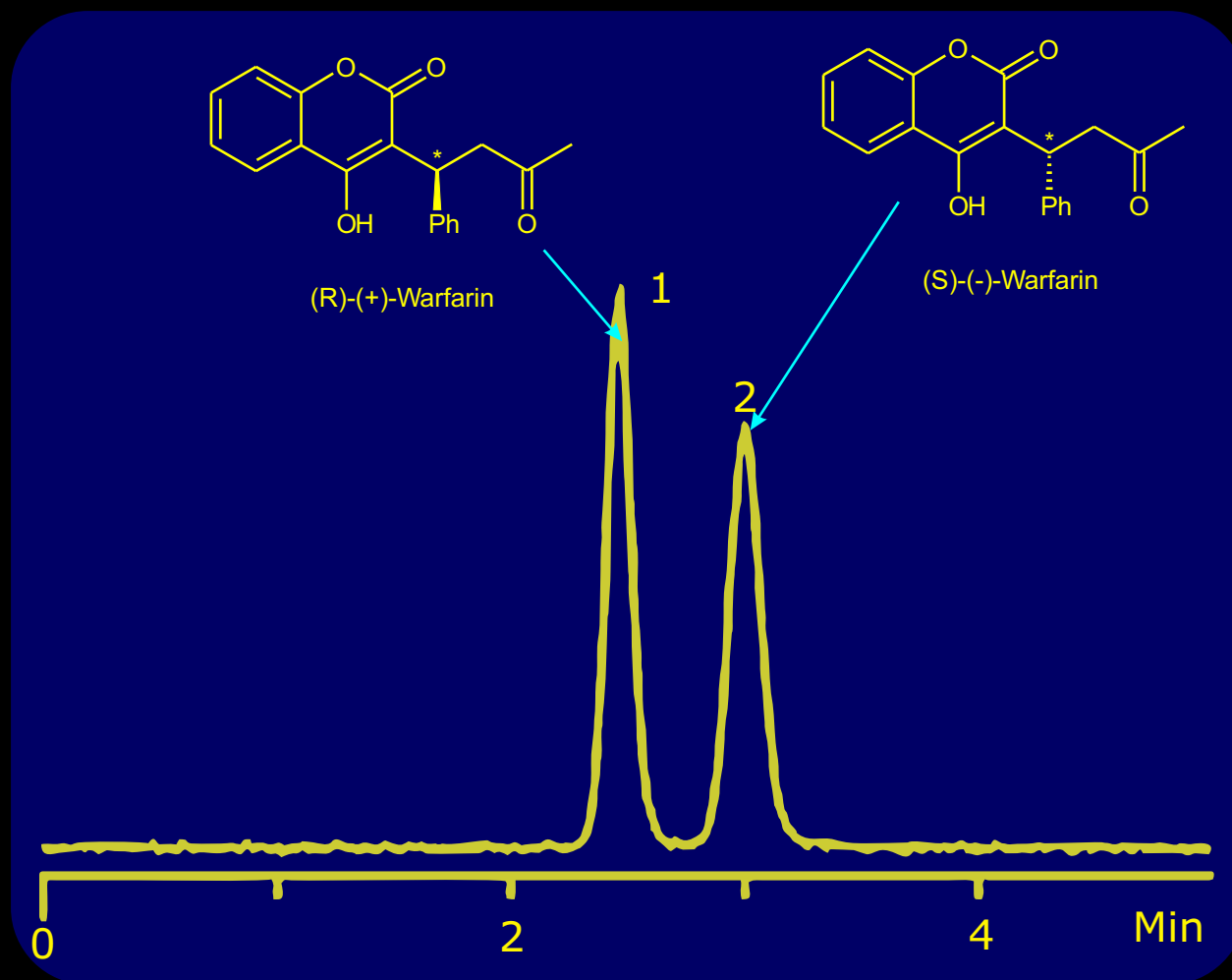


OPTIČKA AKTIVNOST HIRALNIH JEDINJENJA SAMO INFORMATIVNO!

ALTERNATIVNI NAČIN ODREĐIVANJA OPTIČKE ČISTOĆE UZORKA (ODNOS DVA ENANTIOMERA U SMESI), PRIMENJUJE HIRALNU HPLC HROMATOGRAFIJU (HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY). METODA ZAHTEVA POSEBAN INSTRUMENT KAO I HIRALNE HPLC KOLONE, ALI NE ZAHTEVA POZNAVANJE SPECIFIČNE OPTIČKE ROTACIJE ENANTIOMERA. NE-HIRALNE HPLC KOLONE APSOLUTNO NE MOGU RAZDVOJITI ENANTIOMERE. OVA TEHNIKA SE ŠIROKO KORISTI U NOVIJE VREME.



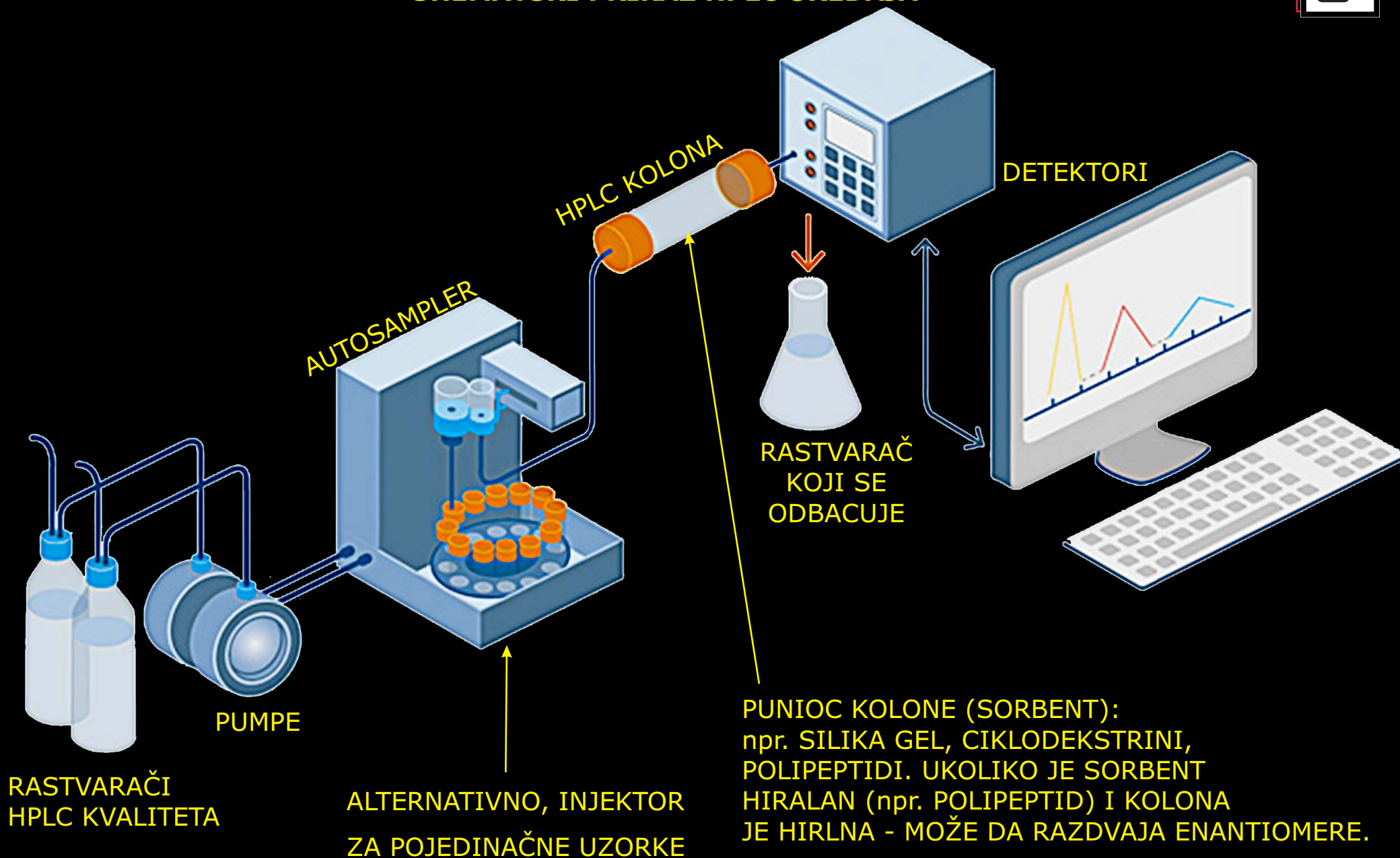
PRIMER PRIKAZUJE HPLC HROMATOGRAM SMESE DVA ENANTIOMERA ANTI-KOAGULANSA VARFARINA (WARFARIN). SIGNALI, SA RAZLIČITIM RETENCIONIM VREMENIMA, ODGOVARAJU (**R**) odn. (**S**) ENANTIOMERU. SASTAV SMESE SE ODREĐUJESE PREMA ODNOSU POVRŠINE (TJ. INTEGRALA) SIGNALA 1 I SIGNALA 2.

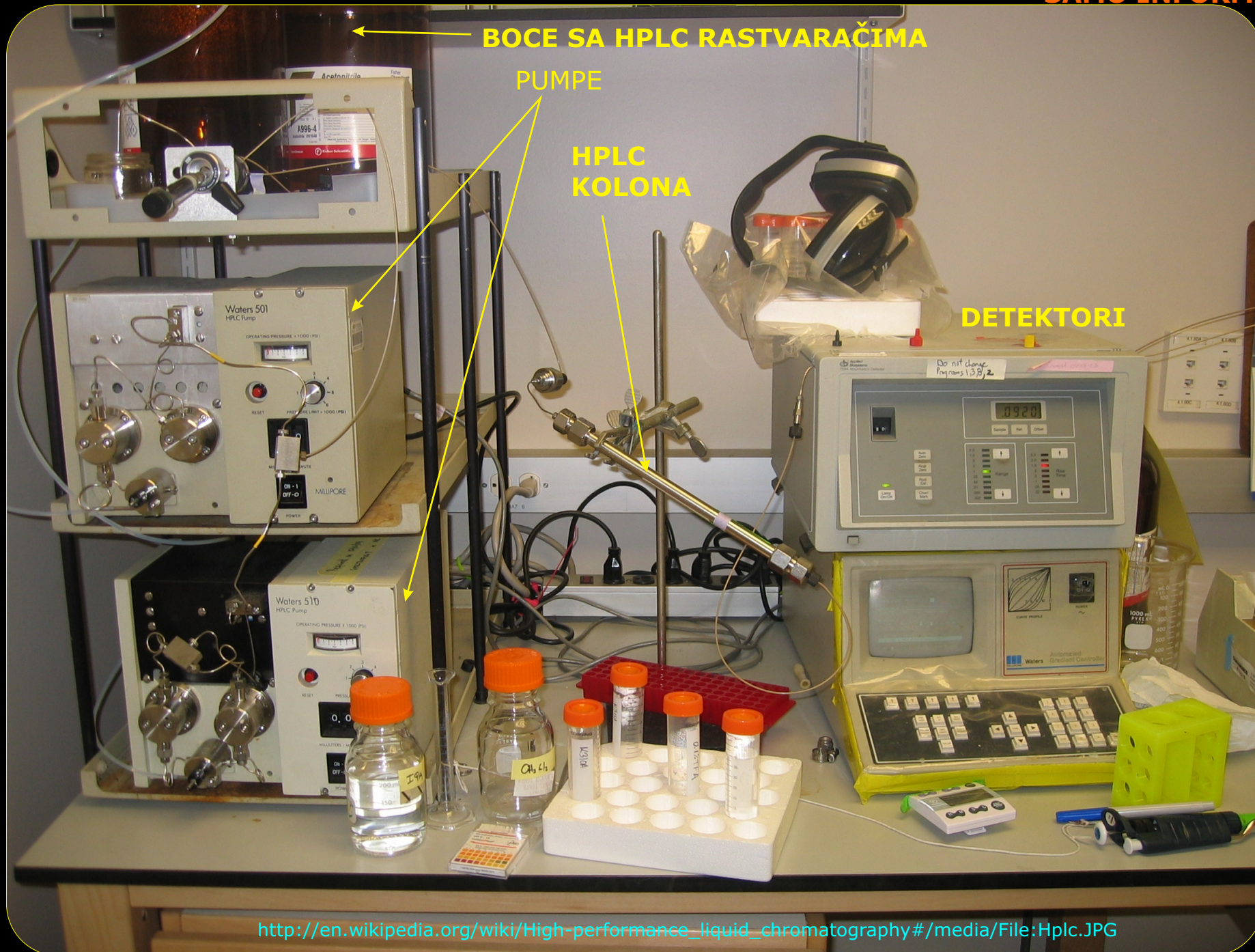


OPTIČKA AKTIVNOST HIRALNIH JEDINJENJA

SAMO INFORMATIVNO!

SHEMATSKI PRIKAZ HPLC UREĐAJA



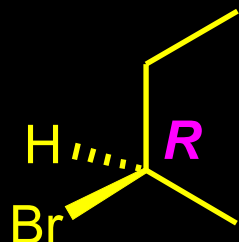




OPTIČKA AKTIVNOST HIRALNIH JEDINJENJA

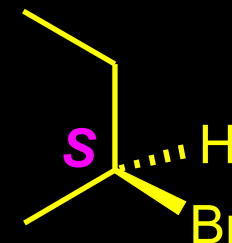


Specifične rotacije nekih hiralnih molekula $[\alpha]_D^{25^\circ C}$



(R)-2-BROM-BUTAN

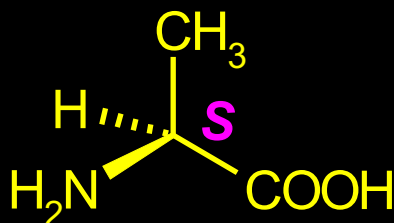
SPECIFILNA OPTIČKA ROTACIJA: $- 23.1^\circ$



(S)-2-BROM-BUTAN

SPECIFILNA OPTIČKA ROTACIJA: $+ 23.1^\circ$

(optička rotacija se odnosi na čisto jedinjenje, bez rastvarača)

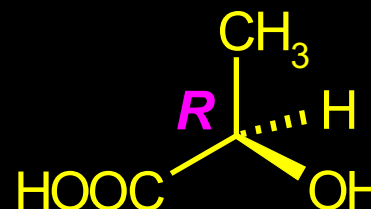


(S)-2-AMINO-PROPANSKA KISELINA

SPECIFIČNA OPTIČKA ROTACIJA: $+8.5^\circ$

[(+)-alanin]

(optička rotacija se odnosi na vodeni rastvor)



(R)-2-HIDROKSI-PROPANSKA KISELINA

SPECIFIČNA OPTIČKA ROTACIJA: -3.8°

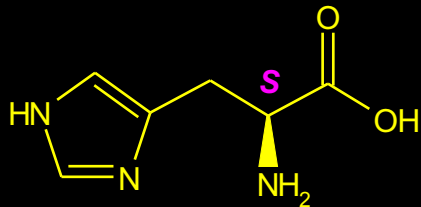
[(-)-mlečna kiselina]

(optička rotacija se odnosi na vodeni rastvor)

STRUKTURE I SPECIFIČNE ROTACIJE POJEDINIH α -AMINO-KISELINA KOJE SE SREĆU U PROTEINIMA.

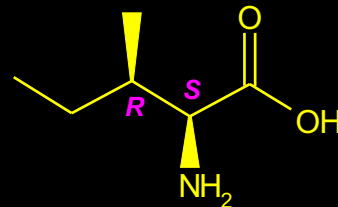
SKORO KOD SVIH AMINO K., POSTOJI KORESPONDENCIJA IZMEĐU **R/S** SISTEMA IMENOVANJA HIRALNIH CENTARA I STAROG **D/L** SISTEMA, TJ. **S** ~ **L**. MEĐUTIM, KOD CISTEINA KAO I SELENOCISTEINA JE OBRNUTO, TJ. **R** ~ **L**.

TAKOĐE, VREDNOST OPTIČKE ROTACIJE SE ZNAČAJNO MENJA, ZAVISNO OD RASTVARAČA, A U NEKIM SLUČAJEVIMA SE MENJA I SMER OPTIČKE ROTACIJE, (+/-), MADA NE ZA ISTU APSOLUTNU VREDNOST. POJAVA JE OPŠTEG KARAKTERA I NIJE SPECIFIČNA SAMO ZA AMINO K. RAZUME SE, KONFIGURACIJA HIRALNIH CENTARA OSTAJE FIKSNA.



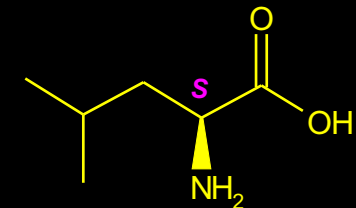
L-HISTIDIN

$[\alpha]_D^{20} -10.9^\circ$ (c = 0.77/0.5N NaOH);
 $[\alpha]_D^{25} -38.95^\circ$ (c = 0.75 pH 3.77);
 $[\alpha]_D^{25} +13.34^\circ$ (c = 1.00-4.05/6.1N HCl)



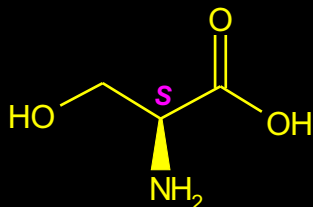
L-IZOLEUCIN

$[\alpha]_D^{20} +11.29^\circ$ (c = 3);
 $[\alpha]_D^{20} +40.61^\circ$ (c = 4.6 / 6.1N HCl);
 $[\alpha]_D^{20} +11.09^\circ$ (c = 3.3 / 0.33N NaOH)



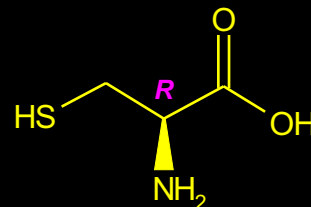
L-LEUCIN

$[\alpha]_D^{25} -10.8^\circ$ (c = 2.2);
 $[\alpha]_D^{26} +15.1^\circ$ in 6N HCl
 $[\alpha]_D^{20} +7.6^\circ$ in 3N NaOH



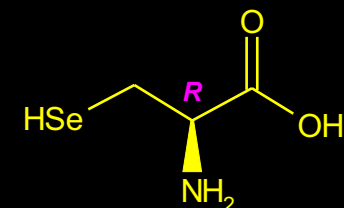
L-SERIN

$[\alpha]_D^{20} -6.83^\circ$ (c = 10.41);
 $[\alpha]_D^{25} +14.95^\circ$ (c = 9.34/1N HCl)



L-CISTEIN

$[\alpha]_D^{25} +6.5^\circ$ (5N HCl);
 $[\alpha]_D^{25} +13.0^\circ$ (CH₃COOH)



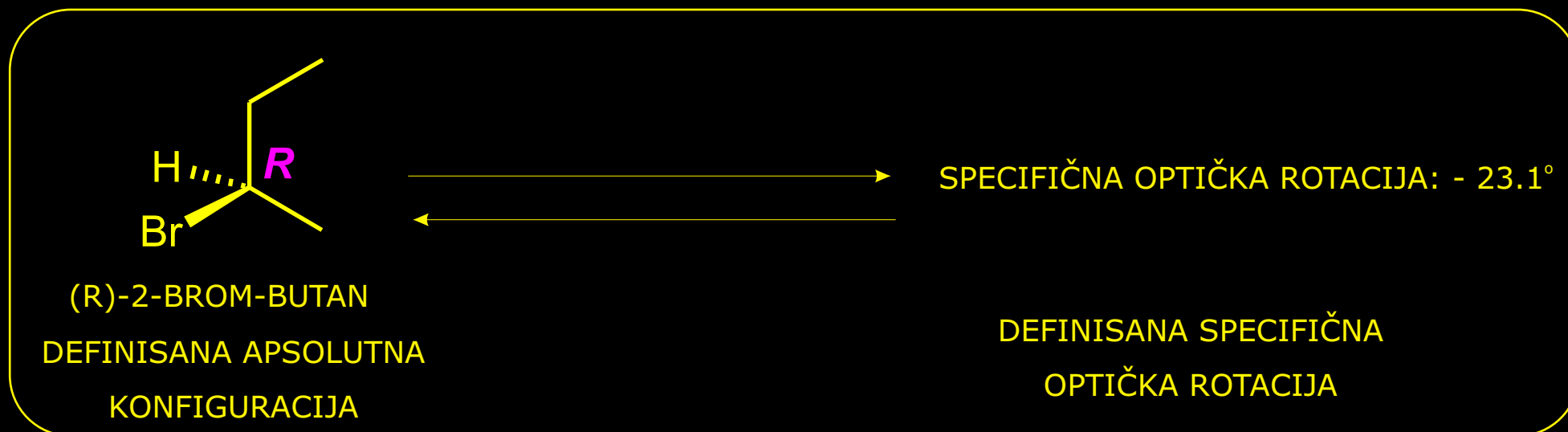
**SELENOCISTEIN
(3-SELENIL-L-ALANIN)**

OPTIČKA AKTIVNOST HIRALNIH JEDINJENJA



VEZA IZMEĐU OPTIČKE AKTIVNOSTI I APSOLUTNE KONFIGURACIJE.

OVA VEZA POSTOJI U SMISLU: JEDINJENJE DEFINISANE APSOLUTNE KONFIGURACIJE IMA ODREĐENU SPECIFIČNU OPTIČKU ROTACIJU (POD DEFINISANIM USLOVIMA). I OBRNUTO, SPECIFIČNA OPTIČKA ROTACIJA, (POD DEFINISANIM USLOVIMA) ZNAČI DA TO JEDINJENJE IMA NEKU DEFINISANU APSOLUTNU KONFIGURACIJU. (JEDINJENJE MOŽE IMATI NEOGRANIČENO MNOGO HIRALNIH CENTARA).



MEĐUTIM, NA OSNOVU POZNAVANJA APSOLUTNE KONFIGURACIJE, **NIJE MOGUĆE PRORAČUNATI SPECIFIČNU OPTIČKU ROTACIJU.**

I OBRNUTO, NA OSNOVU POZNAVANJA SPECIFIČNE OPTIČKE ROTACIJE, **NIJE MOGUĆE PRORAČUNATI APSOLUTNU KONFIGURACIJU.**

U PRAKSI, OBA PARAMETRA SU NEZAVISNA I ODREĐUJU SE EKSPERIMENTALNO, NEZAVISNIM METODAMA. SPECIFIČNA OPTIČKA ROTACIJA SE ODREĐUJE POLARIMETRIJSKI, A APSOLUTNA KONFIGURACIJA RENTGENO-STRUKTURNOM ANALIZOM.

NEKI OSNOVNI POJMOVI VEZANI ZA HIRALNOST (ASIMETRIČNOST).



(STAVOVI 1.-5. SU VEĆ RANIJE NAVEDENI).

1. UKOLIKO JE TETRAEDARSKI (sp^3) UGLJENIKOV ATOM SUPSTITUISAN SA 4 RAZLIČITA SUPSTITUENTA (GRUPE), TAJ **C** ATOM SE OZNAČAVA KAO **ASIMETRIČAN**. TAKOĐE SE NAZIVA I **HIRALNIM CENTROM** ILI **HIRALNIM C ATOMOM**.

2. HIRALNOST JE ISKLJUČIVO DEFINISANA GEOMETRIJOM MOLEKULA - NAČINOM KAKO SU ATOMI MEĐUSOBNO POVEZANI. HIRALNOST SE MOŽE PROMENITI SAMO HEMIJSKOM REAKCIJOM (RASKIDANJEM VEZA)

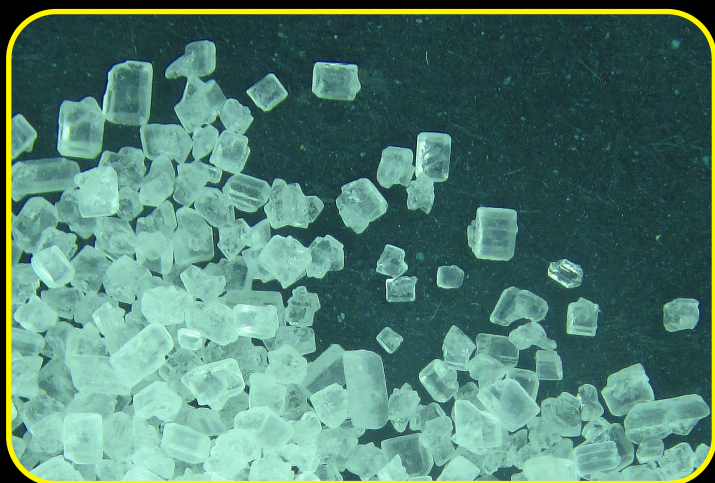
3. HIRALNOST JE UNIVERZALNA OSOBINA TRODIMENZIONALNIH TELA, KAKO MOLEKULA TAKO I MAKROSKOPSKIH TELA (LEVA I DESNA ŠAKA, PRIKAZANI PRIMERI DVE STOLICE ITD.)

4. AKO BILO KOJE TELO IMA JEDAN ILI VIŠE ELEMENATA SIMETRIJE (CENTAR, OSU ILI RAVAN) **NE MOŽE BITI HIRALNO**.

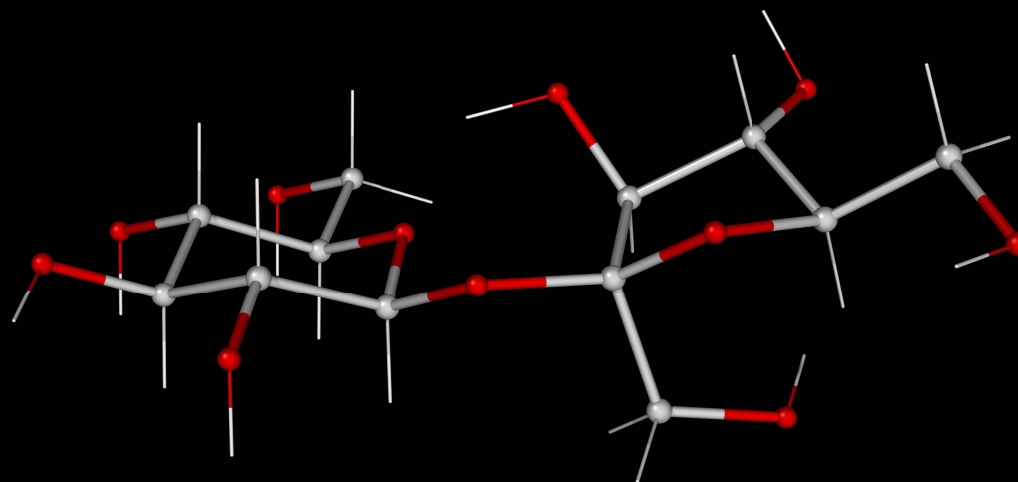
5. TAČNA 3D STRUKTURA MOLEKULA, SA SVIM HIRALNIM CENTRIMA, OZNAČAVA SE KAO **APSOLUTNA KONFIGURACIJA**. KAO ŠTO JE NAVEDENO, ODREĐUJE SE DIREKTNO JEDNINO PRIMENOM RENTGENO-STRUKTURNE ANALIZE.

STEREOHEMIJA - OSNOVNI ELEMENTI SIMETRIJE sp^3 HIBRIDIZOVANIH C ATOMA I POJAM HIRALNOSTI

6. MEĐUTIM, PRIMENA **RENTGENO-STRUKTURNE ANALIZE** ZA ODREĐIVANE TAČNE GEOMETRIJSKE STRUKTURE MOLEKULA I HIRALNOSTI (**APSOLUTNA KONFIGURACIJA**), MOGUĆA JE SAMO AKO MOLEKUL KRISTALIŠE NA ODGOVARAJUĆI NAČIN. STRUKTURE AMORFNIH SUPSTANCI ILI TEČNOSTI NE MOGU SE ODREĐIVATI OVOM METODOM.



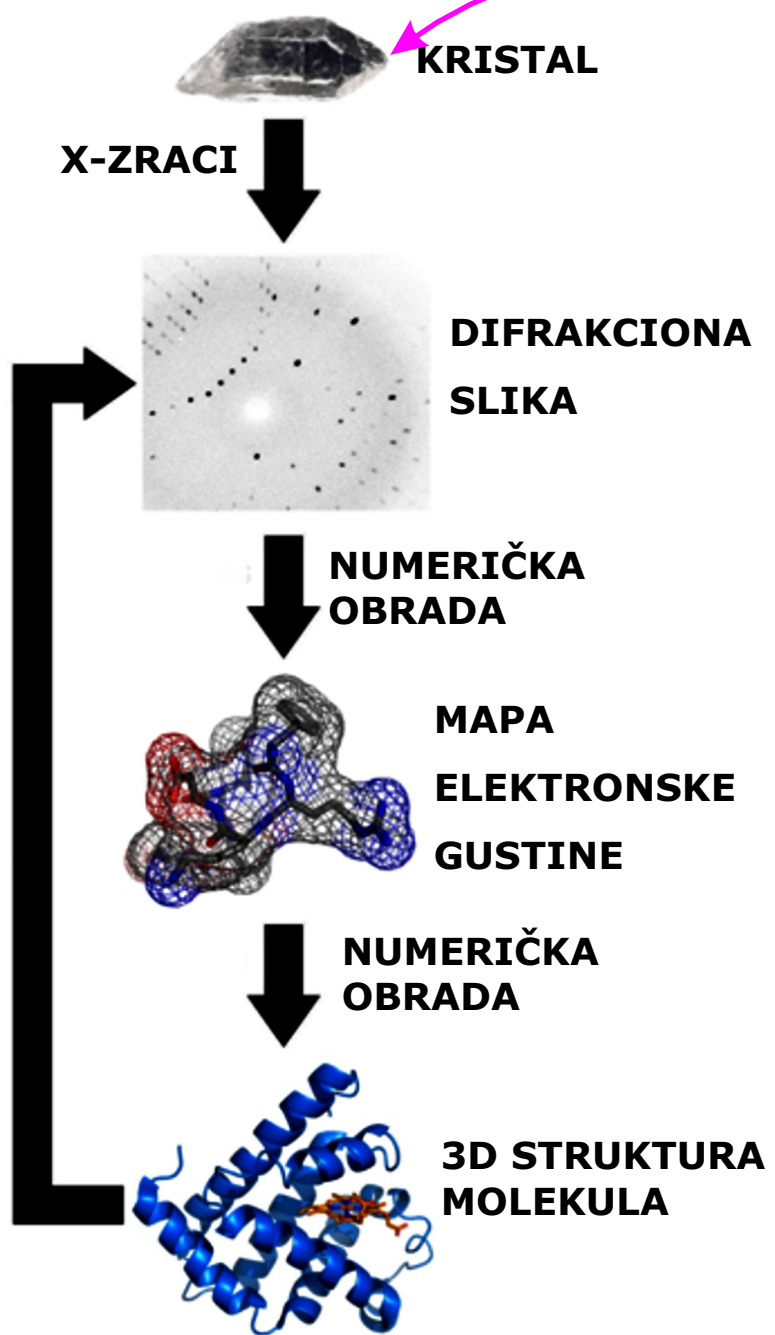
KRISTALI SAHAROZE

RENTGENO-
STRUKTURNA
ANALIZA(DIFRAKCIJA
X-ZRAKA NA
KRISTALU)TAČNA 3D STRUKTURA MOLEKULA
SAHAROZE, SA SVIM HIRALNIM CENTRIMA

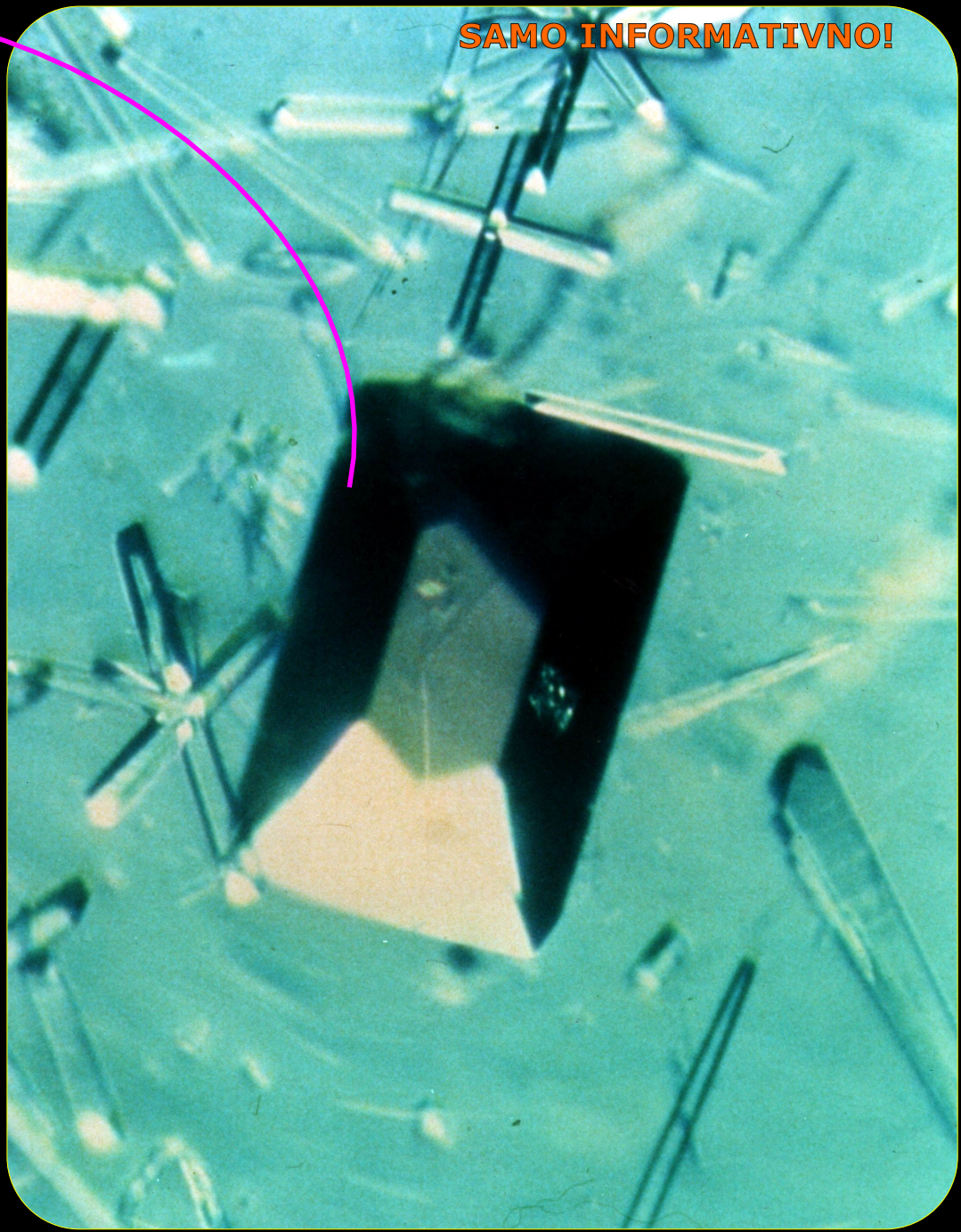
NA OVAJ NAČIN, U NOVIJE VREME ODREĐUJU SE TAČNE 3D STRUKTURE BIO-MAKRO-MOLEKULA, POSEBNO PROTEINA (ENZIMA, RECEPTORA, ANTI-TELA I DR.) TAKVI MOLEKULI SADRŽE I VIŠE DESETINA HILJADA ATOMA. TAKOĐE, ISTOM METODOM SE ODREĐUJE I STRUKTURA OBIČNIH ORGANSKIH I NEORGANSKI MOLEKULA (UKLJUČUJUĆI I JONSKE KRISTALE), KAO I KOMPLEKSA, POSEBNO KADA JE POTREBNO UTVRDITI APSOLUTNU KONFIGURACIJU.

STRUKTURA KRISTALA NaCl UTVRĐENA JE JOŠ 1913. (NOBELOVA NAGRADA ZA FIZIKU 1915, W.H. Bragg i W.L. Bragg, otac i sin).

O
P
T
I
M
I
Z
A
C
I
J
A



SAMO INFORMATIVNO!



KRISTAL MOLEKULA

EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE KRISTALNE STRUKTURE NEKOG MOLEKULA

SAMO INFORMATIVNO!

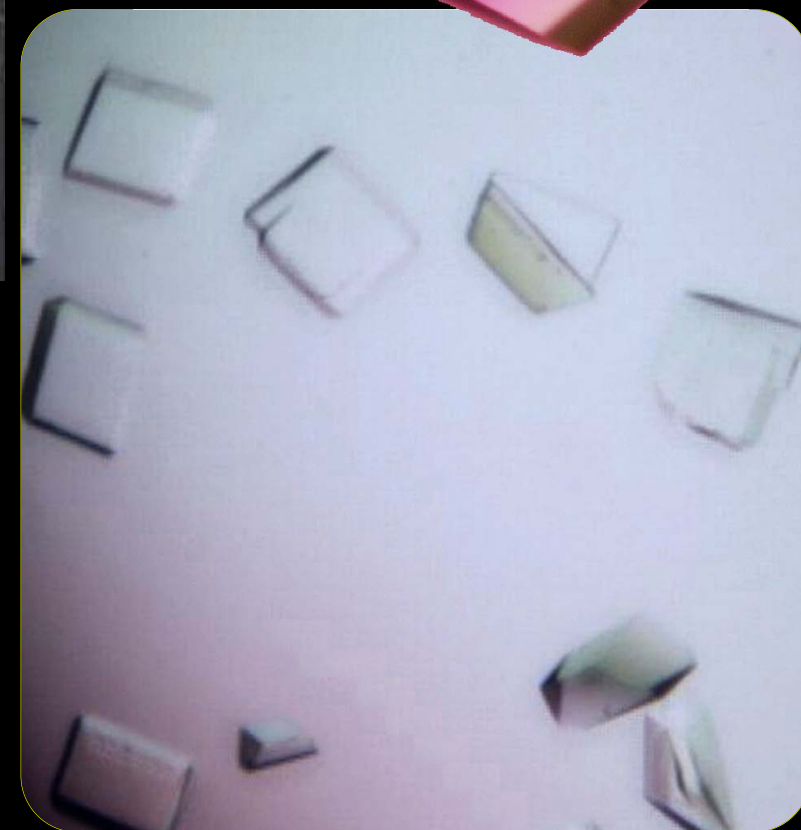
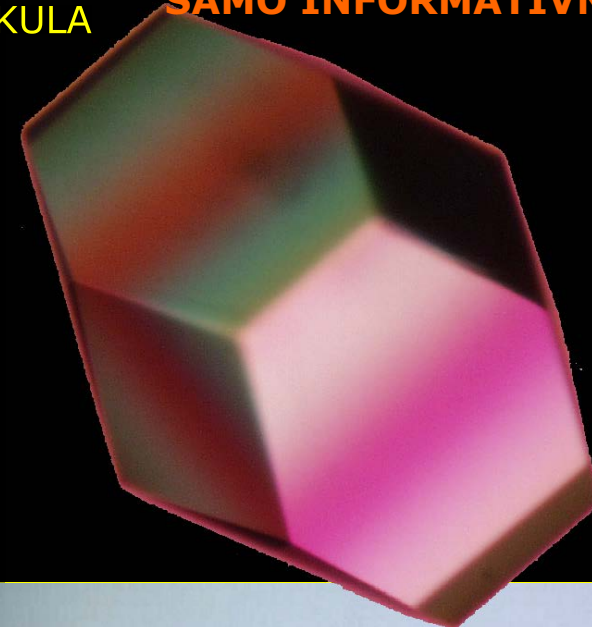


A. ISTRAŽIVAČ POD MIKROSKOPOM ISPITUJE KRISTAL MOLEKULA (DA LI JE STRUKTURA POGODNA ZA ANLIZU DIFRAKCIJOM X-ZRAKA). KRISTAL MOŽE BITI NEORGANSKI, ORGANSKI ILI MAKROMEOLEKUL KAO PROTEIN.

B. INSTRUMENT ZA DIFRAKCIJU X-ZRAKA (DIFRAKTOMETAR)

C. IZGLED KRISTALA POD MIKROSKOPOM. (KONKRETNI PRIMERI PRIKAZUJU KRISTALE PROTEINA.

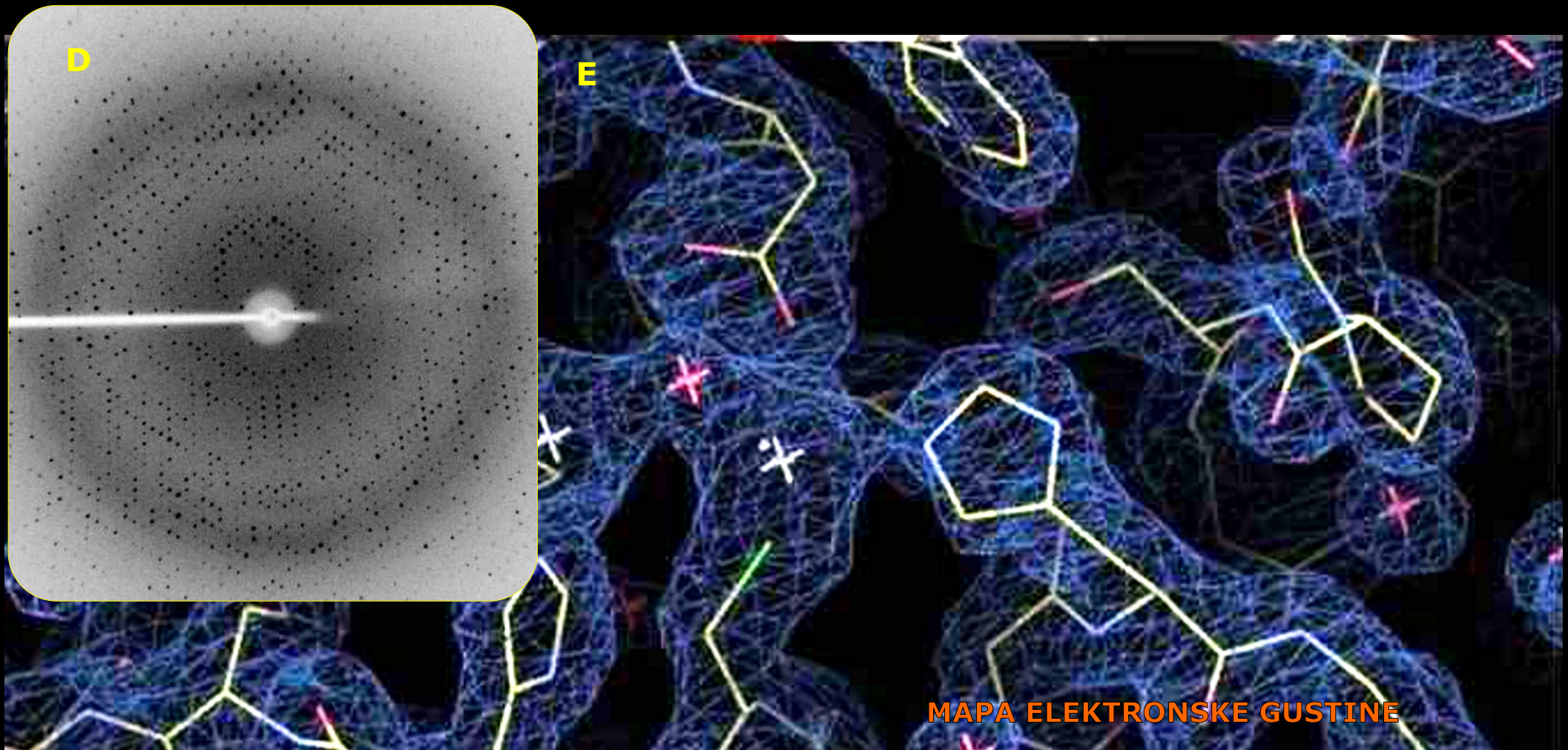
C



SAMO INFORMATIVNO!

