

# Stereochemie organischer Verbindungen

## Stereochemische Prinzipien

### 1.1 Symmetrie, Symmetrieoperationen, Punktgruppen

Der Begriff Stereochemie (griech: *stereos* = Feststoff) bezieht sich auf die Betrachtung der räumlichen d.h. dreidimensionalen Eigenschaften von Molekülen. Uns interessiert vor allem die **Symmetrie** der chemischen Moleküle und stereoselektive Transformationen. Diese Symmetrie tritt in verschiedenen Formen auf.

Punktförmige Moleküle	Ne
Strichförmige Moleküle	H-H
2D – Moleküle	H <sub>2</sub> C=O
räumliche 3D – Moleküle	CH <sub>4</sub>

Viele Moleküle besitzen eine Symmetrie. Um die unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften zu charakterisieren unterscheidet man zwischen einzelnen **Symmetrieelementen** bzw. **Symmetrieoperatoren**.

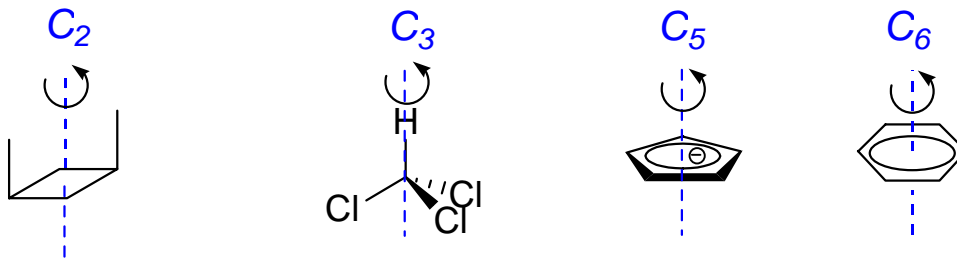
Symmetrieachsen	(1. Ordnung)	$C_n$	(Drehachse; n = 2, 3, 4 u.s.w)
Symmetrieebenen	(2. Ordnung)	$\sigma$	(Spiegelebene)
Symmetriezentren	(2. Ordnung)	$i$	(Inversionspunkt)
Drehspiegelachsen	(2. Ordnung)	$S_n$	

Die oben genannten Symmetrieelemente unterscheidet man bezüglich der Ordnung (1. und 2. Ordnung). Die Symmetrieachse ist ein Symmetrieelement 1. Ordnung, da bei der Drehung materielle Punkte im Molekül bewegt werden. Alle anderen Symmetrieelemente, wie Symmetrieebenen, -zentren, und Drehspiegelachsen, gehören zu den Symmetrieelementen 2. Ordnung, da materielle Punkte im Ausgangsmolekül in z. B. gespiegelte Punkten (immaterielle) überführt werden. Es wird also ein realer Punkt mit einem virtuellen verglichen.

#### 1.1.1 Symmetrieachsen $C_n$

Die Symmetrieachse beschreibt eine Achse, durch die bei Drehung des Moleküls um  $360^\circ/n$ , die neue Position mit der alten überlagerbar ist.

Bsp.:



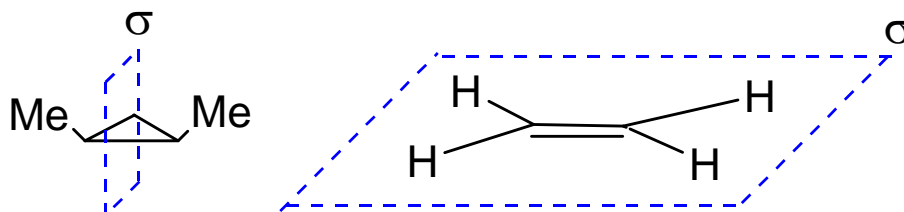
Da jedes Molekül nach Drehung um  $360^\circ$  um eine beliebige Achse mit sich selbst überlagerbar ist, ist das Symmetrieelement  $C_1$  universell und somit trivial. Diese Symmetrieoperation wird in der nachfolgend beschriebenen Gruppentheorie mit dem Buchstaben  $E$  bezeichnet. Oben sind einige Moleküle gezeigt, deren Symmetrie durch verschiedene Drehachsen  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$  und  $C_6$  beschreibbar ist.

Sind in einem Molekül Drehachsen vorhanden, so schließt dies nicht aus, dass das Molekül chiral ist. Chiralität bedeutet, dass von einem Molekül Bild und Spiegelbild nicht identisch, d.h. durch Drehung nicht ineinander überführbar sind. Chiralität heißt also nicht Asymmetrie!

### 1.1.2 Symmetrieebene $\sigma$

Eine Symmetrieebene ist eine Spiegelebene, durch die jedes Atom in einem Molekül mit einem, an einer anderen Stelle im Molekül befindlichen, gleichen Atom zur Deckung gebracht werden kann.

Bsp.:



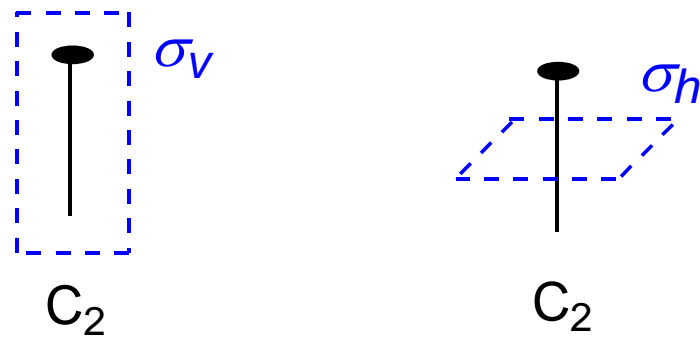
Man unterscheidet zwischen drei Symmetrieebenen.

