

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 3^η: Στερεοϊσομέρεια & χειρομορφία

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



© 2019 - 2020

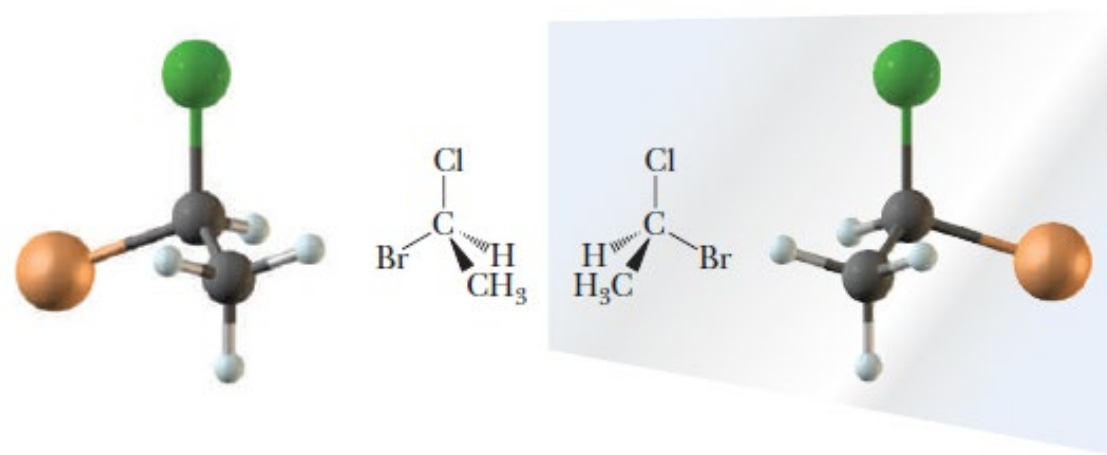
1. Χειρομορφία

Τα μόρια έχουν συγκεκριμένα σχήματα και γεωμετρία. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν μερικά μόρια **χειρόμορφα** (chiral) αντικείμενα (αντικείμενα που δεν υπερτίθενται στο είδωλο αντικατοπτρισμού τους). Η χειρομορφία (chirality) μπορεί να προέλθει από την ικανότητα ενός μορίου να υπάρχει υπό την μορφή στερεοϊσομερών.

Λαμβάνεται το παράδειγμα του 1-βρώμο-1-χλωροαιθανίου. Αυτό το μόριο υπάρχει σε δύο διατάξεις που δεν υπερτίθενται στο είδωλο αντικατοπτρισμού τους. Έτσι, αυτά τα στερεοϊσομερή που είναι χειρόμορφες ενώσεις και ονομάζονται **εναντιομερή**.

Η πιο κοινή αιτία εμφάνισης χειρομορφίας είναι ένας τετραεδρικός άνθρακας που ενώνεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες. Αυτός ο άνθρακας ονομάζεται **κέντρο χειρομορφίας** (chiral center).

Το άτομο άνθρακα στο 1-βρώμο-1-χλωροαιθάνιο ενώνεται με Cl, H, CH₃, και Br.



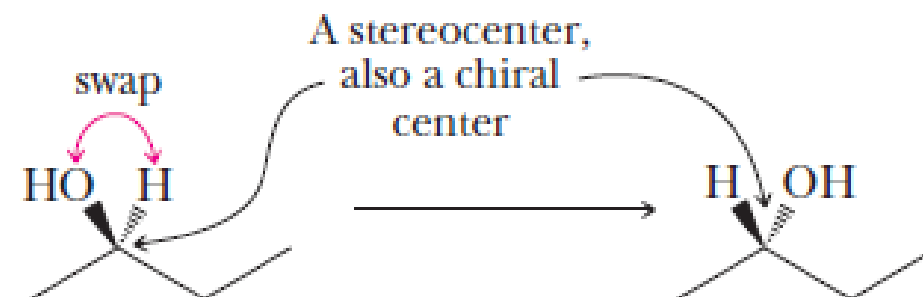
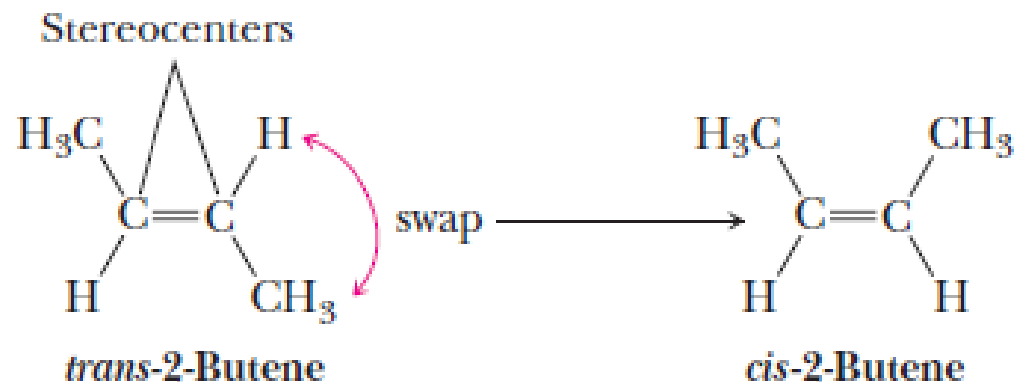
1. Χειρομορφία

Ο όρος **στερεόκεντρο** (stereocenter) επίσης χρησιμοποιείται για να περιγράψει έναν άνθρακα με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, αλλά έχει ευρύτερη έννοια.

