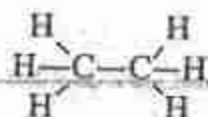


272	(7) الدياستريومرات وخواصها
275	(8) فصل المتمارنات من المخاليط الراسيمية
278	(9) قياس النشاط الضوئي للمتمارنات
281	(10) كيرالية المركبات الحلقية
283	(11) المركبات الكيرالية التي لا تحتوي علي مراكز كيرالية
285	(12) المراكز الكيرالية غير الكربونية
		(13) تفاعلات المركبات الكيرالية (1) التفاعلات التي تحدث علي المركز الكيرالي (2) التفاعلات التي تحدث بعيداً عن المركز الكيرالي
288	بعميداً عن المركز الكيرالي
294	(3) التفاعلات التي تؤدي إلي ميلاد مركز كيرالي
296	أسئلة وتمارين

1-3 مقدمة

عندما نتحدث عن الصيغة التركيبية أو البنائية للمركب العضوي فإننا نقصد الصيغة التي توضح كيفية إتصال الذرات ببعضها في الجزيء فمثلاً الصيغة الجزيئية للإيثان هي C_2H_6 توضح أنه يتكون من ذرتين كربون و 6 ذرات هيدروجين أما الصيغة البنائية له فهي توضح كيفية التي ترتبط بها هذه الذرات الثمانية مع بعضها .



الصيغة البنائية

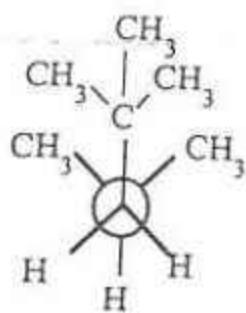


إيثان :

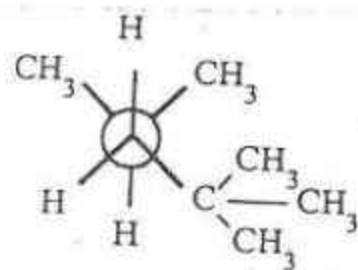
الصيغة الجزيئية

وقد ساد الإعتقاد لفترة طويلة أن الصفات الفيزيائية وكذلك الصفات الكيميائية للمركبات العضوية تعتمد فقط علي أنواع الروابط الكيميائية بين الذرات في الجزيء ولكن الدراسات أوضحت أن تلك الصفات تعتمد أيضاً علي ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ الذي يشغله الجزيء ويسمى الترتيب الفراغي للذرات في الجزيء بإسم التشكيل والصيغة التي توضح هذا التشكيل بإسم الصيغة الفراغية ، وكان أول من إهتم بالتشكيل الفراغي هو الكيميائي الهولندي فان هوف Van't Hoff الذي نشر بحثاً في عام 1874 أشار فيه إلي أن ترتيب الذرات في الفراغ حول ذرة الكربون المشبعة هو ترتيب هرمي رباعي وقد نال جائزة نوبل عام 1901 . ويجب ألا نخلط بين الكلمتين "التشكيل والتشكل" فالتشكل هو ظاهرة وجود مركبين أو أكثر

نتيجة للتنا
نتيجة لها
الصيغة الم
التي توجد
إلى عدم إ
ولكن إ
C-C من
وهذا يعن
في البر
بروبان
كيلوسعر
تشبه تفا



أقل استقراراً
(ب)



أكثر استقراراً
(1)

ويظهر تأثير الهيئة الجزيئية علي معدل التفاعلات الكيميائية التي يلزم لحدوثها أن يتخذ المركب هيئة معينة وسيوضح ذلك في الباب السادس .

(2) هيئات المركبات الحلقية (السايكلوالكانات)

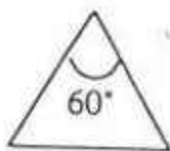
Conformation of Cyclic Compounds

H₃

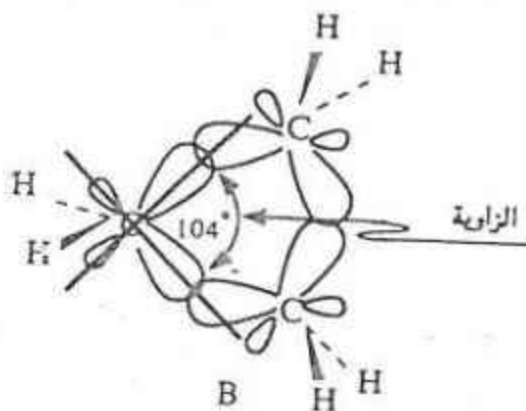
سايكلو بروبان

ترسم الصيغة البنائية لسايكلو بروبان علي هيئة مثلث متساوي الأضلاع كما في الشكل A (3 - 8) . ولكن هذه الصيغة بعيدة عن الواقع وذلك لأن

سايكالو
عند بن
تكون



A



B

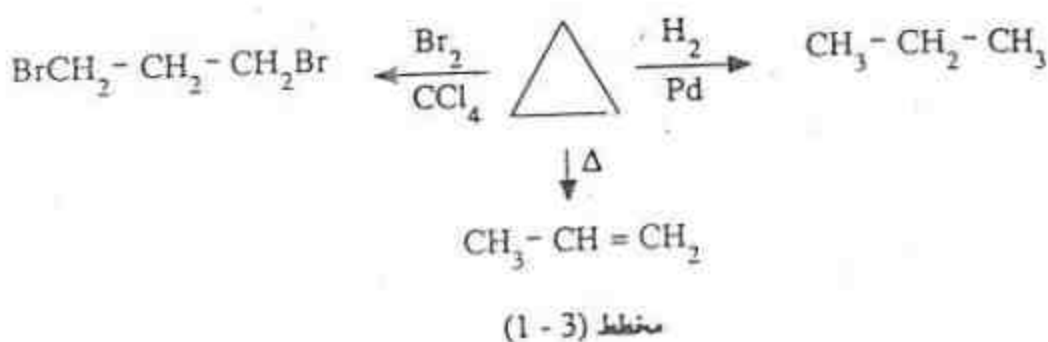
شكل (3 - 8)

بعض
99.5°
منح

الزاوية 60° بين كل رابطتين C-C فيها تعني أن هناك ضغط كبير علي الروابط التي يكون من المفروض أن تكون الزوايا بين كل اثنين منها 109.5°

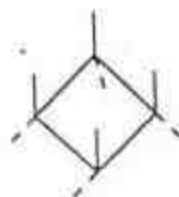
نتيجة للتهجين sp^3 الذي تكتسبه ذرات الكربون المشبعة . والطاقة المكتسبة نتيجة لهذا الضغط كافية لأن تكسر الروابط C-C . علاوة على ذلك تعاني الصيغة المستوية للسايكلو بروبان من تداخلات فراغية بين ذرات الهيدروجين التي توجد في هذه الصيغة في هينات منكسفة وهذه الهيئة كما علمنا تؤدي إلى عدم إستقرار الجزيء .

ولكن إذا فحصنا النموذج الجزيئي للسايكلو بروبان سنجد أن الروابط C-C منحنية للداخل والزاوية بين كل إثنين منها حوالي 104° شكل B (3-8) وهذا يعني أن الروابط C-C في السايكلو بروبان تختلف عن الروابط C-C في البروبان ويتضح ذلك عند مقارنة طاقة الرابطة C-C في السايكلو بروبان (65 كيلوسعر/مول) وطاقة الرابطة C-C في البروبان (90 كيلوسعر/مول) ونتيجة لهذا الإختلاف نجد السايكلو بروبان يتميز بتفاعلات تشبه تفاعلات الألكينات التي تنكسر فيها الرابطة باي بسهولة مخطط (3-1)

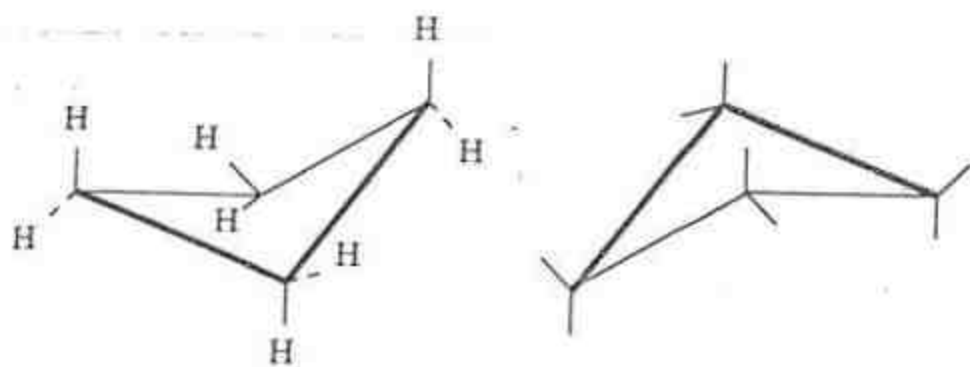


سايكلوبيوتان

عند بناء النموذج الجزيئي لسايكلوبيوتان نجد أن الصيغة المسطحة التي تكون فيها الزوايا الداخلية 90° تعاني من كسوف ذرات الهيدروجين مع

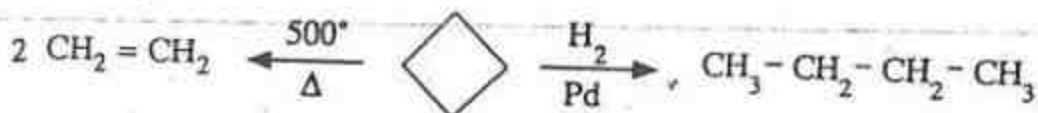


بعضها وكذلك من ضغط الروابط للداخل حتي تصبح الزوايا 90° بدلاً من 109.5° ، ولكي يتخلص الجزيء من هذا الإجهاد الزاوي يمكن أن يأخذ هيئة منحنية كما في الشكل (3-9) وفي هذه الهيئة تكون الزاوية بين كل رابطتين



شكل (3 - 9)

(C - C) حوالي 88.5° ويقل كسوف ذرات الهيدروجين وبالرغم من أن الإجهاد الزاوي في هذه الهيئة أكبر منه في الهيئة المسطحة إلا أن مجموع الطاقة المكتسبة بسببه أقل من مجموع الطاقة المكتسبة نتيجة الإجهاد الزاوي وكسوف ذرات الهيدروجين في الصيغة المسطحة .
ولقد وجد أن طاقة الرابطة C - C في السايكلوبيوتان حوالي 63 كيلو سعر/ مول مما يدل على أنها ضعيفة كما هو الحال في سايكلوبروبان ولذلك يكتسب سايكلوبيوتان صفات سايكلوبروبان إلا أنه أقل نشاطاً .

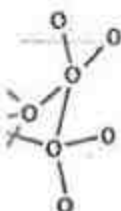


سايكلوبنتان

يتوقع أن يأخذ سايكلوبنتان هيئة مسطحة لأن في هذه الهيئة المسطحة تكون الزاوية بين كل رابطتين حوالي 108° وهذه قريبة من 109.5° المتوقعة من التهجين sp^3 لذرات الكربون المشبعة وبالتالي يكون الإجهاد الزاوي قليلاً . ولكن هذه الهيئة يقلل من إستقرارها لأنها تعاني من ثمانية تداخلات فراغية نتيجة كسوف ذرات الهيدروجين .

لذلك نجد سايكلوبنتان يأخذ هيئة ظرف خطاب أو نصف الكرسي شكل (3 - 10) حيث توجد أربعة ذرات كربون في مستوي أفقي واحد والذرة الخامسة توجد في مستوي أعلى أو أسفل هذا المستوي والجزء يكون في حركة دائمة وهذا التردد المستمر يقلل من التداخلات الفراغية بين ذرات الهيدروجين .

سايكلوهكس
نعلم أن ذرات
والزاوية بين
باستخدام نوع
(Puckered) وهذا
يمكن أن نحصل
القارب الملتوي



1

11

إلا أنه وجد
بدورها



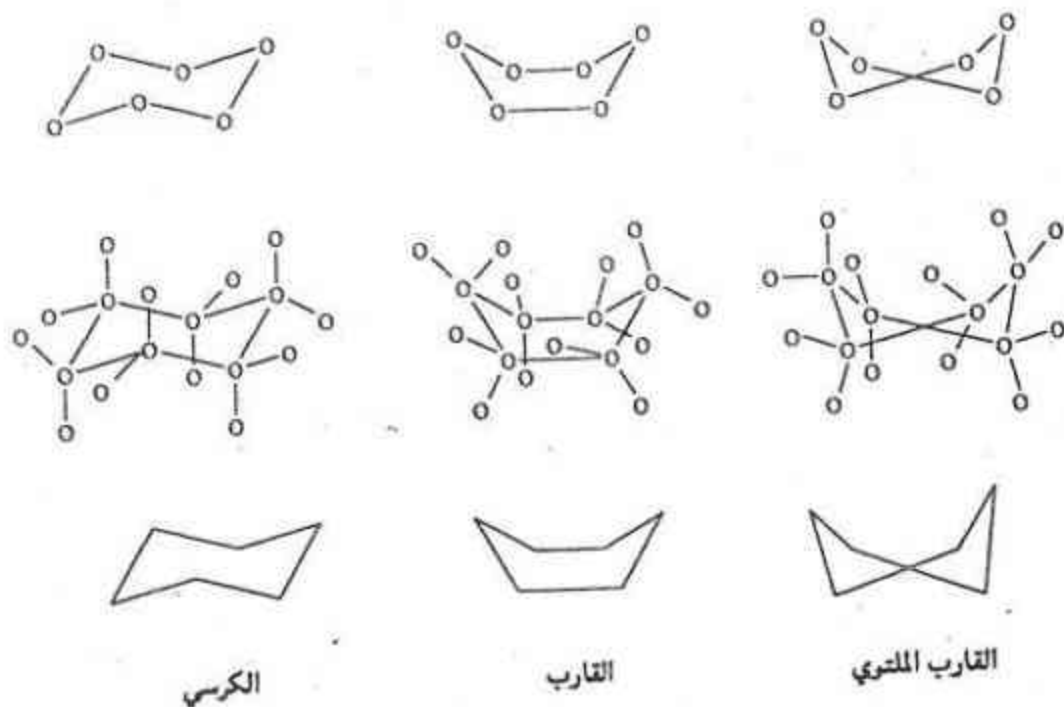
هيئة نصف الكرسي

هيئة طرف الخطاب

شكل (3 - 10)

سايكلوهكسان

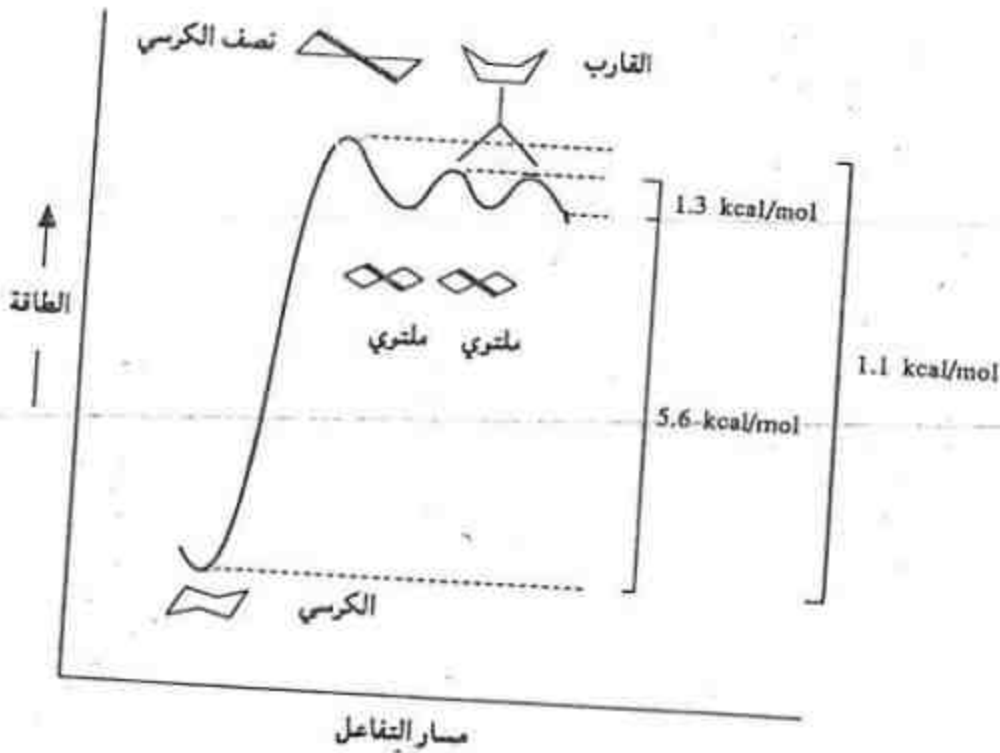
نعلم أن ذرات الكربون الست في سايكلوهكسان ذرات كربون مشبعة والزوايا بين كل رابطتين منها هي حوالي 109.5° وإذا حاولنا تكوين الحلقة باستخدام نوع مناسب من النماذج نجد حلقة السايكلوهكسان تكون متجعدة (Puckered) ونتيجة لإنحناء الروابط الأحادية في جزيء السايكلوهكسان فإنه يمكن أن نحصل على ثلاثة هيئات هي هيئة الكرسي وهيئة القارب وهيئة القارب الملتوي شكل (3 - 11).



شكل (3 - 11) هيئات سايكلوهكسان

إلا أنه وجد أن هيئة الكرسي أكثر إستقراراً من هيئة القارب الملتوي وهذه بدورها أكثر إستقراراً من هيئة القارب وذلك لأن في هيئة القارب تكون

ذرتا الهيدروجين في الموضعين 1 ، 4 قريبتين جداً من بعضهما (1.83 Å) مما يؤدي إلى تنافر بينهما وتعرف ذرتي الهيدروجين هاتين بذرتي هيدروجين السارية (Falgpole) وتقدر طاقة التنافر بين ذرتي هيدروجين السارية بحوالي 3 كيلوسعر/مول . كما أن هناك تنافر بين السحب الإلكترونية للمجموعات المنكسفة في هيئة القارب . أما هيئة القارب المتتوي فإنها تخلو من بعض التداخلات الفراغية الموجودة في هيئة القارب ، لذا فهي أقل طاقة من هيئة القارب بحوالي 1.6 كيلوسعر/مول ولكن إنخفاض الطاقة هذا لا يوفر الثبات الطاقوي لجعل الهيئة المتتوية مفضلة عن هيئة الكرسي فلقد أوضحت الدراسات أن طاقة هيئة القارب المتتوي أكثر من طاقة هيئة الكرسي بحوالي 5.5 كيلوسعر/مول شكل (3-11) (1) .



شكل (3-11) (1)

وإذا فحصنا هيئة الكرسي وهيئة القارب باستخدام صيغة نيومان شكل (3-12) يتضح الفرق بين هاتين الهيئتين ، وبالرغم من أن الفرق صغيراً نسبياً في حالة السايكلو هكسان غير المستبدل إلا أنه يزداد في مشتقات السايكلو هكسان .



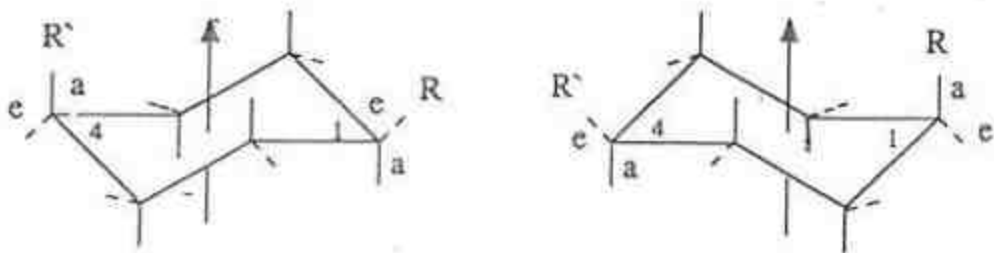
شكل (3 - 12)

وبالرغم من أن فروق الطاقة بين هيئات القارب والكرسي واللقارب الملتوي لا تسمح بفصلها عن بعضها عند درجات الحرارة العادية إلا أن تركيز هيئة الكرسي في الإتزان الديناميكي بين هذه الهيئات الثلاث حوالي 99% ، وعلي ذلك تعتبر هيئة الكرسي هي الهيئة الغالبة للسايكلوهكسان ومشتقاته .

الروابط الإستوائية والمحورية في السايكلوهكسان

Axial and Equatorial Bonds

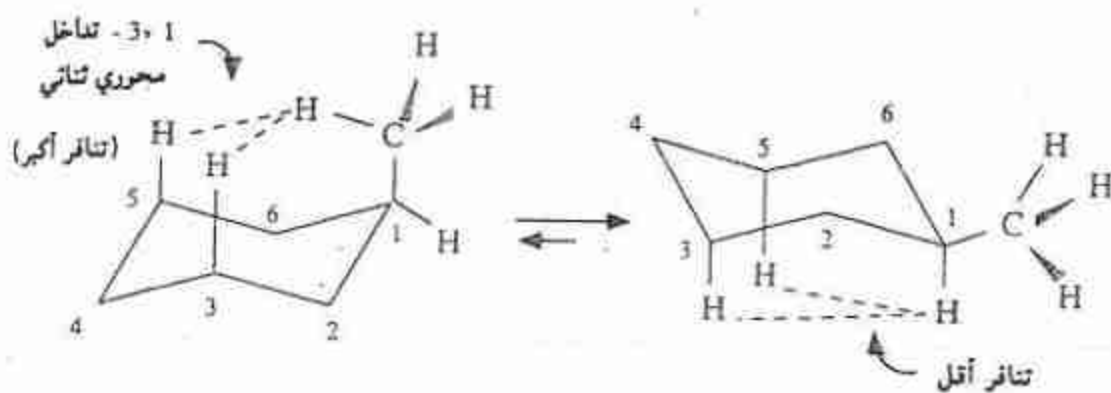
عند فحص هيئة الكرسي للسايكلوهكسان يلاحظ أن الرابطتين (C - C) عند كل ذرة كربون إحداها تكون عمودية علي مستوي الحلقة ويشار إليها بأنها رابطة محورية ويرمز لها بالرمز (a) ، أما الرابطة الثانية فتقع تقريباً في مستوي الحلقة ويطلق عليها رابطة استوائية ويرمز لها بالرمز (e) والشكل (3 - 13) يوضح لنا الروابط ، وفي هذا الشكل يتضح لنا أن هناك 6 روابط محورية ثلاثة أعلي الحلقة وثلاثة أسفل الحلقة وهي متبادلة مع بعضها. وعند درجة حرارة الغرفة يتحول سايكلوهكسان من هيئة كرسي إلي هيئة كرسي اخري كما في الشكل (3 - 13) وخلال هذا تتحول الرابطة المحورية إلي



شكل (3 - 13)

رابطة إستوائية وبالعكس . وسرعة هذا التحول عالية جداً لدرجة أننا لا نستطيع التمييز بين إتجاه ذرات الهيدروجين في الفراغ وعليه يمكن إعتبار هذه الذرات متكافئة .

