

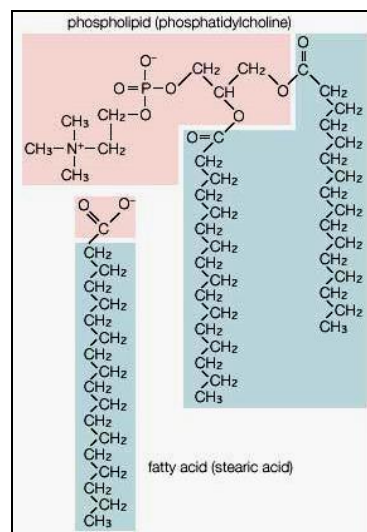
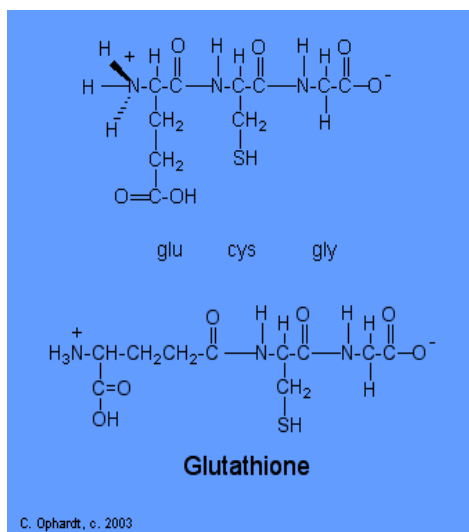
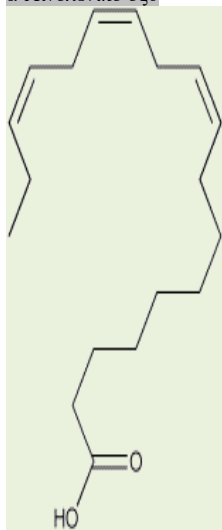
**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΑΠΟ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΙΑΤΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ ΤΟΥ κ. Φ.ΑΛΙΚΑΡΙΔΗ**  
**ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗ ΚΑΘΗΓΗΤΗ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΙΑΤΡΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΑΘΗΝΩΝ**

## 2. Ταξινόμηση οργανικών ενώσεων

Ανάλογα με την μορφή της ανθρακικής αλυσίδας, οι οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται ως :

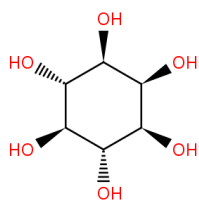
I. Ακυκλες ενώσεις, στις οποίες τα άτομα που συμμετέχουν σχηματίζουν ευθείες ή διακλαδισμένες αλυσίδες

α-Λινολενικό οξύ

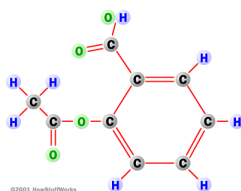


II Κυκλικές ενώσεις, στις οποίες τα άτομα που συμμετέχουν σχηματίζουν κυκλικούς δακτυλίους και διακρίνονται σε

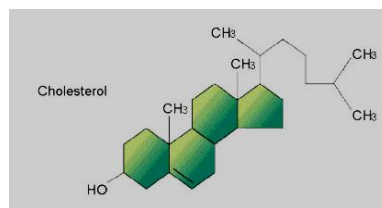
α. Ισοκυκλικές ενώσεις, στις οποίες μόνο άτομα C συμμετέχουν στο σχηματισμό κυκλικών δακτυλίων.



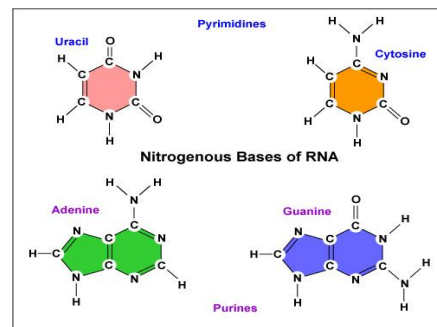
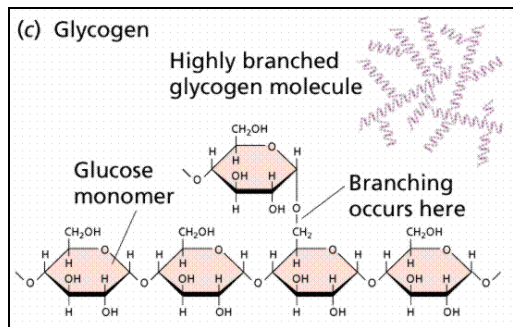
Ινοσιτόλη



Ασπιρίνη



β. Ετεροκυκλικές ενώσεις, στις οποίες και άτομα άλλων στοιχείων (ετεροάτομα) πλην των ατόμων C συμμετέχουν στον σχηματισμό κυκλικών δακτυλίων.



### 3. Τάξεις - Ομόλογες σειρές

Οι απλούστερες οργανικές ενώσεις αποτελούνται μόνον από C και H και ονομάζονται **υδρογονάνθρακες**. Αντικατάσταση ενός H με άτομο άλλου στοιχείου ή με ομάδα ατόμων στοιχείων (**υποκαταστάτες**), οδηγεί στον σχηματισμό των διαφόρων **τάξεων** των οργανικών ενώσεων. Το τμήμα του μορίου των οργανικών ενώσεων το οποίο καθορίζει την χημική τους συμπεριφορά ονομάζεται **χαρακτηριστική ή λειτουργική ομάδα**.

Η χαρακτηριστική ομάδα μπορεί να είναι :



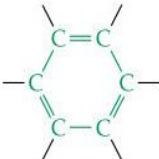
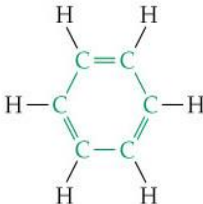
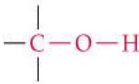
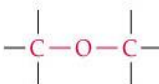
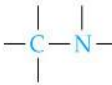
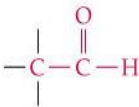

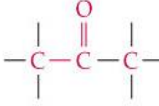

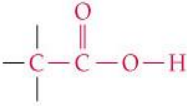

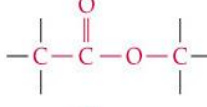

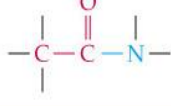

α. **Απλός ή πολλαπλός δεσμός άνθρακα – άνθρακα**. Στην περίπτωση αυτή προκύπτουν οι τάξεις : **Αλκάνια, αλκένια, αλκίνια, αρένια** κ.ά.

β. **Ηλεκτραρνητικά άτομα (ή ομάδες)** ενωμένα με απλό δεσμό με ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα. Οι τάξεις που προκύπτουν σε αυτή την περίπτωση είναι : **Αλκυλαγονίδια, αιθέρες, αλκοόλες, θειόλες, αμίνες, νιτρίλια, νιτροενώσεις**, κ.ά.

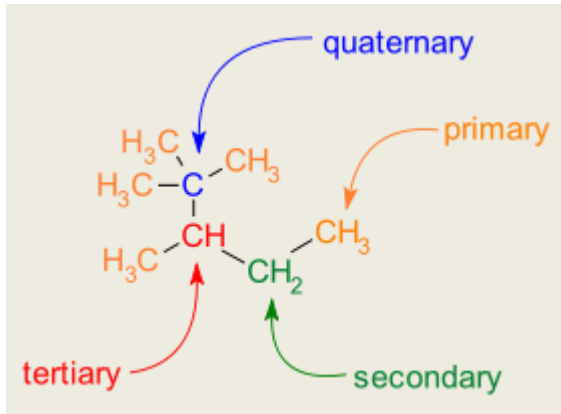
γ. **Η ομάδα του καρβονυλίου ( $>C = O$ )** ενωμένη με απλό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα ή υδρογόνου και **υποκατεστημένη με διάφορους υποκαταστάτες**. Προκύπτουν οι τάξεις: **αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες, αμίδια, ανυδρίτες καρβοξυλικών οξέων, ακυλαλογονίδια** κ.ά.

Η **ομόλογη σειρά** αποτελείται από ένα σύνολο οργανικών ενώσεων με τον ίδιο γενικό μοριακό τύπο, ανάλογη σύνταξη και την ίδια λειτουργική ομάδα και της οποίας τα διαδοχικά μέλη διαφέρουν μεταξύ τους κατά μία **μεθυλενική (-CH<sub>2</sub>-)** ομάδα. Οι **ομόλογες ενώσεις** έχουν ανάλογες χημικές ιδιότητες και οι τιμές των φυσικών τους ιδιοτήτων (σημείο ζέσης, σημείο τήξης, ειδικό βάρος, διαλυτότητα) μεταβάλλονται ομαλά με την αύξηση του Μοριακού Βάρους.

**TABLE 23.2** Some Important Families of Organic Molecules

Family Name	Functional Group Structure	Simple Example	Name	Name Ending
Alkane	(contains only C—H and C—C single bonds)	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Ethane	-ane
Alkene		H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	Ethene (Ethylene)	-ene
Alkyne		H—C≡C—H	Ethyne (Acetylene)	-yne
Arene (aromatic)			Benzene	None
Alcohol		CH <sub>3</sub> OH	Methanol	-ol
Ether		CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Dimethyl ether	ether
Amine		CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Methylamine	-amine
Aldehyde			Ethanal (Acetaldehyde)	-al
Ketone			Propanone (Acetone)	-one
Carboxylic acid			Ethanoic acid (Acetic acid)	-oic acid
Ester			Methyl ethanoate (Methyl acetate)	-oate
Amide			Ethanamide (Acetamide)	-amide

\*The bonds whose connections aren't specified are assumed to be attached to carbon or hydrogen atoms in the rest of the molecule.

