

به نام خداوند بخشنده مهربان



شیمی آلی پیشرفته

مجموعه: شیمی

مؤلف:

دکتر مهدی سهیلی زاد

ویراست علمی:

عطیه طالب



آمادگی آزمون دکتری

سهیلی زاد، مهدی (۱۳۶۴)

شیمی آلی پیشرفته / دکتر مهدی سهیلی زاد

تهران - مشاوران صعود ماهان: ۱۴۰۱

۲۶۲ص: جدول، نمودار، (آمادگی آزمون دکتری)

شابک

وضعیت فهرست نویسی: فیبا مختصر

فارسی - چاپ اول

۱- شیمی آلی پیشرفته

۳- آزمون دوره های تحصیلات تکمیلی

دکتر مهدی سهیلی زاد

ج - عنوان

شماره کتاب شناسی ملی : ۵۷۵۱۵۲۲

ISBN/N: 978-600-458-659-7

۲- آزمونها و تمرینها

۴- دانشگاهها و مدارس عالی - ایران - آزمونها



انتشارات مشاوران صعود ماهان



- نام کتاب: شیمی آلی پیشرفته
- مدیران مسئول: مجید و هادی سیاری
- مولف: دکتر مهدی سهیلی زاد
- ویراستار علمی: عطیه طالب
- مدیر برنامه ریزی و تولید محتوا: سمیه بیگی
- ناشر: مشاوران صعود ماهان
- نوبت و تاریخ چاپ: اول / ۱۴۰۱
- تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه
- قیمت: ۲/۵۹۰/۰۰۰ ریال
- شابک: ISBN/N: ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۵۹-۷

انتشارات مشاوران صعود ماهان: تهران - خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۰۵۰

تلفن: ۸۸۱۰۰۱۱۳ و ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می باشد. و هرگونه اقتباس و

کپی برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

بنام خدا

ایمان داریم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران سیاری

۹۴

بنام خداوند جان و خرد

کتابی که اکنون پیش روی شماست دربرگیرنده‌ی مطالب و سر فصل‌های اصلی درس شیمی آلی پیشرفته جهت شرکت در آزمون دوره دکتری دانشگاه‌های سراسری و آزاد و نیز آزمون دوره کارشناسی ارشد و دکتری دانشگاه پیام نور است. در این کتاب سعی شده است این مطالب بصورت ساده و کامل با زبانی ساده و قابل فهم در قالب درس، نکته، مثال و تست ارائه گردند. این کتاب مشتمل بر هفت فصل، شامل فصول شیمی فضایی، کانفورماسیون، کربوکاتیون‌ها، کاربن‌ها، نیترن‌ها، کربانیون‌ها و واکنش‌های جانیشینی روی ترکیبات آروماتیک است. در پایان هر فصل نیز سوالات آزمون سراسری، آزاد و تعدادی از سوالات تالیفی به همراه حل تشریحی سوالات ارائه شده است.

تلاش‌های فراوانی صورت گرفت تا ایرادها و کاستی‌ها برطرف گردد و کتاب به نحوی مطلوب در اختیار خوانندگان عزیز قرار گیرد اما با این وجود امکان دارد که در بیان درس‌ها و نکات اشتباهی وجود داشته باشد، از این رو هرگونه انتقاد و پیشنهاد شما عزیزان را می‌پذیرم و از آن سپاس‌گذار خواهم بود.

در پایان از زحمات آقای رحیم پاشازاده که در تالیف و خانم طالب که در ویرایش این کتاب با بنده همکاری داشتند و نیز جناب آقای محمدزاده در گروه تهیه و تولید کتاب موسسه علمی آموزشی ماهان که در تهیه و چاپ این کتاب از کوچکترین تلاشی فروگذار نبودند کمال تشکر را دارم.

مهدی سهیلی زاد^۱

۱۳۹۴

تقدیم بہ:

خانوادہ عزیزم علی الخصوص

پدر و مادر مہربانم

کہ ہرچہ دارم از وجود پر مہر و برکت آنہاست.

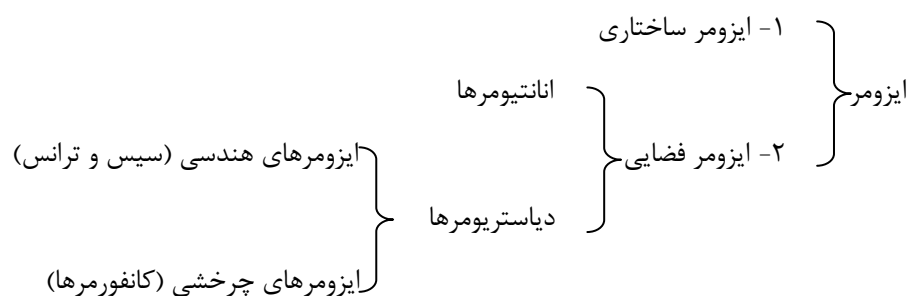
فهرست

فصل اول: شیمی فضایی	۷
فصل دوم: کانفورماسیون	۵۴
فصل سوم: کربوکاتیون‌ها	۹۸
فصل چهارم: کاربن‌ها	۱۴۷
فصل پنجم: نیترن‌ها	۱۶۷
فصل ششم: کربانیون‌ها	۱۷۸
فصل هفتم: واکنش‌های جانشینی روی ترکیبات آروماتیک	۱۹۶
آزمون اول خودسنجی ماهان (۲۵٪ اول)	۲۱۷
پاسخنامه تشریحی آزمون اول خودسنجی ماهان (۲۵٪ اول)	۲۲۲
آزمون دوم خودسنجی ماهان (۲۵٪ دوم)	۲۲۸
پاسخنامه تشریحی آزمون دوم خودسنجی ماهان (۲۵٪ دوم)	۲۳۳
آزمون چهارم خودسنجی ماهان (۲۵٪ سوم)	۲۳۹
پاسخنامه تشریحی آزمون چهارم خودسنجی ماهان (۲۵٪ سوم)	۲۴۶
آزمون پنجم خودسنجی ماهان (۵۰٪ دوم)	۲۵۰
پاسخنامه تشریحی آزمون پنجم خودسنجی ماهان (۵۰٪ دوم)	۲۵۸
منابع	۲۶۲

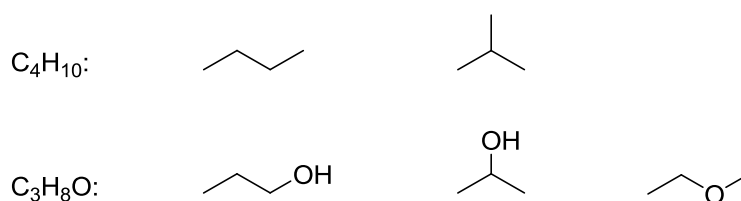
فصل اول

شیمی فضایی

ایزومر: به هر یک از ساختارهای مولکولی ممکن برای ترکیب اتمها، ایزومر گویند. ایزومرها به دو دسته تقسیم می شوند.



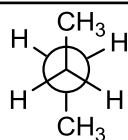
ایزومرهای ساختاری^۱: ترکیباتی هستند که دارای فرمول مولکولی (فرمول بسته) یکسانی هستند، اما در ترتیب به هم پیوستن اتمها با هم متفاوت اند.



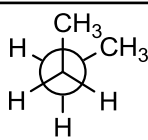
ایزومرهای فضایی^۲: ترکیباتی هستند که فرمول مولکولی یکسانی دارند و ترتیب به هم پیوستن اتمها نیز یکسان است، اما آرایش فضایی آنها با هم متفاوت است.

^۱ Structural isomers

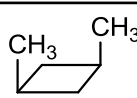
^۲ Stereoisomers



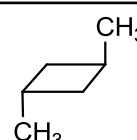
anti



gauche



cis



trans

انانتیومر^۱: ایزومرهای فضایی که بر تصویر آینه‌ای خود غیر قابل انطباق باشند. انانتیومرها دارای خواص فیزیکی یکسانی هستند و تنها در جهت چرخش نور پلاریزه با هم تفاوت دارند. انانتیومرها نور پلاریزه را به یک اندازه اما در جهت‌های مخالف منحرف می‌کنند. انانتیومرها از نظر خواص شیمیایی نیز رفتار مشابهی دارند و تنها تفاوت آنها در واکنش با واکنشگرهای فعال نوری است.



دیاستریومر^۲: به ایزومرهای فضایی که انانتیومر نباشند، دیاستریومر گفته می‌شود. این ترکیبات تصویر آینه‌ای هم نیستند. دیاستریومرها خصوصیات فیزیکی کاملاً متفاوتی دارند، بنابراین می‌توان آنها را با روش‌های معمولی مثل تقطیر جداسازی کرد. دیاستریومرها دارای خصوصیات شیمیایی مشابهی هستند ولی یکسان نیستند و با سرعت‌های متفاوتی واکنش می‌دهند. این ترکیبات در دستگاه $^1\text{H NMR}$ طیف متفاوتی دارند ولی انانتیومرها طیف $^1\text{H NMR}$ کاملاً یکسانی دارند.



