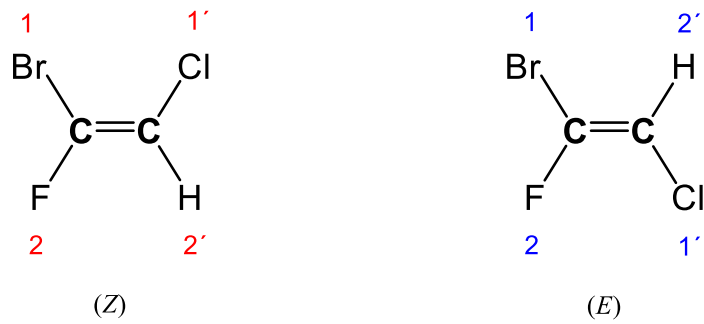
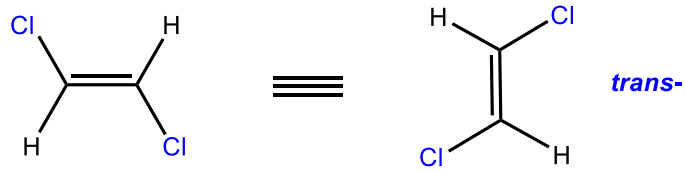
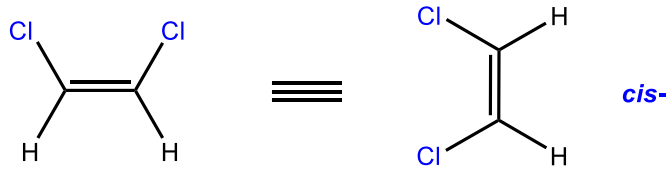


Κ4. ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΕΙΑ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

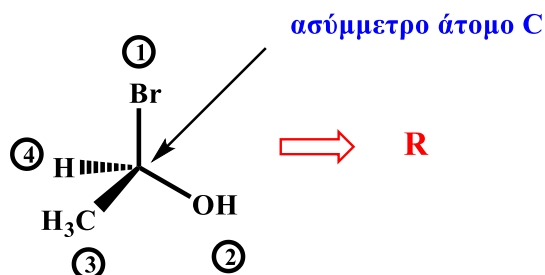
ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΙΑ



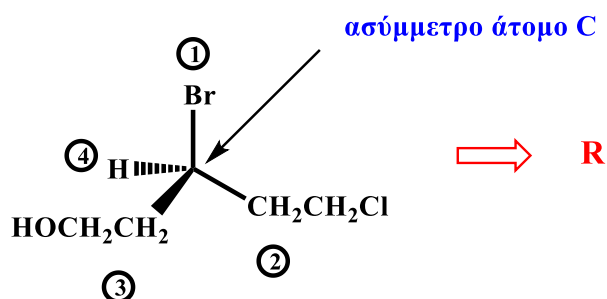
ΟΠΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΙΑ

ΚΑΝΟΝΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

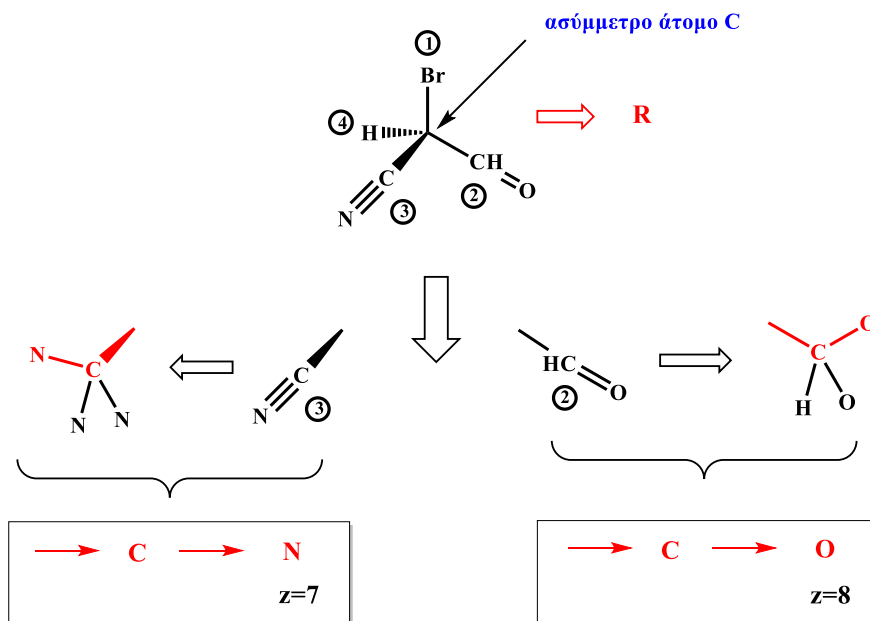
A. Η απόλυτη σειρά προτεραιότητας κάθε υποκαταστάτη καθορίζεται από τον ΑΤΟΜΙΚΟ ΤΟΥ ΑΡΙΘΜΟ (z), ΠΟΥ ΕΙΝΑΙ ΣΥΝΔΕΔΕΜΕΝΟΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΣΥΜΜΕΤΡΟ ΑΝΘΡΑΚΑ. π.χ.



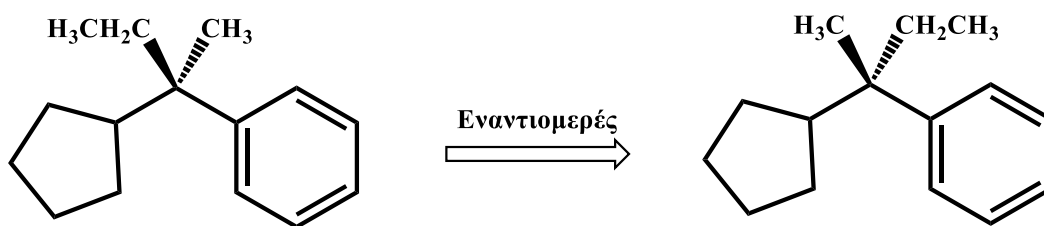
B. Εάν δύο υποκαταστάτες έχουν δεσμό με τον ασύμμετρο άνθρακα μέσω παρόμοιων ατόμων, τότε εξετάζουμε τους υποκαταστάτες του επόμενου ατόμου. π.χ.



Εάν ο πολλαπλός δεσμός είναι ετεροάτομο, τότε θεωρούμε ότι ο συγκεκριμένος άνθρακας είναι συνδεδεμένος με αντίστοιχο αριθμό ετεροατόμων. π.χ.



Παράδειγμα 4.1: Σχεδιάστε το εναντιομέρες της παρακάτω ένωσης.



