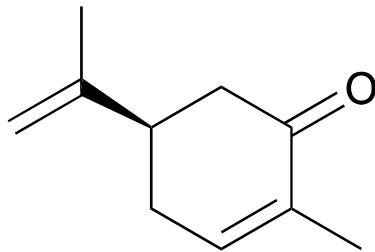


Οπτική ενεργότητα

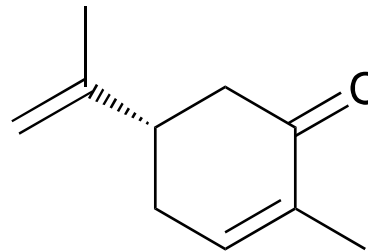
Τα εναντιομερή παρουσιάζουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες.

(*R*)-Καρβόνη



Σημείο τήξεως = 25 °C
Σημείο ζέσεως = 231 °C

(*S*)-Καρβόνη



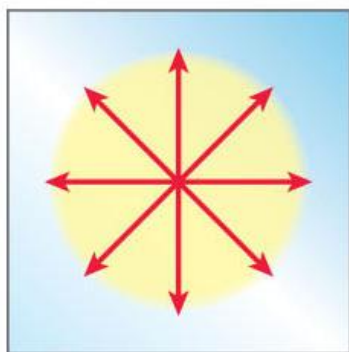
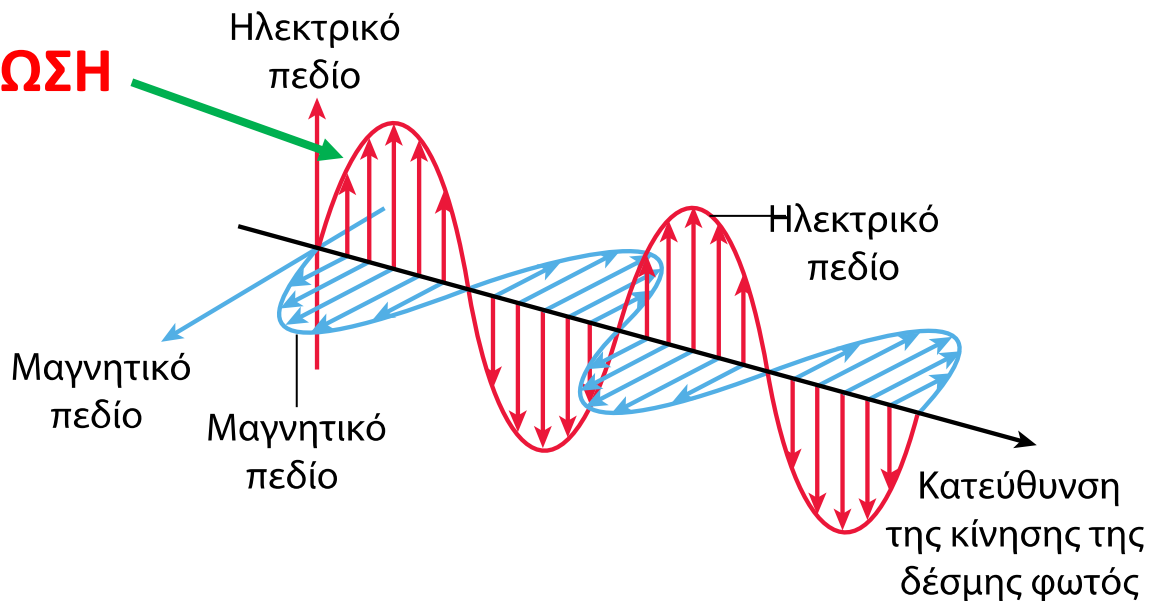
Σημείο τήξεως = 25 °C
Σημείο ζέσεως = 231 °C

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

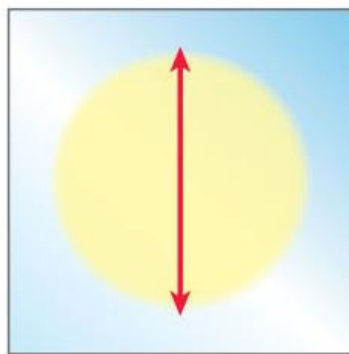
Τα εναντιομερή έχουν αντίθετες απεικονίσεις (*R* έναντι *S*), κι έτσι θα στρέφουν το πολωμένο στο επίπεδο φως σε αντίθετες κατευθύνσεις.

Πολωμένο στο επίπεδο φως

ΠΟΛΩΣΗ

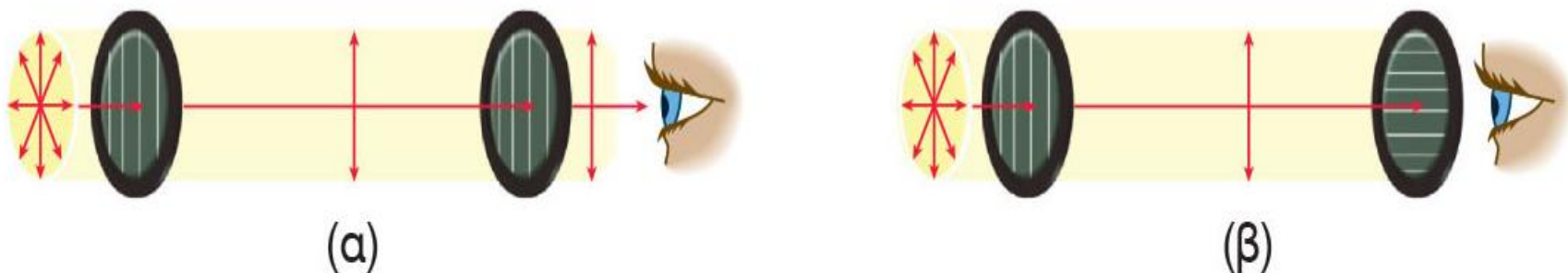


Μη πολωμένο φως.



Πολωμένο στο επίπεδο φως.

Για να πάρουμε κύματα φωτός που ταξιδεύουν σε ένα μόνο επίπεδο, το φως διέρχεται μέσα από ένα φίλτρο.



Πολωμένο στο επίπεδο φως που διέρχεται μέσω (α) δύο παράλληλων φίλτρων πόλωσης ή (β) δύο κάθετων φίλτρων πόλωσης.

Όταν το πολωμένο στο επίπεδο φως διέλθει μέσα από ένα δείγμα μίας καθαρής χειρόμορφης ένωσης, το επίπεδο στο οποίο ταξιδεύει το φως θα στραφεί.

Ενώσεις που μπορούν να στρέψουν το πολωμένο στο επίπεδο φως καλούνται **οπτικά ενεργές**.

Πολωσίμετρο (Συσκευή μέτρησης γωνίας στροφής του πολωμένου φωτός).

Όπως τα βέλη δείχνουν, το διάλυμα της οπτικά ενεργής ουσίας στην κυψελίδα στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.

