مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية

من اعدد الأستاذين **حزي صالح** و **بوخشم محمد الصالح**

الفصل الخامس

الكيمياء الفراغية

من اعدد الأستاذين **حزي صالح** و **بوخشم محمد الصالح**

الكيمياء الفراغية – الإيزوميرات أو التماكب.

مقدمة:

إن الهدف من هذه الدراسة هو الوصول إلى شرح بطريقة واضحة التشكيل الحقيقي للجزيئات العضوية الأكثر مداولة في الكيمياء العضوية.

نحتاج من أجل هذا عتادا يمكننا من بناء "نماذج جزيئية" و التي تعتبر تمثيلا قي مجال السلم التجريبي (الماكروسكوبي).

هذه النماذج تمكننا من بناء أهم الجزيئات العضوية ، الوظائف المختلة (الهيدروكربونات ، الأحماض ، الكحول ، الكيتونات ، ألاستيرات ، الخ...) ، المتماكبات البنيوية ، المتماكبات الفراغية.

و في الحالتين الأخيرتين ، تتقدم هذه النماذج إعانة ثمينة للكيميائي. إذ هي تمكن ، زيادة على الفهم الجيد من توضيح الرؤية و حل معظم المشاكل بالنسبة للكيمياء الفراغية التشكيلية. و هكذا يمكن أن يتبين لنا مثلا أن المماكب الذي يمكن تحقيقه على مستوى الورقة يصبح مستحيل التحقيق في الأبعاد الثلاثة ، و ذلك الإعاقة الفراغية مثلا.

- و نضرا للصيغة الخاصة لمثل هذا التجربة ، سنضطر للإجابة على الأسئلة المطروحة بمجرد ظهورها في النص.
- و سنحاول أن نستعين من خلال الإجابة على الملاحظات والرسومات من النماذج الجزيئية.

- الهندسة الفراغية (الحقيقية) للجزيئات

خطة العمل :

1- دراسة ذرة الكربون

2-الوصل بين ذرات الكربون

- التماكب البنيوي

-الكيمياء الفراغية الإمتثالية (الدورانية).

- التماكب الهند سي – سيس– ترانس.
- التماكب الضوئي.

تقنيات استعمال النماذج الجزيئية.

1-الوصف:

إن هذه السلسلة من " النماذج الجزيئية " توافق استعمالا معينا و إن شكلها يمكن من الإجابة على كل (المسائل) التمثيل الجزيئي تفريبا سوء في ميدان البحث العلمي أو التعليم ، و هي تحتوي على:

– روابط الخاصة المصنوعة من مادة الغسلان و القابلة للالتواء تمكن من بناء كل التمثيلات الجزيئية و ذلك بربطها المختلف الذرات بكيفية ملائمة.

و قد تمكن من بناء حتى الجزيئات التي تتميز بتوتر زاوي قوي.

و على هذا الأساس فإنها تستعمل لبناء الجزيئات المفصلة (المنشورة) بسلم متوسط (5 cm/A°).

–روابط منشورة خاصة تحقق بناء الروابط الثنائية ة الثلاثية باستعمال قواعد متفق عليها.

روابط قصيرة (مكثفة) تمكن من القيام ببناءات مكثفة .

و التي تتمثل في أقطار "فاندر فالس" للذرات أي بصفة أخرى تستعمل في تمثيل الإعاقة.

2-الاستعمال:

عند استعمالها تحت شكلها المفصل ، فان ه النماذج تمكن من تمثيل بصورة واضحة الأبعاد و الزوايا التكافؤية .

كما تستعمل أيضا لدراسة الكيمياء الفراغية العامة ة خاصة التحليل الإمتثالي و تحليل الأفعال الإعاقية الفراغية.

3- أمثلة: تأخذ خلال الحصة.

4- مكونات علبة النماذج .S.A.S.M

العدد	الطبيعة	اللون	الرمز	أمثلة
12	كريات ذرة	الأسود	C_4 ou —C<	ألكانات، كحولات، اثيرات
6	" "	الأسود	C_3 ou =C<	الاثيلينية ، كيتونات، أروماتية.
2	" "	الأسود	C_2 ou ≡C—	أسيتيلينية، نتريلات
18	" "	أخضر داكن	H_1 ou — H	الرابطة A—H العادية
6	" "	أزرق فاتح	O_2 ou —O<	كحولات، اثيرات، استيرات
4	" "	أزرق فاتح	O_1 ou =O	كيتونات ، استبرات ، الخ...
2	" "	أزرق داكن	N_3 ou —N<	أمينات
6	" "	أخضر	Cl ou —Cl	هالوحين
2	" "	أسود	C_2 ou =C=	الألليلينية
40	روابط منشورة	ريلزون	روابط بسيطة	C_4-O_2 ، C_4-Cl ، C_4-C_4
6	روابط منشورة	معدنية	روابط مزدوجة	
50	مظغوط			
1	مفتاح للبناء و التهديم			

الكيمياء الفراغية

إن الكيمياء الفراغية تدرس الخصائص الهندسية للجزيئات، و هي بذلك تأخذ بعين الاعتبار الترتيب الفراغي للنواة بالنسبة لبعضها البعض كما أنها تبين التأثيرات المحتملة الناتجة عن هذا الترتيب و المؤثرة في السلوك الكيميائي للجزيء.

A- ذرة الكربون:

1- الكربون المشبع

إن الكربون المشبع متصل بأربعة ذرات.

سؤال :

علما أن الكربون المشبع رباعي التكافؤ ، مثل بواسطة النماذج الجزيئية ذرة هذا الكربون بأربع تكافؤته ، أو روابطه المتجهة.

إن الزوايا التكافؤية كلها متساوية: الزاوية بين الرابطتين تساوي '109°28 .

أما الروابط الأربعة للكربون فهي متجهة نحو قمم رباعي الأوجه منتظم و حيث يحتل الكربون مركزه.

لذلك يسمى هذا الأخير بالكربون الرباعي).

المطلوب :

قم ببناء جزيء الميتان ، ثم ثنائي كلورروميتان انطلاثا من النموذج الأول لذرة الكربون.

ملاحظة : لتمثيل الكربون الرباعي نستعمل عادة التمثيل الاسقاطي:

في المستقيم	——
إلى الأمام المستوي	▬
إلى وراء المستوي	,,,,,,,,,

2- الكربون الغير مشبع :

أ- الرابطة المزدوجة:

تحتوي علبة الجزيئات على ذرات الكربون المحتوية على ثلاث ثقب ، تمكن من إدخال الروابط بكيفيات مختلفة حسب الشكل التالي:

هذا يعني أن ذرة الكربون المتصلة برابطتين : (كما في المجموعات :
لم تصبح رباعية . فهذا الكربون المزدوج الارتباط يطلق عليه اسم : الكربون الثلاثي .

العملي:

.حقق بواسطة الذرات و الروابط الموافقة جزيء الاثيلين.

لاحظ بعد ذلك مباشرة الصلابة في الجزيء الناتجة عن تواجد الرابطة المزدوجة. من أجل هذا قم ببناء جزيء الميثان ثم قارن الحالتين.

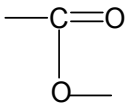
1- ما هي الملاحظات التي يمكن القيام بها فيما يخص التشكيل الفراغي لجزيء الاثيلين ؟
2- قارن الأبعاد بين ذرتي الكربون في جزيء الإيتان و الإثيلين (الصيغ المنشورة 5 .(cm/A°
3- هل يوجد عنصر من عناصر التناظر: محوري، مستوي، أو مركز داخل هذين الجزيئين ؟

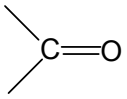
إذا كان الجواب نعم . سميها و كم عددها.

ب-الرابطة الثلاثية.

من أجل الكربون ثلاثي الارتباط (مجموعات: $-C\equiv C-$ $-C\equiv N$) ، فان محور الرابطة الثلاثية يغير هو و محور الرابطة البسيطة لنفيه.

- قم ببناء جزيء الأسيتيلين.
- استنتج نفس الملاحظات كما في الحالات السابقة(حالة الاثيلين).
- ما هي استنتاجاتك.
- يمكن أيضا بناء الجزيئات :





3- أبعاد الروابط :

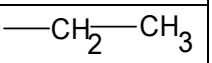
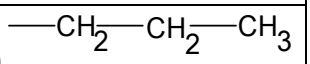
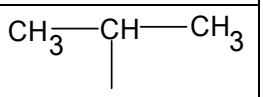
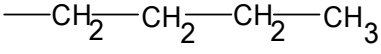
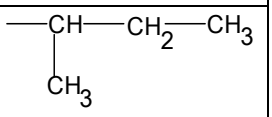
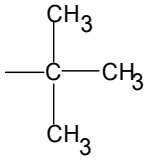
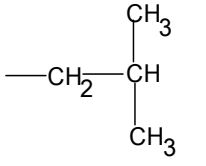
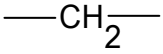
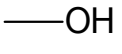
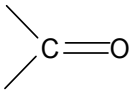
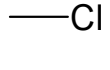
إن الهندسة التامة والحقيقية للجزيء لا يمكن تعيينها إلا إذا عرفنا ، زيادة عن الزوايا التكافؤية ، أبعاد الروابط و التي تتمثل قي المسافة التي تربط بين مركزي ذرتين. إن الجدول التالي يبين أبعاد أهم الروابط المصادفة في الكيمياء العضوية.

الروابط البسيطة	الروابط المضاعفة
C—C 1,54 Å	C=C 1,35 Å
C—H 1,07 Å	C=O 1,22 Å
C—Cl 1,76 Å	C=N 1,29 Å
C—O 1,43 Å	C≡C 1,20 Å
C—N 1,47 Å	C≡N 1,16 Å
C—H 0,96 Å	
N—H 1,00 Å	

B- الوصل بين مختلف ذرات الكربون:

1- الجذور :

الجذر هو عبارة عن مجموعة من الذرات ("قطعة من الصيغة"). يحتوي على تكافؤ أو عدة تكافؤات حرة أي الكترون أو عدة الكترونات غير مرتبطة.

أهم الجذور	الرمز
مثيل	Me
 اثيل	Et
 بروبيل العادي	Pr
 n-البروبيل الأولي	iPr
 البوتيل الثانوي	n-Bu
 بوتيل ثالثي	s-Bu
 ايزو-البوتيل	t-Bu
 نيو بنتيل	iBu
 المثيلين	
 الهيدروكسيل	
 الكربونيل	
 كلور	

2-تذكرة لبعض قواعد التسمية :

- نعتبر أطول سلسلة كربونية .- في حالة عدة سلاسل متساوية الطول نأخذ تلك التي تحتوي على الوظيفة الأساسية.

لتكن أطول سلسلة هي:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ البنتان

-نسمي هذه السلسلة بالألكان الموافق. إذا كانت مشبعة، بالألسان إذا احتوت على رابطة مزدوجة ، بالديئن إذا احتوت على رابطتين مزدوجتين، باللسين إذا احتوت على رابطة ثلاثية:

$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_3$ 2-البنتن

- في حالة الرابطة المزدوجة أو الثلاثية ، نعين موقع الرابطة باسباو اسم الألسان أو الألسين برقم الذرة الكربونية الحاملة للرابطة.

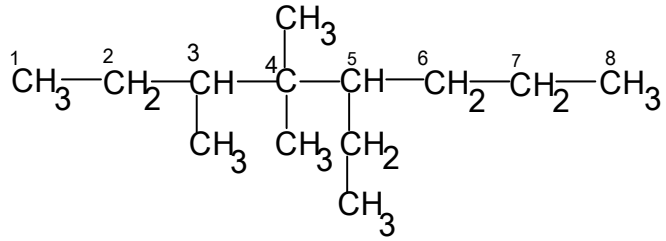
$CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_3$ 2،4-الهكساديئن

$CH_3—C\equiv C—CH_2—CH_3$ 2-البنتين

إذا كانت الرابطة بين ذرتي الكربون n و n+1 فإننا نعتبرها n. إن ترقيم ذرات الكربون يتم انطلاقا من جهة السلسلة الأقرب من الرابطة :

-إذا كانت أطول سلسلة متفرعة أي أنها تحتوي جذور كمتبادلات ، في هذه الحالة نسبق اسم السلسلة بأسماء الجذور المتبادلة و تسبق كل جذر برقم ذرة

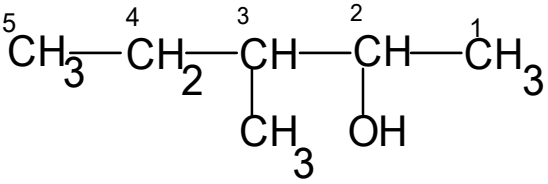
الكربون الحاملة له ، كما هو مبين في المرحلة 3. الترقيم يبدأ ، إذا أمكن ذلك من جهة السلسلة القرب من التبادل.



5-اثيل 3,4,4-ثلاثي مثيل أوكتان

- إذا احتوت السلسلة الرئيسية المشبعة على الوظائف الأساسية : الدهيد ، كيتون ، كحول ، حمض ، نسبق اسم السلسلة الرئيسية باللاحقات "suffixes" التالية آل ، ون ، ول ، ويك هذا مع توضيح رقم ذرة الكربون الحاملة للوظيفة.

هنا أيضا جهة الترقيم تختار انطلاقا من الجهة الأقرب لهذه الوظيفة.



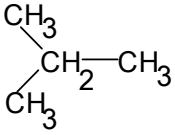
3-مثيل 2-البنتانول

3-السلسلة الكربونية المشبعة : التماكب البنيوي.

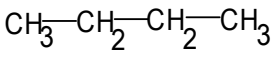
أ- الألكانات :

نبني أولا الإيثان ، ثم البوتان C_4H_{10} . فنلاحظ بنيتين مختلفتين توافق الصيغة المجملة للبوتان.

أبني هذين الصيغتين المتمثلتين في التماكب الهيكلي.



الايزوبوتان



البوتان

نستبدل ثانية في صيغة البوتان هيدروجينا بجذر هيدروكسيل OH فنتحصل على كحول.

- كم من متماكب كحولي (لهم نفس الصيغة المجملة) يمكن لك أن تحقق بواسطة النماذج.
- سم هذه الكحولات المتحصل عليها علما أن هذه المتماكبات هي في هذه الحالة تمثل **التماكب الموضعي.**

أمثلة عن التماكب الموضعي :

* $Cl—CH_2—CH_2—CH_3$ 1-كلوروبروبان
* $CH_3—CHCl—CH_3$ 2- كلوروبروبان

ملاحظات :

-هذين النوعين من المتماكبات **الهيكلي** و **الموضعي** تسمى متماكبات **بنيوية.** فهي تحتوي على نفس نوع و عدد الذرات إلا أن ترتيب ترابط الذرات يختلف في كل متماكب.

- باستعمال النماذج الجزيئية **نلاحظ أيضا أنه للمرور من متماكب إلى آخر ، يجب تفكيك قطعة من الجزيء لتثبيتها على رابطة أخرى في منطقة أخرى من الجزيء .**

ابني جزيئات البنتان (5 كربون) ثم كلور البنتان. أوجد عدد المتماكبات و أنواعها في الحالتين.

ما هي الاختلافات الموجودة بين 2-كلورو و 4-كلورو بنتان؟ الإستنتاج؟

ب- السيكلانات (الحلقات).

عند محاولة "غلق" سلسلة مشبعة خطية ، سنلاحظ ، الصعوبة لتشكيل حلقة من ثلاث (حلقي البروبان) أو حتى أربع (حلقي البوتان) ذرات كربون.

سيتبين لنا أن في استعمال النماذج في بناء الجزيئات الحلقية لا يتوافق مع الحفاظ على الزاوية التكافؤية العادية للكربون (109°,5).إن التحور المفروض على هذه الزاوية يخلق داخل الجزيء أي داخل النماذج المحققة "**تواترات**" و "**ضغوطات**". اذا كانت هذه التواترات قوية فاننا سنلاحظ انفصام آني للحلقة (يشاهد هذا باستحالة غلق الحلقة دون كسر الروابط باستعمال النماذج).

و في المقابل فان بناء حلقة من (5C) لا يطرح أي مشكل. فعند مقارنة قيمة الزاوية المشكلة بين رابطتين متجاورتين في الحلقة بالرابطة التكافؤية المعروفة للكربون الرباعي نفهم لمذا تم هذا البناء بسهولة.

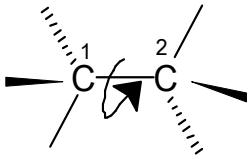
- ما هي الملاحظات التي يمكن القيام بها فيما يخص الوضعية الفراغية لذرات الكربون في الحلاقات الأولى؟
- حقق بعد ذلك حلقة من (6C) ثم (7C). هل يوجد توتر الروابك C—C ؟ لماذا ؟

هذه الإجابات ستمكن من شرح المقولة التي تقول أن ليس هناك تناقض مع النظرية التي تنص علي أن الحلقة لا يمكن لها أن تكون ثابتة إلا إذا كانت زواياها قريبة من °110. الا أننا نلاحظ مع هنا أن سداسي ألأضلع (hexagone) مثلا زواياه تساوي °120.

4- الكيمياء الفراغية التشكيلية:

أ – سلسلة كربونية مفتوحة :

لا يوجد في هذه الجزيئات إلا الروابط البسيطة σ .و يمكن أن نلاحظ أن الدوران الحر حول الروابط البسيطة التي تربط بين كربونين مجاورين ، ممكن ، بيد هذا الدوران يصبح غير ممكن عندما ينقلب الأمر برابطة مزدوجة أو ثلاثية و التي تربط نفس الكربونين. إذن في حالة الروابط البسيطة هناك إمكانية الدوران كما هو موضح في الشكل:



يمكن تثبيت C_1 و ندير C_2 بهيدروجيناته أو متبادلته. و حسب المواقع الجديدة الموافقة للمتبادلات من C_1 و C_2 مأخوذة مثنى – مثنى مثلا ، سنحصل على امتثالات مختلفة ، في الفراغ.

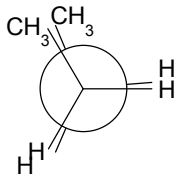
مثال : حالة n–بوتا

لنمثله **بتمبيل حصاني**

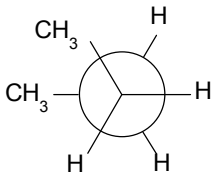
هذه الإمتثالات مختلفة . و للمرور من امتثال إلى آخر لا تكسر الروابط كما في حالة الإزوميرات السابقة (إذن لا نفكك البناء) و إنما نجري عليها تحوير بسيط بإدارتها. في مثل هذه " المتناكبات " نجد نفس ترتيب الذرات لكن اتجاهاتها في الفراغ مختلفة .

تمثيل نيومان:

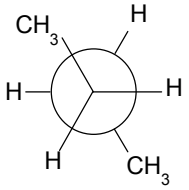
حتى نمثل هذه المتماكبات تمثيلا تخطيطيا واضحا ، نستعمل تمثيل نيومان ، فيكون لدينا:



مكسوفة
Eclipsée



مائلة يساري
décalée gauche



مائلة مضاد
décalée anti

ملاحظة : إن الزوايا المشكلة من تقاطع المستويين

إذن $\alpha = 0$ من أجل امتثال مكسوف.

انطلاقا من هذا التحليل الإمتثالي:

-إذا أجرينا دورانا بـ °120 أو °204، نتحصل على امتثال مكسوف.

-إذا أجرينا دورانا بـ °60 أو أحد مضاعفته: °120، °180، .... نتصل على ثلاث امتثالات من بيتهم الحالة الخاصة : مضاد – anti.

و إذا علمنا أن هناك قوى تنافر متبادلة بين ذرتين غير مرتبطتين و من نفس الطبيعة ، فان هذا التنافر سيزداد كلما اقتربت الذرات من بعضها.

عمليا ، الذرات C_1 و C_2 يمكن لهما أن تدورا بحرية حول الرابطة $C_1—C_2$. الامتثالات الثلاثة الحاصلة ما هي إلا مواقع خاصة مثبة في أزمنة معينة .

تحليل الوضع الناتج يمكننا استنتاج ما يلي :

الامتثال المضاد هو الأكثر احتمالا تشكلا و أن الامتثال المكسوف هو " الأقل احتمالا " تكونا. لذلك يمكن القول إحصائيا أن عدد الجزيئات " المائلة " يفوق عدد الجزيئات " المكسوفة" و أن هذه الكمية تبقى ثابتة في درجات الحرارة العادية.

مثال :

لتجسيد هذه الملاحظات يمكن بناء جزيء 1,2- ثنائي كلور الايتان.

تجري مشاهدة الجزيء انطلاقا من إسقاط نيومان أي حسب المحور $C_1—C_2$.تحدد حينئذ مختلف الامتثالات المتعرف عليها.

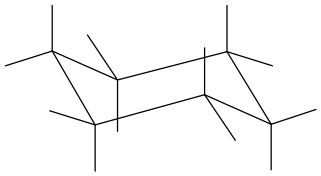
إذا علمت القيم العددية لطول الرابطة و الزوايا التكافؤية و الزوايا α حدد المسافات $x =$ Cl—Cl في مختلف الامتثالات :

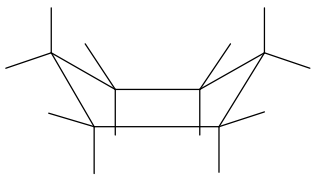
- من أجل امتثال يكون x أكبر ما يمكن؟
- من أجل امتثال يكون x أصغر ما يمكن؟

تأخذ بعين الاعتبار خلال الإجابة : الثبات النسبي للامتثال المعتبر.

ت- سلسلة حلقية:

- نقوم ببناء جويء حلقي الهيكسان (C_6H_{12}) ثم تحدد الامتثالين : كرسي و قارب.





-يجب التمييز بين أهم الاختلاقات الفراغية (المواقع النسبية لـ **C—H** ، الاطوال بين **H...H** الخ ...) بين مختلف الامتثالات.

-هل هذه الامتثالات تظهر نفس التوتر (التصلب)؟

-أيها سهل التكون أي الأكثر ثباتا؟لماذا؟

-مثل بإسقاط نيومان حلقي الهيكسان في حالة الكرسي و القارب (جهة المشاهدة تنطلق من المستوى المحتوي على الضلعين المتوازيين للحلقة).

ماذا نلاحظ بالنسبة للأوضاع النسبية للهيدروجينات المحمولة بذرتي كربون متجاورتين؟

5- التماكب الفراغي سيس-ترانس:

(التماكب الهندسي) .

أ- الحلقات (Cycles).

عندما تحمل ذرتي كربون متجاورتين لحلقة إذا اتصلت كل ذرة من ذرتي كربون متجاورتين لحلقة بمتبادل فانه ينتج عن ذلك متناكبان هندسيان.

لنأخذ كمثال :

النموذج 1،2- ثنائي كلور حلقي البنتان :

يعتبر هذا حالة خاصة من تماكب أعم هو التماكب ايريترو-تريو الذي سنتطرق له بالدراسة لا حقا من خلال السلاسل الأليفاتية عند دراسة الباب المخصص للتماكب الضوئي.

-في هذا الحلة يتبين استحالة الدوران بين C1 و C2 الشيء الذي لم نلاحظه في السلاسل الأليفاتية.

-نلاحظ أيضا أن المتبادلات هي موجودة في نفس الجهة بالنسبة لـ C1-C2(مستوي الحلقة) أو متقابلة أي من جهة و أخرى بالنسبة لنفس المستوي. لذلك يطلق عليها عادة اسم "سيس" و "ترانس" مقارنة بالحالة التي تكون فيها ذرتي الكربون مرتبطة برابطة مزدوجة.

ب- السلسلة الكربونية الغير المشبعة:

لنأخذ مثال الإثيلين بعد ما استبدلنا فيه ذرتي هيدروجين بذرتي كلور.

-أبني مختلف النماذج الجزيئية الموافقة ?

-أعط عدد المتماكبات الفراغية الممكنة. يتبين لنا حينها نوع جديد من التماكب مرتبط بوجود رابطة مزدوجة في الجزيء. ما هو موع هذا التماكب ?

-أعط عناصر التناظر المتعلقة بكل نموذج متماكب.

ت- التماكب الضوئي.

يتعلق بالمركبات التي تتميز بخصائص تجعلها تؤثر في مسار الضوء المستقطب. إذ تدير مستوى استقطاب الضوء المستقطب يمينا و شمالا. لذلك يقال لمثل هذه المركبات أنها فعالة ضوئيا.

ترتيب المواد الفعالة:

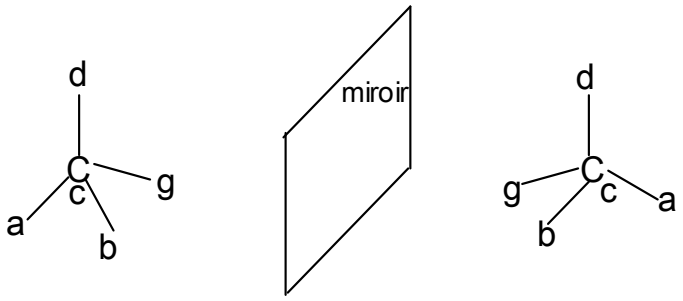
مواد فعالة في الحالة البلورية فقط: حيث تنتج هذه الفعالية عن ترتيب نعين للدويئات بالنسبة لبعضها البعض، مثل : الكواتز الذي يكون فعالا في الحالة البلورية و يصبح غير فعال عند انصهاره.

أ- مواد فعالة مهما كانت الحالة التي تتواجد فيها: صلبة: سائلة أو غازية: إن هذه الفعالية ناتجة عن خاصية ذاتية للجزيء.

لمحة تاريخية عن الفعالية الضوئية:

في 1860م : لاحظ العالم باستور أن الفعالية الضوئية مرتبطة بعدم التناظر الجويئي، عدم التناظر هذا يرجع إلى :

- وجود كربون أو عدة ذرات كربون تسمى "لا تناظرية" أي أنها متصلة بأربع متبادلات مختلفة (و تمثل بـ *C).
- غياب عناصر التناظر خاصة (مستوى ، محور ، مركز).



فإذا حرفه الأول نحو اليمين (يميني التدوير d) فالثاني يحرفه نحو اليسار (يساري التدوير ℓ). زاوية الانحراف تكون متساوية بالقيمة المطلقة في الحالتين.

أعط بعض الأمثلة لجزيئات فعالة ضوئيا ؟

مثل : 3-كلورو 1-فنيل البوتان.

بعض التعاريف و التسميات:

خلال هذا الجزء من التجربة ، يجب تحقيق أولا بواسطة النماذج ، لبجزيئات التي تستعمل في توضيح التعاريف المختلفة باستعمال المرآة يجب بناء الصورة ثم رسمها كما تشاهد.

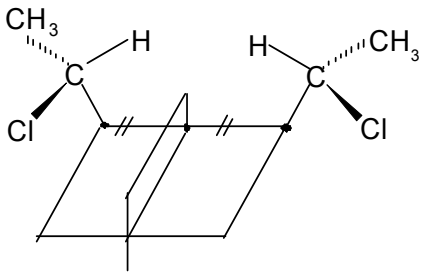
1- إن الشرط اللازم و الكافي و حتى يظهر الجزيء " الفعالية الضوئية" هو ان لا ينطبق الجزيء على صورته في المرآة.في هذه الحالة يكون الجزيء مزودا " بالقدرة الدورانية "

2- عندما يبكبق الجزيء على صورته في المرآة يكون غير فعال و هو بذلك يحتوي على أحد العناصر التناظرية التالية:

أ- مستوى تناضر:

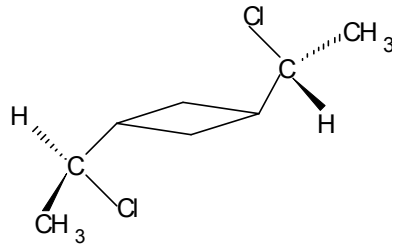
هو مستوي بحيث إن رسمنا انطلاقا من أي عنصر من العناصر المكونة للجزيء ، مستقيما عموديا على هذا المستوي و أتممنا على نفس الاستقامة بمسافة مساوية للأولى، فإننا سنلتقي بعنصر مطابق للذي انطلقنا منه.

و بمعنى آخر ، يمكن القول بأن نصف الجزيء في هذه الحالة هو صورة في مرآة للنصف الثاني حيث أن مستوى التناضر يوافق المستوى التخيلي للمرآة.



ب- مركز تناضر :

هو نقطة ، بحيث إذا وصل أي عنصر من العناصر المكونة للجزيء بهذه النقطة ثم أكمل المستقيم المتحصل عليه بمسافة للأولى ، و على نفس الاستقامة فانه سيلتقي بعنصر مطابق للذي انطلق منه.



إن الصورتين تقبل الانطباق على بعضها.

a/ محور تناضر غير ذاتي ذو مرتبة n.

هو بحيث أن الجزيء المحتوي على هذا المحور ، يدور حوله بزاوية قدرها 2n/n، إسقاط هذا الجزيء من خلال مرآة عمودية على المحور يعطي بنسبة مطابقة للجزيء الأول.(دوران حول المحور وانعكاس عمودي).

مثلا: جزيء له محور تناضر غير ذاتي من المرتبة 4.

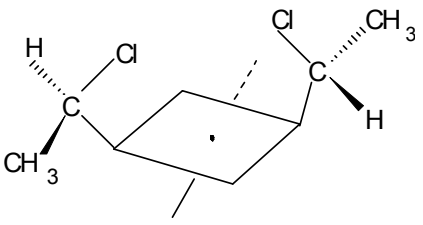
$$2\pi/n = \pi/2 = 90°$$

b/ جزيء يحتوي محور تناضر ذاتي من المرتبة n يمكن أن يكون فعالا.

إن الجزيء الذي يحتوي مثل هذا المحور يمكن أن يدور حوله بزاوية قدرها **$2\pi/n$**. مؤديا بذلك إلى بنية مطابقة للأولى (دوران بدون انعكاس).

مثال : محور تناضر ذاتي من المرتبة 2 (n=2)

$$2\pi/n = 180°$$



ينتج من هذا أنه يمكن التنبأ بطريقتين إذا كان الجزيء يتمتع بقدرة دورا نية

أولا أي إذا كان فعالا أم لا.

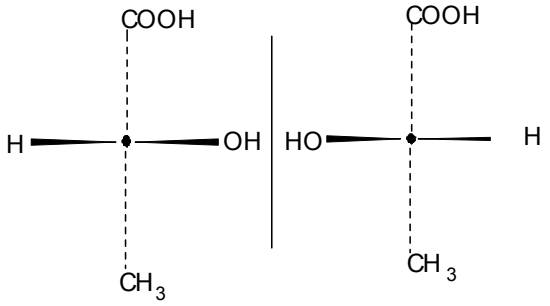
1/ نبني النموذج الجزيئي و نشاهد إسقاطه في المرآة. إذا انطبقت الصورتين على بعضها هذا يؤدي إلى انعدام الفعالية أما إذا لم تنطبق فهي فعالة.

2/نفتش عن عناصر التناضر للجزيء:

- إذا كان للجزيء مستوى أو مركز أو محور تناضر غير ذاتي فانه غير فعال.
- في الحالة العكسية يكون فعالا حتى و إن احتوى على محور تناضر ذاتي.

إن الجزيء الفعال و صورته في المرآة يكونان زوجا من المتماكبات التي تعرف باسم: المتخايلين أو المقلوبين الضوئيين.

مثال : حمض اللبن (اللاكتيك).



حمض ℓ-لاكتيك (يساري) حمض đ-لاكليك(يميتي)

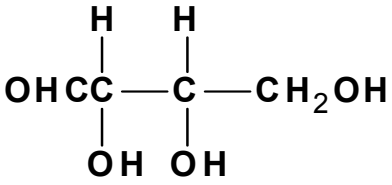
أو (-) لاكتيك أو (+) لاكتيك

مركبات تحمل ذرتي كربون لا تناضرتين: التماكب ايريترو –تريو.

لقد طبقت في البداية التسمية ايريترو – تريو على المركبات من النوع:

$$R—C^{*}_{ab}- C^{*}_{ab}—R' \quad (1)$$

أي أن الكربونين المتجاورين يحمل كل واحد منهما متبادلين متطابقين مثنى–مثنى : هذان المتبادلان مشتقان في غالب الأحيان من اسم بعض السكريات كالألدوتيتروز المتمثلة في : 2– ايريتروز و 2 تريوز ذات الصيغة التالية:



هذه العبارة عممت فيما بعد على كل المركبات التي تحتوي على 2C* (C* لا تناضري) متجاورين مهما كانت طبيعة التبادلات زيادة المركب (1). أي :

$$R—C^{*}_{ab}- C^{*}_{cd}—R' \quad (2)$$

$$R—C^{*}_{ab}- C^{*}_{ac}—R' \quad (3)$$

$$R—C^{*}_{ab}- C^{*}_{ab}—R \quad (4)$$

كل كربون من كربوني الجزيء يعطي متماكبين فعاليين و محلول راسمي غير فعال.
فنتحصل في الحالة القصوى و حسب طبيعة المتبادلات على أربع متناكبات فعالة ، صور لبعضها البعض مثنى–مثنى في المرآة و مكونة محلولين راسميين غير فعالة.

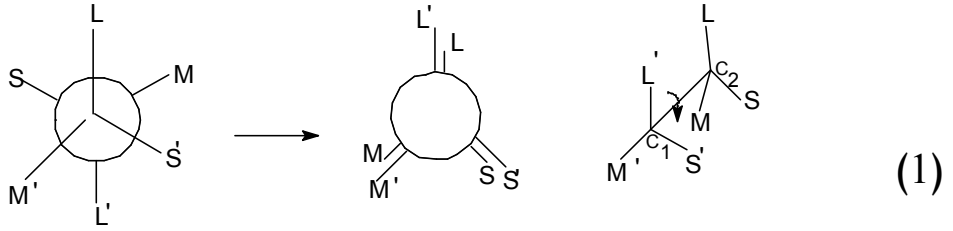
تعريف التماكب ايريترو– تريو.

لنسمي المتبادلات بكربونين اللاتناضريين بـ: L ،M، S و L’ ،M’ ،S’ حيث :
L و L’ : المتبادلان الأكبر حجما (L من الإنجليزية " Large : " كبير).
S و S’ : المتبادلان الأصغر (S من الإنجليزية "small " صغير).

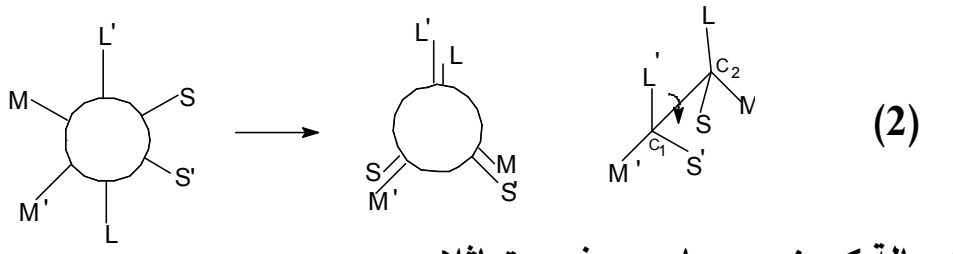
M و M' : المتبادلان متوسطة الحجم (M من الإنجليزية "médium متوسط).

1- إن المتماكبين ايريترو هما اللذان يكون فيهما متبادلان متطابقان على الأقل يكسفان بعضهما البعض بدوران معين على الأقل.

2- أما المتماكبان تريو فهي التي لا يتحقق فيها الشرط أي أن توزيع المتبادلات يكون معكوسا من كربون لآخر.كما هو مبينا في (1) و (2).



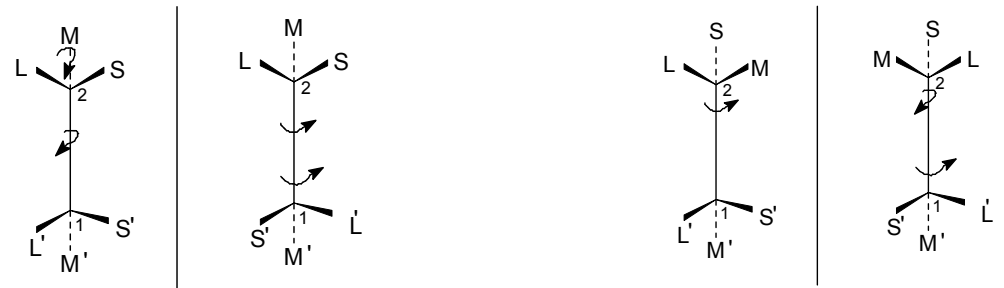
(1)



(2)

A / حالة كربونين ميجاورين غير متماثلان:

أي أن كل كربون *C من الكربونين يحمل ثلاث متبادلات مختلفة.إن المركبات (1) و (2) و (3) تدخل في هذه الزمرة بالرغم من أن في حالة (1) و (3) ذرتي الكربون تحمل متبادل أو متبادلين متطابقين (a) في (3) و (ab) في (1) فمن أجل انواع المركبات الثلاثة ينتج أربع متماكبات ضوئية :



(−) ايريترو (+)ايريترو (+) تريو (−) تريو

يكون لدينا زوجين من المتخايلات :
(+) ايريترو و (−) ايريترو.
(+) تريو و (−) تريو.

في داخل كل زوج يمثل الجزيئات صورا لبعضها البعض في المرآة. لكن عند الانتقال من (+) ايريترو إلى (+) تريو مثلا ، فإننا نلاحظ أن الكربون C_1 يحافظ على تشكيله بينما ذرات C_2 هي صور لبعضها البعض.

هذه الملاحظات تتكرر مع الأزواج الخرى:
(+) ايريترو و (−) تريو.
(−) ايريترو و (+) تريو.
(−) ايريترو و (−) تريو.
إن الأزواج المحتوية على مماكب ايريترو (+) أو (−) و مماكب تريو (+) أو (−) يطلق عليها اسم **دياستيريوايزوميرات.**
فبينما
- تمتلك المتخيلات خصائص فيزيائية ذاتية متطابقة (ما عد القدرة الدورانية طبقا).
- الدياستيريوايزوميرات يمكن أن تكون لها خصائص مختلفة واضحة. و يمكن تلخيص العلاقات التي تربط بين مختلف المتماكبات كالتالي :

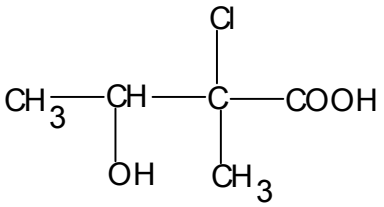
أنواع أخرى من المتماثلات.

إذا ما تفحصنا الجزيئات المدروسة آنفا و التي استعملنا فيها إسقاط فيشر ، فسنجد أنها رسمت تحت حالتها المكسوفة ، حيث صعوبة بناء مثل هذا التشكيل لقلة ثباتها نضرا لقوى التناضر الكبيرة العائدة للإعاقة الفراغية. لذلك يجب أن نرسم في تشكيل مائل (أي إدارة أحد *C بـ 180°).

السؤال:

حقق بواسطة النماذج الجزيئية الجزيء التالي ثم مثل بإسقاط كرام و نيومان الربع متماكبات ايريترو–تريو لجزيء:

حمض 2–كلورو 2– مثيل 3– هيدروكسي البوتانويك.

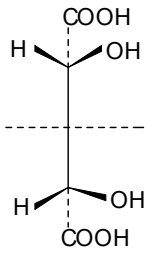


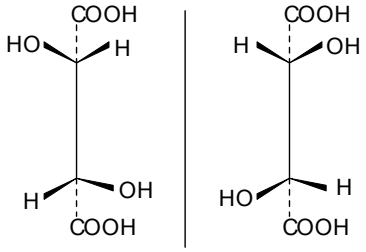
وضح التشكيل أو التشكيلات الأكثر ثباتا.

B / حالة ذرتي كربون متكافئة (متماثلة).

في هذه الحالة ذرتي الكربون اللاتناضريتين (*C 2) المتجاورتين تحمل مجموعتين من المتبادلات المتطابقة كما في حالة المركب (4). ينتج عن عناصر التناضر الموجودة أربع متماكبات فعالة على الأقل.

مثال : حمض الترتريك





حمض ميزو ترتريك غير فعال

حمض (+) ترتريك حمض (–) ترتريك
حمض بارا ترتريك تريو فعال.

نلاحظ أن حمض الميزوترتريك و صورته في مرآة مستوية هي متكافئة (متطابقة) فضلا عن أن الجزيء يظهر عناصر تناضر. حمض الميزوترتريك هو إذا غير فعال بنيويا.

السؤال :

- حقق بواسطة النماذج الجزيئية مختلف أحماض الترتريك ثم مثلهم باسقاط المنضوري و بيومان.
- و ضح العنصر أو عناصر التناضر لحمض ميزوترتريك.

ملاحظة : إذا احتوى جزيء على n كربون لا تناضري فانه يعطي في الحالة القصوى 2^n ممكبا ضوئيا فعالا، موزعا على 2^{n-1} زوج من المتخايلات أو المحاليل الراسمية. إلا أن هذا الرقم يكون في غالب الأحيان أضعف إذا اتصلت بعض ذرات C* متبادلات متطابقة (كما في حالة حمض الترتريك).