جامعـــة تكريـــــت
كلية التربية للبنات
قســـــم الكيميـــــاء

المرحـلة الثالثـــة

الكيميـــاء العضويـــــة

الفصـــل الاول

الكيميـــاء الفراغيـــــة

STEREOCHEMISTRY

الاستـاذ الدكتـــور

فـوزي حميـد جمعـــة

Email:fawzi.99883@tu.edu.iq

الاساسيات Principles

من المعروف ان اي شخصين يستعملان يدهما اليمنى وكذلك اي شخصين اشولين (يستعملان يدهما اليسرى) يمكن ان يتصافحا بسهولة ولكن لا يمكن للشخص الاعتيادي ان يصافح شخصا اشول بالطريقة الاعتيادية وكذلك الجزيئات فإنها تختلف في تفاعلاتها تجاه بعضها البعض معتمدة على كونها كيرال Chiral ام لا .

1- محور التماثل Aix of symmetry

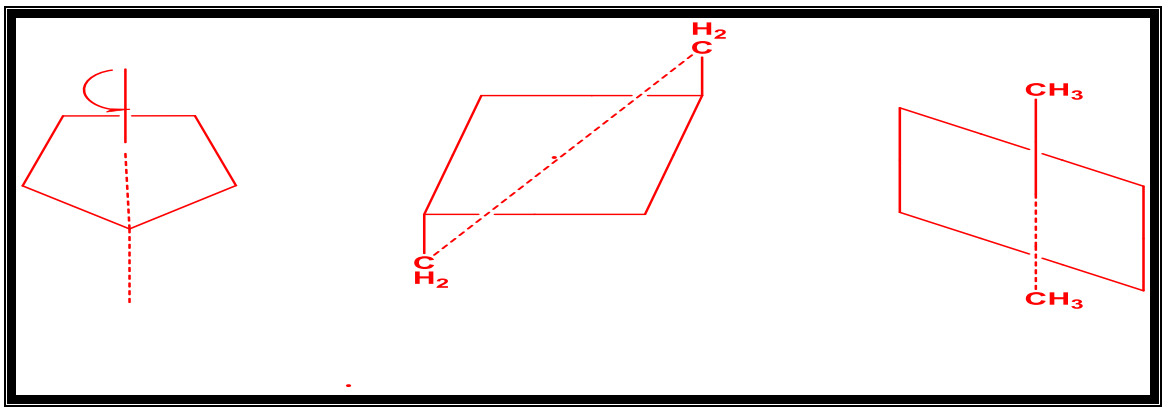
هو محور يمر في الجزيئة بحيث ان الدورن حول المحور بزاوية مقدارها n/360 يجعل الجزيئ في وضع لا يمكن تمييزه عن وضعه الاصلي لان الدوران بزاوية 360^0 حول اي محور من المحاور يعيد التركيب الى وضعه الاصلي حيث ان n تمثل عدد ذرات الكاربون في الجزيئة، شكل(1).

2- مركز التماثل Center of symmetry

هو عبارة عن نقطة تفصل بين ذرتين متماثلتين لهما نفس البعد عن المركز شكل(2).

3- مستوى التماثل Plane of symmetry

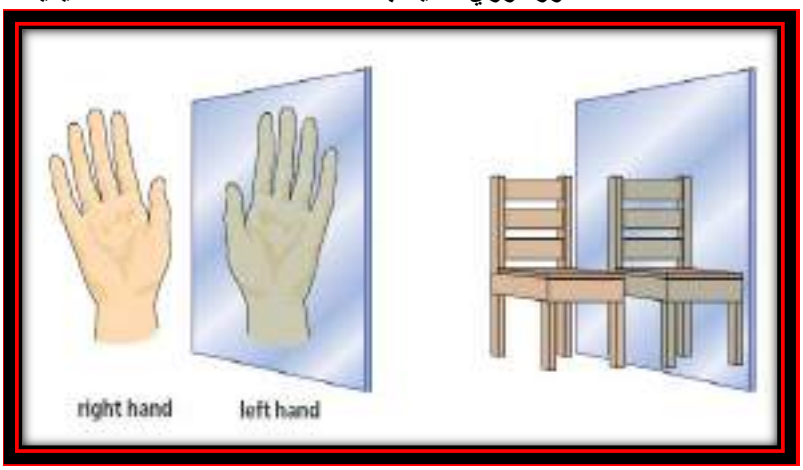
هو مستوى يمر من خلال الجزيئة يقسم الجزيئة الى نصفين متماثلين اي ان ما موجود على احدى جانبي المستوى يمثل صورة مرأوية للجانب الاخر شكل(3).

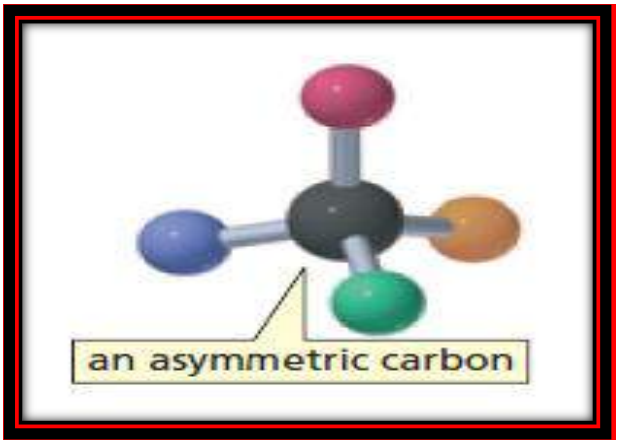


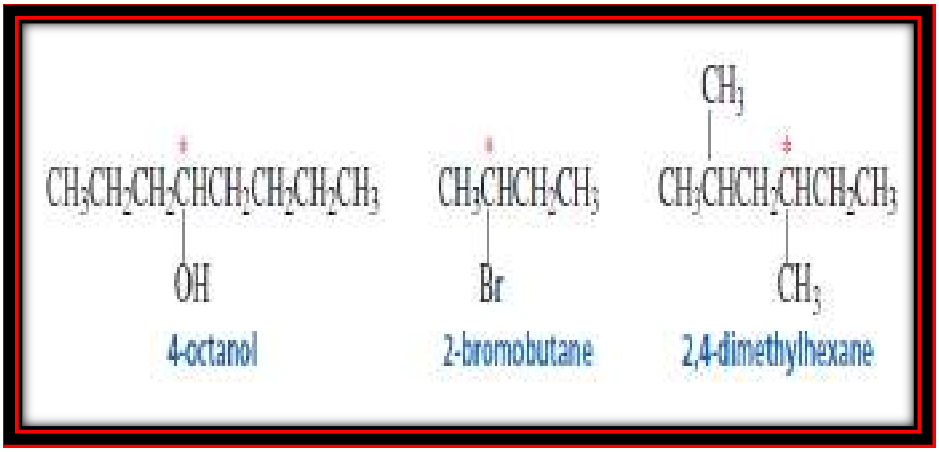
شكل(3) مستوى التماثل شكل(2) مركز التماثل شكل(1) محور التماثل

4- عدم التماثل (كيرال ، شيرال) Chiral

اذا ارتبطت ذرة الكاربون الى اربع مجاميع مختلفة تسمى ذرة الكاربون كيرالية وان هذا المصطلح مشتق من الكلمة اللاتينية Chiral وتعني اليد وتستخدم لان الكاربون الكيرالية مشابهة لليد.

