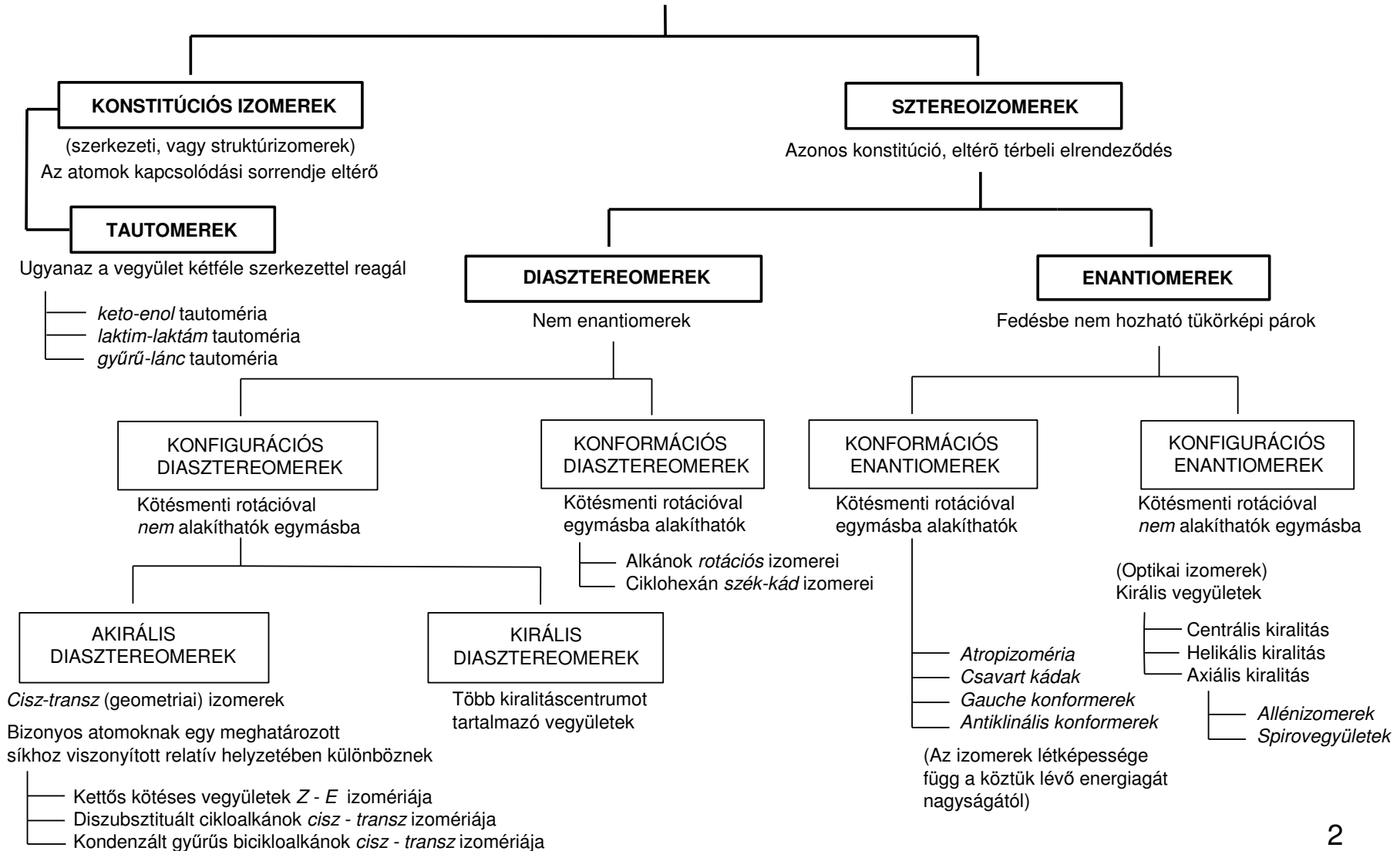


Sztereokémia

Izoméria

Különböző vegyületek azonos összegképlettel



Kiralitás

A királis (kezes) tárgyak tükörképükkel nem hozhatók fedésbe sem rotációs, sem translációs mozgással (kivéve a molekulán belüli rotáció lehetőségét).

A kiralitás szerkezeti feltétele:

a tárgynak ne legyen tükrözési szimmetriatengelye.

Típusok

Centrális kiralitás – sztereogén centrum (R, S, D, L)

egy királis (szén)atom

több királis szénatom

Axiális kiralitás – tengely körüli elhelyezkedés (R, S)

allénizoméria, spirovegyületek, atropizoméria

Planáris kiralitás – síkhoz viszonyított helyzet (P, pR, M, pS)

csavart kádak, transz cikloalkén

Helikális kiralitás – nem síkbeli csavarvonalak (P, M)

alkán konformerek (gauche, antiklinális)

helicének

Szimmetriaelemek

Akkor mondjuk, hogy egy tárgy *szimmetriaelem*mel rendelkezik, ha a megfelelő szimmetriaművelet (tükrözés, forgatás, inverzió) a tárgyat az eredetivel fedésbe hozható alakzattá konvertálja.

Pontcsoport – meghatározott tárgyra vonatkozó szimmetriaműveletek összessége.

szimmetriasík (σ): a molekulát két olyan félre bontja, amelyek egymásnak tükörképei.

(Szimmetriasíkot tartalmazó molekula akirális, de a sík hiánya nem okoz kiralitást.)

n-ed rendű forgási szimmetriatengely (C_n): a molekulát a tengely körül $360^\circ/n$ szöggel elforgatva az eredetitől megkülönböztethetetlen molekulát kapunk.

szimmetriacentrum (C_i): a molekula bármely elemét a szimmetriacentrummal összekötve és az ellenkező irányba azonos távolságra meghosszabbítva azonos elemhez jutunk. (Szimmetriacentrumot tartalmazó molekula akirális, de hiánya nem okoz kiralitást.)

n-ed rendű tükrözési szimmetriatengely (S_n): a molekulát $360^\circ/n$ szöggel elforgatva és a tengelyre merőleges síkra tükrözve az eredetitől megkülönböztethetetlen molekulát kapunk. (Tükrözési szimmetriatengelyt tartalmazó molekula akirális, hiányában a molekula *királis*.)

	szimmetriasík (m, S_1)	forgási szimmetriatengely (C_n)	szimmetriacentrum (C_i, S_2)
Szimmetrikus	+	+	
Szimmetrikus	+	-	
Középpontosan szimmetrikus	-	+	
Disszimmetrikus	-	+	- (királis)
Aszimmetrikus	-	-	- (királis)

Szimmetriaelem

művelet

Szimmetriasík

tükrözés

Szimmetriatengely

forgatás

Szimmetriacentrum

inverzió

Szimmetriaelem

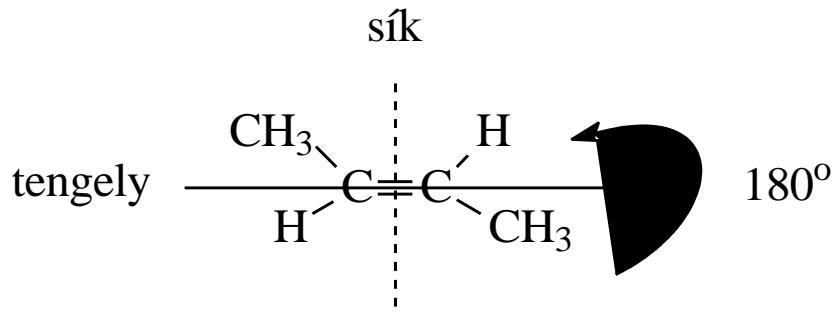
művelet

Azonosság

változatlanul hagyás

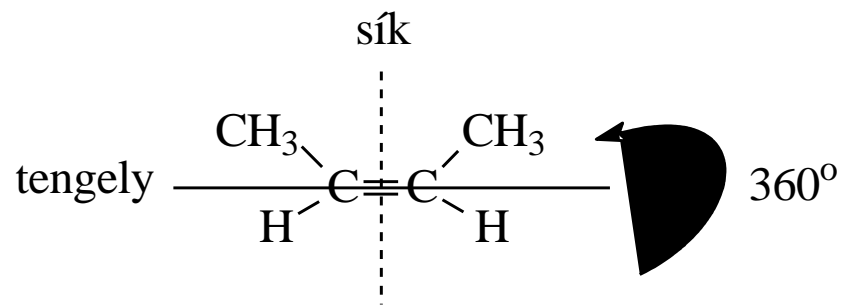
Tükrözési szimmetriatengely (giroid)

forgatás és tengelyre merőleges tükrözés



Kétfogású tükrözési szimmetriatengely

Szimmetriacentrum



Egyfogású tükrözési szimmetriatengely

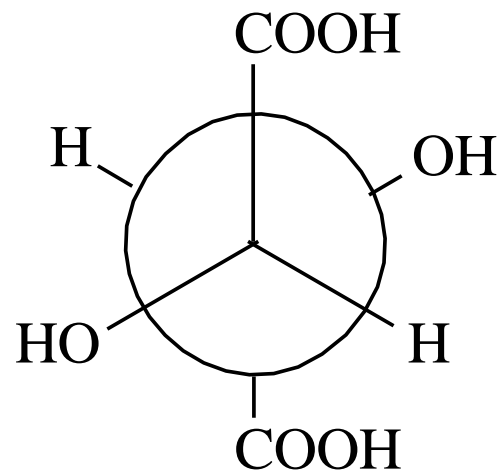
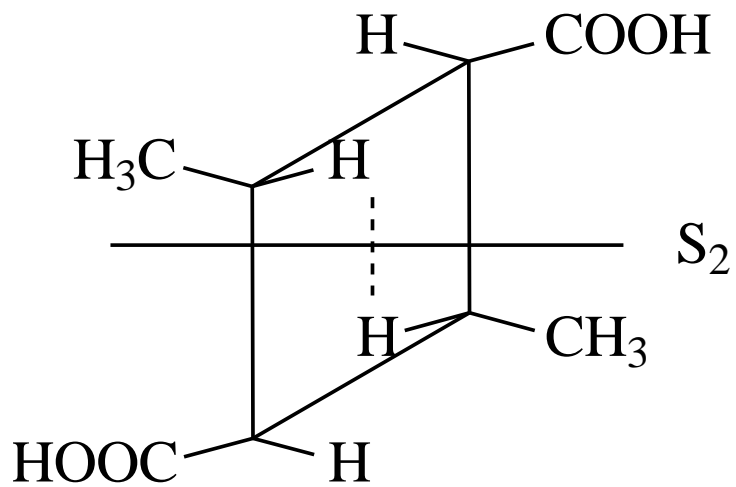
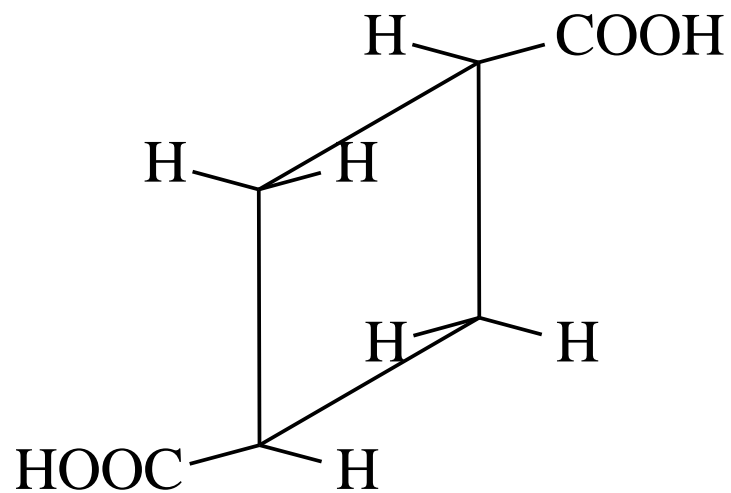
Szimmetriasík

Tükrözési szimmetriatengely

Valamely tárgy akkor jellemezhető S_n , azaz n -ed rendű tükrözési szimmetriatengellyel, ha annak bármely pontját a tengely körül $360/n$ fokos szöggel elfordítva és a tengelyre merőlegesen fektetett síkon keresztül tükrözve az eredeti objektumot kapjuk meg (n szükségképpen páros vagy 1).

Az S_1 -tengely szimmetriasíkkal, az S_2 -tengely viszont szimmetriacentrummal egyenértékű.

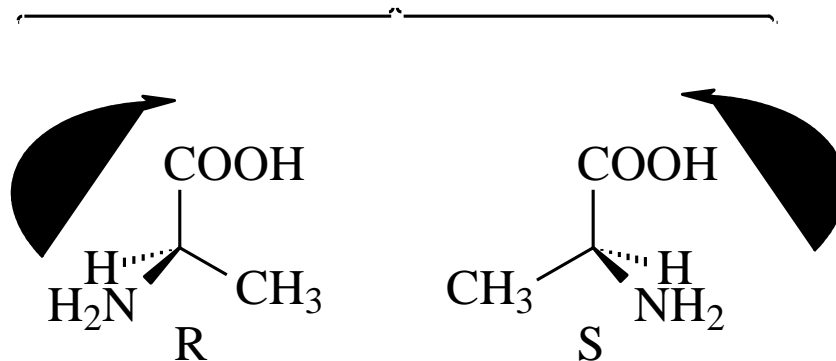
A szimmetriacentrumon áthaladó bármely egyenesen a centrumtól egyenlő távolságban azonos elemek találhatóak.



