



અવકાશ વિન્યાસ રાસાયણશાસ્ત્ર



Dr. Umesh P. Tarpada

(Ph.D., NET, SLET, GATE, GPSC, **State Awarded** & LLB Running,)
Assistant Professor in Chemistry

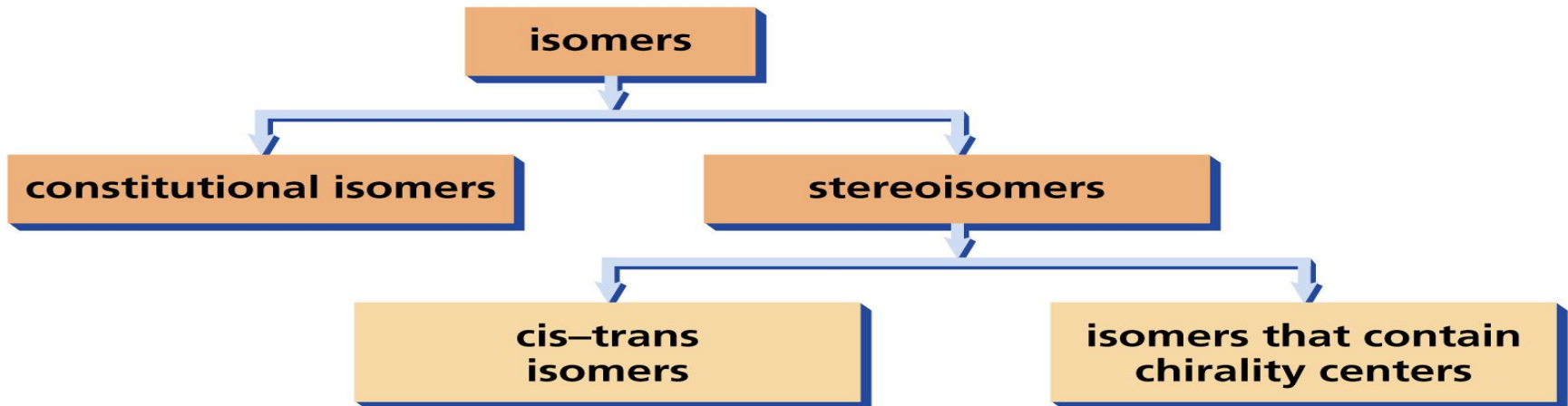
Government Science College
Gandhinagar-382016, Gujarat.

M. 99259 33678

Email: umeshtarpada@gmail.com

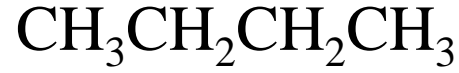
स्टीरियोकेमिस्ट्री (Stereochemistry)

1. સમઘટકો (Isomerism) : જુદા જુદા સયોજનો કે જેમના અણુસૂત્ર (Molecular Formula) સમાન હોય પરંતુ ભૌતિક અને રસાયણિક ગુણધર્મો જુદા હોય તેવા સયોજનોને એક-બીજાના સમઘટકો (Isomers) કહે છે.

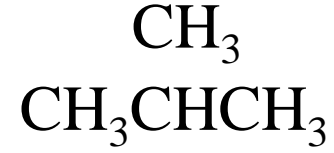


a) બંધારણીય સમઘટકો (Structural Isomerism) : સમાન અણુસૂત્ર ધરાવતા સંયોજનો કે જેમના બંધારણીય સૂત્ર જુદા જુદા હોય તેમને એક-બીજાના બંધારણીય સમઘટકો કહે છે.

eg. C_4H_{10}

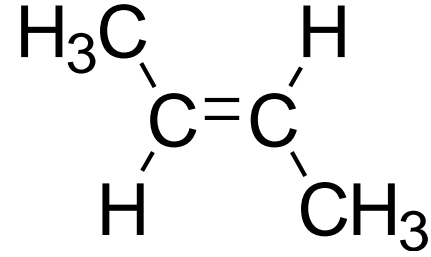
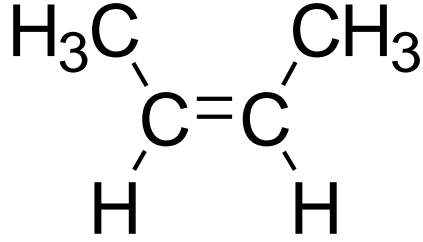


n-બ્યુટેન



આઈસો-બ્યુટેન

b) અવકાશીય સમઘટકો(Stereoisomerism): સમાન બંધ જોડાણ હોય પરંતુ અવકાશમાં ગોઠવણી જુદી જુદી હોય તેવા સમઘટકોને અવકાશીય સમઘટકો કહે છે.



- **પ્રતિબિંબીઓ(Enantiomers):** એક બીજા પર બંધ બેસતા ન હોય તેવા અવકાશીય સમઘટકોની જોડ કે જે પ્રકાશ ક્રિયાશીલતાનાં ગુણધર્મથી અલગ પડતા હોય તેવા અવકાશીય સમઘટકોને પ્રતિબિંબીઓ કહે છે.

- **દ્રીવીન્યાસકારી સમઘટકો (Diastereomers):** પ્રતિબિંબકારી સબંધ ધરાવતા ન હોય તેવા જુદા જુદા ભૌતિક ગુણધર્મ ધરાવતા અવકાશીય સમઘટકોને દ્રીવીન્યાસકારી સમઘટકો

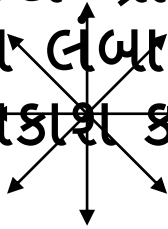
અસમ કેન્દ્ર (Chiral Centre) : ચાર જુદી જુદી સંયોજકતા ધરાવતો sp^3 સંકૃત કાર્બનને અસમ કેન્દ્ર કહે છે.

પ્રકાશ ક્રિયાશીલતા (Optical Activity): ધ્રુવિયભુત સમતલીય પ્રકાશના સમતલનાં કોણાવર્તન કરવાની ક્ષમતા ને પ્રકાશ ક્રિયાશીલતા કહે છે.

(1815 by Biot)

કીરાલ સંયોજન (Chiral Compounds): જે સંયોજન પ્રકાશ ક્રિયાશીલતાનો ગુણધર્મ ધરાવે તેને પ્રકાશ ક્રિયાશીલ સંયોજન કહે છે.

ધ્રુવિયભુત સમતલીય પ્રકાશ (Plane Polarised Light): બહુરંગી પ્રકાશને નિકલ પ્રીઝમમાથી પસાર કરતા નિર્ગમન પામતો પ્રકાશ એક જ તરંગ લંબાઈ ધરાવે છે આવા એક રંગી પ્રકાશને ધ્રુવિયભુત સમતલીય પ્રકાશ કહે છે.



બીનધ્રુવિય પ્રકાશ



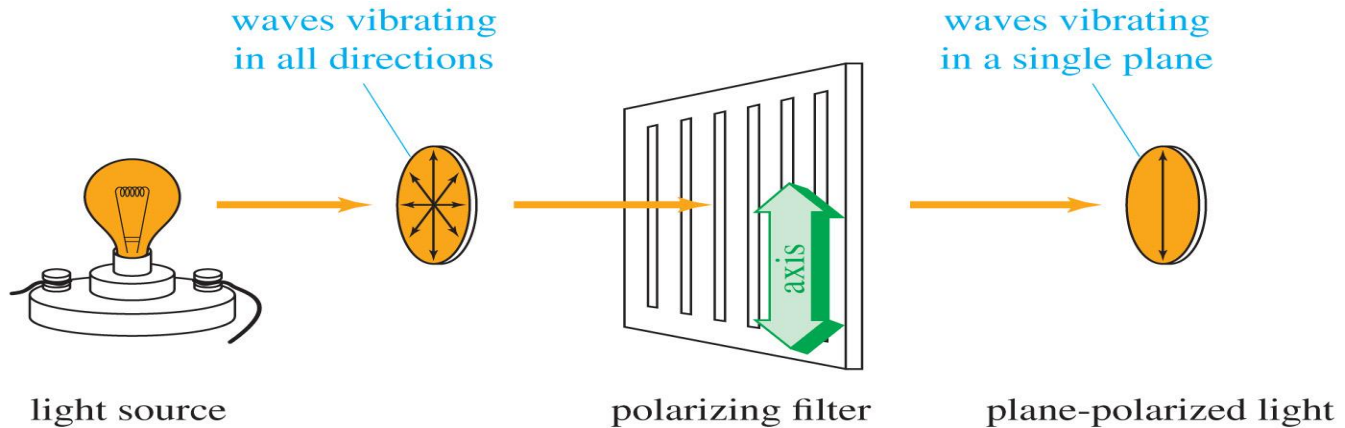
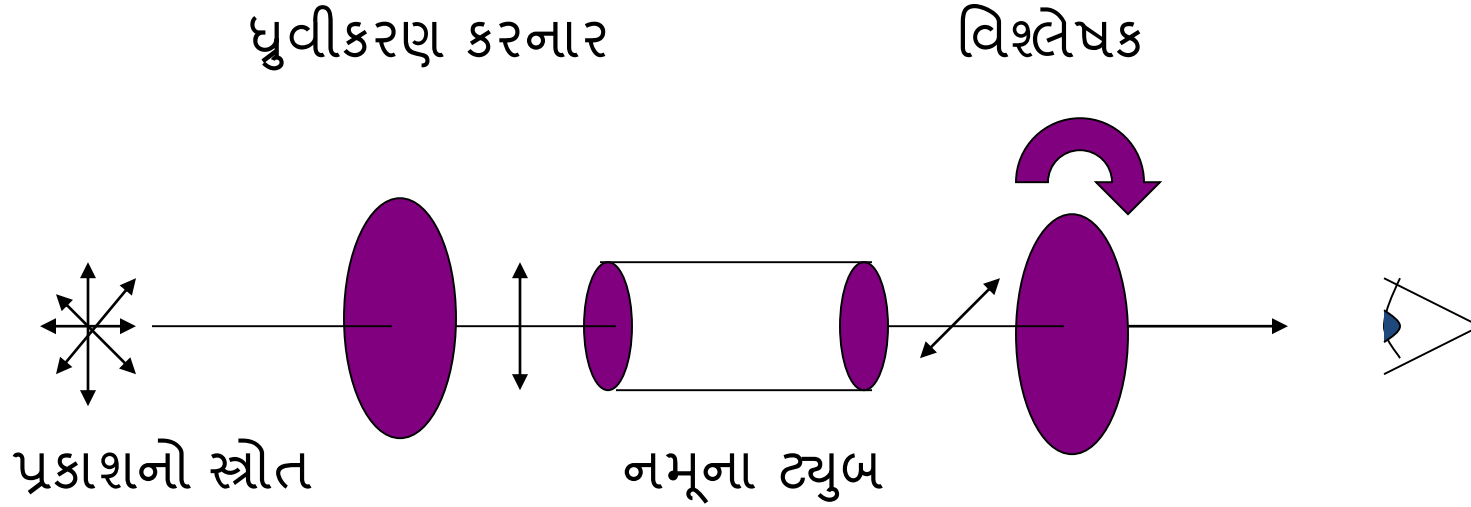
ધ્રુવીય પ્રકાશ

