

Stereoizomeria



KATEDRA
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

izomery

konstytucyjne

- różne szkielety węglowe (szkieletowa)
- różne grupy funkcyjne (funkcyjna)
- różne położenia grup funkcyjnych (położeniowa)

stereoizomery

- zbudowane z takich samych atomów;
- atomy połączone w tej samej sekwencji wiązań (konstytucji)
- różne ułożenie podstawników w przestrzeni

enancjomery

(są odbiciami lustrzanymi)

diastereoizomery

(nie są odbiciami lustrzanymi)

konfiguracyjne

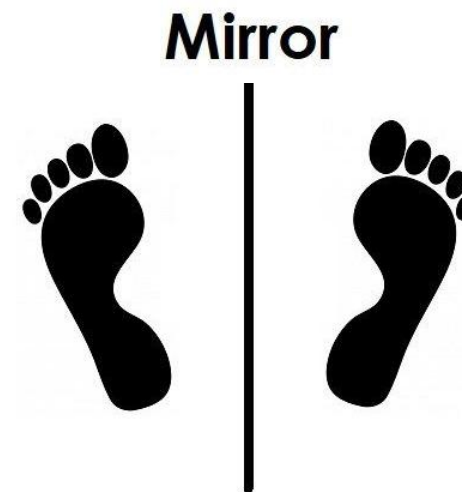
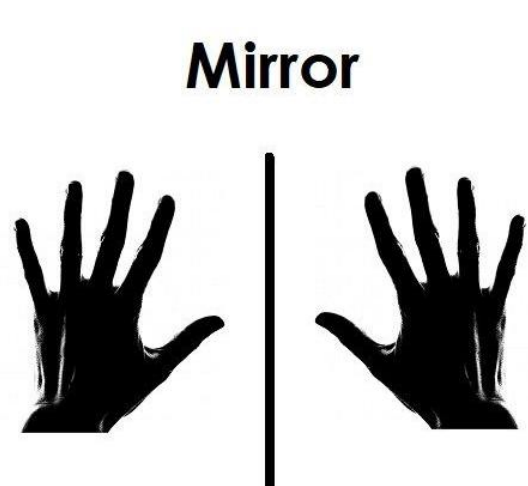
geometryczne

- **(cis/trans)**
 - związki cykliczne
 - alkeny dipodstawione
- **E/Z**
 - alkeny tri i tetrapodstawione

Stereoizomeria

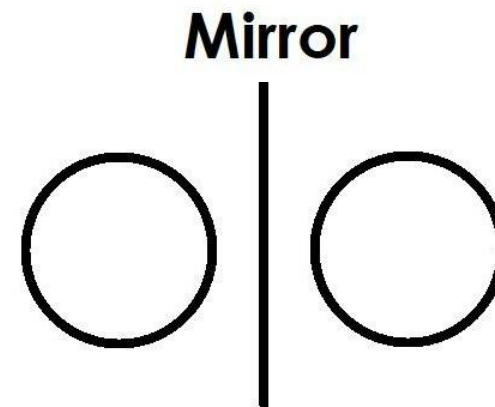
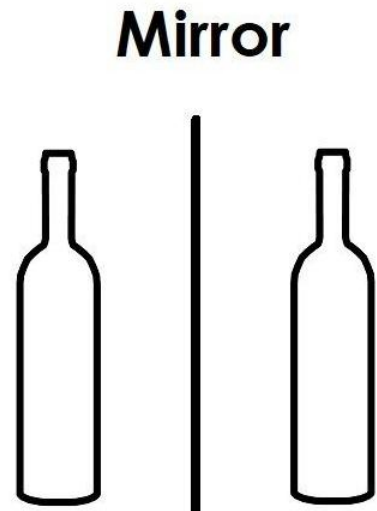
Związki chiralne

- nienakładalne na swoje odbicie lustrzane



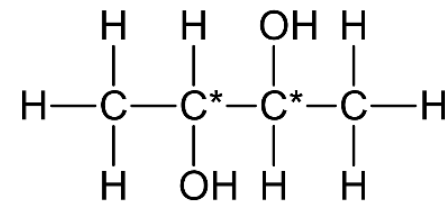
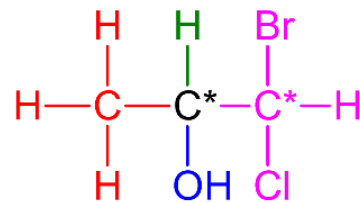
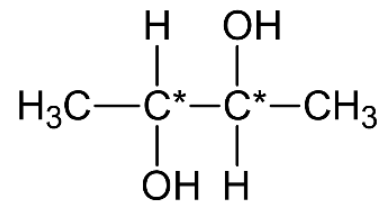
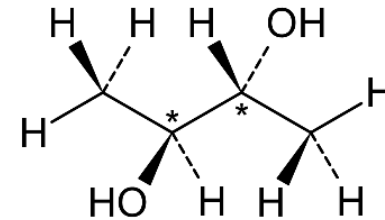
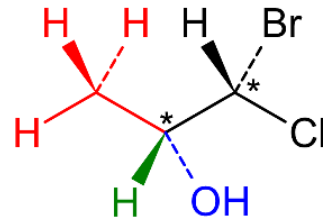
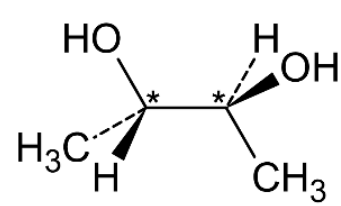
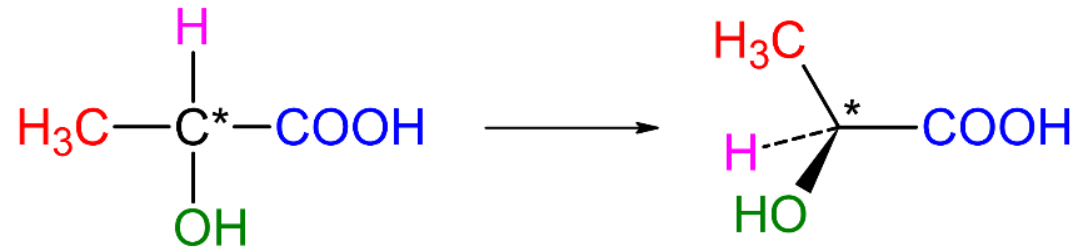
Związki achiralne

- nakładalne na swoje odbicie lustrzane



Asymetryczny atom węgla (C*)

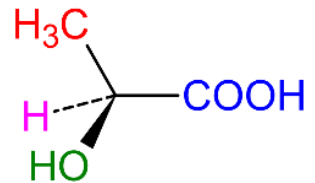
- hybrydyzacja sp^3 ;
- cztery różne podstawniki;



Organiczne związki chiralne

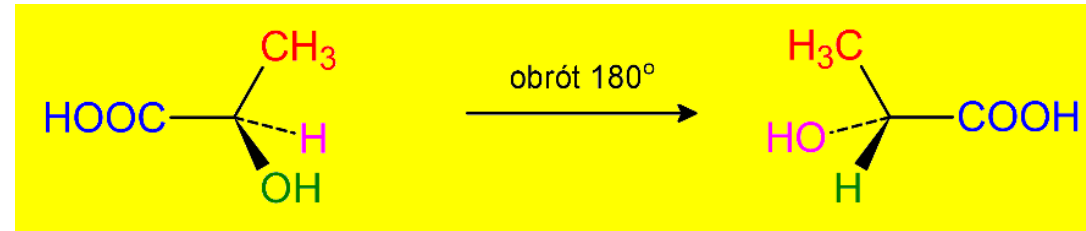
- nienakładane na swoje odbicie lustrzane

wzór macierzysty



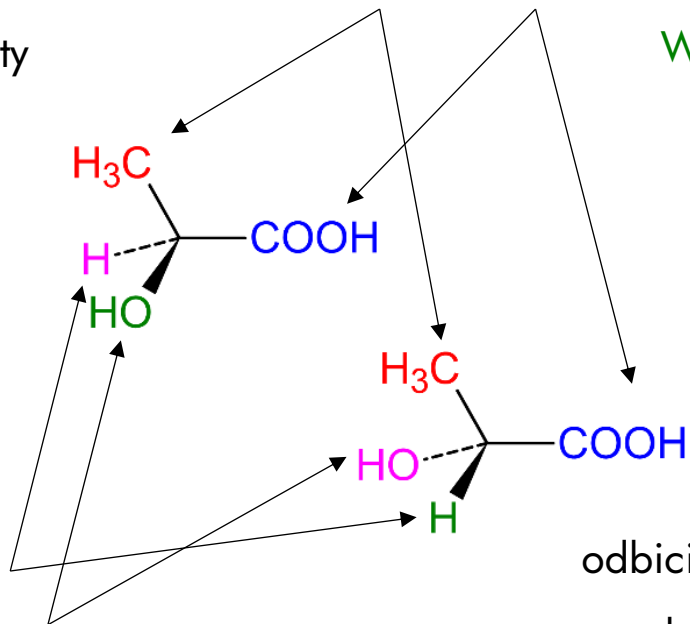
lustro

odbicie lustrzane



dopasowanie

wzór macierzysty



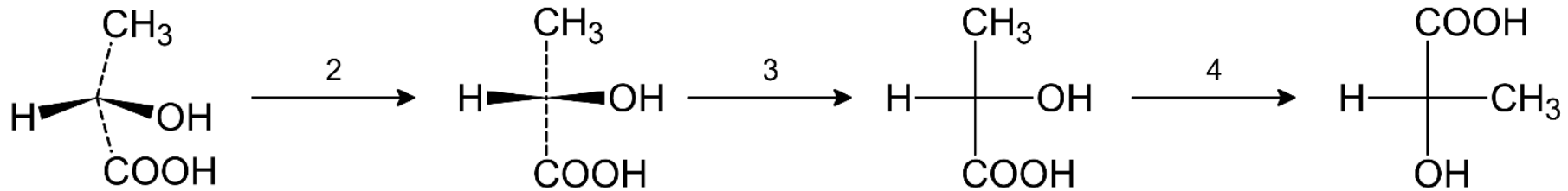
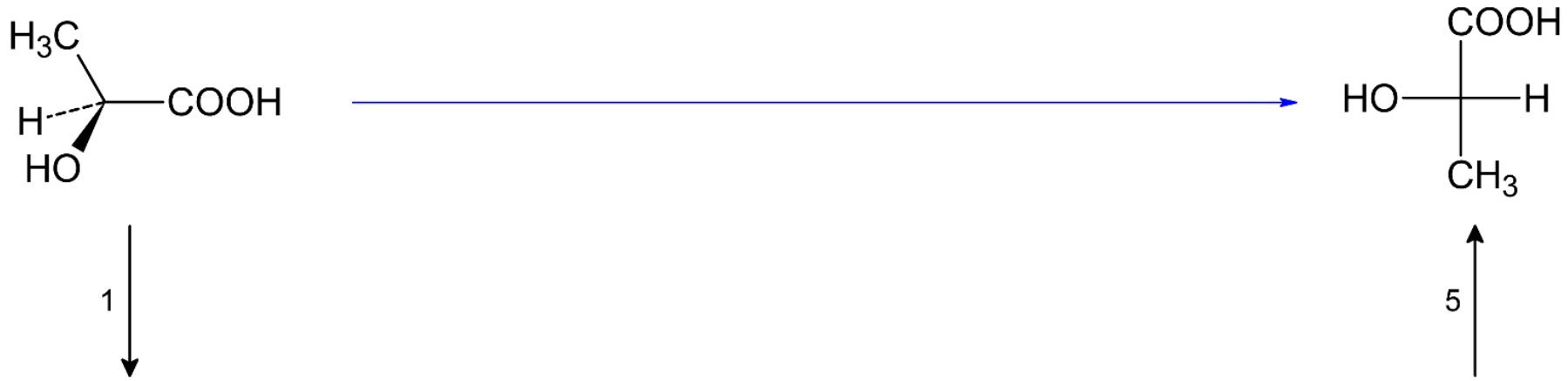
brak dopasowania