S₂

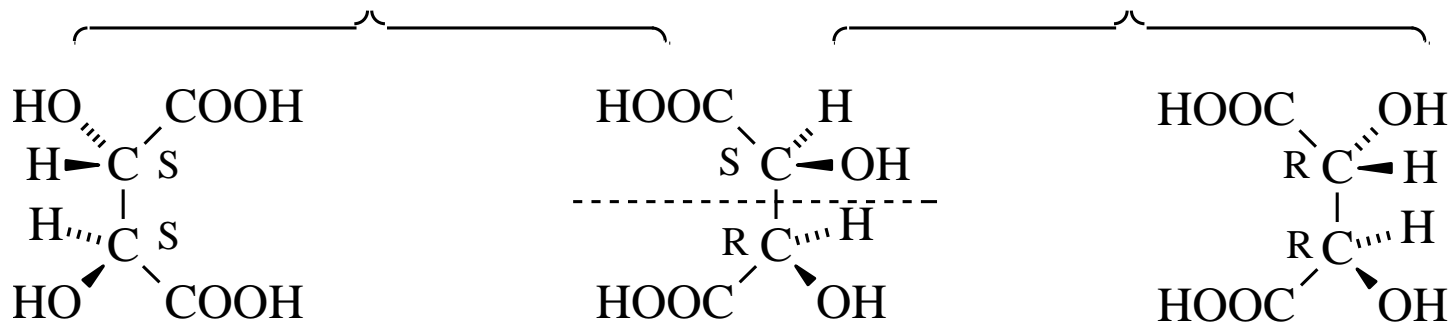
Cahn-Ingold-Prelog szekvenciaszabályok

enantiomerek



diasztereomerek

diasztereomerek



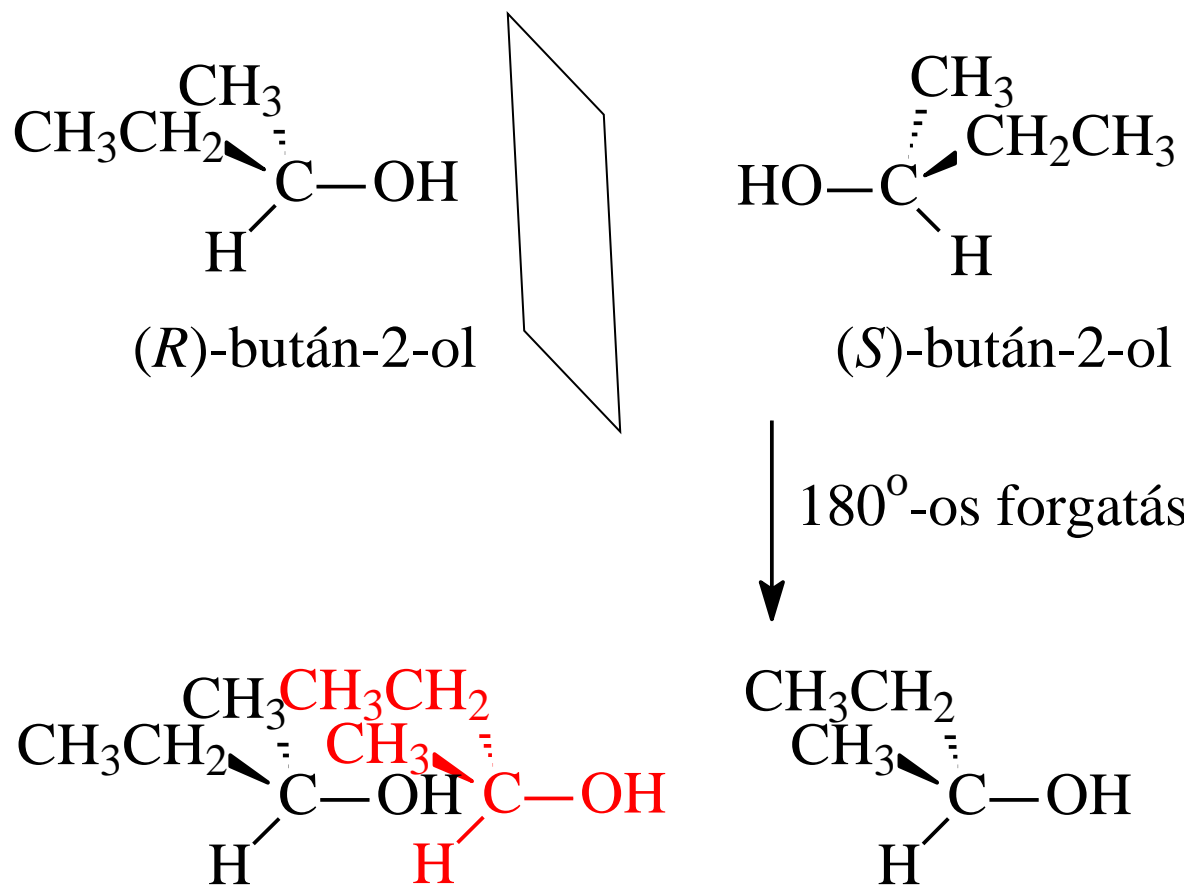
intramolekuláris
tükörsík

enantiomerek

Centrális kiralitás:

A kiralitás az atomok egy pont - sztereogén centrum – (kiralitáscentrum, aszimmetriacentrum) körüli elrendeződésének következménye.

Sztereogén centrum – Egy sp^3 szénatom (vagy más atom) 4 különböző ligandumot tartalmaz.

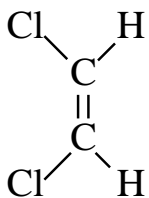


Sztereoisoméria

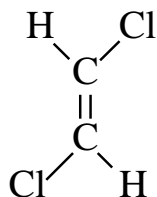
Konfigurációs izoméria

Konfigurációs diasztereomerek

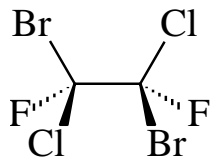
Fizikai és kémia tulajdonságaik eltérnek.



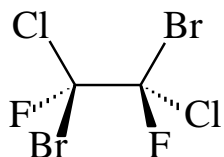
cisz-1,2-diklóretén



transz-1,2-diklóretén



(*R*) (*R*)

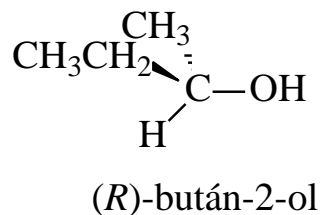


(*S*) (*R*)

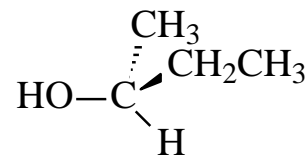
Konfigurációs enantiomerek

Fizikai és kémiai tulajdonságaik azonosak, *kivéve*:

- azonos mértékű, de ellentétes irányú optikai forgatóképesség
- eltérő reaktivitás más királis vegyületekkel való reakcióban

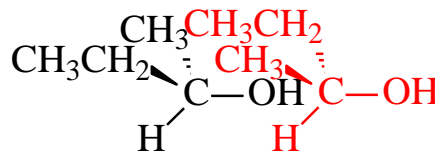


(*R*)-bután-2-ol



(*S*)-bután-2-ol

180°-os forgatás



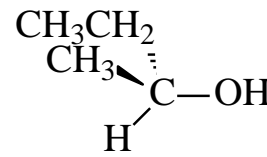
(*R*)-bután-2-ol

fp 99,5 °C

d_4^{20} 0,808

n_D^{20} 1,397

$[\alpha]_D^{25}$ -13,52°



(*S*)-bután-2-ol

fp 99,5 °C

d_4^{20} 0,808

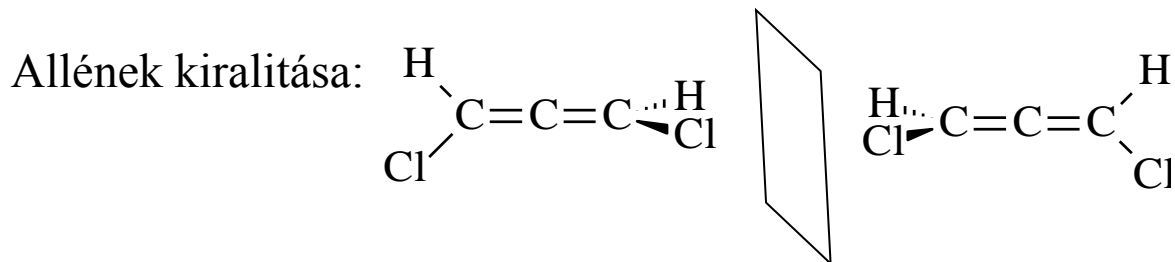
n_D^{20} 1,397

$[\alpha]_D^{25}$ +13,52°

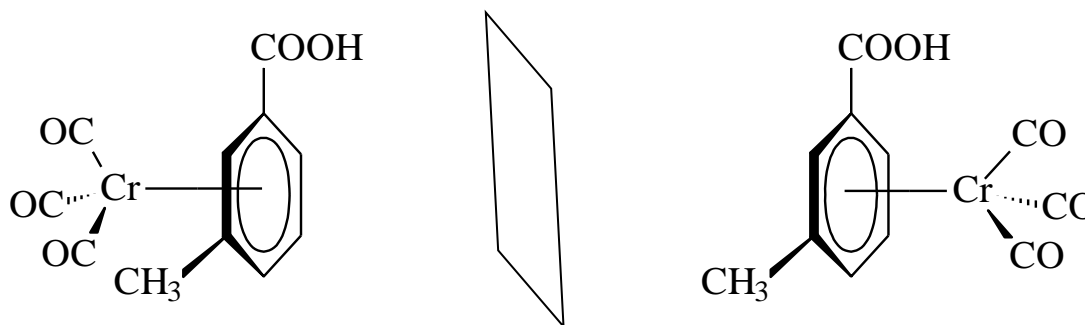
Sztereogén centrum jelenléte *nem szükséges* sem *nem elégséges* feltétele a kiralitásnak!

Nem szükséges: például axiális kiralitás, planáris kiralitás

Axiális kiralitás: A kiralitás az atomok egy tengely körüli elrendeződésének következménye.



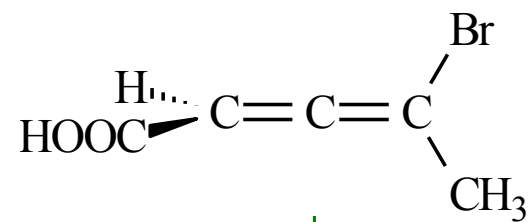
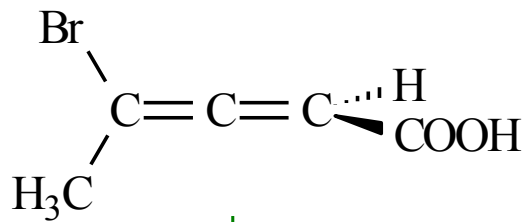
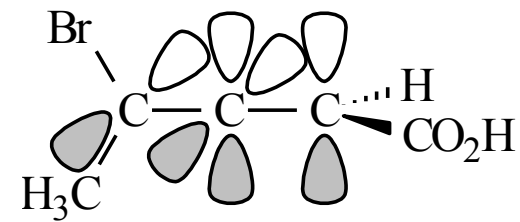
Planáris kiralitás: A kiralitás az atomok egy sík körüli elhelyezkedésének következménye.



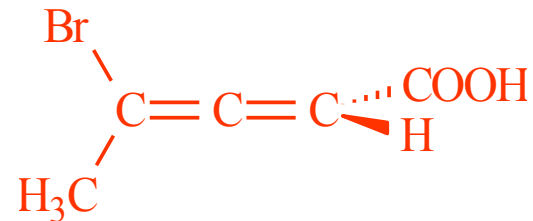
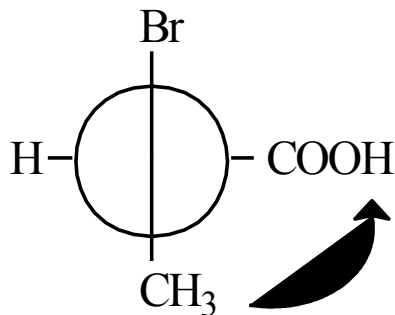
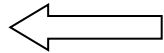
Helikális kiralitás: Csavarvonal (spirális) szerkezetű molekulák.

