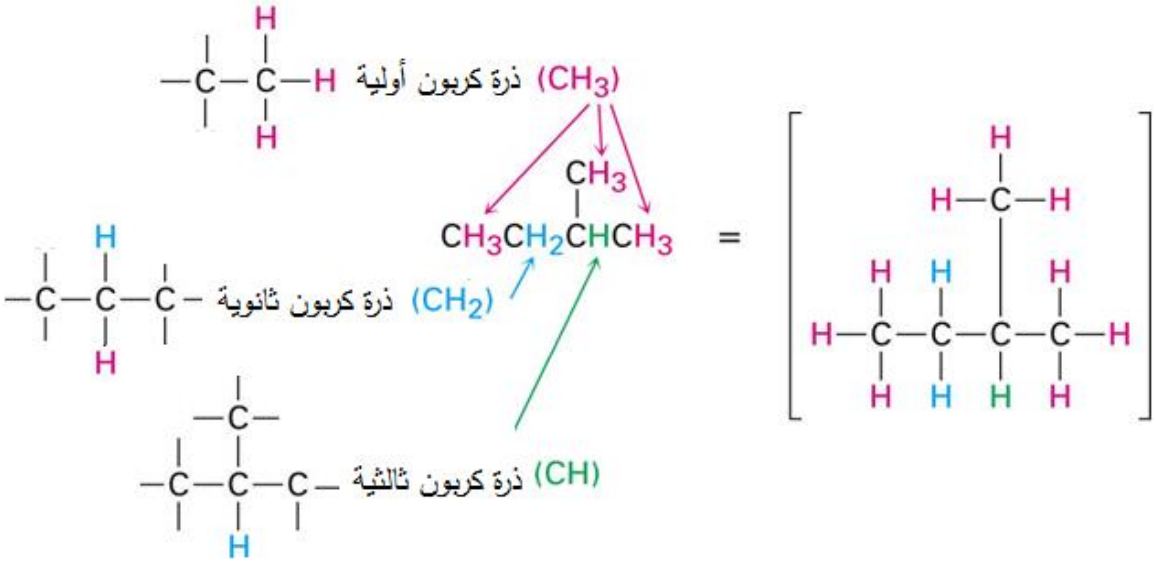
-3-

أساسيات في الكيمياء العضوية

3-1 التشبع saturated: يقصد بالتشبع هو أن تكون جميع روابط C-C أحادية بمعنى أن عدد ذرات الهيدروجين هو الحد الأقصى الذي يمكن للهيدروكربون أن يحتويه سواء كان حلقي أو غير حلقي .

3-2 عدم التشبع Unsaturated: المركب غير المشبع هو الذي تحتوي جزيئاته على روابط ثنائية أو ثلاثية ويكون عدد ذرات الهيدروجين أقل من العدد الأقصى الذي يمكن للهيدروكربون أن يحتويه .

3-3 تصنيف ذرات الكربون Carbon atoms classification: تصنف ذرات الكربون ذرات أولية وثانوية وثالثية طبقاً لعدد ذرات الكربون الأخرى المرتبطة بها.



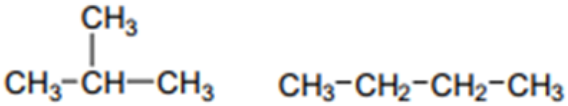
3-4 المماكبات Isomers : يطلق على المماكبات اسم Isomers المشتق من اللغة اليونانية isos+ meros وتعني " تتكون من نفس الأجزاء" . و التماكب ظاهرة واسعة الانتشار في المركبات العضوية وتعني وجود أكثر من صيغة بنائية لصيغة جزيئية واحدة. أو بمعنى آخر المتماكبات isomers هي جزيئات لها نفس الصيغة (نفس عدد الذرات لكل عنصر) لكن تختلف فيما بينها بترتيبات مختلفة أو التوزع الفراغي للذرات ضمن الجزيئة. يعود سبب وجود رقم ضخم من

المركبات العضوية ـ أكثر من 10 مليون – إلى خاصية التماكب. يمكن تقسيم المتماكبات إلى مجموعتين كبيرتين: متماكبات بنيوية (بنائية) والمتماكبات الفراغية. وسوف نحاول توضيح الفرق بين أنواع المتماكبات المختلفة وأهميتها في حياتنا.

أولاً: التماكب البنيوي Structural Isomerism

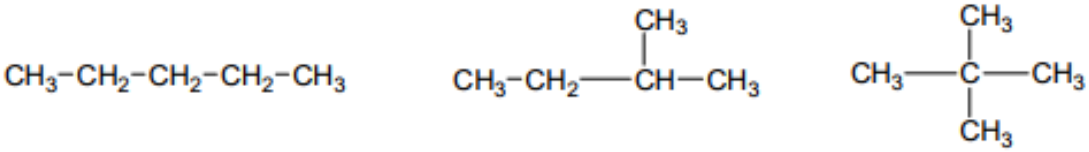
ينقسم التماكب البنيوي إلى ثلاث مجموعات رئيسية عليا: متماكبات هيكلية، متماكبات موضعية، ومتماكبات الزمر الوظيفية.

