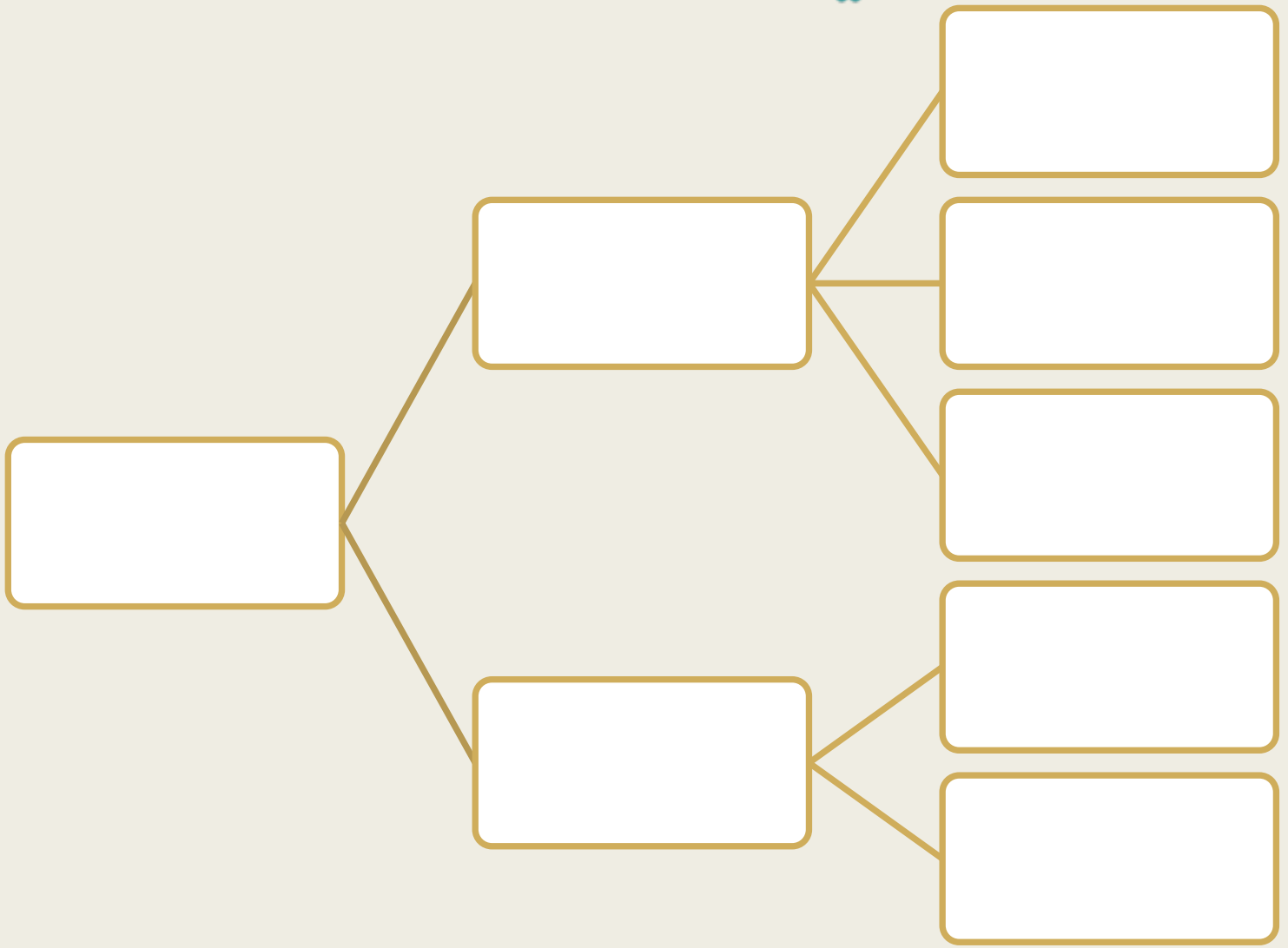
مبادي الكيمياء العضوية

أعداد /أ: نعيمة الهنائي

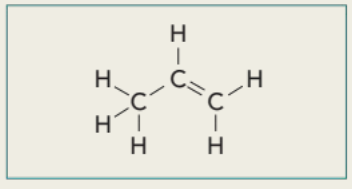
٨-٤ التشاكل في المركبات العضوية



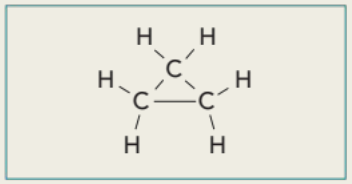
التشاكل البنائي

- المتشاكلات البنائية :مركبات تمتلك الصيغة الجزيئية نفسها وتختلف في صيغها البنائية.

علل : يعتبر البروبين و البروبان الحلقي متشاكلان في السلسلة الكربونية و نوع المجموعة الوظيفية ؟



الشكل ٨–١٠ الصيغة الموسعة للبروبين (C_3H_6).



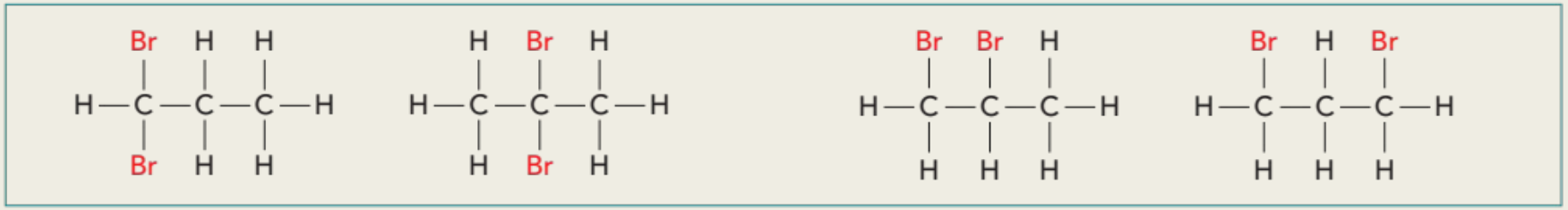
الشكل ٨–١١ الصيغة الموسعة للبروبان الحلقي (C_3H_6).

لأن البروبين لة سلسلة كربونية مفتوحة ، بينما الحلقي له سلسلة مغلقة.

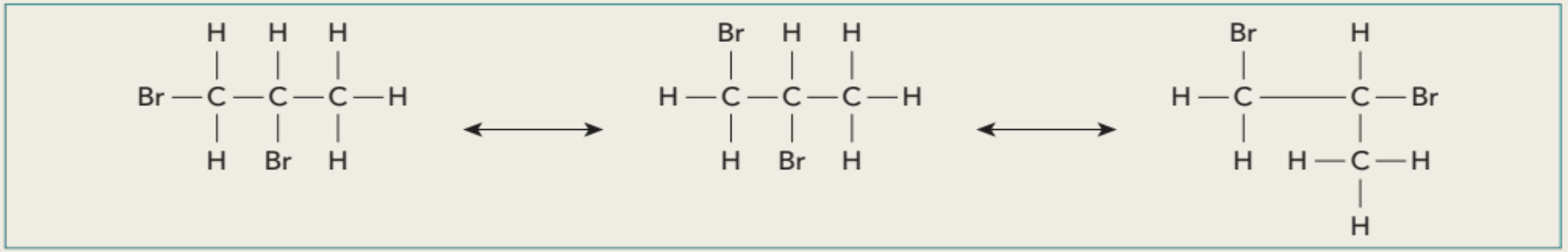
المجموعة الوظيفية في البروبين رابطة ثنائية (غير مشبعة) ، بينما البروبان الحلقي روابطة أحادية مشبعة.

تشاكل موقع المجموعة الوظيفية

في تشاكل الموقع، يتغير موقع المجموعة الوظيفية في كل متشاكل، وتوفر الصيغة الجزيئية ($C_3H_6Br_2$) مثالاً يمكن من خلاله توضيح الأمر، يوضح الشكل (٨-١٢) المتشاكلات الأربعة المحتملة لهذه الصيغة.



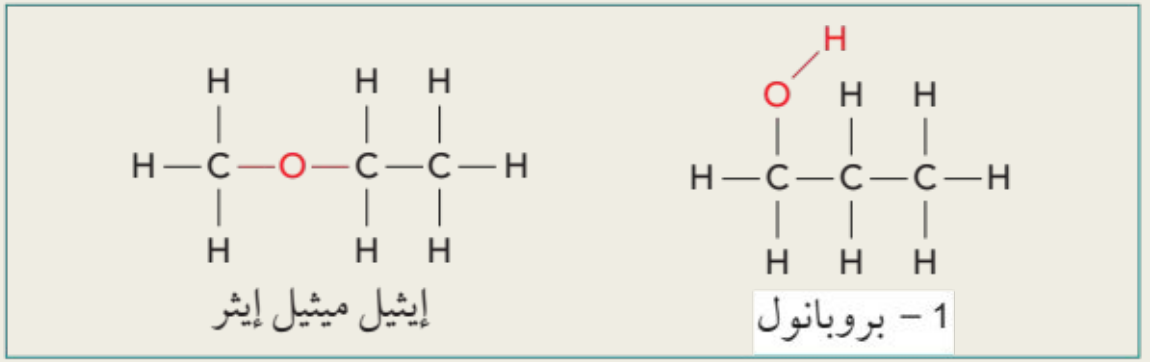
الشكل ٨-١٢ تشاكل الموقع.



الشكل ٨-١٣ صيغ مختلفة لتمثيل الجزيء نفسه؛ بسبب إمكانية الدوران الحر حول الروابط الأحادية C-C.

تشاكل نوع المجموعة الوظيفية

في تشاكل المجموعة الوظيفية، يتغير نوع المجموعة الوظيفية في كل متشاكل. فعلى سبيل المثال، إذا أخذنا الصيغة الجزيئية (C_3H_8O)، يمكننا رسم مركبين هما كحول (R-OH) وإيثر (R-O-R) (الشكل ٨-١٤).



الشكل ٨-١٤ تشاكل المجموعة الوظيفية.

تشاكل السلسلة الكربونية

تختلف متشاكلات السلسلة في التركيب البنائي للسلسلة الكربونية. فعلى سبيل المثال، يُعدّ البيوتان وميثيل البروبان متشاكلَي سلسلة، فكلاهما يمتلك الصيغة الجزيئية (C_4H_{10}) نفسها (الشكل ٨–١٥).

الشكل ٨–١٥ مثال على تشاكل السلسلة.

مثال

٦. اكتب الصيغ البنائية المحتملة للمتشاكلات جميعها للسلسلة التي تمتلك الصيغة الجزيئية (C_6H_{14}).

الحلّ:

سؤال

٤ أ. سمِّ المتشاكلات الأربعة الموجودة في الشكل (٨-١٢).

ب. ارسم الصيغ الموسّعة للمتشاكلات البنائية التي تمتلك الصيغة (C_3H_7Cl)، وسمّها.

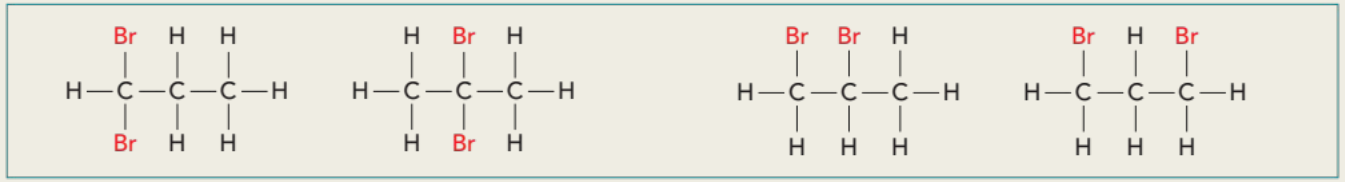
ج. ارسم الصيغ الموسّعة لمتشاكلات موقع المجموعة الوظيفية التي تمتلك الصيغة (C_4H_8) وسمّها:

١. ألكينات

٢. ألكانات حلقية

د. ارسم الصيغة الموسّعة لمتشاكل صيغته (C_3H_8O)، وسمّه.

هـ. ارسم الصيغ الموسّعة للمتشاكلات التي تمتلك الصيغة (C_5H_{12})، وسمّها.



الشكل ٨-١٢ تشاكل الموقع.

ب. التشاكل الفراغي

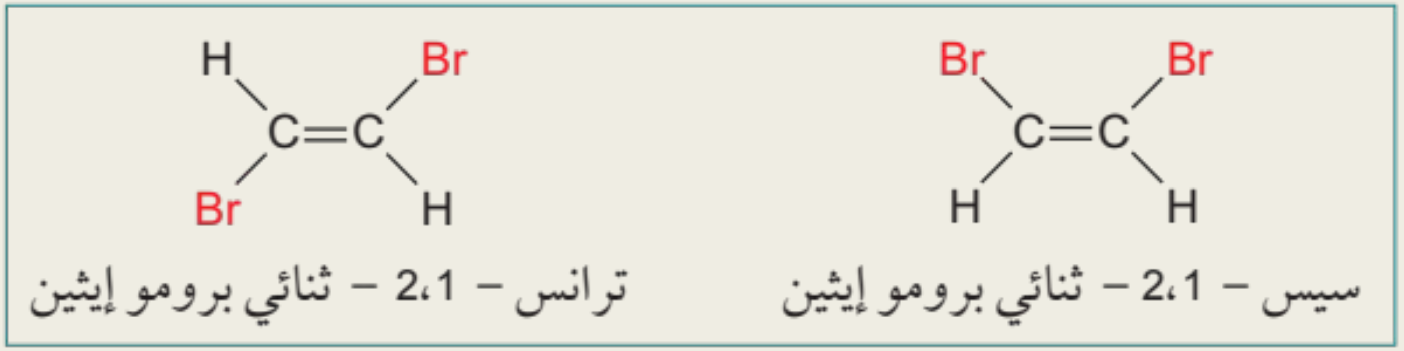
المتشاكلات الفراغية Stereoisomers مركبات تمتلك جزيئاتها الذرات نفسها المرتبطة بعضها ببعض، لكنها تختلف في الترتيب الفراغي لذراتها.

يوجد نوعان من التشاكل الفراغي، هما:

١. التشاكل الهندسي (سيس *cis*/ترانس *trans*)
٢. التشاكل الضوئي (البصري *enantiomers*).

التشاكل الهندسي (سيس *cis* / ترانس *trans*)

ينشأ هذا النوع من التشاكل بسبب عدم إمكانية الدوان الحر حول الرابطة الثنائية C=C على عكس الرابطة الأحادية C–C، وذلك لأن الرابطة باي (π) الموجودة بين ذرّتَي الكربون تمنع الرابطة سيجما من الدوران بحريّة كما قد تنشأ بسبب البنية الحلقية للمركب العضوي. فينتج من ذلك نوع مختلف من التشاكل في المركبات العضوية غير المشبعة يسمى **التشاكل الهندسي (سيس- ترانس)** ***Cis/trans* (geometric) isomerism**. ويعطي الشكل (٨-١٦) مثالًا على ذلك.



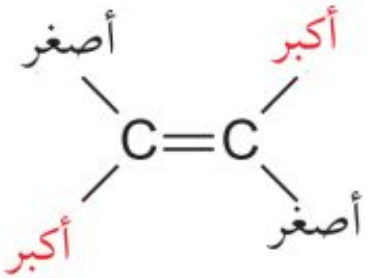
الشكل ٨-١٦ التشاكل الهندسي.

يمتلك هذان المتشاكلان الفراغيان ترتيبات مختلفة للذرات في الفراغ، وبالتالي فهما مركبان مختلفان ويمتلكان خصائص فيزيائية مختلفة. ويمكن أيضًا أن يكون للمتشاكلات الفراغية بعض الخصائص الكيميائية المختلفة، كأن تتفاعل بمعدلات سرعة مختلفة للتفاعل نفسه.

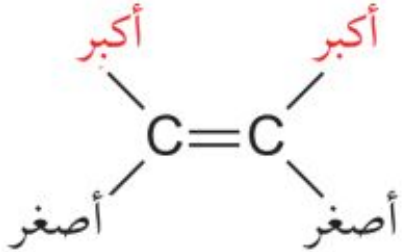
التشاكل الهندسي (سيس- ترانس) *Cis/trans* (geometric) isomerism: نجده في مركبات غير مشبعة أو حلقية تمتلك الصيغة الجزيئية نفسها والترتيب نفسه للذرات، ولكن أشكالها الهندسية تكون مختلفة.

التشاكل الهندسي (سيس/ترانس) Z/E

- يعتمد على الكتلة الذرية
- اذا كان فيه اكثر من تفرعين مختلفين
  - نفس الاتجاه Z
  - مقابل بعض E
- الأكثر كتلة يكونوا مع بعض

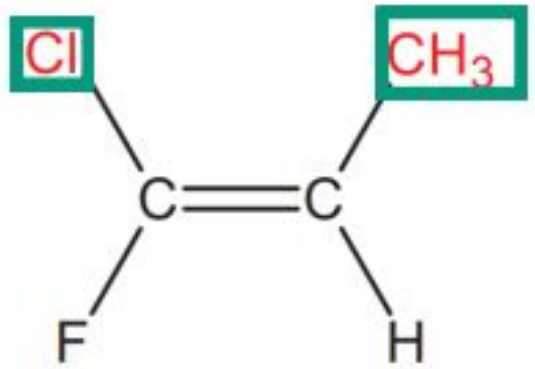


المتشاكل الهندسي E

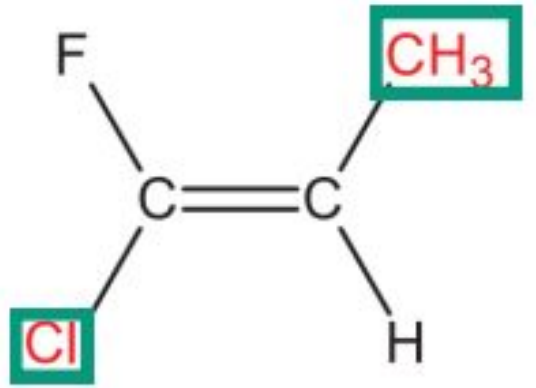


المتشاكل الهندسي Z

كيف تم تحديد Z و E للمتشاكلين ؟



Z – 1 – كلورو – 1 – فلوروبروبين



E – 1 – كلورو – 1 – فلوروبروبين

مثال

٧. ارسم الصيغة البنائية لأي متشاكلين هندسيين سيس وترانس ل 1 – بيوتين ول 2 – بيوتين.

الحلّ:

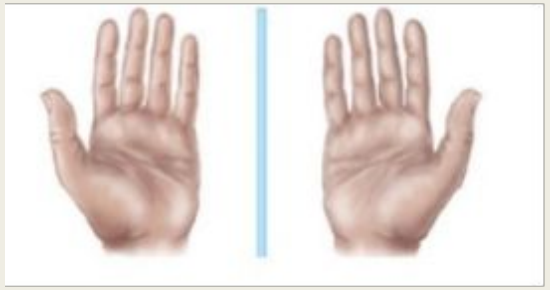
التشاكل الضوئي (المتشاكلات الضوئية enantiomers)

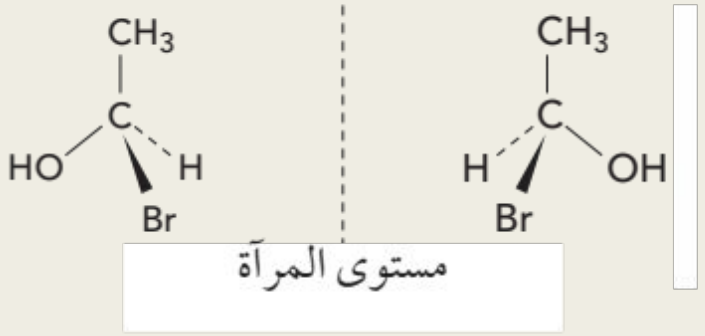
يحدث هذا النوع من التشاكل اذا اتصلت ذرة الكربون ب4 ذرات أو مجموعات مختلفة ، وتوصف ذرة الكربون بأنها غير متماثلة ، ويمكن لجزيء المركب أن يكون متشاكليين ضوئيين يكون كل منهما صورة منعكسة لآخر في مرآة.

-

المتشاكلات الضوئية Enantiomers: زوج من الجزيئات النشطة ضوئيًا وكل منهما صورة معكوسة للآخر في مرآة، ولا يمكن تركيب أحدهما فوق الآخر.

المركز الكيرالي (غير متناظر) Chiral center: ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات ذرية مختلفة. وهذا يسمح بوجود المتشاكلات الضوئية.





الشكل ٨-١٩ هذا الزوج من الجزيئات يضم متشاكلين فراغيَّين، ويشار إليهما كمتشاكلين ضوئيَّين. وتُعدّ محاولة تركيب هذَين المتشاكلين أحدهما فوق الآخر مشابهة لعملية تركيب باطن كف اليد اليسرى فوق ظهر كف اليد اليمنى، بحيث يكون باطن الكفَّين نحو الأسفل. وهو أمر لا يمكن القيام به.

مثال

٨. ارسم التمثيل ثلاثي الأبعاد للمتشاكلات الضوئية ل 1 – بيوتانول ول 2 – بيوتانول إن وجدت.

الحلّ:

سؤال

(٥) **أ.** ١. ارسم الصيغة الموسعة لكل من المتشاكلين الفراغيين لـ 2 – بنتين.

٢. حدد أي المتشاكلين هو Z وأيهما E.

ب. ارسم المتشاكلين سيس/ترانس لـ 1 – برومو – 2 – كلوروإيثين.

ج. يمتلك الجزيء $CHBrClF$ متشاكلين ضوئيين.

١. اكتب اسم الجزيء $CHBrClF$.

٢. ارسم الصيغة الموسّعة ثلاثية الأبعاد (3D) لكل من المتشاكلين الضوئيين.

د. ١. أي من الجزيئات الآتية يمتلك متشاكلات ضوئية؟

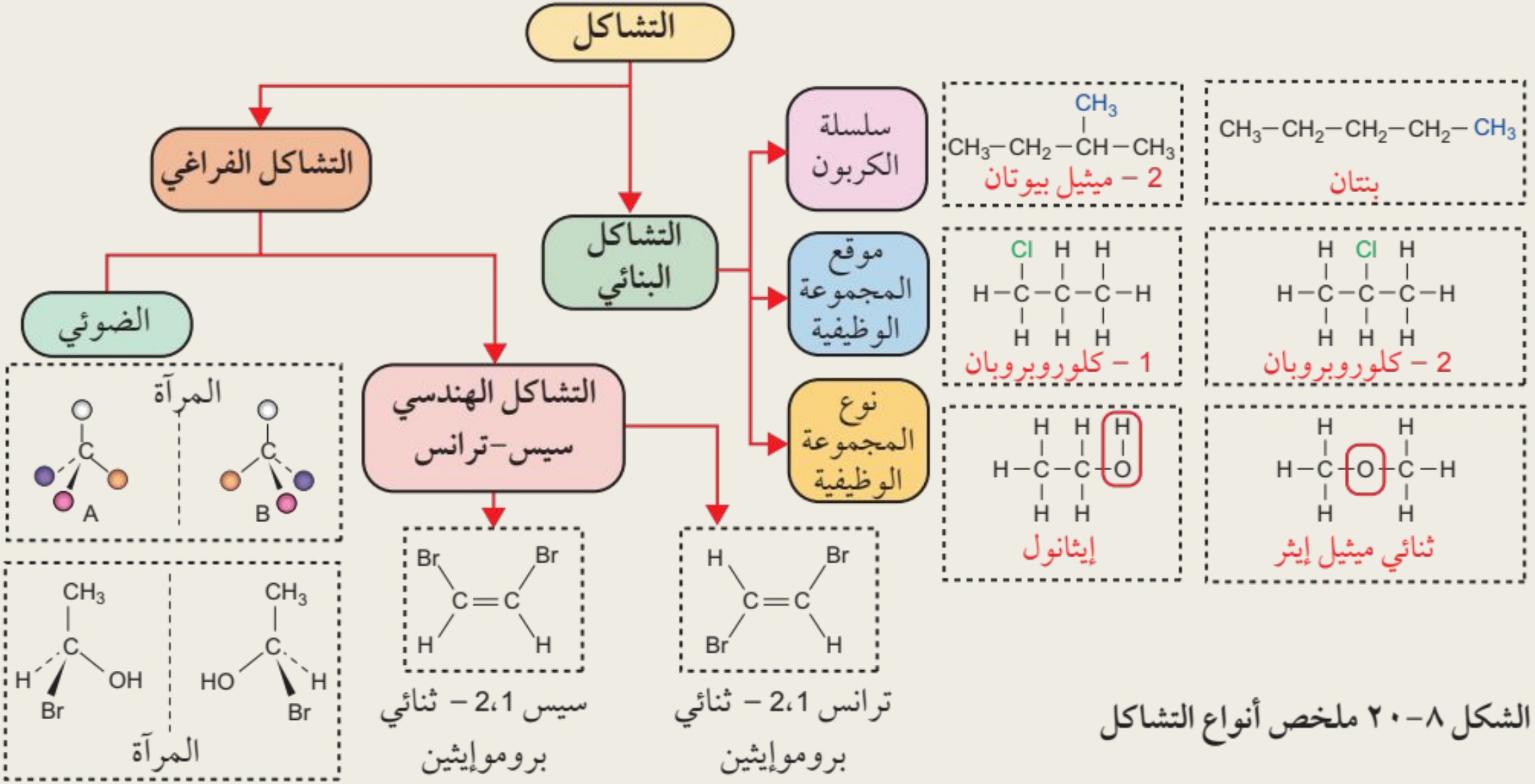
أ. $H_2C{=}CHCH_3$

ب. $(CH_3)_2C{=}CHCHClCH_3$

ج. $(CH_3)_3CBr$

د. $CH_3CH_2CH_2CHCl_2$

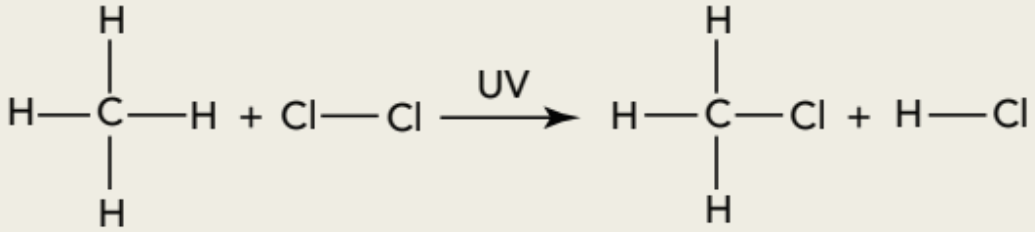
٢. اشرح سبب عدم امتلاك الجزيء $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$ أي متشاكل ضوئي.



الشكل ٨–٢٠ ملخص أنواع التشاكل

٨-٥ أنواع تفاعلات المركبات العضوية وآلية حدوثها

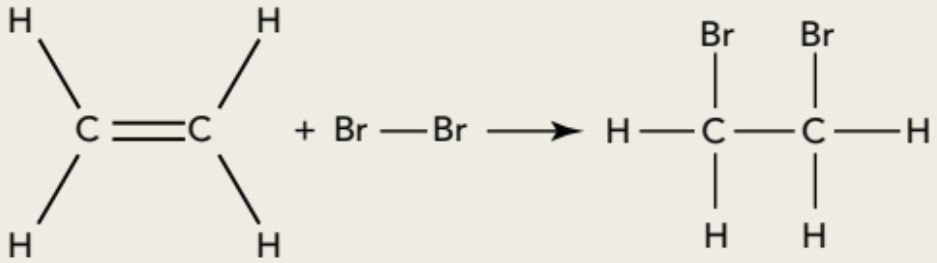
١. **تفاعلات الاستبدال (الإحلال)** **Substitution reactions** تتضمن استبدال ذرة واحدة أو مجموعة ذرات في جزيء ما بأخرى تحل محلها. على سبيل المثال، يتمّ استبدال ذرة هيدروجين (H) في جزيء (CH_4) بذرة كلور (Cl). بوساطة الأشعة فوق البنفسجية وفق المعادلة الآتية:



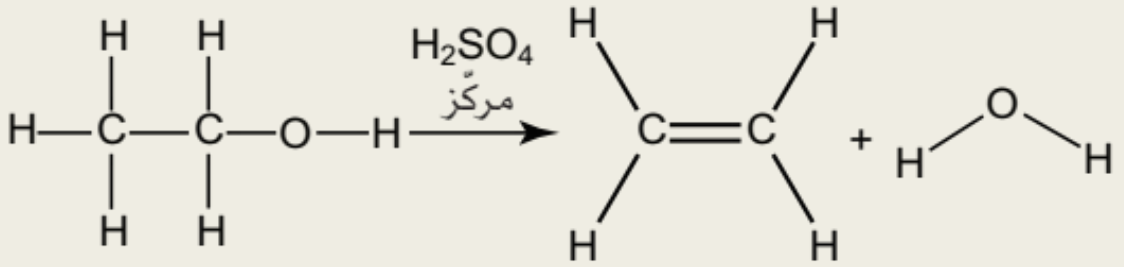
٢. **تفاعلات الإضافة Addition reactions** تكوين مادة ناتجة واحدة من تفاعل جزيئات مادتَين متفاعلتَين أو أكثر.

تحدث تفاعلات الإضافة في المركبات غير المشبعة حيث تتم إضافة ذرات إلى رابطة ثنائية أو ثلاثية.

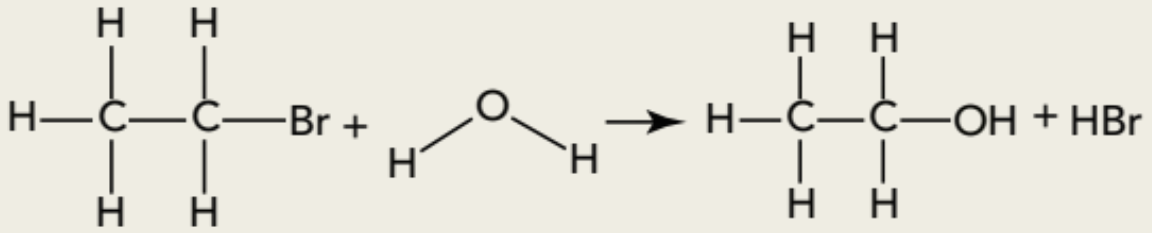
ومثال على ذلك هو تفاعل الإضافة الذي يحدث بين ألكين ما والبروم وفق المعادلة الآتية:



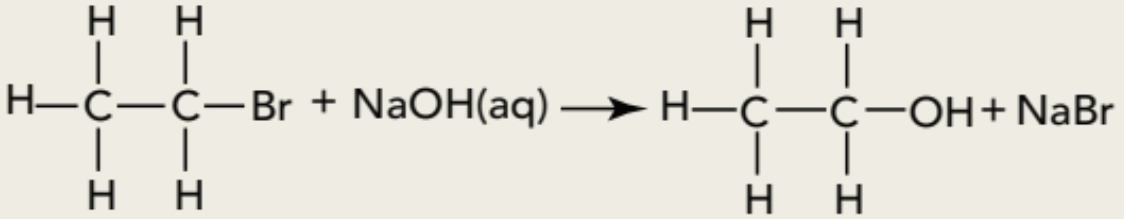
٣. **تفاعلات الحذف Elimination reactions** ينتج من إزالة (نزع) جزيء صغير من جزيء أكبر لمادة متفاعلة. ومثال على ذلك هو إزالة الماء من كحول ما بوساطة حمض الكبريتيك المركز وفق المعادلة الآتية:



٤. **التحلل المائي Hydrolysis** هو تفاعل جزيء عضوي مع الماء. ويمكن زيادة سرعة هذا النوع من التفاعلات بإضافة حمض أو مادة قلوية. على سبيل المثال، التحلل المائي لهالوجينوألكان بوساطة الماء لإنتاج كحول وفق المعادلة الآتية:

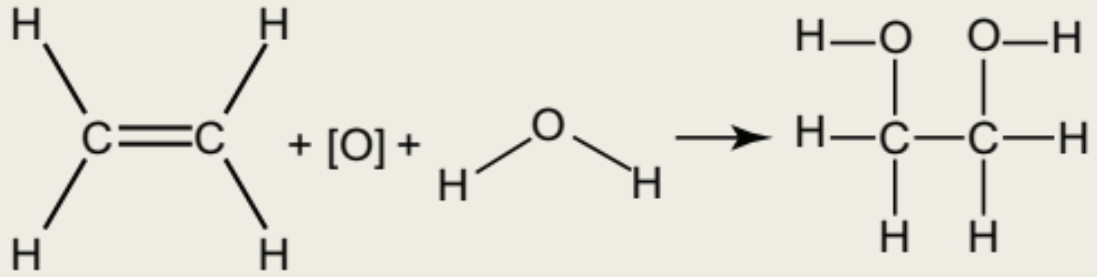


وتكون عملية التحلل المائي أسرع بوجود مادة قلوية، وهي تعطي مواد ناتجة مختلفة قليلًا كما توضح المعادلة الآتية:



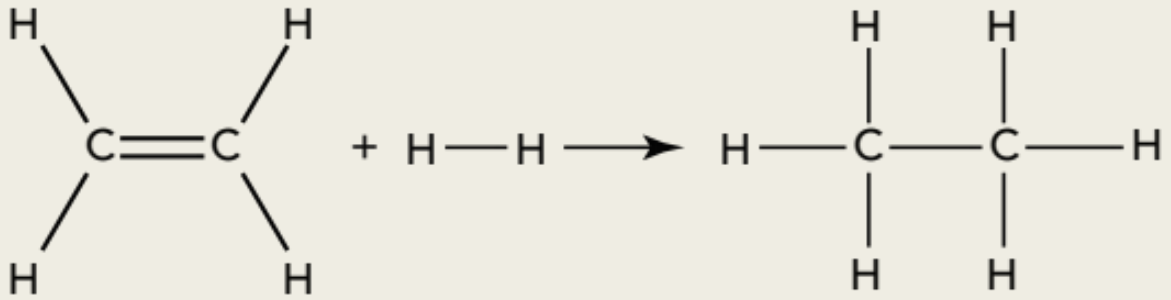
٥. **تفاعلات الأكسدة Oxidation reactions** تفاعل يتم خلاله إضافة أكسجين أو إزالة إلكترونات أو ازدياد عدد التأكسد لمادة ما؛ ويشير هذا في الكيمياء العضوية إلى تفاعل تتم فيه إضافة ذرات أكسجين إلى جزيء ما أو إزالة ذرات هيدروجين من جزيء ما.

ومثال على ذلك هو أكسدة الإيثين إلى 2،1 – إيثان ثنائي الكحول ويسمى (2،1 – إيثان دايول) باستخدام محلول حمضي من منجنات (VII) البوتاسيوم وفق المعادلة الآتية:

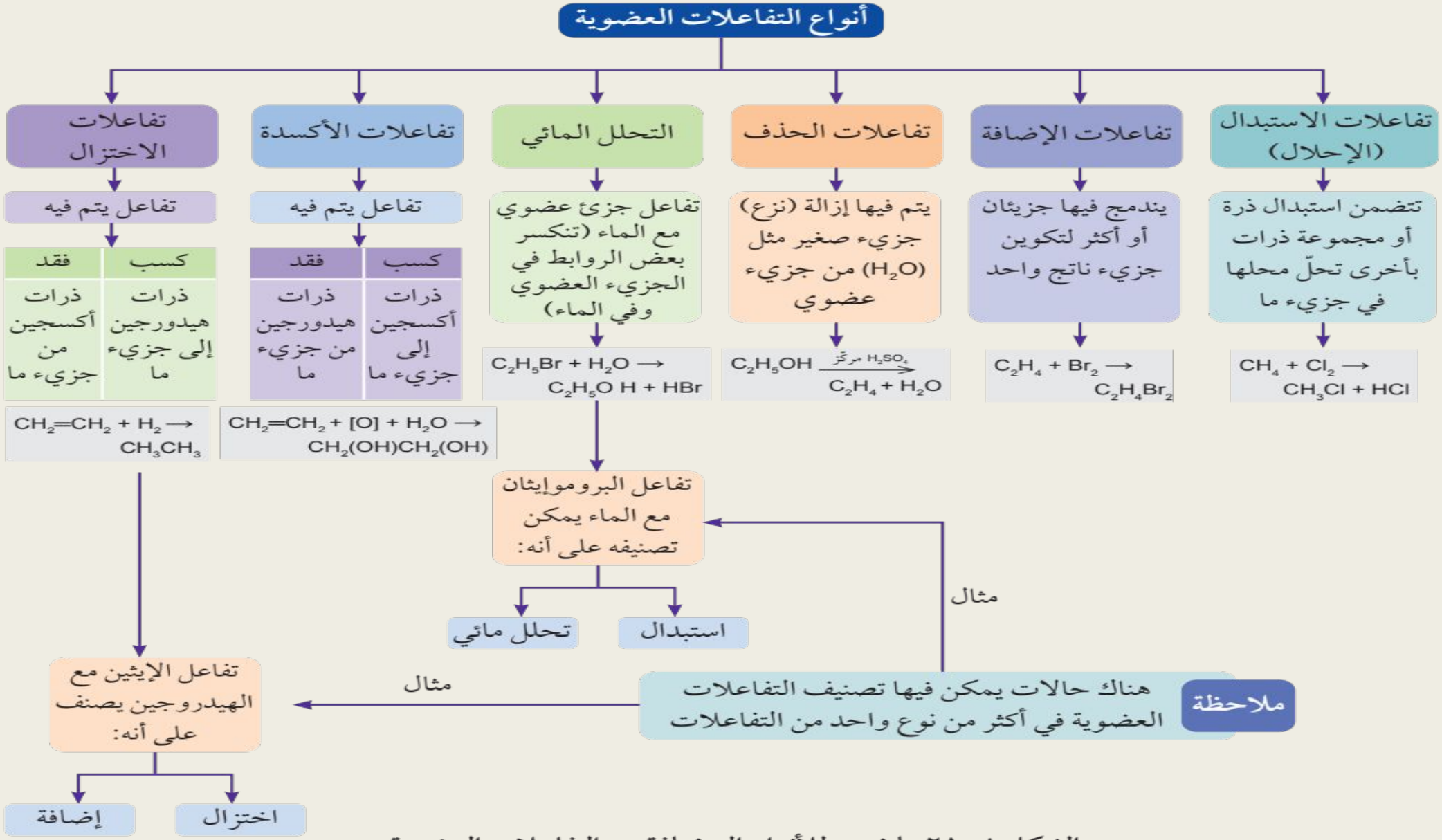


لاحظ أن الرمز [O] يستخدم لتبسيط المعادلة الكيميائية التي تصف تفاعلات الأكسدة. حيث إن [O] يمثل ذرة أكسجين من العامل المؤكسد. ويُستخدم هذا بشكل شائع، ولكن يجب أن تبقى المعادلة موزونة، تمامًا كأيّة معادلة كيميائية عادية.

٦. **تفاعلات الاختزال Reduction reactions** هي عكس تفاعلات الأكسدة، يتم خلال تفاعل الاختزال إزالة أكسجين أو إضافة إلكترونات أو نقصان عدد التأكسد لمادة ما؛ ويشير هذا في الكيمياء العضوية إلى تفاعل تتم فيه إزالة ذرات أكسجين من جزيء ما، أو إضافة ذرات هيدروجين (الهدرجة) إلى جزيء ما. على سبيل المثال تفاعل الإيثين مع الهيدروجين وفق المعادلة الآتية:



في العديد من الحالات، يمكن تصنيف التفاعلات العضوية في أكثر من نوع واحد من التفاعلات. فعلى سبيل المثال، يُصنف تفاعل الإيثين مع الهيدروجين بأنه تفاعل اختزال، ولكنه يُعدّ أيضًا تفاعل إضافة. كما يمكن اعتبار التحلل المائي للبروموإيثان (مع الماء) تفاعل استبدال أيضًا.



الشكل ٨–٢١ ملخص للأنواع المختلفة من التفاعلات العضوية

سؤال

٦ حدّد أنواع التفاعلات الآتية: استبدال، إضافة، حذف، تحلل مائي، أكسدة أو اختزال:

أ. $C_3H_7I + H_2O \longrightarrow C_3H_7OH + HI$

ب. $C_3H_6 + H_2 \longrightarrow C_3H_8$

ج. $C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_4 + HBr$

د. $C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$

هـ. $C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl$

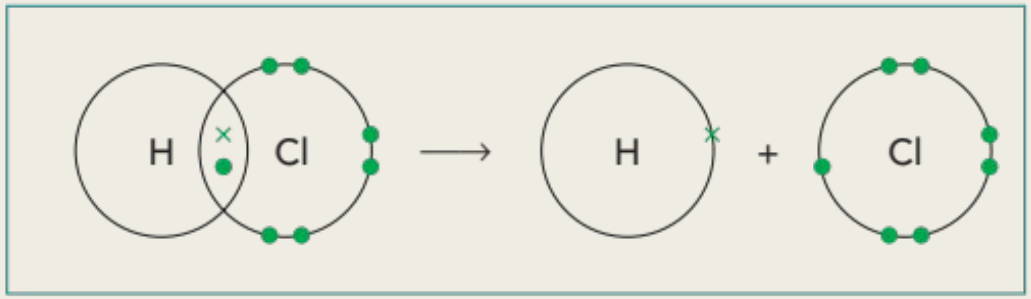
و. $C_3H_6 + [O] + H_2O \longrightarrow C_3H_8O_2$

أليات حدوث التفاعلات العضوية

- **ألية حدوث التفاعل:** هي سلسلة من الخطوات التي تصف ما يحدث في سياق التفاعل الكلي.
- حدوث التفاعل في المركبات العضوية تتطلب عملية كسر روابط كيميائية وتكوينها.
- من خلال طريقتان:
  - ✓ الانشطار (التفكك) المتجانس
  - ✓ الانشطار (التفكك) غير المتجانس

الانشطار المتجانس

في هذا النوع من كسر الروابط، تنفصل الذرتان الموجودتان على طرفَي الرابطة، ومع كل منهما إلكترون واحد من زوج الإلكترونات المشترك الذي يكوّن الرابطة التساهمية. وهذا ما يوضحه الشكل (٨-٢٢) وذلك باستخدام جزيء كلوريد الهيدروجين كمثال بسيط.



الشكل ٨-٢٢ الانشطار المتجانس لرابطة تساهمية.

الجذر الحرّ Free radical: جسيم يحتوي على إلكترون واحد غير مرتبط.

وتسمى الجسيمات الناتجة عند حدوث تفكك متجانس للرابطة جذورًا حرة **Free radicals**. ويمكننا توضيح تكوّن الجذور الحرة باستخدام المعادلة الآتية:

$$HCl \longrightarrow H\bullet + Cl\bullet$$

خطوات التفاعل المتجانس

- خطوة **الابتداء** **Initiation**، وهي تحتاج إلى طاقة لكسر الرابطة التساهمية، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين جذرَين حرَّين، كما توضح المعادلة الآتية:

$$Cl_2(g) \longrightarrow Cl\bullet + Cl\bullet$$

- خطوات **الانتشار** **Propagation** تهاجم الجذور المتكوّنة جزيئات المادة المتفاعلة، مولّدة بذلك المزيد من الجذورة الحرة. ويمكن النظر إلى هذه الخطوات كسلسلة تفاعل، تتوقف فقط عندما تتفاعل الجذور الحرة فيما بينها. توضح المعادلتان أدناه سلسلة انتشار لتفاعل الجذور الحرة:

$$Cl\bullet + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\bullet$$

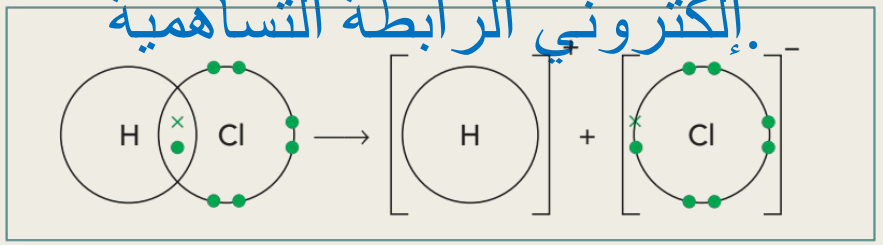
$$CH_3\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$$

- خطوة **الإيقاف (الانتهاء)** **Termination** يتفاعل جذران حرّان معًا ليكوّنا جزيئًا، من دون إنتاج جذور حرة جديدة. وتوضح المعادلة الآتية هذه الخطوة:

$$CH_3\bullet + Cl\bullet \longrightarrow CH_3Cl$$

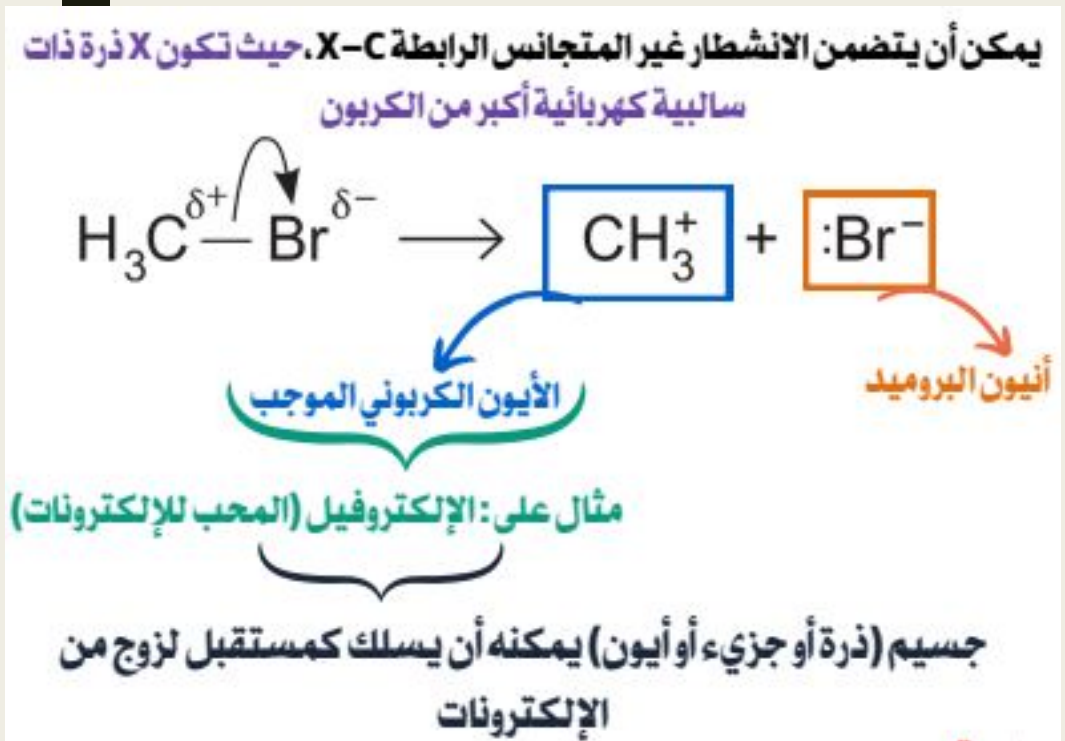
الانشطار غير المتجانس

تحصل الذرة ذات السالبية الكهربائية على كلا إلكتروني الرابطة التساهمية.



الشكل ٨-٢٣ الانشطار غير المتجانس لرابطة تساهمية.

يستخدم سهم صغير منحن على توضيح حركة زوج إلكترونات الرابطة.



سؤال

(٧) **أ.** اكتب معادلة توضح الانشطار المتجانس لرابطة Br–Br في جزيء البرومين (Br_2).

ب. اكتب معادلة توضح الانشطار غير المتجانس لرابطة C–Cl الموجودة في جزيء الكلوروميثان. ضمّن إجابتك السهم المنحني لإظهار انتقال زوج إلكترونات الرابطة.

ج. أي جسيم من الجسيمات الآتية يمكن أن يسلك كنيوكليوفيل؟ اشرح إجابتك.

أ. H_2

ب. H^+

ج. OH^-

د. أي جسيم من الجسيمات الآتية يمكن أن يسلك كإلكتروفيل؟ اشرح إجابتك.

أ. H_2

ب. H^+

ج. OH^-