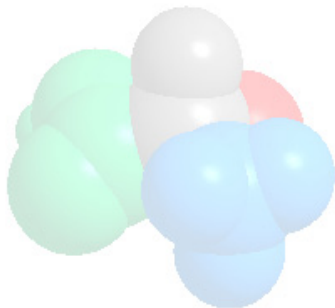




# Στερεοχημεία

## Οπτική ενεργότητα

Χειρομορφία – Εναντιομέρεια – Στερεοαπεικόνιση –  
Διαστερεομερή – Μεσο-ενώσεις – Ρακεμικά μίγματα



Αυτά τα δύο μοριακά  
μοντέλα του γαλακτικού  
οξέος  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$   
είναι εναντιομερή, δηλαδή  
αποτελούν κατοπτρικά  
είδωλα αλλά δεν  
συμπίπτουν.



**Σημείωση:** Η οπτική ενεργότητα οφείλεται στην ασύμμετρη δομή των μορίων ορισμένων οργανικών ενώσεων. Προσεγγίζεται μέσω της παρουσίασης της χειρομορφίας, εναντιομέρειας, στερεοαπεικόνισης των μορίων και της αναφοράς σε διαστερεομερή, μεσο-ενώσεις, ρακεμικά μίγματα.

## 1. Οπτική ενεργότητα

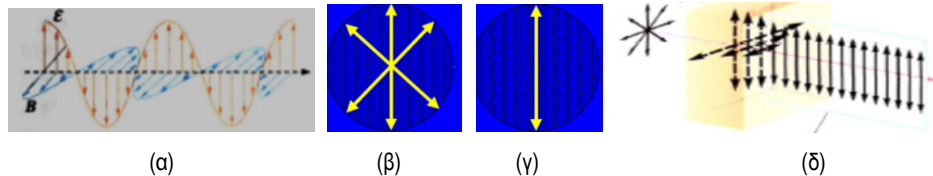
### Jean Baptiste Biot

Ο Jean Baptiste Biot (1774-1862) γεννήθηκε στο Παρίσι. Το 1815 έδειξε ότι πολωμένο φως, όταν διέρχεται από μια οργανική ουσία, θα μπορούσε να περιστρέφεται δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα, ανάλογα με τον οπτικό άξονα του υλικού. Σε πείραμά του έπιασε φωτιά, σχεδόν κάηκε το κτίσμα της εκκλησίας όπου πειραματιζόταν.

Η διδακτική προσέγγιση της «Οπτικής ενεργότητας» ξεκινά με μία μικρή ιστορική αναδρομή στην Γαλλία, στο πρώτο μισό του 19ου αιώνα (1815 Biot, 1848 Pasteur). Μελετάται το φαινόμενο και οι παράγοντες που το επηρεάζουν. Ακολουθεί σταδιακή εμβάθυνση και παρουσίαση της πορείας της νεώτερης επιστημονικής σκέψης. Στόχος η εξήγηση και η ανακάλυψη των αιτίων της εμφάνισης της οπτικής ενεργότητας μέσω της μελέτης της χειρομορφίας, της εναντιομέρειας, των στερεογονικών κέντρων, με την συνεισφορά της στερεοαπεικόνισης των οπτικώς ενεργών μορίων. Ολοκληρώνεται με αναφορά σε διαστερομερή, μεσο-ενώσεις, ρακεμικά μίγματα, χειρόμορφα φάρμακα.

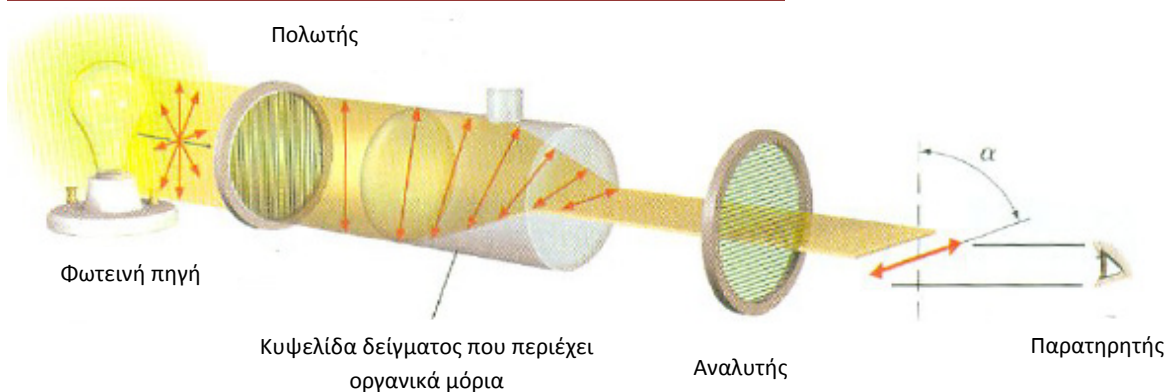
**Σχήματα 1.** (α) Στιγμιότυπο ηλεκτρομαγνητικού κύματος-φωτός. (β) Το μη πολωμένο φως αποτελείται από πολλές ακτίνες που δονούνται σε διάφορα επίπεδα. (γ) Το πολωμένο στο επίπεδο φως αποτελείται μόνο από εκείνες που δονούνται στο ίδιο επίπεδο. (δ) Φυσικό φως διέρχεται από πολωτικό φίλτρο: δημιουργία πολωμένου στο κάθετο επίπεδο φωτός.

Ο Γάλλος επιστήμονας Jean Baptiste Biot ήταν φυσικός και μελετούσε τη φύση του πολωμένου στο επίπεδο φωτός. Τι σημαίνει όμως «πολωμένο στο επίπεδο φως»; Μια δέσμη φωτός αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα, τα οποία ταλαντώνονται σε άπειρο αριθμό επιπέδων, κάθετων προς τη διεύθυνση διάδοσης του φωτός. Όταν, όμως, μια δέσμη φωτός διέλθει από μια συσκευή, που καλείται *πολωτής*, ουσιαστικά διέρχονται μόνο τα κύματα που ταλαντώνονται σε ένα και *μοναδικό* επίπεδο και το φως αυτό ονομάζεται *πολωμένο στο επίπεδο φως*. Τα κύματα του φωτός σε όλα τα άλλα επίπεδα παρεμποδίζονται πλήρως.



Ο Βίο έκανε την πολύ σημαντική παρατήρηση: Όταν μια δέσμη πολωμένου στο επίπεδο φωτός διέλθει από ένα διάλυμα ορισμένων οργανικών μορίων, όπως η ζάχαρη ή η καμφορά, το επίπεδο της πόλωσης *στρέφεται*. Αυτή την ιδιότητα δεν την εκδηλώνουν όλες οι οργανικές ουσίες, παρά μόνον αυτές που ονομάζονται **οπτικά ενεργές**. Η στροφή είναι δυνατό να μετρηθεί με το *πολωσίμετρο* (Σχήμα 9.2).

Η ιδιότητα του μέσου να στρέφει το επίπεδο πόλωσης της επίπεδα πολωμένης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζεται **οπτική ενεργότητα**.



**Σχήμα 2.** Σχηματική αναπαράσταση ενός πολωσιμέτρου. Το πολωμένο στο επίπεδο φως διέρχεται από ένα διάλυμα οπτικώς ενεργών μορίων, το οποίο στρέφει το επίπεδο της πόλωσης.

