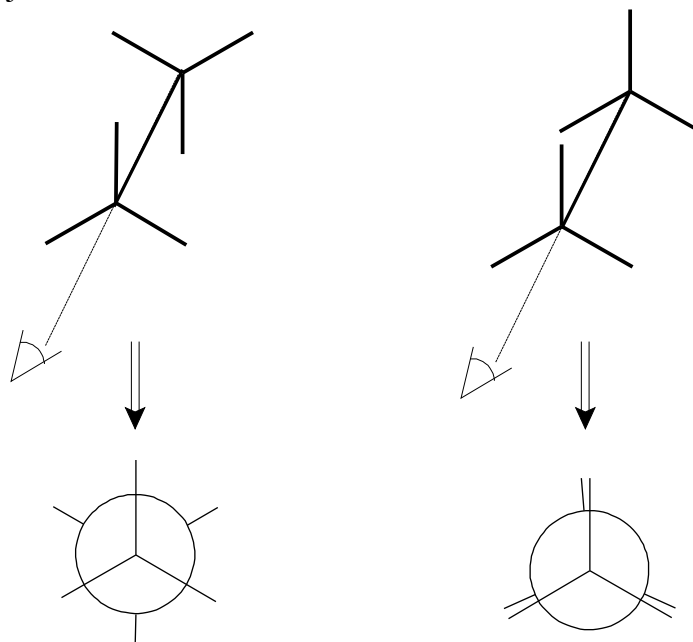




Stereochemia

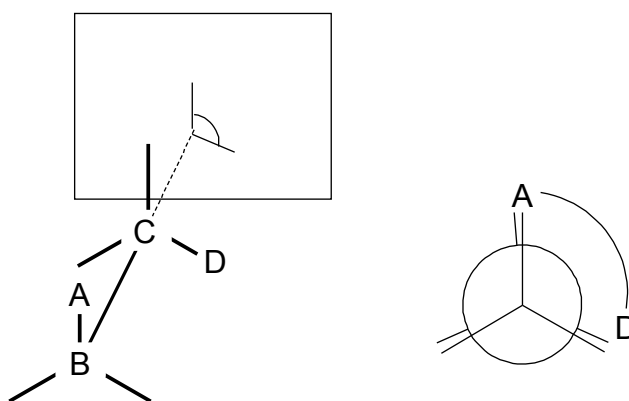
- Izomeria konformacyjna – obrót wokół wiązania pojedynczego
 - etan – projekcja Newmana



konformacja: naprzemianległa

naprzeciwnieległa

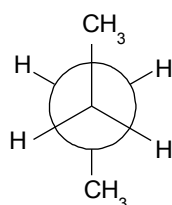
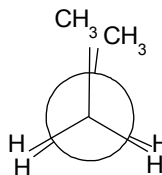
- kąt torsyjny – w układzie czterech atomów A-B-C-D gdzie atomy A i D nie leżą w jednej linii z atomami B i C, wiązania pomiędzy atomami A i B oraz C i D, zrzutowane na płaszczyznę prostopadłą do wiązania B-C tworzą kąt, określany mianem kąta torsyjnego:



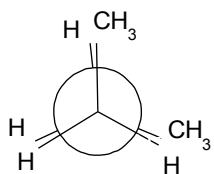
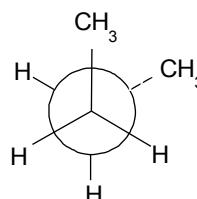


- o układy bardziej skomplikowane – butan

- konformacje planarne:

antyperiplanarna (ap) $\pm 180^\circ$ synperiplanarna (sp) 0°

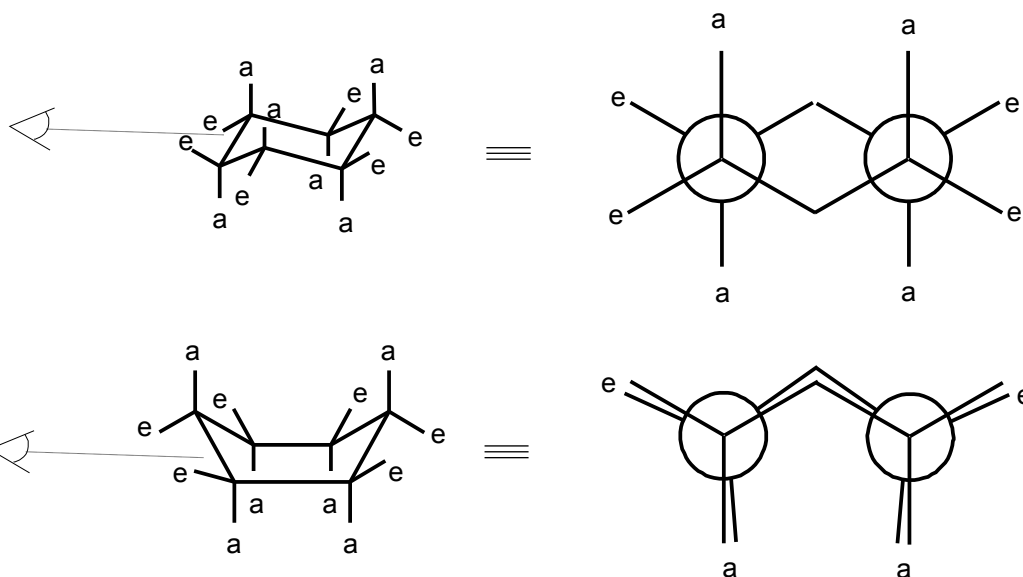
- konformacje klinalne:

antyklinalna (ac) $\pm 120^\circ$ synklinalna (sc) $\pm 60^\circ$

- wybór podstawnika odniesienia do określenia konformacji:

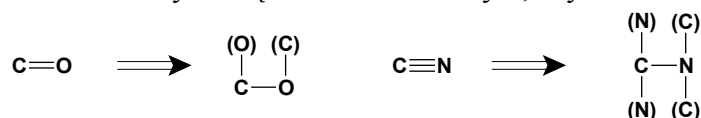
- trzy podstawniki identyczne – podstawnikiem odniesienia jest ten o najmniejszym kącie torsyjnym w stosunku do podstawnika odniesienia przy sąsiadującym atomie
- dwa podstawniki takie same, trzeci od nich różny – podstawnikiem odniesienia jest ten trzeci inny od pozostałych niezależnie od jego rodzaju
- wszystkie podstawniki różne – wybór podstawnika odniesienia reguluje konwencja CIP (patrz niżej)

- konformacje pierścienia cykloheksanu – krzesłowa i łódkowa:





- e – podstawniki znajdujące się w pozycji ekwatorialnej (podstawniki, dla których wiązanie łączące z pierścieniem leży prawie w płaszczyźnie wyznaczonej przez „siedzisko krzeselka” lub „dno łódki”)
- a – podstawniki znajdujące się w pozycji aksjalnej (podstawniki, dla których wiązanie łączące z pierścieniem jest skierowane prostopadle do płaszczyzny wyznaczonej przez „siedzisko krzeselka” lub „dno łódki”)
- Konwencja Cahn Ingolda Preloga (CIP) szeregowania starszeństwa grup, atomów powiązanych z centrum stereochemicznym
 - w pierwszym rzędzie rozpatruje się **atomy** bezpośrednio związane z centrum stereochemicznym. Ich starszeństwo jest zgodne z uszeregowaniem według malejącej liczby atomowej (dla różnych izotopów starszeństwo posiada izotop o najwyższej masie). Wolna para elektronowa jest traktowana jako atom o liczbie atomowej 0
 - jeżeli nie można rozstrzygnąć starszeństwa w oparciu o atomy bezpośrednio związane z centrum należy rozpatrywać kolejne atomy aż do osiągnięcia różnicowania, w przypadku rozgałęzienia łańcucha należy kierować się drogą o wyższym priorytecie
 - jeżeli występuje wiązanie wielokrotne na drodze do kolejnych atomów, należy je zastąpić odpowiednią do jego krotności liczbą wiązań pojedynczych do atomów występujących w rozważanym wiązaniu wielokrotnym, czyli:



każdy atom stojący przy wiązaniu wielokrotnym musi po przekształceniu posiadać odpowiadającą temu wiązaniu ilość wiązań pojedynczych:

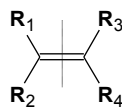
- w przypadku grupy karbonylowej atom węgla jest połączony wiązaniem podwójnym z atomem tlenu, wobec tego atom węgla przedstawia się jako połączony wiązaniami pojedynczymi z dwoma atomami tlenu (jeden z tych atomów to rzeczywisty atom tlenu grupy karbonylowej a drugi to atom „wirtualny”); podobnie atom tlenu grupy karbonylowej jest związany z poprzedzającym go atomem węgla wiązaniem podwójnym, więc przedstawia się go jako połączonego wiązaniami pojedynczymi z dwoma atomami węgla – jednym rzeczywistym go poprzedzającym i drugim wirtualnym
- w grupie cyjankowej sytuacja jest analogiczna – ponieważ występuje tu wiązanie potrójne, atom węgla traktuje się tak, jakby był związany z trzema atomami azotu (jeden rzeczywisty i dwa wirtualne) i podobnie należy potraktować atom azotu, który, zgodnie z konwencją, będzie związany z poprzedzającym go rzeczywistym atomem węgla i dwoma atomami wirtualnymi
- Przykłady:
 - dla zestawu podstawników: H, F, Cl, CH₂Cl szereg starszeństwa jest następujący:
 - Cl > F > CH₂Cl > H ponieważ w tej kolejności maleją liczby atomowe atomów bezpośrednio związanych z centrum (Cl, F, C, H)
 - dla zestawu podstawników: H, CH₂OH, CHO, COOH szereg starszeństwa jest następujący:
 - COOH > CHO > CH₂OH > H ponieważ:
 - atomy bezpośrednio związane z centrum to atomy C i H wobec tego atom H ma najniższy priorytet



