

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية



٩

المادة : كيمياء عضوية ١



المحاضرة : الخامسة/نظري/ د. سلمان نصر

{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة Facebook Group : A to Z



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



## مقدمة الكيمياء الفراغية

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

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

### 1- المتماكبات الفراغية أهمها :

#### أ ) المتماكبات الهندسية

أن التداخل المتبادل الجانبي بين المدارات المتوازية  $\rho$  التي تشكل الرابطة  $\pi$  عند الألكنات ، (راجع التهجين  $sp^2$ )، يؤدي إلى عدم إمكانية الدوران حول الرابطة  $\pi$  ، وبالتالي يكون للبوتن 2 مثلاً مماكبين ، حيث تكون مجموعتا الميتيل في جانب واحد من الرابطة الثانية في أحدهما ، والذي يعرف باسم مقرون - 2 ، بينما تقع مجموعتا الميتيل في المماكب الآخر على جانبي الرابطة الثانية ، ولذا يدعى هذا المماكب باسم مفروق - البوتن - 2 .

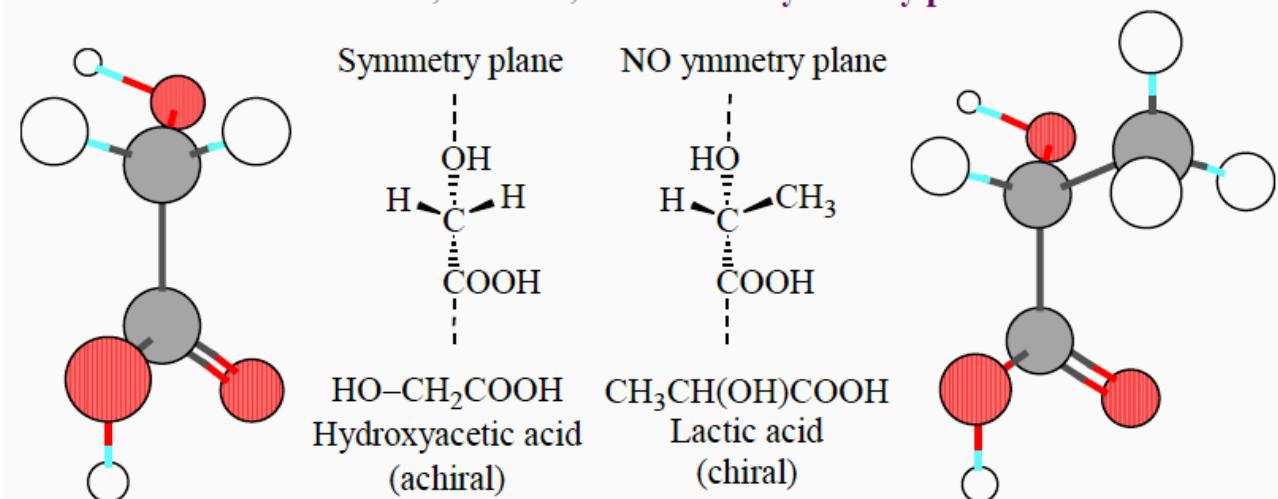
#### ب) المتماكبات الضوئية

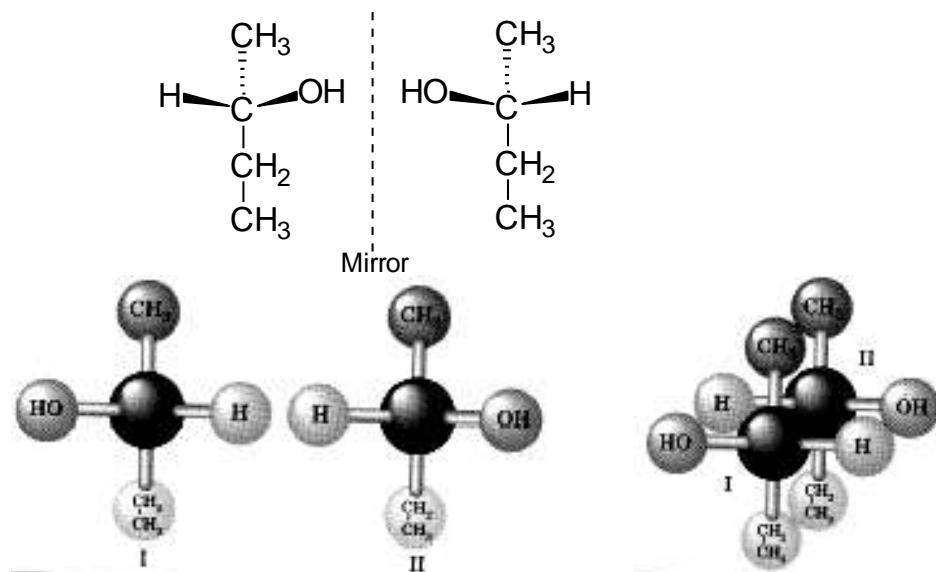
يتوقف هذا النوع من التماكب على عدم التنازول الفراغي للمركبات العضوية . ويلاحظ التماكب الضوئي في المركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على الأقل على ذرة كربون لا متناظرة (أي مرتبطة بأربعة متبادلات مختلفة) ويقال له كربون كيرالي chiral (يدوي) ويوسم هذا الكربون أحياناً بنجمة \* .