Σκέψη

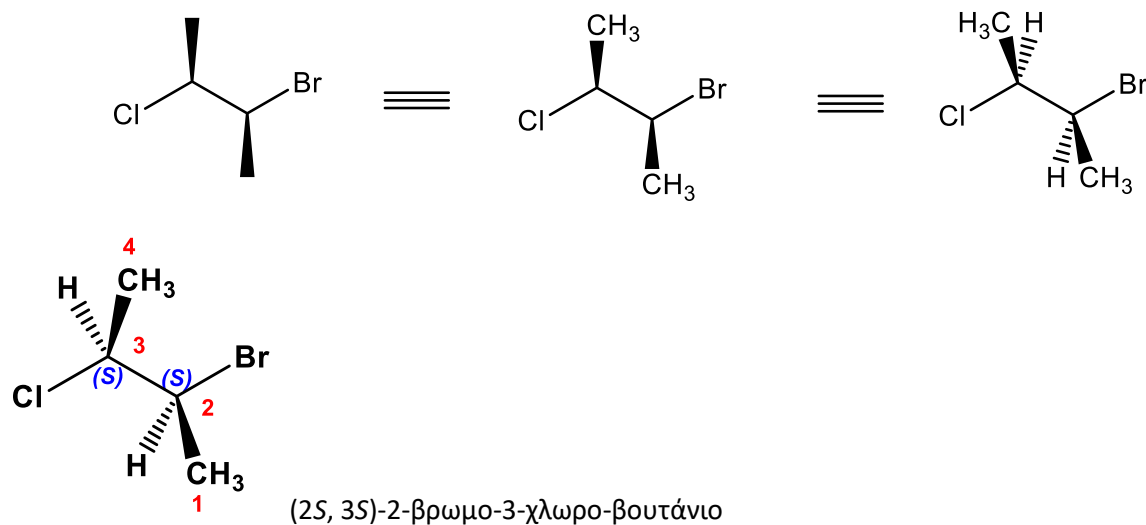
Εφόσον η άσκηση δεν ζητάει την στερεοδιάταξη δεν χρειάζεται να την υπολογίσω.

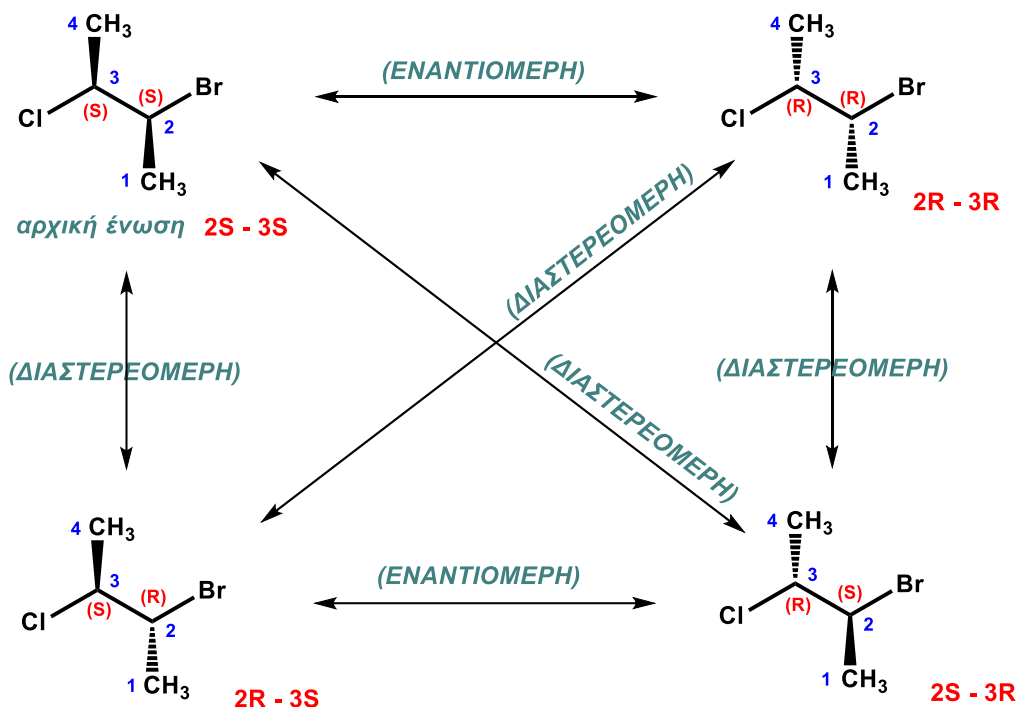
α) Βεβαιώνω ότι οι 4 υποκαταστάτες είναι διαφορετικοί.

β) Σχεδιάζω το εναντιομέρες με απλή αντιμετάθεση δύο υποκαταστατών.

