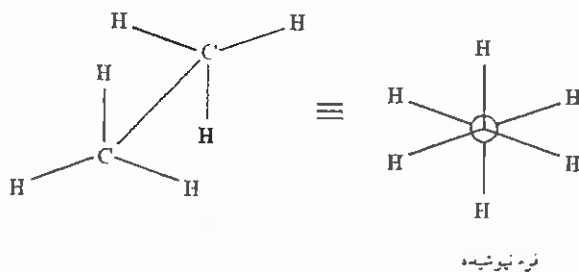


فصل اول

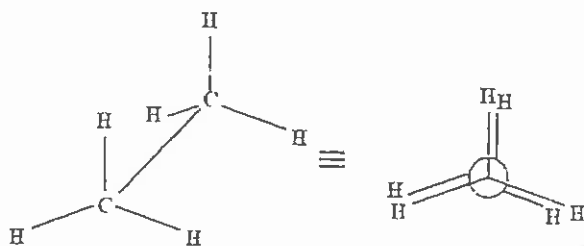
شیمی فضایی

ایزومرهای کنفورماسیونی

در آلکان‌ها و سیکلوآلکان‌ها از چرخش حول پیونده ساده C - C یک دسته از ایزومرها به نام ایزومرهای کنفورماسیونی حاصل می‌شود. برای نشان دادن ایزومرهای کنفورماسیونی از نمایش نیومن استفاده می‌کنیم. در این نمایش کربن پشتی را به صورت یک دایره تو خالی و کربن جلویی را به صورت یک نقطه نشان می‌دهیم. به عنوان مثال مولکول اتان را در نظر می‌گیریم.



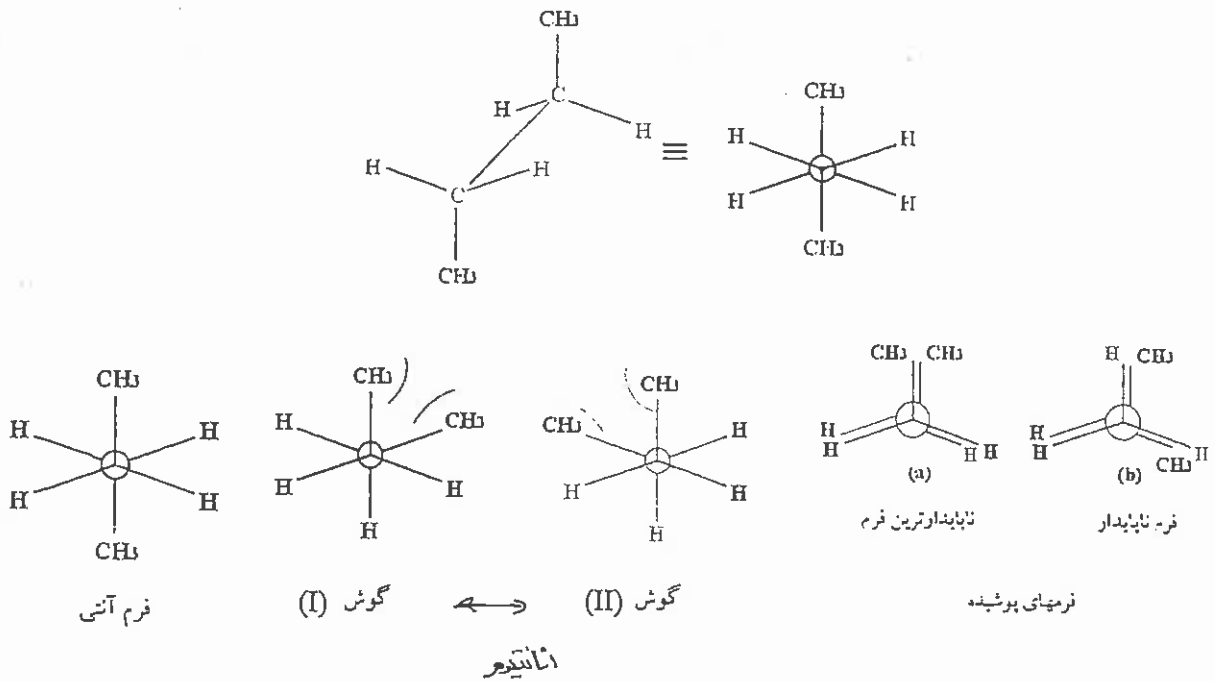
یکی از کربن‌های را ثابت نگه می‌داریم و کربن دیگر را به اندازه 60 درجه می‌چرخانیم. یعنی به صورت:



در اثر چرخش فرم نیوسیده به فرم پوشیده تبدیل شده است. یعنی هیدروژن‌ها در این فرم کاملاً بر روی هم قرار گرفته‌اند و همدیگر را می‌پوشانند. در این حالت دافعه واندروالس ناتنی از نزدیک شدن ابرالکترونی‌اشان به هم، حاصل می‌گردد. که سبب ناپایداری این فرم می‌شود.

(به فرم‌هایی که در اثر چرخش حول پیوند ساده کربن - کربن به هم تبدیل می‌شوند کنفورمر می‌گویند.)

بررسی مولکول بوتان



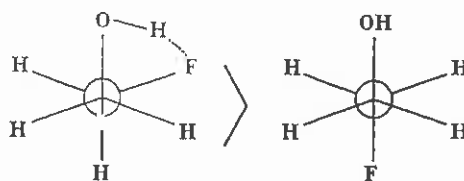
از لحاظ ترتیب پایداری



نکات

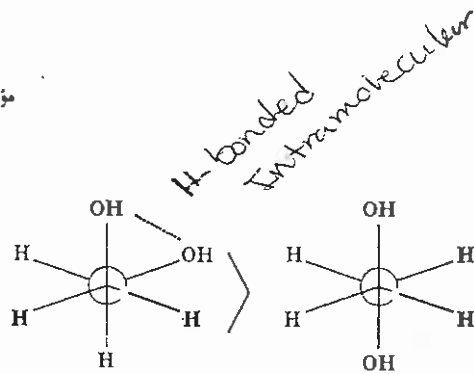
۱- دو فرم گوش (I) و (II) تصویر آینه‌ای هم هستند. بنابراین نسبت به هم انانتیومر می‌باشند. در اثر چرخش به یکدیگر تبدیل می‌شوند و قابل جداسازی نیستند. بنابراین انانتیومر کنفورماسیونی هستند.

۲- در مواردی که پیوند هیدروژن در درون مولکولی برقرار باشد کنفورمر گوش از آن پایدارتر است. همان‌طور که می‌دانیم پیوند هیدروژنی هنگامی برقرار می‌شود که هیدروژن بر روی اتم‌های الکترون‌گاتیو F, O, N قرار بگیرد. به عنوان مثال ترتیب زیر از لحاظ پایداری وجود دارد:



پیوند هیدروژنی به لحاظ دور بودن

F و OH برقرار نمی‌شود.

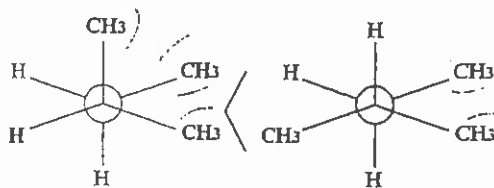


پیوند هیدروژنی به لحاظ دور بودن

دو گروه OH برقرار نمی‌شود.

۳- برای محاسبه پایداری یک کنفورمر نپوشیده باید تمام حالت‌های گوش آن را در نظر گرفت. به عنوان مثال از لحاظ پایداری

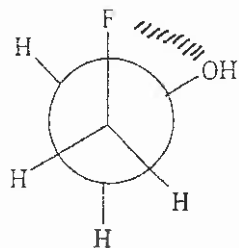
برهم کنش بیشتر با ابرهم
- ۲



۲ برهم کنش گوش دارد

یک برهم کنش گوش دارد

تمرین : پایداریترین فرم ۲ - فلوئورواتانول (FCH_2CH_2OH) در زیر نشان داده شده است. علت این پایداری:



(۱) ممان دوقطبی بزرگتر است.

(۲) امکان پیوند هیدروژنی درون مولکولی است.

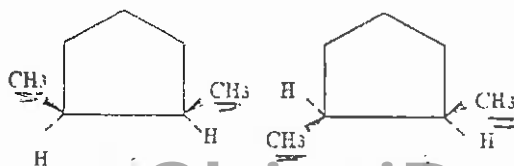
(۳) امکان پیوند هیدروژنی بین مولکولی است.

(۴) عموماً فرم گوش از فرم آنتی پایدارتر است.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

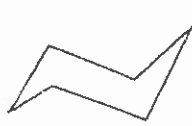
سیکلو آلکان‌ها:

در مورد سیکلو آلکان‌هایی مانند سیکلو پروپان، سیکلو بوتان و سیکلو پنتان، ایزومریسم و ترانس از روی شکل مسطح آن‌ها مشخص می‌شود. به عنوان مثال.

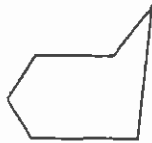


ولیکن در مورد سیکلوهگزان باید به پایدارترین کنفورمر آن یعنی کنفورمر صندلی توجه شود. سیکلوهگزان دارای دو کنفورمر صندلی است.

قایق، قایق تابدار، نیم صندلی است:



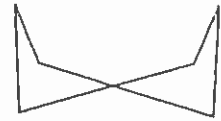
صندلی



نیم صندلی



قایق

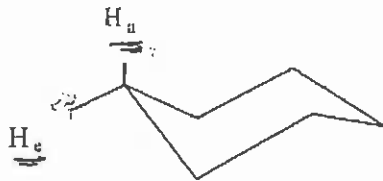


قایق تابدار

از لحاظ ترتیب پایداری:

نیم صندلی > قایق > قایق تابدار > صندلی

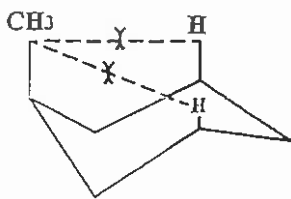
پایدارترین فرم سیکلوهگزان کنفورمر صندلی است. در این کنفورمر دو موقعیت محوری و استوایی وجود دارد.



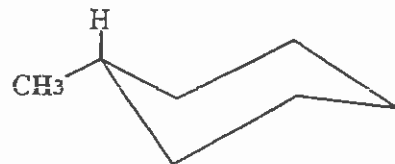
محوری axial

استوایی equatorial

هنگامی که سیکلوهگزان دارای استخلافی حجیم باشد این استخلاف ترجیح می‌دهد که در موقعیت استوایی قرار گیرد، زیرا در موقعیت محوری دو برهم کنش 1 و 3 با هیدروژن‌های محوری ایجاد می‌کند و باعث ناپایداری می‌شود. به عنوان مثال متیل سیکلوهگزان به صورت دو کنفورمر زیر است:



فرم (۱)

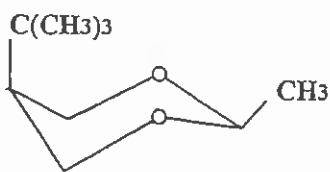


فرم (۲)

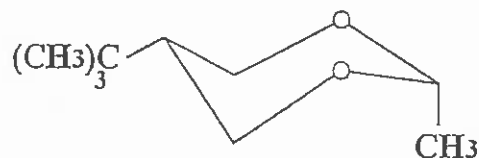
در فرم (۱) متیل در موقعیت محوری قرار دارد و همان‌طور که نشان داده شده دو برهم کنش 1 و 3- دو محوری با دو هیدروژن دارد. هر دافعه 1 و 3 متیل با هیدروژن $0.9 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ ناپایداری ایجاد می‌کند. بنابراین در این جا $2 \times 0.9 = 1.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ سطح انرژی افزایش یافته است. ولی در فرم (۲) دافعه 1 و 3 دو محوری را نداریم.