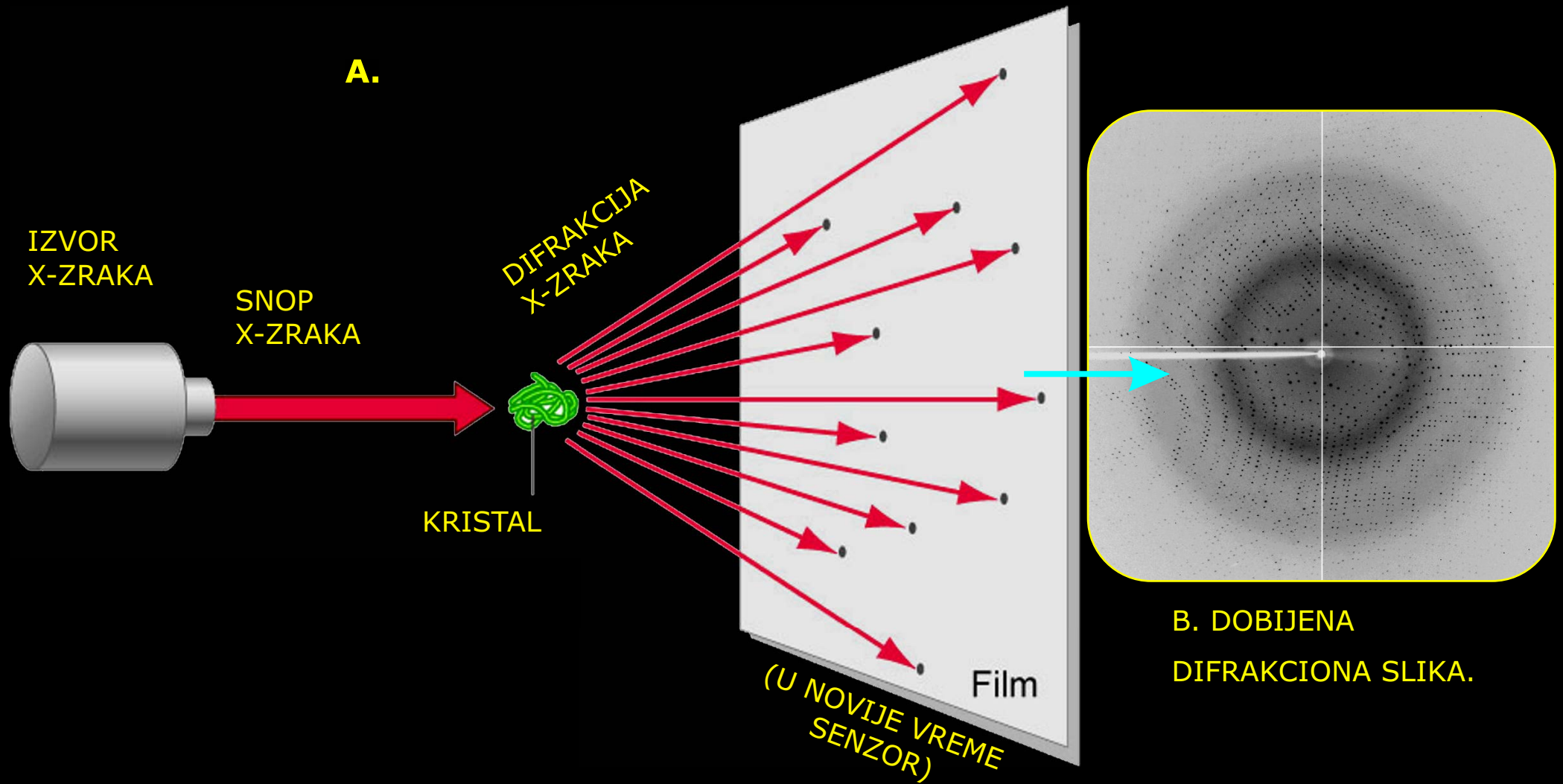
D. DIFRAKCIONA SLIKA KOJA SE DOBIJA POSLE DIFRAKCIJE X-ZRAKA SA KRISTALA PROTEINA

E. MAPA ELEKTRONSKE GUSTINE KOJA SE DOBIJA NUMERIČKOM OBRADOM DIFRAKCIONE SLIKE (U NOVIJE VREME ISKLJUČIVO KOMPJUTERSKI). (DALJOM NUMERIČKOM OBRADOM KONAČNO SE DOBIJA TAČNA I APSOLUTNA 3D STRUKTURA PROTEINA (ILI NEKOG POTPUNO DRUGOG KRISTALA)).



SAMO INFORMATIVNO!

A. SHEMATSKI PRIKAZ EKSPERIMENTALNOG ODREĐIVANJA KRISTALNE STRUKTURE NEKOG PROTEINA ILI DRUGOG KRISTALA.



SAMO INFORMATIVNO!

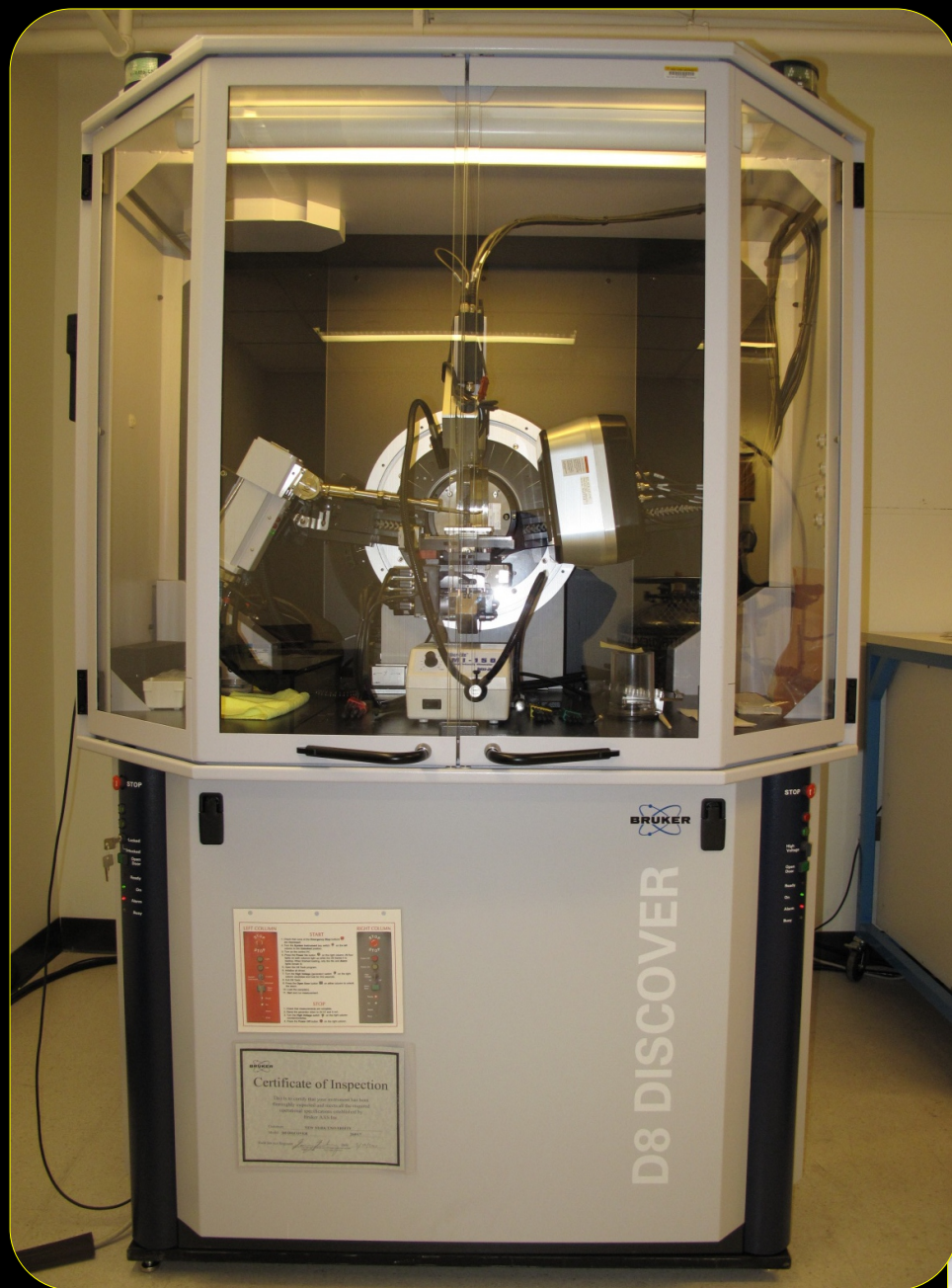
INSTRUMENTI ZA DIFRAKCIJU X-ZRAKA (DIFRAKTOMETARI)



SAMO INFORMATIVNO!

INSTRUMENTI ZA DIFRAKCIJU

X-ZRAKA (DIFRAKTOMETARI)





7. SVAKI MOLEKUL KOJI JE HIRALAN (IMA JEDAN ILI VIŠE HIRALNIH TJ. ASIMETRIČNIH CENTARA), POSTOJI U DVA OBLIKA KOJI SE NAZIVAJU **ENANTIOMERI** ILI **OPTIČKI ANTIPODI**

8. SVAKI OD DVA ENANTIOMERA (TJ. OPTIČKA ANTIPODA) ISTOG HIRALNOG MOLEKULA, POKAZUJE **OPTIČKU AKTIVNOST**.

ENANTIOMER KOJI SE OZNAČAVA KAO (-), ZAKREĆE RAVAN POLARIZOVANE SVETLOSTI U LEVO A (+) ENANTIOMER U DESNO.

INTENZITET ZAKRETANJA JE IDENTIČAN, A IZRAŽAVA SE U STEPENIMA (NPR. -23.1° ZA JEDAN ENANTIOMER I $+23.1^\circ$ ZA SUPROTOAN ENANTIOMER).

9. OPTIČKA AKTIVNOST JESTE POSLEDICA HIRALNOSTI, ODN. APSOLUTNE KONFIGURACIJE MOLEKULA. MEĐUTIM, APSOLUTNA KONFIGURACIJA MOLEKULA SE, IZ ČISTO FUNDAMENTALNIH RAZLOGA, **NIKAKO NE MOŽE ODREDITI** IZ OPTIČKE AKTIVNOSTI. KAO ŠTO JE VEĆ NAVEDENO, APSOLUTNA KONFIGURACIJA MOLEKULA ULJUČUJUĆI I HIRALNOST, DIREKTNO SE ODREĐUJE PRIMENOM RENTGENO-STRUKTURNE ANALIZE.

CAHN- INGOLD - PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA



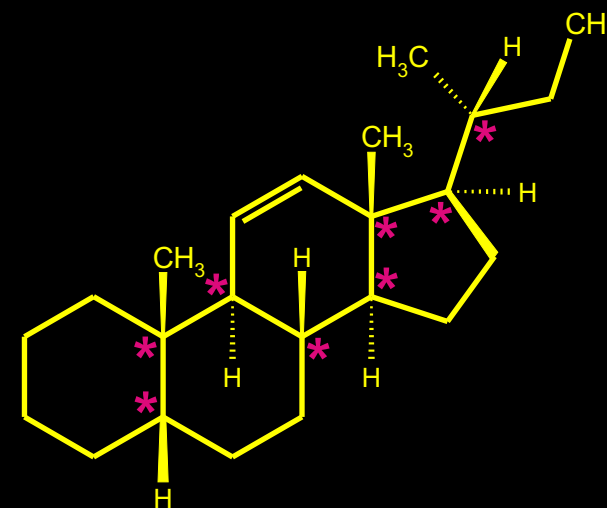
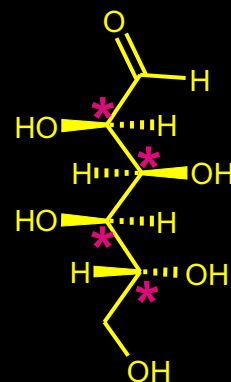
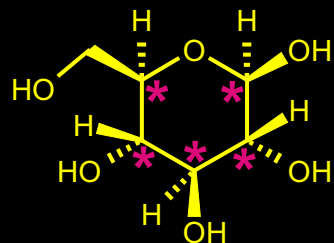
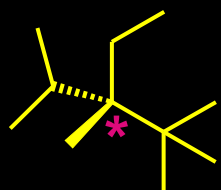
PRIMENA CAHN- INGOLD - PRELOG-ov SISTEMA IMENOVANJA HIRALNOG CENTRA (R/S SISTEM) SASTOJI SE U SLEDEĆIM KORACIMA:

1. IDENTIFIKACIJA HIRALNOG CENTRA U MOLEKULU

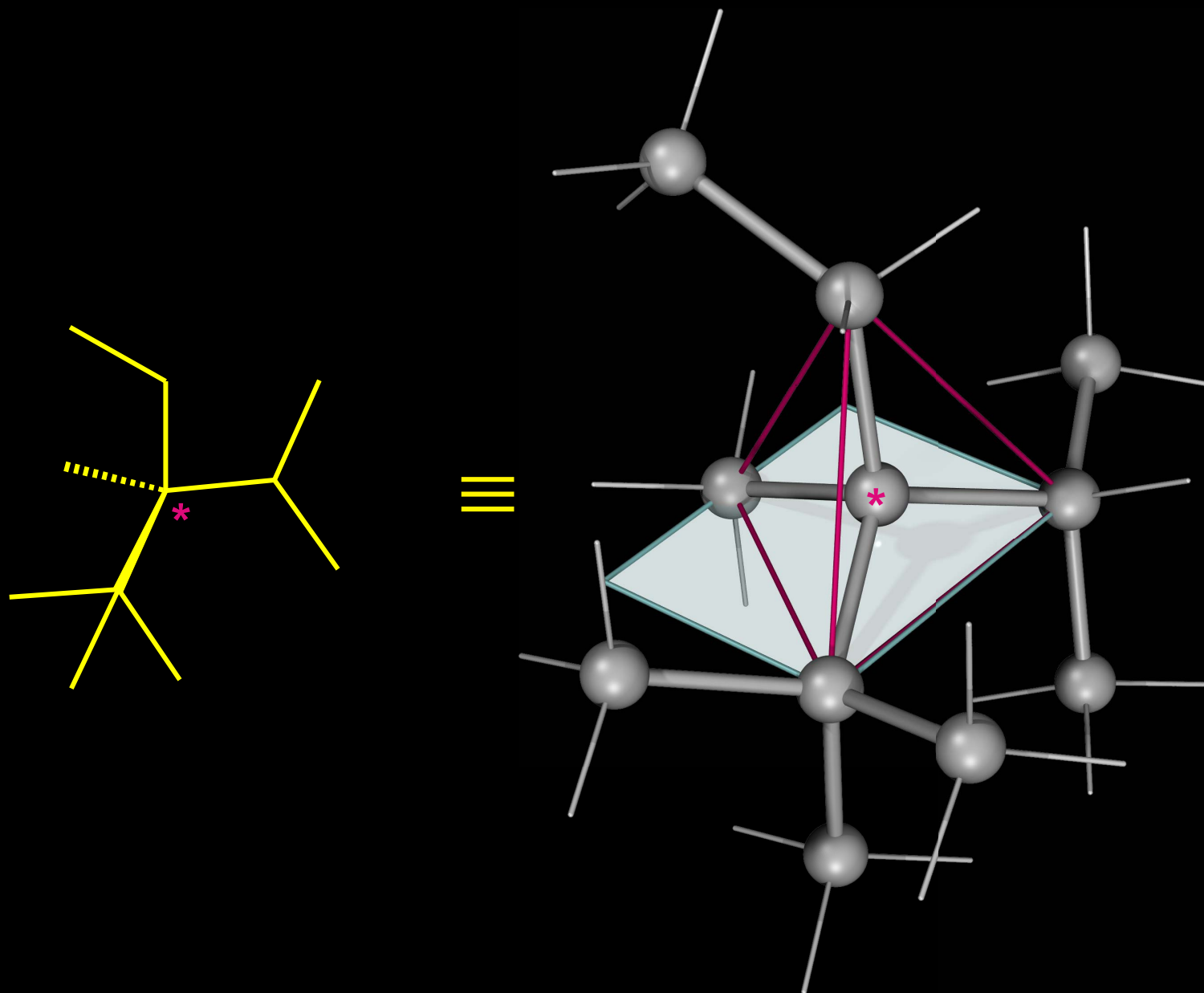
SVAKI C ATOM KOJI JE SUPSTITUISAN SA 4 RAZLIČITA SUPSTITUIENTA JESTE HIRALNI CENTAR.

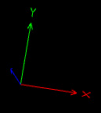
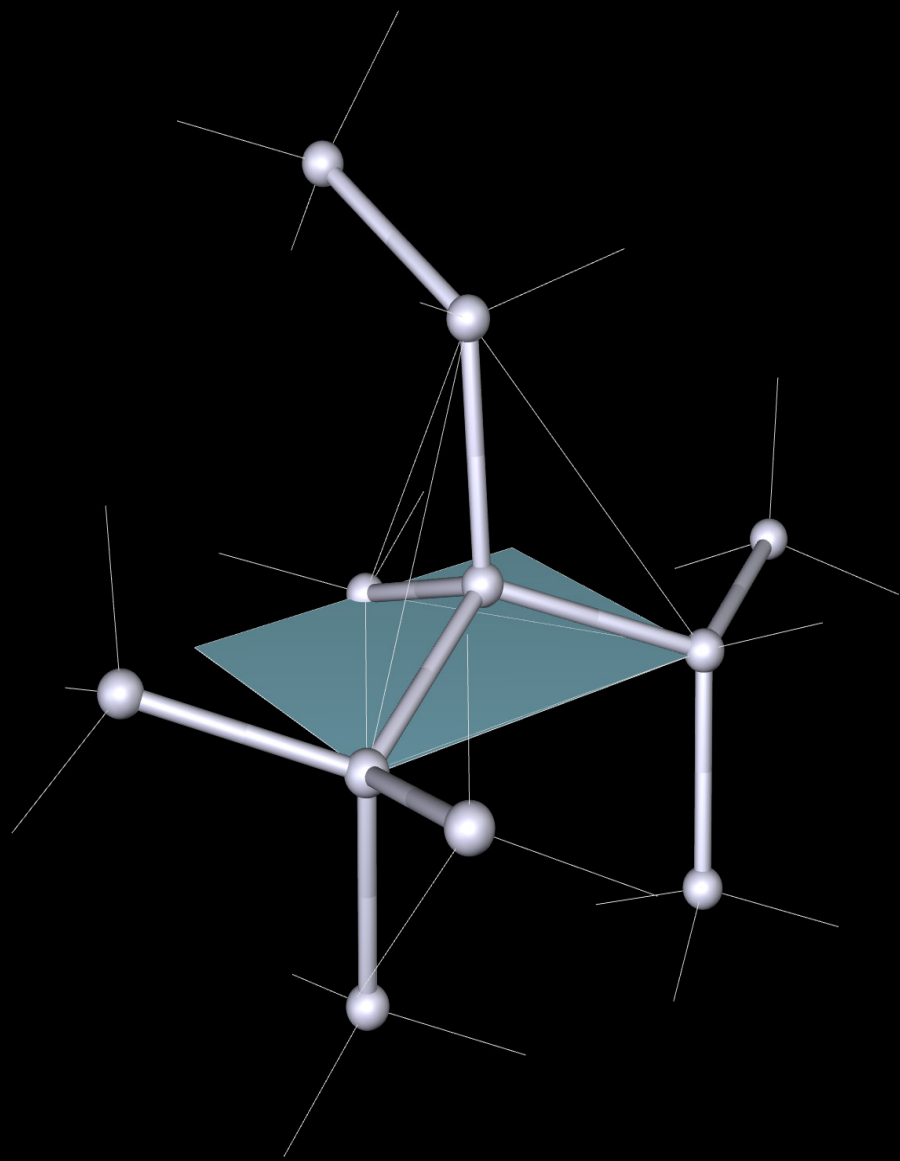
TIPIČNO, KORISTE SE KLINASTE PROJEKCIONE FORMULE, MADA JE MOGUĆE KORISTITI I AKTIVNE 3D MODELE (U ODGOVARAJUĆIM PROGRAMIMA) KAO I "FOTOGRAFIJE" 3D MODELA.

PRIMERI:

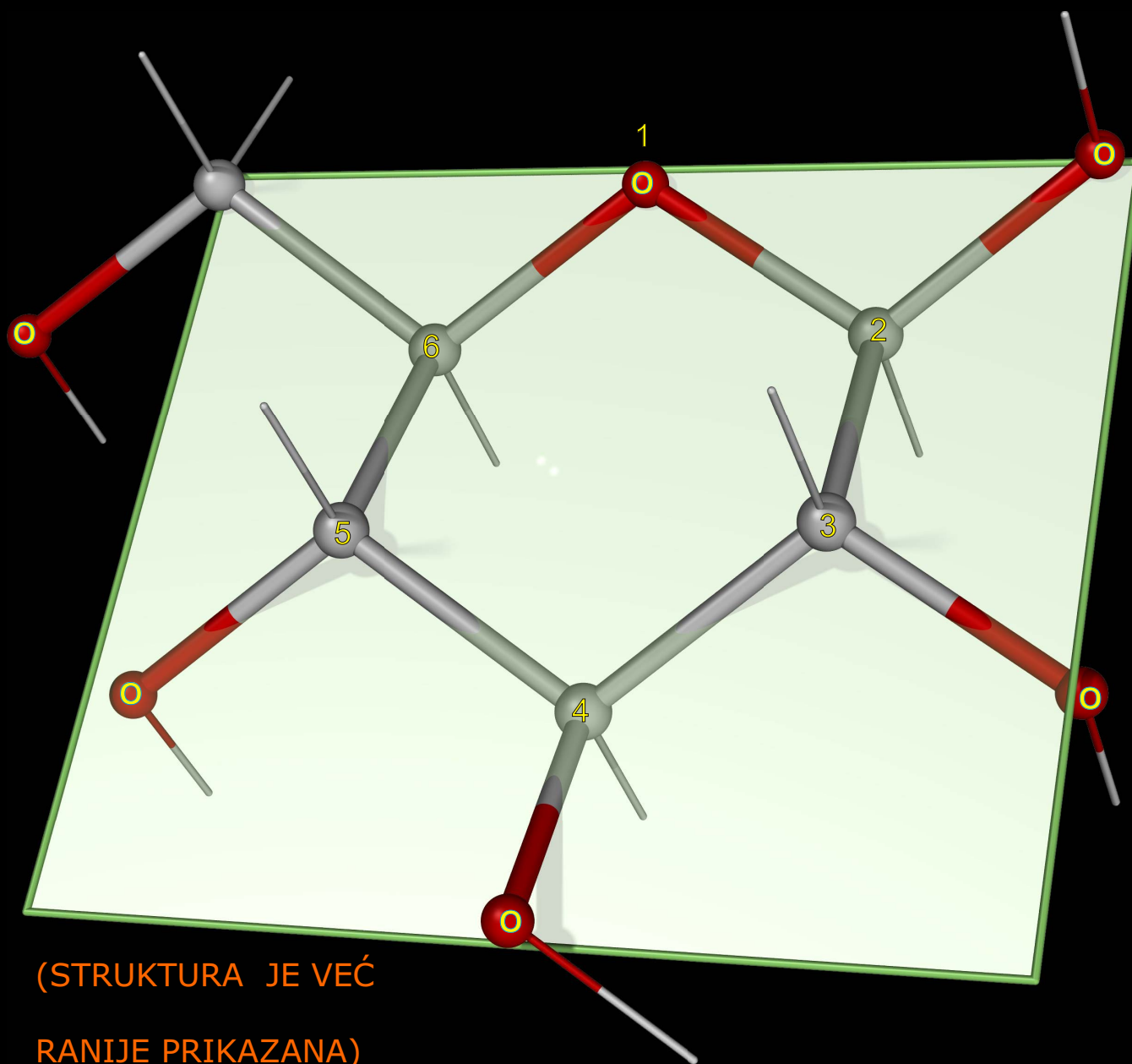


CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA
-KORESPONDENCIJA IZMEĐU KLINASTIH 2D FORMULA I 3D STRUKTURA

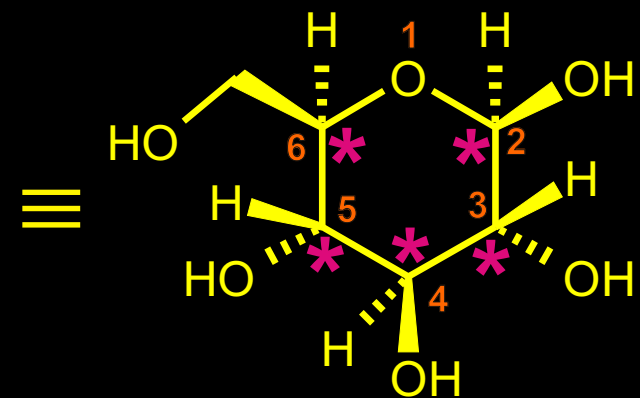




CAHN- INGOLD - PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA
-KORESPONDENCIJA IZMEĐU KLINASTIH 2D FORMULA I 3D STRUKTURA SA OZNAČENIM HIRALNIM CENTRIMA.

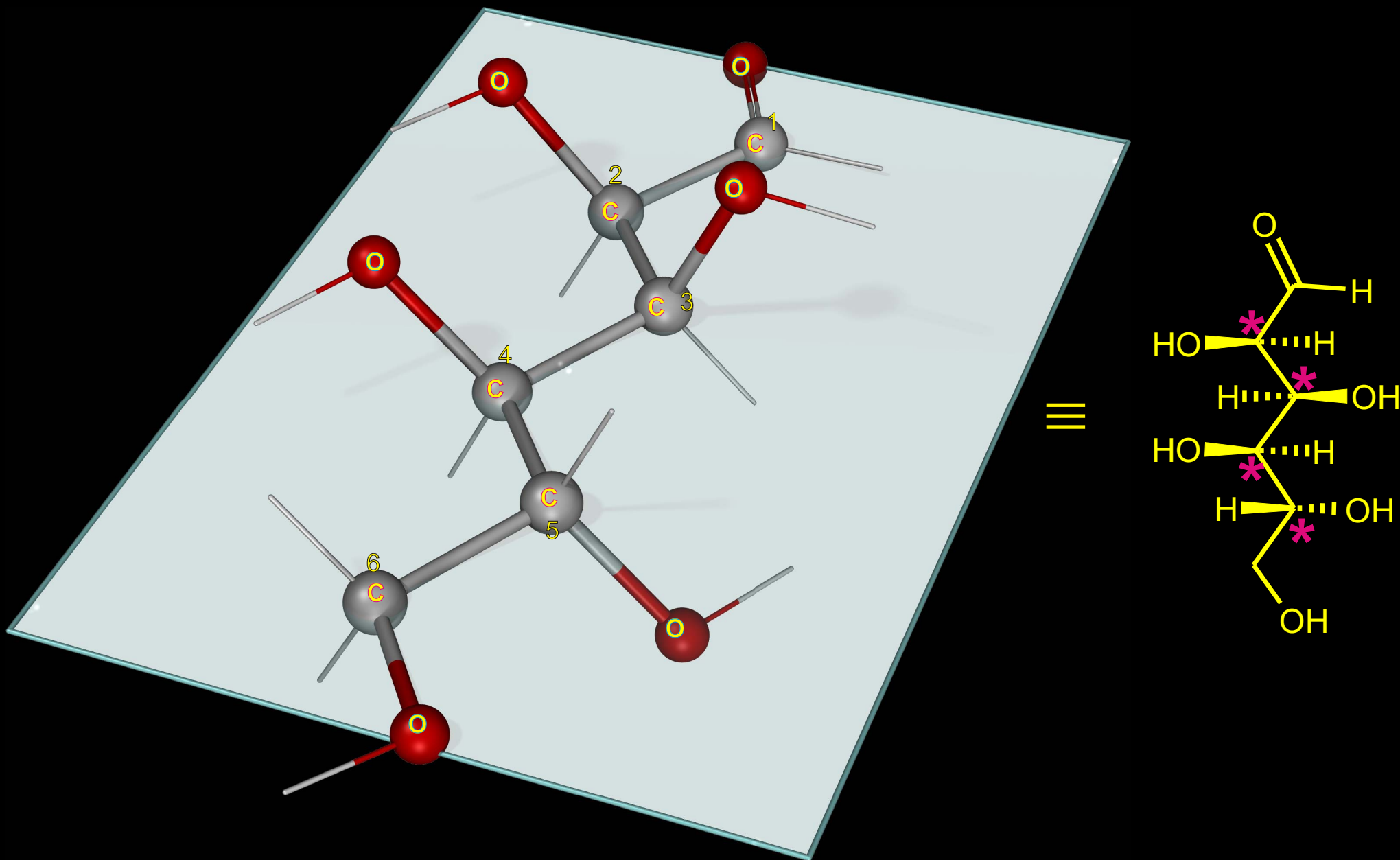


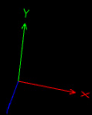
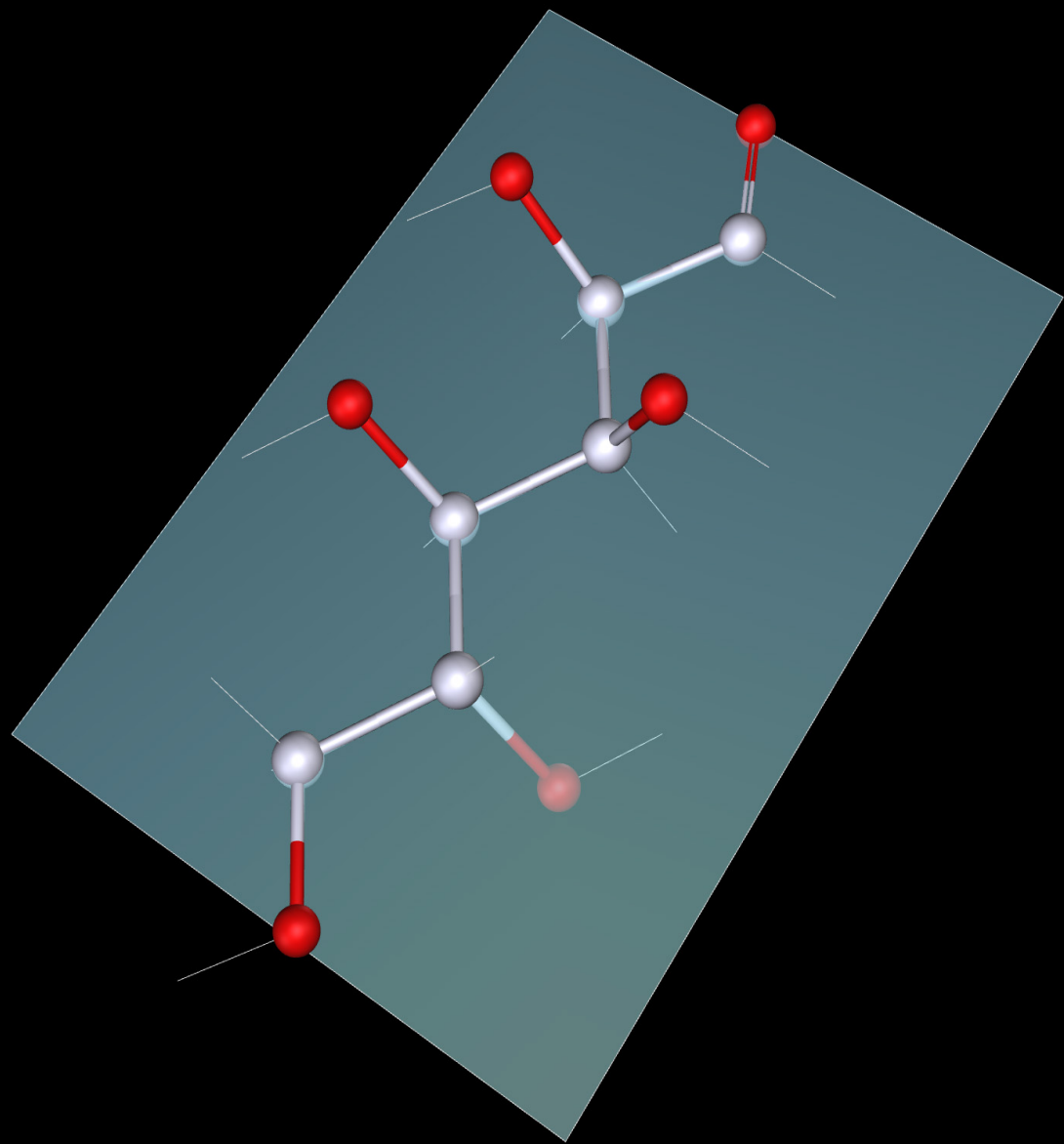
(STRUKTURA JE VEĆ
RANIJE PRIKAZANA)



CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

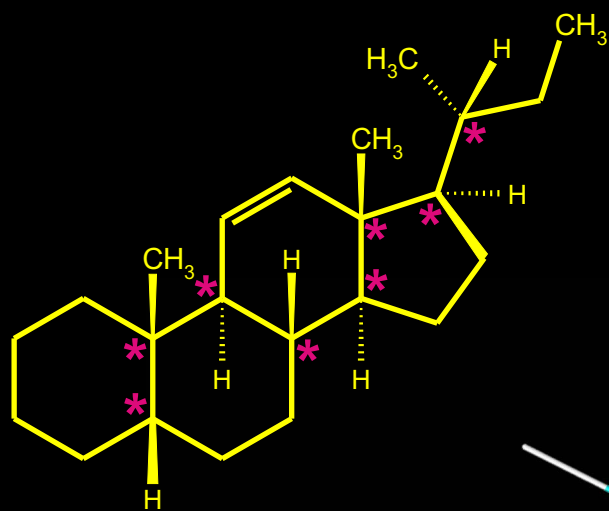
-KORESPONDENCIJA IZMEĐU KLINASTIH 2D FORMULA I 3D STRUKTURA SA OZNAČENIM HIRALNIM CENTRIMA.



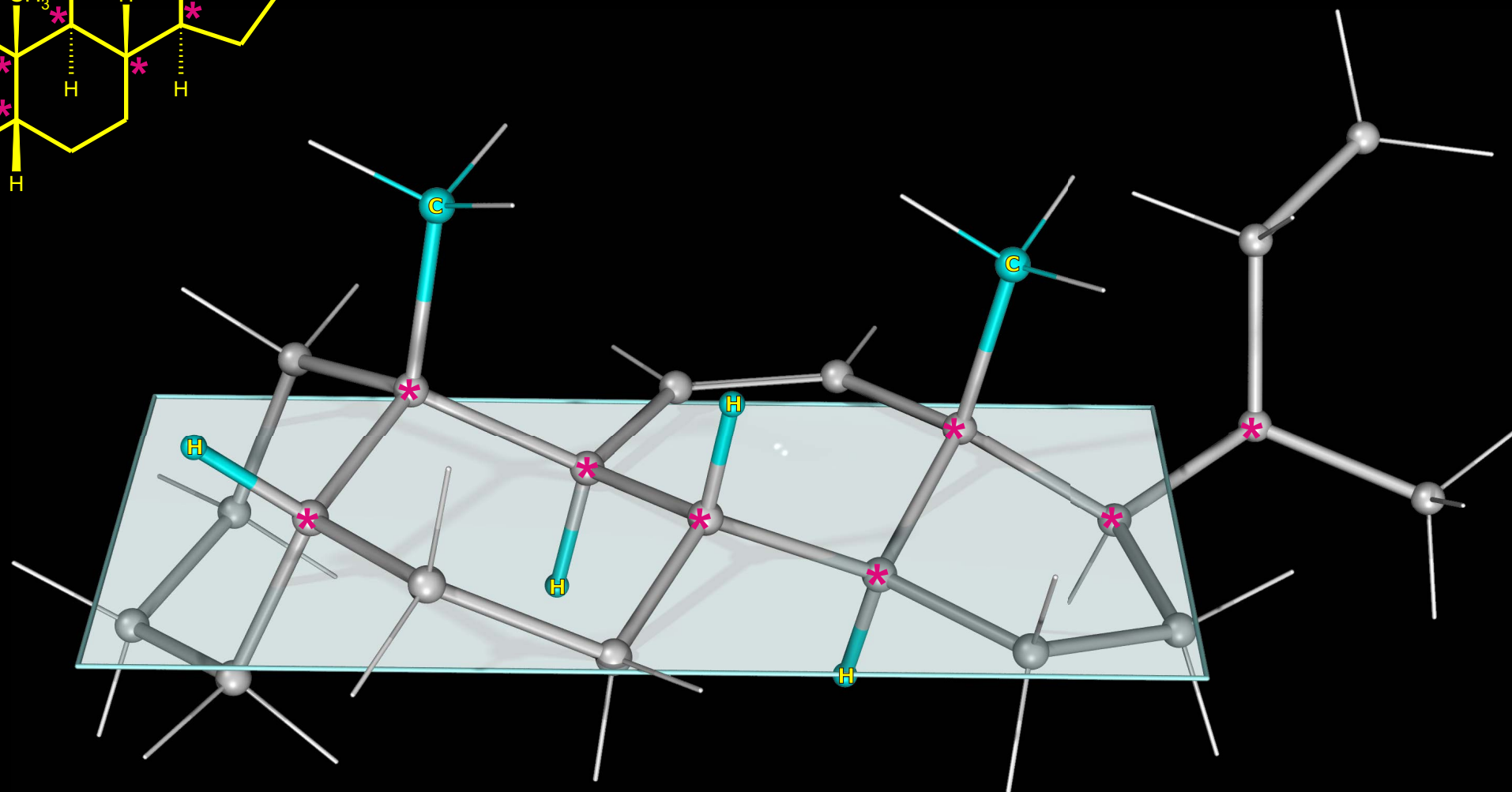


CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

-KORESPONDENCIJA IZMEĐU KLINASTIH 2D FORMULA I 3D STRUKTURA SA **OZNAČENIM HIRALNIM CENTRIMA**.



(STRUKTURA STEROIDA JE
VEĆ RANIJE PRIKAZANA)



CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA



PRIMENA CAHN- INGOLD - PRELOG-ov SISTEMA IMENOVANJA HIRALNOG CENTRA (R/S SISTEM) SAS TOJI SE U SLEDEĆIM KORACIMA:

2. ODREĐIVANJE PRIORITETA SUPSTITUENATA NA SVAKOM HIRALNOM CENTRU.

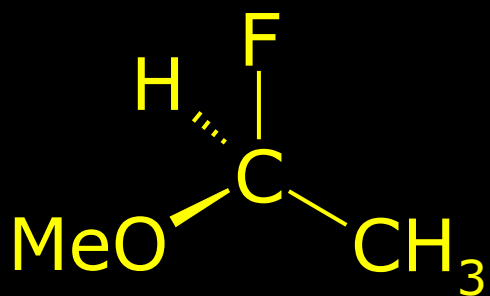
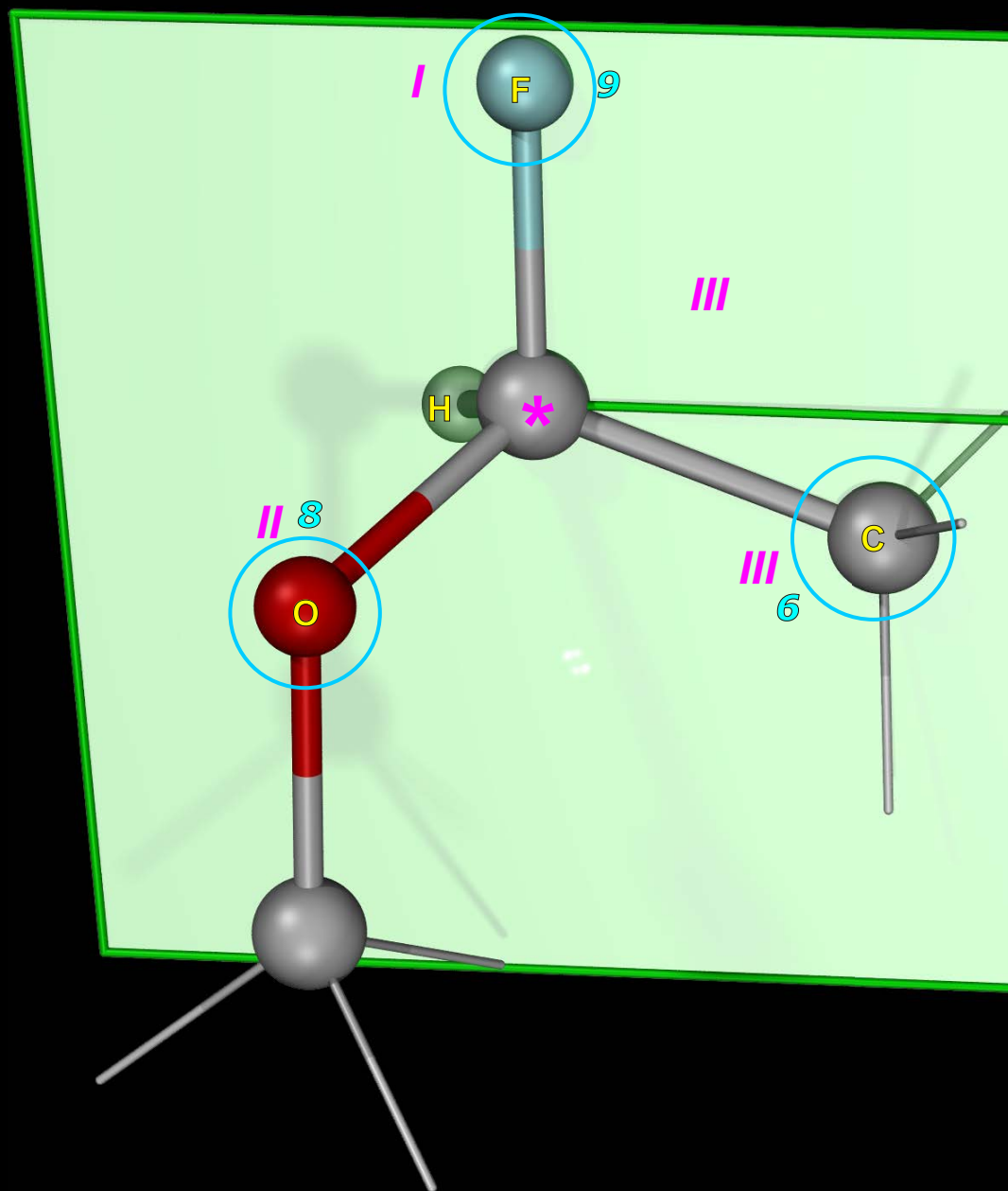
PRIORITETI SUPSTITUENATA ODREĐUJU SE PREMA SLEDEĆIM PRAVILIMA:

2.1 SUPSTITUENT KOJI IMA VEĆI ATOMSKI BROJ IMA VEĆI PRIORITET.

DAKLE: $H < Li < Be < B < C < N < O < F$ itd.