Ένα στερεόκεντρο είναι ένα άτομο, στο οποίο αν γίνει ανταλλαγή δύο υποκαταστατών, δημιουργείται ένα στερεοϊσομερές.

Για παράδειγμα, αμφότεροι οι άνθρακες στο *cis*-2-βουτένιο και *trans*-2-βουτένιο είναι στερεόκεντρα. Ο C-2 στην 2-βουτανόλη είναι επίσης ένα στερεόκεντρο, επειδή ανταλλαγή των OH και H δημιουργεί ένα στερεοϊσομερές.

Τα στερεοϊσομερή που δεν είναι χειρόμορφα ονομάζονται **διαστερομερή** (diastereomers).

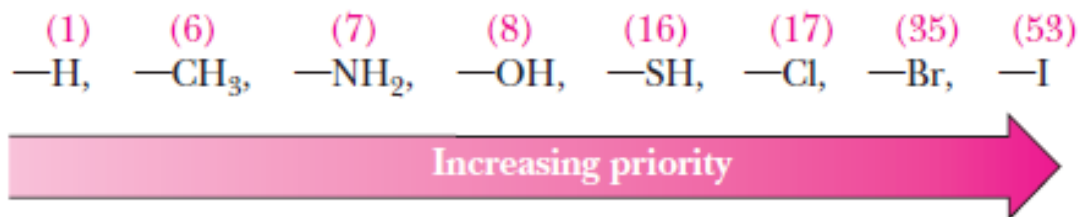


2. Ονοματολογία κέντρων χειρομορφίας – Το σύστημα *R, S*

Κανόνες προτεραιότητας

1. Σε κάθε άτομο ενωμένο με το κέντρο χειρομορφίας δίνεται μια προτεραιότητα. Η προτεραιότητα βασίζεται στον ατομικό αριθμό και όσο υψηλότερος, τόσο υψηλότερη και η προτεραιότητα.

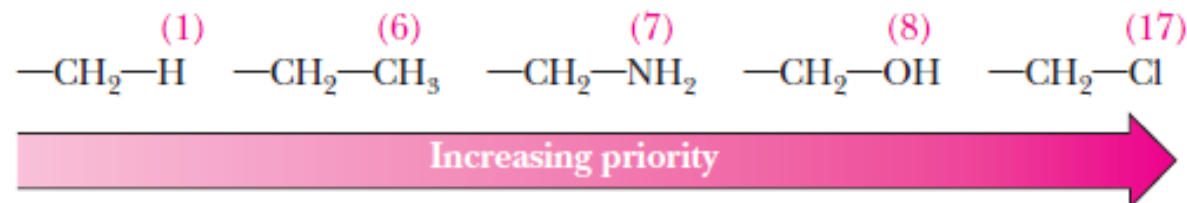
Ακολουθούν μερικοί υποκαταστάτες διευθετημένοι σε σειρά αύξουσας προτεραιότητας. Σε παρένθεση ο ατομικός αριθμός.



2. Αν δεν μπορεί να ορισθεί προτεραιότητα με βάση τα άτομα ενωμένα στο κέντρο χειρομορφίας (π.χ. το ίδιο πρώτο άτομο σε περισσότερους υποκαταστάτες), τότε διερευνάται το επόμενο άτομο μέχρι να είναι εφικτός ο ορισμός προτεραιότητας.

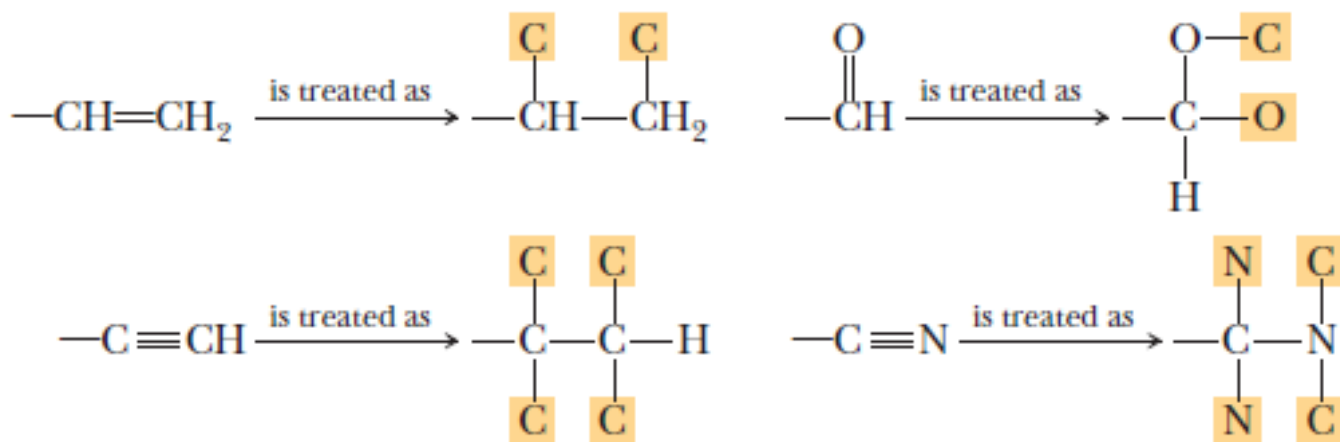
Η προτεραιότητα δίνεται στο πρώτο σημείο διαφοροποίησης. Παρακάτω δίνεται μια σειρά ομάδων διευθετημένων με σειρά αύξουσας προτεραιότητας.

