

جامعة الشهيد العربي بن مهيدي . أم البواقي

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة

السنة الثالثة ليسانس كيمياء صيدلانية

مقياس الكيمياء المعمقة 2

مدرس المقياس الأستاذ بن سالم اسماعيل

السنة الدراسية 2020/2019

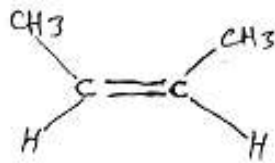
هذا الفصل الثاني يتناول دراسة مفصلة عن التماكب الفراغي بأنواعه

stéréoisomérie

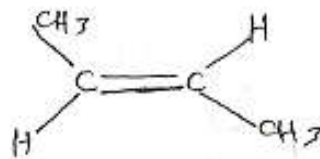
II- التماكب الفراغي: يقال عن جزيئين أنهما تماكبان فراغيان إذا الترتيب الفراغي للبدائل حول ذرة الكربون الحاملة لهذه البدائل مختلف أي أن صورتها (هيئتها) مختلفة. التماكبان الفراغيان لا ينطقان على بعضهما البعض مهما كانت هيئتهما مثل اليد اليمنى واليسرى. يمكن فصل التماكبان الفراغيان فيما بينها ولكن تحويل أحدهما إلى الآخر لا يتم إلا بتقطع الرابطة.

هناك نوعان من التماكب الفراغي: التماكب الهندسي (isomérisie géométrique)

لأن احتواء الجزيئ على رابطة مزدوجة أو أكثر $C=C$ يظهر نوع من التماكب يسمى تماكب cis-trans.



cis-2-Butène

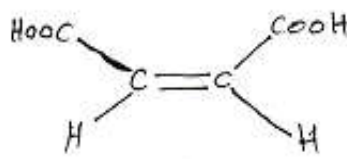


Trans-2-Butène

هذان المركبان يعتبران تماكبان هندسيان حيث أن مجموعتي الميثيل توجدان في نفس الجهة بالنسبة للرابطة الثنائية في حالة التماكب cis أما في التماكب trans فكل مجموعتي الميثيل فتوجدان في جهتين متعاكستين بالنسبة للرابطة الثنائية.

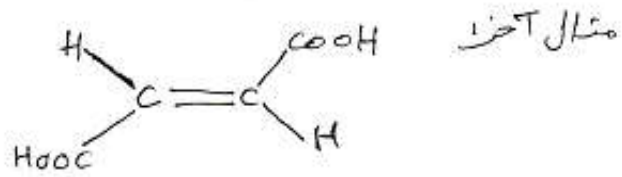
الخصائص الفيزيائية للتماكبين مختلفة أما الكيميائية فهي متقاربة.

$T_f = -138,91^\circ\text{C}$ $T_f = -105,6^\circ\text{C}$
 cis $T_{eb} = 3,7^\circ\text{C}$ trans $T_{eb} = 0,88^\circ\text{C}$



cis-butenedioic acid
(maleic acid)

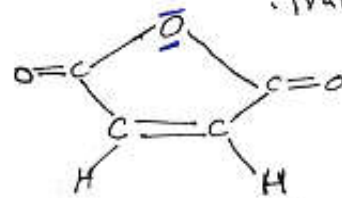
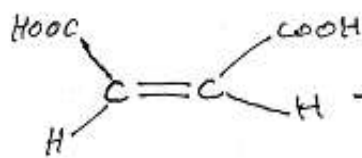
$T_f = 139^\circ\text{C}$, $\rho = 1.59\text{g cm}^{-3}$



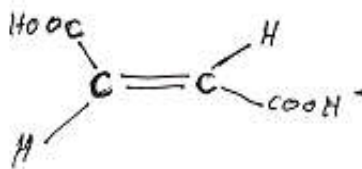
Trans-butenedioic acid
(Fumaric acid)

$T_f = 300^\circ\text{C}$, $\rho = 1.635\text{g cm}^{-3}$

ومن أهم النماذج الكيميائية للهندسين المتماكبين هو أن حمض المالميك تحدث له عملية نزوح الماء ليعطى أنهيدريد على عكس حمض الفورميك. والسبب في ذلك هو كون مجموعتي $-\text{COOH}$ قريبتين من بعضهما في حالة *cis* وبعدتين عن بعضهما في حالة *trans*.



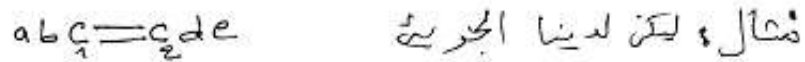
Anhydride maléique



القراي

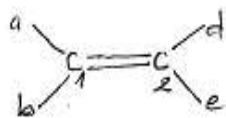
يظهر كذلك التماكب الهندسي *cis-trans* ضمن المركبات الحلقيّة لأن كائنا ت وهذا سنتطرق إليه لاحقاً.

في حالة احتواء كربونين الرابطة الثنائية على بدائل مختلفة يظهر تماكب هندسي جديد يسمى *Z-E*.

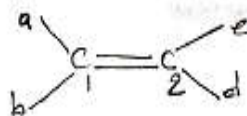


بالنسبة لـ C_1 يكون مثلا $a > b$ حيث العدد الذري

بالنسبة لـ C_2 $c > d > e = = = c > d > e = = =$



متماكب Z



متماكب E

في حالة كون البديلين اللذين لهما الأولوية من حيث العدد الذري والمرتبطين أحدهما بـ C1 والآخر بـ C2 على نفس الجهة بالنسبة لـ $C=C$ فالمتماكب يسمى Z والحرف Z مشتق من الكلمة الألمانية Zusammen التي تعني نفس الجهة، في هذا المثال البديلين اللذين لهما الأولوية هما a و d.

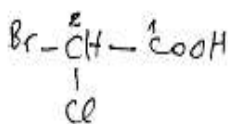
وفي حالة كون البديلين a و d في جهتين متضادتين بالنسبة لـ $C=C$ فلهذا المتماكب يسمى E الذي اشتق من الكلمة الألمانية Entgegen التي تعني مضاد.

التحول من المتماكب Z إلى E أو العكس ممكن فقط بدمج الرابطة π بالحرارة أو بالقوة حيث تكون طاقة الكسر حوالي 190 kJ mol^{-1} ملاحظة: لذا كان المزيين السارق من الصيغة $a \neq c = e$ $d \neq e$ فانه لا وجود للمتماكب الهندسي E-Z في هذه الحالة.

قاعدة الأولوية لكان - إنغولد - بريلوث 1955

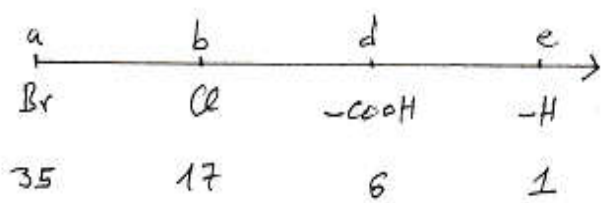
Cahn-Ingold-Prelog.

نعتبر عند دراسة الأولوية الذرات المرتبطة مباشرة بذرات الكربون sp^2 أو sp^3 ونرتبها ترتيباً تنازلياً حسب العدد الذري والأولوية تكون للعدد الذري الأكبر.

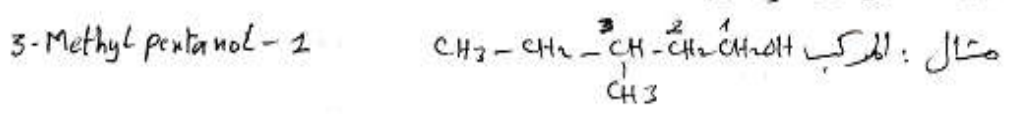


مقال المركب بروموكلورو حامض الأستيك

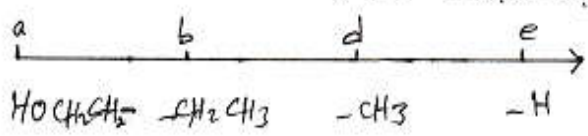
دراسة الأولوية للبدائل المرتبطة بالكربون في



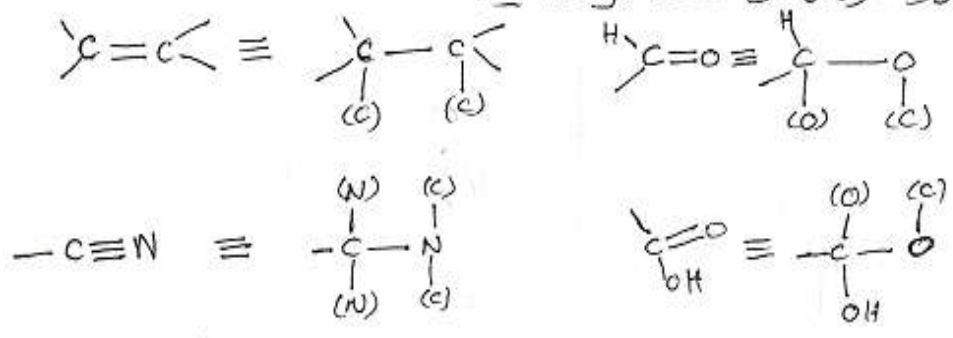
لمذون حسب العدد الذري يكون البديل a أو b من a ثم d ثم e.
 لماذا كانت الذرتان المرتبطتان بذرة الكربون هما نفسها تتقبل
 طلي الذرات التي يليها.



دراسة أولوية البدائل بالنسبة لـ C3

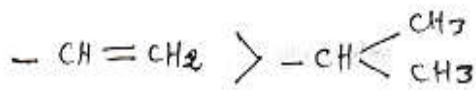


البديل a أو b ما يتم يليه d ثم e
 ففي المجموعات التي بها روابط ثنائية أو ثلاثية نعتبر كل من الذرتين
 مكررة مرتين أو ثلاث مرات أي:

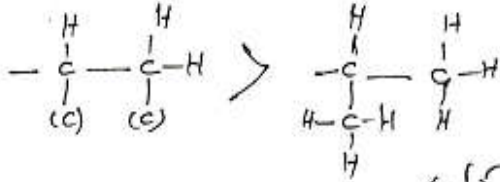


حيث أن الذرات التي بين الأقواس هي التكرار المطلوب على الجانب الآخر
 من الرابطة المزدوجة أو الثلاثية وهكذا فكون مجموعة الفينيل
-CH=CH2 سابقة لمجموعة كلينوبروبيل -CH(CH3)2

* كل مركب له مستوى تماثل



أو مركز تماثل فدون صورته في الصورة تنظيقت عليه



وبالتالي فهو غير كيرالي

* كل مركب له مستوى تماثل

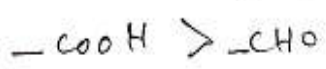
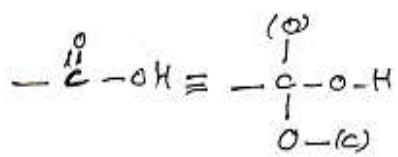
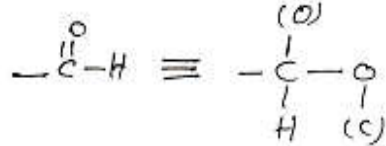
مستحيل أن يكون كيراليا ولو كان لديه مراكز كيرالية ولكن العكس ليس صحيحا



لذا كان المركب ليس له مستوى تماثل عليه معناه

مجموعة الفينيل مجموعة ايزوبروبيل

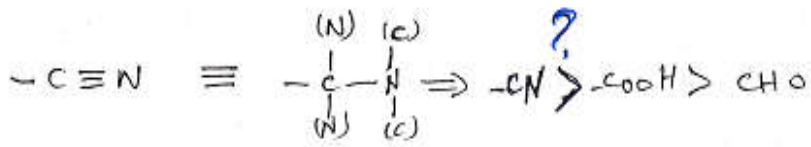
دراسة الأولوية بين المجموعتين $-COOH$ و $-CHO$



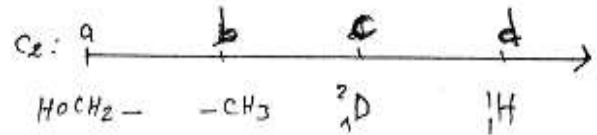
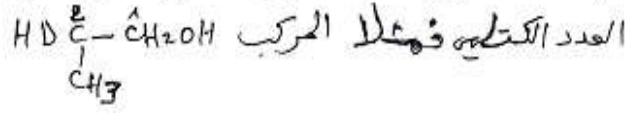
الكربون في حالة مجموعة الكربوكسيل متصل بثلاث ذرات أوكسجين

