الكيمياء الفراغية (المجسمة)
Stereochemistry

تعرف المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في ترتيب الذرات في الفراغ بالأشباه ويتم تعيين الصفات الكيميائية والفيزيائية على ضوء ترتيب ذراتها في الفراغية (المتشكلات الفراغية) الفراغ.

المتشكلات (الأشباه) Isomers:

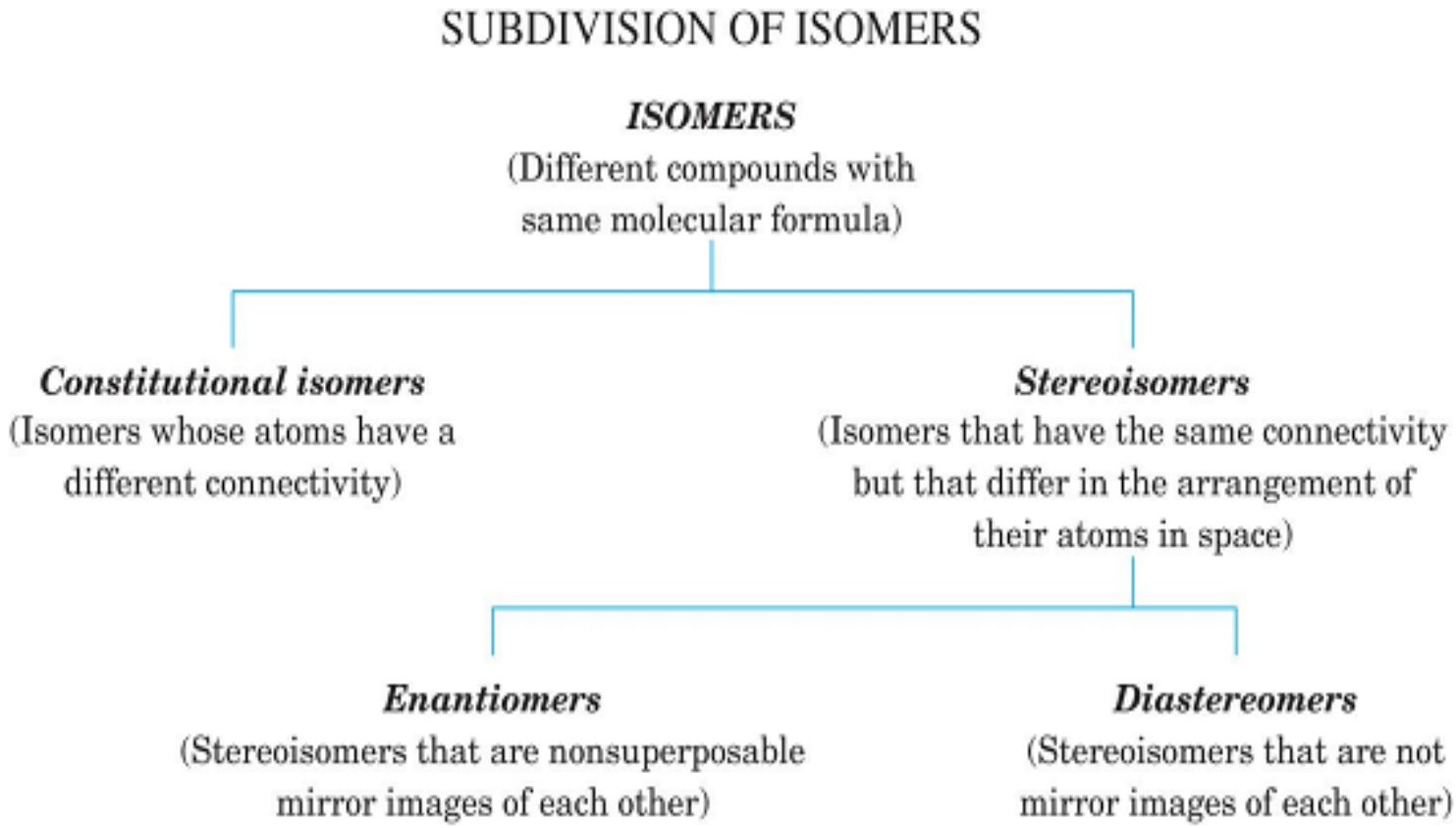
تعرف المتشكلات بأنها المركبات المختلفة التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف بوجودها في الفراغ وتكون على نوعين من المتشكلات وهي متشكلات بنائيه structural isomers و متشكلات فراغيه steteroisomers.

الايزومرات البنائية (التركيبية) Structural isomers**:** تتفق بالصيغه الجزيئيه لكنها تختلف في طريقه انتظام الذرات وارتباط بعضها مع الاخر.

المتشكلات الفراغيه

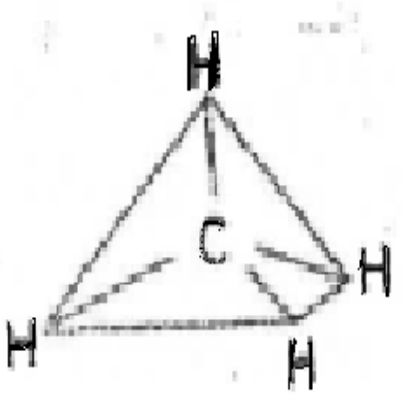
تقسم الى نوعين يسمى النوع الاول المتشكلات الضوئيه (البصريه) optical isomers وهي الانداد البصريه enantiomers والاضداد البصريه diastereomers بينما النوع الثاني يسمى المتشكلات الهندسيه geometrical isomers.

The isomerism of organic compounds



ترتيب الهرم الرباعي لذره الكربون:

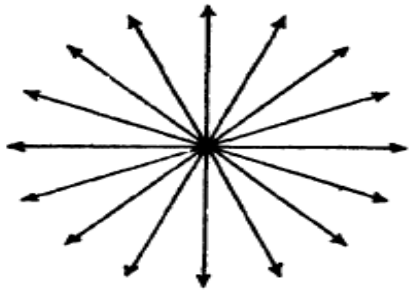
ذره الكربون تعطي تكافؤ رباعي وخير ترتيب لذره الكربون يعطي هذا التكافؤ في الموقع لذرات الهيدروجين الاربع في الميثان هو ترتيب الهرم الرباعي.



الفعاليه البصريه Optical activity:

الضوء الاعتيادي ظاهره موجيه تحدث ذبذباتها بصوره عموديه على اتجاه سيره.

فهناك عدد غير محدود من المستويات المادة خلال مسار الضوء. والضوء الاعتيادي يتذبذب في كل المستويات فاذا نظرنا مباشره في حزمه ضوئيه اتضح ان ذبذباتها تحدث كلها عموديه على الخط الواصل بين عين الناظر ومستوى الورقه.



(a) ضوء اعتيادي

(b) ضوء مستقطب

اما الضوء المستقطب plane-polarized light فضوء تحدث ذبذباته في مستوى واحد من هذه المستويات. ويمكن الحصول على الضوء المستقطب بامرار الضوء الاعتيادي خلال عدسه مرتبه بحيث تشكل منشور نيكول (Nikol).

المقطاب Polarimeter:

يستعمل المقطاب لقياس دوران مستوى الاستقطاب الناتج عن تاثير المواد النشطة ضوئيا على الضوء المستقطب في مستوى ويتألف من الأجزاء الرئيسية:

1- مصدر ضوء (يكون عاده مصباح صوديوم)
2- المستقطب (اي الماده التي تحدث الاستقطاب)
3- انبوب لوضع الماده المراد فحص فعاليتها البصريه ويكون هذا في الضوء المستقطب
4- العدستان المحللتان
5- تدريج يستعمل لقياس مقدار الزاويه التي يدور الضوء المستقطب

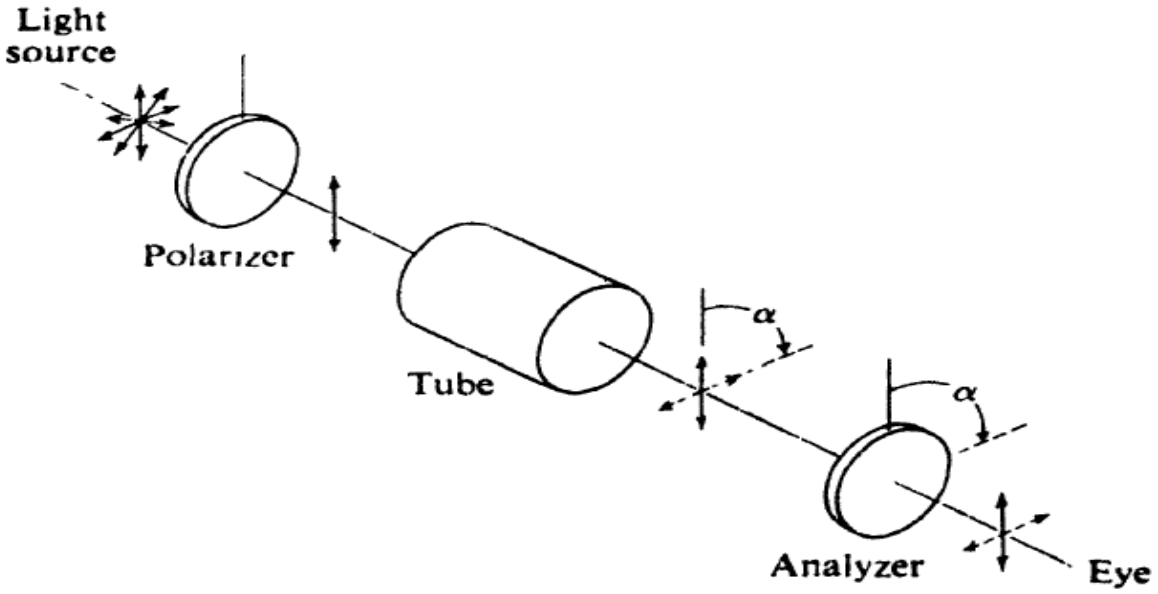
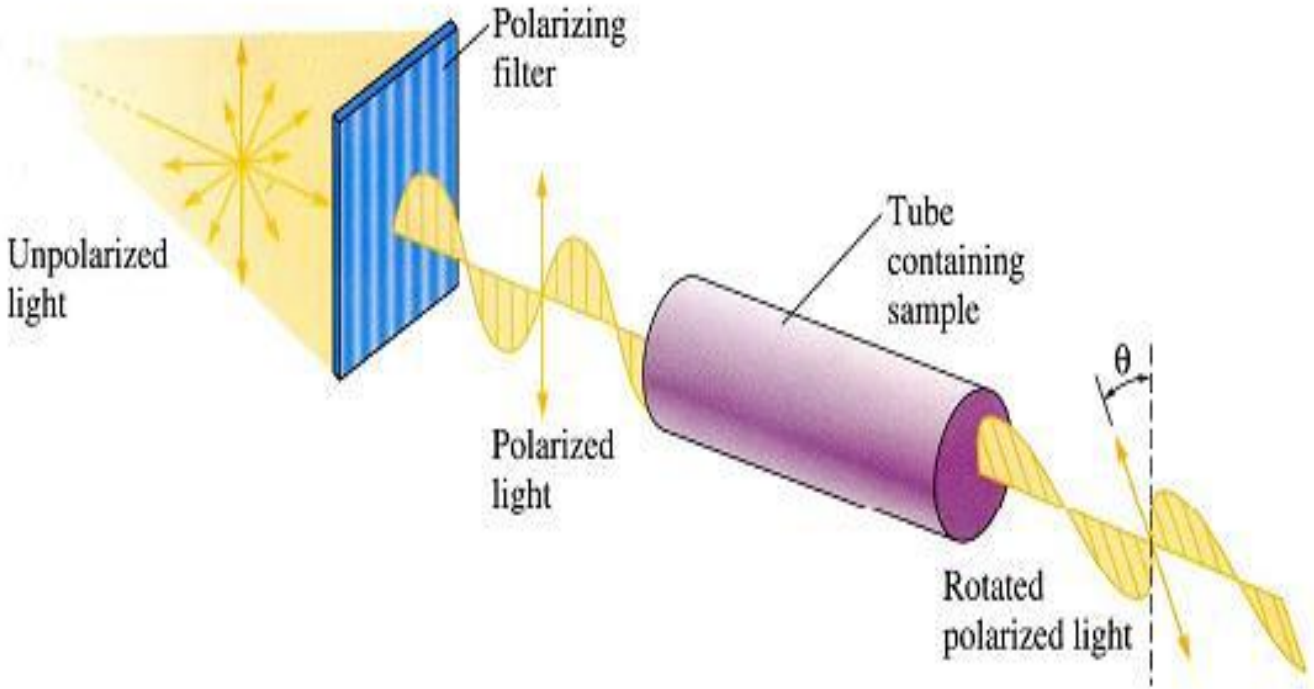
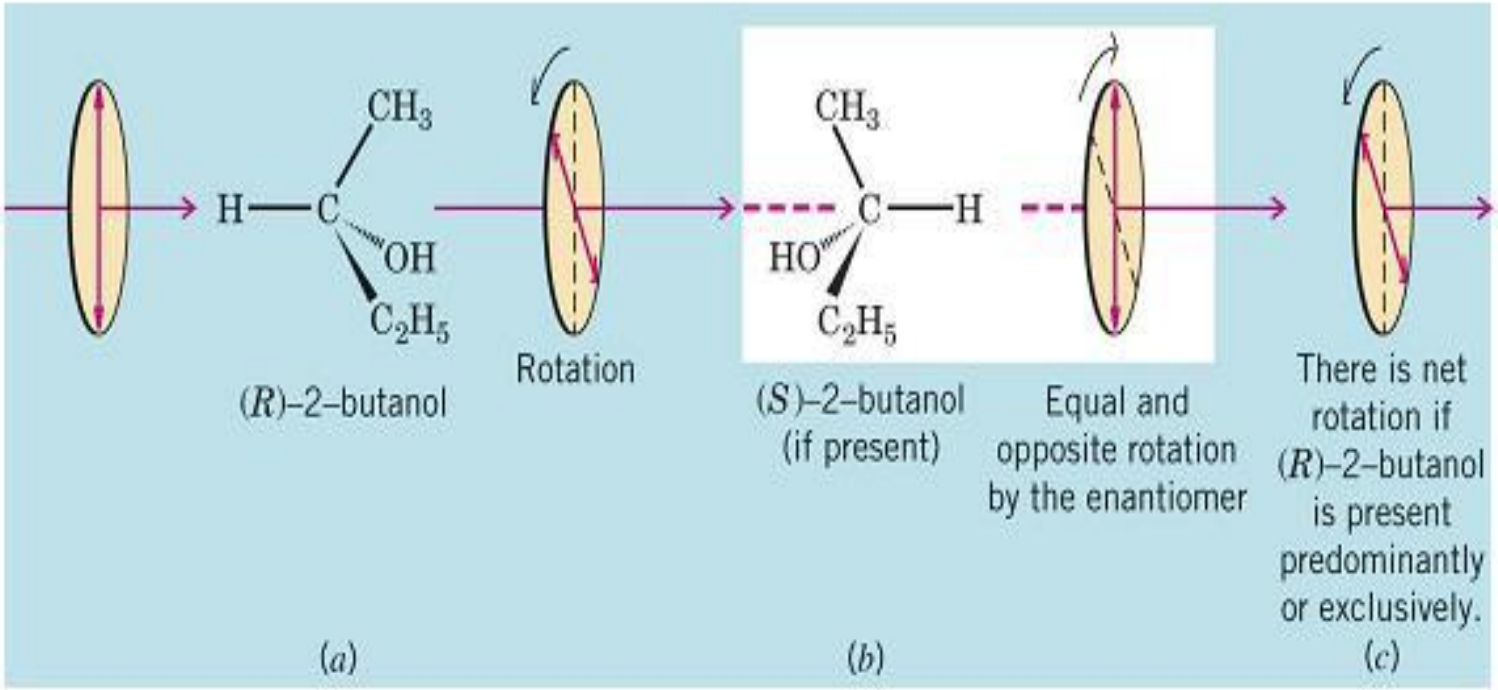


Figure 4.2. Schematic representation of a polarimeter. Solid lines: before rotation. Broken lines: after rotation. α is angle of rotation.

Passing the plane-polarized light through an optically active compound



The origin of optical activity



الدوران النوعي Specific rotation:

لما كان دوران مستوى الضوء يعتمد على عدد جزيئات المادة التي يمر من خلالها الضوء لذلك فان الدوران النوعي يعتمد على تركيز المحلول وطول الأنبوب. ولسهولة مقارنه هذه القيم لمركبات كيميائيه مختلفة تم الاتفاق علي إن الدوران النوعي يمكن تعريفه بعدد الدرجات الملحوظة عندما يكون طول الأنبوب 10سم (1دسم) وان تركيز ماده هو (غم/سم^3) ويمكن حسابه باستعمال المعادلة التالي:

Specific rotation [α]

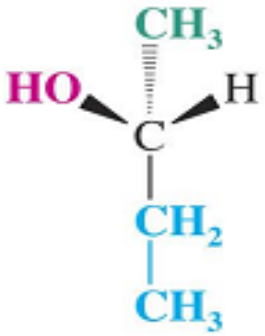
$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

where $[\alpha]$ = the specific rotation

α = the observed rotation

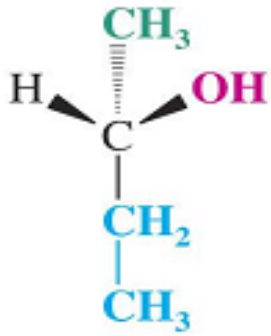
c = the concentration of the solution in grams per milliliter of solution (or density in g mL^{-1} for neat liquids)

l = the length of the tube in decimeters (1 dm = 10 cm)



(*R*)-2-Butanol

$[\alpha]_D^{25} = -13.52°$



(*S*)-2-Butanol

$[\alpha]_D^{25} = +13.52°$

$$[a]_D^T = \frac{a}{L \cdot C}$$

حيث [a]الدوران النوعي في درجه حراره

L= طول الأنبوب (10 سم او 1 دسم)

C= تركيز المحلول (غم /سم^3 من المحلول)

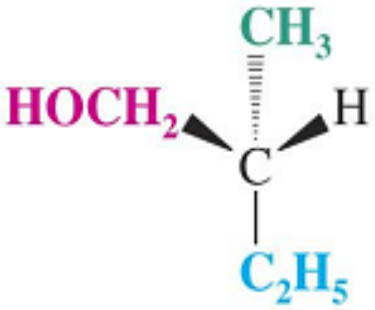
a= الدوران النوعي الملحوظ بالدرجات

كما يعتمد الدوران النوعي على درجه الحرارة و طول موجه الضوء المستخدم وتكتب هذه المعلومات على يمين القوس الحاوي على قيمه الدوران. فمثلا

$$[a]_D^{25} = +2.17^o$$

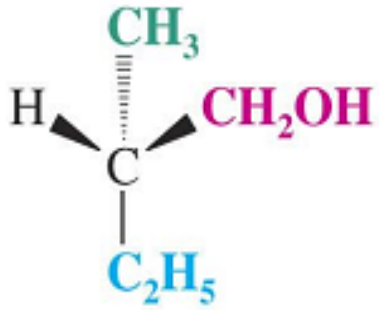
وهذا يعني ان خط D في مصباح الصوديوم (λ=5896 A°) قد استخدم هذه القراءه وان درجه الحرارة كانت ثابتة وهي 25°وان قيمت الدوران لماده نشطه ضوئيا تركيزها 1غم / سم^3 كان 2.17 باتجاه عقرب الساعة (دوران يميني).

