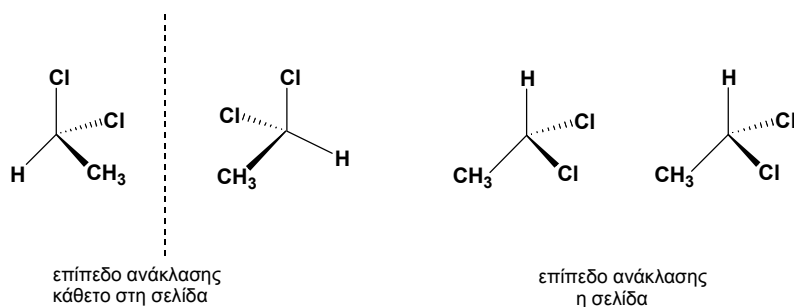


Κατοπτρική συμμετρία και χειρικότητα.

Κατοπτρική συμμετρία έχει μια δομή όταν μια δεύτερη δομή που δημιουργείται (κατοπτρική δομή, είδωλο) με αντιστοίχιση όλων των σημείων της πρώτης σε ισαπέχουσες θέσεις προς την άλλη πλευρά ενός επιπέδου (επίπεδο ανάκλασης, κάτοπτρο) μπορεί με μεταφορά ή περιστροφή (ή και τα δυο) να επικαλύψει ακριβώς την πρώτη. Δηλαδή η δομή ταυτίζεται με τη συμμετρική της ως προς το επίπεδο. Ισοδύναμες εκφράσεις είναι: “η δομή ταυτίζεται με το είδωλό της” ή ακόμη “η δομή είναι αμετάβλητη σε ανάκλαση”.

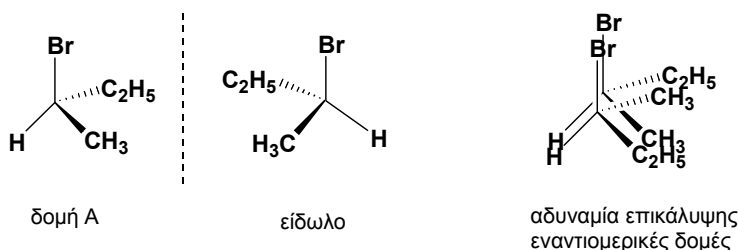
Μια τέτοια μοριακή δομή λέγεται αχειρική ή μη χειρική και η αλληλεπίδρασή της με επίπεδα πολωμένη ακτινοβολία αφήνει το επίπεδο πόλωσης της ακτινοβολίας αμετάβλητο (δεν στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός). Τέτοιες ουσίες λέγονται και οπτικά ενεργές, και αλληλεπιδρούν με τον ίδιο τρόπο τόσο με τη δεξιόστροφη όσο και την αριστερόστροφη κυκλικά πολωμένη ακτινοβολία)

Το επίπεδο στο οποίο γίνεται η πράξη της ανάκλασης μπορεί να είναι οποιοδήποτε ακόμα και να τέμνει το μόριο με οποιοδήποτε τρόπο π.χ. να περιέχει άτομα και δεσμούς. Το προϊόν της ανάκλασης (είδωλο) είναι το ίδιο ανεξάρτητα από το επίπεδο που θα χρησιμοποιηθεί.



Απεικονίσεις της αχειρικής ένωσης 1,1- διχλωροαιθάνιο.

Εάν η πράξη της ανάκλασης μετασχηματίζει μια δομή σε μια άλλη η οποία δεν μπορεί να επικαλύψει επακριβώς την πρώτη, τότε η δομή στερείται κατοπτρικής συμμετρίας και λέγεται χειρική.

