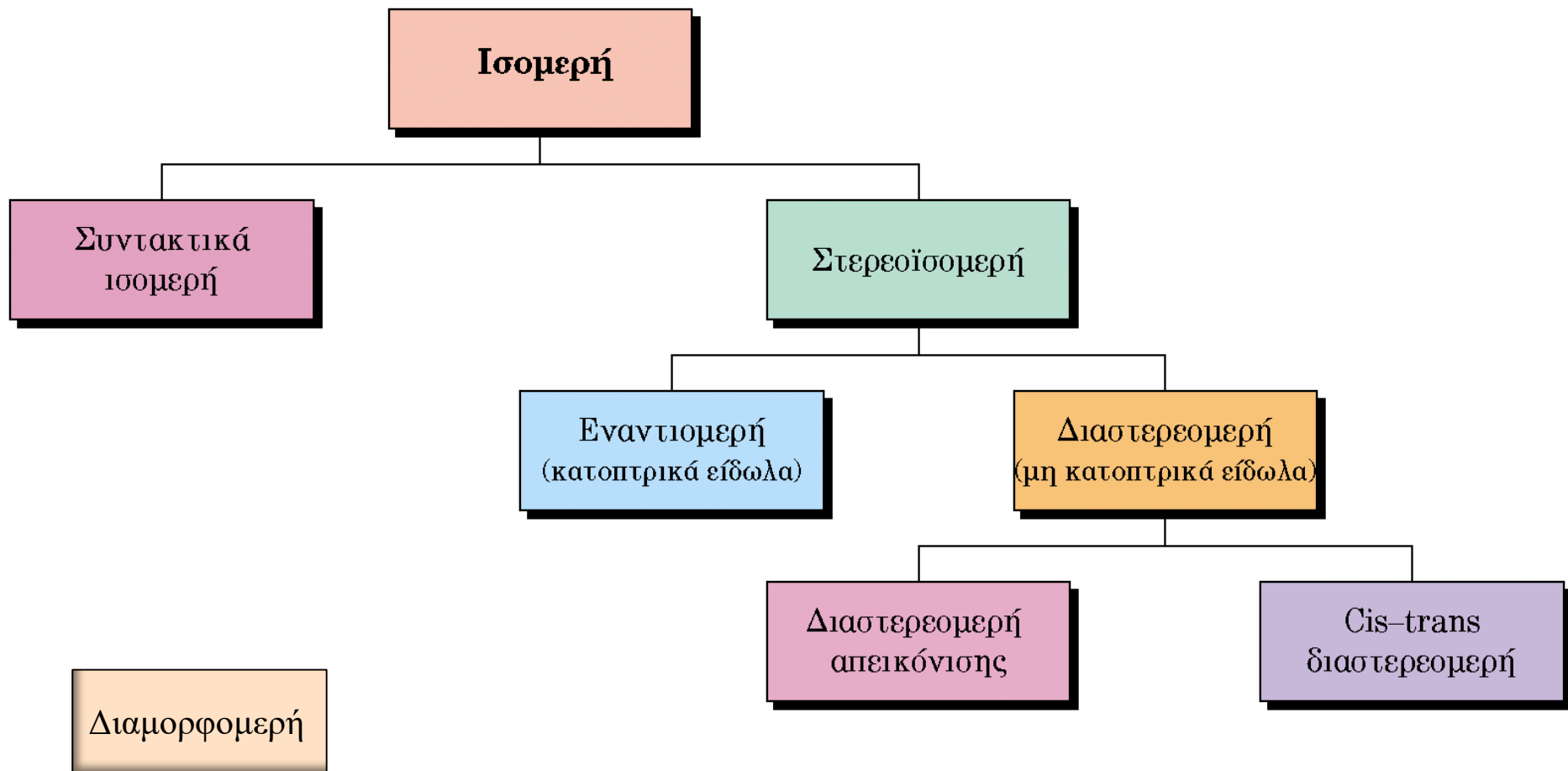


ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ

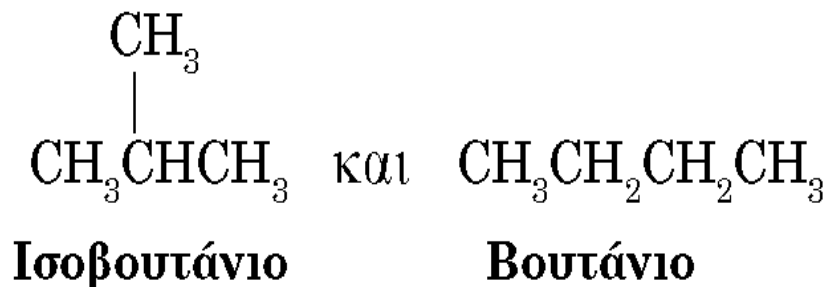
ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

Στερεοχημεία

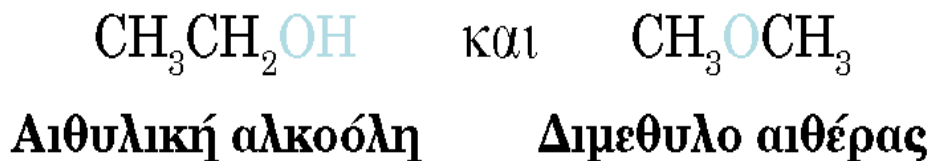


Συντακτική Ισομέρεια

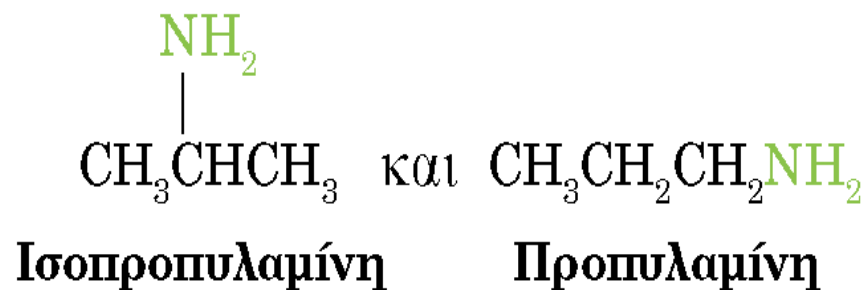
Διαφορετικοί ανθρακικοί σκελετοί:



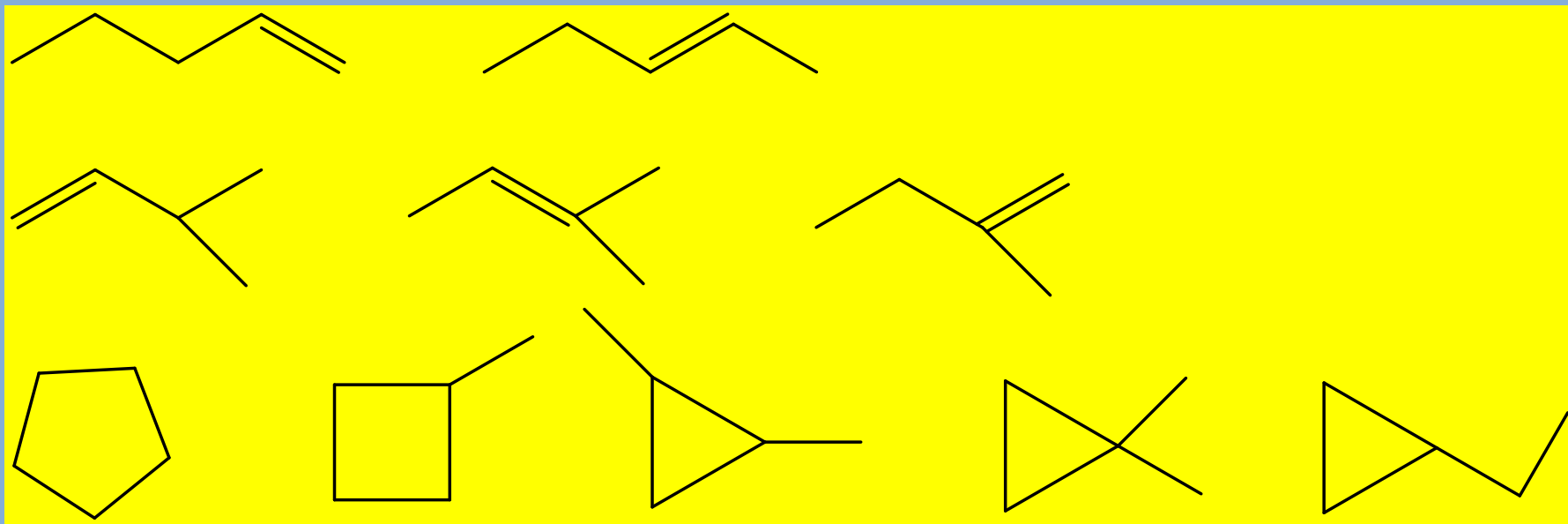
Διαφορετικές λειτουργικές ομάδες:



Διαφορετικές θέσεις λειτουργικών ομάδων:



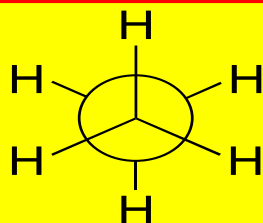
ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ ΑΛΥΣΙΔΑΣ - ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ



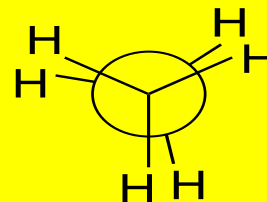
ΔΙΑΜΟΡΦΟΜΕΡΗ

Ανάλυση Διαμόρφωσης του Αιθανίου και του Προπανίου

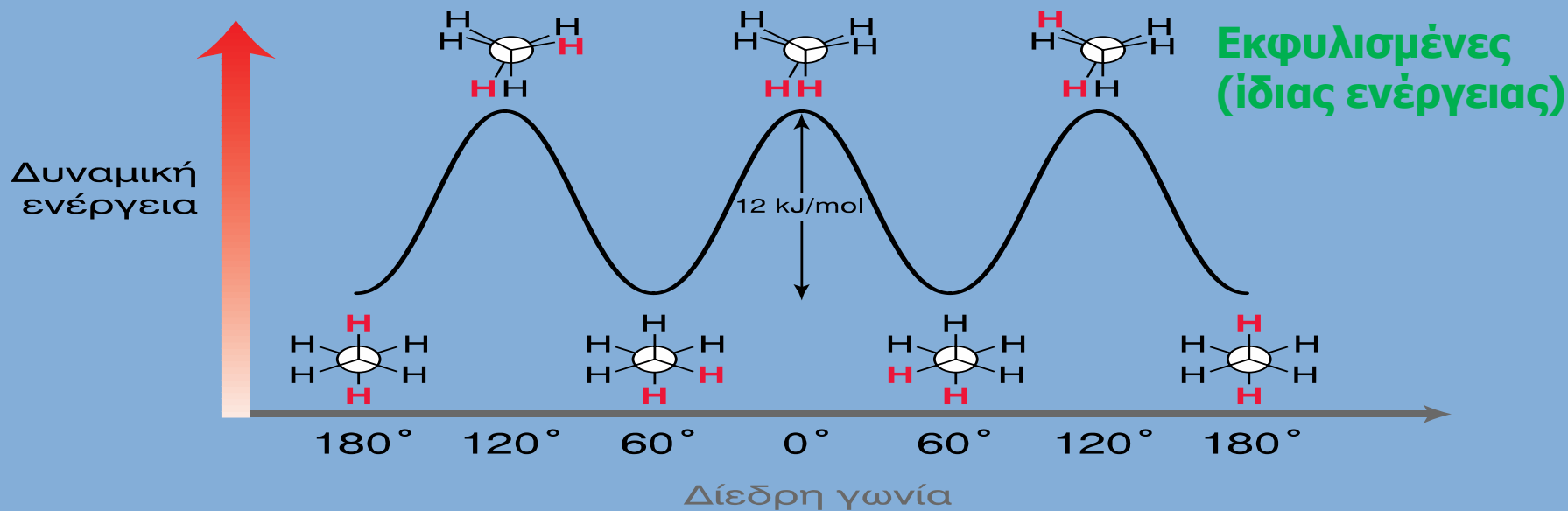
Εάν το αιθάνιο περιστραφεί κατά περίπου 60° γύρω από το δεσμό C-C, τα άτομα H στα παρακείμενα άτομα άνθρακα επικαλύπτουν το ένα το άλλο.



