

Simetrija i kiralnost organskih molekula

Brekalo, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:532394>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Iva Brekalo

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

SIMETRIJA I KIRALNOST ORGANSKIH MOLEKULA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Zagreb, 2018. godina

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

6. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. KIRALNOST MOLEKULA.....	2
2.1. Otkriće i razvoj stereokemije.....	2
2.2. Osnovni pojmovi stereokemije.....	5
2.2.1. Konformacija i konfiguracija.....	5
2.2.2. Enantiomeri i diastereoizomeri.....	6
2.2.3. Optička aktivnost.....	8
2.2.4. Apsolutna i relativna konfiguracija	9
2.3. Vrste kiralnosti.....	11
2.3.1. Središnja kiralnost (kiralno središte).....	11
2.3.2. Osna (aksijalna) kiralnost.....	12
2.3.3. Ravninska kiralnost.....	13
2.3.4. Uzvojnična (spiralna) kiralnost	13
§ 3. SIMETRIJA MOLEKULA	15
3.1. Simetrija u umjetnosti, prirodi i znanosti.....	15
3.2. Elementi i operacije simetrije	19
3.2.1. Os simetrije	20
3.2.2. Ravnina simetrije (σ)	22
3.2.3. Centar simetrije (i).....	23
3.2.4. Rotacijsko-refleksijska os (S_n).....	24
3.3. Točkine grupe.....	25
3.3.1. C_1 , C_n , C_s , C_i točkine grupe.....	25
3.3.2. D_n točkina grupa	27
3.3.3. S_n točkina grupa	27
3.3.4. C_{nv} i C_{nh} točkine grupe	27
3.3.5. D_{nd} i D_{nh} točkine grupe.....	28
3.3.6. Točkine grupe koje odgovaraju pravilnim poliedrima : T_d , O_h , I_h i K_h	28
3.4. Primjeri simetrije odabranih organskih molekula	29
3.4.1. Primjer molekule s C_2 točkinom grupom.....	31
3.4.2. Primjeri molekula s C_{2v} točkinom grupom	31
3.4.3. Primjer molekule s C_{nh} točkinom grupom	31

3.4.4. Primjer molekule s D_{nd} točkinom grupom.....	32
§ 4. VAŽNOST STEREOKEMIJE U SVAKODNEVNOM ŽIVOTU	34
§ 5. ZAKLJUČAK	37
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	XXXVIII

§ Sažetak

Stereokemija je grana kemije koja se bavi proučavanjem prostorne organizacije molekula te istražuje njihovu trodimenzijsku strukturu koja je iznimno važna za određivanje svojstava, ponajprije bioloških karakteristika. Stereokemija se bavi proučavanjem kiralnosti, optičke aktivnosti, te utjecajem prostorne strukture na reaktivnost molekula. Kiralnost je svojstvo predmeta ili molekule koje se očituje u tome da, zbog svoje nesimetričnosti prostornog rasporeda atoma ili molekula, izvorna molekula se ne može preklopiti sa svojom zrcalnom slikom. Molekule mogu biti kiralne ili akiralne. Stereoizomeri se dijele na konformacijske i konfiguracijske od kojih će se više govoriti o konfiguracijskim optičkim stereoizomerima: enantiomerima i diastereoizomerima. Stereokemija kao znanstvena disciplina usko je povezana s pojmom simetrije. Simetrija se može općenito definirati kao razmjernost i skladnost u rasporedu točaka ili nekih dijelova predmeta u prirodi pa sve do malih molekula. Simetričnim predmetom smatra se onaj koji posjeduje određene elemente simetrije. Te geometrijske veličine mogu biti točka (centar inverzije), pravac (os simetrije) ili ravnina (ravnina simetrije). S obzirom na pripadajuće elemente simetrije koje posjeduje određena molekula može se svrstati u određenu točkinu grupu. Točkine grupe mogu se okarakterizirati kao kiralne ili akiralne ovisno o elementima simetrije koji joj pripadaju. Poznavanje simetrija i kiralnosti kao dva usko povezana pojma od velike su važnosti s obzirom na svoju raširenost u svakodnevnom životu.

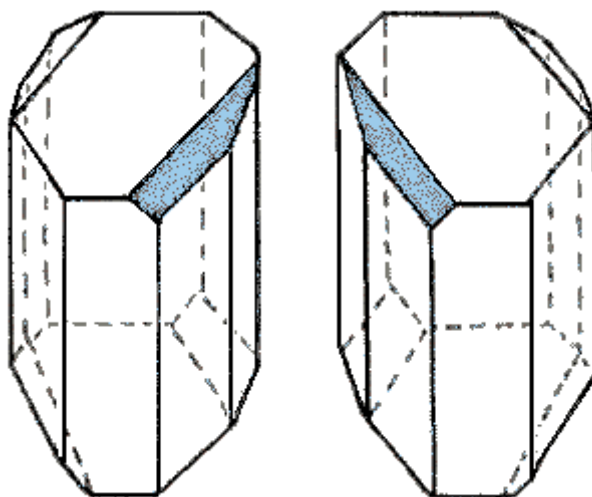
§ 1. UVOD

Stereokemija i simetrija su pojmovi poznati svim kemičarima te s vremenom saznanja koja se dobivaju poznavajući sve više detalja tih grana postaju neizbježna prilikom većine istraživanja, radova, otkrića. Stereokemija je multidisciplinarna grana kemije koja svoju teorijsku osnovu dijeli s organskom, anorganskom i fizikalnom kemijom kao i biokemijom. Usko je povezana sa spomenutim granama kemije i te odgovore na pitanja koja se tiču načina na koji prostorna organizacija molekula utječe na fizikalna svojstva i biološku aktivnost određenog spoja. Jedan od prvih i značajnijih stereokemičara smatra se Louis Pasteur, koji je 1849. godine otkrio da soli tartaratne kiseline prikupljene iz posuđa za proizvodnju vina imaju sposobnost rotacije ravnine polarizirane svjetlosti, što nije bio slučaj sa solima iz drugih izvora. Takva razlika fizikalnih svojstava dva oblika soli tartarne kiseline posljedica je optičke izomerije. Godine 1874. Jacobus Henricus van't Hoff i Joseph Le Bel objašnjavaju optičku aktivnost preko razlike u tetraedarskom rasporedu atoma vezanih za ugljik, tj. različitih konfiguracija. Mnogi znanstvenici 19. i 20. stoljeća zaslužni su za razvitak stereokemije. Ipak, za potpuno opisivanje stereokemije molekula gotovo uvijek se koriste Cahn-Ingold-Prelogova pravila, koja predstavljaju niz konvencija za dodjeljivanje prioriteta supstituentima te dopuštaju dosljedno i kompletno određivanje konfiguracije molekula. S druge strane pojam simetrija raširen je u svim granama znanosti od prirodnih do društvenih. Simetrija kojom se bave kemičari proizlazi iz one dane u umjetnosti i prirodi kao vrsta sklada i pravilnosti. Simetrija iz umjetničkih djela i prirode može se primijeniti na molekule i detaljnijim proučavanjem i povezivanjem sa stereokemijom mogu se odrediti svojstva molekula koja pružaju velike spoznaje u području prirodnih znanosti.

§ 2. KIRALNOST MOLEKULA

2.1. Otkriće i razvoj stereokemije

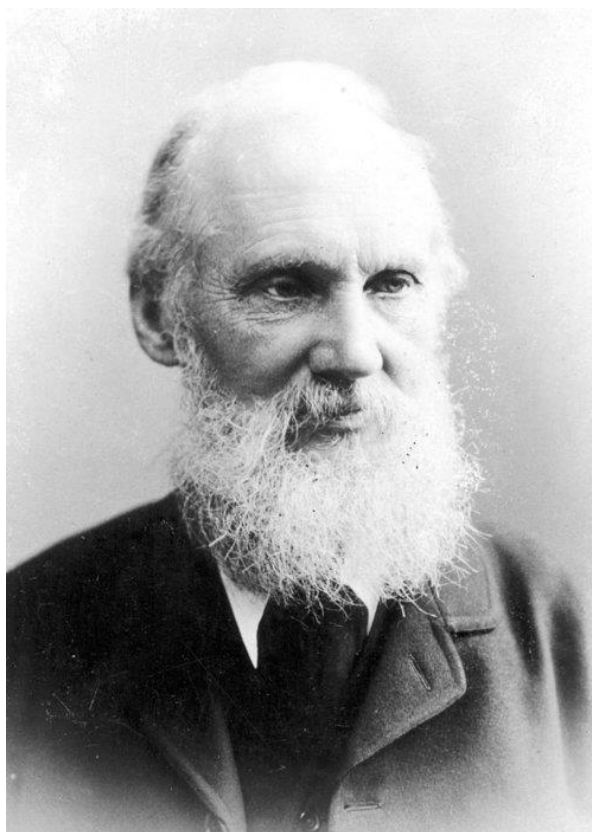
Kroz povijest znanstvenici diljem svijeta pokušavaju odgovoriti na pitanja vezana uz strukturu i svojstva molekula, prirodu kemijske veze te simetrijska svojstva samih molekula, ali i supramolekulskih sustava. Povijesno gledano, početak stereokemije seže u početak 19 stoljeća i otkriće linearno polariziranog svjetla. Godine 1809. francuski znanstvenik Étienne-Louis Malus otkrio je kako polarizator propušta samo jednu komponentu linearno polariziranog svjetla. Dvije godine kasnije Francois Jean Arago pomogao je u konstrukciji polariskopa kojim je Jean-Baptiste Biot otkrio kako pločice kvarca odrezane pod pravim kutom ovisno o debljini same pločice zakreću ravninu linearno polariziranog svjetla. Kasnije je proširio svoja opažanja i na otopine nekih krutina (kamfor i vinska kiselina). Godine 1848. Louis Pasteur je razdvojio enantiomorfne kristale natrijeve amonijeve soli (+) i (–)-vinske kiseline od njihove racemične smjese (Slika 1.). Navedenom otkriću prethodila je 1828. godina u kojoj je Friedrich Wöhler uspio sintetizirati prvi organski spoj, ureju, iz anorganske soli, amonijeva cijanata. Ujedno je to bio jedan od prvih primjera izomera. Pojam izomerije uveo je 1830. godine Jakob Berzelius.



Slika 1. Pasteurovo otkriće optički aktivnih kristala soli vinske kiseline.¹

Sve su to bila otkrića koja su zainteresirala mnoge znanstvenike u proširivanju znanja u jednom novom području kemije. Ipak najznačajniji temelji u shvaćanju stereokemije

postavljeni su prije više od 100 godina u otkrićima van't Hoffa i Le Bela koji su 1874. godine objavili rad o stereoizomerima i tetraedarskom rasporedu supstituenata oko središnjeg atoma ugljika. Istraživanja koja su slijedila desetljećima kasnije temeljena su na ovom vrlo važnom otkriću.² Pojam kiralnost uveo je William Thomson Kelvin 1884 u jednom od svojih baltimorskih predavanja prema kojem „svaku geometrijsku figuru, ili skupinu točaka, možemo nazvati i kažemo da posjeduje kiralnost ako se njena zrcalna slika, idealno ostvarena, ne može preklopiti sa samom sobom“. Sadašnja upotreba u kemijskom kontekstu znači da strukturna svojstva daju dvije nepreklopive zrcalne slike molekulske strukture, ili desne ili lijeve orijentacije.³ Iako sam termin određeno vrijeme nije bio često korišten u znanosti, ponovno su ga uveli u stereokemiju 1965 godine Kurt Mislow i 1966. godine jedan od dobitnika Nobelove nagrade Vladimir Prelog.



Slika 2. Portet baruna Kelvina.⁴

Riječ kiralan dolazi od grčke riječi *χείρ* (*kheir*) što znači ruka. Kiralnost je u potpunosti geometrijsko svojstvo. Objekt, u kemijskom smislu to može biti molekula, je kiralan ako se ne može preklopiti sa svojom zrcalnom slikom. Organske molekule također mogu biti konformacijski mobilne, npr mogu se razlikovati različite konformacije koje nastanu

rotacijom oko formalno jednostrukih veza. Kiralna molekula mora biti nepreklopiva sa svojom slikom u zrcalu čak i nakon operacije rotacije oko jednostruke veze ili translacije tj. morala bi biti kiralna u svim konformacijama. Stoga, da bi se odredilo je li određena molekula kiralna ili akiralna, potrebno je analizirati moguće konformere. Kiralnost pojedine konformacije može se odrediti konstruiranjem molekulskih modela te određivanjem elemenata simetrije i pripadajućih simetrijskih operacija. Ukoliko se promatra jedna izolirana konformacija molekule, obično govorimo o statičkoj stereokemiji.

