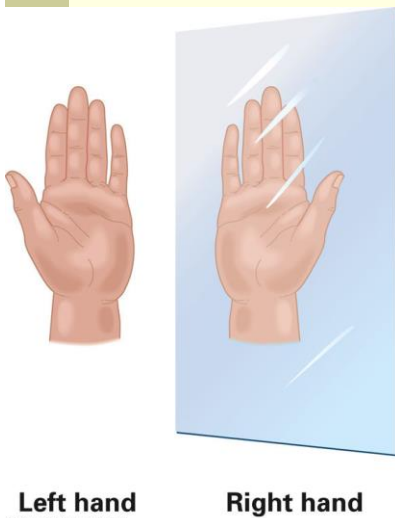


۹ استریوشیمی

استریوشیمی



Left hand

© 2007 Thomson Higher Education

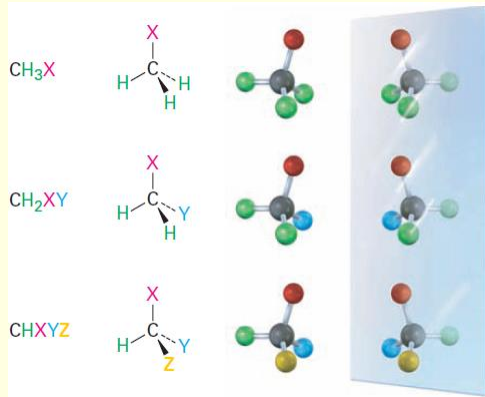
Right hand

شما چپ دست هستید یا راست دست؟ دستوارگی، اگرچه کمتر به آن فکر می کنیم، نقش بزرگی در فعالیت های روزانه ما دارد. بسیاری از ادوات موسیقی، مانند قره نی دستواره هستند. دست کش های دست دستواره هستند. افراد چپ دست به شیوه بامزه ای می نویسند. دلیل بنیادی این دشواریها، یکسان نبودن دست های ماست. آنها تصویر آینه ای یکدیگر اند.

دستوارگی، به عنوان پیامد مستقیم استریوشیمی چهار وجهی اتم های کربن sp^3 هیبرید شده نقش بزرگی در شیمی آلی و بیوشیمی دارند. اغلب داروها و بیشتر مولکول های موجود در بدن ما، دستواره هستند.

۹-۱ انانتیومرها و کربن چهار وجهی

■ علت پیدایش دستاوری مولکولی چیست؟ مولکول های زیر را در نظر بگیرید.



■ مولکولهایی که تصویر آینه ای یکدیگرند و انطباق پذیر نیستند، **انانتیومر** نامیده می شوند.

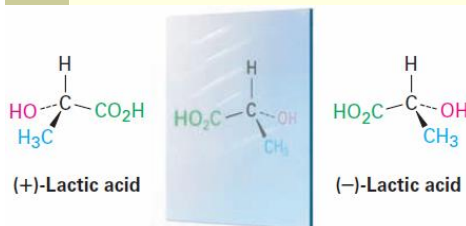
3

مثال هایی از انانتیومرها

■ رابطه بین انانتیومرها مانند رابطه بین دست های چپ و راست است و در صورت اتصال چهار گروه مختلف به کربن چهاروجهی به وجود می آیند.



Lactic acid: a molecule of general formula CHXYZ

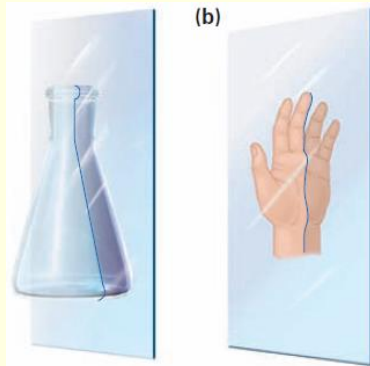


■ هر دو ایزومر، در شیر ترشیده وجود دارند، اما فقط انانتیومر (+) در بافت های ماهیچه مشاهده می شود.
 ■ هرگز نمی توان یک مولکول (+)-لاکتیک اسید را بر یک مولکول (-)-لاکتیک اسید منطبق کرد.

4

۲-۹ دلیل دستوارگی در مولکول ها: کایرالیته

- مولکول هایی که بر تصویر آینه ای خود منطبق نیستند و به صورت دو فرم انانتیومری وجود دارند، **کایرال** نامیده می شوند.
- چگونه می توان کایرال بودن یا نبودن یک مولکول را پیش بینی کرد؟
- اگر مولکولی دارای یک **صفحه تقارن** باشد، کایرال نیست.

