



اسم المقرر: كيمياء عضوية (٢) مركبات حلقية غير متجانسة

اعداد

استاذ المادة: د/عواطف محمد المغربي الفرقة: الثانية تعليم عام الفرقة: الثانية تعليم عام الشعبة: علوم بيولوجية وجيولوجية - كلية التربية العام الدراسي ٢٠٢٢-٢٠٢

١

المحتويات:

الصفحة	الموضوع	م
٣	مقدمة وتعريف	. 1
0	المصادر الأساسية للمركبات الحلقية الغير متجانسة.	٠,٢
0	أهمية المركبات الحلقية الغير متجانسة	.٣
	تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة ذات ذرة واحدة غير	
٦	متجانسة وتشمل الحلقات الثلاثية والرباعية والخماسية	٤. ٤
	والسداسية والسباعية ذات ذرة واحدة غير متجانسة.	
))	الحلقات الخماسية ذات ذرتين غير متجانستين .	.0
١٢	الحلقات السداسية التي تحتوي على ذرتين غير متجانستين	٠٦
١٣	مشتقات بنزو (بیرول ــثیوفین ــفیوران ــبیریدین)	٠.٧
١٣	الحلقات الثلاثية (ازيريدين -اوكزيران -ثييران).	٠.٨
١٨	الحلقات الرباعية (ازيت -ازيتيدين - اوكزيتان- ثييتان)	٩.
70	الحلقات الخماسية (فيوران ــثيوفين ــبيرول)	.1.
٣٩	الحلقات السداسية (بيريدين)	. 11
٤ ٤	المراجع	.17

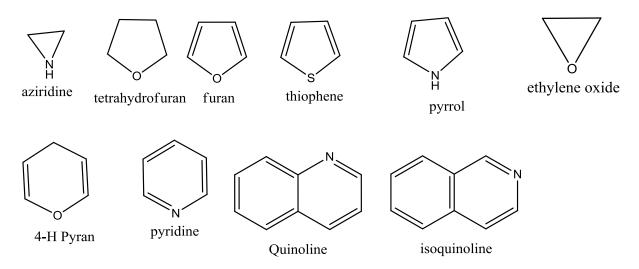
- المركبات العضوية تنقسم الى حلقية ولا حلقية
- المركبات الحلقية تقسم الي متجانسة وغير متجانسة البنزين والسيكلوهكسان والسيكلوهكسان والسيكلوهكسين امثله على حلقات متجانسة .



المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة:

- هي تلك المركبات العضوية التي تحتوي ذرات من عناصر مختلفة أي أن هذه المركبات قد استبدلت فيها على الأقل ذرة كربون واحدة أو ذرتين كربون بذرات أخرى
- الذرات الغير متجانسة مثل ذرة الأكسجين (O), الكبريت (S), النيتروجين (N), و قد تكون الذرات من الزئبق (Hg), الفوسفور (P), الزرنيخ (As), الرصاص (Pb), البورن (B), السلينيوم (Se), و غيرها.
- و لقد وجد أن زاوية تكافؤ الأكسجين, الكبريت, و النيتروجين قيمة أقل من زاوية تكافؤ الكربون, و على هذا يمكن لهذه الذرات أن تحل محل ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الكربون في حلقة ما, دون أن تخلق او تسبب توترا ملحوظا.
- أهم المركبات الحلقية الغير متجانسة , و مثلها مثل المواد الحلقية المتجانسة التي تشتمل حلقاتها على خمس أو ست ذرات مثل الفيوران والبيرول والبيريدين وغيرها
- و يمكن اعتبار اكسيد الأيثيلين هو أبسط الأعضاء من مجموعة المركبات الحلقية الغير متجانسة والا أن هذه الحلقة سهلة الكسر لأنها تعانى بدرجة كبيرة وكما أنها

تقتصر الى الثبات و الى بعض الصفات الأروماتية, و هي الصفات التي تتميز بها أغلب المركبات الحلقية الغير متجانسة.



• المركبات الغير متجانسة الحلقة يمكن أن تكون مركبات لها صفات اليفاتية أو صفات أروماتية و ذلك يعتمد على التركيب الالكتروني للجزيء. المركبات الاليفاتية الغير متجانسة الحلقة متشابهة كيميائيا و الى حد كبير مع مثيلاتها الاليفاتية الغير حلقية و مثال لذلك رباعي هيدروفيوران له العديد من صفات ايثير ثنائي الايثيل.



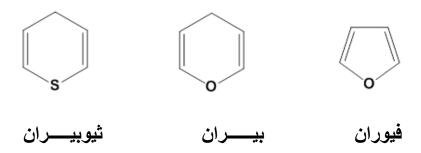
- و من ناحية أخرى فإن المركبات العطرية الغير متجانسة الحلقة لها خواص متشابهة مع ما يناظرها من المركبات العطرية المتجانسة الحلقة.
- اما المركبات رباعية و ثلاثية الحلقة الغير متجانسة غير ثابتة كما انها ليس لها خواص أروماتية مثل اكسيد الإيثيلين (الاكزيران).



٤

المصادر الأساسية للمركبات الحلقية الغير متجانسة:

١. السكريات و مشتقاتها مثل فيتامين ج التي توجد في صورة حلقة خماسية تسمى فيوران أو حلقة سداسية تسمى بيران أو ثيوبيران.



- ٢. توجد في فيتامين B و كمثال في فيتامين B₆ (البيريدوكسين) و هو أحد مشتقات البيريدين.
 - ٣. تتمثل في القلويدات (وهي قواعد نيتروجينية) و التي توجد في النباتات.
- ٤. المضادات الحيوية بما في ذلك البنسلين الذي يحتوي ايضا على حلقات غير متجانسة.

أهمية المركبات الحلقية الغير متجانسة:

1- في مجال العقاقير الطبية و كذلك التأثير البيولوجي على البكتريا السالبة و الموجبة ٢-استخدامها في مجال البلمرات و صناعة الأصباغ كما يستخدم الصابون المصنوع من المورفولين و الأحماض الدهنية كعوامل ممتازة لتكوين المستحلبات في صناعة دهان الأرضية و الورق و منتجات أخرى.

٣- بعض المركبات العضوية الغير متجانسة الحلقة مثل مركب ٢-أمينو-٤-ميثيل-ثيازول الذي ثبت أن له فاعلية كبيرة في علاج الأمراض.

تسمية المركبات الغير متجانسة الحلقة

1 - يكتب اسما يوضح نوع الذرات الغير متجانسه وعددها وموضعها و حجم الحلقه والتشبع من عدمه.

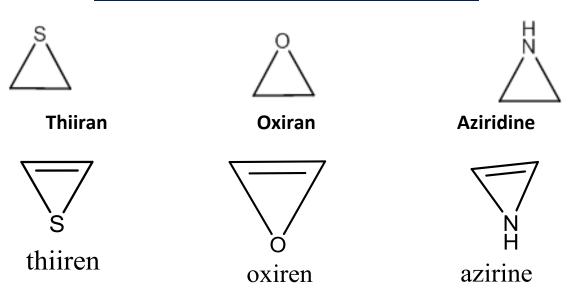
٢- ترقم ذرات الحلقة الغير متجانسة احاديه الحلقه ابتداء من الذرة الغير متجانسة و تأخذ رقم (١) و تعطى المجموعات المستبدلة في الحلقة غير المتجانسة أصغر رقم ثم ترتب أسماء هذه المجموعات أبجديا أمام اسم المركب الأساسي , كما يراعى عند التسمية (المركب الحلقي) الحروف الاتية حسب نوعية الذرة الغير متجانسة الموجودة كالاتي:

- المقطع (اوكزا Oxa) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي اكسجين (O), في حالة ذرتي اوكسجين dioxa .
- المقطع (ثيا Thia) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي كبريت (S),في حالة ذرتي كبريت dithia .
- المقطع (ازاِ Aza) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي نيتروجين (N), في حالة ذرتي نيتروجين diaza)
 - المقطع (فوسفا Phospha) اذا كانت الذرة الغير متجانسة هي فوسفور (P).

جدول يوضح المقاطع الدالة عي حجم الحلقة والتشبع من عمه

		Containing Nitrogen		Containing no Nitrogen	
Rin g size	symbo 1	Unsaturatio n	Saturatio n	Unsaturatio n	Saturatio n
3	ir	-irine	-iridine	-iren	-iran
4	et	- ete	-etidine	-et	-etan
5	ol	-ole	-olidine	-ole	-olan
6	in	-ine	perhydro	-in	-ane
7	ер	-epine	perhydro	-epin	-epan
8	oc	-ocine	perhydro	-ocin	-ocan
9	on	-onine	perhydro	-onin	-onan
10	ec	-ecine	perhydro	-ecin	-ecan

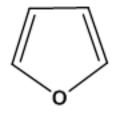
الحلقات الثلاثية Three membered ring



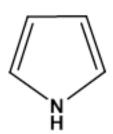
الحلقات الرباعية Four membered ring

O	s	NH
Oxetan	Thietan	Azetidine
	S	
Oxet	Thiet	Azete

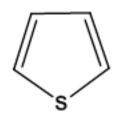
الحلقات الخماسية Five membered ring



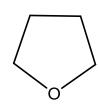
(فیوران) اوکزول (Furan) Oxole



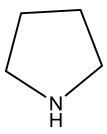
(بیرول) ازول (Pyrrole) Azole



(ثيوفين) ثيول (Thiophene) Thiol



tetrahydrofuran oxolane



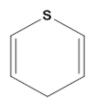
pyrrolidine azolidine



thiolane tetrahydrothiophene

المركبات السداسية الغير متجانسة الحلقة و التي تحتوى على ذرة واحدة

غير متجانسة



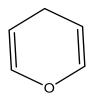
4-H thiopyrane



Tetrahydropyrane



2- H pyrane



4-H Pyran 4H-Oxin

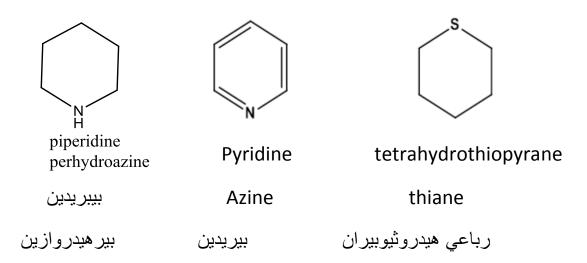
Oxane

2-H Oxin

٤،١-ثيوبيران

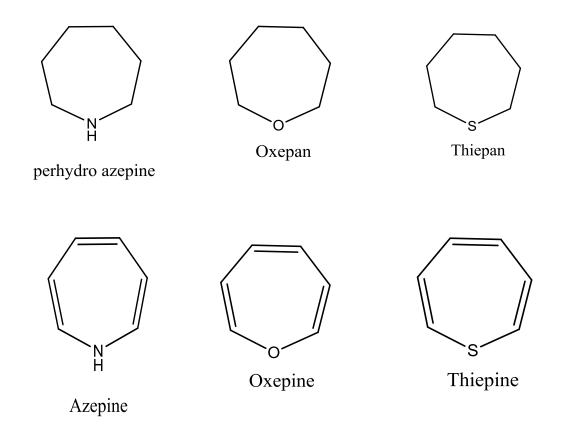
4-H Thiin

۱،۲-بیران رباعی هیدروبیران



الحلقات السباعية ذات ذرة واحدة غير متجانسة

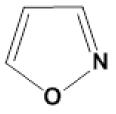
Seven membered ring with one hetero atom



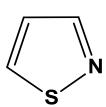
Five membered ring with two hetero atom (O-S-N)

الحلقات الخماسية ذات ذرتين غير متجانستين

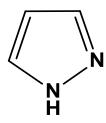
في حالة اختلاف الذرتين الغير متجانستين تكون الافضلية O-S-N.



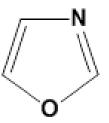
1,2 oxazole Isoxazole ایزواوکزازول



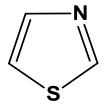
(Isothiazole) 1,2Thiazole ایزوثیازول



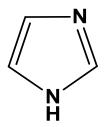
بيرازول pyrazol ۲،۱- تنائي الأزول 1,2 Diazole



1,30xazole (Oxazol) اوكزازول

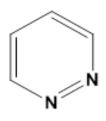


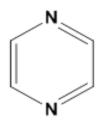
(Thiazole) 1,3 Thiazole ثیازول



imidazole ايميدازول ٣٠١- ثنائي الأزول 7،١

الحلقات السداسية التي تحتوي على ذرتين غير متجانستين Six membered ring with two hetero atom





بيريدازين

بيريميدين

بيرازين

٢،١- ثنائي الأزين

٣،١- ثنائي الأزين

١،٤-ثنائي الأزين

Pyridazine

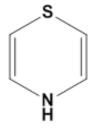
pyrimidine

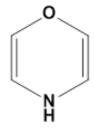
pyrazine

1,2diazine

1,3diazine

1,4diazine





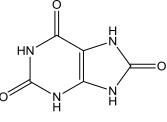
1,4-thiazin

۱، ٤ - ثيازين

1,4-oxazine

۱، ٤ - اکسازین

Biologically active Important examples on pyrimidine nucleus



sulphadiazine

Uric acid

Adenine

Guanine

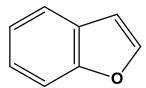
١

مثلة هامة على مركبات البيريميدين ذات اهمية بيولوجية

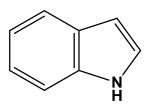
سلفاديازين (مضاد للبكتيريا) وادينين -جوانين - حمض اليوريك هي امثلة علي مركبات محتوية على حلقة بيريميدين.

مشتقات البنزو لكل من (فيوران بيرول-ثيوفين - بيريدين)

Benzo derivatives of furan, thiophene, pyrrole and pyridine



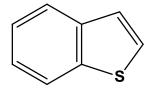
Benzo[b]furan



benzo[b]pyrrole Indol

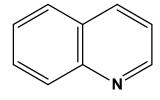
بنزو[b]فيوران



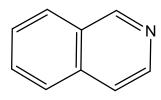


benzo[b] thiophene

بنزو[b]ثيوفين



benzo[b] pyridine



benzo[c]pyridine

Quinoline

isoquinoline

بنزو[b]بیریدین

بنزو [c] بیریدین

الحلقات الثلاثية الإزيريدين Aziridine

مع الامونيا:

۱۳

oxirane

اکسزیسران Oxirane

Ethylene oxide epoxyethane oxacyclopropane



1,2- or beta oxidoethane

اكزيران- ايثيلين اوكسيد - ايبوكسي ايثان - اوكزاسيكلوبروبان - بيتااوكسيدوايثان

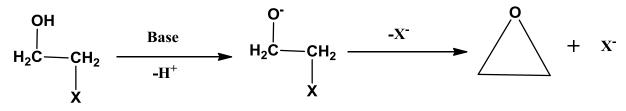
طرق التحضير: Preparation

١. الأكسدة المباشرة للايثيلين

$$H_2C = CH_2$$
 Ox. $H_2O + CO_2$

٢. أكسدة الأوليفينات باستخدام حمض البير بنزويك

٣. نزع الحمض الهالوجيني من مركبات هالوهيدرين:



ethylene halohydrine

تأثير حمض النيتروز على بعض الكحولات الأمينية

التفاعلات:

أكسيد الإيثيلين درجة الغليان (١٠،٧م)

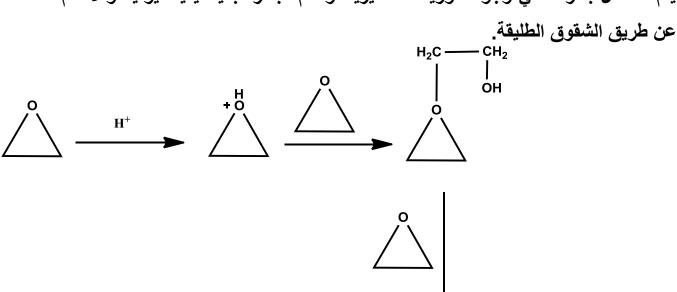
يتم الاحتفاظ به في أمبولات زجاجية ملحومة أو في اسطوانات معدنية و يجب الاحتراس الشديد عند استخدامه و ذلك من ملامسته للجلد حيث يسبب حروق شديدة.

برغم الشد الموجود في هذا المركب الحلقي و قابلية الحلقة للانفتاح فإن هذه المادة تكون ناتج الإضافة ١:١ مع ثلاثي فلوريد البورون عند درجة ٧٨،٨ مئوية.