Stereokemija generalno pokriva širok raspon tema. U razdoblju od 1950. do 1980. godine došlo je do velikog napretka u ovom području. Bartonovim otkrićem principa konformacijske analize 1950. godine počeo je znatan razvoj. Mnogo eksperimentalnih činjenica bilo je dostupno, no bilo ih je potrebno povezati i pronaći im zajednički smisao. Nakon Bartonovih otkrića zanimanje za stereokemiju postalo je još izraženije i saznanja koja je ona pružala bila su od velike važnosti i koristi u različitim područjima kemija. Jedno od najistaknutijih postignuća ovih otkrića bila je interpretacija kemijskih promjena stereoelektronskim pristupom. To je omogućilo predlaganje pouzdanih mehanizama mnogih kemijskih reakcija. Početni Bartonov uspjeh u razumijevanju reakcija cikloheksana i njegovih derivata proširio se i na područje malih, srednjih i velikih heterocikličkih i molekula s karbonilnom skupinom. Ispitivanje stereokemije organskih reakcija sada je prepoznat pristup u istraživanju mehanizama kemijskih reakcija organskih molekula. Načela konformacijske analize, upotpunjena spoznajama o stereoelektronskim svojstvima mehanizama reakcija, imali su duboki utjecaj na dizajn novih sintetičkih metoda koje su ili stereoselektivne ili stereospecifične. Učinkovita stereokontrola totalne sinteze spojeva sa složenim acikličkim ili cikličkim kiralnim molekulama sada je priznat pristup u suvremenoj organskoj kemiji.

Struktura molekula može se promatrati na tri razine kao konstitucija, konfiguracija i konformacija. Nakon prvog izravnog određivanja apsolutne konfiguracije Bijvoeta (1951.) veliki napredak postignut je u određivanju apsolutnih konfiguracija mnogih kiralnih organskih molekula, izravnim ili posrednim metodama. Sa sigurnošću se može reći da stereokemija povezuje kemiju, bioorgansku kemiju, biokemiju i molekularnu biologiju. Potreba za određivanjem molekulske kiralnosti rezultirala je uspostavljanjem stereokemijske nomenklature u kojoj su veliki doprinos imali Cahn, Ingold i Prelog (1966.). Na takav način stvoren je novi jezik koji je kemičarima omogućio opisivanje molekula i međumolekulskih reakcija pomoću preciznih i nedvosmislenih termina.

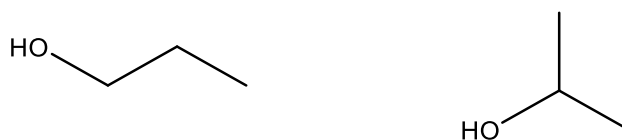
Širenje znanja o molekulama i njihovim stereokemijskim razlikama pokazalo se iznimno važno u tumačenju enzimskih reakcija i objašnjavanju stereospecifičnih bioloških procesa. Prednosti ovakvog pristupa pokazale su se i u organskoj kemiji otkad je Prelog zagovarao opisivanje stereokemijskih vrsta pomoću topoloških termina. Razvoj modernih instrumenata za karakterizaciju molekula također je imao veliki utjecaj na napredak stereokemije.

Često je neprikladno koristiti uobičajene simbole za prikaz kemijskih veza molekula s obzirom da se prikazuju u jednoj ravnini, odnosno u dvije dimenzije. U stvarnosti molekule su trodimenzionalne i to treba uzeti u obzir prilikom razmatranja mehanizama reakcija. Također, makroskopska svojstva kemijskih spojeva (boja, stanje itd.) ne mogu se uvijek izravno, lako prepoznatljivo povezati s njihovom intrinzičnom strukturom i reaktivnošću.²

2.2. Osnovni pojmovi stereokemije

2.2.1. Konformacija i konfiguracija

Činjenica da spojevi imaju istu molekulsku formulu, ali mogu se kemijski razlikovati poznata je od ranih 1980-ih godina kao jedno od osnovnih postignuća kemičara te se naziva konstitucijskom izomerijom. Prema takvom konceptu, spojevi iako imaju istu molekulsku formulu, mogu se razlikovati prema rasporedu vezanih atoma. Kaže se da imaju različitu konektivnost. Razlike u konstituciji, odnosno načinu kako su atomi povezani kemijskim vezama, mogu se također prikazati dvodimenzijskim formulama bez korištenja oznaka kojima se ukazuje na smjer vezanja atoma, npr. lijevo, desno, ispod, iznad, itd. Na primjer, dva alkohola s formulom C_3H_8O (Slika 3.) mogu se razlikovati s obzirom na to da je u propan-1-olu ugljikov atom povezan s kisikom vezan na samo jedan ugljikov atom, dok je u propan-2-olu vezan za dva atoma ugljika.



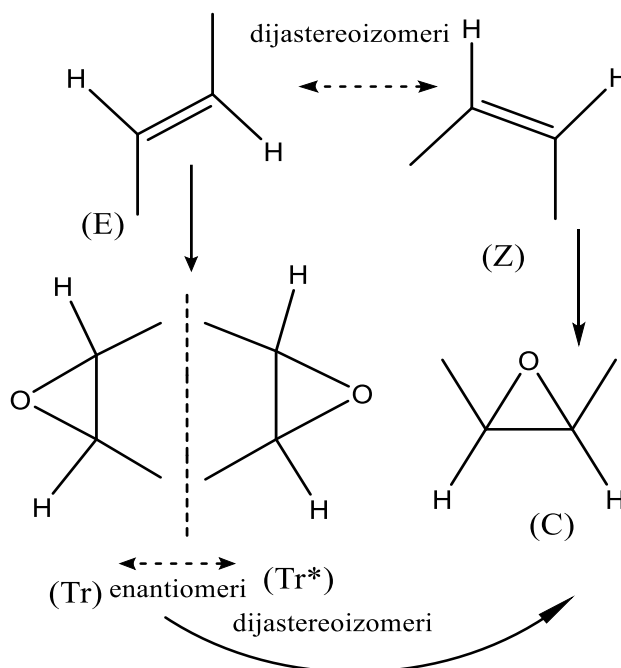
Slika 3. Primjer konstitucijskih izomera: propan-1-ol i propan-2-ol.

Stereokemija se bavi izomernim odnosima koji nadilaze konstitucijske probleme, odnosno s razlikama koje se ne mogu jasno izraziti samo načinom kako su atomi međusobno povezani. Tako su dva različita koncepta važna u stereoizomeriji, tj. konfiguracija i konformacija. Konfiguracija je kvalitativni pojam koji definira relativni raspored atoma u molekulskom prostoru. Različita konfiguracija pripada različitom rasporedu atoma. Različita konformacija molekula iste konfiguracije i konstitucije dolazi od njihovih torzijskih kutova oko određenih veza. Konformacijska promjena može, a i ne mora utjecati na konfiguraciju. Konfiguracija definira prostorni raspored atoma neke molekule prema kojem razlikujemo stereoizomere, a nije posljedica konformacijskih razlika, dok je konformacija prostorni raspored atoma neke molekule prema kojem razlikujemo stereoizomere koji mogu prijeći jedni u druge rotacijom oko formalno jednostruke veze.²

2.2.2. Enantiomeri i dijastereoizomeri

Klasifikacija molekula na temeljima simetrijskih principa poprilično je jednostavna. Kada se dva modela molekula međusobno uspoređuju, prvo se gleda preklapaju li se oni ili ne. Ako su modeli identični, nema potrebe za njihovim daljnjim ispitivanjem. Dva neidentična modela s istom konstitucijom zatim se pokušavaju povezati s njihovom slikom u zrcalu. Neidentični modeli, odnosno stereoizomeri koji se ponašaju kao slike u zrcalu nazivaju se enantiomeri. Ostali parovi stereoizomera nazivaju se dijastereoizomeri (dijastereomeri). Broj mogućih dijastereomera zavisi o konstituciji molekule, a ponekad može biti i vrlo veliki broj.²

Odnos enantiomera i dijastereoizomera prikazan je na primjeru epoksibut-2-ena (Slika 4.).



Slika 4. Parovi enantiomera i diastereoizomera epoksibut-2-ena.

Cis-epoksid (C), koji nastane iz (Z)-but-2-ena, ima zrcalnu sliku koja se može preklopiti s prikazanim modelom, stoga je akiralan i identičan svojoj zrcalnoj slici. Epoksidi izvedeni iz (E)-but-2-ena su C_2 simetrije, zbog čega zrcalne slike (Tr) i (Tr*) nisu preklopive već se ponašaju kao enantiomeri. Budući da parovi (Tr) i (C), kao i (Tr*) i (C) nisu ni zrcalne slike niti se preklapaju, smatraju se diastereoizomerima. Današnja terminologija ne ograničava pojam diastereoizomera na tri dimenzije i zbog toga geometrijski izomeri (naziv koji se danas više ne koristi) prethodno nazvani *cis-trans* i *syn-anti* se također smatraju diastereoizomerima. Nakon što se za par molekula utvrdi da su stereoizomeri, idući korak odrediti je odnos između njih. U slučaju diastereoizomera ovo je relativno jednostavan zadatak i uvijek se može svesti na razlike u međuatomskim udaljenostima, tj. na skalarnе geometrijske parametre.

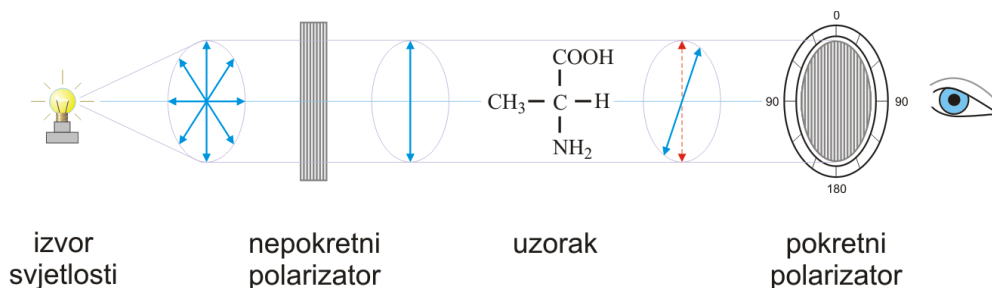
Tako se u slučaju but-2-ena udaljenost terminalnih ugljikovih atoma može iskoristiti kao kriterij razlikovanja dva diastereoizomera, kod Z (*cis*) izomera udaljenost između ta dva ugljika je manja nego u E (*trans*) diastereoizomeru. Diastereoizomeri se mogu razlikovati u svim skalarnim svojstvima, a mogu imati i drugačiju reaktivnost. Za parove enantiomera su svi geometrijski parametri (skalarni, koji ne ovise o smjeru) jednaki. Iz tog razloga enantiomeri se ne razlikuju u smislu geometrije već samo u smislu smjera, tj. u smislu vektorskih, a ne skalarnih parametara. Tako se *trans*-epoksibutani (Tr) i (Tr*) mogu

razlikovati u smislu smjera u kojem vodik na epoksidnom prstenu gleda prema susjednom metilu (slika 5.). Za (Tr*) ovaj smjer je u smjeru kazaljke na satu, dok je za (Tr) suprotno od smjera kazaljke na satu. Da bi se razlikovala dva enantiomera, bilo je potrebno usvojiti konvenciju koja se u ovom slučaju odnosi na smjer kretanja kazaljke na satu. Pri tome se povezala kiralnost modela raspravljajući o kiralnosti još jednog kiralnog objekta, tzv. kiralnog standarda. U kemiji standard je lijeva ili desna ruka. Međutim, prethodno spomenuta metoda razlikovanja dva enantiomera *trans*-epoksibutana nema nikakvu praktičnu kemijsku vrijednosti jer se u praksi molekule još uvijek ne mogu izravno promatrati na toj razini. Gledajući eksperimentalno, jednostavno fizikalno svojstvo optičke rotacije može se koristiti za definiranje različitosti između parova enantiomera. Apsolutna vrijednost rotacije polariziranog svjetla za svaki od parova enantiomera je jednaka, ali je smjer te rotacije suprotan.. Prošlo je više od 100 godina nakon otkrića optičke aktivnosti prije nego se utvrdila takva povezanost.²

2.2.3. Optička aktivnost

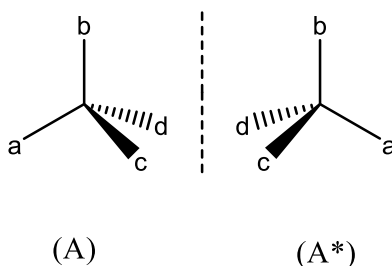
Enantiomeri se odlikuju svojstvom da zakreću ravninu polariziranog svjetla. Biot je primijetio da neki organski spojevi zakreću ravninu polariziranog svjetla te se istim načinom i danas mogu razlikovati parovi enantiomera. U kivetu polarimetra se stavi otopina poznate koncentracije ispitivanog spoja. Nakon prolaska polariziranog svjetla kroz tu otopinu mjeri se smjer i kut zakretanja njegove ravnine. Ako dođe do rotacije u smjeru kazaljke na satu, kaže se da je uzorak desnozakrećući i označava se sa (+). Ako dođe do rotacije u suprotnom smjeru, radi se u lijevozakrećućem uzorku (–). Članovi enantiomernog para zakreću ravninu linearno polariziranog svjetla za isti kut, ali u suprotnim smjerovima.