وعند إستبدال ذرة الهيدروجين بمجموعة ميثايل مثلاً كما هو الحال في ميثايل سايكلوهكسان فإنه يكون هناك احتمالان لهيئة مجموعة الميثايل حسب الرابطة المتصلة بها كما في الشكل (3-14) ففي أحدهما تكون المجموعة في موقع إستوائي وفي الآخر في موقع محوري



شكل (3-14)

ولقد دلت الدراسات علي أن هيئة الكرسي الذي تكون فيها المجموعة في موقع إستوائي أكثر إستقراراً من هيئة الكرسي التي بها المجموعة في موقع محوري . وتشير القياسات عند التوازن أن مجموعة الميثايل تكون إستوائية بنسبة 95% ومحورية بنسبة 5% وهذه النسبة تقابل فرقاً في الطاقة الحرة مقداره 1.7 كيلو سعر/ مول عند درجة 25° ويرجع عدم الإستقرار النسبي لهيئة الكرسي التي بها المجموعة في موقع محوري إلي التنافر بين السحب الإلكترونية لهذه المجموعة وذرتي الهيدروجين المحوريتين عند ذرتي C(3) ، C(5) . ويعرف مثل هذا التنافر بإسم التداخل المحوري الثنائي (Diaxial interaction) .

ويزداد مقدار التداخل المحوري الثنائي كلما زاد حجم المجموعة فمثلاً t-بيوتايل سايكلوهكسان يوجد في هيئة الكرسي التي تكون فيها مجموعة t-بيوتايل في موقع إستوائي 100% . والجدول (3-1) يوضح قيم فرق الطاقة بين الهيئة المحورية والهيئة الإستوائية لبعض مشتقات سايكلوهكسان أحادية الإستبدال .

جدول (3)

المجموعة
H
CH ₃
C ₂ H ₅
(H ₃) ₂ CH
(CH ₃) ₃ C
COOH
COOCH ₃

(3) تعبر

هناك

التي تحتو

تفاعل الم

إيثوكسي

هذا الشاب

بالمعادلة :

حيث

والإست

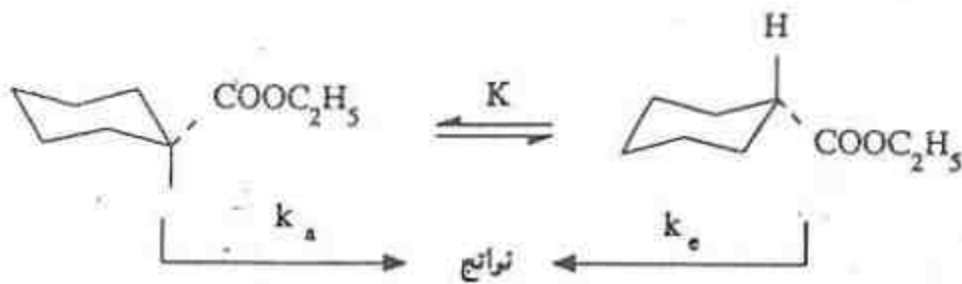
ثوابت

جدول (3 - 1) لمروق الطاقة الحرة (ΔG°) بين الهيئة المحورية والهيئة الإستوائية لبعض مشتقات سايكلو هكسان أمادية الإستبدال .

المجموعة	ΔG° كيلوسعر/مول	المجموعة	ΔG° كيلوسعر/مول
H	0.0	F	0.25
CH ₃	1.70	Cl	0.52
C ₂ H ₅	1.75	Br	0.55
(CH ₃) ₂ CH	2.20	I	0.64
(CH ₃) ₃ C	5.00	HO	0.94
COOH	1.41	CH ₃ O	0.75
COOCH ₃	1.29	NH ₂	1.40

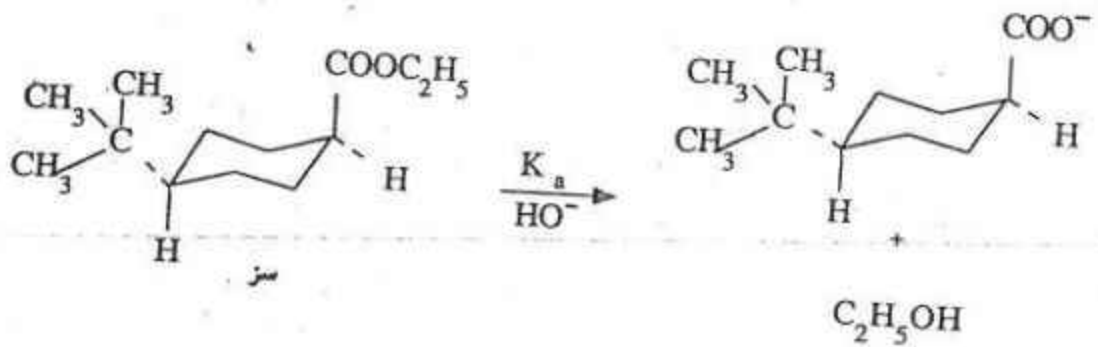
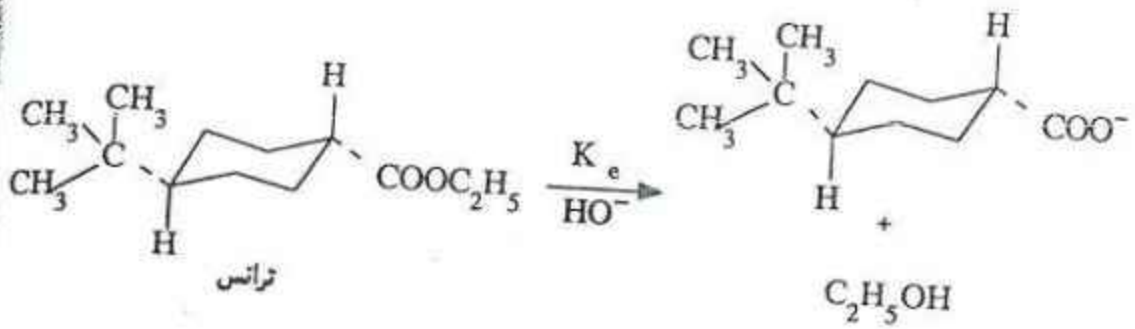
(3) تعيين ثابت توازن الهيئة لمشتقات سايكلو هكسان أمادية الإستبدال هناك عدة طرق تستخدم في تعيين ثابت التوازن لمشتقات سايكلو هكسان التي تحتوي على مجموعة واحدة ولتكن X ، ومن هذه الطرق دراسة حركية تفاعل المشتق تحت الفحص . فلو كانت المجموعة X عبارة عن مجموعة إيثوكسي كربونيل فيمكن تعيين ثابت معدل التحلل المائي لها (K_{obs}) . وقيمة هذا الثابت يتوقف على تركيزي الهيئة الإستوائية والمحورية والتي تعطي بالمعادلة :

$$K_{obs} = N_a L_a + N_e K_e$$



حيث N_e ، N_a تشير إلى الكسر المولي لكل من الهيئة المحورية والإستوائية على الترتيب ، ولعرفة هذه الكسور المولية علينا تعيين قيم ثوابت معدل التحلل المائي للإستر الإستوائية (K_e) والإستر المحورية (K_a) .

ولتعيين ذلك تجري التحلل المائي لمتشكلات هندسية تكون فيها مجموعة الإستر إستوائية 100% ومحورية 100% ولهذا الغرض نأخذ المتشككين ترانس-وسز-4-ت-بيوتايل سايكلو هكسان-1-إيثايل كربوكسلات حيث تكون ثوابت معدل تحللها تحت نفس الظروف تقابل K_e و K_a علي الترتيب .



وبمعرفة K_a ، K_e وباستخدام العلاقة $N_a = (1 - N_e)$ يمكن التعويض في

$$K_{obs} = (1 - N_e) K_a + N_e K_e$$

المعادلة :

نستطيع حساب N_e وبالتالي نحسب N_a وعليه يمكن حساب ثابت توازن الهيئة من المعادلة .

$$\frac{N_e}{N_a} = K_e$$

(ثابت توازن الهيئة)

(4) هيئة
يقصد بالـ
الهيكل الكربون
أركتان ، سايكا
الكانات نجد أ
التداخلات الف
الكرسي للسا
الهيدروجين أ

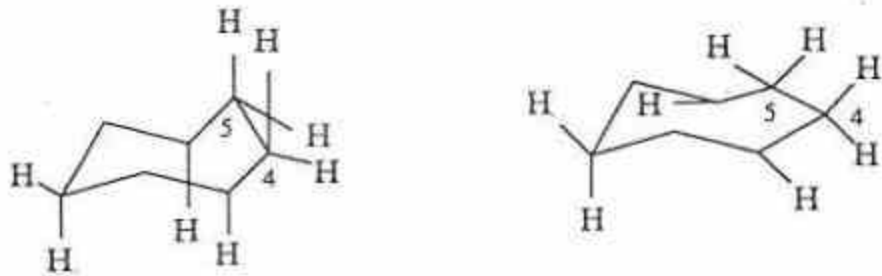
H
4
H

والسايكلو أ
من بعض أ

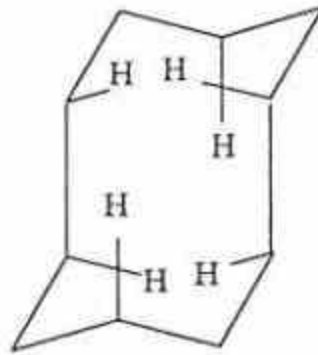
3)

ينش
ألو
بي

(4) هيئات السايكلوالكانات متوسطة الحجم يقصد بالسايكلوالكانات متوسطة الحجم السايكلوالكانات التي يتكون الهيكل الكربوني للحلقة بها من 7-12 ذرة كربون (سايكلوهبتان ، سايكلو أوكتان ، سايكلونونان ... الخ) وإذا فحصنا النماذج الجزيئية لتلك السايكلو الكانات نجد أنها تخلو نسبياً من الإجهاد الزاوي ولكنها لا تخلو من بعض التداخلات الفراغية بسبب كسوف بعض ذرات الهيدروجين ، فمثلاً هيئة الكرسي للسايكلوهبتان تعاني من زوج من التداخلات الفراغية من ذرات الهيدروجين المتصلة بذرتي الكربون C(4) ، C(5) .



والسايكلو أوكتان بالرغم من أن حلقاته أكبر من سايكلوهبتان فإنه يعاني أيضاً من بعض التداخلات اللرابطة بين ذرات الهيدروجين كما في الشكل .

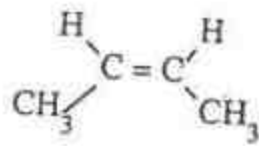


Geometric Isomerism

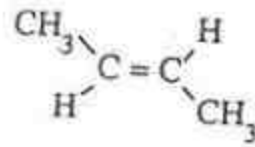
(3 - 4) التشكل الهندسي

ينشأ التشكل الفراغي الهندسي نتيجة عدم الدوران حول رابطة مزدوجة أو لوجود نظام حلقي في المركب . فمثلاً إذا فحصنا النموذج الجزيئي للألكين -2 بيوتين نجد أنه يصعب الدوران حول الرابطة المزدوجة وبالتالي عند

تكوين هذا الالكين يمكن أن يوجد له تشكيلان فراغيان هما أ ، ب .

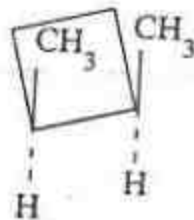


ب

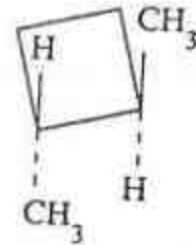


أ

في التشكيل (أ) نجد المجموعتين المتشابهتين CH_3 ، CH_3 توجدان علي جانبي الرابطة المزدوجة في إتجاهين متضادين وكذلك الذرتان H ، H توجدان في إتجاهين متضادين ، أما في الصيغة (ب) نجد أن المجموعتين CH_3 ، CH_3 توجدان علي جانب واحد من الرابطة المزدوجة أو بمعنى آخر توجدان في إتجاه واحد وكذلك المجموعتان H ، H توجدان أيضاً في إتجاه واحد . وتعرف مثل هذه التشكيلات الفراغية للمركب الواحد بإسم المتشكلات الهندسية . النظام الحلقي يؤدي وجوده في المركب إلي إكتساب ظاهرة التشكل الهندسي أيضاً ، فمثلاً إذا فحصنا النموذج الجزيئي للسايكلو ألكان 2 ، 2 - داي ميثيل سايكلو بيوتان نجد أن هناك تشكيلان فراغيان له هما ج ، د .



د



ج

في التشكيل ج توجد مجموعتا الميثايل في إتجاهين متضادين حيث أحدهما تقع فوق مستوي الحلقة والثانية أسفل المستوي . وفي التشكيل د توجد المجموعتان CH_3 ، CH_3 وبالمثل ذرتا الهيدروجين H ، H في إتجاه واحد (كلاهما فوق مستوي الحلقة أو كلاهما أسفل المستوي) . ويجب أن نتذكر أن المركبات غير المشبعة أو الحلقية التي تحتوي علي مجموعتين متشابهتين متصلتين بنفس الذرة لا تكتسب ظاهرة التشكل الهندسي فمثلاً المركبات الموضحة في الشكل (3 - 15) يوجد لكل منها تشكيل فراغي واحد .

(1) ق

1- نظا

يستخ

التالية ، أ

الكربون

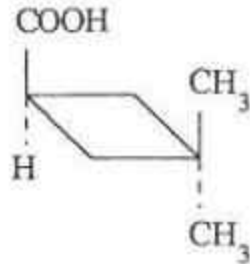
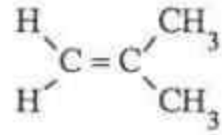
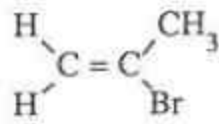
يسمي الـ

بإسم تشـ

التشكيل

ليسـ

الشكل



شكل (3 - 15)

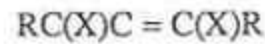
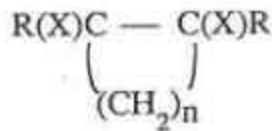
(1) تصنيف المتشكلات الهندسية

Classification of Geometric Isomers

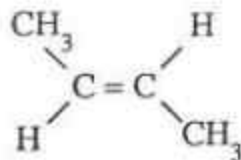
Cis-Trans System

1- نظام سز-ترانس

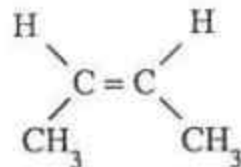
يستخدم هذا النظام في المركبات التي تتميز بإحدي الصيغ العامة التالية ، التي يوجد في كل منها مجموعتان متشابهتان متصلتين بذرتي الكربون مزدوجة الارتباط أو بذرتي كربون في نظام حلقي وحسب هذا النظام



يسمى التشكيل الذي توجد فيه المجموعتان المتشابهتان X ، X في نفس الإتجاه بإسم تشكيل سز (وكلمة سز كلمة لاتينية الأصل تعني علي نفس الجانب) ، أما التشكيل الذي توجد فيه المجموعتان المتشابهتان في إتجاهين متضادين فيسمى تشكيل ترانس (وكلمة ترانس تعني في اللاتينية عبر) . والامثلة في الشكل (3 - 16) توضح ذلك .



ترانس-2-بيوتين



سز-2-بيوتين

في العدد 1

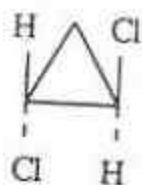
H_3CH_2

(2)

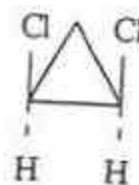
وعند

الذرة الما

ثلاثة رو



ترانس 1-2، داي كلوروسايكلو بروبان



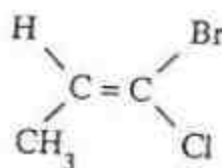
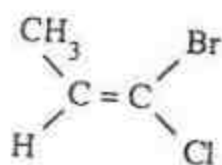
سز 1-2، داي كلوروسايكلو بروبان

شكل (3-16)

R-Z System

(2) نظام Z - E

إذا فحصنا التشكيلات الهندسية الممكنة للمركب 1- بروموساز-كلوروبروبين نجد أنه من الصعب تحديد أيهما سز وأيها ترانس، في مثل هذه الحالات يمكن استخدام نظام Z-E ولقد وضع قواعد هذا النظام كل من



كان (Cahn) وإنجولد (Ingold) وبريلوج (Prelog) والحرف Z هو أول حرف من الكلمة الألمانية (Zusammen) التي تعني معاً أما الحرف E هو أول حرف من الكلمة الألمانية (Entgegen) التي تعني علي جانبيين. ويعرف هذا النظام بنظام الأولويات. وتحدد أولوية المجموعة حسب العدد الذري للذرة المتصلة بذرة الكربون مزدوجة الارتباط. فالذرة (أو المجموعة) التي يكون لها العدد الذري الأكبر تأخذ الأولوية الأولى. والذرة (أو المجموعة) ذات العدد الذري الأقل تأخذ الأولوية الثانية. فمثلاً

I > Br

(1) (2)

Br > Cl

(1) (2)

Cl > F

(1) (2)

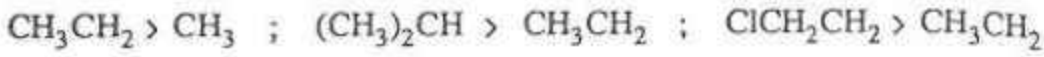
HO > H₂N

(1) (2)

وإذا تساوت مجموعتان في العدد الذري لذرتيهما المتصلتين بذرة الكربون مزدوجة الارتباط فإننا نفحص الذرات التي تليها في كل مجموعة ونستمر في ذلك حتي يتم التوصل إلي قرار أي تحديد الأولوية عند أول نقطة إختلاف

ك

في العدد الذري . فمثلاً

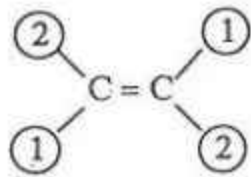


① ② ① ② ① ②

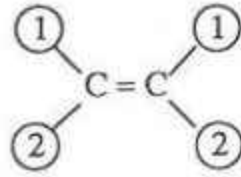
وعندما تحتوي المجموعة تحت الفحص علي روابط مزدوجة أو ثلاثية فإن
الذرة المتصلة برابطة مزدوجة أو ثلاثية يمكن تصورهما متصلتا برابطتين أو
ثلاثة روابط أحادية مع ذرات من نفس العنصر علي التوالي كالآتي :



ولتطبيق هذا النظام نعين أولوية المجموعتين علي إحدي ذرتي الكربون
مزدوجة الارتباط ثم نكرر ذلك للذرة الأخرى تعاملاً ثم نقارن المجموعتين ذات
الأولوية الأولي فإذا كانتا علي نفس الجانب من الجزيء صُنِفَ التشكيل بأنه
تشكيل Z وأما إذا كانت المجموعتان ذات الأولوية الأولي علي جانبيين
متضادين صُنِفَ التشكيل بأنه تشكيل E كما يلي :



تشكيل E -



تشكيل Z -

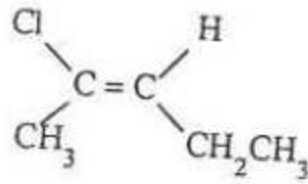
E -
و-
مثل
من

ن من
ن من
نظام
بذرة
لذري
تأخذ

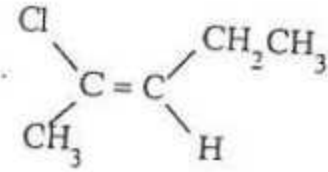
ربون
متمر
تلاف

تمرين 2-3

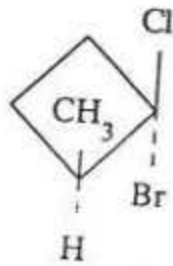
الشكل (3-17) يوضح التشكيلات Z, E لبعض الألكينات ثلاثية ورباعية
الإستبدال



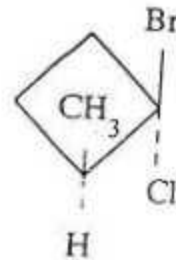
E-2-كلورو-2-بنتين



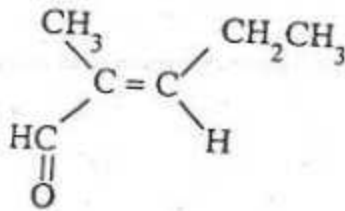
Z-2-كلورو-2-بنتين



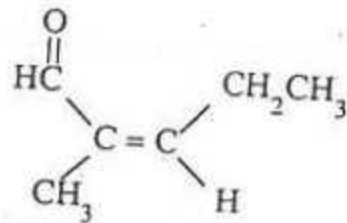
E-1-برومو-1-كلورو-2-ميثيل
سايكلوبوتان



Z-1-برومو-1-كلورو-2-ميثيل
سايكلوبوتان



E-2-ميثيل-2-بنتنال

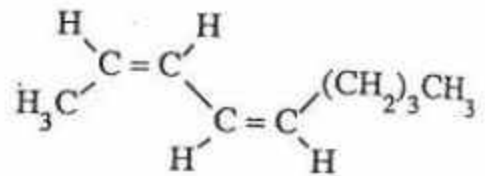
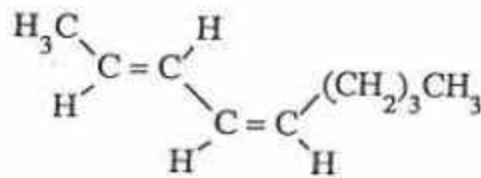
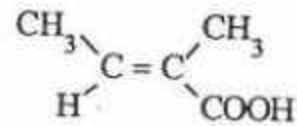
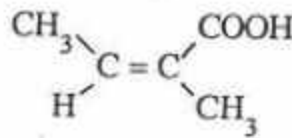
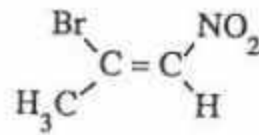
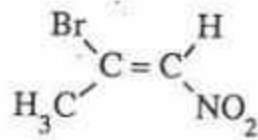


Z-2-ميثيل-2-بنتنال

شكل (3-17)

- تمرين 1-3 إرسم الصيغ الفراغية لكل من المركبات التالية :
- (أ) Z-1-برومو-1-كلورو-1-بيوتين .
 - (ب) Z-2-برومو-1-كلورو-2-أيودوبروبين .
 - (ج) E-3-إيثايل-4-ميثيل-2-بنتين .
 - (د) E-1-كلورو-1-فلورو-2-ميثيل-1-بيوتين .

تمرين 2-3 أذكر صنف التشكيل الهندسي E, Z لكل من الصيغ التالية :

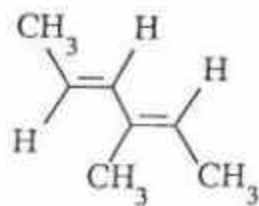


(2) تصنيف التشكيلات الهندسية للبولى الكينات

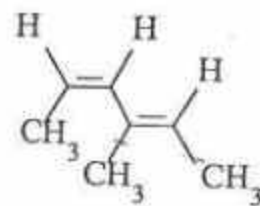
وجدنا في المركبات السابقة التي تحتوي علي رابطة مزدوجة واحدة أن كل مركب يمكن أن يوجد له تشكيلان هندسيان . ويتضاعف هذا العدد كلما زاد عدد الروابط المزدوجة ، وعموماً فإن

$$2^n = \text{عدد التشكيلات الهندسية}$$

حيث n تساوي عدد الروابط المزدوجة . وتنطبق هذه المعادلة علي البولى الكينات المختلفة الإستبدال كما هو موضح في الشكل (3 - 18) .

