SOUTH VALLY UNIVERSITY

FACULTY OF SCIENCE
AT QENA

الكيمياء الفراغية

مبادئ الكيمياء الفراغية لمركبات الكربون

اعداد

د. امنية سيد زكي

كلية العلوم – قسم الكيمياء

بيانات الكتاب

الكلية :- كلية التربية – التعليم العام

الفرقة :- الثانية

تاريخ النشر :-

عدد الصفحات :-

المؤلف :-

المحتوي :-

مقدمة ٣

التشكل البنائى ٤

التشكل الفراغى ٥

التشكل الهندسي ٩

التشكل الهندسي في المركبات غير المشبعة ١١

التشكل الهندسي فى الاكزيمات ١٣

التشكل الهندسي فى الاحماض الكربوكسيلية ١٧

التشكل الهندسي فى المركبات الحلقية ٢٠

طرق تعيين الشكل الفراغى ٢٣

التشكل الضوئى ٢٧

متشكلات الهيئة ٣٥

مقدمة :-

الكيمياء الفراغية(Stereochemistry)

هي فرع من فروع الكيمياء يهتم بدراسة الترتيبات الفراغية للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزئ وتاثيرها علي الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب وكذلك هناك قسم خاص يهتم بدراسة ترتيب الذرات في الابعاد الثلاثة .

ويعتبر لويس باستير أول كيميائي فراغي، يلاحظ أن أملاح حمض الطرطريك يمكن أن يسبب دوران للضوء المستقطب، ولكن الأملاح المكونة من مصدر آخر لا تسبب دورانه. وهذه هي الخاصية الوحيدة فيزيائيا التي يمكن ان تفرق بين ملحي حمض الطرطريك، وهذا راجع (للنشاط الضوئي للمركب).

الفصل الاول :-

تهدف الكيمياء الفراغية الي دراسة التشكل ويقصد **بالتشكل (الايزومرات)** وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية مثل وجود صيغة جزيئية واحدة لها اربع صيغ بنائية مثال :-

الصيغة الجزيئية C_4H_9Cl تتواجد فى اربع صيغ بنائية هى

(1) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$

1-chlorbutane

(2) CH_3CHCH_2Cl

CH_3

1-chloro-2-metylpropane

(3) $CH_3CH_2CHCH_3$

Cl

2-chlorobutane

CH_3

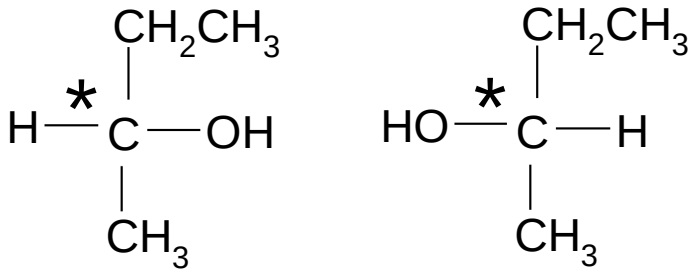
(4) CH3CCl

CH_3

- tertiary butyl chloride

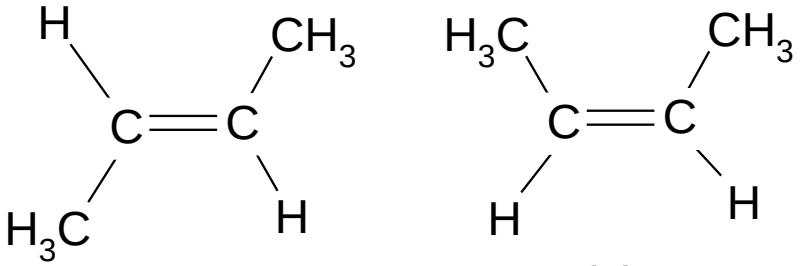
- كذلك يقصد بالتشكل :- **توزيع أو ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ.**

مثال(٢) **المركبان متشابهان فى عدد الذرات ونوعها ولكن يختلفان فى توزيع المجموعات حول ذرة الكربون* (C)**



(2) (1)

كما في هذا المثال المركبان يختلفان فى توزيع الذرات حول الربطة المزدوجة

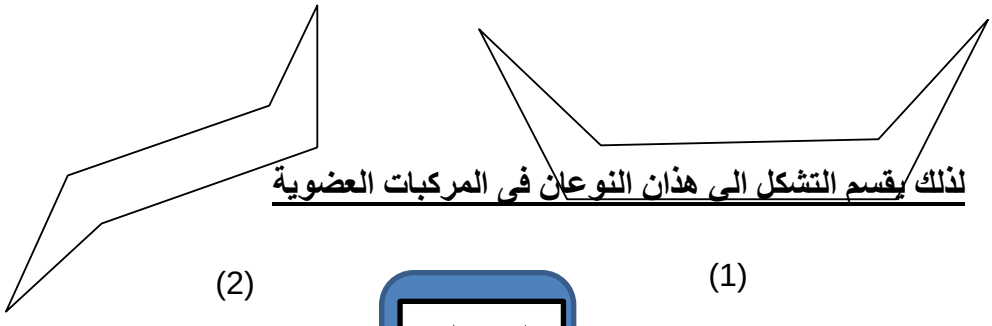


(4) (3)

كذلك من انواع التشكل :- **<u>الهيئـــــــــة:-</u> هى الشكل الذى يوجد عليه الجزىء نتيجة الدوران حول الروابط الاحادية أو الانحناء فى المركبات الحلقية.**

- **<u>مثـــــــــــــــال</u> :- السيكلوهكسان $C_6 H_{12}$**

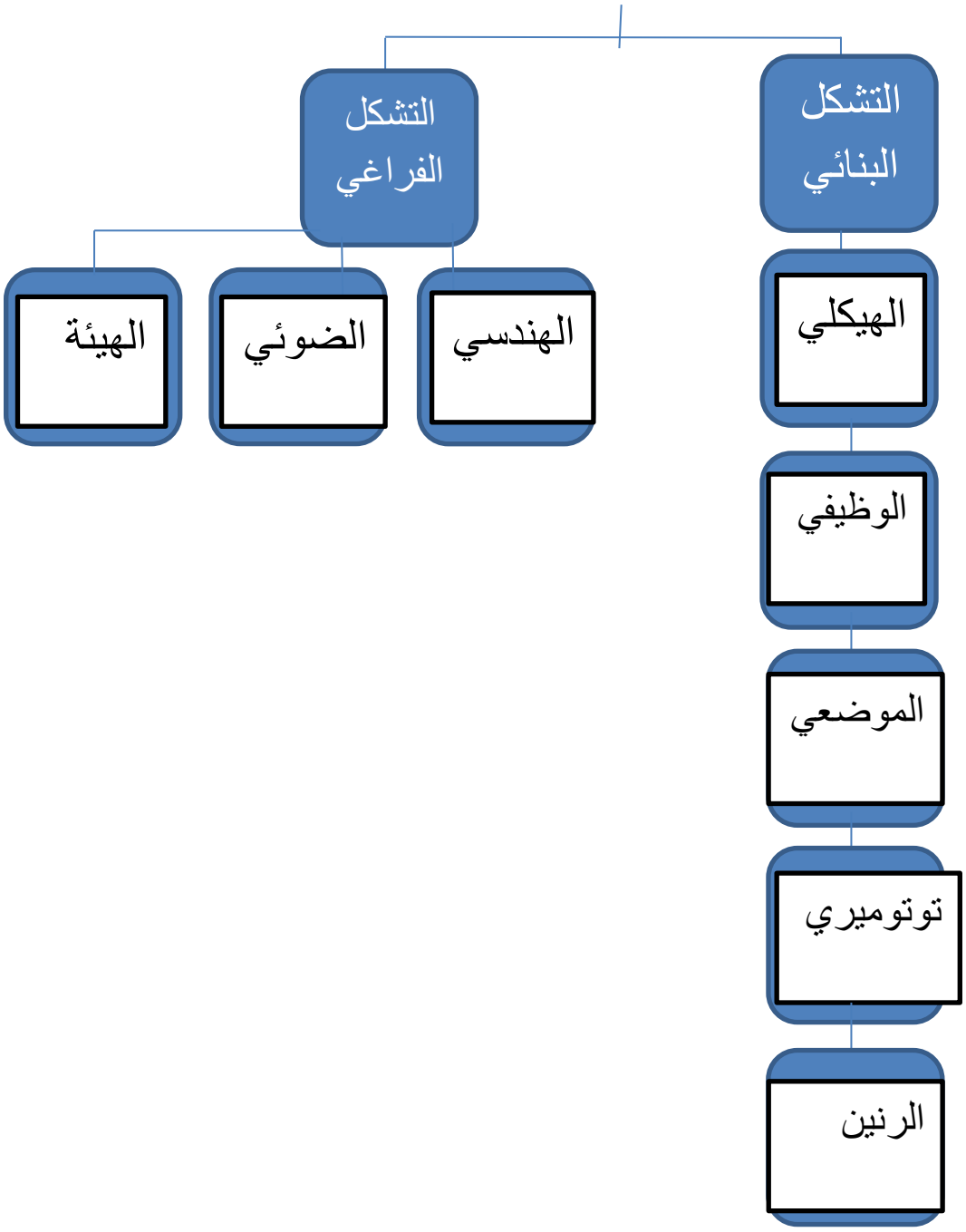
يمكن ان يتواجد فى اربع اشكال اشهرهما شكل القارب (١) ،شكل الكرسى (٢)



(2) (1)

<u>لذلك يقسم التشكل الى هذان النوعان فى المركبات العضوية</u>

التشكل

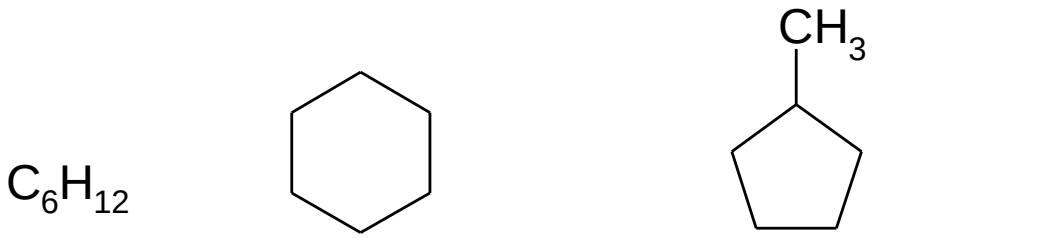


<u>التشكل الهيكلي</u> :- يقصد به أن المركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ونفس المجموعات الوظيفية ولكنها لها تختلف فى ترتيب الهيكل الكربونى.

في هذا المثال المركبان (١) ، (٢) لهما نفس الصيغة الجزيئية C_4H10 ولكن مختلفان فى ترتيب الهيكل الكربونى حيث ان المركب (١) هو للبيوتان العادى اما المركب (٢) فهو الايزوبيوتان.