Pl.: DNS kettős hélice, polipeptidek kettős α -hélice, alkán (bután) konformerek

Axiális kiralitás



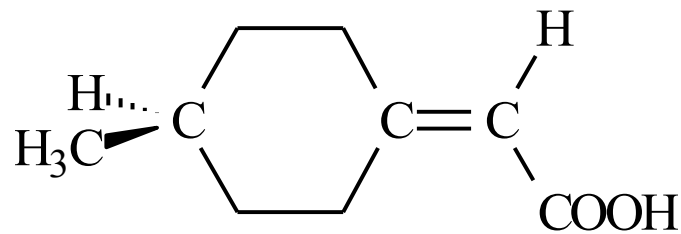
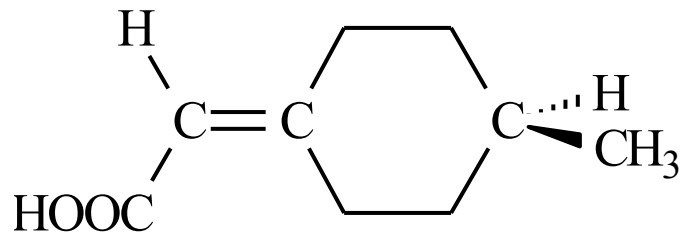
S



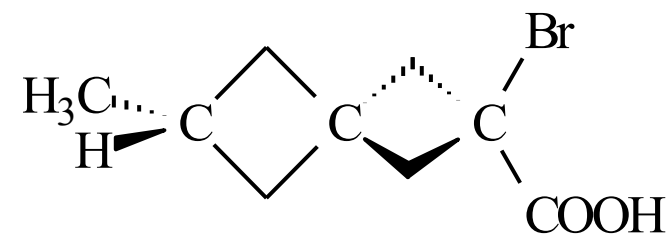
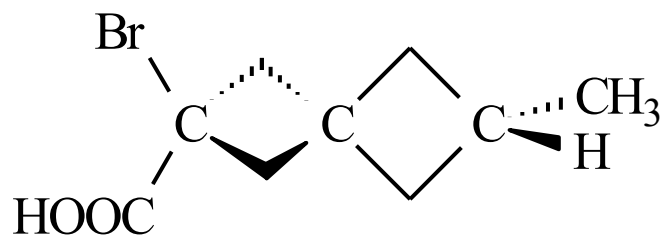
1. Br > CH és COOH > H

2. Elülső alacsonyabb felől a hátulsó magasabb felé.

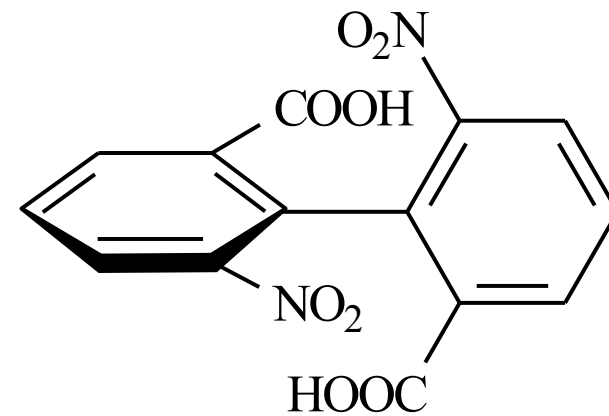
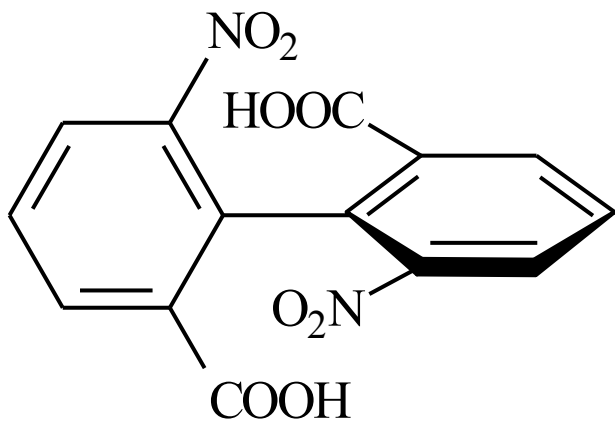
R



R

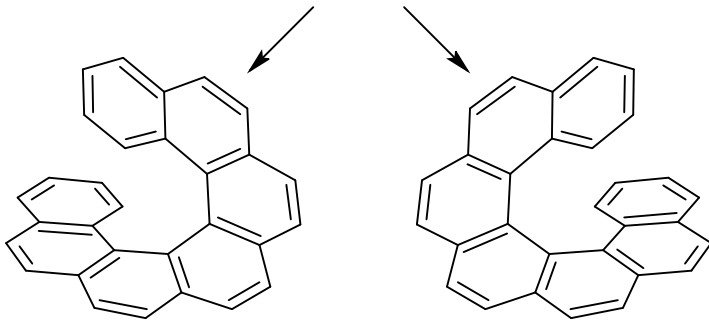


S



Helikális kiralitás

Heptahelicén

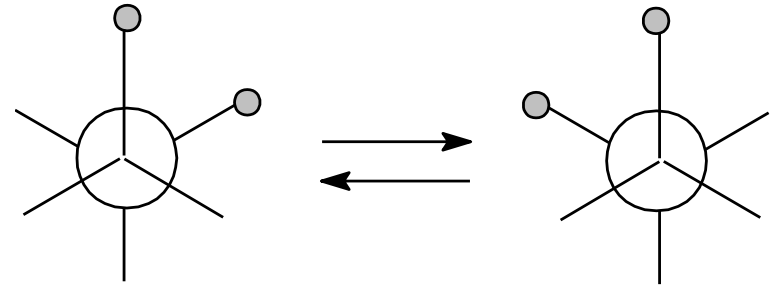


Konfigurációs enantiomerek

P

M

n-Bután



Konformációs enantiomerek

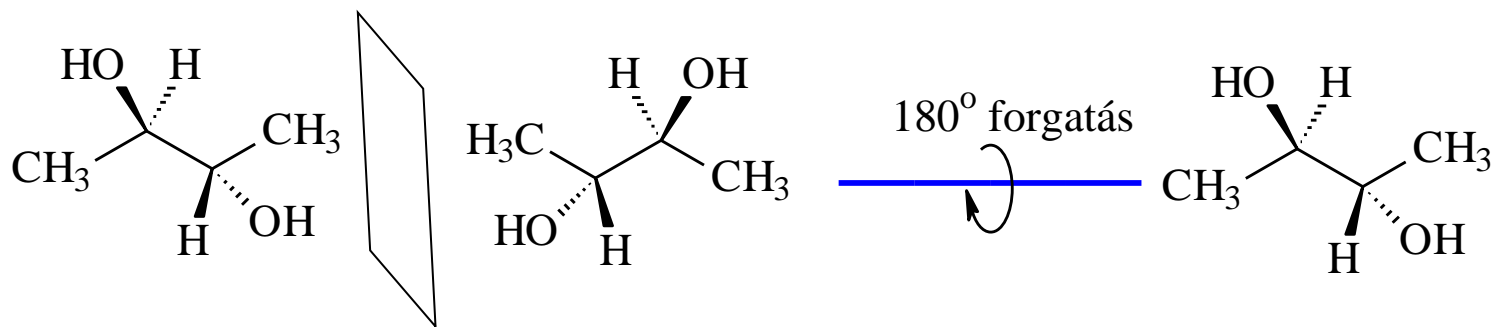
P

M

Egyetlen sztereogén centrumot tartalmazó molekula mindig királis, de sztereogén centrum jelenléte *nem szükséges* sem *nem elégséges* feltétele a kiralitásnak!

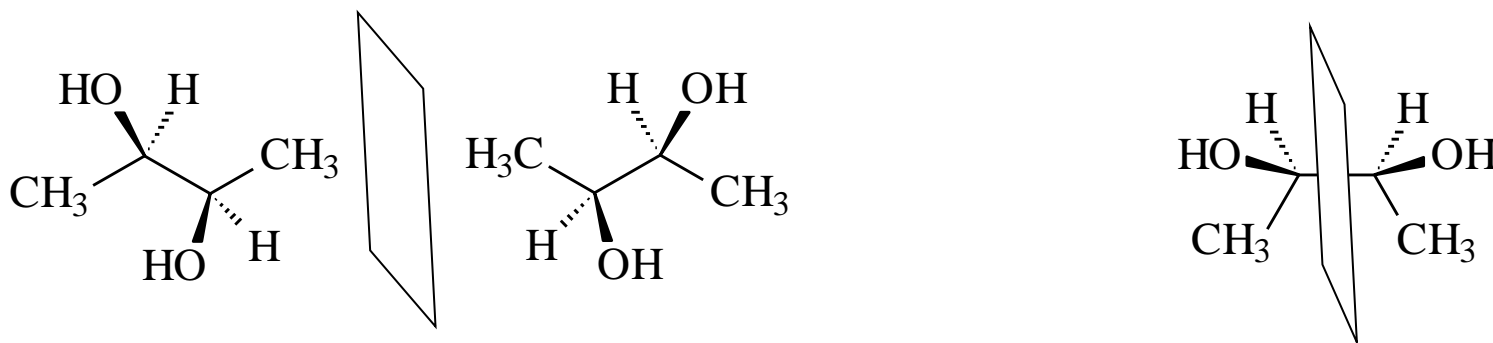
Nem elégséges: több sztereogén centrumot tartalmazó molekula lehet akirális

Példa:



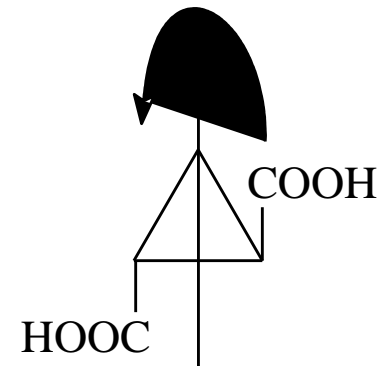
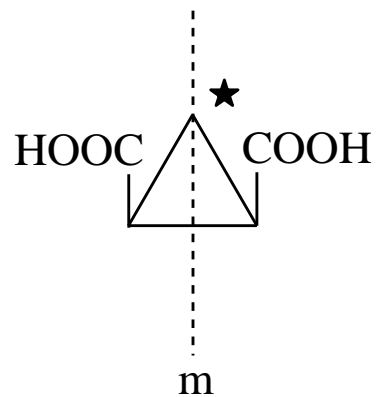
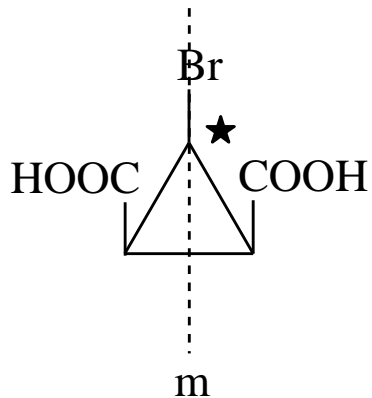
mezo-2,3-butándiol

tükörképi párok fedésbe hozhatók - akirális



(2*R*,3*R*)-2,3-butándiol

(2*S*,3*S*)-2,3-butándiol

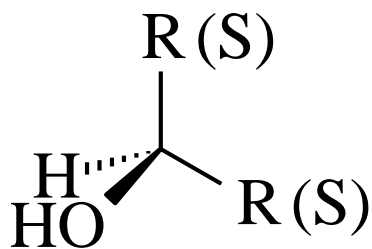


★ pseudoaszimmetriás szénatom
akirális molekula

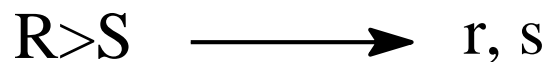
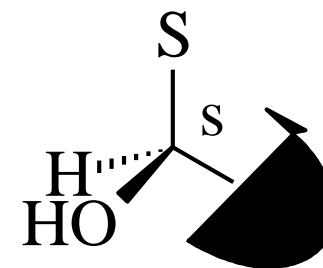
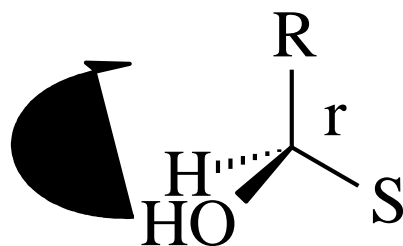
mezo vegyület
akirális