Δίνεται σε παρένθεση ο ατομικός αριθμός με βάση τον οποίο ορίζεται η προτεραιότητα. Αν δύο άνθρακες έχουν υποκαταστάτες της ίδιας προτεραιότητας, η προτεραιότητα δίνεται στον άνθρακα με περισσότερους απ' αυτούς τους υποκαταστάτες. Έτσι, το -CHCl₂ προηγείται του -CH₂Cl.



2. Ονοματολογία κέντρων χειρομορφίας – Το σύστημα *R, S*

3. Τα άτομα που συμμετέχουν σ' ένα διπλό ή τριπλό δεσμό θεωρούνται ότι είναι ενωμένα μ' έναν ίσο αριθμό ίδιων ατόμων «φαντασμάτων», με απλούς δεσμούς. Δηλαδή, τα άτομα σ' έναν διπλό δεσμό είναι διπλάσια και σ' έναν τριπλό, τριπλάσια.

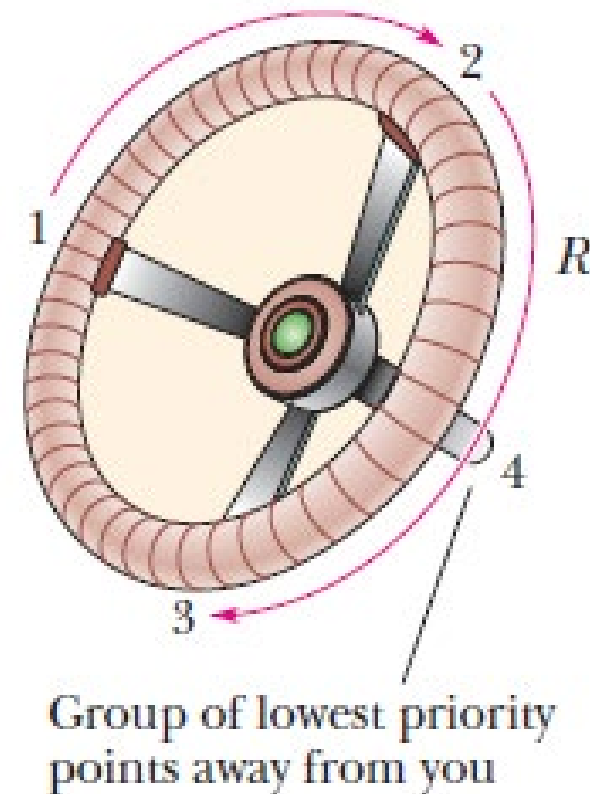


4. Η προτεραιότητα δίνεται στο πρώτο σημείο διαφοροποίησης μεταξύ των υποκαταστατών. Ένα κοινό λάθος είναι να θεωρείται ότι οι μεγαλύτεροι υποκαταστάτες πρέπει πάντα να έχουν υψηλότερη προτεραιότητα. Για παράδειγμα, ο $\text{—CH}_2\text{Cl}$ υποκαταστάτης έχει προτεραιότητα σε σχέση με τον $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, γιατί το άτομο Cl είναι το πρώτο σημείο διαφοροποίησης.

2. Ονοματολογία κέντρων χειρομορφίας – Το σύστημα *R, S*

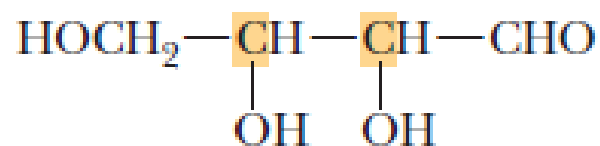
Προσδιορισμός διάταξης *R* ή *S* σ' ένα χειρόμορφο κέντρο

1. Εντοπίζεται το κέντρο χειρομορφίας, αναγνωρίζονται οι τέσσερις υποκαταστάτες και δίνεται προτεραιότητα από 1 (υψηλότερη) έως 4 (χαμηλότερη) σε κάθε υποκαταστάτη.
2. Προσανατολίζεται το μόριο χωρικά έτσι ώστε ο υποκαταστάτης με την χαμηλότερη προτεραιότητα (4) να κατευθύνεται μακριά από τον παρατηρητή. Οι τρεις υποκαταστάτες με την υψηλότερη προτεραιότητα (1–3) προβάλλονται τότε προς τον παρατηρητή.
3. Αναφέρονται οι τρεις υποκαταστάτες που προβάλλονται προς τον παρατηρητή με σειρά από την υψηλότερη (1) στην χαμηλότερη (3) προτεραιότητα.
4. Αν η αναφορά έχει την κατεύθυνση των δεικτών του ρολογιού, η διάταξη ορίζεται ως *R*. Στην αντίθετη περίπτωση, ορίζεται ως *S*.

