



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Δειφορικής
Γεωργίας,
Γεωπονική Σχολή

Αναλυτική & Οργανική Χημεία

3^η Ενότητα

Διαμορφώσεις ανθρακικών αλυσίδων, Στερεοχημεία

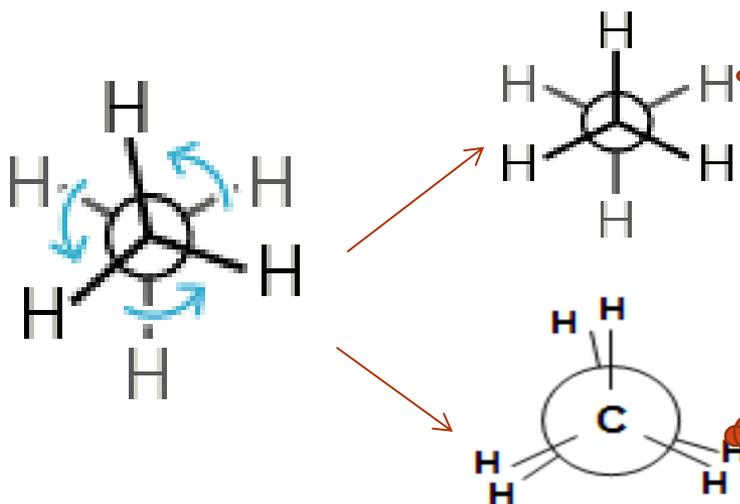
Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)

Διαμορφώσεις αλκανίων

- Διαμόρφωση, ονομάζουμε τη διαφορετική διευθέτηση των ατόμων. Επειδή η αλληλοεπικάλυψη των υβριδικών τροχιακών sp^3 του C είναι σ και οι σ δεσμοί έχουν κυλινδρική συμμετρία άρα δυνατότητα περιστροφής γύρω από τον άξονά τους, παρατηρείται μεγάλος αριθμός διαμορφώσεων.
- Αυτές οι διαμορφώσεις αλληλομετατρέπονται ταχέως κι έτσι προκύπτουν τα διάφορα διαμορφωμερή.
 - Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ελεύθερη περιστροφή επιβραδύνεται και δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί φασματοσκοπικά.
 - Μεγάλες ομάδες, επίσης παρεμποδίζουν την ελεύθερη περιστροφή.

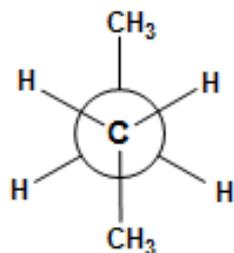
Τύποι προβολής κατά Newman

- Για τη μελέτη των διαφόρων τύπων διαμόρφωσης, χρησιμοποιούνται συνήθως οι τύποι προβολής κατά Newman
- Πως όμως προκύπτουν αυτοί; Έστω το αιθάνιο $\text{CH}_3\text{-CH}_3$
 1. Το μόριο προσανατολίζεται ώστε η παρατήρησή του να γίνεται στην κατεύθυνση του άξονα δεσμού των δύο ατόμων C.
 2. Το πίσω άτομο C συμβολίζεται με ένα κύκλο και το εμπρός με ένα σημείο.
 3. Οι δεσμοί του μπροστινού C ξεκινούν από το σημείο και οι δεσμοί του πίσω C από την περιφέρεια του κύκλου.

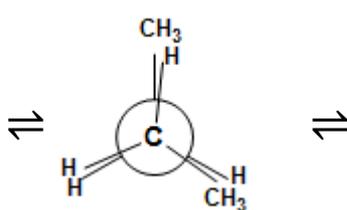


Διαβαθμισμένη
διαμόρφωση

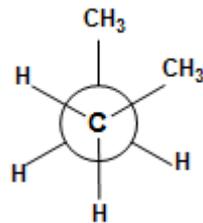
Εκλειπτική
διαμόρφωση
Λιγότερο σταθερή και
υψηλότερης ενέργειας



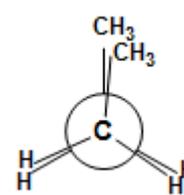
Anti



Εκλειπτική



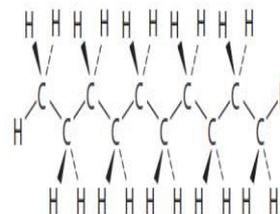
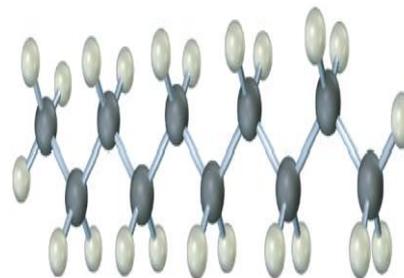
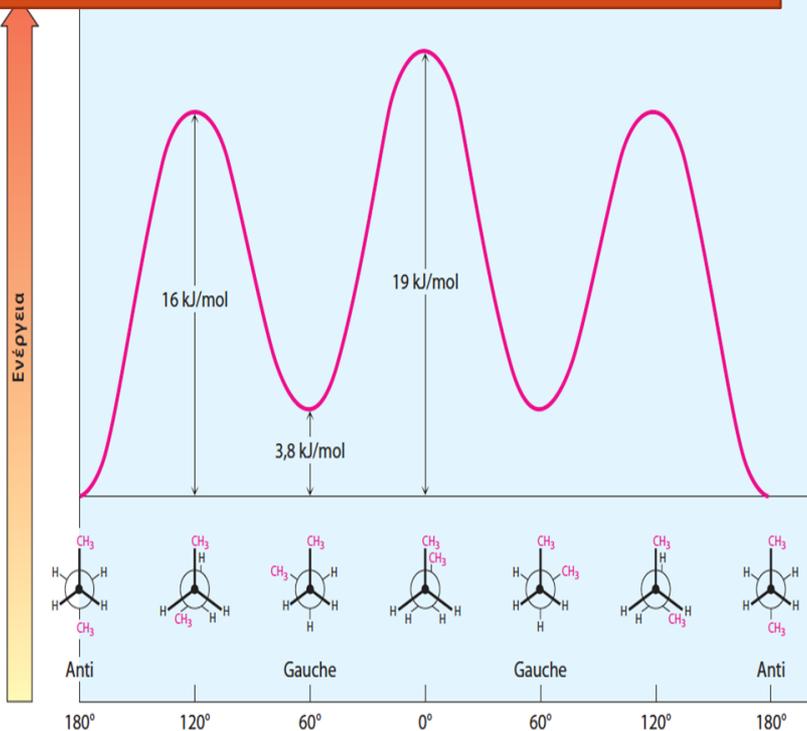
Gauche



Εκλειπτική

Οι μεθυλομάδες σχηματίζουν
δίεδρη γωνία 60°

Οι μεθυλομάδες
σχηματίζουν δίεδρη γωνία
60°



Η πιο σταθερή
διαμόρφωση
προκύπτει όταν
όλοι οι
υποκαταστάτες
είναι σε
διαμόρφωση
διαβαθμισμένοι
και οι δεσμοί C-C
είναι σε
διαμόρφωση anti

Ισομερή

Ίδιος Μ.Τ. διαφορετικές δομές

Στερεοϊσομερή

Τα άτομα συνδέονται με την ίδια σειρά όμως διαφέρουν στον προσανατολισμό στο χώρο

Συντακτικά ισομερή

Διαφέρουν στη σειρά σύνδεσης των ατόμων

Εναντιομερή

Σχέση ειδώλου-αντικειμένου

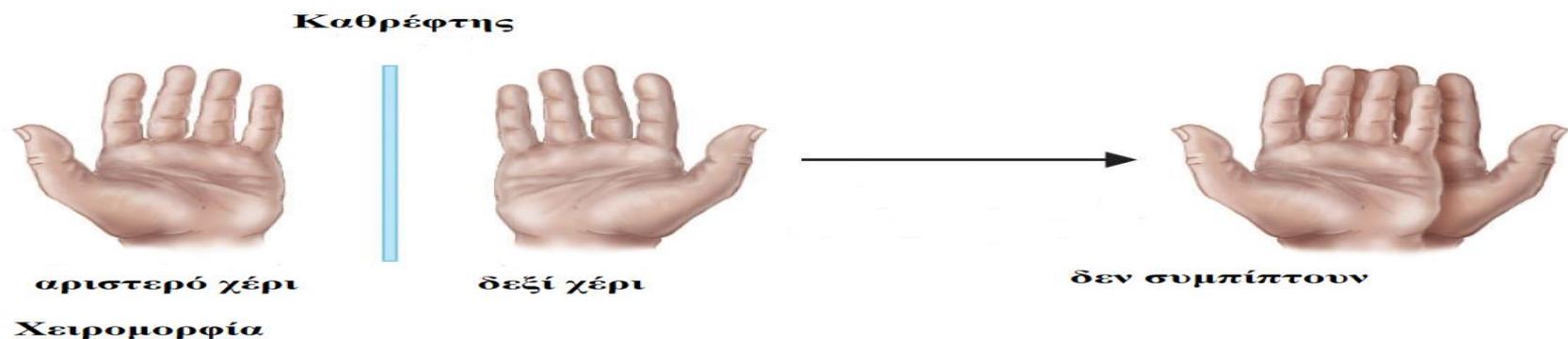
Διαστερομερή

A. Διαστερομέρεια απεικόνισης
B. Cis-trans Διαστερομέρεια

Εναντιομερή

Υπάρχουν αντικείμενα που είναι τα ίδια με τα είδωλα τους και άλλα που δεν είναι, (δεν έχουν επίπεδο συμμετρίας).

