

ZASADY ZALICZENIA PRZEDMIOTU CHEMIA BIOORGANICZNA I BIOSTEREOCHEMIA

35%	BIOSTEREOCHEMIA
35%	CHEMIA BIOORGANICZNA
30%	SEMINARIUM



ZASADY ZALICZENIA PRZEDMIOTU CHEMIA BIOORGANICZNA I BIOSTEREOCHEMIA

< 50%	niedostateczna
50 – 59%	odpowiedź ustna
60 – 75%	dostateczna
76 – 82%	dostateczna plus
83 – 88%	dobra
89 – 94%	dobra plus
95 – 98%	bardzo dobra
≥99%	celująca

ZASADY ZALICZENIA BIOSTEREOCHEMII oraz CHEMII BIOORGANICZNEJ

Egzamin pisemny z każdej części oceniany od 0 – +35 pktów

Obowiązkowa obecność na zajęciach

Dopuszczalne są trzy usprawiedliwione nieobecności na wykładach

UWAGA

Każdy egzamin pisemny musi być zaliczony na co najmniej 15 pkt

ZASADY ZALICZENIA SEMINARIUM

Wystąpienie na wybrany temat w ramach seminarium

Obowiązkowa obecność na zajęciach



ELEMENTY SKŁADOWE OCENY

-10 – +15 pkt	zawartość merytoryczna wystąpienia
5pkt	szata graficzna i wizualizacja wystąpienia
10pkt	aktywność w dyskusji

LITERATURA DO BIOSTEREOCHEMII

I. Z. SIEMION	Biostereochemia
G. HALLAS	Stereochemia związków organicznych
M. NOGRADI	Stereochemia – podstawy i zastosowanie
E. L. ELIEL	Stereochemistry of Organic Compounds
J. Jacques, A. Collet, and S. H. Wilen	Enantiomers, Racemates, and Resolutions

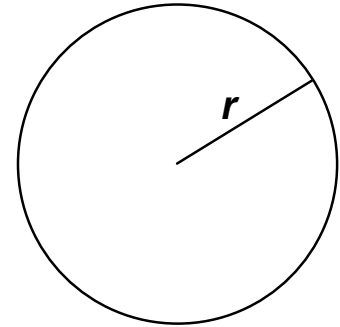
JEDNOZNACZNY OPIS CZĄSTECZKI:

- ❖ konstytucja**
- ❖ długość wiązań oraz wielkość kątów walencyjnych**
- ❖ parametry geometryczne**
- ❖ konfiguracja**

Promień van der Waalsa (r)

jest to odległość odpowiadająca minimum energetycznemu dla dwóch (zbliżających się) atomów, które jednak nie tworzą wiązania

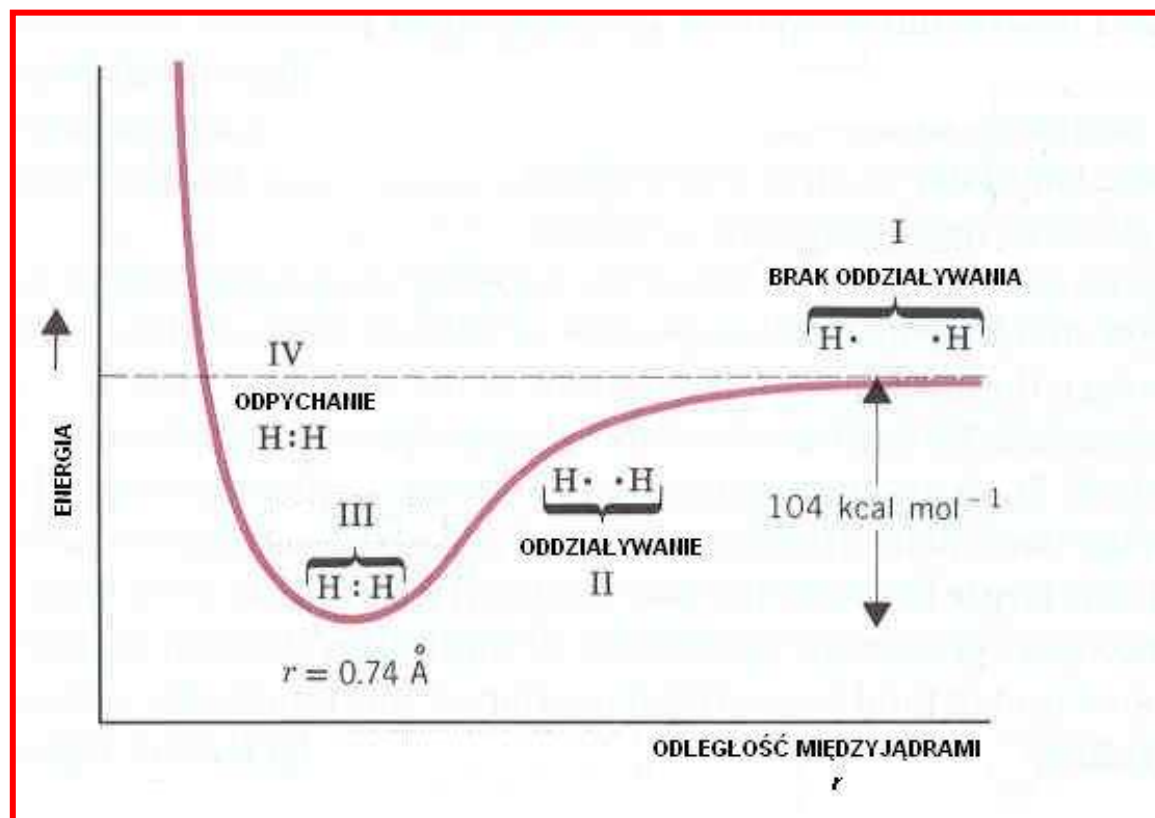
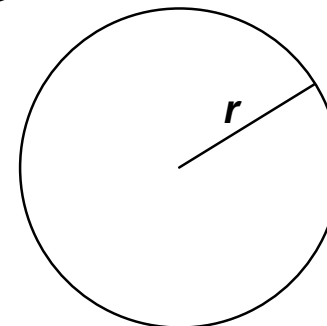
geometrię pojedynczego atomu opisuje
promień van der Waalsa – r



Promień van der Waalsa (r)

jest to odległość odpowiadająca minimum energetycznemu dla dwóch (zbliżających się) atomów, które jednak nie tworzą wiązania

geometrię pojedynczego atomu opisuje
promień van der Waalsa – r

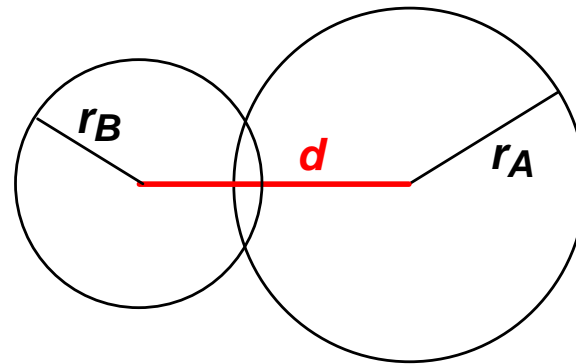


dla cząsteczki H_2

Cząsteczki dwuatomowe, np. CO, O₂:

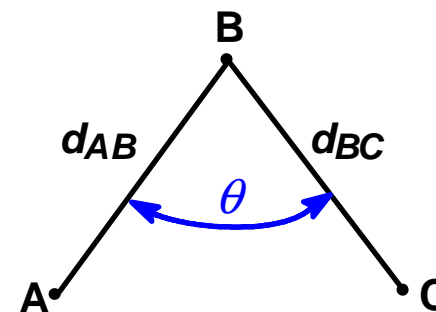
- dwa promienie van der Waalsa (r_A r_B)
- **długość wiązania (d)**

$$d < r_A + r_B$$

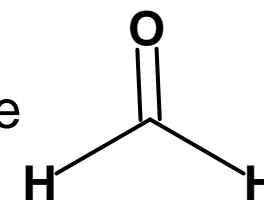


Cząsteczki trójatomowe liniowe (CO_2) lub kątowe (H_2O):

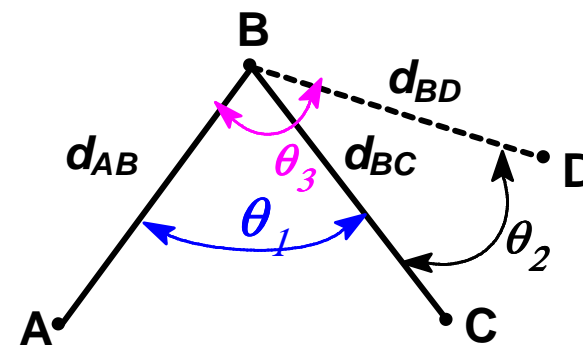
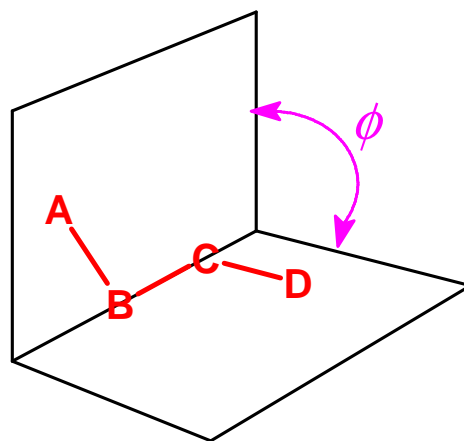
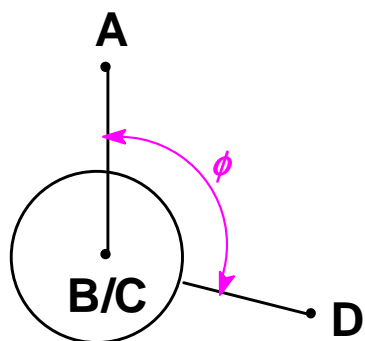
- trzy promienie van der Waalsa (r_A, r_B, r_C)
- dwie długości wiązań (d_{AB}, d_{BC})
- **kąt walencyjny (θ)**