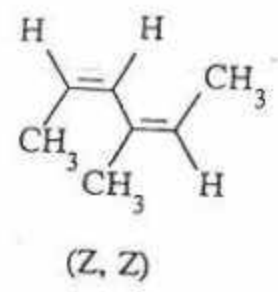
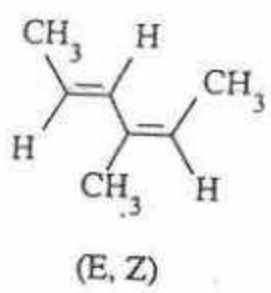


(E, E)



(Z, E)

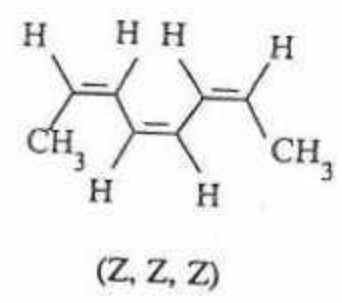
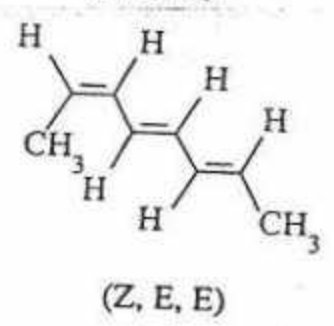
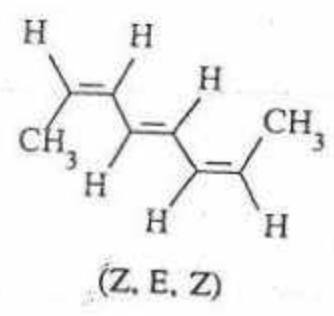
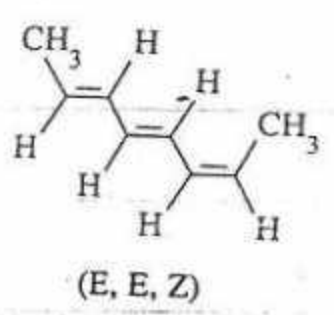
(3) هـ
تختلف
الجدول (3)



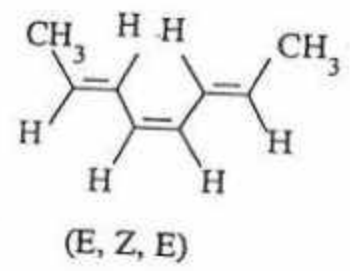
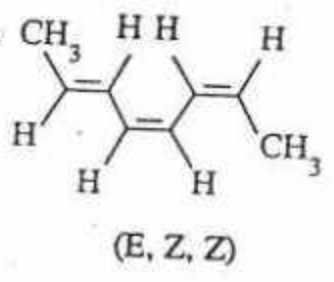
شكل (3 - 18)

وإذا ما تشابه الإستبدال علي الروابط المزدوجة في البولي ألكين كما هو الحال في 2، 4- هكسا داين و 2، 4، 6- أوكتا تراين . فإننا نجد أن عدد التشكيلات الهندسية الممكنة تقل عما هو متوقع من المعادلة السابقة . فمثلا عدد التشكيلات الهندسية للتراين 2، 4، 6- أوكتا تراين يتوقع له 8 تشكيلات هندسية ولكن عمليا يوجد له 6 تشكيلات فقط موضحة في الشكل (3 - 19)

كذلك
تسخين
فيومار



(4)



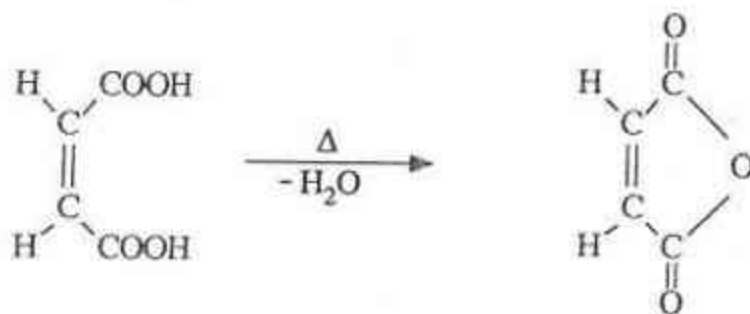
شكل (3 - 19)

(3) خواص المتشكلات الهندسية
تختلف المتشكلات الهندسية للمركب في صفاتها الفيزيائية والقراءات في
الجدول (2-3) توضح ذلك .

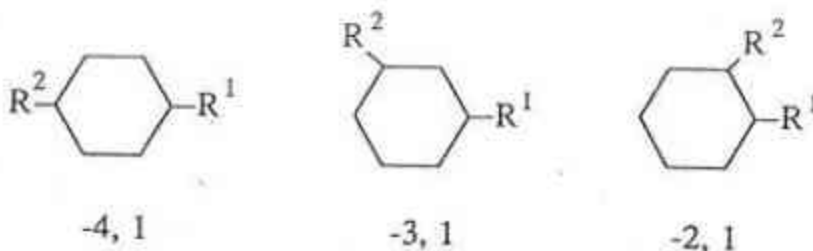
جدول (2-3) الصفات الفيزيائية لتشكلات 1, 2-داي كلورو إيثيلين الهندسية

المتشكل سز	المتشكل ترانس	
60°	48°	نقطة الغليان
1.85	0	العزم المغناطيسي

كذلك تختلف المتشكلات الهندسية في صفاتها الكيميائية فمثلاً عند
تسخين حامض مالبيك يفقد جزيء ماء ويعطي الأنهيدريد المقابل أما حامض
فيوماريك (وهو المتشكل ترانس) لا يعطي أنهيدريد .



(4) الهيئة والتشكل الهندسي في مشتقات سايكلو هكسان ثنائية الاستبدال
مشتقات سايكلو هكسان ثنائية الإستبدال يوجد لها ثلاثة متشكلات
موضعية هي :



وسوف في
[0.4.4] د
المشكلات
استقروا
هكسان
تشبه
ويسمي
ترانس
(ترانس -)

حيث أن كل مجموعة R^1 أو R^2 يمكن أن توجد في هيئة محورية (a) أو إستوائية (e) فإن لكل متشكل موضعي يمكن أن يوجد له أربع هيئات إلا أن هذه الهيئات لا تكتسب نفس درجة الإستقرار أو الثبات ، ونتيجة لعدم إمكانية الدوران حول روابط الحلقة تكتسب هذه المركبات التشكل الهندسي ويوجد لكل منها زوج من المتشكلات الهندسية . ويتوقف نوع التشكيل الهندسي علي الهيئة التي توجد فيها المجموعات . والجدول (3-3) يوضح الهيئات المختلفة لكل متشكل موضعي والتشكيلات الهندسية المقابلة . ولما كانت الهيئة الإستوائية للمجموعة أكثر إستقراراً من الهيئة المحورية فإننا نجد أن ترانس 1, 2- داي ميثيل سايكلو هكسان مثلاً يفضل أن يوجد في التشكيل الذي تكون فيها المجموعتان في الهيئة الإستوائية (e, e) وذلك لأن التشكيل الذي تكون فيه المجموعتان في الهيئة المحورية (a, a) تعاني من زوجين من التداخلات المحورية الثنائية .



جدول (3-3) هيئات متشكلات داي ميثيل سايكلو هكسان

المتشكل الموضعي	الهيئة	التشكيل الهندسي	الهيئة	التشكيل الهندسي
2, 1	a, a	ترانس	e, a	سز
	e, e	ترانس	a, e	سز
3, 1	a, a	سز	e, a	ترانس
	e, e	سز	a, e	ترانس
4, 1	a, a	ترانس	e, a	سز
	e, e	ترانس	a, e	سز

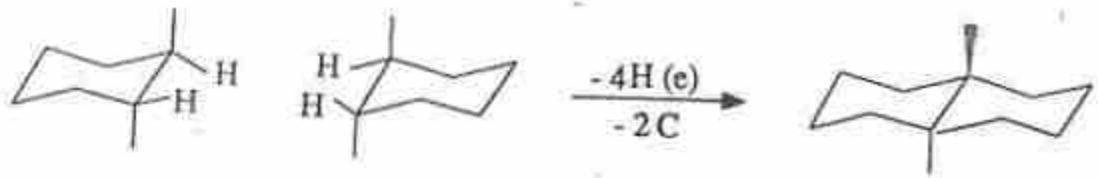
(5) التشكل الهندسي في الباي سايكلو الكانات ومشتقاتها يوجد العديد من الباي سايكلو الكانات كما أوضحنا في الفصل (2 - 3.7) .

الترخيص
النسخة الاصلية

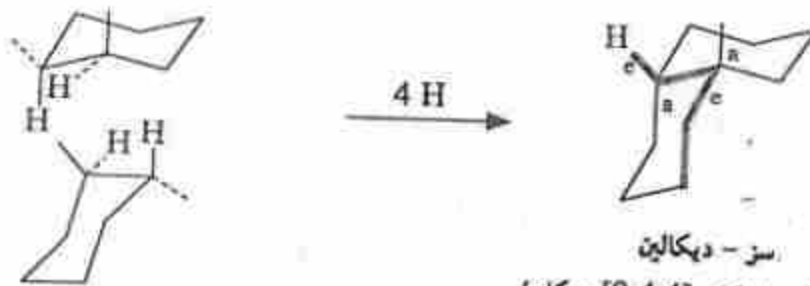
والمتم
تشكيا
إلتحا
مع را
هذا ا
الهي
سز-
سز-
المتش

وسوف نركز المناقشة هنا علي التشكل الهندسي في مشتقات باي سايكلو [0.4.4] ديكان والمعروف باسم ديكالين حيث أنه يدخل في تركيب كثير من المنتجات الطبيعية الهامة ومن بينها الإسترويدات . علمنا أن الهيئة الأكثر إستقراراً هي هيئة الكرسي وعلي ذلك عند التحام حلقتين من سايكلو هكسان لتكوين نظام الديكالين يوجد طريقتان :

تشمل الطريقة الأولى إلتحام الحلقتين عن طريق الروابط الإستوائية ويسمى إلتحام ترانس وينتج عنه ترانس - ديكالين تكون به ذرتا الهيدروجين



ترانس - دهكالين
(ترانس - باي سايكلو [0.4.4] دهكان)



سز - دهكالين
(سز - باي سايكلو [0.4.4] دهكان)

والمتصلتين بذرتي الكربون C(1) ، C(6) كلاهما في هيئة محورية أي أنهما في تشكيل ترانس ويسمى المركب عندئذ ترانس-ديكالين والطريقة الثانية تشمل إلتحام الحلقتين عن طريق رابطة محورية ورابطة إستوائية في أحد الجزئين مع رابطة إستوائية ورابطة محورية في الجزئي الثاني علي التوالي ويسمى هذا الإلتحام إلتحام سز وينتج عنه كما نرى ديكالين تكون فيه ذرتا الهيدروجين عند C(1) ، C(6) في تشكيل سز ويسمى المركب عندئذ سز-ديكالين .

من ذلك يتضح لنا أن جزئي الديكالين يوجد له متشكلان هندسيان هما سز- ، ترانس-ديكالين حسب نوع الإلتحام بين حلقتي السايكلو هكسان وهذان المتشكلان يختلفان في صفاتهما الفيزيائية ويمكن فصلهما بواسطة التقطير

كما أن إنحناء الروابط الأحادية في المركبات الحلقية ينتج عنه هياكل مختلفة للجزيء . فمثلاً إذا فحصنا النموذج الجزيئي لسايكلو هكسان سنجد أنه يمكن أن يوجد في هينتين كما في الشكل (1 - 3) .



هيئة القارب



هيئة الكرسي

شكل (1 - 3)

بناء على ذلك كلمة هيئة يقصد بها الصورة التي يوجد عليها الجزيء نتيجة الدوران حول الروابط الأحادية أو إنحناء هذه الروابط في المركبات الحلقية ويمكن أن يوجد للتشكيل الفراغي الواحد عدد لا نهائي من الهياكل حسب مقدار زاوية التدوير . والتغيير من هيئة إلى أخرى لا يحتاج لكسر روابط ولكن يتم عن طريق الدوران حول الروابط الأحادية في المركبات المفتوحة ، أما في المركبات الحلقية فيتم عن طريق إنحناء الروابط الأحادية .

3 - 2 إيضاح الصيغ الفراغية

لإيضاح الصيغ الفراغية ذات الأبعاد الثلاثة للمركبات العضوية على أسطح ذات بعدين مثل الورقة أو السبورة يوجد ثلاثة طرق هي :

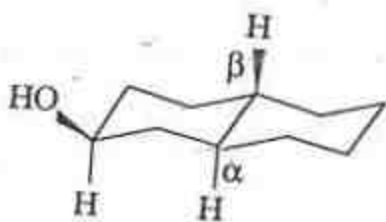
(1) الصيغة الوتدية وفيها ترسم الأربعة روابط كما يلي حيث يمثل الخطان



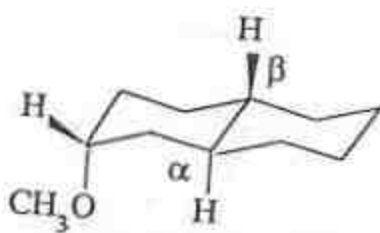
أ ، ب رابطتين في مستوي الصفحة أما الوتد السميك ج فيمثل الرابطة التي تقع فوق مستوي الصفحة والخط المتقطع د يمثل الرابطة التي تقع أسفل مستوي الصفحة . وعند استخدام هذه الصيغة يجب أن نتذكر أن مستوي الرابطتين أ ، ب يكون متعامداً على المستوي الذي توجد فيه الرابطتان ج ، د .

(2) صيغة فيشر وفيها تمثل ذرة الكربون المشبعة بنقطة تقاطع خطين أحدهما متصل والآخر متقطع وفي هذه الصيغة يمثل الخطان أ - C ، ب - C ، رابطتين فوق مستوي الصفحة ويمثل الخطان ج - C ، د - رابطتين أسفل

التجزئي فمثلاً نقطة غليان سز-ديكالين هي 195° بينما نقطة غليان ترانس-ديكالين هي 185.5° تحت ضغط 760 مم زئبق . وعند إستبدال ذرة هيدروجين في هذه المتشكلات بمجموعة بديلة فإن هذه المجموعة قد توجد في هيئة محورية أو هيئة إستوائية ، ولكن في هذا النظام لا يمكن تحويل هيئة إلي أخرى كما هو الحال في مشتقات سايكلو هكسان وذلك لأن نظام ديكالين نظام جامد بمعنى أنه لا يتردد . وتوجد قاعدة خاصة لتحديد هيئة المجموعات البديلة في هذا النظام والنظم الأخرى التي تحتوي مثل الإسترويدات وحسب هذه القاعدة تُصنف هيئتي ذرتي الهيدروجين عند C(6) ، C(1) في ترانس-ديكالين بالرمزين α ، β علي الترتيب فإذا كانت المجموعة البديلة عند أي ذرة كربون توجد في تشكيل سز-بالنسبة لذرة الهيدروجين عند C(1) صُنفت هيئتها بالرمز β وإذا كانت المجموعة في تشكيل سز بالنسبة لذرة الهيدروجين عند C(6) صُنفت هيئتها بالرمز α . وعليه لتسمية مشتقات الديكالين يجب أن يسبق اسم كل مجموعة الرمز α أو β

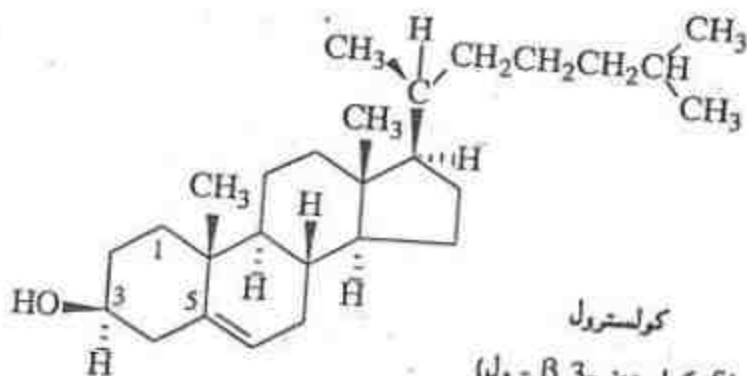


β 4 - هيدروكسي-ترانس - ديكالين

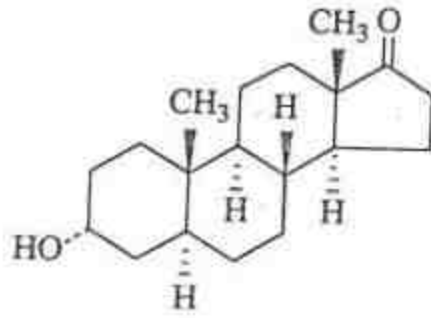


α 4 - ميثوكسي-ترانس - ديكالين

ليدل علي هيئتها . ويتضح ذلك من الأمثلة في الشكل (3 - 20) .



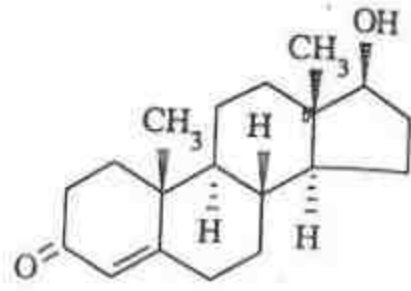
كولسترول
(5-كولستين-3- β - ول)



أندروسترون (Androsterone)

(α 5 - أندروستان - 3 - α 17 - أون)

(α 3 - هيدروكسي - α 5 - أندروستان - 17 - أون)



تستوسترون (Testosterone)

(β 17 - هيدروكسي - 4 - أندروستين - 3 - أون)

شكل (3 - 20)

(3 - 5) الكيرالية والتشكل الضوئي

Chirality and Optical Isomerism

(1) المركبات الكيرالية والخاصية الكيرالية

كلمة كيرالي كلمة إغريقية الأصل وتعني "يد"، وفي الكيمياء العضوية توصف بعض المركبات بأنها كيرالية وذلك لأن كل من هذه المركبات يوجد في تشكيلين فراغيين العلاقة بينهما هي نفس العلاقة بين اليد اليمنى واليد اليسرى للإنسان.

وتتضح هذه العلاقة عندما تضع يدك اليسرى بجوار يدك اليمنى حيث يظهر لك أن اليد اليسرى صورة مرآة لليد اليمنى والعكس صحيح وعلاوة على ذلك لا يمكن لليد اليسرى أن تتطابق مع اليد اليمنى كما في الشكل



يد يسرى



يد يمني

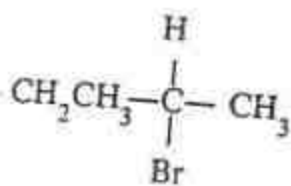


لا يمكن أن تتطابق اليد اليمنى واليد اليسرى

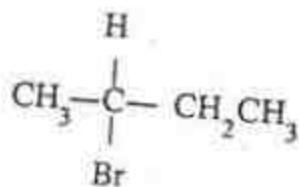
شكل (3 - 21)

تماماً كما فهم

(3 - 21) وعلى ذلك يمكن تعريف المركب الكيرالي أنه المركب الذي يوجد له تشكيلان فراغيان العلاقة بينهما هي علاقة جسم وصورته في المرآة ولا يمكن لهما أن يتطابقا. أما المركب الذي يفتقد هاتين الصفتين يسمى مركب غير كيرالي. فمثلاً إذا فحصنا 2- برومو بيوتان وبتقنا النظر في إمكانية دوران المجموعات حول ذرة الكربون رقم 2 فيه نجد أن هناك تشكيلين أ، ب العلاقة بينهما هي علاقة جسم وصورته في المرآة وأنهما لا يتطابقان.

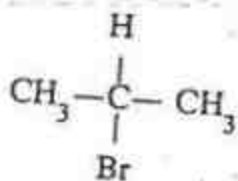


(ب)

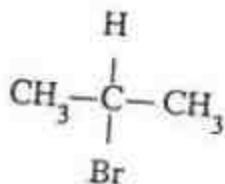


(ا)

أما 2- برومو بروبان فإن التشكيلين (ج، د) الممكنين له عبارة عن تشكيل واحد حيث يمكن أن يتطابق أحدهما على الآخر وبناء على ذلك يعتبر 2- برومو بيوتان مركباً كيرالياً أما 2- برومو بروبان مركباً غير كيرالي.



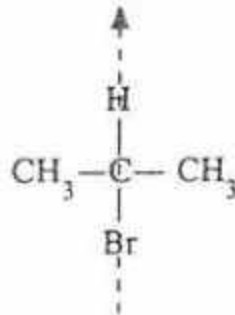
(د)



(ج)

كيف نميز المركب الكيرالي عن المركب غير الكيرالي؟ أوضحت الدراسات أن المركب الكيرالي يتميز بأنه غير متماثل بمعنى أنه ليس له عنصر من عناصر التماثل (مستوي أو محور أو نقطة) فمثلاً إذا فحصت الصيغة الفراغية (ا) أو (ب) لجزيء 2- برومو بيوتان تجد أنك لا تستطيع أن تقسمها إلى نصفين متماثلين تماماً وعليه فإن 2- برومو بيوتان مركب غير متماثل أما إذا فحصت الصيغة الفراغية (ج) أو (د) لجزيء 2- برومو بروبان فإنيك ستجد أن هناك مستوي تماثل يمكن أن يقسم الجزيء إلى نصفين متماثلين

تماماً كما في الشكل (3 - 22) ولذلك فإن 2- بروموبروبان مركب متماثل .

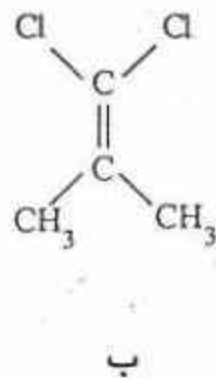
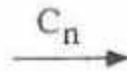
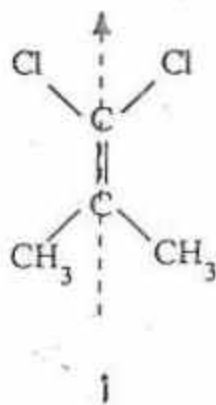


شكل (3 - 22)

وعناصر التماثل التي تعيننا في دراسة المركبات الكيرالية ثلاثة هي :

(1) مستوي تماثل (2) محور تماثل (3) نقطة تماثل

ويقصد بمستوي التماثل المستوي الذي يقسم الجزيء إلى نصفين متشابهين تماماً أحدهما صورة مرآة للآخر ، أما محور التماثل ويرمز له بالرمز C_n (حيث n يجب أن تكون عدد زوجي صحيح) فهو المحور الذي إذا حدث دوران حوله بمقدار $360^\circ/n$ نتجت صيغة متشابهة تماماً للصيغة التي بدأنا بها قبل الدوران فمثلاً دوران 1، 1- داي كلورو 2- ميثايل بروبين في الصيغة (أ) حول المحور المار بالرابطة $C=C$ بزاوية مقدارها $360^\circ/2 = 180^\circ$ يؤدي إلى نفس الصيغة (أ) .



أما نقطة التماثل فهي النقطة التي يمكن أن يتم حولها تبادل الذرات المجموعات المتقابلة على الخطوط المارة بها دون تغيير في التشكيل الفراغي فمثلاً إذا فحصنا جزيء ، ترانس -1، 3- داي كلورو -2، 4- داي ميثايل سايكلو بيوتان نجد أنه إذا حدث إستبدال مجموعتي الميثايل ينتج نفس التشكيل الذي بدأنا به .



نستنتج مما سبق أن الخاصية الكيرالية ترتبط بعدم التماثل التركيبي للمركبات ، فالمركب المتماثل التركيب يكون غير كيرالي . أما المركب الذي لا يوجد له أحد عناصر التماثل يكون غير متماثلاً وبالتالي يكون مركباً كيرالياً .

