الباب الرابع
الكيميـــاء المجسمـــة

obeikandi.com

obeikandl.com

البـــاب الرابـــــع

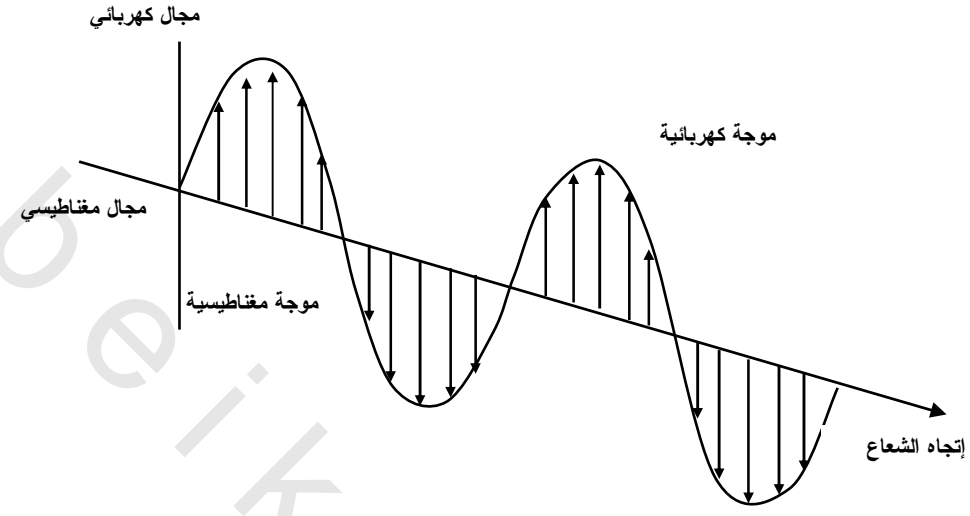
الكيميـــــــاء المجسمـــــــة

المتشكلات تعرف بأنها المركبات المختلفة التي لها نفـــس الـــصيغة الجزئية ولكنها تختلف بوجودها في الفراغ وتكون على نوعين : متـــشكلات بنائية (**Structural isomers**) ومتشكلات فراغيـــة (**Stereoisomers**) وتقسم الأخيرة إلى نوعين : يسمى النوع الأول بالمتشكلات الضوئية، الأنداد (**Enantiomers**) والأضداد (**Diastereoisomers**) بينما يسمى النـــوع الثاني بالمتشكلات الهندسية (**Geometrical isomers**) .

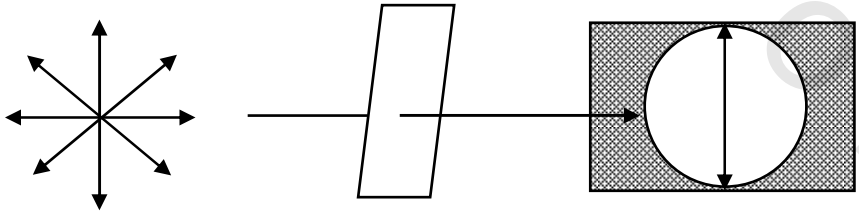
النشـــــاط الضـــوئي :

يمثل الضوء في العادة الجزء المرئي في المدى الواســـع للإشـــعاع الكهرومغناطيسي الذي يمتد من المواد الراديوية إلى الأشعة الكونية ، ويتميز الضوء بأنه يمتلك صفات مزدوجة : صفات موجبة وصفات دقائقية ويمكـــن تفسير بعض الخواص الفيزيائية للضوء بدلالة الصفات الموجبة كمـــا يمكـــن تفسير بعض الخواص الأخرى بدلالة الطبيعة الدقائقية .

ولغرض توضيح معنى النشاط الضوئي فللنظر بصورة مختصرة جداً إلى الصفات الموجبة للضوء فقط ، فالضوء العادي يتكون من مجالين همـــا المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي وأن المستويين اللذين تحصل فيهمـــا الذبذبات الكهربائية والمغناطيسية يكونان متعامدين كمـــا وأن كـــلا منهمـــا 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 منها يصنع منشور نيكول كما بالشكل التالي :



ضوء اعتيادي (غير مستقطب) تذبذب في جميع المستويات

مادة تسبب الاستقطاب

ضوء مستقطب في مستوي

obeikandl.com

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

البولاريمتـــــر :

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

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

ولكي يستعيد الناظر الحد الأقصر من الضوء فإن عليه أن يدير محور المحلل أما باتجاه عقارب الساعة أو عكسها فإذا كان الدوران باتجاه عقارب الساعة فأن 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 / سم^3 ويمكن حسابه باستعمال المعادلة التالية

$$[\ \alpha\ ] = \frac{\alpha^{\backslash}}{LC}$$

حيث أن [α] – الدوران النوعي

C = تركيز المحلول (جم / سم^3) L = طول الأنبوب (**10**سم أو **1** دسم)

$\alpha^{\backslash}$ = الدوران الملحوظ بالدرجات كما يعتمد الدوران النوعي على درجة الحرارة وطول موجة الضوء المستخدمة وتكتب هذه المعلومات على يمين القوس الحاوي على قيمة الدوران .

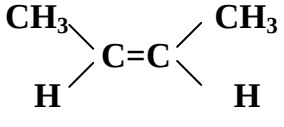
المشكلات البنائية والمتشكلات الفراغية :

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

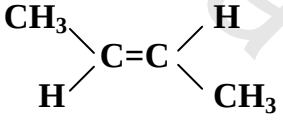
obeikandi.com

الصيغة الجزيئية	المتشكلات البنائية	
C_4H_{10}	$CH_3CH_2\ CH_2\ CH_3$ بيوتان	$CH_3CH(CH_3)CH_3$ أيسو بيوتان
C_2H_6O	CH_3OCH_3 أيثر	CH_3OCH_3OH ايثانول

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

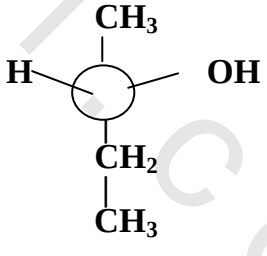


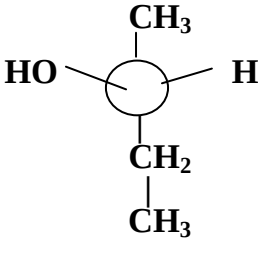
سس – 2 – بيوتن



ترانس – 2 – بيوتين

متشكلات هندسية





2– بيوتانول وصورته في المرآة (متشكلات ضوئية)

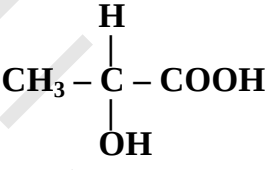
لذلك تعد مركبات سس – 2 – بيوتين وترانس – 2 – بيوتين متشكلات هندسية للصيغة الجزئية C_4H_8 إلا أنهما ليسا متشكلين بنائين لأن تتابع الذرات في كل منهما كان متساويا وتقسم المتشكلات الفراغية الضوئية إلى قسمين الأنداد الضوئية (Enantiomers) والأضداد الضوئية

obeikandl.com

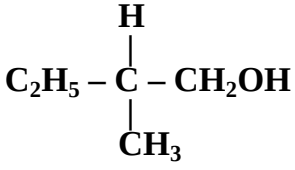
(**Diastereomers**) فالأولى هي متشكلات فراغية يكون أحدها صور مرآة للآخر أما الثانية فهي متشكلات فراغية وليست صورة مرآة أحدهما للآخر أي لا يرتبطان كالجسم وصورته في المرآة أن هذا التصنيف يعتمد على كونهما صورة مرآة الواحد للآخر أم لا .