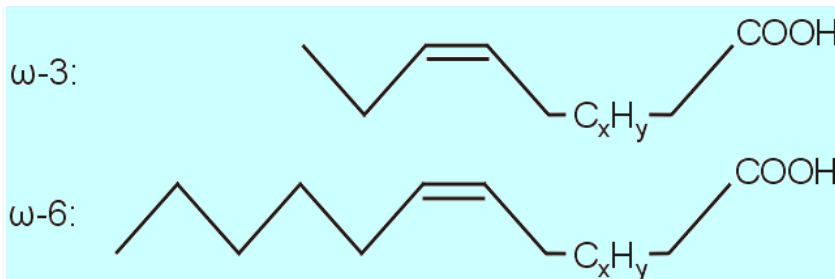


Σε μια υδρογονανθρακική αλυσίδα ο άνθρακας ο οποίος είναι ενωμένος με ένα μόνο άτομο άνθρακα ονομάζεται πρωτοταγής, ενώ δευτεροταγής, τριτοταγής και τεταρτοταγής άνθρακας ονομάζεται ο άνθρακας ο οποίος συνδέεται με δυο, τρία ή τέσσερα άτομα άνθρακα αντίστοιχα.

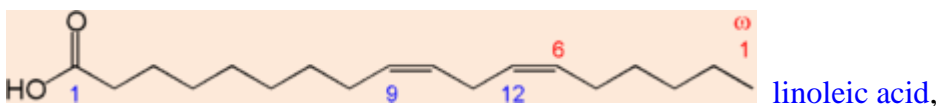
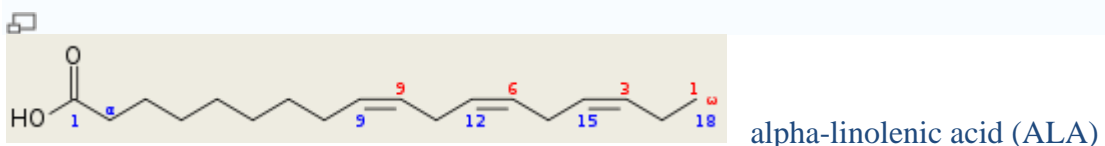
Η θέση στην οποία βρίσκεται ο άνθρακας ο οποίος είναι ενωμένος με την λειτουργική ομάδα, χαρακτηρίζεται ως α θέση, η γειτονική της ως β θέση κ.ο.κ.

Η πλέον απομακρυσμένη από την λειτουργική ομάδα θέση χαρακτηρίζεται και ως ω και η απόσταση από τον ω - C ακολουθεί την αρίθμηση ω-1, ω-2, ω-3, κ.ο.κ

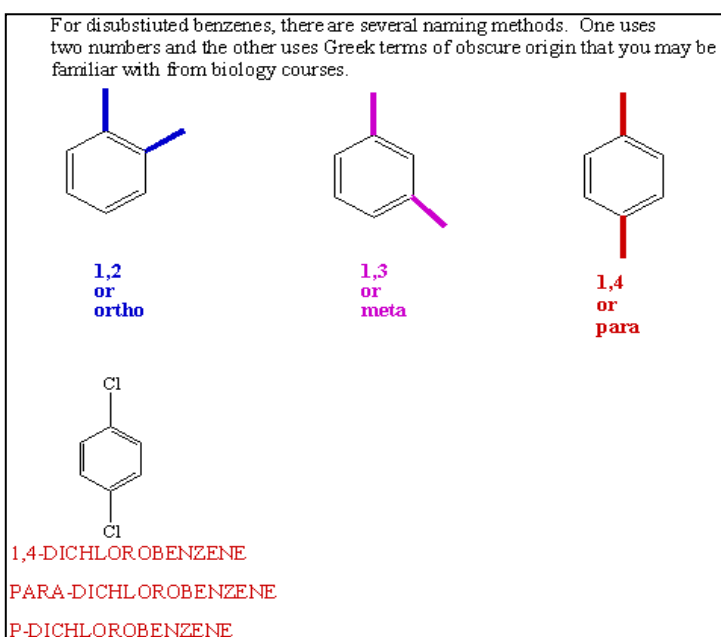
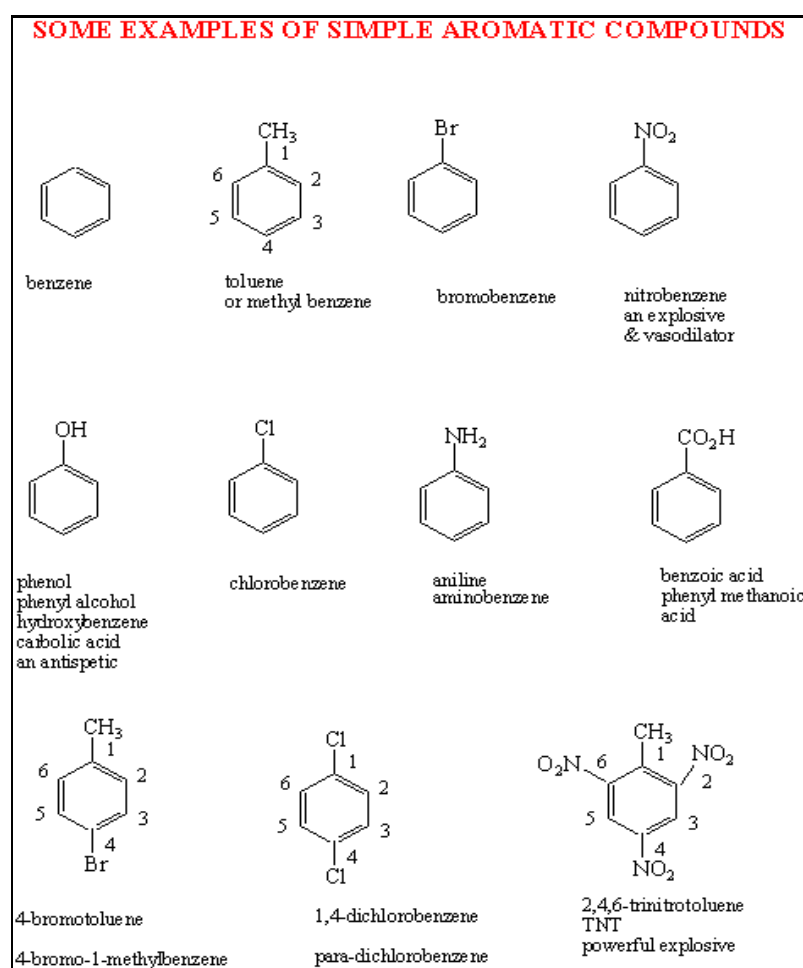
Αυτός ο τρόπος αρίθμησης χρησιμοποιείται συνήθως στην περίπτωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων και δηλώνει την θέση του διπλού δεσμού. Τα ω-3 και ω-6 ακόρεστα λιπαρά οξέα, τα οποία βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα ψάρια, είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την διατροφή του ανθρώπου, λόγω των αντιοξειδωτικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων τους γεγονός που τα καθιστά παράγοντες προστασίας από ασθένειες όπως ο καρκίνος, ο διαβήτης, τα καρδιαγγειακά νοσήματα, νευροεκφυλιστικά φαινόμενα, αρθρίτιδες κ.ά



Η βιοσύνθεση στον ανθρώπινο οργανισμό των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων α-λινολενικό και λινελαϊκό, είναι αδύνατη και για αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται με τις τροφές. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως απαραίτητα λιπαρά οξέα



## 4. Στοιχεία ονοματολογίας αρωματικών ενώσεων



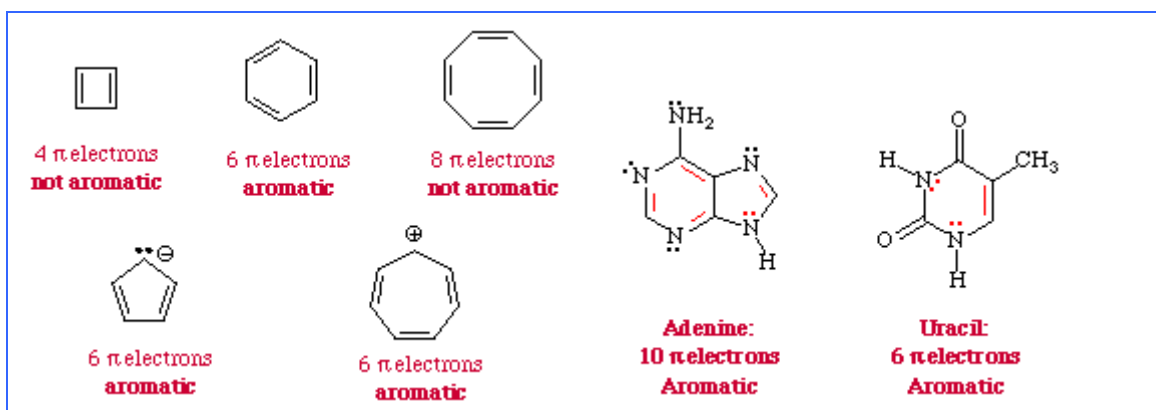
τοποθετηθεί ο υποκαταστάτης.