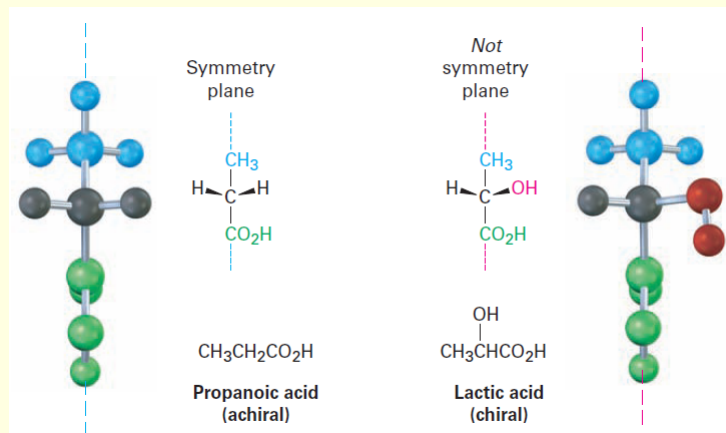


- **صفحه تقارن**: صفحه ای است که یک شی را چنان به دو بخش تقسیم می کند که نیمی از آن شی تصویر آینه ای نیمه دیگر است.

5

کایرالیته

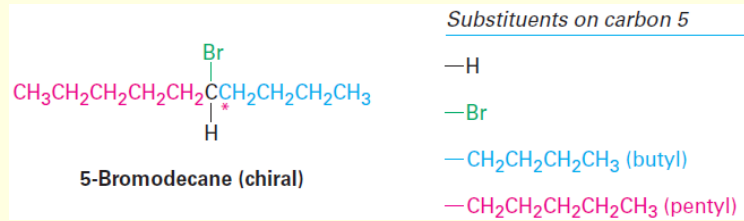
- مولکولی که در هر یک از صورتبندی های خود دارای صفحه تقارن باشد، با تصویر آینه ای اش یکسان خواهد بود و باید **ناکایرال** باشد.



6

مرکز کایرالیته

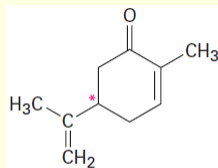
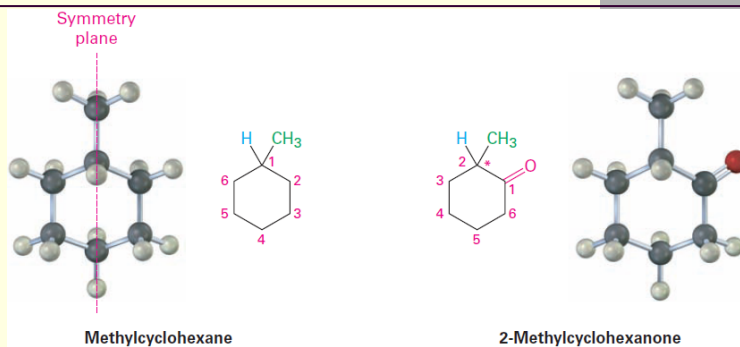
متداول ترین دلیل کایرالیته در مولکول های آلی، وجود یک اتم کربن متصل به چهار گروه متفاوت است. چنین کربن هایی را **مرکز کایرال** می نامند.



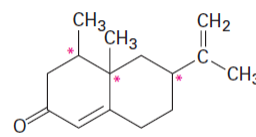
توجه داشته باشید که کایرالیته خاصیتی متعلق به کل مولکول است، در حالی که مرکز کایرالیته یک ویژگی ساختاری در مولکول است که منجر به پدید آمدن کایرالیته می شود.

7

مثال



Carvone (spearmint oil)



Nootkatone (grapefruit oil)

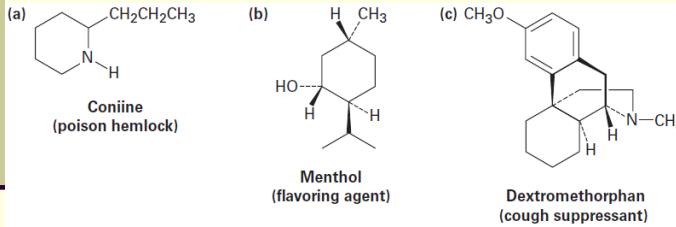
8

تمرین

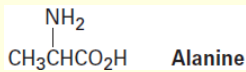
■ کدام یک از اشیاء زیر کایرال است؟

الف) یک پیچ گوشتی ب) یک لنگه کفش

■ کدام یک از مولکولهای زیر کایرال است؟



■ آلانین (آمینو اسید موجود در پروتئین ها) کایرال است. انانتیومرهای آلانین را با استفاده از شیوه استاندارد خط های سیاه و خط چین رسم کنید.