أما في حالة مجموعة الألهيد فهو متصل بذرتين من الأوكسجين

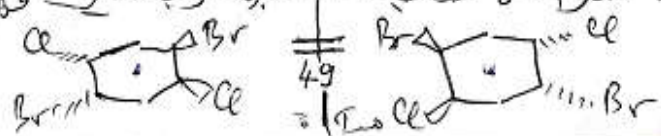
اذن مجموعة $-COOH$ أوك من $-CHO$



في حالة وجود نظائر لنفس الذرة ترتيبا تنازليا حسب



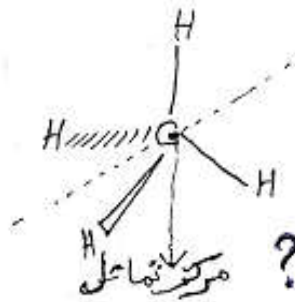
← أن للمركب كيرالي حيث لذا كان لديه مركز تماثل فدون صورته في الصورة تنظيقت عليه وبالتالي فهو غير كيرالي مثال

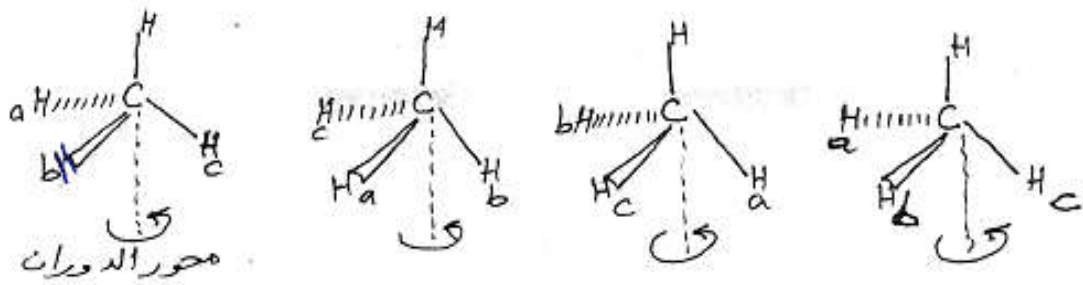


2- التماكب الضوئي

لقد وجد بعض العلماء أن جزيئات فراغية (ذات أشكال فراغية) تؤدي تلك ظاهرة النشاط الضوئي حيث أنها تعرف مستوى الضوء المستقطب فأرجعوا ذلك إلى البنية الفراغية للجزيئات.

خواص التماثل في الجزيئات العضوية: لقد تعرضنا كثيرا لتركيبة الميثان عند مناقشتنا للبنية الجزيئية، ولا بد أن يكون واضحا أن الميثان جزيء على درجة عالية من التماثل، فالجزيء، وعلى سبيل المثال - مستويات تماثل تمر خلال ذرة كربون و أي ذرتين من الهيدروجين، بالإضافة إلى محاور تماثل ثلاثية على امتداد كل من الروابط C-H، ومستوى التماثل هو المستوى الذي يقسم الجزيء إلى نصفين كل منهما صورة للآخر في مرآة. أما محور التماثل فيعرف بأنه المحور الذي يمر خلال الجزيء، بحيث يؤدي الدوران بمقدار 360° حول هذا المحور إلى شكل ثلاثي الأبعاد لا يمكن تمييزه عن الأصل. وجميع الجزيئات لها محور تماثل أحادي ($n=1$) حيث أن الدوران بمقدار 360° حول أي محور يؤدي إلى شكل مطابق للشكل الأصلي. كما أن الميثان له مركز تماثل الذي هو عبارة عن نقطة داخل الجزيء فإذا مر خلالها خط مستقيم فإنه يسير في وسط تماثل هي إلا تجاهين اللذين يمكن للخط أن يمتد بينهما.

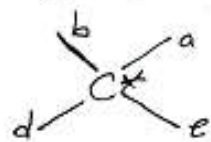




لذا يمكن القول أن عناصر التماثل هي مركز التماثل، محور التماثل، ومستوى التماثل.

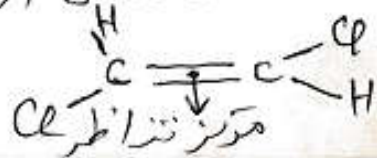
مفهوم الكيرالية : لذا ما نظرا إلى جزيئات الهيدرات المستهدفة مثل CH_3Cl أو CH_2Cl_2 و $CHCl_3$ فإننا نجد أن كلا منهما له على الأقل مستوى تماثل واحد. فوجود ذرتين متماثلتين على الأقل متصلتين بذرة الكربون المركزية تجعل عنصر التماثل هذا.

لذا افتقد جزيء ما إلى عناصر التماثل السابقة كلية فيسمى الجزيء في هذه الحالة لا تماثلي (لاتناظري) أي كيرالي وبالعالي لا تطبق صورة الجزيء في المرآة عليه و المتماكبات الفراغية التي تكون العلاقة بينهما هي عدم انطباق الجسم وصورة في المرآة تسمى منماتات Enantiomers. مثل اليد وصورتها في المرآة. يسمى المركز اللاتماثلي في الجزيء بالمركز الكيرالي ويوز له بـ C^* حيث يتحقق C^* لما اتصل بذرة C^* بأربع يد اعمل

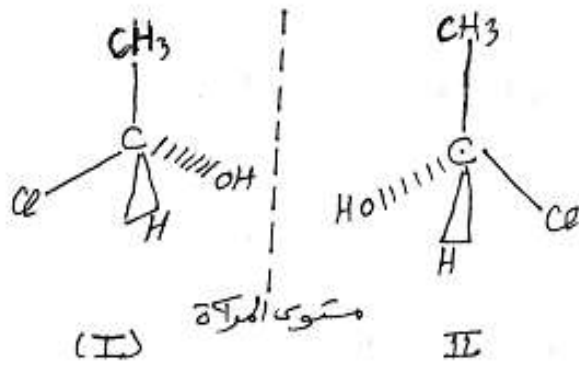


مختلفة * نعتبر نقطة في جزيء

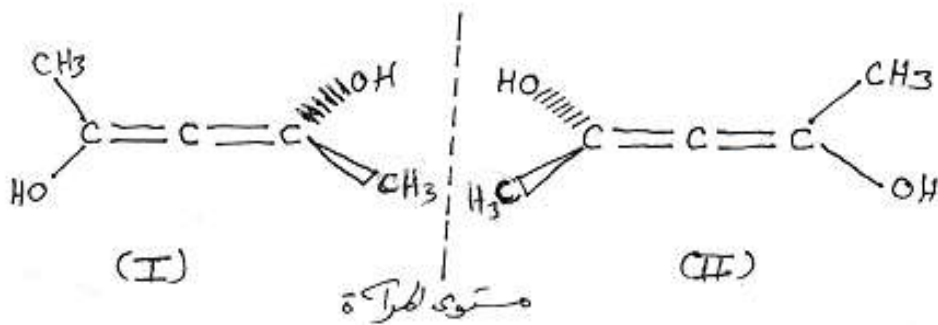
مركز تناظر إذا كان كل قطب تم رسمه انطباعا متلا الشقطة إلى عنصر معين ضد الجزيء ميراكليه من الجهة المعاكسة وعلى امتداد ذلك الخط ويتفق المرافقة نفس العنصر



أمثله على جزيئات كيرالية



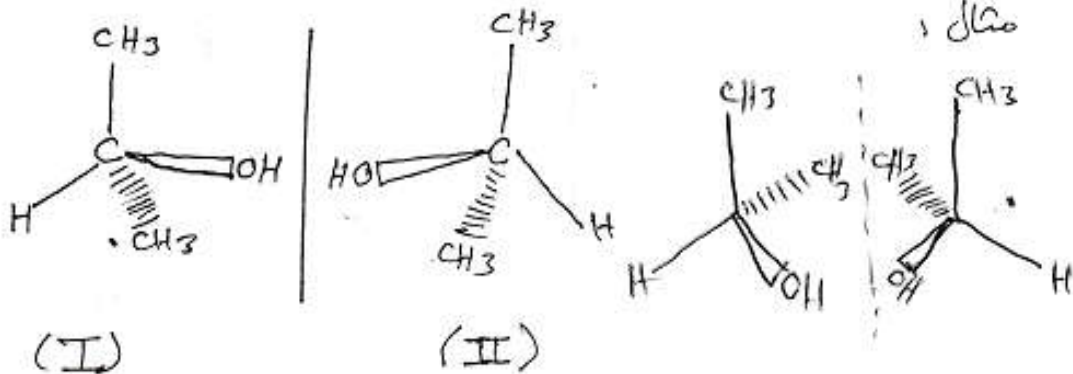
المركب يحتوي على C^* والمتشكل I ولا ينطبق على II لأن I و II هما متماثلان.



المركب لا يحتوي مستوى تماثل فهو كيرالي والمتصانان I و II متماثلان Enantiomers.

لذا تماثلت مجموعتان أو أكثر على ذرة كربون هرمية رباعية يكون المركب متماثلًا على صورته في المرآة وبالتالي يكون غير كيرالي

مثال

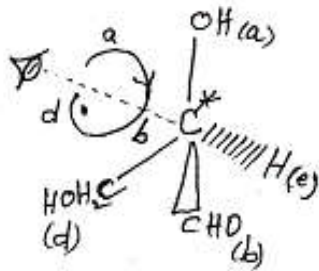


المركب لا يحتوي مركز كيرالي (C^*) فالمركب ليس كيرالي و المتشكلان I و II ينطبقان على بعضهما بعضًا متماثلين.

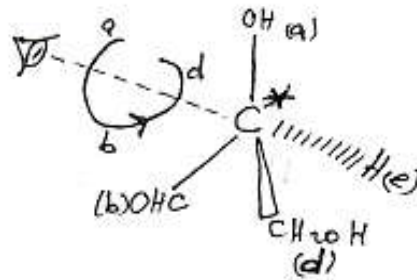
تسمية المتماكبات أو الازداد ومصطلح R-S

configuration absolute

ليكن لدينا المركب النديني التاليين :



(I)



(II)

وطالبنا من أي كيميائي تسميتهما حسب النظام الدولي للتسمية
 فانه سيخطئ لنا فنعرض الاسم وهو 2,3-Dihydroxypropanal وبمعنى
 آخر فلان الاسم السارقت يدعج الكيمياء في كتابة بناء I أو
 II فكيف نميز بين I و II.

أولاً ، لا بد من ترتيب البدائل حسب قاعدة عمان - انغولم - بيردوف



ثانياً ، ننظر على محور الرابطة $C^* - H(e)$ أي على محور الرابطة
 بين ذرة C^* والكبرالية والبديل الأقل أولوية (H). بحيث عند
 النظر نضع البديل $H(e)$ الى الخلف. فإذا كان الدوران من
 $-OH(a)$ إلى $-CHO(b)$ إلى $-CH_2OH(d)$ نحو اليمين (باتجاه
 عقارب الساعة) فنقول عن الندا أنه R (Rectus) أي يميني ،
 وإذا كان الدوران من (a) إلى (b) إلى (d) نحو اليسار (عكس
 عقارب الساعة) فنقول عن الندا أنه S (Sinister) أي يساري ،
 بتطبيق هذه الملاحظة نجد أن (I) هو R و (II) هو S.

خواص العتمارتات (الأنداد) Enantiomers - الفاعلية الضوئية.

وجدنا أن جزيئات الأنداد لا تتطابقت واتخذنا هذه الحقيقة أساساً لاعتبارها مركبات مختلفة من أوجه الخلاف؟ هل تختلف الأنداد في درجات الانصهار ودرجات الغليان كما تختلف المتشكلات البنيائية؟ الجواب لا، فللندس درجات غليان متماثلة وكذلك درجات انصهار متماثلة. هل يختلف النعان في معامل الانكسار أو الذائبية أو طيف تحت الأحمر أو معدل التفاعل مع المتفاعلات العادية؟ والجواب على كل هذه التساؤلات هو النفي ونرى أمثلة في الجدول أدناه الذي يحوي على بعض الصفات الفيزيائية لندس 2-بيوتانول . R و S .