(1) (2)

كذلك في المركبات الحلقية المركبان (١) ، (٢) لهما نفس الصيغة الجزيئية C_6H12 ولكن مختلفان فى ترتيب الهيكل الكربونى حيث ان المركب (١) الهكسان الحلقي والمركب (٢) ميثل الهكسان الحلقي .



cyclohexane methylcyclopentane

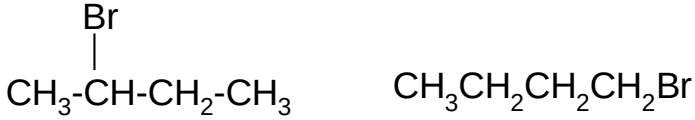
(1) (2)

نلاحظ أنه في الالكانات يزداد عدد المتشكلات الهيكلية كلما زاد عدد ذرات الكربون فى الجزىء.

ثانيا- التشكل الموضعى:-

يقصد به أن المركبات لهل نفس الصيغة الجزيئية ونفس المجموعة الوظيفية ونفس الهيكل الكربونى ولكنها تختلف فى موضع المجموعة الوظيفية فى الهيكل الكربونى.

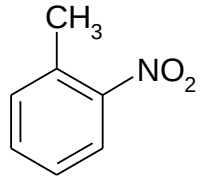
مثال (١) :- الصيغة الجزيئية C_4H_9Br هى الصيغة الجزيئية للمركبين (١) ، (٢)



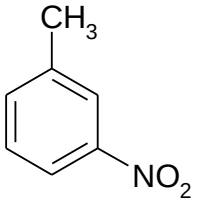
2-bromobutane ٦ 1-bromobutane

(1) (2)

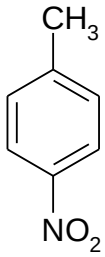
مثال (٢):- الصيغة الجزيئية $C_7H_7NO_2$ هى صيغة لثلاث مركبات



o-nitrotoluene



m-nitrotoluene



p-nitrotoluene

ثالثا:-التشكل البنائى الوظيفى:-

يقصد به أن هناك مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف فى نوع المجموعة الوظيفية.

مثـــال

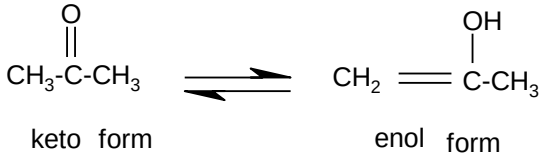
الصيغة الجزيئية C_2H_6O تمثل مركبين (١)،(٢)

$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$	CH_3CH_2OH
(1)	**(2)**
ثنائى ميثيل ايثير	**ايثانول**

رابعا:- التشكل البنائى التوتوميرى:-

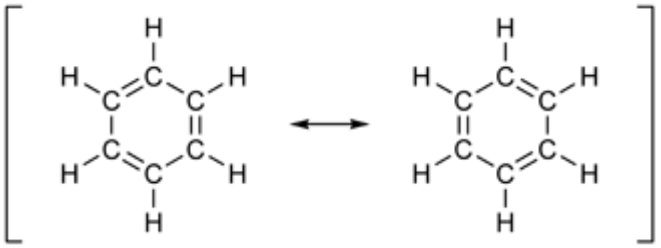
يقصد به أن هناك مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكن توجد فى حالتين متوازنتين معا هما الكيتو(CO) والاينول(OH) ولكى تحدث هذه الظاهرة (كيتو / اينول) لابد من احتواء هذه المركبات على مجموعة ميثيلين (CH_2) تجاور مباشرة مجموعة كربونيل.

مثال :-



خامسا:- التشكل البنائى الرنينى :-

يقصد به وجود المركب فى أكثر من صورة رنينية نتيجة لتغير موقع الربطة π.



التشكل الهندسي

(في المركبات الغير مشبعة)

يحدث هذا النوع من التشكل فى المركبات التى تحتوى على ذرتى كربون يربط بينهما رابطة مزدوجة وهاتين الذرتين يحمل كل منهما مجموعتين مختلفتين كما في مركبات الالكين

الألكين في الكيمياء العضوية هو هيدروكربون غير متشبع يحتوى على الأقل رابطة واحدة ثنائية بين ذرتي كربون.[١][٢][٣] تكون الألكينات البسيطة التي تحتوى على رابطة واحدة مزدوجة سلسلة متجانسة، والألكينات لها الصيغة العامة.CnH2n

الهندسة الجزيئية للرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون

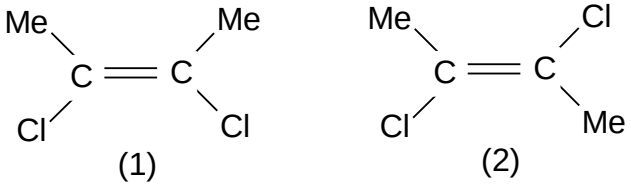
مثل الرابطة التساهمية الأحادية، فإنه يمكن وصف الرابطة المزدوجة بكيفية التداخل الحادث بين المدارات الذرية، فيما عدا أنه بعكس الرابطة الأحادية (والتي تتكون من رابطة سيجما واحدة)، فإن الرابطة المزدوجة بين الكربون تتكون من رابطة سيجما ورابطة باي.

تستعمل كل ذرة كربون في الرابطة المزدوجة مداراتها sp2 المهجنة لتكون رابطة سيجما لثلاث ذرات أخرى. بينما المدارات الذرية 2p غير المهجنة، والتي تقع عموديا على مستوى المتكون من محاور مدارات sp2 المهجنة، لتكوين رابطة باي.

ونظرا لأنه يتطلب كمية كبيرة من الطاقة لكسر الرابطة باي (٢٦٤ كيلو جول لكل مول في الإثيلين)، فإن الدوران حول الرابطة كربون-كربون المزدوجة صعب للغاية ومقيد بشدة.

ونتيجة عدم قدرة المركب علي الدوران حول الرابطة الثنائية يظهر التشكل الهندسي وهو محور الدراسة .

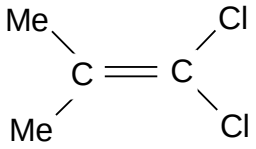
مثال (١) :- احد مشتقات الالكين مرتبطة بمجموعتين مختلفتين ويظهر بها التشكل الهندسي الصيغة الجزيئية مشتركة في المركبيين ولكن الاختلاف في توزيع الزرات في الفراغ



يسمى المركب (١) بشكل سيس (cis) حيث ان المجموعات المتشابهة مثل Me او Cl في اتجاة واحد بينما المركب (٢)يسمي بشكل ترانس (trans) حيث نفس هذه المجموعات في اتجاهين مختلفين .

مثال (٢):-

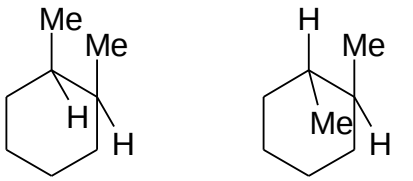
المركبات الاتيه لا يتوافر فيها هذا النوع من التشكل حيث ان ذرة الكربون الواحدة مرتبطة بنفس الذرة او المجموعة



مثال (٣)

المركبات التالية تحتوي علي تشكل هندسي نتيجة وجود مجموعة واحدة متشابهة في كلا من ذرتين الكربون ، فالاول يسمي trans بينما الثاني يسمي cis .

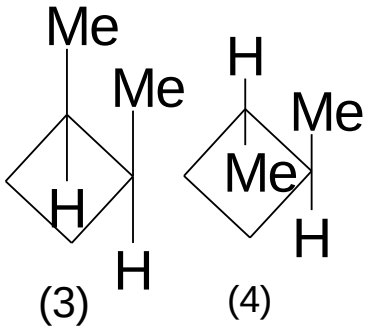
كذلك يحدث هذا التشكل الهندسى فى المركبات الحلقية كما في المثال التالي



(1) cis form (2) trans form

يسمى المركب (١) بشكل سيس حيث أن مجموعتى الميثيل فى نفس الاتجاه ويسمى شكل (٢) ترانس حيث ان مجموعتى الميثيل فى اتجاهين مختلفين.

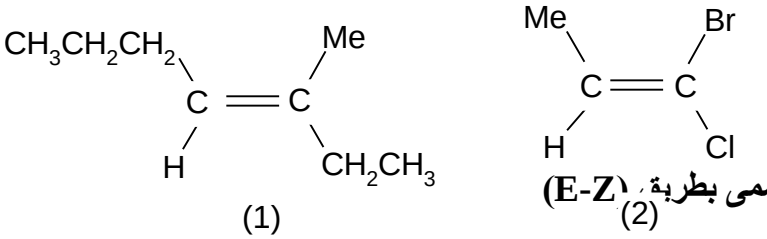
وكذلك في المثال (٣) و (٤)



(3) cis form (4) trans form

<u>تصنيف التشكيلات الهندسية (E-Z)</u>

يوجد مركبات يصعب فيها تحديد cis أو trans حيث ان ذرة الكربون مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة كالتالي



(1) (2)

- **لذلك تسمى بطريقة (E-Z)**

وهنا ننظر الى احدي ذرات الكربون وننظر الي الذرة المتصلة بها فان الذرة ذات الوزن الذرى الاعلى المتصلة بذرة الكربون على احدى جانبى الرابطة المزدوجة ونعطيها رقم

(١) وننظر الى الذرة ذات الوزن الذرى الاقل ونعطيها رقم (٢) ثم نطبق نفس الطريقة علي ذرة الكربون المجاورة وعلي المجموعات المتصلة بها فاذا كانت المجموعة (١) الاولى فى اتجاه المجموعة (١) الثانية فان المركب يسمى (Z) واذا كانت فى اتجاهين مختلفين فان المركب يسمى (E) .

ببساطة، يتم تطبيق هذه القاعدة (قاعدة أولويات كان-إنغولد-بريلوغ لمعرفة اتجاه الجزيء في المركبات العضوية) لأي ذرة مرتبطة لمركز فراغي أو أي نظام به نظام يشبه الألكين (في وجود رابطة مزدوجة)، وتحدد الأولوية طبقا للوزن الذري للذرات المرتبطة بالمركز الفراغي، فكلما زاد الوزن الذري، زادت الأولوية.

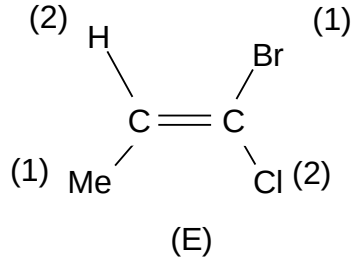
وفي حالة أن أكبر ذرتين مرتبطتين بالمركز الفراغي لهما نفس العدد الذري، يتم عندها مقارنة الوزن الذري للذرات الأخرى المرتبطة بالمركز الفراغي. وفي حالة تساويها أيضا يتم ملاحظة الوزن الذري للذرات المرتبطة بأول ذرة في الترتيب لكلا المجموعتين وهكذا. على أن الروابط الثنائية والثلاثية تقيم على أن الذرة مرتبطة لاثنين أو ثلاثة من الذرات المرتبطة بالرابطة الثنائية أو الثلاثية. أمثلة:

CH_2OH تكون له أولوية عن $C(CH_3)_3$

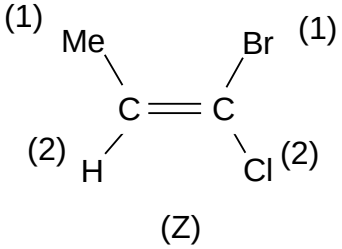
$CH(CH_3)_2$ تكون له أولوية عن CH_2CH_2OH

$CH=O$ تكون له أولوية عن $CH(CHCH_2CH_2OH)OH$

مثـــــال



(E)



(Z)

Decreasing priority

Atoms: I, Br, Cl, S, P, F, O, N, C, H, lone-pair electrons.