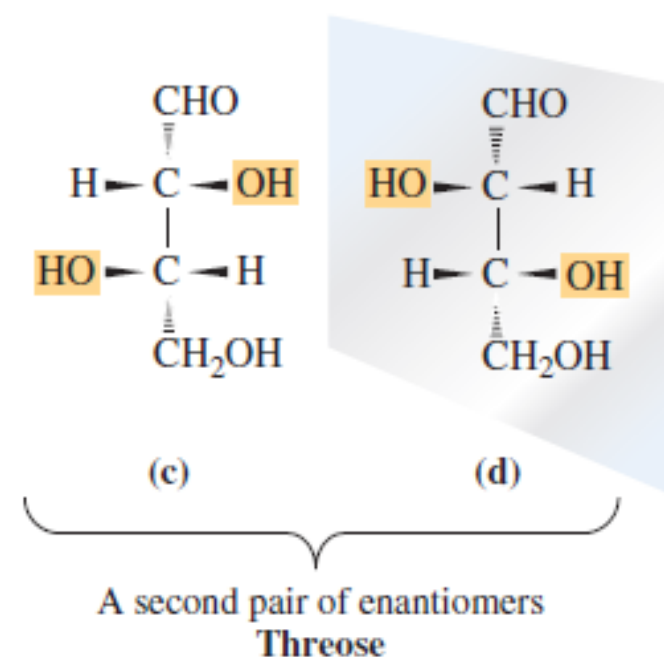
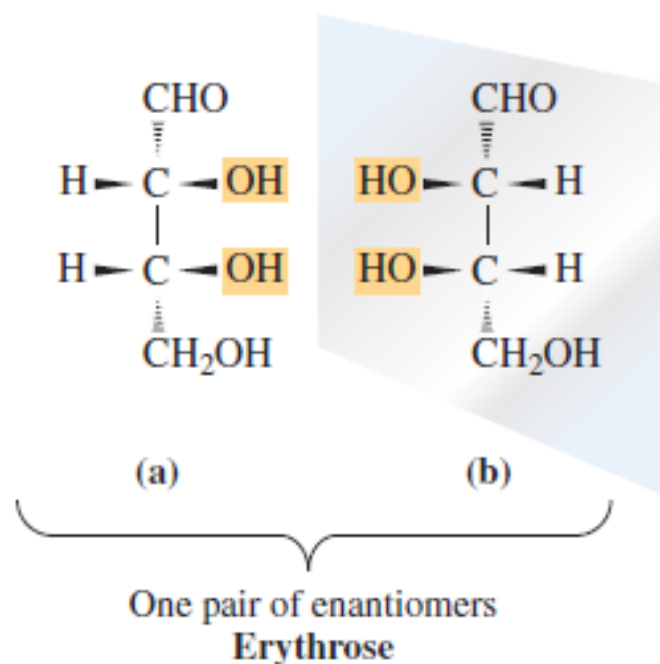


3. Εναντιομερή και διαστερομερή

Ένα μόριο με n κέντρα χειρομορφίας έχει μέγιστο αριθμό στερεοϊσομερών ίσο με 2^n . Για παράδειγμα, η 2,3,4-τριυδροξυβουτανάλη έχει δύο κέντρα χειρομορφίας. Ο μέγιστος αριθμός δυνατών στερεοϊσομερών είναι τέσσερα.



2,3,4-Trihydroxybutanal



3. Εναντιομερή και διαστερομερή

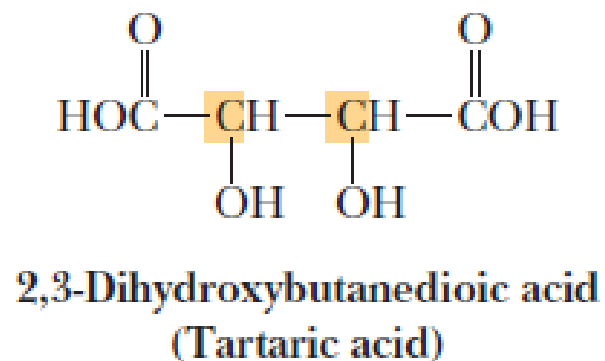
Τα στερεοϊσομερή (a) και (b) δεν υπερτίθενται στο είδωλο αντικατοπτρισμού τους και επομένως είναι εναντιομερή. Το ίδιο ισχύει και για τα (c) και (d). Δηλαδή μπορεί να ειπωθεί ότι η 2,3,4-τριυδροξυβουτανάλη αποτελείται από δύο ζεύγη εναντιομερών.

Τα εναντιομερή (a) και (b) ονομάζονται (2*R*,3*R*)-ερυθρόζη και (2*S*,3*S*)-ερυθρόζη. Τα (c) και (d) ονομάζονται (2*R*,3*S*)-θρεόζη και (2*S*,3*R*)-θρεόζη.