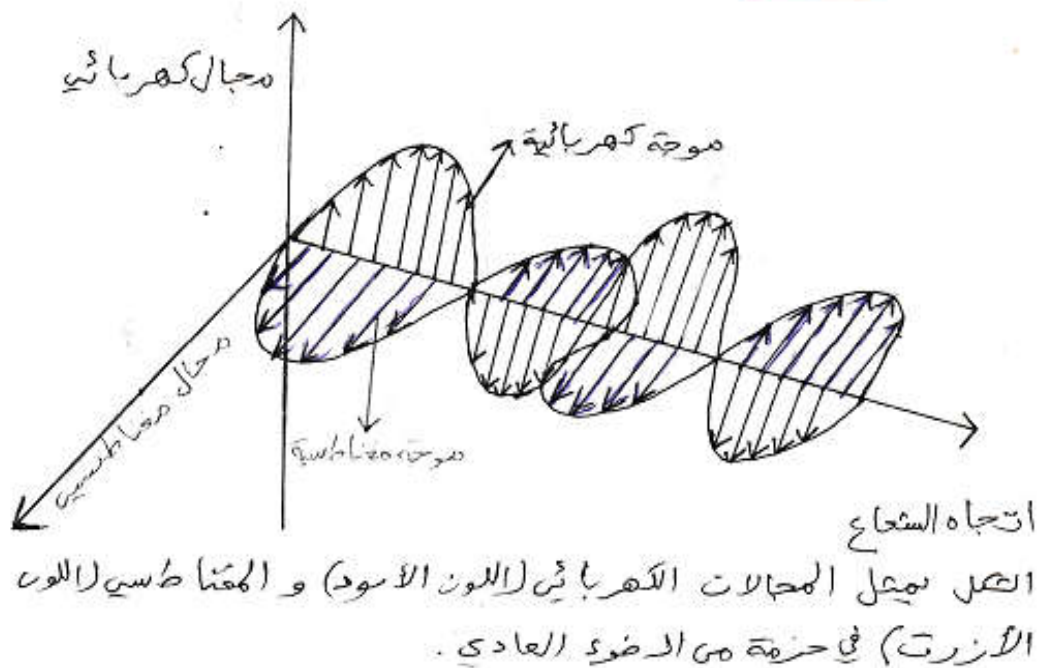
الخاصة الفيزيائية	R-2 بيوتانول	S-2 بيوتانول
درجات الغليان	99,5 °C	99,5 °C
الكثافة	0,808	0,808
معامل الانكسار	1,397	1,397

تظهر الأنداد سلوكاً مخالفاً في حالة واحدة وهي تفاعلها مع مواد كيرالية أخرى فالندان ببديات دائرية مختلفة هي مذيب يتكون من واحد أو يسود فيه أحد الأنداد. كما أن الندين ببديات معدلي تفاعل مختلفين تجاه جزيئات كيرالية أخرى أي تجاه متفاعلات كل منها تد رقي أو يسود فيه أحد الأنداد ومن أوجه الخلاف التي يجب ملاحظتها لمختلفات الندين في السلوك تجاه الضوء المستقطب في مستوى. فالضوء المستقطب في مستوى له صفات كيرالية. فلوذا مرت حزمة من هذا الضوء خلال أحد الندين، أدير مستوى الاستقطاب وزيادة على ذلك فكل الندين يديران

مستوى الضوء المستقطب بمقدار واحد في اتجاهين متعاكسين.
 وبسبب تأثرها على الضوء المستقطب في مستوى فان
 الاعداد المنفصلة توصف بانها مركبات نشيطة ضوئياً ولكن
 نعلم هنا اننا نحتاج لفهم طبيعة الضوء المستقطب
 في مستوى وكذلك كيفية عمل آلة تدعى مقياس تدوير
 مستوى الاستقطاب أو (المقطاب).

مفهوم ظاهرة الضوء المستقطب في مستوى

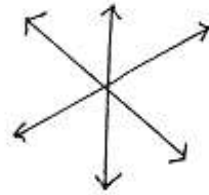
الضوء ظاهرة الكهرومغناطيسية ويتألف الشعاع الضوئي من مجالين
 هما المجال الكهربائي والمغناطيسي والمستويان اللذان تحصل
 فيها الذبذبات الكهربائية والمغناطيسية متعامدان كما أن
كل منهما عمودي على اتجاه انتشار الموجة.



ولو نظرنا لموجة ضوء باتجاه يلاقي اتجاه انتشارها ولو كان بإمكاننا أن نرى المستويات التي تحصل فيها الذبذبات الكهربائية فلنأخذ أن الذبذبات الكهربائية تحدث في كل مستوى ممكن عمودي على اتجاه انتشار الموجة ويطبق نفس القول على المجال المغناطيسي . فلماذا مر الضوء العادي بمادة تسبب الاستقطاب فلماذا تتفاعل معه . بشكل يجعل المجال الكهربائي للضوء الخارج (والمجال المغناطيسي المتعامد معه) يتذبذب في مستوى واحد وهذا ما ندعوه بالضوء المستقطب في مستوى (انظر الشكل على اليسار)



مستوى تذبذب المجال الكهربائي للضوء المستقطب في مستوى: في هذا المثال نرى مستوى الاستقطاب رأسيًا.



تحدث ذبذبات المجال الكهربائي للضوء العادي في جميع المستويات الممكنة والعمودية على اتجاه انتشار الضوء.

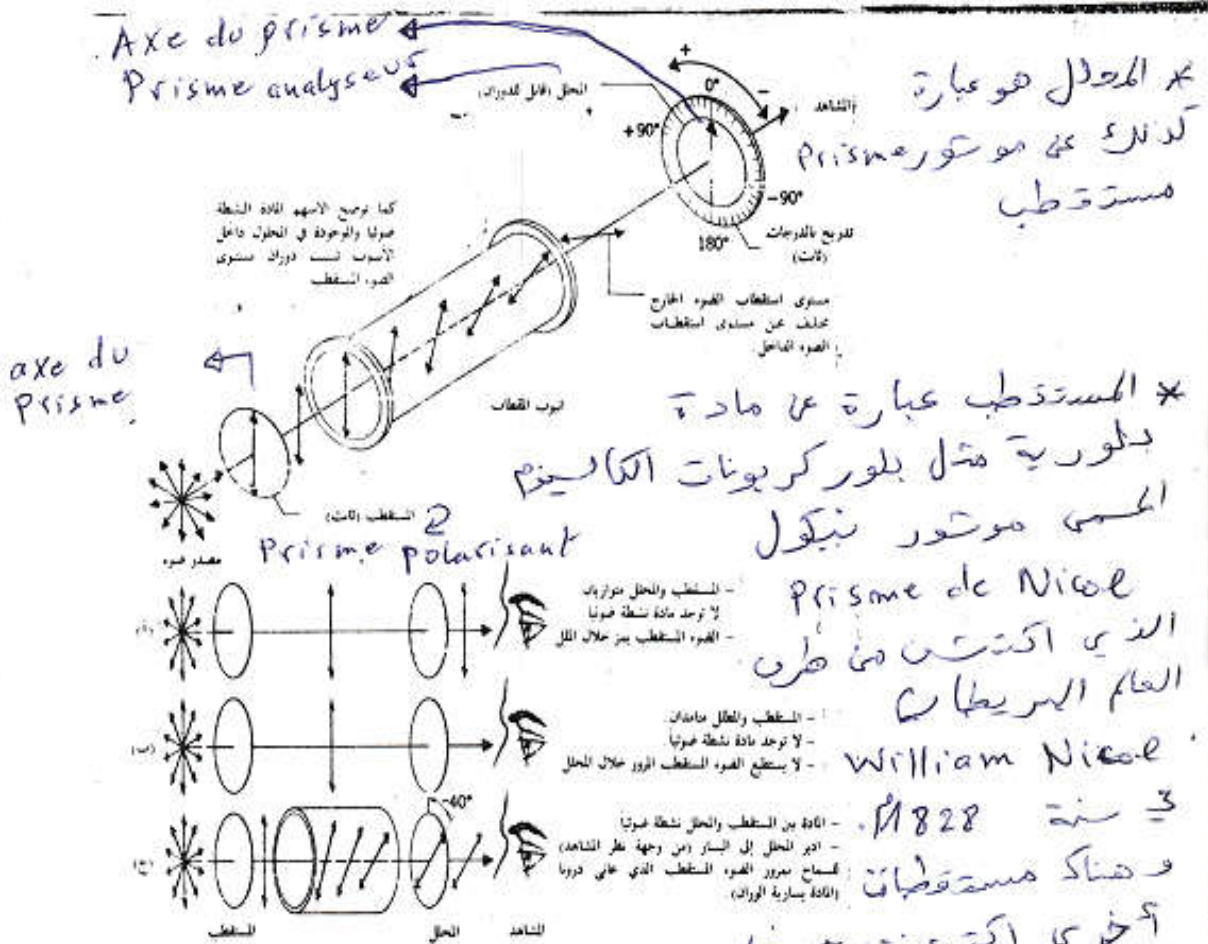
مقياس دوران مستوى الاستقطاب «المقطب»

The Polarimeter

يستخدم هذا الجهاز لقياس أثر الاندثار على الضوء المستقطب. في مستوى وتظهر تداخله في الخطأ
 المين في الشكل. والاعراض الرئيسية فيه هي (1) مصدر ضوء (يكون عادة مصباح صوديوم) (2)
 المستقطب، أي محدد، الاستقطاب (3) الأنبوب توضع فيه المادة النشطة ضوئياً (أو محلولاً) في مسار الضوء
 (4) محال (5) تدريج يقيس مقدار الروايات التي يدور فيها مستوى الضوء المستقطب.

الشكل، يبين:

الاجزاء الرئيسية في المقطاب، مقياس الدوران، ان العددي



مخترعها
 E. H. Land (الأمريكي)
 حيث يوضع هذا البلور بلو كرام وفي وجهة معينة صممت
 مطاطة شفافة. ويعتبر زجاج النظارات الشمسية
 مكوناً منها. وهذا البلور Polaroid
 المرجع، chimie organique 1. 12^{eme} edition
 Harold. Hart.

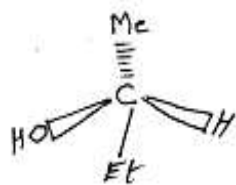
والمحلل هو أيضا مستقطب فلذا كان أنبوب المتطاب فارغا أو كانت به مادة غير نشيطة ضوئيا فلا محور الضوء المستقطب ومحور المحلل يكونان متوازيين تماما عندما تكون القراءة صفرا فيرى الناظر أقصى كمية من الضوء أما كان كانت في الأنبوب مادة نشيطة ضوئيا مثل محلول أحد الأنداد فلن مستوى الضوء المستقطب يدار أثناء مروره في المادة ولكن يستعيد الناظر الحد الأقصى من الضوء فلن عليه أن يدير محور المحلل أما باتجاه عقارب الساعة أو بعكس هذا الاتجاه .
 فلذا كان الاتجاه مع عقارب الساعة فلن الدوران θ (بالدرجات) يكون موجبا (+) ولذا كان الدوران بعكس الاتجاه عقارب الساعة كانت قيمة θ سالبة (-) وبالإضافة إلى ذلك نصف المادة التي يكون تدويرها موجبا θ لها يمينية الدوران والتي يكون تدويرها سالبا θ لها يسارية الدوران .

الدوران النوعي : يعتمد مدى دوران مستوى الضوء المستقطب أثناء مروره في محلول أحد الأنداد على عدد الجزيئات الكبيرة التي يصادفها وهذا العدد يعتمد على طول الأنبوب وعلى تركيز المحلول ولكن كسهل مقارنة مقادير الدوران وحسب الكيمياء كمية يدورها الدوران النوعي $[\alpha]$ باستخدام المعادلة: $[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$ حيث $[\alpha]$ هي الدوران النوعي و α الدوران بالدرجات بالنسبة للمشاهد c تركيز المحلول بوحدة g cm^{-3} أو يمثل الكثافة العجمية في g cm^{-3} للوائحل النقية. l هو طول الأنبوب بوحدة الديسيمتر dm .
 ويعتمد الدوران النوعي أيضا على درجة الحرارة وعلى طول موجة الضوء المستخدم لذلك تذكر هذه المعلومات كما نرى في المثال التالي ،
 $[\alpha]_D^{25} = +3,12^\circ$ وهذا يعني أن خط D في مصباح صوديوم $\lambda = 5896 \text{ \AA}$ قد استخدم وأن درجة الحرارة كانت ثابتة عند 25°C وأن عينة تركيزها

* la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha] \cdot c \cdot l$$

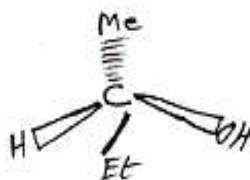
1. في 3-مethyl-2-butanol الماده النشيطة ضوئيا α -أينوب طولها 1 ديم أظهرت دوران مقدار $12,3^\circ$ باتجاه عقارب الساعة. مثال



R-2-Butanol

$$[\alpha]_D^{25} = -13,59^\circ$$

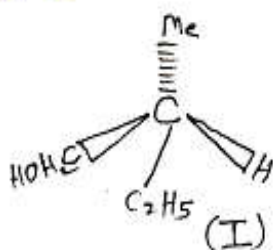
R-(-)-2-butanol.