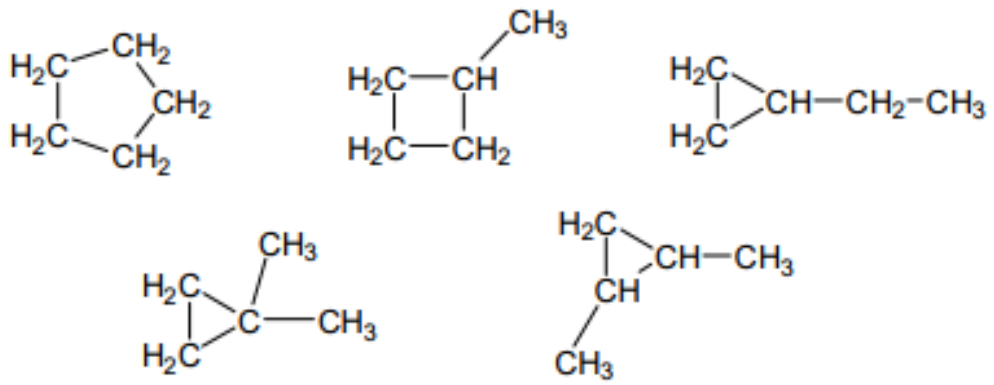
1- **المماكبات الهيكلية constitutional isomers**: هي مماكبات تختلف بكيفية ترتيب ذرات الكربون في السلاسل فمثلاً الصيغة الجزيئية C_4H_{10} يكون لها الصيغتين البنائيتين التاليتين :



ولإيجاد عدد المماكبات يجب تحديد نوع الألكانات أولاً من خلال التعويض في القانون العام للألكانات الحلقية وغير الحلقية . ومن الصيغة الجزيئية n=5

$C_5H_{12} = C_5H_{5x2+2} = C_nH_{2n+2}$ □ ينطبق عليها القانون العام للألكانات غير الحلقية وهذا يعني أن جميع المماكبات غير حلقية .





ويبين الجدول الجانبي أعداد المماكبات لبعض الألكانات

Number of Alkane Isomers

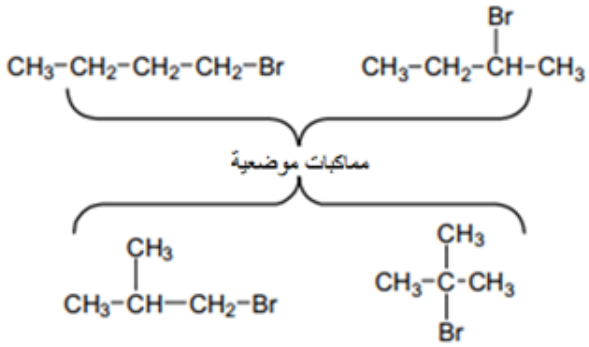
Formula	Number of isomers
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4,347
$C_{20}H_{42}$	366,319
$C_{30}H_{62}$	4,111,846,763

© 2007 Thomson Higher Education

2- **المماكبات الموضعية Positional isomers** : هي مماكبات تختلف في موضع المجموعة غير الكربونية أو في موضع المجموعة الوظيفية من دون تغيير في الهيكل الكربوني .

مثال (1): C_3H_9N

مثال (2): C_4H_9Br



✍ فـكر مـعنـا : اكتب على الأقل مماكبين موضعيينة للصيغ الجزيئية التالية :

- $C_2H_3Br_2Cl$ - C_4H_9OH - C_7H_8Cl

3- **المماكبات الوظيفية Functional isomers** : هي مماكبات تبقى الصيغة الجزيئية للمركب العضوي نفسها ، لكن يتغير نوع الزمرة الوظيفية. هذه الظاهرة ممكنة بإعادة ترتيب الذرات ضمن الجزيء لذا يمكن أن ترتبط الذرات ببعضها بأشكال مختلفة.