Groups: -OCOR, -OR, OH.

$-NO_2$, $-NR_2$, -NHCOR, -NHR, $-NH_2$.

-COCl, -COOR, -COOH, $-CONH_2$, -COR, -CHO.

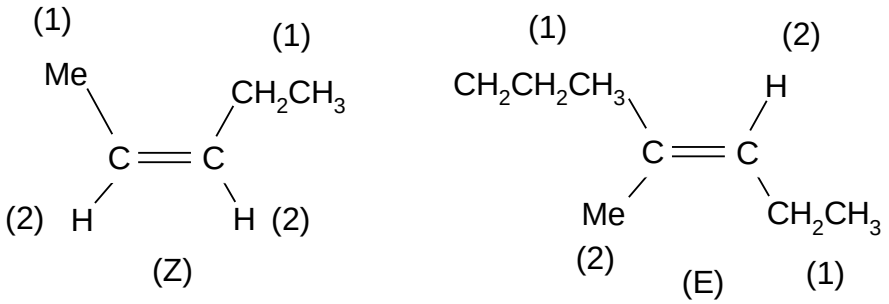
$-C(R)_2OH$, $-CH(R)OH$, $-CH_2OH$.

$-CN$, $-C_6H_5$, $-C{\equiv}CR$, $-C{\equiv}CH$, $-C{=}CH_2$, $-CH(CH_3)_2$.

$-C(R)_3$, $-CH(R)_2$, $-CH_2R$, $-CH_3$.

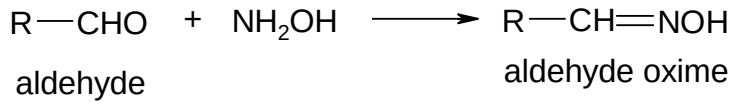
الوزن الذري الاعلى هو صاحب الافضلية

مثال اخر :

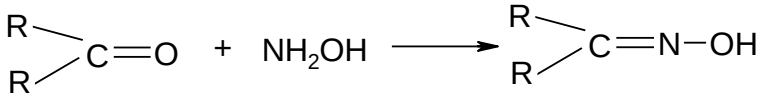


التشكل الهندسي في الاكزيمات

الأكزيمات : هي مركبات كيميائية تنتمي الي مجموعة ايمين (imine) والصيغة العامة لها هي RR'C=NOH حيث 'Rهى هيدروجين في حالة الدواكزيم .... ومجموعة الكيل في حالة كيتواكزيم .... وهي تنتج من تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد ($NH_2OH.HCl$).



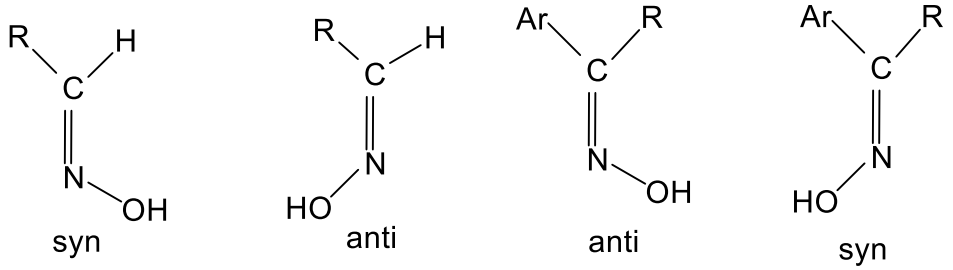
aldehyde — aldehyde oxime



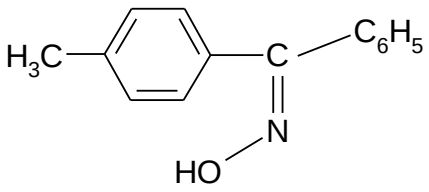
ketone — ketone oxime

<u>تسمية اكزيم الالدهيد واكزيم الكيتون:-</u>

بالنسبة للاكزيم اذا وجدت ال (OH) في نفس اتجاه المجموعة الكبيرة فان المركب يسمى (سن) أما اذا وجدتا متعاكستين فان المركب يسمى (أنتى).



<u>مثال :-</u>



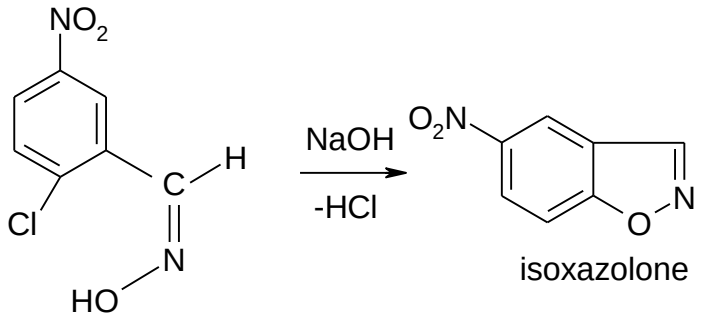
يسمى هذا المركب سن- باراطولويل – فينيل – كيتو اكزيم

أو أنتى – فينيل – باراطولويل – كيتو اكزيم

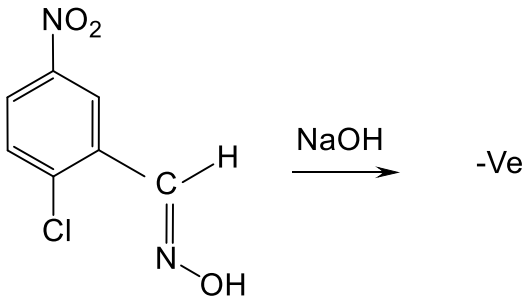
ويلاحظ ان <u>(anti) اكزيم الدهيد و اكزيم الكيتون</u> أنشط من <u>(syn) لهذه المركبات</u>.

<u>ويستدل على ذلك من التفاعلات الاتية:-</u>

حيث أن ذرة الكلور قريبة من ال (OH) انتي فهو نشيط ولكنها بعيدة فى حالة (سن) فلا يحدث مثل هذا التفاعل تحت هذه الظروف لذلك فان الاكزيمات (anti) هى التى تعطى المركبات الحلقية.

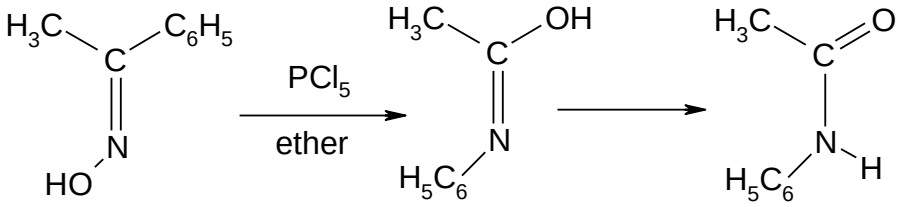


<u>فى حين ان نفس المركب فى صورة(syn)لا يعطى نفس التفاعل</u>



<u>اعادة ترتيب بكمان فى الكيتونات:-</u>

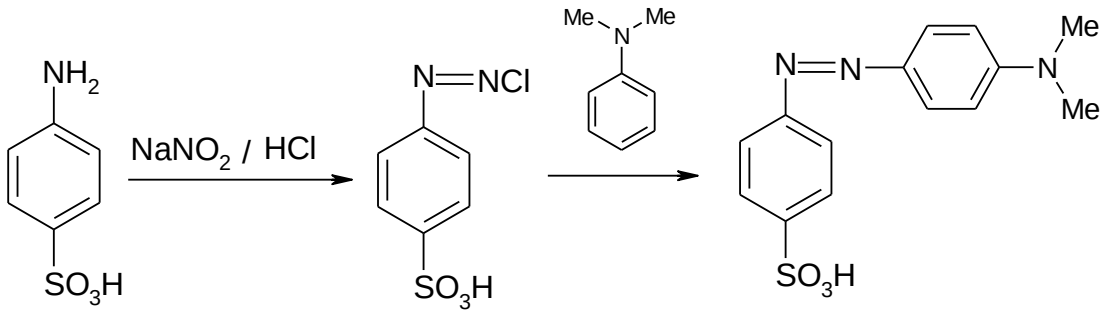
حيث انه اذا عولج اكزيم الكيتونات بخامس كلوريد الفسفور فى الايثير فان الاكزيم يتحول الى شكل أخر أو يعانى من تغير فى ترتيب الذرات ويتحول الاكزيم الى الاميد المقابل .



<u>التماثل (التشكل) الهندسى فى مركبات الازو (N=N)</u>

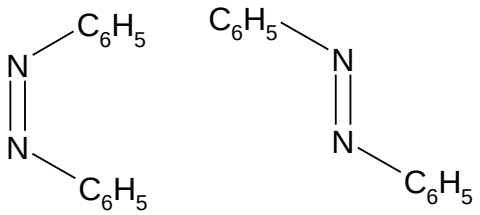
مركبات الازو هي صبغات عضوية تحضر من تفاعل الامين الاروماتي مع حمض الهيدروكلوريد وملح نيتريت الصوديوم ثم دمجهما مع الفينول او اي مركب يحتوي علي

مجموعة مثيلين نشطة ومن امثلتها صبغة الميثيل البرتقالي المستخدمة للتعرف علي نوع الوسط هل هو حامضي او قاعدي او متعادل .



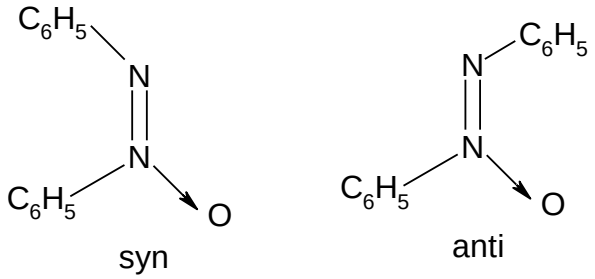
مثـــال (١):

أزو بنزول يوجد فى صورتين (سن) و(أنتى)



مثـــال (٢):

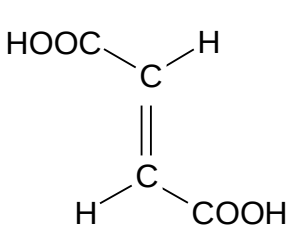
أزوكسى بنزول فيوجد أيضا فى صورتين(سن) و(أنتى)



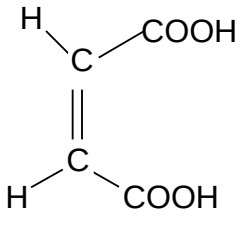
التماثل (التشكل)الهندسى فى الاحماض الكربوكسيلية

يوجد بعض المركبات التى لها نفس الصيغة الجزيئية و تتواجد فى حالة تماثل ايزوميرى هندسى من بين هذه المركبات حمض الماليك وحمض الفيوماريك وصيغتهما الجزيئية هى

$C_4H_4O_4$ و يوجد أحدهما فى الشكل سيس ويسمى حمض الماليك والاخر فى الشكل ترانس ويسمى حمض الفيوماريك.