$\sigma_v$  verläuft entlang der Hauptachse des Moleküls

$\sigma_h$  verläuft senkrecht zur Hauptachse des Moleküls

$\sigma_d$  verläuft diagonal bzw. in der Winkelhalbierenden zweier  $C_2$  - Achsen

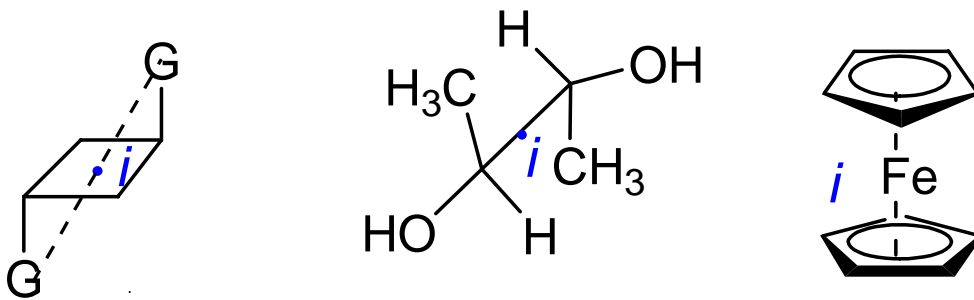
Bsp.:



### 1.1.3 Symmetriezentrum $i$

Ein Symmetriezentrum überführt einen Punkt in einem Molekül durch Spiegelung an einem Punkt in einen identischen Punkt.

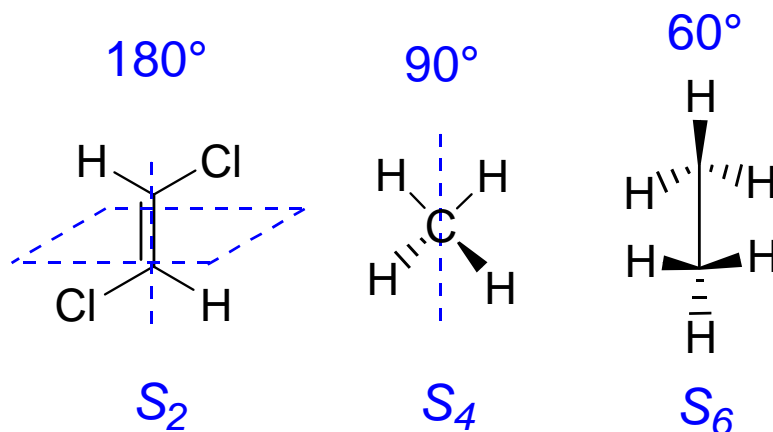
Bsp.:



### 1.1.4 Drehspiegelachsen $S_n$

Durch das Symmetrieelement der Drehspiegelachse werden in einem Molekül zuerst durch Drehung ( $360^\circ/n$ ) und anschliessend durch eine Spiegelung in einen identischen Punkt überführt. Die Spiegelebene steht senkrecht zur Drehachse.

Bsp.:



Eine  $S_2$ -Achse entspricht einem Inversionspunkt  $i$ , der sich am Kreuzpunkt von Achse und Spiegelebene befindet. Eine  $S_1$ - Achse entspricht einer Symmetrieebene  $\sigma$ .

Die Gruppentheorie beweist, dass jedes Molekül, welches eine Spiegelebene, ein Inversionszentrum oder eine Drehspiegelachse enthält mit seinem Spiegelbild identisch ist. Moleküle, die diese Symmetrieelemente 2. Ordnung beinhalten können nicht chiral sein.

Anmerkung: Die Spiegelung von Atomen in einem Molekül an einer im Molekül befindlichen Spiegelebene muss streng von einer Spiegelung des ganzen Moleküls unterschieden werden. Im ersten Fall handelt es sich um die Symmetrie des Moleküls, im zweiten Fall wird das Spiegelbild des ganzen Moleküls erzeugt.

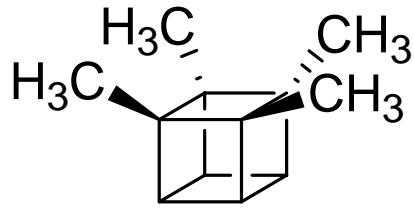
### 1.1.5 Punktgruppen

Eine Punktgruppe ist die Summe der Symmetrieeoperationen die in einem Molekül durchführbar sind. Ist eine der möglichen Symmetrieeoperationen 2. Ordnung so ist das Molekül achiral. Es gehört zu einer achiralen Punktgruppe. Sind nur Symmetrieeoperationen 1. Ordnung durchführbar, kann das Molekül chiral sein. Dann gehört es zu einer chiralen Punktgruppe. Eine **Symmetrieeoperation** bringt ein Molekül in eine Lage, die von der Ausgangsposition nicht unterschieden werden kann. Dies gelingt durch Anwendung eines oder mehrerer **Symmetrieelemente in Symmetrieeoperationen**.

Besitzt ein Molekül eine  $C_4$ -Achse, so kann es dreimal um  $90^\circ$  gedreht werden bis die Identität, also die Ausgangsposition wieder erreicht ist. Nach jeder Drehung ist das „neue“ Molekül vom Ausgangszustand nicht zu unterscheiden.

$E, C_4^1, C_4^2, C_4^3, E =$  Symmetrieeoperationen durch Symmetrieeoperatoren.

Hierbei bezeichnet  $E$  die Identitätsoperation, d.h. die Drehung eines Moleküls um  $360^\circ$ .  $C_4^1$  steht für die erste Drehung um  $90^\circ$ ,  $C_4^2$  für eine zweite Drehung um  $180^\circ$  und  $C_4^3$  für eine dritte Drehung des Moleküls um dann insgesamt  $270^\circ$ . Eine weitere Drehung bringt das Molekül zurück in die Ausgangslage.



