

جامعة الشهيد العربي بن مهيدي . أم البواقي

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة

السنة الثالثة ليسانس كيمياء صيدلانية

مقياس الكيمياء المعمقة 2

مدرس المقياس الأستاذ بن سالم اسماعيل

السنة الدراسية 2020/2019

هذا الفصل الأول يتناول دراسة التماكب البنائي بأنواعه كما يتطرق إلى دراسة الهيئات

للألكانات اللاحقية والحلقية

Formule brute

Formule développée

Stereochemistry الكيمياء الفراغية

تعريف: هي الكيمياء التي تهتم بدراسة موضع وترتيب الذرات في الفراغ.

مفهوم الصيغة المجرى والمقطعة: الصيغة المجرى هي الصيغة التي تلتصق

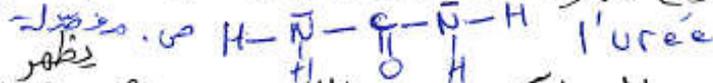
مقطع الى العدد الاجمالي لكل نوع من الذرات الداخلة في تركيب المركب

مثل $C_{26}H_{50}O_3$ (الكوليسترول) دون الاشارة الى انواع

الروابط الداخلة في تكوين هذه الصيغة C_4H_{10} Butane

أما الصيغة المفصلة فهي التي تبين الروابط الموجودة بين الذرات

وموتع المجموعات الوظيفية لأي صيغة مجرى. ص. $CH_4N_2O_2$



مفهوم التماكب (الايزوميرية): ضمن المركبات التي تحتوي

ذفسر الصيغة المجرى ولكن تختلف في صيغها المفصلة من حيث:

موضع الروابط وموضع المجموعات الوظيفية ضمن السلسلة وموضع

الذرات في الفراغ.

وينقسم التماكب الى نوعين أحدهما البنائي والآخر الفراغي

التماكب البنائي وينقسم بدوره الى ثلاثة أقسام

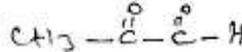
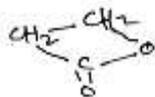
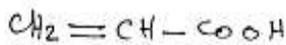
أ - التماكب الوظيفي وهو الذي يظهر لدى المركبات التي تحتوي

على نفس الصيغة المجرى لكن هذه الصيغة تحوي مجموعات وظيفية

مختلفة وبالتالي تكون الخصائص الفيزيائية والكيميائية فيما

بينها مختلفة. Formule semi-développées.

مثال: لنأخذ الصيغة المجرى $C_3H_4O_2$.

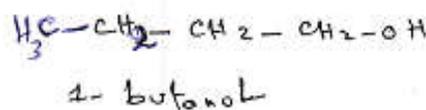
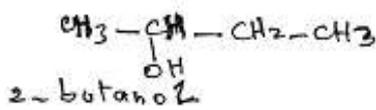


الوظيفة: كيتون + الدهيد. وإستر حلقى الكين + كاربوكسيل

فالصيغة السابقة لها ثلاث مركبات تعمل وظائف مختلفة.

ب- التماكب الموضعي وهو الذي يظهر لدى المركبات التي تحمل نفس الصيغة الجزيئية وتختلف الوظيفة الكيميائية ولكن هذه الوظيفة تتوضع ضمن نفس السلسلة الكربونية عند مواضع مختلفة.
تكون الخصائص الفيزيائية والكيميائية بين هذه المركبات التماكبية نوعاً ما متقاربة.

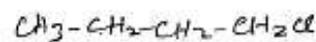
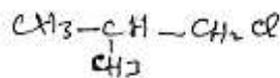
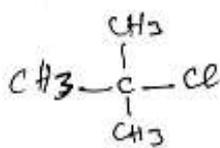
مثال: $C_4H_{10}O$ الوظيفة الكحولية يمكن أن تأخذ موضعين



bp 99,5 °C

Pb 117,25 °C

ج- تماكب السلاسل: وهو الذي يظهر لدى المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية وتختلف المجموعة الوظيفية ولكن الصيغة الجزيئية تحتوي ضمنها عدة سلاسل كربونية مختلفة.
مثال: لتأخذ الصيغة الجزيئية C_4H_9Cl فلنأخذ نجد لها ثلاث



تماكبات سلسلية:

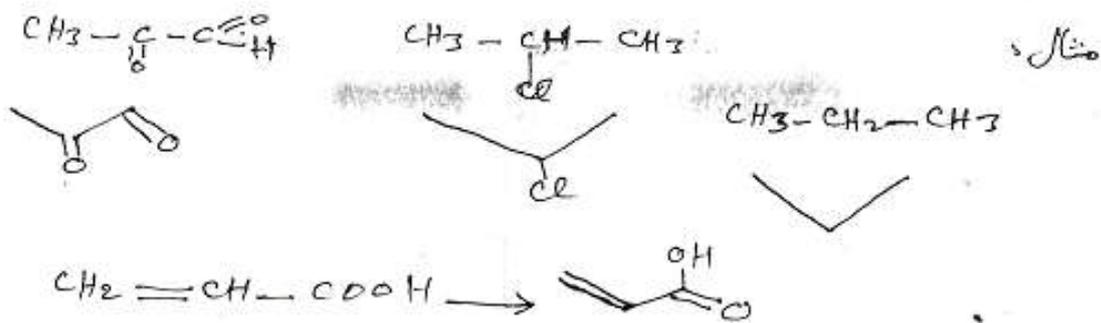
2-chloro-2-methyl
propane. (bp 52 °C)

1-chloro-2-methyl.
propane (bp 69 °C)

1-chlorobutane
bp (78,4 °C)

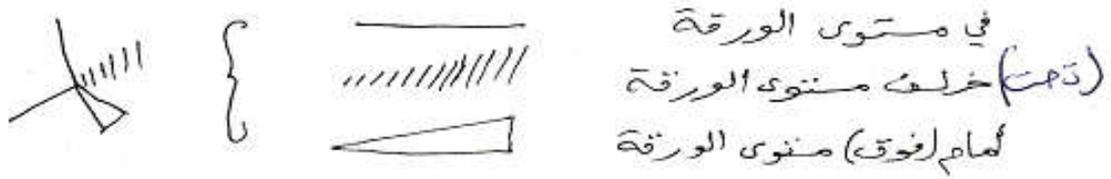
لحد الآن تطرقنا إلى كتابة صيغ شبه مفصلة حيث توضع هذه الصيغ الترابطية بين مختلف الذرات الواحدة للأخرى. ولكن هذه الصيغ غير قادرة على تحديد مواضع الذرات في الفراغ.

بإمكاننا كتابة أي سلسلة كربونية بشكل مبسط وذلك بإظهار الروابط فقط على شكل خطوط وفي هذا النوع من الترميز لا تظهر كتابة ذرات الكربون والهيدروجين فيها. الذرات الغير متجانسة (غير ذرة الكربون) تظهر بأحباراً.

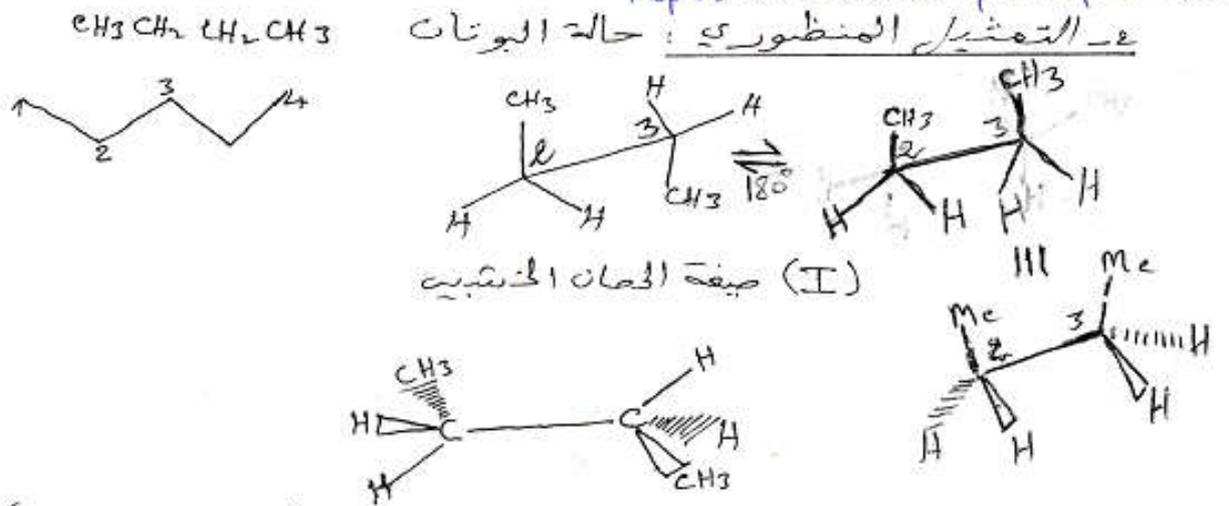


النماذج المختلفة التمثيل : استعملت عدة طرق لمحاولة تمثيل جزيئي على الورقة تمثيلا قواعديا .
 Représentation projective de cram . البسيط

1- التمثيل الإسقاطي للذرة الكربون $C(sp^3)$ (تمثيل كرام)



Représentation perspective.



II (الصيغة الوتدي)

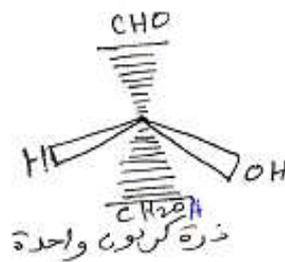
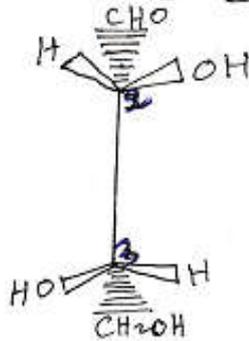
في (I) يتم النظر لوك الجزيئي من أعلى وعلى يمين قليلا بالنسبة لإحدى الروابط بين ذرتي الكربون وتمثل الروابط بخطوط مستقيمة وبذلك يعطي التمثيل الزاوي صورة تخطيطية

للهرسفة في ابعاد ثلاثة.

في (II) يشير الوتر الثقيل إلى أن العلاقة فوق مستوى الورقة بينما يشير الوتر المتقطع إلى أن العلاقة أسفل مستوى الورقة أما الخطوط فتشير إلى الروابط في مستوى الورقة.

3- التمثيل الإسقاطي لكربون لذريتي كربون sp^3

تقريباً بنفس التمثيل السابق ولذا يسمح برؤية بداخل الذرات C_2 و C_3 مرافقاً.

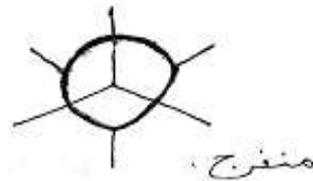
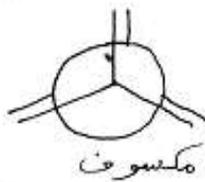


4- التمثيل الإسقاطي لنيومان :

ننظر إلى الجزيء خلال محور الرابطة مثل $C_2 - C_3$ التي تكون عمودية على مستوى الورقة ثم نعمل إسقاط لكل البؤائل على المستوى. وتمثل ذرة الكربون الأمامية بنقطة مركزية والخلفية بدائرة.



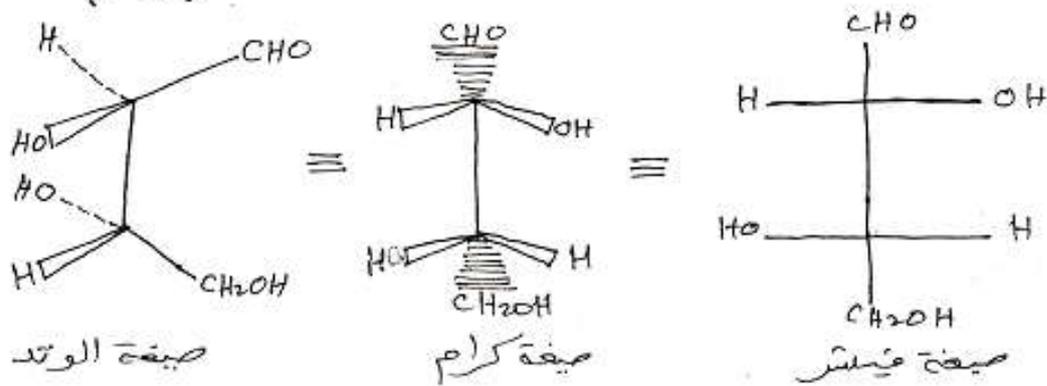
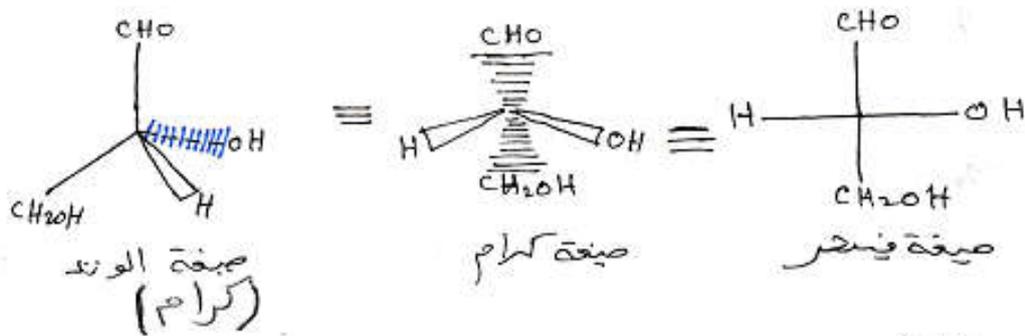
هناك وضعيتان للبؤائل بين الذريتين الوضعية المنفجرة *decalée* والوضعية المكسوفة *eclipsee*.



حالة ذريتي كربون $C(sp^2)$ مثل الصيغة $C=C$

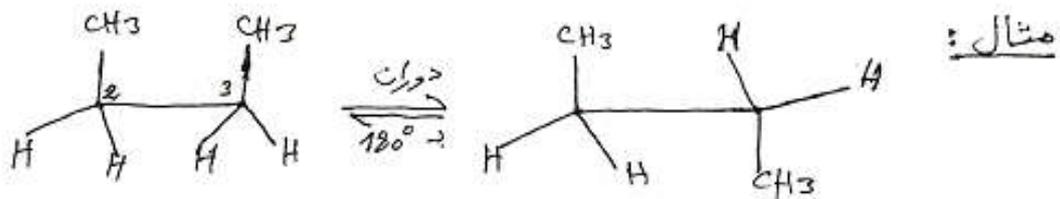


5- التمثيل الإسقاطي لفischer: تمثل الروابط بخطوط أفقية وعمودية حيث أن ذرة الكربون الحاملة لهذه الروابط لا تظهر توضع المجموعات الأكثر أكسدة في الأعلى وتوضع السلسلة الكربونية الأطول عمودياً.



تحليل الهياكل Analyse conformationnelle

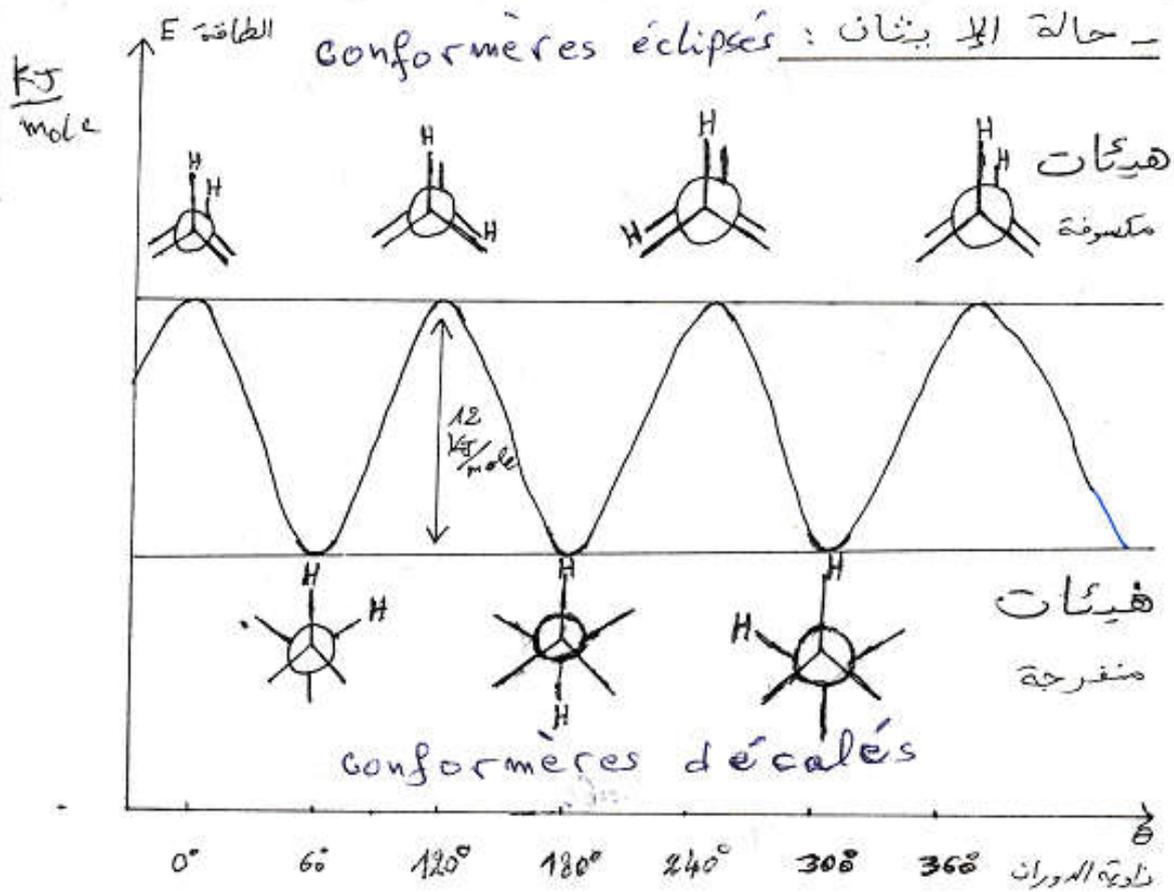
تعريف الهياكل: هي عبارة عن عدة أشكال يأخذها الجزيء في الفراغ نتيجة تدوير أو قتل الجزيء حول الرابطة C-C، يمكن الكشف عن هيئة ما ضمن عدة أشكال بطرق التقنيات الطيفية ولكن لا يمكن فصل هيئة عن أخرى



الدوران الحر للرابطة C_2-C_3 يعطي هيئتين خاصتين ويمكن أن تتشكل المجموعتان CH_3 أي زاوية فيما بينها حيث $0^\circ < \theta < 360^\circ$

دراسة الكيفيات من حيث الجابت الطاقوي:

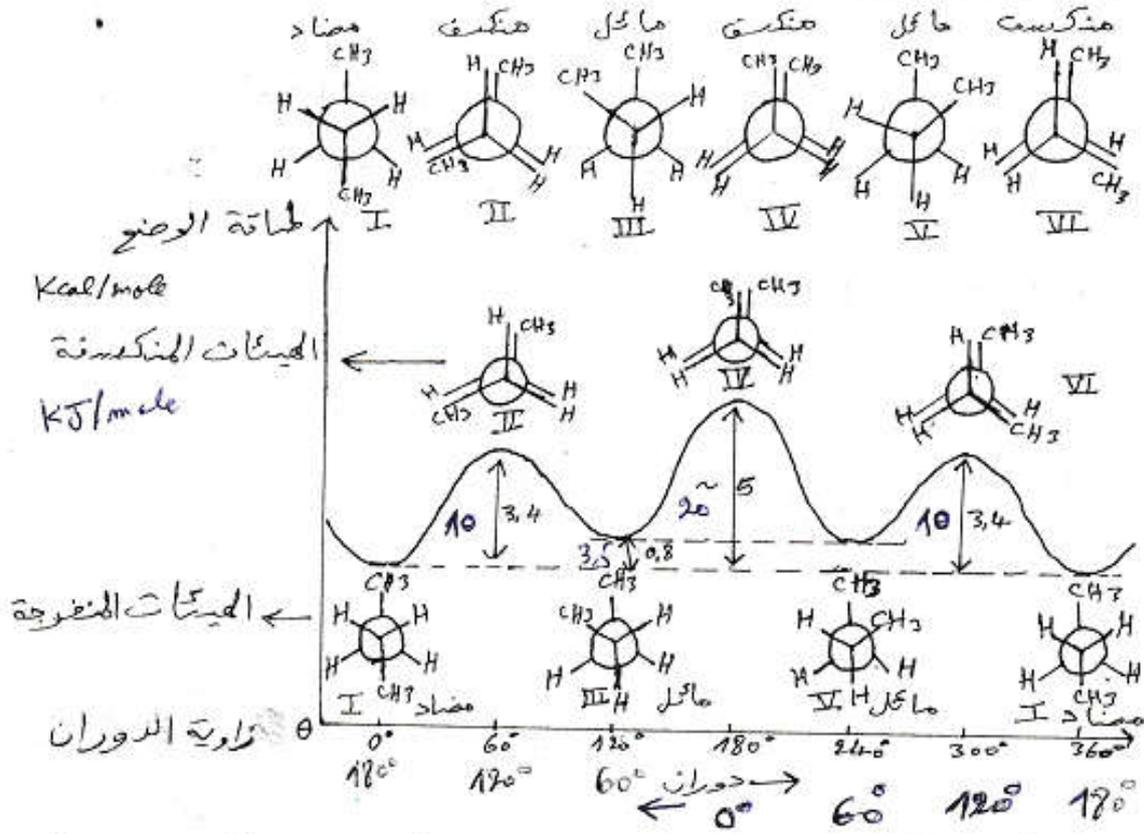
لأن عدد الكيفيات لجزيء ما لا تتكافئ نفس مستوى الطاقة وإنما هناك حاجز طاقي للدوران يرجع إلى تداخلات فاندرواليس كقوى التنافر مثلا. بين مختلف البدائل لذرات الكربون التي يتم حولها الدوران. وعندما تكون المجموعات البدئية ذات أحجام كبيرة يكون نوع التداخل هنا هو الإعاقة الفراغية.



كانت نسبة الهياكل المنفرجة إلى المتكسفة هي الدرجة 25 م° نسامري 126,58 والسبب في ذلك هو وجود تداخل في حالة المتكسفين التي ترجع

إلى قوى فان دير فالس التنافرية بين السحابتين الإلكترونية لدرتَي الهيدروجين.

حالة البوتان



تغيرت الطاقة الناتجة من الدوران حول رابطة C₂-C₃ في جزيء البوتان

هناك هياكل ذات عدد لا نهائين لكن قمنا بتمثيل فقط الهياكل المنفرجة منها المضادة anti ذات المستوى الطاقي الأدنى والمائلة gauche ذات المستوى الطاقي المتوسط. و قمنا كذلك بتمثيل الهياكل المتكسفة ذات المستوى الطاقي الأعظم حيث $\theta = 60^\circ$ و $\theta = 180^\circ$ و $\theta = 300^\circ$ ملاعبة، عند 298°K نسبة تركيز الهياكل المضادة إلى

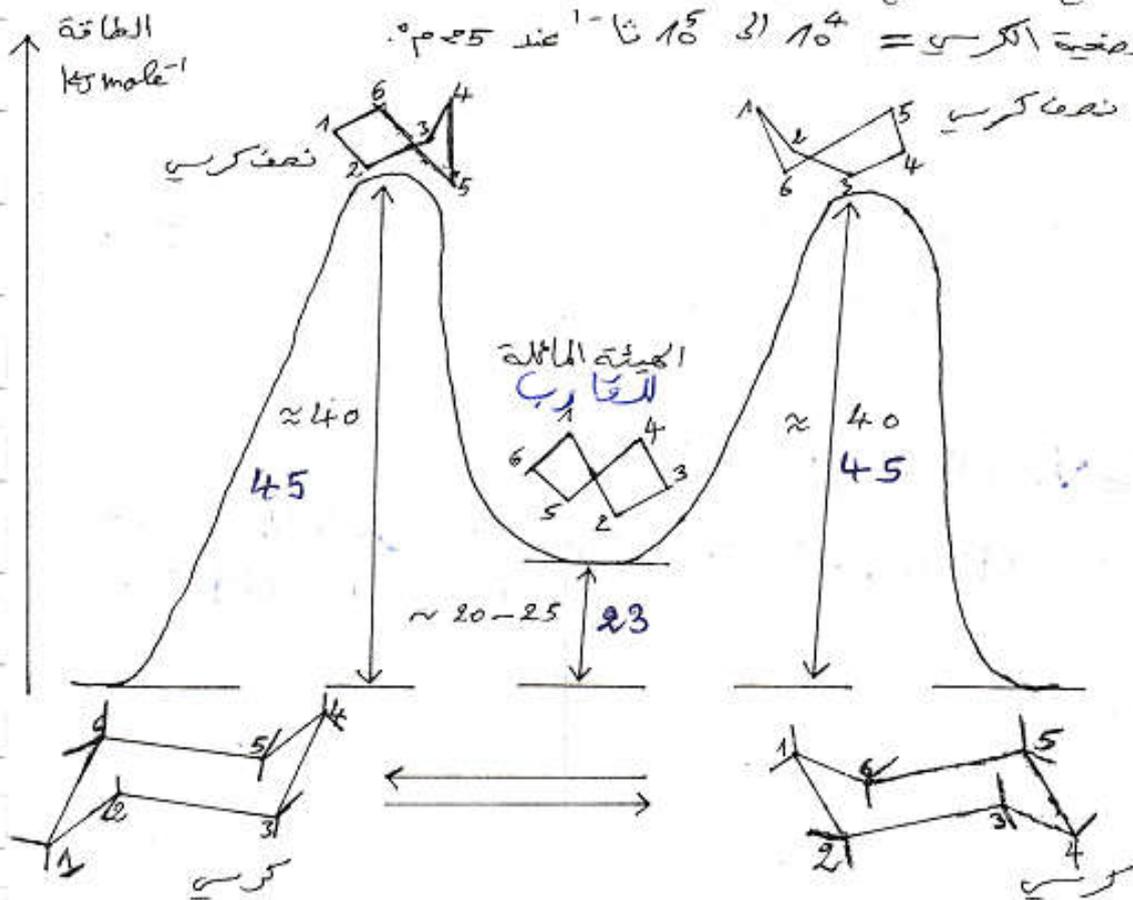
الهيئات المنكسنة تساوي 3300 والسبب في ذلك يرجع إلى عدة عوامل:
 في الهيئة المضادة I (انظر المخطط الطاقوي السابق) والهيئات المائلة
 (III، ٧) لا يوجد اجهاد ليه لأن المجموعات كلها متبادلة.
 ومن بين هذه الهيئات تكون الهيئة المضادة أكثر نباتاً
 من مجموعات الكليل في الهيئات المائلة قريبة بعضها بعض مما
 يجعل قوى فاندرفالس تنافرية كما هي أن السحب الإلكترونية في
 المجموعتين قريبة لدرجة أن يحدث بينهما تناظر. وهذا التناظر
 يؤدي إلى أن تكون الهيئة المائلة أعلى طاقة من الهيئة المضادة
 بحوالي 0.8 KeV .

أما الهيئات المنكسنة (II و III و IV) فهي تمثل نقاط عظمى في
 مخطط الطاقة.
 وفي الهيئات المنكسنة II و III تضاف للاجهد اللين قوى التناظر
 الناجمة عن وجود مجموعات الكليل وفترات الهيسروجين في أوضاع
 منكسنة وتكون هيئة III أعلى الهيئات طاقة. بسبب قوى
 التناظر بين مجموعات الكليل في وضع منكسف.

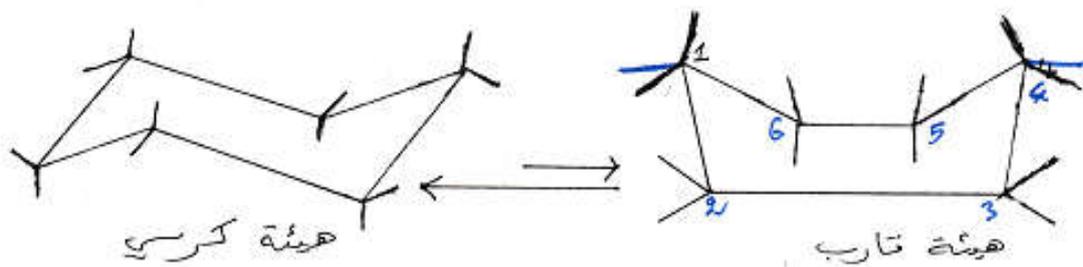
$$V = V_0 (1 + 3 \cos \alpha) / 2$$

حيث V_0 العزق الطاقوي بين المستوي الأكثر استقراراً
 والأقل استقراراً.

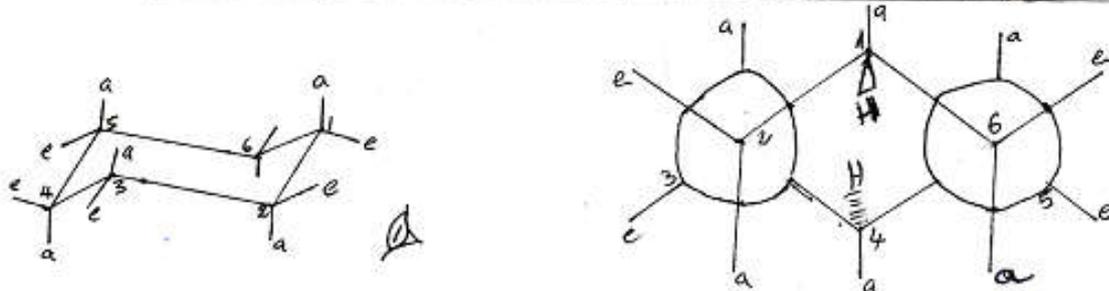
المتعددة المنكسفة ناري 3300 والسبب في ذلك هو وجود الطاقة
 ضاغطة بين مجرتي المتبر في حالة المنكسفة حيث لا توجد هذه الطاقة بحالة المتعاد.
حالة حلقى المكسبات: وهو مركب حميد روكربوني مستبح حلقى مستقر
 درجة عليا له = $80,74^{\circ}\text{C}$ ، يحتوي على 6 ذرات كربون (sp³) ذات
 الهرم الرباعي، ينتسب من هذا أن الجزئ ذو هيئة فراغية والتي
 تكون ضمنها عملية اللي^{الثني} (Torsion) حول الرابطة C-C تسمح
 بوجود توازن سر. يعبر عن تحول داخلي بين هيئتي كرسى-كرسى
 كما توجد هيئات أخرى وسطية بين وضعية كرسى-كرسى
 تسمح التماذج بتوضيحها أكثر، أن ثابت السرعة للتحول الداخلي
 لوضعية الكرسى = 10^4 إلى 10^5 ثا⁻¹ عند 25°C .



لا بد من الإشارة إلى وجود هيئتي «القارب» ذو الطاقة الأعلى من الكرسي $\Delta E = +28 \text{ kJ mol}^{-1}$ عند 25°C حيث وجد أن نسبة تركيز الوضويع ذات هيئتي القارب إلى ذات هيئتي الكرسي تساوي $1,2 \cdot 10^5$. هذا يعني أن حلقتي الهكسان يعيل أن يوجد على هيئتي كرسي أفضل من القارب والسبب هو وجود تداعيل فراغي بين $\text{H}(4)$ و $\text{H}(9)$ حيث لا يوجد هذا في هيئتي الكرسي.



التفصيل الإلتصاقي لبؤمان لهيئتي الكرسي لحلقتي الهكسان.



الرمز a يستير إلى أن الرابطة C-H محورية *axiale* أي عمودية على المستوى C_2C_5 و C_3C_6 أما الرمز e فيشير إلى أن الرابطة C-H أفقية *equatoriale* أي موازية للمستوي السابق.

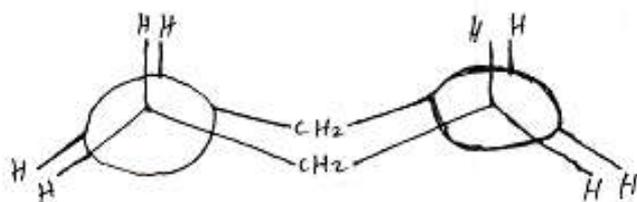
من المخطط الطاقوي السابق نلاحظ أن أكثر الهيئات ثباتاً هو حلقتي الهكسان ذو هيئتي الكرسي حيث أنه في هذا البناء الغير مسطح تكون جميع الزوايا تساوي $109,5^\circ$ وهو يخلو من أي إجهاد زاوي وما زاد في ثباته عدم وجود تداعيل فراغي بين ذرات الهيدروجين حيث تبعد عن بعضها كما في هيئتي بؤمان حيث كذا نظراً على امتداد أي رابطة C-C فكل ذلك يظهر أن جميع الروابط -

في وضع متبادل أي في وضع غير منكسفة.

كان هيئة القارب ليست خالية من اتجاه اللين تلوذا نظريا ال نموذج لها على امتداد محور رابطة C-C فلنأخذ أن ذرات الهيدروجين منكسفة ونجد كذلك أن ذرتي الهيدروجين على الكربون رقم 4 و 1 تعانين من تناافر فاندرفالز وهذا ما يجعل طاقة هيئة القارب أعلى وبالرغم من أن هيئة الكرسي أكثر تباتا من هيئة القارب إلا أن الأولى أكثر جودا من الثانية بمعنى أن هيئة القارب مرتبة وكثيرا ما وضعت لنا الهيئة المرنة وهذه المرنة يمكنها من التحول إلى هيئة مائلة وتتخلص بذلك من بعض اتجاه اللين ولذلك تكون الهيئة المائلة أقل طاقة من هيئة القارب.

ولكن انخفاض الطاقة بالتحول إلى هيئة مائلة لا يوفر الثبات الكافي لجعل الهيئة المائلة مفضلة على هيئة الكرسي.

فقد تدر أن طاقة هيئة الكرسي تقل بما يقارب 5 kcal/mol عن الهيئة المائلة وينضح لنا أن حواجز الطاقة التي تقطع هيئات الكرسي والقارب والمائل عن بعضها أصغر مما أن تتيسر لنا قتل هذه الهيئات عند درجة الحرارة العادية. إذ أن عند هذه الدرجة تكسب الجزيئات طاقة حرارية تضمن حدوث ما يقارب مليون تحول من هيئة إلى أخرى في الثانية وبسبب انخفاض طاقة هيئة الكرسي فإنه يقدر أن ما يزيد عن 99% من الجزيئات تكون في هيئة الكرسي في أي لحظة.

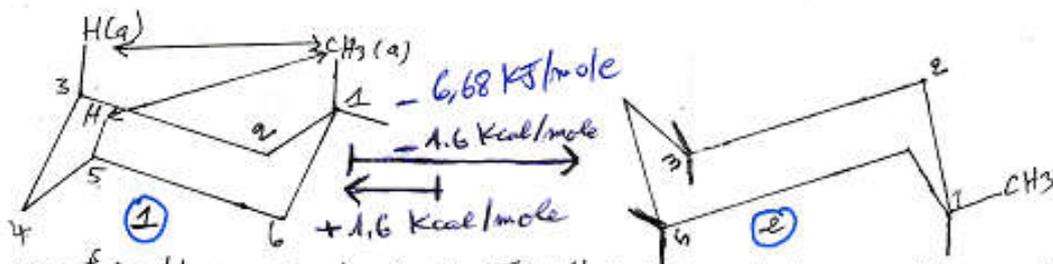


هيئة نيومان للقارب.

حالة حلقي الهكسان المستبدل: السؤال الذي يتبادر للذهن هو ما هي الهيئة الأكثر ثباتا لمشتق حلقي الهكسان حلت فيه مجموعة بديلة محل لمجدي ذرات الهيدروجين أي بعبارة أخرى ما هي الهيئة الأكثر ثباتا لمشتق أحادي الاستبدال لحلقي الهكسان؟

لدراسة مشتق مثيل حلقي الهكسان، هناك هيئتان محتملتان لمثيل حلقي الهكسان وهما تابلتان للتحويل كحل للأخرى مروراً بهيئة مرنة، وذلك بإنشاء الجزيء حول الروابط الأحادية في الحلقة حيث أنه في إحدى الهيئتين تحتل مجموعة الميثيل وضعا محورياً والأخرى وضعا أفقياً.

وتدل الدراسات على أن الهيئة التي تكون فيها مجموعة الميثيل أفقية وأكثر ثباتاً من الأخرى بحوالي 1.6 kcal/mole ولذلك فإننا في المخطط المترن منها تكون الهيئة الأفقية هي الغالبة بحوالي 93% من المخطط.



ونستطيع قطع الثبات العالمي للهيئة التي تكون فيها مجموعة الميثيل أفقية بفحص الهيئتين المحوريتين والأفقية. فقد ظهر أن وجود مجموعة الميثيل في الوضع المحوري يعرّبها من ذرات الهيدروجين المحورية في نفس الجانب على درجة تجعل قوى فاندر فالس تنافرية وبشكل علم توضيح الدراسة أن أي مجموعة تعدت ازدحاماً فراعياً أكبر حيث تكون في وضع محوري، في الشكل 4 توجد أمثال محورية متبادلة لتداخل فراغي بين $H(3)$ و $H(6)$ ومجموعة الميثيل عند $C(1)$ في حين لا توجد هذه التداخلات في الهيئة 2.