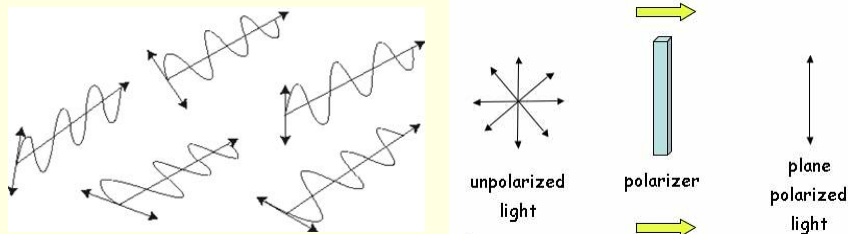


9

۳-۹ فعالیت نوری

■ یک پرتو نور معمولی شامل امواج الکترومغناطیسی در حال نوسان در صفحه های بیشمار عمود بر جهت حرکت نور است.

■ با عبور دادن پرتوی نور معمولی از دستگاهی به نام **قطبنده**، فقط امواج نوری در حال نوسان در یک صفحه واحد می توانند از دستگاه بگذرند، در نتیجه نام **نور قطبیده** بر آن گذاشته شده است. امواج نوری در سایر صفحه ها مسدود می شوند.

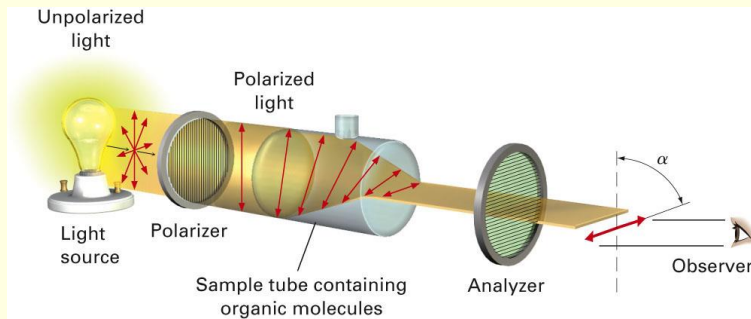


10

۳-۹ فعالیت نوری

■ ژان باپتیست (فیزیکدان فرانسوی)، هنگام عبور دادن یک پرتو نور قطبیده از محلول برخی مولکول های آلی از قبیل یک قند یا یک کافور، متوجه چرخش نور قطبیده شد. البته، همه ترکیبات آلی دارای چنین خاصیتی نبودند، و این خاصیت ویژه ترکیبات **فعال نوری** بود.

■ میزان چرخش را در دستگاهی به نام **قطبش سنج (پلاریمتر)** می توان اندازه گیری کرد.



© 2007 Thomson Higher Education

11

۳-۹ فعالیت نوری

■ با چرخاندن آنالیزگر می توان میزان چرخش نوری را به دست آورد.

■ علاوه بر تعیین میزان چرخش $[\alpha]$ ، می توان جهت آن را نیز مشخص کرد. برخی از مولکول های فعال نوری، نور قطبیده را به چپ می چرخانند و **چپ گردان** نامیده می شوند، در حالی که سایر مولکولها نور قطبیده را به راست می چرخانند و **راست گردان** مشهورند.

■ چرخش به چپ با علامت منفی (-) و چرخش به راست با علامت مثبت (+) مشخص می شود.

■ مقدار چرخش مشاهده شده در یک آزمایش پلاریمتری به تعداد مولکولهای فعال نوری که بر سر را پرتو نور قرار می گیرند، بستگی دارد. بنابراین، مقدار چرخش به **غلظت نمونه** و **طول مسیر** عبور نمونه بستگی دارد.

12

چرخش ویژه

■ برای بیان داده های چرخش نوری به صورت معنادار که بتوان مقایسه هایی انجام داد، باید شرایط استاندارد انتخاب شود. **چرخش ویژه** ($[\alpha]_D$) یک ترکیب به صورت چرخش مشاهده شده برای نمونه ای که طول مسیر عبور نور (l) در آن ۱ دسی متر، غلظت نمونه (C) برابر با ۱ g/mL و طول موج نور ۵۸۹ نانومتر (nm) باشد، تعریف می شود.

$$[\alpha]_D \times \frac{\text{Observed rotation (degrees)}}{\text{Pathlength, } l \text{ (dm)} \times \text{Concentration, } c \text{ (g/cm}^3\text{)}} = \frac{\alpha}{l \times c}$$

Table 5.1 Specific Rotation of Some Organic Molecules

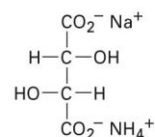
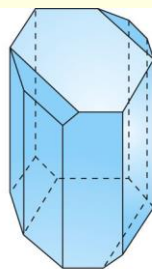
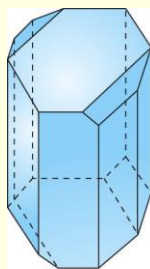
Compound	$[\alpha]_D$	Compound	$[\alpha]_D$
Penicillin V	+233	Cholesterol	-31.5
Sucrose	+66.47	Morphine	-132
Camphor	+44.26	Cocaine	-16
Chloroform	0	Acetic acid	0

13

۹-۴ کشف انانتیومرها توسط پاستور

■ لويس پاستور هنگام متبلور کردن محلول سدیم آمونیوم تارتارات دو نوع بلور مشخص بدست آورد. این بلورها تصویر آینه ای یکدیگر بودند و رابطه آنها با یکدیگر، مانند رابطه دست راست با دست چپ بود.

