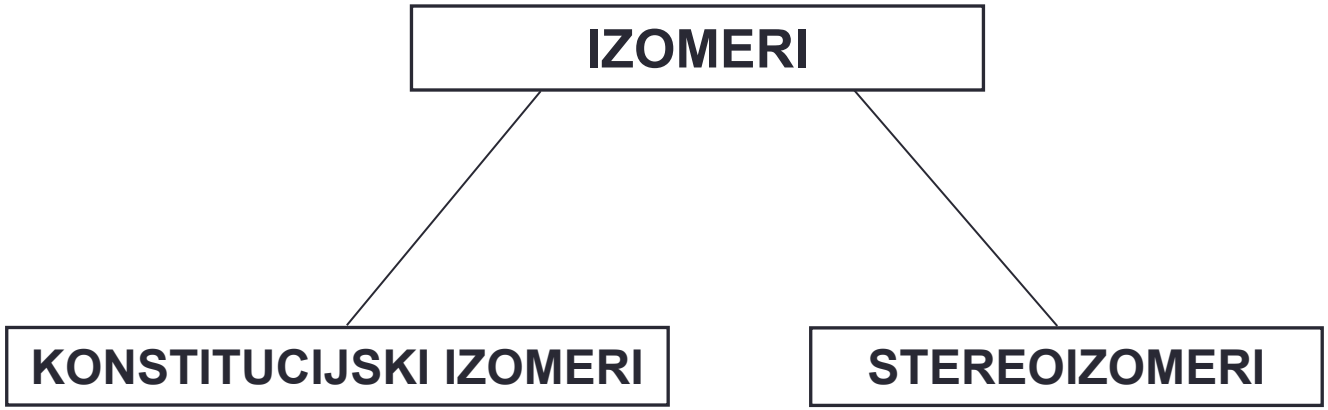
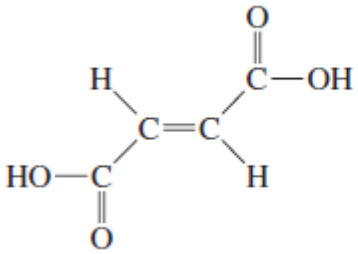
STEREOKEMIJA

● **Stereokemija** proučava trodimenzijsku strukturu molekula.



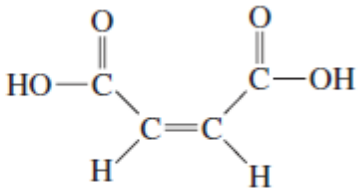
● **Konstitucijski izomeri** (zastarjeli naziv *strukturni izomeri*) – spojevi iste molekulske formule koji se razlikuju po redoslijedu vezivanja (atomi su povezani na različit način).

● **Stereoizomeri** – spojevi iste molekulske formule koji imaju isti redoslijed vezivanja, ali se razlikuju po položaju atoma u prostoru.



fumarna kiselina (t_t = 287 °C)

važan metabolit



maleinska kiselina (t_t = 138 °C)

toksični nadražljivac

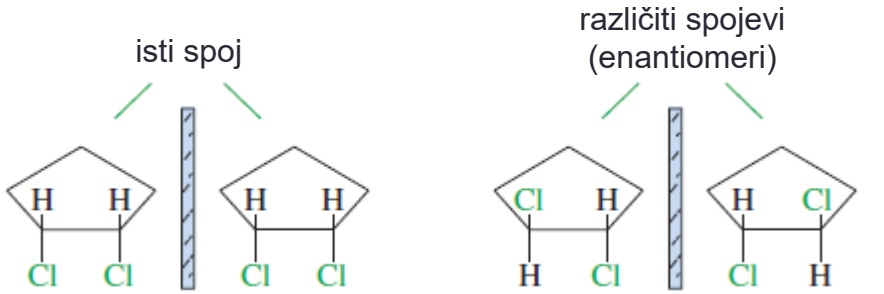
Kiralnost



● **Kiralnost** (grč. *cheir* - ruka*)* – geometrijsko svojstvo nekog predmeta ili prostornog razmještaja točaka ili atoma da se **ne mogu preklopiti sa svojom zrcalnom slikom**.