<u>الأنـــدان الضوئيـــة</u> :

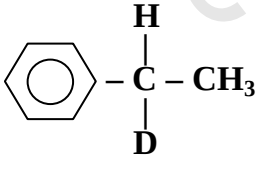
ولغرض توضيح ظاهرة الأنداد الضوئية يجب أن نرجع إلى الصيغة الهرمية لذرة الكاربون فإذا أتصلت ذرة الكاربون بأربع مجموعات مختلفة تكون ذرة كيرالية وتميز بوضع نجمة عليها فمثلا ذرة الكاربون رقم (2) في مركب 2- ميثيل – 1 – بيوتانول تعد كيرالية (مركز عدم التناظر) فهي تتصل بالمجموعات هيدروكسيل ، هيدروجين ، ميثيل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



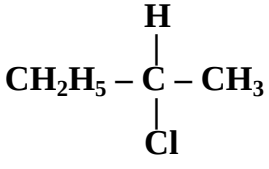
حامض لاكتيك



2- ميثيل – 1 – بيوتانول



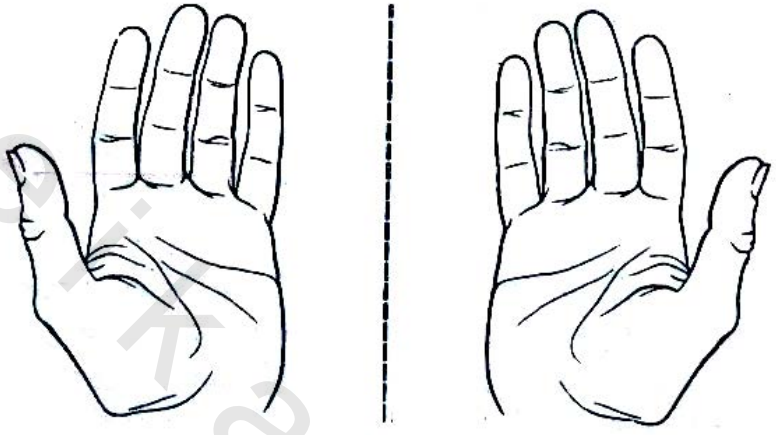
ألفا – ديوتيزيو ايثيل بنزين



كلوريد بيوتيل ثانوي

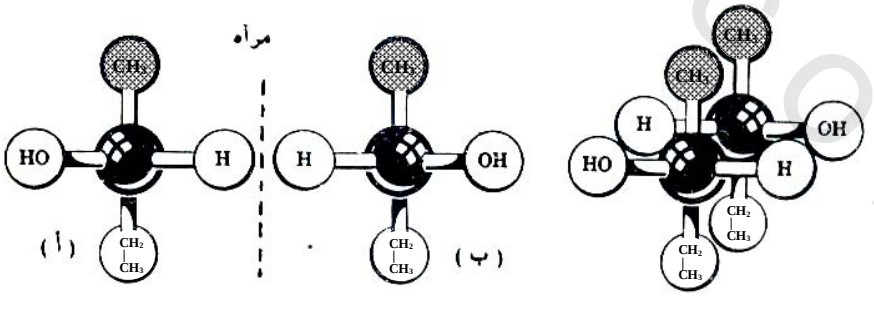
وحيث أن وصف كيرالي مشتق من معنى يوناني يرتبط باليد ولأن علاقة الند للآخر كعلاقة اليد اليمنى باليسرى فقد وصفت هذه المشكلات بأنها

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 .

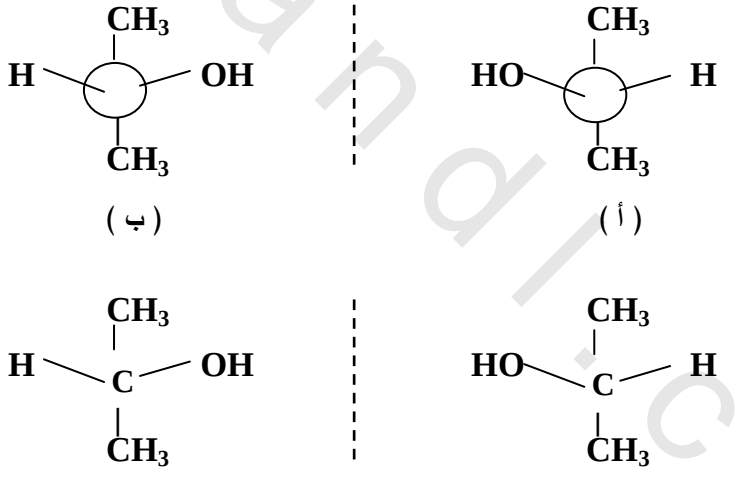


يد يمني مـــــرآه يد يسري

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



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 كـــاربون كيرالية واحدة يمكن أن يرسم ندان له في حين إذا تشابه مجموعتان أو أكثـــر على أية ذرة من ذرات الكاربون لأي مركب فإن الجزئ سوف يكون غيـــر كيرالي أي متطابقاً مع صورته في المرآة ، ولغرض توضيح ذلـــك تـــصور المركب 2- بروبانول (8-2) الحاوي على مجموعتي ميثيل متصلة بالـــذرة المركزية محاولاً كتابة الأنداد الافتراضية له كما بالشكل التالي :

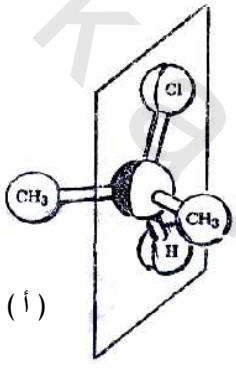


2- بروبانول

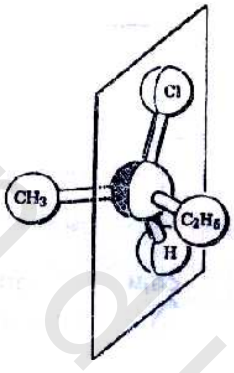
وعند النظر إلى الأشـــكال الافتراضـــية المرســـومة فـــي الـــشكل السابق لوجدنا أنهمـــا يكونـــان متطـــابقين عنـــد دوران أحـــدهما بزاويـــة مقدارها 180 لذلك فأنهما لا يعدان أندادا ضوئية بل يمثلان جزيئيتين لـــنفس المركب وأن هذا يعزز الحقيقة الـــسابقة وهـــي أن كـــل مركـــب يحتـــوي

