كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الثالثة /نظري/ الكيمياء الفراغية

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2026

6

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

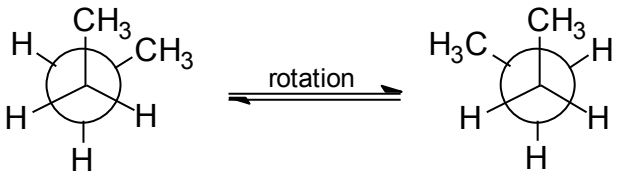
التصاوغ (التماكب)

درسنا بأن المتماكبات (المتصاوغات)هي مركبات كيميائية لها نفس الصيغة المجملة ، ولكنها تختلف عن بعضها إما في ترتيب وتسلسل ذراتها وروابطها في الجزيء ، أو بتوضع ذراتها في الفراغ ، ويتبع ذلك بصورة طبيعية اختلاف في الخواص الفيزيائية والكيماوية .

تصنف المتماكبات في مجموعتين أساسيتين: المتماكبات البنيوية ويمكن تقسيمها إلى متماكبات هيكلية ووظيفية وموضعية وتوتوميرية (راجع). والمتماكبات الفراغية وتقسم إلى دورانية (الامتثالات) وضوئية ودياستيرية وهندسية .

1- المتماكبات الفراغية

يمكن أن نصنف المتماكبات الفراغية في نوعين من المتماكب ، حيث تعرف المتماكبات الفراغية التي تتقلب فيما بينها بسهولة في حرارة الغرفة عبر الدوران حول الروابط الأحادية باسم المتماكبات الفراغية الإمتثالية (راجع)



أما المتماكبات الفراغية التي لا تتقلب فيما بينها في الشروط العادية ، لذا يمكن فصلها كمركبات نقية ، فهي تعرف باسم المتماكبات الفراغية التشكيليةconfigurational stereoisomers ، هذا ويتضمن انقلاب مماكب من هذا النوع إلى مماكب آخر فصم رابطة وإعادة تشكيلها . ونصادف فيها :

أ) المتماكبات الهندسية

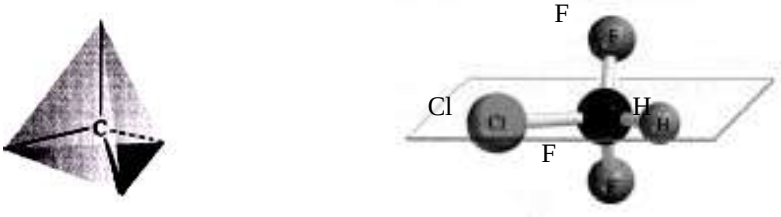
أن التداخل المتبادل الجانبي بين المدارات المتوازية p التي تشكل الرابطة π عند الألكنات ، (راجع التهجين SP^2)، يؤدي إلى عدم إمكانية الدوران حول الرابطة π ، وبالتالي يكون للبوتن .2 مثلاً مماكبين ، حيث تكون مجموعتا الميتيل في جانب واحد من الرابطة الثنائية في أحدهما ، والذي يعرف بـ مقرون – البوتن – 2 ، بينما تقع مجموعتا الميتيل في المماكب الآخر على جانبي الرابطة الثنائية ، ويدعى هذا المماكب باسم مفروق – البوتن –2 (بحث الألكنات القادم).

ب) المتماكبات الضوئية

يتوقف هذا النوع من التماكب على عدم التناظر الفراغي للمركبات العضوية . ويلاحظ التماكب الضوئي في المركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على الأقل على ذرة كربون لا متناظرة (أي مرتبطة بأربعة متبادلات مختلفة) ويوسم مثل هذا الكربون أحياناً بنجمة * .

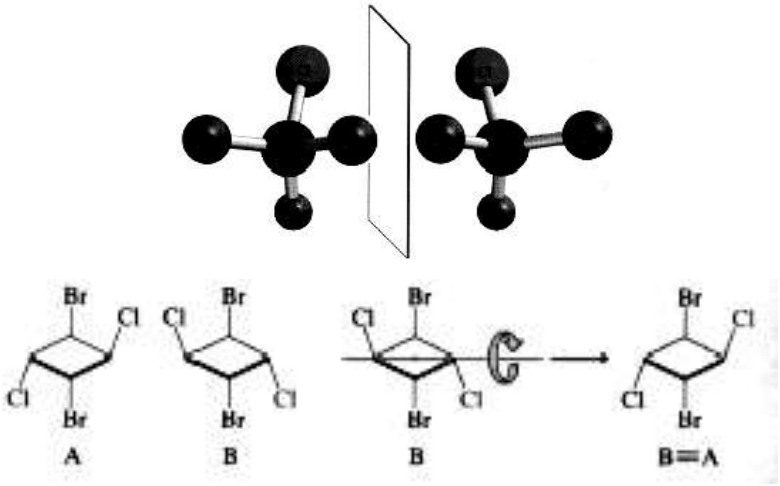
1-2. الجزيئات اللامتناظرة والمتخايلات

تسمح لنا نظرية الكربون رباعي الوجوه المنتظم أن نتصور بأن أي جزيء عضوي تكون فيه كل ذرة كربون ، مرتبطة بمجموعتين متطابقتين على الأقل ، مثل كلور الميتان $CH_3C\ell$ أو ثنائي كلور الميتان $CH_2C\ell_2$ أو ثلاثي كلور أو كلور ثنائي فلور الميتان $CHC\ell F_2$ الشكل (1) أو البروبانول 2– $CH_3\ CH\ (OH)\ CH_3$ ، يؤدي حتماً إلى وجود مستوي تناظر يمر من كل ذرة كربون في هذا الجزيء



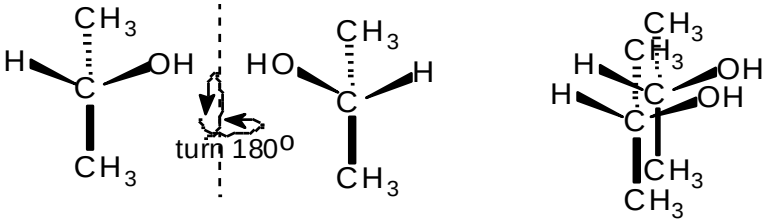
الشكل (1) مستوي التناظر في جزيء كلور ثنائي فلور الميتان $CH\ C\ell F_2$

بشكل عام، وجود أي عنصر من عناصر التناظر (مستوي تناظر، محور تناظر ، ومركز تناظر) في أي جزيء (أو أي جسم) يجعل من هذا الجسم أن يكون متطابقاً مع خياله في مرآة مستوية ، والذي يمكن أن نتصوره في جزيء كلور ثنائي فلور الميتان CH CℓF2 أو في جزي 1،3– ثنائي بروم –2،4– ثنائي كلور حلقي البوتان ، الشكل (2) .