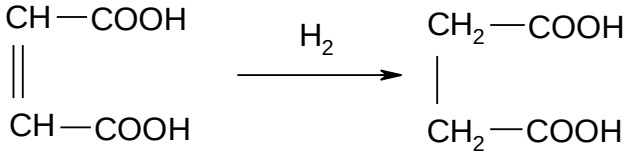
fumaric acid



maleic acid

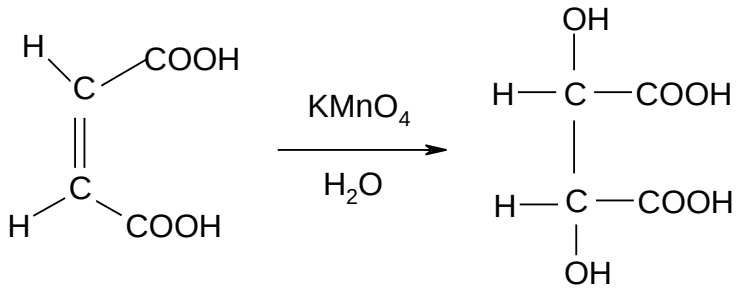
<u>وبالتجربة نجد أن لهما الخصائص الاتية</u>

١- بالاختزال نحصل على حمض السكسنيك.



succinic acid

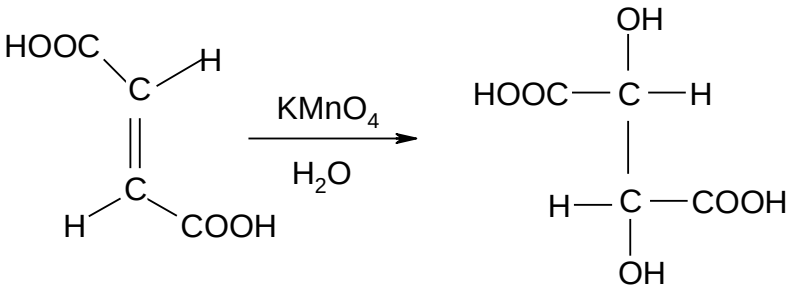
٢- بالاكسدة ببرمنجنات البوتاسيوم المخففة نحصل على حمض ميزو طرطريك (وهو حمض ليس لة نشاط ضوئئ) وحمض راسيمى طرطريك(وهو حمض نشط ضوئيا).



maleic acid

meso tartaric acid

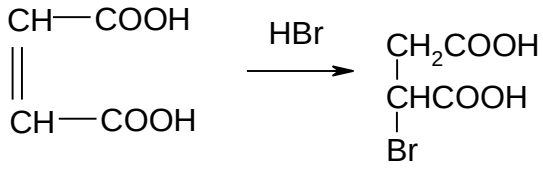
وسبب عدم النشاط الضوئي هو امكانية مرور مستوي(خط) يقسم المركب الي نصفين متشابهين .



fumaric acid racimic tartaric acid

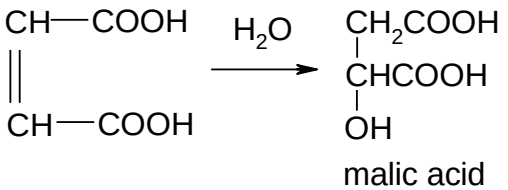
اما هذا المركب فهو نشط ضوئيا(قدرة المركب علي تدوير الضوء الساقط علية تجاة اليمين او اليسار) لانة عند مرور مستوي فان المركب يقسم الي نصفين غير متشابهين .

٣- بالتفاعل مع HBr يعطيان نفس المركب الهالوجينى وهو برومو حمض السكسنيك



bromo succinic acid

٤- بالتفاعل مع الماء نحصل على مركب واحد وهو حمض المالك.

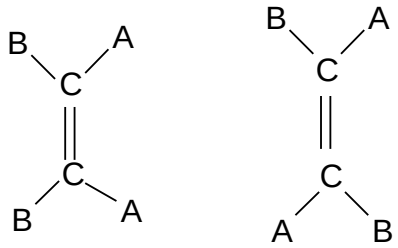


malic acid

تسمية المركبات ذات الروابط الثنائية في التماثل الايزوميرى الهندسى:-

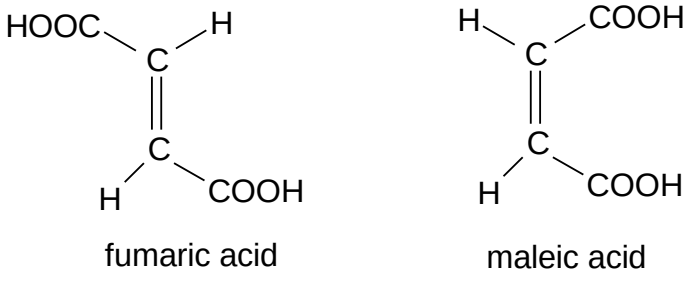
١- التسمية (سيس – ترانس)

وذلك فى المركبات التى تحتوى على رابطة مزدوجة تربط بين ذرتى كربون متصلتان بنفس النوع من الذرات وفى اتجاه واحد فان المركب يسمى (سيس) اما اذا اتصلت ذرتى الكربون على جانبى الرابطة المزدوجة بنفس النوع من الذرات ولكن فى اتجاهين متضادين سمى المركب (ترانس).

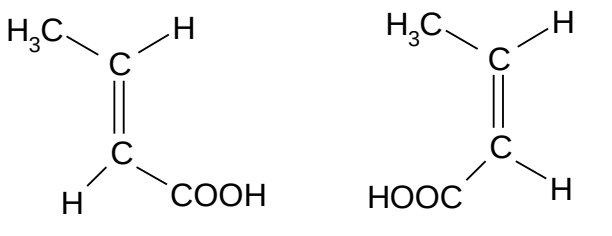


٢-الاحماض الكربوكسيلية المحتوية على رابطة مزدوجة:-

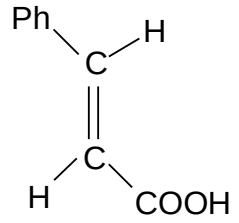
ا-اذا عرف شكل الاحماض المتشابهة فى الصيغة الجزيئية ولكن مختلفة فى الشكل الهندسى فمن الممكن تمييزها باسماء خاصة بكل شكل هندسى (أى بدون وضع أى مقطع أمام اسم الحمض) فمثلا:- حمض الماليك والفيوماريك.



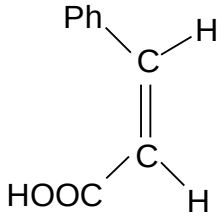
ب- اذا وضع المقطع (أيزو) امام اسم الحمض الاليفاتى ميزه من حيث الثبات حيث أن المقطع (أيزو) يدل على الصورة الاقل ثباتا.



جـ - اذا وضع المقطع (اللو) امام اسم الحمض فى الاحماض الاروماتية ميزه من حيث الثبات ودل على الصورة الاقل ثباتا



cinnamic acid
(trans)
most stable



allo cinnamic acid
(cis)
less stable

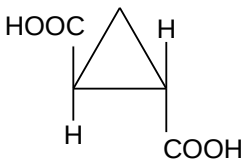
<u>التماثل الايزوميرى الهندسى للمركبات الحلقية</u>

المركبات الحلقية والتى تبدأ بالسيكلو بروبان (البروبان الحلقى) توجد فى حالة تماثل هندسى ومن الممكن أن تكون هذه الصور الهندسية فى هذه المركبات لها أيضا نشاط ضوئى.

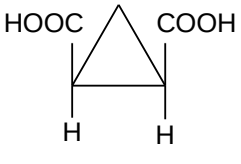
<u>مثـــــال (١)</u>

أبسط المركبات الحلقية السيكلوبروبان ناخذ منه مشتق مثل حمض ٢,١- سيكلوبروبان (المركبات ١، ٢)

يوجد فى شكلين احدهما يسمى (سيس) والاخر (ترانس).



(2)
trans

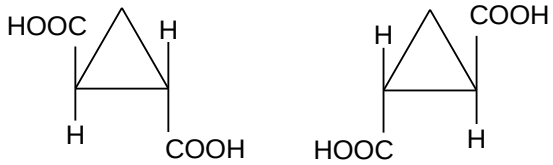


(1)
cis

(سيس) (يسمى أيضا ميزو) وهو غير نشيط ضوئيا.

(ترانس) نشيط ضوئيا ويوجد منه صورتين (٣ ، ٤) حيث تديران الضوء يسارا (L)

ويمينا (D)

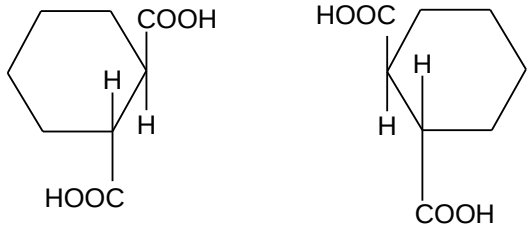


(4) (3)

مثـــــال (٢)

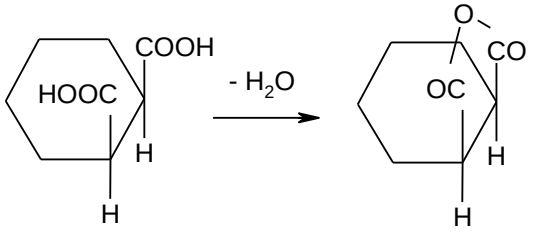
السيكلوهكسان اذا دخلت عليه مجموعتى كربوكسيل ليصبح حمض ثنائى الكربوكسيل فاننا نحصل على الاتى:-

(أ) – مجموعتى الكربوكسيل على ذرتين متجاورتين فى هذه الحالة نحصل على الشكلين (١ ، ٢) ويسميان ١,٢- سداسى هيدروحمض فيثاليك (سيس و ترانس) .



(4) (3)

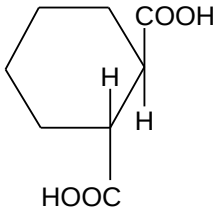
المركب (١) يسمى (سيس) وهو ليس له نشاط ضوئى ويعطى الانهيدريد بسهولة.