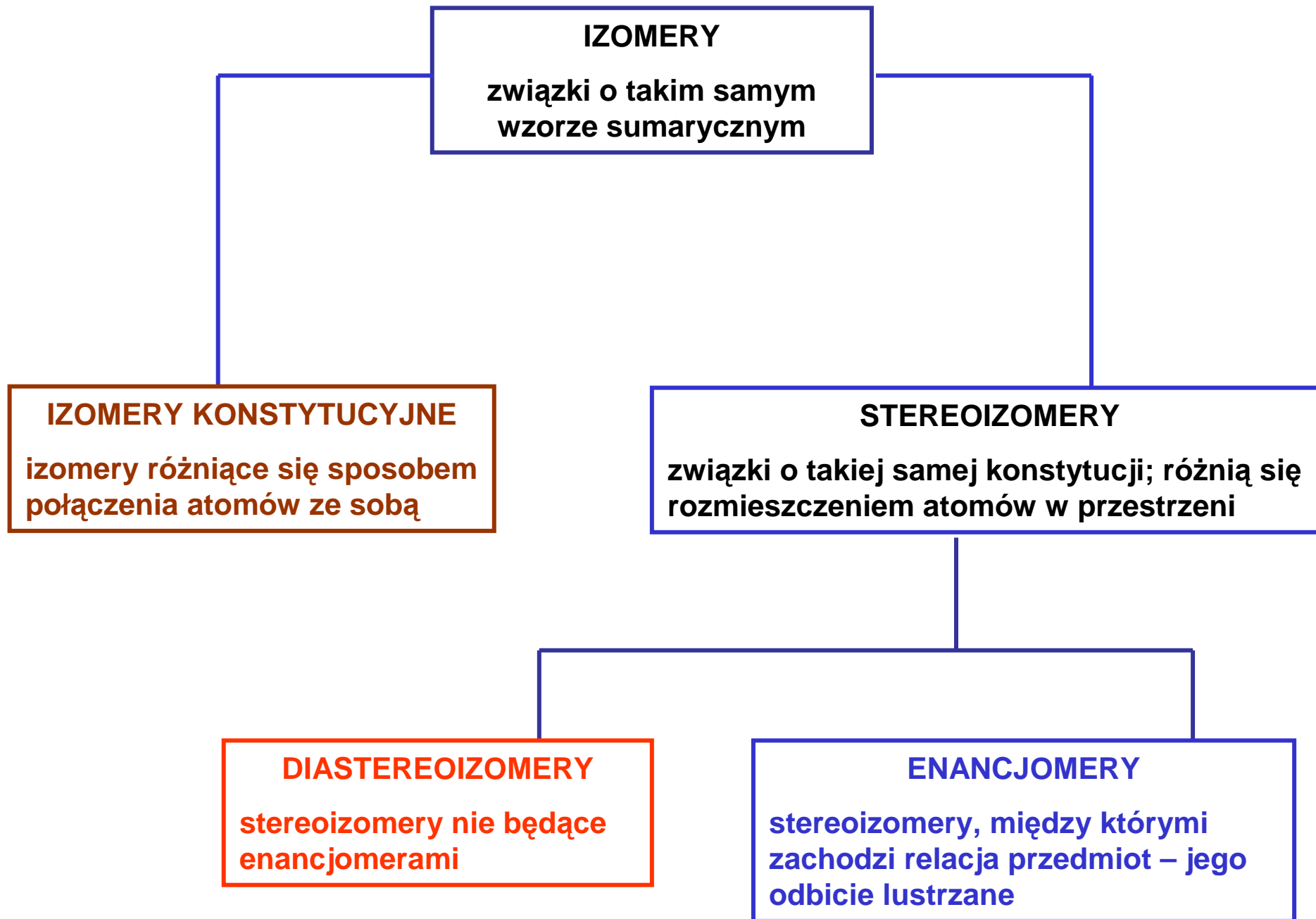


Cząsteczki czteroatomowe liniowe ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), płaskie lub o kształcie piramidy (NH_3):



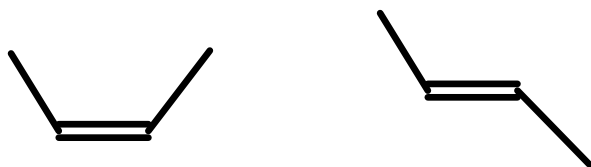
- cztery promienie van der Waalsa (r_A, r_B, r_C, r_D)
- trzy długości wiązań (d_{AB}, d_{BC}, d_{BD})
- trzy kąty walencyjne ($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)
- **kąt torsyjny (ϕ)**



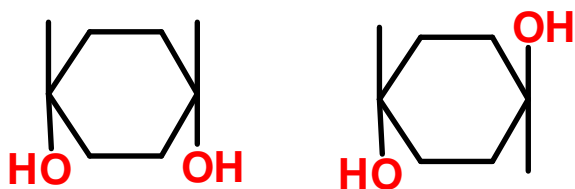


DIASTEREOIZOMERY

stereoizomery nie będące enancjomerami



Z- i E-2-buten

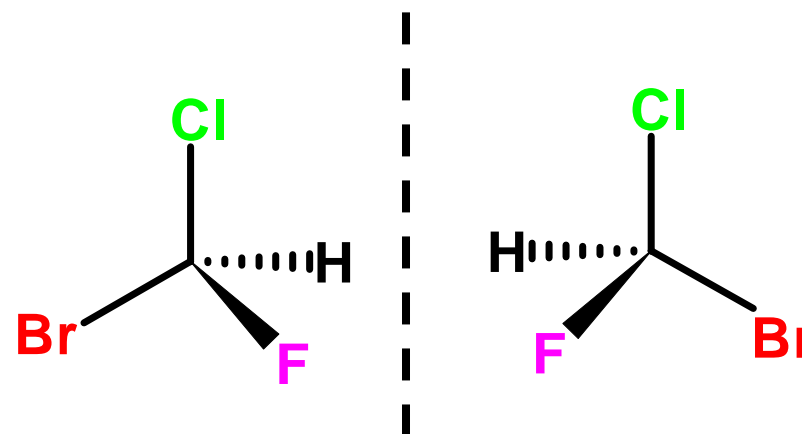


cis- i trans-1,4-cykloheksanodiol

IZOMERY GEOMETRYCZNE

ENANCJOMERY

stereoizomery, między którymi zachodzi relacja przedmiot – jego odbicie lustrzane



IZOMERY OPTYCZNE

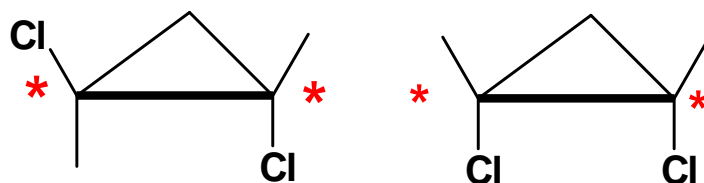
KONSTITUCJA – sposób połączenia atomów ze sobą w danej cząsteczce

Dla cząsteczek o jednakowych wzorach i konstytucji może być niezbędne podanie konfiguracji, np. dla dwóch enancjomerów

KONFIGURACJA – przestrzenne (trwałe) ułożenie atomów (grup) w cząsteczce

KONFIGURACJA

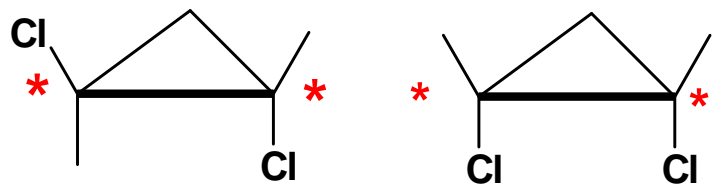
przestrzenne (trwałe) ułożenie atomów (grup) w cząsteczce



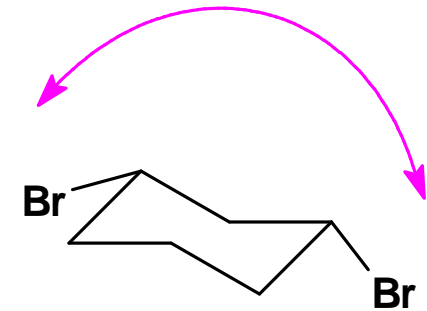
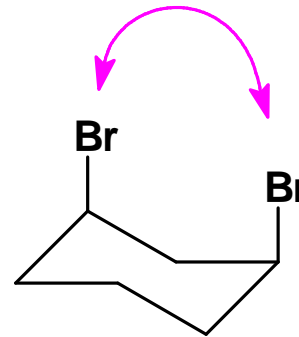
trans- i cis-1,2-dichlorocyklopropan

Konfiguracja pomaga w rozróżnianiu stereoizomerów geometrycznych i izomerów optycznych

Stereoizomery konfiguracyjne oraz konformacyjne



trans- i cis-1,2-dichlorocyklopropan



cis-1,3-dibromocykloheksan

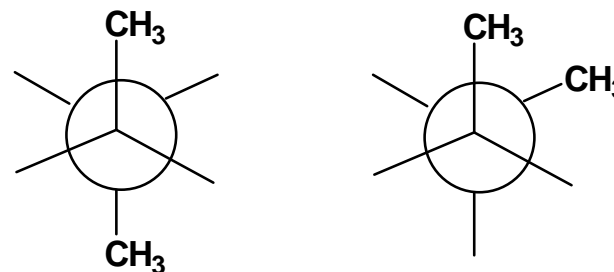
KONFORMACJA określone położenie atomów cząsteczki w przestrzeni, które może się zmieniać w wyniku inwersji pierścienia lub obrotu wokół wiązań pojedynczych

stereoizomery pozostające w równowadze dynamicznej, zdolne do wzajemnego przekształcania się poprzez wyginanie wiązań, inwersję pierścienia lub obrót wokół wiązań pojedynczych.

konformacja

a nie

konfiguracja



enancjomery

podobieństwa:

energia wewnętrzna jest równa – odległości między atomami są identyczne

temperatury topnienia i wrzenia,

widma IR, NMR i UV,

momenty dipolowe,

gęstość,

wartość bezwzględna skręcalności $|\alpha|$,

diastereoizomery

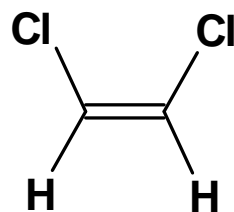
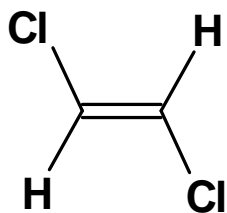
nie są enancjomerami;

różne wszystkie właściwości fizyczne i chemiczne

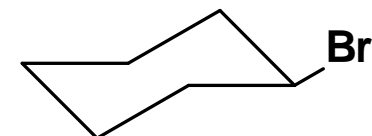
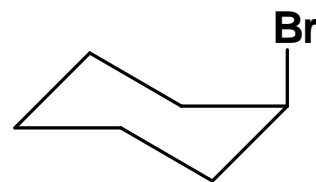
różnica:

$-\alpha$

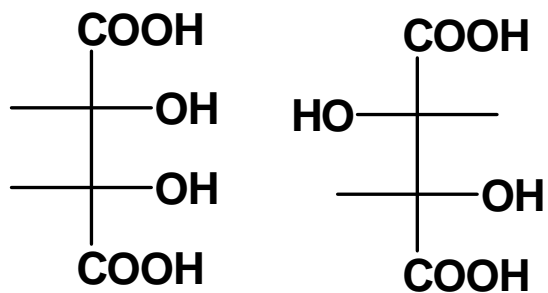
$+\alpha$



**DIASTEREOIZOMERY
(IZOMERY GEOMETRYCZNE)**

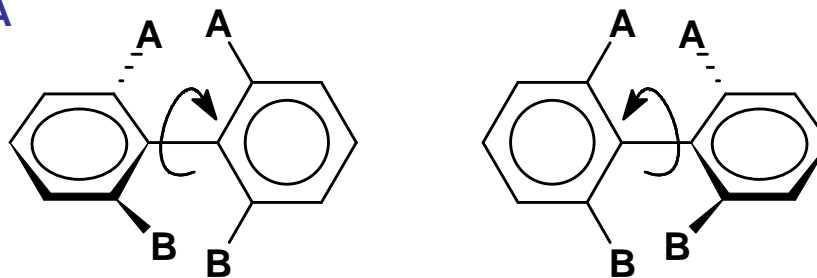


**DIASTEREOIZOMERY
(IZOMERY KONFORMACYJNE)**



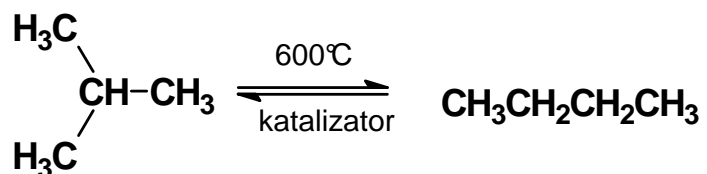
**DIASTEREOIZOMERY
(IZOMERY KONFIGURACYJNE)**

