الكيمياء الفراغية (المجسمة) Stereochemistry:

الكيمياء الفراغية ناحية من نواحي الكيمياء العضوية تهتم بالعلاقة بين البناء الجزيئي للمادة في أبعاده الثلاث وخواصه تعرف المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في ترتيب الذرات في الفراغ بالأشباه الفراغية (المتشكلات الفراغية) .ويتم تعيين الصفات الكيميائية والفيزيائية على ضوء ترتيب ذراتها في الفراغ.

المتشكلات (الأشباه) Isomers

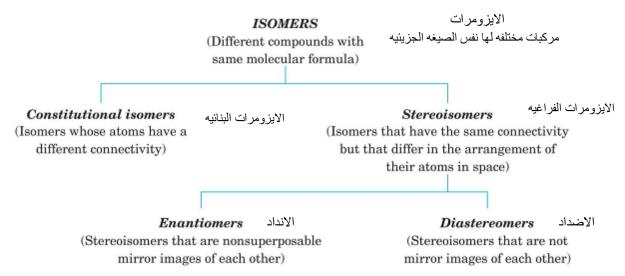
تعرف المتشكلات بأنها المركبات المختلفة التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف بوجودها في الفراغ وتكون على نوعين من المتشكلات وهي متشكلات بنائيه structural isomers و متشكلات فراغيه steteroisomers.

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

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

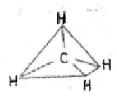
The isomerism of organic compounds

SUBDIVISION OF ISOMERS



ترتيب الهرم الرباعي لذره الكربون:

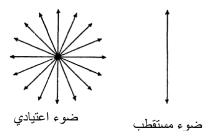
ذره الكربون تعطي تكافؤ رباعي وخير ترتيب لذره الكربون يعطي هذا التكافؤ في الموقع لذرات الهيدروجين الاربع في الميثان هو ترتيب الهرم الرباعي.



الفعاليه البصريه Optical activity

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

فهناك عدد غير مُحدود من المستويات المادة خلال مسار الضوء. والصوء 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.



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

اما المادة الفعالة بصريا فهي المادة التي تدير مستوى الضوء المستقطب بدرجه معينه اي عندما يمر الضوء المستقطب في ماده فعالة بصريا فانه يخرج منها متذبذبا في مستوى يميل عن المستوى العمودي. ويمكن كشف وقياس دوران الضوء المستقطب أو الفعالية البصرية بواسطة 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 (یکون عاده مصباح صودیوم)
- 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

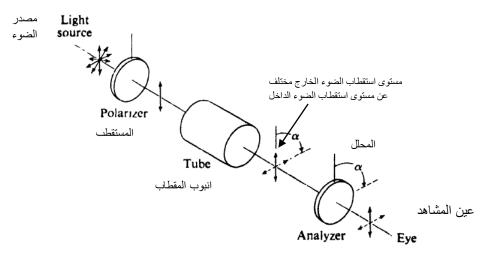
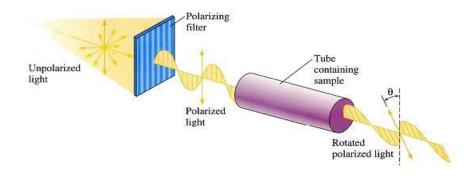
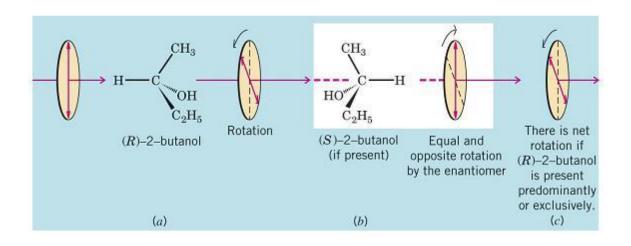


Figure 4.2. Schematic representation of a polarimeter. Solid lines: before rotation, Broken lines: after rotation, α is angle of rotation.