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

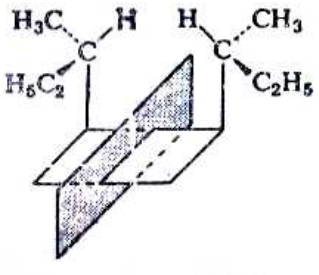
لذلك فإن المقياس الأساسي للكيرالية هو أن الجزي وصورته في المرأة لا يتطابقان غير أن هناك طرقا أخرى يمكن بوساطتها التعرف على الكيرالية فمن هذه الطرق هي عدم وجود مستوى أو مركز أو محور تماثل للجزي فالجزي لا يكون كيرالياً إذا كان يملك مستوى تماثل أو مركز تماثل ويمكن تعريف مستوى التماثل بأنه مستوى تخيلي يقسم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



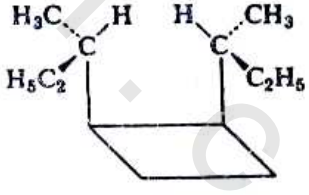
(أ)

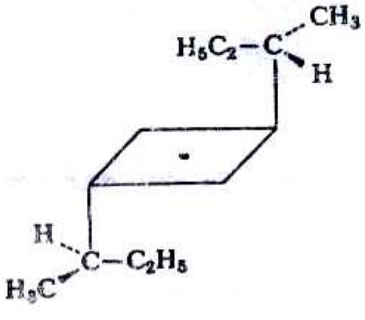


(ب)

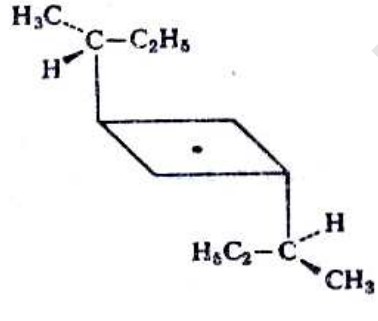


=





=

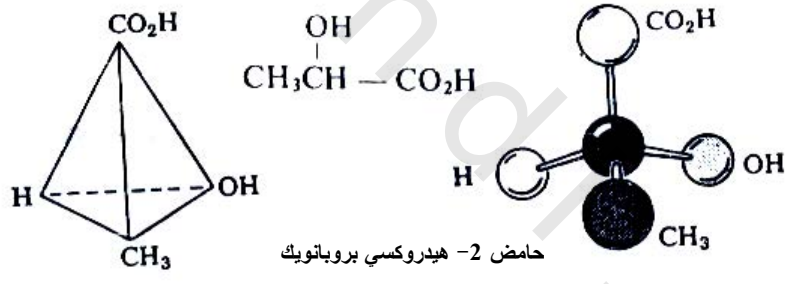


openkanal.com

(جـ)

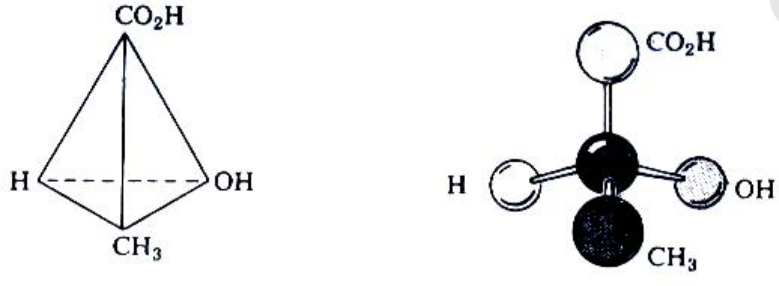
ومستوى تماثل لذلك لا يعد نشطا ضوئيا (أي لا يمكن رسم الأنـــداد الضوئية له) بينما لا يملك **2**- كلورو بيونان مثل هذا المستوى لـــذلك يعـــد نشطاً ضوئيا أيما يمكن رسم الأنداد الضوئية له) الشكل ج .

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



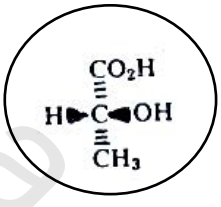
حامض 2- هيدروكسي بروبانويك

أ- يرسم الشكل الهرمي للجزيئة

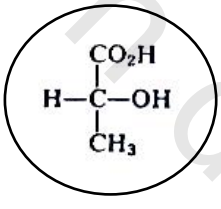


ب- ترسم لامجاميع الأفقية بارزة بينما ترسم المجاميع العمودية بعيدة

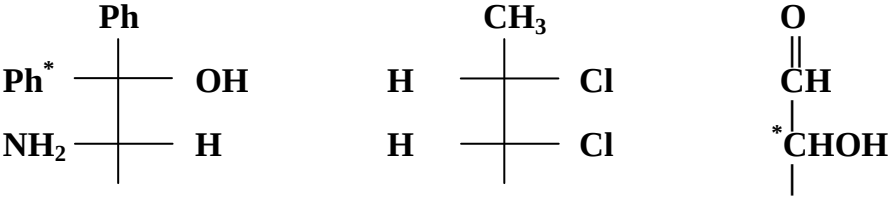
فلقد وضع أيميل فيشر طريقة مفيدة في تمثيل تراكيب كهـذه بأبعـاد ثنائية يعد أولاً أن الجزيء كله يحوي على مركز واحد غير متماثل ثم ترسم المجاميع الأفقية بارزة أي تشير نحـو الناضـر بينمـا ترسـم المجـاميع العمودية بعيدة عنه ثم تحول هذه الصيغة إلى صـيغة فيـشر ، فمـثلا لـو طلب منك رسم صيغة فيشر لحامض 2- هيدروكسي بروبانويك الشكل التالي فهي كما يلي :



ج- يحول الرسم الي صيغة فيشر



وتطبق القواعد نفسها عند رسم صيغ فيشر لجزيئات تحتوي على أكثر مـن مركز كيرالي وبصورة مبسطة فإن صيغة تستعمل لتمثيل المركب بخطـوط تتقاطع عموديا حيث يمثل مركز التقاطع ذرة الكاربون الكيرالية فمثلا يمكـن رسم المركب **1**- كلورو -**2** ميثيل بيوتان على الشكل التالي آخذين بنظـر الاعتبار أن ذرة الكاربون رقم (**2**) هي ذرة كيرالية .



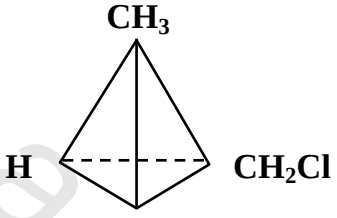
CH_3 CH_3 $^{*}CHOH$

CH_2OH

$$CH_3CH_2 - \overset{3}{\overset{*}{C}}H - \overset{2}{\overset{*}{C}}H - CH_3$$

Cl Cl

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



صيغة فيشر المحتملة لمركب 1- كلورو 2 – ميثيل بيوتان

<u>خواص الأنداد الضوئية</u> :

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 وغليانها كما وجدنا هذا الاختلاف في المتشكلات البنائية (مثل الايثر والايثانول) .