પ્રતીબિંબીઓના ગુણધર્મો

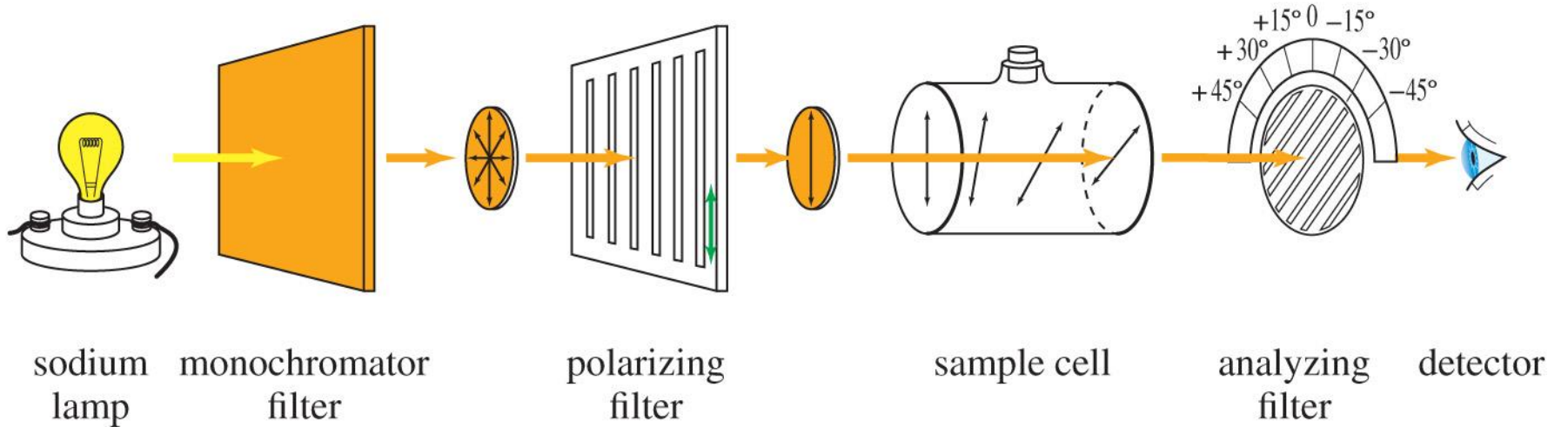
(Characteristics of Enantiomers)

- સમાન ઉત્કલનબિંદુ, ગલનબિંદુ અને ઘનતા ધરાવે.
- સમાન વાક્રીભવનાંક ધરાવે.
- એક સરખી કિંમતે પરંતુ વિરુદ્ધ દિશામાં ધ્રુવિયભુત સમતલિય પ્રકાશના તલનું કોણાવર્તન દર્શાવે.
- અન્ય પ્રકાશ ક્રિયાશીલ સંયોજનો સાથે જુદી જુદી રીતે જોડાઈ.
 - ઉત્સેચકનો સક્રિય ભાગએ ચોક્કસ પ્રતિબિંબ માટે પસંદગી ધરાવતો હોય છે
 - સ્વાદ કળીઓ અને સુગંધ રીસેપ્ટર્સ પણ પ્રકાશ ક્રિયાશીલ હોય છે. પ્રતિબિંબીઓ પણ જુદી જુદી સુગંધ ધરાવતા હોય છે.

पोलारीमीटर: प्रकाश क्रियाशीलता मापवानुं साधन



પ્રતિબિંબઓ એક સરખા ખૂણે પરંતુ વિરુદ્ધ દિશામાં ધ્રુવિયભુત
સમતલિય પ્રકાશના તલનું કોણાવર્તન દર્શાવે.



© 2013 Pearson Education, Inc.

સમઘડી

દક્ષિણ ભ્રમણીય (+)

વિસમઘડી

વામ ભ્રમણીય (-)

નોંધ : પરિભ્રમણની સંજ્ઞાને R અને S સાથે કોઈ સબંધ નથી.

દક્ષિણ ભ્રમણીય (**dextrorotatory**) or (+)– જ્યારે પ્રકાશ ક્રિયાશીલ સંયોજન વડે ધ્રુવીયભૂત સમતલનું પરિભ્રમણ જમણી બાજુ થાય તેવા સંયોજનને દક્ષિણ ભ્રમણીય (**dextrorotatory**) or (+) કહે છે.

(+) or (*d*) D એ d કરતા અલગ છે.

વામ ભ્રમણીય (**laevorotatory**) or (–)– જ્યારે પ્રકાશ ક્રિયાશીલ સંયોજન વડે ધ્રુવીયભૂત સમતલનું પરિભ્રમણ ડાબી બાજુ થાય તેવા સંયોજનને વામ ભ્રમણીય (**laevorotatory**) or (–) કહે છે.

(–) or (*l*) L એ l કરતા અલગ છે

વિશિષ્ટ પરિભ્રમણ (specific rotation) – 1 dm નમુના ટ્યુબમાં રહેલ 1.00 gram/cm³ પદાર્થ વડે થતા ધ્રુવીયભૂત સમતલના કોણાવર્તન કોણનાં માપને **વિશિષ્ટ પરિભ્રમણ** કહે છે.

$[\alpha]_D$ (D = sodium lamp, $\lambda = 589 \text{ m}\mu$).

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l * d}$$

જ્યાં

α = પરિભ્રમણ અવલોકન

l = નમુના ટ્યુબની લંબાઈ (dm)

d = સાંદ્રતા (g/cc)

(+)- એલેનાઈન $[\alpha]_D = +8.5$

(-)-લેક્ટિક એસિડ $[\alpha]_D = -3.8$

ઉદાહરણ

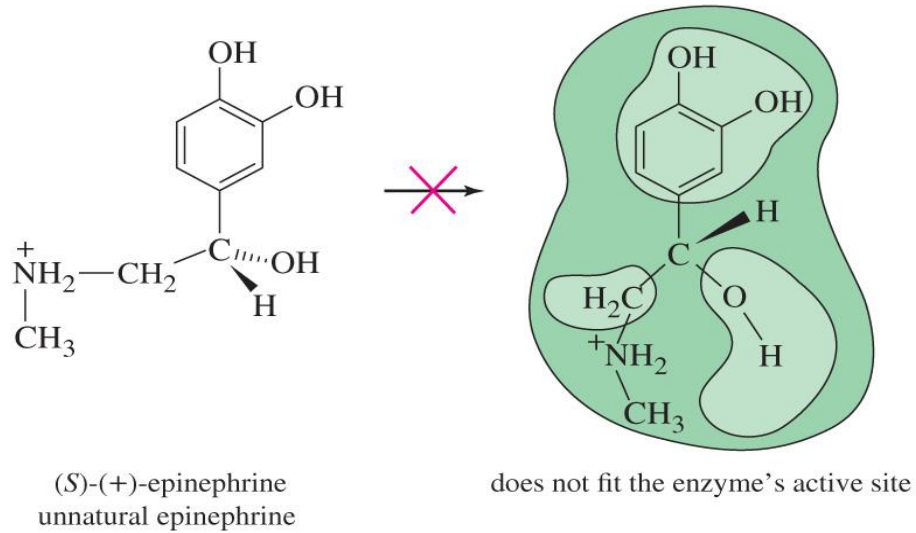
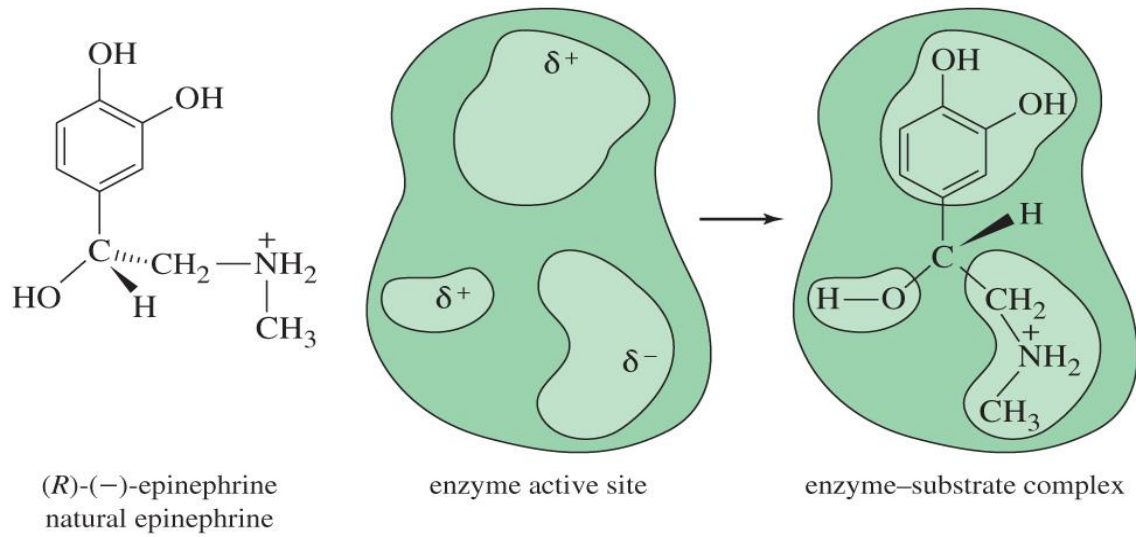
જ્યારે બ્યુટેનોલનાં એક પ્રકાશીય સમઘટકનું 6 ગ્રામ વજન લઈને 40 ml સુધી મંદન કરી દ્રાવણ બનાવી અને 200-mm પોલારી મિટર ટ્યુબમાં મુકવામાં આવે છે ત્યારે તે વીસમઘડી દિશામાં 4.05 પરિભ્રમણ દર્શાવે છે. તો આ પ્રકાશીય સમઘટકનું વિશિષ્ટ પરિભ્રમણ શોધો.