Correlation between the configurations of enantiomers and the direction ± [α]



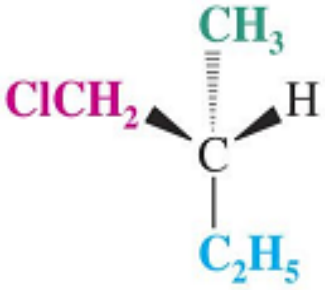
(*R*)-(+)-2-Methyl-1-butanol

$[\alpha]_D^{25} = +5.756°$



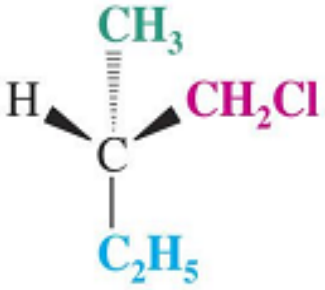
(*S*)-(−)-2-Methyl-1-butanol

$[\alpha]_D^{25} = -5.756°$



(*R*)-(−)-1-Chloro-2-methylbutane

$[\alpha]_D^{25} = -1.64°$



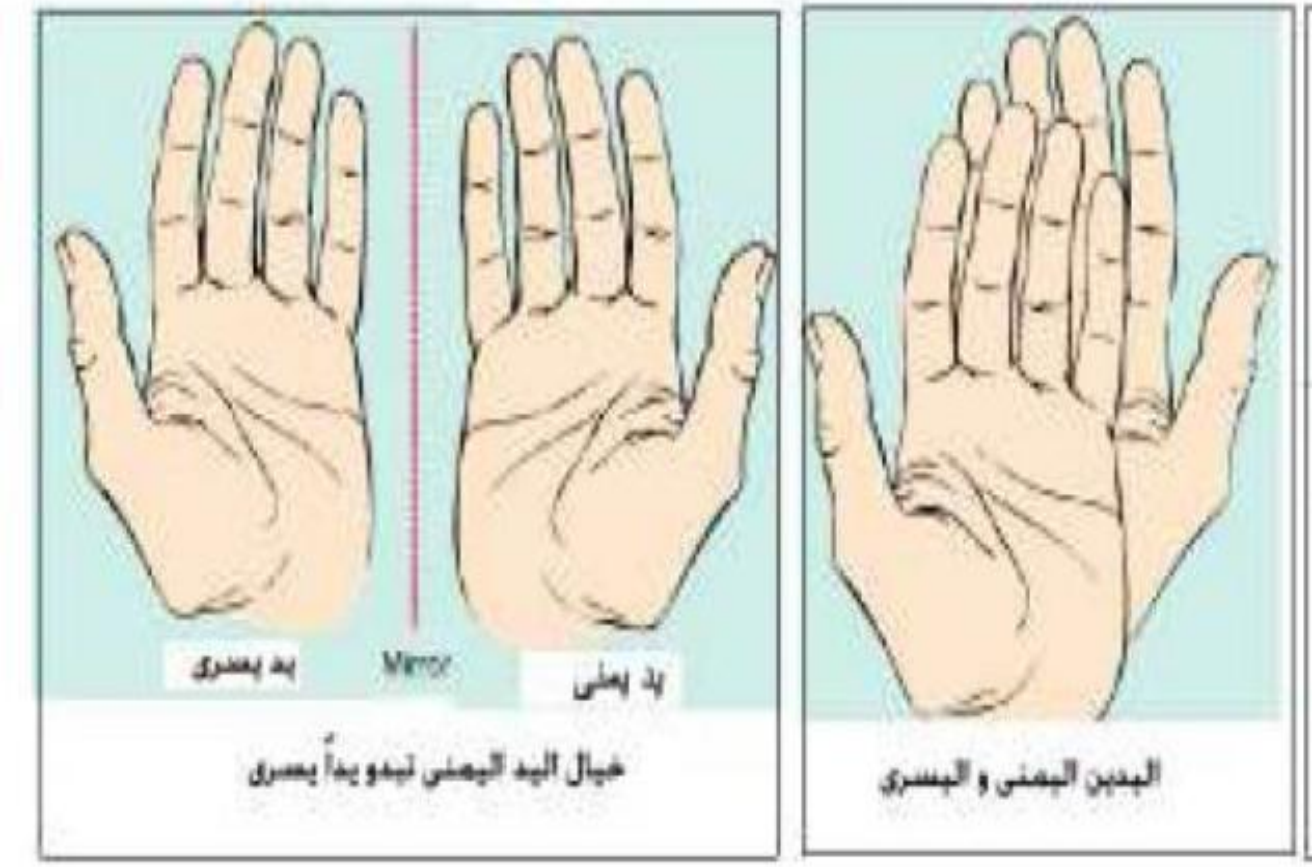
(*S*)-(+)-1-Chloro-2-methylbutane

$[\alpha]_D^{25} = +1.64°$

الأنداد الضوئية (البصرية) Enantiomers:

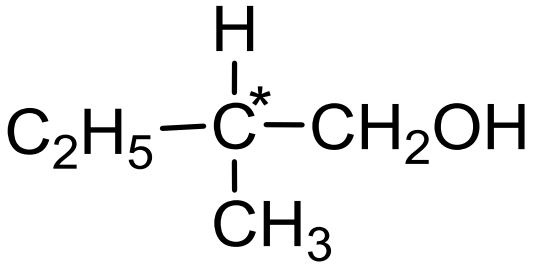
الأنداد البصرية تعرف بأنها أشباه جزيئيه غير متطابقة التي هي صوره مراه الواحد للأخر.

ومن الامثله عن حياتنا هي عدم تطابق اليدين فلو تاملنا اليد اليمنى واليد اليسرى سنجد ان كل واحده هي صوره مراه للاخرى ولكن لو حاولنا ان نطبق كل منهما على الأخرى سنجد انهما غير متطابقين وتسمى هذه الظاهرة عدم تطابق اليدين

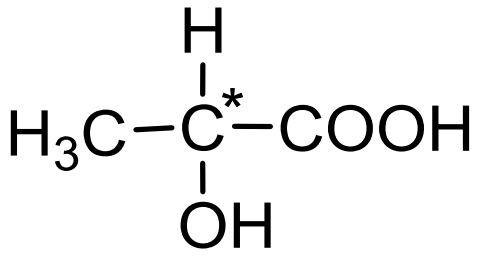


ولغرض توضيح ظاهره الأنداد الضوئية يجب ان نرجع الى الصيغه الهرمية لذرة الكربون فاذا اتصلت ذره الكربون بأربع مجاميع مختلفة تكون ذره كيراليه و تميز بوضع نجمه.

فمثلا ذرة الكربون رقم (2) في مركب 2-مثيل-1-بيوتانول تعد كيراليه (مركز عدم التناظر) فهي تتصل بالمجموعات هيدروكسيل ,هيدروجين, مثيل واثيل وهكذا بقيه مركبات.

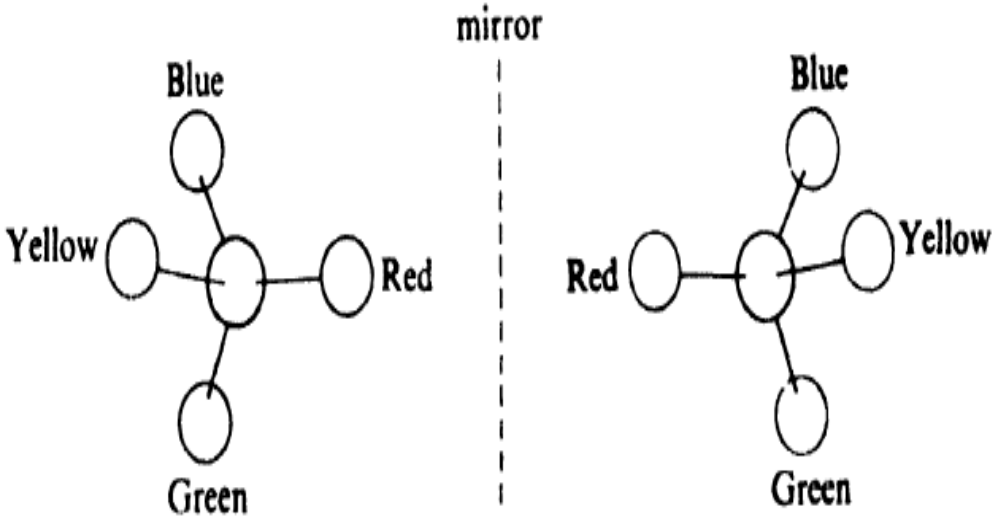


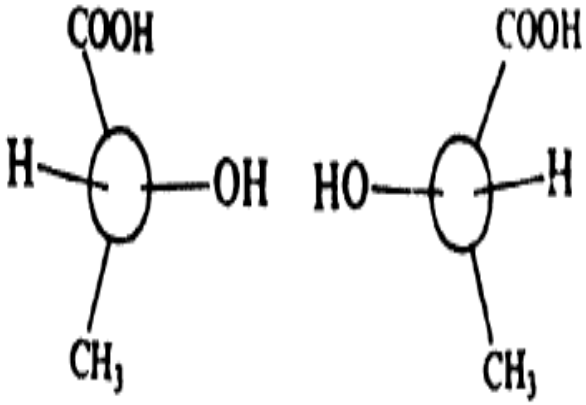
2-مثيل-1-بيوتانول



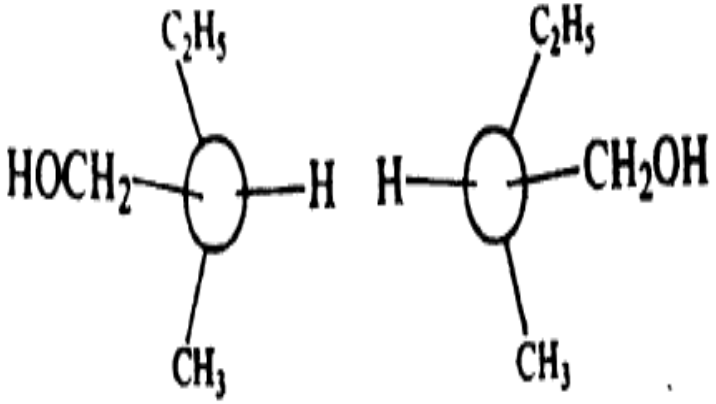
حامض اللاكتيك

وتعرف اليوم مئات الامثله على الاشباه الجزيئيه التي هي من نوع جسم وصوره مثل حامض اللاكتيك و 2-مثيل-1-بيوتانول. ولغرض توضيح ذلك يرمز لذره الكربون الكيراليه (غير المتماثلة) بدائرة وسطيه مركزها ينطبق مع مركز الهرم الرباعي لذره الكربون.

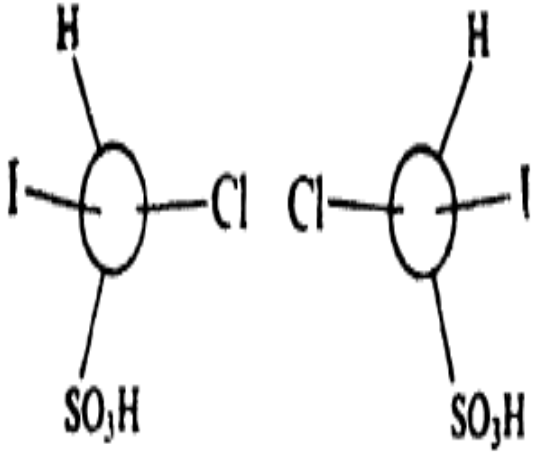




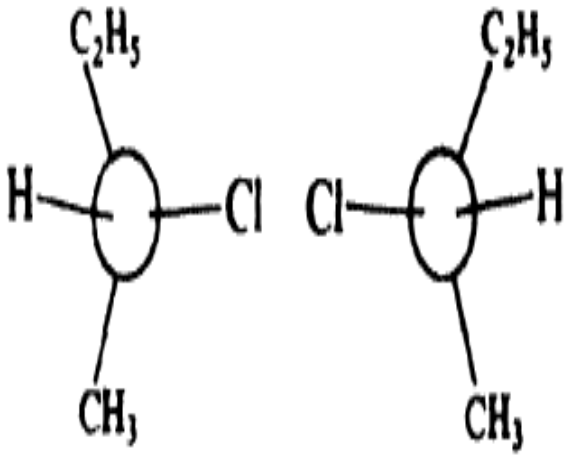
Lactic acid



2-Methyl-1-butanol



Chloroiodomethanesulfonic acid



sec-Butyl chloride

ويظهر ان فردي كل زوج من هذه الأزواج هما صوره مراه الواحد للاخر وانهما لا يتطابقان ولذلك فهما يمثلان شبهين جزيئين او ندين بصريين.

تعرف الاشباه الجزيئيه غير المتطابقه التي هي صورة مراه الواحد للاخر بالانداد البصريه (enantiomers) وبما انها تختلف بطريقه اتجاه الذرات في الفراغ ترجع الانداد البصريه الي الصنف العام المعروف بالاشباه الفراغيه.

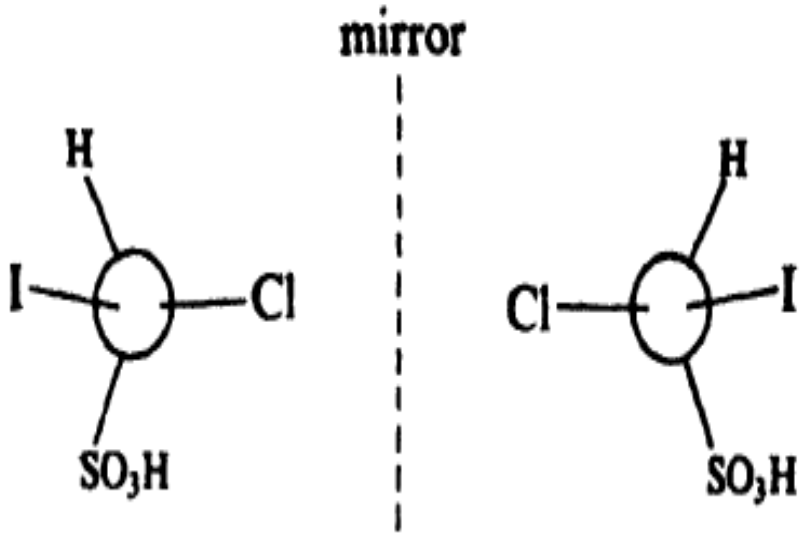
وهناك نوع اخر من الاشباة الفراغيه التي هي ليست صوره مراه الواحد للاخر تعرف هذه الاشباة الفراغيه بالاضداد البصريه Diasrereomers.

وعليه يمكن تطبيق اي شبهين فراغيين كندين اوكضدين بصريين اعتمادا على كونهما صوره مراه الواحد للاخر ام لا.

عدم التناظر (Asymmetry or chirality):

تعرف الجزيئات التي لا تنطبق على صورتها في المراه بانها غير متناظره chiral وعدم التناظر شرط ضروري وكاف لوجود الانداد البصريه, اي يمكن القول بان مركبا جزيئاته غير متناظره يمكن ان يوجد بشكل انداد بصريه ومركب جزيئاته متناظره لا يمكن ان يوجد بشكل انداد بصريه.

وللتاكد من كون الجزيئه متناظره او غير متناظره نعمل لها موديلا ولصورتها في المراه ثم نحاول تطابقهما.

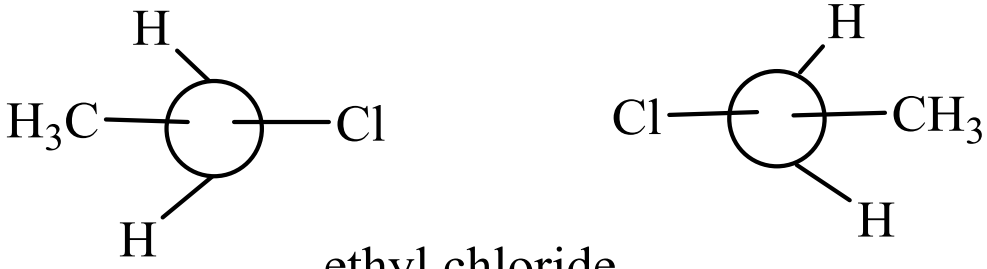


Chloroiodomethanesulfonic acid

Not superimposable: enantiomers

ندان لا يتطابقان

وبعضها جزيئات متطابقة كالأتي وهذه جزيئات متناظرة

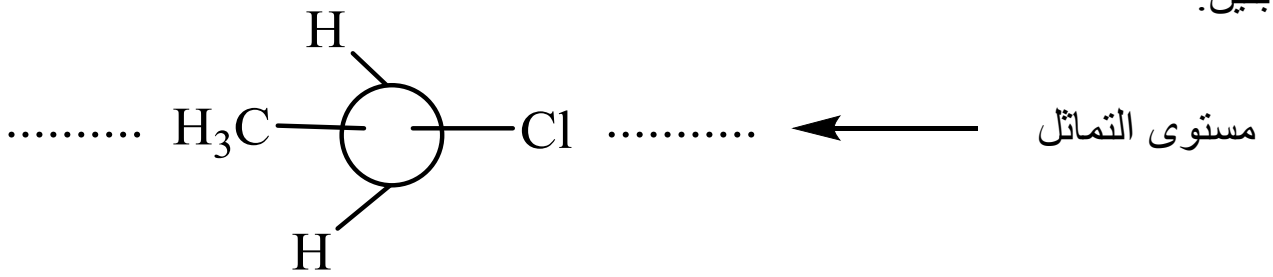


ethyl chloride

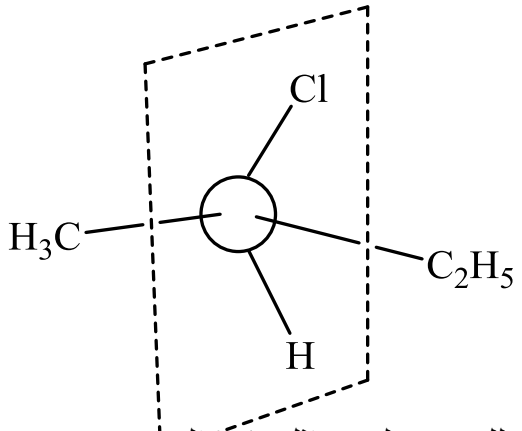
متطابقان ليسا ندين بصريين

no enantiomers

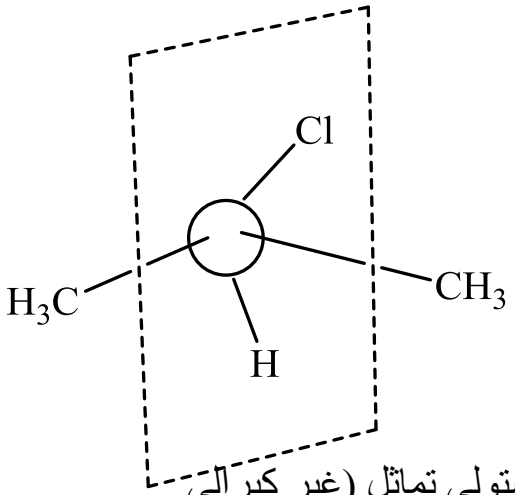
ويمكن امرار مستوى تناظر (التماثل) في كل منهما مارا بمجموعه المثيل وذره الكاربون المركزيه وذره الكلور يقسمها الى نصفين متطابقين.