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

obeikandl.com

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

الخواص الفيزيائية لندي 2- بيوتانول

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

لذلك فأن 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 ضوئيا .

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

ونجد أن هناك بعض الأمثلة تبين أن أحد هذه الأنداد الضوئية النشطة ضوئياً قد لا يتفاعل مع الكواشف النشطة ضوئيا 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 .

الصـــــور الراسميـــــة :

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.

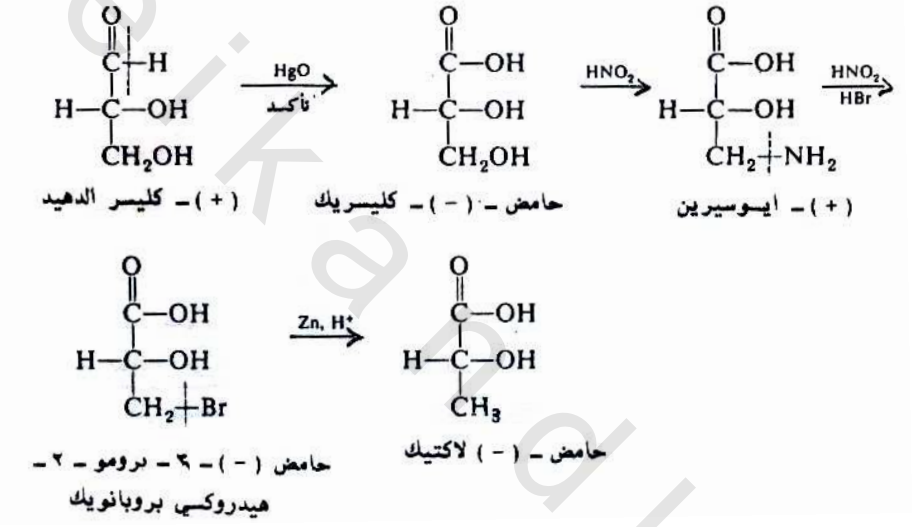
وأن هذا يؤدي إلى إلغاء أي دوران لمستوى الضوء ويكون المزيج غير نشط ضوئياً ، يطلق على هذا المزيج بالصورة الراسمية ويرمز له بالرمز (±) (أي المزيج الحاوي على كميات متساوية من كلا الندين) .

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 أخر كيف يمكن تعين التوزيع الفراغي .

تسمية المتشكلات الفراغية :

نظـــــام D و L :

توسع عدد كبير من العلماء في دراسة التوزيع الفراغي للكاربوهيدرات والأحماض الأمينية وذلك لأهميتها البايولوجية 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 :

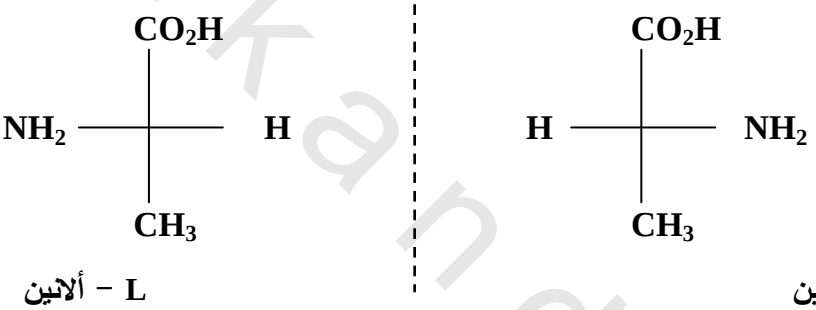


ولعدد من السنوات كان التوزيع الفراغي للأنداد الضوئية يرمز له بالحروف **D** و **L** وذلك مشيرا إلى علاقته بـ (+) أو (−) جليسرالدهيد (**2 . 3** – ثنائي هيدروكسي برونال) حيث تقع مجموعة الهيدروكسي في الند **D** جليسرالدهيد إلى يمين ذرة الكاربون الكيرالية بينما تقع إلي يسارها في الند **L** جليسرالدهيد .

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 احـــدهما صورة مرآة للثاني.

ويكون التوزيع الفراغي للأحماض الأمينية نسبة إلى تلك الموجودة في مركب **D** – أو **L** – جليسر الدهيد حيث تحتل مجموعة الكاربوكسيل قمة السلسلة وتوضع مجموعة (NH_2) إلى يمين أو يسار التقاطع ، أن جميـــع الأحماض الامينية الموجودة في الطبيعة تكون من النوع (**L**) ما عـــدا أن هناك عدد من الكائنات المجهرية تكون برتيناتها من النوع **D** .



L – ألانين **D – ألانين**

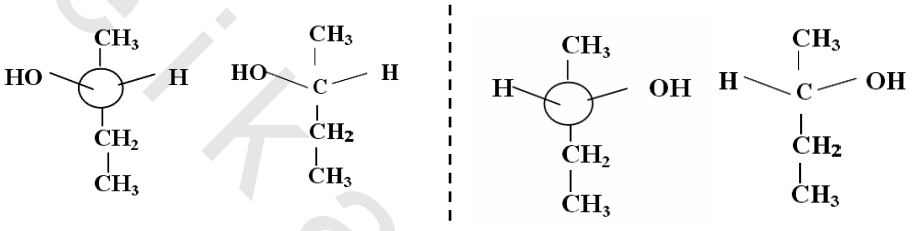
وبما أن إشارة الدوران النوعي هي صفة فيزيائيـــة فـــأن أهميتهـــا ليست ضرورية عند مقارنتها مع **D** أو **L** في حالـــة التوزيـــع الفراغـــي ، ولقد وجد أن نظام **D/L** يكون من الصعب تطبيقه في حالات عـــدم تـــشابه المجاميع الموجودة حول الكاربون الكيرالية مع تلك الموجودة فـــي مركـــب الجليسر الدهيد .

وخاصة في حالة وجود أكثر من ذرة كاربون كيراليـــة وجـــد كـــل من أنجولد وبريلوغ صيغة أخرى ذات شمولية أكثر وقواعـــد أدق لوصـــف التوزيع الفراغي للمركبات الحاوية على ذرة أو أكثر من الكاربون الكيراليـــة وسمى بنظام **R-S** .

قواعـــــد الأسبقيـــــة :

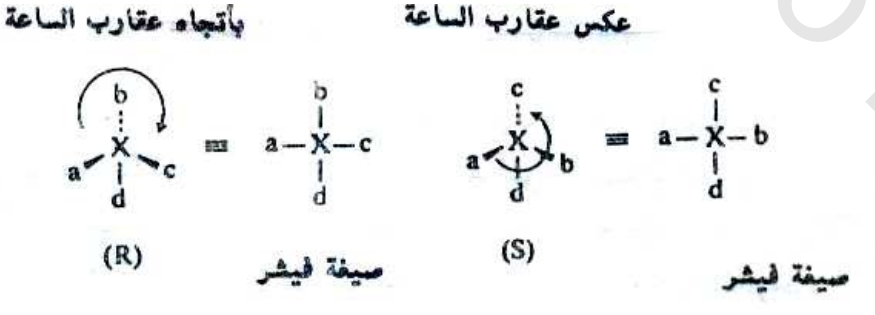
نظـــــــــام S/R :

لو طلب منا تسمية الأنداد المرسومة للمركب 2- بيوتانول بموجـب نظـام يوباك (**IUPAC**) لوجدونا أن لهما نفس التسمية أي يمكن كتابة صـيغتين بنائية للمركب **2**- بيوتانول فكيف يمكن التميز بينهما ؟



ولغرض الوقوف على نظام خاص يمكن بوساطته التميز بـين هـذه الأنداد من حيث التسمية توصل بعض العلمـاء إلـى وضـع نظـام سـمي بنظام (**S/R**) حيث يتم تنظيم المجاميع حـول المركـز الكيرالـي بنظـام الأسبقية (أ ، ب ، ج ، د) وذلك حسب مجموعة قوانين.

