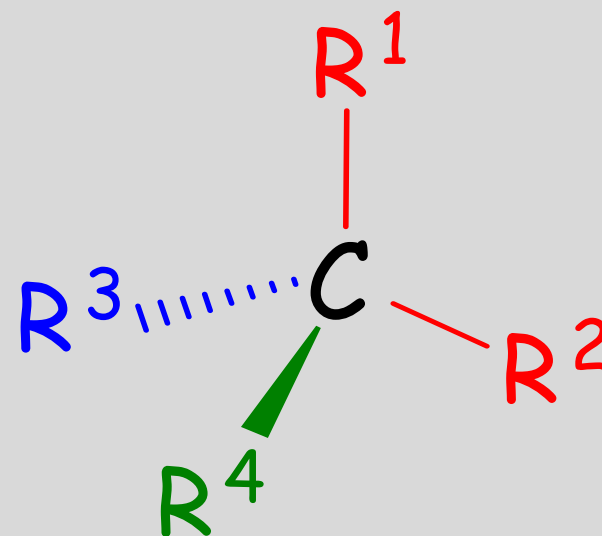


# Στεροχημεία

είναι ο κλάδος της χημείας που εξετάζει τη δομή των μορίων στο χώρο. Οι τύποι που αποδίδουν τη διεύθυνση των ατόμων στο χώρο ονομάζονται **στεροχημικοί τύποι**.

Ο πλέον ενδεδειγμένος τρόπος στεροχημικής αναγραφής των τεσσάρων δεσμών ενός ατόμου άνθρακα αναφέρεται στην παρουσίαση των δεσμών αυτών ως:

1. **Συνεχόμενες ισοπαχείς γραμμές** για τους **δύο δεσμούς που βρίσκονται στο επίπεδο της σελίδας**
2. **Διακεκομμένη ανισοπαχής γραμμή** για το **δεσμό που κατευθύνεται πίσω από το επίπεδο της σελίδας**
3. **Συνεχόμενη βαθυσκιασμένη ανισοπαχής γραμμή** για το **δεσμό που κατευθύνεται εμπρός από το επίπεδο της σελίδας**

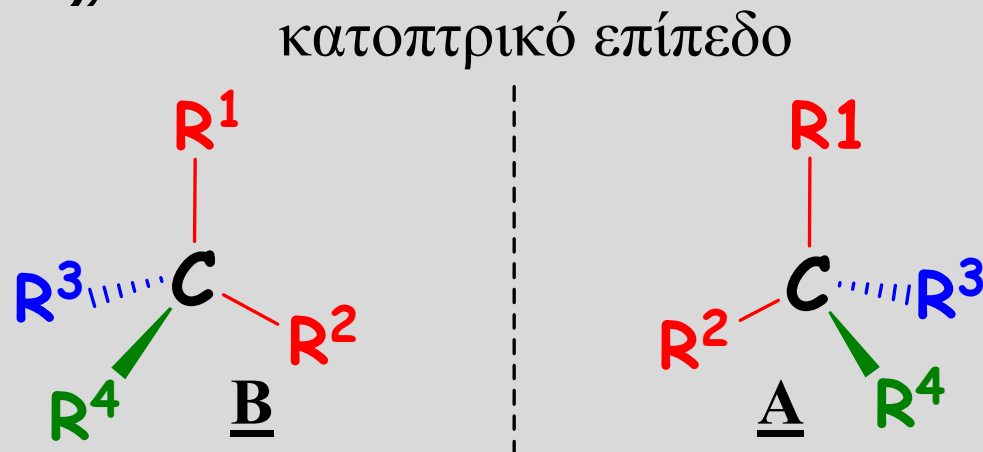


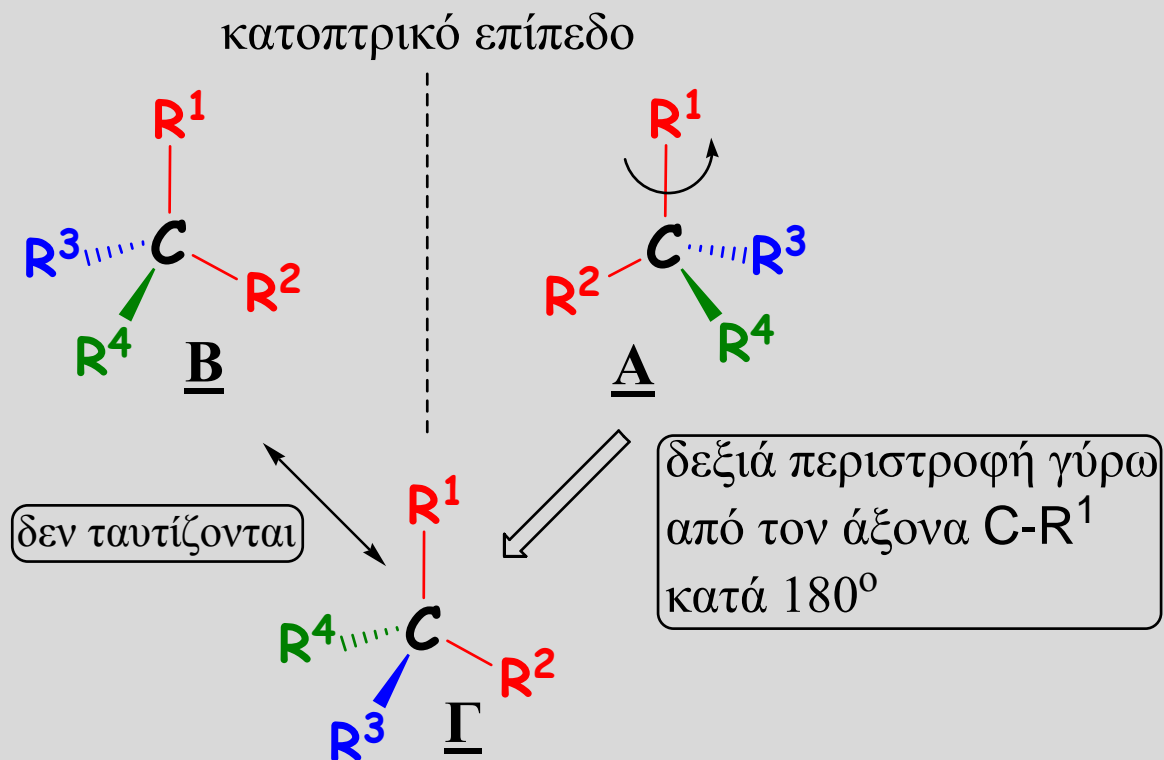
## Εναντιομέρεια

Κάθε μόριο που εμπεριέχει ένα άτομο άνθρακα με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες υπάρχει σε δυο στερεοϊσομερείς μορφές.

Οι δυο αυτές μορφές έχουν την ίδια συνδεσμολογία μεταξύ των ατόμων, δεν είναι όμως ταυτόσημες αφού έχουν σχέση ειδώλου – αντικειμένου ως προς ένα κατοπτρικό επίπεδο και καλούνται **εναντιομερείς** (ή χειρόμορφες). Δυο **εναντιομερείς** ενώσεις έχουν ταυτόσημες χημικές & φυσικές ιδιότητες και διαφέρουν μόνο στην κατεύθυνση που περιστρέφουν το πολωμένο φως.

Αντίστοιχα ο άνθρακας που είναι συνδεδεμένος με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες χαρακτηρίζεται ως **ασύμμετρος** (ή **στερεογονικός**).





Για παράδειγμα, στο προηγούμενο σχήμα η ένωση **A** διαθέτει ένα άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες. Παρατηρείστε ότι η κατοπτρική της απεικόνιση (**B**), είναι μια μορφή που με κανένα τρόπο δεν μπορεί να ταυτιστεί με την αρχική ένωση, έχει όμως σχέση ειδώλου-αντικειμένου με αυτή. Αντίθετα, η μορφή **Γ** είναι ταυτόσημη της **A**, αφού ταυτίζεται με αυτή με μια απλή περιστροφή προς τα δεξιά.

## Απεικόνιση Εναντιομερών

Η σωστή απεικόνιση/προσδιορισμός ενός εναντιομερούς προϋποθέτει τον κατάλληλο χαρακτηρισμό του ως **R** ή **S**. Για κάθε ζεύγος εναντιομερών, η μια μορφή χαρακτηρίζεται ως **R** και η άλλη ως **S**.

Ο σωστός προσδιορισμός της απεικόνισης ενός εναντιομερούς περιλαμβάνει τις παρακάτω ενέργειες:

**1. Κατάταξη των τεσσάρων υποκαταστατών κατά σειρά προτεραιότητας.** Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας τους παρακάτω απλούς κανόνες:

α. Η απόλυτη σειρά προτεραιότητας κάθε υποκαταστάτη καθορίζεται από τον ατομικό αριθμό του αντίστοιχου ατόμου που είναι συνδεδεμένος με τον ασύμμετρο άνθρακα. Πρακτικά, εάν ένας υποκαταστάτης είναι ετεροάτομο (δηλαδή δεν είναι άνθρακας ή υδρογόνο) αυτός θα έχει προτεραιότητα, αφού συνήθως έχουν μεγαλύτερους ατομικούς αριθμούς (για C και H,  $z=6$  και 1 αντίστοιχως). Για παράδειγμα εάν ένας άνθρακας είναι συνδεδεμένος με άτομα Br, N, H και μια αλκυλομάδα, τότε η σειρά προτεραιότητας είναι Br ( $z=35$ ), N ( $z=7$ ), αλκυλομάδα (αφού ο C έχει  $z=6$ ) και τέλος το H.

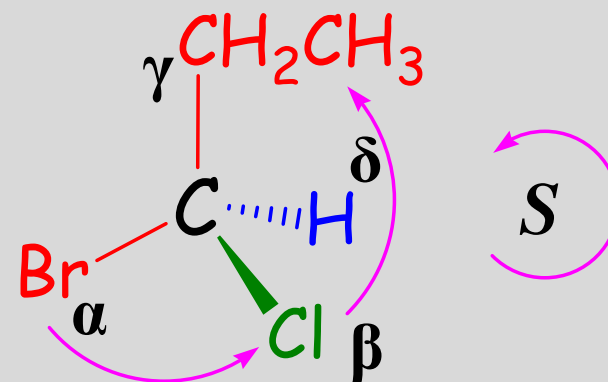
β. Εάν δυο υποκαταστάτες έχουν δεσμό με τον ασύμμετρο άνθρακα μέσω παρόμοιων ατόμων (πχ. άνθρακες), τότε εξετάζουμε τους υποκαταστάτες του επόμενου ατόμου. Για παράδειγμα, εάν οι δυο υποκαταστάτες είναι  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  και  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , τότε προτεραιότητα έχει ο πρώτος, που έχει τον δεύτερο άνθρακα συνδεδεμένο με άτομο που έχει μεγαλύτερο ατομικό αριθμό (Cl,  $z=17$ ) από ότι ο δεύτερος (O,  $z=8$ ).

γ. Σε περίπτωση που υπάρχει διπλός δεσμός, αυτός προηγείται σε προτεραιότητα του απλού, ενώ έπεται του τριπλού. Αντίστοιχα, εάν ο πολλαπλός δεσμός είναι με ετεροάτομο, τότε απλά θεωρούμε ότι ο συγκεκριμένος άνθρακας είναι συνδεδεμένος με αντίστοιχο αριθμό ετεροατόμων. Για παράδειγμα, εάν στο μόριο υπάρχει άνθρακας συνδεδεμένος με άζωτο μέσω τριπλού δεσμού (κυανομάδα), τότε θεωρούμε ότι αυτός φέρει τρία διαφορετικά άτομα αζώτου.

**2. Προσανατολισμός του μορίου.** Πρέπει να γίνει κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο χαμηλότερης προτεραιότητας υποκαταστάτης να απομακρύνεται από εμάς (να είναι πίσω από το επίπεδο της σελίδας).

**3. Υπολογισμός της φοράς που έχει η σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών.** Εάν η φορά είναι δεξιόστροφη (ανάλογη με αυτή των δεικτών του ρολογιού), τότε η απεικόνιση είναι **R**. Εάν αυτή είναι αριστερόστροφη (αντίθετη φορά από τους δείκτες του ρολογιού), τότε η απεικόνιση είναι **S**.

Για παράδειγμα η στερεοαπεικόνιση της διπλανής ένωσης προσδιορίζεται αφού αρχικά καταταγούν οι υποκαταστάτες κατά σειρά προτεραιότητας ( $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ ). Επειδή το H (ο τελευταίος σε προτεραιότητα υποκαταστάτης,  $\delta$ ) είναι πίσω από το επίπεδο της σελίδας, η στερεοαπεικόνιση υπολογίζεται από τη φορά που έχει η σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών. Αυτή είναι αριστερόστροφη, άρα η στερεοαπεικόνιση του μορίου είναι **S**.

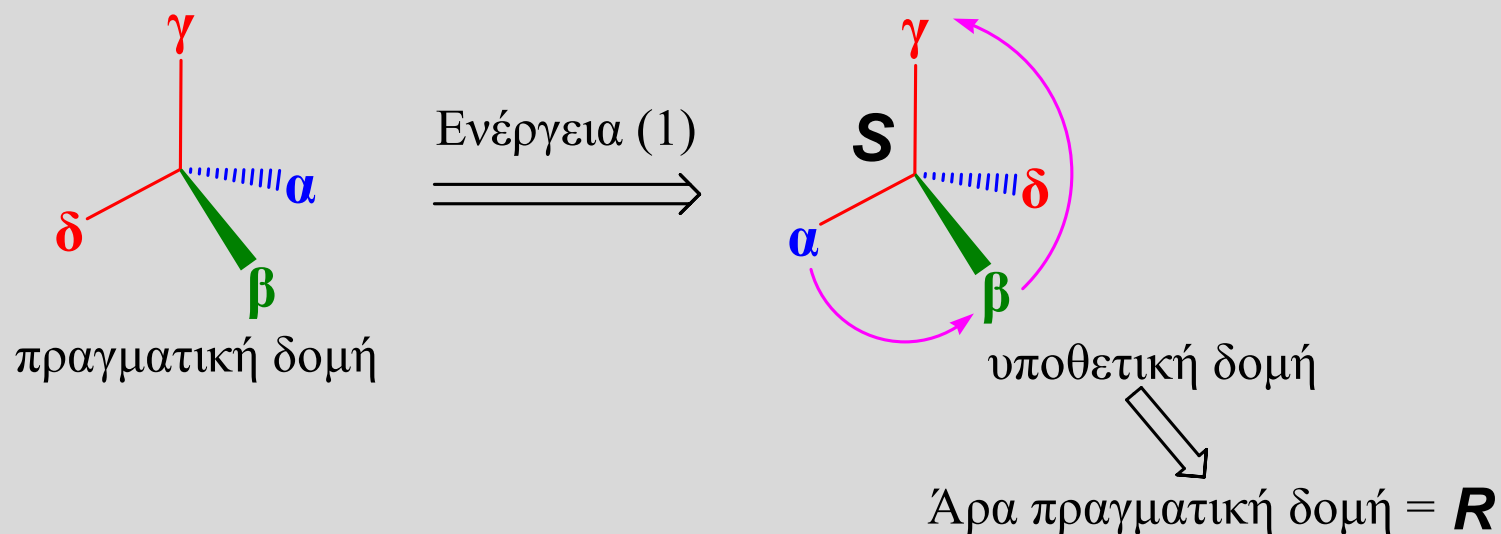


**Εάν ο τελευταίος σε προτεραιότητα υποκαταστάτης ( $\delta$ ) δεν έχει το σωστό προσανατολισμό, τότε πρέπει να «μετατρέψουμε» το μόριο κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αποκτήσει το ζητούμενο προσανατολισμό.**

Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να κάνουμε μία από τις παρακάτω τρεις ενέργειες :

**1. Να ανταλλάξουμε αμοιβαία τη θέση δύο υποκαταστατών:**

Κάνοντας την αλλαγή αυτή, η νέα (υποθετική) δομή που θα προκύψει θα έχει αντίθετη απεικόνιση από την πραγματική. Έτσι η στερεοαπεικόνιση της αρχικής (πραγματικής) δομής θα είναι η αντίθετη από αυτήν της υποθετικής δομής.