Ενώ στο βενζόλιο όλες οι θέσεις του πυρήνα είναι ισοδύναμες, η τοποθέτηση ενός υποκαταστάτη στον βενζολικό πυρήνα αίρει την ισοδυναμία των θέσεων. Στην περίπτωση αυτή ισοδύναμες είναι οι θέσεις 2 και 6, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως όρθο (o) θέσεις και οι θέσεις 3 και 5 οι οποίες χαρακτηρίζονται ως μέτα (m) θέσεις ως προς τον υποκαταστάτη. Η θέση 4 χαρακτηρίζεται ως πάρα (p). Η αρίθμηση των θέσεων του βενζολικού πυρήνα αρχίζει από τον C στον οποίο έχει

## 6. Αρωματικές ενώσεις

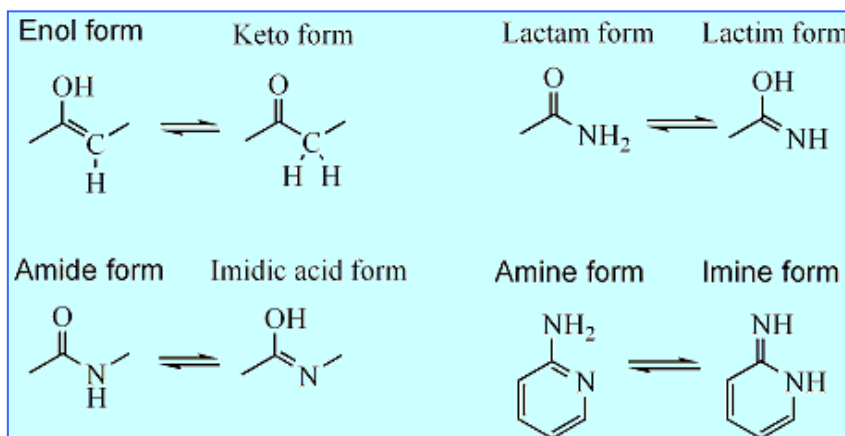
Με τον όρο αρωματικότητα ορίζεται η ιδιαίτερα αυξημένη σταθερότητα που παρουσιάζει το μόριο του βενζολίου, ως αποτέλεσμα των δομών συντονισμού του, ενώ ενώσεις ανάλογης σταθερότητας ονομάζονται αρωματικές ενώσεις.

Σύμφωνα με τον κανόνα του Hückel για να χαρακτηριστεί μια ένωση ως αρωματική θα πρέπει να είναι επίπεδη, μονοκυκλική, συζυγιακή και να διαθέτει  $4n + 2$  π ηλεκτρόνια ( $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ). Δηλαδή ενώσεις με 2, 6, 10, 14, 18, ... π ηλεκτρόνια είναι αρωματικές. Ευρύτερα αρωματικές μπορεί να είναι και ετεροκυκλικές αλλά και πολυκυκλικές ενώσεις, ενώ στον υπολογισμό των π ηλεκτρονίων συμμετέχουν και τα  $p$  μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη τα οποία συμμετέχουν στο σύστημα των π τροχιακών.

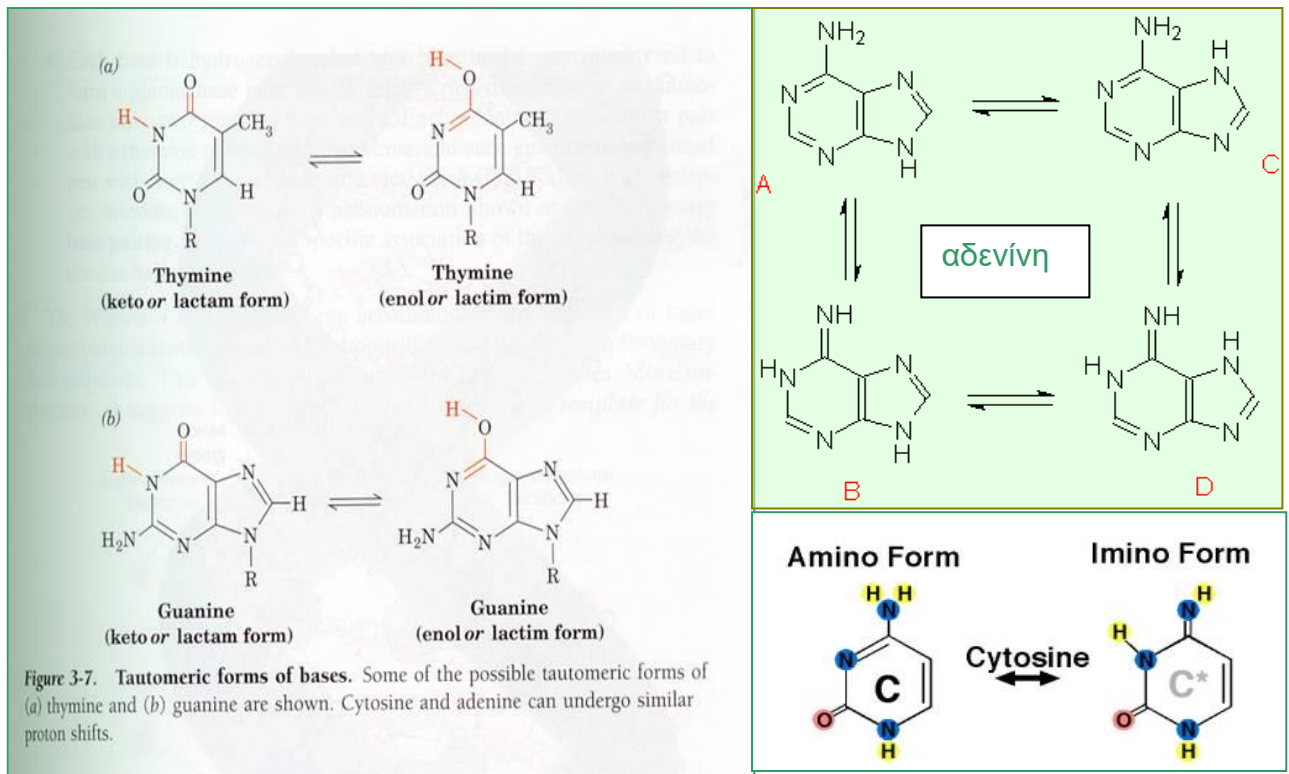


## 7. Ταυτομέρεια

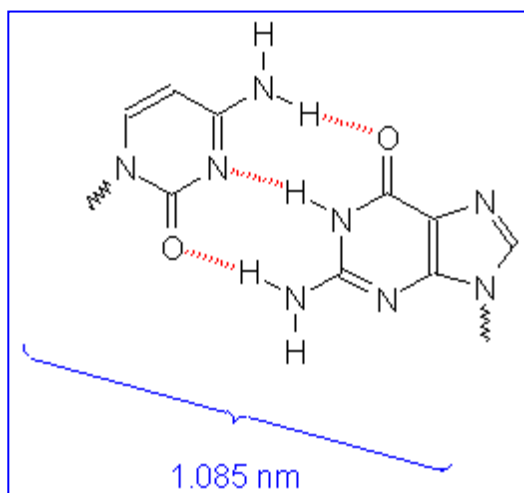
Με τον όρο ταυτομέρεια εννοούμε ένα ιδιαίτερο είδος συντακτικής ισομέρειας στην οποία τα ισομερή διαφέρουν μόνο ως προς την θέση ενός ατόμου H και ενός διπλού δεσμού. Τα συντακτικά ισομερή αυτού του είδους ονομάζονται ταυτομερή, βρίσκονται σε χημική ισορροπία, είναι απομονώσιμα και αλληλομετατρέπονται στις διάφορες μορφές τους σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



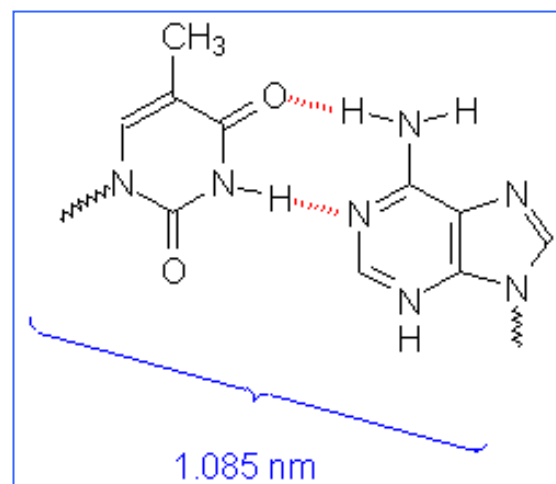
## Παραδείγματα ταυτομερών μορφών βάσεων νουκλεϊνικών οξέων



A crucial property of the purines and pyrimidines is their ability to form hydrogen-bonded pairs composed of one purine and one pyrimidine, such as guanine-cytosine and adenine-thymine.



**Guanine-Cytosine**



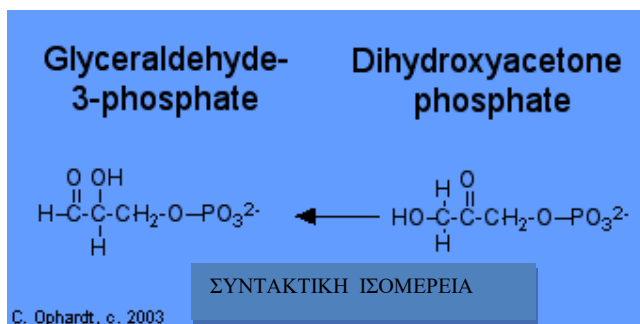
**Adenine-Thymine**

The dimeric structures have exactly the same long dimension, enabling them to fit equally well into the three dimensional structures derived from them. This steric "fit" is crucial to maintaining the helical structure of DNA



