الكلية	التربية للعلوم الصرفة
القسم	الكيمياء
المادة باللغة الانجليزية	Organic Chemistry
المادة باللغة العربية	الكيمياء العضوية
المرحلة الدراسية	الثالثة
اسم التدريسي	د. محمد غنام مخلف
عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية	Stereochemistry
عنوان المحاضرة باللغة العربية	الكيمياء الفراغية
رقم المحاضرة	المحاضرة العاشرة
المصادر والمراجع	***Organic Chemistry*** 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012
	Organic Chemistry 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011
	Organic Chemistry" by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren

جامعة الانبار
1987 1438
UNIVERSITY OF ANBAR

الكيمياء الفراغية. Stereochemistry

ان الكيمياء الفراغية هي فرع من فروع الكيمياء, وهي تهتم بدراسة الترتيبات الفراغية للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء ,تتميز الكيمياء العضوية بكثرة مركباتها وان علم الكيميا العضوية قد بنى على العلاقة بين البنيه الجزيئية والخواص ويسمى الفرع من العلم الذي يتعامل مع البنيه ثلاثية الابعاد بالكيمياء الفراغية , وان الايزومرات هي مركبات مختلفة تمتلك الصيغة الجزيئية نفسها ولكنها تختلف عن بعضها البعض من حي الفراغية اي بالطريقة التي تترتب فيها الذرات في الفراغ, ومن الطبيعي ومن الطبيعي ان يعزى الاختلاف في خواص تلك الايزومرات الى الاختلاف في ترتيب الذرات ضمن تلك الجزيئات ولذلك فان الترتيب يمكن ان يميز نوعين رئيسيين من الايزوامرات وهما:

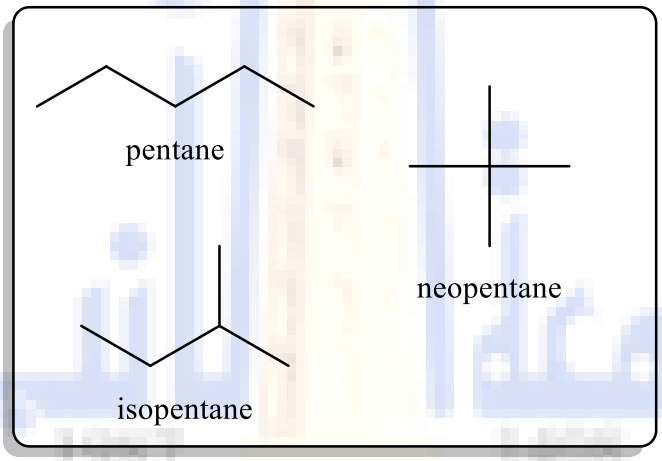
1- الايزومرات البنائية

2- الايزومرات الفراغية

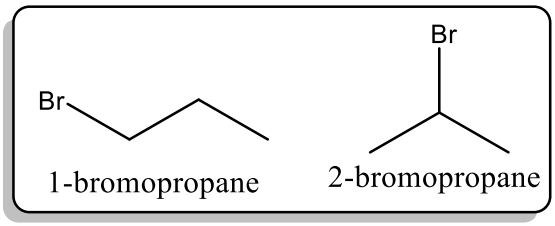
اولا: الايزومرات البنائية.

في هذا النوع من الايزومرات يكون اتصال ذرات الجزيئة بطريقه مختلفة ببعضها البعض , ومن انواع هذه الايزومرات هي:

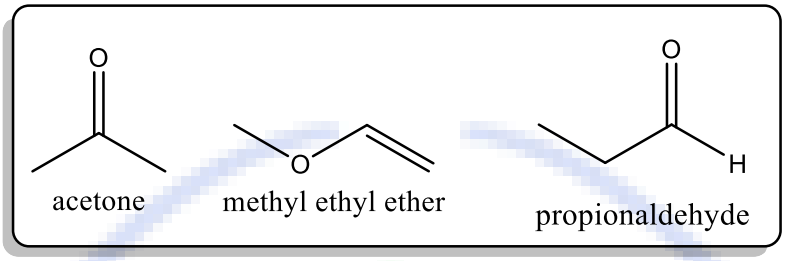
أ- الايزومر الهيكلي: حيث يتم في هذا النوع تغيير ترتيب هيكل الجزيء مع المحافظة على نوع المجموعة الفعالة ويقسم الى ايزومر السلسلة وايزومر المجموعة الفعالة حيث ان ايزومر السلسلة الكاربونيه يكون في هذا الايزومر ترتيب مختلف لذرات الكاربون في السلسلة الكاربونيه وتختلف الايزومرات الناتجة في خواصها الفيزيائية وتتشابه من الناحية الكيميائية مثال ذلك ايزومرات السلسلة للصيغة الجزيئية C_5H_{12} وكما موضح ادناه:



اما ايزومر المجموعة الوظيفية فأن اختلاف موقع المجموعة الوظيفية في السلسلة الكاربونيه ينتج هذا الايزومر مثال ذلك C_3H_7Br وكما موضح ادناه:



ب- الايزومر الوظيفي: تمتلك الايزومرات في هذه الحالة الصيغة الجزيئية نفسها, ولكنها تختلف بنوع المجموعة الوظيفية, وهذا ما يؤدي الى الاختلاف في خواصها الكيميائية والفيزيائية, مثال ذلك الايزومرات الوظيفية للصيغة الجزيئية C_3H_6O وكما موضح ادناه:



ثانيا: الايزومرات الفراغية:

في هذا النوع من الايزومرات يكون اتصال ذرات الجزيئة بنفس الطريقة ولكن تختلف في التوزيع الفراغي لذراتها , ومن انواع هذه الايزومرات هي:

أ- الانداد **Enantiomers**

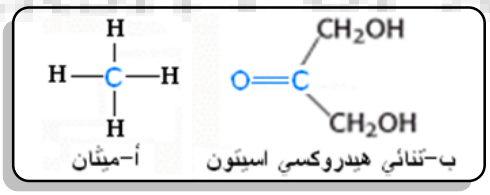
وهي عباره عن ايزومرات فراغية يكون احداهما صورة مراويه للأخر (أي غير متطابقة) وتكون على شكل زوجين متشابهين في كل الخواص الفيزيائية عدا اتجاه دوران الضوء المستقطب, فأن احداهما يدور الضوء المستقطب باتجاه اليمين والثاني باتجاه اليسار وبنفس القيمة ولكن عكس الإشارة, حيث ان أي مركب تكون جزيئاته متناظرة لا يمكن ان يوجد بشكل انداد بصرية.

ب- الاضداد **Dia stereoisomers**

هي ايزومرات ضوئية لا تكون احدهما صوره مراويه للأخر اي انها الاشباه الفراغية التي هي ليست صوره مراه الواحدة للأخرى وتختلف في جميع الخواص الفيزيائية ان الاضداد مركبات لها خواص كيميائية متشابهة لأنها افراد من العائلة نفسها ولكن ليست متماثله تماما وتمتاز الاضداد باختلاف خواصها الفيزيائية مما يسهل عمليه فصلها بسهوله بعضها عن بعض باستخدام طرق الفصل المعروفة.

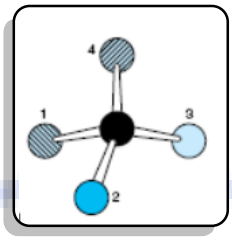
ذرة الكاربون الكيراليه **Chiral**

من المعروف ان ذرة الكاربون ذات تكافؤ رباعي , لذلك يمكن ان ترتبط باربع مجاميع حولها وقد تكون هذه المجاميع متشابهة كلياً كما في ذرة الكاربون الموجودة في الميثان, او تكون هذه المجاميع متشابهة جزئياً كما في ثنائي هيدروكسي الاسيتون, تسمى ذرة الكاربون المحاطة باربعة مجاميع متشابهة كلياً او جزئياً بذرة كاربون متناظرة.



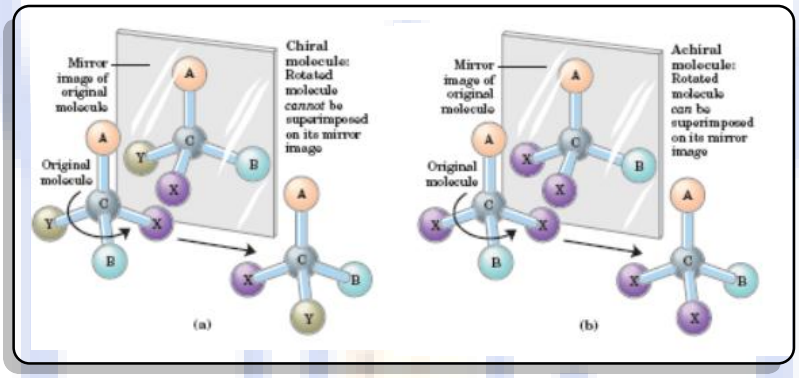
UNIVERSITY OF ANBAR

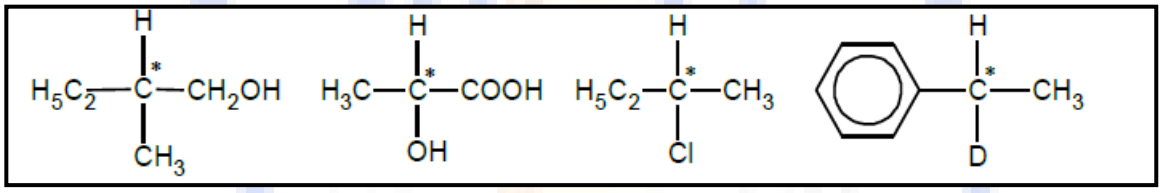
اما اذا كانت ذرة الكاربون محاطة بأربع مجاميع او ذرات مختلفة عن بعضها عندها يقال انها ذرة كاربون غير متناظرة, كما في حالة الجزيئة الافتراضية التالية:-



فان ذرة الكاربون محاطة بأربع مجاميع او ذرات مختلفة عن بعضها. تسمى هذه الذرة في الكيمياء الفراغية بالذرة الكيرالية (Chiral atom) او مركز كيرالي (Chiral centre)) وليس لها مركز تماثل.

وبالعودة الى حقيقة ان كل مركز غير متناظر (مركز كيرالي) يكون له صيغتين فراغيتين تكون احداهما صورة مرآة للاخرى (Mirror image) ولايمكن تطابقهما حيث ان هاتين الصيغتين تسميان (Enantiomers) , وكما موضح ادناه:





بعض المصطلحات في الكيمياء الفراغية:

1- **محور التماثل:** هو محور يمر في الجزيئية بحيث ان الدوران حول المحور يجعل الجزئ في وضع لايمكن تمييزه عن وضعه الأصلي, وذلك لان الدوران بزاوية 360 درجة حول أي محور من المحاور يعيد التركيب الى وضعه الأصلي.
2- **مركز التماثل:** هو عبارة عن نقطة تفصل بين ذرتين متماثلتين لهما نفس البعد عن المركز.
3- **مستوى التماثل:** هو مستوى يمر من خلال الجزيئية ويقسمها الى نصفين متماثلين أي ان ما موجود على احدى جانبي المستوى يمثل صورة مراويه للجانب الاخر.