نکته: هرچه اندازه گروه استخلافی بزرگ‌تر شود موقعیت استوایی بیشتر ترجیح داده می‌شود.

تمرین: از بین دو فرم زیر کدامیک پایدارتر است.



فرم (۱)



فرم (۲)

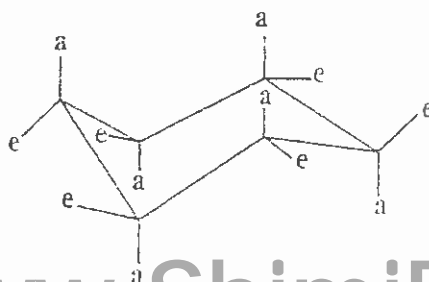
حل : فرم (۱)

اکسیژن‌ها استخلافی برای ایجاد برهم‌کنش 1 و 3 ندارند ولی در فرم (۲) برهم‌کنش 1 و 3 متیل با هیدروژن‌ها وجود دارد.

تعیین Anti, Syn در حلقه‌های سیکلوهگزان

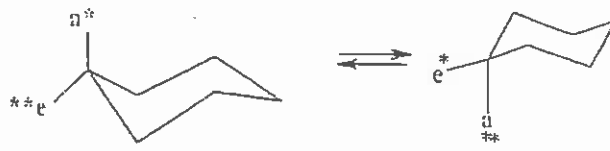
Anti → trans Syn → cis

محل استخلاف روی حلقه	موقعیت استخلاف	شکل	
1 و 2	هر دو محوری <u>aa</u>		<u>Anti</u>
1 و 2	هر دو استوایی <u>ee</u>		<u>Anti</u>
1 و 2	استوایی محوری ae		Syn
1 و 3	هر دو محوری <u>aa</u>		<u>Syn</u>
1 و 3	هر دو استوایی <u>ee</u>		<u>Syn</u>
1 و 3	استوایی محوری ae		Anti
1 و 4	هر دو محوری <u>aa</u>		<u>Anti</u>
1 و 4	هر دو استوایی <u>ee</u>		<u>Anti</u>
1 و 4	استوایی محوری ae		Syn

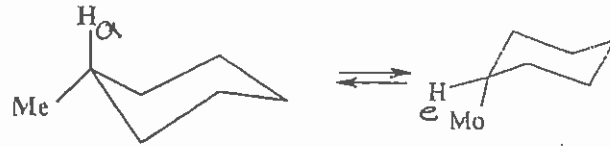


www.ShimiPedia.ir

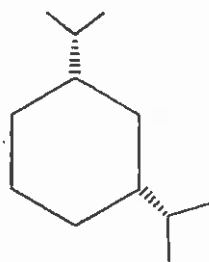
نکته: هر حلقه سیکلوهگزان و ازین به بعد استخلاف‌های محوری (a) - استوایی (e) و کلیه استخلاف‌های (e) به (a) تبدیل



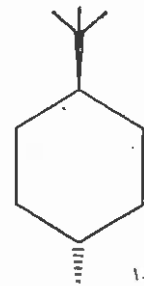
مثال :



تمرین : پایدارترین فرم کنفورمر ترکیبات زیر را رسم کنید.



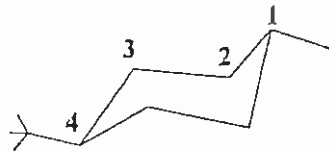
(ب)



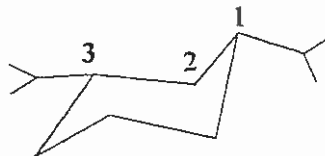
(الف)

حل :

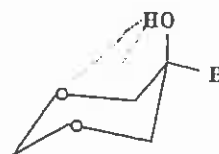
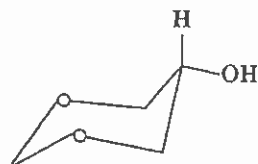
الف - دو استخلاف در موقعیت 1 و 4 نسبت به هم Anti هستند، در نتیجه باید به صورت aa یا ee باشند و از آنجایی که اگر در موقعیت استوایی باشند دافعه برهم کنش 1 و 3 کمتری ایجاد می کنند، فرم مربوطه پایداری بیشتری دارد. یعنی:

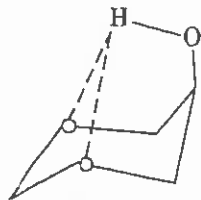


ب - در استخلاف 1 و 3 نسبت به هم Syn هستند. در نتیجه باید به صورت ee یا aa باشند و چون وقتی هر دو استخلاف در موقعیت استوایی هستند دافعه برهم کنش 1 و 3 کمتری را ایجاد می کنند فرم مربوطه پایداری بیشتری دارد. یعنی:

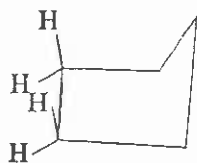


تمرین : کدام کنفورمر پایدارتر است.





حل : فرم 2 پایدارتر است زیرا قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکول است. یعنی:

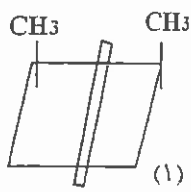


ایجاد پیوند هیدروژنی باعث پایداری می شود ولی در فرم (۱) چنین امکانی وجود ندارد.

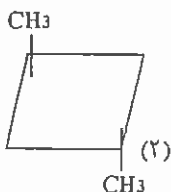
نکته : پایدارترین فرم سیکلوهگزان، فرم پاکتی است. در این فرم هیدروژن های نشان داده شده به صورت پوشیده هستند و باعث ناپایداری شوند.

شیمی فضایی (ایزومرنوری - فعالیت نوری - کایرال - اکایرال achiral)

به طور کلی اگر مولکولی دارای یکی از دو عامل تقارنی صفحه یا مرکز تقارن باشد مولکول کایرال نیست و فعالیت نوری ندارد. (اکایرال است).



(۱) صفحه تقارن دارد در نتیجه فعال نوری نیست.

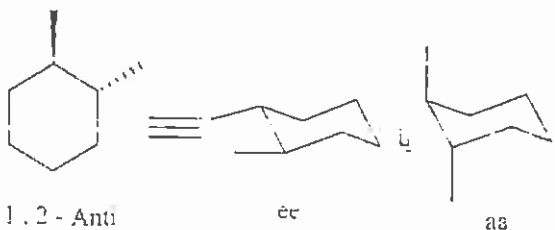


(۲) صفحه تقارن و مرکز تقارن دارد در نتیجه اکایرال است و فعالیت نوری ندارد.

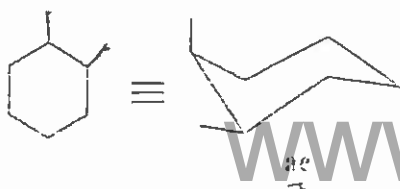
C_2

نکته : در مورد مشتقات سیکلوهگزان :

الف - مشتقات 1 و 2 :

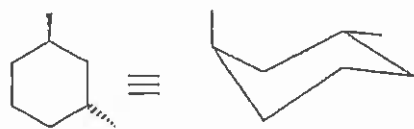


هر دو صفحه تقارن ندارند در نتیجه هر دو کایرالند.



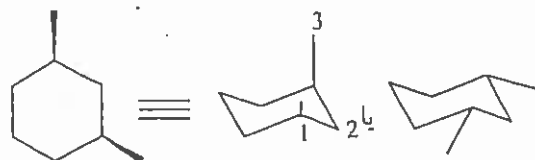
صفحه تقارن دارد در نتیجه اکایرال است.

نید - مشتقات 1 و 3:



ae

1, 3 - Anti



1, 3 - Syn

aa

ee

صفحه تقارن دارد پس اکایرال است.

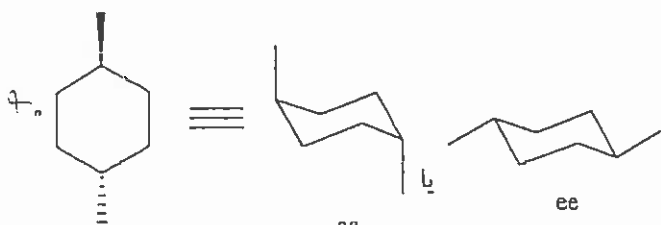
ج- مشتقات 1 و 4: مشتقات 1 و 4- سین و 1 و 4- آنتی هر دو اکایرالند. زیرا هر دو صفحه تقارن دارند.

طایرال نیست

صفحه تقارن دارد پس اکایرال است.



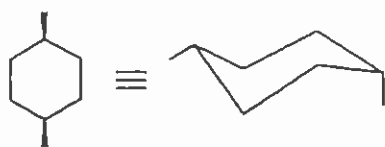
ee



1,4 - Anti

aa

ee



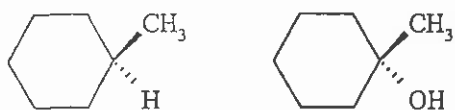
ee

صفحه تقارن دارد پس اکایرال نیست. (اکایرال)

1, 4 - Syn

د - مشتقات یک استخلافی و دو استخلافی 1 و 1 سیلکوهگزان با توجه به شکل مسطحشان بررسی می‌شوند، که هر دو دارای صفحه

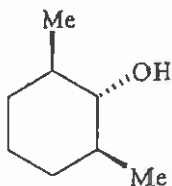
تقارن بوده و اکایرال می‌باشند. مثال:



مشتق دو استخلافی 1 و 1 مشتق یک استخلافی

همه برای مشتقات سه استخلافی و بیشتر سیلکوهگزان، همان شکل مسطح را در نظر می‌گیریم.

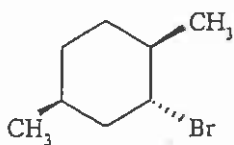
مثال :



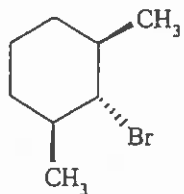
صفحه تقارن دارد (اکایرال)

(ورودی ۸۱)

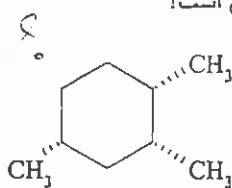
تمرین : از ترکیب‌های زیر کدام فعال نوری است؟



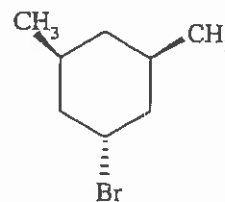
(A)



(B)



(C)



(D)

D, C (۴)

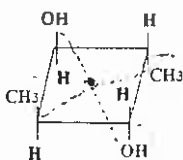
D, A (۳)

C, B (۲)

C, A (۱)

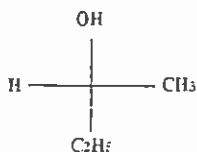
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

نکته : در مورد حلقه‌های سه - چهار و پنج ضلعی فرم مسطح آن را در نظر می‌گیریم. مثلاً مولکول زیر به دلیل داشتن مرکز تقارن اکایرال است.



مرکز کایرال:

کربنی که چهارگروه متفاوت به آن متصل باشد مرکز کایرال است و یکی از عواملی است که باعث کایرال بودن مولکول (کایرالیته) می‌شود.



اتم‌های دیگر غیر از کربن نیز می‌تواند مرکز کایرال باشند مانند نیتروژن و فسفر و گوگرد.