Wzór macierzysty i jego odbicie lustrzane
nienakładalne na siebie enancjomery

kwasy 2-hydroksypropanowy występuje
w postaci dwóch enancjomerów

odbicie lustrzane
po obrocie o 180°

Wzór Fischera: główny łańcuch węglowy, od góry atom C z najniższym lokantem, na przecięciu linii pionowej z poziomą \Rightarrow C*;



1. grupy w jednej płaszczyźnie (CH_3 i COOH) przekręcamy w pionie tak aby były skierowane za płaszczyznę;
2. grupy CH_3 i COOH leżą za płaszczyznę slajdu, grupy H i OH wychodzą przed płaszczyznę zła kolejność atomów leżących w pionie (atom C grupy karboksylowej ma niższy lokant – 1 – niż atom grupy metylowej – 3);
3. Obracamy wzdłuż wiązania C^*-H zamieniając:

1. CH_3 na COOH
 2. OH na CH_3
 3. COOH na OH
- } Na wzorach Fischera obracając zmieniamy 3 podstawniki!!!

Dalej nie mamy w pionie głównego łańcucha stąd:

4. Obracamy wzdłuż wiązania C^*-COOH zamieniając:

1. OH na CH_3
 2. H na OH
 3. CH_3 na H
- } Na wzorach Fischera obracając zmieniamy 3 podstawniki!!!

Nazywanie stereoizomerów w konwencji R/S na wzorach przestrzennych

Reguły Cahn-Ingolda-Preloga (CIP)

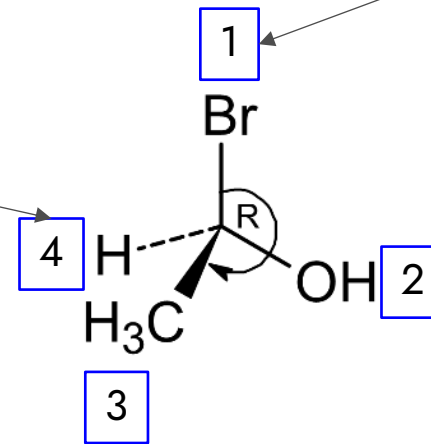
- „numeracja” podstawników przy C*;
- wyższa Z (liczba atomowa) = wyższa hierarchia

droga wg hierarchii podstawników:

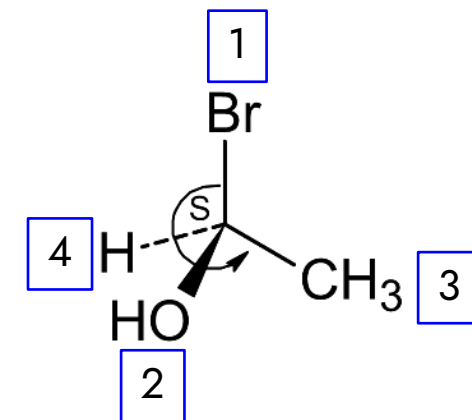
- zgodna z ruchem wskazówek zegara – izomer R (*rectus*)
- przeciwna do ruchu wskazówek zegara – izomer S (*sinister*)

najważniejszy

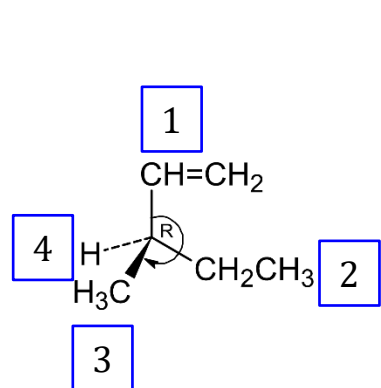
najmniej ważny
za płaszczyzną!



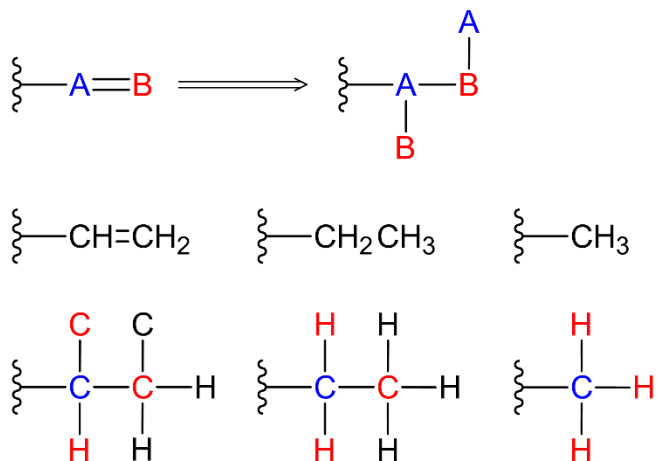
(1R)-1-bromoetan-1-ol



(1S)-1-bromoetan-1-ol

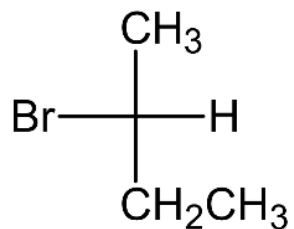


(R)-3-metylopent-1-en



- pierwsza strefa koordynacyjna nie wskazuje hierarchii (C→6)
- druga strefa koordynacyjna wskazuje hierarchię

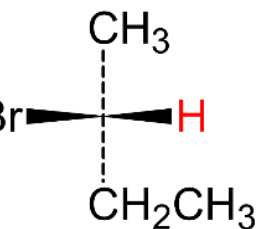
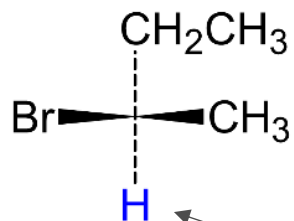
Nazywanie stereoizomerów w konwencji R/S na wzorach Fischera



(R)

Obrót o 120°
względem C-Br

CH₂CH₃ na CH₃
CH₃ na H
H na CH₂CH₃



podstawnik o najniższej hierarchii przed płaszczyzną

nie spełnione warunki konwencji,

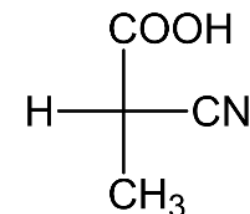
nie można określić konfiguracji z obecnego kierunku patrzenia

podstawnik o najniższej hierarchii za płaszczyzną

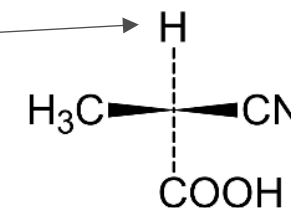
spełnione warunki konwencji

można określić konfigurację absolutną

podstawnik o najniższej hierarchii za płaszczyzną – nie ważne czy „na dole” czy „u góry”

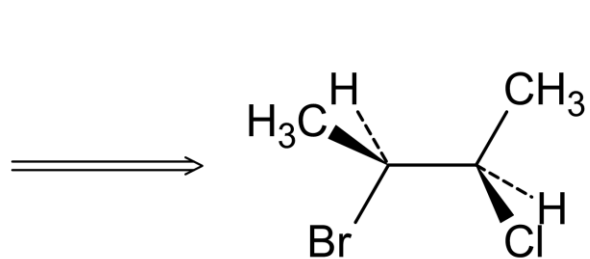


(S)

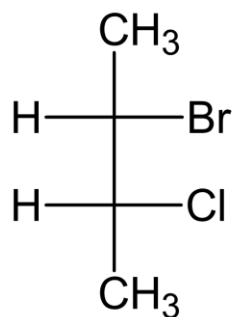


Związki z kilkoma (2) centrami asymetrii

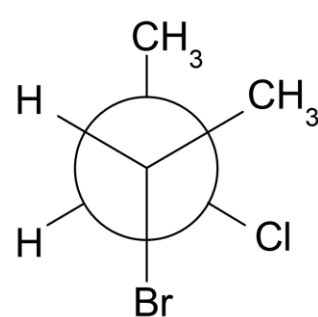
(2*S*,3*R*)-3-bromo-3-chlorobutan



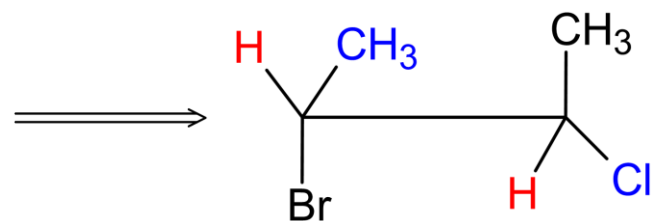
wzór
przestrzenny



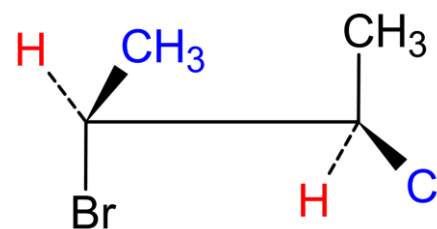
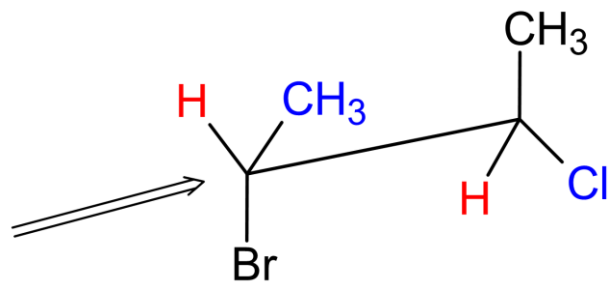
wzór
Fischera