### 1-2. الجزيئات الامتناظرة والمتخaliات

شكل عام، وجود أي عنصر من عناصر التنازول (مستوي تنازول، محور تنازول ، ومركز تنازول) في أي جزيء (أو أي جسم) يجعل من هذا الجسم أن يكون متطابقاً مع خياله في مرآة مستوية ، والذي يمكن أن نتصوره في جزيء 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 المتماكبان الفراغيان بالمتماكبين الضوئيين ، كما هي الحال الآتي وفي جزيء البوتانول - 2 (الشكل 1).

Lactic acid, however, **has no such symmetry plane**.





الشكل ( 1 ) متماكياً البوتانول - 2

و بذلك يمكن أن توجد الجزيئات التي لا تحوي أي عنصر من عناصر التناظر في تشكيلين مختلفين فراغياً غير متطابقين ، يكون أحدهما بالنسبة للأخر كالجسم وخاليه في مرآة مستوية .  
يعرف الجزيء الذي ينتمي إلى هذا النمط من الجزيئات بجزيء يدوياً أو chiral ( من اليونانية وتعني يد ، إذ إن العلاقة بين الجزيئات في هذه الحالة مثل العلاقة بين اليد اليمنى واليد اليسرى ) .



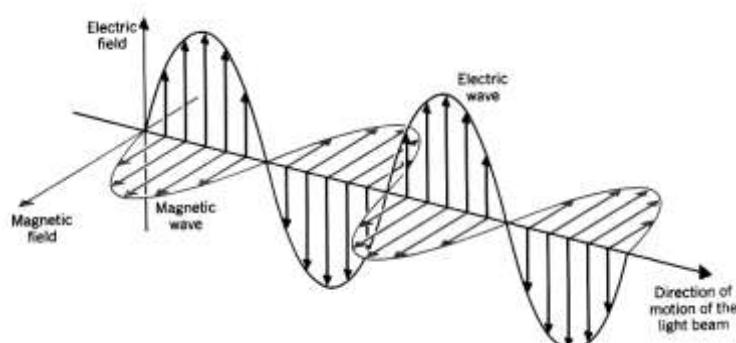
من الممكن أن نتعرف على عدم التناظر في الجزيء بمقارنة الصيغ الفراغية ثلاثة الأبعاد الممكنة له ( أو باستعمال النماذج الجزيئية ) ، فعدم التناظر في جزيء البوتانول - 2 ، يعود كما يبين الشكل ( 4 ) إلى أن الكربون رقم ( 2 ) يرتبط بأربع مجموعات مختلفة (  $\text{C}_2\text{H}_5$  ،  $\text{CH}_3$  ،  $\text{OH}$  ،  $\text{H}$  ) . تدعى ذرة الكربون هذه ذرة كربون لا متناظرة لأنها سبب عدم التناظر في الجزيء .

تعرف المتماكبات الفراغية التي ينتمي بعضها إلى بعضها الآخر في أن أحدها يكون خيالاً للأخر في المرآة ( جزيئات يدوية ) باسم المتخاليات ( enantiomers ) ، ويكون المتخاليان دائماً غير متطابقين .  
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 ) ومنطبياً وبالتالي مع خياله في مرآة .

تصف 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. مستوى الضوء المستقطب

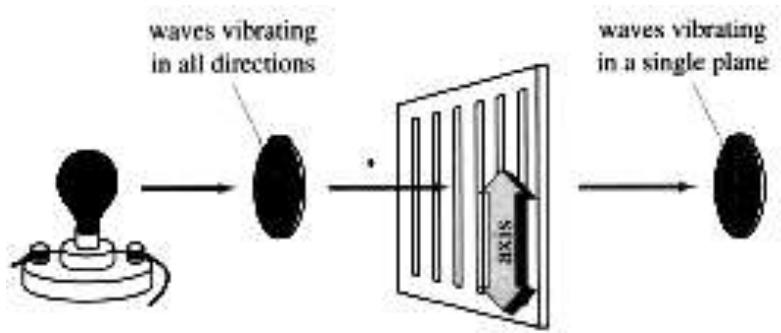
الضوء ظاهرة موجية كهرومغناطيسية ، ويتتألف الشعاع الضوئي من مجالين متعامدين ، هما المجال الكهربائي والمجال المغناطيسيي ( 5 ) ، وللذان ينتشران على شكل اهتزازات في مستويين متعامدين بحيث يكون كل منهما عمودياً على اتجاه مسار الضوء .



