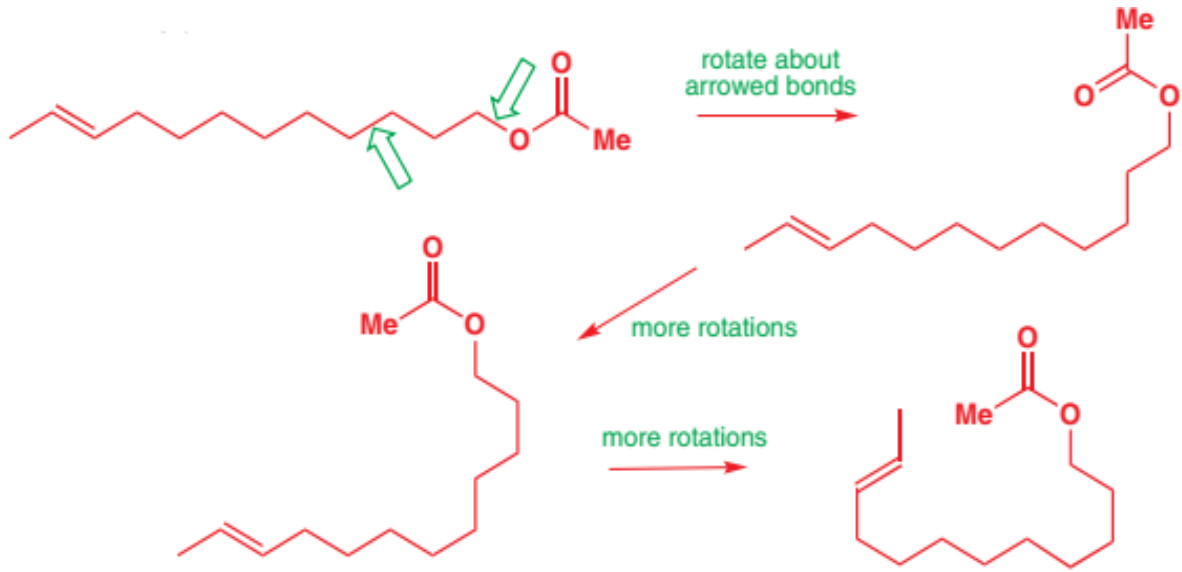


## تحليل الترتيب Conformational Analysis

الدوران حول الاصرة يسمح للذرات ضمن السلسلة ان تتبنى عدد من الترتيب

Bond rotation allows chains of atoms to adopt a number of conformations

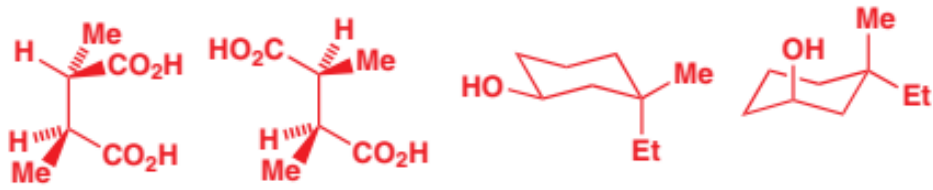
لقد مره علينا مسبقا وفي دراستنا للكيمياء خلال المراحل والفصول السابقة بعض المعلومات عن الاواصر الجزيئية وتحديد ارتباط الذرات مع بعضها البعض. على سبيل المثال، تحتوي مجموعة المثيل على ثلاث ذرات هيدروجين مرتبطة بذرة كربون واحدة وتقع الذرات حول هذا الكربون في زوايا رباعي الوجوه tetrahedron. يتكون الكيتون من ذرة كربون مرتبطة بذرتين كربونيتين أخريين وترتبط بوضعية مضاعف بذرة أكسجين، مع كل هذه الذرات في نفس المستوي. ولكن، على نطاق أكبر قليلاً، لا يكون الوضعية محددًا بوضعية جيد. حيث ان الدوران rotation ممكن حول الاواصر المفردة وهذا الدوران يعني أنه بينما يبقى الترتيب الموضعي للذرات نفسه (كل ذرة كربون مشبعة لا تزال رباعي السطوح)، الجزيئة ككل يمكن ان تتخذ عدد من الوضعية المختلفة. يظهر في ادناه عدة من الوضعية لنفس الجزيئة. على الرغم من أن التراكيب structures تبدو مختلفة، الا انها تختلف عن بعضها البعض فقط عن طريق الدوران حول واحد أو أكثر من الاواصر الفردية. في حين أن الوضعية الشاملة تختلف، فإن التركيب لا تزال نفسه: ذرات الكربون  $sp^3$  رباعي السطوح tetrahedral و  $sp^2$  مستوى مثلث القاعدة trigonal planar، كما يمكن ملاحظة شيء اخر مهم هو انه الترتيب حول الاصرة المزدوجة يبقى نفسه وذلك لصعوبة الدوران حول الاصرة المزدوجة.



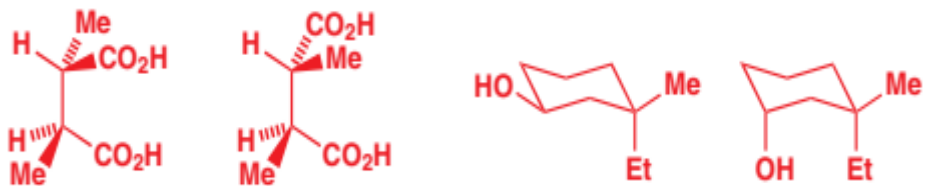
عند درجة حرارة الغرفة في المحلول، كل الاواصر الفردية في الجزيء تكون بحالة دوران مستمرة لذلك فاحتمال أن يكون للجزيئين نفس الوضعية عند وقت صغيرة جدا ومع ذلك، على الرغم من عدم وجود جزيئين لهما نفس الوضعية في نفس الوقت، إلا أنهما لا يزالان نفس المركب الكيميائي حيث لديهم جميع الذرات نفسها المرتبطة بنفس الطريقة. هنا تدعى الوضعية المختلفة من الجزيئات لنفس المركب مختلفة الوضعية بـ **conformations**.

### الوضعية والترتيب Conformation and Configuration

للحصول على وضعية من وضعية آخر، يمكننا أن ندور حول العديد من الاواصر الفردية كما نريد. الشيء الوحيد الذي لا يمكننا فعله هو كسر أي اصرة. هذا هو السبب في أننا لا يمكن أن ندور حول الاواصر المزدوجة، حيث للقيام بذلك نحتاج إلى كسر الاصرة. فيما يلي بعض أزواج التراكيب التي يمكن تحويلها عن طريق الدوران حول الاواصر المفردة: فهي جميعًا مختلفة الترتيب **different conformations** للجزيئة نفسها.

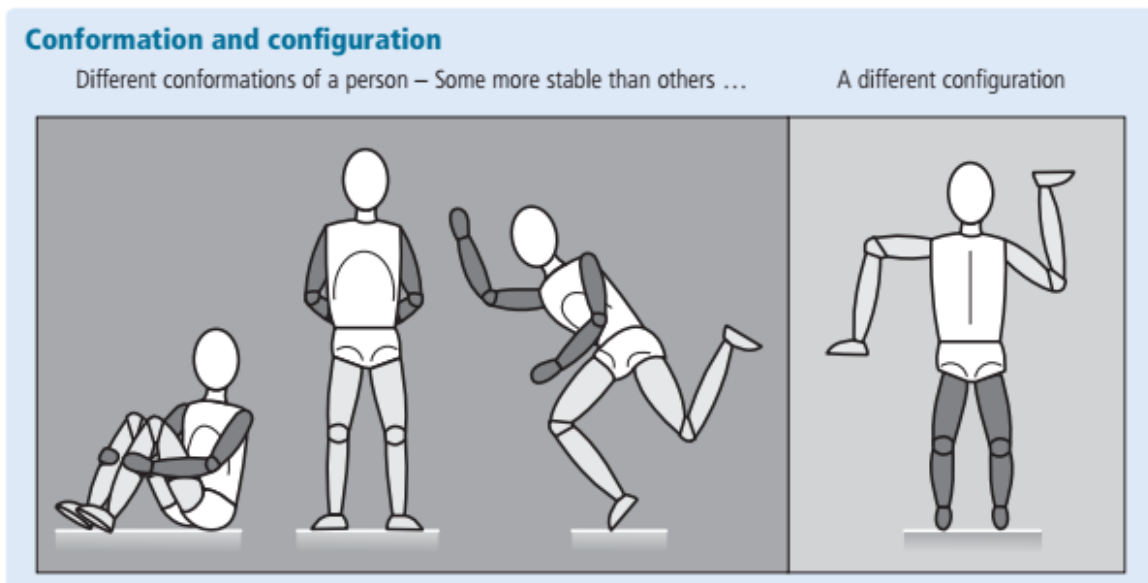


اما في الجزيئات ادناه فهي شيء مختلف تمامًا: حيث ان هذه الأزواج يمكن أن تتحول interconverted فقط عن طريق كسر الاواصر. هذا يعني أن لديهم ترتيب مختلف different configurations و يمكن ان تتحول interconverted فقط عن طريق كسر الاواصر. هذه المركبات المختلفة الترتيب configurations تسمى stereoisomers.



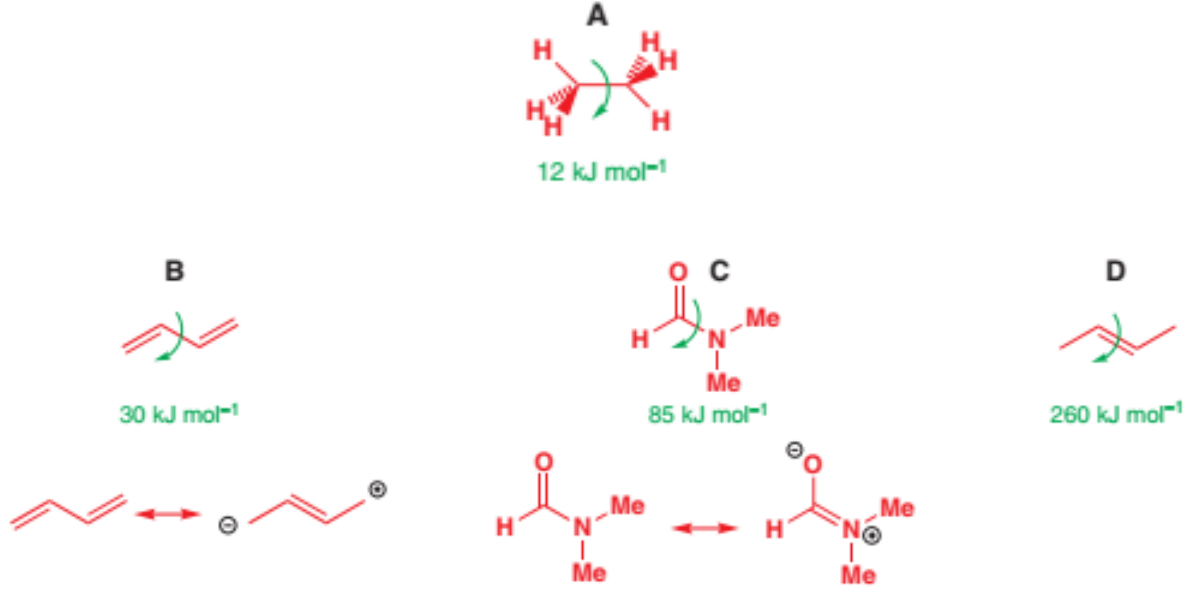
Rotation or bond breaking?

- Structures that can be interconverted simply by rotation about single bonds are conformations of the same molecule.
- Structures that can be interconverted only by breaking one or more bonds have different configurations, and are stereoisomers.



## حواجز الدوران Barriers to rotation

ادناه بعض الامثلة لدوران الاواصر مع الطاقات التي تحتاجها حيث يكون لكل اصرة حدود او حواجز barriers يجب ان تصلها لكي يحدث الدوران rotation.

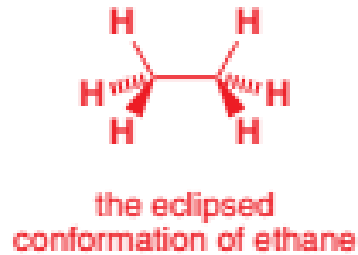
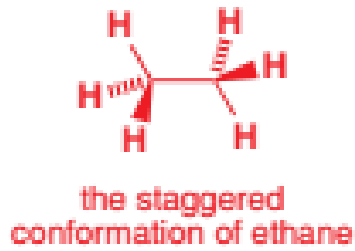
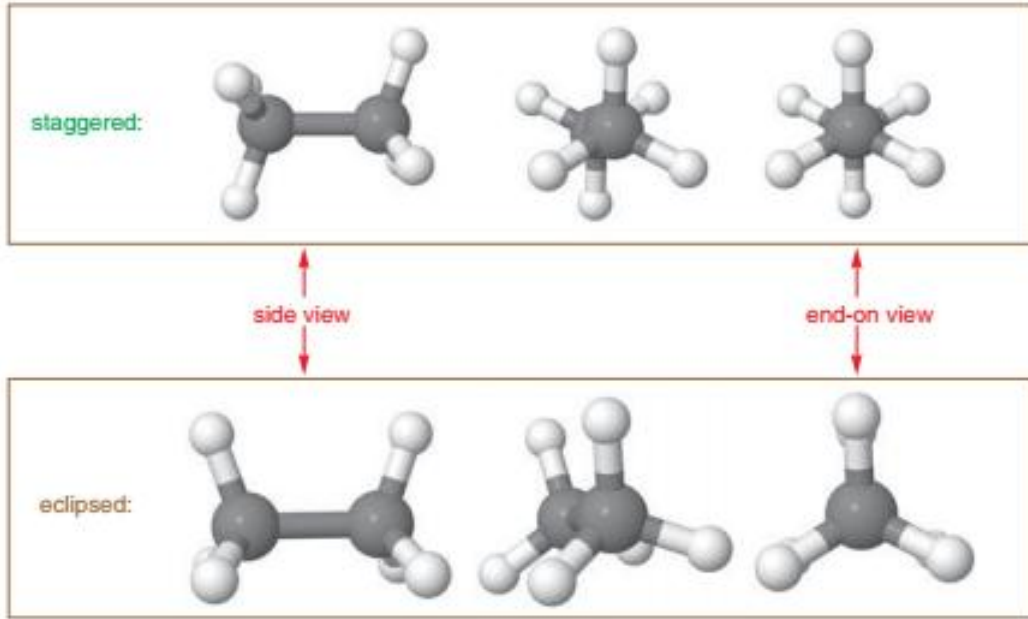


حاجز الطاقة للدوران حول الاصرة الواحدة في (B) butadiene أكبر قليلاً بسبب الاقتران الضعيف بين الاواصر المزدوجة، لكن الحاجز نحو الدوران حول الاصرة المزدوجة الحقيقية في (D) but-2-ene هائلة ولا يرى أي دوران. الطاقة اللازمة للدوران حول اصرة C – N في amide مثل DMF (C) تكون  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  ، تترجم إلى معدل حوالي  $0.1 \text{ s}^{-1}$  عند 20 درجة مئوية. التعاقب في الأميدات جيد، والاصرة C - N لديها سمة الاصرة المزدوجة.