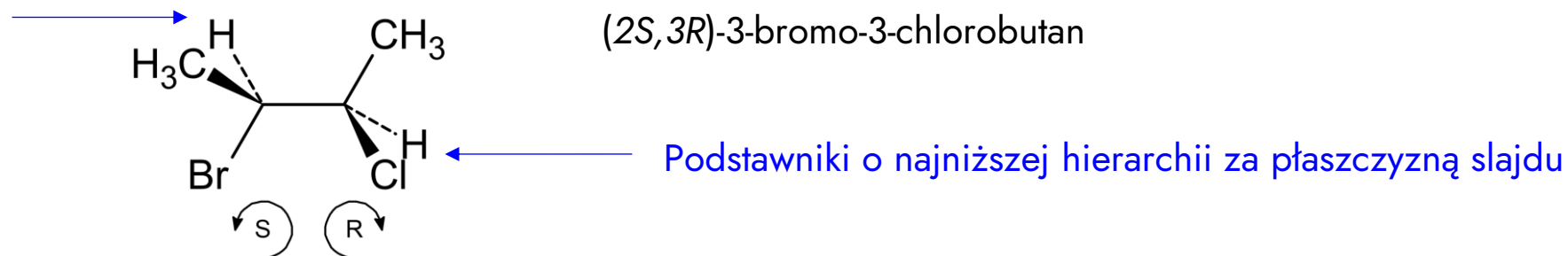
projekcja
Newmana



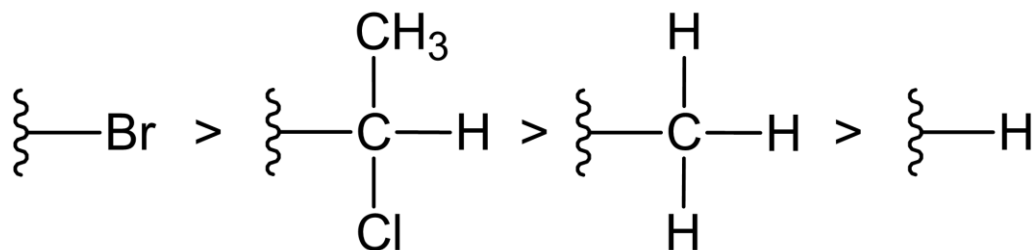
koziółkowy/konikowy
„za” i „przed” płaszczyznę



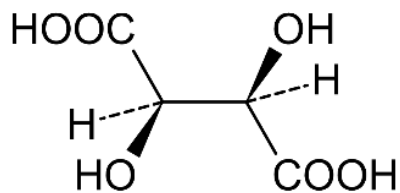
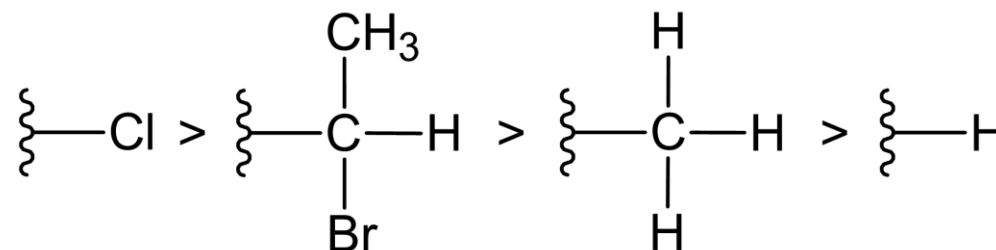
Związki z kilkoma (2) centrami asymetrii nazwa na wzorze przestrzennym



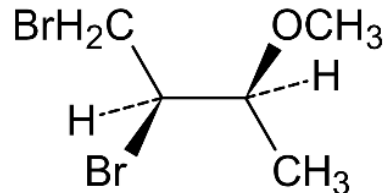
Hierarchia podstawników dla C2:



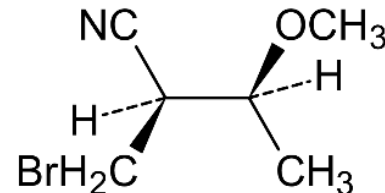
Hierarchia podstawników dla C3:



kwask (2*R*,3*R*)-2,3-dihydroksybutanodiowy



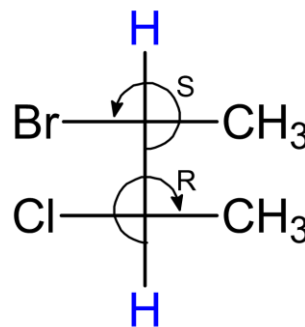
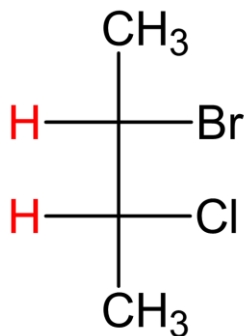
(2*R*,3*S*)-1,2-dibromo-3-metoksybutan



(2*S*,3*S*)-2-(bromometylo)-3-metoksybutanonitryl

Związki z kilkoma (2) centrami asymetrii nazwa na wzorce Fischera

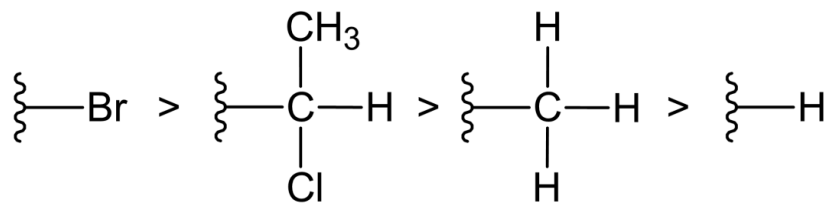
(2*S*,3*R*)-3-bromo-3-chlorobutan



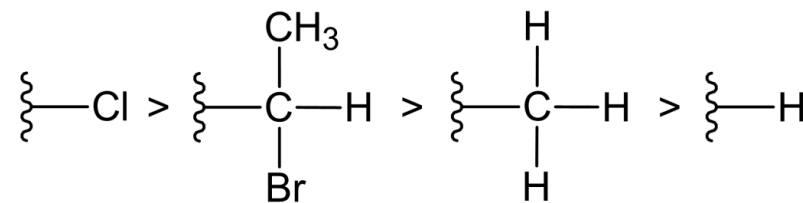
Podstawniki o najniższej hierarchii
przed
płaszczyzną slajdu
nie spełnione warunki konwencji

Podstawniki o najniższej hierarchii
za
płaszczyzną slajdu
spełnione warunki konwencji

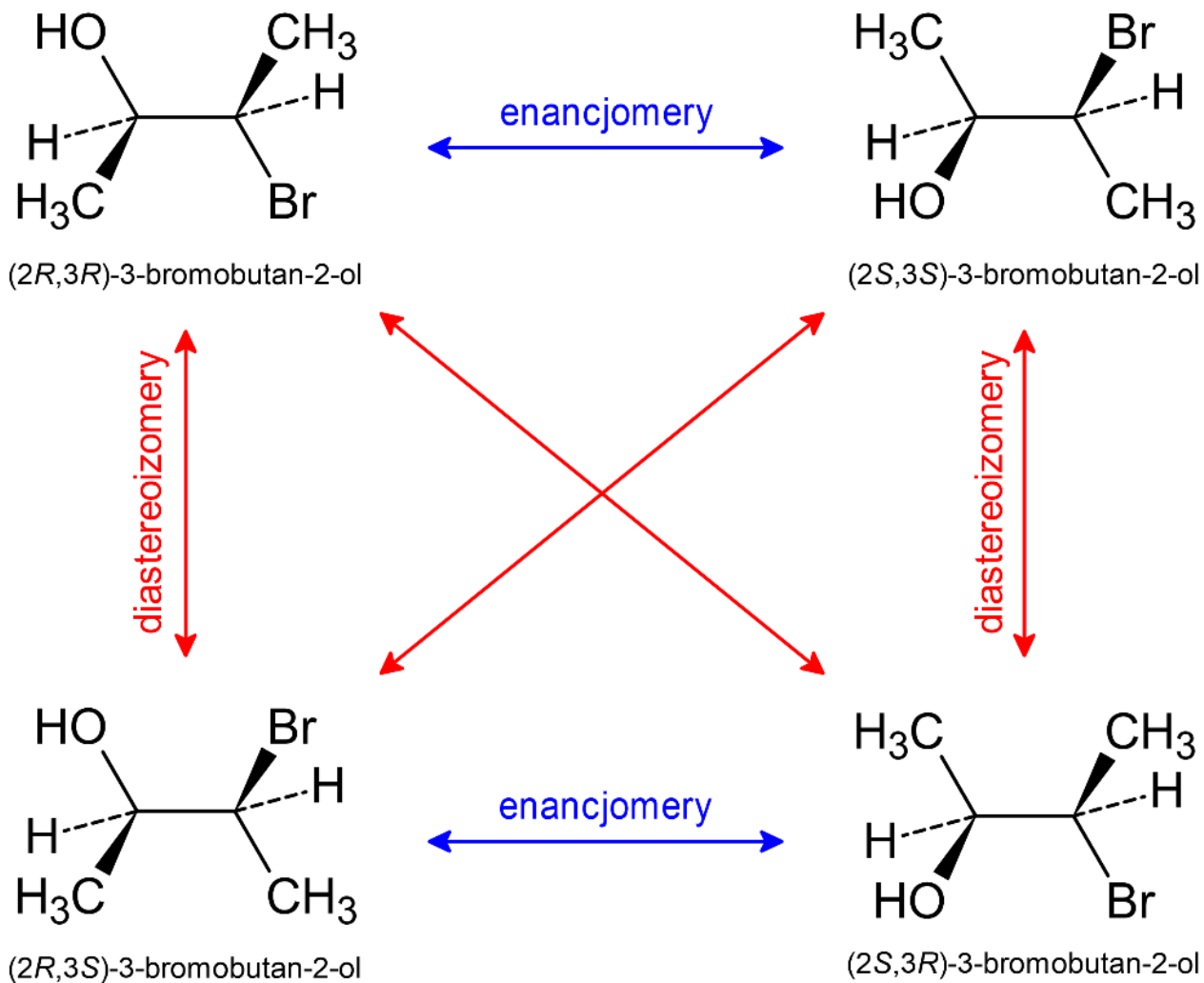
Hierarchia podstawników dla C2:



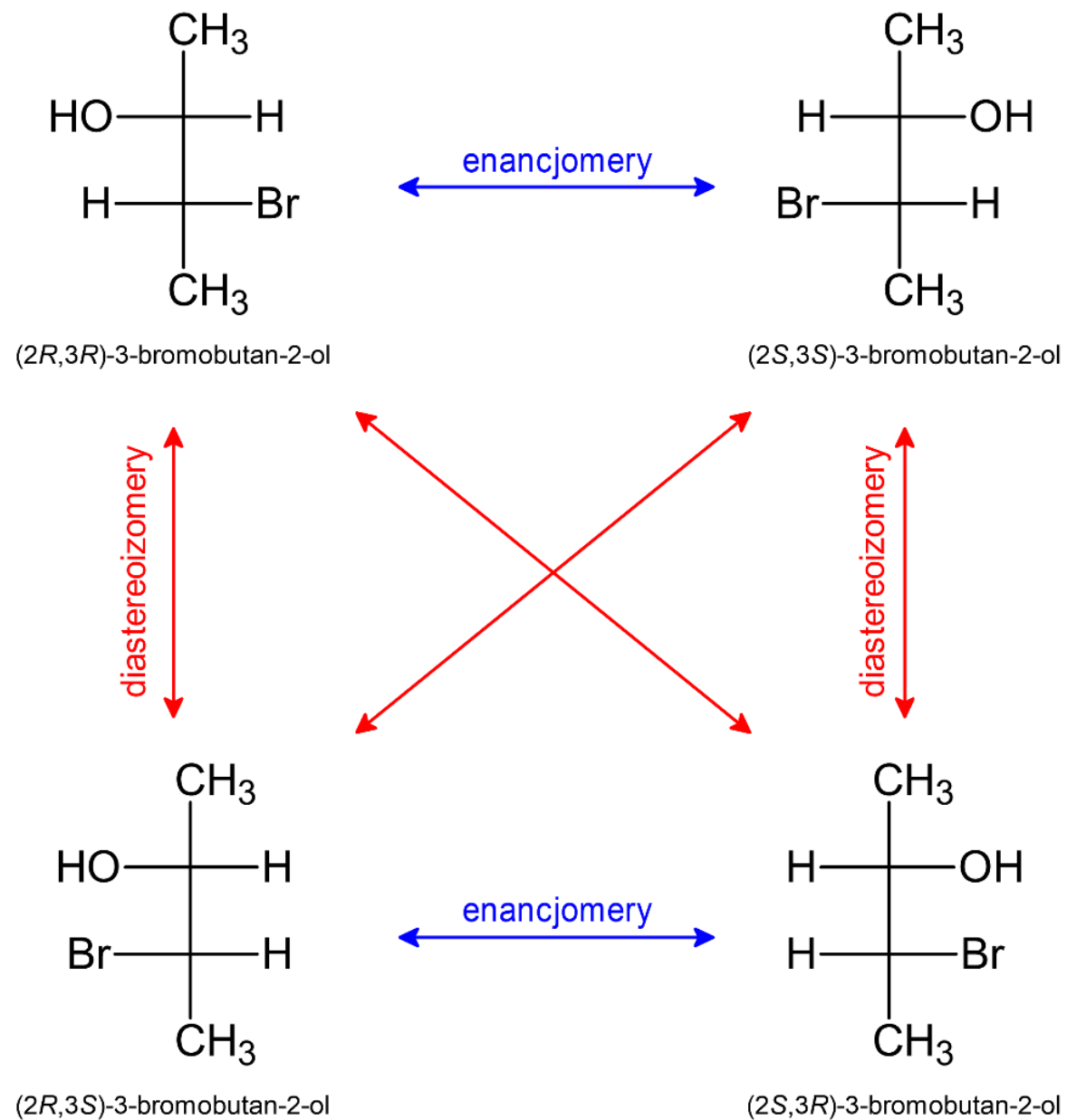
Hierarchia podstawników dla C3:



Diastereoizomery stereoizomery nie będące enancjomerami – wzory przestrzenne



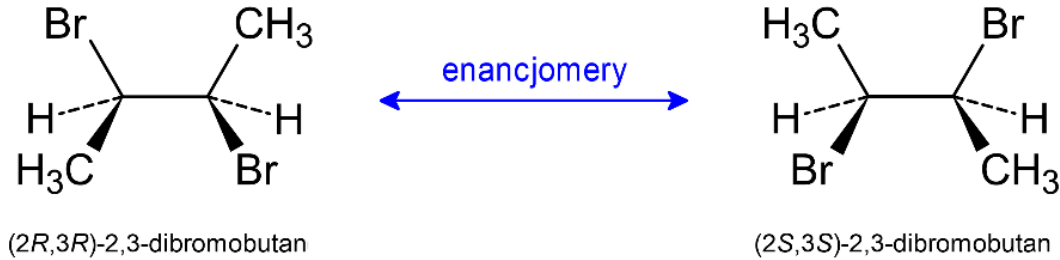
Diastereoizomery stereoizomery nie będące enancjomerami – wzory Fischera



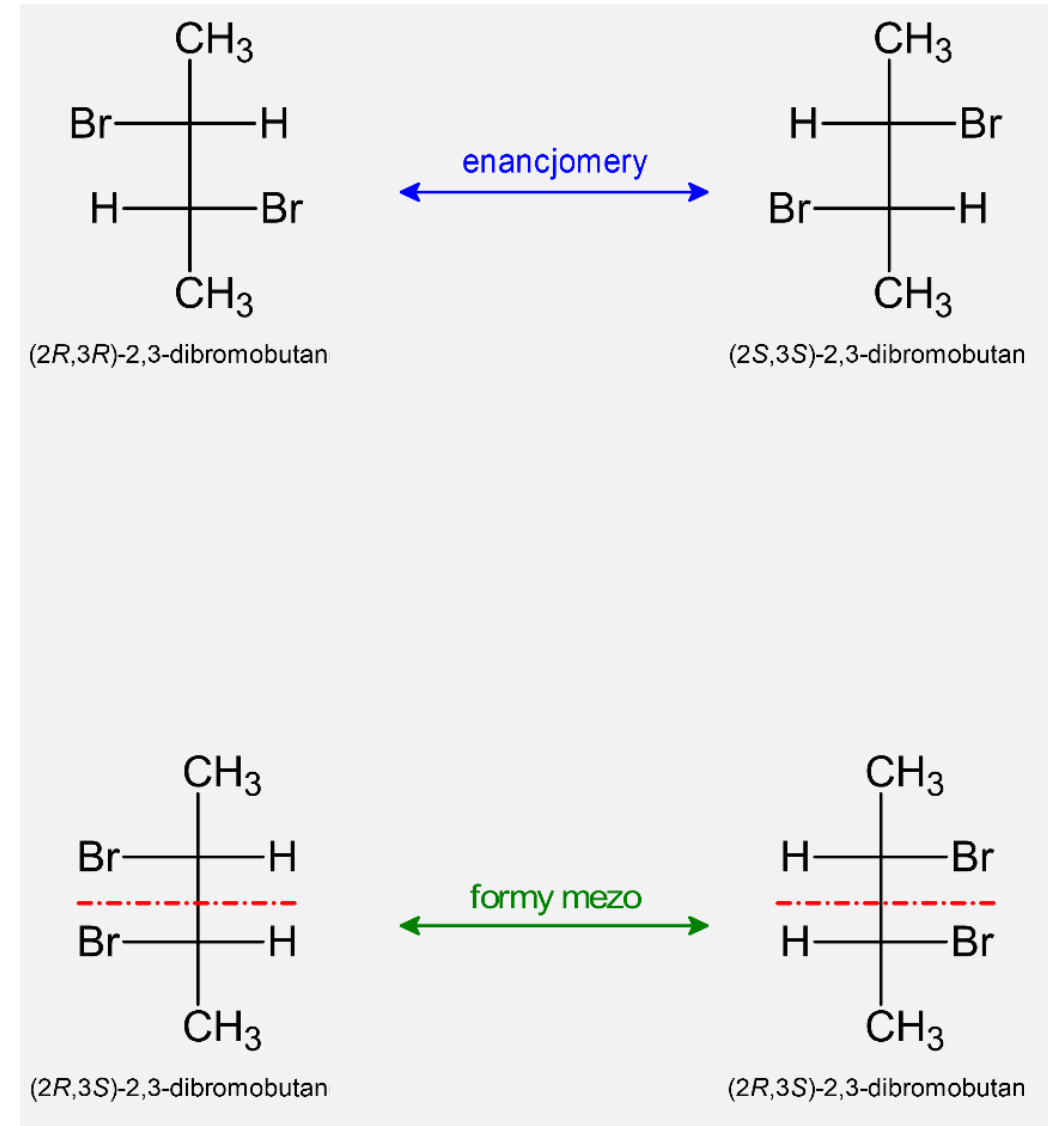
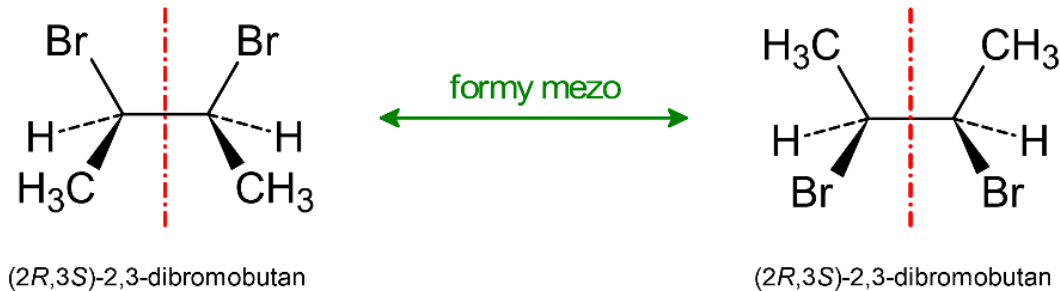
Związki mezo