Αναλυτής (μπορεί να περιστραφεί)

+

0°

− Παρατηρητής

+90°

−90°

Κλίμακα σε μοίρες (σταθερή)

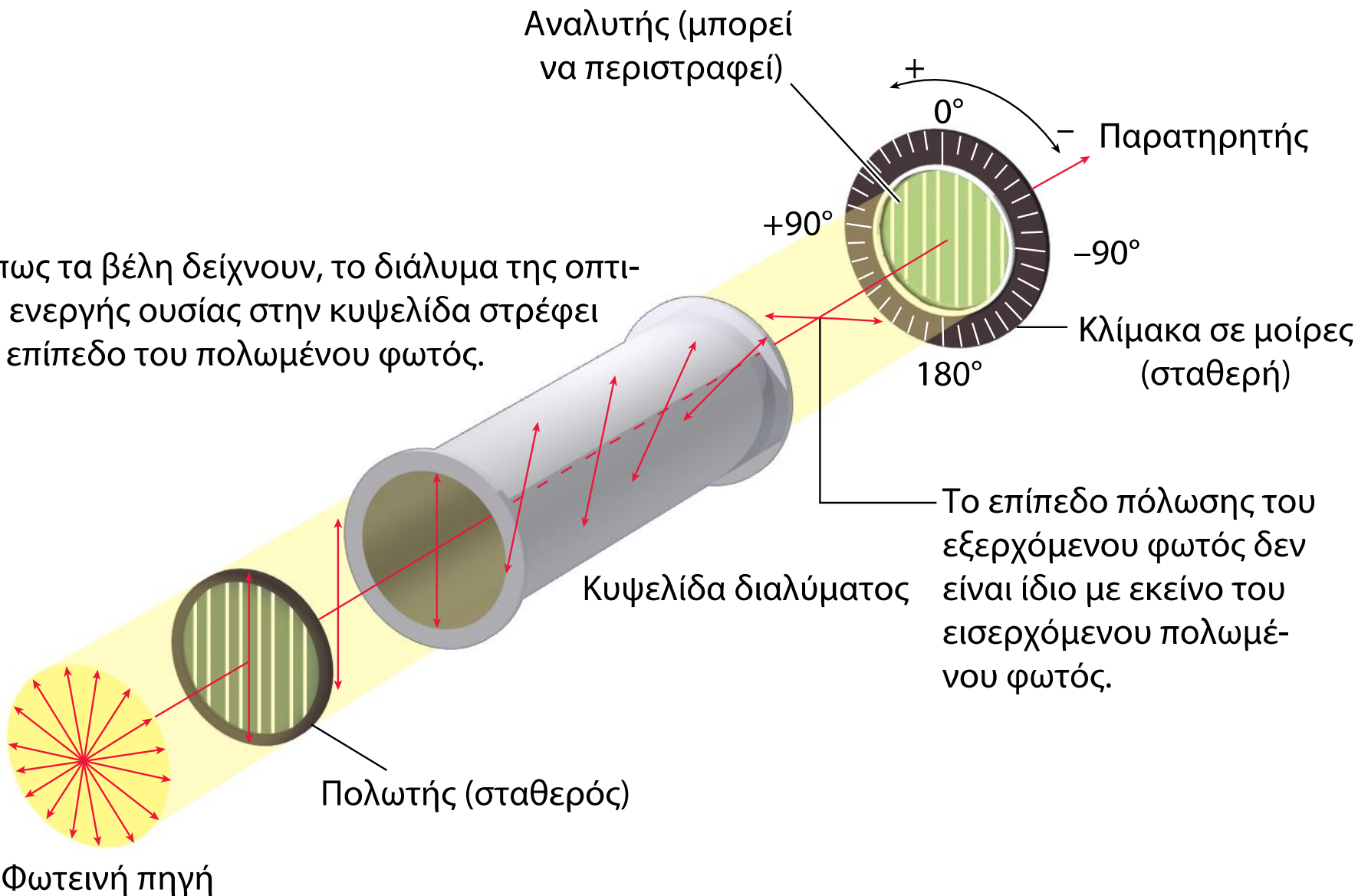
180°

Το επίπεδο πόλωσης του εξερχόμενου φωτός δεν είναι ίδιο με εκείνο του εισερχόμενου πολωμένου φωτός.

Κυψελίδα διαλύματος

Πολωτής (σταθερός)

Φωτεινή πηγή



- 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 gr 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

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

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΣΤΡΟΦΗΣ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Υπολογίστε την ειδική στροφή με τα παρακάτω δεδομένα:

- 0,300 g σακχαρόζης διαλύονται σε 10 mL νερού
- Μήκος κυψελίδας = 10,0 cm
- Παρατηρούμενη στροφή = +1,99°

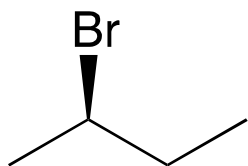
ΒΗΜΑ 1 Χρησιμοποιήστε την ακόλουθη εξίσωση:

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

ΒΗΜΑ 2 Εισάγετε τις τιμές στην εξίσωση:

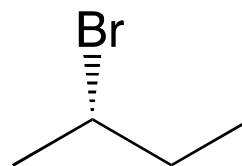
$$\begin{aligned} &= \frac{+1,99}{0,03 \text{ g/mL} \times 1,00 \text{ dm}} \\ &= +66,3 \end{aligned}$$

- Ας θεωρήσουμε τα εναντιομερή του 2-βρωμοβουτανίου:



(R)-2-Βρωμοβουτάνιο

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,1$$

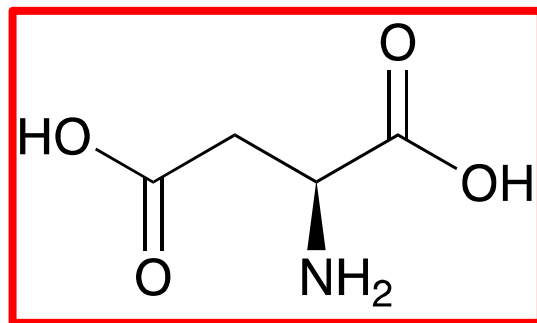


(S)-2-Βρωμοβουτάνιο

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23,1$$

- 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.



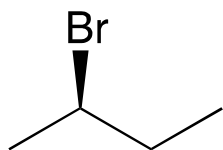
(S)-ΑΣΠΑΡΤΙΚΟ ΟΞΥ

- 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

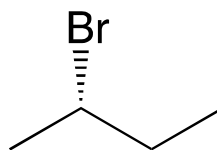
Η ειδική στροφή ενός **ρακεμικού μείγματος (μείγμα δύο αντιπόδων της ένωσης)** είναι μηδέν.

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.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΑΝΤΙΟΜΕΡΙΚΗΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ % ee

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Με τα παρακάτω δεδομένα, υπολογίστε την εναντιομερική περίσσεια:

- Η ειδική στροφή της οπτικά καθαρής αδρεναλίνης είναι -53 . Ένα μείγμα (R)- και (S)-αδρεναλίνης βρέθηκε να έχει ειδική στροφή -45 . Υπολογίστε την % ee του μίγματος.