C_2 forgási szimmetriatengely
királis

★ pro-pseudoaszimmetriás szénatom



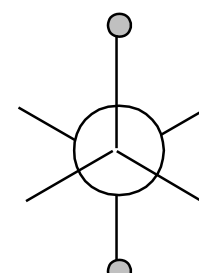
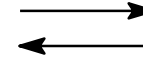
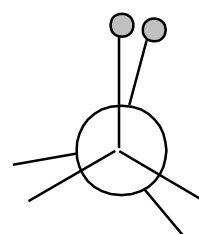
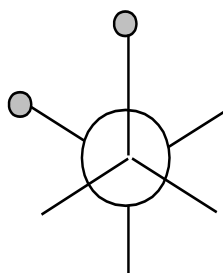
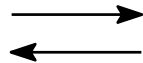
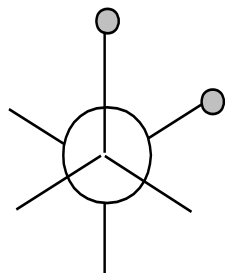
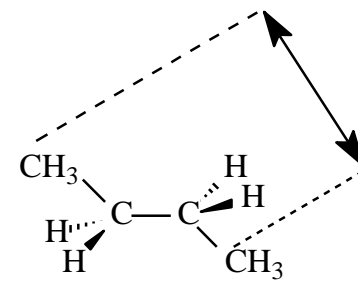
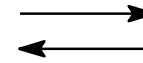
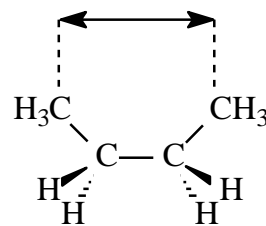
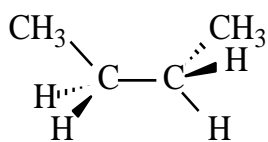
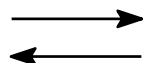
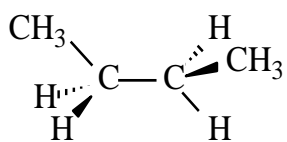
akirális
szénatom



Sztereoizoméria

Konformációs (rotációs) izoméria

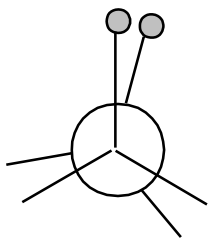
különböző konformáció (konformerek, rotamerek)



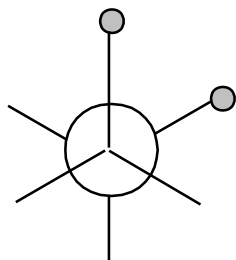
Konformációs enantiomerek

Konformációs diasztereomerek

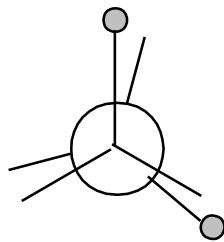
Konformációs enantiomerek és diasztereomerek



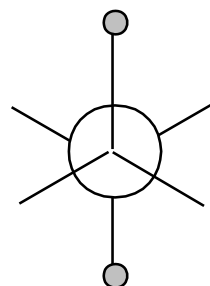
szinperiplanáris
"szin"



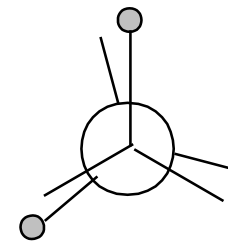
szinklinális



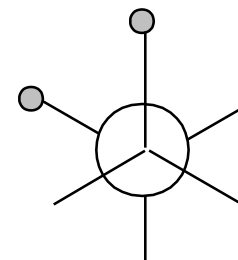
antiklinális



antiperiplanáris
"anti"



antiklinális



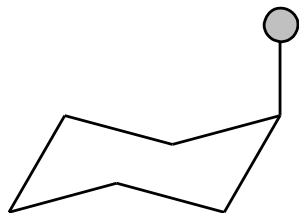
szinklinális

Konformációs enantiomerek:

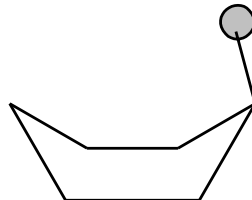
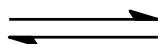
a két szinklinális és a két antiklinális konformer, páronként

Konformációs diasztereomerek:

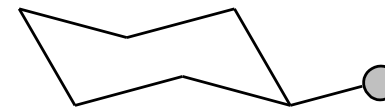
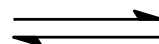
az összes többi, nem enantiomer viszonyban levő konformer egymásnak mind konformációs diasztereomerje



axiális



pszeudorotáció

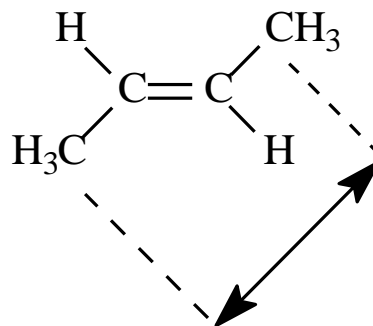
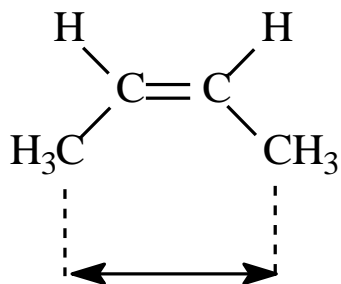


ekvatoriális

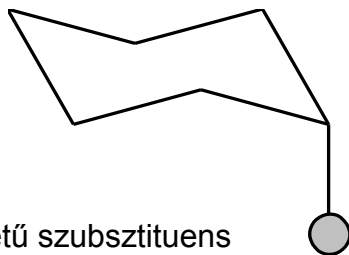
Sztereoizoméria

Geometriai izoméria

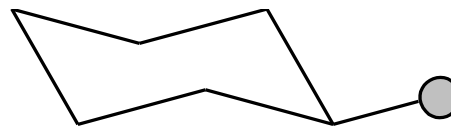
kettős kötésű vegyületeknél
ciklusos vegyületeknél



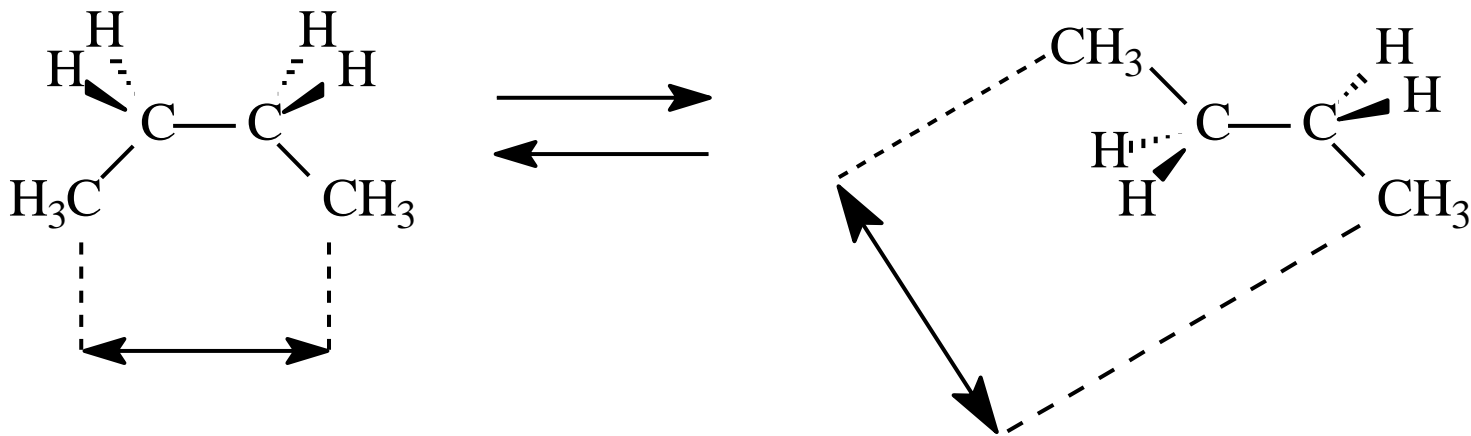
Feltétel (olefineknél): egy adott pillératomon nem lehet két azonos helyettesítő, de adott kettőskötés két különböző pillératomján lehet egy-egy azonos helyettesítő (de ezeknek sem kell szükségképpen azonosaknak lenniük).



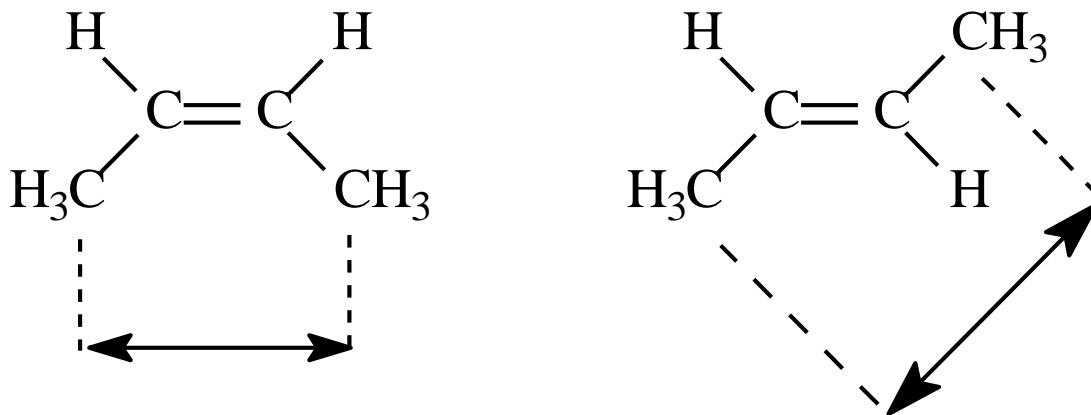
Alfa helyzetű szubsztituens



Béta helyzetű szubsztituens

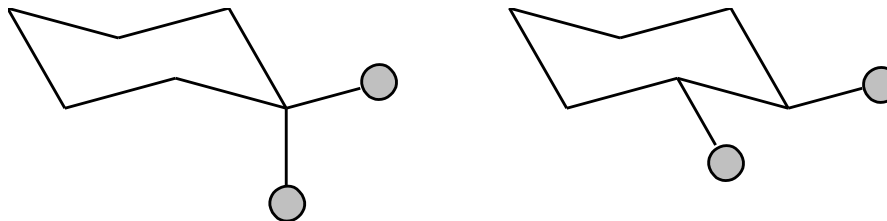


Konformációs diasztereomerek

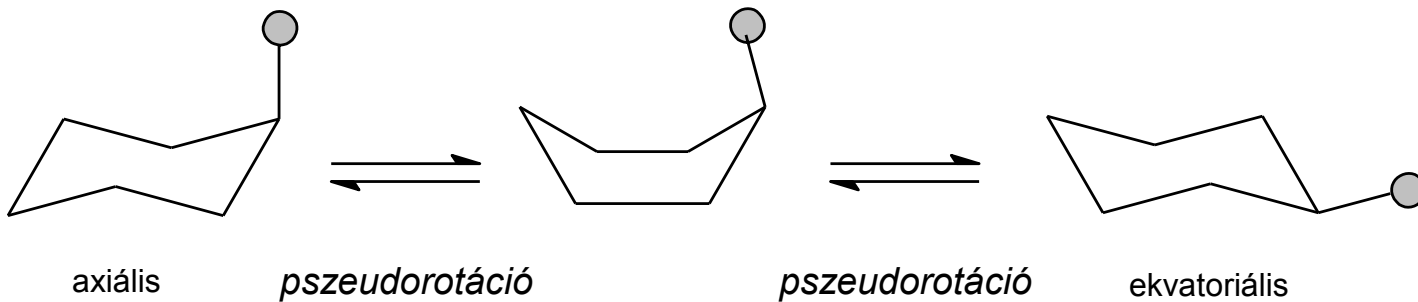


Konfigurációs diasztereomerek

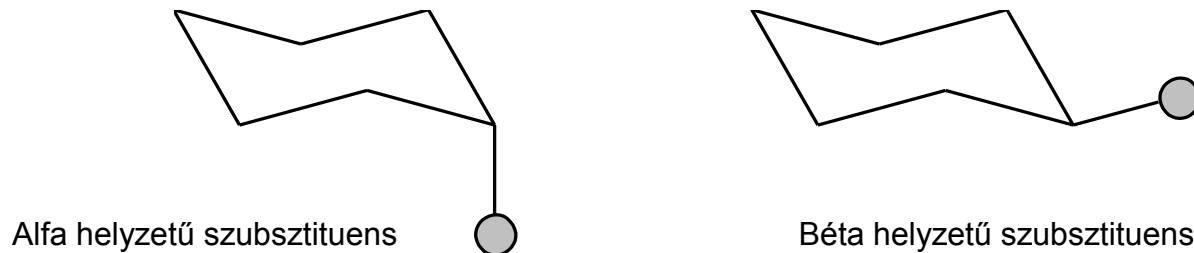
Konstitúció



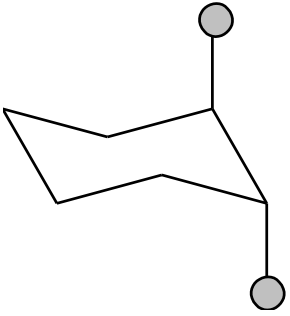
Konformáció



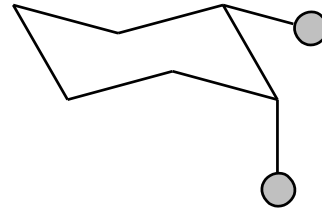
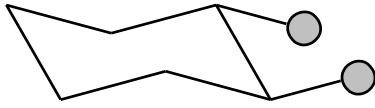
Konfiguráció