الشكل (2) المجالان الكهربائي والمغناطيسي في حزمة الضوء العادي

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

أما الضوء المستقطب فهو الضوء الذي ينتج عن اهتزازات الموجة الكهرومغناطيسية في واحد فقط من هذه المستويات (في مستوى واحد) الشكل (3) ، 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  $\text{CaCO}_3$  ) مرتبة بحيث تعطي ما يدعى بموشور نيكول . فإنها تتفاعل معه بشكل يجعل المجال الكهربائي للضوء الخارج والمجال المغناطيسي المتعامد معه يهتزز في مستوى واحد .

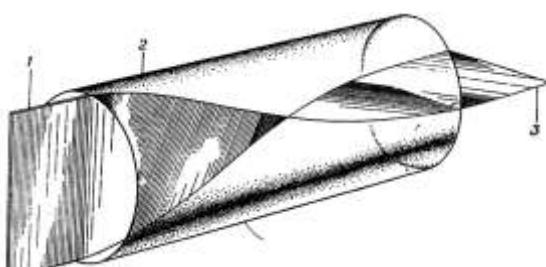


الشكل (3) الحصول على الضوء المستقطب في مستوى

#### 1-4. الفعالية الضوئية

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

تختلف المواد الفعالة ضوئياً بزاوية دوران مستوى الاستقطاب (4) . وتقاس زاوية دوران الضوء المستقطب في مستوى عند مروره في مادة فعالة ضوئياً أو في محلولها بواسطة مقياس الاستقطاب polarimeter الشكل (5) .



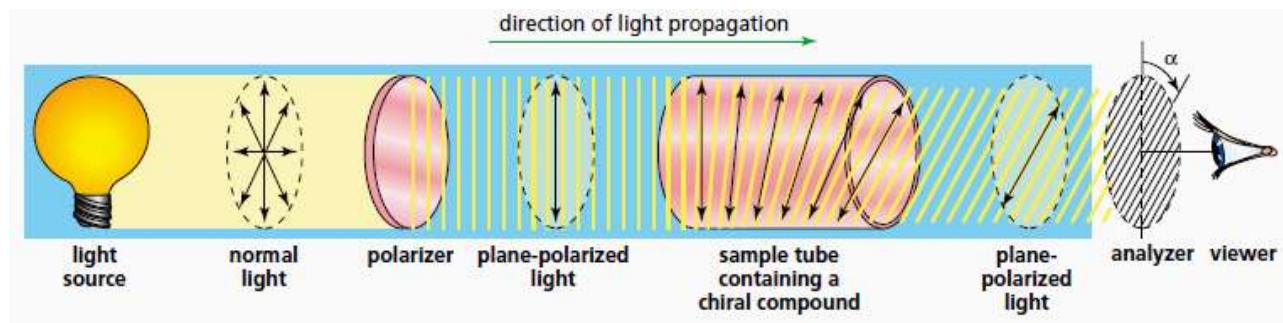
حيث :

1- مستوى استقطاب الضوء المستقطب ، 2- المادة الفعالة ضوئياً ، 3- مستوى الاستقطاب بعد دورانه

الشكل (4) دوران مستوى الاستقطاب

وحيث يمر الضوء البسيط وحيد اللون الصادر من المنبع الضوئي (يكون عادة ضوء الصوديوم 589 نانومتر) خلال موشور الاستقطاب (موشور نيكول) ، فيخرج ضوءاً مستقطباً في مستوى واحد ، ثم يدخل هذا الشعاع الضوئي عبر محلول الموجود في أنبوب العينة الشكل (5) ، ليخرج منه إلى الموشور المحلل . إذا كان الموشوران المستقطب والمحلل متوازيين وكانت المادة في أنبوب العينة غير فعالة ضوئياً ، برز الضوء أعظمي الشدة من محلل ، أما إذا كانت هذه المادة فعالة ضوئياً فإنها ستثير مستوى استقطاب الضوء زاوية مقدارها  $\alpha$  ، ولن نحصل وبالتالي على شدة عظمى للضوء البارز إلا إذا أدرنا الموشور المحلل زاوية قيمتها  $\alpha$  ، وتقاس هذه الزاوية مباشرة على قوس مدرج . تحوي مقاييس الاستقطاب المصنعة حديثاً خلية ضوئية تقوم بتحديد زاوية الدوران بدقة.