مثل

C_2H_6O

CH_3OCH_3 and CH_3CH_2OH

Dimethyl ether **Ethanol**

Different functional groups
C_2H_6O

✍ فـكر مـعنـا : اكتب على الأقل مماكبين وظيفيين للصيغ الجزيئية التالية :

- C_3H_6O - $C_3H_6O_2$

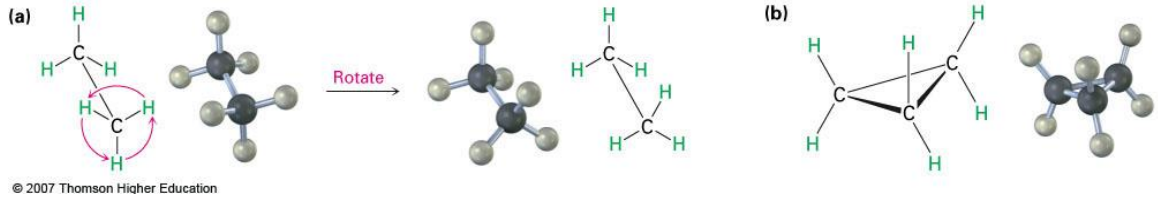
ثانياً: التماكب الفراغي Stereoisomerism :

هي المركبات التي ترتبط ذراتها بنفس الترتيب لكن تختلف في شكلها ثلاثي الأبعاد تعرف باسم المماكبات الفراغية. وهناك نوعان من التماكب الفراغي:التماكب الهندسي، والتماكب الضوئي.

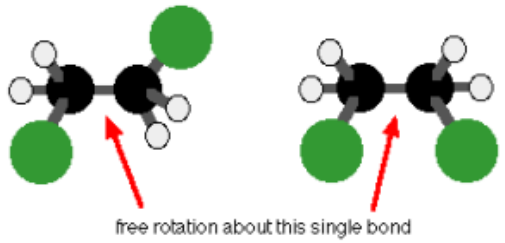
1- التماكب الهندسي (Geometric isomerism)

(مقرون- مفروق) أو (trans / cis) أو (Z/E) :

تستطيع ذرات الكربون المرتبطة مع بعضها البعض برابطة بسيطة الدوران حول هذه الرابطة لذلك يظهر عدد من التشكيلات configurations .

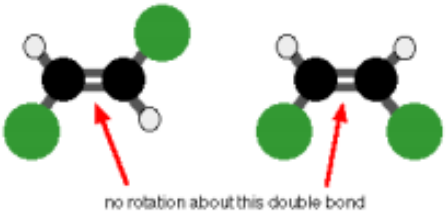


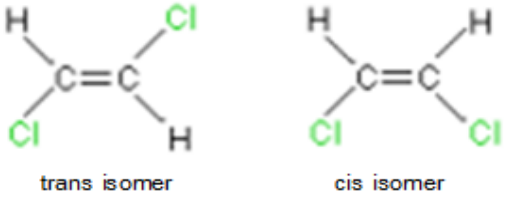
يبيّن الشكل التالي وجود تشكيلن ممكنين للمركب 1,2 dichloroethane



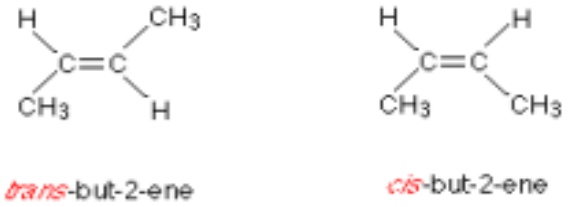
يشكل كل من النموذجين الفراغين نفس الجزيئة، ويمكن الحصول على أحدهما من الآخر بالدوران حول الرابطة الأحادية كربون–كربون carbon – carbon single bond . إذا كتبنا الصيغ المنشورة لهذا المركب بدلاً من استخدام النماذج الفراغية فإننا نحصل على صيغتين منشورتين تمثلان نفس المركب:

لكن ما يحدث في حال وجود رابطة مضاعفة كربون = كربون carbon–carbon double bond، كما هو في حال في مركب 1,2 dichloroethene. هاتين الجزيئتين ليست نفسها، لأن وجود رابطة مضاعفة كربون= كربون يجعل الدوران مقيداً، ولا يمكن أن ينتج أحدهما عن الآخر بالدوران حول الرابطة المضاعفة كربون = كربون دون أن يتخرب الجزيء. يمكن الحصول على مماكبين ممكنين بكتابة الصيغ المنشورة للنموذجين السابقين. تتوضع ذرتي الكلور في أحدهما في جهتين متعاكستين بالنسبة إلى الرابطة المضاعفة ويسمى بالمماكب المفروق trans isomer. وفي المماكب الآخر تتوضع ذرتي الكلور في جهة واحدة بالنسبة إلى الرابطة المضاعفة ويسمى بالمماكب المقرون cis isomer .