Die Summe aller möglichen Symmetrieeoperationen die an einem Molekül durchführbar sind definiert wie gesagt die Punktgruppe des Moleküls. Da nicht beliebige Symmetrieelemente kombiniert werden können, ergeben die möglichen Kombination von Symmetrieelementen am Ende eine definierte Zahl von Punktgruppen. Einige dieser Punktgruppen sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

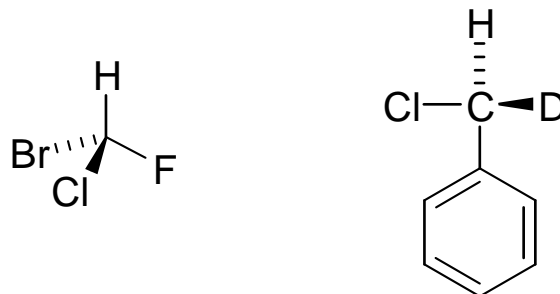
#### 1.1.5.1 *Chirale Punktgruppen, die chirale Moleküle beschreiben*

Chirale Moleküle gehören aufgrund des Ausschlusses von Symmetrieeoperationen 2. Ordnung zu den Punktgruppen  $C_1$ ,  $C_n$ ,  $D_n$  und selten auch zu  $T$ ,  $O$ ,  $I$ . Diese Punktgruppen enthalten nur Drehachsen. Die einfachsten Punktgruppen haben nur eine einzige Achse. Das Punktgruppensymbol ist dann identisch mit dem Symbol der einzigen Drehachse.

##### Die Punktgruppe $C_1$

Zu dieser Punktgruppe gehören Moleküle, denen jegliche Symmetrie fehlt. Die einzige Symmetrieeoperation die durchführbar ist, ist in diesen Fällen die Identitätsoperation  $E = C_1$ , die Drehung um  $360^\circ$ . Diese asymmetrischen Moleküle können chiral sein.

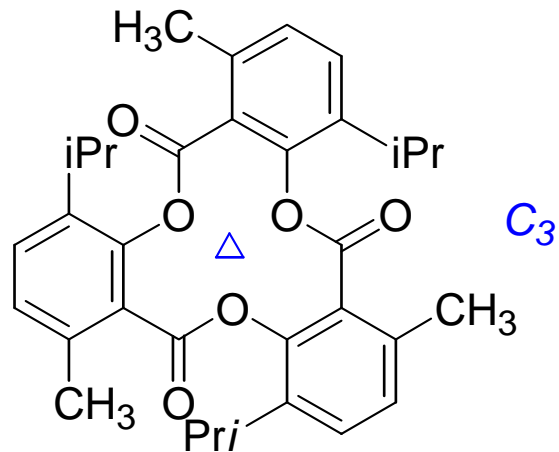
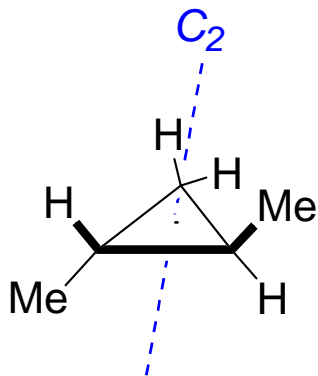
Bsp.:



##### Punktgruppen $C_n$

Moleküle, die dieser Punktgruppe zugeordnet werden, besitzen lediglich **eine** Symmetrieachse  $C_n$  (Drehachse). Chiralität ist hierbei möglich.

Bsp.:

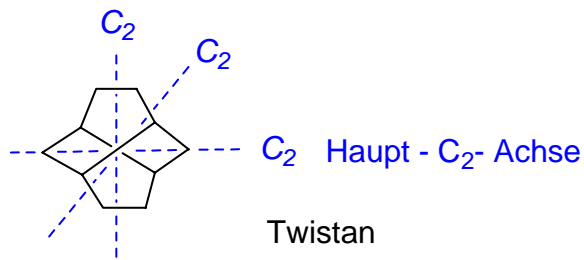


Die  $C_3$  Punktgruppe ist relativ selten. Gezeigt ist hier das Tri-o-thymotid. Die optisch aktive Verbindung racemisiert durch Umklappen der Ringe mit einer Aktivierungsenergie von ca. 92 kJ/mol (22 kcal/mol).

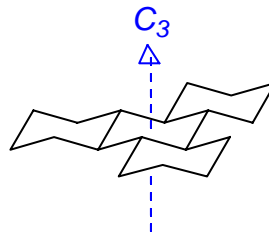
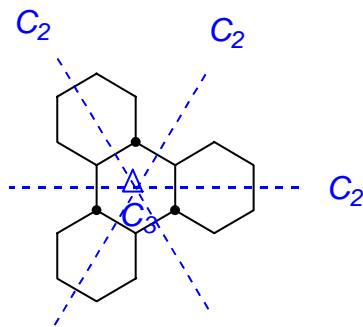
Die Punktgruppe  $D_n$  (Dihedral)

Diese sogenannte „Dieder“-Punktgruppe besitzt als Charakteristikum zur Hauptachse  $C_n$  senkrecht verlaufende  $n \cdot C_2$ -„Neben“-Achsen. Die in der Punktgruppe befindlichen Moleküle sind hochsymmetrisch. Die Moleküle können trotzdem chiral sein.

Bsp.:



Die  $D_2$ -Punktgruppe beinhaltet zwei zueinander senkrecht stehende  $C_2$ -Achsen.

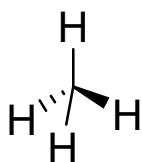


Die  $D_3$ -Punktgruppe besitzt drei zu einer  $C_3$ -Achse senkrecht stehende  $C_2$ -Achsen.

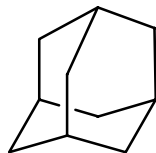
*trans-transoid-trans-transoid-trans-Perhydrotriphenylen*

Außer den oben beschriebenen Punktgruppen gibt es Punktgruppen der **Platonischen Körper**, Körper mit höchster Symmetrie. **T** (=Tetraedral), **O** (=Oktaedrisch, kubisch), **I** (=Ikosaedrisch) und  $K_h$  (=Kugelform). **T** hat 4  $C_3$ - und 3  $C_2$ -Achsen.

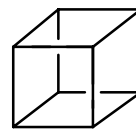
Bsp.:



$T_d$



Adamantan



Cuban

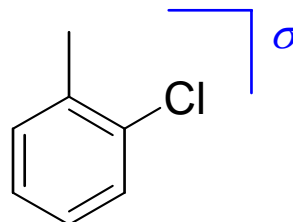
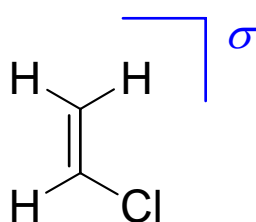
$O_h$

### 1.1.5.2 Punktgruppen, die nur achirale Moleküle enthalten können

#### Die Punktgruppe $C_s$ (auch $C_{1h}$ )

Diese Punktgruppe besitzt nur eine Spiegelebene  $\sigma$ . Moleküle die eine Spiegelebene enthalten können nicht chiral sein.