## وضعية الايثان Conformations of ethane

الدوران الاصرة C–C في ethane يعطي conformations اثنان وهما الخسوف eclipsed و الانفراج staggered.

the two extreme conformations of ethane, staggered and eclipsed, each shown from three different viewpoints

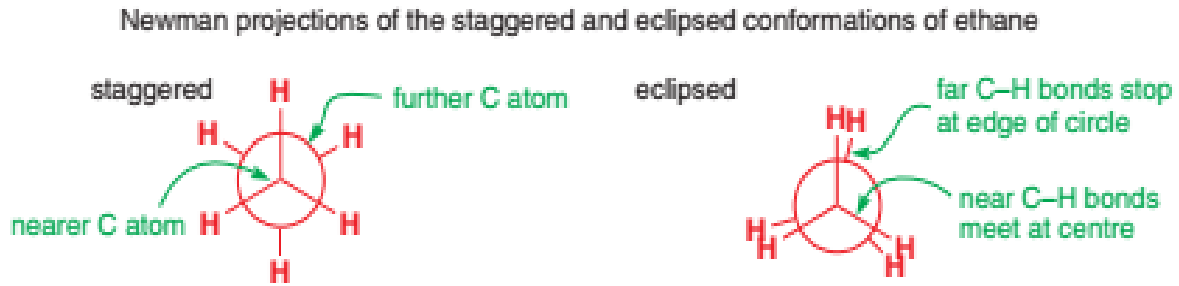


يمكنك معرفة سبب مطابقة هذه الأسماء عن طريق النظر إلى الوضعية. في حالة الكسوف eclipsed، تقفل الاواصر C-H القريبة تمامًا رؤية الاواصر البعيدة، كما هو الحال في كسوف الشمس، يحجب القمر الشمس كما تُرى من الأرض. في وضعية الانفراج staggered، تظهر اواصر C-H البعيدة في الفجوات بين اواصر C-H القريبة - الاواصر متداخلة.

يرغب الكيميائيون في كثير من الأحيان في رسم هذين النوعين من التوافق بسرعة وطريقتين مختلفتين حيث تستخدم عادة، ولكل منها مزاياها الخاصة. في الطريقة الأولى نرسم وجهة النظر الجانبية للجزيئة واستخدام الخطوط المقطوعة والمقطورة لإظهار الاواصر في مستوي الورقة. يجب إيلاء اهتمام خاص

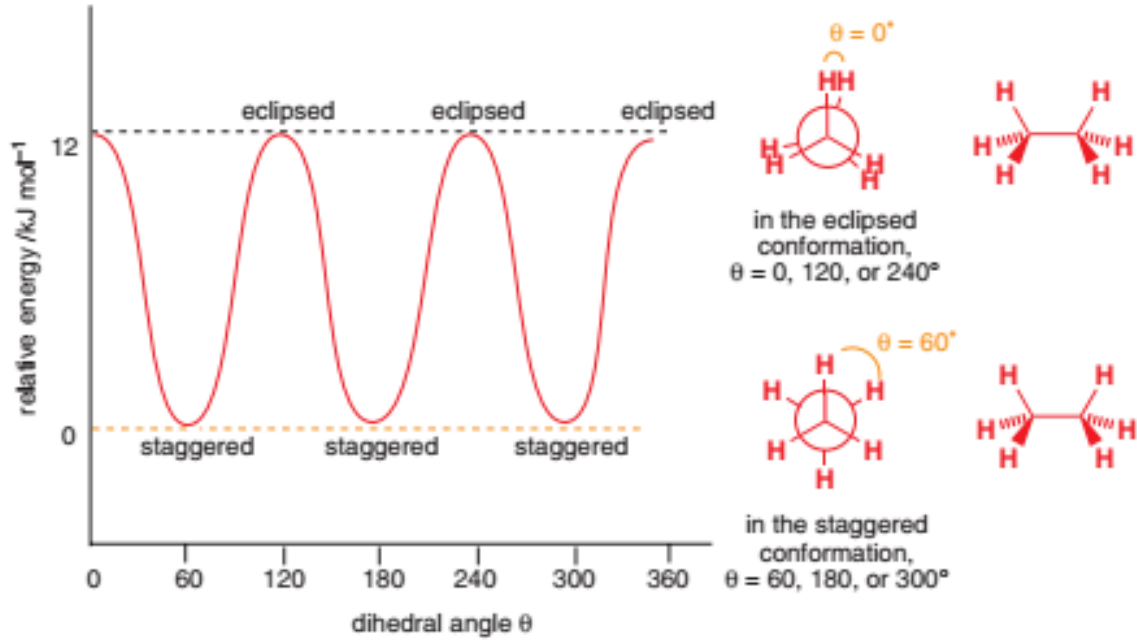
لأي من اواصر موجودة في المستوى والتي تدخل وتخرج من المستوى. في الطريقة الثانية، نرسم وجهة النظر النهائية، وننظر على طول C-C bond. و يعرف باسم إسقاط نيومان Newman projection، وتخضع توقعات نيومان لعدد قليل من الاتفاقيات:

- ذرة الكربون أقرب إلى المشاهد عند تقاطع الاواصر الثلاثة الأمامية.
- الكربون بعيدا (والتي لا يمكن رؤيتها في الواقع في نهاية عرض) ممثلة من خلال دائرة كبيرة.
- الاواصر المرتبطة بهذا الكربون الإضافي تنضم إلى حافة الدائرة ولا تتلاقى في المركز.
- يتم رسم الاواصر الكسوف بوضعية طفيفة من أجل الوضوح - كما لو كانت الاصرة تدور بواسطة جزء صغير.



ان وضعية الكسوف و الانفراج في ethane لا تتطابق في الطاقة: فوضعية الانفراج يكون أقل في الطاقة مما هو في الكسوف بمقدار  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، قيمة الحاجز الدوراني. وبالطبع، هناك بعض التوافقات المحتملة أيضاً مع الطاقات في ما بينها هذه الحدود القصوى، ويمكننا رسم رسم بياني لإظهار التغيير في طاقة النظام مثل دوران اصرة C-C. نحدد زاوية ثنائي السطح dihedral angle،  $\theta$  (تسمى أحياناً زاوية الالتواء)، لتكون الزاوية بين اصرة C-H عند الكربون الأقرب واصرة C-H في الكربون البعيدة. في الوضعية الانفراج  $\theta = 60^\circ$  staggered conformation، بينما في وضعية الكسوف  $\theta = 0^\circ$  eclipsed conformation. يوضح الرسم البياني لمستوى الطاقة التشابه الانفراج كحد أدنى للطاقة المحتملة، في حين يمثل وضعية الكسوف الطاقة القصوى. هذا يعني أن لا يوضعية وضعية المطابق وضعيةً مستقرًا لأن أي تناوب طفيف سيؤدي إلى وضعية أقل في الطاقة. سينفق الجزيء الغالبية العظمى من وقته في وضعية الانفراج staggered conformation أو منفرج تقريباً nearly

staggered conformation، وتمر فقط عبر وضعية الكسوف eclipsed conformation في الطريق لوضعية انفراج أخرى

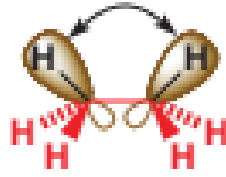


ولكن لماذا تكون وضعية الكسوف أعلى في الطاقة من وضعية الانفراج؟

بالحقيقة هناك سببان. الأول هو أن الإلكترونات في الاواصر تتنافر مع بعضها البعض ويكون التنافر عند الحد الأقصى عندما تتم محاذاة الاواصر في وضعية الكسوف eclipsed conformation. والثاني هو أنه قد يكون هناك بعض التنافر المستقر بين اوربيتال C-H  $\sigma$  bonding لكاربون واحد و C-H  $\sigma^*$  للاوربيتال المضاد antibonding orbital على الكاربون الآخر، والذي هو أعظم عندما الاوربيتالان متوازيان تمامًا: يحدث هذا فقط في وضعية الانفراج staggered conformation. نفس تأثيرات التنافر بين الاوربيتالات المملوءة (وضعية من وضعية التأثير الفراغي) والاستقرار عن طريق منح الى المدارات المضادة للحث.

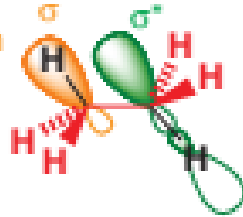
eclipsed:

filled orbitals repel



staggered:

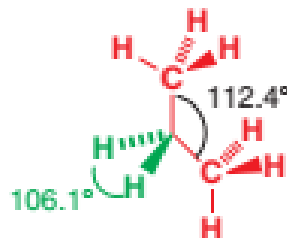
stabilizing interaction between filled C-H  $\sigma$  bond...



and empty C-H  $\sigma^*$  antibonding orbital

### وضعية البروبان Conformations of propane

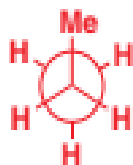
البروبان هو ثاني أبسط هيدروكربون. قبل أن نفكر في مواصفات الوضعية conformations الممكنة للبروبان ، يجب أن ننظر أولاً إلى هندسته. زاوية اصرة C – C – C ليست  $109.5^\circ$  (tetrahedral angle) كما قد نتوقع ، ولكن  $112.4^\circ$  درجة. وبالتالي ، فإن تكون زاوية اصرة H – C – H على الكربون المركزي أصغر من الزاوية المثالية لـ  $109.5^\circ$  ، حيث تكون  $106.1^\circ$  فقط. هذا لا يعني بالضرورة أن مجموعتي المثل على الكربوني المركزي تصطدم بطريقة ما ، لكن بدلاً من ذلك ، تتنافر اواصر C–C مع بعضها البعض أكثر من اواصر C–H.



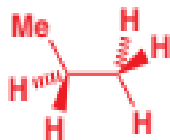
there is greater repulsion between two C–C bonds than between two C–H bonds



كما هو الحال في حالة ethane، هناك وضعيتين متطابقتين من propane حيث ممكن في واحد تكون الاواصر C-H و C-C منفرجة، وفي الآخر تكون كسوف (محبوبة).



the staggered conformation of propane

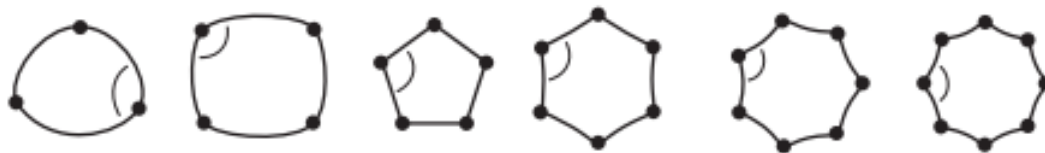


the eclipsed conformation of propane

هنا يكون حاجز الدوران أعلى قليلاً من ethane:  $14 \text{ kJ mol}^{-1}$  مقارنة بـ  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . هذا يعكس مرة أخرى مقدار التنافر الكبير للإلكترونات في الاواصر في وضعية الكسوف بدلا من أي تداخلات فراغية. الرسم البياني لطاقة دوران الاصرة في propane سيكون تماماً كما هو الحال بالنسبة لـ ethane ما عدا أن الحاجز الآن هو  $14 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### الشد في الحلقة Ring strain

نلاحظ انه يتم رسم الحلقات كما لو كانت مستوية planar، على الرغم من أن هذا ليس هو الحال في الواقع. في هذا القسم سوف نتعلم كيفية رسم الحلقات بوضعية أكثر دقة وفهم خصائص الوضعية المختلفة saturated different conformations المعتمدة. إذا افترضنا أنه في الحلقات الكربونية المشبعة saturated carbocyclic rings تماماً، فإن ذرات الكربون ذات تهجين  $sp^3$ ، إذن زاوية كل اصرة ستكون بوضعية مثالي 109.5 درجة. ومع ذلك، في حلقة المستوية، فإن ذرات الكربون ليس لديها حرية اختيار زواياها: الزاوية الداخلية تعتمد فقط على عدد الذرات في الحلقة. إذا كانت هذه الزاوية تختلف عن 109.5 درجة، فسيكون هناك نوع من الإجهاد strain في الجزيئة. هذا هو أفضل رؤية في الصورة أدناه، حيث يتم اجبار الذرات لتكون مستوية. وكلما كانت الجزيئات أكثر توترًا، كلما ازداد انحناء الاواصر. في جزيء خالٍ من الشد، والواصر تكون مستقيمة على التوالي.



All internal angles 109.5°

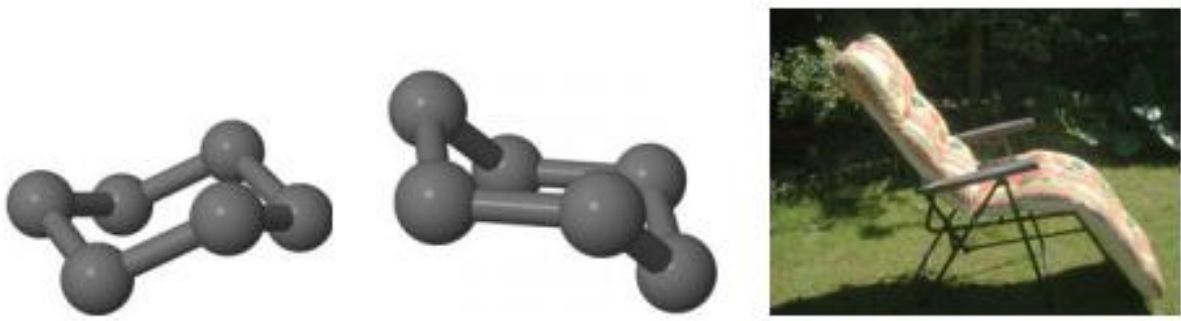
لاحظ كيف ان الاواصر في الحلقة الأصغر تُنحني للخارج، بينما في الحلقات الكبيرة فأن الاواصر تنحني الى الداخل. يعطي الجدول قيمًا للزوايا الداخلية لمضلعات مستوية منتظمة ودلالة على سلسلة ذرة الكربون بسبب انحراف هذه الزاوية عن زاوية tetrahedral مثالية من 109.5 درجة.

Number of atoms in ring	Internal angle in planar ring	109.5°— internal angle <sup>a</sup>
3	60°	49.5°
4	90°	19.5°
5	108°	1.5°
6	120°	-10.5°
7	128.5°	-19°
8	135°	-25.5°

<sup>a</sup> A measure of strain per carbon atom.

## الحلقة السداسية (cyclohexane) Six-membered rings

إذا كنت ستتنضم ست ذرات كربون رباعي السطوح معا، فربما تجد أنك ستحصل على وضعية كما في ادناه.



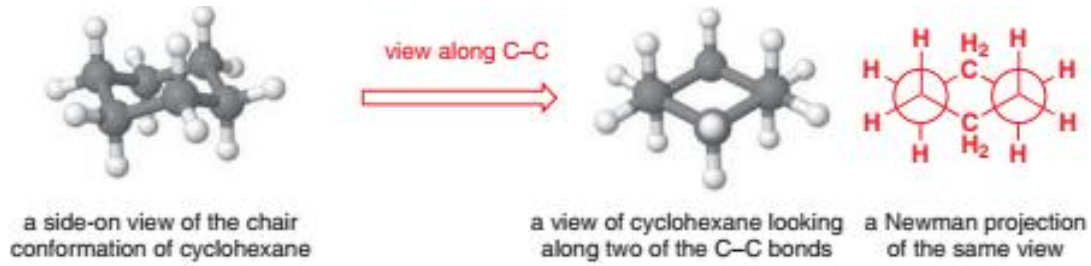
جميع ذرات الكربون ليست بالتأكد في نفس المستوى، وليس هناك أي شد لأن جميع زوايا الاصرة هي 109.5 درجة. إذا اردت ان تسحق الوضعية على سطح الطاولة، مجبرا الذرات إلى تكون في نفس المستوى، فأنها سوف تنطلق مرة أخرى إلى هذا الوضعية بمجرد تركك لها. إذا كنت ترى النموذج من جانب واحد (الصورة الثانية أعلاه) ستلاحظ أن أربع ذرات كاربونية تكمن في نفسه المستوي، مع الخامس فوق المستوي والسادسة تحتها (على الرغم من أنه من المهم أن ندرك أن كل الستة متطابقة). ويمكنك التحقق من ذلك عن طريق تدوير النموذج. الاسم المبتكر لهذا الوضعية هو وضعية الكرسي chair conformation مستمد من منظر الكرسي اعلاه .