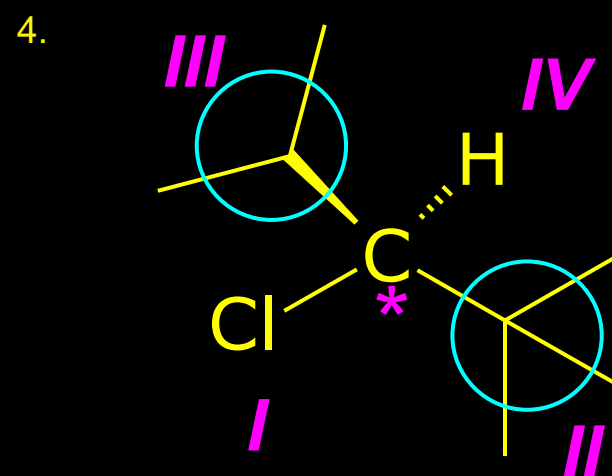
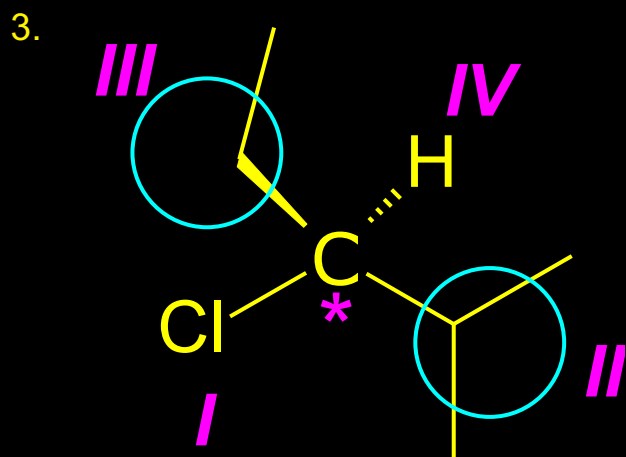
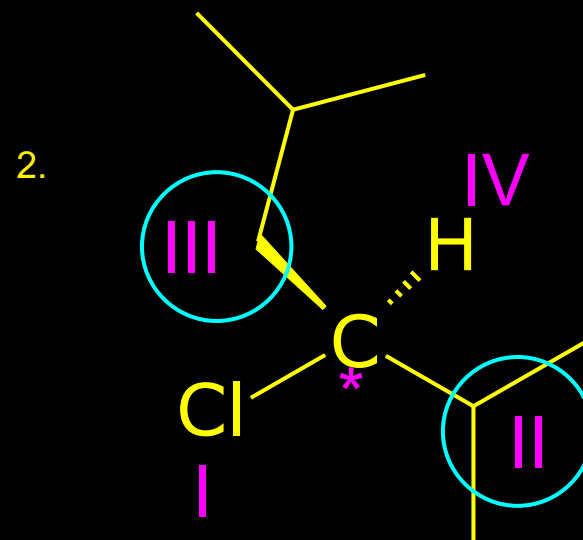
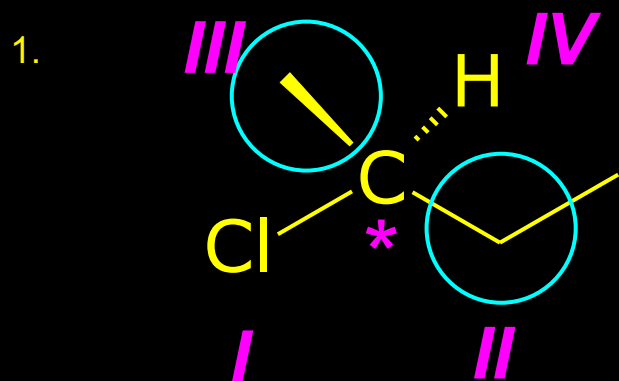
CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

2.1 SUPSTITUENT KOJI IMA VEĆI ATOMSKI BROJ IMA VEĆI PRIORITET -PRIMERI:



CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

2.2 KOD SUPSTITUENATA KOJI SE SASTOJE OD C (sp³) ATOMA, STEPEN GRANANJA ODREĐUJE PRIORITET. TAKO PRIORITET RASTE U NIZU CH₃ < CH₂ < CH < C (METIL GRUPA, METILENSKA GRUPA, METINSKA GRUPA, KVATERNERNI C ATOM). (PRIMERI 1-4). OSTATAK SUPSTITUENTA JE BEZ UTICAJA.

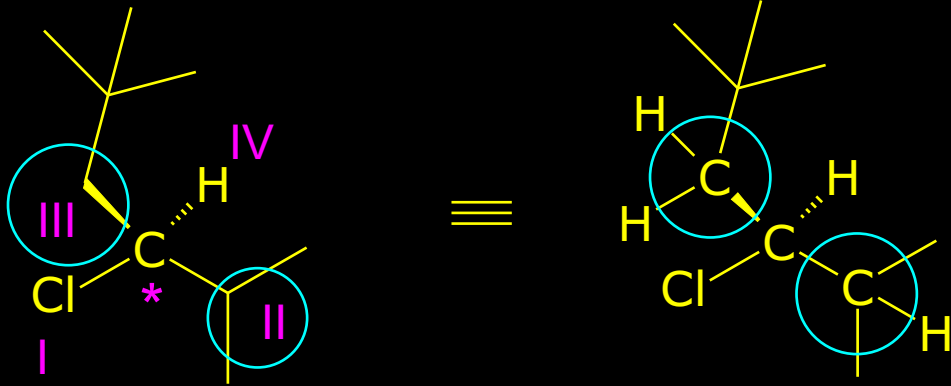


CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

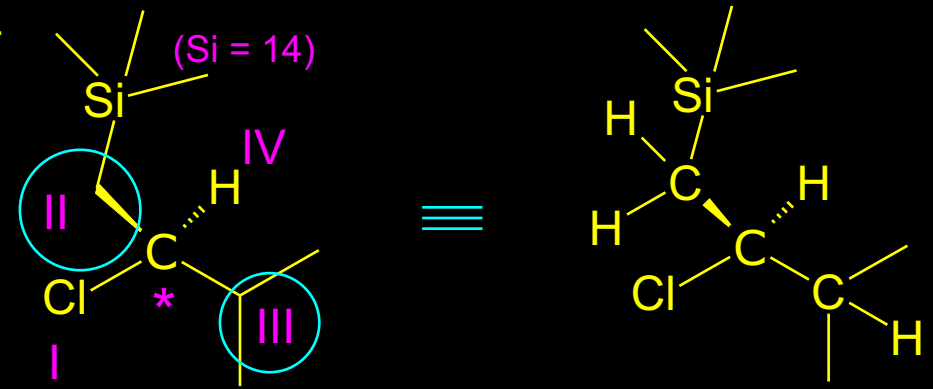
2.2 -nastavak

PRIMERI 5, 6 I 7 PRIKAZUJU KAKO JE ODREĐEN PRIORITET SUPSTITUENATA II odn. III.

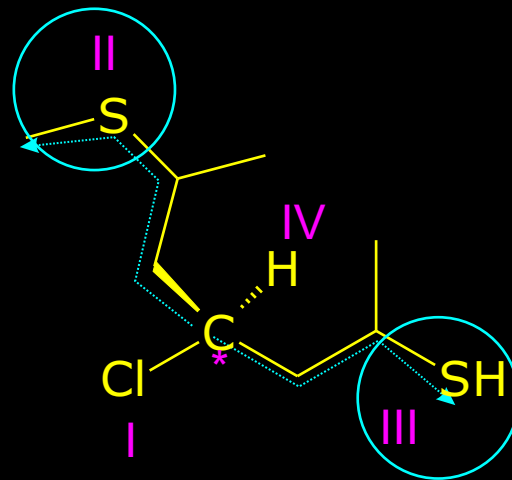
5.



6.



7.



CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

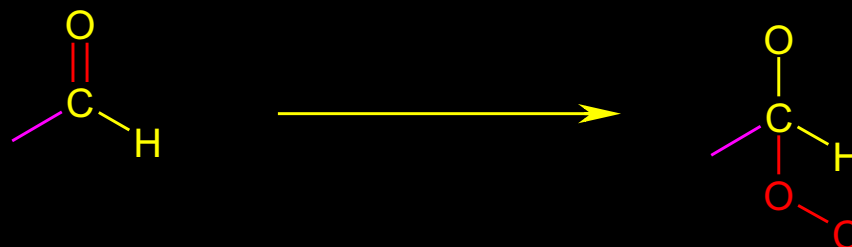
2.3 KOD SUPSTITUENATA KOJI SE SASTOJE OD VIŠESTRUKIH VEZA (C=C, C≡C, C=O I DR.), PRIMENJUJE SE OPŠTE PRAVILO KAO ŠTO JE PRIKAZANO DOLE. MEĐUTIM, PRIMENA OVOG PRAVILA MOŽE BITI SLOŽENA.



1. NA C=C "ADIRAJU" SE DVA
VIRTUELNA C ATOMA

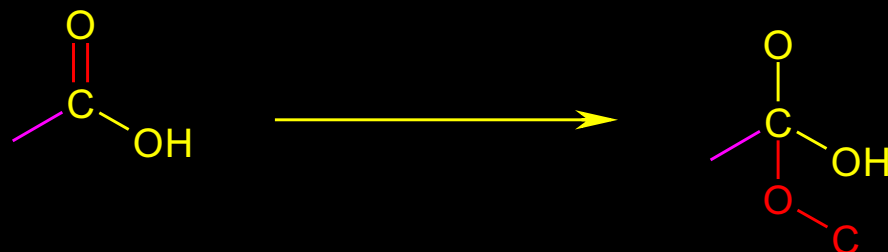


2. NA C≡C "ADIRAJU" SE ČETIRI
VIRTUELNA C ATOMA



3. NA C=O GRUPU ALDEHIDA,
KETONA, KARBOKSILNIH
KISELINA I DR. "ADIRA" SE
VIRTUELNA O-C GRUPA

LJUBIČASTA VEZA
JE OTVORENA
VALENCA



4. PRIMER NA KARBOKSILNOJ
KISELINI.

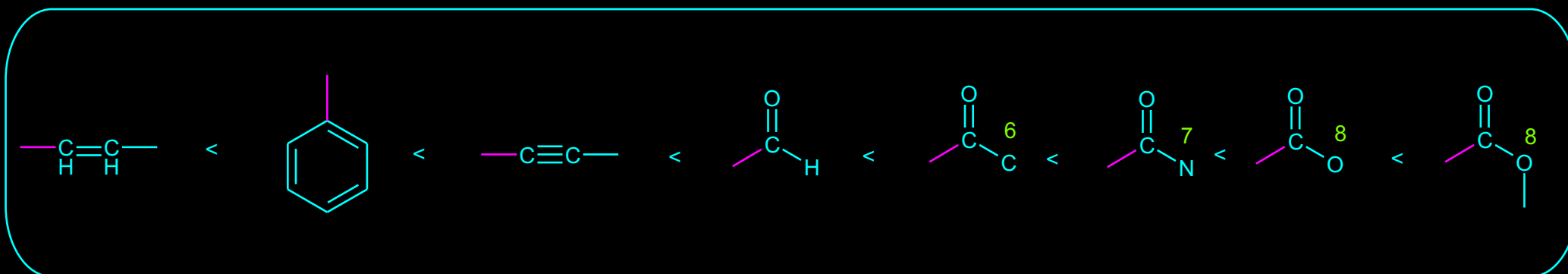
CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

2.3 - nastavak

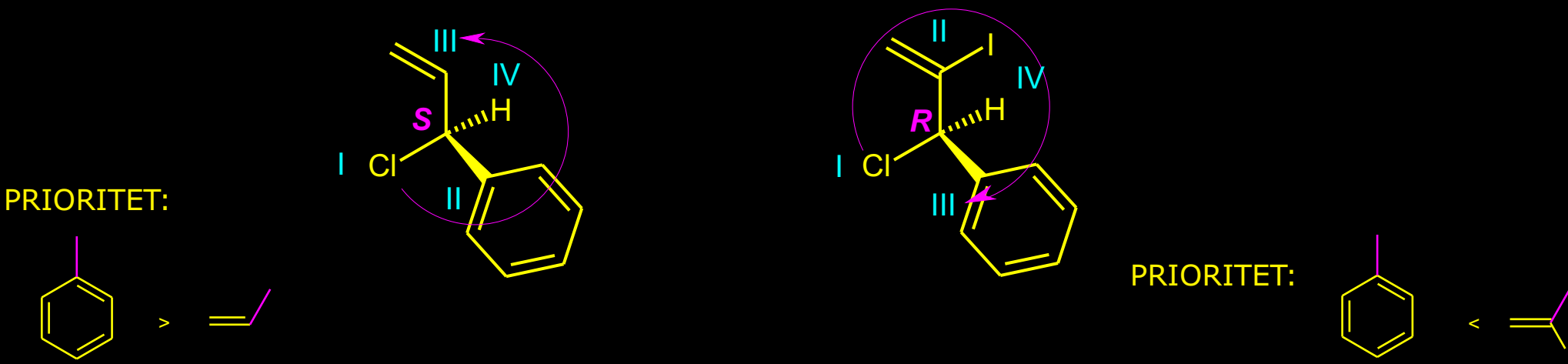


KOD JEDNOSTAVNIH MOLEKULA, PRIORITET GRUPE SA VIŠESTRUKIM VEZAMA JE UOBIČAJENO KAO ŠTO JE PRIKAZANO U SHEMI. MEĐUTIM, KOD SLOŽENIJIH GRUPE, ZAVISNO OD TOGA KAKO SU SUPSTITUISANE, OVI PRIORITETI MOGU DA SE PROMENE, A TIME I DA DOVEDU DO GREŠKE.

VAŽI SAMO ZA JEDNOSTAVNE GRUPE (KOD SLOŽENIJIH GRUPE LAKO DOLAZI DO "INVERZIJE" PRIORITETA!)



PRIMER "INVERZIJE" PRIORITETA:

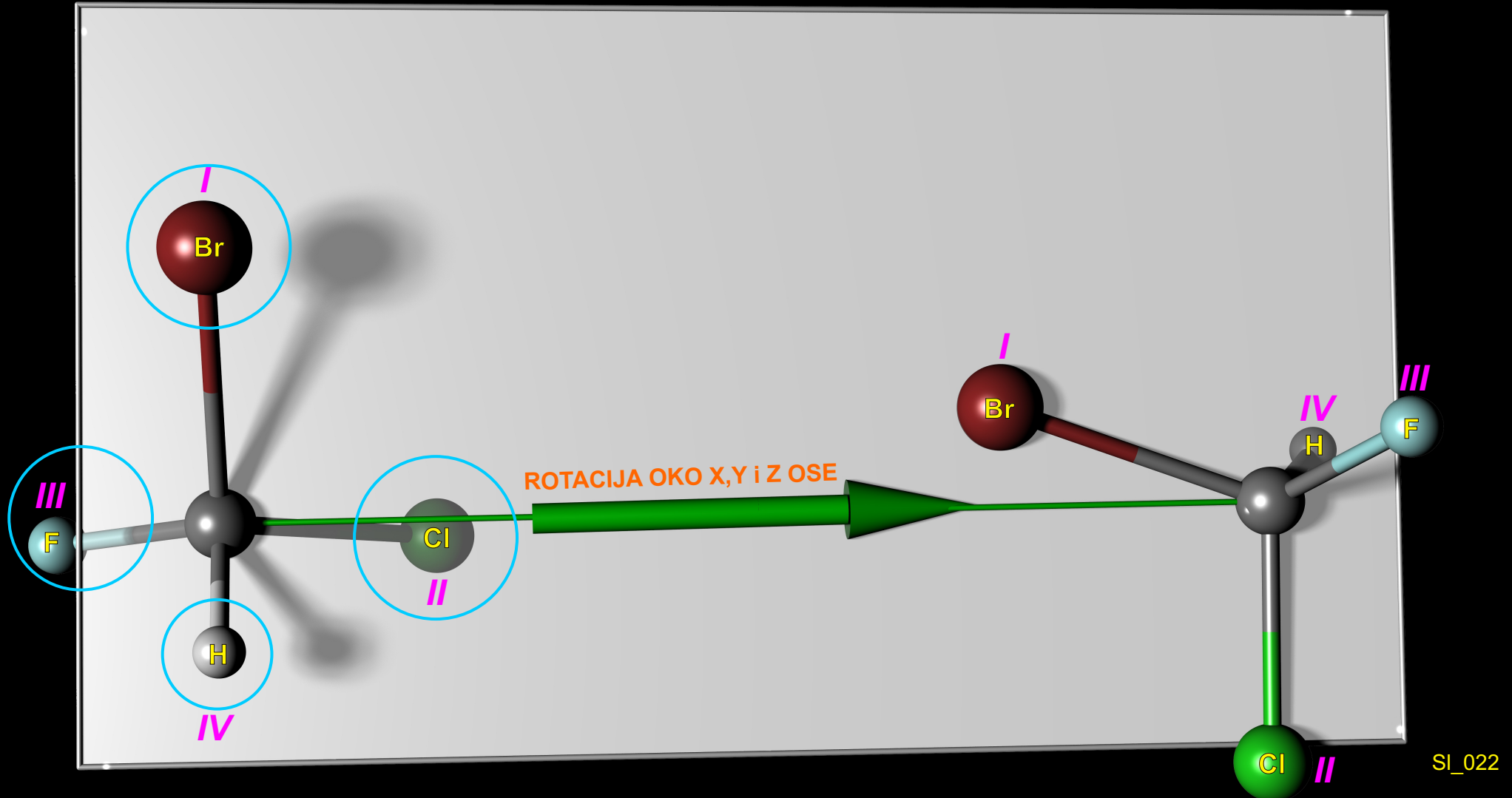


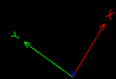
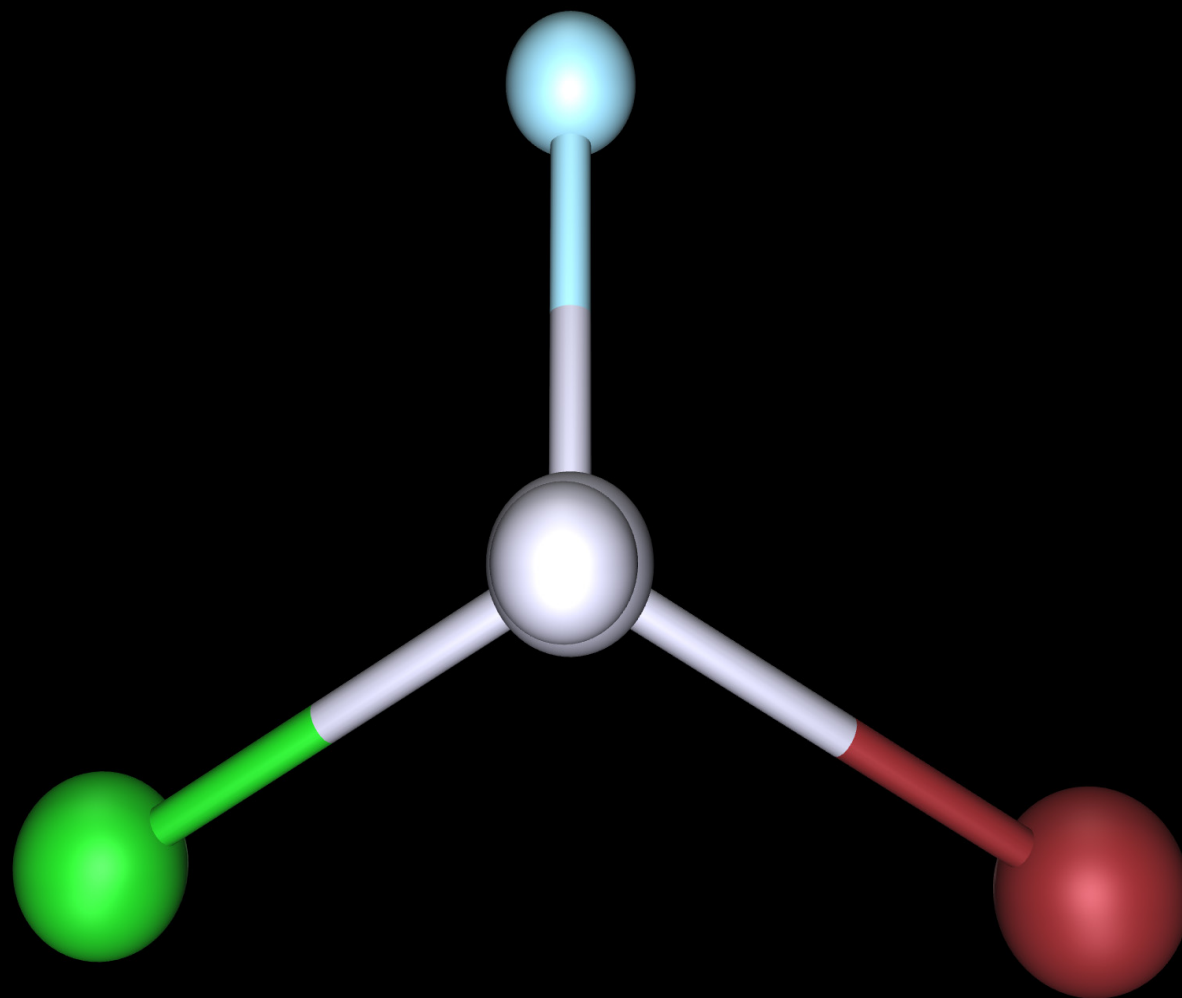
CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

2.4 - IMENOVANJE HIRALNOG (ASIMETRIČNOG) CENTRA U MOLEKULU PREMA R-S SISTEMU



KADA SU PRIORITETI SUPSTITUENATA NA HIRALNOM CENTRU ODREĐENI (NAJVIŠI = I, NAJNIŽI= IV), STRUKTURNA FORMULA SE ROTIRA TAKO DA SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA BUDE SUPROTAN POSMATRAČU, ODN. IZA PROJEKCIONE RAVNI. UKOLIKO SE KORISTI AKTIVNI 3D MODEL U ODGOVARAJUĆEM PROGRAMU, OVO JE JEDNOSTAVNO:





CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

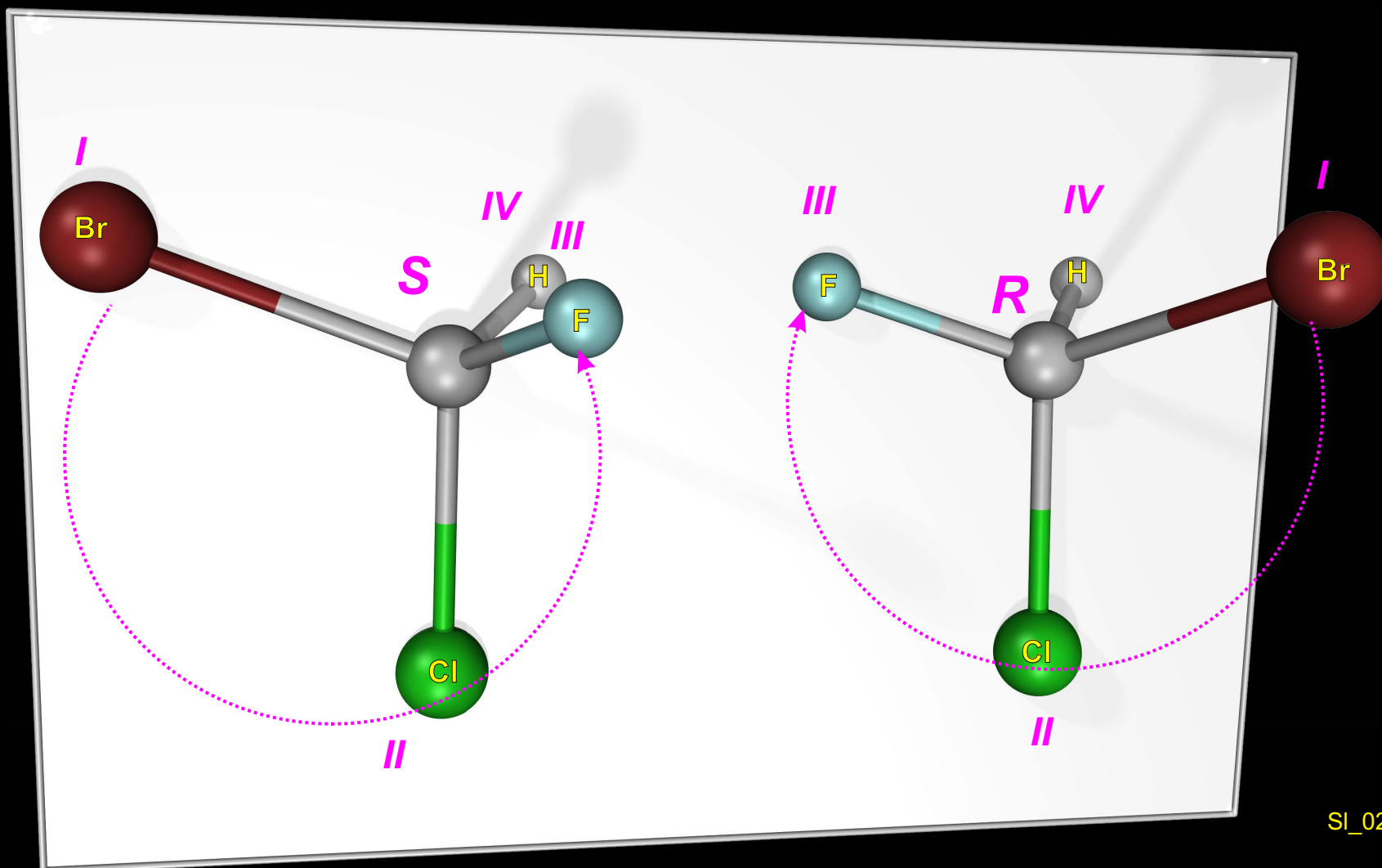
2.4 - IMENOVANJE HIRALNOG (ASIMETRIČNOG) CENTRA U MOLEKULU PREMA R-S SISTEMU

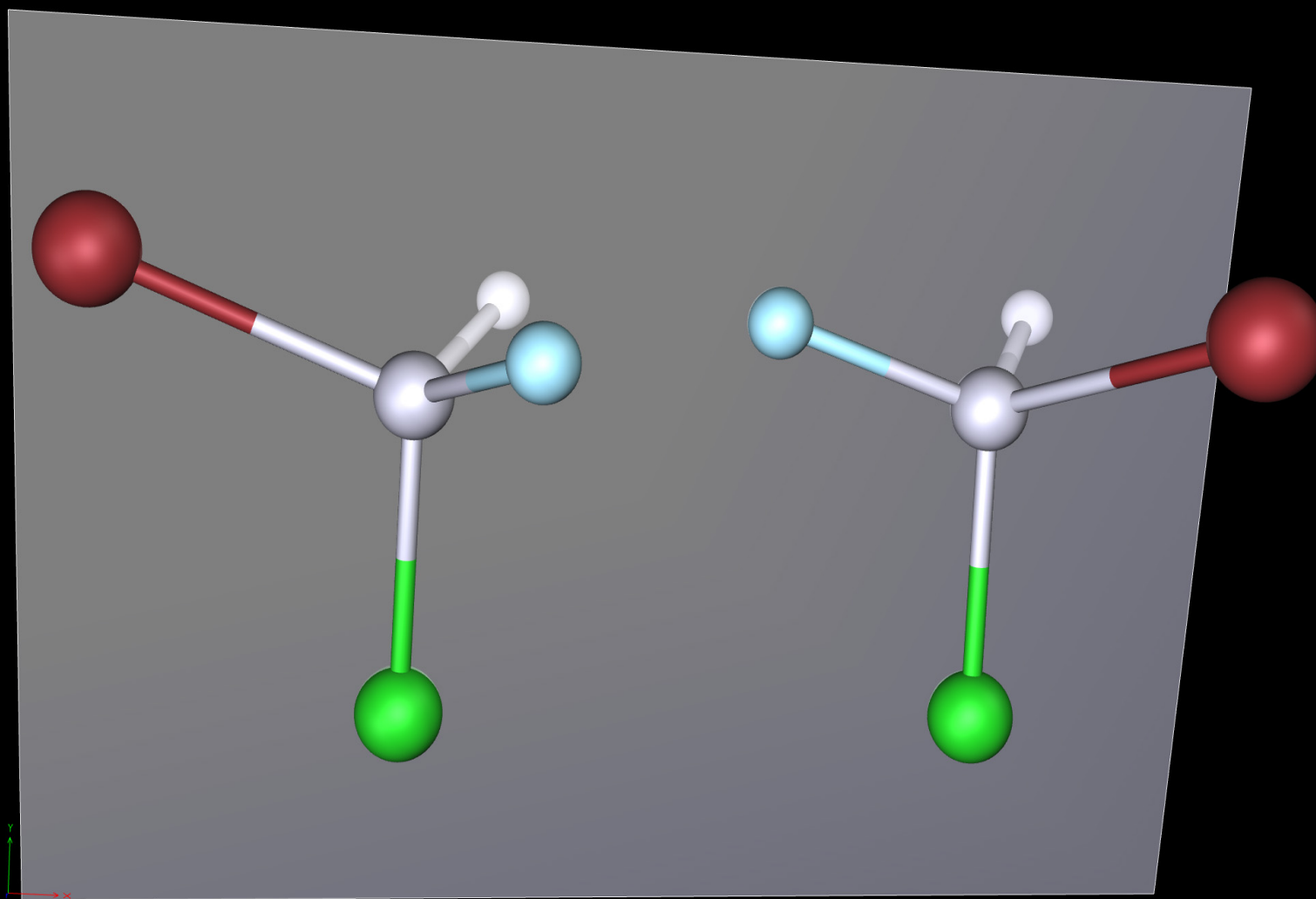


ZATIM SE PRIMENJUJE PRAVILO OPADAJUĆIH PRIORITETA:

UKOLIKO PRORITETI NA RELACIJI I, II, III OPADAJU U SMERU LEVOG ZAVRTNJA, TADA JE KONFIGURACIJA HIRALNOG CENTRA S.

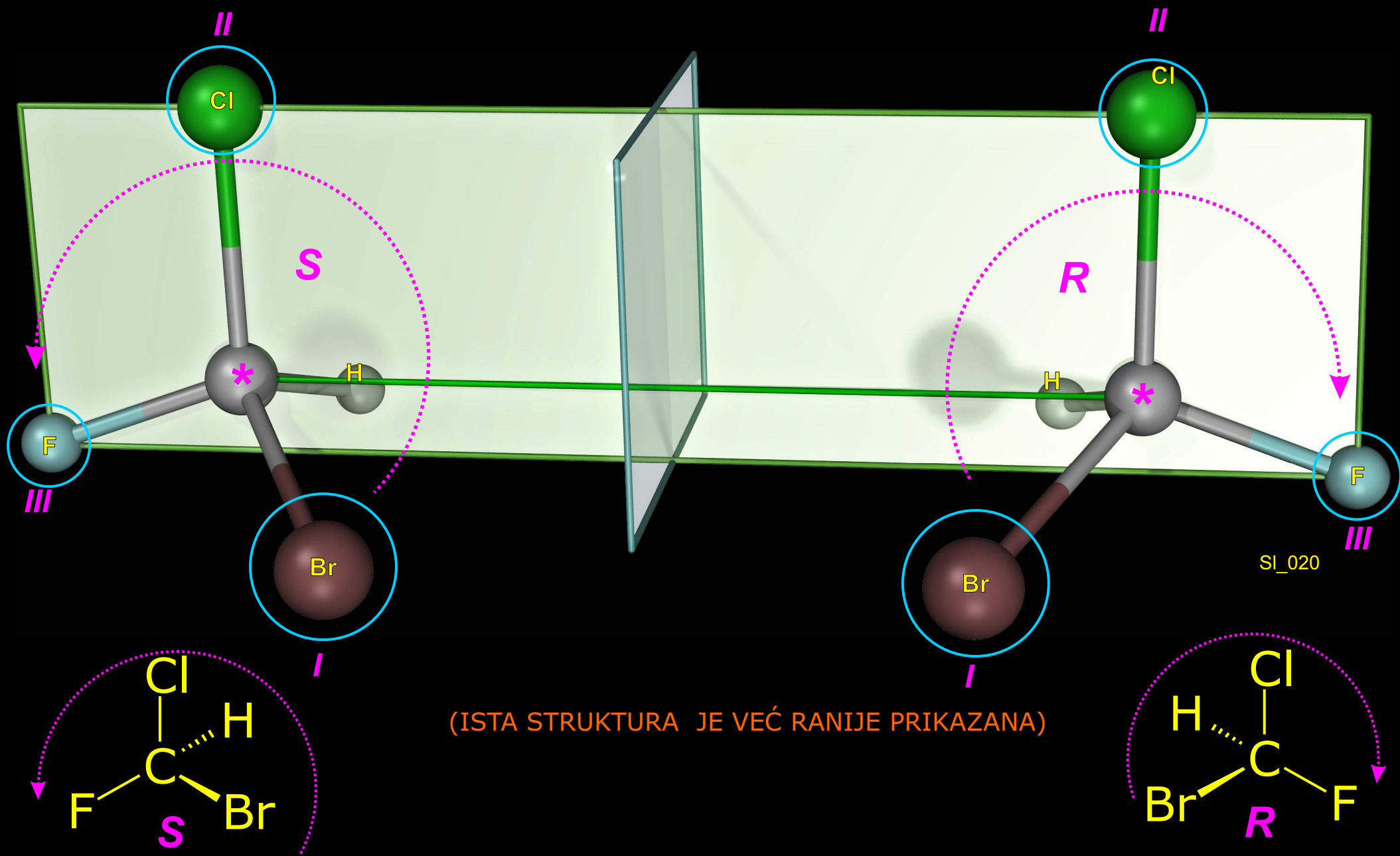
UKOLIKO PRORITETI NA RELACIJI I, II, III OPADAJU U SMERU DESNOG ZAVRTNJA, TADA JE KONFIGURACIJA HIRALNOG CENTRA R.

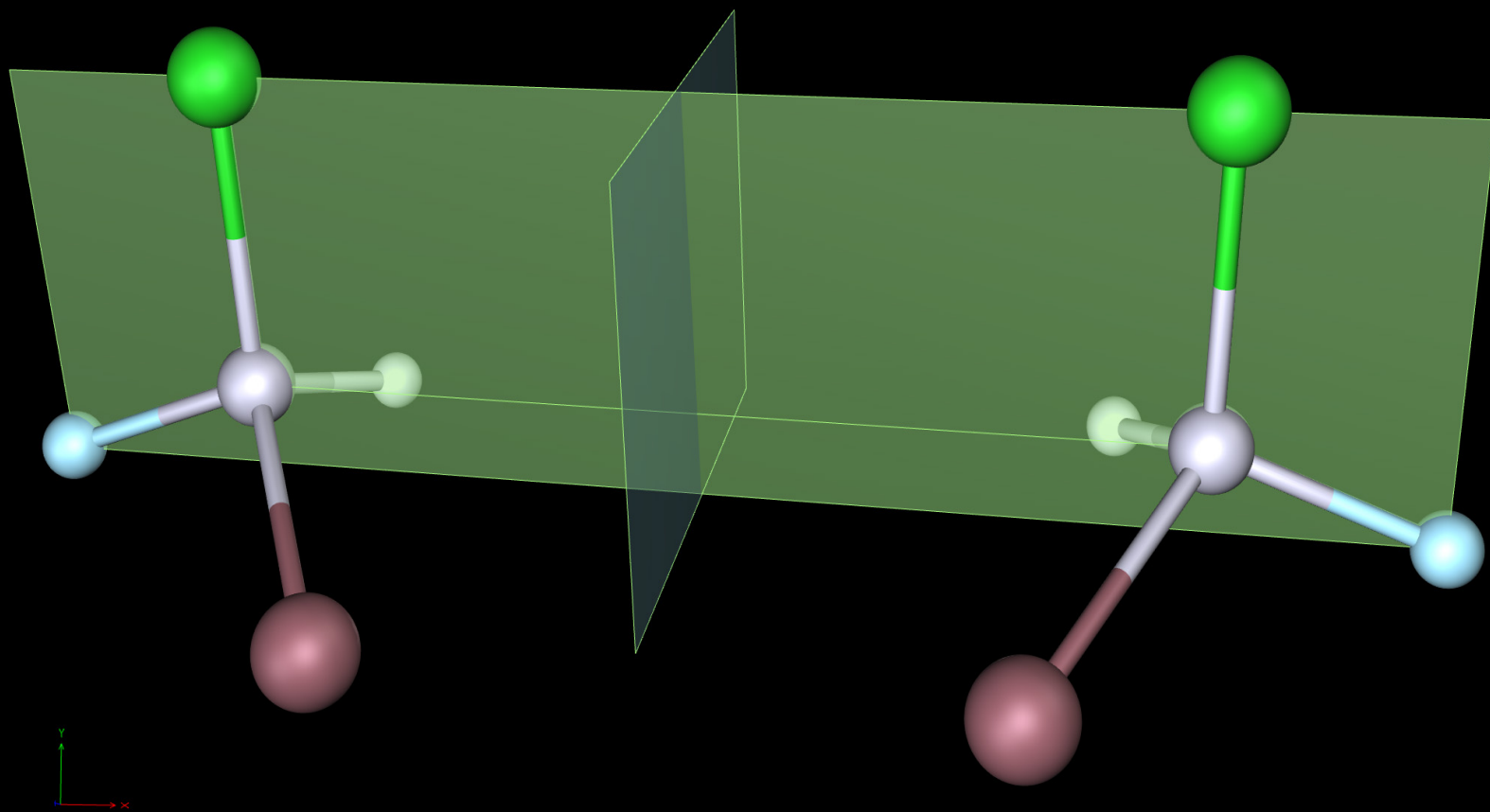




CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

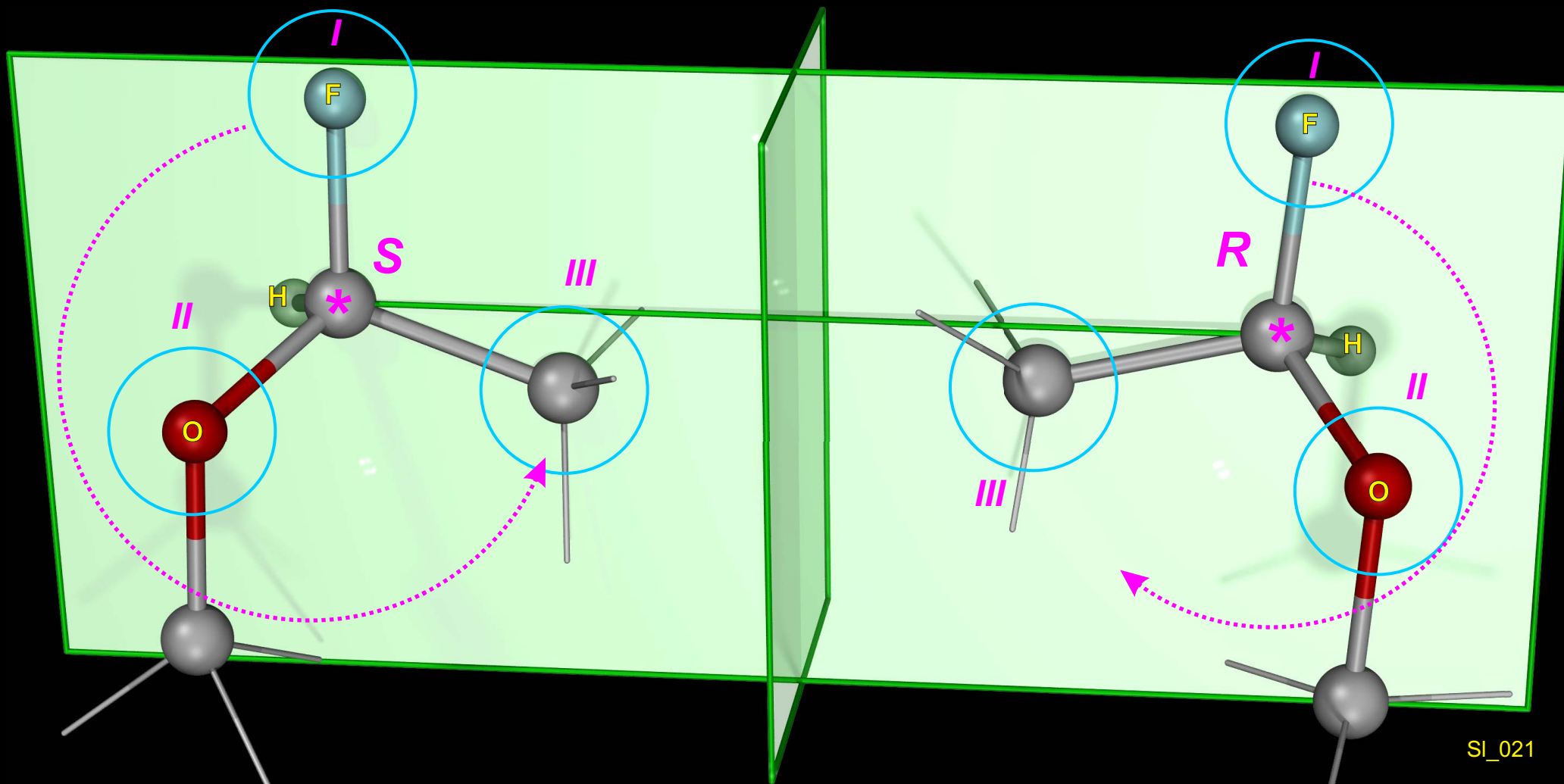
2.4 - IMENOVANJE HIRALNOG (ASIMETRIČNOG) CENTRA U MOLEKULU PREMA R-S SISTEMU: PRIMERI NA 3D I 2D STRUKTURAMA



