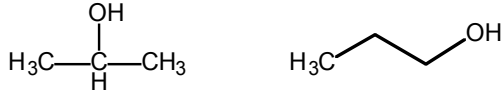


Kapitel 7: Zusammenfassung : Stereochemie

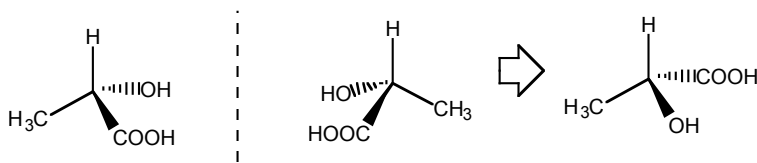
Wichtige Begriffe - weitere Beispiele hinzufügen !

-- Die Art und relative Position von Atomen im dreidimensionalen Raum, die ein stabiles Molekülsystem darstellen, bezeichnet man als **Struktur** des Moleküls. Wir haben oftmals durch eine Röntgenstrukturanalyse Einblick in die Struktur eines Moleküls. Nach Bestimmung der Positionen der Atome kann man Bindungslängen und -winkel sowie andere geometrische Faktoren ableiten.

- **Konstitutionsisomere** besitzen die gleiche Summenformel, aber sie unterscheiden sich durch die Verknüpfungsweise ihrer Atome und Gruppen. Sie unterscheiden sich also in ihren **Konstitutionen** (Atomverknüpfungen, Konnektivitäten), z.B:



-- Stereoisomere (haben die gleiche Konstitution), die sich zueinander spiegelbildlich verhalten, *aber nicht deckungsgleich sind*, bezeichnet man als **Enantiomere**. Moleküle, die in zwei enantiomeren Formen vorkommen können, sind **chiral**. Das wichtigste Kriterium für **Chiralität** ist, dass sich Objekt und Spiegelbild nicht zur Deckung bringen lassen, obwohl sie die identische Konnektivität besitzen. *Chirale Moleküle enthalten weder ein Symmetriezentrum noch eine Symmetrieebene*. Liegt eines der beiden Symmetrieelemente im Molekül vor, ist es **achiral**.



Enantiomerenpaar

-- Ein C-Atom, an das vier verschiedene Substituenten gebunden sind, bezeichnet man als **asymmetrisches C-Atom** oder **Chiralitätszentrum**.

-- Ein 1 : 1-Gemisch von Enantiomeren bezeichnet man als **Racemat** oder **racemisches Gemisch**. Wird ein reiner Enantiomer über irgendeinen Prozess mit seinem Spiegelbild ins Gleichgewicht gebracht, spricht man von einer **Racemisierung**.

-- Enantiomere Moleküle haben **identische Strukturen** : Aus diesem Grund **haben Enantiomere identische physikalische (Schmelzpunkt, Siedepunkt usw.) und chemische Eigenschaften mit Ausnahme ihrer Wechselwirkung zu anderen chiralen Molekülen und Objekten** (vgl. letzten Punkt unten). Sie können deshalb nicht durch normale Trennverfahren (wie Kristallisation, fraktionierte Destillation, sowie verschiedene chromatographische Methoden) getrennt isoliert werden.

-- Ein Enantiomer, das die Ebene des polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn dreht, bezeichnet man als **rechtsdrehend (dextrorotatory)** und nennt es (+)-Enantiomer oder d--Enantiomer. Entsprechend ist das andere Enantiomer, das die Ebene gegen den Uhrzeigersinn dreht, das **linksdrehende (levorotatory)** oder das (-)-Enantiomer oder l-Enantiomer. Enthält das **Polarimeter** achirale Moleküle, oder ein Racemat, bleibt die Richtung unverändert, die Probe ist **optisch inaktiv**. Die **spezifische Drehung** wird folgenderweise ausgerechnet : $[\alpha]_D = \alpha / l \cdot c$ (l =Messzelllänge (dm); c =Konz (gm/ml)).