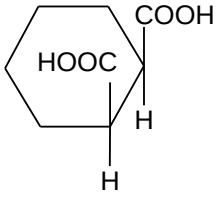
(1) anhydride

cis

المركب (٢) يسمى ترانس وهو نشيط ضوئيا ويوجد منه صورتين (D , L).



(2)
trans

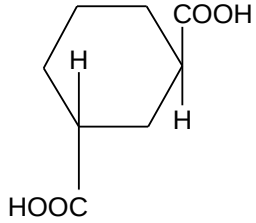


(1)
cis

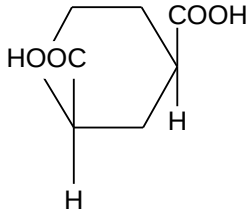
ب) - مجموعتى الكربوكسيل على ذرتى الكربون (١ ، ٣).

يسمى المركب سداسى هيدروحمض ايزو فيثاليك ويوجد منه صورتين (٣، ٤).

المركب (٣) يسمى (سيس) و ليس نشاط ضوئى ، المركب (٤) يسمى (ترانس) وهو نشيط ضوئيا. المركب (٣) يعطى أنهيدريد بسرعة على عكس (٤) الذى يعطى بصعوبة.



(4)
trans

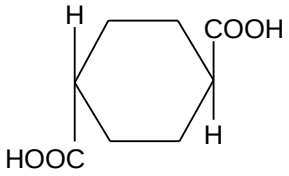


(3)
cis

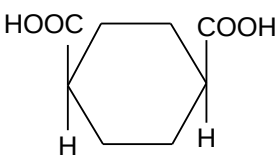
(ج) - مجموعتى الكربوكسيل على ذرتى الكربون (١ ، ٤).

ويسمى المركب سداسى هيدروحمض تير فيثاليك ويوجد منه صورتين (٥، ٦).

المركب (٥) يسمى (سيس) و ليس نشاط ضوئى ، المركب (٦) يسمى (ترانس) وهو أيضا ليس نشيط ضوئيا. المركب (٥) يعطى أنهيدريد بسرعة ولكن (٦)لا يعطى أنهيدريد مطلقا.



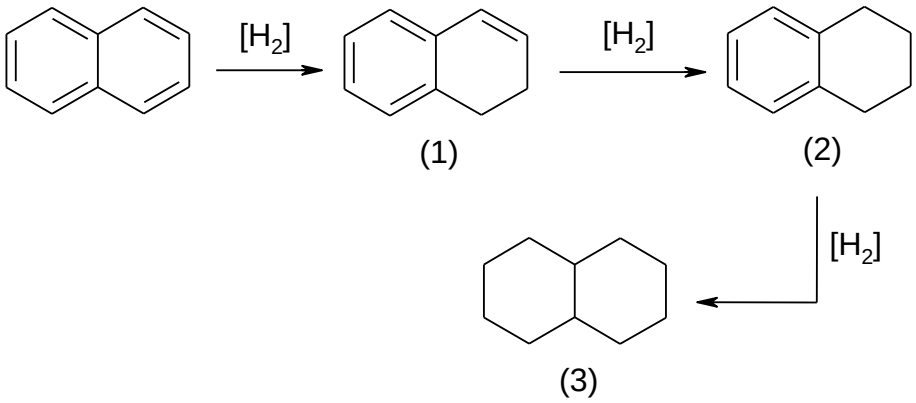
(6)
trans



(5)
cis

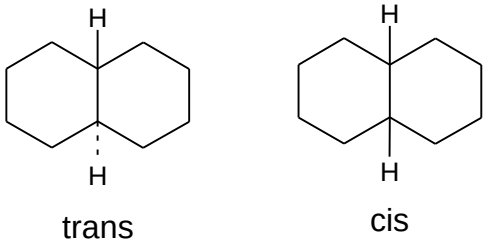
التماثل الايزوميرى الهندسى للمركبات المحتوية على حلقتين

مثـــال:- النفتالين (حيث أنه يتحول الى مركبات مختلفة اذا تفاعل مع الهيدروجين)



المركب (٣) يسمى ديكالين وهو له نشاط هندسي حيث أنه يوجد فى صورتين (سيس) و(ترانس).

نلاحظ أن الهيدروجين فى كلا المركبين هو المسئول عن ظهور هذا النشاط الهندسي.



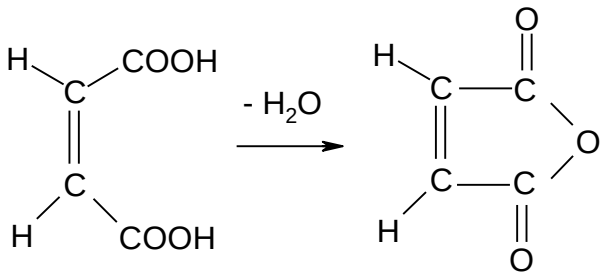
طرق تعيين التركيب الفراغى للمتماثلات لايزوميري الهندسية

هناك طرق عديدة اتبعت لمعرفة التركيب الفراغى للمركبات ومن بين هذه الطرق ما يلى:-

١- طريقة تحويل المادة الى مركب حلقى مثل حمض الماليك وحمض الفيوماريك.

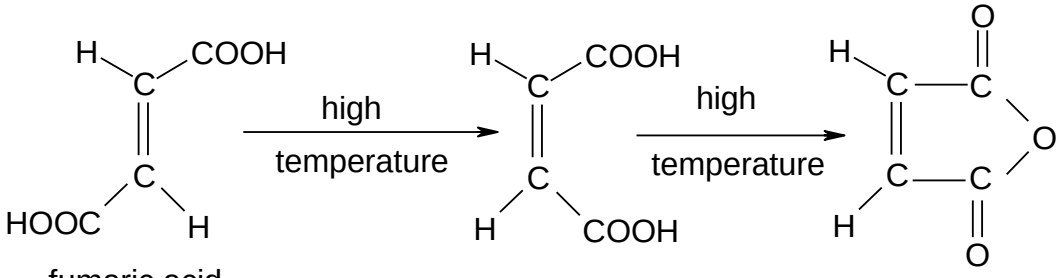
بالحرارة يتحول الاول الى الانهيدريد بسهولة عند درجة حرارة ١٤٠ درجة مئوية وهي درجة انصهار حمض الماليك وهذا يدل على قرب مجموعتى الكربوكسيل.

اما الثانى فلا يتحول بسهولة الى الانهيدريد نظرا لبعد مجموعتى الكربوكسيل عن بعضهما



maleic acid maleic anhydride

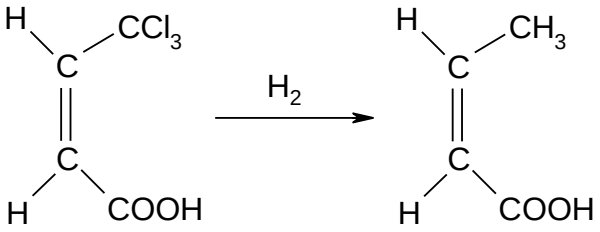
ومع ذلك اذا تعرض هذا حمض الفيوماريك للحراة الشديدة عند درجة ٢٧٦درجة مئوية وهي دجة انصهارة فانه يتحول الى حمض الماليك ثم الى الانهيدريد.



fumaric acid maleic acid maleic anhydride

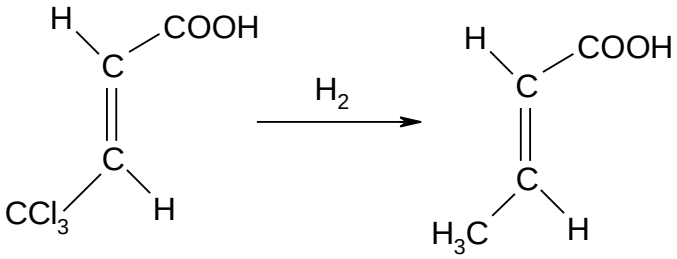
٢- <u>تحويل المادة الى مركب ذو تركيب فراغى معلوم.</u>

المادة (٣) ، (٤) اثبت أنهما بهذا الشكل (مواد معروفة الشكل الفراغي) حيث أن أحدهما يسمى سيس حمض الكروتونيك والاخر يسمى ترانس حمض كروتونيك. وقد تم الحصول عليهما باختزال سيس وترانس ثلاثى كلورو حمض كروتونيك (١) ، (٢) وهى مواد غير معروفة الشكل الفراغى باستخدام مملغم الصوديوم والماء.



cis trichloro crotonic acid (1)

cis crotonic acid (3)

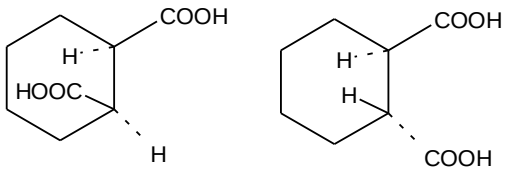


trans trichloro crotonic acid (2)

trans crotonic acid (4)

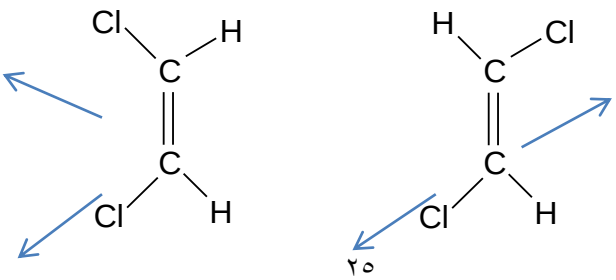
٣-<u>الاسترشاد ببعض الخواص الفيزيائية</u> مثل:-

ا - النشاط الضوئى : المركبات المتماثلة هندسيا (ذات الشكل سيس) تكون غير نشيطة ضوئيا اما ذات الشكل ترانس فتكون نشيطة ضوئيا لانها غير متماثلة (غير متطابقة).



سيس سداسى هيدرو حمض فيثاليك (غير نشط) **ترانس سداسى هيدرو حمض فيثاليك (نشط)**

ب – المحصلة القطبية : تكون فى حالة الشكل (سيس) أكبر وبالتالى فهى صفر فى حالة الشكل (ترانس).



1.9 D ZERO D

جـ درجة الانصهار وشدة الامتصاص للمركبات التى لها الصورة (سيس) تكون أقل من تلك اتى لها الصورة (ترانس).

د – درجة الغليان و الذوبان و الكثافة وثابت التفكك (فى حالة الاحماض) للمركبات التى لها الصورة (سيس) تكون أكبر من تلك التى لها الصورة (ترانس).

تحويل المتماثلات الايزوميرية الهندسية بعضها الى البعض الاخر

المركبات (سيس) تكون غير مستقرة على العكس من المركبات (ترانس).