فإذا كانت المجاميع (أ ، ب ، ج ، د) منتظمة مع عقرب الـساعة كما ترى من وجهة النظر هذه فأن التوزيع الفراغي يرمز له بـالحرف **(R)** وتعني باللاتينية (**Rectus = Right**) بينما إذا كانت عكس عقارب الساعة فيرمز له بالحرف **s** ويعني باللاتينية (**Sinister = left**) .

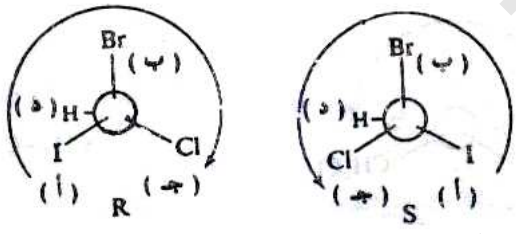


ويعتمد نظام الأسبقية على نقطتين أساسيتين :

i- ترتيب المجاميع (أ ، ب ، ج ، د) المرتبطة بذرة الكاربون الكيرالية حسب نقصان العدد الذري لها ففي حالة الميثان بثلاث مجاميع مختلفة مثل المركب **CH CI Br I`** فإننا نلاحظ أن ترتيب المجاميع سوف يكون **I > Br > CI > 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 الكاربون 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 فأن التوزيع الفراغي يكون (**R**) بينما إذا كانت حركتنا عكس عقارب الساعة فإن التوزيع الفراغي سوف يكون (**S**) لذلك فإن المركب **CH CI Br I** يمكن أن ترسم له الصيغ البنائية التالية كما بالشكل التالي :

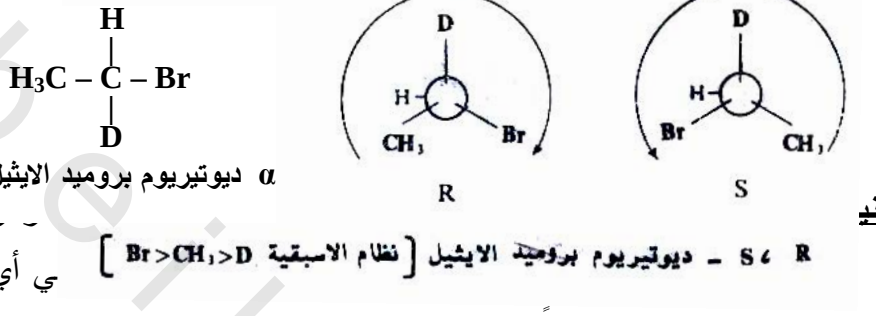


<u>قـــواعد نظـــام الأسبقيـــة :</u>

<u>أولاً</u> : الذرات المتصلة مباشرة بالمركز الكيرالي تكون مرتبة أولاً على النظام التناقصي للعدد الذري فمثلا :

I> Br > CI > F $\qquad$ **$NH_2 > CH_3 > H$**

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

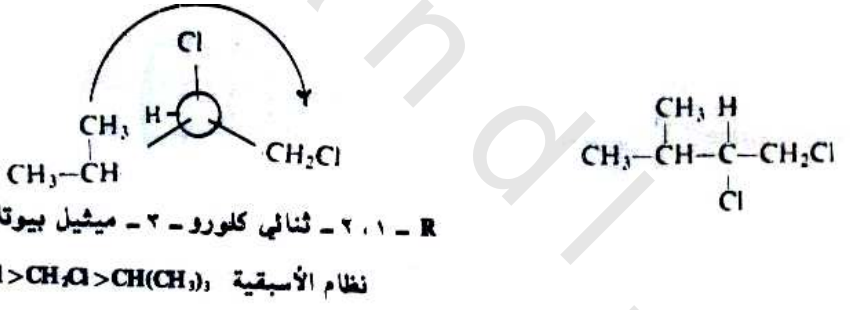


ي أي

للذرات التي تليها مثلاً :

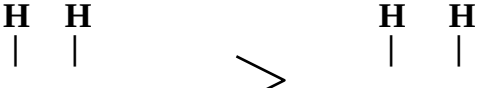
$CH_2OH > CH_2NH_2 > CH_2CH_3 – H$

$CH_2CH_2OH > CH_2CH_2CH_3 > CH_2CH_2 – H$



ثالثاً : إذا كانت الذرات الثانية (التالية) هي نفسها لكن عدد هـذه الـذرات مختلفاً فأن المجموعة التي لها معوضات ذوات عدد ذري أعلى تأخذ الأسبقية مثلاً : **$CCl_3 > CHCl_2 > CH_2Cl$**

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



obeikandi.com

$$-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-CH_3 \qquad\qquad -\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-H$$

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

$$\left(-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \rangle -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \rangle -\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-OH\right)\left(-C\langle \begin{matrix} N \\ N \\ N \end{matrix};\ C\equiv N\right)\left(C\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix};\ C=O\right)\left(C\langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix};\ C=N\right)$$

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

$$\left(C=X\equiv \quad \underset{\underset{X}{|}}{C}-\underset{\underset{C}{|}}{X}\right) \quad ; \quad \left(C\equiv X\equiv \underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{\underset{C}{|}}{X}\right)$$

<u>الأضـــداد الضوئيـــة</u> :

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

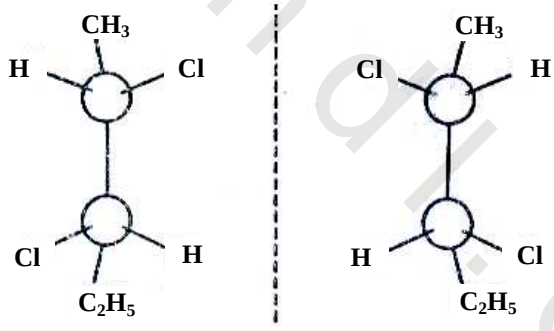
$$CH_3\overset{\overset{2}{*}}{C}H-\overset{\overset{3}{*}}{C}H-CH_3$$

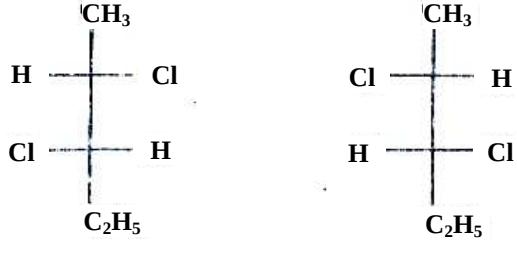
obeikandi.com

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 الكاربون 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 :