لذلك فان المقياس الاساسي للكيراليه هو ان الجزىء وصورته في المراه لا يتطابقان وهناك طرق اخرى يمكن بواسطتها التعرف على الكيراليه فمن هذه الطرق هي عدم وجود مستوى تماثل او مركز تماثل ويمكن تعريف مستوى التماثل بانه مستوى تخيلي يقسم الجزيء الى قسمين متساويين احدهما صورة للاخر. فمثلا المركب 2-كلورو بروبان يملك مستوى تماثل لذلك لا يعد نشطا ضوئيا (اي لا يمكن رسم الانداد الضوئيه له) بينما لايملك 2-كلورو بيوتان مثل هذا المستوى لذلك يعد نشطا ضوئيا (اي يمكن رسم الانداد الضوئيه له).



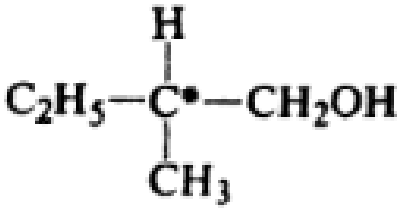
(يملك مستولى تماثل (غير كيرالي
غير نشط ضوئيا



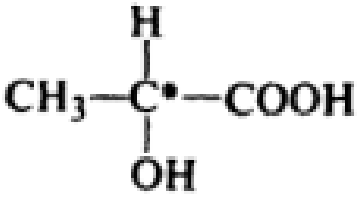
(لايملك مستولى تماثل (كيرالي
نشط ضوئيا

مركز عدم التناظر Chiral center

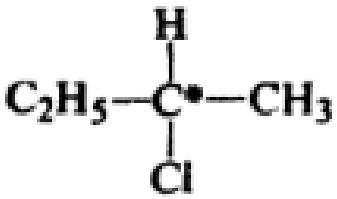
تمتاز الجزيئات غير المتناظره بوجود ذره كربون تحمل أربع مجاميع مختلفة وتعرف بذره كربون غير متناظرة كما في الامثله التالية:



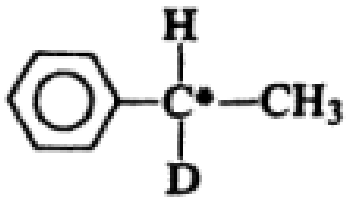
2-Methyl-1-butanol



Lactic acid



sec-Butyl chloride



α-Deuterioethylbenzene

الخواص الفيزيائية للأنداد البصرية:

للأنداد البصرية خواص فيزيائيه متماثلة (متشابهه) من حيث درجات الغليان والانصهار ومعامل الانكسار والذائبيه وأطياف تحت الحمراء والفوق البنفسجية ولكنها تختلف في اتجاه دوران الضوء المستقطب فقط كما يظهر من مقارنة بعض الخواص الفيزيائيه لندي 2-بيوتانول.

Properties of enantiomers: optical activity

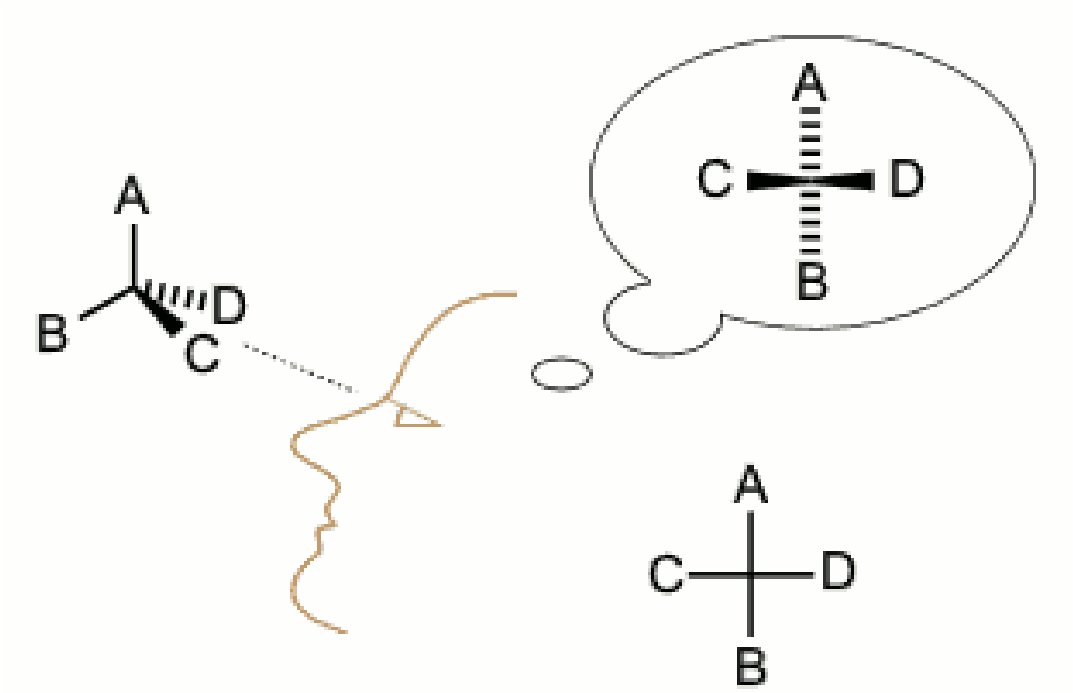
Physical Property	(*R*)-2-Butanol	(*S*)-2-Butanol
Boiling point (1 atm)	99.5°C	99.5°C
Density (g mL^{-1} at 20°C)	0.808	0.808
Index of refraction (20°C)	1.397	1.397

The behavior of enantiomers toward plane-polarized light ⇨

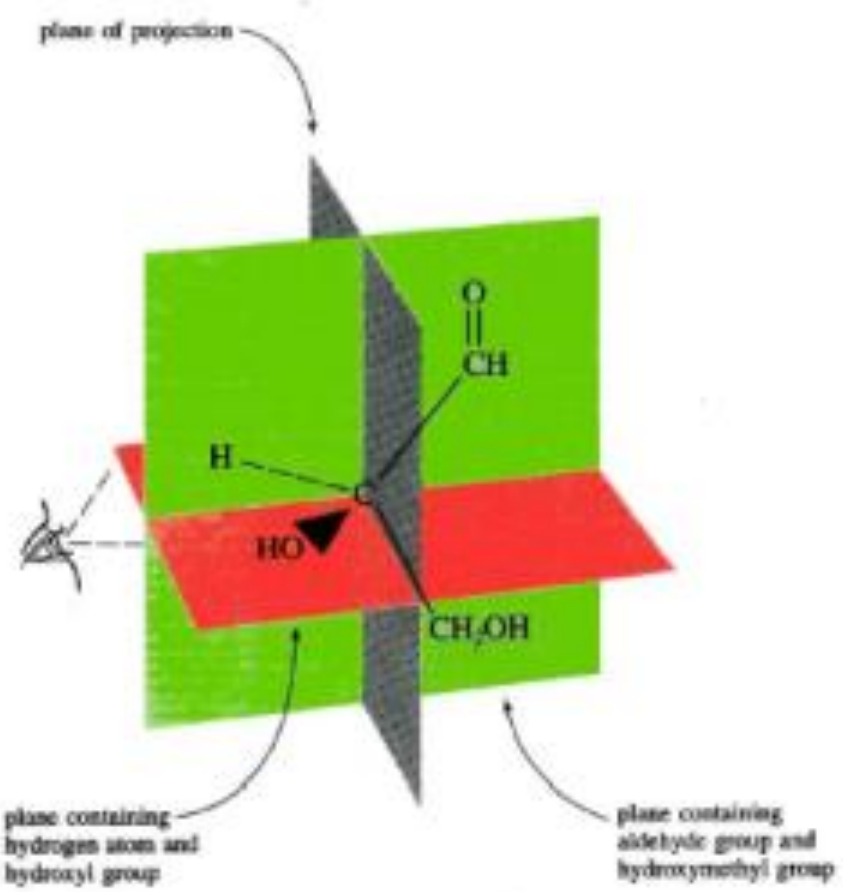
optically active compounds

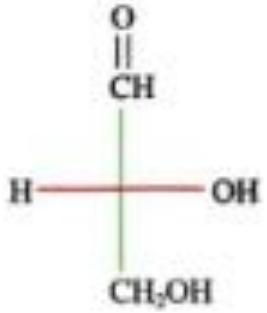
مساقط فيشر Fischer projection

اتفق الكيميائيون على ان الصليب يمثل شكلا معينا فالخطان الافقيان يمثلان اصرتين تمتدان في مستوى الورقه خارجا نحو القارئ بينما يمثل الخطان العموديان اصرتين تمتدان خلف مستوى الورقه اي يمكن تمثيل ذلك حسب الامثله التاليه:



Fischer projection formulas

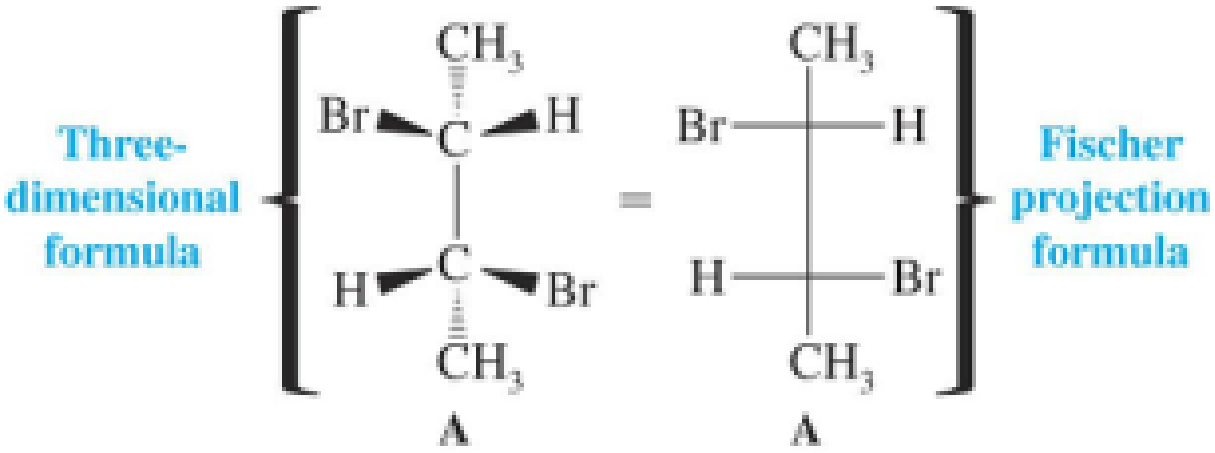


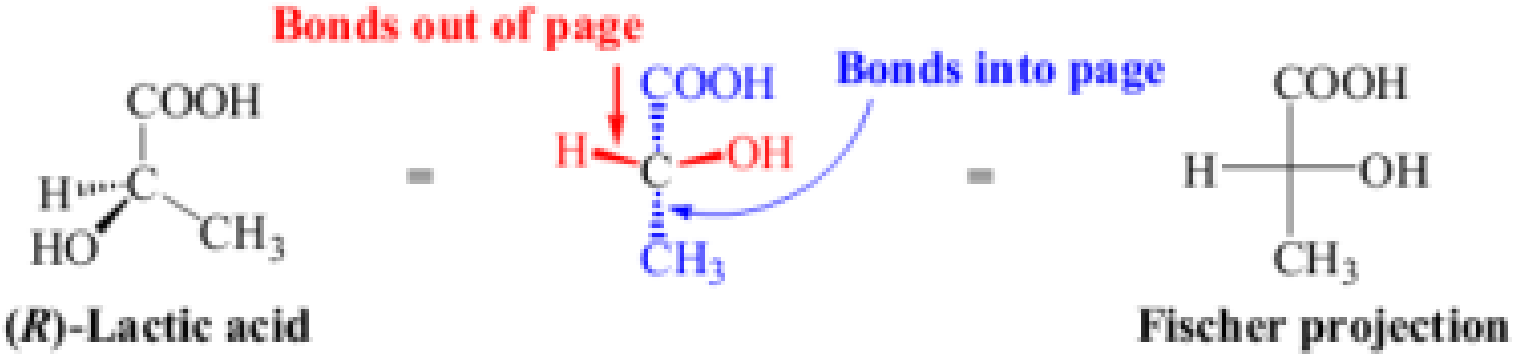


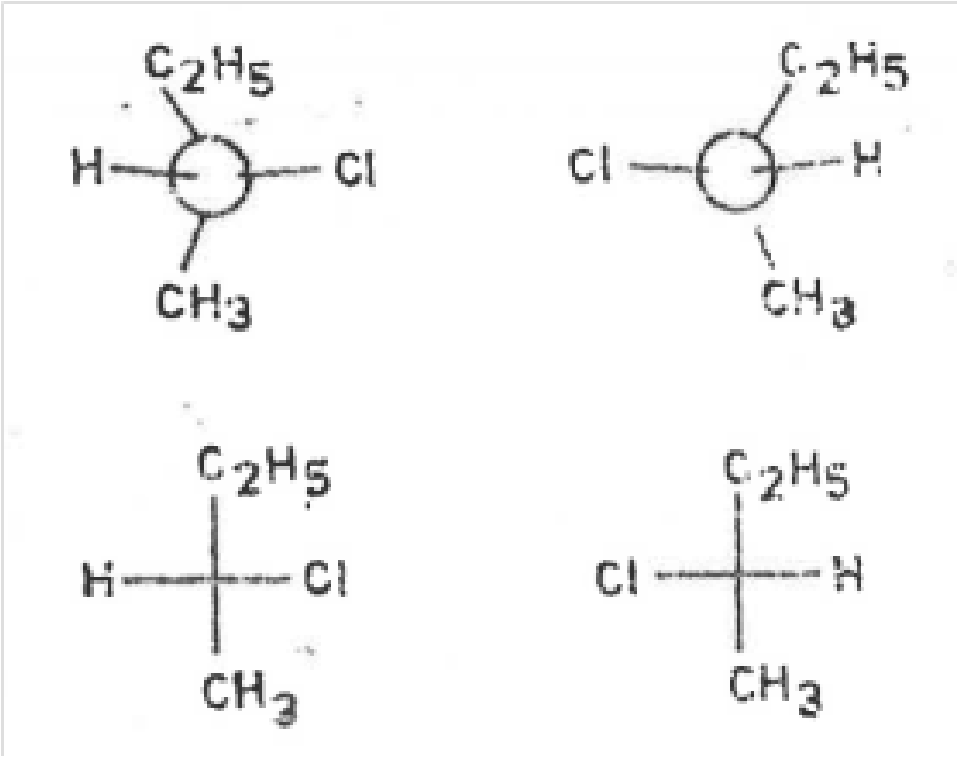
Fischer projection formula

(*R*)-(+)-glyceraldehyde

Fischer projection formulas II







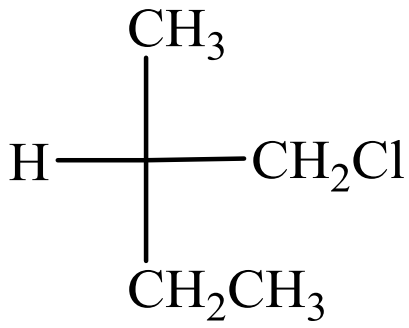
وفي دراسه تطابق الصيغ الثنائية الإبعاد (مساقط فشر) يجب اتباع طريقه معينه وقواعد معينه هي:

1- تستعمل مساقط فيشر فقط لتمثيل الجزيئات غير المتناظره (غير متماثله) التي تحتوي على مركز غير متناظر.

2- نرسم الصيغه الاسقاطيه لاحدهما ثم نرسم الصيغه الاسقاطيه للاخر كصوره مراة لها. اذ ان رسم هذه الصيغ عشوائيا قد يؤدي الى نتائج مغلوطه عن عدد الاشباه.

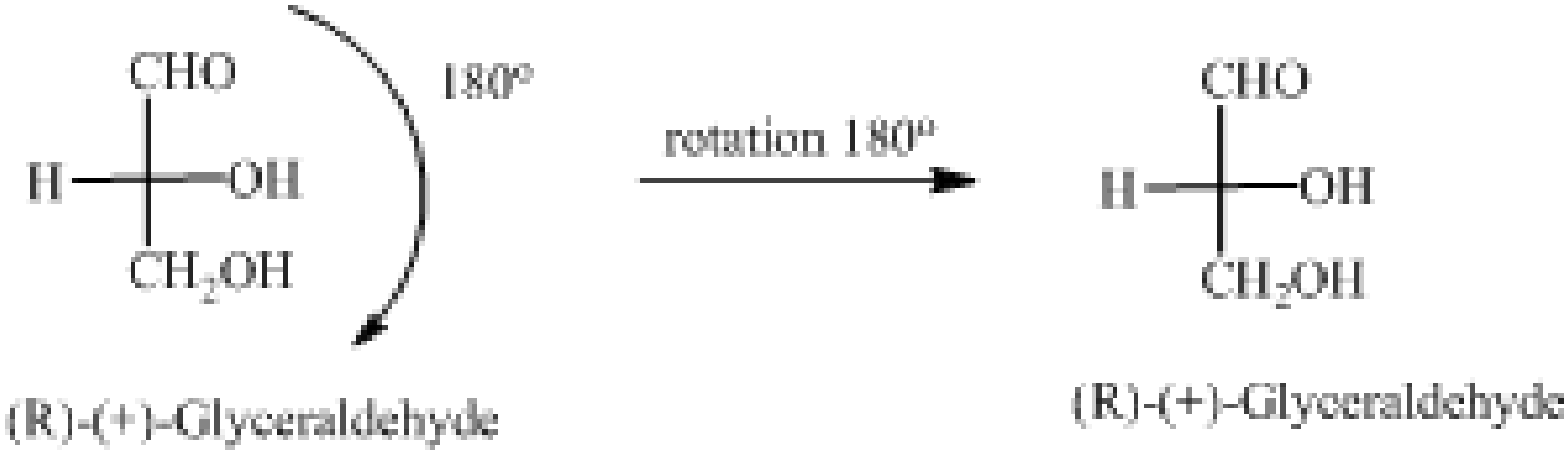
3- يمكن أزاحه او تدوير او تحريك هذه الصيغ الاسقاطيه ضمن مستوى الورقه او السبوره ولكن لا يمكن رفعها خارج هذا المستوى ثم ازاحتها او تحريكها اوتدويرها.

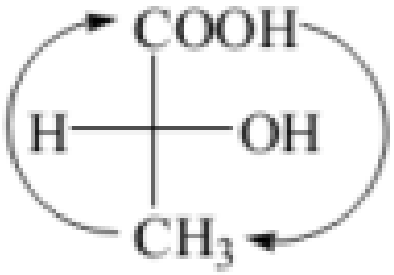
وتطبق القواعد نفسها عند رسم صيغ فيشر لجزيئات تحتوي على اكثر من مركز كيرالي. وبصوره مبسطه فان صيغه فيشر تستعمل لتمثيل المركب بخطوط تتقاطع عموديا حيث يمثل مركز التقاطع ذره الكربون الكيراليه.



