

## Osnove stereokemije

- Ravnina simetrije - molekulo razdeli tako, da je polovica molekule enaka zrcalni sliki druge polovice molekule;
- Center simetrije - prisoten je pri nekaterih molekulah, kjer lahko vsak pokrije drug ekvivalenten atom in sicer tako, da prvi atom povežemo z neko točko i in nato podaljšamo z enako razdaljo;
- Enostavna rotacijska os - imajo jo molekule, kjer z zasukom za  $360^\circ/n$  okoli te osi dobimo molekulo z enako prostorsko razvrstitvijo, kot je bila pri prvi spojini;
- Rotacijsko-refleksijska os simetrije - najtežje določljiv element simetrije;

1

## Vse molekule, ki imajo:

- ravnino simetrije ( $\sigma$  ali  $S_1$ );
- center simetrije ( $C_i$  ali  $S_2$ ) ali
- rotacijsko-refleksijske osi simetrije ( $S_n$ ,  $n > 2$ )

imajo refleksijsko simetrijo in so enake svoji zrcalni sliki. Take molekule imenujemo **akiralne**.

## Kiralne molekule

- molekule brez refleksijske simetrije niso enake zrcalnim slikam in so **kiralne**.
- kiralne molekule, ki nimajo nobenega elementa simetrije, razen  $C_1$  osi, so asimetrične.
- asimetrična molekula je nujno tudi kiralna, a kiralna molekula ni nujno tudi asimetrična, ker imajo lahko  $C_n$  ( $n > 1$ ) osi.

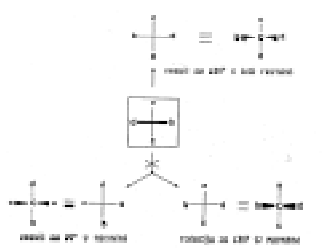
2

## Ligandi

- homotopni, kadar lahko kateregakoli od dveh atomov nadomestimo z drugim ligandom in dobimo vedno enak produkt
- enantiotopni, če se z vrtenjem zrcalne slike lahko dva pretvorita drug v drugega ( $S_n$ , rotacijsko refleksijska os simetrije). Molekula z dvema enantiotopnima ligandoma je vedno **prokiralna** in atom, da katerega sta vezana taka liganda, imenujemo **prokiralni** center.
- diastereotopni, sta takrat, ko nastaneta z zamenjavo vsakega od dveh enakih ligandov diastereoizomerni spojini
- pri molekulah s prokiralnim trigonalnim ogljikovim atomom zaznamujemo stran, na kateri molekula reagira in tvori kiralni produkt, kot Re- ali Si- stran.
- Za označitev strani z Re ali Si upoštevamo sekvenčno pravilo.

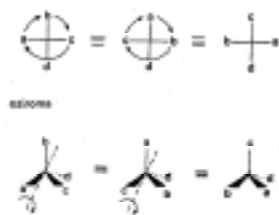
3

## Fischerjeva projekcijska formula



Za ravnanje s Fischerjevimi projekcijskimi formulami veljajo naslednja pravila:  
celo formulo lahko zasukamo za  $180^\circ$  v ravnini projekcije;  
niti cele formule niti njenega dela ne smemo zavrteti iz projekcijske ravnine;  
formule ne smemo zasukati za  $90^\circ$  v projekcijski ravnini  
dovoljeno je sočasno zamenjati mesta 3 skupin, vendar vedno enako

4

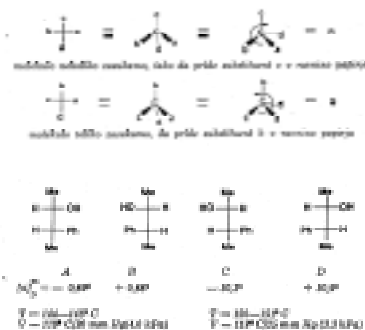


Vsako kiralno molekulo lahko označimo z dvema podatkom:  
 s sučnostjo, ki jo označujemo s predznakom (+) ali (-) za desnosučne oz. levosučne spojine in jo izmerimo s polarimetrom;  
 z označbo konfiguracij; prvotno se je konfiguracije označevalo relativno glede na glicerolaldehid, z določitvijo absolutne konfiguracije optično aktivnih spojin pa so vpeljali sisteme: R,S-, D,L-,  $\alpha,\beta$ -.

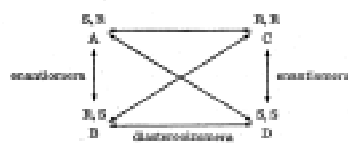
5

### Določitev konfiguracije kiralne molekule:

- skupinam, ki so vezane na center kiralnosti določimo prioriteto;
- če poteka razporeditev skupin okoli centra kiralnosti v smeri pomika urnega kazalca, označimo konfiguracijo R;
- če poteka razporeditev skupin v nasprotni smeri od pomika urnega kazalca, označimo konfiguracijo S;



6



Mezo oblika spojine – dva enantiomera predstavljata eno samo spojino (imajo ravnino simetrije)

Razlikovanje diastereoizomerov

- Fizikalne in kemijske lastnosti (tališče, vrelišče, gostota, topnost, reaktivnost pri oksidacijah in redukcijah,...
- Na osnovi diastereoizomernih odnosov ločujemo enantiomere;

Racemne zmesi - nastanejo na tri načine:

- Pri kemičnih reakcijah, kjer nastane center kiralnosti – reagenti ne ločijo med enantiotopnimi ligandi
- Pri mešanju enakih količin enantiomerov
- Z racemizacijo – čisti enantiomer se pretvori v zmes enantiomerov s segrevanjem, fotokemično ali s kemičnimi reagenti

7

Mehanizem racemizacije:



Ločitev enantiomerov iz racemne zmesi:

Mogoča je tako, da zmes enantiomerov pretvorimo v zmes diastereoizomerov z optičnimi reagenti;

Kinetična ločitev – pri reakciji enantiomerov s kiralnim reagentom prihaja do razlik v hitrostih reakcij; energija prehodnega stanja pri reakciji ene kiralne molekule z drugo so različne za vsak enantiomer;

Pasteurjeva metoda mehanske ločitve;

8

## Dinamična stereokemija

- Upoštevanje topoloških značilnosti v zvezi s spremembami molekul, ki potekajo z določeno hitrostjo. Sem prištevamo vse kemične reakcije, ki potekajo s prekinitvijo in nastankom nove vezi ter ravnotežja brez prekinitve vezi.
- Razlikujemo:
  - Stereospecifične reakcije – stereoizomerne izhodne spojine se pretvorijo pod enakimi reakcijskimi pogoji v stereoizomerno različne produkte
  - Stereoselektivne reakcije – en sam reaktant je pri določeni reakciji sposoben tvoriti dva ali več stereoizomernih produktov, pri čemer nastane eden prednostno;