S-2-Butanol

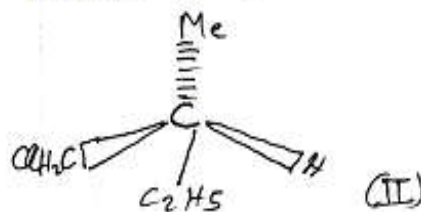
$$[\alpha]_D^{25} = +13,59^\circ$$

S-(+)-2-butanol.



R-(+)-2-Methyl-1-Butanol.

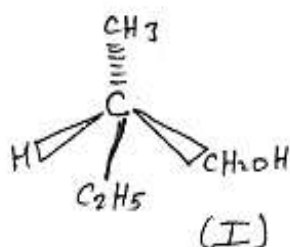
$$[\alpha]_D^{25} = +5,75^\circ$$



R-(-)-1-chloro-2-methyl butane

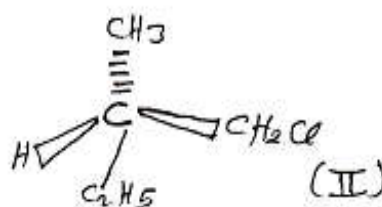
$$[\alpha]_D^{25} = -1,64^\circ$$

تلاحظ أنه لا يوجد ترابط واضح بين الترتيب الفراغي في الأنداد والاتجاه الذي يدل به مستوى الضوء المستقطب. فنجد أن المركبين (I) و (II) لهما نفس الترتيب الفراغي وهو R غير أن لهما أثر متعاكسا على تدوير مستوى الضوء المستقطب.



S-(-)-2-Methyl-1-Butanol.

$$[\alpha]_D^{25} = -5,75^\circ$$



S-(+)-1-chloro-2-methyl butane

$$[\alpha]_D^{25} = +1,64^\circ$$

تلاحظ من هاتين الريبثاتين أنه لا توجد علاقة ضرورية بين تصنيف $S-R$ واتجاه دوران الضوء فنجد أن $S(II)$ يدار الدوران أما $S(III)$ فهو منهي الدوران.

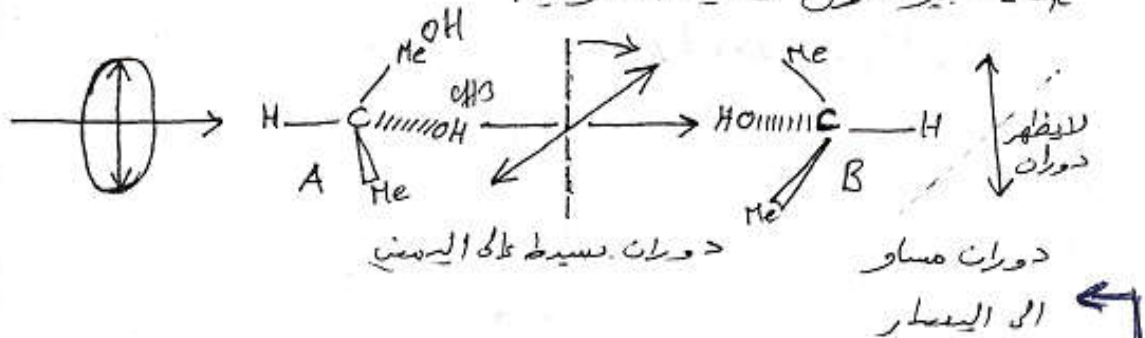
مصدر النشاط الضوئي (التفاعلية الضوئية)

لمن جميع الريبثات تقريبا كيرالية أو غير كيرالية، تبادرة من ناحية نظرية على لوحات دوران طفيفة على مستوى الضوء المستقطب كما أن اتجاه ومقدار الدوران الذي يحدثه جزيئ فرد يعتمد جزيئيا على وضعه في تلك اللحظة التي يصادف الضوء. وفي المحلول بلا يمين الريبثات في مسار الضوء وفي أية لحظة تكون الريبثات في كل الأوضاع الممكنة فإذا امتزج شعاع ضوئي في محلول مركب غير كيرالي مثل 2-Propanol فإنه **يسبب صادم** على الأقل جزيئين في الأوضاع المبينة في الشكل أسفله وقد يكون أكثر الجزيئ الأول أن يحدث دورانا طفيفا في مستوى الضوء المستقطب لانه اليمين، وبلا أنه قبل أن يدخل الشعاع من المحلول لا بد أن يصادف جزيئا ثانيا بوضعه هو صورة مرآة لوضع الجزيئ الأول ويكون أكثر الجزيئ الثاني أن يحدث دورانا طفيفا في المسار وينطس المقدار الذي يحدثه الجزيئ الأول، أي أنه يخلص أكثر الجزيئ الأول لذلك يدخل الشعاع دون أن يعانى دورانا، وما قلناه عن جزيئين قد مثلناهما في الشكل اللاحق يصدق على كل لقاء بين الضوء وجزيئات 2-بروبانول.

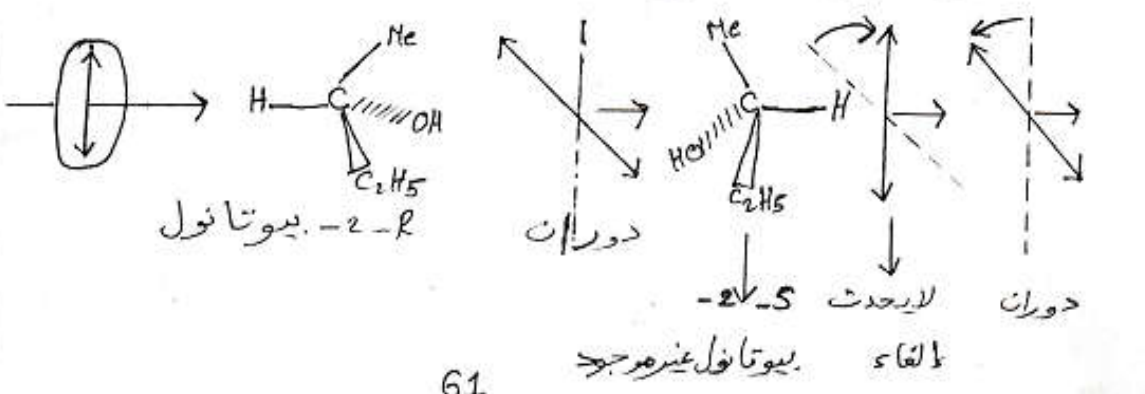
وجود عدد كبير جدا من الريبثات يجعل من المؤكد لأحصائيا أن كل لقاء بوضع جزيئ معين سيوجد لقاء آخر هو صورة مرآة للوضع الأول وتكون نتيجة هذه اللقاءات كلها أن جميع الدورانات التي تسببها الريبثات المفردة تزول بأن 2-بروبانول

غير نشيط ضوئياً.

فيا هو الحال عندما يمر شعاع ضوئي مستقطب في محلول ندم مركب كيرالي؟ ونجيب على هذا السؤال بأن نحاول أن نعرف ماذا يحدث لمستوى الضوء لدى مروره في محلول R-2-butanol النقي ويوضح الشكل لقادراً محتملاً للشعاع الضوئي مع اند السارت. في هذه الحالة لا يوجد أي جزيئي يمكن أن يتخذ وضعا يكون فيه كصورة المرآة لوضع جزيئي R أو أي وضع آخر غيره. فالجزيئات الوحيدة القادرة على ذلك هي جزيئات S-butanol وهي غائبة عن المحلول ولذلك لا يحدث انعكاس للدورانات التي تحدثها الجزيئات في أوضاعها المختلفة وتكون النتيجة ظهور دوران في مستوى الضوء المستقطب ولذلك نجد أن R-2-butanol نشيط ضوئياً.



الشكل يبين حزمة ضوء مستقطب في مستوى تصادف جزيئات R-2-butanol (جزيئي غير كيرالي) في وضع A ثم جزيئا آخر في وضع B هو صورة مرآة الوضع A. تجتان للزمنة هذين الجزيئين دون ان تعانين دورانا في مستوى الضوء المستقطب.



الشكل السابق يمثل حزمة من الضوء المستقطب تصادف جزيئتي
 P-2 - بيوتانول الذي يتسبب في دوران مستوى الضوء المستقطب
 إلى اليسار

الصورة الرسمية: لماذا خلطنا كميات مولية متساوية من

P-2 - بيوتانول و S-2 - بيوتانول فلاحظنا الانعكاس في دوران مستوى
 الضوء المستقطب. لذا افحصت عينة من المخلوط بالمقرب
 فعلى هذه الحالة تكون في المخلوط كمية من جزيئات R مساوية
 للكمية من جزيئات S وهذا يؤدي لحذف أي دوران
 لمستوى الضوء وندعو مثل هذا المخلوط الصورة الرسمية.
 وحيث أنه لا أثر لهذا المخلوط على مستوى الضوء المستقطب
 فلننا نرمله بالرمز (+) مثل: (+) - 2 - بيوتانول.

النقاوة الضوئية: لماذا كانت عينة من مادة نقية ضوئياً
 مؤلفة من واحد من النديين قبل أن نقية

ضوئياً وعينة نقية ضوئياً من S-2 (+) - بيوتانول تظهر دوراناً
 نوعياً مقداره $[\alpha]_D^{25} = +13.52^\circ$. أما لماذا اختوت العينة على
 كمية من R-2 - بيوتانول لانعكاسها مولياً فلننا تظهر دوراناً
 نوعياً أقل من 13.52° لكن أكبر من الصفر مثل هذه العينة توصف
 بأنها تمتلك نقاوة ضوئية أقل من 100% ولتفحص أن العينة
 أظهرت دوراناً نوعياً قدره $+6.76^\circ$ فلننا نقول أن نقاوتها
 الضوئية تامة 50%.

$$\text{النقاوة الضوئية} = \frac{\text{الدوران النوعي للمشاهد}}{\text{الدوران النوعي للندي النقي}} \times 100 = \frac{6.76^\circ}{13.52^\circ} \times 100$$

× إذاً هناك 50% كمية زائدة من الندي S = 50%

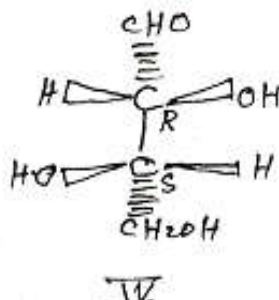
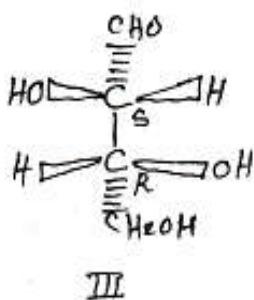
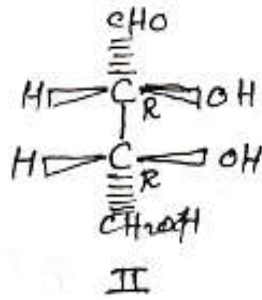
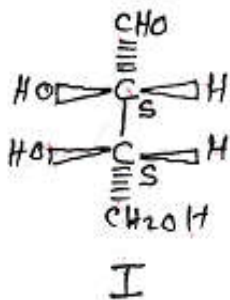
أما 50% الأخرى فيها 25% من الندي S + 25% من الندي R
 إذن النسبة المئوية الكلية للندي هي 62.5% = 25% + 25% = 50%.