BARIERA ENERGETYCZNA



IZOMERY KONFIGURACYJNE I KONFORMACYJNE

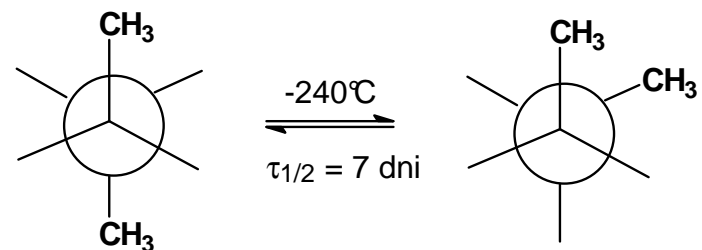
katalitycznej izomeryzacji alkanów



NIE MOŻNA ROZRÓŻNIĆ IZOMERÓW
KONSTITUCYJNYCH

ALE

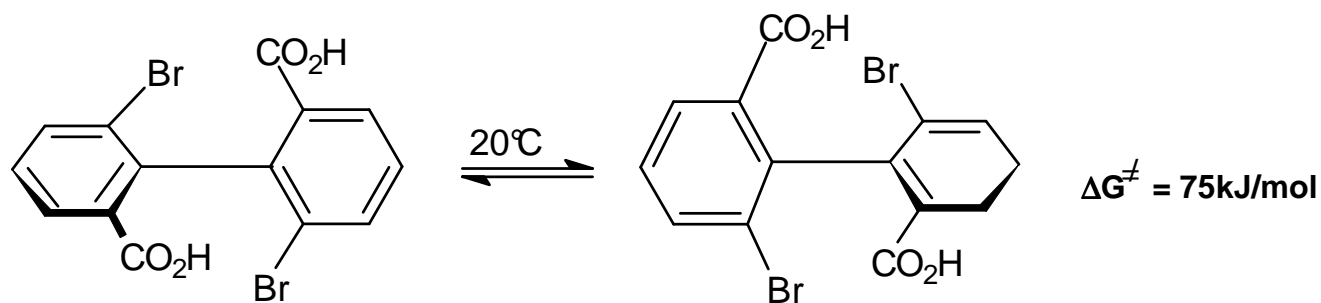
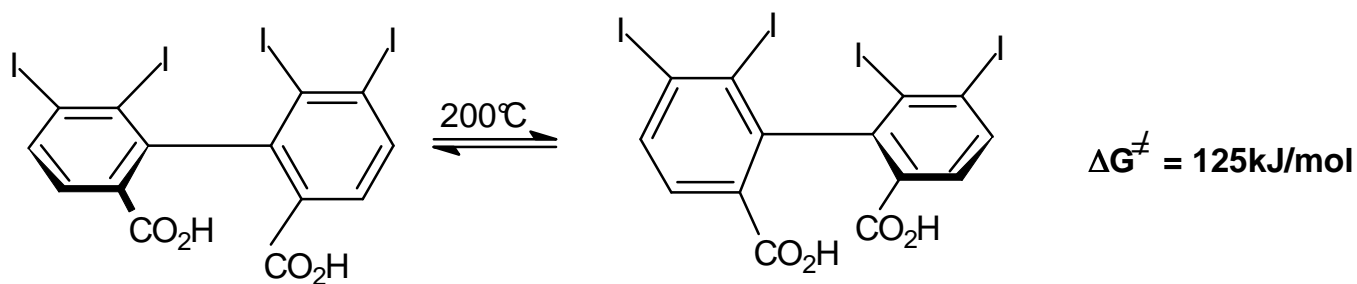
MOŻNA ROZRÓŻNIĆ KONFORMERY



$$\Delta G^\ddagger = 13\text{kJ/mol}$$

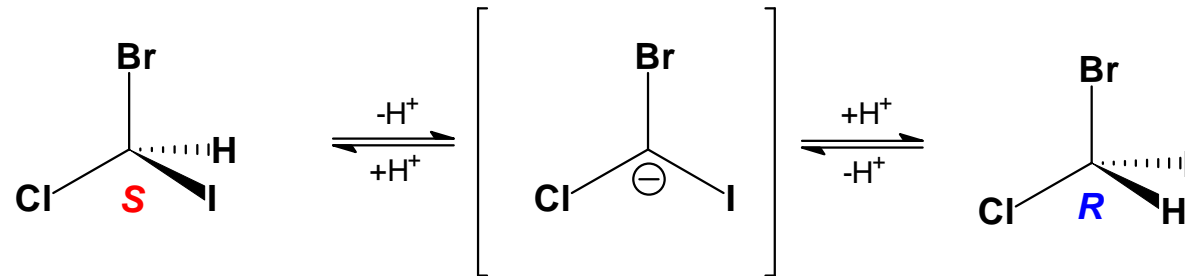
ATROPOIZOMERIA

należy podawać jaką techniką i w jakich warunkach
stwierdzono występowanie stereoizomerów

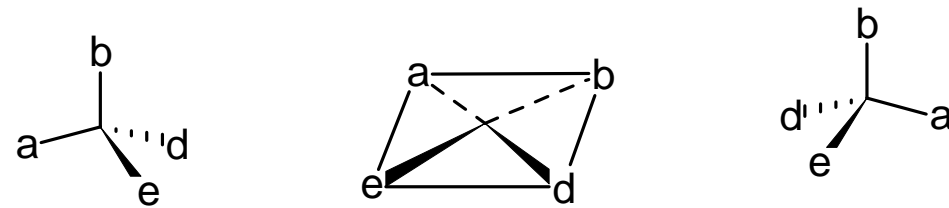


Względne przekształcanie stereoizomerów może odbywać się poprzez:

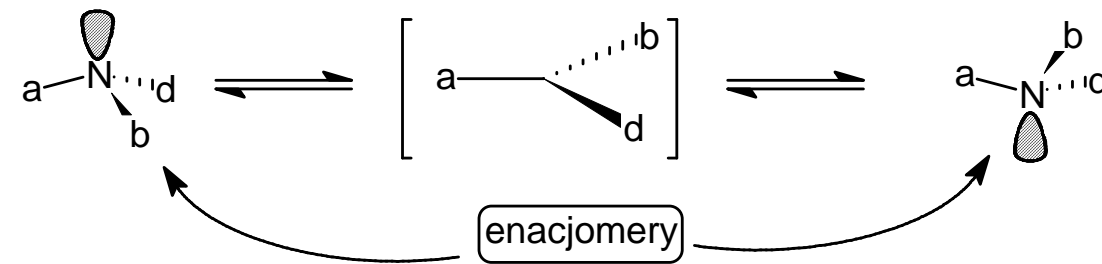
- rotacja wewnętrzna
- rozrywanie wiązań, np. racemizacja czy epimeryzacja



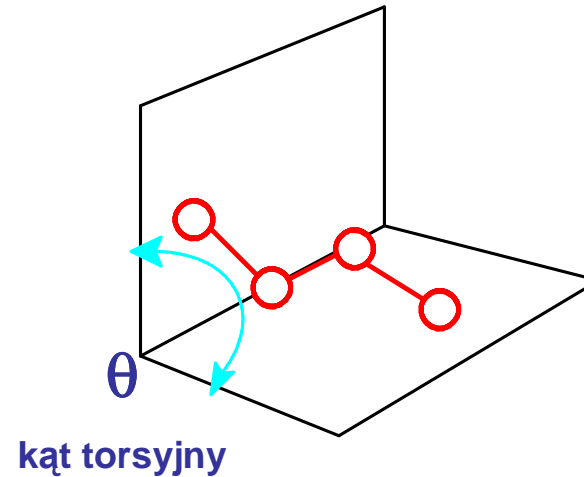
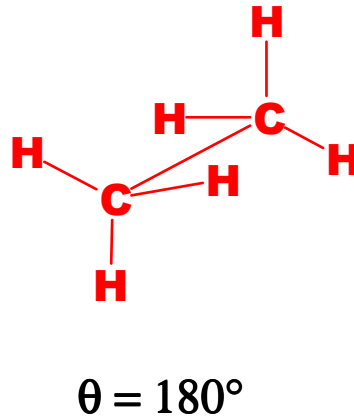
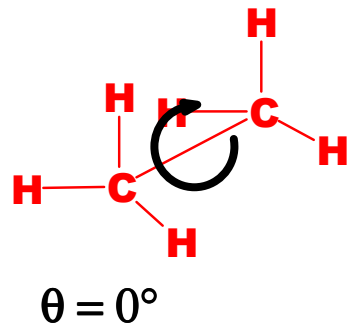
- oscylacje



np. inwersja amin

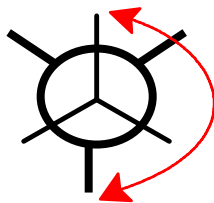


KONFORMACJE ALKANÓW



KONFORMACJE - różne układy przestrzenne w cząsteczkach, które mogą się wzajemnie w siebie przekształcać w wyniku swobodnego obrotu wokół wiązania pojedynczego