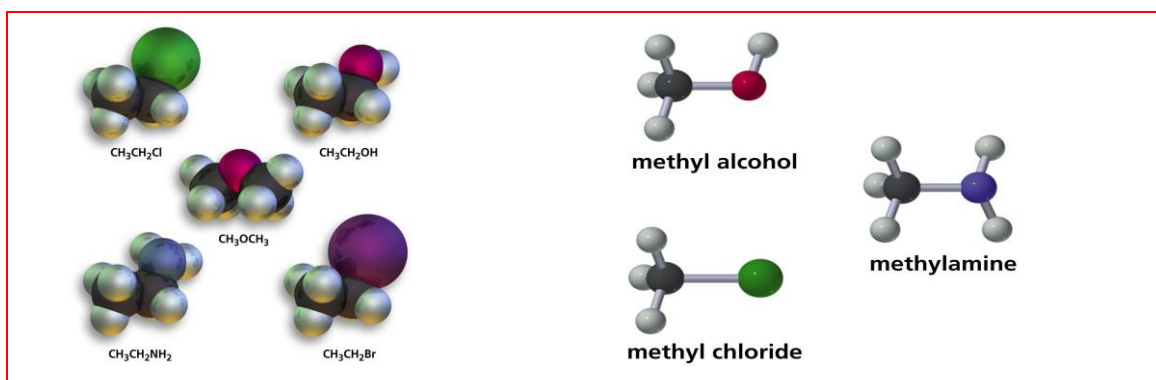
## ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ

Στερεοχημεία είναι ο κλάδος της χημείας ο οποίος εξετάζει την δομή των χημικών ενώσεων στο χώρο. Η στερεοχημεία αναπτύχθηκε όταν διαπιστώθηκε

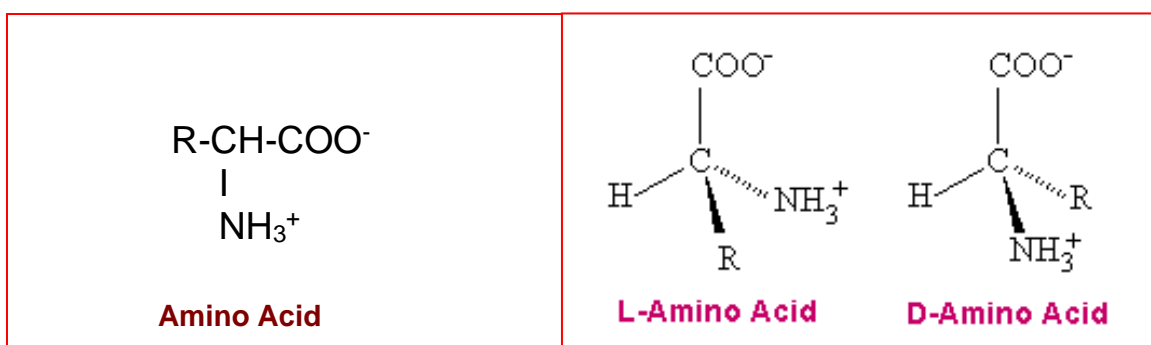


ότι, ορισμένες ενώσεις διαθέτουν περισσότερα ισομερή από τα προβλεπόμενα από την συντακτική ισομέρεια. Τα συντακτικά ισομερή είναι ενώσεις οι οποίες έχουν ίδιο Μοριακό αλλά διαφορετικό Συντακτικό

Τύπο, διαφέρει δηλαδή ο τρόπος σύνδεσης των ατόμων στο μόριο της ένωσης. Η αναπαράσταση της δομής των χημικών ενώσεων στο χώρο πραγματοποιείται με την βοήθεια στερεοχημικών μοντέλων.

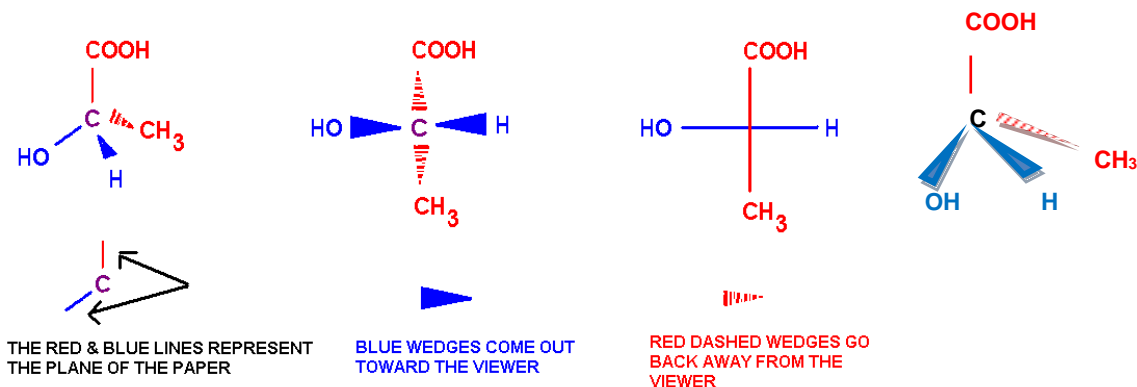


Τα στερεοϊσομερή ή στερεοχημικά ισομερή είναι ενώσεις οι οποίες έχουν ίδιο Μοριακό και Συντακτικό τύπο, αλλά διαφέρει η διεύθυνση των ατόμων του μορίου στο χώρο. Η απεικόνιση της τρισδιάστατης δομής των χημικών ενώσεων στο επίπεδο πραγματοποιείται με τους στερεοχημικούς τύπους.



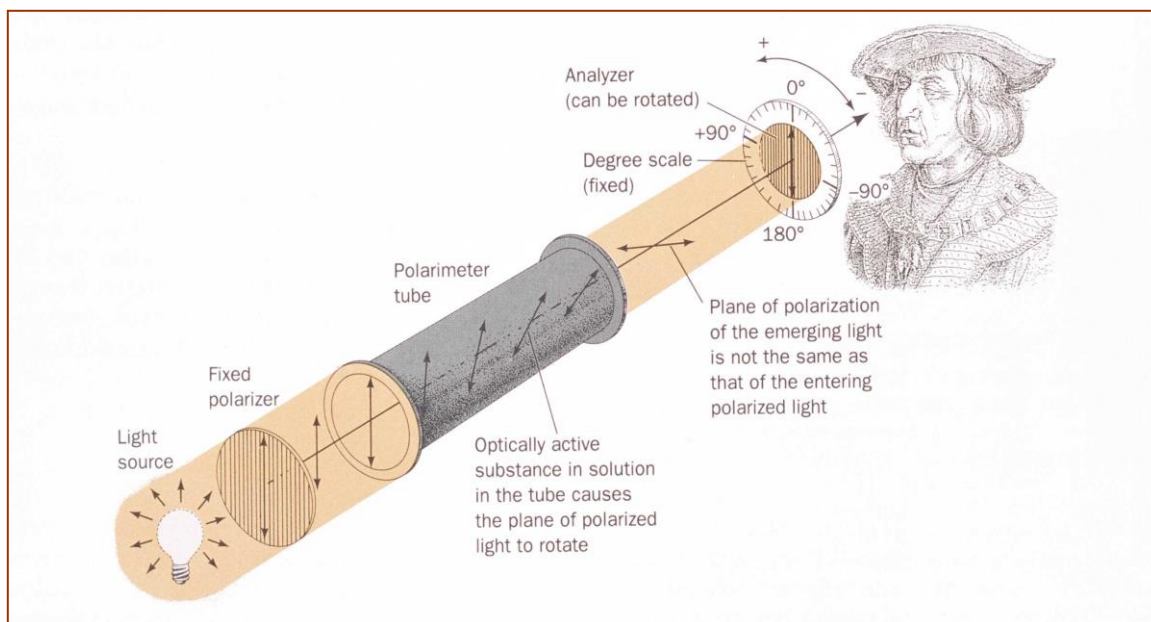
## Converting From a Perspective Drawing to a Fischer Projection

IN THE FISCHER PROJECTION THE VERTICAL LINE IS GOING AWAY FROM VIEWER  
IN THE FISCHER PROJECTION THE HORIZONTAL LINE IS COMING OUT TOWARD THE VIEWER



## 2. Εναντιομέρεια

Από τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα ήταν γνωστό ότι υπάρχουν ενώσεις που στρέφουν το επίπεδο πολώσεως του πολωμένου φωτός που διέρχεται μέσα απ' αυτές. Η ιδιότητα αυτή των ενώσεων ονομάζεται οπτική ενεργότητα ή οπτική στροφική ικανότητα και οι ενώσεις οπτικά ενεργές. Η οπτική ενεργότητα μετράται με την βοήθεια πολωσιμέτρου. Στο πολωσίμετρο η δέσμη φωτός διέρχεται κατ' αρχάς από ένα ειδικό πρίσμα (πολωτής) από το οποίο εξέρχεται ακτινοβολία μόνο μιας ορισμένης κατεύθυνσης (πόλωση φωτός). Στη συνέχεια το πολωμένο φως διέρχεται δια μέσου του διαλύματος του δείγματος το οποίο εξετάζουμε και καταλήγει στο μάτι του παρατηρητή αφού διέλθει προηγουμένως από ένα πρίσμα ανάλογο προς τον πολωτή (αναλυτής). Όταν το δείγμα δεν είναι οπτικά ενεργό η δέσμη εξέρχεται με την ίδια ένταση που εισέρχεται. Όταν το δείγμα είναι οπτικά ενεργό η ίδια ένταση επιτυγχάνεται στρέφοντας τον αναλυτή κατά ορισμένη γωνία α (γωνία στροφής).