■ پاستور، با استفاده از یک انبر ظریف، توانست بلورها را از یکدیگر جدا کند. محلول تهیه شده از هر یک از بلورها، دارای فعالیت نوری بود، و چرخش ویژه آنها برابر، ولی با علامت مخالف بود.



Sodium ammonium tartrate

© 2007 Thomson Higher Education

14

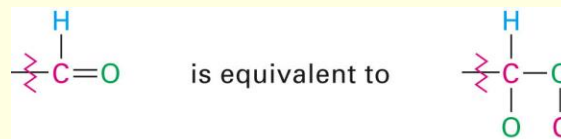
۵-۹ قواعد ترتیب برای مشخص کردن پیکربندی

- اگرچه با ترسیم مولکول ها، تصویری از استریوشیمی آنها در دست خواهیم داشت، برگرداندن گفتاری آنها دشوار است. بنابراین، روشی گفتاری برای نشان دادن آرایش سه بعدی اتم ها، یا پیکربندی در یک مرکز کایرالیته لازم است. روش استاندارد شامل همان قواعد کاهن-اینگولد-پریلوگ است، که برای مشخص کردن وضعیت هندسی E و Z آلکن به کار گرفته شد.
- مروری کوتاه بر قواعد ترتیب:
- **قاعده ۱:** چهار اتم متصل به مرکز کایرالیته را ملاحظه کنید و ترتیب آنها را بر اساس کاهش عدد اتمی، مشخص سازید. اتم دارای بالاترین عدد اتمی، شماره ۱، و اتم دارای کوچکترین عدد اتمی، شماره ۴ می گیرد.
- **قاعده ۲:** اگر با قاعده ۱ امکان تصمیم گیری در مورد تقدم امکان پذیر نبود، به سراغ عدد اتمی دومین اتم هر استخلاف می رویم و در صورت لزوم با بررسی اتم های سوم یا چهارم ادامه می دهیم، تا بالاخره به یک نقطه تفاوت برسیم.

15

قواعد ترتیب:

- **قاعده ۳:** اتم های دارای پیوند مضاعف با اتم های دارای همان تعداد پیوند ساده، هم ارزند. مثلاً:

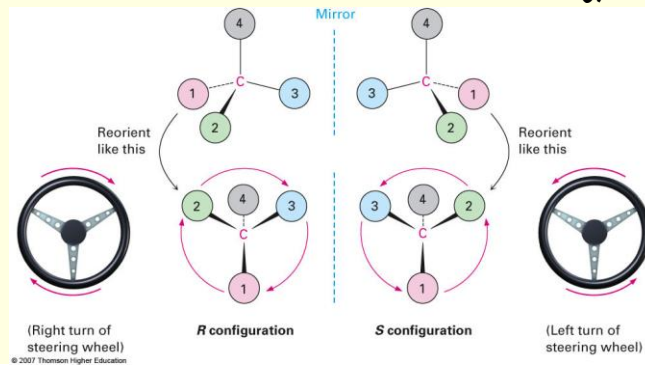


- پس از مشخص کردن ترتیب تقدم چهار گروه متصل به کربن کایرال، پیکربندی پیرامون کربن را با قرار دادن مولکول به گونه ای که گروه دارای پایین ترین تقدم (۴) به سوی عقب، دور از ما باشد، تعیین می کنیم. سپس با ملاحظه سه گروه استخلافی باقیمانده که اکنون گویی به سوی ما جهت گیری کرده اند، پیکربندی را مشخص می کنیم.

16

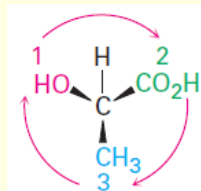
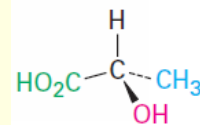
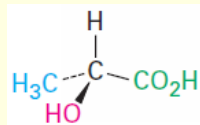
مشخص کردن پیکربندی

در صورتی که پیکان خمیده ای از بالاترین به سوی دومین، و بالاخره به سوی سومین گروه استخلافی (۱ ← ۲ ← ۳) در جهت حرکت عقربه ساعت حرکت کند، مرکز کایرالیته دارای پیکربندی R خواهد بود. اگر جهت حرکت پیکان از ۱ ← ۲ ← ۳، خلاف جهت حرکت عقربه های ساعت باشد، مرکز کایرالیته دارای پیکربندی S خواهد بود.