هناك وضعية آخر من cyclohexane قد تكون هيئته تشبه القارب و يبدو كما في :

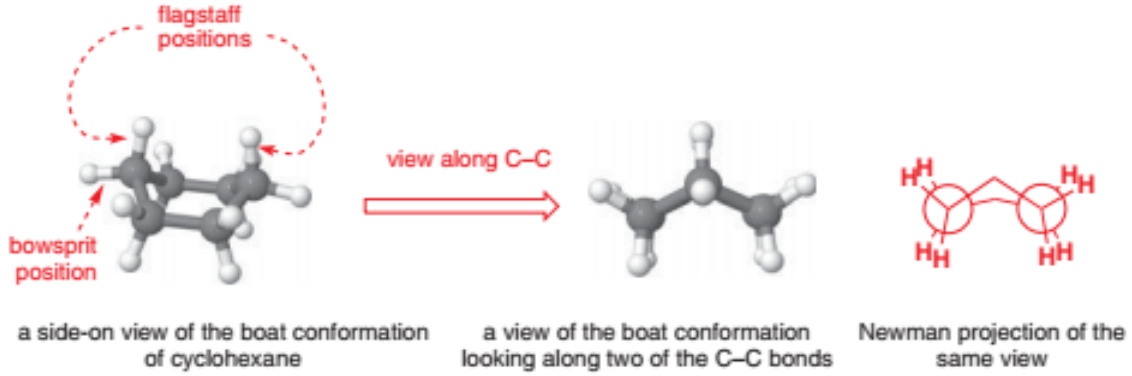


يُعرف هذا وضعية بتكوين القارب boat conformation. في هذا وضعية لا يزال هناك أربعة ذرات الكربون في مستوى واحد، ولكن الاثنى الآخرين كلاهما فوق هذا المستوى. الآن ليست جميع ذرات الكربون متماثلة - فالأربعة في المستوى تختلف عن تلك المذكورة أعلاه. ومع ذلك، فهو ليس مستقرا ثابتا cyclohexane، على الرغم من عدم وجود شد زاوية الاواصر (جميع الزوايا هي 109.5 درجة). ان درجة حرارة الاحتراق لمركب cyclohexane تبين أن نظام حلقي خالٍ من الشد strain-free. وهذا يعني أنه ليس هناك أي شد زاوية no angle strain، و ليس هناك أيضا أي شد stain من تداخلات الكسوف eclipsed interactions.

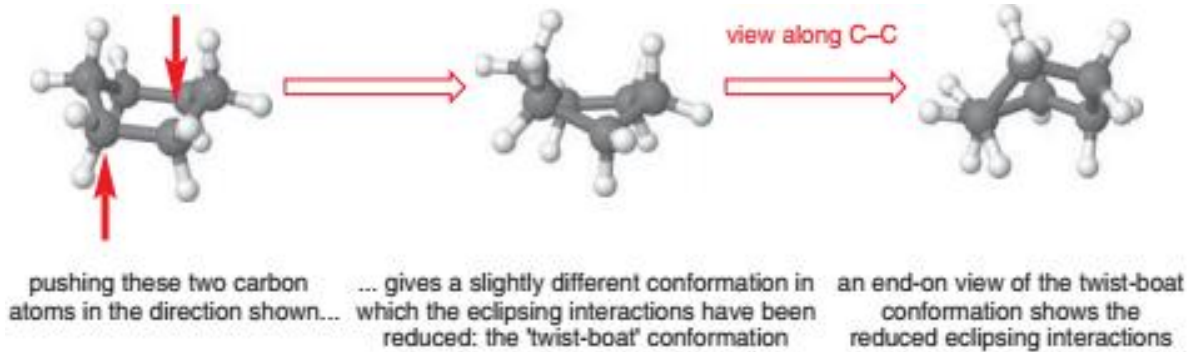
نموذج وضعية الكرسي chair conformation لل cyclohexane تكون فيه جميع ذرات الهيدروجين تبدو كما في



يظهر المشاهد على طول ذرتي C-C ويوضح أنه لا توجد اواصر C-H في حالة كسوف في تركيبه الكرسي chair conformation of cyclohexane. في الحقيقة فإن جميع الاواصر في حالة انفراج بالكامل fully staggered مما يعطيها أقل طاقة ممكنة. هذا هو السبب في أن cyclohexane خالي من الشد، على عكس من وضعية القارب boat conformation. هنا مع أربعة أزواج من اواصر C-H، حيث هناك تداخل سيئ بوضعية خاص بين الاواصر C-H "flagstaff". الوضعية ادناه:



هذا ما يفسر السبب في أن وضعية القارب أقل أهمية بكثير من وضعية الكرسي. على الرغم من أن كليهما خاليان من إجهاد الزوايا، فإن تداخلات الكسوف eclipsing interactions في تركيب القارب تجعله أعلى بمقدار 25 كيلوجولاً من الطاقة مقارنةً بوضعية الكرسي. يمثل وضعية القارب boat conformation طاقة قصوى في cyclohexane، في حين أن وضعية الكرسي هو الحد الأدنى للطاقة. يمكن تخفيف تداخلات الكسوف eclipsing interactions قليلاً إذا كانت الاصرتان C-C "الجانبية" الالتواء twist مع بعضهما البعض.

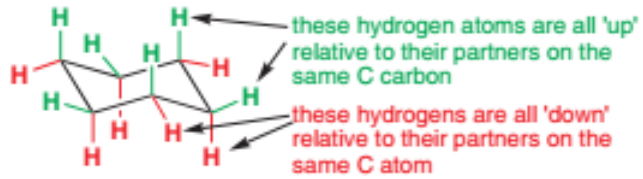
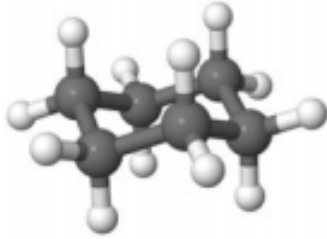


يؤدي هذا الالتواء twist إلى وضعية مختلف قليلاً من cyclohexane يُسمى التشابه ذو الوضعية المائل يؤدي هذا الالتواء twist إلى وضعية مختلف قليلاً من cyclohexane يُسمى التشابه ذو الوضعية المائل twist boat conformation، والذي على الرغم من أنه ليس منخفضاً في الطاقة كما هو وضعية الكرسي، حيث يكون أقل في الطاقة بمقدار (4 kJ mol<sup>-1</sup>) من وضعية القارب وهو الحد الأدنى للطاقة. يحتوي Cyclohexane على وضعيتين ثابتتين two stable conformers، هما الكرسي والقارب

الملتوي. وضعية الكرسي هو ما يقرب من  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$  اقل في الطاقة أقل من في وضعية twist-boat.

## Axial and equatorial

لنلقي نظرة أخرى على وضعية كرسي. حيث جميع ذرات الكربون الست متطابقة، لكن هناك نوعان من البروتونات - نوع واحد يلتصق عمودياً إلى الأعلى أو إلى الأسفل وتسمى ذرات الهيدروجين المحورية **axial** النوع الآخر يلتصق جانبياً ويدعى ذرات الهيدروجين الاستوائية **equatorial**. عندما تذهب حول الحلقة، لاحظ أن كل مجموعة من مجموعات  $\text{CH}_2$  تحتوي على هيدروجين واحد متجه إلى الأعلى واخر متجه إلى الأسفل. ومع ذلك، تتناوب جميع الأجزاء إلى الأعلى بين المحوري **axial** والاستوائي **equatorial**، كما هو الحال تماماً للأجزاء التي إلى الأسفل.



قبل الذهاب إلى أبعد من ذلك، من المهم أن تتعلم كيفية رسم cyclohexane بوضعية صحيح. بدون تشوش التركيب مع الكربون Cs و الهيدروجين Hs، فإن الكيميائي يرسم cyclohexane كواحد من هذه التراكيب الثلاثة:



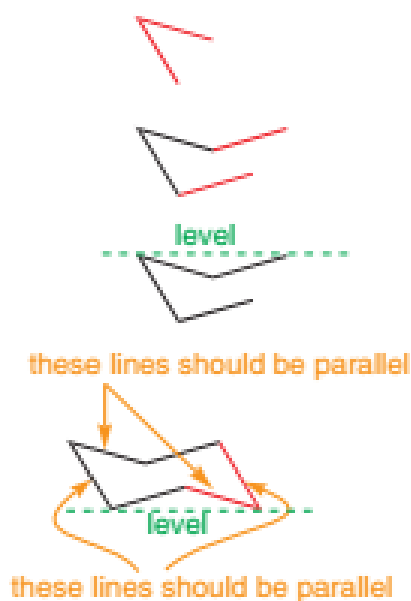
حتى الآن، ومن خلال دراستك في المراحل السابقة استخدمنا ببساطة السداسي A لتمثيل cyclohexane. في حين أن هذا يوفر أقل معلومات عن الوضعية الفراغي من الثلاثة، ومع ذلك لا تزال مفيدة. إن التراكيب الأكثر إفادة هي B و C (التي هي في الواقع وجهات نظر مختلفة فقط لنفس الجزيئة)

### خطوات رسم السايكلوهكسان Guidelines for drawing cyclohexane

محاولة رسم تركيبة الكرسي للهكسان الحلقي في خط واحد مستمر يمكن أن يؤدي إلى بعض الأخطاء أو الوضعية الغير صحيحة. أسهل طريقة لرسم وضعية الكرسي هي البدء من جانب واحد.

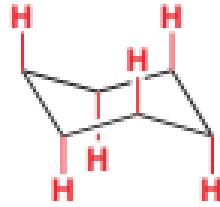
رسم اثنين من خطوط متوازية ذو طول متساو. في هذه المرحلة، يجب أن يكون الجزء العلوي من الخط الجديد على مستوى الخط الاعلى الأصلي.

وأخيرًا، يجب إضافة سطرين آخرين. يجب أن تكون هذه الخطوط موازية للزوج الأول من الخطوط كما هو موضح و أدنى نقطة يجب أن تكون كذلك أيضًا. انظر ادناه

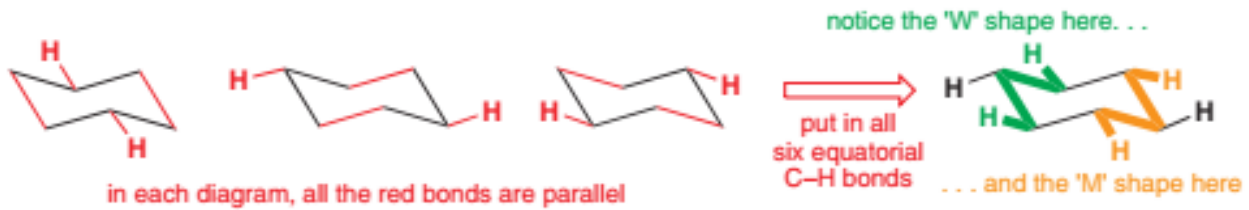


## توزيع ذرات الهيدروجين Adding the hydrogen atoms

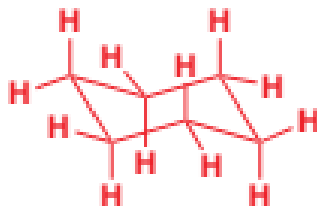
هذا هو في الغالب الجزء الأصعب. فقط تذكر أنك تحاول جعل كل من ذرات الكربون تبدو tetrahedral. (لاحظ أننا لا نستخدم عادةً اواصر البارزة wedged أو المنقطة hashed في هذه الرسوم التي على وضعية كرسي؛ كونها تجعل الأمور فوضوية). الاواصر المحورية axial bonds تكون سهلة الاستخدام نسبيًا. يجب أن تكون جميعًا مصطفة عموديًا وبالتناوب صعودًا وهبوطًا حول كل الحلقة.



تتطلب الاواصر الإستوائية equatorial bonds المزيد من العناية للرسم. الشيء الذي يجب تذكره هو أن كل اصرة استوائية يجب ان تكون موازية لاصرتين C-C.



يجب أن يظهر المخطط الكامل مع جميع ذرات الهيدروجين كما في ادناه. عند رسم وضعية الكرسي ليس بالضرورة رسم كل اواصر Hs ولكنك بحاجة إلى معرفة كيفية توجيهها في حال طلب منك ذلك.



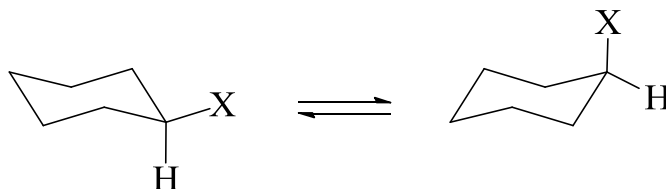


## انقلاب حلقة السايكلوهكسان The ring inversion (flipping) of cyclohexane

بالنظر إلى أن وضعية الكرسي هو الوضعية المفضل للسيكلوهكسان cyclohexane، نتوقع ان يكون

الطيف  $^{13}\text{C}$  NMR لجميع ذرات الكربون الست هي نفسها. ولكن ماذا عن طيف  $^1\text{H}$  NMR ؟

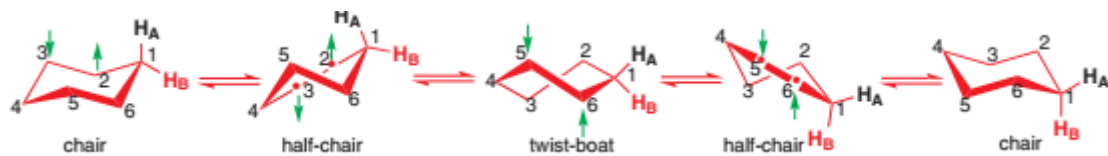
يجب أن يكون النوعان المختلفان من البروتونات (المحوري axial والاستوائي equatorial) قمتين تظهر عند ترددات مختلفة، لذلك ينبغي النظر إلى اثنين من القمم (تداخل كل واحد مع البروتونات المجاورة). في الواقع، لا يوجد سوى ازاحة واحد في طيف البروتون، عند 1.40 ppm وذلك عند درجة حرارة الغرفة. في الهكسان الحلقي احادي التعويض monosubstituted cyclohexane يجب أن يكون هناك ايزومرين يمكن اكتشافهما - واحد مع التعويض المحوري substituent axial، والآخر مع التعويض الاستوائي substituent equatorial. ولكن عند درجة حرارة الغرفة، يتم رؤية قمة واحدة فقط.