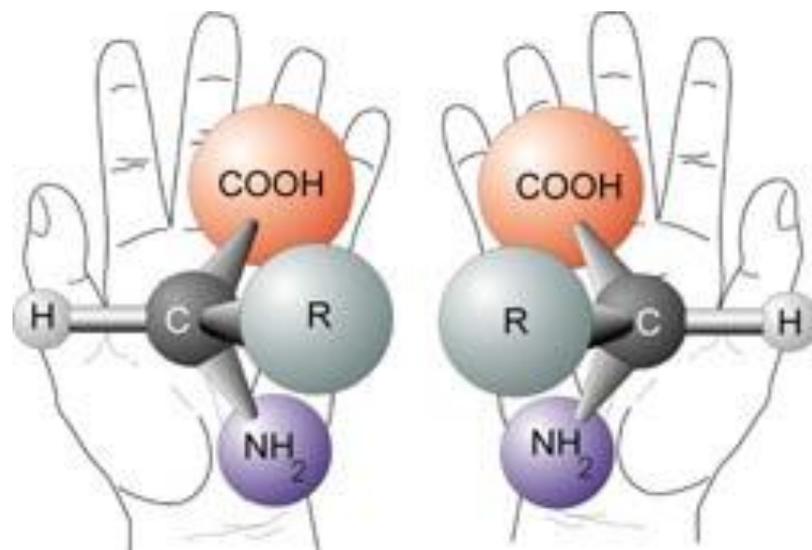
Το δεξί μας χέρι δεν είναι ίδιο με το αριστερό έχουν σχέση ειδώλου - αντικειμένου, (κατοπτρική).



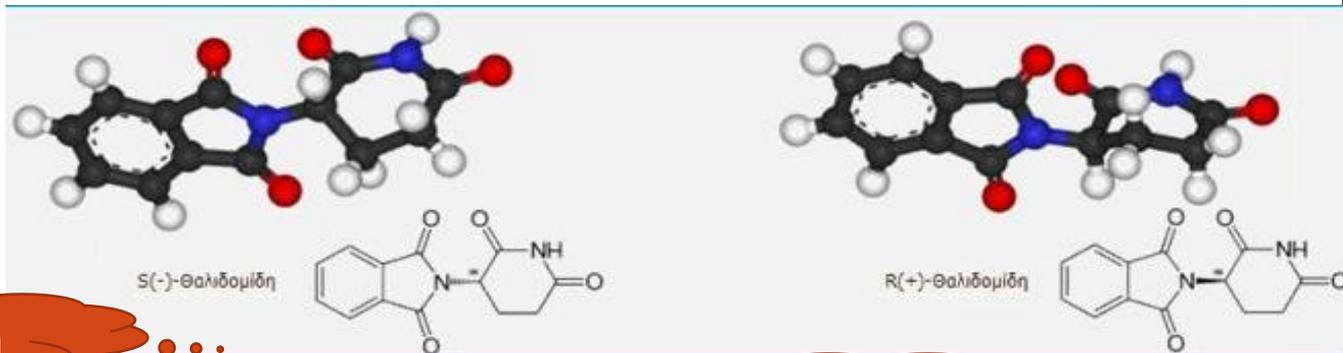
<https://chem.libretexts.org>

Χειρομορφία: Μόρια που τα άτομά τους έχουν τέτοια διάταξη στο χώρο ώστε να μην ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο, ονομάζονται χειρόμορφα.

Η χειρομορφία παίζει πολύ μεγάλο ρόλο στην οργανική και στη βιολογική χημεία, διότι πάρα πολλά φάρμακα, και σχεδόν όλα τα μόρια στον ανθρώπινο οργανισμό εμφανίζουν «χειρική εξειδίκευση». Τα ένζυμα που καταλύουν τις βιοχημικές αντιδράσεις είναι χειρόμορφα.



<https://el.wikipedia.org/wiki>



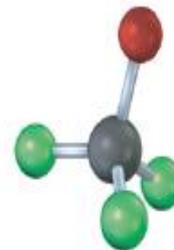
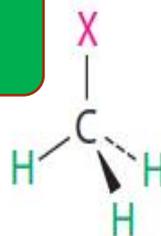
Τερατογέννεση

Καταπραϋντικό

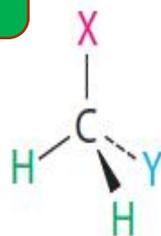
Αίτιο χειρομορφίας

Ο πιο συνηθισμένος, όμως όχι ο μοναδικός λόγος στον οποίο οφείλεται η χειρομορφία στα οργανικά μόρια, είναι η ύπαρξη τετραεδρικού ατόμου C συνδεδεμένου με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες.

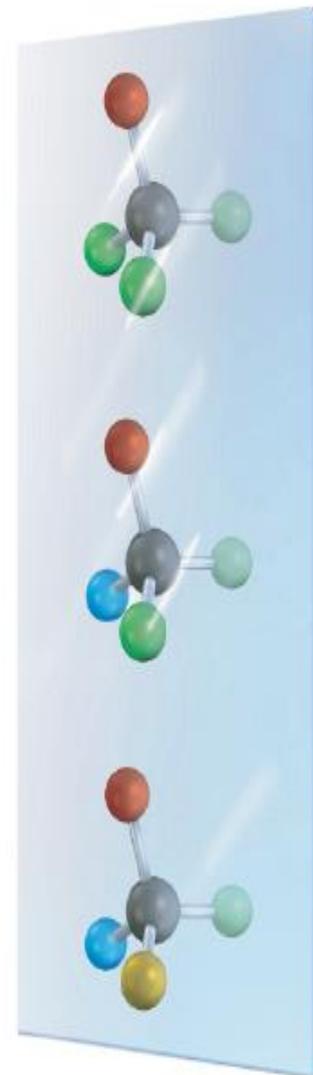
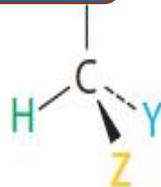
A. Μη χειρόμορφο



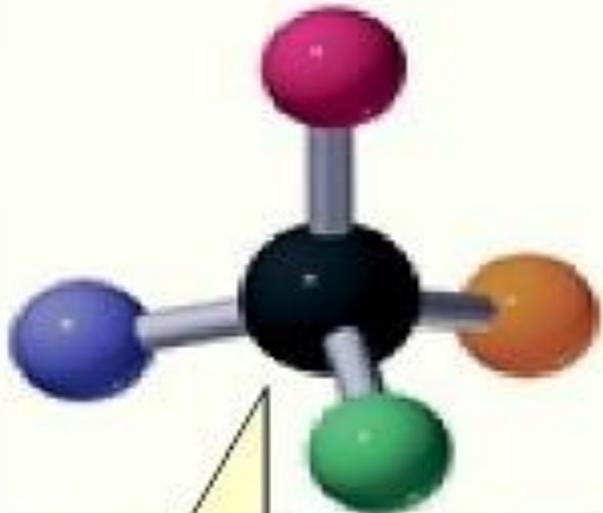
B. Μη χειρόμορφο



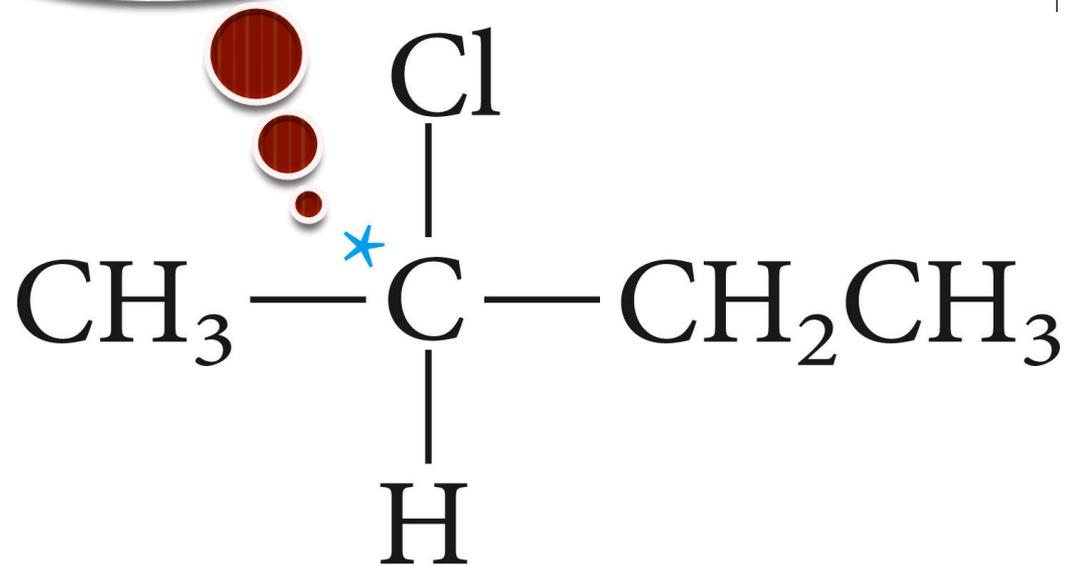
Γ. Χειρόμορφο



Τέτοια άτομα C, λέγονται
ασύμμετρα κέντρα ή κέντρα
χειρομορφίας ή στερεογονικά
κέντρα.