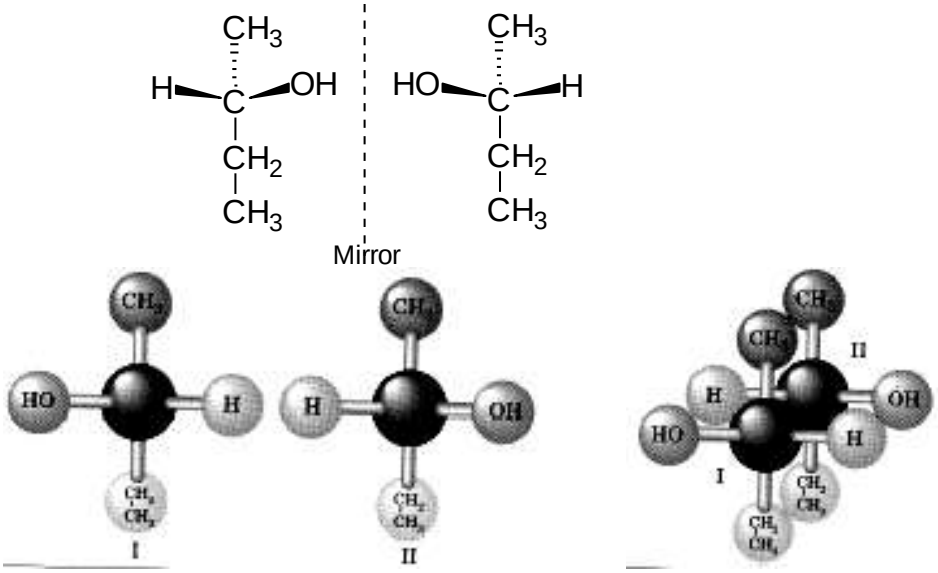
الشكل (2) تطابق جسم مع خياله في مرآة مستوية

وبذلك هناك تركيبٌ واحدٌ ممكنٌ فقط لجزيء أي مركب عضوي ذرات الكربون فيه جميعها متناظرة (حيث كل ذرة كربون في هذا المركب مرتبطة بمتبادلين متطابقين) ، كما في جزيء البروبانول –2 الشكل (3) .



الشكل (3) التركيب الوحيد الممكن في جزي البروبانول –2

بينما تكون إمكانية ترتيب متبادلات ذرة كربون لا متناظرة بطريقتين، وبطريقتين فقط في رؤوس رباعي الوجوه المنتظم بحيث يكون أحد الترتيبين الفراغيين (التشكيلين) الناتجين خيالاً للآخر في مرآة مستوية وغير قابل للانطباق عليه ، ويعرف هذان المتبماكبان الفراغيان بالمتماكبين الضوئيين ، كما هي الحال في جزيء البوتانول –2 (الشكل 4).



الشكل (4) متماكبا البوتانول –2

وبذلك يمكن أن توجد الجزيئات التي لا تحوي أي عنصر من عناصر التناظر في تشكيلين مختلفين فراغياً غير متطابقين ، يكون أحدهما بالنسبة للآخر كالجسم وخياله في مرآة مستوية .

يعرف الجزيء الذي ينتمي إلى هذا النمط من الجزيئات بجزيء يدوي أو chiral (من اليونانية وتعني يد، إذ إن العلاقة بين الجزيئات في هذه الحالة مثل العلاقة بين اليد اليمنى واليد اليسرى) .

اليد اليسرى مرآة اليد اليمنى

من الممكن أن نتعرف على عدم التناظر في الجزيء بمقارنة الصيغ الفراغية ثلاثية الأبعاد الممكنة له (أو باستعمال النماذج الجزيئية) ، فعدم التناظر في جزيء البوتانول – 2 ، يعود كما يبين الشكل (4) إلى أن الكربون رقم (2) يرتبط بأربع مجموعات مختلفة (C_2H_5، CH_3، OH ، H). تدعى ذرة الكربون هذه ذرة كربون لا متناظرة لأنها سبب عدم التناظر في الجزيء .

تعرف المتماكبات الفراغية التي ينتسب بعضها إلى بعضها الآخر في أن أحدها يكون خيالاً للآخر في المرآة (جزيئات يدوية) باسم المتخايلات (الإنانتيوميرات) enantiomers ، ويكون المتخايلان دائماً غير متطابقين ولا ينقلبان فيما بينهما عادة ضمن الشروط العادية .

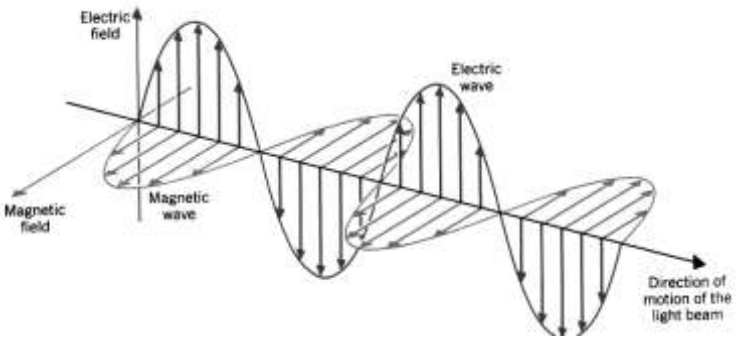
من أبسط طرق التعرف على الجزيء الذي يتصف بالخواص اليدوية (عدم التناظر) ، النظر إلى ذرات الكربون التي ترتبط بأربع مجموعات مختلفة ، حيث إن الكربون الذي يرتبط بمجموعتين متماثلتين على الأقل يجعل الجزيء متناظراً achiral (غير يدوي) ومنطبقاً بالتالي مع خياله في مرآة .