جزيئات تحتوي على أكثر من ذرة كربون كيرالية

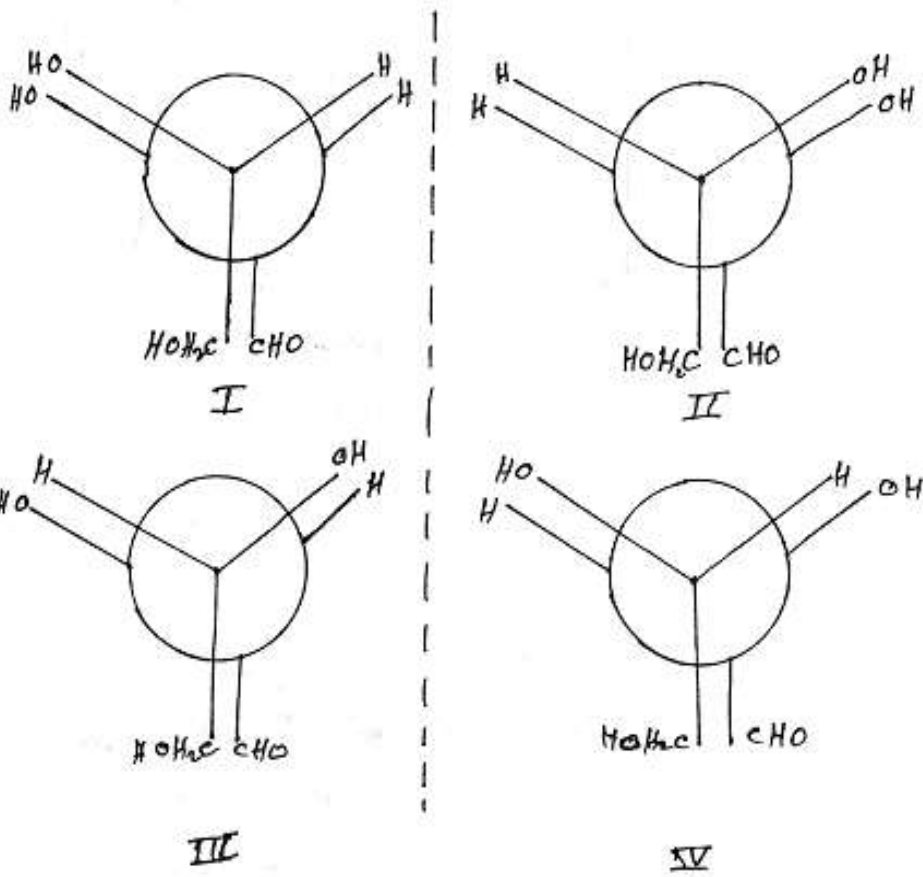
تكلّمنا لحد الآن على جزيئات. بها ذرة كربون كيرالية واحدة و
 هناك عدد كبير من الجزيئات ومخصوصا ذات الأهمية البيولوجية
 تحتوي على أكثر من ذرة كربون كيرالية فمثلا يحتوي جزيء
 الكولسترول على 8 ذرات كربون كيرالية.

نأخذ ضمن هذه الدراسة مركب ينتج من طحالب الكروميهيدرات
 (السكريات) هو $\text{HOCH}-\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}-\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. ثلاثي
 هيدروكسي. بيوتانال .

هناك قاعدة عامة يمكننا من حساب عدد المتشكلات (المتماكبات)
 الفراغية المتوقعة من بناء مثل هذا وهي: العدد الكلي
 للمتشكلات الفراغية لا يتجاوز 2^n حيث n يمثل عدد ذرات
 الكربونات الكيرالية C^* وبالتالي عدد المتماكبات الفراغية
 لهذا المركب $= 2^2 = 4$.
 صيغة كرام لهذه المتماكبات:

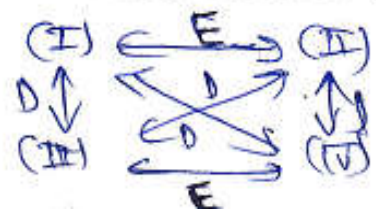


صيغة نيومن للمتماكبات الصلبة عبر $C_2 - C_3$:



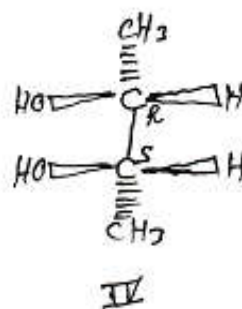
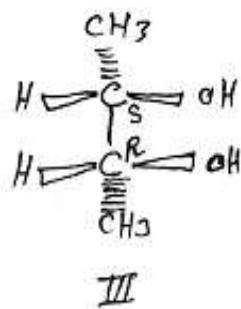
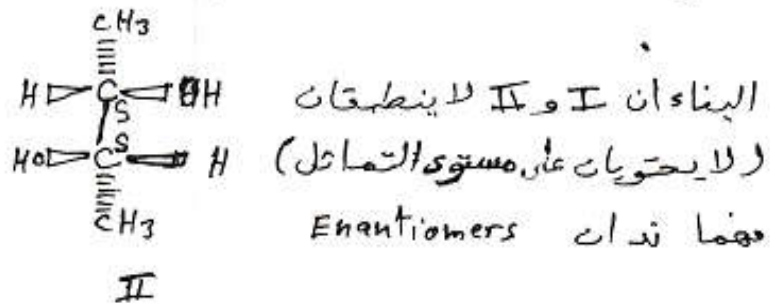
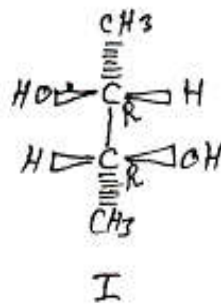
كان البنائين I و II غير متطابقين فيما يمثلان مركبين مختلفين
 فيما كجم وصورته في المراجعة هما نداء Enantiomers وكذلك
 III و IV هما نداء كذلك. أما العلاقة الفراغية بين I و III
 فما هي فنحجب عن هذا السؤال بملاحظة أن I و III متشاكلان
 فراغياً تماماً لهما ليس مجالهم وصورته في المراجعة فهما
 دياستيريومران ولذلك فهما يختلفان في الخواص الفيزيائية
 كدرجات الإذهار والذوبان والذائبية وغيرها وفي هذا
 ينبغي أن متشاكلات *trans* في الألكينات. وكذلك العلاقة
 الفراغية بين الأزواج التالية I و IV، II و III، II و IV
 هي دياستيريومرات.

diastérisomères
 diastérisomères



مركبات ميزو: إن بنائها يحتوي على ذرتي كربون كيراليتين
لا يعطيهما دائما أربعة متمكلات فنجد أحيانا
أن العدد الأقصى ثلاثة.

مثال 1 - ثنائي هيدروكسي بيوتان .



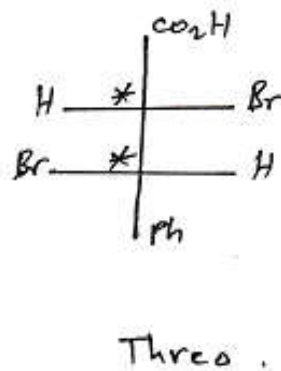
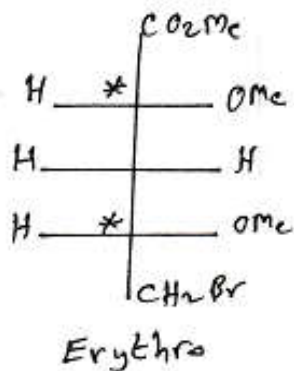
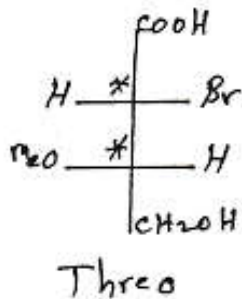
البناءان III و IV
يتطابقان لذا أدير
أحدهما دورة كاملة
والمركبتين III و IV هما
و صغين لنفس المركب .

و البناءان III أو IV ليسا كيراليتين رغم وجود مراكز كيرالية
والجزئيات غير الكيرالية التي تحتوي على مراكز كيرالية تدعم مركبات
ميزو وهي غير نشيطة ضوئيا ومركبات ميزو تحتوي مستوى
تماثل يقع الجزئيات تلك تصغين كل منهما صورة مرآة للآخر.

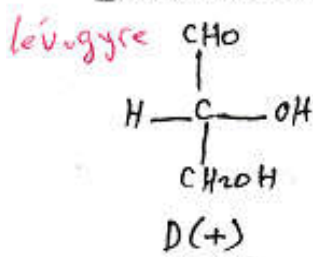
مصطلح ثريو و إريثرو Threo and Erythro

الجزئيات التي تحتوي على مركزين كيراليتين مختلفين
ليس بالضرورة أن يكونا على كربونين متجاورين . هذه
الجزئيات تسمى هي بوجه الأحياء بـ **Erythro** في حالة
وجود مجموعتين متماثلتين في نفس الجهة بالدسيمة

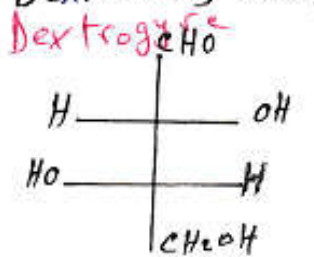
للسلسلة الكربونية في حالة اسقاط هيدروجين أو كرام. وتعتبر نفس هذه الجزئيات بـ Threo في حالة وجود مجموعتين متماثلتين في جهتي مفاصلين بالنسبة لسلسلة الكربونية.
مثال 1



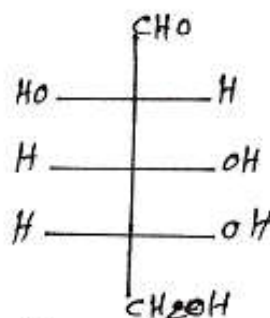
مصطلح D و L : في إسقاط وينشر يُنسب لحسم الكبر أو الحمض الأميني. بحرفي L أو D. وذلك على حسب وضعية OH أو NH₂ المحولة على ذرة الكربون الكيرالية البعيدة عن المجموعة المؤكسدة فلو كانت المجموعة الوظيفية OH أو NH₂ على اليمين وضع حرف D وإذا كانت على اليسار وضع حرف L. حيث أن حرفي L و D لا علاقة لهما بـ إشارة الدوران (+) أو (-). Dextrorotatory أو Levorotatory.
مثال 1



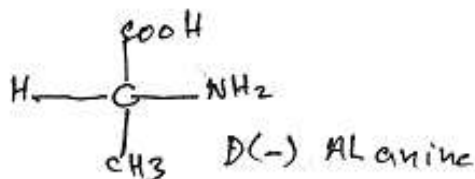
Glyceraldehyde



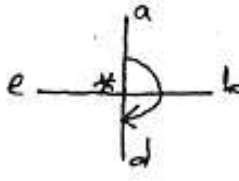
Thréose



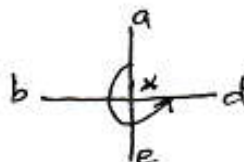
Arabinose



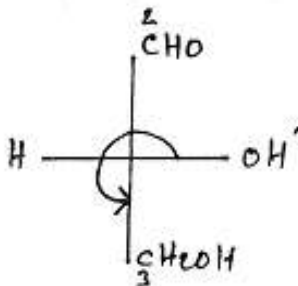
تعيين التشكيلة المطلقة R أو S للكربون الكيرالي لصيغة فيشر

ليكن الجزيء $e < d < b < a$ في C^*abde كما في الشكل  فإذا كان e في الوضع الأفقي:

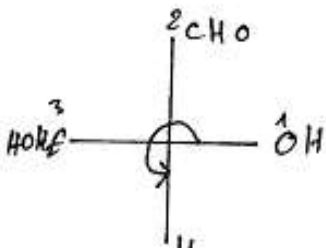
للذهاب من a إلى b إلى d الدوران يكون نحو اليمين وظاهريا يبدو S ولكن التشكيلة المطلقة هي عكس اتجاه الدوران أي S .

كذلك إذا كان e في الوضع العمودي للذهاب من a إلى b إلى d الدوران يكون نحو اليسار كما في الشكل  فإذا كان e هو S وفي هذه الحالة التشكيلة المطلقة تتفق مطابقة للاتجاه الدوران أي S . أمثلة:

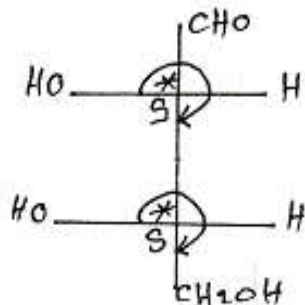
اتجاه السهم يوضح بأن التشكيلة S ولكن في الحقيقة التشكيلة هي R .



ذرة H في الوضع العمودي كذا في التشكيلة المطلقة مطابقة للاتجاه الدوران أي S .