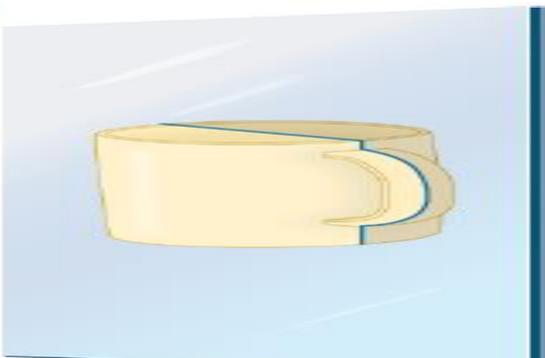


Ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα

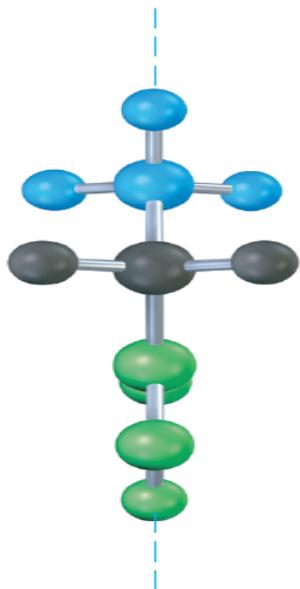


Για να είναι χειρόμορφο ένα μόριο δεν πρέπει να διαθέτει επίπεδο συμμετρίας

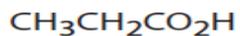
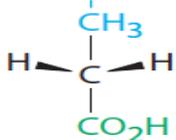
(α)



(β)

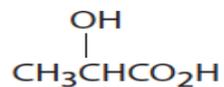
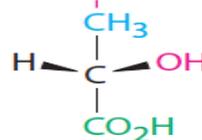


Επίπεδο
συμμετρίας

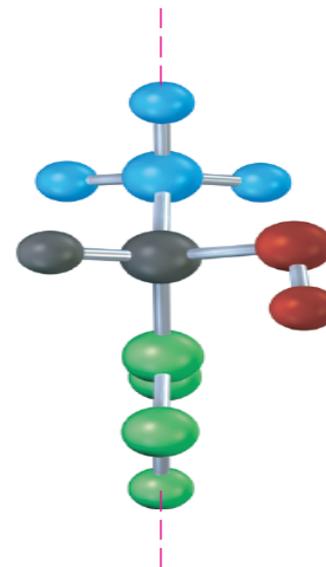


Προπανοϊκό οξύ
(μη χειρόμορφο)

ΔΕΝ είναι
επίπεδο
συμμετρίας



Γαλακτικό οξύ
(χειρόμορφο)



Εικόνα από «Οργανική Χημεία» John McMurry, 9^η Έκδοση

- Ο ορισμός για τα στερεογονικά κέντρα συμπεριλαμβάνει εκτός από τα χειρόμορφα κέντρα (αυτά με τους 4 διαφορετικούς υποκαταστάτες), και τους άνθρακες των διπλών δεσμών που σχηματίζουν cis-trans ισομερή.



Εικόνα από «Οργανική Χημεία» L. G. WADE, JR, 7^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα

- Δηλαδή ως στερεογονικό κέντρο ορίζεται εκείνο το άτομο από την ανταλλαγή δύο ομάδων του οποίου προκύπτει ένα στερεοϊσομερές.

Οπτική Ενεργότητα



- Ο Jean - Batiste Biot (αρχές 19^{ου} αιώνα), έκανε την πολύ σημαντική ανακάλυψη ότι όταν δέσμη πολωμένου στο επίπεδο φωτός περάσει από διάλυμα κάποιων οργανικών ενώσεων σαν τη ζάχαρη, το επίπεδο πόλωσης του φωτός στρέφεται κατά γωνία α .
- Μόνο ενώσεις που χαρακτηρίζονται οπτικά ενεργές, έχουν αυτή την ιδιότητα.

Οπτική στροφή α

Ως ειδική στροφή $[\alpha]_D$ μιας ένωσης, ορίζεται η στροφή που παρατηρείται όταν το μήκος κύματος του φωτός είναι 589,6 nm, το μήκος της κυψελίδας 1 dm και η συγκέντρωση του δείγματος $1 \text{ g} / \text{cm}^3$.

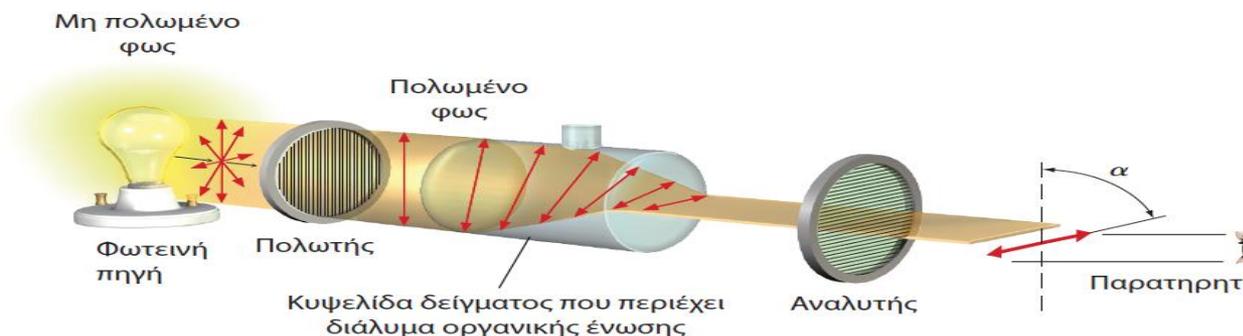
$$[\alpha]_D = \alpha / (l \times c)$$

Όπου:

α : Παρατηρούμενη γωνία στροφής σε μοίρες ($^\circ$).

l : μήκος κυψελίδας που περιέχει το διάλυμα της ουσίας σε dm.

c : Συγκέντρωση διαλύματος g / cm^3 .

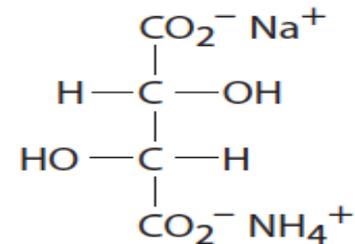
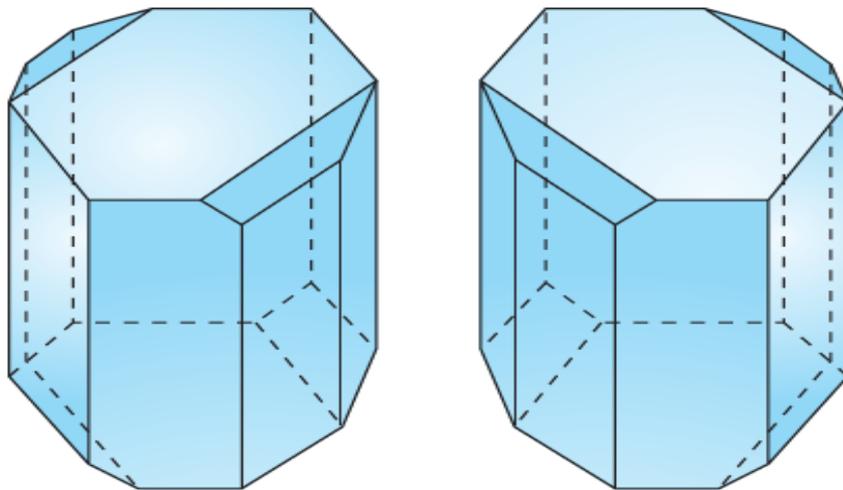


- Ειδική στροφή → φυσική σταθερά χαρακτηριστική κάθε οπτικά ενεργής ένωσης.
- Ο προσδιορισμός της, βρίσκει εφαρμογή:
 - στη βιομηχανία τροφίμων για ταυτοποίηση σακχάρων και για εύρεση συγκέντρωσης σακχαρούχων διαλυμάτων,
 - στη βιομηχανία φαρμάκων για τον έλεγχο της καθαρότητας των φαρμακευτικών παρασκευασμάτων,
 - στην διεξαγωγή βιοχημικών εξετάσεων, (π.χ. προσδιορισμός επιπέδων σακχάρου και πρωτεϊνών στα ούρα) .