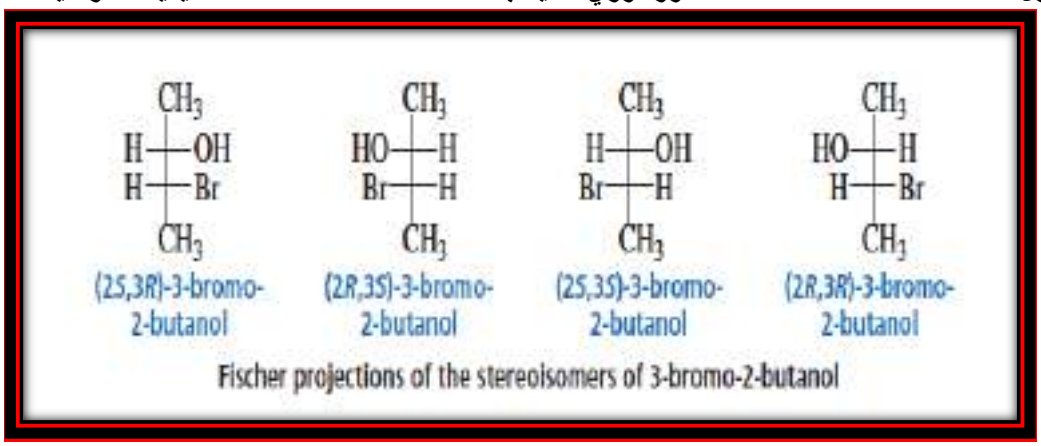


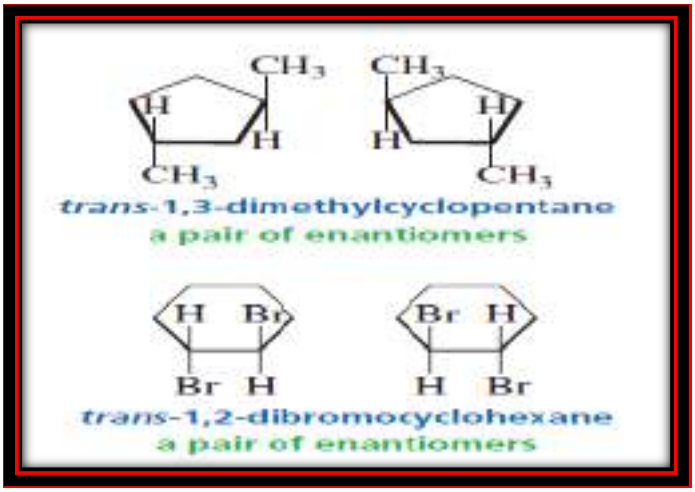




5- الانـــــداد Enantiomers

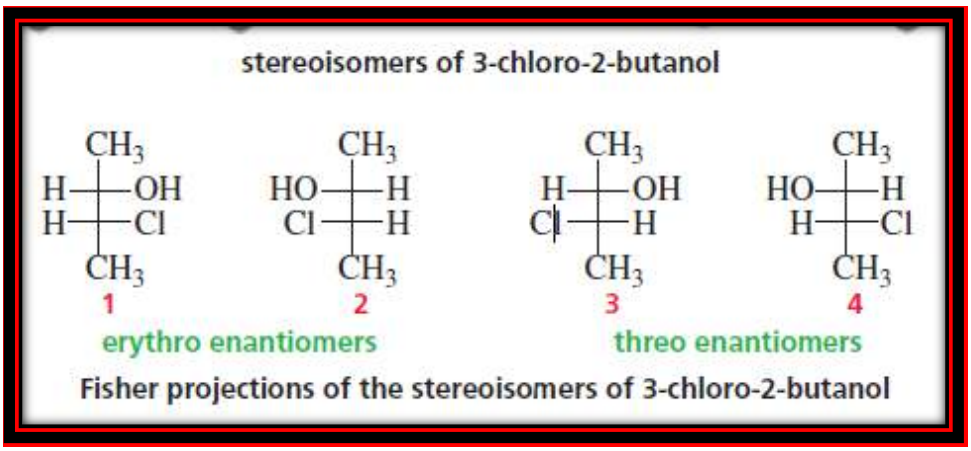
هي عبارة عن متشكلات فراغية يكون احدهما صورة مرأوية للأخر(اي غير متطابقة) وتكون على شكل ازواج يتشابهان في كل الخواص الفيزيائية ماعدا اتجاه دوران الضوء المستقطب فاحدهما يدور الضوء الى اليمين والثاني يدور الضوء الى اليسار بنفس القيمة ولكن بعكس الاشارة.





6- الاضـــــــــــــداد Diastereoisomers

هي متشكلات ضوئية لا تكون احدهما صورة مرأوية للأخر وتختلف في جميع الخواص الفيزيائية. ويمكن ملاحظة ذلك في الصيغ الفراغية لمركب 3- كلورو-2- بيوتانول حيث تعتبر الصيغ الفراغية (3,1) و(4,2) و(4,1،) و (3,2) مركبات اضداد وكما يلي:

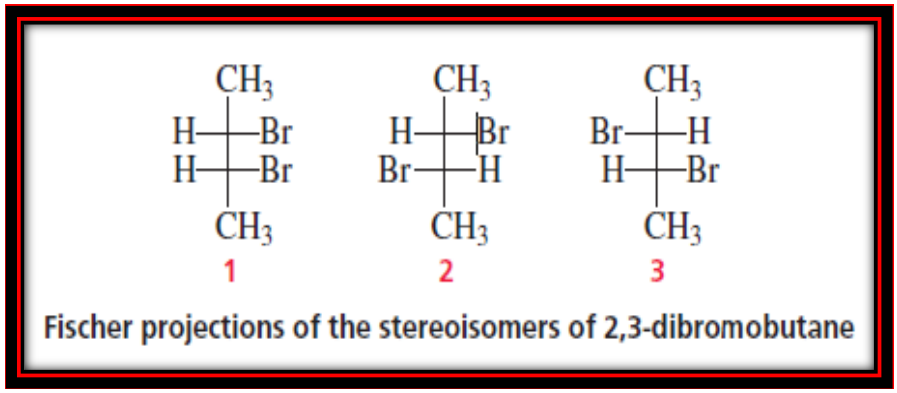


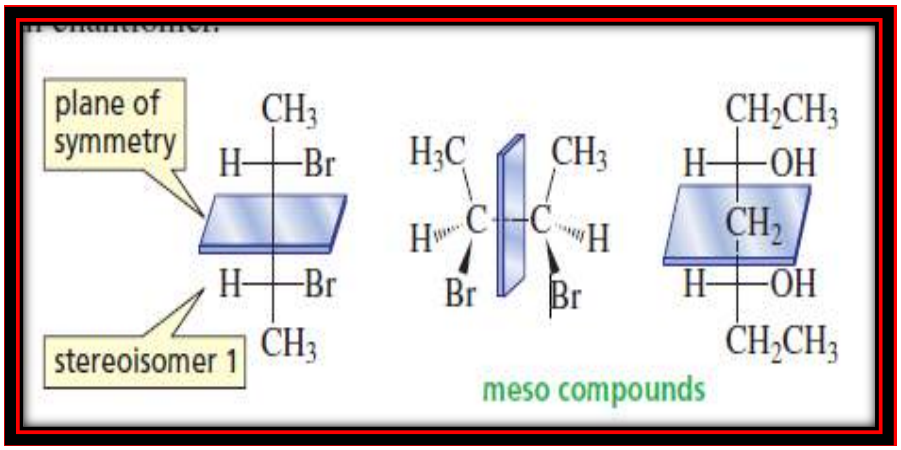
7- المزيج الراسيمي Racemic mixture

هو مزيج يتكون من كميات متساوية من الانداد 50% من الند الاول و50% من الند الثاني ويكون غير فعال بصرياً.

8- مركبات الميزو *Meso* compounds

هي مركبات تمتلك اكثر من مركز كيرالي واحد والذي يتكون من نصفين كل منهما يمثل صورة مرأوية للأخر وتمتلك مستوى تماثل وتكون غير فعالة ضوئياً.