تتصف المركبات اليدوية بأنها فعالة ضوئياً optical active ، وتعرف هذه الظاهرة تحت اسم الفعالية الضوئية optical activity ، ولكي ندرس هذا النوع من التماكب لا بد من دراسة طبيعة الضوء المستقطب .

1-3. مستوي الضوء المستقطب

الضوء ظاهرة موجية كهرطيسية ، ويتألف الشعاع الضوئي من مجالين متعامدين ، هما المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي الشكل (5) ، واللذان ينتشران على شكل اهتزازات في مستويين متعامدين بحيث يكون كل منهما عمودياً على اتجاه مسار الضوء .

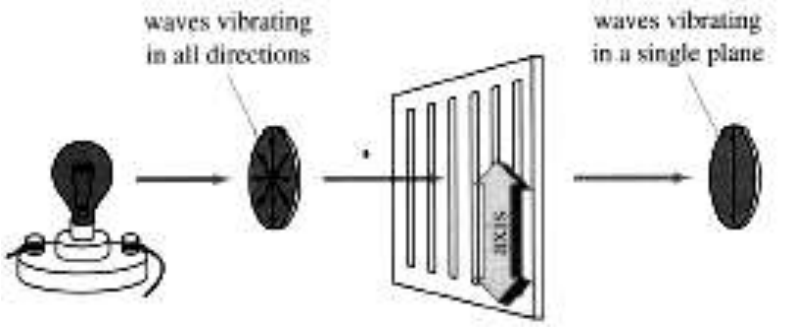
يوجد عدد لا نهائي من المستويات المارة عبر خط انتشار الضوء ، ويهتز الضوء العادي في جميع هذه المستويات ، وبذلك ينتشر الضوء في جميع اتجاهات الفراغ .



الشكل (5) المجالان الكهربائي والمغناطيسي في حزمة الضوء العادي

أما الضوء المستقطب فهو الضوء الذي ينتج عن اهتزازات الموجة الكهرطيسية في واحدٍ فقط من هذه المستويات (في مستوٍ واحد) الشكل (6)، ويتشكل الضوء المستقطب إذا مر الضوء العادي في عدسة مصنوعة من مادة تسبب

الاستقطاب . وهي عادة عبارة عن قطع من حجر الكالسيت (وهي بلورات خاصة من $CaCO_3$) مرتبة بحيث تعطي ما يدعى **بموشور نيكول** . فإنها تتفاعل معه بشكل يجعل المجال الكهربائي للضوء الخارج والمجال المغناطيسي المتعامد معه يهتزان في مستو واحد.



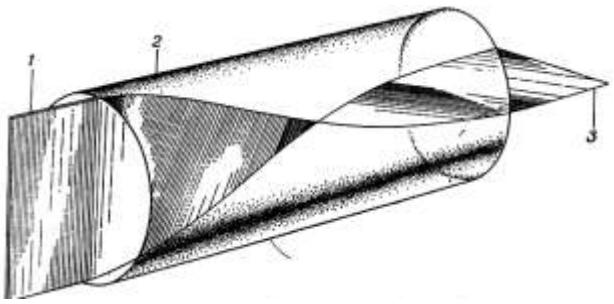
مصدر ضوئي ضوء عادي المستقطب ضوء مستقطب

الشكل (6) الحصول على الضوء المستقطَب في مستوٍ

1-4. الفعالية الضوئية

عرف مع بداية القرن التاسع عشر أن بعض البلورات (بلورات المرو والمعروفة بالكوارتز) تسبب تدوير مستوي استقطاب الضوء المستقطب ، دعيت هذه الظاهرة الضوئية بالفعالية الضوئية ودعيت المواد التي تتميز بهذه الصفة بالمواد الفعالة ضوئياً . لاحظ العالم الفرنسي بيو Biot عام 1815 أن بعض المركبات العضوية ذات الأصل الحيواني أو النباتي تحرف مستوي الضوء المستقطب. وأثار بذلك اهتمام الكثير من زملائه العلماء في ذلك الوقت ، حيث تبين لهم فيما بعد أن صفة الفعالية الضوئية التي تتميز بها هذه المركبات تبقى واضحة، حتى وإن كانت هذه المركبات منحلة في المذيبات. ويؤكد هذا بالطبع أن الفعالية الضوئية يجب أن تكون متعلقة بالجزيء ذاته .

تختلف المواد الفعالة ضوئياً بزاوية دوران مستوي الاستقطاب الشكل(7) . وتقاس زاوية دوران الضوء المستقطب في مستوٍ عند مروره في مادة فعالة ضوئياً أو في محلولها بواسطة مقياس الاستقطاب polarimeter الشكل (8) .

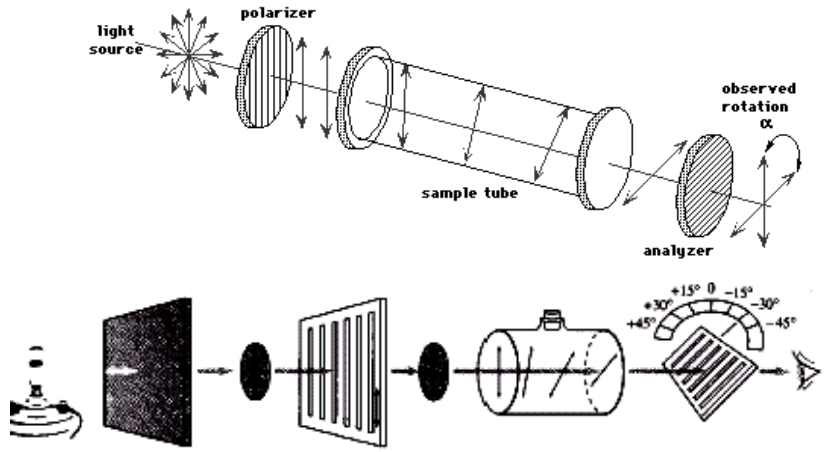


1– مستوي استقطاب الضوء المستقطب ، 2– المادة الفعالة ضوئياً ، 3– مستوي الاستقطاب بعد دورانه