* در نیتروژن زوج الکترون به عنوان گروه چهارم در نظر گرفته می‌شود. اگر سه استخلاف دیگر نیز متفاوت باشند نیتروژن با داشتن چهارگروه متفاوت کایرال خواهد بود.

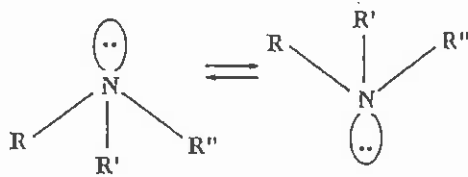
www.ShimiPedia.ir



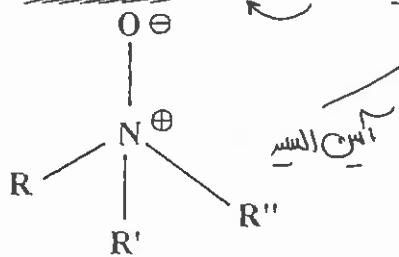
✓ N در دمای اتاق دچار وارونگی نمی‌شود به دلیل لیسیت

✓ P در دمای اتاق وارونگی نمی‌شود

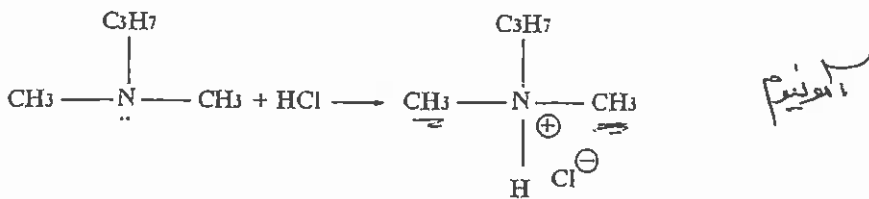
ولی همان‌طور که می‌دانیم نیتروژن عمل وارونگی (Inversion) انجام می‌دهد و به علت وارونگی نمی‌تواند فعالیت نوری داشته باشد و نور پلاریزه را منحرف کند. در اثر عمل وارونگی انانتیومرها دائماً به هم تبدیل می‌شوند و میزان انانتیومرها یکسان می‌سود. یعنی به مخلوط راسمیک تبدیل می‌شود.



Tip عامل مهم در پدیده وارونگی جفت الکترون‌ها است و اگر به طریقی برداشته شوند دیگر وارونگی وجود نخواهد داشت. به عنوان مثال در آمین اکسید زیر وارونگی وجود ندارد و کایرال است در نتیجه فعالیت نوری دارد.

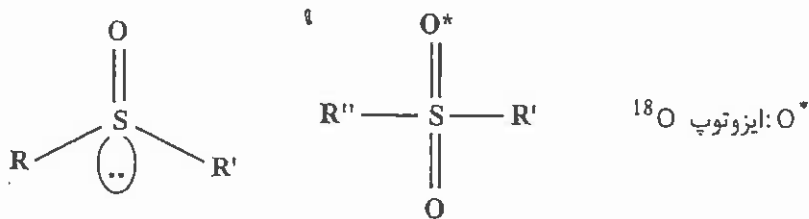


به علاوه اگر آمین را به نمک آمونیم تبدیل کنیم مولکول‌های حاصل کایرال هستند.

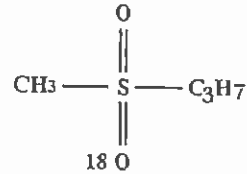
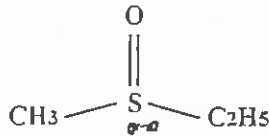
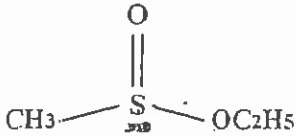


محصول این واکنش به دلیل راسمیک بودن ماده اولیه راسمیک است و فعالیت نوری ندارد.

(فسفر نیز به دلیل هم‌گروه بودن با نیتروژن مانند آن است. با این تفاوت که وارونگی فسفر در دمای محیط صورت نمی‌گیرد و برای وارونگی آن دمای بالاتری لازم است. زیرا فسفر دارای شعاع بزرگ‌تری از نیتروژن است و وارونگی آن مشکل‌تر است.) در مورد گوگرد، ترکیبات زیر همگی کایرالند.



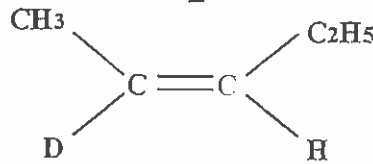
مثال : ترکیبات زیر کایرالند.



۱۵/۲۵۶/۳۵/۳۵/۳۵/۳۵

نکته : مولکول $R-S-R'$ به شکل هرمی است و مسطح نیست. پس کایرال می باشد.

نکته : آلکنها مسطح هستند پس صفحه تقارن دارند و کایرال نمی باشند. مانند:

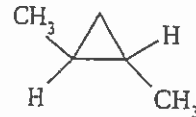
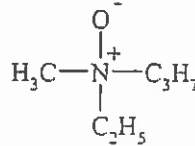
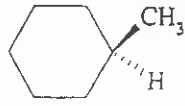


مسطح - $sp^2 - 120^\circ$

دین کلین دارند به ۳ تیره متعلق است نه به ۲ تیره طایر است

(ورودی ۷۰)

تمرین : کدام ترکیب زیر فعال نوری است؟



(a)

(b)

(c)

(d)

d, c, b (۴)

d, b (۳)

b (۲)

d, c (۱)

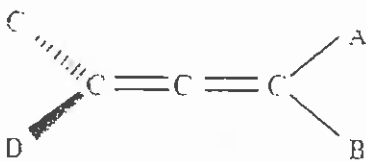
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

ترکیباتی که کایرالند ولی مرکز کایرال ندارند.

۱- آلنها: آلنها ترکیباتی هستند که در آنها دو یا چند بیوند دوگانه پشت سرهم قرار دارند. در این ترکیبات پیوندهای π

عمود برهم هستند.

در مولکول زیر استخلافهای انتهایی برهم عمود هستند.



این مرکز کایرال است

۱- زوج باطله : کایرال است

۲- فرد باطله : کایرال نیست

المربعار بیوندر الی

نکته: اگر استخلاف‌های روی کربن‌های انتهایی سیستم آلن باهم متفاوت باشند در آن صورت آلن‌های با تعداد زوج پیوند در کاند کایرالند و آلن‌های با تعداد فرد پیوند دوگانه اکایرالند.

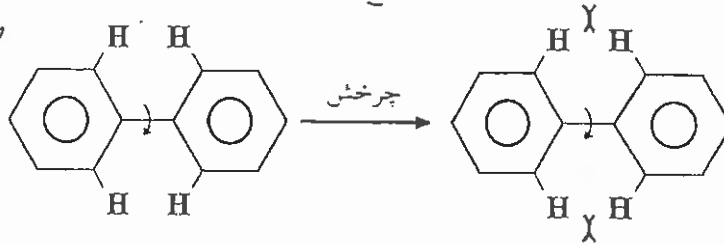
۲- بی فنیل‌ها: در بی فنیل‌ها (دو حلقه فنیل به هم متصل‌اند. به دلیل ممانعت و دافعه فضایی هیدروژن‌های ارتو و دو حلقه برهم عمود هستند. ولیکن دو حلقه حول پیوند ساده C - C متصل‌کننده دو حلقه چرخش دارند و سد انرژی این چرخش در آن‌ها پایین است. اگر دو هیدروژن ارتو را با گروه استخلافی بزرگ‌تری جابه‌جا کنیم چرخش غیرممکن می‌شود و به علت عمودبودن حلقه‌ها مولکول کایرال می‌گردد.

به دلیل ممانعت فضایی H های ارتو همه حوض حول پیوند ساده C - C

صورت می‌گیرد تا حلقه‌ها با هم موازی

عمود درآیند

کایرال است

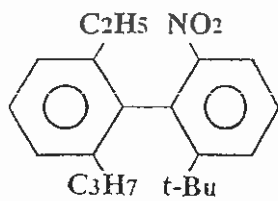


دو حلقه در یک صفحه هستند در نتیجه بین دو هیدروژن برهم کنش

فضایی وجود دارد و چرخش با ممانعت همراه است.

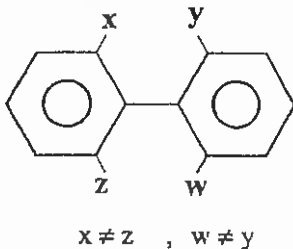
در مورد مولکول زیر به دلیل ممانعت فضایی گروه‌ها امکان چرخش در دماهای معمولی (دمای اتاق) وجود ندارد پس در دمای

معمولی مولکول کایرال است. اما در دمای بالا انرژی مورد نیاز برای چرخش فراهم می‌گردد و فعالیت نوری از دست می‌رود.

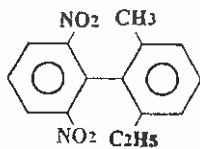


کایرال نیست

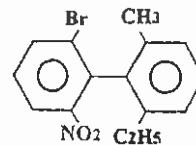
نکته: بی فنیل‌ها به شرطی کایرالند که (دو) استخلاف روی هر حلقه با هم متفاوت باشند. یعنی:



تمرین: از دو ترکیب زیر کدام یک در دمای پایین فعالیت نوری دارد؟



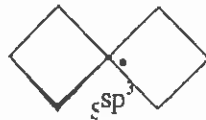
(ب)



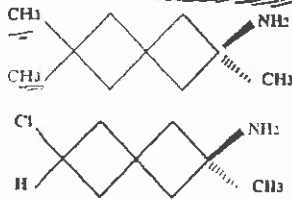
(الف)

حل: ترکیب الف

۳- اسپيروها (spiro): ترکیباتی هستند که در آن‌ها (دو) حلقه در یک اتم کربن مشترک می‌باشند. این ترکیبات نیز در صورت نداشتن صفحه تقارن کایرالند. اگر چه مرکز کایرال ندارند.



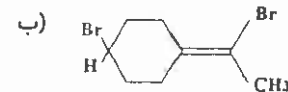
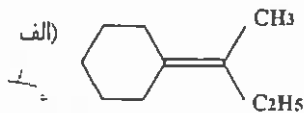
نکته: کربن مشترک هیبرید sp^3 دارد پس آرایش چهاروجهی دارد یعنی (دو) حلقه تقریباً برهم عمود هستند.



صفحه تقارن دارد پس اکایرال است ~~للیت~~

صفحه تقارن ندارد پس کایرال است. (با استخلاف متفاوت)

تمرین: از میان ترکیبات زیر کدامیک کایرال و کدامیک غیرکایرال هستند؟

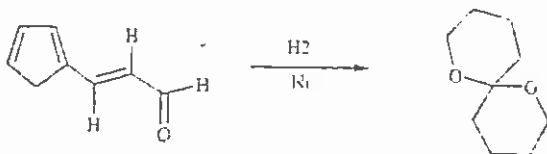


حل:

- الف - صفحه تقارن دارد پس اکایرال است. ~~کایرال للیت~~
- ب - صفحه تقارن ندارد پس کایرال است. ~~للیت~~
- ج - صفحه تقارن دارد اکایرال است. ~~للیت~~
- د - صفحه تقارن ندارد پس کایرال است. ~~للیت~~

(ورودی ۶۸)

تمرین: واکنش زیر را در نظر بگیرید؟



۱) محصول کایرال است.

۲) محصول مزه است.

۳) محصولی که صورت خط چین است استرومرها است.

۴) محصولی که صورت خط چین است کایرال است.