જવાબ :

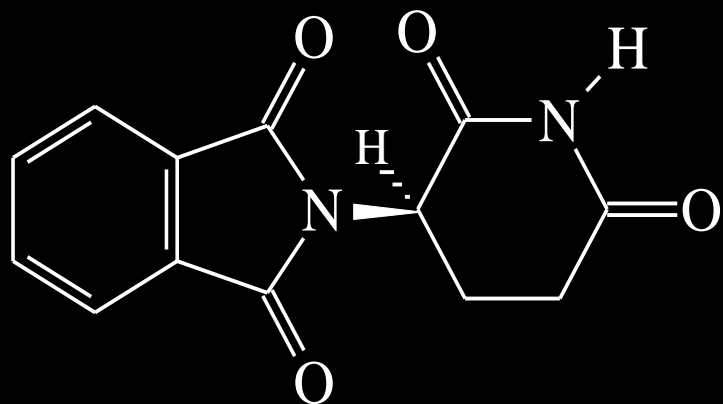
આ વામ ભ્રમણીય (-)૨-બ્યુટેનોલ જ હશે. સાંદ્રતા 6 ગ્રામ વજન પ્રતિ 40 ml હોવાથી = 0.15 ગ્રામ/ml થશે તથા પોલારી મીટર નળીની લંબાઈ 200 mm = 2 dm થશે માટે વિશિષ્ટ પરિભ્રમણ

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{-4.05^{\circ}}{(0.15)(2)} = -13.5^{\circ}$$

જૈવિક ભેદભાવ

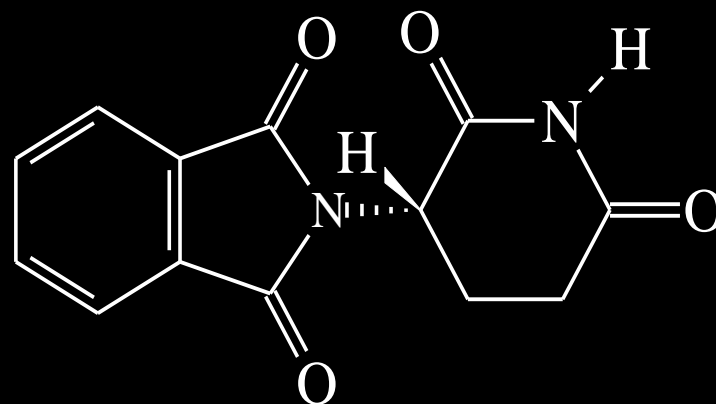


(R)(+) Thalidomide



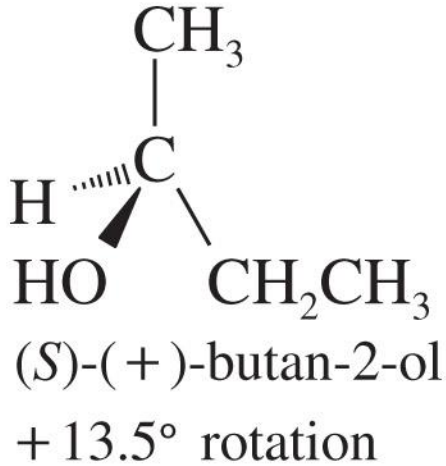
a sedative and hypnotic

(S)(-) Thalidomide

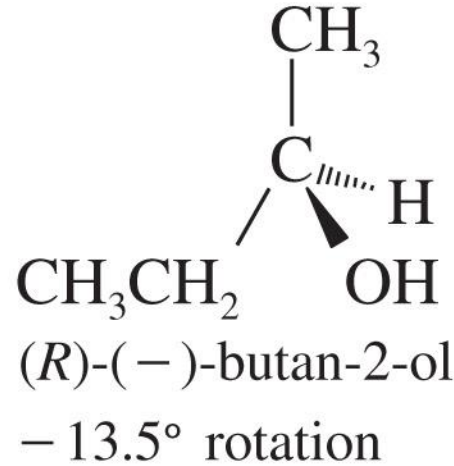


a teratogen

રેસેમિક મિશ્રણ (Racemic Mixture)



and

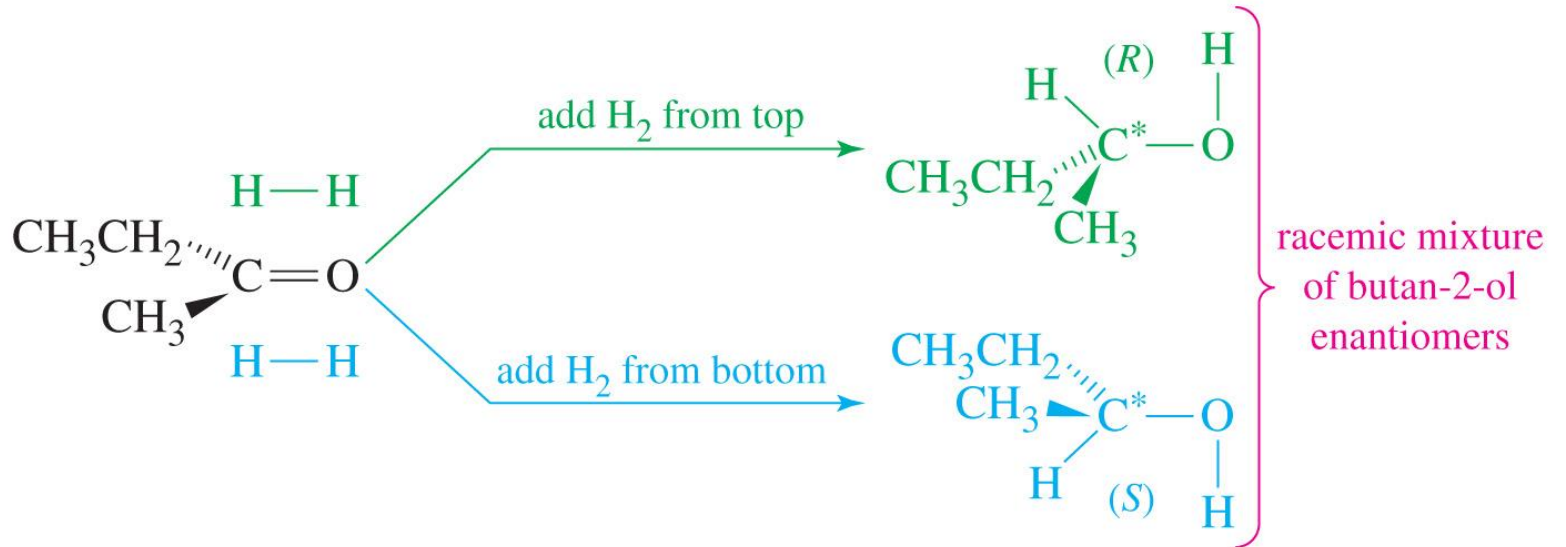


A racemic mixture contains equal amounts of the two enantiomers.

- d અને l પ્રતિબિંબીઓ એક સરખા પ્રમાણમાં આવેલ હોય.
- સંજ્ઞા: (d , l) or (\pm)
- મિશ્રણ પ્રકાશ બિન ક્રિયાશીલ બને.
- મિશ્રણના ઉ. બિંદુ અને ગ. બિંદુ તેના સમ ઘટકો કરતા જુદા હોય.

રેસેમિક નીપજ

પ્રકાશ બિનક્રિયાશીલ પ્રક્રિયક જોડાઈ કિરલ સંયોજન રેસેમિક મિશ્રણ નીપજ આપે છે.



પ્રકાશીય શુદ્ધતા (Optical Purity)

- પ્રકાશીય શુદ્ધતાને ઈનીન્સિયોમરિક એક્સીસ (ee) પણ કહે છે.
- એક પ્રતિબિંબ વધુ પ્રમાણમાં હાજર હોય છે.

$$\text{પ્રકાશીય શુદ્ધતા} = \frac{\text{પ્રાયોગિક પરિભ્રમણ}}{\text{શુદ્ધ પ્રકાશીય સમઘટકનું પરિભ્રમણ}} \times 100$$

મિશ્રણની % રચના (Composition) ગણો

(S) -2-આઇડોબ્યુટેનનું ચોક્કસ પરિભ્રમણ + 15.90° છે. જો મિશ્રણનું ચોક્કસ પરિભ્રમણ -3.18° હોય તો (R) - અને (S) -2-આઇડોબ્યુટેનના મિશ્રણની% રચના નક્કી કરો.

ઈનીન્સિયોમરિક એક્સીસની સંજ્ઞા વામ ભ્રમણીય (levorotatory) છે.

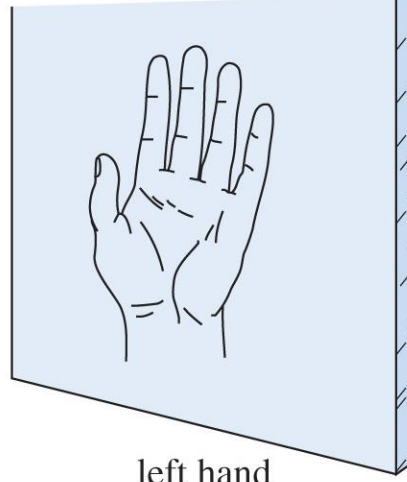
$$\text{o.p.} = \frac{3.18}{15.90} \times 100 = 20\%$$

$$2l = 120\% \quad l = 60\% \quad d = 40\%$$

કિરાલીટી (Chirality)



right hand

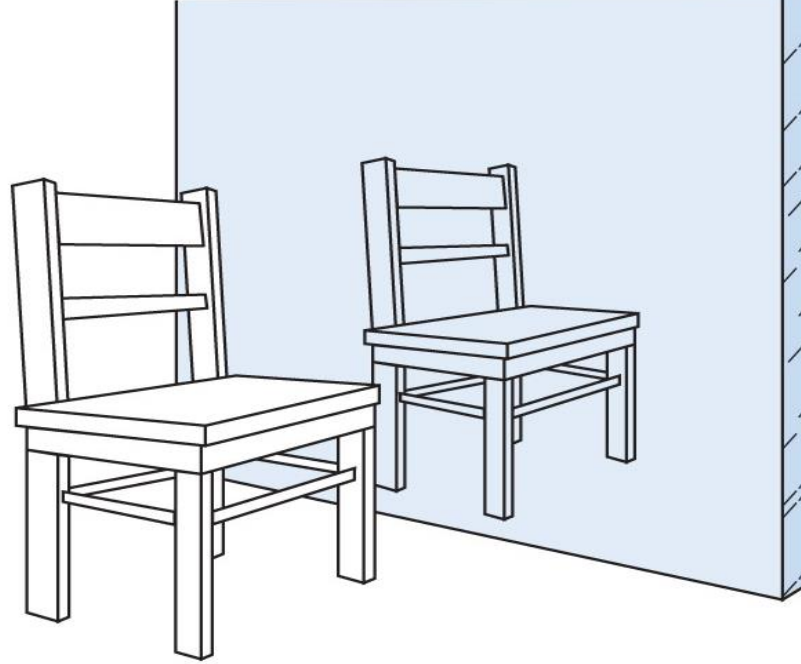


left hand

ડાબી બાજુનો હાથ જમણી બાજુના મોજામાં બંધબેસતો નથી. પદાર્થ ત્યારેજ કિરાલ કહેવાય જ્યારે તેનું વસ્તુ પ્રતિબિંબ મૂળ બંધારણ કરતા જુદું હોય

બિન કિરાલ (Achiral)

- પદાર્થનું વસ્તુ પ્રતિબિંબ તેના મૂળ બંધારણ પર બંધ બેસતું હોય તેવા પદાર્થને બિન કિરાલ કહેવાય.

