

جامعة العربي بن مهدي - أم البواقي

كلية العلوم الدقيقة . قسم علوم المادة

السنة الثالثة كيمياء صيدلانية . مقياس الكيمياء العضوية المعمقة 2

فصل خاص بالتفاعلات ذات النوعية الفراغية ، الإنتقائية الفراغية و الإنتقائية الموضعية

Réactions stéréospécifiques, stéréosélectives et régiosélectives

يتضمن هذا الفصل تعاريف لكل هذه التفاعلات مع إعطاء أمثلة واضحة

مدرس المادة : الأستاذ بن سالم اسماعيل

- chimie organique, RENÉ MILCENT

- stéréochimie, entités réactives et réactions

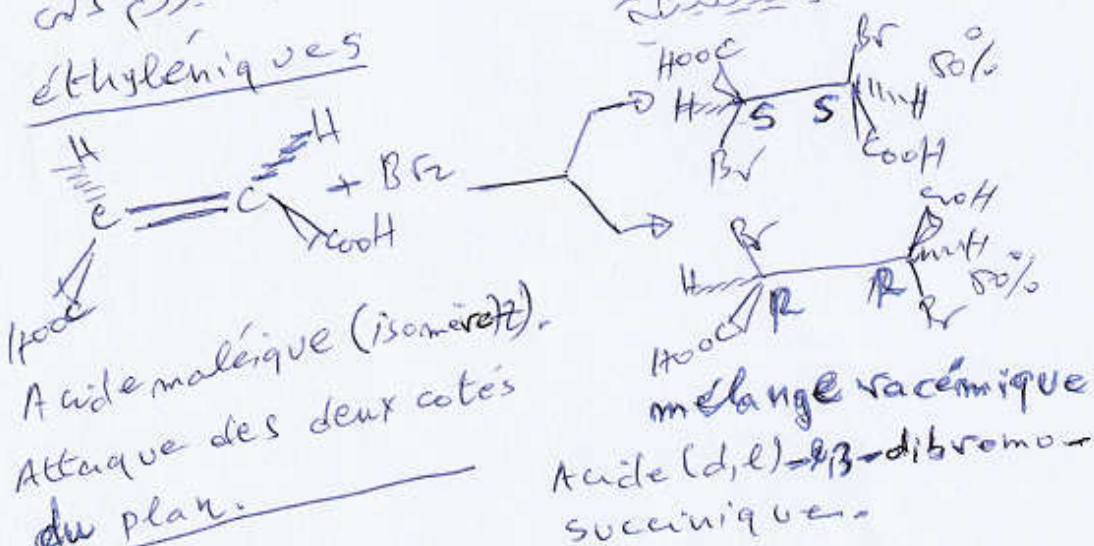
- page 118.

4.6. Reaction stéréospécifique تفاعل ذو نوعية فراغية

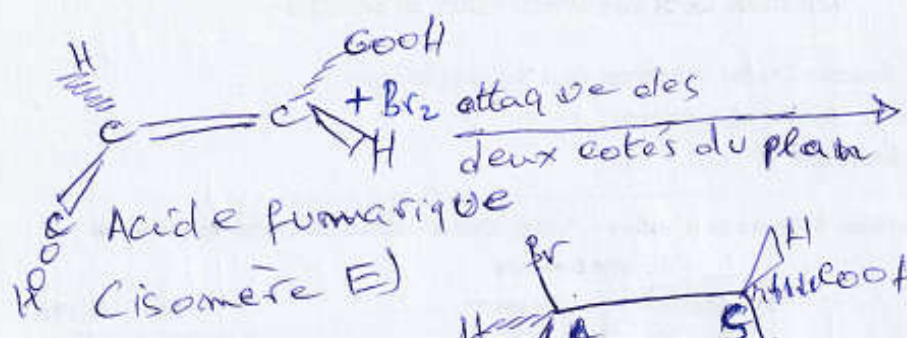
حتى يكون التفاعل مؤهلاً للنوعية الفراغية يجب أن تتحقق الشروط التالية:

- أن يكون مركب الإرتطاف عبارة عن متماكب فراغي
- أن يكون المركب الناتج عبارة عن متماكب فراغي Bien défini stéréoisomère محدد.
- وحد أو يتضح بتسمية عالية ما بين المركبات الناتجة. و قد يكون المركب الناتج عبارة عن متماكب فراغي صورة متطابق رأسياً.