Iako je kiralnost potreban uvjet za optičku aktivnost, kiralni spojevi ne moraju nužno pokazati optičku aktivnost. U laboratoriju se kiralni spoj butan-2-ol obično rabi kao smjesa dvaju enantiomera. Budući da svaki zakreće ravninu polariziranog svjetla za isti iznos, ali u suprotnim smjerovima, optička se aktivnost neće zapaziti. Kiralni spoj, koji ne pokazuje optičku aktivnost jer predstavlja smjesu jednakih količina enantiomera, naziva se racemičnim i označava se sa (+/–).⁶

Slika 5. Zakretanje ravnine polarizirane svjetlosti kiralnog alanina.⁵

2.2.4. Apsolutna i relativna konfiguracija

Van't Hoff i Le Bel u svojim otkrićima iz 1874. godine navode da su modeli A i A* (Slika 6.) stereoizomeri i da ako jedan od njih zakreće ravninu polariziranog svjetla ulijevo, drugi će zakretati udesno za jednaki iznos kuta. Određivanje odnosa između pravog rasporeda vezanih skupina u molekuli i rasporeda u nekom grafičkom prikazu molekule u to vrijeme nije bilo moguće, nego je taj problem riješen u 20 stoljeću. Relativna konfiguracija izražava konfiguracijski odnos na temelju konvencije dvaju kiralnih elemenata. Za određivanje relativne konfiguracije nije potrebno poznavanje apsolutne konfiguracije.

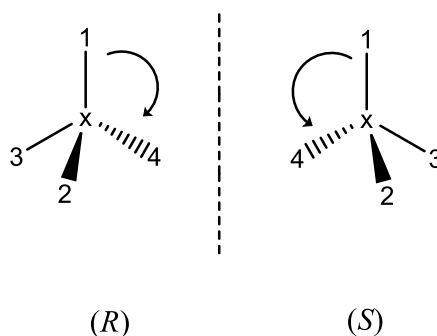


Slika 6. Općeniti primjer stereoizomera s jednim kiralnim središtem.

Kemijske metode su po svojoj prirodi neprikladne za određivanje apsolutne konfiguracije budući da akiralni reagensi točno reagiraju na isti način i istom brzinom sa svakim enantiomerom. Takav pristup je očekivan ako se prisjetimo da takve parove karakterizira identičan skup skalarnih geometrijskih parametara i stoga sve njihove energijske razine, kako u osnovnom tako i u pobuđenom stanju, moraju biti jednake. To znači da energijski profili za reakciju parova enantiomera s nekim akiralnim reagensom moraju biti jednaki. Međutim, enantiomeri mogu pokazati drugačiju reaktivnost prema kiralnim reagensima i takve razlike može se tumačiti u smislu relativne konfiguracije supstrata i reagensa. Navedeni pristup,

međutim, ne rješava sam problem, već ga prebacuje na reagens koji sudjeluje u reakciji s parom enantiomera. Iz istih razloga, razne spektroskopske metode daju uvid u relativne, ali ne i apsolutne konfiguracije. Takve se metode temelje na skalarnim pojavama stoga mogu bilježiti samo skalarna svojstva molekula. Samo su dvije fizikalne metode prikladne za neovisno određivanje apsolutnih konfiguracija, optičko skretanje i proučavanje anomalnih rendgenskih difrakcijskih uzoraka teških jezgara.²

Iako se parovi enantiomera međusobno ne mogu preklopiti, imaju jednaku konstituciju. Udaljenosti između kiralnih središta i atoma koji ih okružuju u oba su enantiomera jednake. Enantiomeri se naime razlikuju u konfiguraciji, tj. u prostornom rasporedu atoma ili skupina vezanih na kiralno središte. Kažemo da molekule, koje su u zrcalnom odnosu a ne mogu se preklopiti imaju suprotne konfiguracije. Apsolutna konfiguracija označava prostorni raspored četiriju skupina vezanih na kiralno središte. Opći sustav za označavanje apsolutne konfiguracije temelji se na Cahn-Ingold-Prelogovu prioritetnom pravilu. Svakom se atomu vezanom na kiralni središte pripiše broj koji se temelji na atomskom broju. S brojem 1 označava se skupina najvišeg, a s 4 skupina najnižeg prioriteta. Zatim se molekula promatra u smjeru od kiralnog središta prema skupini najmanjeg prioriteta. Ako su preostali supstituenti razmješteni opadajućom prednošću u smjeru kazaljke na satu, molekula dobiva oznaku (*R*), a ako su radi o suprotnom smjeru riječ je o konfiguraciji (*S*). Pripisivanje konfiguracije enantiomera te odgovarajućih prioriteta za općeniti slučaj prikazano je na slici 7.



Slika 7. Način određivanja apsolutne konfiguracije prema CIP sustavu.

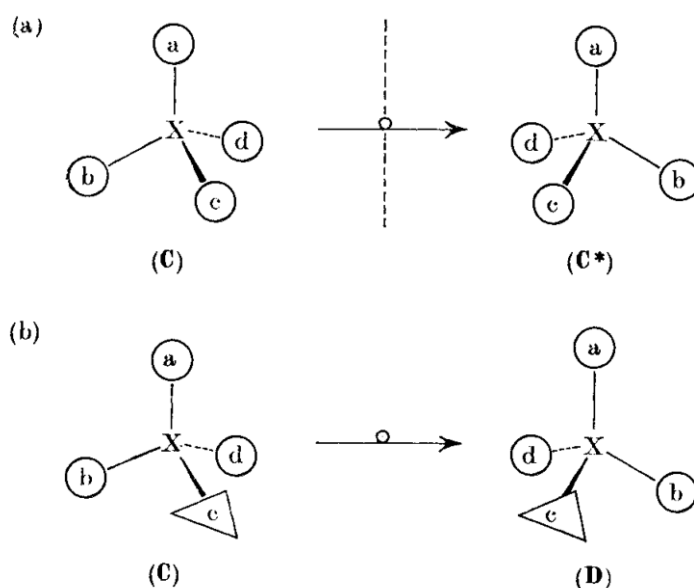
Međutim, nije uvijek jednostavno odrediti apsolutnu konfiguraciju pojedinih kiralnih središta. Na osnovi mjerenja optičkog skretanja saznajemo samo jedno fizikalno svojstvo spoja, koje se ne može jednostavno dovesti u vezu s konfiguracijom. Pri različitim valnim duljinama polariziranog svjetla, čak i snimanjem u različitim otapalima, kod mnogih se

enantiomera mijenja smjer skretanja. Često se na jednostavan način određuje relativna konfiguracija asimetričnih središta niza spojeva. Nizom kemijskih reakcija koje su stereospecifične s obzirom na kiralno središte, jedan se optički aktivan spoj može prevesti u drugi. To su reakcije kod kojih u pojedinim stupnjevima dolazi do poznatih promjena u rasporedu liganada oko kiralnog središta. Na taj se način konfiguracija kiralnog središta jednog spoja može dovesti u vezu s konfiguracijom sljedećeg spoja u tom reakcijskom nizu. Da bi se odredila apsolutna konfiguracija novog spoja, potrebno je spoj poznate apsolutne konfiguracije stereospecifičnim reakcijama povezati s neopisanim spojevima.⁶

2.3. Vrste kiralnosti

2.3.1. Središnja kiralnost (kiralno središte)

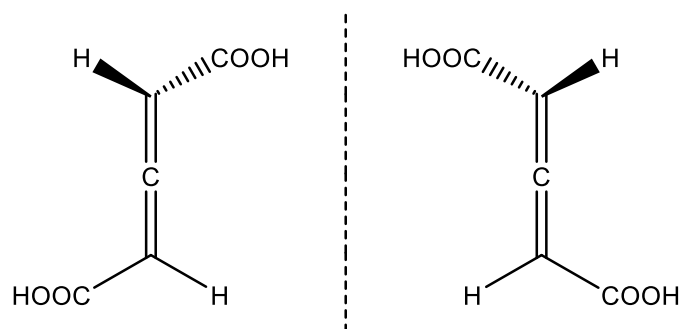
Kiralno središte je referentna točka, a redoslijed liganada u prostoru oko te točke definira kiralnost. Većina organskih spojeva sadrži asimetrična središta koja se mogu smatrati posebnim primjerima kiralnih središta (centara). U takvim točkama četiri različita liganda (a, b, c i d) povezani su sa središnjim atomom. Molekule koje sadrže jedno asimetrično središte uvijek su asimetrične, dok one koji sadrže nekoliko takvih središta mogu biti ponekad simetrične ili čak akiralne. Izmjena dvaju liganada oko kiralnog središta tetraedra dovodi do nastanka novog stereoizomera. Ako su svi ligandi akiralni, novi stereoizomer (C*) je enantiomer izvorne molekule (C), inače je njegov diastereoizomer (D) kao što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Primjer kiralnog središta: (a) s akiralnim skupinama ; (b) s jednom kiralnim skupinom (trokut).²

2.3.2. Osa (aksijalna) kiralnost

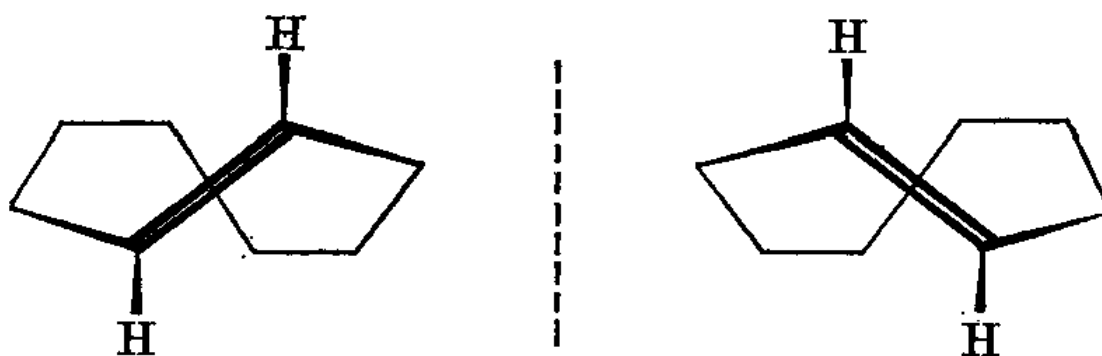
Osnu kiralnost karakterizira os kiralnosti. Nalazimo je kod kiralnih molekula u kojima kao geometrijski element koji služi kao referenca u uspostavljanju konfiguracije nije središte već zamišljena os. Takva vrsta kiralnosti naziva se osna (aksijalna) kiralnost i prisutna je na primjer u alenima i bifenilima. Može se jednostavno izvesti iz središnje kiralnosti produljivanjem simetričnog tetraedra u smjeru jedne od njegovih C_2 osi te daljnjom desimetrizacijom uvođenjem različitih liganda. Slika 9. prikazuje primjer takvog spoja, 1,3-disupstituiranog alena koji je kiralan.



Slika 9. Aksijalna kiralnost 1,3-disupstituiranog alena.