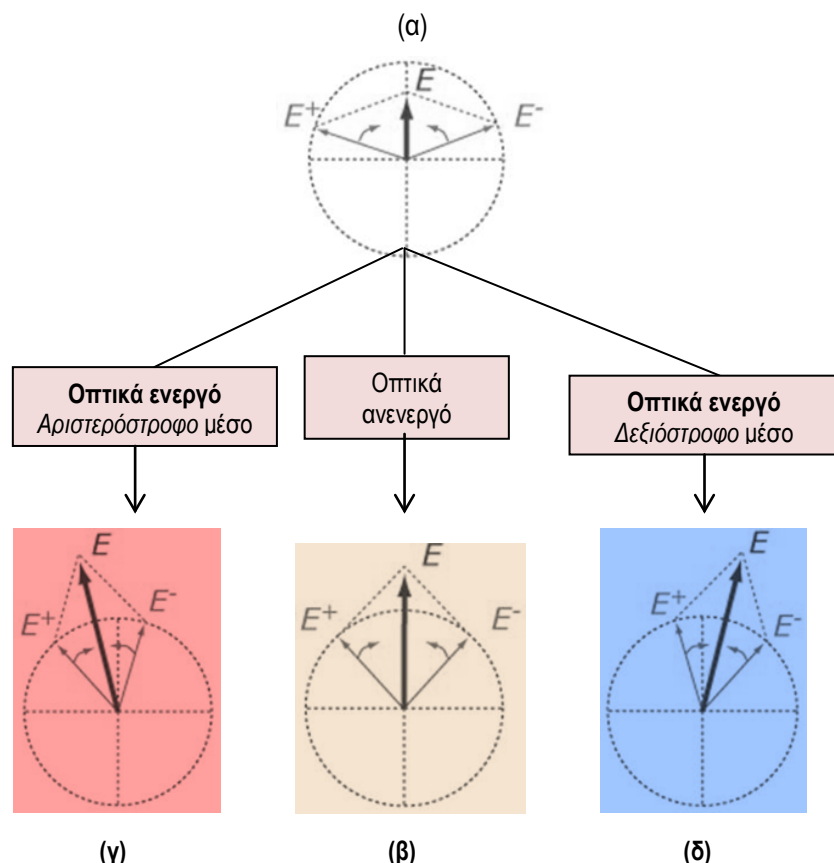
Όταν πολωμένο στο επίπεδο φως διέλθει από μια κυψελίδα που περιέχει διάλυμα μιας οπτικά ενεργής οργανικής ένωσης, τότε παρατηρείται στροφή του επιπέδου της πόλωσης. Στη συνέχεια, το φως διέρχεται από έναν δεύτερο πολωτή, ο οποίος ονομάζεται *αναλυτής*. Περιστρέφοντας τον αναλυτή έως ότου το πολωμένο φως διέλθει από αυτόν, μπορούμε να προσδιορίσουμε το νέο επίπεδο της πόλωσης και, επομένως, να μετρήσουμε τη στροφή που προκάλεσε η οπτικά ενεργή ουσία. Το μέγεθος της στροφής συμβολίζεται με το γράμμα  $\alpha$  και εκφράζεται σε μοίρες. Προσδιορίζεται επίσης και η διεύθυνσή της.

Ορισμένα οπτικώς ενεργά μόρια στρέφουν το πολωμένο φως προς τα αριστερά, (αντίθετα προς τη φορά των δεικτών του ρολογιού), και καλούνται **αριστερόστροφα (levorotatory)**, ενώ άλλα το στρέφουν προς τα δεξιά, (κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού), και καλούνται **δεξιόστροφα (dextrorotatory)**.

Η στροφή προς τα αριστερά συμβολίζεται με το πρόσημο πλην (-), ενώ η στροφή προς τα δεξιά με το πρόσημο συν (+). Για παράδειγμα, η (-)-μορφίνη είναι αριστερόστροφη και η (+)-σακχαρόζη δεξιόστροφη.

*Πώς εξηγούνται όμως τα παραπάνω;* Η πόλωση της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται με την υπέρθεση δύο ακτινοβολιών κυκλικά-πολωμένων ίσης συχνότητας. Τα διανύσματα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου  $E^+$  και  $E^-$  περιστρέφονται δεξιόστροφα και αριστερόστροφα αντίστοιχα. Έτσι, το διάνυσμα  $E$  του ηλεκτρικού πεδίου της υπέρθεσής τους πάλλεται σε επίπεδο που περιέχει την ευθεία διάδοσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3,α.

**Σχήματα 3.** Το επίπεδο πόλωσης της επίπεδα πολωμένης ακτινοβολίας. (α) Πριν την διάδοσή της σε κάποιο μέσο, (β) Μετά την διάδοσή της σε οπτικά ανενεργό μέσο, (γ) Μετά την διάδοσή της σε οπτικά ενεργό, αριστερόστροφο μέσο, (δ) Μετά την διάδοσή της σε οπτικά ενεργό, δεξιόστροφο μέσο



Όταν η ακτινοβολία διέρχεται από ένα οπτικά ενεργό μέσο ο δείκτης διάθλασης για τις δύο συνιστώσες κυκλικά-πολωμένες ακτινοβολίες είναι διαφορετικός και η μία διαδίδεται με μεγαλύτερη ταχύτητα από την άλλη. Αν  $n^+ > n^-$ , κατά τον έξοδο της ακτινοβολίας από το μέσο το  $E^+$  έχει διαγράψει μεγαλύτερη γωνία από το  $E^-$ . Άρα

το  $E$  πάλλεται σε επίπεδο που έχει στραφεί προς τα δεξιά κατά μία γωνία  $\Delta\theta > 0$  και το μέσο καλείται *δεξιόστροφο* (Σχήμα 3,δ)

Αντίθετα, αν  $n^- > n^+$ , κατά τον έξοδο της ακτινοβολίας από το μέσο το  $E^-$  έχει διαγράψει μεγαλύτερη γωνία από το  $E^+$  και έτσι το  $E$  πάλλεται σε επίπεδο που έχει στραφεί προς τα αριστερά κατά μία γωνία  $\Delta\theta < 0$  και το μέσο καλείται *αριστερόστροφο* (Σχήμα 3,γ)

Αν η ακτινοβολία διέρχεται από ένα οπτικά ανενεργό μέσο ο δείκτης διάθλασης για τις δύο κυκλικά-πολωμένες ακτινοβολίες είναι ο ίδιος ( $n^+ = n^-$ ) και διαδίδονται με ίση ταχύτητα. Έτσι, κατά τον έξοδο της ακτινοβολίας από το μέσο τα  $E^+$  και  $E^-$  έχουν διαγράψει ίσες γωνίες και το  $E$  πάλλεται στο ίδιο επίπεδο και η γωνία  $\Delta\theta = 0$ . (Σχήμα 3,β)

## 2. Ειδική στροφή

Το μέγεθος της στροφής, που μετριέται με το πολωσίμετρο, εξαρτάται από τον αριθμό (δηλ. από τη συγκέντρωση) των οπτικά ενεργών μορίων που συναντά η δέσμη φωτός. Όσο περισσότερα μόρια συναντά το φως τόσο μεγαλύτερη η παρατηρούμενη στροφή. Έτσι, το μέγεθος της στροφής εξαρτάται από δύο παράγοντες: τη συγκέντρωση του δείγματος και το μήκος της κυψελίδας του δείγματος. Εάν διπλασιάσουμε τη συγκέντρωση του δείγματος, διπλασιάζεται και η μετρούμενη στροφή. Αντίστοιχα, εάν διατηρήσουμε σταθερή τη συγκέντρωση και διπλασιάσουμε το μήκος της κυψελίδας, τότε πάλι διπλασιάζεται η μετρούμενη στροφή. Το μέγεθος της στροφής εξαρτάται επίσης από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός.

Για να μπορούμε να χρησιμοποιούμε τη μετρούμενη οπτική στροφή συγκριτικά, θα πρέπει να ισχύουν κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων δεδομένες συνθήκες.

Ως **ειδική στροφή**,  $[\alpha]_D$  μιας ένωσης ορίζεται η παρατηρούμενη στροφή, όταν το μήκος κύματος του φωτός είναι 589 nm, το μήκος της κυψελίδας του δείγματος  $l$  είναι 1 δεκατόμετρο (1 dm = 10 cm) και η συγκέντρωση του δείγματος  $C$  είναι 1 g/ml. (Φως μήκους κύματος 589 nm που αποκαλείται γραμμή D νατρίου. Πρόκειται για το κίτρινο φως που εκπέμπουν οι κοινές λάμπες νατρίου, 1 nm =  $10^{-9}$ m.)

$$[\alpha]_D = \frac{\text{Παρατηρούμενη στροφή (σε μοίρες)}}{\text{Μήκος κυψελίδας, } l \text{ (dm)} \times \text{Συγκέντρωση, } C \text{ (g/ml)}} = \frac{\alpha}{l \times C}$$

Όταν οι μετρήσεις της οπτικής στροφής πραγματοποιούνται με αυτόν τον πρότυπο τρόπο, η ειδική στροφή,  $[\alpha]_D$  είναι μια φυσική σταθερά, χαρακτηριστική για μια δεδομένη οπτικώς ενεργή ένωση. Μερικά παραδείγματα παρατίθενται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1. Ειδική στροφή μερικών οργανικών μορίων**

Ένωση	$[\alpha]_D$ (μοίρες)	Ένωση	$[\alpha]_D$ (μοίρες)
Πενικιλίνη V	+223	Χοληστερόλη	-31,5

Σακχαρόζη	+66,47	Μορφίνη	-132
Καμφορά	+44,26	Κοκαΐνη	-16
Χλωροφόρμιο	0	Οξικό οξύ	0

### 3. Η ανακάλυψη των εναντιομερών από τον Παστέρ

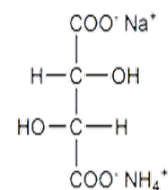
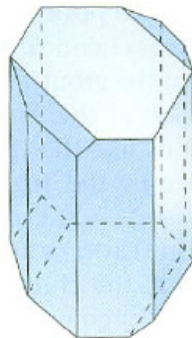
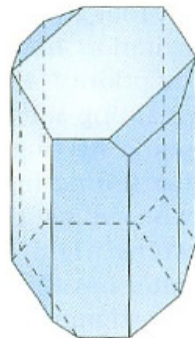
Louis Pasteur (1822-1895).