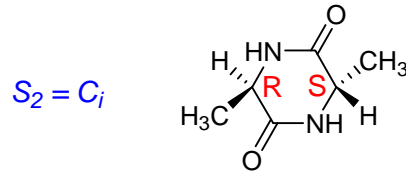
Bsp.:



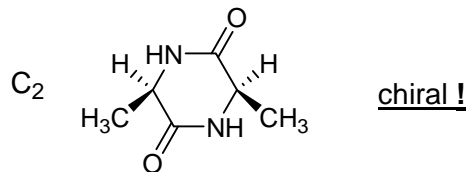
### Die Punktgruppe $S_n$

Moleküle dieser Punktgruppe besitzen eine n-fache Drehspiegelachse.

Bsp.:



Durch Dimerisierung heterochiraler Alanine  
L-Ala und D-Ala



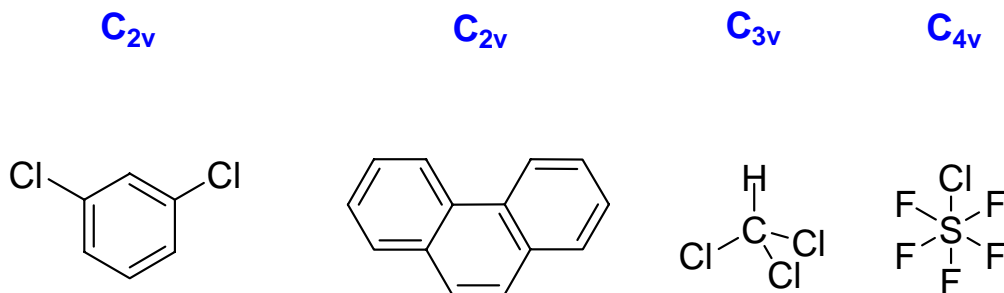
Durch Dimerisierung homochiraler Alanine  
L-Ala und L-Ala

Die Dimerisierung identischer Moleküle, die zueinander heterochiral sind ergibt also nicht notwendigerweise ein chirales Dimer.

### Die Punktgruppe $C_{nv}$

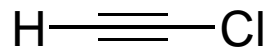
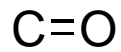
Moleküle, die dieser Gruppe zugeordnet werden, enthalten eine Drehachse  $C_n$  und mehrere Symmetrieebenen  $\sigma_v$ , in der die Achse liegt.

Bsp.:



Eine  $C_\infty$ -Symmetrieachse ist eine Achse, die um jeden Winkel gedreht werden kann, wobei jede Drehung ein mit dem Original überlagertes Bild liefert.

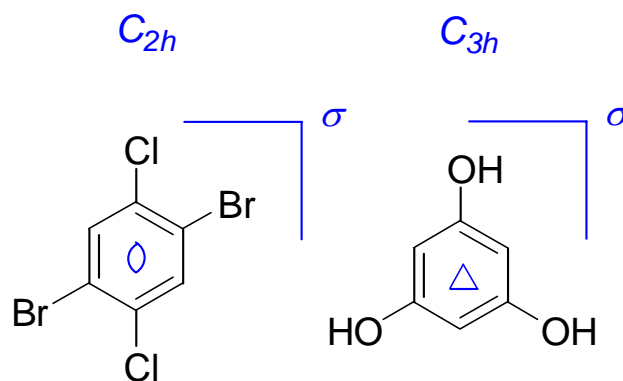
Beispiele für  $C_{\infty v}$ :



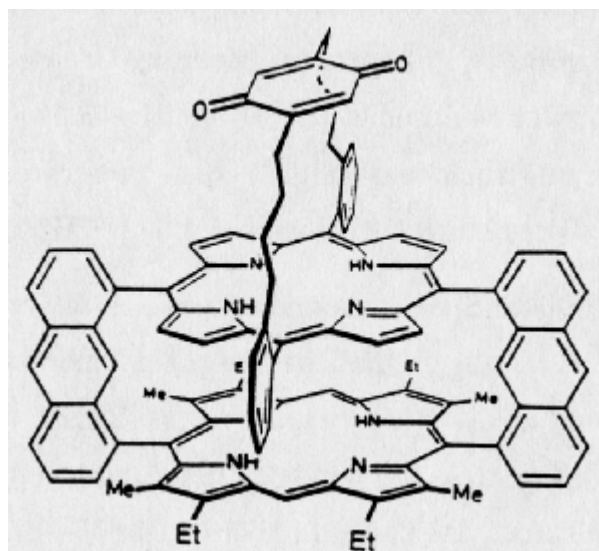
### Die Punktgruppe $C_{nh}$

Diese Punktgruppe besitzt eine  $C_n$ -Drehachse und eine zu dieser Drehachse senkrecht (horizontal stehende, wenn wir annehmen, dass die Drehachse vertikal liegt) stehende Symmetrieebene  $\sigma_h$ .