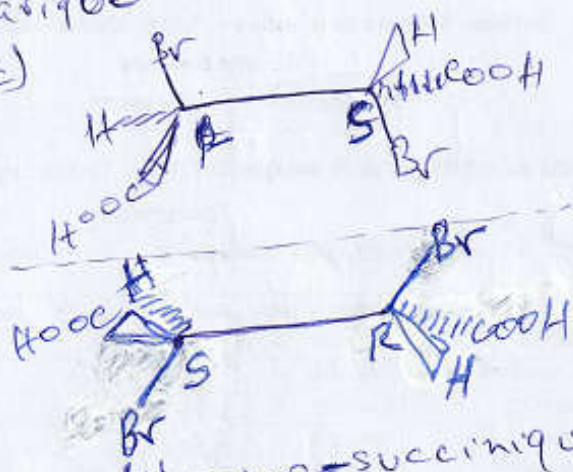
هنا بيننا الأمثلة المتداولة في إضافة البروم إلى المركبات الأينيلينية éthyléniques



Acide but-2-enedioïque

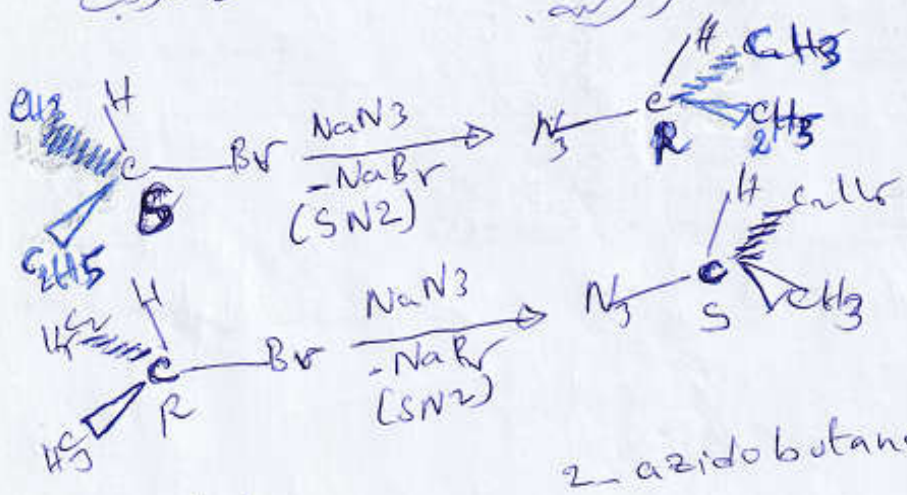


Composés identiques (forme méso)



- مع الامتداد الأخرى كذلك هو متفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي مما يكسب البرية SN2 الذي يؤدي إلى انقلاب الترتيب (Configuration).
 مثال تفاعل آزيد الصوديوم

2- برصو بوتان بصورتها
 NaN₃ مع المركب



2-azidobutane

2-bromo butane

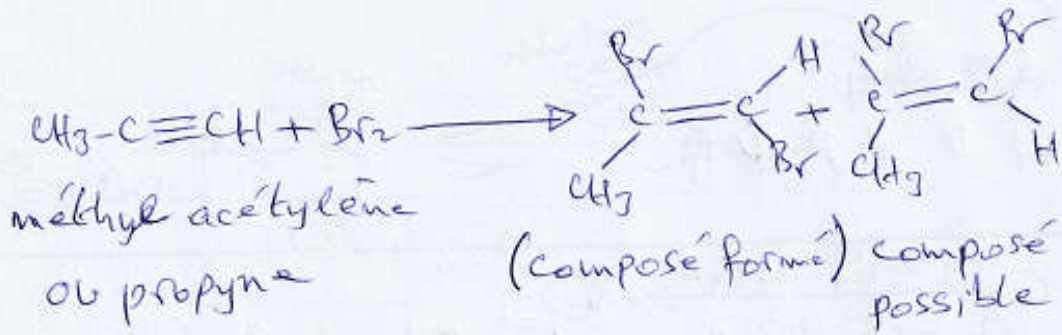
انتقائية
- تفاعل ذو نوعية فراغية : Reaction stereoselective