ΒΗΜΑ 1 Χρησιμοποιήστε την ακόλουθη εξίσωση:

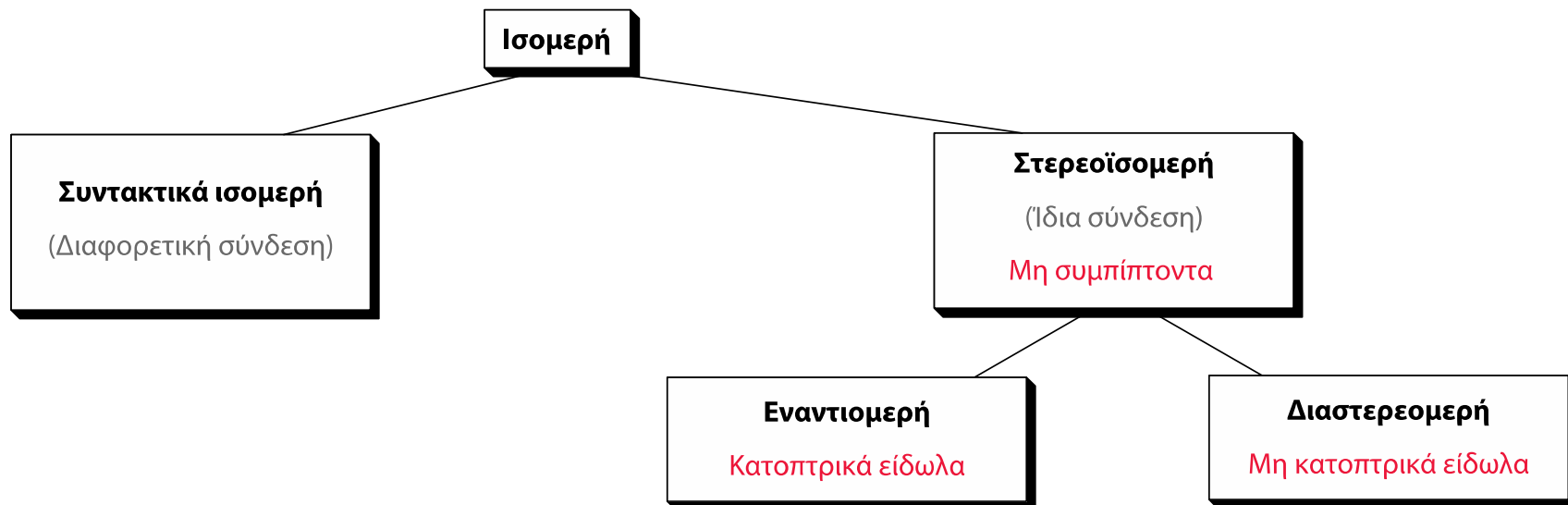
$$\% ee = \frac{| \text{παρατηρούμενη } \alpha |}{| \alpha \text{ του καθαρού εναντιομερούς} |} \times 100\%$$

ΒΗΜΑ 2 Εισαγάγετε τις τιμές στην εξίσωση:

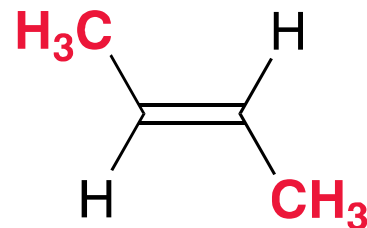
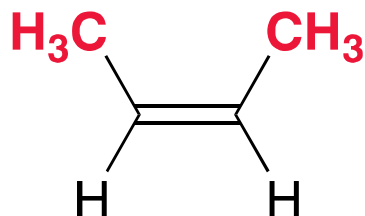
$$\begin{aligned}\% ee &= \frac{45}{53} \times 100\% \\ &= 85\%\end{aligned}$$

Στερεοϊσομερείς Σχέσεις: Εναντιομερή και Διαστερεομερή

Κατηγορίες ισομερών



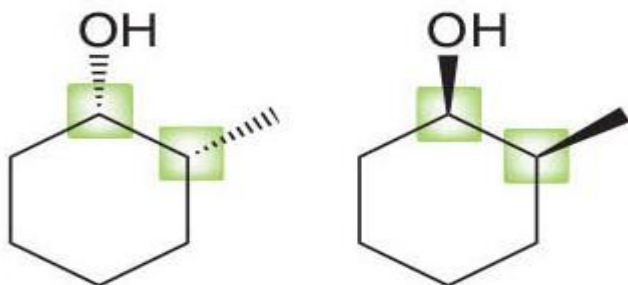
Τα *cis/trans* ισομερή είναι διαστερεομερή και όχι εναντιομερή.



Τα διαστερεομερή έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες.

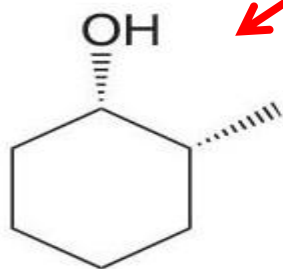
ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΙΚΗΣ ΣΧΕΣΗΣ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΔΥΟ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΒΗΜΑ 1 Συγκρίνετε την απεικόνιση
του κάθε χειρόμορφου κέντρου.

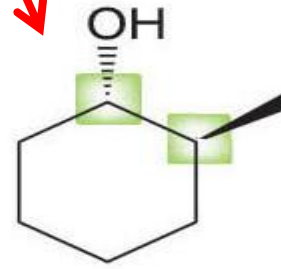
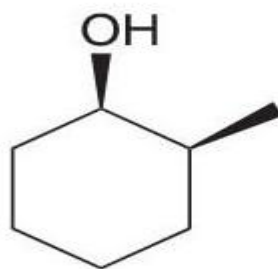


Διαστεreoμερή

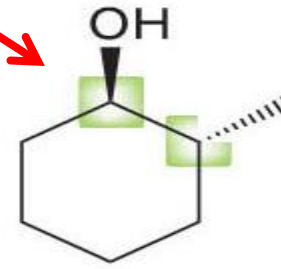
ΒΗΜΑ 2 Αν όλα τα χειρόμορφα κέντρα έχουν αντίθετη απεικόνιση, τότε οι ενώσεις είναι εναντιομερείς. Αν μόνο ορισμένα από τα χειρόμορφα κέντρα έχουν αντίθετη απεικόνιση, τότε οι ενώσεις είναι διαστεreoμερείς.