Ο Louis Pasteur (1822-1895). γεννήθηκε στην πόλη Dole της Γαλλίας. Η ανακάλυψη των εναντιομερών του τρυγικού οξέος έγινε μόνο 1 χρόνο μετά την αποφοίτησή του από το Ecole Normale Supérieure στην ηλικία των 25 ετών. Είναι γνωστός για τμηλέτες του στην βακτηριολογία, καθώς και την ανακάλυψη των εμβολίων για τον άνθρακα και την λύσσα.

Μετά την ανακάλυψη της οπτικής ενεργότητας από τον Βίot, το 1848 ο Louis Pasteur παρατήρησε ότι κατά την ανακρυστάλλωση ενός διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης σε μετά νατρίου και αμμωνίου άλατα του τρυγικού οξέος, ( $\Theta < 28^\circ\text{C}$ ), καθίζησαν δύο διακριτά είδη κρυστάλλων. Οι δύο μορφές κρυστάλλων είχαν μεταξύ τους σχέση ειδώλου-αντικειμένου, δηλαδή σχετίζονταν μεταξύ τους όπως το δεξί χέρι με το αριστερό.

Με χρήση ειδικών λαβίδων, προσεκτικά, ο Pasteur, κατάφερε να διαχωρίσει τις δύο μορφές κρυστάλλων, τους «δεξιόχειρους» και τους «αριστερόχειρους», όπως είναι αυτοί που απεικονίζονται στο Σχήμα 4. Αν και το αρχικό δείγμα (ένα μίγμα 50:50 «δεξιόχειρων» και «αριστερόχειρων» κρυστάλλων), δεν ήταν οπτικώς ενεργό, **διαλύματα κρυστάλλων της μιας ή της άλλης μορφής ήταν οπτικώς ενεργά, και η ειδική στροφή τους είχε ίδιο μέγεθος, αλλά αντίθετο πρόσημο.**

**Σχήμα 4.** Απεικονίσεις των μετά νατρίου και αμμωνίου κρυστάλλων του τρυγικού οξέος, από τα σχεδιαγράμματα του ίδιου του Pasteur. Ο ένας κρύσταλλος είναι δεξιόχειρας κι ο άλλος αριστερόχειρας.



Τρυγικό άλας μετά νατρίου και αμμωνίου

Ο Pasteur είχε προηγηθεί επιστημονικά της εποχής του. Χωρίς ακόμη να έχει διατυπωθεί η δομική θεωρία, ερμήνευσε τα αποτελέσματά του, τουλάχιστον όσον αφορά τα ίδια τα μόρια, λέγοντας ότι: «Δεν υπάρχει αμφιβολία πως στο δεξιόστροφο τρυγικό οξύ επικρατεί μια ασύμμετρη διάταξη, που δεν συμπίπτει με το κατοπτρικό της είδωλο. Τα άτομα δε του αριστερόστροφου τρυγικού οξέος, παρουσιάζουν την αντίστροφη ακριβώς ασύμμετρη διάταξη.» Οι συλλογισμοί του για τη δυνατότητα ύπαρξης ασυμμετρίας στο άτομο του άνθρακα θεμελιώθηκαν 25 χρόνια μετά.

Σήμερα, θα λέγαμε ότι ο Pasteur **ανακάλυψε το φαινόμενο της εναντιομέρειας**. Τα εναντιομερή άλατα του τρυγικού οξέος, που ονομάζονται επίσης **οπτικά ισομερή**, έχουν ταυτόσημες φυσικές ιδιότητες, όπως το ίδιο σημείο ζέσεως, το



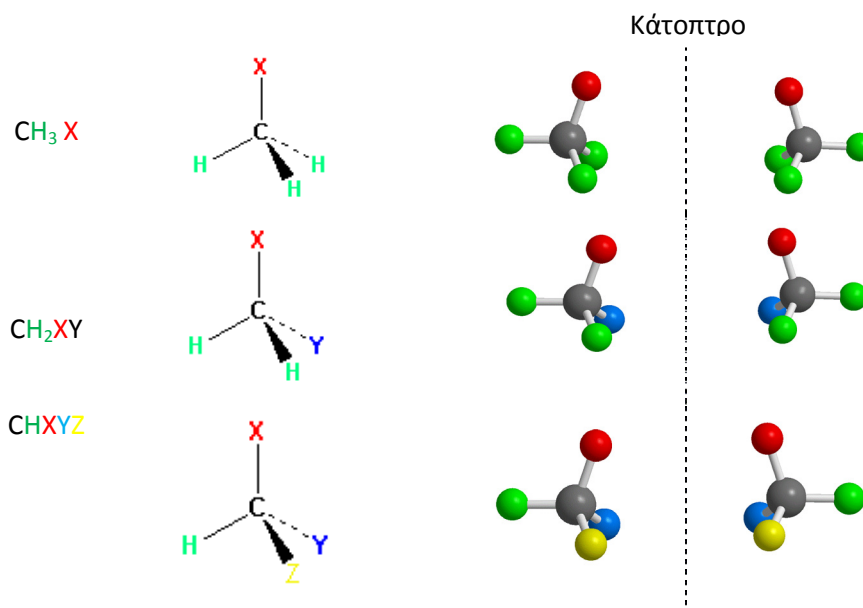
ίδιο σημείο τήξεως, αλλά διαφέρουν όσον αφορά την αλληλεπίδρασή τους με το πολωμένο στο επίπεδο φως, δηλαδή την οπτική τους ενεργότητα.

Μια οπτικά ενεργή ουσία απαντάται σε δύο μορφές που καλούνται εναντιομερή. Τα μόριά τους έχουν σχέση αντικειμένου – κατοπτρικού ειδώλου και στρέφουν το επίπεδο της επίπεδα-πολωμένης ακτινοβολίας κατά ίσες αλλά αντίθετες γωνίες.

#### 4. Εναντιομερή και ο τετραεδρικός άνθρακας

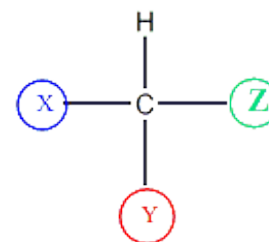
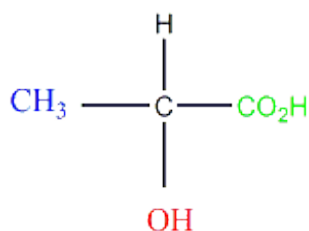
Ας στραφούμε προς την νεώτερη επιστημονική σκέψη που ακολούθησε και προσπάθησε να εξηγήσει τις ανακαλύψεις των Biot και Pasteur. Ας κοιτάξουμε τα μόρια με γενικό τύπο  $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{XY}$ , και  $\text{CHXYZ}$ , που απεικονίζονται στο Σχήμα 5. Στα αριστερά παρατίθενται αυτά τα τρία μόρια, ενώ στα δεξιά αντανakλάται το κατοπτρικό τους είδωλο. Τα μόρια  $\text{CH}_3\text{X}$  και  $\text{CH}_2\text{XY}$  είναι πανομοιότυπα, ταυτίζονται, με το είδωλό τους, άρα δεν εμφανίζουν χειρικότητα (σχέση δεξιού-αριστερού χεριού). Το μοριακό μοντέλο κάθε μορίου όπως και του ειδώλου του συμπίπτουν πλήρως. Αντιθέτως το  $\text{CHXYZ}$  δεν ταυτίζεται, με το είδωλό του. Ένα μοντέλο του μορίου αυτού δεν συμπίπτει με το μοντέλο του ειδώλου του όπως το αριστερό χέρι δεν συμπίπτει με το δεξιό.