- posiada dwa (lub więcej) centra asymetrii;
- posiada płaszczyznę symetrii, więc jest związkiem achiralnym;
- jest diastereoizomerem pozostałych stereoizomerów;

brak płaszczyzny symetrii

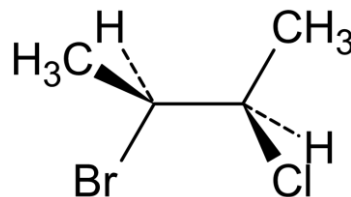


płaszczyzna symetrii

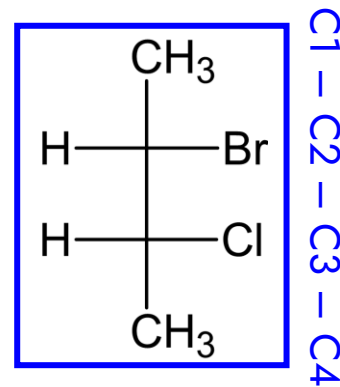
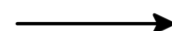
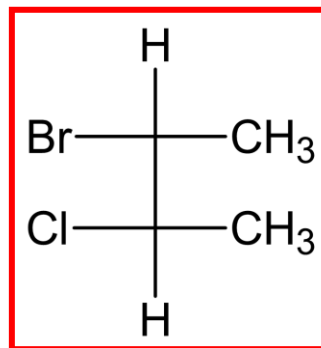
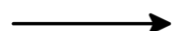
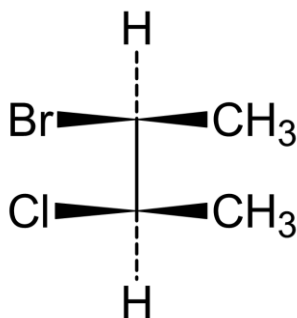
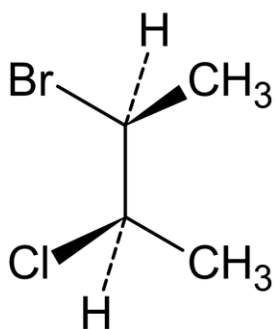


Wzory przestrzenne do

- wzorów Fischera
- projekcji Newmana



(2*S*,3*R*)-3-bromo-3-chlorobutan



Prawidłowy (końcowy) wzór

Fischera:

główny łańcuch C_nH_m w pionie od najniższego do najwyższego lokanta

Wzór Fischera

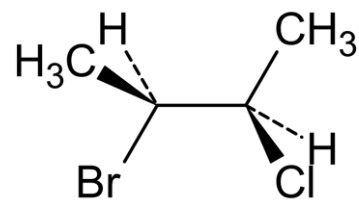
pozwalający na odczytanie konfiguracji absolutnej R/S

najniższy w hierarchi podstawnik – H – za płaszczyzną!

Nazwa uwzględniająca budowę przestrzenną: ⇒ (2*S*,3*R*)-2-bromo-3-chlorobutan

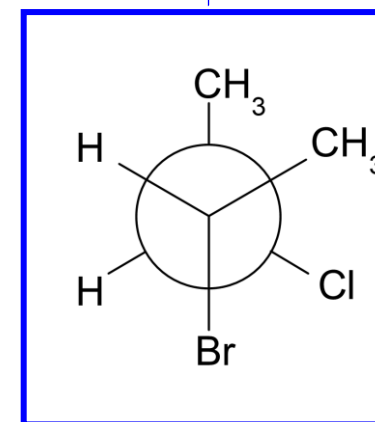
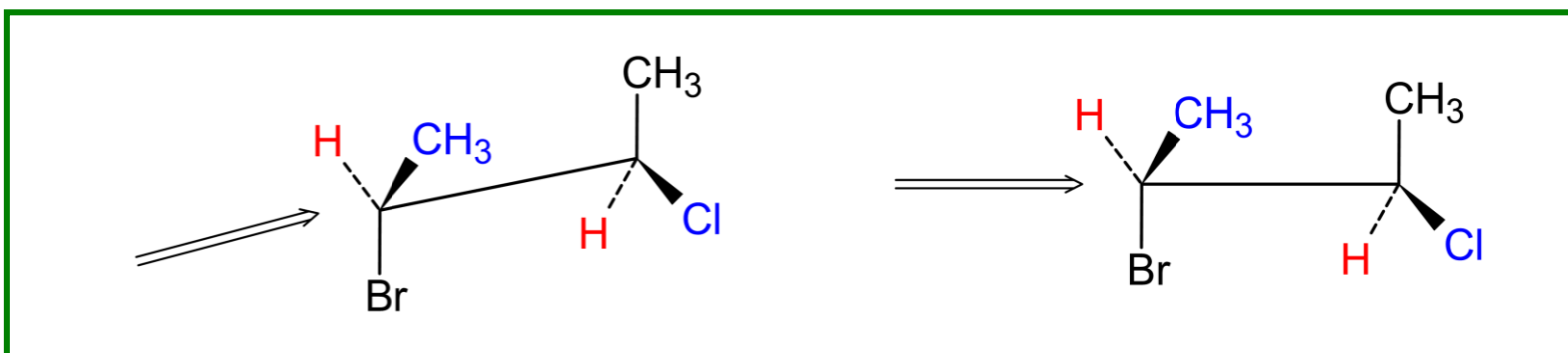
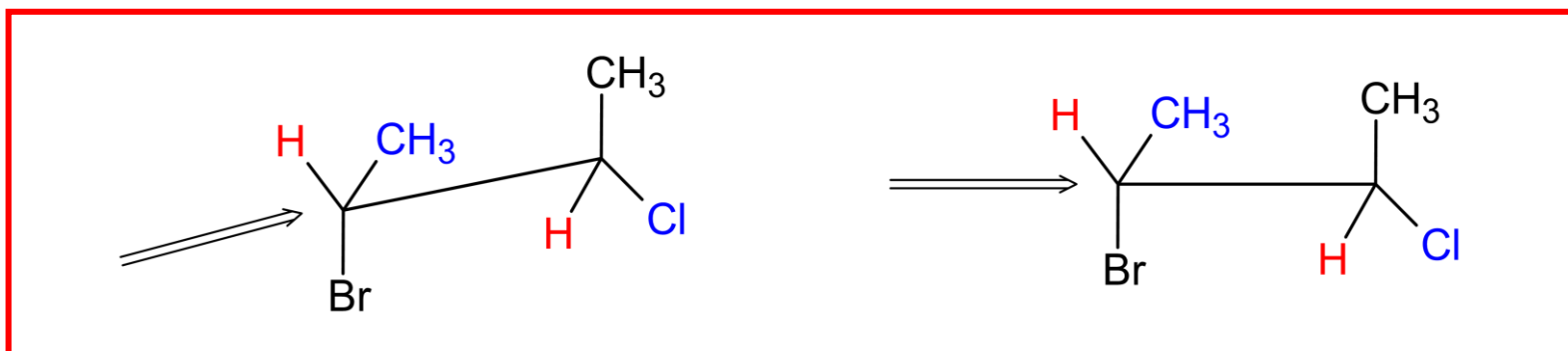
Wzory przestrzenne do

- wzorów Fischera
- projekcji Newmana



(2*S*,3*R*)-3-bromo-3-chlorobutan

konformacja naprzemianległa

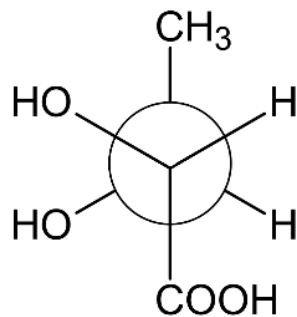


Projekcja Newmana

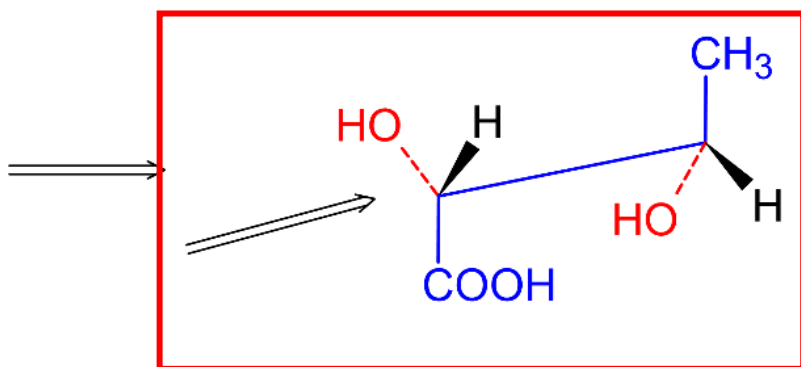
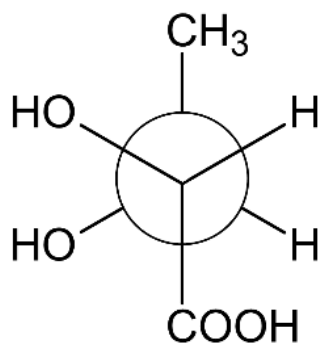
Wzory koziółkowe/konikowe wariant **płaski (góra)** i **przestrzenny (dół)**

Projekcja Newmana do wzorów:

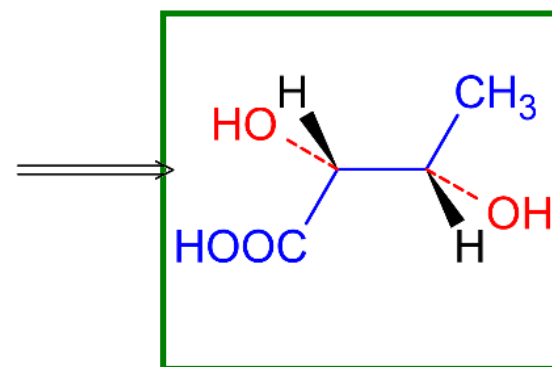
- przestrzennych;
- Fischera



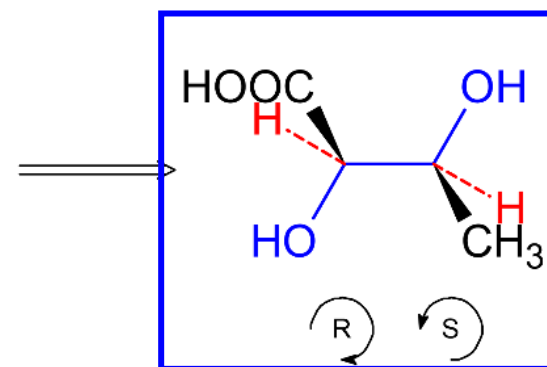
kwas 2,3-dihydroksybutanowy
konformacja **naprzemianległa**;



Przechodzimy na wzór
koziołkowy/konikowy tak aby
pierwszy atom C posiadał niższy
lokant



Wzór przestrzenny
nieumożliwiający określenie
konfiguracji R/S dla C* -
podstawniki o najniższej
hierarchii nie są za
płaszczyzną rysunku

