

## المقدمة

تهتم الكيمياء العضوية بدراسة مركبات الكربون ، لأن الكربون عنصر أساسى فى تكوين كافة المركبات العضوية الحية ، ومن هذه المركبات ، الحامض النووى الذى يحمل المعلومات الوراثية ، والبروتينات وهى المواد الأساسية فى إعطاء المظهر الهيكلى للكائن الحى ، والإنزيمات وهى العوامل المساعدة فى إستمرار التفاعلات الحيوية . وتتطلب الدراسات الحديثة منا فهم تركيب وميكانيكية عمل المركب العضوى وهى ليست بالصعوبة كما هو متوفر فى الوقت الحاضر من تقنيات ووسائل وأجهزة وطرق لتعلم الكيمياء . والكيمياء العضوية أحد علوم المعرفة العهد ، ولا يتجاوز عمر الدراسات فى هذا المجال عن المئتى سنة ، وإطلاق اسم الكيمياء العضوية تم عندما بدأ العلماء التمييز بين المركبات العضوية واللاعضوية ، وبسبب الحصول على هذه المركبان من الكائنات الحية سميت "عضوية" أما المركبات اللاعضوية فهى تلك المركبات التى يمكن الحصول عليها من أى مصدر غير حى .

ويأتى فى هذا الكتاب ليغضى حاجة بارزة لمن يرغبون فى دراسة الكيمياء العضوية سواء طلاب كليات العلوم والتربية أو طلاب كليات الطب البشرى وطب الأسنان والصيدلة والزراعة والذين هم بحاجة الى الحصول وفى وقت محدود ، على أساس متين فى الكيمياء العضوية يكون منطلقاً لدراستهم فى الكيمياء الحيوية وتطبيقات الكيمياء العضوية فى مجالات إختصاصهم . لأن الفهم الدقيق من قبل أى طالب بكلية تطبيقية يجعله مؤهلاً لحل المشاكل المتعلقة بذلك .

وأهمية دراسة الكيمياء العضوية ترجع الى بناء أجسامنا من المركبات العضوية واعتمادنا عليها فى الغذاء . كما أن الملابس التى نلبسها نجد جميعها

مصنوع من مركبات الكربون ، ولذا الوقود الذى تسير به السيارات وإجزاء كثيرة من السيارات نفسها كلها مواد عضوية . بالإضافة الى الأدوية والمبيدات الحشرية عبارة عن مركبات عضوية .

ويحتوى هذا الكتاب على إثني عشر باباً تغطى المباحث الرئيسية للكيمياء العضوية فى أسلوب يعتمد على ترسيخ المفهوم ويتجنب السرد الممل للتفاصيل . وهذه الأبواب هى : مقدمة فى الكيمياء العضوية - الهيدروكربونات المشبعة (الألكانات) - الهيدروكربونات غير المشبعة (الإلكينات) - الألكينات - المركبات الأروماتية - الهاليدات الأليفاتية والأروماتية - الكحولات والإثيرات - الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها - الأمينات - الكربوهيدرات - الأحماض الأمينية والبروتينات .

ولقد زودت كل باب بعدد من الأسئلة تساعد فى ترسيخ المفاهيم الأساسية ، وإستخدمت مصطلحات علمية كثيرة تزيد من الحصيلة العلمية للدارس فى هذا الكتاب بالإضافة الى مجموعة من المراجع العلمية فى هذا المجال . كذلك حاولت شرح ميكانيكية أغلب التفاعلات . وأسأل الله العلى القدير أن يوفقنا لخدمة المجتمع العلمى وأن يكون فى هذا العمل خدمة للعلم والعلماء واللغة العربية فى نفس الوقت .

## المؤلف

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل

# الباب الأول

## مقدمة في الكيمياء العضوية

obeikandi.com



# الباب الأول

## " مقدمة في الكيمياء العضوية "

### التركيب الإلكتروني للأيونات :-

تحتوي المركبات العضوية على الكربون والهيدروجين والأكسجين بصورة رئيسية بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى كالنتروجين - والهالوجين - والكبريت - والفسفور . وهناك مجموعة من المركبات العضوية الخاصة تسمى بالمركبات العضوية الفلزية التي تحتوي إضافة إلى ما ذكر من عناصر مع أحد الفلزات المتوفرة في الطبيعة . ولتوضيح طبيعة تركيب المركبات العضوية سوف نحاول توضيح أولاً التركيب الإلكتروني لمعظم الذرات الداخلة في تكوين المركبات العضوية التي سنتطرق إليها في هذا الكتاب . وفي الجدول الدوري المصغر التالي ندرج بعض الذرات المهمة حيث يظهر لنا أيضاً موقع الكربون في الجدول .

موقع الكربون في الجدول الدوري والعناصر المهمة الداخلة في تكوين المركبات العضوية

I	II	VII	IV	V	VI	VIII	العناصر النبيلة
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca				Se	Br	Kr
Rb		العناصر الانتقالية				I	Xe
CS							

إذا ابتدأنا بالهيدروجين فإنه يمكن اعتبار أي عنصر آخر ناتج من إضافة إلكترون واحد وبروتون واحد إلى العنصر الذي يليه .

والإلكترونات أي عنصر من العناصر توجد في أغلفة ترقم أبتداً من النواة بـ 1 ، 2 ، 3 ، ..... الخ ويحتوي كل من هذه الأغلفة علي عدد من مدارات يساوي مربع رقم الغلاف / تعرف بـ  $f, d, p, s$  وعلي الرغم من أن كلا من هذه المدارات يستوعب إلكترونين متعاكسي البرم إلا أنها تختلف في شكلها . فشكل المدار S كروي متمائل حول النواة ويتألف كل مدارات p الثلاث من فصين تقع النواة بينهما ، مدارات p الثلاث متعامدة . وتمتد علي طول المحاور (  $z, y, x$  ) أما مدارات  $f, d$  فسوف لا نتطرق لها . يحتوي الغلاف الأول ( K ) علي مدار واحد من نوع S يعرف بـ 1S . ويحتوي الغلاف الثاني ( L ) علي نوعين من المدارات  $p, S$  ويعرفان بـ  $2p, 2S$  . وهكذا فان كل غلاف يحتوي علي نوع من مدار واحد أكثر من الغلاف الذي قبله فالأغلفة التالية تحتوي علي مدارات من نوع  $f, d, p, s$  ..... الخ .

ويوجد في أي غلاف مدار واحد من نوع S وثلاثة مدارات من نوع p (  $p_x, p_y, p_z$  ) وخمسة مدارات من نوع d وسبعة مدارات من نوع f ، إذا كان الغلاف يحتوي علي هذه الأنواع من المدارات .

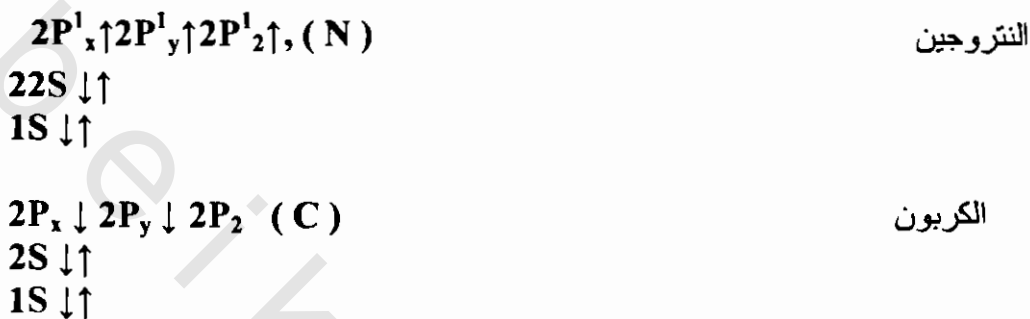
وعند وصفنا توزيع الإلكترونات في الذرة فإننا نضع رقم الغلاف إلي يسار رمز المدار ورقماً فوق رمز المدار يشير إلي عدد الإلكترونات فيه . فذرة الهيدروجين تحتوي علي إلكترون واحد ترتيبها الإلكتروني هو  $1S^1$  لاحتمال تواجده في المدار 1S ويبدل الرقم فوق الرمز 1S علي أن المدار 1S يحتوي علي إلكترون واحد . وتحتوي ذرة الهليوم علي إلكترونين ويصبح ترتيبها الإلكتروني  $1S^2$  وهكذا نجد أن الذرة التالية الليثيوم التي تحتوي علي ثلاث إلكترونات يكون ترتيبها الإلكتروني  $1S^2 2S^1$  . وبإتباع هذا الأسلوب يصبح الترتيب الإلكتروني في الذرات كما معين في الجدول التالي :

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الثمانية عشر الأولى من الجدول الدوري :

توزيع الإلكترونات	العدد الذري	الرمز	العنصر
$1S^1$	1	H	الهيدروجين
$1S^2$	2	He	الهيليوم
$1S^2 2S^1$	3	Li	الليثيوم
$1S^2 2S^2$	4	Be	البريليوم
$1S^2 2S^2 2P^1$	5	B	البورون
$1S^2 2S^2 2P^2$	6	C	الكربون
$1S^2 2S^2 2P^3$	7	N	النيتروجين
$1S^2 2S^2 2P^4$	8	O	الأكسجين
$1S^2 2S^2 2P^5$	9	F	الفلور
$1S^2 2S^2 2P^6$	10	Ne	النيون
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$	11	Na	الصوديوم
$1S^2 2S^2 2P^6$	12	Mg	المغنيسيوم
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^1$	13	Al	الألمونيوم
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$	14	Si	السليكون
$1S^1 2S^2 2P^6 3S^2 3P^3$	15	P	الفسفور
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$	16	S	الكبريت
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$	17	Cl	الكلور
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$	18	Ar	الأرگون

وتتل النظريات والتجارب العملية في هذا الصدد أن الإلكترونات في مدارات p الثلاثة لا تزوج بل تتوزع بصورة منفردة إلا إذا توفر عدد الإلكترونات يكفي للزوج في أي مدار منها أو أكثر احدها فارغاً . لذا فإن توزيع الإلكترونات لذرة النتروجين الذي يكتب عادةً  $1s^2 2s^2 2p^3$  للسهولة ( لاحظ الجدول السابق ) يجب أن يكون كما يلي :  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

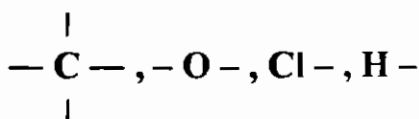
ويمكن توضيح ترتيب الإلكترونات بشكل أدق باستعمال سهم يشير اتجاه بـرم الإلكترون . فالسهم ↑ تشير إلي وجود إلكترون غير مزدوج والسهمان المتعاكسان ↓ ↑ يشير إلي وجود إلكترونين في نفس المدار متعاكسي البرم .  
ولو نظرنا إلي توزيع الإلكترونات في ذرة الكربون مثلاً فيصبح بالشكل التالي :



### النظرية التركيبية للمركبات العضوية :-

لقد وضع كل من كيكولي ( Kekule ) وكوبر ( Couper ) وبرتليروف ( Butlerov ) القواعد لأحدي أهم النظريات الأساسية في الكيمياء العضوية : النظرية التركيبية ( Structural theory ) معتمدين علي فكرتين هما :

1 - أن العناصر المكونة للمركبات العضوية يمكنها أن ترتبط بعدد ثابت من الروابط يسمي بالتكافؤ . فالكربون مثلاً ، رباعي التكافؤ : أي أن ذرة الكربون قادرة علي تكوين أربع روابط . والأوكسجين ثنائي التكافؤ ، فذرة الأوكسجين تستطيع تكوين رابطتين . أما الهيدروجين والهالوجينات فهي أحادية التكافؤ فنراتها ترتبط برابطة واحدة :



2- أن أية ذرة الكربون مثلاً يمكن أن ترتبط مع ذرات أخرى من الكربون بواسطة واحد أو أكثر من روابط التكافؤ . وتظهر أهمية هذه النظرية من خلال المثال المبسط التالي :

عند النظر إلى أصيغة الجزئية  $C_2H_6O$  نجد أننا يمكن كتابة صيغتين بنائيتين لمركبين لهما نفس الصيغة الجزئية إلا أنهما يختلفان في صفاتهما : أحد المركبين يعرف بثنائي مثيل أيثر له درجة غليان منخفضة (  $24.9^\circ$  ) - غاز في درجة حرارة الغرفة - ، أما المركب الآخر ويسمى بالكحول الإيثيلي وهو سائل درجة غليانه (  $78^\circ$  ) م . وعند مفاعلة هذين المركبين مع فلز الصوديوم نجد أن الكحول يتفاعل بشدة محرراً غاز الهيدروجين . أما الأثير فلا يتفاعل ز وتوضح لنا الصيغة التركيبية للمركبين هذا الاختلاف بوضوح . فالذرات في الكحول مرتبطة بشكل يختلف كما هو الأثير . ففي الكحول ترتبط احدي ذرات الهيدروجين بالأكسجين لكن في الأثير ترتبط جميع ذرات الهيدروجين بذرتي الكربون . فعند تفاعل الكحول مع الصوديوم تراح ذرة الهيدروجين المرتبطة بالأكسجين من قبل الصوديوم .



### المدارات الذرية للعناصر الأساسية في المركبات العضوية :-

سوف نحاول توضيح المدارات الذرية لكل من الهيدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين والهالوجينات حيث تعتبر هذه العناصر الأكثر تواجداً في الجزئيات العضوية . وأن كل إلكترون في الذرة يوجد في حيز حول النواة يعرف بالمدار ولا يمكن للمدار أن يستوعب أكثر من إلكترونين كحد أقصى وهناك أنواع مختلفة من المدارات تعرف بـ  $s, p, d, f$  : يهمننا في كل المركبات العضوية هما مدارات  $s, p$  . ولقد وجد أن المدار  $s$  كروي والمدار  $p$  أشبه بفصين متماسين علي طول المحور . والمدارات  $p$  الثلاث الموجودة في أي من مستويات الطاقة متعامدة فيما بينهما . وعلي الرغم من أن الحسابات تصف لنا الحيز المحدد لكل إلكترون إلا أنها لا تستطيع تحديد موقع الإلكترون بالضبط في أي لحظة لأن الإلكترون يتحرك بسرعة كبيرة جداً ( تساوي سرعة الضوء تقريباً ) . لذلك فإن المدار غالباً ما يوصف بـ " السحابة الإلكترونية "

ولنتعرف إلى المدارات الذرية وترتيبها في العناصر الذرية الأساسية في المركبات العضوية .

### الهيدروجين ( H ) :-

للهدروجين عدد ذري واحد وذرة الهيدروجين تحتوي علي إلكترون واحد يمثل الغلاف ذا الطاقة الأقل ( K ) ويتواجد في المدار  $1s$  الكروي . وللسهولة فإن مثل هذا المدار يرسم بشكل دائرة نصف قطرها يمثل احتمال وجود الإلكترون في ذلك الحيز في الفراغ .

### الكربون ( C ) :-

إن التوزيع الإلكتروني للكربون يوضح أن الإلكترونات الأربعة في الغلاف الثاني ( الخارجي ) موزعة بشكل  $2s^2 2p^2$  ولكن بسبب التناظر بين إلكترونين المستوي  $p$  فإن كلا منها يحتل مدار  $p$  مستقل وبذلك يكون التوزيع الإلكتروني في الغلاف الثاني لذرة الكربون هو  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z$

### النيتروجين ( N ) :-

ان التوزيع الإلكتروني لذرة النيتروجين هو  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  ويظهر وجود ثلاثة إلكترونات منفردة في مدارات  $p$  الثلاث . وبما أن مدارات  $p$  الثلاث متعامدة يتوقع من التوزيع الإلكتروني أعلاه أن تكون زوايا الروابط في جزيئة الأمونيا (  $90^\circ$  ) . ولكن قياسات الزوايا في الواقع تختلف في الجزيئات عن قيمتها هذه لأن المدارات الذرية البسيطة تتغير عند تكوينها للروابط الكيميائية .

### الأكسجين ( O ) :-

وتتبع نفس الطريقة في توزيع الإلكترونات علي مدارات الغلاف الخارجي للأكسجين الذي يحتوي علي ستة إلكترونات (  $2s^2 2p^4$  ) . ان أحد مدارات  $p$  يحتوي علي إلكترونين مزدوجا البرم .

## الهالوجينات ( X ) :-

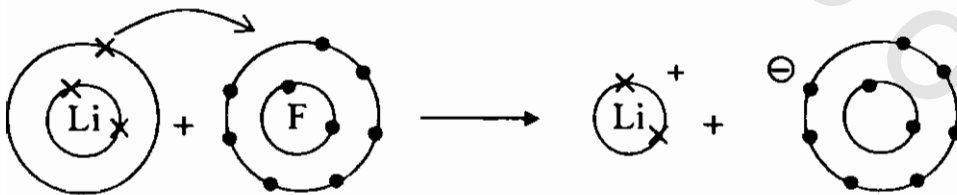
تحتوي الهالوجينات في غلافها الخارجي علي خمسة إلكترونات في مدارات P موزعة بحيث يحتوي مدار p علي مزدوج إلكترونين أما مدار p الثالث فيحتوي علي إلكترون منفرد لذلك فإن الهالوجينات تكون أحادية التكافؤ .

## الروابط الكيميائية :-

عند النظر إلي الجدول الدوري نجد أن عناصر المجموعات الأولى والثانية والثالثة بسبب طبيعتها الإلكترونية تميل لفقدان الإلكترونات مكونة أيونات لها الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل وعلي العكس تميل عناصر المجموعات الخامسة والسادسة والسابعة إلي اكتساب الإلكترونات وتكون أيونات سالبة لها الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل . أما العناصر في وسط الجدول الدوري فلا تميل لاكتساب أو فقدان إلكترونات مثل الكربون ولذلك لا يعطي أيونات موجبة أو سالبة . لقد وضعت أولي الأفكار عن طبيعة الترابط الكيميائي من قبل لويس Lewis وكوسال Kossal حيث اقترحا نوعين رئيسيين للروابط الكيميائية هما : ( الرابطة الأيونية ) و ( الرابطة التساهمية ) .

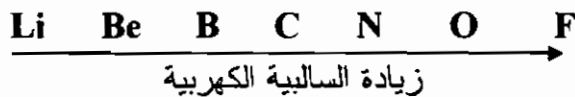
## أولاً : الرابطة الأيونية :-

لنأخذ التفاعل التالي بين فلز الليثيوم وعنصر الفلور



ان انتقال إلكترون من ذرة الليثيوم إلي ذرة الفلور يؤدي إلي تكون أيونين متعاكسي الشحنة تربطهما معاً قوة التجاذب . ويمكن علي هذا الأساس تعريف الروابط الأيونية بأنها :

" قوة التجاذب بين شحنتين متعاكستين . ويحدث هذا بسبب اختلاف السالبية الكهربية للذرتين المتحدتين ( الليثيوم والفلور في هذا المثال ) . والسالبية الكهربية هي قابلية الذرة في الجزئية علي جذب الإلكترونات نحوها . ان السالبية الكهربية تزداد بالذهاب من اليسار إلي اليمين في أي صف أفقي في الجدول الدوري .



وتقل من الأعلى إلي الأسفل في عناصر أية طائفة من طوائف الجدول الدوري



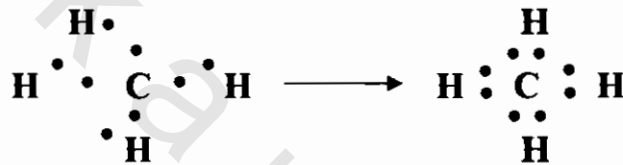
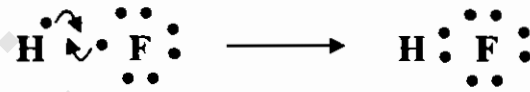
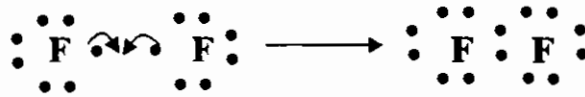
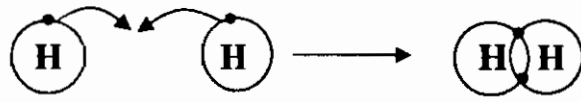
يحاط أيون الفلوريد السالب بعدد من أيونات الليثيوم الموجبة في فلوريد الليثيوم كما يحاط أيون الليثيوم الموجب بعدد من أيونات الفلوريد السالبة . لذلك لا يمكن أن كل أيونين متعاكسين (  $Li^+$  ,  $F^-$  ) ترتبطان مع بعضهما لتكوين جزيئة  $LiF$  كما هو موضح أعلاه بصورة مستقلة عن بقية الأيونات . أن هذا الترتيب المنتظم لأيونات المركب معاكسة الشحنة يعطيه الخاصية البلورية .

### ثانياً : الروابط التساهمية :-

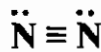
عند اتحاد ذرتين متشابهتين في السالبية الكهربية فإننا لا نتوقع أن تنتقل إلكترونات احدي الذرتين إلي الأخرى كما في حالة فلوريد الليثيوم . ففي هذه الحالات تصل كلتا الذرتين إلي الترتيب الإلكتروني لغاز نبيل عن طريق مشاركة كل منهما بإلكترون لتكوين الرابطة التساهمية بينهما . تحتوي ذرة الهيدروجين علي إلكترون واحد وعند تكوين جزيء هيدروجين تشارك الذرتان كل بإلكترون في تكوين الرابطة



بينهما بالحصول على الترتيب الإلكتروني المستقر " وبنفس الطريقة ، يمكننا تصور كيفية تكوين جزيئات  $\text{CH}_4$  ,  $\text{HF}$  ,  $\text{F}_2$



وفي بعض الحالات قد تتكون بين ذرتين تساهمية مضاعفة كما في حالة جزيئة النيتروجين



### السالبية الكهربائية وقطبية الرابطة :-

عرفنا السالبية الكهربائية بقابلية الذرة في الجزيئة على جذب إلكترونات الرابطة نحوها . فإذا بدأنا بالفلور كقاعدة فإن الذرات على يساره في الجدول الدوري تكون أقل كهروسالبية فيه . لذا فإن هذه الذرات تحتاج إلي طاقة أقل لبلوغ حالة الغاز النبيل عند إعطائها إلكتروناتها . أما العناصر تحت الفلور في نفس طائفته فإنها الأخرى تكون أقل سالبية كهربائية مع زيادة العدد الذري لأن حجم الذرة يصبح أكبر

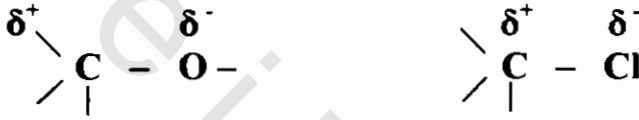
ويزداد عدد الإلكترونات حول النواة مما يؤدي إلى جذب النواة للإلكترونات .  
 فنواة كل ذرة قدرة معينة علي جذب الإلكترونات لذلك فإن الذرات المرتبطة بروابط  
 تساهمية تتفاوت درجة جذبها للإلكترونات . ولمعظم الذرات في الجزيئات العضوية  
 ( عدا الهيدروجين ) سالبية كهربائية أكبر مما للكربون . لذا نتوقع أن يكون زوج  
 إلكترونات الرابطة بين ذرة الكربون وأية ذرة ( عدا الهيدروجين ) لها سالبية كهربائية  
 أعلى من الكربون في جزيئة المركب العضوي . ولذلك تزاح الإلكترونات نحو الذرة  
 الأعلى سالبية كهربية . ويطلق علي مثل هذه الروابط التساهمية بـ " الرابطة القطبية "  
 أما عندما تكون ذرة الكربون مرتبطة مع ذرة كربون أخرى أو مع الهيدروجين فإن كل  
 من الذرتين تجذبان زوج إلكترونات الرابطة بنفس القوة تقريباً وتسمى مثل هذه الرابطة  
 التساهمية بـ " الرابطة غير القطبية " ويوضح الجدول التالي السالبية الكهربائية لبعض  
 العناصر التي لها أهمية كبيرة في بنية المركبات العضوية .

#### السالبية الكهربائية لبعض العناصر

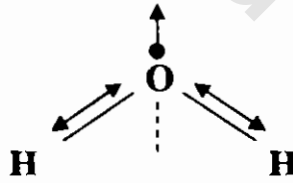
<u>H</u>						
2.1						
<u>Li</u>	<u>Be</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>
1.0	1.5	2.0	2.5	3.1	3.5	4.1
<u>Na</u>	<u>Mg</u>	<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>
1.0	1.2	1.5	1.7	2.1	2.4	2.8
<u>K</u>		<u>Zn</u>				<u>Br</u>
0.9		1.7				2.7
		<u>Cd</u>				<u>I</u>
		1.5				2.2
		<u>Hg</u>				
		1.4				

## ثنائيات الأقطاب وعزم ثنائي القطب :-

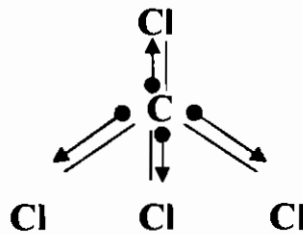
علمنا أن الكثافة الإلكترونية للرابطة التساهمية بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية تزداد نحو الذرة الأعلى منها في سالبيتها الكهربائية مما يولد شحنة جزئية سالبة عليها وشحنة جزئية موجبة على الطرف الآخر للرابطة التساهمية ويشير إلى ذلك بـ  $\delta^+$  ,  $\delta^-$  وتسمى مثل هذه الرابطة برابطة ثنائية القطب . ويوضح اتجاه حركة الإلكترونات بسهم يشير رأسه إلى الطرف السالب من الرابطة التساهمية القطبية .



وقد تحتوي الجزيئة العضوية على أكثر من رابطة قطبية واحدة وتكون محصلة عزوم هذه الروابط هي عزم ثنائي القطب للجزيئة ككل ويعبر عنه بوحدات الديباي ( Debye ) . ففي جزيئات الماء مثلاً تكون الكثافة الإلكترونية أقرب إلى الأكسجين منها إلى الهيدروجين بسبب السالبية الكهربائية الأعلى للأكسجين . وتحتوي جزيئة الماء على رابطتين قطبيتين محصلتهما هي عزم ثنائي القطب للجزيئة .

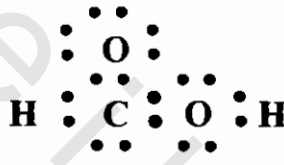


وقد تكون الجزيئة غير القطبية رغم احتوائها على عدد من الروابط القطبية وذلك لأن محصلة عزوم الروابط للجزيئة تساوي صفراً كما هي الحال في رابع كلوريد الكربون :

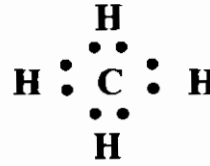


## صيغ لويس :

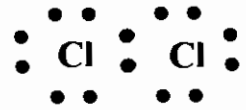
تتضمن التفاعلات الكيميائية إعادة توزيع الإلكترونات ضمن أو بين الجزيئات لتكوين روابط جديدة . لذلك يتطلب منا فهم الكثافة الإلكترونية حول الذرات في الجزيئة لكي نفهم هذه التفاعلات بصورة أعمق . ولكي نتصور التوزيع الإلكتروني للذرات في الجزيئة يمكننا كتابة صيغ لويس التي تمثل فيها إلكترونات التكافؤ في الجزيئة بنقاط كما في الأمثلة التالية :



حامض الفورميك

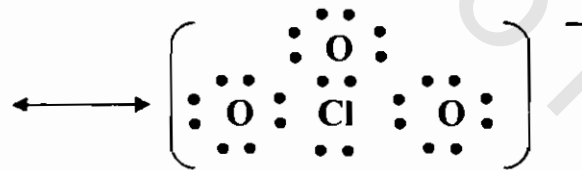


جزيئة ميثان



جزيئة كلور

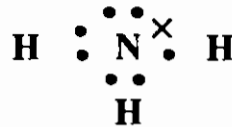
أما إذا كان التركيب أيونياً فيمكن الحصول علي الأيون الملائم في هذه الحالة بإضافة أو سلب إلكترون واحد أو أكثر من تركيب الجزيئة . لننتصور أيون الكلورات ( $\text{ClO}_3^-$ ) كمثال . ان للكلور سبعة إلكترونات في غلافه الخارجي ( $\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$ ) وللأكسجين ستة إلكترونات ( $\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$ ) . فعند اتحاد ذرة كلور واحدة وثلاث ذرات أكسجين نجد أن التركيب بحاجة إلي إلكترون واحد لكي يصبح فيه لجميع الذرات التركيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل . ولكي تحمل مجموعة  $\text{ClO}_3^-$  شحنة سالبة .



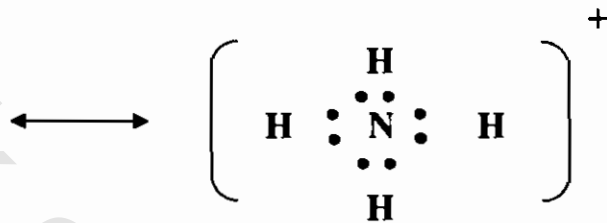
أيون الكلورات

مثال آخر أيون الأمونيوم  $\text{NH}_4^+$

لذرة النتروجين خمسة إلكترونات في غلافها الخارجي وبتحاديها مع ثلاث ذرات هيدروجين يتكون الأمونيا .

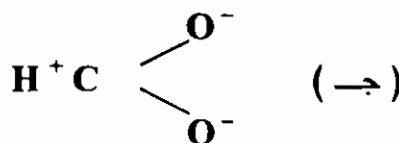
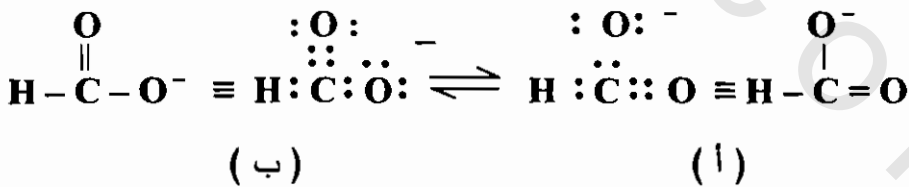


وعندما تشارك جزيئة أمونيا مزدوجها الإلكتروني مع بروتون يتكون أيون الأمونيوم .

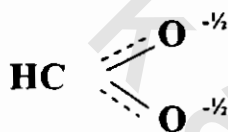


الرزوناتس : Resonance :-

يمكن أن تكتب لكثير من الجزيئات وخاصة العضوية أكثر من صيغة لويس واحدة . فيمكن كتابة أيون الفورمات بصيغتين متكافئتين في التوزيع الإلكتروني ( أ ، ب ) . وإضافة إلي هاتين الصيغتين يمكن كتابة صيغة ثالثة ( ج ) ولكنها غير مهمة بالمقارنة مع ( أ ) و ( ب ) بسبب انفصال الشحنات الذي يحتاج إلي طاقة عالية .



يطلق علي مثل هذه التراكيب بالتراكيب الرزوناتية أو التراكيب الواهبة لا يمثل أي من هذين التركيبين التركيب الحقيقي لأيون الفورمات . ولذلك يعتبر التركيب الفعلي هجيناً يهب إليه التركيبات ( أ ) و ( ب ) . ان التراكيب الرزوناتية لا تمثل تراكيب حقيقية للجزيئات أو الأيونات وإنما هي تراكيب فرضية ليس لها معني فيزيائي . بالإضافة إلي أن الهجين يكون اثبت من أي من التراكيب الواهبة إليه . كيف نكتب إذن الصيغة التركيبية لأيون الفورمات بحيث إنها توضح لنا تركيبه الفعلي ؟ أمامنا احتمالين : أما أن نكتب جميع الصيغ الرزوناتية ونضع سهماً ذا رأسين ( ↔ ) كما فعلنا في حالة التركيبين أ ، ب أو أن نكتب صيغة - لا تطابق قاعدة لويس ولكنها محاولة لتمثيل الهجين كما مبين في أدناه .



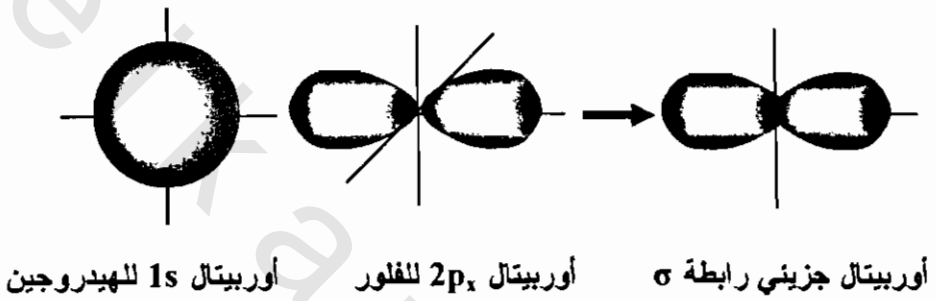
حيث تمثل الرابطة بين الكربون والأكسجين فيها بخط متصل وآخر متقطع للدلالة علي أنها وسط بين الأربطة المزدوجة الصرفة ولأربطة المنفردة الصرفة . وتحمل كل من ترتي الأكسجين فيها نصف الشحنة السالبة الكلية لأيون الفورمات .

### تكوين الرابطة التساهمية :-

الرباط التساهمي يحدث عندما يتداخل مدار ذري له إلكترون منفرد من ذرة ما مع مدار ذري له إلكترون منفرد من ذرة أخرى . والتداخل هذا يولد مداراً جديداً يحتوي علي كلا الإلكترونين المشتركين يعرف بـ " مدار جزيئي " . ومثال علي ذلك هو تداخل المدار 1s لكل من ترتي هيدروجين لتكوين جزيئة H<sub>2</sub> . وأن السحابة الإلكترونية حول النواتين قادرة علي ربطهما في مدار جزيئي . وإذا أخذنا مقطع عرضي لهذه السحابة الإلكترونية نجد أن شكل المدار الجزيئي هذا اسطواني مع تخرص في الوسط . ويطلق علي هذه الرابطة الجزيئية " برابطة سيجمما ( σ ) . نستنتج مما ذكر أن التداخل الملائم لمداري 1s الذرية لذرتي هيدروجين يؤدي إلي تكوين

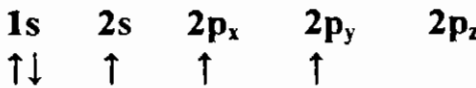
مدار جزيئي . وإن هذا المدار لا يستوعب لأكثر من إلكترونين متعاكسي اليرم (  $\uparrow\downarrow$  ) .

ويمكن أيضاً لنوعين مختلفين من المدارات الذرية أن تتداخلوا معاً لتكوين مدار جزيئي - رابطة سيجما (  $\sigma$  ) ففي حالة تكوين فلوريد الهيدروجين ( HF ) يتداخل مدار  $1s$  من ذرة الهيدروجين مع مدار  $2p_x$  من ذرة الفلور ويؤدي ذلك إلى تكوين مدار جزيئي - رابطة سيجما بينهما . وهذه الرابطة الناتجة من تداخل مدار  $s$  و مدار  $p$  تختلف تماماً من حيث الشكل عن الرابطة المتكونة من تداخل مداري  $1s$  .