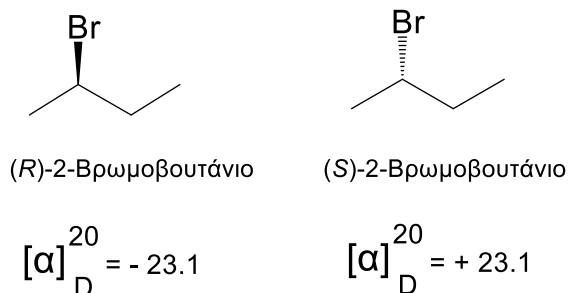
Συνεπώς όσο πολύπλοκη και να είναι η δομή το εναντιομέρες της μπορεί να προκύψει με απλή αντιμετάθεση δύο υποκαταστατών.

Παράδειγμα 4.2: Υπολογίστε τη στερεοδιάταξή της και ονομάστε την παρακάτω ένωση. Στη συνέχεια, σχεδιάστε τα εναντιομερή και διαστερεομερή της.





Παράδειγμα 4.5: (α) Προβλέψετε το ποσοστό των δύο εναντιομερών ενός μίγματος (*R*) και (*S*)-2-βρωμοβουτανίου με ειδική στροφή +4.6. (β) Υπολογίστε την οπτική καθαριότητα/εναντιομερική περίσσεια και επιβεβαιώστε ότι είναι ισοδύναμες παράμετροι (παρέχουν το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει το ίδιο αποτέλεσμα).



Ισχύει ότι:

$$1. (-23.1) \times [R]/100 + (+23.1) \times [S]/100 = 4.6$$

$$2. [R] + [S] = 100$$

Επιλύοντας το παραπάνω σύστημα εξισώσεων προκύπτει:

$$-0.231[R] + 0.231 \times (100 - [R]) = 4.6 \rightarrow$$

$$-0.231[R] + 23.1 - 0.231[R] = 4.6 \rightarrow$$

$$-0.462[R] = 4.6 - 23.1 \rightarrow$$

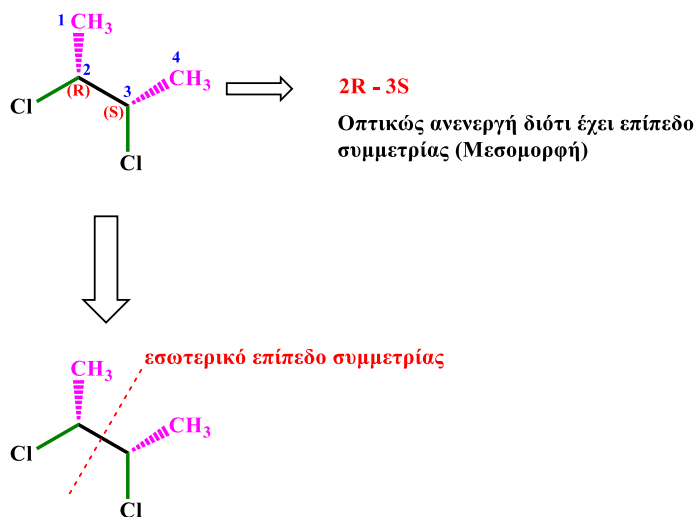
$$0.462[R] = 18.5 \rightarrow$$

$$[R] = 40\% \text{ και συνεπώς } [S] = 60\%$$

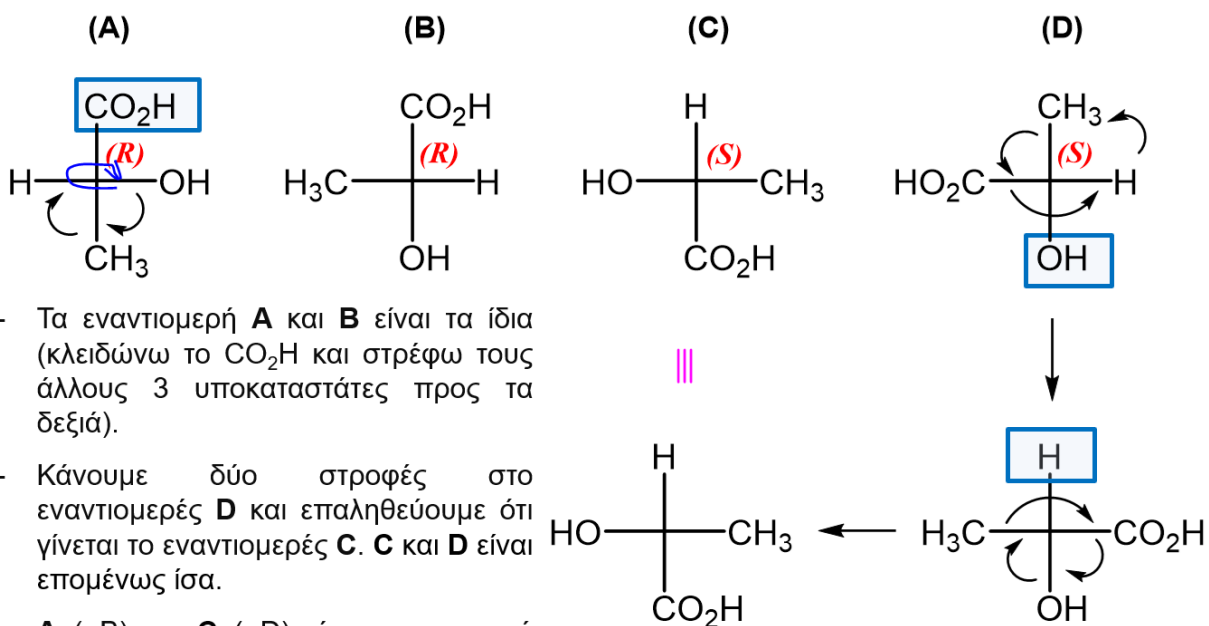
$$\text{optical purity (\%)} = \frac{[\alpha]_{\text{observed}}}{[\alpha]_{\text{maximal}}} \cdot 100 = \frac{4.6}{23.1} \times 100 = 19.91 \%$$

$$\% \text{ ee} = \frac{|R - S|}{R + S} \times 100\% = \frac{|40 - 60|}{40 + 60} \times 100 = 20 \%$$

Παράδειγμα 4.7: Προσδιορίστε τη στερεοδιάταξη της παρακάτω ένωσης. Είναι οπτικά ενεργή η ανενεργή;



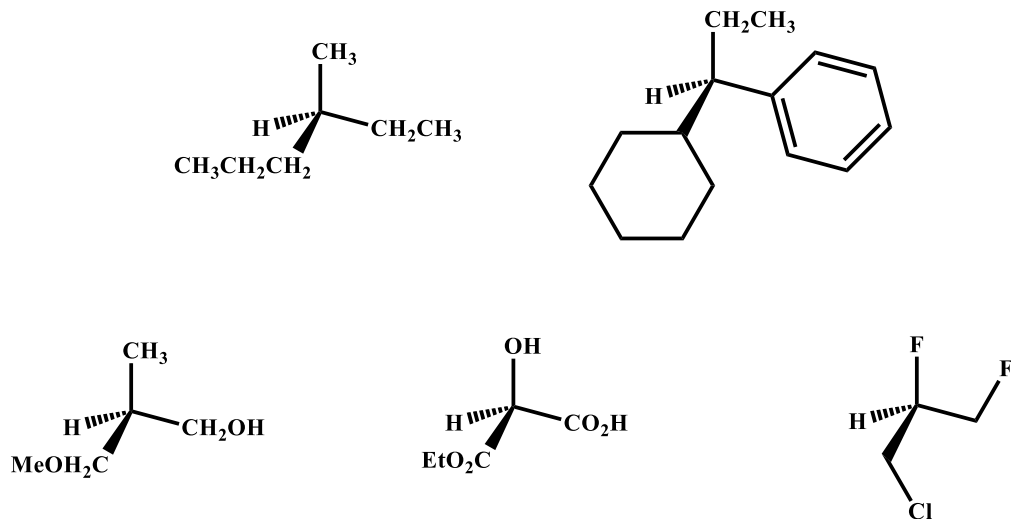
Παράδειγμα 4.8: Ποιες από τις προβολές Fischer για το γαλακτικό οξύ, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, αναπαριστούν το ίδιο εναντιομερές;