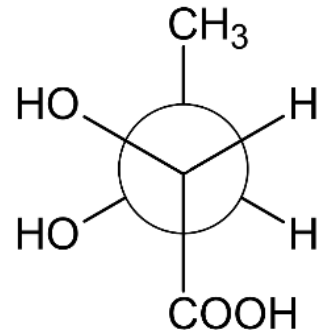


Wzór przestrzenny
umożliwiający określenie
konfiguracji R/S dla C* -
podstawniki o najniższej
hierarchii za płaszczyzną
rysunku

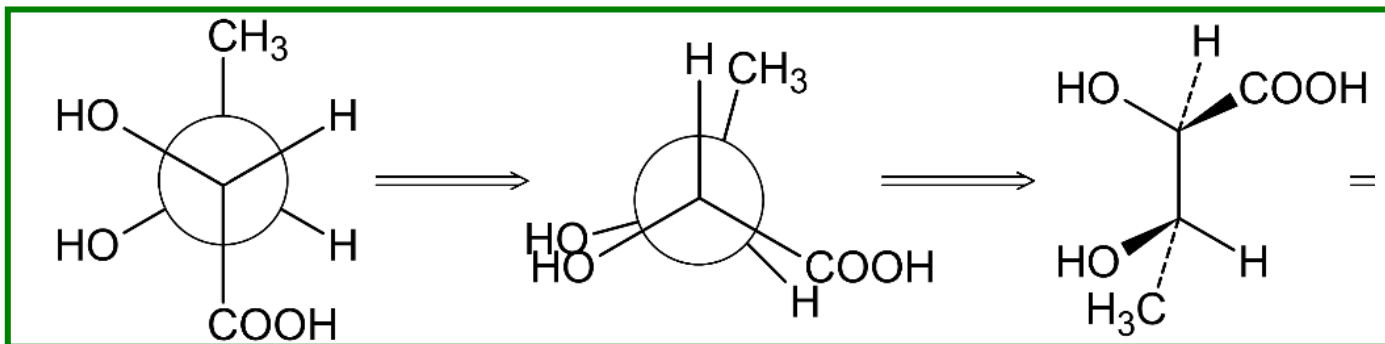
Nazwa uwzględniająca budowę przestrzenną: \Rightarrow kwas (2R,3S)-2,3dihydroksybutanowy

Projekcja Newmana do wzorów:

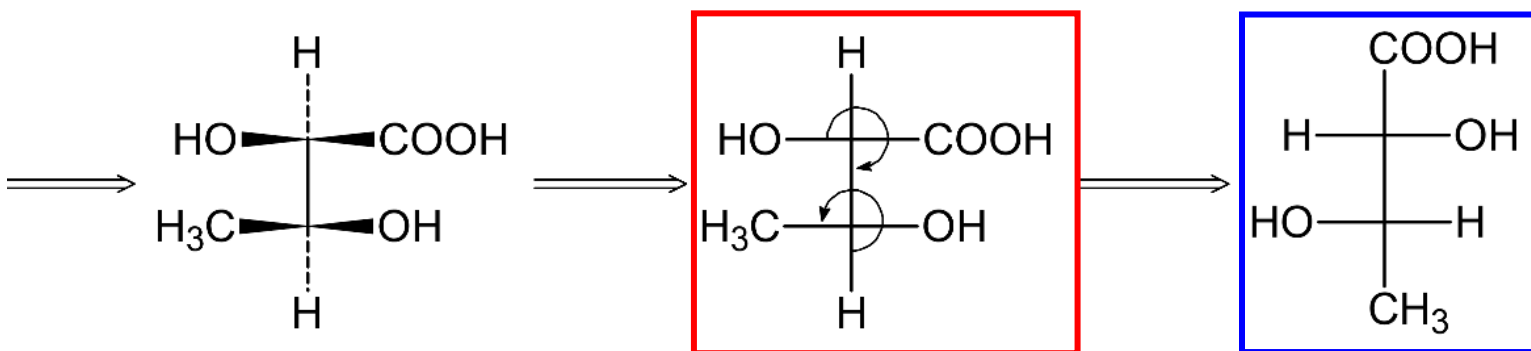
- przestrzennych;
- Fischera



kwas 2,3-dihydroksybutanowy
konformacja **naprzemianległa**;



1. Projekcje Newmana należy tak ustawić aby z przodu był atom C o wyższym lokancie;
2. Zamieniamy konformację naprzemianległą w naprzeciwległą;
 - Jeżeli od razu jest naprzeciwległa to zostawiamy.
3. Trzymamy za bliższy atom C i ciągniemy go góry pionizując łańcuch CnHm

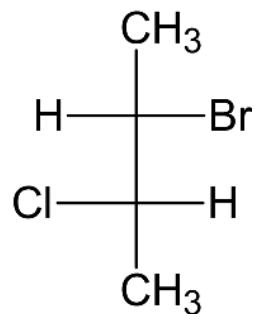


Prawidłowy (końcowy) wzór Fischera:
główny łańcuch CnHm w pionie od najniższego
do najwyższego lokanta

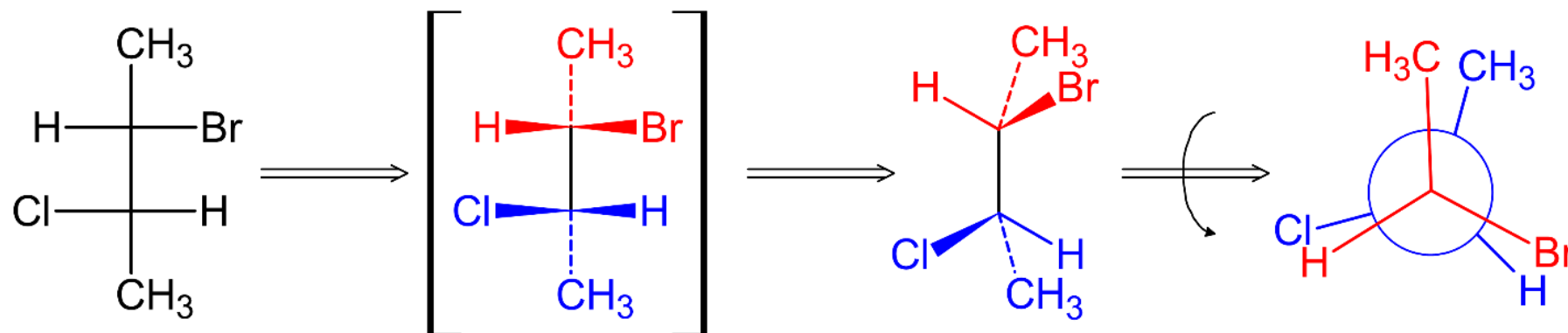
Wzór Fischera pozwalający na odczytanie konfiguracji absolutnej R/S
– najniższy w hierarchi podstawnik – H – za płaszczyzną!

Wzory Fischera do:

- projekcji Newmana;
- wzorów przestrzennych;



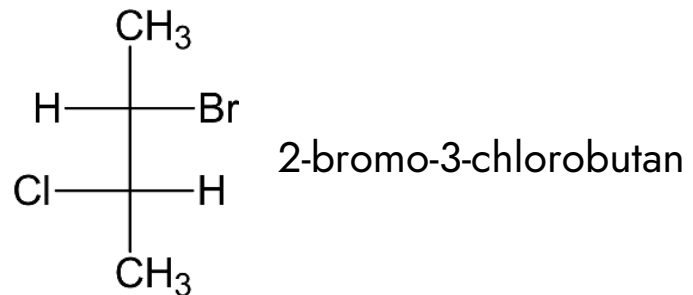
2-bromo-3-chlorobutan



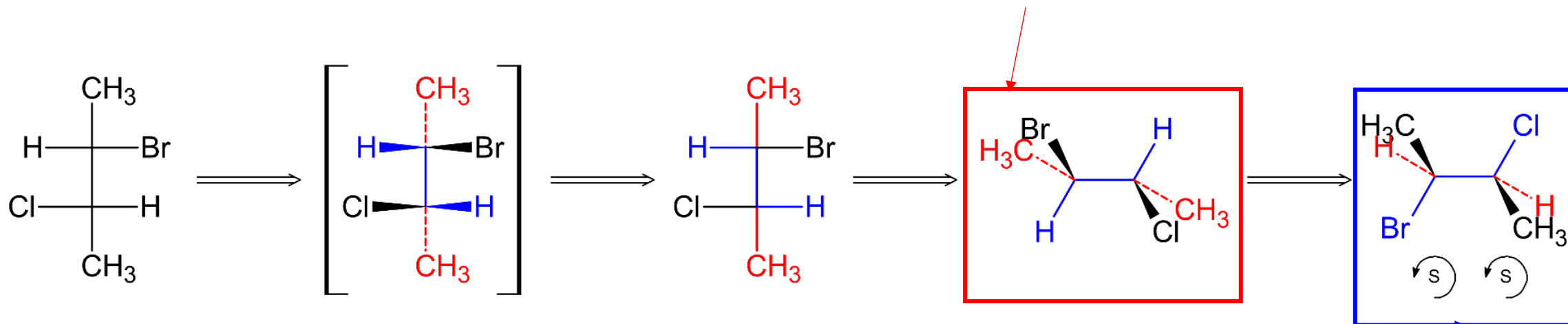
1. Wzór Fischera – prawidłowy – najniższy lokant znajduje się u góry, a w pionie łańcuch C_nH_m;
2. Rysujemy przestrzenne rozmieszczenie ligandów wokół C*;
3. Obracamy w pionie ciągnąc za ważniejszy atom C (niższy lokant w nazwie) tak aby wiązanie C2-C3 było prostopadłe do slajdu;
4. Otrzymujemy projekcję Newmana w konformacji naprzeciwległej!!