ملاحظـــــــــــــــــــة:

ماهو المقياس الاساسي للكيرالية؟

يتم من خلال العديد من الطرق منها:

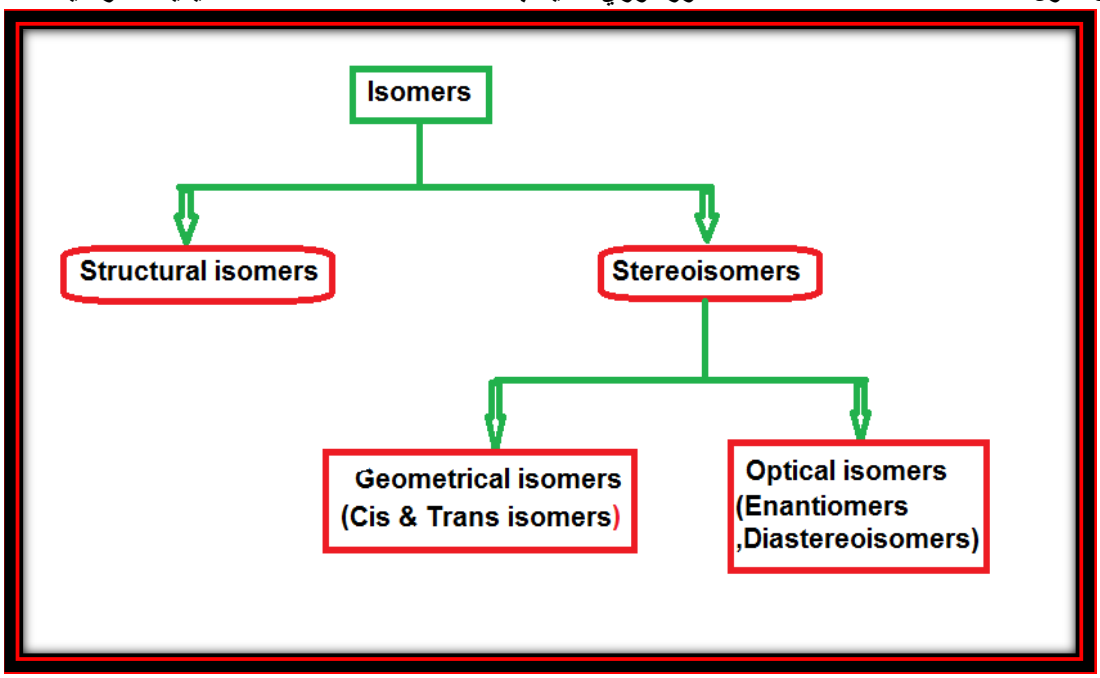
1- وجود اربع مجاميع مختلفة مرتبطة بالمركز الكيرالي.
2- عدم انطباق الجسم على صورته في المرأة.
3- عدم وجود مستوى او محور تماثل.

تصنيف الايزومرات Isomers classification

يمكن ان تصنف الايزومرات الى التصنيفات الاتية :

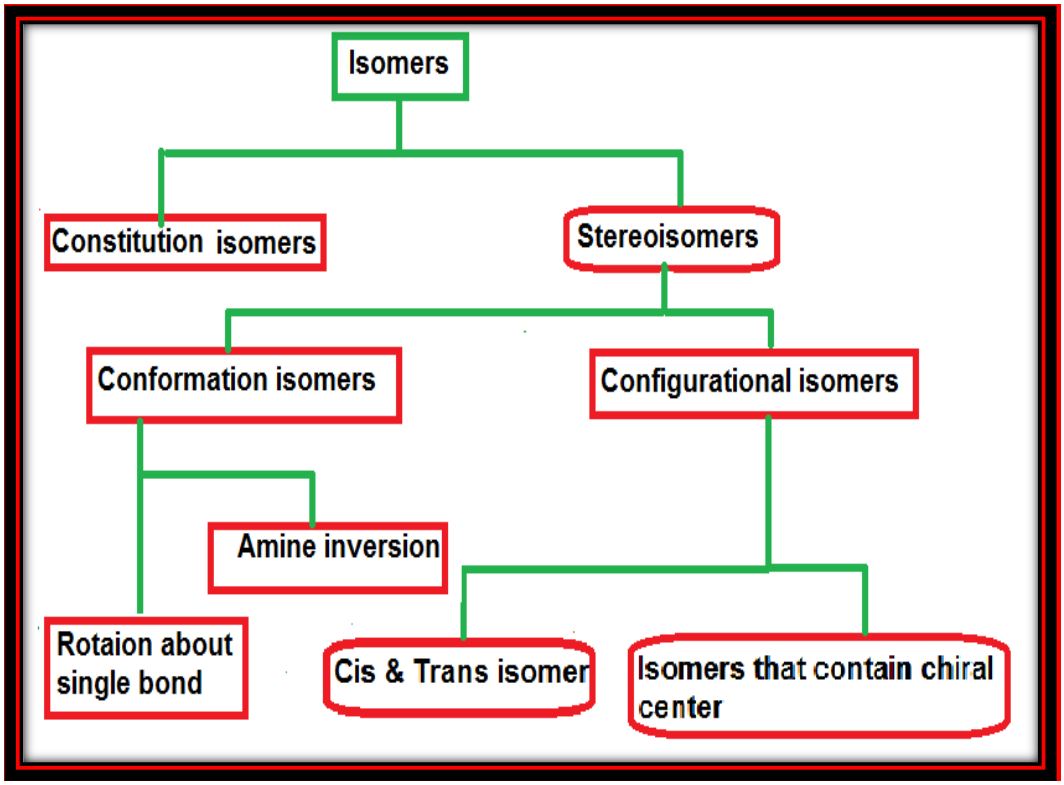
1-التصنيف القديم Old classification

يتضمن هذا التصنيف وصف عام للايزومرات ويمكن ان يكتب بالشكل الاتي :



2-التصنيف الحديث New classification

ان هذا التصنيف يكون اكثر تفصيلاً واكثر دقةً من التصنيف القديم ويتضمن ما يلي:



Constitution Isomers = البنيات الايزومرية

Conformation Isomers = الاشكال الايزومرية

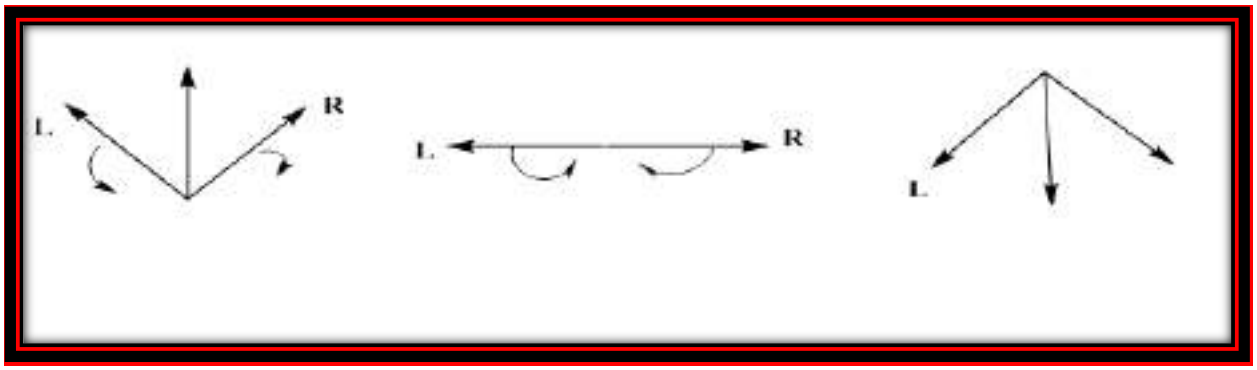
Configuration Isomers = الهيئات الايزومرية

النشاط الضوئي Optical activity

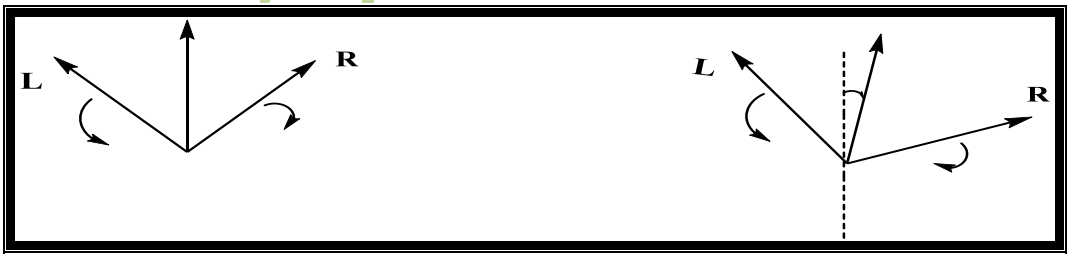
قد يتساءل المرء لماذا بعض المواد لها نشاط ضوئي والبعض الاخر ليس لها اي فعالية ضوئية؟

يمكن القول بان الضوء ما هو الا صورة من صور الاشعاع الالكترومغناطيسي وبذلك يتوقع حدوث تفاعل بين شعاع الضوء والالكترونات في الجزيئ .ويمكن اعتبار ان هذا الضوء المستقطب مكون من مركبتين متعامدة على بعضها البعض فعند وضع جزيئات متماثلة في مسار هذا الضوء فان جزيئات النموذج سوف تتفاعل بالتساوي مع كلا المكونتين وبذلك سوف لا يكون لها تأثير على مستوى الاستقطاب حيث تكون المواد المتماثلة ليس لها نشاط ضوئي.