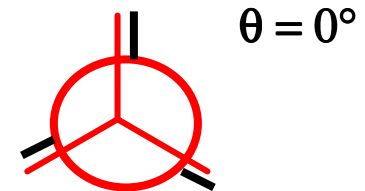
ANTIPERIPLANARNA



NAPRZEMIANLEGŁA

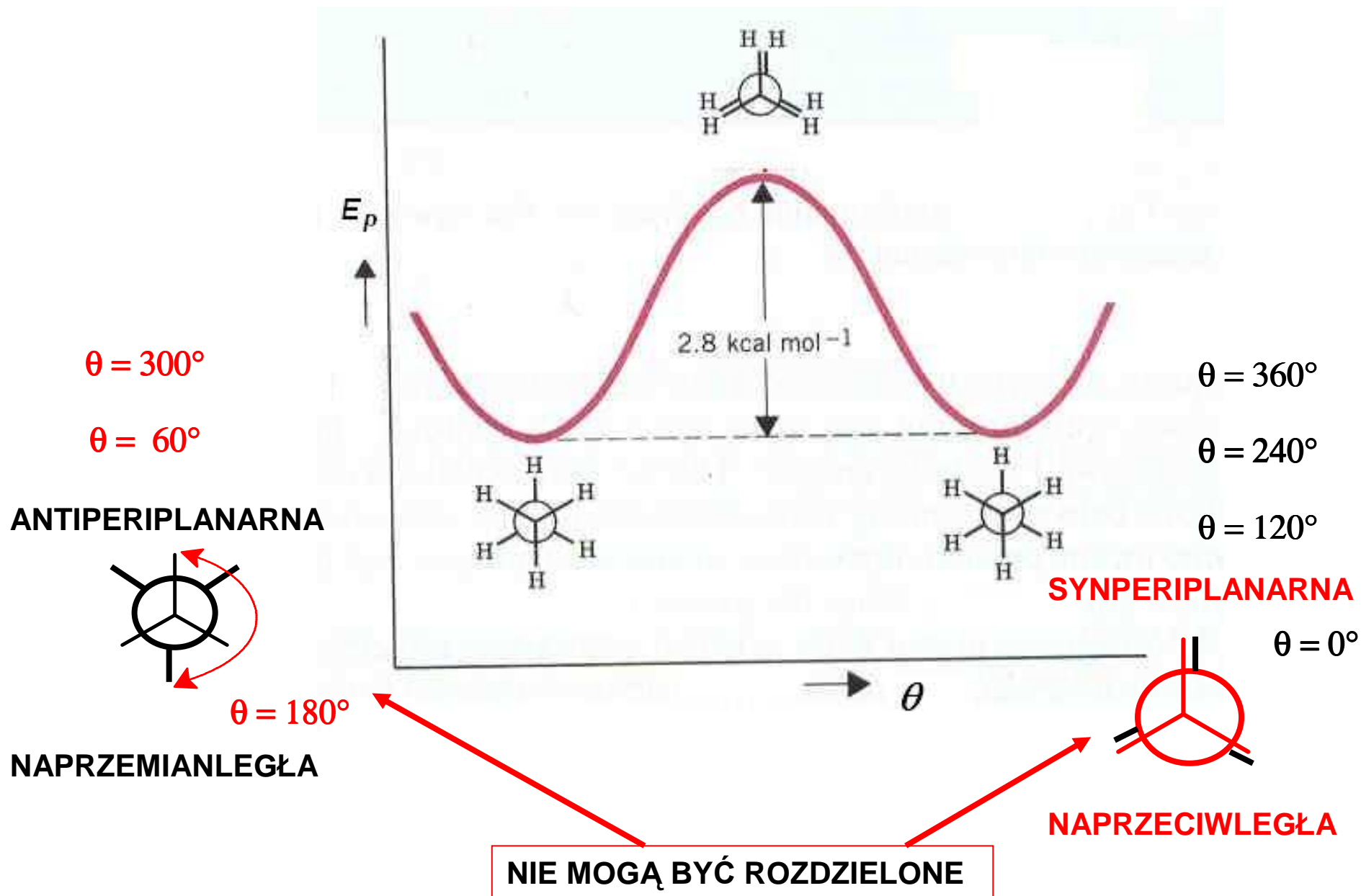


SYNPERIPLANARNA

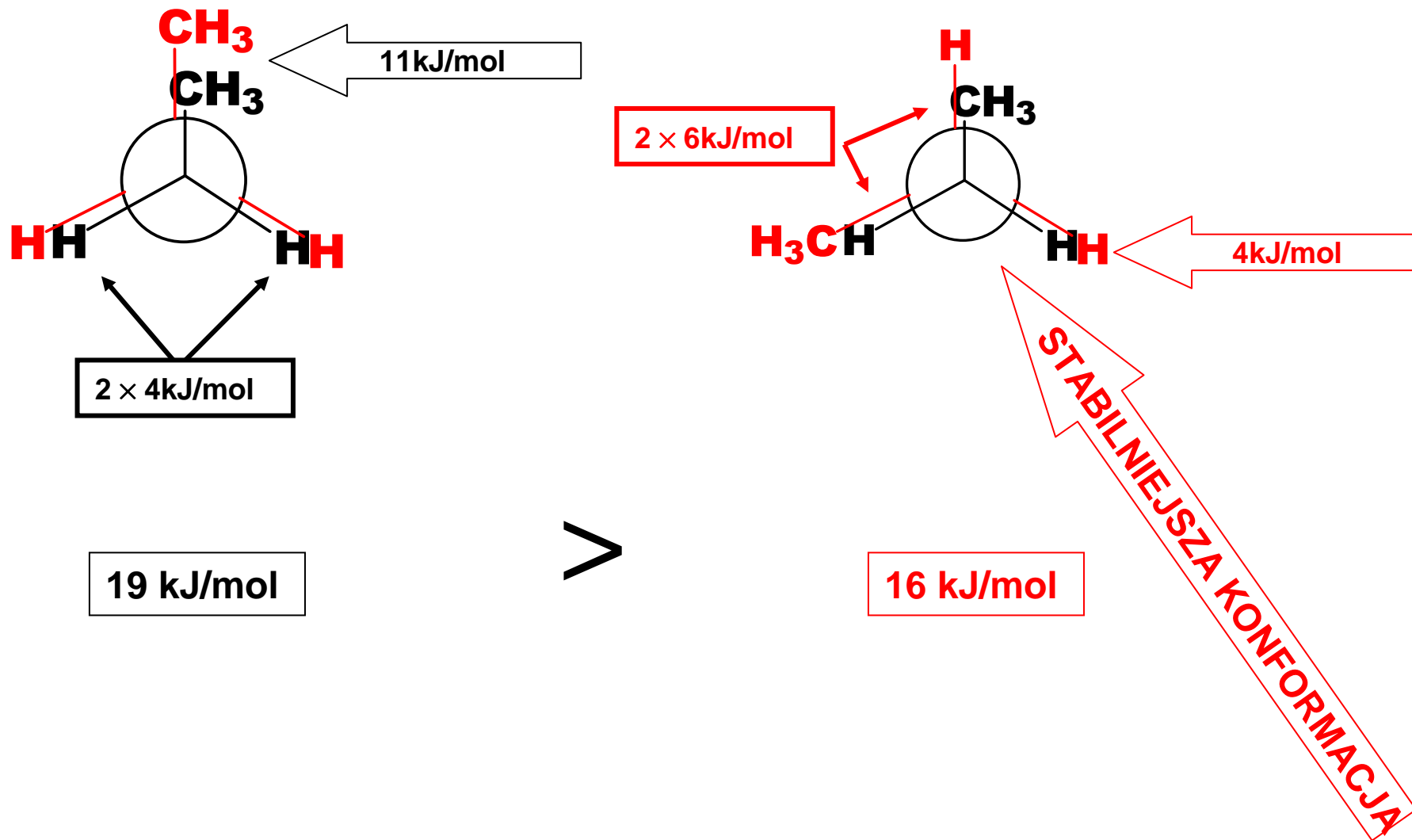


NAPRZECIWLEGŁA

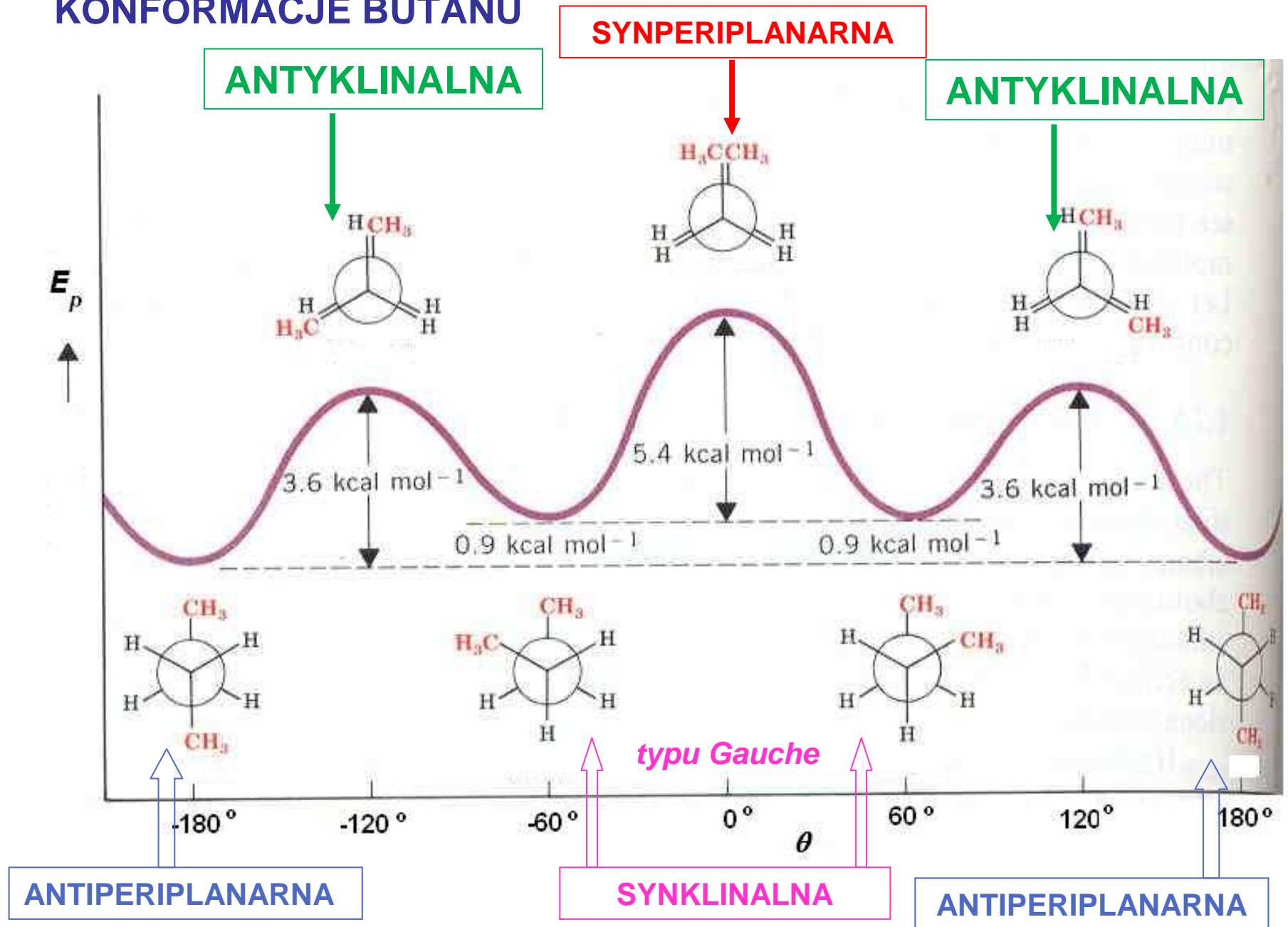
KONFORMACJE ETANU



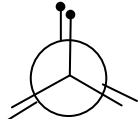
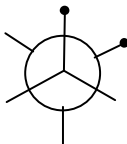
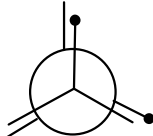
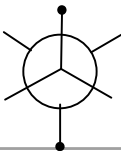
KONFORMACJE BUTANU



KONFORMACJE BUTANU



KONFORMACJE ALKANÓW

	ω	KONFORMACJA
	0° 360°	synperiplanarna (naprzeciwległa)
	60°	synklinalna (ukośna), typu Gauche
	120°	antyklinalna
	180°	antiperiplanarna (naprzemianległa)

STEREOCHEMIA CYKLOALKANÓW

- ❖ Labilność konformacyjna – zależy od liczby członów w pierścieniu
- ❖ Dwa typy izomerii przestrzennej – geometryczna i optyczna

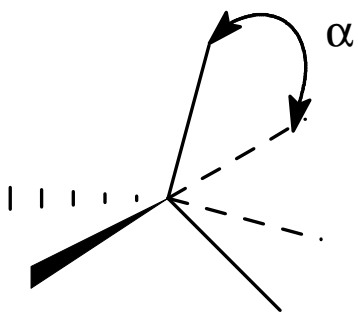
przekształcenia konformacyjne
izomeria geometryczna
izomeria optyczna

- ❖ pierścienie małe – 3- i 4-członowe
- ❖ pierścienie normalne – 5- do 7-członowe
- ❖ pierścienie średnie – 8- do 11-członowe
- ❖ makropierścienie zawierające więcej niż 11-członów

Typy naprężeń w pierścieniach

Naprężenia Baeyera – tzw. naprężenia kątowe, związane ze zmianą kątów walencyjnych

$$E_1 = K_\theta \alpha^2$$



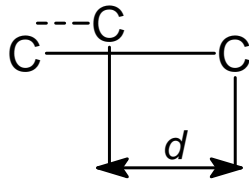
gdzie α – kąt odchylenia wiązań walencyjnych od ich położenia tetraedrycznego

dla odchylenia o wielkości

- 2° naprężenia wynoszą 0.33 kJ/mol
- 10° naprężenia wynoszą 9.00 kJ/mol
- 20° naprężenia wynoszą 34.00 kJ/mol