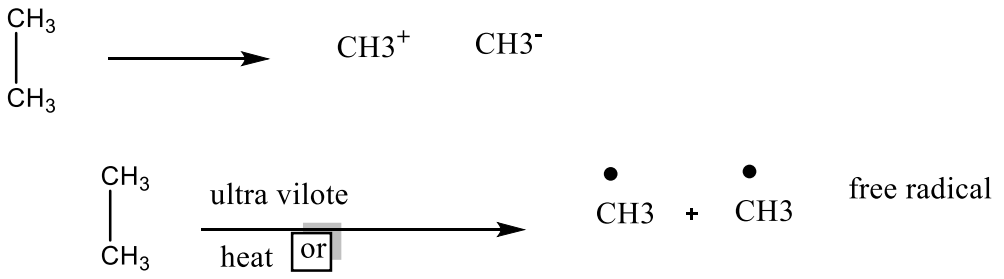
تحول المركبات (سيس) الى (ترانس) يكون سهلا تحت الظروف المناسبة مثل تعرض المركبات (سيس) للهالوجينات أو حمض النيتروزو (HNO_2) أو بالتسخين.

أما تحول المركبات (ترانس) الى (سيس) يكون صعبا.

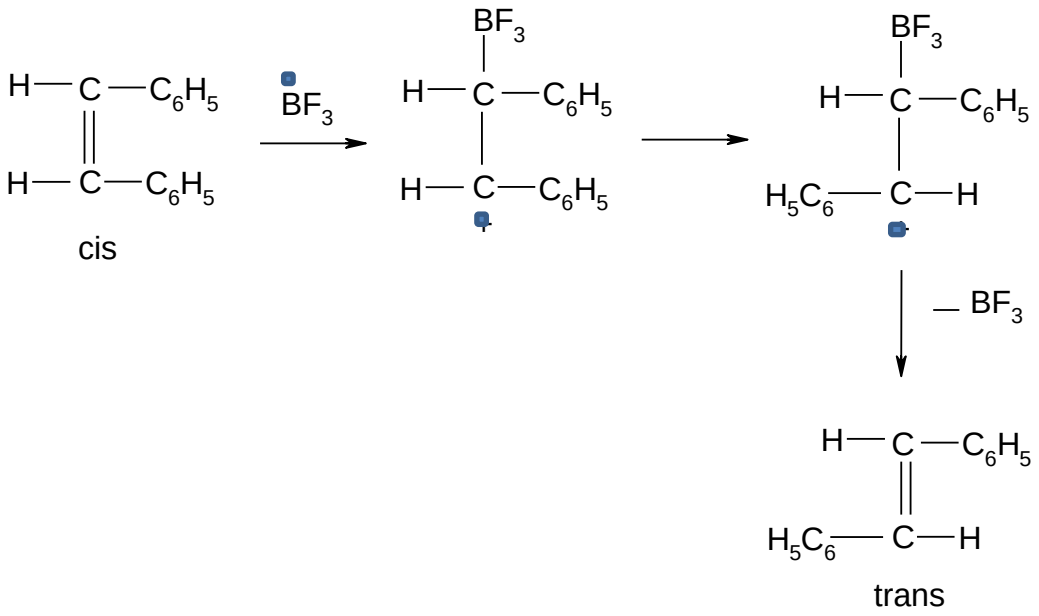
نظرية الشقوق الحرة

وضعت لتفسير تحول المركبات (سيس) الى (ترانس) وهى تذكر أن المركب (سيس) يتحول الى (ترانس) عن طريق تكوين شقوق حرة باستخدام عوامل مساعدة مثل BF_3 (ثالث فلوريد البورون).

خطوة تكوين الشق الحر



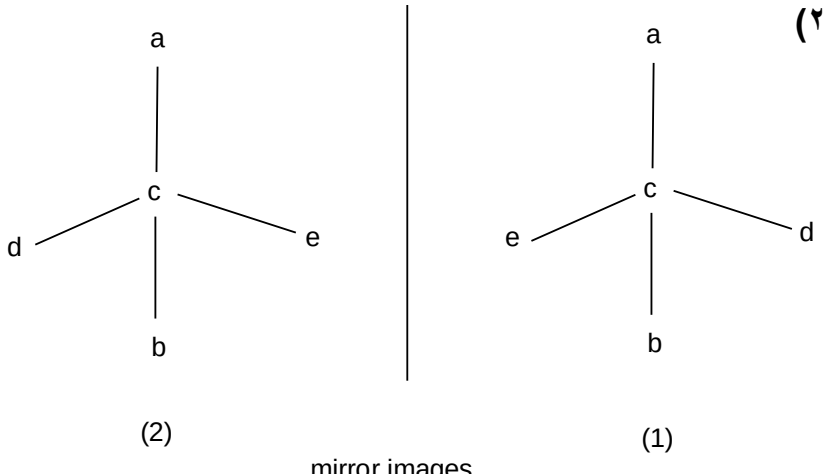
بداية التفاعل



التماثل الايزوميرى الضوئى

هذا النوع من التماثل يظهر فى المركبات التى يوجد فيها عدم تناسق فى الجزىء ويوجد على هيئة زوج من المتماثلات الضوئية وكلها لها نفس البناء ولكن تختلف من حيث التركيب الفراغى واذا تشابهت هذه المركبات من حيث الخواص الفيزيائية والكيميائية الا انها تختلف من حيث تأثيرها على مستوى الضوء المستقطب وعموما اذا احتوى المركب على ذرة كربون غير متناسقة (ذرة كيرالية) فانه يعطى مركبين احدهما هو صورة المراة للاخر ويدير كل منهما الضوء المستقطب فى اتجاه مضاد للاخر يمينا او يسارا.

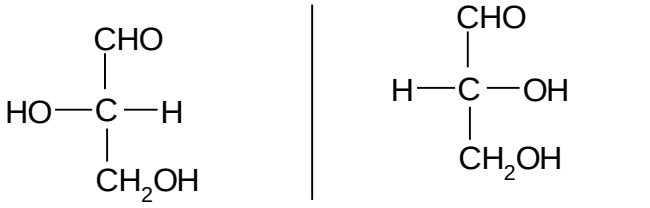
مثـــــال:- المركبين (١) ، (٢)



التسمية :-

يوضع الحرف (D) أو (+) أمام المركبات التى تدير الضوء يمينا او (L) أو (-) أمام اسم المركبات التى تدير الضوء يسارا أو D مع + اوL مع –

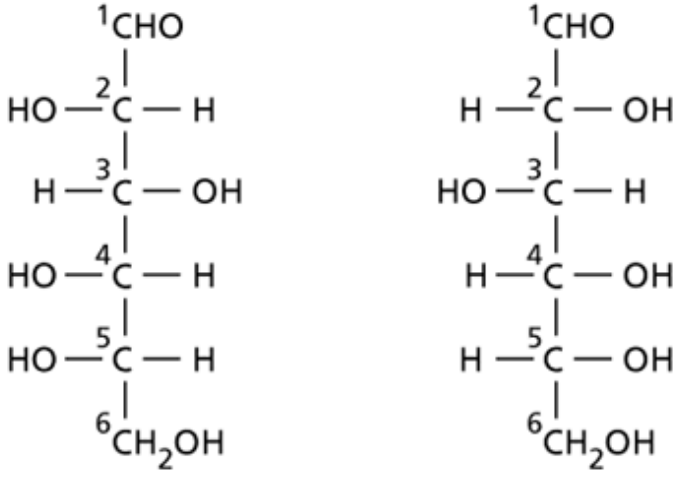
مثـــــــال:- D, L جلسرالدهيد



L (-) gylceraldehyde D (+) gylceraldehyde

المركبات التى يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن واحدة غير متماثلة (كيرالية) ينظر فيها فقط الى اخر ذرة كربون من اسفل ونقارنها بالجلسرالدهيد.

مثال :- الجلوكوز



L-Glucose D-Glucose

ذرات الكربون الكيرالية هي (C2-C3-C4-C5) لانها تتصل بذرات او مجموعات غير متشابهة اما C1-C6 فهي غير كيرالية لانها تتصل بذرات متشابهة .

اما بالنسبة الي التسمية فينظر الي اخر ذرة كربون كيرالية وهي C5 اذا كانت OH تجاة اليمين يصبح الاسم D-glucose اما اذا كان العكس فيسمي L-glycose .

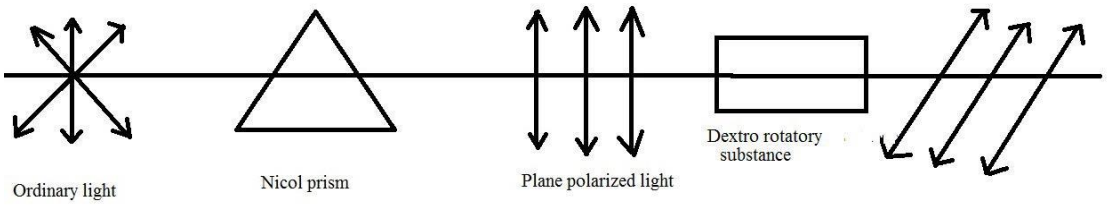
عدد الايزومرات (المتشكلات) الضوئية التي من الممكن ان تكون من هذا الشكل تعرف من هذا القانون $2^n = 2^4 = 16$ حيث n هي عدد ذرات الكربون الكيرالية .

النشاط الضوئى

النشاط الضوئي هو قدرة المركب علي تدوير الضوء المستقطب الساقط علية

يطلق مصطلح الضوء المستقطب على تلك الموجات الضوئية التي تخضع لترتيب بسيط ومنظّم، أمّا في حال كانت مُعقّدة وغير منتظمة فتعتبر بمثابة ضوء عادي.

يشار إلى أنّه من الممكن خلق ضوءٍ مستقطب من الضوء غير المستقطب بالاعتماد على ما يُسمّى بمرشح الاستقطاب، وهو عبارة عن عدسات خاصّة بهذا الأمر



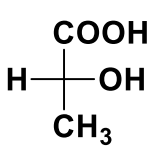
ويسمي الجهاز المستخدم لقياس النشاط الضوئي باسم البوليرميتر (مقياس الاستقطاب)

وهو أداة علمية تستخدم لقياس مقدار دوران مستوى الضوء المستقطب عند مروره خلال عينة من المركب الذي به نشاط ضوئي

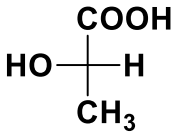
ويتكون من أنبوبة طويلة من الزجاج المستوي، ويتم وضع محلول من العينة. وفي أخر كل نهاية من الأنبوبة يوجد منشور نيكول .هذه الأنبوبة عبارة عن أسطوانة مجوفة موجودة بين صفيحتين من فلاتر مستقطِبة إحداها مثبتة والأخرى يمكن التحكم بزاوية دورانها مع جهة دوران عقارب الساعة أو عكسها؛ ويتم معرفة مقدار هذه الزاوية من خلال مقياس درجات زاوي، وخلف الفلتر المثبت يوجد مصدر ضوئي.