### المدارات المهجنة في الكربون :-

والآن لنطبق مبادئ تكوين الرابطة التساهمية التي ذكرناها في الفقرة السابقة علي تكوين الروابط في مركبات الكربون . لتأخذ الميثان (  $CH_4$  ) مثلاً علي ذلك ان الكربون يقع في الدورة الثانية من الجدول الدوري . يحتوي الغلاف الأول علي إلكترونين ويحتوي في غلافه الخارجي علي أربع إلكترونات ( إلكترونات التكافؤ ) موزعة كما يلي :

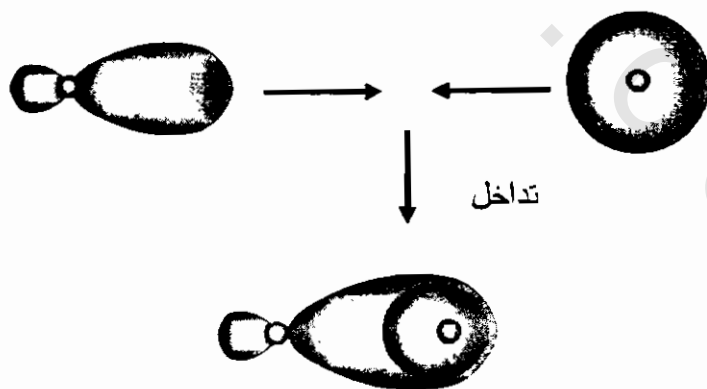


ويظهر من أن إلكتروني المدار الذري  $2s$  مزدوجان ولا يستطيعان الاشتراك في تكوين روابط . ويحتوي كل من المدار  $2p_x$  و  $2p_y$  علي إلكترون واحد مما يدل علي أن الكربون ثنائي التكافؤ في حالته الأساس . إذا كيف يمكن لنظرية المدار الجزيئي أن تفسر لنا تكوين أربع روابط متكافئة في الميثان ؟

ان إبعاد أحد إلكترونات المدار  $2s$  إلى المدار  $2p_z$  الفارغ يؤدي إلى حصول أربع إلكترونات غير مزدوجة ( أربع إلكترونات تكافؤ ) إلا أن هذا يفسر تكوين الأربيع روابط جزيئية متكافئة في الميثان وذلك لاختلاف هذه المدارات في الشكل والحجم والطاقة . فالرابطة الجزيئية الناتجة من تداخل  $2s$  للكربون مع مدار  $1s$  للهيدروجين تختلف بالتأكد من تلك الناتجة عن تداخل مدار  $2p$  للكربون مع  $1s$  للهيدروجين ويعني هذا سوف تكون في جزيئة الميثان ثلاث روابط جزيئية متكافئة (  $p-s$  ) ورابطة جزيئية مختلفة (  $s-s$  ) .

وتقدم لنا نظرية تهجين المدار حلاً لهذه المشكلة : فالمدارات الأربعة تتجهن مولدة أربع مدارات جديدة متكافئة من حيث الشكل والطاقة تسمى مدارات  $sp^3$  المهجنة تعمل فيما بينها زاوية  $109.5^\circ$  وتشير إلى رؤوس هرم رباعي منتظم . ولكل مدار  $sp^3$  محور ينصف المدار ماراً بالنواة يحدث عليه تداخل المدار في الغالب .

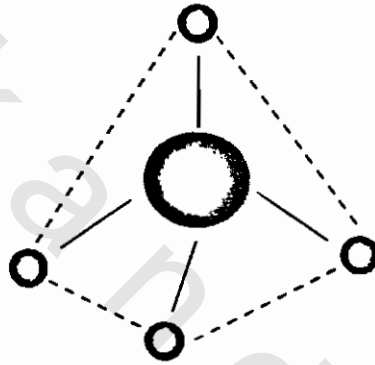
فعند ترابط الكربون مع ذرة أخرى كثرة الهيدروجين فإن الفصل الكبير للمدار  $sp^3$  يسهل تداخلاً أفضل وبالتالي ينتج رابطة قوية . والشكل التالي يوضح تكوين المدار الجزيئي بين الكربون - الهيدروجين (  $C-H$  ) حيث يمثل احدي روابط سيجمما الكربون - الهيدروجين الأربعة في الميثان .





## الترتيب الرباعي السطوح للمدارات الحزنية للكربون :

ان الإلكترونات الأربعة في مدارات الكربون تتناثر مع بعضها لذلك فإن الفصوص الكبيرة لروابط سيجما ( $\sigma$ ) في الميثان مثلاً تنتشر في حيز الحزنية لكي يكون الواحد أبعد ما يمكن من الآخر . والتناثر هذا يحدد شكل الحزينة . وعند تحديد المحور ( أي الخط الرابط بين نواة الكربون ونواة الهيدروجين ) لكل من روابط سيجما فإن الزاوية بين أي اثنين من هذه الروابط تكون  $109.5^\circ$  ويمكن توضيح ذلك بالنموذج التالي :-

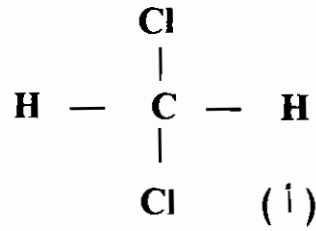
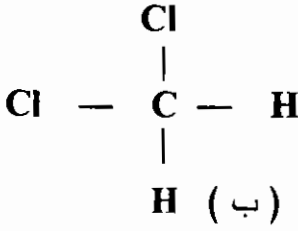


وإذا رسمنا خطأ وهمياً منقطعاً بين ذرات الهيدروجين يحصل شكل هرم رباعي السطوح ( تحتل نواة الكربون مركز الهرم وتتجه الروابط الأربعة نحو الزوايا الأربعة للهرم ) . لهذا السبب نسمي ذرة الكربون المحتوية على أربعة روابط سيجما بـ ذرة كربون رباعي السطوح . وبصورة أدق نعني : أن الذرات الأربعة المرتبطة بالكربون موزعة في حيز الحزينة بحيث تعمل زوايا تقدر بـ  $109.5^\circ$  .

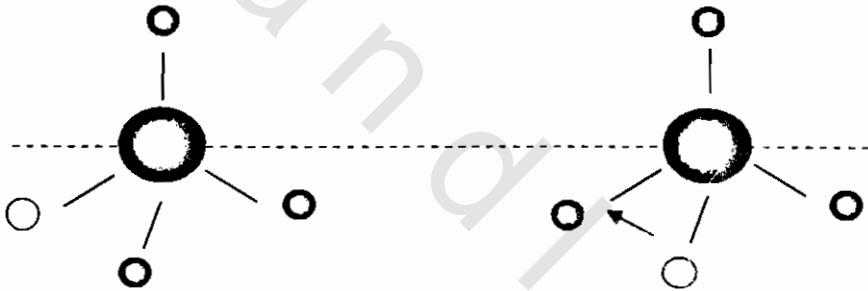
## الصيغة التركيبية والمركبات الحقيقية :

من الممكن كتابة أكثر من صيغة مسقط واحد لثنائي كلور وميثان  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

كما يتضح فيما يلي :



ففي ( أ ) نجد أن ذرتي الكلور متقابلتين . لكن في ( ب ) نجدهما متجاورتين ومتقاربتين ان الشكلين المستويين الجزيئية  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  لا يظهر أن التركيب الحقيقي للذرات في حيز الجزيئية . ففي الترتيب الرباعي السطوح للروابط تكون الزاوية بين الرابطتين اللتين تربطان ذرتي الكلور  $109.5^\circ$  وليس  $108^\circ$  أو  $90^\circ$  دائماً فالتركيب المجسم ( الهرم الرباعي ) يوضح أنه لا يمكن كتابة أكثر من صيغة تركيبية واحدة لـ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  كما في الشكل التالي :



### الدوران حول محور الرابطة :

لقد ذكرنا سابقاً أن معظم المركبات العضوية تحتوي علي أكثر من ذرة كربون واحدة . وان الكربون في هذه الجزيئات ترتبط مع بعضها بروابط تساهمية تتكون من تداخل مدار  $sp^3$  لذرة كربون مع مدار  $sp^3$  لذرة كربون أخرى (  $sp^3-sp^3$  ) كما لجزيئة الإيثان . يمكن لإحدى ذرتي الكربون وذرات الهيدروجين الثلاث المرتبطة بها أن تدور بحرية حول محور الرابطة بالنسبة لذرة الكربون الأخرى . ان الدوران حول محور الرابطة لا يؤثر في قوة (  $C_2 - C_1$  ) فإن تداخل مداري  $sp^3$  الذي نتجت عنه

الرابطه سيجما هو نفسه في أي من وضعيات الدوران لأن شكل المدار الجزيئي هذا أسطواني وإن إمكانية الدوران حول الرابطه سيجما ( C-C ) خاصية مهمة جداً لكل مركبات الكربون .

### تصنيف المركبات العضوية :-

تصنف المركبات العضوية إلى ثلاث مجاميع رئيسية :-

#### 1- الأليفاتية :

أ- غير الحلقية : سلسلة الكربون مفتوح .

ب- الحلقية : سلسلة كربون مغلقة . وتشابه المجموعة الأولى ( أ ) في معظم خواصها .

2- المركبات الأروماتية : هي مركبات حلقية تحتوي علي حلقة بنزين علي الأقل وتدخل أيضاً تحت هذه المجموعة من المركبات ، مركبات أروماتية لابنزينية .

3- الحلقية ( غير المتجانسة ) : هذه المركبات حلقية الشكل تحتوي في الحلقة ذرات عناصر أخرى بجانب الكربون وفي بعض الحالات قد لا تحتوي الحلقة علي أي ذرة كربون .

### ميكانيكية التفاعلات العضوية :-

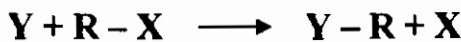
لقد أجريت دراسات عديدة حول ميكانيكيات التفاعلات الكيميائية العضوية . والميكانيكية خطوط فعلية أو فرضية يتبعها التفاعل الكيميائي . ان المعادلة الكيميائية تبين المواد المتفاعلة والنتيجة للتفاعل ولكنها لا تعطي فكرة عن كيفية حدوث التفاعل . ويحدث كثير من التفاعلات عن طريق نواتج وسطية يمكن أو لا يمكن عزلها . وعندما يتكون ناتج من جراء تصادم المواد المتفاعلة ولا تتكون النواتج النهائية عن طريق نواتج وسطية تعرف مثل هذه التفاعلات بأنها ذات خطوة واحدة . الا ان معظم التفاعلات معقدة حيث يتم خلال عدة خطوات تفاعل .

والميكانيكيات عموماً هي نظريات وضعت لتفسير الحقائق التي يتم الحصول عليها عن طريق التجارب . والدراسات الميكانيكية تتضمن أيضاً طبيعة " الحالة الانتقالية " التي تؤدي إلى تكوين نواتج وسطية ومن ثم إلى النواتج النهائية . ويمكن تفسير المعلومات العملية المستقاة من التجارب بأكثر من ميكانيكية واحدة قد تبدو جميعها مقبولة . وعلى أي حال فإن قبول أية واحدة منها يعتمد على مدى اتفاق النتائج من الناحيتين النظرية والعملية . وتوجد في الوقت الحاضر عدة طرق عملية يمكن من خلالها تشخيص الميكانيكية المقبولة . وتتضمن هذه :

- 1- الحركيات : الدراسات الحركية تهتم بسرعة التفاعلات وتعتبر من أكثر الطرق العامة في تشخيص ميكانيكية التفاعل .
- 2- تشخيص جميع نواتج التفاعل .
- 3- الكشف عن أو فصل النواتج الوسيطة ومن الطرق الخاصة في الكشف عن النواتج الوسيطة تجارب كمش " تصيد النواتج الوسيطة " .
- 4- تأثير تغيير تركيب المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل .
- 5- تأثير تغيير المذيب على سرعة التفاعل .
- 6- الأدلة من الكيمياء الفراغية .
- 7- استعمال النظائر . هذه الطرق مفيدة جداً خاصة في تتبع الدور الذي تلعبه ذرة معينة في التفاعل .
- 8- استعمال تجارب العبور .

لنفحص بصورة مفصلة ما يحدث لمركب يحتوي على روابط تساهمية عندما يعاني تفاعلاً كيميائياً :

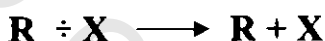
نأخذ التفاعل التالي :-



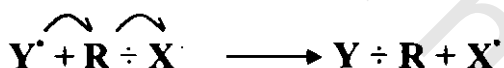
حيث كل من  $YR$  ,  $RX$  جزئية تساهمية . ويتضح من هذا التفاعل أن الرابطة  $( R - X )$  قد انكسرت وتكونت محلها الرابطة الجديدة  $( Y - R )$  . ان ميكانيكية

التفاعل هذه تعتمد علي الطريقة التي يتم فيها انكسار الرابطة . وهناك ثلاثة احتمالات لحدوث الانكسار . ونتيجة للدراسات العديدة فقد ظهر أن الطريقة التي يتم خلالها انكسار الرابطة تعتمد علي طبيعة ( R ), ( X ), ( Y ) وكذلك علي ظروف التجربة :-

أولاً : احتفاظ كل من الذرتين بأحد الكتروني الرابطة التساهمية  $R_1$  :



ولتوضيح هذا النوع من انكسار الرابطة يمكن استعمال سهم مقوس بنصف رأس للدلالة علي انتقال إلكترون واحد (  $\curvearrowright$  )



ان هذه الطريقة في انكسار الروابط تؤدي إلي ما يسمى " بالجنز الحر " والانكسار من هذا النوع يسمى " بالإنشطار المتجانس " **Homolytic cleavage** . والجنز الحر هي ذرات أو جزيئات تحتوي علي إلكترون منفرد مثل المثيل (  $CH_3 \cdot$  ) . ان معظم هذه الجنز تكون متعادلة كهربائياً وتسلك ككواشف باحثة عن الإلكترونات وهي فعلاً جداً . وعندما تكون هذه الجنز الحر مستقرة فإن استقرارها يرجع الي الرزونانس . أن الجنز الحر تكون باراً مغناطيسياً أي أنها تمتلك عزوماً مغناطيسية دائمة صغيرة ، وذلك بسبب وجود الإلكترون المنفرد . ويستفاد من هذه الصفة في الكشف عن الجنز الحر . والجنز ثنائية الإلكترون معروفة أيضاً . وهذه الأنواع من الجنز تحتوي علي زوج من الإلكترونات المنفردة ( غير المزدوجة ) مثل جنز المثلين (  $:CH_2$  ) .

وبصورة عامة : ان تفاعلات الجذر الحر تحدث بمساعدة مركبات من شأنها توليد جنور حرة ، أو بواسطة الضوء أو بالحرارة . علاوة علي ذلك فإن التفاعلات التي تتبع ميكانيكية الجذر - الحر تنتبط بوجود مركبات تعرف بقابليتها علي الاتحاد السريع مع الجذور الحرة .

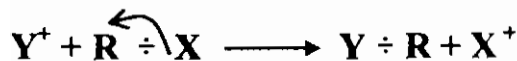
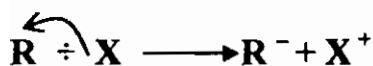
### ثانياً : ذرة أو مجموعة ( R ) تحتفظ بالمزدوج الإلكتروني :

هذه التفاعلات يمكن وصفها بالشكل التالي :



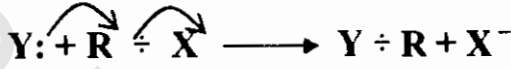
ويعرف مثل هذا التفاعل " بالانتشار غير المتجانس " ويطلق علي Y كاشفاً ( باحثاً عن الإلكترونات ) أو كاشف كاتويد حيث يحاول تقبل إلكترونين من R ومشاركتها معه . كذلك فإن الكاشف الباحث عن الإلكترونات يهاجم الجزيئة في النقطة التي تكون فيها الكثافة الإلكترونية في أعلاهما فعندما يثار تفاعل الإحلال لكاشف باحث عن الإلكترونات يعرف التفاعل بتفاعل إزاحة باحث عن الإلكترونات SE ( Substitution = S , إحلال = Electrophilic = E = إلكتروفيلي ) وعندما تحمل R<sup>-</sup> شحنة سالبة علي ذرة كربون أي أن يكون له مزدوج إلكتروني غير مشترك ، فإن هذه المجموعة تدعي بـ " كاربانيون " Carbanion . ان المعلومات العملية الكثيرة تؤكد أن الكاربانيون هو رباعي السطوح يحتل زوج الإلكترونات أحد أوربيتالات SP<sup>3</sup> الأربعة فيه .

والمتميز بين هذا النوع من انكسار الرابطة يستعمل سهم برأس كامل (↷) للدلالة علي انتقال مزدوج إلكتروني .



ثالثاً : ذرة أو مجموعة R تفقد المزدوج الإلكتروني المشترك :-

ويمكن توضيح ذلك بالمثال الثاني :-



أي أن المزدوج الإلكتروني يبقى مع X يعكس ما يحدث في تفاعلات من النوع .

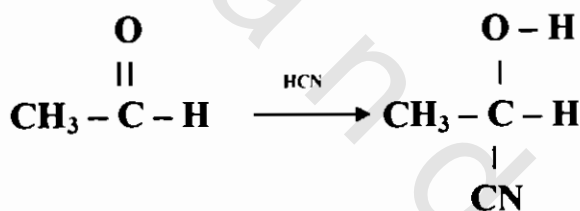
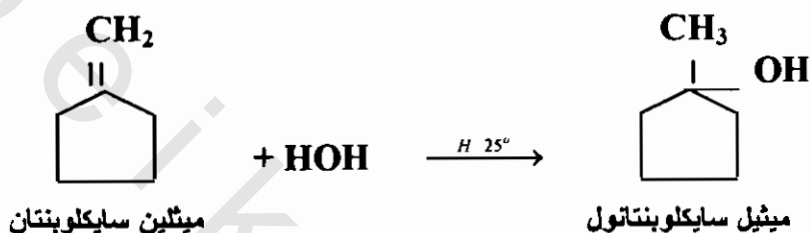
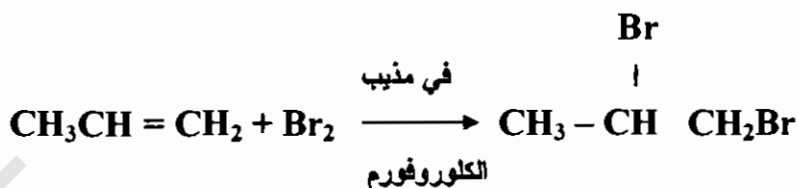
ثانياً : أن هذا النوع من انكسار الرابطة يعرف أيضاً " بالانتشار غير المتجانس " ويسمي Y كاشفاً باحثاً عن النوواة أو كاشف " أنيونويد " Anioniod قادراً علي تجهيز المزدوج الإلكتروني .

والكاشف الباحث عن النوواة يهاجم عادة نقطة ذات كثافة منخفضة في الجزيئة . تعرف التفاعلات التي تثار بكاشف باحث عن النوواة بتفاعلات إزاحة باحثة عن النوواة ( SN ) ( Substitution = s = إحلال ، Nucleophilic = باحث عن النوواة ) وتسمي المجموعة  $R^+$  أيون كاربونيوم Carbonium . وأيون الكاربونيوم مثلث مستوي تحصر المدارات الثلاث فيما بينها زاوية  $120^\circ$  . وبسبب الشحنة التي يحملها الكاربونيونات (  $R^-$  ) وأيونات الكاربونيوم (  $R^+$  ) تكون عادة فعالة جداً وغير مستقرة . واعتماداً علي طبيعة الكاشف الذي يثير التفاعل وعلي طبيعة المادة المتفاعلة معه . يمكن تمييز ثلاثة أنواع رئيسية من التفاعلات الكيميائية العضوية هي : تفاعلات إضافة وإزاحة وحذف وندرج أدناه بعض الأمثلة المبسطة لكل نوع من أنواع التفاعلات .

### أ- تفاعلات الإضافة :-

تتم تفاعلات الإضافة مع المركبات غير المشبعة . فالجزيئات غير المشبعة تكون قادرة علي تقبل إلكترونات ( أي ذرات أو مجموعات لها شحنة سالبة \_ كما في  $(Y^-, R^-)$  ) دون أن تؤثر علي أعداد مدارات غلاف التكافؤ أو التوزيع الإلكتروني

ويتوضح مثل هذه التفاعلات في المركبات العضوية المحتوية علي روابط مزدوجة أو ثلاثية .



ب- تفاعلات الإحلال ( الاستبدال ) :

يحدث تفاعل الإحلال عندما تحل ذرة أو مجموعة ( كاشف ) محل ذرة أو مجموعة في جزئية المادة المتفاعلة .



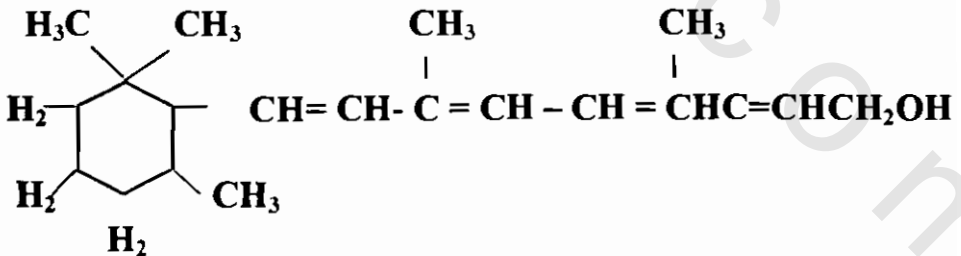
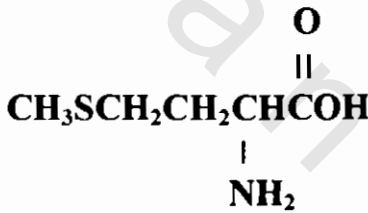
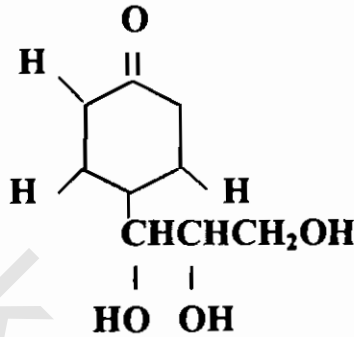
## الأسئلة

- 1- ما هي الخاصيتين الأساسيتين للمجموعة الفعالة ؟
- 2- ارسم تراكيب لويس للجزيئات التالية :  $F_2, H_2S, H_2, HCl, HCCH$  موضحاً الروابط القطبية واتجاه الاستقطاب وذلك بوضع  $\delta^-$  ،  $\delta^+$  علي الذرتين المناسبين .
- 3- اشرح سبب الاختلاف الكبير بين درجة غليان كحول الايثيلي (  $78^\circ$  ) م وثنائي مثيل الأثير (  $-24^\circ$  ) م علي الرغم من أن لهما نفس الصيغة الجزيئية  $C_2H_6O$  .
- 4- لأي من المركبين في كل من أزواج المركبات التالية أصرة هيدروجينية أقوى :  
 أ -  $H_2O, H_2S$       ب -  $HCl, HF$       ج -  $HF, H_2O$
- 5- ما هو عدد المدارات المهجنة المتكونة من تهجين المدارات الذرية التالية . ثم ارسم الشكل الهندسي لهذه المدارات .  
 أ - واحد s وثلاثة p  
 ب- واحد s واثنان p  
 ج- واحد s وواحد p
- 6- للأكسجين التوزيع الإلكتروني التالي :-  

1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑

 استنتج زوايا الروابط في HOH مفترضاً أن المدارات الذرية غير مهجنة .  
 ان زوايا الروابط الحقيقية في HOH هي  $105^\circ$  وهي مقاربة لزوايا هرم رباعي السطوح المنتظم  $109^\circ$  وضح ذلك .
- 7- عرف المصطلحات التالية :  
 أ- المدار الذري  
 ب- مزدوج إلكتروني غير مشترك  
 ج- مدار هجين .
- 8- بين تهجين وشكل مدار الذرة التي تحتها خط في كل من المركبات التالية :  
 أ-  $CF_4$       ب-  $H_2S$       ج-  $NF_3$   
 د-  $BCl_3$       هـ-  $OF_2$

- 9- وضح بصيغ المفاهيم المتوفرة لديك ، كيف تعلق ان المدارات  $sp^3$  شكلاً ( ذا أبعاد ثلاثة ) و  $sp^2$  مسطحاً و  $sp$  خطياً .
- 10- تحتوي المركبات العضوية التالية علي مجاميع فعالة ، عين كل من المجاميع وأذكر اسم المجموعة .



الباب الثانى  
الهيدروكربونات المشبعة  
[ الألكانات ]

obeikandi.com

## الباب الثاني

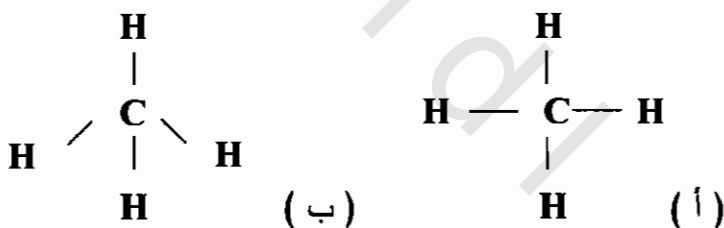
### " الهيدروكربونات المشبعة "

### ( الألكانات ALKANES )

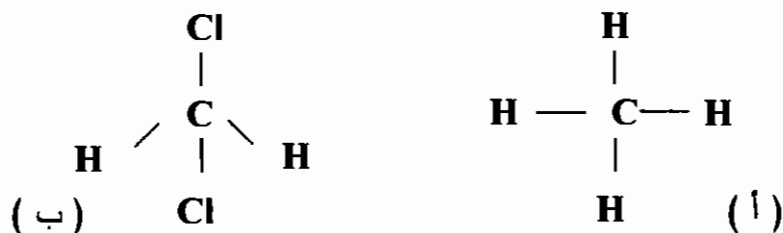
تعرف المركبات العضوية التي تتكون من كربون وهيدروجين فقط بالهيدروكربونات ، وهي مشبعة وغير مشبعة . والألكانات أو البارافينات هي هيدروكربونات مشبعة ، ويوجد العديد منها في الطبيعة مثل البترول .

#### الصيغة التركيبية :-

الميثان أبسط الألكانات ، صيغته الجزيئية  $CH_4$  يمكن تمثيله بالصيغة البنائية المستوية ( أ ) أو بالصيغة المجسمة ( ب )

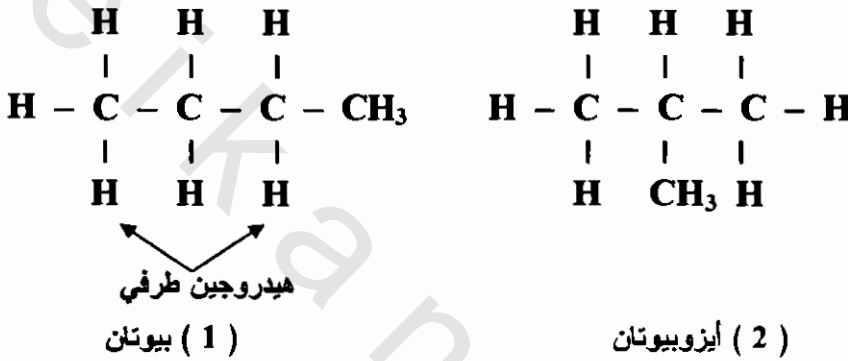


ويستدل من دراسة تفاعلات الميثان أن جميع ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون متكافئة من حيث الموقع . فإحلال ذرة كلور محل ذرة هيدروجين في الميثان يعطي مركباً واحداً فقط صيغته  $CH_3Cl$  . كما أن إحلال ذرتي كلور محل ذرتي هيدروجين في الميثان يعطي مركباً فقط صيغته  $CH_2Cl_2$  كما يلي :



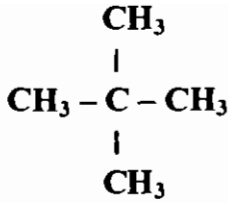
## الأشباه الجزيئية ( الأيزومرات ) في الألكانات :-

عند استبدال ذرة هيدروجين مجموعة مثيل (  $\text{CH}_3$  ) في جزيئة الميثان نحصل علي ألكان جديد : الإيثان (  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  ) . وفي حالة احتواء الألكان علي ثلاثة أو أكثر من ذرات الكربون فإن استبدال احدى ذرات الهيدروجين بمجموعة مثيل يؤدي إلي تكوين أكثر من تركيب مميز واحد . واستبدال الهيدروجين الطرفي للبروبان يعطي البيوتان ( 1 ) أما استبدال الهيدروجين الوسطي فيعطي الأيزوبيوتان ( 2 ) .

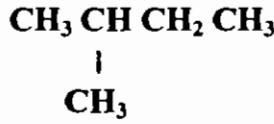


وعند مقارنة ( 1 ) و ( 2 ) نجد أن المركب ( 1 ) سلسلة كربون مستقيمة والمركب ( 2 ) سلسلة كربون متفرعة . ولهذين المركبين نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية . تعرف المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية وصيغ بنائية مختلفة بالأشباه الجزيئية ( isomers ) .

ولو أخذنا البيوتان وأجرينا نفس الخطوات السابقة علي نجد أن في هذه الحالة ان استبدال ذرة هيدروجين في البيوتان ( بنوعيه ) سوف يؤدي الي حصول ثلاثة أشباه جزيئية . فإن استبدال ذرة هيدروجين طرفية في ( 1 ) يؤدي الي تكوين البنتان ( 3 ) . أما استبدال احدى ذرات هيدروجين ذرة الكربون الثانية ( لا فرق إذا كانت الثانية من اليمين أو من اليسار ) فإن الناتج هو الشبيه الجزيئي الأيزوبنتان ( 4 ) . أما استبدال ذرة الهيدروجين الوسطية في المركب ( 2 ) يعطي النيوبنتان ( 5 ) .



(5)



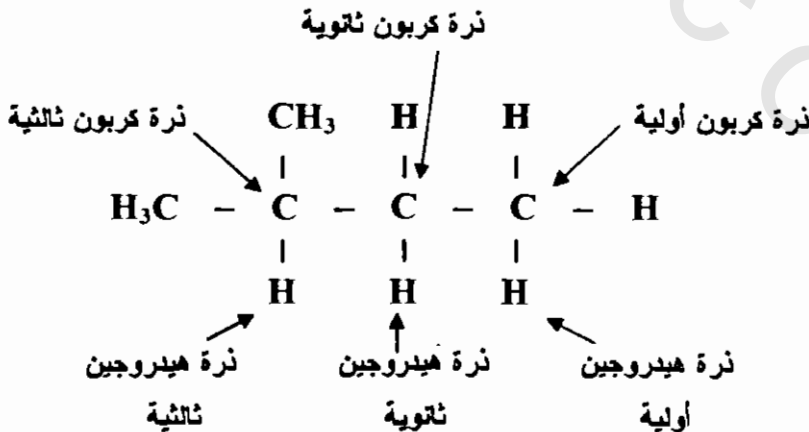
(4)



(3)

لجميع هذه المركبات الصيغة الجزيئية (  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  ) وهي مركبات حقيقية ويمكن عزلها من البترول وتختلف هذه الأشباه في درجات انصهارها وغلبيتها وكذلك في خواصها الفيزيائية الأخرى . وعند فحص هذه المركبات نجد أن ذرات الكربون فيها غير متكافئة من حيث الموقع وكذلك ذرات الهيدروجين المرتبطة بها .

وتعرف ذرة الكربون التي تحمل ثلاث ذرات هيدروجين وبنزرة كربون أولية (  $1^\circ$  ) ( Primary ) ( أ ) أما ذرة الكربون الثانوية (  $2^\circ$  ) ( Secondary ) ترتبط بذرتي كربون ترتسي هيدروجين . وهكذا فإن ذرة الكربون الثالثية (  $3^\circ$  ) ( Tertiary ) مرتبطة بثلاث ذرات كربون وبنزرة هيدروجين واحدة . أما بالنسبة لذرات الهيدروجين : فالتى تكون مرتبطة بنزرة كربون أولية ، تسمى بنزرة هيدروجين أولية (  $1^\circ$  ) والمرتبطة بنزرة كربون ثانوية تسمى بنزرة هيدروجين ثانوية (  $2^\circ$  ) وهكذا بالنسبة لذرة الهيدروجين الثالثية (  $3^\circ$  ) . وعليه فإن المركب أيزوبنتان ( 4 ) يحتوي على ثلاث ذرات كربون أولية وذرة كربون ثانوية وذرة كربون ثالثية . وفيما يلي مثال على أنواع ذرات الكربون والهيدروجين .

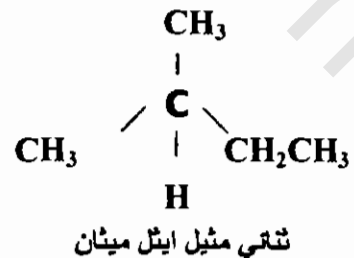
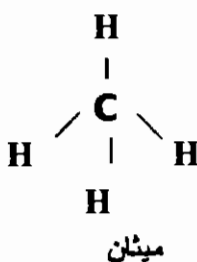


وبنفس الطريقة يمكن تصنيف ذرات الكربون والهيدروجين في بقية المركبات العضوية . أما المركب نيوبنتان ( 5 ) فإنه يحتوي علي أربعة ذرات كربون أولية مرتبطة بذرة كربون رباعية ( Quaternary ) ( 4° ) . وبتعبيراً آخر ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات كربون أخرى . وسوف نجد عند دراستنا لصفات المركبات العضوية وفاعلية المجاميع الفعالة المرتبطة بها اختلافاً في سلوك هذه الأنواع المختلفة من ذرات الكربون والهيدروجين .

### تسمية الألكانات : -

تسمية المركبات العضوية تكون علي الطريقة الرسمية ( قواعد النظام العالمي ) الموضوعية من قبل الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية ( IUPAC ) وهي طريقة نظامية معتمدة علي أسس . بالإضافة الي هذه الطريقة توجد طريقتان أخريان في تسمية الألكانات . وفي جميع هذه الطرق تنتهي أسماء مركبات هذا النصف من المركبات العضوية بالمقطع أن ( ane ) . إن الطريقة العادية التي سبق أن ذكر تحت الأيزومرات تعتمد في التمييز بين الأشباه الجزئية لألكان معين علي استعمال مقاطع أو حروف خاصة تسبق الاسم . فيسبق اسم الألكان غير المتفرع لفظة -n من ( normal ) أو - iso كما في الأيزوبيوتان أو neo كما في نيوبنتان . وتصبح هذه الطريقة صعبة التطبيق عندما يزداد عدد الأشباه الجزئية مع ازدياد عدد ذرات الكربون في الألكان .