**Σχήμα 5.** Τετραεδρικά άτομα άνθρακα και τα κατοπτρικά τους είδωλα. Μόρια του τύπου  $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{XY}$  είναι ταυτόσημα με τα κατοπτρικά τους είδωλα, ενώ για το μόριο  $\text{CHXYZ}$  δεν ισχύει αυτό. Το μόριο  $\text{CHXYZ}$  σχετίζεται με το κατοπτρικό του είδωλο, ακριβώς όπως το δεξιό χέρι με το αριστερό.



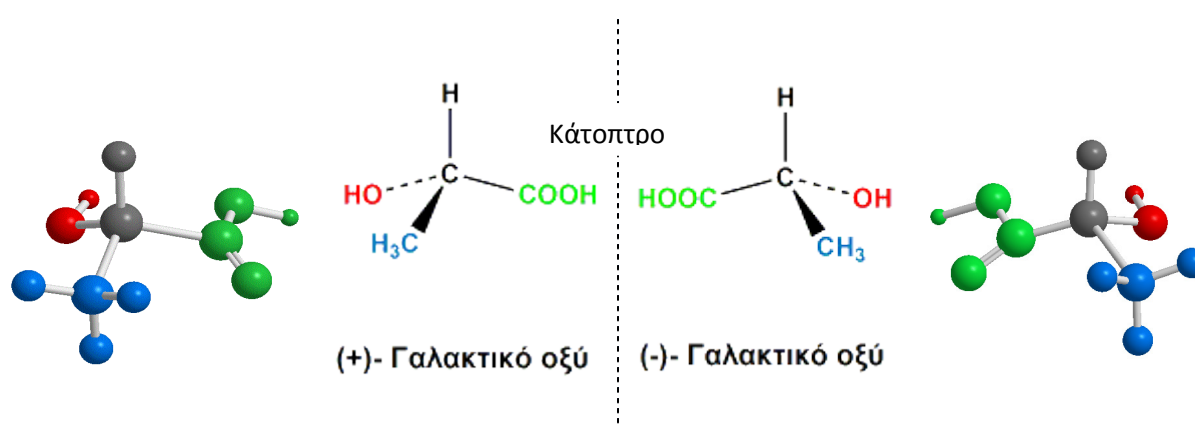
Ένα μόριο που **δεν είναι πανομοιότυπο** με το κατοπτρικό είδωλό του αποτελεί μια ειδική κατηγορία **στερεοϊσομερών**. Καλείται **εναντιομερές** (ενάντιο και μέρος-αντίθετο).

Για εναντιομερή σχετίζονται μεταξύ τους όπως το δεξιό χέρι με το αριστερό και δημιουργούνται κάθε φορά που ένας τετραεδρικός άνθρακας συνδέεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες (χωρίς απαραίτητα ο ένας από αυτούς να είναι H).



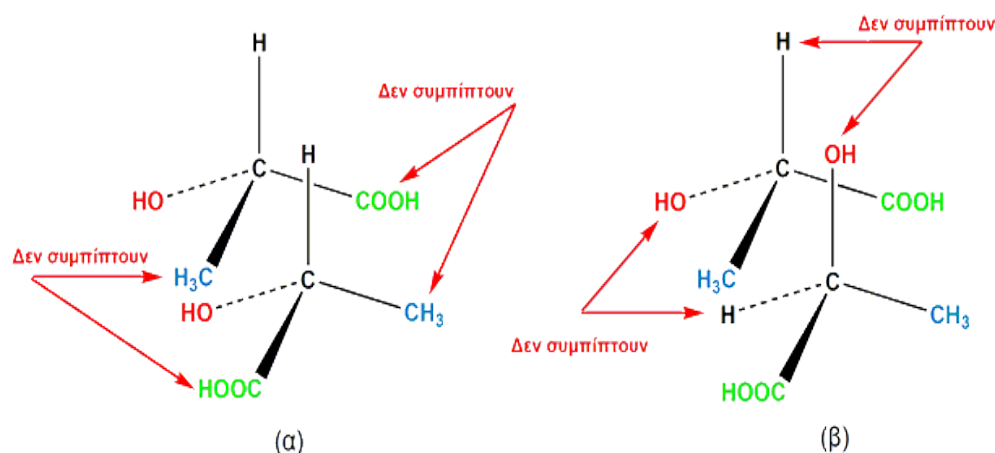
### Γαλακτικό οξύ: ένα μόριο με γενικό τύπο CHXYZ

Για παράδειγμα, το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυπροπανοϊκό οξύ) απαντά με τη μορφή ζεύγους εναντιομερών, διότι διαθέτει τέσσερις διαφορετικές ομάδες (-H, -OH, -CH<sub>3</sub>, -COOH) συνδεδεμένες με το κεντρικό άτομο του άνθρακα.



Τα εναντιομερή ονομάζονται (+)-Γαλακτικό οξύ και (-)-Γαλακτικό οξύ. Και τα δύο βρίσκονται στο ξινόγαλα, αλλά μόνο το (+) εναντιομερές παρουσιάζεται στον μυϊκό ιστό. Όσο και να προσπαθήσει κάποιος, δεν θα καταφέρει να κάνει τα μόρια του (+) γαλακτικού οξέος και του (-)-γαλακτικού οξέος να συμπίψουν. Τα δύο συγκεκριμένα μόρια δεν είναι πανομοιότυπα, κάτι που φαίνεται και στο Σχήμα 6. Αν συμπίψουν δύο ομάδες, π.χ. οι -H και -COOH, τότε οι άλλες δύο ομάδες δεν θα συμπίψουν.

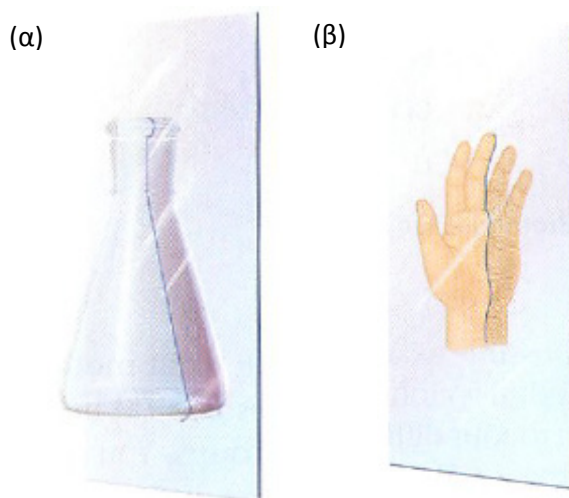
**Σχήμα 6.** Προσπάθειες σύμπτωσης των δύο κατοπτρικών μορφών του Γαλακτικού οξέος: (α) όταν Οι υποκαταστάτες -H και -OH συμπίψουν, οι υποκαταστάτες -COOH και -CH<sub>3</sub> δεν συμπίψουν· (β) όταν οι -COOH και -CH<sub>3</sub> συμπίψουν οι -H και -OH δεν συμπίψουν. Τα μόρια δεν είναι πανομοιότυπα, όπως και αν προσανατολισθούν.



## 5. Το αίτιο της χειρικότητας στα μόρια: χειρόμορφία

Χειρικά ή χειρόμορφα καλούνται τα μόρια που δεν ταυτίζονται με τα κατοπτρικά τους είδωλα και απαντούν με δύο εναντιομερείς μορφές. Αν τοποθετηθεί ένα χειρόμορφο μόριο πάνω στο είδωλό του (εναντιομερές) δεν είναι δυνατόν να συμπίψουν όλες οι ομάδες. Μια χημική ουσία είναι οπτικά ενεργή όταν το μόριό της δεν συμπίπτει με το κατοπτρικό του είδωλο.

**Σχήμα 7.** Η έννοια του επιπέδου συμμετρίας. Ένα αντικείμενο όπως η φιάλη (α) διαθέτει επίπεδο συμμετρίας, το οποίο την τέμνει σε δύο τμήματα, που έχουν μεταξύ τους σχέση κατοπτρικών ειδώλων. Ένα αντικείμενο όπως το χέρι (β) δεν διαθέτει επίπεδο συμμετρίας. Το δεξιό «μισό» ενός χεριού δεν αποτελεί κατοπτρικό είδωλο του αριστερού.