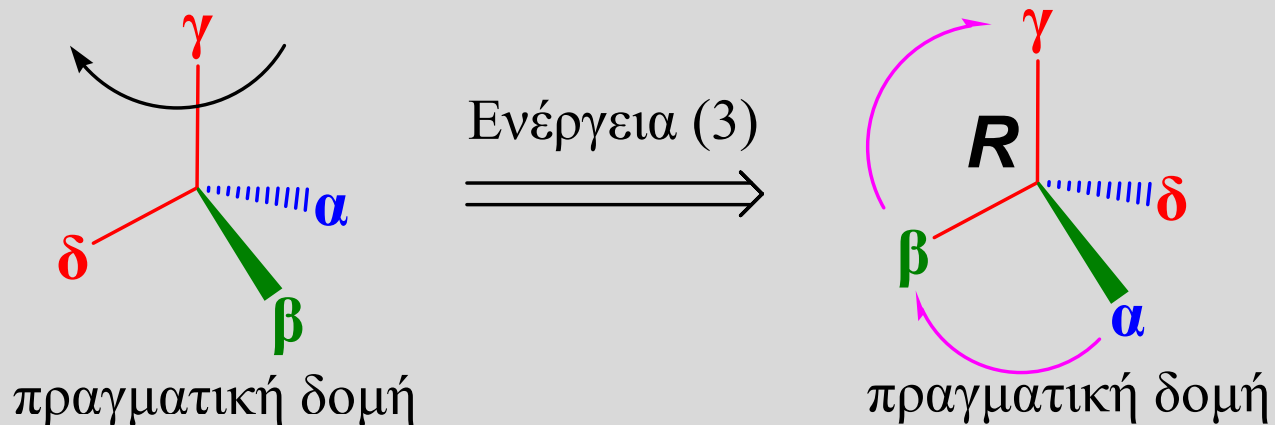
**2. Να ανταλλάξουμε αμοιβαία τις θέσεις όλων των υποκαταστατών ανά ζεύγη.** Ουσιαστικά κάνουμε δυο ανταλλαγές, άρα διατηρείται η στερεοαπεικόνιση του αρχικού μορίου.



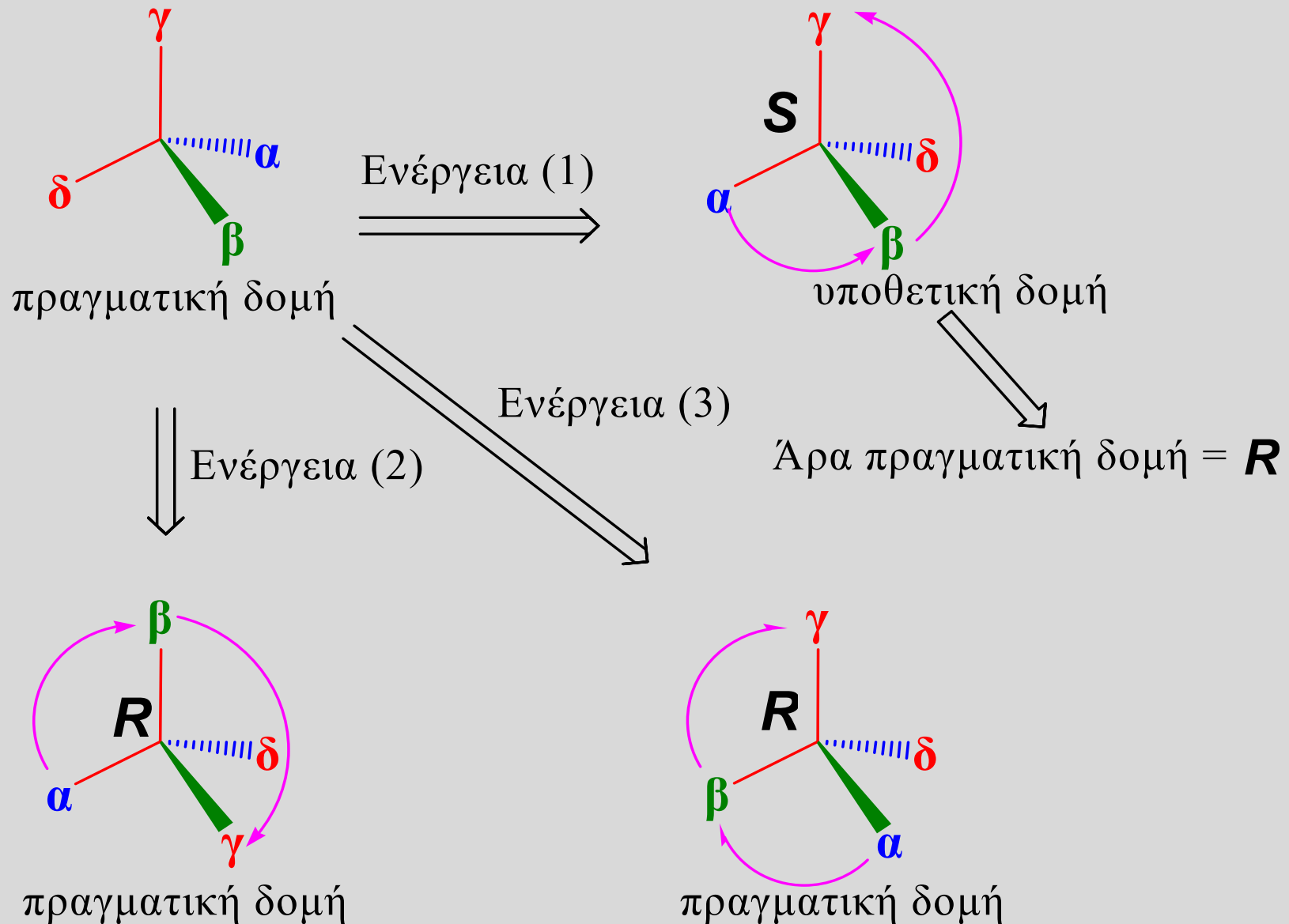


**3. Να κρατήσουμε τον έναν υποκαταστάτη σταθερό και να περιστρέψουμε τους άλλους τρεις διαδοχικά** (δηλαδή να περιστρέψουμε το μόριο γύρω από τον έναν από τους τρεις  $\sigma$  δεσμούς του ασύμμετρου C). Με τον τρόπο αυτό διατηρείται η στερεοαπεικόνιση του αρχικού μορίου.

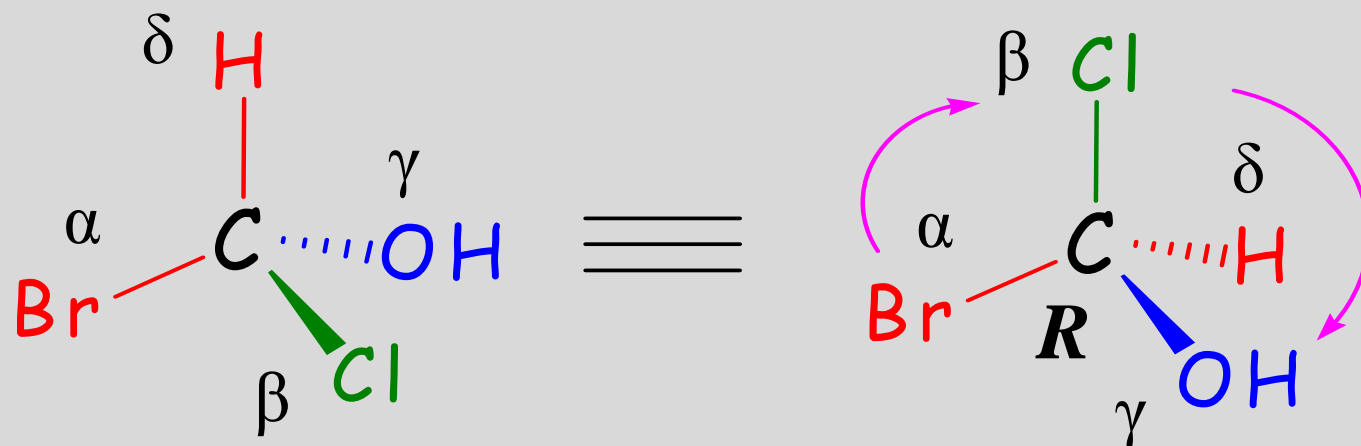
περιστροφή γύρω από τον άξονα C- $\gamma$



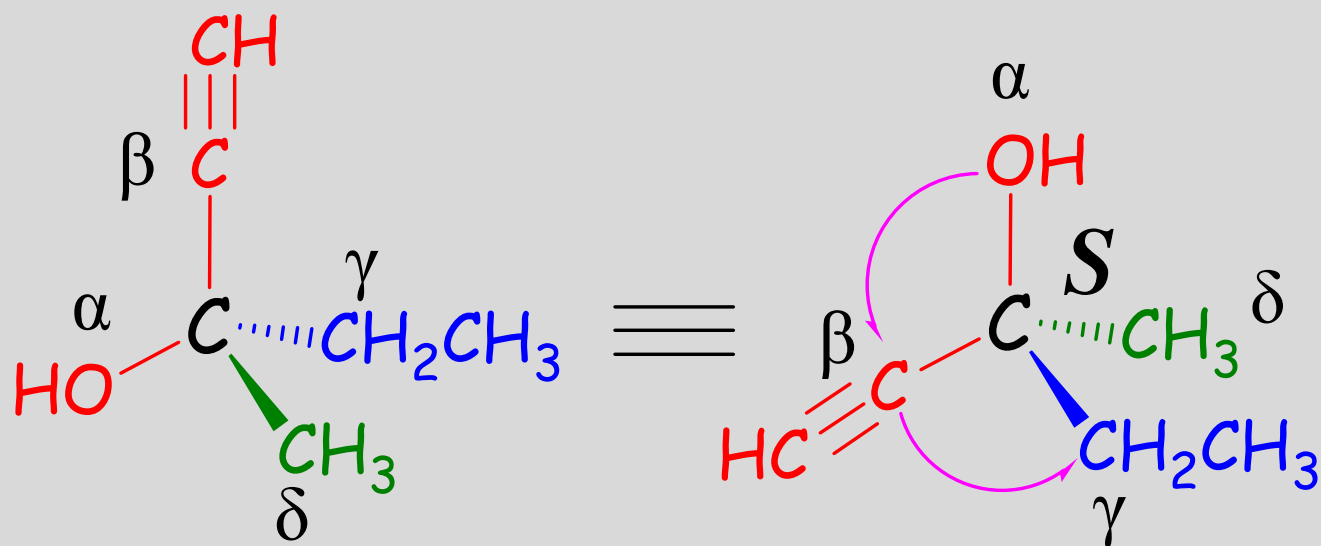
Συνοπτικά, όλες οι παραπάνω ενέργειες παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



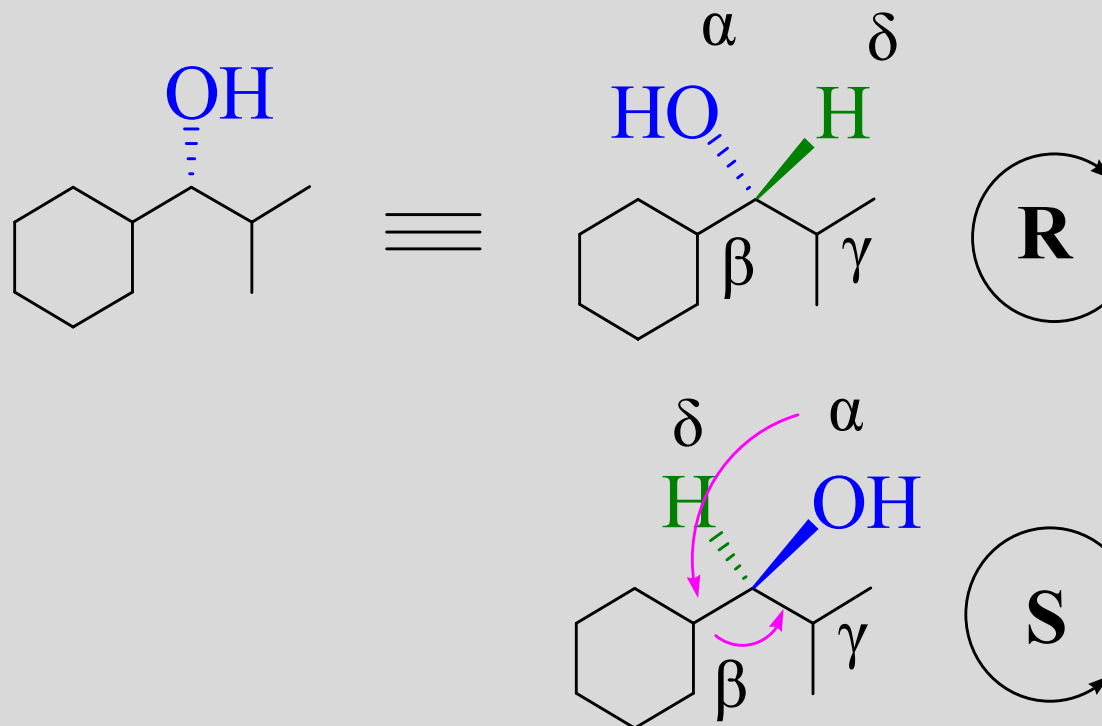
Για να γίνουν περισσότερο κατανοητοί οι παραπάνω χειρισμοί, θα παραθέσουμε στη συνέχεια όλους τους απαραίτητους χειρισμούς για τον προσδιορισμό των στερεοαπεικονίσεων των ασύμμετρων ανθράκων ορισμένων χαρακτηριστικών μορίων:



Κρατάμε σταθερή την ομάδα α και περιστρέφουμε τους τρεις άλλους υποκαταστάτες (περιστροφή γύρο από τον δεσμό **C-Br**) έτσι ώστε η μικρότερης προτεραιότητας ομάδα (δ) να απομακρύνεται από εμάς. Έτσι, από την δεύτερη μορφή είναι πλέον δυνατός ο προσδιορισμός της στερεοαπεικόνισης του μορίου ως **R**.