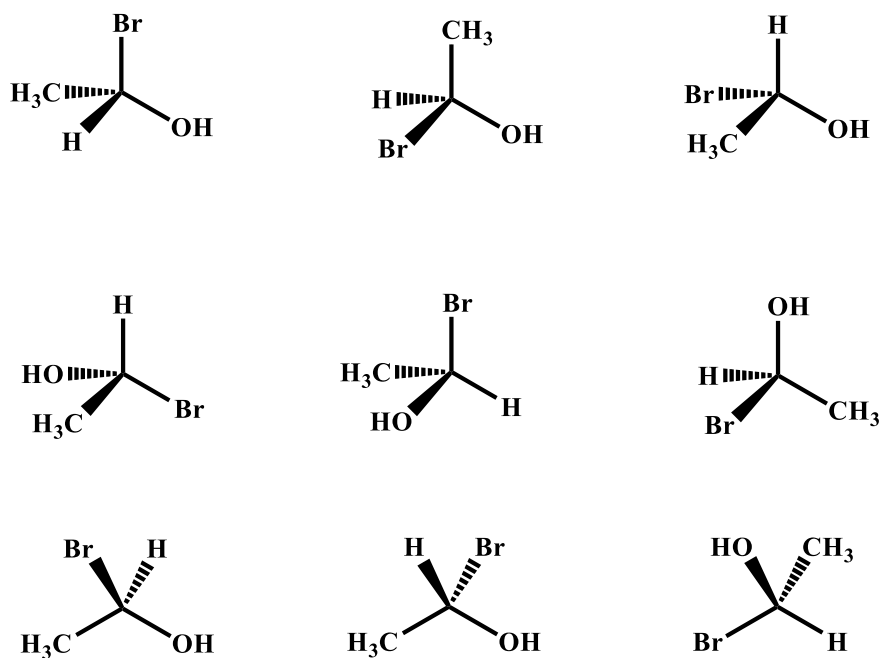
- Τα εναντιομερή **A** και **B** είναι τα ίδια (κλειδώνω το CO_2H και στρέφω τους άλλους 3 υποκαταστάτες προς τα δεξιά).
- Κάνουμε δύο στροφές στο εναντιομερές **D** και επαληθεύουμε ότι γίνεται το εναντιομερές **C**. **C** και **D** είναι επομένως ίσα.
- **A** (=B) και **C** (=D) είναι εναντιομερή μεταξύ τους.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

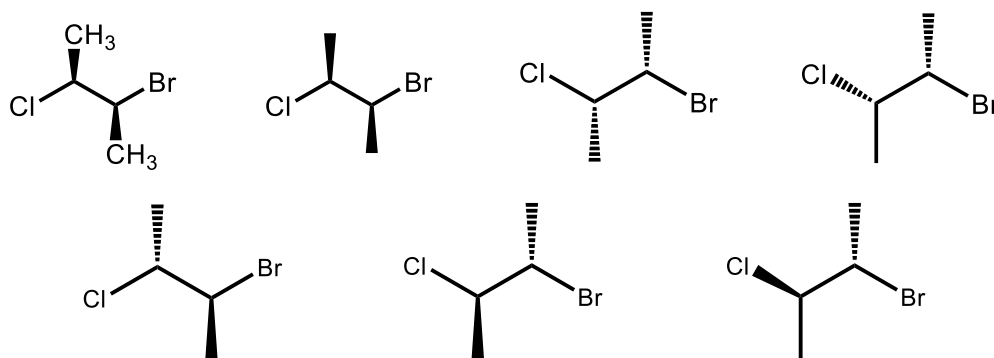
Άσκηση 4.1: Προσδιορίστε τη στερεοχημική διάταξη των παρακάτω ενώσεων με βάση τους κανόνες CIP.