ولكن عند وضع مواد غير متماثلة (كيرالية) في مسار هذا الضوء المستقطب فإنها سوف تتفاعل مع كلا المكونتين بطريقة مختلفة مع المكونة اليمينية والمكونة اليسارية ولنفرض انها تسمح بنفاذ المركبة اليمينية بدرجة اكبر من المركبة اليسارية والنتيجة هي حصول تغير في مستوى استقطاب الضوء نحو اليمين وبذلك تكون المادة يمينية الدوران ولذا تكون المواد غير المتماثلة فعالة بصريا وكما هو موضح في الشكل (2).



شكل(1) اشعاع ضوئي يتحرك راسياً وهو ناتج من شعاعين ذات استقطاب دائري في اتجاهين متعاكسين(R&L)



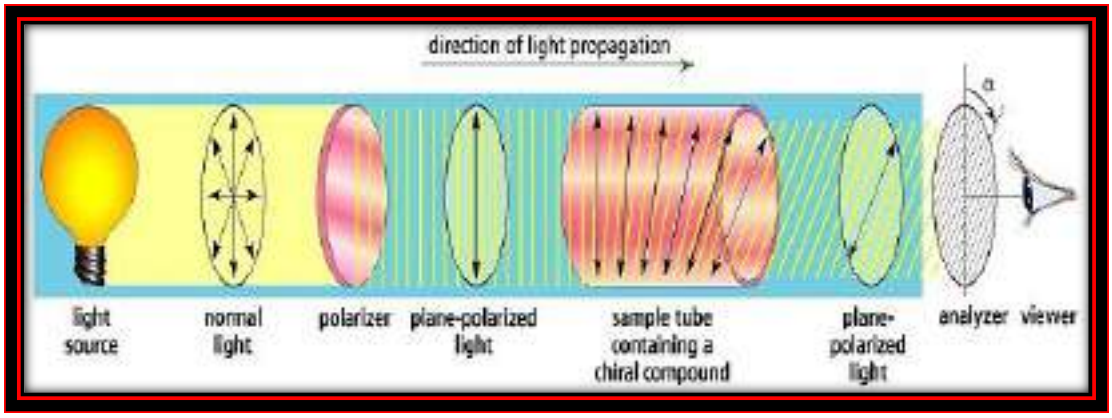
الشعاع قبل التدوير الشعاع بعد التدوير

شكل(2) تفاعل جزيئات غير متماثلة مع الضوء المستقطب والنتيجة دوران الضوء المستقطب نحو اليمين

المقطاب Polarimeter

يستعمل المقطاب في قياس دوران استقطاب الضوء الناتج عن تأثير المواد النشطة ضوئياً على الضوء المستقطب في مستوي ويتألف من :

1. مصدر الضـوء (يكون عادة مصباح الصوديوم).
2. المستقطـــــب(المادة التي تحدث الاستقطاب).
3. انبوب النموذج (العينة).
4. الموشـــــور (العدسات المحللة).
5. الكاشـــــف (مقياس الزاوية التي يدور فيها الضوء المستقطب).



مكونات المقطاب

انظمة تسمية الايزومرات الفراغية Nomenclature stereoisomers systems

توجد مجموعة من الانظمة المستخدمة في تسمية الايزومرات الفراغية ويمكن توضيحها كما يلي:

1-نظام R&S R & S System (قواعد الاسبقية او الترتيب المطلق):

تم تطوير هذا النظام من قبل الباحثين كان Chan وانكولد Ingold وبريلوك Prelog حتى اصبح نظاما متكاملا ويتضمن خطوتين هما:

ا-الخطوة الاولى

نتبع قواعد الاسبقية Sequence roles للذرات او المجاميع الاربعة المرتبطة بالكاربون الكيرالية غير المتناظرة وهي:

1. اذا كانت الذرات الاربعة المرتبطة بالكاربون الكيرالية مختلفة فان الاولوية تعتمد على العدد الذري. حيث ان الذرات ذات العدد الذري الاعلى تكون صاحبة الاسبقية وفيما يلي تسلسل الاسبقية – الاولوية لبعض الذرات:

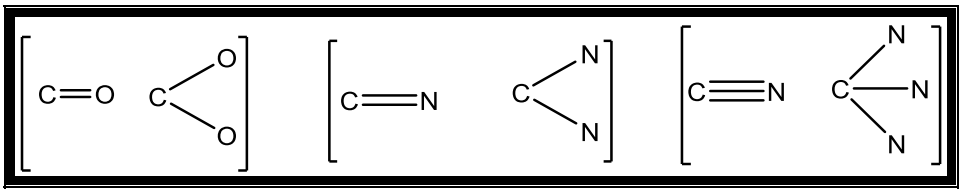
High Priority I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H Low Priority

Atomic Number 53 35 17 16 9 8 7 6 1

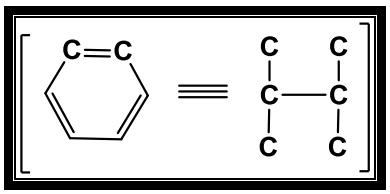
2. اذا كانت هناك ذرتان او اكثر ترتبط بالكاربون الكيرالية لها نفس العدد الذري نتبع الذرة التي تليها ثم التي تليها الى ان نتخذ قراراً بالذرة ذات العد الذري الاعلى.

($-CH_2CH_2OCH_3 > -CH_2CH_2OH$) , ($-COOH > CHO$) , ($-CHO > -CH_2OH$)

3. اذا وجب الاخذ باواصر ثنائية او ثلاثية فان الذرات المشمولة تعامل مرتين في حالة الاواصر المزدوجة وثلاث مرات في حالة الاواصر الثلاثة .



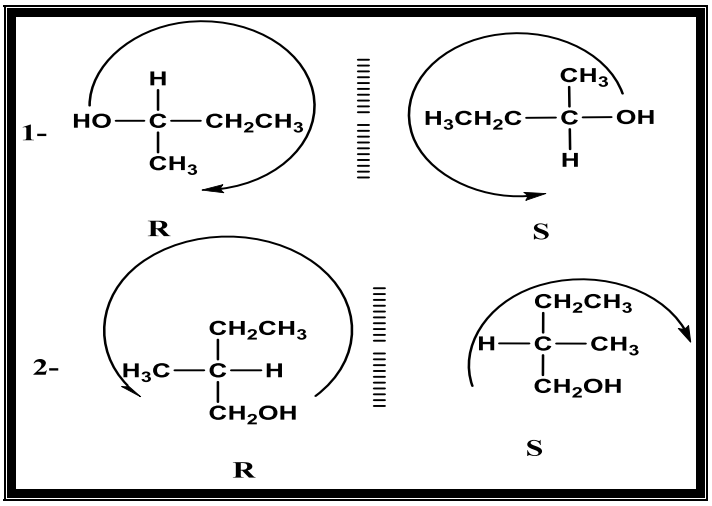
4. تعد مجموعة الفنيل مكافئة لأربع ذرات كاربون لان كل من ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة تعد معوضة بذرتي كاربون .