خالص نوری^۳: به نمونه‌ای که تنها حاوی یکی از انانتیومر باشد خالص نوری گفته می‌شود.

غنی شده انانتیومری^۴: نمونه‌هایی که دارای مقدار اضافی از یک انانتیومر نسبت به دیگری باشند را غنی شده انانتیومری گویند.

مخلوط راسمیک^۵: نمونه‌های حاوی مقادیر مساوی از دو انانتیومر را گویند. این ترکیبات غیر فعال نوری‌اند و میزان چرخش خالص نور در آنها صفر است.

ترکیب مزو^۶: ترکیباتی هستند که بدلیل داشتن صفحه تقارن یا مرکز کایرال غیر فعال نوری‌اند.

^۱ Enantiomer

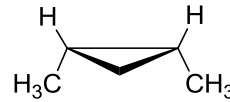
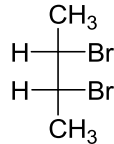
^۲ Diastereomer

^۳ Enantiomerically pure

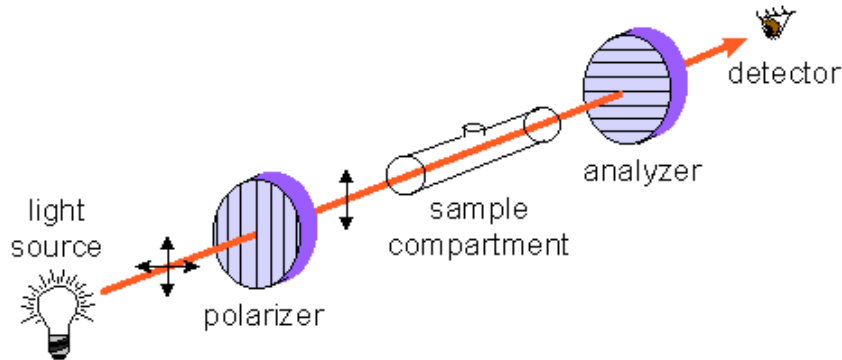
^۴ Enantiomerically enriched

^۵ Racemic mixture

^۶ Meso compound



نور پلاریزه مسطح: نور یک تابش الکترومغناطیس است که از دو بردار میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی تشکیل شده که بر یکدیگر و بر مسیر انتشار نور عموداند. در نور معمولی، نور در تمام جهات نوسان می‌کند. حال اگر آن را از یک پلاریزور مثل منشور نیکل عبور دهیم نور تنها در یک جهت نوسان می‌کند که اصطلاحاً به آن نور پلاریزه (قطبیده) مسطح گویند که به این معنی است که بردار میدان الکتریکی در یک صفحه قرار دارد.



اگر در ظرف محتوی نمونه یک مولکول غیر کایرال باشد، هیچ‌گونه برهم‌کنشی بین آن و بردار میدان الکتریکی نور پلاریزه شده اتفاق نمی‌افتد و نور بدون تغییر به مسیر حرکتش ادامه می‌دهد. برعکس اگر پرتو نور پلاریزه مسطح از یک مولکول کایرال عبور کند، برهم‌کنش میان بردار میدان الکتریکی نور با مولکول کایرال باعث چرخش نور و انحراف آن به سمت چپ یا راست خواهد شد، که به آن چرخش نوری^۱ گویند و این نمونه را فعال نوری^۲ نامند.

ایزومری که نور پلاریزه را به سمت راست بچرخاند را «راست‌گرد» و با علامت (+) نمایش می‌دهند و ایزومری که نور پلاریزه را به سمت چپ بچرخاند را «چپ‌گرد» و با علامت (-) نمایش می‌دهند.

میزان چرخش نوری را توسط دستگاهی به نام پلاریومتر که محل قرار گرفتن آن بعد از سل حاوی نمونه است اندازه‌گیری می‌کنند. چرخش مخصوص برای هر انانتیومر یک ثابت فیزیکی است. هر چه مقدار چرخش مشاهده شده به مقدار چرخش مخصوص نزدیک‌تر باشد، خلوص نوری بیشتر است. چرخش مخصوص به دما، طول موج نور تابیده شده، غلظت و حلال بستگی دارد و طبق رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t^{\circ}} = \frac{\alpha}{L.C}$$

$[a]$ = چرخش مخصوص

t = دما بر حسب درجه سانتی‌گراد

λ = طول موج نور تابیده شده (بطور معمول خط D لامپ سدیم، ۵۸۹ آنگستروم)

C = غلظت (گرم بر میلی‌لیتر)

^۱ Optical rotation

^۲ Optical active



$L =$ طول محفظه نمونه بر حسب دسی متر که معمولاً یک است (یک دسی متر ده سانتی متر است).

درصد خلوص نوری از طریق رابطه زیر تعیین می‌گردد:

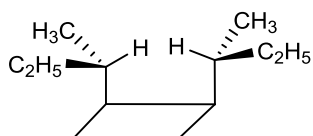
$$\text{optical purity (\%)} = \frac{\alpha_{\text{mixture of enantiomers}}}{\alpha_{\text{pure enantiomer}}} \times 100$$

مقدار درصد خلوص نوری از نظر عددی با مقدار مازاد انانتیومری که از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود برابر است.

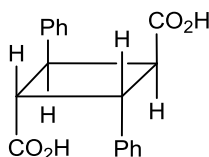
$$\text{Enantiomeric Excess (e.e.)} = \text{mole fraction of major enantiomer} - \text{mole fraction of minor enantiomer} \times 100$$

تقارن و فعالیت نوری

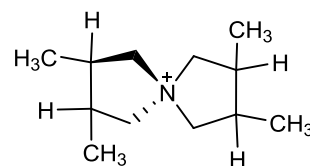
مولکول‌هایی که بر تصویر آینه‌ای خود منطبق نباشند کایرال می‌باشند. مولکول‌های کایرال فعال نوری‌اند. یکی از بهترین روش‌ها برای تعیین فعالیت نوری، استفاده از تقارن است. مولکول‌های کایرال (فعال نوری) فاقد عناصر تقارنی دوران مرکب S_n (شامل صفحه تقارن یا مرکز تقارن) هستند.



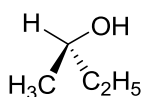
دارای صفحه تقارن - آکایرال



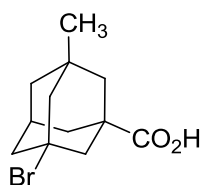
دارای مرکز تقارن - آکایرال



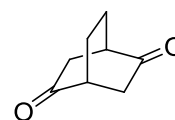
دارای عنصر تقارنی S_4 - آکایرال



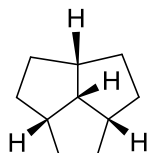
کایرال



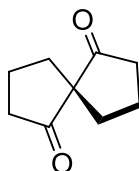
کایرال



کایرال



دارای صفحه تقارن - آکایرال



کایرال



کایرال

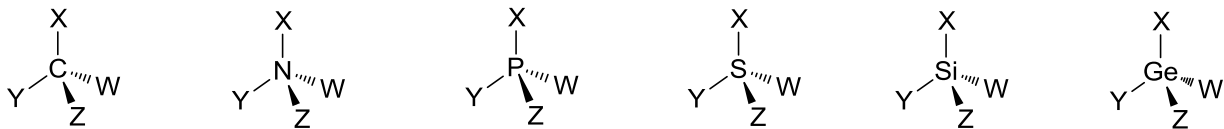
ایزومرهای فضایی را بر حسب واحدهای استروژنیک دسته بندی می‌کنند. واحدهای استروژنیک به چهار دسته تقسیم می‌شوند.

۱- مرکز کایرال^۱۲- محور کایرال^۲۳- صفحه کایرال^۳۴- هلیس^۴

به این واحدهای استرئوژنیک، عناصر کایرالیته نیز می‌گویند.

۱- مرکز کایرال

به مراکز (اتم‌هایی) گویند که اولاً چهار کئوردینه باشند یا امکان چهار کئوردینه شدن را داشته باشند و ثانیاً چهار گروه مختلف به آنها متصل باشد. کربن، نیتروژن، فسفر، گوگرد، سیلیسیم و ژرمانیم از جمله مهمترین عناصری هستند که می‌توانند با توجه به داشتن چهار استخلاف متفاوت به عنوان مرکز کایرال محسوب شوند.



بزرگترین طبقه از ترکیبات کایرال، ترکیباتی با اتم‌های کربن به عنوان مرکز کایرال‌اند.