ويوجد عدة عوامل تؤدي إلى عدم التماثل وبالتالي إلى صفة الكيرالية في المركبات العضوية ، ومن هذه العوامل وجود ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الكربون غير المتماثلة . وذرة الكربون غير المتماثلة هي ذرة كربون مشبعة تتصل بأربعة مجموعات مختلفة ويطلق عليها إسم ذرة كربون كيرالية أو مركز كيرالي . فمثلاً إذا فحصت جزيء 2-برومو بيوتان تجد أن ذرة الكربون رقم 2 كيرالية لأنها تتصل بأربعة مجموعات مختلفة هي H ، Br ، C_2H_5 ، CH_3 ، ولذلك فإن 2-برومو بيوتان مركب كيرالي لأنه يحتوي على مركز كيرالي . أما جزيء 2-برومو بروبان نجد ذرات الكربون الثلاثة فيه كلها متماثلة أي أنه لا يحتوي على مركز كيرالي وعليه فهو متماثل وبالتالي فهو غير كيرالي .

تمرين 3-3 إفحص كلا من المركبات التالية ثم صنف كلا منه كيرالي وغير كيرالي مع ذكر السبب .

- (أ) 2- بيوتانول .
- (ب) 1- بيوتانول .
- (ج) حامض 2- أمينروروبانويك .
- (د) 2- ميثايل -3- (- ميثايل إيثينايل) -2- سايكلو هكسينون .
- (هـ) إيثايل كلوريد .

(2) التث
الافحصنا
كيرالية
التشكيل
المرة) وا

تعد
نظام
يصنف
هو أو
حرف
الفرق
1-
2-

(2) التشكيل المطلق

Absolute Configuration

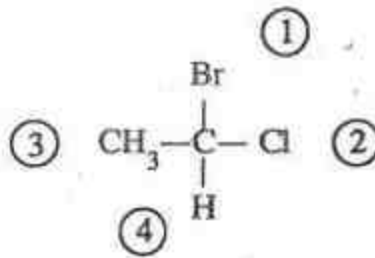
إذا فحصنا إمكانية ترتيب المجموعات المختلفة في الفراغ حول ذرة كربون كيرالية نجد أن هناك تشكيلين كما في الشكل (3 - 23) والعلاقة بين هذين التشكيلين هي علاقة اليد اليمنى باليد اليسرى (أي الجسم وصورته في المرآة). والآن كيف نميز بينهما ؟



شكل (3 - 23)

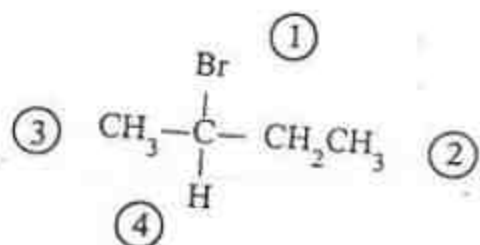
تعتمد الطريقة التي تستخدم لهذا الغرض على عدة قواعد تُعرف بإسم نظام كان-إنجولد-بريلوج (Cahn-Ingold-Prelog System) وبموجب هذا النظام يُصنف أحد التشكيلين بأنه تشكيل R والأخر بأنه تشكيل S ، والحرف R هو أول حرف من الكلمة اللاتينية (Rectus) وتعني يمين أما الحرف S فهو أول حرف من الكلمة اللاتينية (Sinister) وتعني يسار ، ويتم تحديد هوية التشكيل الفراغي حسب قواعد هذا النظام كالآتي :

- 1- تُعطي المجموعات المتصلة بذرة الكربون الكيرالية أولويات يُشار إليها بالأرقام 1 ، 2 ، 3 ، 4 والرقم واحد يُعطي للمجموعة ذات الأولوية الأولى والرقم 4 يُعطي للمجموعة ذات الأولوية الأخيرة .
- 2- تُحدد الأولوية للمجموعة أولاً على أساس العدد الذري للذرة المتصلة بذرة الكربون الكيرالية مباشرة . فالمجموعة الأولى يليها المجموعة ذات العدد

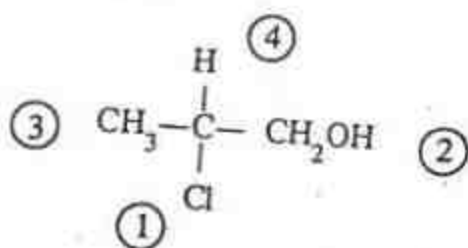


الذري الأقل وهكذا فمثلاً في جزيء 1-برومو-1-كلورو إيثان حيث أن العدد الذري للبرومين < الكلورين < الكربون < الهيدروجين فتكون للبرومين الأولوية الأولى ، والكلورين الأولوية الثانية ومجموعة الميثايل الأولوية الثالثة ، الهيدروجين الأولوية الرابعة .

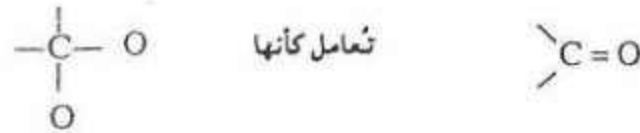
3- إذا تساوت مجموعتان في العدد الذري لذرتيهما المتصلتين بالمركز الكيرالي فإننا نفحص الذرات التي تليها في كل مجموعة ونستمر في ذلك حتى يتم التوصل إلي قرار أي تحديد الأولوية عند أول نقطة إختلاف في العدد الذري . فمثلاً في جزيء 2-برومو بيوتان تُعطي مجموعتا الميثايل الأولوية الثانية لأنها تحتوي علي ذرتي كربون ، أما مجموعتا الأولوية الثالثة .



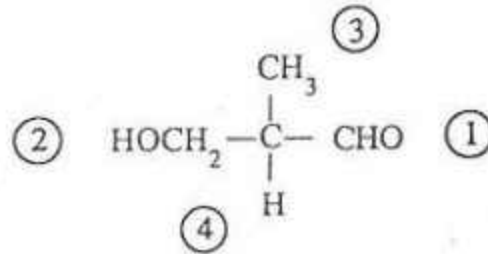
وكذلك في جزيء 2-كلورو-1-بروبانول يكون ترتيب أولويات المجموعات كالتالي :



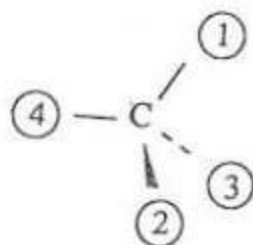
4- عندما تحتوي المجموعة تحت الفحص علي رابطة مزدوجة أو ثلاثية فإن ذرة الكربون مزدوجة الإرتباط يمكن تصورها متصلة برابطتين أحاديتين مع ذرتين من نفس النوع ، وكذلك ذرة الكربون ثلاثية الإرتباط يمكن تصورها أنها مرتبطة بثلاثة روابط أحادية مع ذرات من نفس النوع كالآتي :



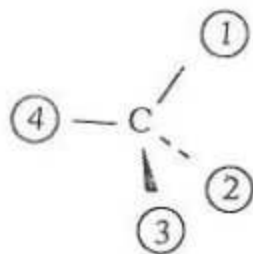
فمثلاً في جزيء 2-ميثيل-3-هيدروكسي بروبانال تكون الأولوية الأولى لمجموعة الألكهيد والثانية لمجموعة هيدروكسي ميثايل .



5- بعد تحديد أولويات المجموعات الأربعة يتم تصنيف التشكيل الفراغي للمركب وذلك بالنظر إليه من الجانب المقابل للمجموعة ذات الأولوية رقم 4 . ثم نفحص الترتيب التنازلي للمجموعات الثلاثة المتبقية 1 ، 2 ، 3 فإذا كان الترتيب 1 ← 2 ← 3 في إتجاه عقارب الساعة صُنّف التشكيل R أما إذا كان الترتيب 1 ← 2 ← 3 في إتجاه عكس حركة عقارب الساعة صُنّف التشكيل S . كما في الشكل (3 - 24)



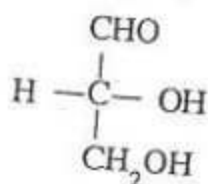
تشكيل S



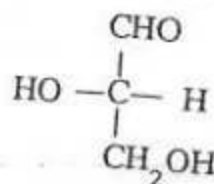
تشكيل R

شكل (3-24)

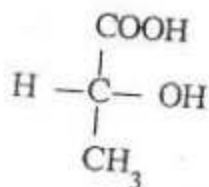
والشكل (3-25) يوضح أمثلة للتشكيلات الفراغية لبعض المركبات الكيرالية



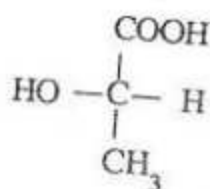
(R)-جليسرالدهيد



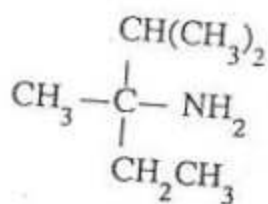
(S)-جليسرالدهيد



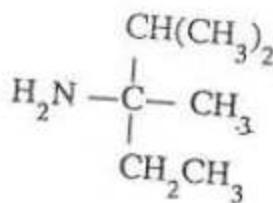
حامض 2 (R)- هيدروكسي بروبانويك



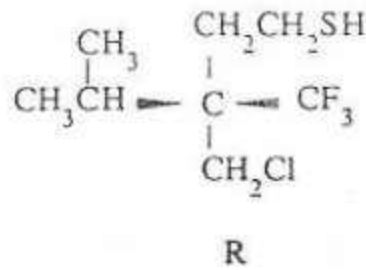
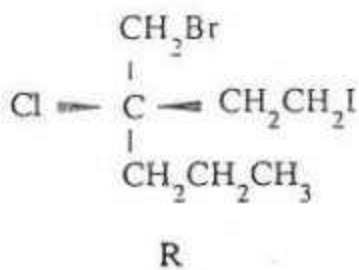
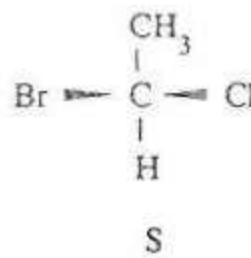
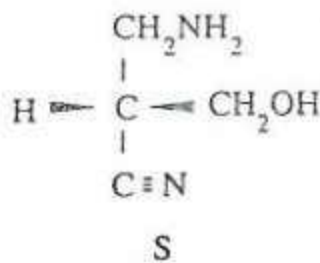
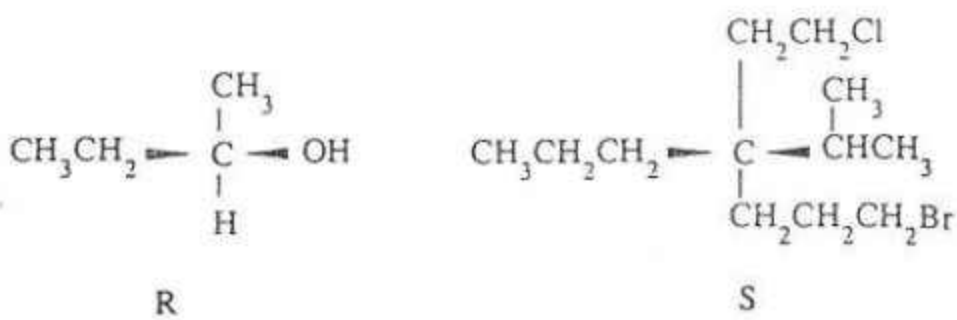
حامض 2 (S)- هيدروكسي بروبانويك



3 (R)- أمينو-2, 3-داي ميثايل بنتان



3 (S)- أمينو-2, 3-داي ميثايل بنتان

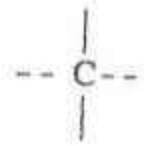
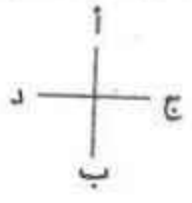


شكل (3 - 25)

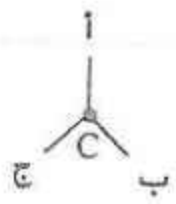
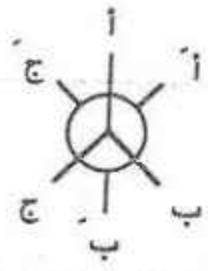
(3) طريقة إيضاح التشكيل الفراغي المطلق باستخدام صيغة فيشر إن أبسط طريقة لإيضاح التوزيع الفراغي للمجموعات حول ذرة كربون كيرالية هي باستخدام صيغة فيشر. وحسب هذه الطريقة يرسم خطان متقاطعان وتعتبر نقطة التقاطع ذرة الكربون الكيرالية. وفي هذه الصيغة يمثل الخطان الأفقيان الرابطين المواجهتين للناظروهما اللتان تقعان فوق مستوى الورقة أما الخطان الرأسيان فيمثلان الرابطين البعديتين عن



إذا فح
C-C الأله
ولإيضاح
عندما يه
والشكل

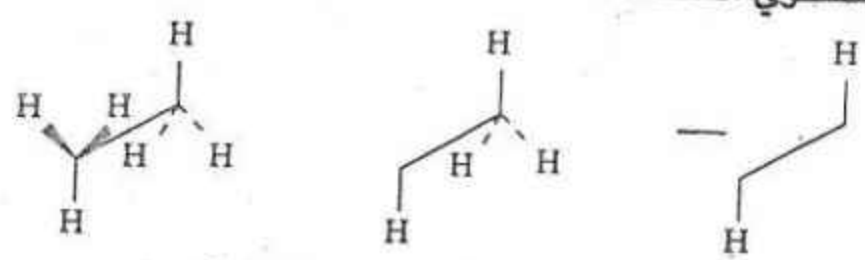


(3) صيغة نيومان تعتمد هذه الصيغة علي النظر إلي ذرة الكربون من الجهة المقابلة لمحور أحد الروابط وعندئذ يظهر أمام الناظر ثلاثة روابط فقط هي الروابط C-أ ، C-ب ، C-ج ، أما الرابطة C-د فتكون خلف مستوي الصفحة . وإذا إتصلت ذرة الكربون بذرة كربون أخرى بواسطة الرابطة C-د فإننا نمثل ذرة الكربون الخلفية بدائرة يخرج من محيطها ثلاثة روابط C-أ ، C-ب ، C-ج كما في الشكل (3-2) .



شكل (3-2)

(4) صيغة الحصان الخشبي وتستخدم هذه الصيغة عادة لإيضاح الأوضاع النسبية للمجموعات أو الذرات المتصلة بذرتي كربون مرتبطين برابطة أحادية . والخطوات المبينة في الشكل (3-3) توضح كيفية رسم هذه الصيغة لجزيء الإيثان وفيها يمثل الوتدان السميكان رابطتين فوق مستوي الصفحة والخطان المتقطعان أسفل مستوي الصفحة ، أما الروابط C-C ، H-C ، C-H فتقع في مستوي الصفحة .

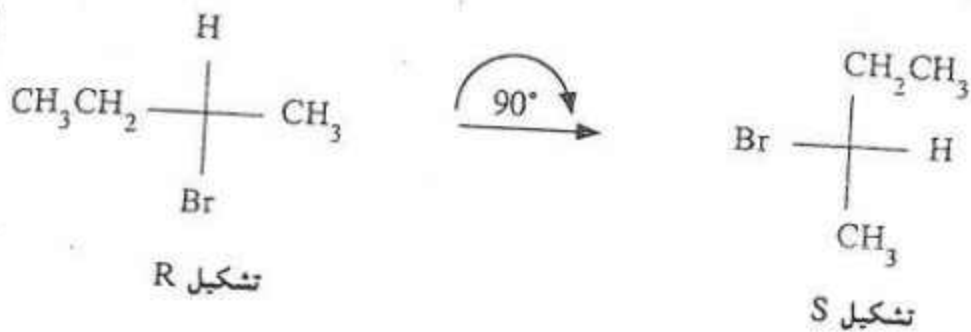


شكل (3-3) طريقة رسم صيغة الحصان الخشبي

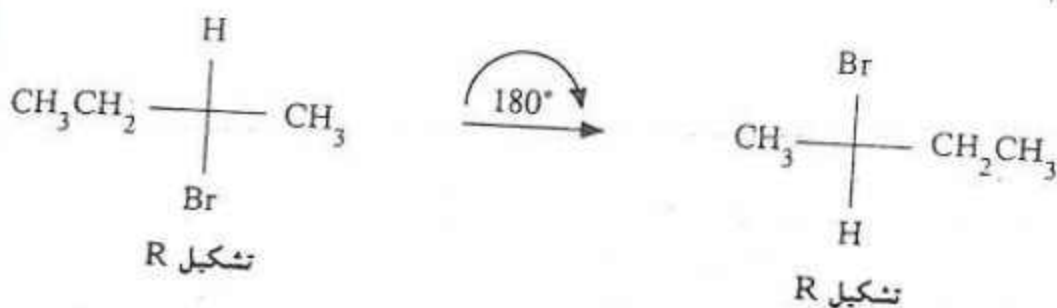
هذه
بان
الرا

(4) إجراء
فمثلاً

الناظر أي اللتان تقعان أسفل مستوي الورقة كما في الرسم .
وعند إستخدام هذه الصيغة يجب أن نتذكر ما يلي :
(1) تدوير الصيغة 90° يعطي التشكيل المضاد فمثلاً

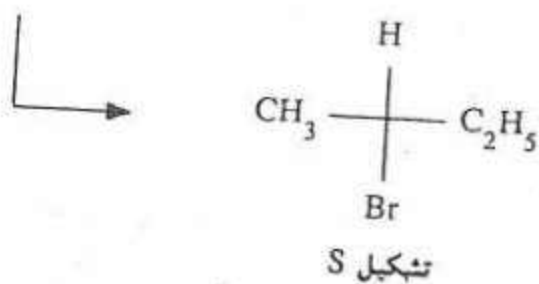


(2) تدوير الصيغة 180° لا يغير من التشكيل فمثلاً

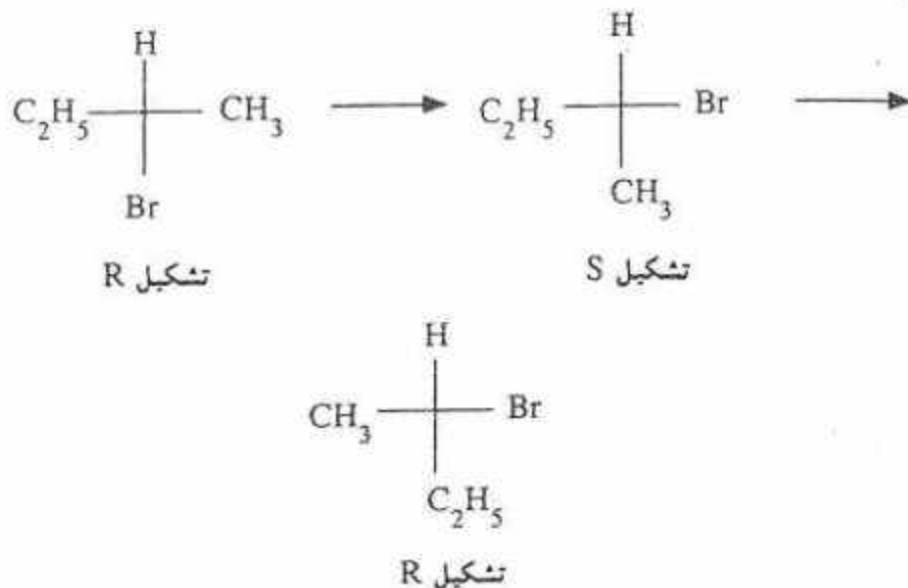


ولتأ
تغيير
الراء
أن
R

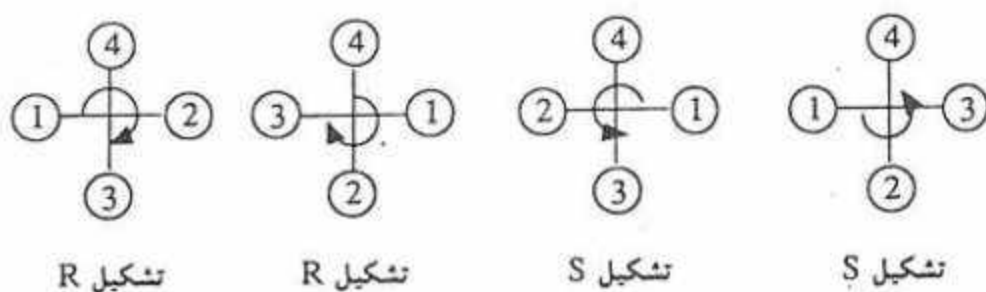
(3) إجراء تغيير واحد لموقعي مجموعتين في صيغة فيشر يؤدي إلي تغيير التشكيل فمثلاً



(4) إجراء تغييرين في مواقع المجموعات في صيغة فيشر لا يغير من التشكيل
فمثلاً



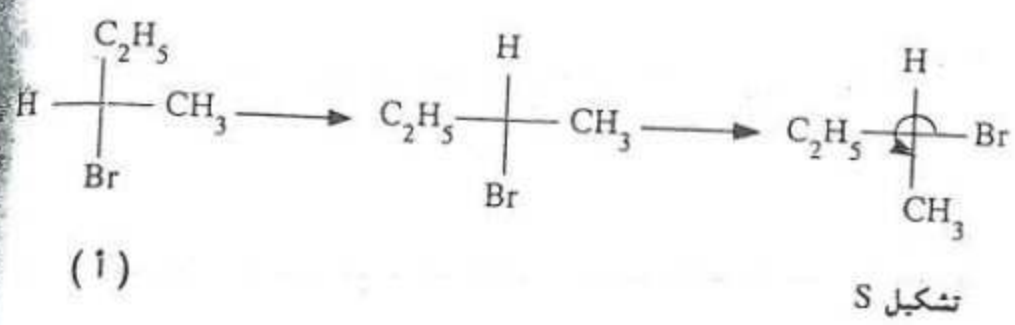
ولتحديد هوية التشكيل المطلق حول ذرة كربون في صيغة فيشر نجري تغييرين متتابعين في مواقع المجموعات بحيث تكون المجموعة ذات الأولوية الرابعة فوق ثم نفحص ترتيب المجموعات الثلاثة الباقية 1 ← 2 ← 3 نجدها إما أن تكون في إتجاه عقارب الساعة أو عكسها وفي الحالة الأولى يكون التشكيل R وفي الثانية يكون التشكيل S كما في الشكل (3 - 26).