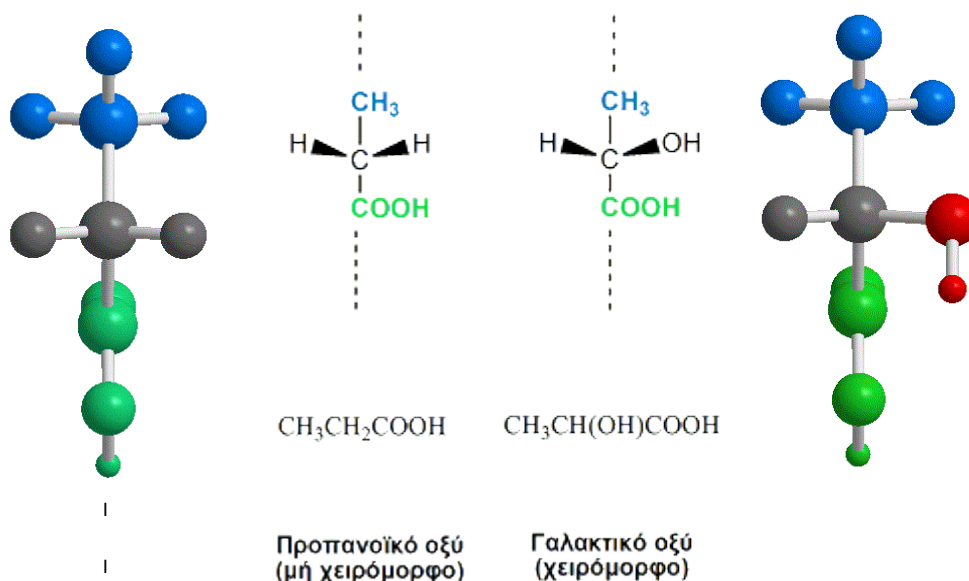
Ένα μόριο που διαθέτει κάποιο επίπεδο συμμετρίας σε οποιαδήποτε από τις πιθανές διαμορφώσεις του, θα πρέπει να είναι πανομοιότυπο με το είδωλό του και άρα είναι **μη χειρόμορφο ή αχειρόμορφο**.

Έτσι, το προπανοϊκό οξύ διαθέτει επίπεδο συμμετρίας, όταν προσανατολιστεί κατάλληλα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8, και επομένως είναι μη χειρόμορφο, ενώ το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυπροπανοϊκό οξύ) δεν διαθέτει επίπεδο συμμετρίας, άρα είναι χειρόμορφο.

**Σχήμα 8.** Το μόριο του μη χειρόμορφου προπανοϊκού οξέος, σε σύγκριση με το μόριο του χειρόμορφου γαλακτικού οξέος. Το προπανοϊκό οξύ διαθέτει ένα επίπεδο συμμετρίας, το οποίο καθιστά τη μια πλευρά του μορίου κατοπτρικό είδωλο της άλλης. Αντίθετα, το γαλακτικό οξύ δεν διαθέτει ένα, τέτοιο επίπεδο συμμετρίας.

			ΟΧΙ
			Επίπεδο
	Επίπεδο συμμετρίας	ΟΧΙ	συμμετρίας
		Επίπεδο	
		συμμετρίας	

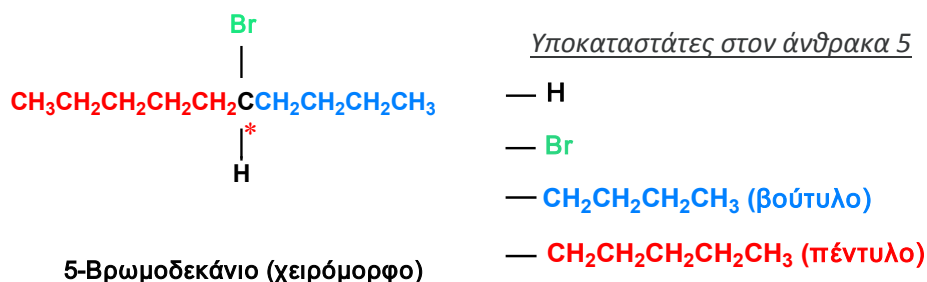




Ο συνηθέστερος λόγος (αν και όχι ο μοναδικός), στον οποίο οφείλεται η χειρομορφία στα οργανικά μόρια, είναι η παρουσία ενός ατόμου άνθρακα, που συνδέεται με τέσσερις διαφορετικές ομάδες, όπως π.χ. στο κεντρικό άτομο του άνθρακα στο γαλακτικό οξύ. Η χειρομορφία είναι ιδιότητα που αφορά ολόκληρο το μόριο.

Τέτοιου είδους άνθρακες καλούνται ασύμμετρα κέντρα ή **στερεογονικά κέντρα**. Το στερεογονικό κέντρο αποτελεί το **αίτιο της χειρομορφίας**.

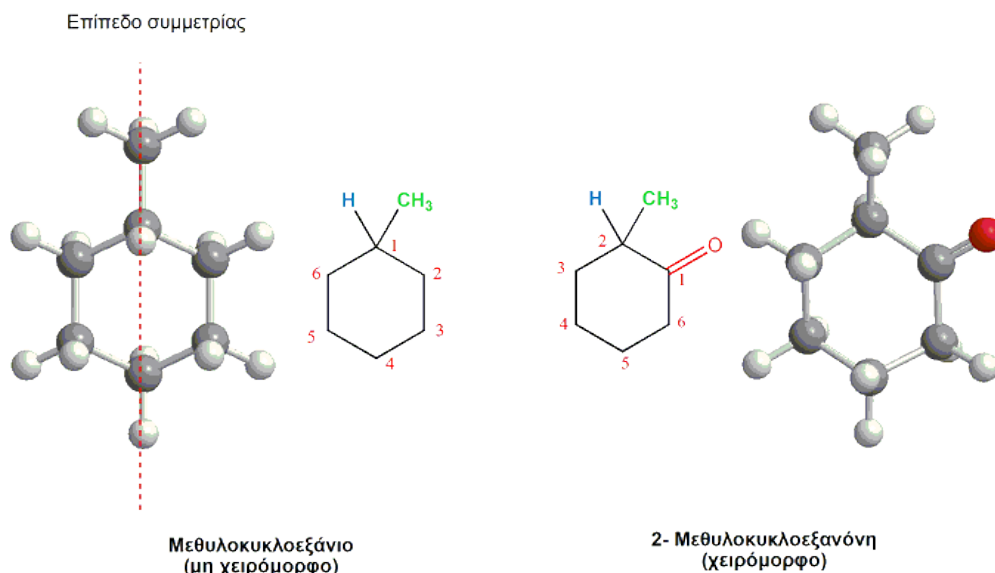
Ο εντοπισμός στερεογονικών κέντρων σε ένα περίπλοκο μόριο απαιτεί εξάσκηση, διότι η ύπαρξη τεσσάρων διαφορετικών ομάδων, δεσμικά συνδεδεμένων με έναν συγκεκριμένο άνθρακα, δεν είναι πάντοτε προφανής. Η διαφοροποίηση των υποκαταστατών δεν εμφανίζεται υποχρεωτικά δίπλα στο στερεογονικό κέντρο.



Για παράδειγμα, το 5-βρωμοδεκάνιο είναι χειρόμορφο μόριο, γιατί τέσσερις διαφορετικές ομάδες συνδέονται με τον στερεογονικό άνθρακα C5 (επισημαίνεται με αστερίσκο). Ένας βούτυλο υποκαταστάτης είναι παρόμοιος με έναν πέντυλο υποκαταστάτη, αλλά όχι ταυτόσημος. Η διαφοροποίησή τους είναι φανερή σε απόσταση τεσσάρων ατόμων άνθρακα από το στερεογονικό κέντρο.