نحوه قرار گرفتن اتم‌ها را در فضا نسبت به هم «پیکربندی»^۵ می‌گویند. برای تعیین پیکربندی ترکیبات دارای مرکز کایرال از قواعد (C.I.P) کان- اینگولد- پرلوگ^۶ استفاده می‌شود. برای تعیین پیکربندی مطابق زیر عمل می‌شود.

۱- تعیین اولویت گروه‌های متصل به مرکز کایرال بر حسب عدد جرمی

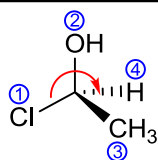
چنانچه در دو گروه، اتم متصل به مرکز کایرال یکسان باشد به سراغ اتم متصل بعدی می‌روند. همچنین پیوندهای دوگانه و سه گانه برای اینکه ساده باشند اتم‌های آنها را دو برابر یا سه برابر در نظر می‌گیرند.

در ترکیباتی نظیر سولفوکسیدها، نمک‌های سولفونیم و فسفین‌ها که دارای جفت الکترون آزاد هستند، جفت الکترون آزاد به عنوان «اتم خیالی»^۷ در نظر گرفته شده و به آن عدد اتمی صفر نسبت می‌دهند که در ترتیب اولویت‌ها به عنوان اولویت چهارم انتخاب می‌گردد.

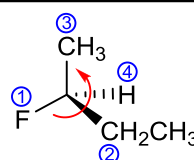
۲- مولکول به گونه‌ای تصور می‌شود که اولویت چهارم در دورترین فاصله نسبت به چشم بیننده باشد.

۳- اگر جهت چرخش از اولویت اول به سوم در جهت عقربه‌های ساعت باشد پیکربندی مرکز کایرال R (راست‌گرد) و اگر جهت چرخش از اولویت اول به سوم در خلاف جهت عقربه‌های ساعت باشد پیکربندی مرکز کایرال S (چپ‌گرد) خواهد بود. حروف R و S از کلمات یونانی Rectus و Sinister به معنای راست و چپ گرفته شده‌اند.

^۱ Chiral Center^۲ Chiral Axis^۳ Chiral Plane^۴ Helix^۵ Configuration^۶ Cahn-Ingold-Prelog^۷ Phantom atom

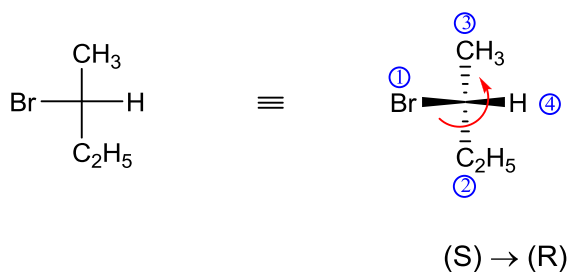


(R)



(S)

✓ اگر اولویت چهارم به چشم بیننده نزدیک باشد پیکربندی را وارونه کنید.



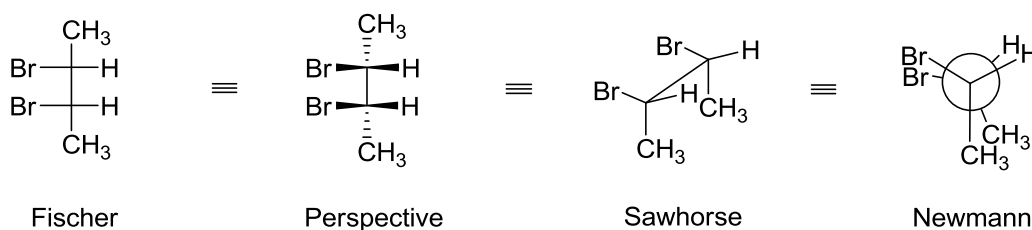
✓ مولکول‌ها را به چهار طریق می‌توان نمایش داد:

۱- نحوه نمایش فیشر

۲- نحوه نمایش نیومن

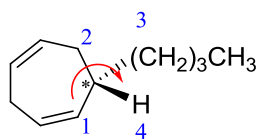
۳- نحوه نمایش perspective

۴- نحوه نمایش زین اسبی^۱

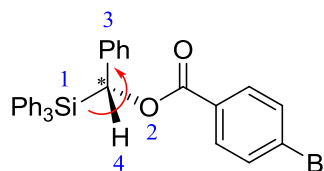


✓ تصاویر فیشر در حالت پوشیده ترسیم می‌شوند.

➤ پیکربندی هر مرکز استرئوژنیک را در مولکول‌های زیر مشخص نمایید.

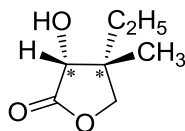


(R) → (S)

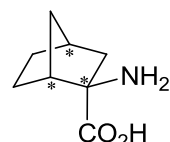


(S) → (R)

^۱ Sawhorse

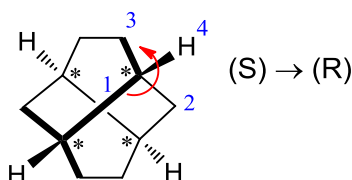


(2R,3R)



(1R,2R,3S)

✓ ممکن است در مولکول‌های دارای مرکز کایرال با مولکول‌هایی مواجه شد که از تقارن بلایی برخوردار باشند.



Twistane

گروه نقطه‌ای ترکیب توپستان D_4 است. در این مولکول چهار مرکز کایرال وجود دارد، که با یک محور C_2 قابل تبدیل به هم‌اند. بنابراین اگر پیکربندی یکی از مراکز تعیین گردد بقیه نیز همان پیکربندی را خواهند داشت، پس پیکربندی هر چهار مرکز کایرال R می‌باشد (R,R,R,R).

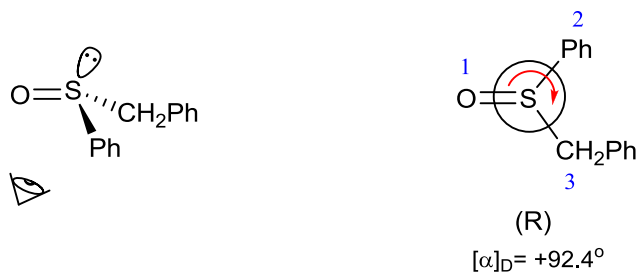
علاوه بر اتم‌های کربن نامتقارن، چند نوع مرکز فضایی مهم دیگر وجود دارد که عبارتند از:

➔ مرکز فضایی گوگرد

ترکیبات کایرال فراوانی وجود دارد که در آنها گوگرد به عنوان مرکز کایرال می‌باشد که مهمترین آنها عبارتند از:

الف) سولفوکسیدها

سولفوکسیدهای دارای سه استخلاف متفاوت بر روی اتم گوگرد، مسطح نیستند و دارای ساختار هرمی می‌باشند و با توجه به اینکه در دمای اتاق پیکربندی خود را حفظ می‌کنند، از خود فعالیت نوری نشان خواهند داد. در این ترکیبات اکسیژن و جفت الکترون آزاد نقش استخلاف‌ها را بازی می‌کنند.

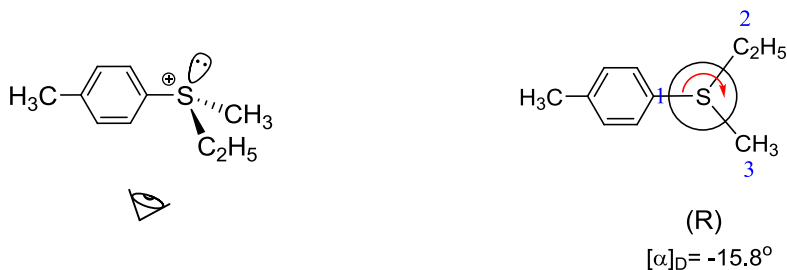


(R)

 $[\alpha]_D = +92.4^\circ$

ب) نمک‌های سولفونیم

نمک‌های سولفونیم دارای سه لیگاند متفاوت، کایرال بوده و از خود فعالیت نوری نشان می‌دهند.

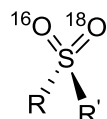


ج) سولفون‌ها و معادل‌های آنها

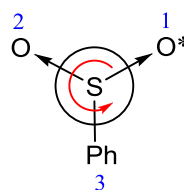
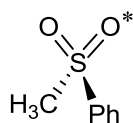
در سولفون‌ها، گوگرد به صورت چهاروجهی پیوند ایجاد می‌کند و با توجه به اینکه در سولفون‌ها دو گروه مشابه اکسیژن وجود دارد مولکول نمی‌تواند خصلت کایرالیته داشته باشد، ولی زمانی که یکی از اکسیژن‌ها ایزوتوپ دیگری از اتم اکسیژن شود (مانند ایزوتوپ ^{18}O) باشد مولکول نامتقارن شده و در نتیجه مولکول کایرال است از فعالیت نوری برخوردار خواهد بود.