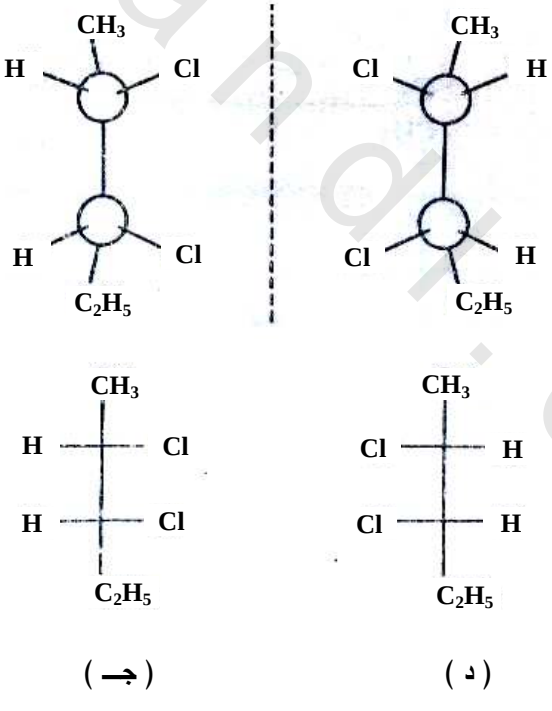




(أ) (ب)

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 ندين ضوئيان حيث أن كل واحد منهما له القابلية على إظهار نشاط ضوئي .

إلا أن البناءين (أ و ب) ليسا الوحيدان ، فيمكن كتابة البناء (ج) الذي يختلف من كل من (أ و ب) ونستطيع كذلك أن نكتب صورة مرآة (د) 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).



(جـ) (د)

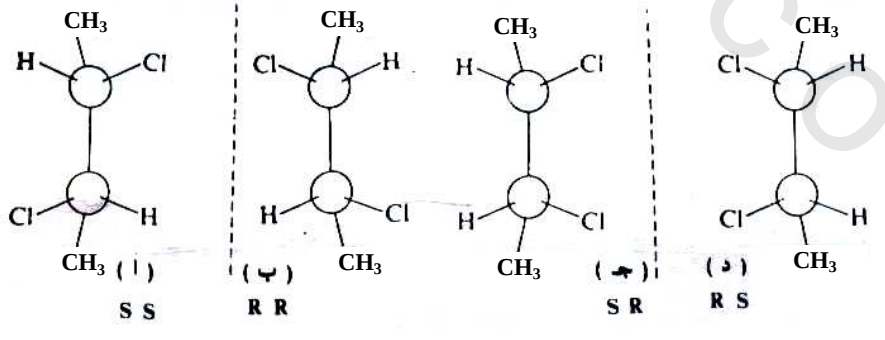
أن المتشكلات أ – د كانت جميعها مختلفة حيث أنهـا تمثـل الحـد الأقصى من المتشكلات الفراغية التي يمكن رسمها لهذا المركب وأن جميعها متشكلات تشطة ضوئيا ولذى ما العلاقة بين المتشكلات الأربع ؟

فعند الرجوع إلى الصيغ البنائية لهذه المتشكلات (أ– د) نجد هناك ملاحظتان مهمتان الأولى هي وجود زوجان من المتـشكلات (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 متـشكلات فراغية إلا أنها ليستا كالجسم وصورته في مرآة فهما إذا ضدين ضـوئيين أو دياستير يومرات فهما يختلفان في الخواص الفيزيائية كـدرجات الانـصهار والغليان والذائبية وغيرها لذلك لا يعدان ندين ضوئين .

مركبات الميزو :

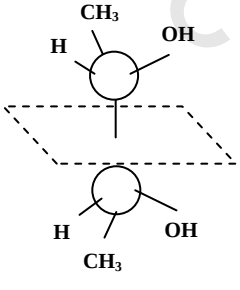
يحتوي 2 ، 3 – ثنائي كلوربيوتات الشكل التالي على ذرتي كاربون كيرالية متشابهتين حيث يمكن وبنفس الأسلوب السابق اقتـراح المتـشكلات الفراغية التالية :

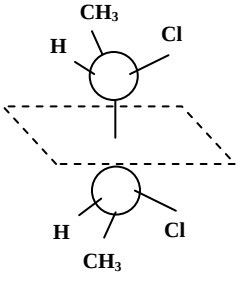


عند مقارنة المتشكلات الفراغية المرسومة لهذا المركب مع بعضها يمكن ملاحظة وبنفس الطريقة السابقة أن المتشكلات (أ) و (ب) يكونا غير متطابقين ويمثلان كالجسم وصورته في المرأة لذلك يعدان ندين بصريين .

بينما المتشكلات (ج) و (د) هما متطابقان حيث أن دوران المتشكل (ج) بزاوية 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 تعدي مركبات ميزو وهي غير نشطة ضوئيا ويمكن تميزها بمجرد النظر إليها وذلك لأن نصف الجزيئة يمثل صورة مرآة للنصف الآخر كما بالشكل التالي وأخيرا فأن المركب الذي يحتوي على ذرتي كاربون كيرايلة لا يعطي دائما أربعة متشكلات فمثلا يعطي حامض التارتاريك ثلاث متشكلات كحد أقصى :

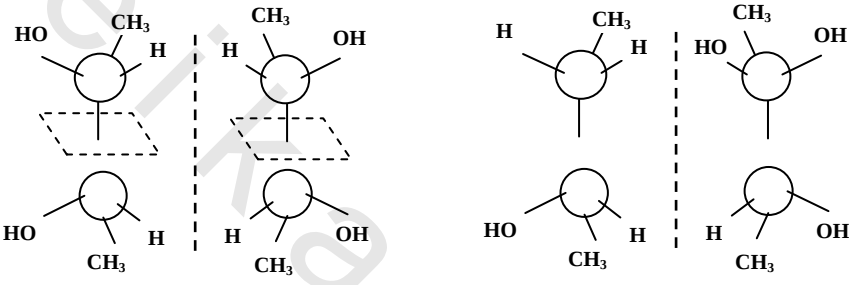




<u>تسمية المركبات المحقوبة على أكثر من كاربون كيرالي :</u>

obeikandl.com

إذا كان المركب المطلوب تسميته حاويا على أكثر من ذرة كاربون كيرالية فأننا نأخذ كل ذرة كاربون كيرالية على إنفراد وتسمى حسب نظام (**S/R**) ثم نستخدم الأرقام لتوضيح ذلك في الاسم ، فمثلا عند تسمية المركب 2 ، 3 – بيوتان دايول ترسم المتشكلات الفراغية الممكنة له كما بالشكل التالي :



لذ (ب)المتشكل (أ) فإذا أديرت الصيغ (ج) كيبية لجعل ا (د) ذرة ذات الأولوية الدنيا على ذرة الكاربون (2) والتي عدده اقل المجاميع الأربع بعيدة عن النظر .