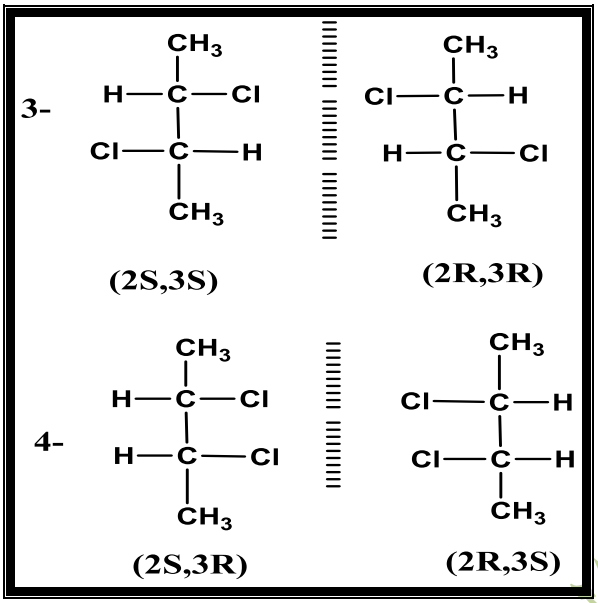


5. اذا اتصلت مجموعتان بذرة الكاربون غير المتناظرة وكانت تختلفان في التوزيع الفراغي الهندسي (سز Cis وترانس Trans) فان المتشكل سز يسبق المتشكل ترانس.
6. اذا كانت هناك مجموعتان تتصلان بذرة الكاربون (الكيرالية) غير المتناظرة وكانتا تختلفان بالتوزيع الفراغي (R & S) فان التوزيع الفراغي R يسبق S.
7. اذا كانت هناك مجموعتان تختلفان كنظائر فان الاسبقية تكون حسب زيادة كتلتها (لان العدد الذري متساوي) مثلاً $T > D > H$ و $O^{18} > O^{16}$ و $C^{13} > C^{12}$.

ب- الخطوة الثانية.

ننظر الى الجزيئة التي تكونت حسب قواعد الاسبقية بحيث تكون ذرة الهيدروجين في المحور العمودي Vertical axis فاذا كانت غير ذلك نعكس التسمية فاذا انتقلنا من المجموعة ذات الاسبقية الاعلى الى المجموعة ذات الاسبقية الاوطئ مروراً بالمجموعة ذات الاسبقية الواطئة جداً وكانت العين تنتقل باتجاه عقارب الساعة Clock wise فان الترتيب الفراغي هو R Rectus (Right) يمينية الدوران اما اذا كانت بعكس عقارب الساعة Anticlock wise فان الترتيب الفراغي هو S Sinister(Left) يسارية الدوران وكما هو موضح في الامثلة الاتية:





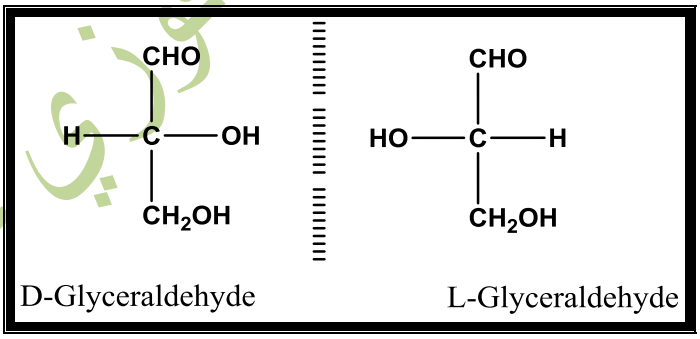
2- نظام التسمية D &L System إسقاطيه فيشر Fischer Projection

تستخدم طريقة فيشر لتسمية السكريات والاحماض الامينية ويعود تاريخها الى عام 1950 اي انها سبقت طريقة التسمية (R&S) وبموجب هذه الطريقة تسمى المركبات السكرية والاحماض الامينية كما يلي:

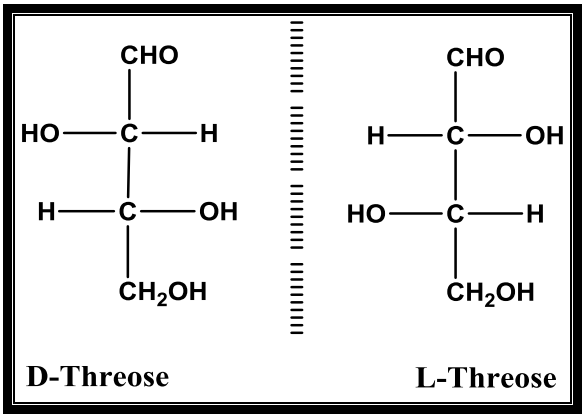
1- تكون المجموعة ذات الحالة التأكسدية العليا الى الاعلى مثل $COCH_3$, COOH , CHO .

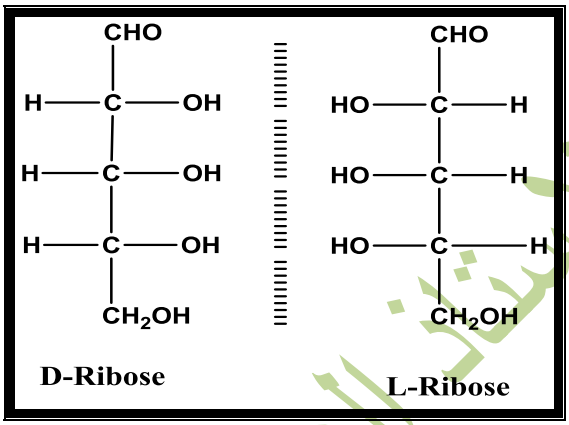
2- تكون مجموعة CH_2OH الى اسفل ذرة الكاربون الكيرالية.

3-اذا وقعت مجموعة OH يمين ذرة الكاربون غير المتناظرة كان السكر من نوع D اما اذا وقعت يسارها كان السكر من نوع L وكما هو موضح في ادناه:

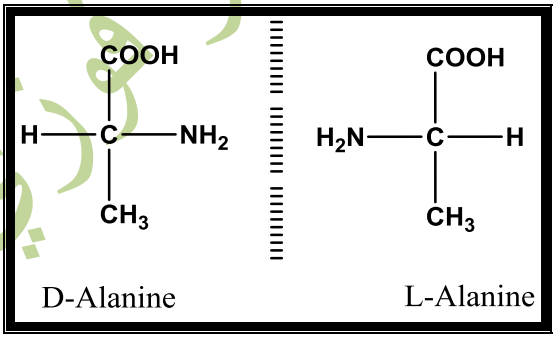


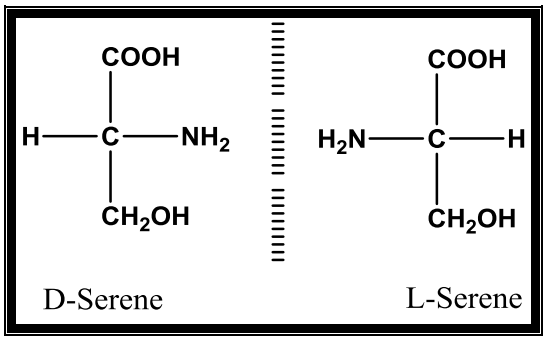
4-اذا كان المركب يمتلك اكثر من ذرة كاربون غير متناظرة واحدة فان اعتماد التسمية (D &L)على التوزيع الفراغي لذرة الكاربون غير المتناظرة الابعد عن مجموعة (CHO) الالديهايد.





5- تسمى الاحماض الامينية اعتماداً على موقع مجموعة الامينو NH_2 فاذا كانت على يمين ذرة الكاربون الكيرالية كان الحامض الاميني من نوع D اما اذا كان على يسار ذرة الكاربون الكيرالية كان الحامض الاميني من نوع L مع مراعاة الفقرتين 1 و2.