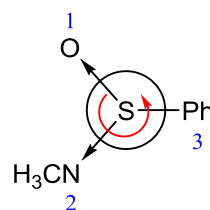
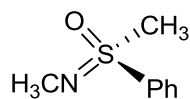
achiral



chiral



(S)



(S)

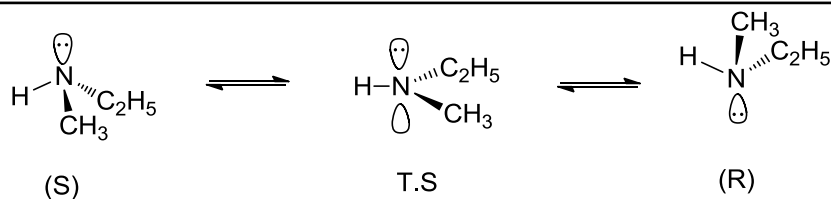
$$[\alpha]_D = +172.4^\circ$$

➤ مرکز فضایی نیتروژن

ترکیبات کایرال فراوانی وجود دارند که در آنها اتم نیتروژن به عنوان مرکز کایرال حضور دارد.

الف) آمین‌ها

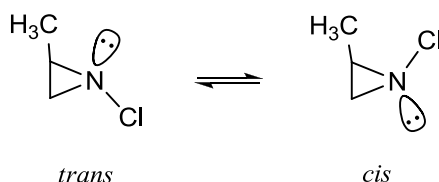
آمین‌های دارای استخلاف متفاوت کایرال‌اند، اما پیکربندی آنها بدلیل وارونگی بسیار سریع (اثر چتری شدن) دائماً عوض می‌شود و فعالیت نوری خود را از دست می‌دهند (راسمیک می‌شوند). در فرآیند وارونگی مولکول از حالت گذار مسطح و با هیبریداسیون sp^2 عبور می‌کند.



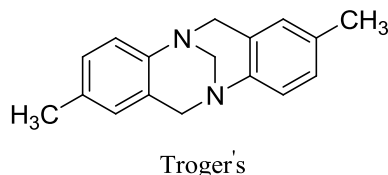
برای اینکه یک مولکول کایرال باشد، باید سد انرژی بیش از ۲۵ کیلوکالری بر مول باشد در این صورت امکان تفکیک انانتیومرها در دمای اتاق وجود دارد.

در آمین‌ها در صورت وجود دو شرط زیر وارونگی از بین رفته و می‌توانند کایرال باشند:

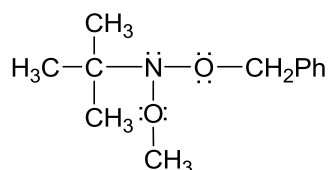
۱- نیتروژن در یک حلقه سه‌عضوی (آزیریدین) باشد. در این صورت آمین مورد نظر نمی‌تواند در حالت گذار وارونگی نیتروژن، به هیبرید sp^2 دست یابد. چرا که در حلقه سه‌عضوی زاویه پیوندی نزدیک ۶۰ درجه بوده و برای رسیدن به حالت گذار با زاویه پیوندی ۱۲۰ درجه، بایستی متحمل انحراف زاویه‌ای و فشار زیادی گردد.



در باز ترورگرز بدلیل قرار گرفتن اتم نیتروژن در سر پل، وارونگی نیتروژن بدلیل عدم تشکیل حالت گذار مسطح در سر پل رخ نمی‌دهد و در نتیجه کایرال و فعال نوری است.

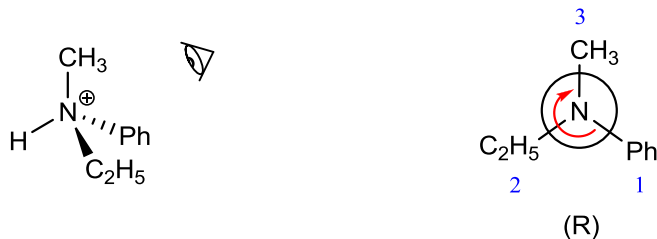


۲- نیتروژن در کنار اتمی باشد که جفت الکترون ناپیوندی دارد. به عنوان مثال در ترکیب زیر بدلیل دافعه جفت الکترون‌های موجود در اتم‌های اکسیژن و جفت الکترون اتم نیتروژن امکان وارونگی کاهش می‌یابد.



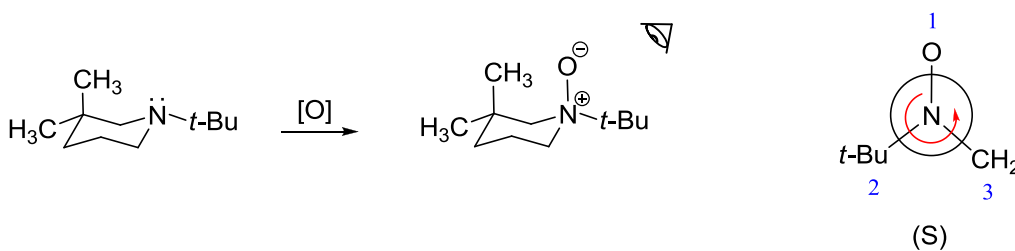
ب) نمک‌های چهارتایی آمونیم

نمک‌های چهارتایی آمونیم که به چهار لیگاند متفاوت متصل باشند دارای فعالیت نوری هستند و به صورت ایزومرهای نوری قابل جداسازی کاربرد دارند. در این ترکیبات چون جفت الکترون آزاد نیتروژن وجود ندارد، وارونگی پیکربندی اتفاق نمی‌افتد.



ج) آمین اکسیدها

آمین اکسیدهایی که به لیگندهای متفاوت متصل باشند نیز کایرال هستند و بر طبق قواعد کان-اینگولد-پرلوگ تعیین پیکربندی می شوند.

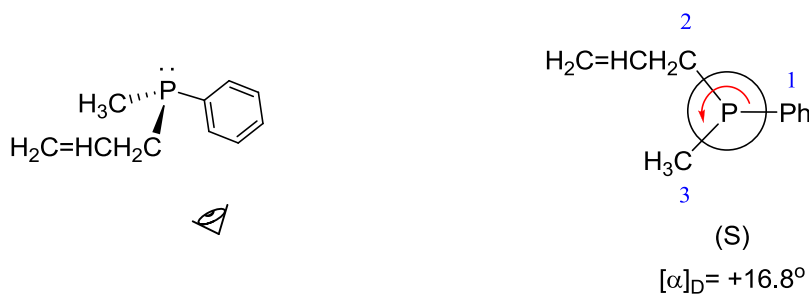


➔ مرکز فضایی فسفر

انرژی فعالسازی برای وارونگی در فسفرها بسیار بیشتر از آنالوگهای نیتروژنی است، بنابراین دردمای اتاق بسیاری از فسفین‌های فعال نوری را می توان تهیه نمود.

الف) فسفین‌ها

فسفین‌های متصل به سه لیگاند متفاوت دارای ساختار هرمی بوده و کایرال‌اند بنابراین از خود فعالیت نوری نشان می‌دهند. فسفین‌ها نیز مشابه نمک‌های سولفونیم دارای یک جفت الکترون غیر پیوندی است.



ب) نمک‌های چهارتایی فسفونیم

نمک‌های چهارتایی فسفونیم نیز در صورتی که دارای چهار استخلاف متفاوت باشند کایرال بوده و فعال نوری اند.



ج) فسفین اکسیدها

فسفین اکسیدهای متصل به لیگاندهای متفاوت هم به صورت ایزومرهای فعال نوری قابل جداسازی اند.



پیکربندی واحدهای استروژنیک به دو طریق تعیین می شود.

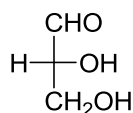
۱- کانفیگوراسیون مطلق^۱

همان سیستم تعیین پیکربندی به روش کان-اینگولد-پرلوگ (S,R)

۲- کانفیگوراسیون نسبی^۲

سیستم قدیمی تعیین پیکربندی به روش فیشر (L,D)

این سیستم تعیین پیکربندی اولین سیستمی بود که برای تعیین پیکربندی مورد استفاده قرار گرفت و ریشه تاریخی دارد و تنها محدود به کربوهیدراتها، آمینواسیدها و مولکولهای زیستی است و نخستین بار توسط فیشر برای تعیین پیکربندی گلسیرآلدهید به کار برده شد.



(+) Glyceraldehyde

فیشر مشاهده کرد که گلسیرآلدهید نور را به سمت راست می چرخاند (+)، بنابراین از نماد D به معنای راست گرد^۳ برای تعیین پیکربندی آن استفاده نمود. بنابراین تصمیم گرفتند سایر هیدروکربن‌ها را نیز بر اساس این مبنا تعیین پیکربندی کنند.