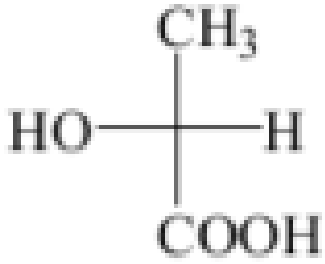
1-كلورو-2-مثيل بيوتان

صيغ فيشر تستطيع الدوران 180º فقط وتعطي نفس المركب

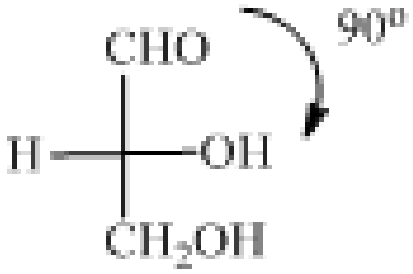




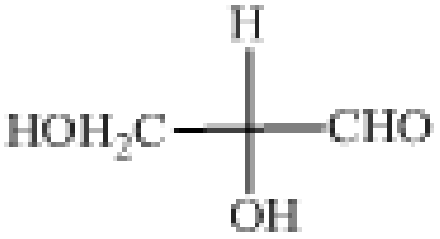
Same as



بينما الدوران 90º او 90º- لايعطي نفس المركب

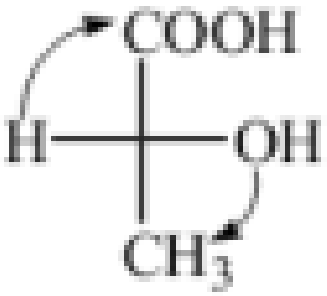


=/=

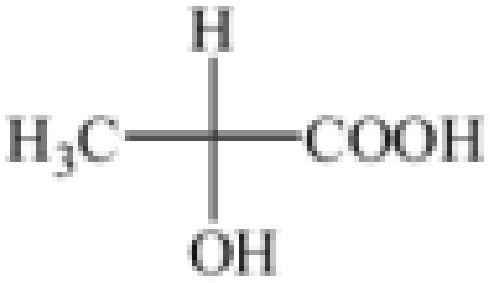


(R)-(+)-Glyceraldehyde

(S)-(-)-Glyceraldehyde

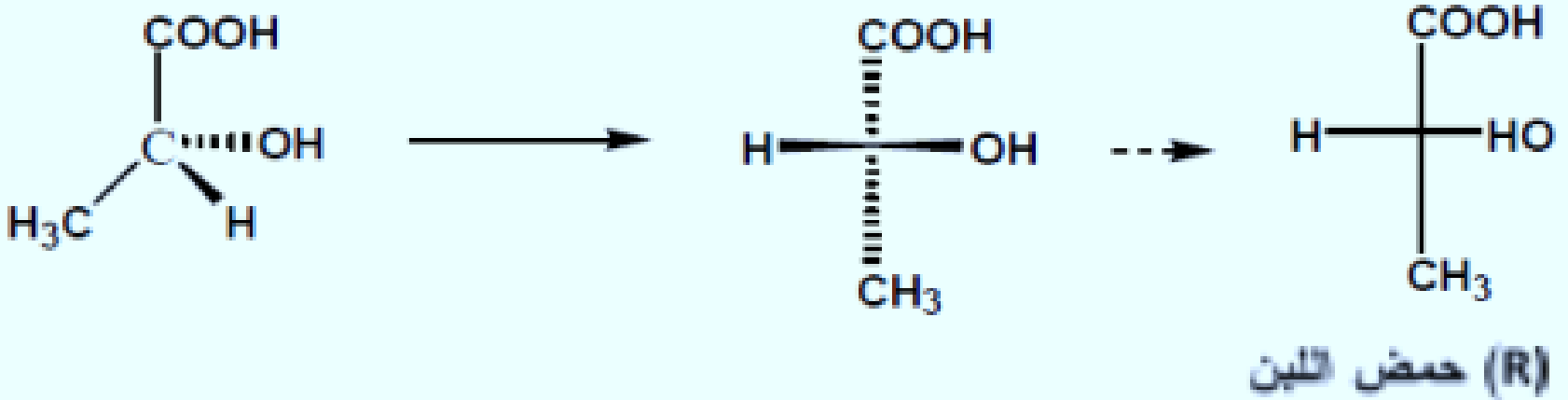


Not same as



أمثلة على تمثيل الجزيئات العضوية بطريقة فيشر:

مركب يحوي ذرة كربون لا متناظرة واحدة:



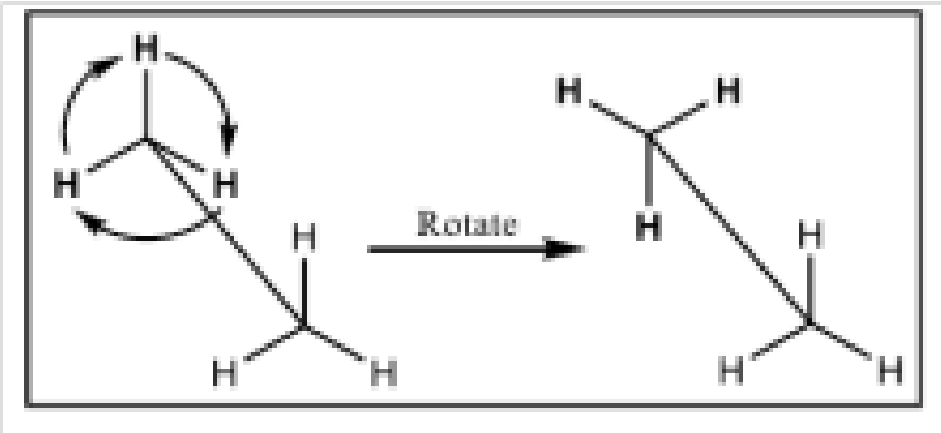
حمض اللبن (R)

الهيئات Conformations:

توجد في الالكانات غير الحلقية حيث يكون الدوران حر حول C–C دوران حر غير مقيد بمعنى ان ذرات الهيدروجين او المجموعات المتصله بذرات الكربون تكون في حاله تبادل بين الهيئات الممكنه بسرعه كبيره ولا تمثل هذه الهيئات متشكلات وذلك بسبب صعوبة فصلها.

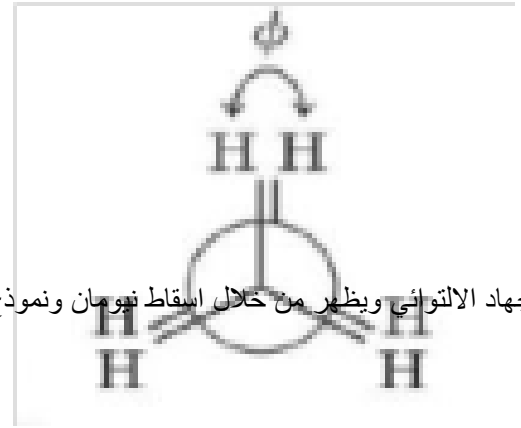
هيئه الايثان :Conformation of ethane

يعرف هذا التمثيل للهيئات بهيئة الحصان sawhors وفيه تظهر الرابطه C–C بزاوية منحرفة و روابط C–H بوضوح كبيرعلى ذرتي الكربون.



ان الهيئات الناتجه من الدوران حول الرابطه C–Cلا حصر لها وهي غير متساويه في الطاقه وبالتالي غير متساوية في الثبات او الاستقرار وهناك هيئتان رئيسيتان هما:

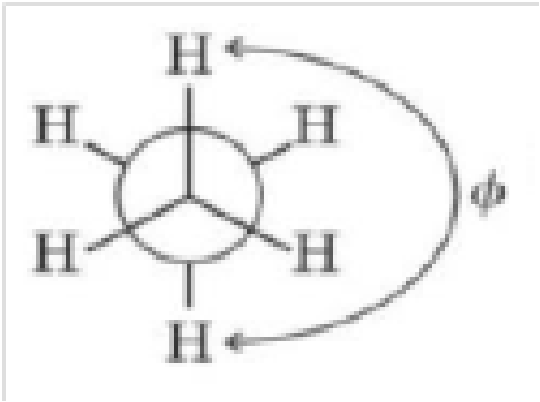
1-هيئه الخسوف Eclipsed conformation: تكون فيها زاوية الدوران Ø بين روابط C–H على ذرة الكربون الأمامية وروابط C–H على ذرة الكربون الخلفية في إسقاط نيومان تساوي صفرا وهي اقل الهيئات استقرارا وأعلاها طاقه لان تنافر أزواج الالكترونات الرابطة يكون أعلى ما يمكن بسبب قرب روابط C–Hمن بعضها.



يعرف هذا التمثيل باسقاط نيومان
Newman projection

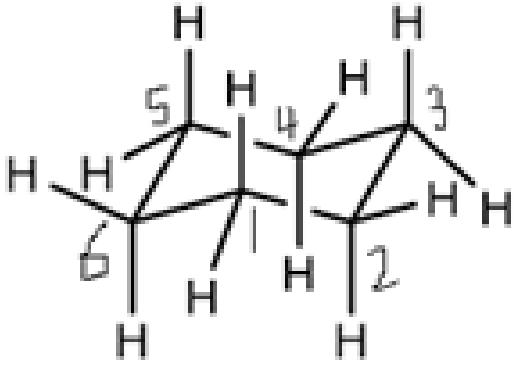
هيئه الكرسي Chair conformation هي هيئه الاكثر استقرارا والتي يكون بها اقل قيمه للاجهاد الالتوائي ويظهر من خلال اسقاط نيومان ونموذج الجزيء على الرابطه:.

2-هيئه الانفراج Staggered conformation: هي اكثر الهيئات استقرارا لانها اقل طاقه بسبب بعد الذرات او المجموعات عن بعضها.

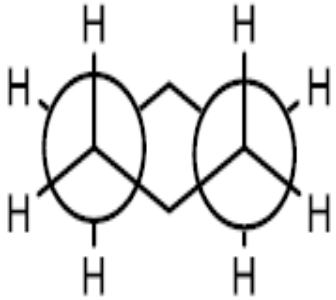


هيئات الهكسان الحلقي:

يعتبر من اهم الهيدروكربونات الحلقيه المشبعه حيث انه اكثر ثباتا ويوجد للهكسان الحلقي هيئتين اساسيتين هما الكرسي chair وهيئه القارب boat وفي كل من الهيئتين تكون زوايا الرابطه C-C-C 109.28° تقترب من زوايا الهرم الرباعي.



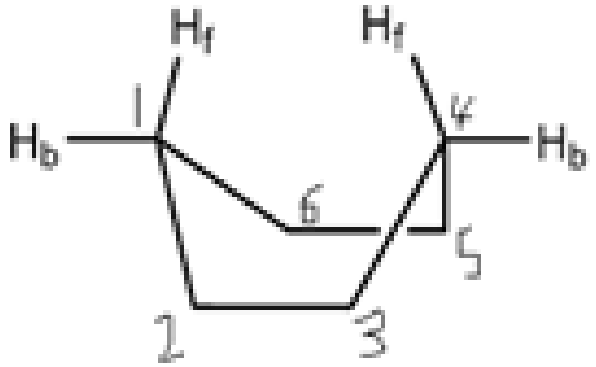
هيئة الكرسي



مساقط نيومان

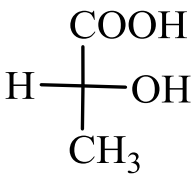
هيئه العقارب Boat conformation: هي هيئه الاعلى في الطاقه الاقل استقرار وذلك لانها لا تخلو من الاجهاد الالتوائي الناتج من وضع الخسوف لذرات الهيدروجين وكذلك قرب ذرتي الهيدروجين على كربون C_1 و C_4 مما يجعلهما يعانيان من تنافر.

ان هيئة القارب هي هيئه مرنه اي قابله للانثناء حيث تنحرف بسهوله الى اشكال عديده يكون فيها الهيدروجين في وضعية الخسوف بينما تكون هيئة الكرسي مقاومه للانحراف قاسيه rigidاتجاه الانحراف.

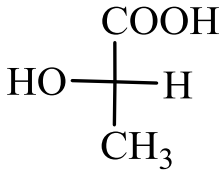


الإشكال الراسيمية Racemic modifications (

يعرف مزيج من أجزاء متساوية من ندين بصريين بالشكل الراسيمي وهو شكل غير فعال بصريا. فعند خلط كميات متساويه من ندين بصريين يحذف دوران احدهما الأخر و تستعمل الاشاره (±) للدلاله على الشكل الراسيمي مثل حامض اللاكتك (±).

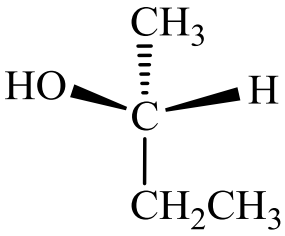


D-(-)-Lactic acid
50%

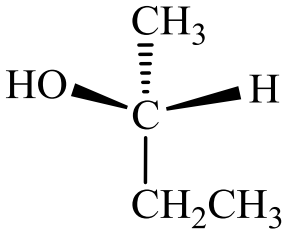


L-(+)-Lactic acid
50%

النسبه 1:1 من المزيج الراسيمي



كميات متساوية
مزيج راسيمي

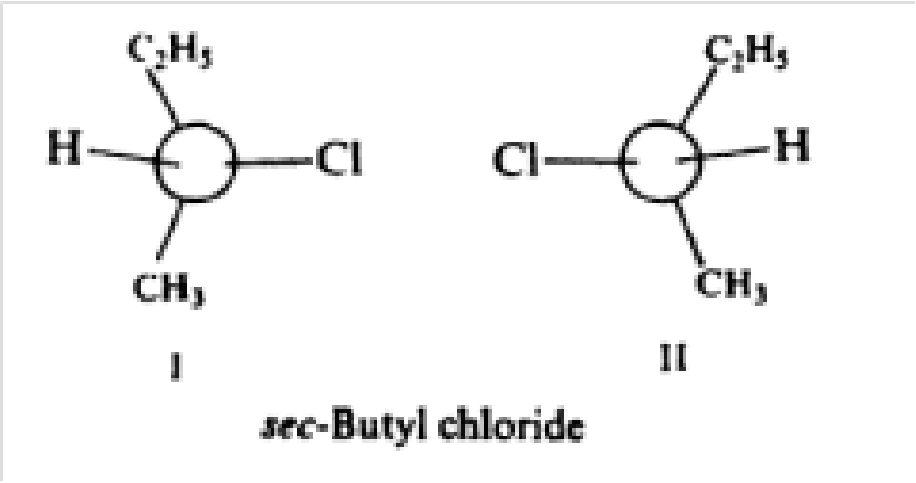


المزيج الراسيمي=1:1
خليط من الانداد البصرية

التوزيع الفراغي Configuration:

وهو توزيع الذرات لجزيئه معينه في الفراغ وبعباره اخرى ترتيب الذرات التي تميز شبها فراغيا معينا بالتوزيع او التشكيل الفراغي.

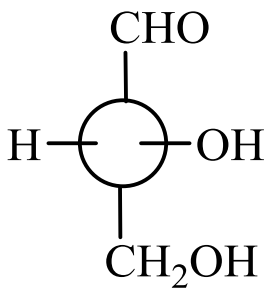
وباستعمال قاعدة التطابق يمكن ان نستنتج وجود شبهين فراغيين لكلوريد البيوتيل الثانوي وتوزيعهما الفراغيان I و II.



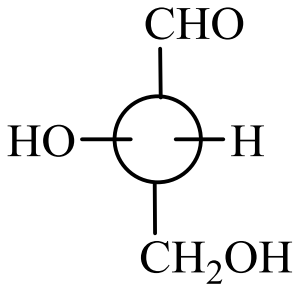
ففي حالة كلوريد البيوتيل الثانوي اعطى الند (-) التوزيع الفراغي I والند (+) التوزيع الفراغي II.

تسميه التوزيع الفراغي- العائلة D (dextero-) والعائلة L (Levo-):

من الافضل اعطاء الرمز للتوزيع الفراغي ولقد اختير الحرفانD و Lلوصفه. وبما ان البحث عن المركبات الفعاله بصريا قد جرى على الكربوهيدرات فقد اختير كليسرالدهيد وهو ابسط هايدروكسي الديهايد يحتوي على ذره كربون غير متناظره (كيراليه) كمرجع لتراكيب الكربوهيدرات. لقد تم تعيين التوزيع الفراغي المطلق ل (+) و (-)-كليسرلديهايد :

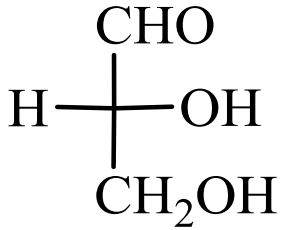


(+)-Glyceraldehyde

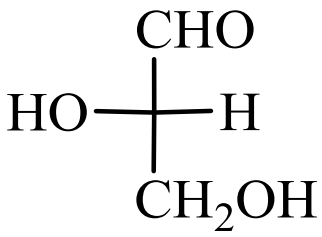


(-)-Glyceraldehyde

واذا كتبنا الكليسرلديهايد بشكل مسقط مستوى تمتد فيه ال H و OH على ذره الكربون غير المتناظره في مستوى افقي نحو القارئ تقع OH الى يمين الجزيئه في ال D-كليسرالدهيد والى يسارها في L–كليسرالدهيد.

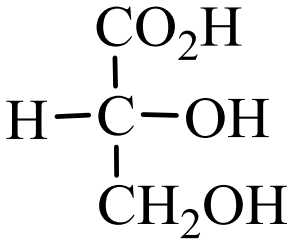


D-(+)-Glyceraldehyde

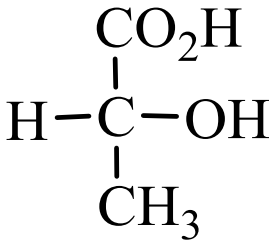


L-(-)-Glyceraldehyde

ففي الحوامض الهيدروكسيليه تكتب الجزيئه بحيث تحتل مجموعه الكربوكسيل قمة سلسله الحامض. فلحامض ال (+)-كليسريك التوزيع الفراغي المطلق الذي لل D- كليسرالدهيد, ولذلك فهو يرجع الى العائلة D. كما يعود الى نفس العائله حامض ال (-)لاكتيك:

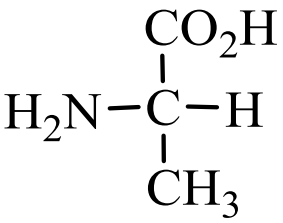


D-(–)-Glyceric acid

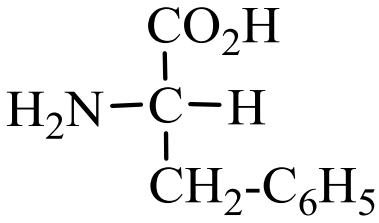


D-(–)-Lactic acid

تحتوي الحوامض الفا- أمينيه على ذره كربون غير متناظره وتظهر التشابه الانقلابي. فإذا كتبنا صيغه الحامض الفا-اميني الموجود في الطبيعة بحيث تحتل مجموعه الكاربوكسيل قمة السلسلة, وقعت NH_2- الى يسار ألجزيئه ولذلك ترجع كل الحوامض الفا-الامينيه الموجودة في الطبيعة الى العائلة L بغض النظر عن اتجاه دورانها.