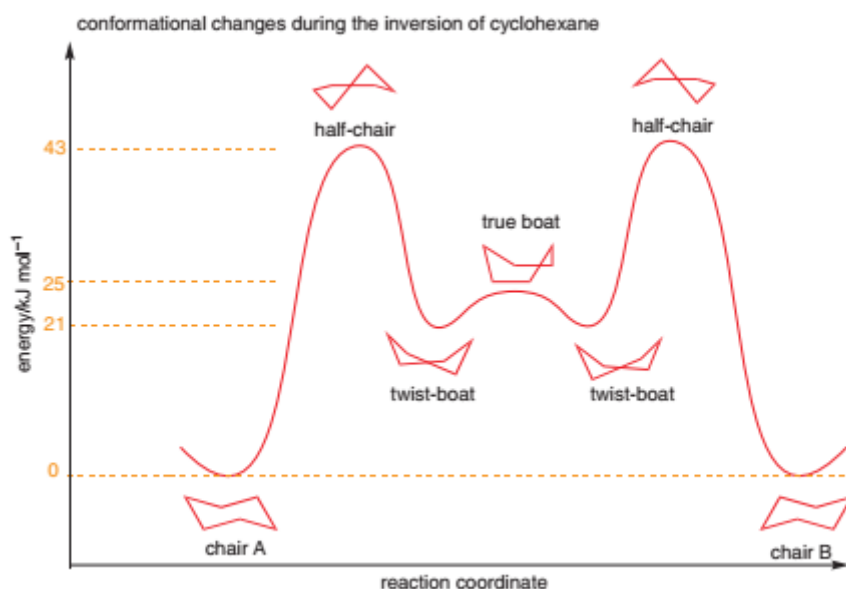
ring inversion of a monosubstituted cyclohexane  
notice that the hydrogen atom shown change from axial to equatorial

لكن هذا يتغير عندما يتم تشغيل طيف الرنين المغناطيسي  $^1\text{H}$  NMR في درجة حرارة منخفضة. حيث يصبح هناك ايزوميران مرئيان، وهذا يعطينا فكرة عن ما يحدث: الايزومرات يتحولان interconverted بسرعة عند درجة حرارة الغرفة، ولكن بوضعية أبطأ عندما تنخفض درجة الحرارة. يفسر هذا طريق تدوير الاصرة في cyclohexane (بدون كسر اي من الاواصر) فقط حيث يمكن للحلقة ان تنقلب 'invert or flip'. بعد انقلاب الحلقة، جميع الاواصر التي كانت محورية هي الآن

الاستوائية والعكس صحيح. يمكن تقسيم عملية الانقلاب بالكامل إلى المواصفات الموضحة أدناه. تظهر الأسهم بالاتجاه الذي ينبغي أن تتحرك فيه ذرات الكربون الفردية بالترتيب للوصول إلى التوافق التالي.



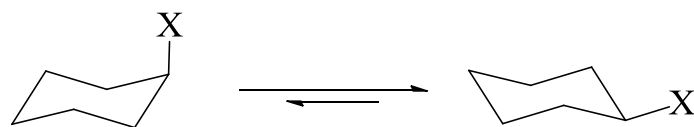
يوضح وضع الطاقة (أدناه) لهذا الانقلاب الدائري أن وضع نصف الكرسي half-chair conformation هو الطاقة القصوى للتحويل من الكرسي إلى القارب مائل twist-boat. الوضعية الحقيقي للقارب هو الطاقة التبادل القصوى بين الاثنين من صورة المرآة القارب مائل twist-boat، ويتم تحويل الثاني منها لوضعية كرسي آخر من خلال نصف كرسي آخر.



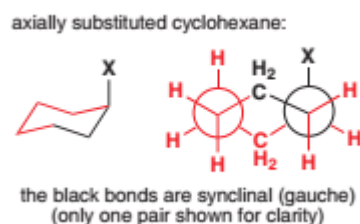
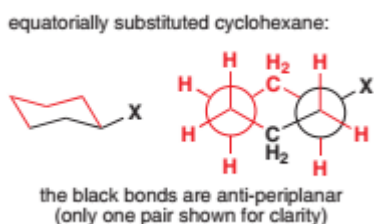
### السايكلوهكسان احادي التعويض Monosubstituted cyclohexanes

في السايكلوهكسان احادي التعويض cyclohexane monosubstituted، يمكن أن يوجد، في وضعيتان مختلف من وضعية الكرسي: واحد مع تعويض محوري، والآخر مع التعويض الاستوائي.

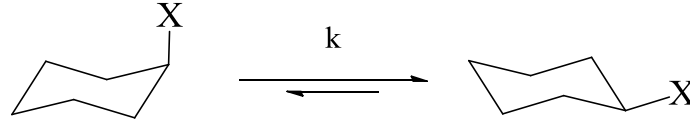
ولهما نفس سرعة التوازن (من خلال العملية التي وصفناها للتو) ولكنهما لا يمتلكان نفس الطاقة. تقريبا جميع الترتيب مع المحوري axial substituent أعلى في الطاقة، مما يعني انه سيتواجد بكمية أقل عند التوازن.



على سبيل المثال، في methylcyclohexane ( $X = \text{CH}_3$ )، تكون وضعية مجموعة methyl في المحوري axial أعلى في الطاقة من وضعية الاستوائية لمجموعة methyl. هذا فرق الطاقة يتطابق مع نسبة 1:20 من الاستواء:المحورية ratio of equatorial:axial عند 25 درجة مئوية. هناك سببان لماذا يكون الوضع المحوري أعلى في الطاقة من الوضع الاستوائي. الأول هو أن الوضع المحوري غير مستقر بسبب التنافر بين مجموعة X المحورية axial group X واثنين من ذرات الهيدروجين المحورية two axial hydrogen atoms على نفس الجانب من الحلقة. هذا التنافر يعرف باسم تداخل 1,3-diaxial interaction. عندما تصبح المجموعة X أكبر، يصبح هذا التنافر أكثر شدة وهناك نسبة أقل من وضعية مقارنه لوضعية المحوري. والسبب الثاني هو في الوضعية الاستوائية، فإن اصرة C-X هي في وضعية عمودية anti-periplanar إلى الاصرة C-C، في حين وضعية المحوري، فإن اصرة C-X هي synclinal (gauche) إلى اصرة C-C.



يوضح الجدول تفضيل عدد من cyclohexanes المعوض في وضعية الاستواء equatorial مقارنة بوضعية المحور axial عند 25 درجة مئوية.



$$K = \frac{\text{concentration of equatorial conformer}}{\text{concentration of axial conformer}}$$

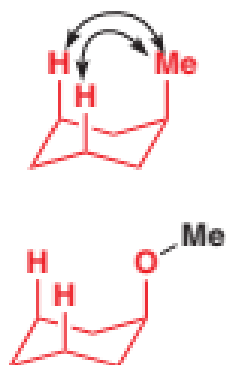
X	Equilibrium constant, K	Energy difference between axial and equatorial conformers, kJ mol <sup>-1</sup>	Percentage with substituent equatorial
H	1	0	50
OMe	2.7	2.5	73
Me	19	7.3	95
Et	20	7.5	95
<i>i</i> -Pr	42	9.3	98
<i>t</i> -Bu	>3000	>20	>99.9
Ph	110	11.7	99

لاحظ النقاط التالية

- الأعمدة الثلاثة في الجدول هي ثلاث طرق مختلفة للتعبير عن نفس المعلومات. ومع ذلك، مجرد النظر إلى عمود النسب المئوية، فإنه من الواضح أن نرى كم من الوضعية الاستوائية equatorial conformer هناك. و النسب المئوية للوضعية الاستوائية equatorial conformer لمجاميع methyl, ethyl, isopropyl, *t*-butyl, and phenylcyclohexanes كلها 95% أو أكثر. النظر إلى ثوابت التوازن يعطي صورة أكثر وضوحاً.

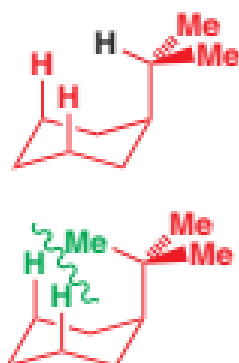
- كمية الوضعية الاستوائية equatorial conformer تزداد في الترتيب  $\text{Me} < \text{Et} < \textit{i}\text{-Pr} < \textit{t}\text{-Bu}$ . الزيادة في نسبة الوضعية الاستوائية equatorial conformer عند الذهاب من Et إلى *i*-Pr هي أكثر بمرّة أو مرتين، ولكن ل *t*-butylcyclohexane يقدر ذلك بحوالي 3000 مرّة أكثر من الوضعية المحوري axial conformer .

- في حالة مجموعة methoxy فإن الاوكسجين يكون بين الحلقة ومجموعة methyl وهذا من شأنه ان يقلل التنافر بينها وبين الحلقة.



- يجب على جميع المجموعات Me و Et و *i*-Pr و *t*-Bu الإشارة نحو الهيدروجين المحوري الآخر، وبالنسبة لي ، Et ، و *i*-Pr يمكن أن يكون هذا H.

- لكن في *t*-Bu تكون مجموعة methyl متجه مباشرة إلى الهيدروجين المحوري hydrogens axial، لذلك فإن *t*-Bu لديه تفضيل أكبر بكثير للوضع الإستوائي من مجموعات الألكيل الأخرى. في الواقع، فإن التنافر بين مجموعة *t*-Bu المحوري و ذرات الهيدروجين المحوري هي شديدة لدرجة أن المجموعة تبقى دائماً في وضع الاستواء.

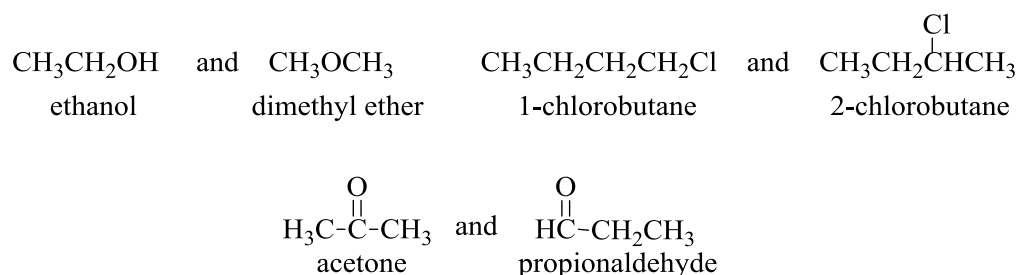


## الكيمياء الفراغية Stereochemistry

الكيمياء الفراغية/ علم الكيمياء العضوية قد بني على العلاقة بين التركيب الجزيئي والخواص، وان الفرع الذي يتعامل مع التركيب ثلاثي الابعاد three dimensions يسمى بالكيمياء الفراغية stereochemistry و المصطلح مشتق من الكلمة اليونانية (stereo, solid).

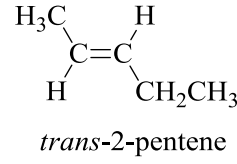
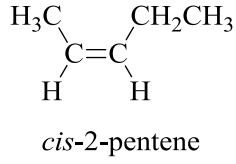
الايزومرات isomers هي مركبات مختلفة لكنها تمتلك نفس الصيغة الجزيئية. الايزومرات تقسم الى نوعين رئيسيين:

1. الايزومرات البنوية Constitutional isomers: تختلف عن بعضها البعض بطريقة ارتباط الذرات، كما يلاحظ في ethanol and dimethyl ether حيث لهما نفس الصيغة الجزيئية،  $C_2H_6O$  ولكن ارتباط الذرات مختلفة في كلا المركبين.

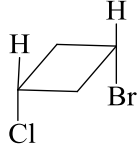


2. الايزومرات الفراغية Stereoisomers: تختلف عن بعضها البعض فقط بالطريقة التي تتوجه بها الذرات في الفراغ (لكنها تتشابه في طريقة ارتباط الذرات مع بعضها). يشتمل هذا على نوعين: ايزومرات cis-trans isomers و ايزومرات تحتوي على مراكز فعالة chirality centers

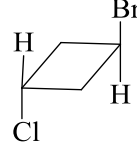
-a Cis-Trans Isomers: وتسمى كذلك الايزومرات الهندسية geometric isomers تنتج هذه من صعوبة دوران الاصرة حول نفسها كونها اصرة مزدوجة. الاكسين ادناه يوضح هذا النوع من الايزومرات:



صعوبة الدوران يمكن ان تتواجد كذلك في المركبات الحلقية Cyclic compounds وبذلك يعطي الايزومرات *cis* and *trans* كما في المثال ادناه:

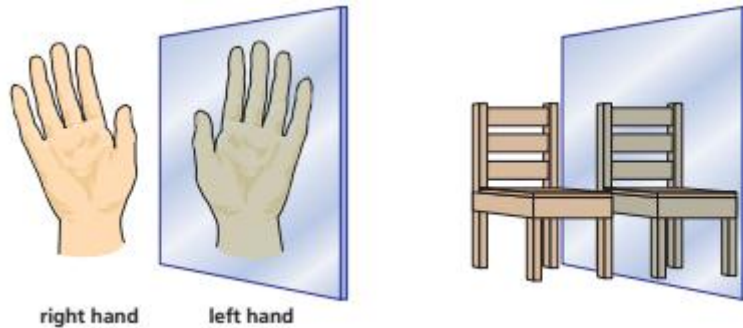


*cis*-1-bromo-3-chlorocyclobutane



*trans*-1-bromo-3-chlorocyclobutane

**b- الكيرالية Chirality:** يكون من الصعوبة ارتداء كف اليد اليمنى في اليد اليسرى والعكس صحيح والسبب هو ان الكف اليمين يناسب اليد اليمنى واليد اليسرى تناسب الكف الايسر. ان الاشياء الخاصة لليمين والاشياء الخاصة لليساار يمكن ان يطلق عليها انها كيرال *chiral*، جاءت هذه التسمية من الكلمة الاغريقية *cheir* ومعناها اليد "hand". فحين النظر الى اليد اليمنى في المرآة فان ما نشاهده هو يد يسرى، اضافة الى ان اليد اليمنى لا تتطابق مع اليد اليسرى. اي ان الاشياء في المرآة هي ليست نفسها ويطلق عليها *nonsuperimposable mirror image*. وتعتبر اليد هنا كيرال *chiral*. انظر الشكل ادناه:

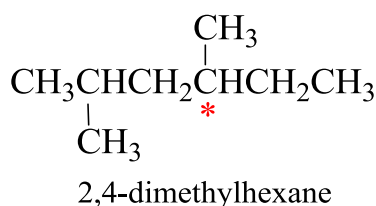
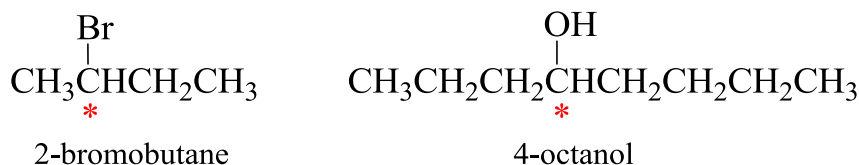


عند المقارنة نلاحظ ان الكرسي في الشكل اعلاه غير كيرال not chiral كون ان الكرسي نفس صورة المرآة، وهنا الاشياء الغير كيرال يطلق عليها achiral. وهي صورة مرآة متطابقة superimposable .mirror image

**ذرة كاربون غير متماثلة، الكيرالية و المركز الفراغي asymmetric carbons, chirality centers and stereocenters**

ليس فقط الاشياء يمكن ان تتواجد بشكل كيرال ولكن الجزيئات الكيميائية ايضا ممكن ان تتواجد. اهم ميزة يمكن ان تتواجد في الجزيئة لتكون كيرال هي عدم تماثل ذرة الكاربون asymmetric carbon (توجد مميزات اخرى تجعل الجزيئة كيرال سوف يتم التطرق لها بشكل مختصر لاحقا).