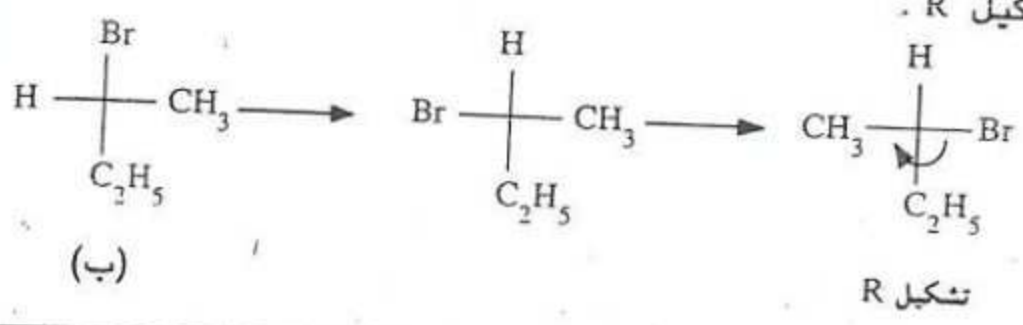
شكل (3 - 26)

فمثلاً إذا أردنا معرفة تشكيل 2- برومو بيوتان في الصيغة التالية (أ) نجري تغييرين بحيث تصبح المجموعة H فوق

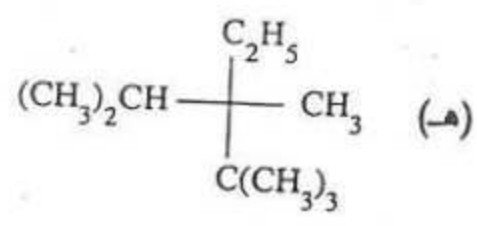
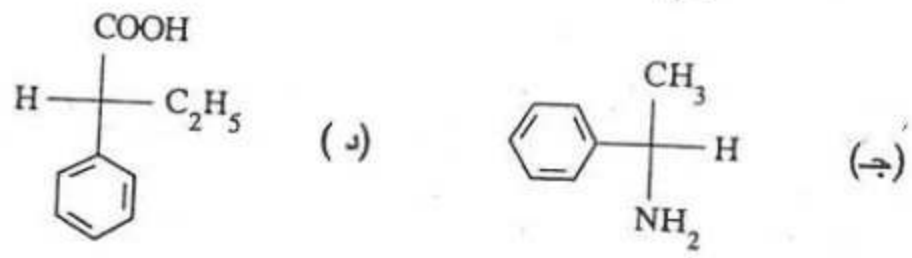
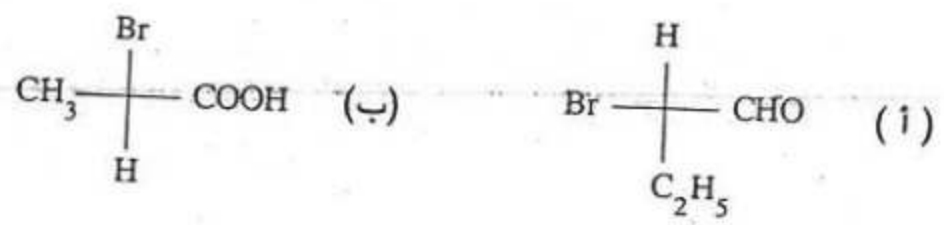
كذلك يما
تشكيل معين
نرسم خطين
المجموعات بـ



وبالمثل يمكن إثبات أن التشكيل (ب) الذي يمثل صورة مرآة للتشكيل (أ) تشكيل R.



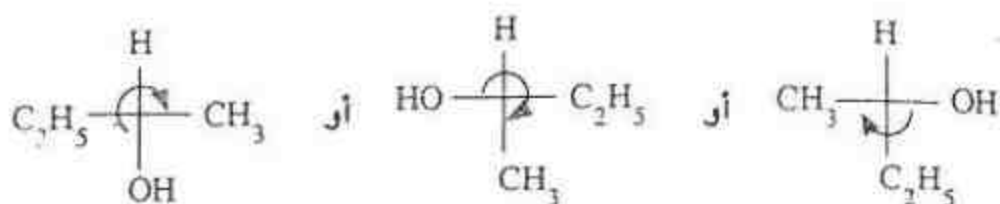
تعرين 3-4 أذكر نوع التشكيل المطلق لكل من المركبات التالية :



Handwritten signature

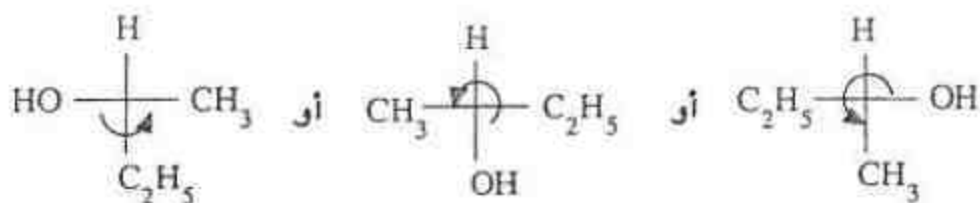
- OH
H₂
R
وبنف
OH
2-S
تعر
أ)
ب)
ج)
د)
(4)
الت
ص
أنا
ال

كذلك يمكن تطبيق نفس القواعد لرسم الصيغة الفراغية لأي مركب ذو تشكيل معين . فمثلاً إذا أردنا رسم الصيغة الفراغية لجزء R-2- بيوتانول نرسم خطين متقاطعين ونضع المجموعة ذات الأولوية ، 4 فوق ثم نرتب بقية المجموعات بحيث يكون ترتيبها مع عقارب الساعة .



R-2- بيوتانول

وبنفس الطريقة يمكن رسم الصيغة الفراغية لجزء S-2- بيوتانول



S-2- بيوتانول

- تمرين 3-5 : إرسم الصيغ الفراغية للمركبات التالية :
- (1) S-2, 3- داي هيدروكسي بروبانال .
 - (ب) حامض S-2- هيدروكسي بروبانويك .
 - (ج) R-2- أيودوبيوتان .
 - (د) R-3- أمينو-2, 3- داي ميثيل بنتان .

(4) النشاط الضوئي للمتعارنات Optical Activity of Enantiomers
وجدنا أن المركب الكيرالي توجد له صيغتان فراغيتان تختلفان فقط في التشكيل الفراغي حول ذرة الكربون الكيرالية فمثلاً 2- بيوتانول يوجد له صيغتان هما R-2- بيوتانول و S-2- بيوتانول ، ولقد أوضحت الدراسات أنه يمكن فصل هاتين الصيغتين عن بعضهما من خليط لهما ، وتسمي هذه الصيغ بإسم المتعارنات أو الأنداد أو الإينانتيومرات (وكلمة إينانتيومر كلمة

إغريقية الأصل وتعني ند) ، بمعنى آخر يوجد لكل مركب كيرالي يحتوي ذرة كربون كيرالية زوج من المتماثلات يختلفان فقط في التشكيل الفراغي حول المركز الكيرالي والعلاقة بينهما هي علاقة جسم وصورته في المرآة . ويسمى الخليط الذي يحتوي علي كميات متساوية من متماثلي مركب كيرالي باسم خليط راسيمي .

كذلك أوضحت الدراسات أن أي متمازيء لمركب كيرالي يكتسب ظاهرة النشاط الضوئي ، ويقصد بهذه الظاهرة قدرة المركب علي تدوير شعاع الضوء المستقطب ناحية اليمين أو اليسار أو بمعنى آخر مع عقارب الساعة أو ضد عقارب الساعة . والضوء المستقطب هو شعاع الضوء الذي تذبذب موجاته في مستوي واحد .

فمثلاً عند مرور شعاع ضوء مستقطب في محلول أحد المتماثلين لجزء 2- بيوتانول فإن شعاع الضوء ينحرف ناحية اليمين أي مع عقارب الساعة ، بينما ينحرف الشعاع ناحية اليسار (أي عكس عقارب الساعة) عندما يمر في محلول المتمازيء الآخر . ويطلق علي المتمازيء الذي يحرف الضوء المستقطب ناحية اليمين إسم متمازيء يميني ويوضع قبل إسمه الرمز d- أو العلامة (+) أما المتمازيء الذي يحرف الضوء المستقطب عكس عقارب الساعة فيسمى متمازيء يساري ويوضع قبل إسمه الرمز l- أو العلامة (-) ولقد وجد أن قيمة زاوية التدوير (α) التي يحدثها المتمازيء اليميني تساوي زاوية التدوير (α) التي يحدثها المتمازيء اليساري لنفس المركب ولكنها في الإتجاه المضاد . ولذلك فإن الخليط الراسيمي من كميات متساوية من متماثلي مركب كيرالي يكون غير نشط ضوئياً ويشار إليه بالرمزين (dl) أو العلامة (\pm) والحرف d هو أول حرف من كلمة لاتينية الأصل (dexter) تعني يمين والحرف l هو أول حرف من الكلمة اللاتينية (laevus) التي تعني يسار .

الكيروالية

جدول (3 - 4)

المركب	زاوية التدوير α للمتشكل	
	اليميني	اليساري
بروموكلوروفلوروميثان	+ 0.20	- 0.20
2- بروموبيوتان	+ 23.1	- 23.1
حامض 2- أمينوبروبانويك	+ 8.5	- 8.5
حامض 2- هيدروكسي بروبانويك	+ 3.8	- 3.8

الجامعة
الاسمية

ويجب أن نذكر هنا أنه لا يوجد علاقة مباشرة بين التشكيل المطلق وبين النشاط الضوئي للمتماري، بمعنى أن المتعاري ذو التشكيل المطلق R ليس بالضرورة يكون متعاري، يعني وبالمثل المتعاري اليساري الذي يحرف الضوء المستقطب ضد عقارب الساعة ليس بالضرورة يكون تشكيله المطلق S. وبناء على ذلك لا يمكن إستنباط التشكيل المطلق من النشاط الضوئي للمتماري، ولكن يمكن معرفة التشكيل المطلق عن طريق تحليل صور أشعة اكس للمتماري، تحت الدراسة والتي تؤخذ بتقنية معينة بحيث تظهر الترتيب الفراغي للذرات في المركب. كذلك يمكن إستنباط التشكيل المطلق لمركب ما وذلك بإيجاد علاقة الإرتباط الكيميائي بينه وبين مركب آخر معروف التشكيل المطلق له بواسطة أشعة اكس.

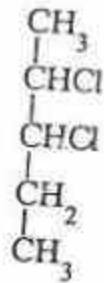
(5) خواص المتعاريات

تكتسب المتعاريات لمركب كيرالي نفس الصفات الطبيعية (مثل نقطة الغليان، نقطة الإنصهار، عامل الإنكسار، الكثافة ... الخ) وكذلك لها نفس الصفات الكيميائية لكنها تختلف فقط في السلوك نحو الضوء المستقطب كما ذكرنا في البند السابق جدول (3-5) كذلك تظهر المتعاريات سلوكاً مخالفاً في حالة واحدة فقط وهي تفاعلها مع مواد كيرالية أخرى، فعند تفاعل متعارين لمركب كيرالي مع متعاري، نقي لمركب كيرالي آخر فإن معدل تفاعل أحدهما يختلف عن الآخر وهذا الإختلاف يعتبر أساس فصل المتعاريات من مخاليطها الراسيمية كما سيتضح فيما بعد.

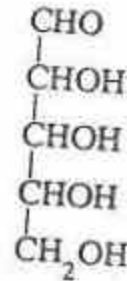
جدول (3-5) الخواص الفيزيائية لمتعاري 2- بيوتانول

الخاصية الفيزيائية	(+) 2- بيوتانول	(-) 2- بيوتانول
نقطة الغليان (م°)	99.5	99.5
الكثافة (جم/مل)	0.81	0.81
معامل الإنكسار عند (20°)	1.397	1.397
زاوية التدوير عند (25°)	+13.5	-13.5

(6) المركبات التي تحتوي علي أكثر من ذرة كربون كيرالية في الفصل السابق إقتصر نقاشنا علي المركبات التي تحتوي علي ذرة كربون كيرالية واحدة . وفي هذا الجزء سنتناول دراسة تشكيل المركبات التي تحتوي علي أكثر من ذرة كربون كيرالية ومن أمثلتها 2, 3- داي كلوروبنتان الذي يحتوي علي ذرتي كربون كيراليتين هما C(2) ، C(3) .



2, 3- داي كلوروبنتان



بنتوز

وكذلك جزيء سكر بنتوز الذي يحتوي علي ثلاثة مراكز كيرالية . ولما كان التشكيل حول أي مركز كيرالي إما أن يكون R أو S فإن عدد التشكيلات الفراغية الممكنة لجزيء يحتوي علي عدد n من ذرات الكربون الكيرالية أن يعطي بالمعادلة :

$$\text{عدد التشكيلات الفراغية} = 2^n$$

فمثلاً نتوقع أن يكون عدد التشكيلات الفراغية الممكنة لجزيء 2, 3- داي كلوروبنتان (2^2) أي أربعة وبيانها كما في الجدول (3-6) .

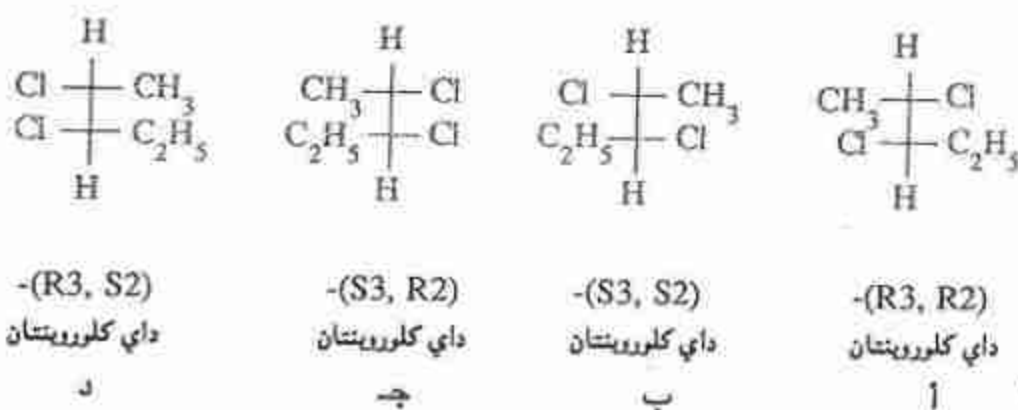
جدول (3-6)

المتشكل	نوع التشكيل	
	حول C(3)	حول C(2)
أ	R	R
ب	S	S
ج	S	R
د	R	S

وإذا فحصنا المتشككين أ ، ج نجد أن التشكيل حول (2) C متشابه في الإثنين ، أما التشكيل حول (3) C ففي أحدهما صورة مرآة للآخر . ونفس هذه العلاقة توجد أيضاً بين المتشككين ب ، د . وزوج المتشكلات الفراغية التي توجد بينها هذه العلاقة يطلق عليه دياستريومران وكلمة دياستريومران تعني مركبان يتفكان في الصيغة الجزيئية والتركيبية والمجموعات الوظيفية وكل منهما يحتوي علي ذرتين كيراليتين التشكيل الفراغي حول إحداهما متشابه في المركبين ، أما التشكيل الفراغي حول المركز الكيرالي الثاني في أحدهما فهو صورة مرآة للآخر .

أما العلاقة بين المتشككين أ ، ب أو بين ج ، د فهي علاقة متماثلين ، أي جسم وصورته في المرآة حيث أن التشكيل الفراغي حول الذرتين في أحدهما صورة مرآة للتشكيل الفراغي في المتشكل الآخر .

ولتصنيف كل من هذه المتشكلات الأربعة نتبع الخطوات السابقة التي ذكرناها في تحديد هوية التشكيل المطلق لذرة الكربون الكيرالية وبتطبيق هذه القواعد فإن المتشكلات الأربعة لجزيء 2, 3- داي كلوروبنتان تسمى علي النحو التالي :

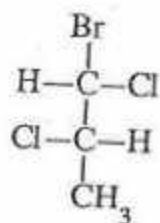
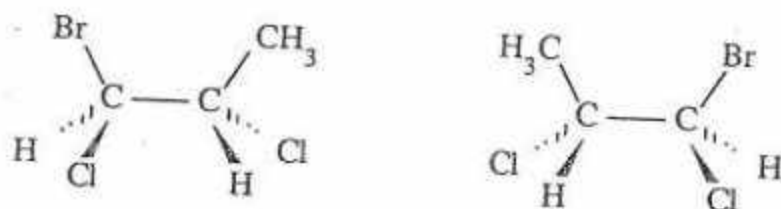


Diastereoisomers

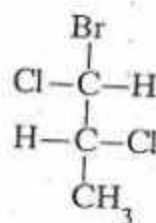
(7) تسمية الدياستريومرات وخواصها

للتفرقة بين زوج دياستريومران كان يطلق علي أحدهما إسم إرثرو والآخر يسمى ثريو . والمتشكل إرثرو يكون فيه التشكيل حول أحد المركزين الكيراليين R وحول الثاني S ، أما المتشكل ثريو فيكون فيه التشكيل حول المركزين من نفس النوع أي R ، R أو S ، S . وعليه فإن كلا من المتشككين أ ، ب لجزيء 2, 3- داي كلوروبنتان ثريو-دياستريومر . أما المتشكلان ج ، د فكل منهما إرثرو-دياستريومر إلا أن المقطعين ثريو- ، إرثرو- أصبحت غير مستخدمة في أدبيات الكيمياء في العصر الحاضر .

والدياستريومران (إرثرو ، وثريو) لأي مركب يختلفان عن المتماثلين في أن لكل منهما نشاطه الضوئي الخاص به فمثلاً زاوية تدوير الضوء المستقطب بواسطة أحدهما لا تساوي بالضرورة زاوية التدوير للثاني وإتجاه تدوير الضوء يمكن أن يكون مع أو ضد عقارب الساعة لكليهما . كذلك فإن الدياستريومرين يختلفان في الصفات الكيميائية والطبيعية . وعند تسمية دياستريومر يجب أن يسبق إسمه الكيميائي قوسين يوضح بينهما رقم كل ذرة كيرالية يليه الحرف R أو S كما في الأمثلة الموضحة في الشكل (3 - 27) .

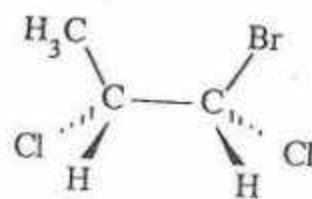
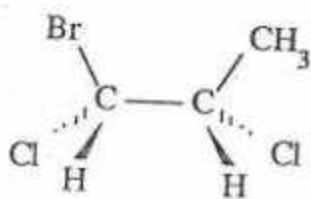


(1S, 2S)



(1R, 2R)

1- برومو - 2, 1- داي كلورو بروبان

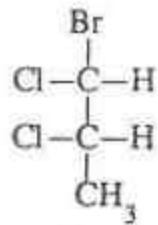


هناك المجموعات الأخرى كالمعروف دياستريو الدياتر واحدًا ح الممكنة 1

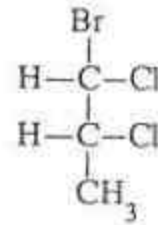
OH OH

H H

فالمص منهم الص



(1R, 2S)

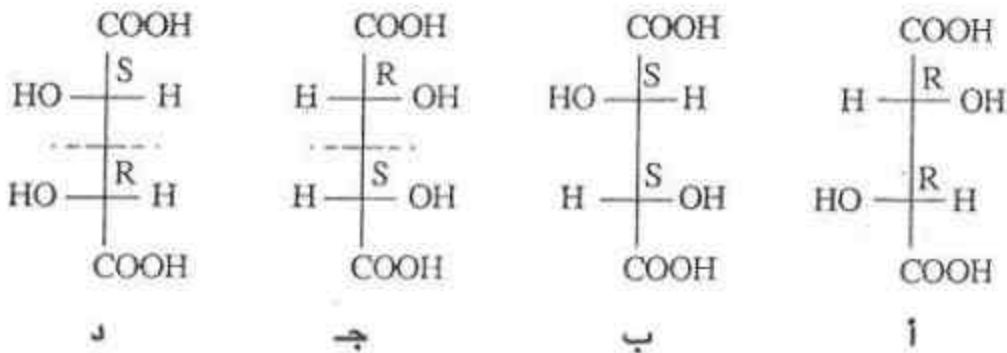


(1S, 2R)

1- برومو - 2, 1- داي كلوريدوبتان

شكل (3 - 27)

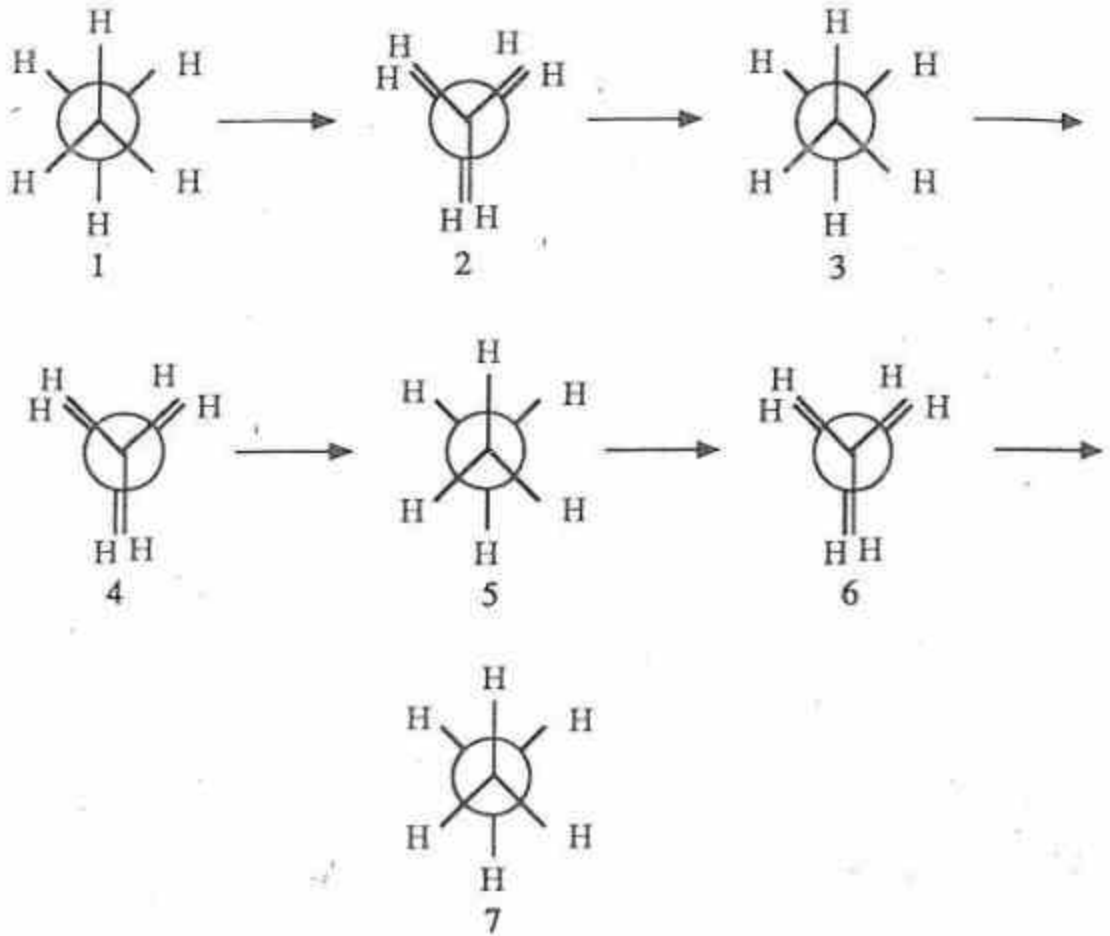
هناك حالة خاصة وهي حالة مركب يحتوي علي ذرتين كربون كيراليتين المجموعات المتصلة بأحدهما مشابهة للمجموعات المتصلة بالذرة الكيرالية الأخرى كما هو الحال في حالة حامض 2, 3- داي هيدروكسي بيوتان داويك والمعروف بإسم حامض طرطريك . في مثل هذه الحالة نجد أن المركب له ثلاثة دياستريومرات فقط وليس أربعة كما نتوقع ، ويرجع السبب في ذلك إلي أن الدياستريومرين من نوع إرثرو ذو التشكيل R , S أو S , R يعتبران متشكلاً واحداً حيث أن كلاهما يكون غير نشط ضوئياً ويتضح ذلك عند فحص الصيغ الممكنة لمثل هذه المركبات .