Kiralnost i enantiomerija organskih molekula

- Organske molekule (kao i drugi objekti) mogu biti kiralne ili akiralne.



cis-1,2-diklorciklopentan **(akiralan)**

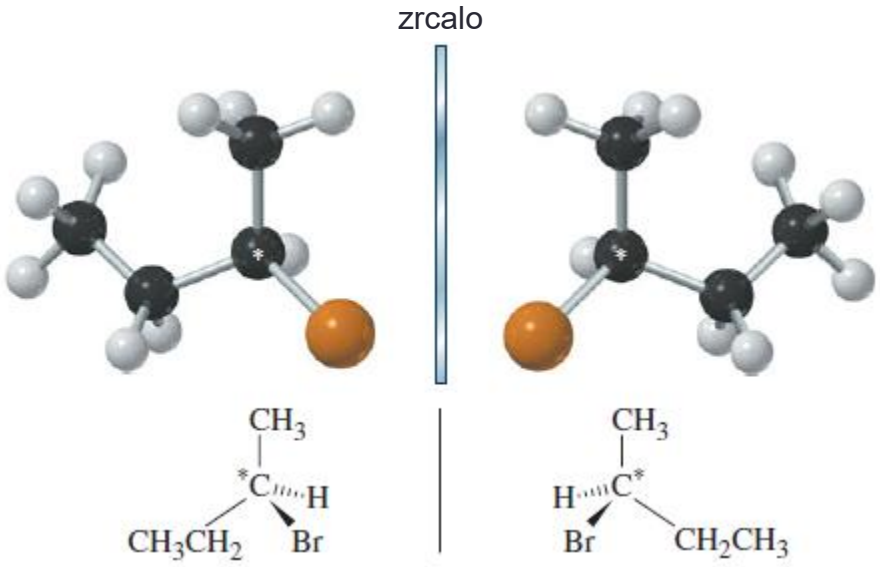
trans-1,2-diklorciklopentan **(kiralan)**

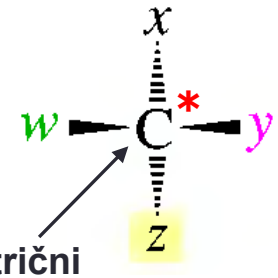
- **Enantiomeri** – izomeri koji su u zrcalnom odnosu i međusobno se ne mogu preklopiti.

- Kiralni spoj uvijek ima enantiomer odnosno neprekloplјivu zrcalnu sliku (npr. *trans*-1,2-diklorciklopentan).

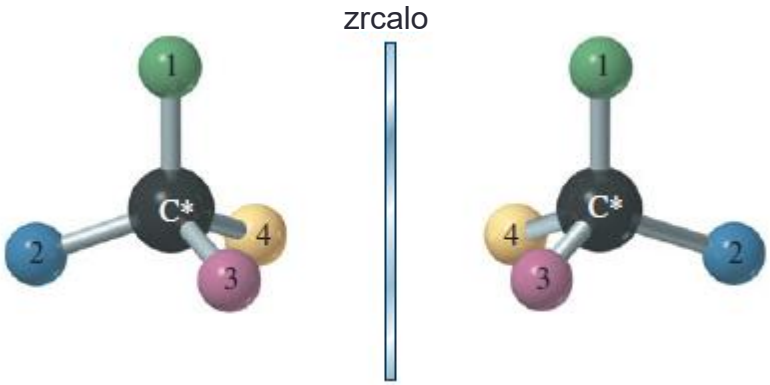
- Akiralni spoj uvijek ima zrcalnu sliku koja je identična izvornoj molekuli odnosno ne može imati enantiomer (npr. *cis*-1,2-diklorciklopentan).