^۱ Absolute Configuration

^۲ Relative Configuration

^۳ Dextro

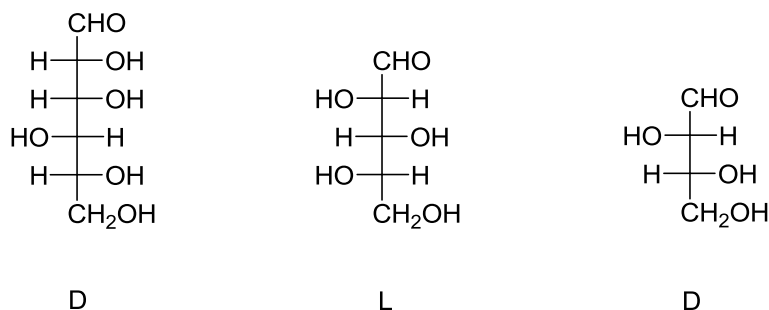


چون در گلیسیرآلدهید گروه OH در سمت راست قرار دارد و پیکربندی D گرفت، آن را مبنا قرار دادند و سایر هیدروکربن‌هایی را که در پایین‌ترین مرکز کایرال گروه OH در سمت راست است را به صورت D تعیین پیکربندی کردند. در مورد گلیسیرآلدهید D بودن و راست گرد بودن تصادفی بود.

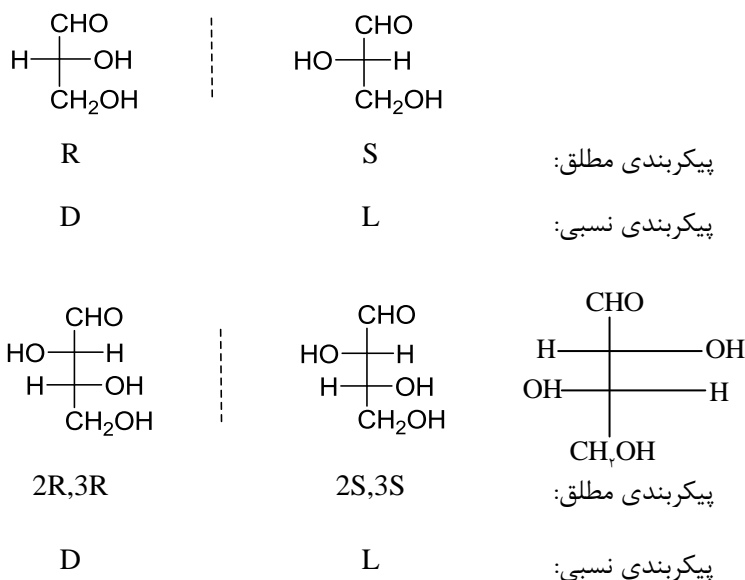
به هیچ عنوان D و L بودن (و نیز R و S بودن) به معنی راست‌گرد یا چپ‌گرد بودن نیست چرا که هیدروکربن‌های فراوانی وجود دارند که D هستند اما چپ‌گرد می‌باشند.

تعیین پیکربندی نسبی D و L:

برای تعیین پیکربندی نسبی کربوهیدرات‌ها، ساختار کربوهیدرات باید طوری رسم شود که کربن با عدد اکسایش بالا (کتونی یا آلدهیدی) در بالاترین موقعیت و کربن با عدد اکسایش پائین در پائین‌ترین موقعیت قرار گیرد. در این صورت اگر در پائین‌ترین مرکز کایرال، گروه OH در سمت راست باشد، پیکربندی D خواهد بود و اگر در پائین‌ترین مرکز کایرال گروه OH در سمت چپ باشد، پیکربندی L خواهد بود.

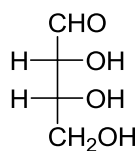


کربوهیدرات‌های زیر را براساس سیستم پیکربندی نسبی و مطلق تعیین پیکربندی نمائید.

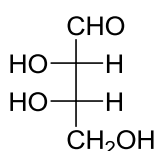


قندهای اریتر و^۱ و ترئو^۲

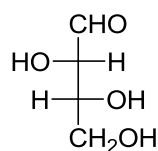
برای مشخص کردن پیکربندی نسبی قندها همچنین از دو اصطلاح اریتر و ترئو استفاده می شود. هر چند عمدتاً برای قندهایی است که شامل دو مرکز کایرال مجاورند اما برای سایر قندها و ترکیبات نیز قابل تعمیم است. این نامها از نام دو قند اریتر و ترئوز گرفته شده‌اند.



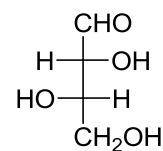
D-erythrose



L-erythrose



D-threose



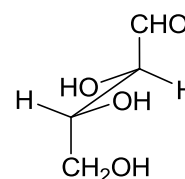
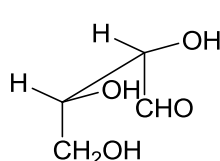
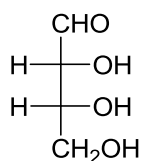
L-threose

اریتر و ایزومری است که در آن گروه‌های یکسان:

۱- در فرم فیشر (صلیبی) در یک سمت قرار دارند.

۲- در حالت پوشیده، همدیگر را می‌پوشانند (دو گروه یکسان نسبت به سین هستند).

۳- در حالت نپوشیده، نسبت به هم آنتی هستند.

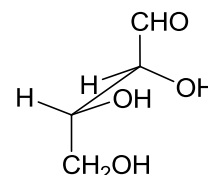
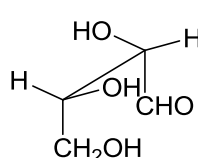
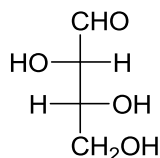


ترئو ایزومری است که در آن گروه‌های یکسان:

۱- در فرم فیشر در دو سمت مخالف هم قرار دارند.

۲- در حالت پوشیده، نسبت به آنتی‌اند.

۳- در حالت نپوشیده، نسبت به هم سین هستند.



آمینواسیدها نیز همچون کربوهیدرات به صورت نسبی تعیین پیکربندی می‌شوند. در آمینو اسیدها اگر گروه آمینو در سمت راست باشد پیکربندی D و اگر در سمت چپ باشد پیکربندی L خواهد بود. آمینواسیدهای طبیعی فقط به فرم L وجود دارند.

^۱ Erythro

^۲ Threo



از زمانی که کان-اینگولد-پرلوگ سیستم تعیین پیکربندی مطلق R و S را مطرح کردند، سیستم تعیین پیکربندی نسبی D و L اهمیت خود را از دست داد. اما به دلیل ریشه تاریخی همچنان در مورد کربوهیدرات ها و آمینواسیدها از سیستم تعیین پیکربندی نسبی استفاده می شود.

۲- محور کایرال

دومین عنصر کایرالیته محور کایرال است. از آنجائیکه کایرالیته به وسیله توپولوژی کلی مولکول تعیین می گردد، مولکول های فراوانی وجود دارند که کایرال اند اما دارای مرکز کایرال نیستند. تعداد زیادی از این مولکول ها دارای محور کایرال اند و برای تعیین پیکربندی آنها به طریقی که بیان خواهد شد، عمل می شود. از جمله مهمترین ترکیباتی که در گروه ترکیبات کایرال دارای محور کایرال قرار می گیرند عبارتند از:

الف) بی فنیل ها

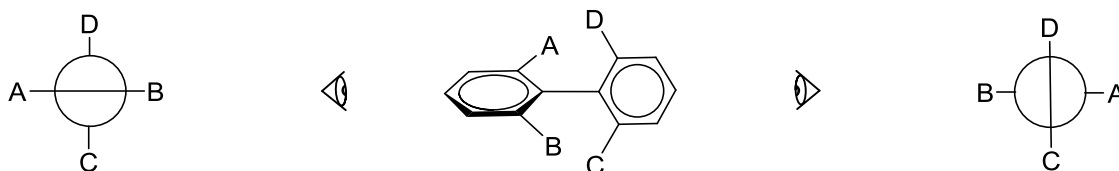
در بی فنیل ها بدلیل ممانعت فضایی گروه ها در موقعیت های اورتو دو حلقه نسبت به هم عموداند. بی فنیل هایی که دارای حداقل دو استخلاف متفاوت در موقعیت اورتو هستند، کایرال اند و از خود فعالیت نوری نشان می دهند. قرار گرفتن استخلاف در موقعیت های اورتو باعث می شود چرخش دو حلقه حول پیوند ساده دشوار شود (انرژی فعال سازی برای چرخش افزایش یابد).