Η γωνία στροφής α εξαρτάται από

- Το είδος της ένωσης
- Τη συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα του δείγματος
- Το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας εντός του δείγματος
- Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας
- Τη θερμοκρασία του δείγματος

Για ομοιομορφία στην έκφραση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η ειδική γωνία στροφής ή ειδική στροφή όπου :

C : 1 g/ml

l : 1 dm

$\lambda$  : D<sub>Na</sub> = 589 nm

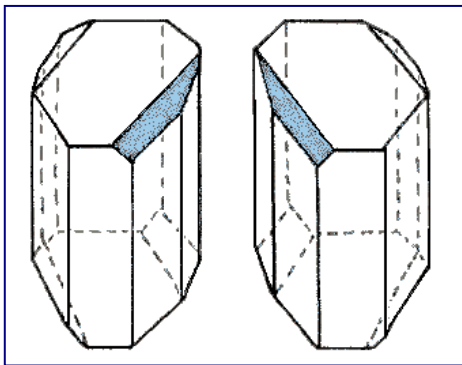
$\theta$  : 25°C

$\alpha$  : Σε μοίρες °

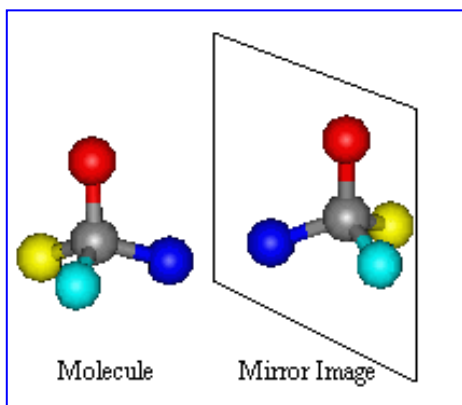
$$[\alpha]_D^{25^\circ} = \frac{\alpha \text{ (μετρούμενη γωνία σε } ^\circ\text{)}}{l \text{ (σε dm)} \times C \text{ (σε g/ml)}}$$

Η στροφή του αναλυτή η οποία είναι σύμφωνη με την κίνηση των δεικτών ρολογιού (δεξιόστροφη), θεωρείται θετική και συμβολίζεται με (+), ενώ η αντίστροφη (αριστερόστροφη) αρνητική και συμβολίζεται με (-).

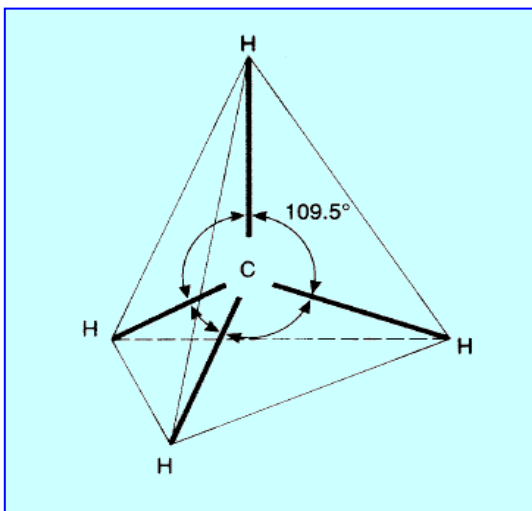
Στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν ζεύγη οπτικά ενεργών ενώσεων με ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες στρέφουν κατά την ίδια γωνία το επίπεδο πολώσεως πολωμένου φωτός αλλά κατά την αντίθετη κατεύθυνση. Οι ενώσεις ονομάστηκαν οπτικά ισομερή και το φαινόμενο οπτική ισομέρεια.



Στις ανόργανες ενώσεις (χαλαζίας) το φαινόμενο οφείλεται στην ασύμμετρη κατασκευή των κρυστάλλων οι οποίοι απαντούν σε δυο κρυσταλλικές μορφές με σχέση αντικειμένου-κατοπτρικού ειδώλου. Γι' αυτό και η καταστροφή των κρυστάλλων (διάλυση-τήξη) καταστρέφει την οπτική ενεργότητα.



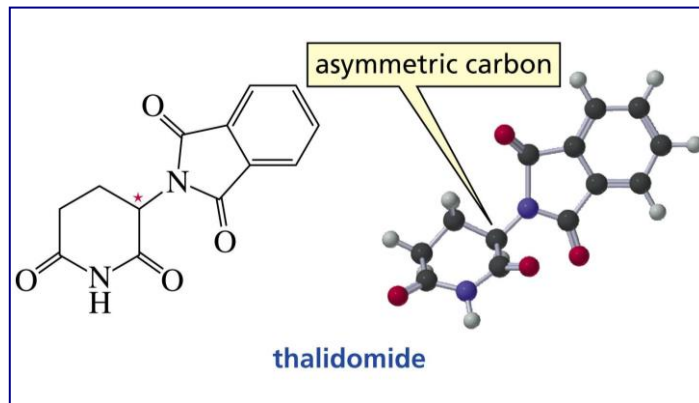
Στις οργανικές ενώσεις όμως οφείλεται στην ασύμμετρη κατασκευή του ίδιου του μορίου (και όχι του κρυστάλλου) και γι' αυτό η οπτική ενεργότητα διατηρείται και στην υγρή αλλά και στην αέρια φάση. Η ασύμμετρη κατασκευή του μορίου οδηγεί σε διαφορετική διάταξη των οπτικών ισομερών στο χώρο με σχέση αντικειμένου-κατοπτρικού ειδώλου.



Το κορεσμένο άτομο C παρουσιάζει  $sp^3$  υβριδισμό με τετραεδρική διάταξη και γωνία  $109^\circ 28'$  μεταξύ των δεσμών. Τα μόρια του τύπου  $C_{aaaa}$ ,  $C_{aaab}$ ,  $C_{aabb}$ ,  $C_{aabc}$  δηλαδή ενώσεων έστω με ένα κοινό υποκαταστάτη έχουν επίπεδο συμμετρίας και γι' αυτό δεν εμφανίζουν στερεοχημικά ισομερή. Το μόριο  $C_{abcd}$  με τέσσερις διαφορετικούς

υποκαταστάτες δεν έχει επίπεδο συμμετρίας και εμφανίζεται με δυο στερεοϊσομερείς μορφές που έχουν μεταξύ τους σχέση ειδώλου-αντικειμένου. Ονομάζονται εναντιομερή ή οπτικοί αντίποδες και το είδος αυτό της στερεοϊσομερείας εναντιομέρεια ή χειρομορφία. Το άτομο του C με τους τέσσαρες διαφορετικούς υποκαταστάτες ονομάζεται ασύμμετρο και συμβολίζεται με  $*C$ . Τα εναντιομερή έχουν ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Διαφέρουν μόνο στο πρόσημο της γωνίας στροφής και στις αντιδράσεις με οπτικά ενεργά αντιδραστήρια (π.χ. ένζυμα) στις οποίες αντιδρά μόνο ο ένας αντίποδας. Επίσης

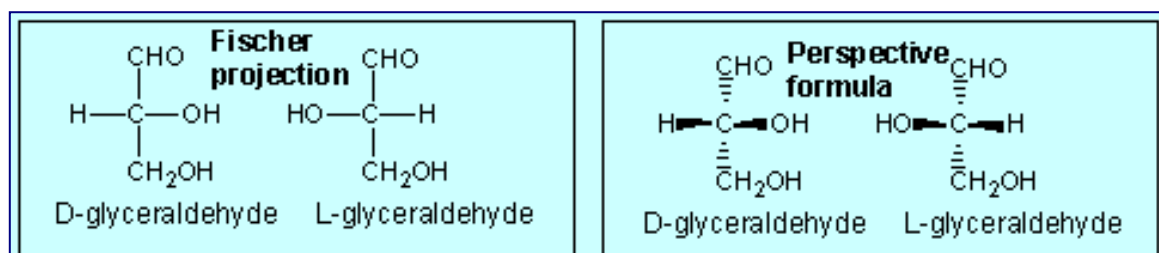
διαφέρουν στην φαρμακολογική δράση και την φυσιολογική λειτουργία.



One of the most infamous demonstrations of the significance of stereochemistry is the [thalidomide](#) disaster. Thalidomide was a [drug](#), first prepared in [1957](#) in [Germany](#) and prescribed for treating morning sickness in [pregnant](#) women. The drug however was

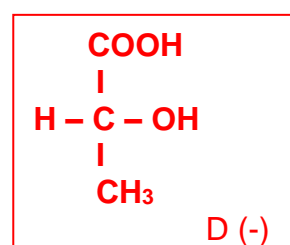
discovered to cause deformation in [babies](#). The disaster helped introduce strict drug testing and it was discovered that one optical isomer of the drug was safe while the other had [teratogenic](#) effects, causing serious [genetic](#) damage to early [embryonic](#) growth and development. In the human body, thalidomide undergoes [racemization](#): even if only one of the two stereoisomers is ingested, the other one is produced.

Ως προς την ονοματολογία η στερεοχημική δομή μιας ένωσης χαρακτηρίζεται σε σύγκριση με την αντίστοιχη δομή της γλυκεριναλδεύδης από την οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται και που ορίσθηκε αυθαίρετα ως D ή L (η ομάδα -OH του ασύμμετρου \*C δεξιά ή αριστερά αντίστοιχα



Ο τρόπος γραφής σε αυτή την περίπτωση είναι καθοριστικός. Ο σωστός χαρακτηρισμός του στερεοϊσομερούς ως D ή L προϋποθέτει την γραφή του μορίου με τρόπο ώστε τα δύο μη ασύμμετρα άτομα C να βρίσκονται στον κατακόρυφο άξονα και ο C με τον μεγαλύτερο αριθμό οξειδώσεως να βρίσκεται στο επάνω μέρος του μορίου .

Η γωνία στροφής (+) ή (-) είναι ανεξάρτητη από τους χαρακτηρισμούς D ή L. Εντελώς τυχαία η D γλυκεριναλδεύδη στρέφει δεξιά το επίπεδο πολώσεως του

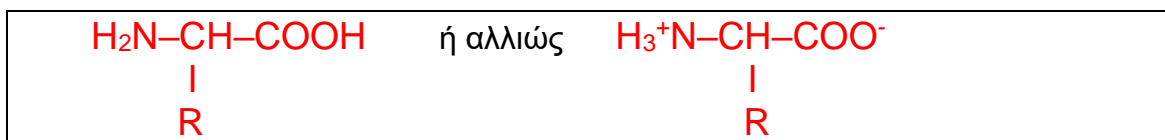


πολωμένου φωτός και είναι (+) και αντίστροφα η L είναι (-).