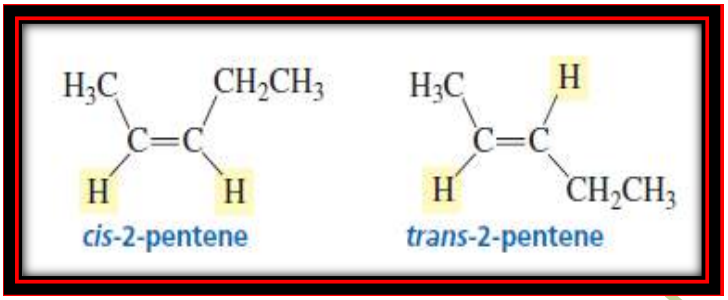


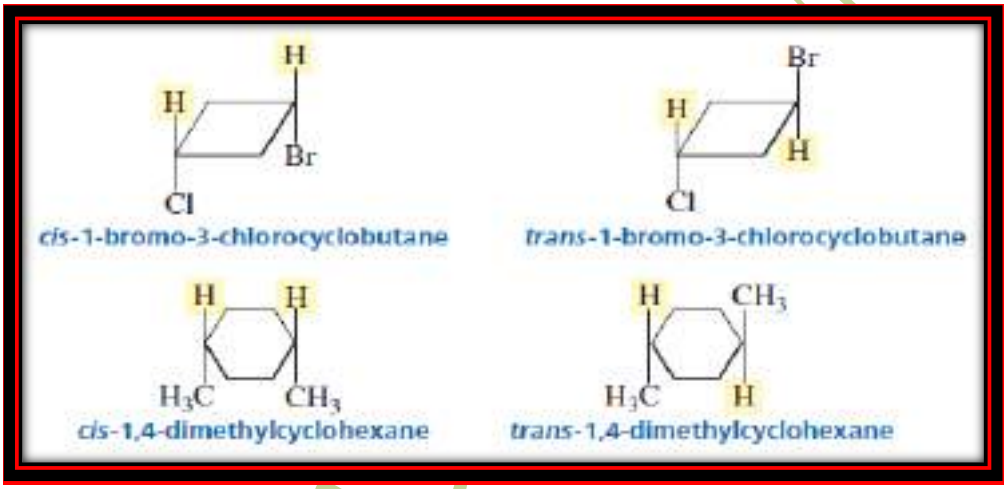
3- نظام سز وترانس Cis and Trans system

ان الايزومرات الهندسية تختلف في التوزيع الهندسي للذرات وليس الترتيب التركيبي ولكي تكون الايزومرات الهندسية ممكنة يجب ان ترتبط الى كل ذرة من ذرتي الاصرة المزدوجة مجموعتين مختلفتين :

1- اذا كانت المجموعتان المعوضتان على جهة واحدة من الاصرة المزدوجة يسمى الايزومر سز Cis .

2- اذا كانت المجموعتان المعوضتان على جهتي الاصرة المزدوجة يسمى الايزومر ترانس Trans .





4- نظام التسمية E &Z E & Z System

ان النظام التسمية Z مشتق من الكلمة Zusmmen = Together نفس الجانـــب

بينما E مشتق من الكلمة Entegen = Opposite مضاد او الضد

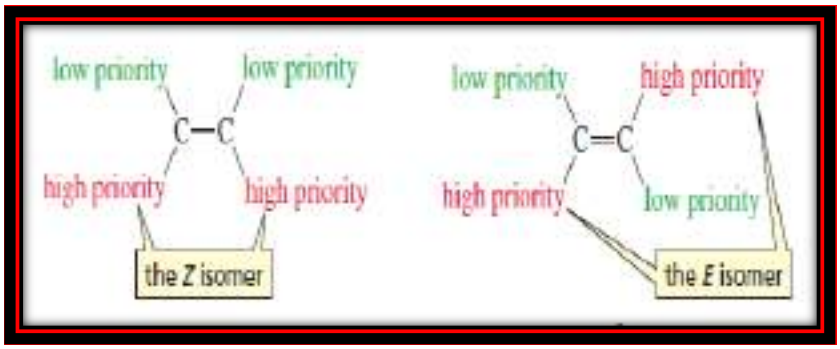
تم وضع هذا النظام عندما عجز نظام التسمية سز وترانس في تسمية بعض المركبات التي تمتلك ثلاث معوضات على جانبي الاصرة المزدوجة لذلك وضع هذا النظام من قبل العلماء كان Chan وانكولد Ingold وبريلوك Prelog لتسمية مثل كهذه.

وتسمى المركبات بموجب هذا النظام حسب القواعد الاتية:

1- تسمى المعوضات المرتبطة بكل ذرة من ذرتي الاصرة المزدوجة حسب قواعد الاسبقية حيث ان الذرة ذات العدد الذري الاعلى تأخذ الاسبقية.

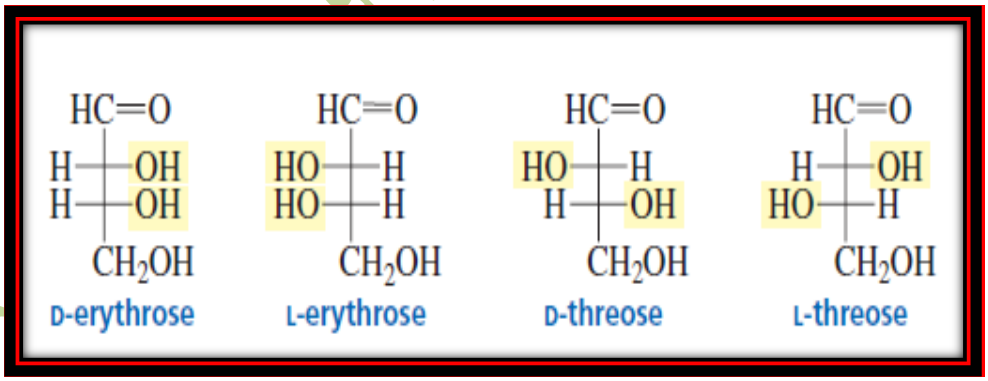
2-اذا كانت المجموعتان ذات الاسبقية العليا على نفس جانب الاصرة المزدوجة لكلا الذرتين فان الايزومر الهندسي هو Z .

3- اذا كانت المجموعتان ذات الاسبقية العليا على جانبي الاصرة المزدوجة لكلا الذرتين فان الايزومر الهندسي هو E .



5- نظام ارثرو و ثريو Erythro & Threo System

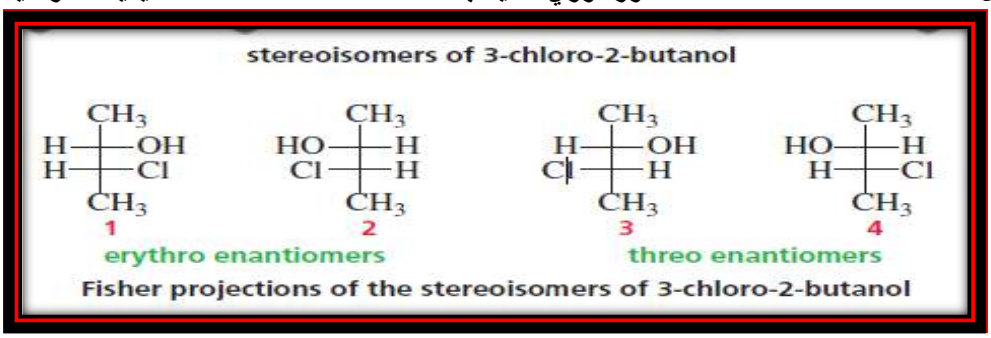
ان كلمتي ارثرو وثريو مشتقة من السكريات رباعية الكاربون الالديهايدية الارثروز Erythrose والثريوز Threose وكما حو موضح في ادناه:



يستعمل المصطلحين ارثرو وثريو لوصف التراكيب في الجزيئات الحاوية على ذرتي كاربون كيرالية من النوع $R^1Cab\text{-}CacR^2$. وبموجب هذا النظام تسمى السكريات والمركبات المعوضة حسب القواعد الاتية:

1- اذا وقعت المجموعتان (متشابهتان او مختلفتان) في جهة واحدة من المركب يقال له بانه ارثرو Erythro.

2- اذا وقعت المجموعتان (متشابهتان او مختلفتان) في جهتين من المركـــب يقال له بانه ثريـــو Threo .



ملاحـــــــظة: يعتبر كل ميزو هو ارثرو ولكن ليس كل ارثرو هو ميزو كما في المركبات اعلاه.

- تكوين مركز كيرالي **Chiral center formation**

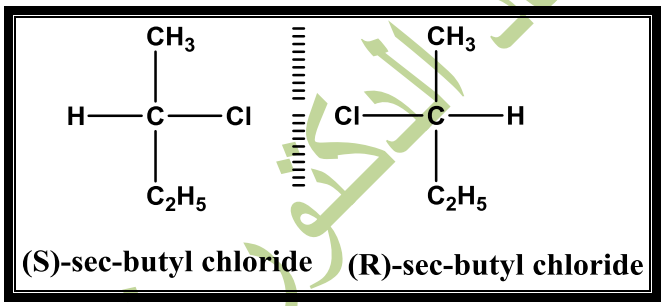
يمكن تحويل الجزيئة غير الكيرالية الى جزيئة كيرالية من خلال بعض التفاعلات الكيميائية واهما:

1-هلجنة الالكانات Alkanes halogenation

ان هلجنة البيوتان الاعتيادي تعطي مركب كيرالي هو كلوريد البيوتيل الثانوي ويمكن ان يوجد بشكل (R) او(S).