- اذا لاحظنا خلال تفاعل كيميائي ان هناك انتقائية على طبيعة الكيرال والفرغية للمركبات الناتجة فنقول عن هذا التفاعل بأنه ذو انتقائية فراغية .
- ليس صفاً ان يكون المركب المتفاعل متماكباً فراغياً ، لكن بالمقابل فكل المركبات الناتجة هي متماكبات فراغية والتي طبيعتها من نوعية هذا التفاعل .

- التفاعل الذي لا يعطي الا متماكب فراغي واحد أو احد المتماكبات الفراغية بنسبة عالية من المتماكبات الفراغية الأخرى المحتملة هو تفاعل ذو انتقائية فراغية .

- يرفع سواد احد المتماكبات الفراغية الناتجة خلال تفاعل ذو انتقائية فراغية إلى سرعة تراكبه ، أو إلى وجود (وظيفة) وضعية فراغية مناسبة تسمح باقتراب المتفاعل من المجموعة الوظيفية المعرضة للهجوم .

- كل تفاعل ذو نوعية فراغية هو صفاً ذو نوعية انتقائية فراغية ولكن العكس غير صحيح ، فمثلاً إضافة البروم إلى ~~البروبين~~ بروبين هو تفاعل ذو انتقائية فراغية ، لأنه يؤدي إلى مركب تراش-2 (الذي هو البروبين) وليس إلى المركب الفراغي (الذي هو البروبين) .
التفاعل ليس ذو نوعية فراغية لأن نتيجة التفاعل لا تتوقف على تماكب فراغي كمواد ابتدائية .
بطبيعة ~~هـ~~ 30



- تفاعل ذو انتقائية تديرة

Réaction énantiosélective
 إذا تم تحويل مركب غير كيرالي خلال تفاعل كيميائي
 لكي أحد الأنداد فقط منه (الأنداد) التدين المتوقعة
 فالنتيجة يقال عنه ذو انتقائية تديرة وكتيحية
 للتحويل اللاتناظري induction asymétrique.

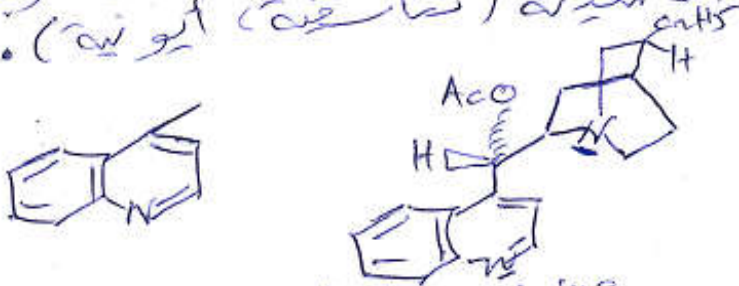
- يمكن تعريف هذا الأخير على أنه وسيلة
 للتحكم (مراقبة) في الانتقائية الفراغية
 لتفاعل ما. وينتج التحويل اللاتناظري
 أغلب الحالات مع وجود محفز كيرالي في وسط
 التفاعل، هذا الأخير يعمل بسبب الإعاقة الفراغية
 التي تمنع أحد الناتج عن التداخل بين المحفز و
 أحد المتفاعلات. على منع أو تقليل تشكل أحد الأنداد
 المفروض، فتلك بصفة عادية، فمثلا (الكينين) الألكينات
 تحول لكي مركبات جليكولية راسمية نتيجة التفاعل
 مع رابع أكسيد الأوزون. OsO_4 حيث الإطالة
 في الأيزومير.

ولكن لهذا تمت الإفاقة racémiques
 glycoliques - composé
 محفز قاعدي كيرالي مثل acetate dihydroquinine
 الذي يعتبر من مشتقات رابع أكسيد الأوزون
 OsO_4 ، فإن التفاعل يكون أوجهاً بحيث يتشكل
 نتوحد وهذا على حسب ظروف التفاعل.