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

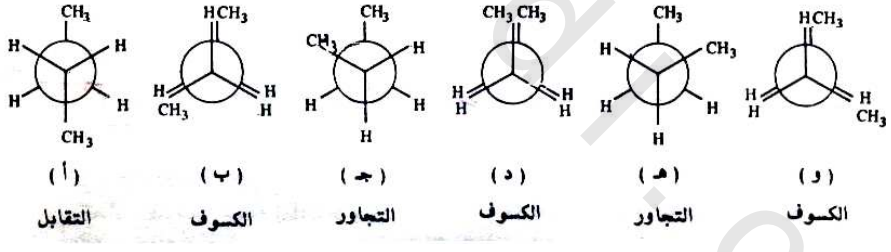
لذلك يمكن تسمية المتشكل (أ) (**2R , 3R**) – 2 ، 3 – بيوتان دايول والمتشكل (ب) (**2S , 3S**) – 2 ، 3 – بيوتان دايول والمتشكل (ج) و (د) هما مركبات ميزو ويكونان متساويين ويمكن تسميتها أما

(3S,2R) أو (3R,2S) (لا حظ أنه ليست جميع المتشكلات **R,S** هي ميزو) أن المركبات التي يتكافأ نصفاها 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 مثلا 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 ثباتا أي أقلها طاقة وتسمى هيئة التقابل (أ) وإن ذلك يعود إلى وجود الجزيئة بأقل أجهاد مقارنة مع الهيئات الأخرى (ب – و) .

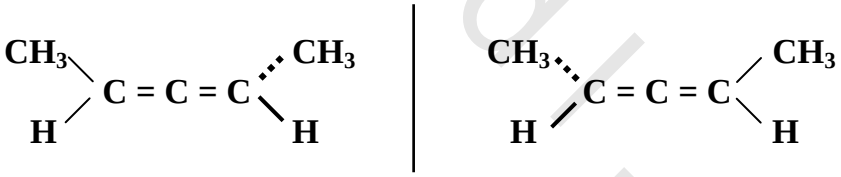
بينما تكون مجموعات الميثيل في هيئات التجاوز (ج و هـ) قريبة بعضها من البعض الآخر مما يجعل قوى فان ديرفال قوي تنافر وذلك لتقارب

السحب الإلكترونية لكلتا 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 .

<u>النشاط الضوئي بدون ذرة غير متماثلة</u> :

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 الاللينات (**Allenes**) تعد مركبات نشطة ضوئيا مثل 2 ، 3 – بنتادين (الشكل التالي) :



أنداد المركب 2 ، 2 – بنتادين

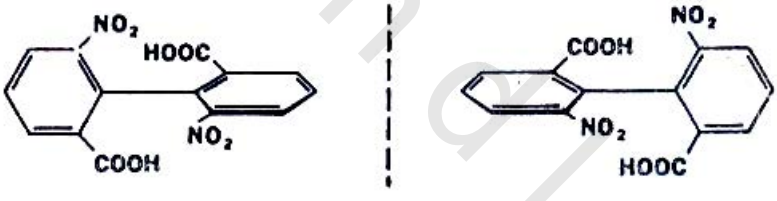
إن النشاط لهذا المركب يعود إلى أن شكل الجزيئة ككل يكون غير متماثل أي لا تملك مستوى تماثل وأن هذين الجزيئين ليسا متطابقين فهما كالجسم وصورته في المرأة .

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

obeikandl.com

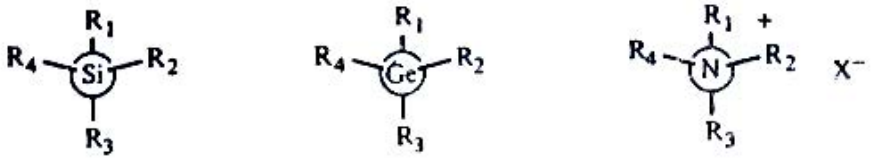
وهناك أمثلة أخرى لمركبات نشطة ضوئيا مع عدم امتلاكها مركز كيرالي فجزيئة ثنائي الفينيل غير المعوضة تكون مستوية غير أن مشتقاتها المعوضة في الموقع أورثو بمجاميع كبيرة الحجم لا تكون مستوية بسبب التداخل الفراغي الموجود بين المجاميع الموجودة في الموقع لورثو .

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

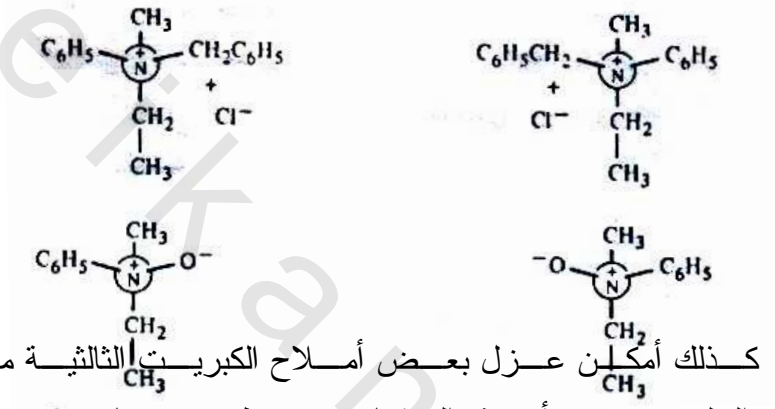


<u>مركبات بمراكز كيرالية غير الكاربون</u> :

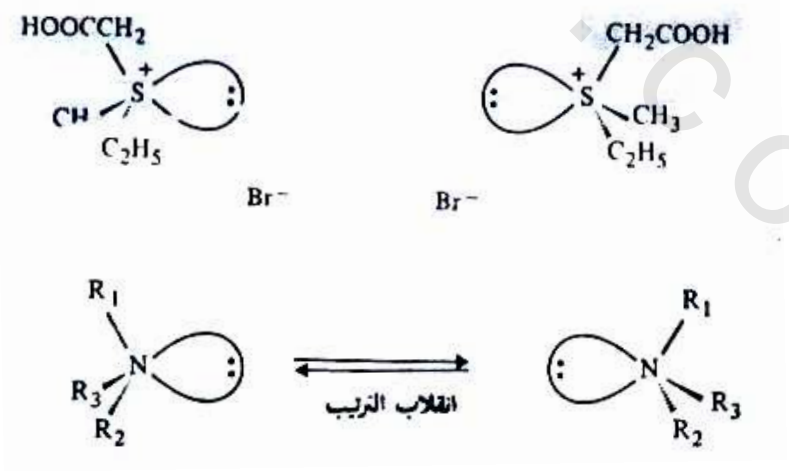
إذا اتصلت أية ذرة ذات ترتيب هرمي رباعي بأربع مجاميع مختلفة فأنها تعتبر مركزاً كيرالياً مثل بعض مركبات السيلكون ، الجرمانيوم والنيتروجين كما بالشكل التالي ، وينتمي السيلكون والجرمانيوم لنفس مجموعة الكاربون في الجدول الدوري حيث يملكان الشكل الهرم المشابه للكاربون لذلك عند اتصالها بأربع مجاميع مختلفة تعد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