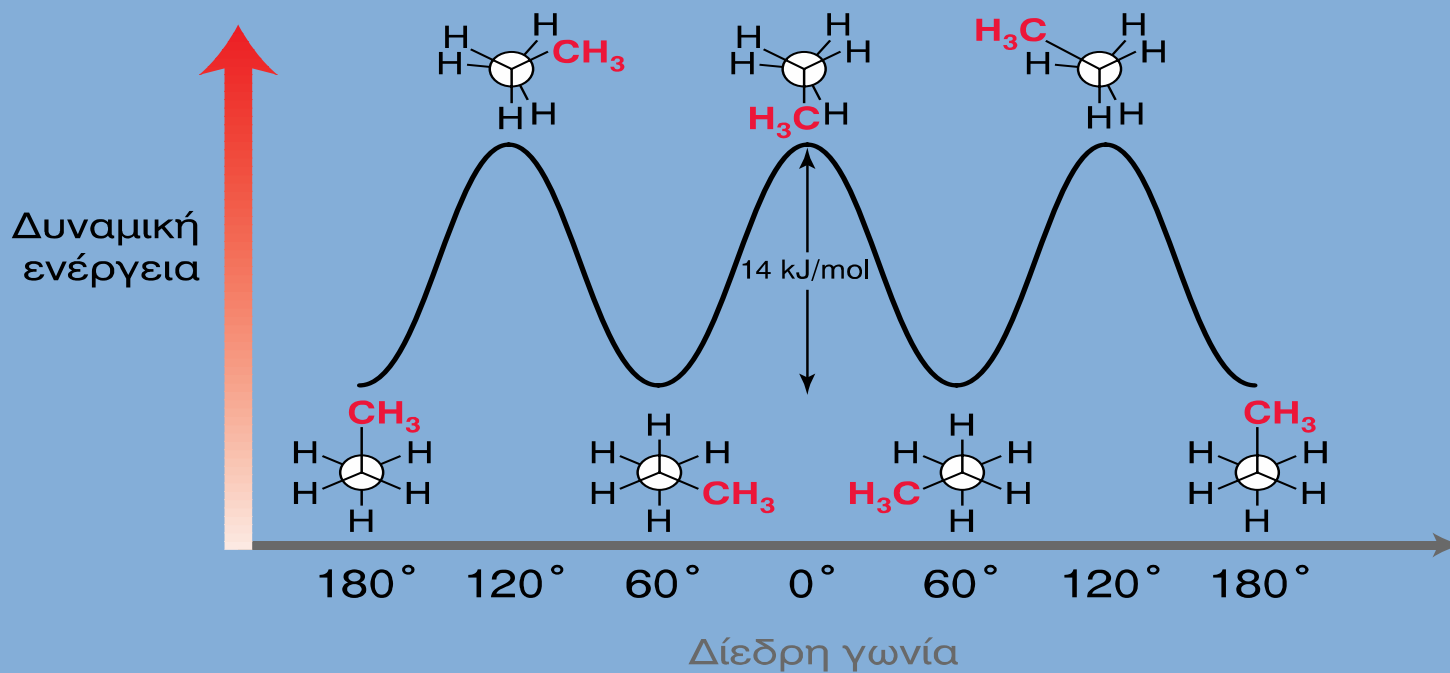
Διαβαθμισμένη διαμόρφωση
ελάχιστης ενέργειας



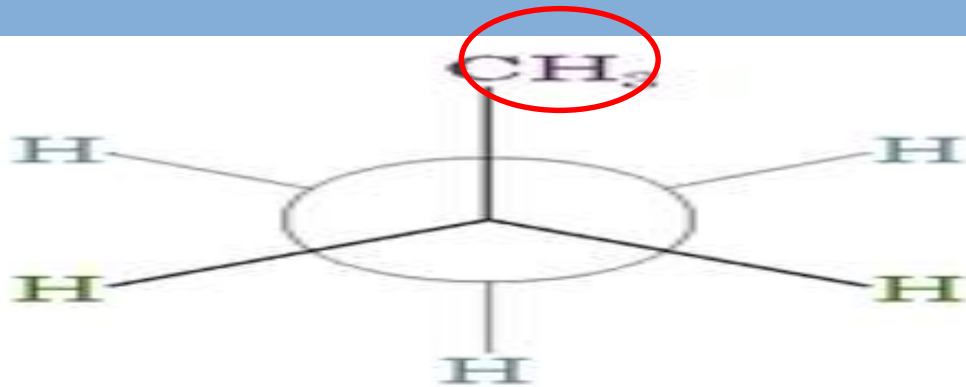
Εκλειπτική διαμόρφωση
μέγιστης ενέργειας



Η ανάλυση της τάσης στρέψης του προπανίου δείχνει μία παρόμοια κατάσταση.



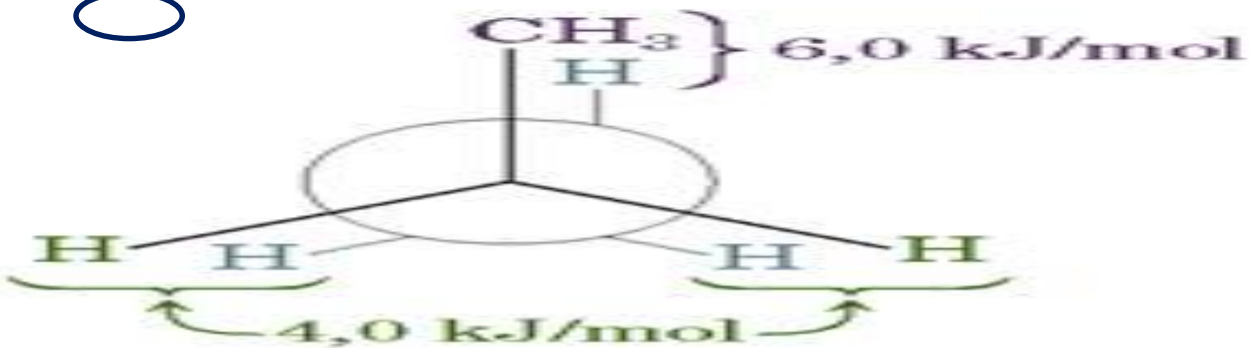
Διαμορφομέρεια



Διαβαθμισμένο προπάνιο



Περιστροφή κατά 60°

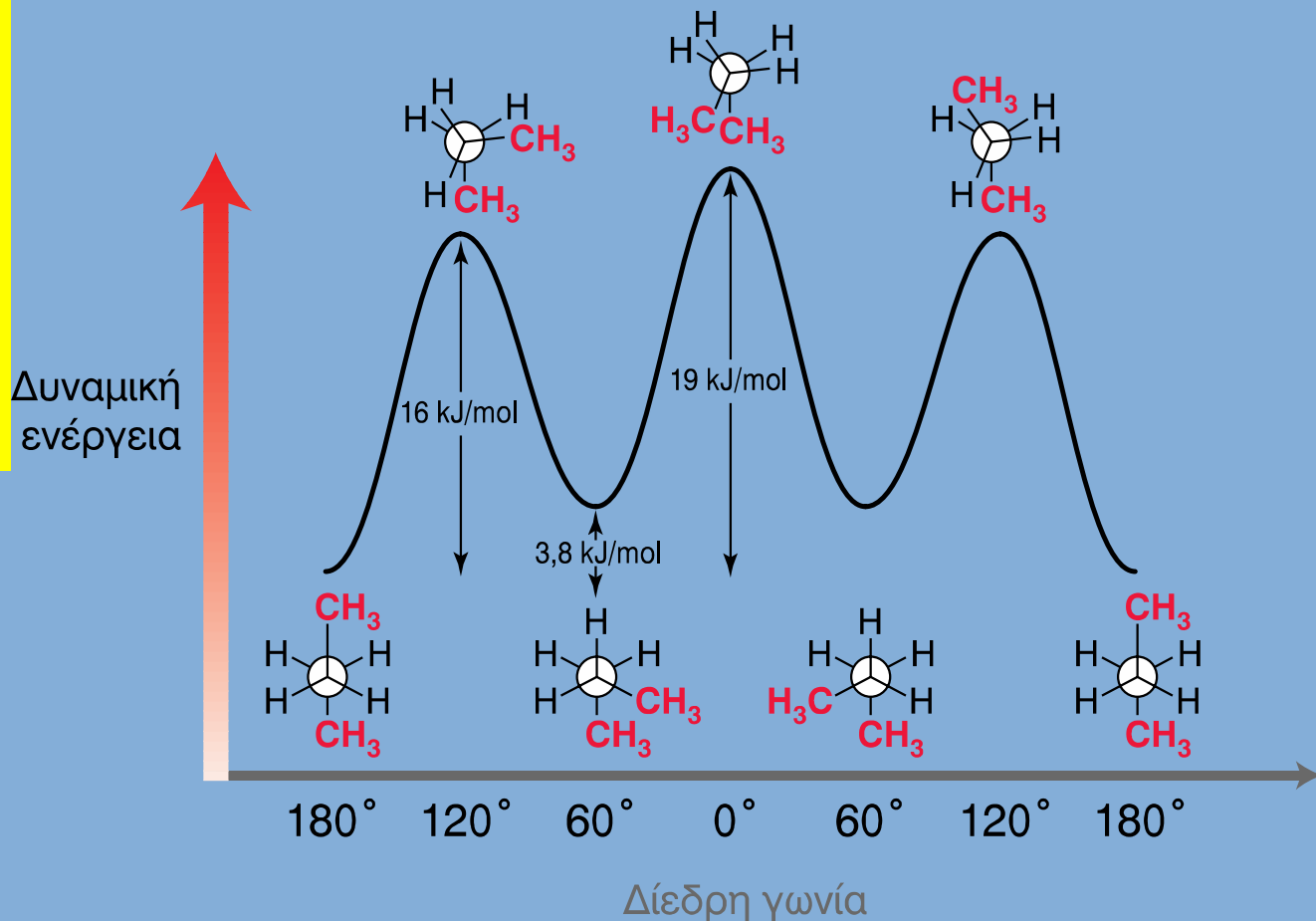


Εκλειπτικό προπάνιο

Ανάλυση Διαμόρφωσης του Βουτανίου

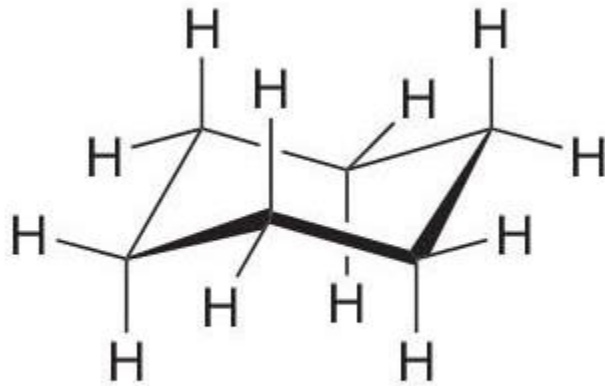
Η ανάλυση της τάσης στρέψης του βουτανίου παρουσιάζει μεγαλύτερη ποικιλομορφία.