کنفیگوراسیون (بیکربندی):

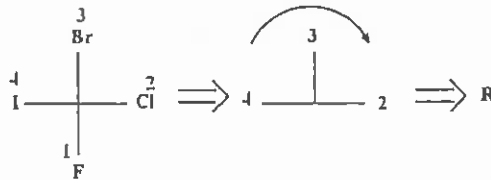
به چگونگی آرایش گروه‌های مختلف در اطراف مرکز کایرال کنفیگوراسیون می‌گوئیم. کنفیگوراسیون نسبی یک ترکیب را با R و S نشان می‌دهد. یعنی اگر در مولکول مرکز کایرال وجود داشته باشد باید مشخص شود R است یا S.

برای تعیین کنفیگوراسیون یک ترکیب:

الف - اگر به فرم صلیبی باشد؛ ابتدا اولویت را بر اساس بیشترین عدد اتمی اتم‌های متصل به مرکز کایرال تعیین می‌کنیم. به بالاترین اولویت بالاترین شماره را می‌دهیم. اگر کمترین اولویت یا کمترین شماره در روی خط عمود باشد از کمترین آن چشم‌پوشی می‌کنیم و سپس ترتیب کاهش اولویت‌ها را در نظر می‌گیریم.

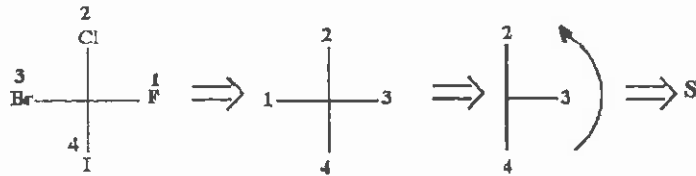
بالاترین اولویت با ۱
خط عمود (راست)

مثال :

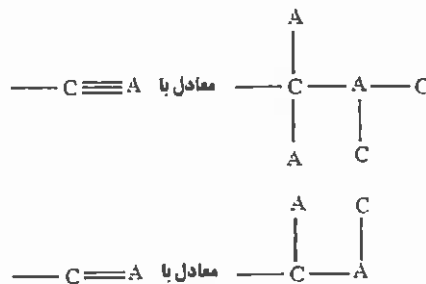


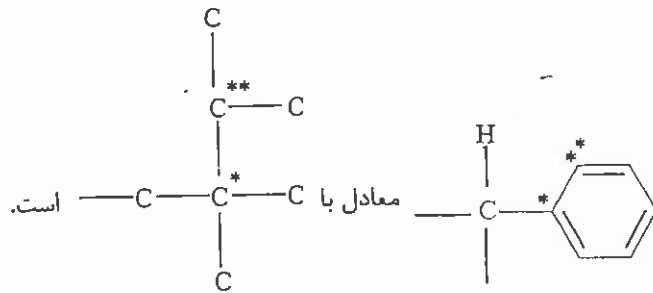
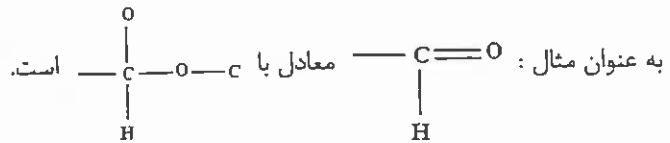
اگر کمترین اولویت در روی خط افقی باشد ابتدا جای آن را با گروه روبه‌رو عوض می‌کنیم و سپس بدون در نظر گرفتن آن ترتیب کاهش اولویت‌ها را تعیین می‌کنیم. اگر ترتیب کاهش اولویت‌ها مطابق جهت عقربه‌های ساعت باشد R و اگر خلاف جهت عقربه‌های ساعت باشد S است.

مثال :

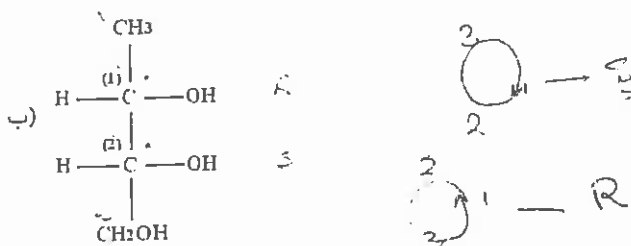
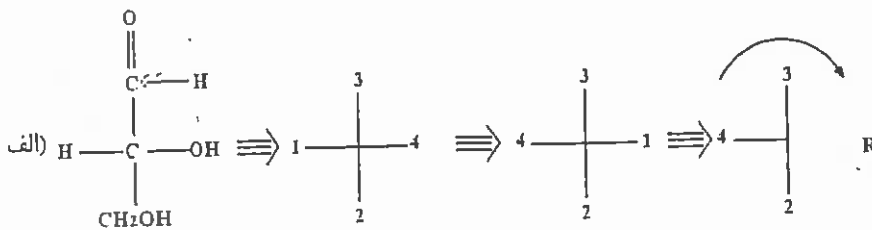


نکته : برای تعیین اولویت، اگر دو اتم متصل به مرکز یکسان باشند باید به سراغ اتم بعدی برویم و ارجحیت را بر اساس آن تعیین کنیم. اگر پیوند دوگانه وجود داشت آن را دو پیوند جدا حساب می‌کنیم و اگر پیوند سه‌گانه وجود داشت آن را سه پیوند جدا حساب می‌کنیم یعنی:



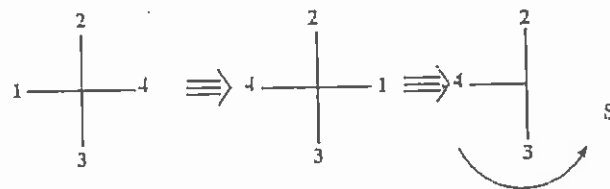


تمرین: کنفیگوراسیون نسبی مرکز (مراکز) کایرال ترکیبات زیر را به دست آورید.

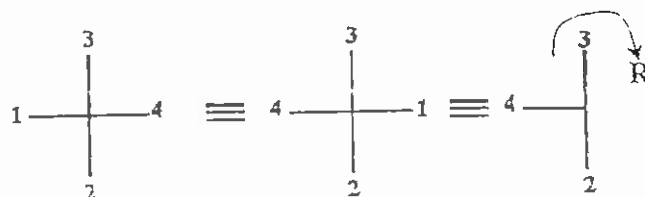


دو مرکز کایرال

برای مرکز کایرال (1)



برای مرکز کایرال (2)



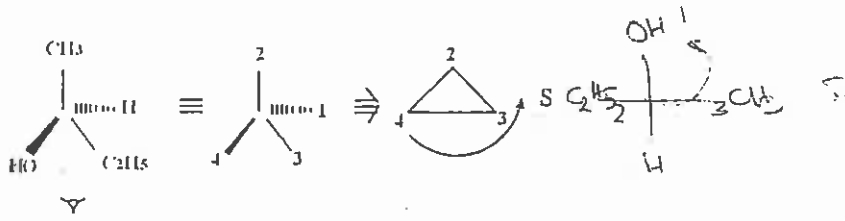
یعنی به صورت 2S, 3S است.

نکته: شماره‌های کنار علامت کنفیگوراسیون، همان شماره‌های نامگذاری است. برای ترکیب بالا: (3S, 2R), 1, 2, 3- بوتان تری‌ال

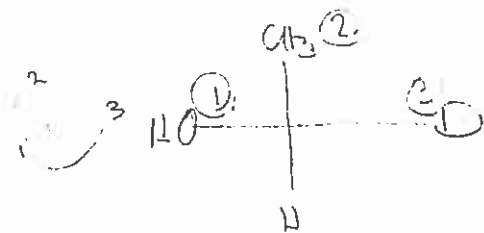
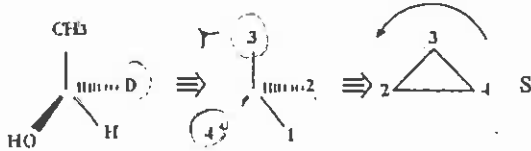
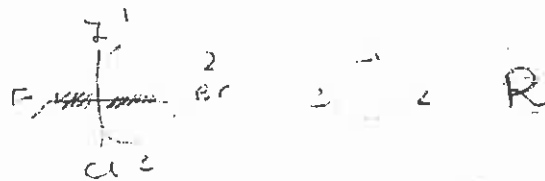
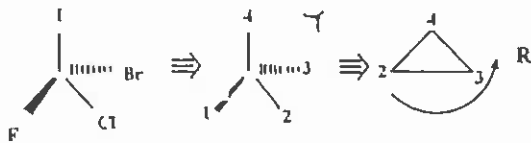
ب. اگر به صورت فرم چهاروجهی باشد: برای عبور از نقطه‌ای به مولکول نگاه می‌کنیم که گروه ما کمترین اولویت از ما دور باشد یعنی در سمت مخالف قرار بگیرد. سپس یک مثلث سه‌گانه می‌کشیم و به همان صورت که به مولکول نگاه می‌کنیم سه گروه

باقی مانده را در روی رأس‌های مثلث قرار می‌دهیم، مثلاً اگر گروهی با ارجحیت بالاتر در حین نگاه کردن در دست راست ما قرار داشت. آنرا بر روی رأس راست مثلث قرار می‌دهیم. سپس بر اساس کاهش ارجحیت‌ها، کنفیگوراسیون نسبی را تعیین می‌کنیم.

مثال :

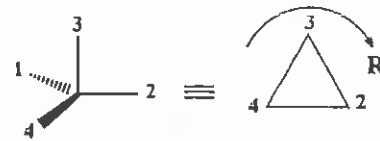


نگاه از روبه‌رو

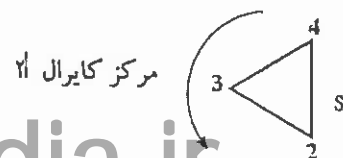
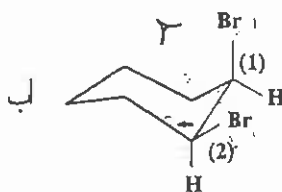
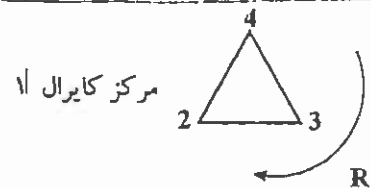
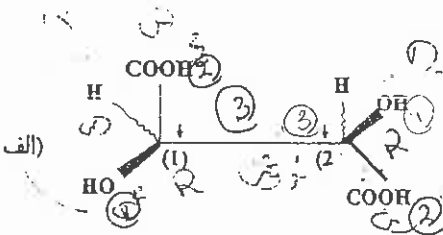
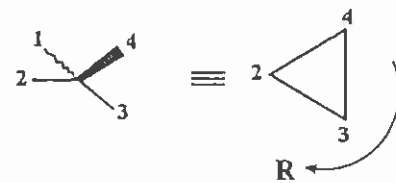


تمرین : کنفیگوراسیون مرکز کایرال ترکیبات زیر را به دست آورید.

