

OC 3 - Stereochemie

Allgemeine Hintergründe

Prof. Waldvogel - OC 3

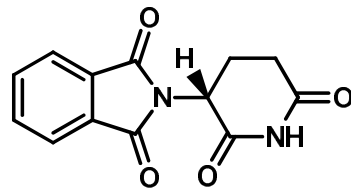
Πρόφ. Μηνιολογι - OC 3



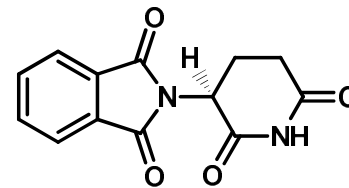
JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Einführung

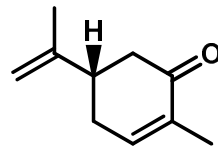
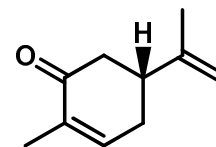
- **3-dimensionale Anordnung (relativ/absolut) in der realen Welt sind extrem wichtig**



(R)-Thalidomid



(S)-Thalidomid

Pfefferminz
(+) CarvonKümmel
(-) Carvon

Voraussetzung

- **Isomere**
- **Enantiomere**
- **Diastereomere**
- **Epimere**
- **Konstitution**
- **Konfiguration**
- **Konformere/Rotamere**
- **Tautomere**
- **Racemat**
- **Absolute Konfiguration : CIP (*R/S*)
Fischer (*D/L*)**

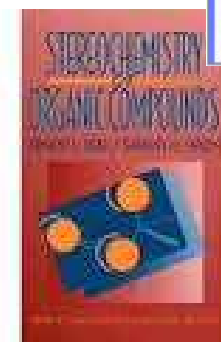
Literatur

Allgemein

- **R. Brückner, Organische Reaktionen, *Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Spektrum**
- **F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, Wiley-VCH**

Spezialfälle

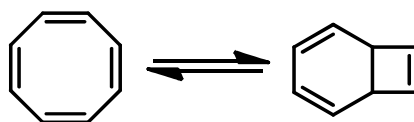
- **E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley Interscience**



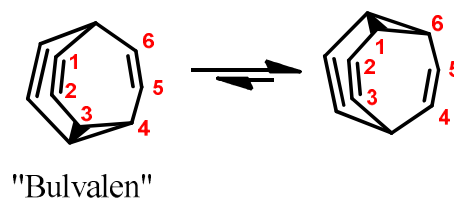
Nachtrag zur Isomerie

- **Valenzisomerie:**

**Isomerie durch Umgruppierung von Molekülteilen,
Spezialfall der Konstitutionsisomerie
(σ - und π -Elektronen sind beteiligt; pericyclische Reaktionen)**



Cope-Umlagerung:



Symmetrie-Elemente

Diskrete Moleküle, keine Festkörper

- **Inversionszentrum: i**
- **Spiegelebene: m**
- **Drehachse: C_n**

$C_1 \rightarrow$ trivial

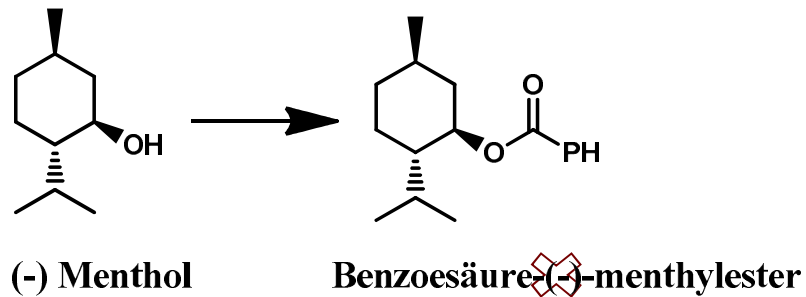
$C_2 \rightarrow$ chiral

$C_3 \rightarrow$ chiral

} wenn alleiniges
Symmetrieelement

Optische Aktivität/Chiralität

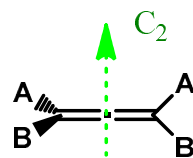
Wichtig: chiral \neq optisch aktiv



Drehsinn ist eine Eigenschaft des Gesamtmoleküls und nicht von Molekülfragmenten

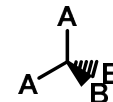
Axiale Chiralität

„Nicht identische, paarweise Anordnung von Substituenten um eine Achse“



chiral

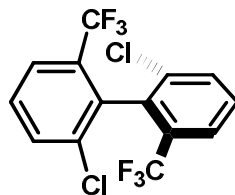
vgl.