Υπάρχουν πολλαπλές διαβαθμισμένες διαμορφώσεις και πολλαπλές εκλειπτικές διαμορφώσεις.

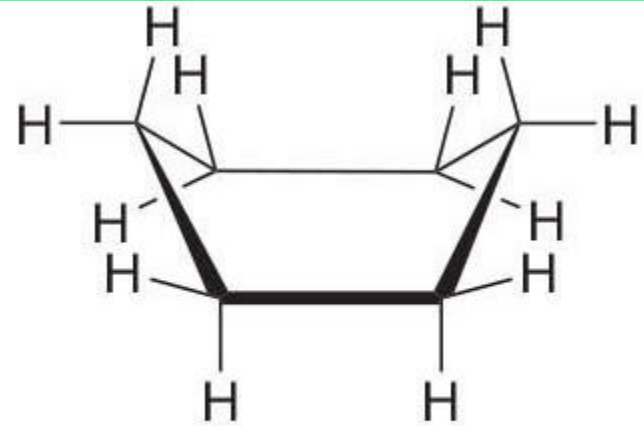


Κυκλοεξάνιο

ΔΥΟ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ



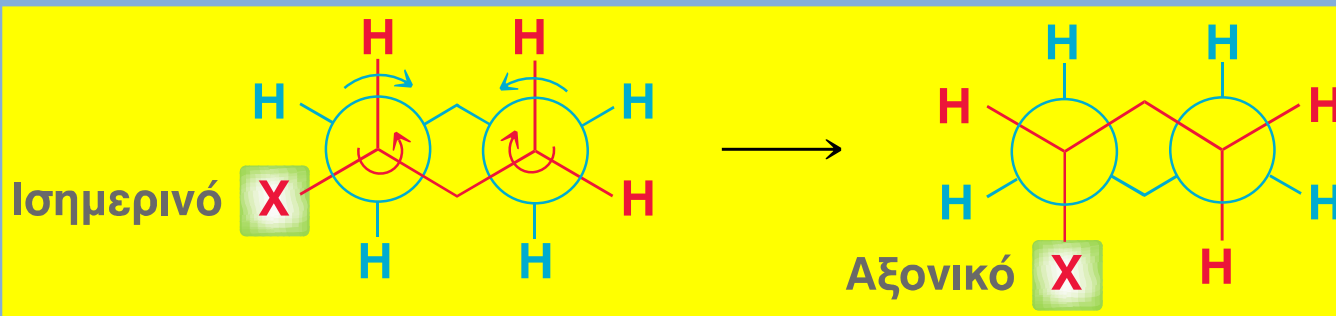
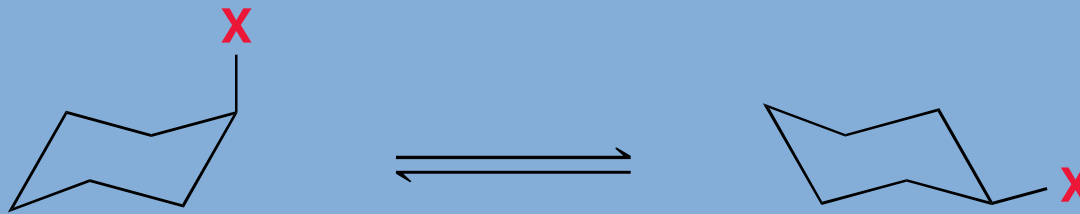
Ανάκλιτρο



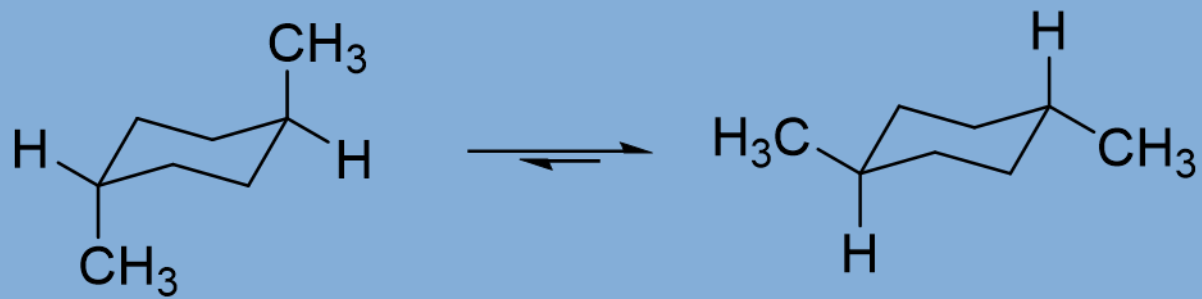
Λουτήρας

Μονοϋποκατεστημένο Κυκλοεξάνιο

Η συντριπτική πλειονότητα των μορίων κυκλοεξανίου θα υπάρχει στη διαμόρφωση ανάκλιντρου σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή. Όταν υπάρχει διαθέσιμη ενέργεια (45 kJ/mol), μπορεί να αναστραφεί από τη μία μορφή ανάκλιντρου στην άλλη.



Είναι αποτέλεσμα ΜΟΝΟ της περιστροφής απλών δεσμών C-C.



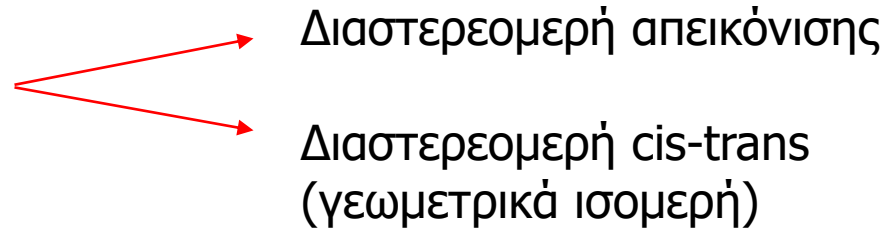
Στερεοϊσομέρεια

Εναντιομέρεια

(μη συμπίπτοντα στερεοϊσομερή που εμφανίζουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου)

Διαστερομέρεια

(μη συμπίπτοντα στερεοϊσομερή που **δεν** εμφανίζουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου)

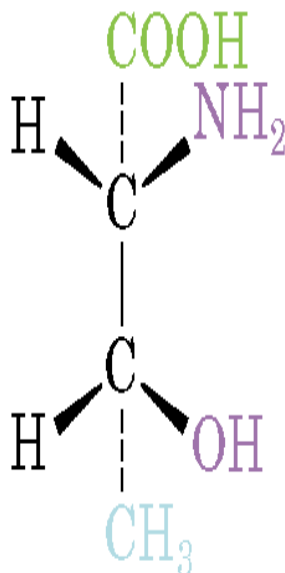


Διαστερομερία

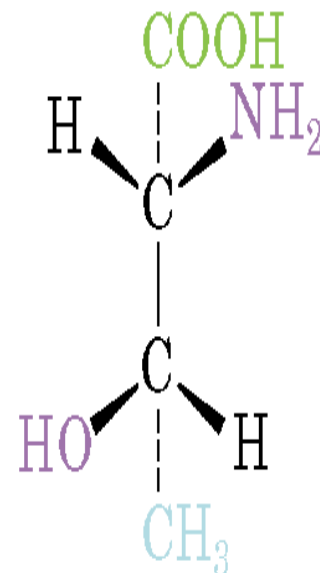
Διαστερομερή

(μη συμπίπτοντα στερεοϊσομερή που δεν εμφανίζουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου)

Διαστερομερή απεικόνιση



**2R,3R-2-Αμινο-3-υδρο-
ξυβουτανοϊκό οξύ**



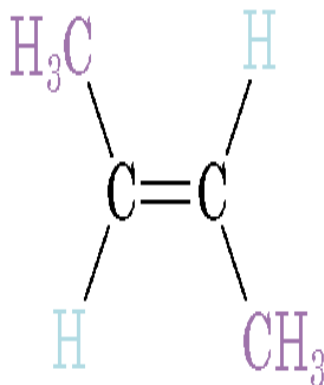
**2R,3S-2-Αμινο-3-
υδροξυβουτανοϊκό
οξύ**

δύο τουλάχιστον άτομα C με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες: **ασύμμετρα** άτομα C

Διαστεreoμερή

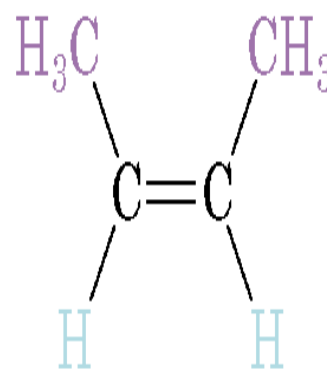
cis-trans

(υποκαταστάτες στην ίδια ή στην αντίθετη πλευρά ενός διπλού δεσμού ή δακτυλίου)

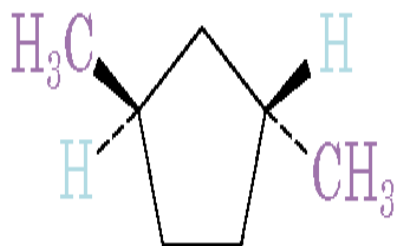


trans-2-Βουτένιο

και

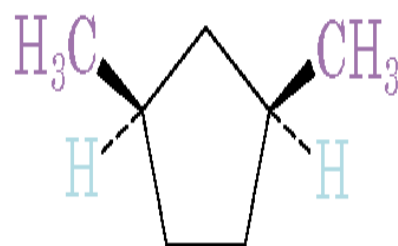


cis-2-Βουτένιο



trans-1,3-Διμεθυλο-
κυκλοπεντάνιο

και



cis-1,3-Διμεθυλο-
κυκλοπεντάνιο

Χειρομορφία ή Εναντιοισομέρεια

Πέρα από τα ισομερή *cis-trans*, υπάρχουν πολλά άλλα σημαντικά στερεοϊσομερή.