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{UV} CH_3CH_2C^*H(Cl)CH_3 + \text{n-butyl chloride}$$

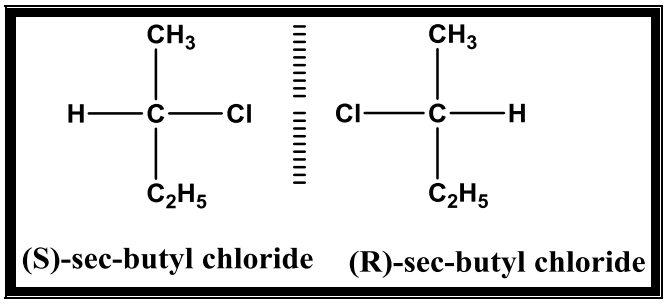
***sec*. Butyl chloride**



2-اضافة هاليد الهيدروجين الى الالكينات Addition of hydrogen halide to alkenes

عند اضافة HX الى الالكينات تعطي مركز كيرالي يعتمد على نوع الالكين المستخدم (عدا الاثلين والبروبين) فعند اضافة الى 1- بيوتين يعطي زوجاً من الانداد بشكل(R&S) لان الناتج الوسطي هو ايون الكاربونيوم المستوي واحتمالية ارتباط ايون البروميد Br^- به من الاعلى والاسفل واحدة وعليه ينتج مزيج راسيمي وبنسب متساوية:

$$CH_3CH_2CH = CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2C^+HCH_3 \xrightarrow{Cl^-} CH_3CH_2C^*H(Cl)CH_3$$



3- اضافة هاليد هيدروجين الى 3,1- بيوتاداايين Addition of hydrogen halide to 1,3-butadiene

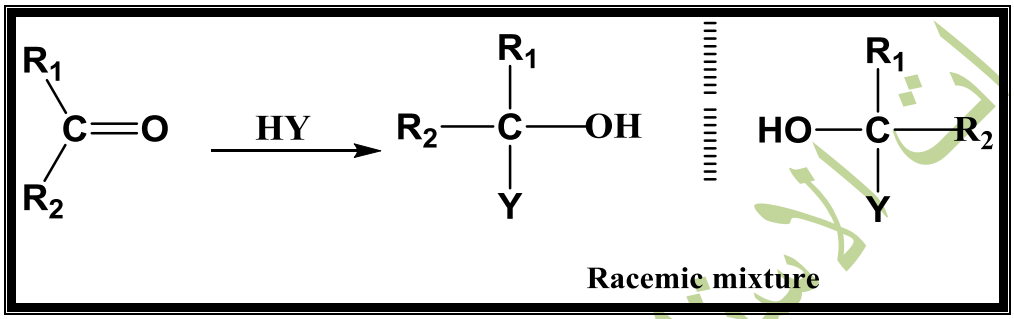
عند اضافة HX الى 3,1- بيوتاداايين نحصل على مركز كيرالي عندما تكون الاضافة 2,1 وكما يلي:

$CH_2 = CHCH = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3C^*H(Cl)CH = CH_2$

1,3-Butadiene (A Chiral) 3-Chloro-1-butene (Chiral)

4-الاضافة النيوكليوفيلية على الكيتونات غير المتناظرة.

ان الاضافة النيوكليوفيلية على الكيتونات غير المتناظرة تعطي مراكز كيرالية بشكل مزيج راسيمي .



*تفاعلات الجزيئات الكيرالية – تكوين مركز كيرالي ثاني

Chiral Molecule Reactions – Second Chiral Center Formation

يمكن تحويل الجزيئات احادية المركز الكيرالي الى جزيئات ثنائية المركز الكيرالي من خلال بعض التفاعلات الكيميائية وفيما يلي اهما:

1-هلجنة هالو الكان Halogenation of haloalkane

ان كلورة 2- كلوروالبيوتيل الثانوي ينتج ثلاث حالات لتكوين مركز كيرالي ثاني:

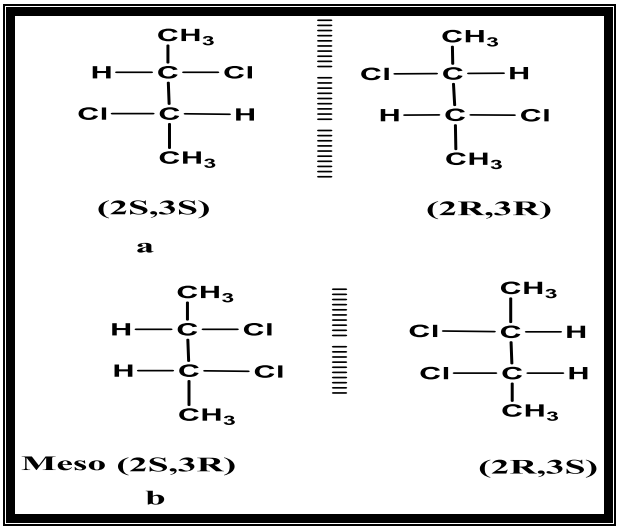
1- لم تنكسر اصرة المركز الكيرالي الاصلي C_2 وبذلك يبقى المركز الترتيب نفسه في كل النواتج.

2-هناك متشكلان يمكن ان ينتجا من المركز الكيرالي الجديد C_3 من خلال الارتباط في مواقع متعاكسة (a ,b) من المركز المستوي الجديد للجذر الحر وهما زوج من الاضداد S,S و R,S الميزو.

3- تتكون هذه الاضداد بكميات غير متساوية فالارتباط (a ,b) غير متكافئين.

$CH_3CH_2C^*H(Cl)CH_3 \xrightarrow{Cl_2\ ,\ UV} CH_3C^*H(Cl)C^*H(Cl)CH_3 + \text{Other products}$

Sec. Butyl chloride 2,3-Dichlorobutane



1- اضافة هاليد الهيدروجين الى هالو الكين Addition of hydrogen halide to halo alkene

عند اضافة كلوريد الهيدروجين الى 3- كلورو-1- بيوتين ينتج مركب 3,2- ثنائي كلوروبيوتان يمتلك مركزين كيراليين وكما يلي:

$CH_3C^*H(Cl)CH = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3C^*H(Cl)C^*H(Cl)CH_3$

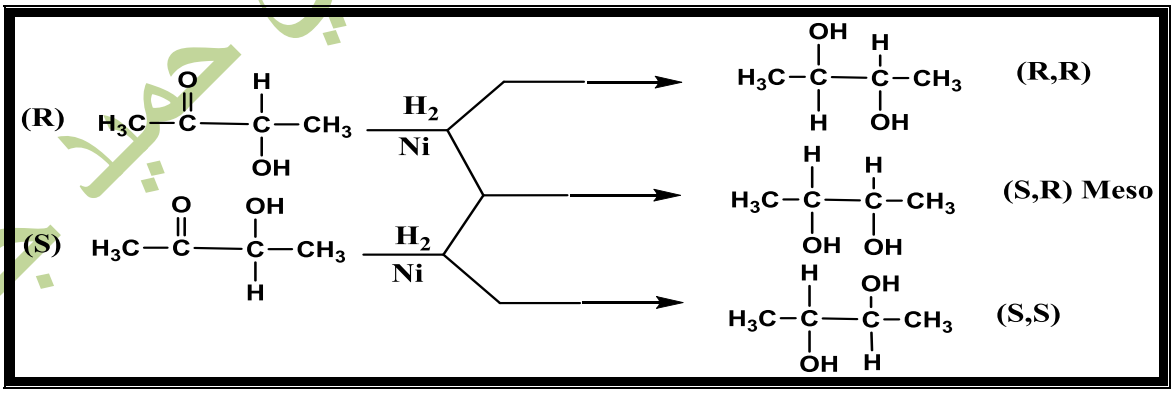
3-Chloro-1-butene 2,3-Dichlorlbutane

ملاحظـــــــة: الصيغ الفراغية للمركب الناتج نفس الصيغ الفراغية الموضحة لتفاعل رقم (1) اعلاه.