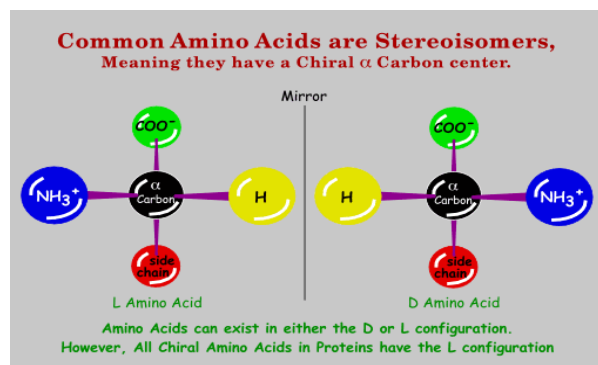
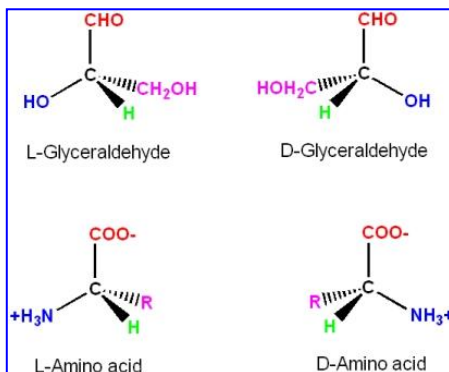
Το D γαλακτικό οξύ όμως στρέφει αριστερά το επίπεδο πολώσεως του πολωμένου φωτός και είναι αριστερόστροφο (-).

Στα διαλύματα με την παραμονή (πάροδο του χρόνου) ο ένας οπτικός αντίποδας μετατρέπεται κατά 50% στον άλλο, οπότε η οπτική ενεργότητα εξαφανίζεται. Η μετατροπή λέγεται ρακεμοποίηση και τα δημιουργούμενα μίγματα ρακεμικά μίγματα.

Τα αμινοξέα είναι ενώσεις που διαθέτουν στο μόριό τους τις ομάδες -COOH και -NH<sub>2</sub>. Όλα τα φυσικά αμινοξέα έχουν την -NH<sub>2</sub> ομάδα σε α θέση ως προς την ομάδα -COOH, δηλαδή είναι του τύπου



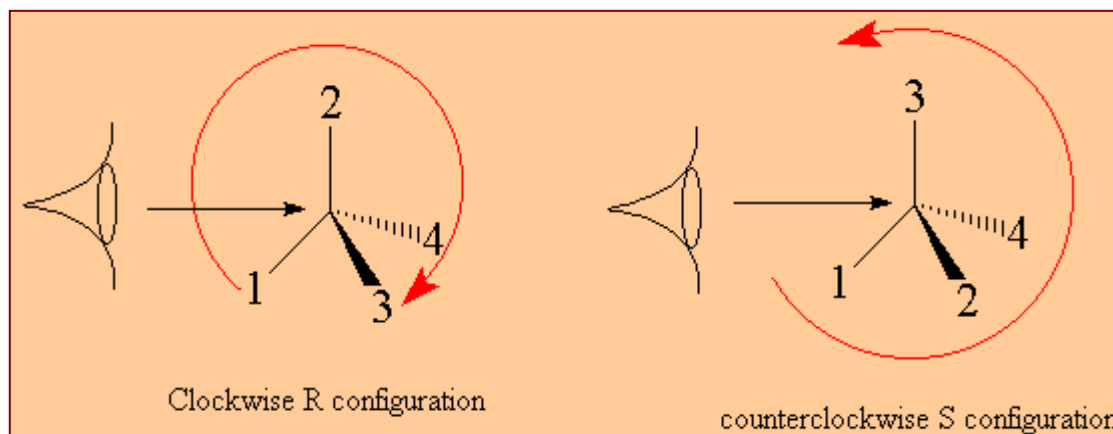
και ανήκουν στην L σειρά (η αμινοομάδα -NH<sub>2</sub> αριστερά με την προϋπόθεση ότι η οξειδωμένη ομάδα -COOH βρίσκεται επάνω).



Τα φυσικά αμινοξέα των πρωτεϊνών (L) ρακεμοποιούνται μετά θάνατο με βραδύ ρυθμό. Από την ποσότητα των D αμινοξέων που δημιουργούνται και με γνωστή την ταχύτητα σχηματισμού τους, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ηλικίας γεωλογικών ευρημάτων βιολογικής προέλευσης μέχρι και 100.000 ετών.

### 3. Απόλυτη απεικόνιση

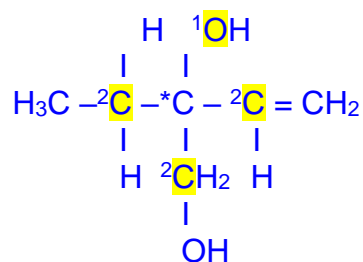
Ο συσχετισμός των οπτικών αντιπόδων με τις D ή L μορφές της γλυκεριναλδεύδης δεν είναι πάντα εφικτός. Γι' αυτό τον λόγο οι Cahn-Ingold-



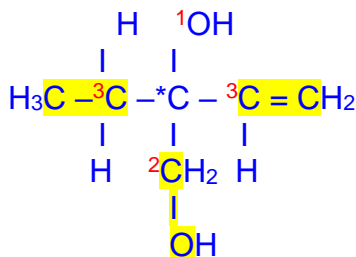
Prelog πρότειναν ένα άλλο σύστημα προσδιορισμού της απεικόνισης των εναντιομερών. Σύμφωνα με το σύστημα αυτό καθορίζεται κατ' αρχάς η σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών, βάσει ορισμένων κανόνων, και ο τελευταίος σε σειρά προτεραιότητας υποκαταστάτης τοποθετείται πάντα πίσω από το επίπεδο του χαρτιού ή στο κάτω μέρος του μορίου σύμφωνα με την απεικόνιση Fischer. Είναι προφανές ότι οι άλλοι τρεις υποκαταστάτες του ασύμμετρου \*C έχουν δυο δυνατότητες τοποθέτησης. Εάν η σειρά προτεραιότητας των τριών αυτών υποκαταστατών ακολουθεί την κίνηση των δεικτών του ρολογιού, η ένωση χαρακτηρίζεται ως **R**, ενώ αν ακολουθεί αντίθετη κίνηση χαρακτηρίζεται ως **S**.

Σύμφωνα με τους κανόνες των Cahn-Ingold-Prelog για να καθορισθεί η σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών :

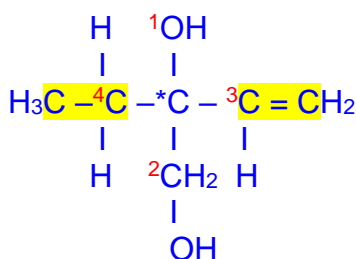
α. Εξετάζεται το άτομο του υποκαταστάτη το οποίο είναι απ' ευθείας ενωμένο με το ασύμμετρο άτομο \*C. Προηγείται σε σειρά το άτομο με τον μεγαλύτερο ατομικό αριθμό



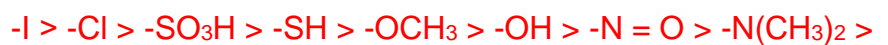
β. Στην περίπτωση κατά την οποία το άτομο αυτό είναι κοινό σε περισσότερους από ένα υποκαταστάτες τότε και μόνο τότε εξετάζεται το αμέσως επόμενο στοιχείο με το οποίο συνδέεται το άτομο αυτό κ.ο.κ. Σε κάθε περίπτωση προηγείται το άτομο με τον μεγαλύτερο ατομικό αριθμό.



γ. Στην περίπτωση ατόμων που συνδέονται με διπλό δεσμό θεωρούμε ότι το δεύτερο άτομο του διπλού δεσμού συνδέεται δυο φορές με το πρώτο



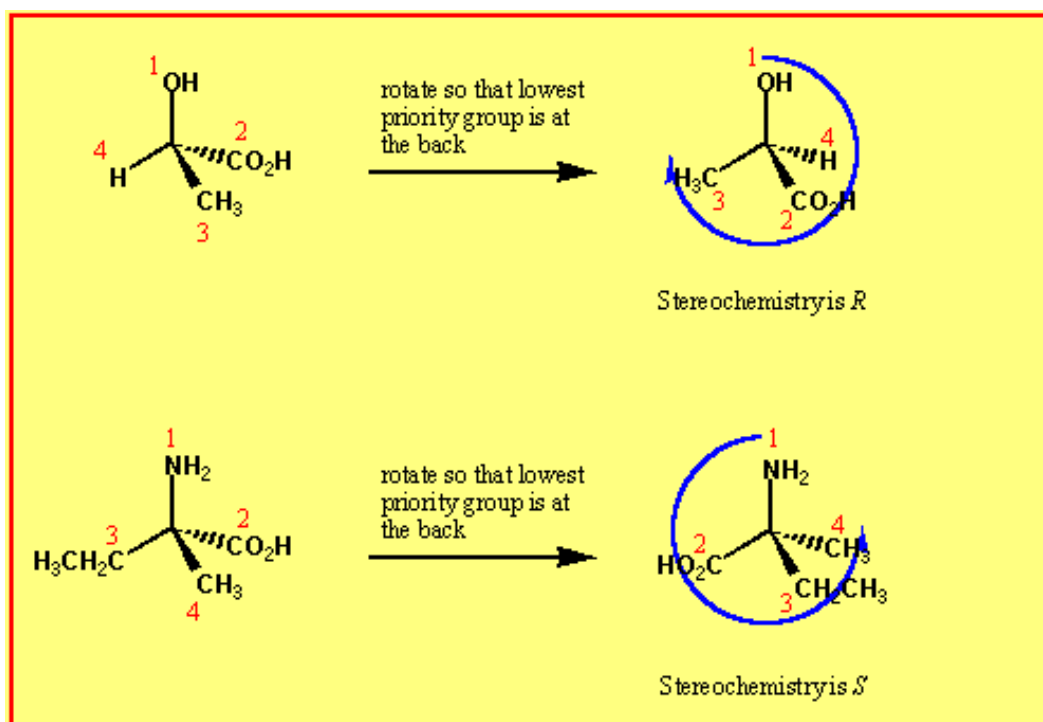
**Άσκηση** : Με βάση τους κανόνες των Cahn-Ingold-Prelog επαληθεύστε την σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών.