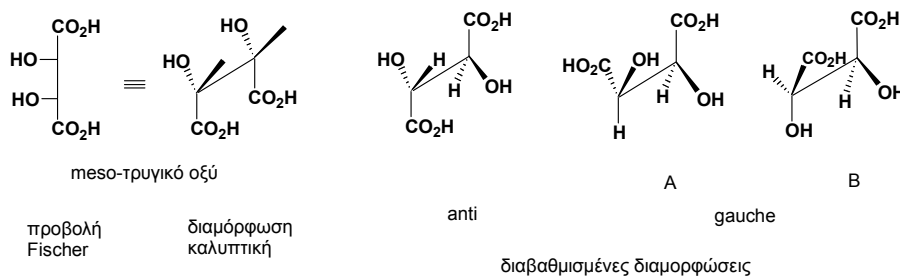


Οι δυο χειρικές δομές του 2-βρωμοβουτανίου (εναντιομερή)

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, το 2-βρωμοβουτανίο μπορεί να απεικονισθεί με δύο

διαφορετικές δομές που έχουν σχέση ειδώλου- αντικειμένου και δεν ταυτίζονται. Η δομή σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι εμφανής η επίδραση που έχει ο κατοπτρισμός ειδικά στον άνθρακα 2, ο οποίος είναι το χειρικό κέντρο. Οι δομές που συζητώνται εδώ εννοούνται με τη γεωμετρική τους έννοια. Τα μόρια βεβαίως μπορούν πολύ συχνά να υιοθετήσουν πληθώρα τέτοιων δομών με περιστροφές των διαφόρων τμημάτων τους περί απλούς δεσμούς που τα συνδέουν (διαμορφομερείς δομές). Όλες οι διαμορφώσεις ενός μορίου βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία μεταξύ τους και το συνολικό μίγμα θεωρείται ότι αποτελεί την ένωση. Έτσι οι ιδιότητες που αποδίδονται σε μια ουσία είναι το άθροισμα των ιδιοτήτων των διαμορφομερών της και μάλιστα σταθμισμένο ανάλογα με τις σχετικές τους συγκεντρώσεις στις συνθήκες που γίνεται η παρατήρηση.

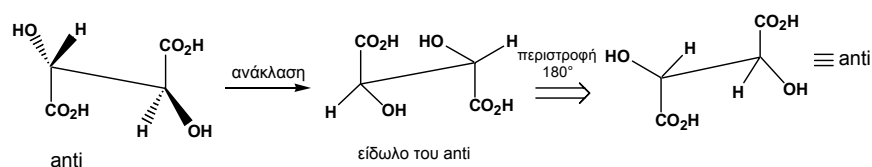
Τα διαμορφομερή μιας ένωσης μπορεί να είναι το καθένα (ως αυτόνομη γεωμετρική δομή) αχειρικό είτε χειρικό, εάν όμως υπάρχει ένα τουλάχιστον αχειρικό διαμορφομερές τότε για καθένα από τα υπόλοιπα χειρικά συνυπάρχει στο μίγμα και το κατοπτρικό είδωλο (εναντιομερές) του και μάλιστα σε ίσο ποσοστό μέσα στο μίγμα των διαμορφομερών μορφών της ένωσης, ώστε συνολικά η ένωση να χαρακτηρίζεται αχειρική π.χ. τα τρία διαβαθμισμένα διαμορφομερή του meso-τρυγικού οξέος.



Οι διαβαθμισμένες διαμορφώσεις του meso-τρυγικού

Έλεγχος χειρικότητας των διαμορφομερών του meso-τρυγικού

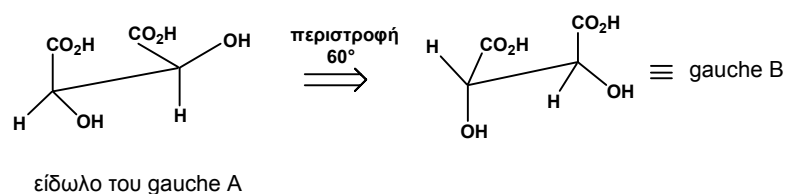
- κατοπτρισμός του anti διαμορφομερούς σε επίπεδο κάθετο στο δεσμό C_2, C_3 το μετασχηματίζει στο κατοπτρικό είδωλό του όπως φαίνεται παρακάτω.