- w grupie COOH atom węgla jest połączony wiązaniem podwójnym z atomem tlenu i pojedynczym z drugim atomem tlenu więc jest to równoważne połączeniu z trzema atomami tlenu C-(O,O,O)
- w grupie CHO występuje tylko jeden atom tlenu związany wiązaniem podwójnym, więc jest to równoważne układowi C-(O,O,H)
- w grupie CH₂OH występują same wiązania pojedyncze: C-(O, H, H)
- dla zestawu podstawników H, Cl, CH(CH₃)-CH₃, CH=CH₂ szereg starszeństwa jest następujący:
 - Cl > CH=CH₂ > CH(CH₃)-CH₃ > H ponieważ:
 - atomy bezpośrednio związane z centrum to Cl, C, C i H wobec czego Cl zyskuje najwyższy priorytet a H najniższy. Należy dokonać rozróżnienia pomiędzy grupą izopropylową a winylową
 - pierwszy atom węgla w grupie izopropylowej łączy się z dwoma kolejnymi atomami węgla i atomem wodoru – układ (C,C,H); w grupie winylowej, ze względu na obecność wiązania podwójnego pierwszy atom węgla łączy się z atomem H, atomem C i wirtualnym atomem C, wobec czego układ jest identyczny jak w przypadku grupy winylowej (C,C,H) i nie można na tym etapie dokonać rozróżnienia – należy przejść do kolejnych atomów
 - drugi (i zarazem trzeci – są równocenne) atom węgla grupy izopropylowej łączy się z trzema atomami H (H,H,H) natomiast drugi atom węgla grupy winylowej łączy się z dwoma atomami wodoru i wirtualnym (wynikającym z obecności wiązania podwójnego) atomem węgla – układ (C,H,H) co daje tej grupie pierwszeństwo



- Izomeria geometryczna



- konwencja E, Z
 - w układzie, w którym R₁ ≠ R₂ i R₃ ≠ R₄ należy wybrać podstawniki odniesienia po każdej stronie wiązania podwójnego z osobna, na podstawie konwencji CIP
 - dla przypadku R₁ > R₂ i R₃ > R₄ – izomer Z
 - dla przypadku R₁ > R₂ i R₃ < R₄ – izomer E
- konwencja *cis*, *trans*
 - w układzie, w którym R₁ ≠ R₂ i R₃ ≠ R₄ oraz R₁ = R₃ lub R₁ = R₄ podstawnikami odniesienia są podstawniki identyczne, znajdujące się po obu końcach wiązania podwójnego
 - dla przypadku R₁ = R₃ – izomer *cis*
 - dla przypadku R₁ = R₄ – izomer *trans*

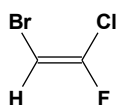


w układzie, w którym $R_1 \neq R_2$ i $R_3 \neq R_4$, a nie jest spełniony żaden z warunków: $R_1 = R_3$ lub $R_1 = R_4$ (brak jest identycznych podstawników) podstawniki odniesienia determinuje przebieg głównego łańcucha alkenu:

- w przypadku, gdy łańcuch główny biegnie od podstawnika R_1 do R_3 – izomer *cis*
- w przypadku, gdy łańcuch główny biegnie od podstawnika R_1 do R_4 – izomer *trans*

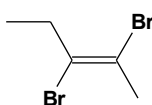
Uwaga: w nazewnictwie IUPAC dozwolone jest wyłącznie użycie konwencji E, Z. Konwencja *cis*, *trans* może być użyta wyłącznie w nazwach zwyczajowych, tylko tam gdzie wybór podstawników odniesienia nie powoduje wprowadzenia niejednoznaczności.