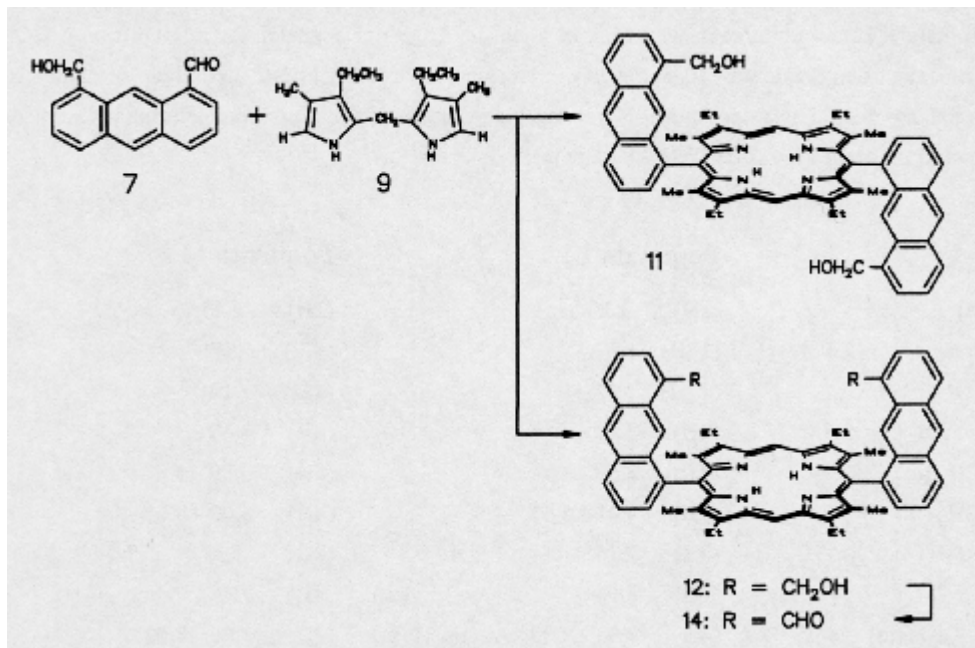
Bsp.:



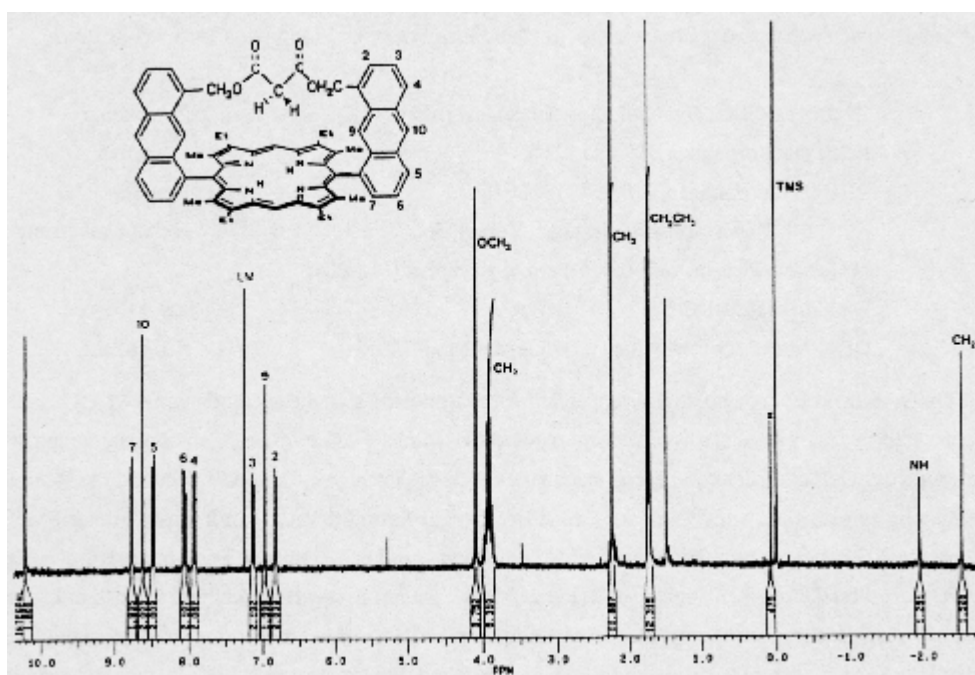
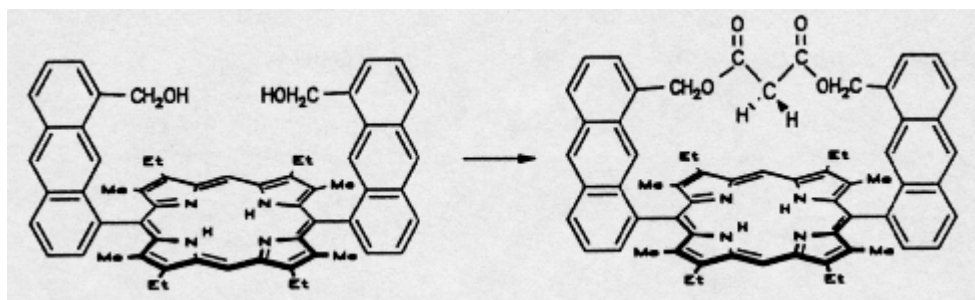
Im Rahmen der Untersuchung von Photosynthesemodellverbindungen sollte das Chinon – überbrückte Porphyrin-dimer synthetisiert werden.



Der untere Teil des Moleküls wurde durch Kondensation des Anthracen-Aldehyds mit einem Dipyrrolmethan und nachfolgender Oxidation mit DDQ synthetisiert. Bei dieser Reaktion entstehen zwei gut trennbare Substanzen mit  $C_{2h}$  und  $C_{2v}$  Symmetrie. Die Zuordnung der Strukturen ist mit NMR nicht möglich.



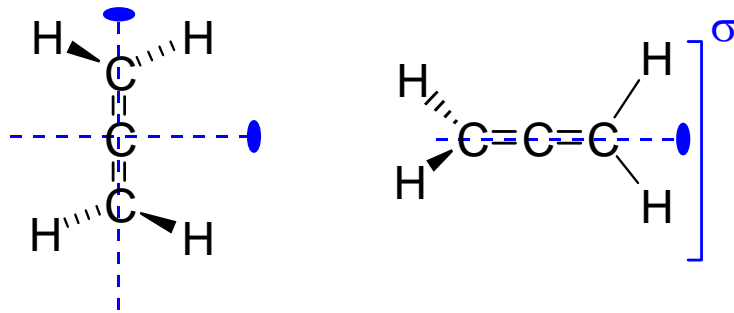
In diesem Fall wurde das Problem durch Reaktion beider Verbindungen mit Malonsäuredichlorid gelöst. Nur die  $\text{C}_{2v}$ -symmetrische kann ein überbrücktes Derivat liefern. Tatsächlich reagierte eine der beiden Verbindungen nur zu einem Polymer während die andere ein definiertes Produkt ergab, dass der erwarteten überbrückten Verbindung entsprach.