L'un des deux glycols énantiomères est formé préférentiellement à l'autre selon les conditions expérimentales (**induction asymétrique**).

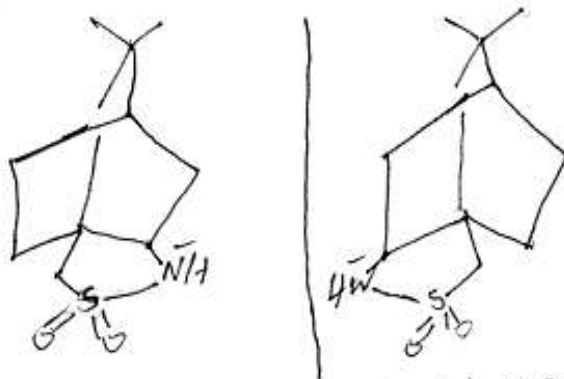
- المربيطة (ligand) (اللائند) هو مركب عضوي له القدرة أن يثبت ذرة كل مركز معدني برابط معينة (تفاضلية أيونية).



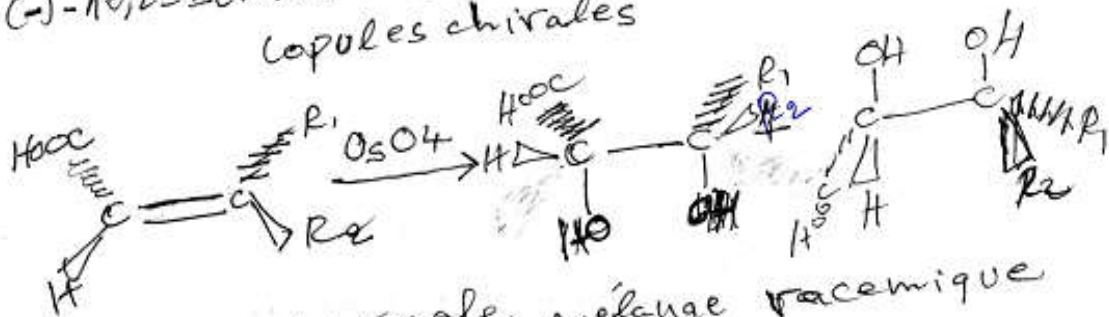
acétate de (-)-dihydroquinine catalyseur

هناك بعض التحريضات اللاتناضرية Inductions
 • asymétriques intramoléculaire
 تتم داخل الجزيء حيث أن هناك
 مرتبطة بالمتفاعل حيث يتولد عن هذا الارتباط
 طاعة فراغية خلال التفاعل الذي يؤدي
 لترتيب معين. بعد نهاية التفاعل يتم عزل الرابط
 الكيرالي عن طريق تفاعل جيد بحيث لا يؤثر
 على المركز أو المراكز الكيرالية الجديدة، هذا لا يؤثر
 في الأخير بالحصول على المركب المرغوب فيه
 بترتيب معين.