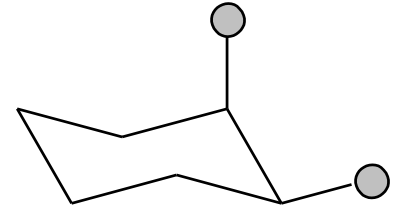
Konfiguráció



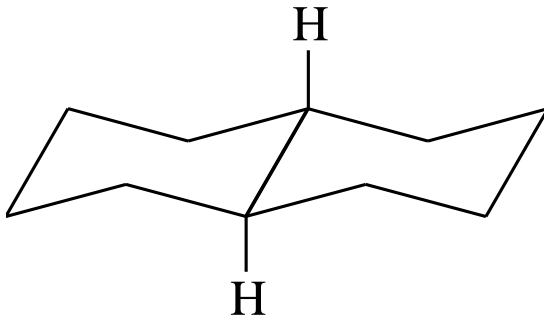
transz



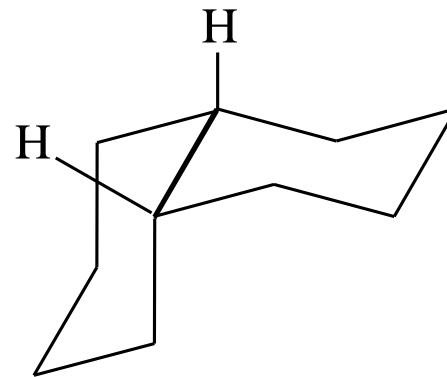
cisz



1,2-dimetilciklohexán

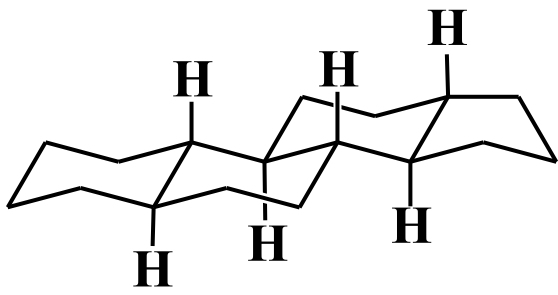
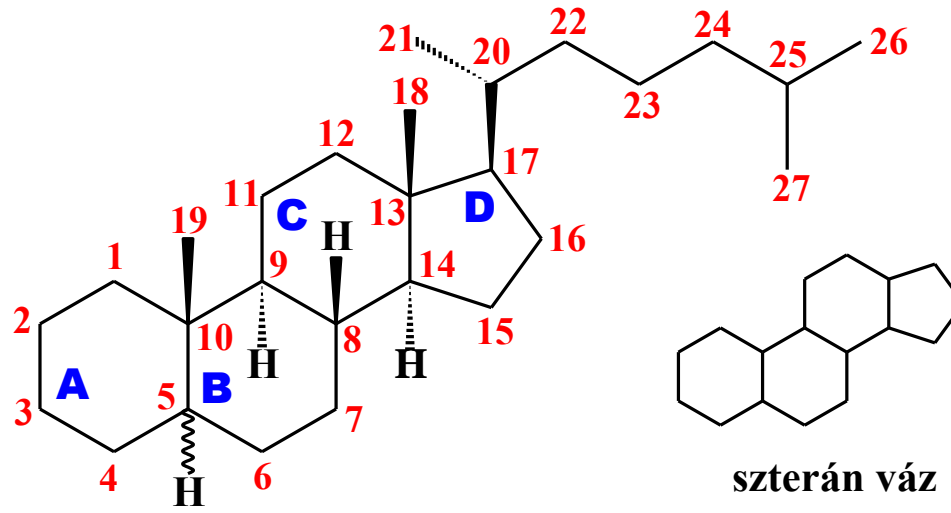


transz

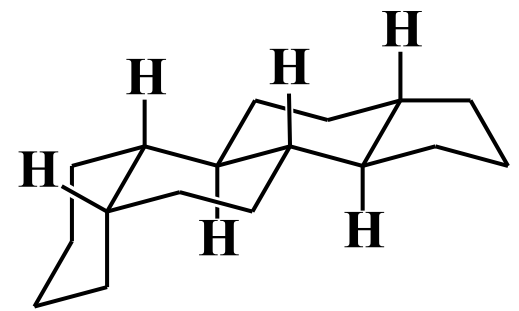


cisz

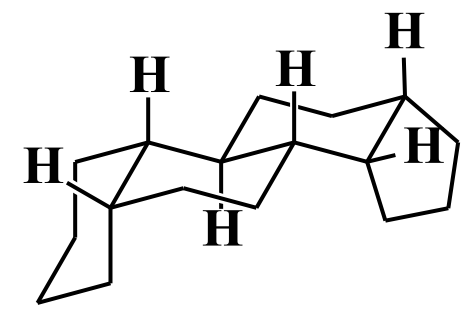
dekalin



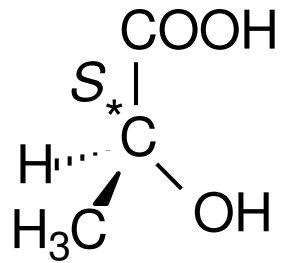
*transz-anti-transz-
anti-transz*
a legtöbb természetes
vegyületben



cisz-anti-transz-anti-transz
epesavakban

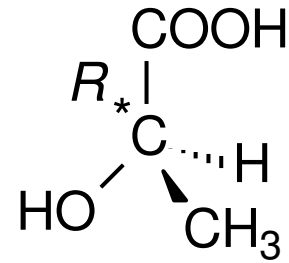


cisz-anti-transz-szin-cisz
digitálisz glikozidokban



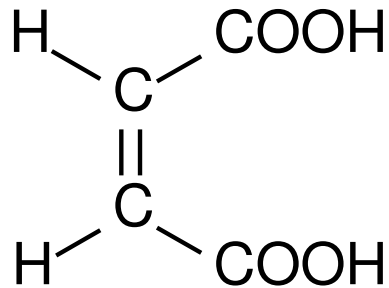
L-(+)-tejsav

izomszövet

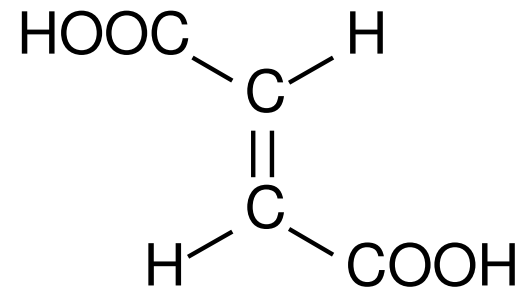


D-(-)-tejsav

tejsavas erjedés



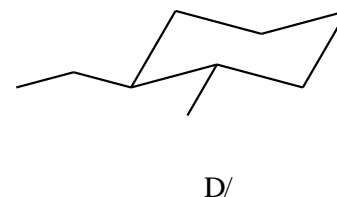
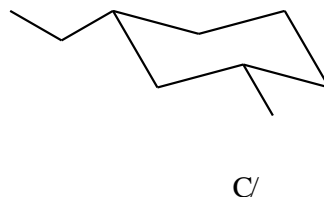
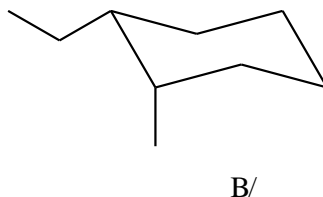
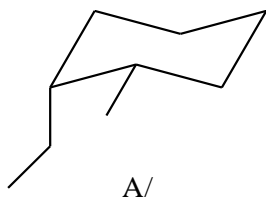
maleinsav



fumársav

Citromsav ciklus (Szent-Györgyi-Krebs ciklus)

Állapítsa meg, hogy milyen izoméria viszonyban (konstitúciós, konformációs, konfigurációs) vannak egymással az alábbi molekulák (A:B, A:C, A:D, B:C, B:D, C:D viszonylatban):



**A:B konformációs
A:C konstitúciós
A:D konfigurációs**

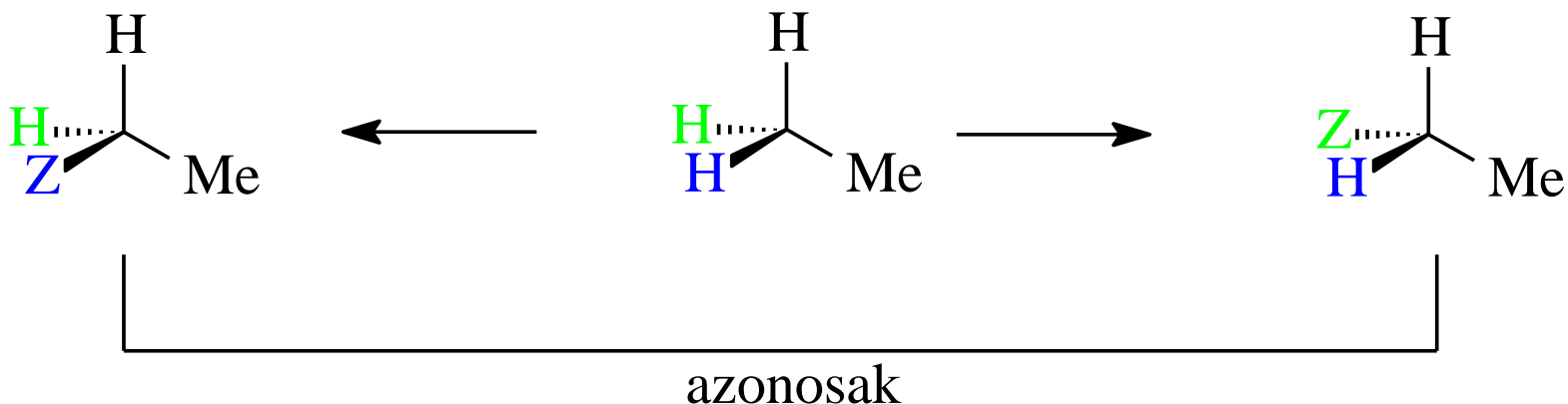
**B:C konstitúciós
B:D konfigurációs
C:D konstitúciós**

izomerek.

Homotóp csoportok

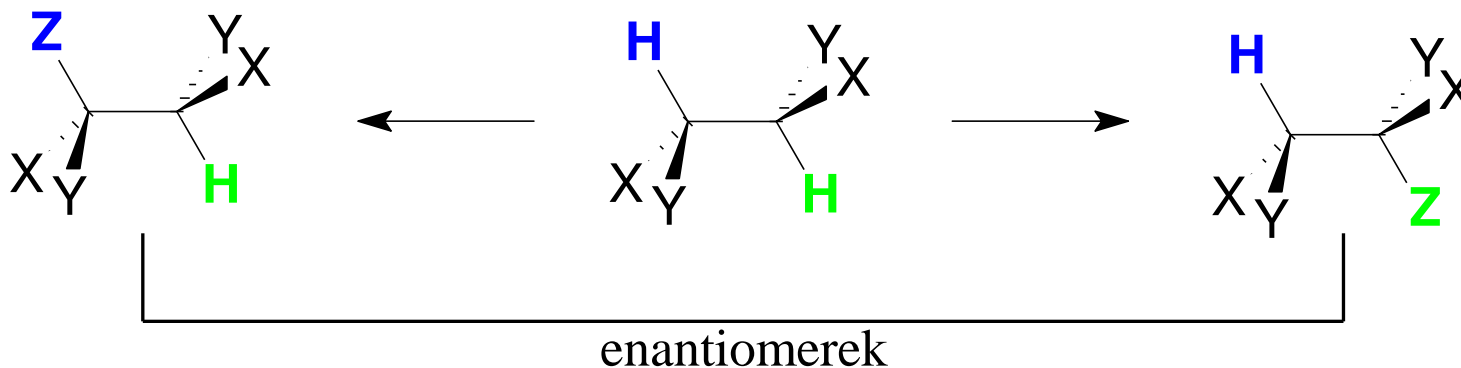
Z csoporttal való csere azonos termékhez vezet.

Homotóp csoportokat tartalmazó atom nem prokirális.



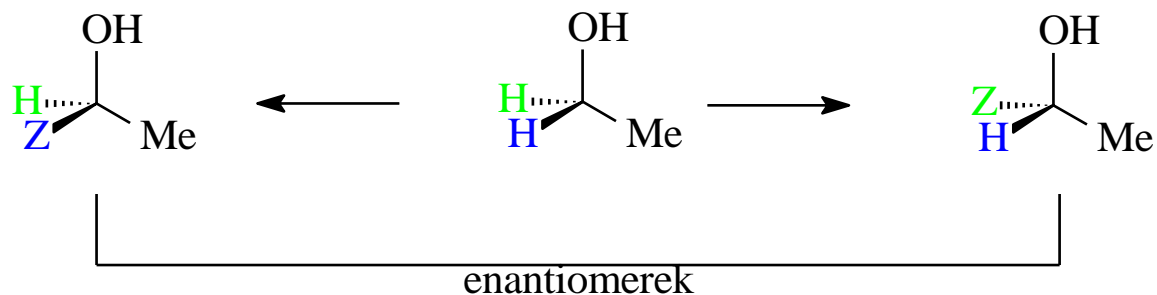
Enantiotóp csoportok különböző atomokon

Z akirális csoporttal való csere enantiomer párhoz vezet. Szimmetrikus környezetben azonosan viselkednek, aszimmetrikus környezetben eltérően viselkedhetnek.



