



أ- وائل غالب محمد

10

• هيايات الألكانات

الحلقية

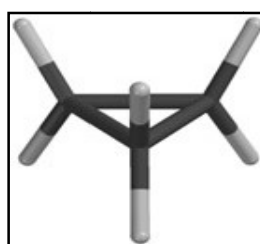
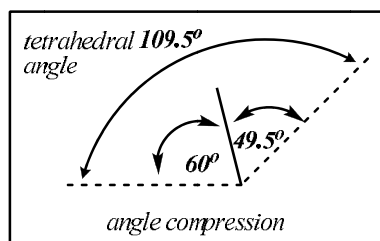
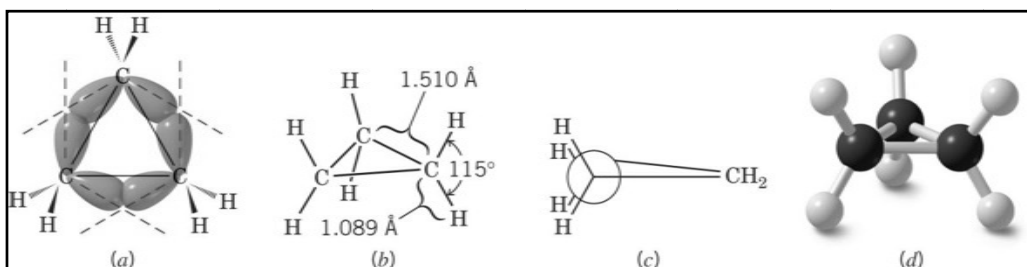
منذ القدم والكيميائيين يلاحظون أن المركبات الحلقية التي تتواجد في الطبيعة تتكون في معظمها من حلقات خماسية أو سداسية بينما تكون المركبات ذات الحلقات الثلاثية والرابعة أقل شيوعا وهذه الملاحظة تشير إلى أن المركبات ذات الحلقات الخماسية أو السداسية تكون أكثر ثباتا من المركبات ثلاثية أو رباعية الحلقة ولقد اقترح الكيميائي الألماني Adolf Von Baeyer سنة 1885 أن عدم استقرار الحلقات الصغيرة راجع إلى الإجهاد الزاوي angle strain وكما نعلم أن ذرة الكربون ذات تهجين sp^3 تكون ذات زوايا ربط 109.5° وبناءً على ذلك أشار Baeyer إلى إمكانية التنبؤ بثبات الألكانات الحلقية من خلال الاختلاف بين زاوية الربط المثالية في الذرة رباعية الأوجه sp^3 وزاوية الربط في الألكان الحلقي وبالتالي يمكن التنبؤ بأن الحلقات الثلاثية والرابعة وكذلك الخماسية يكون بها إجهاد زاوي وإجهاد التوائي بسبب عدم إمكانية حدوث دوران حر عندما تكون ذرات الهيدروجين والمستبدلات الأخرى على الحلقة في وضعية انفراج تام *completely staggered* ولهذا فهي تعاني من إجهاد زاوي والذي أطلق عليه إجهاد Baeyer strain بعد اكتشافه للزوايا الداخلية لهذه المركبات الحلقية والتي تكون منحرفة عن زوايا الربط المثالي.

هيئة البروبان الحلقي conformation of cyclopropane

البروبان الحلقي من المركبات التي تعاني من إجهاد حلقي كبير حيث يملك أكبر إجهاد حلقي كما يظهر من الجدول [10-1] والسبب في ذلك يرجع إلى عاملين هما:-

1 - انحراف الزوايا عن زوايا الربط المثالي بمقدار 49.5° حيث تكون قيمة زوايا الربط الداخلية 60° وهذا يعني أن الأفلاك ذات تهجين sp^3 لا تتداخل مباشرة بالرأس لتكوين رابطة C-C أحادية بل تكون منحنية وتداخلها يكون ضعيف وتسمى بالروابط المنحنية bent bonds وأحياناً يطلق عليها اسم روابط الموز banana bonds في إشارة إلى شكلها المنحني والشكل التالي يوضح هذه الروابط حيث تحتوي الروابط الأحادية من نوع C-C على 17% فقط من صفة فلك s لذا توصف بأنها أفلاك ذات تهجين sp^5 أما روابط C-H فتحتوي على 32% فقط من صفة فلك s لذا توصف بأنها أفلاك ذات تهجين sp^2

2 - الإجهاد الالتوائي هو العامل المسبب للإجهاد الكبير للحلقة حيث تكون كل الروابط في وضعية eclipsed كما يظهر في الشكل التالي ولا يكون الإجهاد الالتوائي كبير بمقدار الإجهاد الزاوي ولكنه يساعد في الإجهاد الحلقي الكلي.



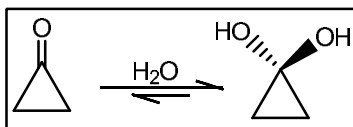
عدد ذرات الكربون في الحلقة	إجهاد الحلقة لكل مجموعة $-CH_2-$	الإجهاد الكلي للحلقة
C	kJ/mol	kJ/mol
3	38.45	115.36
4	27.58	110.35
5	5.43	27.17
6	0.00	0.00

جدول [10-1] . الإجهاد الحلقي

البروبان الحلقي ثنائي الاستبدال

يمثل البروبان الحلقي ثنائي الاستبدال أبسط الحالات التي تتضمن اختلاف الثبات بين المتشكلات الفراغية فالحلقة الثلاثية لا يوجد بها هينات متحركة ولا أي طريقة لتقليل من إجهاد فاندرفال كما في البيوتان الحلقي والبنتان الحلقي لذا يكون متشكل trans أكثر ثباتاً من متشكل cis

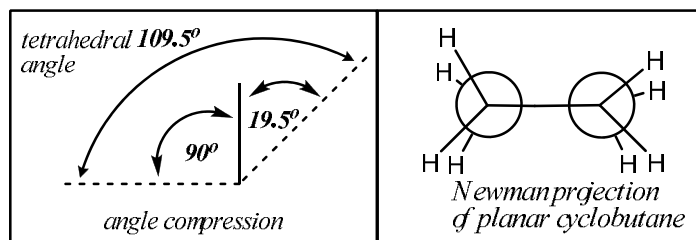
س¹ وضح لماذا تكون هيئة الهيدرات في معادلة الاتزان التالية أكثر ثباتاً؟



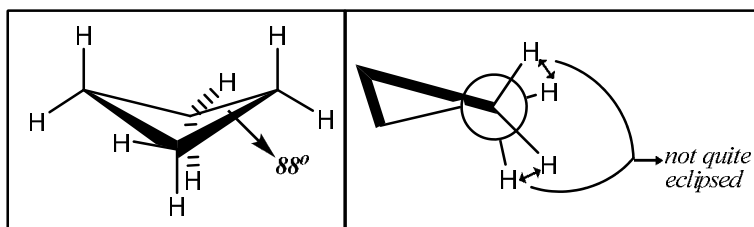
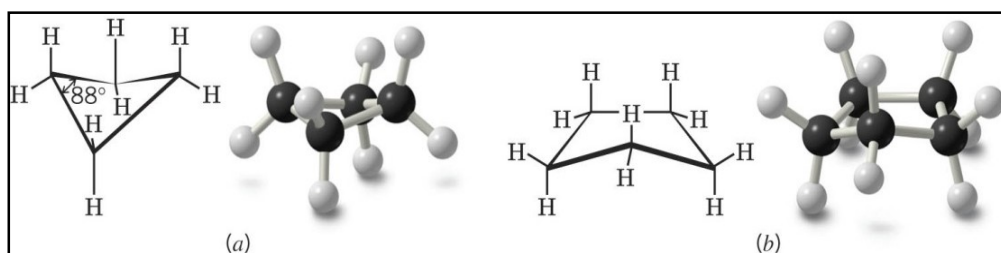
السبب في ذلك هو أن زوايا الربط في الحلقة الثلاثية هي 60° وتكون الزاوية الاعتيادية في مركب *cyclopropanone* هي 120° ولهذا فأن مركب الهيدرات يكون أكثر ثباتاً لأن زاوية الربط الاعتيادية هي 109.5° تقريباً وبالتالي تكون الحلقة أقل إجهاد زاوي وأكثر ثباتاً.

هينات البيوتان الحلقي conformation of cyclobutane

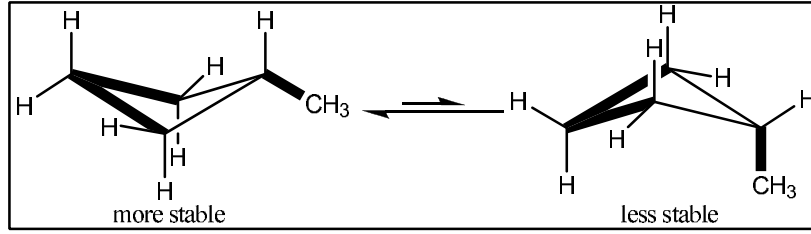
إن الإجهاد الحلقي الكلي للسايكلوبوتان كبير كما يظهر من الجدول السابق ويكون له شكل المربع المسطح تقريباً وتتحرف زوايا الربط فيه بمقدار 109.5° عن زوايا الربط المثالية حيث تبلغ 90° تقريباً وتكون روابط C-H في وضعية eclipsed في الهيئة المسطحة ويعمل الإجهاد الإلتوائي على ثني طفيف لزوايا الربط حتى تصل إلى 88° فيؤدي ذلك إلى زيادة في الإجهاد الزاوي وإنقاص الإجهاد الالنتوائي ورغم ذلك تكون هذه الوضعية مفضلة لأن التقليل من الإجهاد الالنتوائي يعوض هذه الزيادة.



ونتيجة للإجهاد الإلتوائي لا تكون روابط C-H في وضعية eclipsed تماما بل تكون منثنية قليلا بحيث تعطي راحة أكبر للروابط وتعرف هذه الوضعية بهيئة شكل الفراشة butterfly



عندما تتواجد مستبدلات على مركب البيوتان الحلقي فإنه يمكن أن يكون هناك هيتتين مختلفتين للمركب فمثلا methylcyclobutane يمكن لمجموعة الميثيل أن تكون في وضعية تعرف بالمحورية الكاذبة pseudoaxial أو في وضعية استوائية كاذبة pseudoequatorial ويحدث انقلاب داخلي سريع للمركب الحلقي يؤدي إلى وجود هيتتين مختلفتين في الطاقة والثبات فتكون الهيئة الأعلى ثباتا عند الاتزان هي التي تكون فيها مجموعة الميثيل في وضع متعاكس anti بالنسبة لروابط C-C في الحلقة أما عندما تكون في وضعية مائلة gauche مع نفس الروابط تصبح أقل ثباتاً.



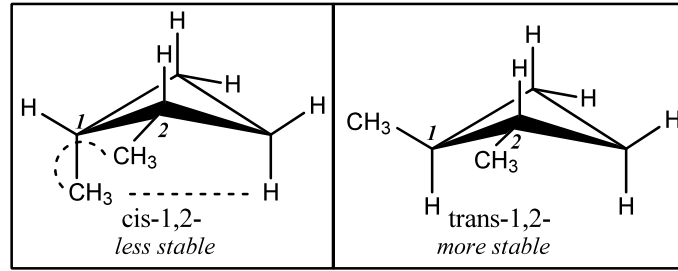
س² لماذا يكون cis-1,2-dimethylcyclobutane أقل ثباتاً من متشكل trans في حين يكون المركب

cis-1,3-dimethylcyclobutane أعلى ثباتاً من متشكل trans ؟

المركب الأول يكون في متشكل cis نوعين من التداخل أحدهما ناتج من تداخل مجموعتي الميثيل

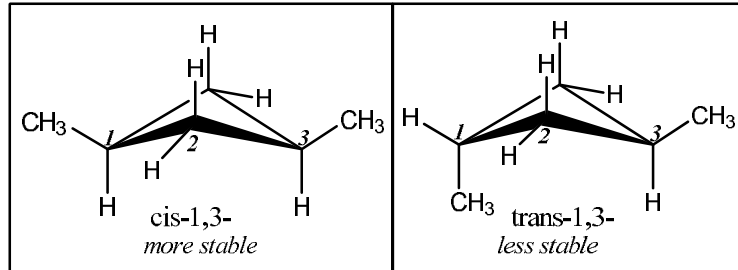
حيث تكونا في وضعية eclipsed والأخر يحدث بين مجموعة الميثيل على C1 وذرة الهيدروجين على C3

أما في متشكل trans لا يوجد أي من التداخلين السابقين لذا يكون أكثر ثباتاً من متشكل cis



المركب الثاني: متشكل trans يوجد به تداخل 1,3-diaxial بين مجموعة ميثيل على C1 وذرة

الهيدروجين على C3 وبالتالي تكون أقل ثباتاً من متشكل cis الذي لا يوجد به هذا التداخل.

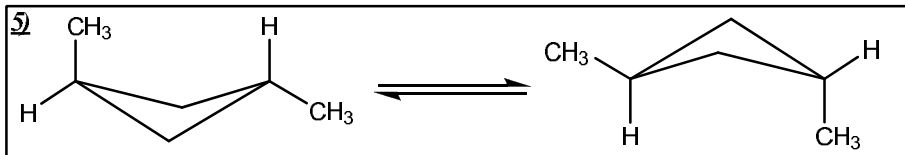
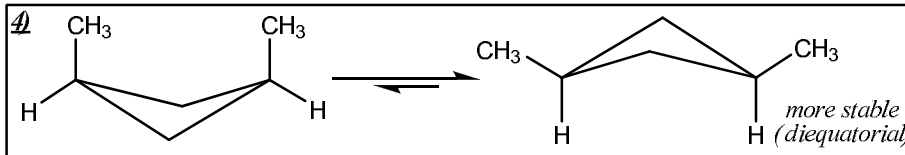
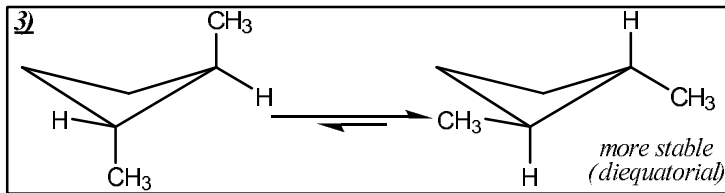
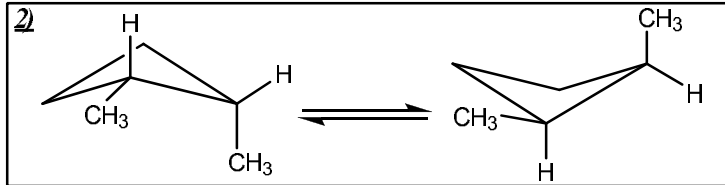
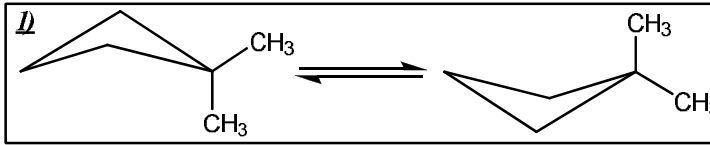
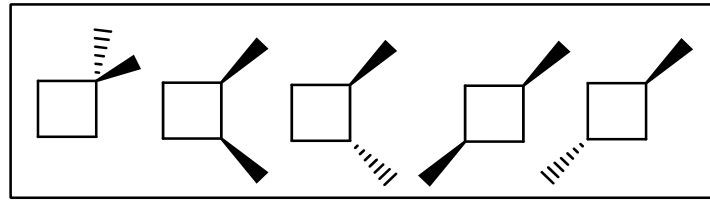


س³ يوجد خمس متشكلات للمركب dimethylcyclobutane ارسماها؟ ثم حدد أي من الهيئتين لكل

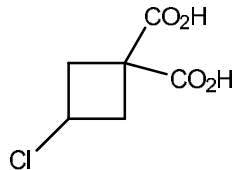
متشكل تكون أكثر ثباتاً؟

يتم تحديد المتشكلات من خلال تغيير مواقع مجموعتي الميثيل على الحلقة مع مراعاة التشكل

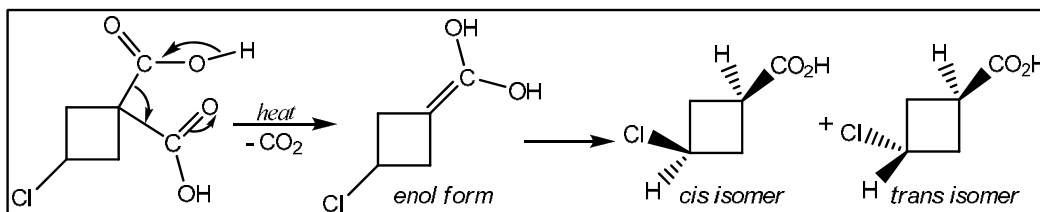
الهندسي.



س 4 عند تسخين المركب التالي ينتج متشكلين. ما هو التركيب البنائي للنواتج وما هو نوع المتشكلين؟

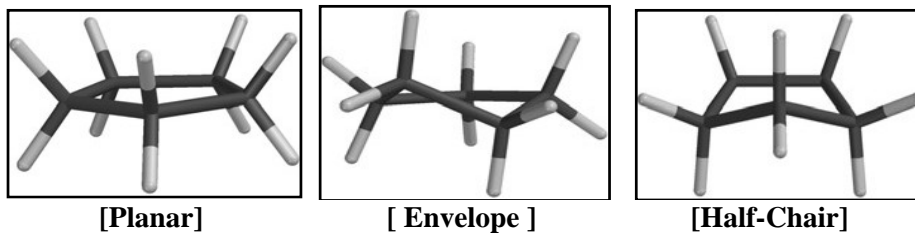


إن الأحماض ثنائية الكربوكسيل التي تكون فيها مجموعتي الكربوكسيل مرتبطين بنفس ذرة الكربون تخضع لنزع الكربوكسيل *decarboxylation* سريع بالحرارة وينتج هيئة إينول للحمض ثم يتكون خليط من المتشكلات الفراغية *cis/trans* لحمض أحادي الكربوكسيل.

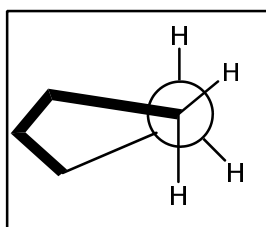


هينات البننتان الحلقية conformation of cyclopentane

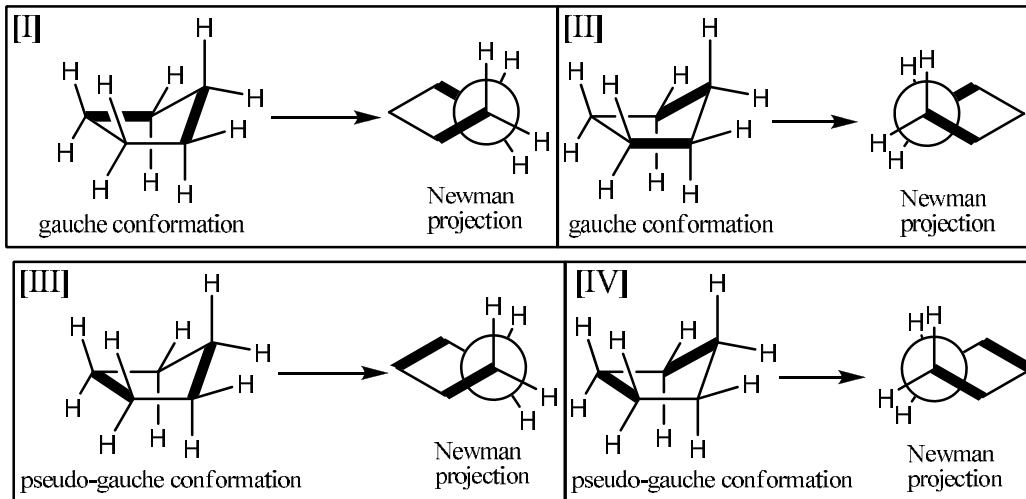
تبلغ زوايا الربط الداخلي 108° تقريباً وهي تقترب كثيراً من زوايا الربط المثالي وبالتالي له إجهاد زاوي قليل نسبياً أما الإجهاد المجسمي torsional strain يكون هو الأساس في التأثير على تركيب البننتان الحلقية المسطح حيث يكون هناك خمس روابط فوق مستوى الحلقة وخمس أخرى تحت مستوى الحلقة في وضعية eclipsed في الهيئة المسطحة مما يدفع البننتان الحلقية لاتخاذ هينتين تكونا منحنيتين قليلاً الأولى تكون فيها أربع ذرات كربون في نفس المستوى تقريباً coplanar وذرة الكربون الخامسة تكون منحنية عن المستوى فيتخذ شكل الغطاء وتعرف بـ envelope conformation حيث تعطي راحة للروابط التي وفي وضعية eclipsed أما في الهيئة الثانية فتوجد ثلاث ذرات في نفس المستوى بينما تكون أحد الذرتين الباقيتين فوق المستوى والأخرى تحته وتعرف بهيئة نصف الكرسي half-chair كما في الشكل التالي:



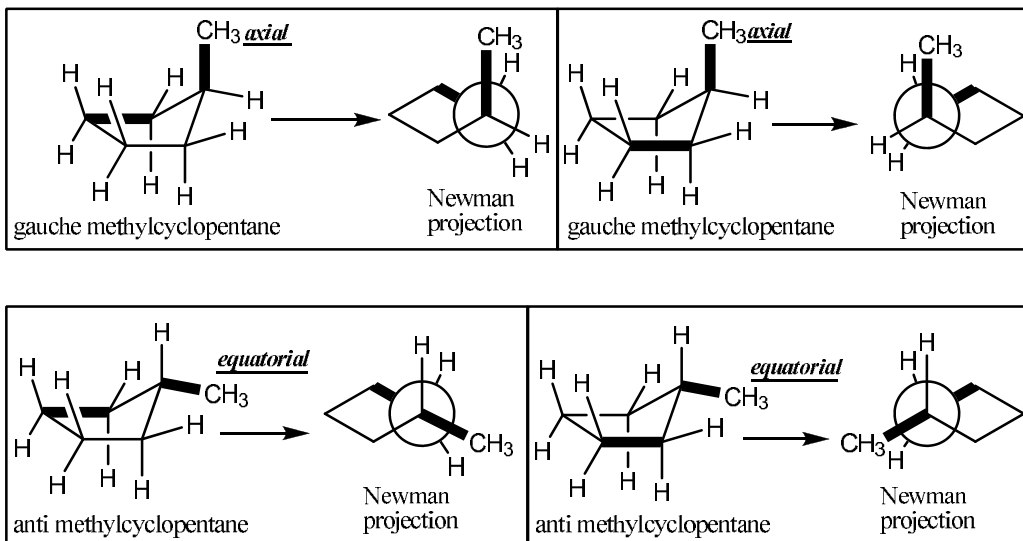
الشكل التالي يوضح هيئة الغطاء للبننتان الحلقية بإسقاط نيومان.

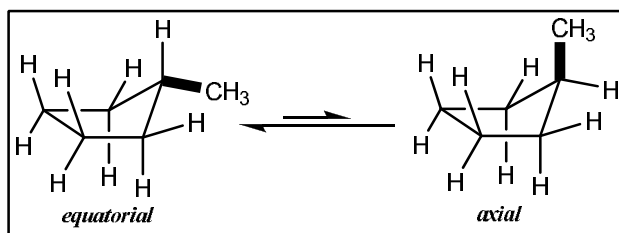


في هيئة الغطاء المنحنية تتحرك كل ذرة كربون بسرعة حول الحلقة وتعرف هذه العملية بالدوران الكاذب pseudorotation وتؤدي إلى اتخاذ البننتان الحلقية هينتين فراغيتين وكما هو الحال في البيوتان الحلقية تكون هناك وضعيات كاذبة فالبننتان الحلقية له هينتين gauche وهينتين pseudo-gauche يتداخلان ضمن بنية الحلقة.



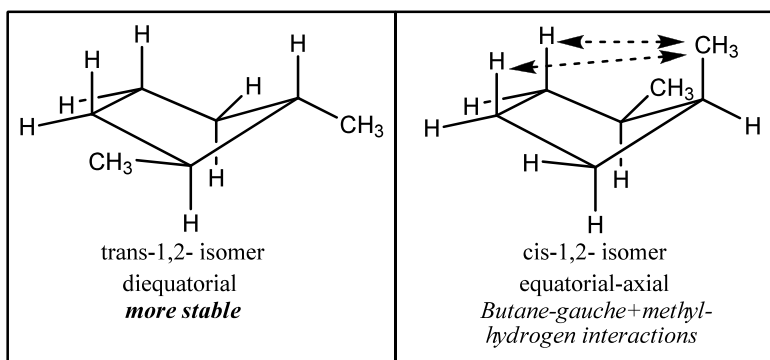
عند وجود مجموعة مستبدلة فأن حلقة البنتان تعمل على اتخاذ وضعية لتخفيض تناافر فاندرفال إلى الحد الأدنى مع الذرات المجاورة فمثلا methylcyclopentane تكون الهيئة الأكثر ثباتا هي التي تتخذ فيها مجموعة الميثيل الوضعية الاستوائية لأن في هذه الوضعية تكون العلاقة الفراغية بين مجموعة الميثيل وروابط C-C المكونة للحلقة في وضعية متعكسة anti أما عندما تكون مجموعة الميثيل في وضعية محورية فأن العلاقة الفراغية بينها وبين الروابط المكونة للحلقة تكون ذات وضعية مائلة gauche أما في حال وجود مستبدلين أو أكثر على الحلقة فأن علاقة cis و trans تكون ممكنة.



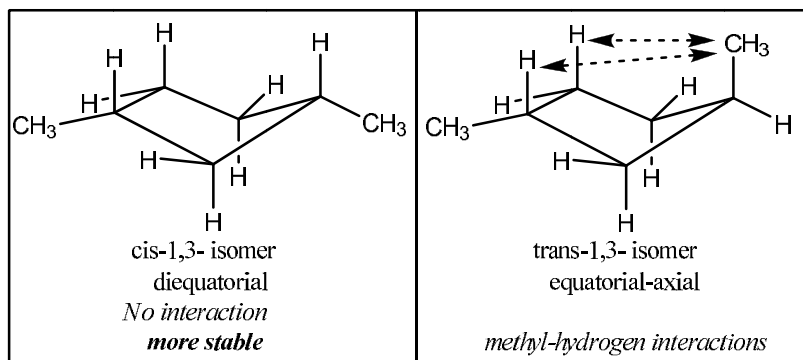


هينات البنتان الحلقية ثنائي الاستبدال

عند وجود مجموعتي الكيل مستبدلة على حلقة البنتان فإن الهيئة الأكثر ثباتاً تعتمد على موقع المجموعتين فمثلاً المركب 1,2-dimethylcyclopentane يكون متشكل *trans* أعلى ثباتاً من متشكل *cis* وذلك لأن في وضعية *cis* الفراغية تعاني مجموعتي الميثيل من تداخلات 1,3- مع ذرتي الهيدروجين بالإضافة إلى تداخل *gauche* في البيوتان العادي (ص⁴³).

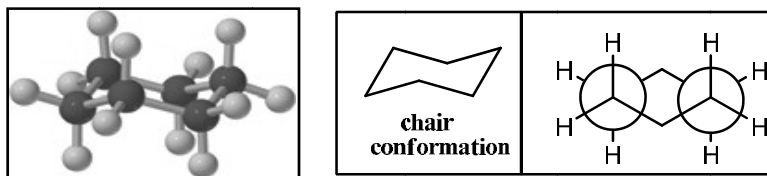


أما في حالة المركب 1,3-dimethylcyclopentane فإن المتشكل *cis* يكون أعلى ثباتاً من متشكل *trans* وذلك لعدم وجود أي تداخلات في الهيئة *cis* ويكون التداخل في هيئة *trans* هو تداخل بين مجموعة الميثيل وذرتي الهيدروجين كما يظهر في الشكل التالي.

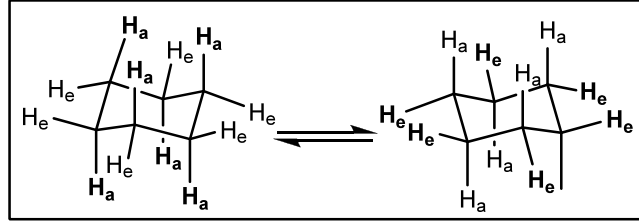


هيايات الهكسان الحلقي conformation of cyclohexane

أن أكثر المركبات الحلقية انتشاراً في الطبيعة تكون ذات حلقات سداسية لأنها تحتفظ ببقائها على هيئة تعرف بهيئة الكرسي chair conformation فكما يظهر من جدول [10-1] تخلو هذه الهيئة من إجهاد الحلقة وذلك لأن زوايا الربط فيها تكون أكبر من زوايا الربط المثالية بمقدار 1.5° حيث تبلغ 111° تقريباً وتكون كل الروابط في وضعية staggered ولهذا يكون المركب غير مسطح لأن في الهيئة المسطحة يكون غير ثابت كون جميع روابط C-H تكون في وضعية eclipsed ويكون بها إجهاد زاوي بالإضافة إلى الإجهاد الحلقي.

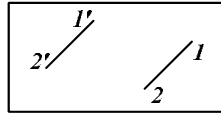


يحتوي الهكسان الحلقي على عدد 12 رابطة C-H موزعة على جانبي الحلقة بالتساوي حيث تكون 6 روابط في وضعية محورية و 6 روابط في وضعية استوائية ويحدث انقلاب داخلي سريع للحلقة ولكنه يكون أبطئ من الذي يحدث في البيوتان الحلقي فينتج عنه هينتين ثابتتين لهيئة الكرسي وذلك بسبب سهولة الحركة حول روابط C-C ويعرف هذا الانقلاب للحلقة بـ ring flip وتتغير روابط C-H المحورية عند انقلاب الحلقة إلى استوائية والاستوائية إلى محورية كما يظهر في الشكل التالي:-

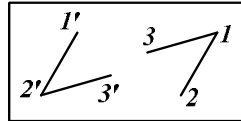


طريقة رسم هينتي الكرسي:

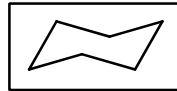
1 - نرسم خطين متوازيين بنفس الطول كما يلي:-



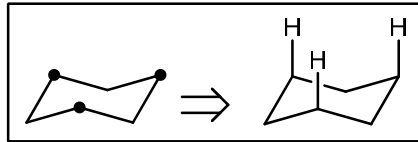
2 - نقوم برسم خط قصير مائل من النقطة 1 باتجاه 2' ومن النقطة 2' باتجاه النقطة 1



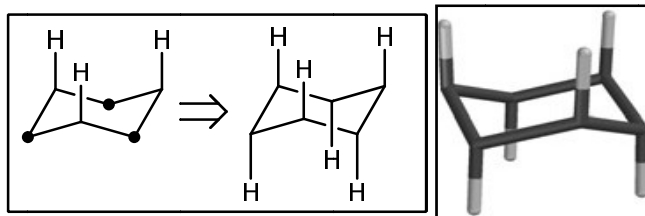
3 - نصل النقطة 3 بالنقطة 1' والنقطة 3' بالنقطة 2



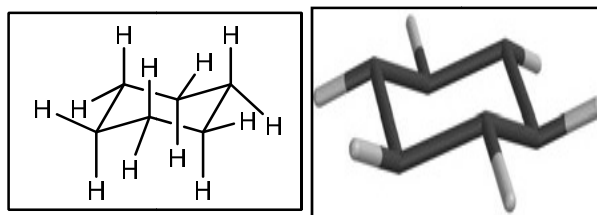
4 - لرسم روابط C-H المحورية axial نقوم بعمل 3 روابط فوق مستوى الورقة (الحلقة) على كل مجموعة -CH₂- تتجه للأعلى.



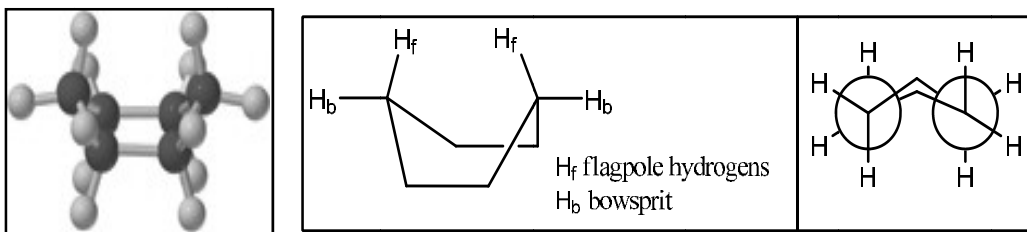
ثم نقوم برسم روابط C-H تحت مستوى الحلقة لكل مجموعة ميثيلين تتجه للأسفل.



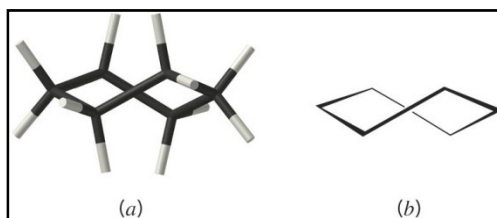
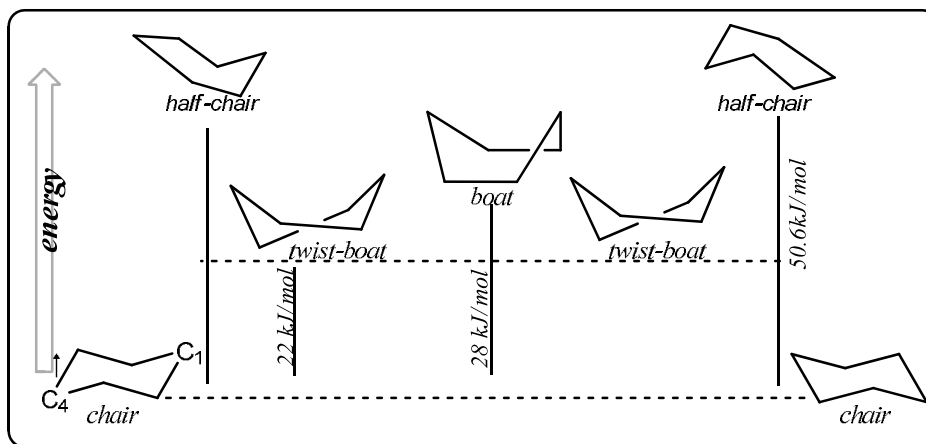
5 - لرسم روابط C-H الاستوائية equatorial نرسم مع كل رابطة محورية رابطة استوائية بوضعية مائلة فإذا كانت الرابطة المحورية تتجه للأعلى فتكون الرابطة الاستوائية على نفس ذرة الكربون للأسفل والعكس صحيح.



يمكن لمركب الهكسان الحلقي أن يتواجد على هيئة أخرى تعرف بهيئة القارب boat conformation والتي تظهر في الشكل التالي وتشبه هيئة الكرسي ولكنها غير ثابتة لكون الروابط في وضعية eclipsed بالإضافة لاقتراب ذرتي هيدروجين السارية flagpole hydrogens وبالتالي تتضمن هذه الهيئة إجهاد مجسامي steric strain



أن تلك الهيئات للهكسان الحلقي تكون على صلة في ما بينها عند حدوث انقلاب الحلقة لهيئتي الكرسي والشكل التالي يظهر كيفية التحول من الهيئة التي على اليسار بجذب ذرة C4 إلى الأعلى فتنجح هيئة ذات طاقة عالية وغير ثابتة تعرف بهيئة نصف الكرسي half-chair ثم بجذبها أكثر إلى أعلى تتكون هيئة القارب الأقل في الطاقة ثم تتغير هيئة القارب إلى هيئة أكثر استقرارا تكون هي السائدة تسمى هيئة القارب الملتوي أو المائل twist-boat or skew ثم تتحول إلى هيئة الكرسي الثانية بسحب C1 إلى الأسفل.

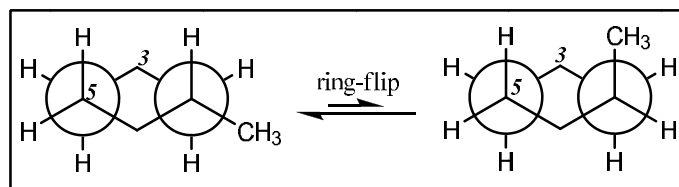
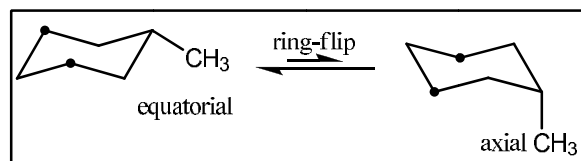


twist conformation

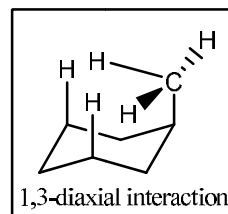
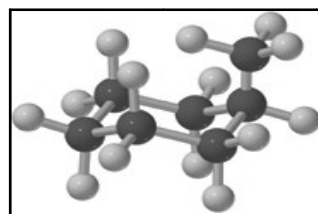
هيايات الهكسان الحلقي أحادي الاستبدال

إن هيايتي الكرسي للهكسان الحلقي تكونا متكافئتان في الطاقة وبالتالي يكونا في حالة اتزان ولكن يختلف الوضع عند وجود مجموعة مستبدلة فمثلا methylcyclohexane تكون مجموعة الميثيل في أحد الهيايات محورية وعند حدوث التحول الداخلي تصبح استوائية وهذا يعني أن الهيايتين مختلفتين في الطاقة وتكون الهيئة الأعلى ثباتاً هي التي تقع فيها مجموعة الميثيل في وضعية استوائية لأن مجموعة الميثيل تحتاج إلى حيز أكبر لتقليل من التداخل الجسامي steric interaction حيث يتوفر ذلك عندما تكون مجموعة الميثيل استوائية الموقع لأنها تكون في وضعية متعاكسة anti بالنسبة لذرتي كربون C3 و C5 أما عندما تكون محورية الموقع فتكون في وضعية مائلة gauche بالنسبة لذرتي الكربون السابقتين ويتضح ذلك من الأشكال التالية:

10. conformation of cycloalkanes



إن الروابط المحورية الثلاثة على نفس الجانب تكون متوازية مع بعضها وبالتالي أي مجموعة مستبدلة في وضعية محورية ستكون متوازية مع ذرتي الهيدروجين من نفس الجانب وهذه الوضعية تكون غير مفضلة من حيث التداخل الجسامي وتعرف بـ 1,3-diaxial interaction



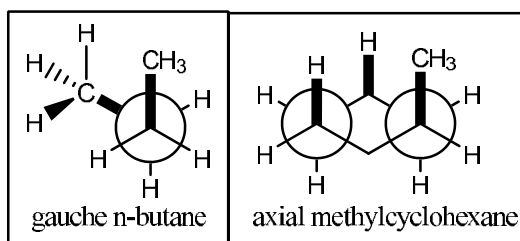
الجدول [10-2] يوضح تأثير تداخل 1,3-diaxial للمجموعات أو الذرات المستبدلة على الهكسان الحلقي.

\underline{Y}	1,3-diaxial interaction	
	kJ/mol	
-F	0.5	
-Cl	1.0	
-Br	1.0	
-OH	2.0	
-CH ₃	3.8	
-C ₂ H ₅	4.0	
-CH(CH ₃) ₂	4.6	

-C(CH ₃) ₃	11.4
-C ₆ H ₅	6.3
-COOH	2.9
-CN	0.4

جدول [10-2]

عند مقارنة هيئة gauche في البيوتان العادي مع نفس الهيئة للهكسان الحلقي أحادي الاستبدال نجد أن البيوتان العادي له نفس التداخل المجسامي ولكن مع ذرة هيدروجين واحدة عكس الهكسان الحلقي الذي يكون له تداخل مع ذرتي هيدروجين.



ولهذا تكون هيئة gauche في البيوتان العادي أقل ثباتاً من هيئة anti ولنفس السبب تكون هيئة الكرسي التي تكون فيها مجموعة الميثيل في وضعية axial أقل ثباتاً من الهيئة التي تكون فيها مجموعة الميثيل في وضعية equatorial وتزداد نسبة الهيئة الاستوائية بزيادة حجم المجموعة المستبدلة. يمكن إيجاد نسبة كل هيئة عند الاتزان من خلال قيم ثوابت الاتزان equilibrium constants التي في الجدول [10-3] واستخدام العلاقة الرياضية التالية:

$$\% \text{ equatorial conformation} = \frac{[\text{equatorial conformation}]}{[\text{equatorial conformation}] + [\text{axial conformation}]} \times 100$$

substituent	k_{eq} axial \rightleftharpoons equatorial
H	1
CH ₃	18
Ethyl	21
Isopropyl	35

10. conformation of cycloalkanes

t-butyl	4800
CN	1.4
F	1.5
Cl	2.4
Br	2.2
I	2.2
OH	5.4
جدول [10-3]	

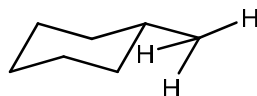
س⁵ أوجد النسبة المئوية للهئية الاستوائية للمركبات التالية عند الاتزان؟

- Ethyl cyclohexane
- isopropyl cyclohexane

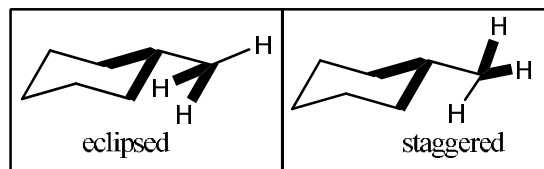
a. % equatorial conformation = $\frac{21}{21+1} \times 100 = 95\%$

b. % equatorial conformation = $\frac{35}{35+1} \times 100 = 97\%$

س⁶ الهئية التالية لـ methylcyclohexane تكون مجموعة الميثيل في وضعية استوائية إلا أن هذه الهئية ليس لها الحد الأقصى من الثبات. اشرح ذلك؟

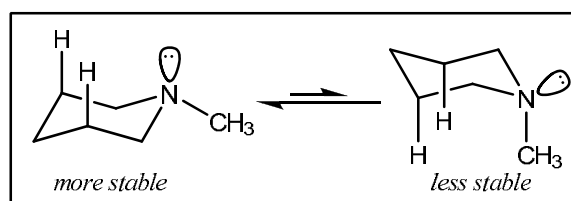


السبب في ذلك هو أن روابط C-H في مجموعة الميثيل تكون في وضعية eclipsed بالنسبة لروابط C-C المرتبطة به Cl ويكون الحد الأقصى من الثبات عندما تكون هذه الروابط في وضعية staggered



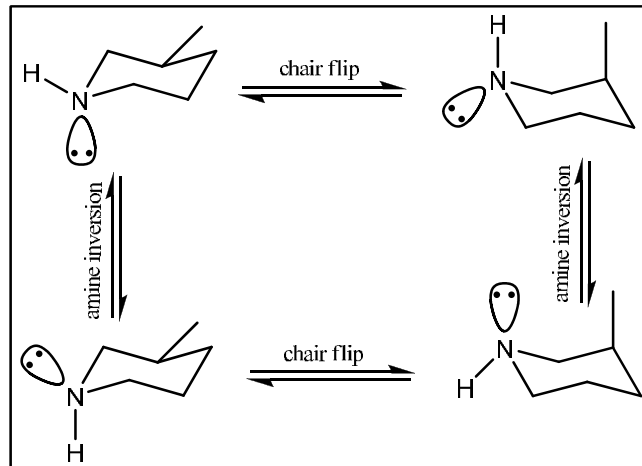
س7 المركب *N*-methylpiperidine له تركيب حلقي سداسي يشبه تركيب الهكسان الحلقي ويتضمن ذرة نيتروجين في بنية الحلقة وتكون الهيئة الأكثر ثباتاً هي هيئة الكرسي التي يكون فيها زوج الإلكترونات غير الرابط في وضعية محورية. اشرح سبب ذلك؟

ليس بالضرورة أن يكون لزوج الإلكترونات غير الرابط *unshared electron pair* تأثير على الطاقة لأي هيئة فنحن نستنتج بشكل عام أن التأثير المجسامي الذي يتضمن زوج إلكترونات غير رابط يكون قليل جداً لأن تأثير *1,3-diaxial* في الأساس هو تأثير مجسامي ولهذا تكون الهيئة الأعلى ثباتاً التي فيها مجموعة الميثيل في وضعية استوائية.



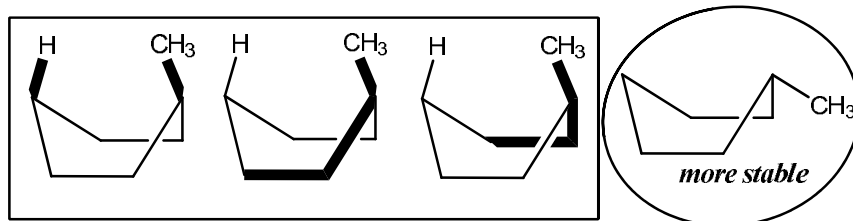
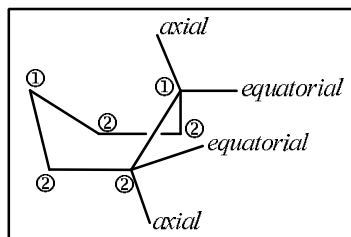
س8 ارسم هيئة الكرسي للمركب 3-methylpiperidine موضعاً فلك sp^3 لذرة النيتروجين الذي يحتوي على زوج الإلكترونات غير الرابط؟ كم عدد هينات الكرسي لهذا المركب التي تكون في حالة اتزان سريع؟

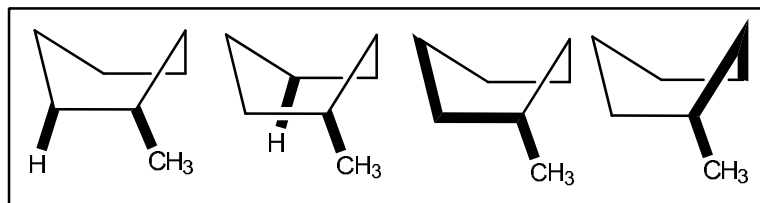
في هذا التركيب للأمين يمكن أن يحدث انقلاب داخل الحلقة *chair flip* وانقلاب أميني حيث يكون الانقلاب الأميني عبارة عن تغيير موقع زوج الإلكترونات والهيدروجين (محوري - استوائي) بدون انقلاب الحلقة ويؤدي ذلك لوجود أربع هينات كرسي في حالة اتزان سريع.



س⁹ ارسم كل هينات القارب الممكنة للمركب methylcyclohexane ؟ ثم حدد أي منها تكون أكثر ثباتاً؟ ولماذا؟

يوجد في هيئة القارب نوعين من ذرات الكربون: نوع يتمثل في أربع ذرات ممتدة في مستوى واحد والنوع الآخر يتمثل في ذرتين فوق هذا المستوى وبناءً عليه يكون هناك أربع هينات تعتمد في تواجدتها على أساس مكان المستبدل ووضعيته محورية أو استوائية لكل نوع من ذرات الكربون (تظهر التداخلات غير المفضلة بالخط الداكن)





حساب نسب الهينات عن طريق طاقة جيبس

إن فارق الطاقة بين نواتج ومتفاعلات التفاعل الكيميائي يعرف بالتغير في الطاقة الحرة القياسية أو فرق الطاقة الحرة لجيبس ΔG° وهذه الكمية تدل على أن العملية الجزيئية تحدث عندما يكون قيمة فرق الطاقة الحرة لجيبس قيمة موجبة أي أن طاقة النواتج تكون أقل من طاقة المتفاعلات وبالتالي يتجه التفاعل من اليسار إلى اليمين وينتج أكبر كمية ممكنة من النواتج لأنها تكون أكثر ثباتاً.

إن رمز الدرجة (°) يشير إلى أن التفاعل يجري تحت الظروف القياسية وتكون كل من المتفاعلات والنواتج في حالاتها الثابتة عند $25^\circ C$ وتركيز ابتدائي 1 molar في حالة المحلول أو ضغط 1 atm في حالة الغاز. يتم تحديد نقطة الاتزان بين المستبدلات الاستوائية والمحورية للهكسان الحلقي أحادي الاستبدال عن طريق تحويل الاتزان إلى فروق في الطاقة الحرة للدلالة على التأثير الفعال لحجم كل مجموعة مستبدلة حيث يكون فرق الطاقة الحرة لجيبس بين المتفاعلات والنواتج مهم جداً لمعرفة نسبة وكمية كل منهما فإذا كان لدينا التفاعل المتزن $A \rightleftharpoons B$ وكانت قيمة ΔG° موجبة فإن الناتج B يكون مفضل أما إذا كانت سالبة فإن المتفاعل A يكون هو السائد وتكون العلاقة بين الاتزان وتراكيز A و B كما يلي:-

$$k_{eq} = \frac{[B]}{[A]}$$

يتم ربط ثابت الاتزان بالطاقة الحرة لجيبس من العلاقة الرياضية التالية:-

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_{eq}$$

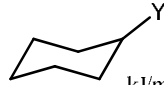
حيث R ← ثابت الغاز ($8.31 \times 10^{-3} \text{ kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T ← درجة الحرارة (298 K)

10. conformation of cycloalkanes

عندما تكون ΔG° سالبة فإن قيمة ثابت الاتزان تكون أكبر من الواحد الصحيح و عندما تكون موجبة فإن قيمة ثابت الاتزان تكون أصغر من الواحد الصحيح ومن معادلة مشابهة لمعادلة إيجاد نسبة هينتي الكرسي يمكن معرفة نسبة الناتج B من العلاقة التالية:

$$\% B = 100 \left[\frac{k_{eq}}{1 + k_{eq}} \right]$$

جدول [10-4] التالي يوضح فروق الطاقة الحرة لجس لمشتقات الهكسان الحلقي أحادي الاستبدال.

المستبدل Y	 kJ/mol	Kcal/mol
H	0.00	0.00
F	-0.83	-0.20
CN	-0.83	-0.20
Cl	-2.10	-0.50
Br	-2.10	-0.50
HC≡C-	-2.10	-0.50
CH ₃ O-	-2.51	-0.60
HO-	-4.18	-1.00
HOOC-	-5.85	-1.40
CH ₃ -	-7.11	-1.70
CH ₂ =CH-	-7.11	-1.70
CH ₃ CH ₂ -	-7.52	-1.80
(CH ₃) ₂ CH-	-8.78	-2.10
H ₅ C ₆ -	-12.12	-2.90
(CH ₃) ₃ C-	-22.47	-5.40

جدول [10-4]

س¹⁰ إذا كانت الطاقة الحرة القياسية لهيئة القارب الملتوي للهكسان الحلقي هي 15.9 kJ/mol احسب نسب كل من هينتي الكرسي والقارب الملتوي عند الاتزان؟



$$\therefore \Delta G^\circ = RT \ln k_{eq}$$

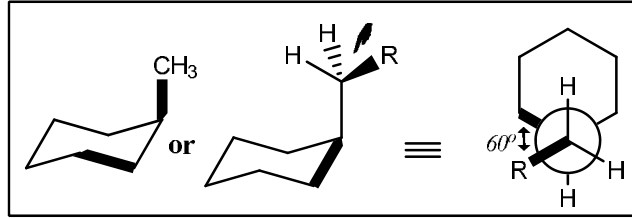
$$15.9 \text{ kJ/mol} = - (8.31 \times 10^{-3}) (298) \ln k_{eq}$$

$$k_{eq} = 1.6 \times 10^{-3}$$

$$\% B = 100 \frac{1.63 \times 10^{-3}}{1.63 \times 10^{-3} + 1} = 0.16\% \text{ twist-boat}$$

$$99.84\% \text{ chair}$$

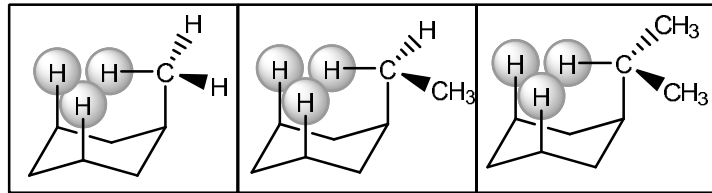
يمكن تمثيل الهيئة المائلة gauche للهكسان الحلقي أحادي الاستبدال بإسقاط نيومان من خلال روابط C-C في السلسلة الجانبية وتلك المكونة للحلقة والتي يفصل بينها زاوية دوران مقدارها 60°



س11 كيف تفسر تقارب قيم ΔG° من جدول [10-4] للمركبات التالية؟

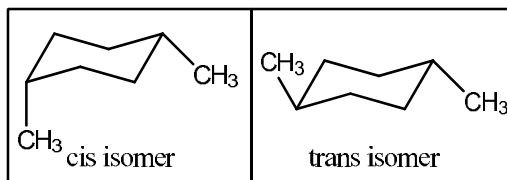
- methylcyclohexane (-1.7 kcal/mol)
- ethylcyclohexane (-1.8 kcal/mol)
- isopropylcyclohexane (-2.1 kcal/mol)

إن التوزيع المحتمل لمجموعة الإيثيل عندما تكون في وضعية axial يكون مشابه لمجموعة الميثيل لذا تكون الزيادة طفيفة في قيمة ΔG° وكذلك مجموعة أيزوبروبيل تتخذ وضعية مشابه لتداخل مجموعة الميثيل كما يظهر في الشكل التالي:-



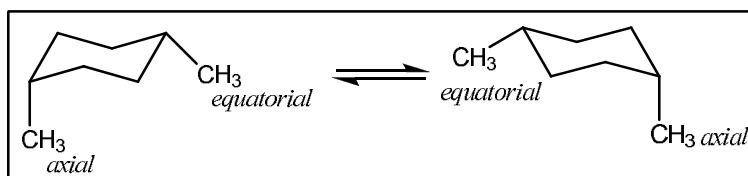
هينات الهكسان الحلقي ثنائي الاستبدال

إن وجود مستبدلين على الهكسان الحلقي يؤدي إلى وجود متشكلات هندسية cis و trans وهما مركبين مختلفين في الخواص الفيزيائية كدرجة الغليان والانصهار مثل 1,4-dimethylcyclohexane

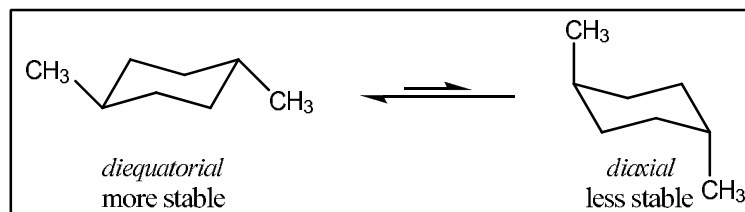


عند الحديث على أحد المتشككين يعني أننا نتحدث عن هيينتين مختلفتين لنفس المتشكل وبالتالي يجب معرفة الثبات لكل هيئة ومن خلال دراسة المتشكلات البنائية للمركب dimethylcyclohexane ينضح تأثير المستبدلتين على الهكسان الحلقي.

لنبدأ بدراسة هيينتي الكرسي لمتشكل cis للمركب 1,4-dimethylcyclohexane

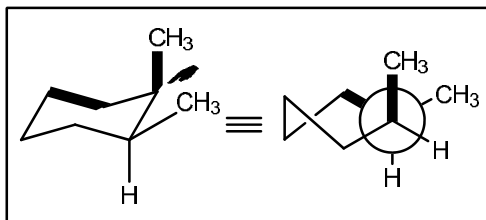
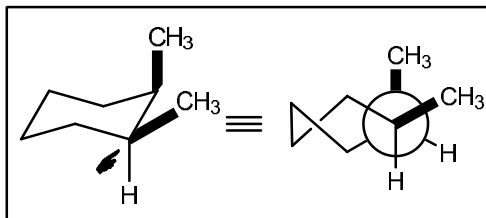
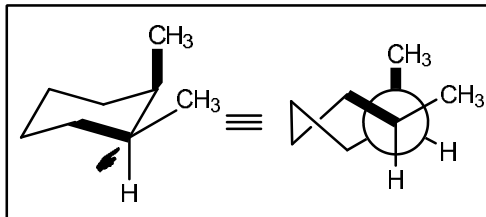
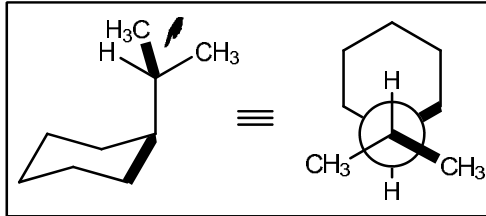
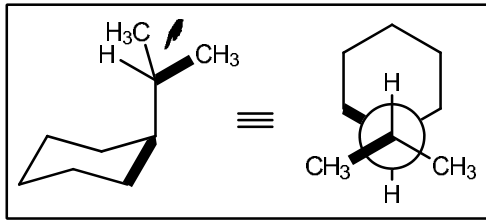


من خلال هيينتي الكرسي السابقتين نجد أن كل منهما يتضمن مجموعة ميثيل محورية وأخرى استوائية وبالتالي فإن الهيينتين متكافئتان في الطاقة والثبات ولكن عند دراسة المتشكل trans نجد أن له هيينتين مختلفتين في الثبات وذلك لأن أحد الهيينتين تكون مجموعتي الميثيل في وضعية محورية تعاني من تأثير الإجهاد المجسمي مع ذرات الهيدروجين 1,3-diaxial ولهذا تكون هي الهيئة الأقل ثباتاً بينما في الهيئة الأخرى تكون مجموعتي الميثيل في وضعية استوائية.



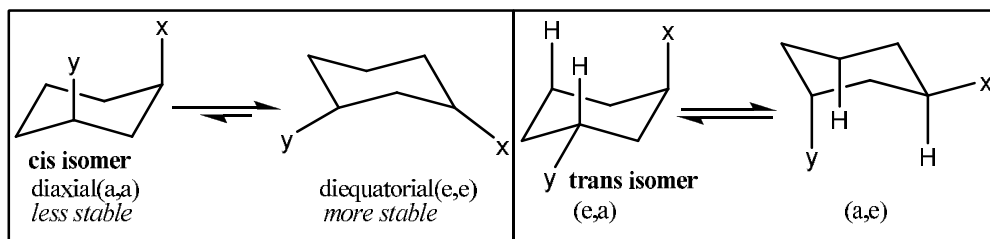
س¹² ارسم الهيئات المائلة بإسقاط نيومان للمركبات التالية

- a. isopropylcyclohexane
 b. cis-1,2-dimethylcyclohexane

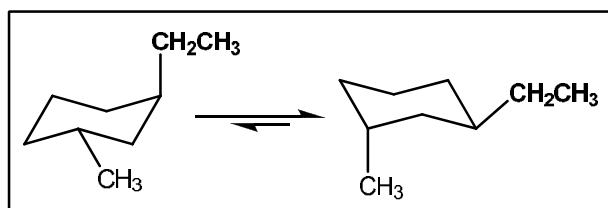


س13 لماذا يكون الهكسان الحلقي ثنائي الاستبدال من نوع cis-1,2 أكثر ثباتاً من متشكل trans؟

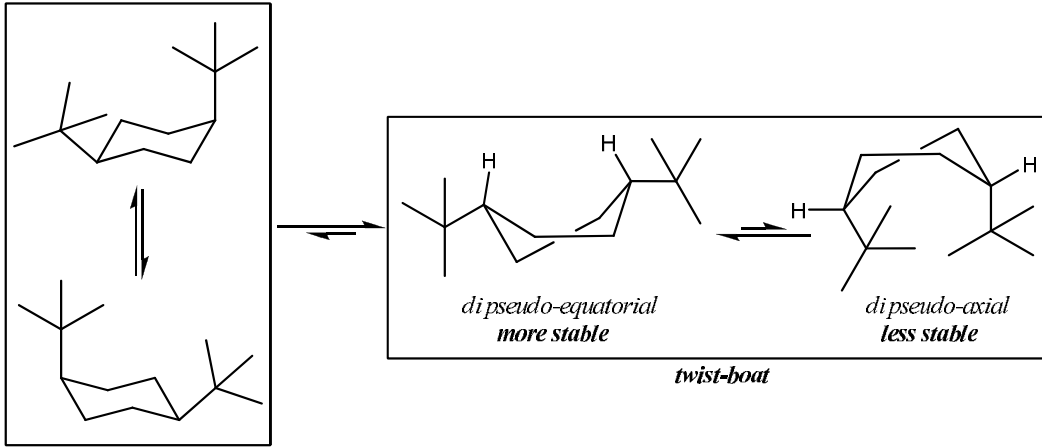
لأن في أحد هيتي الكرسى لمتشكل *cis* تكون المستبدلتين في وضعية استوائية *diequatorial* وتكون هي الهيئة المفضلة أما في متشكل *trans* تكون أحد المستبدلتين محورية *axial* والأخرى استوائية وذلك في كلا الهيتينين وبالتالي تعاني من تأثير تداخل *1,3-diaxial*



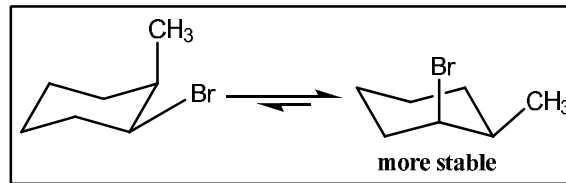
إن هينات الهكسان الحلقي تصبح أكثر تعقيداً عند اختلاف مجموعتي الألكيل في الحجم وتكون الهيئة الأكثر ثباتاً هي التي فيها المجموعة الأكبر في وضعية استوائية مثل 1-ethyl-3-methylcyclohexane



عند وجود مستبدلات ضخمة على الهكسان الحلقي فإن الهيئة الأكثر ثباتاً هي التي تكون فيها المجموعتين في وضعية استوائية ولكن بعض الحالات لا بد وأن تكون أحد المجموعتين في وضعية محورية كما اتضح ذلك سابقاً عند دراسة المتشكلات البنائية للمركب dimethylcyclohexane ففي هذه الحالات تتخذ حلقة الهكسان هيئة القارب الملتوي حيث تكون المجموعتين الكبيرتين في وضعية استوائية كاذبة *pseudoaxial* وهي الهيئة الأكثر ثباتاً أو تكونا في وضعية محورية كاذبة *pseudoaxial* ومثال ذلك المركب *cis-1,4-di-tert-butylcyclohexane*

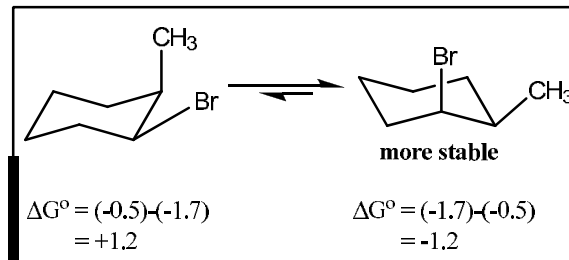


إن هذه الحلقات التي تكون مثبتة بهيئة فراغية واحدة تحت تأثير المستبدلات الضخمة والتي تكون فيها المستبدلات في وضعية استوائية تكون متواجدة بنسبة 99.9% تقريباً تعرف بـ Anancomeric ring عند اختلاف المجموعتين المستبدلتين في النوع فإن الهيئة الأكثر ثباتاً تختلف عما ذكرنا سابقاً بخصوص الحجم فمثلاً المركب cis-1-bromo-2-methylcyclohexane نجد أن الهيئة الأكثر ثباتاً هي التي تكون فيها ذرة البروم في وضعية محورية axial وذلك بسبب التأثير الإلكتروني.



يمكن تحديد الهيئة الأكثر ثباتاً من خلال التغير في الطاقة الحرة لجيبس باستخدام جدول [4-10 ص 109-] وتطبيق العلاقة الرياضية التالية:-

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\text{equatorial}} - \Delta G^{\circ}_{\text{axial}}$$



10. conformation of cycloalkanes

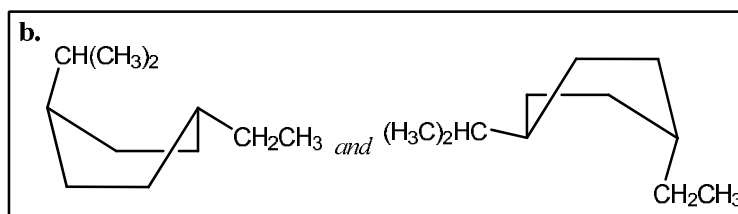
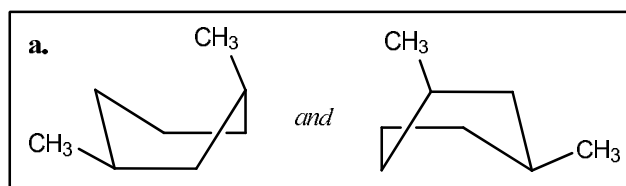
فعندما يكون مقدار الفارق في الطاقة الحرة قيمة سالبة تكون الهيئة مفضلة وأكثر ثباتاً أما إذا كانت قيمة موجبة فتكون الهيئة المفضلة هي التي تنتج من الانقلاب الداخلي للحلقة ring-flip والجدير بالذكر أن هذا التحليل لهيئة الكرسي يكون فقط لمركبات الهكسان الحلقي ثنائي الاستبدال من النوع:-

cis-1,2- , trans-1,3- , cis-1,4-

بالنسبة للمتشكلات الأخرى فتكون الهيئة الأكثر ثباتاً هي التي تكون فيها المجموعتين في وضعية استوائية diequatorial

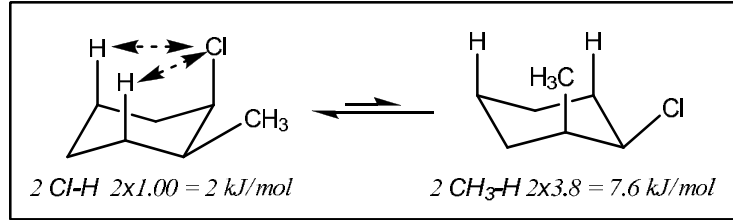
س14 ارسم هيتي القارب لكل من:-

- cis-1,3-dimethylcyclohexane
- trans-1-ethyl-4-isopropylcyclohexane

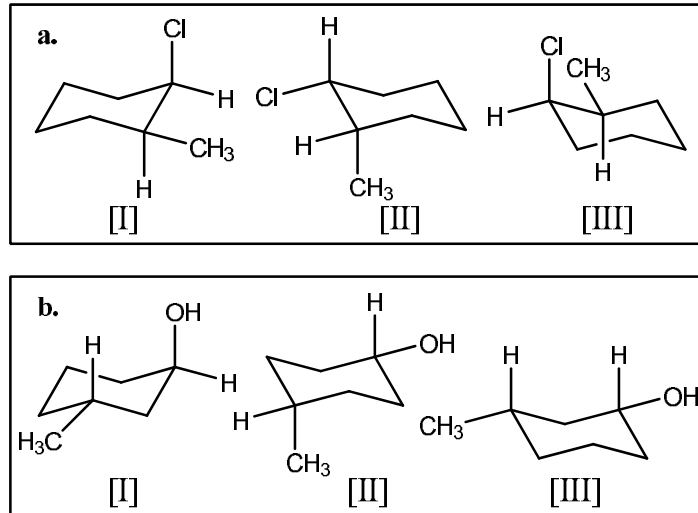


س15 ارسم هينتي الكرسي للمركب cis-1-chloro-2-methylcyclohexane ثم حدد أيهما أكثر ثباتاً وما مقدار الفارق في الثبات؟

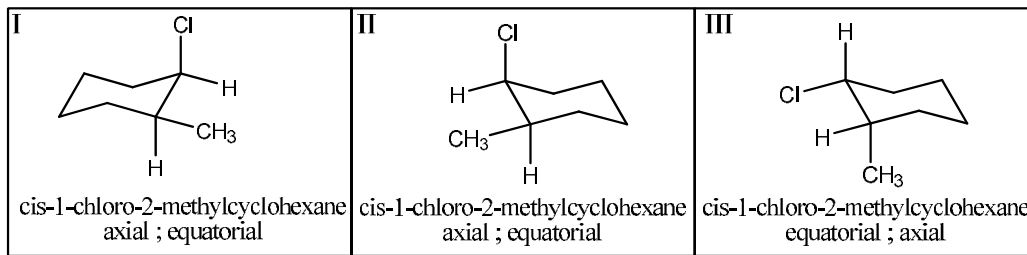
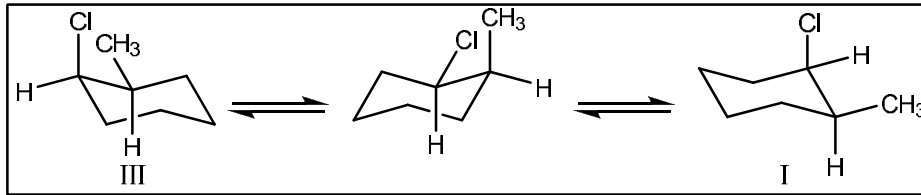
من خلال رسم هينتي الكرسي للمركب نجد أن في كليهما تكون وضعية المستبدلتين *a,e* أو *e,a* وبالتالي يكون لكل هيئة تأثير مختلف من *1,3-diaxial* بسبب اختلاف المستبدلات و لحساب فارق الثبات نستخدم جدول [2-10 ص 104].



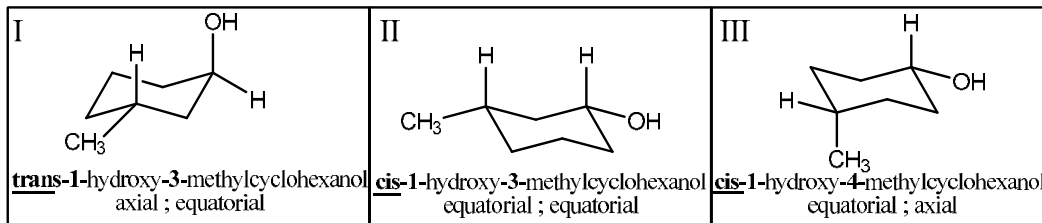
س16 في كل مجموعة مما يلي أي زوج من المركبات يكون متطابق أو يمثل متشكلات أو هينات؟



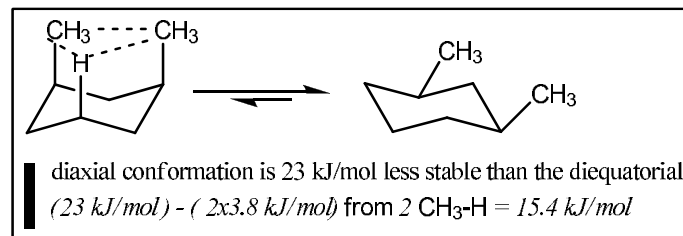
في المجموعة *a* نلاحظ من التراكيب أن الهيئة *II* فقط هي التي تختلف حيث يكون كل من الهينتين *I* , *III* متطابقتين وتكون علاقة التركيب *II* بالنسبة للتركيبين *I* , *III* علاقة هينات.



في المجموعة b. يكون الارتباط في I , III هو نفسه ولكن يختلف في علاقة الكيمياء الفراغية بين المستبدلات فتكون العلاقة بين التركيبين هي علاقة متشكلات هندسية أما التركيب III يكون مختلف (1,4-) وبالتالي تكون العلاقة بينه وبين التركيبين I , II علاقة متشكلات بنائية.



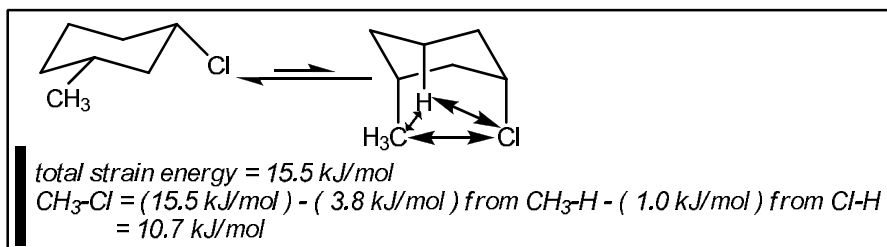
س17 إذا علم أن أحد هيئتي الكرسي للمركب cis-1,3-dimethylcyclohexane أكثر ثباتاً من الهيئة الأخرى بمقدار 23 kJ/mol فكم يكون مقدار الإجهاد الناتج من تداخل 1,3-diaxial لمجموعتي الميثيل؟



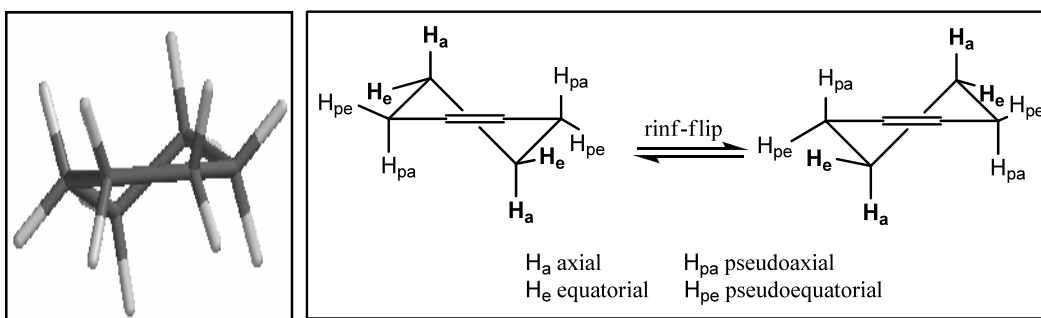
س18 إن أحد هينتي المركب cis-1-chloro-3-methylcyclohexane تكون أعلى ثباتاً من الهيئة الأخرى بمقدار 15.5 kJ/mol تقريباً.

أ. ارسم الهيئة الأعلى ثباتاً.

ب. ما هو مقدار الطاقة الناتج عن تداخل 1,3-diaxial بين مجموعة الميثيل وذرة الكلور.

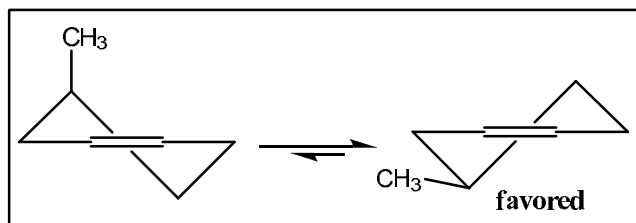


عندما يتغير تهجين ذرة أو ذرتين كربون من sp^3 إلى تهجين sp^2 في الهكسان الحلقي عن طريق تكوين رابطة زوجية داخل الحلقة أو خارجها فإن هذا يؤدي إلى اختلاف كبير جداً عن هيئة المركب المشبع المقابل فمثلاً cyclohexene تتسبب الرابطة الزوجية في حدوث تشوه لهيئة الكرسي في الهكسان الحلقي بتمدد أربع ذرات كربون في مستوى واحد والذرتين المتبقيتين تكون واحدة فوق ذلك المستوي والأخرى تحته وتكون هذه الهيئة هي الأكثر ثباتاً والتي تعرف بهيئة نصف الكرسي half-chair والشكل التالي يوضح هذه الهيئة والانتقال الداخلي لها الذي يعطي الهيئة الأخرى لنصف الكرسي وتحتوي على ذرات هيدروجين محورية واستوائية ومحورية كاذبة واستوائية كاذبة.

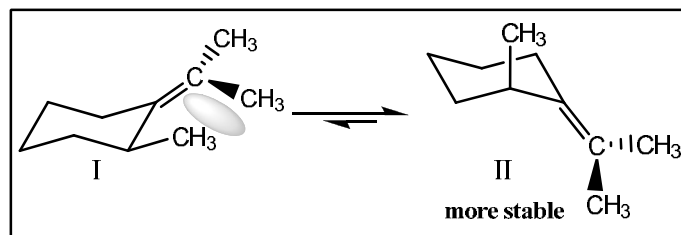


10. conformation of cycloalkanes

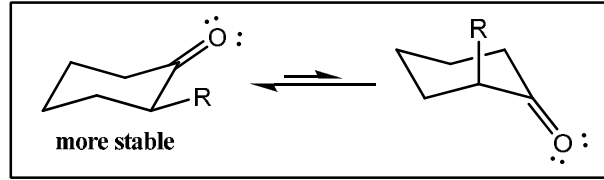
في حال وجود مجموعة مستبدلة على مركب cyclohexene فإن الهيئة المفضلة والأكثر ثباتاً هي التي تكون فيها المجموعة المستبدلة في وضعية استوائية ويكون مقدار الفارق في الطاقة عند انقلاب الحلقة غير كبير حيث يبلغ 4.18kJ/mol تقريباً مثل 4-methylcyclohexene



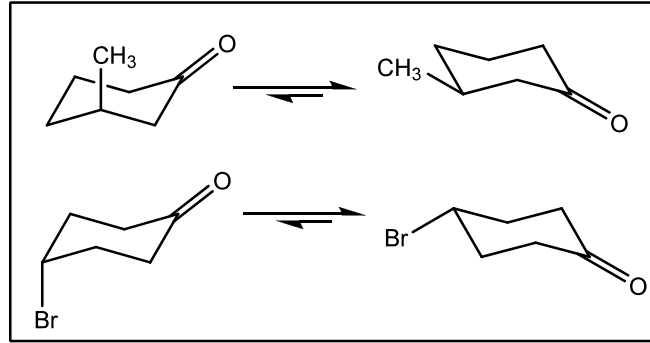
أما عند تغير تهجين ذرة كربون واحدة داخل الحلقة كما في مركبات alkylidene cyclohexane يكون وضع مجموعات الألكيل متوسطة الحجم على C2 يميل إلى اتخاذ الهيئة التي تكون فيها مجموعة الألكيل في وضعية محورية axial وذلك للتقليل من التداخلات غير المرغوب فيها مع مجموعة alkylidene والناجمة من تنافر فاندرفال بين مجموعة الألكيل في الموضع الاستوائي ومستبدلات cis على الرابطة الزوجية خارج الحلقة exocyclic double bond ويكون مشابه لإجهاد 1,3-allylic وفي المثال التالي تكون الهيئة II التي فيها مجموعة الميثيل محورية أكثر ثباتاً من الهيئة I وذلك بسبب التنافر بين مجموعة الميثيل ومجموعة isopropylidene أما في المركب methylene cyclohexane فإن التنافر يكون قليل.



أما عند وجود مجموعة ألكيل على C2 لمركب cyclohexanone فإن الهيئة الأعلى ثباتاً هي التي تقع فيها مجموعة الألكيل R في وضع استوائي لأن التوجيه الاستوائي يجعل مجموعة الألكيل في وضعية eclipsed مع مجموعة الكاربونيل وهذا يتفق مع الهيئة الأكثر ثباتاً لكيتونات السلسلة المفتوحة (ص⁵¹-) حيث تلغي هذه الهيئة تداخل 3,5-diaxial مع ذرات الهيدروجين التي تقع على نفس جانب الحلقة syn-diaxial

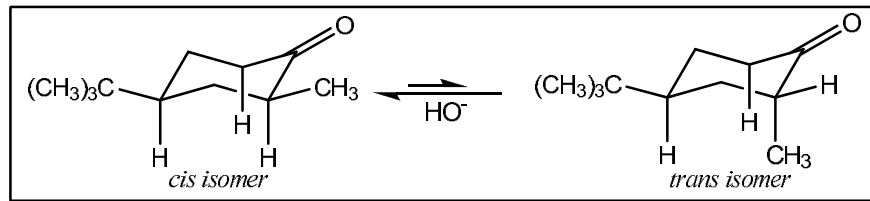


في أغلب الأحيان تكون الهيئة المفضلة لمشتقات cyclohexanone هي التي تكون فيها المجموعة المستبدلة في وضعية استوائية.



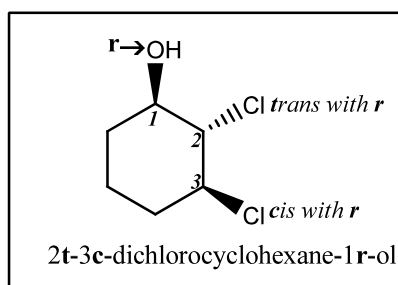
س19 عند معاملة المركب 4-t-butyl-2-methylcyclohexanone بقاعدة يحدث له انقلاب داخلي بين المتشكلين. أي متشكل تعتقد أنه سيكون أكثر ثباتاً؟ ولماذا؟

إن معاملة أي من المتشكلين بقاعدة يُسبب حدوث عملية *enolization* وبالتالي يحدث فقد لتوزيع الموقع α وعند إعادة البرتنة لهذا الموقع ينتج كل من متشكل *cis* و *trans* حيث يتغير موقع مجموعة الميثيل بين الوضعية المحورية والوضعية الاستوائية ويكون المتشكل الأعلى ثباتاً هو متشكل *cis* لعدم وجود تداخل *1,3-diaxial*



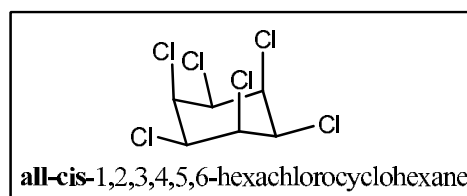
الهكسان الحلقي متعدد الاستبدال

إن وصف الوضعية الفراغية لمستبدل أو مستبدلين على الهكسان الحلقي ليس بالأمر الصعب كما رأينا سابقاً ولكن عند وجود ثلاث مستبدلات أو أكثر على الهكسان الحلقي فإن ذلك يصبح أكثر تعقيداً فمثلاً المركب 2,3-dichlorocyclohexanol عندما يراد وصف الوضعية الفراغية لذرتي الكلور ومجموعة الهيدروكسيل لا يستخدم نظام *trans/cis* لأن هذا النظام يستخدم في الوصف الفراغي لمستبدلين فقط على الحلقة لهذا استحدث عدة طرق لوصف العلاقة الفراغية لأكثر من مستبدلين على الهكسان الحلقي فمنها نظام شبيه بنظام *trans/cis* يعرف بنظام *r, c and t* لوصف الوضعية الفراغية لثلاث مستبدلات وما فوق حيث يعتمد على اتخاذ أحد المستبدلات كمرجع *reference* وتعطى رمز *r* ويتم وصف علاقة المستبدلات الأخرى بالنسبة لها بـ *cis/trans* ويرمز لها بالرموز *c/t* كما يتضح من وصف الوضعية الفراغية بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل ولكن لا توصف العلاقة الفراغية بين ذرتي الكلور من التركيب البنائي التالي:-

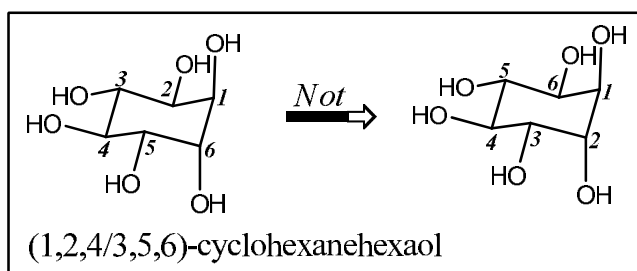
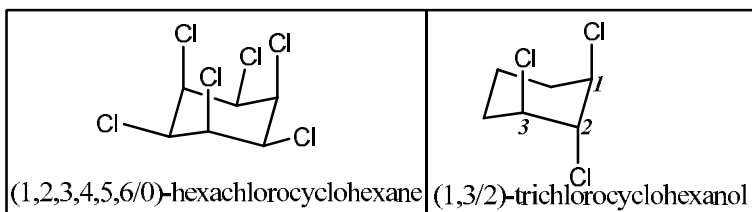


وهناك طريقة أخرى متفق عليها باستخدام حرفي α لوصف المجموعات التي تقع أسفل مستوى الحلقة والحرف β لوصف المجموعات التي تقع فوق مستوى الحلقة وبالتالي يكون الوصف الفراغي للمركب السابق هو $2\alpha,3\beta$ -dichlorocyclohexan-1 β -ol

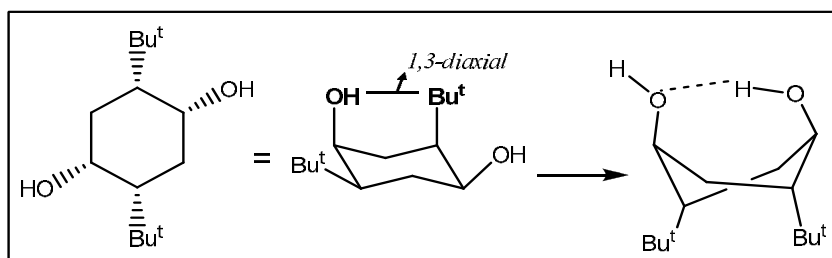
الطريقة الثالثة إذا كانت العلاقة الفراغية بين المستبدلات هي نفسها كما في المثال التالي فيسبق اسم المركب بـ *all-cis* أو *all-trans*



طريقة الأرقام الموضعية positional numbers تستخدم هذه الطريقة العلامة المائلة (/) للفصل بين أرقام المستبدلات التي تقع فوق مستوى الحلقة (تكتب قبل العلامة المائلة) وبين المستبدلات التي تقع تحت مستوى الحلقة (تكتب بعد العلامة المائلة) وتكون أولوية الترقيم للمجموعات التي تقع أعلى مستوى الحلقة.

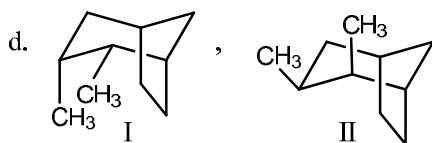


المركب 1r-4c-di-t-butyl-2c,5c-dihydroxycyclohexane يعاني من تأثير 1,3-diaxial وبناءً عليه تكون هيئة القارب الملتوي هي السائدة حيث تكون أقل في الطاقة بمقدار $6kJ/mol$ من هيئة الكرسي وتتكون رابطة هيدروجينية داخلية.

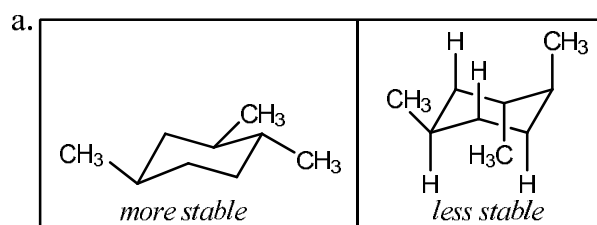


س 20 أي مركب في كل زوج مما يلي يكون أعلى ثباتاً؟ ولماذا؟

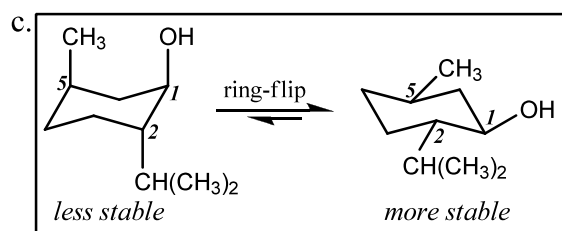
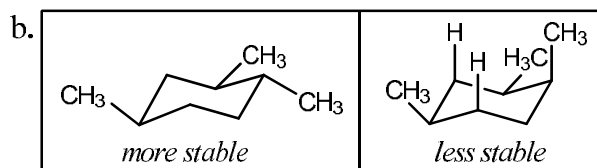
- 1r,2t,4t-trimethylcyclohexane , 1r,2t,4c-trimethylcyclohexane
- 1 α ,2 β ,4 β -trimethylcyclohexane , all-cis-1,2,4-trimethylcyclohexane
- two conformation 2t-isopropyl-5c-methylcyclohexane-1r-ol (Menthol)



يفضل استخدام هياكل الكرسي عند رسم التراكيب البنائية لهذه المركبات لأنها تكون أكثر وضوحاً من الهيئة المسطحة.



تكون الهيئة الثانية أقل ثباتاً لأنها تعاني من تداخل 1,3-diaxial على جانبي الحلقة.



الهيئة الثانية أكثر ثباتاً لأن المستبدلات الثلاث تكون في وضعية استوائية.

d. التركيبين في الفقرة d. هما متشكّلين فراغيين للمركب 2,3-dimethylbicyclo[3.2.1]octane وفي كل متشكّل نجد مجموعة ميثيل محورية وأخرى استوائية ولكن في المتشكّل I يكون هناك تداخل واقتراب بين

مجموعة الميثيل المحورية ومجموعتي methylene لذرتي الكربون الجسرية فيكون اجهاد فاندرفال كبير أما في المتشكل II يكون هناك تداخل 1,3-diaxial لمجموعة ميثيل واحدة فقط وبالتالي يكون أكثر ثباتاً.

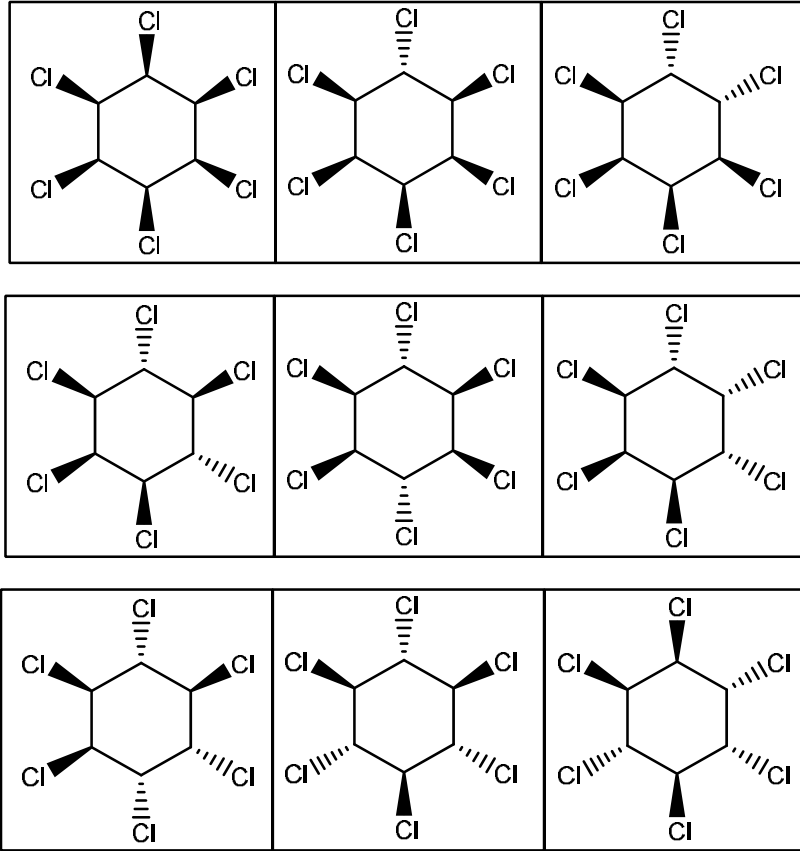
س²¹ ارسم المتشكلات الفراغية للمركب 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane ثم أوجد ما يلي:-

1. متشكل له هينتين متساويتين في الطاقة.

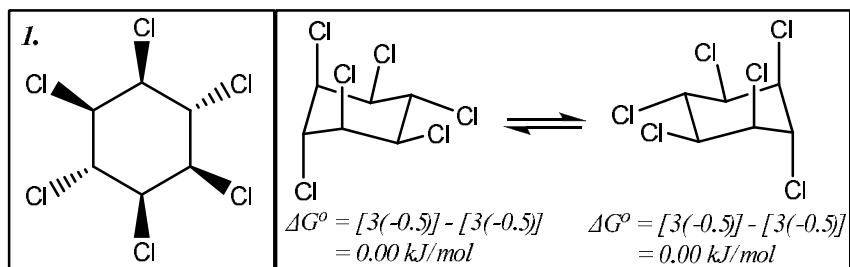
2. متشكل يتضمن هيئة لها أقل مقدار من الطاقة.

3. متشكلين تنطبق فيهما هينتي الكرسي.

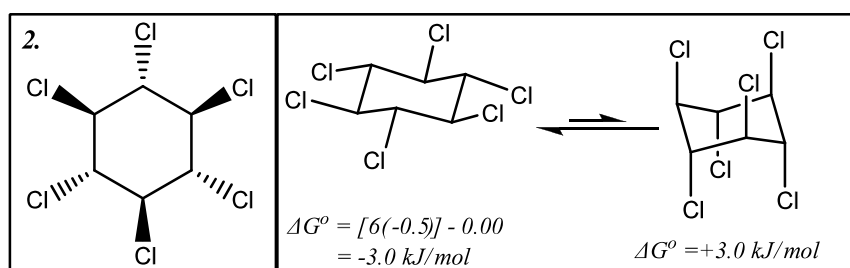
بوجد تسع متشكلات فراغية لهذا المركب تظهر في ما يلي بالصورة المسطحة.



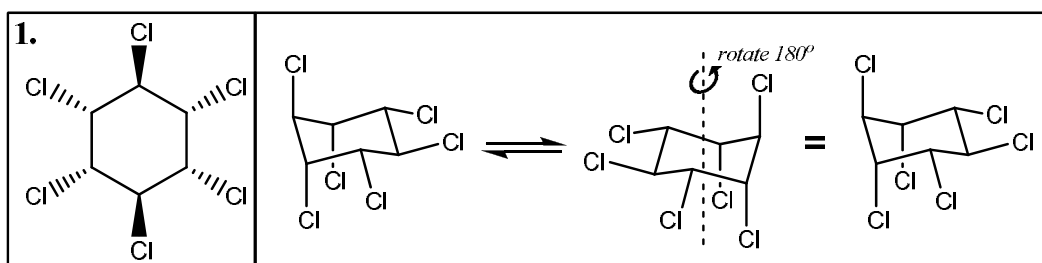
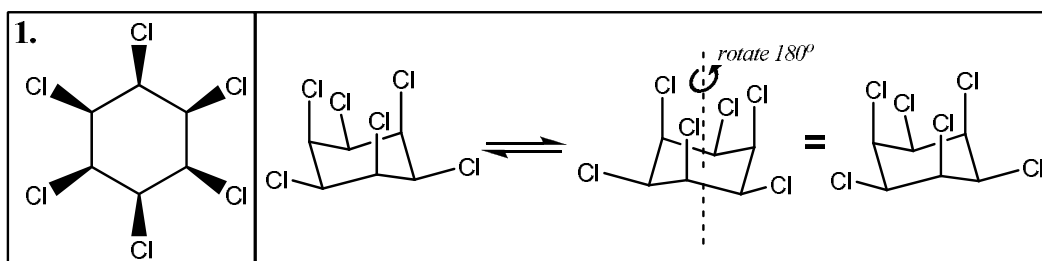
10. conformation of cycloalkanes



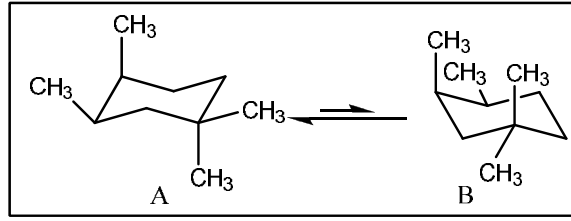
2. الهيئة الأكثر ثباتاً هي التي تكون فيها جميع ذرات الكلور في وضعية استوائية.



3. المتشككين التاليين عند تدوير أي هيئة لكل متشكل بزواوية 180° فإنها تنطبق على الهيئة الأخرى لنفس المتشكل الناتجة من انقلاب الحلقة.



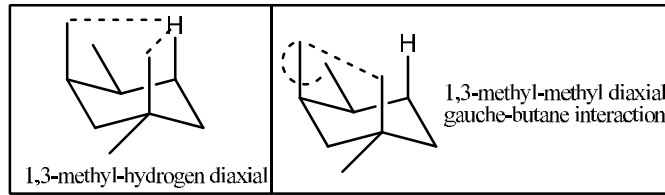
س²² إذا كانت قيمة ΔG° عند اتزان A , B التاليين هي 8.40 kJ/mol فاحسب مقدار الطاقة الناتجة من تداخل 1,3-diaxial بين مجموعتي الميثيل؟



الهيئة A تتضمن أربع تداخلات من نوع 1,3-methyl-hydrogen diaxial بالإضافة إلى تداخل واحد من نوع gauche butane لدينا $5\Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-H})$

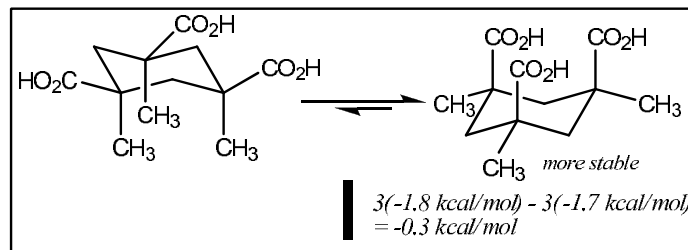
$$\begin{aligned} \text{A conformation: } & 4\Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) + \Delta G^\circ_{\text{gauche-butane}}, \quad \Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) = \Delta G^\circ_{\text{gauche-butane}} \\ & = 5\Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) = 5 \times 3.8 = 19 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

الهيئة B تتضمن تداخلين من نوع 1,3-methyl-hydrogen diaxial وتداخل واحد من نوع gauche butane وتداخل 1,3-diaxial بين مجموعتي الميثيل فيكون لدينا المعادلة التالية:



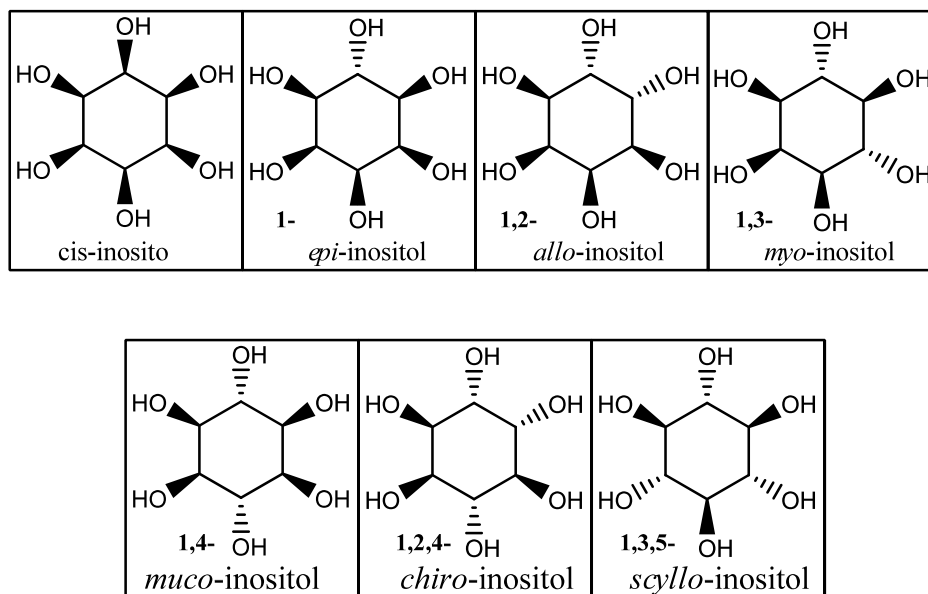
$$\begin{aligned} \text{B conformation: } & 2\Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) + \Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-CH}_3) + \Delta G^\circ_{\text{gauche-butane}} \\ & = (2 \times 3.8) + 3.8 + 3.8 = 15.2 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G^\circ_{\text{eq}} = \Delta G^\circ_B - \Delta G^\circ_A = & 3\Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) + \Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-CH}_3) - 5\Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) \\ 8.4 \text{ kJ/mol} = \Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{-CH}_3) - 2 \times 3.8 \Leftrightarrow & = 16 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

س²³ ما هي الهيئة الأعلى ثباتاً للحمض 1,3,5-trimethylcyclohexane-1,3,5-tricarboxylic؟



مركبات Cyclitols

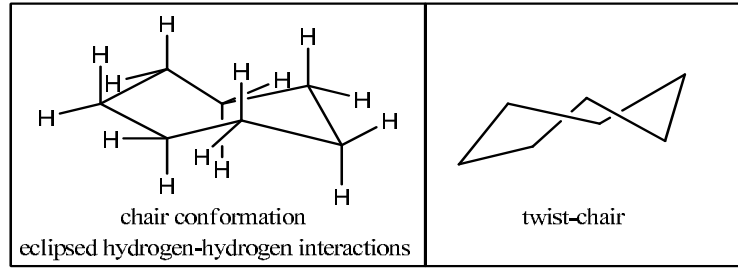
هي عبارة عن ألكانات حلقيّة تكون فيها ثلاث ذرات أو أكثر من الذرات المكونة للحلقة مرتبطة بمجموعة هيدروكسيل واحدة مثل مركب 1,2,3,4,5,6-cyclohexanehexol واسمه الشائع Inositol حيث يتم وصف المتشكلات الفراغية لهذا المركب من خلال بادئة تكتب بالخط المائل قبل الاسم توضح الوضعية الفراغية لمجموعات الهيدروكسيل والتي تتضح من خلال التراكييب التالية:-



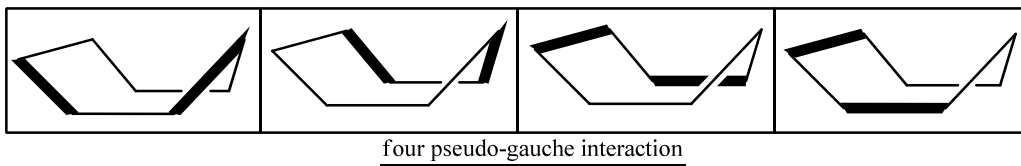
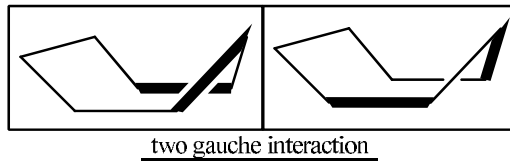
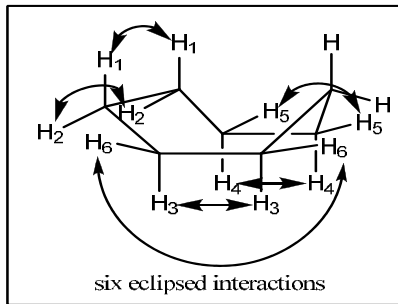
هيايات الحلقات التي تتضمن أكثر من 6 ذرات كربون

هيايات الهبتان الحلقي conformations of cycloheptane

عندما تحتوي الحلقة على سبع ذرات كربون أو أكثر فإن بعض هيايات المركب تشبه هيايات الهكسان الحلقي فالهبتان الحلقي له أربع هيايات هي هيايات (الكرسي ، القارب ، الكرسي الملتوي والقارب الملتوي) وتكون هيايات الكرسي الملتوي أكثر ثباتاً من هيايات الكرسي لأن في هيايات الكرسي يحدث فيها تداخل eclipsed بين ذرات الهيدروجين بالإضافة إلى وجود بعض تداخلات gauche التي تتسبب في عدم ثبات هيايات الكرسي ولذا يتم التخلص من هذه التداخلات عن طريق هيايات الكرسي الملتوي من خلال التواء الروابط ويكون لهذه الهيايات بشكل خاص انقلاب داخلي سريع ينتج عن طريق الدوران الكاذب pseudorotation لهيايات الكرسي الملتوي.

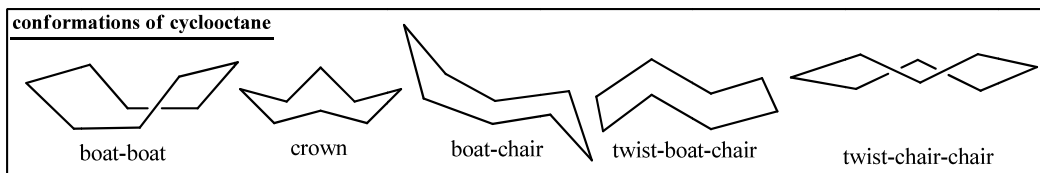


للهيئة الحلقية كذلك هيئة القارب وتنتج من خلال انقلاب أحد النهايات (أعلى أو أسفل) باتجاه النهاية الأخرى ويوجد في هذه الهيئة ست تداخلات eclipsed بين ذرات الهيدروجين بالإضافة لوجود تداخلين من نوع gauche وأربع تداخلات من نوع pseudo-gauche والتي تظهر في الأشكال التالية:



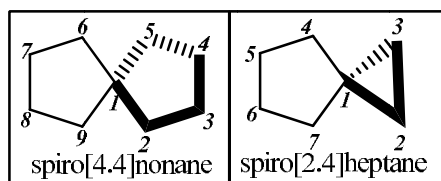
هيئات الأوكتان الحلقي cyclooctane

للأوكتان الحلقي أحد عشر هيئة ولكن خمس منها فقط تكون ذات طاقة منخفضة وهي هيئة (التاج ، القارب- الكرسي ، القارب-الكرسي الملتوي ، القارب-القارب ، وهيئة الكرسي-الكرسي الملتوي) وتكون هيئة القارب-الكرسي هي الأعلى ثباتاً.



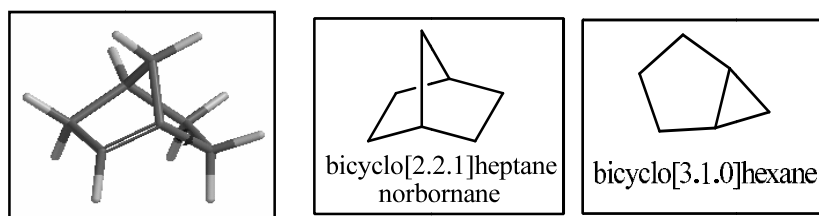
الألكانات ثنائية الحلقة bicyclic alkanes

يوجد عدة أنواع من هذه الألكانات فمنها ما يكون فيه إحدى ذرات الكربون مشتركة بين حلقتيه ويعرف بمركبات سبيرو spirocyclic compounds مثل:



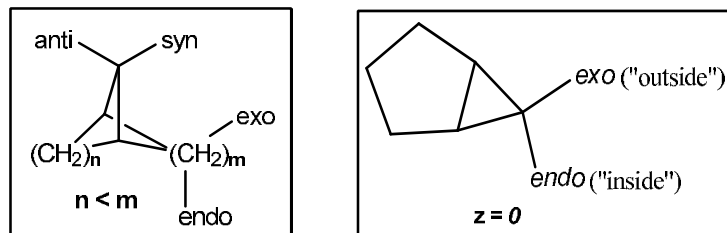
حيث تكون العلاقة الفراغية بين الروابط الأربعة المرتبطة بذرة الكربون المشتركة بين الحلقتيه هي وضعية متعامدة بمعنى أن رابطتيه تكونان في مستوى الورقة ورابطتيه فوق وتحت مستوى الورقة.

يوجد نوع آخر من الألكانات ثنائية الحلقة تشترك فيه الحلقتيه في ذرتين كربون أو أكثر يسمى بالمركبات ثنائية الحلقة bicyclic compounds مثل:

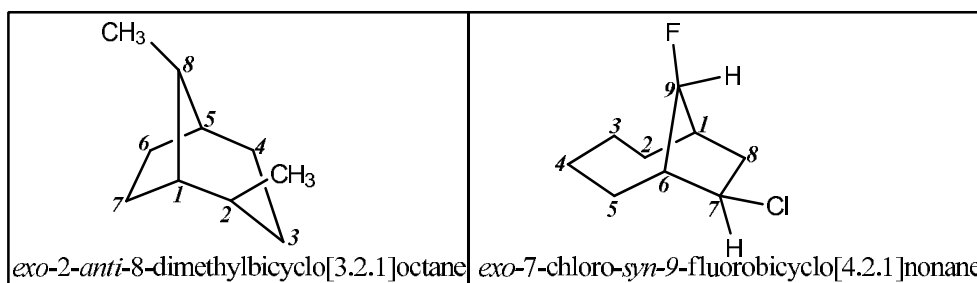


الوصف الفراغي *syn, anti, exo, endo* يستخدم للإشارة إلى التوجه النسبي للذرات أو المجموعات المرتبطة بالذرات غير المشتركة في تكوين رأس الجسر nonbridgehead في مركبات الألكانات ثنائية

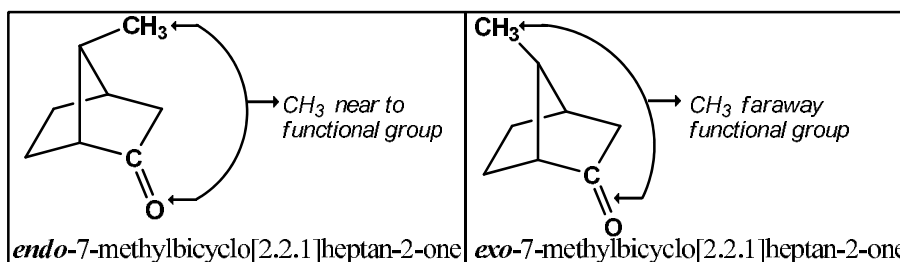
الحلقة من نوع bicyclo[m.n.z]alkane بحيث تكون $z > 0$, $m \geq n$ ويكون مجموع $m+n < 7$ فإذا كانت المجموعة المستبدلة تتجه إلى أعلى باتجاه رأس الجسر (أو تتجه للخارج عندما $z = 0$) فإنها توصف بالوضعية الفراغية *exo* وإذا كانت تتجه بعيداً عنها (أو تتجه للداخل عندما $z = 0$) فإنها توصف بالوضعية الفراغية *endo* أما إذا كانت المجموعة المستبدلة تتجه نحو العدد الأكبر للجسر m فإنها توصف بوضعية *syn* الفراغية وإذا كانت تتجه نحو العدد الأصغر للجسر n فإنها توصف بالوضعية الفراغية *anti*



الأمثلة التالية توضح كيفية استعمال هذا الوصف الفراغي:

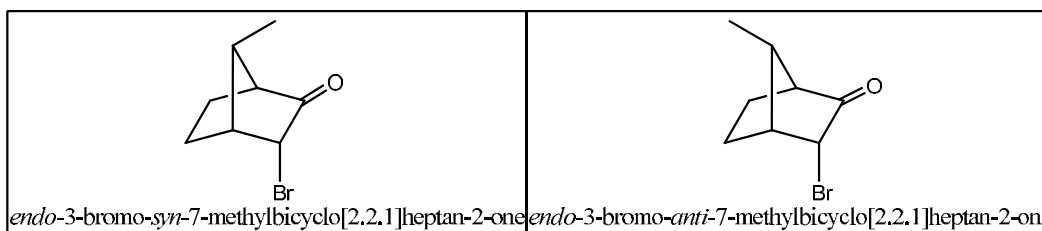


عندما $n = m$ وتوجد مجموعة وظيفية على الحلقة فإن وصف *endo* يستخدم للمجموعة المستبدلة القريبة من المجموعة الوظيفية ويكون وصف *exo* للمجموعة المستبدلة البعيدة عنها والأمثلة التالية توضح ذلك.

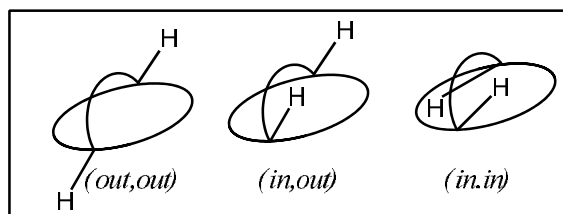


10. conformation of cycloalkanes

أما في حالة وجود مجموعات مستبدلة على ذرة رأس الجسر وكانت $m = n$ فإن وصف *syn* يستخدم عندما تكون المجموعة المستبدلة قريبة من المجموعة الوظيفية ووصف *anti* يستخدم عندما تكون المجموعة بعيدة عن المجموعة الوظيفية والمثال التالي يوضح ذلك.



س²⁴ كم عدد الأوضاع الفراغية التي يمكن أن تكون للمستبدلات بالمركب ثنائي الحلقة الجسرية؟
 في مركب ثنائي الحلقة الجسرية يمكن أن تكون المستبدلات في ثلاث أوضاع مختلفة فراغياً والتي توصف بمتشكلات (in, in) , (in, out) , (out, out) حيث تتخذ ذرتي هيدروجين رأس الجسر تلك الأوضاع المختلفة والتي تظهر في الشكل التالي:



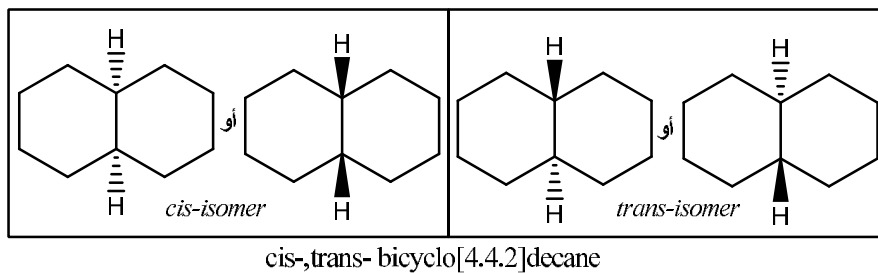
س²⁵ أي من المركبات التالية يمكن أن يكون له المتشكلات الفراغية السابقة وذو ثبات كافٍ لفصله؟

- bicyclo[2.2.2]octane
- bicyclo[25.25.25]heptaheptacantane (77 Carbons)

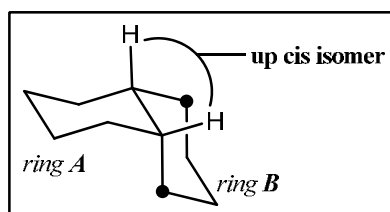
كما من الشكل السابق أن وضعيتي (in, in) , (in, out) تتطلب أن تكون ذرتين أو ذرة هيدروجين على الترتيب تشغل الفراغ داخل الحلقة وهذا يؤدي إلى ازدحام مجسمي يستحيل الحدوث في الحلقات الصغيرة لأن ذلك يلزم حدوث تشوه كبير في التركيب الرباعي *tetrahedral* أما في الحلقات الكبيرة جداً يكون الفراغ داخل الحلقة كبير بحيث يتسع لذرات الهيدروجين والشكل الهندسي لروابط *tetrahedral* لذرات كربون الجسر لا يعاني أي إجهاد يذكر وبالتالي تكون تلك الوضعيات الفراغية للألكان ذو 77 ذرة كربون ثابتة.

مركب الديكالين Decalin compound

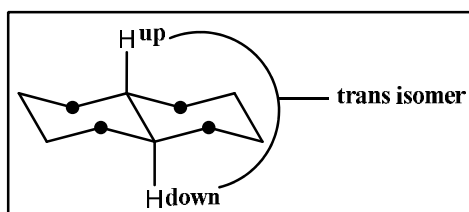
على الرغم من كون المركبات ثنائية الحلقة أكثر صلابة من المركبات أحادية الحلقة المناظرة لها إلا أنها تتواجد في هيات فراغية تقلل من أنواع الإجهاد ومن أكثر هذه المركبات شيوعاً مركب decalin فهو يتواجد على صورة متشكلين فراغيين cis و trans ويتكون من حلقتي سداسيتين مندمجتين معاً كما يظهر في الشكل التالي:-



كما نلاحظ أنه يتم وصف الوضعية الفراغية لذرتي الهيدروجين على ذرتي الكربون المشتركتين بين الحلقتين بالنسبة لبعضهما ويتخذ مركب الـ decalin وضعية الكرسي كما يلي:-



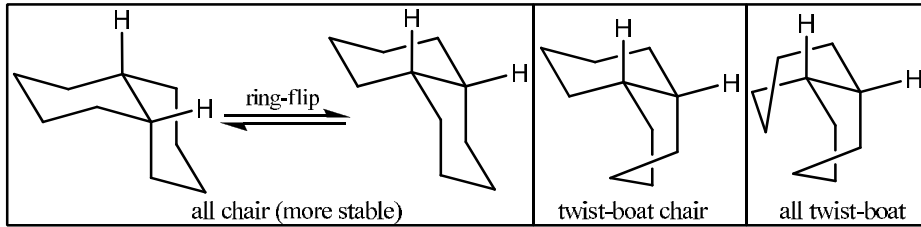
في متشكل cis تكون مجموعتي
ميثيلين -CH₂- في الحلقة B
مستبدلات cis على الحلقة A



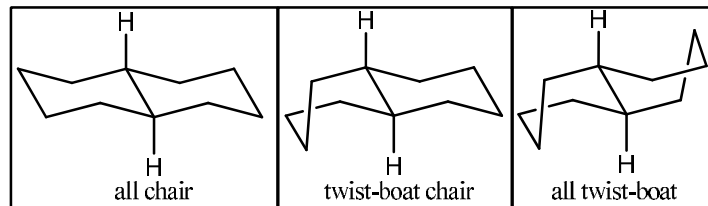
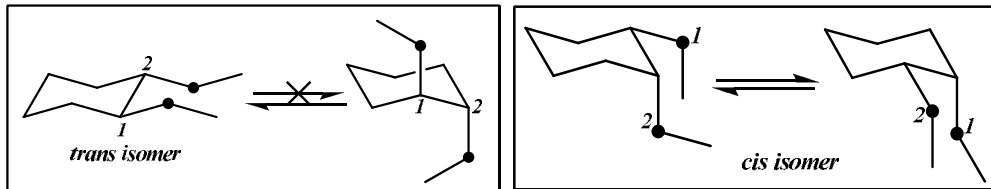
في متشكل trans تكون مجموعتي
ميثيلين -CH₂- على كل حلقة
مستبدلات trans بالنسبة للحلقة
الأخرى

لكل حلقة من الحلقات السداسية في مركب cis-decalin يمكن أن تخضع لانقلاب داخلي ring-flip وهذا يعني وجود وضعيتين فراغيتين لهيئة (الكرسي - الكرسي all chair) وهما الأعلى ثباتاً بالإضافة إلى هيئة (الكرسي - القارب الملتوي) وهيئة (القارب الملتوي)

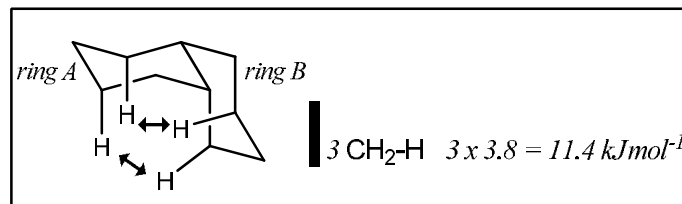
10. conformation of cycloalkanes



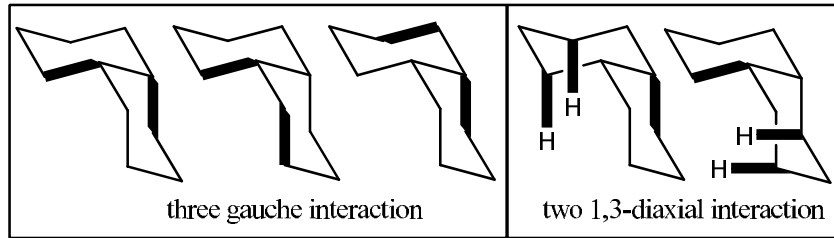
أما متشكل *trans* يمكن أن تتخذ الحلقات السداسية هيئة (القارب الملتوي) و (هيئة الكرسي - القارب الملتوي) ولكن لا يمكن أن يحدث لها انقلاب داخلي لاختيار هيئات الكرسي لأن مجموعتي الميثيلين CH_2 المستبدلتين على الحلقة A تكون في وضعية استوائية equatorial فعند حدوث انقلاب للحلقة سيصبحان في وضعية محورية axial وعليه تكون المسافة بينهم كبيرة تؤدي لفتح الحلقة على العكس من متشكل *cis*



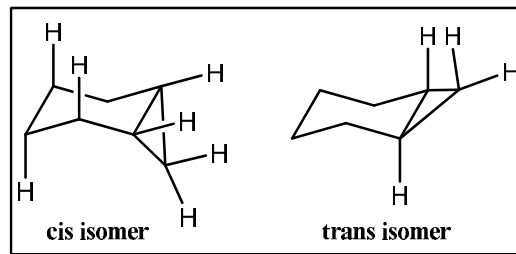
إن *trans*-decalin يكون أكثر ثباتاً من متشكل *cis* بمقدار 11.4 kJ/mol بسبب تداخل 1,3-diaxial في متشكل *cis* ويكون التداخل بين $\text{CH}_2\text{-H}$ مساوي لـ 3.8 kJ/mol حيث يكون لجزء من الحلقة B تداخلين 1,3-diaxial مع الحلقة A الموضح بالسهم وبالمثل بالنسبة للحلقة A مع الحلقة B



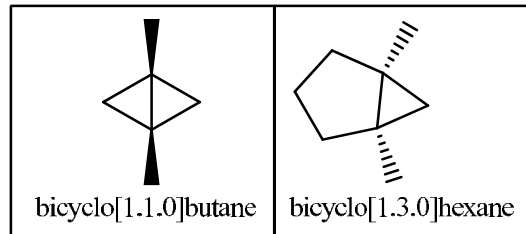
الشكل التالي يوضح ثلاث تداخلات gauche بين روابط الحلقيتين بالإضافة إلى تداخلات 1,3-diaxial



المركب bicyclo[4.1.0]heptane يكون متشكل cis أعلى ثباتاً من متشكل trans لأن اندماج الحلقة الثلاثية مع الحلقة السداسية يتسبب في حدوث تشوه لزوايا الربط فيؤدي إلى إجهاد زاوي يكون أكبر بكثير في متشكل trans من متشكل cis

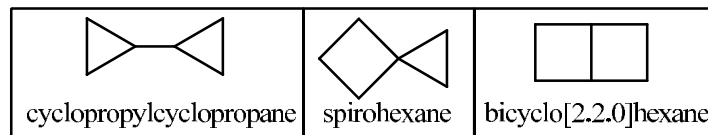


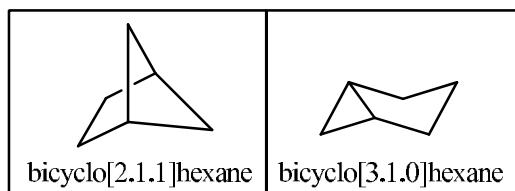
بشكل عام فإن الحلقات المندمجة لا يكون متشكل trans أكثر ثباتاً من متشكل cis فمثلاً المركبات التالية يكون معروف لها فقط متشكل cis



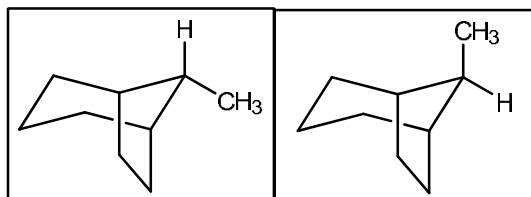
س²⁶ مستبعداً الترايب التي تحتوي على مجموعات ميثيل أو إيثيل اكتب الصيغ البنائية لكل المتشكلات ثنائية الحلقة التي لها الصيغة الجزيئية C_6H_{10} ؟

📖 يوجد خمس متشكلات ثنائية الحلقة لا تحتوي على مجموعة ألكيل مستبدلة.





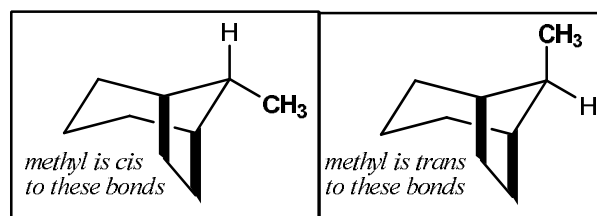
س 27 حدد العلاقة الفراغية بين التركيبين التاليين (منشكلات بنائية - هيئات مختلفة - منشكلات هندسية)؟



إن للمركبين نفس التركيب البنائي لكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي وبالتالي هما منشكلان فراغيان

(هندسيان) للمركب 8-methylbicyclo[3.2.1]octane ولا يمثلان هيئات مختلفة لنفس المركب لأنه لا

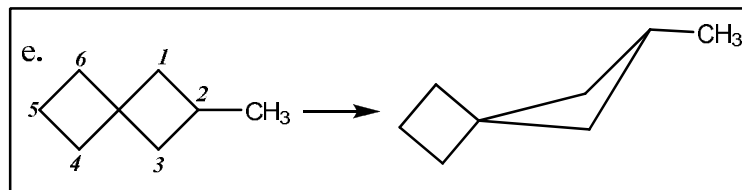
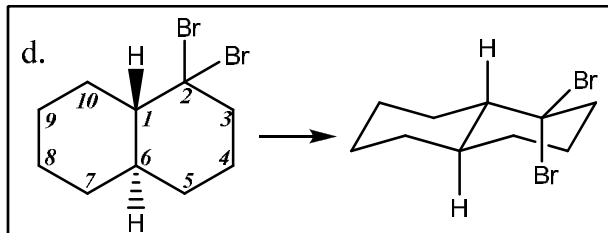
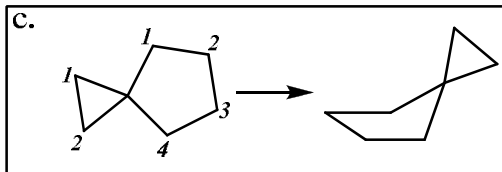
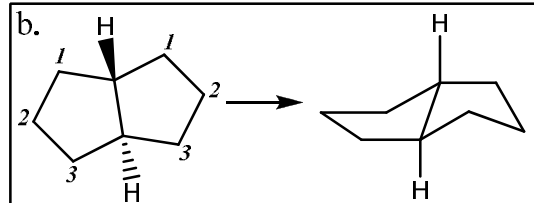
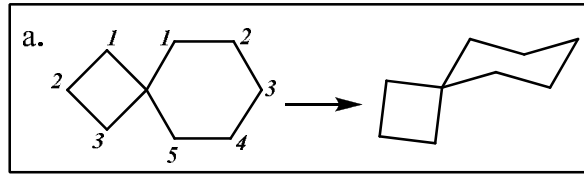
توجد علاقة دوران حول روابط C-C



س 28 ارسم التركيب البنائي لكل مركب مما يلي؟ ثم ارسم الهيئة الأكثر ثباتاً؟

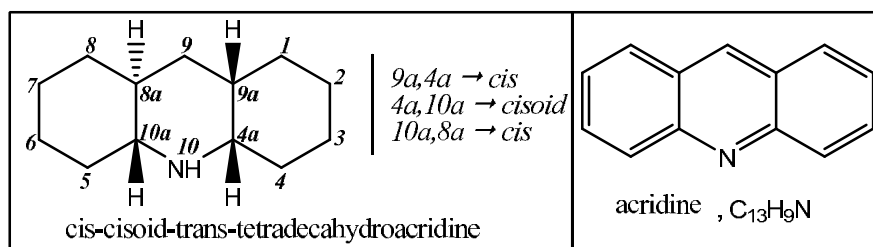
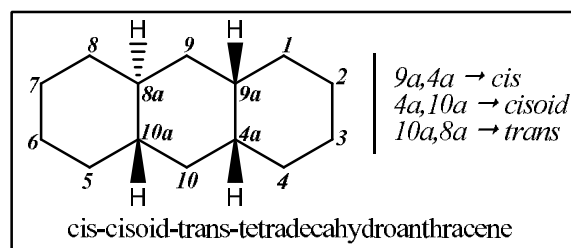
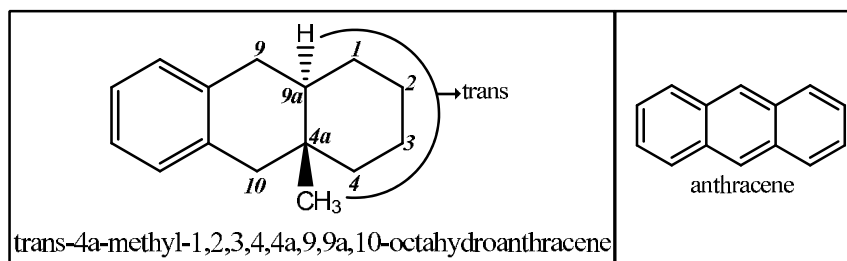
- spiro[3.5]nonane
- trans-bicyclo[3.3.0]octane
- spiro[2.4]heptane
- trans-2,2-dibromobicyclo[4.4.0]decane
- 2-methylspiro[3.3]heptane

تتخذ الحلقة السداسية هيئة الكرسي مع ذرات الحلقة الأخرى بوضعية استوائية أن أمكن وتتخذ الحلقة الخماسية شكل الغطاء في حين تتخذ الحلقة الرباعية شكل الفراشة.



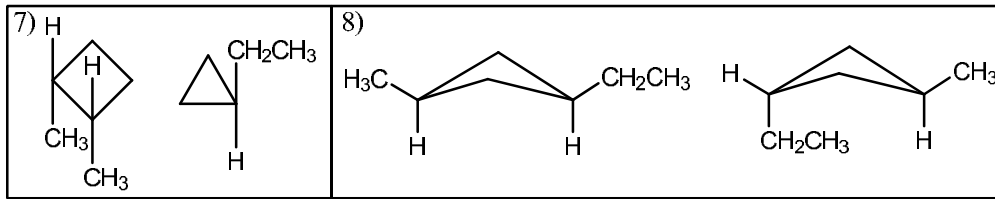
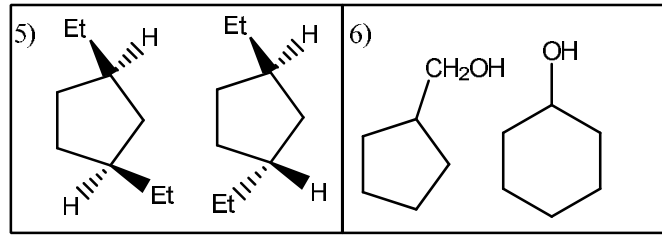
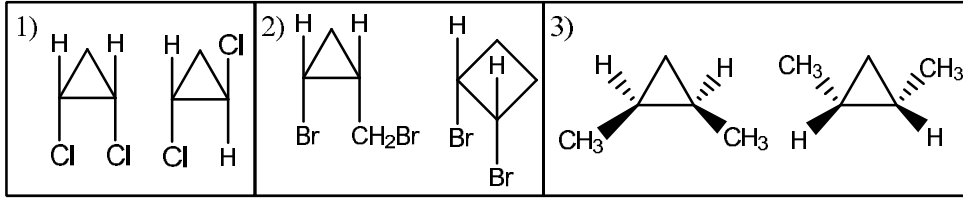
الوصف الفراغي cisoid و transoid

في الأنظمة المندمجة يشار إلى العلاقة الفراغية عند أكثر من زوج واحد من الذرات المندمجة بالوصف الفراغي cis و trans مع تحديد موقع الذرة المندمجة الأقل عدداً في حين توصف العلاقات الفراغية بين الذرات الأقرب لزوج cis و trans المندمجة بـ cisoid و transoid مع كتابة رقم الذرات المندمجة عند الضرورة بغض النظر عن نظام الترقيم ويوضع كل هذا بين وصف cis و trans



تدريبات إضافية

س 29 اختار الوصف المناسب للعلاقة بين كل زوج من التراكيب التالية (متشكلات بنائية - متشكلات فراغية - مركبات مختلفة)



س 30 ارسم خمس متشكلات لألكانات حلقية لها الصيغة العامة C_5H_{10} ؟

3 - ارسم المتشكل الفراغي للمركب cis-1,3-dimethylcyclobutane ؟

س 31 علل لما يلي:-

- أ. الهكسان الحلقي ثنائي الاستبدال من نوع cis-1,2 تكون فيه احد المستبدلين في وضعية محورية والأخر في وضعية استوائية.
- ب. الهكسان الحلقي من نوع trans-1,2 تكون المستبدلين أما في وضعية محورية أو في وضعية استوائية.

س32 ارسم هيئتي الكرسي للمركبات التالية ثم حدد الهيئة الأكثر ثباتاً:

- cis-1-ethyl-3-methylcyclohexane
- trans-1-tert-butyl-3-methylcyclohexane
- trans-1-chloro-2-methylcyclohexane
- cyclohexanecarbonitrile , $C_6H_{11}CN$
- fluorocyclohexane
- 1r,1t,3t-trimethylcyclohexane
- 3t-chloro-4c-isopropyl-2r-methylcyclohexanone

س33 أيهما أعلى ثباتاً متشكل 1,4-trans أو متشكل 1,4-cis للهكسان الحلقي ولماذا؟

س34 يوجد أربع متشكلات فراغية (هندسية) للمنثول (س19) ارسم الثلاث متشكلات الأخرى مع تسميتها مستخدماً طرق الوصف الفراغي؟

س35 ارسم المتشكلات الهندسية للمركب myo-Inosito الذي له الاسم النظامي التالي ثم حدد أي منها أكثر ثباتاً 1r,2c,3c,4t,5c,6t-hexahydroxycyclohexane ؟

س36 مستبعداً المركبات التي تحتوي على مجموعات ميثيل و إيثيل واكتب التراكيب البنائية لمتشكلات الألكانات ثنائية الحلقة التي لها الصيغة العامة C_5H_8 ؟

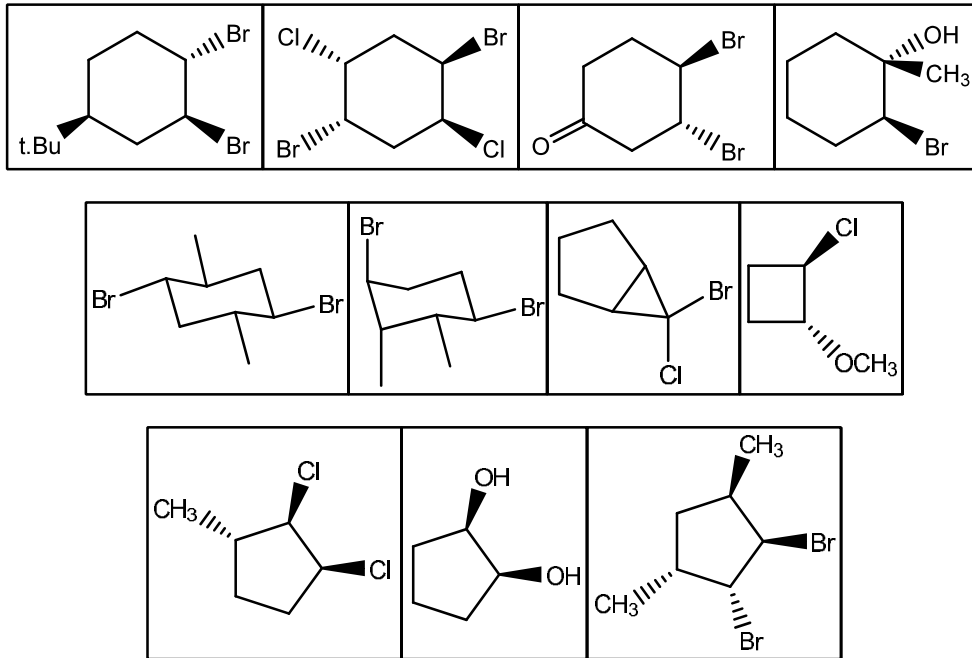
س37 في السؤال (س10) ارسم هيئات الكرسي للمركب 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane ؟

س38 ما هي كمية كل هيئة نصف الكرسي عند الاتزان للمركب 4-methylcyclohexene عند 25°C؟

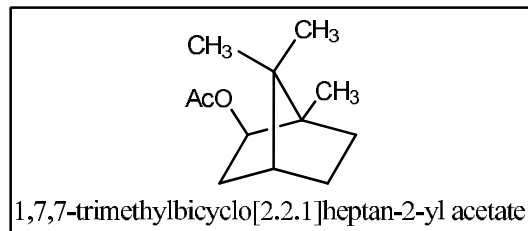
س39 إذا كانت قيمة ΔG° للتحويل من الوضعية المحورية إلى الوضعية الاستوائية عند 25°C للمركب fluorocyclohexane هي $-0.25kcal/mol$ فما هي نسبة الجزينات التي يكون فيها الفلور المستبدل في وضعية استوائية عند الاتزان؟

(60.5%)

س 40 ما هو الاسم المناسب لكل مركب مما يلي مع الوصف الفراغي الدقيق للمستبدلات على الحلقة؟

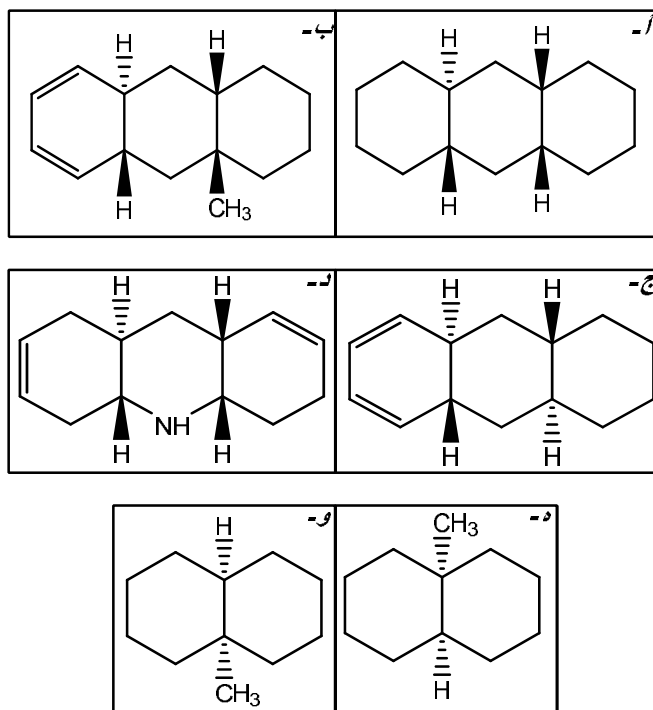


س 41 في التركيب البنائي للمركب التالي حدد الوصف الفراغي (*syn*, *anti*, *exo*) للمجموعات المرتبطة بالحلقات ثم أعد كتابة اسم المركب مستخدماً الوصف السابق؟



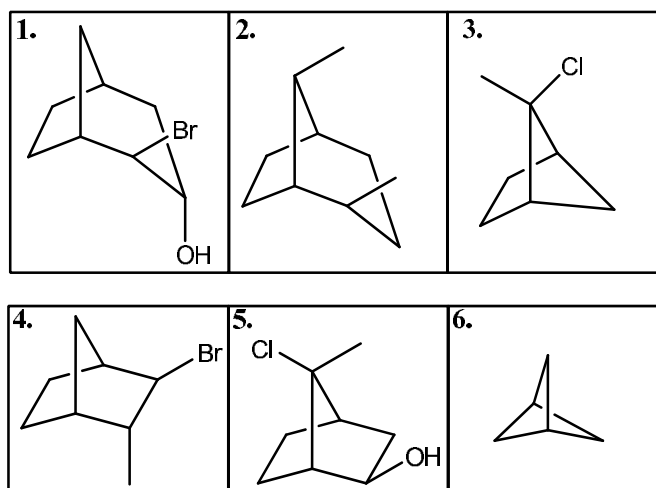
10. conformation of cycloalkanes

س 42 سم المركبات التالية مع الوصف الفراغي لمستبدلات على الذرات المندمجة؟



س 43 ما هو الاسم المناسب للمركبات التالية مع استخدام الوصف الفراغي *exo* , *endo* , *syn* , *anti*

كل ما أمكن ذلك؟



س 44 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية :

- a. *endo*-6-bromo-*exo*-6-chlorobicyclo[3.1.0]hexane
- b. *exo*-7-methylbicyclo[4.1.0]heptane
- c. cis-1,3-dimethylcyclobutane
- d. transoid-4a,8a-dimethyldecahydronaphthalene
- e. all-cis-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
- f. all-trans-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
- g. *endo*-6-bromo-*syn*-5-chloro-*exo-anti*-2,5-dimethylbicyclo[2.1.1]hexane
- h. *endo*-7-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol
- i. cis-3,5-dimethylcyclohex-1-ene
- j. trans-3,5-dimethylcyclohex-1-ene
- k. (*E*)-3-ethylidenecyclohex-1-ene
- l. (*Z*)-3-ethylidenecyclohex-1-ene
- m. cis-2,4-dimethylcyclohexanone
- n. 5 β -fluorocyclohexane-1 α ,3 α -dicarboxylic acid
- o. 2-methyl-*myo*-inositol
- p. 3-methyl-*muco*-inositol
- q. (1,2/3,4)-cyclohexanetetrol
- r. (1,2/3,5)-cyclohexanetetrol

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.