ذرة الكاربون الغير متماثلة asymmetric carbon هي التي ترتبط الى اربعة مجاميع مختلفة. في المركبات التالية ذرة الكاربون الغير متماثلة هي التي يشار اليها بواسطه النجمة asterisk:

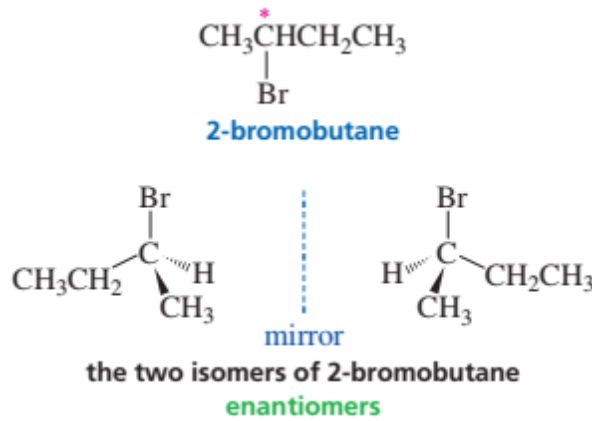


في المركبات اعلاه نلاحظ بان ذرات الكاربون المؤشر عليها، ترتبط باربعة مجاميع مختلفة. يمكن ملاحظة بأن ذرة الكاربون الغير متماثلة يجب ان تكون ذو تهجين  $sp^3$  حيث ان ذرة كاربون تهجين  $sp$  و  $sp^2$  لايمكن ان تكون غير متماثلة كونها لايمكن ان تحتوي على مجاميع مختلفة. ذرة الكاربون الغير متماثلة asymmetric carbon يمكن ان تعرف كذلك بمركز الكيرالية chirality center.

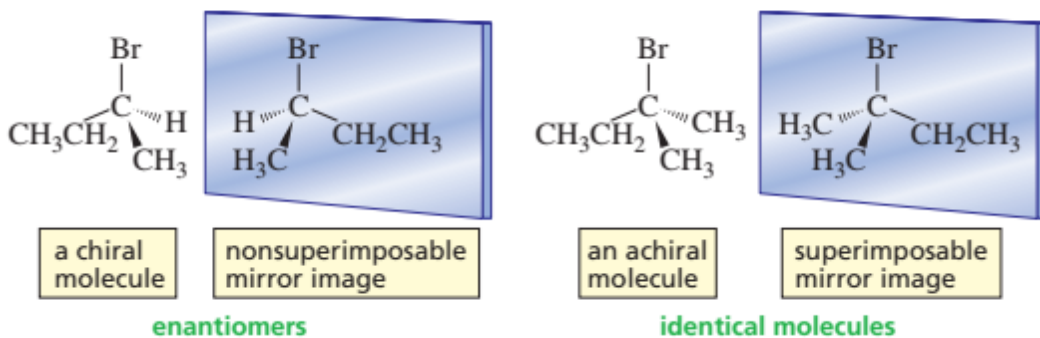


## Isomers with One Asymmetric Carbon ايزومرات مع ذرة كاربون غير متماثله واحده

المركبات التي تحتوي على ذرة كاربون غير متماثلة واحده كما في 2-bromobutane، ممكن ان تتواجد بايزومرين فراغيين stereoisomers مختلفين، وهما كما في اليد اليمنى واليسرى.

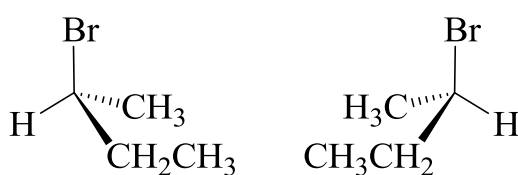


هنا نلاحظ بان اليزومرين غير متماثلين، حيث ان صورة المرآة غير متطابقة nonsuperimposable mirror image ويطلق على هذه الجزيئات بالانداد enantiomers. عليه فأن اليزومرين اعلاه هما انداد enantiomers. ان الجزيئات التي تمتلك صورة مرآة غير متطابقة تكون كيرال chiral والجزيئات التي لها صورة مرآة متطابقة فهي غير كيرالية achiral كونها متطابقة identical molecules. انظر الشكل ادناه:



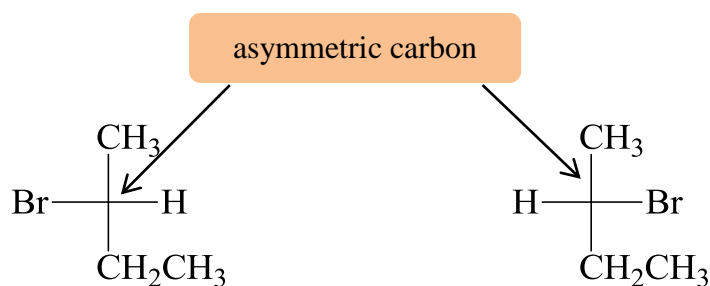
يمكن ان ترسم الإنداد enantiomers باستخدام الصيغ المنظورية Perspective formulas أو وضعية فيشر Fischer projections.

الصيغ المنظورية perspective formulas تظهر اثنين من الاواصر إلى الكربون غير المتماثلة في مستوى الورقة، احدى الاواصر ترسم بشكل الصلبة البارزة solid wedge من الورقة، والاخرى ترسم بشكل المنقطة hatched wedge و تمتد وراء الورقة. يمكنك رسم أول ند enantiomer عن طريق وضع المجموعات الأربع إلى الكربون غير المتماثلة، ثم ارسم الثاني من خلال رسم صورة مرآة من الأول.



Prospective formulas of the enantiomers of 2-bromobutane

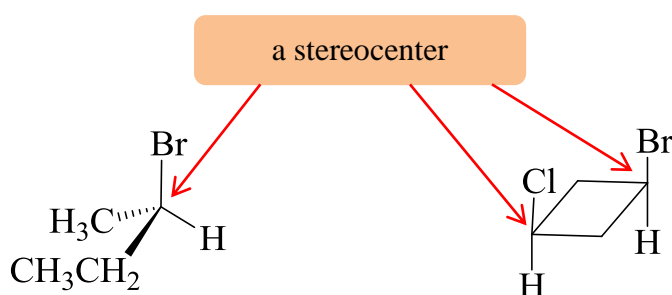
وضعية فيشر Fischer projections توضح هذه الوضعية ترتيب ثلاثي الابعاد للمجاميع المرتبطة لذرة الكربون الغير متناظرة والتي تم اقتراحها اواخر 1800s بواسطة Emil Fischer. الصيغة تتمثل بواسطة خطين متعامده two perpendicular lines; الخطوط الافقية تمثل الاصرة خارج مستوى الورقة باتجاه الناظر، و الخطوط العمودية تمثل خلف مستوى الورقة بعيد من الناظر. سلسلة ذرات الكربون دائما ترسم بشكل عمودي مع C-1 في قمة السلسلة.



Fischer projections of the enantiomers of 2-bromobutane

لرسم الانداد enantiomers باستخدام وضعية فيشر، ارسم أول ند enantiomer من خلال ترتيب أربع ذرات أو مجموعات إلى الكربون غير المتماثلة. ارسم الند enantiomer الثاني عن طريق تبادل اثنين من الذرات أو المجموعات لا يهم أي اثنين. من الأفضل تبديل المجموعات في الاصرتين الأفقية لأن الانداد enantiomers سوف تبدو وكأنها صور مرآة على الورق. لاحظ أن تبادل اثنين من الذرات أو مجموعات يعطيك ند enantiomer سواء رسمت بالصيغ المنظورة أو وضعية فيشر. تبادل اثنين من الذرات أو المجموعات مرة ثانية، يعيدك إلى الجزيء الأصلي.

المركز الفراغي stereocenter أو (stereogenic center) هو الذرة التي عندها تتبادل مجموعات اثنين.



### خواص الانداد الضوئية Properties of Enantiomers

بالرغم من ان الانداد لا تتطابق مع بعضها البعض حيث اعتبرت مركبات مختلفة، ولكن ان لهذه الانداد خواص فيزيائية متشابهة من حيث درجات الغليان، الانصهار، معامل الانكسار، الذوبانية، اطياف تحت الحمراء والفوق بنفسجية و حتى تفاعلاتها الاعتيادية تكون متشابهة ولكنها تختلف في اتجاه دوران الضوء المستقطب فقط.

لذلك فإن اوجه الاختلاف الوحيدة بين الندين هو سلوكهما في مستوى اتجاه الضوء المستقطب. فإذا مرت حزمة من هذا الضوء خلال احد الندين فان مستوى الاستقطاب سوف يدور الى اليمين او اليسار بمقدار واحد وبسبب تأثيرهما في الضوء المستقطب في مستوى فان الانداد والضوئية تعد نشطة ضوئياً.

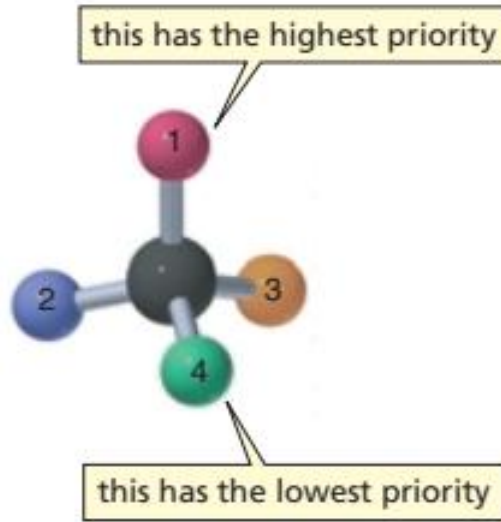
### تسمية الانداد نظام *R,S* Naming Enantiomers: The *R,S* System

ان تسمية الايزومرات الفراغية للمركب مثل 2-بروموبوتان تحتاج الى طريقة خاصة (جميع الانداد لها نفس التسمية النظامية لذلك يكون من الصعب التمييز بينها) حتى نتمكن من معرفة أي ايزومر نتحدث عنه. وبعبارة أخرى، نحن بحاجة إلى نظام للتسميات التي تشير إلى تكوين (الترتيب) configuration من الذرات أو مجموعات حول الكربون غير المتماثلة، ان وصف التوزيع الفراغي للمركبات الحاوية على ذرة او اكثر من الكربون الكيرالية اصبح ضروريا. عليه وجد كل من Cahn, Ingold and Prelog نظام سمي بنظام *R* و *S* او قواعد الاسبقية sequence rules وذلك للإشارة إلى التكوين configuration حول الكربون غير المتماثل. لأي زوج من الانداد enantiomers مع ذرة كاربون واحدة غير متماثلة، سيكون فيها واحد *R configuration* والآخر سيكون *S configuration*.

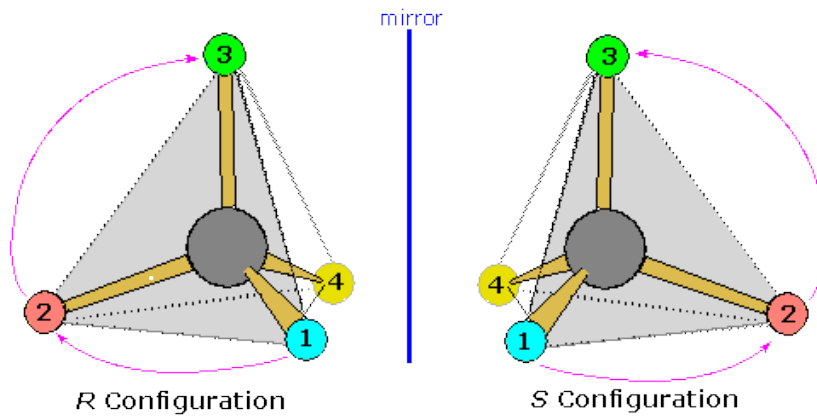
دعونا ننظر أولا في كيف يمكننا تحديد ترتيب مركب إذا كان لدينا نموذج ثلاثي الأبعاد للمركب.



1. ترتيب المجاميع (او الذرات) المرتبطة بذرة كاربون الكيرالية asymmetric carbon حسب الاسبقية. العدد الذري atomic number للذرة المرتبطة للكربون يحدد نسبية الاسبقية priorities. يكون الترتيب تناقصي اي الذرة التي لها عدد ذري عالي تكون لها الاسبقية

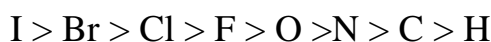


2. ترسم الجزيئة او نتصورها بحيث تكون المجاميع (او الذرات) مع العدد الذري الاقل ذات اسبقية اوطأ (4) وموجهه بالوضعيه البعيدة (خلف مستوى الورقه). ثم ارسم المجموعة (او الذرة) مع العدد الذري الاعلى ذات الاسبقية العالية (1) بالوضعية القريبة (امام مستوى الورقة) ثم المجموعة (او الذرة) مع العدد الذري الذي يليه (الاقل 2). بعد هذا الترتيب نلاحظ فيما لو كانت تسلسل الدوران حول الارقام ما اذا كان مع دوران عقرب الساعة clockwise، فيكون التوزيع الفراغي حول ذرة الكاربون الكيرالية R configuration يدل الحرف R لكلمة لاتينية *rectus* وتعني يمين right. اما اذا كان تسلسل الدوران حول الارقام عكس عقرب الساعة counterclockwise، فيكون التوزيع الفراغي حول ذرة الكاربون الكيرالية S configuration يدل الحرف S لكلمة لاتينية *sinister* وتعني يسار left.



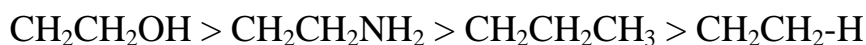
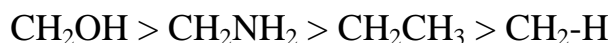
ان نظام الاسبقية قد مر عليك في مراحل سابقة حيث تم استخدامه في تسمية ايزومرات trans and cis .  
وحسب القواعد التالية:

1- الذرات المتصلة مباشرة بالمركز الكيرالي تكون مرتبة اولا على النظام التناقصي للعدد الذري فمثلا:



وفي حالة نظائر العنصر فإن الاسبقية تكون حسب زيادة كتلتها لان عددها الذري متساو مثل  $T > D > H$ .

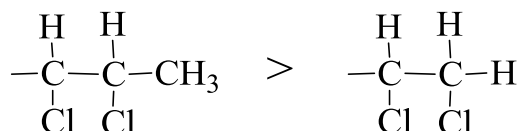
2- اذا كان هناك اثنان او اكثر من الذرات المتشابهة متصلة بالمركز الكيرالي فإن نظام الاسبقية يتحدد بواسطة العدد الذري للثاني اي للذرات التي تليها مثلا



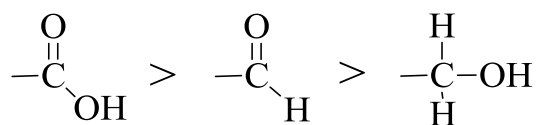
3- اذا كانت الذرات الثانية (او التالية) هي نفسها لكن عدد هذه الذرات مختلفا فإن المجموعة التي لها معوضات ذوات عدد ذري اعلى تأخذ الاسبقية مثلا



4- اذا كانت ذرات الصف الثاني لا تقدم اختيارا لذلك فإن ذرات الصف الثالث سوف تؤخذ بنظر الاعتبار  
مثلا



5- عندما تكون الذرة المتصلة بالمركز الكيرالي لها اواصر غير مشبعة فإن الذرة الموجودة عند الطرف الاخر من الاواصر غير المشبعة تحسب مرتين في حالة الاواصر المزدوجة وثلاث مرات في حالة الاواصر الثلاثية فمثلا



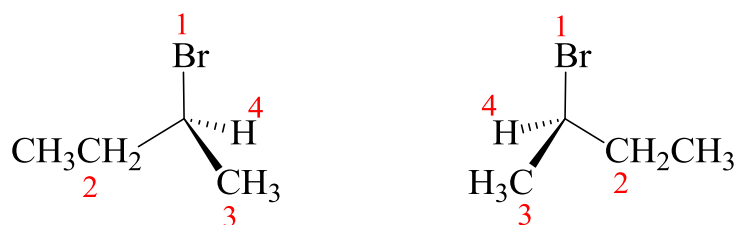
تعد مجموعة phenyl مكافئة لاربع ذرات كاربون لان لكل ذرة من ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة تعد معوضة بذرتي كاربون

وعن كيفية تطبيق هذه القواعد لناخذ المثال التالي ونحاول معرفة اي منها *R* و اي منها *S*:

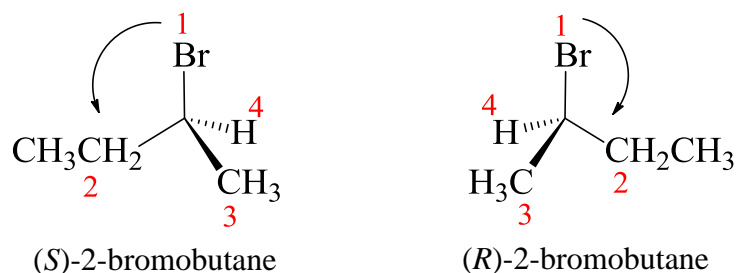


the enantiomers of 2-bromobutane

1. حسب القاعدة الاولى يتم الترقيم حسب الاسبقية اعتمادا على العدد الذري حيث

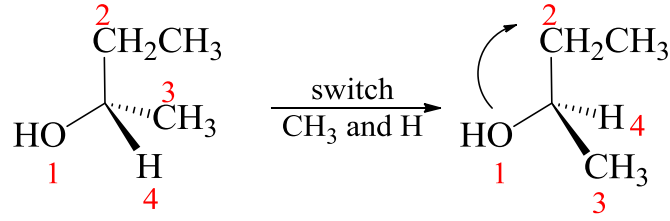


2. تتبع الارقام حسب التسلسل ولاحظ فيما ان كان الدوران مع clockwise او عكس عقارب الساعة counterclockwise.