2.3.3. Ravninska kiralnost

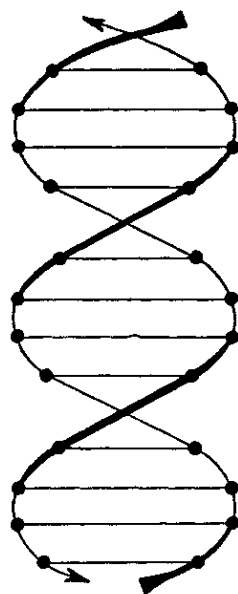
Ravninsku kiralnost ne karakteriziraju niti centar niti os, već kiralna ravnina. Jednostavan model koji prikazuje takvu molekulu može se lako konstruirati od planarne strukture bez osi simetrije u toj ravnini te izmicanjem točke iz te ravnine. Primjeri spojeva s ravninskom kiralnosti su oni u kojima su dva atoma planarne strukture povezani preko lanca koji je dovoljno kratak da spriječi slobodnu rotaciju oko te ravnine. Primjer *trans*-ciklooktena prikazuje slika 10.



Slika 10. Ciklookten kao primjer ravninsko kiralne molekule.²

2.3.4. Uzvojnična (spiralna) kiralnost

Uzvojnice su inherentno kiralne strukture. Kiralnost uzvojnica jedinstveno se određuje prema tome jesu li lijeve ili desne neovisno o njihovim konstitucijama. Jedan od osnovnih primjera uzvojnične kiralnosti je dvostruka zavojnica deoksiribonukleinske kiseline prikazana na slici 11.



Slika 11. Dvostruka zavojnica DNA kao primjer za uzvojnično kiralnu molekulu.²

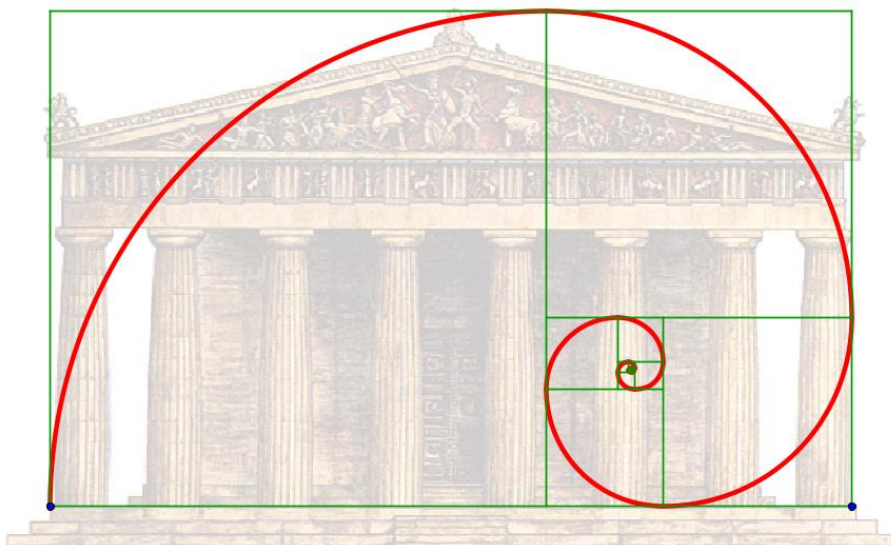
§ 3. SIMETRIJA MOLEKULA

3.1. Simetrija u umjetnosti, prirodi i znanosti

Promatrajući svoju okolinu čovjek o njoj stječe intuitivne dojmove. Oblici kod gledaoca dobivaju subjektivne karakteristike. Čovjek će birati i oblikovati predmete i okolicu po nekom svom nahođenju, iako najčešće neće moći objasniti što je to što prepoznaje kao lijepo. Međutim, pitanje je postoji li u tom suodnosu izmjerljivo, izračunljivo, čime bismo dokazali i učinili vidljivom vezu čovjeka i prirode? Pitanje je kako se ta povezanost može interpretirati u znanosti, odnosno postoje li neke znanstvene zakonitosti.

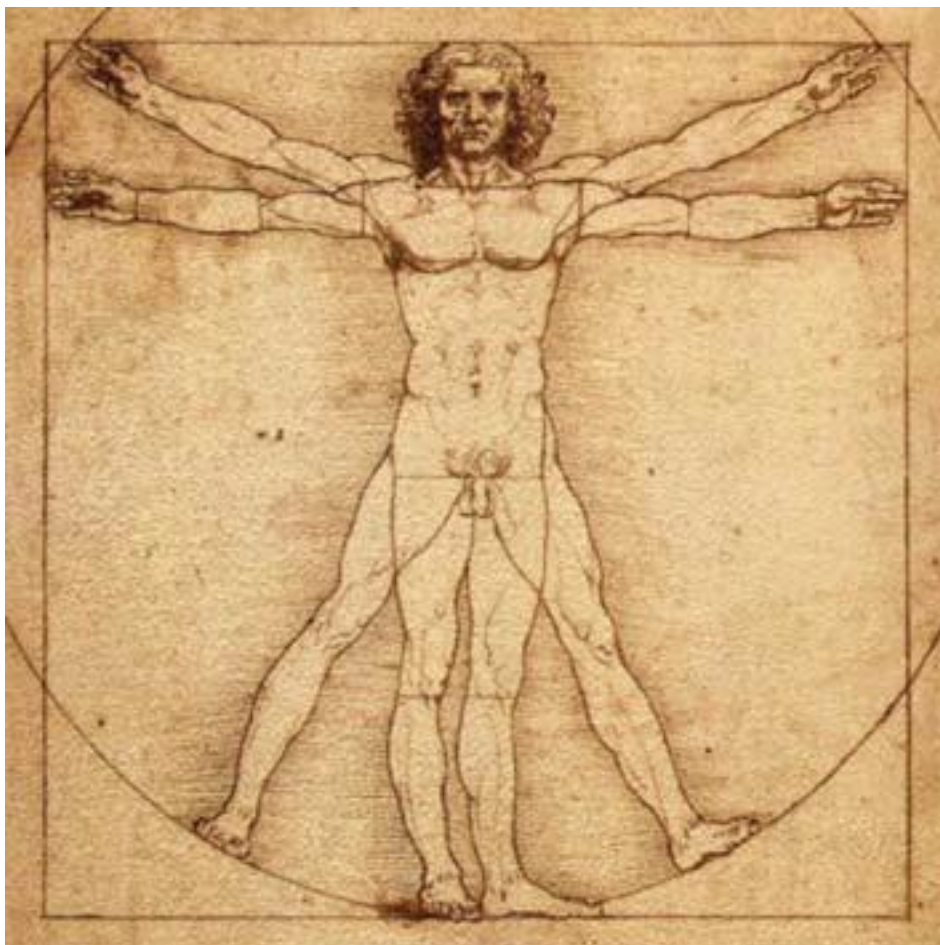
3.1.1. Zlatni rez i Fibonaccijev niz brojeva

„Manji dio prema većem odnosi se jednako kao veći dio prema cjelini” danas je poznati izraz za tzv. *zlatni rez* koji govori o razmjeru, tj. odnosu dvaju omjera. Geometrijska konstrukcija zlatnog reza može se dobiti na više načina. Takvim konstrukcijama dobivene su dvije dužine u omjeru koji čini bazu i stranicu onog kvadrata koji su većina ispitanika prepoznali kao „najljepši”. Za njegove stranice vidi se da su u odnosu 21:34. Rezultat tog dijeljenja iznosi 0,617647... iracionalni broj, matematički nemjerljiv. Međutim, u 13. st. jedan je matematičar, Leonardo iz Pise zvan Filius Bonaccio postavio aditivni niz brojeva u kojem je svaki sljedeći broj jednak zbroju prethodna dva: 1:1:2:3:5:8:13:**21:34**:55:89:144 itd. koji je po njemu dobio ime Fibonaccijev niz. Primjećuje se omjer 21:34 kao dio tog niza, a računanje će pokazati da svi brojevi ovog niza podijeljeni sa svojim sljedbenikom, prvim većim brojem, (npr.34:55) uvijek daju rezultat 0,6... Prema tome, praktički postoji konstantan razmjer kroz cijeli niz. Obrnuti postupak, dijeljenje većeg s prvim manjim članom niza dat će konstantnu aproksimativnu vrijednost 1,6. Tako su zapravo svi brojevi Fibonaccijevog niza u grupama po tri člana (npr. 8:13:21) u zlatnom razmjeru. Osnovna mjera zlatnog kvadrata tako iznosi 1:1,618. Oznaka za zlatni rez je , “fi”. Pomoću Fibonaccijeve spirale prikazane na slici 12. može se vidjeti omjer stranica kako je tvrdio Fibonacci. Takvo pravilno ponavljanje određenog uzorka unutar objekta ili strukture danas se naziva simetrijom.

Slika 12. Fibonaccijeva spirala.³Slika 13. Simetrija u prirodi: odraz planine u vodi.³

Simetrija ima važnu ulogu u svijetu umjetnosti i znanosti. Ljudska percepcija ljepote i oblika često je povezana s promatranjem fizičkih razmjera čiji je omjer približan „zlatnom rezu“. Crtež "Vitruvijskog čovjeka" Leonarda da Vincija (Slika 14.) ilustrira ljepotu idealnih ljudskih razmjera kako je opisao Vitruvius, arhitekt u drevnom Rimu. Omjeri polumjera kruga (pri čemu je središte pupak) i prikazane stranice kvadrata (visina ljudske figure) je 1.659, što je približno 1.618, odnosno vrijednost idealnog omjera „zlatnog reza“. Možemo nagađati jesu li da Vinci i drugi veliki umjetnici pomislili da bi trebali slikati likove i

predmete prema dimenzijama određenim zlatnim omjerom. S druge strane, oni su u svom stvaralaštvu znali prepoznati ono što oku izgleda lijepo.³



Slika 14. Vitruvijev čovjek, Leonardo da Vinci.³

3.1.2. Escherove grafike

Simetrija je sveprisutna u ljudskom životu, pogotovo u prirodi kao na slici 13. Međutim, može biti zanimljiv izvor ideja u umjetnosti kao na primjer u djelima poznatog slikara M. C. Eschera koji ju je često koristio na slikama s pravilno ponvljajućim motivima. Primjer je slika s ribama iz 1955. godine (slika 15.) na kojoj se isprepletene ribe pravilno ponavljaju unutar prikazanog šesterokuta. Šest riba dodiruje se perajama u središtu slike i svaka s još jednom smještenom u vrhovima šesterokuta. Zamisli li se rotacija slike za 60° oko središnje točke, svaka riba bi se preselila u novu poziciju i točno zamijenila ribu suprotne boje. Uzimajući u obzir navedeno svojstvo slika se može jednostavno rekonstruirati poznavajući oblik jedne ribe

i početni položaj bilo kojeg para, korištenjem šest ekvivalentnih sekcija zarotiranih za jednaki iznos kuta. Može se reći da slika pokazuje rotacijsku simetriju.



Slika 15. Slika "Fish", M. C. Escher.⁶

3.1.3. Simetrija i pesudosimetrija

Ogledalo kojim se ljudi koriste u svakodnevnom životu se može smatrati primjerom ravninske simetrije. Ravnina simetrije najčešće se može uočiti na primjerima iz prirode. List prikazan na slici 16. izgleda savršeno simetrično na prvi pogled. Međutim, ako se pazi na detalje može se uočiti kako je lijeva strana lista približni odraz desne strane. Znajući samo lijevu stranu lista, desna se može pretpostaviti. U takvim slučajevima vrlo često govorimo o pseudosimetriji tzv. lažnoj simetriji. Pseudosimetrija je simetrija u kojoj prostorni raspored mjerljivoga udjela atoma u kristalu približno odgovara simetriji većoj od osnovne simetrije kristala; u slučaju kada udio atoma točno zadovoljava višu simetriju, tada čine nadgrupu prostorne grupe kristala, što se u slučaju pseudotranslacijske simetrije može predstaviti kao zbroj raspodjele elektronske gustoće podstrukture i osnovne elektronske gustoće kristala.

Slika 16. Simetrija u listu biljke.⁶

3.2. Elementi i operacije simetrije

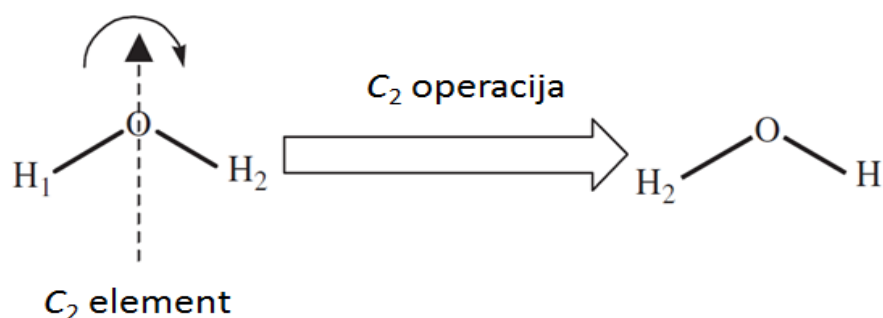
Simetrija i teorija grupe pružaju formalnu metodu za opisivanje geometrije objekata opisujući uzorke u njihovoj strukturi. Simetrija pomaže pri opisivanju vrste veza koje se mogu pojaviti između atoma ili skupina atoma u molekulama. Također utječe na apsorpciju elektromagnetskog zračenja i prijelaze koji se mogu pojaviti između pojedinih energijskih razina u molekulama, što omogućava predviđanje apsorpcijskih svojstava molekula i prema tome, njihove spektre.