Passing the plane-polarized light through an optically active compound



The origin of optical activity



فان كانت الماده المطلوب دراستها غير نشطه ضوئيا (او كان أنبوب المقطاب فارغا) فان محور الضوء المستقطب ومحور المحلل يكونان متوازيين تماما عندما تكون قراءه مقياس الزاويه صفرا ويكون المشاهد مستسلما اكبر كميه من الضوء اما اذا كان المقطاب يحتوي في انبوبه على ماده نشطه ضوئيا فان مستوى الضوء المستقطب يدار اثناء مروره في الماده. ولكي يستعيد الناظر الحد الأقصى من الضوء فان عليه ان يدير محور المحلل اما باتجاه عقارب الساعه او عكسها. فاذا كان الدوران باتجاه عقارب الساعة فان قيمه زاوية الدوران بالدرجات تكون موجبه (+) وتعد المادة يمينيه الاستدارة (Dextro-rotatory) الما اذا كان الدوران عكس اتجاه عقارب الساعة فان قيمه الزاويه تكون سالبه (-) وتعتبر ماده يساريه الاستدارة (rotatory).

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 (1 دسم) وان تركيز ماده هو (غم/سم 3) ويمكن حسابه باستعمال المعادلة التالى:

Specific rotation $[\alpha]$

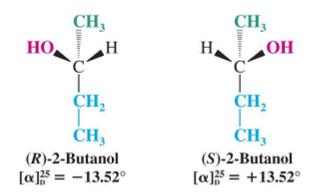
$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

where $[\alpha]$ = the specific rotation

 α = the observed rotation

 c = the concentration of the solution in grams per milliliter of solution (or den sity in g mL⁻¹ for neat liquids)

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



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

حيث [a] الدوران النوعي في درجه حراره =L طول الأنبوب (10 سم او 1 دسم) = تركيز المحلول (غم /سم 8 من المحلول)

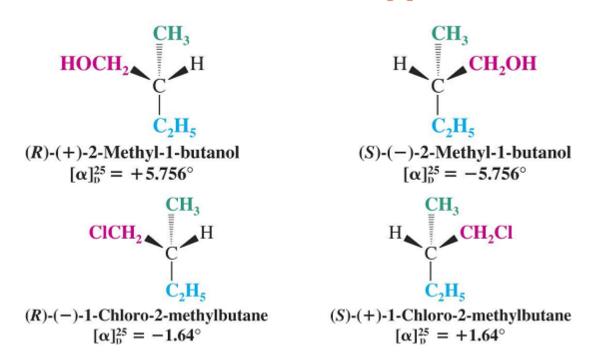
a= الدور أن النوعي الملحوظ بالدرجات

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

$$[a]_{D}^{25} = +2.17^{\circ}$$

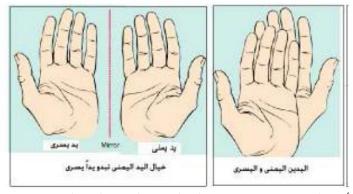
وهذا يعني ان خط D في مصباح الصوديوم ($^{\circ}A=5896$) قد استخدم هذه القراءه وان درجه الحرارة كانت ثابتة وهي $^{\circ}$ 20 وان قيمت الدوران لماده نشطه ضوئيا تركيزها $^{\circ}$ 1 غم / سم $^{\circ}$ 20 وان قيمت الدوران لماده نشطه ضوئيا تركيزها $^{\circ}$ 3 أغم / سم $^{\circ}$ 4 كان $^{\circ}$ 5 باتجاه عقرب الساعة (دوران يميني).

Correlation between the configurations of enantiomers and the direction $\pm [\alpha]$



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.

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 مركز ها ينطبق مع مركز الهرم الرباعي لذره الكربون.

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

Chloroiodomethanesulfonic acid

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

عدم التناظر (Asymmetry or chirality):

.Diasrereomers

sec-Butyl chloride

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 كالأتى وهذه جزيئات متناظرة

متطابقان لیسا ندین بصریین no enantiomers

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

$$H_3$$
C H_3 C

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).

$$H_3C$$
 C_2H_5

لايملك مستولى تماثل (كيرالي) نشط ضوئيا

تمتاز الجزيئات غير المتناظره بوجود نره كربون تحمل أربع مجاميع مختلفة وتعرف بذره كربون غير متناظرة كما في

الخواص الفيزيائية للأنداد البصرية:

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

Properties of enantiomers: optical activity

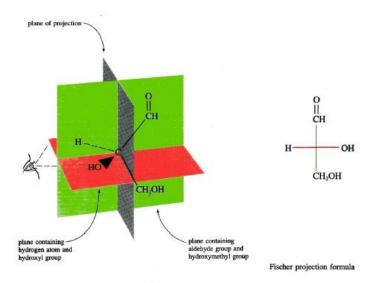
Physical Property	(R)-2-Butanol	(S)-2-Butanol
Boiling point (1 atm)	99.5°C	99.5°C
Density (g mL ⁻¹ at 20°C)	0.808	0.808
Index of refraction (20°C)	1.397	1.397

The behavior of enantiomers toward plane-polarized light ⇒ optically active compounds

اما الخواص الكيميائية هي الاخرى متماثله عدا تفاعلاتها مع المركبات النشطة ضوئيا تكون غير متماثلة.

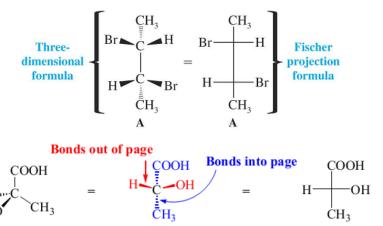
مساقط فيشر Fischer projection اتفق الكيميائيون على ان الصليب يمثل شكلا معينا فالخطان الافقيان يمثلان اصرتين تمتدان في مستوى الورقه خارجا نحو القارئ بينما يمثل الخطان العموديان اصرتين تمتدان خلف مستوى الورقه اى يمكن تمثيل ذلك حسب الامثله التاليه:

Fischer projection formulas



(R)-(+)-glyceraldehyde

Fischer projection formulas ||



(R)-Lactic acid Fischer projection

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C

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 أن رسم هذه الصيغ عشوائيا قد يؤدى الى نتائج مغلوطه عن عدد الاشباه.

3- يُمكن 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.

$$H \longrightarrow CH_2CH_3$$

1-كلورو -2-مثيل بيوتان

صيغ فيشر تستطيع الدوران 1800 فقط وتعطي نفس المركب

CHO
$$H \longrightarrow OH$$
 CH_2OH
 R)-(+)-Glyceraldehyde

COOH
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 $COOH$

بينما الدوران °90 او °90- لايعطى نفس المركب

CHO
$$90^{\circ}$$
 =/= HOH_2C —CHO OH (R)-(+)-Glyceraldehyde (S)-(-)-Glyceraldehyde H_3C —OH OH OH

أمثلة على تمثيل الجزيئات العضوية بطريقة فيشر:

:Conformations

توجد في الالكانات غير الحلقية حيث يكون الدوران حرحول 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 كبير على ذرتي الكربون.

ان الهيئات الناتجه من الدوران حول الرابطه C-C لا 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 \emptyset بين روابط C^-H على ذرة الكربون الأمامية وروابط C^-H على ذرة الكربون الخلفية في إسقاط نيومان تساوي صفرا و هي اقل الهيئات استقرارا وأعلاها طاقه لان تنافر أزواج الالكترونات الرابطة يكون أعلى ما يمكن بسبب قرب روابط C^-H من بعضها.



يعرف هذا التمثيل باسقاط نيومان Newman projection

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

$$H \xrightarrow{H} \Phi$$

هيئات الهكسان الحلقى:

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 109.28 C-C-C تقترب من زوايا الهرم الرباعي. هيئه الكرسي Chair conformation: هي هيئه الاكثر استقرارا والتي يكون بها اقل قيمه للاجهاد الالتوائي ويظهر من خلال اسقاط نيومان ونموذج الجزىء على الرابطه.

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 rigid اتجاه الانحراف.

$$H_b$$
 H_f
 H_f
 H_b
 H_b

الإشكال الراسيمية Racemic modifications

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

COOH
H—OH
$$CH_3$$
 CH_3
 CH

(\pm)-2-butanol or as (\pm)-CH₃CH₂CHOHCH₃

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_3

التوزيع الفراغي Configuration:

و هو توزيع الذرات لجزيئه معيّنه في الفراغ وبعباره اخرى ترتيب الذرات التي تميز شبها فراغيا معينا بالتوزيع او التشكيل الفراغي. وباستعمال قاعدة التطابق يمكن ان نستنتج وجود شبهين فراغبين لكلوريد البيوتيل الثانوي وتوزيعهما الفراغيان | و ||.