الشكل (7) دوران مستوي الاستقطاب

حيث يمر الضوء البسيط وحيد اللون الصادر من المنبع الضوئي (يكون عادة ضوء الصوديوم 589 نانومتر) خلال موشور الاستقطاب (موشور نيكول) ، فيخرج ضوءاً مستقطباً في مستوٍ واحد ، ثم يدخل هذا الشعاع الضوئي عبر المحلول الموجود في انبوب العينة الشكل (8) ، ليخرج منه إلى الموشور المحلل . إذا كان الموشوران المقطب والمحلل متوازيين وكانت المادة في انبوب العينة غير فعالة ضوئياً ، برز الضوء أعظمي الشدة من المحلل ، أما إذا كانت هذه المادة فعالة ضوئياً فإنها ستدير مستوي استقطاب الضوء زاوية مقدارها α ، ولن نحصل بالتالي على شدة عظمى للضوء البارز إلا إذا أدرنا الموشور المحلل زاوية قيمتها α ، وتقاس هذه الزاوية مباشرة على قوس مدرج . تحوي مقاييس الإستقطاب المصنعة حديثاً خلية ضوئية تقوم بتحديد زاوية الدوران بدقة.

تعتمد قيمة زاوية الدوران α على عدد الجزيئات الفعالة ضوئياً التي يعبرها الشعاع الضوئي وعلى طبيعة هذه الجزيئات ، كما تتأثر α بالمذيب . إن وجد . وبطول موجة الشعاع الضوئي المستقطب وبدرجة الحرارة التي يجري عندها القياس .



الشكل (8) جهاز مقياس الاستقطاب

لقد جرت العادة أن نعبر عن القياسات الكمية للفعالية الضوئية بما يسمى القدرة الدورانية [α] التي تعطى بالعلاقة :

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{\ell \cdot c}$$

حيث: α = الزاوية التي يدورها الضوء المستقطب نتيجة مروره خلال محلول العينة

[α] = القدرة الدورانية النوعية

ℓ = طول أنبوب العينة (دسم)

C = تركيز المتخايل في المحلول (غ مل $^{-1}$)

لكن تعبر بعض المصادر العلمية عن القياسات الكمية للفعالية الضوئية [α] بالعلاقة :

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{cl}$$

where c is the concentration of the sample in grams per 100 mL of solution, and l is the length of the polarimeter tube in decimeters. (One decimeter is 10 cm.)

تعرف القدرة الدورانية النوعية $[\alpha]_D^t$ لمادة بأنها الزاوية التي يدورها مستوي الضوء المستقطب نتيجة مروره في عمود محلول من المادة طوله ديسمتر واحد (dc) ، وتركيز المحلول فيه غرام واحد في المليلتر (g ml^{-1}) . وتعطى القدرة الدورانية النوعية لسائل نقي بالعلاقة $\alpha = [\alpha]_D^t \cdot l \cdot d$ ، حيث d : كثافة السائل .

يستعمل عادة ضوء الصوديوم الأصفر D (589 نانومتر) كمنبع ضوئي في مقياس الاستقطاب ، وتجري القياسات عادة عند الدرجة العادية من الحرارة ، لذلك يستخدم الرمز $[\alpha]_D$ للتعبير عن القدرة الدورانية النوعية في هذه الدرجة ، أو ينبغي تحديد درجة الحرارة التي أجري عندها القياس $[\alpha]_D^t$. من الممكن . بالطبع . استخدام مقياس الاستقطاب في حساب تركيز مادة ما إذا عرفت قيمة قدرتها الدورانية النوعية والعكس صحيح أيضاً.

نسمي المتخايل الذي يحرف مستوي استقطاب الضوء باتجاه عقارب الساعة بالمتخايل (المماكب الضوئي) يميني الفعالية أو يميني التدوير، ويرمز له بالإشارة (+)، أما المتخايل الذي يدير مستوي الضوء المستقطب في عكس اتجاه عقارب الساعة ، فهو يساري الفعالية أو يساري التدوير، ويرمز له بالإشارة (–)[1]. يحرف المتخايلان مستوي الضوء المستقطب بزاوية لها القيمة المطلقة نفسها ، ولكن في اتجاهين متعاكسين .

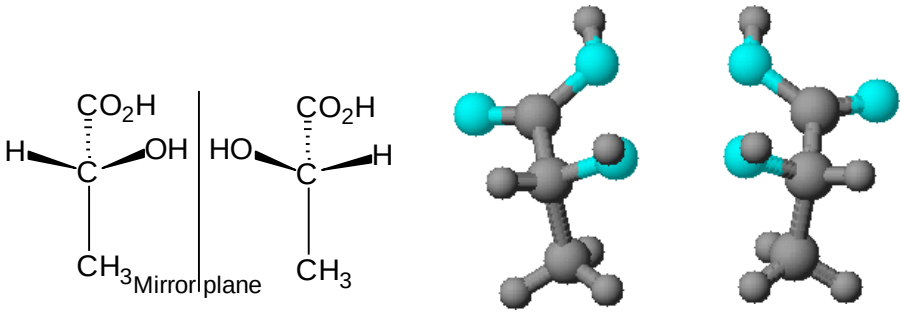
[1] يرمزللمتخايل اليميني (+) في بعض الكتب القديمة بالحرف d ، وللمتخايل اليساري (–) بالحرف ℓ .

إن القدرة الدورانية النوعية خصيصة ذاتية للمركب الفعال ضوئياً، وللمتخايلين قدرتان دورانيتان متساويتان بالقيمة المطلقة ومختلفتان بالإشارة ، فالقدرة الدورانية النوعية لأحد متخايلي 2ـ يود البوتان هي $[\alpha]_D^{24} = +15.9^o$ أما للمتخايل الآخر فهي $[\alpha]_D^{24} = -15.9^o$. وبالرغم من ذلك لا تخبرنا هذه القدرة الدورانية عن طبيعة التشكيل حول ذرة الكربون اللامتناظرة ، فليس هناك في الحقيقة علاقة بسيطة بين إشارة زاوية الدوران الضوئي والتشكيل المطلق للجزيء .