Ένωση	$[\alpha]_D$	Ένωση	$[\alpha]_D$
Πενικιλίνη V	+ 233	Χοληστερόλη	- 31,5
Σακχαρόζη	+ 66,47	Μορφίνη	- 132
Καμφορά	+ 44,26	Κοκαΐνη	- 16
Χλωροφόρμιο	0	Οξικό οξύ	0

Louis Pasteur: Ανακάλυψη εναντιομερών

- Απεικονίσεις κρυστάλλων τρυγικού νατρίου-αμμωνίου από τον Παστέρ.
- Ο ένας κρύσταλλος είναι δεξιόστροφος σε διάλυμα και ο άλλος αριστερόστροφος.



Τρυγικό νάτριο-αμμώνιο

Εναντιομερή

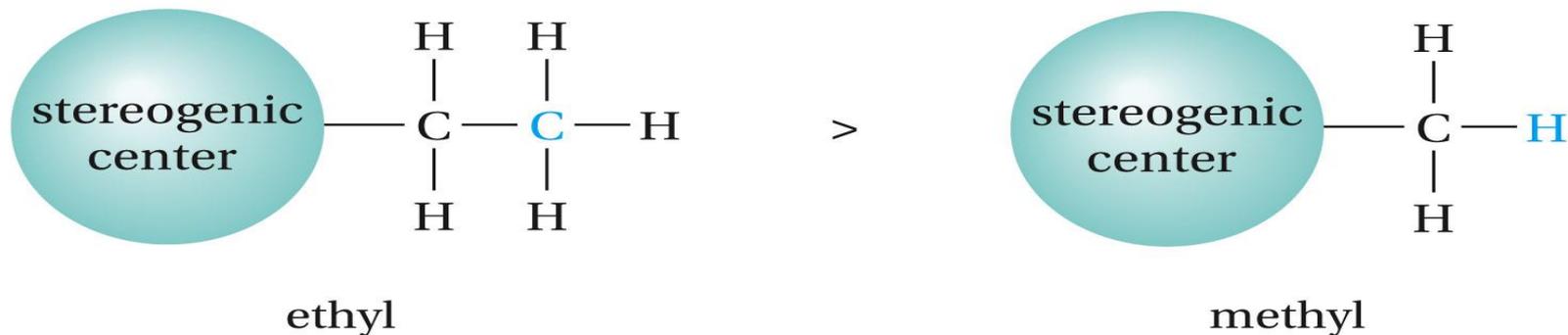
- Τα εναντιομερή, ονομάζονται και οπτικά ισομερή και παρουσιάζουν ίδιες φυσικές ιδιότητες.
- Είναι οπτικά ενεργές ενώσεις και η διαφορά τους αφορά στην αλληλεπίδρασή τους με το πολωμένο στο επίπεδο φως.
- Η ονομασία των εναντιομερών μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:
 1. Με τα σύμβολα R και S
 2. Με τα σύμβολα D και L

Ρακεμικό μίγμα

- Είναι μείγμα ισομοριακών ποσοτήτων δύο εναντιομερών, που δεν στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός, γιατί η δράση του ενός εναντιομερούς, εξουδετερώνει τη δράση του άλλου.
- Τα ρακεμικά μίγματα, συμβολίζονται με (\pm) . Αυτό γιατί περιέχουν τις ίδιες ποσότητες δεξιόστροφου (+) και αριστερόστροφου (-), εναντιομερούς.

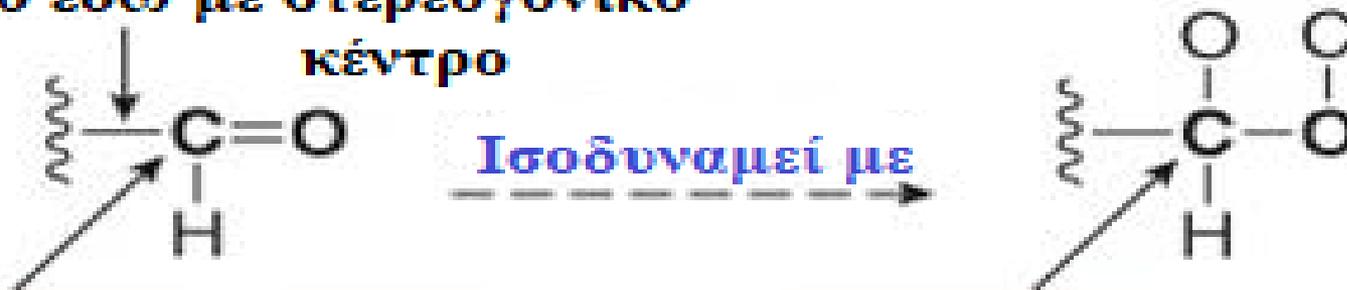
Κανόνες προτεραιότητας προσδιορισμού στερεοαπεικόνισης, (τριδιάστατη διάταξη υποκαταστατών σε στερεογονικό κέντρο) (κανόνες Cahn-Ingold-Prelog)

- 1) Κατατάσσονται τα τέσσερα άτομα τα οποία άμεσα συνδέονται με το στερεογονικό κέντρο με βάση τον ατομικό τους αριθμό. Η σειρά κατάταξης των πιο συχνά απαντούμενων ατόμων σε οργανικές ενώσεις είναι η εξής: $H < C < N < O < P < S < Cl < Br$
- 2) Στην περίπτωση που κάποια από τα άτομα που συνδέονται άμεσα με το στερεογονικό κέντρο είναι ίδια, εξετάζονται τα δεύτερα άτομα για να βρεθεί η σειρά προτεραιότητας.

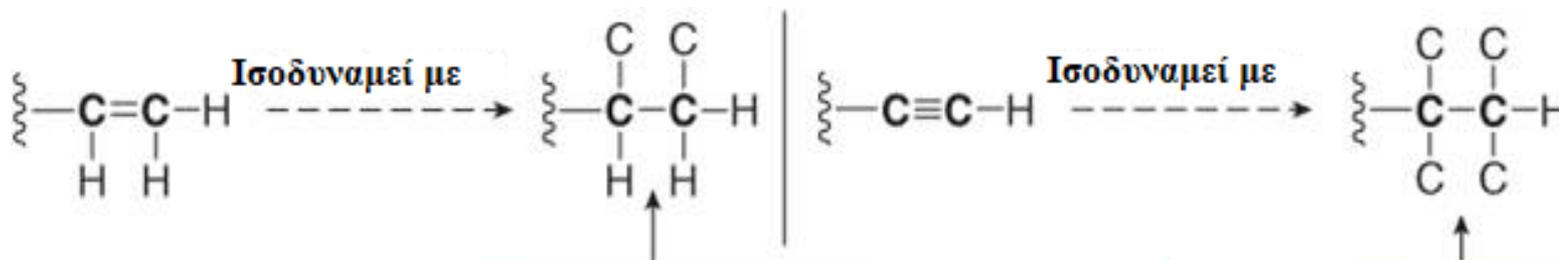


- 3) Όταν υπάρχουν άτομα που είναι συνδεδεμένα με πολλαπλούς δεσμούς, τα θεωρούμε ισοδύναμα με ίσο αριθμό ατόμων συνδεδεμένων με απλούς δεσμούς.