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

تسميه التوزيع الفراغي- العائلة (-dextero) و العائلة (L (Levo)

من الافضل اعطاء الرمز للتوزيع الفراغي ولقد اختير الحرفان D و L لوصفه. وبما ان البحث عن المركبات الفعاله بصريا قد جرى على الكربو هيدرات فقد اختير كليسرالدهيد و هو ابسط هايدروكسي الديهايد يحتوي على ذره كربون غير متناظره (كيراليه) كمرجع لتراكيب الكربو هيدرات. لقد تم تعيين التوزيع الفراغي المطلق ل +) و +) و +) عليسرلديهايد:

CHO CHO
$$HO$$
— H HO — H CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH

و اذا 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.

$$\begin{array}{ccc} \text{CHO} & \text{CHO} \\ \text{H} & \text{OH} & \text{HO} & \text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} & \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{D-(+)-Glyceraldehyde} & \text{L-(-)-Glyceraldehyde} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{cccc} CO_2H & CO_2H \\ H-C-OH & H-C-OH \\ CH_2OH & CH_3 \end{array}$$

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 دور انها.

$$\begin{array}{ccc} \text{CO}_2\text{H} & \text{CO}_2\text{H} \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} & \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \\ \text{L-(+)-Alanine} & \text{L-(-)-Phenylalanine} \end{array}$$

Nomenclature of enantiomers The D,L-system

$$\begin{array}{ccc} \text{CH=O} & \text{COOH} \\ \text{H--C-OH} & \text{H}_2\text{N--C-H} \\ \text{CH}_2\text{OH} & \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

D-(+)-Glyceraldehyde L-(-)-Serine
(R)-(+)-Glyceraldehyde (S)-(-)-Serine

وبما ان اشارة الدوران النوعي هي صفه فيزيائيه فان اهميتها ليست ضروريه عند مقارنتها مع D و L في حاله التوزيع الفراغي. وان نظام D و L يكون من الصعب تطبيقه في حالات عدم تشابه المجاميع الموجوده على الكربون الكيراليه مع تلك الموجوده في مركب الكليسرالدهيد وخاصه في حاله وجود اكثر من ذرة كاربون كيرالية وجد كأن (Cahn) و انجولد (Ingold) و بريلوغ (Prelog) صيغه اخرى ذات شموليه اكثر وقواعد ادق لوصف التوزيع الفراغي للمركبات الحاويه على ذرة او اكثر من الكاربون الكيراليه وسمي بنظام R / S.

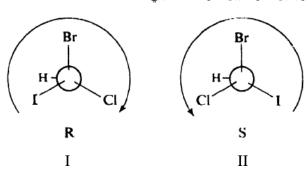
نظام التسمية R / S:

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 الحرك لوصف التوزيع الفراغي للمركبات غير المتناظرة هو نظام الD و D من Rectus و D من Sinister و D من 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 وللمتناظرة 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 المجموعه ذات الاسبقيه الاوطا بعكس الدوطا باتجاه حركه عقرب الساعة كان التوزيع 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 يلى:



ولذلك نرمز لاحدهما ب R و وللاخر S.

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:

$$I > Br > Cl > F$$

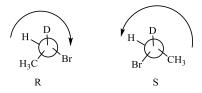
 $NH_2 > CH_3 > H$

$$I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H$$
 $53 \quad 35 \quad 17 \quad 16 \quad 9 \quad 8 \quad 7 \quad 6 \quad 1$

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

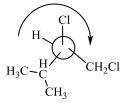
$$T > D > H$$
 $\parallel \quad \parallel \quad \parallel$
 ^{3}H
 ^{2}H
 ^{1}H

نظام الاسبقيه ديتيريوم بروميد المثيل [Br>CH3>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