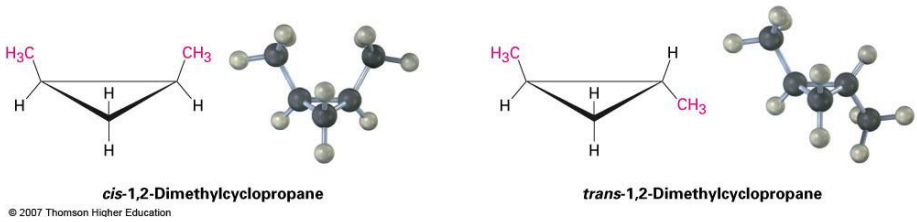




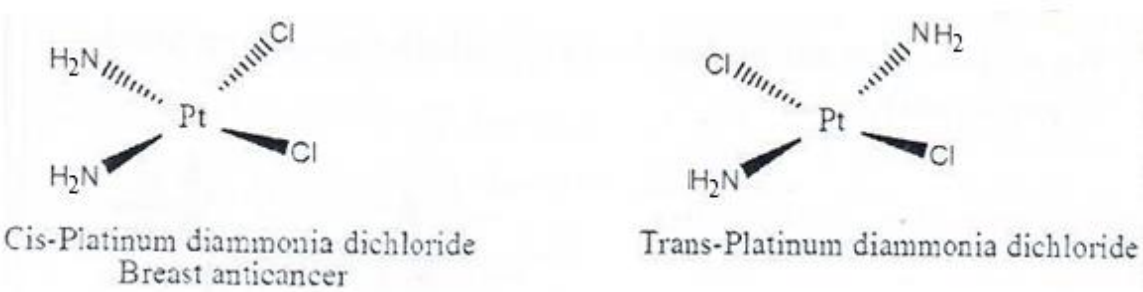
مثال آخر مشابه عن التماكب الهندسي في المركب but−2−ene ، حيث تتوضع زمرتي الميتيل CH_3 في أحدهما في جهتين متعاكستين بالنسبة إلى الرابطة المضاعفة ويسمى بالمماكب المفروق trans isomer، وفي المماكب الآخر تتوضع زمرتي الميتيل CH_3 في جهة واحدة بالنسبة إلى الرابطة المضاعفة ويسمى بالمماكب المقرونcis isomer .



مثال آخر : 1,2 dimethylcyclopropane



مثال آخر: مركب Platinium diamonia dichloride.



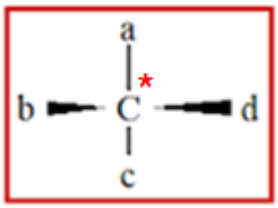
2− التماكب الضوئي Enantiomers :

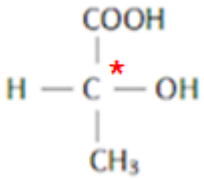
تسمى المماكبات الضوئية بهذا الاسم بسبب تأثيرها على مستوي الضوء المستقطب polarised plane light تدعى المركبات التي تبدي التماكب الضوئي وتوجد على شكل مماكبين أحدهما خيال للآخر بالإينانتوميرات enantiomers .

تصادفنا في معاشنا كثير من هذه المماكبات، ومن أشهر أمثلتها اليدان، فلو تأملنا اليد اليمنى واليسرى سنجد أن كل واحدة منهما هي صورة الأخرى في المرآة، ولكن لو حاولنا أن نطبق كل منهما على

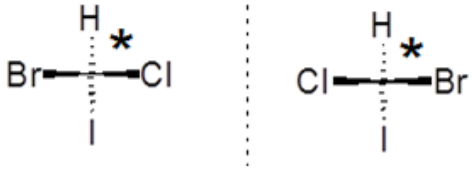
الأخرى سنجد أنهما غير متطابقتان، ولذلك يمكن أن نصف اليدين بأنهما صورة بعض في المرآة غير متطابقة (non superimposable mirror images). وهذه الظاهرة ليست مقتصرة على اليدين، بل توجد بين كثير من الأجسام مثل القدمين، والأذنين، وفردتي الحذاء، وأبواب السيارة المتقابلة، وذراعي النظارة، وغيرها.

وتوجد هذه ظاهرة الإينانتوميرات enantiomers في المركبات الكيميائية، عند وجود ذرة كربون تحمل أربع مجموعات مختلفة، وتسمى هذه الذرة عادة ذرة كربون كيرالية (chiral carbon or chiral center or stereogenic center)، ويتم توضيحها بوضع نجمة (*) فوقها. فيكون الجزيء وصورته في المرآة في هذه الحالة غير متطابقين، ويعبر عنهما بأنهما زوج من المماكبات (pair of enantiomers).



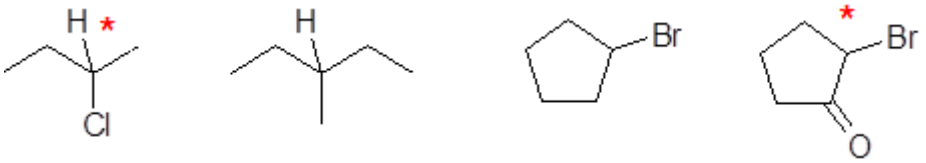


مثلاً لو نظرنا إلى شكلي المركب (Bromochloroiodomethane)، سنجد أن كلا منهما هو صورة الآخر في المرآة، ولو جربنا أن نطابق الجزيئين سنجد أنهما غير متطابقين.