3. اذا كانت المجموعة ذات العدد الذري الاوطأ رقم 4 ليست مرتبطة بالاصرة المنقطة hatched wedge

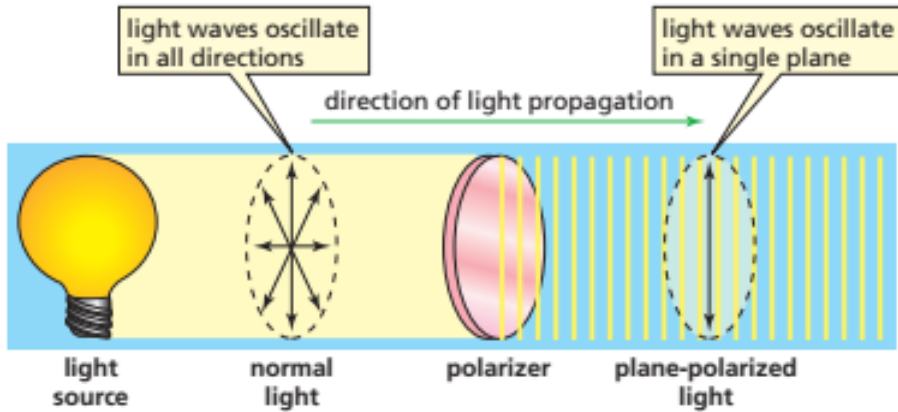
غير مجموعتين لتكون 4 بالاصرة المنقطة. ومن ثم استخدم نقطه رقم 2 لتعيين دوران تسلسل الارقام



## النشاط الضوئي Optical Activity

ان الانداد enantiomers وكما ذكرنا سابقا تمتلك نفس الخواص الفيزيائية ما عدا خاصية واحدة هي لا تتعامل مع الضوء المستقطب بنفس الطريقة لذلك تختلف عن بعضها البعض بهذه الخاصية والتي تستعمل للتمييز بينها.

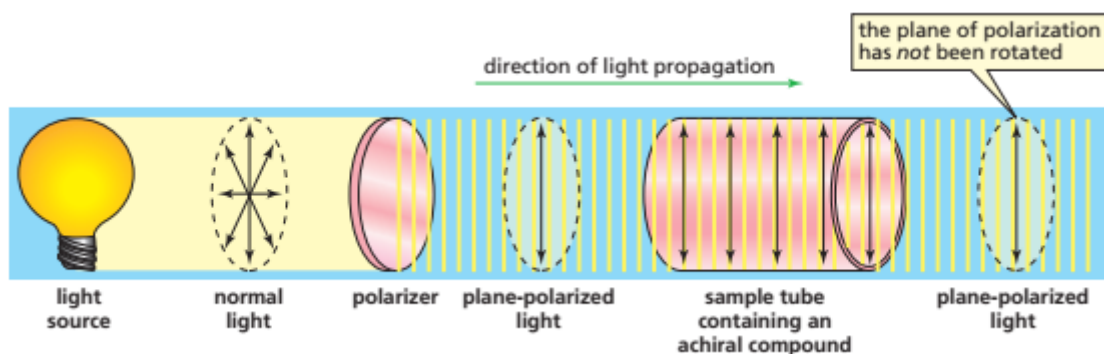
ما هو الضوء المستقطب؟ ان الضوء الاعتيادي يتكون من موجات كهرومغناطيسية والتي تتأرجح في كل الاتجاهات. الضوء المستقطب بالمقارنة يتأرجح في مستوى واحد فقط ويمر خلال مسار النمو. ويُنتج الضوء المستقطب عندما يمر الضوء الاعتيادي من خلال عدسات مستقطبة polarized lens او موشور نيكول .Nickol prism



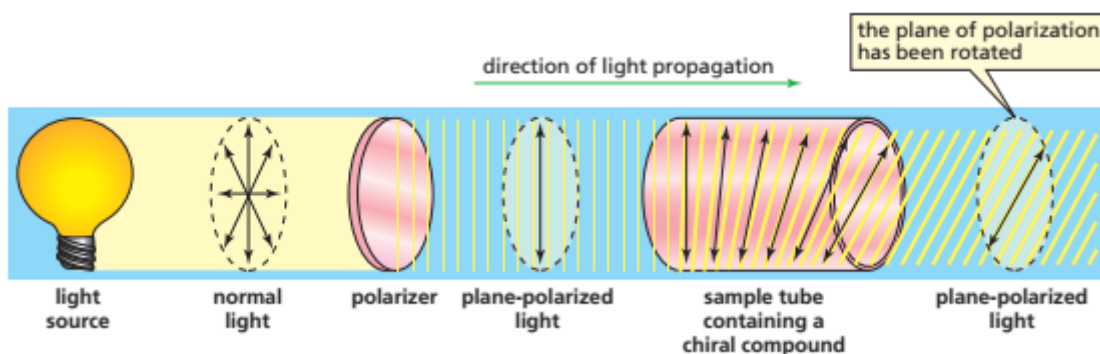
لقد لاحظ العالم Jean-Baptiste Biot ان بعض المواد لها القابلية على تدوير مستوى الاستقطاب اما مع عقارب الساعة clockwise او عكس عقارب الساعة counterclockwise، بينما البعض منها لا يفعل ذلك. لذلك تم الافتراض ان الكيمياء الفراغية لها دور بذلك. عندما يمر الضوء من خلال محلول لمادة جزيئة غير



كيرالية فأن الضوء النافذ من خلال المحلول لا يتأثر. لذلك فأن المركبات الغير كيرالية لا تستطيع تدوير مستوى الضوء المستقطب وتدعى غير فعالة ضوئياً" (غير نشطة ضوئياً") optically inactive.



اما عند مرور الضوء المستقطب من خلال محلول لمادة لمركب كيرالية chiral فأن مستوى الاستقطاب للضوء سوف يتغير. لذلك المركب الكيرالي chiral compound يُدور مستوى الاستقطاب، ويكون هذا الدوران اما مع دوران عقارب الساعة clockwise او عكس دوران عقارب الساعة counterclockwise. اذا واحد من الانداد دور الضوء المستقطب باتجاه عقارب الساعة فأن صورة المرآة له سوف تدير مستوى الضوء المستقطب عكس الاتجاه (عكس عقارب الساعة) وبنفس الكمية. عليه فأن المركب الذي يُدور مستوى الضوء المستقطب يطلق عليه بانه فعال ضوئياً" (نشط ضوئياً") optically active.



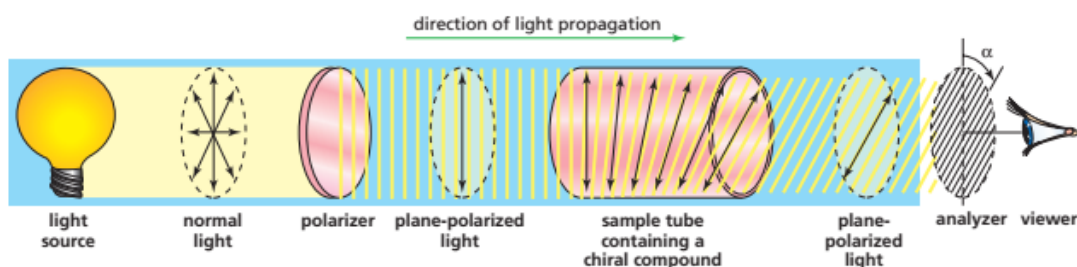
ان المركبات الفعالة ضوئياً" والتي تدوير الضوء المستقطب مع دوران عقارب الساعة clockwise سوف تدعى dextrorotatory ويرمز لها ب(+). ان مصطلح *dextro* كلمة لاتينية معناها الى اليمين to the right، احياناً" يستخدم احرف *d* بدل (+).

اما اذا المركب الفعال ضوئيا" دَوَّر الضوء المستقطب بعكس دوران عقارب الساعة counterclockwise سوف تدعى laevorotatory ويرمز لها ب(-). ومصطلح *laevo* معناها الى اليسار to the left، واحيانا يستخدم *l* بدل (-).

ملاحظه/ يجب ان لا تتوهم وتخلط بين (+) و (-) مع *R* and *S*. حيث ان (+) و (-) تشير الى اتجاه تدوير الضوء المستقطب من قبل المادة الفعالة. اما بالنسبة *R* and *S* تدل على الترتيب الفراغي للمجاميع حول ذرة الكربون الغير متماثلة. لذلك فأن هناك بعض المركبات لها *R* ولكنها ممكن ان تكون اما (+) او (-).

### المقطاب (البولاريميتير) The Polarimeter

ان درجة التي عندها المركب الفعال يدير الضوء المستقطب يمكن ان تقاس بجهاز يدعى polarimeter انظر الشكل ادناه:



يتألف من الاجزاء الرئيسية التالية:

- 1- مصدر ضوء ويكون عادة مصباح صوديوم (sodium) source of light
- 2- المستقطب (اي المادة التي تحدث الاستقطاب) polarizer
- 3- انبوب لوضع المادة النشطة ضوئيا" sample tube
- 4- العدستان المحللتان analyzer
- 5- تدريج يستعمل لقياس مقدار الزاوية dial marked in degrees

اذا كانت المادة المطلوب دراستها غير نشطة ضوئيا" (او كان الانبوب المقطاب فارغا) فأن محور الضوء المستقطب ومحور المحلل يكونان متوازيين تماما عندما تكون قراءة مقياس الزاوية صفرا" ويكون المشاهد

مستلماً" أكبر كمية نم الضوء. اما اذا كان المقطاب يحتوي في انبوتة على مادة نشطة ضوئياً" فأن مستوى الضوء المستقطب يدار اثناء مروره في المادة.

### الدوران النوعي $[\alpha]_{\lambda}^T$ Specific Rotation

لما كان دوران مستوى الضوء المستقطب يعتمد على عدد جزيئات المادة التي يمر من خلال الضوء لذلك فان الدوران النوعي يعتمد على تركيز المحلول وطول الانبوب. ولسهولة مقارنة هذه القيم لمركبات كيميائية مختلفة تم الاتفاق على ان الدوران النوعي يمكن تعريفه بعدد الدرجات الملحوظة عندما يكون طول الانبوب 10 cm (1.0 dm) وان تركيز المادة هو 1.0 g/mL ويمكن حسابه باستعمال المعادلة التالية:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \times c}$$

Where,

$[\alpha]$  is the specific rotation

$T$  is temperature in °C

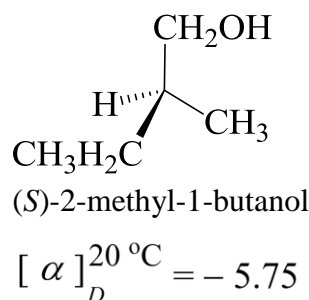
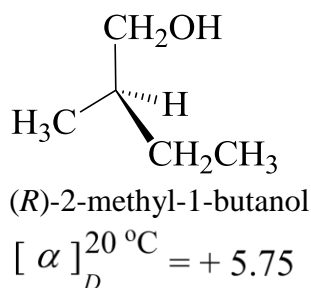
$\lambda$  is the wavelength of the incident light (when the sodium D-line is used  $\lambda$  is indicated as D)

$\alpha$  is the observed rotation

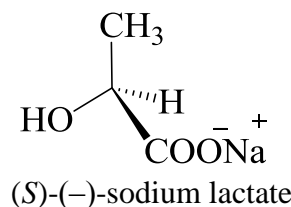
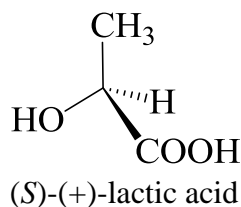
$l$  is the length of the sample tube in decimetres

$c$  is the concentration of the sample in grams per millilitre of solution.

على سبيل المثال وجد بأن احد الانداد للمركب 2-methyl-1-butanol له دوران نوعي  $+5.75^{\circ}$ . وكون ان صورة مرآته تدير الضوء المستقطب بنفس الكمية وعكس الاتجاه اي تكون الدوران النوعي  $-5.75^{\circ}$ .



ملاحظه مهمة/ معرفة كون الجزيئة الكيرالية ذو توزيع فراغي *R* or *S* لا يخبرنا عن اتجاه تدوير المركب لمستوى الضوء المستقطب. حيث من النظر الى المركب يمكننا معرفة المركب من حيث كونه *R* or *S* ولكن الطريقة الوحيدة لمعرفة كونها *dextro* or *laevo* هي وضع المركب في المقطاب polarimeter. مثال على ذلك:



### الراسيمية Racemic

اذا كانت المادة النشطة ضوئيا optical active متكونة من مادة واحدة اي ند enantiomer واحد يقال عنها بانها نقية ضوئيا"، فمثلا الند النقي لمادة 2-butanol يظهر دورانا نوعيا" specific rotation مقداره 13.52 مع اختلاف الاشارة. بينما اذا كان احد هذه الانداد غير نقي (اي حاويا على نسبة قليلة من الند الاخر) فأن قيمة الدوران النوعي سوف تكون اقل من القيمة المذكورة. وان هذه القيمة سوف تقل كلما زادت نسبة وجود الند الاخر الى ان تصبح صفرا" وذلك عندما تكون المادة متكونة من اجزاء مولية متساوية من هذين الندين. اي اننا سوف لا نلاحظ دوران مستوى الضوء المستقطب حيث ان اي وضع لاي من الندين سيجد له جزيئا" من الند الاخر في وضع صورة مرآة mirror image وان هذا يؤدي الى الغاء اي دوران لمستوى الضوء ويكون المزيج غير نشط ضوئيا" inactive. يطلق على هذا المزيج بالصورة الراسمية ويرمزله بالرمز (±) (اي المزيج حاوي على كميات متساوية من كلا الندين enantiomers).

## النقاوة الضوئية و نسبة (زيادة) الانداد **Optical Purity and Enantiomers Excess**

سواء كانت العينة تحتوي على ند واحد او مزيج منهما يكون من الممكن تعيين الدوران النوعي لهما. الندية النقية enantiomerically pure في العينه يعني انه يوجد ند واحد فقط.