تعتمد قيمة زاوية الدوران  $\alpha$  على عدد الجزيئات الفعالة ضوئياً التي يعبرها الشعاع الضوئي وعلى طبيعة هذه الجزيئات ، كما تتأثر  $\alpha$  بالمذيب . إن وجد . وبطول موجة الشعاع الضوئي المستقطب ودرجة الحرارة التي يجري عدتها القياس .



الشكل (5) جهاز مقياس الاستقطاب

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

$$\text{Specific rotation, } [\alpha]: \quad [\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{l \times c}$$

$\alpha$ : observed rotation

$[\alpha]$  = القدرة الدورانية النوعية

$l$ : sample path length (dm)

$\alpha$  = الزاوية التي يدورها الضوء المستقطب نتيجة مروره خلال محلول العينة

$c$ : sample concentration (g/mL)

$l$  = طول أنبوب العينة (دسم)

$c$  = تركيز المحتفظ في محلول (غ مل<sup>-1</sup>)

لكن تعبير بعض المصادر العلمية عن القياسات الكمية للفعالية الضوئية  $[\alpha]$  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 مستوى الضوء المستقطب نتيجة مروره في عمود محلول من المادة طوله ديسنتر واحد (dc) ، وتركيز محلول فيه غرام واحد في المليتر (g ml<sup>-1</sup>) . وتعطى القدرة الدورانية النوعية لسائل نقي بالعلاقة  $d \cdot l \cdot [\alpha]_D^T = \alpha$  ، 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 أجريت القياس  $[\alpha]$  . من الممكن . بالطبع . استخدام مقياس الاستقطاب في حساب تركيز مادة ما إذا عرفت قيمة قدرتها الدورانية النوعية والعكس صحيح أيضاً .

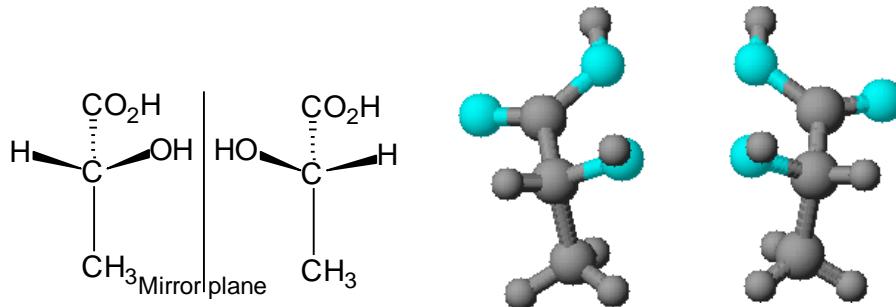
نسمى المتخايل الذي يحرف مستوى استقطاب الضوء باتجاه عقارب الساعة بالمخايل ( المماكب الضوئي ) يميني الفعالية أو يميني التدوير ، ويرمز له بالإشارة (+) ، أما المتخايل الذي يدبر مستوى الضوء المستقطب في عكس اتجاه عقارب الساعة ، فهو يساري الفعالية أو يساري التدوير ، ويرمز له بالإشارة (-) <sup>1</sup> . يحرف المتخايلان مستوى الضوء المستقطب بزاوية لها القيمة المطلقة نفسها ، ولكن في اتجاهين متعاكسين .

إن القدرة الدورانية النوعية خصيصة ذاتية للمركب الفعال ضوئياً ، وللمتخايلين قدرتان دورانيتان متساويتان بالقيمة المطلقة و مختلفتان بالإشارة ، فالقدرة الدورانية النوعية لأحد متخايلي 2- يود البوتان هي  $[\alpha]_D^{24} = +15.9^\circ$  أما للمتخايل الآخر فهي  $[\alpha]_D^{24} = -15.9^\circ$  . وبالرغم من ذلك لا تخبرنا هذه القدرة الدورانية عن طبيعة التشكيل حول ذرة الكربون الامتناء ، 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 مستوى 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 .

يسمي الخليط الذي يحوي كميتيين متساوين من متخايلين ضوئيين **بالخلط الراسيمي** الذي لا يؤثر في الضوء المستقطب ، لأن كل متخايل يدبر هذا الضوء في اتجاه يعاكس الآخر بزاوية لها القيمة نفسها ، وهكذا تكون المحصلة صفراء ، ويكون إذن الخليط الراسيمي غير فعال ضوئياً ويرمز له بالرمز ( ± ) .