فالصيغتان ج ، د التي تمثل كل منهما صيغة إرثرو دياستريومر يوجد لكل منهما مستوي تماثل وهو المقابل للخط المتقطع ولهذا السبب فالجزء في هذه الصورة متماثل بالرغم من وجود ذرتي كربون كيراليتين ويسمي

Conformation of Acyclic Compounds

إذا فحصنا النموذج الجزيئي للإيثان وجدنا أنه يمكن الدوران حول الرابطة C-C الأحادية ونتيجة لهذا الدوران يمكن للإيثان أن يوجد في أكثر من هيئة وإيضاح الفرق بين هذه الهيئات دعنا نفحص الهيئات الستة التي تنشأ عندما يتم الدوران حول الرابطة C-C 360° على 6 خطوات (كل خطوة 60°) والشكل (3-4) يوضح هذه الهيئات الستة في صيغة نيومان. ويمكن تقسيم



شكل (3-4) هيئات الإيثان

هذه الهيئات إلى صنفين ، الأول يشمل الصيغ 1 , 3 , 5 حيث يتميز كل منها بأن كل ذرة هيدروجين على ذرة الكربون الأمامية تقع في منتصف المسافة بين الرابطتين C-H على ذرة الكربون الخلفية ، وتعرف كل من هذه الصيغ بإسم

الدياستريومر في هذه الحالة بإسم ميزو (وليس إرثرو لأن إرثرو دياستريومر يكون نشطاً ضوئياً) وكلمة ميزو كلمة إغريقية تعني وسط والدياستريومران أ، ب ذات التشكيل R, R أو S, S يسميان زوج dl- . مما سبق يتضح لنا أن المركب الكيرالي الذي يحتوي علي ذرتين كربون كيراليتين متشابهتين يوجد له ثلاثة متشكلات فراغية عبارة عن زوج من المتمارنات (dl) ومتشكل ثالث ميزو .

تمرين 3-6 إرسم الصيغ الفراغية للمتشكلات الضوئية لكل من المركبات التالية ثم صنّف كل منها (إرثرو ، ميزو ، ثريو ، dl) .

(أ) 1, 2- داي برومو -1, 2- داي فنل إيثان .
 (ب) 3, 2- بيوتان دايل .
 (ج) 4, 3- هكسان داي أمين .
 (د) 2- كلورو -3- فنل بنتان .
 (هـ) 4, 3, 2- تراي هيدروكسي بيوتانال .

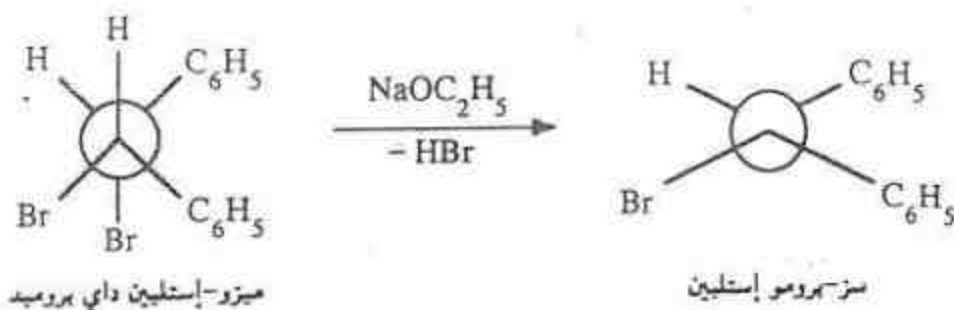
ذكرنا أن متمارنات المركب الواحد تكتسب نفس الصفات الطبيعية والكيميائية ، إلا أن الدياستريومرات تختلف في صفاتها الطبيعية وكذلك صفاتها الكيميائية . فمثلاً إذا قارنا صفات دياستريومرات حامض طرطريك نجدها كما في الجدول (3-7) .

جدول (3-7) صفات دياستريومرات حامض طرطريك

الخاصية	المتشكل d-	المتشكل l-	المتشكل ميزو
نقطة الإنصهار	170°	170°	140°
زاوية التدوير	+ 12.7	-12.7	0
الذائبية في الماء (جم/100 مل)	140	140	125

وبسبب إختلافها في الصفات الطبيعية فإنه بالتالي يمكن فصلها بسهولة . فمثلاً يمكن فصل السوائل بالتقطير التجزيئي والدياستريومرات الصلبة

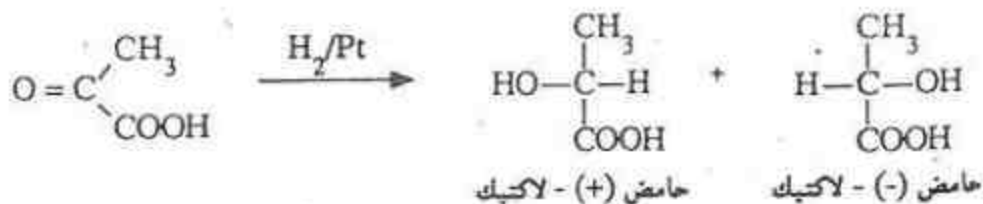
يمكن فصلها بالتبلور التجزيئي وفي بعض الأحيان بواسطة تقنية الكروماتوجرافيا وذلك لإختلاف قطبيتها .
وتختلف الدياستريومرات أيضاً في خواصها الكيميائية بالرغم من أنها تحتوي علي نفس المجموعات الوظيفية فمثلاً عند حذف جزيء هيدروجين بروميد من ميزو-إستلين داي بروميد يتم التفاعل ببطء وينتج سز-برومو إستلين بينما حذف جزيء HBr من d- أو l- إستلين داي بروميد يتم بعدد سريع ويعطي ترانس-برومو إستلين .

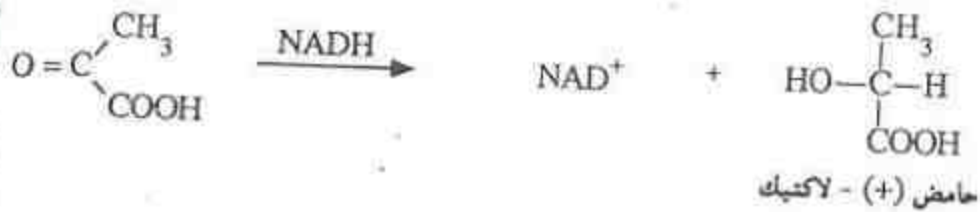


(8) فصل المتعارثات من المخاليط الراسيمية

Resolution of Enantiomers From Racemic Mixtures

تتميز التفاعلات المعملية التي تؤدي إلي مركبات كيرالية بأن كل منها يعطي خليطاً راسيمياً للمركب الكيرالي المقابل ، فمثلاً إختزال حامض بايروفنيك بواسطة الهيدروجين في وجود البلاتين كعامل مساعد يعطي خليطاً راسيمياً من متعارثي حامض لاكتيك كما في المخطط (1-3) .

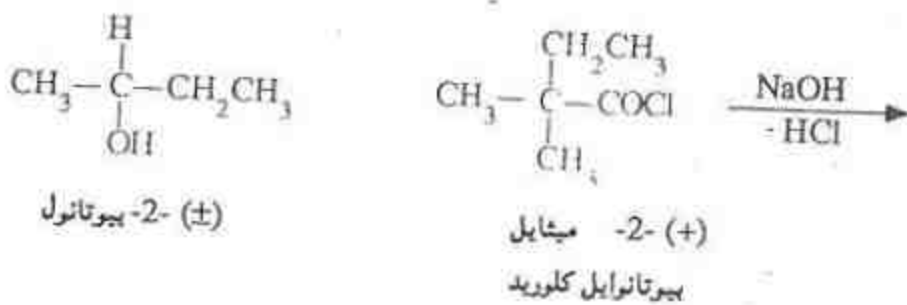


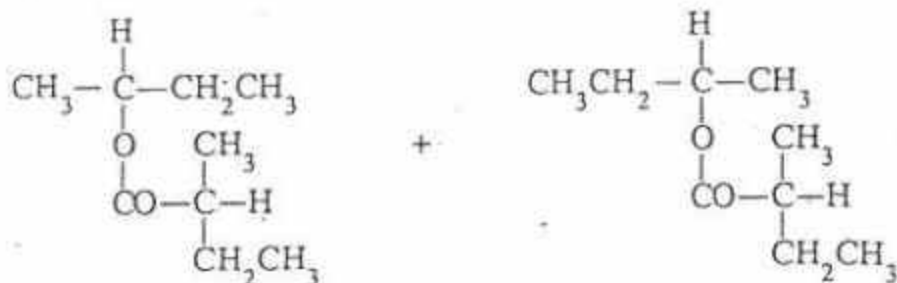


مخطط (1 - 3)

وتختلف التفاعلات التي تتم داخل الخلية الحية عن مثيلاتها التي تجري في المعامل الكيميائية في الإنتقائية الفراغية . ويقصد بالإنتقائية الفراغية ظاهرة تكوين ناتج ذي تشكيل فراغي معين بالرغم من إحتتمالية تكوين المتشكلات الأخرى ، فمثلاً إختزال حامض بايروفيك داخل الخلية بواسطة المركب البيولوجي NADH (وهو اختصار للاسم نيكوتيناميد أدينين نيوكليوتيد) في وجود إنزيم معين يعطي فقط حامض (+)-لاكتيك مخطط (1 - 3) ، وللتعرف على المتعارفات الناتجة من التفاعلات المعملية يجب فصلها من بعضها من مخاليطها الراسيمية .

ويعتمد فصل متعارفي مركب كيرالي من خليطهما الراسيمي على تحويلهما إلى زوج من الدياستريومرات ، وذلك عن طريق تفاعل الخليط الراسيمي مع متعاريء نقي لمركب آخر . والدياستريومران عبارة عن مركبين نشطين ضوئياً كل منهما يحتوي على ذرتي كربون كيراليتين بحيث أن التشكيل الفراغي حول إحدى هاتين الذرتين متشابه في المركبين أما التشكيل الفراغي حول الذرة الثانية في أحد الدياستريومرين فيميني وفي الآخر يساري . ويتضح ذلك عند فحص التشكيل الفراغي حول المراكز الكيرالية في زوج الإسترات الناتجة من تفاعل (+) -2- ميثايل بيوتانويل كلوريد مع الخليط الراسيمي للالكحول 2- بيوتانول مخطط (2 - 3) .





(-) - 2- بيوتاهيل - (+) - 2- ميثايل بيوتانوات (+) - 2- بيوتاهيل - (+) - 2- ميثايل بيوتانوات

مخطط (3 - 2)

وأبسط التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين دياستريومرات من المخاليط الراسيمية تفاعل الأحماض مع القواعد لتكوين أملاح . ولغرض فصل المتماثلات تفاعل الخليط الراسيمي للحامض تحت الدراسة مع متعاريء نقي لقاعدة كيرالية حيث ينتج زوج من أملاح دياستريومرية . والعكس في حالة فصل متماثلات القواعد من مخاليطها الراسيمية مخطط (3 - 3) .

(±) حامض + (+) - أمين



ملح (+) - حامض - (+) - أمين + ملح (-) - حامض - (+) - أمين

تبلور | تجزئي



ملح (-) - حامض - (+) - أمين

ملح (+) - حامض - (+) - أمين

↓ HCl

↓ HCl

(-) - حامض

(+) - حامض

مخطط (3 - 3) فصل متماثلات حامض كيرالي

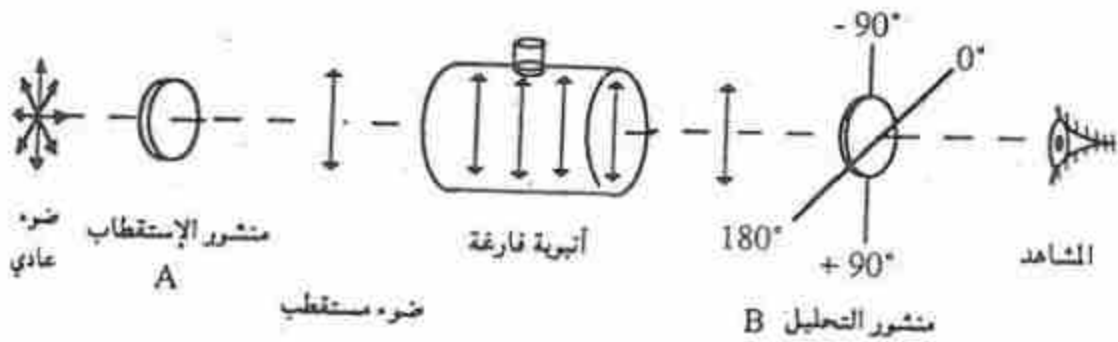
والدياستريومران لأي مركب يختلفان عن المتماثلين في أن لكل منهما نشاطه الضوئي الخاص به وكذلك يختلفان في صفاتهما الفيزيائية (نقطة الغليان ، نقطة الإنصهار ، الذائبية ... الخ) ، وكذلك صفاتهما الكيميائية .

لذلك يسهل فصل الدياستريومران عن بعضهما بواسطة طرق الفصل العادية كالتبلور التجزيئي أو التقطير التجزيئي (إذا كانا سائلين) أو بتقسيم الكروماتوجرافيا المناسبة. فمثلاً زوج الأملاح الدياستريومرية الذي ينتج من تفاعل حامض راسيمي مع متعاريء أحد القواعد الكيرالية يمكن فصلهما بتقنية التبلور التجزيئي. وبعد الفصل يعالج الملح بحامض هيدروكلوريك مخطط (3-3) فيترسب متعاريء الحامض المقابل ويتكون ملح الهيدروكلوريد لمتعاريء الأمين المستخدم.

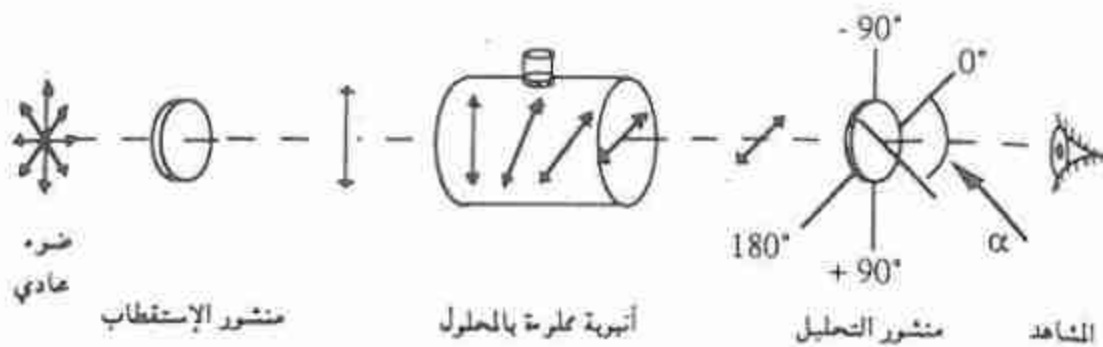
هناك طريقة أخرى بيولوجية لفصل مكونات الخليط الراسيمية وذلك عن طريق معالجة الخليط الراسيمي بإنزيم معين مباشرة أو بكاثن حي دقيق يفرز هذا الإنزيم، حيث يتفاعل الإنزيم مع أحد المتعاريئين في الخليط مما يؤدي إلى إستهلاكه تاركاً المتعاريء الآخر في حالة نقية. فمثلاً وجد باستير (Pasteur) أن بكتيريا العفن الأخضر بنسليوم جلوكوم (*Penicillium glaucum*) التي تنمو على الجبن والفاكهة إذا خزنت لفترة طويلة يستهلك المتعاريء اليميني لحامض طرطريك ويرجع ذلك إلى الإنتقائية الفراغية للإنزيمات في تفاعلاتها.

(9) قياس النشاط الضوئي للمتعارنات

لتعيين زاوية التدوير لشعاع الضوء المستقطب بواسطة متعاريء ما يستخدم جهاز يسمى بولاريميتر. ويتكون هذا الجهاز كما هو موضح في الشكل (3-28) من مصدر للضوء عادة يكون لمبة صوديوم لتعطي ضوء أحادي اللون أي ذو طول موجة واحدة (589.5 nm) ويأتي مصدر الضوء منشور زجاجي يسمى منشور الإستقطاب وعند مرور الضوء خلال هذا المنشور تخرج منه الموجات وهي تتذبذب في مستوي واحد وأمام هذا المنشور أنبوبة زجاجية شفافة ذات طول معين (ديسيمتر أو 2 ديسيمتر) يوضع فيها محلول المتعاريء،



أجزاء البولاريميتر



شكل (3 - 28) مسار الضوء عند تشغيل البولاريمتر

تحت الدراسة وبلي ذلك منشور التحليل ويكون مثبتاً بقرص مدرج من 0° إلى 180° شكل (3 - 28).

في بداية تشغيل الجهاز والأنبوبة فارغة تكون شدة الضوء الخارج من منشور التحليل أكبر ما يمكن عندما يكون محورا منشوري الإستقطاب والتحليل متوازيين . وعند تدوير منشور التحليل يمينا (مع عقارب الساعة) أو يساراً (ضد عقارب الساعة) تقل شدة الضوء حتي تصل إلي الصفر ويبدو مجال الرؤية معتماً تماماً عندما يكون محورا المنشورين متعامدين ويعتبر هذا الوضع نقطة الصفر . ثم يوضع محلول المركب النشط ضوئياً في أنبوبة البولاريمتر عندئذ ينحرف شعاع الضوء المستقطب يمينا أو يساراً بزاوية معينة وبالتالي يسمح منشور التحليل بمرور قدر منه ويبدو مجال الرؤية مضيئاً بعض الشيء . عندئذ يدار منشور التحليل يمينا أو يساراً بزاوية معينة حتي يصبح مجال الرؤية معتماً مرة أخرى وتعتبر زاوية الدوران هذه مساوية لزاوية تدوير شعاع الضوء المستقطب بالمتعماري. تحت الدراسة ويرمز لها بالرمز θ شكل (3 - 28) . وبهذه الطريقة يمكن الكشف عن النشاط الضوئي لمركب مجهول وكذلك تعيين زاوية التدوير . وتجدر الإشارة هنا إلي أن زاوية التدوير لمتعماري ما تتوقف قيمتها علي بعض العوامل يجب أن تراعى عند تعيينها وهذه العوامل هي :

- 1- طبيعة المتعماري .
- 2- طول أنبوبة البولاريمتر .
- 3- درجة الحرارة التي يتم عندها القياس .
- 4- طول موجة شعاع الضوء المستقطب .
- 5- المذيب .

لذلك لمقارنة النشاط الضوئي للمتمارنات يُفضل تعيين التدوير النوعي (θ) من زاوية التدوير التي نسجلها بالبولاريميتر بالمعادلة التالية :

$$\alpha = \frac{\text{زاوية التدوير}}{\text{طول أنبوبة البولاريميتر (سم) \times \text{تركيز المركب الكيرالي (جم/سم}^3)} = \frac{\theta}{CL}$$

ويوضح المذيب المستخدم ودرجة الحرارة التي أجري عندها القياس هكذا .

$$[\alpha]_D^{\text{درجة الحرارة}} = \text{المذيب (القيعة)}$$

فمثلاً إذا كان محلول سكروز في الماء تركيزه 5 جم في 100 مليلتر يعطي تدويراً مقداره 33.5° عند استخدام بولاريميتر طول أنبوبته 1 ديسيمتر فإن التدوير النوعي للسكروز يساوي :

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{33.5}{10(5/100)} = +67^\circ \quad (\text{H}_2\text{O})$$

ويعتبر التدوير النوعي للمركب الكيرالي من الثوابت الفيزيائية مثل نقطة الإنصهار ونقطة الغليان والكثافة وغيرها التي تستخدم في التعرف على المركب والجدول (3 - 8) يوضح قيم التدوير النوعي لبعض المركبات العضوية التي قيست عند 20° م في الماء بإستعمال الشعاع الخطي للصدوديوم (579.5 nm)

جدول (3 - 8)

المركب	α	المركب	α
منثول	50^-	سكروز	66.5^+
كولسترول	21.5^-	فيتامين C	21.5^+
D - α - جلوكوز	12.2^+	نيكوتين	169^-
ليمونين	125^+		

(10) كيرالية المركبات الحلقية Chirality in Cyclic Compounds

علمنا أن المركبات الحلقية - نتيجة لعدم إمكانية الدوران حول الحلقة - تكتسب هذه المركبات التشكل الهندسي، والمتشكلات الهندسية لبعض هذه المركبات تكون نشطة ضوئياً لأنها تكون كيرالية. فمثلاً إذا فحصنا 1, 1, 2- تراي كلوروسايكلو بروبان نجد أن ذرة الكربون رقم 2 كيرالية وبالتالي يوجد له متماثلان لا يمكن أن يتطابقا كما في الشكل



مرآة

وإذا فحصنا المتشكليين سز، ترانس لجزيء 1, 2- داي برومو سايكلو بروبان نجد أن المتشكل سز-متماثل حيث يوجد له مستوي تماثل وبالتالي فهو غير نشط ضوئياً.

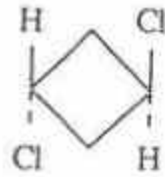


مرآة

أما المتشكل ترانس-1, 2- داي برومو سايكلو بروبان فهو نشط ضوئياً بالرغم من عدم وجود ذرة كربون كيرالية، والسبب هو أن الجزيء غير متماثل ولذلك فيوجد له متماثلان لا يتطابقان.

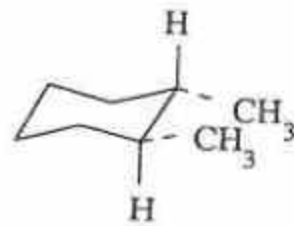
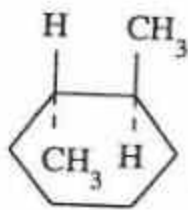


وليس معني ذلك أن كل متشكل ترانس لأي مركب حلقي يكون نشطاً ضوئياً ولكن هذه الصفة تتوقف علي عدم التماثل الجزيئي فمثلاً ترانس-1, 3-داي كلوروسايكلو بيوتان نجد أنه غير نشط ضوئياً وذلك لأنه جزيء متماثل حيث يوجد له أكثر من عنصر تماثل (مستوي، ونقطة).

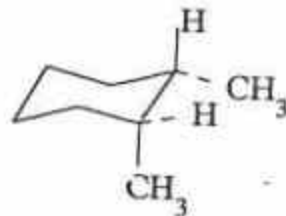
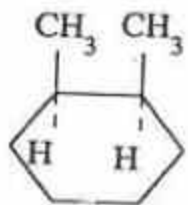


(11)

وإذا فحصنا المتشكلات الهندسية الممكنة للمتشكلات الموضعية (2,1، 1, 3، 1, 4) لمشتقات سايكلو هكسان ثنائية الإستبدال نجد أن كيرالية المشتق تتوقف علي هيئة المجموعات وكذلك التشكل الهندسي للجزيء تحت الفحص. ولتسهيل التعرف علي صنف المركب كيرالي أو غير كيرالي يفضل هنا رسم المركب في الصيغة المستوية كما في الشكل (3-29).



ترانس-1, 2-داي ميثايل سايكلو هكسان



سز-1, 2-داي ميثايل سايكلو هكسان

شكل (3-29)

فعند فحص ترانس-1, 2-داي ميثايل سايكلو هكسان نجد أنه كيرالي وبالتالي فهو نشط ضوئياً، أما المتشكل سز-1, 2-داي ميثايل سايكلو هكسان فهو متماثل وبالتالي فهو غير كيرالي ولا يكتسب أي نشاط ضوئي.

تمرين 3-7 إحصص الصيغ الفراغية لكل من المتشكلات الهندسية لكل من المركبات التالية ثم صنف كل منها كيرالي أو غير كيرالي .