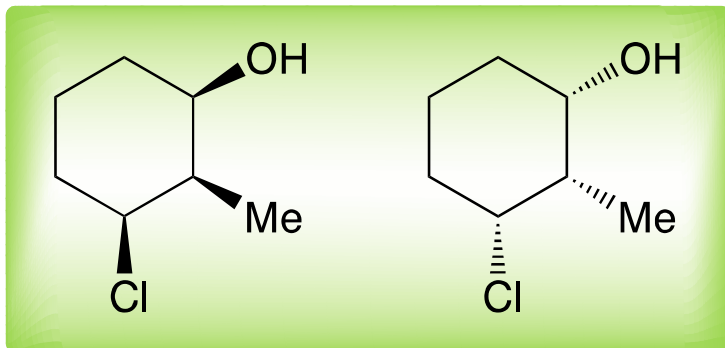
Εναντιομερή



Εναντιομερή

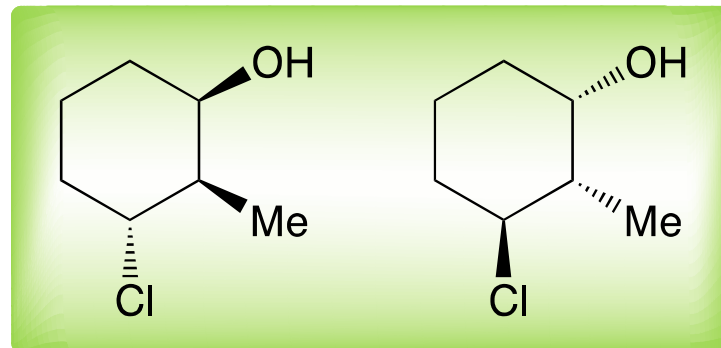


Ζεύγη εναντιομερών



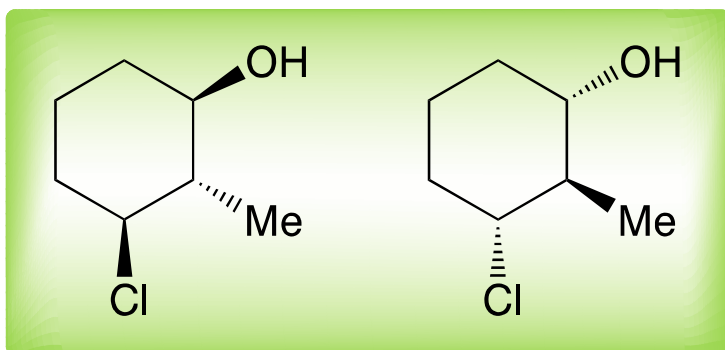
1*R*, 2*R*, 3*S*

1*S*, 2*S*, 3*R*



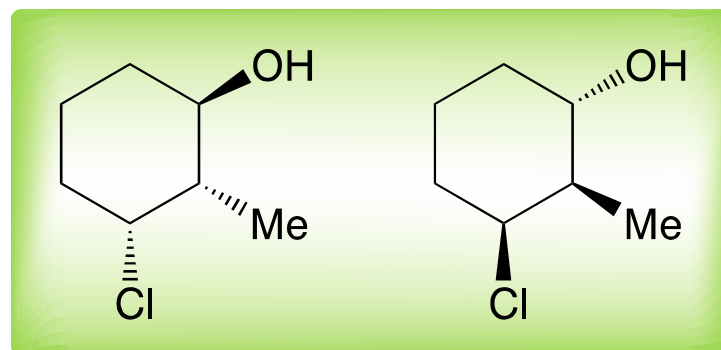
1*R*, 2*R*, 3*R*

1*S*, 2*S*, 3*S*



1*R*, 2*S*, 3*S*

1*S*, 2*R*, 3*R*



1*R*, 2*S*, 3*R*

1*S*, 2*R*, 3*S*

Ο αριθμός των δυνατών στερεοϊσομερών μίας ένωσης εξαρτάται από τον αριθμό των κέντρων χειρομορφίας (n) της ένωσης

Μέγιστος αριθμός των στερεοϊσομερών = 2^n

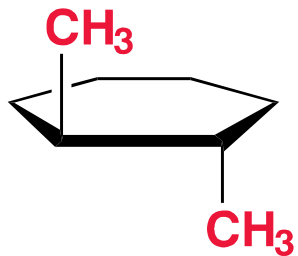
Συμμετρία και Χειρομορφία

ΠΟΙΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΕΙΝΑΙ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΕΣ

Οποιαδήποτε ένωση με ΕΝΑ μόνο κέντρο χειρομορφίας θα είναι χειρόμορφη και θα έχει μία ειδική στροφή.

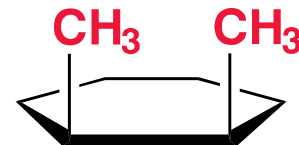
Ενώσεις με ζυγό αριθμό (2,4,6, κ.λπ.) κέντρων χειρομορφίας μπορεί να είναι ή να μην είναι χειρόμορφες

Τα παρακάτω μόρια έχουν από 2 κέντρα χειρομορφίας, αλλά μόνο το ένα είναι χειρόμορφο μόριο, ενώ το άλλο (*cis*) δεν είναι.



trans-

1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο



cis-

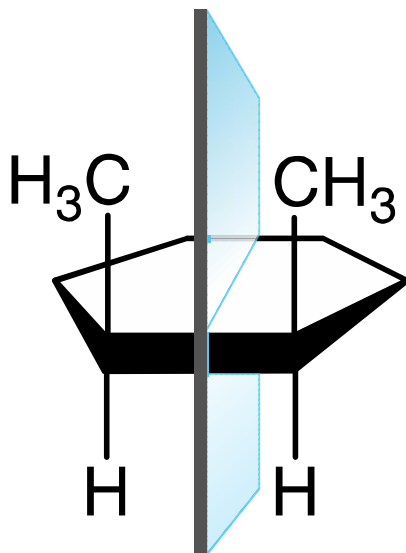
1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

Εάν ένα μόριο έχει επίπεδο συμμετρίας, δεν θα είναι χειρόμορφο.

Το ήμισυ του μορίου αντανακλάται στο άλλο ήμισυ.

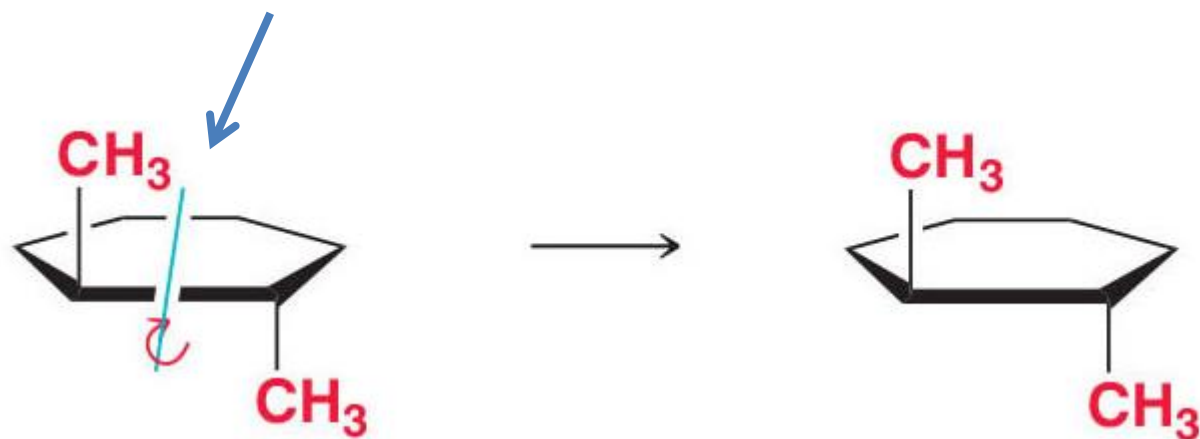
Η οπτική του ενεργότητα θα ακυρώνεται εντός του μορίου, κατά παρόμοιο τρόπο όπως ένα ζεύγος εναντιομερών κατοπτρικών ειδώλων ακυρώνουν την ειδική στροφή το ένα του άλλου.