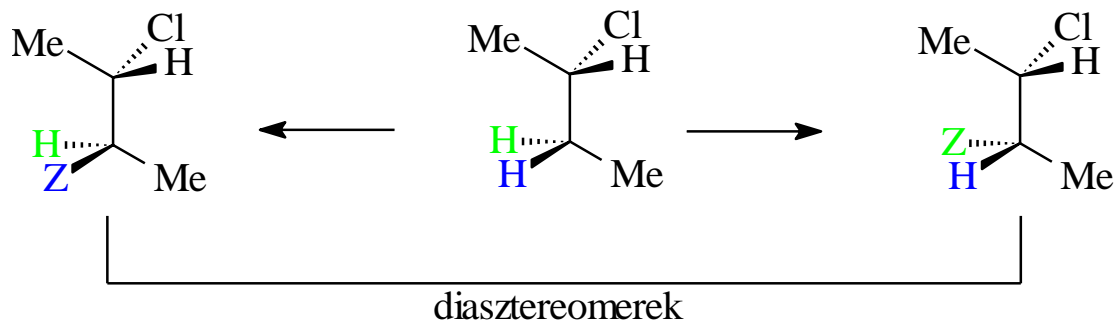
Enantiotóp csoportok azonos atomokon

Z akirális csoporttal való csere enantiomer párhoz vezet. Szimmetrikus környezetben azonosan viselkednek, aszimmetrikus környezetben eltérően viselkedhetnek.



Diaszterotóp csoportok

Z csoporttal való csere diasztereomer párhoz vezet.

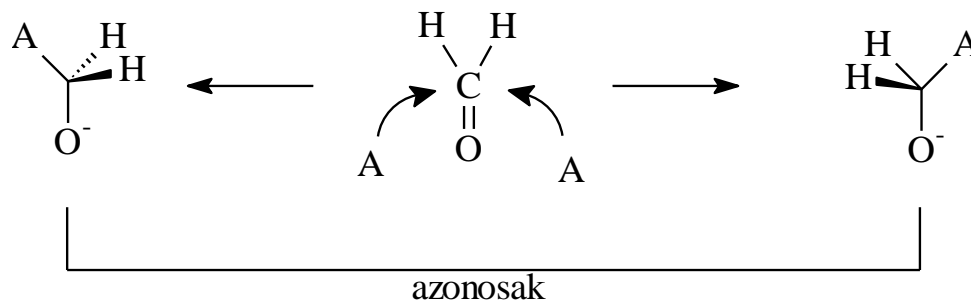


Prokiralitás

Enantiotóp, illetve diasztereotóp csoportot tartalmazó molekula prokiralís.

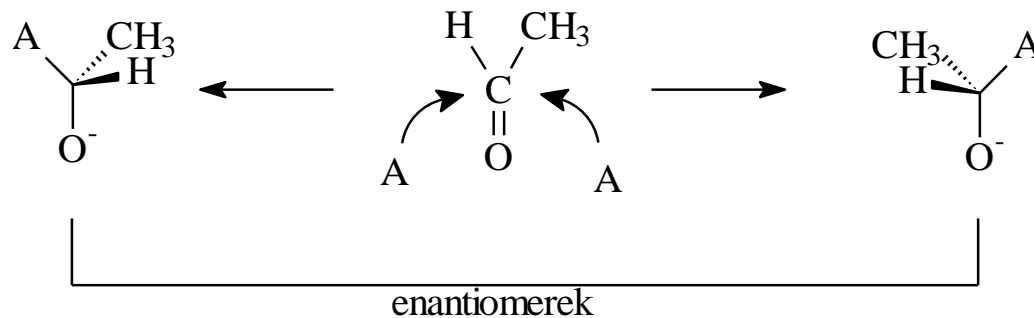
Homotóp oldalak

Bármely oldalról történő támadás azonos termékhez vezet.



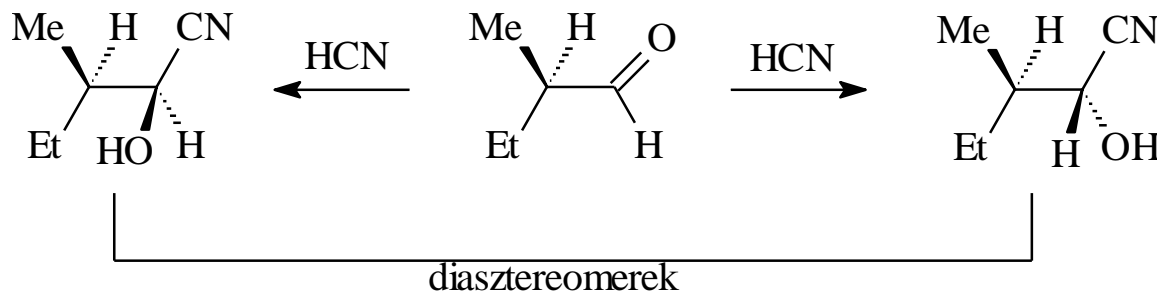
Enantiotóp oldalak

Akirális reagensnek az egyik, illetve a másik oldalról való támadása enantiomerekhez vezet.



Diaszterotóp oldalak

A két oldalról való támadással diasztereomerekhez jutunk.



Sztereospecifikusnak nevezzük az olyan reakciót, melynek során csak a konfigurációjukban eltérő kiindulási anyagok ugyancsak eltérő sztereoizomereket eredményeznek.

Sztereoselektív reakció - egy racém, vagy sztereogén elemet nem tartalmazó (akirális) kiindulási vegyületből nyerhető termék lehetséges sztereoizomerjei eltérő mennyiségben keletkeznek. Ha a termékek enantiomerek, enantioszelektív, ha a termékek diasztereomerek, akkor diasztereoselektív reakcióról beszélünk.

Regiospecifikus reakció – eltérő regioizomerekből kiindulva megy végbe.

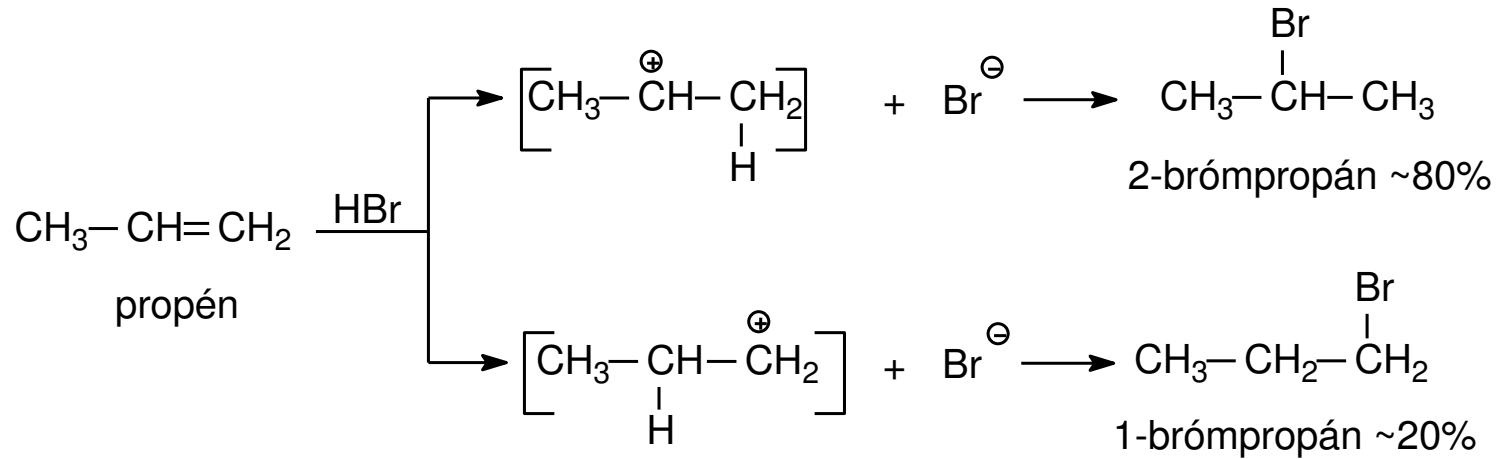
Regioszelektív reakció esetén egy bizonyos kötés létesülése vagy megszűnése kedvezményezett. Például HX típusú molekula addíciója nem szimmetrikusan szubsztituált alkénre (*regioizomerek* képződése).

Enantiomer-felesleg: $ee = 100 \times ([S]-[R])/([S]+[R])$

Eutomer – hatásos enantiomer

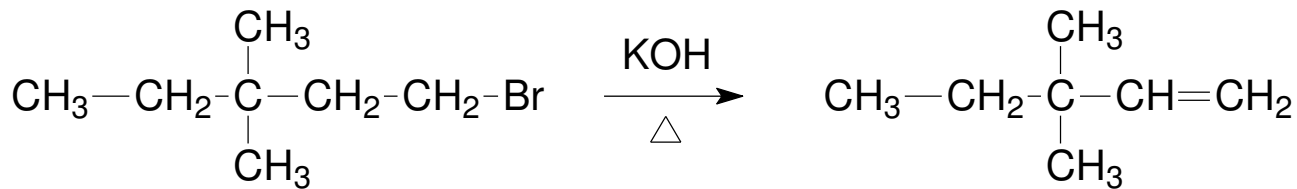
Disztomer – kevésbé hatásos, vagy/és nem kívánatos mellékhatással rendelkező enantiomer

Markovnyikov-addíció

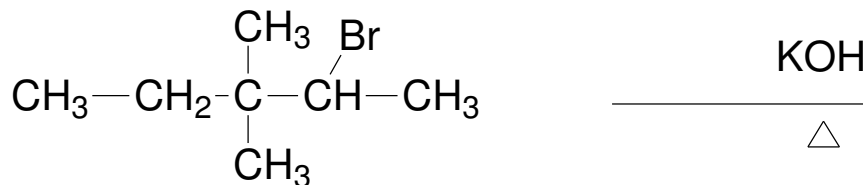


Regioszelektív reakció

Eliminációs reakció



regioizomerek



Regiospecifikus reakció

A **specificitás** a reakcióban eltérő izomer kiindulási anyagokból keletkező termékek megoszlására vonatkozik: ha különböző izomerekből különböző anyagok (vagy azonosak, de eltérő arányban) képződnek, akkor a reakció specifikus. A specificitás lehet teljes vagy részleges. A specifikus reakció szükségképpen szelektív, de ez fordítva nem igaz.

Regiospecificitás: a kiindulási anyagok szerkezeti (konstitúciós) izomerek.

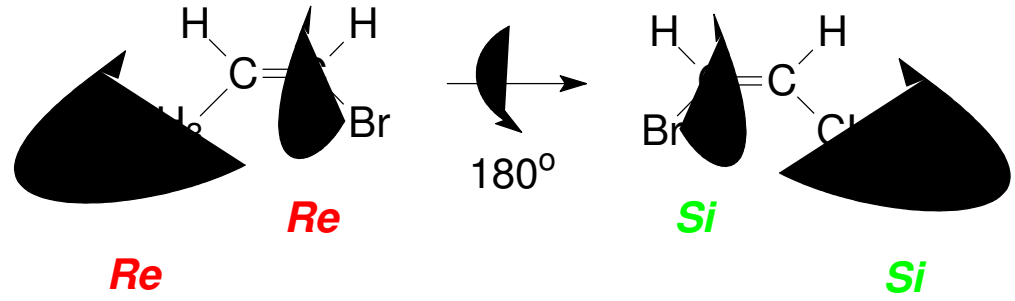
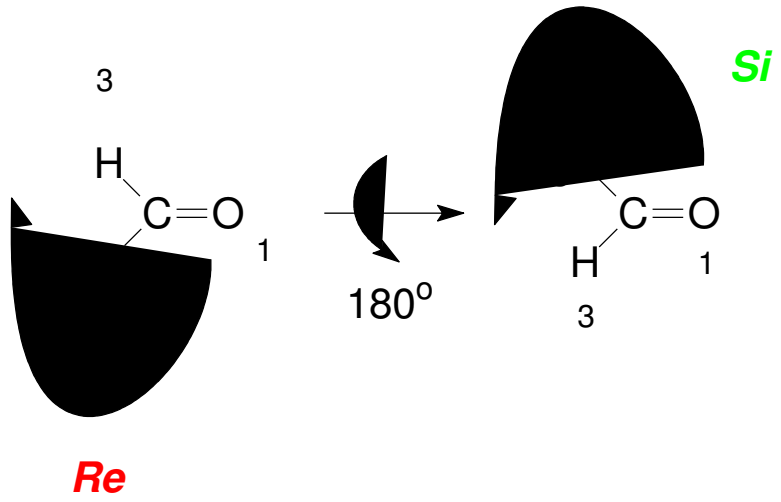
Sztereospecificitás: a kiindulási anyagok tér (konfigurációs) izomerek.

A **szelektivitás** a reakcióban egy (egyetlen izomert tartalmazó) kiindulási anyagból keletkező termékek megoszlására vonatkozik: ha valamelyik termék a többinél nagyobb arányban képződik, akkor a reakció szelektív. Ha csak egy termék képződik, akkor a szelektivitás teljes (100 %-os), egyébként részleges.