Wzory Fischera do:

- projekcji Newmana;
- wzorów przestrzennych;



Wzór przestrzenny nie pozwalający na odczytanie konfiguracji absolutnej R/S
najniższy w hierarchi podstawnik – H – **nie jest za płaszczyzną!**



Wzór przestrzenny pozwalający na odczytanie konfiguracji absolutnej R/S
najniższy w hierarchi podstawnik – H – **za płaszczyzną!**

Nazwa uwzględniająca budowę przestrzenną: \Rightarrow (2S,3S)-2-bromo-3-chlorobutan

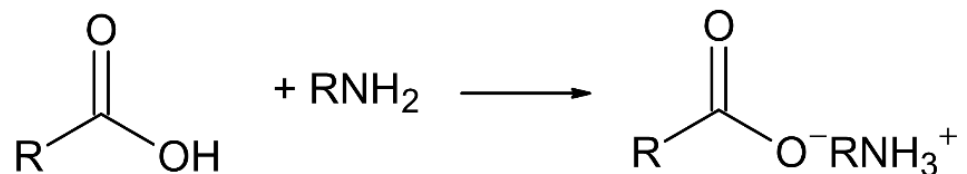
Rysowanie związku o określonej konfiguracji:

- wzór przestrzenny;
- projekcja Newmana;
- wzór Fischera

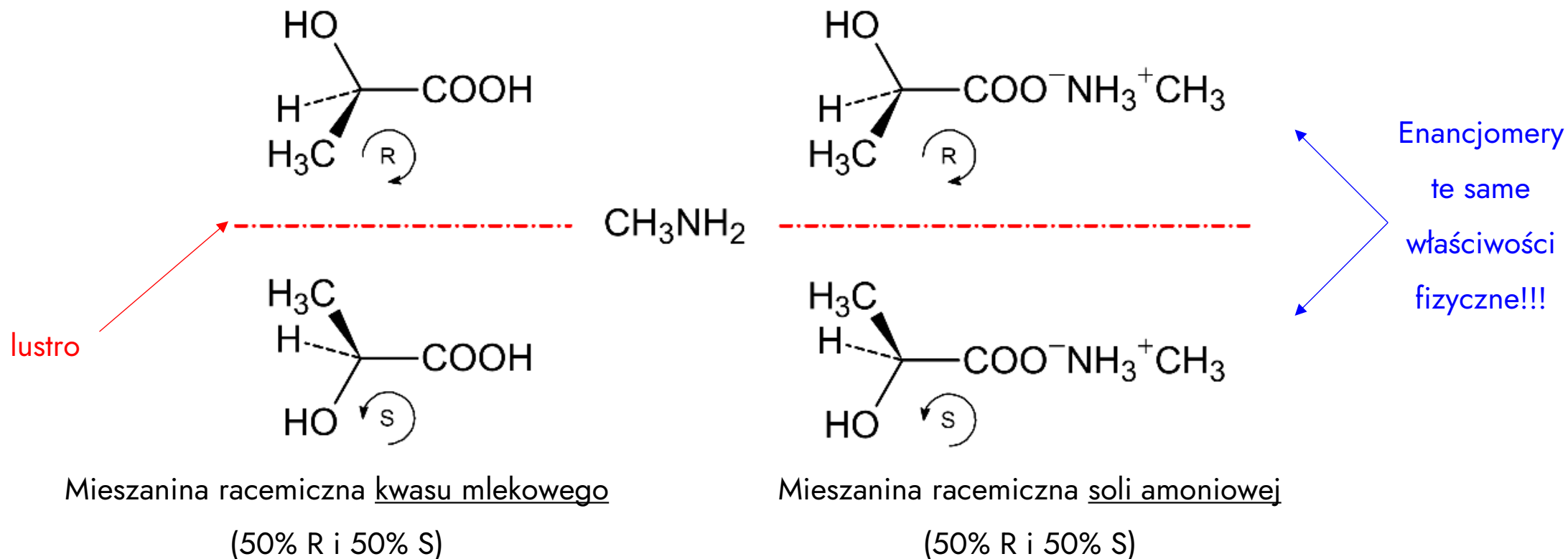
[(2S,3R)-2-bromo-3-butylobutan

Mieszanina racemiczna – 50% izomeru R i 50% izomeru S;

Rozdzielanie mieszanin racemicznych: wykorzystuje się reakcję kwas-zasad między mieszaniną racemiczną chiralnego kwasu karboksylowego i aminy z wytworzeniem soli amoniowej;

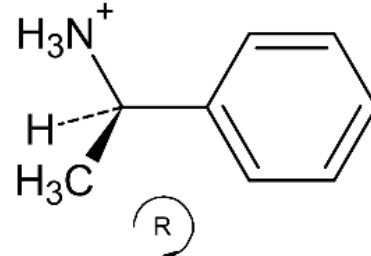
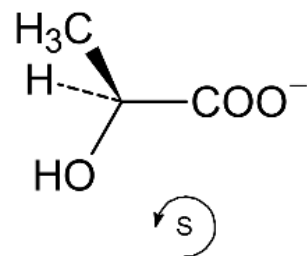
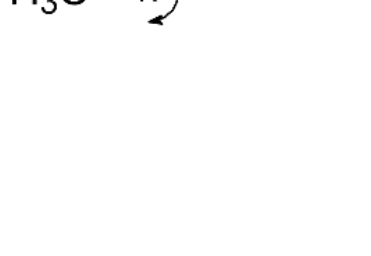
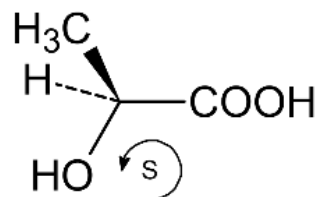
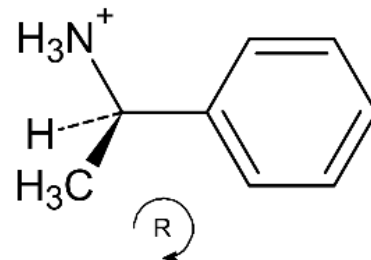
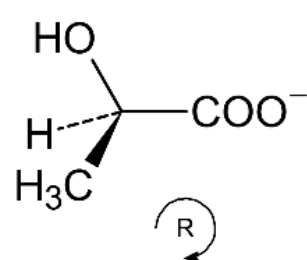
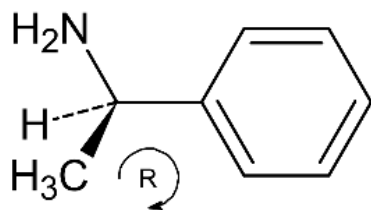
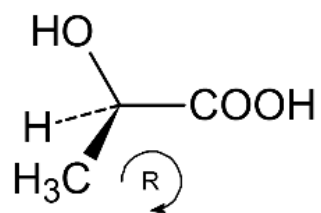
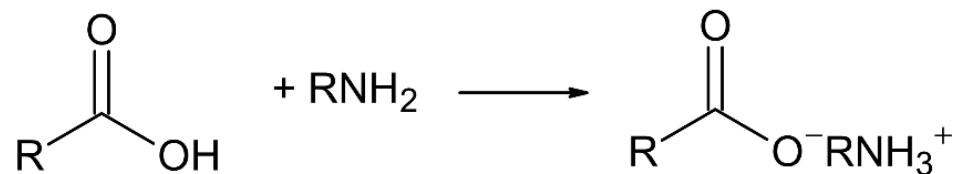


Mieszanina racemiczna chiralnych kwasów, np. kwas (+),(-)-mlekowy reaguje z **achiralną** aminą:



Mieszananina racemiczna – 50% izomeru R i 50% izomeru S;

Mieszananina racemiczna chiralnych kwasów, np. kwas (+),(-)-mlekowy reaguje z **chiralną** aminą:

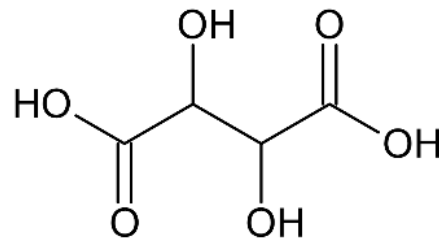


Diastereoizomery
różne właściwości
fizyczne!!!

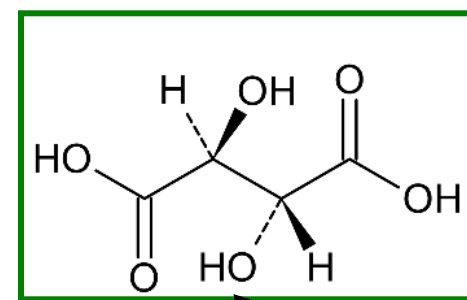
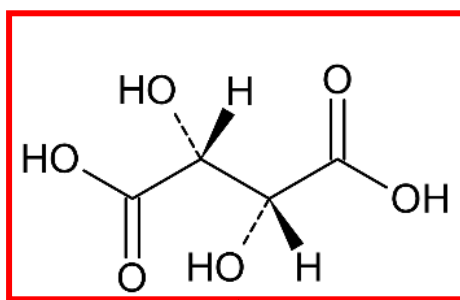
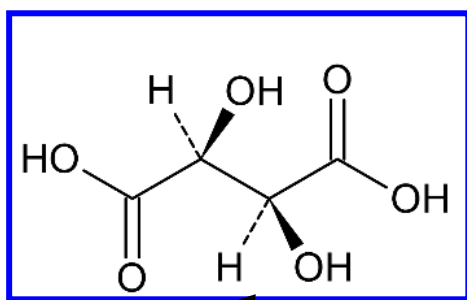
Możliwe
rozdzielenie przez
krystalizację lub
innymi sposobami
fizykochemicznymi
lub fizycznymi!!!

Po rozdzieleniu można z dwóch diastereoizomerycznych produktów poprzez odpowiednią reakcję (w tym przypadku reakcja z kwasem mineralnym) wydzielić czyste enancjomery kwasu mlekowego;

Właściwości fizyczne stereoizomerów



Wzór płaski (wszystkie wiązania w płaszczyźnie) = mieszanina stereoizomerów



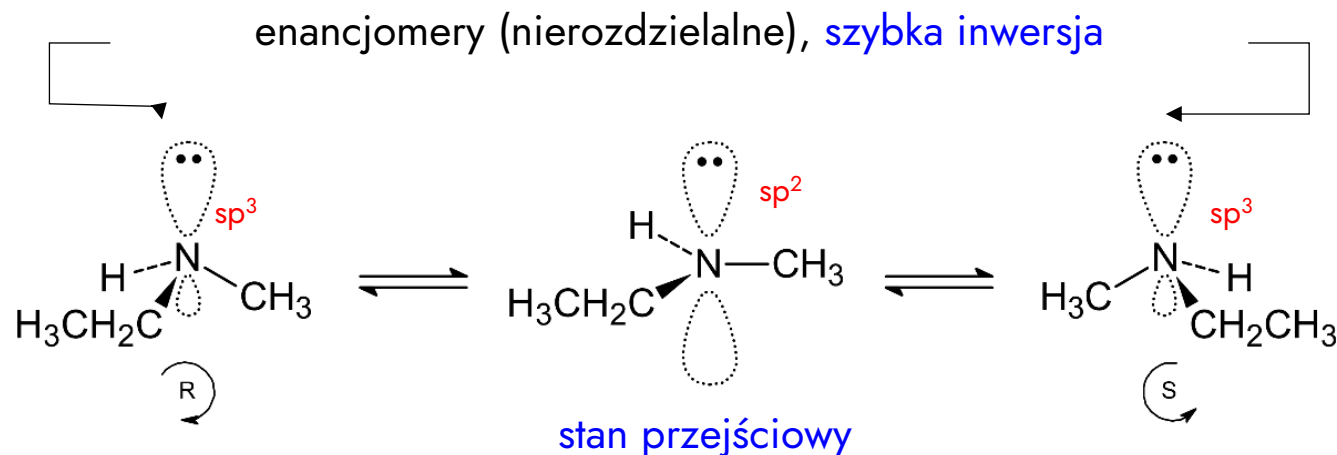
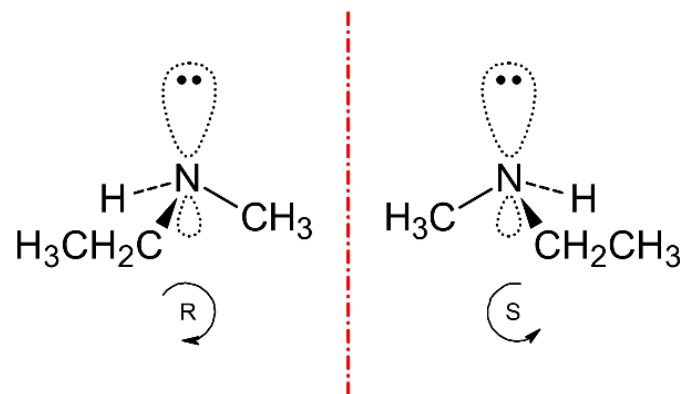
Konkretne izomery z pokazaną konfiguracją na centrach asymetrii