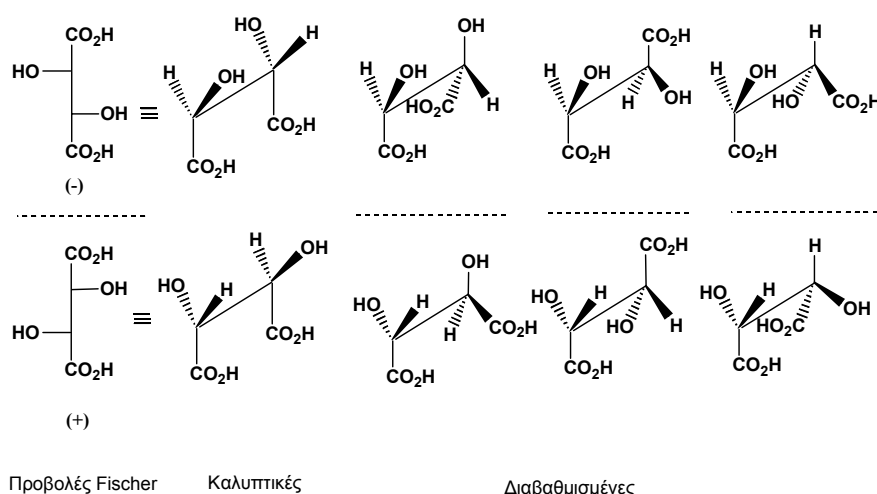
- περιστροφή του ειδώλου κατά 180° περί τον άξονα C_2, C_3 και παράλληλη μεταφορά το φέρει σε πλήρη ταύτιση με την αρχική anti δομή, άρα η anti δομή είναι αχειρική.

Κατοπτρισμός του gauche A σε επίπεδο, κάθετο στο δεσμό C_2, C_3 το μετασχηματίζει στο κατοπτρικό του είδωλο το οποίο είναι διάφορο του gauche A. (Δεν υπάρχει τρόπος να επικαλυφθούν αμοιβαία). Παρατηρείται όμως ότι με περιστροφή όλης της δομής περί το

δεσμό C₂,C₃ κατά 60° αυτή μετασχηματίζει στη δομή gauche B, η οποία συνεπώς είναι το εναντιομερές του gauche A.

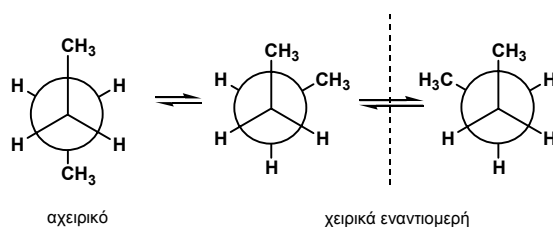


Εξέταση με τον ίδιο τρόπο των τριών διαβαθμισμένων διαμορφώσεων του ρακεμικού τρυγικού οξέος αποκαλύπτει ότι το κάθε εναντιομερές του τρυγικού οξέος μπορεί να βρίσκεται



Οι χειρικές διαμορφώσεις των εναντιομερών τρυγικών οξέων.

σε τρεις διαφορετικές διαβαθμισμένες διαμορφώσεις, όλες χειρικές και ότι κάθε μια από αυτές είναι το κατοπτρικό είδωλο μιας αντίστοιχης διαμόρφωσης του άλλου εναντιομερούς τρυγικού. Ως τελευταίο παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί το βουτάνιο για το οποίο προκύπτει ότι τα διαμορφομερή του είναι μια αχειρική αντί δομή και δυο κατοπτρικές gauche.

