كلية الصيدلة – جامعة حماة

مقرر الكيمياء العضوية /2/- السنة الثانية

د.غدير محمد رضوان الحسن

عنوان المحاضرة :

التماكب في المركبات العضوية

موضوع المحاضرة :

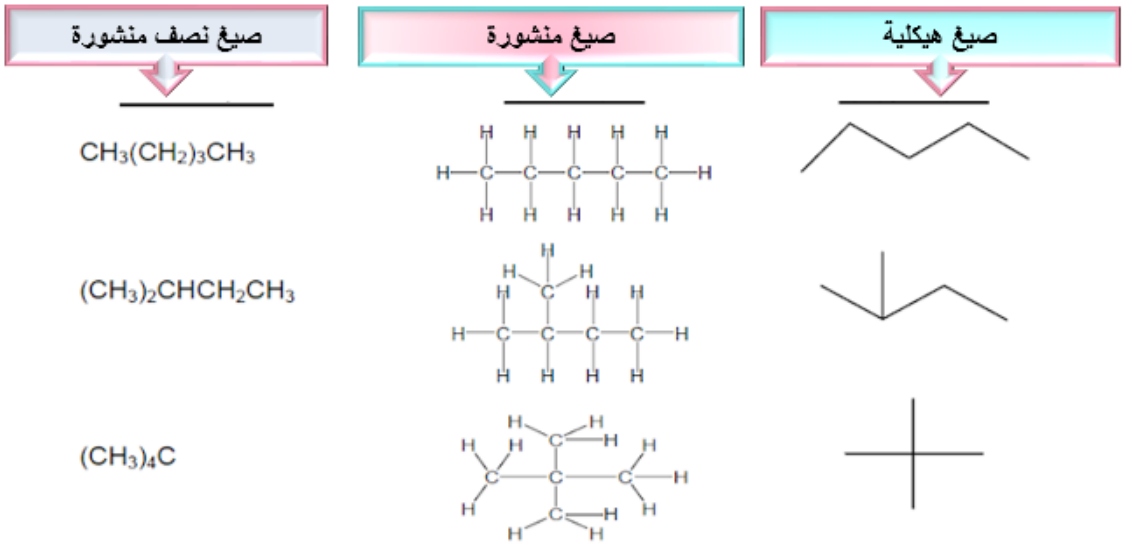
طرق تمثيل المركبات العضوية
توضيح مفهوم التماكب و انواعه
تعريف بأنواع المماكبات البنائية الأربعة و التميز بينها

***أولاً : الصيغ البنائية للمركبات العضوية :**

تعرف الصيغ البنائية على أنها صيغ تبين موضع ونوع الارتباط بين ذرات العناصر الداخلة في تركيب الجزئ .

يمكن التعبير عن الصيغ البنائية بعدة طرق

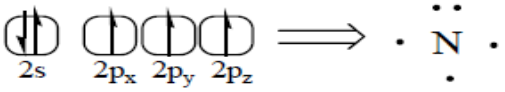
- ❖ الصيغة المجملة :
- ❖ الصيغة المستوية المنشورة / الصيغة الخطية /: تعرف بتراكيب كيكول Kekule structures ويعبر عنها بخطوط بين ذرات العناصر في الجزئ بحيث يمثل كل خط إلكترونين مشاركين في تكوين الرابطة .
- ❖ الصيغة المستوية نصف المنشورة/ الصيغة المكثفة / : تعتبر هذه الصيغة أكثر شيوعاً حيث تجمع الذرات المتشابه مع بعضها وتكتب متجاورة بدون خطوط ماعدا الروابط المتضاعفة
- ❖ الصيغ الهيكلية : Skeletal formulaتتميز هذه الطريقة بسرعتها حيث يعبر عنها بالهيكل الكربوني على صورة خطوط لا تظهر فيها ذرات الكربون والهيدروجين بينما تكتب الذرات الأخرى إن وجدت وعند وجود روابط متضاعفة تكتب كخطوط توازي الخط الذي يمثل الهيكل الكربوني وتعتمد على نظام الزوايا لمعرفة عدد ذرات الكربون في الجزئ حيث تمثل كل نقطة إلتقاء خطين ذرة كربون وتستخدم بكثرة في تمثيل المركبات الحلقية .



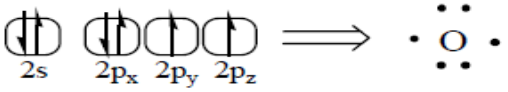
الشكل (1) : تمثيل المركبات العضوية بالطريقة المستوية و الهيكلية ونصف المنشورة

- ❖ الصيغ النقطية : تعرف بتراكيب لويس Lewis structures نسبة للعالم Gilbert N. Lewis حيث تظهر هذه الصيغة إلكترونات التكافؤ على شكل نقاط حول رمز العنصر .

$_7N : 1s^2\ 2s^2 2p^3$

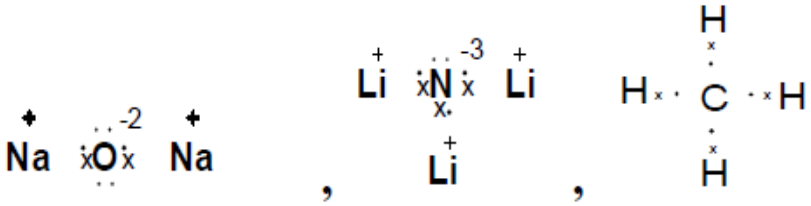


$_8O : 1s^2\ 2s^2 2p^4$

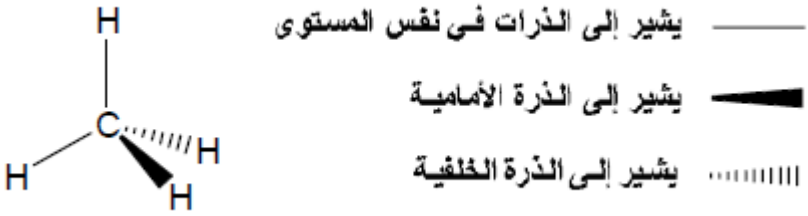


الشكل (2) : تمثيل لويس لبعض الذرات

مثال 2 : ارسم تراكيب لويس للمركبات التالية Na_2O , Li_3N , CH_4 ؟



❖ الصيغ الفراغية : Three dimension formulaتتميز هذه الصيغة بإظهار الجزئ فى الأبعاد الثلاثة وتستخدم بكثرة في الكيمياء الحيوية فمثلا تركيب جزئ الميتان الفراغي يكون كالتالي :-



الشكل(3) : طريقة التمثيل الفراغي للمركبات العضوية

و لقد تحدثنا سابقاً عن تشكل الروابط في مقرر الكيمياء العضوية(1)

***ثانياً : كيفية كتابة الصيغة المنشورة :**

لكتابة الصيغة المنشورة لأي لمركب عضوي معلوم الصيغة المجملة نتبع الخطوات الآتية :

حيث تغدو هذه الخطوات سهلة من اجل المركبات المعروفة أو منخفضة الوزن الجزيئي حيث أنه كلما ازداد الوزن الجزيئي ازدادت عدد الذرات في المركب .

1) حساب درجات عدم الإشباع.
2) نكتب كل الاحتمالات الممكنة لتوزع ذرات الكربون (سلسلة نظامية أو متفرعة أو حلقة مشبعة أو غير مشبعة) حسب عدد عدم الإشباع.
3) نوزع الذرات المغايرة على الاحتمالات المرسومة من ذرات الكربون.
4) نشبع التكافؤات بذرات الهيدروجين.
5) نبسط الصيغة.

عدد عدم الإشباع :

عن ماذا يعبر عدد عدم الإشباع / درجة عدم الإشباع / وكيف يمكن حسابه ؟

تعبر درجة عدم الإشباع، عن عدد الروابط المزدوجة أو الثلاثية أو الحلقات الموجودة في مركب، وهو عدد صحيح، يعبر عن النقص في عدد ذرات الهيدروجين

/ مر معنا في الفصل الأول مفهوم معامل النقص الهيدروجيني / .

دلالة عدد عدم الإشباع :

يمكن لعدد عدم الإشباع : أن يكون

- صفر : هذا يعني أن المركب مشبع أو أنه مركب غير مشبع تمت هدرجته بشكل كامل ، أما المركب الحلقي غير المشبع لا يلغي حالات عدم الإشباع .
- الحلقة توافق حالة عدم إشباع =1. أي يوافق نقصاً في الصيغة المجملة بمقدار ذرتي هيدروجن .
- الرابطة الثنائية : توافق حالة عدم إشباع =1. أي يوافق نقصاً في الصيغة المجملة بمقدار ذرتي هيدروجن .
- الرابطة الثلاثية : توافق درجتي عدم إشباع / نقصاً في الصيغة المجملة بمقدار أربع ذرات هيدروجن / .

يحسب عدد عدم الإشباع من أجل الصيغة المجملة $C_xH_yN_zO$ من خلال العلاقة الرياضية التالية:

$$n = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1 = \frac{2x-y+z+2}{2}$$

حيث إن:

- x: عدد ذرات العناصر التي تكافؤها يساوي أربعة ، مثل الكربون و السيليسيوم....
- y: عدد ذرات العناصر التي يساوي تكافؤها الواحد مثل الهيدروجين والهالوجينات (F, Cl, Br, I).
- Z: عدد ذرات العناصر التي تكافؤها يساوي ثلاثة مثل الآزوت.

مثال :

احسب عدد عدم الإشباع للصيغة المجملة التالية: $C_5H_{10}O$ ثم ارسم الصيغ المنشورة الموافقة لهذه الصيغة.

الحل :

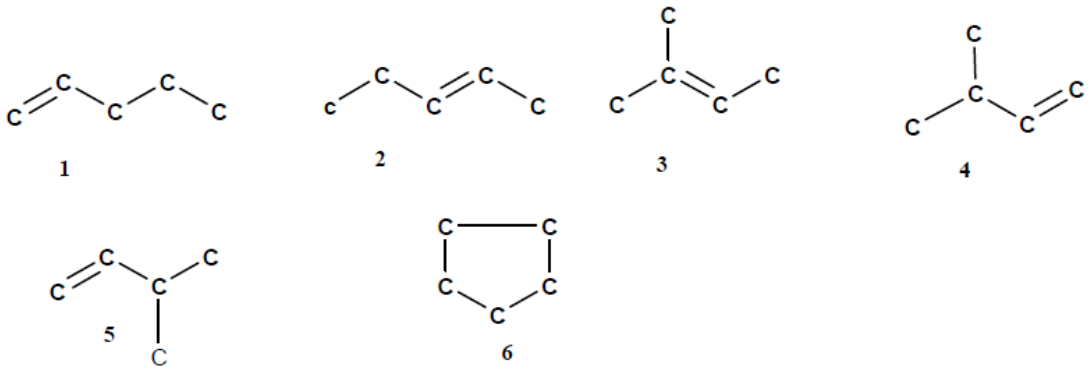
a) : نحسب أولاً عدد عدم الإشباع:

$$n = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1 = 5 - \frac{10}{2} + 1 = \frac{2\times5-10+2}{2} = 1$$

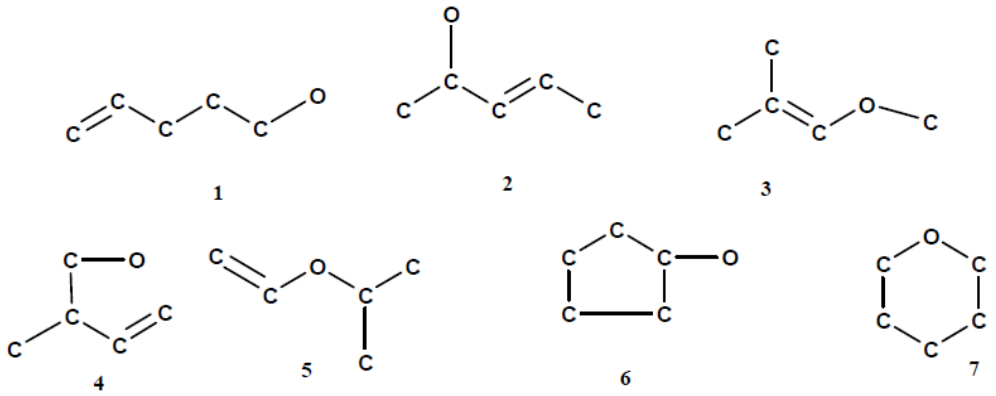
أي لدينا درجة عدم إشباع واحدة وهي توافق احتمالين: إما وجود رابطة مزدوجة واحدة أو حلقة واحدة. تستبعد عادة الاحتمالات التي توافق عدداً كبيراً من الحلقات وعدداً أقل من ذرات الكربون عندما يكون عدد عدم الإشباع كبيراً، وهي احتمالات موجودة نظرياً، ولكن لا توجد مركبات في الواقع توافق هذه الاحتمالات.

b) نكتب كل الاحتمالات الممكنة لترتيب ذرات الكربون والموافقة لعدد عدم الإشباع (سوف نكتب ستة احتمالات):

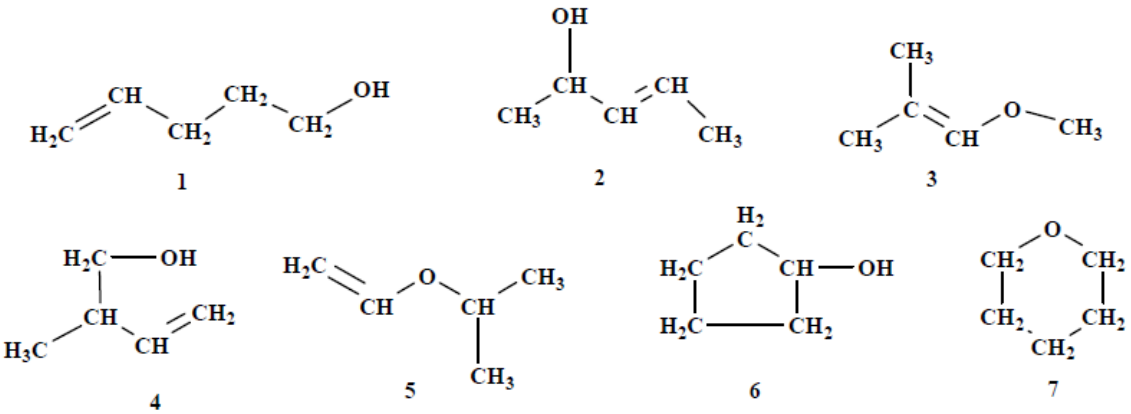
** الاحتمالات :



c) نوزع ذرة الأكسيجين على الاحتمالات السابقة :



d) نشبع بذرات الهيدروجين ومن ثم نبسط الصيغ الناتجة بكتابتها بصيغ نصف منشورة:



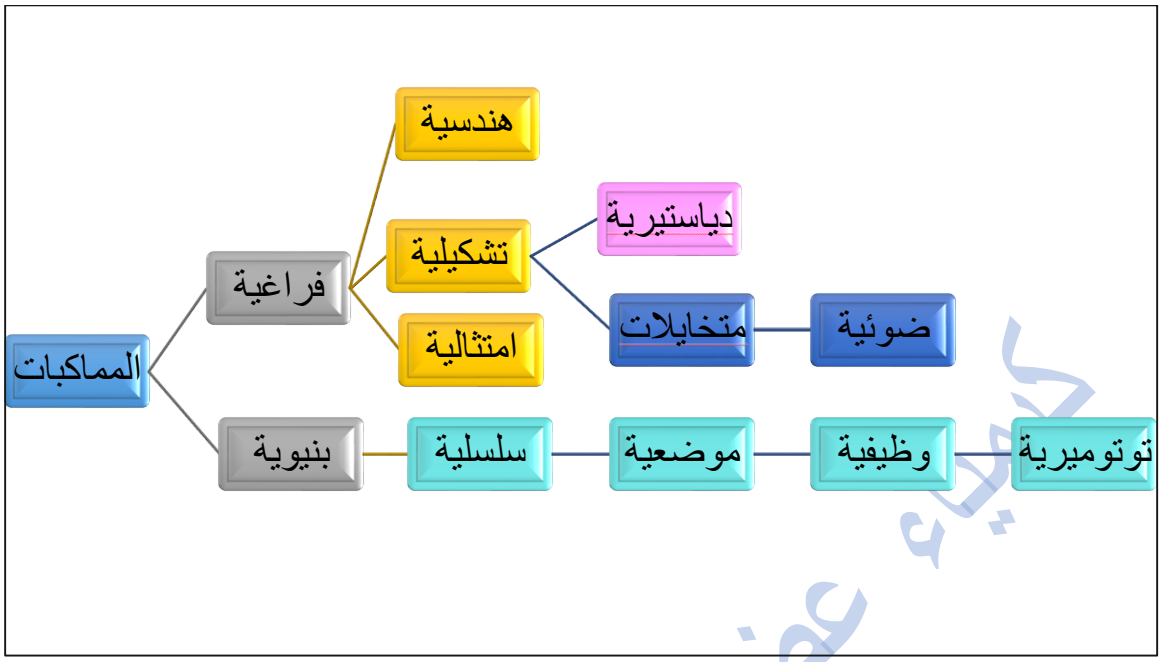
ثالثاً : التماكب

بعد أن تعرفنا على طرائق تمثيل المركبات العضوية سنتعرف على التماكب في الكيمياء العضوية و مفاهيم الكيمياء الفراغية

ما المقصود بالتماكب ؟

وجود مركبات تمتلك نفس الصيغة المجملة تختلف عن بعضها البعض في الصيغة المنشورة .

يوجد عدة أنواع للمتماكبات في المركبات العضوية سنتاول تعريف كلٍ منها و إعطاء لمحة عنه . يوضح المخطط (1) التصنيف العام للمماكبات العضوية التي تقسم لصنفين أساسين مماكبات بنائية وفراغية .



المخطط/ 1/ : تصنيف المماكبات في الكيمياء العضوية

إذاً كما ذكرنا تختلف المركبات بطريقة ارتبط ذراتها بالفراغ وتسمى هذه المركبات :بالمتماكبات أو المتخايلات أو التشكيلات أو الإيزوميرات .

سنتعرف أولاً على المماكبات البنائية ثم على المماكبات الفراغية

1- التماكب البنيوي Structural Isomerism :

سوف نتحدث أولاً عن المتماكبات البنيوية، والتي تنقسم أيضاً إلى أربع مجموعات رئيسية عليا:

متماكبات سلسلية، متماكبات موضعية، ومتماكبات الزمر الوظيفية. ومماكبات توتوميرية .

الشكل (4) : أنواع المتماكبات البنوية

****

1-1.- المتماكبات السلسلية Chain Isomers :

المتماكبات السلسلية هي جزيئات لها نفس الصيغة العامة، لكن تختلف بتوزع ذرات الكربون "الهيكل الأساسي".

ترتكز الجزيئات العضوية على سلاسل من ذرات الكربون، ومن أجل العديد من الجزيئات يمكن أن تترتب هذه السلسلة بأشكال مختلفة: إما ضمن سلسلة واحدة، سلسلة مستمرة، أو بسلسلة واحدة مع زمر من ذرات الكربون المتفرعة من الأطراف. يمكن أن يتغير اسم الجزيء لعكس ذلك.

من الواضح أنه هناك أكثر من طريقة لتفرع الزمر الكربونية من السلسلة الرئيسية.

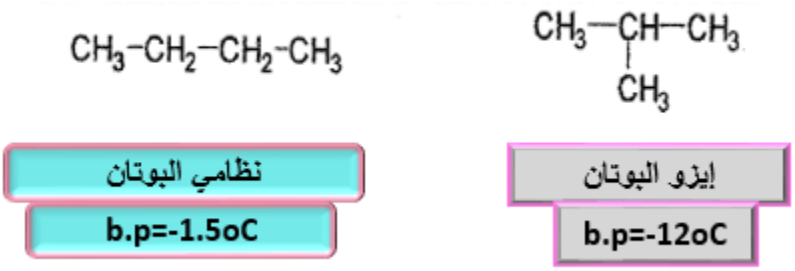
متى يزداد عدد المتماكبات السلسلية ؟

طالما هناك تزايد في عدد ذرات الكربون ضمن الجزيء فإن ذلك يقود إلى عدد كبير من المتماكبات الممكنة .

ما أبرز نقاط التشابه و الاختلاف بين المتماكبات السلسلية ؟

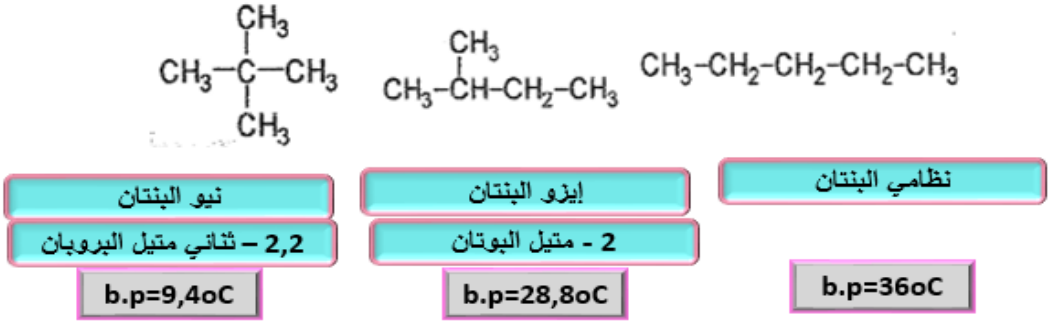
تمتلك المتماكبات السلسلية نفس الصيغة المجملة و تختلف فقط في طريقة ارتباط ذرات كل منها و بالتالي تختلف بعضاً من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية .

مثال 1 : المركب ذو الصيغة العامة المجملة C4H10 : يكتب بصيغتين الأولى موافقة لنظامي البوتان و الثانية إيزو البوتان .



الشكل (5) : المتماكبات السلسلية للبوتان

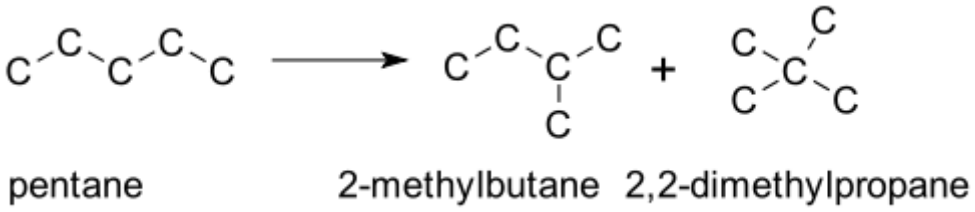
مثال 2 : مركب البنتان الذي يمتلك الصيغة المجملة C5H12 يمتلك ثلاث متماكبات سلسلية كما يلي



الشكل (6) : المتماكبات السلسلية للبنتان

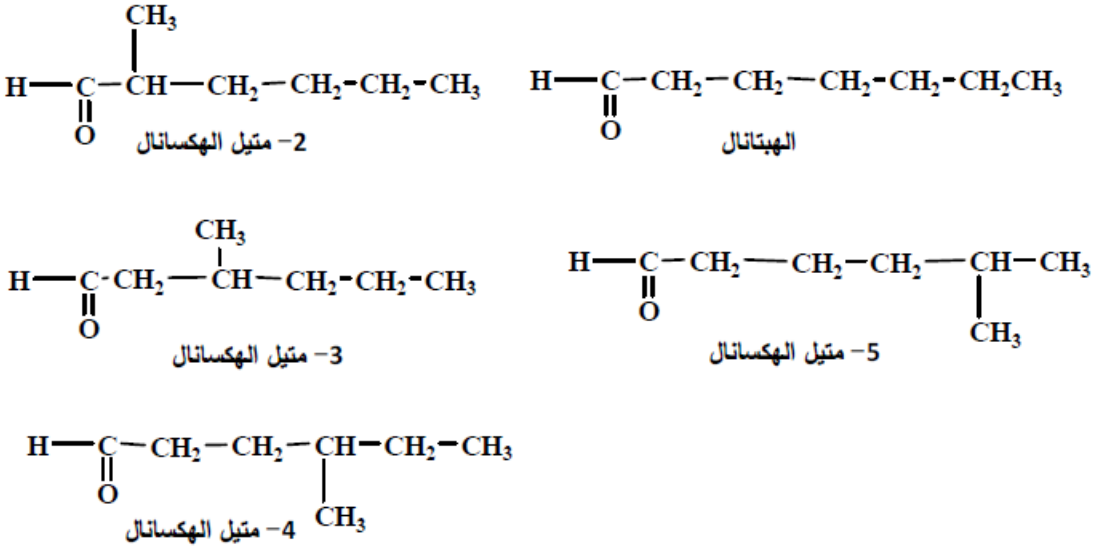
مثال 3 : / تطبيق صناعي / :

وقود بنتان، وهو ألكان في هيئة سلسلة مستقيمة من الكربون. عندما يسخن البنتان في وجود حفاز معدني من البلاتين، نحصل على مزيج من امركبين : أحدهما في سلسلة مستقيمة والآخر متفرع. وكل منهم يحتوي على نفس عدد الذرات ولكن ترتيبهم مختلف في الجزيء. بالنسبة إلى مثالنا فيمكن فصل النواتج عن بعضهم بالوسائل الكيميائية.



ملاحظة : تستخدم عملية التماكب في الصناعة لفصل مواد عن بعضها مثل تحويل ن–بوتان / n-butane / إلى إيزوبوتان/ isobutene/.

مثال 4 :المتماكبات السلسلية ليست حكراً على الهيدروكربونات بل يمكن أن تكون المتماكبات السلسلية في العديد من المركبات العضوية الأخرى مثل المركبات الكربونيلية.



الشكل(7) : متماكبات سلسلية لبعض المركبات الكربونيلية

كما نلاحظ من الجدول /1/ كلما ازداد عدد ذرات الكربون يزداد احتمال عدد المتشكلات : / الجدول للاطلاع / .

الصيغة الجزيئية	عدد المتشكلات	الصيغة الجزيئية	عدد المتشكلات
C_6H_{14}	5	$C_{10}H_{22}$	75
C_7H_{16}	9	$C_{15}H_{32}$	4,347
C_8H_{18}	18	$C_{20}H_{42}$	366,319
C_9H_{20}	35	$C_{30}H_{62}$	4,111,846,763

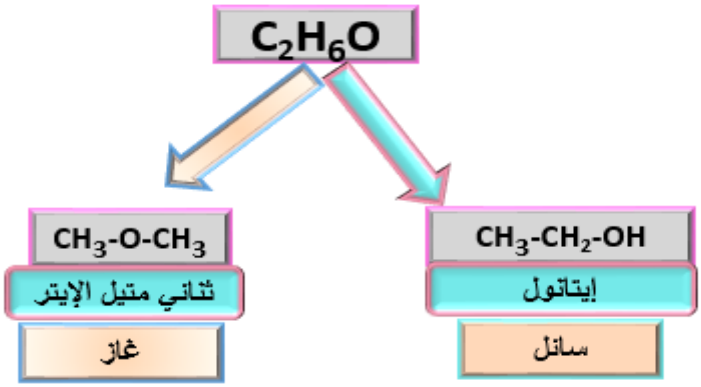
2-1- المتماكبات الوظيفية Functional Isomers :

هي متماكبات تبقى الصيغة الجزيئية نفسها، لكن يتغير نوع الزمرة الوظيفية. هذه الظاهرة ممكنة بإعادة ترتيب الذرات ضمن الجزيء لذا يمكن أن ترتبط الذرات ببعضها بأشكال مختلفة.

متماكبات الزمر الوظيفية ممكنة من أجل العديد من الزمر الوظيفية.

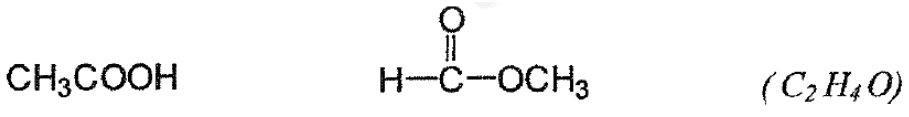
مثال1: يمكن أن تملك سلسلة ألكان نظامية (تحوي فقط ذرات كربون وهيدروجين) متماكب وظيفي والذي هو حلقي الألكان، حيث ترتبط ذرات الكربون ببعضها بطريقة معينة لتشكيل الحلقة.

مثال 2 : الإيتانول السائل عند الدرجة العادية من الحرارة يمتلك نفس الصيغة المجملة التي يمتلكها ثنائي متيل الإيتر الذي يكون غاز في الدرجة العادية من الحرارة حيث يختلف المركبان بالحالة الفيزيائية و كل منهما ينتمي إلى فصيلة مختلفة .



الشكل (8) : المتماكبات الوظيفيى إيتانول – إيتر

مثال3 : نملات المتيل و حمض الخل يمتلكان نفس الصيغة المجملة و ينتميان لعائلتين كيميائيتين مختلفتين .



مثال : 4 : البروبانول و إيتيل متيل الإيتر .

$CH_3 - O - CH_2 - CH_3$ ايتيل ميتيل الإيتر

$CH_3 - CH_2\,CH_2 - OH$ البروبانول – ١

$(C_3 H_8 O)$

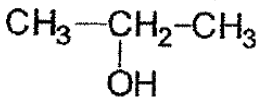
3-1- المتماكبات الموضعية Position Isomers :

ترتكز المتماكبات الموضعية على حركة "الزمرة الوظيفية functional group" ضمن الجزيء ، ولا يوجد تغيرات أخرى في الجزيء، ببساطة فقط **موضع الزمرة الوظيفية**، مع تغير صغير في تسمية الجزيء للدلالة على موضع الزمرة ضمن الجزيء .

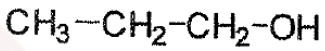
تتميز هذه المماكبات بالتقارب في خصائصها الكيميائية و تختلف بخصائصها الفيزيائية بشكلٍ أكبر.

كما نعلم فإن : الزمرة الوظيفية في الكيمياء العضوية هي جزء من الجزيء والذي يكسبه الفعالية. هناك مجال واسع من مختلف الزمر الوظيفية .

مثال : البروبانول / كحول أليفاتي / له مماكبين بحسب موقع الزمرة الوظيفية : بروبانول-1 و بروبانول-2 .



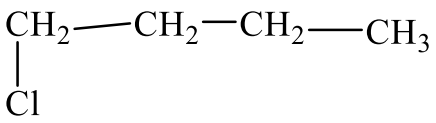
البروبانول – ٢



البروبانول – ١

مثال 2 : 2- كلورو البوتان و 1- كلورو البوتان :

2-chlorobutane



1-chlorobutane

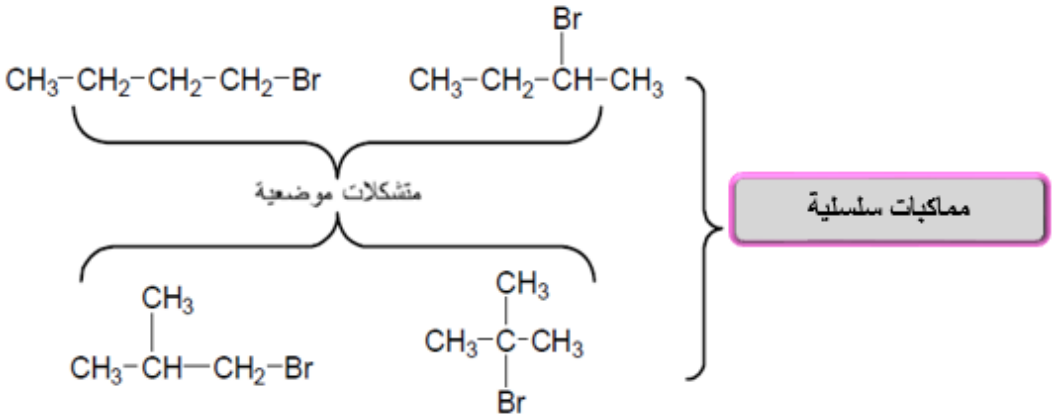
مثال 3 : العديد من الألكنات تمتلك نفس الصيغة المجملة و لكن تختلف بموقع الروابط المزدوجة فقط .

كمثال على ذلك نذكر البوتِن لدينا متماكبين وظيفيين : البوتن-1 و البوتن-2 .

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ البوتن – ١

$CH_3 - CH = CH - CH_3$ البوتن – ٢

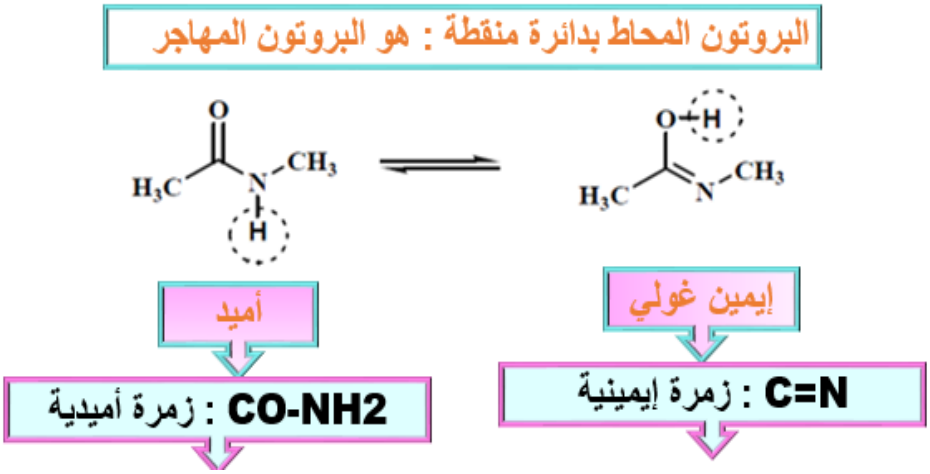
ما هي متشكلات الصيغة الجزيئية C_4H_9Br ؟ و أي منها متماكبات سلسلية و أي منها متماكبات موضعية



المخطط(2) : المتماكبات البنيوية لبروميد لبوتان

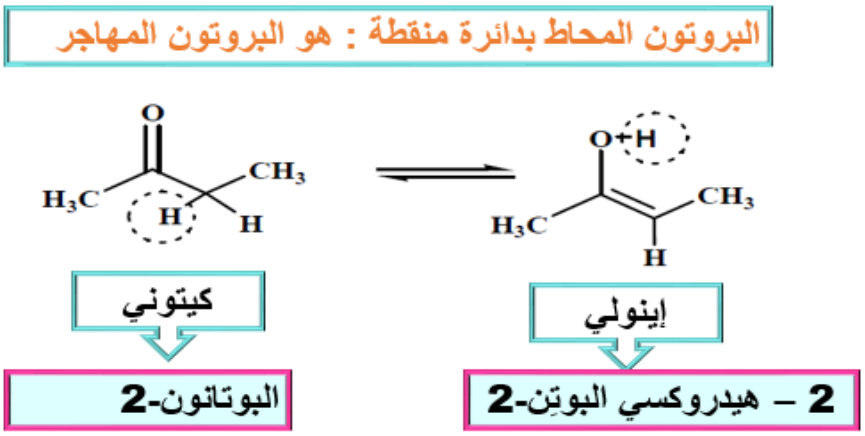
4-1- التماكبات التوتوميرية : يعتبر هذا التماكب نوعاً من تفاعلات إعادة الترتيب و أهم صفاته :

- ينتج هذا النوع من التماكب من هجرة أحد البروتونات /من دون الكترونات الرابطة / من ذرة إلى أخرى ضمن نفس الجزيء ، حيث يمثل هذا النوع من التماكب حالة خاصة من التماكب الوظيفي .
- كما يعتبر هذا التماكب أنه تماكب تحريكي / ديناميكي / بين متماكبين في شروط فيزيائية معينة من الضغط و الحرارة و طبيعة الوسط /حمضي أو أساسي أو معتدل / و يمكن أن يتحول أحد المماكبين إلى الآخر عندما تتغير الشروط .
- مثال 1 : التماكب : أميد – إيمين غول



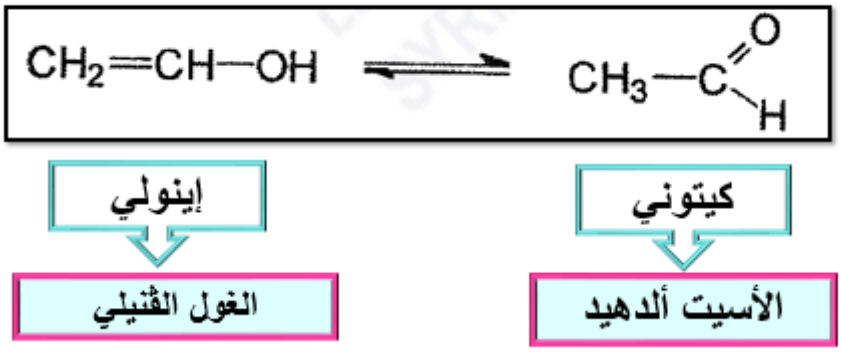
الشكل(9) : متماكبات أميد –إيمين

مثال2 : من أشهر أشكال التماكب النزوحي أو التوتوميري هو تماكب إينولي – كيتوني الذي يوجد في العديد من المركبات و التفاعلات العضوية :



الشكل (10) : التماكب إينولي– كيتوني

مثال 3 : تماكب كيتوني – إينولي : حيث يتحول الغول غير المشبع أحادي الوظيفة الغولية هنا الغول القنيلي / الشكل الإينولي/ إلى الشكل الكيتوني تلقائياً إلى الأسيت ألدهيد / الشكل الكيتوني/ .

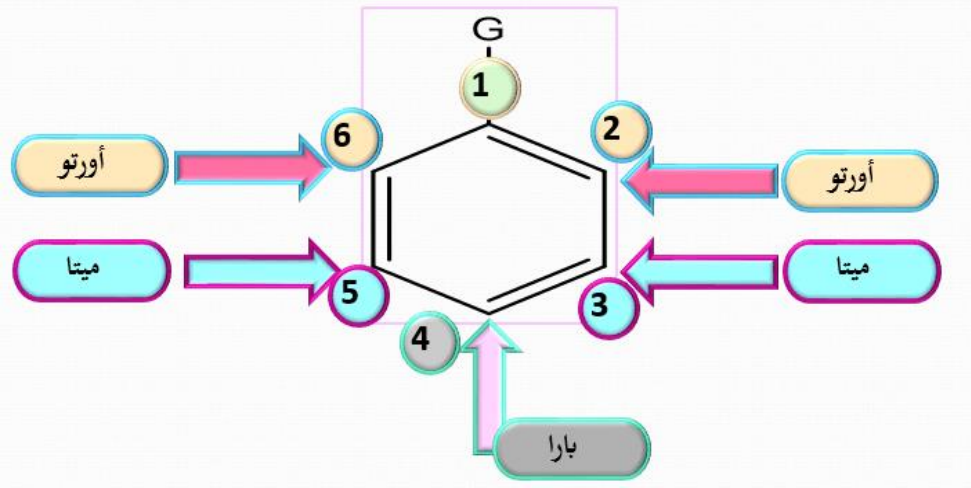


الشكل(11) : تماكب أسيت ألدهيد غول قنيلي

سنكمل في المحاضرة القادمة التماكب الفراغي و لكن سنتذكر التماكب في المركبات العطرية أحادية و ثنائية النوى التي مرت معنا في الكيمياء العضوية (1).

رابعاً التماكب في المركبات العضوية العطرية :

كما مر معنا سابقاً الحلقات البنزنية المستبدلة يوجد أفضلية بتوجيه المتبادلات إلى المواقع الأخرى في الجزيء كما في المخطط /3/ .الدور الأساسي في التوجيه طبيعة الزمرة في الموقع 1:

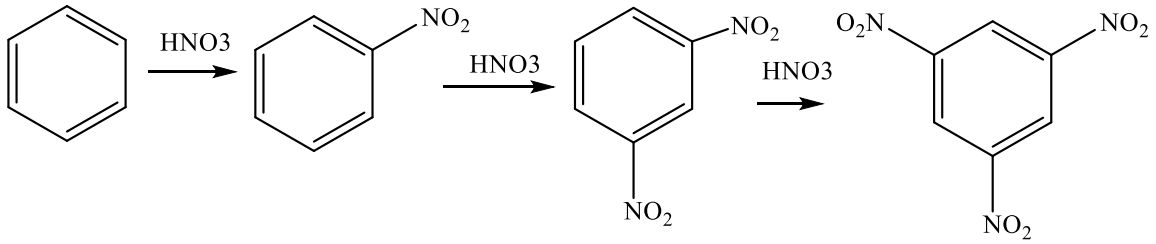


المخطط /3/ : أنواع المتماكبات في المركبات العطرية أحادية النوى

** الزمر المانحة توجه نحو الموقعين أورتو و بارا .

الزمر الساحبة توجه نحو الموقع ميتا .

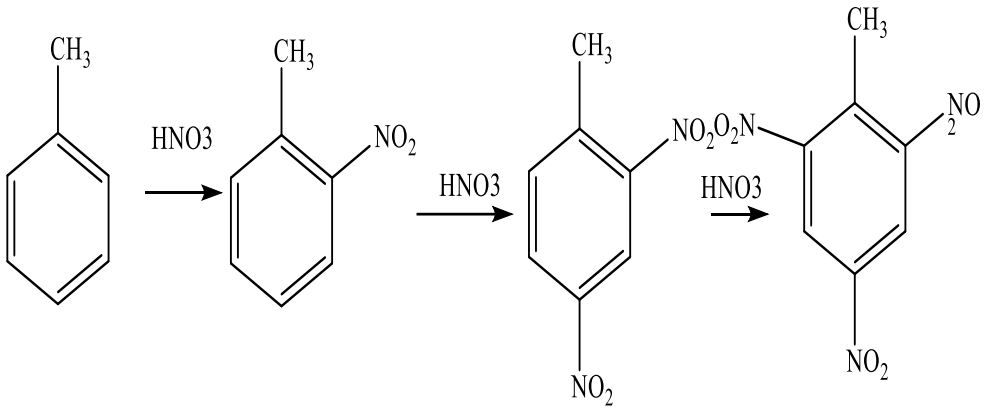
و عند دخول أكثرمن زمرة أو متبادل متتالية إلى الجزيء يراعى قواعد الأفضلية كذلك كما في الأمثلة الآتية : في المخطط/ 4/ نوضح تفاعل نترجة البنزن ،حيث تغدو زمرة النترو التي تدخل إلى الجزيء أولاً بتفاعل النترجة زمرة موجهةساحبة مخملة توجه ألى موقع ميتا في الموقع ثم مع استمرار النترجة إلى الموقع 5 .



1,3,5-trinitrobenzene

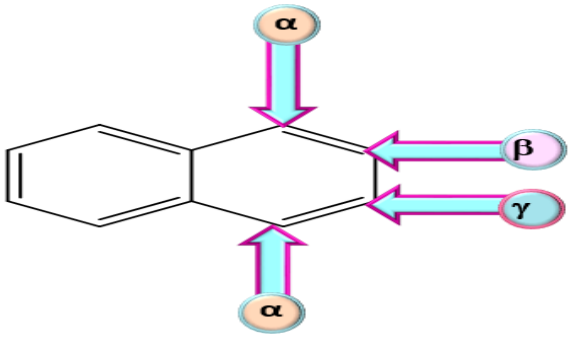
المخطط/ 4/ : تفاعل نترجة البنزن

أما في المخطط /5/ : يوضح تفاعل نترجة التولن/ زمرة المتيل زمرة مانحة تحريضياً توجه نحو اموقعين أورتو و بارا / يظهر هنا توجيه الزمرة الأولى إلى الموقع 2 ثم 4 ثم 6 .



المخطط /5/ : تفاعل نترجة التولن

أما الحلقات ثنائية النوى مثل النفتالين يكون له ثلاثة مواقع في الحلة الثانية / α، β،γ/



أجب عن الأسئلة الآتية :

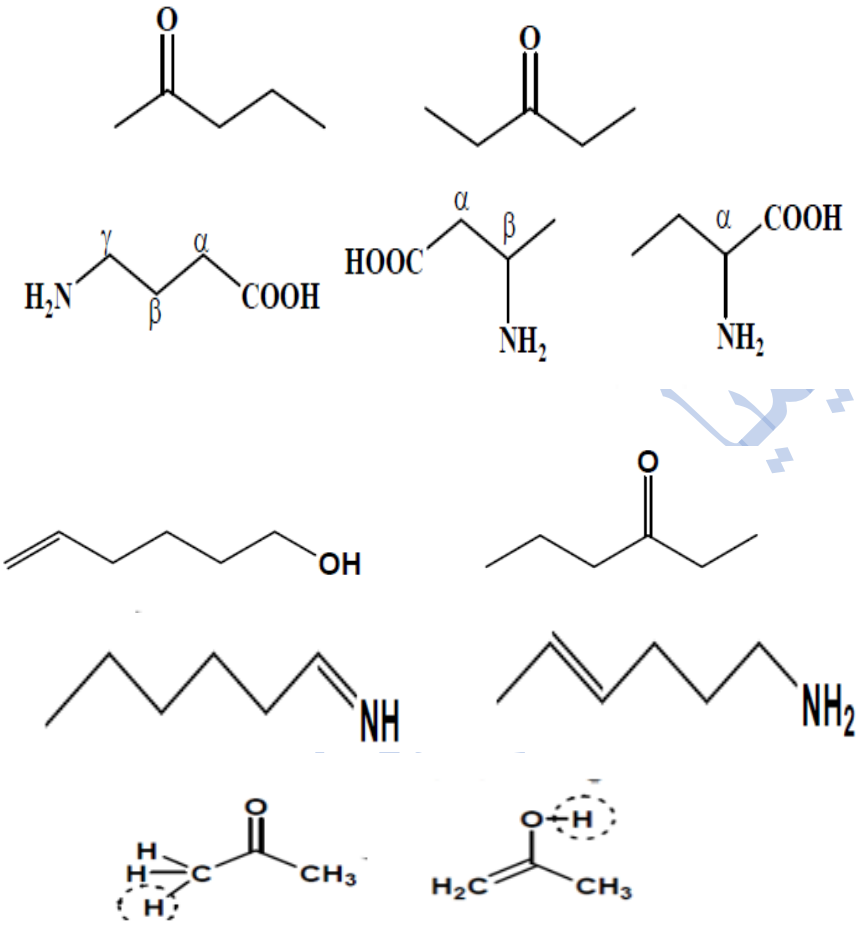
السؤال الأول :

تعتبر واحدة من بين الافتراضات التالية غير صحيحة، ما هي:

- يمكن أن يكون المركبان اللذان ليس لهما نفس الصيغة المجملة متماكبين.
- إذا كان كل من المركبين a و b مماكبين للمركب c فإن العلاقة بين a و b هي علاقة تماكب.
- يمكن لمماكبين أن لا يملكا لا الهيكل الكربوني نفسه ولا الوظيفة نفسها.
- التماكب النزوحي هو حالة خاصة من التماكب.

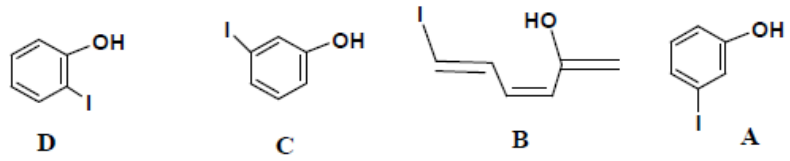
**** السؤال الثاني**

ما نوع التماكب في الأزواج الآتية :



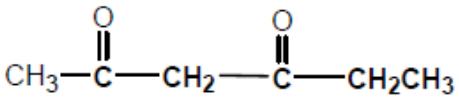
السؤال الثالث :

حدد الصيغ الموافقة للصيغة المجملة C_6H_5IO:



السؤال الرابع :

ما هو عدد المماكبات النزوحية الموافقة للمركب التالي:



السؤال الخامس : اكتب كل المماكبات الممكنة للصيغ المجملة الآتية / يكفي اثنان منها / :

$C_6H_3OHCl_2$ C_6H_{14} C_7H_6ClOH $C_4H_{11}N$

السؤال السادس :

ما هي كل المتشكلات المتوقعة للصيغة الجزيئية C_7H_{16} ؟

السؤال السابع :

ما هي جميع المتشكلات الموضعية للصيغة الجزيئية $C_2H_3Br_2Cl$ ؟

السؤال الثامن : نظم مقارنة بين أنواع المماكبات السابقة من حيث نقاط الاختلاف و التشابه كما في الجدول التالي :

التماكبات الوظيفية	التماكبات الموضعية	التماكبات السلسلية	الصفة
			الصغة المجملة
			التشابه
			الاختلاف

انتهت محاضرة المتماكبات البنيوية

المحاضرة القادمة : المتماكبات الفراغية