Για να προσδιορίσουμε τέτοιου είδους στερεοϊσομερή, πρέπει να είμαστε σε θέση να προσδιορίζουμε χειρόμορφα μόρια.

Ένα χειρόμορφο αντικείμενο ΔΕΝ είναι ταυτόσημο με την κατοπτρική του εικόνα.

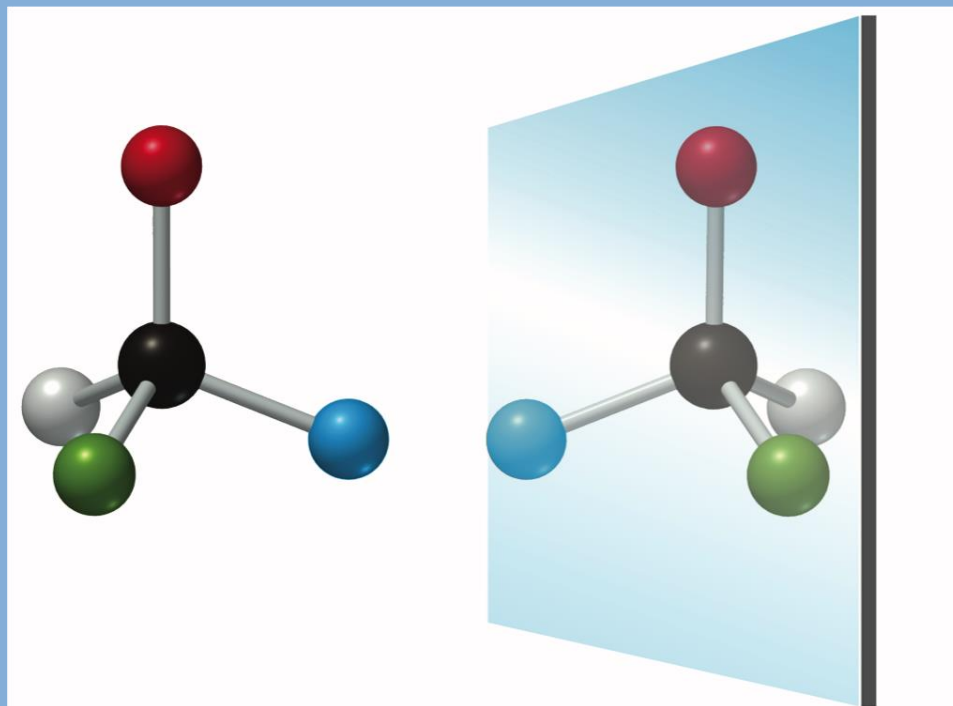
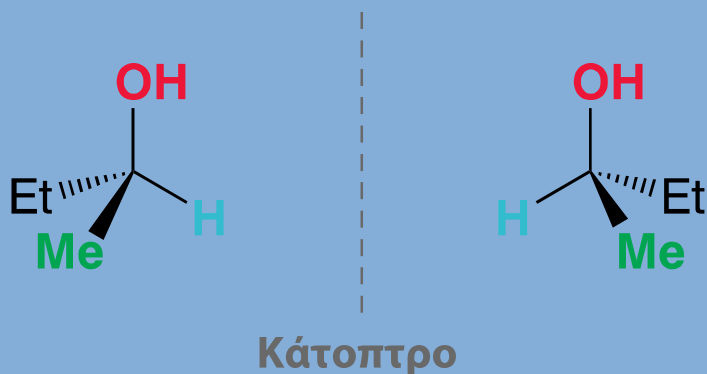
Ενός χειρόμορφου αντικειμένου στον καθρέφτη φαίνεται το είδωλό του.

Μπορούν να ελεγχθούν δύο αντικείμενα εάν είναι ταυτόσημα όταν τοποθετηθούν σε υπέρθεση.



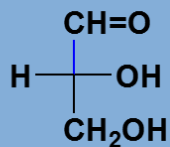
Χειρόμορφα κέντρα

Η χειρομορφία συνηθέστερα προκύπτει όταν ένα άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με 4 διαφορετικές ομάδες ατόμων.

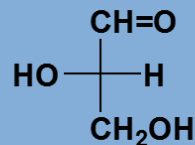


Όταν ένα άτομο του άνθρακα σχηματίζει ένα τετραεδρικό κέντρο με 4 διαφορετικές ομάδες συνδεδεμένες σε αυτό, καλείται **χειρόμορφο κέντρο (στερεογονικό κέντρο)**

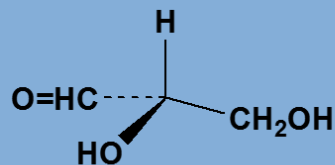
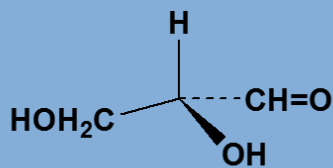
Τα εναντιομερή συσχετίζονται με την στερεοχημική δομή της γλυκεριναλδεΐδης:



D-Γλυκεριναλδεΐδη



L-Γλυκεριναλδεΐδη



Το (D) εναντιομερές σχετίζεται με την D-γλυκεριναλδεΐδη

Το (L) εναντιομερές σχετίζεται με την L-γλυκεριναλδεΐδη

Απόλυτη στερεοχημική απεικόνιση:

Προτεραιότητες υποκαταστατών: ($\alpha > \beta > \gamma > \delta$)

- Ατομικός αριθμός,

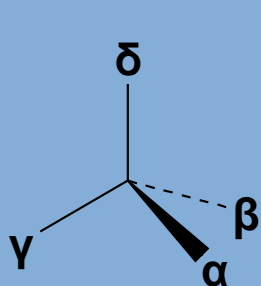
π.χ στην ένωση CHClBrI $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{H}$

- Για υποκαταστάτες από το ίδιο στοιχείο ο ατομικός αριθμός του αμέσως επομένου στοιχείου,

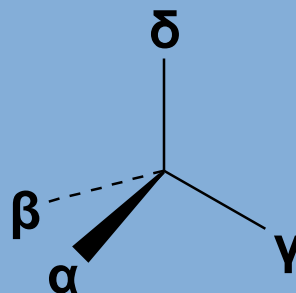
π.χ στην ένωση: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{OH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{H}$

- Οι ομάδες με διπλό δεσμό αντιμετωπίζονται σαν να ενώνεται το στοιχείο δύο φορές,

π.χ. προτεραιότητα του $-\text{CH}=\text{O}$ από το $-\text{CH}=\text{CH}$ και του $-\text{CH}=\text{CH}$ από το $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



R-αντίποδας



S-αντίποδας

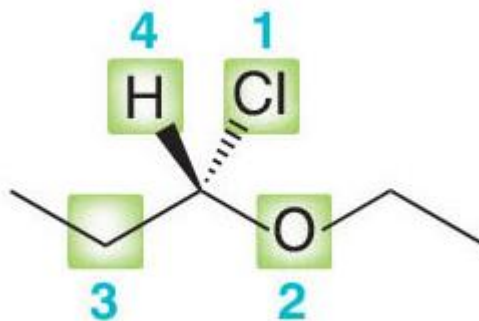
Καθορισμός της Απεικόνισης με το σύστημα Cahn-Ingold-Prelog.

Για την ονομασία των εναντιομερών χρησιμοποιούμε το σύστημα **Cahn-Ingold-Prelog** για να ορίσουμε κάθε μόριο είτε ως *R* είτε ως *S*.



Ζεύγος εναντιομερών

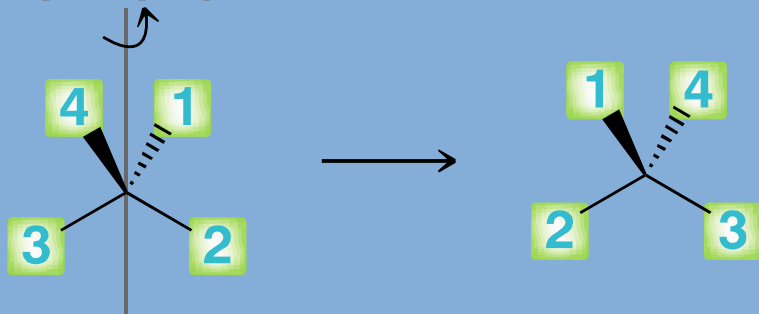
Καθορισμός προτεραιότητας: Άτομα μεγαλύτερου ατομικού αριθμού έχουν τη μεγαλύτερη, ενώ αυτά με το μικρότερο τη χαμηλότερη προτεραιότητα.



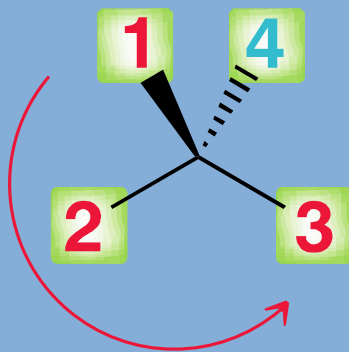
Το σύστημα Cahn, Ingold και Prelog:

1. Χρησιμοποιώντας τους ατομικούς αριθμούς, καθορίζεται η προτεραιότητα των 4 ομάδων που συνδέονται με το χειρόμορφο κέντρο
2. Περιστρέφεται το μόριο στο χώρο έτσι ώστε η ομάδα χαμηλότερης προτεραιότητας να είναι στραμμένη προς τα πίσω
3. Εξετάζεται εάν η σειρά προτεραιότητας των ομάδων 1...2...3 ακολουθεί τη φορά των δεικτών του ρολογιού (δεξιόστροφη) ή την αντίθετη (αριστερόστροφη) φορά
4. Δεξιόστροφη = *R* και Αριστερόστροφη = *S*

Περιστρέψτε



1...2...3 ακολουθεί την αντίθετη (αριστερόστροφη) φορά των δεικτών του ρολογιού: S



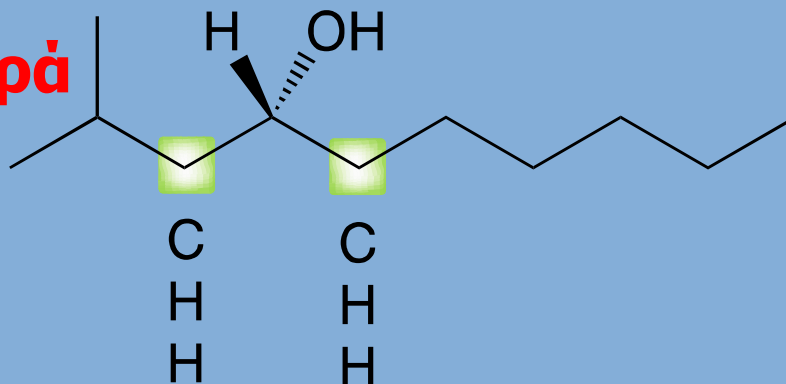
Αριστερόστροφη = S



Καθορισμός προτεραιότητας των τεσσάρων ομάδων

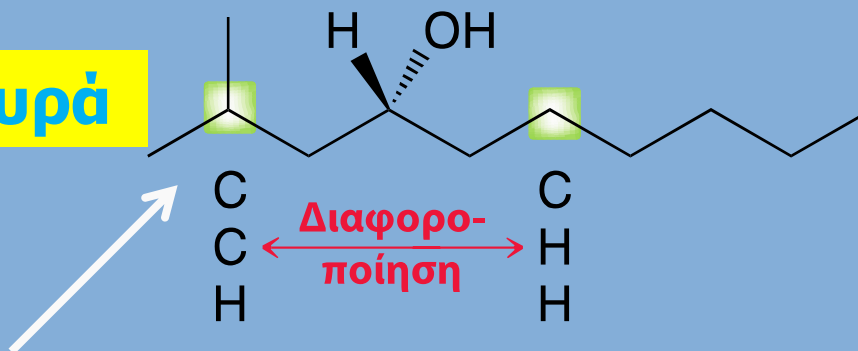
Όταν οι ομάδες που είναι συνδεδεμένες σε ένα χειρόμορφο κέντρο είναι όμοιες, μπορεί να είναι δύσκολο να καθοριστεί η σειρά προτεραιότητάς τους.