Stereoizomer/właściwości	t_f [°C]	$[\alpha]$	Rozpuszczalność [g/100 gH ₂ O, 15 °C]
kwasy (2R,3R)-(+)-winowy	171	+11,98	139
kwasy (2S,3S)-(-)-winowy	171	-11,98	139
kwasy (2R,3S)-winowy (kwasy mezo-winowy)	146	0	125
kwasy (+/-)-winowy (racemat)	206	0	139

Centra asymetrii na atomach azotu, tlenu lub fosforu

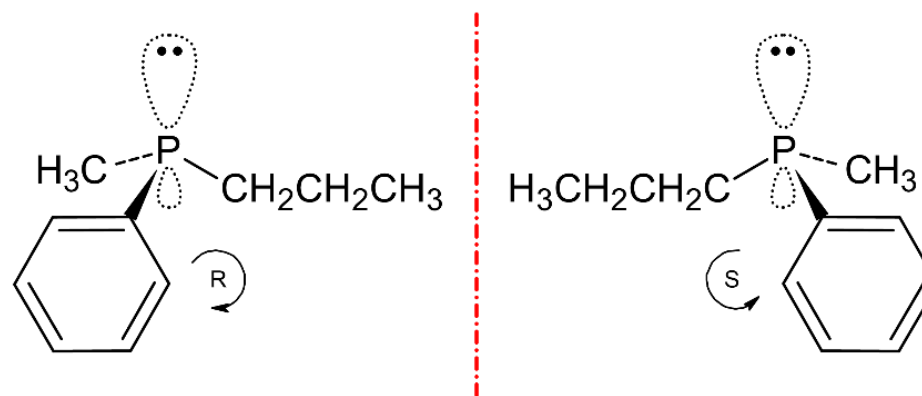
Etylometyloamina: para enancjomerów? \Rightarrow i tak i nie!

- tak, ale bez praktycznych konsekwencji;
- bardzo szybka inwersja przy trójwiązalnym atomie azotu;
 - wzajemne, bardzo szybkie, przechodzenie w siebie enancjomerów;

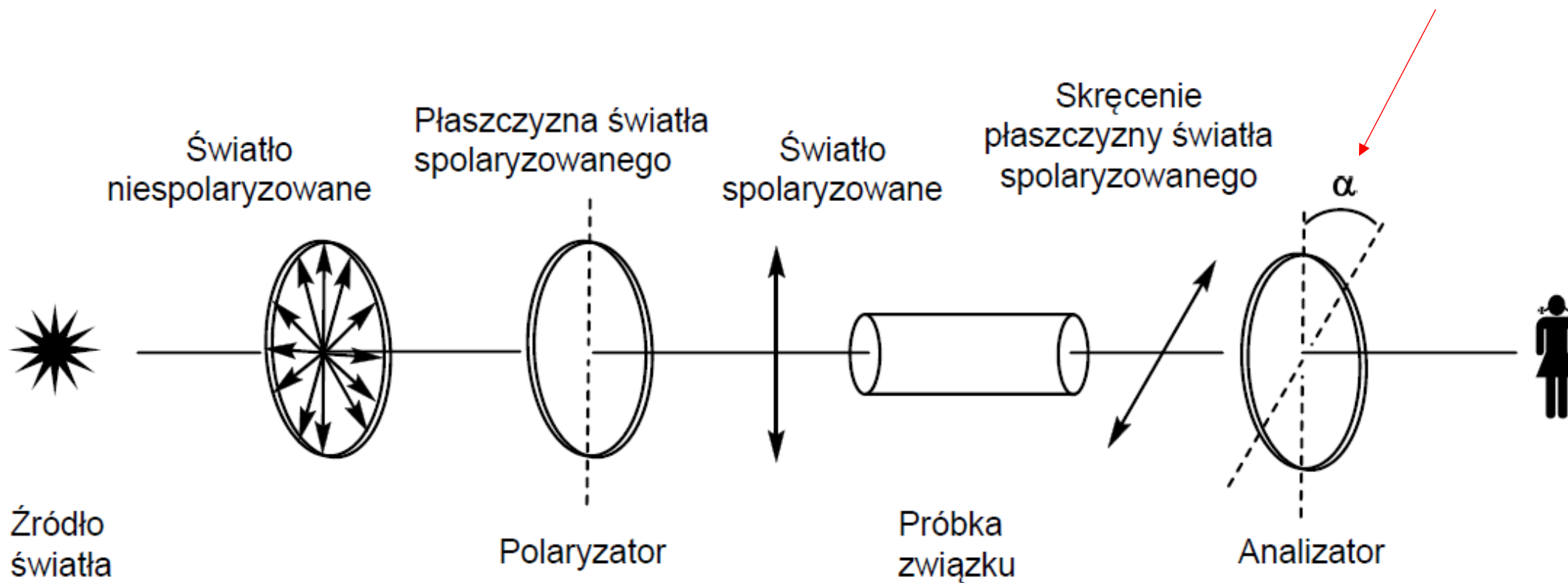


Trójwiązalny atom fosforu (również fosfiny);

- zdecydowanie wolniejsza inwersja podstawników niż dla N;
- **możliwa izolacja trwałych chiralnych związków fosforu!**
- **(R)- i (S)-fenylometylopropylofosfiny są trwałe nawet do kilku godzin w temperaturze ok 100 °C**

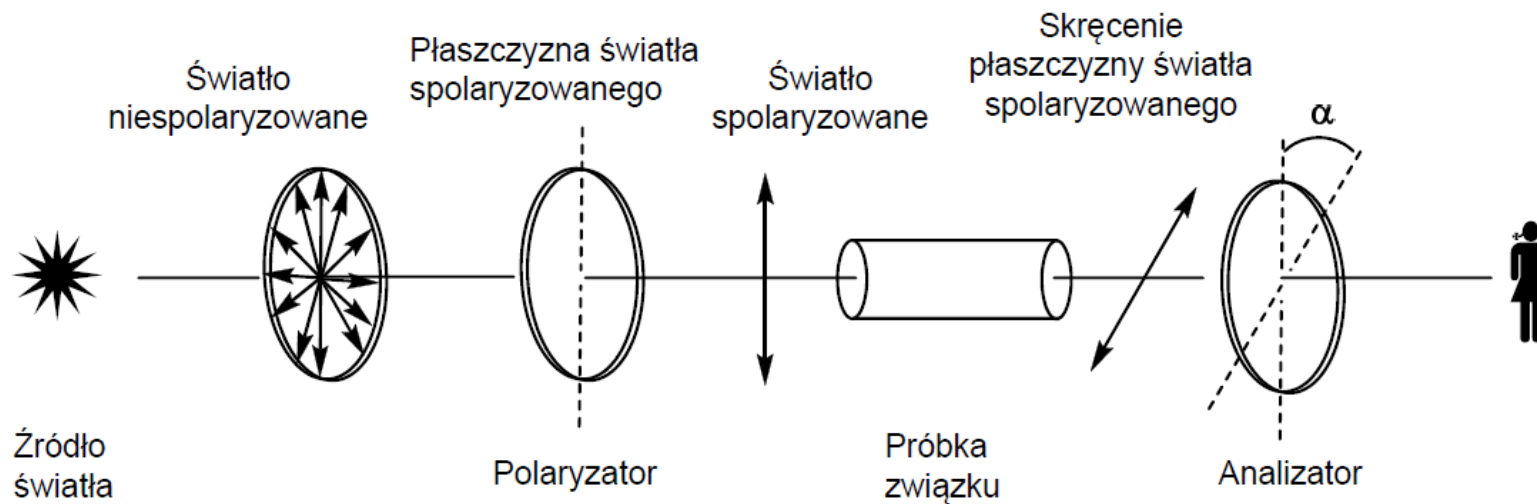


Czynność optyczna chiralnych związków organicznych – zdolność do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego



α – kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego przez związek

Czynność optyczna chiralnych związków organicznych – zdolność do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego



- Enancjomer prawoskrętny (+): skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo, czyli kierunek obrotu analizatora w celu przywrócenia zaciemnienia pola widzenia jest zgodny ze wskazówkami zegara;
- Enancjomer lewoskrętny (-): skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego w lewo, czyli - kierunek obrotu analizatora w celu przywrócenia zaciemnienia pola widzenia jest przeciwny do ruchu wskazówek zegara
- Enancjomery skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego o ten sam kąt, ale w przeciwnych kierunkach
- Mieszanina racemiczna lub racemat - równomolowa mieszanina enancjomerów, nie skręca płaszczyzny światła spolaryzowanego.

UWAGA!! NIE NALEŻY MYLIĆ KONFIGURACJI ABSOLUTNEJ R/S ZE SKRĘCALNOŚCIĄ PŁASZCZYNY ŚWIATŁA SPOLARYZOWANEGO
SKRĘCALNOŚĆ JEST CECHĄ DOŚWIADCZALNĄ I MOŻE BYĆ ZMIERZONA TYLKO W DOŚWIADCZENIU!!!!
NIE MOŻNA NA PODSTAWIE BUDOWY CZĄSTECZKI STWIERDZIĆ CZY JEST ONA LEWO- CZY PRAWOSKRĘTNA!!!