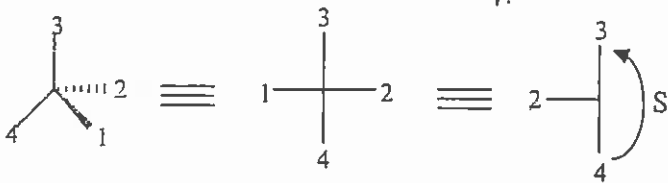
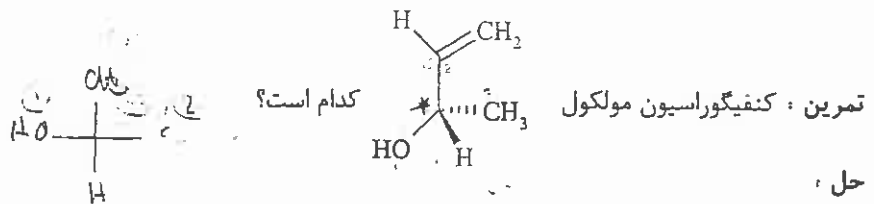
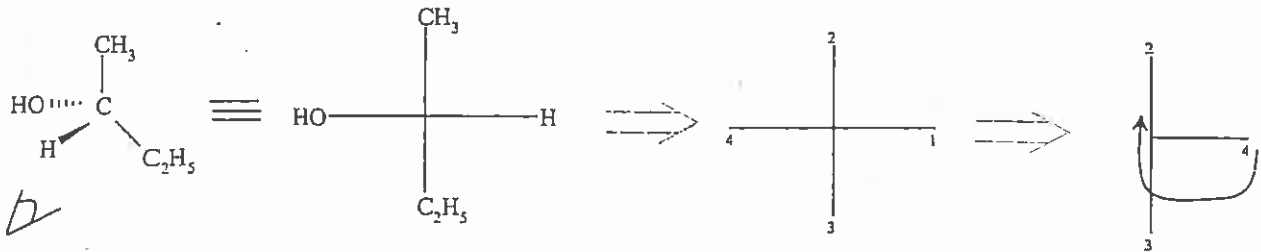
مرکز کایرال (۱)



مرکز کایرال (۲)

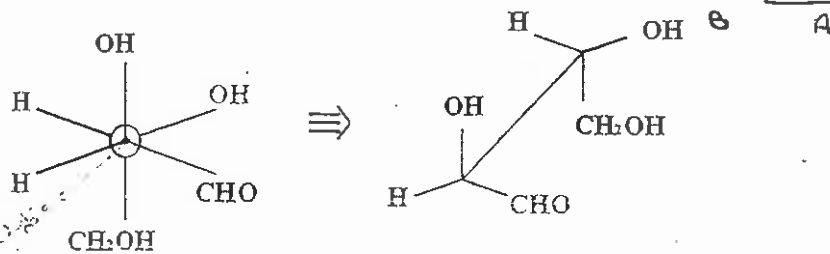


نکته : می‌توان برای به دست آوردن کنفیگوراسیون نسبی R و S فرم چهار وجهی را ابتدا به صلیبی تبدیل کرد و سپس R و S را به دست آورد. برای این منظور از بین دو پیوند توپر و نقطه چین به مرکز کایرال نگاه می‌کنیم و این دو پیوند را روی خط افقی قرار می‌دهیم. مثال:

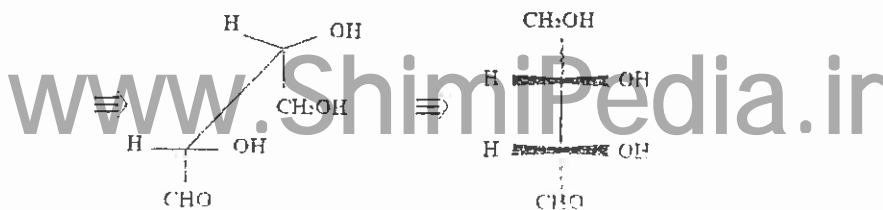


نکات:

۱- اگر شکل بر اساس فرم نیومن بود ابتدا آن را به فرم ساوهورس و صلیبی تبدیل می‌کنیم. همان‌طور که می‌دانیم در فرم صلیبی خط افقی یعنی گروه‌هایی که به ما نزدیک می‌شود و خط عمودی یعنی گروه‌هایی که از ما دور می‌شود. در فرم صلیبی معمولاً اتم کربن با عدد اکسایش بالاتر و یا گروه‌های آلکیل بزرگتر در روی خط عمود قرار می‌گیرند. مراحل تبدیل زیر را در نظر بگیرید:



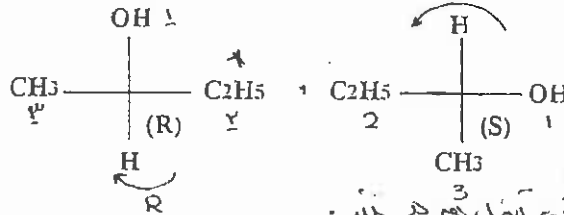
جرخس حبل پیوند ساده متصل کننده دو کربن در هر جهتی امکان پذیر است. اتم‌های کربن را طوری می‌چرخانیم که وقتی از بالا به مولکول نگاه می‌کنیم کربن‌های با عدد اکسایش بالاتر یا گروه‌های آلکیل بزرگ‌تر از ما دور باشد. زیرا در فرم صلیبی پیوندهای روی خط عمود از ما دور می‌شوند. پس:



important

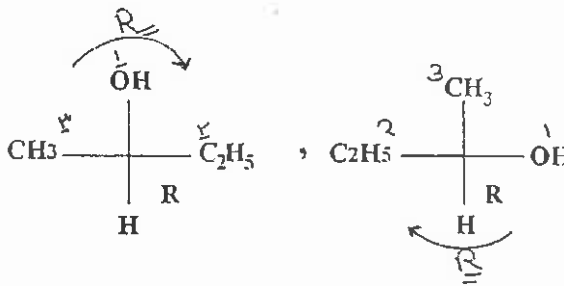
* ۲- اگر چهار گروه متصل به مرکز کایرال (دو) ترکیب یکسان ولی کنفیگوراسیون نسبی یک ترکیب S و دیگری R باشد آن دو

ترکیب انانسیومرنند. یعنی تصویر آینه‌ای هم هستند. مثال:
 C₂H₅ را ۱، ۲، ۳، ۴ شماره نم
 را ۱، ۲، ۳، ۴ شماره نم
 را ۱، ۲، ۳، ۴ شماره نم
 را ۱، ۲، ۳، ۴ شماره نم



۳- اگر کنفیگوراسیون نسبی هر (دو) ترکیب یکسان باشد دو ترکیب ایزومر فضایی نیستند. بلکه یک ترکیب هستند. یعنی دو فرم

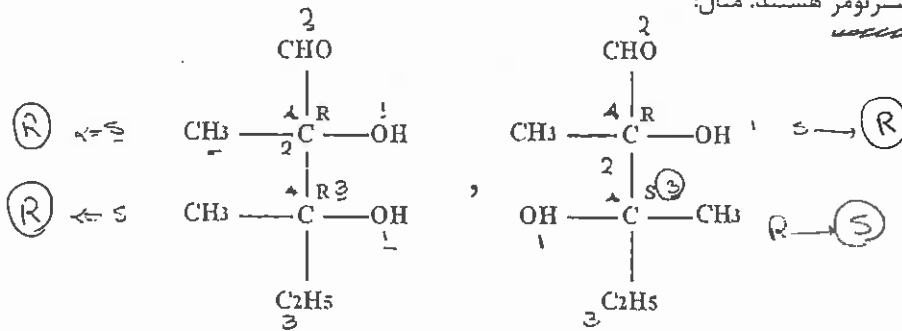
نمایشی یکسان هستند.
 هر دو ترکیب ایزومر فضایی
 دارند. هر دو ساختار یکسان
 یک ترکیب است.



هر دو کنفیگوراسیون R دارند پس یکسانند.

۴- دو ایزومر فضایی یک ترکیب با (دو) مرکز کایرال را در نظر بگیرید. اگر کنفیگوراسیون یک مرکز کایرال یکسان و دیگری متفاوت

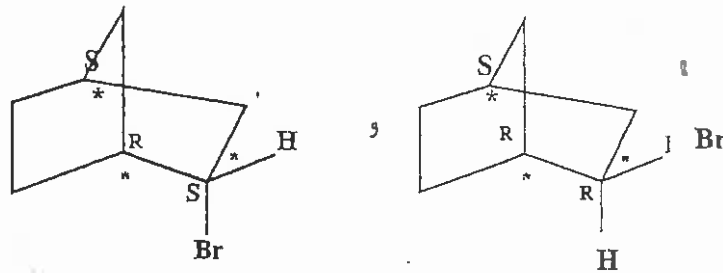
باشد آن دو ترکیب دیاسترئومر هستند. مثال:



۵- برای یافتن رابطه بین یک فرم فضایی و فرم فیشر (صلیبی) و یا هر فرم دیگر، ابتدا کنفیگوراسیون مرکز یا مراکز کایرال هر دو

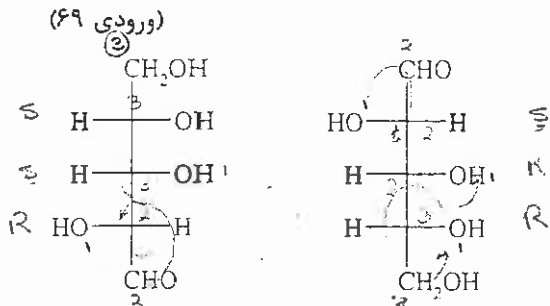
را به دست می‌آوریم و مقایسه می‌کنیم.

تمرین: دو ترکیب زیر چه نسبتی با هم دارند.



این ترکیب سه مرکز کایرال دارد و همان‌طور که گفته شد دیاسترئومر هستند.

تمرین : رابطه ترکیبات داده شده زیر:



(۴) آنومرند

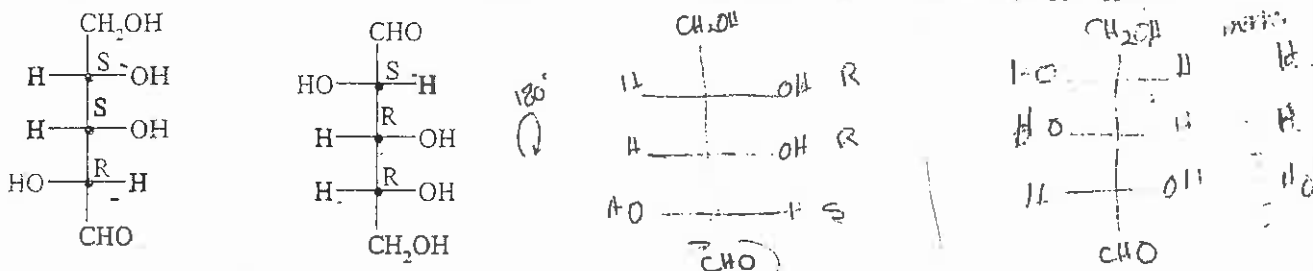
(۳) دیاسترنومر

(۲) آنانتیومرند

(۱) یکسانند

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

ابتدا کنفیگوراسیون مراکز کایرال هر دو را به دست می آوریم و مقایسه می کنیم:



ضمن این که در اثر چرخش یکی از دو ترکیب به اندازه 180 درجه مشخص می شود که این دو تصویر آینه ای هم و آنانتیومرند.