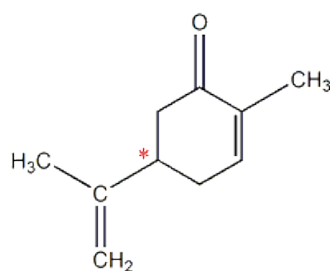
Μελετούμε το μεθυλοκυκλοεξάνιο και τη 2-μεθυλοκυκλοεξανόνη, για να διαπιστώσουμε αν κάποιο από τα δύο μόρια είναι χειρόμορφο. Το μεθυλοκυκλοεξάνιο είναι μη χειρόμορφο, γιατί κανένα άτομο άνθρακα του μορίου δεν συνδέεται με τέσσερις διαφορετικές ομάδες. Μπορούμε αμέσως να εξαιρέσουμε όλους τους άνθρακες των  $-\text{CH}_2$  και  $-\text{CH}_3$ . Πώς θα χαρακτηρίζαμε, όμως, τον C1, που ανήκει στο δακτύλιο; Το

άτομο άνθρακα C1 συνδέεται με μια ομάδα  $-CH_3$ , με ένα άτομο  $-H$  και με τους άνθρακες C2 και C6 του δακτυλίου. Οι άνθρακες C2 και C6, ωστόσο, όπως και οι άνθρακες C3 και C5, είναι ισοδύναμοι. Ο «υποκαταστάτης» C6-C5-C4 είναι ισοδύναμος με τον C2-C3-C4, και έτσι το μεθυλοκυκλοεξανίο είναι μη χειρόμορφο. Ένας άλλος τρόπος είναι να διαπιστώσουμε την ύπαρξη ενός επιπέδου συμμετρίας στο μόριο του μεθυλοκυκλοεξανίου, που διέρχεται από τη μεθυλομάδα και τους άνθρακες C1 και C4 του δακτυλίου. Η κατασκευή ενός μοριακού μοντέλου διευκολύνει τη διάκρισή του.

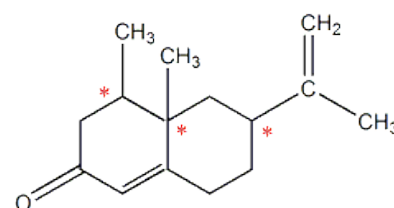


Το μόριο της 2-μεθυλοκυκλοεξανόνης δεν διαθέτει κάποιο επίπεδο συμμετρίας και είναι χειρόμορφο, γιατί ο C2 είναι συνδεδεμένος με τέσσερις διαφορετικές ομάδες: μια ομάδα  $-CH_3$ , ένα άτομο  $-H$ , μια ομάδα  $-COCH_2$  του δακτυλίου (C1) και μια ομάδα  $-CH_2CH_2$  του δακτυλίου (C3).

Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά ακόμα παραδείγματα χειρόμορφων μορίων. Επαληθεύστε ότι τα κέντρα που υποδεικνύονται με αστερίσκο είναι στερεογονικά. (οι άνθρακες  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$ ,  $C=O$  και  $C=C$  δεν αποτελούν στερεογονικά κέντρα).



Καρβόνη  
(αιθέριο έλαιο του δυόσμου)



Νουτκατόνη  
(αιθέριο έλαιο του γκρέιπφρουτ)

## ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

### Σχεδιάζοντας την τρισδιάστατη δομή χειρόμορφου μορίου

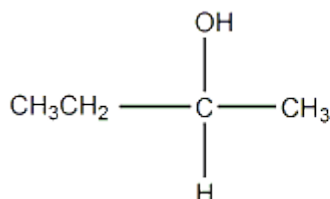
Σχεδίασε την δομή μιας χειρόμορφης αλκοόλης

#### Στρατηγική

Μία αλκοόλη είναι ένωση που περιέχει την χαρακτηριστική ομάδα  $-OH$ . Για να κατασκευάσουμε μία χειρόμορφη αλκοόλη χρειάζεται να έχουμε τέσσερις διαφορετικές

ομάδες συνδεδεμένες σε ένα μόνο άτομο άνθρακα, όπως,  $-H$ ,  $-OH$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ .

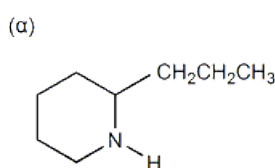
### Επίλυση



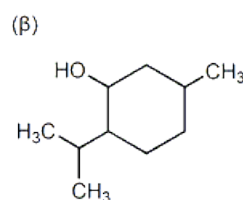
2-Βουτανόλη  
(χειρόμορφο)

### Πρόβλημα 1

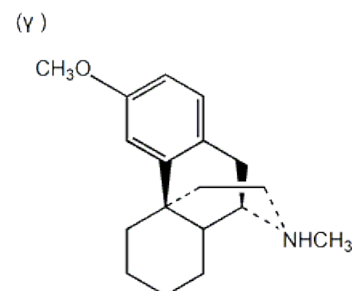
Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις είναι χειρόμορφες; Για να διευκολυνθείτε, κατασκευάστε μοριακά μοντέλα.



Κωνεΐνη  
(από το δηλητήριο κώνειο)



Μεντόλη  
(γευστικός παραγόντας)



Δεξτρομεθορφάνιο  
(αντιβηχικό)

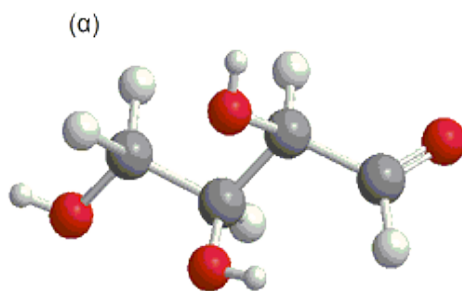
### Πρόβλημα 2

Ποια από τα παρακάτω αντικείμενα είναι χειρόμορφα;

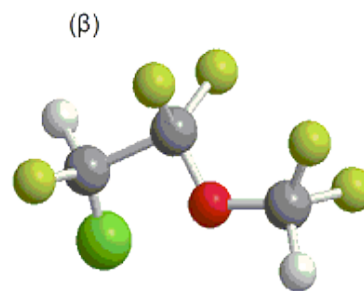
- (α) Ένα κατσαβίδι (β) Μια βίδα  
(γ) Ένα υπόδημα (δ) Ένα σφυρί

### Πρόβλημα 3

Ταυτοποιείστε τα στερεογονικά κέντρα στα κάτωθι μόρια (κιτρινοπράσινο=Cl, κίτρινο=F).



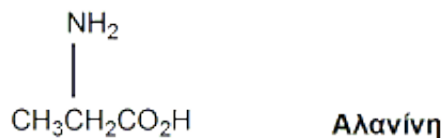
Θρεόζη  
(σάκχαρο)



Ινφλουρένιο  
(αναισθητικό)

### Πρόβλημα 4

Η αλανίνη, ένα αμινοξύ που απαντά στις πρωτεΐνες, είναι χειρόμορφη. Σχεδιάστε τα δύο εναντιομερή της αλανίνης, κατά τον καθιερωμένο τρόπο στερεοαπεικόνισης, με διακεκομμένες και έντονες γραμμές.

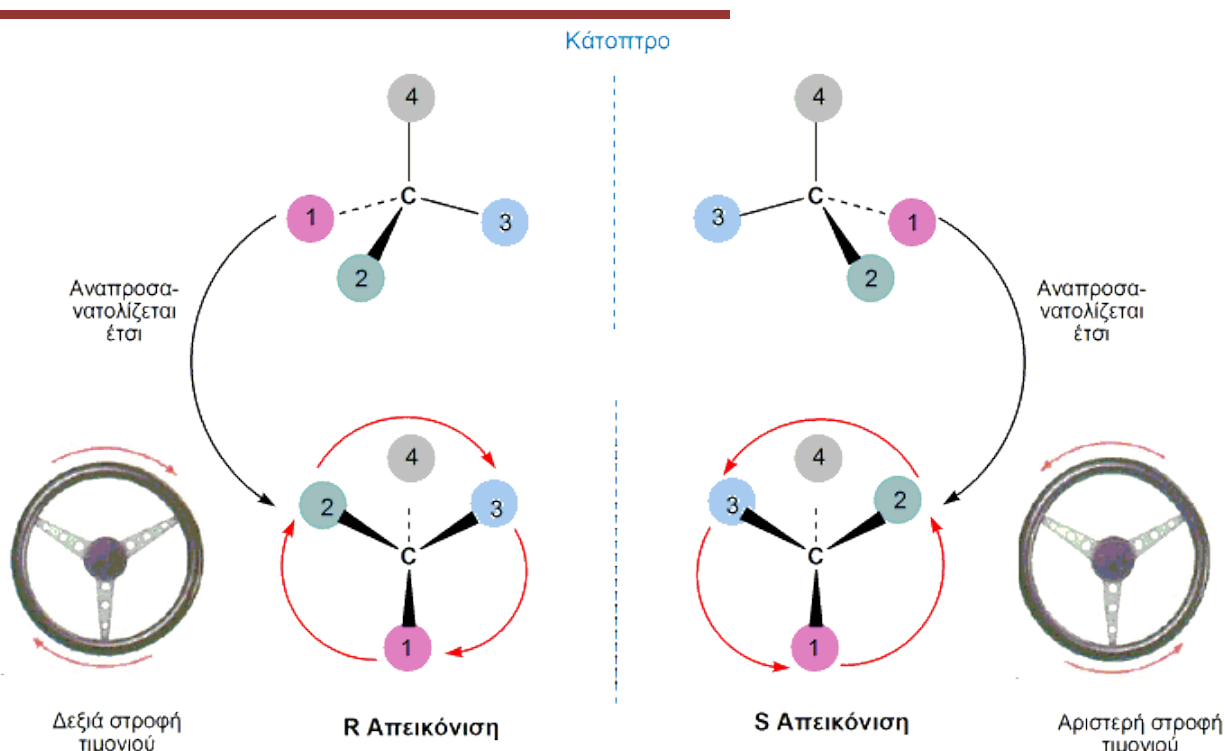


## 6. Κανόνες προτεραιότητας για τον προσδιορισμό της απεικόνισης

Υπάρχει μια περιγραφική μέθοδος που υποδεικνύει την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων (στερεοαπεικόνιση), σε ένα στερεογονικό κέντρο. Η περισσότερο διαδεδομένη μέθοδος εφαρμόζει τους ίδιους κανόνες που χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν τη γεωμετρία των αλκενίων. **Οι κανόνες προτεραιότητας** (να τους χρησιμοποιούμε για τον προσδιορισμό της απεικόνισης σε ένα στερεογονικό κέντρο) είναι:

1. Προσδιορίζουμε τις προτεραιότητες κατά σειρά ελαττούμενου ατομικού αριθμού στα τέσσερα άτομα που συνδέονται άμεσα με το στερεογονικό κέντρο, αφού τα εξετάσουμε. Το άτομο με τον υψηλότερο ατομικό αριθμό κατατάσσεται πρώτο, ενώ εκείνο με τον χαμηλότερο κατατάσσεται τέταρτο.
2. Εάν δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί η προτεραιότητα εφαρμόζοντας τον πρώτο κανόνα, τότε συγκρίνουμε τους ατομικούς αριθμούς των δεύτερων κατά σειρά ατόμων κάθε υποκαταστάτη. Εάν κριθεί αναγκαίο, συνεχίζουμε και στο τρίτο ή τέταρτο άτομο, έως ότου καταλήξουμε σε κάποιο σημείο διαφοροποίησης.
3. Άτομα συνδεδεμένα με πολλαπλούς δεσμούς θεωρείται ότι είναι ισοδύναμα με ίσο αριθμό ατόμων με απλό δεσμό.

Έχοντας προσδιορίσει προτεραιότητες για τις τέσσερις ομάδες στον στερεογονικό άνθρακα, αντιστοιχίζουμε τη στερεοχημική απεικόνιση γύρω από τον άνθρακα, προσανατολίζοντας το μόριο έτσι ώστε η ομάδα χαμηλότερης προτεραιότητας (4) να δείχνει προς τα πίσω, μακριά μας. Οι άλλες τρεις ομάδες φαίνονται προς εμάς όπως οι τρεις ακτίνες του τιμονιού. Αν ένα καμπύλο τόξο σχεδιαστεί προς την κατεύθυνση των τριών ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1 - --2 ---3) κατά την φορά του ωρολογιού, τότε το στερεογονικό κέντρο έχει στερεοαπεικόνιση R (rectus· δεξιό). Εάν η φορά του είναι αντίθετη από αυτή του ωρολογιού, τότε το στερεογονικό κέντρο έχει στερεοαπεικόνιση S (sinister- αριστερό). Σχήμα 9.

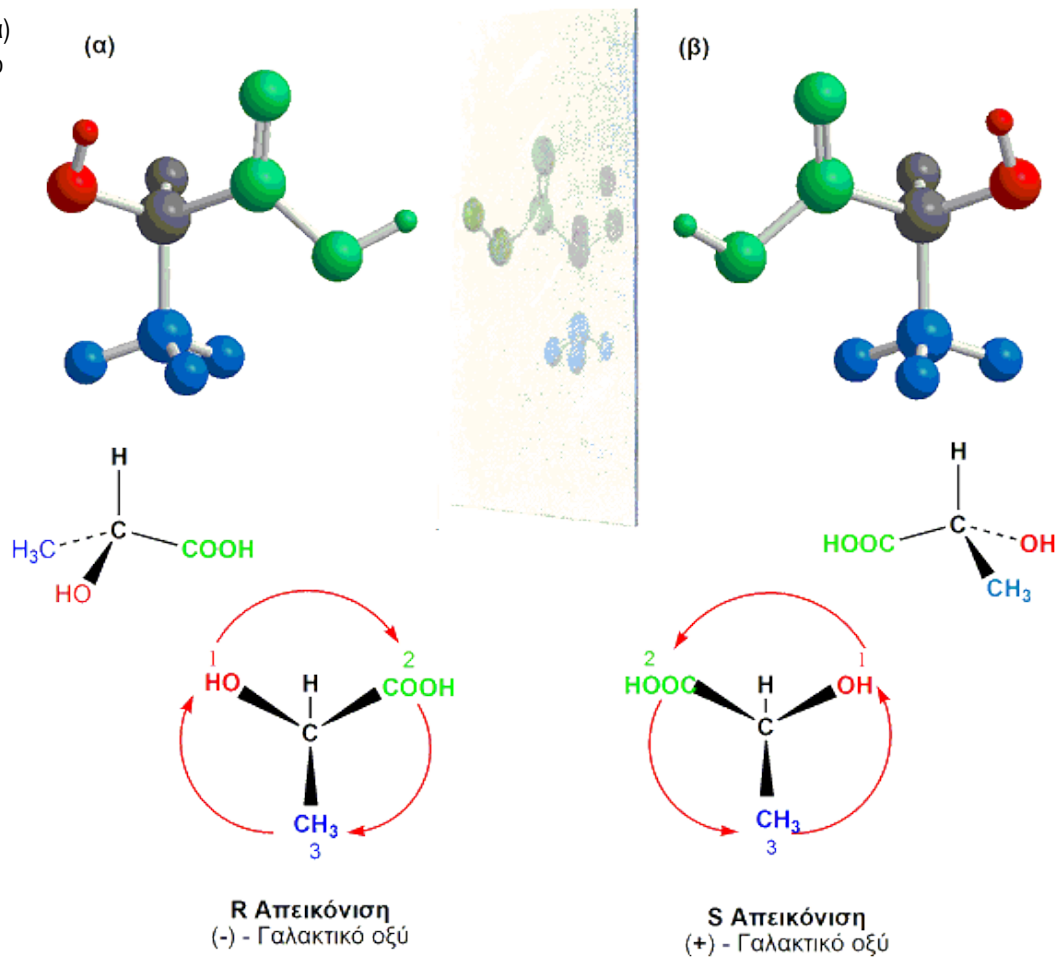


**Σχήμα 9.** Προσδιορισμός στερεοαπεικόνισης σε στερεογονικό άνθρακα. Προσανατολίζοντας το μόριο έτσι ώστε η ομάδα χαμηλότερης προτεραιότητας (4) να δείχνει προς τα πίσω, μακριά μας, οι τρεις ομάδες που απέμειναν φαίνονται προς εμάς όπως οι τρεις ακτίνες του τιμονιού. Αν η κατεύθυνση των τριών ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1 → 2 → 3) είναι κατά την φορά του ωρολογιού, τότε το στερεογονικό κέντρο έχει στερεοαπεικόνιση R. Εάν η φορά είναι αντίθετη από αυτή του ωρολογιού, τότε το στερεογονικό κέντρο έχει στερεοαπεικόνιση S.

Στο (-)-γαλακτικό οξύ σύμφωνα με τον πρώτο κανόνα προτεραιότητας, η ομάδα OH λαμβάνει προτεραιότητα 1 και το -H προτεραιότητα 4. Για τις προτεραιότητες των 2 και 3 δεν μπορούμε να αποφασίσουμε μεταξύ των ομάδων -CH<sub>3</sub> και -COOH, αφού περιλαμβάνουν ως πρώτο τους άτομο τον άνθρακα. Ο κανόνας προτεραιότητας 2, ωστόσο, προβλέπει ότι η ομάδα του -COOH έχει υψηλότερη προτεραιότητα από την ομάδα του -CH<sub>3</sub> διότι το οξυγόνο υπερτερεί του υδρογόνου (τα δεύτερα κατά σειρά άτομα σε κάθε ομάδα). Στρέφουμε τώρα το μόριο ώστε η ομάδα τέταρτης προτεραιότητας να στρέφεται προς τα πίσω. Εφόσον ένα καμπύλο τόξο με κατεύθυνση των τριών ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1 → 2 → 3) είναι κατά την φορά του ωρολογιού, τότε το (-)-Γαλακτικό οξύ έχει στερεοαπεικόνιση R. Εάν η φορά είναι αντίθετη από αυτή του ωρολογιού, τότε το στερεογονικό κέντρο έχει στερεοαπεικόνιση S. Καθορίζει τη στερεοαπεικόνιση του (-)-γαλακτικού οξέος ως R. Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία στο (+)-γαλακτικό οξύ, καταλήγουμε στον αντίθετο προσδιορισμό S, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.

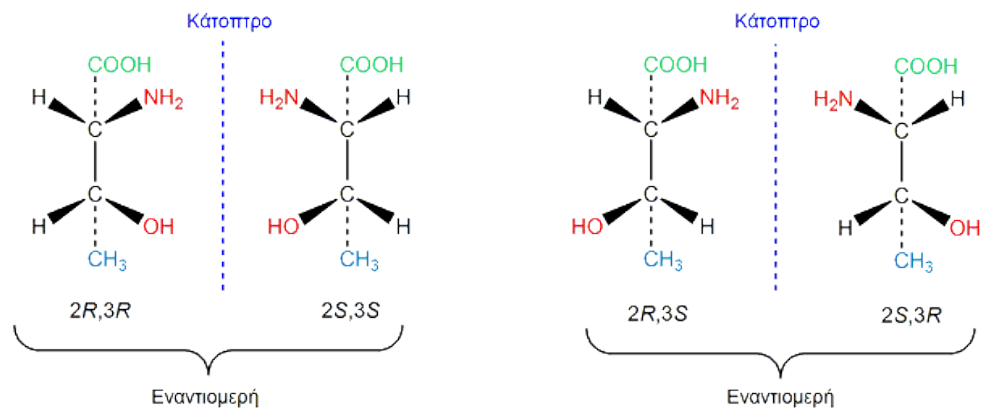
Σχήμα 10.

Απεικονίσεις στο (α) (R) - (-) - Γαλακτικό οξύ και (β) (S) - (+) - Γαλακτικό οξύ.



## 7. Διαστερομερή

Όταν τα μόρια περιέχουν περισσότερα από ένα στερεογονικά κέντρα, η κατάσταση με τις εναντιομερείς μορφές περιπλέκεται. Για παράδειγμα το αμινοξύ θρεονίνη (2-αμινο-3-υδροξυβουτανικό οξύ). Επειδή η θρεονίνη διαθέτει δύο στερεογονικά κέντρα (C2 και C3), υπάρχουν τέσσερα πιθανά στερεοϊσομερή:





Τα τέσσερα στερεοϊσομερή της θρεονίνης ταξινομούνται σε δύο ζεύγη εναντιομερών, ή κατοπτρικών ειδώλων. Το 2*R*,3*R* στερεοϊσομερές αποτελεί κατοπτρικό είδωλο του 2*S*,3*S* και το 2*R*,3*S* κατοπτρικό είδωλο του 2*S*,3*R*. Τα 2*R*,3*R* και 2*R*,3*S* είναι στερεοϊσομερή, όχι όμως εναντιομερή.

Λέγονται διαστερομερή και δεν έχουν σχέση κατοπτρικού ειδώλου μεταξύ τους.

Τα διαστερομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε μερικά στερεογονικά κέντρα, αλλά έχουν την ίδια στερεοαπεικόνιση σε άλλα κέντρα. Τα εναντιομερή, αντίθετα, χαρακτηρίζονται από αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε όλα τα στερεογονικά κέντρα. Παρατίθενται τα τέσσερα στερεοϊσομερή της θρεονίνης:

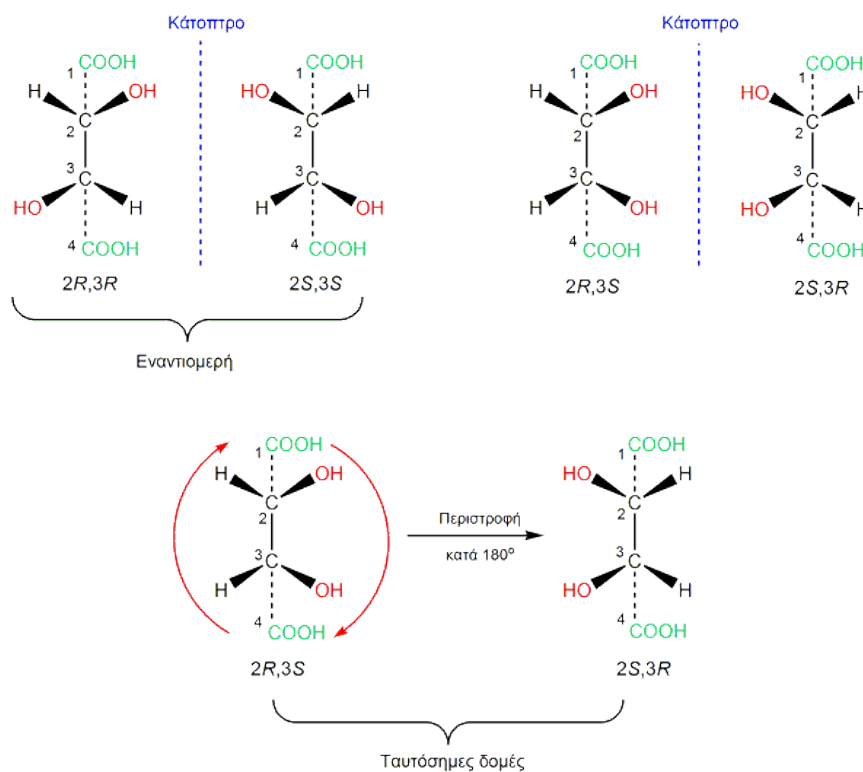
Πίνακας 2. Σχέσεις μεταξύ των τεσσάρων στερεοϊσομερών της θρεονίνης		
Στερεοϊσομερές	Εναντιομερές με	Διαστερομερές με
2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>	2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>	2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> και 2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>
2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>	2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>	2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> και 2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>
2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>	2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>	2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> και 2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>
2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>	2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>	2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> και 2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>

Μεταξύ των τεσσάρων στερεοϊσομερών της θρεονίνης, μόνο το 2*S*,3*R*, με  $[\alpha]_D = -29,3^\circ$ , απαντά στα ζώα και τα φυτά. Συνήθως τα σημαντικότερα από βιολογική άποψη μόρια είναι χειρόμορφα και στη φύση συνήθως απαντά μόνον το ένα στερεοϊσομερές.

## 8. Μεσο-ενώσεις

Συναντήσαμε το τρυγικό οξύ λόγω του ρόλου του στην ανακάλυψη της οπτικής ενεργότητας από τον Παστέρ. Τα τέσσερα ισομερή του είναι στο Σχήμα 9.10. Οι δομές 2*R*, 3*R* και 2*S*, 3*S* αποτελούν ζεύγος εναντιομερών. Οι δομές 2*R*, 3*S* και 2*S*, 3*R* είναι ταυτόσημες, όπως αποδεικνύεται με την περιστροφή της μιας από τις δύο κατά 180°, διότι το μόριο διαθέτει επίπεδο συμμετρίας που τέμνει τον δεσμό C2-C3, ώστε το μισό μόριο είναι κατοπτρικό είδωλο του άλλου μισού, παρότι έχει δύο στερεογονικά κέντρα. Οι μη χειρόμορφες ενώσεις που περιέχουν στερεογονικά κέντρα ονομάζονται **μεσο-ενώσεις**. Το τρυγικό οξύ έχει δύο εναντιομερείς μορφές και μία μεσο-μορφή.

**Σχήμα 11.** Τα τέσσερα ισομερή του τρυγικού οξέος, γνωστού για τον ρόλο του στην ανακάλυψη της οπτικής ενεργότητας από τον Παστέρ. Οι δομές 2*R*, 3*R* και 2*S*, 3*S* αποτελούν ζεύγος εναντιομερών. Οι δομές 2*R*, 3*S* και 2*S*, 3*R* είναι ταυτόσημες, όπως αποδεικνύεται με την περιστροφή της μιας από τις δύο κατά 180°.



**Σχήμα 12.** Το επίπεδο συμμετρίας που τέμνει τον δεσμό C2-C3 του meso-τρυγικού οξέος καθιστά το μόριο μη χειρόμορφο.