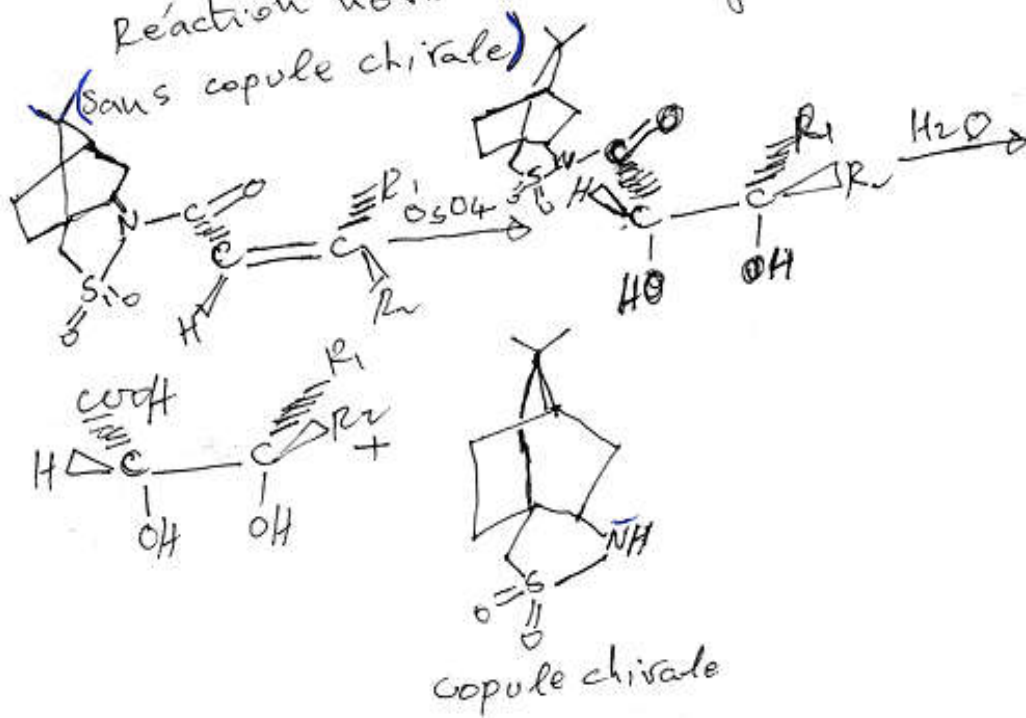
- مثال مع الرابطة الغير اليدوية الذي يدعى
 10,2-bornane sulfone.



(-)-10,2-bornane sulfone (+)-10,2-bornane sulfone
 Copules chirales

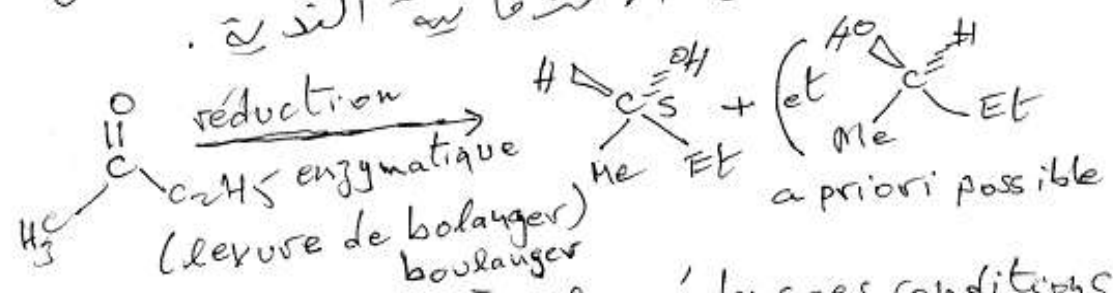


Réaction normale mélange racémique



هناك العديد من التفاعلات الانتزيمية (تحدث ذاتياً) انتقائية ندية
Enantioselective

أربع سبوتونات لا تناظري طال كحول ناتوي كيرالي
 عن طريق خميرة الميناز الغنية بالانتزيمات
 الأربعة (enzymes réductrices) يعتبر مثال على
 التفاعلات ذات الانتقائية الندية.



(S) - unique énantiomère formé dans ces conditions

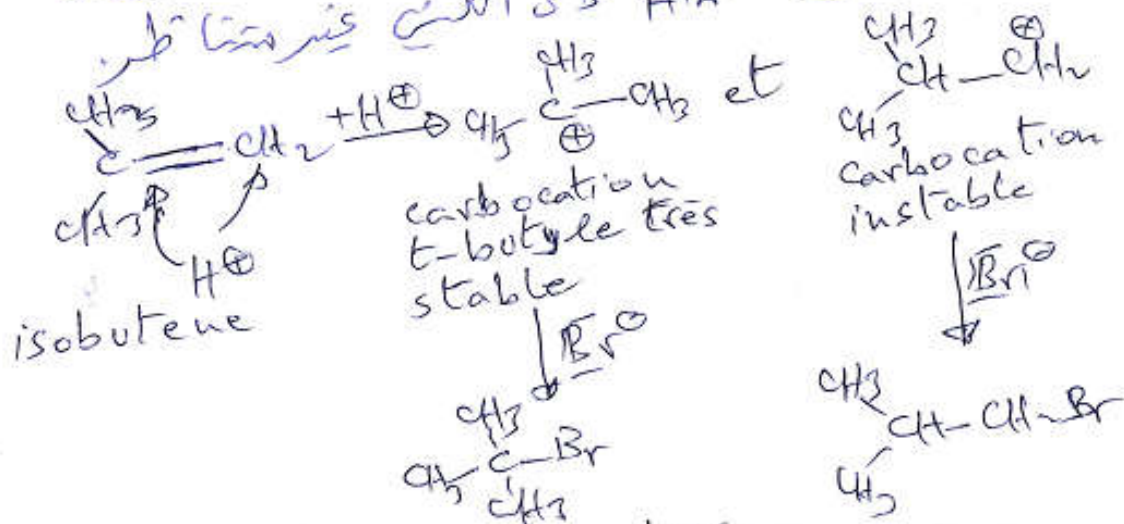
تفاعل دياستيريوسانتقائي
Reaction diastereoselective

