



SOUTH VALLY UNIVERSITY



FACULTY OF SCIENCE
AT QENA

الكيمياء الفراغية

مبادئ الكيمياء الفراغية لمركبات الكربون

اعداد

د. امنية سيد زكي

كلية العلوم – قسم الكيمياء

بيانات الكتاب

الكلية :- كلية التربية – التعليم العام

الفرقة :- الثانية

تاريخ النشر :-

عدد الصفحات :-

المؤلف :-

المحتوى :-

| | |
|----|--|
| ٣ | مقدمة |
| ٤ | التشكل البنائي |
| ٥ | التشكل الفراغي |
| ٩ | التشكل الهندسي |
| ١١ | التشكل الهندسي في المركبات غير المشبعة |
| ١٣ | التشكل الهندسي في الاكزيمات |
| ١٧ | التشكل الهندسي في الاحماض الكربوكسيلية |
| ٢٠ | التشكل الهندسي في المركبات الحلقية |
| ٢٣ | طرق تعيين الشكل الفراغي |
| ٢٧ | التشكل الضوئي |
| ٣٥ | متشكلات الهيئة |

مقدمة :-

الكيمياء الفراغية (Stereochemistry)

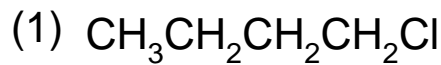
هي فرع من فروع الكيمياء يهتم بدراسة الترتيبات الفراغية للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء وتأثيرها على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب وكذلك هناك قسم خاص يهتم بدراسة ترتيب الذرات في الأبعاد الثلاثة .

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 فيزيائياً التي يمكن ان تفرق بين ملحي حمض الطرطريك، وهذا راجع (للنشاط الضوئي للمركب).

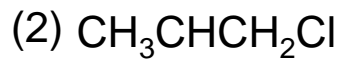
الفصل الاول :-

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

الصيغة الجزيئية C_4H_9Cl تتواجد في اربع صيغ بنائية هي



1-chlorbutane



1-chloro-2-metylpropane



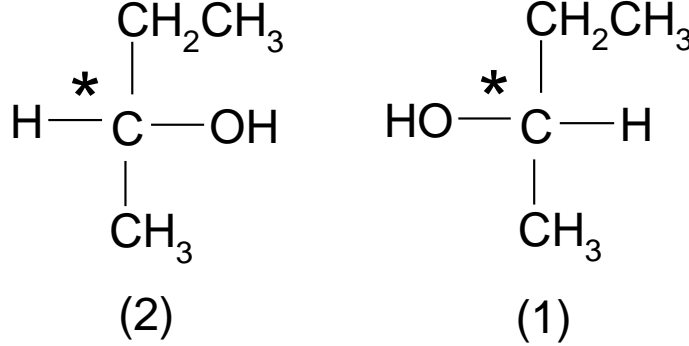
2-chlorobutane



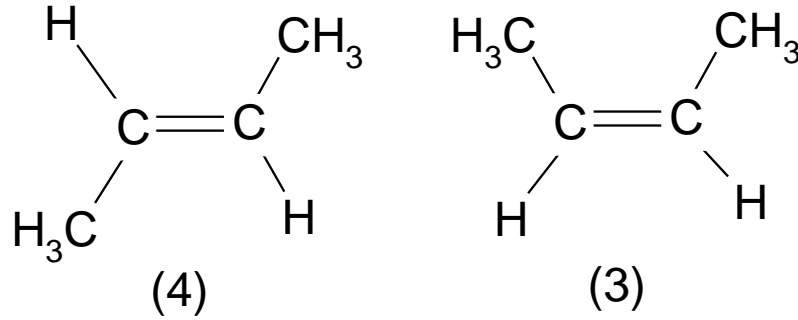
• كذلك يقصد بالتشكبات، - تفريع أو ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ. tertiary butyl chloride

مثال (٢) المركبان متشابهان في عدد الذرات ونوعها ولكن يختلفان في توزيع

المجموعات حول ذرة الكربون* (C)



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



كذلك من انواع التشكل :- الهيئة :- هي الشكل الذي يوجد عليه الجزيء نتيجة

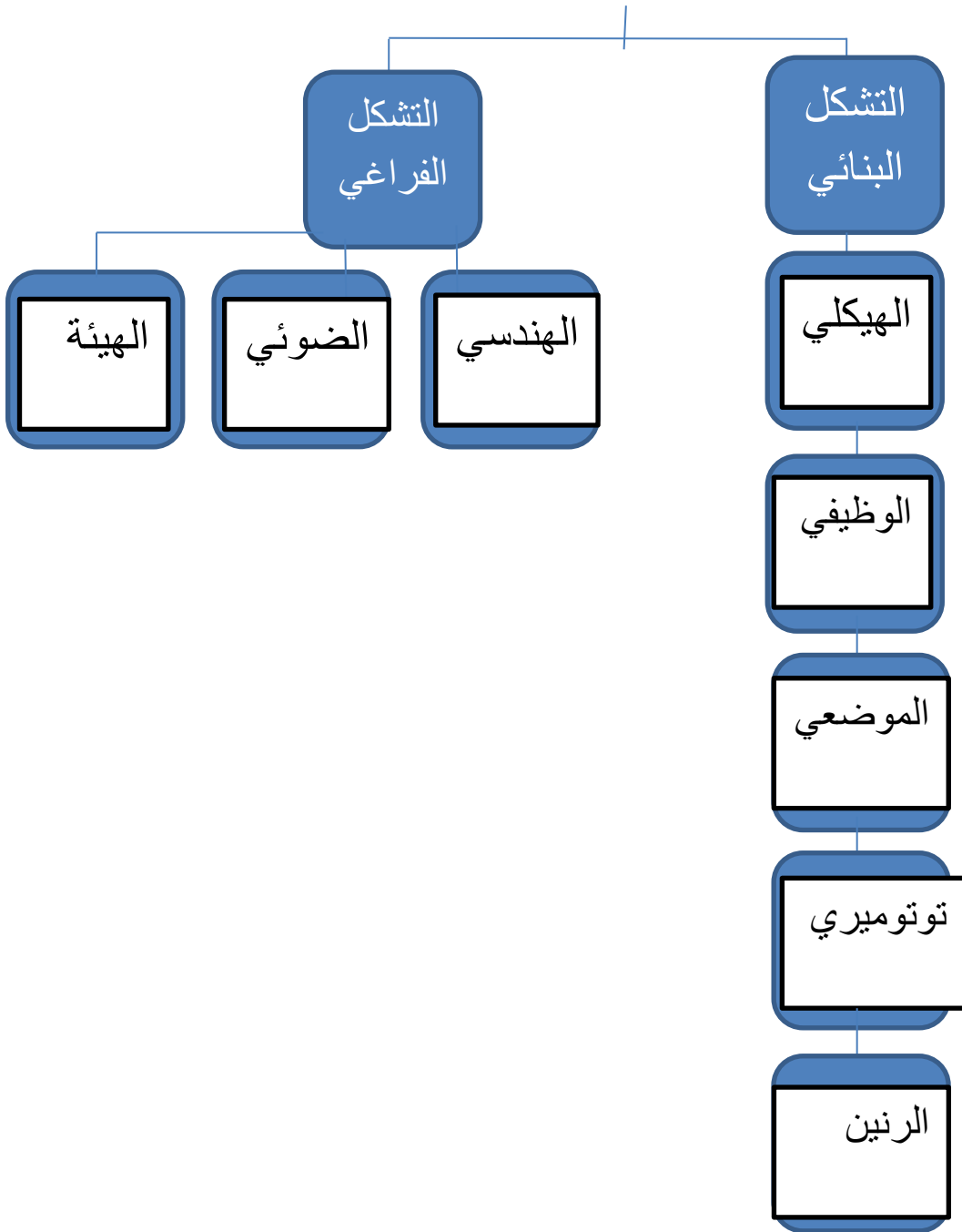
الدوران حول الروابط الاحادية أو الانحناء في المركبات الحلقية.

• مثال :- السيكلوهكسان C_6H_{12}

يمكن ان يتواجد في اربع اشكال اشهرهما شكل القارب (1)، شكل الكرسي (٢)



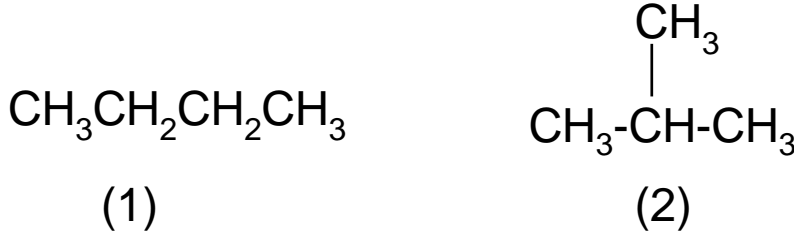
التشكل



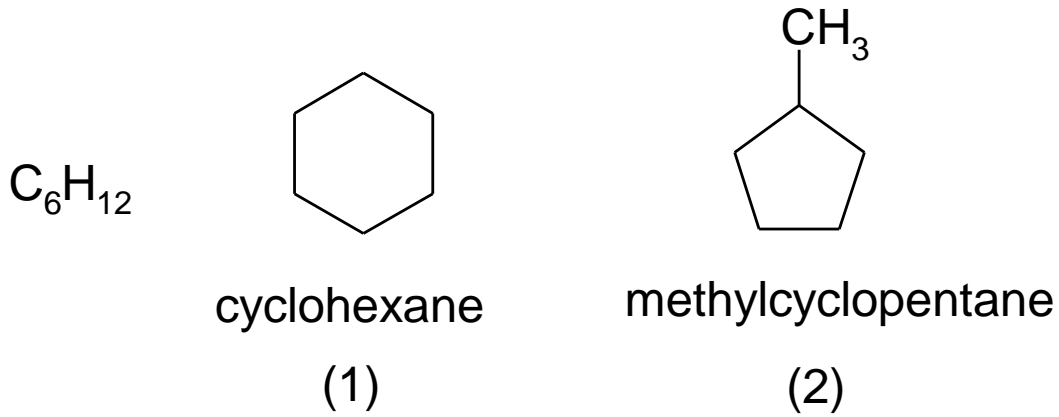
التشكل الهيكلية :- يقصد به أن المركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ونفس المجموعات

الوظيفية ولكنها لها تختلف في ترتيب الهيكل الكربوني.

في هذا المثال المركبان (1) ، (2) لهما نفس الصيغة الجزيئية C_4H_{10} ولكن مختلفان في ترتيب الهيكل الكربوني حيث ان المركب (1) هو للبيوتان العادي اما المركب (2) فهو الايزوبيوتان.



كذلك في المركبات الحلقية المركبان (1) ، (2) لهما نفس الصيغة الجزيئية C_6H_{12} ولكن مختلفان في ترتيب الهيكل الكربوني حيث ان المركب (1) الهكسان الحلقي والمركب (2) ميثل الهكسان الحلقي .

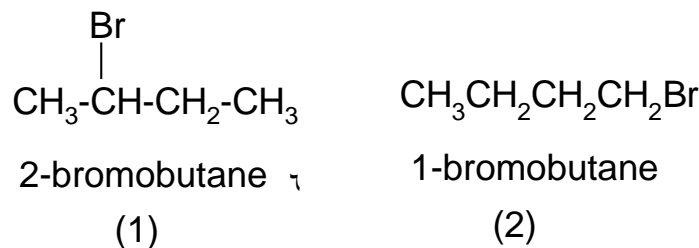


نلاحظ أنه في الالكانات يزداد عدد المتشكلات الهيكلية كلما زاد عدد ذرات الكربون في الجزيء.

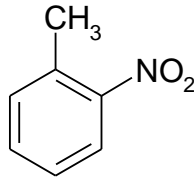
ثانيا- التشكل الموضعي:-

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

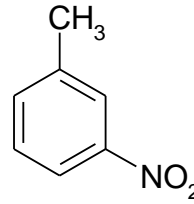
مثال (1) :- الصيغة الجزيئية C_4H_9Br هي الصيغة الجزيئية للمركبين (1) ، (2)



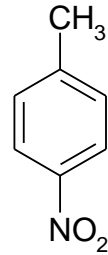
مثال (٢):- الصيغة الجزيئية $C_7H_7NO_2$ هي صيغة لثلاث مركبات



o-nitrotoluene



m-nitrotoluene



p-nitrotoluene

ثالثا:- التشكل البنائي الوظيفي:-

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

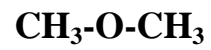
مثال

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



(2)

ايثانول



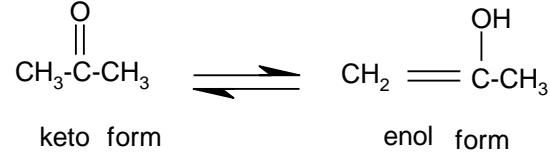
(1)

ثنائي ميثيل اثير

رابعا:- التشكل البنائي التوتوميري:-

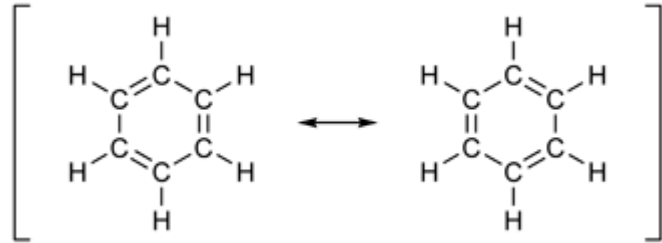
يقصد به أن هناك مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكن توجد في حالتين متوازنتين معا هما الكيتو (CO) والينول (OH) ولكي تحدث هذه الظاهرة (كيتو / اينول) لابد من احتواء هذه المركبات على مجموعة ميثيلين (CH₂) تجاور مباشرة مجموعة كربونيل.

مثال :-



خامسا:- التشكل البنائي الرنيني :-

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



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. [1][2][3] تكون الألكينات البسيطة التي تحتوى على رابطة واحدة مزدوجة سلسلة متجانسة، والألكينات لها الصيغة العامة C_nH_{2n} .

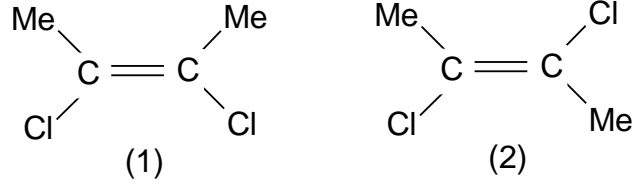
الهندسة الجزيئية للرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون

مثل الرابطة التساهمية الأحادية، فإنه يمكن وصف الرابطة المزدوجة بكيفية التداخل الحادث بين المدارات الذرية، فيما عدا أنه بعكس الرابطة الأحادية (والتي تتكون من رابطة سيجما واحدة)، فإن الرابطة المزدوجة بين الكربون تتكون من رابطة سيجما ورابطة باي. تستعمل كل ذرة كربون في الرابطة المزدوجة مداراتها sp^2 المهجنة لتكون رابطة سيجما لثلاث ذرات أخرى. بينما المدارات الذرية $2p$ غير المهجنة، والتي تقع عموديا على مستوى المتكون من محاور مدارات sp^2 المهجنة، لتكوين رابطة باي.

ونظرا لأنه يتطلب كمية كبيرة من الطاقة لكسر الرابطة باي (٢٦٤ كيلو جول لكل مول في الإثيلين)، فإن الدوران حول الرابطة كربون-كربون المزدوجة صعب للغاية ومقيد بشدة. ونتيجة عدم قدرة المركب علي الدوران حول الرابطة الثنائية يظهر التشكل الهندسي وهو محور الدراسة .

مثال (١) :- احد مشتقات الالكين مرتبطة بمجموعتين مختلفتين ويظهر بها التشكل الهندسي

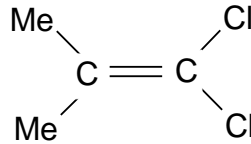
الصيغة الجزيئية مشتركة في المركبين ولكن الاختلاف في توزيع الذرات في الفراغ



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

مثال (٢) :-

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

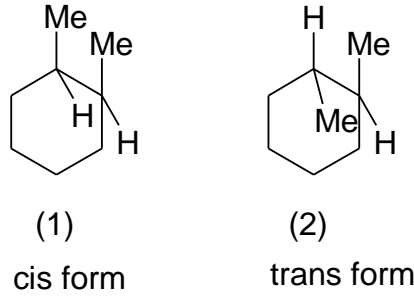


مثال (٣)

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

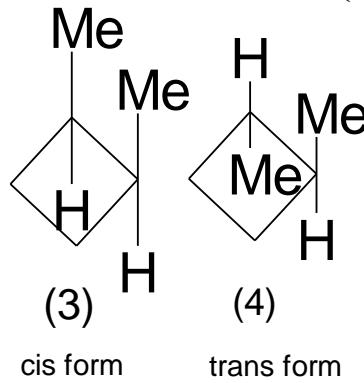


كذلك يحدث هذا التشكل الهندسي في المركبات الحلقية كما في المثال التالي



يسمى المركب (١) بشكل سيس حيث أن مجموعتي الميثيل في نفس الاتجاه ويسمى شكل (٢) ترانس حيث أن مجموعتي الميثيل في اتجاهين مختلفين.

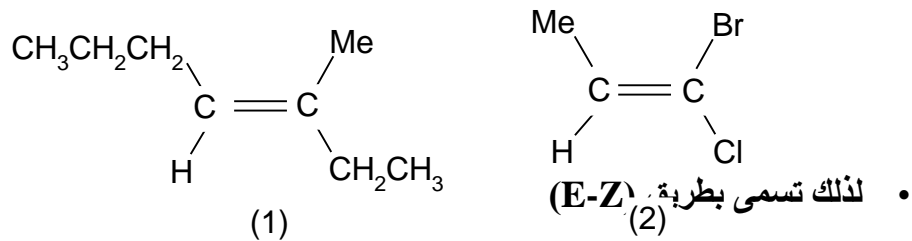
وكذلك في المثال (٣) و (٤)



تصنيف التشكيلات الهندسية (E-Z)

يوجد مركبات يصعب فيها تحديد cis أو trans حيث أن ذرة الكربون مرتبطة بأربع

مجموعات مختلفة كالتالي



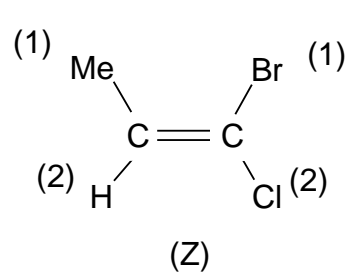
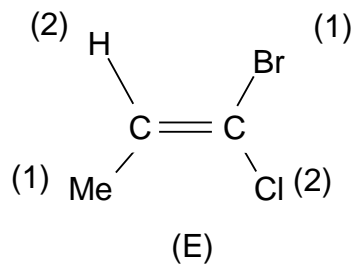
وهنا ننظر الى احدي ذرات الكربون وننظر الي الذرة المتصلة بها فان الذرة ذات الوزن

الذرى الاعلى المتصلة بذرة الكربون على احدي جانبي الرابطة المزدوجة ونعطيها رقم

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

ببساطة، يتم تطبيق هذه القاعدة (قاعدة أولويات كان-إنغولد-بريلوغ لمعرفة اتجاه الجزيء في المركبات العضوية) لأي ذرة مرتبطة لمركز فراغي أو أي نظام به يشبه الألكين (في وجود رابطة مزدوجة)، وتحدد الأولوية طبقاً 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 أيضاً يتم ملاحظة الوزن الذري للذرات المرتبطة بأول ذرة في الترتيب لكلا المجموعتين وهكذا. على أن الروابط الثنائية والثلاثية تقيم على أن الذرة مرتبطة لاثنتين أو ثلاثة من الذرات المرتبطة بالرابطة الثنائية أو الثلاثية. أمثلة:



مثال

Decreasing priority



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

Groups: -OCOR, -OR, OH.

-NO₂, -NR₂, -NHCOR, -NHR, -NH₂.

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

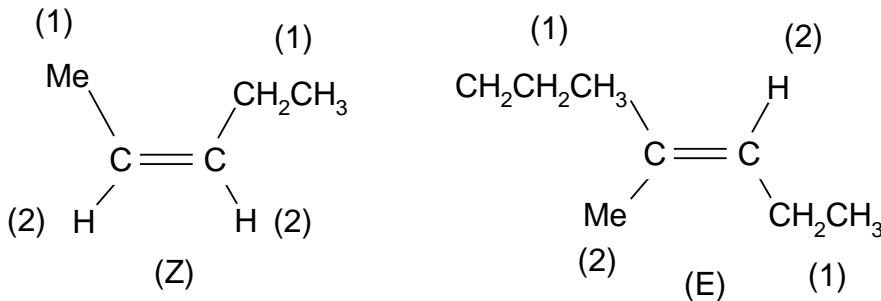
-C(R)₂OH, -CH(R)OH, -CH₂OH.

-CN, -C₆H₅, -C≡CR, -C≡CH, -C=CH₂, -CH(CH₃)₂.

-C(R)₃, -CH(R)₂, -CH₂R, -CH₃.

الوزن الذري الاعلى هو صاحب الافضية

مثال اخر :



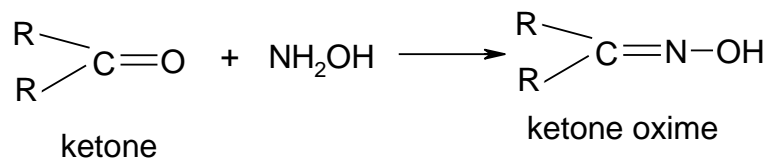
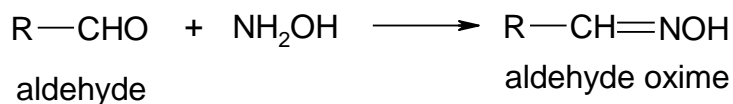
التشكل الهندسي في الاكزيمات

الأكزيمات : هي مركبات كيميائية تنتمي الي مجموعة ايمين (imine) والصيغة العامة لها

هي $RR'C=NOH$ حيث R' هي هيدروجين في حالة الدواكزيم ومجموعة الكيل في

حالة كيتواكزيم وهي تنتج من تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع هيدروكسيل أمين

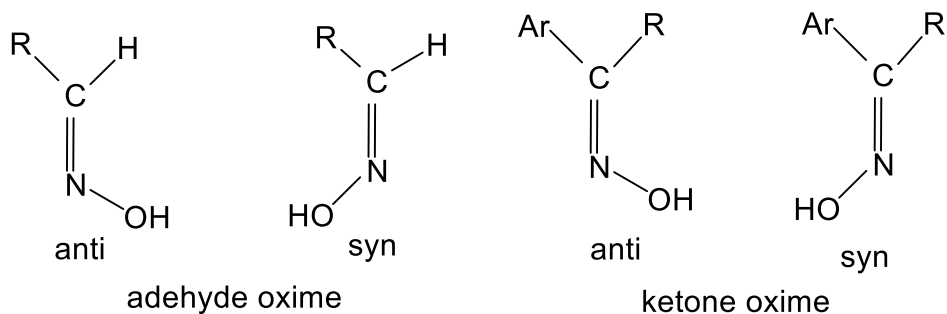
هيدروكلوريد $(NH_2OH \cdot HCl)$.



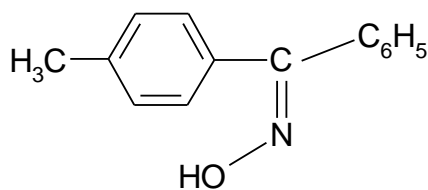
تسمية اكزيم الالدهيد واكزيم الكيتون:-

بالنسبة للاكزيم اذا وجدت ال (OH) في نفس اتجاه المجموعة الكبيرة فان المركب يسمى

(سن) أما اذا وجدت متعاكستين فان المركب يسمى (أنتي).



مثال :-



يسمى هذا المركب سن- باراطولويل - فينيل - كيتو اكزيم

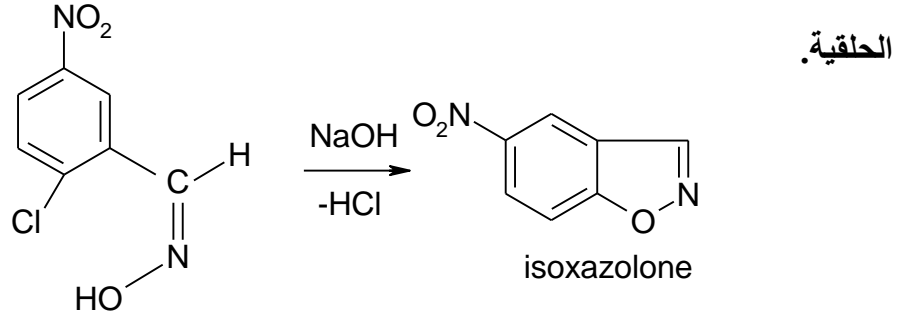
أو أنتي - فينيل - باراطولويل - كيتو اكزيم

ويلاحظ ان (سن) اكزيم الدهيد و اكزيم الكيتون أنشط من (anti) لهذه المركبات.

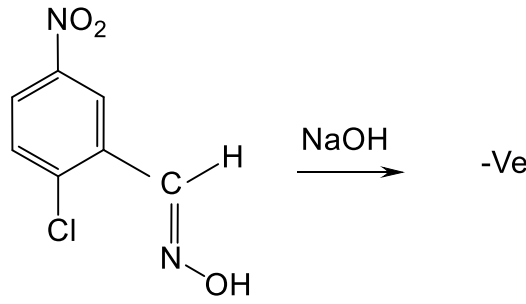
ويستدل على ذلك من التفاعلات الآتية:-

حيث أن ذرة الكلور قريبة من ال (OH) سن فهو نشيط ولكنها بعيدة في حالة (انتى) فلا يحدث

مثل هذا التفاعل تحت هذه الظروف لذلك فإن الاكزيمات (سن) هي التي تعطى المركبات



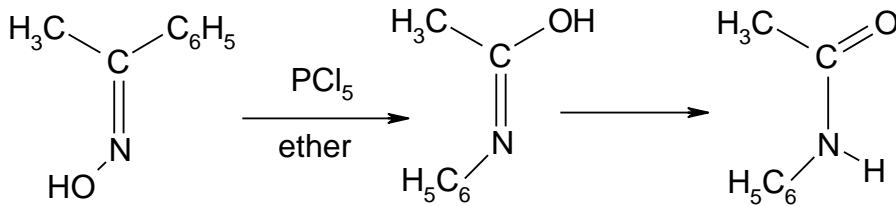
في حين ان نفس المركب في صورة (انتى) لا يعطى نفس التفاعل



اعادة ترتيب بكمان في الكيتونات:-

حيث انه اذا عولج اكزيم الكيتونات بخامس كلوريد الفسفور في الايثير فان الاكزيم يتحول الى

شكل آخر او يعانى من تغير في ترتيب الذرات ويتحول الاكزيم الى الاميد المقابل .

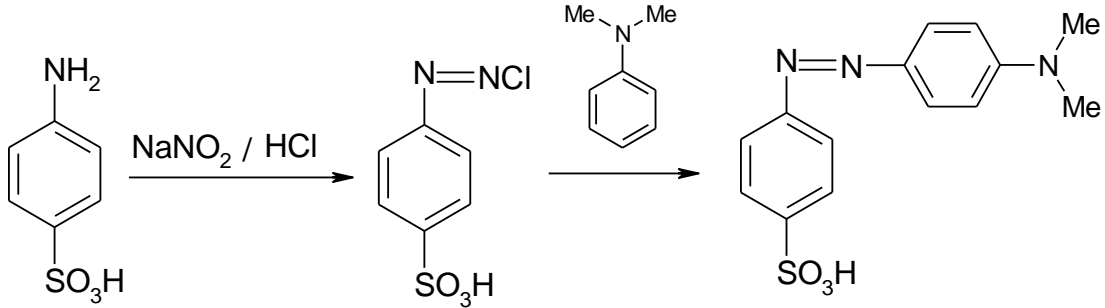


التمائل (التشكل) الهندسى في مركبات الازو (N=N)

مركبات الازو هي صبغات عضوية تحضر من تفاعل الامين الاروماتي مع حمض

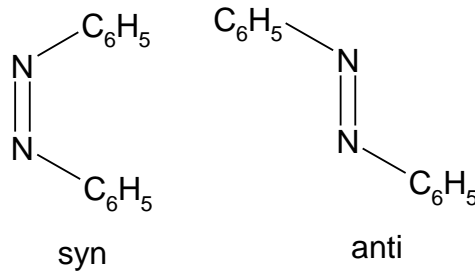
الهيدروكلوريد وملح نيتريت الصوديوم ثم دمجها مع الفينول او اي مركب يحتوي علي

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



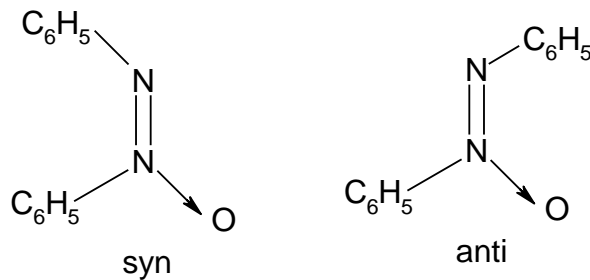
مثال (١):

أزو بنزول يوجد في صورتين (سن) و(أنتى)



مثال (٢):

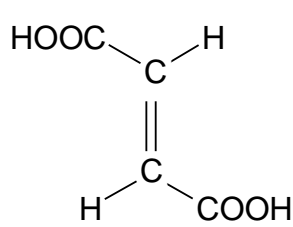
أزوكسى بنزول فيوجد أيضا في صورتين (سن) و(أنتى)



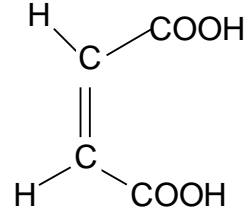
التمائل (التشكل) الهندسي في الاحماض الكربوكسيلية

يوجد بعض المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية و تتواجد في حالة تماثل ايزوميرى هندسى من بين هذه المركبات حمض المالبيك وحمض الفيوماريك وصيغتهما الجزيئية هي

$C_4H_4O_4$ و يوجد أحدهما في الشكل سيس ويسمى حمض الماليك والآخر في الشكل ترانس ويسمى حمض الفيوماريك.



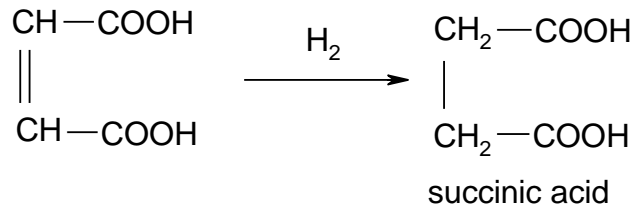
fumaric acid



maleic acid

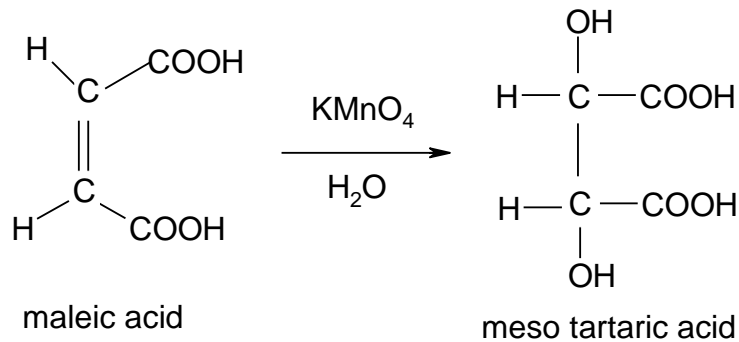
وبالتجربة نجد أن لهما الخصائص الآتية

١- بالاختزال نحصل على حمض السكسينك.



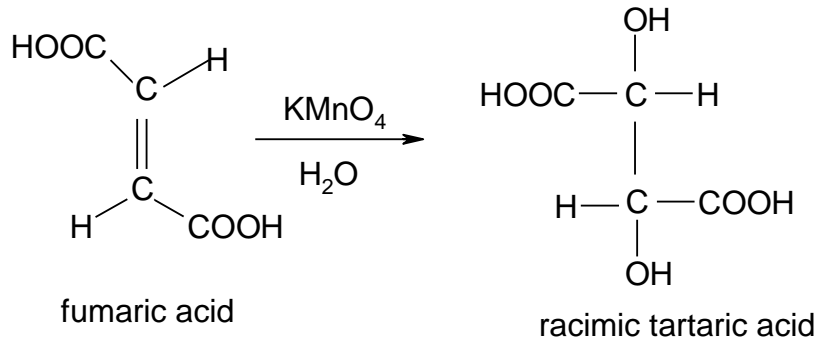
٢- بالأكسدة بيرمنجنات البوتاسيوم المخففة نحصل على حمض ميزو طرطريك (وهو

حمض ليس له نشاط ضوئي) وحمض راسيمي طرطريك (وهو حمض نشط ضوئياً).



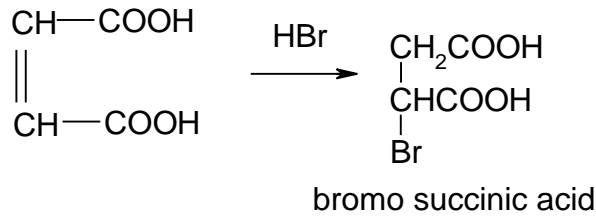
وسبب عدم النشاط الضوئي هو امكانية مرور مستوي (خط) يقسم المركب الي نصفين

متشابهين .

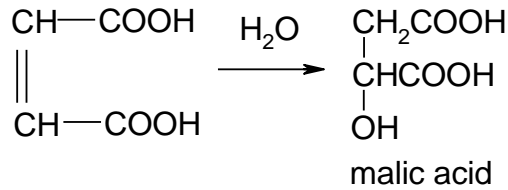


اما هذا المركب فهو نشط ضوئيا (قدرة المركب علي تدوير الضوء الساقط عليه تجاه اليمين او اليسار) لانه عند مرور مستوي فان المركب يقسم الي نصفين غير متشابهين .

٣- بالتفاعل مع HBr يعطيان نفس المركب الهالوجيني وهو برومو حمض السكسينيك



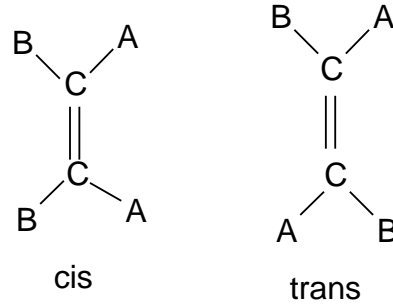
٤- بالتفاعل مع الماء نحصل على مركب واحد وهو حمض المالك.



تسمية المركبات ذات الروابط الثنائية في التماثل الايزوميري الهندسي:-

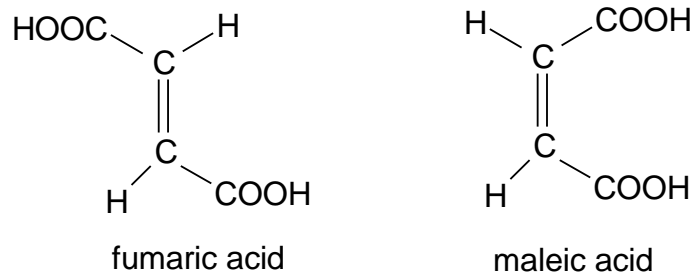
١- التسمية (سيس - ترانس)

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

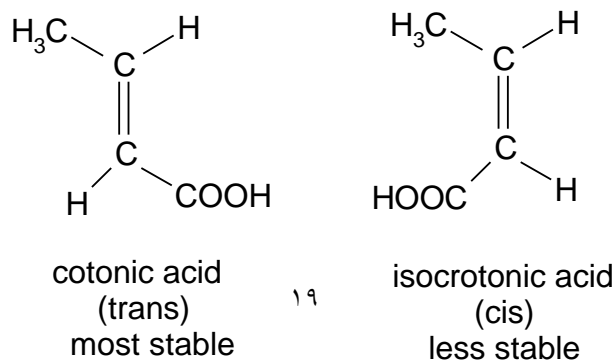


٢- الاحماض الكربوكسيلية المحتوية على رابطة مزدوجة:-

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

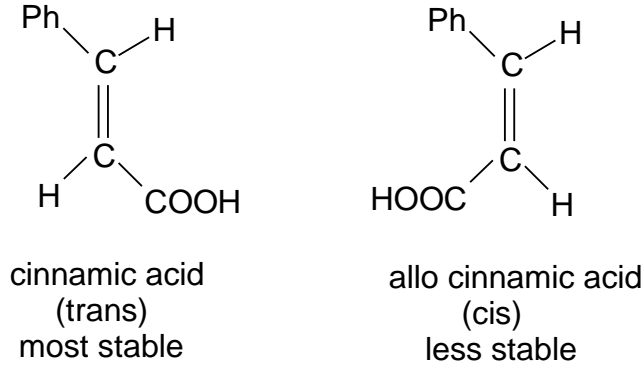


ب- اذا وضع المقطع (أيزو) امام اسم الحمض الليفاتى ميزه من حيث الثبات حيث أن المقطع (أيزو) يدل على الصورة الاقل ثباتا.



ج - اذا وضع المقطع (اللو) امام اسم الحمض فى الاحماض الاروماتية ميزه من حيث

الثبات ودل على الصورة الاقل ثباتا



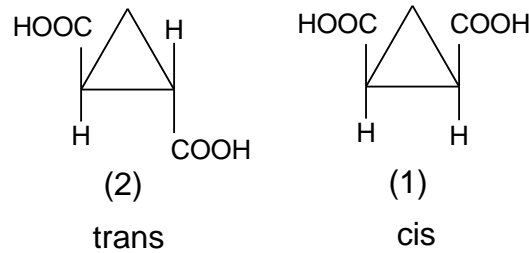
تماثل الازوميرى الهندسى للمركبات الحلقية

المركبات الحلقية والتي تبدأ بالسكلو 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 السكلوبروبان ناخذ منه مشتق مثل حمض ١, ٢- سكلوبروبان (المركبات ١, ٢)

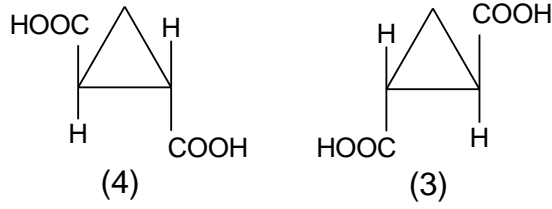
يوجد فى شكلين احدهما يسمى (سيس) والآخر (ترانس).



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

(ترانس) نشيط ضوئياً ويوجد منه صورتين (٣ ، ٤) حيث تديران الضوء يساراً (L)

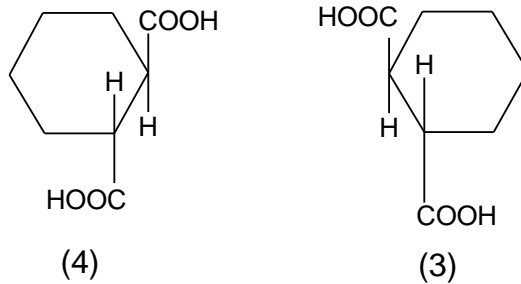
ويميناً (D)



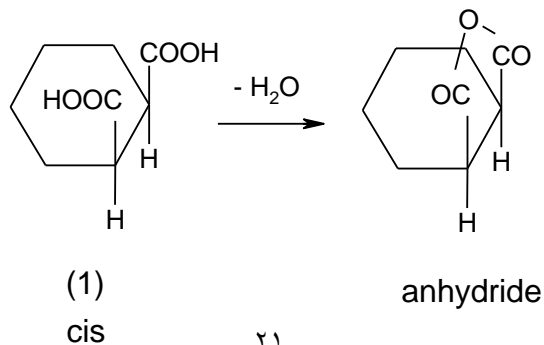
مثال (٢)

السيكلوهكسان اذا دخلت عليه مجموعتي كربوكسيل ليصبح حمض ثنائي الكربوكسيل فاننا نحصل على الاتي:-

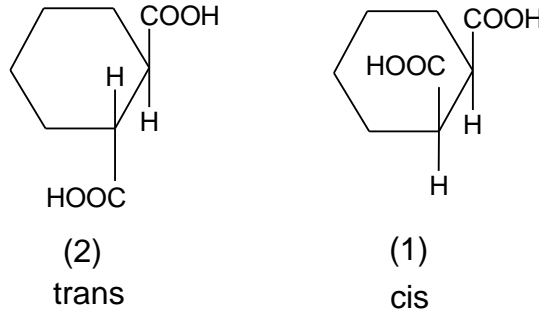
(أ) - مجموعتي الكربوكسيل على ذرتين متجاورتين في هذه الحالة نحصل على الشكلين (١ ، ٢) ويسميان ١,٢- سداسي هيدروحمض فيثاليك (سيس و ترانس) .



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



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

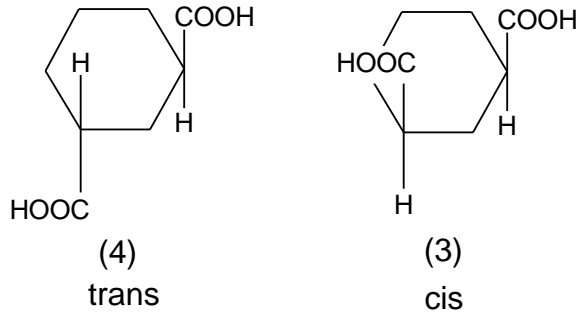


(ب) - مجموعتي الكربوكسيل على ذرتي الكربون (١ ، ٣).

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

المركب (٣) يسمى (سيس) و ليس نشاط ضوئى ، المركب (٤) يسمى (ترانس) وهو نشيط

ضوئيا. المركب (٣) يعطى أنهيدريد بسرعة على عكس (٤) الذى يعطى بصعوبة.

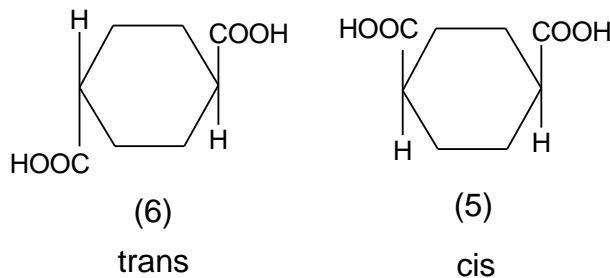


(ج) - مجموعتي الكربوكسيل على ذرتي الكربون (١ ، ٤).

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

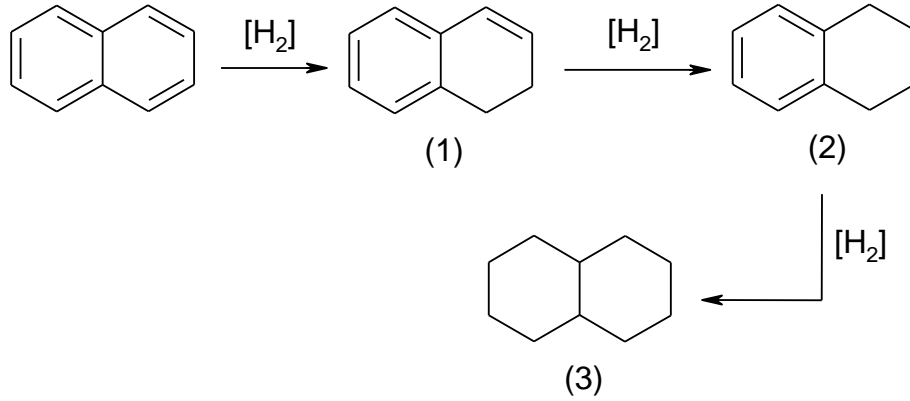
المركب (٥) يسمى (سيس) و ليس نشاط ضوئى ، المركب (٦) يسمى (ترانس) وهو أيضا

ليس نشيط ضوئيا. المركب (٥) يعطى أنهيدريد بسرعة ولكن (٦) لا يعطى أنهيدريد مطلقا.



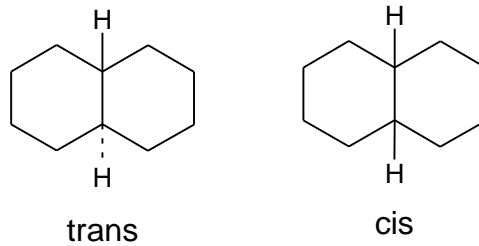
التمائل الايزوميري الهندسي للمركبات المحتوية على حلقتين

مثال:- النفثالين (حيث أنه يتحول الى مركبات مختلفة اذا تفاعل مع الهيدروجين)



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

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



طرق تعيين التركيب الفراغى للمتماثلات لايزوميري الهندسية

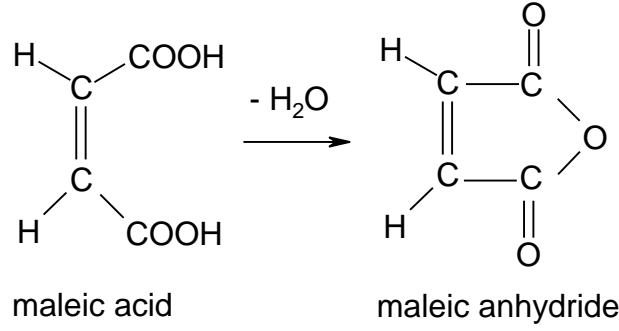
هناك طرق عديدة اتبعت لمعرفة التركيب الفراغى للمركبات ومن بين هذه الطرق ما يلي:-

١- طريقة تحويل المادة الى مركب حلقي مثل حمض المالبك وحمض الفيوماريك.

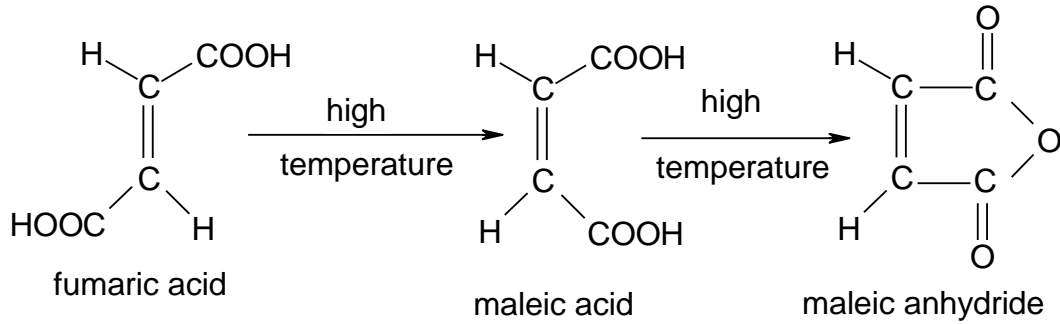
بالحرارة يتحول الاول الى الانهيدريد بسهولة عند درجة حرارة ١٤٠ درجة مئوية وهي درجة

انصهار حمض المالبك وهذا يدل على قرب مجموعتي الكربوكسيل.

اما الثانى فلا يتحول بسهولة الى الانهيدريد نظرا لبعده مجموعتي الكربوكسيل عن بعضهما

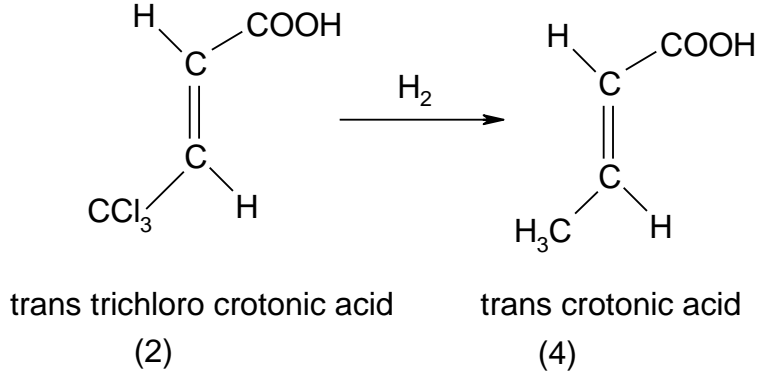
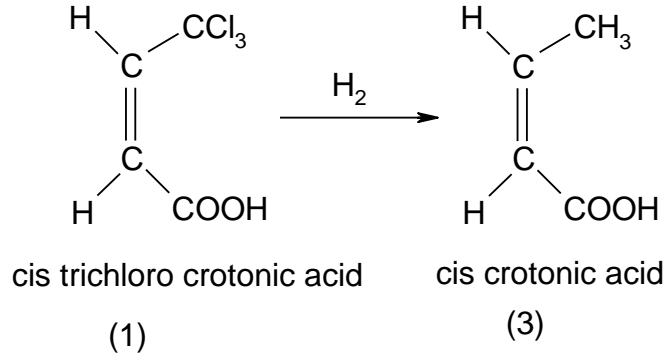


ومع ذلك إذا تعرض هذا حمض الفيوماريك للحرارة الشديدة عند درجة ٢٧٦ درجة مئوية وهي دجة انصهاره فإنه يتحول إلى حمض المالك ثم إلى الانهيدريد.



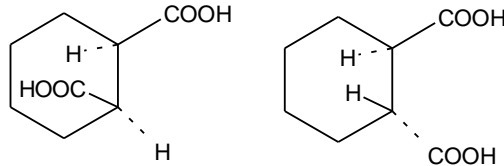
٢- تحويل المادة إلى مركب ذو تركيب فراغي معلوم.

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



٣- الاسترشاد ببعض الخواص الفيزيائية مثل:-

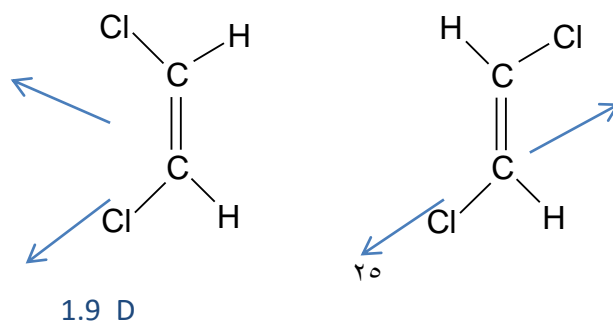
١ - النشاط الضوئي : المركبات المتماثلة هندسيا (ذات الشكل سيس) تكون غير نشيطة ضوئيا اما ذات الشكل ترانس فتكون نشيطة ضوئيا لانها غير متماثلة (غير متطابقة).



ترانس سداسي هيدرو حمض
فيثاليك (نشط)

سيس سداسي هيدرو حمض فيثاليك (غير نشط)

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



الشكل (ترانس).

1.9 D

ZERO D

ج- درجة الانصهار وشدة الامتصاص للمركبات التي لها الصورة (سيس) تكون أقل من تلك التي 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).

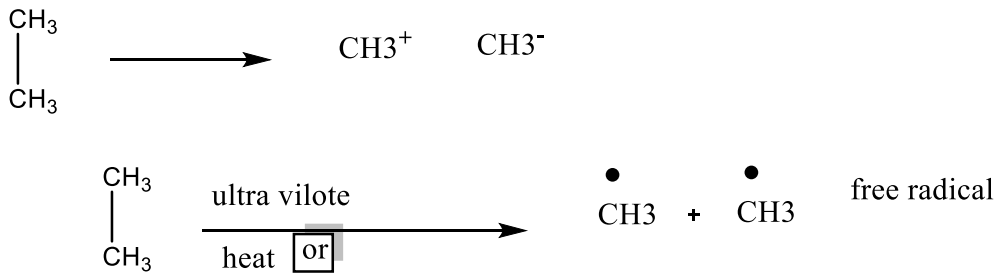
تحول المركبات (سيس) الى (ترانس) يكون سهلا تحت الظروف المناسبة مثل تعرض المركبات (سيس) للهالوجينات أو حمض النيتروزو (HNO₂) أو بالتسخين.

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

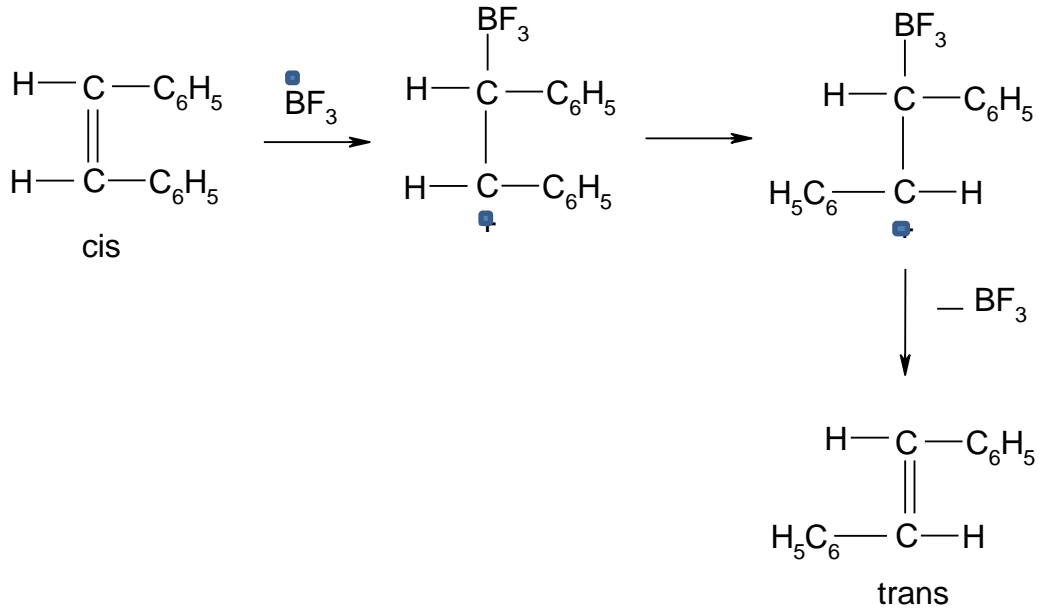
نظرية الشقوق الحرة

وضعت لتفسير تحول المركبات (سيس) الى (ترانس) وهي تذكر أن المركب (سيس) يتحول الى (ترانس) عن طريق تكوين شقوق حرة باستخدام عوامل مساعدة مثل BF₃ (ثالث فلوريد البورون).

خطوة تكوين الشق الحر

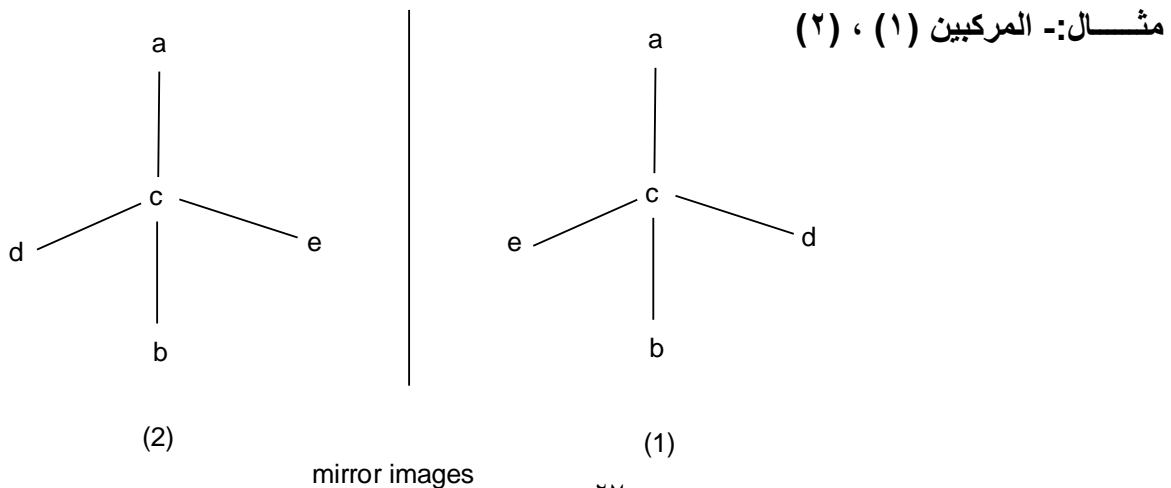


بداية التفاعل



التمائل الايزوميري الضوئي

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 المرآة للاخر ويدير
 كل منهما الضوء المستقطب في اتجاه مضاد للاخر يمينا او يسارا.

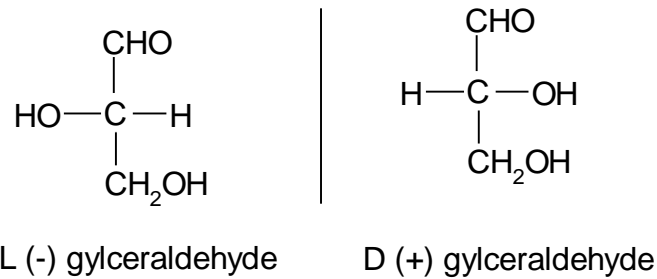


التسمية :-

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

المركبات التي تدير الضوء يسارا أو D مع + او L مع -

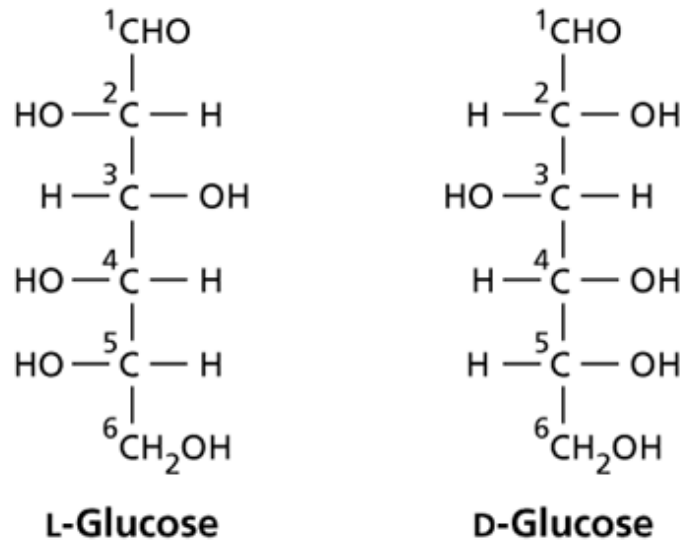
مثال :- D, L جلسرالدهيد



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) لأنها تتصل بذرات او مجموعات غير متشابهة اما C1-C6 فهي غير كيرالية لأنها تتصل بذرات متشابهة .

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

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

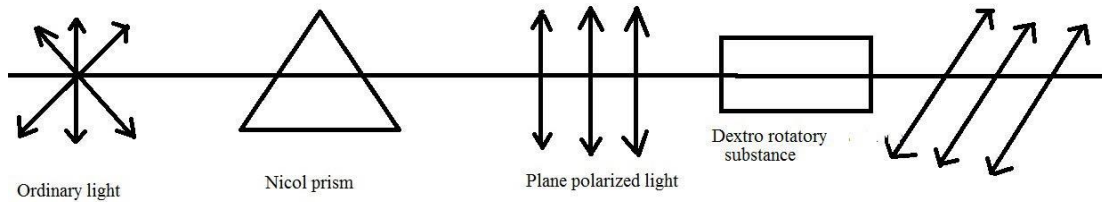
النشاط الضوئي

النشاط الضوئي هو قدرة المركب علي تدوير الضوء المستقطب الساقط عليه

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

يشار إلى أنه من الممكن خلق ضوء مستقطب من الضوء غير المستقطب بالاعتماد على ما

يُسمى بمرشح الاستقطاب، وهو عبارة عن عدسات خاصة بهذا الأمر



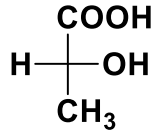
ويسمى الجهاز المستخدم لقياس النشاط الضوئي باسم البوليرميتر (مقياس الاستقطاب) وهو أداة علمية تستخدم لقياس مقدار دوران مستوى الضوء المستقطب عند مروره خلال عينة من المركب الذي به نشاط ضوئي

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

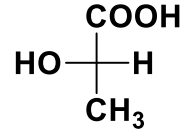
إذا ضبط المستوي المتحرك بشكل يعامد المستوي الثابت فإننا لن نشاهد سوى حقل مظلم أو معتم بشكل كبير، إلا أننا إذا وضعنا مركبات نشطة ضوئياً فإن لها القدرة على تدوير مستوي استقطاب الضوء المستقطب بزواوية يتم تحديدها بتدوير المستوي المتحرك بزواوية محددة تتعلق بالبنية الجزيئية للمركب اليدوي وتركيزه ودرجة الحرارة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



مثال :-



D- حمض لاكتيك

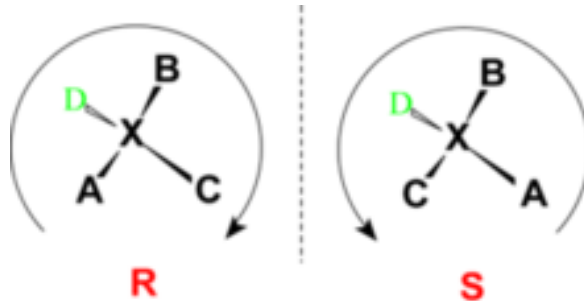


L- حمض لاكتيك

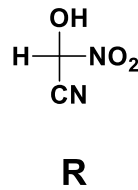
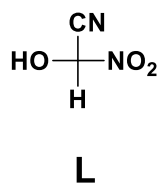
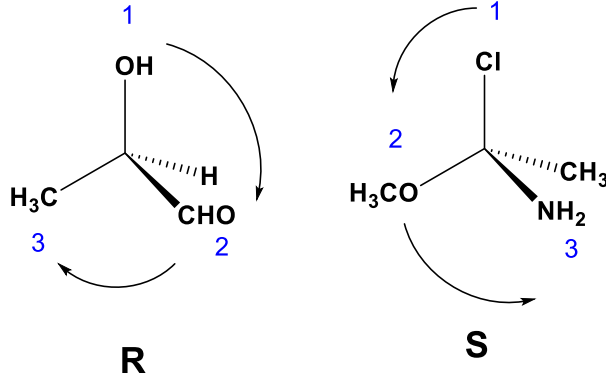
Rectus (R) and sinister (S) طريقة العالم

- نظام ال R و S هو نظام تسمية مهم لللايزومرات الضوئية. لقواعد العالمان أولوية خان-انجولد-بريلوج اعتمادا على الوزن الذري للذرات .عندما تتصل ذرة الكربون الكيرالية بأربع مجموعات مختلفة، سوف يرى الناظر أحد الخيارين: إذا كانت الأولوية للدوران في اتجاه 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 L المعتمد علي موقع مجموعه هيدروكسيل يمين او يسار



امثلة :-

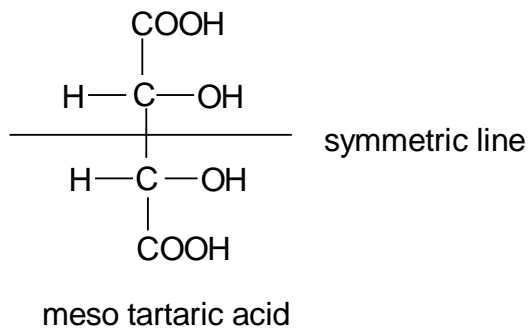


عناصر التناسق

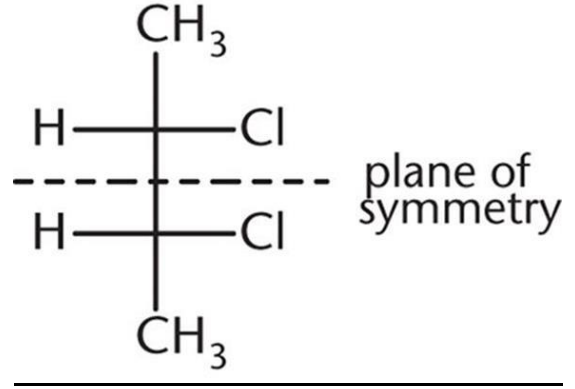
الجزء يصبح متناسقا وغير نشيط ضوئيا اذا وجد به:-

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

مثال (١)

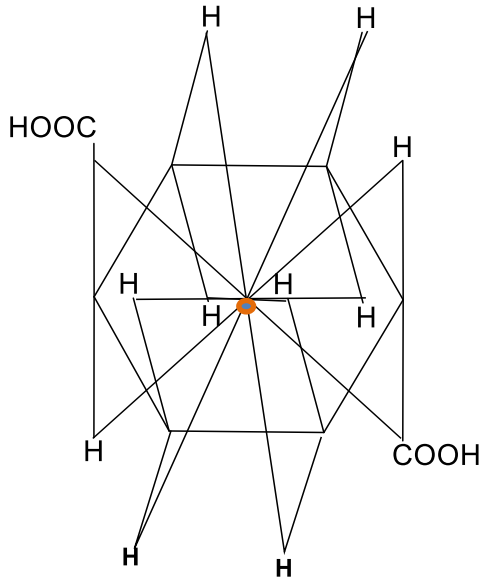


مثال (٢)



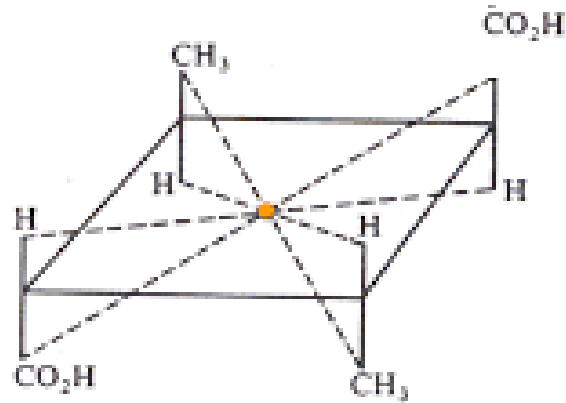
(٢) اذا وجدت نقطة بالمركب تمثل مركز يصل بين المجموعات المتشابهة مثل

ترانس ١,٤ - حمض سداسي هيدروفيثاليك.



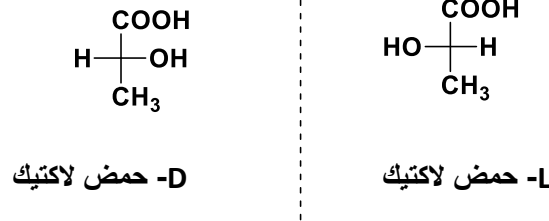
مثال (٢)

trans-2,4-dimethylcyclobutane-1,3-dicarboxylic acid



الايپانشومر :-

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

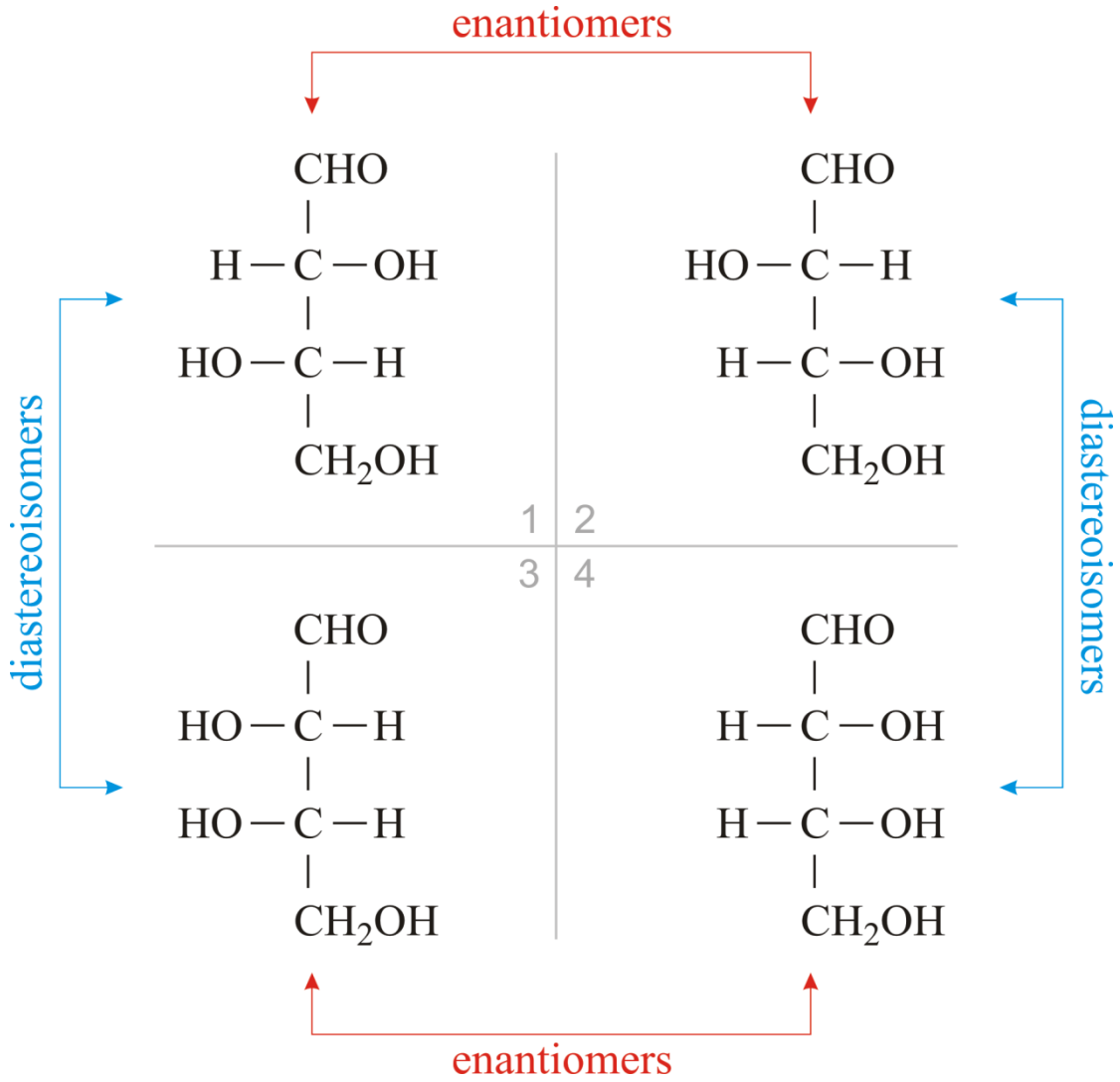


الداياستريوايزومر :-

تعرف بانها ايزمرات غير متطابقة الصورة وليست صورة المرآة 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 المرآة لبعضها البعض .

المثال التالي يوضح الفرق بين الايپانشومر 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 تشكـل

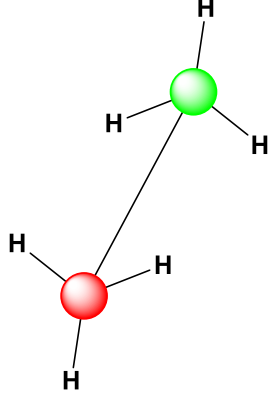
كيميائي مختلف نظرا لدوران الذرات حول الرابطة الاحادية σ سيجمـا. ونتيجة لهذا الدوران

يتواجد المركب في اكثر من شكل ، هذه الاشكال تسمى ايزومرات الهيئه (الشكلية).

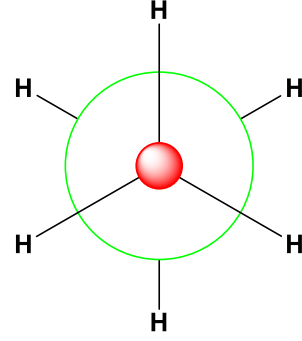
التشكل في الايثان CH₃CH₃

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

نتيجة الدوران الحر حول الرابطة الاحادية كربون - كربون



اسقاط سورز



اسقاط نيومان

حيث يوجد الايثان يوجد في ٦ ايزومرات شكلية

(الشكل المتجاور)

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

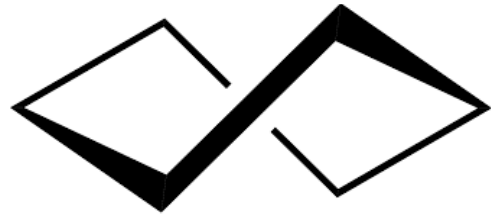


١- شكل الكرسي :-

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

نظرا للحاجة الطبيعية للمدار المهجن sp^3 بمعنى آخر الروابط كربون-هيدروجين) الموجودة في ذرات الكربون الرباعية التكافؤ للوصول إلى 109.5° ، 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 المقعد، لأنه

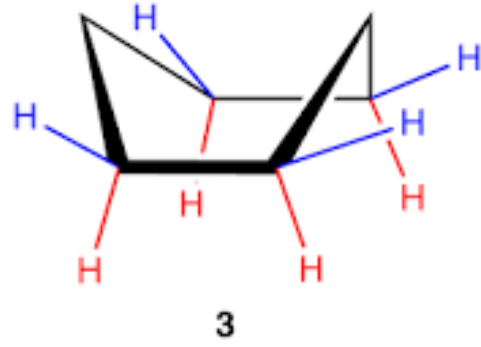
يمثل طاقة منخفضة، وإن كانت طاقته أعلى من البناء المقعدي (الكرسي)، نظرا لوجود **إجهاد**

فتل غير موجود في البناء المقعدي.

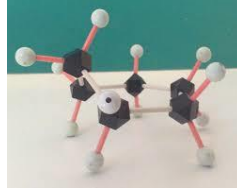
٣- شكل القارب :-

يمثل البناء القاربي والنصف مقعدي (كرسي) **حالة انتقالية** بين البناء المفتول والبناء المقعدي

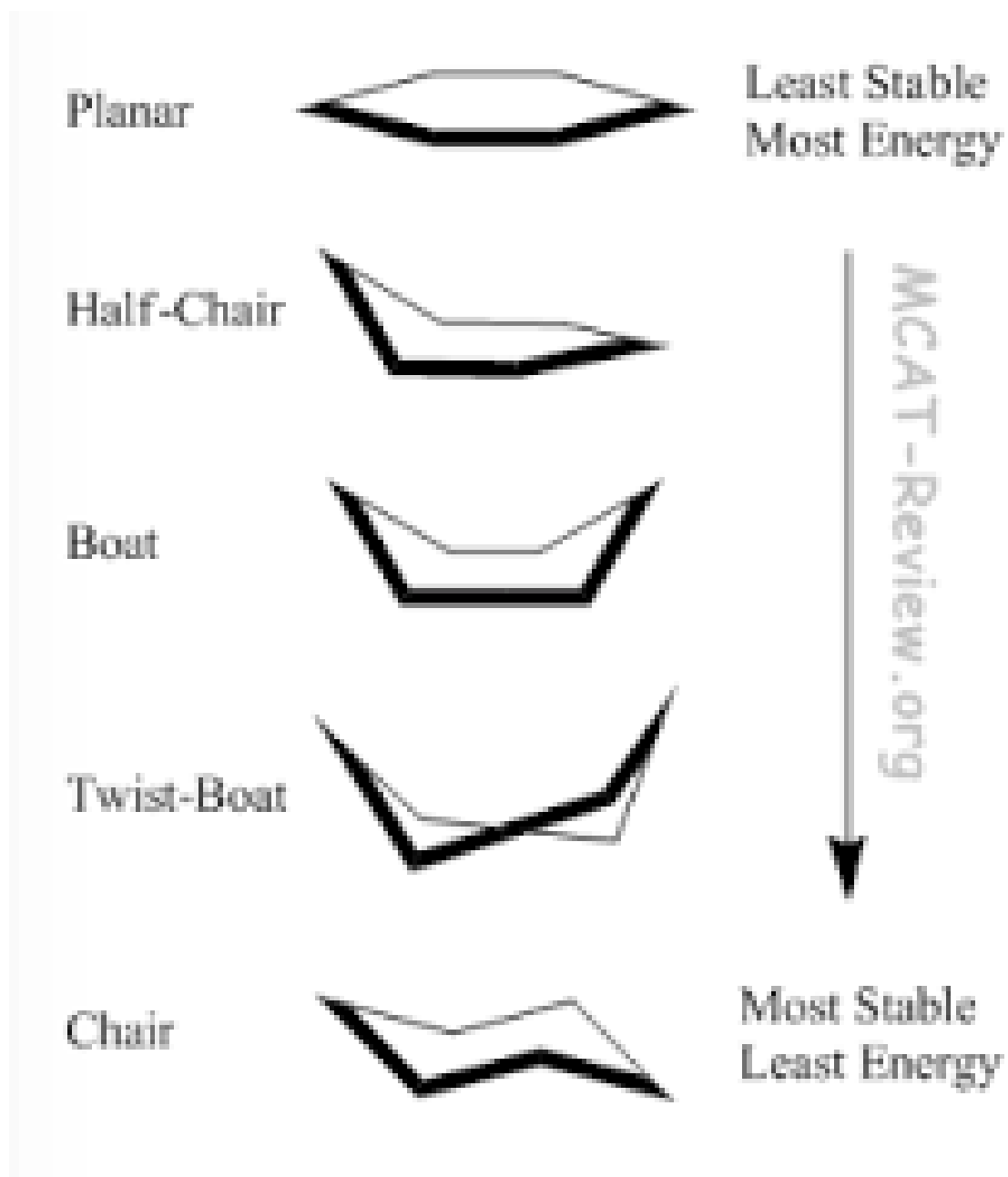
على الترتيب، ولا يمكن فصلهما



٤- شكل نصف الكرسي (المقعد) :-



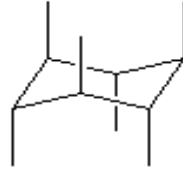
وهو الشكل الاعلى في الطاقة



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