ترتبط ذرة الكربون رقم ( 2 ) في جزء حمض اللاكتيك ( حمض اللبن )  $\text{CH}_3^*\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  بأربع مجموعات مختلفة ، فهي ذرة كربون لا متناظرة ويوجد حمض اللاكتيك إذن في تشكيلين فراغيين غير منطبقين : متخايلين الشكل ( 9 ) .



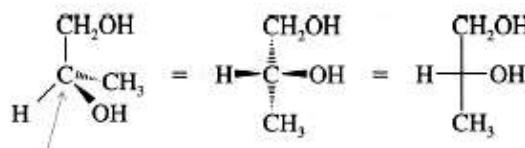
الشكل ( 9 ) متخايلان حمض اللاكتيك

يوجد المتخايل **اليساري** (-) من حمض اللاكتيك في اللبن الحامض ، ويكون المتخايل يميني الفعالية (+) في العضلات . ويختلف متخايل حمض اللاكتيك في اتجاه تدوير مستوى 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

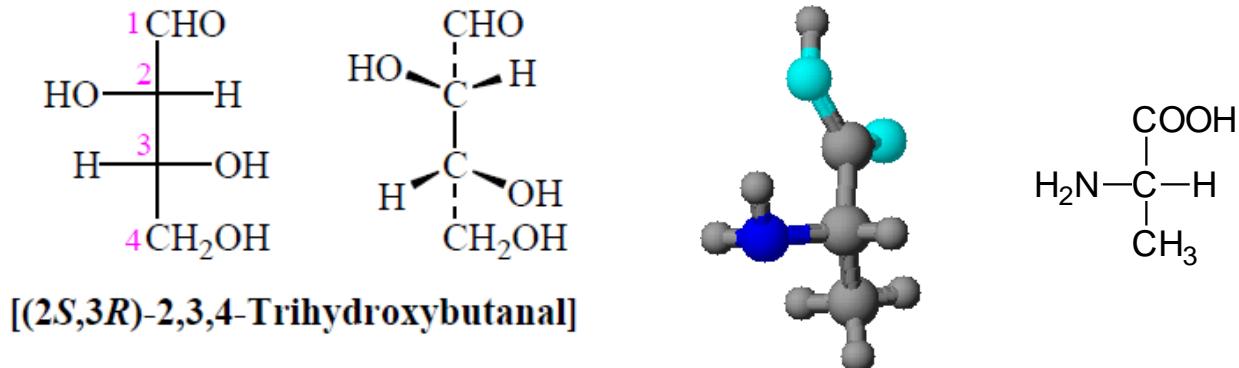
إن رسم صيغ المتماكبات الضوئية بطريقة ثلاثة الأبعاد على مستوى الورقة بحيث تظهر علاقة عدم التطابق بين المتخايلين ليس بالأمر السهل .

اقتراح فيشر Fischer طريقة تتضمن استخدام مساقط الصيغ المجمدة على مستوى الورقة ، لذا تسمى هذه الصيغ بـ " صيغ فيشر أو مساقط فيشر " ، وفيما يلى كيفية تمثيل أحد متخايلي 1،2- البروبانديول بهذه الطريقة .



<sup>1</sup> يرمز للمتخايل اليميني (+) في بعض الكتب القديمة بالحرف d ، وللمتخايل اليساري (-) بالحرف l .

من الملاحظ أن أطول سلسلة كربونية كُتِبَتْ بشكل عمودي ، و كان الكربون رقم ( 1 ) من هذه السلسلة في الأعلى ، و روابط المجموعات البارزة في الصيغ المجمعة تجاه الناظر ( في مثانا  $\text{OH}, \text{H}$  ) ، على يمين ذرة الكربون الامتناظرة ويسارها ، أما الروابط المرسومة فوق ذرة الكربون الامتناظرة وتحتها فهي تمثل المجموعات البارزة بعيداً عن الناظر .