### Die Punktgruppe $D_{nd}$

Zu dieser Punktgruppe sind Moleküle zu zählen, welche eine Hauptdrehachse und  $n$  senkrecht dazu stehende Drehachsen, sowie eine oder mehrere Spiegelebenen, in der die Hauptachse liegt, besitzen.  $D_{nd}$  heisst eine Hauptachse mit dazu senkrechten Nebenachsen und einer Spiegelebene in der die Hauptachse liegt.

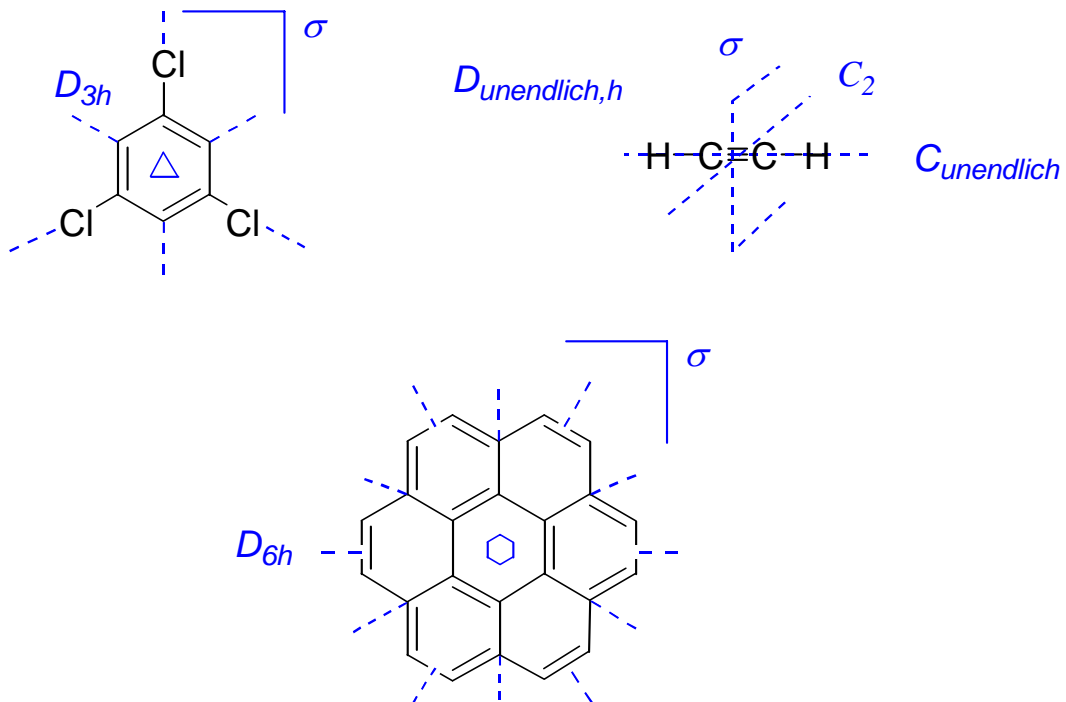
Bsp.:



### Die Punktgruppe $D_{nh}$

Diese Punktgruppe besitzt ähnliche Symmetrieelemente wie die oben beschriebene  $D_{nd}$ -Punktgruppe. Die Spiegelebene steht in diesem Fall allerdings senkrecht auf der Hauptachse.

Bsp.:



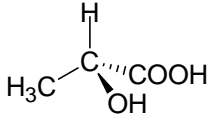
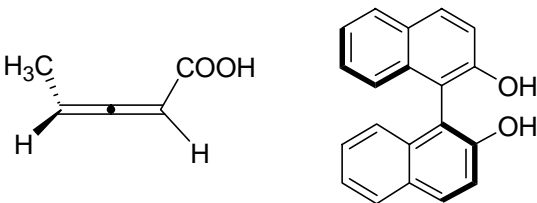
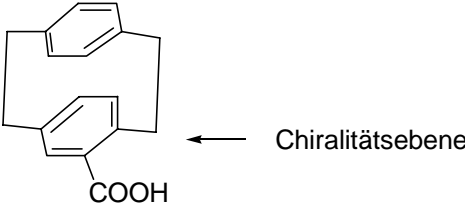
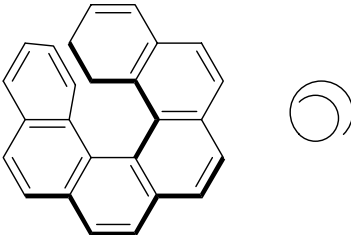
## 1.2 Zentrale, axiale, planare, faciale Chiralität

Objekte, die mit ihrem Spiegelbild nicht durch Drehung zur Deckung gebracht werden können sind chiral. Die **Chiralität** ist direkt mit der Symmetrie eines Moleküls verknüpft. Die Punktgruppen  $C_1$  (asymmetrische Moleküle) und  $C_n$  sowie  $D_n$  (dissymmetrische Moleküle) beinhalten nur Symmetrieelemente 1. Ordnung. Die ihnen zugeordneten Moleküle können chiral sein. Alle anderen Punktgruppen beschreiben symmetrische Moleküle, die achiral sind. Die Bedeutung der Chiralität in der Chemie ist enorm groß, da die meiste Zahl der in der Natur vorkommenden Verbindungen chiral ist.

### 1.2.1 Allgemeine Unterscheidungen asymmetrischer Elemente

Die Chiralität tritt in verschiedenen Erscheinungsformen auf, die im folgenden Teil näher beschrieben werden sollen.