Elementi simetrije upućuju na to da postoje simetrijske operacije, radnje čijim provođenjem molekule ostaju naizgled nepromijenjene. Elementi simetrije su operatori koji dovode do ponavljanja nekog simetrijskog uzorka. Ako molekula ima više elemenata simetrije, onda postoji barem jedna točka koja se nalazi u svima njima. Razlikuju se elementi simetrije prve vrste kao točke koje se ponavljanjem simetrijske operacije mogu izravno preklopiti. U njih se ubraja jednostavna ili prava os simetrije, C_n . Nadalje, elementi simetrije druge vrste su točke koje se ponavljaju simetrijskom operacijom te se mogu preklopiti nakon zrcaljenja. U njih se ubrajaju ravnina simetrije (σ), centar simetrije (i), rotacijsko-refleksijska, alternirajuća ili neprava os simetrije (S_n). Simetrijska operacija je operacija kojom se molekula (ili model) dovode u položaj koji se ne razlikuje (ekvivalentan je) s obzirom na originalni položaj.⁶

3.2.1. Os simetrije

Geometrijska svojstva oblika koja ih čine simetričnim mogu se grupirati prema njihovim elementima simetrije. Valjanost elementa simetrije može se provjeriti provođenjem odgovarajućih operacija, a zatim uspoređujući objekt s početnom točkom. Element simetrije prve vrste, os simetrije C_n pojavljuje se kod većine molekula.

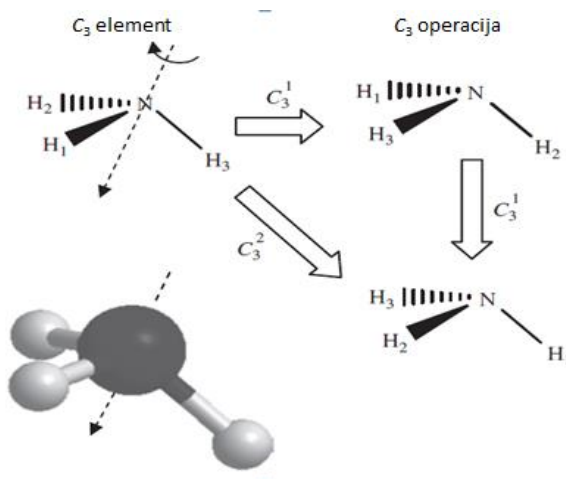
Os simetrije, C_1 je trivijalni element simetrije. Rotacijom molekule oko bilo koje osi za 360° dovodi molekulu u novi položaj koji se može preklopiti s originalnim. Ekvivalentna je identiteti (E ili I). Nakon simetrijske operacije molekula je nepromijenjena. Svaka molekula ima barem takvu operaciju. Na slici 17. prikazan je element simetrije te operacija rotacije za molekulu vode. Kroz atom kisika prolazi os simetrije prepolavljajući kut između vodika na dva jednaka dijela. Također, slika 17. prikazuje rezultat rotiranja molekule za 180° oko osi. Nakon rotacije, molekula vode identična je polaznoj ako se prethodno ne označi jedan od vodika. Takav rezultat pokazuje da je nacrtana os element simetrije molekule, a rotacija molekule simetrijska operacija. Operacija rotacije također pokazuje da su dva vodikova atoma u vodi ekvivalentna. Ako operacija simetrije može izmijeniti dva atoma, tada ti atomi moraju zauzeti identične kemijske okoline.



Slika 17. Elementi simetrije i simetrijske operacije molecule vode.⁶

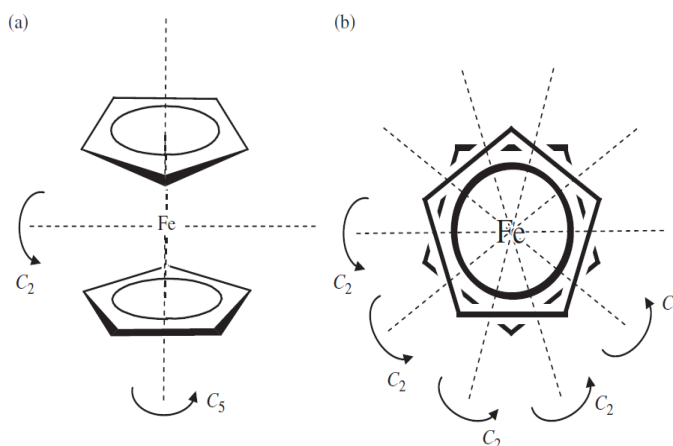
Kao što je objašnjeno na prethodnom primjeru rotacijski elementi i operacije označavaju se s C_n . Za rotacije od 180° postoje dva položaja molekule koji su ekvivalentni, početni i onaj nakon rotacije od 180° stoga se dodaje indeks 2 u oznaku umjesto slova n . Razlika između elemenata i operacija simetrije može se pokazati na primjeru amonijaka prikazanog na slici 18. Prisutna je C_3 os simetrije. Element simetrije jest zamišljeni pravac koji prolazi kroz atom dušika i kroz središte trokuta formiranog između tri vodikova atoma. C_3 os posjeduje 2

simetrijske operacije, rotaciju za 120° i 240° . Prema konvenciji, rotacijske operacije pomiču atome u smjeru kazaljke na satu gledajući prema dolje u smjeru osi.



Slika 18. Elementi simetrije i simetrijske operacije molekule amonijaka.⁶

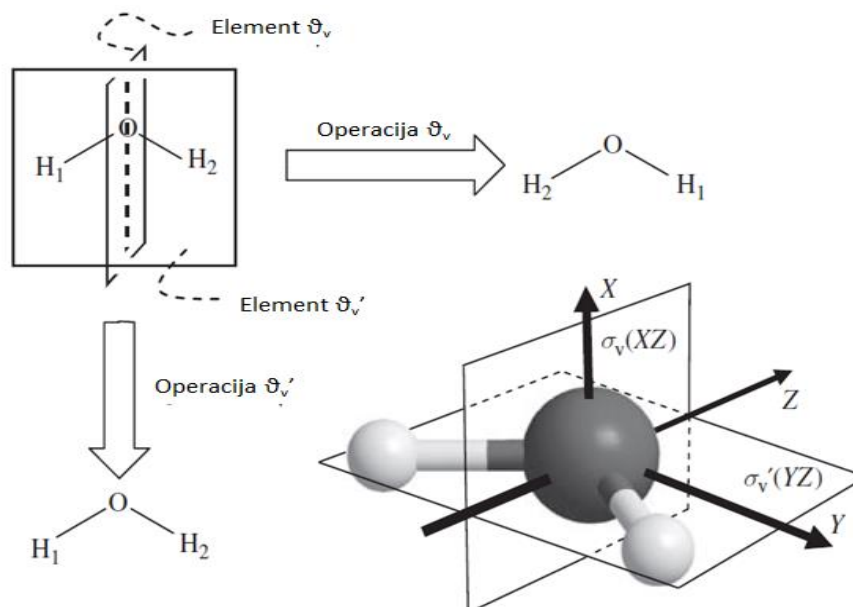
Molekule mogu posjedovati više od jedne rotacijske osi. Os najvišeg reda naziva se glavna os. Na slici 19 prikazana je struktura ferocena kojemu je glavna os C_5 te posjeduje još pet C_2 osi koje prolazi kroz atom željeza paralelno s ciklopentadienilnim prstenima. Elementi simetrije su stalni i djelovanjem neke od simetrijskih operacija elementi simetrije se ne pomiču.⁶



Slika 19. Elementi simetrije i simetrijske operacije za molekulu ferocena: a) glavna os simetrije C_5 , b) 5 C_2 osi simetrije.⁶

3.2.2. Ravnina simetrije (σ)

Ravnina simetrije je ravnina preko koje se svaki dio molekule zrcalno preslika u sličan dio. Ako postoji ravnina za koju odraz svakog atoma u molekuli daje nerazlučivu konfiguraciju, za molekulu se kaže da ima ravninu simetrije koja se označava σ . Element simetrije je sama ravnina budući da sve točke u ravnini ostaju nepromijenjene djelovanjem refleksije. Prikazan je primjer molekule vode koja posjeduje dvije ravnine simetrije (Slika 20.).

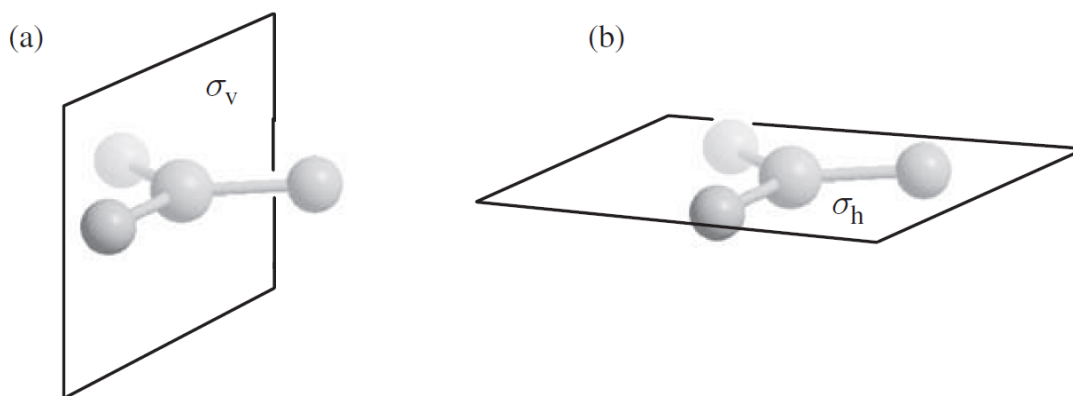


Slika. 20. Ravnine simetrije kod molekule vode te operacija refleksije.⁶

One se razlikuju prema oznakama prema kojima ravnina okomita na ravninu molekule ima oznaku σ_v , a ona u ravnini same molekule oznaku σ_v' . C_2 os u slučaju molekule vode jedina je os, a time i glavna os definirana u okomitom smjeru. Zrcalna ravnina stoji vertikalno stoga se dodaje indeks u nazivu kako bi se znalo odnosi li se na horizontalnu ili vertikalnu os σ_v . Slika 20. pokazuje da se presjecištem dviju ploha prolazi os C_2 pri čemu obje ravnine sadrže rotacijske osi. Glavna os u kartezijevom sustavu predstavlja Z-smjer koji je, u ovom slučaju u ravnini molekule. Uzme li se u obzir da je Y os također u ravnini molekule, onda X os mora biti okomita na tu ravninu. Puna oznaka za zrcalne ravnine vode postaje $\sigma_v(XZ)$ i $\sigma_v'(YZ)$, ali je uobičajeno izostaviti oznake za osi u kartezijevom sustavu.