Πρώτη πλευρά



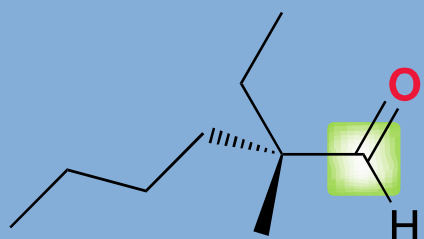
Ισοπαλία

Δεύτερη πλευρά



Προτεραιότητα

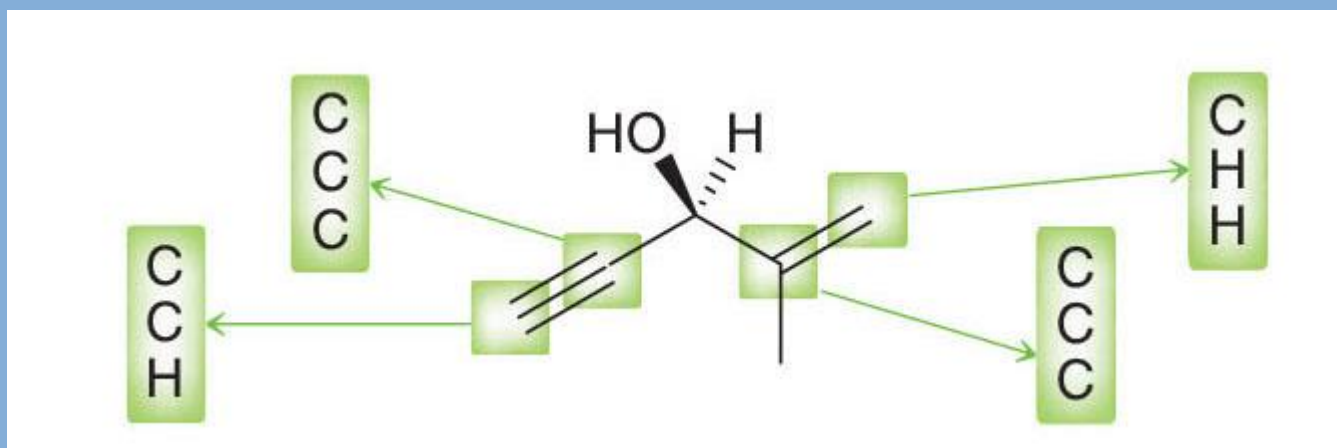
Κατά τον καθορισμό των προτεραιοτήτων στο σύστημα Cahn, Ingold και Prelog, οι διπλοί δεσμοί θεωρούνται ως δύο ξεχωριστοί απλοί δεσμοί.



Η κατάταξη για αυτό το άτομο άνθρακα είναι



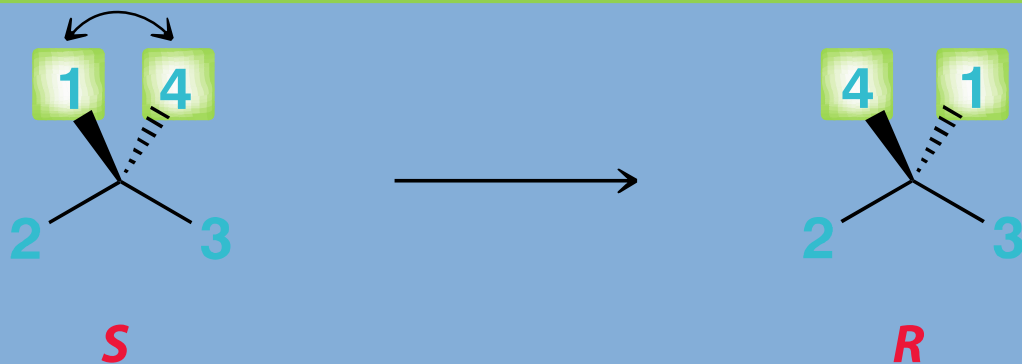
Το άτομο του οξυγόνου καταγράφεται εις διπλούν



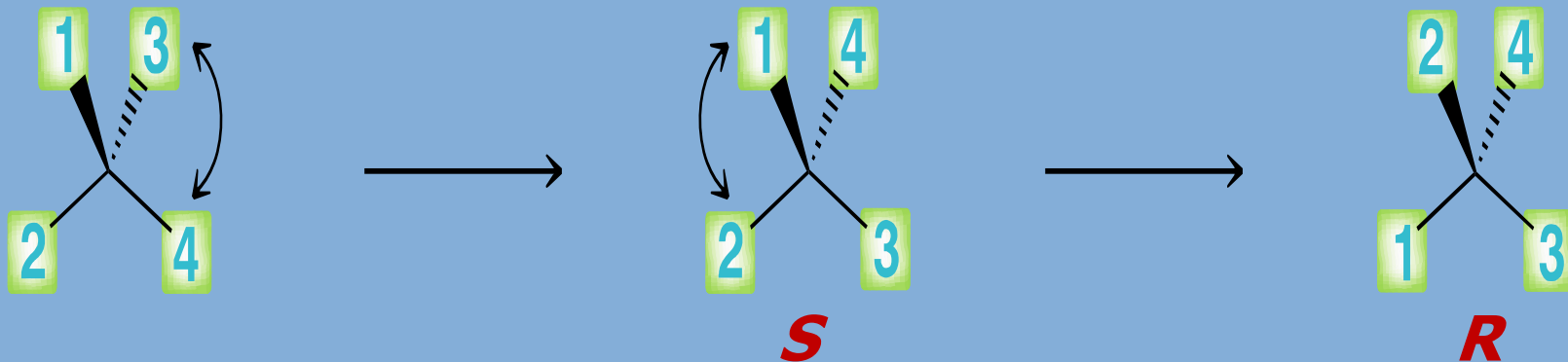
Περιστροφή του μορίου

Για ευκολία περιστροφής του μορίου στο χώρο:

Η εναλλαγή δύο ομάδων σε ένα χειρόμορφο κέντρο θα αναστρέψει την απεικόνιση.

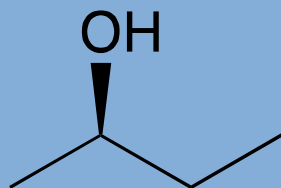


Η εναλλαγή δύο ομάδων για δεύτερη φορά θα αλλάξει και θα επαναφέρει την αρχική απεικόνιση.

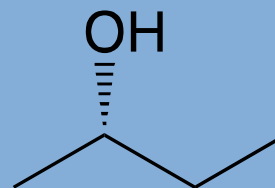


Καθορισμός της απεικόνισης στην ονοματολογία IUPAC

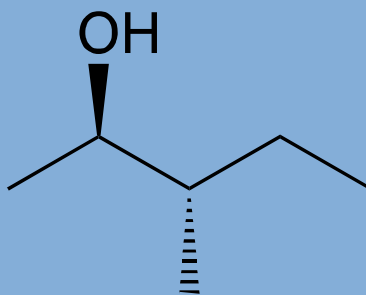
Η *R* ή *S* απεικόνιση χρησιμοποιείται στο όνομα κατά IUPAC ενός μορίου για να το διακρίνει από το εναντιομερές του.



(R)-2-Βουτανόλη



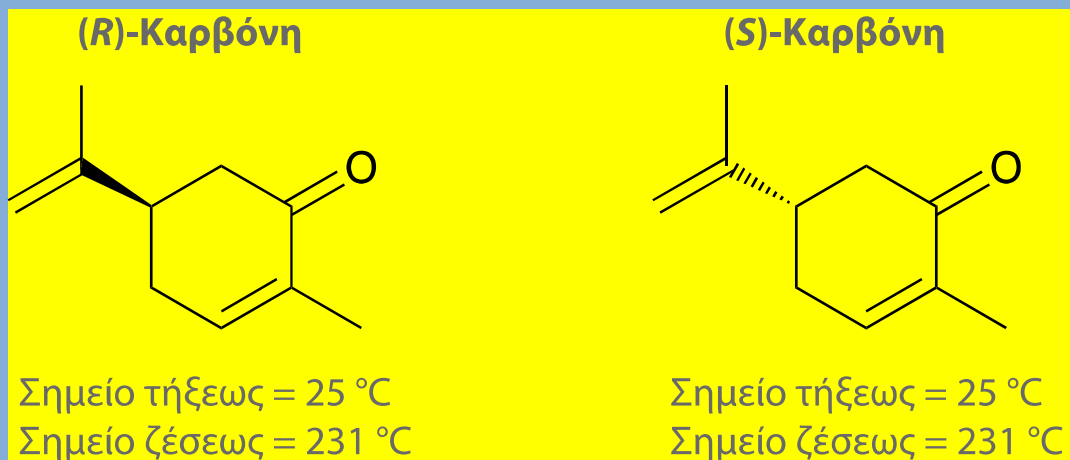
(S)-2-Βουτανόλη



(2R,3S)-3-Μεθυλο-2-πεντανόλη

Οπτική ενεργότητα

Τα εναντιομερή παρουσιάζουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες.