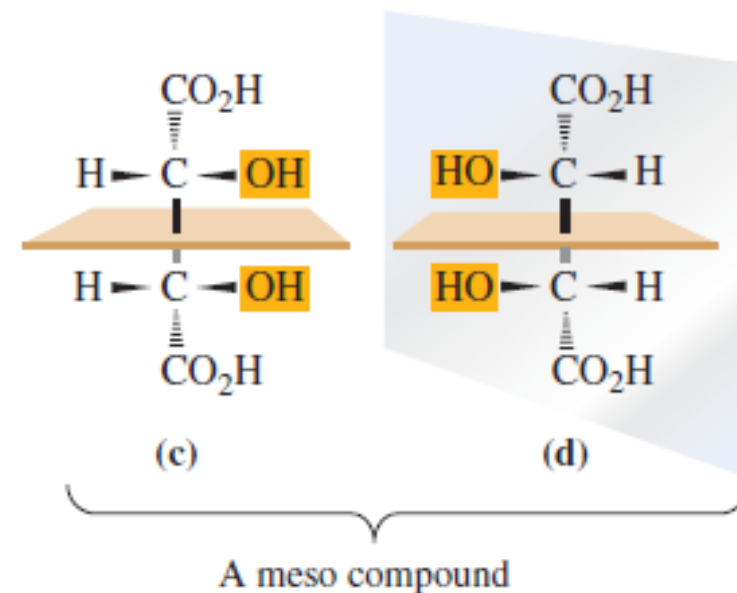
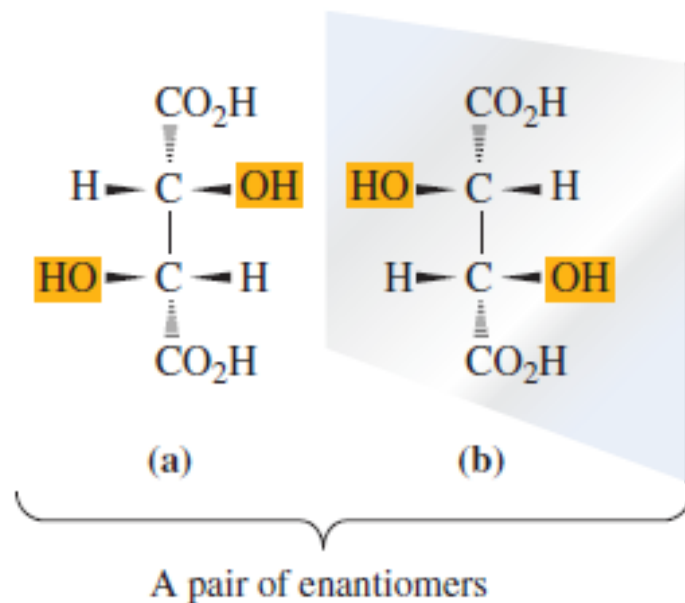
Οι ενώσεις (a) και (c), (a) και (d), (b) και (c), και (b) και (d) είναι διαστερομερή. Δηλαδή, μόρια με τουλάχιστον δύο κέντρα χειρομορφίας μπορούν να έχουν διαστερομερή.

4. Μέσο ενώσεις

Ορισμένα μόρια που έχουν δύο ή περισσότερα κέντρα χειρομορφίας παρουσιάζουν ειδικές ιδιότητες συμμετρίας, που μειώνουν τον αριθμό των στερεοϊσομερών σε λιγότερα απ' ότι προβλέπεται από τον κανόνα 2^n . Ένα τέτοιο μόριο είναι το 2,3-διυδροξυβουτανodioϊκό οξύ, το κοινώς επονομαζόμενο τρυγικό οξύ.



Στο τρυγικό οξύ, οι άνθρακες 2 και 3 είναι κέντρα χειρομορφίας και ο μέγιστος αριθμός στερεοϊσομερών είναι $2^2 = 4$.



4. Μέσο ενώσεις

Οι δομές (a) και (b) δεν υπερτίθενται στο είδωλο αντικατοπτρισμού τους και είναι, επομένως, ένα ζεύγος εναντιομερών. Οι δομές (c) (d) έχουν σχέση αντικειμένου – ειδώλου, αλλά υπερτίθενται. Γι' αυτόν τον λόγο, η ένωση (c) είναι μη-χειρόμορφη (achiral)

Η ένωση (c) έχει ένα επίπεδο συμμετρίας που διαπερνά το μόριο με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε το άνω ήμισυ είναι αντανάκλαση του κάτω. Έτσι, αν και η ένωση (c) έχει δύο κέντρα χειρομορφίας, είναι μη-χειρόμορφη.

Το στερεοϊσομερές του τρυγικού οξέος που αντιπροσωπεύεται από την ένωση (c) ή (d) ονομάζεται **μέσο ένωση**. Μια μέσο ένωση περιέχει δύο ή περισσότερα κέντρα χειρομορφίας, αλλά είναι μη-χειρόμορφη.

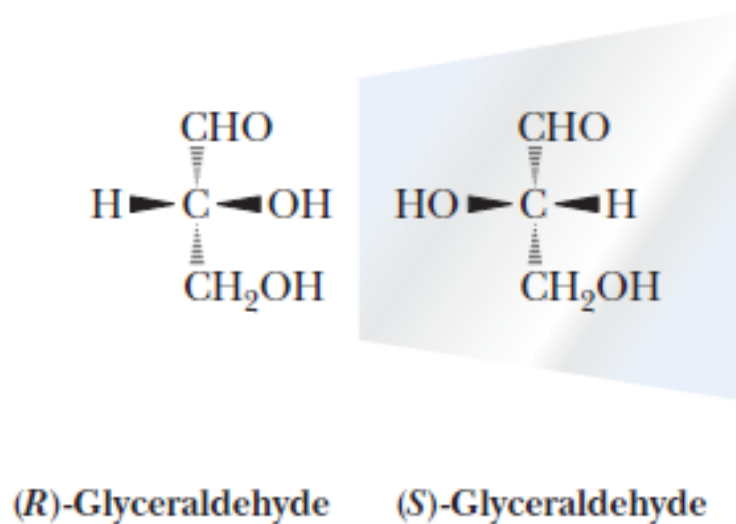
Το τρυγικό οξύ έχει συνολικά τρία στερεοϊσομερή: μια μέσο ένωση και ένα ζεύγος εναντιομερών.