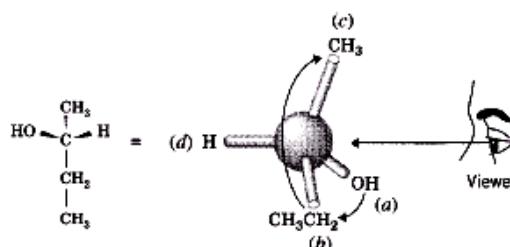
تمثيل أحد متاحيل الألانين وفق مساقط فيشر

#### 1-6. تسمية المتاحيلات وفق الاصطلاح *S* و *R*

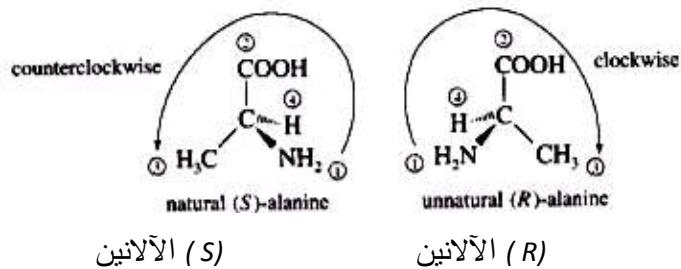
يعود سبب اختلاف إشارة زاوية القدرة الدورانية للمتاحيلات إلى اختلاف التشكيل الفراغي حول ذرة الكربون الامتناظرة ، بالرغم من أنه لا يوجد علاقة مباشرة بين التشكيل المطلق وإشارة زاوية الدوران . لهذا من الضروري إيجاد طريقة واضحة لتسمية المتاحيلات تصف التشكيل المطلق حول ذرة الكربون الامتناظرة .

إن طريقة وصف التشكيل المطلق عند الكربون الامتناظر ( وهي الطريقة المعتمدة وفق التسمية المنهجية (IUPAC) واعطائه اسمـاً أو رمزاً يُمْكِنـ من فهم البنية الفراغية للمركب اعتمـتـ نـظـامـ الأـفـضـلـيـةـ لـلـزـمـرـ التـيـ تـرـتـبـ بـذـرـةـ الكـرـبـونـ الـامـنـاظـرـ (ـالـأـفـضـلـيـةـ وـفـقـ العـدـدـ الذـرـيـ لـذـرـةـ المـرـتـبـةـ مـبـاـشـرـةـ بـذـرـةـ الكـرـبـونـ الـامـنـاظـرـ )ـ ،ـ المقـرـحـ أـصـلـاـ مـنـ قـبـلـ بـرـلـوـغـ .ـ كـاهـنـ (cahn-Ingold-prelogـ ،ـ حيثـ تـرـتـبـ المـجـمـوعـاتـ الـأـرـبـعـ الـمـرـتـبـةـ بـذـرـةـ الكـرـبـونـ الـامـنـاظـرـ وـفـقـ أـفـضـلـيـتـهـ :ـ  $a > b > c > d$ ـ أـوـ  $1 > 2 > 3 > 4$ ـ .ـ

يُوجـهـ الـجـزـءـ فـيـ الفـرـاغـ بـحـيـثـ يـمـكـنـ النـظـرـ إـلـيـهـ عـبـرـ الرـابـطـةـ بـيـنـ الكـرـبـونـ الـامـنـاظـرـ وـالـمـجـمـوعـةـ الـأـخـيـرـةـ 4ـ أـوـ 4ـ (ـالـأـقـلـ أـفـضـلـيـةـ )ـ ،ـ وـيـشـكـلـ تـكـوـنـ فـيـهـ هـذـهـ المـجـمـوعـةـ أـبـعـدـ مـاـ يـمـكـنـ عـنـ الـمـشـاهـدـ .ـ



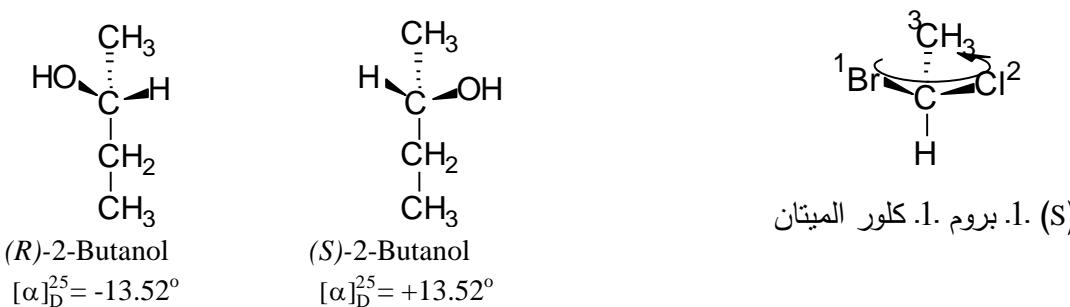
تتوـضـعـ عـنـدـ ذـرـةـ الـكـرـبـونـ الـامـنـاظـرـ الـثـلـاثـ الـأـخـيـرـ 1ـ ،ـ 2ـ ،ـ 3ـ حـوـلـ ذـرـةـ الـكـرـبـونـ الـامـنـاظـرـ أـمـامـ الـمـشـاهـدـ ،ـ الـذـيـ يـمـكـنـهـ أـنـ يـحـدـدـ اـتـجـاهـ الـأـفـضـلـيـةـ فـيـ هـذـهـ المـجـمـوعـاتـ .ـ إـذـاـ كـانـ اـتـجـاهـ تـرـتـيبـ الـأـفـضـلـيـةـ لـلـمـجـمـوعـاتـ 1ـ ،ـ 2ـ ،ـ 3ـ فـيـ اـتـجـاهـ عـقـارـبـ الـسـاعـةـ يـكـوـنـ الـمـتـاحـيـلـ مـنـ التـشـكـيلـ *R*ـ (ـمـنـ الـلـاتـيـنـيـةـ *Rectus*ـ :ـ يـمـيـنـ )ـ ،ـ أـمـاـ إـذـاـ كـانـ ذـلـكـ فـيـ عـكـسـ اـتـجـاهـ عـقـارـبـ الـسـاعـةـ فـالـمـتـاحـيـلـ مـنـ التـشـكـيلـ *S*ـ (ـمـنـ الـلـاتـيـنـيـةـ *Sinister*ـ :ـ يـسـارـ )ـ .ـ