- (أ) ترانس-1,3-داي كلورو سايكلو هكسان .
- (ب) سز-1,4-داي برومو سايكلو هكسان .
- (ج) سز-1,4-داي ميثيل سايكلو هكسان .
- (د) ترانس-1,3-داي برومو سايكلو هكسان .

(II) المركبات الكيرالية التي لا تحتوي علي مراكز كيرالية في الفصل السابق 3-10 رأينا أن بعض المتشكلات الهندسية في المركبات الحلقية تكتسب صفة الكيرالية بالرغم من عدم وجود ذرة كربون كيرالية وعلما أن السبب في ذلك هو أن مثل هذه المتشكلات غير متعائلة حيث لا يوجد لها عنصر من عناصر التماثل .

بالإضافة إلي ذلك أوضحت الدراسات أن هناك مركبات غير حلقية ولا تحتوي علي مراكز كيرالية وبالرغم من ذلك فهي نشطة ضوئياً ويمكن في بعض الأحيان فصل متماثلاتها من مخالبتها الراسيمية . فمثلاً 1,3-داي ميثيل ألين إذا فحصت النموذج الجزيئي له نجد أنه مركب غير متعائل ويوجد له متماثلان لا يتطابقان . والسبب هو أن المستوي الذي توجد فيه المجموعتان CH_3 , H علي ذرة الكربون رقم 1 يكون عمودياً علي المستوي الذي

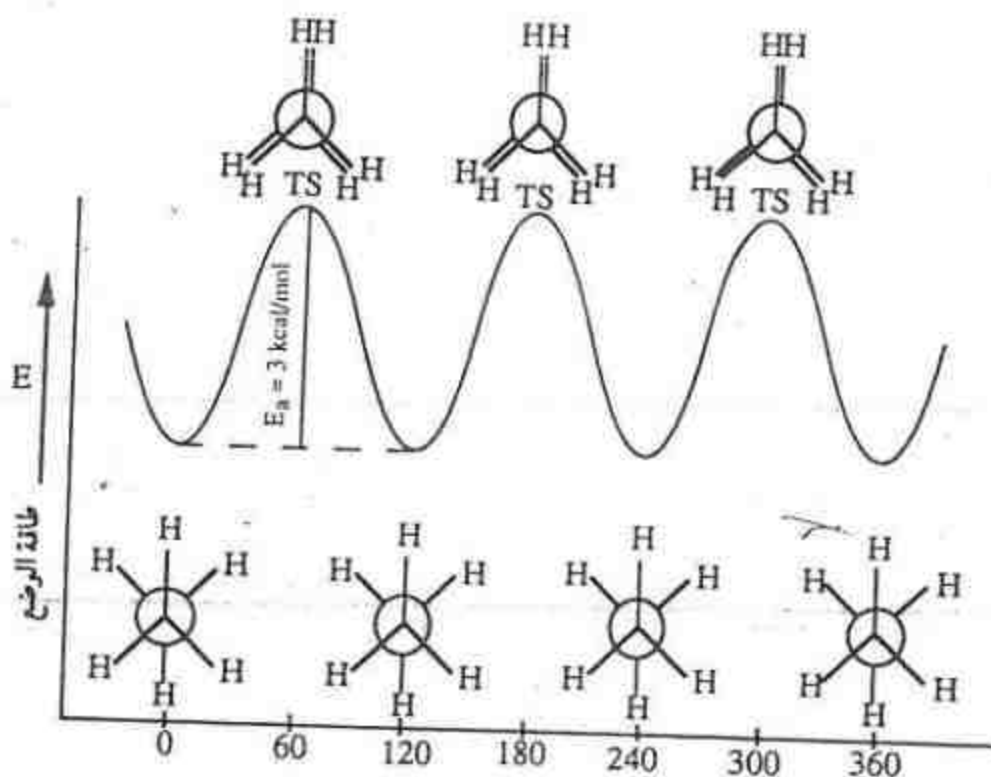


مرآة

توجد فيه المجموعتان CH_3 , H علي ذرة الكربون رقم 3 ويؤدي ذلك إلي عدم وجود عنصر تماثل وعليه يكتسب هذا المركب الخاصية الكيرالية ويكون نشطاً ضوئياً بالرغم من عدم وجود مركز كيرالي به .

من بين المركبات الأخرى التي تكتسب الخاصية الكيرالية لعدم تماثلها الجزيئي مشتقات 2,2 ، 6,6 - باي فنل رباعية الإستبدال .

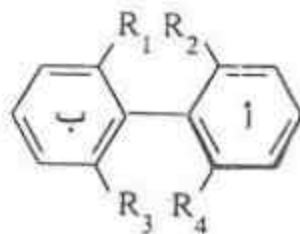
هيئة متبادلة ، أما الصيغ 6, 4, 2 فنلاحظ أن كل ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون الأمامية تقع مقابل ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون الخلفية وتعرف كل من هذه الصيغ بإسم هيئة منكسفة وعند مقارنة طاقة الهيئة المتبادلة بالهيئة المنكسفة للإيثان نجد أن طاقة الهيئة المتبادلة أقل بحوالي 3 كيلوسعر/مول عن طاقة الهيئة المنكسفة أي أن الهيئة المتبادلة أكثر إستقراراً من الهيئة المنكسفة شكل (3 - 5) . ويرجع هذا الفرق إلى التنافر بين ذرات الهيدروجين في الهيئة المنكسفة .



شكل (3 - 5) التغير في طاقة الوضع المصاحبة للدوران حول الرابطة C - C في الإيثان

ولما كان مقدار الفرق في الطاقة (3 كيلوسعر/مول) بين الهيئتين صغيراً فإن الدوران حول الرابطة C - C في الإيثان يمكن أن يحدث عند درجة حرارة الغرفة (25°) وبالتالي لا يمكن فصل هذه الهيئات عن بعضها .
والسؤال الآن من أين يكتسب جزيء الإيثان الطاقة اللازمة (3 كيلو سعر/مول) للتغلب على حاجز الدوران بين الهيئتين إذا كانت طاقة الحركة للجزيئات العضوية حوالي 0.6 كيلو سعر/مول عند درجة حرارة الغرفة ؟ والإجابة على ذلك تتضح إذا تذكرنا قانون بولتزمان للتوزيع فصحيح أن طاقة

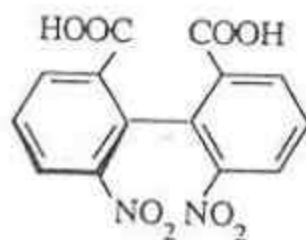
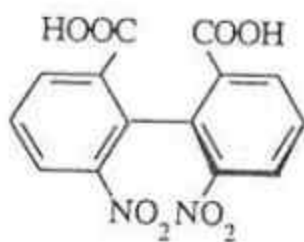
كذلك تكتسب
فصل متشكك
مركب كيرا



فلقد أوضحت الدراسات أن في مثل هذه المشتقات عندما تكون المجموعات R_1, R_2, R_3, R_4 كبيرة الحجم يكون من الصعب أن تصبح حلقتا البنزين في مستوى واحد بسبب التداخلات الفراغية بين المجموعات التي تؤدي إلى عدم الإستقرار الجزيئي، ولذلك في مثل هذه الحالات يكون مستوى الحلقة أ مثلاً عمودياً على المستوى الذي توجد فيه الحلقة ب، وهذه الهيئة تصبح كيرالية عندما تختلف المجموعات. فمثلاً حامض 6,6 - داي نيترو - 2,2 - باي فنل داي كربوكسيليك وجد أنه نشط ضوئياً ويمكن فصل متماثليه.

تمرين
(أ)
(ب)
(ج)
(د)

12)
بالإضافة
العناصر
تكون
النيترو
الأ
متماث
عملية
الثاني

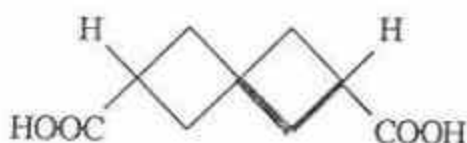


تمرين 3-8

علل لما يأتي:

- (أ) كلورو ألين مركب غير نشط ضوئياً بينما 1,3- داي كلورو ألين نشط ضوئياً.
- (ب) 2,2,6,6 - تترا إيثايل باي فنل غير نشط ضوئياً بينما 2,2 - داي إيثايل 6,6 - داي كلورو باي فنل نشط ضوئياً.
- (ج) 1,3- داي كلورو سايكلو هكسان غير نشط بينما ترانس-1,3- داي كلورو سايكلو هكسان نشط ضوئياً.

كذلك تكتسب بعض مشتقات إسبيرو ألكانات صفة الكيرالية وبالتالي يمكن فصل متشكلاتها الضوئية . فمثلاً حامض إسبيرو [3.3]-2, 6- هبتان داويك مركب كيرالي وتم فصل المتشكلان الضوئيان له .

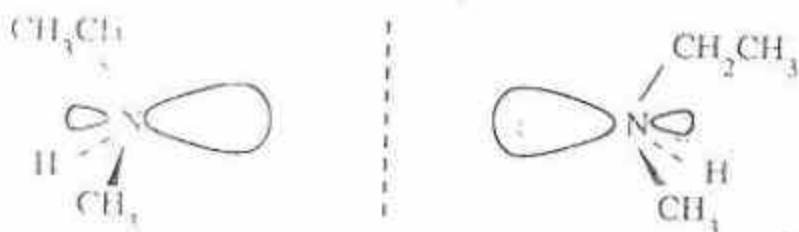


تعريف 3-9 أي المركبات التالية كيرالي وأيها غير كيرالي .

- (أ) 6, 2- داي ميثايل -إسبيرو [3.3] هبتان .
- (ب) 2, 2- داي ميثايل -إسبيرو [3.3] هبتان .
- (ج) 3, 1- داي كلورو -إسبيرو [3.3] هبتان .
- (د) 5, 1- داي كلورو -إسبيرو [3.3] هبتان .

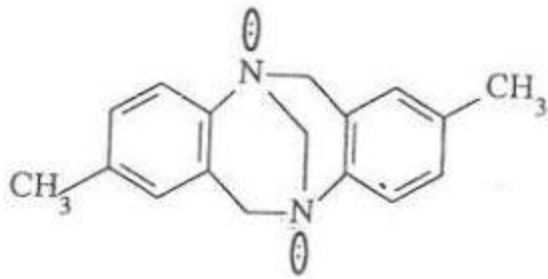
(12) المراكز الكيرالية غير الكربونية

بالإضافة إلى ذرات الكربون الكيرالية أوضحت الدراسات أن هناك بعض العناصر الأخرى يودي وجودها إلى كيرالية المركبات العضوية بشرط أن تكون ذرات هذه العناصر متصلة بمجموعات مختلفة . ومن هذه العناصر النيتروجين والفوسفور والكبريت والسيليكون .
الأمينات الثالثية التي تحتوي على مجموعات مختلفة تبدو وكأنها غير متماثلة وبالتالي يوجد لكل منها متماثلان يمكن فصلهما إلا أن ذلك لم يتحقق عملياً ويرجع السبب إلى التردد السريع الذي يحدث حوالي مليون مرة في الثانية بين المتماثلين حيث يتحول أحد المتماثلين للآخر .

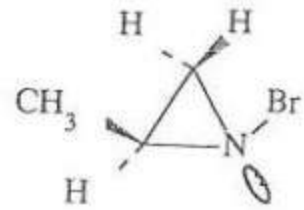


مرآة

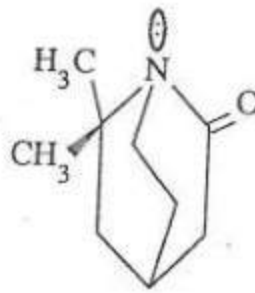
وإذا منع هذا التردد - كما هو الحال في حالة الأمينات الحلقية مثل الأمينات
الموضحة في الشكل (30 - 3) - فإنه يمكن فصل المتعارفات المقابلة .



قاعدة تروجر



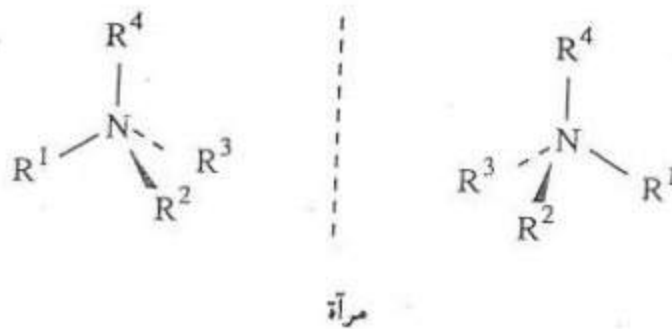
2-ميثيل -N- برومو أزيدين



6, 6- داي ميثايل -2- كيت- كليدون

شكل (30 - 3)

كذلك تكتسب أملاح الامونيوم الرباعية التي تحتوي علي أربعة مجموعات
مختلفة صفة الكيرالية ويمكن فصل متعارفاتهما المقابلة .



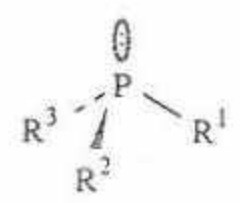
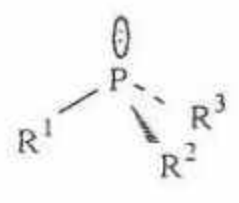
وتكتسب كل
الكيرالية عند
الفوسفين الأ
سريع كما ه
وبينما الجم
المجموعات فم

تشكيل

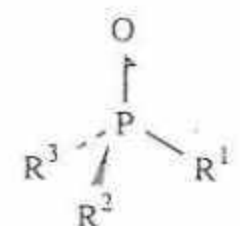
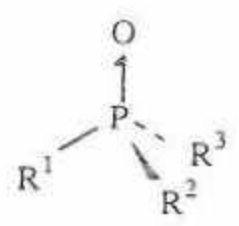
تشكيل هرم

ومركبا
الجموعا
لكل مني

وتكتسب كل من مركبات الفوسفين R_3P والفوسفين أكسيد R_3PO صفة الكيرالية عندما تختلف المجموعات المتصلة بذرة الفوسفور وتشبه مركبات الفوسفين الأمينات الثالثية إلا أن تشكيلها لا يتغير حيث لا يحدث له إنقلاب سريع كما هو الحال في الأمينات الثالثية ولذلك يمكن فصل متماثلاتها . وبينما المجموعات في مشتقات الفوسفين تأخذ إتجاه هرمي في الفراغ نجد المجموعات في حالة مشتقات الفوسفين أكسيد تأخذ تشكيل هرمي رباعي .

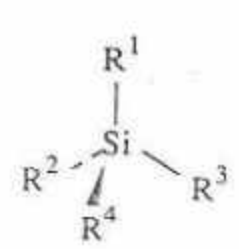
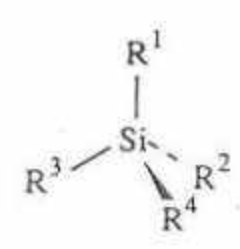


تشكيل هرمي



تشكيل هرمي رباعي

ومركبات السيليكون ذات الصيغة العامة $SiR^1R^2R^3R^4$ التي تكون فيها المجموعات R^1, R^2, R^3, R^4 مختلفة تكتسب أيضاً صفة الكيرالية ويوجد لكل منها متماثلان يمكن فصلهما .



مراة

الترخيص
النسخة الاصلية

(13) تفاعلات المركبات الكيرالية

(1) التفاعلات التي تحدث علي المركز الكيرالي .

كما سيتضح لنا في الباب السادس أن التفاعل الكيمعاني هو عملية يتم خلالها كسر رابطة أو أكثر في المتفاعل وتكوين رابطة جديدة أو أكثر في الناتج فمثلاً التفاعل التالي :



يشتمل علي كسر الرابطة I - C في جزيء ميثايل أيوديد المتفاعل وتكوين رابطة HO - C جديدة في الناتج وهو ميثايل الكحول وعندما يحدث التفاعل علي المركز الكيرالي في جزيء كيرالي يهمننا في هذا المقام أن نعرف ما هي النتيجة الفراغية بالنسبة للتشكيل حول هذا المركز . وعموماً أوضحت الدراسات أن هناك ثلاث حالات هي :

1- يحدث التفاعل مع الإبقاء علي التشكيل الفراغي أي أن الناتج الكيرالي يكون له نفس التشكيل الفراغي مثل المتفاعل .

2- يحدث التفاعل بحيث يشمل إنقلاب التشكيل الفراغي أي أن الناتج الكيرالي يكون تشكيله صورة مرآة للتشكيل الفراغي في المتفاعل .

3- يحدث التفاعل ويؤدي إلي تكوين خليط راسيمي من الناتج الكيرالي . والذي يُحدد المسار الفراغي للمتفاعل هو ميكانيكيته ، وسوف نستعرض هنا مثلاً لكل حالة دون الدخول في تفاصيل ميكانيكيته حيث أن هذه التفاصيل ستناقش في باب التفاعلات الكيميائية .

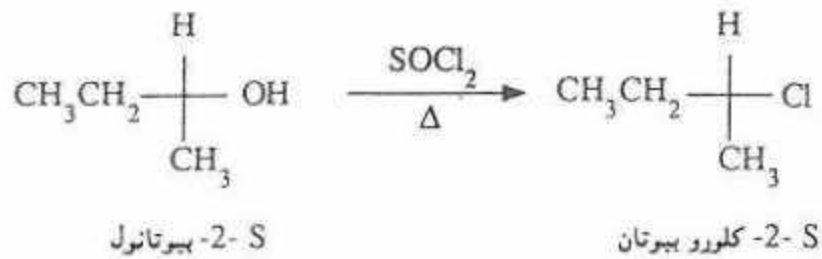
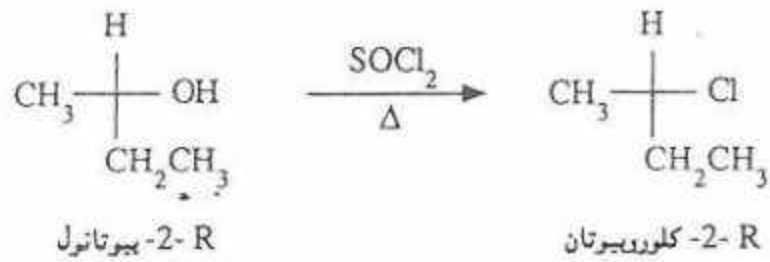
تفاعلات تشمل الإبقاء علي التشكيل الفراغي

Reactions Involving Retention of Configuration

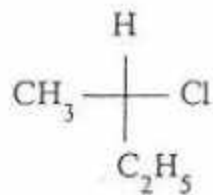
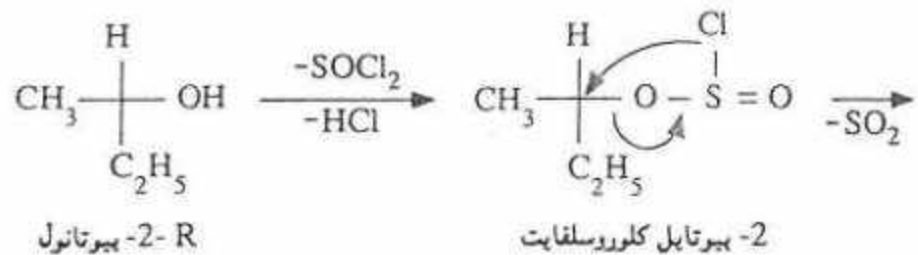
من أمثلة هذه التفاعلات تفاعل الألكحولات مع ثيونايل كلوريد وذلك لتحضير الكايل كلوريدات المقابلة .



ولقد أوضحت الدراسات أنه عند استخدام الكحول كيرالي فإن الألكايل كلوريد الناتج يكون له نفس التشكيل الفراغي للكحول المتفاعل



يتضح من ذلك أن الرابطة C-Cl تتكون في نفس الإتجاه الفراغي الذي توجد فيه الرابطة C-OH في الألكحول وهذا لا يحدث إلا إذا هاجمت مجموعة الكلورو ذرة الكربون الكيرالية من نفس الإتجاه التي تخرج منه مجموعة HO- والميكانيكية التي تفسر ذلك موضحة في المخطط (3-4).



2-R- كلوروبيوتان

مخطط (3-4) المسار الفراغي لتفاعل (S_Ni)

تمرين (3 - 10)

إكتب ميكانيزمة تفاعل ثيونايل كلوريد مع ترانس-4-بيوتايل ساينول
هكسانول وبين التشكيل الفراغي للنتائج . وعلل إجابتك .

تفاعلات تشمل إنقلاب التشكيل الفراغي

Reactions Involving Inversion of Configuration

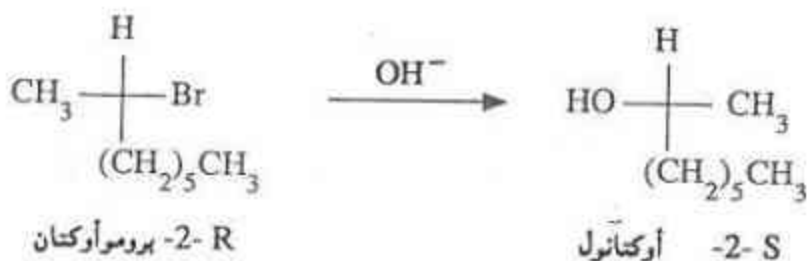
من أمثلة هذه التفاعلات تفاعل الإستبدال النيوكليوفيلي ثنائي الجزيئين
والذي يرمز له بالرمز (S_N2) . والذي توضحه المعادلة :



حيث R-X عبارة عن الكايل هاليد ، Nu⁻ عبارة عن نيوكليوفيل ومن

أمثله HO⁻ ، NC⁻ ، I⁻ ، N₃⁻ ... الخ . ولقد دلت الدراسات أنه إذا أجري هذا

التفاعل باستخدام هاليد الكايل كيرالي فإن ناتج الإستبدال يكون له تشكيلا
فراغيا عكس التشكيل الفراغي لهاليد الكايل المتفاعل كما في المثال التالي

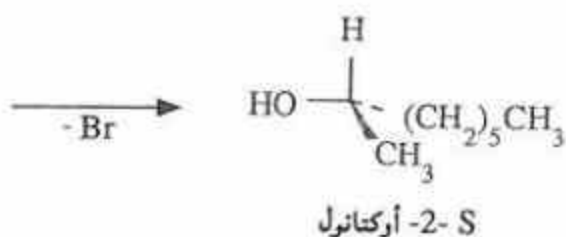


تدل هذه النتيجة الفراغية علي أن الرابطة HO-C تكونت في إتجاه مضاد
للإتجاه الذي كانت فيه الرابطة Br-C التي إنكسرت ويحدث هذا عندما يهاجم
النيوكليوفيل HO⁻ ذرة الكربون الكيرالية (وهي مركز التفاعل) من الخلف
أي من الجانب المقابل للجانب الذي توجد فيه مجموعة البرومين والمخطط
(3-5) يوضح هذه الميكانيزمة .