Typy naprężeń w pierścieniach

Naprężenia wiązań – zmiana odległości międzyatomowych (rozciąganie lub skracanie wiązań chemicznych)



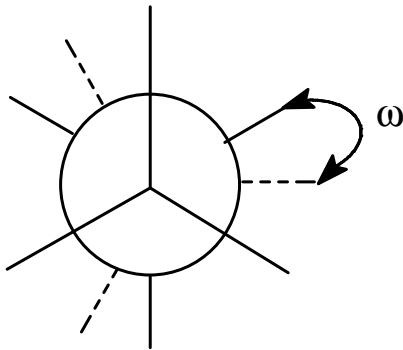
$$E_2 = kd^x$$

gdzie d – przesunięcie atomu od jego położenia normalnego

$$x > 1$$

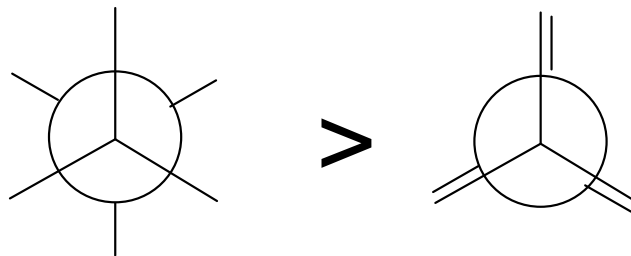
Typy naprężeń w pierścieniach

Naprężenia Pitzera_(torsyjne) – wymuszone odchylenie od najbardziej korzystnej konformacji naprzemianległej



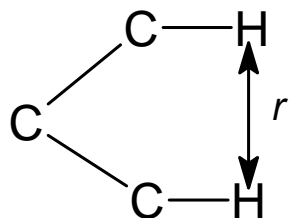
$$E_3 = 5.87 \times (1 - \cos \omega)$$

gdzie ω – odchylenie kąta dwuściennego od jego wartości w najkorzystniejszym położeniu naprzemianległym



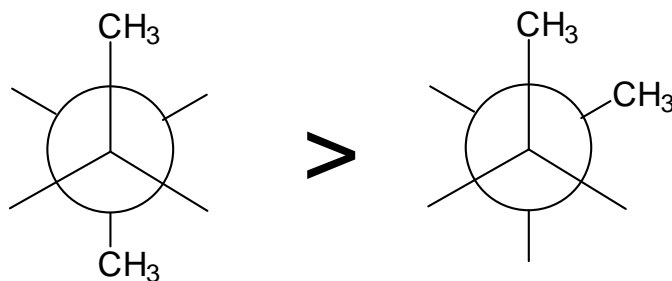
Typy naprężeń w pierścieniach

Naprężenia Preloga – wzajemne odpychanie zbliżonych do siebie atomów na skutek działania wewnątrzcząsteczkowych sił van der Waalsa



$$E_4 = 4.19 \times (10^{4-2r} - 49.2 \times r^6)$$

gdzie r – odległość między niezwiązanymi atomami, najczęściej wodoru



Naprężenia pierścieniowe cykloalkanów

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

	<i>n</i>	Ciepło spalania kJ/mol	spalania na grupę CH ₂ kJ/mol	Naprężenia pierścienia kJ/mol
cyklopropan	3	2091.0	697.5	115
cyklobutan	4	2744.0	686.2	110
cyklopentan	5	3220.0	664.0	27
cykloheksan	6	3952.0	658.6	0
cykloheptan	7	4636.7	662.3	27
cyklooktan	8	5310.3	663.6	42
cyklononan	9	5981.0	664.4	54
cyklodekan	10	6635.8	663.6	50
cyklopentadekan	15	9984.7	659.0	6
ALKANY NIEROZGAŁĘZIONE			658.6	

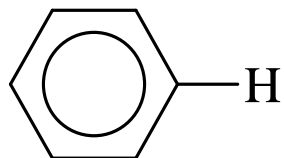
MODEL WALSH'A CYKLOPROPANU

Charakter wiązań wodór – węgiel sp^2 potwierdzają m. in.

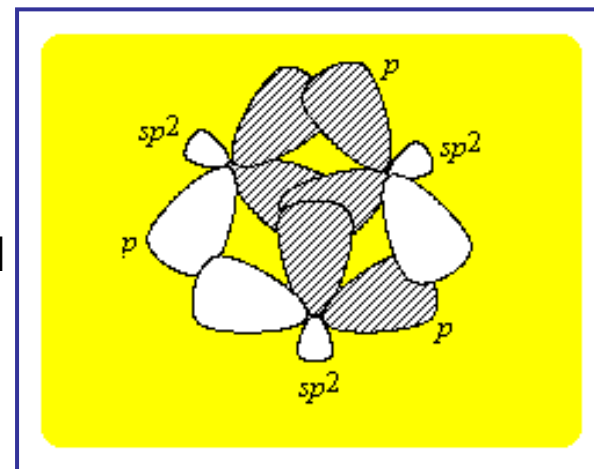
❖ częstotliwość drgań rozciągających C – H

cyklopropan

3100 – 3070 cm^{-1}



3100 – 3000 cm^{-1}



❖ stała sprzężenia spinowo-spinowego między jądrami ^{13}C – H

cyklopropan

162 Hz

benzen

159 Hz

cyklobutan

136 Hz

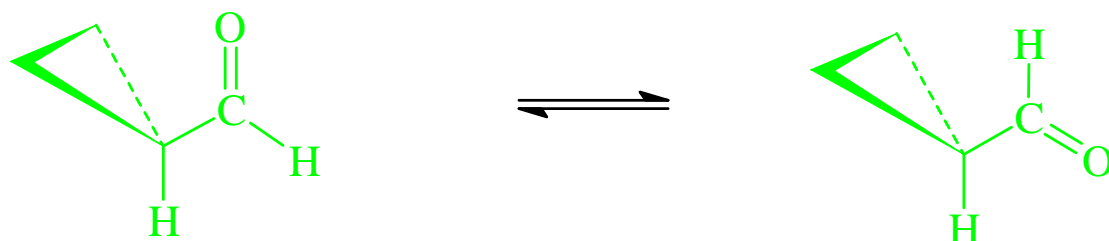
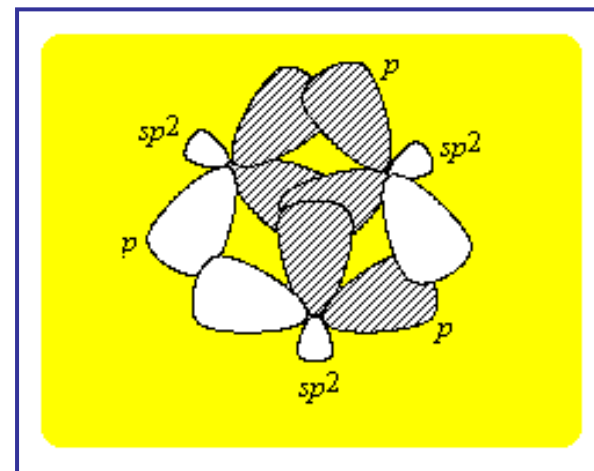
etan

125 Hz

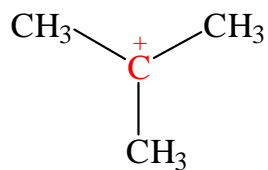
MODEL WALSH'A CYKLOPROPANU

Charakter wiązań wodór – węgiel sp^2 potwierdzają m. in.

❖ „sprzężenie” z układami π -elektronowymi

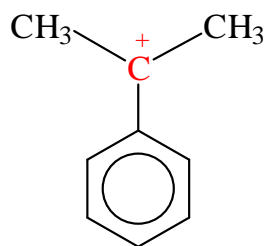


❖ stabilizacja odpowiednio zorientowanych względem grupy cyklopropylowej jonów karbonyowych

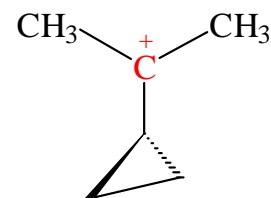


δC [ppm]

329.2



254.4

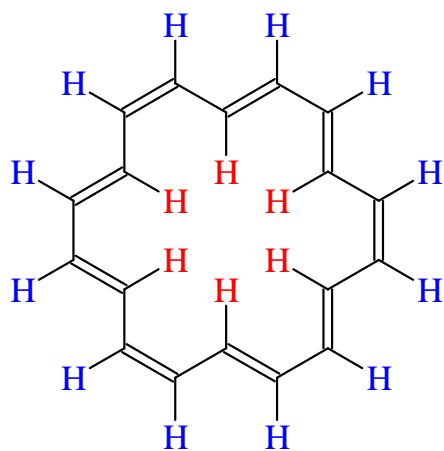
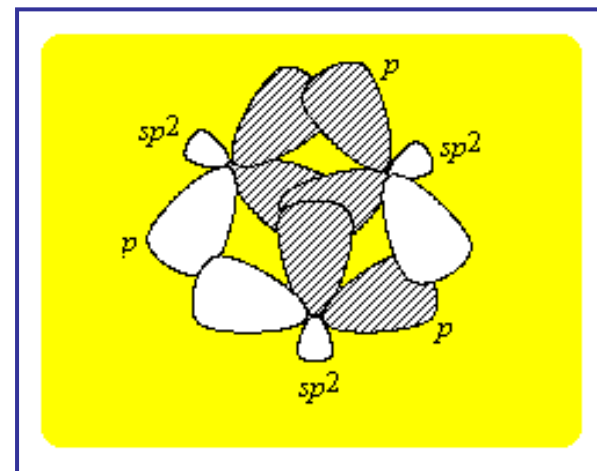


280.6

MODEL WALSH'A CYKLOPROPANU

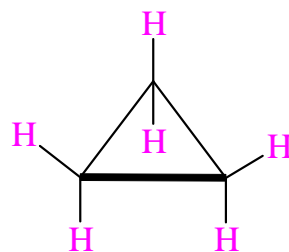
Charakter wiązań wodór – węgiel sp^2 potwierdzają m. in.