Συνδεδεμένο εδώ με στερεογονικό κέντρο

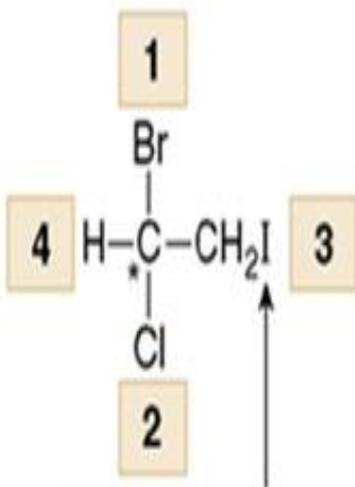


Αυτός ο άνθρακας συνδέεται με 2 O

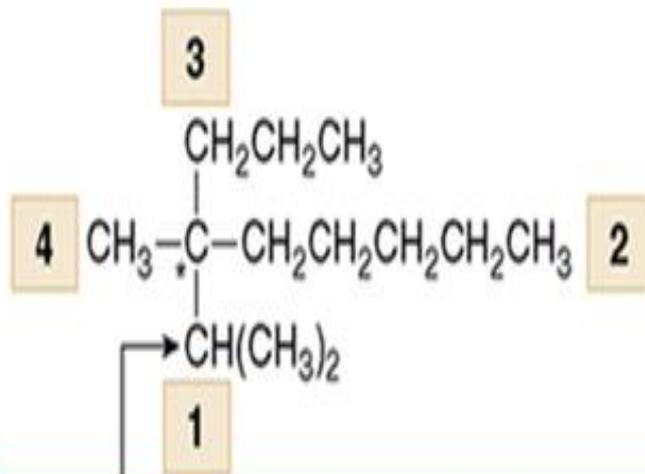


Κάθε άτομο που συμμετέχει στο διπλό δεσμό σχεδιάζεται 2 φορές.

Κάθε άτομο που συμμετέχει στον τριπλό δεσμό, σχεδιάζεται 3 φορές.



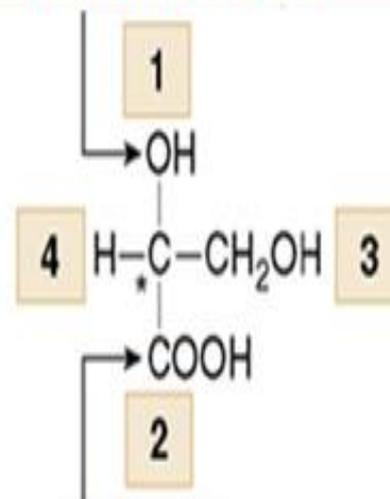
Το I, δεν είναι άμεσα
συνδεδεμένο με το
στερεογονικό κέντρο



Αυτός είναι ο C υψηλότερης
προτεραιότητας γιατί συνδέεται με άλλα 2
άτομα C

[* = στερεογονικό κέντρο]

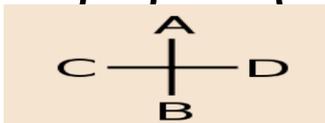
Το άτομο με το μεγαλύτερο
ατομικό αριθμό και την 1η
σειρά προτεραιότητας.



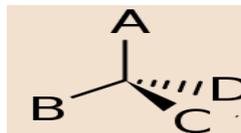
Αυτός ο C, συνδέεται με τρία
άτομα οξυγόνου.

Προσδιορισμός στερεοχημικής απεικόνισης

1) Προβολή Fisher



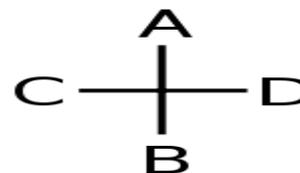
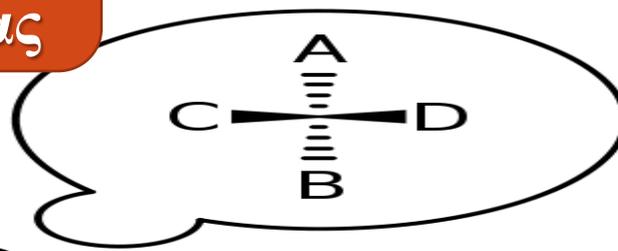
2) Προοπτική προβολή



Δεσμοί
στο
επίπεδο
της
σελίδας

Δεσμός που
κατευθύνεται κάτω από
το επίπεδο της σελίδας

Δεσμός που
κατευθύνεται
πάνω από το
επίπεδο της
σελίδας



Τρόπος εύρεσης R και S στερεοχημικής διάταξης



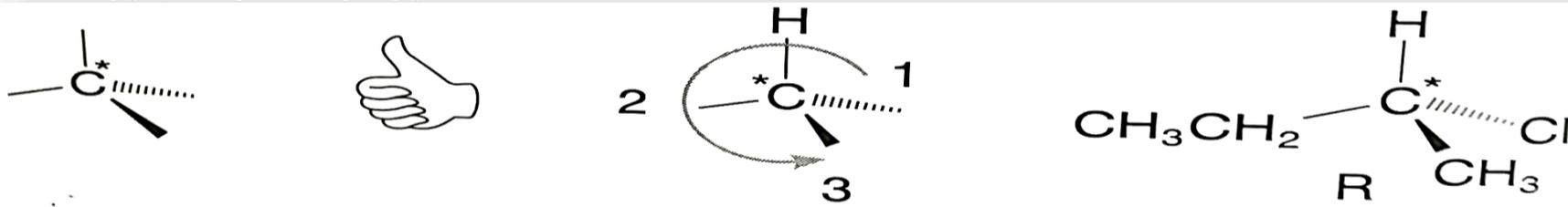
1. Καθορίζουμε τη σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών.
2. Τοποθετούμε τον αντίχειρα έτσι ώστε να δείχνει τον υποκαταστάτη μικρότερης προτεραιότητας και κλείνουμε τα δάχτυλα.
3. Εάν τα κλειστά δάχτυλα του δεξιού χεριού δείχνουν τη φορά κίνησης 1 2 3, η απεικόνιση είναι R, (από τη λατινική λέξη Rectus).
4. Εάν τα κλειστά δάχτυλα του αριστερού χεριού, δείχνουν την φορά κίνησης 1 2 3, η απεικόνιση είναι S (από τη λατινική λέξη sinister).

Παράδειγμα

Πηγή: Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008

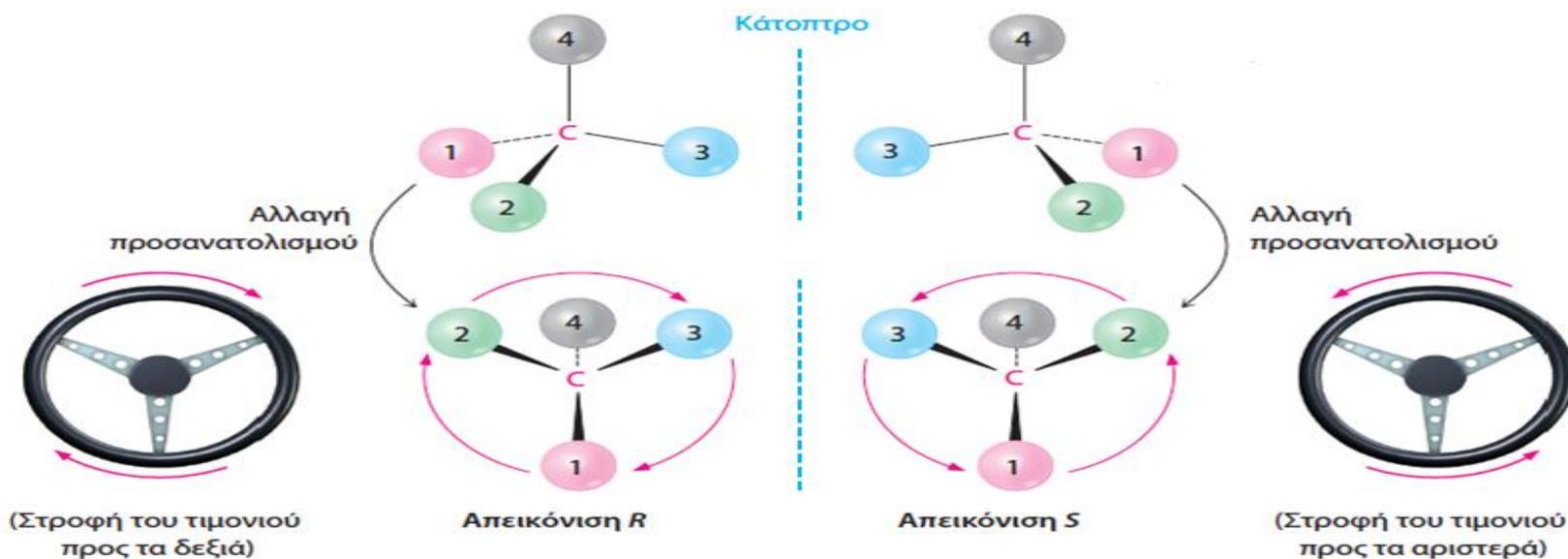
Να σχεδιαστεί το R εναντιομερές του 2-χλωροβουτανίου

1. Γράφουμε τη μερικώς συμπυγμένη δομή $\text{CH}_3\text{-}^*\text{C-CH}_2\text{CH}_3$
Cl
2. Προσδιορίζουμε τη σειρά προτεραιότητας των τεσσάρων υποκαταστατών του $^*\text{C}$. Αυτή είναι η εξής:
 $\text{Cl} > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$
2. Σχεδιάζουμε το ασύμμετρο άτομο C με τους τέσσερις δεσμούς.
3. Τοποθετούμε το H που είναι ο υποκαταστάτης με τη μικρότερη προτεραιότητα πάνω και τους υπόλοιπους έτσι ώστε τα κλειστά δάχτυλα του δεξιού χεριού, να δείχνουν φορά από τον υποκαταστάτη της μεγαλύτερης προτεραιότητας προς εκείνον της μικρότερης.



ΆΛΛΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

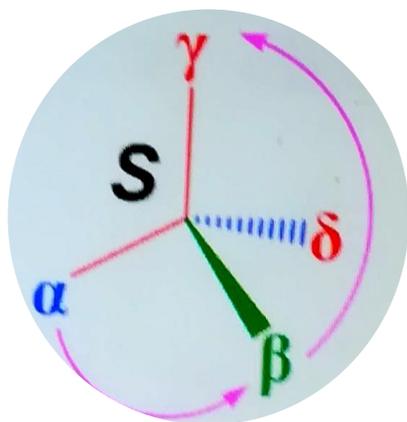
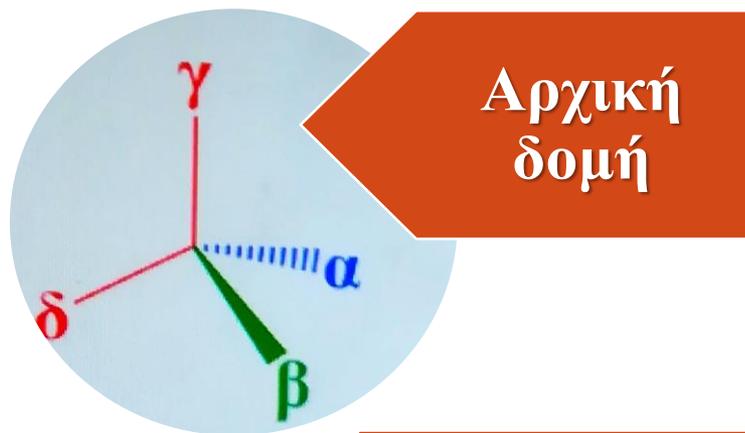
1. Η ομάδα με τη χαμηλότερη προτεραιότητα, η 4, κατευθύνεται πίσω από το επίπεδο της σελίδας και οι υπόλοιπες σε σχήμα ακτίνων τιμονιού, προς την πλευρά αυτού που παρατηρεί. Στην περίπτωση που η κατεύθυνση $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ακολουθεί τη φορά των δεικτών του ρολογιού τότε η απεικόνιση λέγεται R. Στην αντίθετη περίπτωση λέγεται S.



Εικόνα από «Οργανική Χημεία» John McMurry, 9^η Έκδοση ΠΕΚ

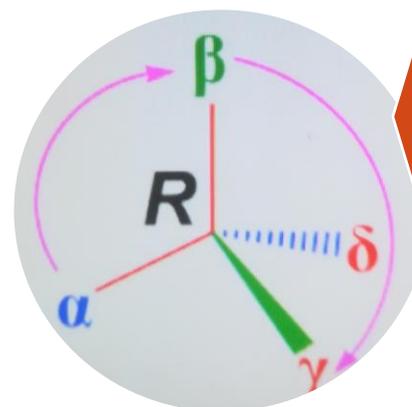
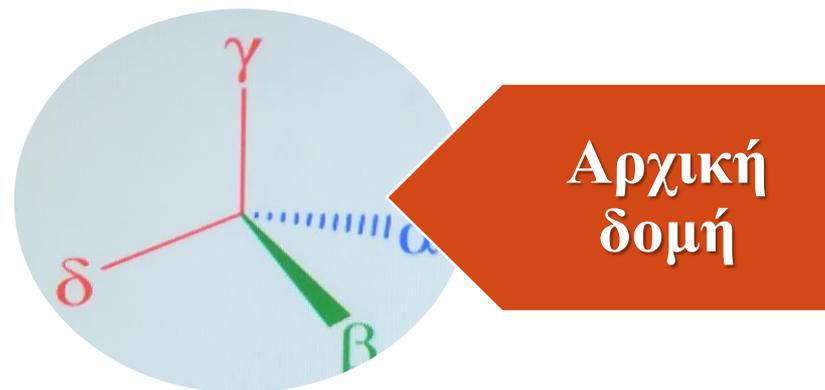
2. Εάν κάποιος υποκαταστάτης δεν έχει τη σωστή κατεύθυνση τότε κάνουμε μια από τις πιο κάτω ενέργειες:
- i. Ανταλλάσσουμε αμοιβαία τις θέσεις δύο υποκαταστατών. Τότε η νέα δομή που θα προκύψει θα έχει στερεοαπεικόνιση αντίθετη της αρχικής.
 - ii. Ανταλλάσσουμε αμοιβαία τις θέσεις όλων των υποκαταστατών. Τότε έχουμε την αρχική στερεοαπεικόνιση.
 - iii. Κρατούμε τον ένα υποκαταστάτη σταθερό και περιστρέφουμε τους άλλους τρεις διαδοχικά. Τότε έχουμε διατήρηση της αρχικής στερεοαπεικόνισης.

i. Αμοιβαία ανταλλαγή δυο υποκαταστατών



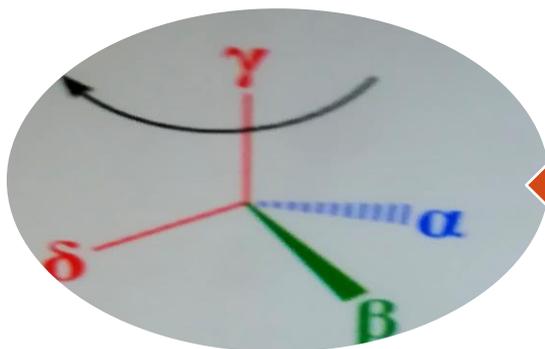
Άρα R η πραγματική δομή

ii. Αμοιβαία ανταλλαγή όλων των υποκαταστατών

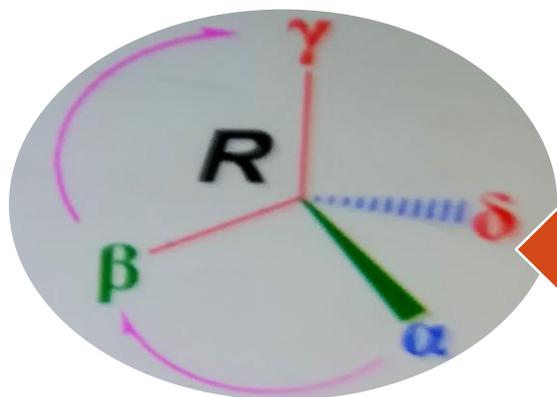


Άρα R η πραγματική δομή

- iii. Κρατούμε τον ένα υποκαταστάτη σταθερό και περιστρέφουμε τους άλλους τρεις διαδοχικά.