وجد تجريبياً أن جميع خواص المتماكبين الضوئيين (المتخايلين) الفيزيائية متطابقة ، إلا أنهما يحرفان مستوي الضوء المستقطب بزاوية لها القيمة المطلقة نفسها وذلك في اتجاهين متعاكسين ، كما وجد أن لهما الخواص الكيميائية نفسها بشرط ألا يحوي المركب المتفاعل معهما ذرة كربون لا متناظرة أي غير فعال ضوئياً .

يسمى الخليط الذي يحوي كميتين متساويتين من متخايلين ضوئيين **بالخليط الراسيمي** الذي لا يؤثر في الضوء المستقطب ، لأن كل متخايل يدير هذا الضوء في اتجاه يعاكس الآخر بزاوية لها القيمة نفسها، وهكذا تكون المحصلة صفراً ، ويكون إذن الخليط الراسيمي غير فعال ضوئياً ويرمز له بالرمز (±) .

ترتبط ذرة الكربون رقم (2) في جزيء حمض اللاكتيك (حمض اللبن) $CH_3{}^*CH(OH)COOH$ بأربع مجموعات مختلفة ، فهي ذرة كربون لا متناظرة ويوجد حمض اللاكتيك إذن في تشكيلين فراغيين غير منطبقين : متخايلين الشكل (9) .



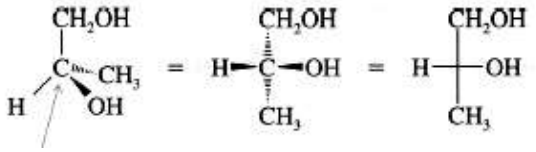
الشكل (9) متخايلا حمض اللاكتيك

يوجد المتخايل اليساري (–) من حمض اللاكتيك في اللبن الحامض ، ويتكون المتخايل يميني الفعالية (+) في العضلات. ويختلف متخايلاً حمض اللاكتيك في اتجاه تدوير مستوي الضوء المستقطب وبعض الخواص البيولوجية (تفاعلات مع مركبات فعالة ضوئياً) ، إلا أن لهما الخواص الفيزيائية والكيميائية نفسها بشرط ألا يحوي المركب المتفاعل مع هذا الحمض ذرة كربون لا متناظرة .

1–5. صيغ فيشر

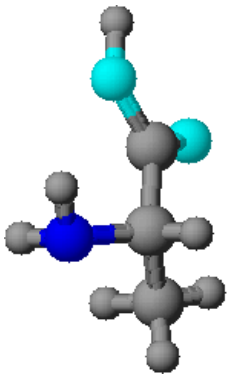
إن رسم صيغ المتماكبات الضوئية بطريقة ثلاثية الأبعاد على مستوي الورقة بحيث تظهر علاقة عدم التطابق بين المتخايلين ليس بالأمر السهل .

اقترح فيشر Fischer طريقة تتضمن استخدام مساقط الصيغ المجسمة على مستوي الورقة ، لذا تسمى هذه الصيغ بـ " صيغ فيشر أو مساقط فيشر " ، وفيما يلي كيفية تمثيل أحد متخايلي 1،2– البروبانديول بهذه الطريقة .

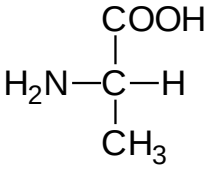


عين الناظر

من الملاحظ أن أطول سلسلة كربونية كُتبتْ بشكل عمودي ، و كان الكربون رقم (1) من هذه السلسلة في الأعلى ، وروابط المجموعات البارزة في الصيغ المجسمة تجاه الناظر (في مثالنا OH, H) ، على يمين ذرة الكربون اللامتناظرة ويسارها ، أما الروابط المرسومة فوق ذرة الكربون اللامتناظرة وتحتها فهي تمثل المجموعات البارزة بعيداً عن الناظر . ويبين الشكل (10) كيفية تمثيل أحد متخايلي الآلانين بهذه الطريقة .



≡



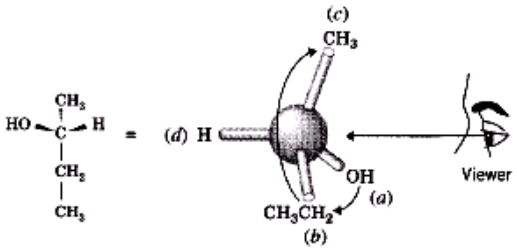
الشكل (10) تمثيل أحد متخايلي الآلانين وفق مساقط فيشر

6-1. تسميةالمتخيلات وفق الاصطلاح *R* و *S*

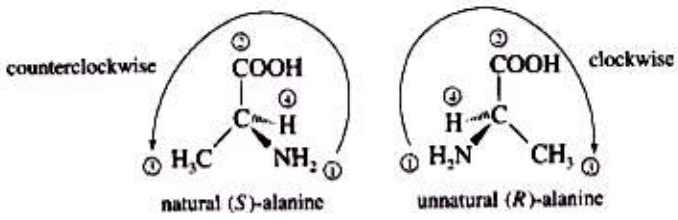
يعود سبب اختلاف إشارة زاوية القدرة الدورانية للمتخايلات إلى اختلاف التشكيل الفراغي حول ذرة الكربون اللامتناظرة ، بالرغم من أنه لا يوجد علاقة مباشرة بين التشكيل المطلق وإشارة زاوية الدوران . لهذا من الضروري إيجاد طريقة واضحة لتسمية المتخايلات تصف التشكيل المطلق حول ذرة الكربون اللامتناظرة .

إن طريقة وصف التشكيل المطلق عند الكربون اللامتناظر (وهي الطريقة المعتمدة وفق التسمية المنهجية IUPAC) وإعطائه اسماً أو رمزاً يُمكّن من فهم البنية الفراغية للمركب اعتمدت نظام الأفضلية للزمر التي ترتبط بذرة الكربون اللامتناظر (الأفضلية وفق العدد الذري للذرة المرتبطة مباشرة بالكربون اللامتناظر) ، المقترح أصلاً من قبل برلوغ . انغولد . كاهن cahn-Ingold-prelog ، حيث ترتب المجموعات الأربع المرتبطة بذرة الكربون اللامتناظرة وفق أفضليتها : 4 < 3 < 2 < 1 أو a > b > c > d .

يُوجه الجزيء في الفراغ بحيث يمكن النظر إليه عبر الرابطة بين الكربون اللامتناظر والمجموعة الأخيرة 4 أو d (الأقل أفضلية) ، وبشكل تكون فيه هذه المجموعة أبعد ما يمكن عن المشاهد .