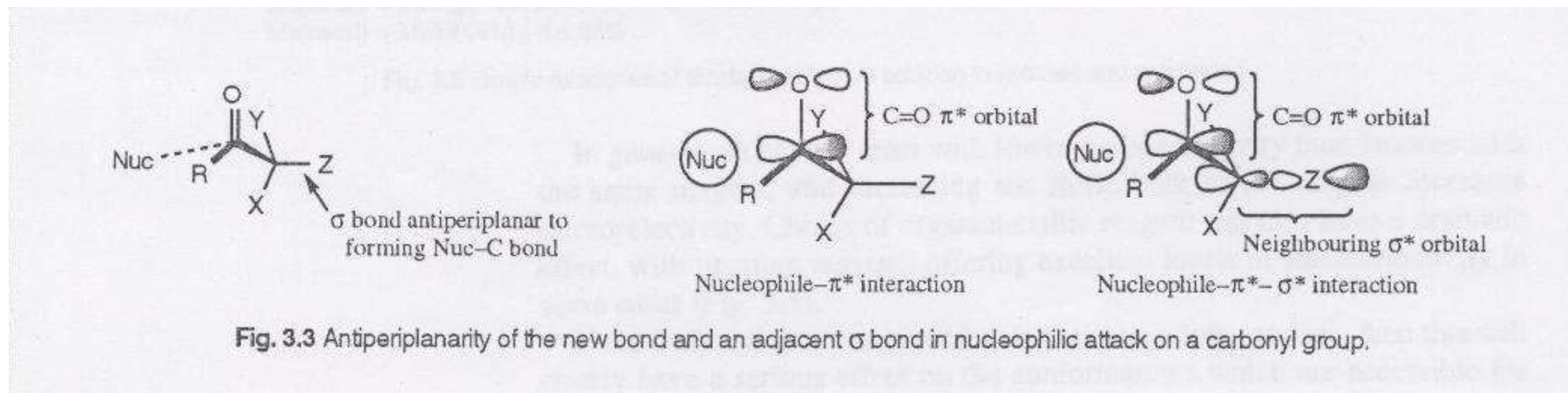
Regioszelektivitás: a termékek szerkezeti (konstitúciós) izomerek.

Sztereoszelektivitás: a termékek tér (konfigurációs) izomerek.

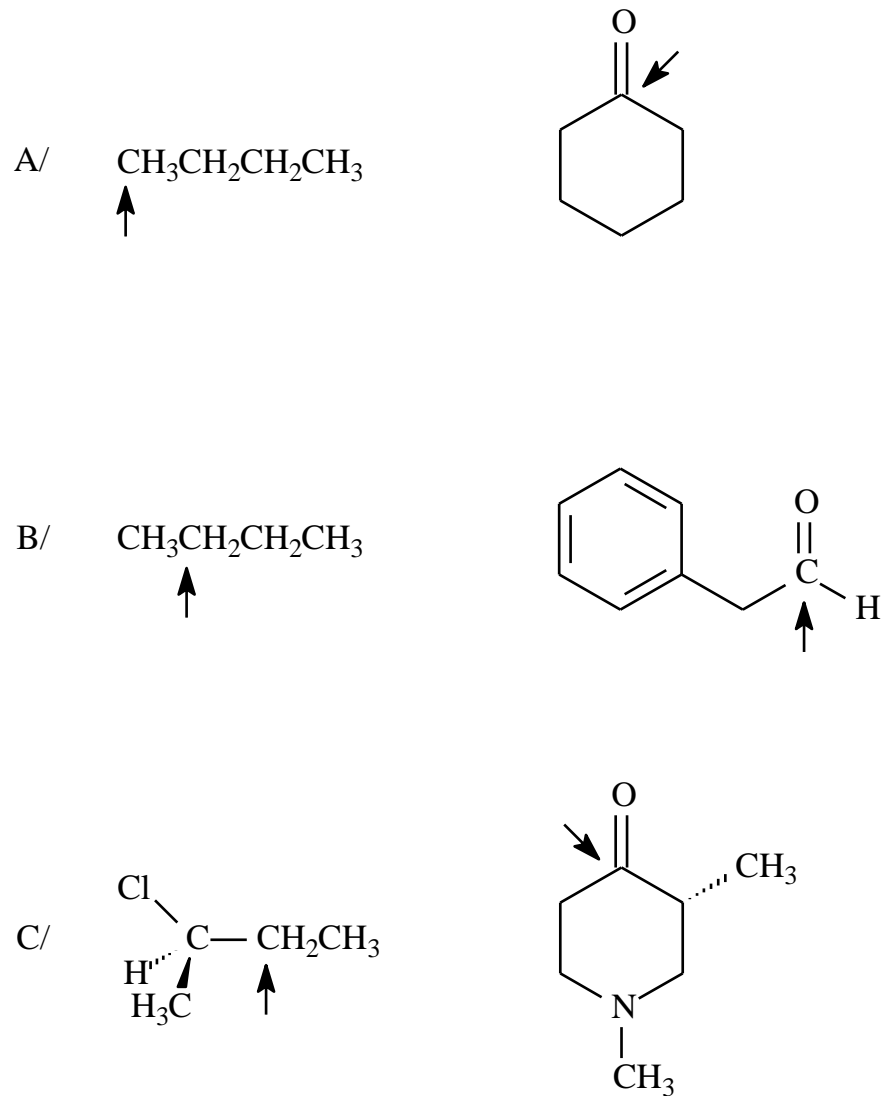
Prokirális felületek



A nukleofil támadás során az új kötés a kapcsolódó szigma kötéssel antiperiplanaris helyzetbe kerül.



Nevezze meg prokiralitás szempontjából a nyíllal jelölt atomokat (homotóp, enantiotóp, diasztereotóp csoportok / felületek) !

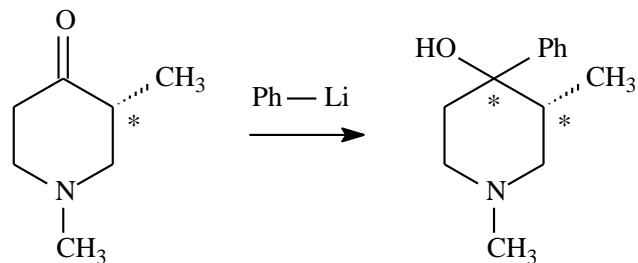
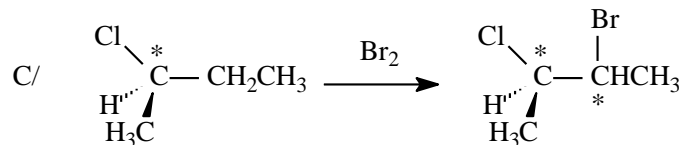
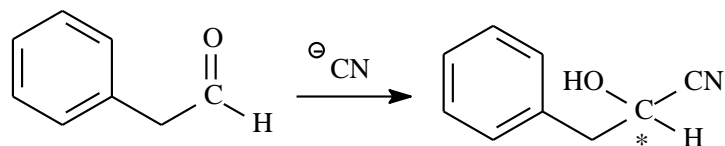
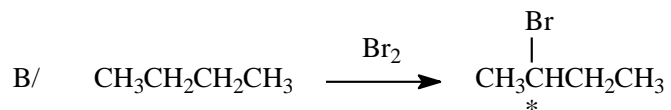
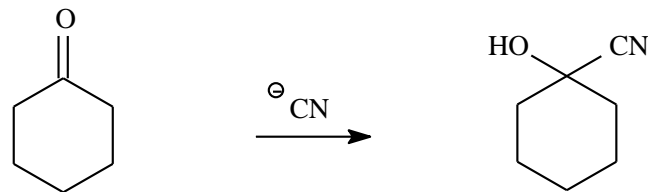
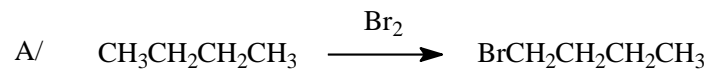


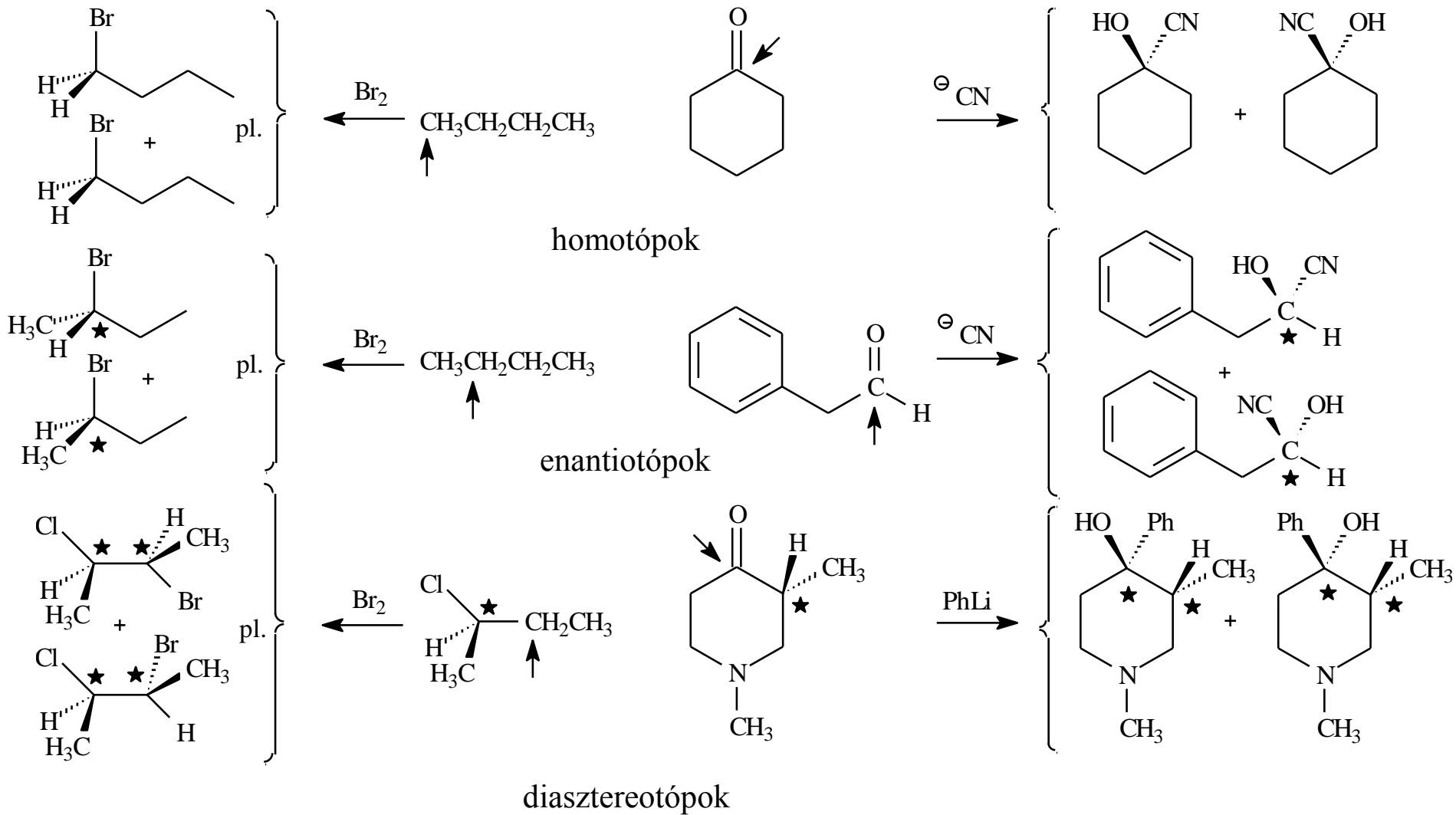
A/ homotóp

B/ enantiotóp

C/ diasztereotóp

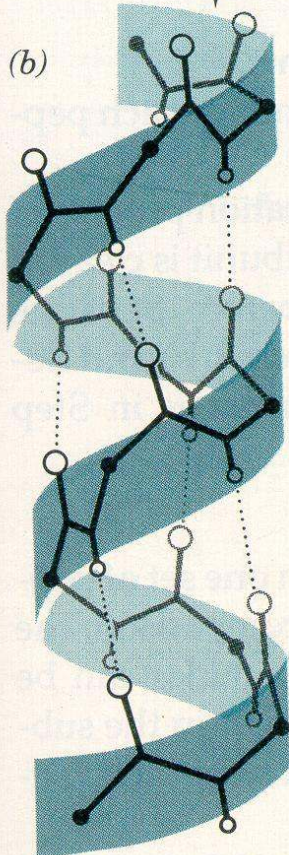
csoporthok / felületek



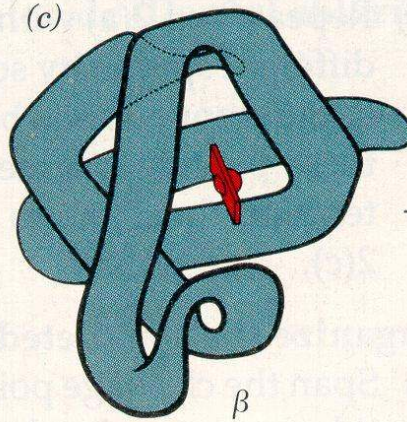


Fehérjék térszerkezete

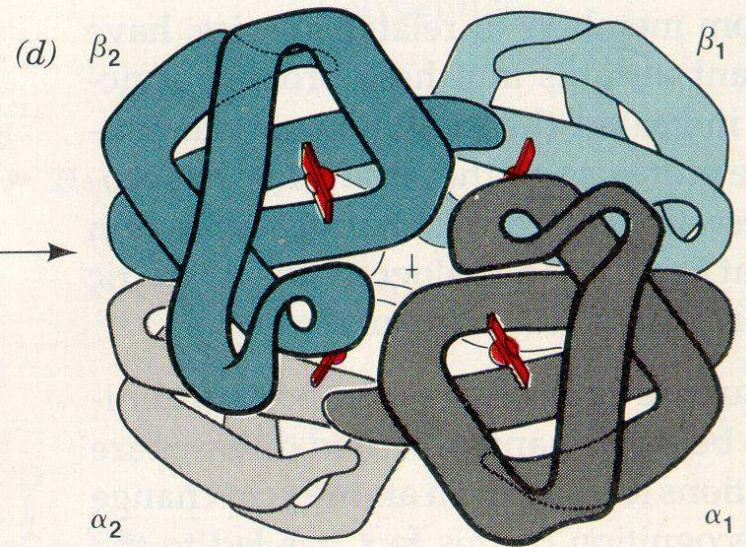
(a) – Lys – Ala – His – Gly – Lys – Lys – Val – Leu – Gly – Ala –
Primary structure (amino acid sequence in a polypeptide chain)