Chlorobromoiodomethane

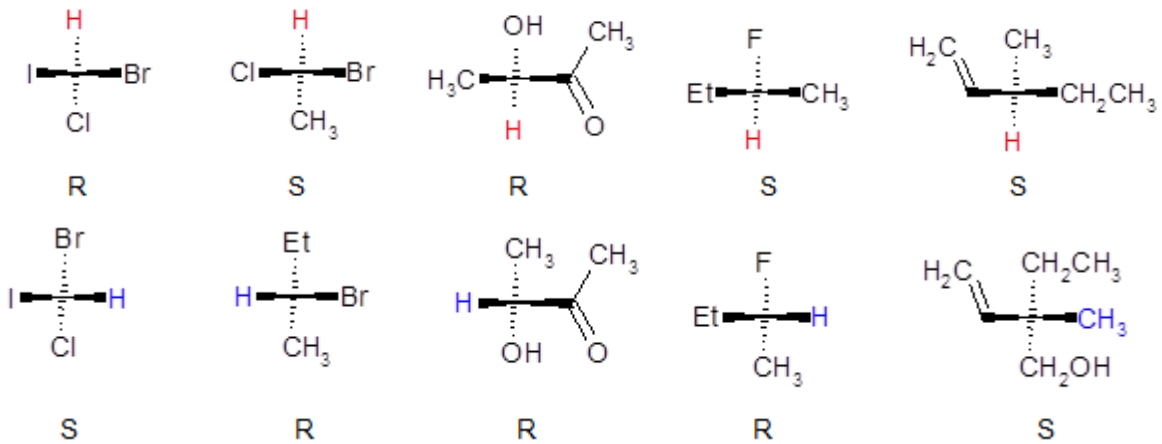
والأمثلة التالية توضح ذرات الكربون الكيرالية في مجموعة من الجزيئات



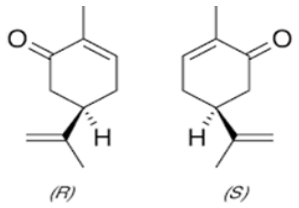
توصف المادة الفعالة ضوئياً بأنها ذات نشاط يميني إذا قامت بتدوير مستوى الضوء المستقطب إلى اليمين وإذا قامت بالعكس تكون ذات نشاط يساري. ويتم ذلك بترتيب المجموعات المتصلة بالكربون الكيرالية حسب قواعد الأولوية للعالم Khan–Ingold–Prelog) اعتمادا على العدد الذري للذرات

المتصلة بالكربون أو التي تليها عند تشابه الذرات إلى أن نصل لأول اختلاف، نجعل المجموعة الأصغر إلى الخلف، ونرى كيف يكون المسار عندما نتحرك من الذرة الأعلى إلى الأقل فالأقل في الذرات الثلاث الباقية؛ إذا كانت الحركة باتجاه عقارب الساعة نعطي المماكب الرمز (R)، وهو مشتق من اللفظ اللاتيني (rectus) الذي يعني لليمين، وإذا كانت الحركة عكس اتجاه عقارب الساعة نعطي الرمز (S)، وهو مشتق من اللفظ (senester) الذي يعني لليسار.

والأمثلة التالية توضح طريقة تحديد الأنداد لمجموعة من المركبات،

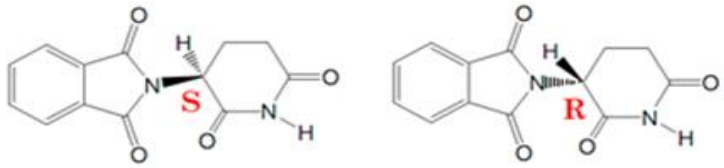


تشترك المماكبات الضوئية في خواصها الفيزيائية مثل الكثافة ونقطة الانصهار ونقطة الغليان ومعامل انكسار الضوء، وتختلف فقط في خاصية واحدة وهي اتجاه تدوير الضوء المستقطب في مستوى (direction of rotation of plane polarized light) أي نفس القيمة العددية لقوة التدوير النوعية ولكن يختلفان في اتجاه تدوير مستوى الضوء ، كما لها نفس الخواص الكيميائية إلا أنها تختلف في الخواص البيولوجية (الحيوية) عند تفاعلها مع جزيئات كيرالية أخرى، فكثير من المستقبلات والإنزيمات كيرالية.



مثال يشار إليه بشكل جيد للإنانسيوميرات بخواص مختلفة هو مركب الكارفون carvoneالمتواجد في أوراق النعنع بتشكيل R وهو المسبب الرئيسي للرائحة العطرة. أما التشكيل S فيتواجد في بذور الكمون، ويملك رائحة مختلفة تماماً.