Ανταλλάσσουμε αμοιβαία και ανά ζεύγη τους υποκαταστάτες  $\gamma$ ,  $\delta$  και  $\alpha$ ,  $\beta$ . Στόχος είναι στη νέα μορφή η μεθυλομάδα (η τελευταία σε προτεραιότητα ομάδα), να απομακρύνεται από εμάς (να είναι πίσω από το επίπεδο της σελίδας). Η στερεοαπεικόνιση της δομής που προκύπτει προσδιορίζεται εύκολα ως **S**. Όμως αυτή έχει προκύψει ως αποτέλεσμα δυο αλλαγών, άρα ταυτίζεται με τη ζητούμενη.

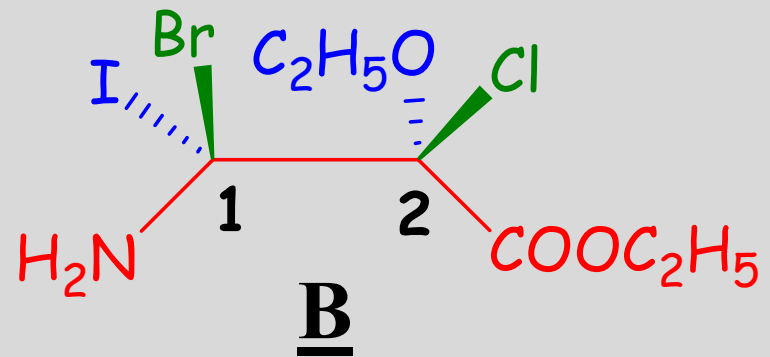
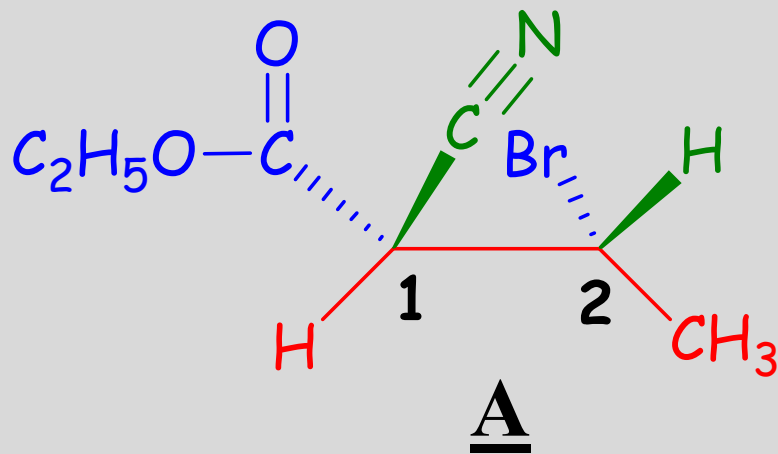


Ανταλλάσσουμε τους δύο υποκαταστάτες H και OH, έτσι ώστε το υδρογόνο (ο τελευταίος σε προτεραιότητα,  $\delta$ ) να απομακρύνεται από εμάς. Αυτό βέβαια έχει ως συνέπεια την αναστροφή της στερεοχημικής δομής. Προσδιορίζουμε εύκολα την στερεοαπεικόνιση της νέας δομής ως **S**, οπότε η ζητούμενη απεικόνιση της πραγματικής δομής θα είναι η **R**.

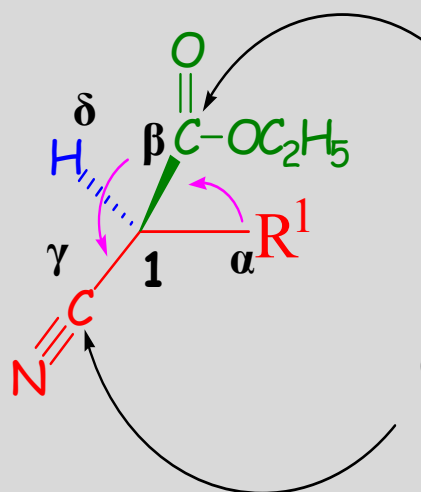
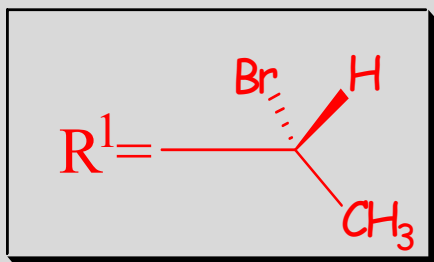
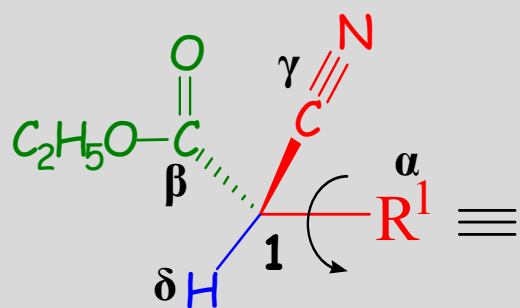
Εκτός της απλής περίπτωσης στην οποία ένα μόριο εμπεριέχει ένα ασύμμετρο άτομο **C**, η συνηθέστερη (ειδικά στη φύση) περίπτωση, είναι τα μόρια να περιέχουν μεγάλο αριθμό ασύμμετρων ατόμων **C**.

Στη συνέχεια θα παραθέσουμε τον τρόπο προσδιορισμού της στερεοαπεικόνισης δυο ενώσεων που εμπεριέχουν από δυο ασύμμετρα άτομα **C**.

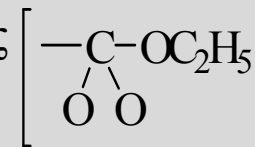
*Είναι ευνόητο ότι με αντίστοιχο τρόπο εργαζόμαστε και στον προσδιορισμό των στερεοαπεικονίσεων για ασύμμετρα άτομα **C** για μόρια που εμπεριέχουν ακόμα μεγαλύτερο αριθμό ασύμμετρων ατόμων **C**.*



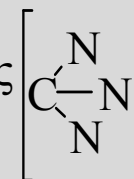
## A ένωση, άνθρακας-1



Ο άνθρακας θεωρείται συνδεδεμένος με τρία άτομα οξυγόνου οπότε είναι μεγαλύτερης προτεραιότητας



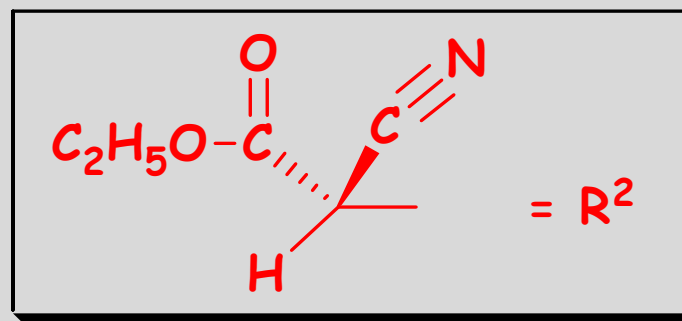
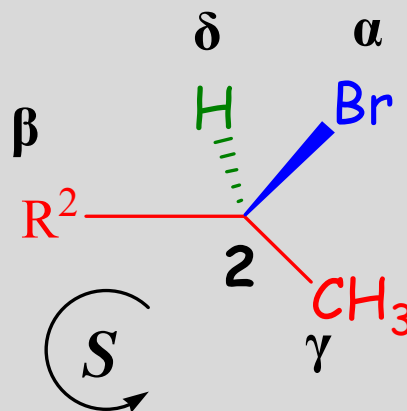
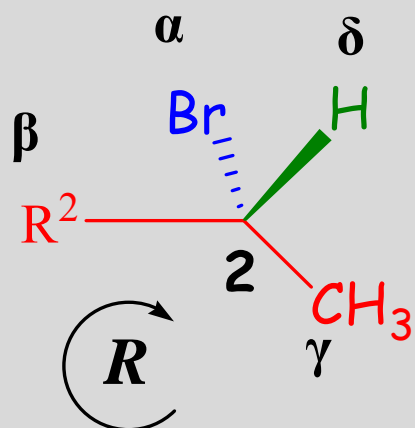
Ο άνθρακας θεωρείται συνδεδεμένος με τρία άτομα αζώτου



Όλοι οι υποκαταστάτες (εκτός του H) συνδέονται με τον ασύμμετρο **C** μέσω δεσμών **C—C**. Από αυτούς, τη μεγαλύτερη προτεραιότητα έχει η ομάδα **R<sup>1</sup>**, αφού ο πρώτος άνθρακας έχει δεσμό με το βαρύτερο ετεροάτομο (**Br**).

Για να υπολογίσουμε τη στερεοαπεικόνιση του ασύμμετρου **C**, κρατάμε σταθερή την ομάδα **R<sup>1</sup>** (αλυσίδα) και περιστρέφουμε τους τρεις άλλους υποκαταστάτες έτσι ώστε η μικρότερης προτεραιότητας ομάδα (δ) να απομακρύνεται από εμάς. Έτσι υπολογίζεται ότι η απεικόνιση του ασύμμετρου άνθρακα είναι **S**.

## A ένωση, άνθρακας-2

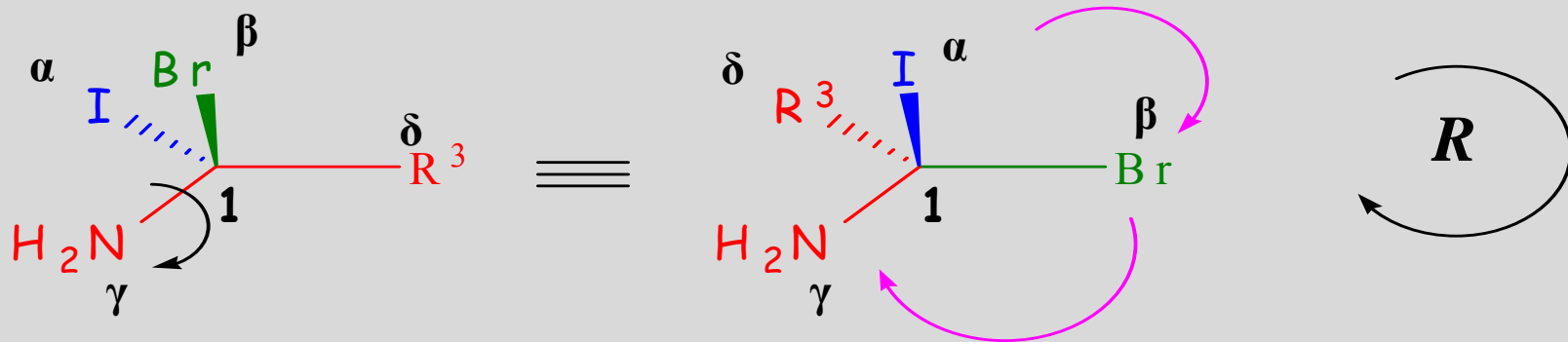
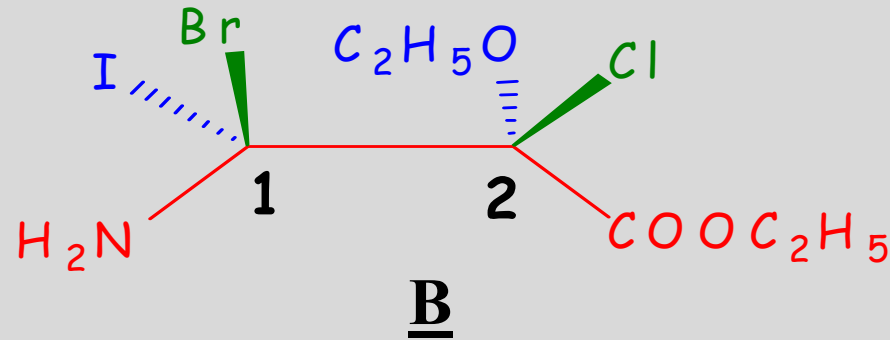


Ανταλλάσσουμε τους δύο υποκαταστάτες **H** και **Br** έτσι ώστε το **H** να απομακρύνεται από εμάς. Αυτό έχει βέβαια ως συνέπεια την αναστροφή της στερεοχημικής δομής.

Προσδιορίζουμε εύκολα την στερεοαπεικόνιση ως **S** και επομένως η ζητούμενη απεικόνιση θα είναι η **R**.