Stereogene jedinice





asimetrični ugljikov atom ili **kiralni** ugljikov atom (*)

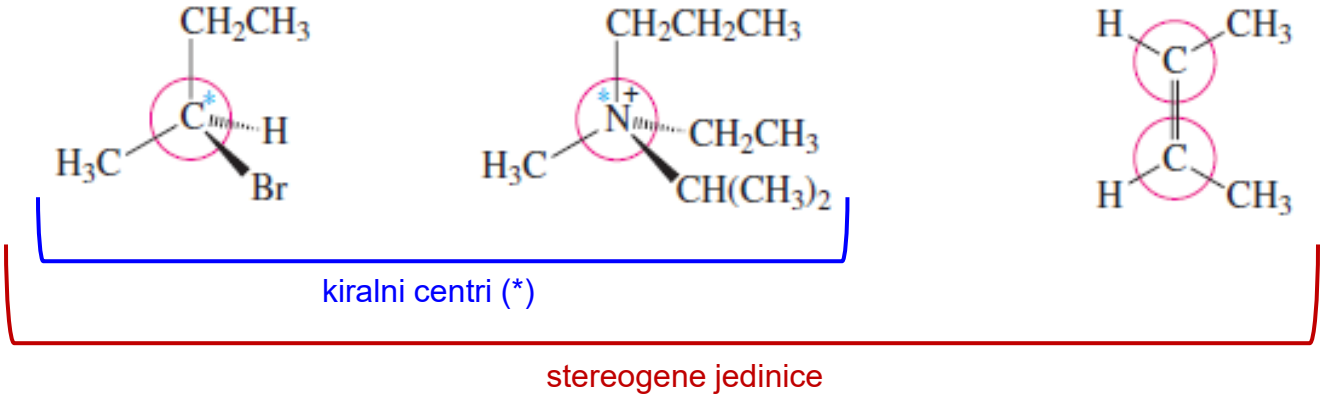


Enantiomeri spoja s asimetričnim ugljikovim atomom

- **Stereogena jedinica** – dio molekule koji se smatra izvorom stereoizomerije, npr. svaki atom na kojemu izmjena dviju skupina daje stereoizomer.

● **Kiralno središte (centar)** (vrsta stereogene jedinice) – bilo koji atom koji posjeduje skup liganada u takvom prostornom razmještaju da se ne mogu preklopiti sa svojom zrcalnom slikom (asimetrični ugljikov atom je najčešći primjer kiralnoga središta).

● **Dvostruko vezani ugljikovi atomi** (vrsta stereogene jedinice) – ukoliko izmjena supstituenata oko dvostruke veze rezultira *cis-trans* izomerima.



● Ako spoj nema asimetrični ugljikov atom, obično je akiralan (postoje iznimke).

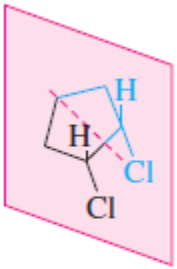
● Ako spoj ima samo jedan asimetrični ugljikov atom, mora biti kiralan.

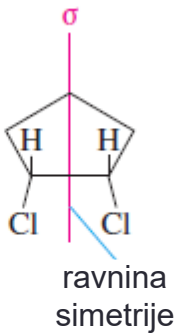
● Ako spoj ima više od jednog asimetričnog ugljikova atoma, može, ali ne mora, biti kiralan.

Simetrija

● **Ravnina simetrije** (σ) ili zrcaljenje – ravnina koja molekulu dijeli u dva dijela pri čemu jedan dio molekule predstavlja zrcalnu sliku drugog dijela.

***cis*-1,2-diklorciklopentan**



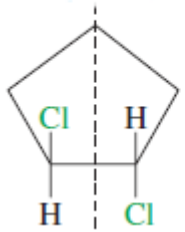


ravnina simetrije

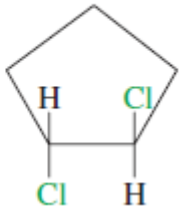
***trans*-1,2-diklorciklopentan**

nije ravnina simetrije

enantiomeri



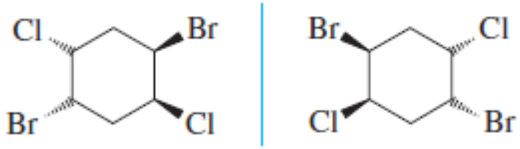
atomi klora ne zrcale se jedan u drugi (isto vrijedi za vodik)



različito od lijeve strukture

● **Nijedna molekula koja ima ravninu simetrije ne može biti kiralna**, čak ni kada sadržava kiralne ugljikove atome.