2- اختزال مركبات الفا- هيدروكسي كاربونيل Reduction of α-hydroxyl carbonyl compounds

ان اختزال بعض مركبات الفا-هيدروكسي كاربونيل باستخدام الهيدروجين وعامل مساعد تتكون مركبات تعطي مركزين كيراليين .

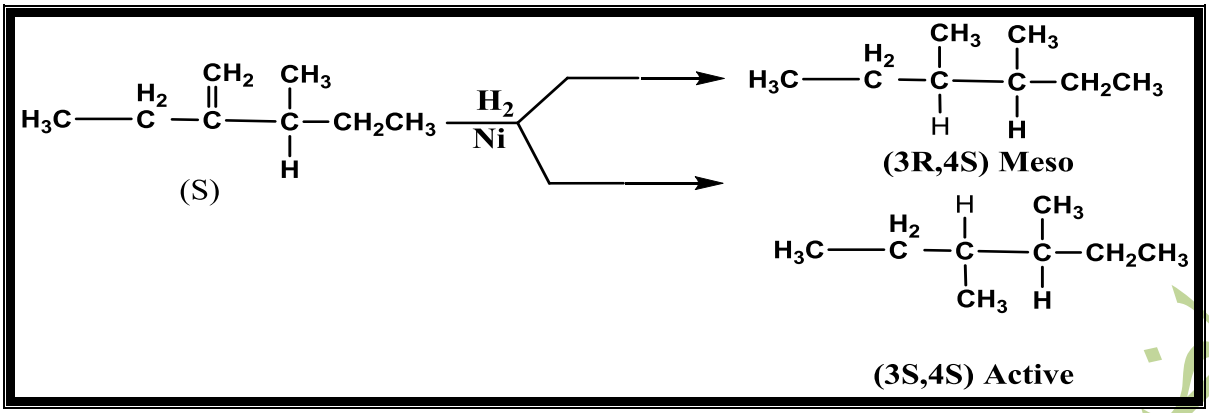
$Race.(\pm)\ CH_3COC^*H(OH)CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3C^*H(OH)C^*H(OH)CH_3$



3- اختزال الاصرة المزدوجة لبعض الالكينات الكيرالية

Reduction double bond of some chiral alkane

عند اختزال بعض الالكينات الحاوية على مركز غير متناظر يعطي مركبات ثنائية المركز الكيرالي.

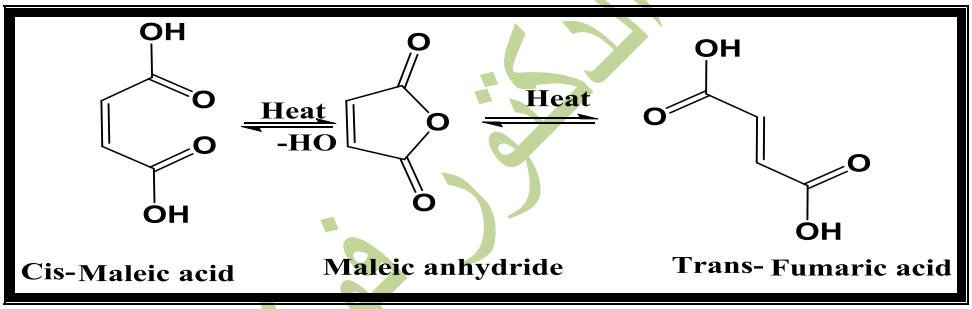


تحويل المتشكلات الهندسية Interconversion of geometrical isomers

يمكن تحويل الايزومرات الهندسية الواحدة الى الاخرة بعدة طرق اهمها:

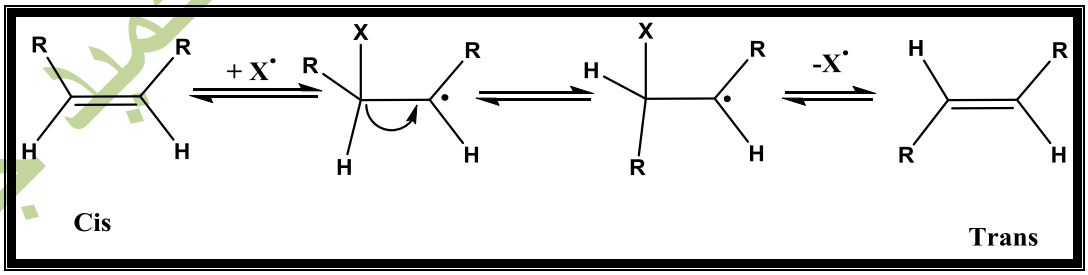
1- التسخين Heating

يعتبر التسخين من ابسط الطرق المستعملة لتحويل الايزومرات الهندسية فمثلاً يتحول سز- حامض الماليك Maleic acid الى ترانس- حامض الفيوماريك Fumaric acid عند التسخين او معاملته مع مادة مزيلة للماء بينما لا يفقد حامض الفيوماريك جزيئة ماء بسهولة عند تسخينه عند نفس الدرجة في وضعية ترانس مما يعزز الثبات النسبي لهذا المتشكل لذلك يحتاج الى طاقة اعلى لكي يتحول الى متشكل اخر هو السز (حامض الماليك):



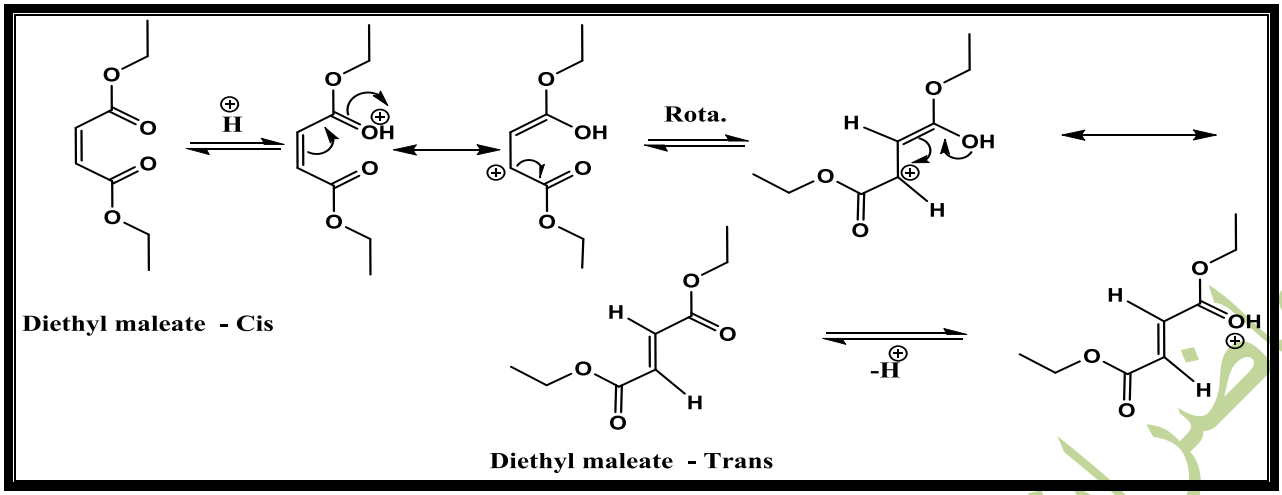
2- الجذور الحرة Free radicals

عند اضافة الجذور الحرة الى الاصرة المزدوجة تتكون جذور حرة اخرى حاوية على اصرة مفردة حرة الحركة بسبب مرونتها للدوران مما يجعلها تأخذ عدد من الهيئات الفراغية وكما يلي:



3-استعمال الحوامض والقواعد Acids and bases uses

تستخدم الحوامض والقواعد لتحويل المتشكلات الفراغية فمثلا يستخدم الوسط الحامضي لتحويل الاسترات من وضعية سز الى وضعية ترانس وكما يلي :



اما في حالة استخدام القواعد مثل الامينات الثنائية فهي تستخدم في تحويل المتشكلات الفراغية عند اضافتها الى الاصرة المزدوجة . حيث ان الامينات الثلاثية لا تساعد على مثل هذا التحول بسبب عدم احتوائها على ذرة هيدروجين حامضية كما انها اقل قاعدية من الامينات الثنائية .