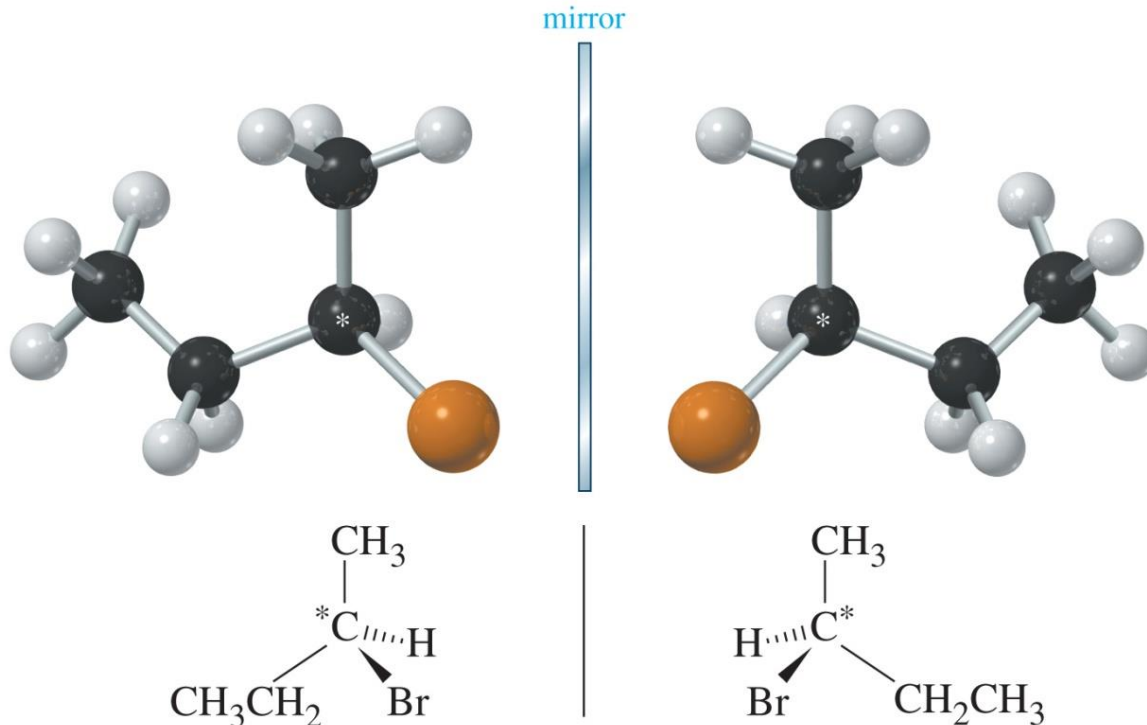


શા માટે અમુક પદાર્થ પ્રકાશ ક્રિયાશીલ છે અને અમુક નહિ ? શું આપણે નક્કી કરી શકીએ કયો પદાર્થ પ્રકાશ ક્રિયાશીલ છે? અને કયો નથી.

૧૮૪૮ માં લ્યુઈસ પાશ્ચર (Louis Pasteur) સોડિયમ એમોનિયમ નાઇટ્રેટનું (પ્રકાશ બિન ક્રિયાશીલ) સ્ફટિકરણ કર્યું. ભૌતિક રીતે જુદા પાડી શકાય તેવા બે પ્રકારના સ્ફટિક મળ્યા જે પ્રકાશ ક્રિયાશીલ હતા પરંતુ તે ધ્રુવીયભૂત પ્રકાશના તલનું કોણાવર્તન પરસ્પર વિરુદ્ધ દિશામાં દર્શાવતા હતા. તેને આના પરથી એવું કથન આપ્યું કે અણુ ડાબેરી અને જમણેરી એમ બે પ્રકારના હોય છે અને તેનું મિશ્રણ પ્રકાશ બિન ક્રિયાશીલ હોય છે.

Stereoisomers

પ્રતિબિંબીઓ: એક બીજ પર બંધ બેસતા ન હોય તેવા અવકાશીય સમઘટકોની જોડ કે જે પ્રકાશ ક્રિયાશીલતાનાં ગુણધર્મથી અલગ પડતા હોય તેવા આવકાશીય સમઘટકોને પ્રતિબિંબીઓ કહે છે.



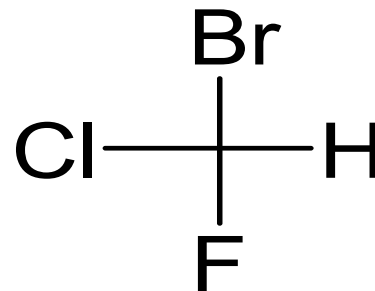
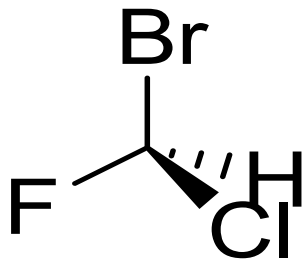
વિન્યાસ (configuration) – અવકાશમાં કિરલ કેન્દ્રની આસ પાસ ચાર જુદા જુદા સમૂહની ગોઠવણી

આપણે વિન્યાસ (configuration) કેવી રીતે દર્શાવી શકીએ?

Fischer projections

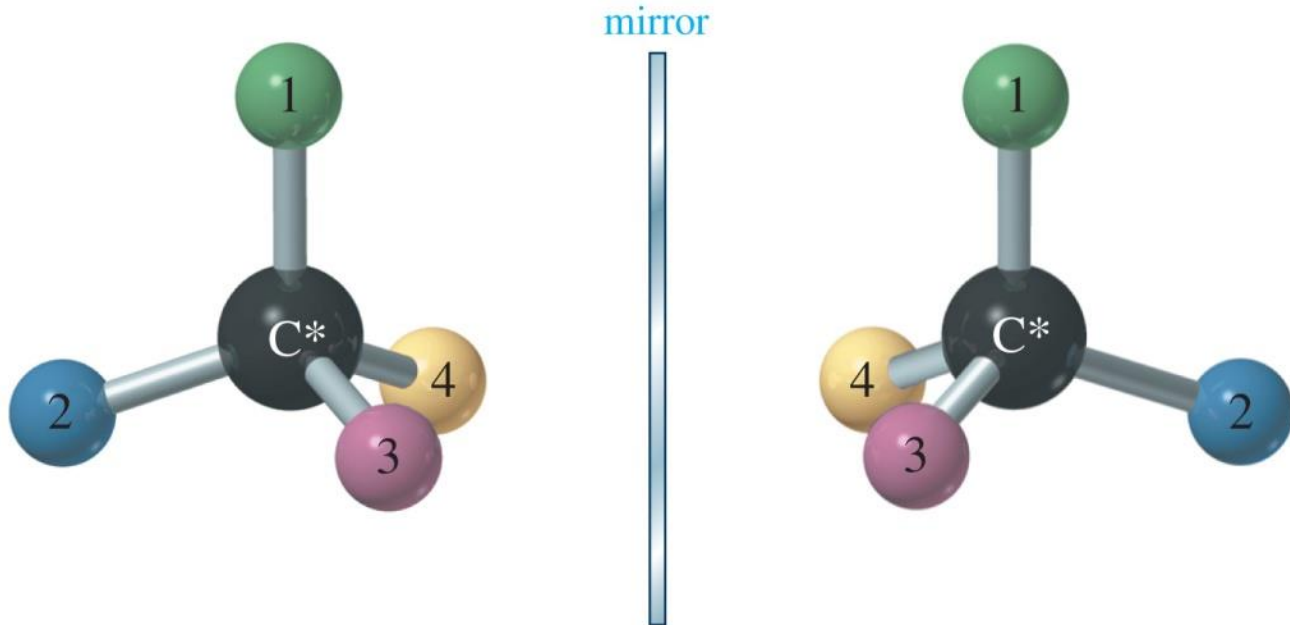
“ચોકડી વાળું બંધારણ માત્ર કિરલ કેન્દ્ર માટે વાપરાય”

“wedge” formulas

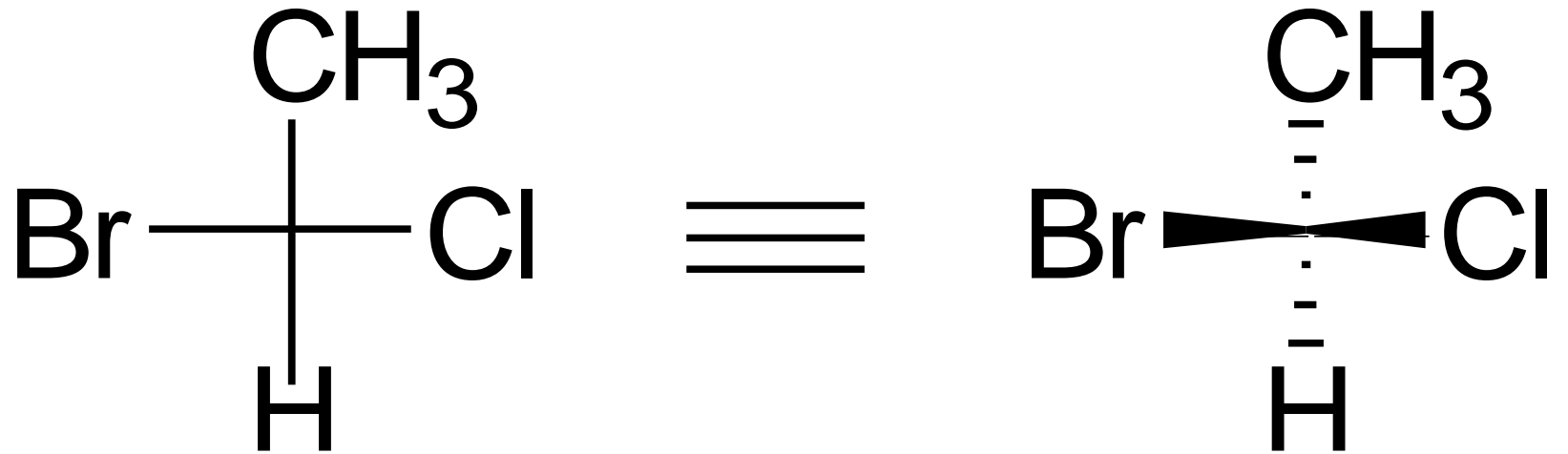


કિરાલ કાર્બન પરમાણુ (Chiral Carbon)

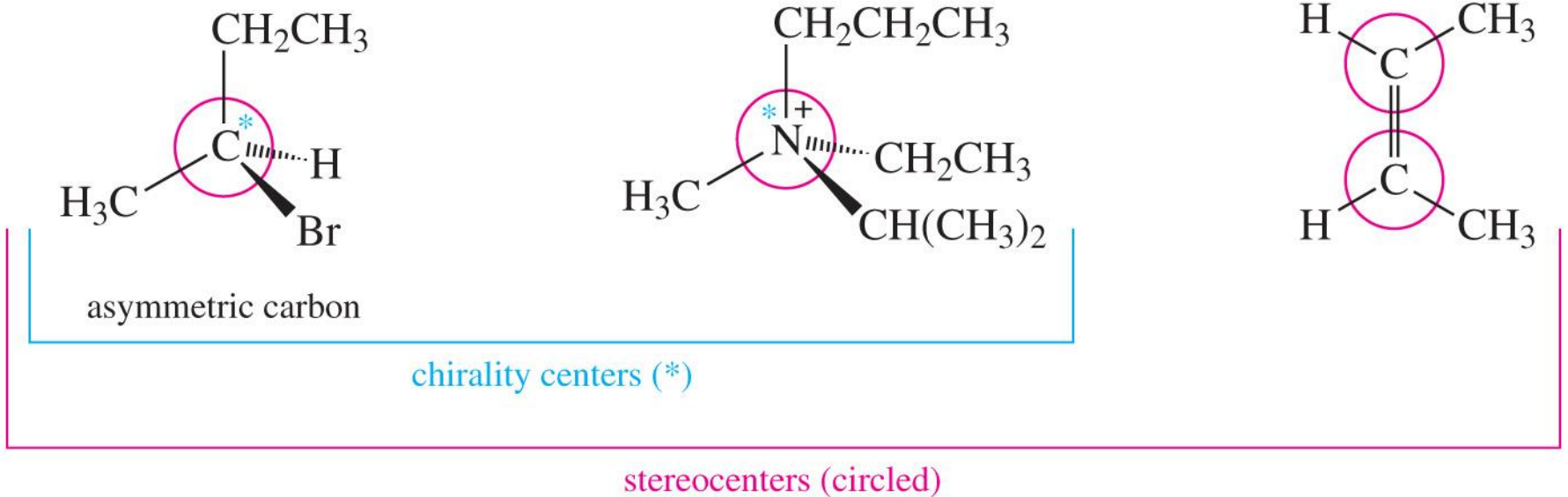
- અસમ કાર્બન પણ કહેવાય.
- ચાર જુદી જુદી સંયોજકતા ધરાવતો sp^3 સંકૃત કાર્બનને કિરાલ કાર્બન કહે છે.
- એક બીજ પર બંધ બેસતા ન હોય તેવા અવકાશીય સમઘટકોની જોડ (પ્રતિબિબીઓ).