Primjer ravnina simetrija jednostavno se može prikazati na borovom trifluoridu koji sadrži više ravnina simetrije kao što je prikazano na slici 21., okomite s obzirom na ravninu

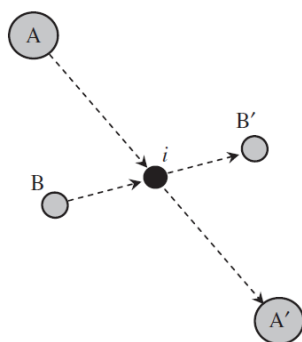
molekule koja sadrži sve atome te horizontalnu s obzirom na ravninu molekule koja presijeca molekulu na pola. Horizontalna os se najčešće označava s σ_h .⁶



Slika 21. a) Vertikalna ravnina simetrije borovog trifluorida i b) horizontalna ravnina simetrije borovog trifluorida.⁶

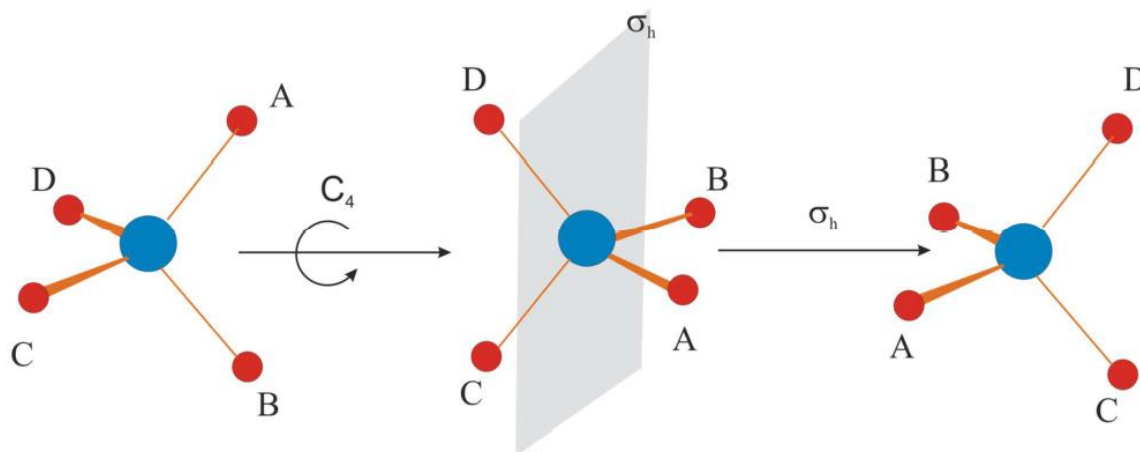
3.2.3. Centar simetrije (*i*)

Centar simetrije je točka koja preslikava svaki dio molekule duž linije koja ga povezuje s tom točkom (centrom, središtem) na jednaku udaljenost na suprotnoj strani u sličan dio. Do sada su se spominjale simetrijske operacije za koje su odgovarajući elementi simetrije ravnina (operacija refleksije) i os (operacija rotacije). Sljedeći element simetrije je inverzni centar, označen s *i*. Operacija inverzije ostavlja samo jednu točku nepromijenjenu, pa se često naziva središtem ili točkom simetrije. Operacija inverzije prikazana je na slici 22. pomoću dva para točaka A, A' i B, B' koji predstavljaju atome u hipotetskoj molekuli. Za svaki par, točke su jednako udaljene od centra inverzije, a linije između A i A' i između B i B' uključuju *i*. Za izvođenje inverzije zamisli se da se svaki atom kreće u molekuli ravnom linijom prema centru inverzije *i* i potom se premjesti duž iste linije u suprotnom smjeru na udaljenost koja je jednaka početnoj udaljenosti promatrane točke od točke *i*. Za hipotetski primjer, A i A' zamijenit će se, kao što bi B i B'. Ako se rezultat inverzije ne razlikuje od početne geometrije, tada molekula ima centar inverzije. Operacija inverzije može se smatrati sličnom postupku refleksije, ali se odnosi na točku, a ne na ravninu.

Slika 22. Hipotetska molekula s centrom inverzije.⁶

3.2.4. Rotacijsko-refleksijska os (S_n)

Nerijetko se u molekulama nailazi na takozvanu rotacijsko-refleksijsku os simetrije ili. nepravilnu os simetrije. Simetrijska operacija sastoji se od rotacije za $2\pi/n$ puta te refleksije preko ravnine okomite na os rotacije. Element simetrije označava se sa S_n . Na slici 23. na molekuli metana prikazana je nepravilna rotacija. Operacija se sastoji od rotacije molekule metana za 90° oko osi što dijeli dva HCH kuta i refleksije kroz ravninu okomitu na os rotacije. Oznaka za zrcalnu ravninu ima indeks "h" jer je okomita na os rotacije.⁶



Slika 23. Primjer rotacijsko-refleksijske osi molekule metana.

3.3. Točkine grupe

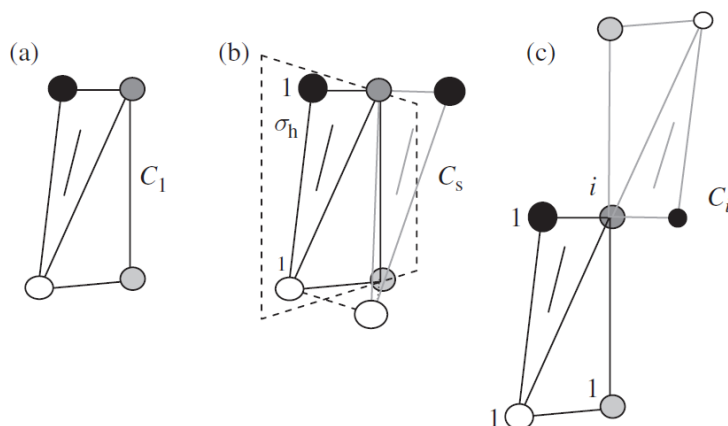
Činjenica da su molekule trodimenzionalne strukture i oblika, između ostalih, pokazao je Louis Pasteur 1848. godine u svojim doktorskim proučavanjima vinske kiseline. Rezultat njegovog proučavanja jest otkriće dva enantiomera o čijim se svojstvima govorilo u prethodnom poglavlju. Takav pristup bio je prvi primjer klasifikacije koji se temelji na obliku molekula. Također je predstavio neka fizikalna svojstva molekula koje su bile klasificirane kao simetrične u usporedbi s onima koje su obilježene kao asimetrične. Međutim, kiralnost nije jedino svojstvo koje prolazi iz proučavanja simetrije molekule, već je razvijena potpunija klasifikacija na temelju simetrije i oblika molekula, a to je sustav točkinih grupa. Kako bi klasificirali simetriju molekule, svaka molekula može se svrstati u odgovarajuću točkinu grupu koja sadrži puno više informacija od Pasteurove podjele na simetrične i asimetrične molekule. Sustav oznaka korištenih za točkine grupe individualnih molekula dolazi iz Schönfliesova rada (19 stoljeće). Simboli su osmišljeni na način da prenose informacije o elementima simetrije prisutnima u objektu koji se promatra. Molekule se razvrstavaju u točkine grupe za koje su karakteristične određene operacije i elementi simetrije.⁶

3.3.1. C_1 , C_n , C_s , C_i točkine grupe

Točkina grupa C_1 ima najniži stupanj simetrije. Predstavljena je molekulama tipa C_{abcd} na primjer CHFClBr . Takva molekula nema simetrije i stoga je asimetrična. Jedini element simetrije koji je uvijek prisutan je identiteta E ili ekvivalentna os C_1 i stoga se takva točkina grupa označava s C_1 .

Ako nema simetrijskih osi, onda postoji samo nekoliko mogućnosti za elemente simetrije koji se mogu koristiti u grupi. Simbol C_1 podrazumijeva da je glavna os prvog reda. To je rotacija za 360° i tako je samo E prisutan, ali simbol se koristi radi dosljednosti s grupama koje sadrže više elemenata simetrije. Mnoge molekule pripadaju ovoj skupini, koja je trivijalna podskupina ostalih točkinih grupa. Molekula u točkinoj grupi C_1 mora sadržavati najmanje četiri atoma. To je zato što se svaka tri atoma mogu koristiti za definiranje ravnine koja bi bila ravnina simetrije za troatomnu molekulu. Slično tome, dvoatomne molekule uvijek sadrže os simetrije koja se spaja s centrima od dva atoma i one pripadaju posebnom paru simetričnih skupina, $C_{\infty v}$ i $D_{\infty h}$.

Slika 24. prikazuje trodimenzionalni skup točaka koje tvore objekt C_1 simetrije. Točke su prikazane različitim nijansama kako bi se prikazali različiti simetrijski elementi. One su također povezane linijama kako bi se naglasilo da nisu koplanarne.



Slika 24. Primjeri objekata s (a) C_1 , (b) C_s i (c) C_i simetrijom.

U točkinoj grupi C_n jedini element simetrije je C_n os. Točkina grupa C_2 je poprilično uobičajena pojava dok je točkina grupa C_3 manje zastupljena u kemiji. Također postoje C_4 , C_5 i C_6 točkine grupe.

Druge dvije točkine grupe, C_s i C_i , sadrže samo jednu dodatnu operaciju uz trivijalnu C_1 . Ako molekula sadrži samo ravninu simetrije, ona ima C_s simetriju i konvencijom takva ravnina je označena kao vodoravna oznakom σ_h . Na slici 24. b) prikazana je zrcalna ravnina te molekula koja pripada točkinoj grupi C_s . Zrcalnom ravninom crne i bijele točke dobivene su međusobnom refleksijom preko te ravnine, dok se sive točke nalaze u ravnini refleksije. Dobiveni objekt sa šest točaka ima C_s simetriju. Točkina grupa C_s je drugog reda te su najčešće molekule te točkine grupe alkeni, aromati i heterociklički spojevi.

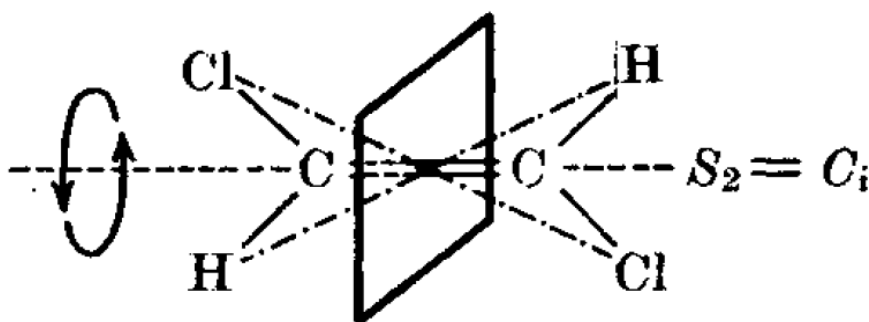
Treća neaksijalna skupina sadrži samo operator identiteta i centar inverzije i ova točkina grupa prikazuje se simbolom C_i . Primjer C_i objekta generiranog iz strukture C_1 prikazan je na slici 24. c). Središte inverzije nalazi se u gornjem desnom dijelu početne strukture, pa se ta točka pojavljuje samo jednom. Ostale tri točke stvaraju nove položaje u C_i objektu djelovanjem operacije inverzije. Svaki od ovih parova točaka imao bi atom istog kemijskog elementa.⁶

3.3.2. D_n točkina grupa

Točkina grupa D_n je takozvana dvostrana točkina grupa. Karakterizirana je s n C_2 osi okomitih na glavnu C_n os. Iako je simetrija točkine grupe D_n relativno visoka, molekule koje pripadaju D_n točkinoj grupi mogu biti kiralne. Ostale točkine grupe, osim C_n i D_n , uglavnom sadrže ravnine, centar ili nepravu osi simetrije i samim time su akiralne.^{6,7}

3.3.3. S_n točkina grupa

Točkina grupa S_n sadrži osi simetrije n -tog reda. Kada nema ravnine simetrije, nužno mora postojati pravilna os rotacije $C_{n/2}$ koja je jednaka S_n . S_2 os odgovara centru simetrije i stoga se S_2 može zvati i C_i . Red S_2 je drugi s operatorima E i i . Iznimno rijetka točkina grupa je S_4 kao i S_6 , S_8 i S_{10} koje najčešće pripadaju ciklopeptidima.^{6,7}

Slika 25. Molekula točkine grupe S_2 tj. C_i .3.3.4. C_{nv} i C_{nh} točkine grupe

Točkina grupa C_{nv} sadrži C_n os te n simetrijskih ravnina σ_v , koje sadrže os koja ih presijeca. Ako se pretpostavi da je os vertikalna, onda su i same ravnine vertikalne na molekulu te ih se označava simbolom v u indeksu. Sve planarne molekule koje sadrže dvostruke osi simetrije u ravnini nužno sadrže i drugu ravninu simetrije pod pravim kutom u odnosu na prvu ravninu te pripadaju C_{nv} točkinoj grupi. Red točkine grupe C_{2v} je 4, a operatori su E , C_2 i dvije σ_v . Opći red točkine grupe C_{nv} jest $2n$. Uz C_{2v} često se pojavljuje C_{3v} dok se puno rjeđe nailazi na C_{4v} , C_{5v} itd. Os simetrije C_∞ je os u kojoj rotacija za bilo koji kut daje molekulu identičnu originalnoj. Točkina grupa $C_{\infty v}$ sadrži takvu os te beskonačan broj simetrijskih ravnina koje osi presijecaju, ali bez drugih elemenata simetrije. Red C_∞ točkine grupe je beskonačan.