تمرین : آرایش فضایی ترکیب زیر کدام است؟

(۱) (1R, 3R)

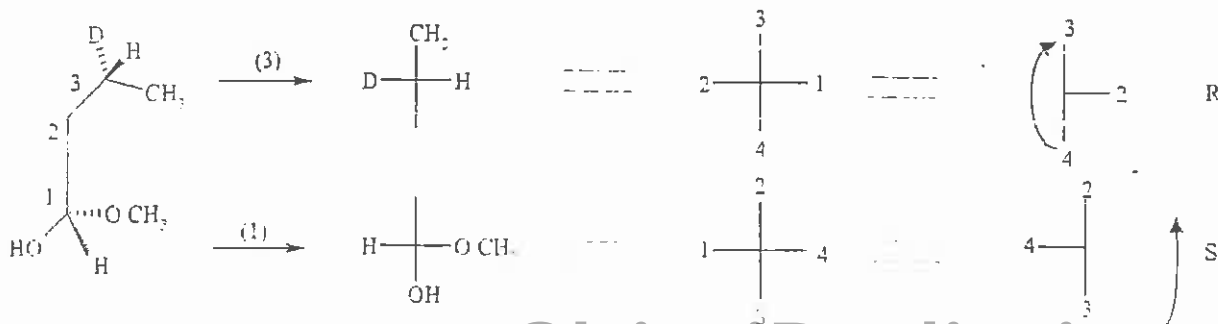
(۲) (1R, 3S)

(۳) (1S, 3S)

(۴) (1S, 3R)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

ابتدا هر کدام از مراکز کایرال را به فرم فیشر تبدیل می کنیم.



انانتیومرها

(ا) ایزومرهای نوری (فضایی) که تصویر آینه‌ای هم هستند و برهم منطبق نمی‌باشند، تمام خواص فیزیکی آن‌ها بدجز جهت حرکت نور پلاریزه یکسان است. بنابراین جداسازی آن‌ها به طریقه ساده نظیر تقطیر - تبلور و ... غیرممکن است (اگر انانتیومری راستگرد باشد تصویر آینه‌ای آن (انانتیومر دیگر آن) چپگرد است. و اگر انانتیومری کنفیگوراسیون R داشته باشد انانتیومر دیگرش S است. ✖

نکته: R و S هیچ ربطی به راستگرد بودن یا چپگرد بودن ندارد ولی اگر انانتیومر راستگرد R باشد حتماً انانتیومر چپگرد آن S است یعنی R و S یک امر قرار دادی است.

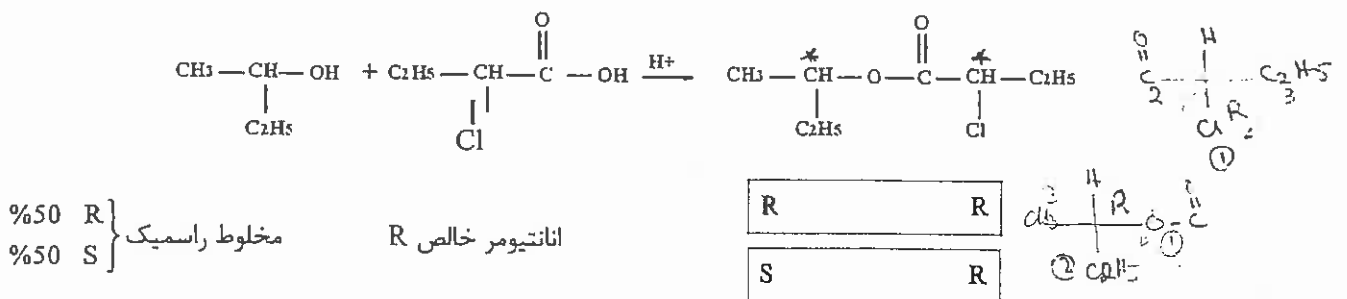
انانتیومرها خصوصیات شیمیایی یکسان دارند. به جز وقتی که با یک واکنشگر کایرال واکنش می‌دهند یا در محیط کایرالی قرار می‌گیرند. انانتیومرها در واکنش با واکنشگر کایرال با سرعت متفاوتی واکنش می‌دهند یا یکی از آن‌ها اصولاً واکنش نمی‌دهد.

دیاسترنومرها

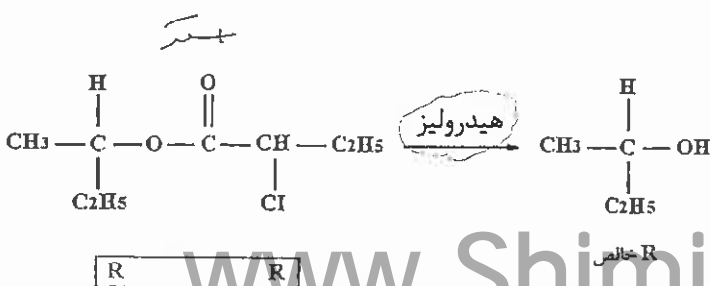
(ا) ایزومرهای نوری (فضایی) که تصویر آینه‌ای هم نیستند (خصوصیات فیزیکی کاملاً متفاوتی دارند. پس با روش‌های معمولی مثل تقطیر قابل جداسازی هستند. خصوصیت شیمیایی مشابه دارند ولی یکسان نیستند و با سرعت‌های متفاوت واکنش می‌دهند. ✖ دیاسترنومرها طیف NMR متفاوت دارند ولی انانتیومرها طیف NMR کاملاً یکسان دارند.

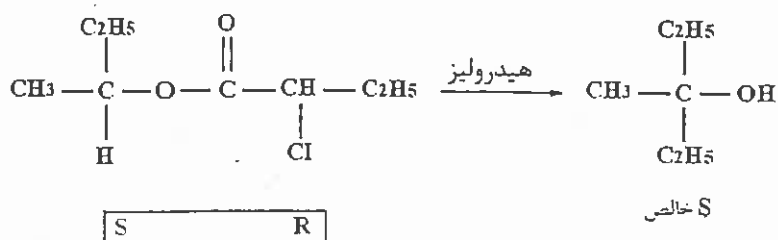
نکته: وقتی انانتیومری با واکنشگر کایرال واکنش می‌دهد. حالت گذار آن با حالت گذار واکنش انانتیومر دیگرش، تصویر آینه‌ای هم نیستند پس حالت‌های گذار دیاسترنومری دارند. دیاسترنومرها نیز از لحاظ خواص فیزیکی متفاوت هستند. پس این حالت‌های گذار دیاسترنومری انرژی متفاوت دارند. یعنی انرژی‌های اکتیواسیون متفاوت و سرعت واکنش‌های آن‌ها متفاوت است.

نکته: برای جداسازی انانتیومرها ابتدا آن‌ها را به دیاسترنومر تبدیل می‌کنند و سپس با استفاده از تفاوت خواص فیزیکی، دیاسترنومرهای حاصل را جدا کرده و بعد از جداسازی دیاسترنومرها را به انانتیومر اولیه تبدیل می‌کنند. مثلاً:



دو دیاسترنومر با خواص فیزیکی متفاوت و قابل جداسازی حاصل شده است که با استفاده از خواص فیزیکی متفاوت جدا می‌شوند. سپس استرهای حاصل را به مواد اولیه هیدرولیز می‌کنند:

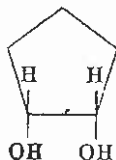




مخلوط راسمیک: مخلوطی که شامل نسبت‌های مساوی از D (انانتیومر تصویر آینه‌ای باشد، یعنی مثلا 50% انانتیومر S و 50% انانتیومر R داشته باشد.

ترکیب مزو:

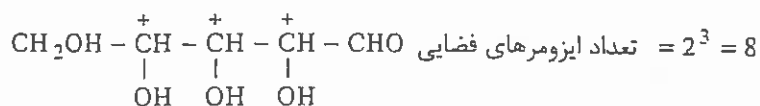
ترکیباتی که علی‌رغم داشتن مراکز کایرال بر تصویر آینه‌ای خود منطبق هستند. ترکیبات مزو دارای صفحه تقارن هستند. مانند:



نکته: تعداد ایزومرهای فضایی ترکیبی که n مرکز کایرال دارد از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{تعداد ایزومرهای فضایی} = 2^n \quad n: \text{تعداد مرکز کایرال}$$

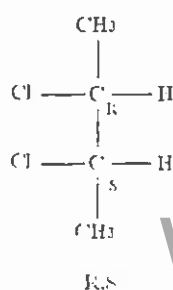
مثال:



اگر در مولکولی فرم مزو وجود داشته باشد یکی از تعداد ایزومرهایش (کم) می‌شود. مثال:

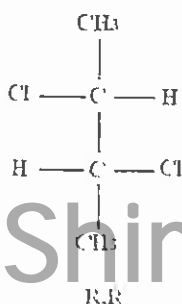


یک فرم مزو دارد پس $3 = 4 - 1$ ایزومر فضایی دارد که به صورت زیر هستند:

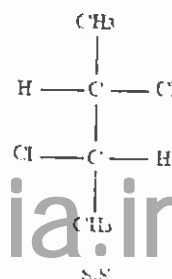


(۱)

meso



(۲)

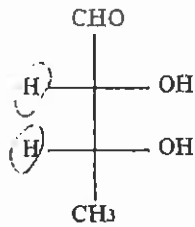


(۳)

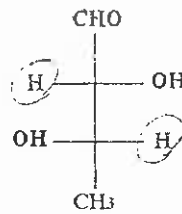
Enantiomer

فرم (۱) فرم مزو است، فرمهای (۲) و (۳) با هم انانتیومرند.

آریترو و ترانو: برای ترکیبات با دو مرکز کایرال استفاده می‌شود. به این صورت که اگر گروه‌های حجیم را در بالا و پایین قرار دهیم و گروه‌های کوچک در یک طرف قرار گیرند آریترو و اگر در دو طرف باشند ترانو خواهد بود.



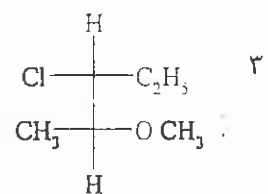
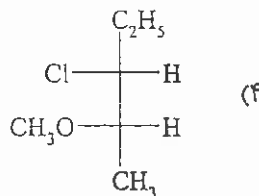
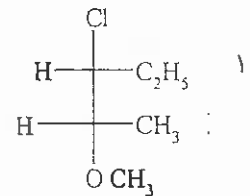
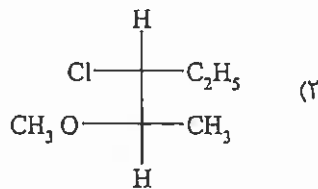
آریترو



ترنو

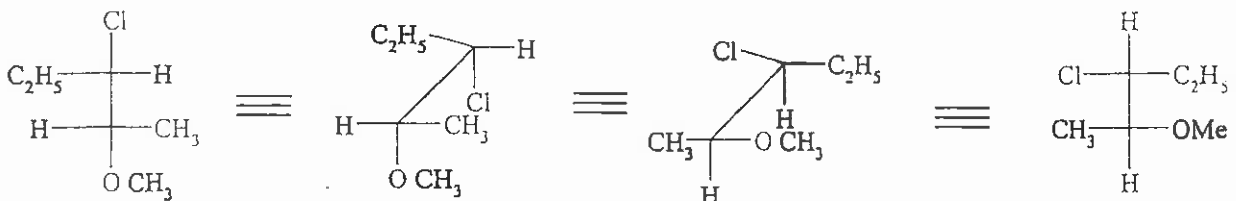
(ورودی ۸۰)

تمرین: ساختار ترنو - ۳ - کلرو - ۲ - متوکسی پنتان کدام است؟



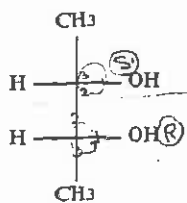
حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

ساختمان ترکیب را طوری رسم می‌کنیم که گروه‌های حجیم در بالا و پایین باشند و دو هیدروژن دو طرف باشند و با تبدیل به فرم ساوورس و سپس فیشر با گزینه‌ها مقایسه می‌کنیم.