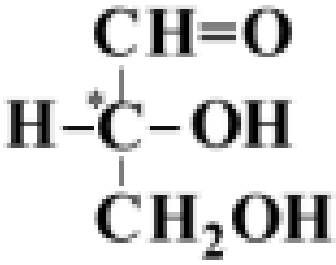
L-(+)-Alanine



L-(–)-Phenylalanine

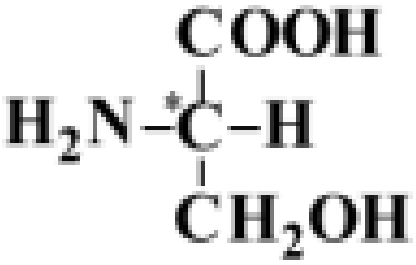
Nomenclature of enantiomers

The D,L-system



D-(+)-Glyceraldehyde

(R)-(+)-Glyceraldehyde



L-(-)-Serine

(S)-(-)-Serine

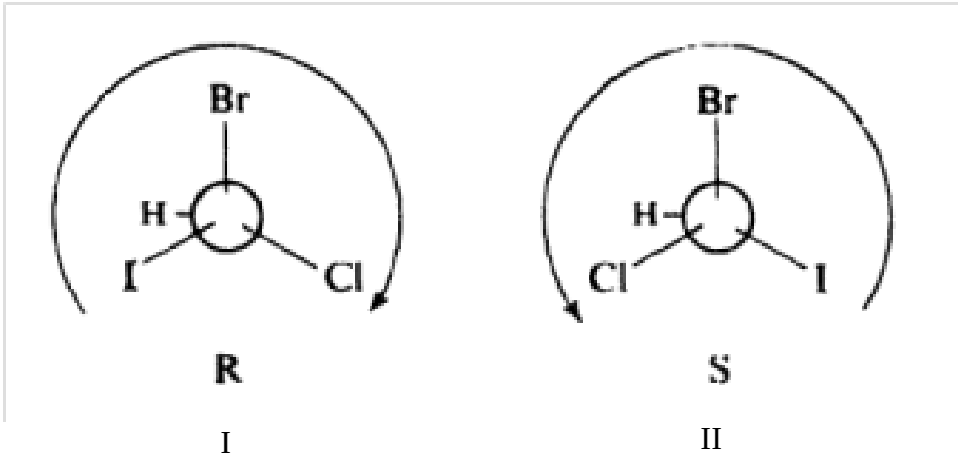
نظام التسمية R / S:

وبما ان محاولة تطبيق نظام التسميه D و L على عدد التوزيع الفراغي لمركبات تحتوي على اكثر من مركز غير متناظر تلاقي صعوبه, لجا العلماء الى اختيار نظام اخر لوصف التوزيع الفراغي للمركبات غير المتناظرة هو نظام ال R و S (R من Rectus و S من Sinister). ويستند هذا النظام الى الصيغه الفعليه ثلاثيه الابعاد للمركب ويتطلب تعيين التوزيع الفراغي لكل مركز غير متناظر

ويتضمن هذا النظام الخطوتين التاليتين:

1- باستعمال مجموعه قواعد الاسبقيه يمكن تعيين سلسله اسبقيه للذرات او المجاميع الاربع المرتبطه بذرة الكاربون غير المتناظرة. ترتيب المجاميع المرتبطه مباشره بالذره غير المتناظرة حسب نقصان العدد الذري لها. ففي حاله CH Cl Br I نجد ان ترتيب الاسبقيه هو I > Br > Cl > H.

2- نتصور ان الجزيئة موجهه بحيث تقع المجموعه ذات الاسبقيه الاوطا بعيدا عن عين الناظر ثم نلاحظ ترتيب المجاميع الثلاث المتبقيه. فاذا سرنا من اتجاه المجموعه ذات الاسبقيه الاعلى الى المجموعه ذات الاسبقيه الاوطا باتجاه حركه عقرب الساعة كان توزيع الفراغي R, واذا سرنا من المجموعه ذات الاسبقيه الاوطا بعكس اتجاه حركه عقرب الساعة كان التوزيع الفراغي S. يمكن النظر الى التوزيعين الفراغيين I و II كما يلي:



قواعد الاسبقية Priority rules:

فيما يلي بعض قواعد الاسبقيه التي يمكن الاستعانه بها للوصول الى تعيين التوزيع الفراغي للمركبات الفعاله بصريا:

1- ترتيب الذرات الاربع المتصله مباشره بالمركز الكيرالي حسب تناقص اعدادها الذريه اذ تاخذ الاسبقيه الذرة ذات العدد الذري الاكبر. مثلا:

$I > Br > Cl > F$

$NH_2 > CH_3 > H$

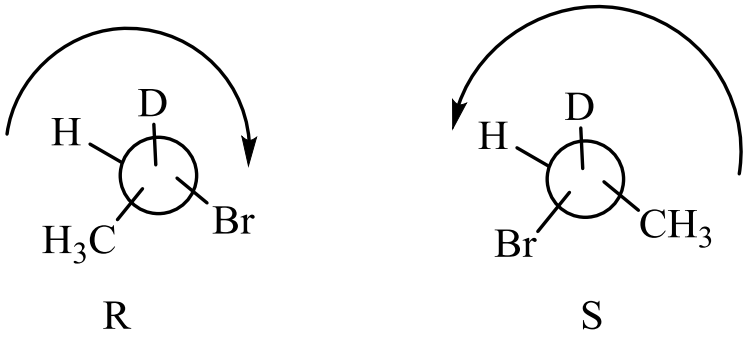
$I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H$

53 35 17 16 9 8 7 6 1

وفي حاله نظائر العنصر فتاخذ الاسبقيه حسب ازدياد اعداد كتلها لان لها نفس العدد الذري مثل

$$T > D > H$$
$$\| \quad \| \quad \|$$
$$^3H \quad ^2H \quad ^1H$$

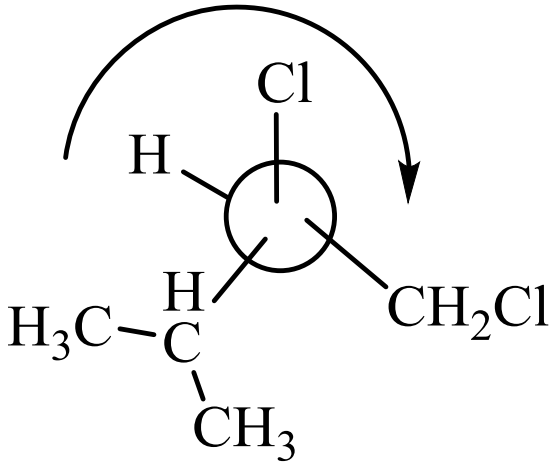
نظام الاسبقيه ديتيريوم بروميد المثيل $[Br > CH_3 > D > H]$



2 -اذا كان هناك اثنان او اكثر من الذرات المتشابهه متصله بالمركز الكيرالي (غير المتناظر) فان نظام الاسبقيه يتحدد بواسطة العدد الذري الثاني اي من الذرات التي تليها مثلا

$CH_2OH > CH_2CH_2CH_3 > CH_2CH_3$

$CH_3CH_3CH_2OH > CH_2CH_2CH_3 > CH_2CH_3$



(R)-1,2-dichloro-3-methylbutane

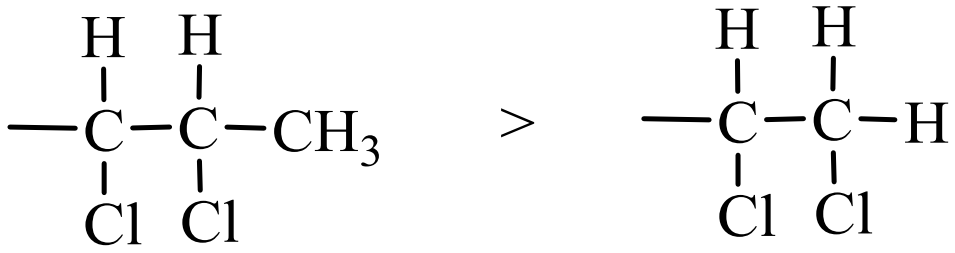
(R)-2,1-ثنائي كلورو-3-مثيل بيوتان

$Cl > CH_2Cl > CH(CH_3)_2$

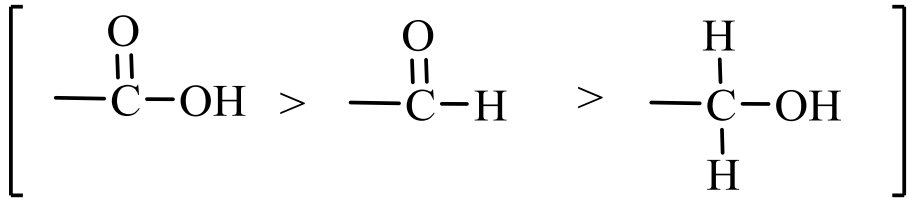
3- اذا كانت الذرات الثانيه او التاليه هي نفسها لكن عدد هذه الذرات مختلفا فان المجموعه التي لها معوضات ذوات عدد ذري اعلى تاخذ الاسبقيه. مثلا

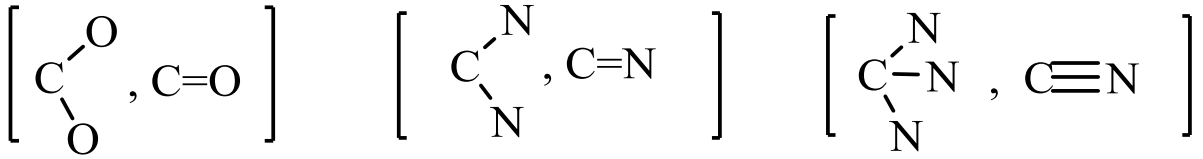
$-CCl_3 > CHCl_2 > CH_2Cl$

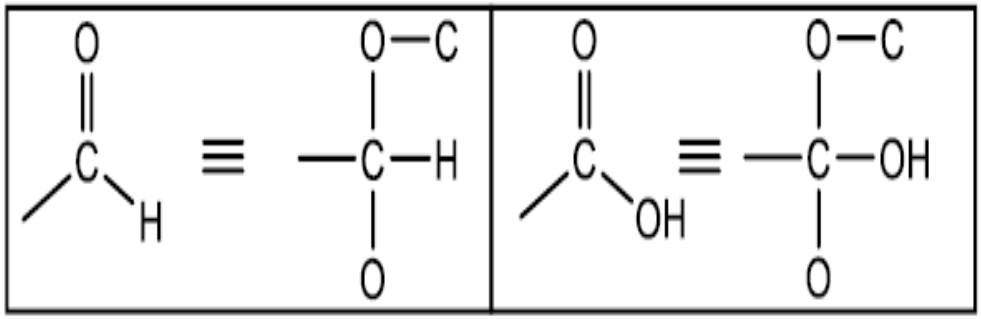
4- اذا كانت ذرات الثاني لا تقدم اختيارا لذلك فان ذرات الصف الثالث سوف تؤخذ بنظر الاعتبار مثل

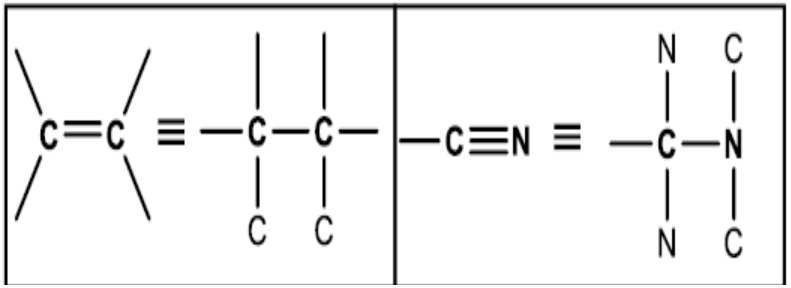


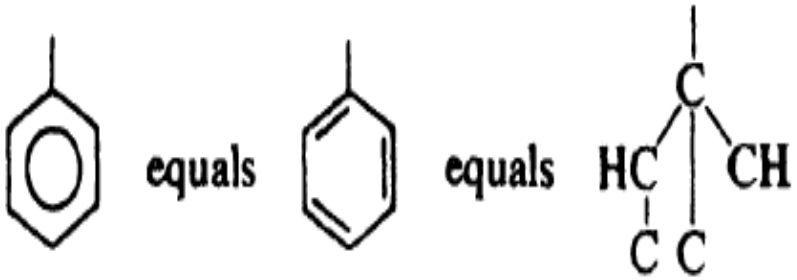
5- عندما تكون الذره المتصله بالمركز الكيرالي لها اواصر غير مشبعه (مزدوجه او ثلاثيه) فان الذره الموجوده عند الطرف الاخر من الاواصر غير المشبعه تحسب مرتين في حاله الاواصر المزدوجه وثلاث في حاله الاواصر الثلاثيه فمثلا





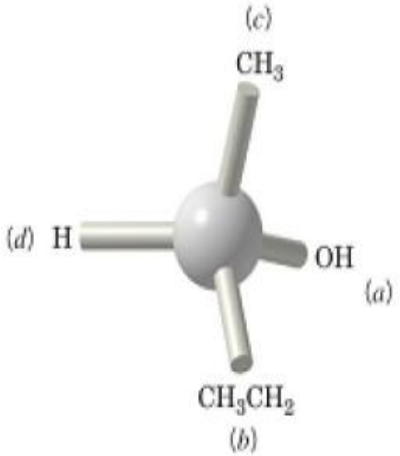




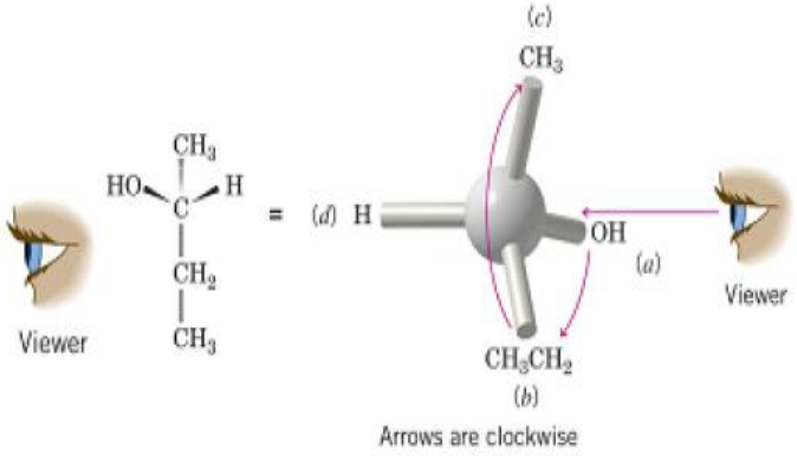


Nomenclature of enantiomers

The *R*,*S*-system II



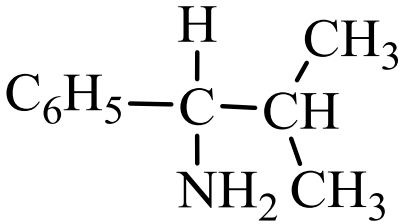
I



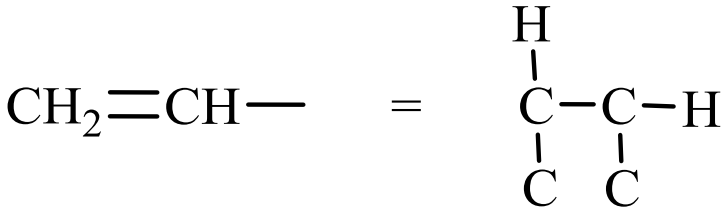
(*R*)-2-Butanol

ففي 1-امينو-2-مثيل-1-فنيل بروبان نجد ان سلسلة الاسبقية هي

NH_2, C_6H_5, C_3H_7, H



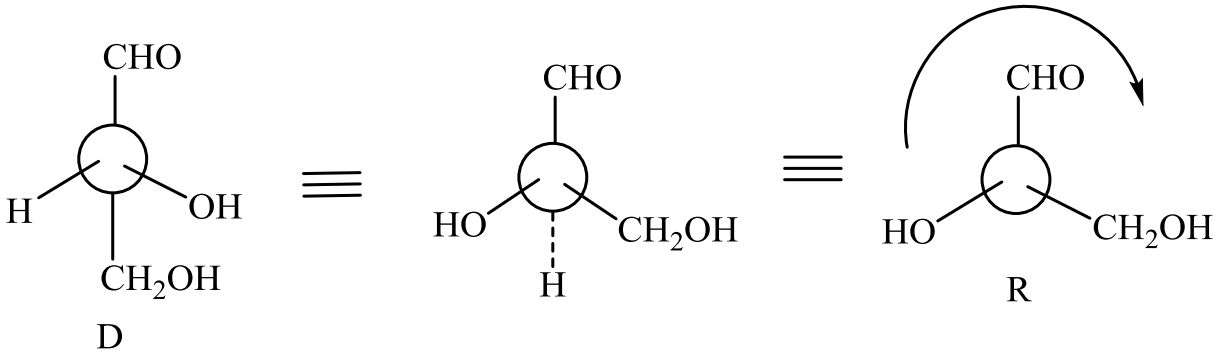
وتاخذ مجموعة الفاينيل (vinyl CH=CH-) الاسبقية على مجموعة الايزوبروبيل لان كل ذرة من ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة تعتبر معوضة بذرتي كاربون اي:



وبتطبيق القواعد على المجاميع المختلفة يحصل ترتيب الاسبقية التالي:

Br, OCOR, OR, OH, NHCOR, NH, COOR, COOH, COR, CHO, CR, OH, CHROH, CH, OH_2OH, C_6H_5, CR_3, CHR_2, CH_2R, CH_3, H.

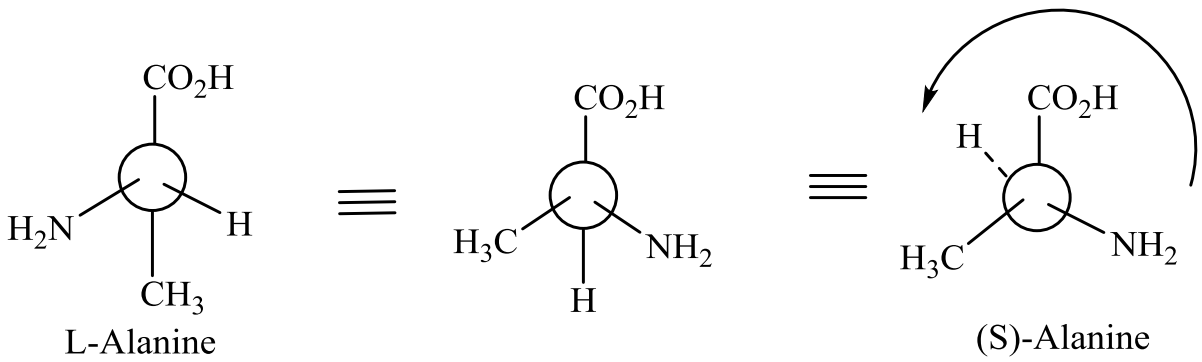
والان كيف نصف التوزيع الفراغي للD-كليسرالدهيد حسب نظام ال R, S؟ ان استخدام قواعد الاسبقيه على المجاميع الاربع المرتبطه بذرة الكاربون غير المتناظرة يعطيها ترتيب الاسبقيه التالي OH, CHO, CH_2OH, H فاذا نظرنا الى المسقط ثلاثي الابعاد لجزيئه للD-كليسرالدهيد من موقع بعيد عن المجموعة ذات الاسبقيه الاوطا وهي H , فان الذهاب من OH الى CHOالى CH_2OHيتبع اتجاه حركه عقرب الساعه وعليه فان توزيع الD-كليسرالدهيد الفراغي يجب ان يكون من نوع R.

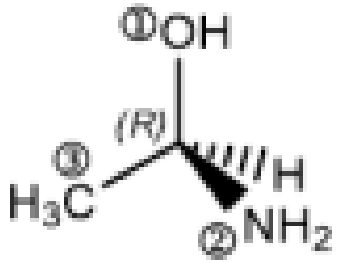


فاذا استعملنا الاسم العام للكليسرالدهيد بدل اسمه الاعتيادي دعوناه (2R)-2,3-dihydroxypropanal. ان ذكر (2R) قبل الاسم العام للكليسرالدهيد يدل على ان التوزيع الفراغي حول C_2هو يميني.