أنظمة تسمية الايزومرات الفراغية.

بالنظر لتزايد اعداد الايزومرات الفراغية وتباين المجاميع الوظيفية فيها دفع العلماء الى إيجاد أنظمة خاصة لتسمية هذه الايزومرات معتمدين بذلك على مجموعة من القواعد في التسمية ومن هذه هذه الأنظمة:

أولا: نظام تسمية R&S (قواعد الاسبقية او الترتيب المطلق).

تم تطوير هذا النظام من قبل الباحثين (كان وانكولد وبريلوك) حتى اصبح نظاما متكاملا ويتضمن خطوتين هما :

الخطوة الأولى: نتبع قواعد الاسبقية للذرات او المجاميع الأربعة المرتبطةبذرة الكاربون الكيرالية غير المتناظرة وهذه القواعد هي:

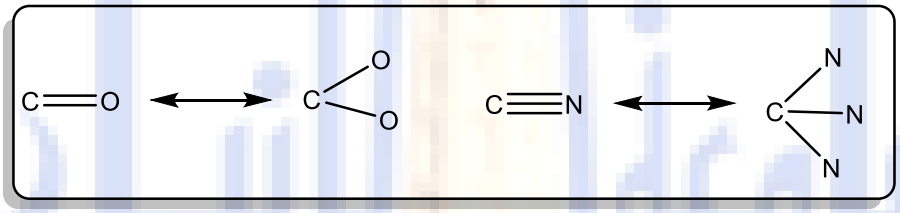
أ- اذا كانت الذرات الأربعة المرتبطة بالكاربون الكيرالية مختلفة فان الأولية تعتمد على العدد الذري, أي ان الذرات التي تمتلك عدد ذري اعلى هي التي تكون لها الاسبقية في التسمية, وفيما يلي تسلسل الاسبقية لبعض الذرات, وكما في ادناه:

I>Br>Cl>S>F>O>N>C>H

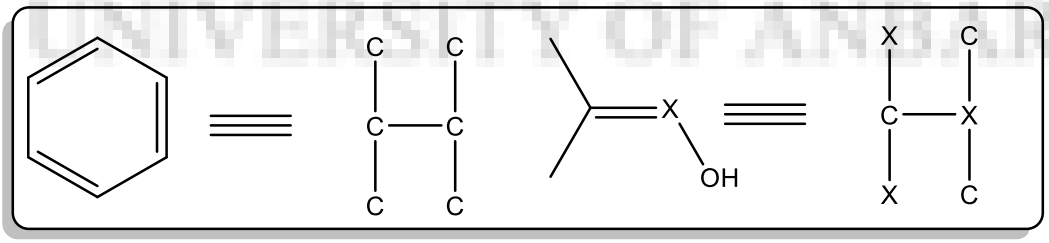
ب- اذا كانت هنالك ذرتان او اكثر ترتبط بذرة الكاربون الكيرالية ولهما نفس العدد الذري فأننا نتبع الذرة التي تليها ثم التي تليها لحين الوصول الى الذرة الأكثر عدد ذري, وكما في ادناه:

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

ت- اذا وجب الامر الاخذ بالاواصر الثنائية او الثلاثية فأن الذرات المشمولة تعامل مرتين في حالة الاواصر المزدوجة وثلاث مرات في حالة الاواصر الثلاثية وكما في ادناه:



ث- تعتبر مجموعة الفنيل (phenyl) مجموعة الفاينيل (Vinyl) مكافئة لاربع ذرات كاربون لان كل ذرة من ذرتي كاربون الاصر المزدوجة تعد معوضه بذرتي كاربون, وكما في ادناه:



ج- اذا اتصلت مجموعتان بذرة الكاربون الكيراليه وكانت تختلفان في التوزيع الفراغي الهندسي (سز وترانس) فان الايزومر سز يسبق الايزومر ترانس.

ح- اذا كانت هنالك مجموعتان تتصلان بذرة الكاربون الكيرالية وكانتا تختلف بالهيئة الفراغية (R,S) فان التوزيع الفراغي R يسبق S .

خ- اذا كانت هنالك مجموعتنا تختلفان كنظائر فان الاسبقية تكون حسب زيادة كتلتها(لان العدد الذري متساوي) وكما موضح ادناه:

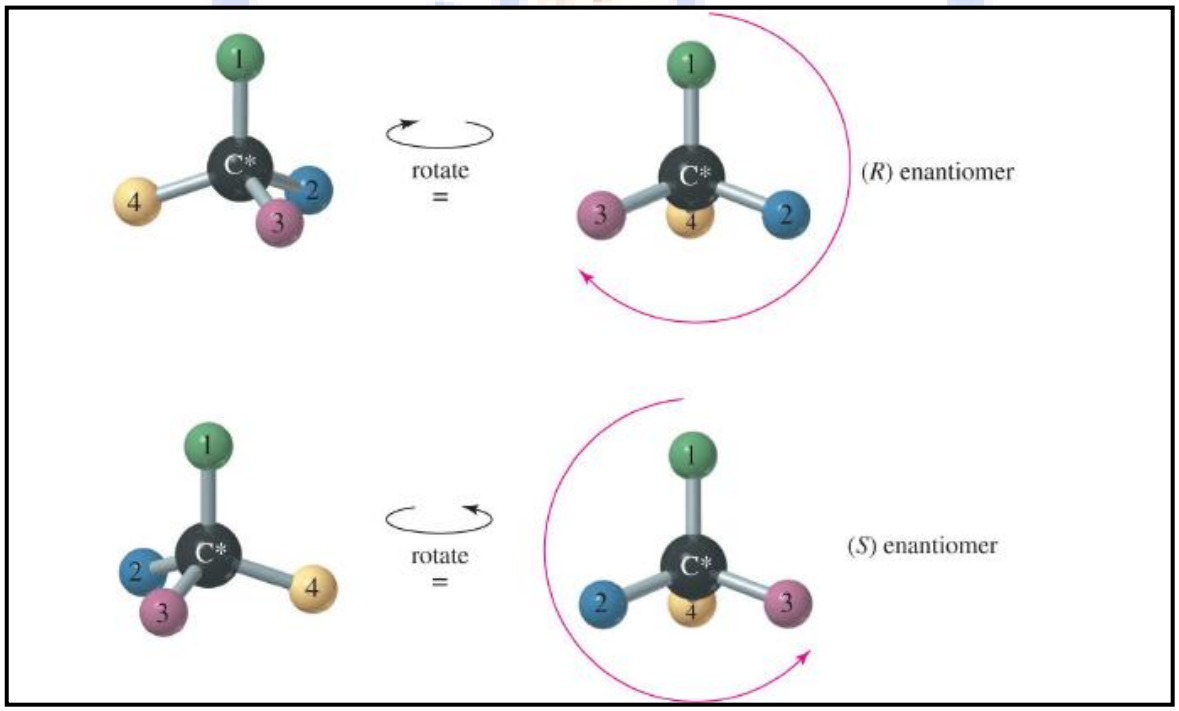
$$T>D,\ O^{18}>O^{16}\ ,\ C^{13}>C^{12}$$

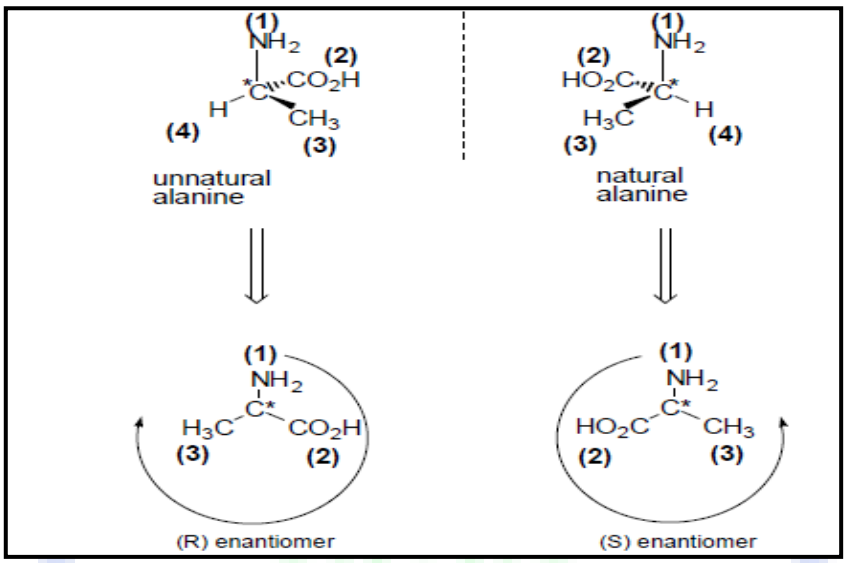
م. يكون ترتيب المجاميع حسب الاسبقية بالتسمية بالترتيب الاتي:

$-I > -Br > -Cl > -SH > -OCH_3 > -OH > -N(CH_3)_2 > -COOH > -CHO > -ph > -C(CH_3)_3 > -C{=}C > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3 > -T > -D > -H >$:

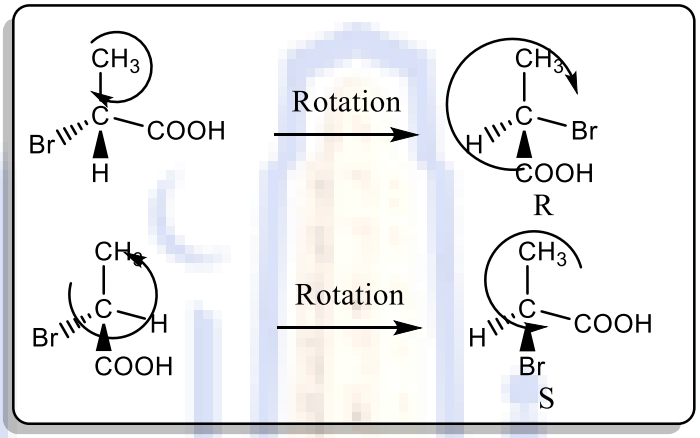
الخطوة الثانية.