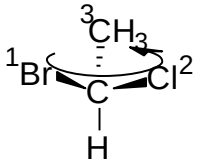
تتوضع عندئذٍ المجموعات الثلاث الأخرى 1 ، 2 ، 3 حول ذرة الكربون اللامتناظرة أمام المشاهد ، الذي يمكنه أن يحدد اتجاه الأفضلية في هذه المجموعات . إذا كان اتجاه ترتيب الأفضلية للمجموعات 1 ، 2 ، 3 في اتجاه عقارب الساعة يكون المتخايل من التشكيل R (من اللاتينية Rectus : يمين) ، أما إذا كان ذلك في عكس اتجاه عقارب الساعة فالمتخايل من التشكيل S (من اللاتينيةSinister : يسار).



الآلانين *(S)* الآلانين *(R)*

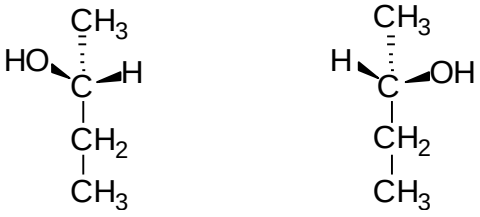
هناك بعض القواعد المرتبطة بنظام الأفضلية ينبغي احترامها أثناء تسمية المتخايلات بالاصطلاح R و S أهمها :

1ـ تعتبر الذرة المرتبطة مباشرة بالكربون اللامتناظر ، وتحدد أفضليتها وفق عددها الذري ، ترتب مثلاً المجموعات الأربع في 1. بروم .1 كلور الإيتان وفق مايلي : $Br > C\ell > CH_3 > H$.



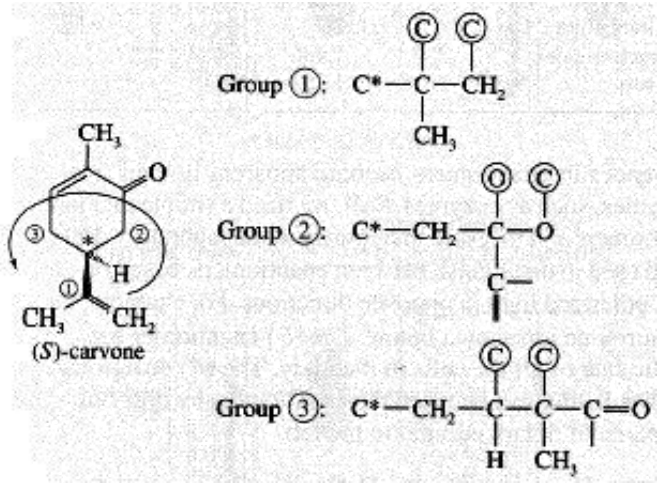
(S) .1. بروم .1. كلور الميتان

2ـ إذا تماثلت الذرتان المرتبطتان بالكربون اللامتناظر في الكتلة عُدّت الذرة الثانية ، أوالذرة الثالثة وهكذا...، ولذلك تكون مجموعة الإيتيل قبل مجموعة الميتيل ، أما مجموعة البروبيل فلها الأفضلية على مجموعة الإيتيل . وتصنف عادة مجموعة ايزو البروبيل – $(CH_3)_2CH$ قبل مجموعة نظامي البروبيل -$CH_3CH_2CH_2$ ومجموعة ايزو البوتيل قبل المجموعة – $CH_3CH_2\ CH_2CH_2$. ويكون كلٌّ من التشكيلين R و S للبوتانول –2 كما يلي :



(R)-2-Butanol $[\alpha]_D^{25}= -13.52^o$ *(S)*-2-Butanol $[\alpha]_D^{25}= +13.52^o$

3. عندما تحوي المجموعات المرتبطة بالكربون اللامتناظر ، رابطة ثنائية (أو رابطة ثلاثية) تستبدل برابطتين أحاديتين (أو بثلاث روابط أحادية) مع ذرات من النوع نفسه . فالزمرة الكربونيلية تعد وكأنها كربون مرتبط مع ذرتي أكسجين برابطتين أحاديتين ، كما هو ملاحظ في صيغة أحد متخايلي الكارفون Carvone ، أما الرابطة الثلاثية كربون . كربون فتعد كأنها ثلاث روابط كربون . كربون .

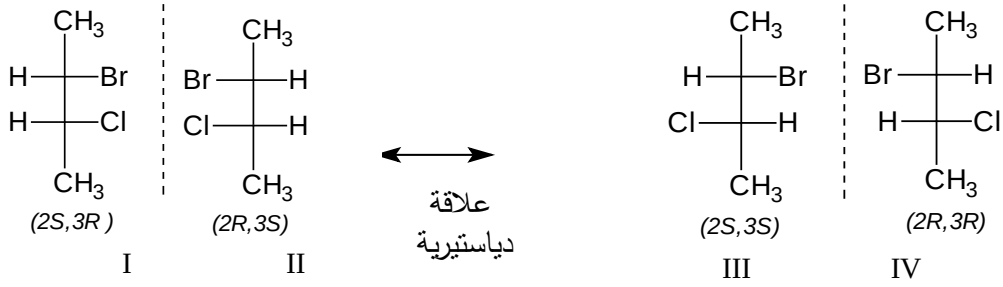


من الضروري أن نتذكر أنه لا يوجد أي علاقة مباشرة بين الرمزين R و S (نمط تسمية) المستخدمين لتحديد التشكيل المطلق حول ذرة الكربون اللامتناظرة ، وبين إشارتي زاويتي الدوران (+) و (–) المرتبطتين بالفعالية الضوئية . هناك متخايلات يمينية الفعالية من التشكيل R أو من التشكيل S ، كما أن هناك متخايلات يسارية الفعالية من التشكيل R أو التشكيل S .