- Przykłady:

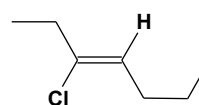


izomer:

Z



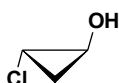
E (*trans*)



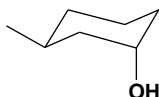
Z (*trans*)

należy zwrócić uwagę, iż w pierwszym przypadku nie można użyć konwencji *cis*, *trans*, ponieważ związek nie spełnia kryteriów pozwalających na wybranie podstawników odniesienia według tej konwencji, natomiast w przykładzie trzecim występuje nierównoważność w określeniu konfiguracji ze względu na sposób doboru podstawników odniesienia

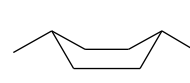
- konwencja *cis*, *trans* układów alicyklicznych (pierścieniowych układów alifatycznych) stosuje się ją dla określenia wzajemnego położenia podstawników w dipodstawionych pochodnych układów pierścieniowych
 - jeżeli oba podstawniki leżą po tej samej stronie płaszczyzny układu pierścieniowego – izomer *cis*
 - jeżeli podstawniki leżą po dwóch stronach układu pierścieniowego – izomer *trans*
- Przykłady:



izomer: *trans*



trans

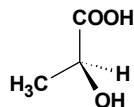


cis

Uwaga: w przypadku obecności większej liczby podstawników, jak i stosując nazewnictwo systematyczne, należy używać konwencji R, S opisującej centra chiralne.



- Izomeria optyczna – układ chiralny
 - wzór stereochemiczny



wiązania rysowane zwykłą kreską leżą w płaszczyźnie kartki, pogrubiony klin oznacza wiązanie wychodzące przed płaszczyznę, klin kreskowany – za płaszczyznę

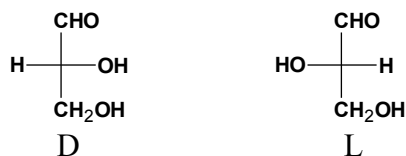
- wzór Fischera



wzór ten jest wzorem projekcji, w której wiązania rysowane w poziomie oznaczają wiązania wychodzące **przed** płaszczyznę kartki natomiast wiązania rysowane w pionie – **za** płaszczyznę kartki

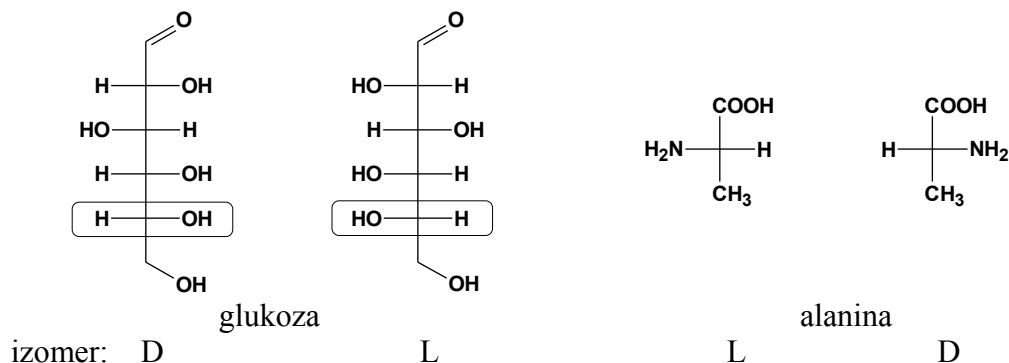
rysując wzór Fischera należy:

- umieścić łańcuch główny związku w pionie
 - u góry wzoru powinien znaleźć się fragment posiadający niższe lokanty numerujące łańcuch główny związku
 - wzorów Fischera **nie wolno** obracać – może to spowodować zmianę konfiguracji centrum chiralnego
- oznaczanie konfiguracji względnej – system D, L
wzory Fischera zostały wprowadzone jako narzędzie ułatwiające przypisywanie konfiguracji centrów chiralnych w systemie D, L – Fischer arbitralnie przypisał prawoskrętnemu (tzn. skręcającemu płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo) aldehydowi glicerynowemu odpowiedni wzór w projekcji swego autorstwa i literę D:

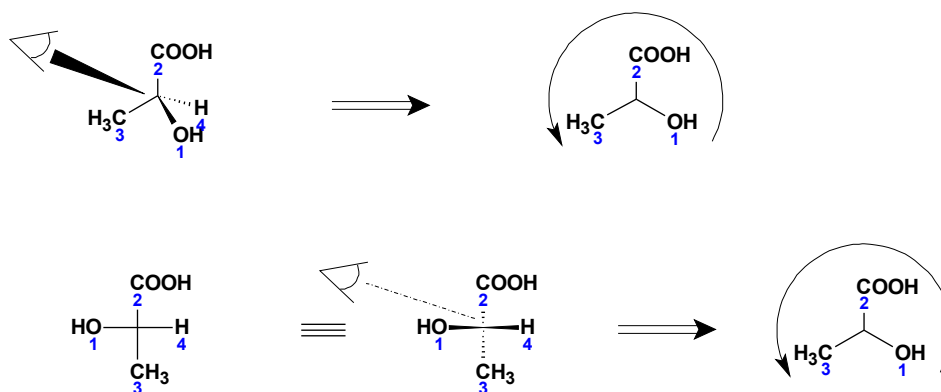


izomer:

- konfigurację względną przypisywano na zasadzie podobieństwa struktury do izomeru D bądź L aldehydu glicerynowego (dla izomeru D grupa funkcyjna skierowana w prawo we wzorze Fischera)
- ze względu na sposób wyznaczania konfiguracji zastosowanie tej konwencji jest ograniczone do struktur podobnych do aldehydu glicerynowego bądź dających się łatwo w takie przeprowadzić na drodze przemian chemicznych – w praktyce stosuje się ją w opisie cukrów i aminokwasów
- w przypadku cukrów chiralnym centrum odniesienia jest ostatnie centrum chiralne cząsteczki (zgodnie z numeracją łańcucha głównego), w przypadku aminokwasów – aminokwasem odniesienia jest L-alanina:



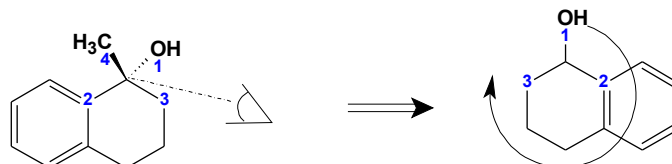
- o oznaczanie konfiguracji absolutnej
 - oznaczyć kolejność podstawników zgodnie z konwencją CIP
 - ustawić oko obserwatora tak, aby patrzeć na wiązanie: węgiel asymetryczny → za nim położony podstawnik 4
 - jeżeli pozostałe podstawniki są uszeregowane, idąc od 1 przez 2 do 3 zgodnie z ruchem wskazówek zegara – konfiguracja R, jeśli przeciwnie – konfiguracja S
 - Przykład 1:



- we wzorze stereochemicznym (górny rząd) podstawnik 4 (atom H) znajduje się za płaszczyzną kartki – stąd oko musi znajdować się przed tą płaszczyzną (symbolizuje to pogrubiony klin na linii wzroku)
- we wzorze Fischera podstawnik 4 jest rysowany kreską poziomą odchodzącą od centrum asymetrii i zgodnie z definicją wzoru Fischera, musi znajdować się przed płaszczyzną kartki, dlatego też oko w tym przypadku znajduje się za płaszczyzną kartki

wniosek: konfiguracja S

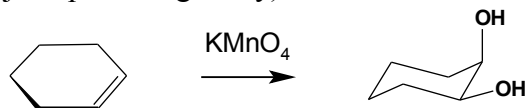
■ Przykład 2:



- szeregując podstawniki przy węglu chiralnym, zgodnie z konwencją CIP, bezpośrednio z nim związane są atomy: O – grupa OH oraz trzy atomy węgla, stąd podstawnikiem 1 jest grupa OH (najwyższa liczba atomowa dla atomu O). Rozróżnienie pomiędzy pozostałymi atomami należy dokonać, porównując z nimi związane dalsze atomy – węgiel grupy CH₃ związany jest z trzema atomami H, co daje C-(H,H,H), węgiel należący do pierścienia cykloheksanu – z dwoma atomami H i jednym atomem C: C-(C,H,H), natomiast węgiel pierścienia benzenowego – z dwoma atomami C, przy czym z jednym z nich wiązaniem podwójnym, co daje: C-(C,C,C) i w wyniku obserwuje się kolejność taką jak podano na wzorze
- podstawnik 4 znajduje się przed płaszczyzną kartki, czyli oko musi znaleźć się za tą płaszczyzną – na związek należy spojrzeć zza kartki!
wniosek: konfiguracja R

● Stereochemia dynamiczna – pojęcia:

- reakcja stereoselektywna – reakcja, w której z określonego substratu powstaje w danych warunkach głównie jeden z co najmniej dwóch możliwych produktów, będących stereoisomerami np. utlenianie alkenów przy użyciu KMnO₄ w środ. obojętnym (powstaje izomer *cis* jako produkt główny):



- reakcja stereospecyficzna – reakcja, w której z każdego ze substratów, które są względem siebie stereoisomerami, powstaje różny, stereoisomeryczny produkt:

