

الباب الرابع الكيمياء المجسمة

الباب الرابع

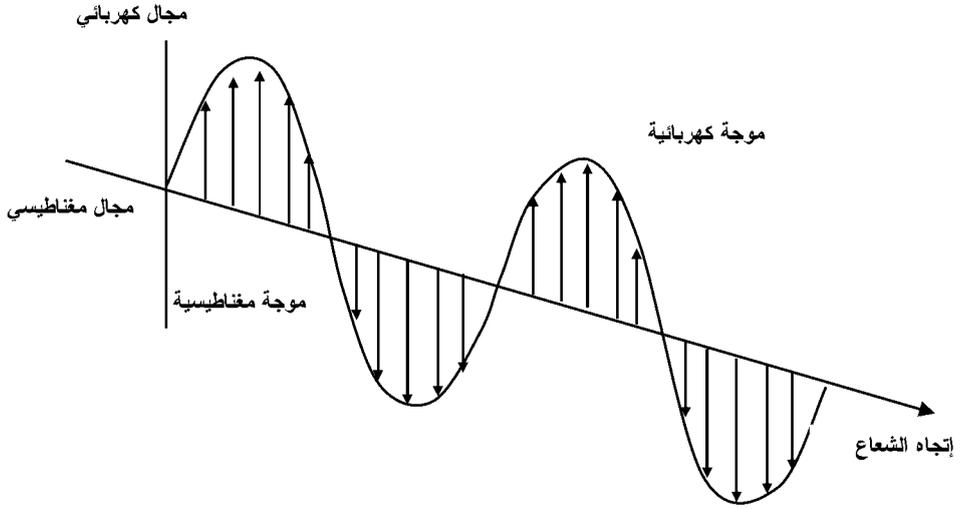
الكيمياء الجسمة

المتشكلات تعرف بأنها المركبات المختلفة التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف بوجودها في الفراغ وتكون على نوعين : متشكلات بنائية (Structural isomers) ومتشكلات فراغية (Stereoisomers) وتقسم الأخيرة إلى نوعين : يسمى النوع الأول بالمتشكلات الضوئية، الأنداد (Enantiomers) والأضداد (Diastereoisomers) بينما يسمى النوع الثاني بالمتشكلات الهندسية (Geometrical isomers) .

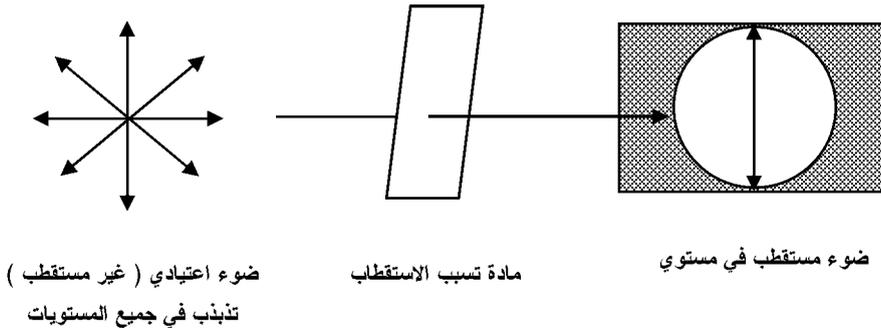
النشاط الضوئي :

يمثل الضوء في العادة الجزء المرئي في المدى الواسع للإشعاع الكهرومغناطيسي الذي يمتد من المواد الراديوية إلى الأشعة الكونية ، ويتميز الضوء بأنه يمتلك صفات مزدوجة : صفات موجبة وصفات دقائقية ويمكن تفسير بعض الخواص الفيزيائية للضوء بدلالة الصفات الموجبة كما يمكن تفسير بعض الخواص الأخرى بدلالة الطبيعة الدقائقية .

ولغرض توضيح معنى النشاط الضوئي فلننظر بصورة مختصرة جداً إلى الصفات الموجبة للضوء فقط ، فالضوء العادي يتكون من مجالين هما المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي وأن المستويين اللذين تحصل فيهما الذبذبات الكهربائية والمغناطيسية يكونان متعامدين كما وأن كلا منهما عمودي على اتجاه انتشار موجة الضوء كما بالشكل التالي :



فإذا تم إمرار الضوء العادي في مادة تسبب الاستقطاب مثل منشور نيكول فأنها تتفاعل معه بشكل يجعل المجال الكهربائي للضوء الخارج والمجال المغناطيسي المتعامد معه يتذبذب في مستوى واحد بعدما كان يتذبذب في عدة مستويات مكونة ما يسمى بالضوء المستقطب أي أننا نحصل على الضوء المستقطب من استعمال عدسات مصنوعة من مواد معينة مثل الكلاسايت والتي يصنع منشور نيكول كما بالشكل التالي :



فالمادة النشطة ضوئياً هي المادة التي لها القابلية على تدوير الضوء المستقطب بدرجة معينة . أي أن الضوء المستقطب يتذبذب في مستوى آخر بعد مروره في مصلى تلك المادة .

البولاريمتر :

يستعمل البولاريمتر لقياس دوران مستوى الاستقطاب الناتج عن تأثير المواد النشطة ضوئياً على الضوء المستقطب في مستوى وينألف من الأجزاء الرئيسية التالية :

(i) مصدر ضوء ويكون عادة مصباح صوديوم (ii) المستقطب أي المادة التي تحدث الاستقطاب (iii) أنبوب لوضع المادة النشطة ضوئياً أو محلولها ويكون هذا في الضوء المستقطب (iv) العدستان المحللان (v) تدريج يستعمل لقياس مقدار الزاوية التي يدور فيها الضوء المستقطب . فإذا كانت المادة المطلوب دراستها غير نشطة ضوئياً أو كان أنبوب البولاريمتر فارغاً فإن محور الضوء المستقطب ومحور المحلل يكونان متوازيين تماماً عندما تكون قراءة مقياس الزاوية صفراً ويكون المشاهد مستلماً أكبر كمية من الضوء أما إذا كان البولاريمتر يحتوي في أنبوبته على مادة نشطة ضوئياً فإن مستوى الضوء المستقطب يدار أثناء مروره في المادة .

ولكي يستعيد الناظر الحد الأقصى من الضوء فإن عليه أن يدير محور المحلل أما باتجاه عقارب الساعة أو عكسها فإذا كان الدوران باتجاه عقارب الساعة فإن قيمة زاوية الدوران بالدرجات تكون موجبة (+) وتعد المادة يمينية الاستدارة أما إذا كان الدوران عكس اتجاه الساعة فإن قيمة الزاوية تكون سالبة (-) وتعتبر المادة يسارية الاستدارة .

الدوران النوعي :

لما كان دوران مستوى الضوء المستقطب يعتمد على عدة جزئيات المادة التي يمر من خلالها الضوء لذلك فإن الدوران النوعي يعتمد على تركيز المحلول وطول الأنبوب ولسهولة مقارنة هذه القيم لمركبات كيميائية مختلفة تم الاتفاق على أن الدوران النوعي يمكن تعريفه بعدد الدرجات الملحوظة عندما يكون طول الأنبوب 10 سم وأن تركيز المادة هو 1 جم / سم³ ويمكن حسابه باستعمال المعادلة التالية

$$\frac{\alpha'}{LC} = [\alpha]$$

حيث أن $[\alpha]$ - الدوران النوعي

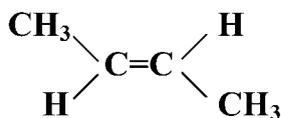
C = تركيز المحلول (جم / سم³) L = طول الأنبوب (10سم أو 1 دسم)
 α' = الدوران الملحوظ بالدرجات كما يعتمد الدوران النوعي على درجة الحرارة وطول موجة الضوء المستخدمة وتكتب هذه المعلومات على يمين القوس الحاوي على قيمة الدوران .

المشكلات البنائية والمشكلات الفراغية :

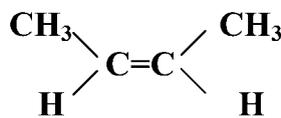
أن المشكلات هي عبارة عن مركبات مختلفة تشترك في أن لها نفس الصيغة الجزيئية كما وقد تعلمنا أن المشكلات البنائية هي مركبات متشابهة في الصيغ الجزيئية ولكنها مختلفة في صيغتها التركيبية أي تختلف في تتابع اتصال ذرات الكربون فيها . فكل زوج من المركبات التالية يعد مشكلات بنائية .