CH₂OH > CH₂CH₂CH₃ > CH₂CH₃ > CH₃ $CH_3CH_2OH > CH_2CH_2CH_3 > CH_2CH_3$



(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

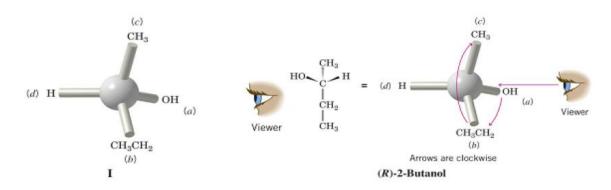
- $CCl_3 > CHCl_2 > CH_2Cl$ - 4- اذا كانت ذرات الثاني لا تقدم اختيارا لذلك فان ذرات الصف الثالث سوف تؤخذ بنظر الاعتبار مثل

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

$$\begin{bmatrix} O & O & O & H \\ -C - OH > -C - H > -C - OH \\ O & C - OH > -C - OH \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & O & C \\ O & C - OH \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & O & C \\ O & C - OH \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & O & C \\ O & C - OH \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & O & C \\ O & C - OH \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & O & C \\ C & C - C \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & O & C \\ C & C \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & O & C \\ C & C \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & O & C$$

Nomenclature of enantiomers

The R,S-system II



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

$$CH_2 = CH - = \begin{array}{c} H \\ C - C - H \\ C \\ C \end{array}$$

وبتطبيق القواعد على المجاميع المختلفة يحصل ترتيب الاسبقية التالى:

Br, OCOR, OR, OH, NHCOR, NH, COOR, COOH, COR, CHO, CR, OH, CHROH, CH, OH₂OH, C₆H₅, CR₃, CHR₂, CH₂R, CH₃, H.

والان كيف نصف التوزيع الفراغي للD-كليس الدهيد حسب نظام ال R, S ? ان استخدام قواعد الاسبقيه على المجاميع الاربع المرتبطه بذرة الكاربون غير المتناظرة يعطيها ترتيب الاسبقيه التالي OH, CHO, CH2OH, H فاذا نظرنا الى المسقط ثلاثي الابعاد لجزيئه للD-كليس الدهيد من موقع بعيد عن المجموعة ذات الاسبقيه الاوطا وهي H, فان الذهاب من OH الى CHO الى CH2OH بتبع اتجاه حركه عقرب الساعه وعليه فان توزيع اD-كليس الدهيد الفراغي يجب ان يكون من نوع D- CH0

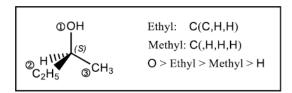
$$_{\mathrm{H}}$$
 $_{\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}}$ \equiv $_{\mathrm{HO}}$ $_{\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}}$ \equiv $_{\mathrm{HO}}$ $_{\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}}$ \equiv $_{\mathrm{R}}$

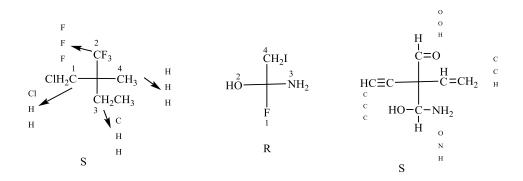
فاذا استعملنا الاسم العام للكليسر الدهيد بدل اسمه الاعتيادي دعوناه (2R)-2,3-dihydroxypropanal). ان ذكر (2R) قبل الاسم العام للكليسر الدهيد يدل على ان التوزيع الفراغي حول (2R) هو يميني.

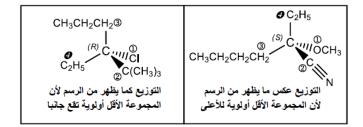
صيغه ال L-Alanine هي CH₃-CH-(NH₂). CO₂H هي CH₃-CH-(NH₂). و باستخدام قواعد الاسبقيه على المجاميع المرتبطه بذره الكربون غير المتناظره يحصل ترتيب الاسبقيه التالى:

الى CO_2H الى NH_2 الى CO_2H الى CO_3H التوزيع الفراغي S التوزيع الفراغي L-alanine وعليه فلل CO_3H الى CO_3H الى

$$\begin{array}{c} \text{\textcircled{0}}\text{OH} \\ \text{atomic number: O} > \text{N} > \text{C} > \text{H} \\ \text{\textcircled{0}}\text{NH}_2 \end{array}$$

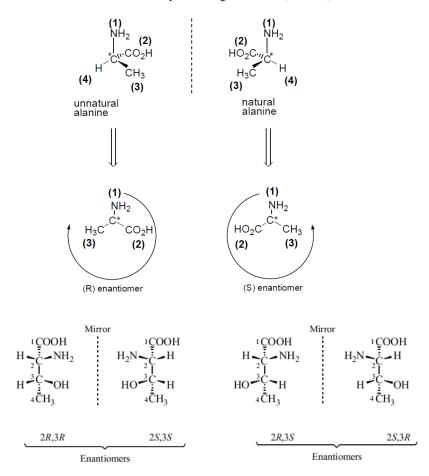






Example:

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



Problems

Are the following R or S?