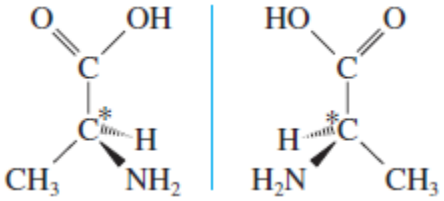
● Obratno ne mora vrijediti. Ako nema ravnine simetrije, ne znači nužno da je molekula kiralna.



akiralna molekula bez ravnine simetrije

(*R*) i (*S*)-nomenklatura asimetričnih ugljikovih atoma

alanin



- **Apsolutna konfiguracija** – stvarni raspored atoma u prostoru.

Cahn-Ingold-Prelogova (CIP) konvencija

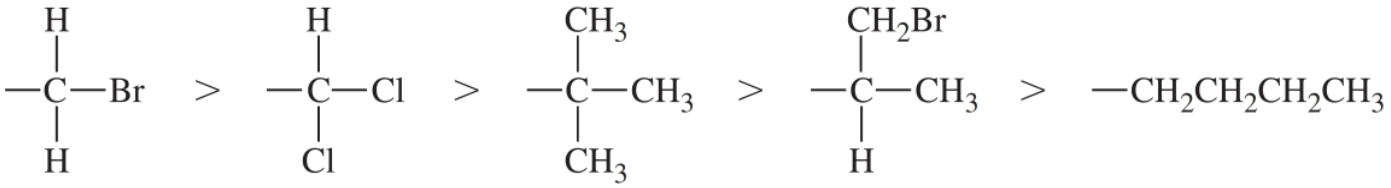
- sustav za imenovanje konfiguracija kiralnih središta prema kojem se svakom asimetričnom atomu ugljika pridružuje oznaka (*R*) ili (*S*) na temelju njegove trodimenzijske strukture.

CIP pravila

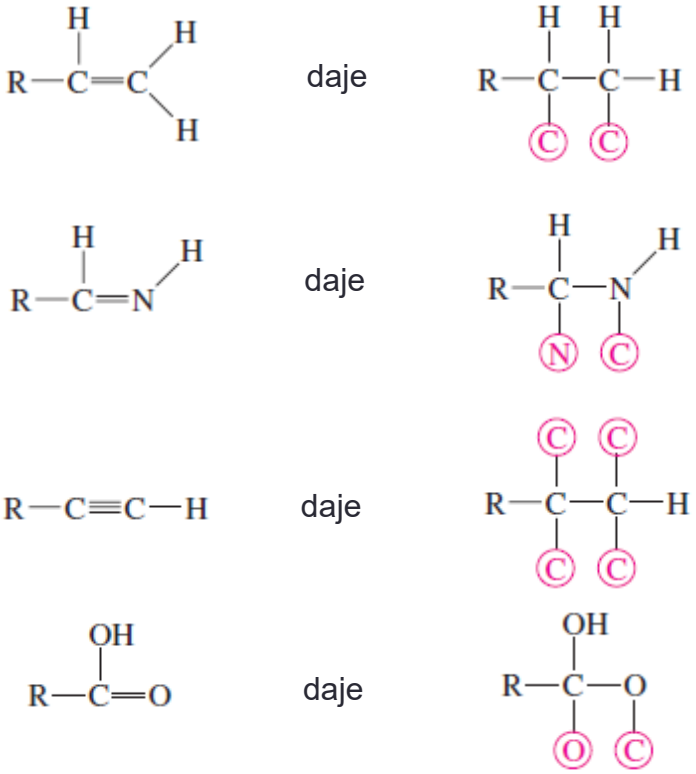
1. Poredati skupine prema prioritetu (1 označava najviši, a 4 najniži prioritet) – atomi s većim atomskim brojem dobivaju viši prioritet (kod različitih izotopa istog elementa, teži izotop ima prioritet).