Κατοπτρική συμμετρία



Περιστροφική συμμετρία

Άξονας συμμετρίας



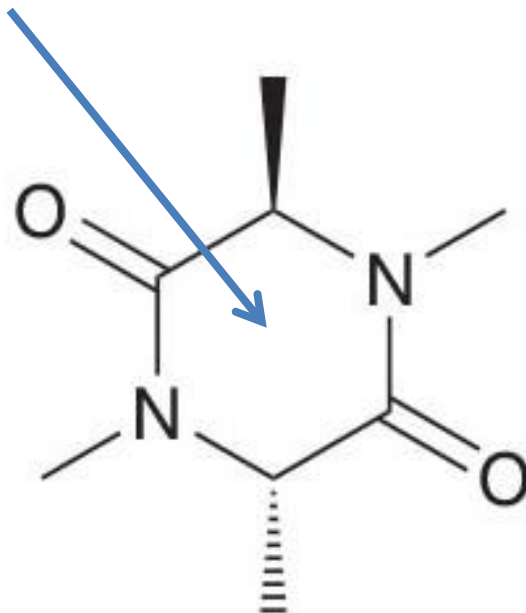
Περιστροφή κατά 180°
γύρω από αυτόν τον άξονα

Αυτή η περιστροφή παρήγαγε
ακριβώς την ίδια εικόνα

Εναντιομερή

Η Χειρομορφία δεν εξαρτάται από την περιστροφική συμμετρία.
Ένωση με επίπεδο συμμετρίας θα είναι μη χειρόμορφη.

Ένωση με κέντρο συμμετρίας (μη χειρόμορφη).



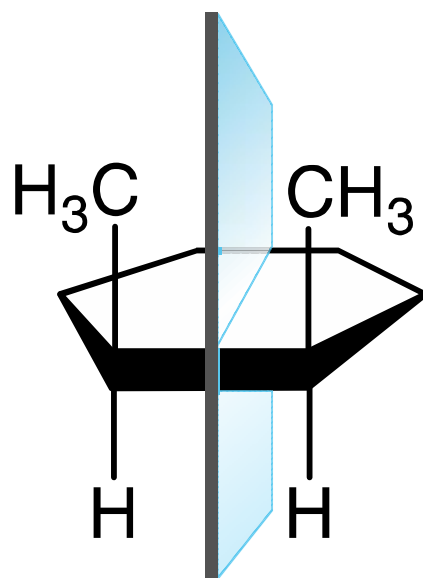
Κέντρο αναστροφής

Μεσο ενώσεις

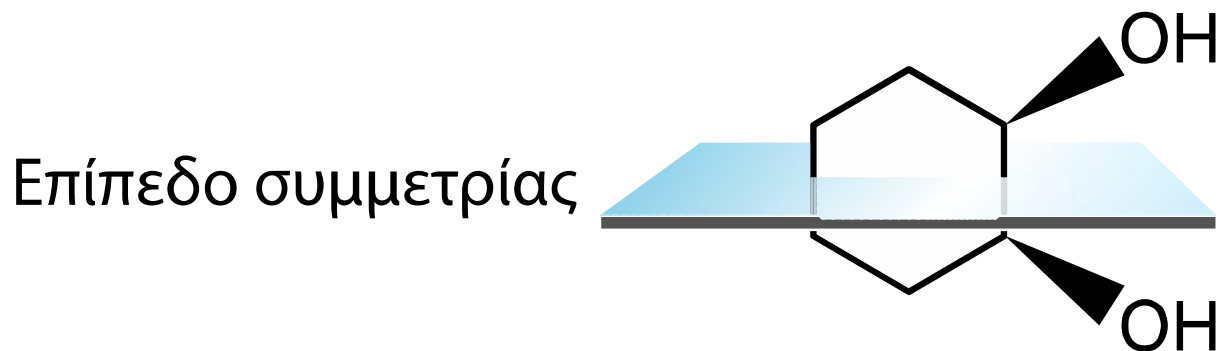
Μόρια με ζυγό αριθμό κέντρων χειρομορφίας που έχουν επίπεδο συμμετρίας καλούνται μεσο-ενώσεις.

Ένας άλλος τρόπος να ελέγχουμε εάν μία ένωση είναι μεσο ένωση είναι να δούμε εάν είναι ταυτόσημη με το κατοπτρικό της είδωλο

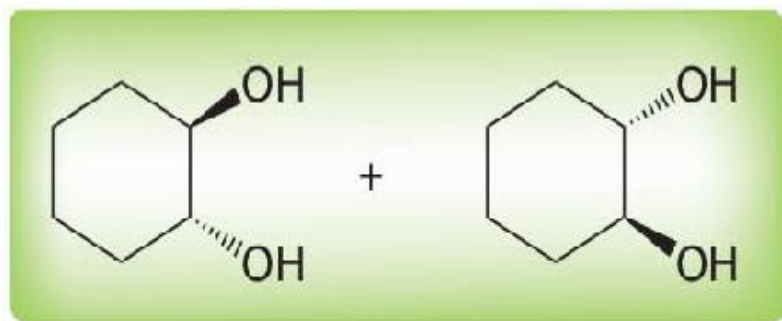
Εξ ορισμού, όταν μία ένωση είναι ταυτόσημη με το κατοπτρικό της είδωλο, **ΔΕΝ** είναι χειρόμορφη.



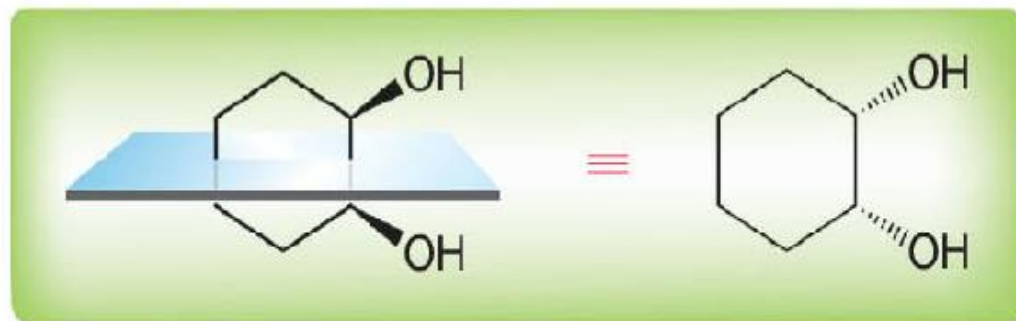
Το επίπεδο συμμετρίας ταυτοποιεί την ένωση ως μεσο ένωση.