Άσκηση 4.2: Προσδιορίστε τη στερεοχημική διάταξη των παρακάτω ενώσεων. Ποιες ταυτίζονται και ποιες είναι εναντιομερή; (ΠΡΟΣΟΧΗ, Όταν ο υποκαταστάτης με προτεραιότητα 4 (H) δεν είναι προς τα πίσω του επιπέδου).



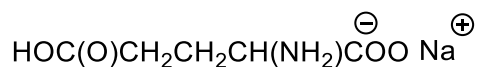
Άσκηση 4.3: Ποια είναι η στερεοχημική σχέση των παρακάτω δομών;



Υπόδειξη:

1. Μετατρέψτε τις σκελετικές δομές (ώστε να είναι εμφανείς οι ομάδες και όλα τα άτομα υδρογόνου)
2. Προσδιορίστε τη στερεοδιάταξη των ασύμμετρων ατόμων άνθρακα
3. Συγκρίνετε

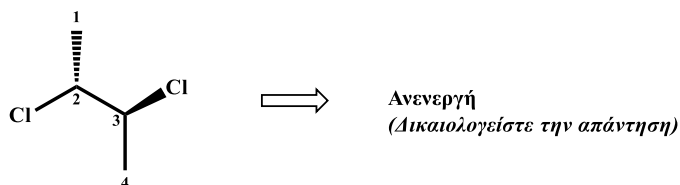
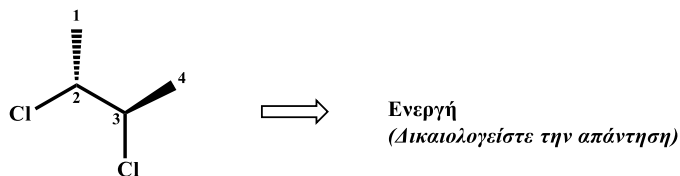
Άσκηση 4.4: Το (*S*)-γλουταμινικό μονοάτριο, $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = +24^\circ$, είναι ο ενισχυτής γεύσης γνωστός ως MSG. Ο συμπυκνωμένος τύπος για το MSG παρατίθεται παρακάτω.



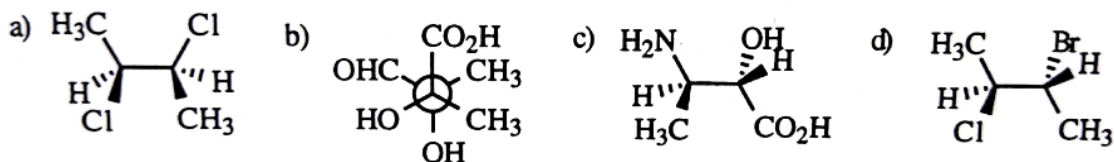
(a) Σχεδιάστε τη γραμμική ή σκελετική δομή του *S*-εναντιομερούς του MSG.

(b) Ένα εμπορικό δείγμα MSG έχει $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = +8^\circ$. Ποια είναι τα ποσοστά των εναντιομερών *R* και *S* στο μείγμα; ποια είναι η εναντιομερική περίσσεια;

Άσκηση 4.5: Ποια από τις ακόλουθες ενώσεις είναι οπτικώς ενεργή και ποια ανενεργή. Δικαιολογήστε την απάντησή σας.