ફિશર બંધારણમાં આડી લાઈન કિરાલ કેન્દ્રને સમાવતા સમતલની ઉપર અને ઉભી લાઈન કિરાલ કેન્દ્રને સમાવતા સમતલની નીચે હોય છે.



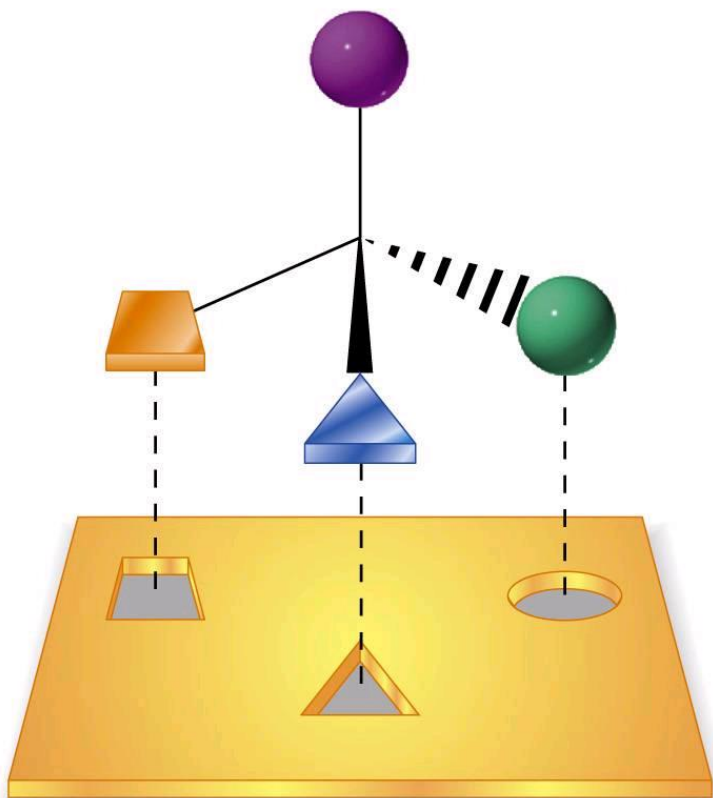
કિરલ કેન્દ્રના ઉદાહરણ



© 2013 Pearson Education, Inc.

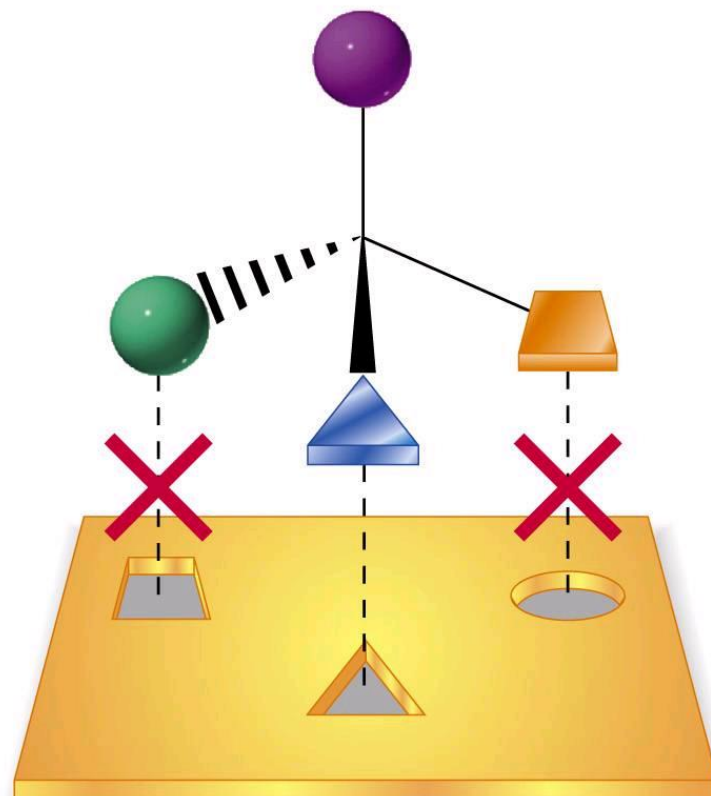
અસમ કાર્બન એ કિરલ કેન્દ્ર અને અવકાશીય (Stereogenic centre) કેન્દ્રનું ઉદાહરણ છે.

R enantiomer



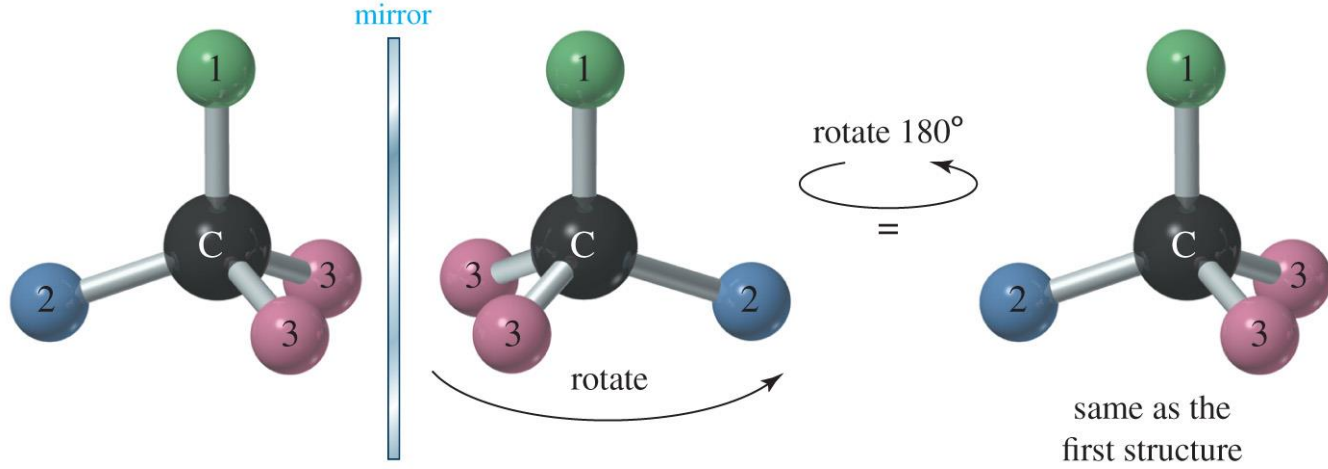
binding site of the receptor

S enantiomer



binding site of the receptor

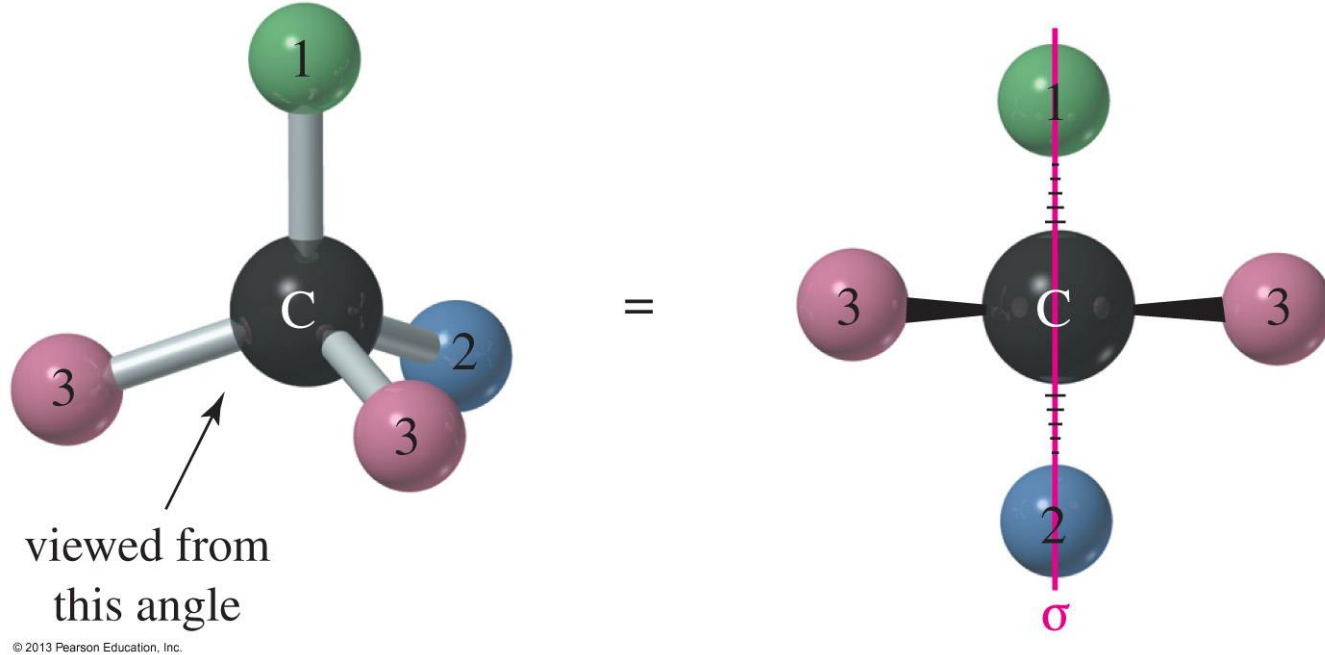
બિન કિરાલ કેન્દ્ર



પ્રતિબિંબ દોરી મૂળ બંધારણ પર બંધ બેસાડતા બધા પરમાણુ એક બેજા પર બંધ બેસે છે.

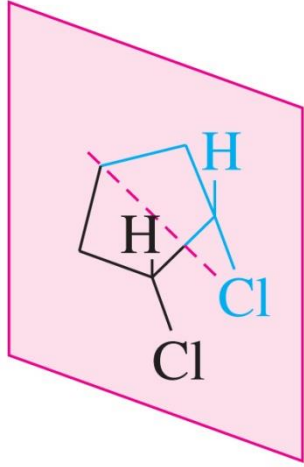
જ્યારે પ્રતિબિંબ અધ્યારોપીત થતું હોય ત્યારે સંયોજન બિન કિરાલ બને છે.