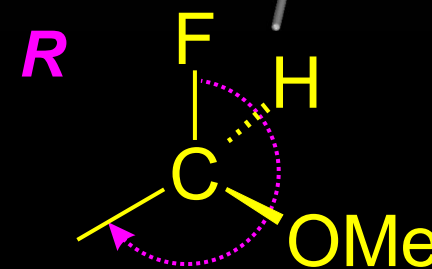
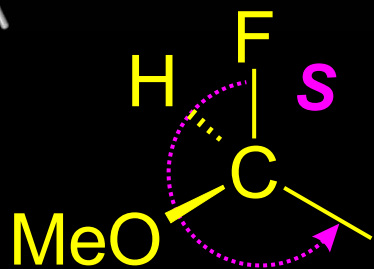


CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

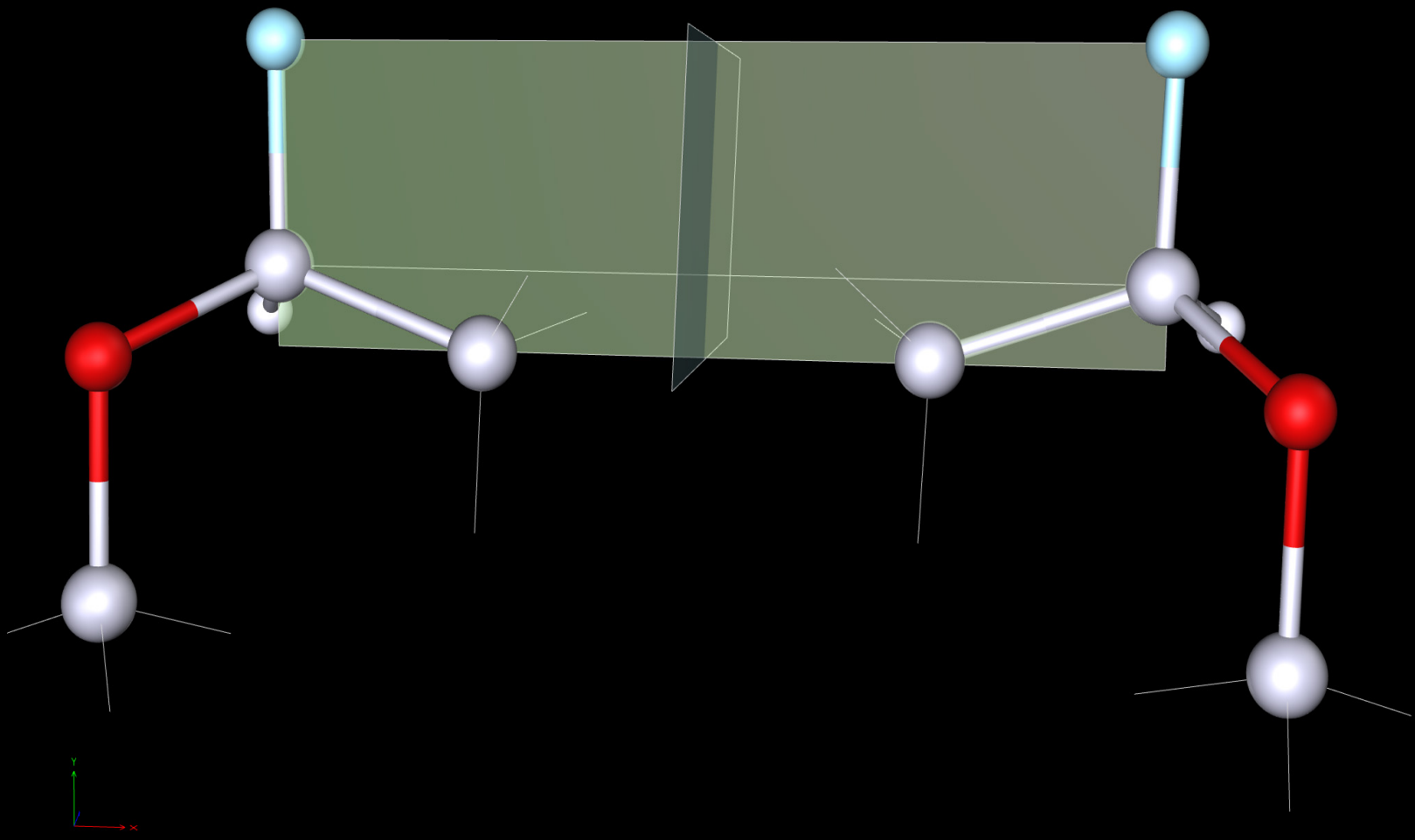
2.4 - IMENOVANJE HIRALNOG (ASIMETRIČNOG) CENTRA U MOLEKULU PREMA R-S SISTEMU: PRIMERI NA 3D I 2D STRUKTURAMA



SI_021

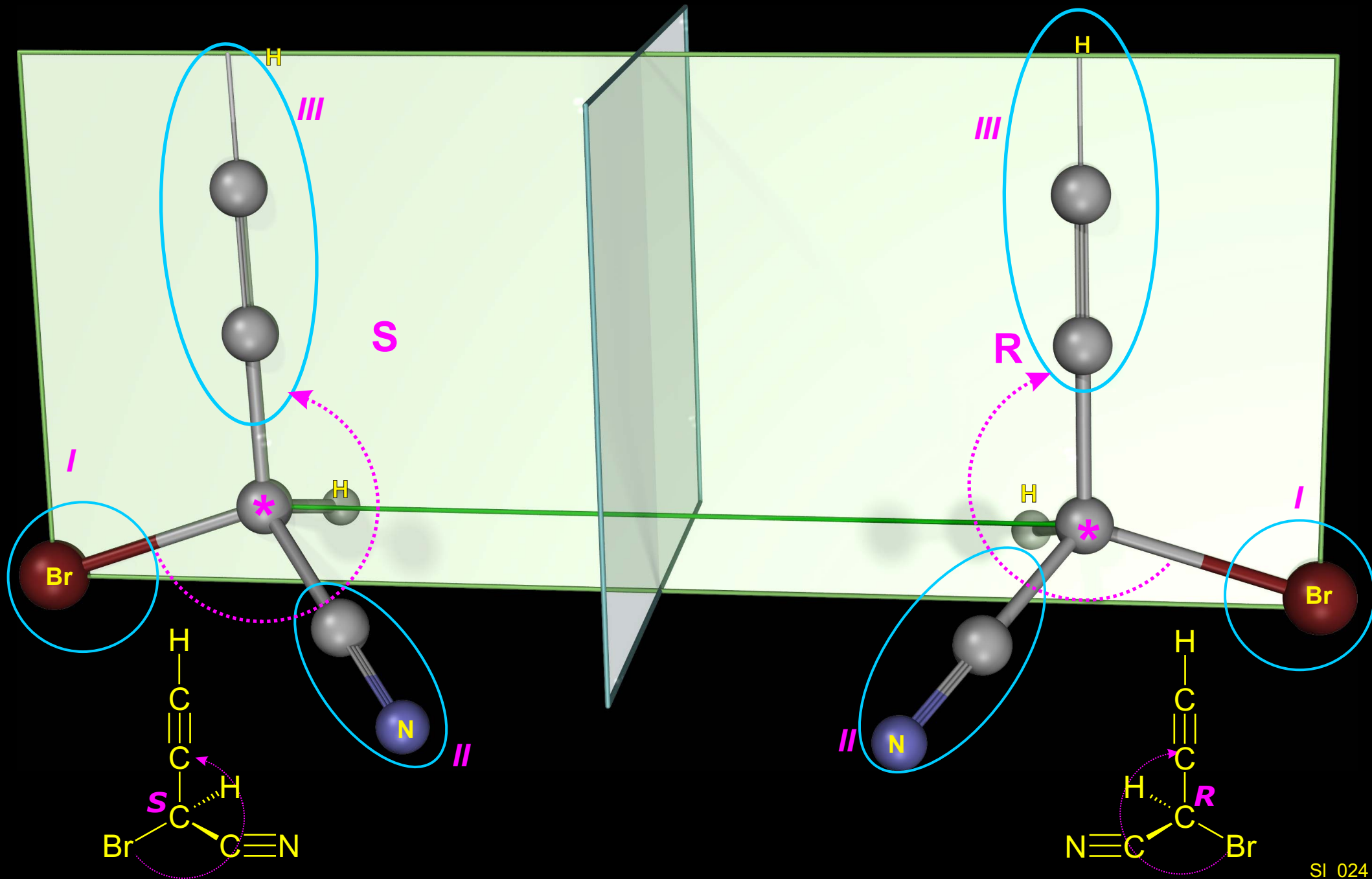


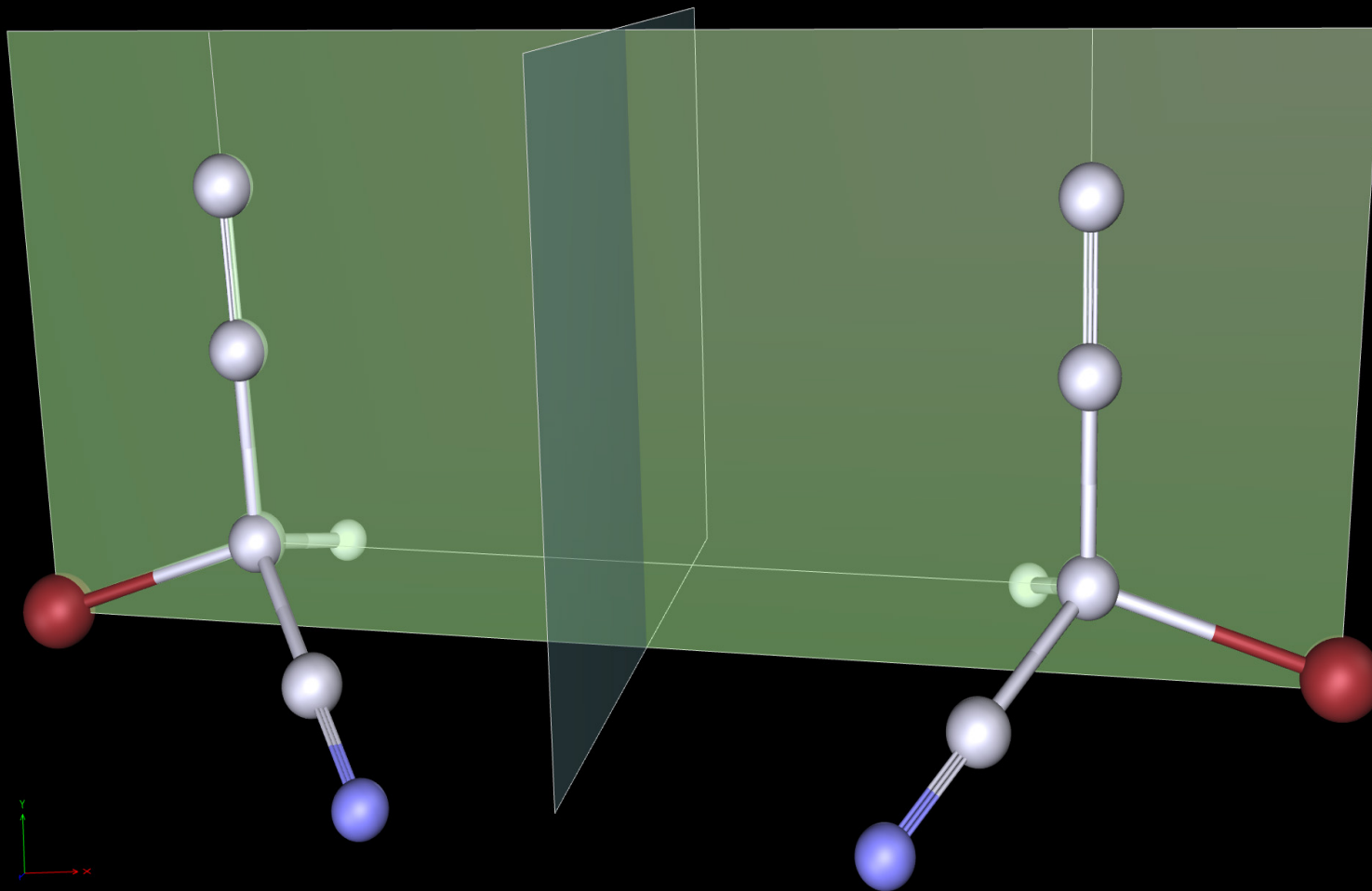
(ISTA STRUKTURA JE VEĆ RANIJE PRIKAZANA)



CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

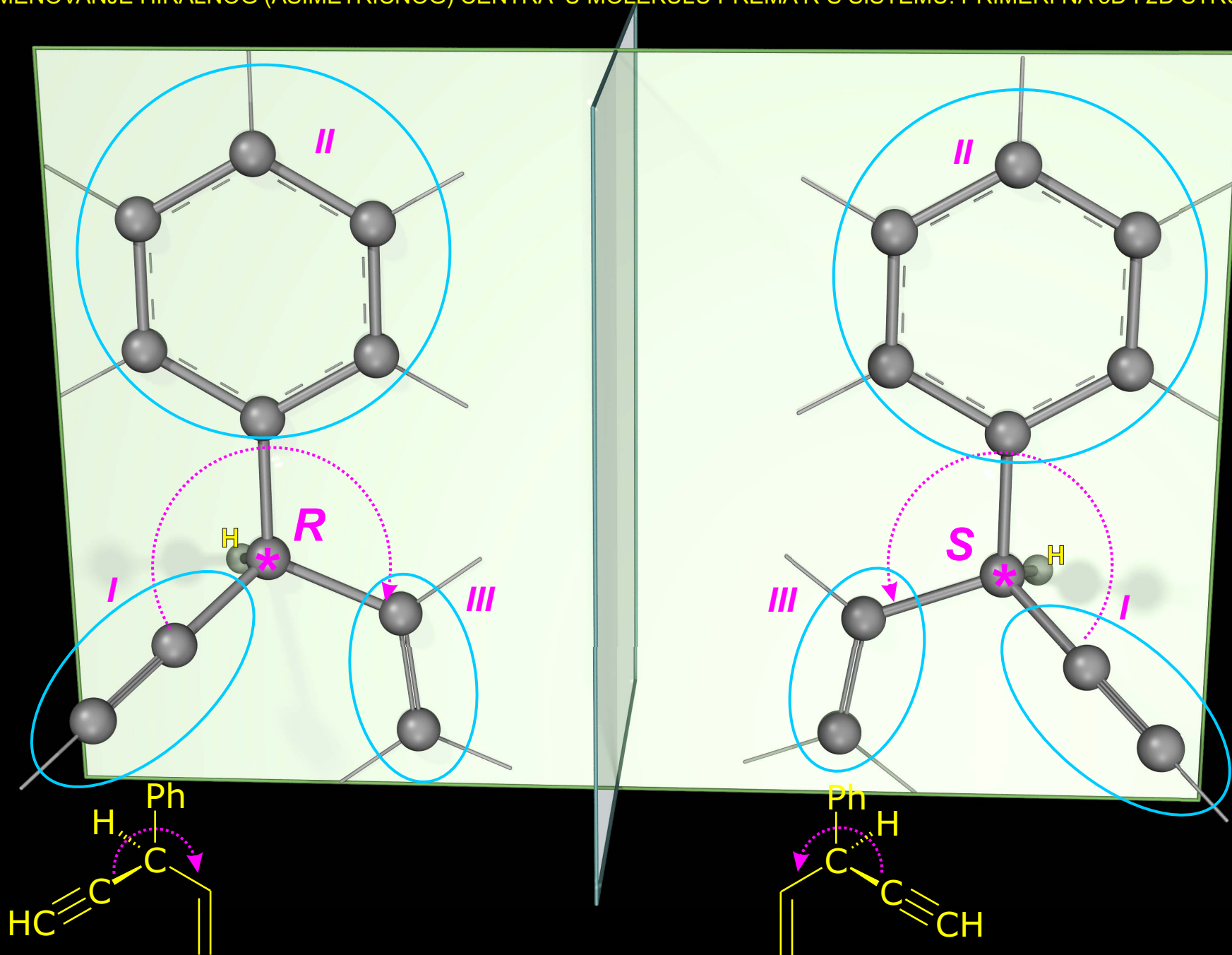
2.4 - IMENOVANJE HIRALNOG (ASIMETRIČNOG) CENTRA U MOLEKULU PREMA R-S SISTEMU: PRIMERI NA 3D I 2D STRUKTURAMA

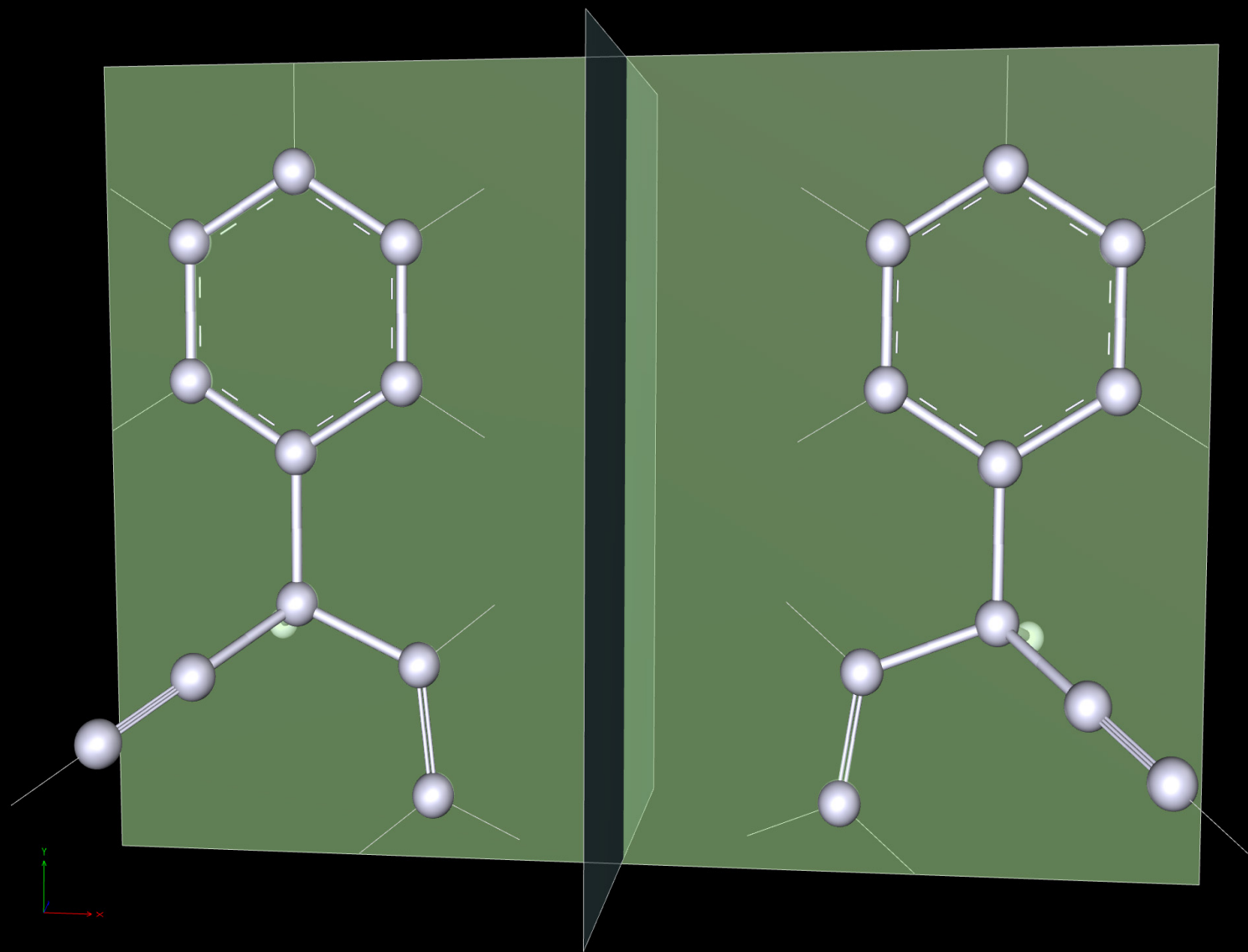




CAHN-INGOLD-PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

2.4 - IMENOVANJE HIRALNOG (ASIMETRIČNOG) CENTRA U MOLEKULU PREMA R-S SISTEMU: PRIMERI NA 3D I 2D STRUKTURAMA





CAHN-INGOLD-PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA



MEĐUTIM, PRI ODREĐIVANJU HIRALNOSTI, OBIČNO SE NE KORISTE AKTIVNI 3D MODELI, NITI NJIHOVE "FOTOGRAFIJE", VEĆ 2D PROJEKCIJE KLINASTE STRUKTURNE FORMULE.

STOGA JE NEOPHODNO DATU KLINASTU STRUKTURNU FORMULU ORIJENTISATI TAKO DA SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIRITETA (IV) BUDE ISPOD PROJEKCIJE RAVNI.

OVO SE POSTIŽE **DOZVOLJENIM OPERACIJAMA TRANSFORMACIJE KLINASTIH STRUKTURNIH FORMULA**, KAO ŠTO JE PRIKAZANO NIŽE. U VEĆINI SLUČAJEVA, KLINASTA FORMULA JE ORIJENTISANA TAKO DA SU DVE VEZE U PROJEKCIJONJ RAVNI (RAVAN PAPIRA ODN., MONITORA), JEDNA VEZA JE IZNAD TE RAVNI A DRUGA ISPOD.

ZAJEDNIČKA OSOBINA SVIH **DOZVOLJENIH TRANSFORMACIJA KLINASTIH STRUKTURNIH FORMULA** JESTE DA ONE NE MENJAJU HIRALNOST NA ASIMETRIČNOM CENTRU, NITI NA BILO KOJI NAČIN MENJAJU STRUKTURU MOLEKULA. DAKLE, HIRALNI CENTAR KONFIGURACIJE **S** ĆE UVEK ZADRŽATI KONFIGURACIJU **S**, KAO ŠTO ĆE I HIRALNI CENTAR KONFIGURACIJE **R** UVEK OSTATI **R**.

CAHN-INGOLD-PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA



DOZVOLJENIE OPERACIJE TRANSFORMACIJA KLINASTIH STRUKTURNIH FORMULA:

1. ROTACIJA U PROJEKCIONJOJ RAVNI ZA BILO KOJI UGAO.



OVA TRANSFORMACIJA NIJE OD KORISTI PRI VIZUELKOM (MANUELNOM) IMENOVANJU HIRALNOG CENTRA, JER NE MENJA POLOŽAJ SUPSTITUENATA U ODNOSU NA PROJEKCIONU RAVAN.

DAKLE, AKO JE SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (H = IV) U PROJEKCIONJOJ RAVNI, NA OVAJ NAČIN SE NE MOŽE (MANUELNO) PRIPISATI HIRARALNOST (R odn. S) ASIMETRIČNOM CENTRU.

MEĐUTIM, MATEMATIČKI ALGORITMI KOJE KORISTE SAVREMENI PROGRAMI, NEMAJU OVO OGRANIČENJE I TAČNO PRIPISUJU HIRALNOST ASIMETRIČNOM CENTRU NEZAVISNO OD POLOŽAJA KLINASTE STRUKTURNE FORMULE.

CAHN-INGOLD-PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

DOZVOLJENE OPERACIJE TRANSFORMACIJA KLINASTIH STRUKTURNIH FORMULA:



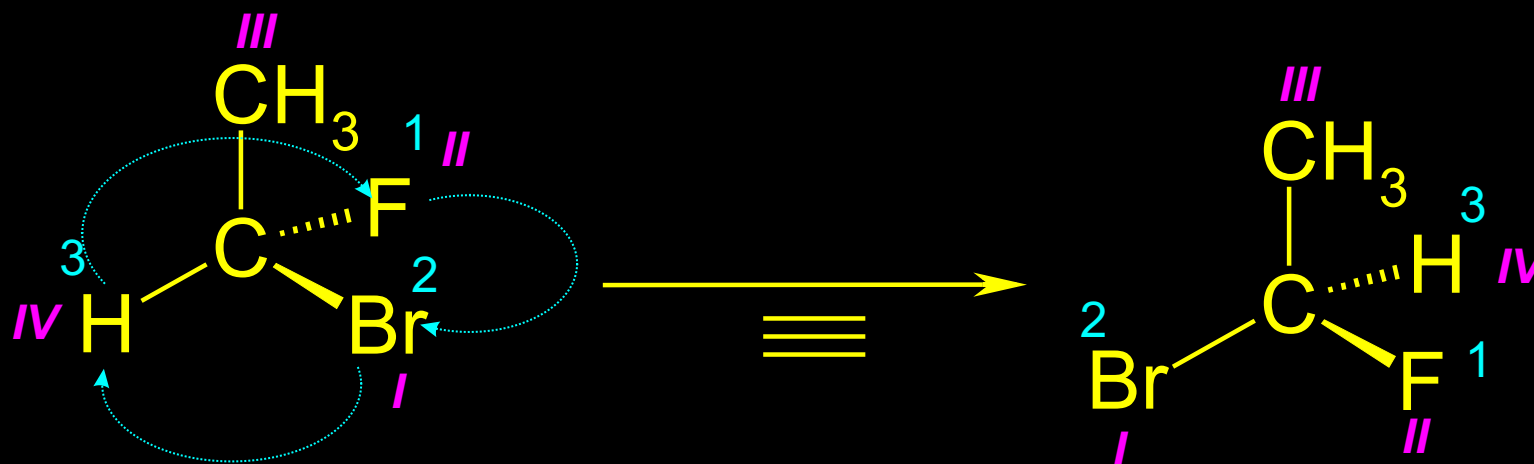
2. ZAMENA TRI SUPSTITUENTA U GRUPI.

OVA TRANSFORMACIJA JE NEOPHODNA PRI VIZUELKOM (MANUELNOM) IMENOVANJU HIRALNOG CENTRA, JER **MENJA** POLOŽAJ SUPSTITUENATA U ODNOSU NA PROJEKCIONU RAVAN ALI **NE MENJA** HIRALNOST NA HIRALNOM CENTRU.

PRIMER: AKO JE SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (H = IV) U PROJEKCIONOJ RAVNI.

OVOM TRANSFORMACIJOM SE DOVODI **ISPOD** PROJEKCIONE RAVNI, A DA PRI TOME NE DOLAZI DO PROMENE KONFIGURACIJE NA HIRALNOM CENTRU (**R** OSTAJE **R** A **S** OSTAJE **S**).

KAO ŠTO JE VEĆ OBJAŠNJENO, PRI VIZUELKOM (MANUELNOM) IMENOVANJU HIRALNOG CENTRA, NEOPHODNO JE DA SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV) BUDE ISPOD PROJEKCIONE RAVNI.



CAHN-INGOLD-PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

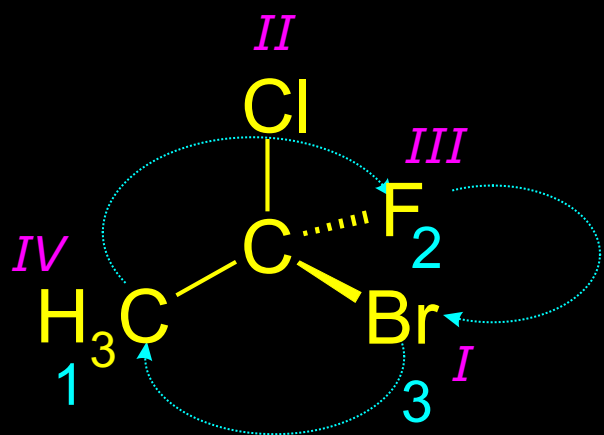
DOZVOLJENE OPERACIJE TRANSFORMACIJA KLINASTIH STRUKTURNIH FORMULA:

2. ZAMENA TRI SUPSTITUENTA U GRUPI (nastavak).

PRIMER KADA SE SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV= Me) NALAZI U PROJEKCIONJOJ RAVNI.

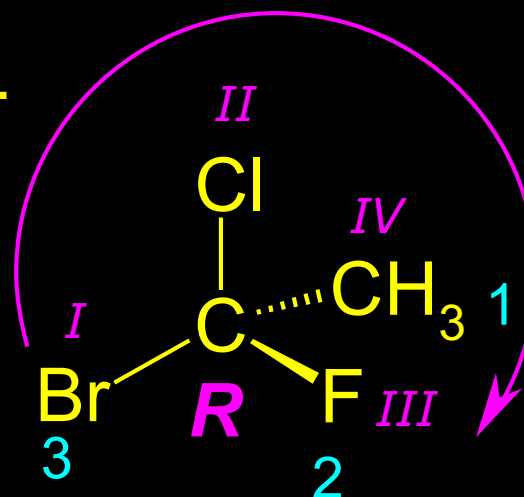
UKOLIKO JE SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (**IV**) U PROJEKCIONJOJ RAVNI, TADA SE PRVO MORA IZVRŠITI ZAMENA 3 SUPSTITUENATA U GRUPI, KAO BI SUPSTITUENT (**IV**) BIO POSTAVLJEN IZA PROJEKCIONE RAVNI.

1.



ZAMENA 3
SUPSTITUENATA U GRUPI

2.



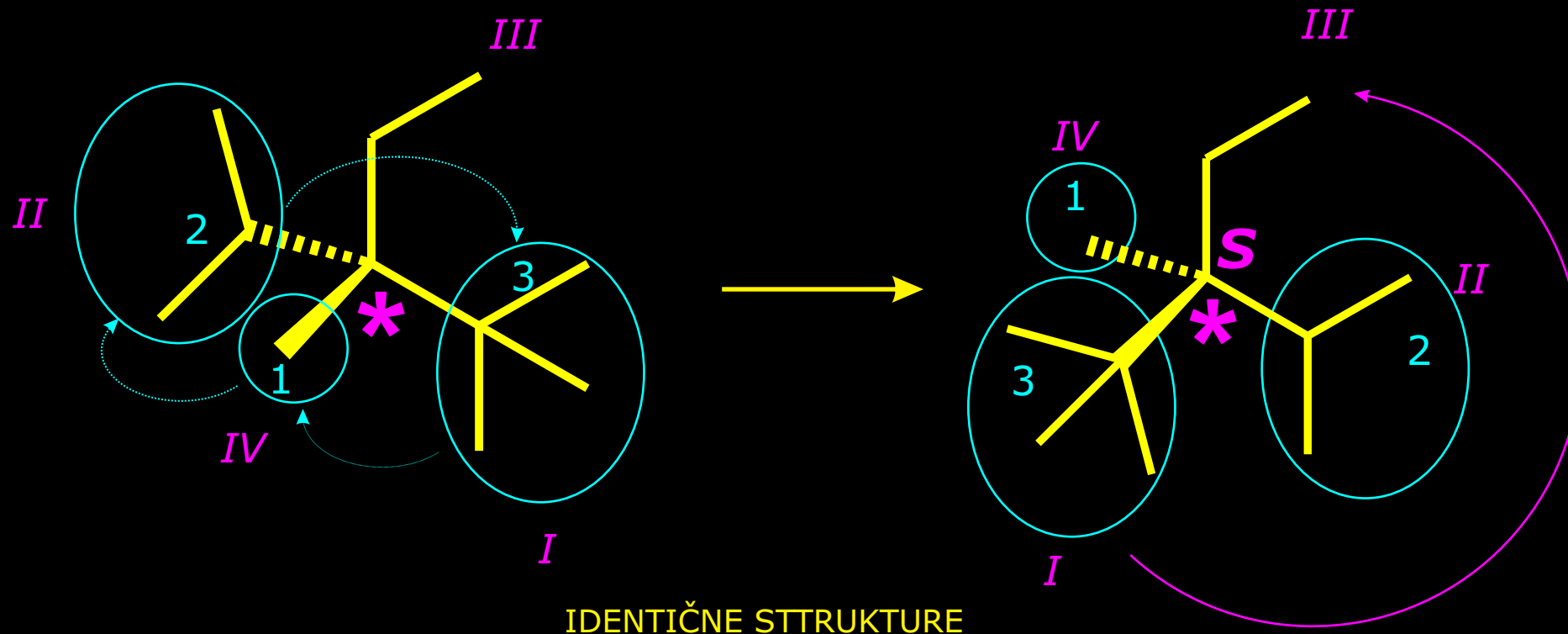
ZAMENA 3 SUPSTITUENATA U GRUPI.
SVETLO-PLAVI BROJEVI 1,2,3 OZNAČAVAJU SUPSTITUENTE KOJI IZMENJUJU MESTA U GRUPI. *ISPREKIDANE* STRELICE POKAZUJU PRAVAC ZAMENE.

KADA JE SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (CH₃= **IV**) DOVEDEN IZA PROJEKCIONE RAVNI, MOGUĆE JE IMENOVATI HIRALNI CENTAR. KAKO PRORITET SUPSTITUENATA (Br=**I**, Cl = **II**, F = **III**) OPADA U PRAVCU DESNOG ZAVRTNJA, KONFIGURACIJA HIRALNOG CENTRA JE **R**. *LJUBIČASTA* STRELICA POKAZUJE SMER OPADAJUĆIH PRIORITETA.

CAHN-INGOLD-PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

2. ZAMENA TRI SUPSTITUENTA U GRUPI (nastavak)

- PRIMER KADA SE SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV= Me) NALAZI IZNAD PROJEKCIONE RAVNI



PRIORITET OPADA U PRAVCU
LEVOG ZAVRTNJA

APSOLUTNA KONFIGURACIJA
HIRALNOG CENTRA JE **S**

CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA
NEDOZVOLJENE (ZABRANJENE) OPERACIJE TRANSFORMACIJA KLINASTIH STRUKTURNIH

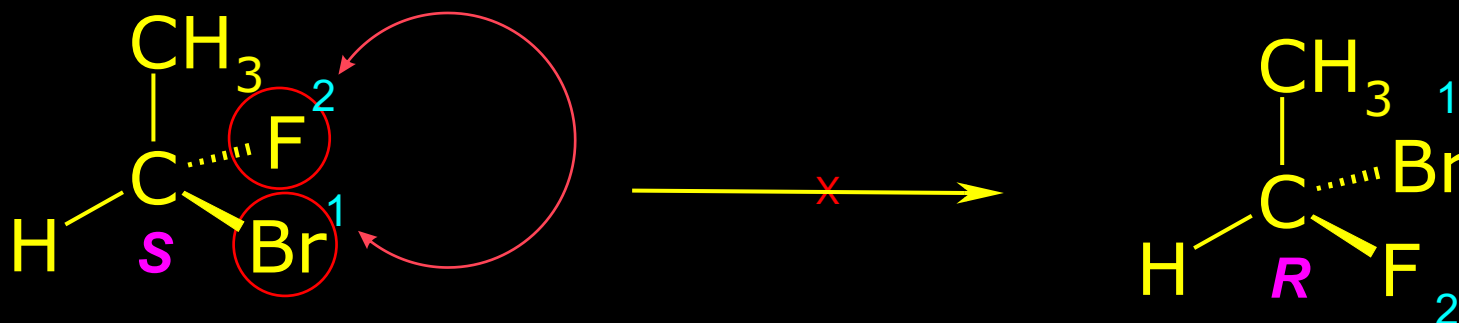


FORMULA:

1. ZAMENA MESTA DVA SUPSTITUENTA.

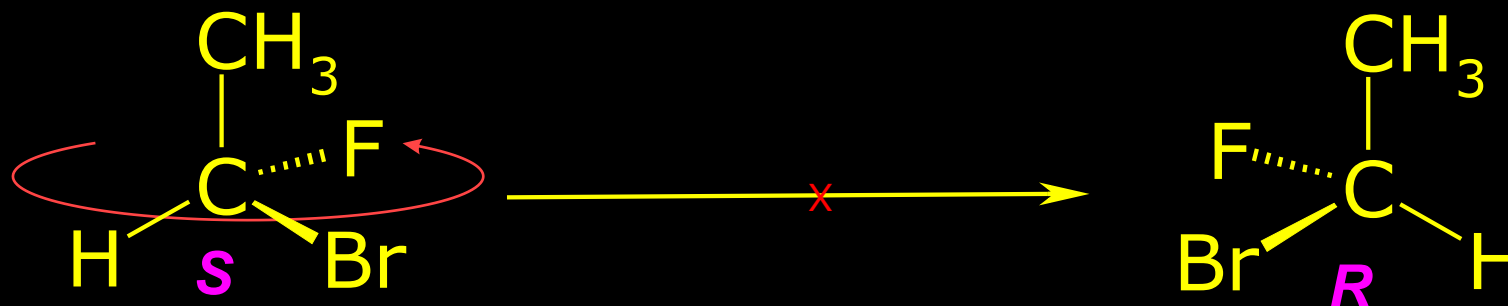
OVOM OPERACIJOM SE DIREKTNO MENJA HIRALNOST ASIMETRIČNOG CENTRA

(**R** POSTAJE **S** A **S** POSTAJE **R**)



2. ROTACIJA KLINASTE STRUKTURNE FORMULE VAN PROJEKCIONE RAVNI ("PREVRTANJE" ILI "FLIPOVANJE") .

I OVOM OPERACIJOM SE DIREKTNO MENJA HIRALNOST ASIMETRIČNOG CENTRA (**R** POSTAJE **S** A **S** POSTAJE **R**)



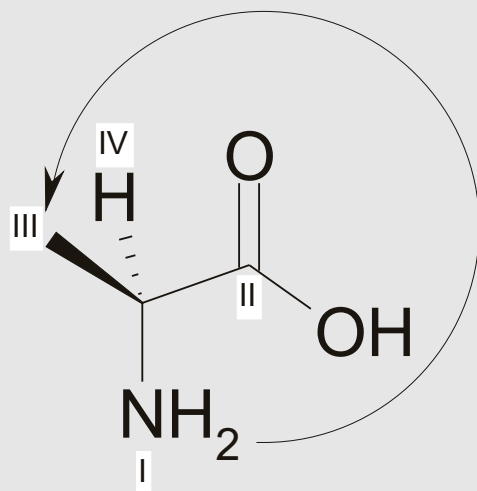
CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

2.4 - IMENOVANJE HIRALNOG (ASIMETRIČNOG) CENTRA U MOLEKULU PREMA R-S SISTEMU: PRIMERI NA 2D STRUKTURAMA

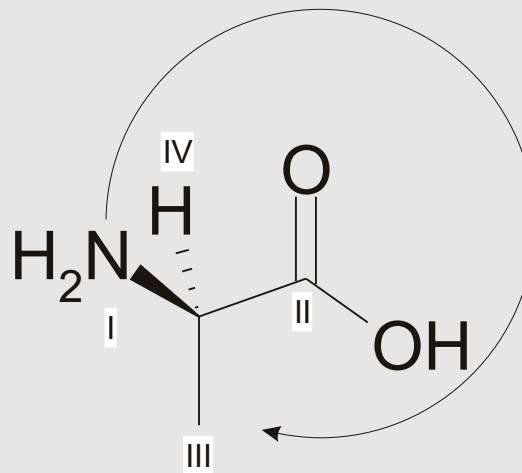
POJEDNOSTAVLJENI PRISTUP - UKOLIKO JE SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV) ISPOD PROJEKCIONE RAVI

ODREĐIVANJE R,S KONFIGURACIJE

SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV, H)
NALAZI SE ISPOD PROJEKCIONE RAVNI;
POŠTO PRIORITET SUPSTITUENATA (I, II, III)
OPADA U SMERU LEVOG ZAVRTNJA
(OBRNUTO OD KRETANJA KAZALJKE
ČASOVNIKA) - KONFIGURACIJA JE S.



SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV, H)
NALAZI SE ISPOD PROJEKCIONE RAVNI;
POŠTO PRIORITET SUPSTITUENATA (I, II, III)
OPADA U SMERU DESNOG ZAVRTNJA (U
PRAVCU KRETANJA KAZALJKE ČASOVNIKA) -
KONFIGURACIJA JE R.

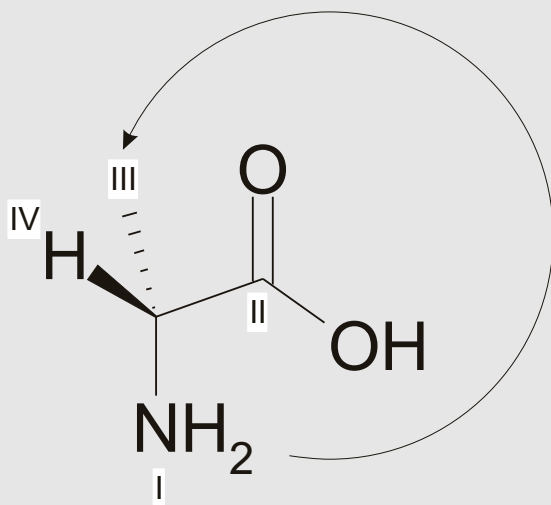


CAHN- INGOLD -PRELOG-ov SISTEM IMENOVANJA (OBELEŽAVANJA) STEREO-CENTARA U MOLEKULIMA

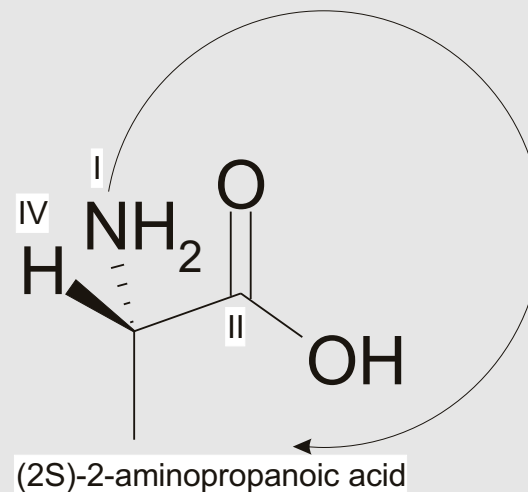
2.4 - IMENOVANJE HIRALNOG (ASIMETRIČNOG) CENTRA U MOLEKULU PREMA R-S SISTEMU: PRIMERI NA 2D STRUKTURAMA

POJEDNOSTAVLJENI PRISTUP - UKOLIKO JE SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV) IZNAD PROJEKCIONE RAVI

SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV, H)
NALAZI SE **IZNAD PROJEKCIONE RAVNI**;
POŠTO PRIORITET SUPSTITUENATA (I, II, III)
OPADA U SMERU LEVOG ZAVRTNJA (OBRNUTO
OD KRETANJA KAZALJKE ČASOVNIKA) -
KONFIGURACIJA JE **-(S) = R** .



SUPSTITUENT NAJNIŽEG PRIORITETA (IV, H)
NALAZI SE **IZNAD PROJEKCIONE RAVNI**;
POŠTO PRIORITET SUPSTITUENATA (I, II, III)
OPADA U SMERU DESNOG ZAVRTNJA (U
PRAVCU KRETANJA KAZALJKE ČASOVNIKA) -
KONFIGURACIJA JE **-(R) = S**.