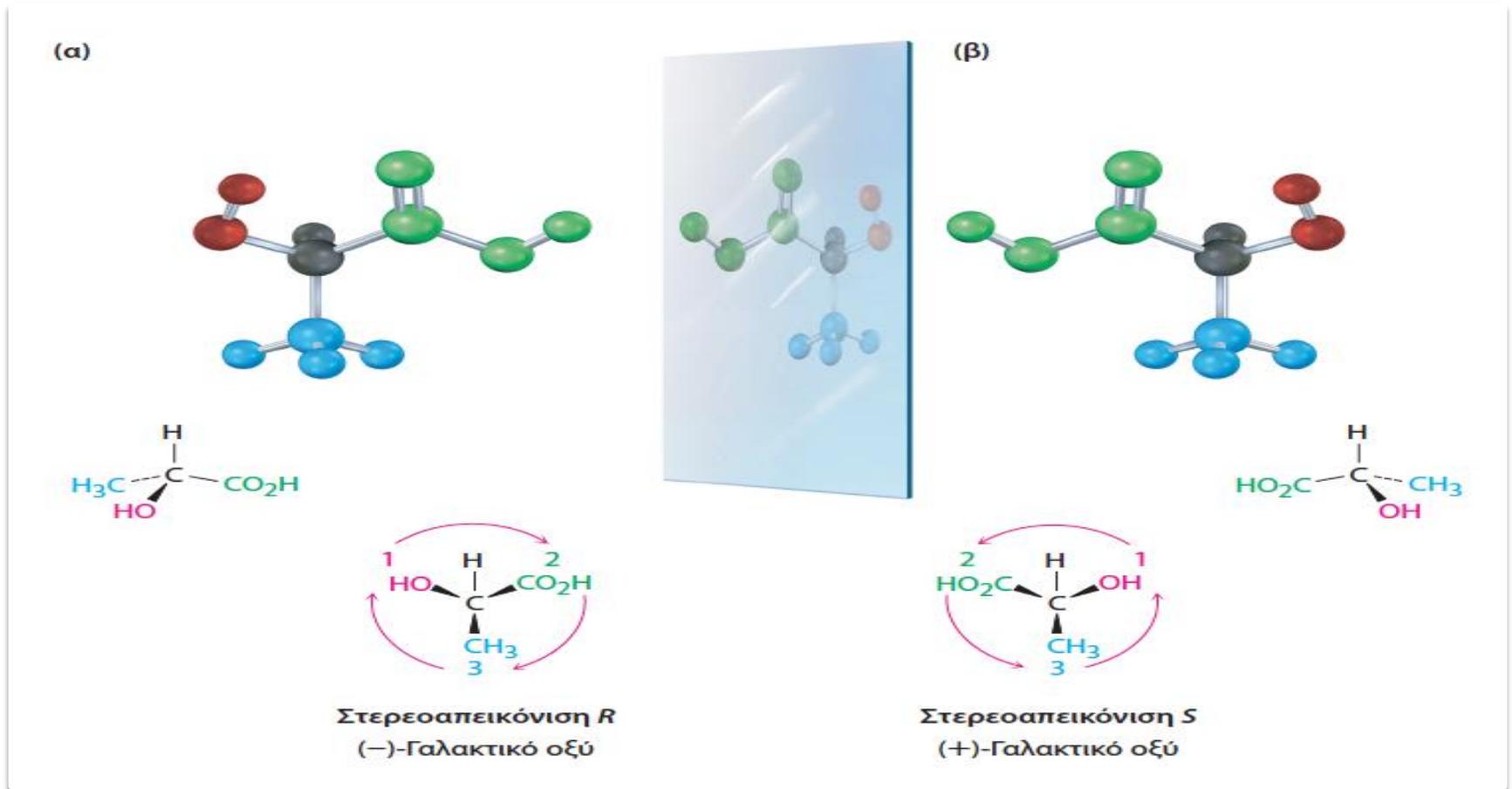
Πραγματική δομή



Κρατούμε τον ένα υποκαταστάτη σταθερό και περιστρέφουμε τους άλλους, γύρω από τον άξονα C- γ

Άρα R η πραγματική δομή

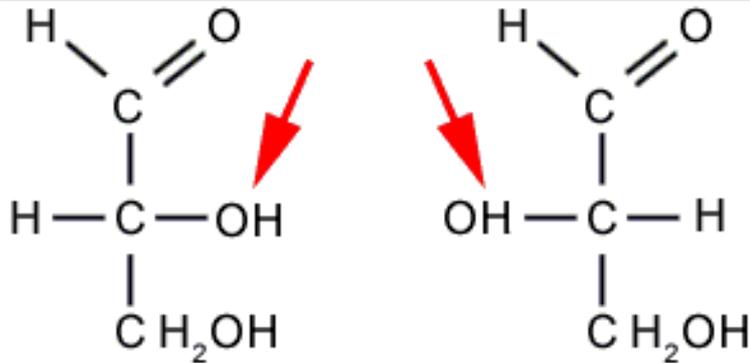
Στερεοαπεικόνιση του (R)-(-) γαλακτικού οξέος και του (S) – (+) γαλακτικού οξέος



Εικόνα από «Οργανική Χημεία» John McMurry, 9^η Έκδοση ΠΕΚ

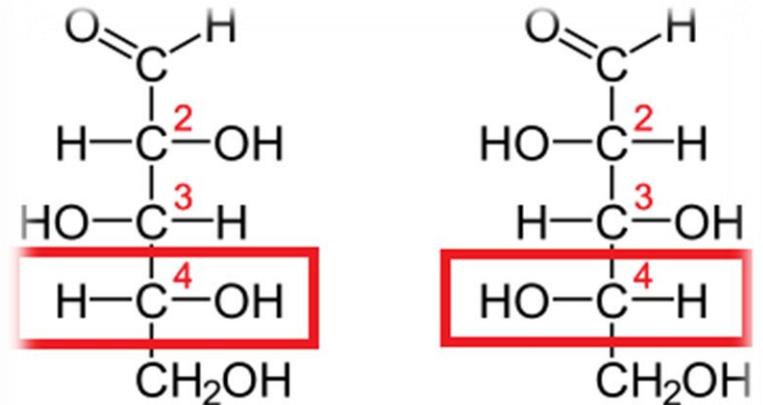
D L στερεοχημική διάταξη

Ο χαρακτηρισμός D και L, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για φυσικά προϊόντα όπως τα σάκχαρα και τα αμινοξέα.



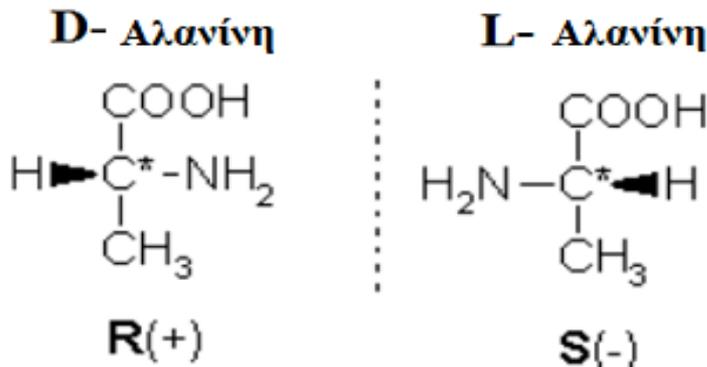
D- Γλυκεραλδεϋδη

L- Γλυκεραλδεϋδη



D- Ευλόζη

L- Ευλόζη

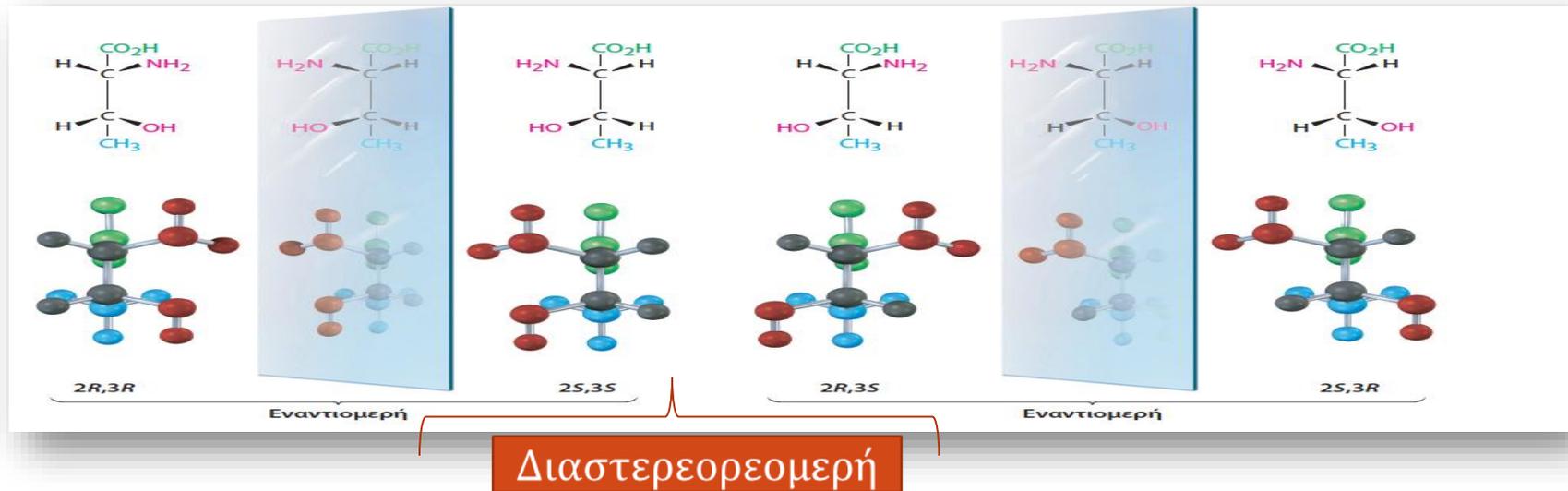


Τα δεξιόστροφα
σχεδιάστηκαν
αυθαίρετα να έχουν
την -OH ή την -NH₂
δεξιά και
ονομάστηκαν D-

Διαστερομέρεια

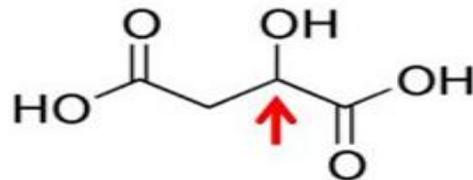
- Διαστερομέρεια, εμφανίζεται στα μόρια που έχουν 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C
- Τα διαστερομερή έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, και παρόμοιες χημικές ιδιότητες.
- Δεν διαφέρουν μόνο στη φορά, αλλά διαφέρουν και στην τιμή της γωνίας στροφής του πολωμένου φωτός.
- Η στερεοχημική διάταξη ένωσης η οποία αποτελείται από 2 ή και περισσότερα ασύμμετρα άτομα C, καθορίζεται από τη στερεοχημική διάταξη όλων των ασύμμετρων ατόμων C τα οποία περιέχει. Αυτό σημαίνει πως εάν το 1^ο ασύμμετρο άτομο C έχει R διάταξη και το 2^ο έχει S, το συνολικό μόριο έχει διάταξη RS.