الطريقة الثانية في التسمية علي اعتبار الألكانات مشتقة من الميثان . ويسمي الألكان عندئذ بتسمية مجاميع الألكيل التي حلت محل ذرة هيدروجين أو أكثر في الميثان مشفوعة بلفظة ميثان كما يلي :





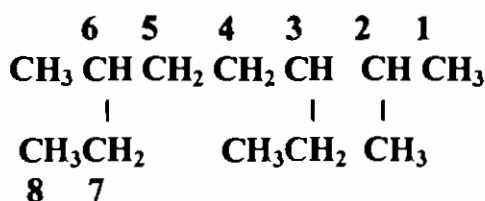
بعض أسماء مركبات الألكان غير المتفرعة :-

الصيغة التركيبية	الصيغة الجزيئية	الاسم
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_4$	ميثان
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6$	إيثان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8$	بروبان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	بيوتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	بنزين
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	هكسان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	هبتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	أوكتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	نونان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	دكان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	أوندكسان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	دودكان

فذرة الكربون باللون الداكن تعتبر نواة المركب : ذرة كربون الميثان . وهذه الطريقة تفشل كلما ازداد عدد ذرات الكربون في مجاميع الألكيل . ولترجع الي الطريقة النظامية في تسمية الألكانات .

ويمكن اتباع القواعد التالية في التسمية :-

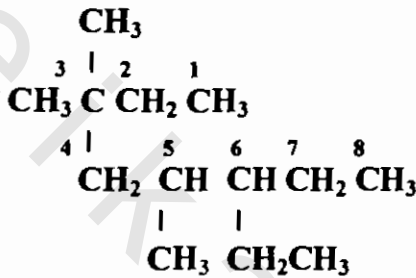
- 1- نختار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون ويعطي اسم الألكان المقابل .
- 2- ترقم هذه السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المعوضة أو الفروع أصغر الأرقام .



3- تعطي المجاميع المعوضة أسمائها وتعين مواقعها بأرقام ذرات الكربون التي تحملها علي السلسلة .

4- يستعمل المقطع ثنائي ( داي - di ) أو ثلاثي ( تراي - tri ) أو رباعي ( تترا - tetra ) - قبل اسم المجموعة المعوضة إذا تكرر وجودها مرتين أو ثلاث أو أربع مرات ..... الخ .

مثال :



الحل :-

- 1- ان أطول سلسلة كربون مستمرة في المركب هي ثمانية ، ولذلك يجب أن تعطي الاسم أوكتان ( Octane ) .
- 2- لقد تم ترقيم السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المتفرعة أصغر الأرقام.
- 3- يعين الآن نوع المجاميع وعدد تكرارها . إن مجموعة الميثيل مكررة ثلاث مرات ومجموعة الأثيل مرة واحدة . لذا يصبح اسم المركب .

2 ، 3 ، 5 -	ثلاثي ميثيل -	6 -	اثيل -	أوكتان
ان هذه الأرقام تصف	عدد تكرار	عدد الكربون	اسم العائلة	
نصف لنا مواقع المجاميع	المجموعة	في أطول سلسلة		

وسوف نجد بعض الأمثلة في نهاية الفصل تتعلق بتسمية المركبات .

## السلسلة المتناظرة :-

عند النظر الي صيغ عدد متتال من الألكانات نلاحظ أن صيغة الواحد منها تختلف عما يليه أو يسبقه بمجموعة (  $\text{CH}_2$  ) كما هو واضح في سلسلة الألكانات التالية  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}$  ... الخ

وتسمى المركبات التي تختلف الواحد عما يليه أو يسبقه بـ (  $\text{CH}_2$  ) بالسلسلة المتناظرة وأي مركب من مركباته يدعي متشاكل . ويمكن تمثيل الألكانات بالقانون العام  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  حيث  $n$  عدد صحيح . وفيما يلي مثال يوضح هذا :

البنتان : حيث يحتوي علي خمسة ذرات كربون ، ولذلك فصيغته الجزيئية الخاص به



## الخواص الفيزيائية :-

الألكانات من (  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  ) غازات في الظروف العادية ومن (  $\text{C}_5 - \text{C}_{17}$  ) سوائل ومن  $\text{C}_{18}$  فما فوق مواد صلبة . ويظهر أن الزيادة في نسبة الكربون يرافقها تغير مناسب في الغليان والانصهار والكثافة واللزوجة كما يلي :

تتألف جزيئات الألكانات كما سبق ذكره من الكربون والهيدروجين ، لذلك فإنها لا تحتوي علي روابط قطبية وبالتالي فإن هذه الجزيئات لا تكون قطبية . ان القوة الوحيدة التي تربط جزيئات الألكانات هي قوي فاندرفال الضعيفة . والألكانات لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في الأثير . ويرجع سبب ذلك الي ان الألكانات مركبات لا قطبية ولذلك لا تذوب في المذيبات اللاقطبية مثل الأثير والبنزين أو المذيبات الضعيفة القطبية مثل الكلوروفورم .

درجات غليان بعض الألكانات :-

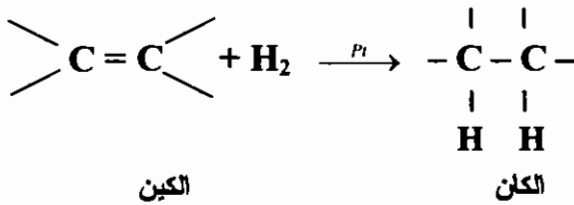
درجة الغليان	عدد ذرات الكربون	الألكان
161.7 -	1	ميثان
88.6 -	2	إيثان
42.0 -	3	بروبان
0.5 -	4	بيوتان
36.1 -	5	بنتنان
68. -	6	هكسان
98.4	7	هبتان
125.7	8	أوكتان
150.8	9	نونان
174. -	10	دركان
195. -	11	أوندكان
216. -	12	دودكان
235.4 -	13	تراي دكان

تحضير الألكانات :-

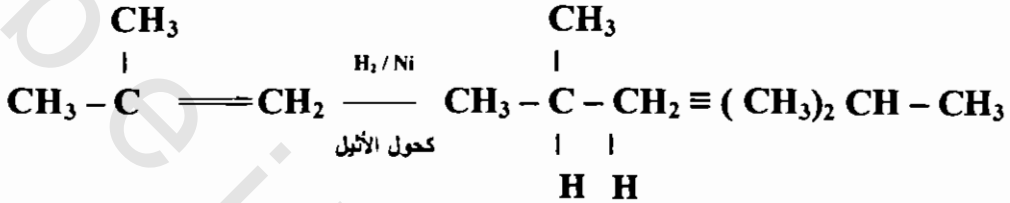
ان الوقود المستعمل للسيارات ( يعرف بالبنزين ) هو خليط من عدة ألكانات . ولتقارب درجات غليان هذه المركبات فإن الحصول علي مركب ألكان معين بصورة نقية من هذا الخليط يكون صعباً . لذلك وللحصول علي مركبات نقية يجب الاعتماد علي طرق التحضير التي قد تعطي المركب نقياً أو مصحوباً بنسب ضئيلة من مركبات أخرى يمكن عزلها بسهولة . وتوجد عدة طرق لتحضير الألكانات :

أ- هدرجة الألكينات :-

تتفاعل الألكينات مع الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل فلز النيكل أو البلاتين منتجة الألكانات .



وتجري هذه التفاعلات غالباً بإذابة الألكين أولاً في مذيب مثل الكحول ثم إضافة العامل المساعد وإمرار تيار من الهيدروجين في هذا الخليط في جهاز محكم وتحت ضغط .

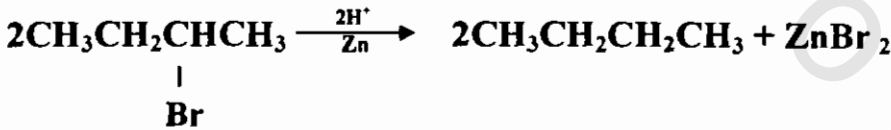
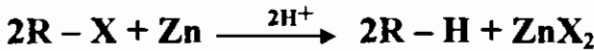


### ب- اختزال هاليدات الألكيل :-

يمكن إجراء هذا التفاعل بعدة طرق :

#### 1- الاختزال بواسطة الزنك وحامض معدني :

ان معظم هاليدات الألكيل تتفاعل مع الزنك في محلول حامضي منتجة الألكان المقابل حيث يحل الهيدروجين المتحرر من قبل الحامض في الزنك محل الهالوجين في هاليد الألكيل .



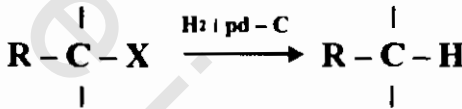
#### 2- الاختزال بواسطة هيدرات الفلزات :-

تختزل هاليدات الألكيل الأولية والثانوية بسهولة الي الألكانات بواسطة هيدريد الليثيوم الألمونيوم (LiAlH<sub>4</sub>) . أما بوروهيدريد الصوديوم (NaBH<sub>4</sub>) فإنه يختزل

الهاليدات الثانوية والثالثية ولا يختزل الهاليدات الأولية . أما ثلاثي فيل القصدير ( Snph<sub>3</sub> ) فإنه يختزل أنواع الهاليدات الثلاثة .

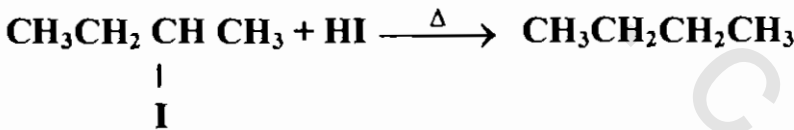
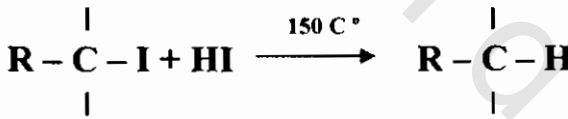
### 3- هدرجة هاليدات الألكيل :

تهدرج هاليدات الألكيل بوجود عامل مساعد . ومن أهمها ، فلز البالديوم علي الفحم أوريني - نيكل ( Rany - Nickel ) .



### 4- الاختزال بواسطة البود - حامض الهيدروكلوريك :

يمكن اختزال يوديات الألكيل وذلك بتسخينها مع حامض الهيدروكلوريك في درجة 150 ° م .

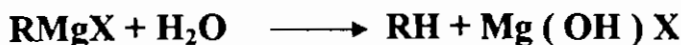


### ج - استعمال كواشف جرينيارد ( Grignard ) :

تتفاعل هاليدات الألكيل في الأيثر الجاف مع فلز المغنسيوم مكونة كاشف جرينيارد ( RMgX )

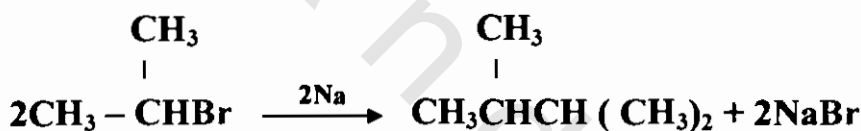
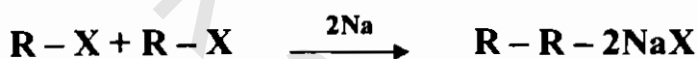


عند معاملة هذا الكاشف مع الماء أو محلول حامض مخفف فإنه يتحلل الي الألكان المقابل .



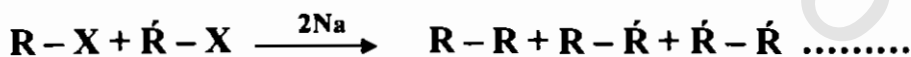
### د- تفاعل فورتز ( wurtz )

تتفاعل هاليدات الألكيل ( وتفضل البروميديات أو اليوديدات ) مع فلز الصوديوم في الأيثر منتجة ألكانات يصبح فيها عدد الكربون ضعف عددها في هاليد الألكيل المتفاعل .



أي أن الألكان الناتج سوف يحتوي دائماً علي عدد زوجي من الكربون وان الجزيئة تكون متناظرة .

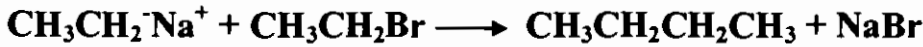
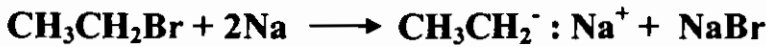
ومن الممكن إجراء التفاعل بين هاليدي الكيل مختلفين وفي هذه الحالة يكون الناتج خليطاً معقداً من الألكانات إضافة الي مواد جانبية أخرى .



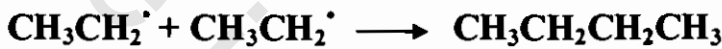
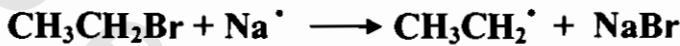
لذلك لا يفضل استعمال خليط من الهاليدات لهذا الغرض .

وقد أفتרכת لتفاعل فورتز الميكانيكيتين التاليين :-

## 1- أيونية :

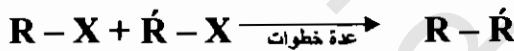


## 2- الجزر الحر :

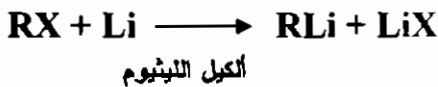


## هـ - طريقة كوري - هاوس (Cory-House) :-

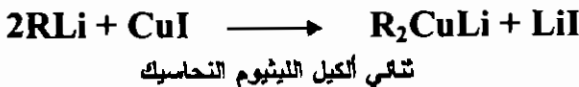
ان هذه الطريقة بمعادلتها العامة مشابهة لتفاعل فورترز الا أنها أعم اذ يمكن بهذه الطريقة تفاعل هاليدين الكيل مختلفين .



ويتم هذا الازدواج بتحويل أحد هاليد الكيل الي ملح الليثيوم النحاسي (  $\text{R}_2\text{CuLi}$  ) بخطوتين : أولاً مفاعلة هاليد الألكيل مع فلز الليثيوم في الأثير ( قارن هذه التفاعل مع تفاعل جرينيارد )

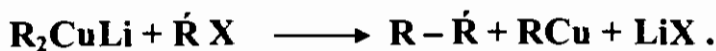


ومن ثم يعامل الليثيوم الناتج مع يوريد النحاسوز (  $\text{CuI}$  ) ليتحول الي

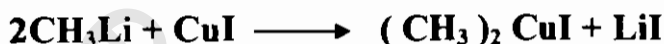




وعند معالجة هذا الكاشف مع هاليد الكيل آخر (  $\text{R X}$  ) فإن ازدواج مجموعتي الألكيلي تأخذ طريقها في تكوين الألكان :



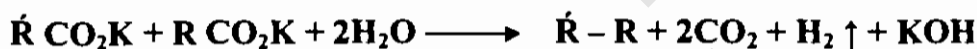
ومثال علي هذا التفاعل :



لهذه الطريقة تطبيقات عديدة أخرى في مجال تحضير المركبات العضوية ، وخاصة تلك التي تتطلب تكوين رابطة - كربون .

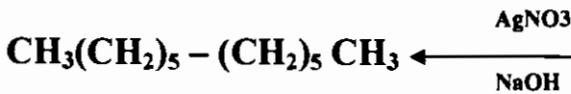
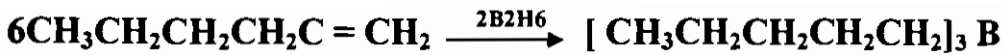
و- طريقة كولب ( التحلل الكهربائي ) :

ان التحلل الكهربائي لمحلول مركز لملاح الصوديوم أو البوتاسيوم لحامض كاربوكسيلي أو لخليط من حامضي كاربوكسيلي - ينتج ألكان .



ز- ازدواج بورانات الألكيل ( Alkyl boranes ) :-

يمكن استعمال هذه الطريقة المفيدة لتحضير ألكانات ذات سلسلة كربون طويلة . وتعتمد هذه الطريقة علي إضافة ثنائي البوران الي الرابطة المزدوجة في الأليفينات . ثم معالجة ناتج الإضافة مع محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الصوديوم في درجة حرارة الغرفة كما في المثال التالي :-

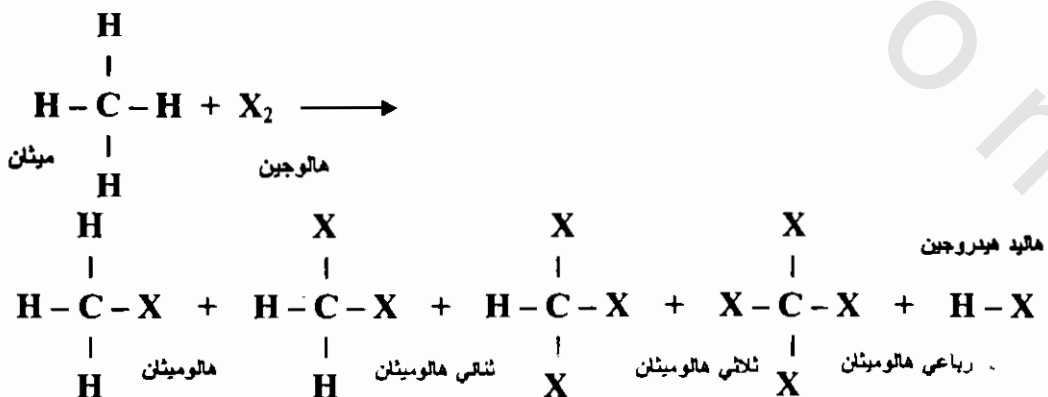


### الخواص الكيميائية للألكانات :

ان عدم قطبية روابط الكربون - الكربون وروابط الكربون - الهيدروجين وطاقتها العالية وعدم وجود إلكترونات غير مشتركة في جزيئاتها جعل الألكانات مركبات خاملة تجاه الكثير من الكواشف في درجة حرارة الغرفة . فهي لا تتأثر بالقواعد القوية مثل KOH ولا بالحوامض القوية مثل حامض الكبريتيك ولا بالعوامل المؤكسدة مثل البرمنجنات ولا بالعوامل المختزلة مثل هيدريد الليثيوم الألمنيوم (  $\text{LiAlH}_4$  ) . لذلك سميت بارافينات دلالة علي خمولها الكيميائي . ولكن استقرارها وخمولها الكيميائي جعلها مذبذبات جيدة وخلق لها استعمالات واسعة في الصناعة .

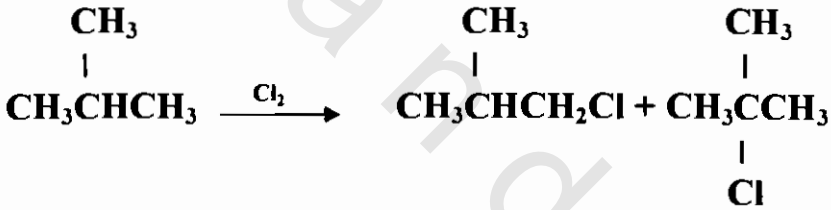
### أ- تفاعلات الألكانات مع الهالوجينات ( الهلجنة ) :

تتفاعل الألكانات مع الكلور أو البروم ( الهالوجينات بصورة عامة ) عند مزجها في درجات حرارة عالية أو بوجود الضوء أو عامل مساعد . وتعتمد نسبة الهلجنة علي كمية الهالوجين المستعمل . مثلاً عند كلورة الميثان فإن احتمال استبدال جميع ذرات هيدروجين الميثان بذرات الكلور يعتمد علي نسبة الكلور . ويمكن الحصول علي جميع مشتقات الميثان الكلورة حسب كمية الكلور الداخلية في إناء التفاعل .



ويسمى التفاعل من هذا النوع - حيث تحل مجموعة أو ذرة محل مجموعة أو ذرة أخرى بتفاعل الاستبدال ( Substitution reaction ) . أما في الألكانات الأعلى فإن ناتج التفاعل مع وزن مكافئ واحد من الكلور ( أو أي هالوجين آخر ) يكون ناتج التفاعل مع وزن وكافئ واحد من الكلور ( أو أي هالوجين آخر ) يكون خليطاً من جميع الأشباه الجزئية ( أيزومرات ) أحادية الهالوجين المحتملة ، إلا أن نسب هذه الأيزومرات لا تكون متساوية ، وذلك بسبب اختلاف سرعة تفاعل الهيدروجين الأولي عن الثانوي والثالثي . وتتبع الفعالية الترتيب التالي :-

هيدروجين ثالثي (3°) < هيدروجين (2°) < هيدروجين (1°)  
 فعند كلورة الأيزوبيوتان مثلاً في درجة 300 °م نحصل علي خليط من الأيزومرين أحادي الكلور هما :



وبما أن الأيزوبيوتان يحتوي علي ذرة هيدروجين ثالثية واحدة وتسعة ذرات هيدروجين أولية . فإذا حسبنا نسبة ناتجي الاستبدال علي أساس تكافؤ ذرات الهيدروجين في سرعة الاستبدال فإن الحسابات الاحصائية تظهر أن نسبة تكون ( ب ) الي ( أ ) هو ( 90 ) الي ( 10 ) ولكن النموذج الفعلي لهذا التفاعل هو 67 % من الأيزومر ( ب ) و 33 % من الأيزومر ( أ ) . وتظهر هذه النتيجة أن سرعة استبدال ذرة الهيدروجين الثالثية النسبية هي 4.5 مرة أسرع من استبدال ذرة الهيدروجين الأولية أي نسبة 4.5 : 1 ويمكننا أن نبين أن السرعة النسبية لذرات الهيدروجين الأولية : الثانوية : الثالثية هي 1 : 3.8 : 4.5 .

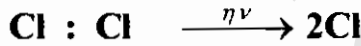
## ب- ميكانيكية تفاعل الهلجنة (كلورة الميثان كنموذج) :-

يمكن الحصول علي عدة ملاحظات مهمة من تفاعل الميثان مع الكلور :-

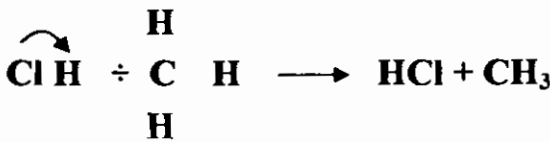
- 1- ان التفاعل يثار بواسطة الحرارة العالية أو الضوء . ان الميثان لا يتفاعل مع الكلور في درجات حرارة الغرفة ( 25 ° ) م في الظلام ولكنه يتفاعل بمجرد تعرض الخليط الي ضوء الأشعة فوق البنفسجية أو اذا سخن الخليط في الظلام الي درجات حرارة أعلى من ( 200 ° ) م .
- 2- يحدث التفاعل بكفاءة عالية بتأثير الضوء إذ أن عدداً قليلاً من فوتونات الضوء يؤدي الي تكوين عدد كبير نسبياً من المركبات الكلورة .

وتتفق الميكانيكية التالية مع هذه الملاحظات :-

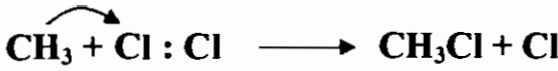
- 1- تتضمن الخطوة الأولى تجزأ جزيئة الكلور بواسطة الضوء أو الحرارة الي نرتين متكافئتين ( جذري كلور حر ) ( انشطار متجانس )  
( الخطوة الأولى )



- 2- جذر الكلور الحر الناتج يكون فعالاً جداً حيث يقوم بمهاجمة جزيئة الميثان مستخلصاً ذرة هيدروجين ومولداً جذر مثيل حر .  
( الخطوة الثانية )



- 3- ان جذر المثيل الحر يهاجم جزيئة كلور حيث يتكون كلوريد المثيل وجذر الكلور الحر الذي يستطيع إعادة الدورة .  
( الخطوة الثالثة )



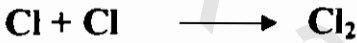
وتظهر من الخطوة الثالثة تكوين جذر الكلور مرة ثانية . وإن هذا الجذر يهاجم جزيئة ميثان أخرى ( أي تكرار للخطوة الثانية ) وهكذا نجد أن الخطوتين الثانية والثالثة تتكرر لحين إتمام تفاعل جميع جزيئات الميثان .

4- وفي الخطوات الأخيرة من التفاعل أو عند رفع مصدر الضوء أو نفاذ أحد المركبين المتفاعلين ( الميثان أو الكلور ) يتوقف التفاعل باتحاد الجذور الحرة المتخلفة كما يلي :

( الخطوة الرابعة )



( إيقاف التفاعل )



## الأسئلة

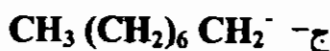
1- ارسم جميع الصيغ التركيبية للأشياء الجزئية لكل من الصيغ الجزئية التالية :



2- ارسم وضعيات أو مساقط نيومان الناتجة عن الدوران ( المنفرجة والمتطابقة )

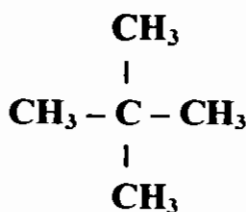
الأصرة الكربون 2 - الكربون 3 في أ - البنتان ، ب-3.2 - ثنائي مثيل بيوتان .

3- أذكر اسم كل من مجاميع الألكيل التالية :

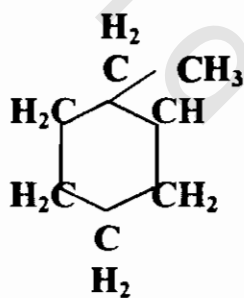


4- أشر كل من ذرات الكربون في الجزئيات التالية بـ (  $1^\circ$  ) إذا كانت أولية وبـ

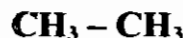
(  $2^\circ$  ) إذا كانت ثانوية وبـ (  $3^\circ$  ) إذا كانت ثالثة ..... الخ .



( ج )



( ب )



( أ )

5- ارسم الصيغ التركيبية لكل من المركبات التالية :

أ - 2.2 ، 4.4 - رباعي مثيل بنتان .

ب - 5.3 - ثنائي اثيل هبتان .

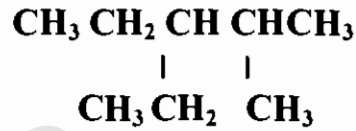
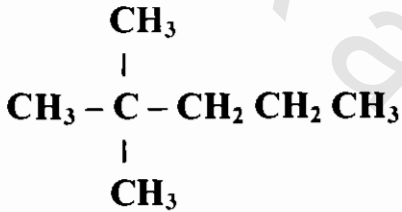
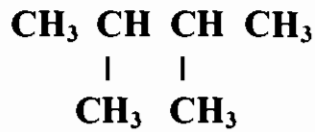
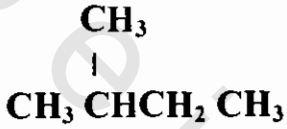
ج - 6.4 - ثنائي بروبييل نونان .

6- ارسم العلاقة البيانية بين درجة غليان المركبات في الجدول وعدد ذرات الكربون في الجزيئة .

7- حضر المركبات التالية من  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

أ - البروبان                      ب- الهكسان

8- أذكر الأسماء النظامية للمركبات التالية :



الباب الثالث

الهيدروكربونات غير المشبعة

[ الألكينات ]



obeikandi.com

## الباب الثالث

### " الهيدروكربونات غير المشبعة "

### ( الألكينات ( ALKENES ) )

الألكينات هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي علي رابطة كربون - كربون مزدوجة ( C = C ) واحدة علي الأقل . وتختلف صيغتها العامة ( C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> ) بنرتي هيدروجين عن صيغة الألكانات .

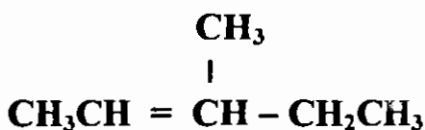
#### التسمية :-

تسمى الألكينات في نظام ( IUPAC ) حسب القواعد التالية :

1- نختار أطول سلسلة من ذرات الكربون تحتوي علي الرابطة المزدوجة وتعطي اسم الأكان المقابل .

2- يستبدل المقطع ( ان ) ( ane ) من اسم الألكان المقابل بالمقطع ( ين ) ( ene ) . وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي نرتي كربون الرابطة المزدوجة . أقل الأرقام : يعين موقع الرابطة المزدوجة بأصغر رقمي نرتي الكربون ويوضع الرقم قبل الاسم الغالب أو بعده .

3- تعطي الفروع أو المجاميع المعوضة أسمائها وتعين مواقعها علي السلسلة بأرقام ذرات الكربون التي تحملها مثال ذلك

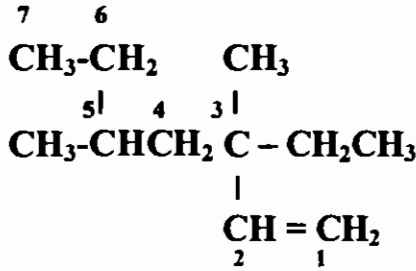


3- فيل - 2 - بنتين



1- بيوتين ( بيوتين - 1 )

مثال :-



3, 5 - ثنائي مثيل - 3 - اثيل - 1 - هبتين

ملاحظة :

لسهولة التوصيل أو التشخيص أطول سلسلة كربون والتعرف علي المجاميع المتفرعة اقترح أن ترقم السلسلة أولاً ومن ثم توضح المجاميع المتفرعة في دوائر - كما مبين في المثال أعلاه - أن هذه الطريقة تساعد الطالب في التوصل إلي تسمية اسم المركب بسهولة .

### الخواص الفيزيائية للألكينات :

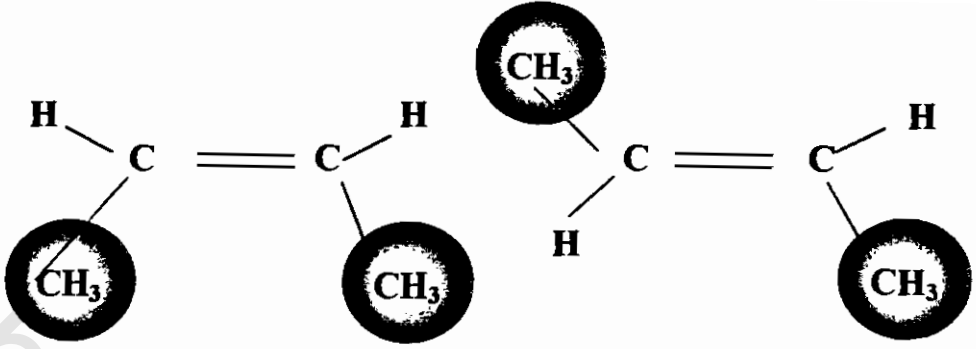
في الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية للألكينات . والألكينات التي تحتوي علي أقل من خمس ذرات كربون تكون غازات ، أما التي تحتوي علي أكثر من خمس ذرات كربون فهي سوائل طيارة ، والألكينات مركبات لا قطبية ولا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات اللاقطبية .

الصفات الفيزيائية لبعض من مركبات الألكينات :-

الكثافة	درجة الغليان	التركيب البنائي	الاسم
0.5193	103.7 -	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	إثلين
0.5951	47.4 -	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	بروبلين
0.6213	6.3 -	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	1- بيوتين
0.6042	3.7	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	سس 2- بيوتين
0.6042	0.9	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	ترانس 2- بيوتين
0.5942	6.9 -	$(\text{CH}_3)_2 - \text{C} = \text{CH}_2$	2- مثيل بروبين
0.6405	30	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	1- بنتين
0.6556	36.9	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \end{array}$	سس 2- بنتين
0.6482	36.4	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	ترانس 2 بنتين
0.6623	38.4	$(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{CHCH}_3$	2 مثيل 2 بيوتين

الأيزومرات الهندسية :

يوجد كثير من المركبات العضوية التي تحتوي علي رابطة مزدوجة في ترتيبين فراغيين ( هندسيين ) يختلفان في خواصهما الفيزيائية ومعظم خواصها الكيميائية نتيجة امتناع الدوران حول الرابطة المزدوجة كما في 2- بيوتين :



سس ( Cis )

ترانس ( trans )

ان للأيزومرين نفس التركيب الجزيئي ولكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي للذرات ويطلق عليهما بالأيزومرات الفراغية والأيزومرات الفراغية نوعان :

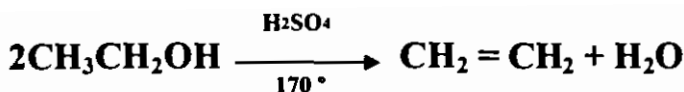
الأيزومرات الهندسية والأيزومرات الضوئية . وتنتمي أيزومرات الألكين المختلفة في الشكل الي النوع الأول . وتتميز الأيزومرات الهندسية بوجود ترتيبين مختلفين لنفس التركيب ناتجين عن وجود مجموعتين متشابهتين ( من نفس النوع ) علي نرتي كربون الرابطة المزدوجة (  $ac = ca$  ) ويطلق علي الأيزومر الذي يكون فيه المجموعتان علي نفس الجانب من الرابطة المزدوجة بـ " الأيزومر سس " ( Cis ) . أما الأيزومر الآخر فيسمى بـ " ترانس " ( Trans ) ( أي المجموعتان تكونان علي الجانبين المقابلتين للرابطة المزدوجة ) .

### تحضير الألكينات :-

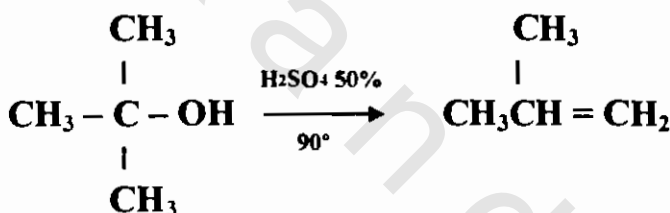
تعتمد تفاعلات الحذف في تحضير الألكينات ، ومنها الطرق المهمة المستعملة بصورة واسعة في الصناعة .

#### أ- حذف جزيئة ماء من الكحولات :-

يمكن تحضير الألكينات عن طريق حذف جزيئة ماء من الكحولات . ويتطلب التفاعل وجود حامض الكبريتيك المركز والتسخين الي درجات حرارة عالية . ويعمل حامض الكبريتيك هنا كعامل مساعد في حذف جزيئة الماء من الكحول .

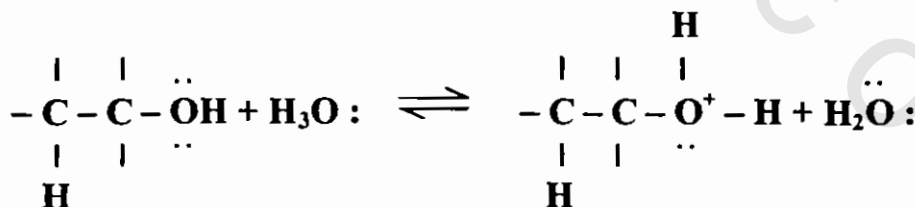


تعتمد سرعة التفاعل ونسبة تركيز الحامض المستعمل في التفاعل ودرجات حرارة التفاعل على نوع الكحول . فالكحولات الأولية ( أي أن مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بكاربون أولي ) تحتاج إلى حامض مركز ودرجات حرارة عالية ( 160 ° - 170 ° ) . أما حذف جزيئة الماء من كحول ثانوي أو ثالثي فيمكن أن يتم باستعمال حامض الكبريتيك المخفف ودرجات حرارة أقل لا تستعمل محاليل حامضية مركزة لأن الحامض المركز قد يؤدي إلى بلمرة الألكيل الناتج مثلاً ، من كحول ثالثي ) . تتناقص سرعة حذف الماء من أصناف الكحولات الثلاثة حسب الترتيب التالي :-  
الكحول الثالثي ( 3° ) < الكحول الثانوي ( 2° ) < الكحول الأولي ( 1° )

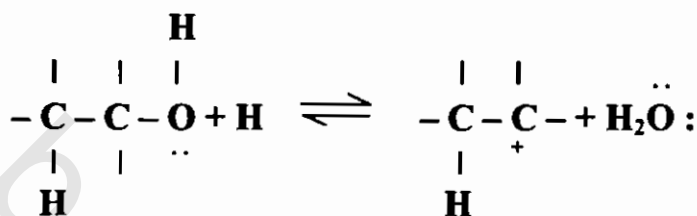


ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية :

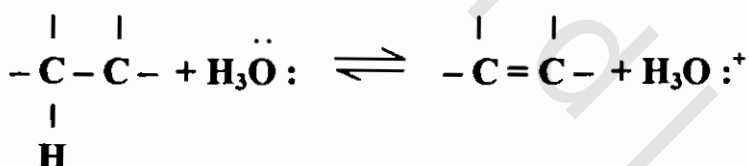
أولاً : يضاف البروتون المجهز من الحامض الي الكترولونات غير المشتركة لأكسجين مجموعة الهيدروكسيل للكحول مكوناً أيون " الأوكسينيوم " ( Oxonium ) كنواتج وسطي .