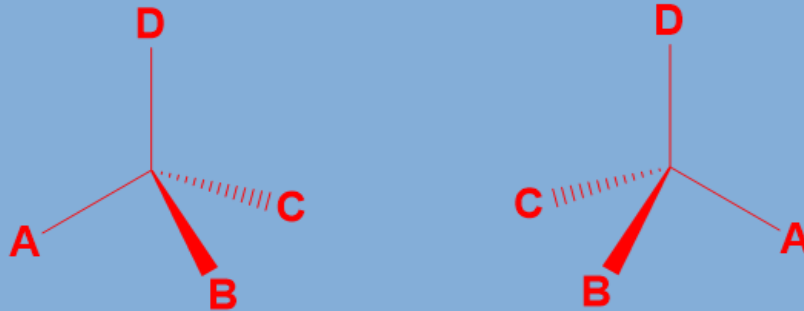


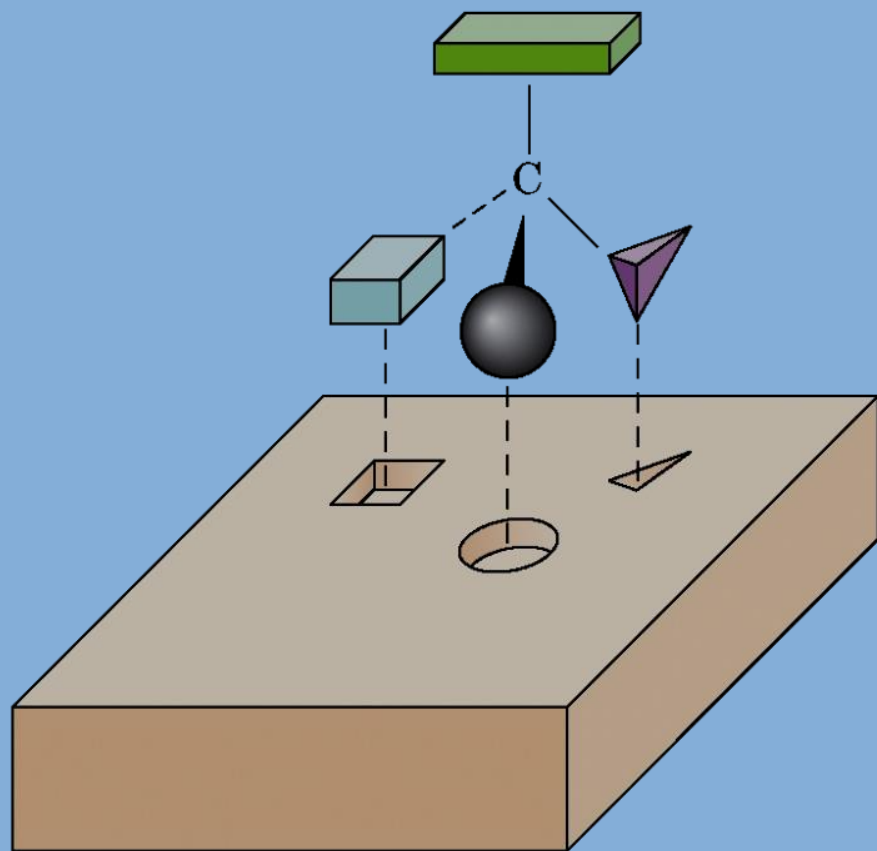
Τα εναντιομερή παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά, όταν εκτίθενται σε πολωμένο φως.

Τα εναντιομερή έχουν αντίθετες απεικονίσεις (*R* έναντι *S*), κι έτσι θα στρέφουν το πολωμένο στο επίπεδο φως σε αντίθετες κατευθύνσεις.

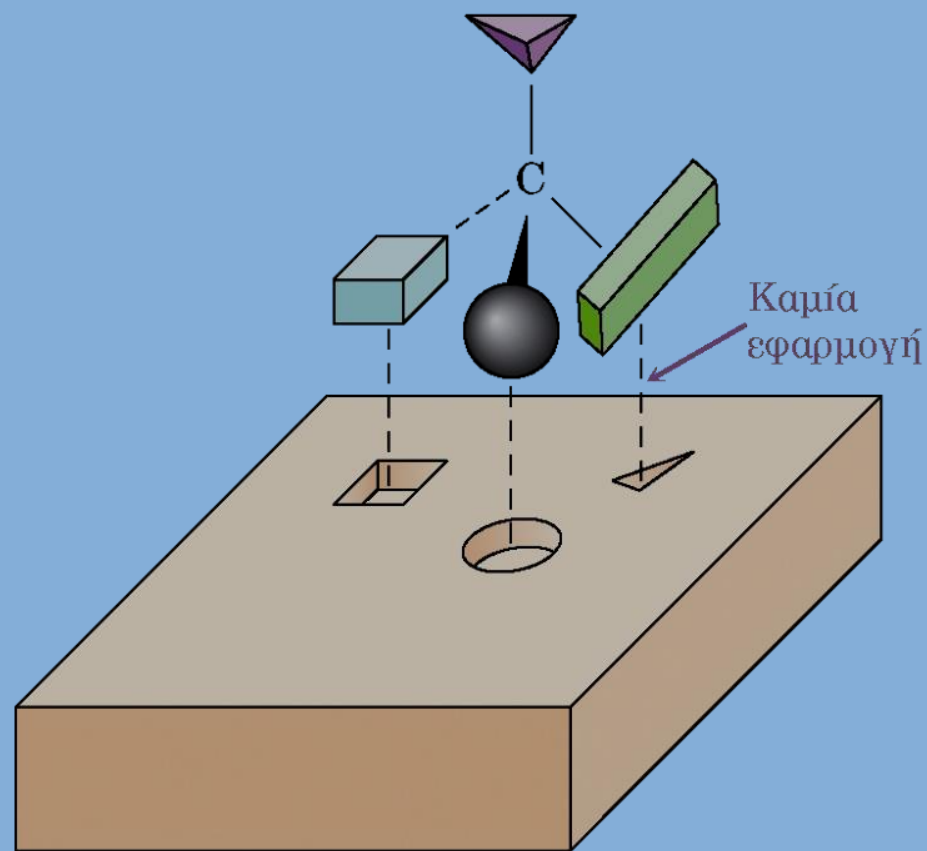
Εναντιομέρεια (Οπτική Ισομέρεια)

- Τα εναντιομερή είναι ισομερή με τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες πλην εκείνης που αφορά τη **γωνία στροφής**
- Πρέπει να υπάρχει άτομο C με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες: **ασύμμετρο** άτομο C
- Εμφανίζεται σχέση ειδώλου-αντικειμένου





(α)

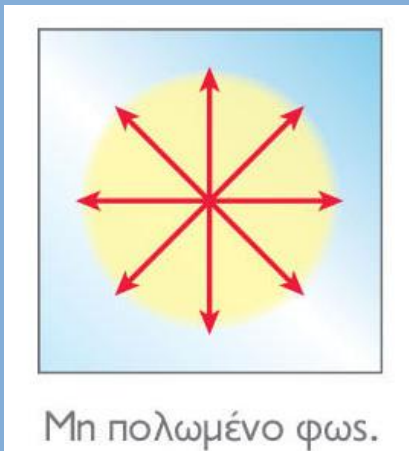
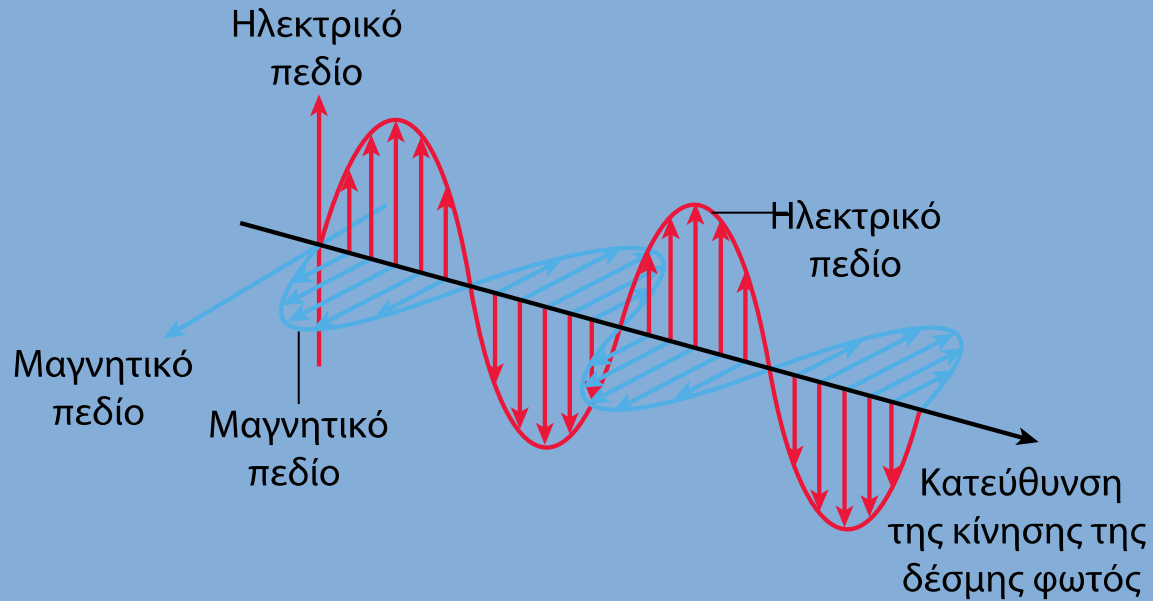


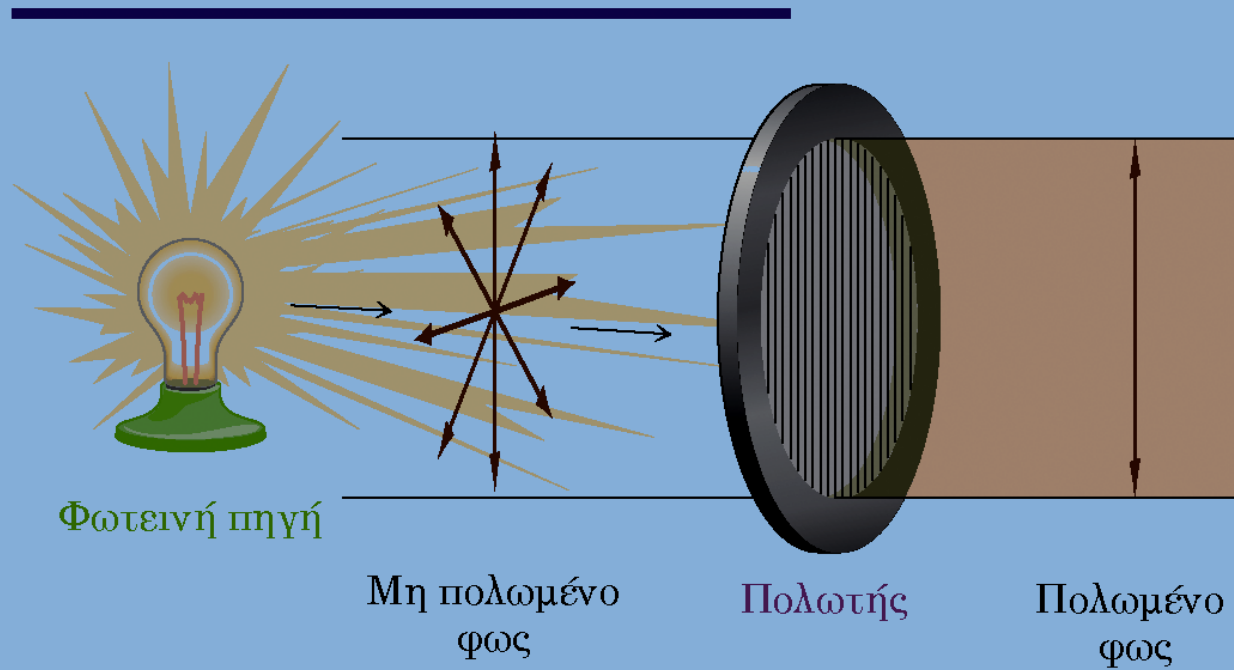
(β)