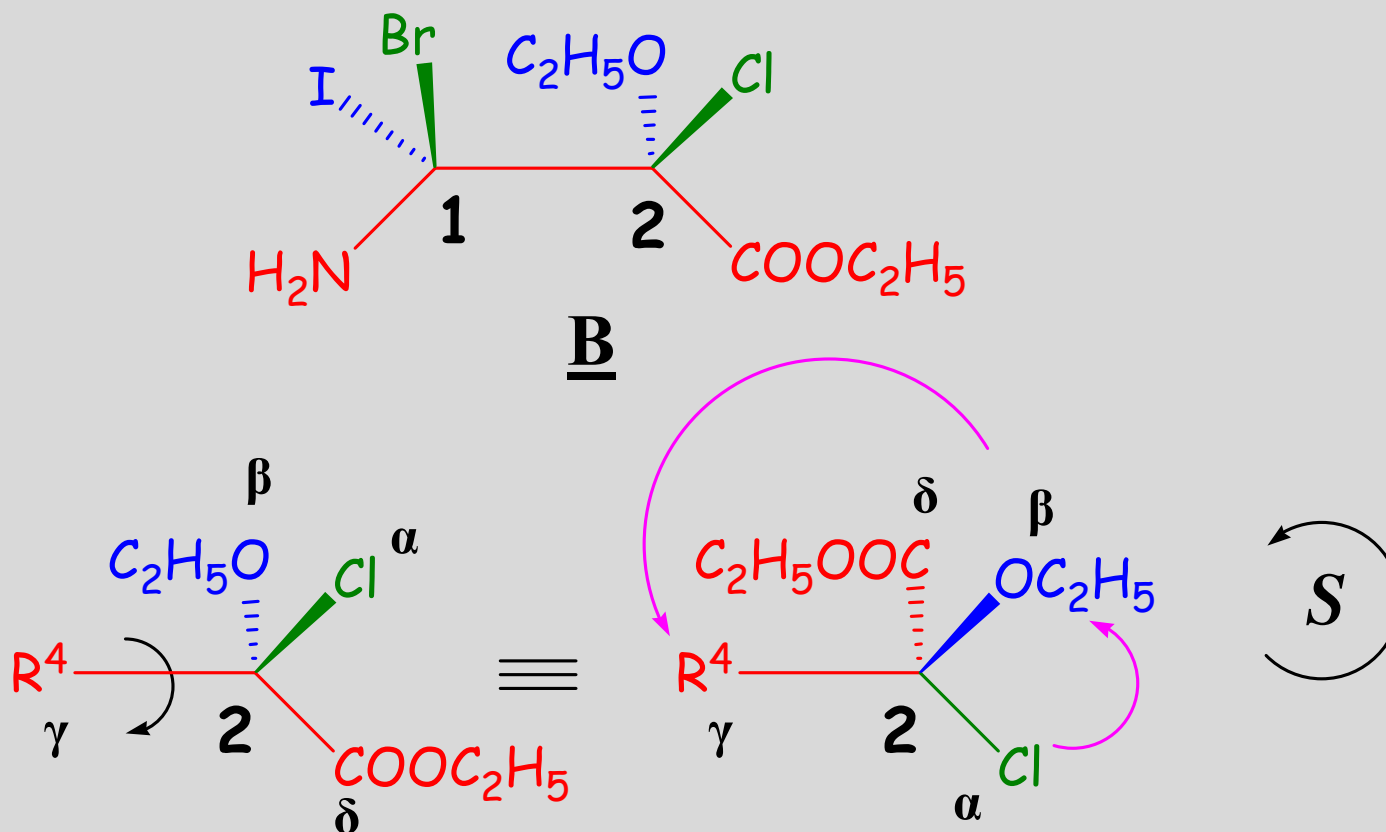
## B ένωση, άνθρακας-1



Μεγαλύτερη προτεραιότητα έχει ο υποκαταστάτης **I** που είναι το βαρύτερο ετεροάτομο, στη συνέχεια το **Br** και το **N** αντιστοίχως.

Για να υπολογίσουμε την στεreoαπεικόνιση κρατάμε σταθερή την ομάδα  $\gamma$  (αμινομάδα) και περιστρέφουμε τους τρεις άλλους υποκαταστάτες έτσι ώστε η μικρότερης προτεραιότητας ομάδα (**R<sup>3</sup>**) να απομακρύνεται από εμάς.

## B ένωση, άνθρακας-2

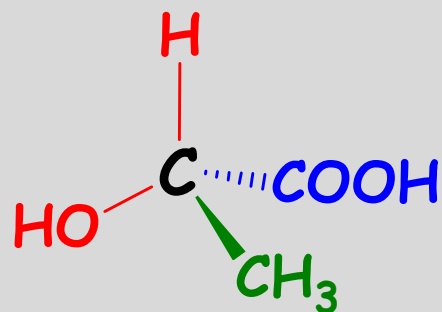


Μεγαλύτερη προτεραιότητα έχει ο υποκαταστάτης που φέρει το βαρύτερο ετεροάτομο. Για να υπολογίσουμε τη στερεοαπεικόνιση κρατάμε σταθερή την ομάδα  $\mathbf{R}^4$  και περιστρέφουμε τους τρεις άλλους υποκαταστάτες έτσι ώστε η μικρότερης προτεραιότητας ομάδα ( $\delta$ ) να απομακρύνεται από εμάς.

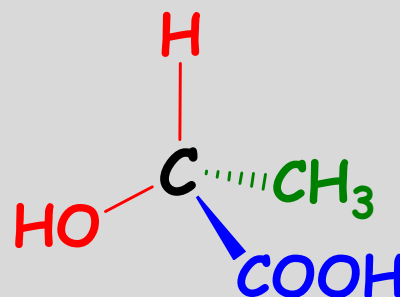
## Οπτική Ενεργότητα

- ➡ Ως **οπτική ενεργότητα** (ή **στροφική ικανότητα**) ορίζεται η ιδιότητα των διαλυμάτων που περιέχουν ενώσεις με ασύμμετρους άνθρακες (**εναντιομερείς** ή **χειρόμορφες**), να στρέφουν κατά γωνία  $\alpha$  μια δέσμη πολωμένου φωτός που διέρχεται από μέσα τους. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται **οπτικά ενεργές**, ενώ το μέγεθος της ικανότητας στρέψης μετράται ως **ειδική στροφή**  $[\alpha]_D$  με βάση τον νόμο του Beer. Είναι όμως αξιοσημείωτο ότι:
- Η τιμή του  $[\alpha]_D$  είναι χαρακτηριστική για κάθε εναντιομερές,
  - Κάθε ζεύγος **εναντιομερών** έχει την ίδια αριθμητική τιμή του  $[\alpha]_D$ , αλλά με αντίθετο πρόσημο.
  - Η στερεοαπεικόνιση  **$R$**  ή  **$S$**  δεν έχει καμία σχέση με το πρόσημο της  $[\alpha]_D$ .
- ➡ Ως **ρακεμικό μίγμα** ορίζεται το ισομοριακό μίγμα δυο εναντιομερών. Όπως είναι φυσικό ένα τέτοιο μίγμα δεν παρουσιάζει **στροφική ικανότητα**, αφού περιέχει ίσες ποσότητες εναντιομερών που έχουν ίδιες τιμές  $[\alpha]_D$  αλλά με αντίθετα πρόσημα. Έτσι το τελικό σύνολο για τη **στροφική ικανότητα** είναι πάντα **μηδέν**.

Για παράδειγμα το **S** εναντιομερές του **γαλακτικού οξέος** έχει  $[\alpha]_D = +3,82^\circ$ , ενώ το αντίστοιχο **R** εναντιομερές έχει  $[\alpha]_D = -3,82^\circ$ . Είναι λοιπόν λογικό ένα διάλυμα που περιέχει τα δυο αυτά **εναντιομερή** σε αναλογία 50:50 (**ρακεμικό μίγμα**), να μην στρέφει το πολωμένο φως.



(*S*)-Γαλακτικό οξύ



(*R*)-Γαλακτικό οξύ

Είναι επίσης αυτονόητο ότι ένα διάλυμα που περιέχει ένα μη ισομοριακό μίγμα **εναντιομερών** του **γαλακτικού οξέος** θα είναι **οπτικά ενεργό**. Για παράδειγμα, ένα διάλυμα που περιέχει μίγμα **εναντιομερών S** και **R** του **γαλακτικού οξέος** (20:80 αντιστοίχως) έχει τιμή  $[\alpha]_D = -2,29^\circ$ , αφού βάσει της αναλογίας τους είναι  $(+3,82) \times 0,2 + (-3,82) \times 0,8 = -2,292$

## Διαστερομέρεια

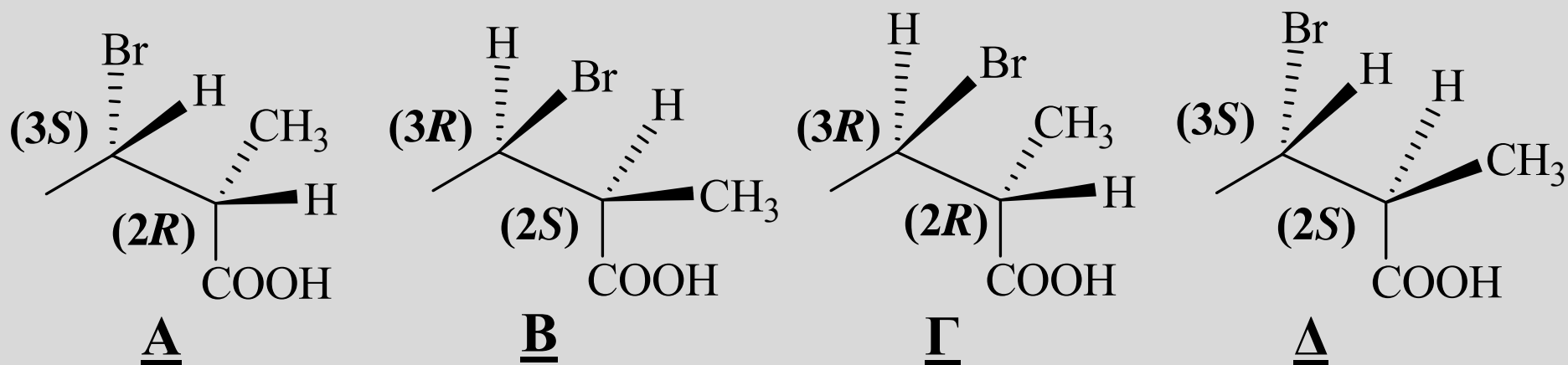
Στα μόρια που εμπεριέχονται περισσότερα του ενός ασύμμετρα άτομα **C**, εκτός από το φαινόμενο της **εναντιομέρειας**, εμφανίζεται και το φαινόμενο της **διαστερομέρειας**.

Ήδη έχουμε συζητήσει με λεπτομέρεια το γεγονός ότι για κάθε μόριο που περιέχει ένα ασύμμετρο άτομο **C**, υπάρχουν δυο **στερεοαπεικονίσεις** (ισομερή) οι οποίες χαρακτηρίζονται ως **R** ή **S** και ονομάζονται **εναντιομερή**.

Αντίστοιχα, μια ένωση με δυο ασύμμετρα άτομα άνθρακα έχει τέσσερα ( $2^2$ ) ισομερή, ενώ μια άλλη με  $n$  ασύμμετρους άνθρακες  $2^n$  ισομερή.

Για να αποσαφηνίσουμε τη σχέση των διαφόρων αυτών ισομερών μεταξύ τους, θα μελετήσουμε τα ισομερή του 3-βρομο-2-μεθυλοβουτανοϊκού οξέος, ενός μορίου με δυο ασύμμετρα άτομα άνθρακα.

Τα τέσσερα ισομερή της ένωσης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:

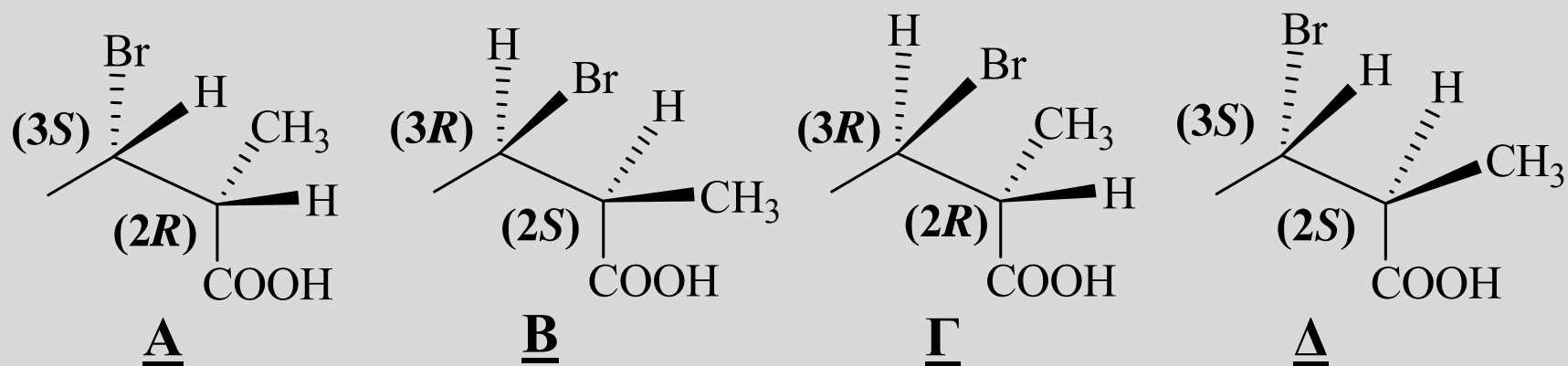


Από τις μορφές αυτές, είναι εύκολο να παρατηρηθεί ότι τα ισομερή **A** (2*R*,3*S*) και **B** (2*S*,3*R*) καθώς επίσης τα **Γ** (2*R*,3*R*) και **Δ** (2*S*,3*S*) έχουν μεταξύ τους σχέση ειδώλου προς αντικείμενο, δηλαδή είναι **εναντιομερείς**.

Εάν όμως προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε ένα ισομερές από κάθε ζεύγος **εναντιομερών** με ένα που ανήκει στο άλλο ζεύγος, θα παρατηρήσουμε ότι τα ισομερή αυτά:

α. δεν έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο,

β. δεν ταυτίζονται όταν περιστραφούν.

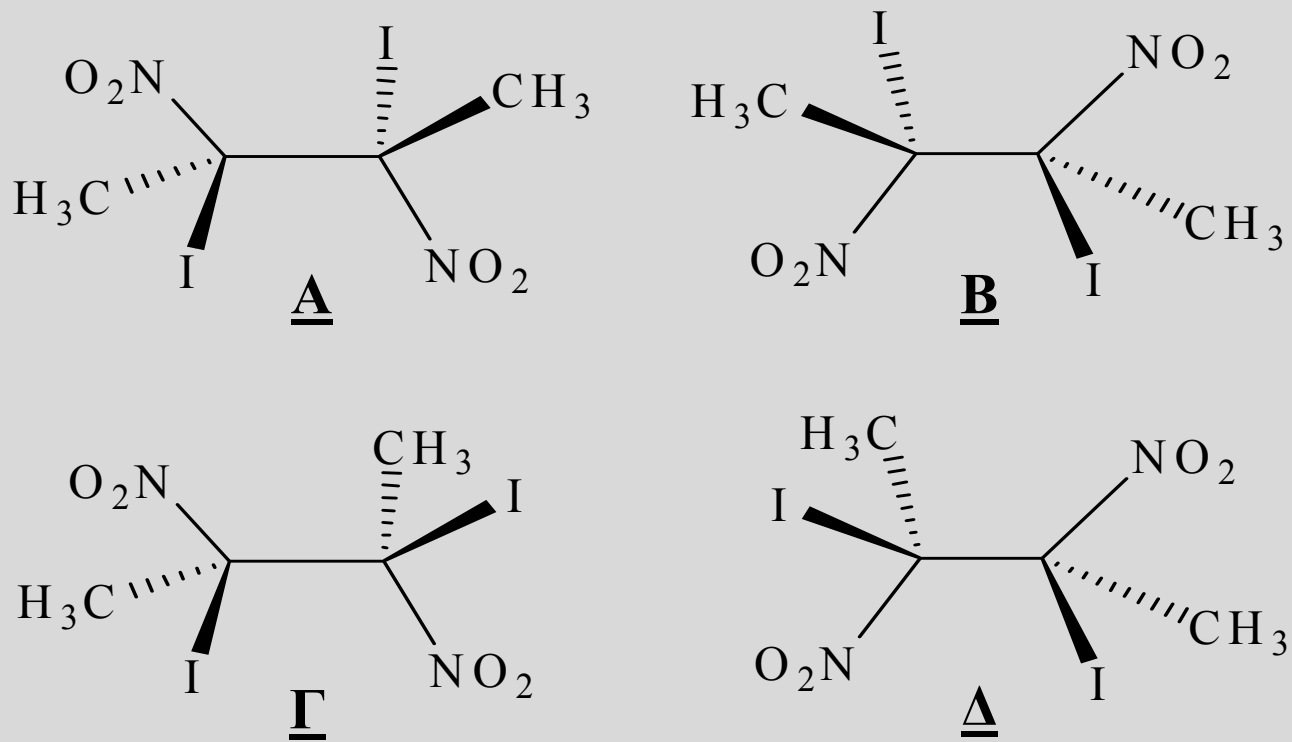


Αυτά τα ισομερή ονομάζονται **διαστερομερή**. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, **διαστερομερή** είναι τα παρακάτω ζεύγη ισομερών: **A** και **Gamma**, **A** και **Delta**, **B** και **Gamma**, **B** και **Delta**.