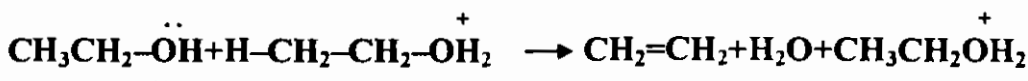
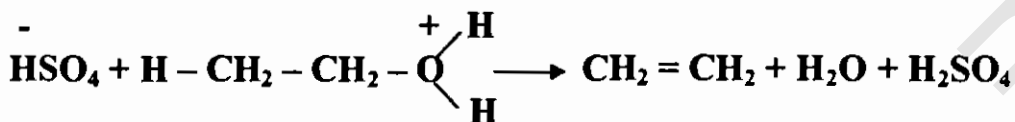
ثانياً : تتفصل جزيئة ماء من أيون الأوكسونيوم ليعطي ناتجاً وسطياً آخر هو " أيون الكربونيوم " . وتعتبر هذه خطوة - بطيئة - في سير التفاعل لذلك يطلق عليها " بالخطوة المحددة لسرعة التفاعل " .



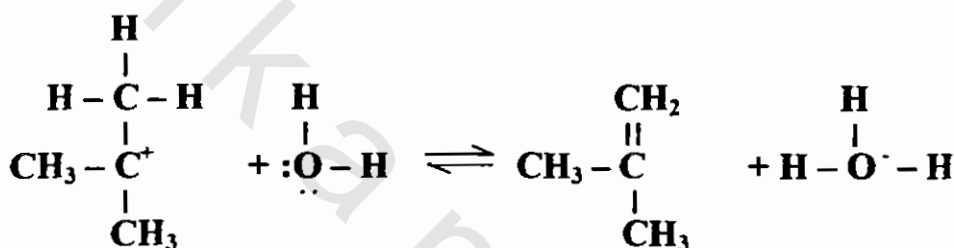
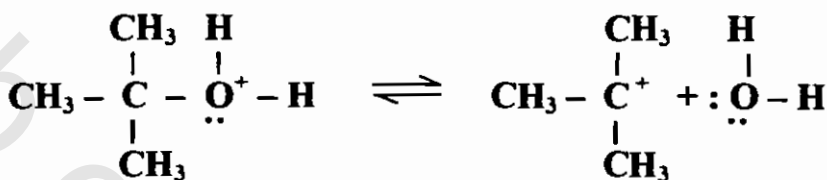
ثالثاً : لفظ بروتون من ذرة كربون مجاورة لذرة الكربون المشحونة وإزاحة زوج الالكترونات نحوها مع تكوين رابطة (  $\pi$  ) كما يشير السهم . ويساعد علي لفظ البروتون الجزء السالب من الحامض (  $\text{HSO}_4$  ) مكوناً الألكين . وتسمى هذه الخطوة " بخطوة تكوين الناتج " .



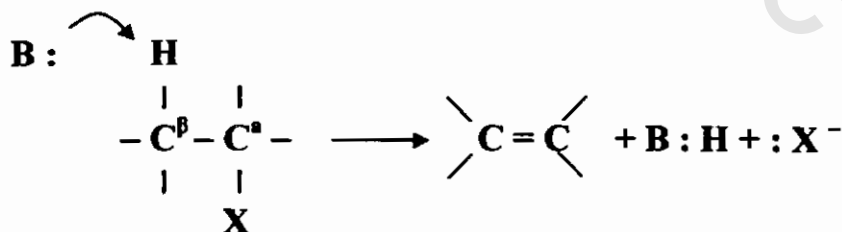
والخطوتان الثانية والثالثة تحدثان بصورة توافقية في حالة الكحولات الأولية : أي دون تكوين أيون كربونيوم .



ان جميع خطوات التفاعل هذه عكسية وتتكرر حتي يتم تحول آخر جزيئة كحول .  
 ويمز لتفاعل الحذف بـ ( E ) . والتفاعلات هذه يمكن أن تكون من مرتبة أولي - أي  
 أن الخطوة المحددة للتفاعل تعتمد علي تركيز الكحول فقط ( E<sub>1</sub> ) . وتتضمن تكوين  
 أيون الكربونيوم بسهولة ويتوقع ذلك في الكحولات الثانوية والثالثية :-



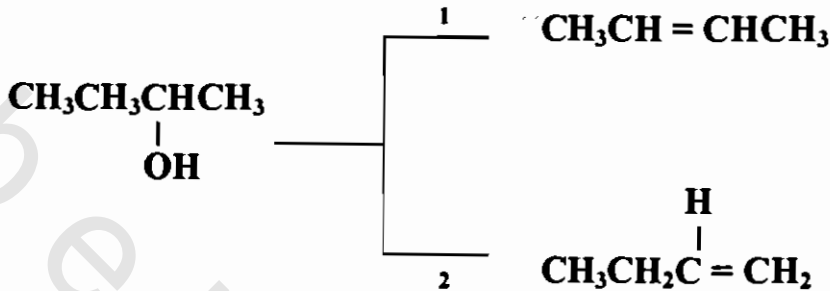
او ان تكون من المرتبة الثانية - حيث تشترك المادة المتفاعلة والكاشف في  
 الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ( E<sub>2</sub> ) . ( التفاعل يعامد علي كلتا الجزيئيتين ) أي أن  
 انتزاع البروتون من قبل الكاشف الباحث عن النواة ومغادرة المجموعة المغادرة  
 ( الماء ) تحدثان بصورة توافقية :-



اذا تكون أكثر من ألكين واحد في تفاعل الحذف فيمكننا التنبؤ بالنتائج الرئيسي حسب  
 قاعدة ستريف التي تنص علي أن " الألكين الأكثر تفرعاً أسهل وأسرع تكوناً بسبب

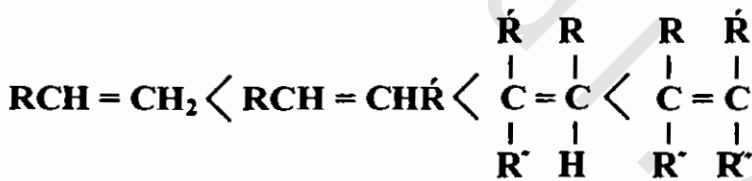


الاستقرار النسبي الأكبر " . لذلك فإن الأوليفينات الأكثر تفرعاً تكون النواتج الرئيسية لعملية حذف الماء من الكحولات . ففي حذف الماء من 2 - بيوتانول مثلاً يتكون 1 - بيوتين و 2 - بيوتين .

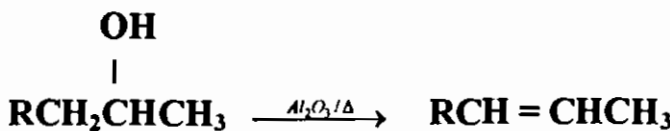


وفي هذا المثال يمكن حذف ذرة هيدروجين أولية من الكربون - 1 لتكوين 1 - بيوتين هو الأوليفين الأكثر تفرعاً فيجب أن يكون ناتج الحذف الرئيسي . وعلى هذا الأساس يمكن ترتيب الألكينات حسب استقرارها كما يلي :

الألكينات رباعية < ثلاثية < ثنائية < أحادية .



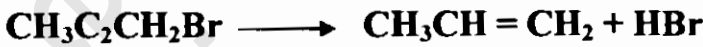
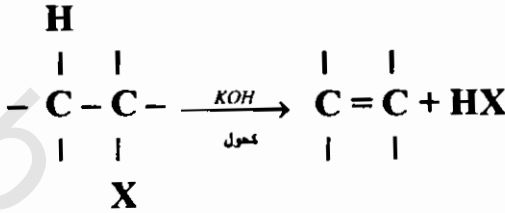
هناك طرق أخرى في حذف جزيئة الماء من الكحولات تعتمد على إمرار الكحول على سطح ساخن من الألومينا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .



ب- نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل :

يؤدي تفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية المذابة في الكحول الايثيلي إلى

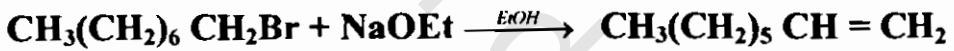
( نزع ) هاليد الهيدروجين ( HX ) وتكوين الألكين .



ان إذابة القاعدة في الكحول ينتج قواعد أخرى تسمى بالالكوكسيد ( Alkoxide ) :



لذلك يمكن استعمال الألكوسيدات مباشرة في مثل هذه التفاعلات .

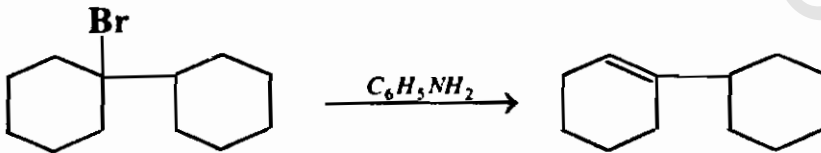


وفي بعض الحالات والإقلال من التفاعلات الجانبية التي قد تحدث باستعمال قاعدة قوية

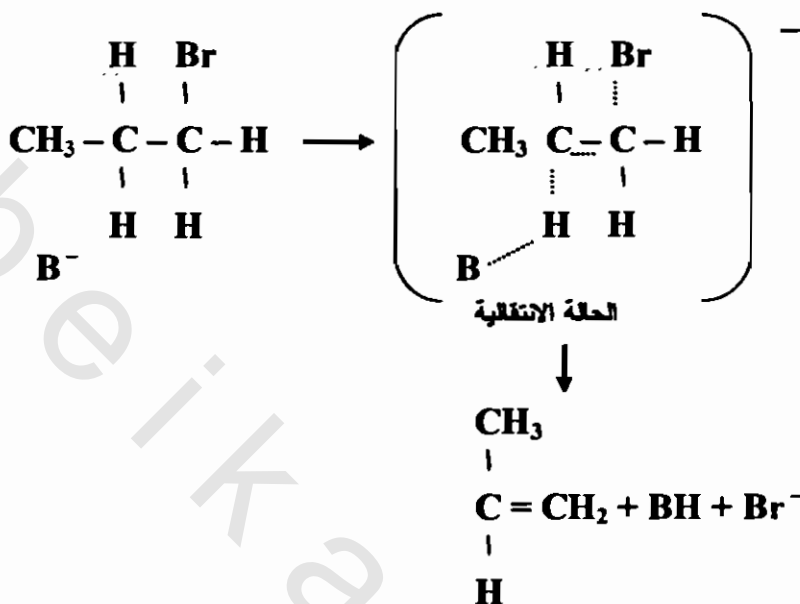
يفضل استعمال قواعد ضعيفة . وقد استخدمت الأمينات ( Amine ) أيضاً كقواعد

لانتزاع هاليد الهيدروجين . ان استعمال الأمينات ( قواعد ضعيفة ) تقلل من التفاعلات

الجانبية المنافسة :

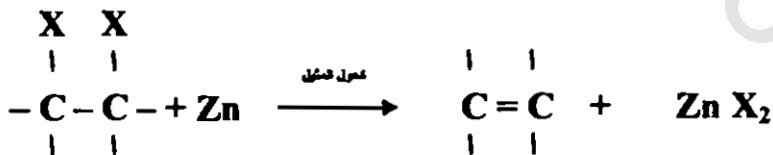
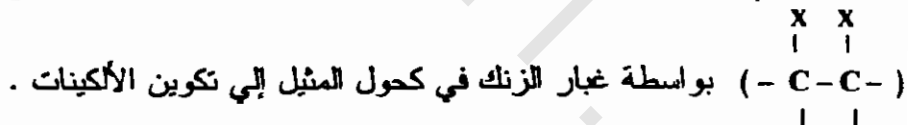


وتتتمي ميكانيكية تفاعل إزالة هاليد الهيدروجين من الهاليدات إلي النوع ( E<sub>2</sub> ) حيث تتضمن خطوة التفاعل البطيئة اشتراك جزيئة الهاليد والقاعدة كما في :



حذف جزيئة هالوجين :

يؤدي حذف جزيئة هالوجين من المركبات ثنائية الهالوجين المجاورة

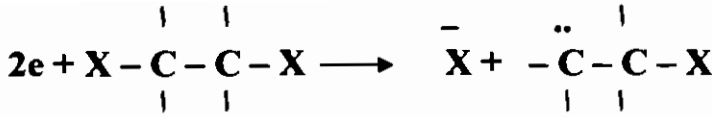


ان الميكانيكية المقترحة تتضمن :

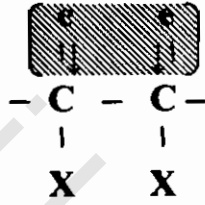
1- فقد إلكترونين من الزنك .



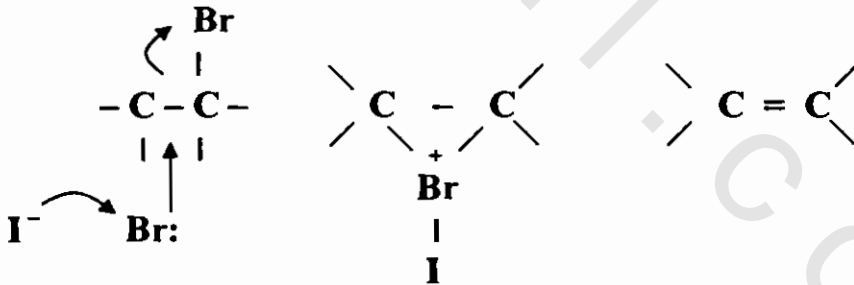
2- ويتبع ذلك تفاعل ثنائي الهاليد مع الإلكترونين :



ويمكن أن يوضح أيضاً بشكل آخر :



وفي بعض الحالات يمكن استعمال يوديد الصوديوم بدلاً من الزنك وهذه الطرق لا تعتبر عملية من ناحية التطبيق لأن مركبات ثنائية الهاليدات هذه لا يمكن الحصول عليها بسهولة . وتعتبر في أكثر الأحيان أن إضافة الهالوجينات إلي الرابطة المزدوجة هي الطريقة الأكثر شيوعاً في الحصول علي هذه المركبات .



### تفاعلات الأكينيات :

ان الكتروني الرابطة  $\pi$  يجعلان الأكينيات مركبات فعالة وذلك لسببين :  
 ( 1 ) الرابطة  $\pi$  يمكن اعتبارها رابطة إضافية - لأنها ليست جزءاً من هيكل الروابط  $\sigma$  القوية التي تربط الجزيئة مع بعضها .

( 2 ) ان الكتروني الرابطة  $\pi$  جاهزان لتكوين روابط تساهمية جديدة دون التأثير علي بنية  $\sigma$  - في الجزيئة .

### أ - إضافة الكواشف المتناظرة :-

#### 1- هدرجة الألكينات إضافة ( $H_2$ ) :

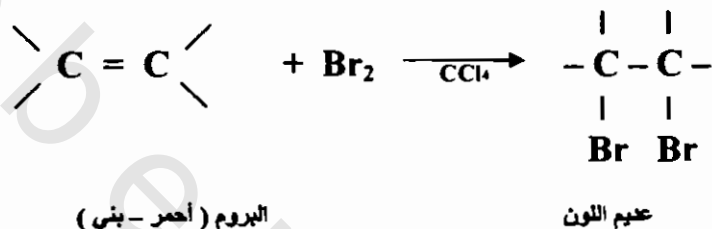
تتحول الألكينات إلي ألكانات عند معاملتها مع غاز الهيدروجين وبوجود عامل مساعد - فلز خامل ، وتسمي هذه التفاعلات " بالهدرجة " . ومن العوامل المساعدة المستعملة دقائق البلاتين ، والبلاديوم وكذلك راني - نيكل ( Rany - Nickel ) . وإضافة الهيدروجين تكون أسرع إلي الروابط المزدوجة الطرفية حيث تكون في وضع أقل إعاقة . فكلما زادت مجاميع الألكيل المرتبطة بالرابطة المزدوجة صعبت عملية الهدرجة .

في هذه العملية تمدص جزيئات الهيدروجين علي سطح الفلز ويتواجد بشكل ذرات (  $H_2 \rightleftharpoons 2H^*$  ) . والألكين أيضاً يكون علي سطح الفلز أثناء التفاعل . ويعتقد أن الجانب الأقل إعاقة للألكين هو الذي يكون ممدصاً علي الفلز ويعقب هذه العملية الفيزيائية ( الادمصاص ) وبصورة متزامنة عملية إضافة ذرات الهيدروجين . ويعتقد أن إضافة ذرتي الهيدروجين لا تحدث في آن واحد وإنما تضاف ذرة واحدة في كل مرة . والتفاعل هذا عكسي . وعلي الرغم من ذلك فإن التفاعل " انتقائي فراغي " حيث تكون إضافة ذرات الهيدروجين بشكل واضح في الجزيئات اللاحقيقية .

#### 2- إضافة الهالوجين ( الهلجنة ) :

تضاف جزيئات الكلور والبروم بسهولة إلي رابطة الكربون - الكربون المزدوجة وذلك بامرار غاز الكلور مثلاً في الألكين السائل دون الحاجة إلي التسخين . ويجب أن نتذكر هنا أن الألكانات أيضاً تتفاعل مع الهالوجينات بوجود الضوء أو الحرارة . لذلك من الأفضل أن يغلف إناء التفاعل لمنع وصول أشعة الشمس .

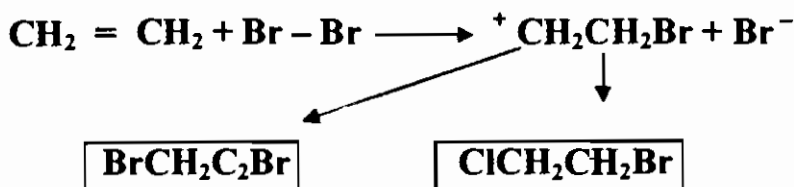
ويستعمل تفاعل البروم للكشف عن الألكينات في المختبر حيث يزول لونه الأحمر البني ويعتقد أن ميكانيكية تفاعل الإضافة هذا " قطبي - أيوني " وذلك بسبب سهولة تحفيز التفاعل بالعوامل المساعدة مثل الهاليدات اللاعضوية ( مثل كلوريد الألمنيوم ) أو السطوح القطبية لإناء التفاعل .



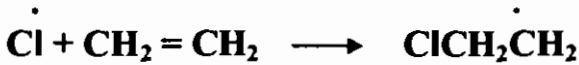
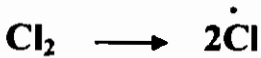
والدليل على ذلك هو عند إجراء تفاعل الألكين مع البروم مثلاً في محلول كلوريد الصوديوم فإن الناتج المتكون ليس فقط ثنائي بروميد الإيثان ولكن 1 - برومو 2- كلور وإيثان أيضاً .



ونستنتج من هذا أن التفاعل يتم بخطوتين : فالخطوة الأولى تفاعل البروم مع الألكين لتكوين أيون كربونيوم كنتاج وسطي ( لقد وجد أن كلوريد الصوديوم لا يتفاعل مع الألكين عند غياب البروم ) وثم تليها الخطوة الثانية السريعة حيث يتفاعل أيون الكربونيوم الناتج أما مع أيون البروميد أو الكلوريد .

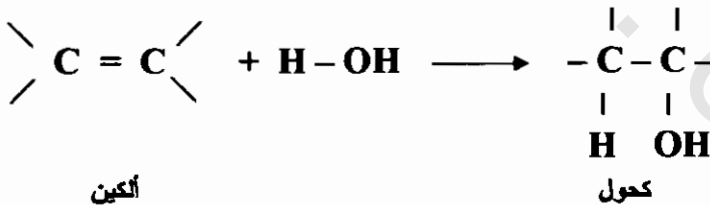
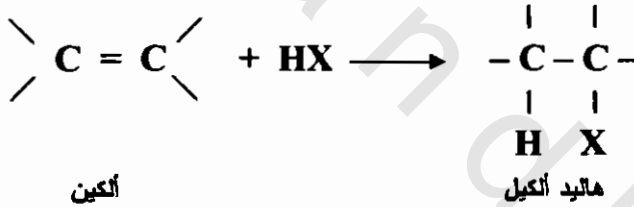


لقد وجد أن إضافة الكلور إلي الألكين تتعجل أيضاً بوجود الضوء . وقد اقترحت لمثيل هذه التفاعلات ميكانيكية الجذر - الحر :



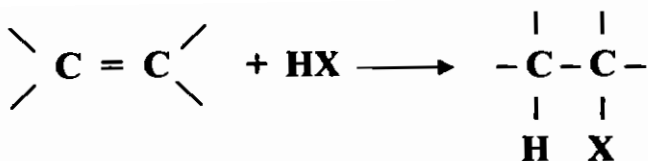
ب- إضافة الكواشف غير المتناظرة :

تضاف الحوامض  $\text{HX}$  ( حيث  $\text{X}$  يمثل  $\text{HO}^-$  ، أو  $\text{Br}^-$  ،  $\text{Cl}^-$  ،  $\text{NO}_3^-$  ) أو  $(\text{HSO}_4^-)$  . وتسمى هذه الكواشف بـ غير المتناظرة لاحتوائها علي مجموعتين أو أيونين مختلفين  $(\text{X}^- , \text{H}^+)$  . وفيما يلي أمثلة لإضافة كواشف غير متناظرة .

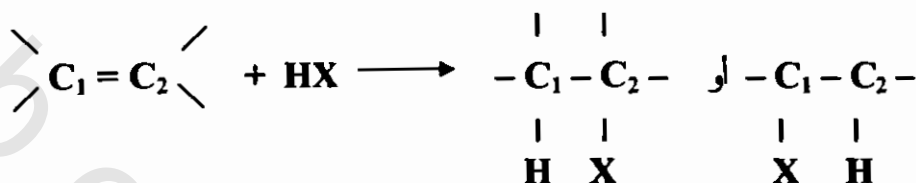


1- إضافة هاليد الهيدروجين - قاعدة ماركونيوف :

تضاف هاليدات الهيدروجين  $(\text{HI} , \text{HBr} , \text{HF} , \text{HCl})$  بسهولة الي رابطة الكربون - الكربون المزوجة .

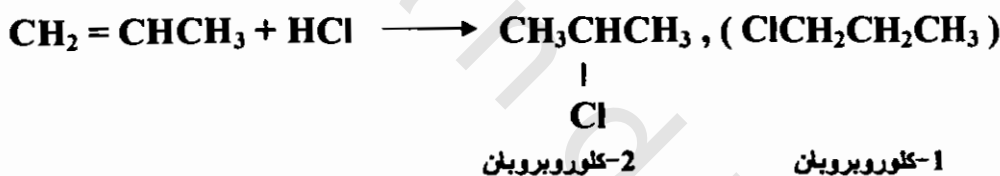


ومن الممكن أن تحدث إضافة الكواشف غير المتناظرة باتجاهين :



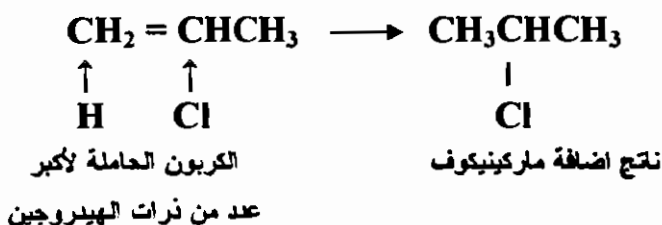
إلا أن عملياً يسود ناتج واحد فقط . فإضافة  $\text{HCl}$  إلى البروبين مثلاً نتوقع أن يؤدي إلى :

1-كلوريد بروبان و 2-كلوريد بروبان إلا أن الناتج المتكون فعلاً هو 2-كلوروبروبان فقط .



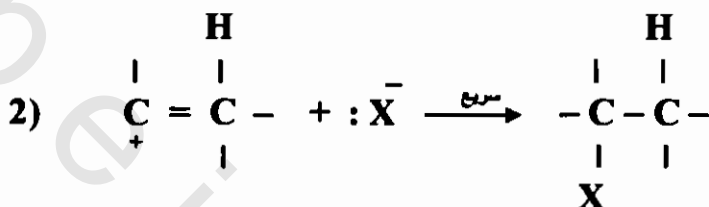
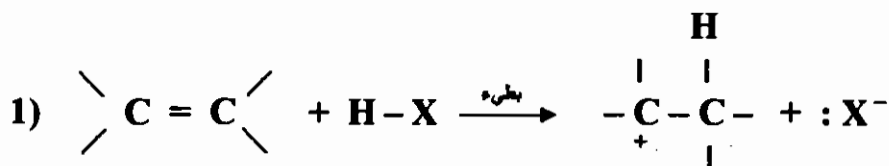
ان تراكم نتائج مماثلة لتفاعلات عديدة جعل العالم الروسي ماركونيكوف أن يضع قاعدة تعرف في الوقت الحاضر بقاعدة ماركونيكوف " وتنص :

" عند إضافة  $\text{HX}$  إلى الألكينات ، فإن الهيدروجين يضاف إلى ذرة كربون الرابطة المزبوجة التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين " ويمكن توضيح القاعدة بالرجوع إلى المثال السابق : تفاعل  $\text{HCl}$  مع البروبين .



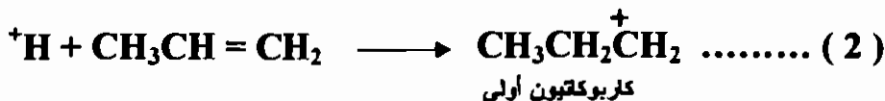
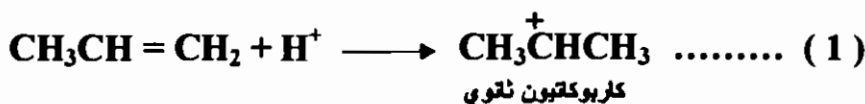


وتتضمن ميكانيكية إضافة HX إلى الألكين الخطوتين التاليتين :

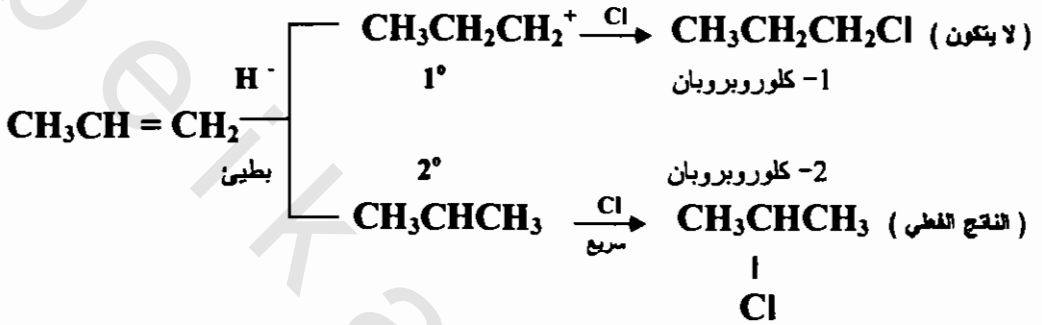


إن الخطوة الأولى هي المهمة لأنها الخطوة المحددة للتفاعل ويظهر من المعادلة أن جزئية الألكين تتقبل بروتوناً من هاليد الهيدروجين ويتكون أيون كربونيوم (وهي الخطوة البطيئة في التفاعل) .

وفي الخطوة الثانية يتحد أيون الكربونيوم مع أيون الهاليد منتجاً الأكيل ولذ فكيف نفسر ما توصل إليه ماركونيكوف علي ضوء ميكانيكية أيون الكربونيوم . المبينة علي أسس علمية . أن الألكين الذي يحتوي علي الكترونات إضافية في الرابطة المزدوجة بالطبع سوف يتفاعل مع أيون الهاليد السالب (  $\text{X}^-$  ) ولكنه يتقبل البروتون الموجب . ونتيجة لذلك يثار التفاعل أولاً بإضافة الكاشف الباحث عن الالكترونات (  $\text{H}^+$  ) ويتكون أيون الكربونيوم الفعال . ومن دراستنا السابقة وجدنا أن استقرار هذا الأيون يزداد حسب نوع ذرة الكربون المشحونة فأيون الكربونيوم الثالثي يكون أكثر استقراراً من أيون الكربونيوم الثانوي وهذا أكثر استقراراً من أيون الكربونيوم الأولي .

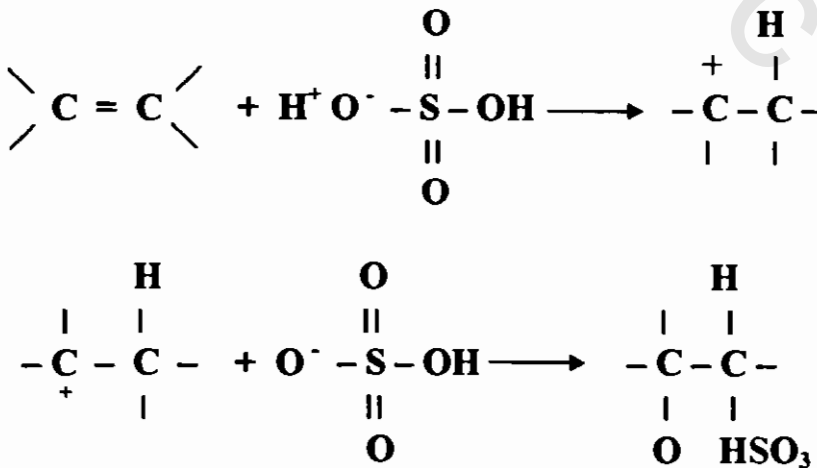


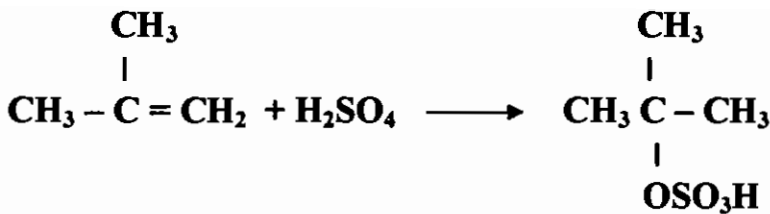
فعند تفعيل هاليد الهيدروجين مع رابطة مزدوجة غير متناظرة فإننا نتوقع حصول نوعين من أيونات الكربونيوم . أن أيونات الكربونيوم هذه متكافئة من حيث الاستقرار النسبي . ان أيون الكربونيوم الثانوي ( المعادلة 1 ) أكثر استقراراً ، ولذلك يكون هو الأيون الحاصل فعلاً . وتفاعله مع أيون الكلوريد يؤدي الي ناتج الاضافة الذي يتفق مع قاعدة ماركونيكوف . فإضافة HCl للبروبين مثلاً تتبع الخطوات التالية :-



## 2- إضافة حامض الكبريتيك :

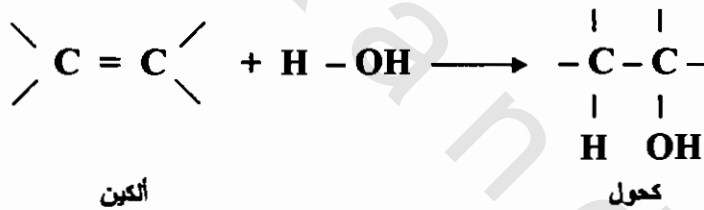
يضاف حامض الكبريتيك المركز البارد الي الألكينات وفقاً لقاعدة ماركونيكوف أو نظرية أيون الكربونيوم حيث ينتج كبريتات الألكيل الهيدروجين . وتتبع الإضافة نفس ميكانيكية إضافة HX .



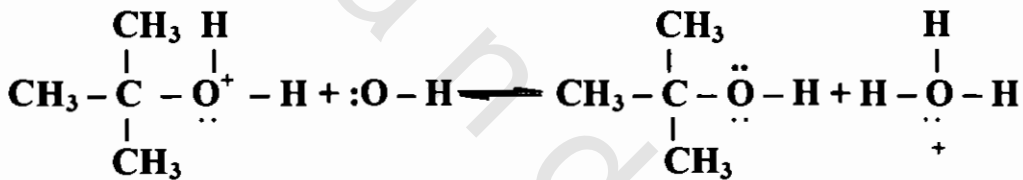
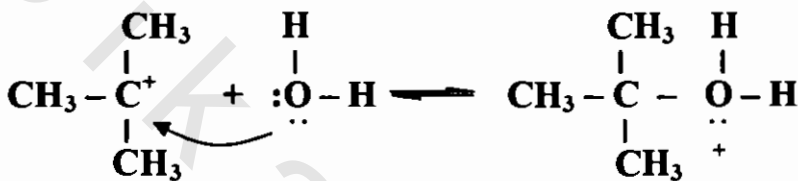
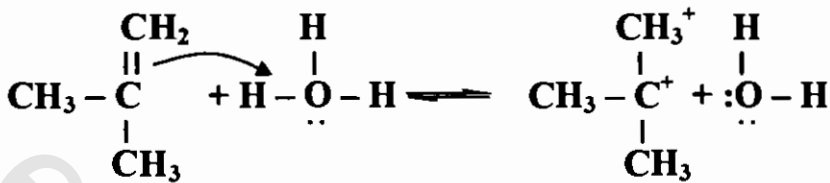
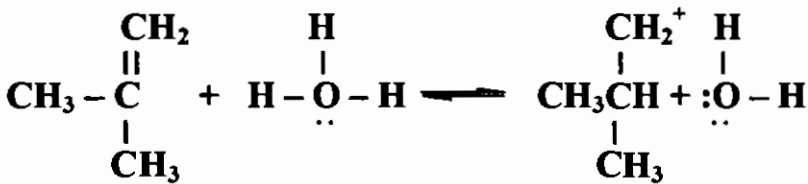


### 3- إضافة الماء إلى الألكينات :

يعتبر تفاعل إضافة الماء إلى الرابطة المزدوجة للألكينات بوجود حامض الكبريتيك أو الفوسفوريك - كعامل محفز - طريقة جيدة في تحضير الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض . وهذه التفاعلات تكون أيضاً انتقائية موقعية وبصورة عامة يمكن وصف التفاعل كالآتي :-



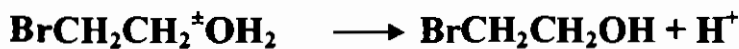
لقد وجد انه في معظم الأحوال لا تحتاج هذه التفاعلات إلى التسخين ويعتمد ذلك على فاعليته الألكين نفسه . ويمكن تصور سبب الحاجة إلى حامض محضر للتفاعل بمراجعتنا لميكانيكية الإضافة الأيونية . لقد رأينا سابقاً كيف أن تفاعلات الإضافة تبدأ أولاً بتقبل الرابطة المزدوجة للبروتون (  $\text{H}^+$  ) . إن جزيئة الماء ضعيفة التأين ولا يمكنها تجهيز البروتون إلى خليط التفاعل لذلك يجب إضافة حامض قوي مثل حامض الكبريتيك أو الفوسفوريك لتجهيز أيون (  $\text{H}^+$  ) حتى يبدأ التفاعل . وبالطبع فإن أيونات (  $\text{H}^+$  ) تكون بشكل  $\text{H}_3\text{O}^+$  بوجود الماء وبالتالي فإن خطوات التفاعل تكون .