Οι μεσο ενώσεις έχουν λιγότερα του προβλεπόμενου αριθμού στερεοϊσομερή βάσει του τύπου 2^n

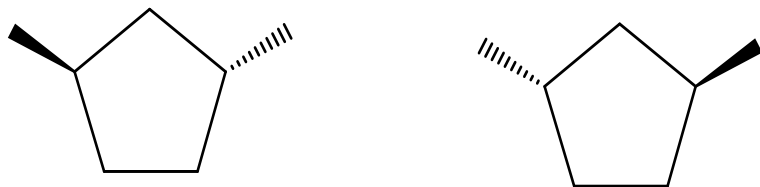


Εναντιομερή



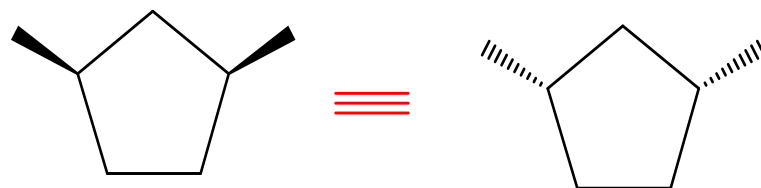
Μεσο-ένωση

Ίδια ένωση



Εναντιομερή

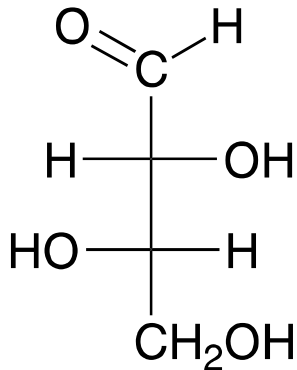
Στερούνται κατοπτρικής
συμμετρίας



Μεσο-ένωση

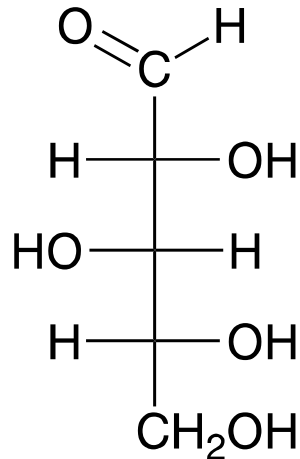
Προβολές Fischer

Οι προβολές Fischer μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σχεδιάζονται γρήγορα μόρια με πολλαπλά κέντρα χειρομορφίας.



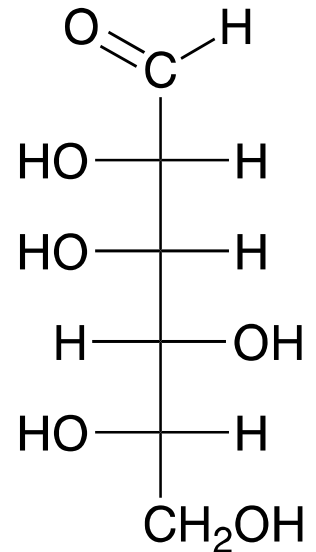
Δύο
χειρόμορφα κέντρα

L-



Τρία
χειρόμορφα κέντρα

D-

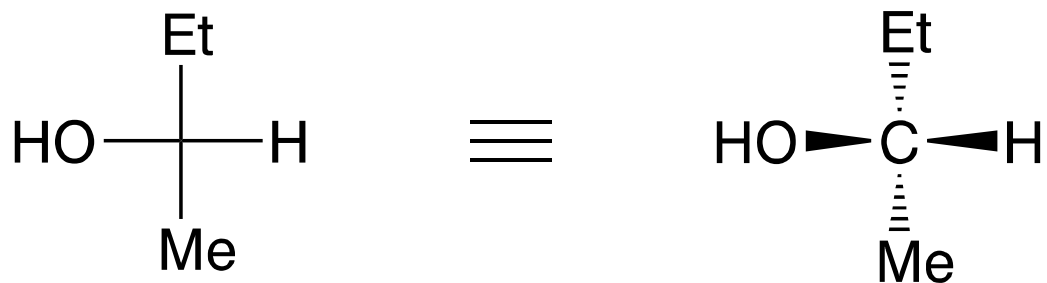


Τέσσερα
χειρόμορφα κέντρα

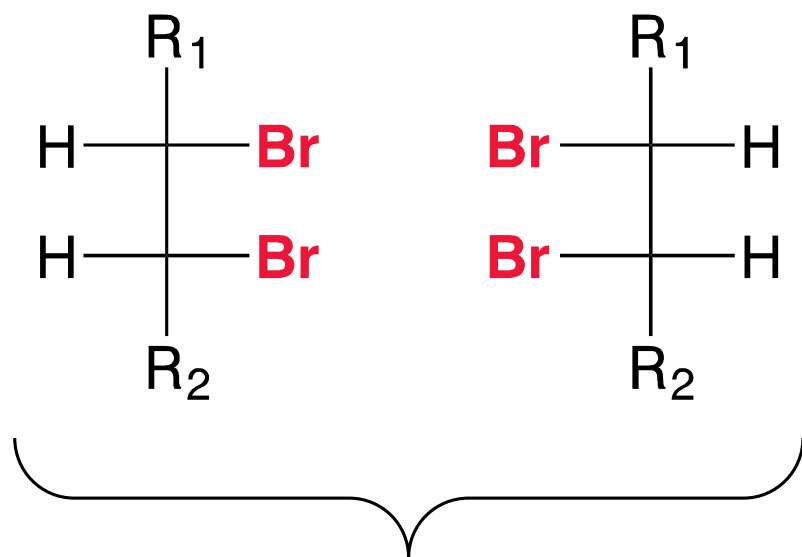
L-

Οι οριζόντιες γραμμές αντιπροσωπεύουν συνδεόμενες ομάδες που κατευθύνονται έξω από τη σελίδα.

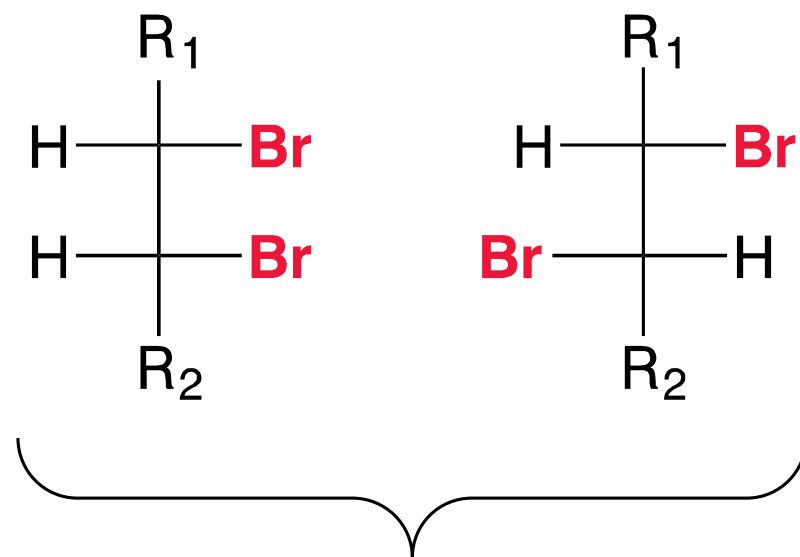
Οι κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν συνδεόμενες ομάδες που κατευθύνονται πίσω από τη σελίδα.