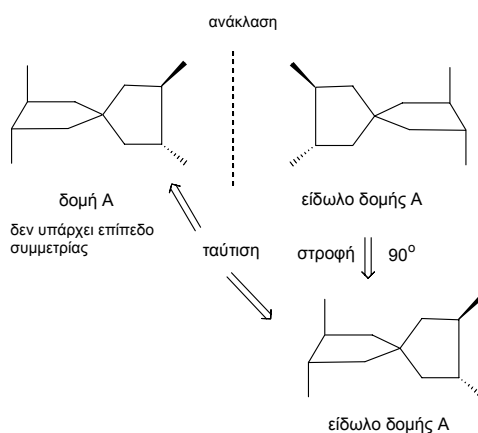


Τα διαμορφομερή του βουτανίου

Η ύπαρξη επιπέδου συμμετρίας σε μια δομή την καθιστά αναγκαστικά αχειρική, επειδή ανάκλαση στο επίπεδο συμμετρίας εξ ορισμού ταυτίζει τη δομή με το είδωλό της. Η απουσία επιπέδου συμμετρίας συνήθως εκλαμβάνεται ως χειρικότητα, σε πρώτη προσέγγιση. Εν τούτοις υπάρχουν δομές που στερούνται επιπέδου συμμετρίας και παρόλα

αυτά έχουν κατοπτρική συμμετρία δηλαδή ταυτίζονται με το είδωλό τους, και άρα οι ενώσεις που απεικονίζονται με τέτοιες δομές δεν υφίστανται σε δύο εναντιομερείς μορφές. Αυτό συμβαίνει απλά διότι το επίπεδο συμμετρίας ως επίπεδο ανάκλασης μετασχηματίζει τη δομή στον εαυτό της, (δηλαδή την αφήνει αμετάβλητη) ανταλλάσσοντας κατ' ευθείαν ισοδύναμες θέσεις της δομής, στις δύο πλευρές του επιπέδου συμμετρίας χωρίς να περιλαμβάνεται περιστροφή του ειδώλου για να επιτευχθεί η επικάλυψη. Η ανάκλαση όμως και ο έλεγχος επικαλυψιμότητας αντικειμένου- ειδώλου που καθορίζει τη χειρικότητα ή μη μιας δομής δεν απαγορεύει την πράξη της περιστροφής των δομών (η παράλληλη μεταφορά είναι επιτρεπτή πράξη ούτως ή άλλως). Ωστε η ύπαρξη του επιπέδου συμμετρίας σε μια γεωμετρική δομή είναι ικανή αλλά όχι αναγκαία συνθήκη για την ύπαρξη κατοπτρικής συμμετρίας (αχειρικότητα).

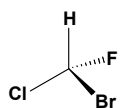
Ο συνδυασμός ανάκλασης και περιστροφής περί άξονα (κάθετο στο επίπεδο ανάκλασης) είναι στοιχείο συμμετρίας S_n (στροφοκατοπτρικός άξονας, εναλλασσόμενος άξονας) και η ύπαρξή του σε μια δομή απαγορεύει τη χειρικότητα.



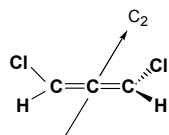
Δομή με στροφοκατοπτρικό άξονα S_4 .

Το τετραύποκατεστημένο σπειράνιο που εικονίζεται παραπάνω είναι μια αχειρική δομή που δεν έχει μεν επίπεδο συμμετρίας, έχει όμως κατοπτρική συμμετρία λόγω του άξονα S_4 τον οποίο διαθέτει. Ας σημειωθεί τέλος ότι ακόμα και η αντι διαμόρφωση του μεσοτρυγικού που ελέγχθηκε προηγουμένως και βρέθηκε αχειρική, δε διαθέτει επίπεδο συμμετρίας. Διαθέτει όμως στροφοκατοπτρικό άξονα S_2 ο οποίος μεταφράζεται στην ύπαρξη κέντρου συμμετρίας που τοποθετείται στο μέσο του δεσμού C_2-C_3 .

Η απουσία κατοπτρικού άξονα (ανάκλαση + στροφή) σε μια δομή απαγορεύει και την κατοπτρική συμμετρία και μια τέτοια δομή χαρακτηρίζεται ως χειρική. Ο όρος ασύμμετρη δομή που χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει χειρικότητα είναι αδόκιμος γιατί μια χειρική δομή μπορεί να διατηρεί ακόμη απλούς άξονες συμμετρίας C_n και ορθότερα χαρακτηρίζεται ως δυσσυμμετρική.



ασύμμετρη
χειρική



1,3-διχλωροαλλένιο
C₂ συμμετρία
δυσσυσμμετρική χειρική

≡