1–7. الجزيئات التي تحوي أكثر من ذرة كربون لامتناظرة

يوجد بين المركبات العضوية كثير من البنى التي تحوي أكثر من ذرة كربون لا متناظرة ، فبعض النواتج الطبيعية تحوي بين 2 و 10 ذرة من ذرات الكربون اللامتناظرة ، وأما جزيئات النشاء والبروتينات فهي تحوي مئات المراكز اللامتناظرة . ومع ذلك لا يمكن أن نقول : إن الشرط الضروري لتكون الجزيئة العضوية فعالة ضوئياً هو أن تحوي ذرة كربون لامتناظرة ، كما أن هناك مركبات أخرى تحوي أكثر من ذرة كربون لا متناظرة ومع ذلك فهي غير فعالة ضوئياً (أحد مماكبات 3،2 – ثنائي بروم البوتان مثلاً) .

هناك مركبات كثيرة تحوي جزيئاتها أكثر من ذرة كربون لامتناظرة وغير متماثلة ، أي أنها تختلف في طبيعة المجموعات المرتبطة مع كل منها . ويعد 2– بروم– 3 – كلور البوتان مثالاً لهذا النمط من الجزيئات ، حيث يحوي جزيء هذا المركب ذرتين لا متناظرتين غير متماثلتين ، وهو يوجد في زوجين من المتخايلات أي أربعة متماكبات ضوئية ، الشكل (11) .



الشكل (11) المماكبات الفراغية لـ : 2– بروم–3 – كلور البوتان

من الملاحظ أن المركب I والمركب II هما متخايلان عبر مرآة فهما (جزيئات يدوية) enantiomers ، وكذلك III و IV هما متخايلان عبر مرآة فهما أيضاً (جزيئات يدوية) enantiomers . بينما لا نلاحظ أي علاقة تخايل من خلال مرآة بين أي مركب من الزوج الأول (A) مع أي مركب من الزوج الثاني (B) ، لذا تدعى بالمماكبات الدياستيرية (Diastereomers) . ويقال عن كل من متخايلي الزوج الأول (A) I أو II أنه مماكب دياستيري لكل من متخايلي الزوج الثاني (B) III أو IV .

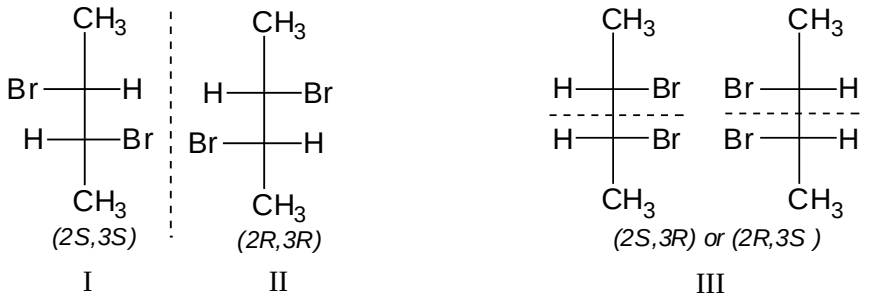
بما أن المماكبات الدياستيرية غير متخايلة عبر مرآة ، فهي بالتالي لن تتشابه فيما بينها بالخواص الفيزيائية (درجات الغليان أو الانصهار أو قابلية الذوبان) والدوران الضوئي .

الجدير ذكره أن هناك مركبات كثيرة **لا تحوي كربوناً غير متناظر ومع ذلك تكون فعالة ضوئياً** ، فمثلاً توجد مشتقات ثنائي الفينيل المرتبطة في الموضع أورتو بمجموعة كبيرة نسبياً إلى حد يمنع الدوران حول الرابطة الأحادية σ في تشكيلين فراغيين غير متطابقين ويكون أي هذين التشكيلين خيال الآخر في مرآة ، أي صفة عدم التطابق في هذه الحالة ناتجة عن عدم حرية الدوران الذي يعود سببه إلى القيمة الكبيرة لتوتر الفتل، كما في المثال التالي :

1–8. مركبات الميزو

لنأخذ المركب 2 – بروم– 3 – كلور البوتان (حيث يحوي جزيء هذا المركب ذرتين لا متناظرتين غير متماثلتين) ونستبدل فيه ذرة الكلور بذرة بروم فنحصل على المركب 2،3– ثنائي بروم البوتان (فيه ذرتا كربون لا

متناظرتان ولكنهما متماثلتان) ، وتبين الصيغ البنيوية الفراغية التي يمكن كتابتها لهذا المركب (2،3– ثنائي بروم البوتان) ، الشكل (12) ، بأن كلاً من الذرتين اللامتناظرتين ترتبط مع المجموعات الأربع التالية : H– ، Br– ، $-CH_3$ ، $H_3C-CHBr-$ ، لذا فهما متماثلتين .

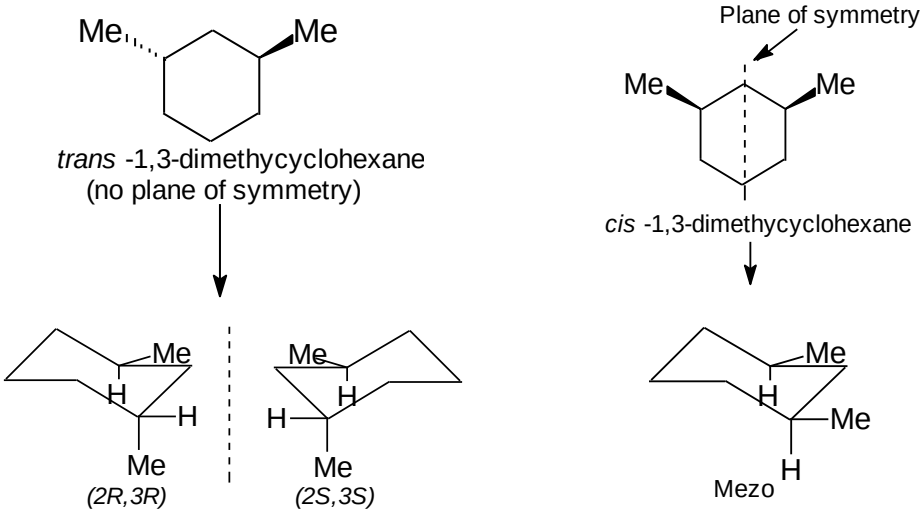


متخايلان ضوئيان المركب ميزو

الشكل (12) المماكبات الفراغية لـ 2،3– ثنائي بروم البوتان وفق مساقط فيشر

نلاحظ أن الصيغتين I و II لـ 2،3 – ثنائي بروم البوتان كل منهما خيال للأخرى في مرآة ، وتمثل هاتان الصيغتان عن المتخايلين الضوئيين اليميني واليساري . بينما نلاحظ أنه عند تدوير أحد أي الشكلين الموافقين للصيغتين III بزاوية 180° نحصل على الشكل الأخر ، أي هاتان الصيغتان هما صيغة واحدة لمركب يمتلك مستوي تناظر داخلي ، ويعرف بالمماكب ميزو – 2،3– ثنائي بروم البوتان . إذن ليس لـ 2،3– ثنائي بروم البوتان سوى ثلاثة متماكبات . تختلف الخواص الفيزيائية للمماكب الفراغي ميزو . كما هو متوقع عن الخواص الفيزيائية لكل من المتخايلين .