$$\mathrm{I} > \mathrm{Br} > \mathrm{Cl} > \mathrm{S} > \mathrm{F} > \mathrm{O} > \mathrm{N} > {}^{13}\mathrm{C} > {}^{12}\mathrm{C} > \mathrm{Li} > {}^{3}\mathrm{H} > {}^{2}\mathrm{H} > {}^{1}\mathrm{H}$$

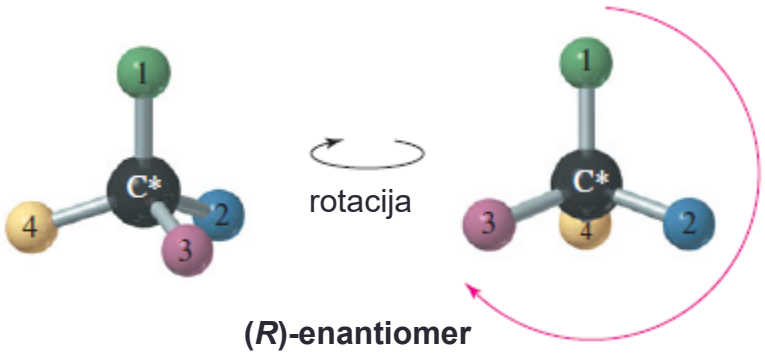
2. Ako su atomi izravno vezani za kiralno središte jednaki, uspoređuju se sljedeći atomi u lancu svake skupine.



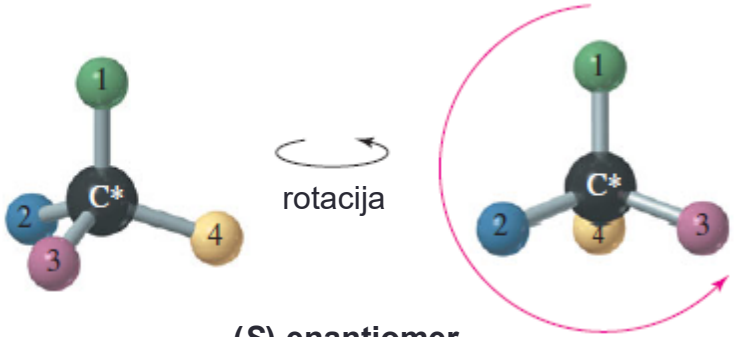
3. Dvostruke i trostruke veze promatraju se kao veze s odvojenim atomima.



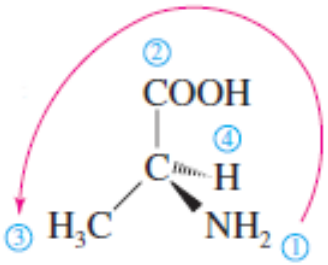
4. Skupinu najnižeg prioriteta usmjeriti od sebe i promatrati molekulu uzduž veze od asimetričnog ugljikovog atoma prema skupini s najnižim prioritetom. Ako prioriteti od 1 do 2 do 3 opadaju u smjeru kretanja kazaljke na satu, asimetrični ugljikov atom dobiva oznaku (*R*) (lat. *rectus* – desno). Ako je smjer opadanja prioriteta obrnut od smjera kazaljke na satu, kiralni ugljikov atom dobiva oznaku (*S*) (lat. *sinister* – lijevo).