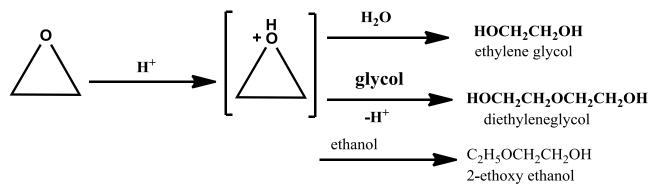
• البلمرة:

يتبلمر هذا المركب ببطئ اذا ترك في وجود هيدروكسيد الصوديوم أو كلوريد الزنك بينما يتم التفاعل بسرعة في وجود كلوريد القصديريك و تتم البلمرة بميكانيكية أيونية و لا تتم عن طريق الشقه قي الطلبقة

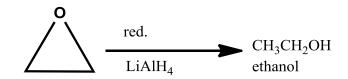


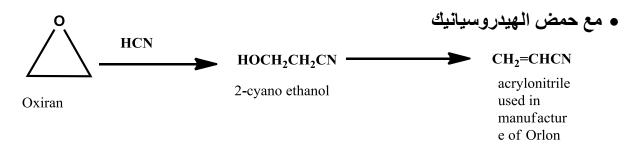
Polymer substance

• التفاعل مع الماء والكحول

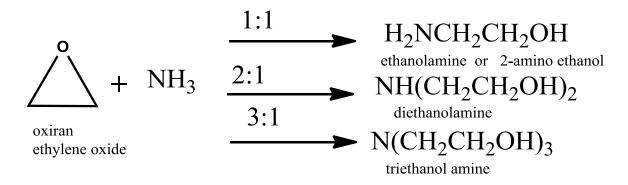


• الاختزال باستخدام ليثيوم الومنيوم هيد ريد ينتج ايثانول





• مع الامونيا



ران دان

طرق التحضير

١. تفاعل الفوسجين مع ٢-ميركابتوايثانول في وجود خلات الايثيل و البيريدين حيث يتكون أحادي ثيوايثيلين كربونات و الذي يفقد مجموعة الكربوكسيل ليكون الثيران.

٢. تأثير محلول مائي كحولي من مادة الثيويوريا عند درجة حرارة -٧م على اكزيران.

٣- من ٢-كلورو ايثان ثايول

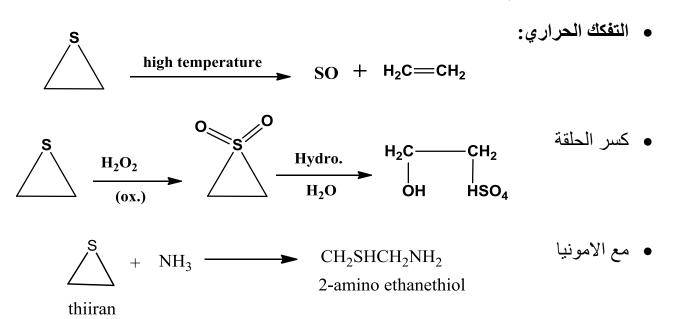
$$\begin{array}{c|c} \text{CH}_2\text{SHCH}_2\text{Cl} & \xrightarrow{\text{NaOH}} & \xrightarrow{\text{S}} & \text{+ HCl} \\ \text{2-chloro ethanethiol} & & \text{thiiran} \end{array}$$

<u>الخواص</u>

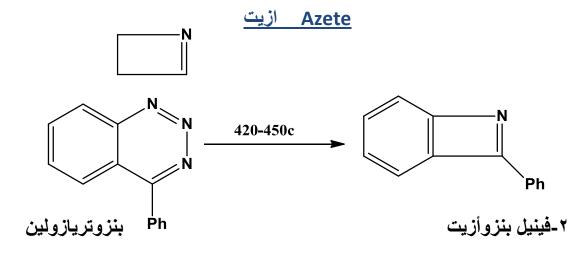
يعتبر مركب الثيران أقل ثباتا من الاكزيران.

• البلمرة:

تتم بلمرة ثيران في الظلام أو باستخدام العوامل المساعدة الأيونية كالأحماض المعدنية و القواعد و كذلك باستخدام الشقوق الطليقة.



Four membered ring المركبات الغير متجانسة الرباعية الحلقة



Benzotriazoline

2-phenyl benzo azete



١. باستخدام ٣،١-ثنائي بروموبروبان

٢ - باستخدام ٣- هالو بروبيل أمين يتكون ١- الكيل ازيتيدين

3- From other heterocycles

$$\begin{array}{c|c}
 & NH_3 \\
\hline
 & -H_2O
\end{array}$$
oxetane azetidine

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|}\hline & NH_3 \\ \hline & -H_2S \\ \hline & & azetidine \\ \hline \end{array}$$

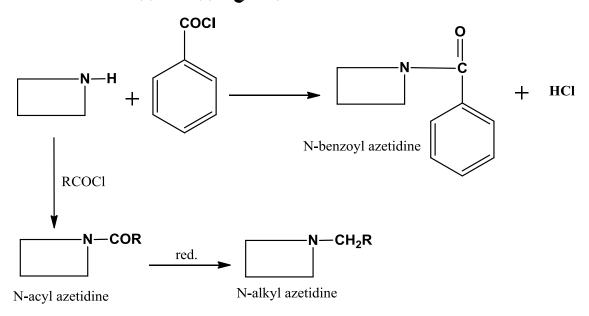
الخواص الكيميائية

أقل نشاطا من الحلقة الثلاثية (ازيريدين) كما أنه يمتزج بالماء و هو أكثر قاعدية واكثر ثباتا من ازيريدين .

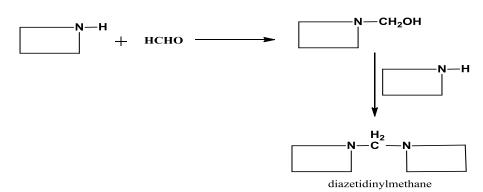
تأثير حمض الهيدروكلوريك وهاليد الالكيل (تكوين املاح امونيوم رباعيه):

٣. تفاعل البنزولة والاسيلة مع كلوريد البنزويل وكلوريد الاسيل:

هذه التفاعلات تشبه تفاعلات الأمينات الثانوية مع كلوريد البنزويل

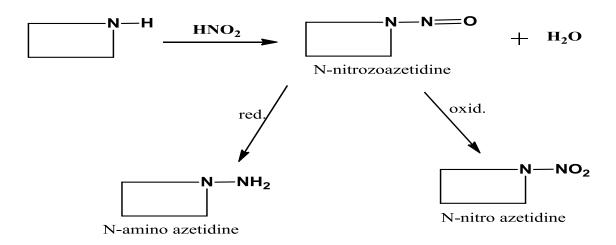


٤. تأثير الفورمالدهيد ٢ جزيئ يكون داي ازيتيدينيل ميثان

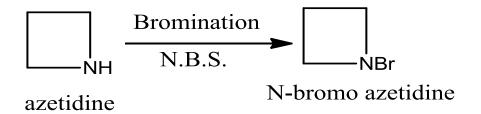


۲.

٥. تأثير حمض النيتروزيكون نيتروزو ازيتيدين والذي عند اكسدته يكون نيترو ازيتيدين اما عند الاختزال يكون امينو ازيتيدين:



٦- التفاعل مع(.N.B.S.)N - بروموسكسينيميد يكون N بروموازيتيدين



كما أن حلقة الازيتيدين توجد في صورة كيتونية و هي الازيتون التي توجد في المضاد الحيوي المعروف البنسلين متحدة مع حلقة ثيازول



التحضير

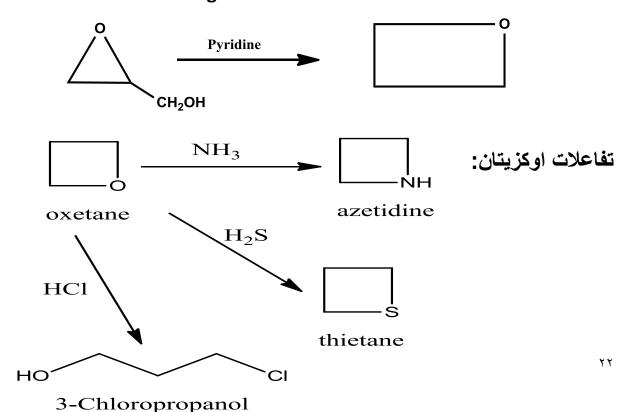
3-chloro propanol

٣-كلوروبروبانول

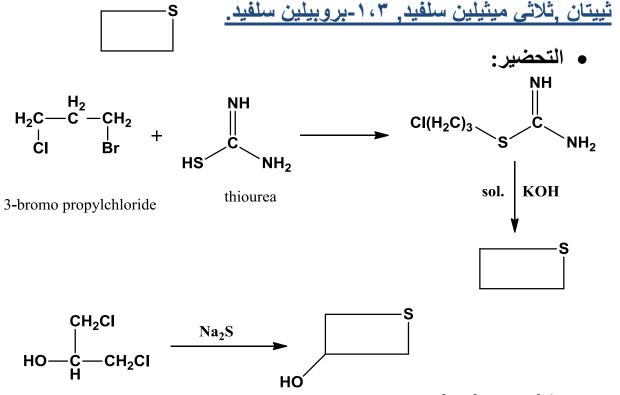
كلورو خلات البروبيل

التعديل الجزئي لحلقة الاوكزيران الى الاوكزيتان

Rearrangement of oxiran into oxetane



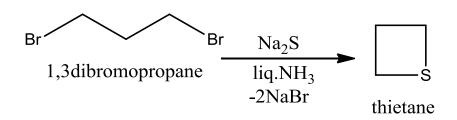
,1,3propylene sulphide ,trimethylene sulphide Thietane



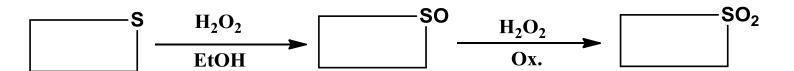
3-hydroxy thietane

٣-هيدروكسى ثييتان

1,3dichloro 2-propanol



• التفاعلات:

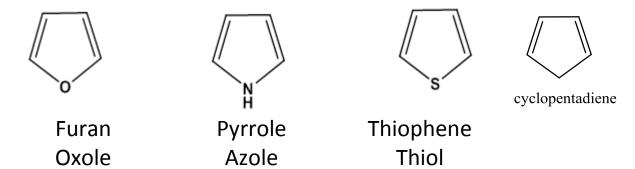


إزالة الكبريت باستخدام راني نيكل (سبيكة من النيكل والالومنيوم في وجود هيدروكسيد الصوديوم)

$$S$$
 Raney Ni H_3 C $-CH_3$ $+$ NiS

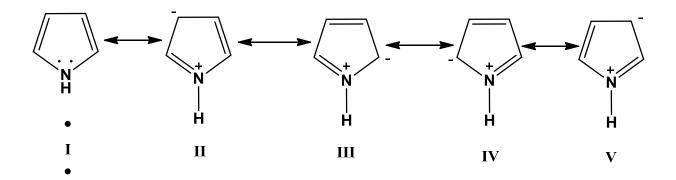
S CH_3I $+$ CH $_3I$ $+$ C

المركبات الغير متجانسة خماسية الحلقة



- هذه المركبات هي الأكثر شيوعا و هي أبسط المركبات الغير متجانسة الحلقة حيث أنها تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة و هذه المركبات هي فيوران , بيرول, ثيوفين. كما أنه من المتوقع أن تكون التفاعلات الأساسية لهذه المركبات تكون متماثلة للدايينات المتبادلة للايثيرات و الأمينات و الكبريتيدات (أو الثيوايثيرات) كمايشترك مركب سيكلوبنتادايين مع هذه المركبات في حجم الحلقة وايضا وجود الروابط المزدوجة المتبادلة .
- خواص هذه المركبات بختاف كثيرا عما هو متوقع للدايينات المتبادلة (عدا بعض تفاعلات الاضافة) و كذلك في تفاعلاتها كايثيرات أو كأمينات فمثلا الثيوفين لا يتأكسد مثل الكبريتات الأخرى كذلك البيرول يفتقد الخواص القاعدية المميزة للأمينات
- لقد أوضحت حرارة الاحتراق (Resonance Stabilization) للمركبات السابقة وجود ثبات رنيني (Resonance Stabilization) في حدود من ٢٢ إلى ٢٨ كيلو سعر/ جزئ وهي قيمة أقل من طاقة الرنين للبنزين (٣٦ كيلو سعر / جزئ) و في نفس الوقت أكبر بكثير من القيم الخاصة بالدايينات المتبادلة (Conjugated Dienes) (في حدود ٣ كيلو سعر / جزئ) و بناء على ماسبق فهذه المركبات (الفيوران, البيرول, الثيوفين جزئ) و بناء على ماسبق فهذه المركبات (الفيوران, البيرول, الثيوفين الها خواص عطرية (Aromatic Characters) وتنطبق عليها قاعدة هوكل.

- و يمكن التاكد من ذلك بألقاء نظرة على صورة المدارات الجزيئية في احدى هذه المركبات و ليكن هذه المركب هو البيرول حيث كل ذرة في حلقة البيرول سواء كانت ذرة كربون أو نيتروجين , ترتبط برباط سيجما (σ) مع الثلاث ذرات الأخرى و ذلك باستخدام ثلاث مدارات من نوع (sp²) و التي تقع في مستوى واحد و يتباعد كل مدارين عن بعضهما البعض بزاوية مقدارها ١٢٠ درجة و بعد تخصيص الكترون من كل ذرة لبناء الروابط سيجما فانه يتبقى لكل ذرة كربون الكترون واحد و لذرة النيتروجين الكترونين حيث تحتل هذه الالكترونات مدارات (و) و يتشابك هذه المدارات فيما بينهما تنتج سحابات باي (cloudsπ) واحدة فوق الاخرى أسفل مستوى الحلقة , و تحتوي هذه السحابات من نوع باي على ما مجموعة ستة الكترونات , أي النظام العطري السداسي.
- يتضح الآن أن زوج الالكترونات الخاص بذرة النيتروجين في حلقة البيرول (و هو المسئول عن الخاصية القاعدية في المركبات النيتروجينية) أصبح مشتملا في السحابة باي و بالتالي يصبح غير متاح للمشاركة مع الأحماض لذلك نرى أنه بمقارنة البيرول بمعظم الأمينات نجد أن البيرول قاعدة ضعيفة للغاية حيث $(K_b = 2.5 \times 10^{-14})$.
- نظرا لوجود كثافة الكترونية عالية على حلقة البيرول فان هذا المركب يصبح نشط للغاية تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي مثل النترزة أو الازدواج مع أملاح الديازونيوم و هذه تفاعلات تميز مشتقات البنزين النشطة مثل الفينولات و الأمينات العطرية.
 - الحقائق السابقة يصبح من الأفضل تمثيله بالشكل التالي
- حيث الدائرة داخل الحلقة تمثل النظام العطري السداسي و يمكن توضيح الشكل التركيبي السابق بالصور الرنينية الآتية
- حيث يعطي النيتروجين زوج من الالكترونات للحلقة و بذلك يصبح النيتروجين موجبا و ذرات الكربون سالبة.



• هذه الصور الرنينية تنتج من انتقال الزوج الالكتروني من ذرة النيتروجين إلى أي من ذرتي الكربون المجاورة ثم يتبع ذلك تعدل الروابط المزدوجة لنحصل على الصورتين ١١ , ١١١ نحصل على الصورتين ٧ , ٧ و من ذلك يتضح أن البيرول عبارة عن خليط رنيني من خمسة صور هي ,١١١ ,١١١ ,١١١ و يتكون غالبية هذا الخليط من الصورتين ١١ , ١١١ هذا و بتطبيق نفس القواعد السابقة على مركب الفيوران نحصل على صور رنينية تشابه تلك الخاصة بالبيرول كالأتى:

الفيوران Furan

- الفيوران عبارة عن سائل عديم اللون ذو درجة غليان منخفضة هي ٣١م.
 - طرق التحضير:
- ١. من أكسدة الفيرفيورال الى حمض الفيوريك ثم نزع مجموعة الكربوكسيل من هذا الحمض:

٢. يمكن تحضير ٢،٥-ثنائي ميثيل فيوران من مركب أسيتونيل أسيتون و ذلك بالتسخين في وجود خامس أكسيد الفوسفور (نزع الماء).

$$H_2C$$
 CH_3
 H_2C
 CH_3
 H_2C
 CH_3
 CH_3

الخواص الكيميائية:

الفيوران مركب عطري أكثر نشاطا من البنزين (طاقة الرنين أقل منها في البنزين و هي في حدود من ٢٣،٧ - ٢٦،٥٤ كيلوسعر/جزئ) و نظرا لهذا النشاط فإن الفيوران يعطي تفاعلات تدل على وجود رابطتين مزدوجتين في وضع تبادلي و أهمها:

• تفاعل دیلز – الدر: Deals – Alder Reaction

- تفاعلات الاستبدال العطرية في الفيوران:
- للفيوران صفات عطرية تماثل تلك الموجودة في البنزين و ان كان الفيوران أكثر نشاطا مما يضطرنا الى التخفيف من ظروف التفاعل ليتم هذا الاستبدال الالكتروفيلي Electrophilic Substitution. و أهم هذه التفاعلات: ١- النيترة: ٢- السلفنة

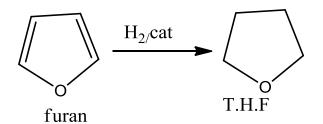
۳- فریدل – کرافت Acylation

٤ - تفاعل جاترمان

٥- تفاعل ريمر-تيمان

<u>vilsmeier تفاعل</u>

7-Reduction



٨-الهلجنة (البرومة)

8-Halogenation (Bromination)

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ \hline & & \\$$

٨-الهلجنة (الكلورة)

8-Halogenation (Chlorination)

- بعض الملاحظات في تفاعلات الاستبدال السابقة:
- ١. تتم هذه التفاعلات بميكانيكية مشابهة لمثيلاتها في البنزين.
- ٢. نظرا لنشاط الفيوران عن البنزين فإن ظروف التفاعل هذا أقل حده منها في البنزين.
- ٣. يمكن سلفنة الفيوران بحمض الكبريتيك مباشرة و ذلك في حالة وجود مجموعة ساحبة للالكترونات في جزئ الفيوران مثل مجموعة الكربوكسيل كما في سلفنة حمض الفيوريك Furoic Acid.

٤. لا يمكن هلجنة الفيوران مباشرة, بل يلزم وجود مجموعة ساحبة للالكترونات في الجزئ و ذلك كما في المثال التالي:

$$Br_2$$
 Br_2
 $heat$
 $-CO_2$
 Br

٥. الشكل الهندسي لجزئ الفيوران

بفحص جزئ الفيوران باستخدام الأشعة السينية يتم تحديد أطوال الروابط و كذلك قيم الزوايا بين هذه الروابط, علما بأن الأطوال المقاسة بالانجستروم و هو = ١٠-٨ من السنتيمتر و الزاوية تقاس بالدرجة.



التحضير:

أولا: الطرق المعملية: ١- من ملح سكسينات الصوديوم بتقطيره مع ثالث كبريتيد الفوسفور.

HC OH
$$P_2S_5$$

HC CH₃
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

enol form of acetonylacetone

٢- تسخين مخلوط من الاستيلين و كبريتيد الهيدروجين في وجود الالومنيا كعامل مساعد عند درجة حرارة ٢٠٠٠م

$$2 \text{ HC} = \text{CH} + \text{H}_2\text{S} \qquad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{400\text{c}} + \text{H}_2$$

ثانيا: الطرق الصناعية

١-تسخين مخلوط غازي من البيوتان العادي مع عنصر الكبريت

٢- تسخين البيوتادايين مع الكبريت.

تفاعلات الثيوفين الكيميائية

تفاعل فريدل - كرافتس:

$$+ C_6H_5COC1 \xrightarrow{AlCl_3} + HCl$$

$$+ CH_3COC1 \xrightarrow{SnCl_4} + HCl$$

$$+ CH_3COC1 \xrightarrow{SnCl_4} + HCl$$

تفاعل السلفنة

2-Nitrothiophene

الهلجنة

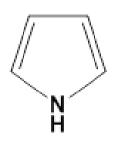
الهدرجة: Hydrogenation

هدرجة كاملة: Full hydrogenation

هدرجة جزئية: Partial hydrogenation

Formylation Vilsmeier - Hack reaction

فورملأ



البيرول Pyrrole

طرق تحضير البيرول ١- من تقطير السكسينيميد

$$\begin{array}{c|c}
 & Zn \\
 & N \\
 & N \\
 & H
\end{array}$$

٢- من تفاعل الصيغة الاينولية لمركب الاسيتونيل أسيتون مع النشادر

HC OH
$$+ NH_3$$
 $\xrightarrow{110-115c}$ H_3C NH_3 H_3C NH_3 H_4 H_5 H

٣- إمرار خليط من الاستيلين و النشادر في أنابيب ساخنة لدرجة عالية

ب) تكاثف مشتق (α-amino) مع ايثل اسيتواسيتات

التفاعلات الكيميائية

الاستبدال الالكتروفيلي

مع أملاح الديازونيوم

$$+ CIN=NC_6H_5$$

$$+ N=N-C_6H_5$$

$$+ N=N-C_6H_5$$

تفاعلات الالكلة و الأسيلة

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CH_3COCI \\
\hline
 & 150c
\end{array}$$
COCH₃

الاستلة عند درجة حرارة عالية تكون في الموضع ٢ اما عند الحرارة المنخفضة تكون في الموضع ١ وذلك ايضا في حالة الالكلة.

$$\begin{array}{c|c}
\hline
CH_3COCI \\
\hline
80c \\
\hline
\\
COCH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
CH_3I \\
\hline
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CH_3I \\
\hline
 & 60c \\
\hline
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3I \\
\hline
 & CH_3
\end{array}$$

تفاعلات البيرول غير العطرية

 $Z_{n/HCl}$ H_{2}/Ni N

Oxidation الأكسدة

٣٧

تفاعل اتساع الحلقة: (تفاعل ريمر-تيمان)

3-chloropyridine

التفاعل مع الهيدروكسيل أمين

يتكاثف البيرول مع الفورمالدهيد

للبيرول خاصية حمضية ضعيفة

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ &$$

Pyridineالحلقات السداسية البيريدين



طرق التحضير

pentamethylene diamine hydrochloride

البيريدين سائل عديم اللون يكتسب اللون البني عند تعرضه للهواء يغلي عند ٥١١م. يذوب في الماء و كذلك في المذيبات العضوية و هو مادة قاعدية يقاوم الأكسدة و يستخدم في الصناعة كعامل مساعد و كمذيب

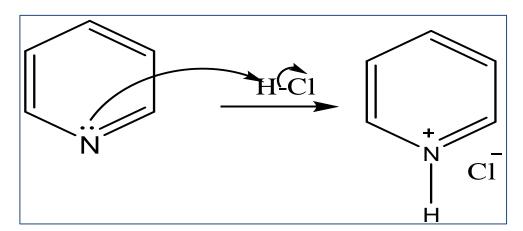
المركبات المحتوية على نواة البيريدين لها انتشار كبير في الطبيعة مثالا لذلك فيتامين. B6, nicotinamide adenine dinucleotide phosphate.

مركبات البيريدين لها أهمية بيولوجية كبيرة. كذلك تدخل نواة البيريدين في العديد من العقاقير الطبية و القلويدات و الأصباغ.

نحصل على البيريدين في الصناعة من تقطير قطران الفحم و كذلك كناتج إضافي في تكرير البترول و هذه المصادر كافية للحصول على البيريدين للإغراض الصناعية.

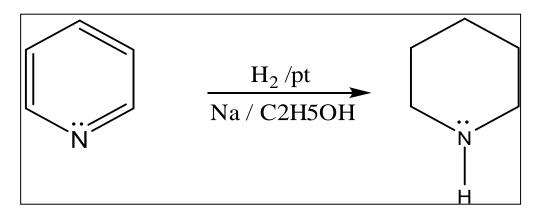
الخواص الكيميائيه للبيريدين

- البيريدين مركب اروماتى على درجة كبيره من الثبات وهو يشبه البنزين الى حد كبير .
 - قاعدية البيريدين :-
- للبيريدين خواص قاعديه وذلك لان زوج الالكترونات الحره على ذرة النيتروجين لا يدخل في تكوين الخاصيه الاروماتيه له , ولذلك يستخدم البيريدين كمذيب وقاعده لبعض التفاعلات التي يتكون فيها حمض كناتج جانبي .
- يتفاعل البيريدين مع الاحماض القويه كقاعده ضعيفه وتتكون املاح قابله للذوبان في الماء تسمى املاح البيريدينيوم

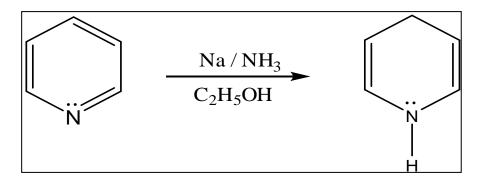


- يعتبر هذا التفاعل تفاعل اضافه يسمى الناتج كلوريد البيريدينيوم .
- البيريدين اقوى قاعديه من البيرول ولكنه اقل قاعديه من الامينات الاليفاتيه اختزال البيريدين

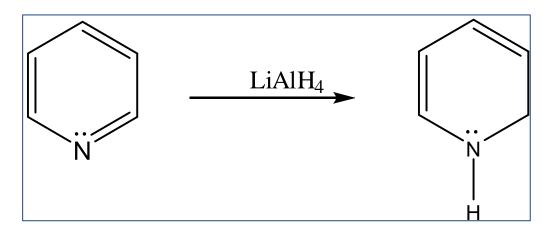
يمكن اختزال البيريدين بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل النيكل او البلاتين كذلك يمكن اختزاله بواسطة الصوديوم في الكحول .



اختزال البيريدين بواسطة الصوديوم في وسط الامونيا وفي وجود الايثانول يؤدي الى اختزال جزئي حيث نحصل على ١،٤ ثنائي هيدروبيريدين .

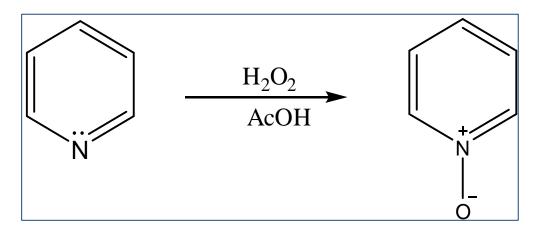


• اما LIAIH₄ فيؤدى الى الحصول على ٢،١ ثنائي هيدروبيريدين فى حالة وجود ظروف معينه.



الاكسده

• يتأكسد البيريدين بواسطة الحموض فوق الاكسجينيه الى ١-اكسيد او N - اكسيد وهذا المركب يعتبر ملحاً داخلياً .

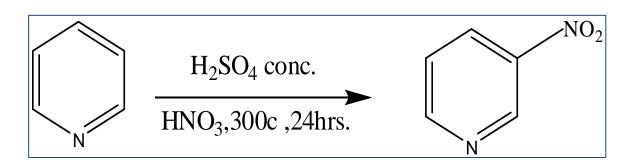


تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي

- يثبط نشاط الحلقة تجاه العوامل الالكتروفيليه بسبب وجود ذرة النيتروجين ذات الكهروسالبيه الاكبر من تلك التى للكربون مما يجعله يسحب الالكترونات من الحلقه بإتجاهه. لذلك وجود مجموعه معطيه للالكترونات على حلقة البيريدين يساعد على التفاعلات الالكتروفيليه.
- من الاشكال التأرجحيه للبيريدين نلاحظ ان المواضع ٣و٥ هي اكثر كثافه الكترونيه لذلك فإن الكواشف الالكتروفيليه تفضل هذين الموضعين بينما المواضع ٢ و٤ و ٦ تكون اقل كثافه الكترونيه وعليه فإن الهجوم بواسطة العوامل النيوكلوفيليه يفضل هذه المواضع.

١- النيتره

تتم النيتره تحت ظروف قاسيه مثل حمض الكبريتيك المركز وحمض النتريك المدخن والتسخين الى درجة حراره عاليه تصل الى ٣٠٠٥م حيث نحصل على ٣٠٠٠ عبروبيريدين



• وجود مجموعات معطيه للالكترونات على الحلقه مثل المجموعات الالكيليه تسهل عملية النيتره.

$$\begin{array}{c|c} & & \\ \hline \\ \text{Me} & & \\$$

كذلك وجود مجموعه الأمين او الهيدروكسيل

مراجع المقرر:

1- I.L.FINAR Organic Chemistry VOL 2

۲- المركبات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic محمد (Compounds) الحسن بن محمد الحازمي، ناصر بن محمد العندس، دار الخريجي،

٣- المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية، الدكتور حمد بن عبد الله اللحيدان، الدكتور محمد بن ابراهيم الحسن، الدكتور سالم سليم الذياب، الرياض: جامعة الملك سعود، ١٩٩٦.





الكيمياء الفراغية مبادئ الكيمياء الفراغية لمركبات الكربون

اعداد
د. امنية سيد زكي
كلية العلوم - قسم الكيمياء
العام الجامعي

١

بيانات الكتاب

الكلية :- كلية التربية - التعليم العام

الفرقة :- الثانية

تاريخ النشر:-

عدد الصفحات :-

المؤلف:

المحتوي :-

<u>r</u>	مقدمه
٤	التشكل البنائي
٥	التشكل الفراغي
٩	التشكل الهندسى
11	التشكل الهندسي في المركبات غير المشبعة
١٣	التشكل الهندسي في الاكزيمات
١٧	التشكل الهندسي في الاحماض الكربوكسيلية
۲.	التشكل الهندسي في المركبات الحلقية
۲۳	طرق تعيين الشكل الفراغى
۲٧	التشكل الضوئئ
70	متشكلات الهيئة

مقدمة :-

الكيمياء الفراغية (Stereochemistry)

هي فرع من فروع الكيمياء يهتم بدراسة الترتيبات الفراغية للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزئ وتاثير ها 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 С4H9Cl تتواجد في اربع صيغ بنائية هي

(1) CH₃CH₂CH₂CH₂CI

1-chlorbutane

(2) CH₃CHCH₂CI

CH₃

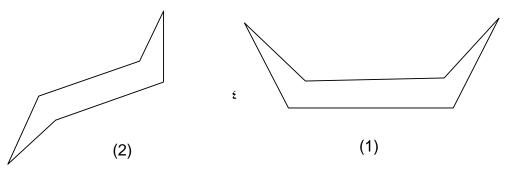
1-chloro-2-metylpropane

• كذلك يقصد بالتشكيل: توزيع أو ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ.
مثال(٢) المركبان متشابهان في عدد الذرات ونوعها ولكن يختلفان في توزيع
المجموعات حول ذرة الكربون* (٢)

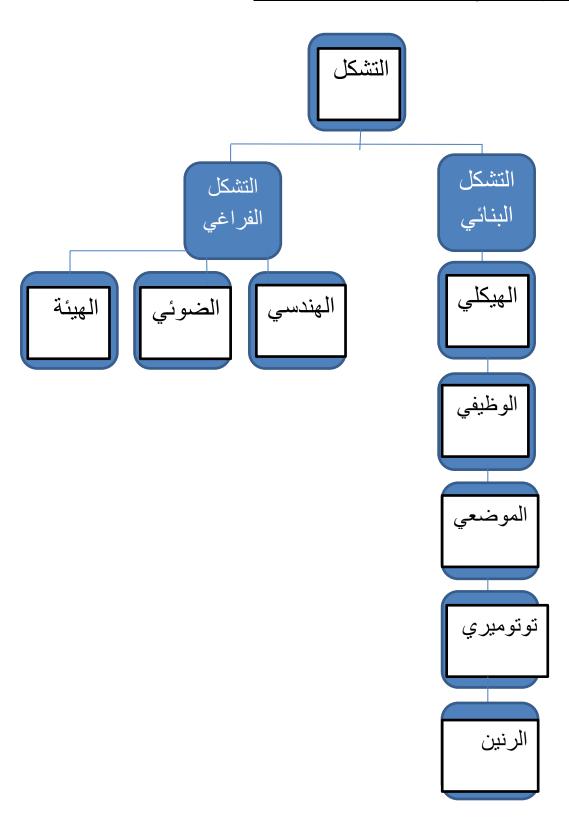
كما في هذا المثال المركبان يختلفان في توزيع الذرات حول الربطة المزدوجة

 $C_6 H_{12}$ السيكلو هكسان -: السيكلو

يمكن ان يتواجد في اربع اشكال اشهرهما شكل القارب (١) ، شكل الكرسي (٢)



لذلك يقسم التشكل الي هذان النوعان في المركبات العضوية



التشكل الهيكلي: - يقصد به أن المركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ونفس المجموعات الوظيفية ولكنها لها تختلف في ترتيب الهيكل الكربوني.

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

$$CH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3-CH-CH_3$$

$$(1)$$

$$(2)$$

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

$$C_6H_{12}$$
 C_6H_{12} C_6H

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

ثانيا- التشكل الموضعى:-

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

مثال (۱): الصيغة الجزيئية $\frac{C_4H_9Br}{C_4}$ هي الصيغة الجزيئية للمركبين (۱)، (۲)

Br
$$|$$
 CH_3 - CH - CH_2 - CH_3 CH_3 C H_2 C H_2 C H_2 Br CH_3 C H_3

مثال (۲): - الصيغة الجزيئية $\frac{C_7H_7NO_2}{2}$ هي صيغة لثلاث مركبات

$$CH_3$$
 NO_2
 O -nitrotoluene

 CH_3
 NO_2
 O -nitrotoluene

 O -nitrotoluene

 O -nitrotoluene

ثالثا: -التشكل البنائي الوظيفي: -

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

شال

 (Υ) ،(۱) تمثل مركبين C_2H_6O الصيغة الجزيئية

رابعا: - التشكل البنائي 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:-

$$\begin{array}{ccccc} & & & & \text{OH} \\ & & & & & \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 & & & & \text{CH}_2 & & \\ & & & & \text{CH}_2 & & \\ \text{keto form} & & & \text{enol form} \end{array}$$

خامسا: - التشكل البنائي الرنيني : -

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

$$\begin{bmatrix}
 H \\
 H \\
 C \\
 C \\
 H
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
 H \\
 H \\
 C \\
 C \\
 H
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
 H \\
 H \\
 C \\
 C \\
 H
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
 H \\
 H \\
 C \\
 C \\
 H
\end{bmatrix}$$

التشكل الهندسي

(في المركبات الغير مشبعة)

يحدث هذا النوع من التشكل في المركبات التي 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][٣] تكون الألكينات البسيطة التي تحتوى على رابطة واحدة مزدوجة سلسلة متجانسة، والألكينات لها الصيغة العامة.CnH2n

الهندسة الجزيئية للرابطة المزدوجة بين ذرتى 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 على المهجنة، لتكون 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 (۲):-

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

$$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{C} = \text{C} \\ \\ \text{Me} \end{array}$$

مثال (۳)

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

$$H_3C$$
 CH_3 H CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

كذلك يحدث هذا التشكل الهندسي في المركبات الحلقية كما في المثال التالي

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)

تصنيف التشكيلات الهندسية (E-Z)

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

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2} \qquad Me \qquad Me \qquad Br$$

$$C = C \qquad C = C$$

$$H \qquad CH_{2}CH_{3} \qquad H \qquad CI$$

$$(1) \qquad (2)$$

• لذلك تسمى بطريق (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 في اتجاه المجموعة (١) الثانية فان المركب يسمى (٢) واذا كانت في اتجاهين مختلفين فان المركب يسمى (٢).

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:

C(CH₃)₃نكون له أولوية عن₃CH₂OH كاتكون له أولوية عنCH₂CH₃)₂

CH₂CH₂OH أولوية عنCH=O

Decreasing priority

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

Groups: -OCOR, -OR, OH.

-NO₂, -NR₂, -NHCOR, -NHR, -NH₂.

-COCI, -COOR, -COOH, -CONH₂, -COR, -CHO.

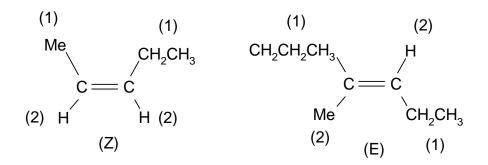
-C(R)₂OH, -CH(R)OH, -CH₂OH.

-CN, -C₆H₅, -C≡CR, -C≡CH, -C=CH₂, -CH(CH₃)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 R'C=NOH حيث RR'C=NOH هي RR'C=NOH حيث RR'C=NOH حيث عدر وجين في حالة الدواكزيم وهي تنتج من تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد ($NH_2OH.HCI$).

R—CHO +
$$NH_2OH$$
 \longrightarrow R—CH=NOH aldehyde oxime

R

C=O + NH_2OH \longrightarrow R

R

C=N-OH ketone oxime

تسمية اكزيم الالدهيد واكزيم الكيتون:-

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

مثال:-

يسمى هذا المركب سن- باراطولويل - فينيل - كيتو اكزيم أنتى - فينيل - باراطولويل - كيتو اكزيم ويلاحظ ان (سن) اكزيم الدهيد و اكزيم الكيتون أنشط من (anti) لهذه المركبات. ويستدل على ذلك من التفاعلات الاتية:-

حيث أن ذرة الكلور قريبة من ال (OH) سن فهو نشيط ولكنها بعيدة في حالة (انتي) فلا يحدث مثل هذا التفاعل تحت هذه الظروف لذلك فان الاكزيمات (سن) هي التي تعطى المركبات NO_2

في حين ان نفس المركب في صورة (انتي)لا يعطى نفس التفاعل

$$NO_2$$
 C
 H
 $NaOH$
 Ve
 NoH

اعادة ترتيب بكمان في الكيتونات:

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

التماثل (التشكل) الهندسي في مركبات الازو (N=N)

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

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

مثال (١):

أزو بنزول يوجد في صورتين (سن) و (أنتي)

مثال (۲):

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

$$C_6H_5$$
 C_6H_5
 C_6H_5

التماثل (التشكل) الهندسي في الاحماض الكربوكسيلية

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

و يوجد أحدهما في الشكل سيس ويسمى حمض المالييك والاخر في الشكل ترانس ويسمى حمض الفيوماريك.

وبالتجربة نجد أن لهما الخصائص الاتية

١- بالاختزال نحصل على حمض السكسنيك.

$$\begin{array}{c|c} \text{CH-COOH} & & \text{H}_2 & \text{CH}_2\text{--COOH} \\ \parallel & & & \parallel \\ \text{CH-COOH} & & \text{CH}_2\text{--COOH} \\ & & & \text{succinic acid} \end{array}$$

<u>۲</u> بالاكسدة ببرمنجنات البوتاسيوم المخففة نحصل على حمض ميزو طرطريك (وهو حمض نشط ضوئيا).

H C COOH
$$\times$$
 KMnO₄ \times H C COOH \times H C COOH \times H C COOH \times Maleic acid \times Meso tartaric acid

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

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 الهالوجيني وهو برومو حمض السكسنيك

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

$$\begin{array}{c|cccc} \text{CH-COOH} & & \text{H}_2\text{O} & \text{CH}_2\text{COOH} \\ & & & & \text{CHCOOH} \\ & & & \text{OH} & & \text{otherwise} \end{array}$$

تسمية المركبات ذات الروابط الثنائية في التماثل الايزوميري الهندسي:-

١- التسمية (سيس – ترانس)

وذلك في المركبات التي تحتوى على رابطة مزدوجة تربط بين ذرتى كربون متصلتان بنفس النوع من الذرات وفي اتجاه واحد فان المركب يسمى (سيس) اما اذا اتصلت ذرتى الكربون على جانبى الرابطة المزدوجة بنفس النوع من الذرات ولكن في 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 المالييك والفيوماريك.

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

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

التماثل الايزوميرى الهندسى للمركبات الحلقية

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.

مثال (١)

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

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

(سیس) (یسمی أیضا میزو) و هو غیر نشیط ضوئیا.

ويمينا (D)

(ترانس) نشیط ضوئیا ویوجد منه صورتین (۳، ٤) حیث تدیران الضوء یسارا (۱)

مثال (۲)

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

(أ) – مجموعتی الکربوکسیل علی ذرتین متجاورتین فی هذه الحالة نحصل علی الشکلین (۱) – مجموعتی الکربوکسیل علی دروحمض فیثالیك (سیس و ترانس).

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

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

ب) - مجموعتی الکربوکسیل علی ذرتی الکربون (۱، ۳). یسمی المرکب سداسی هیدروحمض ایزو فیثالیك ویوجد منه صورتین (۳، 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.

(ج) - مجموعتی الکربوکسیل علی ذرتی الکربون (۱، ٤). ویسمی المرکب سداسی هیدروحمض تیر فیثالیك ویوجد منه صورتین (۵، ۲).

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

التماثل الايزوميري الهندسي للمركبات المحتوية على حلقتين

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

$$[H_2] \qquad [H_2] \qquad (2)$$

$$[H_2] \qquad [H_2]$$

$$(3)$$

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

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

طرق تعيين التركيب الفراغى للمتماثلات لايزوميري الهندسية

هناك طرق عديدة اتبعت لمعرفة التركيب الفراغي للمركبات ومن بين هذه الطرق ما يلي:-

١- طريقة تحويل المادة الى مركب حلقى مثل حمض المالييك 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 الثاني فلا يتحول بسهولة الى الانهيدريد نظرا لبعد مجموعتى الكربوكسيل عن بعضهما

H COOH
$$-H_2O$$
 $-H_2O$ $-H_2O$

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

٢- تحويل المادة الى مركب ذو تركيب فراغى معلوم.

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.

H CCI₃ H₂ CH₃

$$H_2$$
 COOH

cis trichloro crotonic acid
(1) (3)

trans trichloro crotonic acid (2)

trans crotonic acid (4)

٣-الاسترشاد ببعض الخواص الفيزيائية 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).

ترانس سداسی هیدرو حمض فیثالیك (نشط)

سيس سداسي هيدرو حمض فيثاليك (غير نشط)

ب - المحصلة القطبية: تكون في حالة الشكل (سيس) أكبر وبالتالي فهي صفر في حالة

1.9 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 (في حالة الاحماض) للمركبات التي لها الصورة (سيس) تكون أكبر من تلك التي 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 (HNO₂) 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 BF₃ (ثالث فلوريد البورون).

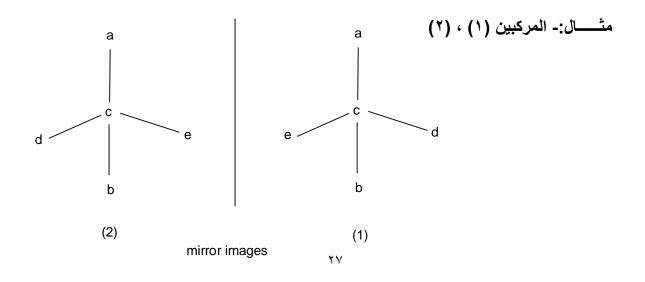
خطوة تكوين الشق الحر

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

بداية التفاعل

التماثل الايزوميرى الضوئى

هذا النوع من التماثل يظهر في المركبات التي يوجد فيها عدم تناسق في الجزيء ويوجد على هيئة زوج من المتماثلات الضوئية وكلها لها نفس البناء ولكن تختلف من حيث التركيب الفراغي 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 في اتجاه مضاد للاخر يمينا او يسارا.



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

مثـــال:- D, L جلسرالدهيد

L (-) gylceraldehyde D (+) gylceraldehyde

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

مثال: - الجلوكوز

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 الما بالنسبة الي التسمية فينظر الي اخر ذرة كربون كيرالية وهي L-glycose .

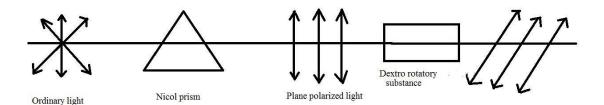
عدد الایزومرات (المتشکلات) الضوئیة التي من الممکن ان تکون من هذا الشکل تعرف من هذا القانون $2^n = 2^4 = 16$ هذا القانون $2^n = 2^4 = 16$

النشاط الضوئى

النشاط الضوئى هو قدرة المركب على تدوير الضوء المستقطب الساقط علية

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

يشار إلى أنّه من الممكن خلق ضوع 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 مستقطبة إحداها مثبتة والأخرى يمكن التحكم بزاوية دورانها مع جهة دوران عقارب الساعة أو عكسها؛ ويتم معرفة مقدار هذه الزاوية من خلال مقياس درجات زاوى، وخلف الفلتر المثبت يوجد مصدر ضوئى.

إذا ضبط المستوى المتحرك بشكل يعامد المستوى 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 المستوى 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 مستوى الاستقطاب تدعى مادة فعالة ضوئية.

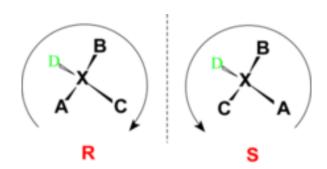


مثال :-

$$\begin{array}{c} \mathsf{COOH} \\ \mathsf{H} \longrightarrow \mathsf{OH} \\ \mathsf{CH}_3 \end{array}$$
 $\begin{array}{c} \mathsf{COOH} \\ \mathsf{HO} \longrightarrow \mathsf{H} \\ \mathsf{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \mathsf{CH}_3 \end{array}$

Rectus (R) and sinister (S) طريقة العالمان

- نظام ال Rو كهو 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 المعتمد علي موقع مجموعه هيدروكسيل يمين اويسار



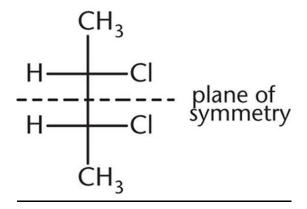
$$\begin{array}{ccc} & & & & OH \\ HO & & & HO_2 \\ & & & CN \\ & & & & R \end{array}$$

عناصر التناسق

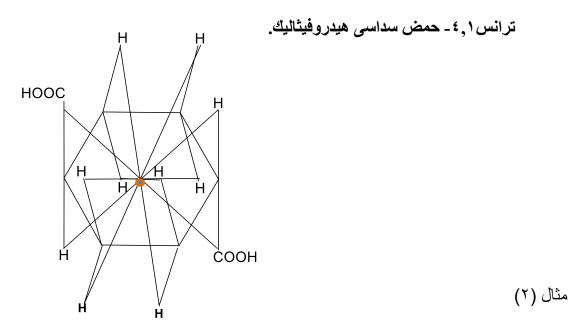
الجزىء يصبح متناسقا وغير نشيط ضوئيا اذا وجد به:-

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

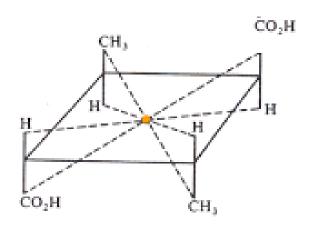
meso tartaric acid (۲) مثال



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



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



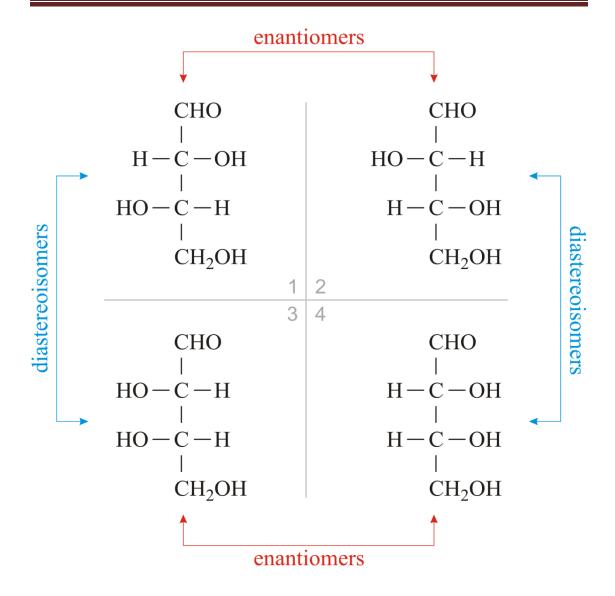
الاينانشومر:-

الاینانشومر: - هو الصورةالمرآتیة في الکیمیاء یقال لإثنین من المصاوغات الفراغیة بائها متخایلة أو "متقابلة ضوئیة" كأن كل واحدة منهما صورة مرآة للأخرى. ویعرفا أیضا بالمتخایل الأیمن والأیسر وهما لهما نفس الخواص الکیمیائیة و الفیزیائیة باستثناء تدویر الضوء

الداياستريوايزومر:-

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

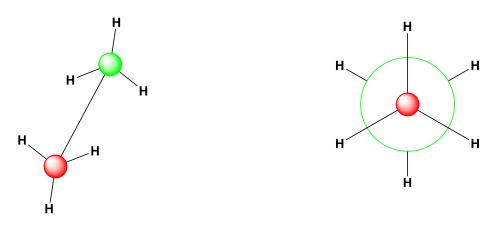


الايزومرات (الشكلية)الهيئه conformational isomers

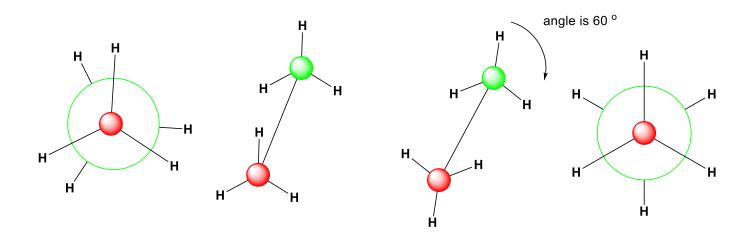
هي ايزومرات فراغية تصف ظاهرة الجزيئات التي لها نفس الصيغه البنائية ولكن لها تشكل كيميائي مختلف نظرا لدوران الذرات حول الرابطة الاحادية المسيجما. ونتيجة لهذا الدوران يتواجد المركب في اكثر من شكل ، هذه الاشكال تسمي ايزومرات الهيئه (الشكلية).

التشكل في الايثان CH3CH3

بعض اشكال جزي الايثان تم التعبير عنها بطريقة (اسقاط العالم سورز والعالم نيومان) نتيجة الدوران الحرحول الرابطة الاحادية كربون - كربون



اسقاط نيومان اسقاط سورز حيث يوجد الايثان يوجد في ٦ ايزومرات شكلية (الشكل المتداخل)



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 الحلقى كل الروابط بة احادية وبالتالى هناك اربعة من الاشكال الحرة وهى:

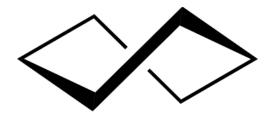


١- شكل الكرسى :-

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) «sp³ بمعنى آخر الروابط كربون-هيدروجين) الموجودة في ذرات الكربون الرباعية التكافؤ للوصول إلى ١٠٩٠°، 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 :-

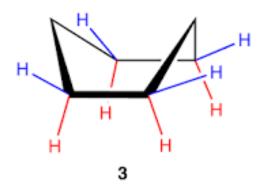


ويتواجد الهكسان الحلقي أيضا في متشاكلات (conformer) على هيئة نصف مقعد مفتول أو قارب والمتشاكل المفتول هي الوحيد الذي يمكن عزله مثل المتشاكل المقعدي، لأنه

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

٣- شكل القارب :-

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

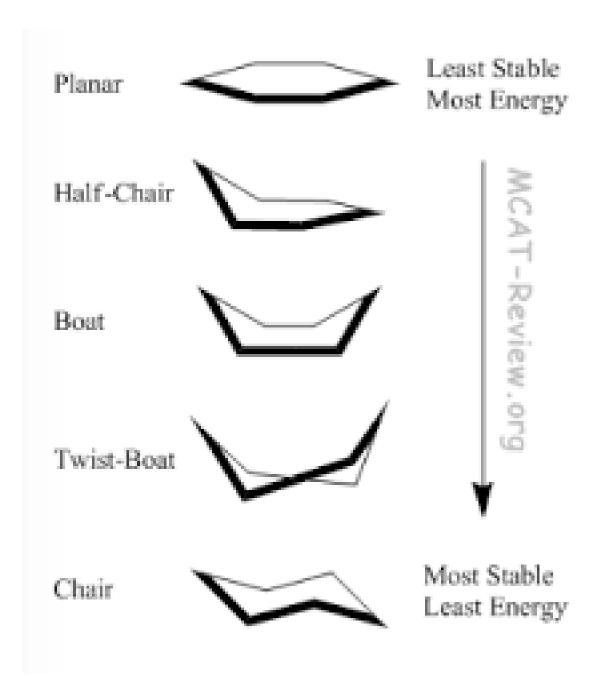


٤-شكل نصف الكرسي (المقعد):-



وهو الشكل الاعلي في الطاقة

مستوي الطاقة للمتشكلات الاربع



اما بالنسبة لتوزيع المجموعات فانها تكون افقيا وراسيا كما في الصورة

equatorial bonds

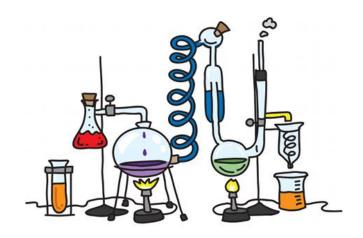
axial bonds

المراجع :-

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



تنقية المركبات العضوية



إعداد

د/ محمد یوسف محجوب

قسم الكيمياء - كلية العلوم

العام الجامعي 2023-2022

بيانات الكتاب

الكلية: التربية

الفرقة: الثانية

الشعبة: العلوم البيولوجية والجيولوجية

عدد الصفحات: 100

مقدمة:

على عكس التفاعلات الأيونية للمركبات الغير عضوية فإن التفاعلات الكيميائية العضوية لا تتم بشكل كامل وتكون نواتج عرضية (شوائب) مما يؤدي إلى خفض ناتج التفاعل.

التفاعلات العضوية

$$A + B \longrightarrow C + D$$

يتناول هذا الكتاب شرح مبسط عن تنقية المركبات العضوية الصلبة والسائلة كما يتناول الطرق والتكنولوجيا الحديثة المستخدمة في التنقية. لإعطاء الوصف والتحليل الكامل للناتج فإنه يستوجب عزله في حالة نقية من مخلوط التفاعل والتخلص من النواتج العرضية الجانبية (الشوائب).



نبذه عن محتوى الكتاب:

سوف نتناول عرض لأهم الأدوات والمعدات المستخدمة في معامل الكيمياء العضوية حتى تكونوا علي معرفة بها قبل الخوض في أنواع وطرق الفصل والتنقية المختلفة، بعد ذلك سنتعرف علي الطرق المستخدمة في تنقية المركبات العضوية الصلبة (عملية التبلور – عملية التسامي) ثم الطرق المستخدمة في تنقية المركبات العضوية السائلة (التقطير بأنواعه المختلفة - الإستخلاص - الكروماتوجرافي).









كأس زجاجي

دورق مخروطي

مخبار مدرج

دورق كوري ذات فتحه واحدة



دورق كوري ذات فتحتين



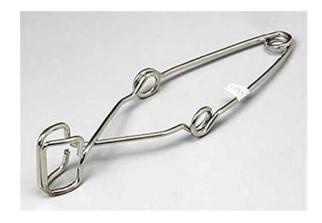
بعض أدوات جهاز تقطير



أنبوبة إختبار



حامل أنابيب إختبار



ماسك أنبوبة إختبار



موقد بنزن



فرشة أنبوبة إختبار





قمع ترشيح





ورق ترشيح

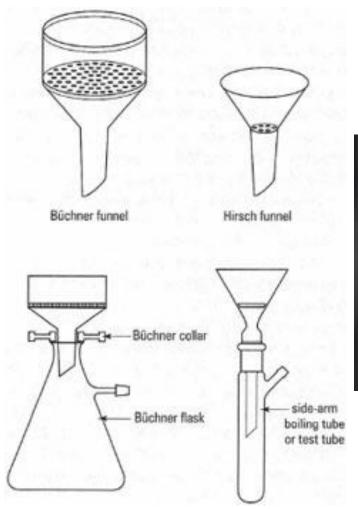


قمع ترشيح بوخنر



قمع ترشیح هرش









نظام ترشيح بوخنر

أهم الأجهزة المستخدمة في معمل الكيمياء العضوية



سخان مع مقلب

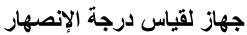


سخان



فرن معمل

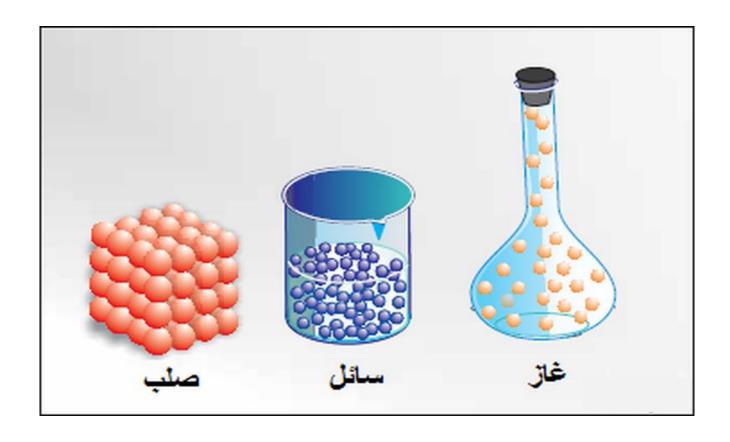






ميزان إلكتروني

المركبات العضوية



الطرق العملية لتنقية المركبات العضوية

تتم عملية التنقية بعدة طرق عملية تضمن الدقة والنقاوة

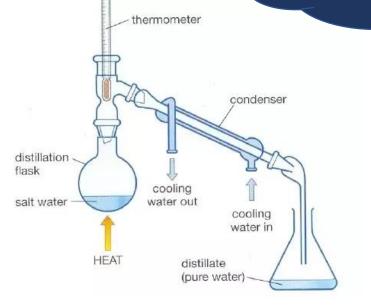
المركبات الصلبة Solid Compounds

أولا

- 1- عملية التبلور Crystallization
 - 2- عملية التسامي Sublimation



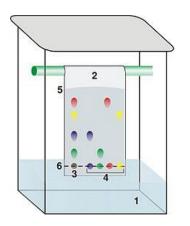
المركبات السائلة Liquid Compounds

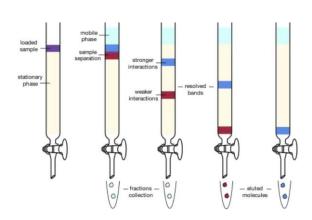


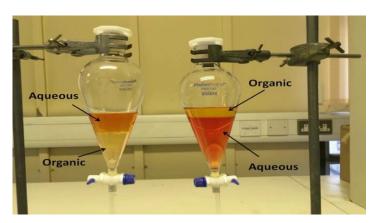
1- التقطير

2- الإستخلاص التفاضلي

3- الكروماتوجرافي







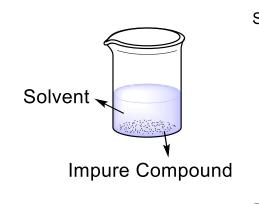
عملية التبلور Crystallization

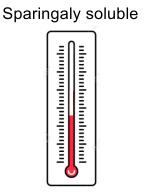
- * تعتمد هذه الطريقة من التنقية على اختلاف ذوبانية المركبات العضوية الصلبة في مذيبات متعددة. وإذا كانت المواد العرضية (الشوائب) أكثر ذوبانية من المركب الرئيسي في ذلك المذيب فإن عزل المركب الرئيسي يكون بدون أية مصاعب ويتبلور بعد تبريد المحلول المشبع الساخن بينما تبقى الشوائب ذائبة في المحلول البارد والذي يُدعى السائل أو المذيب الأم.
- * تُستخدم على الأرجح المذيبات العضوية في تنقية وإعادة بلورة المركبات العضوية مثل الكحولات والأسيتون والأثير والبنزين والكلورفوم وحمض الخليك الثلجي وخلات الإيثل وغيرها من المذيبات كما يستخدم في بعض الأحيان الماء لقطبيته العالية.
- ❖ يُستخدم مخلوط من مذيبين أو أكثر في عمليات البلورة عندما لا يذوب المركب غير النقي في
 أحد هذه المذبيات.

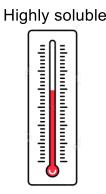
التبلور

تستخدم في عملية إعادة التبلور محلول مشبع من المادة المراد تنقيتها، ويرشّح على الساخن، وذلك من أجل التخلّص من الشوائب غير المنحلة تجري بعد ذلك عملية تبريد من أجل دفع المواد على التبلور مرة أخرى، وذلك بشكل تدريجي بحيث نحصل على المادة النقية المرغوبة

في حال وجود مواد شائبة ملوّنة تضاف مواد مازّة مثل الفحم المنشط أو الألومينا المنشطة أو تراب المشطورات (تراب دياتومي) إلى المحلول المشبع الساخن لإزالة اللون، ثم بترشيح المادة المازة على الساخن.







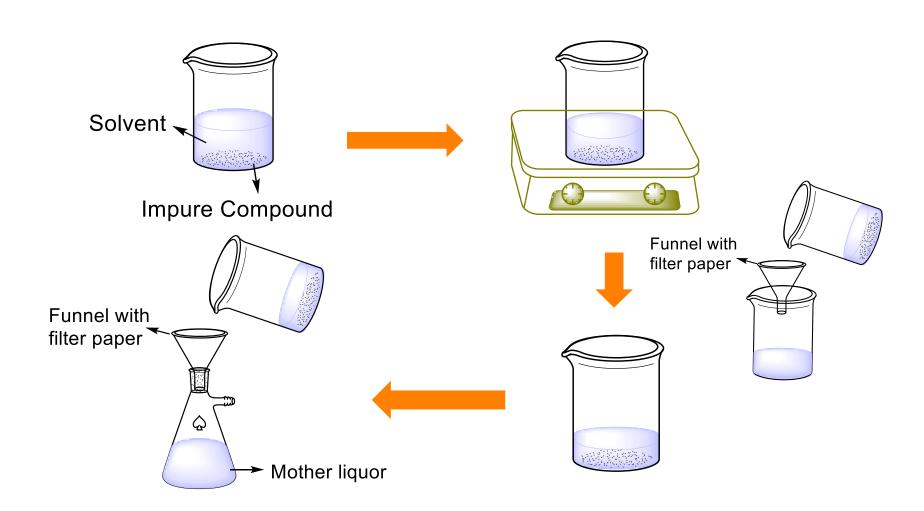
خطوات عملية التبلور

Room temperature High temperature

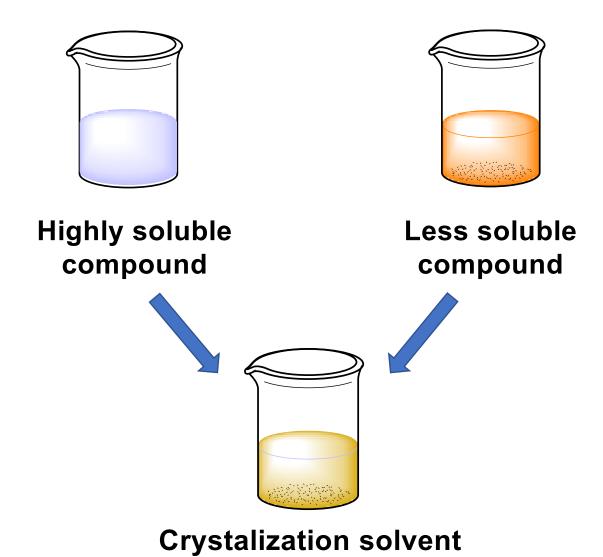
المبدأ هنا هو أن المركب والشوائب لها قابلية ذوبان مختلفة في المذيب، يتم اختيار المذيب حيث يكون المركب المراد تنقيته قليل الذوبان، أي أنه قليل الذوبان عند درجة حرارة منخفضة وقابل للذوبان عند درجة حرارة أعلى. يتم تسخين المحلول للحصول على محلول مشبع، وعند التبريد، تتم إزالة بلورات المركبات عن طريق الترشيح، إذا احتوى الخليط على شوائب لها نفس قابلية الذوبان للمركب المراد تنقيته، يتم إجراء التبلور المتكرر.

على سبيل المثال، يمكن بلورة بلورات حمض البنزويك بالماء، حمض البنزويك قابل للذوبان في الماء الساخن.

خطوات عملية التبلور



التبلور



هي عملية تبخير المادة الصلبة بالحرارة وتكثيفها دون المرور بالحالة السائلة وتستخدم هذه الطريقة لتنقية المركبات قليلة الذوبان أو التي لا يمكن تنقيتها بإعادة بلورتها لعدة مرات. كما يمكن استخدامها لفصل المركبات التي تتبلور بصعوبة.

وتجرى عملية التسامي بشكل جيد تحت الضغط القليل (High vacuum) وهي طريقة عملية لتنقية أنهيدريد الفثاليك والأليزارين والكوينونات والهيدروكربونات ذات الأوزان الجزيئية العالية واليود وحمض السالسليك.

- مصطلح التسامي يحدث للتغيرات الفيزيائية فقط للحالة ولا علاقة له بالتحولات التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية حتى لو تحولت المادة الصلبة فيها إلى غاز مثل عملية إحتراق الشمع الذي يتبخر فيها البارافين ويحدث تفاعل مع الأكسين مما ينتج عنه ثاني أكسيد الكربون والماء وهو ما لا يعتبر تسامى.

من المعلوم أن السوائل تتبخر ولذلك لكل سائل ضغط بخاري ثابت عند درجة حرارة معينة. كذلك بعض المواد الصلبة قادرة على التبخر تماماً مثل السوائل فتتحول جزيئاتها إلى حالة غازية دون المرور بالحالة السائلة وهذه العملية تسمى بالتسامى Sublimation

حما يحدث ذلك في ثاني أكسيد الكربون الصلب $CO_{2(s)}$ (الثلج الجاف)، اليود (I_2) ، النفثالين $(C_{10}H_8)$.



أما العملية العكسية وهي انتقال الجزيئات من الحالة الغازية (البخار) إلى الحالة الصلبة فتعرف بالترسيب. وعند حدوث عمليتي التسامي والترسيب بنفس المعدل، فتحدث تبعاً لذلك حالة اتزان ديناميكي بين الحالة الصلبة والحالة البخارية، ويحدث البخار تبعاً لذلك ضغطاً خاصاً يعرف بضغط التسامي.

كيف ينشأ ضغط بخار المادة الصلبة؟

- تختلف جزيئات المادة الصلبة (التي تتسامى) فيما بينها بمقدار الطاقة الحركية.
- وهذا يعني وجود كمية محددة من الجزيئات وذلك عند درجة حرارة محددة تكون ذات قدر كاف من الطاقة الحركية يمكنها من التغلب على قوى التجاذب فيما بينها وبين الجزيئات الأخرى، ويتيح لها بالتالي فرصة الانفلات من حالة التماسك الصلبة إلى الحالة الغازية.
- وستصل سرعتا تحول جسيمات المادة الصلبة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية والعكس عند ثبوت درجة الحرارة إلى حالة التساوي (في الأنظمة المغلقة)، وهذا يدل على نشوء حالة توازن ديناميكي بين الحالتين الصلبة والغازية.
- وعند حدوث التوازن عند درجة معينة فإن ضغط بخار المادة الصلبة يكون ثابتاً ويسمى ضغط بخار المادة الصلبة التوازن عند درجة معينة فإن ضغط بخار المادة الصلبة Equilibrium Vapour Pressure of Solid

العوامل المؤثرة على قيمة ضغط بخار مادة صلبة

تعتمد قيمة ضغط بخار المادة الصلبة على:

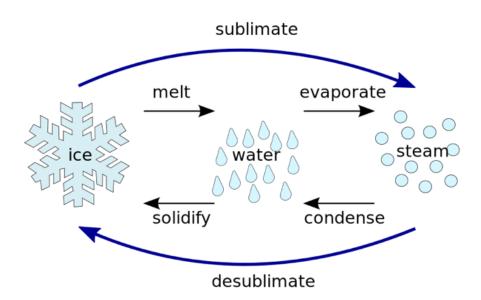
(1) طبيعة المادة:

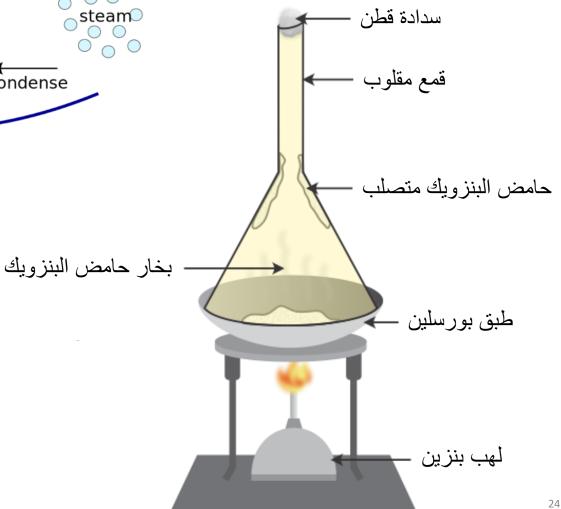
- قوى التجاذب بين المادة الصلبة يؤدي إلى اختلاف الضغط البخاري لهذه المادة.
- على سبيل المثال، فقوى التجاذب أقوى في المواد الصلبة الأيونية منها في المواد الصلبة الاجزيئية، فتجد كما هو متوقع أن الضغط البخاري للمواد الصلبة الأيونية أقل بكثير من ذلك للمواد الصلبة الجزيئية.

(2) درجة الحرارة:

- يزداد الضغط البخاري للمادة الصلبة بإزدياد درجة الحرارة.
- اختلاف الضغط البخاري للمواد الصلبة عند درجة حرارة ثابتة دليل على مدى اختلاف هذه المواد في قوى التجاذب بين الجزيئات بحيث يدل ارتفاع الضغط البخاري على ضعف هذه القوى.

عملية التسامي Sublimation





استخدامات التسامي

هناك العديد من الأمثلة التي تستخدم عملية التسامي في الحياة اليومية منها:

معطرات الجو المستخدمة في المراحيض : حيث تقوم المادة الصلبة الموجودة بها بالتسرب وإطلاق الروائح الجميلة خلال فترات زمنية معينة .

كرات النفثالين : حيث تستخدم كرات العثة التي تم صناعتها من النفثالين لإبعاد العث وبعض الحشرات الأخرى والتخلص منهم .

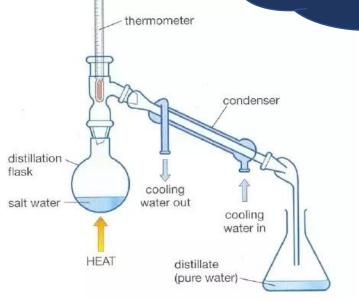
يمكن أن يتسبب التسامي والتعرية في عملية تسمى الاجتثاث وهي عملية تسبب وتؤدي إلى تآكل الأنهار الجليدية . يمكن أن تستخدم عملية تسامي اليود حتى يتم الكشف عن بصمات الأصابع الموجودة والكامنة على الورق .

يمكن أن يستخدم التسامي لتنقية المركبات خصوصًا المركبات العضوية التي يعتبر مفيد جدًا لها .

يمكن أن يستخدم التسامي الخاص بالجليد الجاف في إنتاج تأثيرات الضباب فهو يتسامي بسهولة



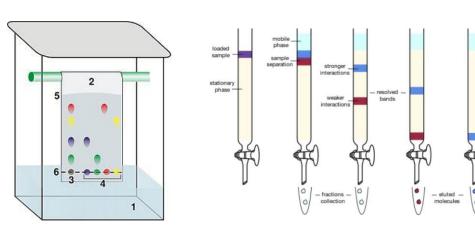
تنقية المركبات السائلة Liquid Compounds

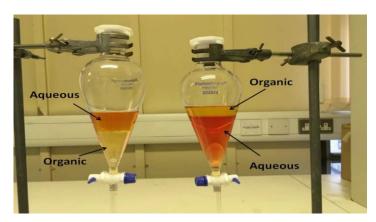


1- التقطير

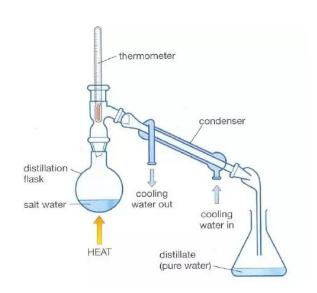
2- الإستخلاص التفاضلي

3- الكروماتوجرافي





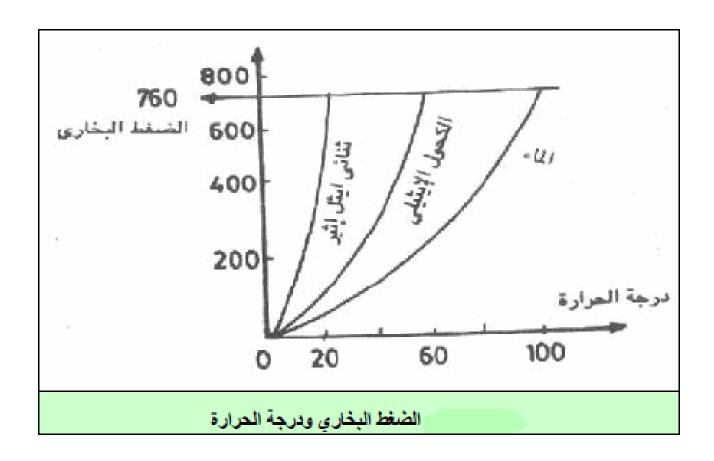
التقطير Distillation



هو عملية يتم فيها تنقية مزيج من سائلين أو أكثر وذلك بتسخينه إلى درجة غليان أحد السوائل ثم السماح بتجميعه في قابلة أخرى (دورق ثاني)، وتتوقف عملية التقطير على الضغط البخاري للسوائل الممتزجه، والذي يتناسب مع الكسر المولي للمكونين.

بزيادة درجة حرارة المادة تزداد الطاقة الحركية مما يزيد من عدد الجسيمات التي يمكن ان تتحول الى الحالة الغازية ومنه يزداد الضغط البخاري للمادة واذا كان الوعاء مفتوح فإن البخار يدفع الهواء، ويتسرب الى الفراغ الموجود فوق سطح السائل وبسبب تسرب هذا البخار، فإن ضغطه لا يمكن أن يثبت، ويتبخر السائل كله.

العلاقة بين درجة الحرارة والضغط البخاري



هناك 4 أنواع أساسية من التقطير

سوف نتناول شرحهم بشئ من التفصيل:

Simple Distillation -

التقطير البسيط

Fractional Distillation

التقطير التجزيئي

Vacuum Distillation

التقطير تحت ضغط منخفض

Steam Distillation

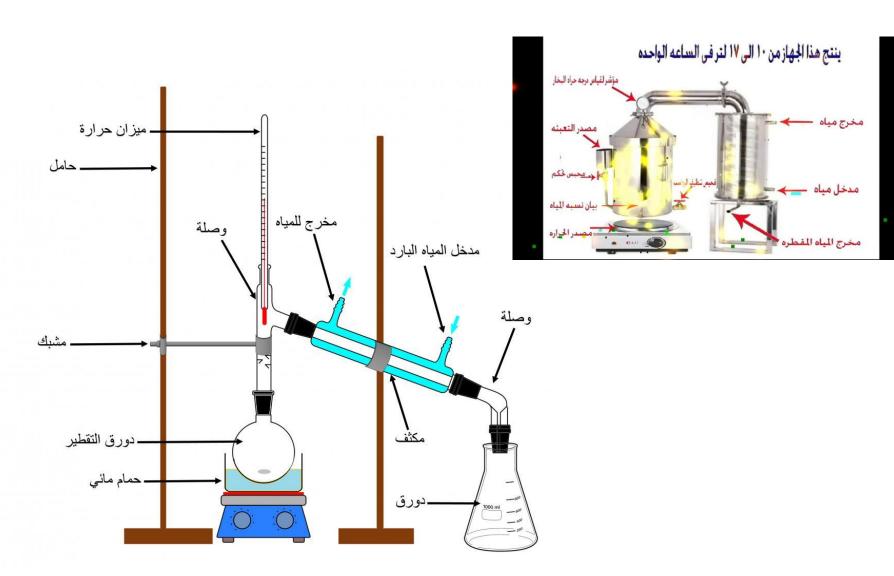
التقطير البخاري

التقطير البسيط Simple Distillation

يُستخدم التقطير البسيط عندما يكون هناك فرق كبير في الضغط البخاري (أي فرق كبير في درجة الغليان للسائلين 25-50 درجة) وتظل درجة الحرارة ثابته خلال عملية التقطير حتى تنتهى عملية تبخير السائل المراد

كما يمكن تنقية سائل من شوائب صلبه عالقه به عن طريق التقطير البسيط

الجهاز المستخدم في عملية التقطير البسيط



دراسة تجربة عملية

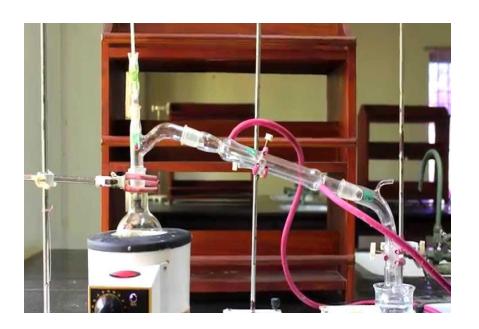
الاساس النظري

عند تسخين خليط من السوائل فان البخار الناتج يعمل على زيادة الضغط في مكان التسخين و بإستمرار التسخين يزداد الضغط البخاري حتى يساوي الضغط الجوي عندئذ يغلى السائل درجة الغليان للسائل النقى خاصية مميزة له و مفيدة في التعرف على نوعيته وتماثل درجة بخاره قبل تكثيفه و تظل ثابته خلال عملية التقطير كما يعتمد تبخير السوائل على قانون دالتون للضغوط الجزئية و قانون راؤولت الذي يعبر عن العلاقة بين الضغط البخاري و تركيب خليط سائل متجانس عند درجة حرارة معينة.

دراسة تجربة عملية

فصل مزيج من الماء والأسيتون بإستخدام التقطير البسيط الهدف من هذه التجربة إكساب الطالب مهارة تركيب جهاز التقطير

الأجهزة والأدوات



دورق دائري – سدادات من الفلين - دورق مخروطي - حامل - سخان - مكثف – ترموتر – توصيلات زجاجية - حجر منظم غليان – خليط من الماء والأسيتون الماء والأسيتون.

خطوات العمل

1- ركب جهاز التقطير من الأدوات المذكورة أعلاه كما هو موضح في الشكل التوضيحي على أن تكون جميع المفاصل مسدودة بإحكام، وأن يكون حجم الدورق ضعف المحلول المراد فصله، وأن يكون مستودع الترمومتر أسفل الفتحة الجانبية.

- 2- ضع المخلوط في الدورق وسخن إلى درجة بين 50 60 درجة مئوية.
- 3- إستمر في التسخين حتى يتوقف التقطير ثم إرفع درجة الحرارة مابين 70-80 درجة مئوية وكرر العملية مابين 80-100 درجة مئوية وكرر العملية مابين 80 -100 درجه.
 - 4- يجفف الجزء المقطر في القابلة باستخدام كلوريد الكالسيوم اللامائي.
 - 5- تحسب كمية كل من الماء والأسيتون وتقارن بالكمية قبل الخلط.

بعض القوانين الهامه

Raoult's Law
$$P_{vap} = (\chi_{liq}) P_{vap}^{o}$$

$$\longrightarrow Mole fraction$$

$$| Note the property of the$$

Dalton's Law
$$P_{total} = P_{vap(a)} + P_{vap(b)}$$

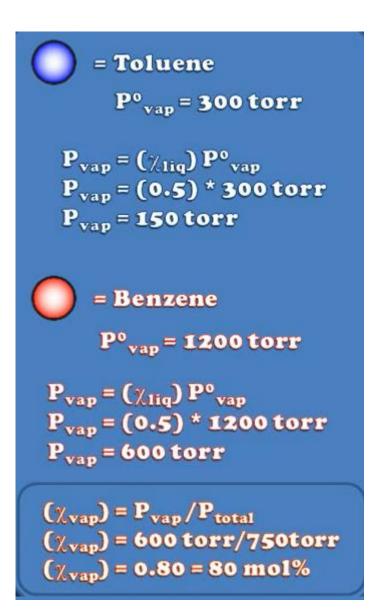
بعض القوانين الهامه

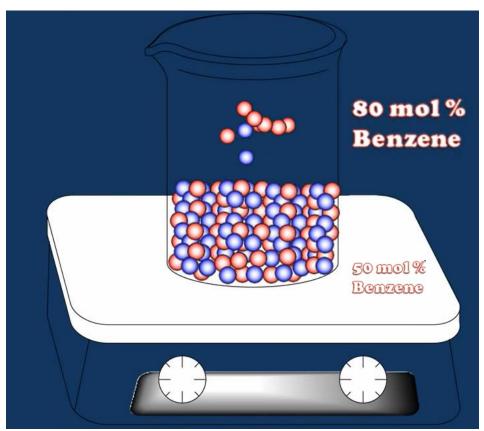
Ideal Gas Law
$$PV = nRT$$

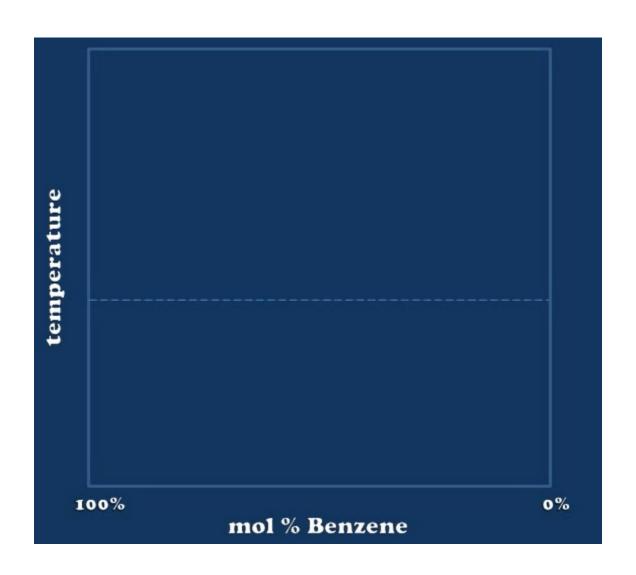
$$\frac{P_{(a)}}{P_{(total)}} = \frac{n_{(a)}}{n_{(total)}} = \chi_{(a)}$$

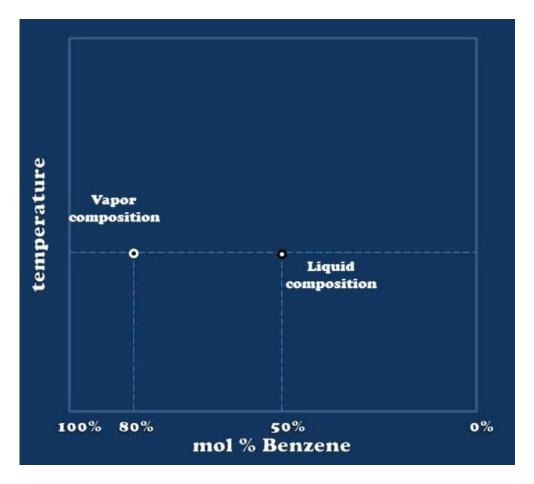
$$\frac{\mathbf{P_{(a)}}}{\mathbf{P_{(total)}}} = \chi_{(a)}$$

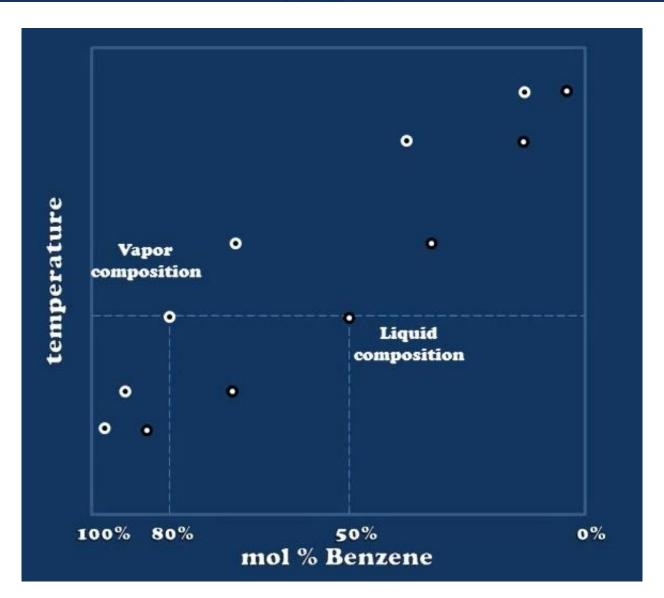
Boiling a Binary Mixture

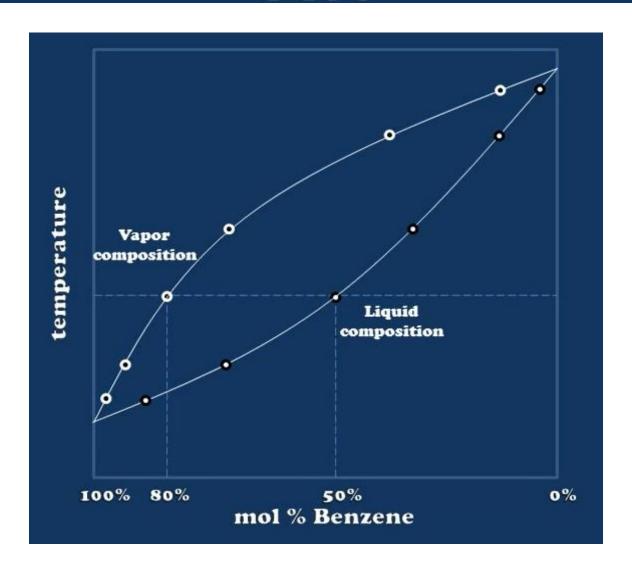




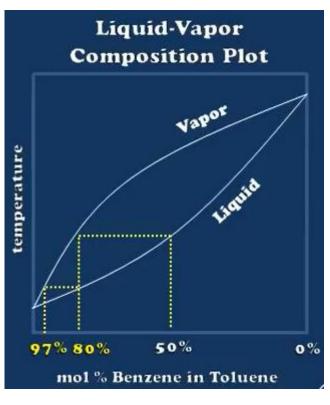


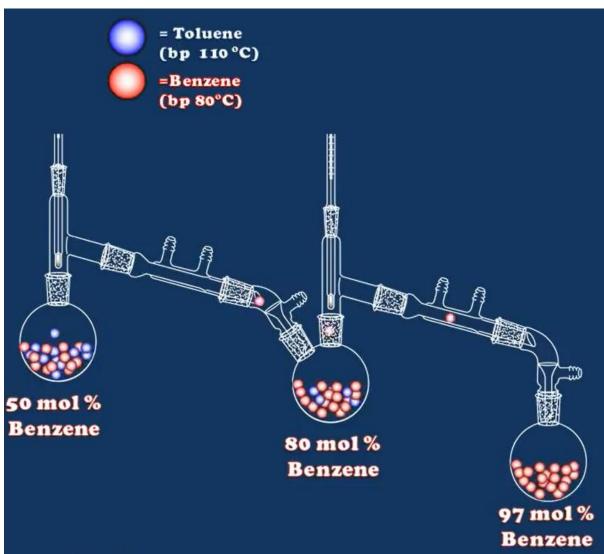






هل يمكن عن طريق التقطير البسيط الحصول على سائل نقى؟





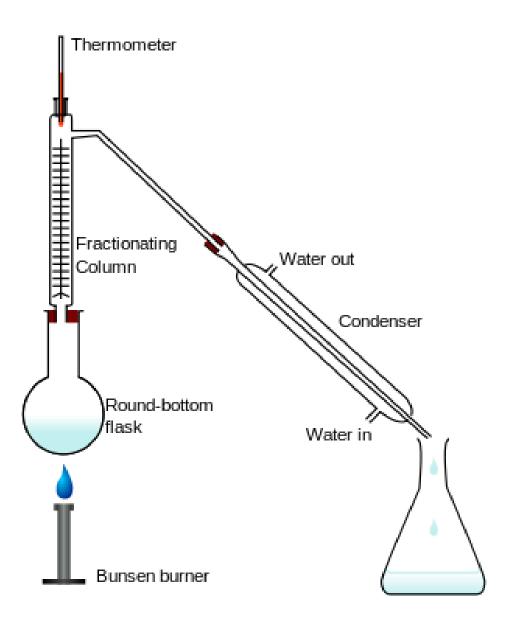
التقطير التجزيئي

Fractional Distillation

التقطير التجزيئي Fractional Distillation

❖ يستخدم التقطير التجزيئي لفصل أجزاء مخلوط مكون من عدة مكونات
 سائلة تختلف درجة غليانها عن بعضها البعض.

❖ تجري العملية بتسخين المخلوط وإستقبال الجزء المقطّر عند أقل درجة حرارة في قارورة، ثم تُستبدل القارورة بقارورة فارغة. ويكون اختيار وقت تغيير القارورة عندما تبدأ درجة حرارة المخلوط في الارتفاع مرة ثانية. قتتلقى القارورة الثانية المادة التالية التي تتميز بدرجة غليان أعلى قليلا عن درجة غليان المركب الذي سبقه في التقطير، وهكذا حتى الإنتهاء من فصل كل مكونات المخلوط.



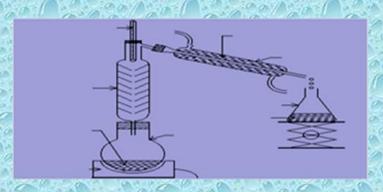
أنواع التقطير

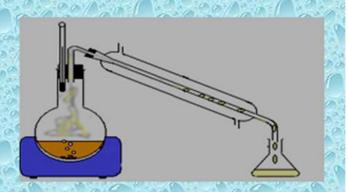
التقطير البسيط Simple Distillation

يستخدم للحصول على سائل ذائب في محلول ، مثل تقطير الكحول من الماء , و يشترط في ذلك اختلاف درجات غليان السوائل المراد فصلها فدرجة غليان الكحول أقل من درجة غليان الماء

التقطير التجزيئي : Fractional Distillation

يستخدم للفصل بين مادتين أو أكثر تختلف في درجة الغليان ، و التقطير التجزيئي هو تكرار الغليان و التكثيف وهو يعتبر أكثر دقة في الفصل من التقطير البسيط ويستخدم بكثرة في الصناعة كما يستخدم في تقطير البترول للحصول على المنتجات المختلفة منه





- □ هو نوع من التقطير يفرغ فيه الهواء الموجود فوق المخلوط السائل في القارورة إلى ضغط يقل عن ضغط البخار مما يسمح بتبخر معظم المكونات الطيارة.
 - □ العملية تتم تحت ضغط أقل من 1 ضغط جوي.

❖ من الأنسب تقطير السوائل عند الضغط الجوي (760 تور)،
 لكن المركبات التي لها أوزان جزيئية عالية أو مجموعات وظيفية عديدة تتحلل أو تتأكسد أو تخضع لإعادة الترتيب الجزيئي في درجات حرارة أقل نقاط الغليان في الغلاف الجوي.

التقطير في حالة المركبات التي التي لي التوطير في حالة المركبات التي لها حساسية للحراره (أي تتكسر عند درجة الغلبان).

❖ كما يُستخدم في حالة المركبات التي لها درجة غليان
 أعلي من 200 م مثل الجلسرين (290 م)

مصادر خفض الضغط

شفّاط مائي Aspirator

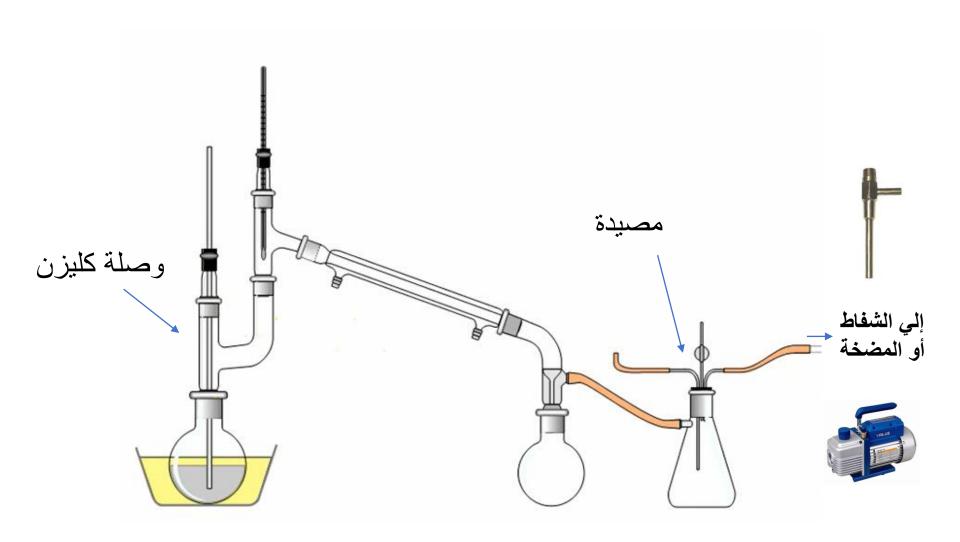
- يعتمد على الضغط البخاري للماء (الذي يعتمد على درجة الحرارة)
 - يعتمد علي كفاءة ضغط الماء
- رخيص --- يجب إستخدام مصيدة بين مصدر الماء وجهاز التقطير



مصادر خفض الضغط مضخة تفريغ الهواء (كهربائية) Vacuum pump

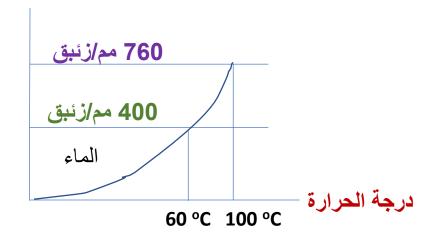
- يعتمد الضغط هنا على قوة المضخة، حيث أنه يصل إلى أقل من 1 ضغط جوي.
 - غالى السعر وخطر لكن ذات كفاءة عالية

جهاز التقطير تحت ضغط منخفض



لماذا تقل درجة الغليان بإستخدام مضخة تفريغ الهواء؟

- ❖ يغلي السائل عندما يتساوي ضغطه البخاري مع الضغط الجوي
- ❖ تعمل المضخة علي تقليل الضغط الجوي (الخارجي)
 وبالتالي يقل الضغط البخاري وعليه تقل درجة الغليان.



صح أم خطأ ؟

1- يعتبر التقطير عملية تنقية تعتمد على اختلاف ذوبانية المركبات العضوية الصلبة في مذيبات متعددة

2- التسامي هي عملية تبخير المادة السائلة بالحرارة وتكثيفها دون المرور بالحالة الصلبة

3- الضغط البخاري للسوائل الممتزجه يتناسب عكسيا مع الكسر المولى لها.

يعرف هذا القانون بقانون

 $P_{total} = P_{vap(a)} + P_{vap(b)}$

التقطير البخاري Steam Distillation

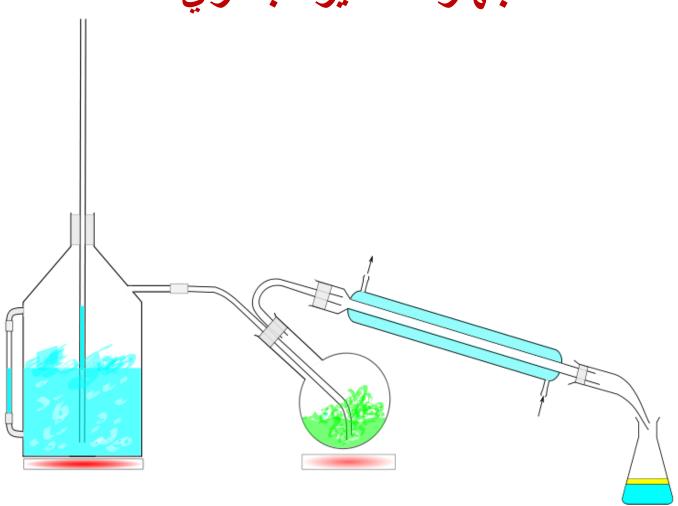
التقطير البخاري

تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع في المختبرات الكيميائية وتعتمد على حقيقة أن هنالك عدة مركبات لها درجات غليان أعلى من درجة غليان الماء تكون طيارة وتتصاعد مع الماء (Volatile) في الحالة البخارية بمعدل يتناسب طردياً مع الضغوط البخارية لها وبالتالي تتكاثف مع البخار في عمود التكثيف.

لنجاح عملية التقطير البخاري لمركب ما يجب أن تتوافر فيه الشروط الأتيه:

- 1- لايمتزج بالماء
- 2- لا يتحلل حراريا عند تسخينة لفترة عند نقطة غليان الماء
 - 3- ألا يكون له ضغط بخاري قليل.

جهاز التقطير البخاري



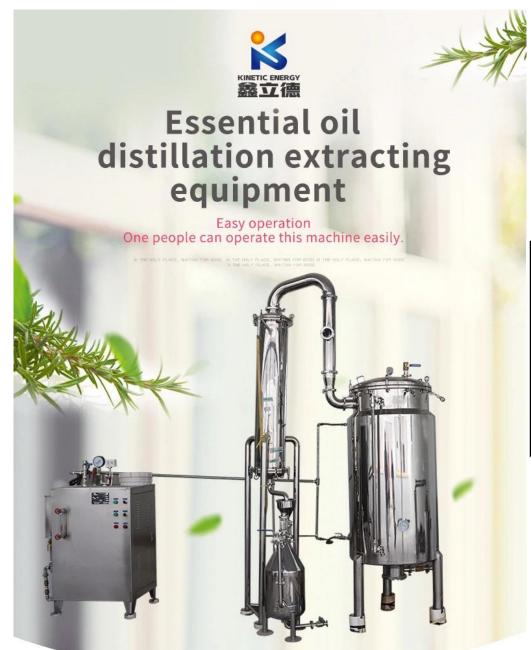
تنقية الأنيلين عن طريق التقطير البخاري

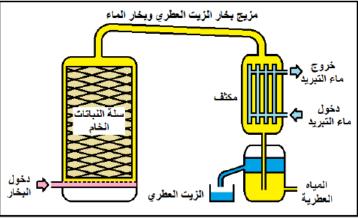


التقطير البخاري

تستخدم هذه الطريقة في تنقية الزيوت العطرية من مصادر ها الطبيعية المختلفة، وذلك لتكلفتها البسيطة حيث أنها تحتاج إلى ماء ومصدر للحرارة فقط.

زيت الليمونين من قشر البرتقال والليمون – زيت الافندر – زيت الافندر – زيت الخ الخ







ليمونين limonene

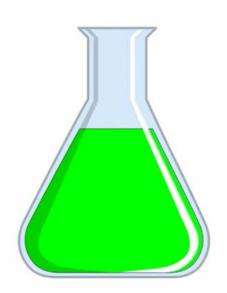
الليمونين مركب تربيني يتواجد طبيعيا في الفواكة الحمضية كالليمون والبرتقال هذا المركب له متماكبان ضونيان هما إسليمونين هو المذاق المميز لليمون ، و أرليمونين وهو المدذاق الخاص بالبرتقال. يمكن أستخلاص الليمونين من قشور الليمون أو البرتقال بأستخدام التقطير البخاري يستعمل الليمونين كمنكة في الأطعمة وفي منتجات التجميل وفي صناعة معطرات الجو وغيرها....

الإستخلاص التفاضلي

water and sand can be separated by filtration

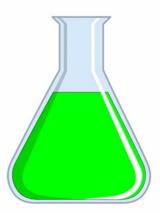


What about mixtures of only small molecules?



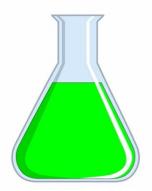






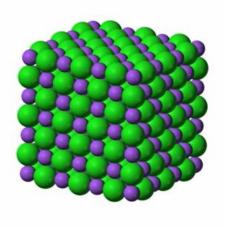
Chemical properties

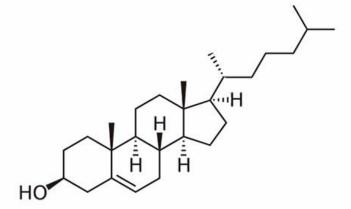
A Technik to use this is called extraction



sodium chloride

cholesterol



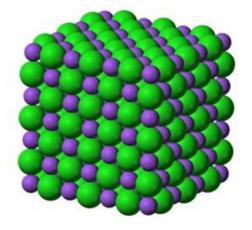






mixture

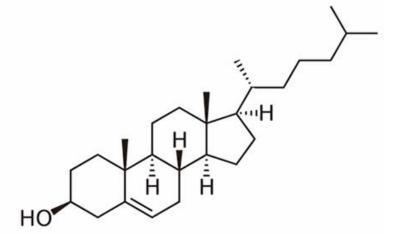
sodium chloride





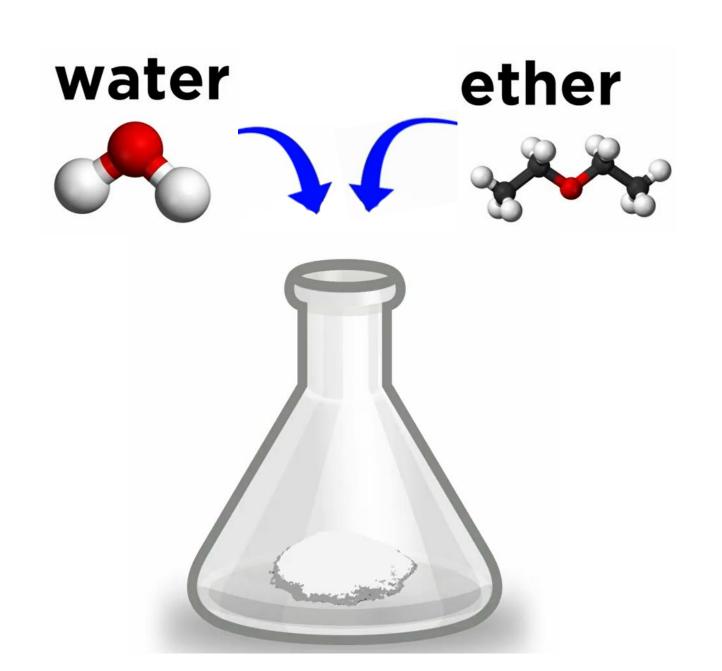
ionic compound water soluble

cholesterol





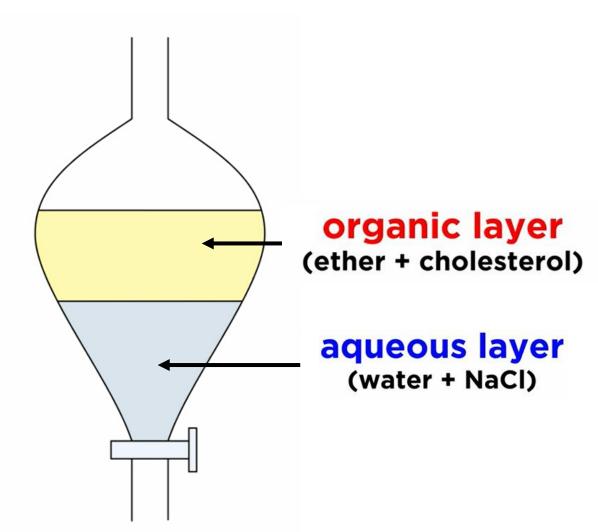
steroid (lipid)
water insoluble
ether soluble



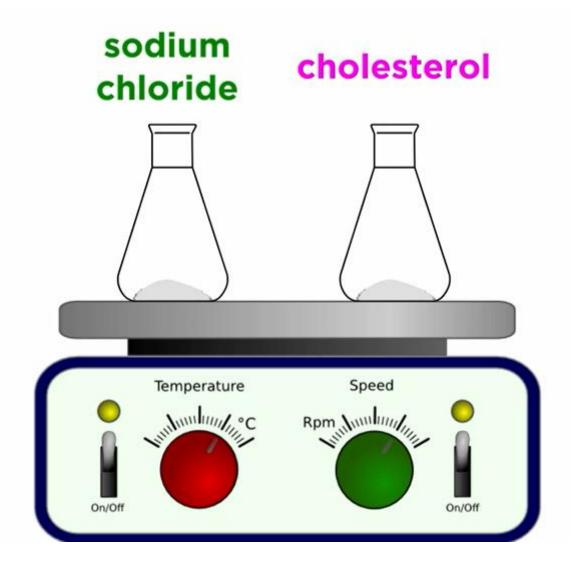
separatory funnel

the solvents are immiscible

increasing density



evaporate the solvents



كيف يمكنك فصل مخلوط مكون من المواد التاليه:

4-chloroaniline

CI NH₂

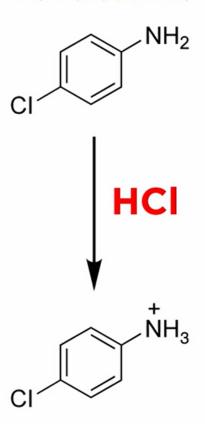
benzoic acid

1,4-dibromobenzene

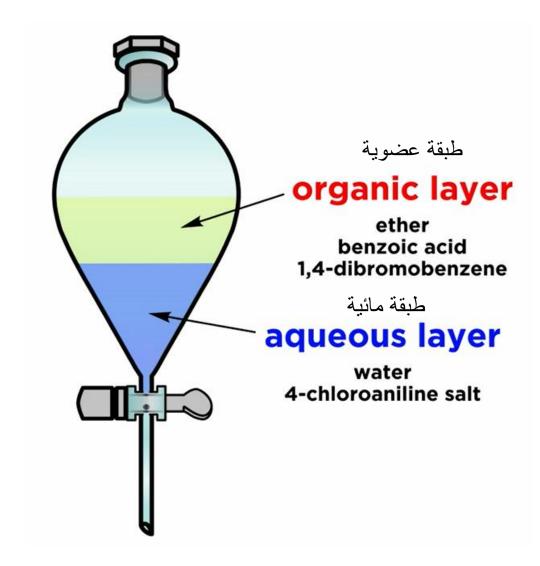
these compounds have similar solubilities

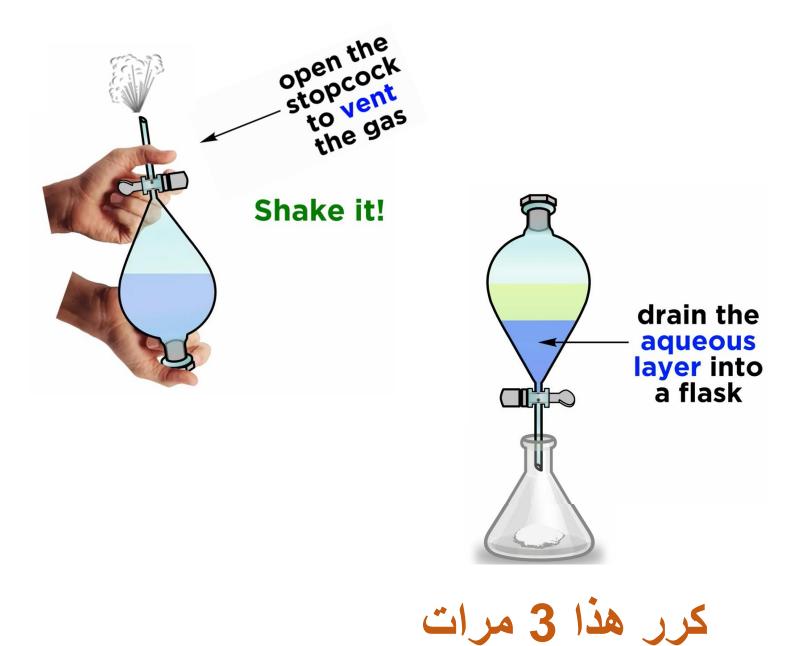


4-chloroaniline



this compound is now water soluble (ion-dipole interactions)





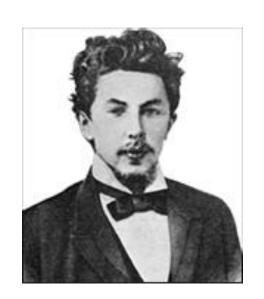
هل تستطيع تكملة باقي المخلوط ؟

الكروماتوجرافي Chromatography

نبذة تاريخية

Mikhail Tswett

Russian Botanist



الكروماتوجرافي في فصل أصباغ النباتات النباتات

Chroma means "color" and graphein means to "write"

الأهمية

♦ الكروماتوجرافي لها تطبيقات في كل مجالات العلوم
 (الكيمياء – الفيزياء – البيولوجي)

❖ 1937-1972 في 12 جائزة نوبل تم منحها بين 1972-1937 في أعمال كانت تلعب الكروماتوجراف فيها دور هام للغابة

الكروماتوجرافي

♣ هي عملية فصل فيزيائية حيث تتوزع فيها المكونات المراد فصلها بين طورين، أحدهما يُسمي الطور الثابت والآخر يُسمي الطور المتحرك

❖ عملیة الکروماتوجرافی تتم بسبب إختلاف معامل التوزیع لکل مکون من مکونات المخلوط.

الكروماتوجرافي

هي طريقة تستخدم لفصل ومعرفة مكونات المخلوط

حيث تسمح لمكونات المخلوط بالإنتشار بين الطور الثابت والمتحرك

المكونات (المركبات) التي تقضي وقت أطول في الطور المتحرك تُحمل أسرع والعكس صحيح

تقسيم الكروماتوجرافي Classification of Chromatography

طبقا للطور المتحرك

1- Liquid chromatography: mobile phase is a liquid, (LLC, LSC). طور متحرك سائل

2- Gas chromatography : mobile phase is a gas, (GSC, GLC). طور متحرك غاز

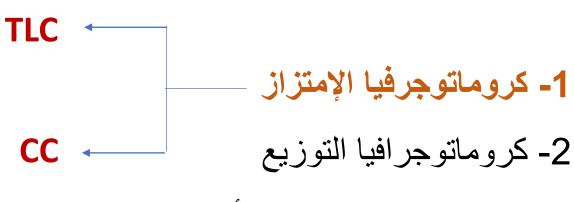
تقسيم الكروماتوجرافي Classification of Chromatography

طبقا لتعبئة الطور الثابت

- 1- Thin layer chromatography (TLC) الطبقة الرقيقة الرقيقة الرقيقة الرقيقة الرقيقة الرقيقة الرقيقة على stationary phase is a thin layer supported on glass, plastic or aluminium plates. الطور الثابت عبارة عن طبقة رقيقة من السيليكا جل مثبته علي شريحة زجاجية، بالاستيك أو ألمونيوم.
- 2- Paper chromatography (PC) كروماتوجراف الورق : the stationary phase is a thin film of liquid supported on an inert support.
- 3- Column chromatography (CC) كروماتوجراف العمود : stationary phase is packed in a glass column. الطور الثابت عبارة عن سيليكا جل معبئة في عمود زجاجي

تقسيم الكروماتوجرافي Classification of Chromatography

طبقا لقوة الفصل:



- 3- كروماتوجرافيا التبادل الأيوني
- 4- كروماتوجرافيا الجل (المادة الهلامية)

كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة

هي طريقة لمعرفة وإختبار نقاوة المركبات

Is a method for identifying substances and testing the purity of compounds.

❖ TLC is a useful technique because it is relatively quick and requires small quantities of material.

♣ طريقة مفيده الأنها سريعة وتحتاج إلي كيميات صغيره جدا من المادة.

تعتمد عملية الفصل في TLC علي توزيع مخلوط مكون من مادتين أو أكثر بين الطور الثابت والطور المتحرك.

Separations in TLC involve distributing a mixture of two or more substances between a stationary phase and a mobile phase.

الطور الثابت غالبا يكون عبارة عن شريحة زجاجية أو بالستيكية مغطاه بسيليكا
 جل (G or F) او ألومينا.

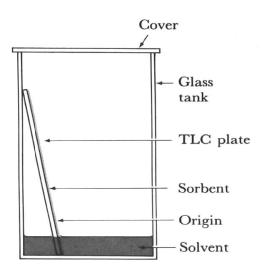
The stationary phase: is a thin layer of adsorbent (usually silica gel (G or F) or alumina) coated on a plate.

﴿ الطور المتحرك يكون عباره عن سائل يتحرك علي الطور الثابت حاملا معه المواد المكونه للمخلوط.

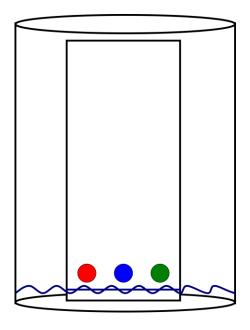
The mobile phase: is a **developing liquid** which travels up the stationary phase, carrying the samples with it.

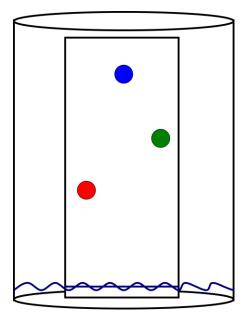
Components of the samples will separate on the stationary phase according to

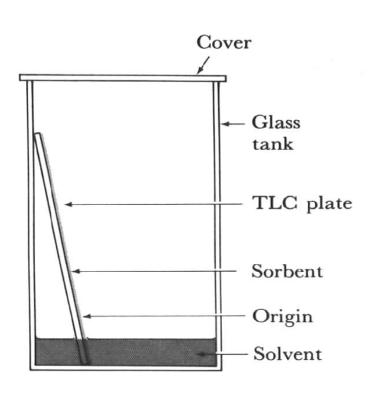
how much they adsorb on the stationary phase **versus** how much they dissolve in the mobile phase.

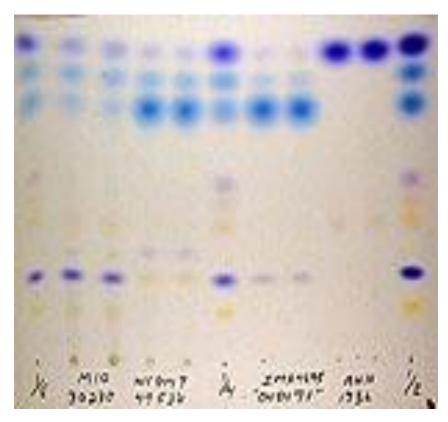












هذه الخطوات عملية سيتم شرحها بالتفصيل في المحاضرة وكذلك في المعمل

Step 1: Preparing the Chamber

- ➤ To a jar add enough of the appropriate developing liquid so that it is 0.5 to 1 cm deep in the bottom of the jar.
- ➤ Close the jar tightly, and let it stand for about 10 minutes so that the atmosphere in the jar becomes saturated with solvent.

Step 2: Preparing the stationary phase

A) Prepare the TLC plate:

Mix:

Adsorbent Small amount of an inert binder (CaSO₄. 0.5H₂O) Water (solvent)

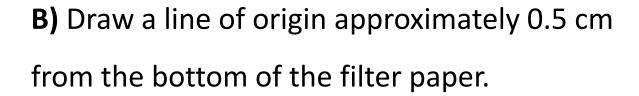
Spread a thin layer (no more than a few mm) of the mixture on plate

After the plate is dried, it is activated by heating in an oven for approximately 30 minutes at 110°C

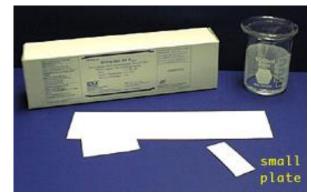
Step 2: Preparing the stationary phase

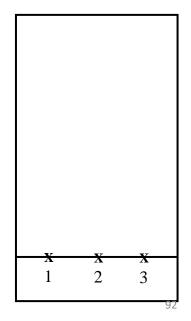
A) Prepare the TLC plate:

TLC plates are also commercially prepared and can be purchased ready for use.



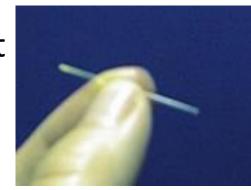
C) Indicate where each sample will be added.





Step 3: Spotting the samples

If the sample isn't in solution, dissolve it in an appropriate solvent.



➤ Spot a small amount of sample onto the plate. Make sure the sample spot is dry before continuing.

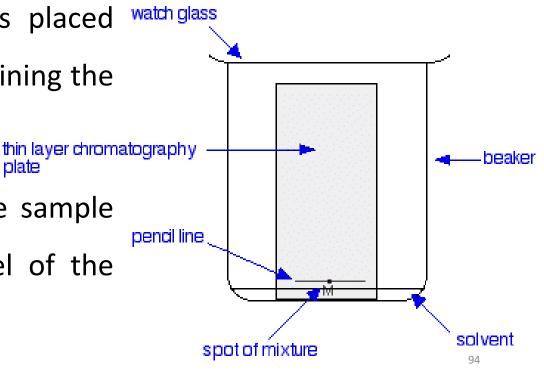


Step 4: Developing the chromatograms

plate

➤ When the sample spot dried, the TLC plate is placed into the chamber containing the solvent.

> It is important that the sample spot is above the level of the solvent.



Step 4: Developing the chromatograms

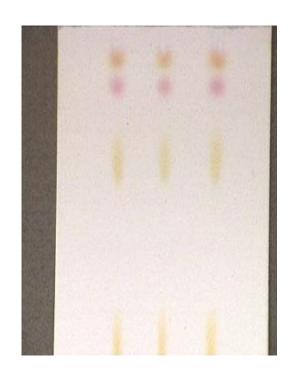
- ➤ Allow the solvent to rise until it almost reaches the top of the plate.
- ➤ Remove the plate from the chamber and mark the position of the solvent and front before it can evaporate.
- > If the sample spots are visible, mark their positions.

Step 5: Identify the spots and interpret the data

If the spots can be seen, outline them with a pencil.

If no spots are obvious, the most common visualization technique is to hold the plate under a UV lamp.

Many organic compounds can be seen using this technique, and many commercially made plates often contain a substance which aids in the visualization of compounds.



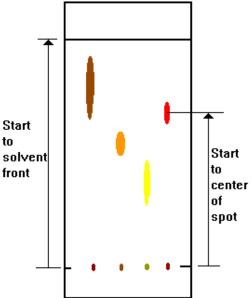
تفسير البيانات

Interpreting the Data

The **R**_f (retention factor-عامل الإعاقة) value for each spot should be calculated.

It is characteristic for any given compound on the same stationary phase using the same mobile phase for development of the plates.

المسافة التي يقطعها المركب
$$R_f = \frac{1}{1}$$
 المسافة التي يقطعها المذيب



قيمة Rf قيمة نسبية قد تتأثر بعدة عوامل أهمها:

- ♦ الممتزات المستخدمة
- ❖ نظام المذيبات المستخدم
 - ❖ درجة حرارة
- ❖ سماكة الطبقة الممتصة
- کمیة مادة العینة التي تم رصدها

قد يكون من الصعب الحفاظ على كل هذه المتغيرات ثابتة من تجربة إلى أخرى.

- ❖ إذا كانت هناك مادتان لهما نفس قيمة Rf، فقد يكونان نفس المركب وقد لا يكونان.
 - ♦ إذا كانت مادتان لهما قيم Rf مختلفة، فهما بالتأكيد ليسا نفس المركب.

TLC Applications التطبيقات

- ✓ يمكن استخدامه لتحديد عدد المكونات في المخلوط.
- √ يمكن استخدامه للتعرف على وجود مركبات معينة / مركبات غير معروفة.
- ✓ يمكن استخدامه لمراقبة تقدم التفاعل سيُظهر ما إذا كان أي من المتفاعلات قد
 اختفى، وما إذا ظهر أي منتج، وعدد المنتجات الموجودة
 - ✓ غالبا ما تستخدم لمراقبة التفاعلات العضوية.
- √ تُستخدم لتحديد الظروف المثالية للاستخدام في كروماتوغرافيا العمود على سبيل المثال: أي نظام مذيب يجب استخدامه.
 - ✓ كما أنها تستخدم لرصد كروماتوغرافيا العمود.
 - ✓ تستخدم لتحديد نقاء العينة.

Advantages of TLC

- ✓ Low cost
- ✓ Short analysis time
- ✓ Ease of sample preparation
- ✓ All spots can be visualized
- ✓ Uses small quantities of solvents

- ✓ منخفض التكلفة
- ✓ وقت التحليل القصير
- ✓ سهولة تحضير العينة
- ✓ يمكن تصور كل البقع
- ✓ يستخدم بكميات قليلة من المذيبات

References:

Purification of Laboratory Chemicals text book, Sixth Edition • 2009, Wilfred L.F. Armarego and Christina Li Lin Chai, DOI: https://doi.org/10.1016/C2009-0-26589-5

Stock & Rice chromatographic methods, third edition, by John Willy & Sons, Inc 1994

A.I. Vogel, Textbook of Quantitative chemical Analysis, fifth edition, Longman, London 1975.