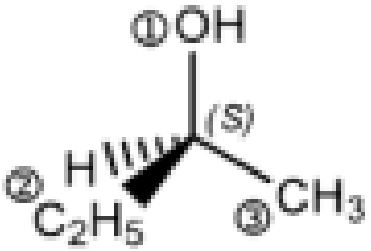
صيغه ال L-Alanine هي CO_2H . CH_3-CH-(NH_2). و باستخدام قواعد الاسبقيه على المجاميع المرتبطه بذره الكربون غير المتناظره يحصل ترتيب الاسبقيه التالي:

H (CH_3) CO_2H (NH_2) وعليه فلل L-alanine التوزيع الفراغي S لان الذهاب من NH_2 الى CO_2H الى CH_3 يتبع عكس اتجاه حركه عقرب الساعه :





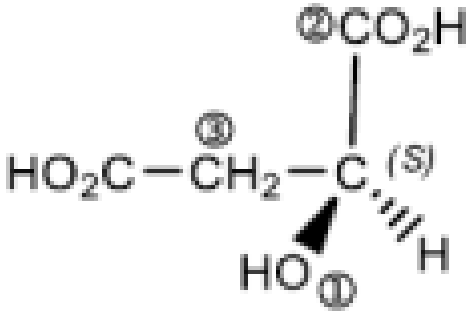
atomic number: O > N > C > H



Ethyl: C(C,H,H)

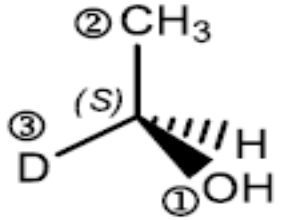
Methyl: C(,H,H,H)

O > Ethyl > Methyl > H



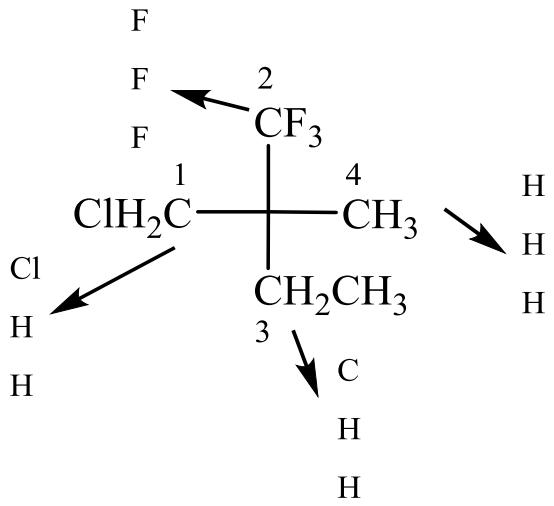
C-COOH : **C**(C,O,O,O)

C-CH_2 : **C**(C,H,H)



O > C > D > H

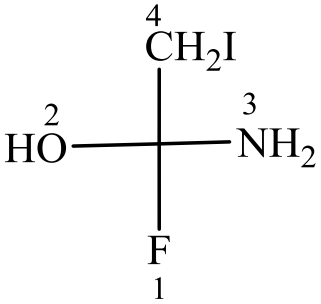
atomic number mass number

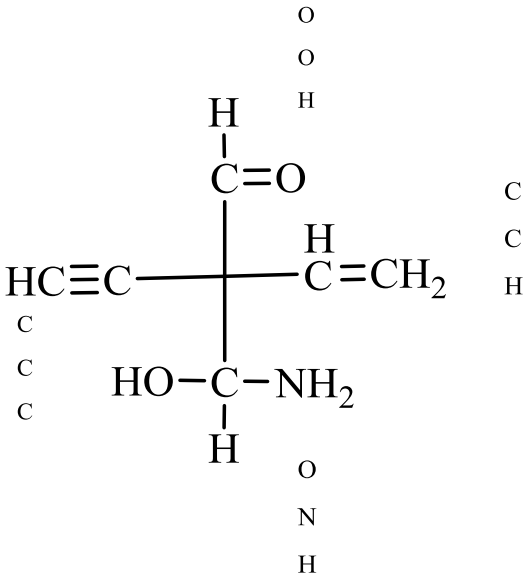


S

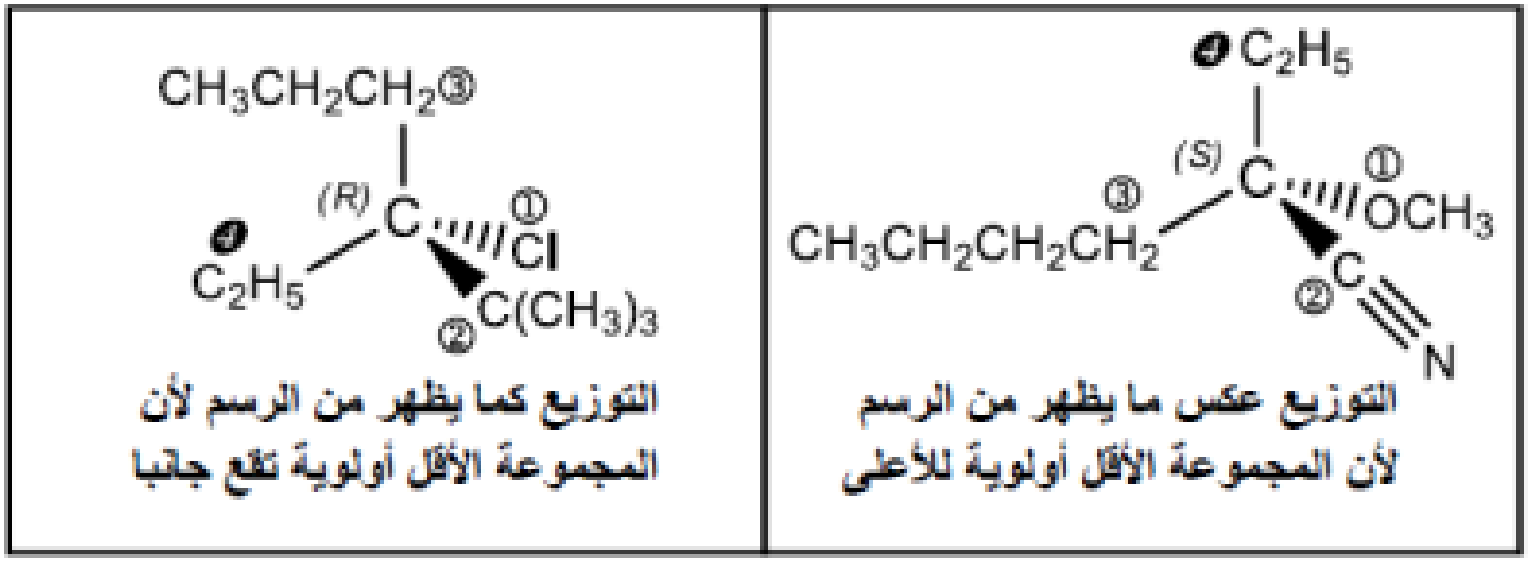
R

S





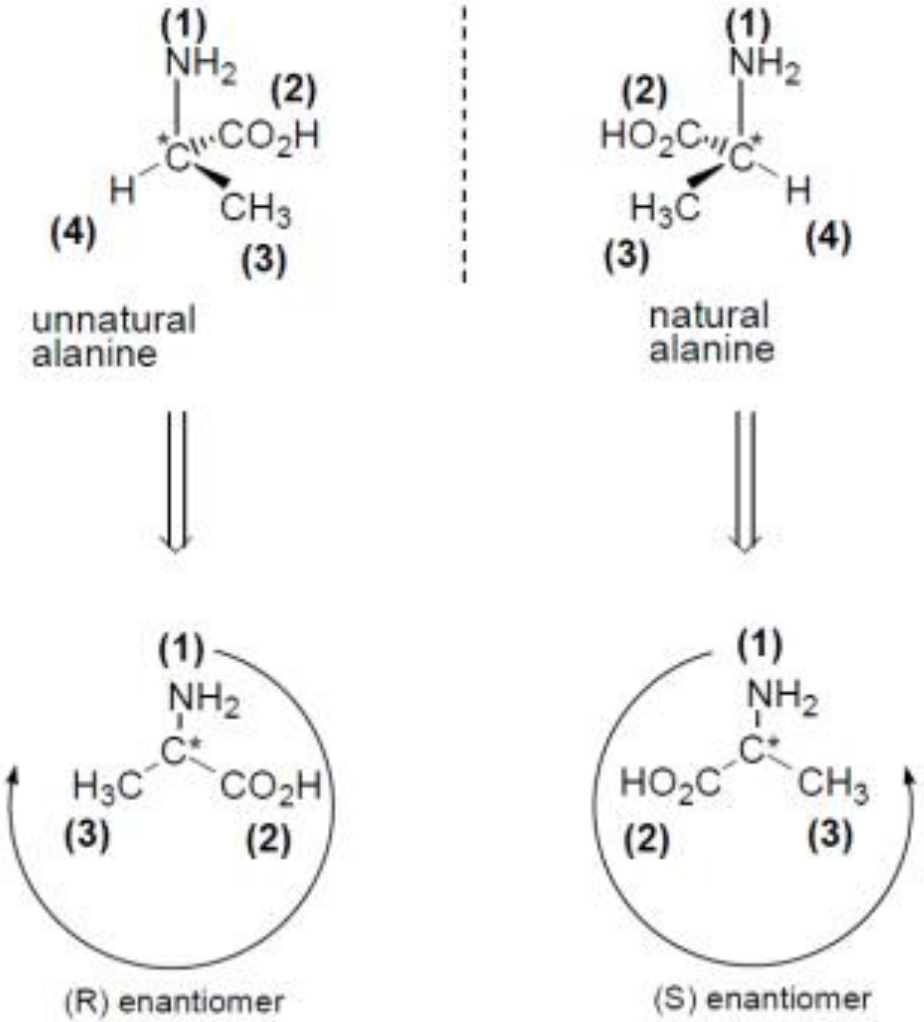
التوزيع كما يظهر من الرسم لأن
المجموعة الأقل أولوية تقع جانبا

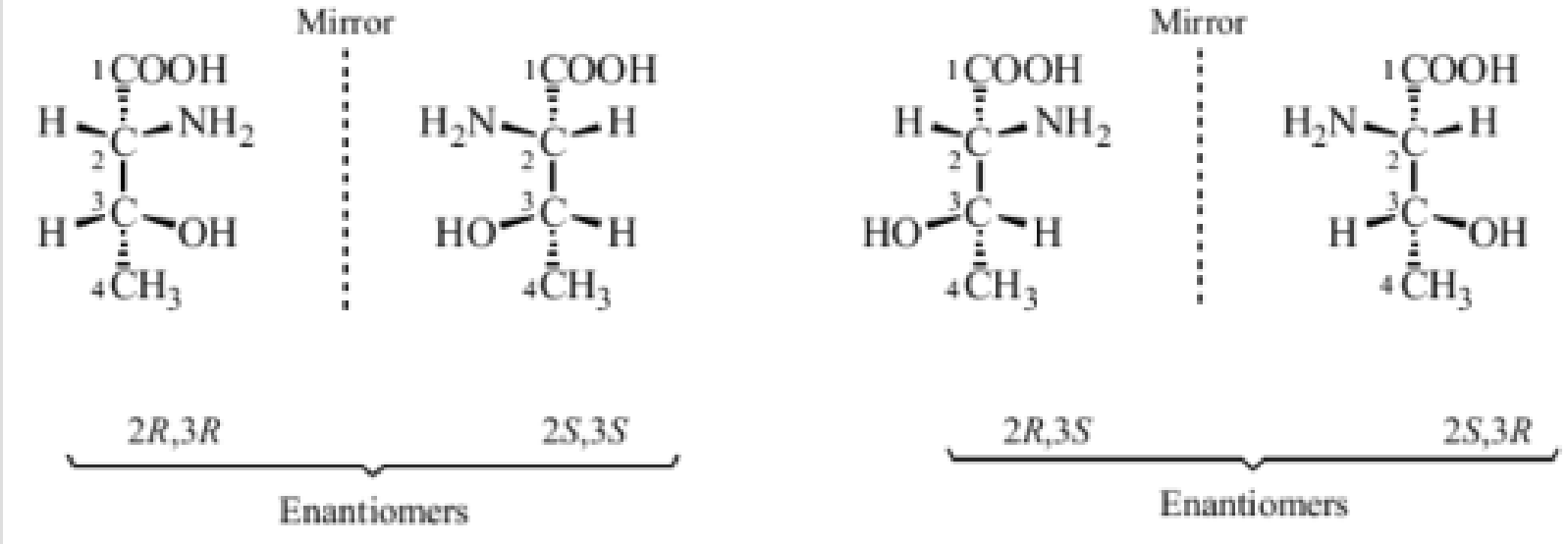


التوزيع عكس ما يظهر من الرسم
لأن المجموعة الأقل أولوية للأعلى

Example:

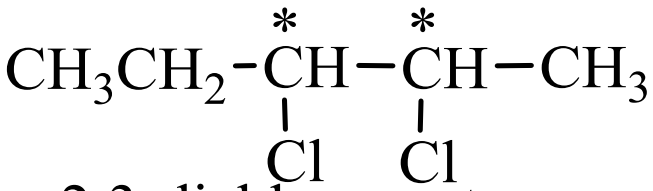
Consider the naturally occurring amino acid, alanine, and its enant





الأضداد البصرية (الأضداد الضوئية) Diastereomers:

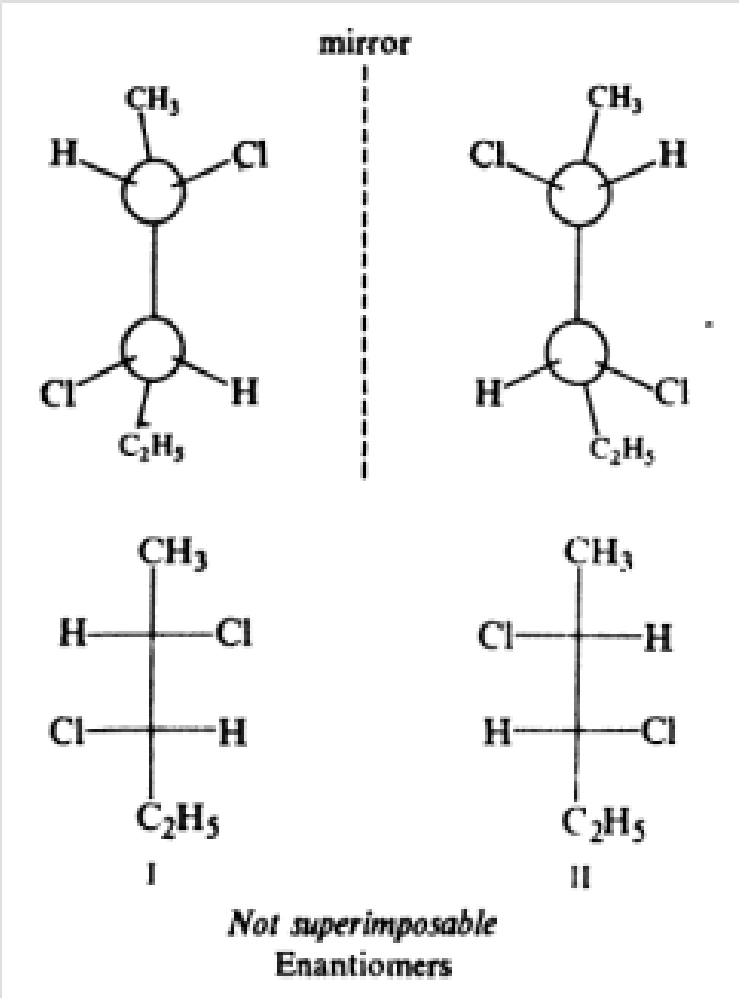
لقد اختصر نقاشنا خلال الفقرات السابقه على جزيئات حاويه على ذره كربون كيراليه واحده بينما هناك عدد كبير من المركبات العضويه الحاويه على اكثر من ذره كربون كيراليه وللسهوله سوف نبدا بمركب حاوي على ذرتي الكربون كيراليه مختلفتين مثل 3,2-ثنائي كلورو بنتان



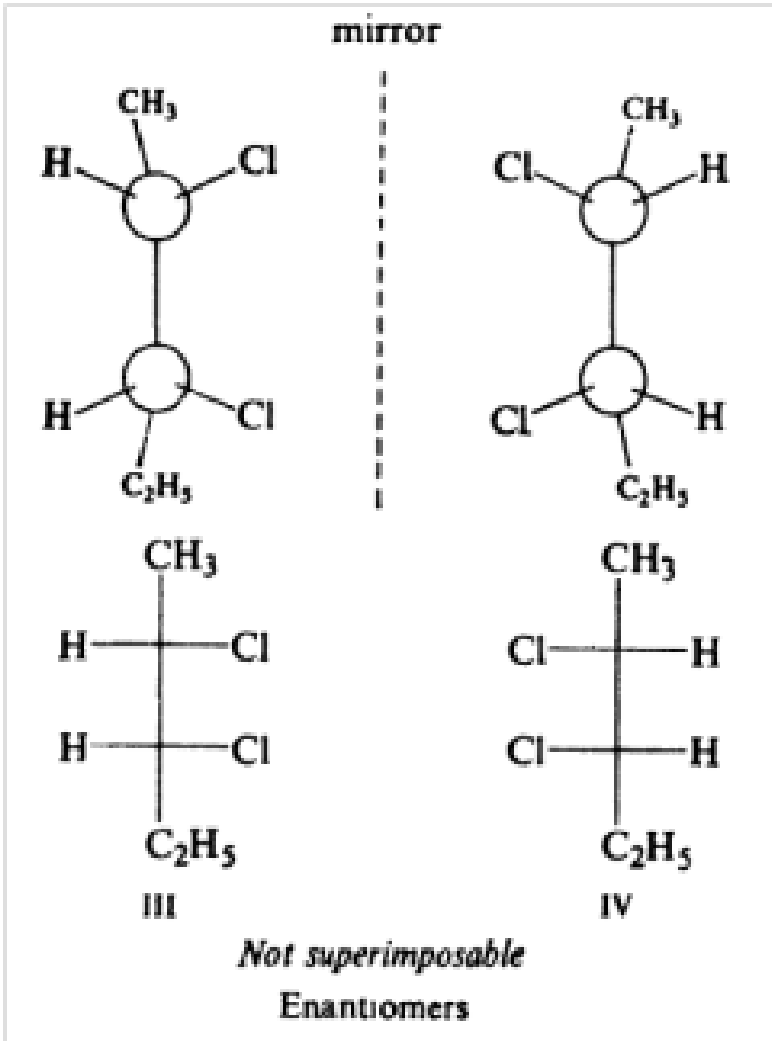
2,3-dichloropentane

ما هو عدد المتشكلات الفراغيه المتوقعه لهذا المركب ؟ الاجابه عن هذا السؤال هناك قاعده تمكننا من حساب عدد المتشكلات الفراغيه و هي ان العدد الكلي للمتشكلات الفراغيه لا يتجاوز (n^2) حيث ان n تمثل عدد ذرات الكربون الكيراليه لذلك نتوقع للصيغه المبينه اعلاه عددا من المتشكلات الفراغيه لا يزيد عن ($2^2=4$). ولغرض الوقوف على طبيعة الصيغ لمتشكل فراغي و صيغه أخرى لصورة مرآة له وذلك كما يلي:

نعمل موديلا لكل من التراكيب I و لصورته في المراه IIلنرى فيما لو كان متطابقين أو لا. نجد انهما غير متطابقين وعليه فهما ندان بصريان.



كذلك يمكن كتابة التركيب III الذي يختلف عن كل من (I و II) ونستطيع كذلك ان نكتب صورة مراة له IV لتركيب III لا تتطابق معه فهما اذا ندان بصريان اخران.

