

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

السلسلة 2+1

التمرين 4

التمرين الأول: لديك المركب التالي: 1, 1, 2, 2- tetrabromoethane. مثل المركب حسب التمثيل الإسقاطي لكرام Cram و نيومن Newman ، ثم ارسم المخطط الطاقوي لجميع هياكل نيومن . ناقش المستوى الطاقوي لمختلف الهياكل.

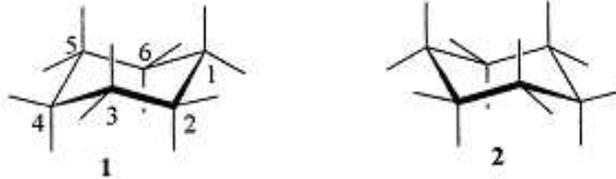
التمرين الثاني : اعتبر أنه لديك المركب التالي: 2-methylbutane ثم انظر عبر الرابطة C₂-C₃ . مثل مختلف الهياكل حسب نيومن لهذا المركب منطلقا من الهيئة المكسوفة . ماهي الهيئة الأدنى والأعلى استقرارا مع تعليل إجابتك . إذا علمت أن قيم الطاقات (Kcal/mol) الناتجة عن التداخل الفراغي بين الذرات أو المجموعات بسبب الإعاقة الجسومية (gêne stérique) يظهر أكثر لدى المجموعات ذات الأحجام الكبيرة) أو إجهاد اللي tension de torsion (يظهر أكثر لدى الهياكل المكسوفة) هو كما يلي :

H-H (éclipsé)=1,0. CH₃-H (éclipsé)=1,4. CH₃-CH₃ (éclipsé)=2,5. CH₃≠H₃(décalé)= 0,9.

وظف هذه القيم لرسم المنحنى الطاقوي بدلالة زاوية الدوران حول الرابطة C₂-C₃ .

التمرين الثالث لديك المركب التالي: trans-1,4-dimethylcyclohexane . مثل هياكل الكرسي لهذا المركب المحتملة. ماهي الهيئة الأقل استقرارا مع التعليل . اعد تمثيل هذه الهيئة حسب تمثيل نيومن (انظر عبر الذرات التي تقع في المستوى الرباعي لهيئة الكرسي) مع ترقيم الذرات من 1 إلى 6 .

التمرين الرابع : نريد تمثيل المركب التالي: cis - 3-bromocyclohexan- 1 - ol على هيئة الكرسي ، ولديك الهياكل 1 و 2 ، فالمطلوب هو وضع المجموعتان OH و Br في مواقعها الصحيحة حتى يتحقق شرط cis ، علما أن الهيئة 2 هي نتيجة لانقلاب الهيئة 1 . وضّح أيّ الهيئتين أكثر استقرارا مع التعليل وتوضيح الأسهم.

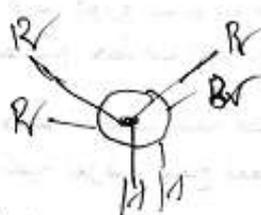
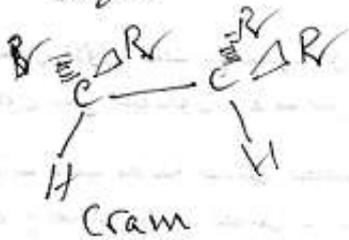
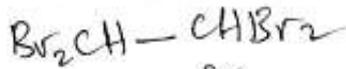


التمرين الخامس: مثل هيئة نيومن الأكثر استقرارا للمركبات التالية مع التعليل.

2-aminoethanol, 2-chloroethanol, acide 3-hydroxypropanoïque, trans cyclohexane-1,2- diol.

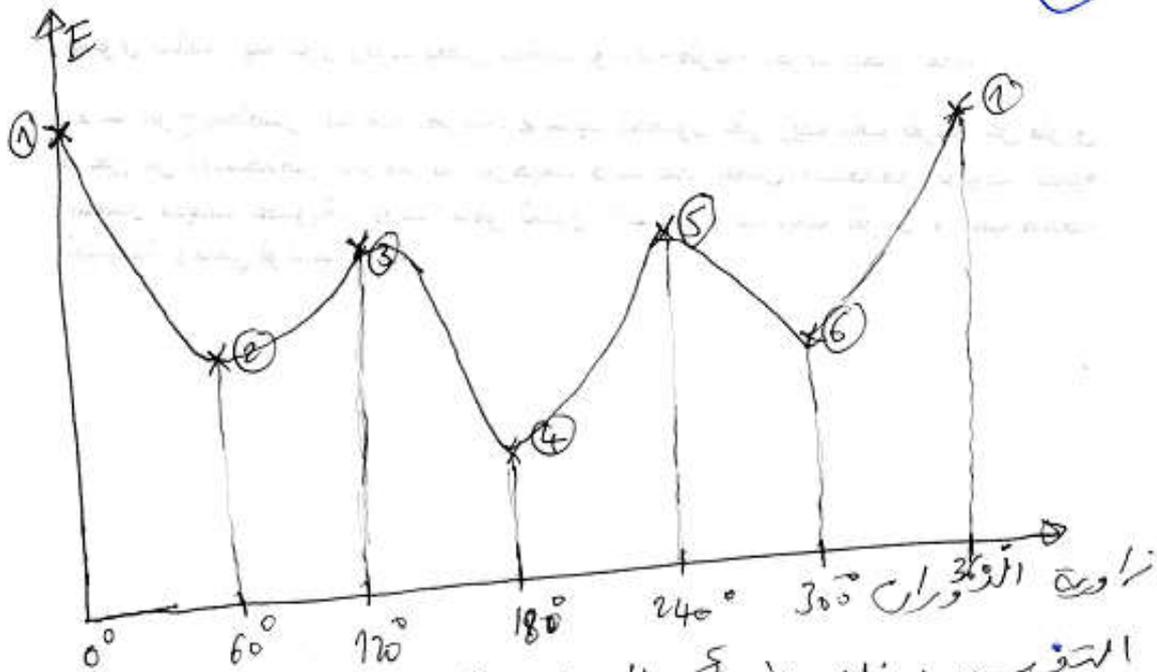
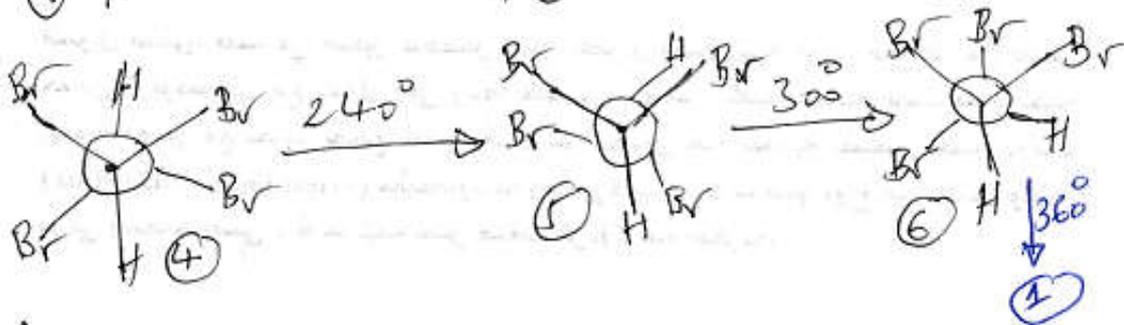
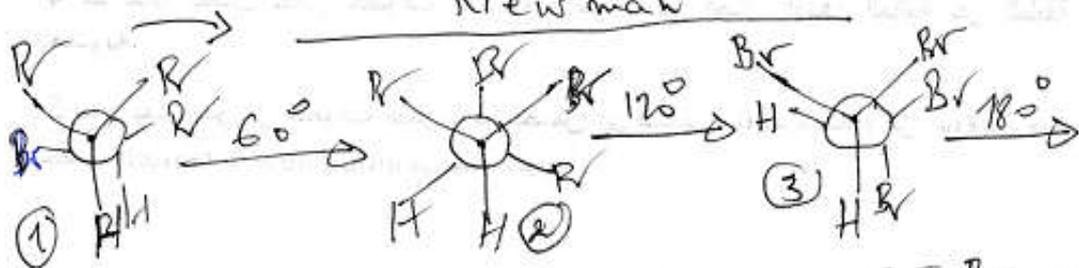
حل النموذجين المتطرفين
للمسألة 1

حل التمرين الأول:



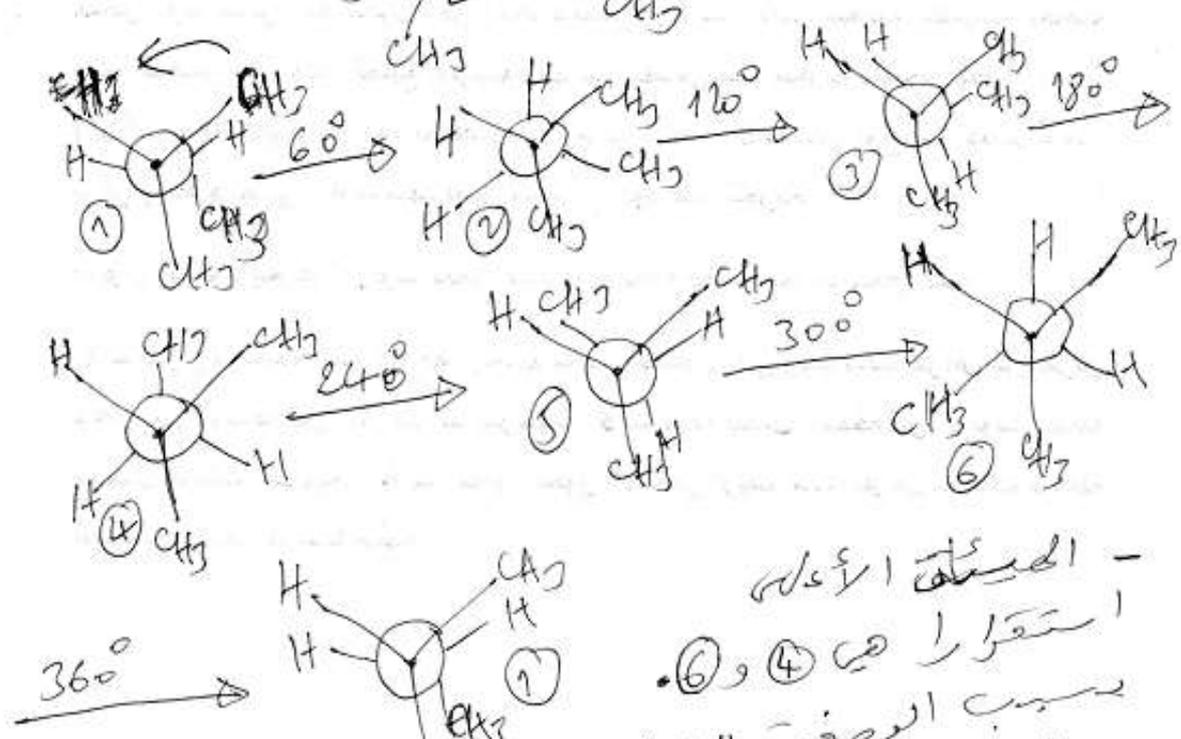
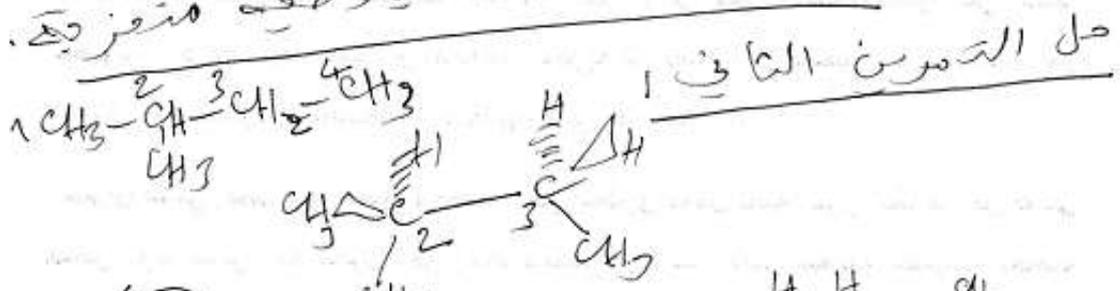
تسمى كرام
وينومون

Newman

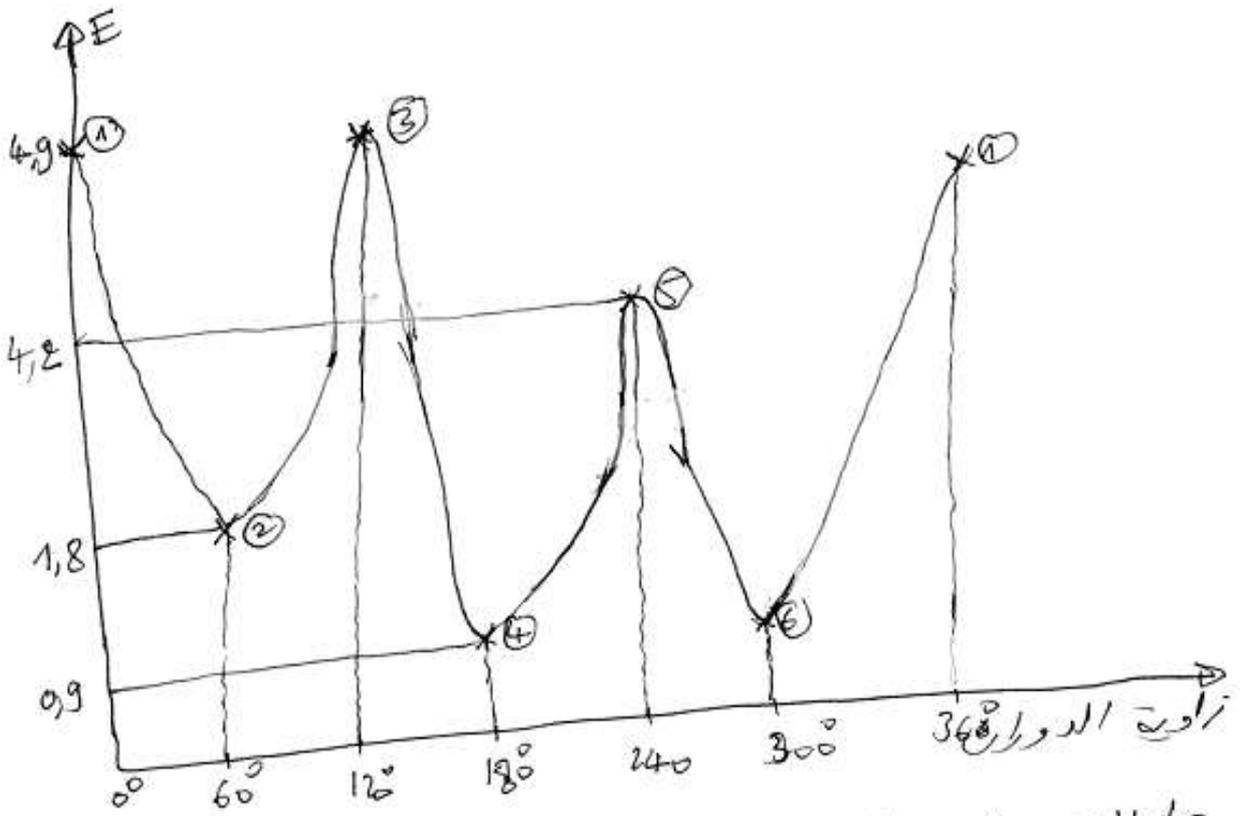


التفسير: نلاحظ أن الكيفية (A) هي الكيفية الأعلى طاقة وبالتالي الأقل استقراراً. سبب هيفئة الكيفية (A) وظيفية.

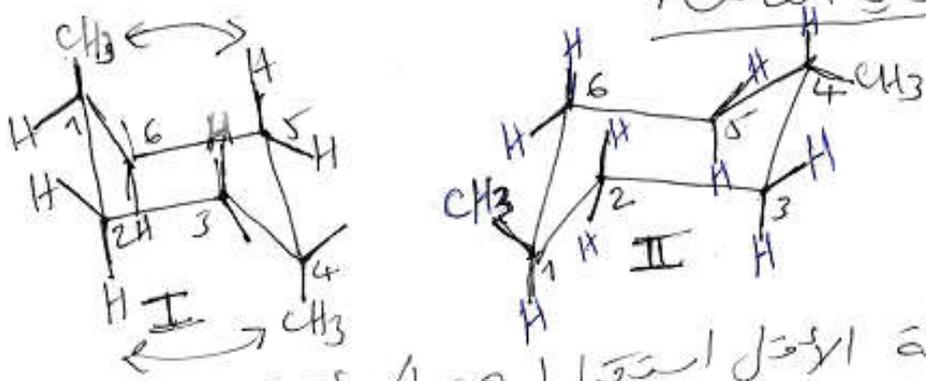
التي تؤدي لولاها وجود الليز والاعاقة الفراغية.
 تلاحظ كذلك أن الهيئة (4) هي الأكثر استقرارا
 أي الأقل طاقة لأنها ذات البروم الوضعية
 منفرجة. أما الهيئات (3) و(1) فهما الأقل
 طاقة نوعا ما بسبب الوضعية المكسوفة
 لـ $2H-Br$ و $Br-Br$. أما الهيئات (2) و(6)
 فطائفا متوسطة لأنها في وضعية منفرجة.



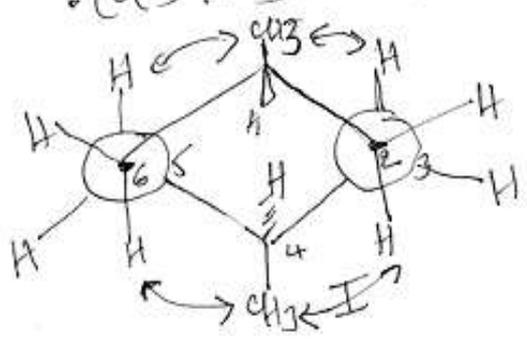
- الهيئات الأقل
 استقرارا هي (4) و(6).
 بسبب الوضعية المنفرجة
 - الهيئات الأقل استقرارا هي (1) و(3) بسبب الوضعية
 المكسوفة للمثيل مع المثيل.



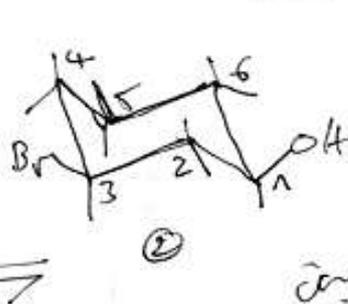
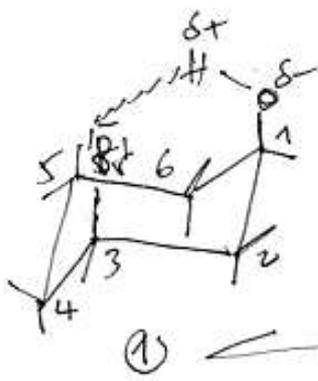
حل التمرين الثالث 1



الكيفية الأقل استقرارا هي الكيفية I لوجود
 تداخلات فراغية بين ميثيل (a) و H (a).
 - نلاحظ في خلال هجرة
 ينوهنا أن هذه التداخلات
 تظهر بشكل واضح.



حل التمرين الرابع



الهيئة ① هي

الأكثر استقرارا

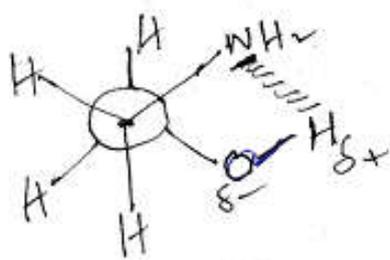
لوجود رابطة

هيدروجينية بين

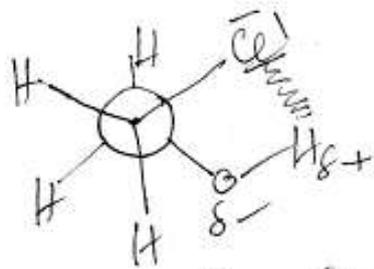
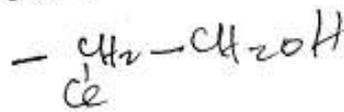
النوع الأكثر وحيث δ^+ أو هيدروجين مجرى $-OH$ هذا النوع من الروابط يزيد من استقرار الهيئة

حل التمرين الخامس: تمثيل هوية بنومى للمركبات:

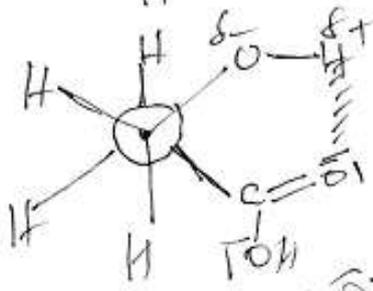
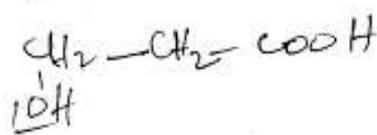
- 2-aminoethanol $H_2N-CH_2-CH_2OH$



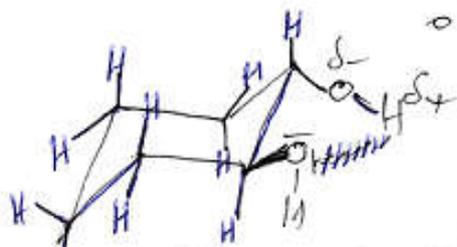
- 2-chloroethanol



- Acide 3-hydroxypropanoïque



Transcyclohexane-1,2-diol



نلاحظ أن هذه

المركبات

متقاربة بسبب

شكل الروابط

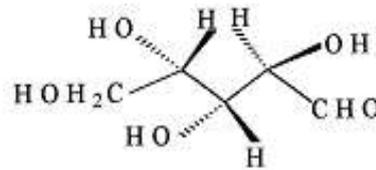
الهيدروجينية

حيث هنا كما المتفرجة.

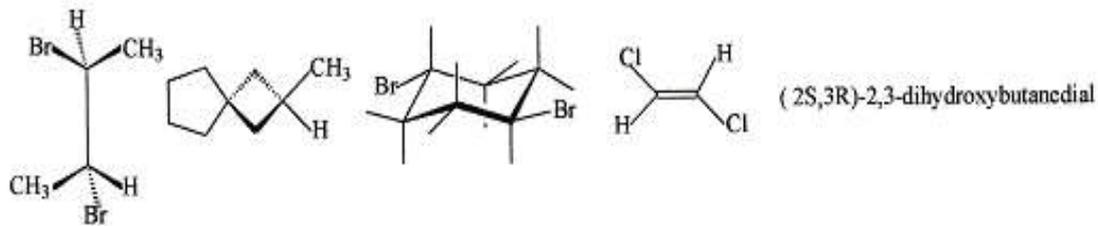
السؤال 2

التمرين الأول: عرّف المصطلحات التالية مع إعطاء مثال لكل تعريف. الخليط الراسمي ، المتماكبات الفراغية ، مستوى التماثل ، مركز التماثل ، المتماكبات الهندسية ، الهيئة ، الترتيب ، مركب ميزو ، Métange racémique, stéréo-isomères, plan de symétrie, centre de symétrie, isomères géométriques, conformation, configuration, composé méso, diastéréo-isomères, énantiomères.

التمرين الثاني: لديك المركب التالي حسب تمثيل كرام والمطلوب هو إعادة تمثيله حسب تمثيل فيشر. عين الترتيب المطلق للكربونات الكيرالية. هل المركب نشيط ضوئياً. علّل إجابتك.

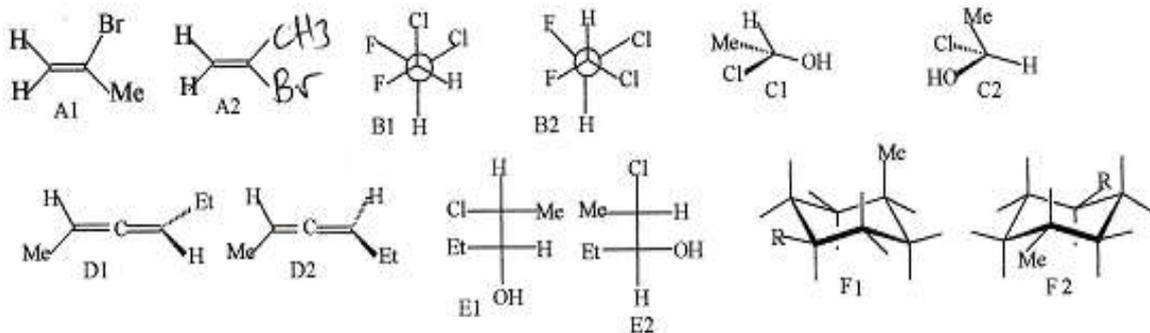


التمرين الثالث: بيّن فيما إذا كانت المركبات التالية كيرالية أم لا مع التعليل .



التمرين الرابع: ليكن لديك المركب التالي: (2R,3S)- 2-bromo-3-chlorobutane . مثل هذا المركب حسب تمثيل فيشر وبيّن هل هو ثريو، إيرينثرو أو ميزو. هل هو نشيط ضوئياً . علّل إجابتك.

التمرين الخامس: ماهي العلاقة الكيميائية الفراغية بين الأزواج التالية :

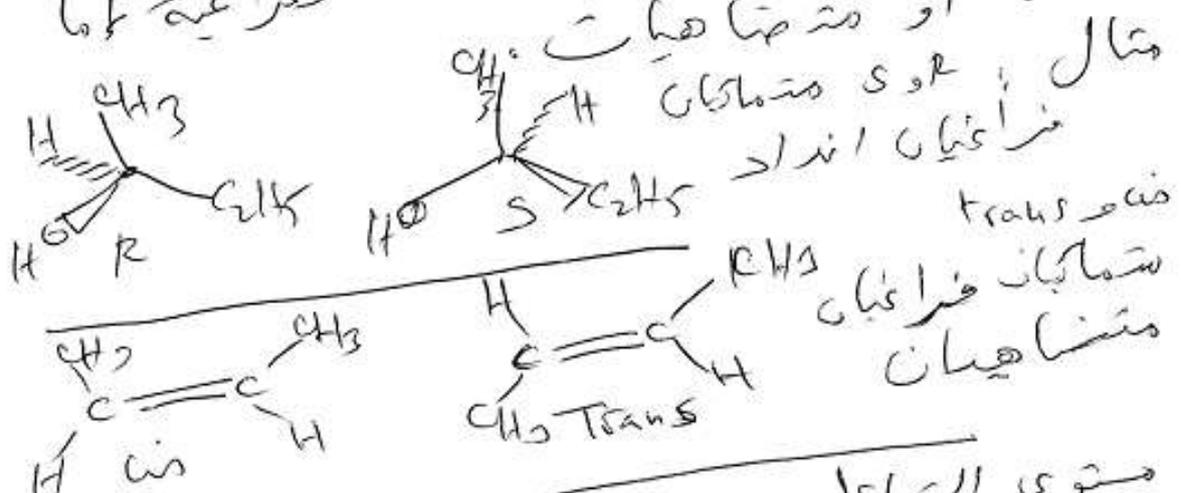


التمرين السادس: لدينا 100مل من محلول يحوي 4غ من مركب كيميائي نشيط ضوئياً. تم وضع هذا المحلول في أنبوب مقطاب طوله 20سم . لاحظنا أن مستوى الضوء المستقطب قد انحرف بزاوية +5.8 درجة. احسب مقدار الدوران النوعي لهذا المحلول.

الحل النموذجي للسئلة 2

حل التمرين الأول - الخليط الرئيسي عبارة عن
 عينة كيميائية تتكون من 50% من R و 50% من S
 مثال (±) - 2 - بيوتانول $(CH_3\overset{*}{CH}-C_2H_5)$
 $\begin{matrix} OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$

المتماكبات الفراغية وهي مركبات لها نفس
 التركيب الذري (نفس الصيغة الجزيئية) ولكن
 تختلف في ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ.
 تنقسم المتماكبات الفراغية إلى متماكبات الهندسة
 (conformation) ومتماكبات التشكيل (configuration)
 وفي كلا النوعين تكون المتماكبات الفراغية لها
 أعداد أو متضاهيات.



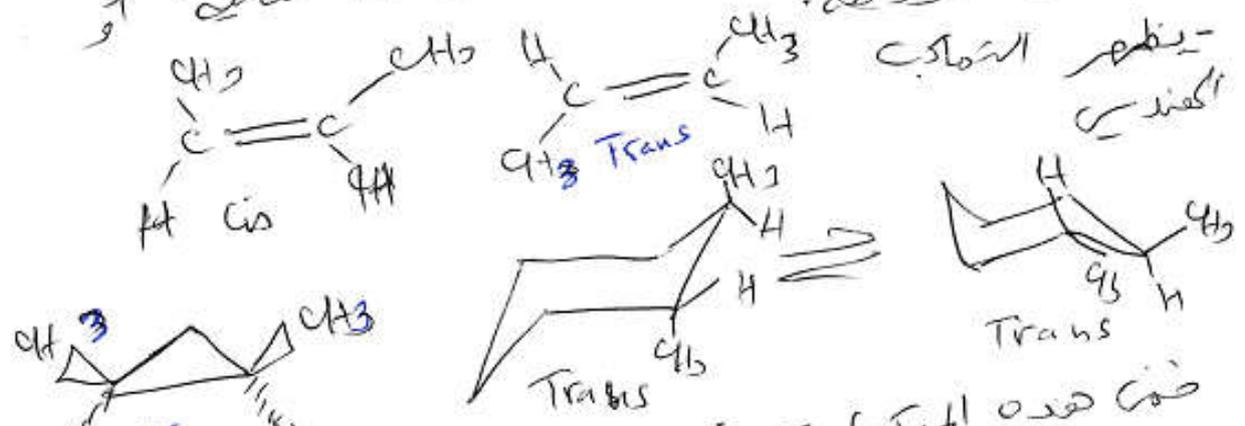
مستوى التماثل: هو المستوى الذي يقسم الجزيء
 إلى قسمين احدهما صورة للآخر في المرآة.
 مثال:



مركز التماثل : هو المركز ضمن الجزيء بحيث إذا تم رسم خط انطلاقا منه إلى عنصر معين، سيكون له من الجهة المعاكسة وعلى امتداد نفس الخط مثال،



المركبات الكندية : هي مركبات فراغية تظهر عند الدوران إلى صورة رابطة تساهمية أو للمركبات الحلقية.

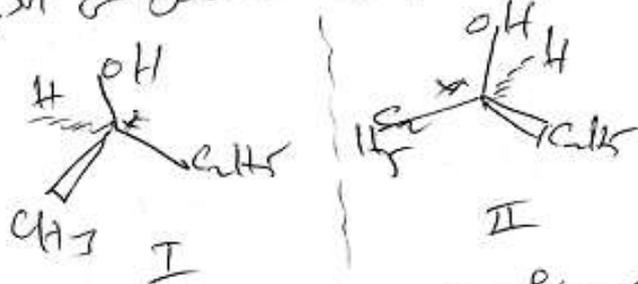


في هذه المركبات لا توجد قدرة الذرات الدوران حول الرابطة σ لإعطاء الرابطة π وكذلك عدم قدرة الذرات على الدوران حول روابطها π الحلقية.

الهيئة : conformation هو ترتيب دقيق للذرات أو مجموعة ذرات في الفراغ كحالة لدوران البدائل حول الرابطة الأحادية σ وهناك عدد لانها ∞ لا احتمالات التماثل.

الترتيب (التسكيل) Configuration : ترتيب جزيئي

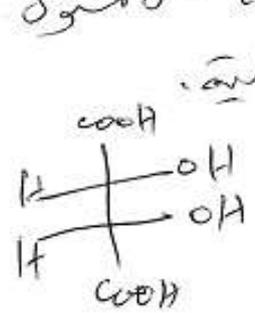
ما هو الترتيب الفراغي للذرات أو مجموعة ذرات صغرى الجزيئية، وهذا الترتيب متغير مستقل عن الدوران حول الرابطة.



Configuration I

Configuration II

مركب ميزو meso : هو المركب الذي ينطبق على صورته بيا (المعكوسة) لدرجة لا تتواءم على مستوى تماثل رغم امتوائه على مراكز كيرالية.



acide tartarique

(2R, 3S)

(2S, 3R)

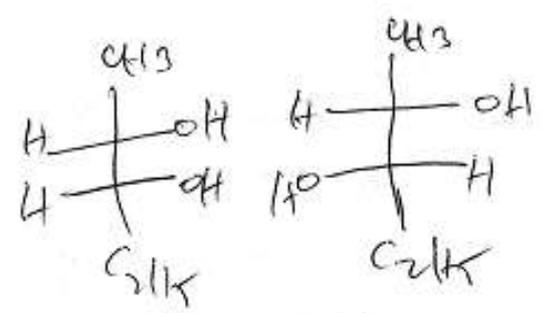
2R, 3S

3 صورته في المبرونة هو مركب meso التطابق

diastéréomère المركب ميزو عبارة عن متماثل

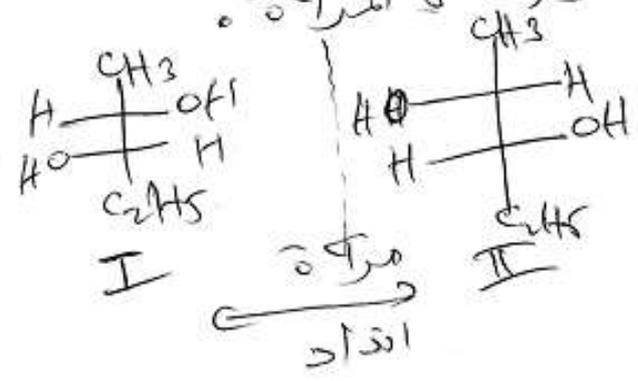
المتماثلات : هي المتماثلات الفراغية التي لها نفس الصيغة الجزيئية ونفس الروابط ولكنها العلاقة بينها ليس كالجسم وصورته في المبرونة

مثال 1

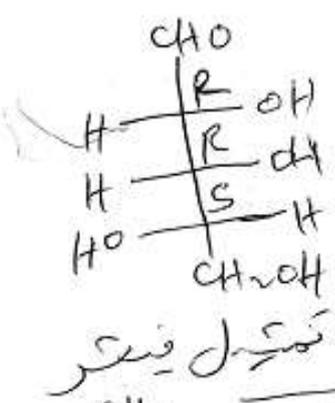


↔
diastereoisomères

الانداد هي الأجسام أو المركبات الكيميائية التي لا تنطبق على صورتها في المرآة، والتدوية (enantiomerism) هي ظاهرة عدم تطابق الجسم أو المركب الكيميائي مع صورته في المرآة.

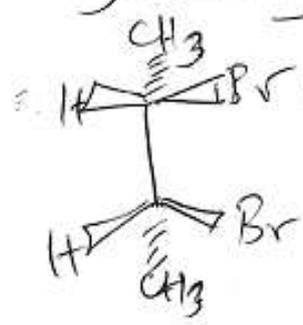


حل التمرين الثاني



المركب كيرالي (لا يمكن له مستوى تماثل ولا مركز تماثل) فهو شبيه ضوئياً

تمثيل فيستر

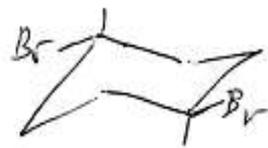


حل التمرين الثالث: المركب غير كيرالي لأن يمكنه مستوى تماثل.



المركب غير كيرالي لوجود مستوى تماثل

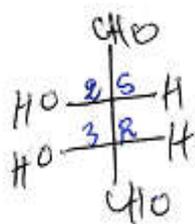
المركب غير كيرالي لوجود مستوى تماثل



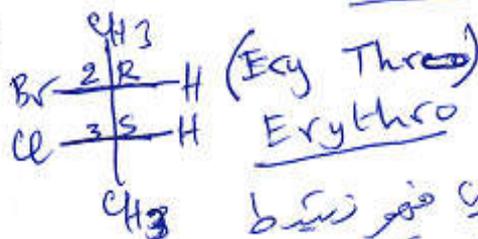
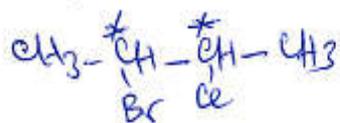
المركب غير كيرالي لوجود مستوى تماثل ومركز تماثل.



المركب غير كيرالي لوجود مستوى تماثل



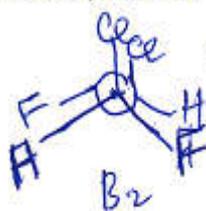
حل التمرين الرابع



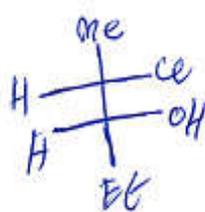
- المركب

- المركب كيرالي فهو زئيد صوتيا. لا يمكن لامتوى تماثل ولا مركز تماثل

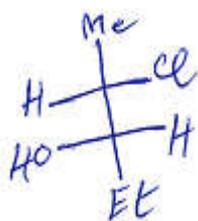
حل التمرين الخامس (A₁A₂) متضاركان (B₁, B₂)



متضاهيات (E₂)
 diastéréoisomères
 أنداد (D₂)
 énantiomères
 انداد على طريق تدوير
 180° يعطي صورة الـ D في المرآة.



E1



E2

متضاهيان (E₂ (E₁)
 - (Trans) F₂ و (cis) F₁
 فضا متضاهيان.

حل التمرين السادس

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{d}{L \cdot c} = \frac{+5.8^\circ}{2 \times 0.4} = 72.5^\circ$$