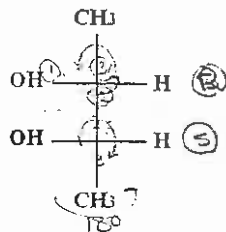


ترنو - ۳ - کلرو - ۲ - متوکسی پنتان

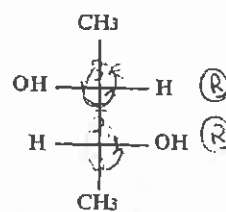
تمرین : ترکیبات زیر چه نسبتی با هم دارند؟



(A)



(B)



(C)

حل : A و B یکسان و مزو هستند. چون در اثر چرخش در روی کاغذ به هم تبدیل می‌شوند. ولی هر دو آن‌ها نسبت به C دیاسترنومرند.

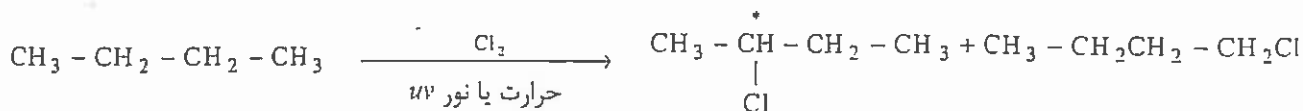
A (1S, 2R)

B (1S, 2R)

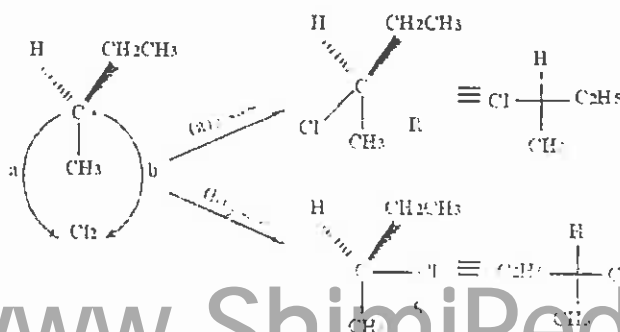
C (1R, 2R)

واکنش‌های ترکیبات فعال نوری

مولکول بوتان نرمال را در نظر بگیرید. یک مولکول غیرکایرال است. وقتی واکنش کلراسیون بر روی آن انجام می‌شود، دو ایزومر ساختاری حاصل می‌شود. یکی از این ایزومرهای ساختاری مرکز کایرال دارد. ولی وقتی آن‌را جدا می‌کنیم و در دستگاه پلاریومتر قرار می‌دهیم، مشاهده می‌شود که بر نور پلاریزه اثری ندارد و آن‌را نمی‌چرخاند. در نتیجه محصول راسمیک حاصل شده است.



اگر مکانیسم واکنش را در نظر بگیریم می‌بینیم که در مرحله‌ای از واکنش رادیکال آزاد تشکیل می‌شود. رادیکال آزاد به دلیل داشتن هیبرید sp^2 مسطح است. به دلیل همین مسطح بودن، وقتی به مولکول کلر حمله می‌کند احتمال حمله از دو سطح کاملاً یکسان است، بنابراین دو انانتیومر به میزان مساوی تشکیل می‌شود و مخلوط راسمیک حاصل می‌گردد.

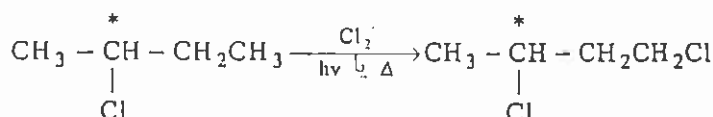


بنابراین اگر ماده اولیه اکایرالی در واکنشی شرکت کند که در آن مرکز کایرال حاصل شود، مخلوط راسمیک است. البته به شرط این که واکنش با واکنشگر کایرال صورت نگیرد و یا این که محیط واکنش کایرال نباشد.

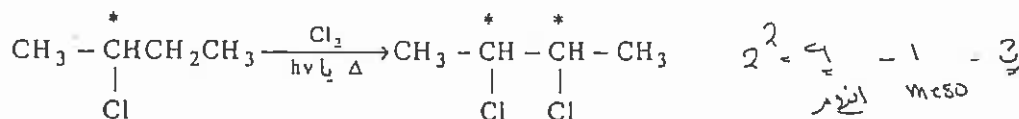
لکه طایرالی است
فعال نوری است

تنگته: می توان با اعمال روش هایی خاص از یک ماده اکایرال محصول کایرال خالص تهیه کرد.

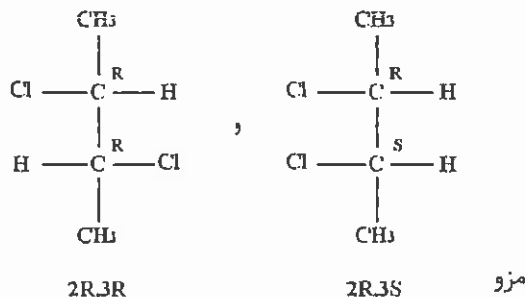
نکته: اگر ماده کایرال در یک واکنش شیمیایی شرکت کند و پیوند متصل به مرکز کایرال شکسته شود و کربن کایرال دارای هیبرید sp^2 شود یعنی سطح گردد معمولاً فعالیت نوری از بین می رود. ولی اگر پیوند متصل به مرکز کایرال شکسته نشود حتماً با حفظ کنفیگوراسیون و حفظ خلوص نوری همراه است. مثال:



در این واکنش پیوند متصل بر مرکز کایرال شکسته نشده پس با حفظ کنفیگوراسیون همراه است. در این واکنش محصول دیگری نیز تشکیل می شود. یعنی:



این ترکیب سه ایزومری فضایی دارد. ولی در اثر انجام این واکنش فقط دو ایزومر فضایی حاصل می گردد.



این واکنش با حفظ کنفیگوراسیون مرکز کایرال اولیه همراه است. چون ماده اولیه مرکز کایرال دارد پس دو سطح رادیکال $\text{CH}_3 - \underset{\text{Cl}}{\overset{*}{\text{C}}} - \text{CH} - \text{CH}_3$ با هم متفاوت است. یکی از سطوح ازدحام فضایی بیشتری دارد که از نزدیک شدن کلر جلوگیری می کند و کلر بیشتر از سطح با ازدحام کمتر اضافه می شود.

اندازه گیری فعالیت نوری

فعالیت نوری را با دستگاه پلاریمتر اندازه گیری می کنند. وقتی که ترکیبی خالص نوری باشد میزان چرخش نوری آن حداکثر است. که اگر در دمای خاصی و با طول موج خاصی از نور اندازه گیری شود، چرخش نوری ویژه نام دارد و با $[\alpha]_D^t$ نشان داده می شود.

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{L \times d}$$

t: دما D: طول موج نور استفاده شده α : چرخش اندازه گیری شده d: دانسیته بر حسب $\frac{g}{m\ell}$

L: طول سل اندازه گیری بر حسب دسیمتر dm

تمرین : نمونه‌ای از ترکیب A چرخش نوری 5° - را نشان می‌دهد. درصد آناتیومرها را در این نمونه محاسبه کنید.

$$[\alpha]_D^{25^\circ C} = +20^\circ$$

حل : ابتدا معین کنیم که چه مقدار خلوص آناتیومری دارد.

درجه چرخش نوری	خلوص آناتیومری	
20°	100	
5°	x	$\Rightarrow x = 25\%$

چون علامت منفی دارد پس 25% خلوص آناتیومر از آناتیومری چپگردان دارد و بقیه 75% مخلوط راسمیک است که شامل

$\frac{75}{2} = 37.5\%$ از آناتیومر چپگردان و 37.5% از آناتیومر راستگردان است. پس مجموع چپگردانها $37.5 + 25 = 62.5\%$ می‌شود و

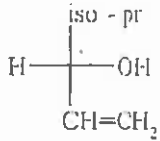
مجموع راستگردانها 37.5% می‌شود.

$$= \frac{25}{100} \times 100 = 25\%$$

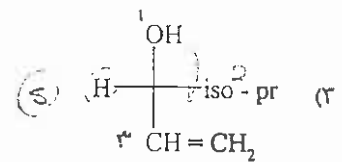
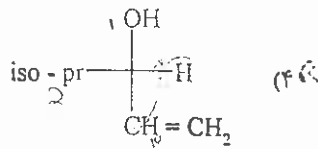
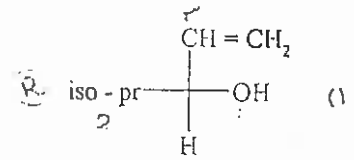
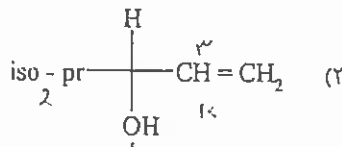
راست گرد، چپگرد
37.5
37.5 ✓
62.5 ✓

سوالات پایان فصل اول

(ورودی ۸)

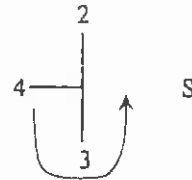
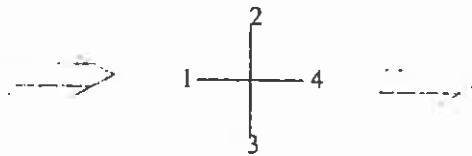
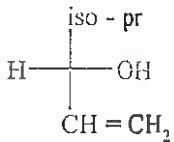


۱ - انانتیومر ترکیب مقابل کدام است؟ (ایزوپروپیل iso - pr)



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

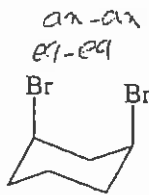
ابتدا کنفیگوراسیون ترکیب را به دست می آوریم.



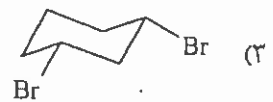
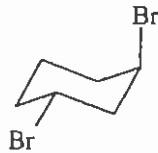
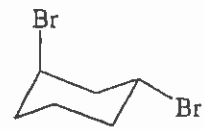
سپس با کنفیگوراسیون ترکیب های گزینه ها مقایسه می کنیم، ترکیب گزینه (3) کنفیگوراسیون R و بقیه ترکیب ها کنفیگوراسیون

S دارند.

(ورودی ۷۶)



۲ - پایدارترین کنفورمرسیس ۱ و ۳ - دی برموسیلکوهگزان کدام است؟

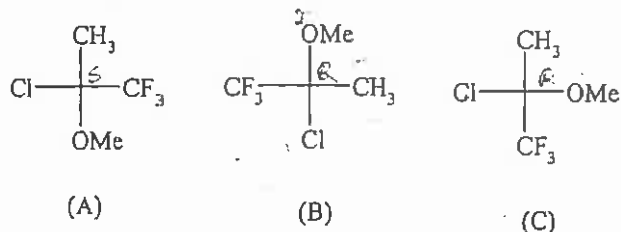


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱ و ۳ - محوری - محوری یا ۱ و ۳ - استوایی - استوایی سیس هستند که با توجه به حجیم Br بهتر است هر دو در موقعیت

استوایی (e) باشند تا دافعه فضایی کمتر باشد.