مثال آخر : عندما تدخل الأدوية الكيرالية في النظم البيولوجية فإنها تتأثر بنوع المماكب الضوئي، فأحيانا يكون أحد المماكبين دواءً، بينما يكون المماكب الآخر ضارًا، ويمكن أن يكون عديم الفاعلية. ومن الأخطاء الطبية الشهيرة في هذا المجال استعمال دواء الثاليدوأميد (Thalidoamide) في نهاية الخمسينات من القرن العشرين، حيث إن هذا الدواء كيرالي ويعتبر المماكب الضوئي (R) منه يساعد في التخفيف من الصداع الذي يصيب النساء الحوامل، بينما المماكب الضوئي (S) ينفذ من خلال المشيمة ويسبب تشوهات خلقية جسيمة للأجنة، وقد أدى الاستعمال الخاطئ لهذا الدواء إلى ولادة عدد كبير من الأطفال المشوهين في أوائل الستينات، حيث ولد العديد من الأطفال بلا أيدي أو أرجل. و أحياناً بأيد وأرجل شبيهة بالزعانف وهي الحالة التي تعرف بفقمية الأطراف، كما اشتملت التشوهات على فقدان الأذنين أو تشوهها أو الشذوذات في تكون الحبل الشوكي والقلب وغيرها من الأعضاء.



S–Thalidoamide R–Thalidoamide

الحموضة والأساسية في المركبات العضوية :

طبقاً لتعريف لويس (Lewis) فإن الأساس مادة تستطيع أن تعطي زوجين من الالكترونات لتشكيل رابطة مشتركة ، والحمض هو مادة تستطيع أخذ زوجي الالكترونات لتشكيل رابطة مشتركة .

وطبقاً لتعريف لوري – برونستد (Lowry – Bronsted)، فإن الحمض هو مادة تتخلى عن بروتون / وأن الأساس هو مادة تتقبل بروتوناً. بناءً على ذلك لكي يكون الجزيء حمضياً يجب أن يحتوي على الهيدروجين في صيغته وتتعلق درجة الحموضة هنا بنوع الذرة التي ترتبط مع الهيدروجين ، وبشكل خاص ، بقابلية تلك الذرة لتوطين زوج الالكترونات الذي تركه أيون الهيدروجين المغادر، وطبعاً قابلية التوطين لزوج الالكترونات تتعلق بعدة عوامل :

1- كهرسلبية الذرة تزداد الحموضة بازدياد الكهرسلبية للصف نفسه:

H–Cl > H–SH

H–F > H–OH > H–NH_2 > H–CH_3

2- حجم الذرة تزداد الحموضة بازدياد حجم الذرة في العمود نفسه :

H–I >H–Br > H–Cl > H–F

H–Se > H–SH > H–OH

2. Across the periodic table, acidity increases with electronegativity...

	CH_4	<	NH_3	<	H_2O	<	HF
pKa	~50		38		15.7		3.2
Electronegativity	2.5		3.0		3.4		4.0

...but down the periodic table, acidity increases with size.

	HF	<	HCl	<	HBr	<	HI
pKa	3.2		–8.0		–9.0		–10
Electronegativity	4.0		3.0		2.8		2.5
Ionic radius (picometres)	133		181		196		220

Also holds for oxygen versus sulfur...

	H_2O	<	H_2S
pKa	15.7		7.0
	H_3COH	<	H_3CSH
pKa	15.5		10

مثال: تنبأ بالحموضة لـ: (أ) كحول ميتيلي (CH_3OH)، (ب) ميتيل أمين (CH_3NH_2).

إن حموضة $CH_3NH_2 < CH_3OH$

✍ فكـر مـعنـا : تنبأ بالحموضة الأقوى لكل من .:

A– (أ) كحول ميتيلي (CH_3OH)، (ب) الميتان تيول (CH_3SH).

B– (أ) (H_3O^+)، (ب) (NH_4^+).

C– (أ) (H_3O^+)، (ب) (H_2O).

D– (أ) (NH_3)، (ب) (NH_4^+).

E– (أ) (H_2S)، (ب) (HS^-).

F– (أ) (H_2O)، (ب) (OH^-).

✍ فكـر مـعنـا : تنبأ بالأساسية النسبية لفلوريد الميتيل (CH_3F) والكحول الميتيلي (CH_3OH) وميتيل أمين (CH_3NH_2) .

✍ فكـر مـعنـا : رتب أفراد كل مجموعة حسب تسلسل الأساسية :

– H_3O , H_2O , OH^- ، NH_3 , NH_2^- ، H_2S , HS^- , S^{-2}

5-3 آليات التفاعلات الكيميائية العضوية :

تتضمن التفاعلات العضوية كسر وتشكيل روابط كيميائية جديدة. ويوجد طريقتان لكسر الرابطة المشتركة :

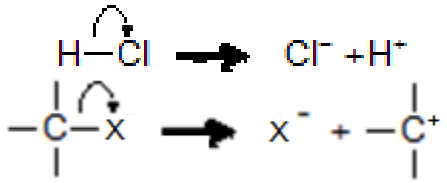
انشطار متجانس homolysis: عند كسر الرابطة تأخذ كل ذرة على طرفي الرابطة المشتركة الكتروناً واحداً من الزوج الالكتروني .

$$Cl_2 \longrightarrow Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

$$HCl \longrightarrow Cl^{\cdot} + H^{\cdot}$$

انشطار غير متجانس hetrolysis: تأخذ الذرة الأكثر كهرسلبية كلا الإلكتروني الرابطة المشتركة .