Fischer-ove projekcione formule - SAMO INFORMATIVNO

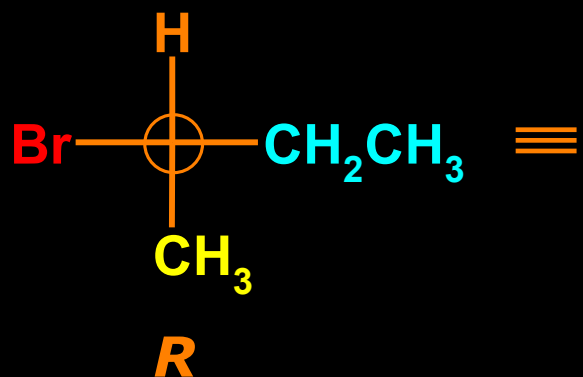


FIŠEROVE PROJEKCIONE FORMULE PREDSTAVLJAJU KLASIČNI NAČIN PRIKAZIVANJA TETRAEDARSKIH UGLJENIKOVIH ATOMA I NJIHOVIH SUPSTITUENATA U DVE DIMENZIJE. MOLEKUL SE CRTA NA OVAJ NAČIN U OBLIKU KRSTA, GDE JE CENTRALNI ATOM MESTO UKRŠTANJA.

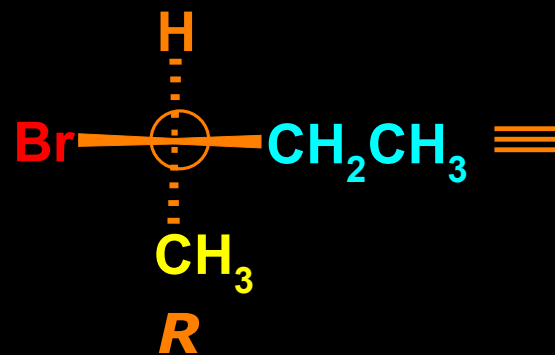
HORIZONTALNE CRTE OZNAČAVAJU VEZE IZNAD PROJEKCIONE RAVNI;

VERTIKALNE CRTE OZNAČAVAJU VEZE ISPOD PROJEKCIONE RAVNI.

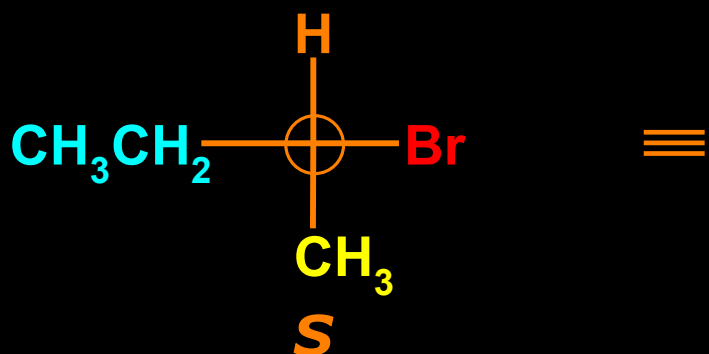
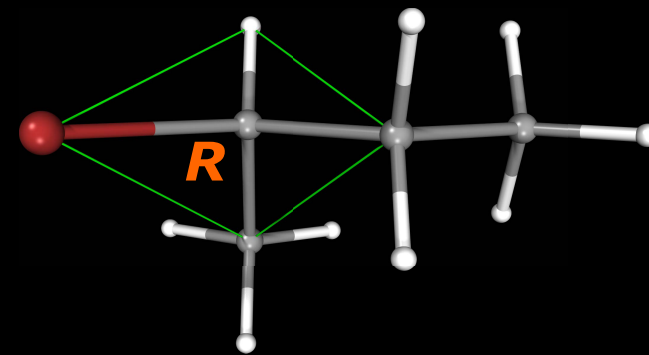
KORESPONDENCIJA KLINASTIH STRUKTURA 2-BROMBUTANA I FIŠEROVIH PROJEKCIONIH FORMULA



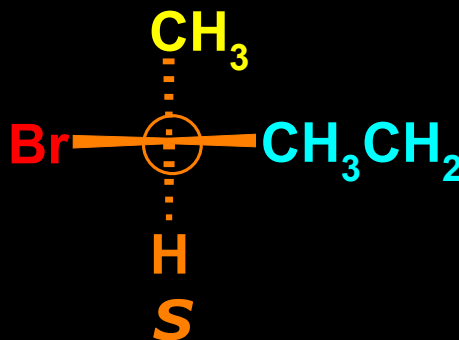
Fišerova projekcija



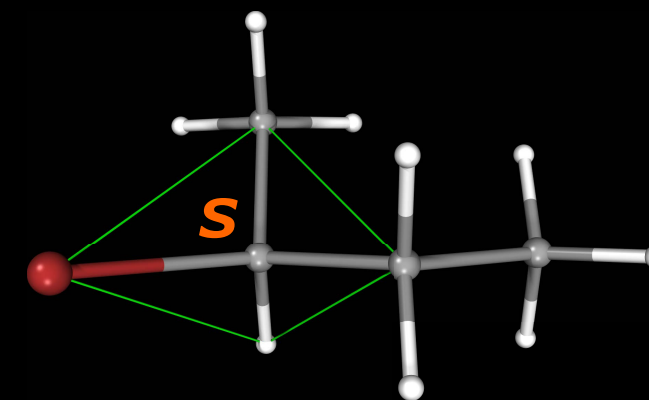
klinasta struktura



Fišerova projekcija



klinasta struktura



Fischer-ove projekcije formule - SAMO INFORMATIVNO

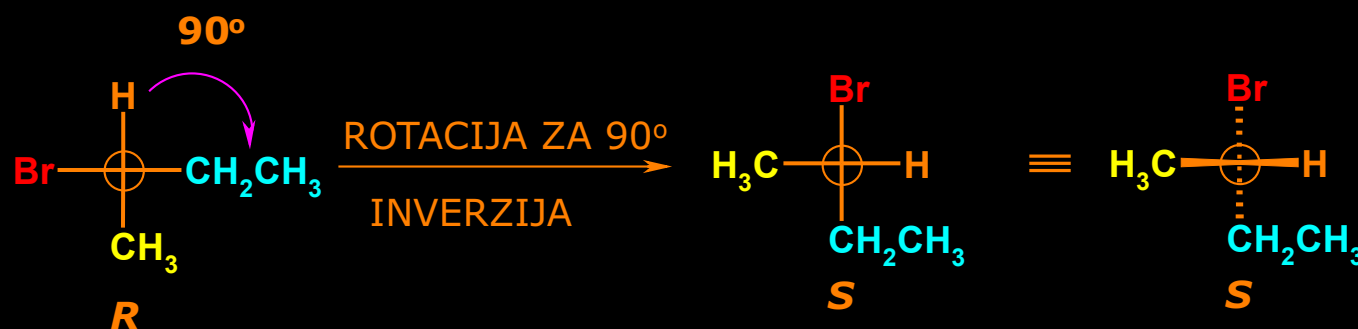


FIŠEROVE PROJEKCIJE FORMULE IMAJU BROJNA OGRANIČENJA.

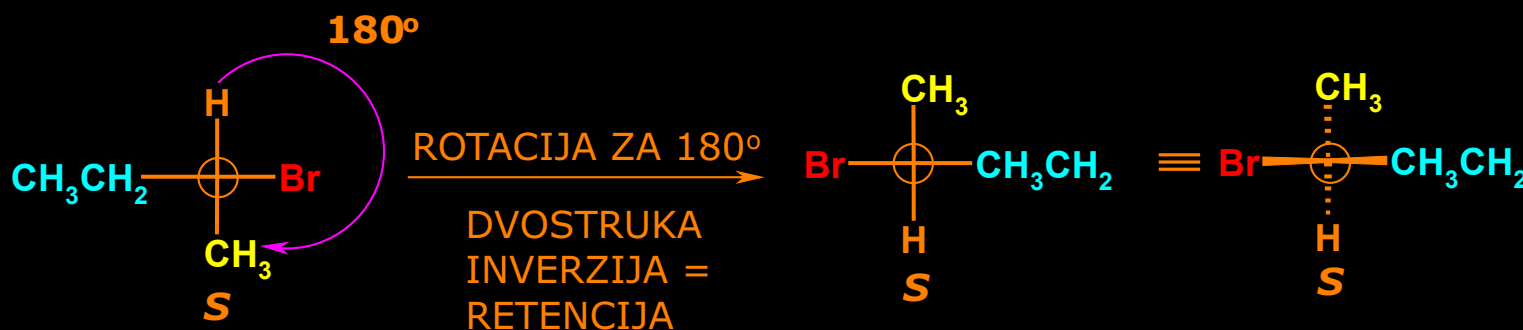
PRIMER 1 POKAZUJE DA ROTACIJOM OVIH STRUKTURA U PROJEKCIONJOJ RAVNI ZA 90° **DOLAZI DO GREŠKE** -KONFIGURACIJA SE IZ **R** MENJA U **S** I OBRNUTO (KOD KLINASTIH FORMULA OVO NIJE MOGUĆE)

PRIMER 2: ROTACIJOM OVIH STRUKTURA U PROJEKCIONJOJ RAVNI ZA 180° , DOLAZI DO DVOSTRUKE PROMENE KONFIGURACIJE ŠTO ODGOVARA RETENCIJI KONFIGURACIJE.

PRIMER 1



PRIMER 2

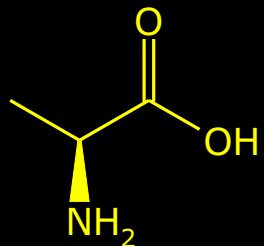


-ZBOG MNOGIH OGRANIČENJA, PRVOBITNE FIŠEROVE PROJEKCIJE FORMULE VIŠE NISU U PRIMENI.

-KLINASTE PROJEKCIJE FORMULE SU RAZVIJENE IZ KLASIČNIH FIŠEROVIH PROJEKCIJONIH FORMULA I U NOVIJE VREME SE PRIMENJUJU ISKLJUČIVO.

SAMO INFORMATIVNO

PRVOBITNI FIŠEROV SISTEM IMENOVANJA HIRALNIH CENTARA, POZNAT KAO D-L SISTEM, U NOVIJE VREME JE SKORO POTPUNO NAPUŠTEN, JER IMA BROJNA OGRANIČENJA. MEĐUTIM, ZADRŽAO SE KOD AMINO-KISELINA I ŠEĆERA. PRIRODNE α -AMINO KISELINE KOJE SE SREĆU U PROTEINIMA, UVEK SU ČISTI ENANTIOMERI I IMAJU KONFIGURACIJU **S** (ODN. **L**). PRIMERI: ALANIN, LEUCIN, ARGININ. α -AMINO KISELINE SUPROTNE KONFIGURACIJE, R (ODN. D) SREĆU SE U PRIRODI, **ALI NE U PROTEINIMA.** (DEFINICIJA D-L SISTEMA I NJEGOVA PRIMENA NISU DEO OVOG KURSA)



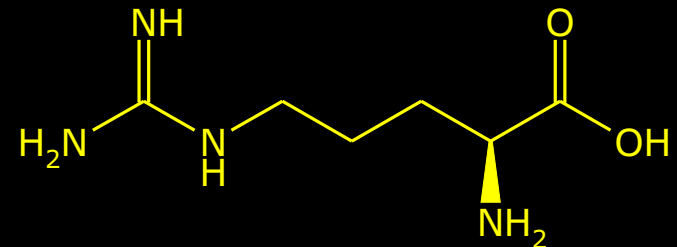
L-alanin

(S)-2-amino-propanska k.



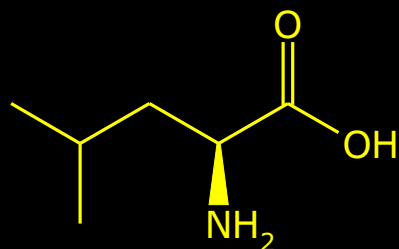
D-alanin

(R)-2-amino-propanska k.



L-arginin

(S)-2-amino-5-guanidino-pentanska k.



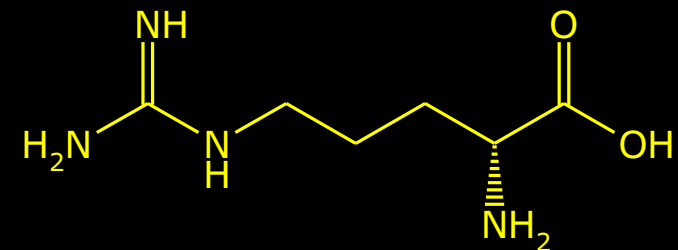
L-leucin

(S)-2-amino-4-metilpentanska k.



D-leucin

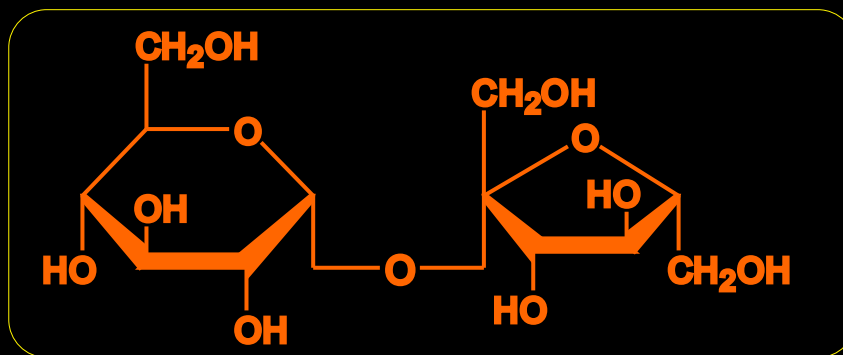
(R)-2-amino-4-metilpentanska k.



D-arginin

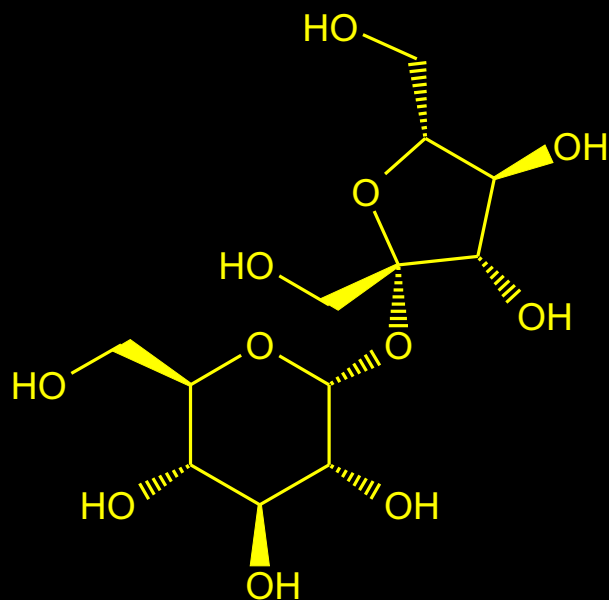
(R)-2-amino-5-guanidino-pentanska k.

PRVOBITNI FIŠEROV SISTEM IMENOVANJA HIRALNIH CENTARA, POZNAT KAO D-L SISTEM, PRIMER NA ŠEĆERU SAHAROZI.



SAMO 
INFORMATIVNO

HEJVORTOVE (HAWORTH) PROJEKCIONE
FORMULE ŠEĆERA (KORISTE SE I U
NOVIJOJ LITERATURI)



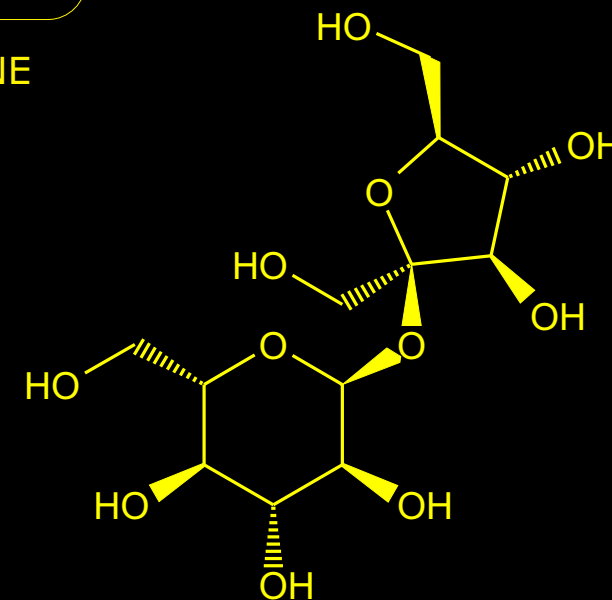
D-SAHAROZA, OBIČNI ŠEĆER

α -D-GLUKOPIRANOZIL- β -D-FRUKTOFURANOZID

D-SUCROSE

SISTEMATSKO IME PO IUPAC-u:

(2R,3R,4S,5S,6R)-2-((2S,3S,4S,5R)-3,4-dihydroxy-2,5-bis(hydroxymethyl)-tetrahydrofuran-2-yloxy)-6-(hydroxymethyl)-tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol



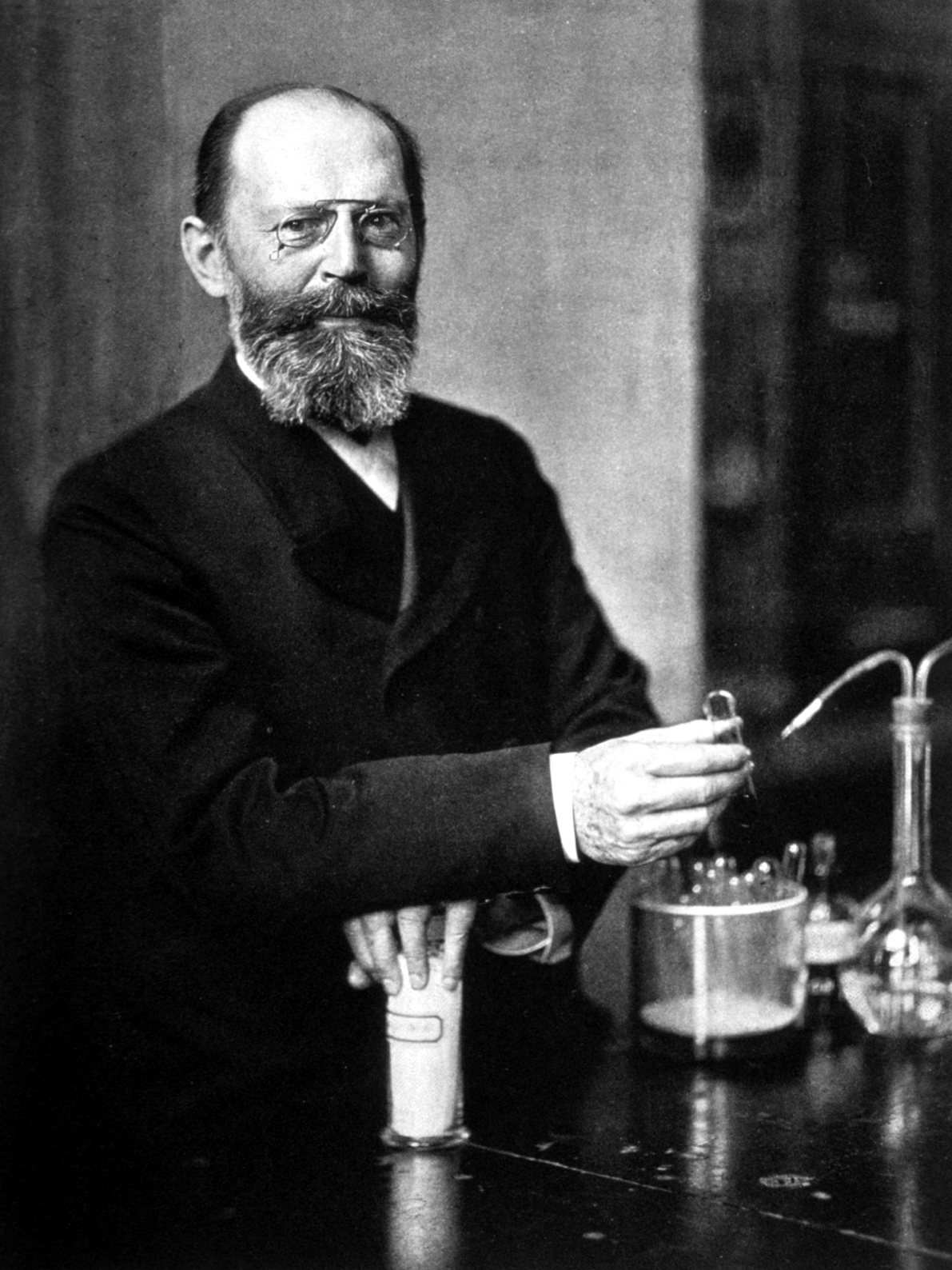
L-SAHAROZA, "OBRNUTI" OBIČNI ŠEĆER
(SUPROTNI ENANTIOMER)

α -L-GLUKOPIRANOZIL- β -D-FRUKTOFURANOZID

L-SUCROSE

SISTEMATSKO IME PO IUPAC-u:

(2S,3S,4R,5R,6S)-2-((2R,3R,4R,5S)-3,4-dihydroxy-2,5-bis(hydroxymethyl)-tetrahydrofuran-2-yloxy)-6-(hydroxymethyl)-tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol



Hermann Emil Louis Fischer (9 X 1852 - 15 VII 1919).

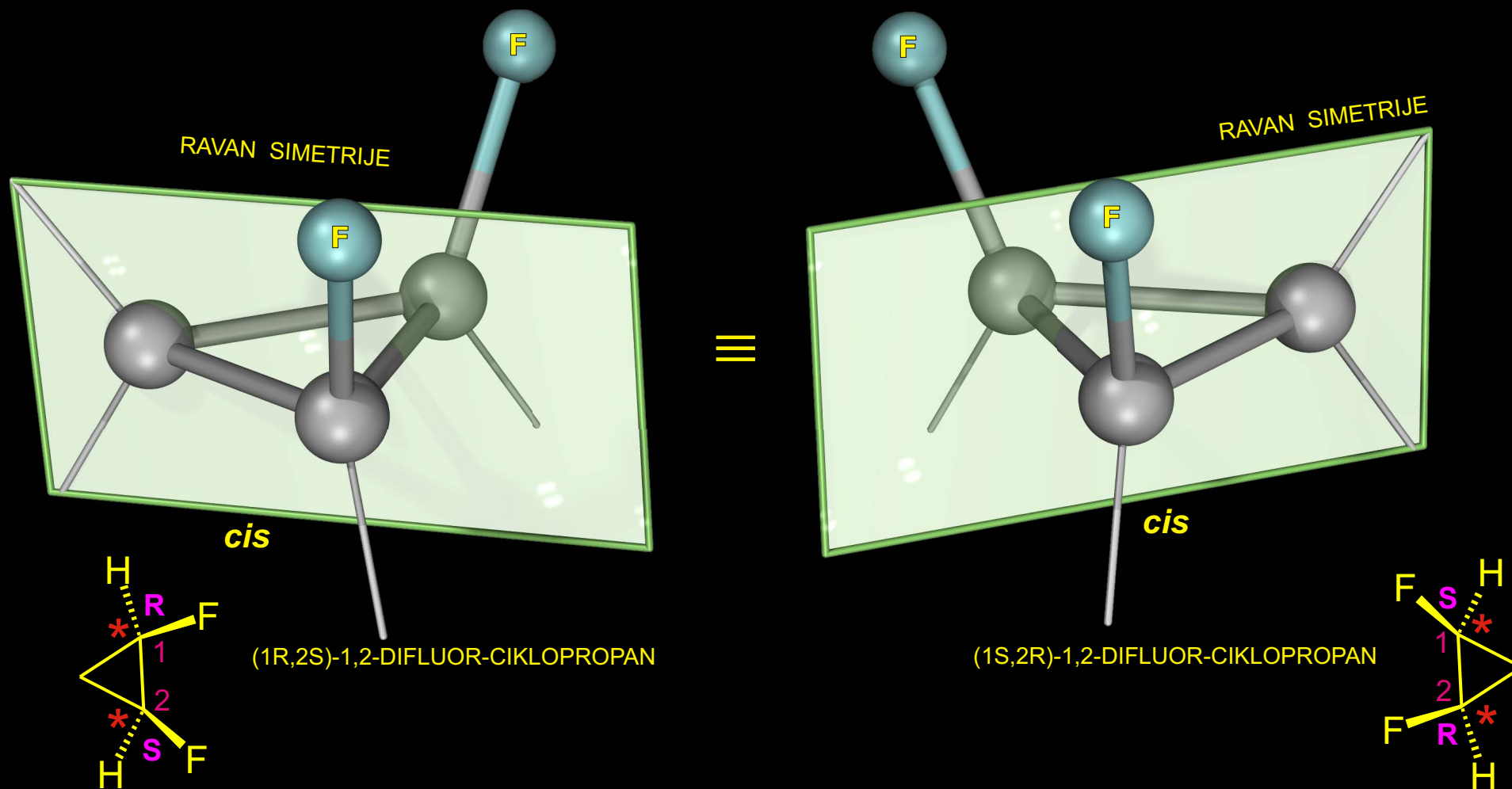
ISTAKNUTI NEMAČKI HEMIČAR.
EKSTENZIVNO SE BAVIO HEMIJOM ŠEĆERA I,
PRIMENOM HEMIJSKIH METODA, TAČNO
ODREDIO RELATIVNU KONFIGURACIJU VEĆEG
BROJA OVIH JEDINJENJA. (APSOLUTNE
KONFIGURACIJE SU ODREĐENE TEK
POLOVINOM XX VEKA METODOM RENTGENO-
STRUKTURNE ANALIZE I NAĐENO JE DA SU
IDENTIČNE FIŠEROVIM RELATIVNIM
KONFIGURACIJAMA.)

NOBELOVA NAGRADA ZA HEMIJU 1902.

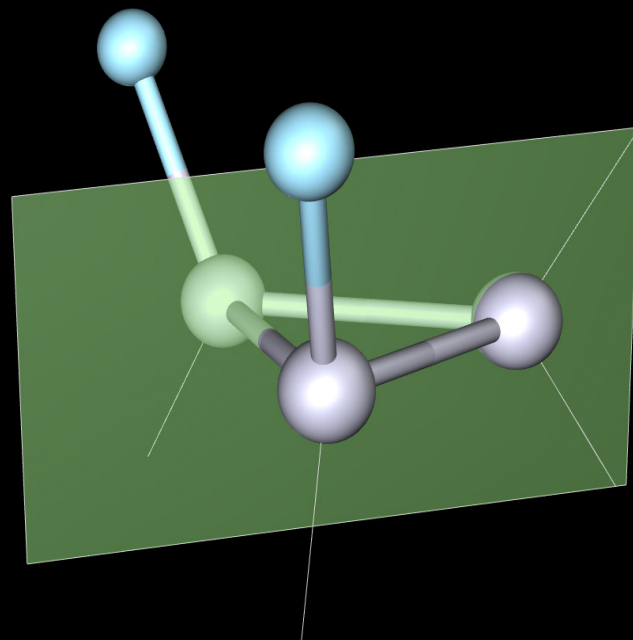
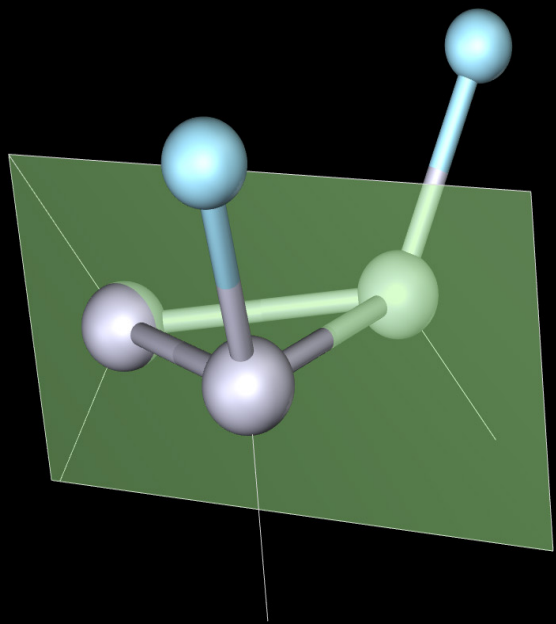


MEZO JEDNJENJA

POJEDINI MOLEKULI KOJI IMAJU DVA ILI VIŠE HIRALNIH CENTARA NISU HIRALNI KAO CELINA, JER IMAJU NEKI ELEMENT SIMETRIJE (OBIČNO RAVAN SIMETRIJE). TAKVA JEDINJENJA OZNAČAVAJU SE KAO MEZO JEDNJENJA I NISU OPTIČKI AKTIVNA. MEZO JEDINJENA MOGU BITI KAKO CIKLIČNA TAKO I ACIKLIČNA. MEĐUTIM, KOD CIKLIČNIH MEZO JEDINJENJA, ELEMENT SIMETRIJE JE OBIČNO VIZUELNO LAKŠE UOČLJIV.

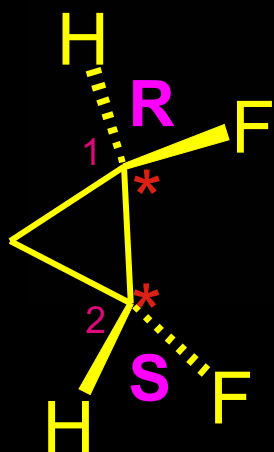
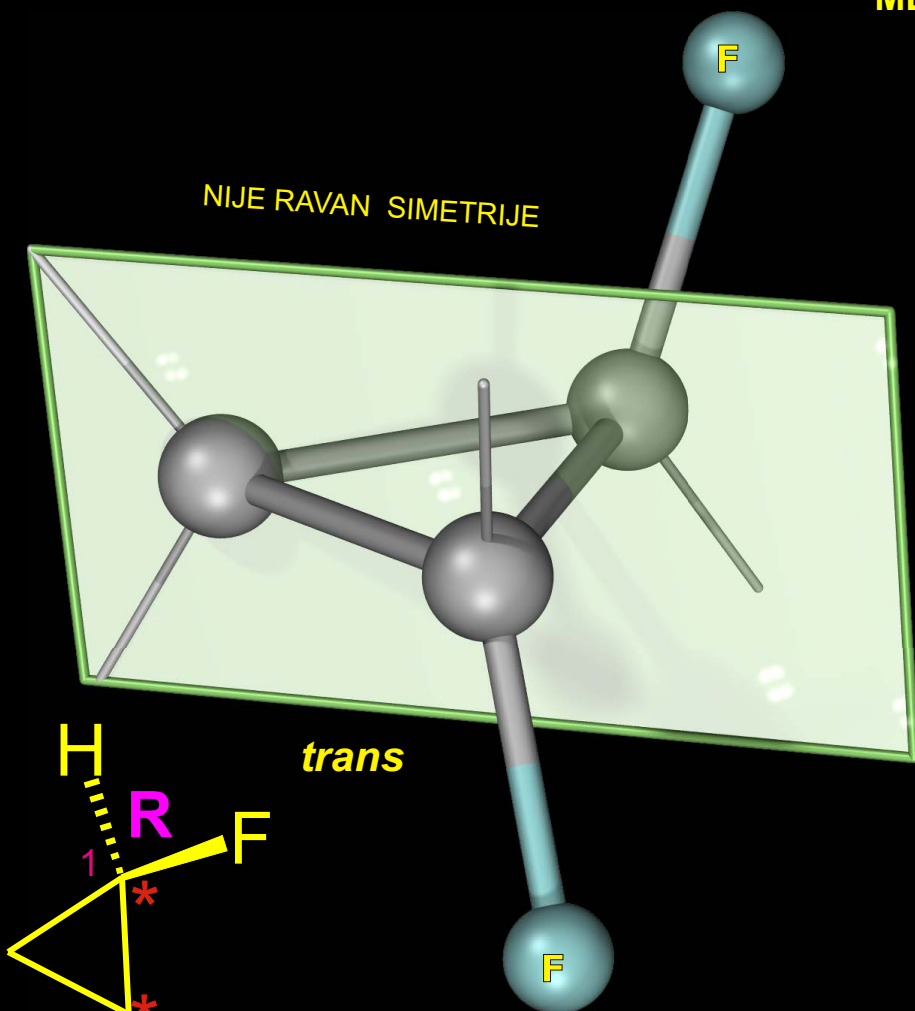


DVA *cis* OBLIKA IMAJU JEDAN ELEMENT SIMETRIJE (RAVAN), NISU OPTIČKI AKTIVNI (OPTIČKA AKTIVNOST = 0) I MEĐUSOBNO SU IDENTIČNI. PREMA *trans* OBLIKU OVAJ MOLEKUL ODNOSI SE KAO DIJASTEREOIZOMER.

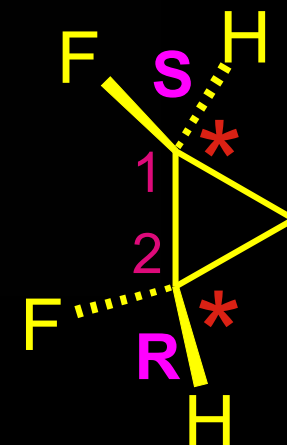
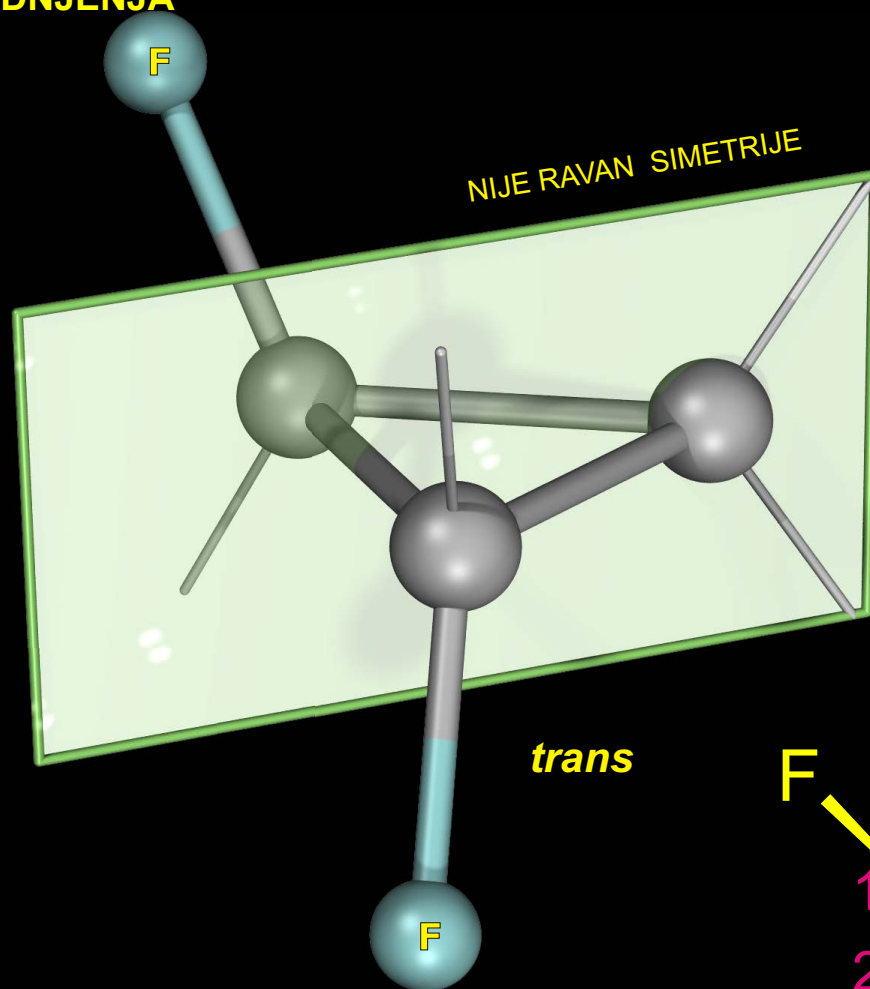




MEZO JEDNENJA

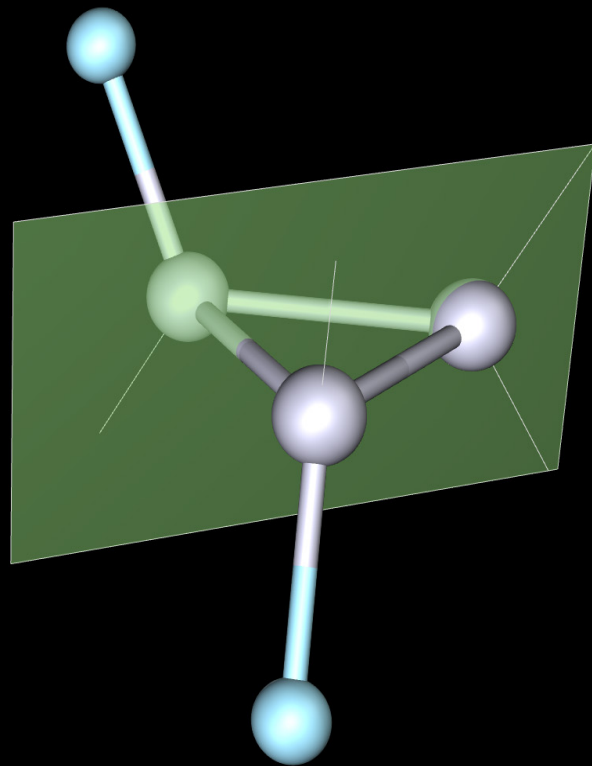
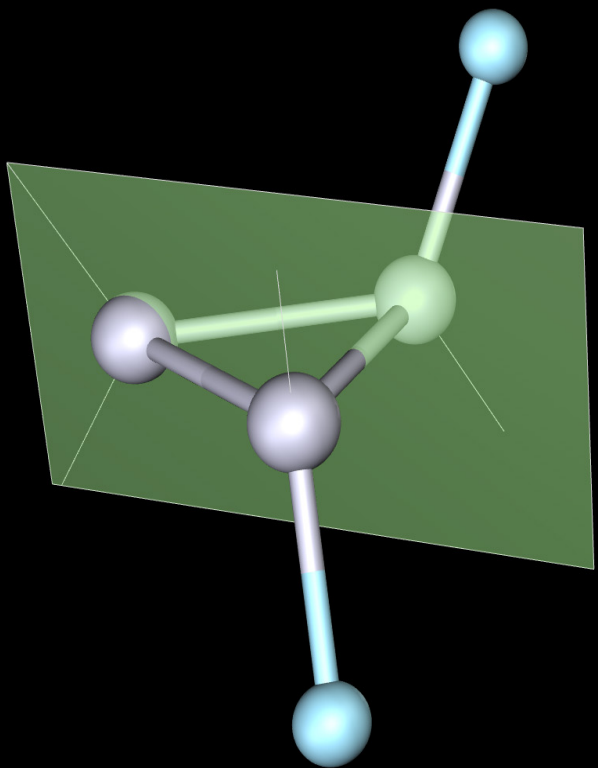


(1R,2R)-1,2-DIFLUOR-
CIKLOPROPAN



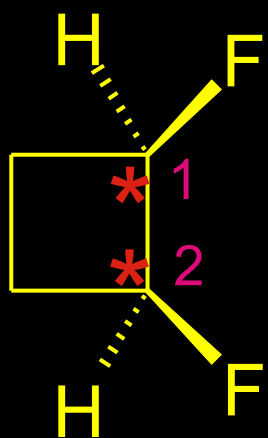
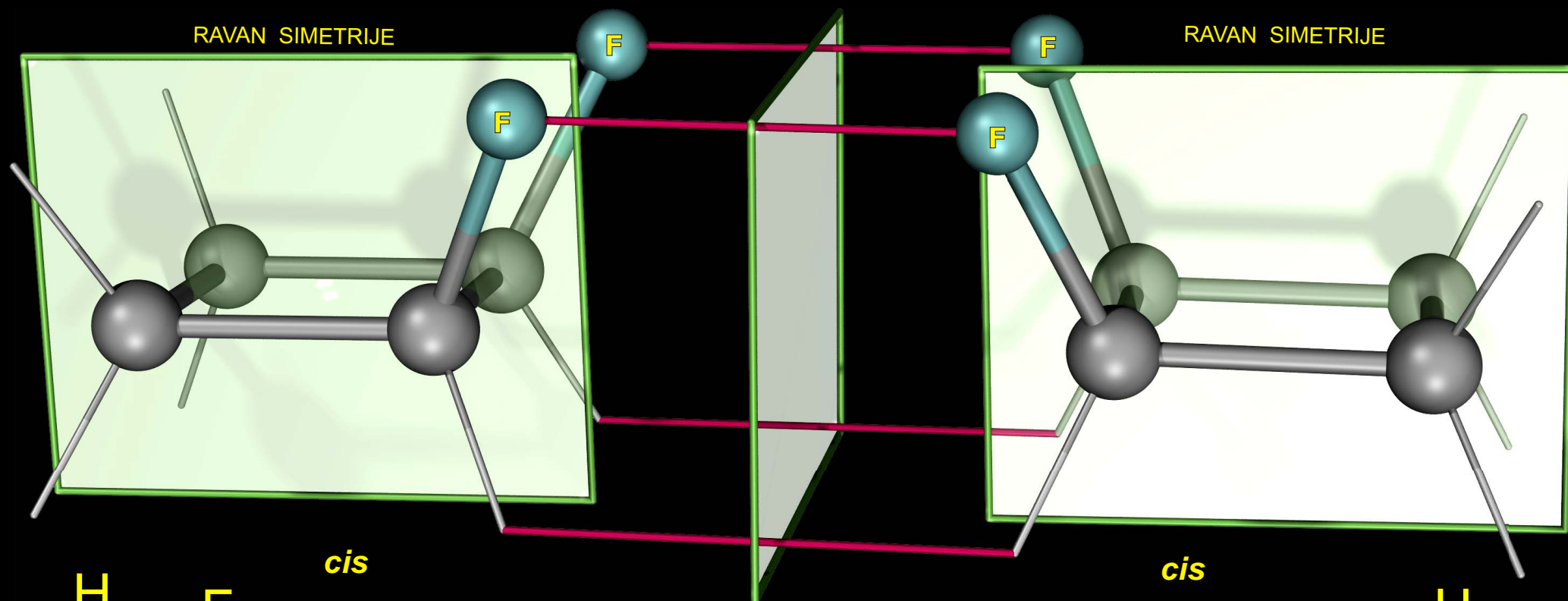
(1S,2S)-1,2-DIFLUOR-
CIKLOPROPAN

DVA *trans* OBLIKA NEMAJU NI JEDAN ELEMENT SIMETRIJE, OPTIČKI SU AKTIVNI (JEDAN JE + A DRUGI -) I MEĐUSOBNO SE ODOSE KAO ENANTIOMERI;
FIZIČKI I HEMIJSKI SE MEĐUSOBNO NE RAZLIKUJU; PREMA *cis* OBLIKU ODOSE SE KAO DIJASTEROIZOMERI.