إذا كان مركز كيرالي موجوداً بواسطة تفاعل ما
 طال وقت كل عدة مراكز كيرالية، أي طال عدة
 دياستيريوميرات مختلفة متصلة ولكن عن
 الحصول على بعضها فقط، بهذه الحالة يقال عن
 التفاعل دياستيريوسانتقائي

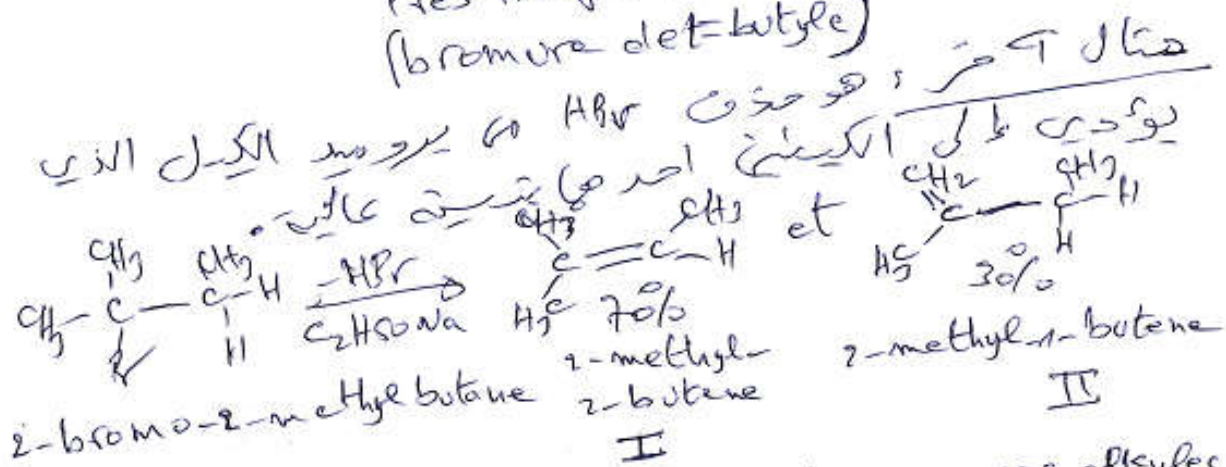
diastereoselective
 exemples: tetrahydroxylation des diènes dans les
 conditions indiquées ci-dessus avec le tetroxyde
 d'osmium.

الانتقائية الموصفة
Régiosélectivité
 - إذا كان متفاعلاً ما بإمكانه الارتباط بعدة مواقع
 مختلفة لجزيء ما (الركيزة substrate) في
 تفضيل على غيرها عدة مواقع بنائية
 مختلفة، فلهذا التفاعل يقال عنه أنه ذو
 انتقائية موصفة

انتخاب موقعية اذ حدثت في المراكز
 (تتبع) (Préférentiellement) في اقل هذه
 المواقع (Majoritairement) على اقل
 ذلك فاحرص فقط في اقل المواقع
 التي لا تكون التي HBr في اقل
 غير متساوية



très majoritaire (bromure de t-butyle)



(I) alcène le plus substitué par des groupes alkyles (majoritaire).