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

1- تعتبر الذرة المرتبطة مباشرة بالكربون الامتناظر ، وتحدد أفضليتها وفق عددها الذري ، ترتيب مثلاً المجموعات الأربع في 1. بروم 1. كلور الإيتان وفق ما يلي :  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$

2- إذا تماثلت الذرتان المرتبطان بالكربون الامتناظر في الكتلة عدّت الذرة الثانية ، أو الذرة الثالثة وهكذا...، ولذلك تكون مجموعة الإيتيل قبل مجموعة الميتييل ، أما مجموعة البروبيل فلها الأفضلية على مجموعة الإيتيل . وتصنف عادة مجموعة ايزو البروبيل  $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$  قبل مجموعة نظامي البروبيل  $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ومجموعة ايزو البوتيل قبل المجموعة  $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  . ويكون كل من التشكيلين R و S للبوتانول 2 كما يلي



3. عندما تحوي المجموعات المرتبطة بالكربون الامتناظر ، رابطة ثنائية ( أو رابطة ثلاثة ) تستبدل برابطتين أحadiتين ( أو بثلاث روابط أحادية ) مع ذرات من النوع نفسه . فالزمرة الكربونية تعد وكأنها كربون مرتبط مع ذرتين أكسجين برابطتين أحadiتين ، كما هو ملاحظ في صيغة أحد متخالي الكارفون Carvone ، أما الرابطة الثلاثية كربون . كربون فتعد كأنها ثلاثة روابط كربون . كربون .

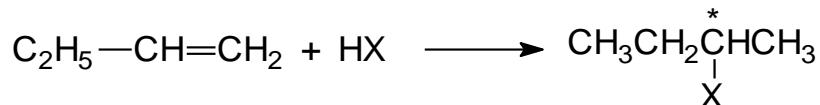
من الضروري أن نتذكر أنه لا يوجد أي علاقة مباشرة بين الرموز R و S (نط تسمية) المستخدمين لتحديد التشكيل المطلق حول ذرة الكربون الامتناظرة ، وبين إشارتي زاويتي الدوران (+) و (-) المرتبطتين بالفعالية الضوئية . هناك متخاليات يمينية الفعالية من التشكيل R أو من التشكيل S ، كما أن هناك متخاليات يسارية الفعالية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