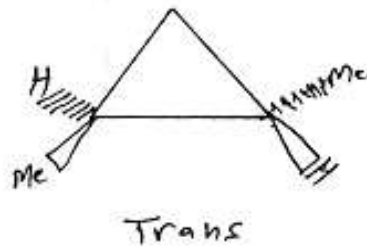
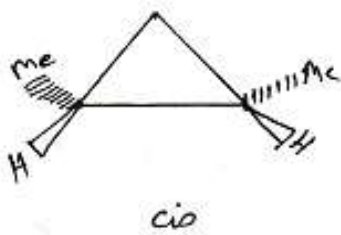
نعرض الشيفر S على المركب الذي يحوي على أكثر من ذرة كيرالية



التماكب في المركبات الحلقية - تماكب cis-trans

لان عدم قدرة الذرات على الدوران حول روابطها في الحلقات تؤدي الى ظهور تماكب cis و trans .

ففي مركب $C_2H_4Cl_2$ ثنائي مثيل حلقي البروبان نجد له تماكبين cis و trans ، حيث تحدد الوضعية بالنسبة لمستوي الحلقة



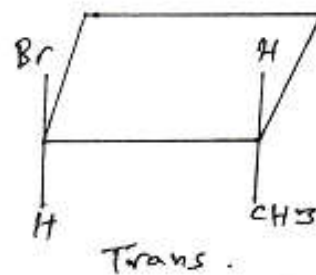
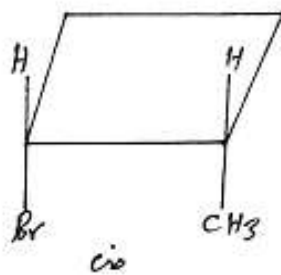
تشكل الحلقة مستوي

بالنسبة للحلقة الرباعية فذلك شكلها ليس مسطح تماما بل



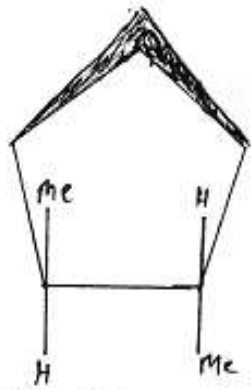
هو مشني نوعا ما وهذا لفرص تجنب الهدئة المكسونة.

ولكن لتحديد تماكب cis و trans سنأخذ الهيئة ومثلها مسطحة. لناخذ مثلا المركب: 1-bromo-2-methylcyclobutane.

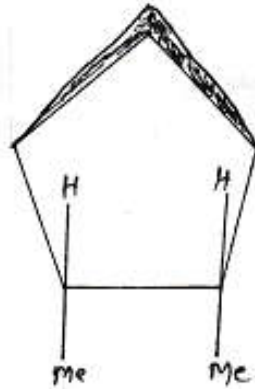


في الحلقة الخماسية كذلك هيئتها ليست مسطحة تماما بل مشنية قليلا ولفرض تحديد تماكب cis و trans ندرس وضعية البدائل بالنسبة لمستوي الحلقة .

مقال :



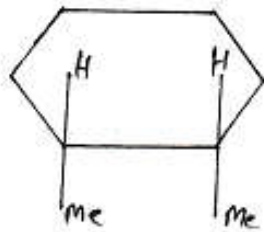
$T_b = 123,7^\circ\text{C}$ Trans



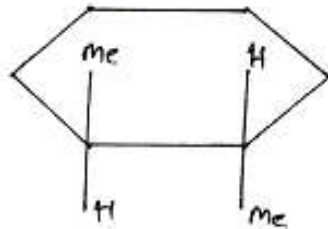
cis $T_b = 130^\circ\text{C}$

1,2-dimethyl cyclopentane

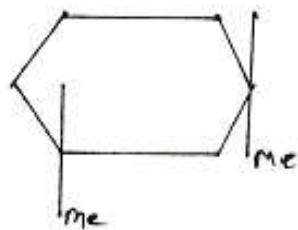
الذاتة السداسية غير مسطحة لآلان متوسطا وقتيا لجميع
 هياكل الكروميين التي تتحول فيما بينها يمكن أن يعتبر
 مسطحا وكما في حلقتين البنجان فلان التمثيل المسطح مناسب
 لنوع التماكب cis أو trans لمشتق حلقي الهكسان كما يظهر
 في هياكل cis و 3,1 و 4,1 لثنائي ميثيل حلقي الهكسان



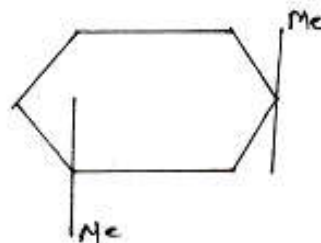
cis-1,2



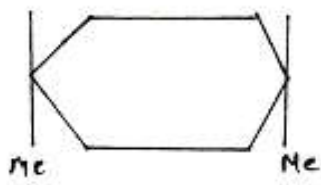
Trans-1,2



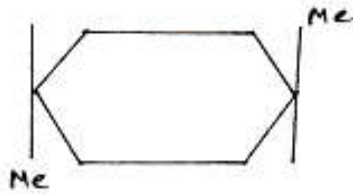
cis-1,3



Trans-1,3



cis-1,4



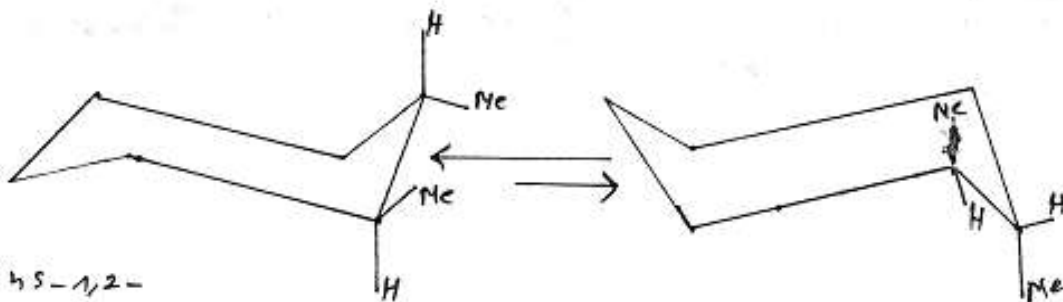
Trans-1,4

لما إذا أخذنا الهيئة الحقيقية لهذه المتراكبات فكيف نحدد هل المتماكب منه أو Trans.

لتحديد هل هيئة الكرسي تأتي الاستبدال منه أو Trans

لابد للنظر في الروابط المحورية axial .
 نأخذ كمثال : dimethyl cyclohexane

أولاً : 1,2-dimethylcyclohexane



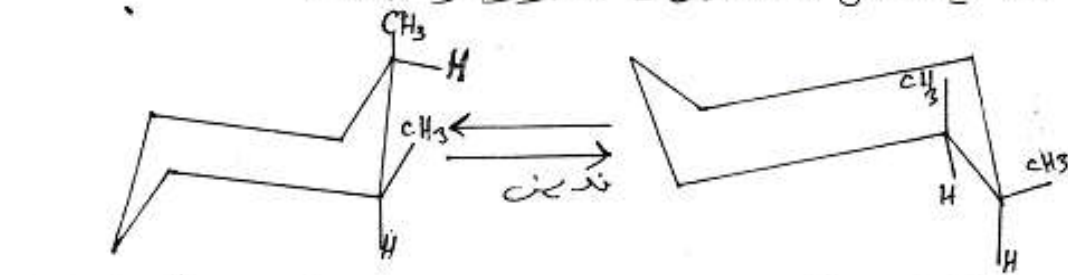
Trans-1,2-

(CH₃: ee) مستقر

Trans-1,2- (CH₃: aa)

غير مستقر

نلاحظ أن الروابط المحورية عند 1 و 2 واحدة للأعلى والأخرى للأسفل أي Trans فتكون الروابط الأخرى كذلك Trans رغم أنه في الكل لا تظهران بصورة واضحة .

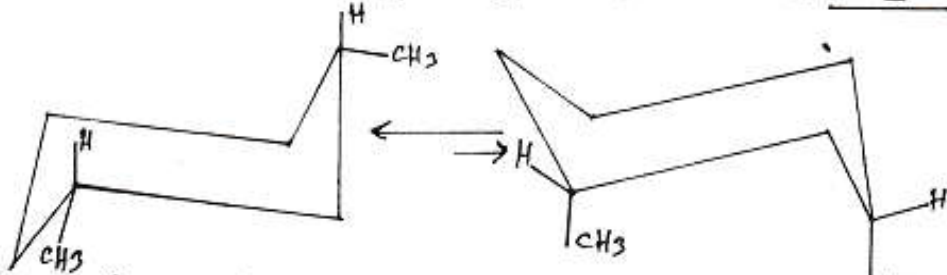


cis-1,2- (CH₃: ea)

cis-1,2- (CH₃: ae)

حيث أن مجموعتي Me(a) و H(a) هما في ارجح هين متضادين
أي Trans مما يؤدي إلى وجود مجموعتي الميثيل في وضعية
صعبة.

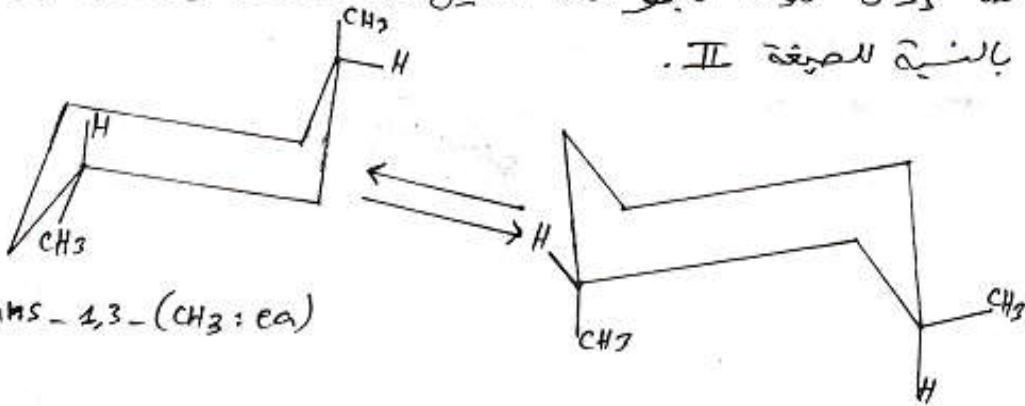
ثانياً: 3,1 - ثنائي ميثيل حلقي الهكسان.



I: $1,3\text{-}(\text{CH}_3:\text{ee})$ صعبة

II: $1,3\text{-}(\text{CH}_3:\text{aa})$ صعبة

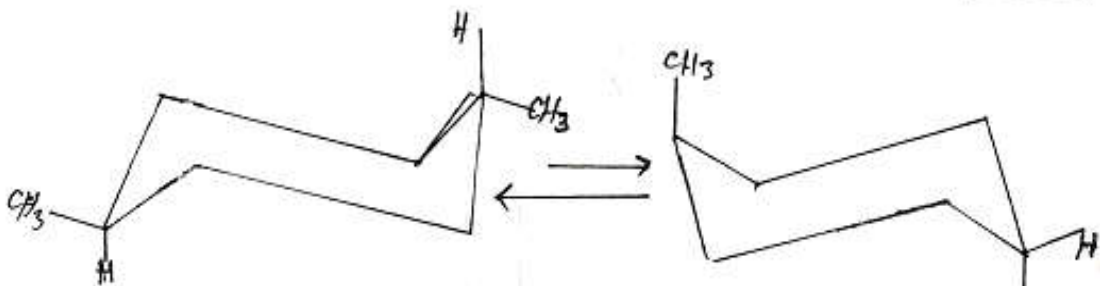
نلاحظ في الصيغة I أن الرابطتين المحوريتين هما في وضعية
صعبة لأن تكون مجموعتا الميثيل صعبة كذلك. ونفس الشيء
بالصيغة II.



Trans- $1,3\text{-}(\text{CH}_3:\text{ea})$

Trans- $1,3\text{-}(\text{CH}_3:\text{ae})$

ثالثاً: 4,1 - ثنائي ميثيل حلقي الهكسان.