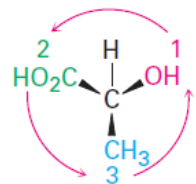


17

مثال



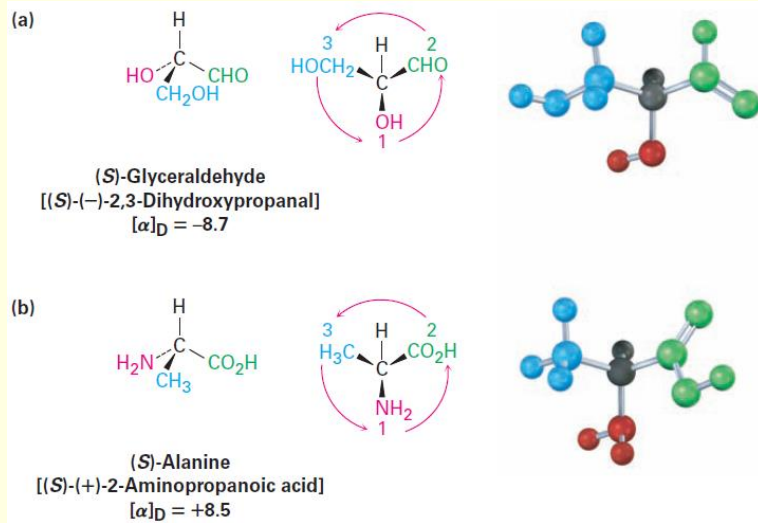
R configuration
(-)-Lactic acid



S configuration
(+)-Lactic acid

18

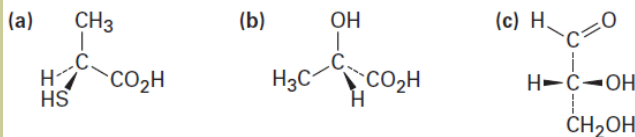
مثال



19

تمرین

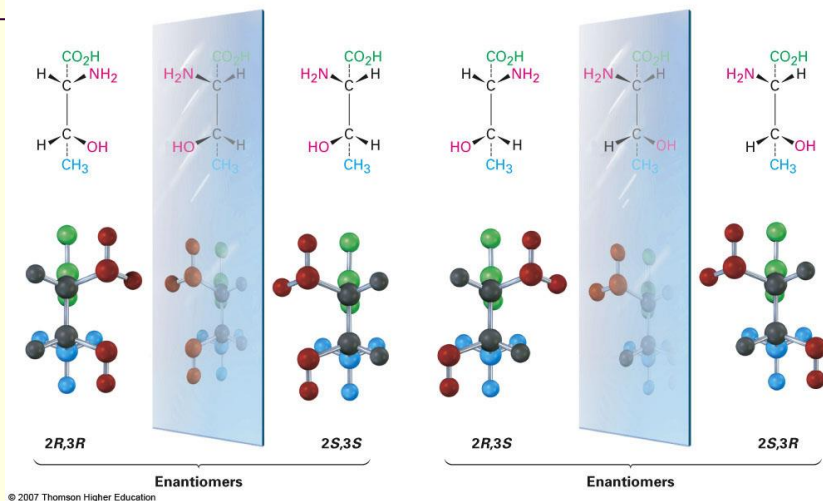
■ پیکربندی مرکز کایرالیت هریک از مولکول های زیر را به صورت R، S مشخص کنید.



■ نمایش چهار وجهی (S)-۲-پنتانول (۲-هیدروکسی پنتان) را رسم کنید.

20

۶-۹ دیاستریومرها

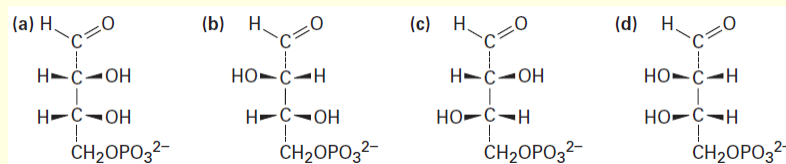


■ دیاستریومرها، ایزومرهای فضایی هستند که تصویر آینه ای یکدیگر نیستند.

21

تمرین

■ کدام یک از ترکیبات زیر، استریوشیمی هر دو مرکز کایرال آن R است؟ کدام ها دیاستریومر آن هستند؟

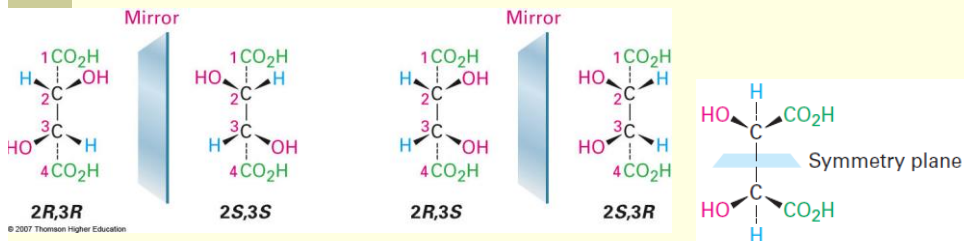


■ پیکربندی مراکز کایرالیته کلرامفنیکول را مشخص کنید.