ويمكن إظهار هذا النوع بمعادلة يظهر فيها سهم صغير ملتو يبين حركة الزوج الالكتروني.



وفي المركبات العضوية يمكن للذرة X الأكثر كهرسلبية من الكربون أن تأخذ كلا الالكترونين مشكلة أيون يحمل شحنة جزئية سالبة ، وتبقى مجموعة الألكيل ناقصة الكتروناً واحداً ينتج عنه تشكيل أيون يحمل شحنة جزئية موجبة يسمى هذا النوع الكربوكاتيون ويعد مثال لأنواع مسماة بالإلكتروفيل.

الإلكتروفيل (محب للالكترون) : هي أيونات تحمل الشحنة الموجبة تستقبل الالكترونات لتشكل رابطة مشتركة جديدة.

النكليوفبل (محب للنواة): هي أيونات تحمل الشحنة السالبة تجذب النواة (تمنح الالكترونات) لتشكيل رابطة مشتركة جديدة.

✍ فكر معنا : أي من الأيونات التالية تسلك سلوك إلكتروفيل وأي منها يسلك سلوك نيكلوفيل ؟

H^+ , OH^- , CH_3^+

6-3 أنماط التفاعلات العضوية :

1- الحذف : تتضمن هذه التفاعلات إزالة جزيئة صغيرة من جزيئة أكبر .

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

2- الاستبدال : تتضمن هذه التفاعلات استبدال ذرة أو مجموعة من الذرات بذرة أخرى .

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

3- الإضافة : ينتج عن هذه التفاعلات مركب واحد ناتج عن جزيئتين متفاعلتين .

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$

4- الحلمهة : هي تفكك جزيئة بالماء وغالباً ما يسرع التفاعل بحمض أو قلوي وتكون الحلمهة بالوسط القلوي أسرع .

$$C_2H_5Br + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + HBr$$

5- الأكسدة والإرجاع : تعرف الأكسدة أنها خسارة الكترونات من ذرة ما . أما الارجاع فهي عملية كسب الكترونات . لكن في التفاعلات العضوية قد يكون أسهل النظر إلى عدد ذرات الأكسجين أو الهيدروجين قبل التفاعل وبعده حيث يعبر عن عملية الأكسدة بإضافة عدد ذرات الأوكسجين أو خسارة ذرات الهيدروجين من الجزيئة .أما الارجاع فيعرف بأنه إضافة ذرات الهيدروجين أو نزع ذرات الأوكسجين .

ويعبر عن عملية الأكسدة [O] ، وعملية الارجاع بـ [H].

$$C_2H_5OH + [O] \longrightarrow CH_3CHO$$

يحتوي الإيتانول قبل التفاعل على خمس ذرات H وذرة واحدة O. أما بعد التفاعل فيحتوي على أربع ذرات H وذرة واحدة O . أي خسر الايتانول ذرة H وبالتالي نستطيع القول أنه تأكسد .

$$CH_3COCH_3 + 2[H] \xrightarrow{NaBH4} CH_3CHOHCH_3$$

يحتوي الأسيتون قبل التفاعل على ست ذرات H وذرة واحدة O. أما بعد التفاعل فيحتوي على ثمان ذرات H وذرة واحدة O . أي كسب الأسيتون ذرتي H وبالتالي نستطيع القول أنه أرجع .

✍ فكـر مــعـنـا : صنف التفاعلات التالية على حسب أنماط التفاعل :

a) $C_3H_7I + H2O \longrightarrow C_3H_7OH + HI$

b) $CH_3CHO + [H] \longrightarrow CH_3CH_2OH$

c) $C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl$

d) $C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_4 + HBr$

e) $C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$

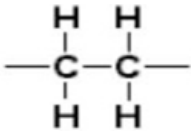
f) $C_2H_6 + 2Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + 2HCl$

g) $C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$

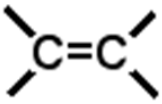
7-3 الزمر الوظيفية :

هي مجموعات محددة من الذرات ضمن الجزيئات، مسؤولة عن خواص الجزيئات وعن سلوكها في التفاعلات الكيميائية مع غيرها من الجزيئات. وتتبع نفس المجموعة الفعالة نفس الطريقة في التفاعلات الكيميائية المميزة لها، بغض النظر عن حجم الجزيء المرتبطة به.