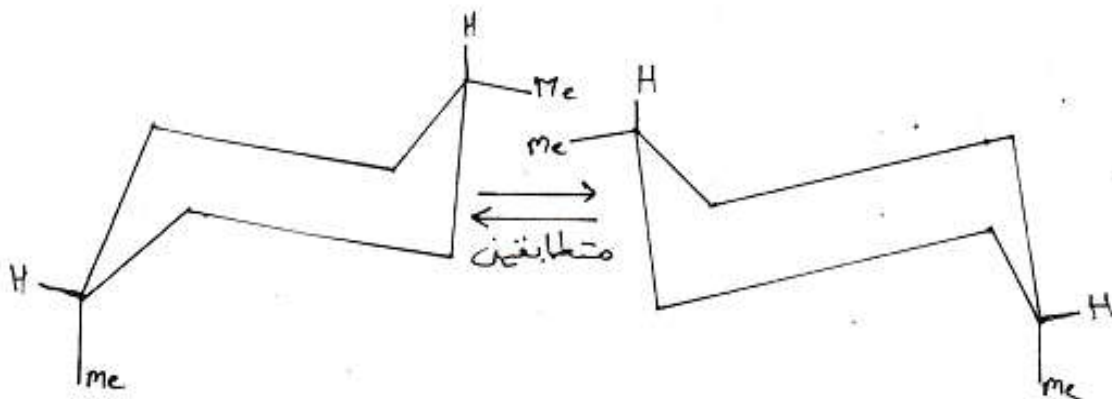


Trans: $1,4\text{-}(\text{CH}_3:\text{ee})$

أكثر استقراراً

Trans: $1,4\text{-}(\text{CH}_3:\text{aa})$

أقل استقراراً.



Cis-1,4 (CH₃: ae)

Cis 1,4 (CH₃: ea)

بما أن البديل الأذقي (e) أكثر استقراراً من البديل المحوري (a) أي أن (CH₃ ee) متماكب يكون أكثر استقراراً من (CH₃ ae) وبالتالي، في المتماكب 1,2- يكون Trans أثبت من

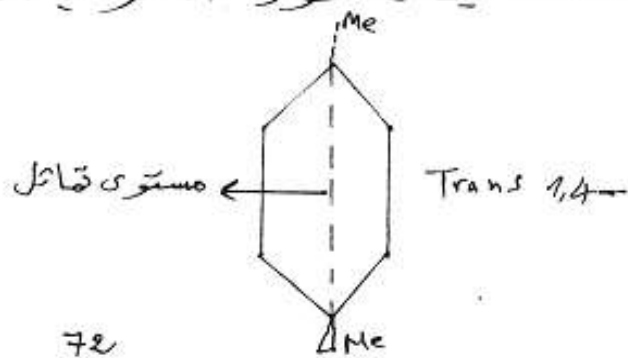
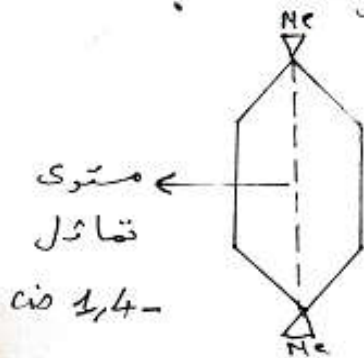
Trans = = Cis = 1,3- = = و

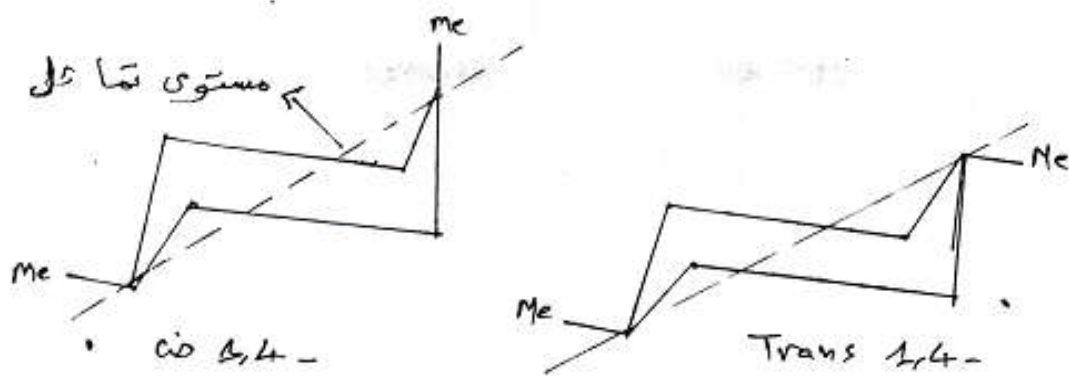
Cis = = Trans = 1,4- = = و

الضوئية

التماكب الفراغي في المركبات الحلقية (الكيرالية في المركبات الحلقية).

الكيرالية في مستبدلات حلقتي الهكسان، حالة 1,4- تناوي متبيل حلقتي الهكسان هذا المتشاكل لا يملك مراكز كيرالية لوجود مستوى تماثل يمر عبر وسط الحلقة ويكون المتشاكل في وصفتين Cis و Trans وهما ديastereoisomers أحدهما ليس صورة الآخر في المراآة.

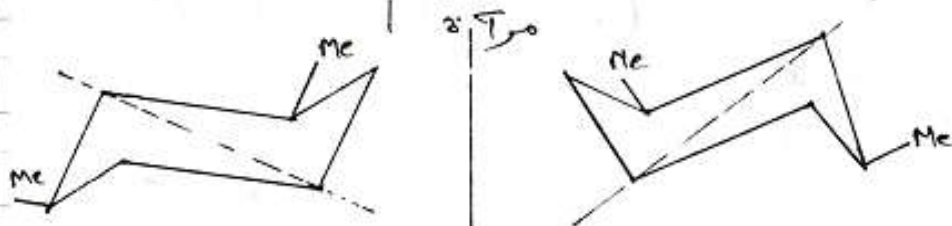
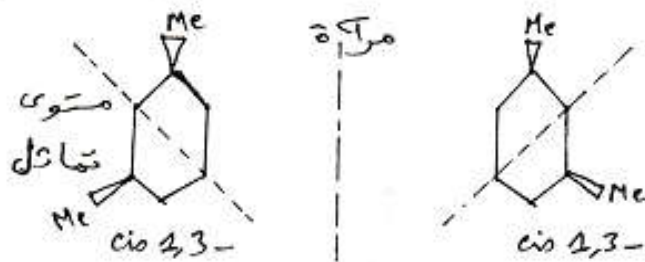




Diastereoisomers (Not mirror images).

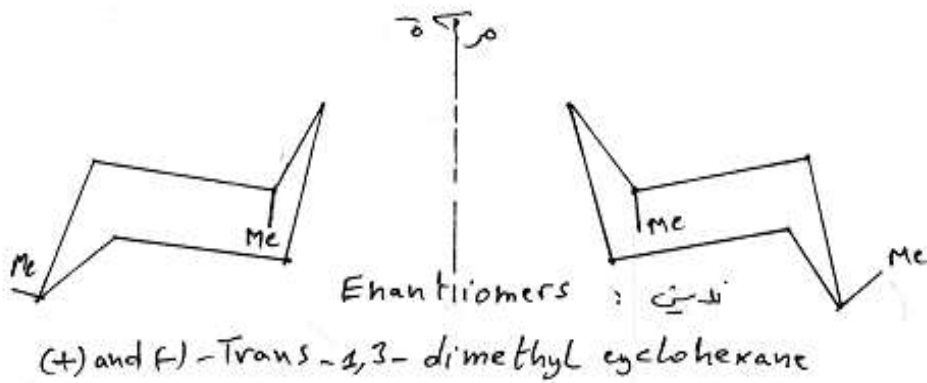
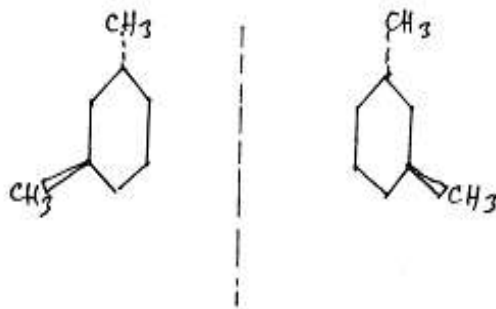
حالة 1، 2 - ثنائي مثيل حلقي الهكسان له مركزين كيراليين وبالتالي له 4 تماثلات فراغية محتملة حيث أن مركز كيرالي يعطي 2ⁿ تماثل.

المتشكل من له مستوى تماثل فهو ميزو. بخلاف المتشكل Trans الذي لا يحتوي على مستوى تماثل وبالتالي يكون على شكل ندسج.



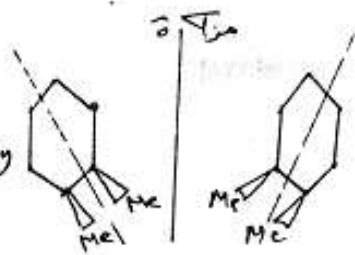
متطابقين 95 same

Meso cis 1,3 - dimethyl cyclohexane



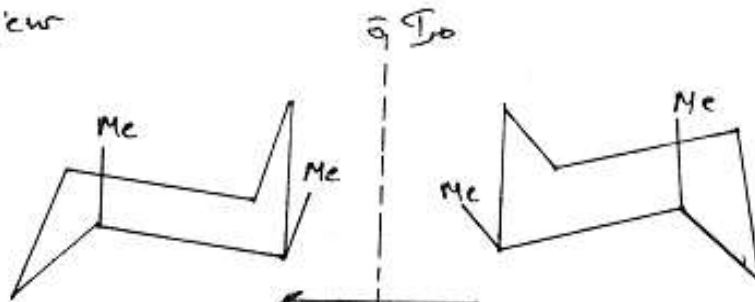
حالة : 12 - ثنائي ميثيل حلقي الهكسان
 المتشكل Trans لا يحتوي على مستوى تماثل ويوجد على شكل نديين (+) و (-) أما بالنسبة للمتشكل cis فكون النظر إليه من أعلى على شكل سطح فيظهر على أنه يحتوي على مستوى تماثل مما يؤكد على أن المتشكل cis هو غير فعال ضوئياً أي ذو هيئة ميسرة ولكن إذا أخذنا المتشكل cis على هيئة كرسي فكون مستوى التماثل لا يمكن ملاحظته بسبب انثناء الحلقة مما يجعلنا نتوقع أن المتشكل cis يوجد على شكل نديين (+) و (-) ولكن وجد تجريبياً أن النديين الاسابقيين لا يبدوان فعالية ضوئية لأن النديين لا يمكن فصلها حيث يتحولان حال بعضهما البعض بسبب الانقلاب الحلقي Ring Flip. بصقة عامة يمكن توقع فعالية أو لا فعالية مستبدلات حلقي الهكسان ولو بالنظر إلى الشكل المسطح له بدون الأخذ بعين الإعتبار لكل الثلاث الأبعاد للمتشكل الكرسي.

not a
symmetry
plane

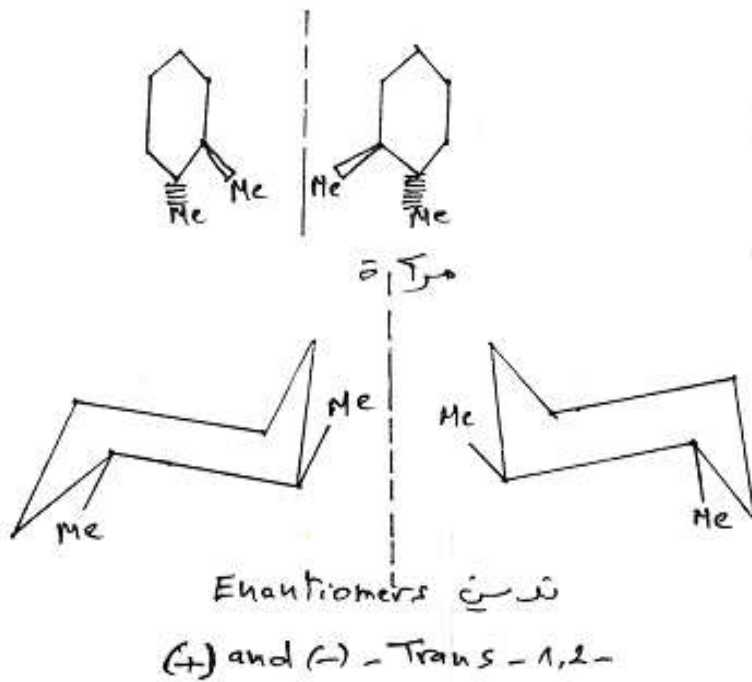


Top view

chair
view

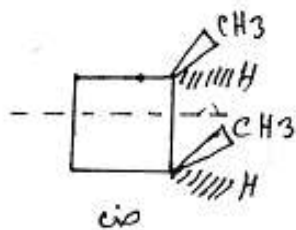


cis 1,2- Ring flip cis 1,2-
(Interconvertible enantiomers)



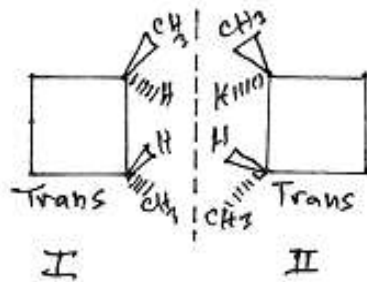
الكيرالية في مستبدلات حلقي اليبوتان والبروبان.