Solutions

- 1. **S:** I > Br > F > H. The lowest priority substituent, H, is already going towards the back. It turns left going from I to Br to F, so it's a S.
- 2. **R:** Br > Cl > CH₃ > H. You have to switch the H and Br in order to place the H, the lowest priority, in the back. Then, going from Br to Cl, CH₃ is turning to the right, giving you a R.
- 3. **Neither R or S**: This molecule is achiral. Only chiral molecules can be named R or S.
- 4. **R:** OH > CN > CH₂NH₂ > H. The H, the lowest priority, has to be switched to the back. Then, going from OH to CN to CH_2NH_2 , you are turning right, giving you a R.
- 5. (5) S: -COOH-COOH > -CH2OH-CH2OH > C≡CHC≡CH > HH. Then, going from -COOH-COOH to -CH2OH-CH2OH to -C≡CH-C≡CH you are turning left, giving you a S configuration.

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 ذرتي الكربون كيراليه مختلفتين مثل 3,2 ثنائى كلورو بنتان

ما هو عدد المتشكلات الفراغيه المتوقعه لهذا المركب ؟ الاجابه عن هذا السؤال هناك قاعده تمكننا من حساب عدد المتشكلات الفراغيه لا يتجاوز (n^2) حيث ان n تمثل عدد ذرات الكربون الكيراليه لذلك نتوقع الصيغه 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 II لنرى فيما لو كان متطابقين أو لا نجد انهما غير متطابقين وعليه فهما ندان بصريان.

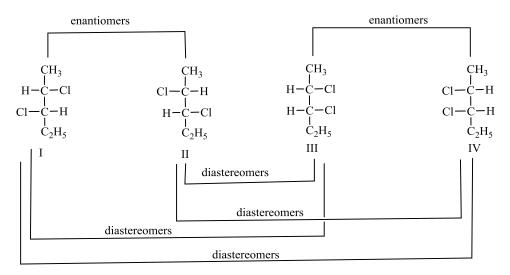
كذلك يمكن كتابة التركيب III الذي يختلف عن كل من (I و II) ونستطيع كذلك ان نكتب صورة مراة له IV لتركيب III لا تتطابق معه فهما اذا ندان بصريان اخران.

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 الذين نتوقعه هو ما العلاقه بين المتشكلات الاربع؟

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

تعرف الاشباه الفراغيه (المتشكّلات 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)

امثلة:

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

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

G,H و E,F و C,D و A,B و E,F

والاضداد البصريه اي زوج ليست من الانداد البصرية.

Relationships between four stereoisomeric threonines

Stereoisomer	Enantiomeric with	Diastereomeric with
2R,3R	2S,3S	2R,3S and 2S,3R
2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>	2R,3R	2R,3S and 2S,3R
2R,3S	2S,3R	2R,3R and 2S,3S
2S,3R	2R,3S	2R,3R and 2S,3S

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.

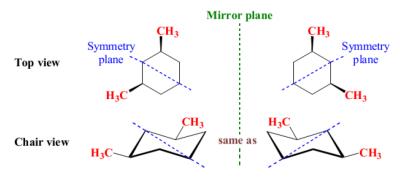
مركبات الميزو Meso compounds:

 $H, CH_3, CHCl$ والمجاميع C_3, C_2 وأنائي كلورو بيوتان على ذرتي كربون كيراليه متشابهتين اذ تحمل كل من C_3, C_2 والمجاميع

وتكتب هذه المركبات بصيغه اخرى

b = a و نجد انه ضد بصرى لكل من c

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



Meso cis-1,3-dimethylcyclohexane

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 2, 3, 2-ثنائي كلورو بنتان وكل مركز غير متناظر على انفراد. كل مركز غير متناظر على انفراد. 3, 3 وحول 4 وحول