Secondary structure (helix)

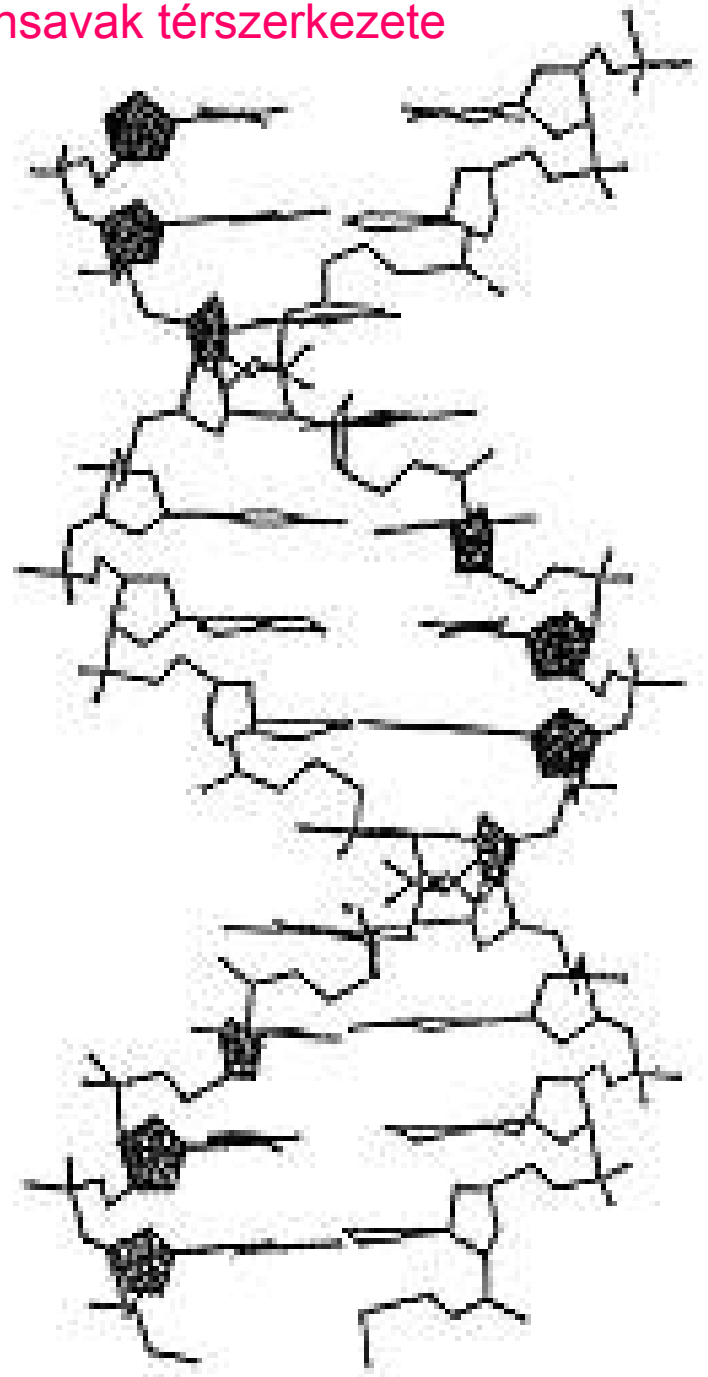
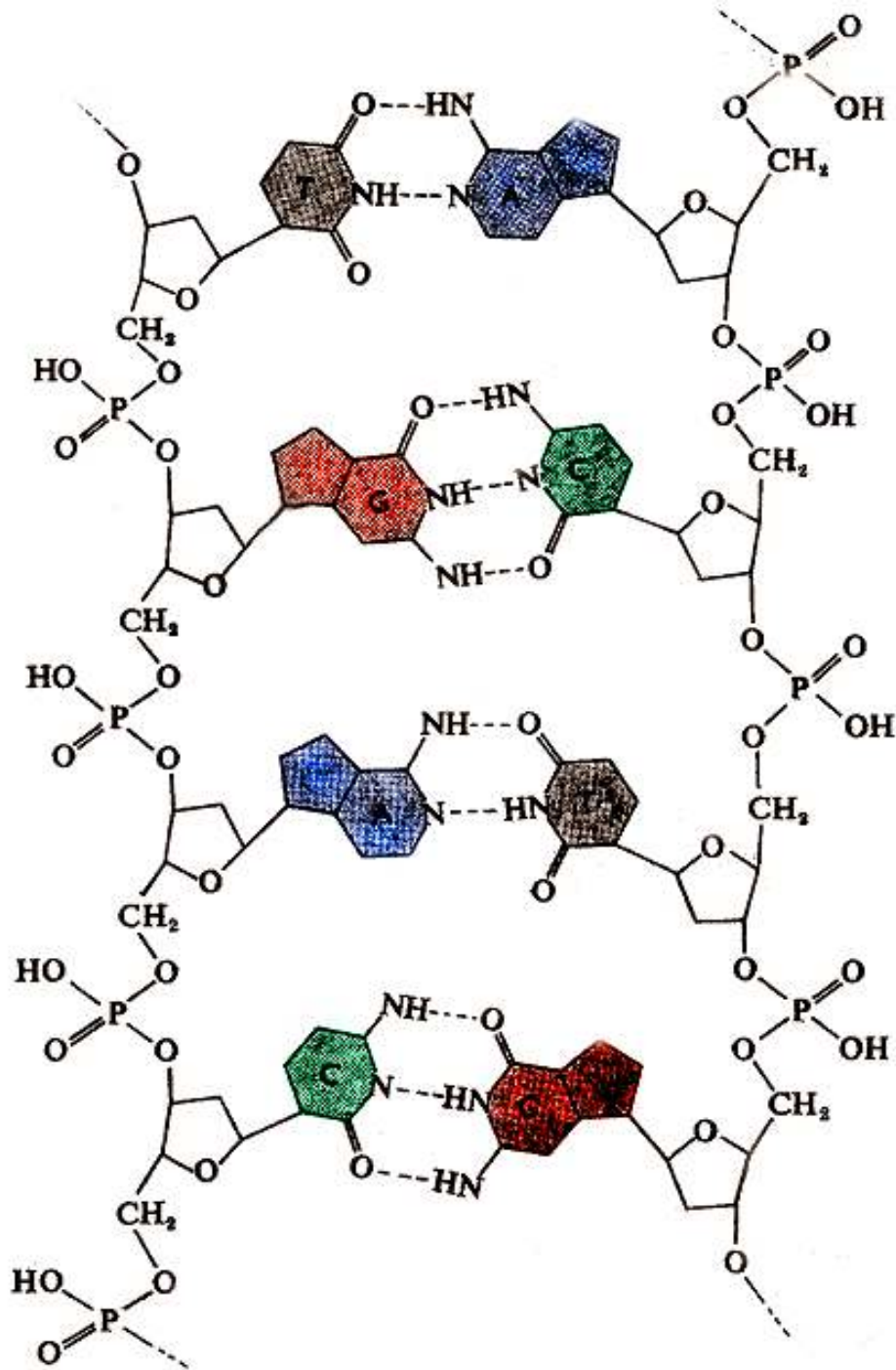


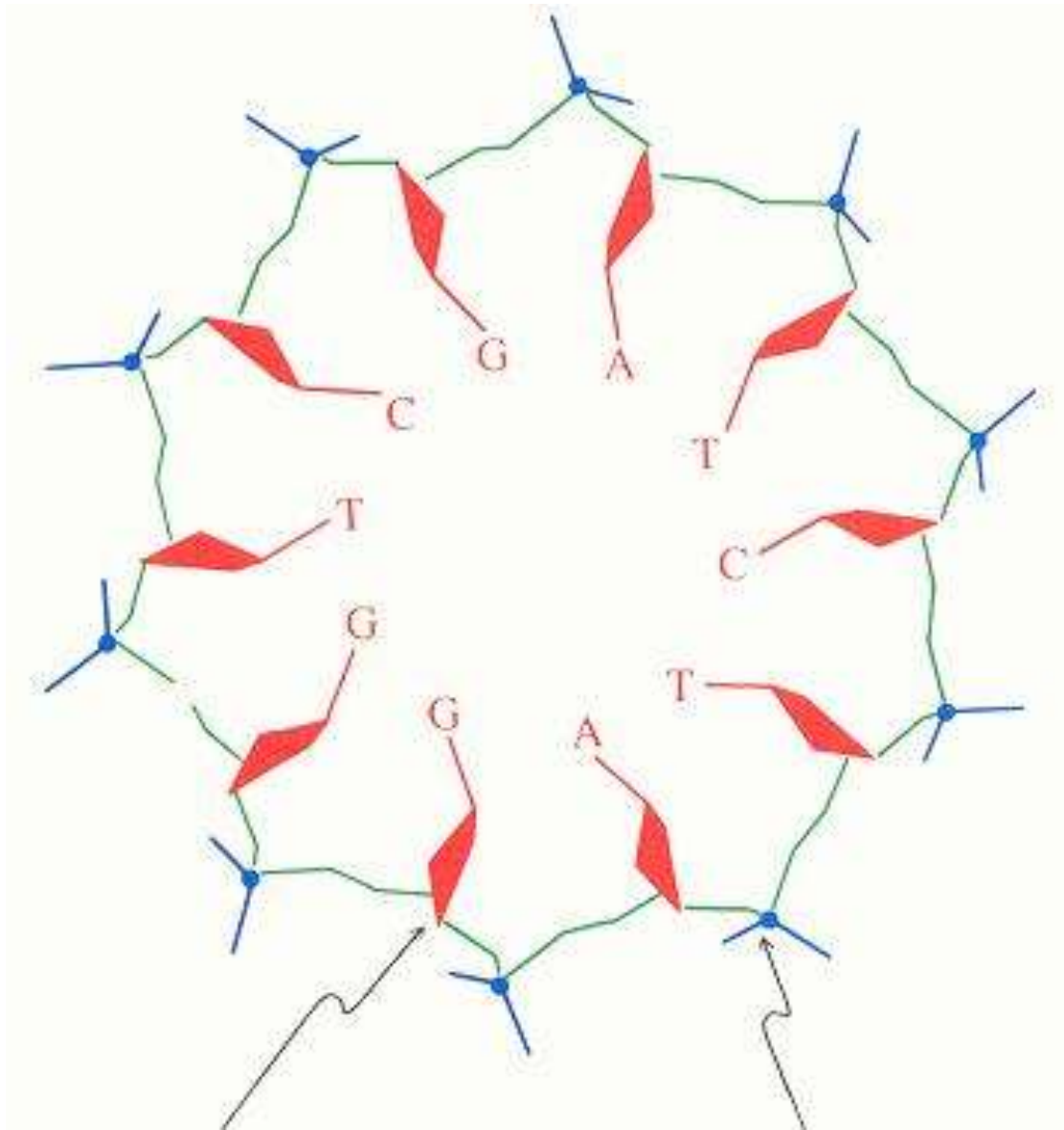
Tertiary structure:
one complete protein chain
(β chain of hemoglobin)



Quaternary structure:
the four separate chains
of hemoglobin assembled
into an oligomeric protein

Nukleinsavak térszerkezete





Cukor

Foszfor atom