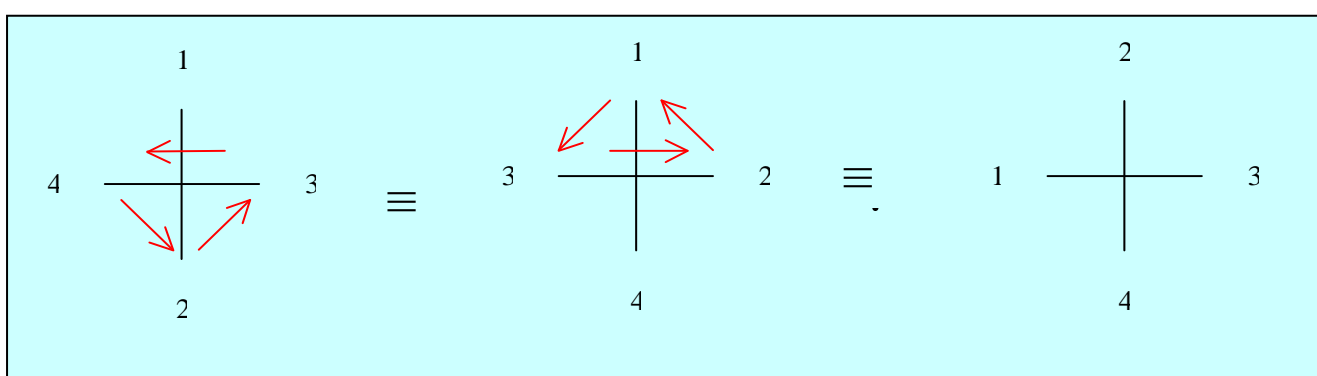
Αφού καθορισθεί η σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών κατά C-I-P το



μόριο περιστρέφεται με τρόπο ώστε ο τελευταίος σε σειρά προτεραιότητας υποκαταστάτης να τοποθετηθεί στο πίσω μέρος του μορίου (στην στερεοαπεικόνιση) ή στο κάτω μέρος του μορίου (στην απεικόνιση Fischer).



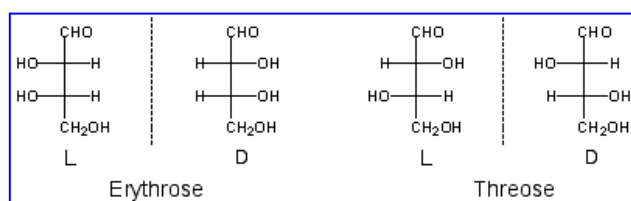
Η περιστροφή των τριών από τους τέσσερις υποκαταστάτες κατά  $120^\circ$  (στην στερεοαπεικόνιση) ή η κυκλική μετακίνηση κατά μία θέση των τριών μόνο από τους τέσσερις υποκαταστάτες (στην απεικόνιση Fischer) οδηγεί πάντα στο ίδιο εναντιομέρες.



Η ένωση επομένως που εξετάζουμε χαρακτηρίζεται ως R.

#### 4. Διαστερομερία

Τι θα συμβεί σε ενώσεις με δυο ή περισσότερα ασύμμετρα \*C π.χ. 2,3,4 τρι-υδροξυβουτανάλη (αλδοτετρόζη). Πειραματικά βρέθηκε ότι έχει 4 στερεοϊσομερή



(1) (2) (3) (4)

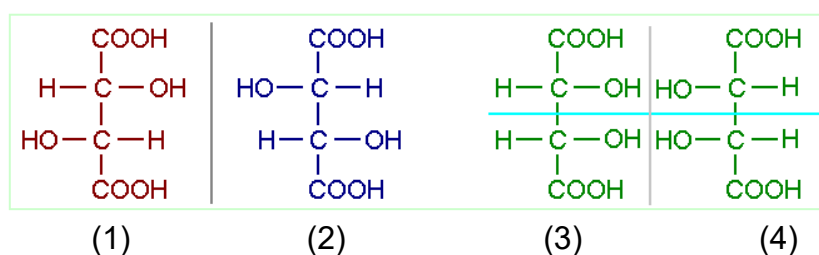
τα οποία χαρακτηρίζονται ως D ή L ανάλογα με την θέση του -OH του ασύμμετρου \*C που βρίσκεται στο κάτω μέρος του μορίου.

Τα ζεύγη (1) - (2) και (3) - (4) είναι εναντιομερή και έχουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου. Τα ζεύγη (1) - (3) και (1) - (4) και (2) - (3) και (2) - (4) δεν έχουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου αλλά είναι στερεοϊσομερή (έχουν ίδιο Συντακτικό Τύπο), και ονομάζονται διαστερομερή. Τα διαστερομερή διαφέρουν μεταξύ τους στις φυσικές ιδιότητες και στην ειδική στροφή και μερικές φορές και στην χημική συμπεριφορά.

Γενικά ο αριθμός των στερεοϊσομερών μιας ένωσης δίνεται από την σχέση  $2^n$  όπου ν ο αριθμός των ασύμμετρων ατόμων \*C του μορίου της ένωσης. Για

$v = 2 \rightarrow 4$	στερεοϊσομερή
$v = 3 \rightarrow 8$	στερεοϊσομερή
$v = 4 \rightarrow 16$	στερεοϊσομερή

Στην ειδική περίπτωση που δυο \*C έχουν όμοιους υποκαταστάτες, ο αριθμός των στερεοϊσομερών μειώνεται κατά ένα (π.χ. τρυγικό οξύ).



(1) (2) (3) (4)

Οι δομές (3) και (4) ταυτίζονται σε μία η οποία διαθέτει επίπεδο συμμετρίας. Γιαυτό η ένωση αυτή εμφα-

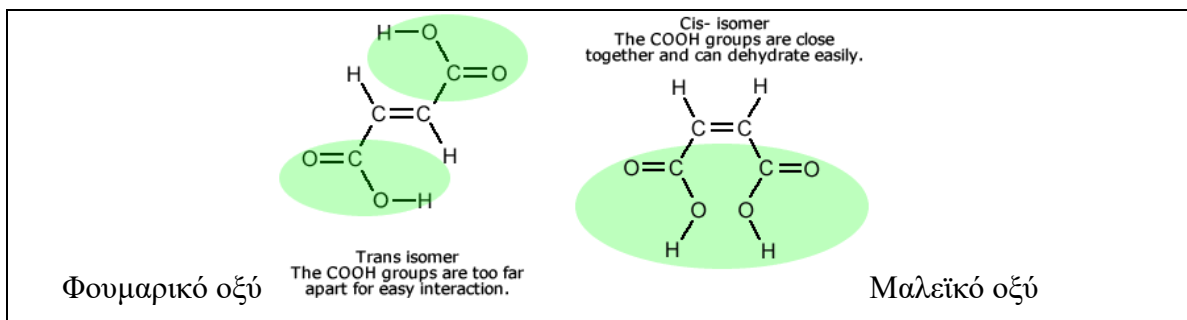
νίζεται οπτικά ανενεργή. Ονομάζεται μεσομορφή και συμβολίζεται με *i* (*inactivus*).

Ο χαρακτηρισμός στερεοϊσομερών ενώσεων με δύο ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα \*C με το σύστημα R,S απαιτεί την εξέταση και τον χαρακτηρισμό κάθε ασύμμετρου ατόμου \*C χωριστά, σύμφωνα πάντα με τους κανόνες των Cahn, Ingold και Prelog. Στην βάση αυτή τα στερεοϊσομερή του τρυγικού οξέος χαρακτηρίζονται το μεν (1) ως 2R,3R το δε (2) ως 2S,3S.

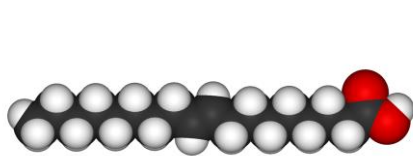
## 5. Γεωμετρική Ισομέρεια

Η αδυναμία περιστροφής γύρω από τον διπλό δεσμό οδηγεί στην δημιουργία στερεοϊσομερών, εάν σε κάθε άτομο του διπλού δεσμού υπάρχουν δυο ανόμοιοι υποκαταστάτες. Τα στερεοϊσομερή αυτά ονομάζονται [γεωμετρικά ισομερή](#).

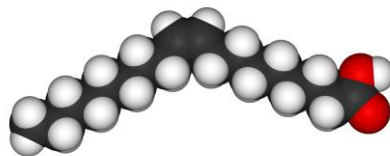
Η Γεωμετρική ισομέρεια θεωρείται ένα είδος διαστερομερείας και τα γεωμετρικά ισομερή έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες.