❖ postulowany prąd kołowy

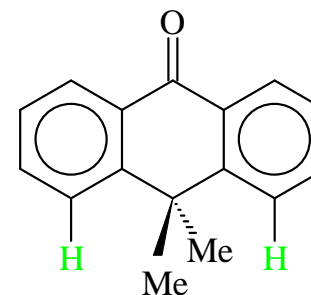


δH 9.28 ppm

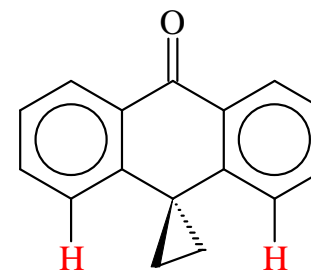
δH -2.29 ppm



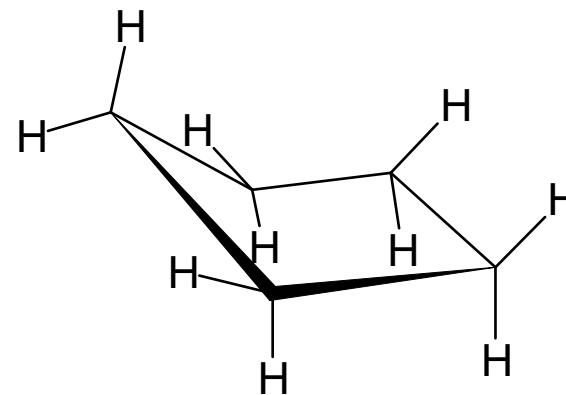
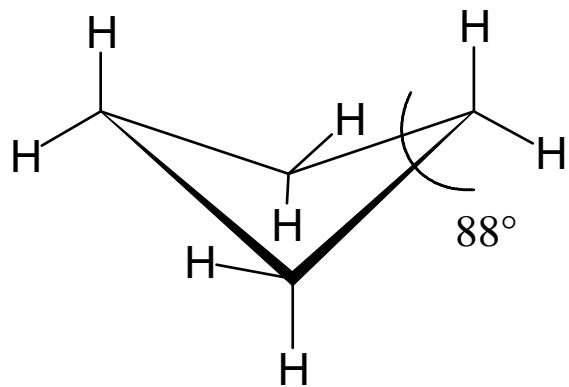
δH 0.29 ppm



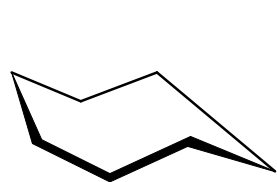
δH 7.42 ppm



δH 6.91 ppm

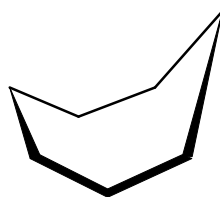


**cyklopentan
koperta**

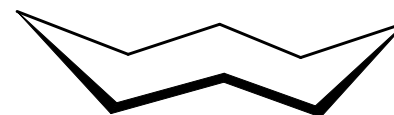


krzesło

cykoheptan

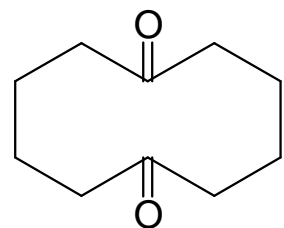


łódka

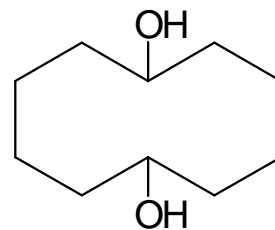
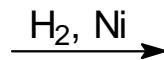


**cyklooktan
korona**

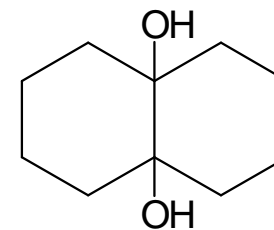
**ODDZIAŁYWANIA
TRANSANULARNE**



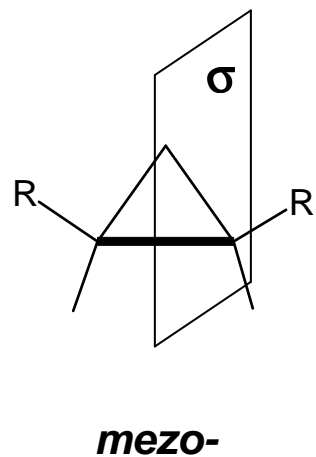
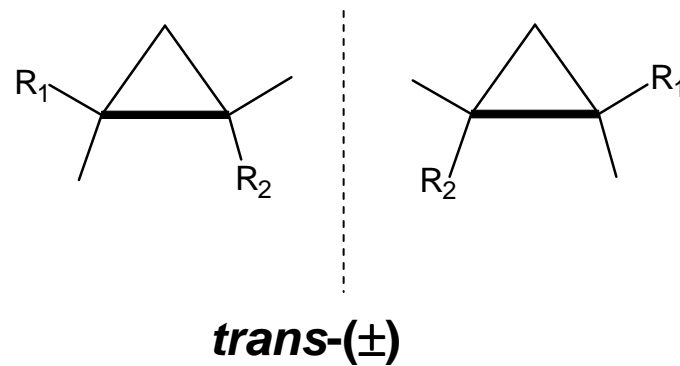
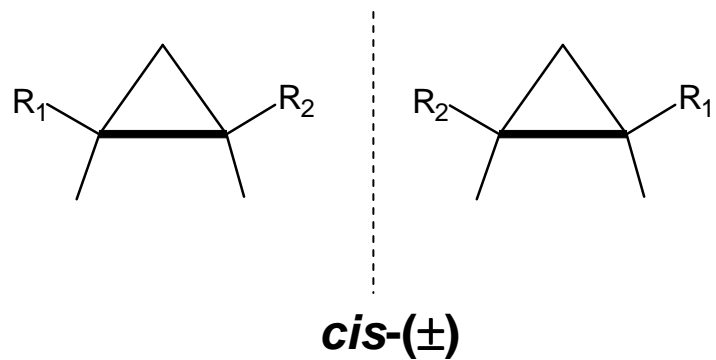
1,6-cyklodekanodion



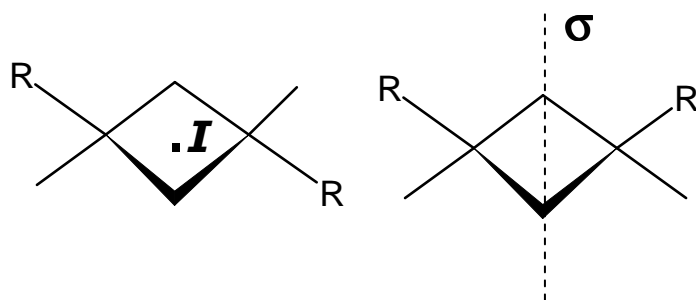
+



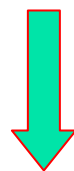
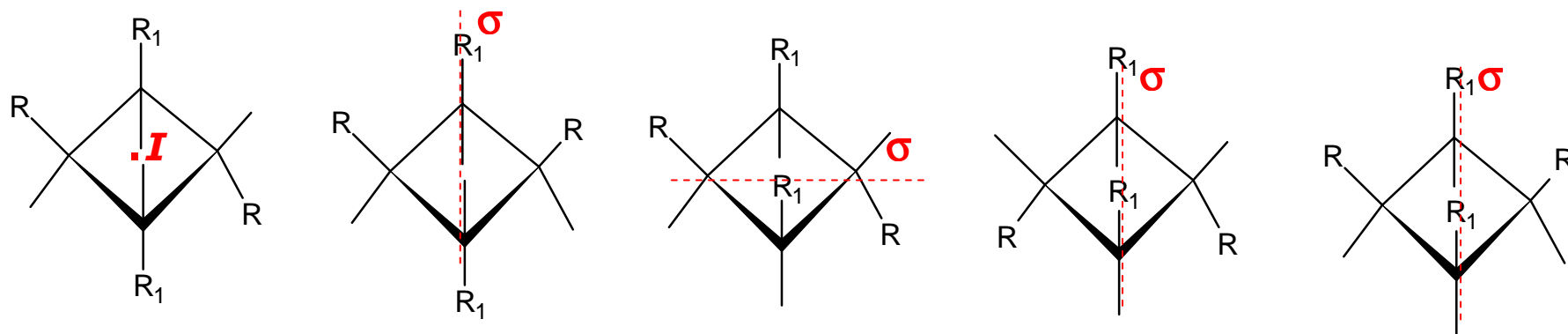
Stereochemia związków cyklicznych



Stereochemia związków cyklicznych



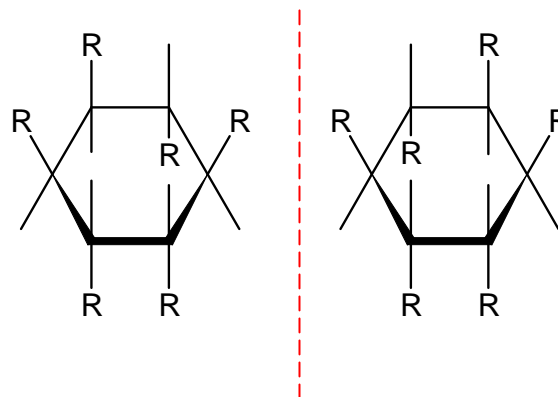
R, R₁ – achiralne



BRĄK IZOMERÓW OPTYCZNYCH

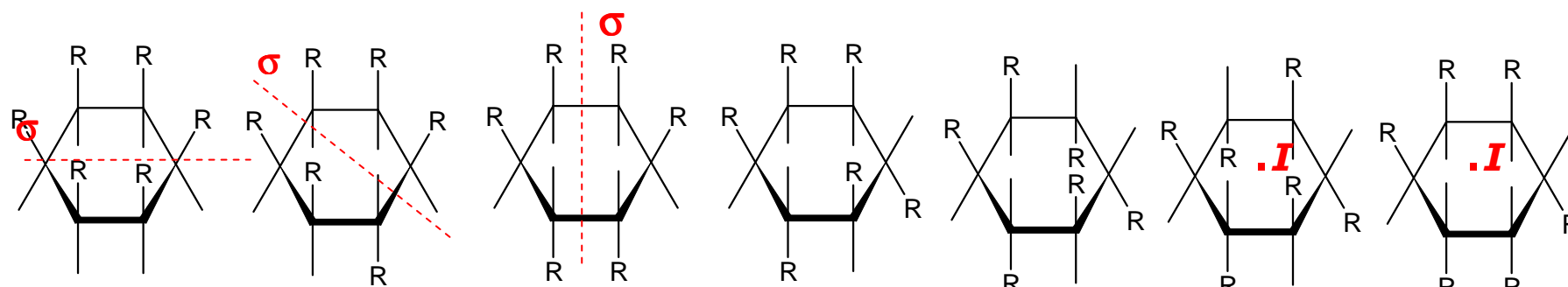
w przyrodzie występuje pięć stereoizomerów kwasu truksylowego
kwas 2,4-difenylo-1,3-cyklobutanodikarboksylowy

Stereochemia związków cyklicznych



(±)

IZOMERY OPTYCZNE



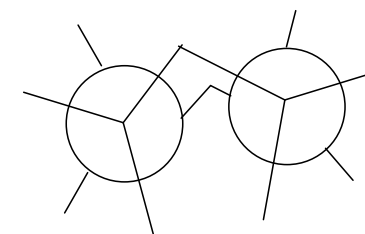
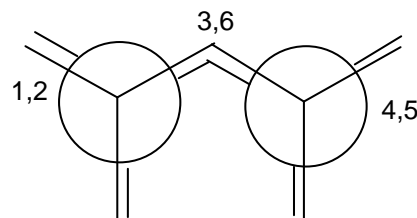
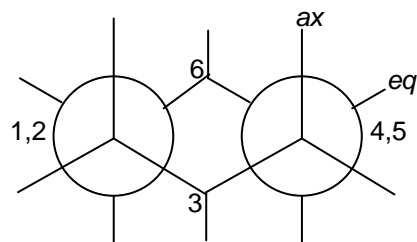
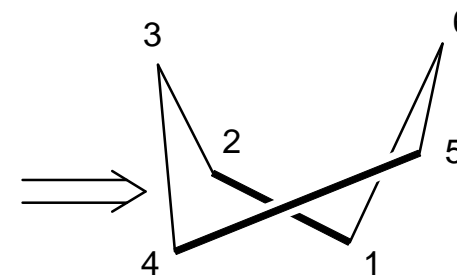
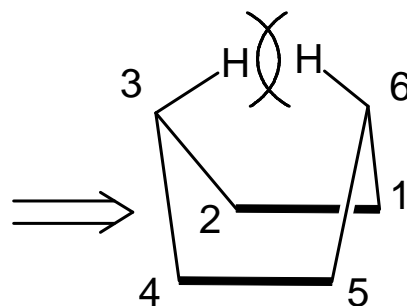
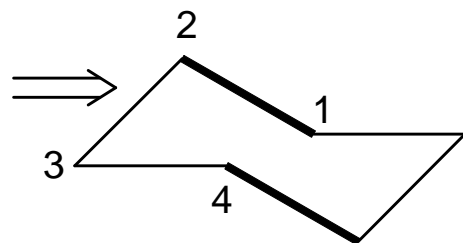
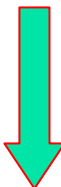
FORMY MEZO-

w przyrodzie występują inozyty
(cykloheksanoheksaole)