(ورودی ۷۵)



۲- ارتباط سه ساختار مقابل از نظر فضایی به کدام صورت است؟

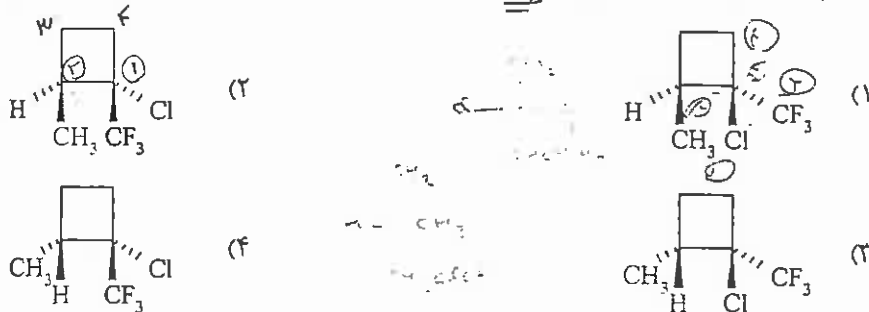
- (۱) A و B یکسان، B و C تصویر آینه‌ای
 (۲) A و B تصویر آینه‌ای، B و C یکسان
 (۳) A و B تصویر آینه‌ای، B و C تصویر آینه‌ای
 (۴) A و B و C یکسان

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

ترکیب A کنفیگوراسیون S، ترکیب B کنفیگوراسیون R و ترکیب C کنفیگوراسیون R دارد. پس B و C یکسانند و A نسبت به آنها تصویر آینه‌ای است.

(ورودی ۷۵)

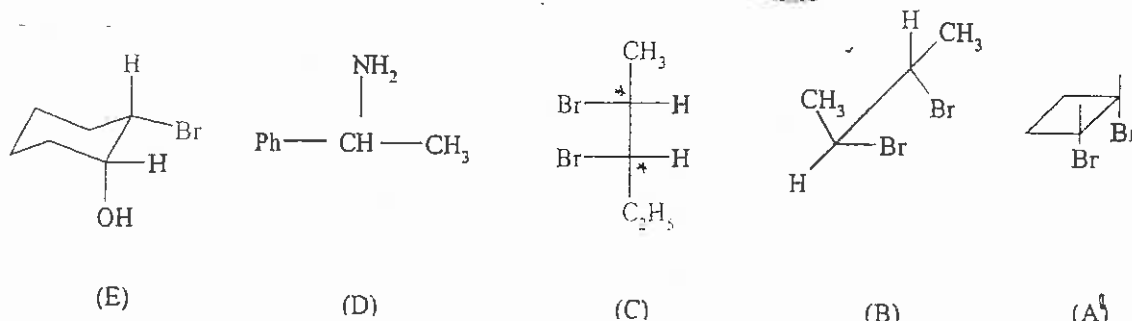
۴- کدام شکل مولکول (2S, 1R) - 1 - کلرو - 1 - تری‌فلوئورومتیل - 2 - متیل سیکلو بوتان است؟



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۴)

۵- کدام ساختار از خود فعالیت نوری نشان نمی‌دهد؟



B, A (۴)

E, D (۳)

D, C (۲)

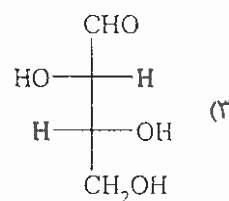
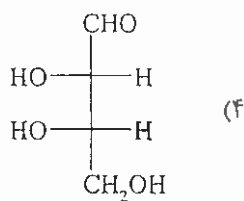
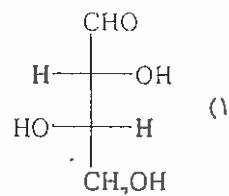
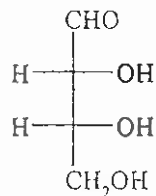
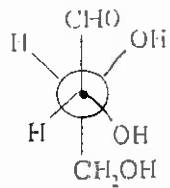
D, B (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

ترکیب A صفحه تقارن ندارد و اکایرال است. ترکیب B نیز دارای فرم فیشر اکایرال است. بقیه ترکیبات فعال نوری هستند.

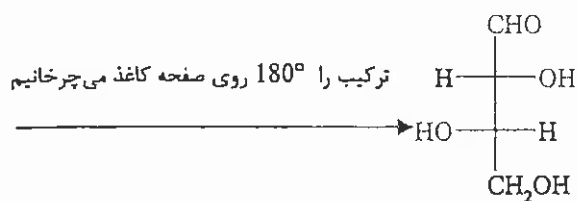
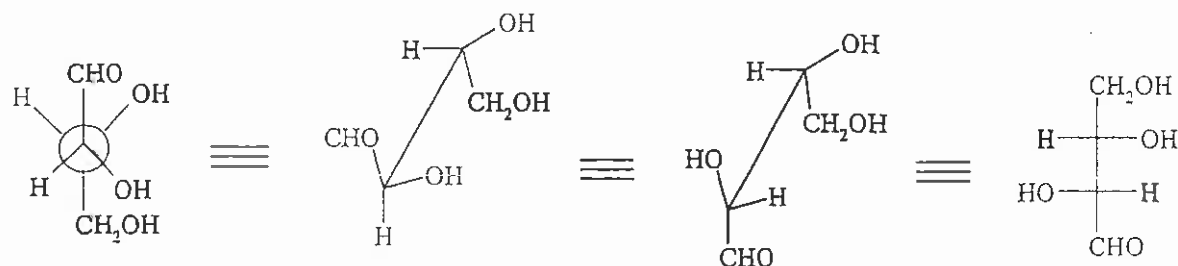
۶- کدام فرمول تصویر فیشر نمایانگر تصویر نیومن مقابل است؟

(ورودی ۷۴)



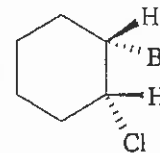
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

ابتدا فرم نیومن را به فیشر تبدیل می کنیم.



(ورودی ۷۴)

باید بنویسیم ۱- برم، ۲- کلر، سیکلوهگزان



۷- برای نامیدن ترکیب

(۲) $-(2S, 1R)$

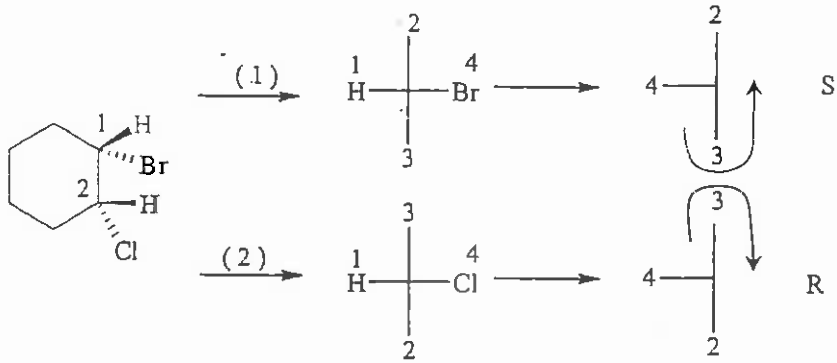
(۱) $-(2R, 1R)$

(۴) $-(2R, 1S)$

(۳) $-(2S, 1S)$

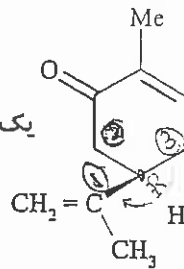
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

ابتدا کنفیگوراسیون مراکز کایرال را به دست می آوریم.



(ورودی ۷۴)

یک ترکیب با آرایش فضایی است.



۸ - ترکیب (-) - کاربون

(۲) چپبر - (S)

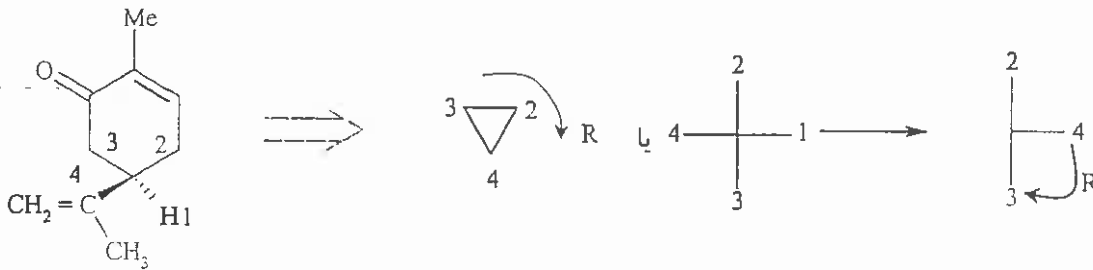
(۱) چپبر - (R)

(۴) راستبر - (S)

(۳) راست بر - (R)

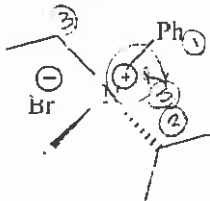
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

مرکز کایرال آن دارای کنفیگوراسیون R است و چپبر (-) می باشد.

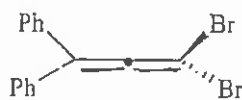


(ورودی ۸۴)

۹ - با توجه به ساختارهای A و B کدام گزینه صحیح است؟



(A)



(B)

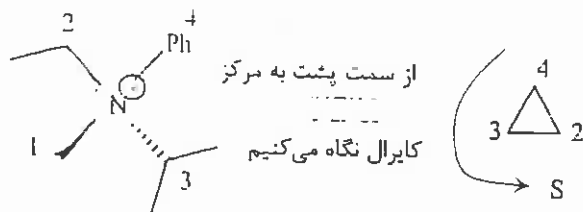
(۱) A بیگیربندی S دارد و B فعال نوری است.

(۲) A بیگیربندی R دارد و B فعال نوری است.

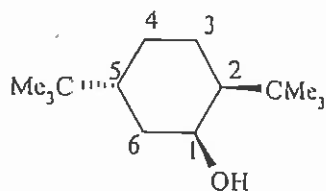
(۳) A بیگیربندی S دارد و B غیرفعال نوری است.

(۴) A بیگیربندی R دارد و B غیرفعال نوری است.

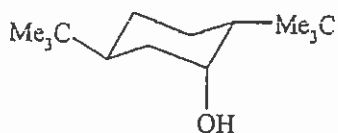
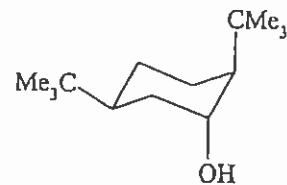
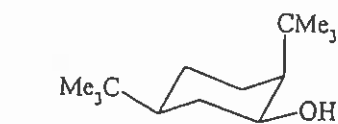
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۵)

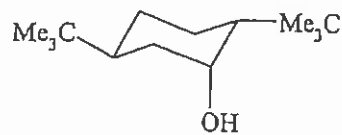


۱۰ - پایدارترین ساختار ترکیب مقابل کدام است؟

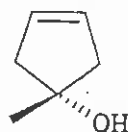
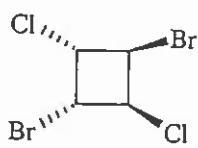
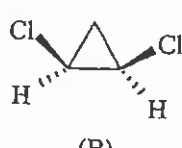
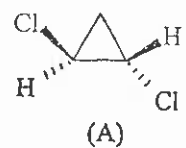


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

موقعیت ۱ و ۵ نسبت به هم ترانس هستند که گروه روی کربن ۵ به علت حجیم بودن به صورت استوایی قرار می گیرد. هم چنین وقتی دو گروه در موقعیت ۱ و ۲ و سیس باشند و یکی از گروه‌ها در موقعیت استوایی باشد دیگری در موقعیت محوری است و چون OH حجم کمتری نسبت به OMe₃ دارد در موقعیت محوری واقع می شود.



(ورودی ۸۶)



(۴) A و C

(۳) D

(۲) A, B

(۱) B

حل : با توجه به این که مولکول‌های دارای صفحه تقارن غیرفعال نوری هستند لذا گزینه ۴ صحیح است که مولکول‌ها صفحه تقارن ندارند.