Άρα συνολικά το υπό μελέτη μόριο έχει τέσσερα ισομερή, τα οποία αντιστοιχούν σε δυο ζεύγη **εναντιομερών** και τέσσερα ζεύγη **διαστερομερών**.

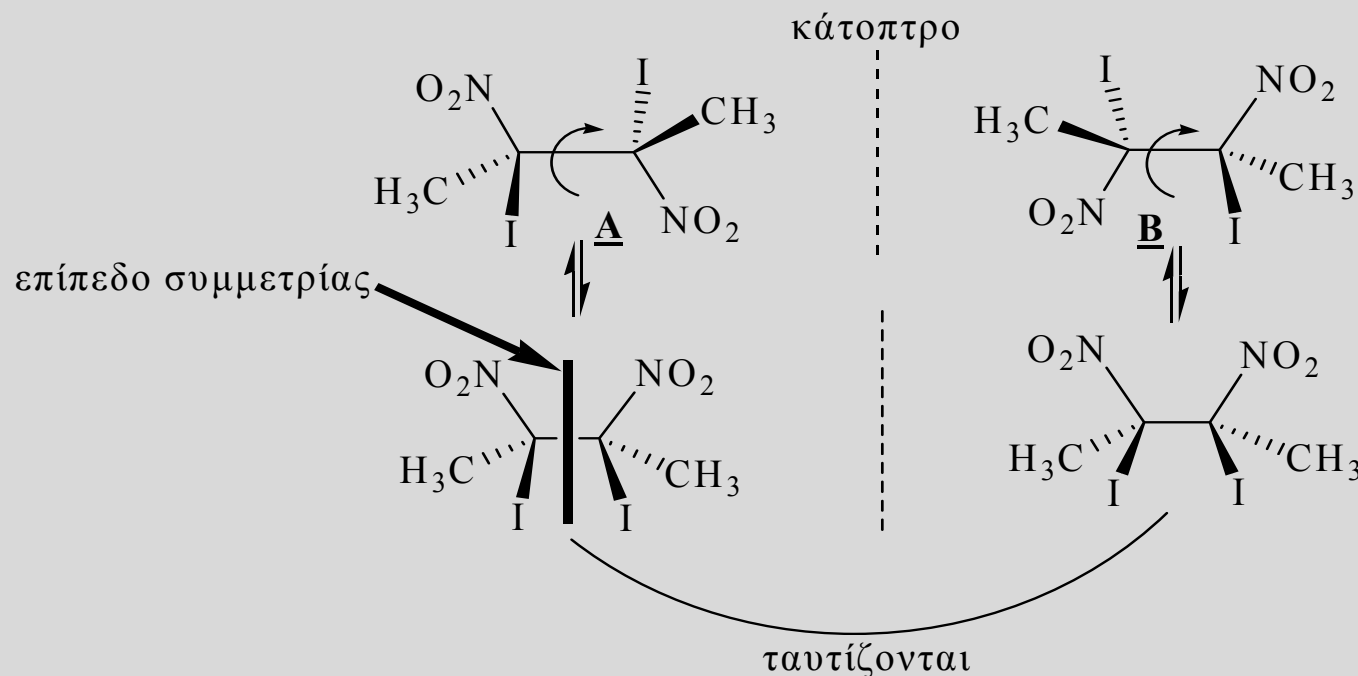
Εάν ένα μόριο διαθέτει δυο όμοια ασύμμετρα άτομα άνθρακα (δηλαδή οι άνθρακες κάθε ασύμμετρου κέντρου έχουν τους ίδιους υποκαταστάτες), τότε διαθέτει ένα επίπεδο συμμετρίας, με αποτέλεσμα ο αναμενόμενος αριθμός των ισομερών να διαφοροποιείται.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μορίου της κατηγορίας αυτής είναι το 2,3-διιωδο-2,3-δινιτροβουτάνιο, το οποίο μπορεί να υπάρξει με τις παρακάτω μορφές ισομερών:



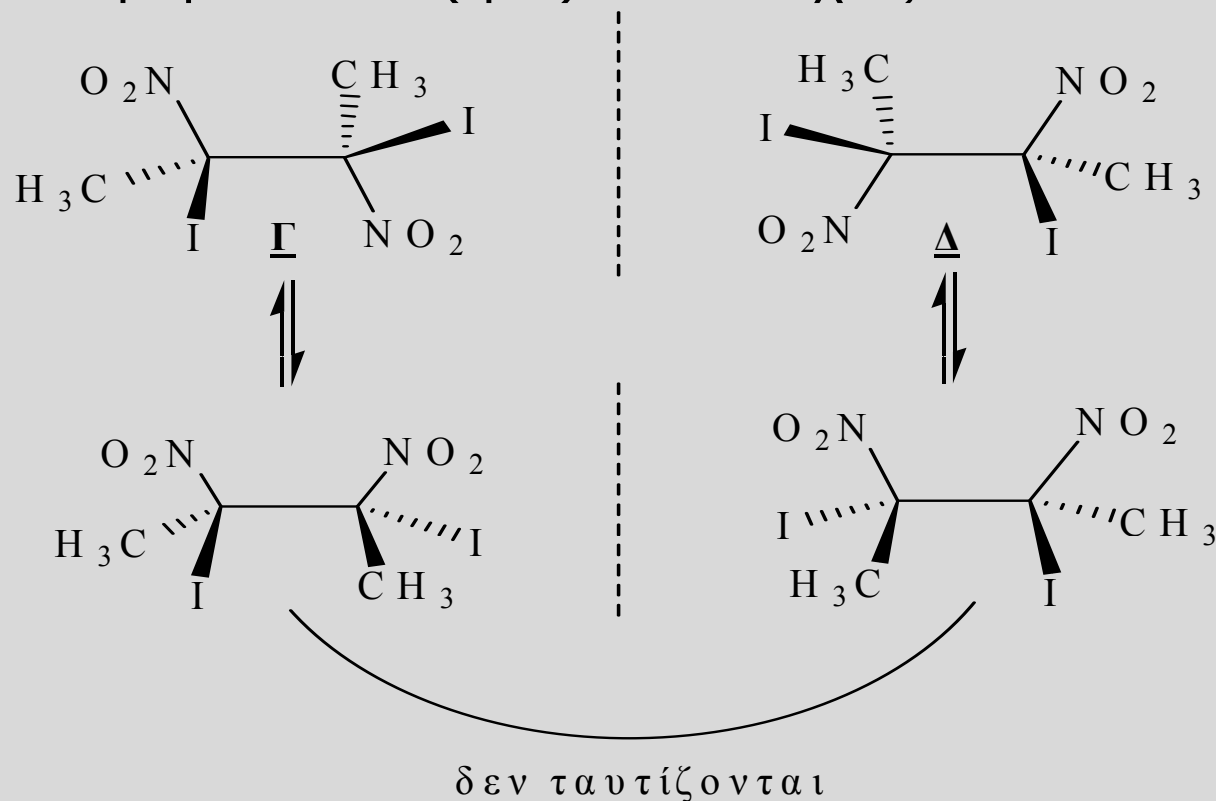


Για να αποσαφηνίσουμε τις σχέσεις των ισομερών αυτών θα πρέπει να συγκρίνουμε τις δομές τους, ξεκινώντας από τις δύο πρώτες μορφές **A** και **B**: Έτσι στο ισομερές **A** περιστρέφουμε το δεξιό άνθρακα (με τους υποκαταστάτες του φυσικά) γύρω από τον κεντρικό C—C  $\sigma$  δεσμό, ενώ στο ισομερές **B** περιστρέφουμε τον αριστερό άνθρακα, οπότε παρατηρούμε ότι οι δύο αυτές δομές ταυτίζονται.



Οι μορφές αυτές ονομάζονται **μεσομορφές** και έχουν το χαρακτηριστικό ότι παρότι διαθέτουν ασύμμετρους άνθρακες, **λόγω του εσωτερικού επίπεδου συμμετρίας δεν είναι οπτικά ενεργές.** Έχουν δε την ίδια ονομασία (2*R*,3*S*)-2,3-διωδο-2,3 δινιτροβουτάνιο.

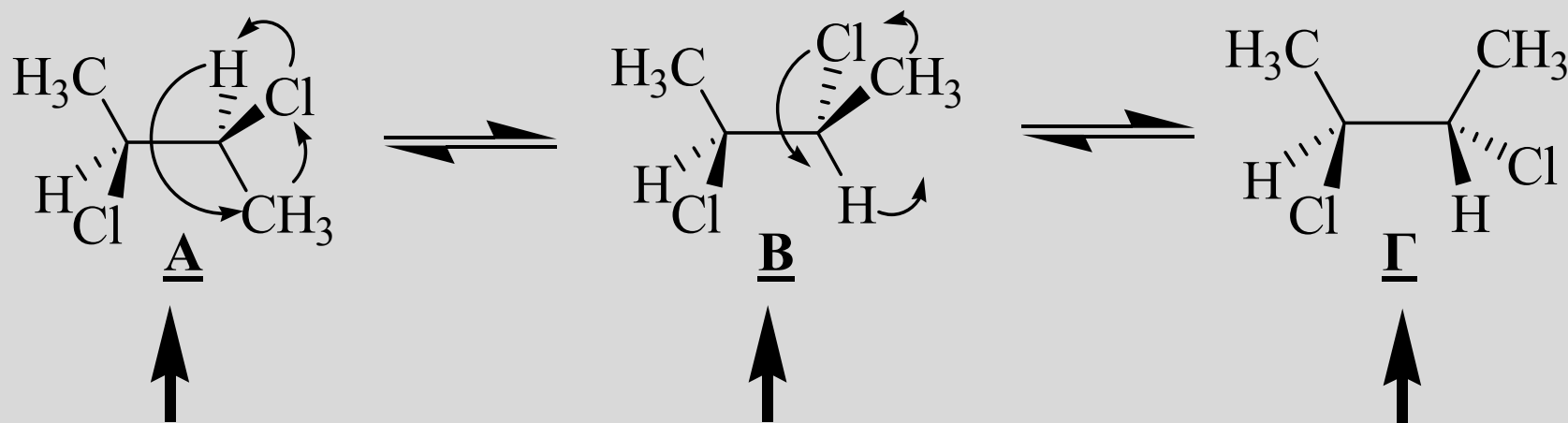
Ενεργώντας αντίστοιχα (περιστρέφοντας) τα άλλα δυο ισομερή (**Γ** και **Δ**), παρατηρούμε ότι αυτά έχουν μεταξύ τους σχέση ειδώλου αντικειμένου, δηλαδή είναι **εναντιομερείς** μορφές. Ονομάζονται δε ως  $(2R,3R)$ -2,3-διιωδο-2,3-δινιτροβουτάνιο (η **Γ**) και ως  $(2S,3S)$ -2,3-διιωδο-2,3-δινιτροβουτάνιο (η **Δ**) αντιστοίχως.



Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι η **μεσομορφή** του μορίου αυτού είναι **διαστερομερής** κάθε μιας των παραπάνω **εναντιομερών** μορφών.

Γενικότερα ένας απλός και εύκολος τρόπος για να εκτιμήσετε εάν δύο ή περισσότερες ενώσεις που περιέχουν δύο ασύμμετρα (στερεογονικά) κέντρα, ταυτίζονται ή είναι εναντιομερείς ή διαστερομερείς μορφές, είναι να τις περιστρέψετε έτσι ώστε όλες να αποκτήσουν εκλειπτική διαμόρφωση.