فالمركب (S)-(+)-2-bromobutane له دوران نوعي  $+23.1^\circ$ . لذلك لو كانت قيمة الدوران النوعي للمركب صفر 0 فيكون معلوما لدينا ان المركب هو مزيج راسيمي. اما اذا كانت القيمة موجبة ولكن اقل من  $+23.1^\circ$  سوف نعرف بانه لدينا مزيج من الانداد ولكن نسبة الند ذو الترتيب S اكثر من نسبة الند ذو الترتيب R. هنا من قيمة الدوران النوعي يمكننا ان نحسب النقاوة الضوئية (op) للمزيج.

$$\text{optical purity} = \frac{\text{observed specific rotation}}{\text{specific rotation of the pure enantiomer}}$$

مثال على ذلك: عينة من مركب 2-bromobutane له دوران نوعي  $+9.2^\circ$  والنقاوة الضوئية 0.04. وهذا يعني ان نقاوة الضوئية للمزيج 40% ويحتوي زيادة من ند واحد.

$$\text{optical purity} = \frac{+9.2^\circ}{+23.1^\circ} = 0.40 \text{ or } 40\%$$

ولكون ان الدوران النوعي observed specific rotation ذو قيمة موجبة فيكون معلوم لنا ان الند الموجود في المحلول بنسبة اكبر هو (S)-(+)-2-bromobutane.

الزيادة الندية (ee) enantiomeric excess تخبرنا كم هي الزيادة من (S)-(+)-2-bromobutane في المزيج. بما ان المركب كيميائيا نقي chemically pure، الزيادة الندية و النقاوة الضوئية ستكون متساوية.

$$\text{enantiomeric excess} = \frac{\text{excess of a single enantiomer}}{\text{entire mixture}} \times 100\%$$

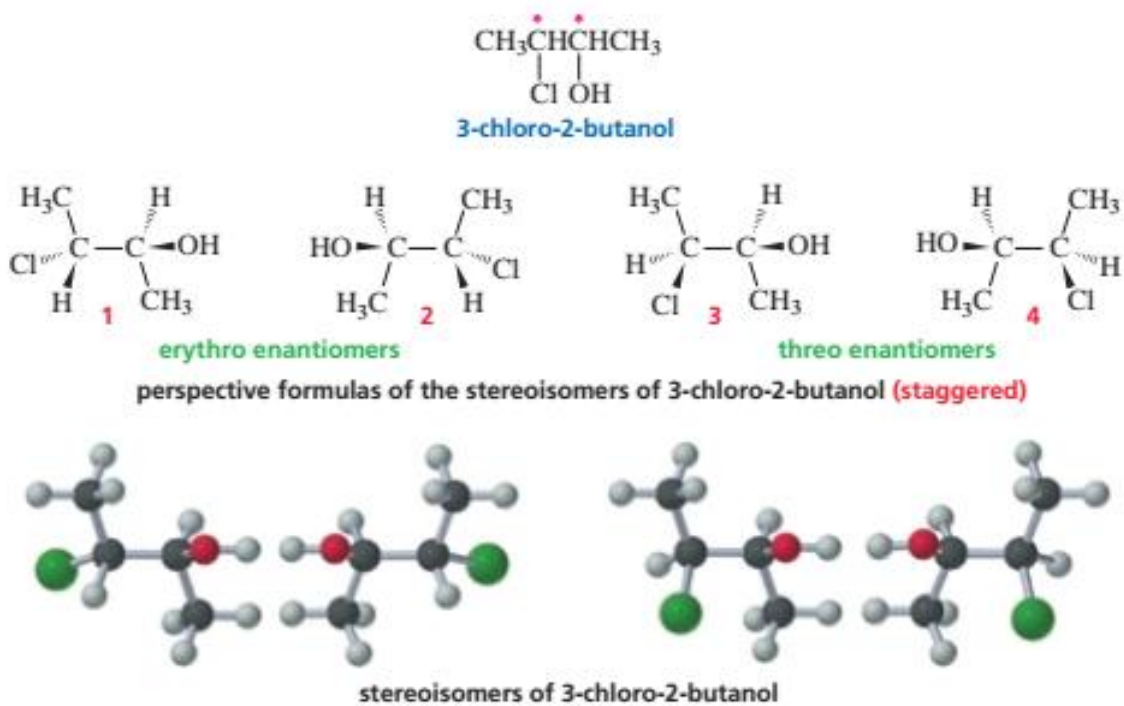
$$= \frac{40\%}{100\%} = 40\%$$

إذا احتوى المزيج على  $ee = 40\%$  فهذا يعني أن المزيج يحتوي على  $40\%$  من  $S$  enantiomer و  $60\%$  مزيج راسيمي. عليه تكون نسبة الند  $S$  أكبر حيث أن نصف المزيج الراسيمي يحتوي على  $S$  enantiomer مضاف إليه كمية  $ee$ . أي أن كمية  $S$  تساوي  $70\%$  و كمية  $R$  تكون  $30\%$ .

### الايزومرات تحوي أكثر من ذرة كاربون غير متماثلة

العديد من المركبات العضوية تحتوي على أكثر من ذرة كاربون غير متماثلة. لذلك هكذا مركبات ممكن أن تمتلك أكثر من ايزومرفراغي stereoisomers. إذا ما عرفت عدد ذرات الكاربون الغير متماثلة داخل المركب يكون من السهولة حساب عدد الايزومرات الفراغية لذلك المركب: مركب يحتوي على أعلى عدد من  $2^n$  من الايزومرات عندما  $n$  يساوي عدد ذرات الكاربون الغير متماثلة.

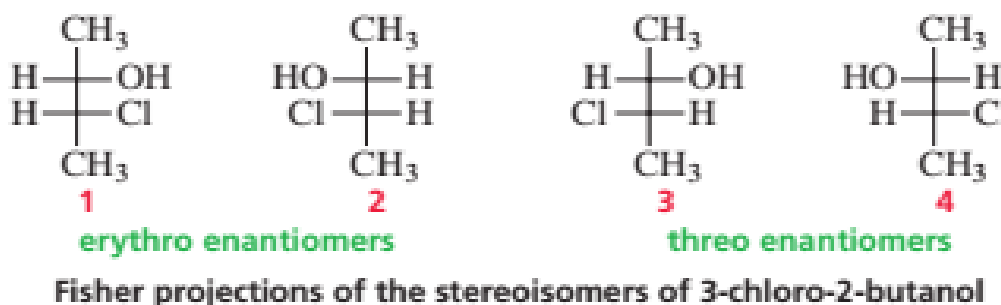
مثلاً: المركب 3-chloro-2-butanol له ذرتان غير متماثلة لذلك ممكن أن يكون له أربعة ايزومرات فراغية stereoisomers حيث  $(2^2 = 4)$  الايزومرات الأربعة موضحة أدناه:



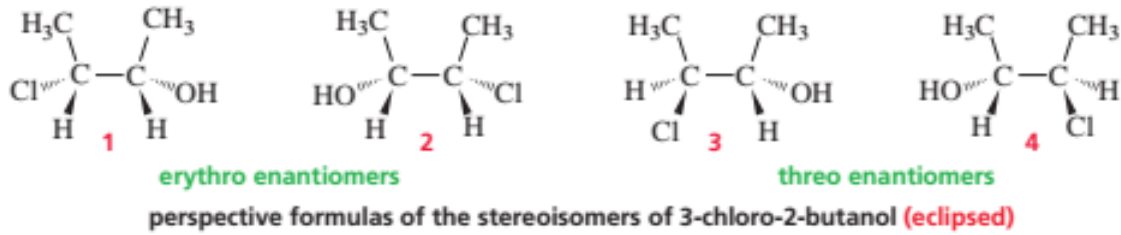
الايزومرات الفراغية الاربعة stereoisomers للمركب اعلاه تحتوي على زوجين من الانداد enantiomers. الايزومرين 1 و 2 وهما صورة مرآة غير متطابقة، لذلك فهما انداد enantiomers. الايزومران 3 و 4 كذلك هما انداد enantiomers. اما الايزومرين 1 و 3 فهما غير متطابقين وليس لهما صورة مرآة. عليه يطلق على هكذا مركبات بالاضداد diastereomers. وهي ايزومرات فراغية ولكن ليست انداد not enantiomers. الاعداد 1 و 4/2 و 3/2 و 4 هما اضداد diastereomers بعض لبعض. ملاحظة/ ايزومرات cis-trans هي ايزومرات اضداد كونها ايزومرات فراغية ولانها ليست انداد.

كما ذكرنا سابقا بأن الانداد لها نفس الخواص الفيزيائية باستثناء التأثير على الضوء المستقطب وكذلك متشابه في الخواص الكيميائية من حيث لها نفس سرعة التفاعل مع الكاشف الغير فعال achiral reagent. اما الاضداد diastereomers فلها خواص فيزيائية وكيميائية مختلفه عن بعضها البعض: حيث لها درجات انصهار و غليان مختلفه، ذوبانية مختلفة، دوران نوعي مختلف، وهكذا....

عند رسم صيغة فيشر Fischer projections للايزومرات الفراغية التي تحتوي على ذرات كاربون متجاورة (كما في 3-chloro-2-butanol) فإن المجاميع المتشابهة في الانداد والتي تقع على نفس الجهة للسلسلة الكاربون تدعى ارثرو انداد erythro enantiomers. اما هذه المجاميع اذا ما كانت على الجهة العاكسة فتدعى ثريو انداد threo enantiomers. لذلك فإن 1 و 2 هما erythro enantiomers للمركب 3-chloro-2-butanol (حيث الهيدروجين على نفس الجهة)، بينما 3 و 4 تدعى threo enantiomers.

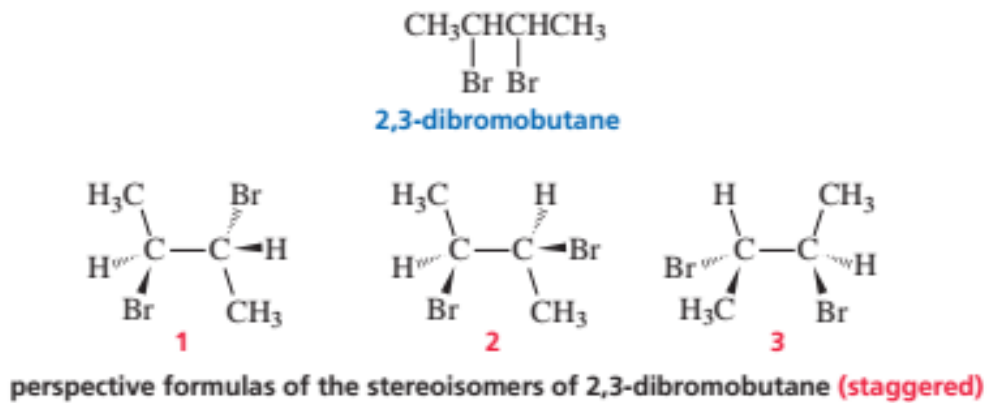


ان وضعية فيشر لا توضح التركيب ثلاثي الابعاد three-dimensional structure للجزيئة والتي ترسم بصيغة الخسوف eclipsed conformations، لذلك اغلب الكيميائيين يفضلون استخدام الصيغة المنظورة perspective formulas والتي ترسم بصيغة الانفراج staggered conformations حيث تمكنهم من رسم التركيب الثلاثي للجزيئة وهذا يوفر دراسه ادق للجزيئات. وسوف يستخدم الاثنان معا اي كما في:



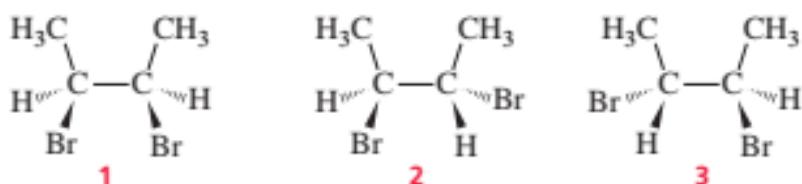
### مركبات ميزو Meso Compounds

يوجد بعض المركبات التي تحتوي على موقعين غير متمثلين asymmetric carbon ولكن يكون لها ثلاث ايزومرات فقط. كمثال على ذلك هو مركب 2,3-dibromobutane.

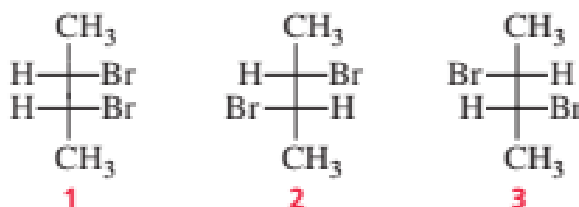


ان الايزومر المفقود هو الايزومر رقم 1 لان صورة المرآة mirror image له هي نفس الجزيئة. وهذا يكون اكثر وضوحا فيما لو حاولت رسم صيغة الخسوف eclipsed conformation لوضعية فيشر. كما في:



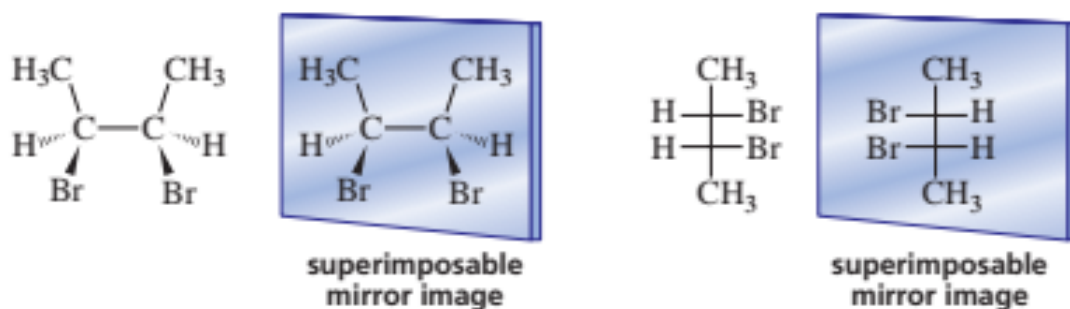


perspective formulas of the stereoisomers of 2,3-dibromobutane (eclipsed)



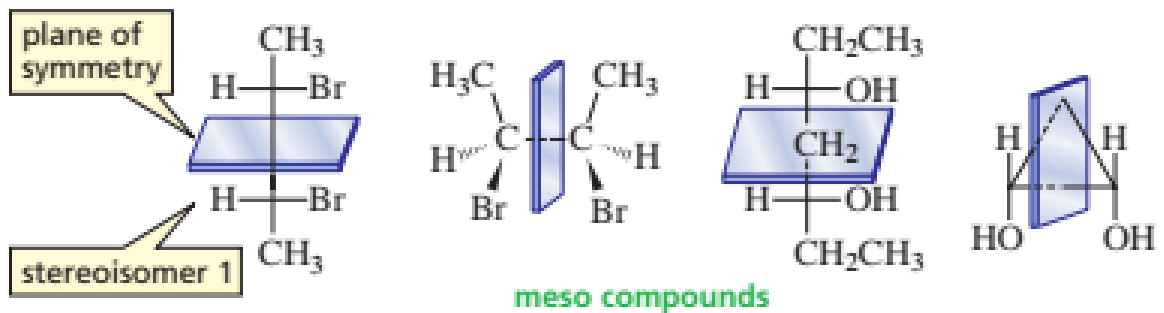
Fischer projections of the stereoisomers of 2,3-dibromobutane

هنا يكون من الواضح جدا" ان الايزومر 1 وصورة مرآته هي متطابقة عندما تنظر الى الشكل اعلاه. ولغرض الاقتناع الاكثر يكون من الممكن تدوير صورة المرآة  $180^\circ$ . كما في

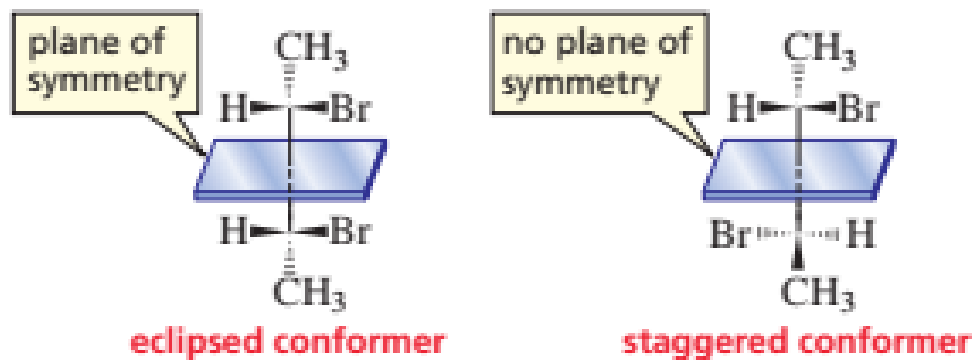


وهنا الايزومر الفراغي 1 يدعى مركب ميزو *meso compound*. وهي كلمة من اصل لاتيني ومعناها الوسط "middle". بالرغم من احتواء مركبات meso على ذرات كاربون غير متماثلة فانها غير كيرالية (غير نشطة ضوئيا) وذلك لكون صورة المرآة متطابقة *superimposable on its mirror image* اي انه عند امرار الضوء المستقطب على محلول meso فان مستوى الضوء المستقطب لا يُدار. مركبات meso يمكن تمييزها بحقيقة انها تمتلك اثنان او اكثر من ذرات الكاربون الغير متناظرة *asymmetric carbon* ولها مستوى تماثل *plane of symmetry*. اذا ما كان للجزيئة مستوى تماثل *plane of symmetry*، فأنها سوف تكون غير فعالة ضوئيا" حتى اذا احتوت على *asymmetric carbon*. مستوى التماثل *plane of symmetry* يقطع الجزيئة الى نصفين، وكل نصف يمثل صورة مرآة للنصف الاخر.