يتم فيها تحديد الجزيئة(الند) التي تكونت حسب قواعد الاسبقية حيث تكون المجموعة التي تحمل اصغر عدد ذري الى الخلف وبعدها نلاحظ كيف يكون مسار حيث يبدأ الترقيم من الذرة الأكبر عدد ذري الى الذي يليه ثم الى اصغر الأرقام , وهنا يتم ملاحظة الحركة فأذا كانت بأتجاه عقارب الساعة فان الترتيب الفراغي هو Rectus(Right) أي يمينية الدوران, اما اذا تم التحرك عكس اتجاه عقارب الساعة الترتيب الفراغي هو Sinister (left) أي يسارية الدوران, حيث يتم تحديد الند لاي جزئ له انداد من خلال رسم الجزئ في الفراغ, حيث ان المجاميع التي ترسم على الخط الافقي تكون الى الامام, اما التي ترسم على الخط العامودي فأنها ترسم الى الخلف, حيث ان المجموعة التي تمتلك اقل عدد ذري ترسم الى الخلف, وان وجودها على الخط العمودي فسوف يتم التحرك على حسب الاسبقية, وكما موضح ادناه:

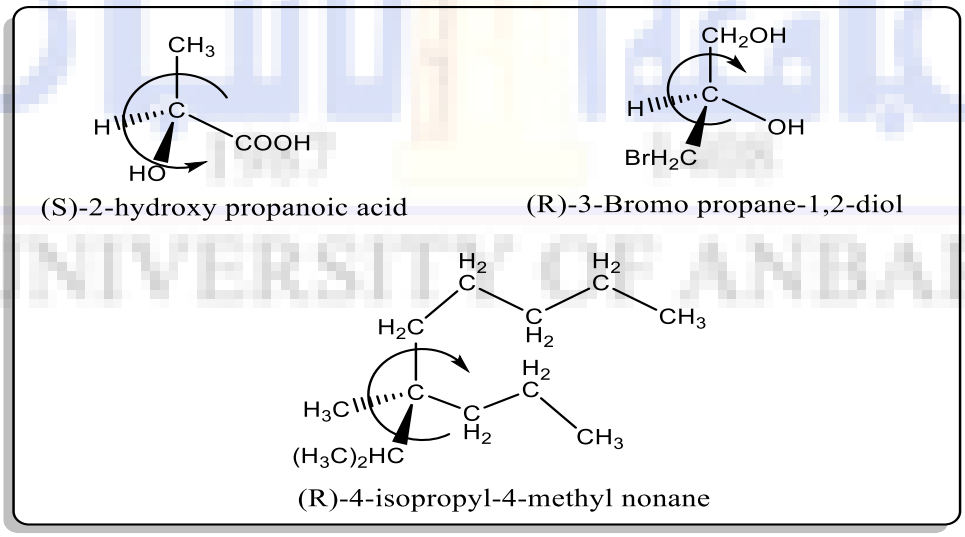




اما إذا وجدت على الخط الافقي فأن الجزيئة يحدث لها دوران حتى تصل المجموعة الأقل عدد ذري الى الخط العامودي، وكما موضح ادناه:

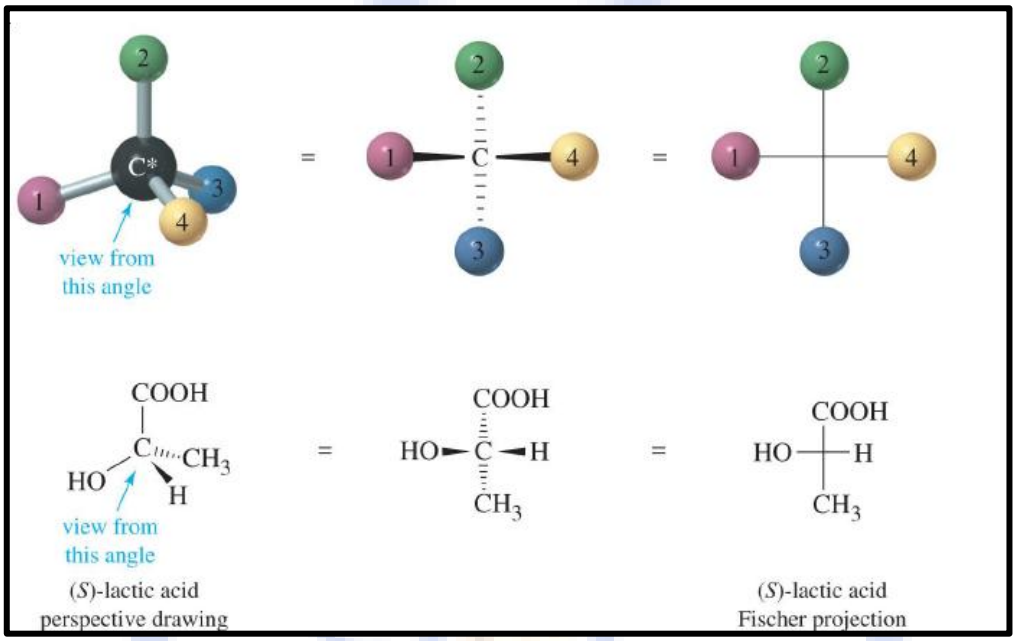


بعض الأمثلة عن نظام التسمية:

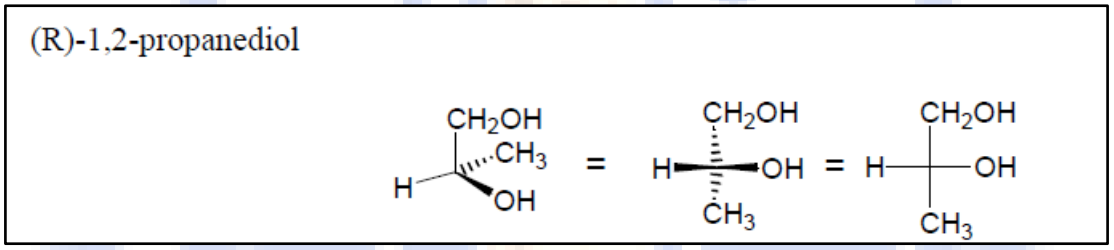


اسقاطات فشر:

تبسيطا للاختلافات بين الايزومرات افراغيه ومن اجل تمثيل الجزيء بالشكل ثلاثي الابعاد, قدم فشر طريقة مبسطة من اجل تمثيل الصيغة الجزيئية وذلك باسقاط النماذج المجسمة للمركبات على مستوى الورقة, حيث يتم تمثيل السلسلة الرئيسية بشكل عامودي وتمثل مساقط الاواصر بخطوط (-) عامودية في حالة كون الاصرة تقع في مستوى الورقة او بالخلف, وتمثل بشكل افقي اذا كانت الاواصر امام مستوى الورقة, حيث يتم رسم اسقاطات فشر بشكل صليب بوضع الذرة الكيرالية في مركز الصليب وكما موضح ادناه:

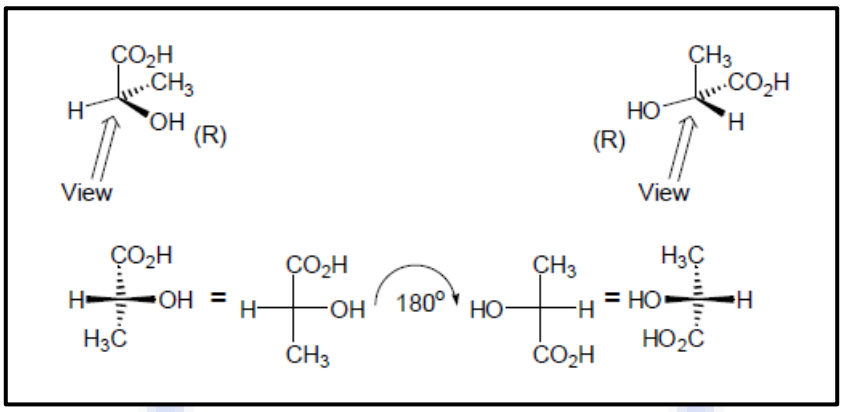


تتضمن إسقاطات فيشر قاعدة أخرى تساعد في تطبيق القوانين المذكورة أعلاه حيث يتم رسم سلسلة الكاربون على طول الخط الرأسي للإسقاط، ومثال على ذلك المركب ادناه:

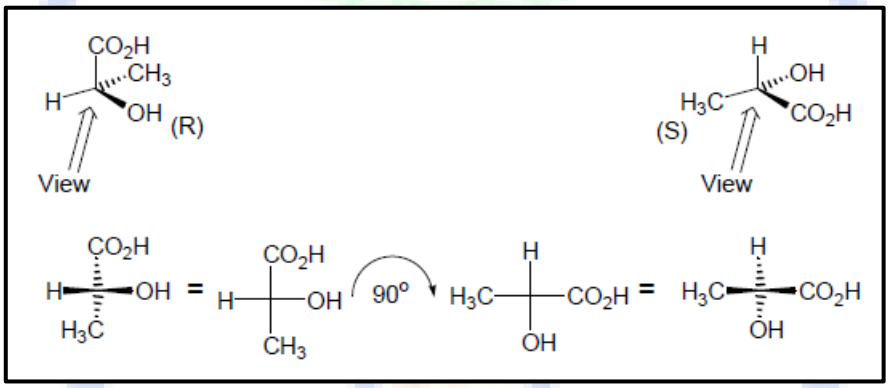


إن إسقاطات فيشر التي تختلف بدورانها بزاوية 180 درجة هي نفس الإنداد، حيث أن الخطوط الرأسية لا تزال إلى الخلف، والخطوط الأفقية لا تزال إلى الأمام, وكما موضح ادناه:

UNIVERSITY OF ANBAR



اما إسقاطات فيشر التي تختلف عن بعضها البعض من خلال دوران بزاوية 90 درجة هي عبارة عن انداد ضوئية مختلفة, لذلك توضع الذرة او الجزيئة الأقل عدد ذري الى الخلف وبعدها تتم التسمية وكما موضح ادناه:

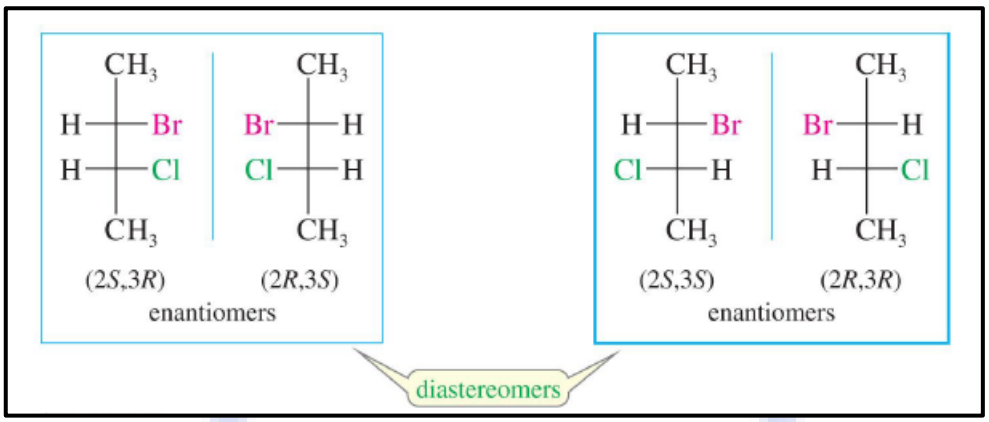


المركبات التي تحتوي على اكثر من ذرة كاربون كيرالية:

في دراستنا السابقة اقتصر النقاش على المركبات التي تحتوي على ذرة كارون كيراليه واحدة, اما في هذا الدراسة فاننا سوف نناقش المركبات التي تحتوي على اكثر من ذرة كاربون كيرالية , وكما هو معروف فان الايزومرات اما تكون S or R, حيث كلما زاد عدد ذرات الكاربون الكيرالية سوف تزداد عدد الايزومرات الفراغية, حيث ان عدد الايزومرات الفراغية الممكنة لاي جزيء يحتوي على اكثر من ذرة كاربون كيرالية يمكن ان يعطي من خلال المعادلة الاتية:

عدد الايزومرات الفراغية= 2^n

مثال ذلك فان المركب 2-bromo-3-chlorobutane. يمتلك اكثر من ايزومر فراغي حيث يمتلك ذرتين كارون كيرالية وحسب المعادلة اعلان فانه يمتلك اربع ايزومرات فراغية مختلفة (**حيث تتم التسمية حسب القواعد السابقة**) وكما موضح في ادناه:

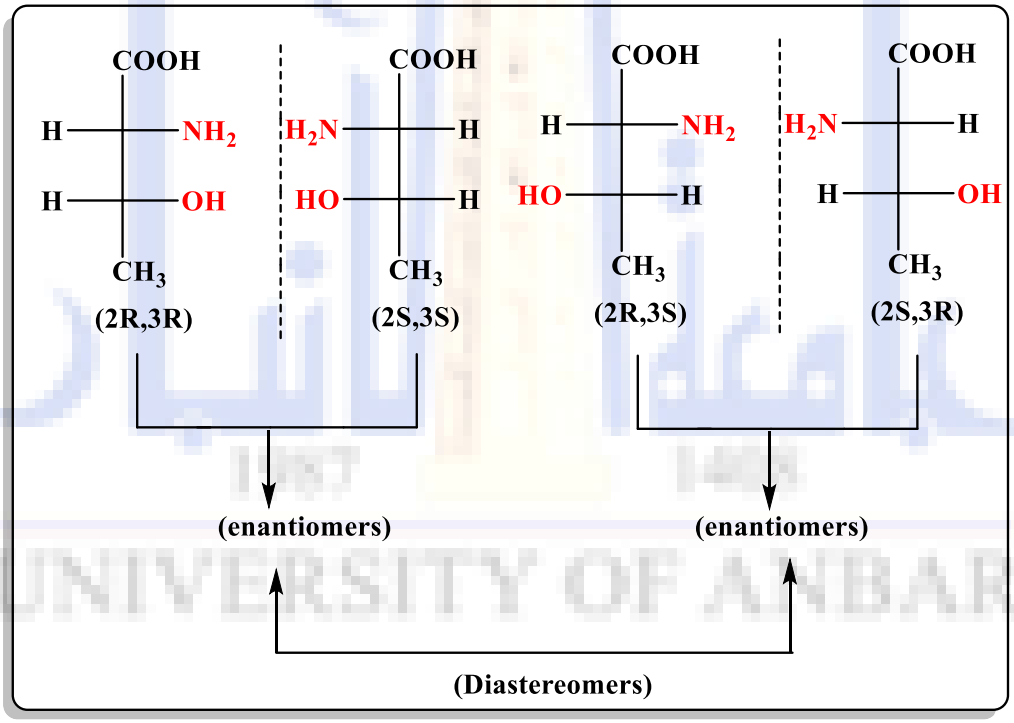


ان المركب أعلاه يمتلك اربع ايزومرات فراغية وهي (2S, 3R)، (2R, 3S)، حيث ان (2S, 3R) و(2R, 3S) هي انداد و(2S, 3S) و(2R, 3R) أيضا انداد اما (2S, 3R) عبارة عن اضداد فراغية لـ (S, 3S2) و(R, 3S2)، و(2S, 3S) عبارة عن اضداد فراغية لـ (2S, 3R) و(R, 3S2).

وكما مر سابقا فان الانداد وهي عباره عن ايزومرات فراغية يكون احداهما صورة مراويه للأخر (أي غير متطابقة) وتكون على شكل زوجين متشابهين, اما الاضداد هي ايزومرات ضوئية لا تكون احدهما صوره مراويه للأخر اي انها الاشباه الفراغية التي هي ليست صوره مراه الواحدة للأخرى.

بعض الأمثلة:

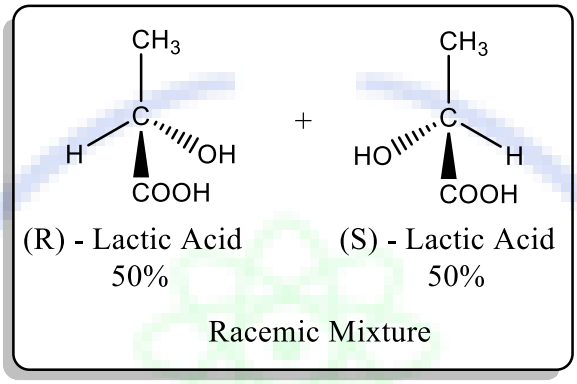
المركب 2-Amino-3-hydroxybutanoic acid يمتلك اربع ايزومرات فراغية وكما موضح ادناه:



المزيج الراسيمي:

يعرف المزيج الذي يتكون من كميات متساوية من الانداد 50% من الند الأول و 50% من الند الثاني بالمزيج الراسيمي ويكون غير فعال بصريا, فعند مزج كميات متساوية من ندرين بصريين يحذف دوران

احداهما الاخر وبذلك يكون المركب غير فعال بصريا, حيث تستعمل العلامة (±) للاشاره الى الشكل الراسيمي للمزيج, وبهذا فان عملية الفصل للندين تكون صعبة بطرق الفصل الاعتيادية لذلك فانها تحتاج الى اختصاص وتكنيك عاليين, ومثال على المركبات التي تشكل خليط راسيمي هو الحامض Lactic Acid وكما موضح ادناه:



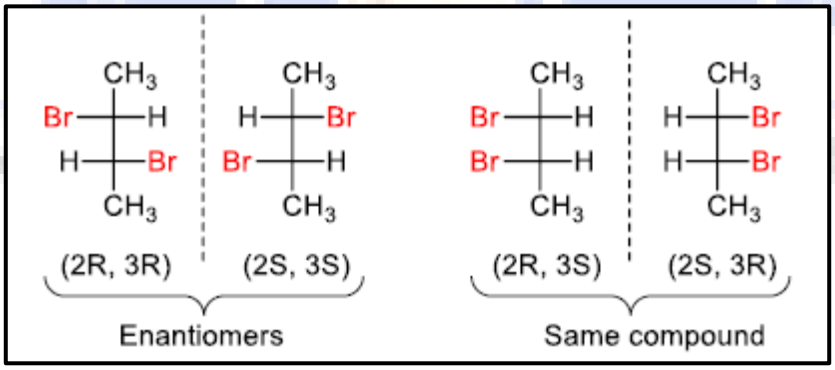
مركبات الميزو:

هي مركبات تمتلك اكثر من مركز كيرالي واحد والذي يتكون من نصفين كل منهما يمثل صورة مرآويه للاخر وتمتلك مستوى تماثل يقسم الجزيئية الى نصفين متماثلين وتكون غير فعالة بصريا , وكما مر سابقا وحسب القاعدة :

عدد الايزومرات الفراغية= 2^n

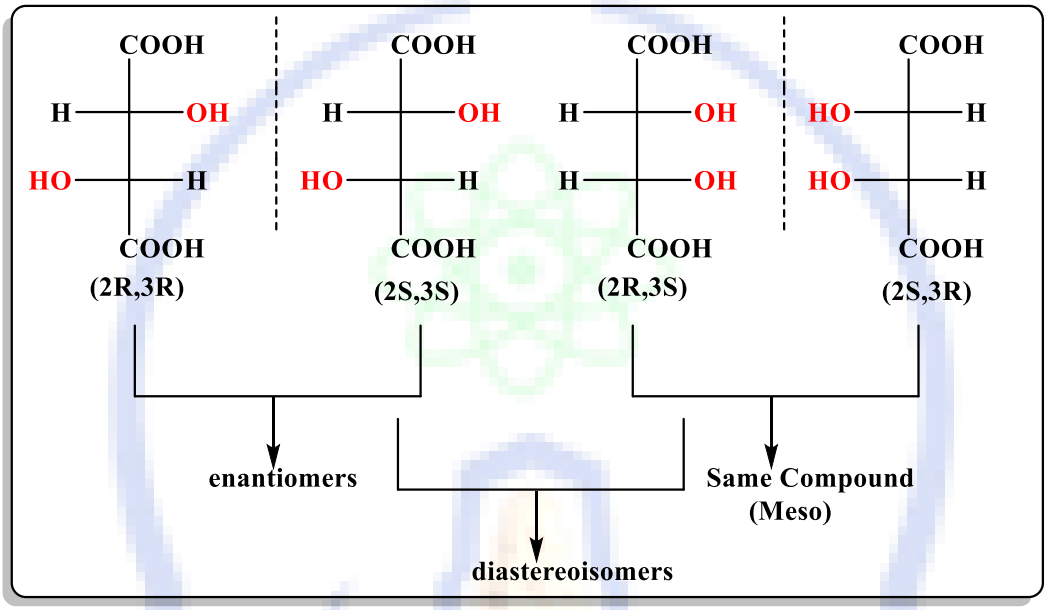
حيث ان n هو مركز كيرالي وينتج عنه ايزومرات فراغية محتملة, حيث يعطي هذا اكبر عدد ممكن من الايزومرات افراغية

يتبع هذا قاعدة عامة مفادها أن n مركز كيرالي ينتج عنه n2 متزامرات فراغية محتملة. التي يمكن أن توجد - ولكن غالبًا إذا كان الجزيء متماثلًا بدرجة عالية، فإن بعض هذه الايزومرات الفراغية هي في الواقع نفس المركب, على سبيل المثال، يحتوي المركب 2,3-dibromobutane على ذرتي كاربون كيراليتين، ولكن 3 ايزومرات فراغية فقط. (يحتوي على 4، ولكن 2 متماثلان، مما يعطي 3 ايزمرات فراغية مختلفة) وكما موضح ادناه:



يُطلق على زوج المتماثلات الضوئية اسم (±) الاضداد (diastereomer) , ويُطلق على زوج "المركب نفسه" اسم الميزو اضداد (*meso* diastereomer) ويكون غير كايرال لأنه يحتوي على مستوى مرآة من التماثل.

بعض الأمثلة على مركبات الميزو ومنها المركب 2,3-Dihydroxybutanedioic acid او ما يعرف باسم Tartaric acid



UNIVERSITY OF ANBAR