Točkina grupa C_{nh} sadrži C_n simetrijskih osi i samo jednu ravninu simetrije σ_h , koja je okomita na osi. C_{2h} točkina grupa je simetrična točkina grupa kojoj je red 4 s operatorima E, C_2, σ i i . Više C_{nh} grupe su rijetke i ograničene na određene konformacije molekula.⁶

3.3.5. D_{nd} i D_{nh} točkine grupe

Već su spomenute točkine grupe koje sadrže C_n osi i n C_2 osi okomitih na os najvišeg reda C_n . Kada je prisutno n simetrijskih ravnina koje presijecaju osnovne osi, točkina grupa je D_{nd} . Smatra se da su ravnine simetrije dijagonalne σ_d jer ne sadrže vodoravne osi. Točkina grupa D_{2d} najčešće je prisutna kod alena, spiro-spojeva i bifenila. Točkine grupe D_{2d} i D_{3d} pojavljuju se češće dok su D_{nd} relativno rijetke.

Točkina grupa D_{nh} posjeduje slične elemente simetrije kao D_{nd} točkina grupa uz dodatnu, horizontalnu ravninu. Pojavljuje se češće nego D_{nd} . Za razliku od prethodno opisanih točkinih grupa kod D_{nh} vrlo često u molekulama postoje osi višeg reda. Tako je D_{5h} točkina grupa planarnog ciklopentana, a D_{6h} molekule benzena. Točkina grupa $D_{\infty h}$ uz C_{∞} os sadrži beskonačno simetrijskih ravnina koje presijecaju osi i beskonačni broj C_2 osi okomitih na glavnu os, te imaju ravninu okomitu na C_{∞} os. Takav tip simetrije naziva se cilindričnim. Molekule te točkine grupe moraju biti linearne te je red točkine grupe beskonačan.⁶

3.3.6. Točkine grupe koje odgovaraju pravilnim poliedrima : T_d , O_h , I_h i K_h

Točkinim grupama T_d , O_h i I_h pripadaju molekule visoke simetrije: tetraedri, kocke, oktaedri, dodekaedri, ikozaedri, odnosno takozvana „Platonske tijela“. Tetraedarska točkina grupa T_d je točkina grupa pravilnog tetraedra. Posjeduje četiri C_3 osi koje prolazi kroz svaki vrh i centar nasuprotne stranice, tri C_2 osi koje prolaze kroz parove suprotnih kutova te šest σ_d ravnina gdje svaka sadrži jedan kut i presijeca suprotan kut. Distorzija pravilnog tetraedra smanjuje simetriju pri čemu nestaju neki od elemenata što dovodi do izrazito rijetke, ali kiralne točkine grupe T . Još jedna rijetka modifikacija tetraedarske točkine grupe je T_h u kojoj umjesto σ_d ravnina koje postoje u T_d ostaju četiri σ_v ravnine i centar simetrije. Ta točkina grupa nalazi se najčešće u anorganskim kompleksima.

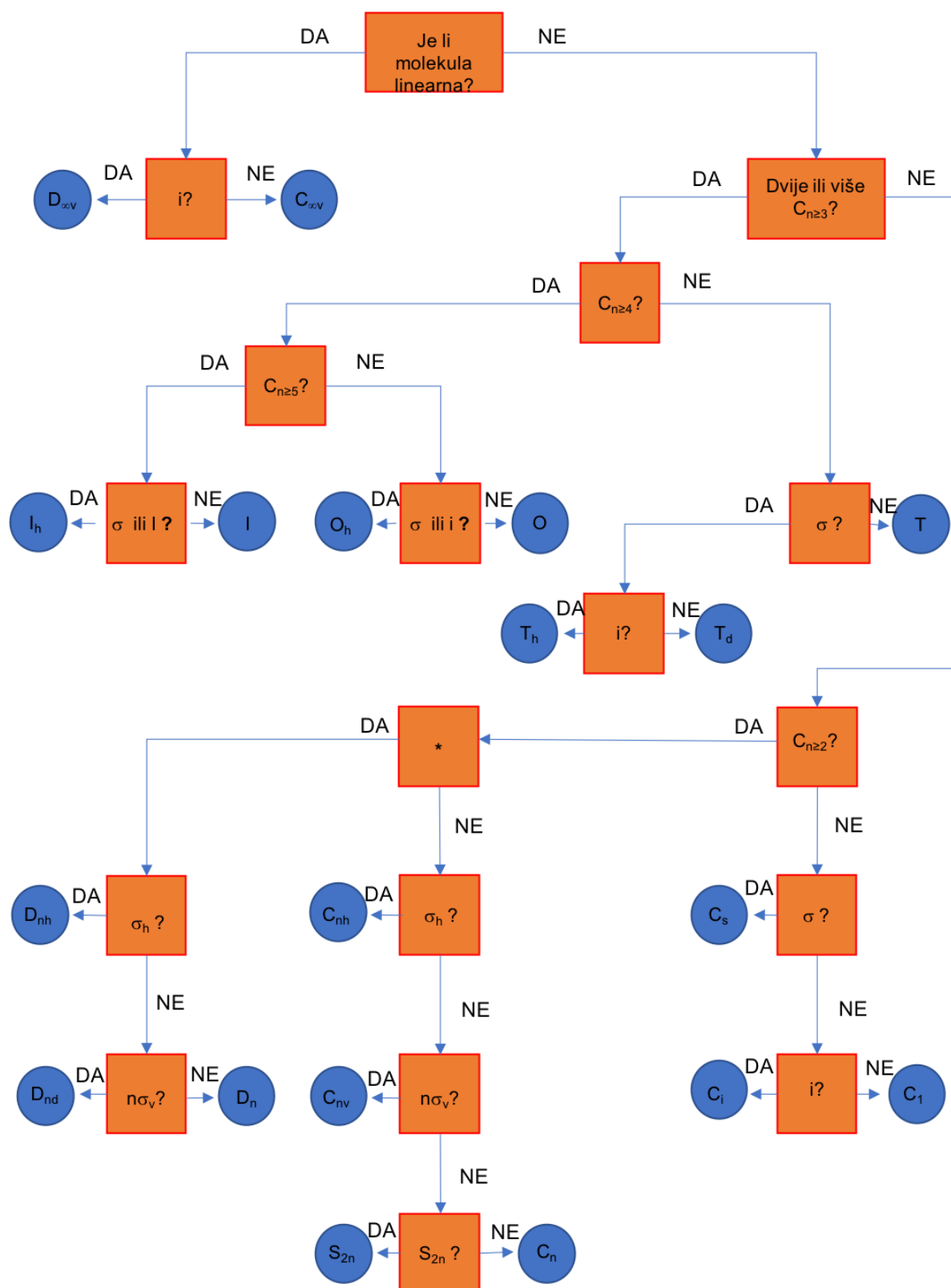
Kubična točkina grupa O_h sadrži kocku i oktaedar. O_h točkina grupa sadrži tri C_4 osi (prolaze kroz centar suprotnih strana kocke ili suprotnih vrhova oktaedra), četiri C_3 osi (osi prolaze kroz centar suprotnih strana oktaedra) i šest C_2 osi (prolaze kroz centar suprotnih kutova). Također, sadrži devet ravnina, tri koje prolaze kroz sredinu suprotnih strana i šest

koje prolaze dijagonalno suprotnim stranama. Točkina grupa O dobije se uklanjanjem simetrijskih ravnina.

Ikozaedarska točkina grupa I_h odnosi se na dodekaedre i ikozaedre te se pojavljuje vrlo rijetko kao i točkina grupa najviše simetrije K_h (K kao „Kugel“ što znači sfera).⁶

3.4. Primjeri simetrije odabranih organskih molekula

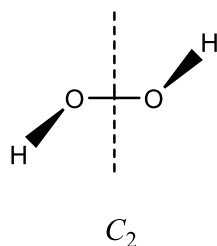
Svakoj molekuli nakon što se odrede elementi simetrije može se pripisati odgovarajuća točkina grupa. Na slici 25. prikazana je shema određivanja točkinih grupa molekule. Označene su kiralne i akiralne točkine grupe. Kao što je već spomenuto simetrija i kiralnost usko su povezani. U kiralne točkine grupe spadaju I , O , T , C_n , D_n i C_1 dok su akiralne $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, I_h , O_h , T_h , T_d , C_{nh} , C_s , D_{nh} , D_{nd} , C_{nv} , C_i , S_{2n} . Općenito pravilo kojima je napravljena podjela kaže da kiralne molekule moraju pripadati točkinoj grupi koja ne sadrži zrcalnu ravninu, centar inverzije i/ili nepravilnu os simetrije.



Slika 26. Shema za određivanje točkine grupe prema elementima simetrije.

3.4.1. Primjer molekule s C_2 točkinom grupom

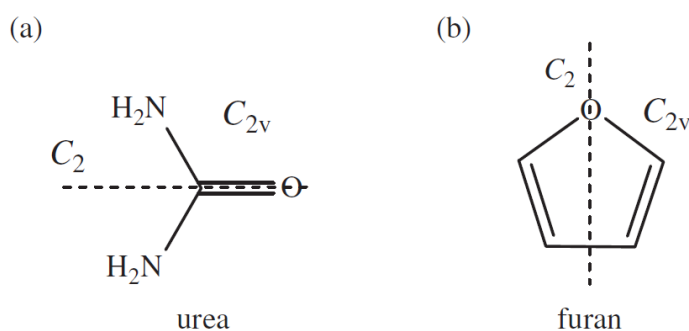
Kao prvi primjer opisana je jednostavna molekula vodikova peroksida H_2O_2 (Slika 27.). Gledajući shemu određivanja točkinih grupa prema elementima simetrije koje posjeduje vodikov peroksid dolazi se do zaključka da je njegova pripadajuća točkina grupa C_2 . Element simetrije kojeg posjeduje je os rotacije drugog reda. Molekula vodikovog peroksida pripada kiralnoj točkinoj grupi budući da ne sadrži nijedan element simetrije koji uključuje refleksiju.



Slika 27. Molekula vodikova peroksida te njegova točkina grupa.

3.4.2. Primjeri molekula s C_{2v} točkinom grupom

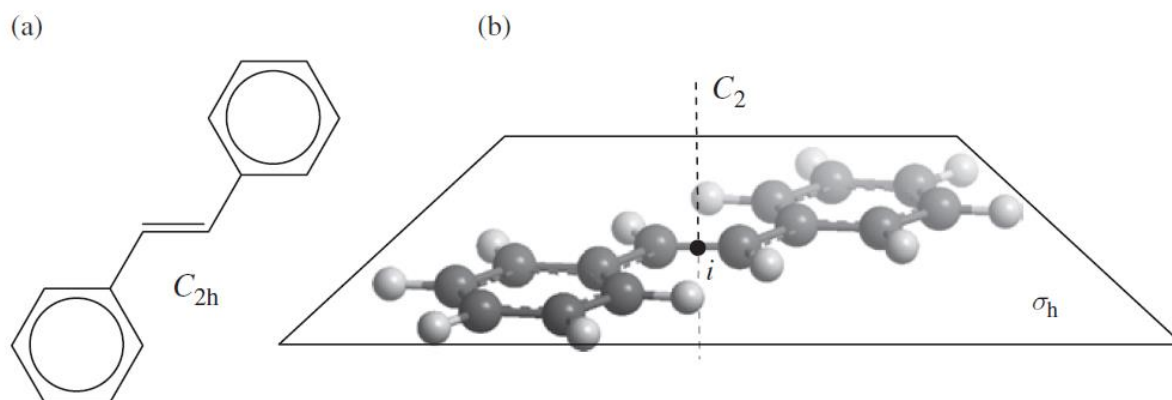
Nadalje, nešto kompleksniji primjeri široko korištenih organskih molekula s jasno vidljivim elementima simetrije su urea i furan prikazani na slici 28. Promatrajući njihove elemente simetrije jasno je vidljivo da obje molekule nisu linearne te da sadrže os rotacije drugog reda. Za razliku od prethodno opisanog peroksida, ove molekule imaju dvije vertikalne ravnine simetrije te im se time pripisuje točkina grupa C_{2v} te spadaju u akiralnu točkinu grupu



Slika 28. Elementi simetrije za molekule a) uree i b) furana.

3.4.3. Primjer molekule s C_{nh} točkinom grupom

Iako naizgled slične prethodno opisanima, molekule koje pripadaju točkinoj grupi C_{nh} u prirodi je puno teže naći. Na slici 29. prikazan je primjer molekule koja pripada C_{2h} točkinoj grupi s označenim elementima simetrije.