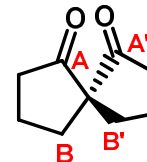
achiral

Weitere C_2 -Sym. Molekülklassen:

Atropisomere

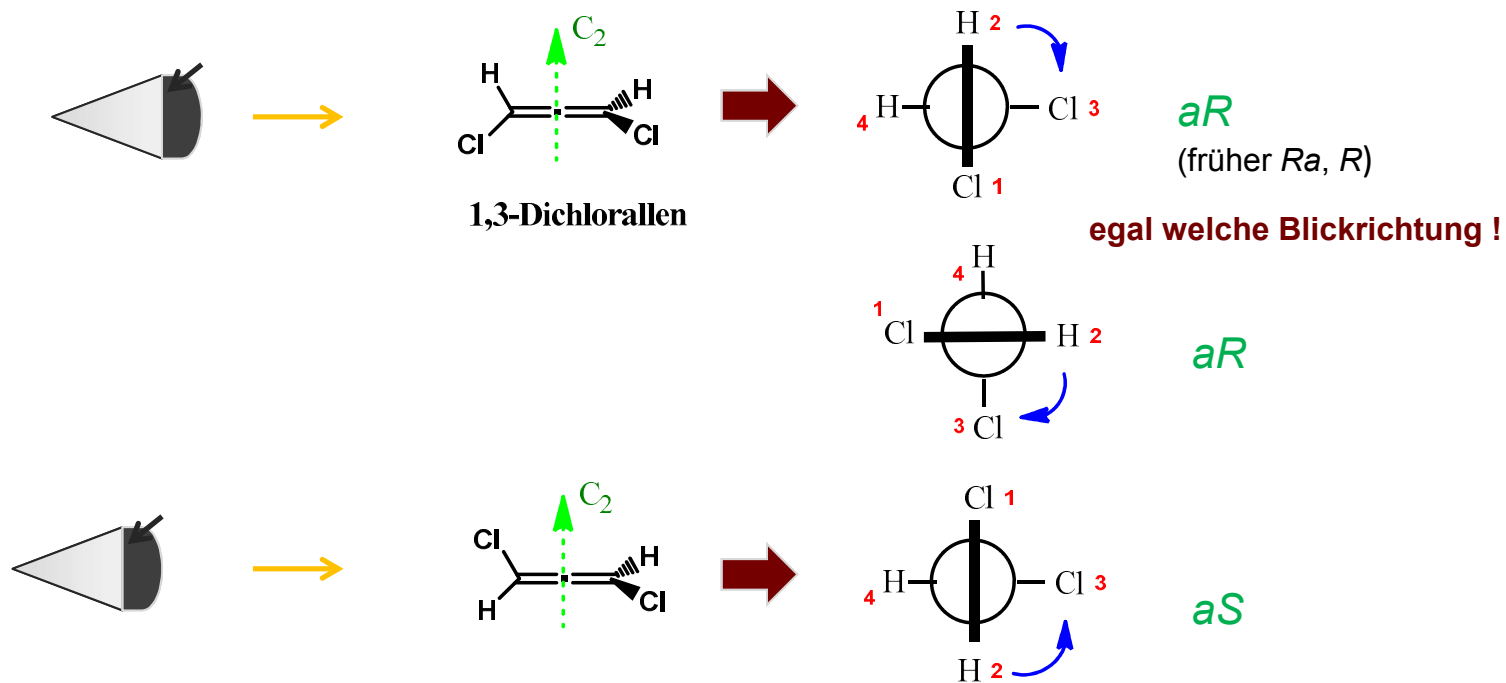


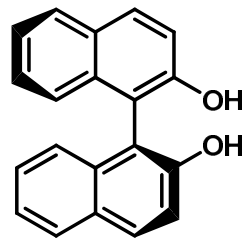
Spiroverbindungen



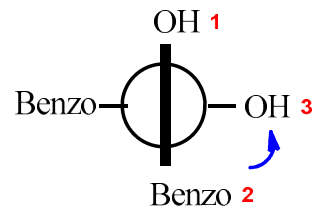
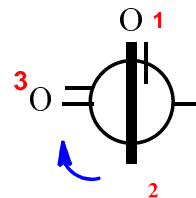
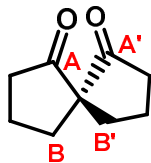
Konfigurationsbestimmung