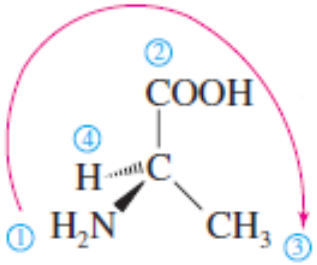
(*R*)-enantiomer



(*S*)-enantiomer



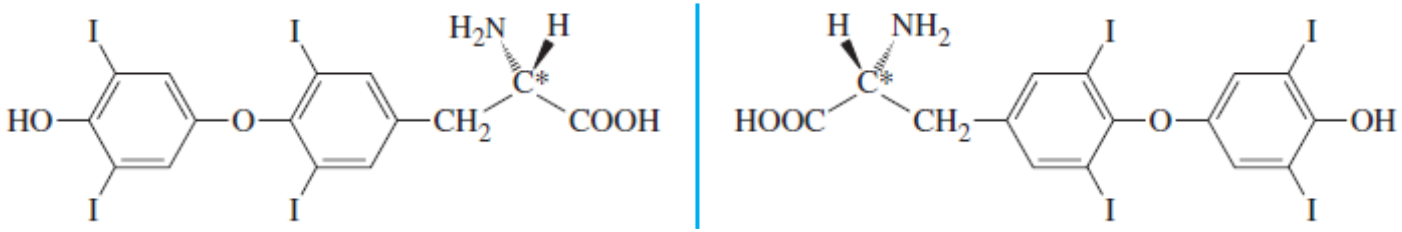
(*S*)-alanin



(*R*)-alanin

Optička aktivnost

● Enantiomeri se mogu razlikovati na temelju njihove sposobnosti zakretanja ravnine polariziranoga svjetla u suprotnim smjerovima odnosno **optičke aktivnosti**.



(*S*)-enantiomer

zakreće polarizirano svjetlo ulijevo

(*R*)-enantiomer

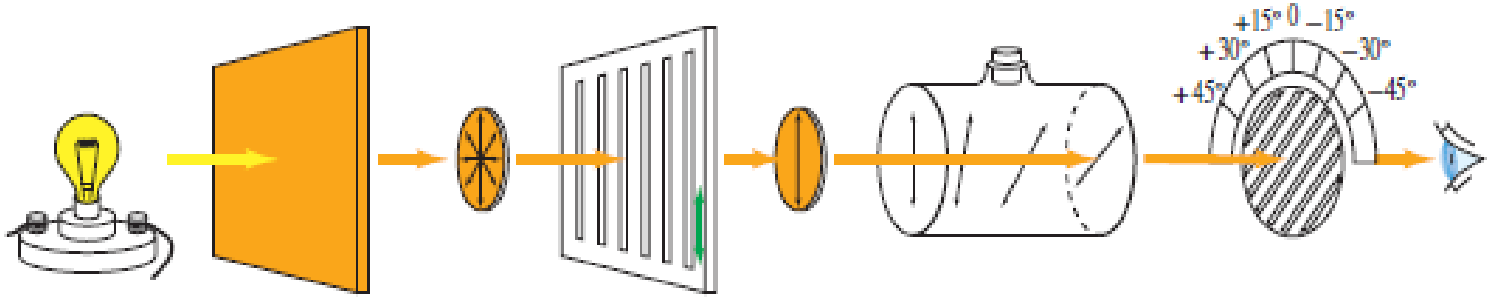
zakreće polarizirano svjetlo udesno

● Enantiomeri zakreću ravninu polariziranog svjetla za isti iznos, ali u suprotnim smjerovima.

● Ne može se predvidjeti u kojem smjeru će određeni enantiomer zakretati ravninu polariziranog svjetla.

● Zakretanje ravnine polariziranog svjetla mjeri se **polarimetrom**, a ta metoda naziva se **polarimetrija**.

Shema polarimetra



● Spojevi koji zakreću ravninu polariziranog svjetla udesno (u smjeru kretanja kazaljke na satu) nazivaju se desnozakrećućim - oznake (+) ili (*d*).

● Spojevi koji zakreću ravninu polariziranog svjetla ulijevo (suprotno od kretanja kazaljke na satu) nazivaju se lijevozakrećućim - oznake (-) ili (*l*).