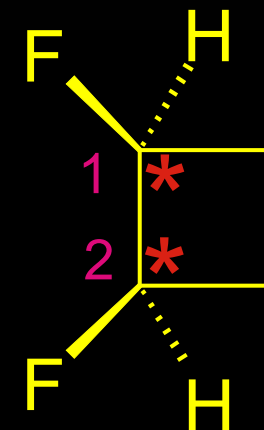


MEZO JEDNENJA

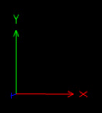
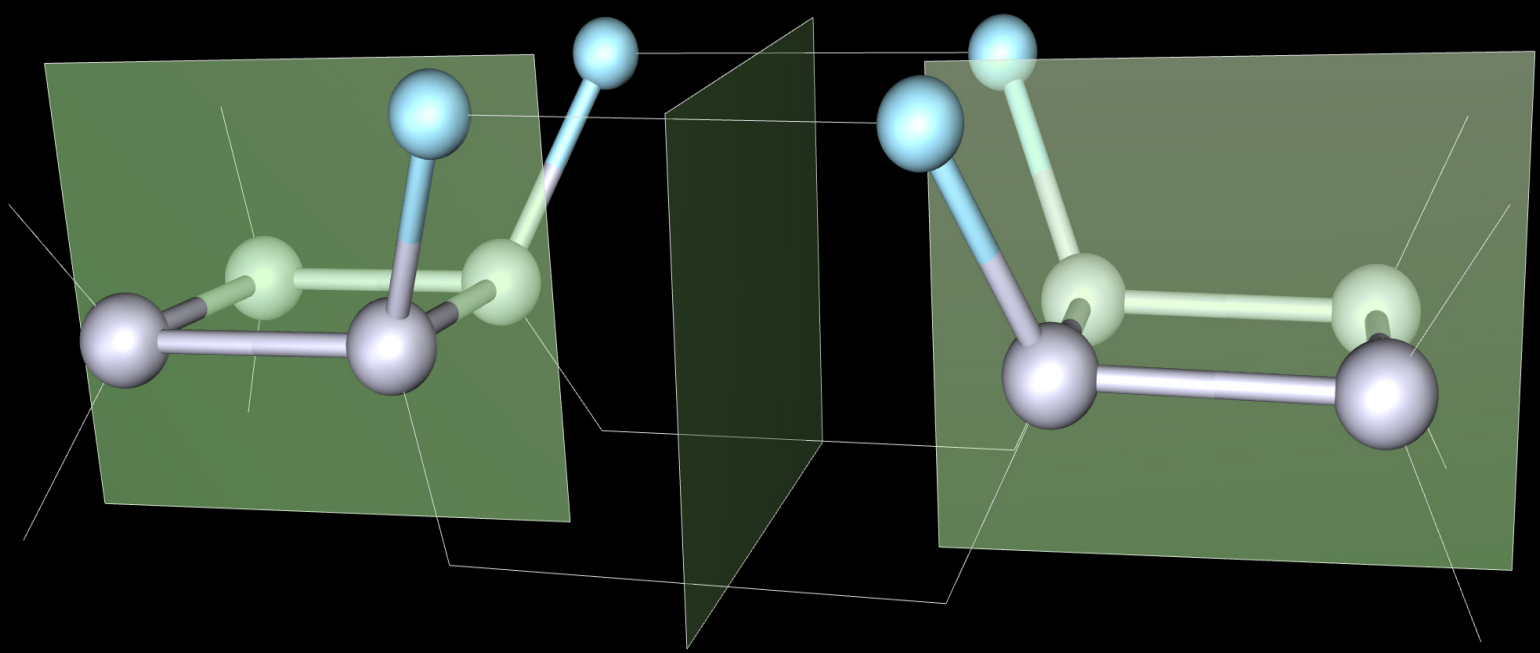
DVA *cis* OBLIKA IMAJU JEDAN ELEMENT SIMETRIJE (RAVAN), NISU OPTIČKI AKTIVNI (OPTIČKA AKTIVNOST = 0) I MEĐUSOBNO SU IDENTIČNI. PREMA *trans* OBLIKU OVAJ MOLEKUL ODNOSI SE KAO DIJASTEREOIZOMER.



(1R,2S)-1,2-DIFLUOR-CIKLOBUTAN



(1S,2R)-1,2-DIFLUOR-CIKLOBUTAN

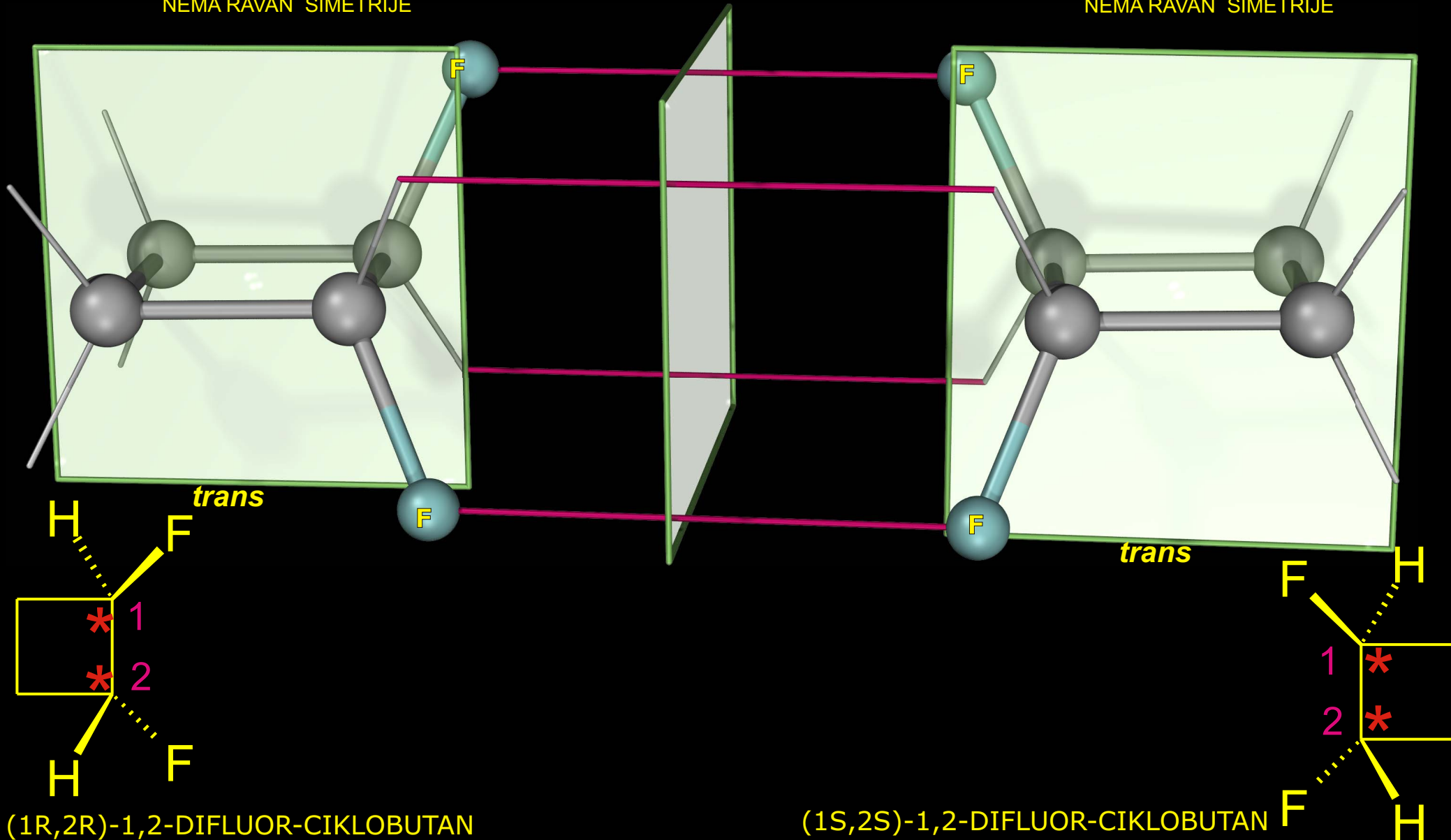


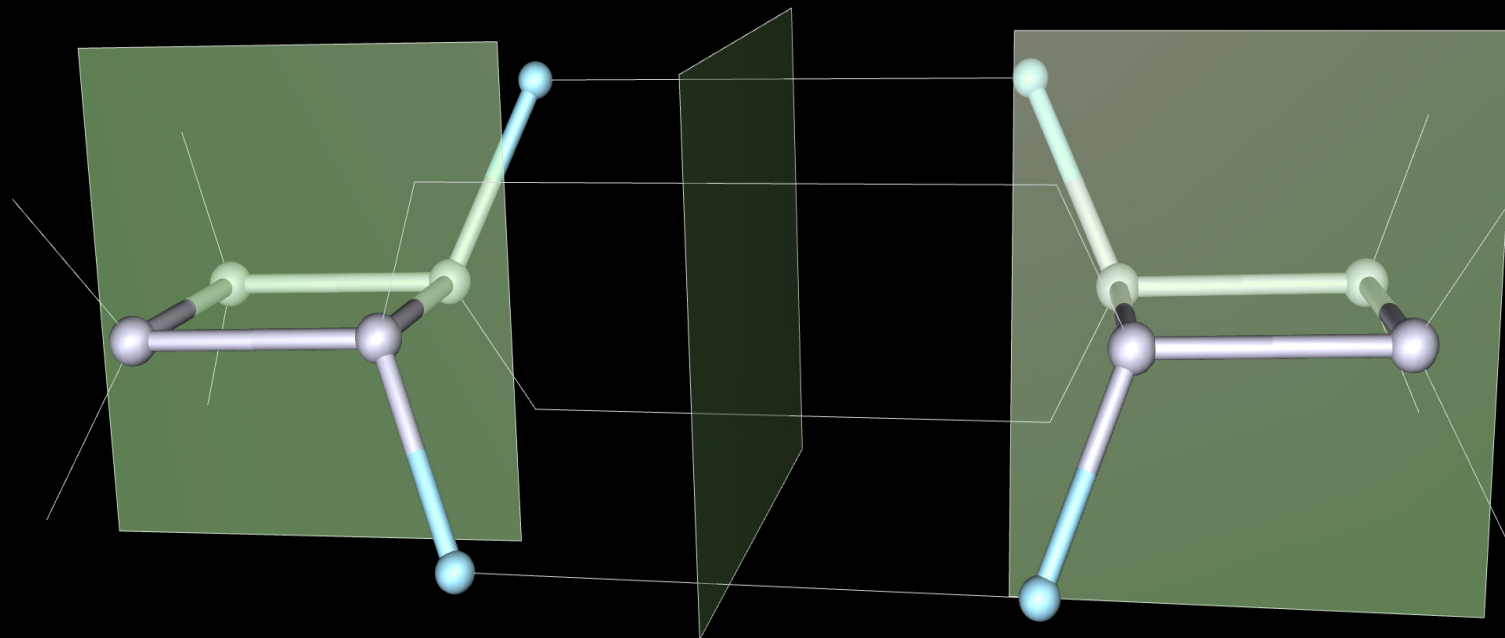
MEZO JEDNENJA

DVA *trans* OBLIKA NEMAJU NI JEDAN ELEMENT SIMETRIJE, OPTIČKI SU AKTIVNI (JEDAN JE + A DRUGI -) I MEĐUSOBNO SE ODNOSI KAO ENANTIOMERI; FIZIČKI I HEMIJSKI SE MEĐUSOBNO NE RAZLIKUJU; PREMA *cis* OBLIKU ODNOSI SE KAO DIJASTEREOIZOMERI.

NEMA RAVAN SIMETRIJE

NEMA RAVAN SIMETRIJE



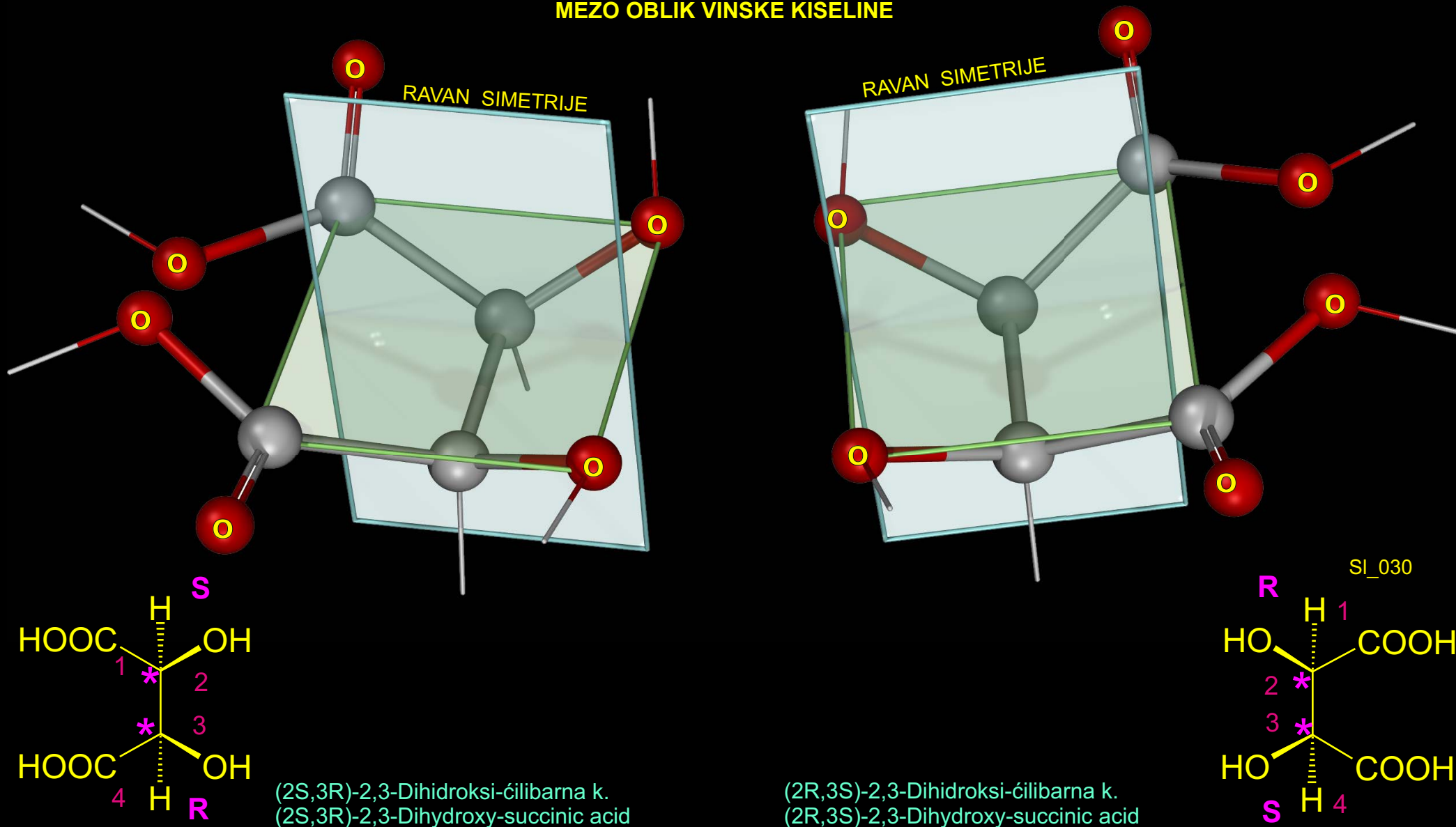


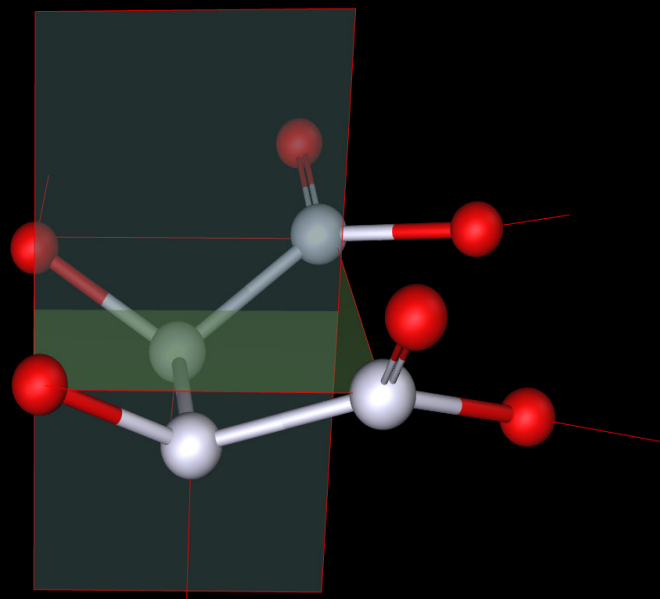
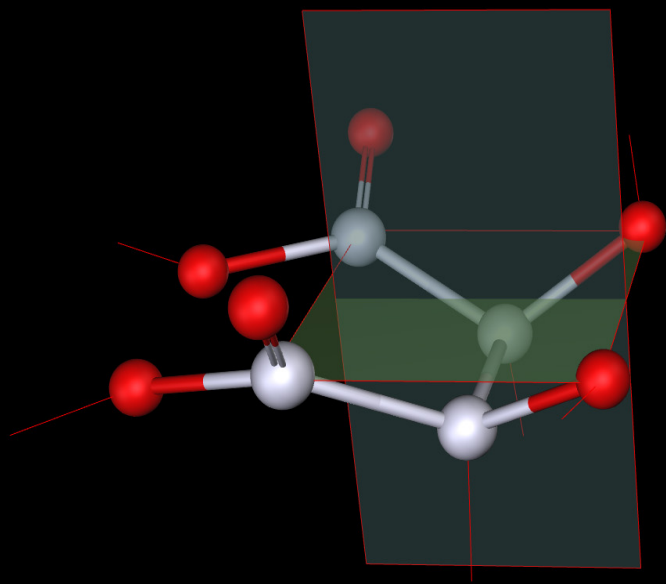


MEZO JEDNENJA

DVA OBLIKA IMAJU JEDAN ELEMENT SIMETRIJE (RAVAN), NISU OPTIČKI AKTIVNI (OPTIČKA AKTIVNOST = 0) I MEĐUSOBNO SU IDENTIČNI. PREMA DRUGOM OBLIKU (KOJI SE NAZIVA *d,l*) OVAJ MOLEKUL ODNOSI SE KAO DIJASTEREOIZOMER.

MEZO OBLIK VINSKE KISELINE

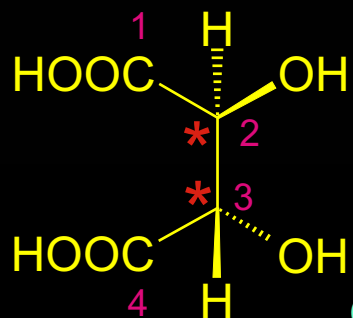
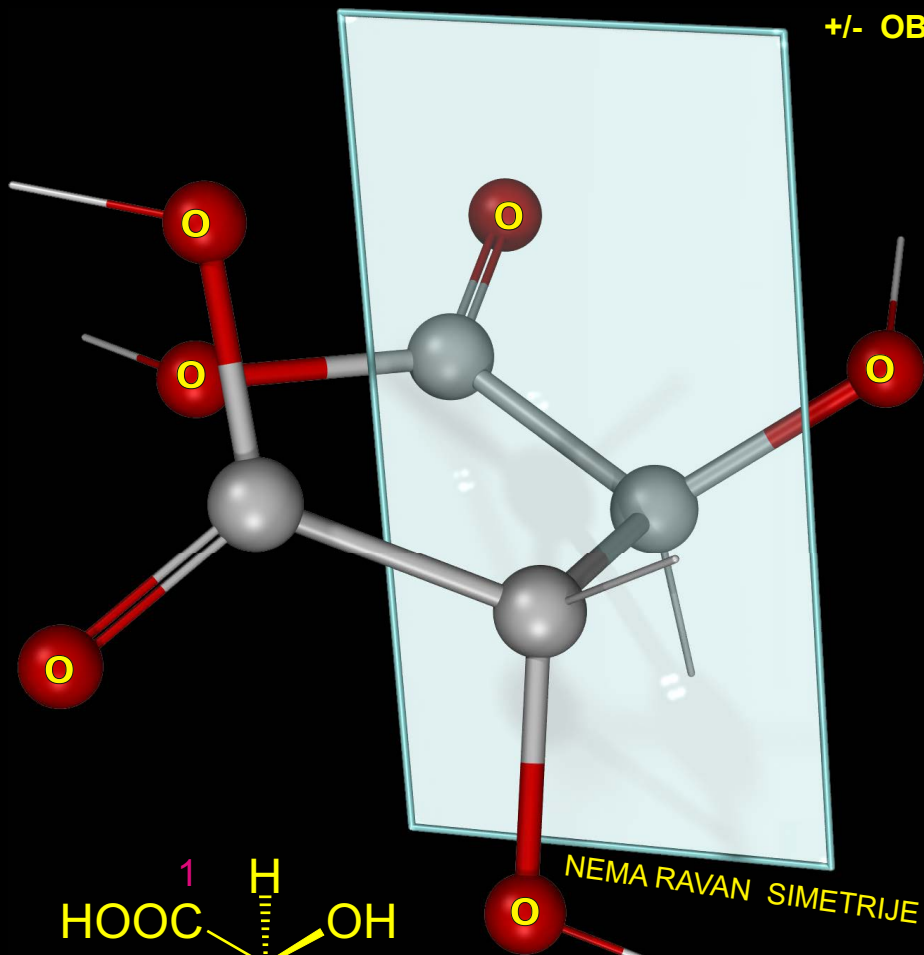




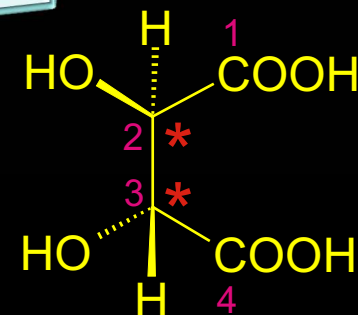
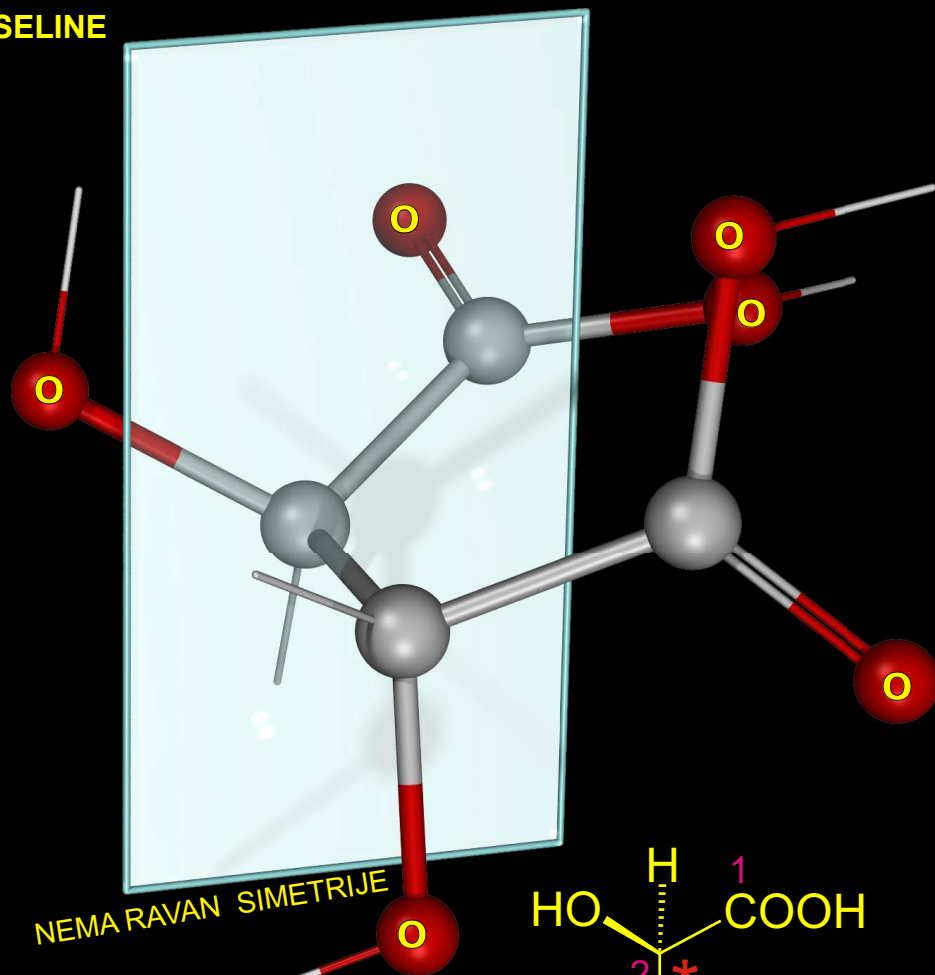
MEZO JEDNJENJA

DVA *d,l* OBLIKA NEMAJU NI JEDAN ELEMENT SIMETRIJE, OPTIČKI SU AKTIVNI (JEDAN JE + A DRUGI -) I MEĐUSOBNO SE ODNOSI KAO ENANTIOMERI; FIZIČKI I HEMIJSKI SE MEĐUSOBNO NE RAZLIKUJU; PREMA **MEZO** OBLIKU ODNOSI SE KAO DIJASTEREOIZOMERI.

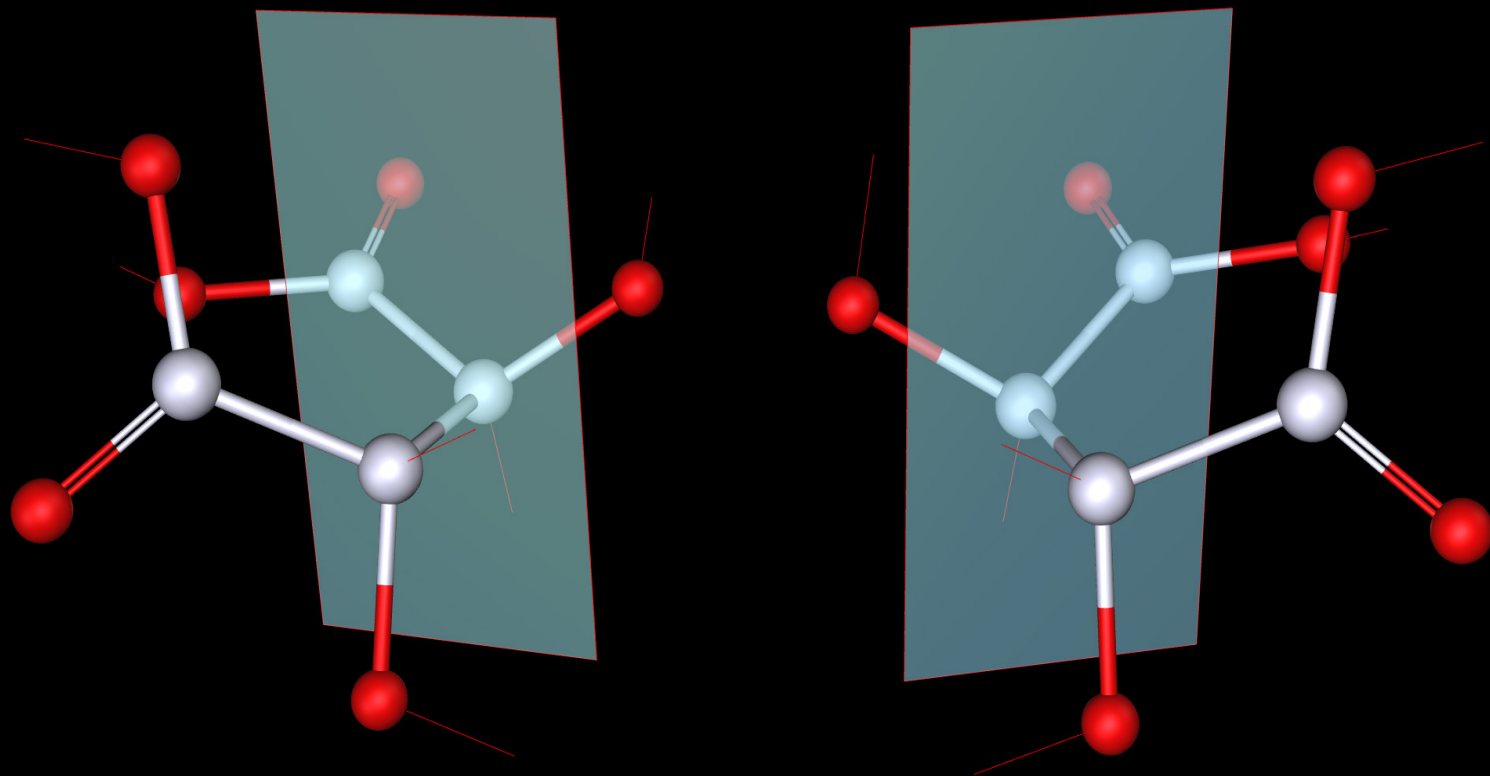
+/- OBLIK VINSKE KISELINE



(2S,3S)-2,3-Dihidroksi-ćilibarna k.
(2S,3S)-2,3-Dihydroxy-succinic acid



(2R,3R)-2,3-Dihidroksi-ćilibarna k.
(2R,3R)-2,3-Dihydroxy-succinic acid



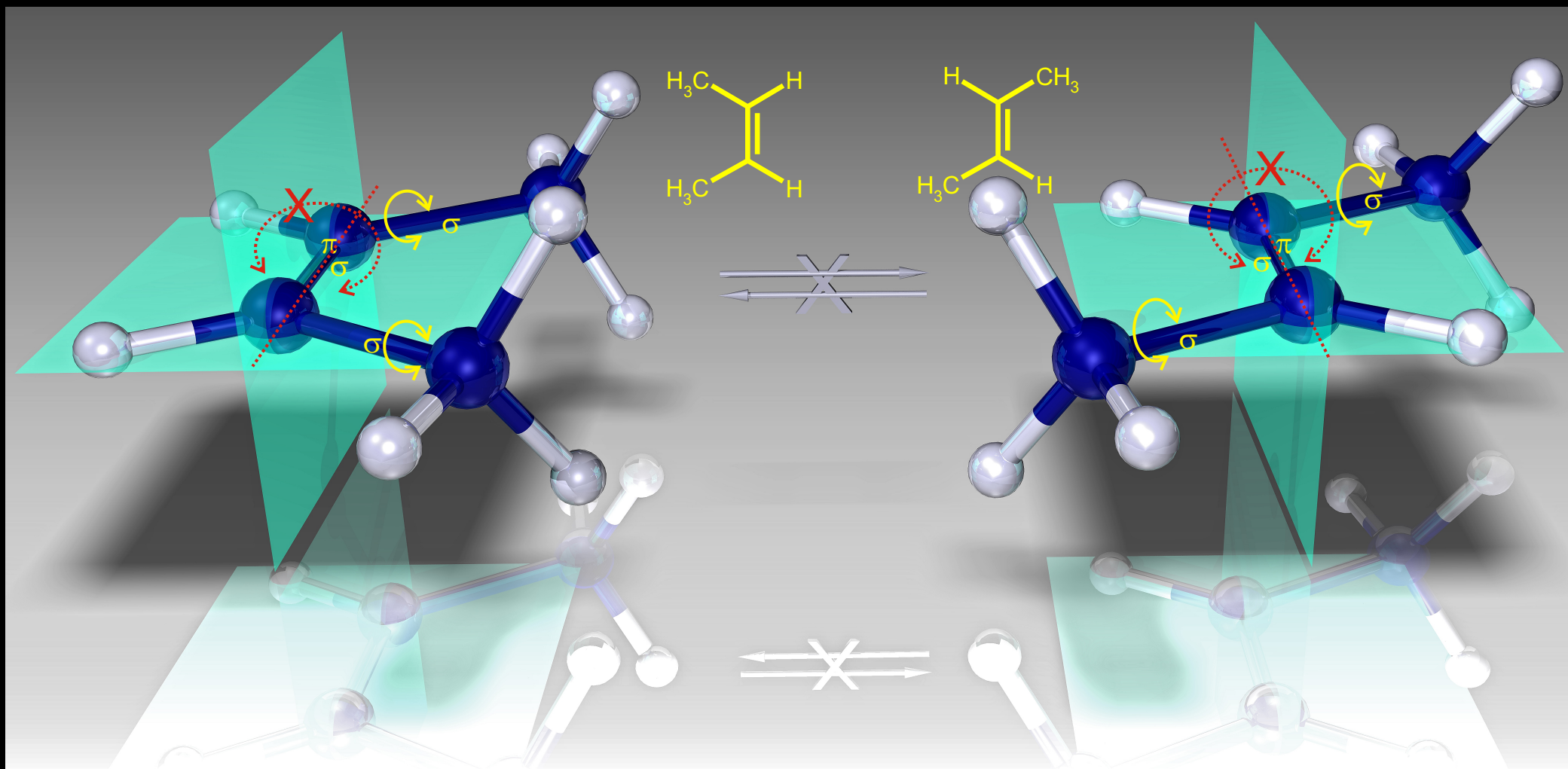


cis-trans i *E/Z* IZOMERIJA KOD ALKENA

- π VEZA NASTAJE BOČNIM PREKLAPANJEM NEHIBRIDIZOVANIH 2p ORBITALA I LEŽI U RAVNI KOJA JE ORTOGONALNA NA RAVAN MOLEKULA

-STOGA JE ROTACIJA OKO C=C VEZE POTPUNO SPREČENA.

-ROTACIJA OKO π VEZE MOGUĆA JE SAMO AKO DOĐE DO HEMIJSKE REAKCIJE RASKIDANJA VEZE (SLIČNO KAO ŠTO NI SUPSTITUENTI NA sp^3 HIBRIDIZOVANOM C ATOMU NE MOGU DA ZAMENJUJU MESTA BEZ RASKIDANJA VEZE)

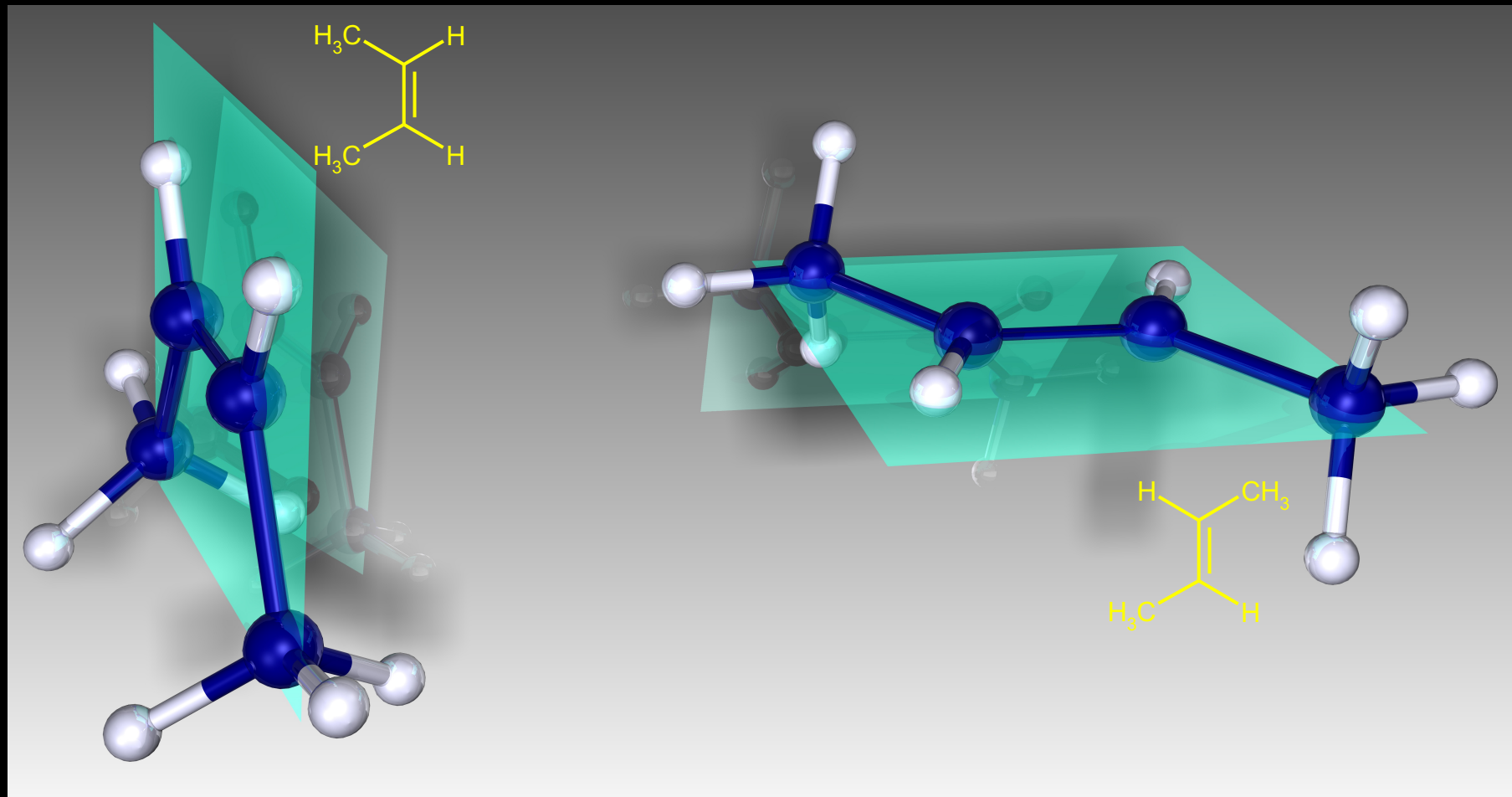


cis-trans i *E/Z* IZOMERIJA KOD ALKENA

-sp² HIBRIDIZOVANI C ATOMI KOJI ČINE C=C VEZU KAO I ATOMI NEPOSREDNO VEZANI ZA NJIH
σ VEZAMA (UKUPNO 6 ATOMA) UVEK ČINE JEDNU RAVAN.

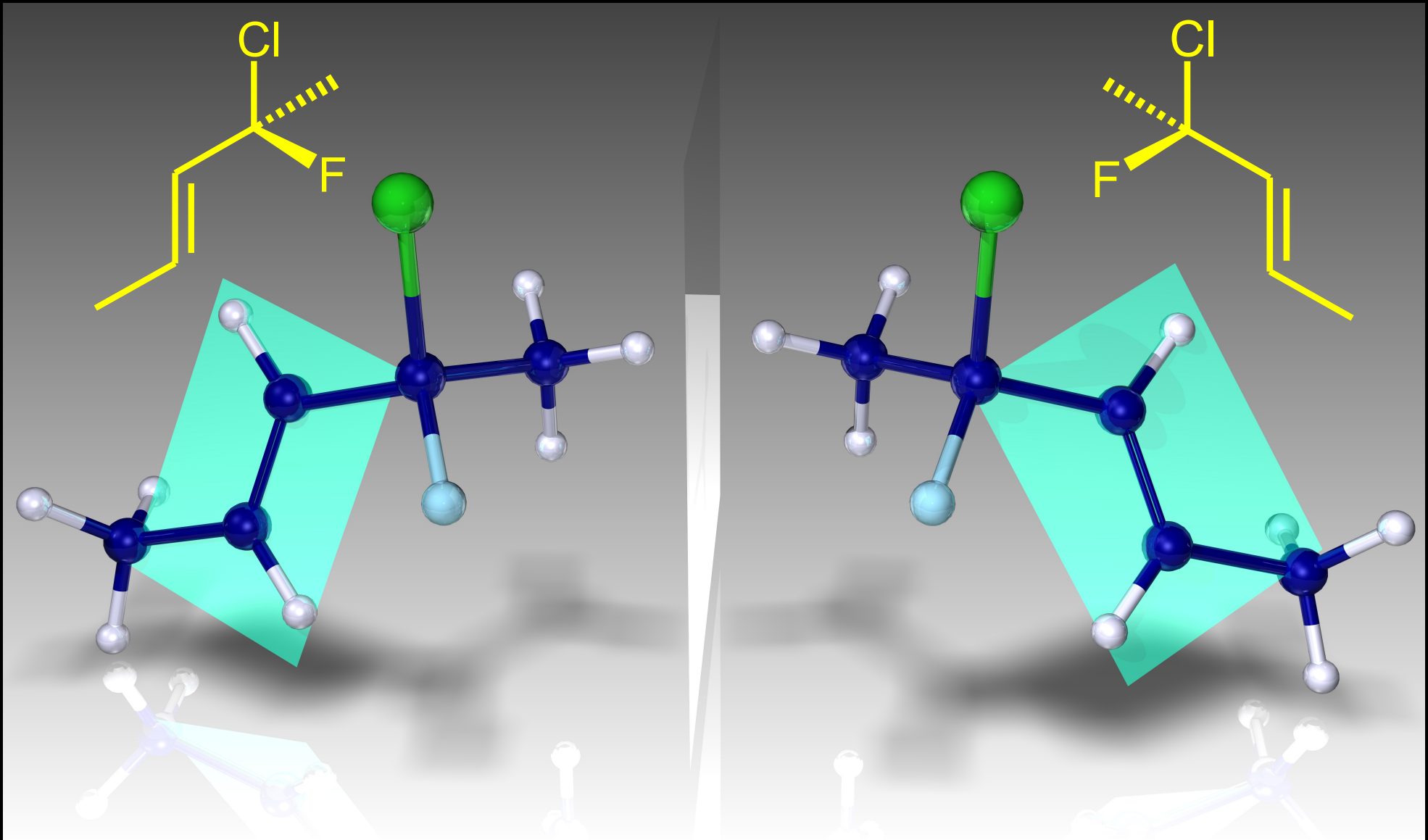
RAVAN KOJU OBRAZUJE 6 ATOMA C=C VEZE UJEDNO JE I RAVAN SIMETRIJE

- POŠTO IMA ELEMENT SIMETRIJE, SAMA C=C VEZA NE MOŽE BITI HIRALNA NITI MOŽE USLOVLJAVATI
OPTIČKU AKTIVNOST MOLEKULA (IZUZETAK SU ALENI ODN. KUMULENI)



cis-trans i *E/Z* IZOMERIJA KOD ALKENA

- MEĐUTIM, AKO HIRALNI CENTRI (tj. NESIMETRIČNO SUPSTITUISANI sp^3 HIBRIDIZOVANI C ATOMI) POSTOJE U MOLEKULU, TADA JE MOLEKUL KAO CELINA HIRALAN I OPTIČKI AKTIVAN, BEZ OBZIRA NA PRISUSTVO C=C VEZE.



cis-trans i *E/Z* IZOMERIJA KOD ALKENA



POSLEDICA POTPUNO SPREČENE ROTACIJE OKO C=C VEZE JESTE POJAVA SPECIFIČNE VRSTE DIJASTEREOIZOMERIJE OZNAČENE KAO *E/Z* IZOMERIJA A TAKOĐE JE POZNATA I KAO *cis/trans* IZOMERIJA ALKENA. NEMA DIREKTNE VEZE SA *cis/trans* IZOMERIJOM PRSTENOVA, KOJA JE ISKLJUČIVO VEZANA ZA KONFIGURACIJU sp^3 HIBRIDIZOVANIH C ATOMA.