Οι προβολές Fischer χρησιμοποιούνται στα σάκχαρα. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη γρήγορη εκτίμηση των σχέσεων μεταξύ στερεοϊσομερών



Εναντιομερή

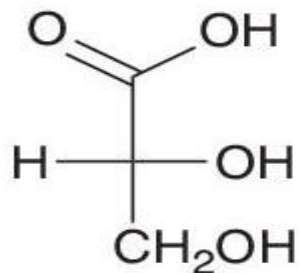


Διαστερεομερή

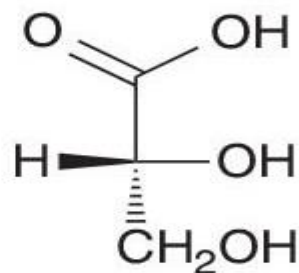
Αντίθετες απεικονίσεις των C^*

ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΑΠΟ ΜΙΑ ΠΡΟΒΟΛΗ FISCHER

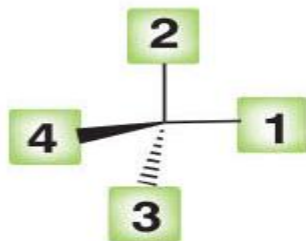
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Βρείτε την απεικόνιση του παρακάτω χειρόμορφου κέντρου.



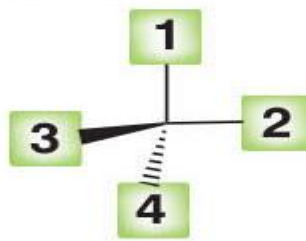
ΒΗΜΑ 1 Επιλέξτε μία οριζόντια γραμμή και σχεδιάστε την ως πλήρη σφηνοειδή γραμμή. Επιλέξτε μία κάθετη γραμμή και σχεδιάστε την ως διακεκομμένη σφηνοειδή γραμμή.



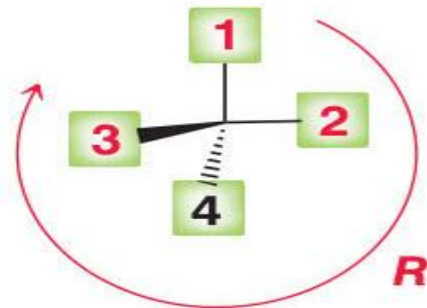
ΒΗΜΑ 2 Καθορίστε τη σειρά προτεραιότητας.



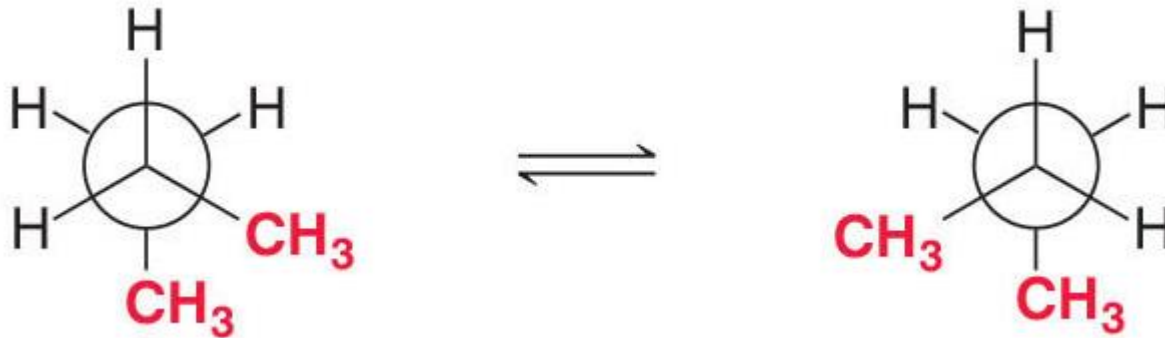
ΒΗΜΑ 3 Περιστρέψτε ώστε ο υποκαταστάτης χαμηλότερης προτεραιότητας να είναι σε διακεκομμένη σφηνοειδή γραμμή.



ΒΗΜΑ 4 Καθορίστε την απεικόνιση.

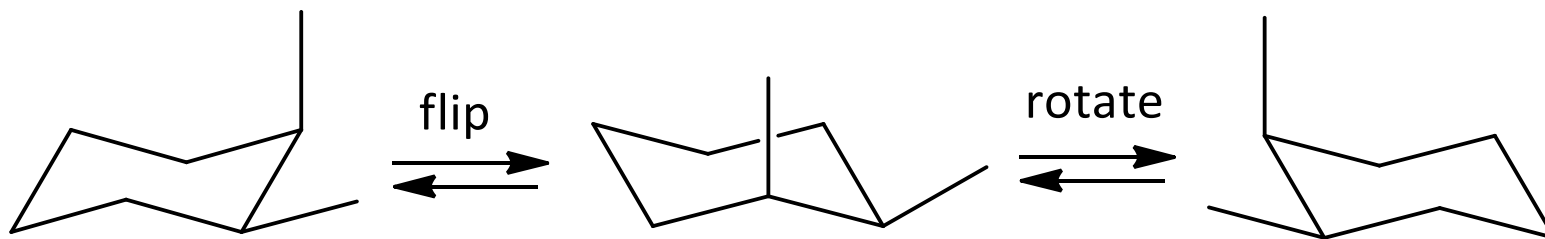


Συστήματα Μεταβλητής Διαμόρφωσης

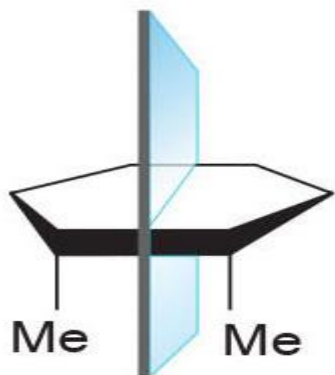


Τα μόρια μπορούν να περιστρέφονται γύρω από απλούς δεσμούς.

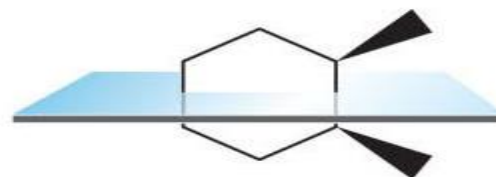
Οι περιστροφικές διαμορφώσεις *gauche* του βουτανίου δεν συμπίπτουν, αλλά το βουτάνιο δεν είναι οπτικά ενεργό, επειδή οι διαμορφώσεις αλληλομετατρέπονται.



Τα ελεύθερα αλληλομετατρέπόμενα κατοπτρικά είδωλα ακυρώνουν την ειδική τους στροφή, οπότε είναι μη χειρόμορφο το *cis*-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο.