وبالنظر الي هذه المعادلات نجد أنها تفاعلات عكسية . ويدل هذا علي أن تفاعل إضافة الماء إلي الألكينات وحذف الماء من الكحولات يتبعان ميكانيكيتين متعاكستين .

#### 4- إضافة HOX :-

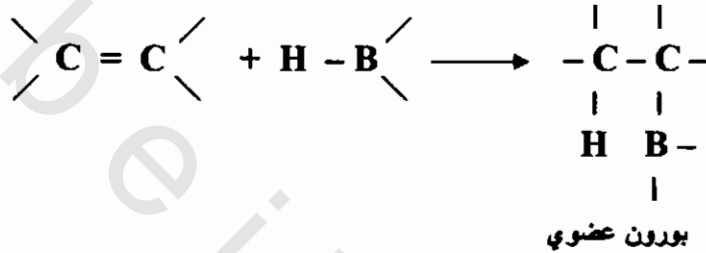
تتكون الهالوهيدريدات من إضافة HOX إلي الألكينات . ويمكن أن يتم هذا التفاعل عن طريق معاملة الألكين مع ماء الهالوجين ( الكلور في الماء مثلاً ) :



ويتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف - أي التفاعل انتقائي الموقع .

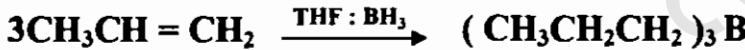
## 5- إضافة هيدريد البورون :-

وجد انه لإضافة هيدريد البورون إلي الألكينات تطبيقات عديدة في مجال تحضير المركبات العضوية .  
ويمكن توضيح التفاعل علي النحو التالي :

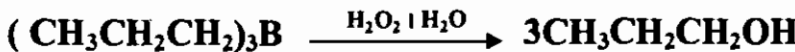


ومن الصعوبة الحصول علي هيدريد البورون بشكل  $\text{BH}_3$  لكونه من حوامض لويس ولكن يمكن أن يستعمل ثنائي بوران  $\text{B}_2\text{H}_6$  في مذيب يتفكك فيه إلي  $\text{BH}_3$  كرابع هيدروفيوران ( THF ) .

ولقد سبق أن ذكرنا أن للبوران العضوي الناتج تطبيقات عملية في تحضير المركبات العضوية . ومن جملة هذه التفاعلات . تحضير الكحولات أن أكسدة البوران العضوي بفوق أكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي ومن ثم التحلل المائي له ينتج الكحول وحامض البوريك .



يتكون هذا المركب من تفاعل هيدريد البورون مع ثلاث جزيئات من الألكينات



نلاحظ أن مجموعة الهيدروكسيل تكون علي ذرة الكربون الأولي بعكس الإضافة المباشرة للماء إلي الرابطة المزدوجة .

6- إضافة بروميد الهيدروجين خلافاً لقاعدة ماركونيكوف ( إضافة الجذر - الحر الي

الألكينات ) : -

ان تفاعل إضافة بروميد الهيدروجين الي الألكينات قد حير الكيميائيين لفترة .  
لقد وجد في بعض الأحيان أن الإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف وفي أحيان أخرى  
تكون الإضافة خلافاً لقاعدة ماركونيكوف . وقد أكتشف أن السبب في هذا الاختلاف  
يعود إلي وجود أو عدم وجود بيروكسيدات الألكيل الناتجة من تعرض الألكينات لفترة  
من الزمن إلي أوكسجين الهواء ( RO : OR )

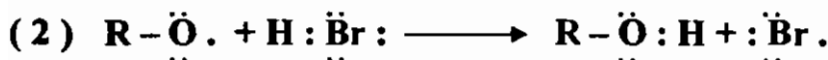
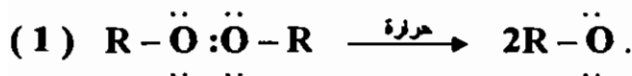


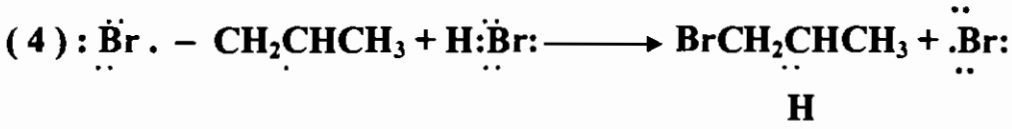
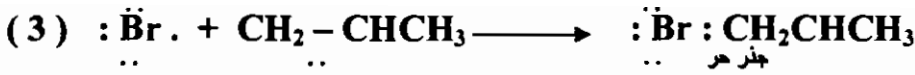
ويمكن تفسير سبب حصول التفاعل خلافاً لقاعدة ماركونيكوف بوجود  
البروكسيد إذا ما أخذنا باقتراح أن ميكانيكية التفاعل في هذه الحالة تتم بواسطة سلسلة  
تفاعل الجذر - الحر .

الخطوة الأولى والثانية : بدأ سلسلة التفاعل ( تكوين الجذر الحر )

الخطوة الثالثة : استمرارية سلسلة التفاعل .

الخطوة الرابعة إكمال سلسلة التفاعل .





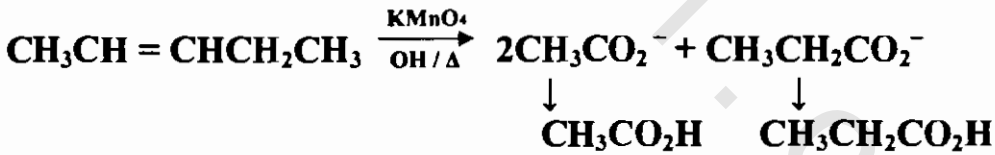
نلاحظ أن الجذر - الحر الناتج ثانوي ( المعادلة - 3 ) ولذلك يكون أكثر استقراراً مما لو كان الجذر - الحر المتكون أولياً ( فيما لو تمت إضافة البروم إلي ذرة الكربون الثانوية بدلاً من ذرة الكربون الأولية ) .

### ج - أكسدة الألكينات :-

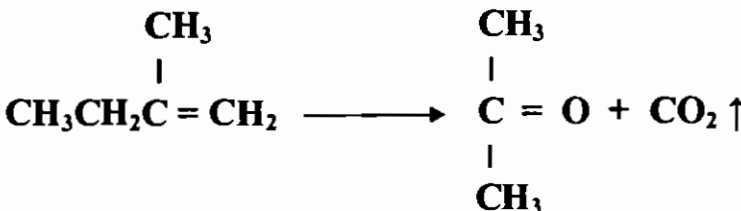
تدخل الألكينات في عدة تفاعلات أكسدة تتم فيها أكسدة رابطة الكربون - الكربون المزدوجة .

#### 1- إنشطار الألكينات بفعل الأكسدة :

تنشطر الألكينات بالأكسدة الفورية إلي أملاح الأحماض الكربوكسيلية أو الكربونيلية بواسطة محاليل البرمنجنات الساخنة . ويمكن توضيح هذا التفاعل بالمثال التالي :-

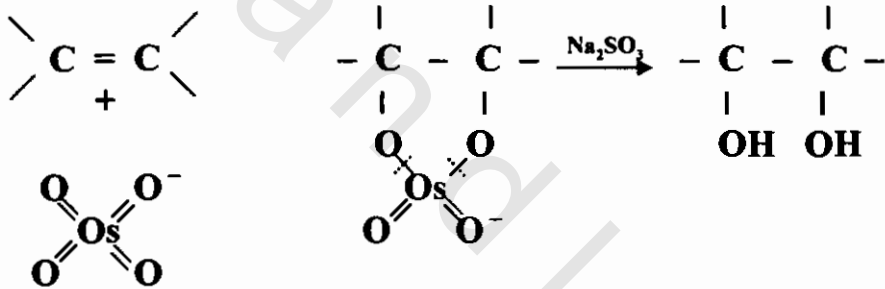
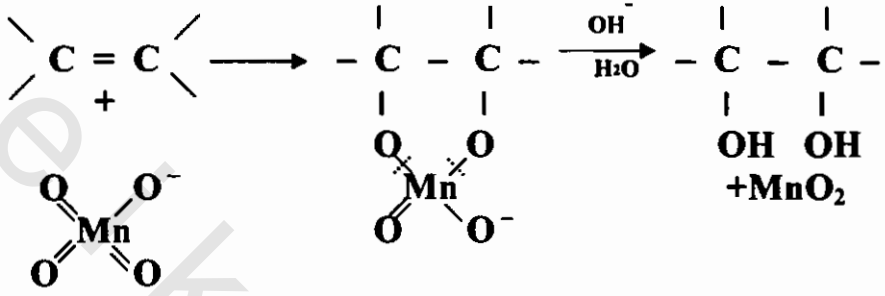


أما الرابطة المزدوجة الطرفية فإنها تتأكسد بصورة تامة إلي ثاني أكسيد الكربون . وتتأكسد ذرة كربون الرابطة المزدوجة ثنائية التعويض إلي مركب كربونيل كيتوني .



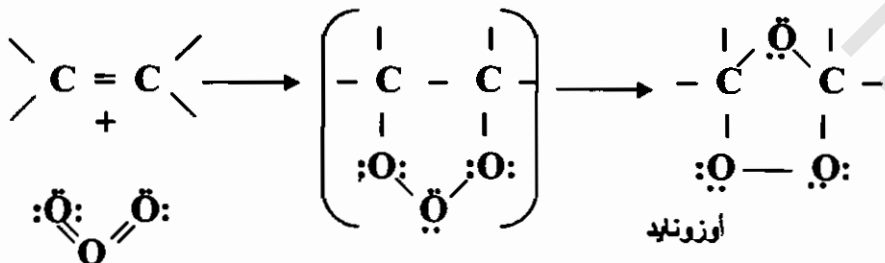
## 2- هيدروكسيلية الألكينات :

تتفاعل الألكينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم المخفف البارد (تفاعل - 1) أو رابع أكسيد الأوسميوم (تفاعل - 2) مكونة كلايكولات ( Glycols ). ان زوال لون البرمنجنات البنفسجي وتكوين راسب  $MnO_2$  البني كشف وجود الرابطة المزدوجة .



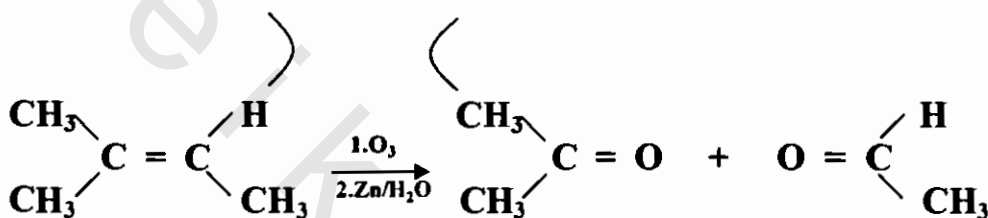
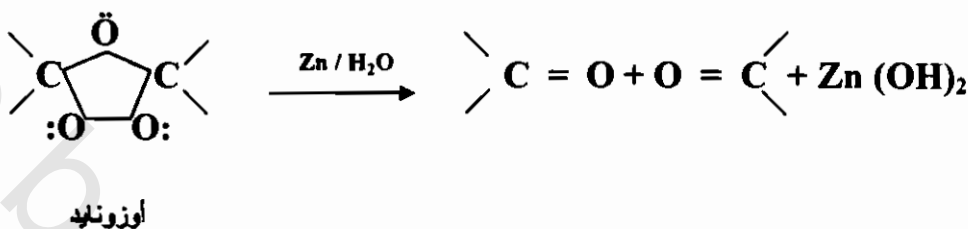
## 3- الأوزنة : (تفاعل الألكينات مع الأوزون) :-

يتفاعل الأوزون بشدة مع الألكينات وتتكون مركبات غير مستقرة تسمى بالأوزونيدات ( Ozonides ) .





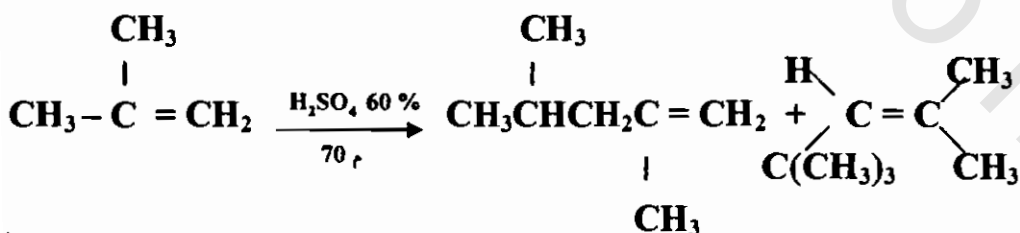
ان الأوزونيدات مركبات غير مستقرة ( الأوزونيدات منخفضة الأوزن الجزيئية تتفجر بشدة ) لذلك فإنها تختزل مباشرة بواسطة الزنك والماء . وينتج عن الاختزال مركبات الكربونيل .



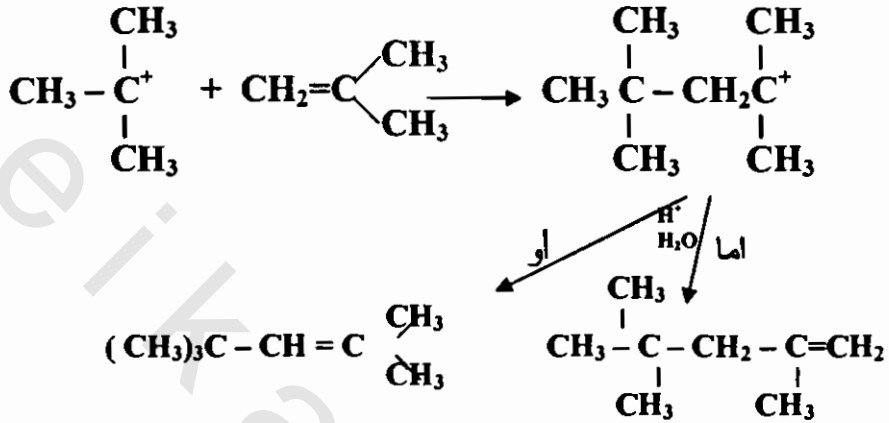
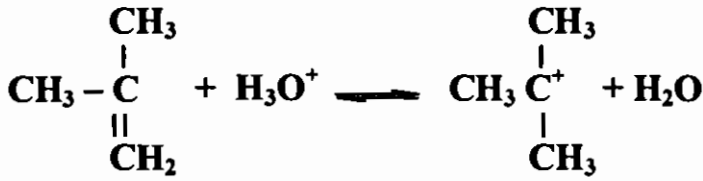
ويستفاد من هذا التفاعل في تعيين موقع الرابطة المزدوجة في الألكين ويظهر من المثال أعلاه أن انشطار الجزيئة حدث بين ذرة الكربون - 2 وذرة الكربون - 3 لذلك فإن موقع الرابطة المزدوجة يكون بين هاتين الذرتين .

### د- تفاعلات الألكلة : البلمرة (Polymerisation) والدايمرة (Dimerisation)

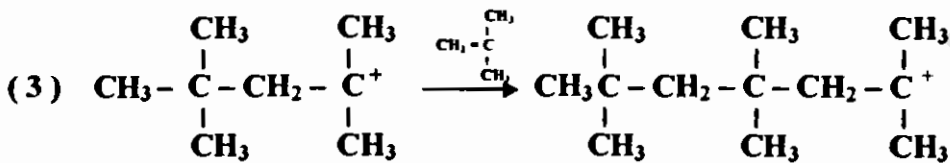
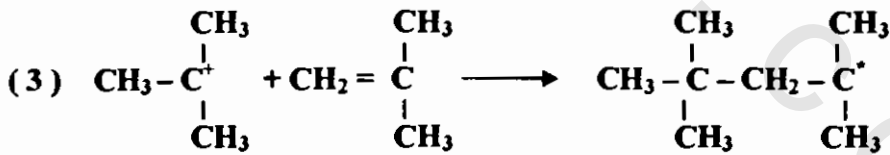
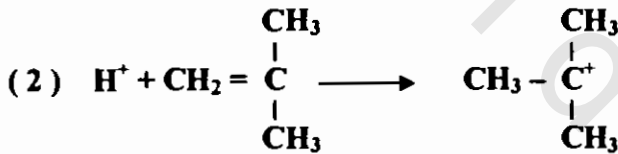
ان تسخين الأيزوبيوتين في 60 % حامض الكبريتيك في درجة 70 م يؤدي إلى تكوين مركبين أيزومرين لهما ضعف الوزن الجزيئي للمركب الأصلي .



وميكانيكية ازدواج (دايمرة) الأيزوبوتيلين هي :



وبدون وجود الماء فإن التفاعل يستمر مكوناً بوليمر ويسمى التفاعل بالبلمرة .



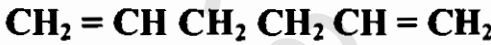
ففي كل خطوة تضاف جزيئة جديدة من الألكين ( n من الجزيئات ) .

المركبات غير المشبعة التي تحتوي علي رابطتين مزدوجتين أو أكثر :-

عندما يحتوي المركب العضوي علي رابطتين مزدوجتين يسمى بالدائين ( Diene ) ويسمى بـ ثرائين ( Triene ) إذا احتوي علي ثلاث روابط مزدوجة . وتختلف فاعلية هذه المركبات حسب مواقع الروابط المزدوجة فيها وعلاقة كل منها بالأخرى . وسوف نركز علي مركبات الدائين كنموذج لمركبات متعددة الروابط المزدوجة .

أ - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة " منعزلة " :-

ولها الترتيب التالي  $\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_n \text{CH} = \text{C}$  حيث ( n ) أكبر من صفر ومثال ذلك :



وتشبه الخواص الكيميائية لهذه المركبات تماماً خواص الألكينات حيث تتفاعل كل رابطة مزدوجة بصورة مستقلة عن الأخرى .

ب - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة متراكمة " متجمعة " :-

ولها الترتيب التالي  $\text{C} = \text{C} = \text{C}$  وأبسط هذه المركبات هو بروبين  $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$  والمعروف بـ ( Allene )

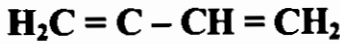
والشكل الفراغي للمركب يوضح أن الرابطتين لا تقعان في مستوى واحد وإنما تكونان في مستويين متعامدين مع بعضهما .

ج - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة متبادلة " متعاقبة " :-

تحتوي هذه المركبات علي روابط منفردة ومزدوجة متبادلة ولها التركيب التالي :



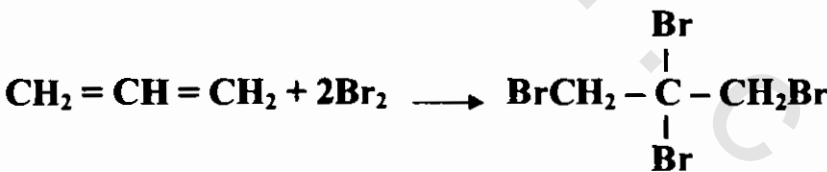
كما في 1 ، 3- بيوتا - داي - ين



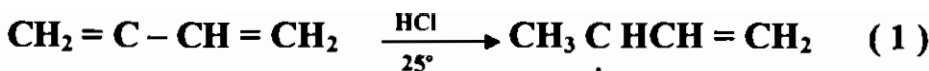
ان هذه الصفة للدائينات المتبادلة تجعلها أكثر استقراراً من الدائينات الأخرى . وتتبع تفاعلات الدائينات بصورة عامة تفاعلات الرابطة المزدوجة . وقد تختلف هذه المركبات بسرعة وطريقة إضافة الكواشف عليها . ففي حالة الدائينات المنعزلة تكون سرعة إضافة الكواشف مقارنة لسرعة تفاعلات الإضافة في الألكينات . وبالطبع فإننا في هذه الحالة نحتاج الي ضعف كمية الكاشف لكي تتم الإضافة إلي الرابطين المزدوجتين .



وعند تفاعل الدائينات المتجمعة مع جزيئي بروم مثلاً يتكون البروبان رباعي البروم .



أما الدائينات المتبادلة فإنها ليست فقط أكثر استقراراً من الدائينات الأخرى ولكنها تتصرف بطريقة غير اعتيادية مع الكواشف الباحثة عن الإلكترونات ( HCl , HBr ... الخ ) . فعند تفاعل 1 ، 3 - بيوتاين مع مول واحد من كلوريد الهيدروجين ( HCl ) يحصل ناتجان هما :



إن المركب ( 1 ) هو الناتج المتوقع من الإضافة المباشرة لكلوريد الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة . أما المركب الثاني من ناتج التفاعل فإنه مركب غير عادي نلاحظ أن الرابطة الثانية قد تحركت فيه إلى الوسط وأضيف جذر الكلور إلى ذرة الكربون - 1 . ولكي نشاهد ذلك بوضوح لنتبع ميكانيكية إضافة كلوريد الهيدروجين :

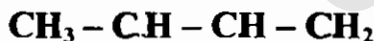
الخطوة الأولى : يضاف البروتون إلى أحدي الرابطين المزدوجتين ليعطي أيون الكربونيوم الثانوي الأكثر استقراراً .



الخطوة الثانية ( المحددة للناتج ) : إن ارتباط الرابطة المزدوجة ( مركز عالي الالكترونات ) مع ذرة كربون تحمل شحنة موجبة ( مركز منخفض الالكترونات ) يؤدي إلى انتشار الشحنة الموجبة على ثلاث ذرات كربون مما يؤدي إلى زيادة استقرار أيون الكربونيوم الناتج عن طريق الرزونانس .

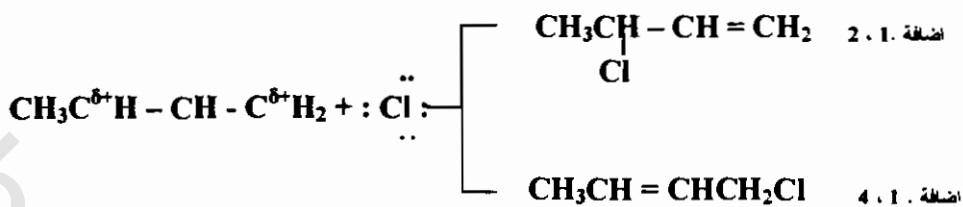


⊕⊕ كتيون لليلي بحر عنه ⊕⊕

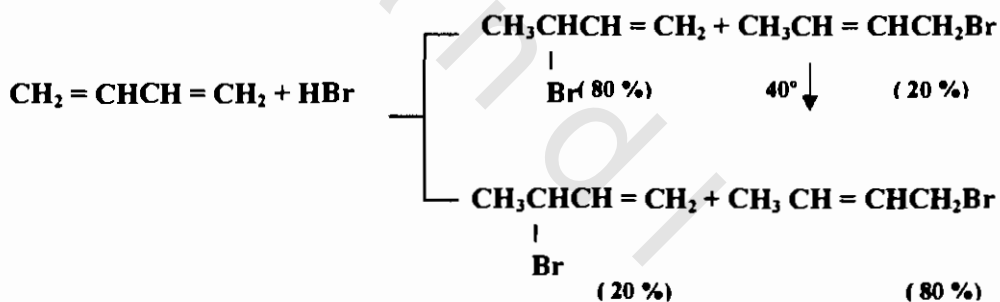


الخطوة الثالثة : ويظهر من الحالة الانتقالية هذه إن كلا من ذرة الكربون - 2 وذرة الكربون - 4 تحمل شحنة جزئية موجبة مما يتوقع أن يهاجم الكاشف الباحث عن النواة ( الجذر السالب ) أيًا من هذين الموقعين . وبالطبع فإن الموقع ( الكربون - 2 )

( كربونيوم ثانوي ) يكون أكثر احتمالا ( 87 % ) للتفاعل من الموقع ( الكربون - 4 )  
( كربونيوم أولي ) .



ان نسبة تكون المادتين الناتجتين تعتمد علي طاقة التنشيط . ففي درجات الحرارة العالية تصبح حركة الالكترونات عالية مما يزيد من نسبة الأيزومر ( 2 ) وبالعكس عند انخفاض درجة الحرارة فإن حركة الكترونات  $\pi$  تبطئ مما يزيد من الأيزومر ( 1 ) . وتفاعل 1 و 3 - بيوتادين مع بروميد الهيدروجين يوضح هذه النقطة .



## الأسئلة

1- بين الخطأ في تسمية المركبات التالية :

مقارنة مع الطريقة النظامية ( IUPAC ) .

أ- 3- بنتين ، ب - 2- مثيل - 3- بنتين

ج- 3- مثيل - 5- هكسين .

2- بين لأي من الألكينات التالية أشباه جزيئية ( سس وترانس ) ، ثم أرسم الشكل الهندسي لكل منها .

أ- بنتين ب- 2- بيوتين ج- ثنائي مثيل - 3- بنتين

د- 2- مثيل - 3- اثيل - 2- بنتين .

3- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية موضحاً المواد الداخلة وظروف التفاعل لها .

أ- بروبين من  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

ب- بروبين من  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  بين نواتج تفاعلات الحذف التالية

4- إذا كان الناتج يحتوي علي أكثر من ألكين اشر إلي الناتج الرئيسي

أ - حذف  $\text{H}_2\text{O}$  من  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

ب- حذف  $\text{HBr}$  من  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

ج - حذف  $\text{H}_2\text{O}$  من  $\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$



د- حذف  $\text{HCl}$  من  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

هـ- حذف  $\text{HI}$  من  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{I} \end{array}$

5- اكتب النواتج الرئيسية لإضافة الماء المحفز بالحامض إلي .

أ - 2 - مثيل - 2 بيوتين .

ب- 3- بروبييل - 2- مثيل - 3- هكسين .

6- مركب صيغته الجزيئية  $C_5H_8$  عند درجته في  $25^\circ$  م تكون  $C_5H_{10}$  اكتب كافة الأشباه الجزيئية لهذا الألكين .

7- ارسم الصيغ التركيبية للأشباه الجزيئية مع ذكر أسماءها لكل من



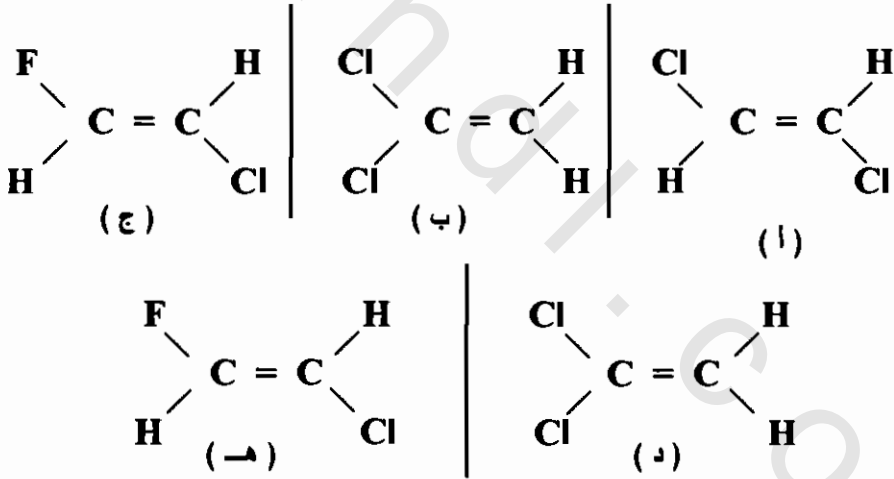
8- ارسم الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية .

أ - ترانس - 2- بيوتين

ب- 5.2 ثنائي مثيل - 2 هكسين .

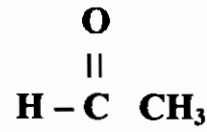
ج - سس - 4.3 - ثنائي أثيل - 3 هبتين .

9- أي من المركبات التالية محصلة قطبيها تساوي صفراً موضحاً ذلك برسم متجهات ثنائيات لكل مركب .



10- مركب صيغته الجزيئية  $C_6H_{10}$  ، عند تفاعله مع  $H_2$  و  $Ni$  تكون المركب  $C_6H_{12}$  . وتفاعله مع مول واحد من البروم ينتج  $C_6H_{10}Br_2$  . أما معاملته مع الأوزون ثم مع  $Zn$  والماء فإنه يعطي الناتجين التاليين .





اكتب الصيغة التركيبية للألكين وأكتب معادلات تفاعله مع  $\text{O}_3$  ,  $\text{Br}_2$  ,  $\text{H}_2$

11- ارسم الجذور الحرة الناتجة من الإنشطار المتجانس للأواصر في كل من  
الجزئيات التالية :



# الباب الرابع الأمانيات

obeikandi.com

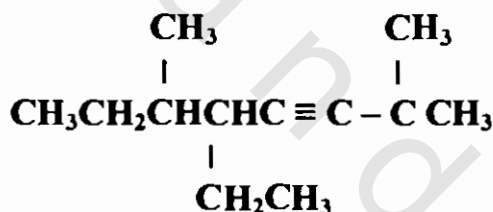
## الباب الرابع

### " الألكاينات ALKYNES "

يطلق علي الهيدروكربونات التي تحتوي علي رابطة كربون - كربون ثلاثية بالأكاينات . ولهذه العائلة من المركبات الصيغة  $C_nH_{2n-2}$  وتسمى الرابطة الثلاثية أيضاً بالرابطة " الأستينية " والأكاينات بـ الأستيلينات نسبة لأبسط عضو فيها وهو الأستيلين (  $HC \equiv CH$  )

#### التسمية :-

تسمى الألكاينات بنفس الطريقة التي تسمى بها الألكينات حسب نظام IUPAC مع استبدال المقطع ين ( ene ) بالمقطع آين ( yne ) كما في المثال التالي :



5- ائيل -- 6.2 - ثقلي مثيل - 3 - اوكتاين

وعند تطبيق قواعد IUPAC في تسمية الأستيلين يصبح اسمه إيثاين ( ethyne ) ولازالت بعض الأسماء الشائعة تستعمل لتسمية الألكاينات البسيطة . ويمكن أن تسمى هذه المركبات أيضاً علي اعتبارها مشتقة من الأستيلين



مثيل استيلين  
بروبين



ائيل مثيل استيلين  
2- بنتاين

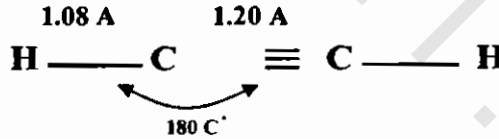
إن الاستيلينات أحادية التعويض تسمى بالاستيلينات " الطرفية " والهيدروجين المرتبط بذرة كربون الرابطة الثلاثية يسمى " بالهيدروجين الأسيلي "



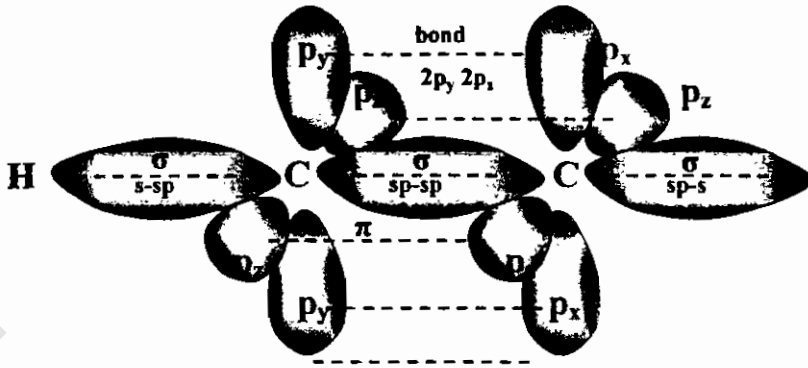
ويطلق علي الأيون السالب الناتج عن إزالة ذرة الهيدروجين الأسيلية بـ " الكاينيد "  $\text{RC} \equiv \text{C}^-$  ( Alkynide )

### الكربون المهجن ( Sp ) - تركيب الأسيلين :-

يتضمن بصورة عامة تركيب الرابطة الثلاثية للأكايينات نفس الأسس الموصوفة لتركيب الرابطة المزدوجة . إن رابطة الكربون - الكربون الثلاثية تكون أقصر ( 1.30 Å ) من الرابطة المزدوجة ( 1.34 Å ) وحتى الرابطة ( H - C ) المرتبطة بالرابطة الثلاثية هي الأخرى أقصر من رابطة ( H - C ) المرتبطة بالرابطة المزدوجة .



ويمكننا تفسير تركيب الأسيلين علي أساس تهجين المدارات . إن ذرة الكربون في الأسيلين تحتوي علي مداري sp مهجنين وعلي مدار p . وترتبط ذرتا الكربون في الأسيلين بتداخل مداريهما sp لتكوين رابطة سيجما  $\sigma$  . بينهما ويتداخل المدار sp الآخرين كل ذرة كربون مع ذرة هيدروجين ليعطي رابطة  $\sigma$  . ويتداخل الأوربيتالات p من كل ذرة كربون مع نظيره لذرة الكربون الثانية جانبياً مكونين رابطتي  $\pi$  ، ويمكن توضيح كيفية تداخل أوربيتال p في الأسيلين :-

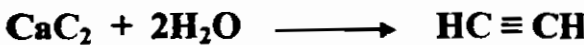
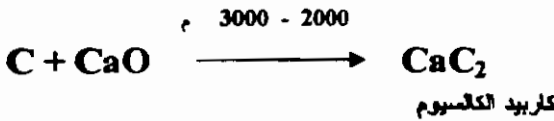


### الخواص الفيزيائية :-

يتوقع أن تكون خواص الألكينات والألكينات متشابهان وذلك لأحتوائهما علي روابط  $\pi$  . ولكل هذه المركبات لها درجات غليان وانصهار متقاربة وقابليات نوبان متشابهة فهي لا تنوب في الماء ولكنها تنوب في المذيبات اللاقطبية .