Analiza konformacyjna związków pierścieniowych – cykloheksanu

odległość C3 i C6 – 0.18 nm < suma promieni van der Waalsa atomów wodoru 0.24 nm

'oddziaływania podstawników w pozycji drążka flagowego'



B

-

-

-

P

-

+

+

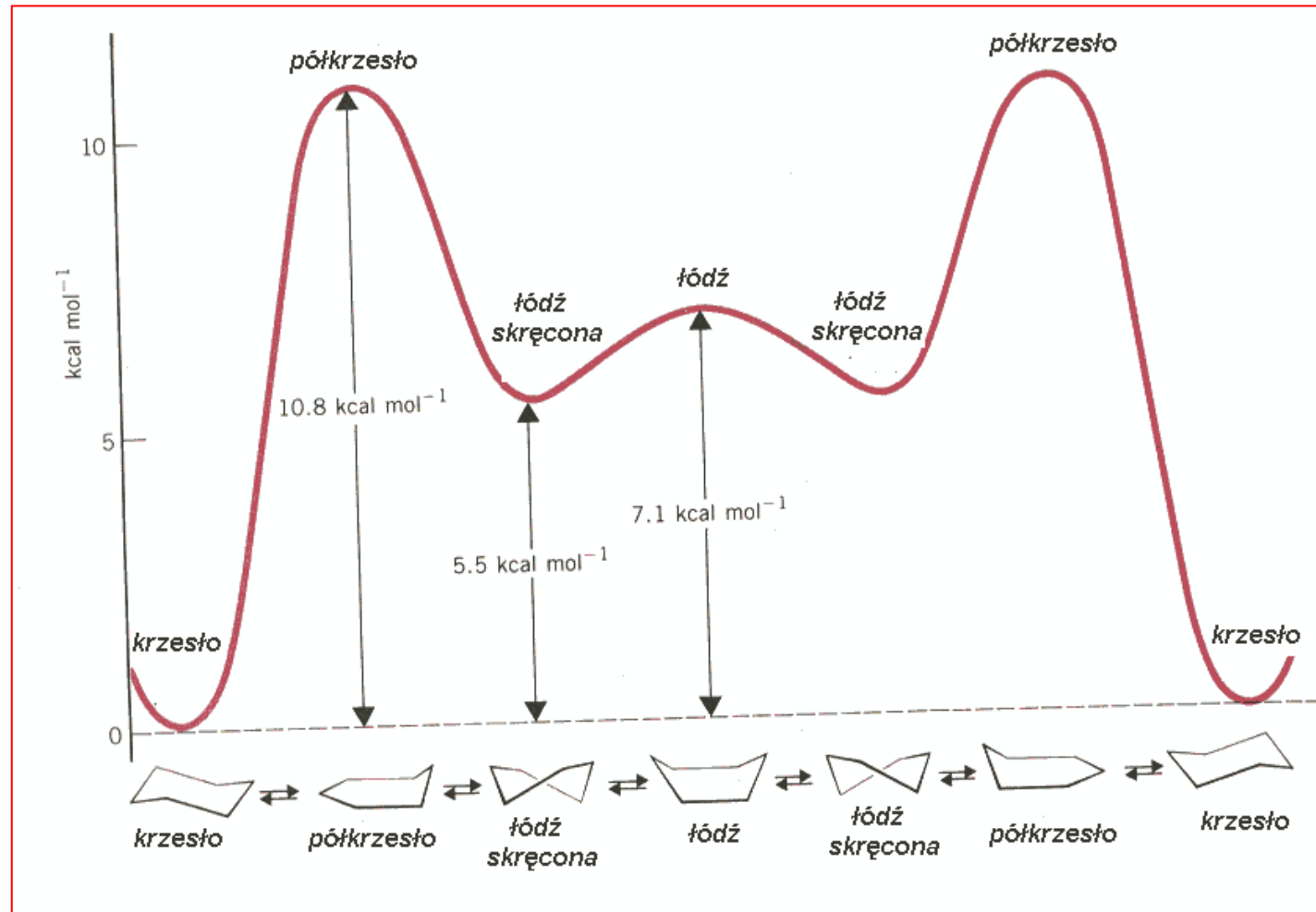
S

-

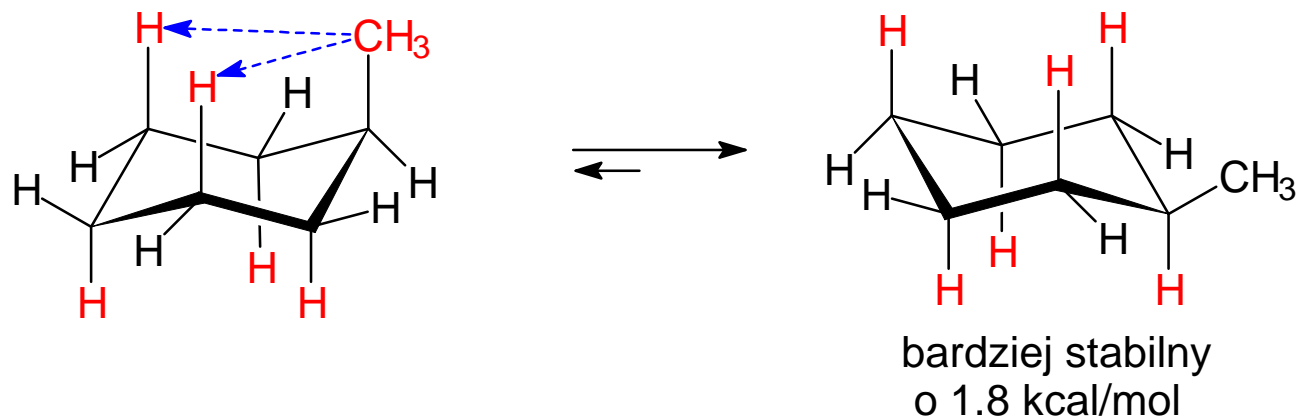
+

-/+

Analiza konformacyjna związków pierścieniowych – cykloheksanu



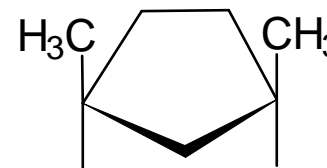
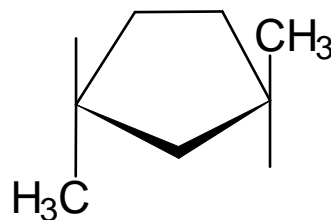
Analiza konformacyjna związków pierścieniowych – cykloheksanu



Różnice entalpii swobodnej pomiędzy konformacjami aksjalną i ekwatorialną monopodstawionych cykloheksanów

podstawnik	różnica entalpii swobodnej kJ/mol
Br	2.1
OH	3.3
Me	7.1
Et	7.5
<i>i</i> -Pr	8.8
<i>t</i> -Bu	23.0

Dwupodstawione cykloalkany – izomeria geometryczna *cis/trans*

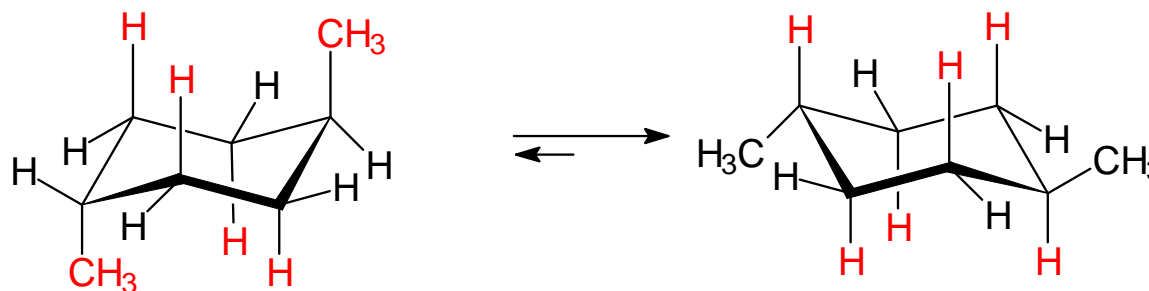


Właściwości fizyczne *cis*- i *trans*-dipodstawionych cyklopentanów

	izomer	temp. topnienia [°C]	temp. wrzenia [C°]*
1,2-dimetylo-	<i>cis</i>	-50.1	130.0 ⁷⁶⁰
1,2-dimetylo-	<i>trans</i>	-89.4	123.7 ⁷⁶⁰
1,3-dimetylo-	<i>cis</i>	-75.6	120.1 ⁷⁶⁰
1,3-dimetylo-	<i>trans</i>	-90.1	123.5 ⁷⁶⁰
1,2-dichloro-	<i>cis</i>	- 6.0	93.5 ²²
1,2-dichloro-	<i>trans</i>	-7.0	74.7 ¹⁶

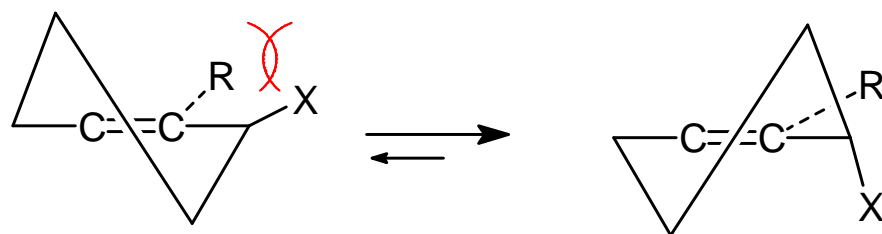
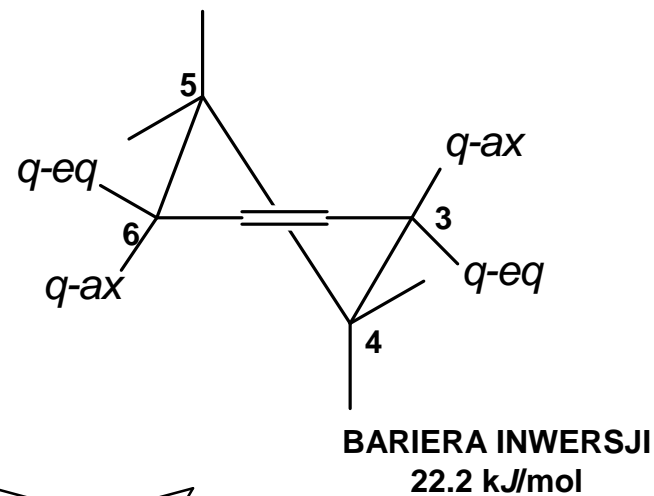
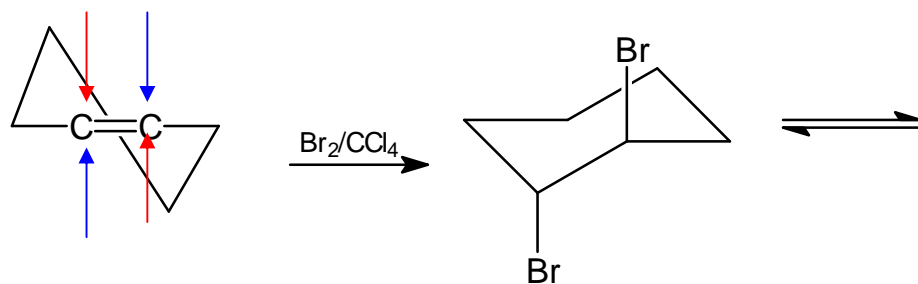
Dwupodstawione cykloheksany