2-αμινο-3-υδροξυβουτανικό οξύ

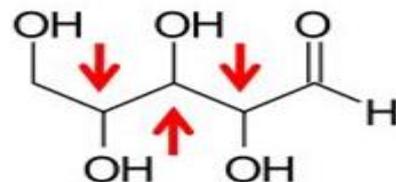


Εάν n είναι ο αριθμός των ασύμμετρων ατόμων C, τότε τα στερεοϊσομερή μπορεί να είναι μέχρι 2^n

Το μηλικό οξύ έχει μόνο 1 ασύμμετρο άτομο άνθρακα



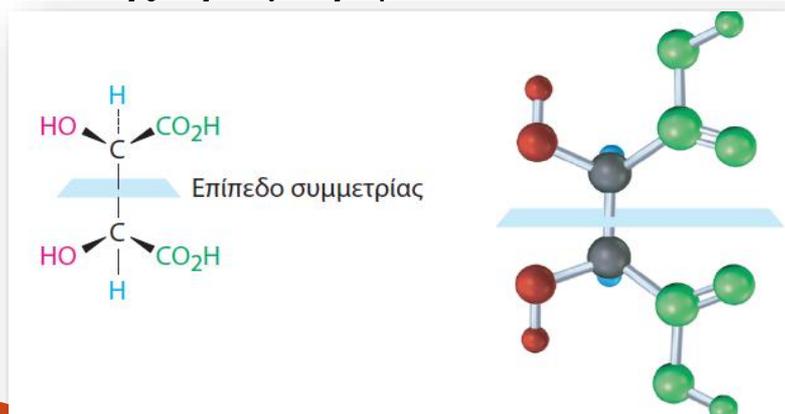
Μια αλδοπεντόζη με 3 ασύμμετρα άτομα άνθρακα, έχει $2^3=8$ το πολύ στερεοϊσομερή



Μεσο ενώσεις

Στερεοϊσομερή τα οποία ενώ έχουν *C ταυτίζονται με τα κατοπτρικά τους είδωλα, λέγονται μεσο- ενώσεις.

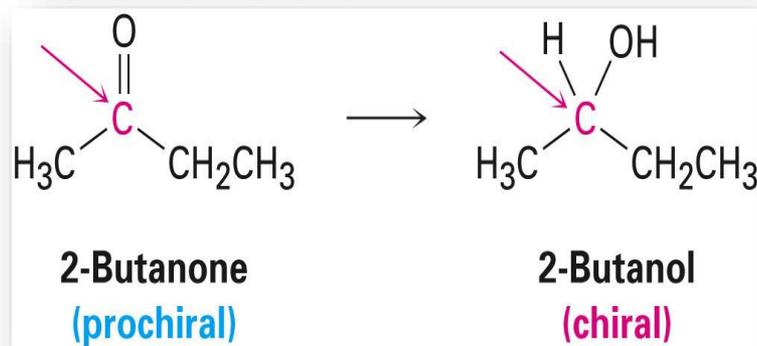
Το επίπεδο συμμετρίας το οποίο χωρίζει στα δύο το δεσμό C_2-C_3 , του μεσο-τρυγικού οξέος στην πιο κάτω εικόνα κάνει το μόριο να μην είναι χειρόμορφο.



Προχειρόμορφο

Προχειρόμορφο ονομάζεται ένα μόριο, όταν από μη χειρόμορφο, είναι δυνατόν να μετατραπεί σε χειρόμορφο.

Η μη χειρόμορφη 2-βουτανόνη της πιο κάτω εικόνας, είναι δυνατόν με αναγωγή να μετατραπεί στη χειρόμορφη 2-βουτανόλη. Άρα η 2-βουτανόνη είναι προχειρόμορφη.

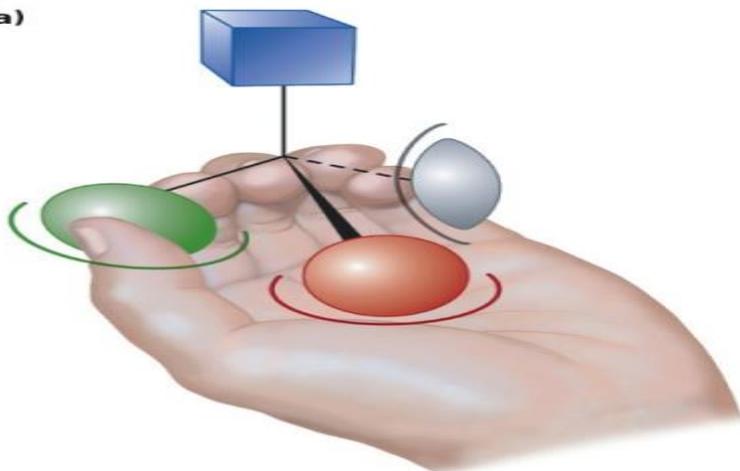


Χειρομορφία στη φύση

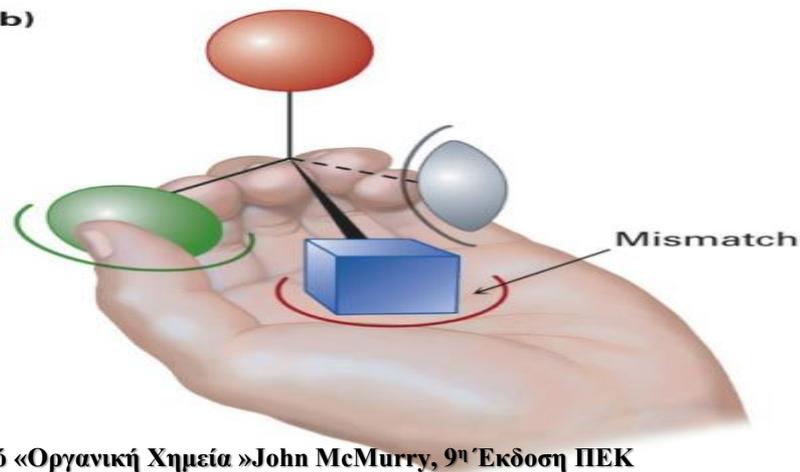
Αν και τα εναντιομερή χειρόμορφου μορίου έχουν ίδιες φυσικές ιδιότητες, συνήθως έχουν διαφορετικές βιολογικές. Γιατί συμβαίνει αυτό;

Διότι για να μπορέσει μια ένωση να δράσει βιολογικά, θα πρέπει να εφαρμόζει στον υποδοχέα τέλεια.

(a)



(b)



Εικόνα από «Οργανική Χημεία» John McMurry, 9^η Έκδοση ΠΕΚ

Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008
- «Οργανική Χημεία» L. G. Wade, JR., 7^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα
- «Επίτομη Οργανική Χημεία», Βάρβογλης Αναστάσιος Γ., 1^η Έκδοση 2005, Εκδόσεις Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- <https://el.wikipedia.org/wiki/>
- https://en.wikibooks.org/wiki/Organic_Chemistry/Chirality
- http://195.134.76.37/chemicals/chem_thalidomide.htm
- [https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_\(Keller\)/25%3A_Chemistry_of_Life%3A_Organic_and_Biological_Chemistry/25.07%3A_Chirality_in_Organic_Chemistry](https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_(Keller)/25%3A_Chemistry_of_Life%3A_Organic_and_Biological_Chemistry/25.07%3A_Chirality_in_Organic_Chemistry)
- https://commons.wikimedia.org/wiki/File:DL-Xylose_num.svg
- https://www.researchgate.net/publication/225706367_Molecular_Biosignatures
- <https://eclass.hua.gr/modules/document/file.php/DIET162/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE%20%CE%AC%CF%83%CE%BA%CE%B7%CF%83%CE%B7%CE%A0%CE%BF%CE%BB%CF%89%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%AF%CE%B1%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%20%CE%A4%CF%81%CE%BF%CF%86%CE%AF%CE%BC%CF%89%CE%BD.pdf>
- <http://eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/SEYC162/8.%20%CE%A3%CF%84%CE%B5%CF%81%CE%B5%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1.pdf>