### تحضير الألكينات :-

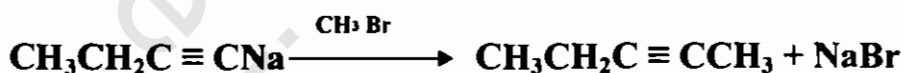
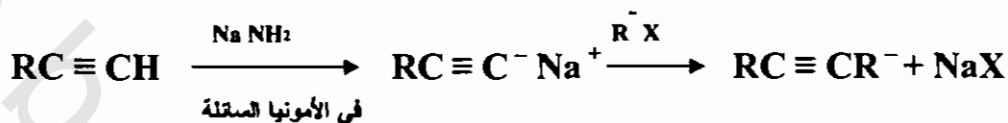
يمكن تحضير الألكينات من الكاينات أخرى أو عن طريق تفاعلات الحذف . ولكي نفهم هذه التفاعلات بصورة أوضح نبدأ أولاً بتحضير الأستلين . في أحدي الطرق يسخن فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم في فرن كهربائي للحصول علي كاربيد الكالسيوم ومن ثم يعامل الكاربيد مع الماء ينتج الأستلين :



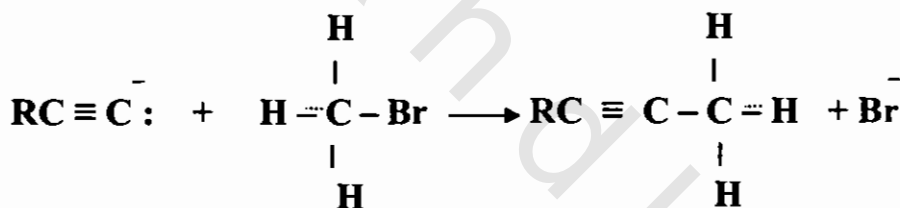
يمكن تحضير الألكينات :

أ - من الألكينات الطرفية :-

وذلك عن طريق تفاعل التعويض الباحث عن النواة بواسطة أيونات الأستليدات مع هاليدات الألكيل الأولية :



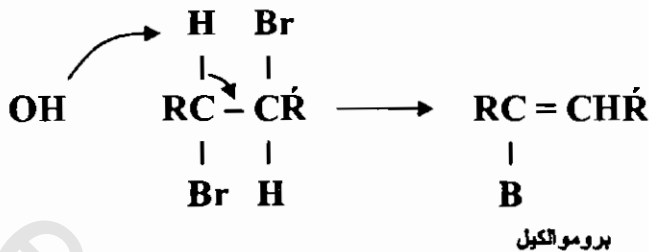
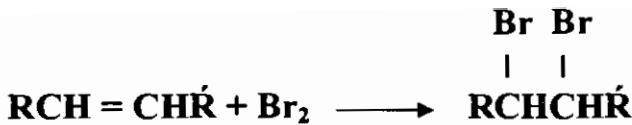
ان أيون الكاينيد يسلك ككاشف باحث عن النواة حيث يزيح أيون الهاليد من هاليد الألكيل الأولي حسب الميكانيكية  $\text{SN}_2$  .



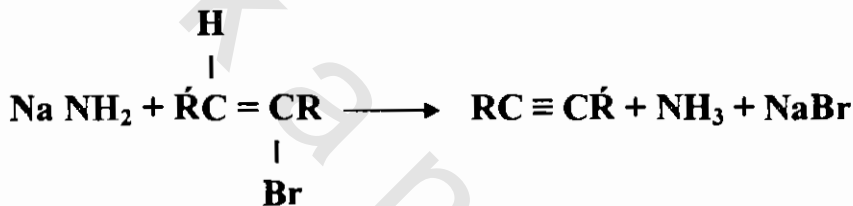
ولا تستعمل لهذا الغرض هاليدات الألكيل الثانوية أو الثالثية لأن أيون الأستيد يسلك كقاعدة بدلا من كاشف باحث عن النواة ويؤدي الي حصول تفاعل حذف هاليد الهيدروجين من جزئية هاليد الألكيل وتكوين الألكين المقابل .

ب- من الألكينات :-

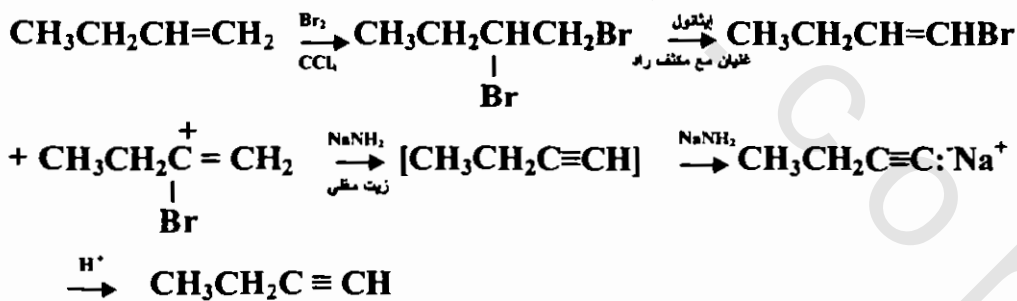
يعامل الألكين مع البروم للحصول علي مركبات ثنائي البروم المجاور ومن ثم يعامل البروميد الناتج مع قاعدة قوية لحذف جزئيتين من بروميد الهيدروجين وتتم العملية بخطوتين . فالخطوة الأولى تؤدي الي تكوين البروموالكين



أما الخطوة الثانية فهي الأصعب وتؤدي الي الألكاين



مثال :-

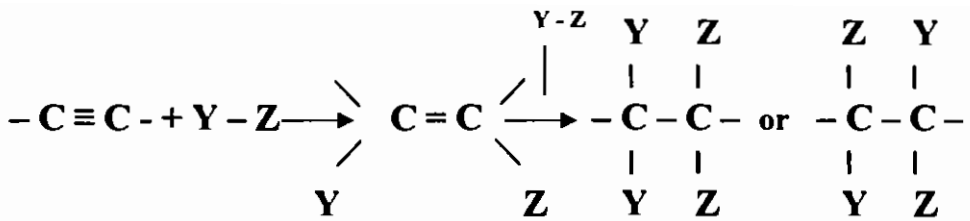


تفاعلات الألكاينات :-

تتميز الألكاينات بتفاعلات الإضافة الي الرابطة الثلاثية ويمكن أن تحدث

تفاعلات الإضافة مرة واحدة أو مرتين .





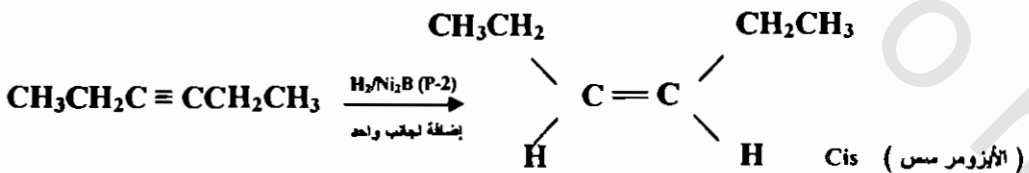
إضافة الي هذه التفاعلات تدخل الألكاينات في تفاعلات أخرى تعتمد علي حامضية ذرة هيدروجين الألكاينات الطرفية . فعند تفاعل هذه المركبات مع قواعد قوية مثل أميد الصوديوم يتكون أيون الكاينيد . وتستهمل هذه الكواشف القاعدية العضوية في تحضير الكاينات أخرى .

### أ - إضافة الهيدروجين ( الهدرجة ) :-

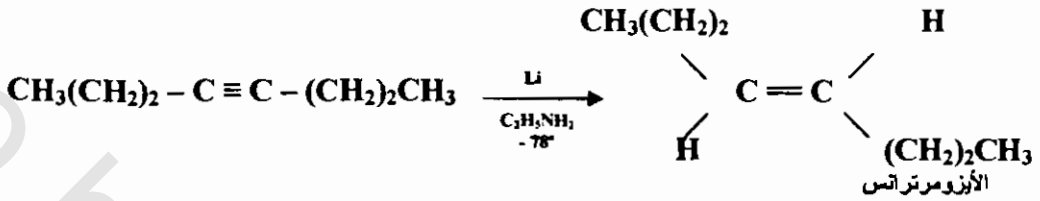
يضاف إلي الرابطة الثلاثية للألكاينات مول واحد أو مولان من الهيدروجين اعتماداً علي ظروف التفاعل والعامل المساعد . وتتفاعل الألكاينات مع جزئيتين من الهيدروجين عند استعمال البلاتين كعامل مساعد .



وباستعمال عامل مساعد خاص يمكن أن نضيف الألكاينات جزئية واحدة من الهيدروجين منتجة بذلك الألكاينات . ان استعمال المحفز بوريد النيكل ( P - 2 ) ( Nickel Boride ) في هدرجة الألكاينات يؤدي الي إضافة الهيدروجين من جانب واحد ( سن syn ) مكونة سس - ألكين .

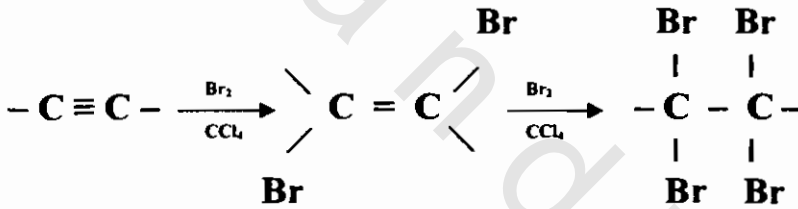


ويمكن استعمال محفز لاندرز أيضاً ( يتكون من فلز البلاتيوم **pd** وكاربونات الكالسيوم - أو كبريتات الباريوم ) . وعند اختزال الألكاينات بفلزات قلوية مثل الليثيوم أو الصوديوم في الأمونيا السائلة أو أمين وفي درجات حرارة منخفضة تكون الإضافة ترانس .



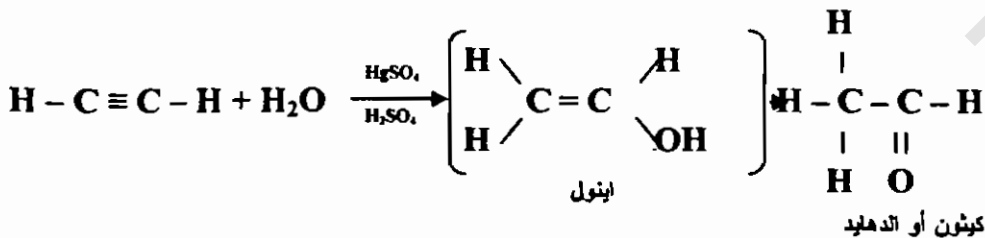
### ب- إضافة الهالوجين :-

تضاف الهالوجينات الي الرابطة الثلاثية للألكاينات بنفس الطريقة التي تم وصفها للألكينات عدا انه يمكن إضافة جزيئة واحدة أو جزيئتين من الهالوجين في حالة الألكاينات .

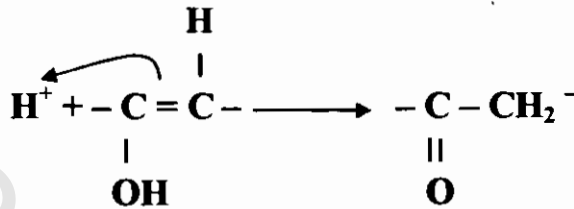


### ج - إضافة الماء

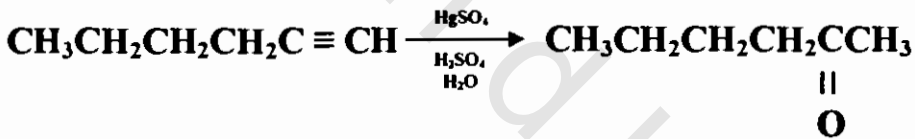
يضاف الماء الي الرابطة الثلاثية بسهولة وخاصة عند تحفيز التفاعل بحوامض قوية وأملاح الزئبق المائية لهذا الغرض . ان ناتج الأضافة الأولي ( الأينول ) غير ثابت ويترتب الي الأدهايد أو الكيتون



ويتم الترتيب بانتقال بروتون من الأكسجين الي ذرة الكربون مع ازاحة الالكترونات من ذرة الأكسجين الي ذرة الكربون وتكوين رابطة مزدوجة معها وبذلك يتحول الأينسول الي مركب كاربونييك . وتعرف هذه الظاهرة التوتومرة ( Tautomerism ) وتتجبل بالحامض كما يظهر .

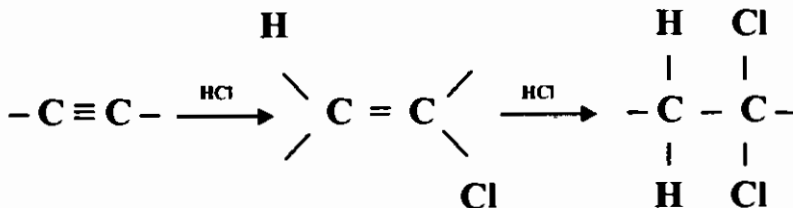


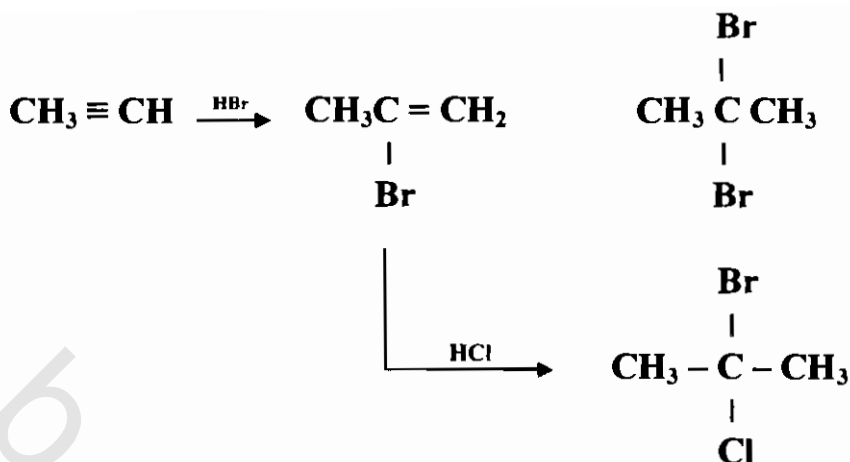
ان الأيزومر ( ويسمي في هذه الحالة التوتومر Tautomer ) الكيتوني يكون أكثر استقراراً من التوتومر الأينولي . والسبب في ذلك هو أن الأكسجين أعلي سالبية كهربائية من الكربون ولذلك تكون حركة الكترونات الأصرة  $\pi$  باتجاه الأكسجين .



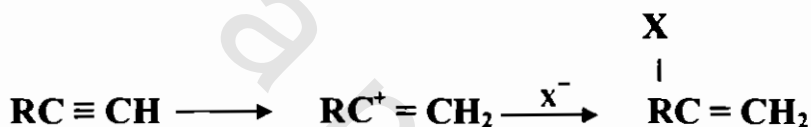
د- إضافة هاليد الهيدروجين :-

تتفاعل هاليد الهيدروجين ( HCl , HBr ... ) مع الألكاينات حيث ينتج هالو الكين ( عند إضافة مول واحد ) أو ثنائي هاليد الألكيل التوأم ( geminal dihalide ) ( عند إضافة مولين ) . وتجري الإضافة حسب قاعدة مارمونيكوف .

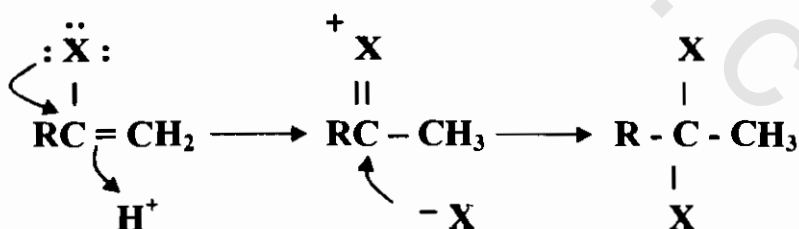




وتتطلب ميكانيكية إضافة HX إلى الألكينات تكون كاتيون الـ vinyl cation ( Vinyl cation ) كنتاج وسطي وإن هذه الأيونات تكون أقل إستقراراً من أيونات الألكيل الكربونيوم .



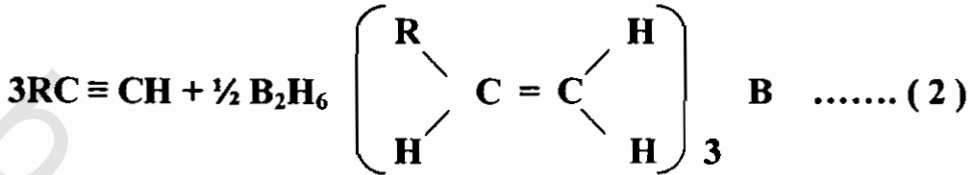
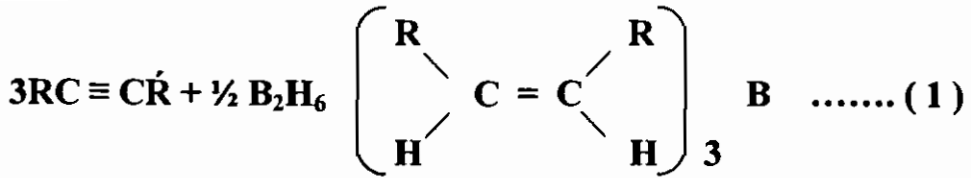
أما إضافة الجزيئة الثانية فتؤدي إلى ناتج وسطي حيث يلعب الهالوجين دوراً مهماً في تثبيته عن طريق إشتراك الكترولونات ذرة الهالوجين في رزناس مع الرابطة المزدوجة .



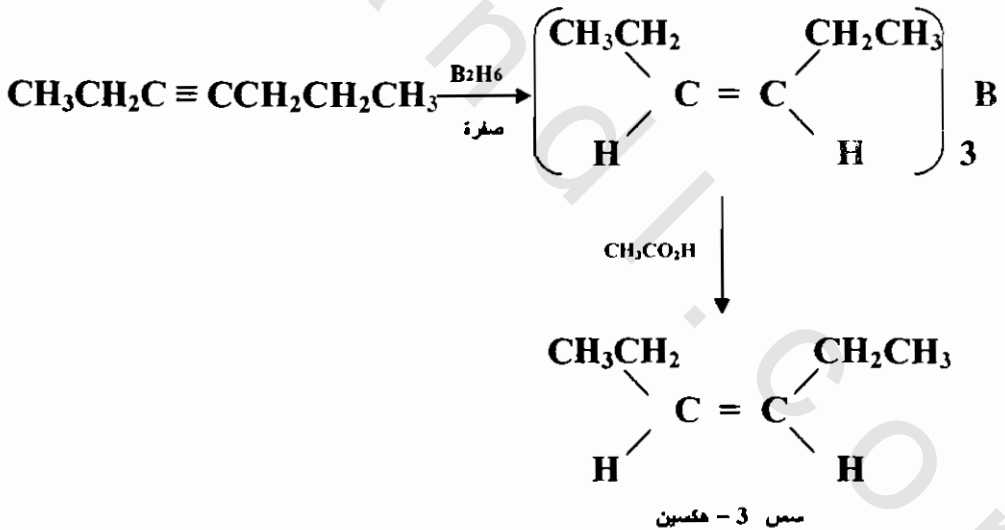
### هـ - تفاعل الألكينات مع هيدروبوران ( B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> )

يتفاعل الهيدروبوران ( B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ) مع الألكينات في درجة الصفر المتوي ليتكون

المركب الوسطي ثلاثي فاينيل بوران

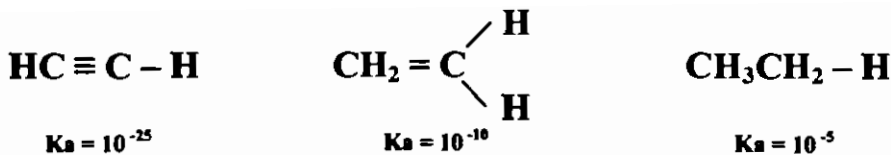


ولهذا التفاعل فائدة أكثر في التطبيق مع الألكينات الطرفية فالبوران يضاف الي ذرة الكربون الطرفية وإن محصلة هذا التفاعل هي إضافة  $\text{BR}_2\text{H}$  الي الرابطة الثلاثية من جانب واحد (الإضافة سييس) . ويدخل الفايثيل بوران الناتج عدة تفاعلات مهمة ومفيدة . فهو يتفاعل مع حامض الخليك (تفاعل بروتنة) معطياً الكين المقابل .

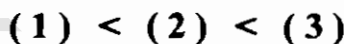


### الخاصية الحامضية للأستيلين والألكينات الطرفية :

يكون الهيدروجين المرتبط بالأستيلين أكثر حامضية من الهيدروجين في مركبات الألكانات أو الألكينات .



ويمكن تفسير تباين حامضية هذه المركبات بنوع تهجين الكربون في كل مركب . فالمدارات المهجنة ذات الصفة ( s ) الأعلى ( أي أن الإلكترونات تكون أقرب الي النواة ) تكون أكثر سالبية كهربائية . للمدارات sp للأستيلين 50 % صفة ( s ) وللمدارات sp<sup>2</sup> للألكينات 33 % صفة ( s ) أما مدارات sp<sup>3</sup> فلها 25 % صفة ( s ) فقط . لذلك فإن ترتيب زيادة السالبية الكهربائية للكربون في كل من حالات التهجين هي :  $sp^3 < sp^2 < sp$  . إذن فإن ترتيب الحامضية النسبية للمركبات أعلاه تكون :



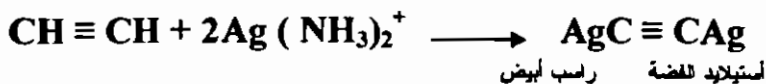
وبما أن ذرة كربون الأستلين هي الأكثر سالبة ، كهربائياً فلها القابلية علي تقبل المزوج الإلكتروني في الأنيون بعد فقد البروتون .



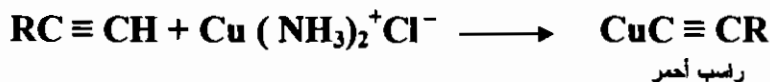
لذا نجد أن الأستلين يكون مشتقات فلزية بإستبدال ذرة هيدروجين واحدة ( في حالة الألكاينات الطرفية ) أو كلتا ذرتي الهيدروجين في حالة الأستيلين



عند إمرار غاز الأستلين في محلول كلوريد النحاسوز الأمونيومي أو نترات الفضة الأمونيومية . يترسب أستيليد ثنائي النحاس الأحمر ( Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ) أو أستيليد ثنائي الفضة ( Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ) .

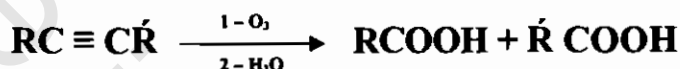


ويستخدم هذا التفاعل في الكشف عن الألكاينات الطرفية

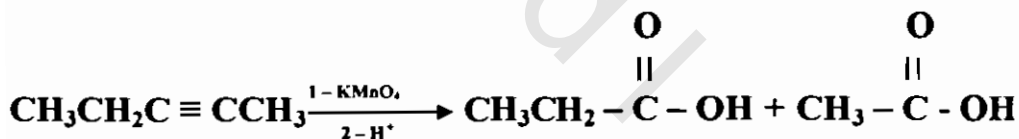
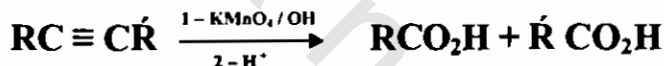


### شق الرابطة الثلاثية للألكاينات بواسطة الأوكسدة :-

أ - مع الأوزون عند معاملة الألكاينات مع الأوزون تنشق الرابطة الثلاثية وينتج عن ذلك حامضان كربوكسيليان .

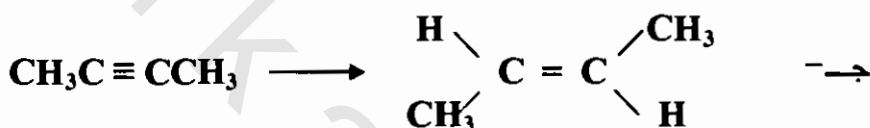
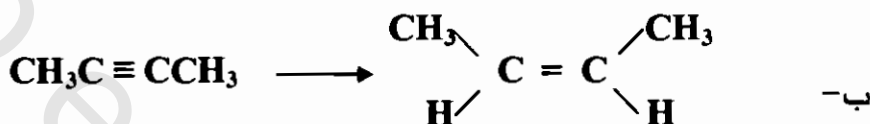
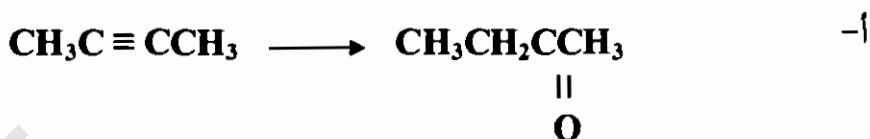


ب - مع برمنجنات البوتاسيوم يتكون نفس الناتج عند معاملة الألكاينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية .



## الأسئلة

1- بين كيف يمكنك تحويل كل من المواد التالية الي النواتج المبينة :



2- بين نواتج التفاعلات التالية :



3- أكتب نواتج التفاعلات بين 1 - هكساين وكل من الكواشف التالية :

أ- مكافئين من HCl

ب- مكافئين من Br<sub>2</sub>

ج- NaNH<sub>2</sub> مذاب في الأمونيا السائل

د - وزن مكافئ واحد من Br<sub>2</sub>

هـ - الماء بوجود HgSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



4- كيف تعلق أن الأستيلين أقوى حامض من الأثلين مستعيناً بنظرية الجزيئي .

5- أعط كشفاً كيميائياً بسيطاً يمكنك بواسطته التمييز بين

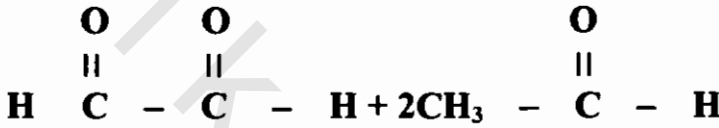
أ - 1- بنتين و 1- بنتاين .

ب- 1- هكسين و 1- هكساين

ج - 1- بيوتين و 2- بيوتاين

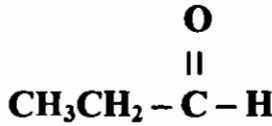
د- 1- بيوتاين و 2- بيوتاين

6- مركب ( أ ) صيغته اجزيئية  $C_6H_{12}$  عند هدرجته يعطي المركب  $C_6H_{14}$  وهدم معاملة ( أ ) مع الأوزون ومن ثم مع الزنك والماء يعطي الناتجين التاليين



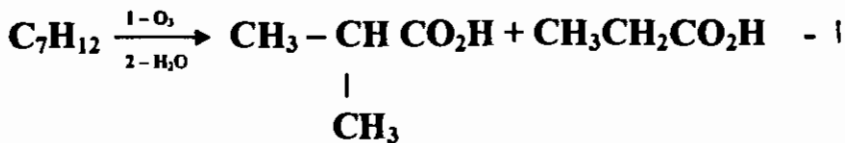
أكتب الصيغة التركيبية للمركب ( أ ) ومعادلات تفاعل ( أ ) مع كل من الهيدروجين والبروم وكذلك مع ماء البروم .

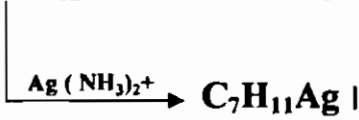
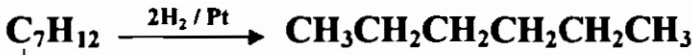
7- مركب ( أ ) صيغته الجزيئية  $C_6H_{10}$  عند إضافة مول واحد من الهيدروجين إليه يتكون المركب ( ب ) صيغته  $C_6H_{12}$  . ( ب ) يتفاعل بسهولة مع  $\text{HBr}$  معطياً ( ج ) صيغته  $C_6H_{13}\text{Br}$  وعند معاملة ( ب ) مع الأوزون ومن ثم مع الزنك والماء يعطي مولين من



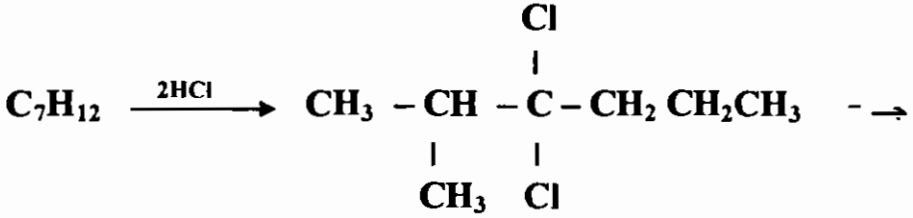
أكتب الصيغة التركيبية ل ( أ ) ومعادلة تفاعل ( ب ) مع كل من  $\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{HBr}$  .

8- اذكر الأسم والصيغة التركيبية لكل من الألكاينات الداخلة في التفاعلات التالية :





- ب -



9- اكتب النواتج المتوقعة من التفاعل بين أ - بنتاين وكل من :

أ- مول واحد  $Br_2$

ب- مول واحد  $HCl$

ج- مولان  $HBr$  بوجود بيروكسيد

د-  $H_2O$  بوجود  $HgSO_4$  و  $H_2SO_4$

هـ-  $H_2$  بوجود  $Ni$  وضغط

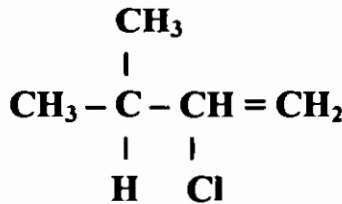
و-  $NaNH_2$  في الأمونيا السائلة

ز-  $NaNH_2$  ومن ثم  $CH_3I$

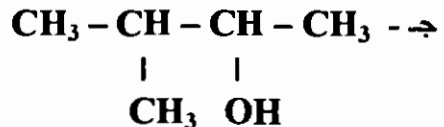
ح-  $Ag(NH_3)_2OH$

10 - وضح كيف يمكنك الحصول علي المركبات التالية من تفاعل 1- بيوتايين مع

أي من الكواشف اللاعضوية المتوفرة :



ب-  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Br$



# الباب الخامس المركبات الأروماتية

obeikandi.com

## الباب الخامس

### " المركبات الأروماتية "

### " Aromatic compounds "

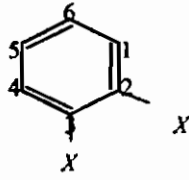
كان كيكولية أول من شخص أن المركبات الأروماتية جميعها تحتوي علي وحدات مكونة من ستة ذرات كربون وتحتفظ هذه الوحدات بكيانها واستقرارها خلال معظم التفاعلات الكيميائية . ومع تقدم الزمن . تبين من خلال الدراسات والبحوث أن لهذه المركبات علاقة بتركيب البنزين . لذا أصبح اصطلاح " الأروماتية " يطلق علي البنزين ومشتقاته ( البنزنويد ) ( Benzenoids ) وهذه المركبات حلقة ولكنها تختلف في صفاتها عن المركبات الحلقية الأليفاتية .

#### البنزين :-

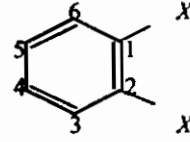
البنزين له الصيغة الجزيئية  $C_6H_6$  وقد أوضحت الدراسات الأولية أن جزيئة البنزين غير مشبعة . ولأنها غير مشبعة فإننا نتوقع أن تعاني تفاعلات الإضافة ، كإضافة البروم مثلاً ، الا أن جزيئة البنزين لا تتفاعل مع البروم في رابع كلوريد الكربون ولا يزيل لون البروم . وحتى إضافة الهيدروجين لا تتم تحت الظروف الا بوجود محفز مثل النيكل .

غير أن البنزين يتفاعل مع البروم بوجود حامض لويس مثلاً  $FeBr_3$  كعامل مساعد حيث تحل ذرة البروم محل ذرة هيدروجين في جزيئة البنزين مع انبعاث  $HBr$  . ونتيجة لهذا التفاعل يحصل مشتق واحد للبنزين احادي البروم هو البرومو بنزين ، ولا يحصل خليط من مشتقات البنزين احادي البروم . ويدل هذا أما علي وجود ذرة هيدروجين واحدة في جزيئة البنزين يمكن استبدالها أو أن جميع ذرات الهيدروجين المرتبطة بالحلقة متكافئة من حيث الموقع والفعالية وإن استبدال أي منها يعطي نفس المشتق . وللتوصل الي الاستنتاج الصحيح يجب فهم تركيب جزيئة البنزين أولاً .





( د )



( ج )

الروابط المزدوجة في الأيزومر ( ج ) هي بين ذرتي الكربون اللتين تحملان ( X ) .  
أما في الأيزومر ( د ) فإن ذرتي الكربون هاتين تربطهما رابطة منفردة . وبسبب هذا  
التصور أقترح كيكولية ان للبنزين صيغتين وأن هاتين الصيغتين في حالة توازن  
مستمر - لا يمكن فصل الواحدة عن الأخرى .



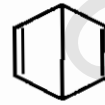
وعلى الرغم من أن إضافة هذا المقترح من قبل كيكولية قد أجاب على التساؤلات .  
فإننا ندرك في الوقت الحاضر بأنه لا توجد للبنزين صيغتان أصلاً . إلا ان المعين في  
الكيمياء مازالوا يستعملون صيغة كيكولية لأسباب عملية وهي مفضلة على جميع  
التراكيب المقترحة الأخرى للبنزين .



صيغة كلوس



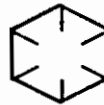
صيغة لايرغ



صيغة ديور

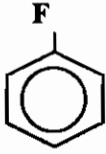


صيغة ثيل

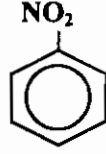


## تسمية مشتقات البنزين :-

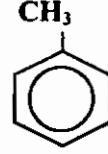
تستعمل طريقتان في تسمية مشتقات البنزين أحادية التعويض في معظم المركبات يكون البنزين الاسم الأم يسمى المشتق عندئذ بإلحاق اسم البنزين باسم المجموعة المعوضة كما في :



فلوروبنزين

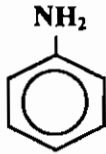


نيترو بنزين

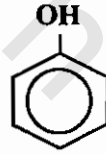


مثيل بنزين

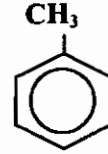
ولبعض المركبات أسماء خاصة تشمل المجموعة المعوضة والبنزين معاً ، مثل المثيل بنزين الذي غالباً ما يسمى طولوين ( Toluene ) ، والهيدروكسي بنزين الذي يسمى بالفينول ( Phenol ) والأمينو بنزين الذي يسمى بالأنيلين ( Aniline ) .



أنيلين

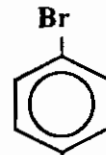
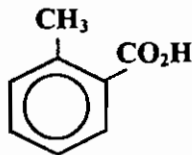


فينول

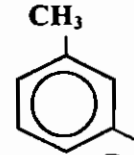


طولوين

أما في حالة مشتقات البنزين ثنائية التعويض فيجب أن نشير في تسمية المركب الي الموقع النسبي للمجموعتين المعوضتين . توجد ثلاث أيزومرات لمشتقات البنزين ثنائية التعويض . ويشار لها بـ أورثو ( Ortho ) ، ميتا ( meta ) وبارا ( Para ) وتختصر الي (  $O^-$  ,  $m^-$  ,  $P^-$  ) . ومن هذه المركبات .



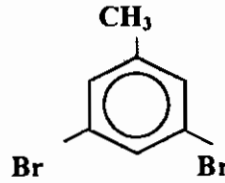
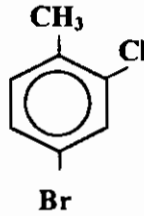
Br



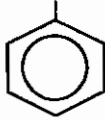
Br



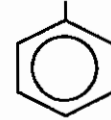
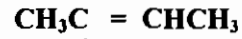
اما اذا كانت هناك أكثر من مجموعتين معوضتين فتستعمل في هذه الحالة الأرقام لتعيين مواقع المجاميع . كما في الأمثلة :



وفي حالات أخرى تعتبر مجموعة الفينيل ( فنيل ) مجموعة معوضة علي سلسلة الكربون الأليفاتي :

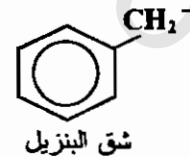
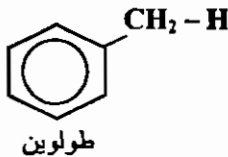


2- مئيل - 4 - فنيل هكسان



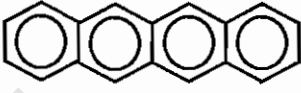
2- فنيل - 2 بيوتين

ويمكن استعمال أحدي الرموز التالية بدلاً من رسم حلقة البنزين  $\text{Ph}^-$  أو  $\text{O}^-$  أو  $\text{C}_6\text{H}_5$  لمجموعة الفينيل أما مجموعة البنزيل فيقصد بها المجموعة المشتقة من الطولوين .



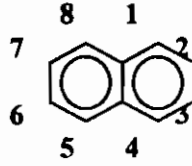
## المركبات الأروماتية المحتوية على أكثر من حلقة :

1- هذه المجموعة من المركبات الأروماتية متعددة الحلقات المتجانسة .



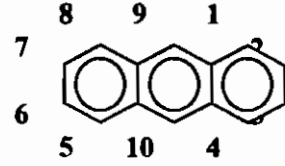
نفثالين

naphthalene



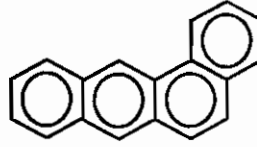
نفثالين

naphthalene



انثراسين

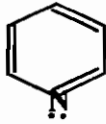
anthracene



بنزو [أ] انثراسين

Benzo-[A] anthracene

2- توجد مركبات أروماتية في الطبيعة تحتوي حلقتها أيضاً على عنصر آخر غير الكربون وتسمى هذه المركبات " بالحلقية غير المتجانسة " وفي أدناه بعض الأمثلة :



بيردين

Pyridine



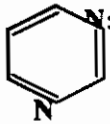
بيروول

Pyrrole



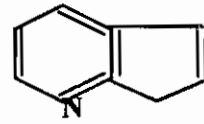
فيوران

Furan



برميدين

Pyrimidine



أندول

Indole

## التفاعلات الأروماتية ( تفاعلات التعويض الباعثة عن الألكترونات ) :

تمتاز التفاعلات الأروماتية بأنها تفاعلات تعويض . وتتم بوجود كواشف باعثة عن الألكترونات . لذلك تسمى هذه التفاعلات بـ " تفاعلات تعويض باعثة عن الألكترونات " . ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل العام التالي :



حيث  $\text{E}^+$  يمثل كاشف باحث عن الألكترونات وبواسطة تفاعلات التعويض الباعثة عن الألكترونات يمكن تحضير مشتقات البنزين المعوضة التي لا يمكن الحصول عليها بطريقة أخرى وفي هذا الفصل سوف نحاول شرح التفاعلات التي من خلالها يمكن إدخال :

- 1- مجموعة نيترو ( $\text{NO}_2$ ) وتسمى بتفاعلات النيترة .
  - 2- مجموعة الهالوجين ( $\text{X}$ ) وتسمى بتفاعلات الهلجنة .
  - 3- مجموعة حامض سلفونيك ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) وتسمى بتفاعلات السلفنة .
  - 4- مجموعة الكيل ( $\text{R}$ ) وتسمى بتفاعلات الألكلة .
  - 5- مجموعة أسيل ( $\text{RCO}$ ) وتسمى بتفاعلات الأسيلة .
- كل هذه التفاعلات تتطلب مهاجمة كاشف باحث عن الألكترونات لحلقة البنزين . وسوف ندرس كل تفاعل علي حدة ونوضح ميكانيكيته .

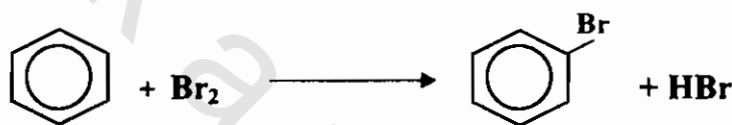
### أ- الهلجنة :-

سبق وأن تكلمنا عن تفاعلات الألكينات مع البروم . ويحدث هذا التفاعل بسرعة وفي درجات حرارة منخفضة حيث يضاف البروم الي الألكين . ان هذا التفاعل طارد للحرارة وذلك لأن حصول رابطتي كربون - بروم مصحوب بانبعثات طاقة أكبر من الطاقة اللازمة لكسر رابطة بروم وفتح رابطة  $\pi$  وعلي العكس

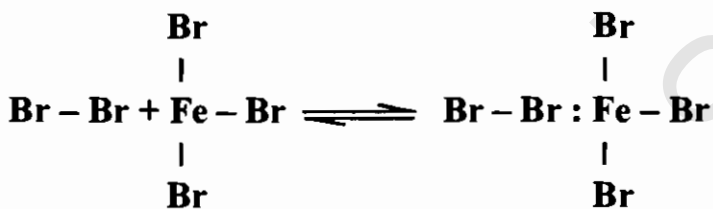
فإن إضافة جزيئة بروم الي الرابطة المزدوجة من حلقة بنزين يكون مصحوباً  
بإمتصاص طاقة :-



ان البروم لا يتفاعل مع البنزين تحت نفس الظروف المستعملة في تفاعلاته مع  
الألكينات . ولكن عند إضافة أحد حوامض لويس الملائمة مثل بروميد الحديد يحدث  
التفاعل ويكون الناتج إحلال ذرة بروم محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين بدلاً من  
تفاعل الإضافة المتوقعة :



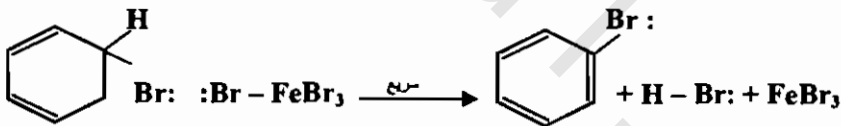
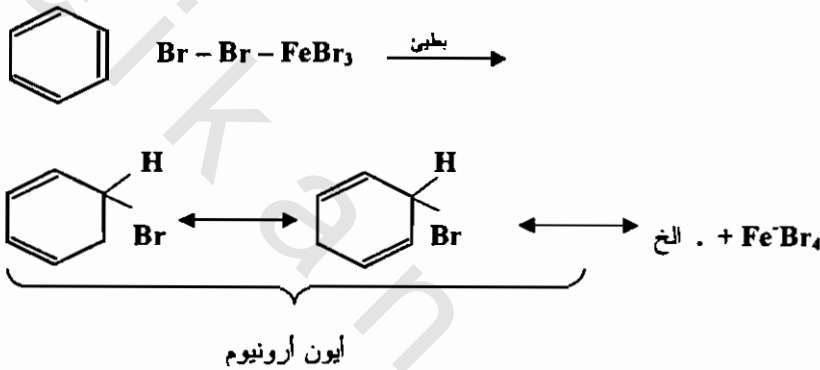
وهذا التفاعل طارد للحرارة أيضاً . ان وجود حامض لويس كمحفز يساعد  
علي سحب أيون البروميد السالب بقوة من جزيئة البروم تاركاً أيون البروميوم الموجب  
( Br<sup>+</sup> ) أو ما يسمى بالكاشف الباحث عن الإلكترونات



ان الناتج الوسطي من تفاعل أيون البروميوم مع البنزين هو كربوكاتيوم متبادل  
( Conjugated cation ) . ولهذا الأيون شكل فراغي حلقي مسطح تكون فيه ذرة  
الكربون الحاملة لذرة البروم المشبعة ( كربون رباعي السطوح ) مرتبطة مع بقية

ذرات الكربون الخمسة لحلقة البنزين حيث تنتشر الشحنة الموجبة وبذلك يكتب هذا الكاتيون استقراراً كما يتضح :

والخطوة التالية بعد تكون الناتج الوسطي ( الأيوني ) هو فقدان بروتون ( نزع بروتون من أيون الكربوكاتيون ) لكي تسترجع التفاعل نظام  $\pi$  المستقر ( اللاموقعية - الصفة الأروماتية ) وتكون محصلة التفاعل ناتج يتم فيه تعويض احدي بروتونات الحلقة بذرة هالوجين = بروم ( بدلاً من تفاعل الإضافة المتوقع في أنظمة  $\pi$  ) . ويساعد في نزع البروتون وجود أيون  $\text{FBr}_4^-$  السالب . ويمكن أن تلخص خطوات التفاعل بـ :



## ب- النيترة ( Nitration ) :-

يتفاعل البنزين مع مزيج من حامض النيتريك وحامض الكبريتيك المركزين حيث يتكون النيتروبنزين . وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :-

1- تكوين أيون النيترونيوم ( Nitronium ion )  $\text{NO}_2^+$  ( كاشف باحث عن الالكترونات ) .



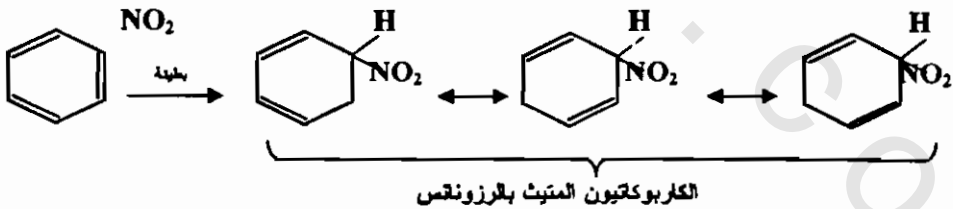
ويمكن تلخيص المعادلتين بـ



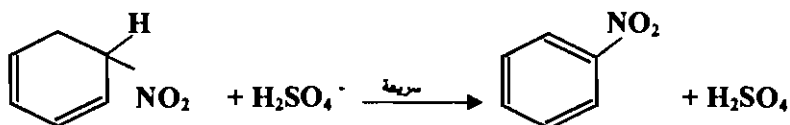
ان ايون النيترونيوم يشبه جزئية ثاني أكسيد الكربون حيث تكون الجزئية خطية (مسطحة) ويعتبر كاشف باحث عن الألكترونات قوياً .



2- يتفاعل أيون النيترونيوم مع البنزين وكوناً الكربوكاتيون :



3- استخلاص بروتون من أيون الكربوكاتيون (بنتااينيل) بواسطة القاعدة HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ويتكون المركب نيتروبنزين .



### ج-السلفنة ( Sulfonation ) :-

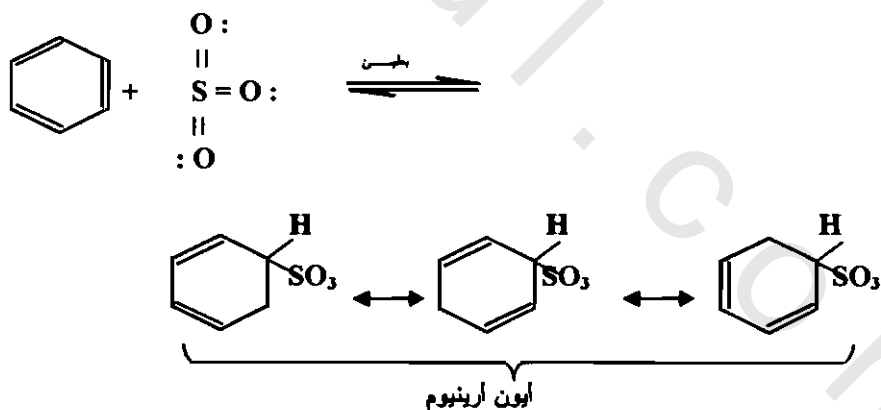
يتفاعل البنزين مع حامض الكبريتيك الداخن في درجة حرارة الغرفة معطياً حامض البنزين سلفوتيك . ان حامض الكبريتيك الداخن يحتوي علي ثالث أكسيد الكبريت ( SO<sub>3</sub> ) .

ويمكن لتفاعل السلفنة أن يحدث في حامض الكبريتيك المركز الا أن التفاعل يكون أبطأ . كما رأينا في تفاعل النيترة فإن تفاعل السلفنة يتم بخطوات يمكن تلخيصها كالآتي :

1- ( في حالة استعمال حامض الكبريتيك المركز فقط ) .



2- ويحدث التفاعل التالي بين ثالث أكسيد الكبريت والبنزين .



3- ثم انتقال بروتون من الكربوكاتيون الي القاعدة HSO<sub>4</sub>



4- يتم تبادل بين القاعدة السلفونات وحامض الهيدروكسونيوم (  $\text{H}_3\text{O}^+$  ) .



جميع خطوات عكسية وتصل حالة إتزان . أي اننا عند كتابة معادلات تفاعل البنزين أو مشتقاته مع حامض الكبريتيك يجب أن نشير الي حالة الإتزان في معادلة التفاعل .



ويعني ذلك انه يمكن تحرير البنزين من حامض البنزين سلفونيك في تفاعل عكسي . ويتحقق ذلك بمعادلة حامض السلفونيك مع حامض الكبريتيك المخفف وإمرار بخار خلال مزيج التفاعل باستمرار ( في مثل هذه الظروف وجود كمية كبيرة من الماء ينزاح الإتزان الي جانب الأيسر من التفاعل ويتحرر البنزين .

د- الأكللة : ( تفاعل فريدل - كرافتس ) :-

### Fridel-Crafts alkylation reaction :-

ان تفاعلات فريدل - كرافتس هي تفاعلات تعويض باحث عن الألكترونات حيث يكون الكاشف الباحث عن الالكترونات أيون الألكيل كاربونيوم ( كاربوكاتيون ) أو أيون الأسيليوم  $\text{RCO}^+$  والذي سيأتي نكره في تفاعل الأسيلة وابتاع هذا التفاعل يمكننا مشتقات الألكيل ومشتقات الأسيل للبنزين .





لويس يكون معقداً مستقطباً مع هاليد الألكيل الأولي تزداد فيه سعة ذرة الكربون في البحث عن الإلكترونات :

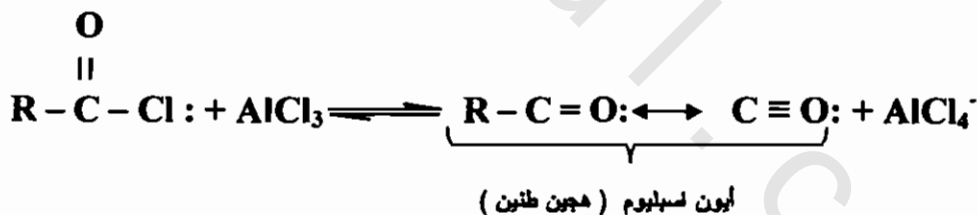


أما في حالة استعمال هاليدات الكيل الثانوية أو الثالثة فإن تكوين أيون الكربونيوم أسهل.

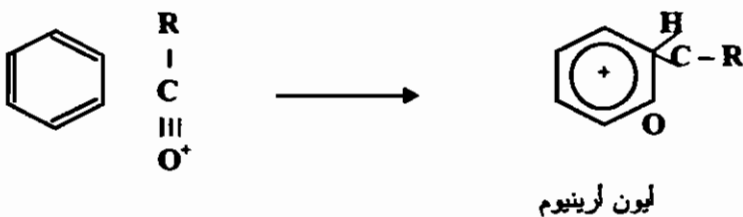
هـ - الأسيلة : ( تفاعل فريدل - كرافتس )

### Friedel-Crafts acylation :-

يتضمن تفاعل الأسيلة إحلال مجموعة أسيل في حلقة البنزين . ان مجموعة الكربونيل تكون قاعدية . ويمكنها تكوين معقد مع حامض لويس قوي مثيل كلوريد الألومنيوم .



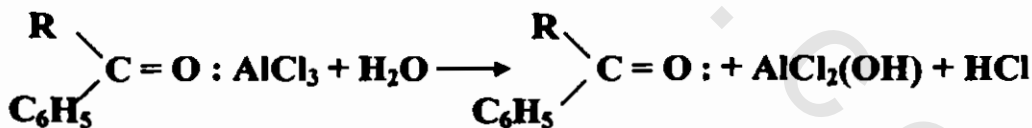
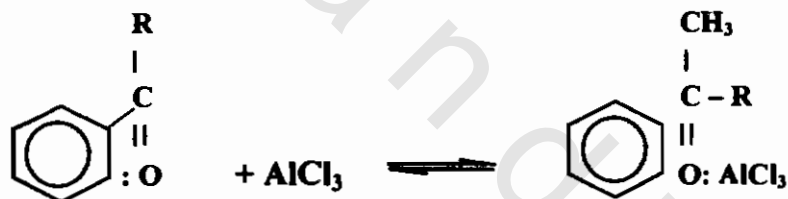
وتكون الخطوة الثانية في التفاعل هي الخطوة المحددة البطيئة وهي مهاجمة أيون الأسيلوم للحلقة الأروماتية وتكوين أيون كاربونيوم آخر .



أما الخطوة الثالثة فهي لفظ بروتون من أيون الكاربونيوم هذا واستعادة النظام الأروماتي للحلقة .



وكما يظهر ان خطوات تفاعل الأسيلة مشابهة تماماً لخطوات التفاعل الباحث عن الالكترونات الأخرى ويكون الناتج النهائي في هذا التفاعل كيتوناً أروماتياً . وبسبب ارتباط مجموعة الكربونيل بحلقة البنزين يصبح له مركز قاعدي . لذلك يتكون معقد مع كلوريد الألمونيوم . كنتاج نهائي في تفاعلات الأسيلة . ولكن خلال عمليات فصل المادة يتحطم هذا المعقد بفعل الماء .

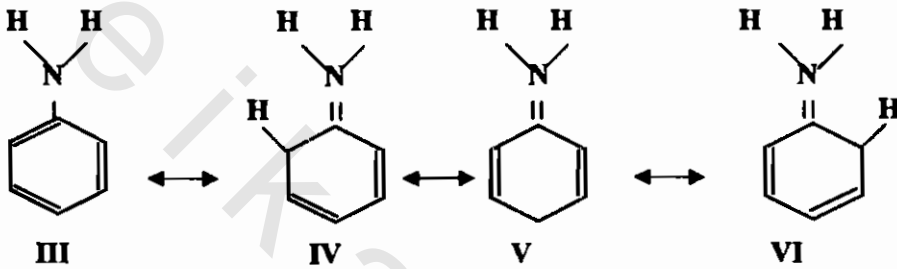


### تأثير المجاميع المعوضة ( الفاعلية والتوجيه ) :

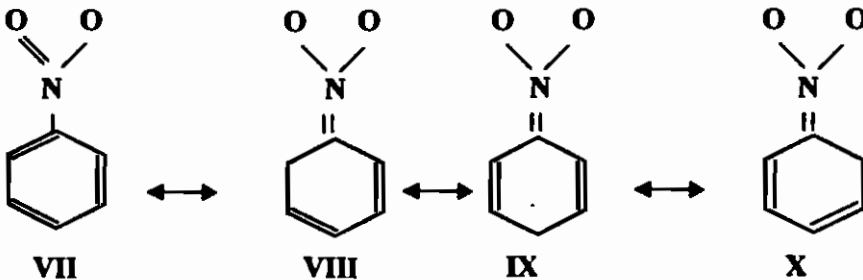
#### أ- شرح التوجيه استناداً الى توزيع الشحنة :

يعتمد توزيع الشحنة في مشتقات البنزين على تأثير قطبية المجموعة المعوضة . فعندما تكون المجموعة الموجودة فعلاً على حلقة البنزين هي

$\text{R}, \text{N}, \text{H}_2^-, \text{RO}^-, \text{HO}^-$  فإن الكاشف الباحث عن الالكترونات المهاجمة تحل الموقع أورثو الباربا بالنسبة لتلك المجموعة . ان الصفة المشتركة بين هذه المجاميع هو أن الذرة المرتبطة فيها مباشرة بالحلقة تحتوي علي الأقل مزدوج الكتروني غير مشترك يستطيع الإستراك في رز ونانس مع الحلقة الأروماتية مما يؤدي الي زيادة الكثافة الألكترونية في الموقعين أورثووالباربا



ان الأشكال ( VI , IV ) تمثل التراكيب الرزوماتية الواهبة للأنيلين . ويظهر من هذه التراكيب ان أعلى تركيز للشحنة السالبة هو في مواقع الأورثووالباربا . لذا فإن الكاشف الباحث عن الالكترونات سيهاجم بطبيعة الحال واحداً من هذه المواقع أو أكثر . حيث يحصل الأرتباط . ونظراً لزيادة تركيز الكثافة الألكترونية في المواقع الأورثووالباربا فإن وجود المجموعة المعوضة هذه علي حلقة البنزين قد ساهم في زيادة فعالية الحلقة ، أي انها سهلت تفاعلات التعويض بوجودها .

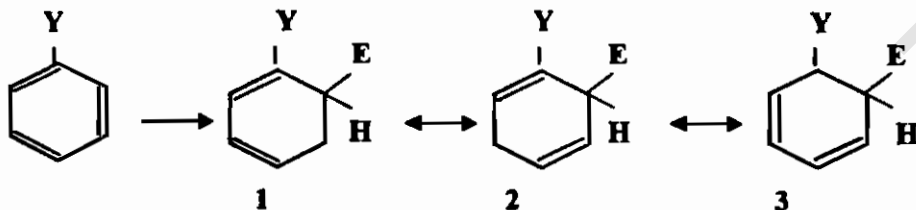


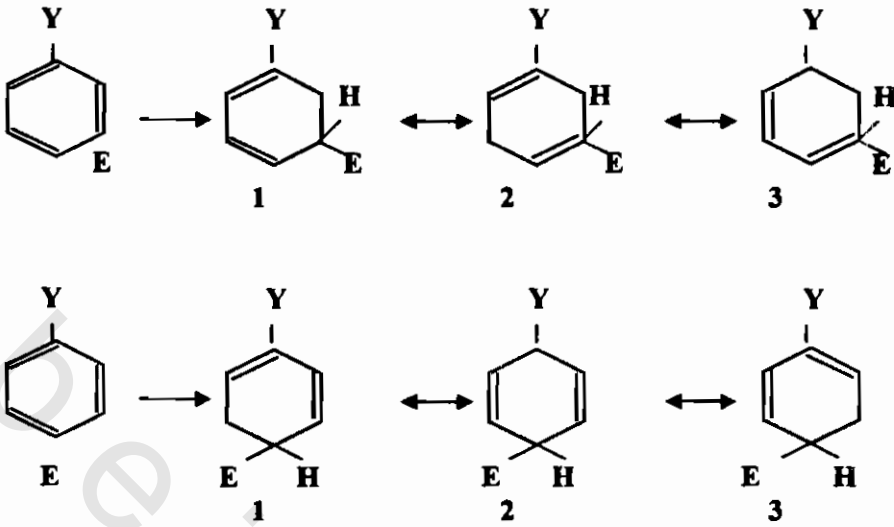
وعندما تكون المجموعة المعوضة علي الحلقة هي أحدي هذه المجاميع :  $\text{CHO}$  ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  ,  $\text{NO}_2$  . فإن تأثيرها علي تفاعل التعويض الباحث عن الألكترونات هو توجيه الكاشف المهاجم نحو موقع المينا . وتحتوي هذه المجاميع علي الأقل علي ذرة ساحبة للألكترونات تستطيع سحب الكثافة الإلكترونية من الحلقة عن طريق التأثير الحاث أو عن طريق الرزونانس ولذلك تقل الكثافة الإلكترونية في موقعي الأورثو والبارا وتسهل التعويض في الموقع المينا .

ويظهر من التراكيب الواهبة للنترو بنزين (  $\text{X} - \text{IX}$  ) ان الحلقة تحتوي علي شحنة موجبة في الموقعين الآخرين من هذه الحالة يكون نسبياً أعلى كثافة الكترونية : لذا فإن المجاميع هذه توجه الكاشف الباحث عن الإلكترونات الي الموقع المينا . ان الكثافة الإلكترونية العالية نسبياً في الموقع مينا هي نتيجة تأثير المجموعة إضافية في سحب الإلكترونات عن الموقعين الأورثو والبارا وليس بسبب إكتساب الكترونات إضافة في هذا الموقع ، مما يقلل من فعالية الحلقة بصورة عامة . لذا فإن المجاميع المعوضة من هذا النوع الموجه للموقع مينا تؤدي الي خفض فعالية حلقة البنزين . أي أن تفاعلات التعويض تكون أصعب ( أبطأ ) بوجودها .

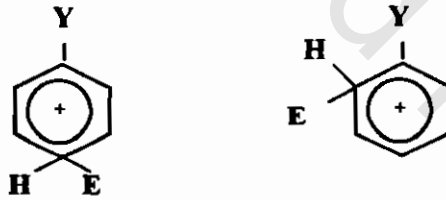
ب- شرح التوجيه معتمداً علي استقرار أيون الكربونيوم (معقد  $\sigma$ ) :-

لنأخذ المركب (  $\text{XI}$  ) حيث  $\text{Y}$  يمثل مجموعة معوضة علي حلقة البنزين . عند تفاعل (  $\text{XI}$  ) مع كاشف باحث عن الألكترونات (  $\text{E}$  ) تتكون عدة أيونات كربونيوم كنواتج وسيطة إعتقاداً علي هجوم الكاشف علي المواقع أورثو أو بارا أو مينا .

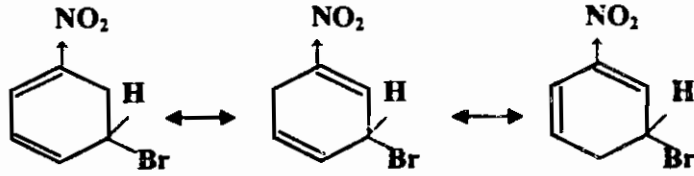




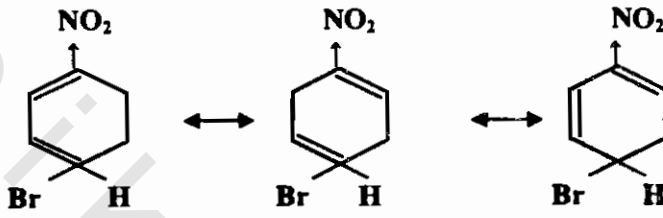
فإن كانت المجموعة ( Y ) واهبة للإلكترونات (  $-NH_2$  ) فإن الشحنة الموجبة في ( 3 أ ) و ( 1 ب ) تصبح أكثر انتشاراً بسبب دخول Y في رزونانس مع الحلقة وحملها شحنة موجبة في حالة ناتج الأورثو والبارا الواسطين . ولذلك يكون ناتج الأورثو والبارا الواسطين أكثر استقراراً من ناتج الميثل الواسطي والمجموعة Y توجه نحو الأورثو والبارا .



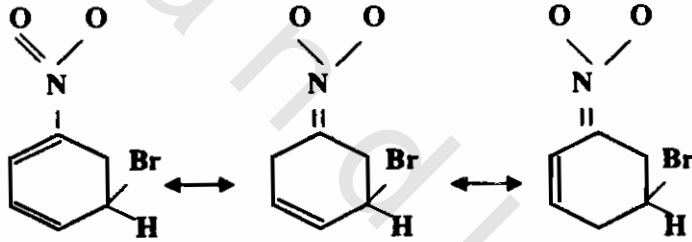
أما إذا كانت المجموعة ( Y ) ساحبة للإلكترونات ( مثل  $-CN$  ) ففي هذه الحالة يكون ناتج الميثل الواسطي ( ب ) أكثر استقراراً من ناتجي الأورثو والبارا الواسطين لأن التركيبين ( 1 ب ) و ( 3 أ ) لم تعد مهمة بسبب وجود شحنتين موجبتين على نرتين متجاورتين فيهما ( كما هو الحال في 1 ب و 3 أ ) وبالتالي فإن أيون الكربونيوم الواسطي يكون أكثر استقراراً . لنأخذ المثال التالي : هلجنة النيتروبنزين بالبروم . كما ذكرنا سابقاً توجد ثلاثة نواتج وسطية نتيجة مهاجمة الكاشف الباحث عن الألكترونات (  $Br^+$  ) .



مجموع بارا



غير ثابت الي حد كبير



ففي ناتج الأورثو والبارا الوسطيين لا تكون مهمة التراكيب الرزونانية التي تحمل فيها ذرة نيتروجين مجموعة النيتروجين وذرة الكربون التي تحمل مجموعة النيتروشحنة موجبة . لذا فإن مثل هذه التراكيب لا تهب الي أيون الكربونيوم بسبب طاقتها العالية . أما في حالة ناتج الميتا الوسطي فلا يمكن كتابة تراكيب رزونانية مثل هذه . لذا فإن ناتج الميتا الوسطي أكثر استقراراً من ناتج الأورثو والبارا الوسطيين في هذه الحالة . وعلى هذا الأساس فإن مجموعة النيترو توجه نحو الميتا .

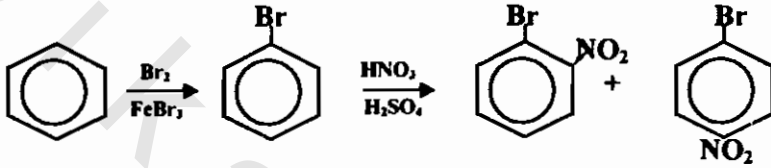
## بعض التطبيقات لتفاعلات التعويض الباعثة عن الألكترونات :

توضح الأمثلة كيفية اختيار الخطوات الصحيحة في الوصول الي المركب

المراد تحضيره .

لنأخذ مثلاً اننا نود الحصول علي المركب أورثو - برومو نيتروبنزين .

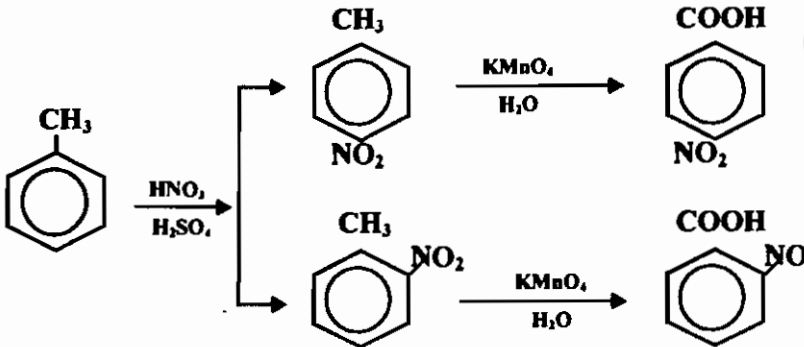
بما أن نرة البروم موجهة نحو الأورثو - والبارا فإننا نبدأ بتفاعل إدخال نرة بروم للحلقة ( البنزين ) أولاً .



ويمكن فصل المشتقين الناتجين عن بعضهما بواسطة التقطير التجزيئي . فلو أجرينا تفاعل النترتة أولاً لحصلنا علي الناتج النهائي ميتابرو ونيتروبنزين .

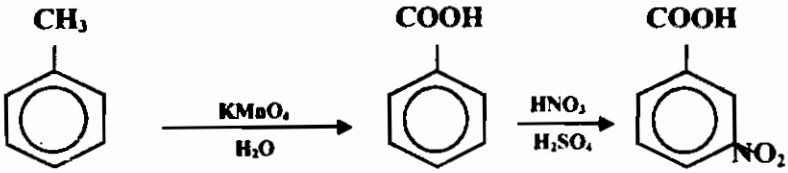
### مثال آخر :

في تحضير أحماض ميتا وبارا وأورثو - نيتروبنزوين فإننا نبدأ من الطولوين لتحضير حامضي بارا وأورثونيتروبنزين . وذلك بنيترة الطولوين أولاً ومن ثم أكسدة مجموعة المثيل .



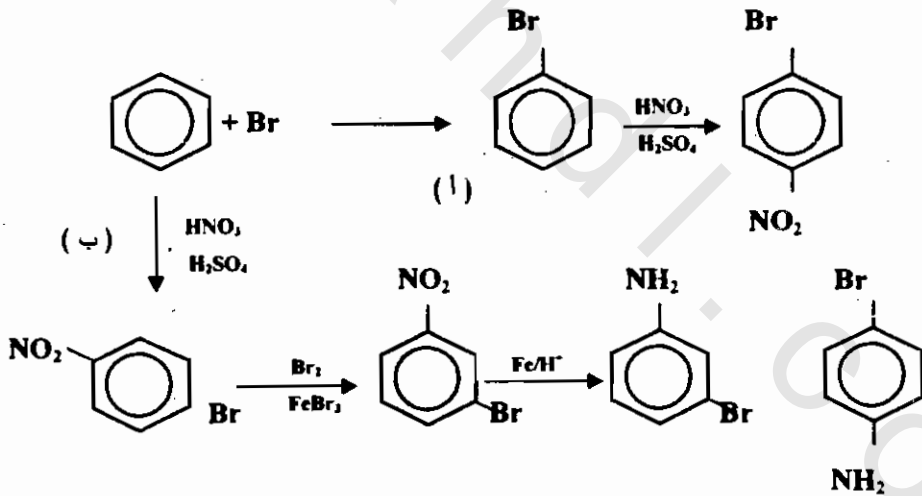


أما حامض الميتا بيتروبنزويك فإنه يحضر حسب الخطوات التالية ( لاحظ أولوية تفاعل الأكسدة هنا ) .



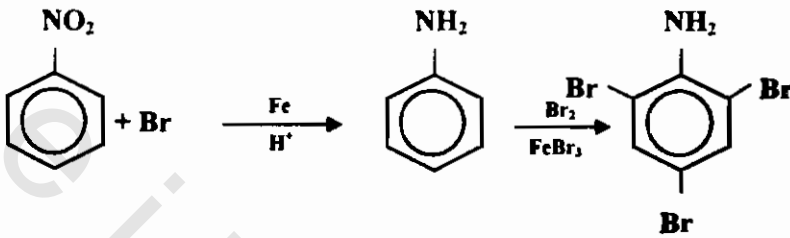
مثال :

يتطلب تحضير بارا بروموانيلين ادخال مجموعة أمين وذرة بروم علي حلقة البنزين ويمكن في هذه الحالة هلجنة البنزين بالبروم أولاً ومن ثم نيترة الناتج وأخيراً اختزال مجموعة النيترو الي الأمين بواسطة برادة الحديد وحامض ( المسلك أ ) .

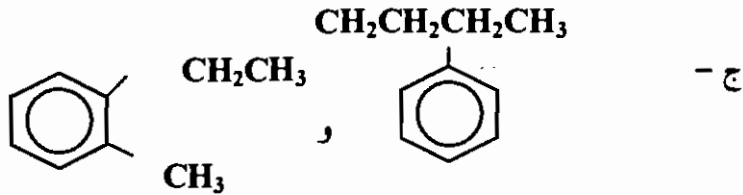
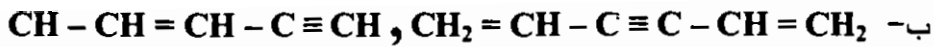


أما اذا أجرينا التفاعل بعكس الخطوات السابقة فإن الناتج النهائية يكون ميتا - بروموانيلين ( المسلك ب ) .