NA SLEDEĆIM STRANAMA DETALJNIJE JE PRIKAZANA OVA VRSTA IZOMERIJE.

DODATAK

REALNA (FIZIČKA) KONFIGURACIJA C=C VEZE, KAO I KONFIGURACIJA sp^3 C ATOMA, UVEK SE ODREĐUJE SPEKTROSKOPSKI ODN. RENTGENOSTRUKTURNOM ANALIZOM.

KADA JE STRUKTURA MOLEKULA, UKLJUČUJUĆI I STEREOHEMIJU, POZNATA, PRIKAZUJE SE LINIJSKIM STRUKTURNIM FORMULAMA. GDE JE TO POTREBNO, KORISTE SE I KLINASTE VEZE. DAKLE, TAČNA STRUKTURA MOLEKULA MOŽE SE POTPUNO DEFINISATI ISKLJUČIVO GRAFIČKI.

ALTERNATIVNO, TAČNA STRUKTURA MOLEKULA MOŽE SE POTPUNO DEFINISATI I TEKSTUALNO (ALFANUMERIČKI), PRIMENOM SISTEMATSKE NOMENKLATURE, UKLJUČUJUĆI TU I R/S I *E/Z* SISTEM.

KAO ŠTO JE RANIJE POMENUTO, IZMEĐU 2D STRUKTURNE FORMULE I SISTEMATSKOG HEMIJSKOG IMENA POSTOJI POTPUNA KORESPONDENCIJA. NJIHOVA UZAJAMNA KONVERZIJA MOŽE SE VRŠITI MANUELNO ILI PREKO MATEMATIČKIH ALGORITAMA, IMPLEMENTIRANIH U KOMPJUTERSKE PROGRAME. U SAVREMENOJ LITERaturi UOBIČAJENO SE PORED STRUKTURNE FORMULE NAVODI I PUNO HEMIJSKO IME.

STEREOHEMIJSKI ODNOSI SUPSTITUENATA NA C=C VEZI: PRIMER



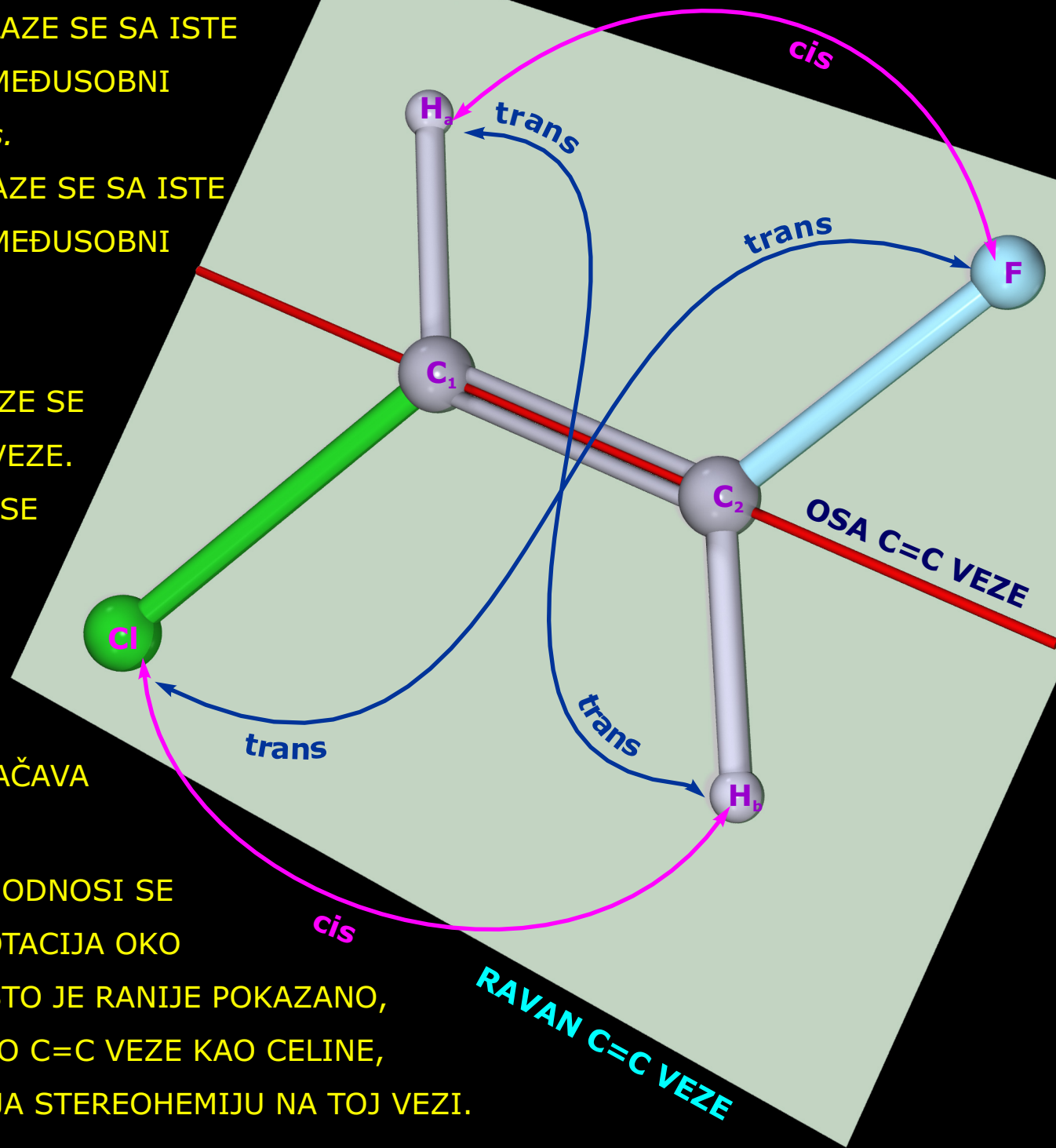
1. SUPSTITUENTI Cl I H_b NALAZE SE SA ISTE STRANE C=C VEZE. NJIHOV MEĐUSOBNI ODNOS SE OZNAČAVA KAO *is*.

2. SUPSTITUENTI F I H_a NALAZE SE SA ISTE STRANE C=C VEZE. NJIHOV MEĐUSOBNI ODNOS SE OZNAČAVA KAO *cis*.

3. SUPSTITUENTI Cl I F NALAZE SE SA SUPROTNE STRANE C=C VEZE. NJIHOV MEĐUSOBNI ODNOS SE OZNAČAVA KAO *trans*.

4. SUPSTITUENTI H_a I H_b NALAZE SE SA SUPROTNE STRANE C=C VEZE. NJIHOV MEĐUSOBNI ODNOS SE OZNAČAVA KAO *trans*.

PRIKAZANI STEREOHEMIJSKI ODNOSI SE NE MOGU MENJATI, JER JE ROTACIJA OKO C=C VEZE SPREČENA. (KAO ŠTO JE RANIJE POKAZANO, NIJE SPREČENA ROTACIJA OKO C=C VEZE KAO CELINE, TJ. OKO OSE, ALI TO NE MENJA STEREOHEMIJU NA TOJ VEZI.



cis-trans DIJASTEREOMERIJA KOD DISUPSTITUISANIH ALKENA

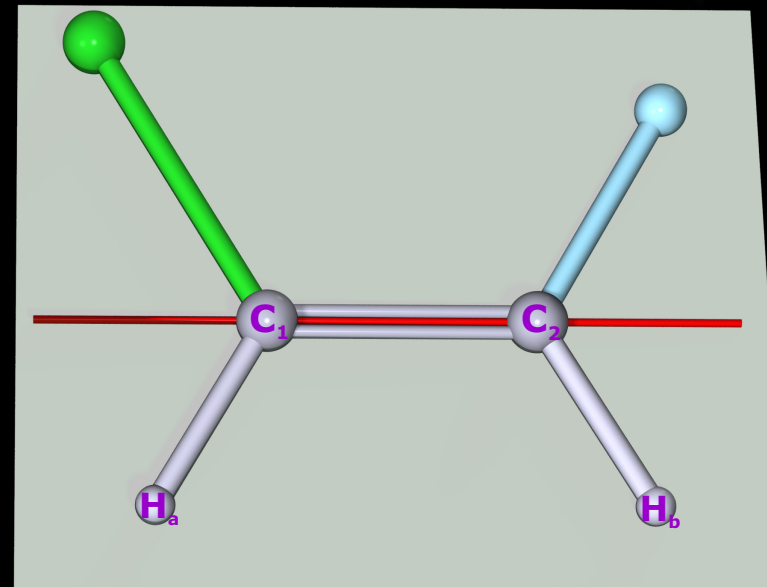


KADA JE DVOSTRUKA VEZA DISUPSTITUISANA, DAKLE KADA IMA **DVA SUPSTITUENTA RAZLIČITA OD VODONIKA**, TADA SE MOŽE NEPOSREDNO PRIMENITI IMENOVANJE KONFIGURACIJE PREMA ***cis-trans*** SISTEMU.

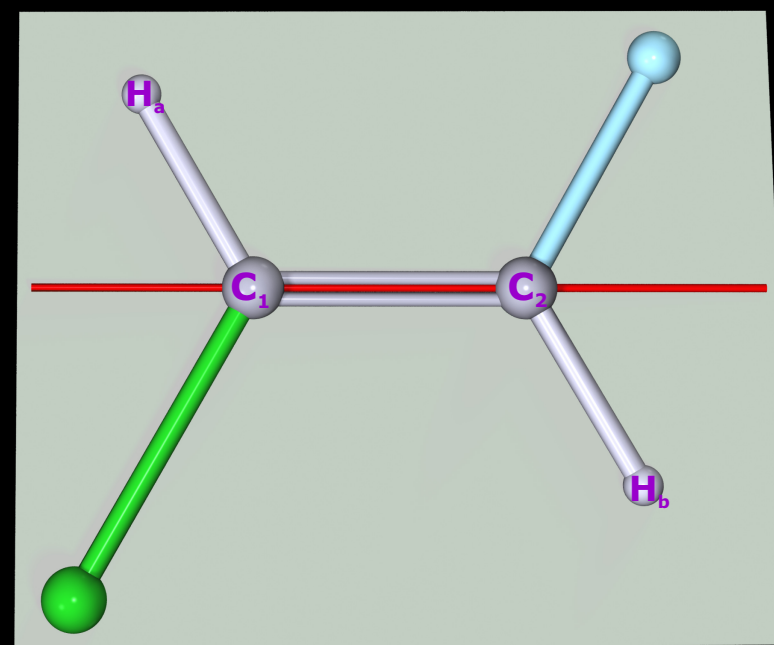
DVOSTRUKA VEZA IMA ***cis*** KONFIGURACIJU AKO SU DVA H-ATOMA (H_a I H_b) SA ISTE STRANE DVOSTRUKE VEZE, SLIKA 1.

DVOSTRUKA VEZA IMA ***trans*** KONFIGURACIJU, AKO SU DVA H-ATOMA (H_a I H_b) SA SUPROTNIH STRANA DVOSTRUKE VEZE, SLIKA 2.

ISTI TIP DIJASTEROMERIJE POSTOJI I KOD TRISUPSTITUISANIH I TETRASUPSTITUISANIH DVOSTRUkih VEZA, ALI SE ***cis-trans*** SISTEM NE MOŽE NEPOSREDNO I JEDNOZNAČNO PRIMENITI. UMESTO TOGA, KORISTI SE UNIVERZALNI *E/Z* SISTEM.



SLIKA 1. *cis* DIJASTEREOMER



SLIKA 2. *trans* DIJASTEREOMER

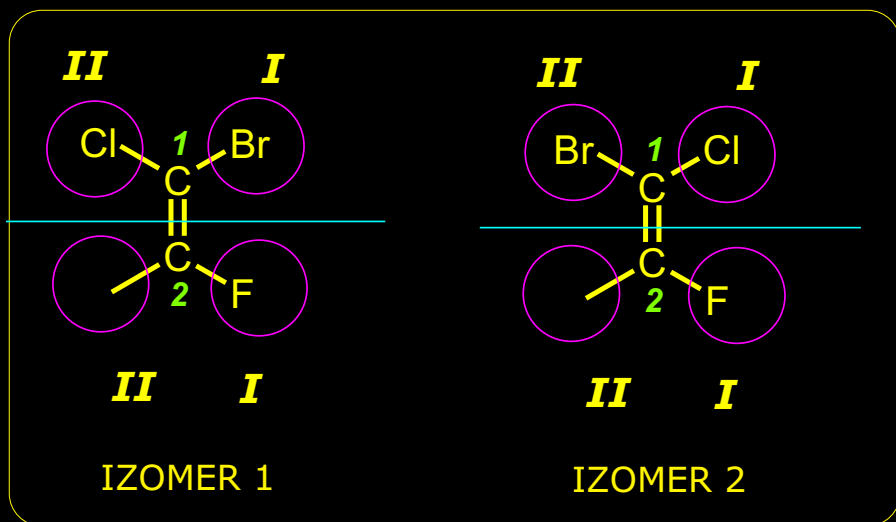
E-Z NOMENKLATURA KOD ALKENA

KONFIGURACIJA NA C=C VEZI ODREĐUJE SE PREMA SLEDEĆIM PRAVILIMA:

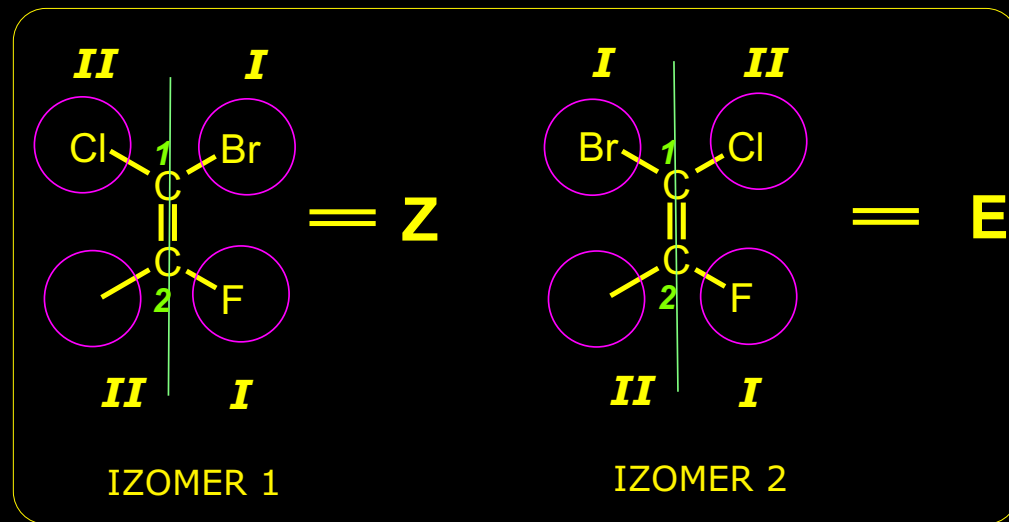
1. UGLJENIKOVI ATOMI KOJI ČINE DVOSTRUKU VEZU, C_1 i C_2 , POSMATRAJU SE ODVOJENO (SVETLOPLAVA LINIJA). NA ATOMIMA C_1 i C_2 , ODREDE SE PRIORITETI SUPSTITUENATA, PREMA ISTIM PRAVILIMA KOJA SE PRIMENJUJU KOD R/S NOMENKLATURE. (RAZLIKE U ATOMSKOM BROJU, STEPEN GRANANJA UGLJENIČNOG NIZA, PRISUSTVO FUNKCIONALNIH GRUPA). NA JEDNOSTAVNOM PRIMERU IZOMERA 1 I IZOMERA 2 TO IZGLEDA KAO ŠTO JE PRIKAZANO NA SL. A. (PRIORITETI SU OBELEŽENI SA **I** i **II**).

2. ODREĐIVANJE (IMENOVANJE) KONFIGURACIJE C=C VEZE

UKOLIKO DVA SUPSTITUENTA ISTOG PRIORITETA, NA ATOMIMA C_1 i C_2 , LEŽE SA ISTE STRANE C=C VEZE (ZELENA LINIJA), KONFIGURACIJA C=C VEZE JE **Z** (ANALOGNO *cis*). UKOLIKO DVA SUPSTITUENTA ISTOG PRIORITETA, LEŽE SA SUPROTNE STRANE C=C VEZE, KONFIGURACIJA C=C VEZE JE **E** (ANALOGNO *trans*), SL. B.



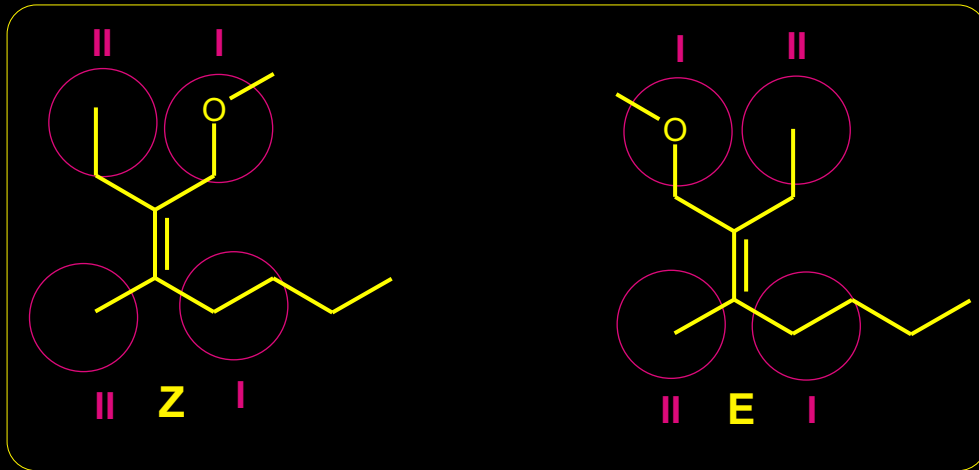
SLIKA A



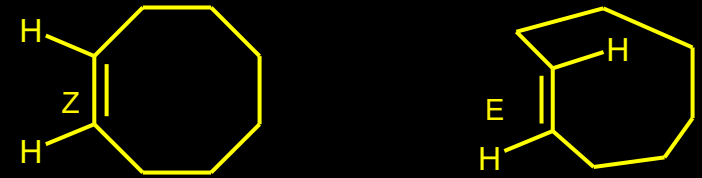
SLIKA B

E-Z NOMENKLATURA KOD ALKENA - PRIMERI

1.

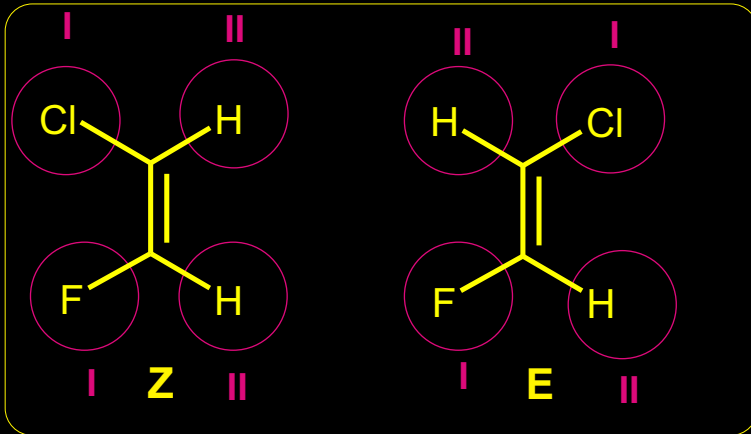


2.

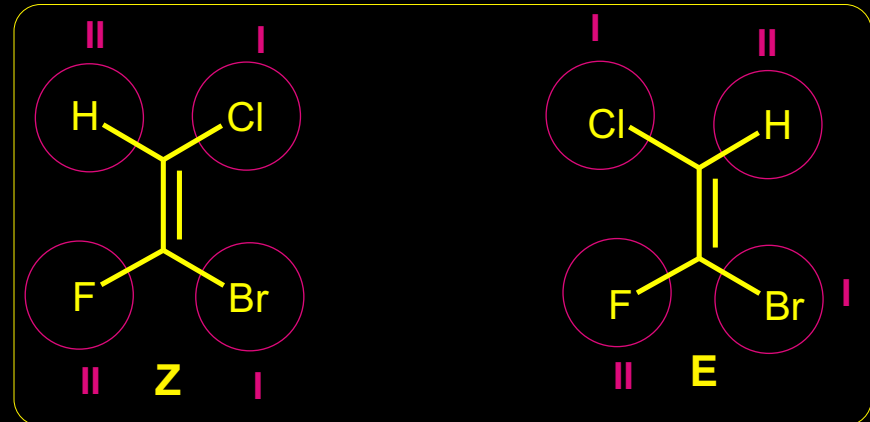


CIKLOOKTEN

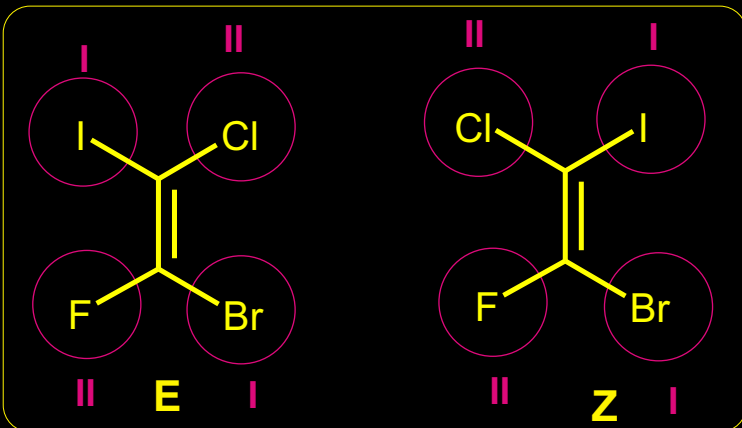
3.



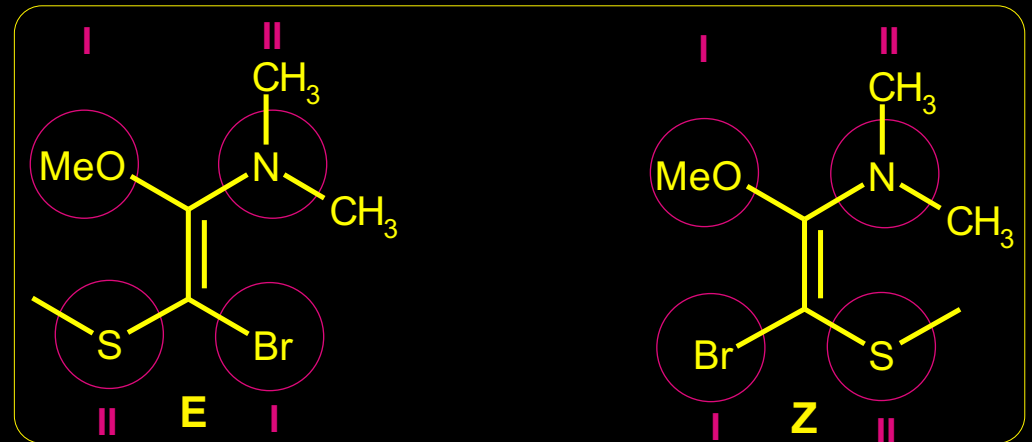
4.



5.

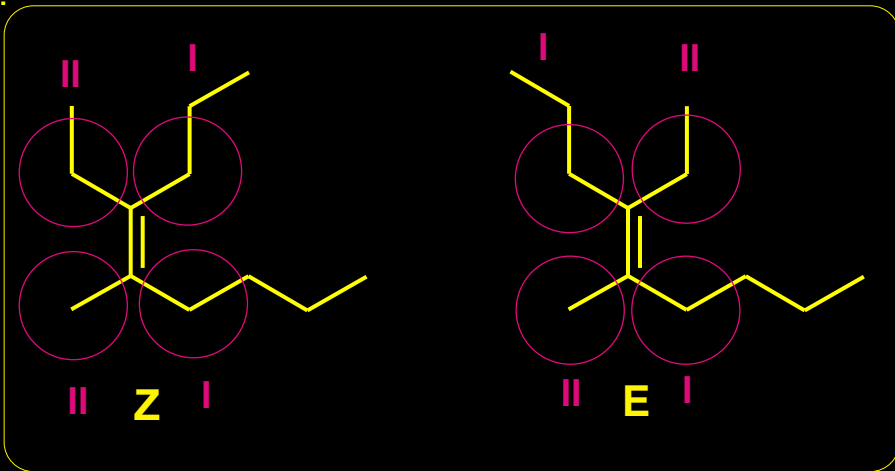


6.

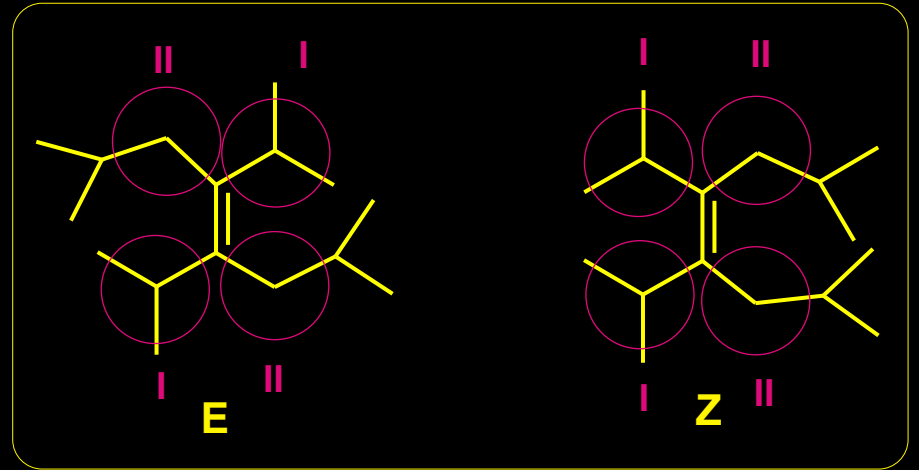


E-Z NOMENKLATURA KOD ALKENA - PRIMERI

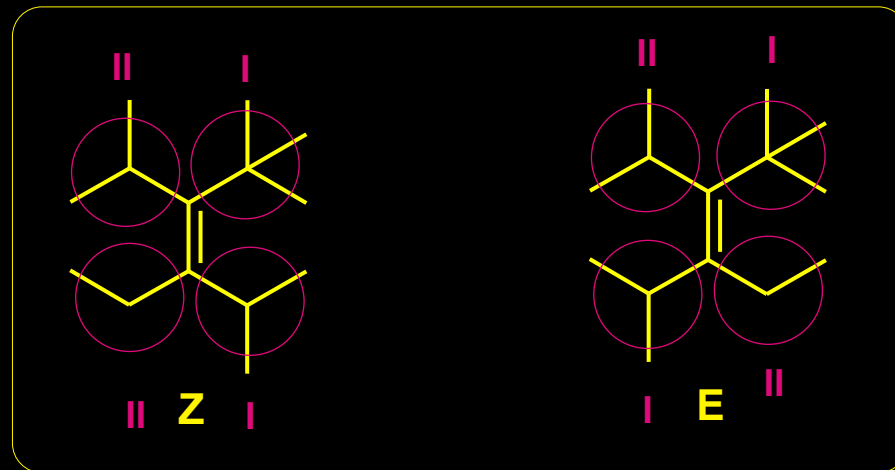
7.



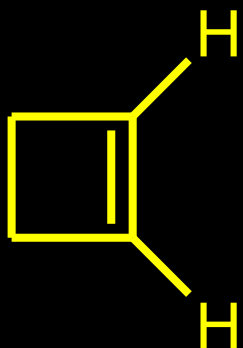
8.



9.



cis/trans DIJASTEREOIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



cis CIKLOBUTEN.

POSTOJI.

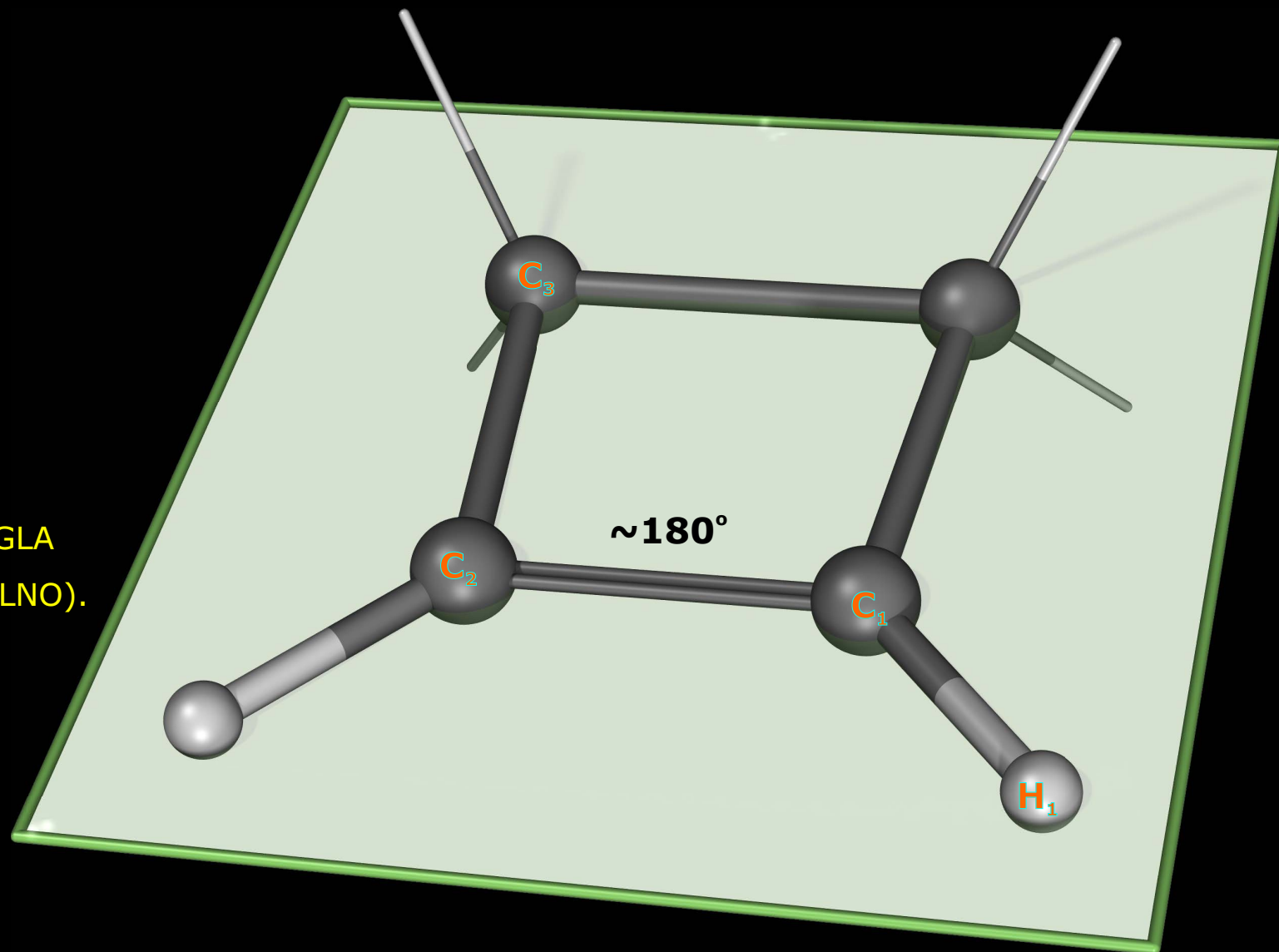
NEMA POSEBAN STERNI

NAPON ZBOG *cis*

KONFIGURACIJE C=C VEZE.

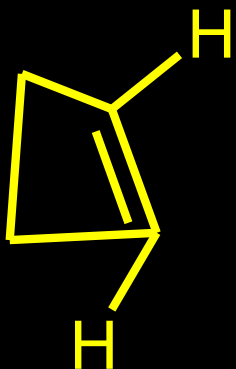
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 180^\circ$ (OPTIMALNO).



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM

cis/trans DIJASTEROIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



trans CIKLOBUTEN.

NE POSTOJI

ZBOG EKSTREMNOG STERNOG

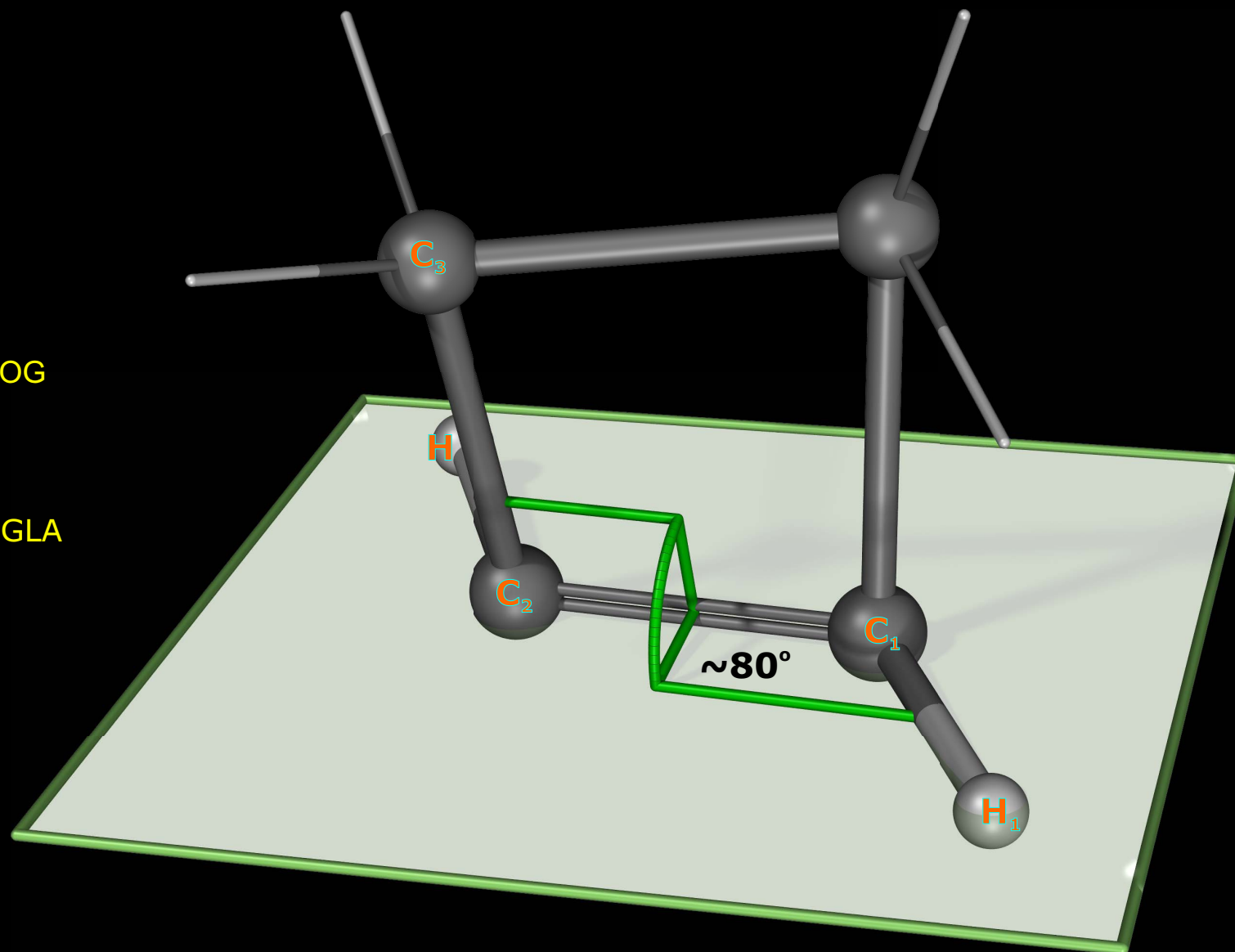
NAPONA KOJI UNOSI

trans C=C VEZA.

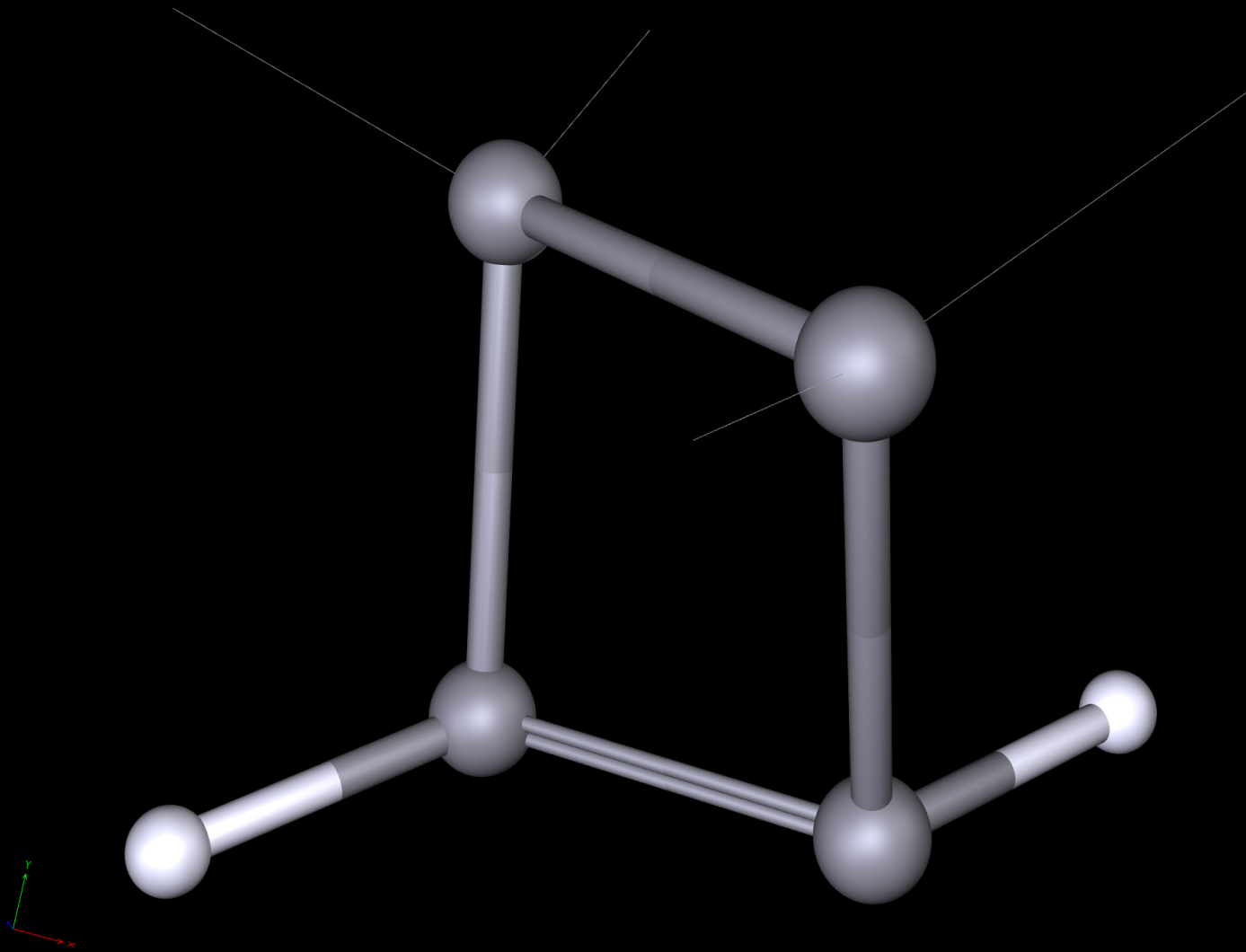
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 80^\circ$;

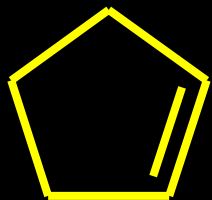
IDEALNO: 0° .



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM



cis/trans DIJASTEREOIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



cis CIKLOPENTEN.

POSTOJI.

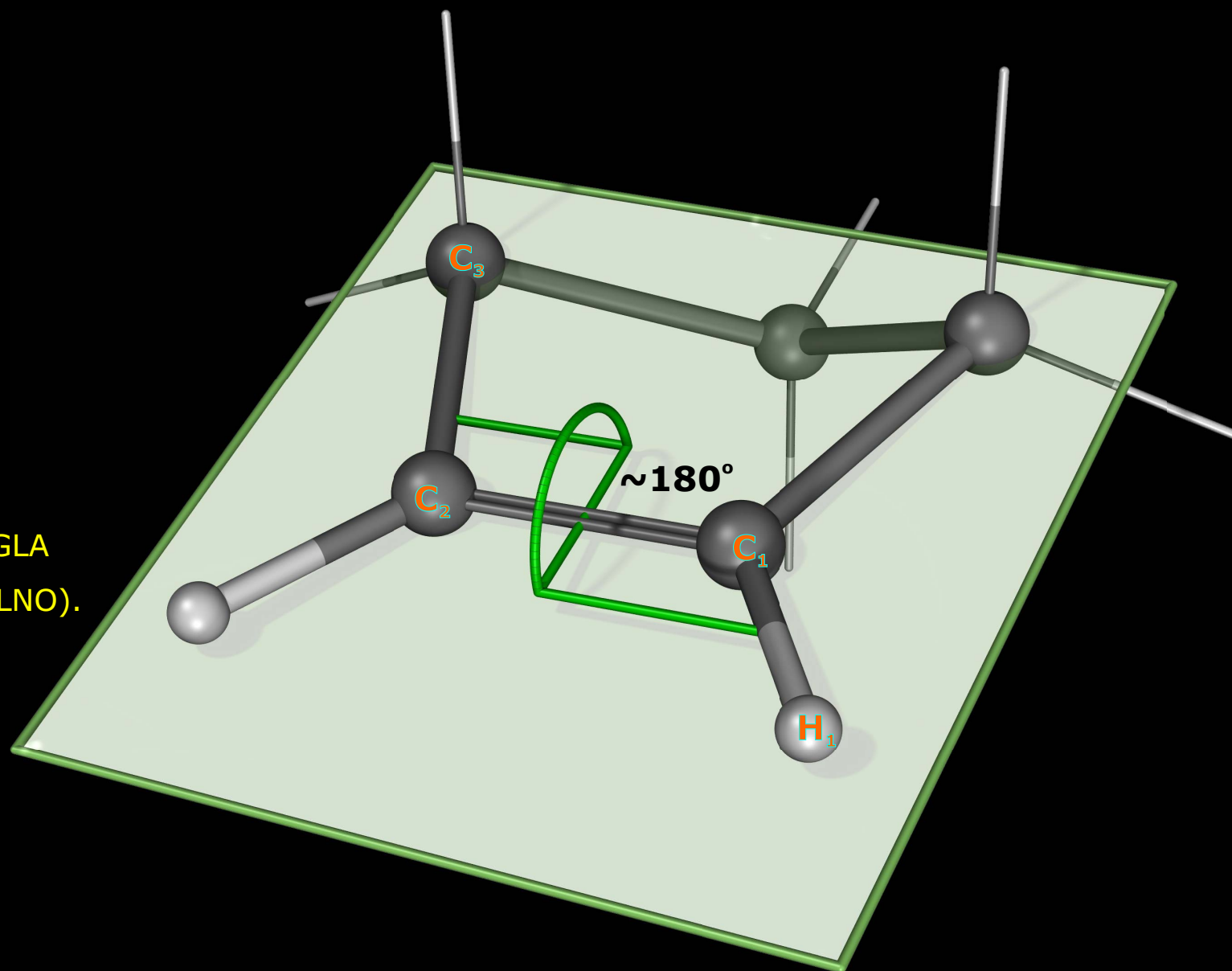
NEMA POSEBAN STERNI

NAPON ZBOG *cis*

KONFIGURACIJE C=C VEZE.