إذا ضبط المستوي المتحرك بشكل يعامد المستوي الثابت فإننا لن نشاهد سوى حقل مظلم أو معتم بشكل كبير، إلا أننا إذا وضعنا مركبات نشطة ضوئيا فإن لها القدرة على تدوير مستوي استقطاب الضوء المستقطب بزاوية يتم تحديدها بتدوير المستوي المتحرك بزاوية محددة تتعلق بالبنية الجزيئية للمركب اليدوي وتركيزه ودرجة الحرارة وطول أسطوانة جهاز الاستقطاب. إلا أن اتجاه الدوران يعتمد فقط على أي من يتم قياسه؛ يميني التدوير (D)أو يساري التدوير(L) . مع العلم أن أي مادة قادرة على تدوير مستوي الاستقطاب تدعى مادة فعالة ضوئية.

مثال :-



D- حمض لاكتيك

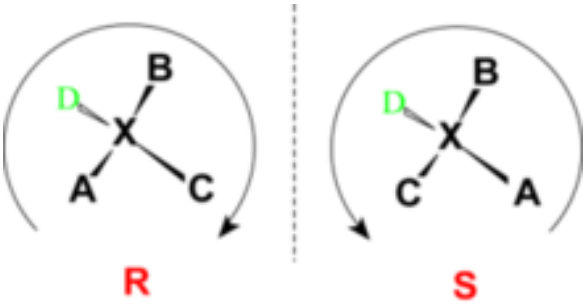


L- حمض لاكتيك

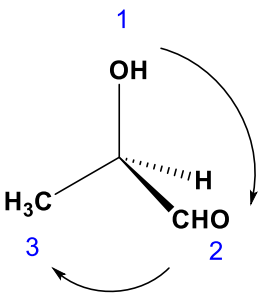
Rectus (R) and sinister (S) طريقة العالمان

- **نظام ال Rو Sهو نظام تسمية مهم للايزومرات الضوئية. لقواعدالعالمان أولوية خان-انجولد-بريلوج إعتمادا على الوزن الذري للذرات .عندما تتصل ذرة الكربون الكيرالية باربع مجموعات مختلفة، سوف يرى الناظر أحد الخيارين: إذا كانت الأولوية للدوران في إتجاه عقارب الساعة سوف تكون R، وإذا كانت عكس عقارب الساعة فتكون S**

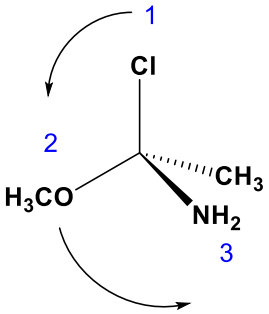
- **نظام ال R و S ليس له علاقة ثابتة مع نظام ال D و Lالمعتمد علي موقع مجموعه هيدروكسيل يمين اويسار**



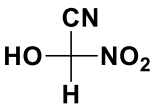
امثلة :-



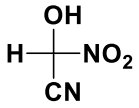
R



S



L



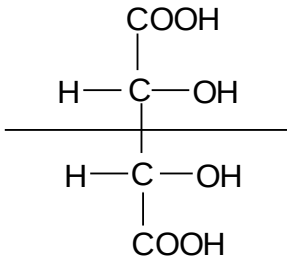
R

عناصر التناسق

الجزىء يصبح متناسقا وغير نشيط ضوئيا اذا وجد به:-

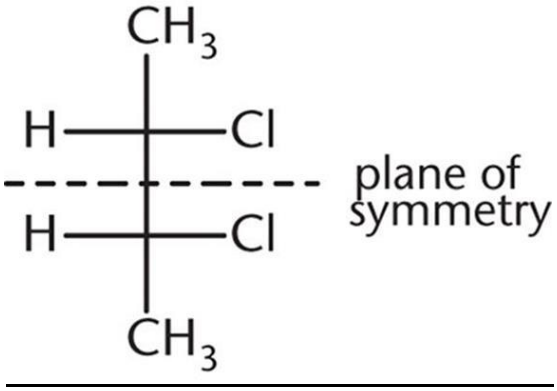
(١) مستوى للتناسق مثال على ذلك حمض ميزو طرطريك.

مثال (١)



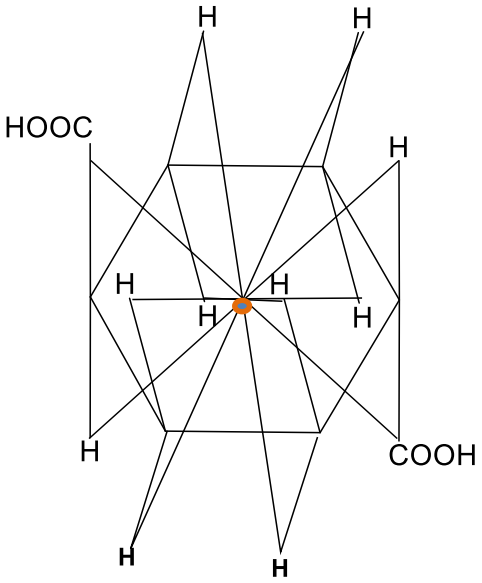
meso tartaric acid

مثال (٢)



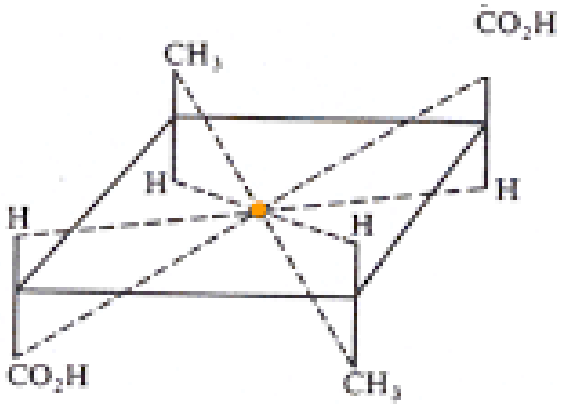
(٢) **اذا وجدت نقطة بالمركب تمثل مركز يصل بين المجموعات المتشابهة مثل**

ترانس١,٤- حمض سداسى هيدروفيثاليك.



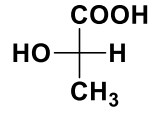
مثال (٢)

trans-2,4-dimethylcyclobutane1,3-dicarboxylic acid

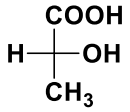


الاينانشومر :-

الاينانشومر :- هو الصورةالمرآتية في الكيمياء يقال لإثنين من المصاوغات الفراغية بأنها متخايلة أو "متقابلة ضوئية" كأن كل واحدة منهما صورة مرآة للأخرى. ويعرفا أيضا بالمتخايل الأيمن والأيسر وهما لهما نفس الخواص الكيميائية و الفيزيائية باستثناء تدوير الضوء



L- حمض لاكتيك



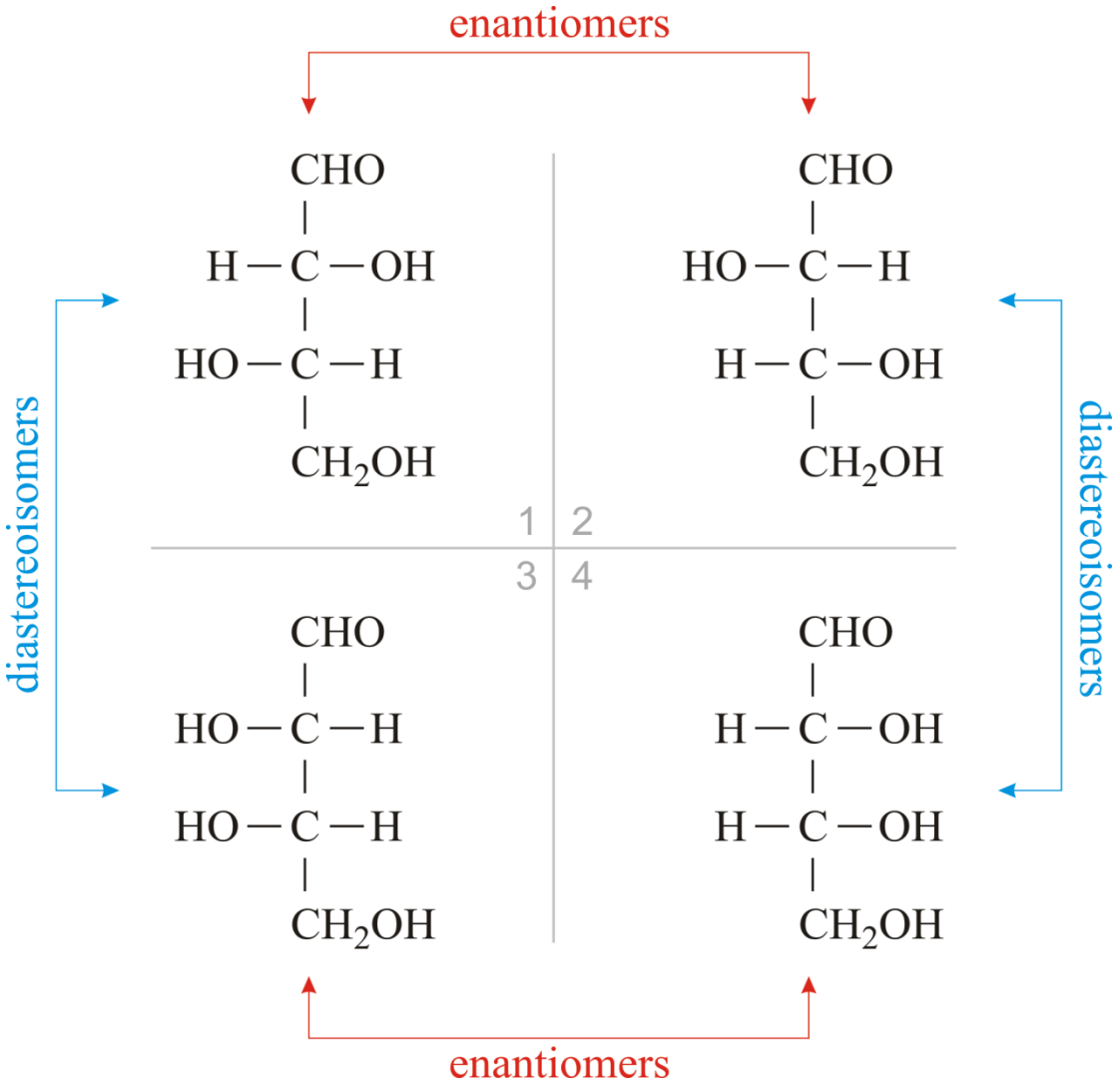
D- حمض لاكتيك

الدایاستریوایزومر :-

تعرف بانها ايزمرات غير متطابقة الصورة وليست صورة المراة لبعضها البعض لكنها متشابهة في معظم الشكل الفراغي ولكن هناك تغير واحد او اكثر عن الشكل الثاني كما انها مختلفة عن بعضها في الخصائص الفيزيائية و الكيميائية كما ان الذرات الكيرالية ليست صورة المراة لبعضها البعض .

المثال التالي يوضح الفرق بين الاينانشومر كما في الشكل (١)و(٢) وكذلك (٣)و(٤).

والدایاستریوایزومر في الشكل (١) و (٣) و كذلك (٢) و (٤) بالنسبة الي بعض .



الايزومرات (الشكلية)الهيئه

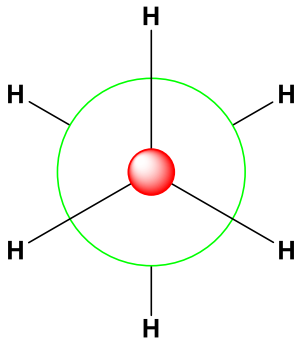
conformational isomers

هي ايزومرات فراغية تصف ظاهرة الجزيئات التي لها نفس الصيغه البنائية ولكن لها تشكل كيميائي مختلف نظرا لدوران الذرات حول الرابطة الاحادية δسيجما. ونتيجة لهذا الدوران يتواجد المركب في اكثر من شكل ، هذه الاشكال تسمي ايزومرات الهيئه (الشكلية).

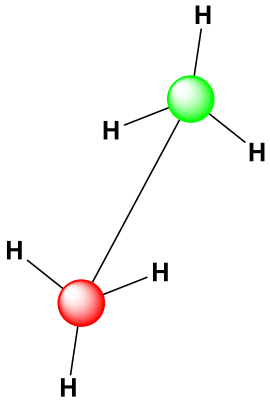
التشكل في الايثان CH3CH3

بعض اشكال جزي الايثان تم التعبير عنها بطريقة (اسقاط العالم سورز والعالم نيومان)

نتيجة الدوران الحر حول الرابطة الاحادية كربون – كربون



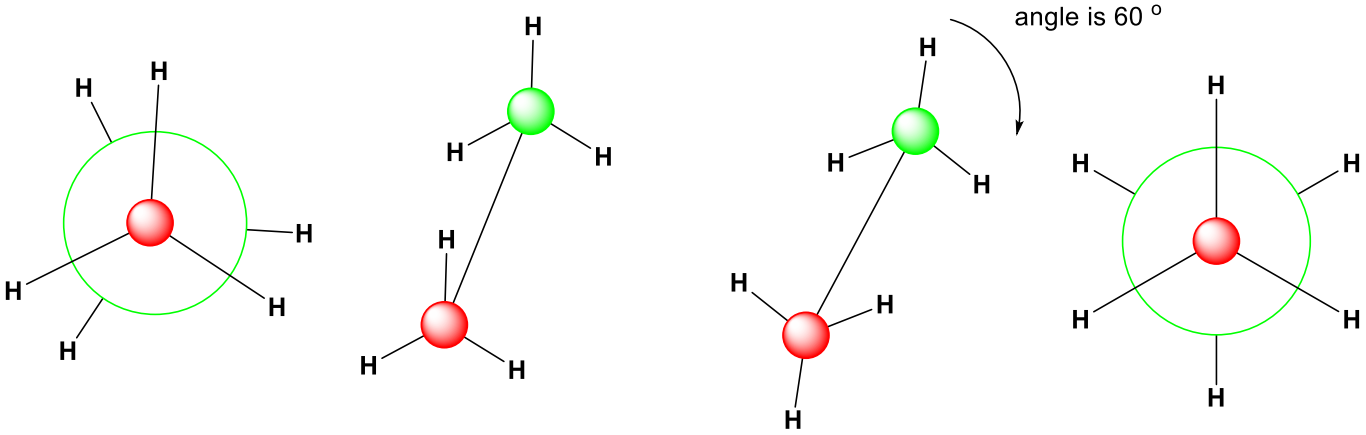
اسقاط نيومان



اسقاط سورز

حيث يوجد الايثان يوجد في ٦ ايزومرات شكلية

(الشكل المتداخل) **(الشكل المتجاور)**



ونلاحظ ان الشكل المتداخل هو الشكل الاكثر ثباتا حيث ان الزاوية بين المجموعات او الذرات تكون ٦٠ درجة اما في الشكل المتجاور تكون الزاوية صفر .

التشكل في الهكسان الحلقي :-

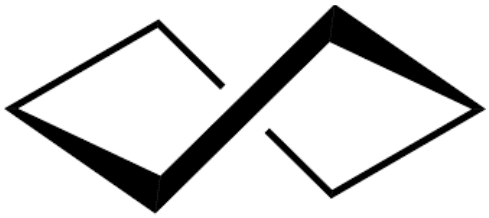
الهكسان الحلقي كل الروابط بة احادية وبالتالي هناك اربعة من الاشكال الحرة وهي :

١- شكل الكرسي :-

تشكل كرسي هو مصطلح يستخدم لأكثر أنواع التشكل الكيميائي ثباتا لحلقات الكربون السداسية الروابط مثل الهكسان الحلقي. فعند ترابط الذرات معا، فإن الإلكترونات تميل للانتشار بعيدا عن بعضها قدر المستطاع.

نظرا للحاجة الطبيعية للمدار المهجن) sp^3 بمعنى آخر الروابط كربون-هيدروجين) الموجودة في ذرات الكربون الرباعية التكافؤ للوصول إلى ١٠٩.٥ °، فإن الهكسان الحلقي ليس جزيء مستوي. يتواجد الهكسان الحلقي في شكل مقعد وشكل مفتول ,ويمثل شكل المقعد أكثر الأشكال استقرارا ,والإجهاد في هذا الشكل يجعل الزاوية.° C-C-C 111.5

٢- شكل القارب الملفوف :-

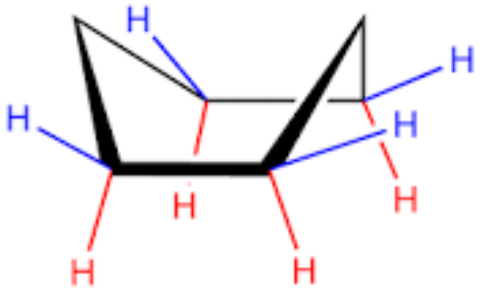


ويتواجد الهكسان الحلقي أيضا في متشاكلات (conformer) على هيئة نصف مقعد مفتول أو قارب .والمتشاكل المفتول هي الوحيد الذي يمكن عزله مثل المتشاكل المقعدي، لأنه

يمثل طاقة منخفضة، وإن كانت طاقته أعلى من البناء المقعدي (الكرسي)، نظرا لوجود إجهاد فتل غير موجود في البناء المقعدي.

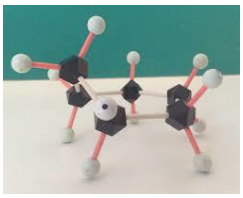
٣- شكل القارب :-

يمثل البناء القاربي والنصف مقعدي(كرسي) حالة انتقالية بين البناء المفتول والبناء المقعدي على الترتيب، ولا يمكن فصلهما



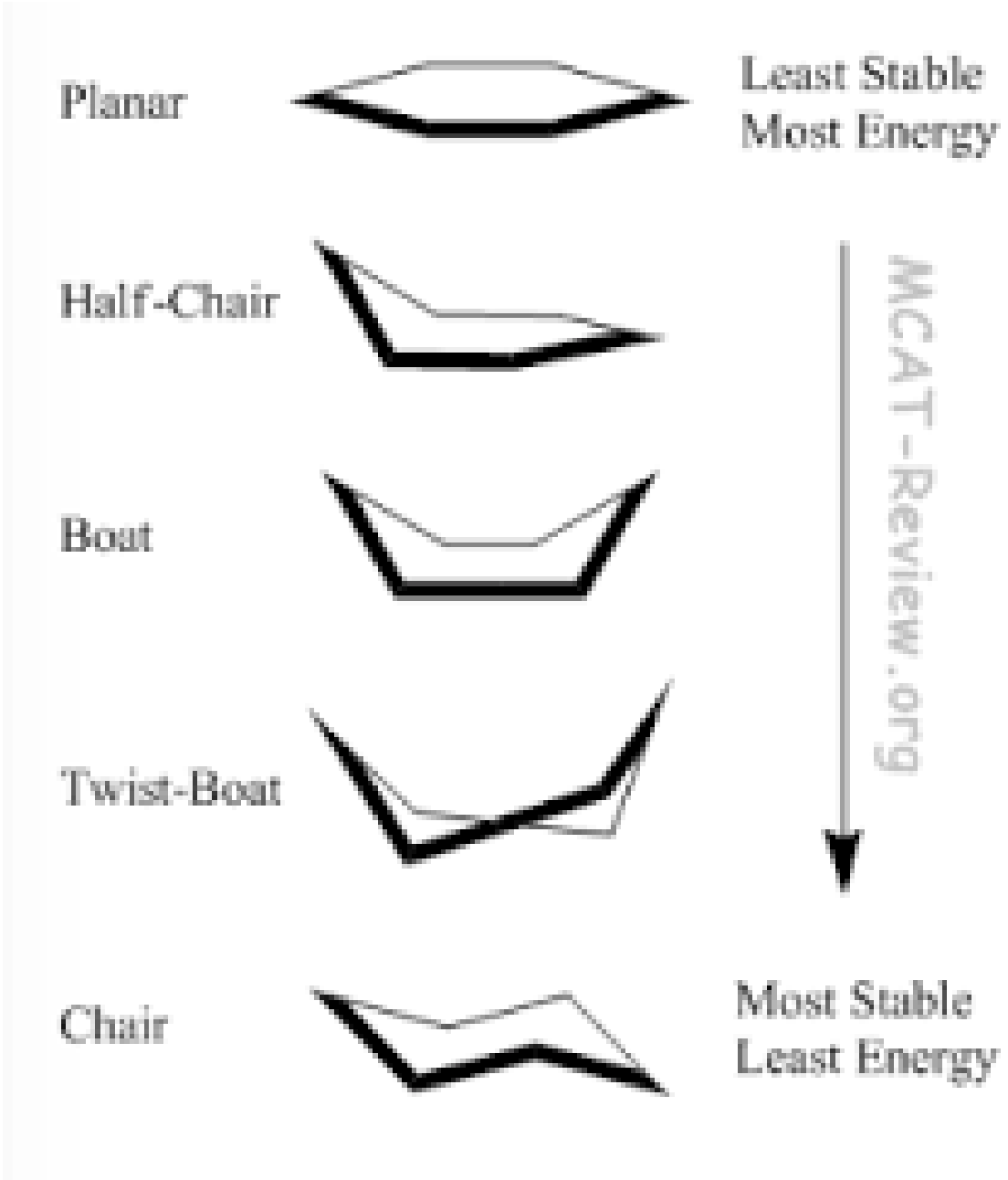
3

٤-شكل نصف الكرسي (المقعد) :-



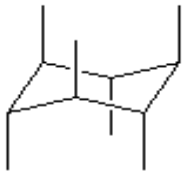
وهو الشكل الاعلي في الطاقة

مستوي الطاقة للمتشكلات الاربع



اما بالنسبة لتوزيع المجموعات فانها تكون افقيا وراسيا كما في الصورة

equatorial bonds



axial bonds

المراجع :-

١- كتاب الكيمياء العضوية الفراغية
٢- كتاب اسس الكيمياء العضوية