Εσωτερικό
επίπεδο συμμετρίας



Εσωτερικό
επίπεδο συμμετρίας

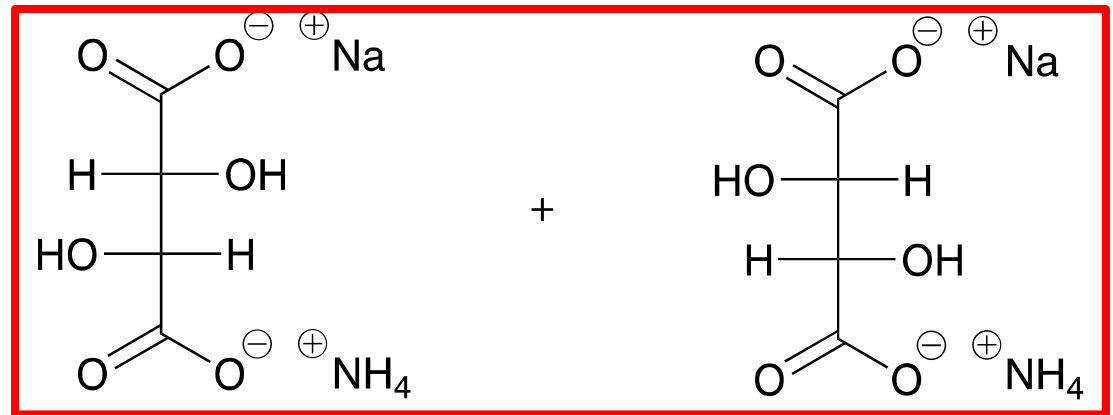
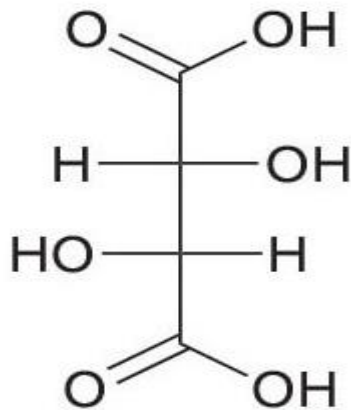
Η προβολή Haworth μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την γρήγορη αναγνώριση της ένωσης ως μη χειρόμορφης μέσο ένωσης.

Διαχωρισμός Εναντιομερών

- Οι περισσότερες γενικές μέθοδοι διαχωρισμού ενώσεων εκμεταλλεύονται τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες μεταξύ των ενώσεων
 - **Απόσταξη** – διαχωρίζει ενώσεις με διαφορετικά σημεία ζέσεως.
 - **Ανακρυστάλλωση** – διαχωρίζει ενώσεις με διαφορετικές διαλυτότητες.
- Τέτοιες μέθοδοι συχνά δεν λειτουργούν στο διαχωρισμό του ενός εναντιομερούς από το άλλο, διότι έχουν ίδιες φυσικές ιδιότητες.

Διαχωρισμός εναντιομερών μέσω κρυστάλλωσης

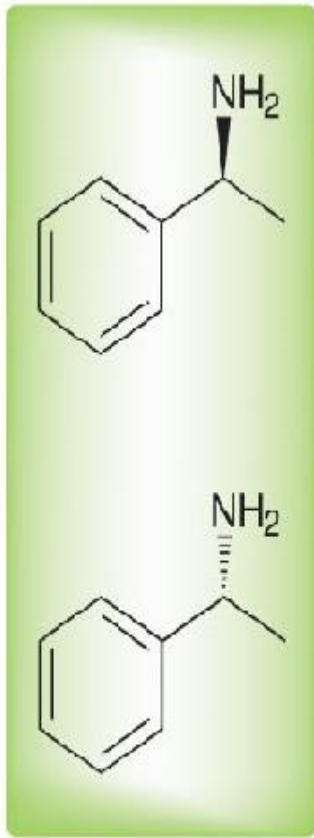
- Το 1847, ο Pasteur εκτέλεσε τον πρώτο διαχωρισμό εναντιομερών από ένα ρακεμικό μείγμα αλάτων τρυγικού οξέος.



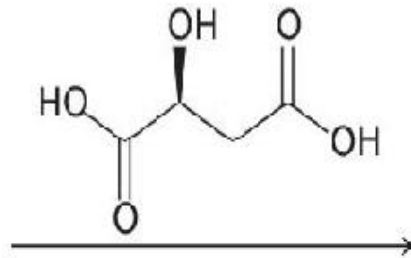
- Τα διαφορετικά εναντιομερή σχημάτισαν κρυστάλλους διαφορετικού σχήματος οι οποίοι διαχωρίστηκαν με το χέρι χρησιμοποιώντας λαβίδα.
- Αυτή η μέθοδος δεν λειτουργεί για τα περισσότερα ζεύγη εναντιομερών.

Χειρόμορφοι παράγοντες διαχωρισμού

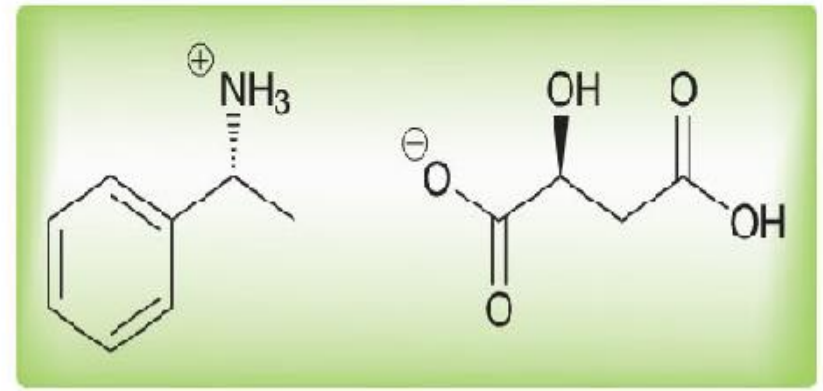
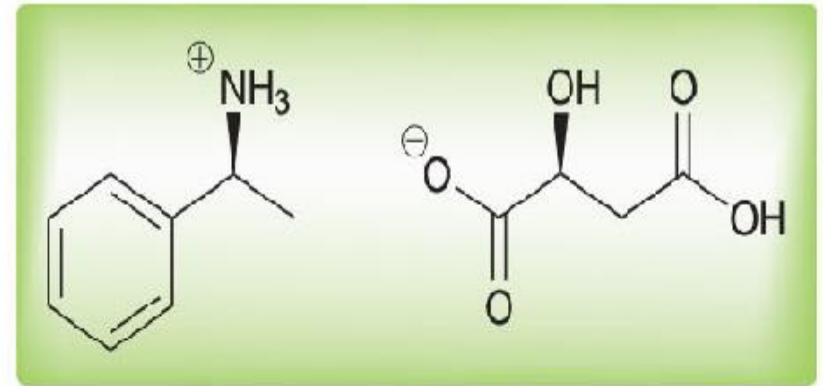
Με αντίδραση με ένα καθαρό εναντιομερές παράγεται ζεύγος διαστερομερών. Οι διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των διαστερομερών τους επιτρέπουν να διαχωρίζονται πιο εύκολα



Ζεύγος εναντιομερών



(S)-Μηλικό οξύ



Διαστερομερή άλατα

Χειρόμορφη χρωματογραφία στήλης

Η χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό μίγματος ενώσεων.

Αν χρησιμοποιηθεί ένα χειρόμορφο προσροφητικό, τότε τα εναντιομερή αλληλεπιδρούν διαφορετικά με αυτό και μπορούν να διαχωρισθούν.