Konformacje dimetylocykloheksanów



	<i>cis</i> - izomer	<i>trans</i> - izomer
1,2-dimetylocykloheksan	<i>ax eq</i> lub <i>eq ax</i>	<i>ax ax</i> lub <i>eq eq</i>
1,3-dimetylocykloheksan	<i>ax ax</i> lub <i>eq eq</i>	<i>ax eq</i> lub <i>eq ax</i>
1,4-dimetylocykloheksan	<i>ax eq</i> lub <i>eq ax</i>	<i>ax ax</i> lub <i>eq eq</i>

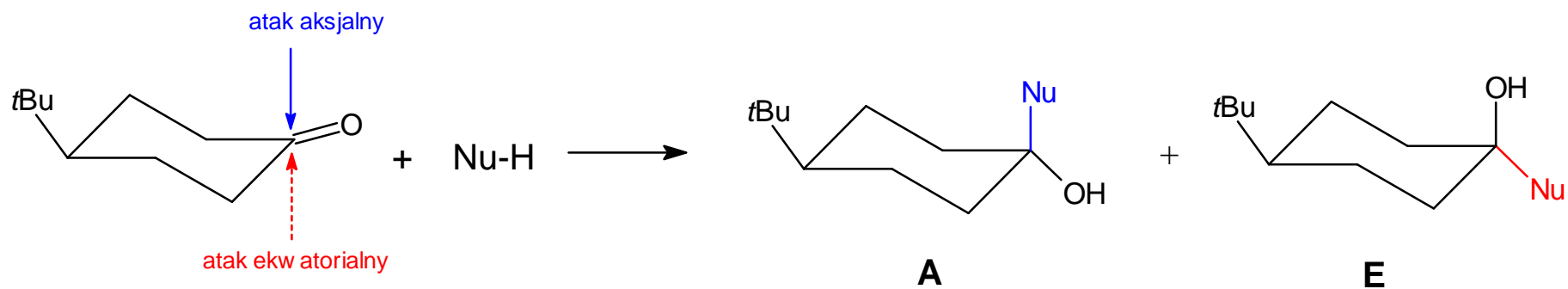
Pierścienie zawierające układ nienasycony



NAPRĘŻENIA $A^{(1,2)}$

**$A^{(1,2)}$ występują w
1,6-dipodstawionych cykloheksenach**

Pierścienie zawierające układ nienasycony

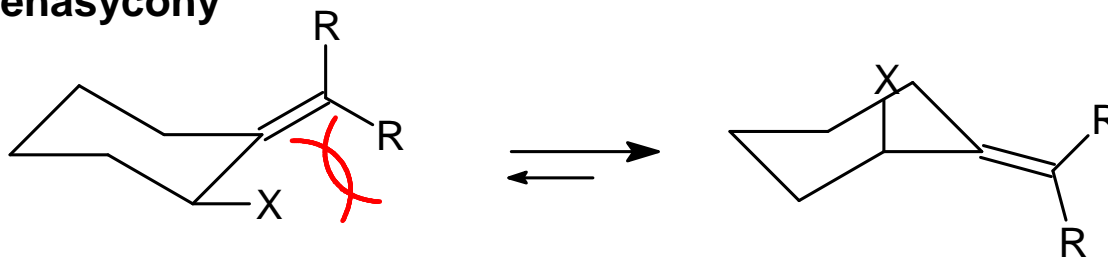


Reakcja 4-*tert*-butylocykloheksanonu z związkami metaloorganicznymi

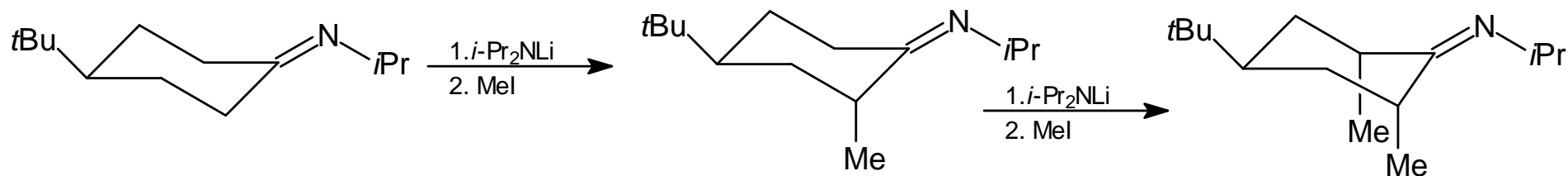
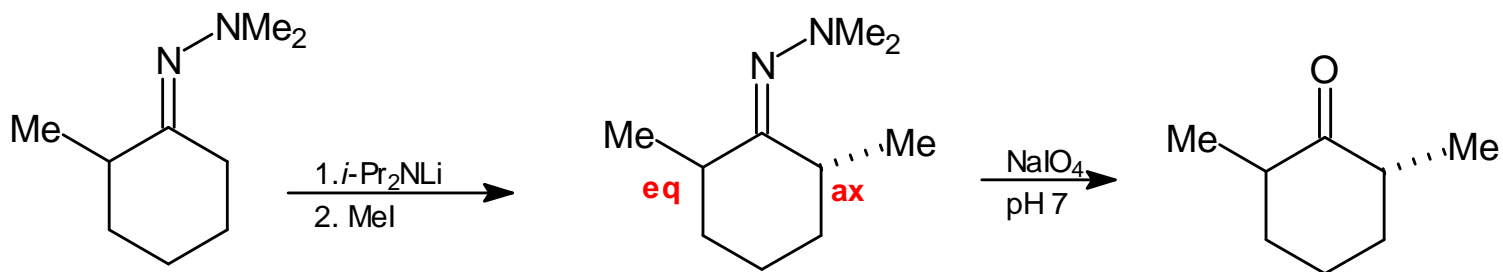
	atak 'ekwatorialny'
$\text{HC}\equiv\text{CNa}$	12%
CH_3Li	65%
CH_3MgI	53%
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgI}$	71%
$(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$	82%
$(\text{CH}_3)_3\text{CMgCl}$	100%

Pierścienie zawierające układ nienasycony

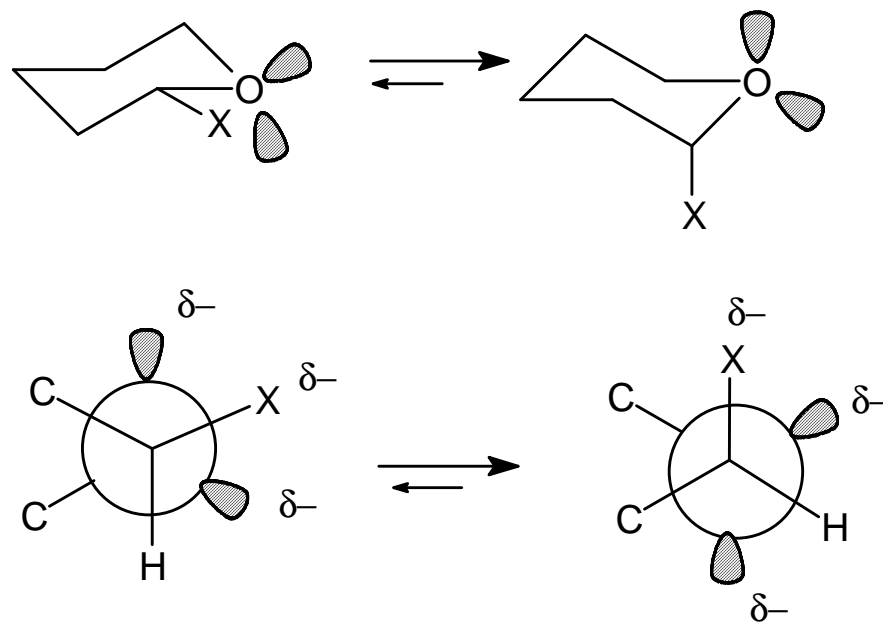
NAPRĘŻENIA A^(1,3)



A^(1,3) występują w 2-podstawionych metylenocykloheksanach, pochodnych cykloheksanonów – enaminach, hydrazonach, itp.

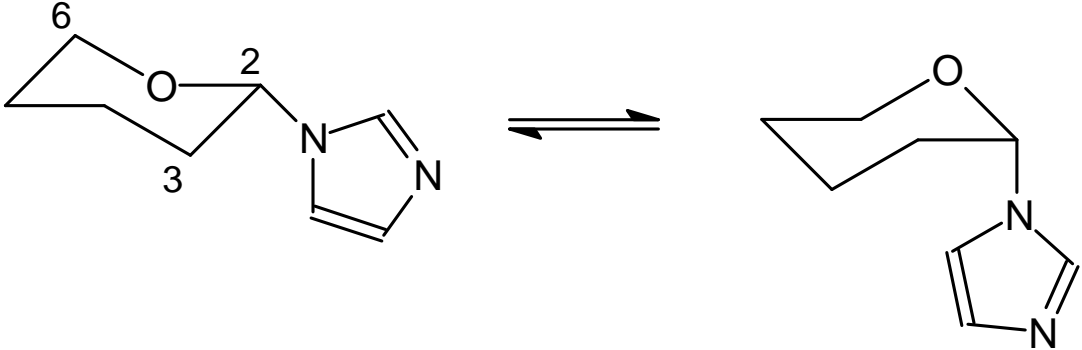


EFEKT ANOMERYCZNY

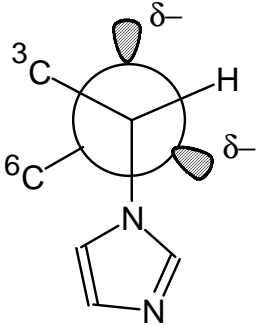
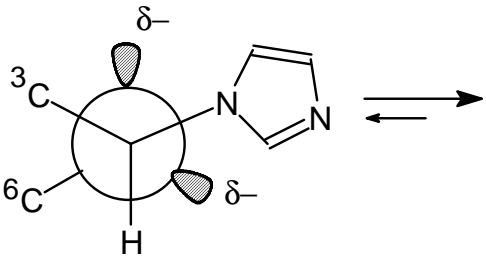


X: O-arylo, O-acylo, atom halogenu, itp

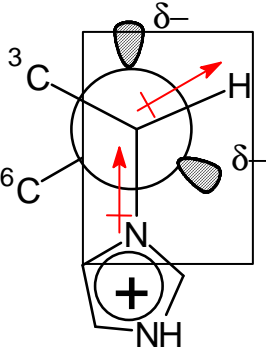
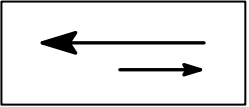
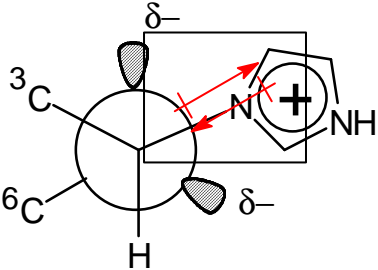
EFEKT ANOMERYCZNY



EFEKT ANOMERYCZNY



ODWROTNY EFEKT ANOMERYCZNY



EFEKT ANOMERYCZNY