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

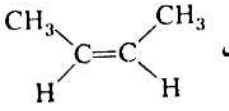


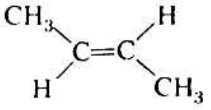
كذلك أمكن عزل بعض أملاح الكبريت الثالثية مثل مركبات السلفونيوم حيث أن هذه المركبات تحتفظ بترتيبها في درجة الحرارة الاعتيادية ولا تعاني من الانقلاب السريع كما في مركبات الأمينات الثالثية على اعتبار أن زوج الإلكترونات الطليق يشغل الزاوية الرابعة للهرم ٠



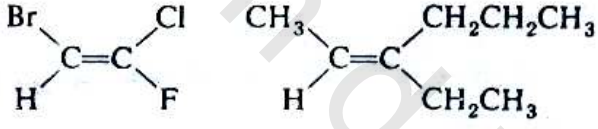
المتشكـــــلات الهندسيـــــة :

خلال دراستنا إلى مركبات الألكينت استخدمنا المـصطلحات ســس (**Cis**) وترانس (**Trans**) لتصنيف المتشكلات الهندسية في الألكينـات ، وكان هذا واضحا في الألكينات ثنائية التعويض (كما بالشكل التالي) :

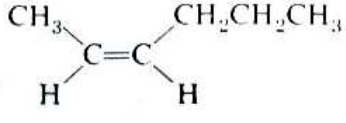

متشكل سس

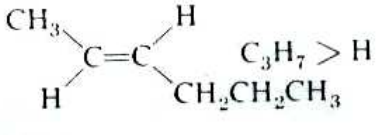

متشكل ترانس

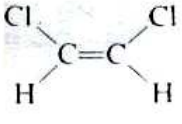
أما في حالة الألكينات ثلاثية أو رباعية التعويض فأن الحالـة أكثـر تعقيداً ولا يمكن استعمال هذه التسميات على الإطلاق فمثلا فـي المركبـات التالية كما يلي ، لا يمكن التكهن بأن المركب الأول هـو ســس أو تـرانس وكذلك المركب الثاني لعدم وجـود مجمـوعتين متمـاثلتين لـذلك وضـع نظام آخر يعتمد على نظام الأسبقية التي اعتمـدها العلمـاء وهـذا النظـام يسمى نظام (**E- Z**) .

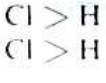


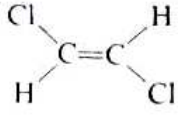
أي إذا كانت المجموعتان الأوليتان المرتبتان حسب نظـام الأسـبقية على نفس الجانب من الجزيء ، وأما إذا كانت المجموعتان صاحبتا الأولوية على جانبين متضادين أعطينا الألكين التصنيف **E** وتعني مضاد وأن كثير من المركبات التي نصنفها عادة سس تأخذ التصنيف **Z** كما أن معظم المركبـات التي نصنفها عادة ترانس تصنيف **E** وفيما يلي بعض الأمثلة التي يـستعمل فيها كلا التسميتين :



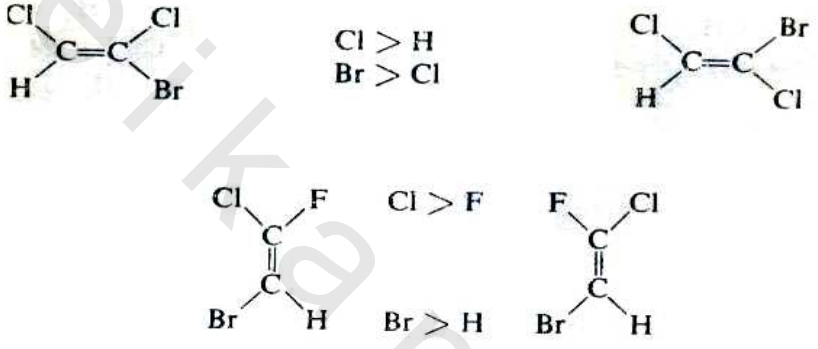








obeikandl.com



ب

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

obeikandl.com

" الأسئلـــــة "

(1) عرف المصطلحات التالية :

(أ) المتشكلات (ب) المتشكلات البنائيـــة (ج) المتـــشكلات الفراغيـــة (د) الدياستيريومرات (هـــ) الأنداد الضوئية .(و) مركـــب ميـــزو (ز) مستوى التماثل (ح) ذرة كيرالية وجزيء كيرالي . (ط) جزيء غير كيرالي . (ي)النشاط الضوئي .

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

(أ) **1**- كلورو بروبان (ب) **2**- ميثيل – **2**- كلورو برونان (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 المركبـــات التالية

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

(ج) **1،3** ثنائي كلورو بنتان ، (د) **1**، **2** – ثنائي كلورو – **3** ميثيـــل بيوتان . (هـ) $C_6H_5CH\,(CH_3)\,NG_2$

(و) $HOOCCH_2CHOH\,COOH$

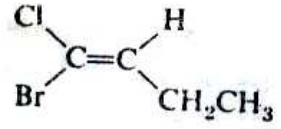
(ز) $C_6H_5CHOHCOOH$ (ح) $CH_3CH(NH_2)COOH$

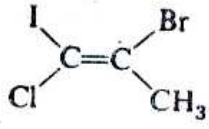
(4) رتب المجاميع التالية حسب نظام الأسبقية :

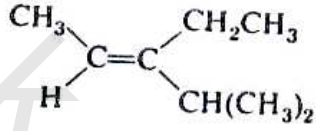
NH_2 , CHO , H , Br ,C_2H_5, CN, OH ,$COOCH_3$, C_6H_5 ,$CONH_2$, CH_2OH, CH_3 , CH_2H

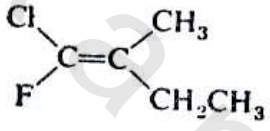
obeikandl.com

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


(أ)


(ب)


(ج)


(د)

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

(7) يتناقص النشاط الضوئي لمحلول (**2R**) **2**– ايودو بنتان في الأسيتون المحتوي على **NaI** إلى الصفر عندما يترك لفترة ، اقتراح تفسيرا لهذه الملاحظة مع المعادلات .

(8) أرسم الهيئات الفراغية لكل من المركبات التالية مبينا الأنداد البصرية لكل منهما : (أ) $BrCH_2 - CG_2Cl$ (ب) $CH_3CH_2Br - CH_2Cl$.

(9) هناك أربع متشكلات لثنائي ميثيل بروبان حلقي

(أ) اكتب صيغا ذات ثلاثة أبعاد لهذه المتشكلات .

obeikandl.com

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

(ج) أيهما مركب ميزو ؟

(10) حامض ديسينولييك يحصل عليه من زيت الخروع وبناؤه هو :

$$CH_3(CH_2)_5CHOH\,CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$$

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

(ب) أرسم هذه المتشكلات مع تسميتها .

obeikandl.com