## 1 - 9. الخلانط الراسيمية

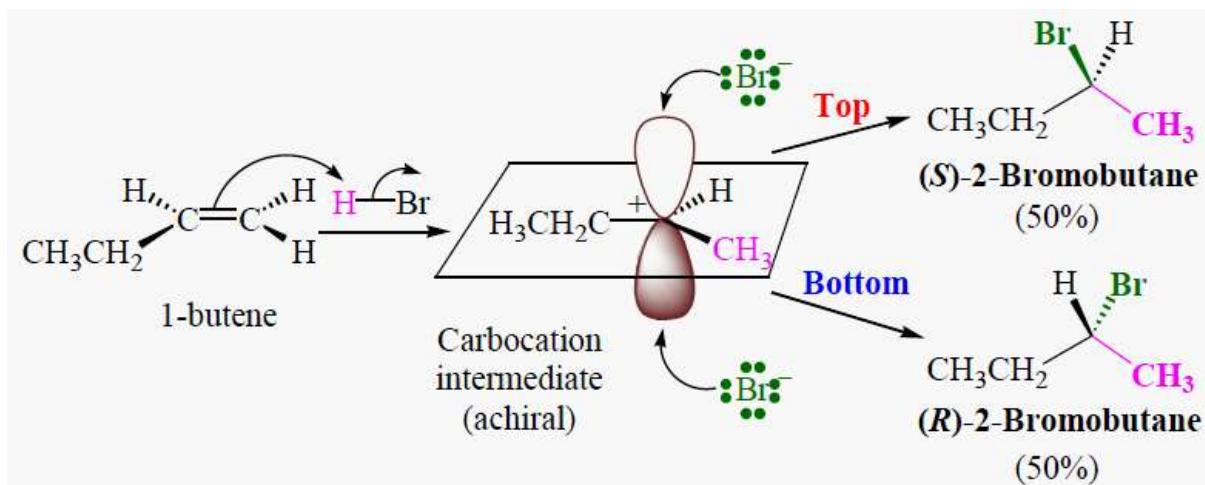
يعرف الخليط الذي يحوي كميتين متساوين من المتخاليين اليميني (+) واليساري (-) بالخلط الراسيمي ، وليس له أية فعالية ضوئية ويشار إليه بالإشارة  $(\pm)$  أو بالرمز L. من الطبيعي ألا يبدي الخليط الراسيمي فعالية ضوئية ، حيث أن نصف الجزيئات الموجودة ( أحد المتخاليين ) في محلول الخليط تحرف مستوى الضوء المستقطب إلى جهة ما بزاوية معينة ، كما تحرف الجزيئات المتبقية ( المتخاليل الآخر ) هذا المستوى بزاوية لها القيمة نفسها ولكن في الاتجاه المعاكس ، وهكذا تكون المحصلة تساوي صفرًا .

تعرف الرسمزة بأنها الحادثة التي يتم فيها تحول جزيئات متخايل ضوئي ما إلى المزيج الراسيمي ( $\pm$ ) الذي يحتوي كميات متساوية منه ومن متخايله الضوئي الآخر. ومن الممكن تتبع هذه العملية أحياناً خلال بعض التفاعلات الكيميائية (تفاعل تبادل نكليوفيلي  $S_N^1$ ).

وتؤدي مثلاً إضافة أحد الحموض المهالوجينية  $HX$  إلى بعض الألكنات إلى تشكيل خليط راسيمي ، يعود السبب في ذلك إلى أن الكربوكاتيون المتشكل أولاً في هذه الحالة يخضع إلى عملية إعادة ترتيب بحيث يتحول إلى كربوكاتيون أكثر ثباتية أي أن الخطوة الأولى من تفاعل الضم القطبية تنتهي بتشكيل الكربوكاتيون ، وتكون هذه الشاردة الكربونية مستوية من الشكل  $SP^2$  ، ولذا تتوضع المجموعات الثلاث في الفراغ حول الذرة المركزية (الحاملة للشحنة الموجبة) بحيث تكون الزوايا فيما بينها متساوية ( $120^\circ$ ) فتحوي الشاردة الكربونية الموجبة إذن مستوى متوازن ، وبالتالي يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية أن يقترب من الكربوكاتيون من جهتي المستوى الذي يحتويه وبالاحتمال نفسه ، أي أن ناتج الضم يكون عبارة عن خليط راسيمي (في حالة النواتج التي تحوي ذرة كربون لامتناظرة) ، فمثلاً عند إضافة  $HX$  إلى البوتان - 1 يتشكل 2 - هالو البوتان :



من الملاحظ أن ناتج التفاعل السابق ( 2 - هالو البوتان ) يملك ذرة كربون غير متوازنة ، رغم ذلك هذا الناتج لا يحرف الضوء المستقطب ، لأنه عبارة عن خليط راسيمي ويتشكل وفق الآلية الآتية وحيث المهالوجين هو البروم :



تعطي تفاعلات المركبات الفعالة ضوئياً في تفاعلاتها في الخلية الحية دائماً مركبات فعالة ضوئياً ، لأن الإنزيمات التي تتوسط مثل هذه التفاعلات في الخلايا تكون فعالة ضوئياً أيضاً ، أي أنها تتمكن من التمييز بين المتخايلات اليمينية واليسارية .

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

آ ) إذا وضع محلول من 2. بود الأوكتان في الإيتير (24.28 غ/لتر) في أنبوب مقياس الاستقطاب طوله 40 سم ، كانت زاوية الدوران تساوي  $+4.5^\circ$  عند  $t = 26^\circ\text{C}$ .

ب) محلول من 2-كلور البنutan في الكلوروفورم (1 مول) ، وضع في أنبوب العينة طوله 10 سم ، فكانت  $\alpha = 3.64^\circ$ .



مكتبة  
A to Z