CIP-Zusatzregel





BINOL

*(aS)*-BINOL*aR*

Hinweis: ab 2015 soll P/M verwendet werden

- $aS \rightarrow P$
- $aR \rightarrow M$

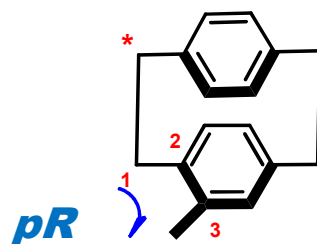
Rezept:

- **Newman-Projektion**
- **CIP**
- **Priorität (2→3)**
- ***aS*** (entgegen Uhrzeigersinn)
- ***aR*** (im Uhrzeigersinn)

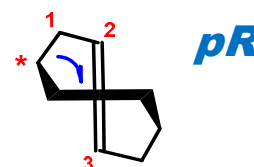
Planare Chiralität

faciale Belegung einer Seite → Chiralität

(nicht auf stereogene Achsen oder Zentren zurückführbar)



[2,2]-Paracyclophan



(*E*)-Cycloocten

Rezept:

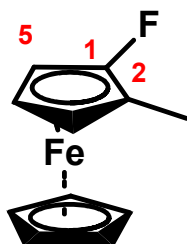
* **Leitatom** : direkt an Atom aus Chiralitätsebene gebunden

1,2,3 : die ersten drei Atome in der Ebene

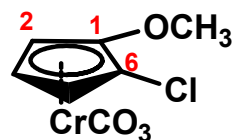
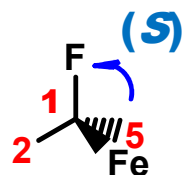
Weg & Reihenfolge nach CIP

pR : im Uhrzeigersinn ***pS*** : gegen Uhrzeigersinn

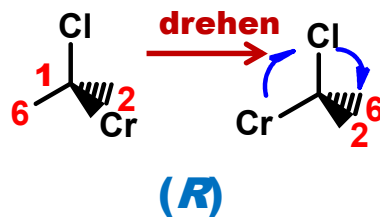
Aren-Komplexe



$\text{Fe} > \text{F} > \text{C-2} > \text{C-5}$



$\text{Cr} > \text{Cl} > \text{C-2} > \text{C-6}$

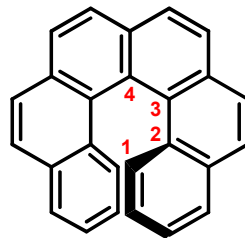


Rezept:

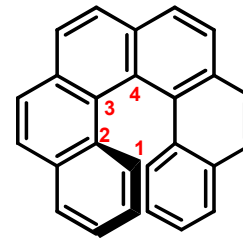
- **C-1 mit höchster Priorität suchen**
- **CIP**
- **Benennung analog zu stereogenen Zentren**

Helicale Chiralität

Helices in DNA, Peptide, Polyethylenglycole...

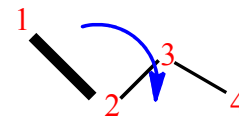
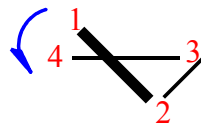


(M)-(-)-Hexahelicen



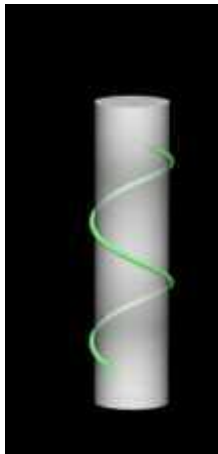
(P)-(+)-Hexahelicen

P : im Uhrzeigersinn
M : entgegen Uhrzeigersinn

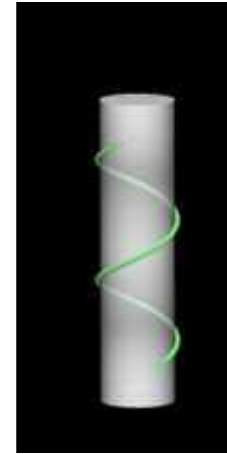


Sterogene Einheit auf syn-periplanare Anordnung zurückzuführen

Merkweise:

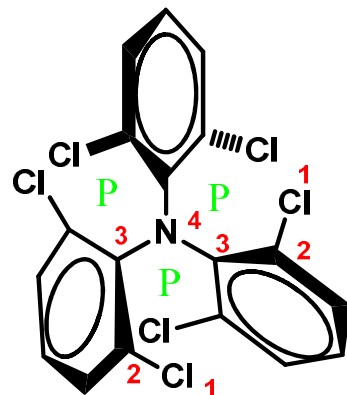


linke Hand: P



rechte Hand: M

Propellerartige Moleküle



**Stereodiskreptoren
bleiben immer gleich
wegen Propeller-
Geometrie**

(P)-Tris(2,6-dichlorphenyl)amin

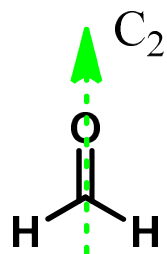
genauer:

(P,P,P)-Tris(2,6-dichlorphenyl)amin

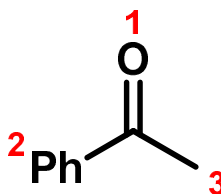
Topizität von Seiten

Stereoselektive Reaktionen:

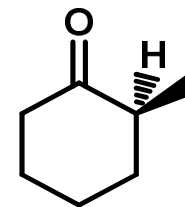
wichtig von welcher Seite der Angriff erfolgt
Betrachtung von Halbräumen der Moleküle



Vorder- und
Rückseite
identisch
homotop



Vorderseite: Si
Rückseite: Re
**enantiotrope
Seite**



**diastereotope
Seiten**

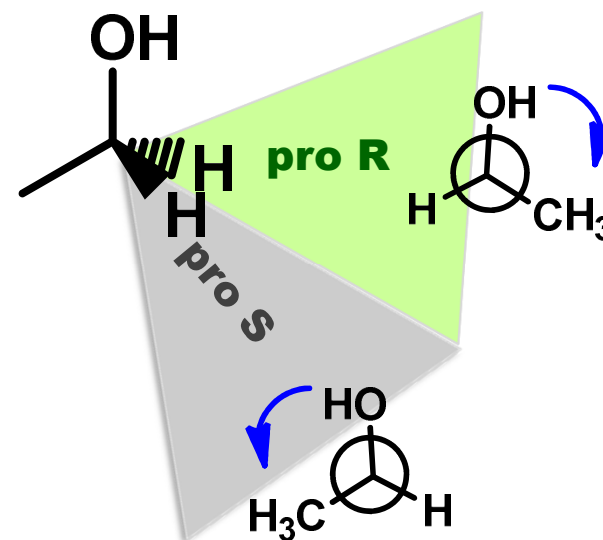
heterotop

Prochiralität

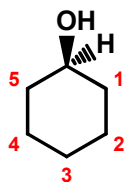
Hanson 1966 (eingeführt)

Izumi 1977 (verfeinert)

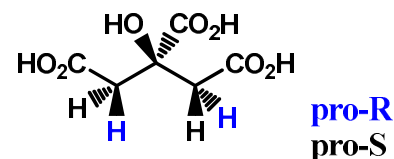
Prochirale Liganden sind Moleküle, welche durch Transformation zu chiralen Molekülen werden



z.B.



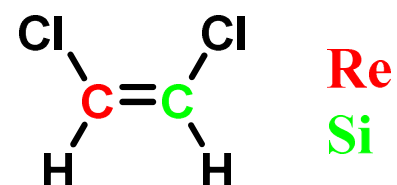
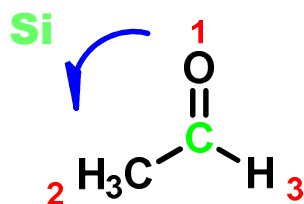
5 Prochiralitätszentren
(axial/äquatorial)



Citronensäure

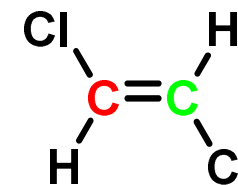
Prochirale Seiten

Halbräume: durch Additionsreaktionen an sp^2 Chiralitätszentren
 Bezeichnung über Re/Si



(Z) -1,2-Dichlorethan

(Spiegelung)



(E)-1,2-Dichlorethan

(Drehung)

Topologische Beziehung