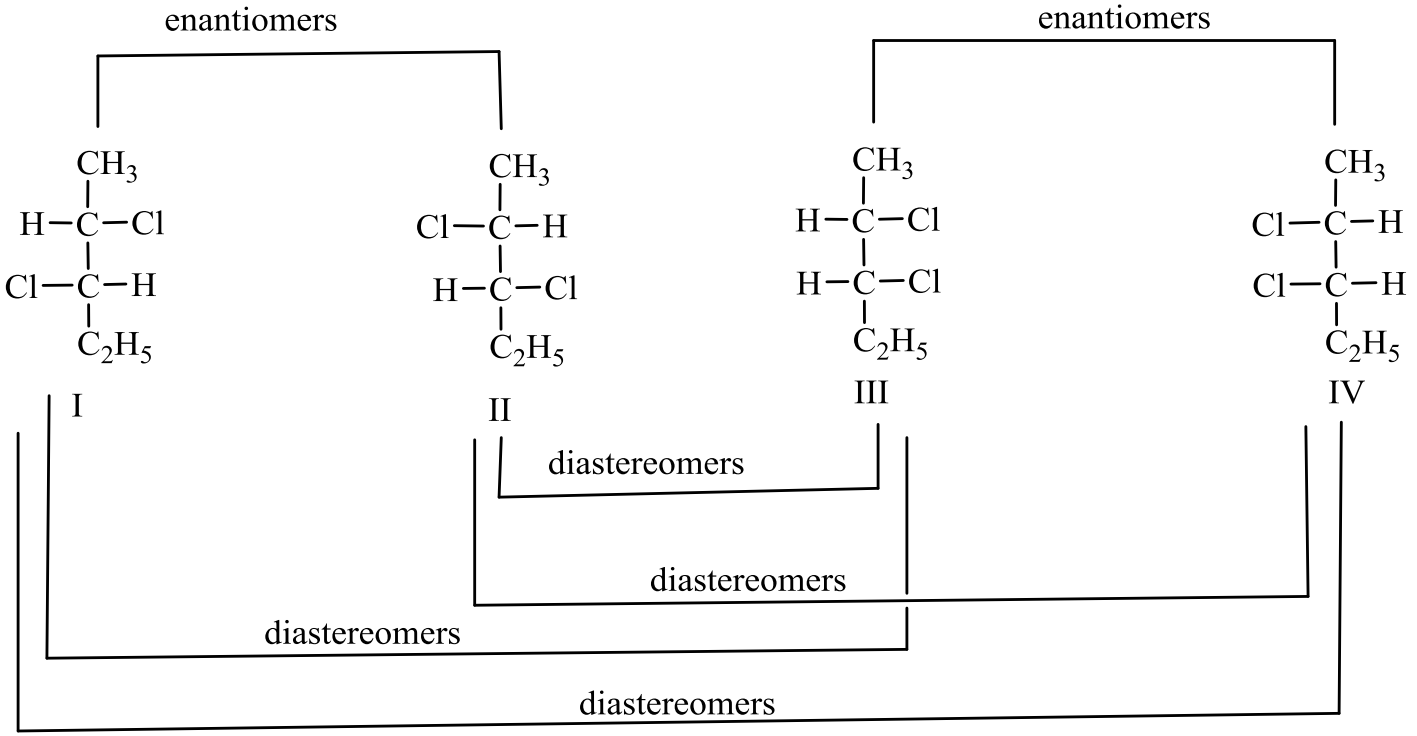


ان المتشكلات (I-IV) كانت جميعها مختلفه حيث انها الحد الاقصى من المتشكلات الفراغيه التي يمكن رسمها لهذا المركب وان جميعها متشكلات نشط ضوئيا.

فالسؤال الذي نتوقعه هو ما العلاقه بين المتشكلات الاربع؟

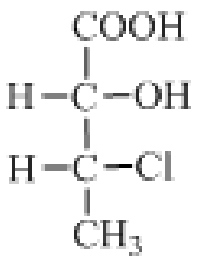
حتى نجيب على هذا السؤال نرجع الى الصيغه البنائيه لهذه المتشكلات الاربع (I-IV) .فهناك ملاحظتان مهمتان الاولى هي وجود زوجان من المتشكلات (I , II)و (III , IV) وان كل زوج منهم كالجسم وصورته في المراه والملاحظه الثانيه هي اننا لو قارنا الزوجين (I , IV) و (I , III) لوجدنا بانهما كذلك متشكلات فراغية الا انها ليست كالجسم وصورته في المراه فهما اذا ضدين بصريين فهما يختلفان في الخواص الفيزيائيه.

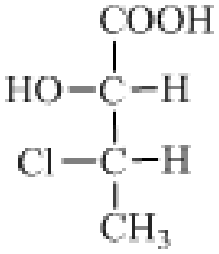
تعرف الاشباه الفراغيه (المتشكلات الفراغيه) التي هي ليس صوره مراة الواحد للاخر بالاضداد البصرية diastereomers.

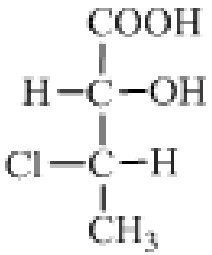


Enantiomers: (I, II) ; (III, IV)

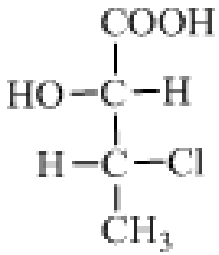
Diastereomers: (I, III); (II, III), (I, IV); (II, IV)



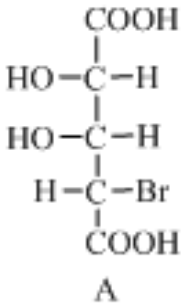


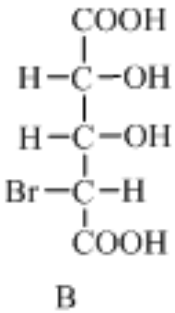


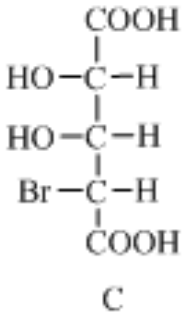
A B C D

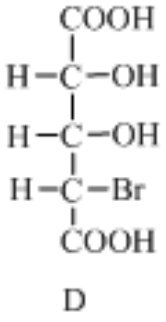


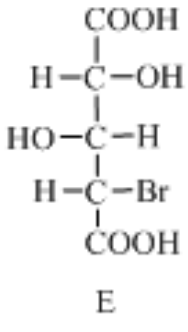
Enantiomers: (A, B) ; (C, D)
Diastereomers: (A, C); (A, D), (B, C); (B, D)



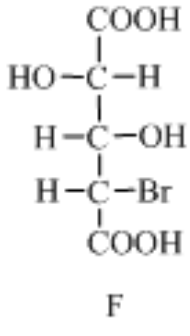


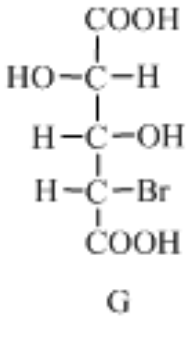


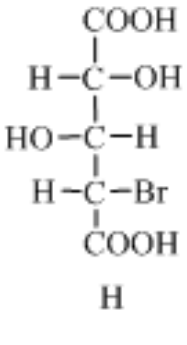




A B C D E F G H







الانداد البصرية هي A,B و C, D و E, F و G, H
والاضداد البصريه اي زوج ليست من الانداد البصرية.

Relationships between four stereoisomeric threonines

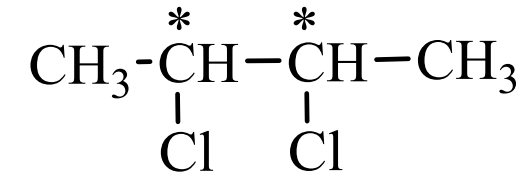
Stereoisomer	*Enantiomeric with*	*Diastereomeric with*
2*R*,3*R*	2*S*,3*S*	2*R*,3*S* and 2*S*,3*R*
2*S*,3*S*	2*R*,3*R*	2*R*,3*S* and 2*S*,3*R*
2*R*,3*S*	2*S*,3*R*	2*R*,3*R* and 2*S*,3*S*
2*S*,3*R*	2*R*,3*S*	2*R*,3*R* and 2*S*,3*S*

خواص الاضداد البصريه:

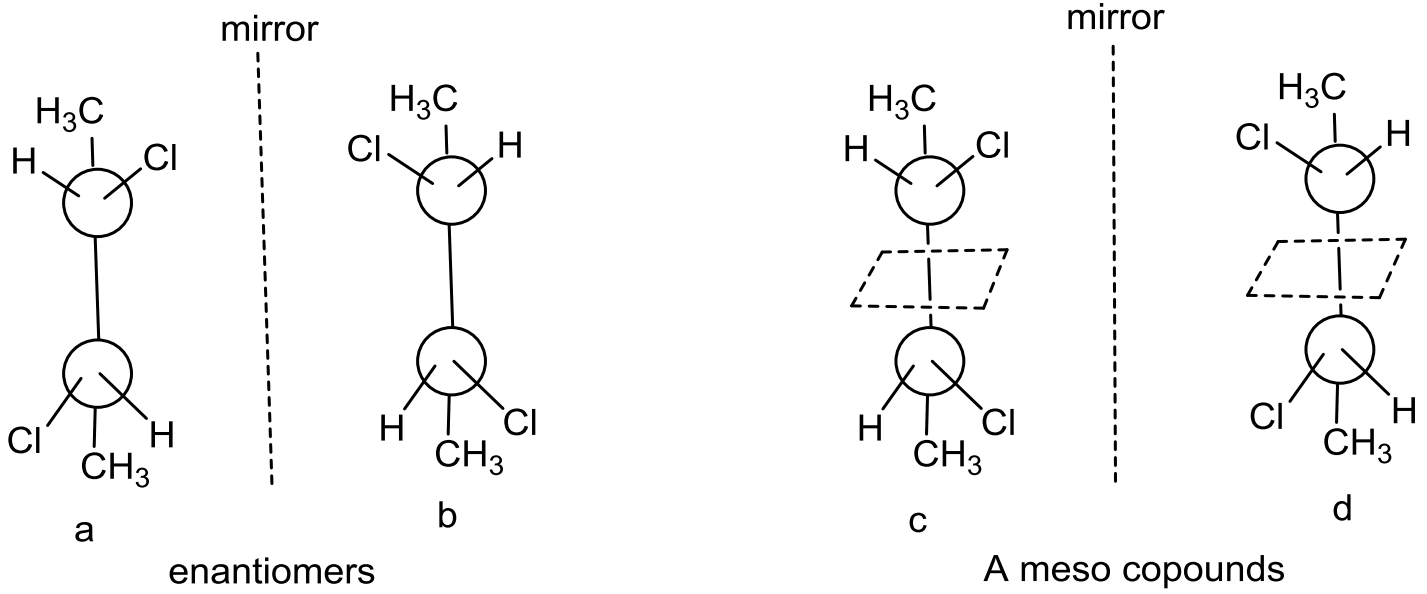
للاضداد البصريه خواص كيميائيه متشابهه لانها افراد نفس العائله ولكنها ليست متماثله في تفاعلاتها مع كاشف معين لا تكون كل المواد المتفاعله او الحالات الانتقاليه صوره مراه للاخرى وعليه لا يمكن ان تكون طاقاتها متساويه. اي ان طاقات التنشيط مختلفه وكذلك سرع تفاعلاتها. وللأضداد البصرية خواص فيزيائيه مختلفة.

مركبات الميزو Meso compounds:

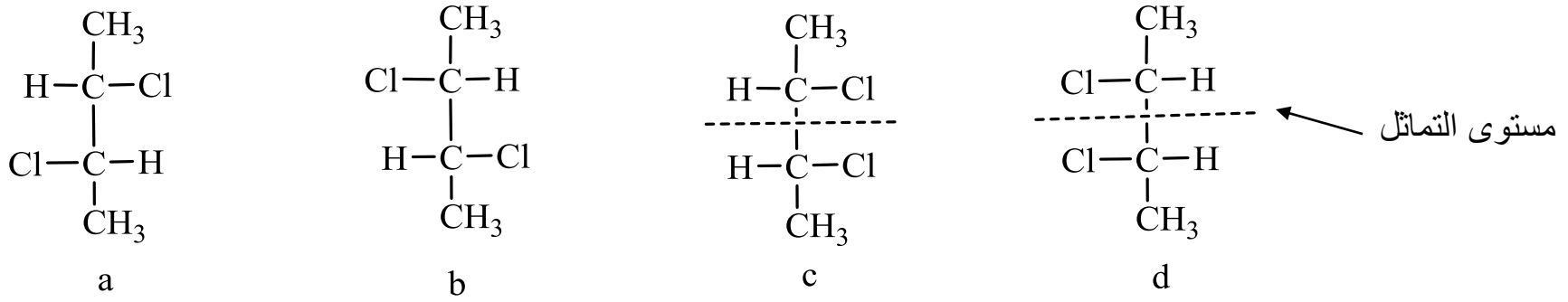
يحتوي 3,2-ثنائي كلورو بيوتان على ذرتي كربون كيراليه متشابهتين اذ تحمل كل من C_2, C_3 والمجاميع H, CH_3, CHCl



2,3-dichlorobutane



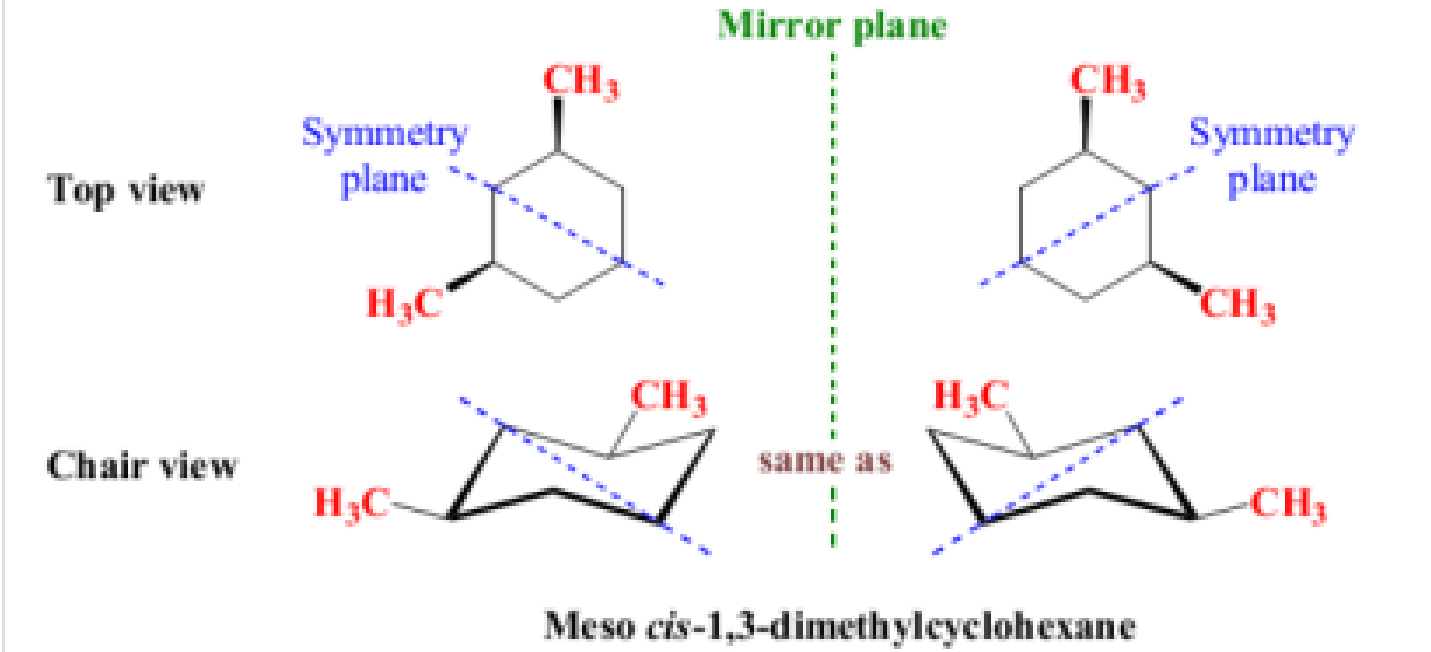
وتكتب هذه المركبات بصيغه اخرى



a b c d

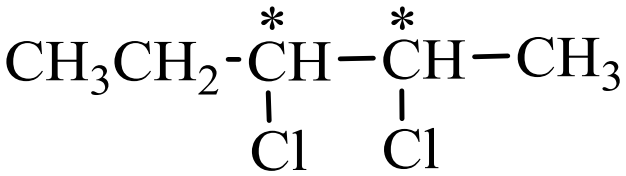
ثم نعمل c ونجد انه ضد بصري لكل من a و b.

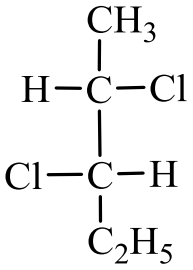
عند مقارنه المتشكلات الفراغيه في هذا المركب ومقارنتها مع بعضها نتوصل الى المركبين (b, a)وهما صوره مراه الواحد للاخر وغير متطابقين فهما اذن ندان بصريان. بينما المتشكلات (d, c) هما متطابقان حيث ان دوران المتشكل c بزاويه 180° درجه يتكون متشكلا مشابها الى dاي انهما يتطابقان وهذا يعني ان c و dلا يمثلان ندين بصريين وانما وضعين مختلفين لنفس المركب وان المتشكلات (c و d) هي ليست كيراليه رغم ان فيها مراكز كيراليه وذلك لوجود مستوى تماثل (تناظر) يمكن ان يقسم هذه المتشكلات (c و d) الى نصفين متطابقين. فالجزيئات غير الكيراليه والتي تحتوي على مراكز كيراليه تدعى مركبات الميزو وهي غير نشطه ضوئيا ويمكن تمييزها بمجرد النظر اليها وذلك لان نصف الجزيئه يمثل صورة مراة للنصف الاخر وعليه فان هذا المركب يعطي ثلاثه اشباه فراغيه رغم وجود ذرتي كربون كيراليه.