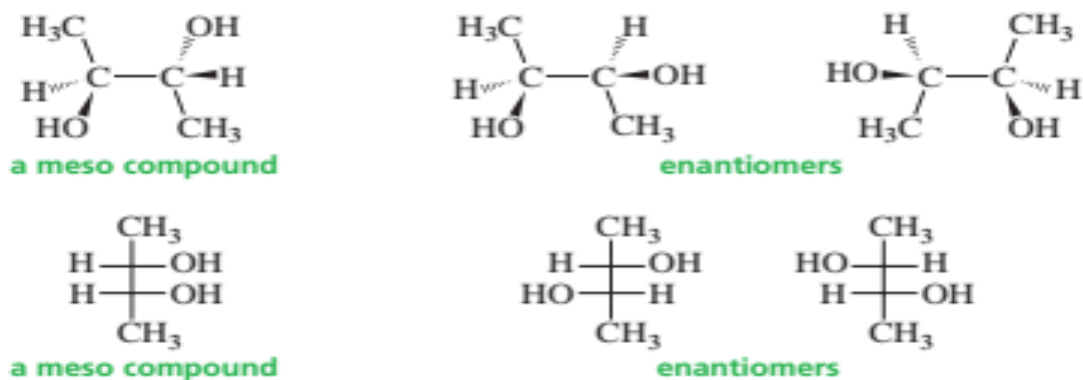
هنا فأن الايزومر رقم 1 له plane of symmetry وهذا يعني انه لا يملك عدم التطابق وبالتالي ليس ند  
 .dose not have a nonsuperimposable mirror image



ومعنا مستوى التماثل يمكن فهمه كما في ادناه :



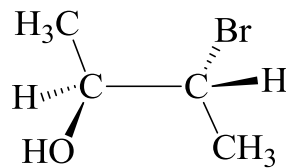
عليه المركب الذي يحتوي على نفس المجاميع وله ذرتين غير متماثلة مختلفة فله ثلاث ايزومرات فراغية  
 احدها هو meso والاثنان الاخران هما انداد enantiomers. كما ادناه:



نظام  $R,S$  لتسمية الايزومرات مع اكثر من ذرة كاربون غير متماثلة

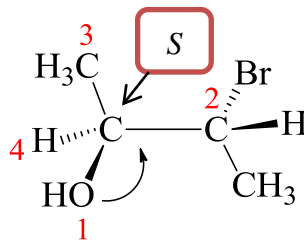
## The $R,S$ System of Nomenclature for Isomers with More than One Asymmetric Carbon

المركبات التي تحتوي على اكثر من ذرة كاربون غير متماثلة، فأن الخطوات المستخدمة لتعيين فيما اذا كانت asymmetric carbon لها توزيع  $R$  or  $S$ ، فيجب ان تعامل الذرات كل على انفراد. كمثال على ذلك الايزومر الفراغي للمركب 3-bromo-2-butanol.

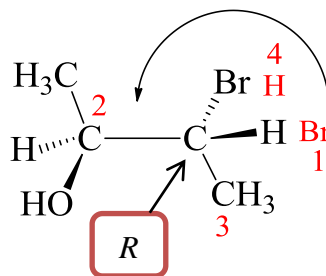


a stereoisomer of 3-bromo-2-butanol

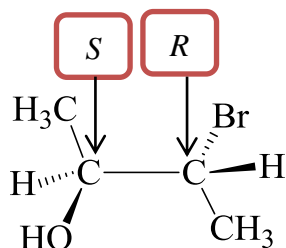
اولا سوف نعين الشكل على ذرة C-2. هنا OH لها الاسبقية بالترتيب، و كاربون C-3 تأتي بعدها كونها مرتبطة الى (Br, C, H)، ثم تليهما  $CH_3$  و H لها اوطأ الاسبقية. لكون المجموعة الاوطأ مرتبطة بأصرة منقطة اذا نستطيع البدء مباشرة بالدوران بدأ من المجموعة ذو الاسبقية الاعلى الى المجموعة التي تليها بالاسبقية ثم التي تليها، وهنا بسبب ان الدوران هو counterclockwise، اذا الشكل عند C-2 هو  $S$ .



الان نحتاج لتعيين الشكل على ذرة C-3. ولكون المجموعة الاوطأ ليست مرتبطة بأصرة منقطة يجب ان نغير المجاميع.

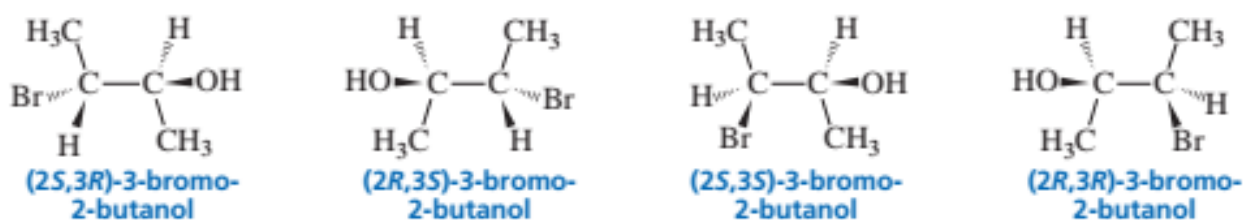


السهم يذهب من الاعلى اسبقية Br الى الاوطأ اسبقية والتي تليها ذرة الكربون التي تحمل (O، C، H) وحيث ان السهم يذهب باتجاه counterclockwise مقترحنا ان الشكل هو *S* ولكونه تم تغيير المجاميع فيكون الشكل هو *R*. لذلك تكون تسمية المركب هي (2*S*,3*R*)-3-bromo-2-butanol.

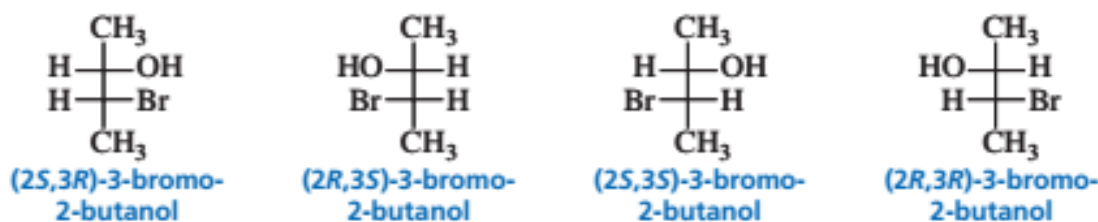


(2*S*,3*R*)-3-bromo-2-butanol

تسمية الايزومرات الاربعة التابعة للمركب 3-bromo-2-butanol ادناه:



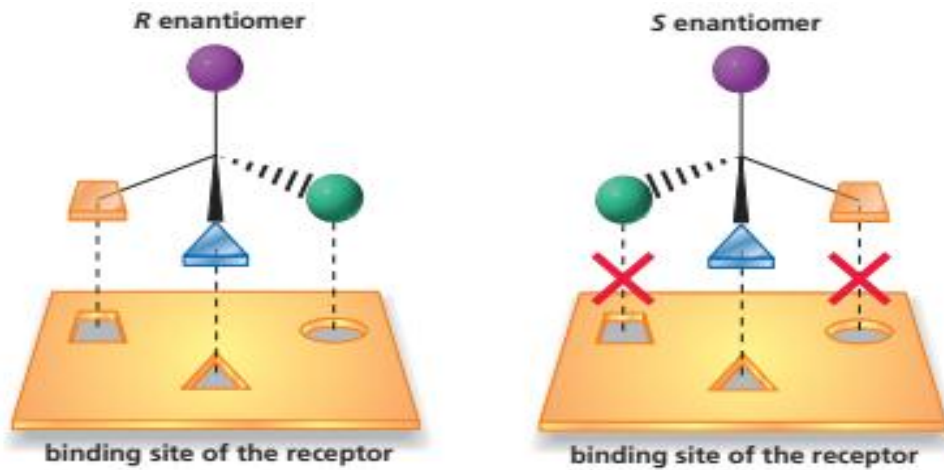
perspective formulas of the stereoisomers of 3-bromo-2-butanol



Fischer projections of the stereoisomers of 3-bromo-2-butanol

ملاحظة/ أن الانداد enantiomers تمتلك توزيع فراغي configuration معاكس لبعضها عند ذرات الكربون الغير متماثلة، بينما الاضداد diastereomers يكون لها نفس التوزيع الفراغي configuration عند احدى ذرات الكربون الغير متماثلة ومتعاكسة عند الاخرى.

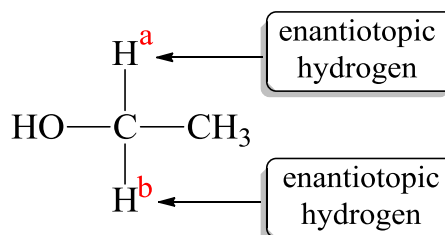
تعمل المركبات الكيميائية في الجسم بنظام عالي التمييز حيث يكون هناك مستقبلات receptor وهي تميز ند واحد فقط recognize only one enantiomer. وهذا ما يجعل بعض الانداد خطيرة والاخرى تستعمل كدواء وحتى الاختلاف في رائحة العطور الزيتية التي تحتوي انداد ممكن ان يفسركما في :



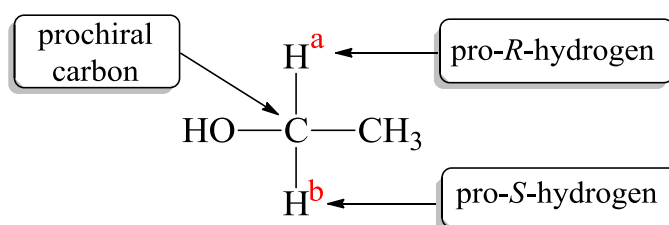
الهيدروجين ندية الموقع، الهيدروجين ندية الاضداد، و الكاربون ماقبل الكيرالية

### Enantiotopic Hydrogens, Diastereotopic Hydrogens and Prochiral Carbons

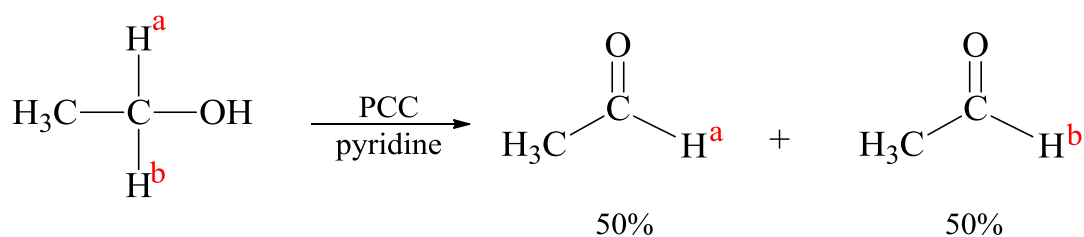
الكاربون التي تحتوي على ذرتين هيدروجين ومجموعتين مختلفتين، يطلق على ذرتي الهيدروجين ب ندية الموقع enantiotopic hydrogens. على سبيل المثال ( $H_a$  and  $H_b$ ) لمجموعة  $CH_2$  في ethanol هما enantiotopic hydrogen لكون ان المجاميع الاخرى المرتبطة للكاربون هما ( $CH_3$  and  $OH$ ) وهما غير متطابقتان. استبدال enantiotopic hydrogen بديتيروم deuterium (او اي ذرة اخرى او مجموعة غير ( $CH_3$  and  $OH$ ) يُكون جزيئة كيرالية chiral molecule).



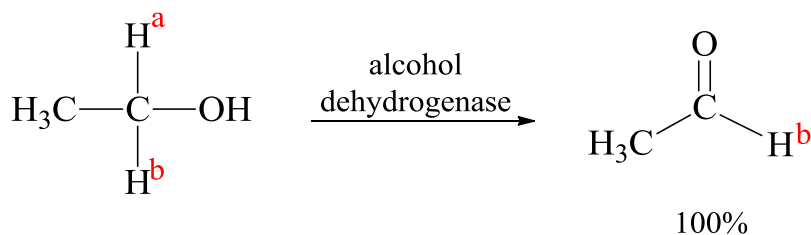
ان ذرة الكربون التي ترتبط اليها enantiotopic hydrogen تدعى prochiral carbon كونها ستصبح مركز كيرالية center في حال تم استبدال اي من الهيدروجين الموجود. اذا الهيدروجين  $H^a$  تم استبداله بالديتيروم D فإن كاربون الغير متماثلة ستعطي شكل فراغي R configuration. لذلك فإن الهيدروجين  $H^a$  يدعى pro-R-hydrogen. اما اذا تم استبدال  $H^b$  فيكون الشكل الفراغي لذرة الكربون الغير متماثلة S configuration ويطلق على الهيدروجين pro-S-hydrogen. والجزئية يطلق عليها prochiral molecule كونها سوف تصبح جزئية كيرالية اذا ما تم استبدال واحدة من enantiotopic hydrogens.



ان pro-R- and pro-S-hydrogens هما متكافئين كيميائياً" لذلك لهما نفس الفعالية الكيميائية ولا يمكن التمييز بينهما بواسطة كاشف غير كيرالي achiral reagents.



لذلك فان Enantiotopic hydrogens غير متكافئة كيميائياً" باتجاه الكواشف الكيرالية chiral reagents. الانزيم enzyme يمكن ان يميز بينهما لانه كيرالي chiral.



ان ذرة الكربون التي ترتبط بهيدروجين اثنين وتم استبدالهما واحد تلو الاخر بالديوتيريوم او اي مجموعة اخرى سوف يعطي زوج من الاضداد diastereomers، والهيدروجين تدعى diastereotopic hydrogens.