Απ' αυτό το παράδειγμα εξάγεται η γενικότητα ότι οι μέσο ενώσεις έχουν ένα εσωτερικό επίπεδο ή κέντρο συμμετρίας και συνήθως υπάρχουν δύο κέντρα χειρομορφίας, το ένα *R* και το άλλο *S*, με τους ίδιους τέσσερις υποκαταστάτες.

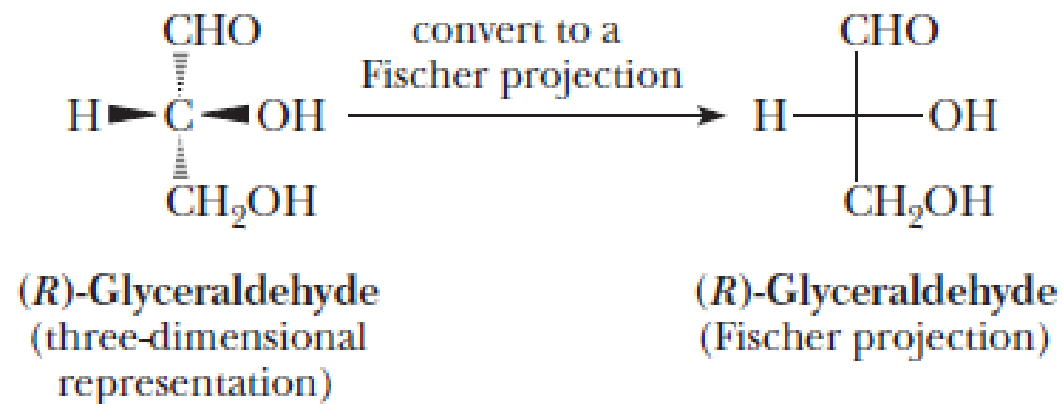
5. Τύποι προβολής κατά Fischer

Η γλυκεραλδεΐδη έχει ένα κέντρο χειρομορφίας και επομένως υπάρχει ως ένα ζεύγος εναντιομερών. Για ν' αναπαρασταθούν μόρια με πολλαπλά κέντρα χειρομορφίας, κυρίως υδατάνθρακες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν δισδιάστατες αναπαραστάσεις που ονομάζονται **προβολές Fischer**.

Για να δοθεί μια προβολή Fischer, σχηματίζεται μια 3D αναπαράσταση του μορίου προσανατολισμένο έτσι ώστε οι κάθετοι δεσμοί του κέντρου χειρομορφίας να κατευθύνονται μακριά από τον παρατηρητή και οι οριζόντιοι δεσμοί να κατευθύνονται προς τον παρατηρητή.



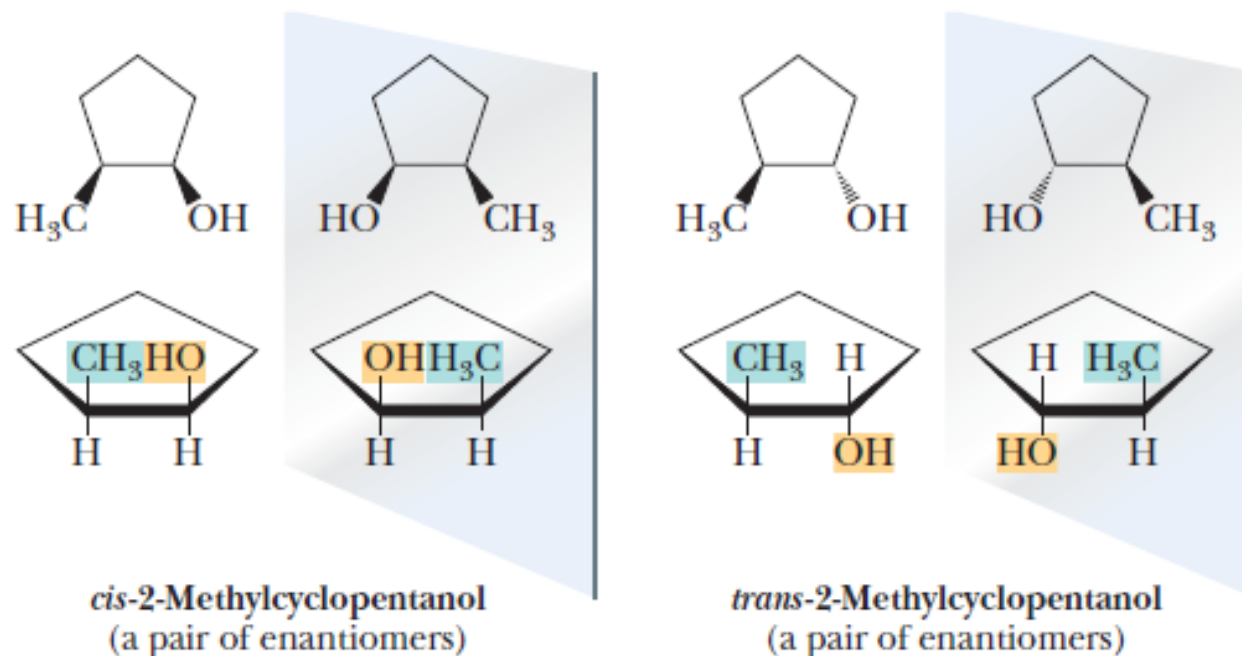
Σχηματίζεται τότε το μόριο ως δισδιάστατη εικόνα, με το κέντρο χειρομορφίας να υποδεικνύεται από το σημείο διασταύρωσης των δεσμών. Το μοναδικό άτομο που βρίσκεται στο επίπεδο της σελίδας είναι το κέντρο χειρομορφίας.