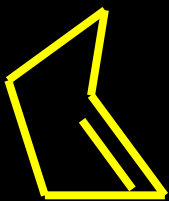
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 180^\circ$ (OPTIMALNO).



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM

cis/trans DIJASTEROEIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



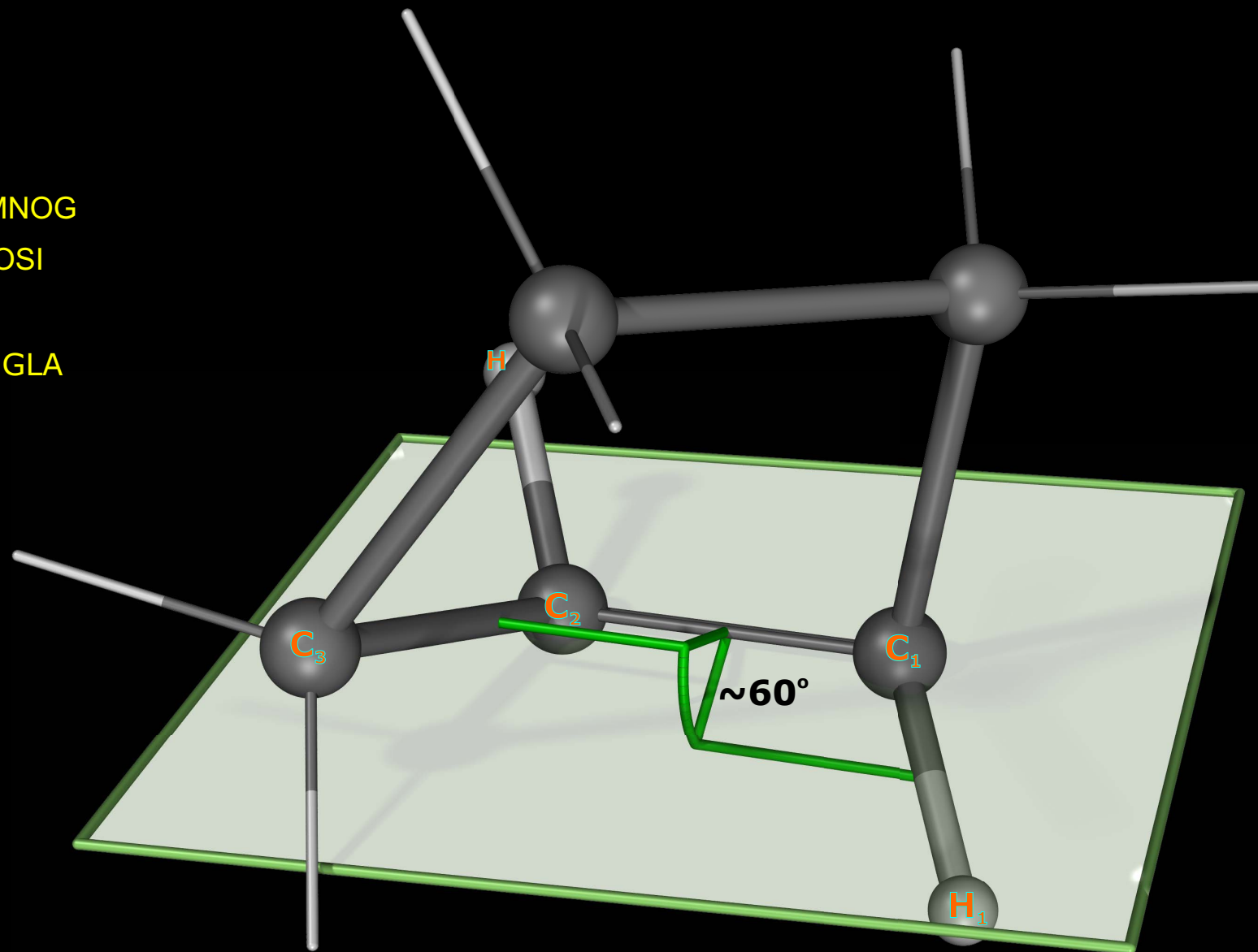
trans CIKLOPENTEN.

NE POSTOJI ZBOG EKSTREMNOG
STERNOG NAPONA KOJI UNOSI
trans C=C VEZA.

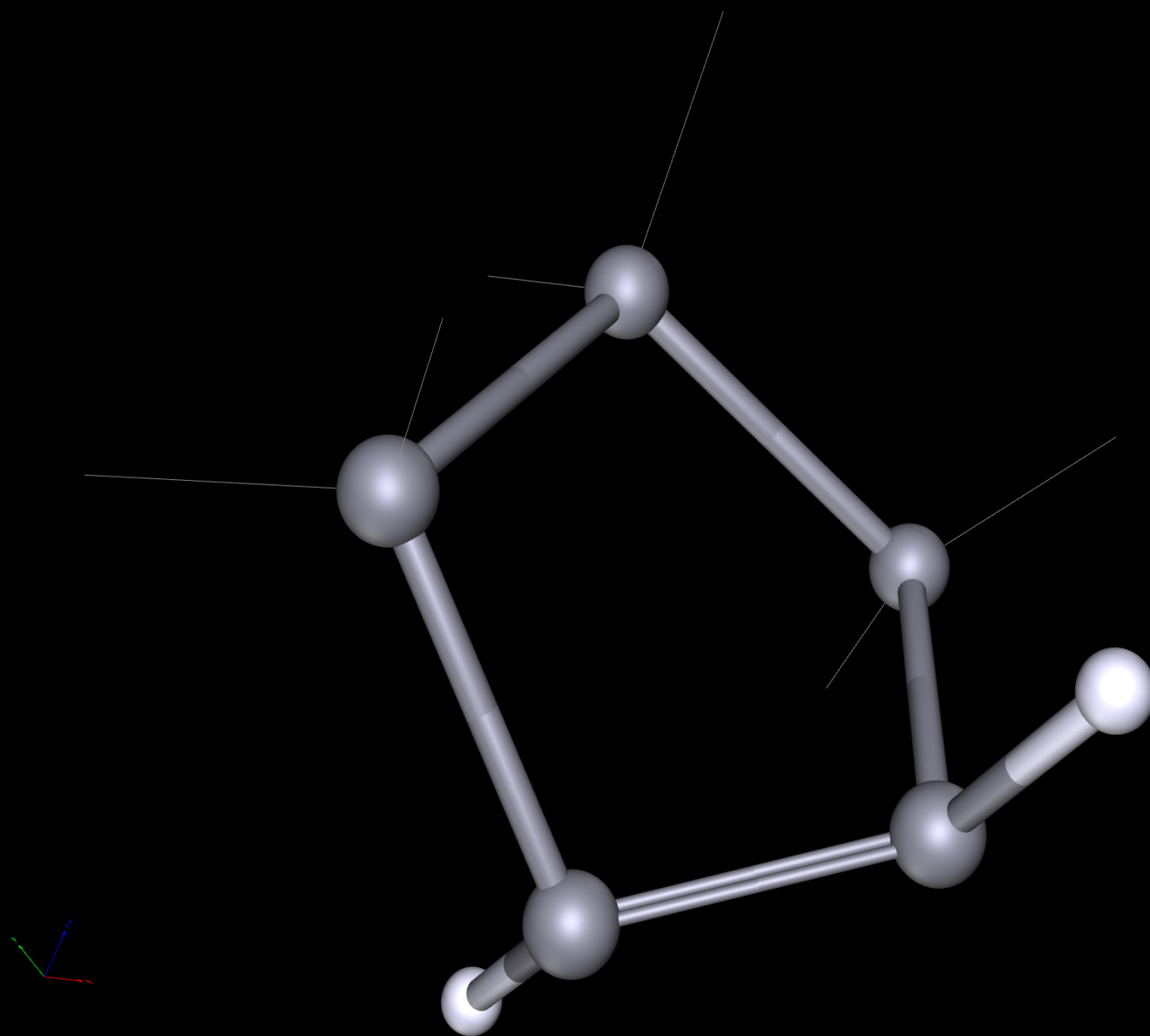
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 60^\circ$;

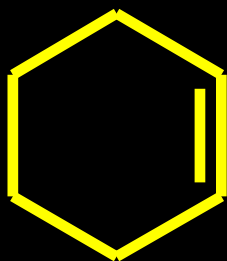
IDEALNO: 0° .



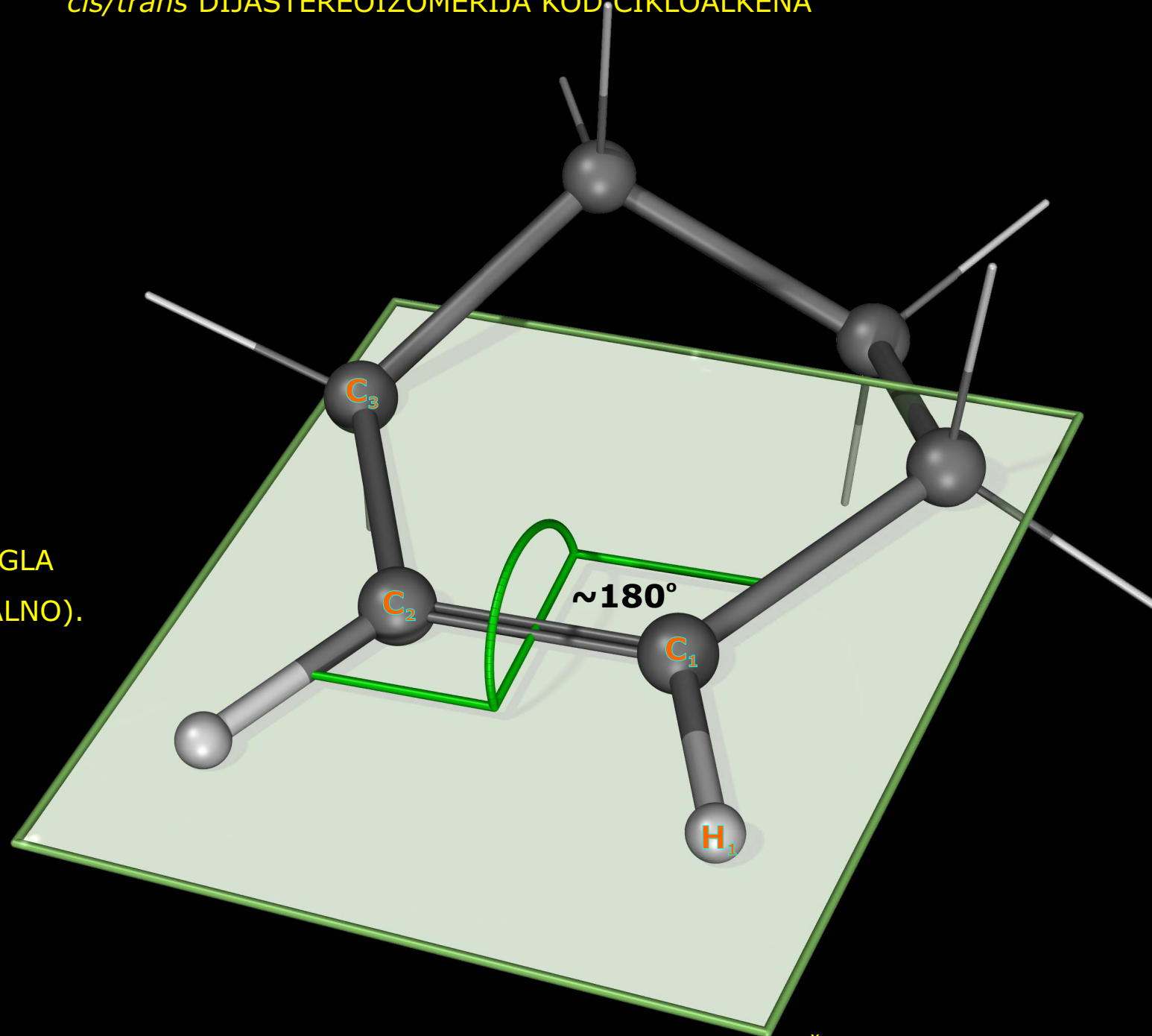
NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM



cis/trans DIJASTEREOIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



cis CIKLOHEKSEN.
POSTOJI.
NEMA POSEBAN STERNI
NAPON ZBOG *cis*
KONFIGURACIJE C=C VEZE.
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA
 $H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 180^\circ$ (OPTIMALNO).



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM

cis/trans DIJASTEROIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



trans CIKLOHEKSEN.

NE POSTOJI

ZBOG VISOKOG STERNOG

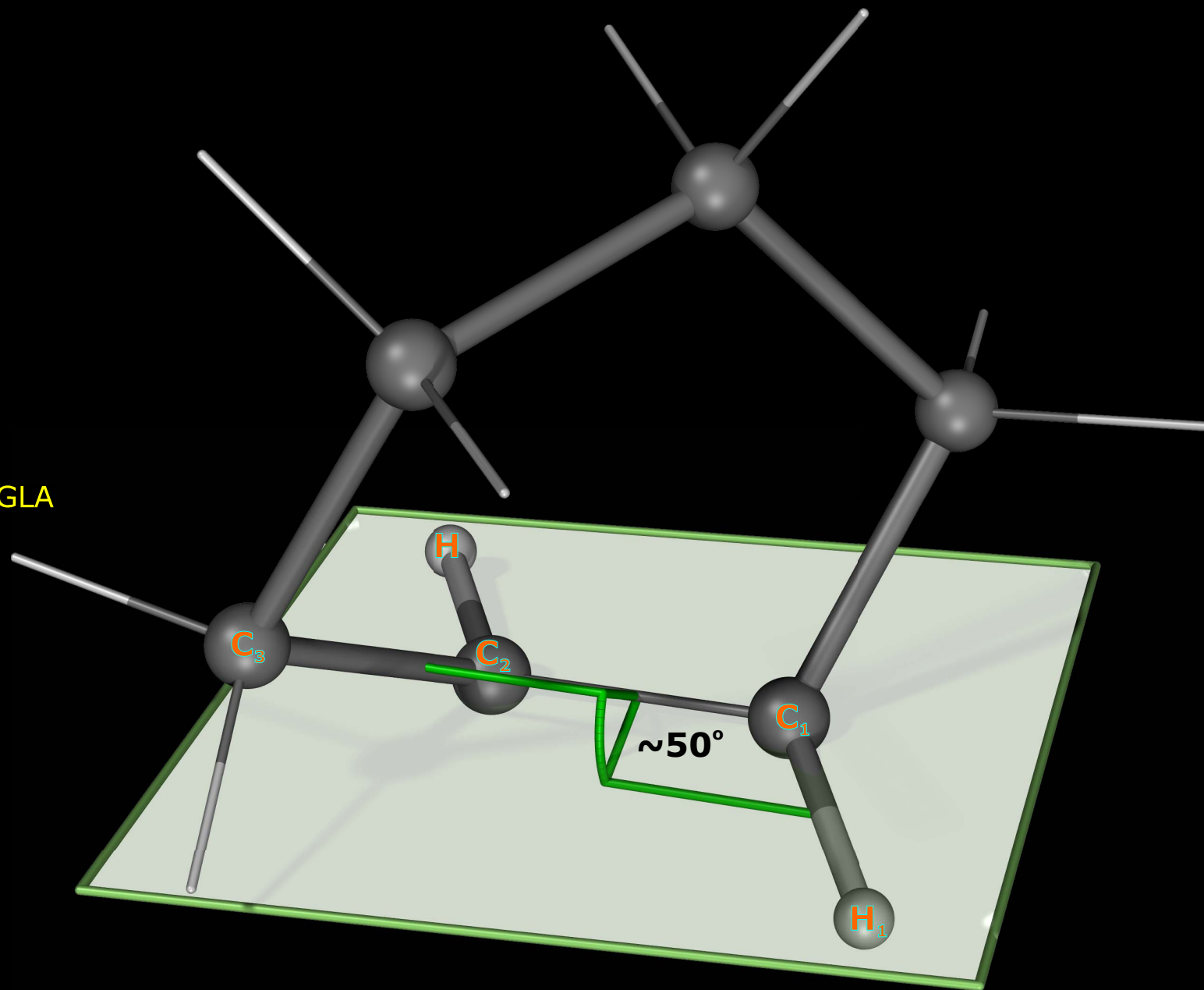
NAPONA KOJI UNOSI

trans C=C VEZA.

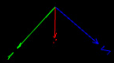
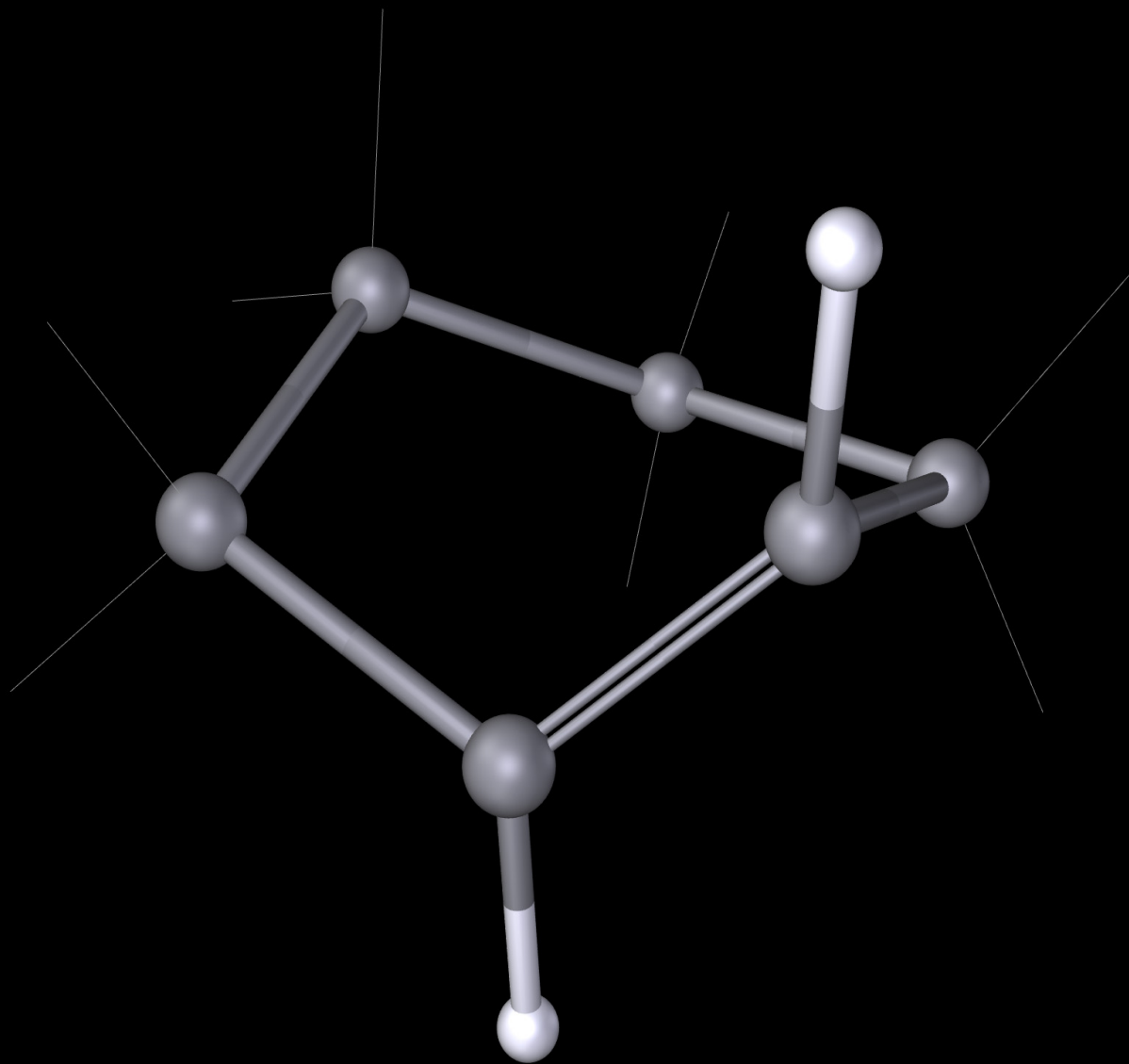
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 50^\circ$;

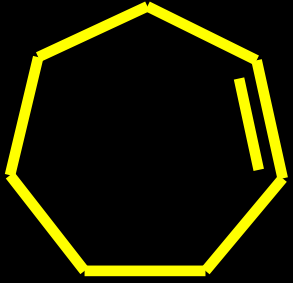
IDEALNO: 0° .



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM



cis/trans DIJASTEROIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



cis CIKLOHEPTEN.

POSTOJI.

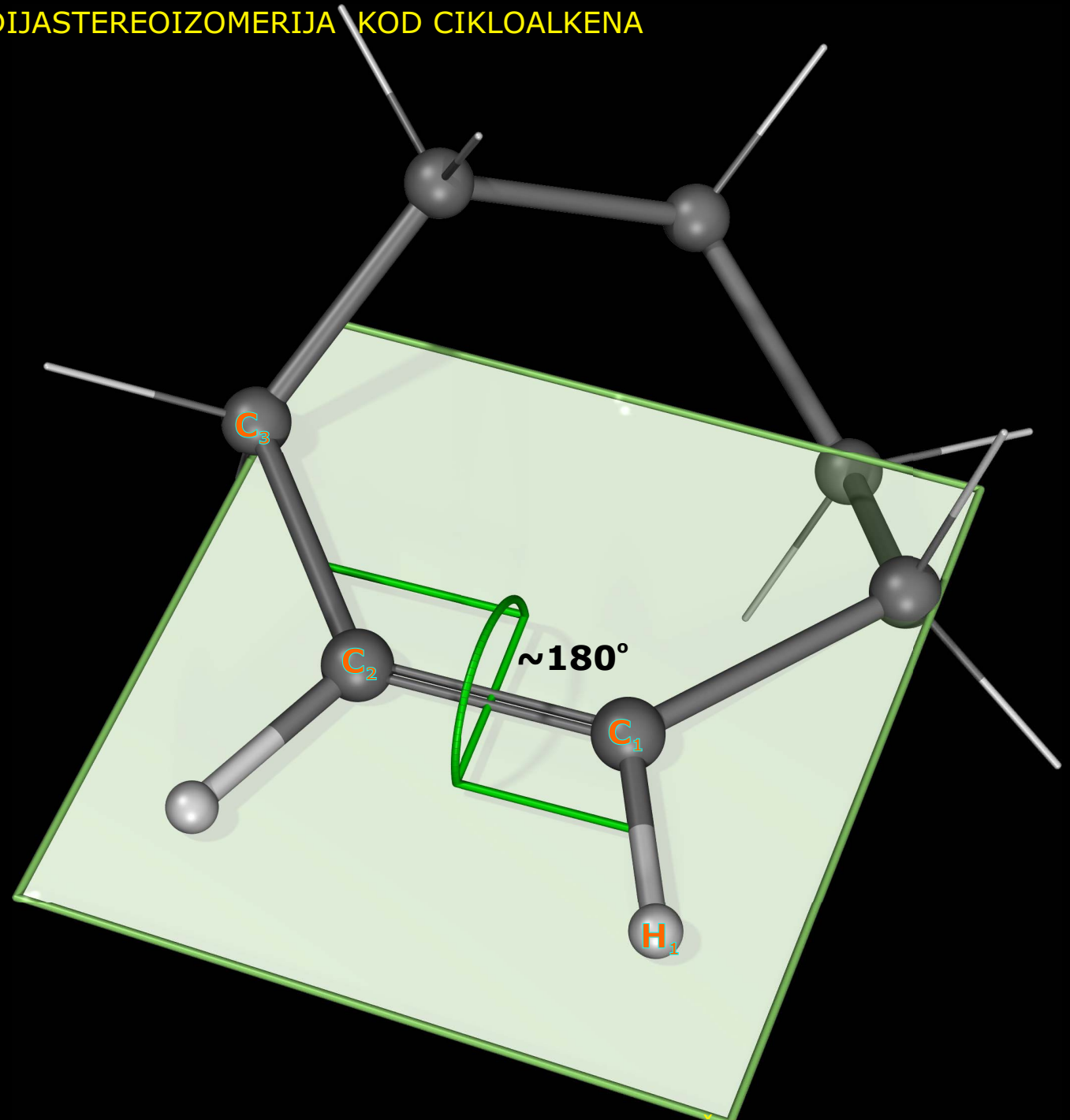
NEMA POSEBAN STERNI

NAPON ZBOG *cis*

KONFIGURACIJE C=C VEZE.

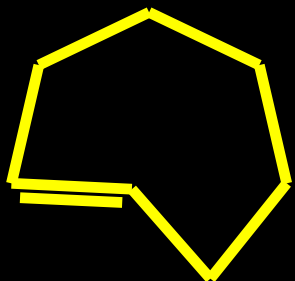
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 180^\circ$ (OPTIMALNO).



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM

cis/trans DIJASTEROEIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



NE POSTOJI

trans CIKLOHEPTEN.

NE POSTOJI

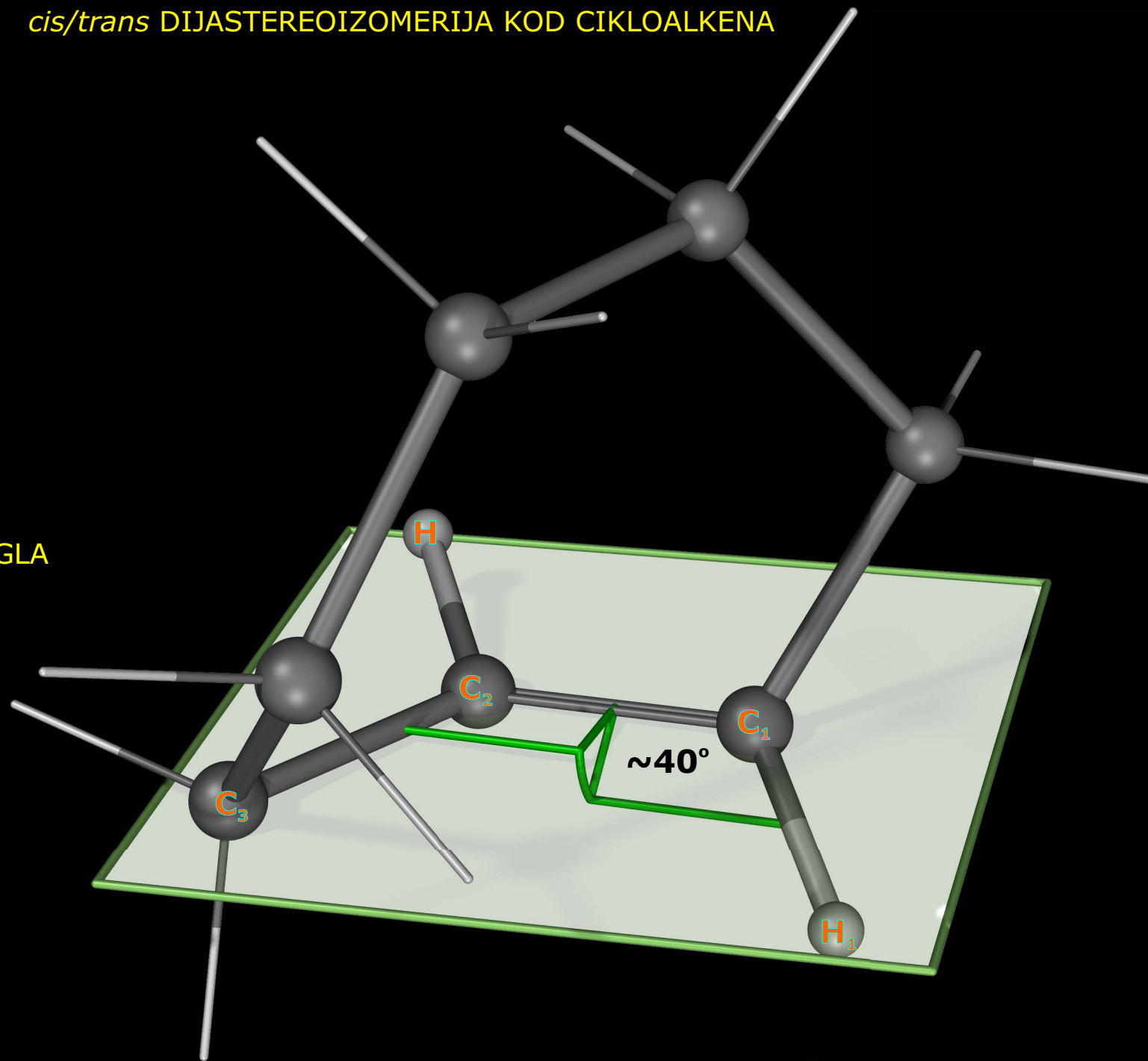
ZBOG VISOKOG STERNOG
NAPONA KOJI UNOSI

trans C=C VEZA.

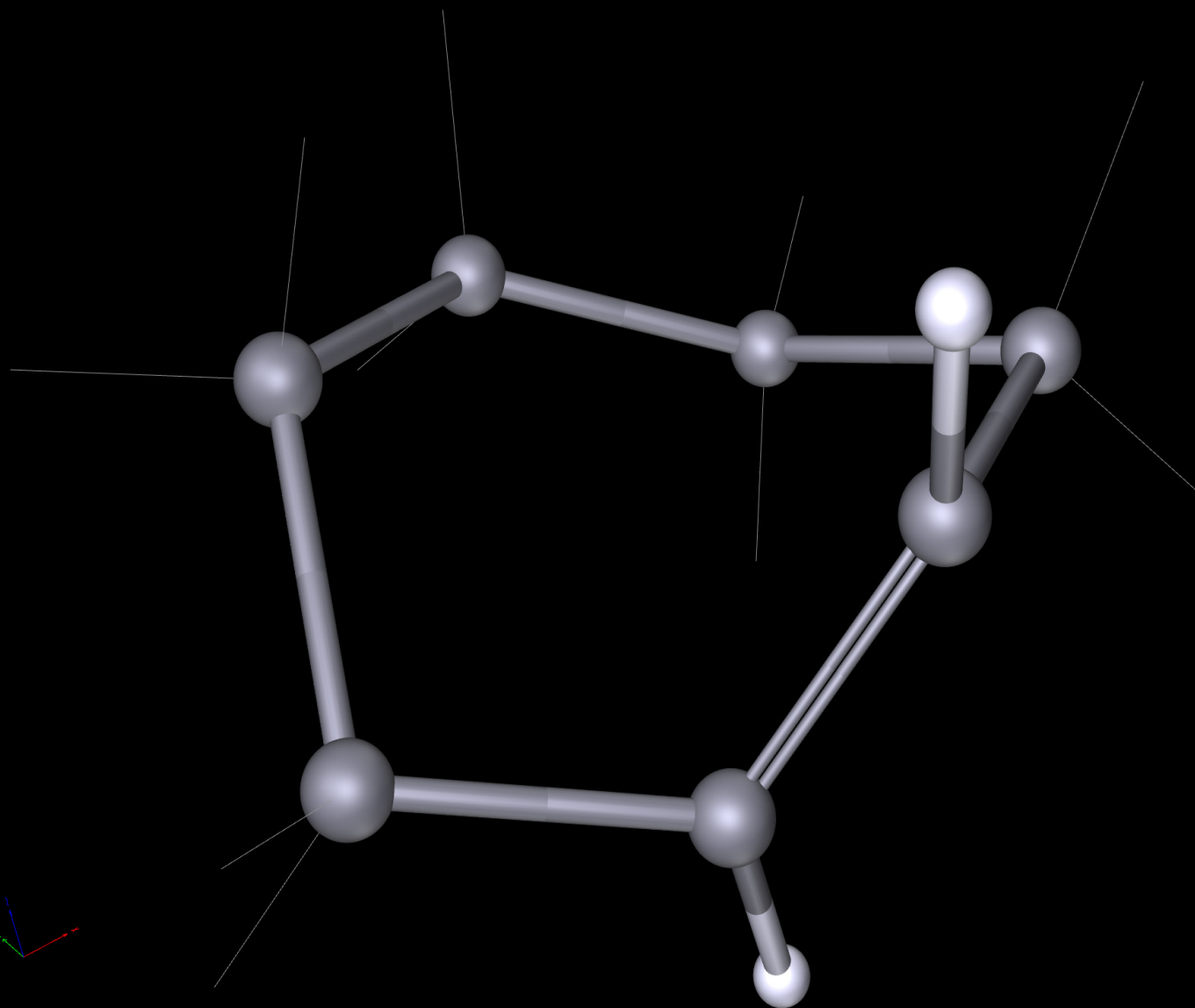
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 40^\circ$;

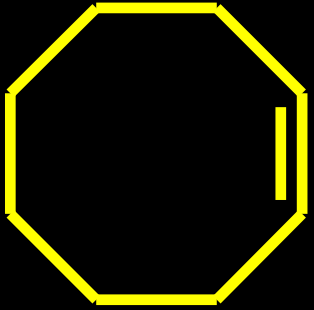
IDEALNO: 0° .



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM



cis/trans DIJASTEROEIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



cis CIKLOOKTEN.

POSTOJI.

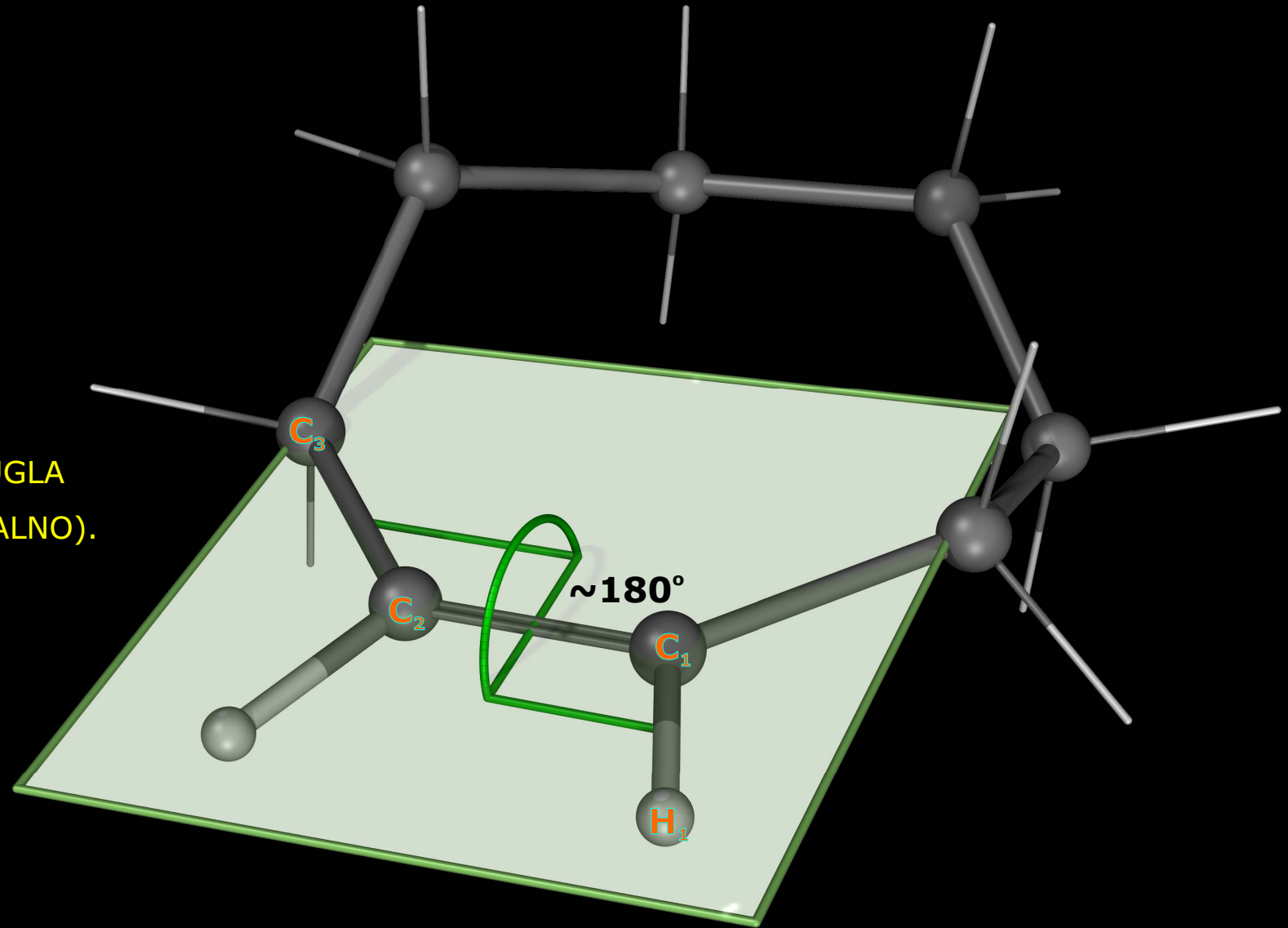
NEMA POSEBAN STERNI

NAPON ZBOG *cis*

KONFIGURACIJE C=C VEZE.

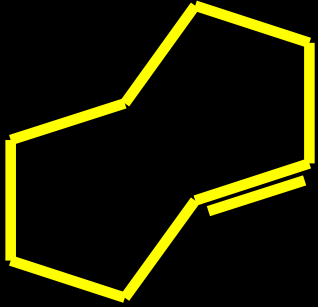
VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 180^\circ$ (OPTIMALNO).



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM

cis/trans DIJASTEREOIZOMERIJA KOD CIKLOALKENA



POSTOJI.

trans CIKLOOKTEN.

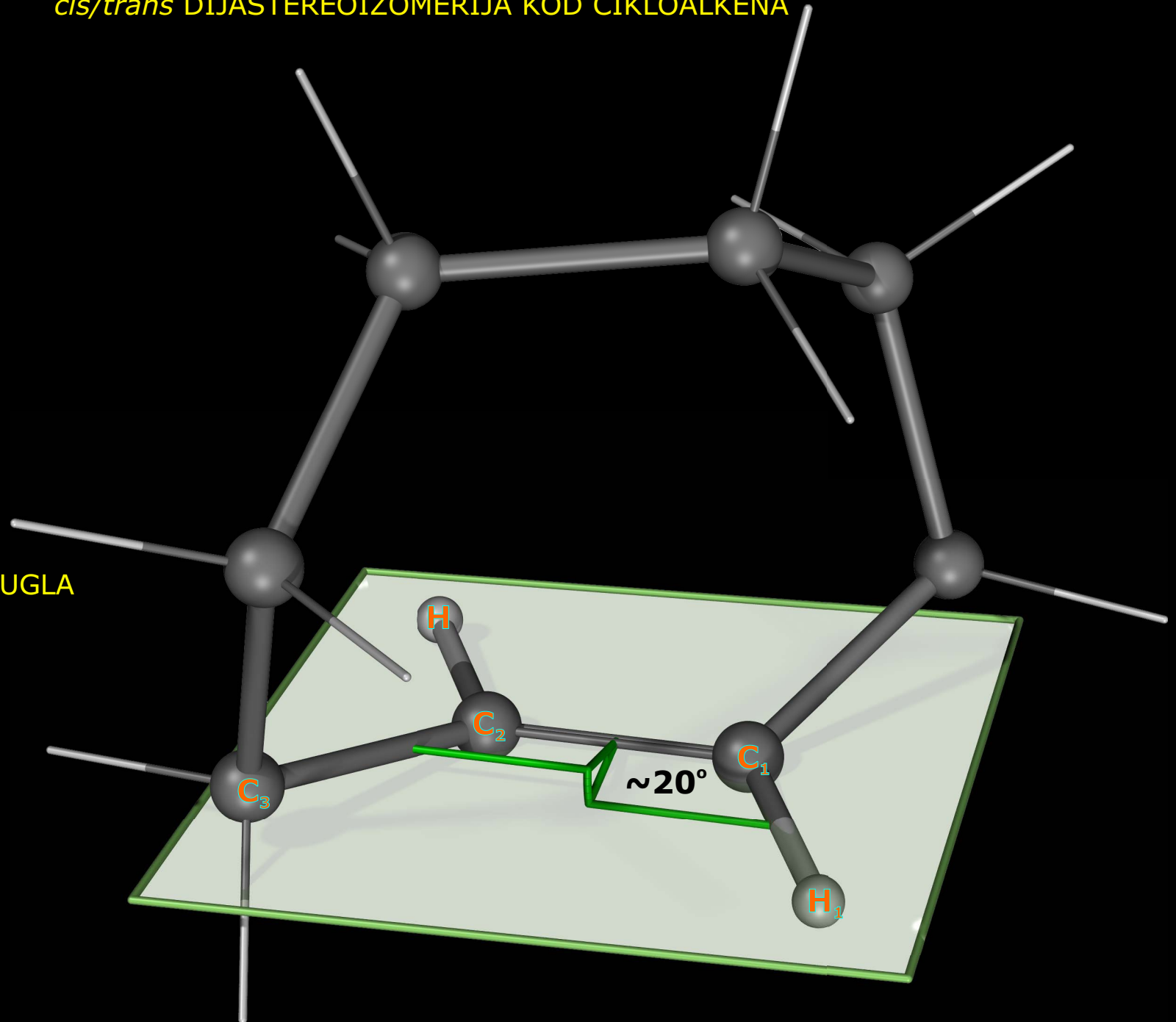
POSTOJI, IAKO IMA
ZNAČAJAN STERNI
NAPON KOJI UNOSI
trans C=C VEZA.

VREDNOST DIEDARSKOG UGLA

$H_1-C_1-C_2-C_3$: $\sim 20^\circ$;

IDEALNO: 0° .

KOD VEĆIH PRSTENOVA
VREDNOST OVOG UGLA
POSTAJE $\sim 0^\circ$.



NAPOMENA: GEOMETRIJE SVIH STRUKTURA DOBIJENE SU APROKSIMATIVNOM KVANTNO-MEHANIČKOM SIMULACIJOM