22

ترکیبات مزو

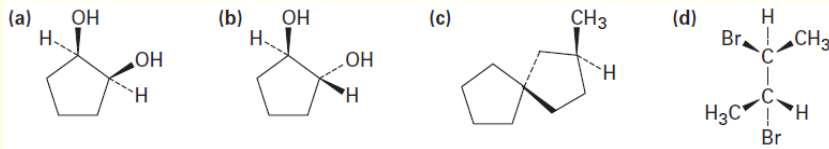
- تارتاریک اسید دو مرکز کایرال و دو فرم دیاستریومر دارد.
- یکی از فرم ها کایرال است و دیگری ناکایرال است، اما هر دو، دو مرکز کایرال دارند. یک ترکیب ناکایرال با مرکز کایرال، ترکیب مزو نامیده می شود. این ترکیبات یک صفحه تقارن دارند.



23

ترکیبات مزو

- کدام یک از ساختارهای زیر بیانگر ترکیب مزو هستند؟



- کدام یک از مولکولهای زیر دارای فرم مزو هستند؟

(a) 2,3-Butanediol

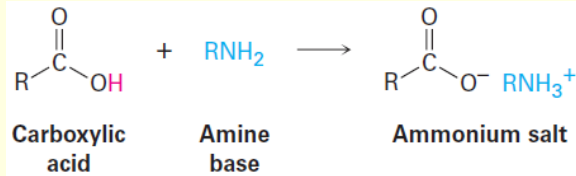
(b) 2,3-Pentanediol

(c) 2,4-Pentanediol

24

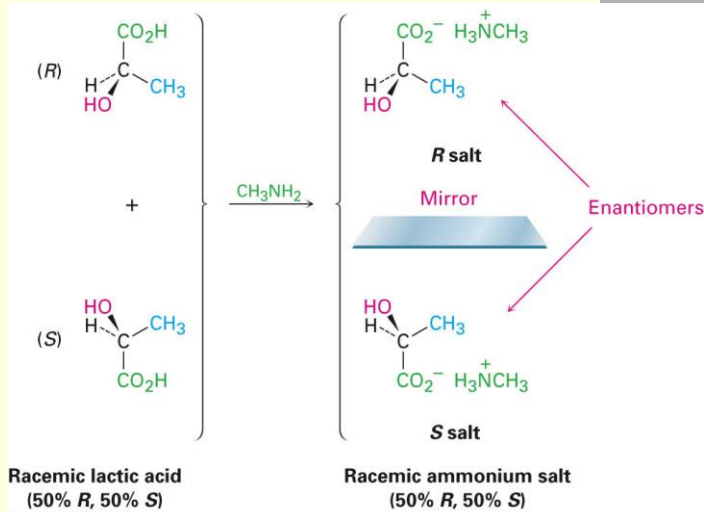
۸-۹ مخلوط راسمیک و تفکیک انانتیومرها

- یک مخلوط ۵۰:۵۰ از دو انانتیومر که تصویر آینه ای هم هستند را مخلوط راسمیک می گویند و با نشانه (\pm) یا با پیشوندهای *d*، *l* برای نشان دادن مخلوطی از فرم های راست گردان و چپ گردان، مشخص می شوند.
- چرخش نوری مخلوط های راسمیک به دلیل دارا بودن مقادیر مساوی از انانتیومرهای (+) و (-) صفر است.
- انانتیومر خالص نیاز دارد تا از مخلوط راسمیک تفکیک شود یا نوبلور گردد.
- در متداولترین روش برای تفکیک، از واکنش اسید-باز بین یک مخلوط راسمیک کربوکسیلیک های کایرال (RCO_2H) و یک آمین (RNH_2) که منجر به تشکیل نمک آمونیوم می شود، استفاده می کنند.