6. Κυκλικά μόρια με δύο ή περισσότερα κέντρα χειρομορφίας

Δι-υποκατεστημένα παράγωγα κυκλοπεντανίου

Λαμβάνεται ως παράδειγμα η 2-μεθυλκυκλοπεντανόλη, μια ένωση με δύο κέντρα χειρομορφίας. Ο μέγιστος προβλεπόμενος αριθμός στερεοϊσομερών είναι $2^2 = 4$. Αμφότερα τα ισομερή *cis* και *trans* είναι χειρόμορφα. Το *cis* ισομερές υπάρχει ως ένα ζεύγος εναντιομερών και το ίδιο ισχύει και για το *trans*.

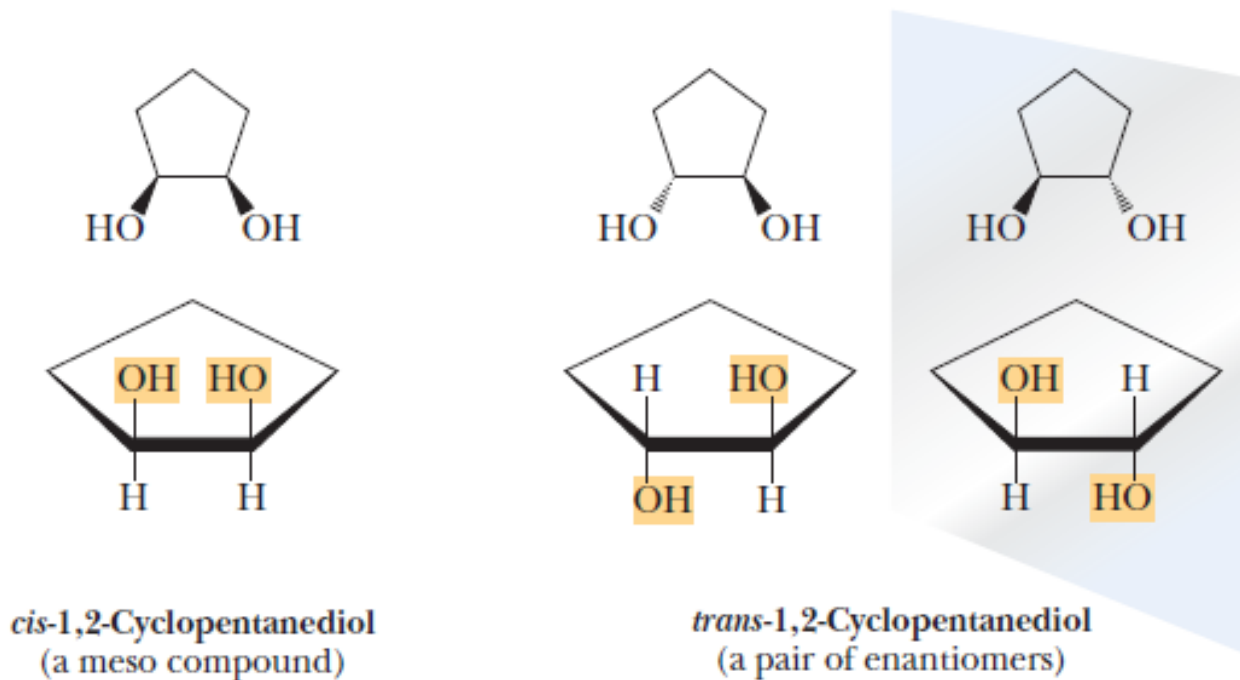


6. Κυκλικά μόρια με δύο ή περισσότερα κέντρα χειρομορφίας

Δι-υποκατεστημένα παράγωγα κυκλοπεντανίου

Η 1,2-κυκλοπεντανεδιόλη έχει επίσης δύο κέντρα χειρομορφίας. Επομένως, ο κανόνας 2^η προβλέπει το πολύ 4 στερεοϊσομερή. Υπάρχουν όμως τρία στερεοϊσομερή, γιατί το *cis* ισομερές είναι μη-χειρόμορφο (μέσο).

Το *trans* ισομερές είναι χειρόμορφο και υπάρχει ως ζεύγος εναντιομερών.



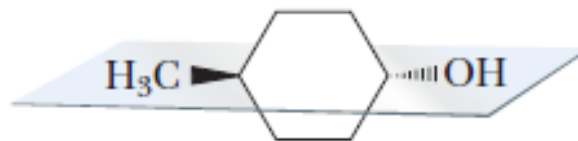
6. Κυκλικά μόρια με δύο ή περισσότερα κέντρα χειρομορφίας

Δι-υποκατεστημένα παράγωγα κυκλοεξανίου

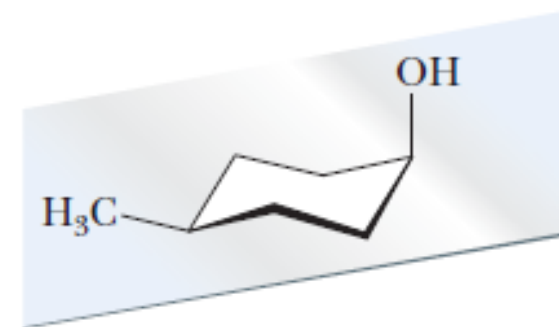
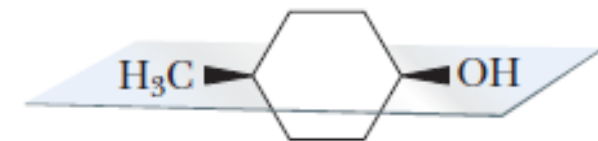
Τα παράγωγα του κυκλοεξανίου υπάρχουν με διαμόρφωση ανάκλιντρου. Εντούτοις, η εξέταση δι-υποκατεστημένων παραγώγων για συμμετρία είναι ευκολότερη χρησιμοποιώντας επίπεδες αναπαραστάσεις.

