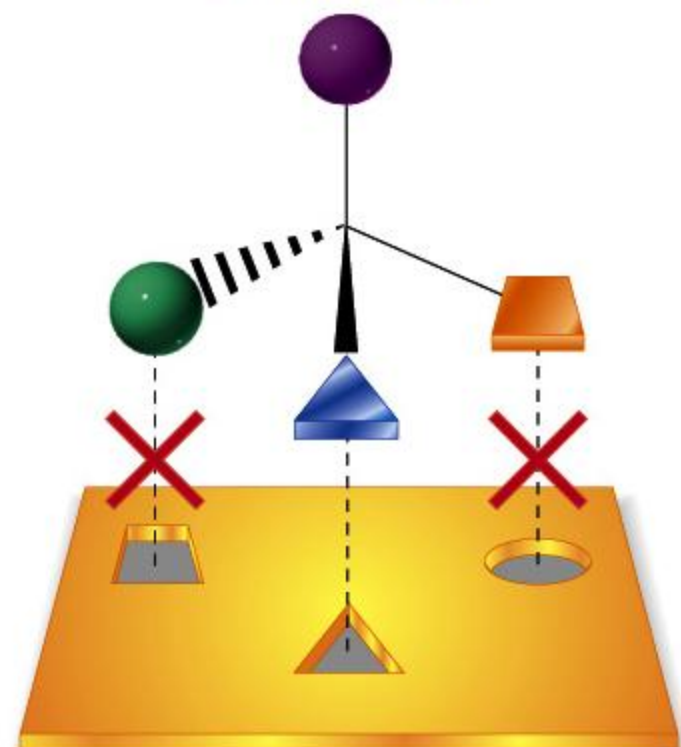
Zašto je stereoizomerija važna

R-enantiomer



mesto vezivanja

S-enantiomer



mesto vezivanja

Stereoizomeri se razlikuju po biloškoj aktivnosti