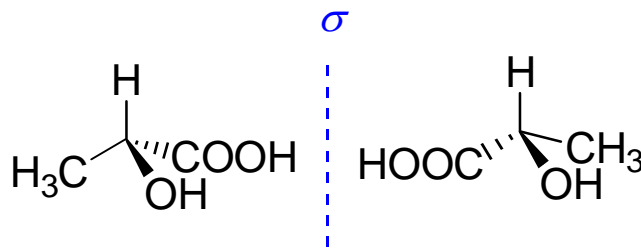
Man kennt Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum. Hierbei handelt es sich um ein einzelnes stereogenes Zentrum, wie z. B. ein C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten. Moleküle können darüberhinaus eine Chiralitätsachse enthalten oder eine Chiralitätsebene besitzen.

- Zentrale Chiralität  4 verschiedene Substituenten an einem C-Atom
- Axiale Chiralität 
- Planare Chiralität  Chiralitätsebene
- Helicale Chiralität 
- Topologische Chiralität z.B. Knoten etc.  
Angew. Chemie, 102, 1202

Die Folge der Chiralität ist die Existenz von Stereoisomeren chiraler Verbindungen.

Stereoisomere, die bei gleicher Konstitution sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und sich durch Drehung nicht zur Deckung bringen lassen, heißen Enantiomere.

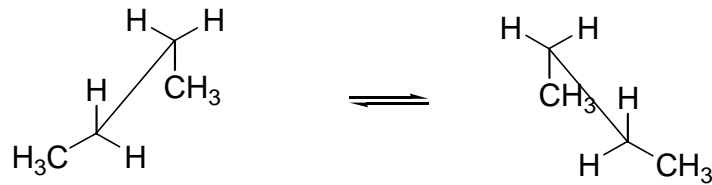
Die beiden Enantiomere besitzen eine unterschiedliche Konfiguration (Hierbei kann es sich um ein unterschiedlich konfiguriertes C-Atom handeln).



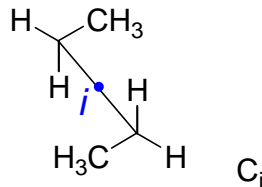
Diese Enantiomere besitzen ein unterschiedlich konfiguriertes C-Atom

Konfigurative Stabilität: Wenn die Barriere zur Umwandlung der Enantiomere ineinander hoch ist, sind beide Formen stabil. Dann spricht man von **Isomeren!**

Wenn die Barriere niedrig ist, ist die Umwandlung ineinander schnell auf der betrachteten Zeitskala. In diesem Fall bezeichnet man die Moleküle als **Konformere** mit einer entsprechenden **Konformation**.



2 chirale Konformere, die zueinander enantiomer sind und rasch bei RT interkonvertieren.



Ein achirales Konformer

Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten bezeichnet man als **Diastereomere**. Sie besitzen erneut die gleiche Konstitution aber unterschiedliche Konfigurationen. Hier z. B. eine unterschiedlich konfigurierte Doppelbindung.



Diastereomere

Was ist Stereoisomerie?

Die **Konstitution** einer Verbindung beschreibt die Verknüpfung der Atome im Molekül miteinander. Die **Konfiguration** hingegen beschreibt die Orientierung der Atome im Raum.

Wenn sich zwei Konfigurationsisomere wie Bild und Spiegelbild verhalten sind es **Enantiomere**. Sie unterscheiden sich durch die **Konfiguration** am vorhandenen stereogenen Zentrum, der Achse oder der stereogenen Fläche.

Die Eigenschaft eines Moleküls, mit seinem Spiegelbild durch Drehung nicht in Deckung gebracht werden zu können heißt **Chiralität**.

Stereoisomere, die z. B. durch Drehung um eine C-C Bindung auseinander hervorgehen nennt man Konformationsisomere (**Konformere**).

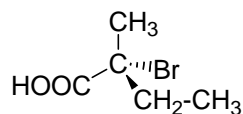
Verhalten sich Konfigurationsisomere nicht wie Enantiomere spricht man von **Diastereomeren**.

## 1.2.2 Verbindungen mit zentraler Chiralität

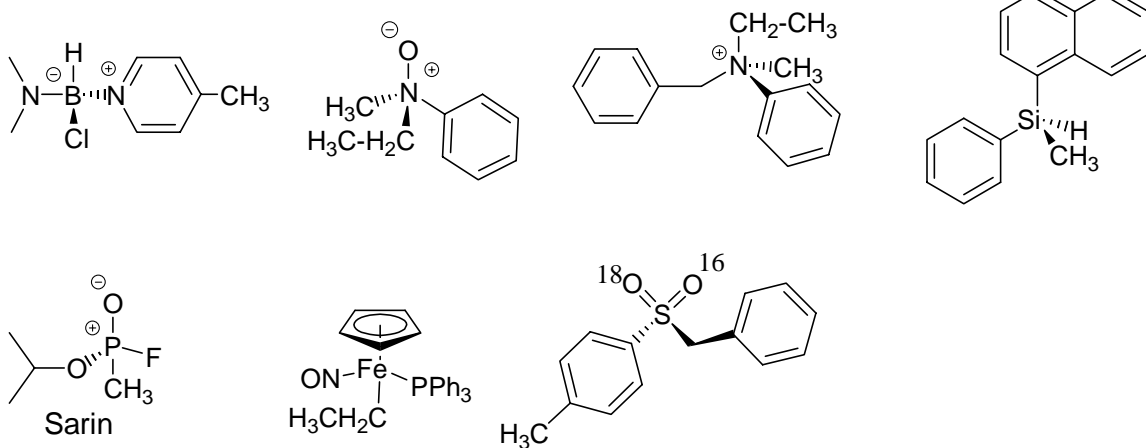
Ein asymmetrisch substituiertes C-Atom (nicht asymmetrisches C-Atom) ist ein stereogenes Zentrum (nicht ein Chiralitätszentrum).

**Definition** eines stereogenen Zentrums durch Mislow und Siegel: „Vertauschung zweier Substituenten führt zu einem anderen Stereoisomer“ *JACS*, 106, (84), 3319. Verbindungen die **ein** stereogenes Zentrum enthalten sind immer chiral. Verbindungen mit mehr als einem Stereozentrum hingegen können achiral sein.