Αυτό επιτυγχάνεται κρατώντας ένα από τα δύο ασύμμετρα κέντρα σταθερό, σύμφωνα με το παρακάτω παράδειγμα:



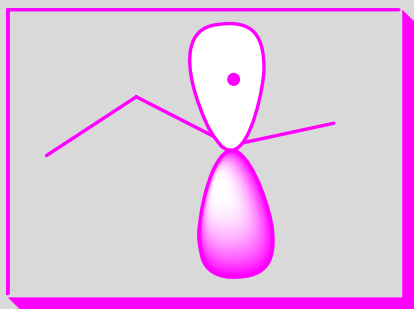
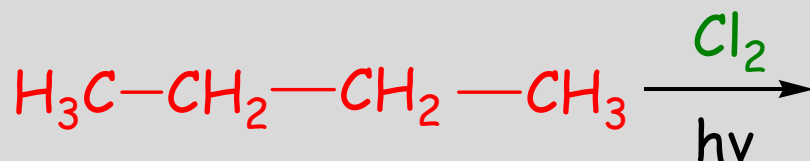
αλλαγή των θέσεων των υποκαταστατών ανά τρεις (περιστροφή γύρω από τον κεντρικό C-C σ δεσμό)

περιστροφή γύρω από τον κεντρικό C-C σ δεσμό έτσι ώστε οι τέσσερις C να βρεθούν στο ίδιο επίπεδο

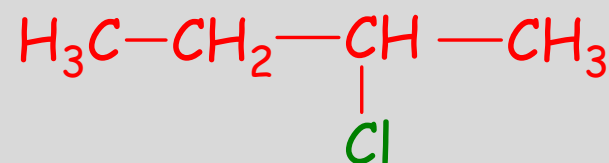
εκλειπτική διαμόρφωση

## Στεreoχημεία φωτοχημικής χλωρίωσης αλκανίων

Κατά τη μελέτη της αλογόνωσης των αλκανίων μελετήσαμε λεπτομερώς τη φωτοχημική **χλωρίωση** του **βουτανίου**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



1-χλωροβουτάνιο

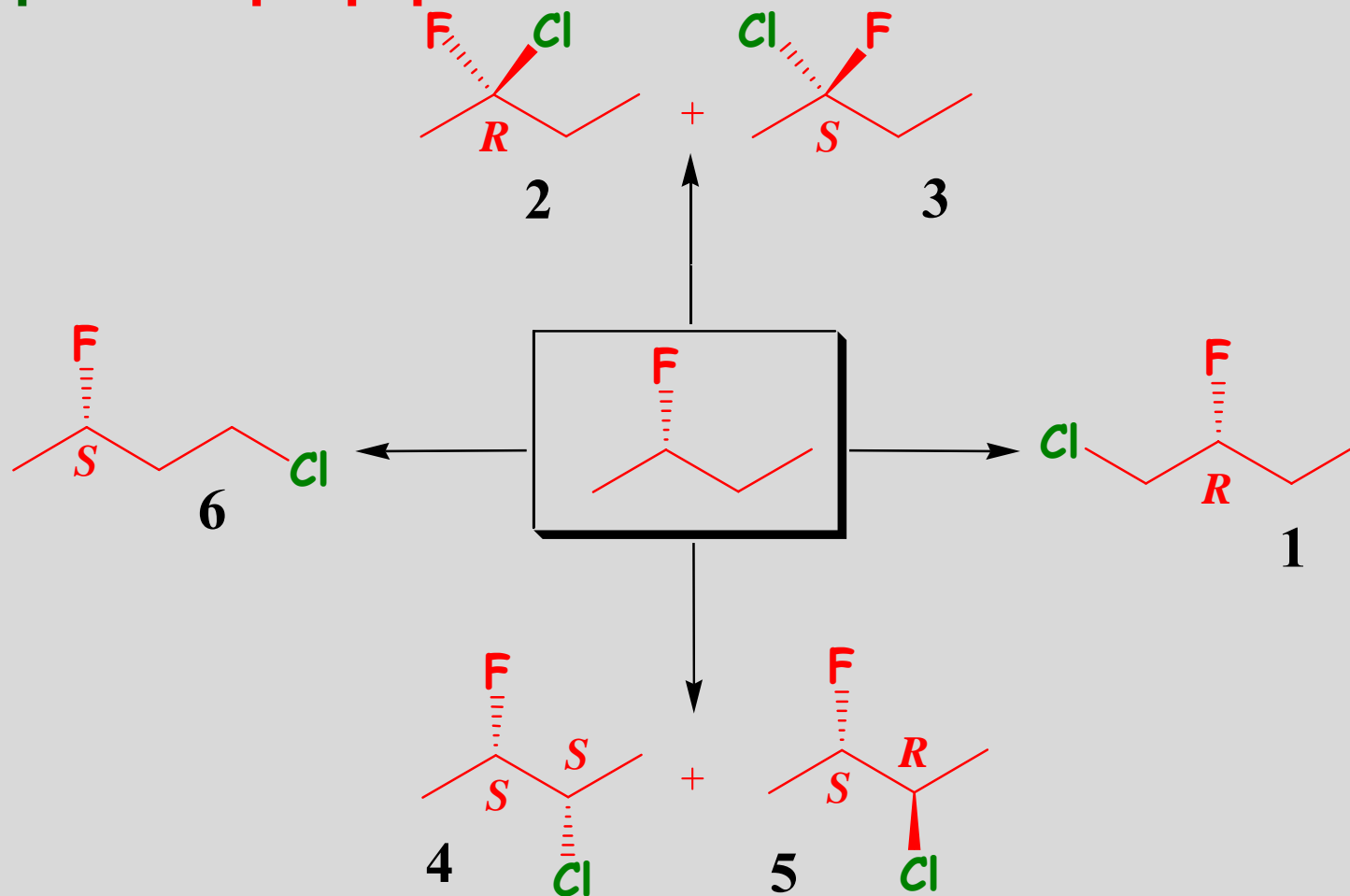


2-χλωροβουτάνιο

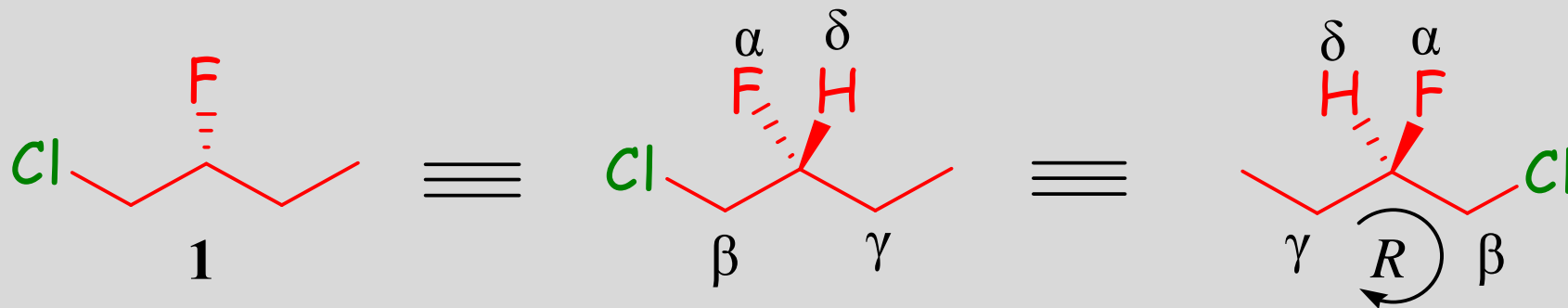
Από τα δυο προϊόντα της αντίδρασης, το **2-χλωροβουτάνιο** έχει ένα ασύμμετρο άτομο C, σε αντίθεση με το **1-χλωροβουτάνιο** που δεν έχει. Η αντίδραση όμως λαμβάνει χώρα μέσω του σχηματισμού της **αντίστοιχης ελεύθερης ρίζας**, η οποία έχει επίπεδη γεωμετρία (αφού όπως ήδη ελέχθη το άτομο C της ρίζας είναι  $sp^2$  υβριδοποιημένο). Έτσι το  $\text{Cl}_2$  προσβάλλει με την ίδια πιθανότητα τη ρίζα και από τις δυο πλευρές του επιπέδου με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα ισομοριακό μίγμα των **R** και **S εναντιομερών**. Δηλαδή ένα ρακεμικό μίγμα.

Όμως η **χλωρίωση** των **αλκανίων** που ήδη εμπεριέχουν ένα ασύμμετρο άτομο C με συγκεκριμένη στεροαπεικόνιση οδηγεί σε ποικιλία **μονοχλωριωμένων** προϊόντων που η **στεreoχημεία** τους εξαρτάται κατά μείζονα λόγο από αυτήν του αρχικού ασύμμετρου **αλκανίου**.

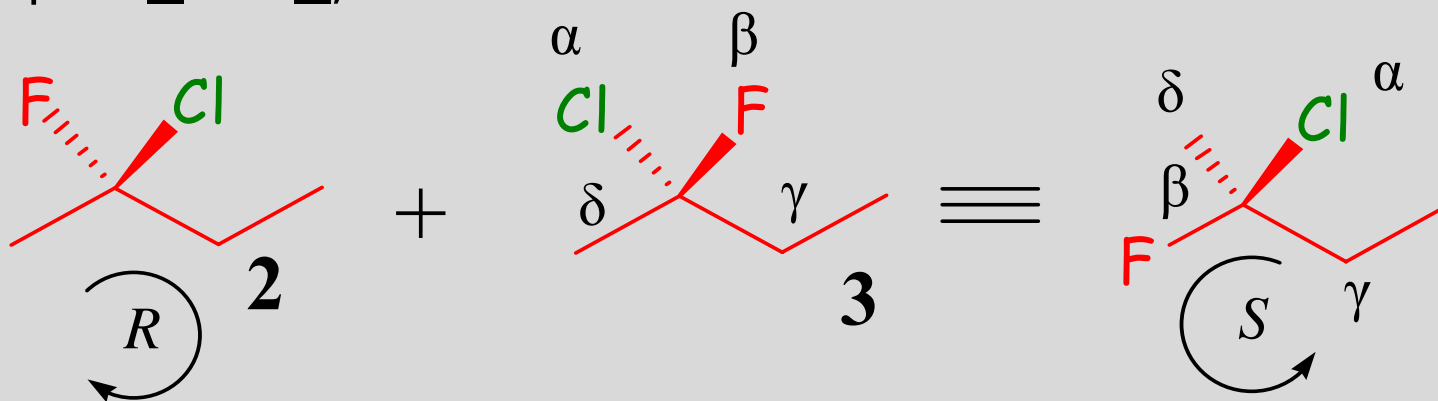
Για να γίνει περισσότερο κατανοητή η περίπτωση αυτή παρουσιάζονται τα **μονοχλωριωμένα** προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη φωτοχημική **χλωρίωση** του **2S-φθοροβουτανίου**.



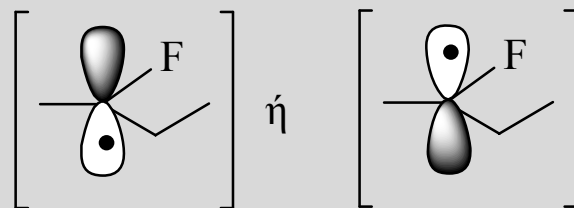
Αναλυτικά, σχηματίζεται το προϊόν **1** που έχει πάλι ένα ασύμμετρο άτομο C, αλλά το μόριο πλέον έχει **R** στερεοαπεικόνιση, επειδή:



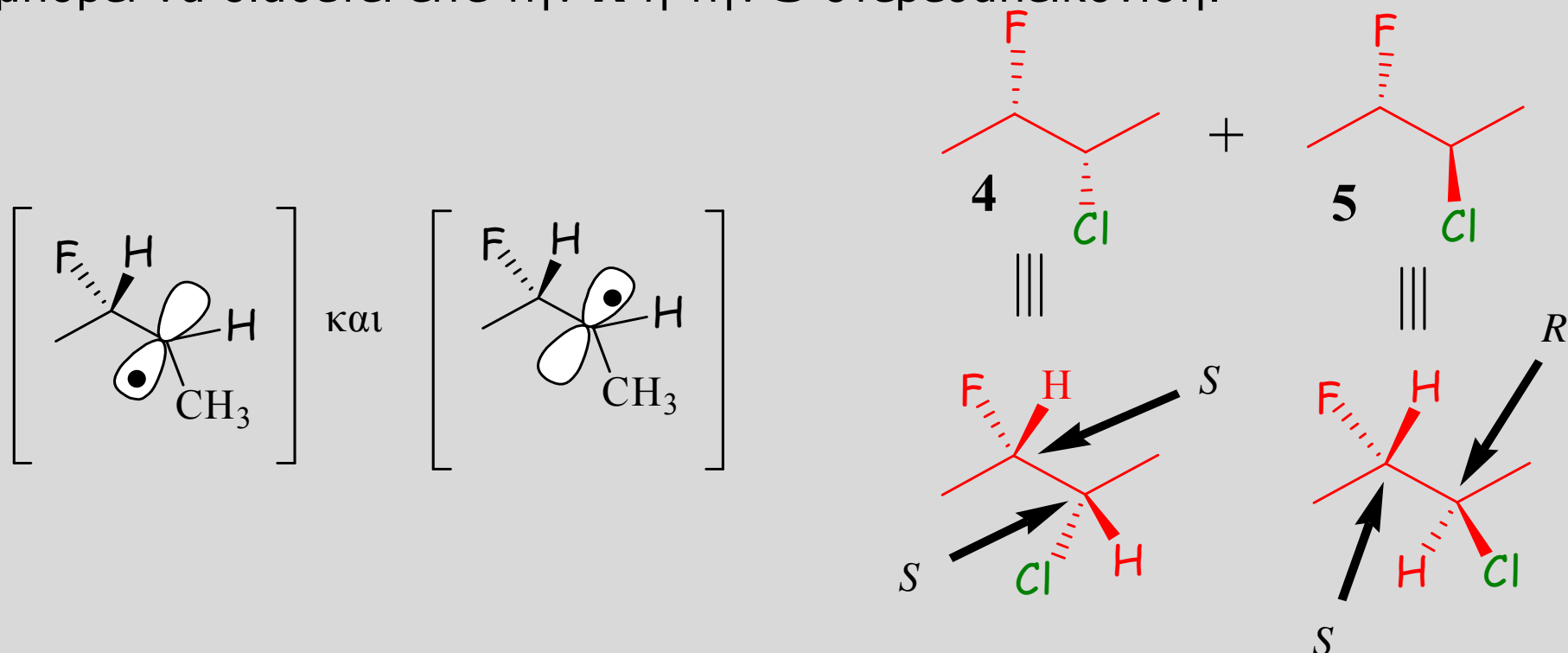
Στον άνθρακα που περιέχει το φθόριο σχηματίζεται ισομοριακό μίγμα των εναντιομερών **2** και **3**,



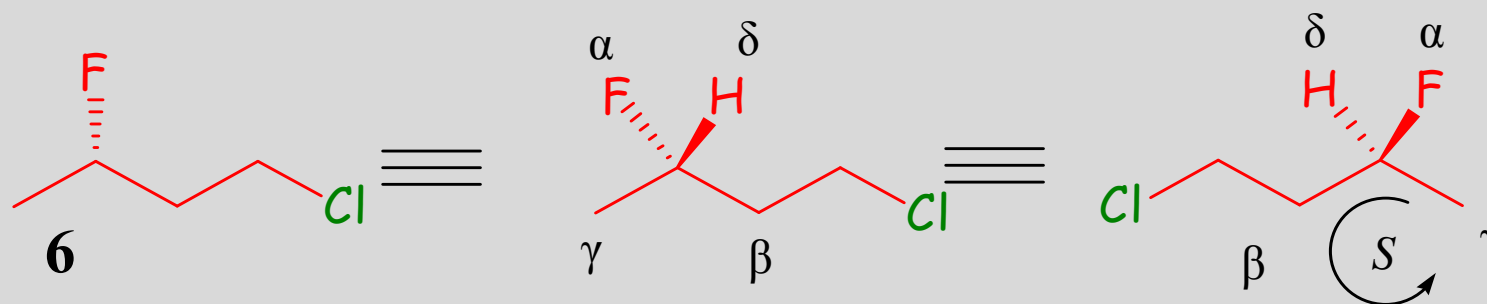
αφού η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω της ρίζας



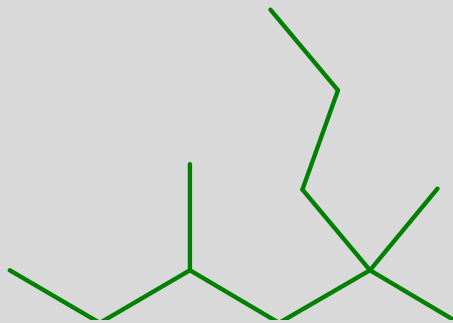
Στον επόμενο άνθρακα σχηματίζεται μίγμα των προϊόντων **4** και **5**, αφού η ενδιάμεση ρίζα μπορεί να προσβληθεί από το **Cl** με την ίδια πιθανότητα και από τις δυο πλευρές. Έτσι, το προϊόν της φωτοχημικής **χλωρίωσης** μπορεί να διαθέτει είτε την **R** ή την **S** στερεοαπεικόνιση.