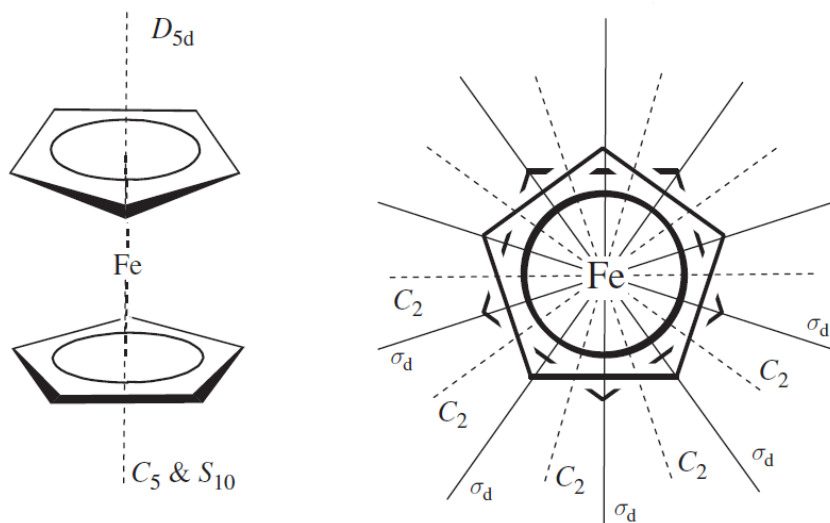


Slika 29. a) Struktura (E)-1,2-difeniletilena koji pripada C_{2h} točkinoj grupi b) 3D prikaz (E)-1,2- difeniletilena s pripadajućim elementima simetrije.⁶

Molekula (E)-1,2-difeniletilena je planarna s obzirom na konjugirani sustav između dvostruke veze i supstituenata fenila. Takva planarna molekula posjeduje ravninu molekule koja se poklapa s ravninom simetrije koja je u ovom slučaju također jedina ravnina simetrije. Osnovna os je C_2 te je ona okomita na ravninu simetrije. Budući da su prisutni C_2 i σ_h elementi simetrije mora postojati i S_2 os, ali jedina rezultirajuća operacija ekvivalentna je inverziji te se označava s $i = S_2$. Molekula (E)-1,2-difeniletilena pripada C_{2h} točkinoj grupi koja je akiralna.

3.4.4. Primjer molekule s D_{nd} točkinom grupom

Proučavajući složenije molekule, poput ferocena (Slika 30.) vrlo lako se može odrediti i njihova točkina grupa. Iako su kao što je prethodno spomenuto točkine grupe D_n izrazito rijetke, nešto češće pojavljuju se D_{nd} i D_{nh} točkina grupa.

Slika 30. Molekula ferocena s prikazanim elementima simetrije.⁶

Rotacijske osi simetrije za ferocen prikazani su na slici 30. kao i diedarske ravnine simetrije. S obzirom da je osnovna os u slučaju ferocena C_5 , njegova pripadajuća točkina grupa je D_{5d} te spada u akiralne točkine grupe.

Nekoliko prethodnih primjera ilustriralo je kako postojeći skup elemenata simetrije uvjetuje i pripadnost određenoj točkinoj grupi. Iako molekula može imati više elemenata simetrije, svakoj se pripisuje točno jedna točkina grupa te se na temelju točkine grupe može odrediti je li molekula kiralna ili akiralna.⁶

§ 4. VAŽNOST STEREOKEMIJE U SVAKODNEVNOM ŽIVOTU

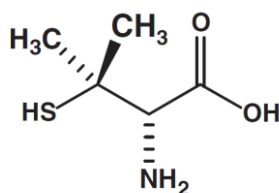
Kiralnost, kao i ostali pojmovi usko povezani sa stereokemijom, još uvijek su nepoznati većini ljudi koji nisu stručnjaci u tom području. Međutim, bitno je napomenuti koliko široko su oni rasprostranjeni u ljudskoj djelatnosti te imaju važnu ulogu u prirodi i životu

Feromoni su kemikalije koje životinje i insekti otpuštaju kako bi izazvali odgovor ili aktivnost u drugim bićima iste vrste. Pomoću različitih metoda danas se može proučavati aktivnost jednog enantiomera feromona u odnosu na drugu. Na primjer, (S)-enantiomer 4-metilhepta-3-ona koji je glavni feromon koji mravi izlučuju, je 100 puta aktivniji od (R)-enantiomera. Drugi feromoni proizvode drugačije odgovore s obzirom na njihovu kiralnost. Spiro spoj poznat kao "olean" (spolni feromon koji proizvode maslinine muhe), izlučuje se kao racemat. (R)-enantiomer aktivira mužjake, dok (S)-enantiomer privlači ženke. Drugi feromoni, na primjer, agregacijski feromoni ambrozije (6-metilheptan-5-en-2-ol, sulkatol) sadržavaju oba enantiomera kako bi uopće bili biti aktivni.

Nameže se pitanje važnosti proučavanja hormona, njihove aktivnosti te prisutnosti određenih enantiomera? Jedan od svakodnevnih primjera su ljudski usni pupoljci i olfaktorni receptori koji su osjetljivi na kiralnost molekula. Poznati umjetni zaslađivač Aspartam® sastoji se od L-aminokiselina fenilalanina i asparaginske kiseline, dok je njegov enantiomer, pripremljen iz odgovarajućih D-aminokiselina bez okusa. Ostavi li se zaslađivač neprikladno uskladišten kroz nekoliko dana od slatkog okusa poprimit će jako gorak okus koji odgovara drugom enantiomeru. Ljudski olfaktorni receptori osjetljivi su na kiralnost molekule koje ih stimuliraju. Ugodni svježi miris limuna dolazi od (R)-limonena koji je glavna komponenta ulja ekstrahiranog iz citrusa, dok (S)-enantiomer proizvodi miris sličan terpentinu. Karvonov enantiomer, druga skupina cikličkih diterpenskih prirodnih proizvoda, također se koristi u mnogim eteričnim uljima. (R)-(-)-enantiomer ima miris mente dok (S)-(+)-karvon miriše poput kima. Osim kod mirisa i okusa od najveće važnosti za ljudsku populaciju je kiralnost kod lijekova.

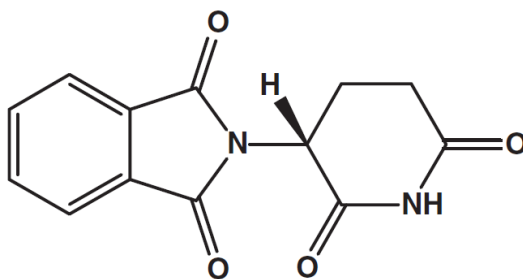
U zadnjoj četvrtini dvadesetog stoljeća regulatorne agencije zahtijevaju da se kiralni lijekovi prodaju kao samo jedan enantiomer (bioaktivni enantiomer ili eutomer) osim ako oni ne racemiziraju unutar tijela, a oba enantiomera su posebno dokazani sigurnima. Zbog

nerijetkih neželjenih učinaka jednog od enantiomera bitne su detaljne analize i provjere svih enantiomera koji se nalaze u lijekovima. Dobar primjer različitih farmakoloških aktivnosti enantiomera kiralnih lijekovi nalazi se kod penicilamina. D-enantiomer (Slika 31.) penicilamina koristi se za liječenje reumatoidnog artritisa, dok je L-enantiomer otrovan jer on inhibira djelovanje piridoksina (vitamina B6) važnog za ljudsko zdravlje. Piridoksin deficit može uzrokovati anemiju, oštećenje živaca, napadaje, probleme s kožom i čireve u ustima.



Slika 31. molekula D-penicilamina.³

Jedan od značajnijih primjera važnosti stereokemije i njezinog ispitivanja jest molekula talidomida (Slika 32.). (R)-(-)-eutomer talidomida je djelotvoran sedativ i antivomitivni lijek za jutarnju mučninu, dok je (S)-(+)-talidomid teratogeni (kada je kao racemičan lijek uzet u prvom tromjesečju trudnoće). Problem nije uzrokovan samo lošom enantiomernom čistoćom propisanog lijeka jer sam lijek prolazi kroz racemizaciju u krvi.



Slika 32. Strukturna formula molekula talidomida.³

Još u vrijeme hladnog rata, nesanica je bio široko rašireni problem. Jedno od glavnih rješenja kojima su doktori u to vrijeme nastojali riješiti nesanicu bilo je korištenje talidomida

za kojeg su bili uvjereni da je sigurno rješenje te pomaže kao sedativ i kao pomoć pri spavanju. Upotreba talidomida brzo se proširila te su farmaceuti i liječnici bili uvjereni prema dotadašnjim studijima u njegovu efikasnost. Međutim, testiranja na životinjama poput štakora nisu uključivala trudne životinje, a samim time provjera sigurnosti lijeka za trudnice bila je isključena. Na još veću žalost, doktori su ženama u prvim mjesecima trudnoće pripisivali izričito talidomid kao sedativ i protiv jutarnjih mučnina. Kroz godine dokazalo se kako je lijek utjecao na zdravlje rođene djece koja su patila od fokomelije, odnosno malformacija ruku i nogu. Prema procjenama stručnjaka, lijek je uzorkovao zdravstvene probleme za više od 10 000 djece iz cijelog svijeta.

Od katastrofe koju je potaknuo talidomid, svjetske regulatorne agencije zahtijevaju da svaki novi kiralni lijek uključuje odvajanje enantiomera te njihovo odvojeno testiranje. Talidomid je samo jedan od primjera koji pokazuje koliko kiralnost utječe na živote ljudi i ostalih bića te koliko je bitno proučavanje u svrhu razumijevanja mehanizama kojima se može kontrolirati.³

§ 5. ZAKLJUČAK

Bolje razumijevanje simetrije i stereokemije molekula doprinijeli su razvoju kemije. Znanja stečena u ovim područjima značajna su i u svakodnevnom životu te omogućuju bolju kvalitetu života. Danas su lijekovi, mirisi i ostali organski proizvodi koje ljudi koriste svakodnevno testirani uzimajući u obzir kiralnost molekula i njihovo djelovanje s obzirom na pripadajuću konfiguraciju. Različite metode i pravila pomoću kojih se određuje stereokemija molekula koja se često odražava i na njihova makroskopska svojstva, znanstvenicima olakšavaju razumijevanje mehanizama organskih reakcija u sintetskim laboratorijima, ali i bioloških procesa. Molekule možemo grupirati prema prisutnim simetrijskim elementima te ih svrstati u nekoliko točkinih grupa. Samo neke točkine grupe mogu sadržavati molekule koje su kiralne, odnosno ne mogu se preklopiti sa svojom zrcalnom slikom. Molekule iste molekulke formule i iste konektivnosti možemo podijeliti na konstitucijske i konfiguracijske stereoizomere, odnosno na enantiomere i diastereoizomere, što može bitno utjecati na njihova svojstva, i biološku aktivnost. Razvojem novih spoznaja o sintezi organskih molekula, ponajprije lijekova, temeljenoj na stereokemiji molekula zadnjih nekoliko stoljeća značajno se smanjuje broj ljudi oštećenih lošim djelovanjem aktivnih supstanci u ljekovitim pripravcima koji sadrže moguće enantiomere koji prethodno nisu bili dovoljno ispitani.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Athabasca_University/Chemistry_350%3A_Organic_Chemistry_I/Chapter_5%3A_Stereochemistry_at_Tetrahedral_Centres/5.04_Pasteur%27s_Discovery_of_Enantiomers (datum pristupa 12. srpnja 2018.)
2. M. Nógrádi, *Stereochemistry, basic concepts and applications*, Institute of Organic Chemistry Technical University of Budapest, Budapest, 1981., str. 1–75.
3. R. Glaser, *Symmetry, Spectroscopy, and Crystallography: The Structural Nexus*, Wiley-VHC, Weinheim, Germany, 2015. str. 1.-50.
4. <https://fineartamerica.com/featured/7-lord-kelvin-1824-1907-granger.html?product=greeting-card> (datum pristupa 13. srpnja 2018)
5. <http://www.wiredchemist.com/chemistry/instructional/an-introduction-to-chemistry/structure/geometric-and-optical-isomers> (datum pristupa 12. srpnja 2018.)
6. E.L.Eliel, S.H.Wilen, *Stereochemistry of organic compounds*, Willey, Canada, 1994. , str. 71.-96.