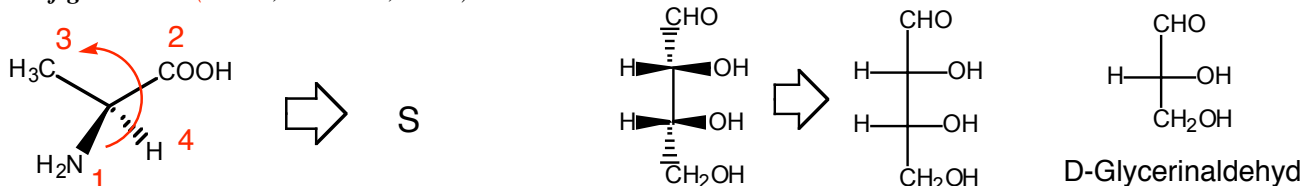
-- Moleküle wie (+)- und (-)-Milchsäure, die sich zueinander spiegelbildlich verhalten (d.h. sie sind Enantiomere), unterscheiden sich in ihrer **Händigkeit** oder **Topologie**. Sie haben verschiedene räumliche Anordnungen der Substituenten um das Chiralitätszentrum, d.h. sie haben unterschiedliche Händigkeiten oder **absolute Konfigurationen**.

-- Um die **absolute Konfiguration (Händigkeit)** von Enantiomeren eindeutig zu spezifizieren, ist das System von *Cahn, Ingold* und *Prelog* (CIP) entwickelt worden; das CIP-System oder **R/S-Nomenklatursystem**. Für Chiralitätszentren:

1) *Alle vier Substituenten werden nach abnehmender Priorität mit a, b, c, und d bezeichnet (gemäss Ordnungszahlen)*

2) *Als nächstes dreht man das Molekül so, dass der Substituent mit der geringsten Priorität (4) am weitesten vom Betrachter entfernt ist.*

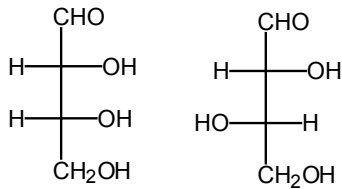
3) *Bewegt man sich, um von a über b nach c zu gelangen, gegen den Uhrzeigersinn, besitzt das Chiralitätszentrum die absolute Konfiguration S (sinister, lateinisch, links). Bewegt man sich im anderen Fall im Uhrzeigersinn, ist die absolute Konfiguration R (rectus, lateinisch, rechts).*



-- **Fischer Projektionen** : Die waagrechten Linien stellen Bindungen dar, die auf den Betrachter gerichtet sind, senkrechte Linien weisen von ihm weg.

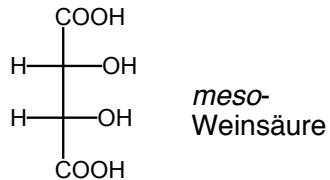
-- Allen chiralen Verbindungen, die durch chemische Prozesse mit **D-(+)-Glycerinaldehyd** (C(2)-OH rechts in der Fischer-Projektion) **korreliert werden konnten**, werden der **D- absoluten Konfiguration** zugeordnet, ihre Spiegelbildisomere der **L- absoluten Konfiguration**.

-- Molekülpaare (mit der gleiche Konstitution), die mehrere Chiralitätszentren (asymmetrische C-Atome) besitzen, und die sich **nicht** wie Bild und Spiegelbild verhalten, nennt man **Diastereomere**, z.B.:



-- **Diastereomere haben unterschiedliche Strukturen (oder Geometrien)**, d.h. im Gegensatz zu Enantiomeren, **haben diastereomere Moleküle unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften**. Sie lassen sich z.B. durch fraktionierte Destillation bzw. Kristallisation oder durch chromatographische Methoden trennen.

-- Eine Verbindung, die zwei (oder mehr) Chiralitätszentren enthält, aber deckungsgleich mit ihrem Spiegelbild ist, bezeichnet man als **Mesoverbindung**. Alle Mesoverbindungen *besitzen eine Spiegelebene*, die das eine Chiralitätszentrum auf das andere abbildet. Die Anwesenheit einer *Spiegelebene* bedeutet - nicht chiral = **achiral**. Z.B.:



-- Allgemein gilt, dass eine Verbindung mit **n** Chiralitätszentren **maximal 2^n** Stereoisomere haben kann.

-- Eine Methode, welche Enantiomere aus ihrem Racemat isoliert, bezeichnet man als **Racematspaltung**.

-- Fast alle wichtigen chiralen **Biomoleküle** und **Biopolymere** kommen in optisch reinen Formen vor. Das heisst, enantiomere Moleküle können in der Natur unterschiedliche (biologische) Eigenschaften aufweisen.