2,3-dichlorpentane

يساعدنا هذا على تحليل العلاقات بين الأشباه الفراغية. فللندين البصريين I و II توزيعان احدهما مقلوب الآخر حول المركزين (I على المركزين عير المتناظرين عبر المتناظرين عير المتناظرين عير المتناظرين عير المتناظرين عير المتناظر (I على المركز غير المتناظر الثاني أي I (I على المركز غير المتناظر الثاني أي I (I على المركز غير المتناظر الثاني أي المركز على المتناظر الثاني أي المركز على المركز على المتناظر الثاني أي المركز على المتناظر الثاني أي المركز على المركز على المركز على المتناظر الثاني أي المركز على المتناظر الثاني المركز المتناظر الثاني المتناظر المتناظر الثاني المتناظر المتناظر الثاني المركز المتناظر الثاني المتناظر الثاني المتناظر المتناظر المتناظر الثاني المتناظر المتناظر الثاني المتناظر المتناطر المتنا

تفاعلات ذات خصوصیه مجسمه Stereospecific reaction

ان التفاعلات المستعملة مركبات مختلفه مجساميا والتي تؤدي الى نواتج مختلفه مجساميا ايضا توصف بانها تفاعلات ذات خصوصيه مجساميه اي ان متشكل فراغيا معينا من الماده المتفاعله يتفاعل بشكل يؤدي الى تكوين متشكل فراغي معين من الناتج. فمثلا تفاعل سس-2,2- ثنائي مثيل اوكسيران بينما عند تفاعل ترانس-2,2- ثنائي مثيل اوكسيران. ينما عند تفاعل ترانس-2- بيوتين مع الاحماض البيروكسيدية يتكون ترانس-2-3.2-ثنائي مثيل اوكسيران.

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C

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

تفاعلات الجزيئات الكيراليه Reaction of chiral molecules

لو استعرضنا التفاعلات التي تدخلها الجزيئات الكير الية 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 الكير اليه

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 الكير الي 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 SN^2 عثيل بيوتان من خلال استبدال مجموعة الهيدروكسي بذرة الكلور وبميكانيكية -2-

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

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

Same configuration

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 CH_3

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

 $[\alpha]_D^{25} = +1.64^{\circ}$

وبما ان التفاعل اعلاه لا يتضمن كسر أي من الروابط الا التي تتصل بذره الكربون الكير اليه (C_2) لذلك فان الترتيب العام للمجاميع في المركب الناتج سيكون مماثلًا 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 is reacted with Zn/H^+ :

فالاحتفاظ بالترتيب لا يقصد به اعادة التصنيف R او S ولكن الاحتفاظ بالاو اصر التي تتصل بالمركز الكيرالي. لذلك فان تغير التصنيف (R) في المركب الي (S) في الناتج كان نتيجه تغير المجموعه CH_2 Br في الماده المتفاعلة الى المجموعه CH_3 في الناتج الأمر الذي يجعلنا نغير نظام الاسبقية.

في الماده النقاعل (S) في المادة المتفاعلة (CH $_3$, CH $_2$ CH $_3$, OH في الماده النقاعل (S) لذلك فان المركب R و CH $_3$, CH $_2$ CH $_3$, CH $_3$ CH

ب-التفاعلات التي تنكسر فيها الروابط المتصلة بالمركز الكيرالي:

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 الترتبب

Reaction that involve inversion of configuration

يوجد المركب 2 برومو اوكتان ($C_8H_{15}Br$) على هيئه ندين بصريين احدهما (R) والآخر (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.

2-تفاعلات تشمل الراسمية (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 (S/R) 3-مثيل-3-هكسانول غير نشط ضوئيا.

$$\begin{array}{c} \text{H}_{3}\text{CH}_{2}\text{CH}_{2}\text{C}\\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \text{H}_{3}\text{CH}_{2}\text{C} \\ \text{H}_{3}\text{CH}_{2}\text{C} \\ \text{C} \\ \text{H}_{3}\text{CH}_{2}\text{C} \\ \text{H}_{3}\text{CH}_{2}\text{C} \\ \text{C} \\ \text{H}_{3}\text{CH}_{2}\text{C} \\ \text{C} \\ \text{$$