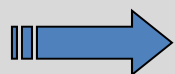
Τέλος, σχηματίζεται το προϊόν **6** που έχει **S** στερεοαπεικόνιση:



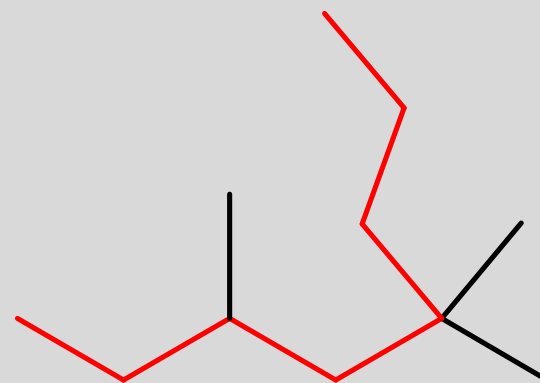
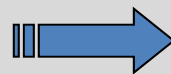
Ονομάστε την ένωση:



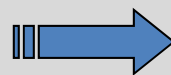
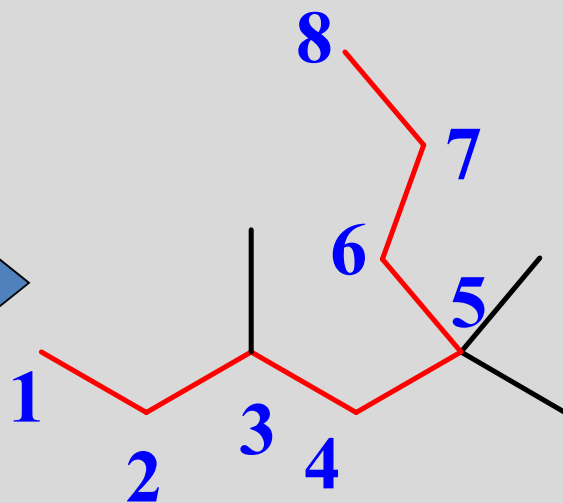
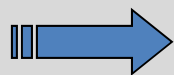
Μητρική ένωση



**ΟΚΤΑΝΙΟ**



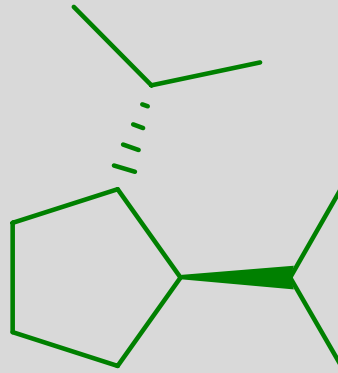
Αρίθμηση



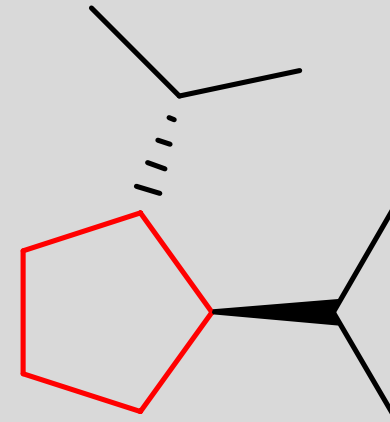
**3,5,5-τριμεθυλοκτάνιο**



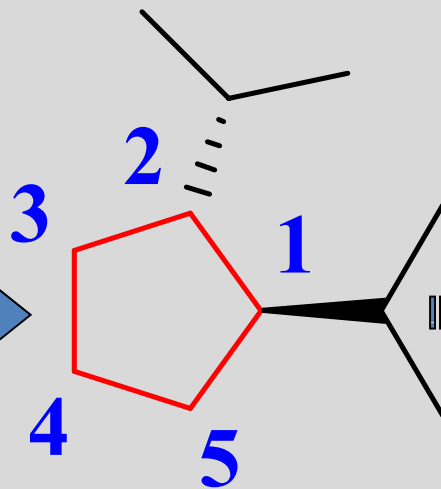
Ονομάστε την ένωση:



Μητρική ένωση  $\Rightarrow$  **κυκλοπεντάνιο**  $\Rightarrow$

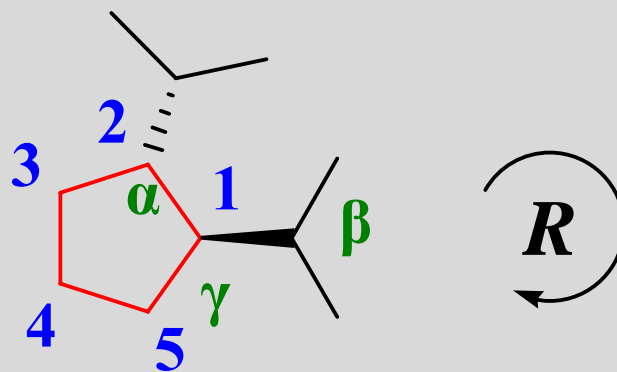
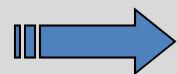


Αρίθμηση  $\Rightarrow$

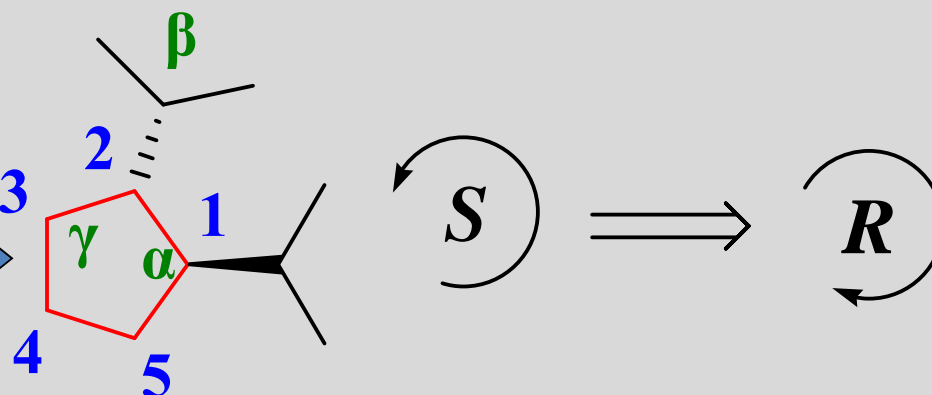
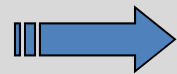


$\Rightarrow$  **1,2-δισοπροπυλοκυκλοπεντάνιο**

Στερεοαπεικόνιση



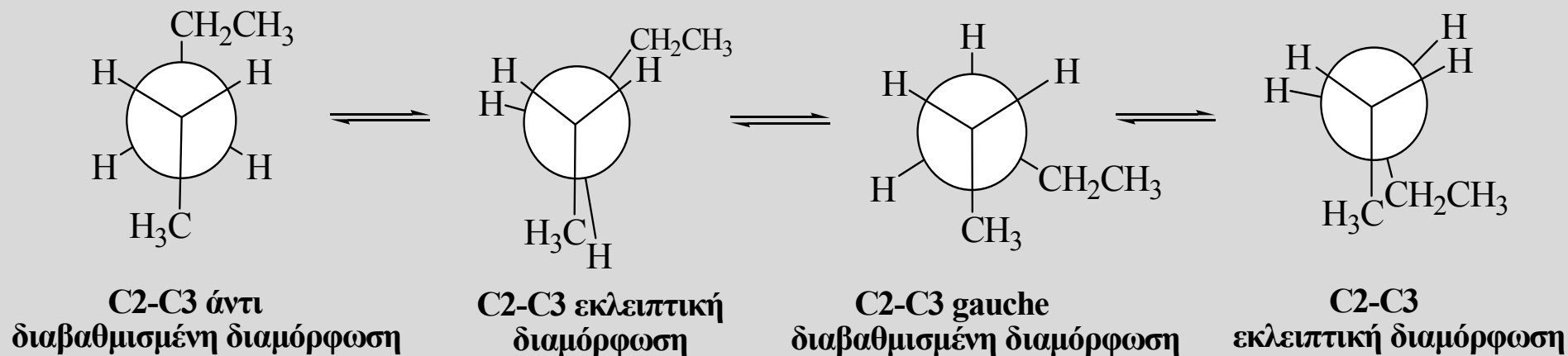
Στερεοαπεικόνιση



πλήρες όνομα IUPAC

**(1R, 2R)-1,2-δισοπροπυλοκυκλοπεντάνιο**

Δώστε όλες τις πιθανές προβολές Newman για τον δεσμό μεταξύ των ατόμων **C-2** και **C-3** του πεντανίου.

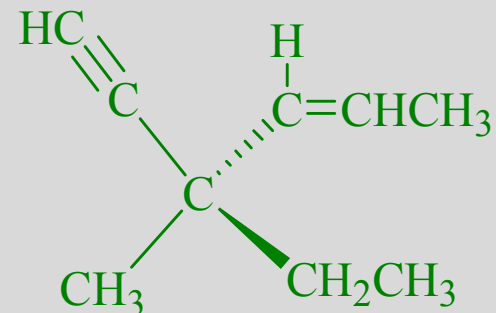


Ποια από αυτές αντιστοιχεί στην σταθερότερη διαμόρφωση και γιατί;

Σταθερότερη είναι η διαβαθμισμένη **ΑΝΤΙ** διαμόρφωση, επειδή έχει τη χαμηλότερη δυναμική ενέργεια.

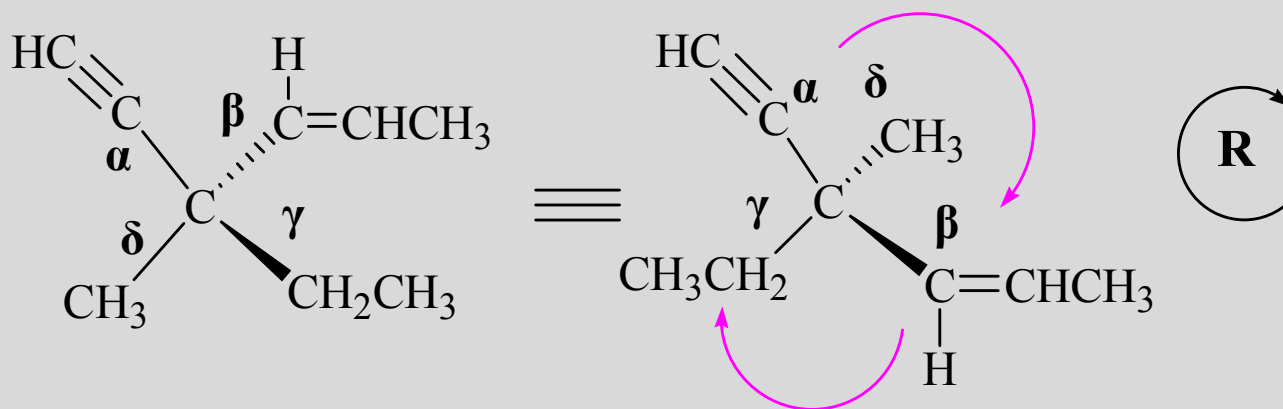
Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δυο ογκωδέστερες ομάδες (αιθυλομάδα και μεθυλομάδα) ευρίσκονται στη μέγιστη δυνατή απόσταση μεταξύ τους.

Προσδιορίστε εάν ο ασύμμετρος άνθρακας της ένωσης έχει την **R** ή **S** στερεοαπεικόνιση και δικαιολογήστε την απάντησή σας.

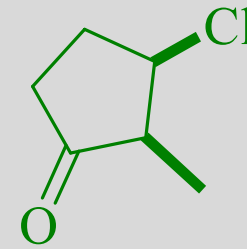


Για τον υπολογισμό της προτεραιότητας των υποκαταστατών θα πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι ο C που φέρει τριπλό δεσμό θεωρείται ότι έχει δεσμό με τρεις διαφορετικούς C. Έτσι προηγείται του C που φέρει διπλό δεσμό (θεωρείται ότι έχει δεσμό με δυο C). Φυσικά ο τελευταίος έχει προτεραιότητα έναντι του C που φέρει απλό δεσμό.

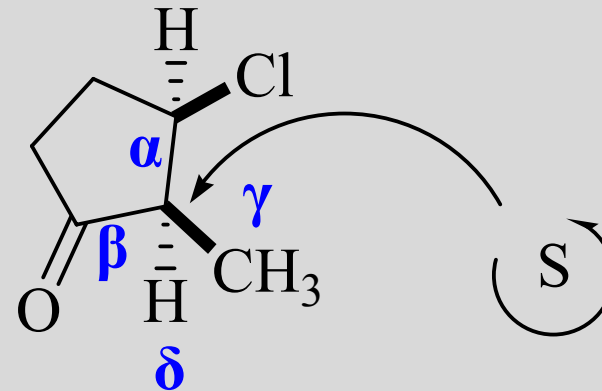
Για να υπολογίσουμε τη στερεοαπεικόνιση του C, κρατάμε σταθερή την ομάδα α και περιστρέφουμε τους τρεις άλλους υποκαταστάτες (περιστροφή γύρω από τον δεσμό C—Ca) έτσι ώστε η μικρότερης προτεραιότητας ομάδα (δ) να απομακρύνεται από εμάς.



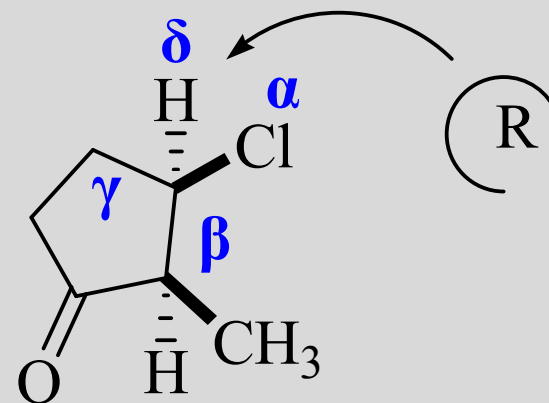
Προσδιορίστε εάν οι ασύμμετροι άνθρακες της ένωσης έχουν την **R** ή **S** στερεοαπεικόνιση και δικαιολογήστε την απάντησή σας.