આરસિતલ સિગ્મા સમિતિ

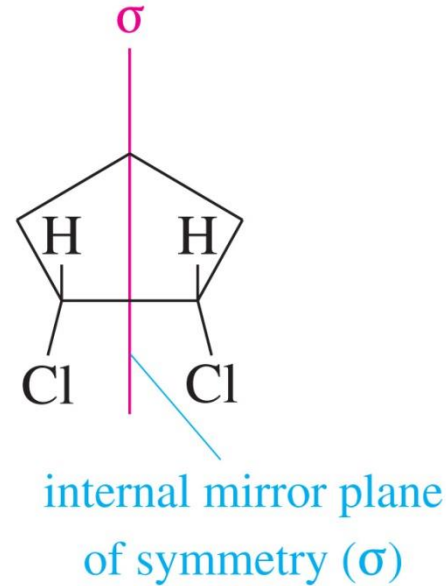


જ્યારે અણુ આસિતલ સિગ્મા ધરાવે ત્યારે તે બિન કિરાલ બને છે.

સીસ- ચક્રીય સંયોજન (Cis Cyclic Compounds)

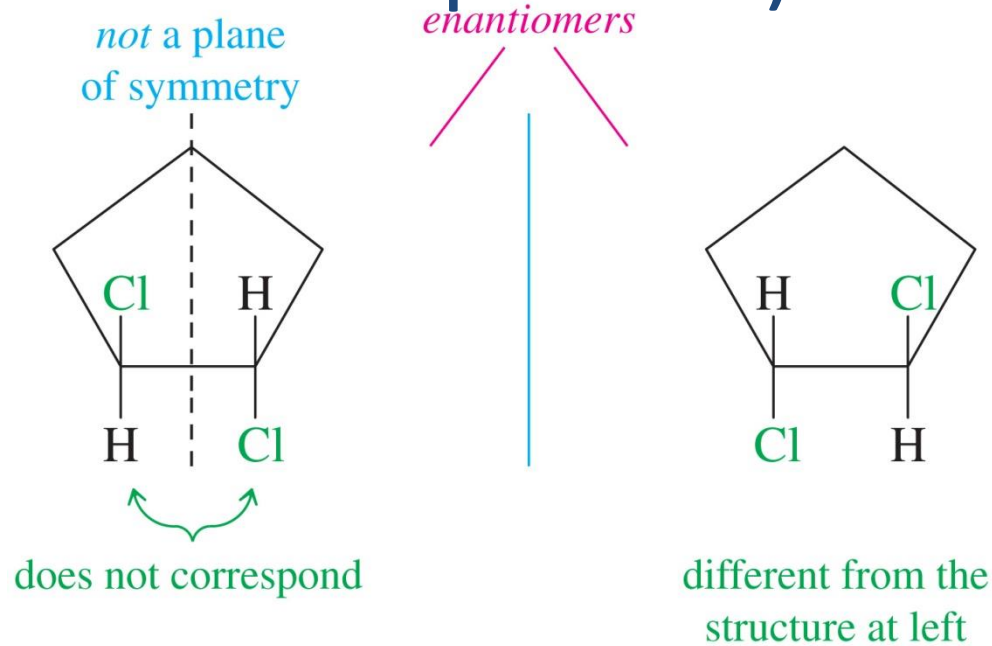


© 2013 Pearson Education, Inc.



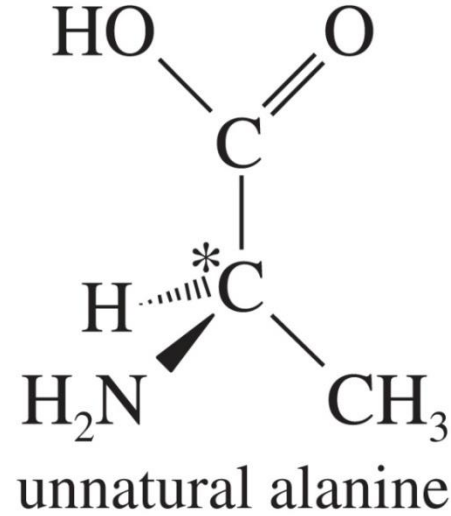
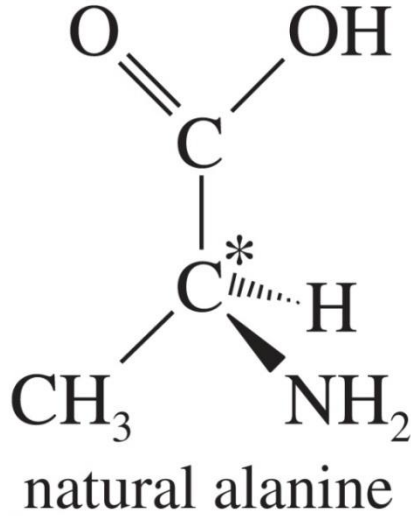
સીસ-1,2-ડાય ક્લોરો સાયકલો હેક્ઝેન બિન કિરાલ છે કારણકે તેમાં આંતર તલ સિગ્માની હાજરી છે. ઉપરના બને બંધારણ એક બીજા પર બંધ બેસે છે.

ટ્રાન્સ- ચક્રીય સંયોજન (Trans Cyclic Compounds)



- ટ્રાન્સ-1,2-ડાય ક્લોરો સાયકલો હેક્ઝેન કિરાલ છે કારણકે તેમાં આંતર તલ સિગ્માની ગેરહાજરી છે. ઉપરના બને બંધારણ એક બીજા પર બંધ બેસતા નથી. તેઓ એકબીજાના પ્રતિબિંબીઓ છે.

(*R*) અને (*S*) વિન્યાસ



- એલેનાઈનનાં બને પ્રતિબિબીઓના IUPAC નામકરણ સમાન છે. 2-એમીનોપ્રોપેનોઈક એસિડ.
- માત્ર એક પ્રતિબિબ પ્રકાશ ક્રિયાશીલ છે. માત્ર વામ ભ્રમણીય સમઘટકનું ચયાપાયન ઉત્સેચક દ્વારા થાય છે.

R/S વિન્યાસ (R/S Configuration)

કાહન, ઇન્ગોલ્ડ, પ્રિલોગનો અગ્રતા ક્રમનો નિયમ

(Cahn, Ingold, Prelog sequence rules):

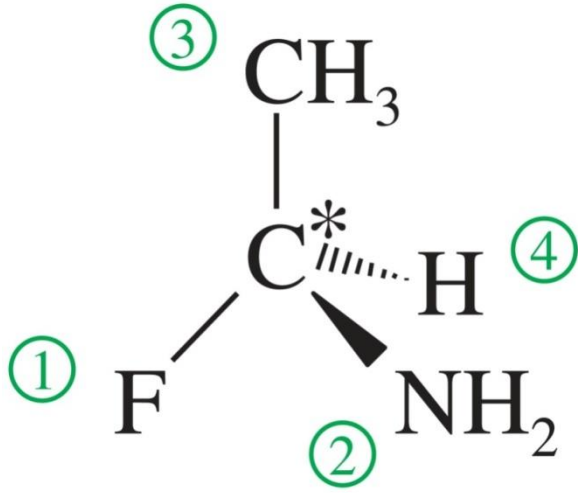
અગ્રતાક્રમનો નિયમ: કિરાલ કેન્દ્ર સાથે જોડાયેલા ચારેય પરમાણુને ૧ થી ૪ નંબર તેમના પરમાણુ ક્રમાંકને આધારે આપવા વધુ પરમાણુ ક્રમાંક ધરાવતા પરમાણુને ૧ નંબર આપવો.

જો પ્રથમ પરમાણુ સમાન હોય તો જ્યાં સુધી જુદો પરમાણુ ન આવે ત્યાં સુધી આગળ વધી અગ્રતાક્રમ આપવો.

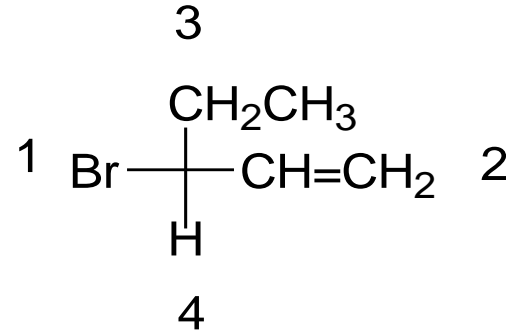
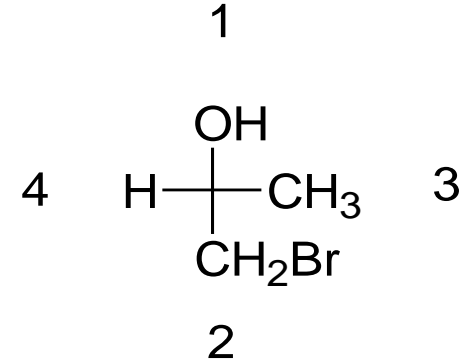
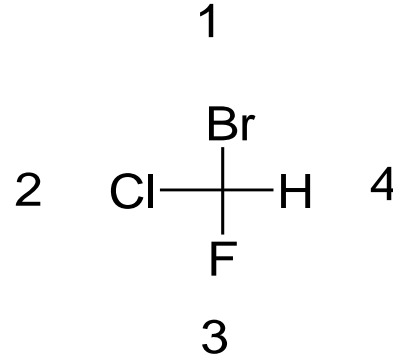
સમસ્થાનીકોમાં પરમાણુ ભારાંક વધારે હોય તેને પ્રથમ અગ્રતાક્રમ આપવો. E.g. $I > Br > Cl > S > F > O > N > {}^{13}C > {}^{12}C > {}^2H > {}^1H$

કિરાલીટીનો નિયમ : 1 → 2 → 3 તરફ સર્કલ દોરી 4 નંબર સમુહને નિર્દેશનકાર થી દુર રાખતા સમઘડી દિશા માટે R (rectus) અને વીસમઘડી દિશા માટે S (sinister) નામકરણ આપવું