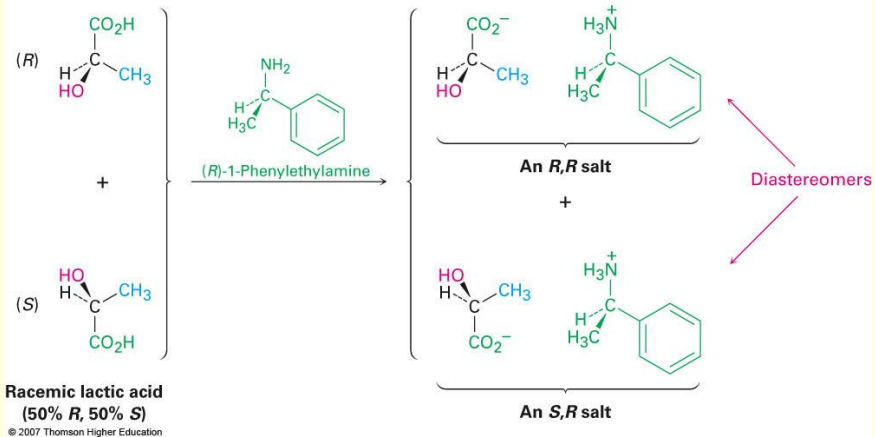
25

تفکیک انانتیومرها



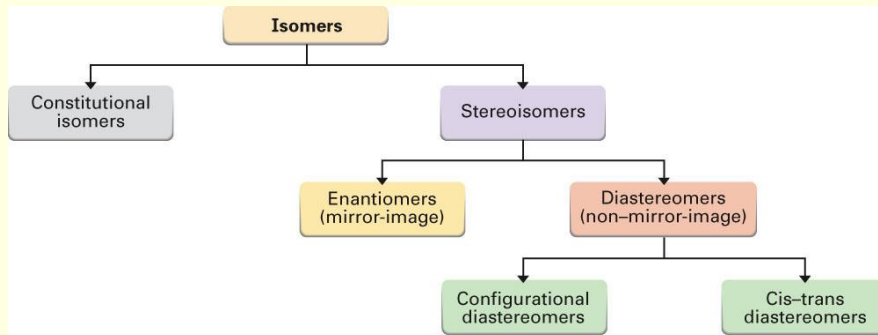
26

تفکیک انانتیومرها



27

۹-۹ مروری کوتاه بر ایزومری



28

ایزومرهای ساختمانی

ترکیباتی هستند که اتم های آنها به گونه متفاوتی به یکدیگر وصل شده اند. از انواع ایزومرهای ساختمانی می توان به ایزومرهای اسکلتی، ایزومرهای عاملی و ایزومرهای موقعیتی اشاره کرد.

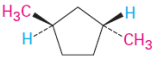
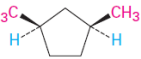
Different carbon skeletons	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ <p>2-Methylpropane</p>	and	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p>Butane</p>
Different functional groups	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ <p>Ethyl alcohol</p>	and	CH_3OCH_3 <p>Dimethyl ether</p>
Different position of functional groups	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ <p>Isopropylamine</p>	and	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ <p>Propylamine</p>

© 2007 Thomson Higher Education

29

استریوایزومرها

ترکیباتی هستند که ترتیب اتصال اتم های آنها یکسان است اما وضعیت هندسی آنها متفاوت است. انواع استریوایزومرها شامل انانتیومرها، دیاستریومرها و ایزومرهای سیس-ترانس است.

Enantiomers (nonsuperimposable mirror-image stereoisomers)	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>(R)-Lactic acid</p>	and	$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>(S)-Lactic acid</p>
Diastereomers (nonsuperimposable non-mirror-image stereoisomers)	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>2R,3R-2-Amino-3-hydroxybutanoic acid</p>	and	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>2R,3S-2-Amino-3-hydroxybutanoic acid</p>
Configurational diastereomers			
Cis-trans diastereomers (substituents on same side or opposite side of double bond or ring)	 <p>trans-1,3-Dimethylcyclopentane</p>	and	 <p>cis-1,3-Dimethylcyclopentane</p>

30

تمرین

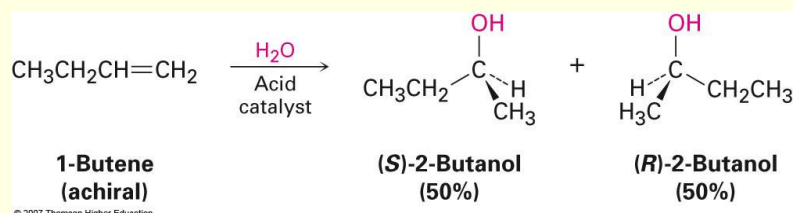
جفت های زیر چه نوع ایزومرهایی هستند.

- (a) (S)-5-Chloro-2-hexene and chlorocyclohexane
 (b) (2R,3R)-Dibromopentane and (2S,3R)-dibromopentane

31

۱۰-۹ استریوشیمی واکنش ها: افزایش H₂O به یک آلکن ناکایرال

- اغلب واکنش های بیوشیمیایی که در بدن انجام می گیرد و بسیاری از واکنش های آلی در آزمایشگاه، فرآورده هایی دارای مرکز کایرال تولید می کنند.
- استریوشیمی محصول کایرال چه خواهد بود؟
- چه نسبتی از استریوایزومرها (R و S) تشکیل خواهد شد؟
- مثلاً، افزایش H₂O به ۱-بوتن در آزمایشگاه، ۲-بوتانول (یک الکل کایرال) به دست می دهد.