Στερεοαπεικόνιση →

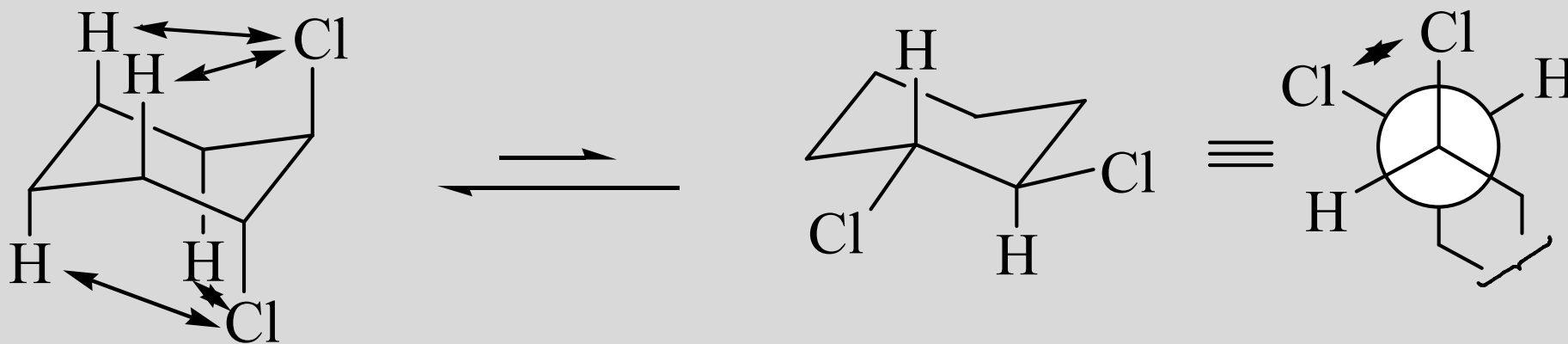


Στερεοαπεικόνιση →



Διευκρινίστε αν είναι σωστή η παρακάτω πρόταση:  
Στο *trans*-1,2-διχλωροκυκλοεξάνιο τα άτομα χλωρίου έχουν διαξονική  
διευθέτηση.  
(Να λάβετε υπόψη ότι η *gauche* αλληλεπίδραση δυο ατόμων Cl είναι 1,2  
Kcal/mol

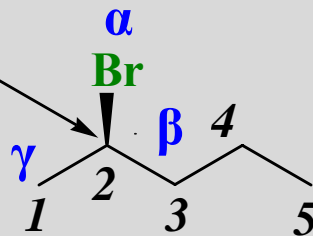
**Σωστό**, η *gauche* αλληλεπίδραση ανάμεσα σε γειτονικά, ισημερινά,  
χλώρια είναι μεγαλύτερη (1,2 Kcal/mol) από ότι αθροιστικά οι δύο 1,3-  
διαξονικές αλληλεπιδράσεις ( $2 \times 0,52 = 1,04$  Kcal/mol) μεταξύ των  
αξονικών χλωρίων και υδρογόνων



Κατά τη φωτοχημική χλωρίωση του (**R**)-2-βρομοπεντανίου είναι δυνατόν να σχηματιστεί μια μεγάλη ποικιλία μονοχλωριωμένων προϊόντων. Διευκρινίστε εάν για ορισμένα από τα προϊόντα αυτά είναι σωστή ή λάθος η αντίστοιχη πρόταση.

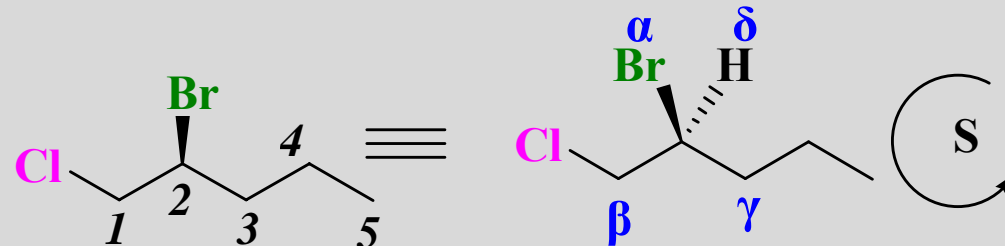
α) Το σχηματιζόμενο 2-βρομο-1-χλωροπεντάνιο διατηρεί την *R* στερεοαπεικόνιση

Στο αρχικό μόριο ο άνθρακας έχει *R* στερεοαπεικόνιση



**Λάθος**

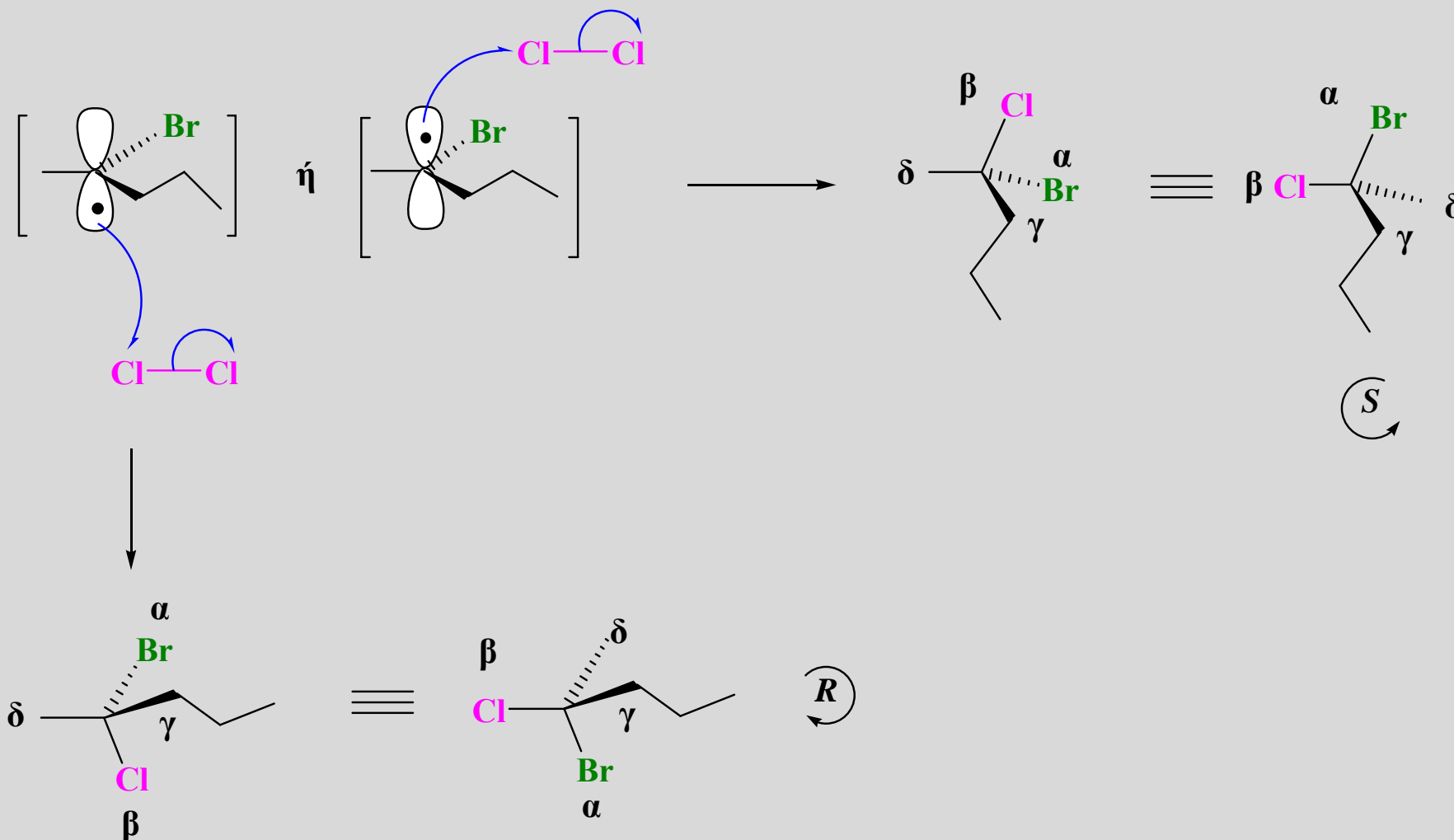
Το προϊόν έχει *S* στερεοαπεικόνιση, αφού πλέον έχει αλλάξει η σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών



## β) Το σχηματιζόμενο 2-βρομο-2-χλωροπεντάνιο είναι ρακεμικό

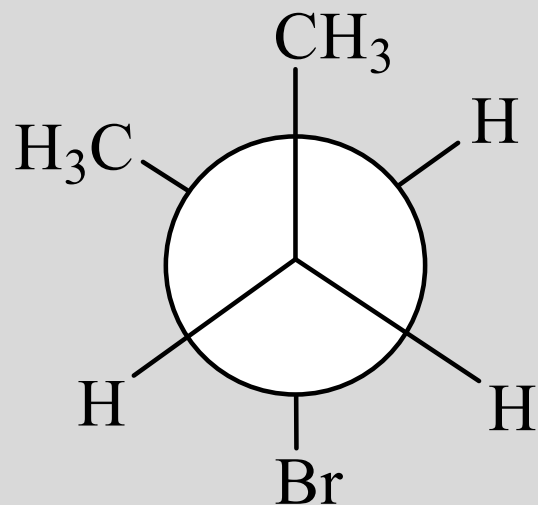
### Σωστό

Σχηματίζεται ρακεμικό μίγμα των προϊόντων, αφού η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω της ρίζας:

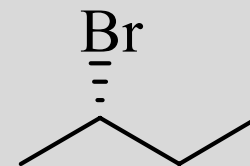
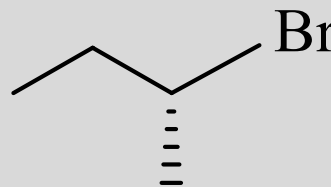
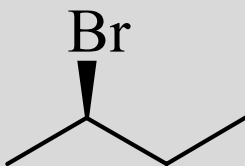
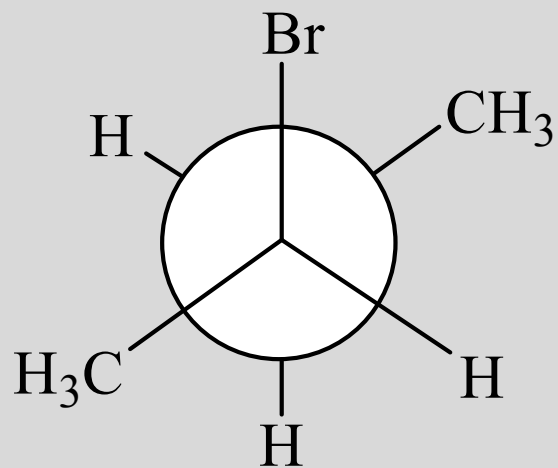




1. Δίνεται η παρακάτω προβολή Newman:

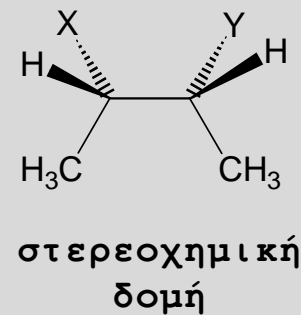
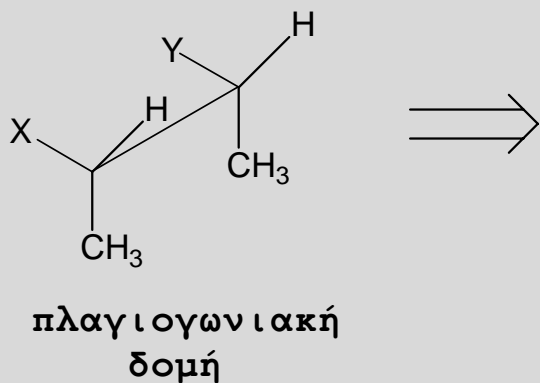
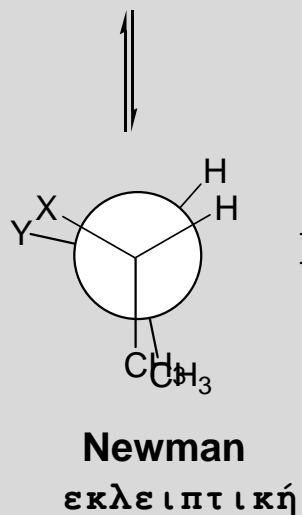
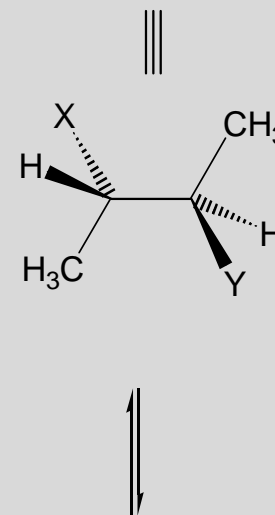
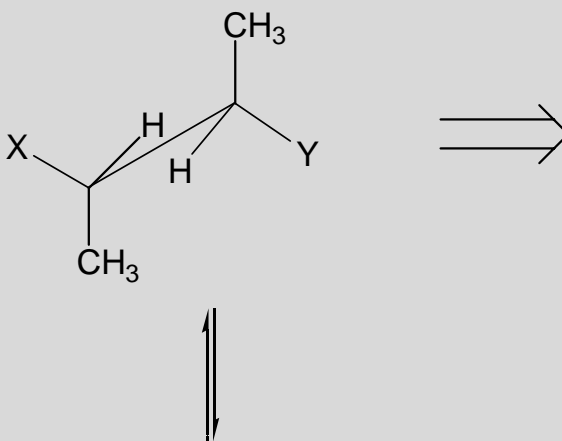
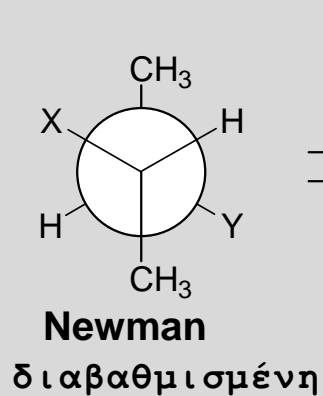
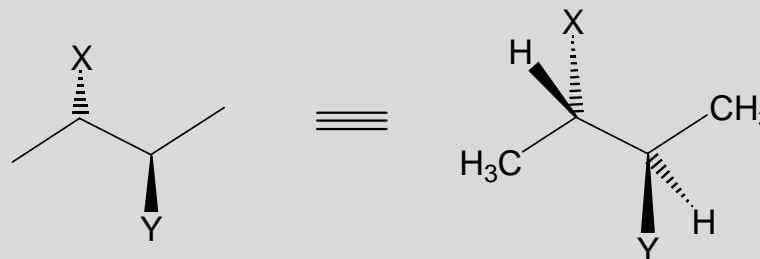


*Υπολογίστε εάν ο ασύμμετρος άνθρακας έχει R ή S στερεοαπεικόνιση. Ποια είναι η σχέση της παραπάνω προβολής με τις ακόλουθες δομές;*



# Μετατροπή Newman προβολών σε στερεοχημικές δομές

εναλλακτικές  
στερεοχημικές  
δομές



Επομένως :