અગ્રતાક્રમ નક્કી કરવો



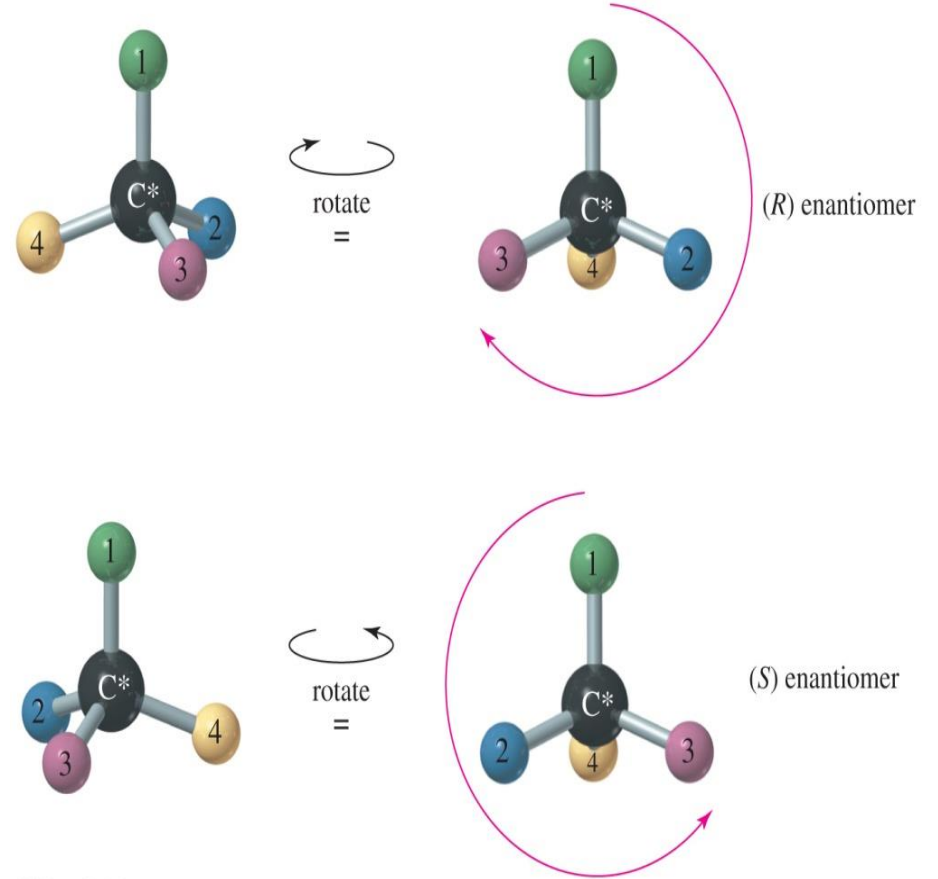
© 2013 Pearson Education, Inc.

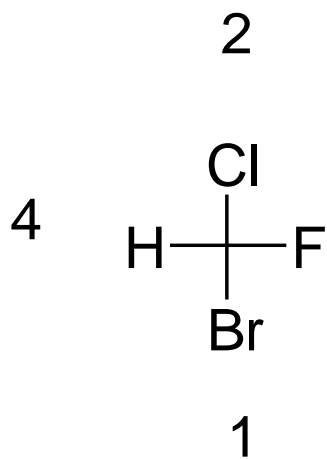


પરમાણુ ક્રમાંક : $F > N > C > H$

(R) અને (S) વિન્યાસ

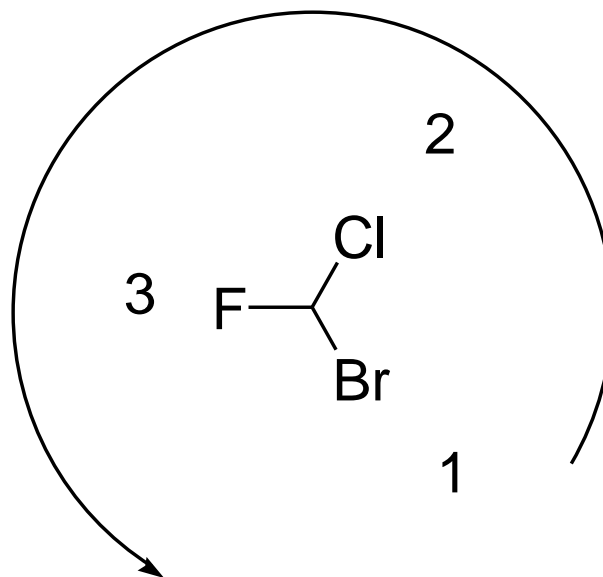
- યોથા નંબરના સમુહને પાછળની બાજુ રાખી ત્રિપરિમાણમા અણુને પરિભ્રમણ આપવું.
- 1 → 2 → 3 તરફ સર્કલ દોરતા સમઘડી દિશા માટે R (rectus) અને વીસમઘડી દિશા માટે S (sinister) નામકરણ આપવું





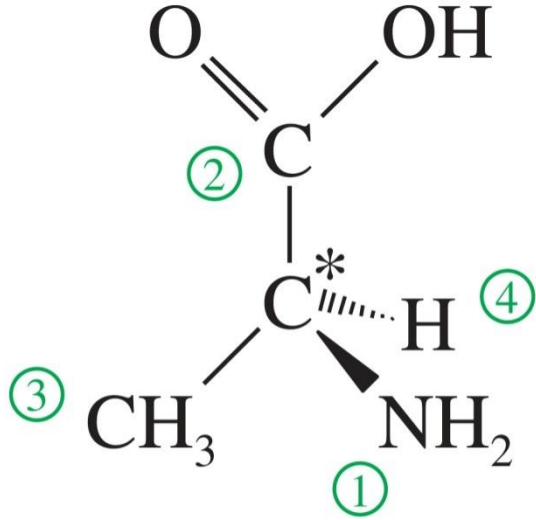
3

rotate #4 away



(S)-configuration

અગ્રતા ક્રમ



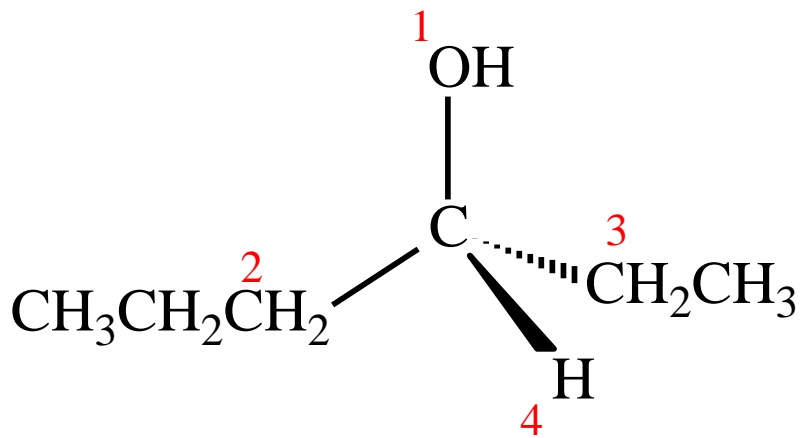
વિસમઘડી

(S)

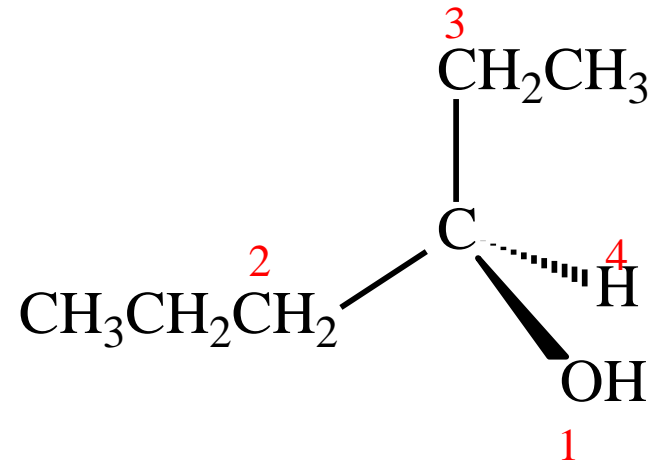
alanine

© 2013 Pearson Education, Inc.

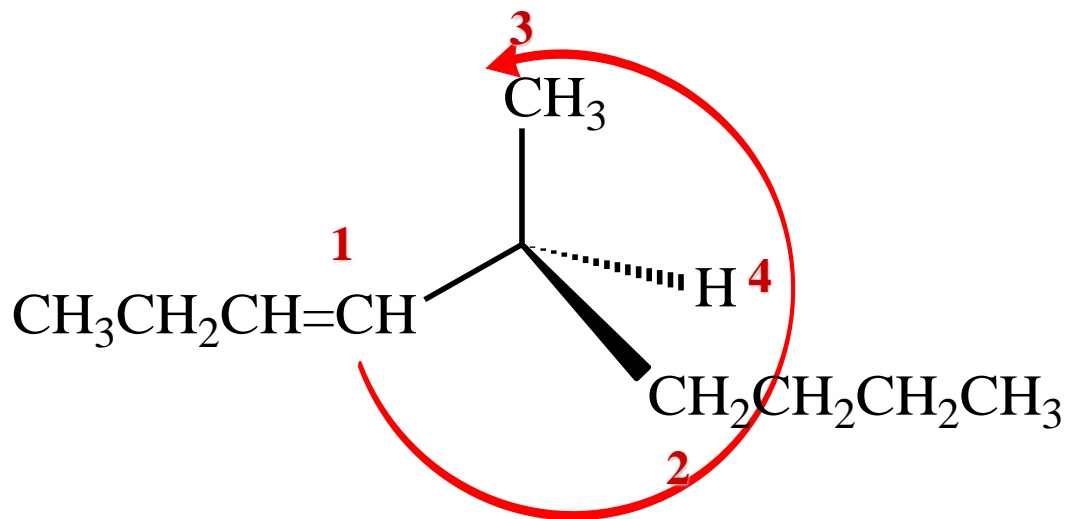
એરો ૧ થી ૨ થી ૩ તરફ દોરી ૪ સમૂહને અવગણો.
જો માર્ગ સમઘડી હોય તો = (R) અને વિસમઘડી હોય તો = (S)



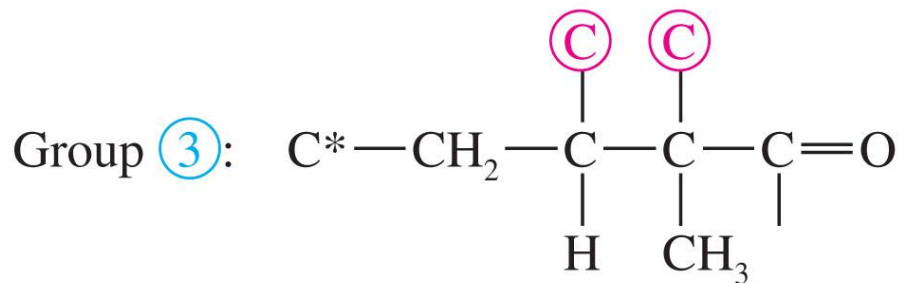
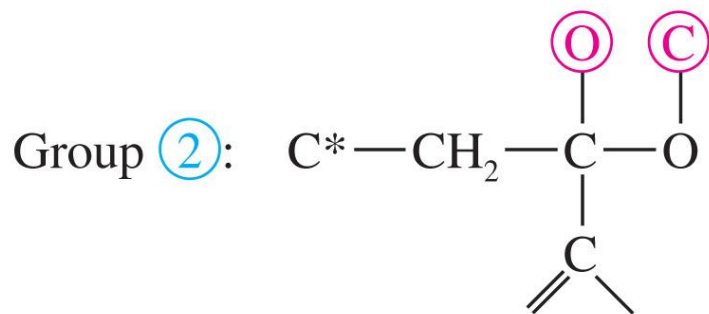
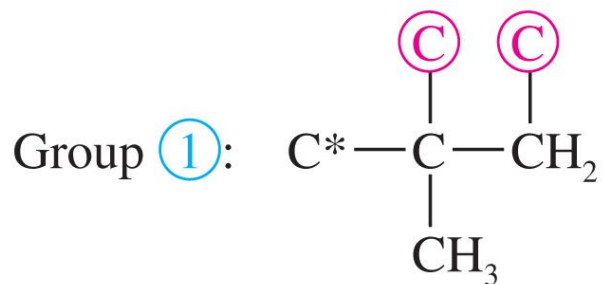
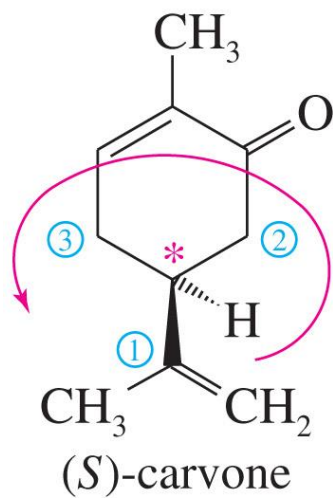
rotate →