المتشكلات البنائية		الصيغة الجزيئية
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{أيسو بيوتان} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p>بيوتان</p>	C_4H_{10}
$\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{OH}$ <p>ايتانول</p>	CH_3OCH_3 <p>أيثر</p>	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

ونلاحظ المتشكلات الفراغية فقط والتي هي ليست متشكلات بنائية فالذرات الداخلة في تكوينها متصلة بنفس التتابع إلا أنها تكون مختلفة من حيث توزيعها في الفراغ

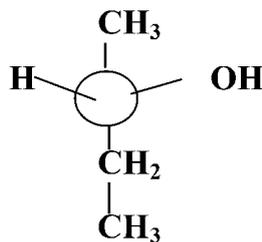
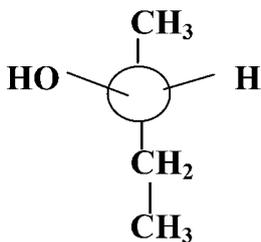


ترانس - 2 - بيوتين



سس - 2 - بيوتين

متشكلات هندسية



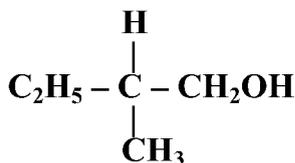
2- بيوتانول وصورته في المرآة (متشكلات ضوئية)

لذلك تعد مركبات سس - 2 - بيوتين وترانس - 2 - بيوتين متشكلات هندسية للصيغة الجزيئية C_4H_8 إلا أنهما ليسا متشككين بنائين لأن تتابع الذرات في كل منهما كان متساويا وتقسّم المتشكلات الفراغية الضوئية إلى قسمين الأنداد الضوئية (Enantiomers) والأضداد الضوئية

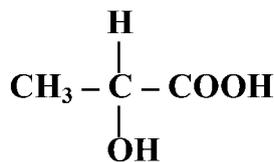
(**Diastereomers**) فالأولى هي متشكلات فراغية يكون أحدها صور مرآة للآخر أما الثانية فهي متشكلات فراغية وليست صورة مرآة أحدهما للآخر أي لا يرتبطان كالجسم وصورته في المرآة أن هذا التصنيف يعتمد على كونهما صورة مرآة الواحد للآخر أم لا .

الأندان الضوئية :

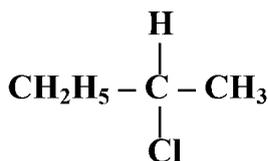
ولغرض توضيح ظاهرة الأندان الضوئية يجب أن نرجع إلى الصيغة الهرمية لذرة الكربون فإذا أتصلت ذرة الكربون بأربع مجموعات مختلفة تكون ذرة كيرالية وتميز بوضع نجمة عليها فمثلا ذرة الكربون رقم (2) في مركب 2-ميثيل - 1 - بيوتانول تعد كيرالية (مركز عدم التناظر) فهي تتصل بالمجموعات هيدروكسيل ، هيدروجين ، ميثيل وإيثيل وهكذا بقية المركبات المذكورة معه .



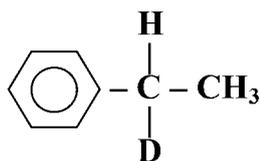
2-ميثيل - 1 - بيوتانول



حامض لاكتيك



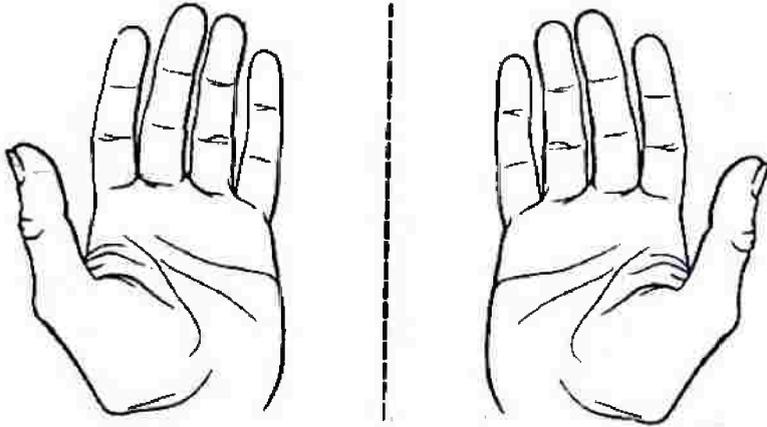
كلوريد بيوتيل ثنائي



ألفا - ديوتيزيو إيثيل بنزين

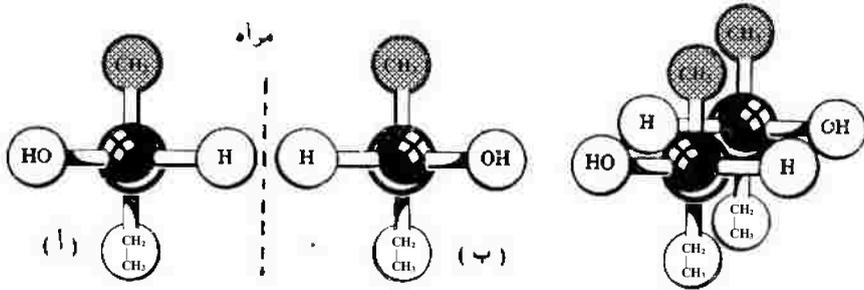
وحيث أن وصف كيرالي مشتق من معنى يوناني يرتبط باليد ولأن علاقة الند للآخر كعلاقة اليد اليمنى باليسرى فقد وصفت هذه المتشكلات بأنها

كيرالية ، فحين ننظر إلى صورة اليد اليمنى في المرآة فإن ما نشاهده هو يد يسرى كما بالشكل التالي إضافة إلى اليد اليمنى لا تتطابق مع اليد اليسرى .

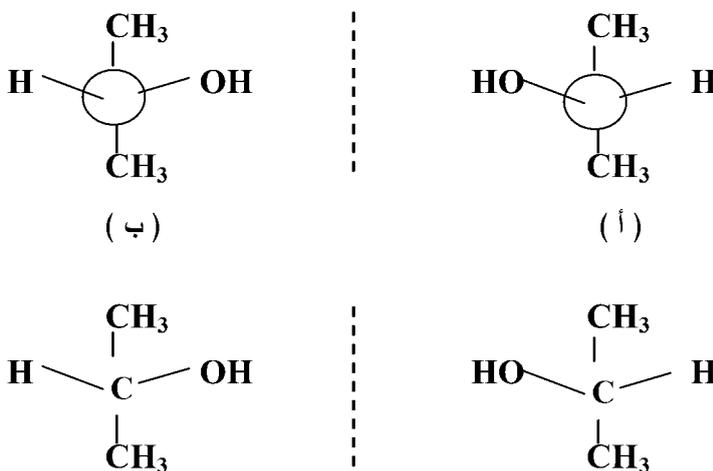


يد يسرى مرآة يد يمني

ويمكن توضيح كيرالية الجزيئات من خلال الرجوع إلى مركب 2 - بيوتانول المشار إليه آنفاً ، فإذا صنعنا نموذجاً مجسماً لهذا المركب لنعطي للمجموعات المختلفة ألواناً مختلفة لوجدنا أن هذا المركب يملك ندين مختلفين بالشكل التالي ولغرض توضيح ذلك يرمز لذرة الكربون الكيرالية بدائرة وسطية مركزها ينطبق مع مركز الهرم الرباعي لذرة الكربون .



فإذا وضعنا النموذج (أ) أمام مرآة مستوية فإننا سوف نلاحظ صورة النموذج (ب) والعكس صحيح ، وحيث أن نموذجي (أ) و (ب) ليسا متطابقين وهما كالجسم وصورته في المرآة لذلك فهما يمثلان أشكال اينانتيوميرية أو ما يسمى بالأنداد وبصورة مبسطة يمكن القول أن لكل جزئ فيه ذرة كاربون كيرالية واحدة يمكن أن يرسم ندان له في حين إذا تشابه مجموعتان أو أكثر على أية ذرة من ذرات الكاربون لأي مركب فإن الجزئ سوف يكون غير كيرالي أي متطابقاً مع صورته في المرآة ، ولغرض توضيح ذلك تصور المركب 2- بروبانول (2-8) الحاوي على مجموعتي ميثيل متصلة بالذرة المركزية محاولاً كتابة الأنداد الافتراضية له كما بالشكل التالي :

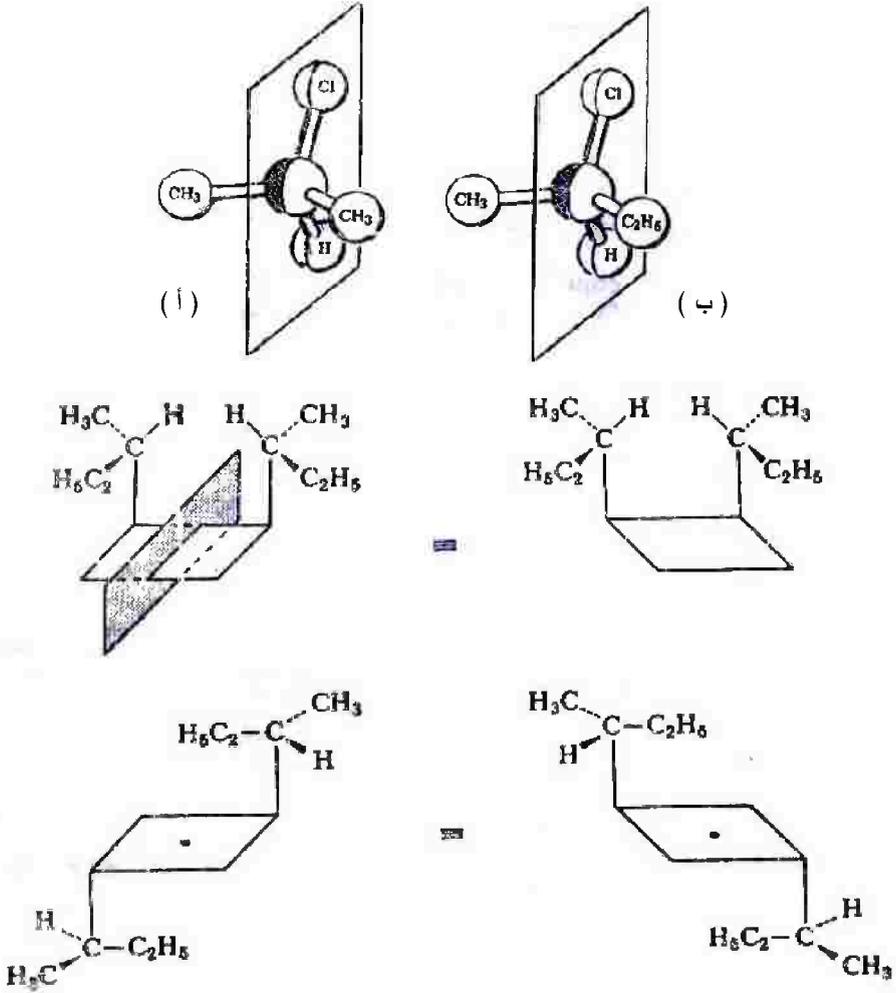


2- بروبانول

وعند النظر إلى الأشكال الافتراضية المرسومة في الشكل السابق لوجدنا أنهما يكونان متطابقين عند دوران أحدهما بزواوية مقدارها 180 لذلك فأنهما لا يعدان أندادا ضوئية بل يمثلان جزيئيتين لنفس المركب وأن هذا يعزز الحقيقة السابقة وهي أن كل مركب يحتوي

على مركز كيرالي أو أكثر يمكن أن يوجد بأعداد مختلفة تعتمد على عدد المراكز الكيرالية .

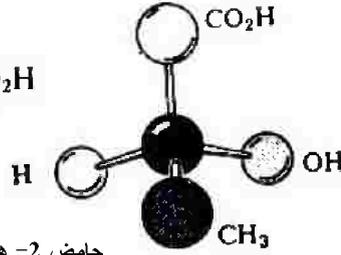
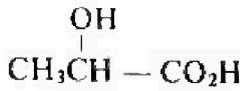
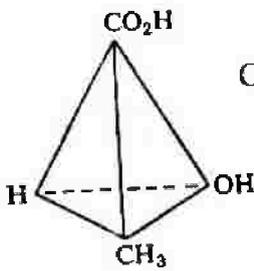
لذلك فإن المقياس الأساسي للكيرالية هو أن الجزي وصورته في المرآة لا يتطابقان غير أن هناك طرقاً أخرى يمكن بواسطتها التعرف على الكيرالية فمن هذه الطرق هي عدم وجود مستوى أو مركز أو محور تماثل للجزي فالجزي لا يكون كيرالياً إذا كان يملك مستوى تماثل أو مركز تماثل ويمكن تعريف مستوى التماثل بأنه مستوى تخيلي يقسم الجزي إلى قسمين متساويين أحدهما صورة مرآة للأخر فمثلاً يملك المركب 2 - كلورو بروبان (الشكل ب)



(جـ)

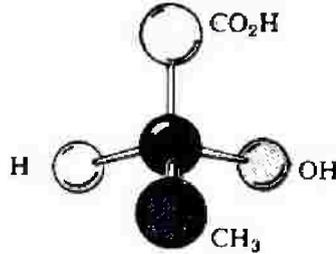
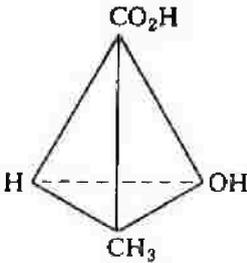
ومستوى تماثل لذلك لا يعد نشطا ضوئيا (أي لا يمكن رسم الأنداد الضوئية له) بينما لا يملك 2-كلورو بيونان مثل هذا المستوى لذلك يعد نشطا ضوئيا أيضا يمكن رسم الأنداد الضوئية له (الشكل ج .

لقد اقتصر حديثنا حتى الآن على جزئيات تحتوي على ذرة كاربون كيرالية واحدة وحيث أن هناك عدد كبيرا من الجزئيات التي تحتوي على أكثر من مركز كيرالي والتي لا يمكن تطبيق القواعد المشار إليها آنفا لمعرفة فعاليتها تجاه الضوء المستقطب لذلك تم وضع وسائل أكثر سهولة لغرض تحديد هذه الفعالية التي من ضمنها صيغة مسقط فيشر .



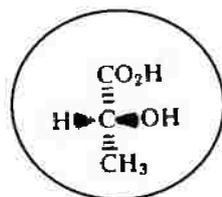
حامض 2- هيدروكسي بروبونيك

أ- يرسم الشكل الهرمي للجزيئة

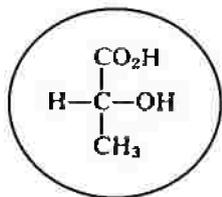


ب- ترسم لامجاميع الأفقية بارزة بينما ترسم المجاميع العمودية بعيدة

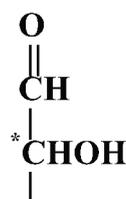
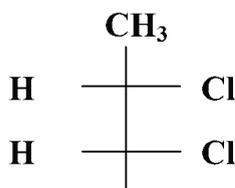
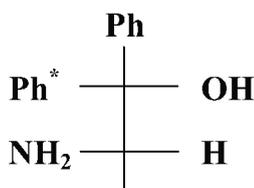
فلقد وضع إيميل فيشر طريقة مفيدة في تمثيل تراكيب كهذه بأبعاد ثنائية يعد أولاً أن الجزيء كله يحوي على مركز واحد غير متماثل ثم ترسم المجاميع الأفقية بارزة أي تشير نحو الناظر بينما ترسم المجاميع العمودية بعيدة عنه ثم تحول هذه الصيغة إلى صيغة فيشر ، فمثلاً لو طلب منك رسم صيغة فيشر لحمض 2- هيدروكسي بروبانويك الشكل التالي فهي كما يلي :

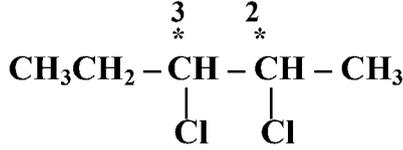


ج- تحول الرسم الي صيغة فيشر

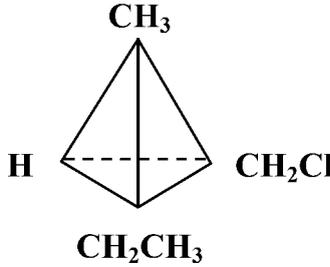


وتطبق القواعد نفسها عند رسم صيغ فيشر لجزيئات تحتوي على أكثر من مركز كيرالي وبصورة مبسطة فإن صيغة تستعمل لتمثيل المركب بخطوط تتقاطع عمودياً حيث يمثل مركز التقاطع ذرة الكربون الكيرالية فمثلاً يمكن رسم المركب 1- كلورو 2- ميثيل بيوتان على الشكل التالي آخذين بنظر الاعتبار أن ذرة الكربون رقم (2) هي ذرة كيرالية .





أن هذه الأشكال يمكن تدويرها ضمن مستوى الورقة أو السبورة لغرض معرفة تناظرها شرط أن لا ترفع عن مستواها أثناء التدوير



صيغة فيشر المحتملة لمركب 1-كلورو 2-ميثيل بيوتان

خواص الأنداد الضوئية :

علمنا كيفية تميز الأنداد الضوئية وأسلوب رسمها وقد تعلمنا أن جزيئات الأنداد لا تتطابق مع بعضها البعض حيث اعتبرت مركبات مختلفة فالسؤال الذي يطرح نفسه هو هل هذه الأنداد تكون مختلفة في درجات انصهارها وجليانها كما وجدنا هذا الاختلاف في المتشكلات البنائية (مثل الايثر والايثانول) .

فالجواب على هذا هو النفي فلأنداد الضوئية خواص فيزيائية متشابهة من حيث درجات الغليان ، الانصهار ، معامل الانكسار ، الذاتية ، أطياف تحت الحمراء والفرق بنفسجية حتى تفاعلاتها مع المتفاعلات الاعتيادية تكون متشابهة ولكنها تختلف في اتجاه دوران الضوء المستقطب

فقط كما يظهر من مقارنة بعض الخواص الفيزيائية لندي 2- بيوتانول كما في الجدول التالي :

الخواص الفيزيائية لندي 2- بيوتانول

الخاصية الفيزيائية	الندي (+)	الندي (-)
درجة الغليان	99.5°	99.5°
الكثافة	0.808	0808
معامل (20°)	1.397	1.397
الدوران النوعي	13.52+	13.52

لذلك فإن أوجه الاختلاف الوحيدة بين الندين هو في سلوكها تجاه الضوء المستقطب في مستوى ، فإذا مرت حزمة من هذا الضوء خلال أحد الندين فإن مستوى الاستقطاب سوف يدور إلى اليمين أو اليسار بمقدار واحد وبسبب تأثيرهما في الضوء المستقطب في مستوى فإن الأنداد والضوئية تعد مركبات نشطة ضوئياً .

أما الخواص الكيميائية فهي الأخرى متماثلة عدا تفاعلاتها مع المركبات النشطة ضوئياً فمثلاً يتفاعل كل من ندي 2- ميثيل -1- بيوتانول مع حامض الكبريتيك المركز لتكوين الألكين المقابل بنفس الصيغة التركيبية وبنفس السرعة والطاقة أما عند تفاعلها مع الكواشف النشطة ضوئياً فإن سرعة هجوم هذه الكواشف على هذه المركبات النشطة ضوئياً تكون غير متماثلة .

ونجد أن هناك بعض الأمثلة تبين أن أحد هذه الأنداد الضوئية النشطة ضوئياً قد لا يتفاعل مع الكواشف النشطة ضوئياً بينما يتفاعل الند الآخر

بسرعة عالية فمثلا ينحصر الند (+) - جلوكوز بفعل أنزيم الخميرة النشط ضوئيا بينما لا يتأثر الند الآخر (-) - جلوكوز بفعل هذا الأنزيم ، يطلق على هذا التفاعلات بالخصوصية المجاسمية .

الصور الراسمية :

إذا كانت المادة النشطة ضوئيا متكونة من واحدة أي ند واحد قيل أنها نقية ضوئيا فمثلا الند النقي لمركب 2- بيوتانول يظهر دورانا نوعيا مقداره 13.52 مع اختلاف الإشارة بينما إذا كان أحد هذه الأنداد غير نقي فأن قيمة الدوران النوعي سوف تكون أقل من القيمة المذكورة أعلاه (أقل من 13.52) .

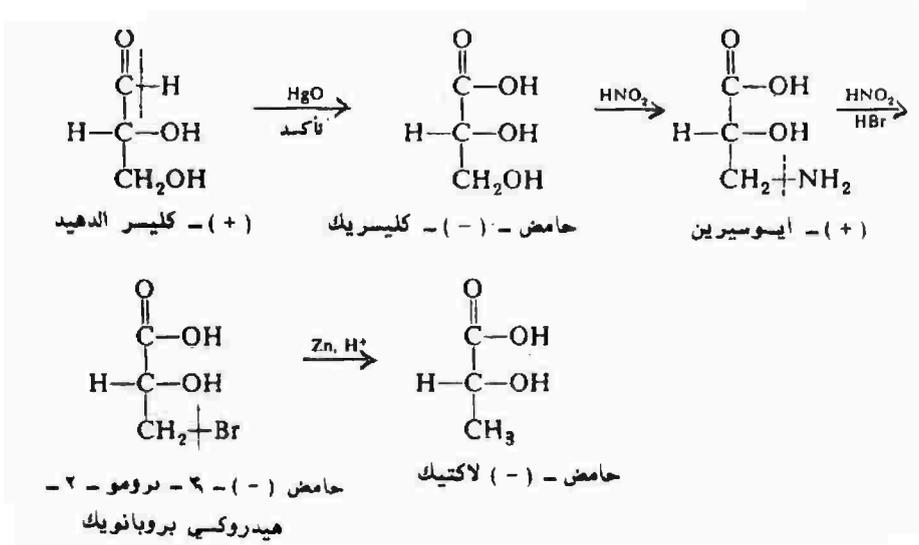
وأن هذه القيمة سوف تقل كلما زادت نسبة وجود الند الآخر إلى أن تصبح صفر عندما تكون المادة متكونة من أجزاء مولية متساوية من هذين الندين أي أننا سوف لا نلاحظ دوران مستوى الضوء المستقطب حيث أن أي وضع لأي من الندين ، سيجد له جزيئا من الند الآخر في وضع صورة مرآه. وأن هذا يؤدي إلى إلغاء أي دوران لمستوى الضوء ويكون المزيج غير نشط ضوئياً ، يطلق على هذا المزيج بالصورة الراسمية ويرمز له بالرمز (±) (أي المزيج الحاوي على كميات متساوية من كلا الندين) .

ولاحظنا أنه يمكن تسمية المركب المرسوم على الورقة أو السبورة المعلومة صيغته البنائية ولكن السؤال المطروح هو كيف يمكن التنبؤ بالصيغة البنائية لمركب ما ؟ أو بتعبير آخر كيف يمكن تعيين التوزيع الفراغي .

تسمية المتشكلات الفراغية :

نظام D و L :

توسع عدد كبير من العلماء في دراسة التوزيع الفراغي للكربوهيدرات والأحماض الأمينية وذلك لأهميتها البيولوجية والعلمية حيث أختير مركب الجليسرالدهيد كأبسط الديهيد يحتوي على ذرة كاربون كيرالية وله القابلية على التحول إلى مركبات طبيعة عديدة لها نشاط ضوئي فمثلا يمكن تحويل (+) جليسرالدهيد إلى (-) حامض اللاكتيك كما يلي :

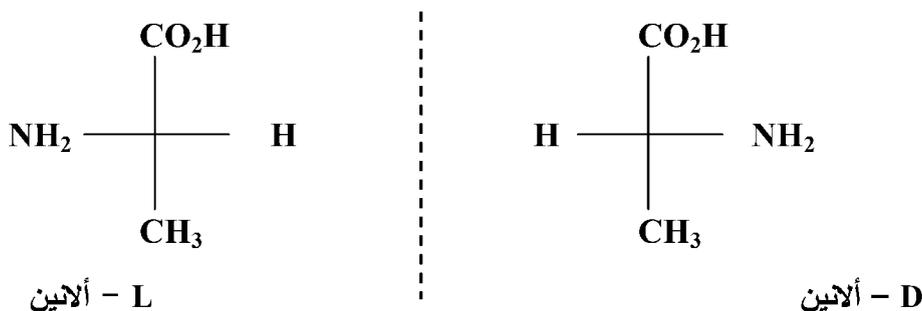


ولعدد من السنوات كان التوزيع الفراغي للأنداد الضوئية يرمز له بالحروف D و L وذلك مشيرا إلى علاقته بـ (+) أو (-) جليسرالدهيد (2 . 3 - ثنائي هيدروكسي برونال) حيث تقع مجموعة الهيدروكسي في النند D جليسرالدهيد إلى يمين ذرة الكاربون الكيرالية بينما تقع إلي يسارها في النند L جليسرالدهيد .

ويمكن تطبيق هذا النظام على عدد من المركبات المماثلة للجليسرالدهيد كذلك تحتوي الأحماض الامينية ، ما عدا الجلايسين على ذرة

كاربون كيرالية في الموقع ألفا ، لذلك يوجد ندان لكل حامض أميني احدهما صورة مرآة للثاني.

ويكون التوزيع الفراغي للأحماض الأمينية نسبة إلى تلك الموجودة في مركب D - أو L - جليسر الدهيد حيث تحنل مجموعة الكربوكسيل قمة السلسلة وتوضع مجموعة (NH₂) إلى يمين أو يسار التقاطع ، أن جميع الأحماض الامينية الموجودة في الطبيعة تكون من النوع (L) ما عدا أن هناك عدد من الكائنات المجهرية تكون بروتيناتها من النوع D .



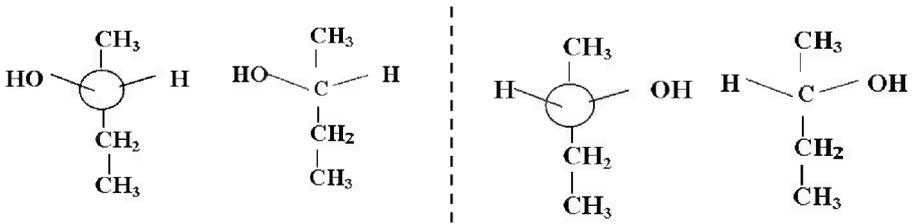
وبما أن إشارة الدوران النوعي هي صفة فيزيائية فإن أهميتها ليست ضرورية عند مقارنتها مع D أو L في حالة التوزيع الفراغي ، ولقد وجد أن نظام D/L يكون من الصعب تطبيقه في حالات عدم تشابه المجاميع الموجودة حول الكربون الكيرالية مع تلك الموجودة في مركب الجليسر الدهيد .

وخاصة في حالة وجود أكثر من ذرة كاربون كيرالية وجد كل من أنجولد وبريلوغ صيغة أخرى ذات شمولية أكثر وقواعد أدق لوصف التوزيع الفراغي للمركبات الحاوية على ذرة أو أكثر من الكربون الكيرالية وسمى بنظام R-S .

قواعد الأسبقية :

نظام S/R :

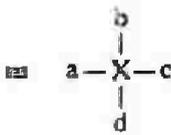
لو طلب منا تسمية الأنداد المرسومة للمركب 2- بيوتانول بموجب نظام يوباك (IUPAC) لوجدونا أن لهما نفس التسمية أي يمكن كتابة صيغتين بنائية للمركب 2- بيوتانول فكيف يمكن التمييز بينهما ؟



ولغرض الوقوف على نظام خاص يمكن بواسطته التمييز بين هذه الأنداد من حيث التسمية توصل بعض العلماء إلى وضع نظام سمي بنظام (S/R) حيث يتم تنظيم المجاميع حول المركز الكيرالي بنظام الأسبقية (أ ، ب ، ج ، د) وذلك حسب مجموعة قوانين. فإذا كانت المجاميع (أ ، ب ، ج ، د) منتظمة مع عقرب الساعة كما ترى من وجهة النظر هذه فإن التوزيع الفراغي يرمز له بالحرف (R) وتعني باللاتينية (Rectus = Right) بينما إذا كانت عكس عقارب الساعة فيرمز له بالحرف s ويعني باللاتينية (Sinister = left) .

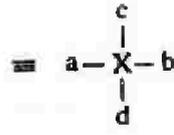
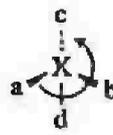
باتجاه عقارب الساعة

عكس عقارب الساعة



(R)

صيغة فيشر



(S)

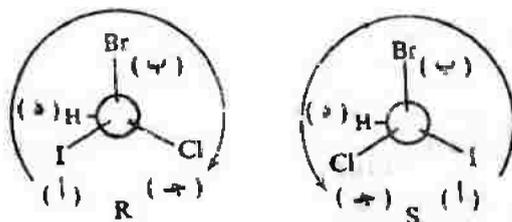
صيغة فيشر

ويعتمد نظام الأسبقية على نقطتين أساسيتين :

-i ترتيب المجاميع (أ ، ب ، ج ، د) المرتبطة بذرة الكربون الكيرالية حسب نقصان العدد الذري لها ففي حالة الميثان بثلاث مجاميع مختلفة مثل المركب CH Cl Br I فإننا نلاحظ أن ترتيب المجاميع سوف يكون $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{Hr}$ معتمداً على الأعداد الذرية لهذه المجاميع (أي حسب تناقص هذه الأعداد الذرية) .

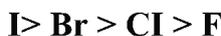
-ii ترسم الجزيئة أو نتصورها بحيث تكون المجموعة ذات الأسبقية الأقل (د) (أو أقل المجاميع الأربعة المتصلة بذرة الكربون الكيرالية من حيث العدد الذري) بعيدا عن عين الناظر ثم يلاحظ ترتيب المجاميع الثلاثة المتبقية حسب تناقص أعدادها الذرية (أ ، ب ، ج) .

فإذا كانت حركتنا من المجموعة (أ) إلى المجموعة (ج) مع عقارب الساعة فإن التوزيع الفراغي يكون (R) بينما إذا كانت حركتنا عكس عقارب الساعة فإن التوزيع الفراغي سوف يكون (S) لذلك فإن المركب CH Cl Br I يمكن أن ترسم له الصيغ البنائية التالية كما بالشكل التالي :

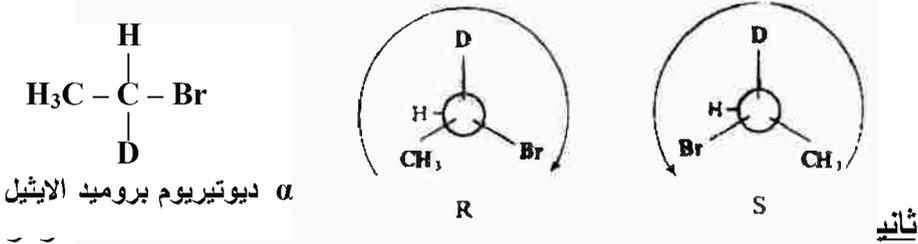


قواعد نظام الأسبقية :

أولاً : الذرات المتصلة مباشرة بالمركز الكيرالي تكون مرتبة أولاً على النظام التناقصي للعدد الذري فمثلا :

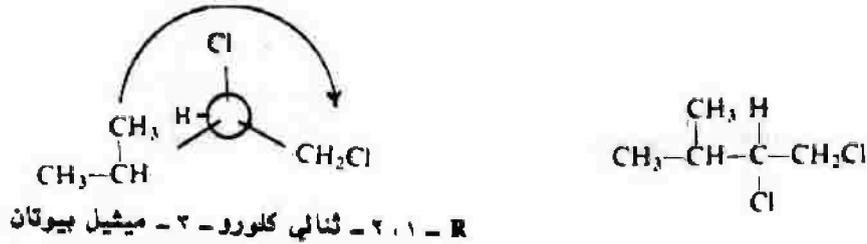


وفي حالة نظائر العنصر فإن الأسبقية تكون حسب زيادة كتلتها لأن عددها الذري متساو مثل $T > D > H$.



R, S - ديوتيريوم بروميد الايثيل [نظام الأسبقية $\text{Br} > \text{CH}_3 > \text{D}$] أي

للذرات التي تليها مثلاً :

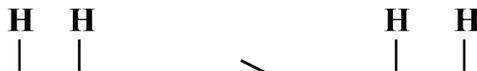


نظام الأسبقية $\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

ثالثاً : إذا كانت الذرات الثانية (التالية) هي نفسها لكن عدد هذه الذرات مختلفاً فإن المجموعة التي لها معوضات ذوات عدد ذري أعلى تأخذ الأسبقية مثلاً :

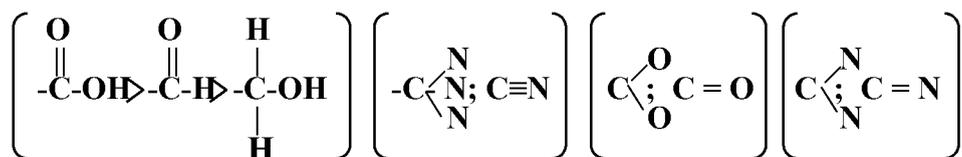
$\text{CCl}_3 > \text{CHCl}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}$

رابعاً : إذا كانت ذرات الصف الثاني لا تقدم اختياراً لذلك فإن ذرات الصف الثالث سوف تؤخذ بنظر الاعتبار مثل :

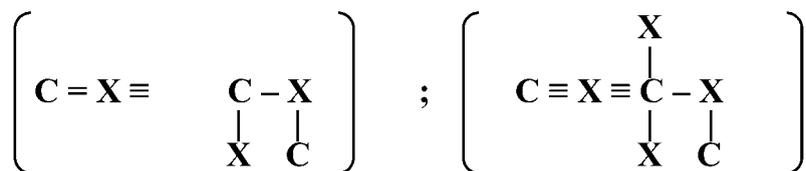




خامسا : عندما تكون الذرة المتصلة بالمركز الكيرالي لها روابط غير مشبعة (مزدوجة أو ثلاثية) فإن الذرة الموجودة عند الطرف الآخر من الروابط غير المشبعة تحسب مرتين في حالة الروابط المزدوجة وثلاث مرات في حالة الروابط الثلاثية فمثلاً :

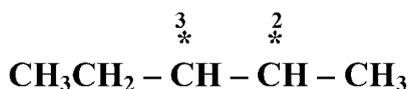


تعد مجموعة الفينيل مكافئة لأربع ذرات كربون ومجموعة الفانيل مكافئة لأربع ذرات كربون لأن كل ذرة من ذرتي كربون الرابطة المزدوجة تعد معوضة بذرتي كربون ، أي :



الأعداد الضوئية :

لقد أقتصر شرحنا سابقاً على جزئيات حاوية على ذرة كربون كيرالية واحدة بينما هناك عدد كبير من المركبات العضوية الحاوية على أكثر من ذرة كابرون كيرالية وللسهولة سوف نبدأ بمركب حاو على ذرتي كربون كيرالية مختلفين مثل 2 ، 3 - ثنائي كلورو - بنتان .

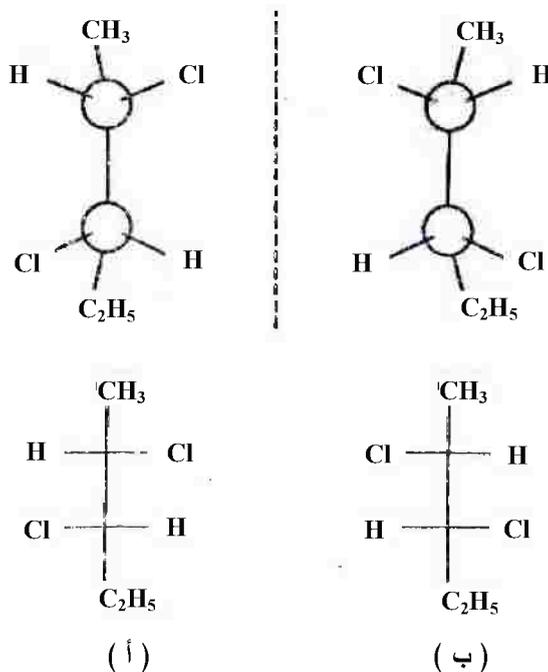




2 ، 3 - ثنائي كلوروبنتان

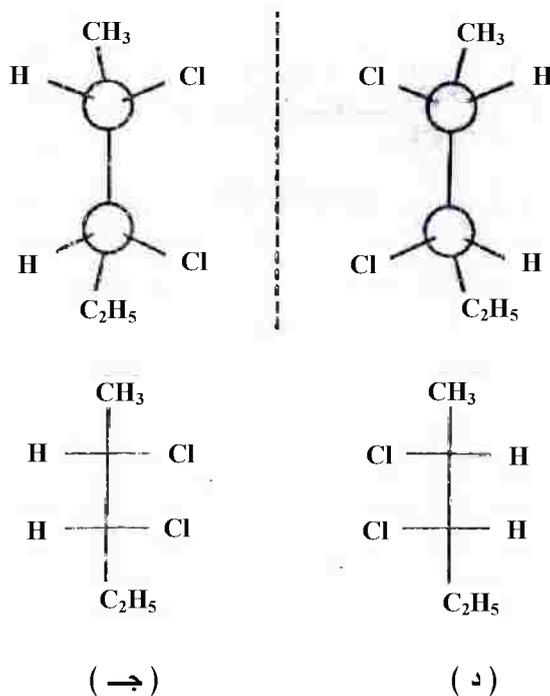
والآن ما عدد المتشكلات الفراغية المتوقعة لهذا المركب ؟ فنجد أن هناك قاعدة تمكننا من حساب عدد المتشكلات الفراغية وهي أن العدد الكلي للمتشكلات الفراغية لا يتجاوز (2^N) حيث أن (ن) تمثل عدد ذرات الكربون الكيرالية ولذلك نتوقع للصيغة المبينة أعلاه عددا من المتشكلات الفراغية لا يزيد عن ($2^2 = 4$) .

ولغرض الوقوف على طبيعة الصيغ المجسمة للمتشكلات الفراغية لهذا المركب سوف نحاول رسم صيغة مجسمة لمتشكل فراغي وصيغة أخرى لصورة مرآه له (أ و ب) وذلك كما يلي :



وبما أن البنائين أ و ب ليسا متطابقين لذلك يعدان مركبين مختلفين وهما يختلفان فقط في توزيع الذرات في الفراغ أي أنهما متشكلات فراغيان إضافة إلى ذلك فهما كالجسم وصورته في المرآة لذلك يعدان نديين ضوئيان حيث أن كل واحد منهما له القابلية على إظهار نشاط ضوئي .

إلا أن البنائين (أ و ب) ليسا الوحيدان ، فيمكن كتابة البناء (ج) الذي يختلف من كل من (أ و ب) ونستطيع كذلك أن نكتب صورة مرآة لبناء (ج) لا تتطابق معه فهما إذا ندان آخران ، فإذا حاولنا أن نرسم بناءات أخرى من خلال الدوران حول الروابط المنفردة أو دوران البناء ككل فأننا سوف نحصل على بناء يتطابق مع واحد من الأربعة التي رسمت (أ - د) .

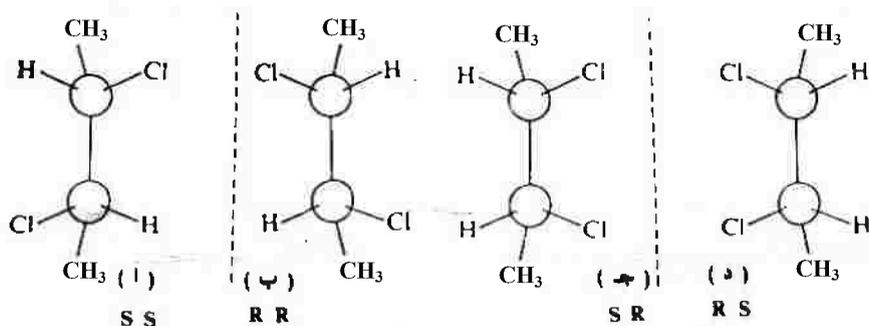


أن المتشكلات أ - د كانت جميعها مختلفة حيث أنها تمثل الحد الأقصى من المتشكلات الفراغية التي يمكن رسمها لهذا المركب وأن جميعها متشكلات تشطة ضوئيا ولذى ما العلاقة بين المتشكلات الأربع ؟ فعند الرجوع إلى الصيغ البنائية لهذه المتشكلات (أ - د) نجد هناك ملاحظتان مهمتان الأولى هي وجود زوجان من المتشكلات (أ - ب) و (ج - د) .

وإن كل زوج منهما كالجسم وصورته في مرآة والملاحظة الثانية هي أننا لو قارنا الزوجين (أ ، د) و (ب ، ج) لوجدنا بأنهما كذلك متشكلات فراغية إلا أنها ليستا كالجسم وصورته في مرآة فهما إذا ضدين ضوئيين أو دياستير يومرات فهما يختلفان في الخواص الفيزيائية كدرجات الانصهار والغليان والدائنية وغيرها لذلك لا يعدان ندين ضوئيين .

مركبات الميزو :

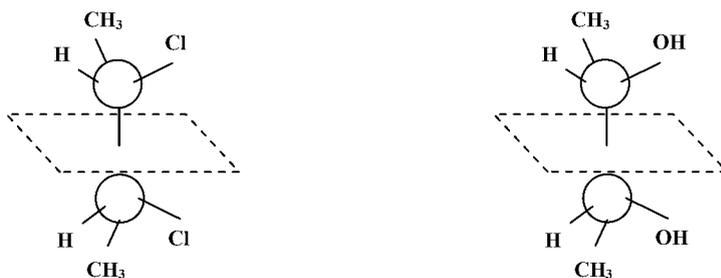
يحتوي 2 ، 3 - ثنائي كلوربيوتات الشكل التالي على ذرتي كربون كيرالية متشابهتين حيث يمكن وبنفس الأسلوب السابق اقتراح المتشكلات الفراغية التالية :



عند مقارنة المتشكلات الفراغية المرسومة لهذا المركب مع بعضها يمكن ملاحظة وبنفس الطريقة السابقة أن المتشكلات (أ) و (ب) يكونا غير متطابقين ويمثلان كالجسم وصورته في المرآة لذلك يعدان ندين بصريين .

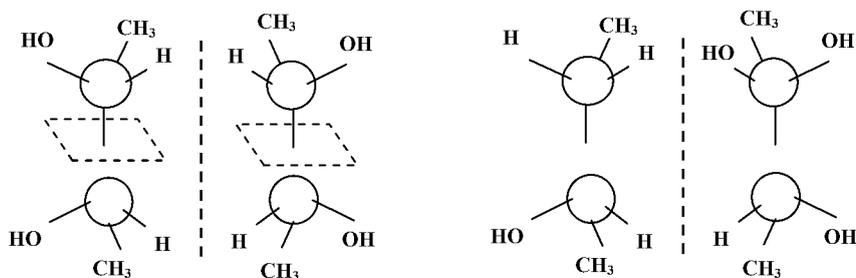
بينما المتشكلات (ج) و (د) هما متطابقان حيث أن دوران المتشكل (ج) بزواية مقدارها 180° يتكون متشكلا مشابها إلى (د) أي أنهما يتطابقان وها يعني أن (ج) و(د) لا يمثلان ندين ضوئيين وإنما وضعين مختلفين لنفس المركب .

وان المتشكلات (ج) أو (د) هي ليست كيرالية رغم أن فيها مراكز كيرالية وذلك لوجود مستوى تماثل يمكن أن يقسم هذه المتشكلات (ج و د) إلى نصفين متطابقين فالجزئيات غير الكيرالية والتي تحتوي على مراكز كيرالية تعدى مركبات ميزو وهي غير نشطة ضوئيا ويمكن تمييزها بمجرد النظر إليها وذلك لأن نصف الجزيئة يمثل صورة مرآة للنصف الآخر كما بالشكل التالي وأخيرا فأن المركب الذي يحتوي على ذرتي كاربون كيرالية لا يعطي دائما أربعة متشكلات فمثلا يعطي حامض التارتاريك ثلاث متشكلات كحد أقصى :



تسمية المركبات المحقوبة على أكثر من كاربون كيرالي :

إذا كان المركب المطلوب تسميته حاوياً على أكثر من ذرة
 كربون كيرالية فأنا نأخذ كل ذرة كربون كيرالية على إنفراد وتسمى حسب
 نظام (S/R) ثم نستخدم الأرقام لتوضيح ذلك في الاسم ، فمثلاً عند تسمية
 المركب 2 ، 3 - بيوتان دايلول ترسم المتشكلات الفراغية الممكنة له كما
 بالشكل التالي :



لذا (ب) المتشكل (أ) فإذا أُدبرت الصيغ (ج) كيميائية لجعل (د) أربعة
 ذات الأولوية الدنيا على ذرة الكربون (2) والتي عدده اقل المجاميع الأربع
 بعيدة عن النظر .

وحسب نظام الأسبقية يمكن اعتبار التوزيع الفراغي حول ذرة
 الكربون رقم (2) للمتشكل (أ) هو (2R) حيث أن الرقم 2 هو دلالة
 على ذرة الكربون المعنية وأن R اختيرت لأن الدوران وحسب نظام
 الأسبقية كان باتجاه عقارب الساعة ($OH > CHOHCH_3 > CH_3$) وإذا
 كررنا العملية مع ذرة الكربون رقم (3) فإننا نجد أن التوزيع الفراغي
 حولها سوف يكون 3R .

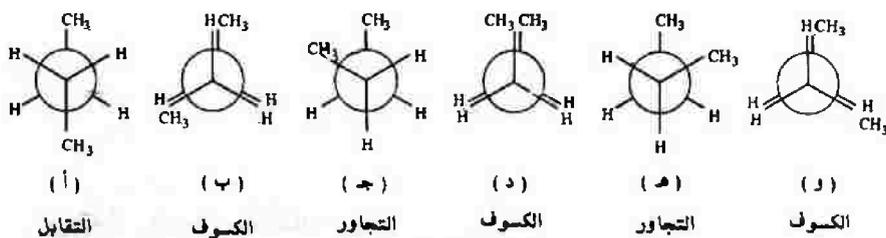
لذلك يمكن تسمية المتشكل (أ) (3R , 2R) - 3 ، 2 - بيوتان
 دايلول والمتشكل (ب) (3S , 2S) - 3 ، 2 - بيوتان دايلول والمتشكل
 (ج) و (د) هما مركبات ميزو ويكونان متساويين ويمكن تسميتها أما

(3S,2R) أو (3R,2S) (لا حظ أنه ليست جميع المتشكلات R,S هي ميزو) أن المركبات التي يتكافأ نصفها فقط هي الميزو .

متشكلات الهيئة الدورانية :

إن المجموعات المرتبطة أحادية يمكن أن تعاني دوراناً حول تلك الرابطة بالنسبة لبعضها البعض وأن هذا الدوران يؤدي إلى وجود مركبات متعددة تختلف بمراكز تلك الذرات في الفضاء وتسمى كل من هذه المركبات بالهيئات الدورانية .

ولنأخذ جزيء البيوتان مثلاً فهناك عدد غير نهائي من الهيئات الناتجة عن الدوران حول رابطة $C_2 - C_3$ ولكن ليست جميع الهيئات متساوية في الطاقة وللسهولة سوف نقوم برسم هذه الهيئات بادئين بالهيئة التي تكون فيها مجموعة الميثيل متبادلة بشكل كامل كما بالشكل التالي :



فالهيئة التي تكون فيها مجاميع الميثيل متبادلة بشكل كامل هي أكثر الهيئات ثباتاً أي أقلها طاقة وتسمى هيئة التقابل (أ) وإن ذلك يعود إلى وجود الجزيئة بأقل أجهاد مقارنة مع الهيئات الأخرى (ب - و) .

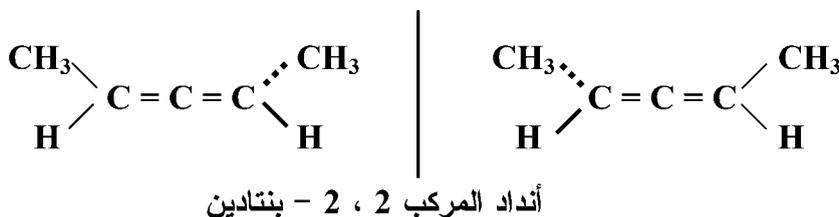
بينما تكون مجموعات الميثيل في هيئات التجاوز (ج و هـ) قريبة بعضها من البعض الآخر مما يجعل قوى فان ديرفال قوي تتنافر وذلك لتقارب

السحب الإلكترونية لكلا المجموعتين أن هذا يجعل هيئة الجوار أعلى طاقة من هيئة التقابل بحوالي 0.8 كيلو سعر / مول .

أما هيئات الكسوف (ب . د . و) فهي تماثل نهايات عظمى وخاصة هيئة الكسوف (د) فأنها أعلى الهيئات طاقة وذلك لوجود أعلى قوى للتنافر بين مجموعتي الميثيل .

النشاط الضوئي بدون ذرة غير متماثلة :

لاحظنا في الأجزاء السابقة بأن هناك جزيئات تحتوي على مركزين ليسا متماثلين ولكنها غير نشطة ضوئيا (مركبات الميزو) بينما سنتناول في هذا الجزء الجزيئات التي لا تحتوي على مركز كيرالي بينما تكون نشطة ضوئيا فمثلا الإلينات (Allenes) تعد مركبات نشطة ضوئيا مثل 2 ، 3 - بنتادين (الشكل التالي) :

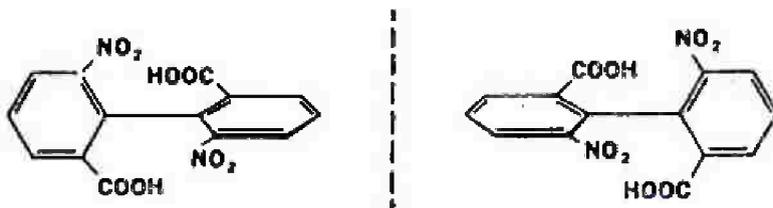


إن النشاط لهذا المركب يعود إلى أن شكل الجزيئة ككل يكون غير متماثل أي لا تملك مستوى تماثل وأن هذين الجزيئين ليسا متطابقين فهما كالجسم وصورته في المرآة .

إن عدم وجود مستوى للتماثل في الإلينات يعود إلى وجود الجزيئة بمستويات متعامدة حيث أن ذرة الكربون الوسطية تكون مهجنة بشكل sp^1 وبهذا تكون رابطتي π متعامدتين (أي بزوايا قائمة مع بعضها البعض) .

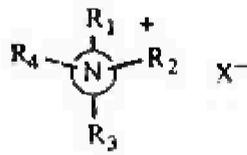
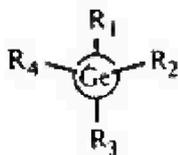
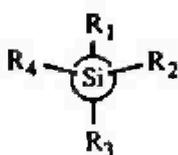
وهناك أمثلة أخرى لمركبات نشطة ضوئياً مع عدم امتلاكها مركز كيرالي فجزئية ثنائي الفينيل غير المعوضة تكون مستوية غير أن مشتقاتها المعوضة في الموقع أورثو بمجاميع كبيرة الحجم لا تكون مستوية بسبب التداخل الفراغي الموجود بين المجاميع الموجودة في الموقع لورثو .

أن هذا التداخل يعيق أو يمنع الدوران الحر الموجود حول الرابطة المنفردة التي تربط حلقتي البنزين مما يؤدي إلى وجود الجزئية بشكل لا يملك مستوى للتماثل يسمى هذا النوع بمتشكلات اتروب كما بالشكل التالي ، كما توجد جزئية حامض 6.6 - ثنائي نيترو ثنائي فينيل على شكل ندين ضوئيين لا يملكان مستوى للتماثل .

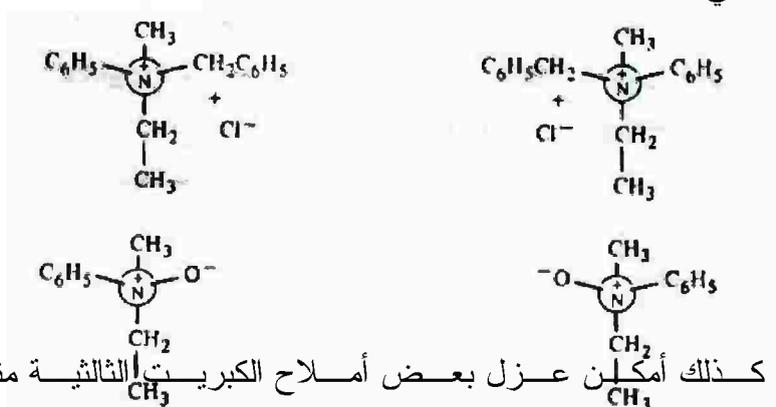


مركبات بمراكز كيرالية غير الكربون :

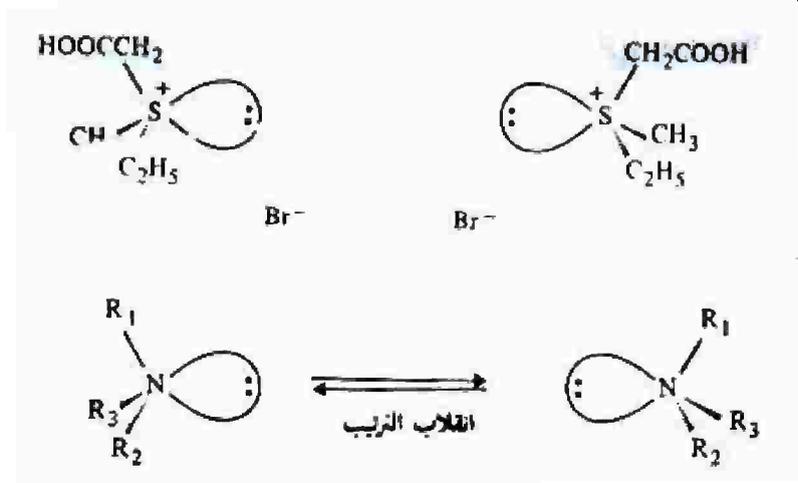
إذا اتصلت أية ذرة ذات ترتيب هرمي رباعي بأربع مجاميع مختلفة فأنها تعتبر مركزاً كيرالياً مثل بعض مركبات السيلكون ، الجرمانيوم والنيتروجين كما بالشكل التالي ، وينتمي السيلكون والجرمانيوم لنفس مجموعة الكربون في الجدول الدوري حيث يملكان الشكل الهرم المشابه للكربون لذلك عند اتصالها بأربع مجاميع مختلفة تعد جزئية كيرالية .



كذلك يملك النيتروجين في مركبات الأمونيوم الشكل الهرمي ولقد تمت دراسة وفصل عدد من هذه الأنواع مثل أملاح الأمونيوم كما بالشكل التالي :



كذلك أمكن عزل بعض أملاح الكبريت الثلاثية مثل مركبات السلفونيوم حيث أن هذه المركبات تحتفظ بترتيبها في درجة الحرارة الاعتيادية ولا تعاني من الانقلاب السريع كما في مركبات الأمينات الثلاثية على اعتبار أن زوج الإلكترونات الطليق يشغل الزاوية الرابعة للهرم.

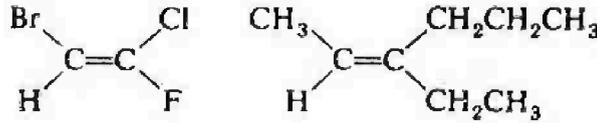


المتشكلات الهندسية :

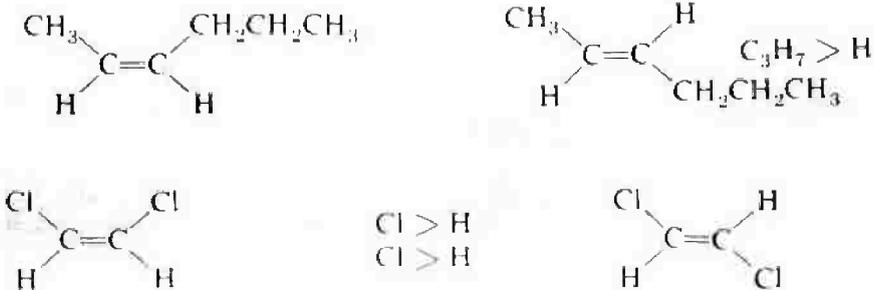
خلال دراستنا إلى مركبات الألكينات استخدمنا المصطلحات سس (Cis) وترانس (Trans) لتصنيف المتشكلات الهندسية في الألكينات ، وكان هذا واضحا في الألكينات ثنائية التعويض (كما بالشكل التالي) :

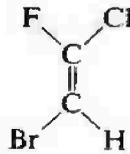
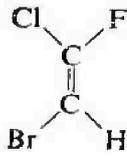
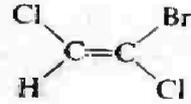
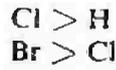
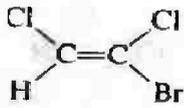


أما في حالة الألكينات ثلاثية أو رباعية التعويض فإن الحالة أكثر تعقيداً ولا يمكن استعمال هذه التسميات على الإطلاق فمثلا في المركبات التالية كما يلي ، لا يمكن التكهن بأن المركب الأول هو سس أو ترانس وكذلك المركب الثاني لعدم وجود مجموعتين متماثلتين لذلك وضع نظام آخر يعتمد على نظام الأسبقية التي اعتمدها العلماء وهذا النظام يسمى نظام (E- Z) .



أي إذا كانت المجموعتان الأوليتان المرتبتان حسب نظام الأسبقية على نفس الجانب من الجزيء ، وأما إذا كانت المجموعتان صاحبتا الأولوية على جانبيين متضادين أعطينا الألكين التصنيف E وتعني مضاد وأن كثير من المركبات التي نصلفها عادة سس تأخذ التصنيف Z كما أن معظم المركبات التي نصلفها عادة ترانس تصنيف E وفيما يلي بعض الأمثلة التي يستعمل فيها كلا التسميتين :





1- برومو -1 ، 2- ثنائي كلورو ايثين يوضح شذوذ القاعدة التي كانت
تعتمد سابقاً والتي كانت تتضمن على أن مركبات سس تعني (Z) ومركبات
ترانس تعني (E) في سلم التصنيف .

" الأسئلة "

(1) عرف المصطلحات التالية :

(أ) المتشكلات (ب) المتشكلات البنائية (ج) المتشكلات الفراغية
(د) الدياستيريومرات (هـ) الأنداد الضوئية . (و) مركب ميزو (ز)
مستوى التماثل (ح) ذرة كيرالية وجزء كيرالي . (ط) جزء غير
كيرالي . (ي) النشاط الضوئي .

(2) بعض الجزيئات التالية فيها ذرات كربون كيرالية ، أكتب صيغاً مجسمة
(ثلاث أبعاد) لأنداد هذه الجزيئات :

(أ) 1- كلورو بروبان (ب) 2- ميثيل - 2- كلورو بروبان (ج) 2- برومو
بيوتان . (د) 1- كلورو بنتان (هـ) 2- كلور بنتان (و) 3- كلورو بنتان .

(3) ارسم وسم التوزيع الفراغي R أو S للأنداد الضوئية لكل من المركبات
التالية

(أ) 3- بروموهكسان (ب) 1 ، 2 - ثنائي برومو - 2 - ميثيل بيوتان

(ج) 1,3 ثنائي كلورو بنتان ، (د) 1 ، 2 - ثنائي كلورو - 3 ميثيل

بيوتان . (هـ) $C_6H_5CH(CH_3)NH_2$

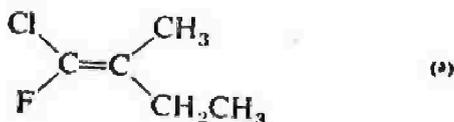
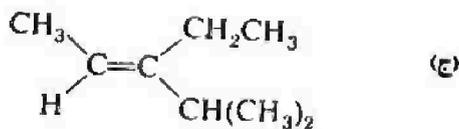
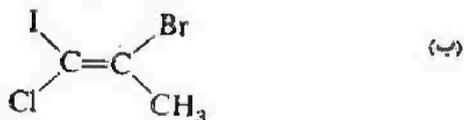
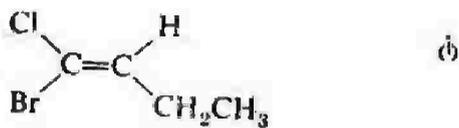
(و) $HOOCCH_2CHOHCOOH$

(ز) $C_6H_5CHOHCOOH$ (ح) $CH_3CH(NH_2)COOH$

(4) رتب المجاميع التالية حسب نظام الأسبقية :

NH_2 , CHO , H , Br , C_2H_5 , CN , OH , $COOCH_3$, C_6H_5
, $CONH_2$, CH_2OH , CH_3 , CH_2H

(5) صنف المركبات التالية (E أو Z) ثم سم المتشكلات الهندسية لها .



(6) أرسم المتشكلات الفراغية مع التسمية للمركب 2 ، 3 بيوتان دا يول ثم
وضح أي من هذه المتشكلات يظهر نشاطا ضوئيا وأيها لا يظهر نشاطا
ضوئياً ؟ لماذا ؟

(7) يتناقص النشاط الضوئي لمحلول (2R) -2 ايودو بنتان في الأسيتون
المحتوي على NaI إلى الصفر عندما يترك لفترة ، اقترح تفسيراً لهذه
الملاحظة مع المعادلات .

(8) أرسم الهيئات الفراغية لكل من المركبات التالية مبينا الأعداد البصرية لكل
منهما : (أ) $\text{BrCH}_2 - \text{CG}_2\text{Cl}$ (ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Cl}$.

(9) هناك أربع متشكلات لثنائي ميثيل بروبان حلقي

(أ) اكتب صيغاً ذات ثلاثة أبعاد لهذه المتشكلات .

(ب) أي منها يمكن أن يظهر نشاطا ضوئي إذا أخذت منفردة؟

(ج) أيهما مركب ميزو؟

(10) حامض ديسينوليك يحصل عليه من زيت الخروع وبنائوه هو :



(أ) كم متشكل فراغي يمكن أن توجد لهذا البناء .

(ب) أرسم هذه المتشكلات مع تسميتها .