برای تعیین پیکربندی بی فنیل ها در راستای پیوند ساده بی فنیل به آن نگاه می کنند. در این ترکیبات چون دو حلقه نسبت به هم عموداند، هر طوری به ترکیب نگاه شود، چهار استخلاف اورتو را به صورت صلیب دیده خواهد شد. با توجه به این که در بی فنیل ها هر چهار استخلاف روی یک کربن نیستند، اولویت بندی به طور جداگانه انجام می شود.

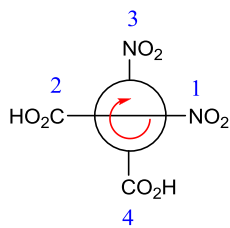
۱- گروه هایی را که به چشم بیننده نزدیک ترند از اولویت بالاتری نسبت به گروه هایی که دور از چشم بیننده قرار دارند برخوردارند.

۲- بین خود آن گروه ها هم، گروهی که عدد جرمی بالاتری دارد از اولویت بالاتری برخوردار خواهد بود.

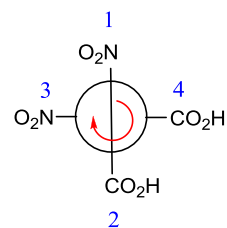
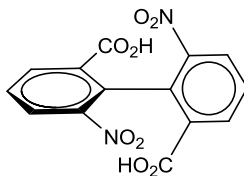
۳- اگر جهت چرخش از اولویت اول به سوم در جهت عقربه های ساعت باشد پیکربندی R و اگر در خلاف جهت عقربه های ساعت باشد پیکربندی S خواهد بود.



نکته: در تعیین پیکربندی به صورت محوری نیاز نیست گروه ۴ دور از چشم باشد.

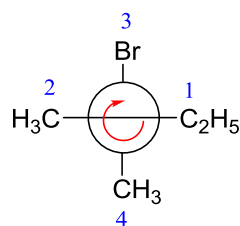
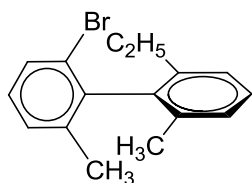


(R)

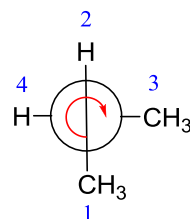
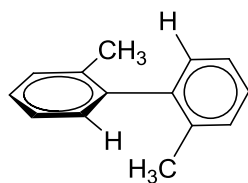


(R)

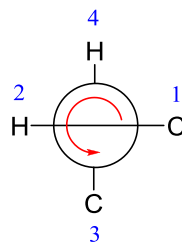
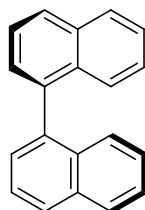
از هر سمت که به مولکول نگاه شود تفاوتی در پیکربندی ایجاد نخواهد شد. همچنین چون چهار گروه روی یک مرکز نیستند دور یا نزدیک بودن اولویت چهارم در اینجا اهمیتی ندارد.



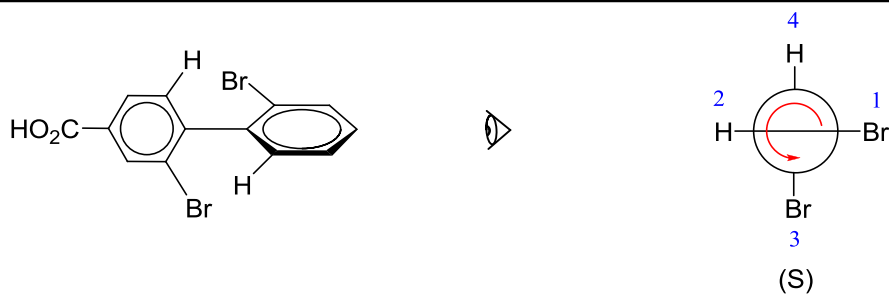
(R)



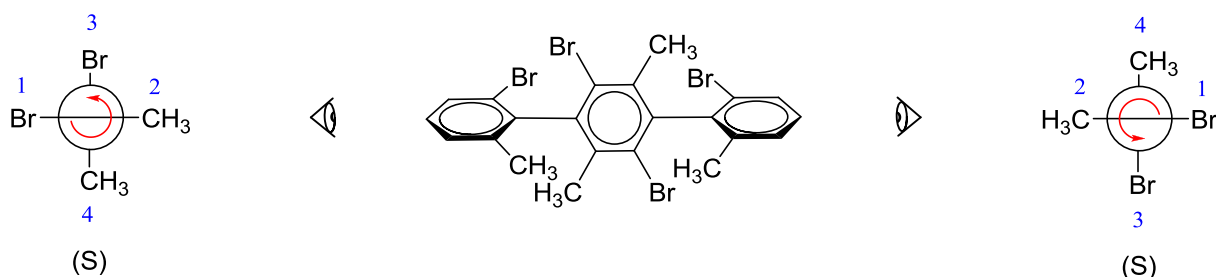
(R)



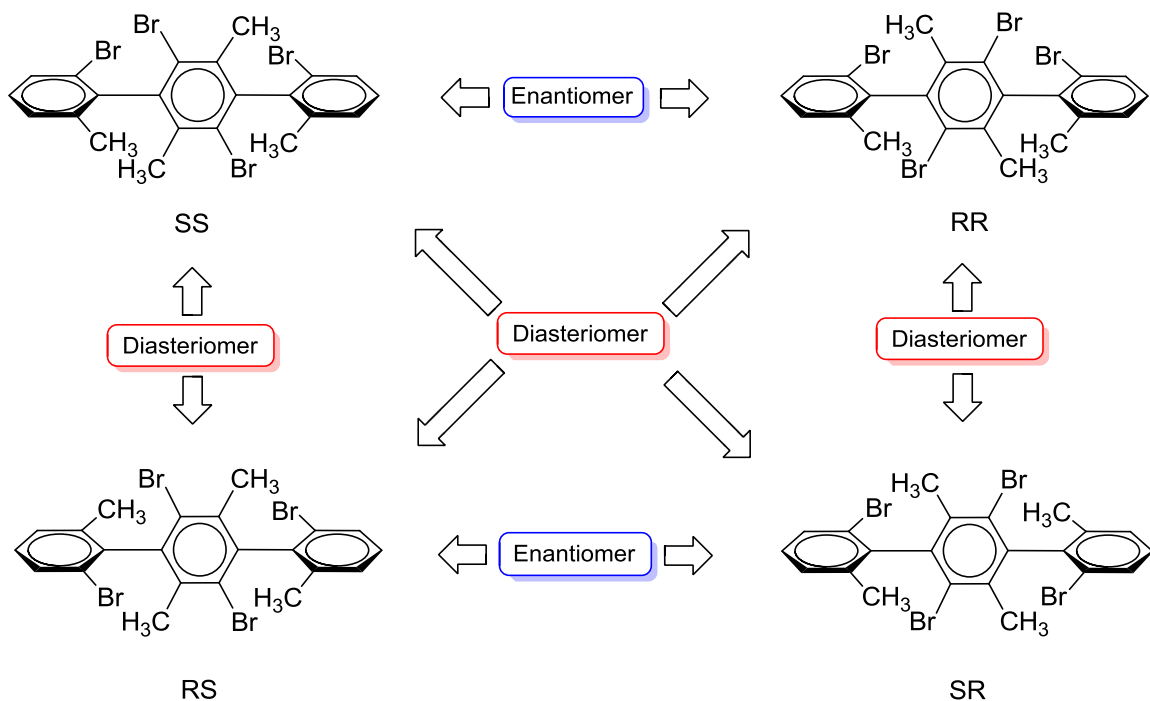
(S)



تری فنیل‌هایی که در موقعیت اورتو دارای استخلاف‌های متفاوت باشند از خصلت کایرالیته برخوردار بوده و همچون بی‌فنیل‌ها تعیین پیکربندی می‌شوند. در تری فنیل زیر در راستای هر پیوند بی‌فنیلی بطور جداگانه کایرالیته محوری وجود دارد که بطور جداگانه بایستی تعیین پیکربندی شوند.

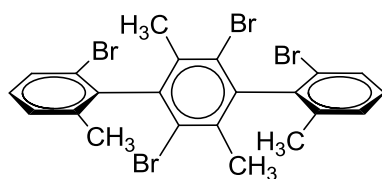


بنابراین پیکربندی تری فنیل فوق SS خواهد بود. از آنجائیکه دو واحد استروژنیک محور کایرال در این ترکیب وجود دارد بنابراین سه ایزومر فضایی دیگر نیز وجود خواهد داشت.