2- برومو أوكتان

الحالة الإنتقالية للتفاعل



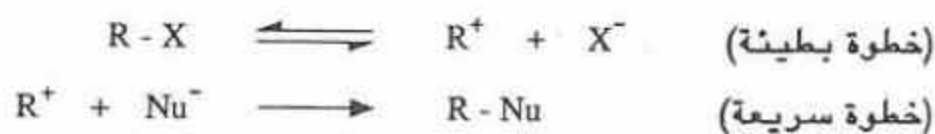
2- أركتانول S

مخطط (3 - 5) المسار الفراغي لتفاعل (SN2)

تفاعلات تشمل تكوين خليط راسيمي

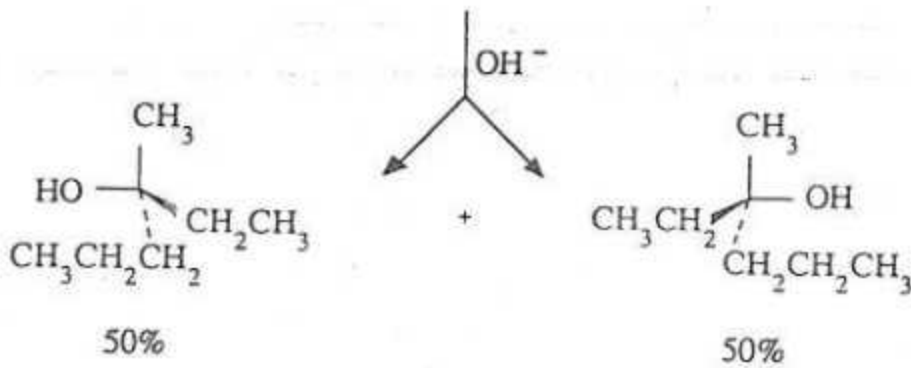
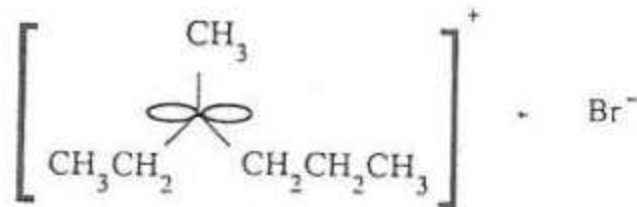
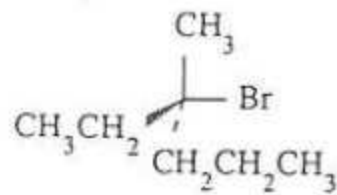
Reactions That Leads to Racemization

من أمثلة هذه التفاعلات تفاعل الإستبدال النيوكليوفيلي أحادي الجزيئية والذي يُشار إليه بالرمز (SN1) والذي توضحه المعادلة العامة التالية :



ويشمل هذا النوع من تفاعلات الإستبدال تكوين وسيط عبارة عن أيون كربينيوم والمركز لهذا الوسيط يكون مهجنا تهجين sp^2 أي أن الكاتيون يكون مسطح أي أن له مستوي تعادل . وعندما يهاجمه النيوكليوفيل Nu^- في الخطوة الثانية يكون هناك احتمالين للهجوم إما من الأمام أو من الخلف والإحتمالان متساويان ويؤديان إلي زوج من المتماثلات بنفس النسبة ولذلك

يكون الناتج عبارة عن خليط راسيمي . والمخطط (3 - 6) يوضح الميكانيكية والمسار الفراغي لهذا النوع من التفاعلات .



مخطط (3 - 6)

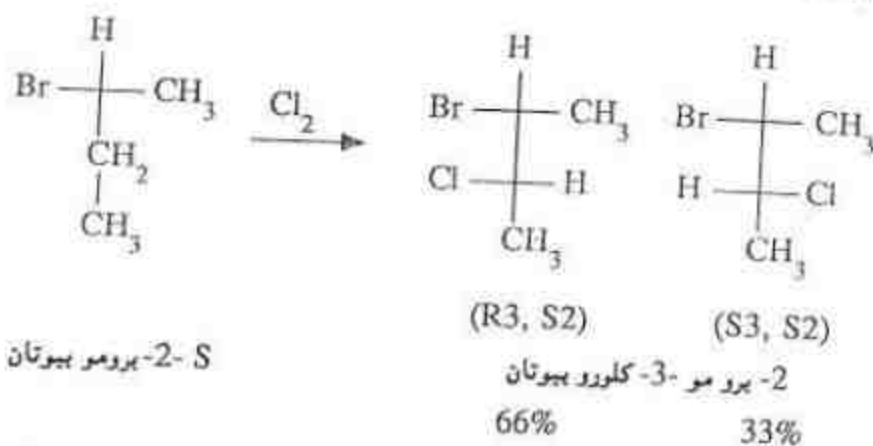
تمرين (3 - 11)

عند إضافة صوديوم بروميد إلي 3-برومو-3-ميثايل هكسان في خليط ماء وأسيتون يلاحظ أن النشاط الضوئي للمتفاعل يقل مع الوقت وإذا ترك الخليط لفترة طويلة يُصبح المحلول راسيمياً . كيف تفسر ذلك ؟

التفاعلات التي تحدث بعيداً عن المركز الكيرالي
تقسم هذه التفاعلات إلى نوعين هما :

- 1- تفاعلات تشمل ميلاد مركز كيرالي جديد في المتفاعل الكيرالي .
- 2- تفاعلات لا تشمل ميلاد مركز كيرالي جديد .

والنوع الأول من التفاعلات يؤدي عادة إلى زوج من الدياستريومرات لأن الناتج يحتوي على مركزين كيراليين ، ولقد أوضحت الدراسات أنه في مثل هذه الحالات يتكون أحد الدياستريومرين بنسبة أكبر من الثاني ويوصف التفاعل عندئذ بأنه ذو إنتقائية فراغية . ومن أمثلة هذه التفاعلات كلورنة 2-S بروموبوتان .



وتتوقف الإنتقائية على عدة عوامل منها المادة المتفاعلة ، الكاشف ، ظروف التفاعل . فمثلاً تفاعلات الإنزيمات مع المركبات العضوية داخل الخلية الحية أوضحت الدراسات أنها ذات إنتقائية عالية جداً ويرجع السبب في ذلك إلى أن الإنزيمات فيها مركبات كيرالية وكذلك فهي تتفاعل مع المركبات غير الكيرالية لتنتج مواد كيرالية يتناسب تشكيلها الفراغي مع التشكيل الفراغي للإنزيمات .

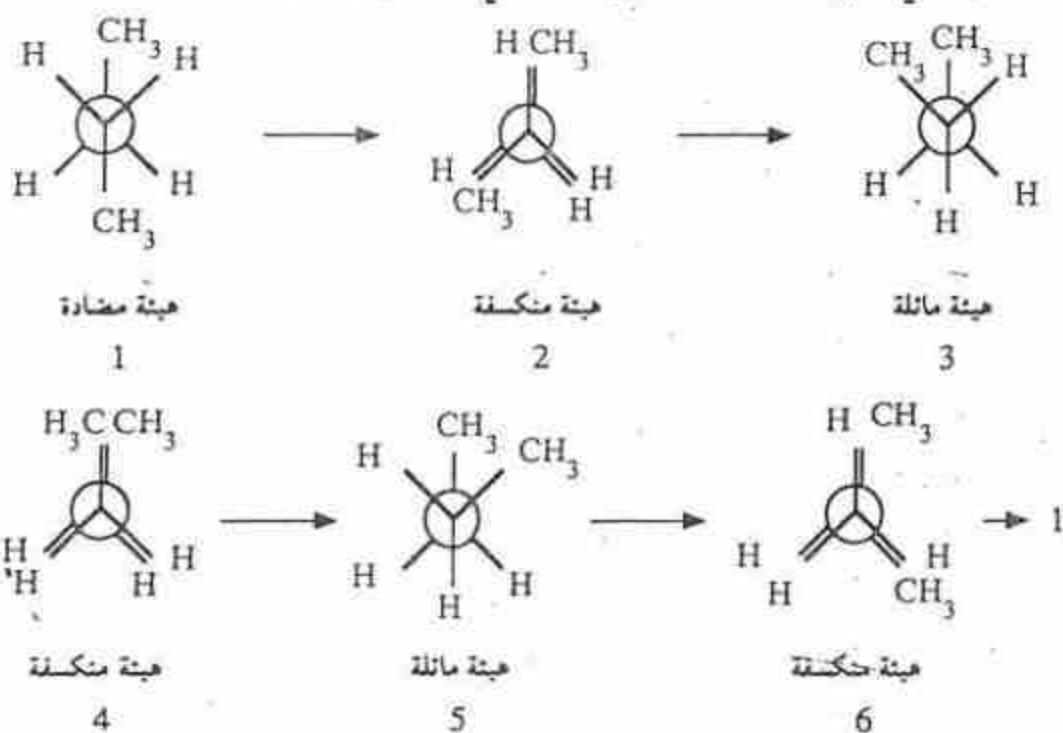
من هذا نستنتج أن عدم التماثل الجزيئي للمتفاعلات يؤدي عادة إلى ظاهرة الإنتقائية الفراغية .

أما النوع الثاني من التفاعلات التي لا تشمل ميلاد مركز كيرالي جديد في متفاعل كيرالي فمن الطبيعي أنها تتم بدون تغيير في التشكيل الفراغي للمتفاعل أو بمعنى آخر أنها تشمل الإبقاء على التشكيل ، ومن أمثلة هذه التفاعلات تفاعل مَتماريي 2- ميثايل 1- بيوتانول مع بنزوايل كلوريد .

الحركة 0.6 كيلوسعر/مول للإيثان عند 25° ولكن عندما يكون لدينا عدد كبير جداً من جزيئات الإيثان (وهذا هو الواقع) فإن طاقة الجزيئات كلها ليست متساوية ولكن نتيجة للتصادمات بين الجزيئات يكون هناك بعض الجزيئات لها طاقة حركة عالية قد تصل إلى 25 كيلوسعر/مول والبعض الآخر تكون طاقته أقل من ذلك ويؤدي اصطدام جزيء ذو طاقة عالية بآخر ذو طاقة حركة قليلة إلى انتقال الطاقة بينهما والطاقة المكتسبة في بعض الحالات تكون أكبر من 3 كيلوسعر/مول وعليه يمكن للجزيء الذي إكتسب تلك الطاقة أن يجتاز حاجز الدوران في الهيئة المنكسفة وبالتالي يحدث الدوران ، ولا نستطيع بسبب ذلك فصل الهيئات عن بعضها .

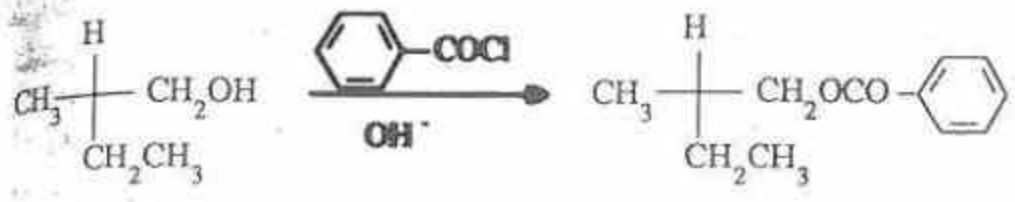
بناء على ما تقدم يمكن أن نستنتج أنه كلما زاد فرق الطاقة بين هيئتين لجزيء ما فإن امكانية الدوران حول الروابط الأحادية ستقل وبالتالي يقضي الجزيء معظم الوقت في هيئة واحدة .

وعموماً يزداد فرق الطاقة بين الهيئات كلما زاد حجم المجموعات التي يحدث بينها تداخل فراغي في الهيئات المنكسفة : فمثلاً إذا فحصنا النموذج الجزيئي للبيوتان وركزنا إنتباهنا على الهيئات التي تنشأ نتيجة الدوران حول الرابطة بين ذرتي الكربون 2 ، 3 بزاوية 60° في كل مرة فإننا سنحصل على الهيئات الستة الموضحة في الشكل (3-6) .



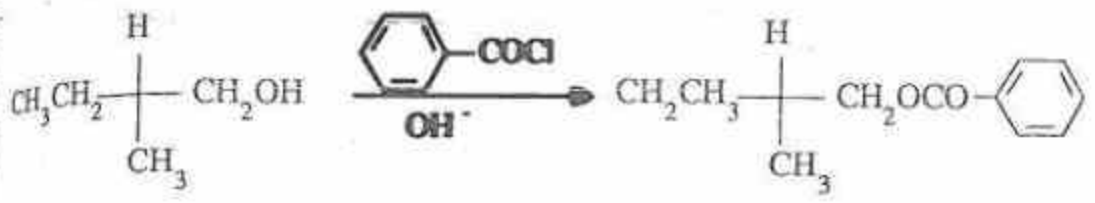
شكل (3-6) هيئات البيوتان

يمكن ان يعطى ما يساوي من وبالتالي نلاحظ ان طريقه عيكا الوسيط متا النسبة وهذا كما في المنا



R - 2- ميعال -1- سوتانول

R - 2- ميعال -1- سوتانول بنزوات



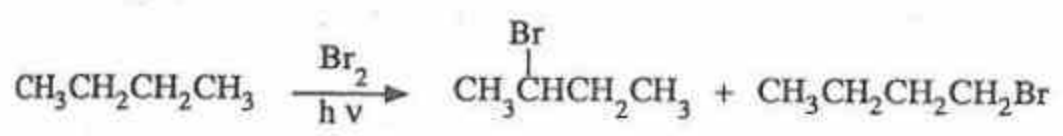
S - 2- ميعال -1- سوتانول

S - 1- سوتانول -2- ميعال بنزوات

يتضح من ذلك ان التشكيل الفرازي للمتفاعل لا يتاثر طالما ان التفاعل يشمل كسر روابط متصله بالمركز الكيرالي فيه .

(3) تفاعلات المركبات غير الكيرالية والتي تشمل ميلاد مركز كيرالي

من امثله هذه التفاعلات تفاعل البرومين مع بيوتان كما في المعادله :

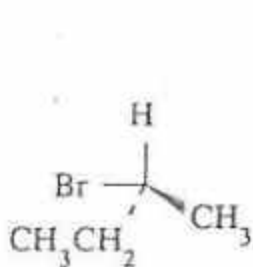
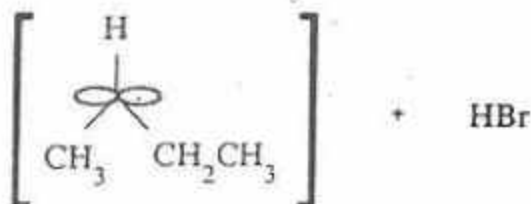
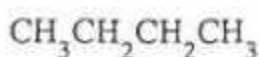
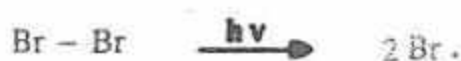


نلاحظ من هذه المعادله ان التفاعل يؤدي الي تكوين خليط من 1- برومو بيوتان وهذا المركب غير كيرالي ، والناتج الثاني هو 2- برومو بيوتان وهذا يحتوي علي مركز كيرالي وهو ذرة الكربون (2) ولذلك فهو كيرالي . وهذان الناتجان عبارة عن متشكلان موضعيان يمكن فصلهما بسهولة نتيجة لإختلاف صفاتهما الفيزيائية .

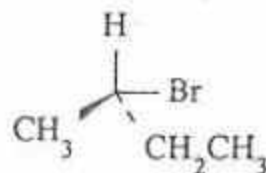
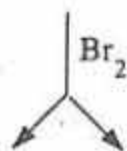
وعند فحص الناتج 2- برومو بيوتان وجد انه غير نشط ضوئيا بالرغم من وجود مركز كيرالي ، مما يدل علي انه خليط راسيمي من المتعارين R ، S - 2- برومو بيوتان .

ولقد دلت الدراسات علي ان تفاعلات المركبات غير الكيرالية مع كواشف غير كيرالية أيضا تؤدي دائما الي مخاليط راسيمية . ويرجع السبب الي انه في مثل هذه الحالات يتم التفاعل عن طريق وسيط عادة ما يكون متعادلا

يمكن أن يحل الكاشف زوج من المتحارفات ولما كان معدل تكوين متحاريه
 ما يساوي معدل تكوين المتحاريه المضاد له فإنهما يتكونان بنفس النسبة
 وبالتالي نحصل على خليط راسيمي .
 فمثلاً في تفاعل البرومين مع بيوتان يتم كما سيتضح لنا فيما بعد من
 طريقة ميكانيكية الهذور الصرة والتي تحصل تكوين جذر 2- بيوتابل وهذا
 الوسيط متماثل يمكن أن يهاجمه جزيء البرومين من جانبيين متقابلين بنفس
 النسبة وهذا يؤدي إلى تكوين خليط راسيمي من متحاريه 2- برومو بيوتان
 كما في المخطط (7-3) .



2-S - برومو بيوتان
(50%)

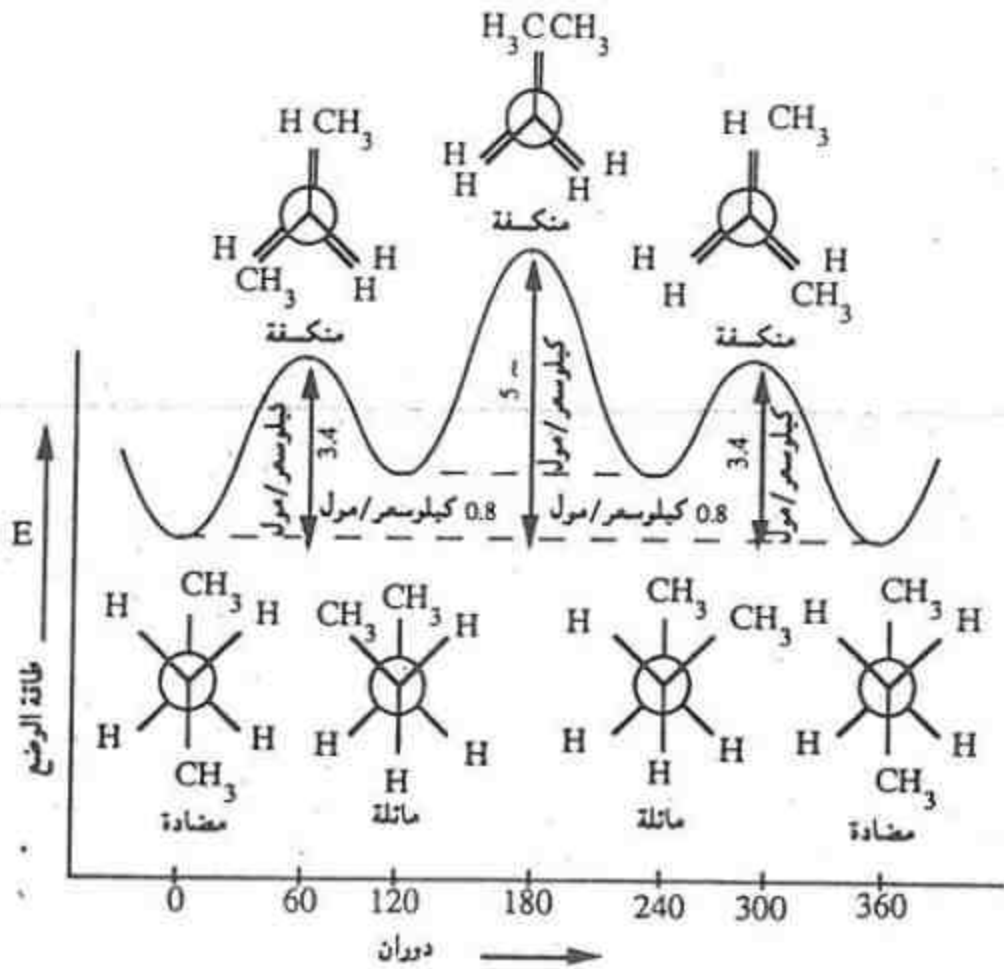


2-R - برومو بيوتان
(50%)

مخطط (7-3)

ميكانيكية برومنة البيوتان التي تؤدي إلى خليط راسيمي من 2- برومو بيوتان

في هذا الشكل يمكن التمييز بين ثلاثة هيئات : فالهيئات المتبادلة 1 ، 3 ، 5 عند مقارنتها سنجد أن الهيئة 1 تتخذ فيها مجموعتي الميثايل إتجاهين متضادين ولذلك فهي تسمى هيئة مضادة ، أما الهيئتين 3 ، 5 فهما متكافئتان والهيئة 5 تعتبر صورة مرآة للهيئة 3 وتسمى كل منهما هيئة مائلة حيث تقع مجموعتا الميثايل علي أحد الجانبين للجزيء . أما الهيئات 2 ، 4 ، 6 فكلها هيئات منكسفة . وتختلف هذه الهيئات الست في طاقة الوضع والشكل (3 - 7) يوضح فروق الطاقة بينها . ويتضح من هذا الشكل أن طاقة الهيئة المضادة > طاقة الهيئة المائلة (3 أو 5) > طاقة الهيئة المنكسفة (2 أو 6) > طاقة الهيئة المنكسفة 4 .

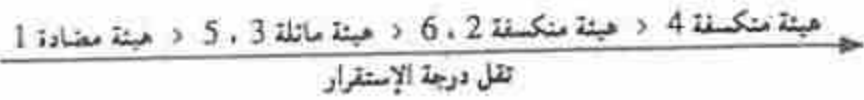


شكل (3 - 7) طاقات الوضع النسبية لهيئات البيوتان الناتجة نتيجة الدوران حول الرابطة C - (2) C - (3)

يتضح
بمقدار
بعد أن
الهيئة
الهيئتين
بالإضافة
وعلي ذلك

وعليه
الجزيء
أن يتغلب
والآن
سعر/مول
نجد أنها
أقل منه
يقبل حدود
تحديد
فمثلاً
يمكن أن
تداخل
المضادة

يتضح من هذا الشكل أن الهيئة 1 أكثر إستقراراً من الهيئة المائلة 3 أو 5 بمقدار 0.8 كيلوسعر/مول وعند مقارنة طاقات الهيئات المنكسفة 2 ، 4 ، 6 نجد أن الهيئة 4 أقل إستقراراً من الهيئتين 2 ، 6 ويرجع السبب إلى أن الهيئة 4 تعاني من تداخل فراغي بين مجموعتي ميثايل بينما كل من الهيئتين 2 ، 6 تعاني من تداخل فراغي بين مجموعة ميثايل وذرة هيدروجين ، بالإضافة إلى ذلك نجد أن طاقة أي هيئة مائلة أقل من طاقة أي هيئة منكسفة وعلي ذلك يمكن ترتيب هذه الهيئات حسب درجة إستقرارها كالآتي :



وعليه لتحويل الهيئة المضادة 1 إلى الهيئة المائلة 3 أو 5 يجب أن يكتسب الجزيء 2.6 كيلوسعر/مول ولتحويل الهيئة المائلة 3 إلى الهيئة المائلة 5 يجب أن يتغلب الجزيء علي حاجز طاقة الدوران ومقداره 4.2 كيلوسعر/مول .
والآن إذا قارنا الطاقة اللازمة لإحداث الدوران في البيوتان (2.6 - 4.2 كيلو سعر/مول) بالطاقة اللازمة لإحداث الدوران في الإيثان (3.0 كيلوسعر/مول) نجد أنها أكبر وبالتالي فإن الدوران حول الرابطة $C_2 - C_3$ في البيوتان يكون أقل منه في الإيثان . وعليه يمكن الإستنتاج أن الدوران حول الروابط الأحادية يقل حدوثه كلما زاد حجم المجموعات المتصلة بتلك الرابطة وبالتالي يمكن تحديد الهيئة الأكثر احتمالاً التي يمكن أن يوجد فيها الجزيء .
فمثلاً إذا فحصنا 2 ، 2 ، 4- تراي ميثايل بنتان نجد أن أفضل هيئة التي يمكن أن يوجد عليها هي الهيئة (أ) وليس (ب) حيث أن الأولي (أ) تعاني من تداخل فراغي واحد بين مجموعة الميثايل ومجموعة - بيوتايل أما الهيئة المضادة الثانية (ب) فتعاني من زوج من هذه التداخلات الفراغية .