Καμία
εφαρμογή

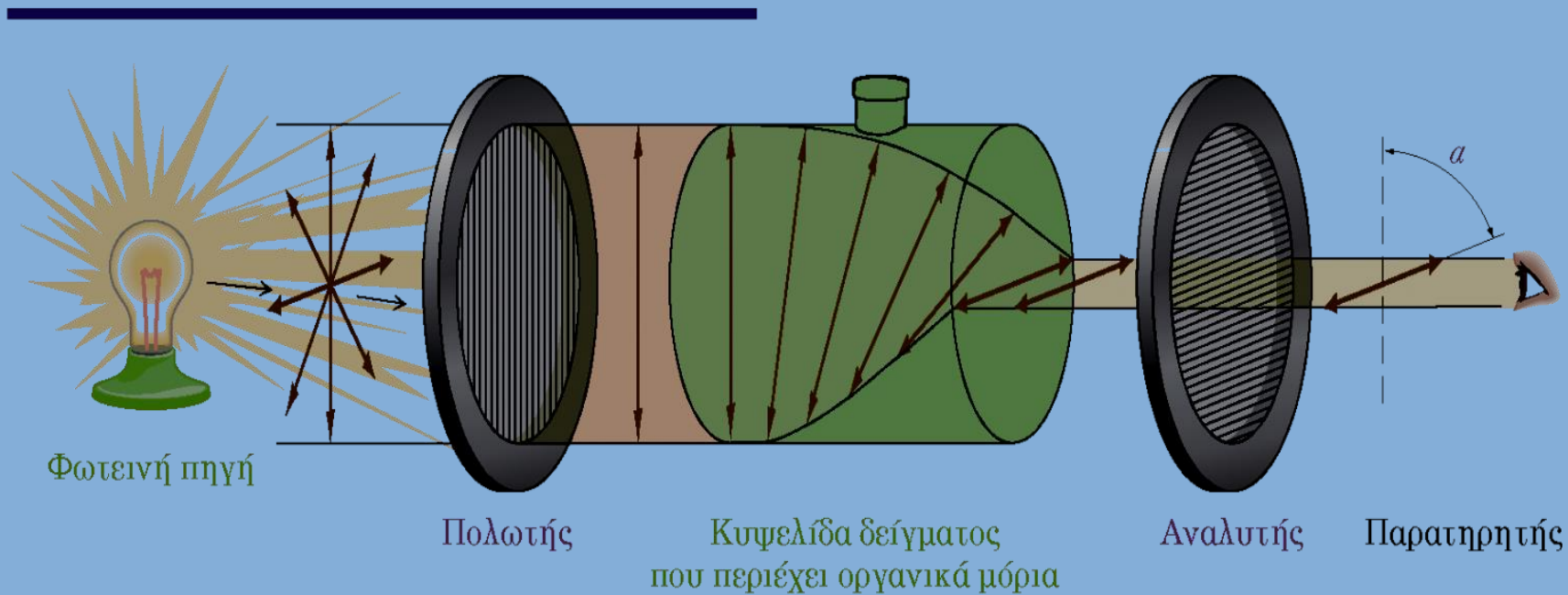
(α) Το ένα εναντιομερές εφαρμόζει ακριβώς στη θέση κάποιου χειρόμορφου υποδοχέα, ώστε να εκδηλώνει τη βιολογική του δράση, ενώ (β) το άλλο εναντιομερές δεν εφαρμόζει στον ίδιο υποδοχέα.

Πολωμένο στο επίπεδο φως





Πολωμένο στο επίπεδο φως. Η ταλάντωση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου συντελείται σε ένα μόνον επίπεδο.



Σχήμα 9.6 Σχηματική αναπαράσταση ενός πολωσιμέτρου. Το πολωμένο στο επίπεδο φως διέρχεται από ένα διάλυμα οπτικώς ενεργών μορίων, το οποίο στρέφει το επίπεδο της πόλωσης.

το (+) εναντιομερές στρέφει το επίπεδο της πόλωση προς τα **δεξιά**
το (-) εναντιομερές στρέφει το επίπεδο της πόλωση προς τα **αριστερά**

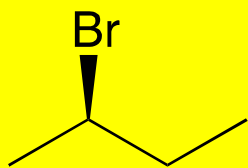
- Τα εναντιομερή θα στρέφουν το επίπεδο του φωτός σε ίσους βαθμούς αλλά προς αντίθετες κατευθύνσεις.
- Ο βαθμός στον οποίο στρέφεται το φως εξαρτάται από τη συγκέντρωση του δείγματος και το μήκος της διαδρομής του φωτός.
- Οι τυπικές μετρήσεις της ειδικής στροφής λαμβάνονται με 1 gram ένωσης διαλυμένης σε 1 mL διαλύματος, και μήκος διαδρομής του φωτός 1 dm.

$$\text{Ειδική στροφή} = [\alpha] = \frac{\alpha}{c \times l}$$

- Η θερμοκρασία και το μήκος κύματος του φωτός μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη στροφή και πρέπει να καταγράφονται με τη διεξαγωγή ειδικών μετρήσεων

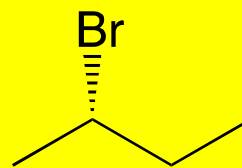
$$[\alpha]_{\lambda}^T$$

- Ας θεωρήσουμε τα εναντιομερή του 2-βρωμοβουτανίου:



(*R*)-2-Βρωμοβουτάνιο

$$[\alpha]_D^{20} = -23,1$$

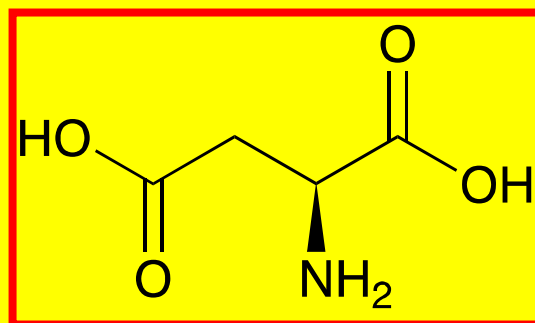


(*S*)-2-Βρωμοβουτάνιο

$$[\alpha]_D^{20} = +23,1$$

- Τα *R* και *S* αναφέρονται στην απεικόνιση του κέντρου χειρομορφίας
- Τα πρόσημα (+) και (-) αναφέρονται στην κατεύθυνση στροφής του επιπέδου του φωτός
- Η οπτική ενεργότητα μετρήθηκε στα 589 nm, τιμή η οποία αντιστοιχεί στη γραμμή D του μήκος κύματος του νατρίου

- Δεν υπάρχει σχέση μεταξύ της απεικόνισης *R/S* και της κατεύθυνσης στροφής του φωτός (+/-).
- Το κέντρο χειρομορφίας παρακάτω πρέπει να χαρακτηριστεί ως *S*.
- Εφόσον οι δεσμοί του δεν αναδιατάσσονται, η απεικόνισή του ΔΕΝ ΜΠΟΡΕΙ να αλλάξει.

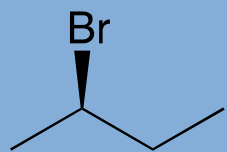


- Είναι αριστερόστροφη (-) στους 20°C, ενώ στους 100°C, είναι δεξιόστροφη (+)

Το μέγεθος και η κατεύθυνση της ειδικής στροφής δεν μπορεί να προβλεφθεί από τη δομή ή την απεικόνιση του χειρόμορφου μορίου. Μπορεί ΜΟΝΟ να προσδιοριστεί πειραματικά

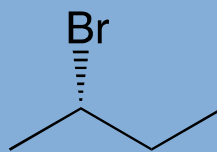
Η ειδική στροφή ενός **ρακεμικού μείγματος** είναι μηδέν.

Για άνισες ποσότητες εναντιομερών, η **εναντιομερική περίσσεια (% ee)** μπορεί να προσδιοριστεί από την ειδική στροφή.



(*R*)-2-Βρωμοβουτάνιο

$$[\alpha]_D^{20} = -23,1$$



(*S*)-2-Βρωμοβουτάνιο

$$[\alpha]_D^{20} = +23,1$$

Μίγμα 70% *R* και 30% *S* έχει εναντιομερική περίσσεια 70-30 = 40%.

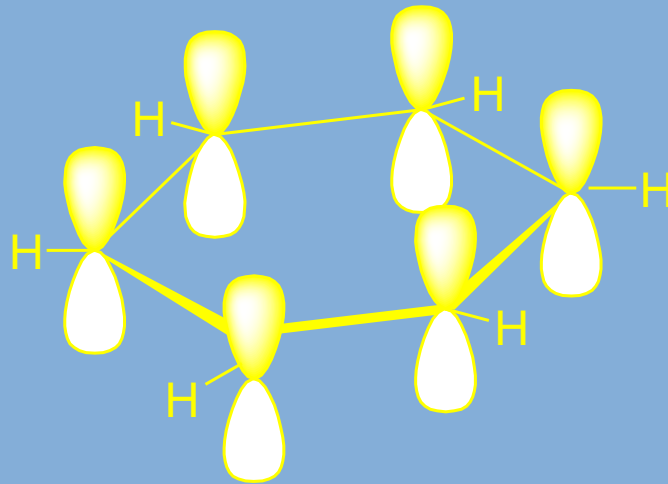
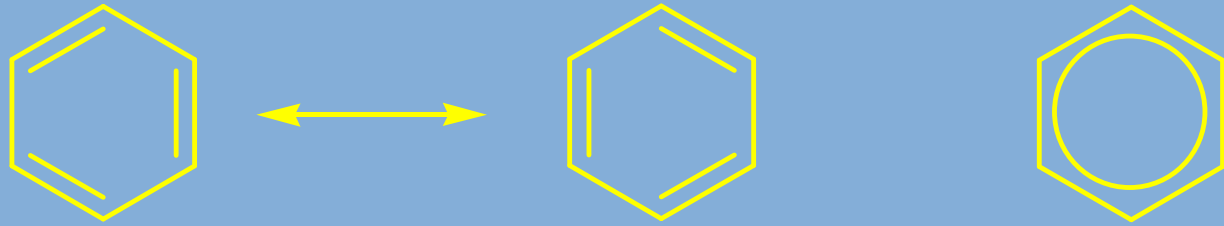
$$\% ee = \frac{|\text{παρατηρούμενη } \alpha|}{|\alpha \text{ του καθαρού εναντιομερούς}|} \times 100\%$$

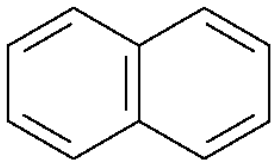
$$\% ee = \frac{+4.6}{+23.1} \times 100\% = 20\%$$

Εναντιομερική περίσσεια.