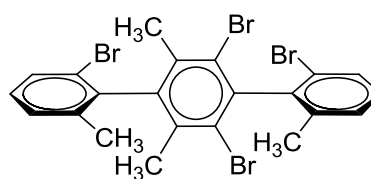




ارتباط بین دو مولکول زیر چیست؟



A

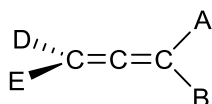


B

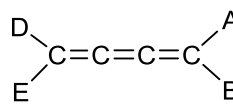
ایزومر ساختاری همدیگرند. ترکیب A کایرال است و از کایرالیته محوری برخوردار است اما ترکیب B چون استخلاف‌های موقعیت اورتو حلقه میانی یکسان هستند دارای صفحه تقارن بوده و آکایرال می‌باشد.

ب) آلن‌ها

آلن‌ها ترکیباتی با پیوندهای دوگانه متوالی بوده که تعداد این پیوندهای دوگانه می‌تواند زوج یا فرد باشد. همچنین در آلن‌ها پیوندهای دوگانه نسبت به عمودند، به طوری که آلن‌های با تعداد پیوند دوگانه زوج در صورت داشتن استخلاف‌های متفاوت روی کربن‌های انتهایی به دلیل نداشتن صفحه تقارن کایرال خواهند بود، اما آلن‌های دارای تعداد پیوندهای دوگانه فرد بدلیل داشتن صفحه تقارن از خصلت کایرالیته برخوردار نخواهند بود.



آلن دارای دو پیوند دوگانه



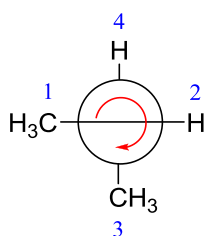
آلن دارای سه پیوند دوگانه

آلن‌های با تعداد پیوند دوگانه زوج در صورت داشتن استخلاف‌های متفاوت روی کربن‌های انتهایی کایرال هستند و بر طبق بی‌فنیل‌ها تعیین پیکربندی خواهند شد. برای تعیین پیکربندی آنها در راستای پیوندهای دوگانه به ترکیب نگاه می‌شود، بطوریکه استخلاف‌های روی کربن‌های انتهایی بصورت صلیب دیده شود. در این صورت:

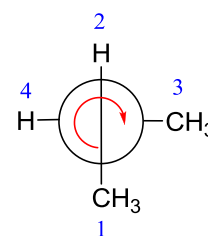
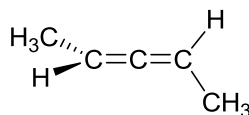
۱- گروه‌هایی که به چشم بیننده نزدیک‌ترند مقدم بر گروه‌هایی هستند که از چشم بیننده دورترند.

۲- بین آن گروه‌ها نیز گروهی که عدد جرمی بالاتری دارد از اولویت بالاتری برخوردار خواهد بود.

۳- اگر جهت چرخش از اولویت اول به سوم در جهت عقربه‌های ساعت باشد پیکربندی R و اگر در خلاف جهت عقربه‌های ساعت باشد پیکربندی S خواهد بود.

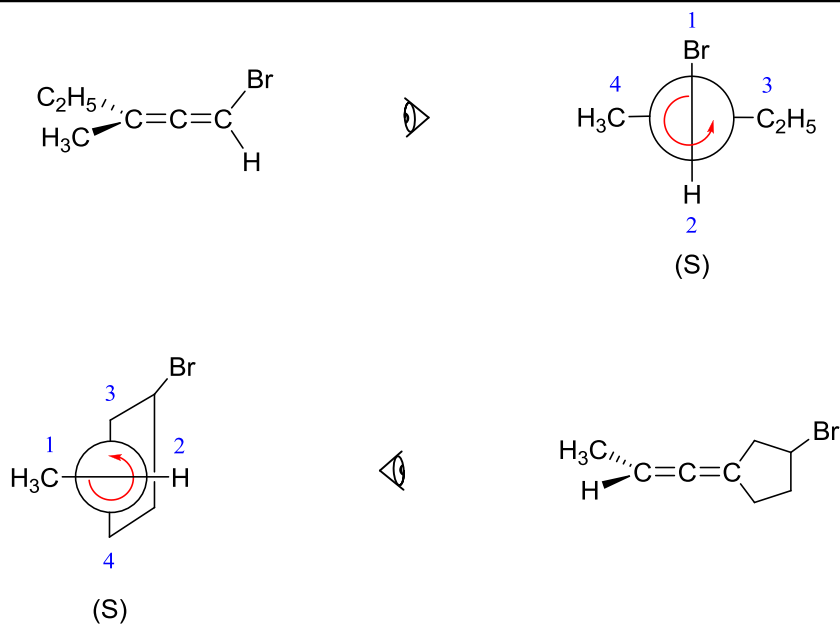


(R)

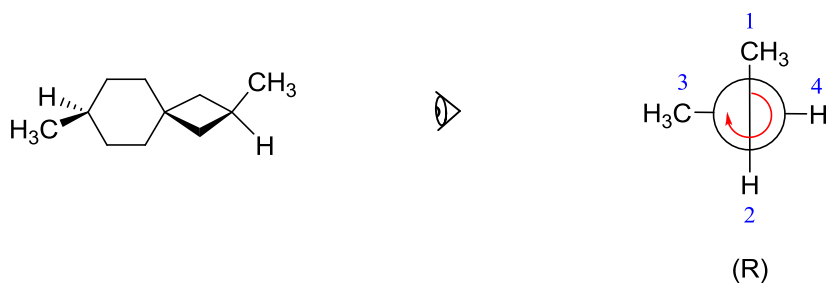
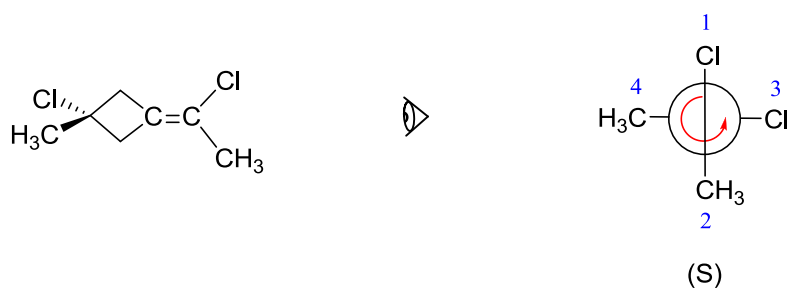


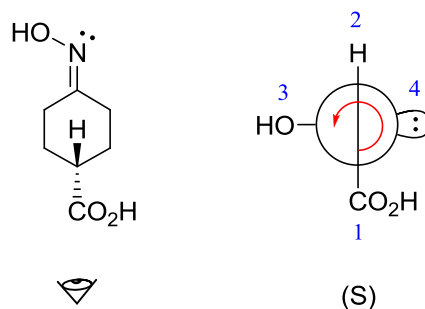
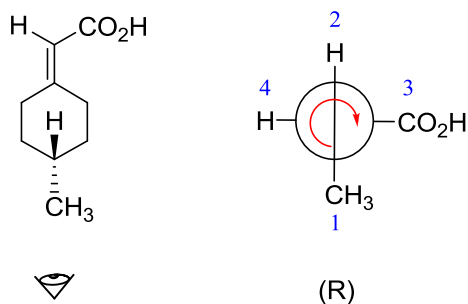
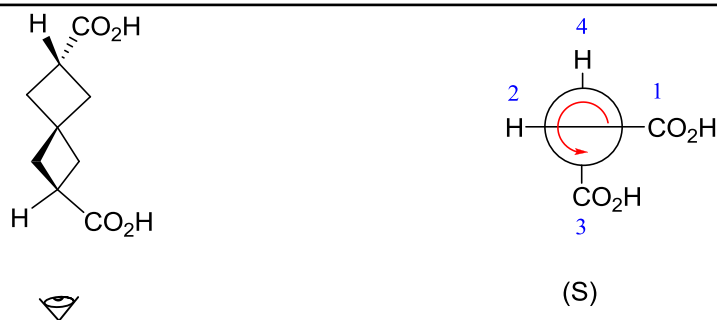
(R)

همچون بی‌فنیل‌ها در اینجا نیز از هر سمت که به مولکول نگاه شود تفاوتی در پیکربندی ایجاد نخواهد شد. همچنین چون چهار گروه روی یک مرکز نیستند دور یا نزدیک بودن اولویت چهارم اهمیتی ندارد.

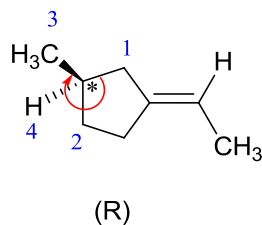


اگر به جای هر یک از پیوندهای دوگانه آلن، یک حلقه با تعداد زوج اتم (عمدتاً حلقه‌های چهار و شش عضوی) قرار گیرد، جزء مشتقات آلن محسوب شده و دقیقاً مثل آلن‌ها تعیین پیکربندی می‌شوند.