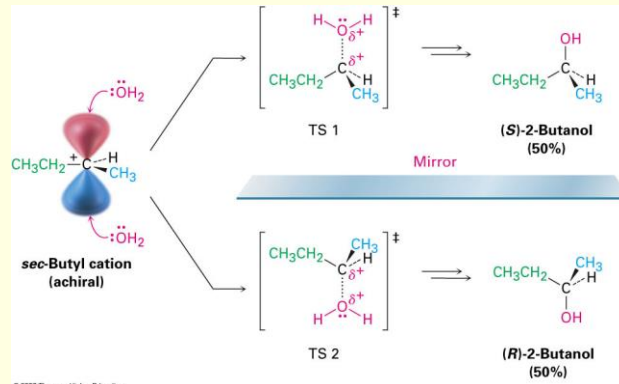


- در واقع ۲-بوتانول تولید شده مخلوطی راسمیک از انانتیومرهای R و S است.

32

حد واسط ناکایرال مخلوط راسمیک تولید می کند.

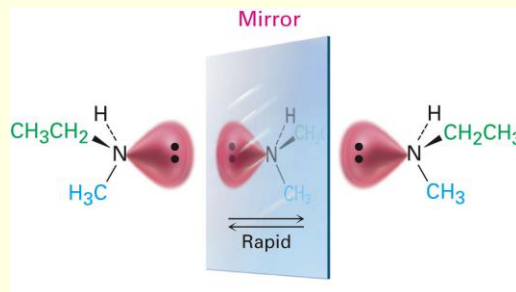
■ در این واکنش افزایش از مسیر تشکیل کربوکاتیون پیش می رود. از آنجا که کربن سه ظرفیتی مسطح و دارای هیبرید sp^2 است، کاتیون حاصل فاقد مرکز کایرالیته می باشد و به دلیل دارا بودن صفحه تقارن، ناکایرال است. در نتیجه می تواند با H_2O ، با احتمال یکسان از بالا یا پایین واکنش دهد.



33

کایرالیته در نیتروژن، فسفر و گوگرد

■ مهمترین علت کایرالیته، وجود چهار استخلاف متفاوت متصل به یک اتم چهار وجهی است، اما این اتم حتما نباید کربن باشد. نیتروژن، فسفر و گوگرد که در مولکول های آلی به فراوانی وجود دارند، نیز می توانند مرکز کایرالیته داشته باشند. نیتروژن سه ظرفیتی، چهار وجهی است و جفت الکترون ناپیوندی آن، نقش استخلاف چهارم را دارد.

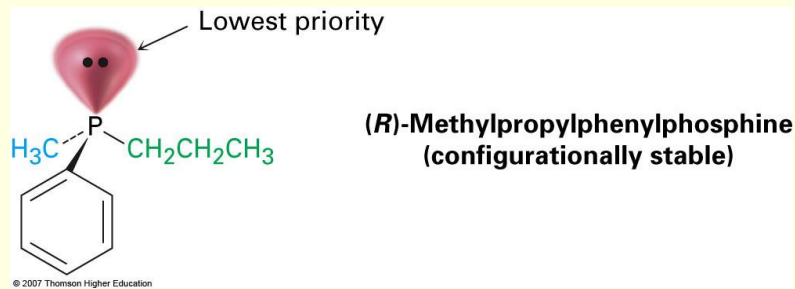


■ ترکیبات نیتروژن سه ظرفیتی در اثر وارونگی چتر گونه که منجر به تبدیل انانتیومرها به یکدیگر می شود، فعالیت نوی ندارند.

34

کایرالیته در فسفر

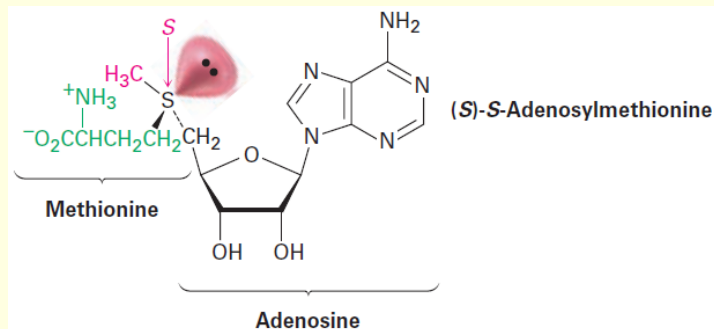
■ در ترکیبات فسفر سه ظرفیتی، یا فسفین ها نیز با چنین وضعی روبرو هستیم. البته وارونگی اتم فسفر در این ترکیبات بسیار آهسته تر از وارونگی نیتروژن است و فسفین های کایرال قابل جداسازی هستند.



35

کایرالیته در گوگرد

■ ترکیبات گوگرد دو ظرفیتی ناکایرال اند، اما ترکیبات گوگرد سه ظرفیتی، موسوم به نمکهای سولفونیوم (R_3S^+) می توانند کایرال باشند. نمکهای سولفونیوم مانند فسفین ها، به کندی وارونگی انجام می دهند.



36