Specifično zakretanje

● Specifično zakretanje spoja [*α*] definira se kao zakretanje uzorka koncentracije 1 g/mL izmjereno u ćeliji od 10 cm (1 dm) (standardiziranje uvjeta mjerenja).

$$[\alpha] = \frac{\alpha(opaženo)}{\gamma \cdot l}$$

α(opaženo) – zakretanje izmjereno polarimetrom

γ – koncentracija u gramima po mL

l – duljina ćelije s uzorkom u decimetrima (dm)

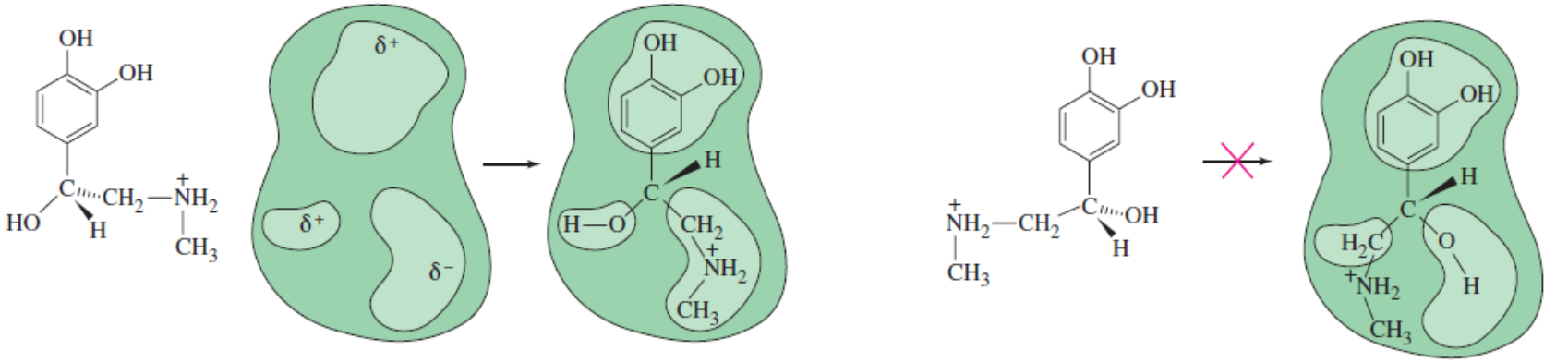
$[\alpha]_D^{25}$

pri 25 °C uz svjetlo D-linije natrijeva spektra

Biološko razlikovanje enantiomera

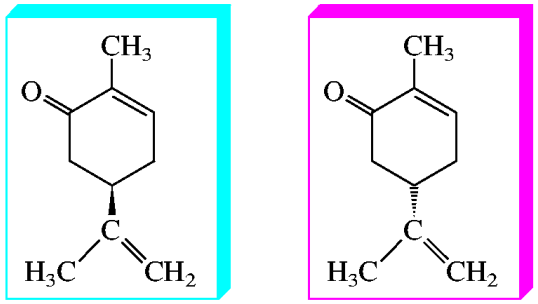
- Enantiomeri je moguće razlikovati samo u kiralnoj okolini.
- Biološki sustavi obično razlikuju enantiomere i dva enantiomera često imaju potpuno različita biološka svojstva.

Kiralno prepoznavanje



(*R*)-(-)-karvon

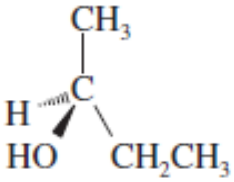
(MIRIS ULJA ZELENE METVICE)



(*S*)-(+)-karvon

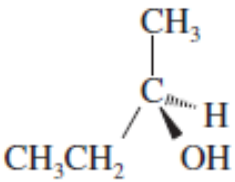
(MIRIS SJEMENKI KIMA)

Racemične smjese



(*S*)-(+)-butan-2-ol

zakretanje +13,5°



(*R*)-(-)-butan-2-ol

zakretanje -13,5°

- Racemična smjesa (racemat) sadrži jednake količine dvaju enantiomera.

- Racemična smjesa ili racemat je optički neaktivna. Označava se s (±) ili (*d*,*l*) ispred imena spoja.

- Mnoge reakcije daju racemičnu smjesu kao produkt, osobito prilikom pretvorbe akiralne molekule u kiralnu.

- U reakciji u kojoj se upotrebljavaju optički neaktivni reaktanti i katalizatori ne može nastati optički aktivan produkt odnosno svaki kiralni produkt nastaje kao racemična smjesa.