Λαμβάνεται για παράδειγμα η 4-μεθυλκυκλοεξανόλη που έχει δύο στερεόκεντρα, αλλά δεν είναι κέντρα χειρομορφίας γιατί οι άνθρακες στα στερεόκεντρα δεν έχουν τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες.

Επομένως, η 4-μεθυλκυκλοεξανόλη υπάρχει ως δύο διαστερομερή *cis/trans*.



trans-4-Methylcyclohexanol
(achiral, plane of symmetry)

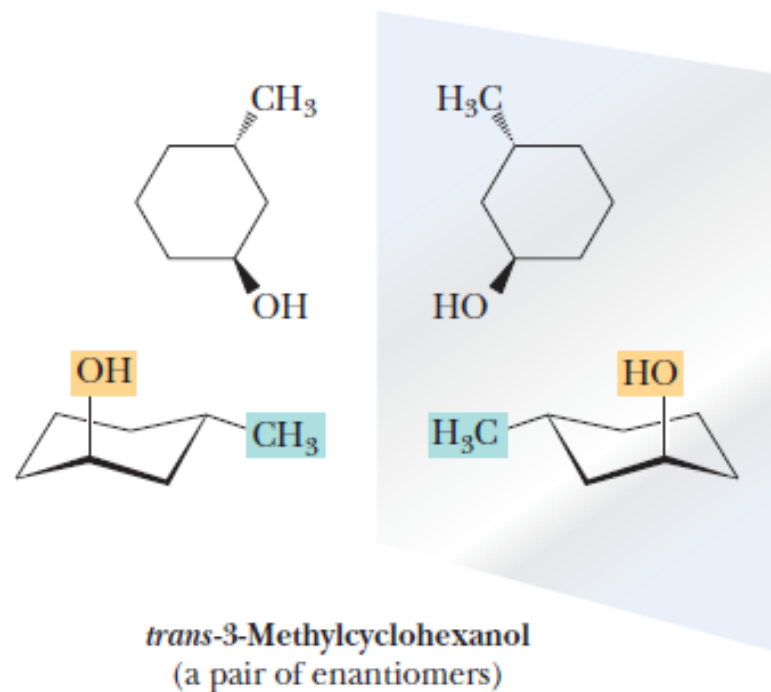
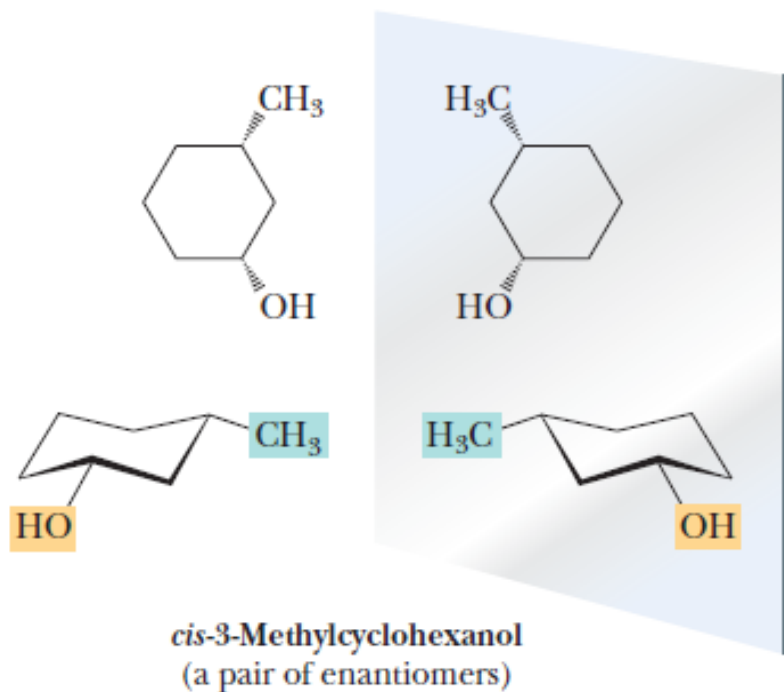


cis-4-Methylcyclohexanol
(achiral, plane of symmetry)

6. Κυκλικά μόρια με δύο ή περισσότερα κέντρα χειρομορφίας

Δι-υποκατεστημένα παράγωγα κυκλοεξανίου

Η 3-μεθυλκυκλοεξανόλη έχει δύο κέντρα χειρομορφίας και υπάρχει ως 4 στερεοϊσομερή. Αμφότερα τα *cis* και *trans* ισομερή υπάρχουν ως ζεύγη εναντιομερών.



Βιβλιογραφία

Brown W.H., Iverson B.L., Anslyn E.V., Foote C.S., Novak B.M., **2014**. Organic Chemistry, 7th Edition, Wadsworth Cengage Learning, U.S.A.