تعيين التوزيع الفراغي- وجود اكثر من مركز غير متناظر واحد:

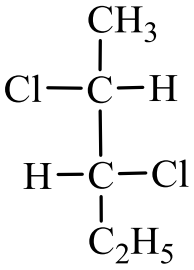
يمكن تعيين التوزيع الفراغي للمركبات التي تحتوي على اكثر من مركز غير متناظر واحد وذلك بتعيين التوزيع الفراغي حول كل مركز غير متناظر باستعمال الارقام لناخذ الاشباه الفراغيه 3,2-ثنائي كلورو بنتان وكل مركز غير متناظر على انفراد. وباستعمال قواعد الاسبقيه نتوصل الى ما يلي: ترتيب اسبقيه المجاميع حول C_2 هو CH_3, H وحول Cl , CH_3CHCl, CH_3CHCl, CH_3CH_2, HهوC_3 Cl, . ومنه نجد ان التوزيع الفراغي للاشباه I-IV هو كالاتي:





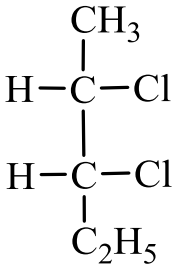
I

(2S, 3S)



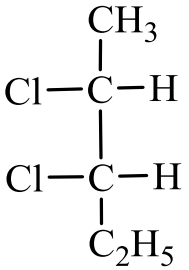
II

(2R, 3R)



III

(2S, 3R)



IV

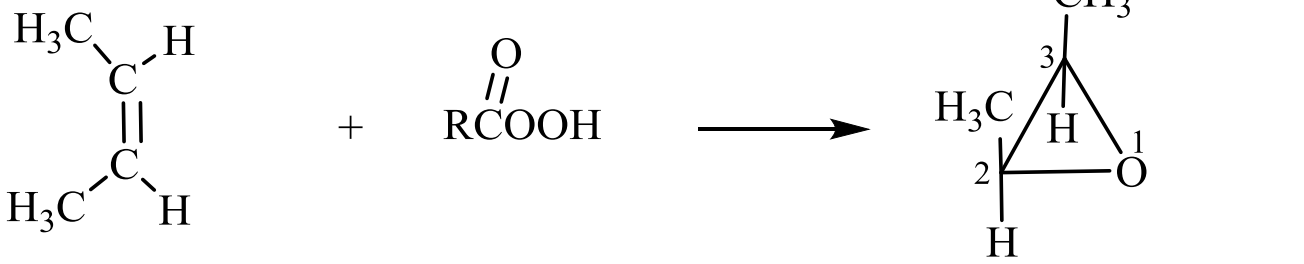
(2R, 3S)

2,3-dichlorpentane

يساعدنا هذا على تحليل العلاقات بين الأشباه الفراغية. فللندين البصريين I و II توزيعان احدهما مقلوب الاخر حول المركزين (2R, 3R) و (2S, 3S) وللتركيبين I و IIIكضدين بصريين توزيع فراغي مختلف حول احد المركزين غير المتناظرين ومتشابه حول المركز غير المتناظر الثاني أي (2S, 3R) و (2S, 3S).

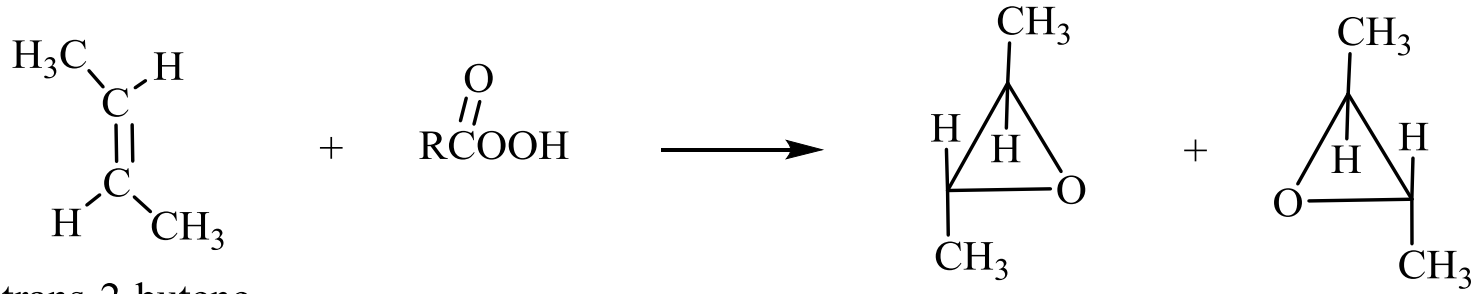
تفاعلات ذات خصوصيه مجسمه Stereospecific reaction

ان التفاعلات المستعمله مركبات مختلفه مجساميا والتي تؤدي الى نواتج مختلفه مجساميا ايضا توصف بانها تفاعلات ذات خصوصيه مجساميه اي ان متشكلا فراغيا معينا من الماده المتفاعله يتفاعل بشكل يؤدي الى تكوين متشكل فراغي معين من الناتج. فمثلا تفاعل سس-2- بيوتين مع الاحماض البيروكسيديه يتكون سس-3,2- ثنائي مثيل اوكسيران بينما عند تفاعل ترانس-2- بيوتين مع نفس الاحماض البيروكسيدية يتكون ترانس-3,2-ثنائي مثيل اوكسيران.



cis-2-butene

cis-2,3-dimethyloxirane



ان كلا التفاعلين المشار اليهما اعلاه يعتبران ذا خصوصيه مجسامية حيث ان احد المتشكلات سس-2- بيوتين يعطى ناتج ميزو (لوجود مستوى تماثل يقسم الجزء الى نصفين كل منهما صوره مراه للاخر) بينما يعطي المتشكل الاخر الندان بكميات متساويه (مزيج راسيمي).

تفاعلات الجزيئات الكيراليه Reaction of chiral molecules

لو استعرضنا التفاعلات التي تدخلها الجزيئات الكيرالية لوجدنا انها يمكن ان تصنف على نوعين اساسيين:

أ-التفاعلات التي لا تنكسر فيها الروابط التي تتصل بالمركز الكيرالي والتي تستعمل لمقارنه الترتيب الفراغي للجزيئات الكيراليه.

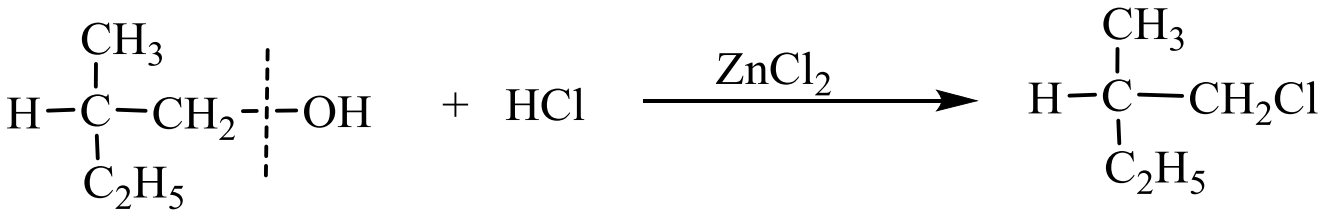
ب-التفاعلات التي تنكسر فيها الروابط التي تتصل بالمركز الكيرالي و هي اكثر تعقيدا من النوع الاول.

أ-التفاعلات التي لا تنكسر فيها الروابط التي تتصل بمركز الكيرالي

Reaction in which no bonds to the chiral carbon are broken

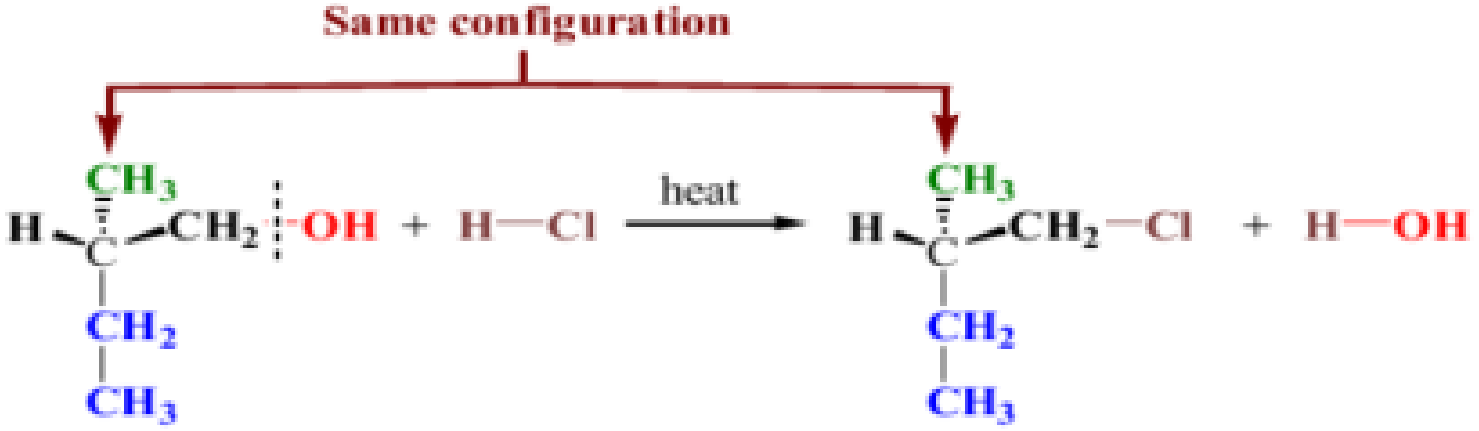
ان معظم التفاعلات التي تدخلها المركبات الحاويه على مركز كيرالي والتي لا تتضمن كسر الروابط المتصله بالمركز الكيرالي تحدث بالضروره مع الاحتفاظ بالترتيب (retention of configuration) اي ان الترتيب العام للمجاميع في الناتج يكون مماثلا الى ترتيب المجاميع في الماده المتفاعله.

فعند تفاعل (S)-2-مثيل-1-بيوتانول مع حامض الهيدروكلوريك بوجود كلوريد الزنك (كشف لوكاس عن الكحولات) يتكون (S)-1-كلورو-2- مثيل بيوتان من خلال استبدال مجموعة الهيدروكسي بذرة الكلور وبميكانيكية SN^2



S-(+)-1-chloro-2-methylbutane

(*S*)-(–)-2-Methyl-1-butanol is heated with concentrated HCl:

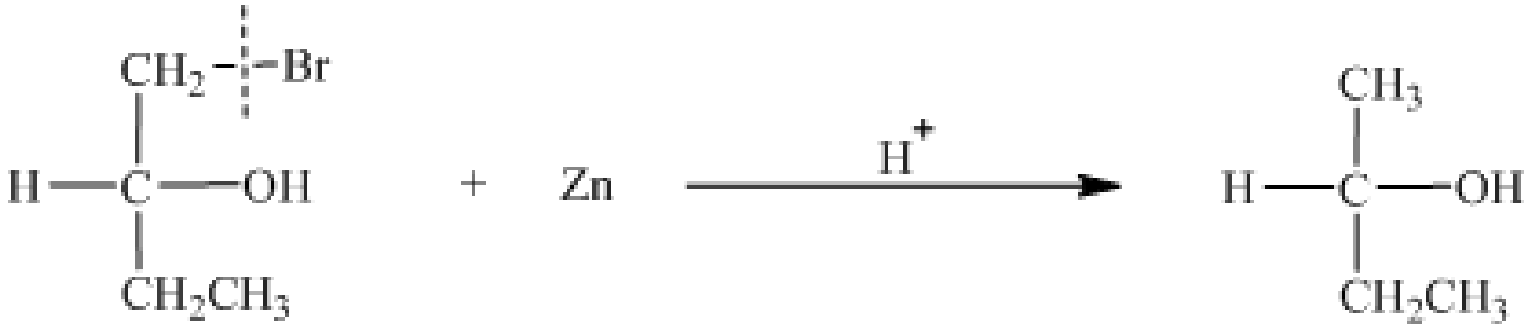


(*S*)-(–)-2-Methyl-1-butanol
$[\alpha]_D^{25} = -5.756°$

(*S*)-(+)-2-Methyl-1-butanol
$[\alpha]_D^{25} = +1.64°$

وبما ان التفاعل اعلاه لا يتضمن كسر أي من الروابط الا التي تتصل بذره الكربون الكيراليه (C_2) لذلك فان الترتيب العام للمجاميع في المركب الناتج سيكون مماثلا الى ترتيبها في الماده المتفاعله.

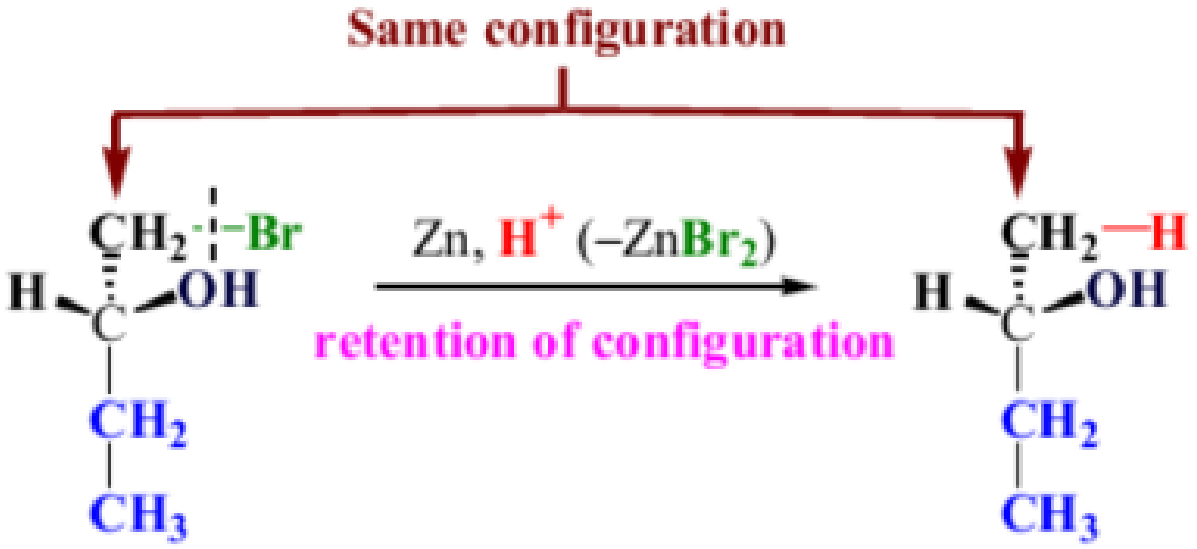
مثال اخر تفاعل R-1-برومو-2-بيوتانول مع الزنك حيث وجد بان التوزيع الفراغي للناتج يتكون من S-2-بيوتانول.



R-1-bromo-2-butanol

S-2-butanol

(*R*)-1-Bromo-2-butanol is reacted with Zn/H^+:



فالاحتفاظ بالترتيب لا يقصد به اعادة التصنيف Rاو S ولكن الاحتفاظ بالاواصر التي تتصل بالمركز الكيرالي. لذلك فان تغير التصنيف (R) في المركب الي (S) في الناتج كان نتيجه تغير المجموعه CH_2Br في الماده المتفاعلة الى المجموعه CH_3في الناتج الامر الذي يجعلنا نغير نظام الاسبقية.

CH_2CH_3, CH_2Br, OH في المادة المتفاعلة (R) الى CH_3, CH_2CH_3, OH في الماده الناتجه من التفاعل (S) لذلك فان تصنيف المركب R او S قد تغير في بعض الاحيان رغم ان التفاعل يسير مع الاحتفاظ بالترتيب.

ب-التفاعلات التي تنكسر فيها الروابط المتصلة بالمركزالكيرالي:

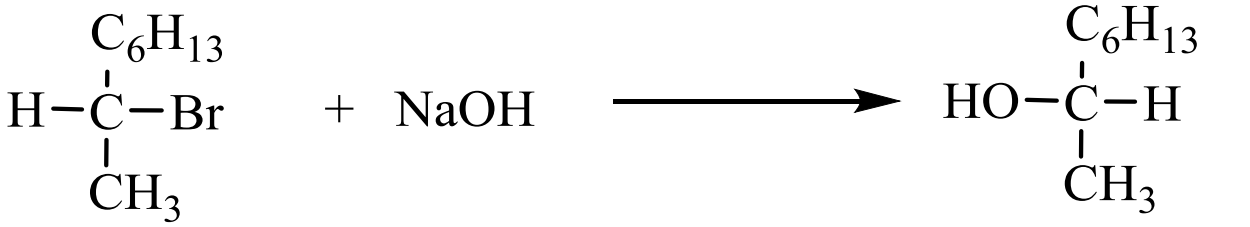
Reaction in which a bond to a chiral carbon is broken:

ان معظم التفاعلات التي تتضمن انكسار الاصره المتصله بالمركز الكيرالي تؤدي الى احد ثلاث احتمالات انقلاب الترتيب, رسمزه (racemization), او الاحتفاظ بالترتيب.

1-تفاعلات تتضمن انقلابا في الترتيب

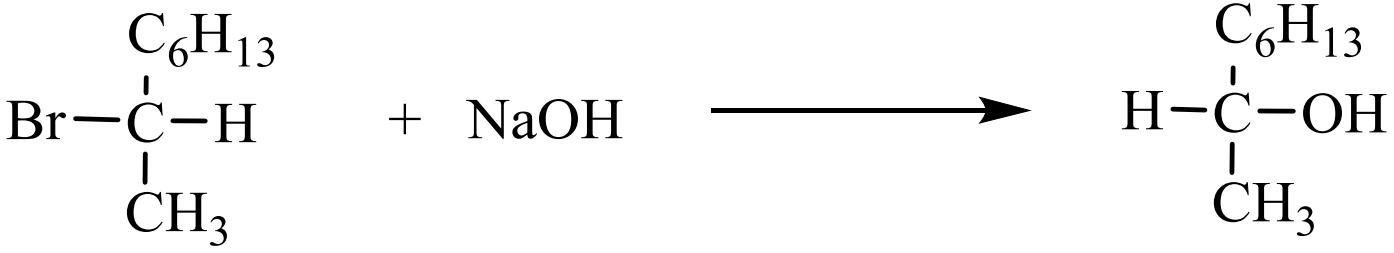
Reaction that involve inversion of configuration

يوجد المركب 2-برومو اوكتان ($C_8H_{15}Br$) على هيئه ندين بصريين احدهما (R) والاخر (S). فعند تفاعل (R)-2-برومو اوكتان مع هيدروكسيد الصوديوم يتكون الند (S)-2-اوكتانول مع انقلاب تام في ترتيب الجزيئه وبنفس الاسلوب يتم تحضير (R)-2-اوكتانول من تفاعل الند (S)-2-برومو اوكتان مع هيدروكسيد الصوديوم.



R-(–)-2-bromooctane

S-(+)-2-octanol



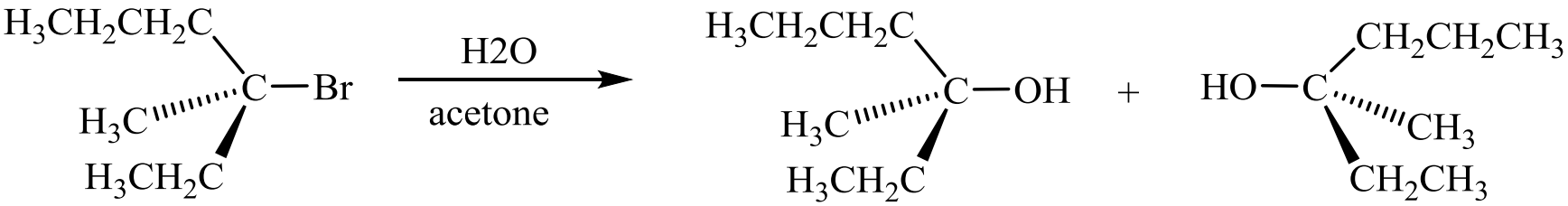
S-(+)-2-bromooctane

R-(–)-2-octanol

2-تفاعلات تشمل الراسميه (الرسمزه) Reaction that involve racemization

المزيج الحاوي على كميات متساويه من الندين يكون غير نشط ضوئيا لذلك فان اي تفاعل يؤدي الى تحويل الماده المتفاعله والنشطه ضوئيا والحاويه على ذره كربون كيراليه الى صوره راسميه يوصف بانها بالرسمزه (racemization).

فمثلا عند تسخين (S)-3-برومو-3-مثيل هكسان النشط ضوئيا مع الاسيتون المائي يتكون صوره راسميه من (R / S) 3-مثيل-3-هكسانول غير نشط ضوئيا.



(*S*)-3-bromo-3-methylhexane

(*S*)-3-methylhexan-3-ol

(*R*)-3-methylhexan-3-ol

أ.د. داخل زغير مطلق
مدرس مادة: الكيمياء العضوية
المرحله: الثالثه
جامعة البصره/كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء