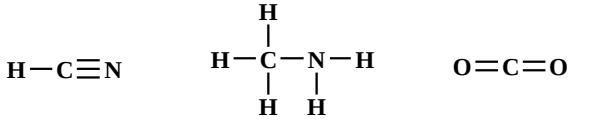
الصيغة المفصلة (المنشورة) المستوية La formule développée plane :

لكتابة أية صيغة كيماوية نعتمد على نظرية كيكوليه Kekulé (1829– 896) وكوبر koper، التي ترتكز على فرضيتين :

أولهما: احتفاظ الكربون بتكافئه الرباعي في جميع المركبات العضوية البسيطة أو المعقدة مثل رباعي كلور الكربون وثنائي أوكسيد الكربون وغيرهما، إلا في حالات استثنائية في مركبات مثل(الكربون CH_2 و مشتقاته...والمركب CO)، أما الأكسجين فيكون له تكافؤ ثنائي والآزوت تكافؤ ثلاثي. وبالتالي سيرتبط الكربون في رباعي كلور الكربون بأربع ذرات كلور وفي المتان سيرتبط بأربع ذرات هيدروجين وهكذا ...

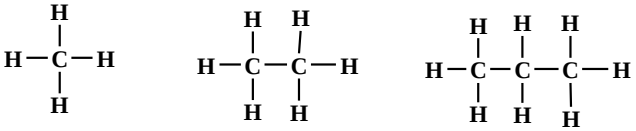
وثانيهما: يمكن أن ترتبط ذرة كربون مع ذرات كربون أخرى لتشكيل مركبات عضوية مختلفة.

يرمز للتكافؤ بخطوط مستقيمة تربط العناصر مع بعضها، ويكون عدد هذه الخطوط موافقاً لتكافؤ العنصر. يمكن بالاعتماد على هذه النظرية التي ما زالت مستخدمة، رسم الصيغ الكيماوية بسهولة ويسر، فمثلاً يمكن تمثيل ثنائي أكسيد الكربون وحمض سيان الهيدروجين والمتيل أمين كما يلي:

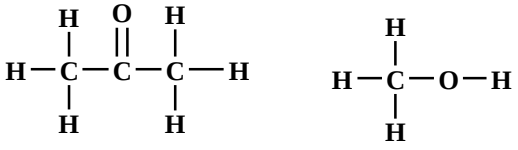


ثنائي أوكسيد الكربون — متيل أمين — حمض سيان الهيدروجين

تسمح الصيغة المفصلة بتحديد الروابط بين الذرات والهيكل الكربون للمركب، والزمر الوظيفية الأخرى. واستناداً إلى ذلك يمكن تمثيل المتان والإيتان والبروبان والأسيتون والمتانول بالصيغ المفصلة التالية:



البروبان — الاتان — المتان



المتانول — الاستون

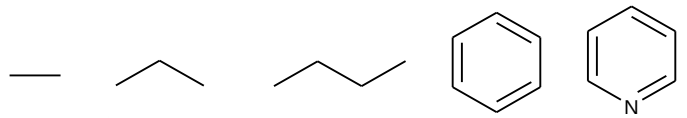
لقد مثلنا صيغ المركبات في الأمثلة السابقة في مستوي الورقة، ونهدف من ذلك إيضاح ترتيب الذرات المرتبطة ببعضها في الجزيء. إن هذا التمثيل المستوي، لا يعبر بشكل دقيق عن جميع خواص المركبات، فهو لا يشير إلى هندسة الجزيء الحقيقية، وإنما يمثل مسقط الجزيء المنشور في الفراغ على مستوي الورقة بشكل تقريبي، أما التمثيل الذي يعبر عن هندسة الجزيء، سوف نتعرف عليه في الفصول اللاحقة.

2-3-1- الصيغ المستوية نصف المنشورة :

لقد مثلنا صيغ كل من المتان والإيتان والبروبان بشكل مفصل كما وجدنا في الفقرة السابقة، وهي مركبات مشبعة تملك ذرة كربون واحدة، أو ذرتين أو ثلاث ذرات على التوالي. تمثل هذه الصيغ أبسط المركبات العضوية. من أجل سهولة التعامل مع الصيغ العضوية وخصوصاً عندما تكون معقدة نكتبها على شكل صيغ نصف منشور:

CH_4	H_3C-CH_3	CO_2	H-CN	CH_3-NH_2
المتان	**الايتان**	**ثنائي أوكسيد الكربون**	**حمض سيان الهيدروجين**	**متيل أمين**

ومن أجل تبسيط أكثر، نكتب الإيتان والبروبان والبوتان والبنزن والبيريدين كما يلي:



البيريدين	البنزن	نظامي البوتان	البروبان	الايتان

2- 4- السلاسل الكربونية:

يمكن أن توجد المركبات العضوية الكربونية على شكل سلاسل مستقيمة أو متفرعة. ويمكن أن نرسم من أجل مركب مكون من أربع ذرات كربون الصيغتين التاليتن :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$
نظامي البوتان	**ايزو البوتان**

تمثل إحدى هاتين الصيغتين سلسلة مستقيمة (نظامي البوتان) والأخرى سلسلة متفرعة (ايزوالبوتان)، مع العلم أنهما تعبران عن نفس الصيغة المجملة. نسمي هذين المركبين بالمتماكبين[1]

[1] انظر الفقرة 2-7

2-4-1- سلاسل الأقران:

تنتج سلاسل الأقران من تبديل ذرة هيدروجين بالجذور الألكيلية المختلفة في صيغة المركب. يمثل المتان الحد الأول في سلسلة القرينة للفحوم الهيدروجينية المشبعة النظامية. عندما نبدل في المتان ذرة هيدروجين بجذور المتيل أو الاتيل أو البروبيل ....الخ، نحصل على سلسلة المركبات التي تشكل سلاسل الاقران للفحوم الهيدروجينية المشبعة، وهي المتان والبروبان ...الخ، وهي ممثلة في الجدول(2-1). يعتبر تعبير القرينة أكثر حصراً من مفهوم الوظيفة، لأن سلاسل القرينة يجب أن تكون متطابقة ليس فقط في الوظيفة وإنما أيضاً في الشكل العام للسلسلة.

الجدول(2-1) سلسلة القرينة لبعض الفحوم الهيدروجينية

سلاسل القرينة لبعض الفحوم الهيدروجينية المشبعة
CH_3-H
CH_3-CH_3
$CH_3-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

يمكن أن نلاحظ سلاسل القرينة في الأغوال أيضاً:

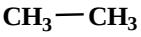
الجدول(2-2) سلسلة القرينة لبعض الأغوال الأليفاتية

سلاسل القرينة لبعض الأغوال
CH_3-CH_2-OH
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

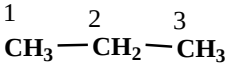
2-4-2- أنماط ذرات الكربون:

نميز أربعة أنماط لذرة الكربون حسب ارتباطها بذرات الكربون الأخرى:

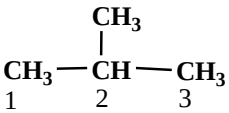
1) ذرة كربون أولية (Première): وذلك عندما ترتبط ذرة الكربون المعنية بذرة كربون واحدة فقط مثل ذرات الكربون في الإيتان:



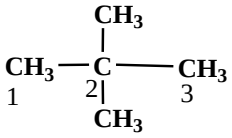
2) ذرة كربون ثانوية (Sécondaire): وذلك عندما ترتبط ذرة الكربون المعنية بذرتي كربون مثل ذرة الكربون 2 في البروبان.



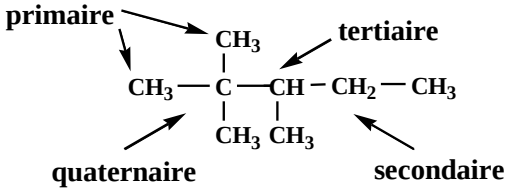
3) ذرة كربون ثالثية (Tertiaire): عندما ترتبط ذرة الكربون المعنية بثلاث ذرات كربون أخرى، مثل الذرة 2 في ايزو البوتان.



4) ذرة كربون رابعية (Quaternaire): عندما ترتبط ذرة الكربون المعنية بأربع ذرات كربون أخرى، مثل ذرة الكربون المركزية في نيوالبنتان (ثنائي متيل البروبان)



وهكذا يمكن أن نجد كل أنماط ذرات الكربون الآنفة الذكر في مركب واحد كما في المركب التالي:



2-5- الوظيفة الكيميائية و الجذور:

الوظيفة الكيماوية هي مجموع الخواص الكيماوية المميزة والمشتركة في عدد من المركبات. أما الزمرة الوظيفية فهي مجموع الذرات المسؤولة عن الوظيفة الكيماوية. تمثل الزمرة OH في المركبات الغولية الزمرة الوظيفية المميزة لهذه المركبات، وتعطي هذه الزمرة للمركبات الغولية صفات فيزيائية وكيميائية مميزة.

أما الجذر الفحمي الهيدروجيني، فإنه يطلق على بقية الجزيء التي ترتبط بها الزمرة الوظيفية، وهو يمثل مجموعة من الذرات أو قسماً من صيغة، ويحافظ غالباً على كيانه دون تغيير أثناء التفاعلات الكيماوية، وتكون أحادية التكافؤ على الأغلب ولا يوجد في الحالة الحرة.

– يمكن لمركب عضوي أن يحوي زمرة وظيفية واحدة، كما في المركبات العضوية البسيطة، مثل الأغوال والألكانات والأمينات ....، تحوي هذه المركبات في بنيتها روابط بسيطة أو مزدوجة أو ثلاثية.

– ويمكن أن يحوي المركب العضوي في بنيته أكثر من زمرة وظيفية واحدة، وهي حالة المركبات العضوية المعقدة، مثل الغليكولات ($OH-CH_2-CH_2-OH$) أو الحموض ثنائية الوظيفة أو المركبات التي تحوي زمرة حمضية وزمرة غولية. نبين في الجدول(2–3) أهم المركبات العضوية وزمرها الوظيفية، مع ذكر مثال نموذجي لكل طائفة من هذه المركبات، وتسميته العلمية والشائعة.

2- 6- الصيغ الممكنة و الصيغ غير الممكنة :

لا يمكن لبنية الفحوم الهيدروجينية– باعتبار أن تكافؤ الكربون رباعي– أن تحتوي إلا على عدد زوجي من ذرات الهيدروجين. فالجزيء الذي يحتوي على ذرتي كربون تكون فيه عدد ذرات الهيدروجين مساوية إما 2 أو 4 أو 6 كحد أقصى، والجزيء الذي يتألف من 4 ذرات كربون، سوف يملك عدداً من ذرات الهيدروجين مساوياً لـ 2 أو 4 أو 6 أو 8 أو كحد أقصى 10 ذرات هيدروجين.... ، وهكذا فإن الجزيء الذي يملك n ذرة كربون، سوف يتألف من عدد من ذرات الهيدروجين مساوياً: 2n أو 2n–2 أو كحد أعظمي (2n+2).

نعتبر بالاعتماد على ما ذكر الصيغ التالية: CH_4 وC_4H_8 وC_8H14 وC_3H_4 صيغاً ممكنة، أما الصيغ C_4H_9 وC_5H_{11} فهي صيغ غير ممكنة، لأن عدد ذرات الهيدروجين فيها هو عدد فردي.

يمكن أن نستنتج أن إدخال ذرة أكسجين إلى الصيغة لا يغير من قاعدة الزوجية، ولا في العدد الأعظمي لذرات الهيدروجين. أما فيما يتعلق بالهالوجينات، فإنه يتم تشبيهها بذرة هيدروجين. ومنه فإن الصيغ التالية: $C_7H_{16}O$، C_4H_9Cl و$C_{20}H_{38}F_2$ وC_3H_2O هي صيغ ممكنة، أما الصيغ التالية: $C_5H_{11}O$ و C_3H_4I فهي صيغ غير ممكنة.

الجدول (2-3): أهم طوائف المركبات العضوية وزمرها الوظيفية، مع مثال نموذجي لكل طائفة مع التسميه العلمية والشائعة.

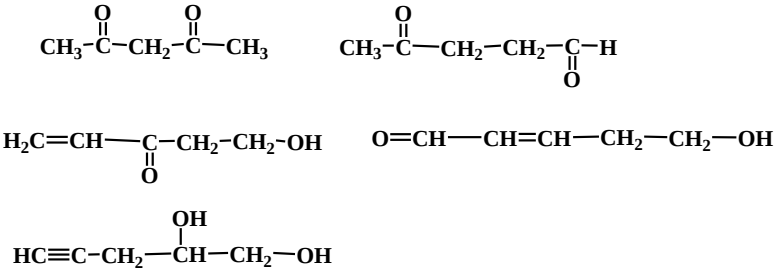
الطائفة	الصيغة العامة	الاسم الشائع	لأسم العلمي	مثال نموذجي	الزمرة الوظيفية
الألكانات	RH	الإيتان	الإيتان	CH_3-CH_3	C-H C-C
الألكنات	$R-CH=CH_2$	الايتلين	الايتن	$CH_2=CH_2$	$-CH=CH_2$
الألكينات	$R-C\equiv CH$	الاستلين	الايتين	$CH\equiv CH$	$-C\equiv C-$
المركبات العطرية	Ar-H	البنزن	البنزن		حلقة عطرية
المشتقات الهالوجينية	R—Cl	كلور الايتلين	كلور الإيتان	CH_3-CH_2-Cl	R-X
الأغوال	R—OH	الغول الايتيلي	الإيتانول	H_3C-CH_2-OH	—OH
الايتيرات	R—O—R	ايتر متيلي	ميتوكسي الميتان	CH_3-O-CH_3	—O—
الأمينات	$R-NH_2$	متيل أمين	متان أمين	CH_3-NH_2	$-NH_2$
الألدهيدات		الاسيت الدهيد	الإيتانال		
الكيتونات		الاسيتون	البروبانون		
الحموض الكربوكسيلية		حمض الخل	حمض الإيتانوئيك		
الأستيرات		خلات المتيل	ايتانوات المتيل		
الأميدات		الاسيت أميد	اميد الإيتان		

2-7- التماكب البنيوي والتماكب الهندسي:

Isomeries Stracturales et geometriques

2-7-1- مفهوم التماكب isomerie:

يقصد بالتماكب وجود مركبات تملك نفس الصيغة المجملة، ولكن تختلف عن بعضها في الصيغة المنشورة. فمثلاً البوتن-1 والبوتن-2 لهما نفس الصيغة المجملة C_4H_8 لكن بنيتهما مختلفتان، بسبب الأوضاع المختلفة للرابطة المزدوجة. وفيما يلي بعض الأمثلة لمماكبات الصيغة $C_5H_8O_2$:



هناك ثلاثة أنماط رئيسية مختلفة من أنماط التماكب :

1) التماكب البنيوي
2) التماكب المستوي الهندسي
3) التماكب الفراغي

تكون الصيغ في التماكب المستوي ذات بنية مستوية، ويكفي تمثيلها في المستوي من أجل وصف وتميز المماكبات المعنية، وليس من الضروري اللجوء إلى التمثيل الفراغي لتميز هذه المماكبات عن بعضها. أما في التماكب الفراغي فإن المماكبات تتطابق في صيغها المجملة وفي ارتباط ذراتها ولا تختلف عن بعضها إلا في التوضع الفراغي للذرات. سوف نفصل في هذا الفصل التماكب البنيوي ونترك التفصيل في النمطين الآخرين للفصل السادس.

2-7-2- التماكب البنيوي Isoméries constitutionelles:

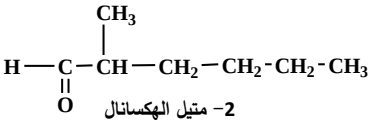
تكون المركبات متماكبة بنيوياً عندما يكون للمركبات نفس الصيغة المجملة ولكن تختلف في طبيعة أو في تسلسل الروابط. تختلف المتماكبات البنيوية بشكل عام، في الخواص الفيزيائية والكيميائية، فمثلاً يملك كل من الإيتانول وثنائي متيل ايتر نفس الصيغة المجملة C_2H_6O ولكنهما يختلفان في تسلسل الروابط. وبشكل مشابه يمثل كل من البوتان وايزوالبوتان مماكبين بنيويين. هناك ثلاثة أنماط للتماكب البنيوي:

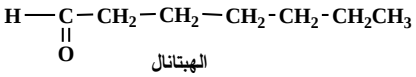
1) التماكب السلسلي
2) التماكب الموضعي
3) التماكب الوظيفي

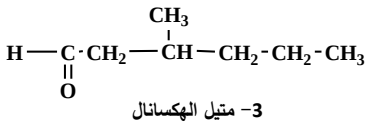
سنشرح فيما يلي كل نمط على حدا مع بعض التفصيل والأمثلة.

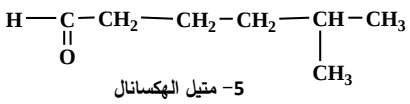
2- 7-2-1- التماكب السلسلي (L'isomérie de chaîne):

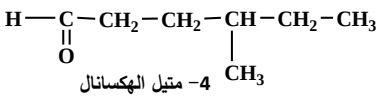
تختلف المتماكبات السلسلية فيما بينها في شكل تسلسل ذرات الكربون أي في الهيكل الكربوني للجزيئة Squelette carboné، وتكون الزمر الوظيفية الموجودة متطابقة، وتكون كذلك الخواص الكيميائية للمماكبات قريبة جداً من بعضها. وفيما يلي بعض المماكبات السلسلية لسلسلة الهبتان.


2- متيل الهكسانال


الهبتانال

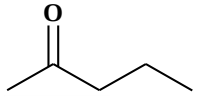

3- متيل الهكسانال

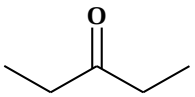

5- متيل الهكسانال

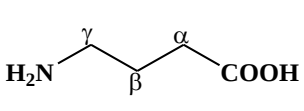

4- متيل الهكسانال

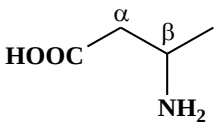
2- 7-2-2- التماكب الموضعي (L'isomérie de position):

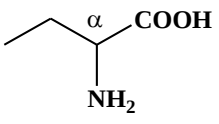
عندما يكون للمماكبات نفس الهيكل الكربوني، ولكن يختلفان في موضع الزمر الوظيفية على هذا الهيكل، فإن التماكب يسمى تماكباً موضعياً. لا تختلف المماكبات الموضعية كثيراً في الخواص الفيزيائية و الكيميائية.


البنتانون- 2


البنتانون- 3

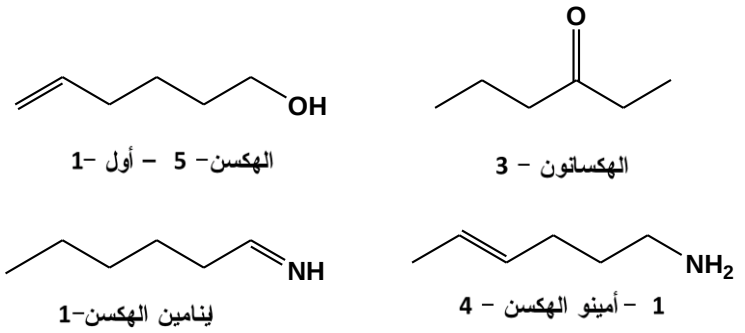





حمض – α- امينو البوتانوئيك

2-7-2-3- التماكب الوظيفي (L'isomérie de fonction):

تتطابق المماكبات الوظيفية في الهيكل الكربوني وتختلف في طبيعة الزمر الوظيفية المزجودة في بنيتها، وهناك فرق كبير في خواصها الفيزيائية والكيميائية.

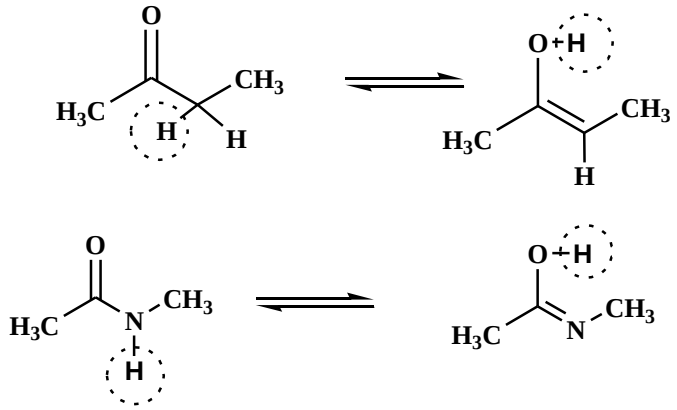


الهكسن- 5 - أول -1 — الهكساتون - 3

إيناميين الهكسن-1 — 1 - أمينو الهكسن - 4

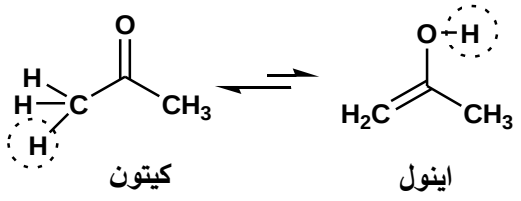
2-7-2-3-1- التماكب النزوحي (التوتوميري) la tautomérie:

ينتج هذا التماكب من هجرة أحد البروتونات (بدون إلكترونات الرابطة) من ذرة إلى أخرى داخل الجزيء (يمكن أن يكون البروتون المهاجر في الأمثلة التالية هو البروتون المحاط بدائرة منقطة). يمثل التماكب النزوحي (التوتوميري) حالة خاصة من التماكب الوظيفي، وهو توازن تحريكي بين متماكبين في شروط فيزيائية معينة من الضغط والحرارة وطبيعة الوسط (حمضي أو أساسي أو معتدل)، ويمكن أن يتحول أحد المماكبين إلى الآخر (أي يختل التوازن) عند حدوث تغير في تلك الشروط، وكمثال على ذلك نذكر التوازن الكيتو- الأينولي وكذلك التوازن الاميدو- ايميني غولي.



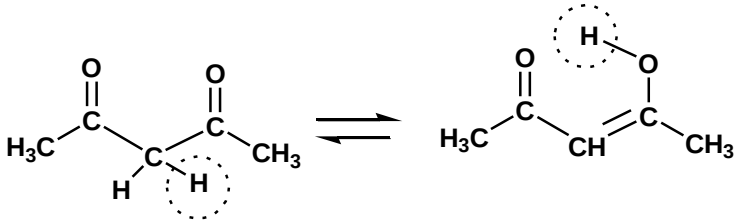
يمثل الشكلان الإينولي والكيتوني جزيئين متمايزين في شروط معينة، وهما في حالة توازن ديناميكي تحريكي. تعتمد نسبة كل منهما للآخر على التكوين البنيوي الدقيق للمركب، والمذيب المستعمل، ودرجة الحرارة والتركيز...الخ. يكون التوتوميران في حالة توازن حقيقي فيما بينهما في حال غياب تأثير الوسط. والجدير بالذكر أن العالم الألماني نور Knor استطاع عزل الشكلين الاينولي

والكيتوني للاسيتون، وذلك في درجات حرارة منخفضة تصل إلى 78 °C−. يمكن أن نصادف ظاهرة التماكب النزوحي (التوتوميري) في مركبات كثيرة مثل حلقي الهكسانون ومتيل حلقي الهكسن والاستون والمالونات ...الخ.

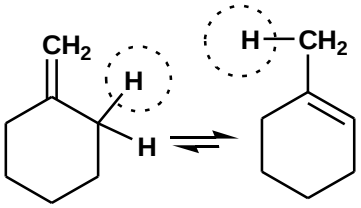


كيتون اينول

الاسيتون

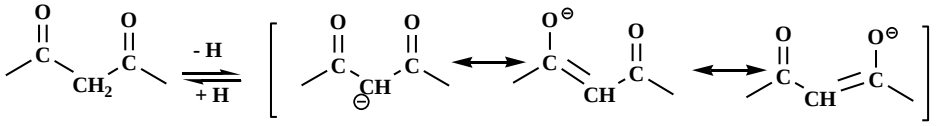


المالونات



متيل حلقي الهكسن

إن تثبيت البروتون على أي ذرة أكسجين في شرسبة الكربوكسيلات، يؤدي إلى إعطاء الشكل الأينولي، أما انفصاله عن الأكسيجين يؤدي إلى إعطاء الشكل الكيتوني:



شاردة الأينولات

2-8 - كيفية كتابة الصيغ المنشورة:

لكتابة الصيغ المنشورة الممكنة لأية صيغة مجملة نقوم بما يلي:

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.

2-8-1- حساب درجات عدم الاشباع (أعداد عدم الاشباع):

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. يكون هذا العدد مساوياً للصفر، عندما تتم هدرجة مركب غير مشبع لا يحتوي في بنيته على حلقة هدرجة تامة، أما إذا كانت هناك حلقة في بنية المركب، فإن الهدرجة التامة لا تلغي عدد عدم الإشباع. توافق الحلقة درجة عدد عدم إشباع واحدة، أي نقصاً في الصيغة المجملة للمركب بمقدار ذرتي هيدروجين، ويوافق وجود الرابطة الثلاثية درجتي عدم إشباع (أي نقصاً في عدد ذرات الهيدروجين بمقدار أربع ذرات هيدروجين).

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.

نلاحظ عدم دخول عدد ذرات الأكسيجين في معادلة حساب درجة عدم الإشباع.

مثال :

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

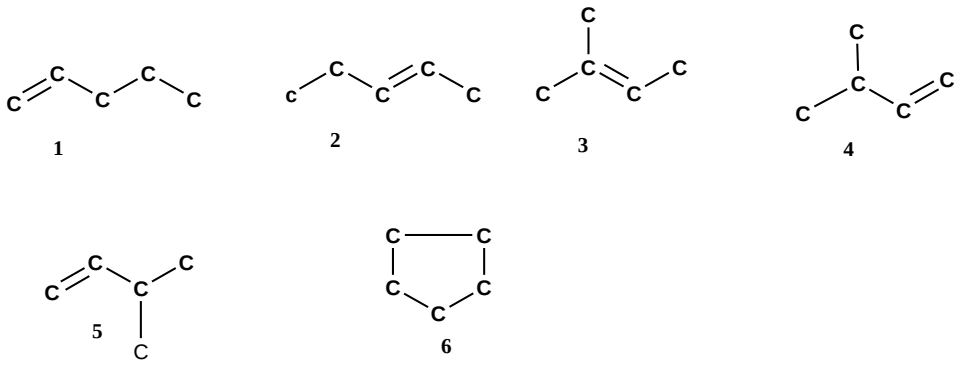
الحل:

a) : نحسب أولاً عدد عدم الإشباع:

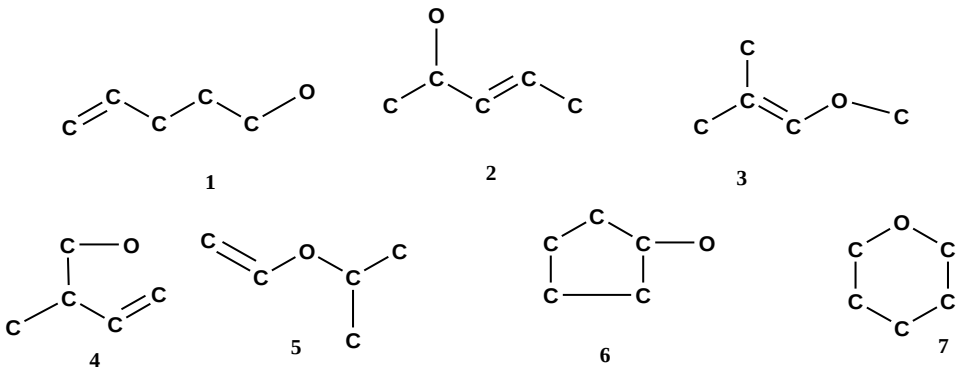
$$n = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1 = 5 - \frac{10}{2} + 1 = \frac{2\times5-10+2}{2} = 1$$

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.

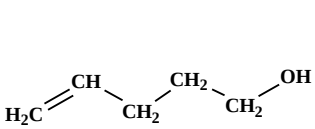
b) نكتب كل الاحتمالات الممكنة لترتيب ذرات الكربون والموافقة لعدد عدم الإشباع (سوف نكتب ستة احتمالات):



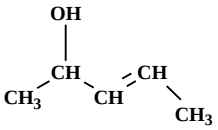
c) نوزع ذرة الأكسيجين على الاحتمالات السابقة :



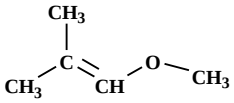
d) نشبع بذرات الهيدروجين ومن ثم نبسط الصيغ الناتجة بكتابتها بصيغ نصف منشورة:


CH
CH2
CH2
OH
H2C

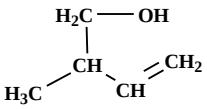
1


OH
CH
CH
CH
CH3
CH3

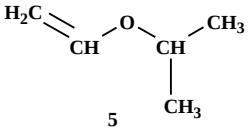
2


CH3
C
O
CH3
CH3
CH

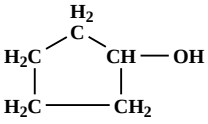
3


H2C
OH
CH
CH2
H3C
CH

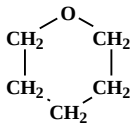
4


H2C
O
CH
CH3
CH
CH3

5


H2
C
H2C
CH
OH
H2C
CH2

6


O
CH2
CH2
CH2
CH2
CH2

7