تطبق هذه المبادئ الكيميائية الفراغية ذاتها في حال المركبات الحلقية وغير الحلقية ، حيث يؤدي وجود ذرتي كربون غير متناظرتين في مركب حلقي مثل 1،3– ثنائي ميتيل حلقي الهكسان إلى أن يكون هناك ثلاثة مماكبات فراغية : التشكيل المقرون cis الذي يكون في الشكل ميزو ، والتشكيل المفروق trans الذي يوجد في تشكيلين فراغيين أحدهما المتخايل اليميني والآخر المتخايل اليساري ، الشكل (13) .



الشكل (13) المماكبات الفراغية لـ 1،3– ثنائي ميتيل حلقي الهكسان (مساقط فيشر)

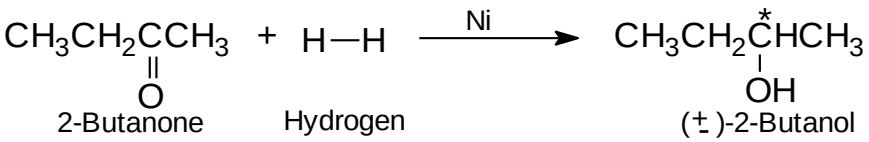
1 – 9. الخلائط الراسيمية

يعرف الخليط الذي يحوي كميتين متساويتين من المتخايلين اليميني (+) واليساري (–) بالخليط الراسيمي ، وليس له أية فعالية ضوئية ويشار إليه بالاشارة (±) أو بالرمز (d ℓ). من الطبيعي ألا يبدي الخليط الراسيمي فعالية ضوئية ،

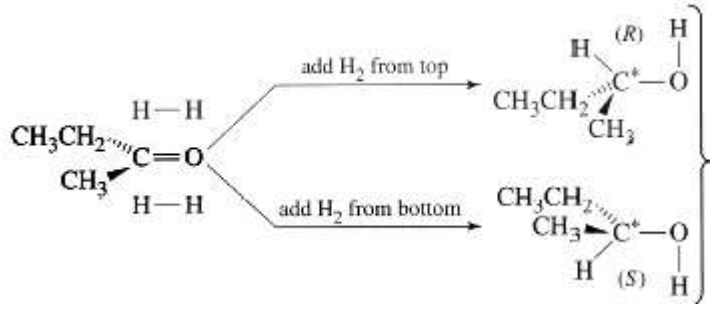
حيث أن نصف الجزيئات الموجودة (أحد المتخايلين) في محلول الخليط تحرف مستوي الضوء المستقطب إلى جهة ما بزاوية معينة ، كما تحرف الجزيئات المتبقية (المتخايل الآخر) هذا المستوي بزاوية لها القيمة نفسها ولكن في الاتجاه المعاكس ، وهكذا تكون المحصلة تساوي صفراً .

تتسبب بعض التفاعلات في ظهور ذرة كربون لا متناظرة في جزيئات منتجات هذه التفاعلات ، يفترض والحالة هذه أن تكون المنتجات فعالة ضوئياً . ولكن الذي يحدث أن نواتج مثل هذه التفاعلات لا تكون . في معظم الأحيان . فعالة ضوئياً لأنها تحوي عدداً من الجزيئات يمينية الفعالية يساوي عدد الجزيئات يسارية الفعالية (خليط راسيمي) ، يستثنى من ذلك طبعاً بعض التفاعلات التي تعرف تحت اسم التفاعلات غير المتناظرة (نسبة المتخايلين فيها لا تكون 1:1) .

يمكن إرجاع المركبات الكربونيلية (حيث التهجين sp^2 والبنية المستوية الفقرة 8 – 2) بواسطة غاز الهيدروجين في حضور حفاز معدني (هدرجة وساطية) ، وتعطي الأغوال الموافقة (حيث التهجين sp^3 والبنية الهرمية) ، فمثلاً يتفاعل البوتانون –2 مع الهيدروجين ويعطي متخايلي البوتانول –2 (50% من (R)– (–) – البوتانول –2 و 50 % من (S)– (+)– البوتانول –2) .



تفسر آلية هذا التفاعل، بما أن الزمرة الكربونيلية تكون مستوية تقريباً، لذا تكون احتمالية اقتراب جزيء الهيدروجين من أعلى الزمرة الكربونيلية تساوي احتمالية اقترابه من الأسفل، وهكذا يكون الناتج عبارة عن خليط راسيمي.



مزيج راسيمي من متخايلي البوتانول – 2

تعرف الرسمزة بأنها الحادثة التي يتم فيها تحول جزيئات متخايل ضوئي ما إلى المزيج الراسيمي (±) الذي يحوي كميات متساوية منه ومن متخايله الضوئي الآخر. ومن الممكن تتبع هذه العملية أحياناً خلال بعض التفاعلات الكيميائية (تفاعل تبادل نكليوفيلي S_N1 ،) .

تمرين : احسب القدرة الدورانية النوعية $[\alpha]_D^t$ لكل من المركبين التاليين في ضوء المعلومات التالية :

آ) إذا وضع محلول من 2. يود الأوكتان في الايتير (24.28 غ/ليتر) في أنبوب مقياس الاستقطاب طوله 40 سم ، كانت زاوية الدوران تساوي +4.5° عند t = 26°س.

ب) محلول من 2–كلور البنتان في الكلوروفورم (1 مول) ، وضع في انبوب العينة طوله 10 سم ، فكانت α = 3.64