Η γεωμετρική ισομέρεια των διπλών δεσμών στα φυσικά ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι κατά κανόνα cis. Ωστόσο, υπάρχουν κάποια φυσικά και κυρίως συνθετικά ακόρεστα λιπαρά οξέα με trans-διπλούς δεσμούς (τα συνθετικά δημιουργούνται κατά τη μερική υδρογόνωση ακόρεστων φυτικών ελαίων). Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι η παρατεταμένη θέρμανση cis- λιπαρών οξέων, τα μετατρέπει σταδιακά σε trans-. Σε αντίθεση με τα cis- ακόρεστα λιπαρά οξέα που είναι ευεργετικά στην υγεία του ανθρώπου, τα trans- ακόρεστα φαίνεται ότι είναι επιβλαβή. Μια πιθανή δυσμενής επίπτωση είναι η υποκατάσταση, λόγω της παραπλήσιας στερεοχημικής δομής (πρακτικώς εξίσου ευθύγραμμη), των δύσκολα οξειδούμενων κορεσμένων λιπαρών οξέων, από τα εύκολα οξειδούμενα ακόρεστα, στη δομή των κυτταρικών μεμβρανών, γεγονός που τις καθιστά πιο ευπρόσβλητες στις οξειδώσεις

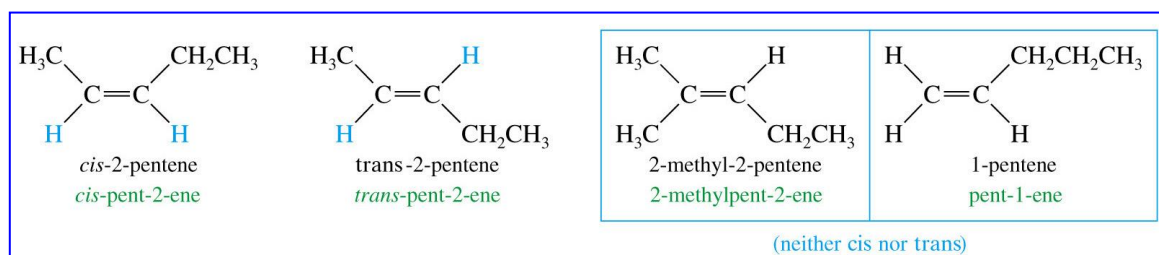


Κορεσμένο λιπαρό οξύ



Ακόρεστο λιπαρό οξύ

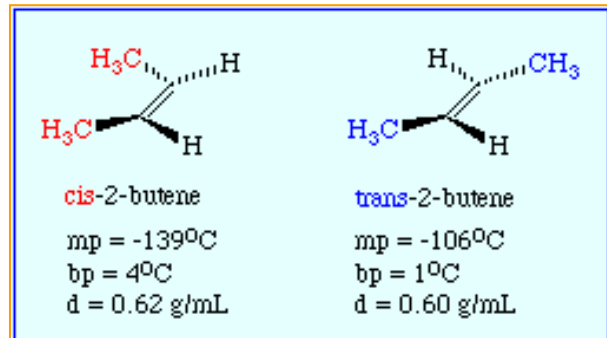
Στην ειδική περίπτωση όπου οι ανόμοιοι υποκαταστάτες είναι κοινοί και για τα δυο άτομα του διπλού δεσμού χαρακτηρίζονται ως [cis και trans ισομερή](#). Στο cis ισομερές οι όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου



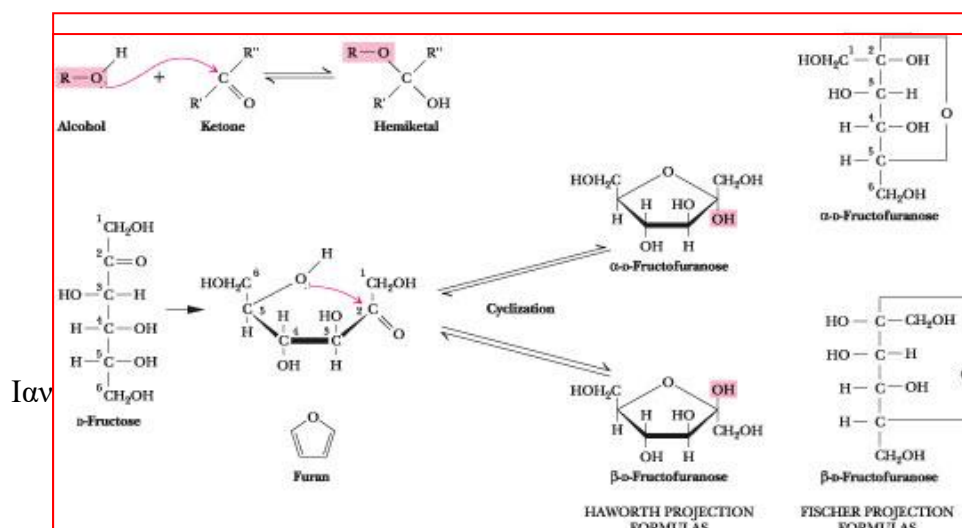
του διπλού δεσμού, ενώ στο trans ισομερές στην αντίθετη. Ενώσεις με δυο όμοιους υποκαταστάτες έστω και στο ένα άτομο του διπλού δεσμού δεν παρουσιάζουν Γεωμετρική ισομέρεια

## 7. Στερεοχημεία σακχάρων

Οι αλδοεξόζες έχουν τον συντακτικό τύπο  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-}[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{-CH=O}$  και ανήκουν στην κατηγορία των σακχάρων (πολυυδροξυαλδεύδες).



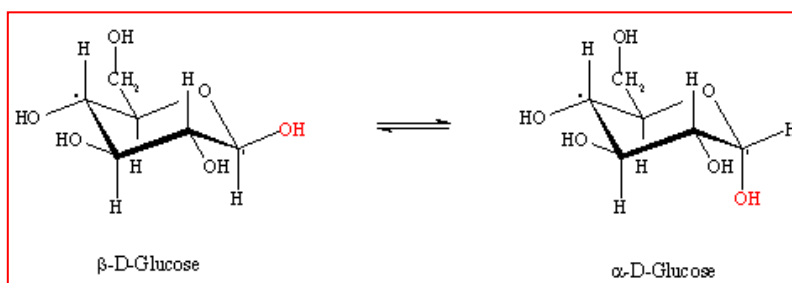
Βρίσκονται σε 32 στερεοϊσομερείς μορφές παρότι διαθέτουν μόνο τέσσερα ασύμμετρα άτομα \*C. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σάκχαρα, πέρα από την μορφή της ανοικτής αλυσίδας βρίσκονται σε ισορροπία και με την μορφή κυκλικών δακτυλίων. Στις κυκλικές μορφές των σακχάρων η καρβονυλική ομάδα, με ενδομοριακή προσθήκη, έχει μετατραπεί σε ημιακεταλική, αυξάνοντας έτσι τα ασύμμετρα άτομα \*C κατά ένα και διπλασιάζοντας τον αριθμό των στερεοϊσομερών. Η κυκλοποίηση των σακχάρων οδηγεί σε εξαμελείς ή πενταμελείς δακτυλίους τύπου πυρανίου (πυρανόζες) ή φουρανίου (φουρανόζες).



Ο χαρακτηρισμός των σακχάρων ως D ή L καθορίζεται από την στερεοδιάταξη του πλέον απομακρυσμένου από την καρβonyλομάδα ασύμμετρου ατόμου C, στην γραμμική γραφή. Η τοποθέτηση του OH αυτού του C δεξιά, οδηγεί σε D σάκχαρο ενώ η τοποθέτηση του αριστερά σε L, όπως καθορίστηκε και για την γλυκεριναλδεύδη.

Οι κυκλικές μορφές των σακχάρων μπορούν να αποδοθούν με τις [προβολές Haworth](#). Στις προβολές Haworth το πρωτοταγές άτομο C τοποθετείται εκτός δακτυλίου, ενώ τα OH αν μεν βρίσκονται αριστερά στην γραμμική γραφή, τοποθετούνται πάνω από το επίπεδο του δακτυλίου, ενώ αν βρίσκονται δεξιά κάτω. Στον πυρανικό δακτύλιο κυριαρχεί η μορφή του ανακλίντρου λόγω μεγαλύτερης σταθερότητας από την μορφή της λέμβου. Από τα σάκχαρα σταθερότερα είναι εκείνα τα οποία έχουν περισσότερους υποκαταστάτες σε ισημερινές θέσεις.

Η D-γλυκόζη εμφανίζεται σε δύο διαστερεοϊσομερείς μορφές την  $\alpha$ -D-γλυκόζη –  $[\alpha]_D^{25} = + 110^\circ$  και την  $\beta$ -D-γλυκόζη –  $[\alpha]_D^{25} = + 19,7^\circ$  και οι οποίες διαφέρουν μόνο ως προς την στερεοδιάταξη του ημιακεταλικού \*C ([ανωμερή σάκχαρα](#)). [Επιμερή](#) χαρακτηρίζονται τα σάκχαρα τα οποία διαφέρουν επίσης ως προς την στερεοδιάταξη ενός μόνο [αλλά οποιουδήποτε](#) ασύμμετρου ατόμου \*C. Στον πυρανικό δακτύλιο κυριαρχεί η μορφή του ανακλίντρου λόγω μεγαλύτερης σταθερότητας από την μορφή της λέμβου.



Στην  $\alpha$ -D-γλυκόζη το ανωμερές –OH βρίσκεται σε αξονική θέση ενώ στην  $\beta$ -D-γλυκόζη σε ισημερινή.

Σε στερεή κατάσταση και οι δύο μορφές είναι απομονώσιμες. Στα διαλύματα όμως το ένα ανωμερές μετατρέπεται στο άλλο ([ανωμερίωση σακχάρων](#)) και το φαινόμενο παρακολουθείται από την συνεχή μεταβολή της ειδικής γωνίας στροφής του διαλύματος μέχρις ότου ισορροπήσει στις 52,5° ([πολυτροφισμός σακχάρων](#))