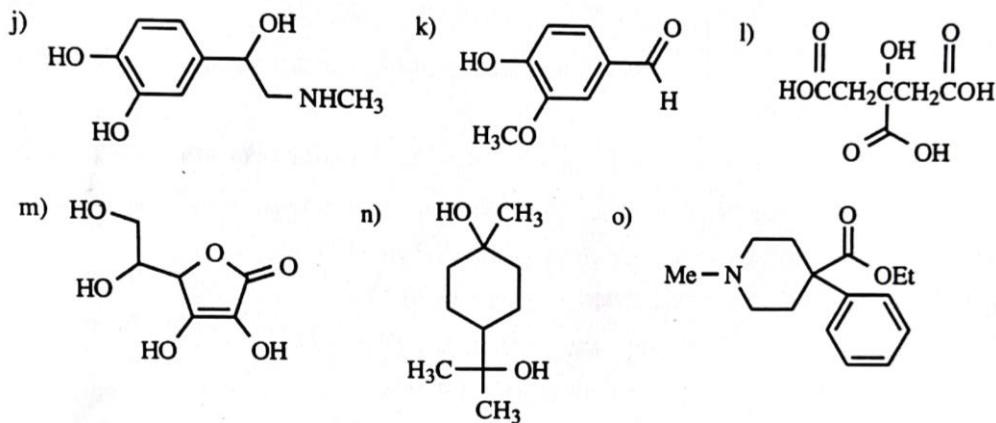


Άσκηση 4.6: Βρείτε τις προβολές Fischer για τις ακόλουθες ενώσεις και προσδιορίστε τη στερεοδιάταξή τους.



Άσκηση 4.7: Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις είναι χειρόμορφες; Υποδείξτε τα ασύμμετρα κέντρα εκείνων των μορίων που είναι χειρόμορφα και σχεδιάστε ένα από τα πιθανά στερεοϊσομερή, εκχωρώντας (*R*) ή (*S*), ανάλογα με την περίπτωση.

- | | | |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| (a) 2-Μεθυλοεπτάνιο | (b) 3-Μεθυλοεπτάνιο | (c) 4-Μεθυλοεπτάνιο |
| (d) 1,1-Διβρωμοπροπάνιο | (e) 1,2-Διβρωμοπροπάνιο | (f) 1,3-Διβρωμοπροπάνιο |
| (g) Αιθένιο | (h) Αιθίνο | (i) Βενζόλιο |
| (j) Επινεφρίνη (αδρεναλίνη) | (k) Βανιλίνη | (l) Κιτρικό οξύ |
| (m) Ασκορβικό οξύ | (n) Ένυδρη τερπίνη | (o) Μεπεριδίνη |



Άσκηση 4.8: Σχεδιάστε δομικές αναπαραστάσεις που δείχνουν ξεκάθαρα τη διαμόρφωση των χειρόμορφων κέντρων καθενός από τα ακόλουθα μόρια. Ένα από αυτά είναι οπτικά ανενεργό, βρείτε το και εξηγήστε τους λόγους για την απουσία οπτικής ενεργότητας.

- | | |
|---|---|
| (a) (<i>R</i>)-3-Βρωμο-3-μεθυλοεξάνιο | (d) (<i>2R,3S</i>)-2-Βρωμο-3-μεθυλοπεντάνιο |
| (b) (<i>1S,2S</i>)-2-Μεθυλο-1-τριφθορομεθυλο-1-χλωροκυκλοβουτάνιο | (e) (<i>2S</i>)-1,1,2-Τριμεθυλοκυκλοπροπάνιο |
| (c) (<i>3R,5S</i>)-3,5-Διμεθυλοεπτάνιο | (f) (<i>1R,2R,3S</i>)-3-Αιθυλο-1,2-διχλωροκυκλοεξάνιο |

Άσκηση 4.9: Ποια από τα παρακάτω παράγωγα του κυκλοεξανίου είναι χειρόμορφα; (Για τον προσδιορισμό της χειρομορφίας μιας κυκλικής ένωσης, ο δακτύλιος μπορεί γενικά να ληφθεί ως επίπεδος).