فيما يلي بعض من هذه المجموعات الوظيفية :

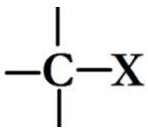


1- الألكانات : تمتاز بوجود روابط أحادية بين ذرات الكربون .

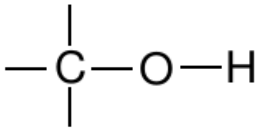


2- الألكِنات : تمتاز بوجود روابط ثنائية بين ذرات الكربون.

3- الألكينات: تمتاز بوجود روابط ثلاثية بين ذرات الكربون.

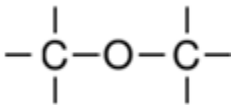


4- الهاليدات : تمتاز الهاليدات بوجود عنصر من عناصر المجموعة السابعة (الهالوجين) مرتبط بإحدى ذرات الكربون ويرمز عادة للهالوجين بـ (x).

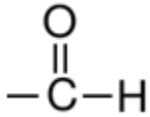


5- الأغوال : تمتاز الكحول بوجود رابطة مجموعة هيدروكسيل (OH) مرتبطة بإحدى ذراتها.

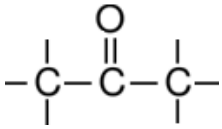
6- الايترات : ترتبط ذرة الأوكسجين بلسلستين كربونيتين .



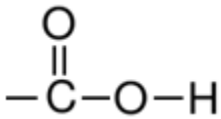
7- الألدهيدات : تمتاز الألدهيدات بوجود مجوعة كربونيل (CO) على طرف السلسلة الكربونية.



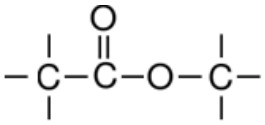
8- الكيتونات (السيتونات) : تمتاز الكيتونات بوجود مجوعة كربونيل (CO) بوسط السلسلة الكربونية.



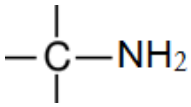
9- الحموض الكربوكسيلية : تتميز بوجود مجموعة كربوكسيل (COOH) على طرف السلسة الكربونية.



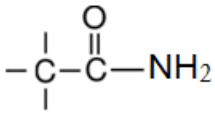
10- الأسترات : تتميز بوجود مجموعة كربوكسيل (–COO–) وسط السلسة الكربونية.



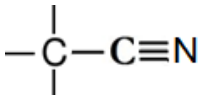
11- الأمينات: ترتبط زمرة الأمين (NH_2) بالسلسلة الكربونية .



12- الأميدات : ترتبط زمرة الأمين (NH_2) بزمرة الكربونيل (CO) بالسلسلة الكربونية .

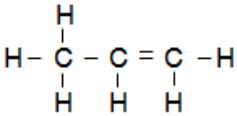


13- النتريلات : ترتبط زمرة (CN) بالسلسلة الكربونية .

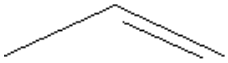


3-8 تمثيل الجزيئات العضوية : تُمَثَّل الجزيئات العضوية بصيغ عديدة مختلفة :

- الصيغة المجملة: عدد الذرات الفعلي لكل ذرة في الجزيء مثال: البروبن C_3H_8
- الصيغة البنيوية (نصف المنشورة) : تدل على عدد الذرات المرتبطة بكل ذرة كربون في الجزيء. مثال البروبن CH_3CHCH_2
- الصيغة المنشورة : تظهر الروابط المرتبطة بكل ذرة في الجزيء .



- الصيغة الهيكلية : تظهر فيها جميع الروابط بدون ذرات الكربون والهيدروجين كما تظهر روابط كربون مع روابط كربون أخرى .



✍ فكـر مــعـنــا : ارسم الصيغة المنشورة لكل من:

- الإيتين ذي الصيغة المجملة C_2H_2.
- البروبن ذي الصيغة المجملة C_4H_8.

✍ فكـر مــعـنــا : ارسم الصيغة الهيكلية لكل من:

- البنتان صيغته المجملة C_5H_{12}.
- الأوكتان صيغته المجملة C_8H_{18}
- حلقي الهكسان C_6H_{12}
- 4،2،2 ثلاثي ميتيل البنتان .

✍ فكـر مــعـنــا : ارسم الصيغة المنشورة وسمِّ المماكبات مقرون – مفروق للبوتن 2 .

✍ فكـر مــعـنــا : يبدي الجزيء CHBrClF تماكب ضوئي . ارسم الصيغة المنشورة للماكبين الضوئين لهذا الجزيء .

✍ فكـر مــعـنــا : مركب كربوني وزنه الجزيئي (56) gr/mol له التركيب المئوي التالي : 85.7%كربون ، 14.3% هدروجين . احسب الصيغة المجملة لهذا المركب ثم اكتب الأسماء والصيغ المنشورة لمماكبات هذا المركب .