समघडी
(R)

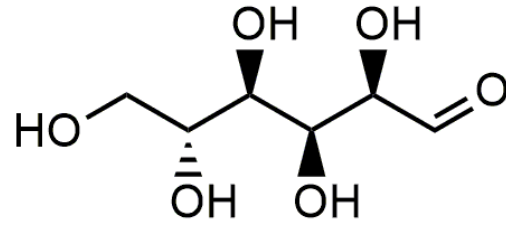


वीसमघडी (S)



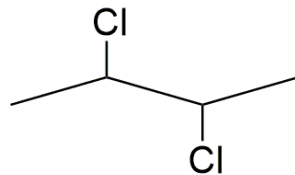
મહત્તમ અવકાશીય સમઘટકોની સંખ્યા = 2^n

જ્યાં n = કિરાલ કેન્દ્રની સંખ્યા

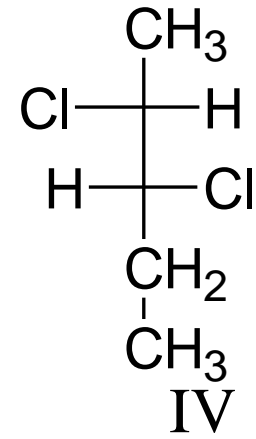
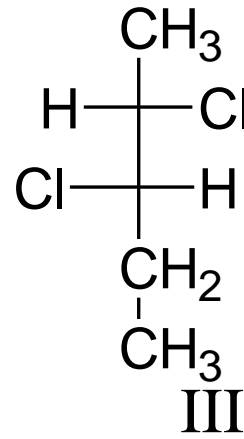
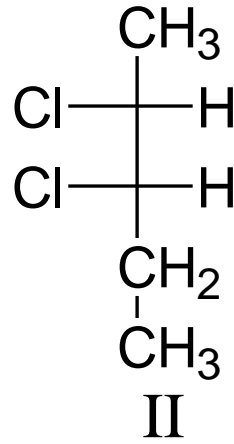
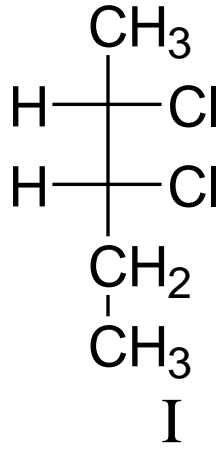


glucose

$n = 4 \rightarrow 2^4 = 16$ અવકાશીય સમઘટકો



$n = 2 \rightarrow 2^2 = 4$ અવકાશીય સમઘટકો



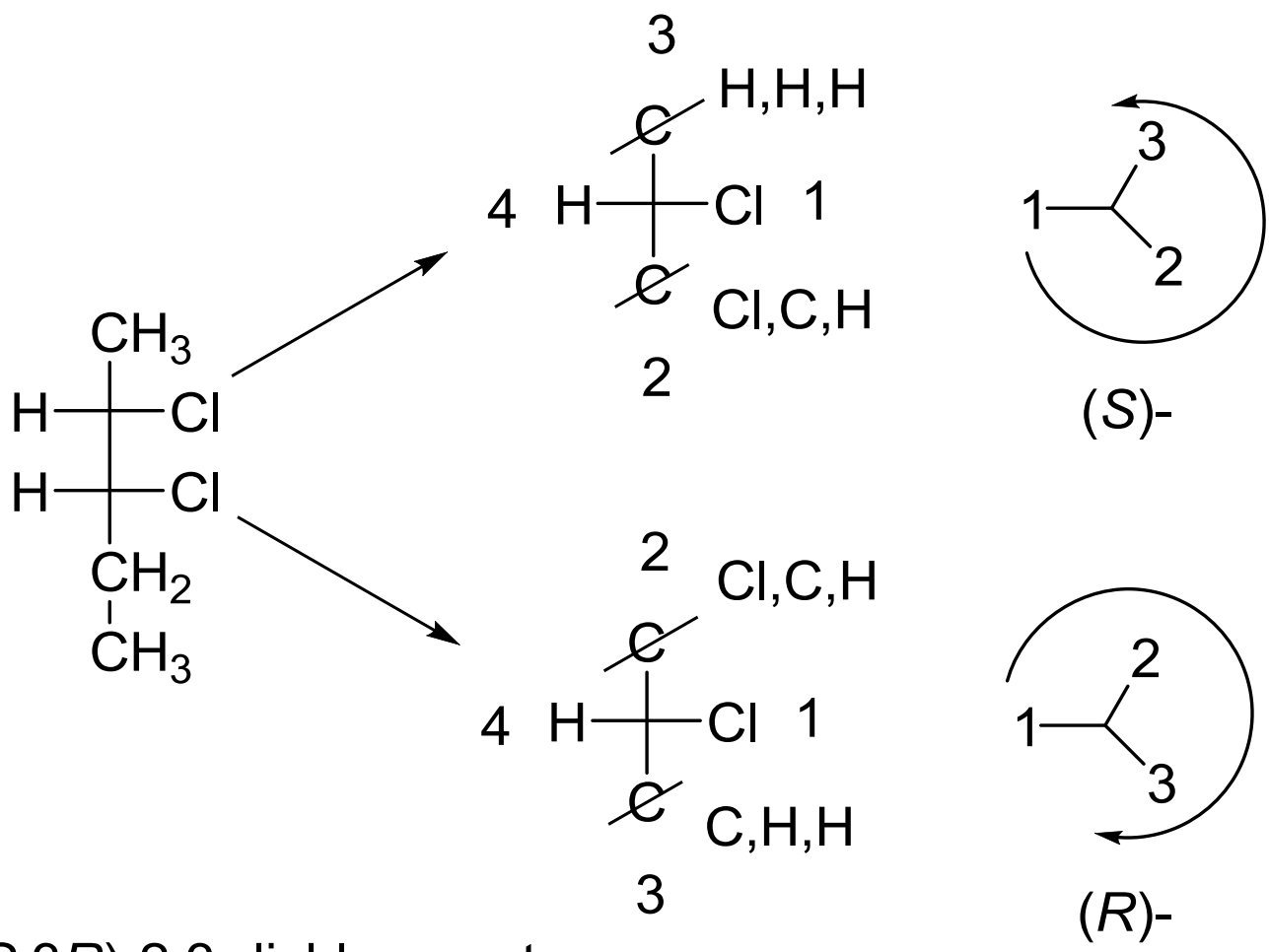
I & II પ્રતિબિંબીઓ ; III & IV પ્રતિબિંબીઓ;

I & III દ્રીવિન્યાસકારી; I & IV દ્રીવિન્યાસકારી

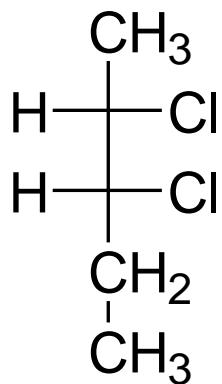
દ્રીવિન્યાસકારી સમઘટકો (**Diastereomers**) – પ્રતિબિંબ પ્રકારનો સબંધ ધરાવતા ન હોય તેવા સમઘટકો.

દ્રીવિન્યાસકારી સમઘટકતા ઉદભવવા ઓછામાં ઓછા બે કિરાલ કેન્દ્ર હોવા જોઈએ.

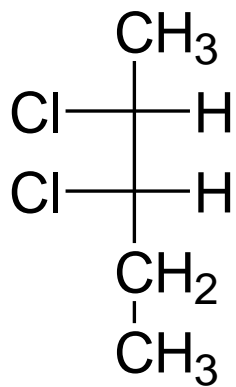
(દ્રીવિન્યાસકારી સમઘટકોનાં ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મો જુદા જુદા હોય છે.



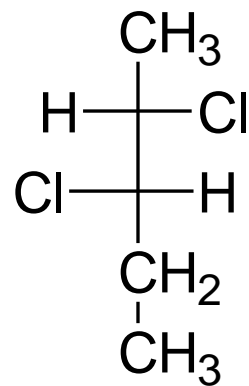
(2*S*,3*R*)-2,3-dichloropentane



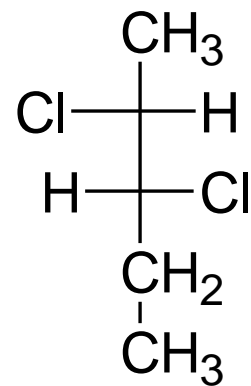
$(2S,3R)$ -



$(2R,3S)$ -

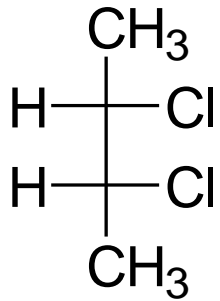


(S,S) -

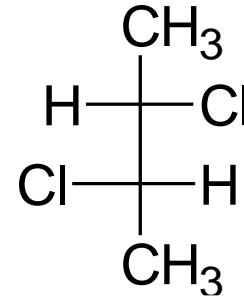
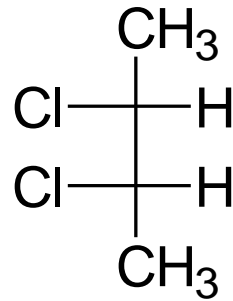


(R,R) -

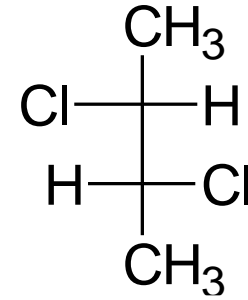
2,3-ડાયક્લોરો બ્યુટેન



I



II



III

meso-સંયોજન – કિરાલ કેન્દ્ર ધરાવતું પ્રકાશ બિનક્રિયાશીલ સંયોજન.

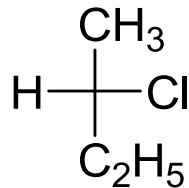
(a) અવકાશીય સમઘટકો નીપજ આપતી પ્રક્રિયા:

કિરાલ કેન્દ્ર ઉત્પન્ન કરી બિનકિરાલ અણુનું રૂપાંતર કિરાલ કેન્દ્ર ધરાવતા સયોજનોમાં

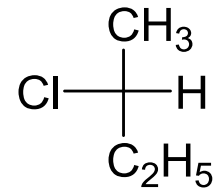


બિનકિરાલ

કિરાલ



(S)-(+)-sec-butyl chloride



(R)-(-)-sec-butyl chloride