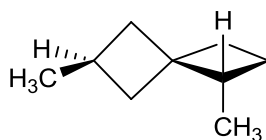


فقط حلقه‌های با تعداد اتم زوج جزء آلن‌ها محسوب می‌شوند و بر طبق آلن‌ها تعیین پیکربندی می‌شوند. در مورد حلقه‌های با تعداد اتم فرد، مرکز کایرال وجود دارد و جزء مولکول‌های دارای مرکز کایرال دسته‌بندی شده و بر اساس آنها تعیین پیکربندی خواهند شد.

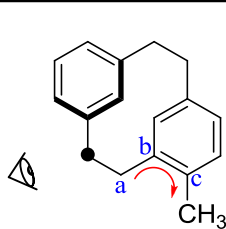


در مورد اندازه حلقه‌های با تعداد اتم زوج نیز عمدتاً از حلقه‌های شش عضوی و گاهی نیز چهار عضوی استفاده می‌شود و سایر حلقه‌ها عمدتاً توسعه پیدا نکردند، چون پیوندهای دوگانه آگرو ناپایدارند و سریعاً پلیمریزه می‌شوند، بنابراین عمدتاً حلقه‌های شش عضوی که پایدارند و تهیه آنها راحت‌تر است مورد بحث می‌باشد.

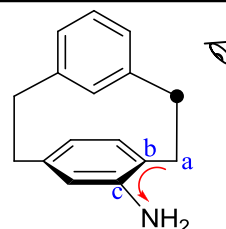
➤ ایزومرهای فضایی ترکیب زیر را ترسیم نموده و پیکربندی آنها را تعیین کنید.



در ترکیب فوق چون استخلاف‌ها روی کربن‌های انتهایی نیستند جزء مشتقات آلن‌ها محسوب نمی‌شود و بر طبق آنها تعیین پیکربندی نخواهد شد. این ترکیب چون دارای مرکز کایرال است بر طبق مولکول‌های دارای مرکز کایرال تعیین پیکربندی می‌شود. بنابراین یک انانتیومر هم خواهد داشت.

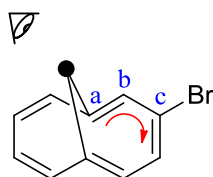


(R)-meta-cyclophane

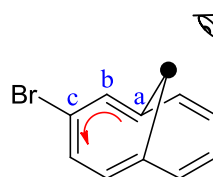


(S)-meta-para-cyclophane

آنولن به ترکیب تک حلقوی دارای پیوندهای دوگانه متوالی اطلاق می‌شود. اتم راهبر در آنولن‌های پل‌دار عمدتاً اتم روی پل است.

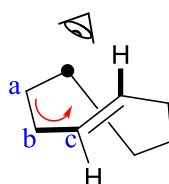


(R)



(S)

در ترانس سیکلواکتن‌ها استخلاف‌های روی پیوند دوگانه را بعنوان استخلاف نامتقارن در نظر می‌گیرند. چون اتم راهبر از پشت به استخلاف نامتقارن می‌نگرد بنابراین بایستی پیکربندی را معکوس نمود تا پیکربندی واقعی تعیین گردد.



(S) → (R)

۴- هلیس

مولکول‌هایی در این دسته قرار می‌گیرند که هیچ یک از عناصر کایرال‌یته مرکز کایرال، محور کایرال و صفحه کایرال را شامل نشوند اما کایرال می‌باشند. در این ترکیبات یک پیچش مشاهده می‌شود که همین پیچش باعث از بین رفتن عناصر تقارنی و در نتیجه کایرال شدن مولکول می‌شود. تعیین پیکربندی این دسته از ترکیبات براساس جهت پیچش است.

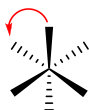
✓ اگر جهت پیچش مولکول در جهت عقربه‌های ساعت باشد، مولکول دارای هلیسیته مثبت است و دارای پیکربندی P خواهد بود.^۱

✓ اگر جهت پیچش مولکول در خلاف جهت عقربه‌های ساعت باشد، مولکول دارای هلیسیته منفی است و دارای پیکربندی M خواهد بود.^۲

✓ طبق قرارداد جهت پیچش از گروهی که در سمت «جلو» است به سمت گروهی که در «پشت» قرار دارد تعیین می‌شود.

^۱ Plus Helicity

^۲ Minus Helicity

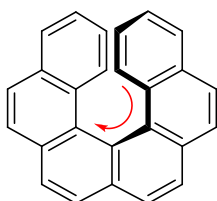


M

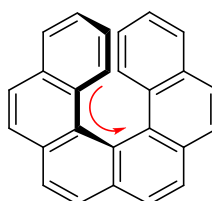


P

هگزا هلیسن بدلیل دافعه بین هیدروژن‌ها از حالت مسطح خارج شده و دارای یک پیچش در ساختار خود شده است. هگزا هلیسن بصورت دو ایزومر نوری قابل جداسازی وجود دارد. جهت پیچش ایجاد شده تعیین‌کننده پیکربندی آن است.

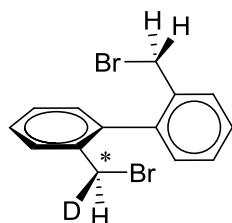


P

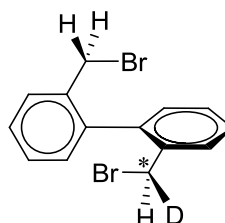


M

ممکن است در یک مولکول دو واحد استرئوژنیک متفاوت وجود داشته باشند، که در این صورت قطعاً یکی از آنها مرکز کایرال است و طبق قرارداد همواره در نوشتن پیکربندی مرکز کایرال مقدم بر سایر عناصر کایرالیته است. بعنوان مثال در ترکیب زیر هم مرکز کایرال و هم محور کایرال وجود دارد. ابتدا پیکربندی مرکز و سپس محور کایرال نوشته می‌شود.



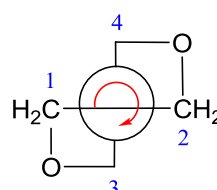
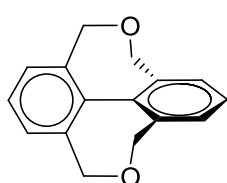
S,R



R,S

رفتار مولکولی را که دارای دو واحد استرئوژنیک متفاوت است درست مانند رفتار مولکولی است که دارای دو واحد استرئوژنیک یکسان می‌باشد.

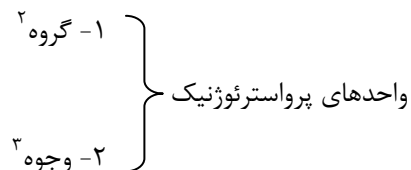
تعیین پیکربندی برای برخی از بی‌فنیل‌ها (بی‌فنیل‌های پل‌دار) نظیر ترکیب زیر دشوار است و برای تعیین پیکربندی آنها همچون اسپیروها به اختیار یکی از استخلاف‌ها را اولویت شماره ۱ و دیگری را اولویت شماره ۲ در نظر می‌گیرند. سپس گروهی را که به اولویت شماره ۱ متصل است را اولویت شماره ۳ و گروهی را که به اولویت شماره ۲ متصل است را اولویت شماره ۴ در نظر می‌گیرند.



(R)

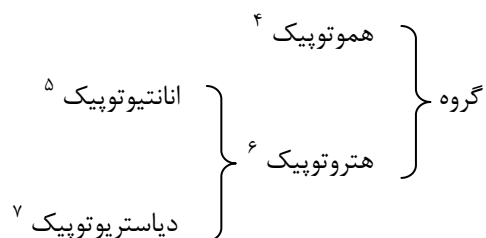
روابط پیش کایرال^۱

واحدهای پرواسترئوژنیک به دسته کلی تقسیم می‌شوند.



۱- گروه

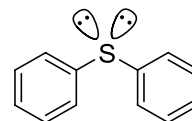
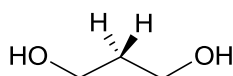
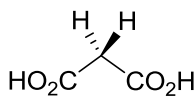
در گروه آن چیزی که می‌تواند خیلی مهم باشد، وضعیت دو گروه (اتم یا مجموعه‌ای از اتم‌ها) در مولکول نسبت به یکدیگر است.



گروه‌های هموتوپیک با یک محور تقارنی C_2 به هم تبدیل می‌شوند. گروه‌های هموتوپیک در دستگاه $^1\text{H NMR}$ به صورت یکتایی^۸ ظاهر می‌شوند. و فاقد مرکز پیش کایرال می‌باشد.



Homotopic Ligands



^۱ Prochiral relationship

^۲ Group

^۳ Faces

^۴ Homotopic

^۵ Enantiotopic

^۶ Heterotopic

^۷ Diastereotopic

^۸ Singlet