لمذا احتوت الحلقة على مستوى تماثل فالمركب غير كيرالي (غير نشيط ضوئياً) ولو بهذه الحلقة مراكز كيرالية (C*).
 لماذا لم يوجد بالحلقة مستوى تماثل فالمركب كيرالي وصورة بالمرآة لا تنطبق عليه. أي أن المركب له نشاط ضوئي.
ملاحظة: الحلقة التي بها مستوى تماثل صورتها بالمرآة تنطبق عليها أي أن هذا المركب الحلقي يوجد في صيغة واحدة.
 أمثلة:



cis dimethyl-1,2 cyclobutane

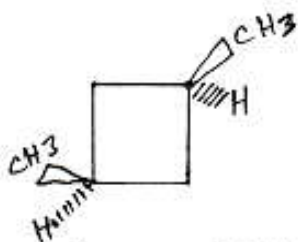
هذا المركب به مستوى تماثل فهو
 ميزو غير نشيط ضوئياً.



الصيغة I لا تصوى مستوى
 تماثل فصورتها بالمرآة

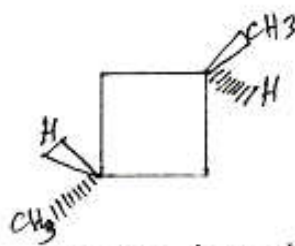
وهي الصيغة II لا تنطبق عليها

فالصيغتان العلاقة الفراغية
 بينهما هما تدين Enantiomers لهما نشاط ضوئي.



cis dimethyl-1,3 cyclobutane

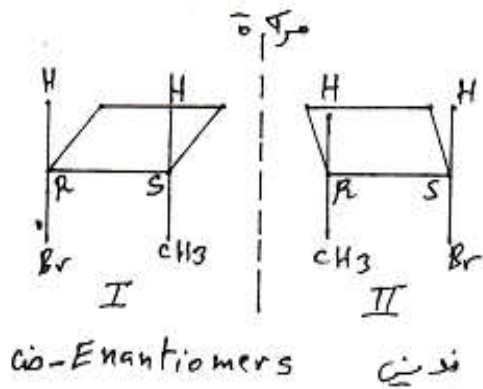
يوجد مستوى تماثل فالمركب
 ميزو ليس له نشاط ضوئي



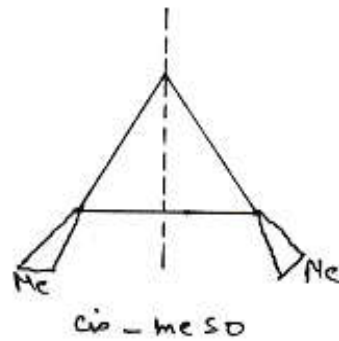
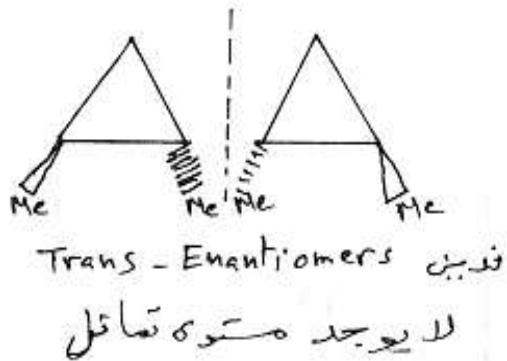
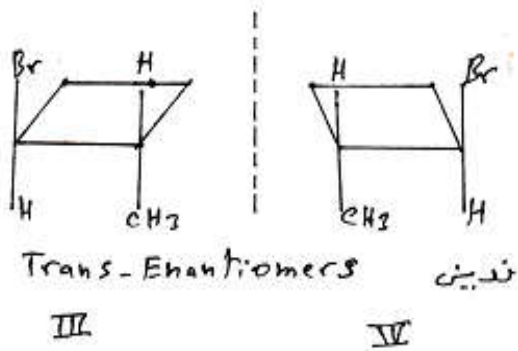
Trans dimethyl 1,3 cyclobutane.

يوجد مستوى
 تماثل فالمركب ميزو.

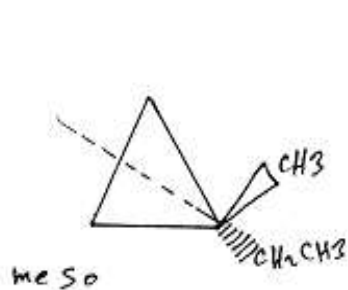
نأخذ الصيغة 1-برومو - 2-مethyl حلقي البوتان



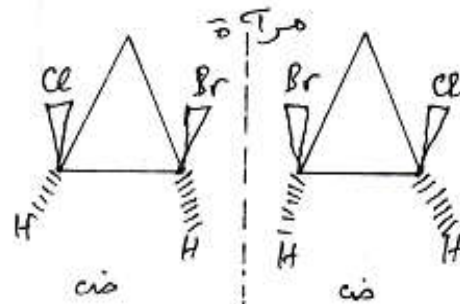
العلاقة الفراغية بين الأزواج I و II ، III و IV هي أنتيومرات (لا تعاد). أما العلاقة الفراغية بين الأزواج I و III ، I و IV ، II و III ، II و IV هي دياستيريومرات.



يوجد مستوى تماثل
توجد صيغة واحدة فراغية

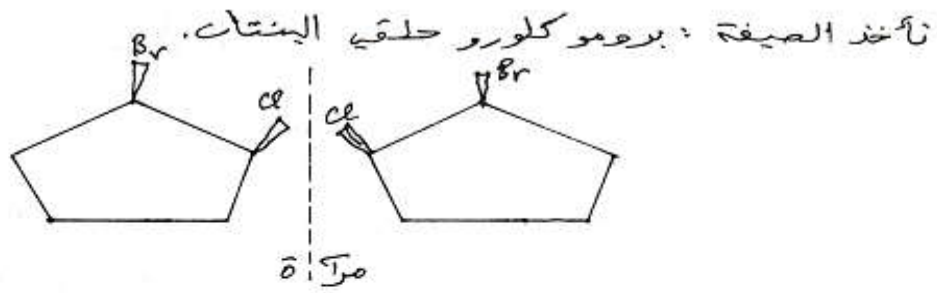


يوجد مستوى تماثل

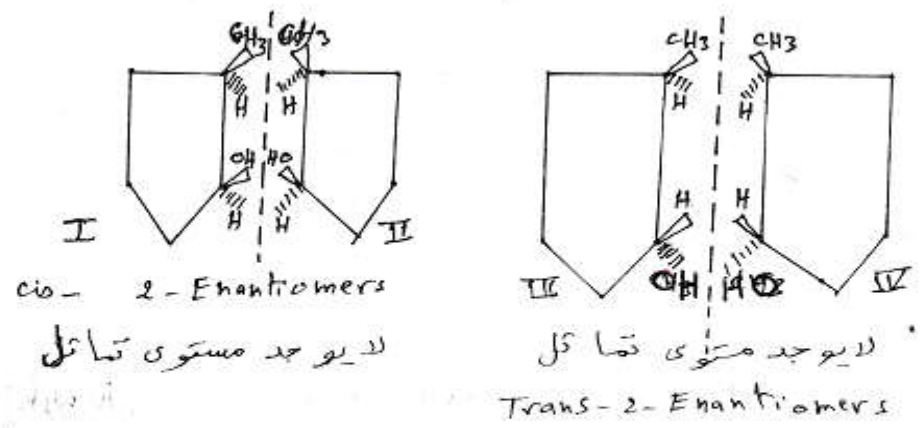
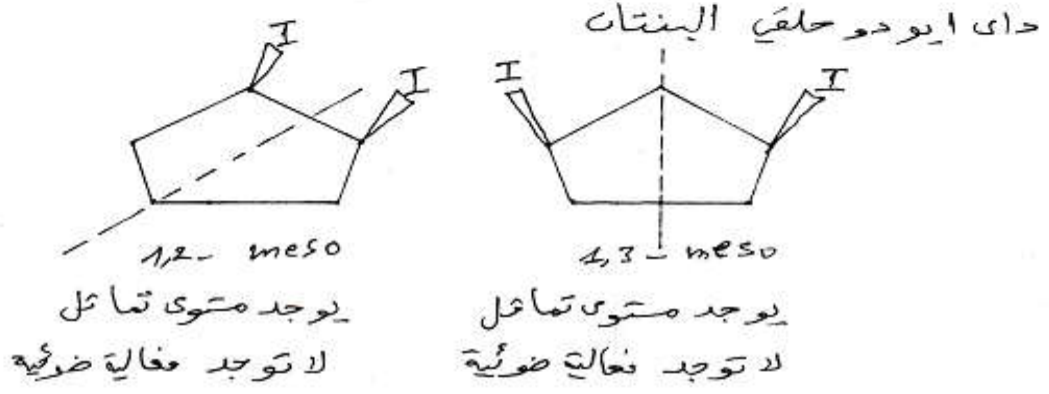


2-Enantiomers

≠



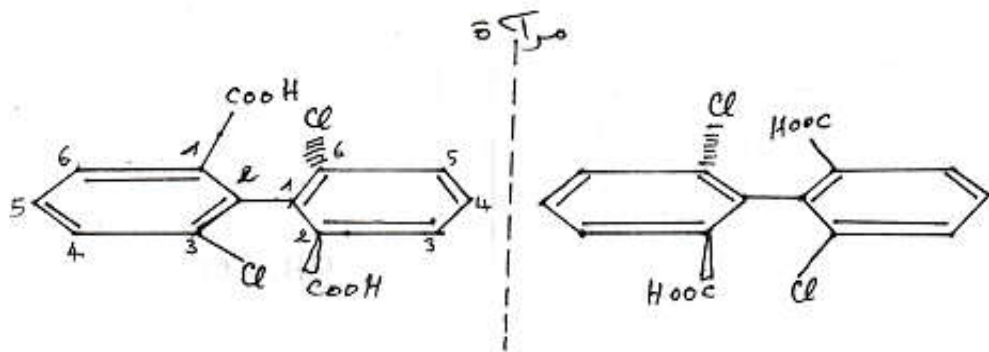
ندعيه *cis* - Enantiomers - 2
 لا يوجد مستوى تماثل .
 يوجد نشاط ضوئي



العلاقة الفراغية التي تربط الأزواج (III و I) (IV و I)
 (III و II) ، (IV و II) هي الدياستيريوميرية .

عدم التماثل الإلتوائي

وجدنا أن الدوران حول الرابطة الأحادية حر نسبياً لمعظم المركبات غير الحلقية عند درجات الحرارة العادية فالتناظر العنكاسي المتبادل المصاحب للروابط والذرات المتجاورة صغير جداً. ومع ذلك هناك بعض الأمثلة الجديدة بالاهتمام للمركبات يؤدي منها التناظر غير الإرتبالي بين المجموعات الكبيرة إلى طعنة الدوران الحر حول الرابطة الأحادية و يمكن في بعض الأحيان فصل هذه المركبات إلى أزواج من المتماثلات (Evanomers) ويكون السبب في عدم التماثل للجزيء في هذه الحالة هو عدم إمكانية الدوران نتيجة للتوتر الإلتوائي. ومركبات ثنائي الفينيل هي الأمثلة الشائعة لعدم التماثل الإلتوائي فعندما تكون المواضع أرتو في حلقة أروماتية مشغولة بمجموعات كبيرة الحجم يصبح الدوران الحر حول الرابطة الأحادية التي تربط الملقطين مقيداً ويمكن فصل المركب إلى متماثلات (أنداد).



3-chloro - 2-(2-carboxy - 6-chloro phenyl) benzoic acid.