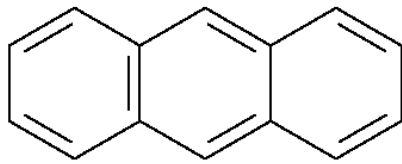
**Αρωματικότητα
&
Αρωματικές Ενώσεις**

βενζόλιο

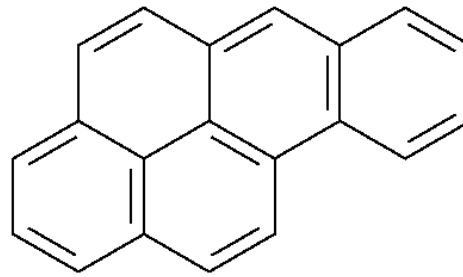




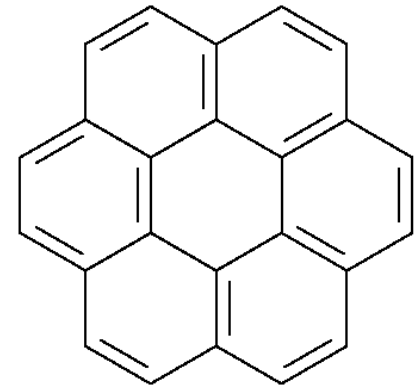
Ναφθαλένιο



Ανθρακένιο

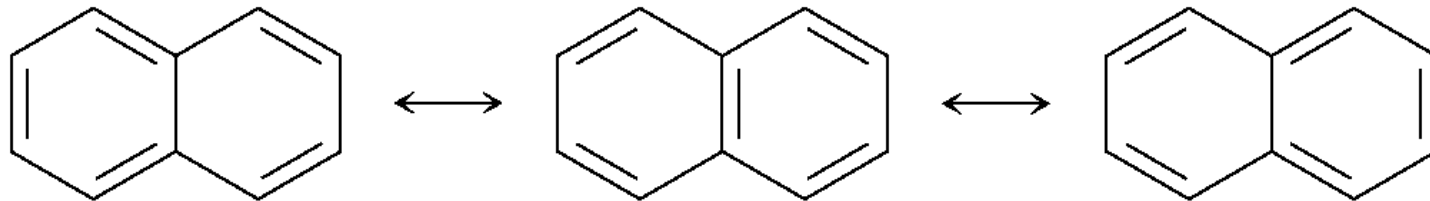


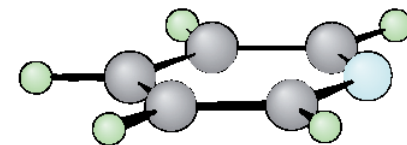
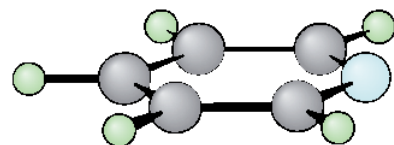
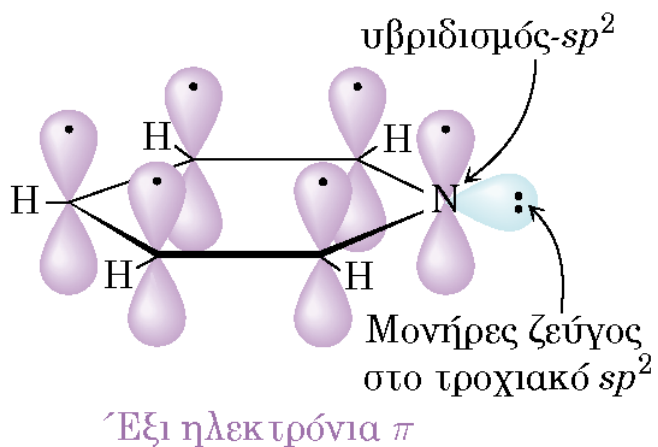
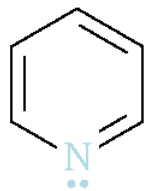
Βενζο[α]πυρένιο



Κορονένιο

δομές συντονισμού:





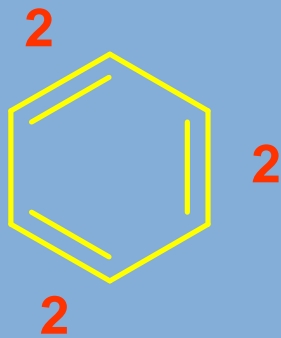
Στερεοσκοπική άποψη

Στην πυριδίνη, μια αρωματική ετεροκυκλική ένωση, η διάταξη των ηλεκτρονίων π είναι παρόμοια με του βενζολίου.

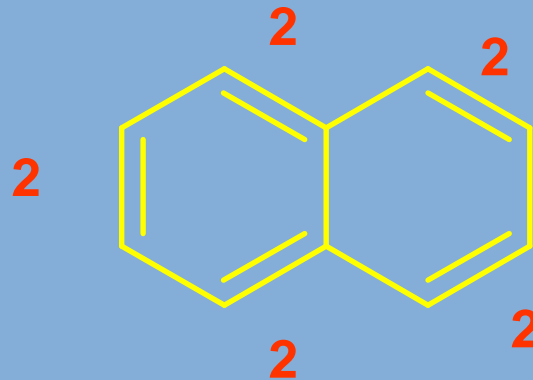
Κανόνας Hückel

Οι **αρωματικές ενώσεις** είναι ακόρεστα κυκλικά συστήματα, τα οποία έχουν:

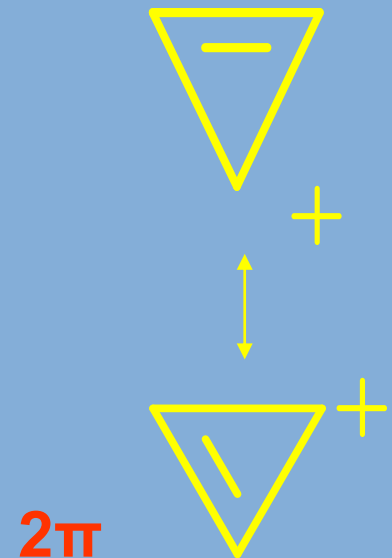
- επίπεδο δακτύλιο,
- συζυγιακούς διπλούς δεσμούς,
- αριθμό π ηλεκτρονίων $4n + 2$, όπου $n = 0, 1, 2, 3 \dots$



6π



10π

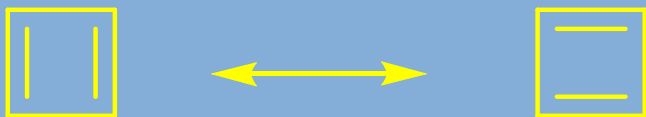


2π

Οι αντι-αρωματικές ενώσεις είναι ακόρεστα κυκλικά συστήματα, τα οποία έχουν:

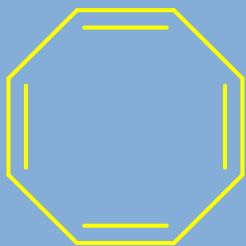
- επίπεδο δακτύλιο,
- συζυγιακούς διπλούς δεσμούς,
- αριθμό n ηλεκτρονίων $4n$, όπου $n = 0, 1, 2, 3 \dots$



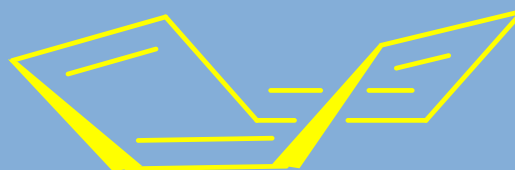


κυκλοβουταδιένιο

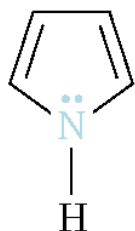
ασταθές μη απομονώσιμο



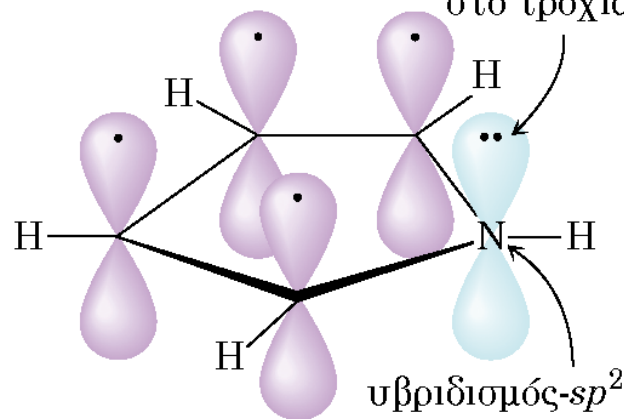
κυκλοοκτατετραένιο



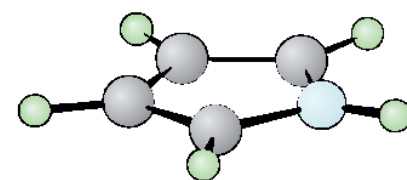
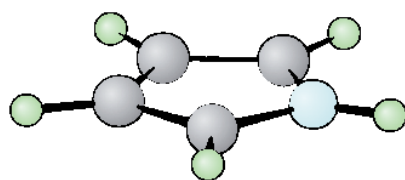
σταθερό μόριο
συμπεριφέρεται
ως αλκένιο



Μονήρες ζεύγος
ηλεκτρονίων
στο τροχιακό p

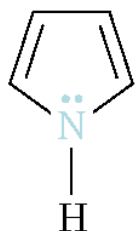


Έξι ηλεκτρόνια π

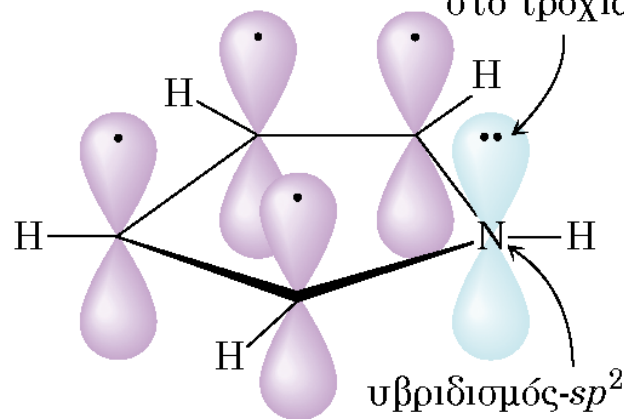


Στερεοσκοπική άποψη

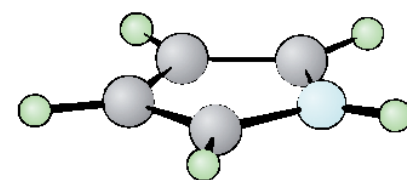
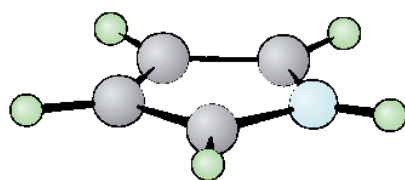
Στο πυρρόλιο, μια αρωματική ετεροκυκλική ένωση με πενταμελή δακτύλιο, η διάταξη των ηλεκτρονίων π είναι παρόμοια με του κυκλοπενταδιενυλικού ανιόντος.



Μονήρες ζεύγος
ηλεκτρονίων
στο τροχιακό p



Έξι ηλεκτρόνια π



Στερεοσκοπική άποψη

Στο πυρρόλιο, μια αρωματική ετεροκυκλική ένωση με πενταμελή δακτύλιο, η διάταξη των ηλεκτρονίων π είναι παρόμοια με του κυκλοπενταδιενυλικού ανιόντος.