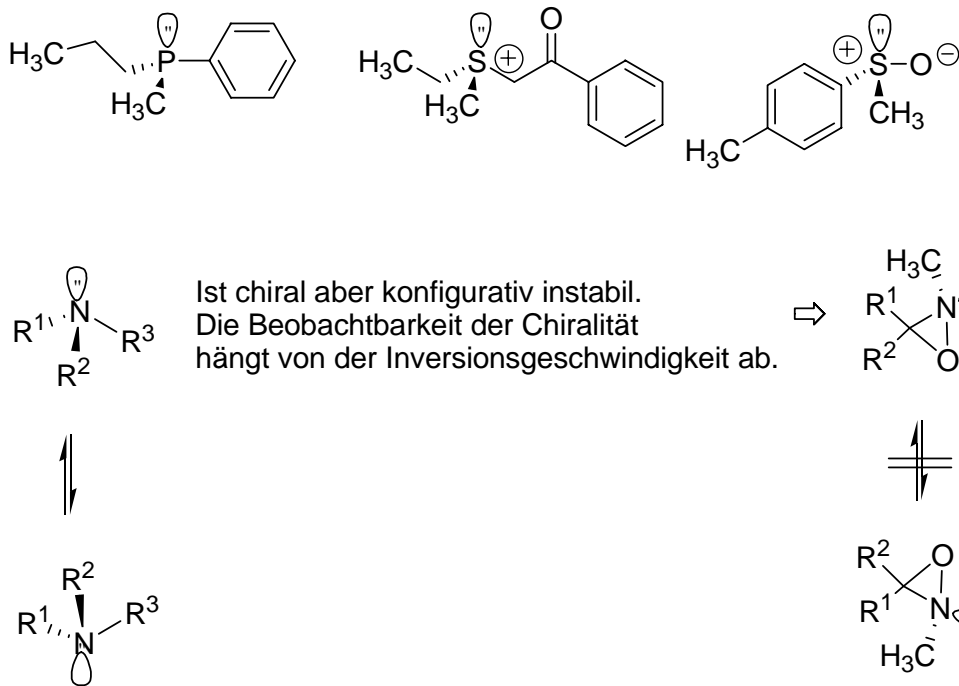
Natürlich für X = C:



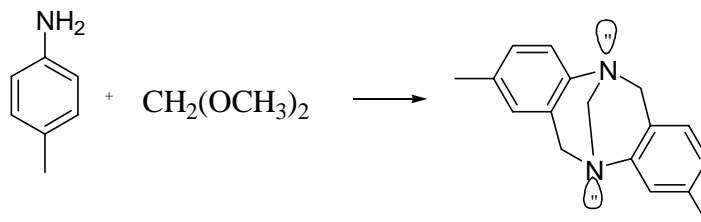
Für X ≠ C:



Zentrale Chiralität gibt es auch an 3-fach koordinierten stereogenen Atomen. Hier fungiert das freie Elektronenpaar als vierter Substituent. Eine Ausnahme bildet der Stickstoff. Ein dreifach-substituiertes N-Atom schwingt schnell durch. Die Enantiomere sind nur bei sehr tiefer Temperatur zu isolieren.



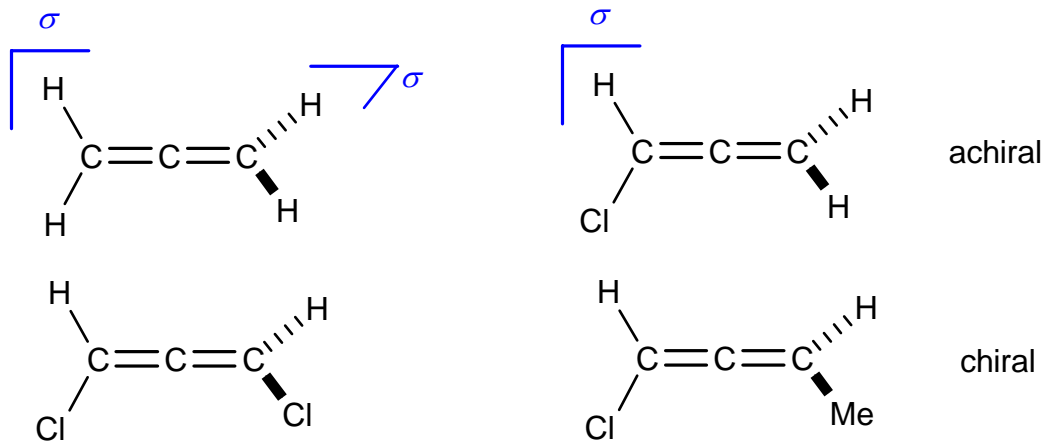
Die Erhöhung der Inversionsbarriere erfolgt durch den Einbau in ein rigides System:



Die Substituenten am N bestimmen massgeblich die Barriere des Durchschwingens. Ist ein Substituent aromatisch so ist das Durchschwingen erleichtert, da die N-C Bindung Doppelbindungscharakter hat. Sind die Substituenten  $\sigma$ -Akzeptoren wie Cl, Br oder F, so wird das N-Atom stark pyramidalisiert. Sie erniedrigen die Energie des n-Orbitals, so dass die Umhybridisierung in ein  $2p_z$  im planaren N erschwert wird.

### 1.2.3 Chirale Achsen und Ebenen

Moleküle können neben Chiralitätszentren auch Chiralitätsachsen enthalten. Ein Beispiel ist das Allen. Allen selber hat zwei interne Spiegelebenen. Es ist deshalb achiral. Wird ein H-Atom durch einen Substituenten ausgetauscht so verbleibt eine Spiegelebene. Monosubstituierte Allene sind daher auch achiral. Werden zwei H-Atome jedoch durch andere Substituenten (gleiche oder ungleiche) ausgetauscht, so wird das disubstituierte Allen chiral. Bild und Spiegelbild lassen sich nicht länger durch Drehungen ineinander überführen.



Neben Chiralitätsachsen kennen wir auch Chiralitätsebenen. Darüberhinaus gibt es Moleküle die ein inherent chirales Molekülgerüst besitzen. Hierzu gehören die Helicate aber auch verschiedene Fullereene und die molekularen Knoten.