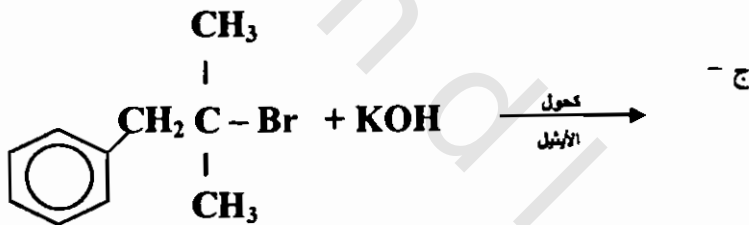
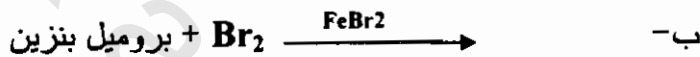
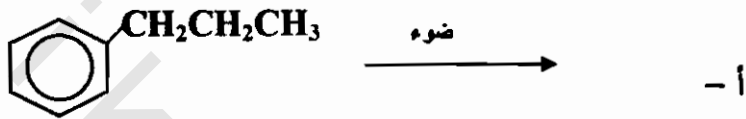
ويمكن ان تختزل مجموعة النيترو الي الأمين قبل القيام بتفاعل الهلجنة . الا أن الأتلين  
 للنتاج يكون فعالاً جداً تجاه تفاعلات التعويض الباعثة عن الالكترونات .  
 وبذلك تتدخل أكثر من نرة بروم واحدة في تركيب الناتج النهائي ( 2 ، 4 ، 5 - ثلاثي  
 برومأنتلين ) :







5- أكمل المعادلات التالية :



6- اكتب بمعادلات كيف تحضر المركبات التالية : مبتدئاً بالبنزين أو التولوين وأية مركبات أليفاتية ولا عضوية أخرى .

أ- بروموبنزين

د- حامض بارا - مثيل السلفونيك

ب- حامض البنزويك

هـ- نيتروبنزين

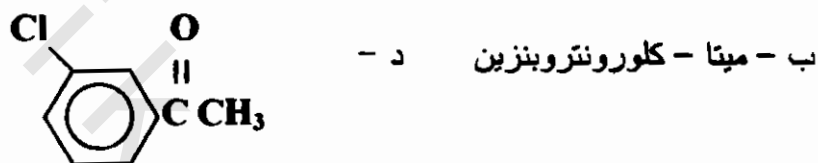
ج- اثيل بنزين

و- مثيل فنيل كيتون .

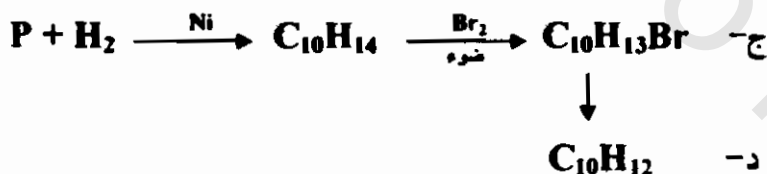
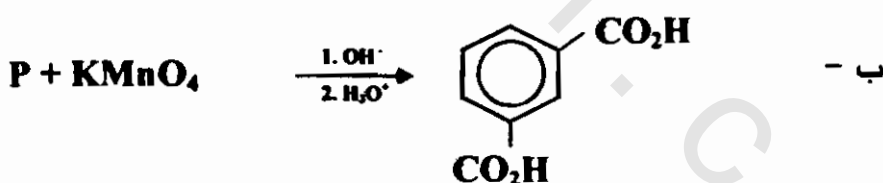
7- اشرح لماذا تكون جميع أطوال الأواصر ( C - C ) في البنزين وسطياً بين طول الأصرة المنفردة وطول الأصرة المزدوجة ؟

8- اكتب معادلات هلجنة كل من : سايكوهكسان ، سايكلوهكسين والبنزين مع البروم . ووضح كيف تكون هذه المركبات مختلفة .

9- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية : مبتدأ بالبنزين وأية مواد لا أروماتية ومواد لا عضوية أخرى :



10- المركب ( P ) صيغته الجزيئية  $C_{10}H_{12}$  . يمكننا إجراء التفاعلات التالية معه :-

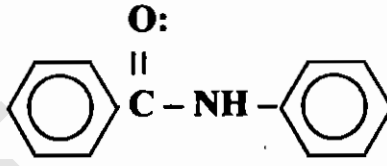


إن المركب الناتج في ( د ) هو شبه جزيئي ( أيزومر ) للمركب ( p ) اكتب الصيغ التركيبية للمركبين .

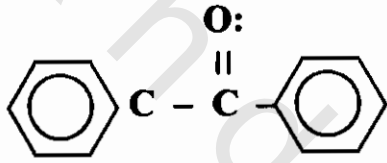
11- اكتب تراكيب (الروزناس) لأيونات الأرينيوم الناتجة من تفاعل أثيل بنزين مع كاشف باحث عن الإلكترونات .

12- أي من الحلقتين في المركبين التاليين تتوقع أن تدخل في تفاعل التعويض الباحث عن الإلكترونات أسرع؟ وضح ذلك مستخدماً التراكيب الرزونانية :

أ - بنزانلايد ( Benzanilide )



ب- بنزوات الفنيل ( phenylbenzoate )



# الباب السادس

## الهاليدات الأليفاتية والأروماتية

obeikandi.com



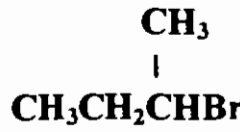
## الباب السادس

### " الهاليدات الأليفاتية والأروماتية "

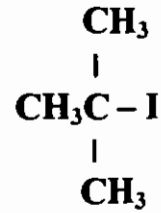
ان المركبات العضوية التي تحتوي على ذرة هالوجين أو أكثر تسمى بالهاليدات وتصنف هذه المركبات حسب ارتباط ذرة الهالوجين بمجموعة الكيل أو اريل . فمثلاً اذا كان ارتباط الهالوجين بذرة كربون ثلاثية يسمى الهاليد ثلاثياً . وهكذا بالنسبة للهاليد الثانوي والأولي . أما اذا كان ارتباطهما مباشرة بالحلقة الأروماتية فتسمى بهاليدات أروماتية . وسوف نركز في دراستنا على هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين التي لها الصيغة العامة  $(C_nH_{2n+1}X)$  حيث  $X$  تمثل ذرة الهالوجين .



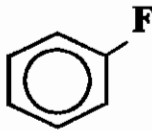
( هاليد أولي )  
( كلوريد الأثيل )



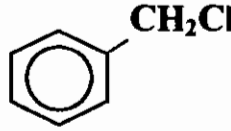
( هاليد ثانوي )  
( 2 بروموبوتان )



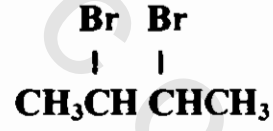
( هاليد ثلاثي )  
( 2 إيدو - 2 مثيل بروبان )



( هاليد أروماتي )  
( فلوروبنزيل )



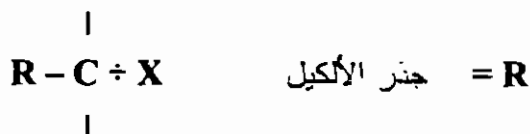
( هاليد أليفاتي )  
( كلوريد البنزيل )



( ثنائي الهاليد )  
( 2 ، 3 ثنائي بروموبوتان )

## تركيب جزيئة هاليد الألكيل :

يمكن تمثيل جزيئة هاليد الألكيل بالصيغة العامة :



ولأجل ان نفهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المجموعة من المركبات علينا ان نقارن أولاً خواص رابطة الكربون - الهالوجين (  $\text{C} - \text{X}$  ) مع خواص رابطة الكربون - الهيدروجين (  $\text{C} - \text{H}$  ) في الألكانات .

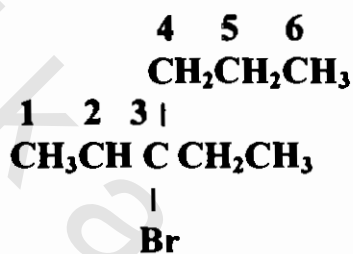


ان الصيغة العامة الأولى تمثل الألكانات وأما الثانية فهي تمثل هاليدات الألكيل . ويمكن اذا الحصول علي مركب الهاليد بتعويض ذرة الهيدروجين في الألكان بذرة هالوجين . وهاليدات الألكيل فتعتبر مركبات فعالة بفضل رابطة الكربون - الهالوجين فيها . ان اختلاف السالبية الكهربائية بين الهالوجين والكربون يؤدي الي أن يكون زوج الكترولونات الرابطة أقرب الي الهالوجين من الكربون ، مما يجعل رابطة الكربون - هالوجين (  $\text{C} - \text{X}$  ) قطبية والمركب ثنائي القطب .

وبسبب قطبية الهاليدات تكون درجات غليانها أعلى من درجات غليان الألكانات المشابهة لها في الوزن الجزيئي وتذوب في المذيبات القطبية ولكنها لا تذوب في الماء لعدم مقدرتها علي تكوين روابط هيدروجينية مع الماء .

## التسمية :-

لهاليدات الألكيل البسيطة أسماء شائعة مثل كلوريد الميثيل ويوديد البيوتيل ....  
الخ . وهي تستق من اسم مجموعة الألكيل ولفظه هاليد . أما المركبات التي لها بناء  
جزيني معقد فيتبع نظام ( IUPAC ) في تسميتها . وتطبق القواعد التي سبق ان  
تعرفنا عليها فيما عدا اننا نختار أطول سلسلة من ذرات الكربون من ضمنها ذرة  
الكربون الحاملة للهالوجين وترقم من الطرف الذي لذرة الكربون الحاملة للهالوجين أقل  
رقم ويعطى ذرة الهالوجين المقطع أو اللفظة هالو ( مثل : كلورو , برومو ..... )



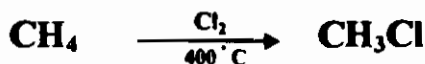
2- برومو 2 - ميثيل - 3 - أنيل هكسان

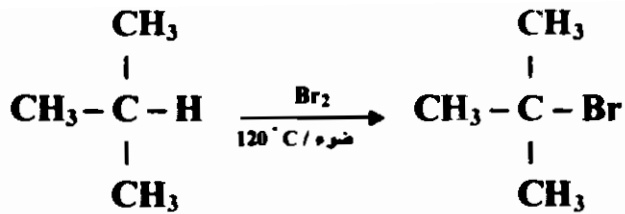
ويحتوي هذا المركب علي ذرة كربون غير متناظرة وفي مثل هذه الحالة يجب ان  
يضاف اسم الند البصري ( R ) أو ( S ) لإكمال تسمية المركب .

## تحضير الهاليدات :-

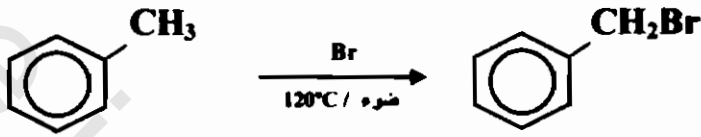
لقد سبق أن أطلعنا علي بعض طرق تحضير الهاليدات عند دراستنا لتفاعلات  
الألكانات والهيدروكربونات غير المشبعة وهذه التفاعلات :

## أ- هلجنة الألكانات :-

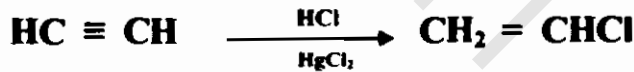
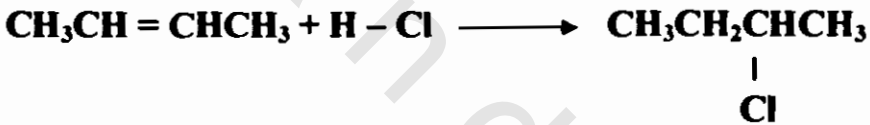




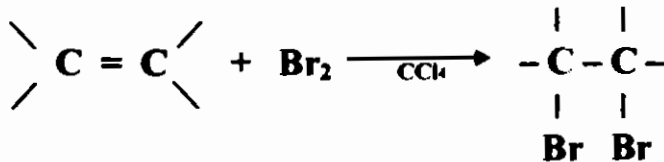
( يمكن أن يثار للضوء بالرمز h وللحرارة  $\Delta$  )



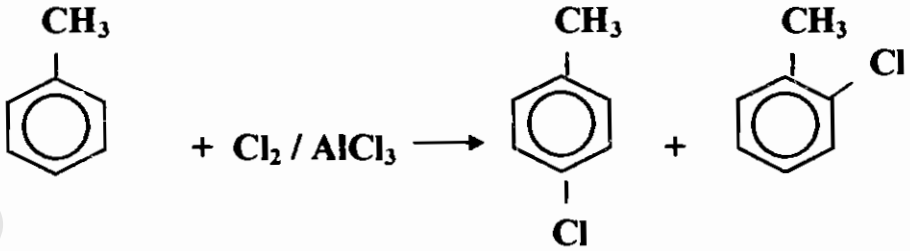
ب- إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكينات :-



ج- إضافة جزيئة هالوجين إلى الألكينات والألكينات :-

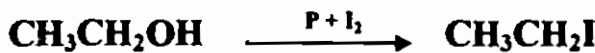
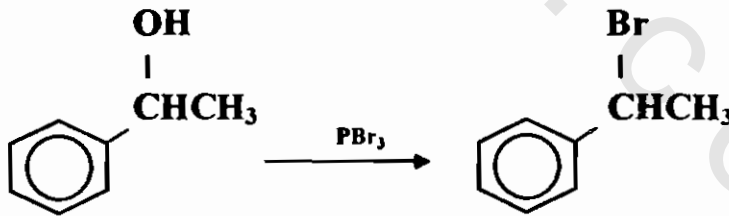
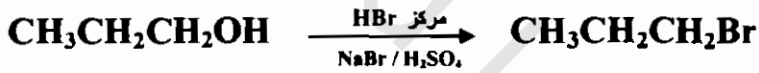
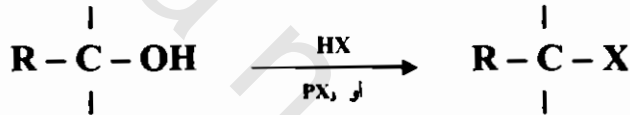


د- تفاعلات الهلجنة الباردة عن الإلكترونات :-



هـ - الهاليدات من الكحولات :

تتفاعل الكحولات مع كل من  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PX}_3$ ,  $\text{HX}$  وتنتج هاليدات بمنتوج جيد وتعتبر هذه الطرق مهمة في تحضير الهاليدات .



## ز - تفاعل تبادل هاليد :-



يمكن بهذه الطريقة الحصول على يوديدات الألكيل وذلك بمعاملة البروميديات أو الكلوريدات مع يوديد الصوديوم في الأسيتون فيترسب ملح بروميد الصوديوم مثلاً ويمكن فصله بالترشيح .

## تفاعلات الهاليدات :-

إن استبدال الهالوجين بمجموعة أخرى في هاليدات الألكيل يعتبر واحداً من أهم التفاعلات في الكيمياء العضوية ومن هذه التفاعلات :

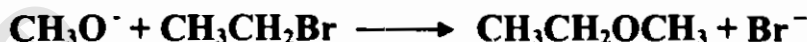
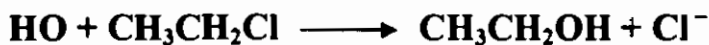
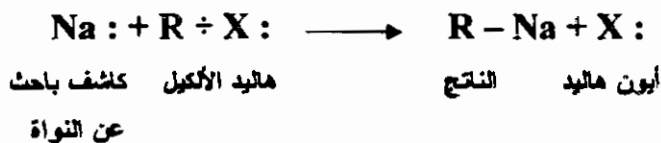


إن تفاعل بروميد الأثيل مع أيون اليوديد ( $I^-$ ) بطيء نسبياً ولأجل إكمال ، التفاعل من الضروري تسخين المزيج لعدة ساعات . ويمكن قياس سرعة التفاعل بمثابة اختفاء المواد المتفاعلة أو تكون المواد الناتجة . وتتناسب سرعة التفاعل مع تركيز المادتين المتفاعلتين . وباستمرار التفاعل فإن تركيز المواد المتفاعلة يقل وسرعة التفاعل تقل تبعاً لذلك .

ويلاحظ ان هذه التفاعلات تتم عن طريق مهاجمة أيون سالب ( قاعدة ) ومغادرة أيون الهاليد ( قاعدة أيضاً ) وتسمى مثل هذه التفاعلات " بالأيونية " تعاني فيها الرابطة التساهمية ( $C-X$ ) إنكساراً غير متجانس .

## تفاعلات الإستبدال ( التعويض ) الباحثة عن النواة :-

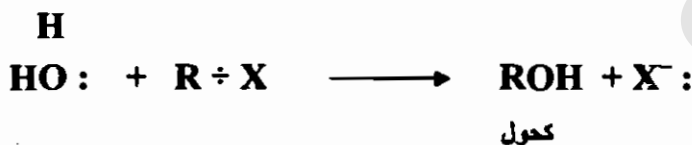
يمكن تمثيل تفاعلات الإزاحة الباحثة عن النواة بالمعادلة العامة التالية :-



في مثل هذه التفاعلات يتفاعل الكاشف الباحث عن النواة مع جزيئة هاليد الألكيل حيث يحل محل ذرة الهالوجين فيه ويحدث تفاعل الإستبدال ، ومغادرة الهالوجين كأيون سالب . تسمى مثل هذه التفاعلات بتفاعل الإستبدال ( التعويض ) الباحثة عن النواة لأن هذه التفاعلات تثار بوجود كاشف باحث عن النواة .

## الكواشف الباحثة عن النواة :-

إن كلمة نيوكليوفيل تعني باليونانية " باحثة عن النواة " ويمكن إعتبار أي جزيئة أو أيون سالب يحتوي علي مزدوج الكتروني غير مشترك كاشف باحث عن النواة . فأيون الهيدروكسيل (  $\text{HO}^-$  ) مثلاً كاشف باحث عن النواة حيث يتفاعل مع هاليد الكيل منتجاً كحولاً :



وجزيئة الماء أيضاً كاشف باحث عن النواة لوجود زوجين من الألكترونات علي ذرة الأكسجين :



ويوضح الجدول التالي الكواشف الباحثة عن النواة التي تستعمل بشكل واسع في تحضير مركبات عضوية مختلفة نتيجة تفاعلها مع هاليدات الألكيل .

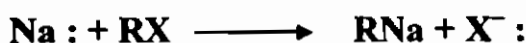
الكواشف الباحثة عن النواة والمواد الناتجة من تفاعل هاليدات الألكيل معها :

الكاشف الباحث عن النواة + هاليد الكيل	الناتج
$R : X + : Z$	$\rightarrow R : Z + : X^-$
$R : X + : OH^-$	$\rightarrow R : OH + : X^-$
$+ H_2O$	$\rightarrow R : OH$
$+ : OR^-$	$\rightarrow R : OR$
$+ : C \equiv CR$	$\rightarrow R : C \equiv CR$
$+ {}^{\delta}R^- - {}^{\delta}M^+$	$\rightarrow R : R$
$+ : I^-$	$\rightarrow R : I$
$+ : CN^-$	$\rightarrow R : CN$
$+ RCOO : ^-$	$\rightarrow RCOO : R$
$+ : NH_3$	$\rightarrow R : NH_2$
$+ : NH_2R$	$\rightarrow R : NHR$
$+ : NHR'R$	$\rightarrow R : NRR'$
$+ : P (C_6H_5)_3$	$\rightarrow [ R : P (C_6H_5)_3 ]^+ X^-$
$+ : SH^-$	$\rightarrow R : SH$
$+ SR^-$	$\rightarrow R : SR$
$+ ArH + AlCl_3$	$\rightarrow ArR$
$+ [ CH(COOC_2H_5)_2 ]^-$	$\rightarrow R : CH ( COOC_2H_5)_2$
$+ [ CH_3COCHCOOC_2H_5 ]^-$	$\rightarrow CH_3COCHCOOC_2H_5$



## ميكانيكية تفاعلات الاستبدال الباعثة عن النواة :

يمكننا الحصول على معلومات قيمة عن ميكانيكيات التفاعلات الكيميائية من خلال دراستنا لحركيات التفاعل : أي قياس سرعة التفاعل مع تغير تراكيز المواد المتفاعلة . ولندرس تفاعل الاستبدال ( التعويض ) :



ولنفرض اننا توصلنا من خلال دراستنا لهذا التفاعل ان سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز الكاشف الباحث عن النواة وكذلك مع تركيز هاليد الألكيل . لذلك يكون من المعقول ان نفترض أنه لكي يحدث التفاعل يجب ان تصطم جزيئات  $\text{Na}^-$  مع جزيئات  $\text{R-X}$  . وان تتضمن الحالة الانتقالية اشتراك كلتا المادتين الكاشف الباحث عن النواة وهاليد الألكيل . وتسمى مثل هذه التفاعلات بـ ( تفاعلات ثنائية الجزيئة ) .

لنأخذ الآن مثالين تطبيقيين لتفاعل الإحلال الباحث عن النواة

1- تفاعل كلوريد الميثيل 2- تفاعل كلوريد البيوتيل الثلاثي . مع أيونات الهيدروكسيل ، سوف نلاحظ ان لهذين التفاعلين المتشابهين ( في الناتج ) لهما حركيات وميكانيكيات مختلفة . لقد وجد عند تفاعل كلوريد الميثيل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي . ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز كلتا المادتين المتفاعلتين

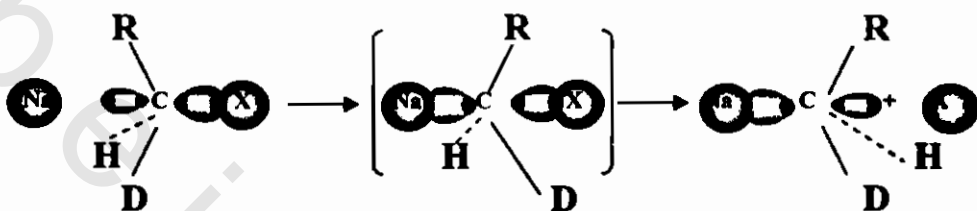


ويسمى هذا النوع من التفاعل بـ  $\text{SN}_2$  . وهو مصطلح مختصر لـ استبدال (Substitution) نيوكليوفيلي (Nucleophilic) ثنائي الجزيئة ( bimolecular )

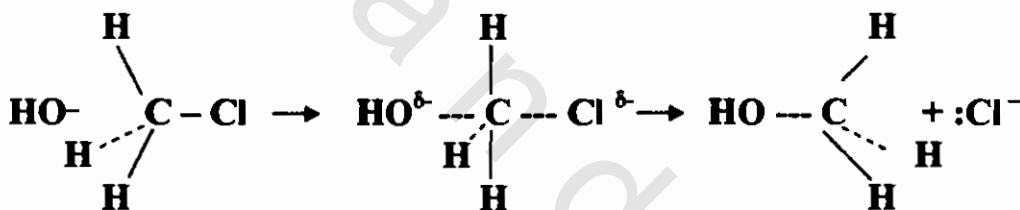
### أ- ميكانيكية تفاعل $\text{SN}_2$ :-

ان الميكانيكية المقترحة لتفاعل  $\text{SN}_2$  تتضمن اقتراب الكاشف النيوكليوفيلي الى الكربون المرتبط بهاليد من الجانب الخلفي : أي من الجانب المقابل لارتباط الهاليد

( المجموعة المغادرة ) . فتداخل المدار المحتوي علي المزوج الالكتروني للكاشف الباحث عن النواة مع المدار المضاد للارتباط الفارغ للكربون . ومع استمرار التفاعل يقوي الارتباط بين الكاشف الباحث عن النواة وذرة الكربون بينما تضعف في نفس الوقت الرابطة بين الكربون والهالوجين ( المجموعة المغادرة ) . مما يدفع الهاليد بعيداً عن الكربون .



ويمكن توضيح ذلك بشكل مبسط بالمعادلة التالية :-



الحالة الانتقالية  
Transitionstate

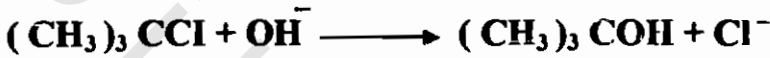
ويتم التفاعل من خلال حالة انتقالية تتضمن الميكانيكية خطوة واحدة ولا تتكون مركبات وسطية .

وفي الحالة الانتقالية تكون المجموعتين - الكاشف المهاجم - والمجموعة المغادرة - الهاليد - مرتبطتين بشكل جزئي بالكربون المركزي وبما أن احالة الانتقالية هذه تتضمن كل من الكاشف الباحث عن النواة والهاليد فإن الميكانيكية المقترحة هذه تطابق حركيات التفاعل من الدرجة الثانية والتي تم ملاحظتها عملياً .

## ب- ميكانيكية تفاعل SN<sub>1</sub> :-

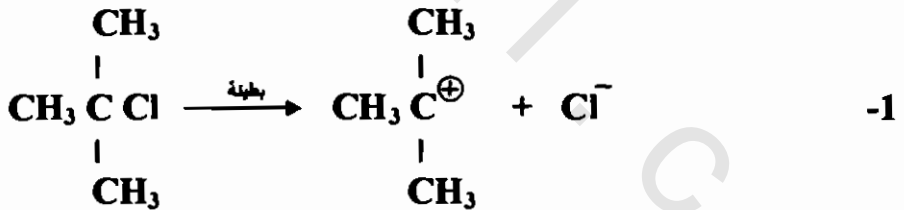
عند تفاعل كلوريد البيوتيل الثالثي مع هيدروكسيد الصوديوم فإن حركيات التفاعل تختلف تماماً عن حركيات تفاعل كلوريد الميثيل . ان سرعة تكوين كحول البيوتيل الثالثي لا تعتمد علي تركيز أيون الهيدروكسيد حيث يتفاعل الكلوريد الثالثي مع الماء بنفس السرعة التي يتفاعل أيون الهيدروكسيد في خطوة التفاعل الثانية . ان التفاعلات التي تعتمد حالتها الانتقالية علي جزيئة الهاليد فقط تسمى " بتفاعلات أحادية الجزيئة " ويمكن كتابة العلاقة التالية لها :

ان سرعة التفاعل تتناسب مع [ RX ] .

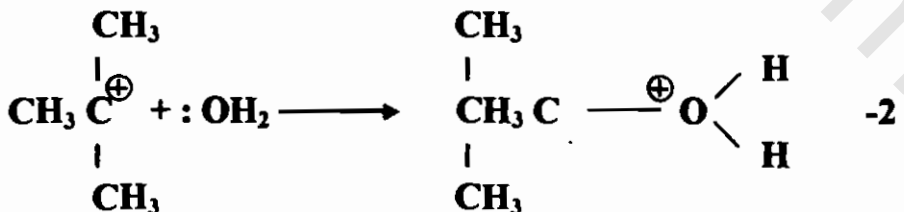


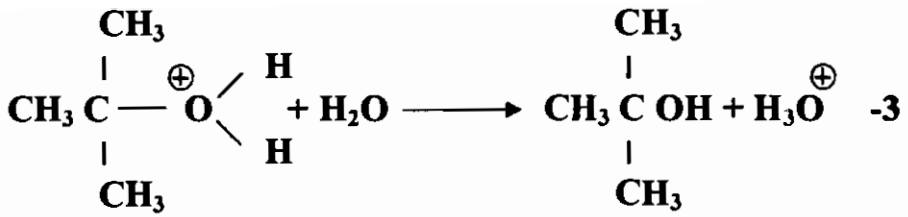
ويسمي هذا النوع من التفاعلات بـ SN<sub>1</sub> أي استبدال ( Substitution ) باحث عن النواة ( Nucleophilic ) أحادي الجزيئة ( mono molecular ) والظاهر ان ميكانيكية التفاعل تتضمن ثلاث خطوات :-

ان الخطوة الأولى هي الخطوة المحددة للسرعة . ففي هذه الخطوة تتأين جزيئة كلوريد البيوتيل الثالثي وأيون الكلوريد :



والخطوتان التاليان تتم بسرعة :



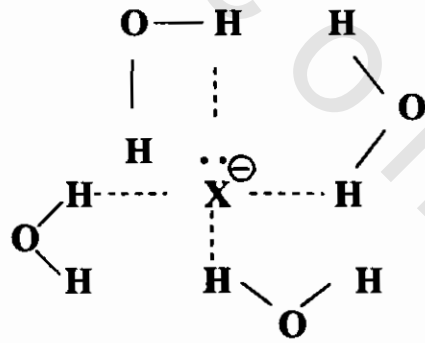
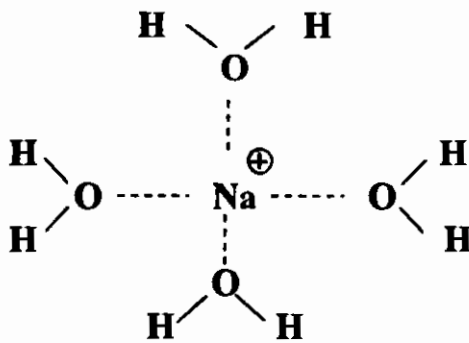


### تأثير المذيب :

يلعب المذيب دوراً مهماً في تفاعلات  $\text{SN}_1$  ، فنلاحظ مثلاً أن الفعالية النسبية تختلف لمركبات نفس الطائفة من الجدول الدوري في مذيبات مثل الماء والكحولات . فالجزئية التي تحتوي ذرة باحثة عن النواة أكبر حجماً هي التي تكون أقوى قاعدية أو فعالية . ففي المركبات  $\text{HF}$  ,  $\text{HI}$  ,  $\text{HBr}$  ,  $\text{HCl}$  تزداد القاعدية حسب الترتيب التالي :

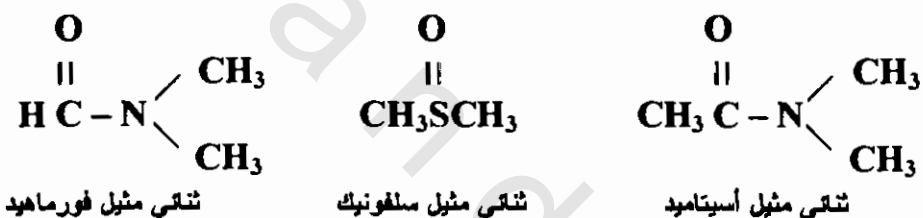


ان جزئية مذيب الماء أو الكحول وتسمى بـ مذيباً بروتونياً ( Solvent Protic ) ( المذيب الذي له القابلية علي اعطاء بروتون ) تحتوي علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربائية عالية . ( مثل الأوكسجين ) لذا فإن للمذيبات البروتينية ، قابلية علي تكوين أوامر هيدروجينية مع الكاشف الباحث عن النواة .

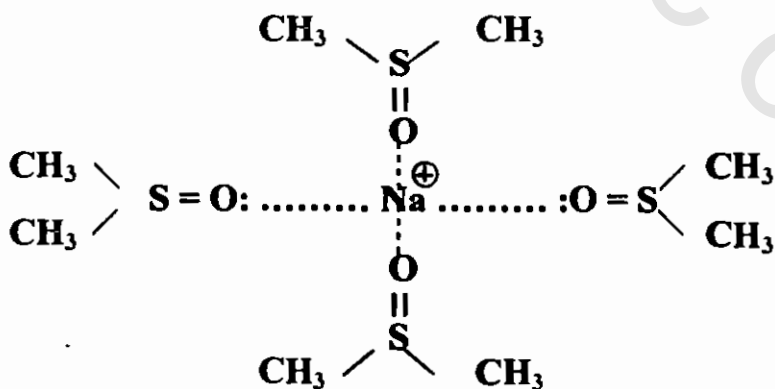


يلاحظ ان جزيئات المذيب تكون روابط هيدروجينية مع أيونات الكاشف الباحث عن النواة وتذيبها .

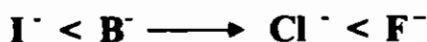
ان أيون الفلوريد الباحث عن النواة وبسبب صغر حجم ذرته وشحنته العالية يذوب ويرتبط بقوة مع جزيئات المذيب أكثر من الأيونات الباحثة عن النواة ذات الذرة الكبيرة . ولكي يتفاعل الكاشف الباحث عن النواة يجب أن يتخلص من بعض جزيئات المذيب المرتبطة له . حتى يتمكن من الاقتراب من ذرة الكربون الحاملة لمجموعة المغادرة للهاليد المتفاعل . وبما أن الروابط الهيدروجينية بين الأيون الكبير والمذيب تكون ضعيفة فإنه يمكنه التخلص من بعض جزيئات المذيب بسهولة أكبر وذلك يكون أعلى في سعته للبحث عن النواة . أما المذيبات القطبية والتي لا تحتوي على هيدروجين مرتبط الي الذرة ذات السالبية الكهربية العالية مثل ثنائي مثيل فورماميد : أو ثنائي مثيل أسيتاميد فإنها تكون مفيدة خاصة في تفاعلات  $SN_2$  :-



هنا أيضاً تذيب هذه المذيبات المركبات الأيونية ولكن هذه المرة تستقطب جزيئات المذيب الشحنة الموجبة بواسطة طرفها السالب بإعطائها لمزدوجاتها الإلكترونية الي المدارات الفارغة للأيون الموجب .



وبما أن هذه المذيبات ليست لها القدرة علي تكوين روابط هيدروجينية مع الأيون السالب لذا فإنها لا تكون محاطة بجزيئات المذيب بل هي معزولة . وهذه الأيونات المعزولة تكون عالية الفاعلية كقاعدة أو الكاشف باحث عن النواة ففي هذه المذيبات تكون فعالية أيونات الهاليد حسب الترتيب التالي :



وهذا الترتيب هو تماماً عكس ترتيب فعالية هذه الأيونات في الكحول أو الماء . وسرعة تفاعلات  $SN_2$  تزداد بشكل مذهل عند استعمالنا لهذه المذيبات القطبية غير البروتينية ( Aprotic ) أي لا تحتوي علي بروتون . وبسبب قابلية المذيبات القطبية البروتينية علي أنية الأيونات الموجبة والأيونات السالبة فإن استعمال هذه المذيبات يزيد من سرعة تأين هاليدات الألكيل في أي من تفاعلات  $SN_1$  . وعملية الإذابة هذه تزيد من استقرار الحالة الانتقالية وبهذه الطريقة تقلل من طاقة التنشيط . وتشبه تماماً الحالة التي تتكون فيها الأيونات .

### طبيعة المجموعة المغادرة :-

ان المجاميع المغادرة الجيدة هي تلك التي تصبح بعد انفكاكها أيونات أو جزيئات مستقرة . وبصورة عامة فإن المجاميع المغادرة الجيدة هي أضعف الأيونات أو الجزيئات قاعدية . ويعتبر أن اليوديد من بين الهاليدات مجموعة مغادرة جيدة وأيون الفلوريد مجموعة مغادرة رديئة .



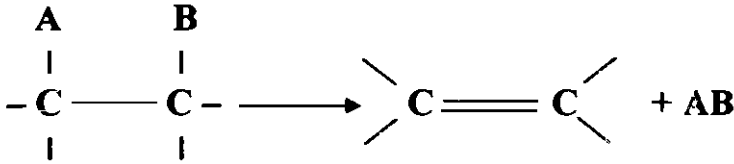
المجموعة الجيدة المغادرة

وتوجد مجاميع مغادرة جيدة أخرى مثل أيون سلفونات الألكان ( أو أيون ألكان

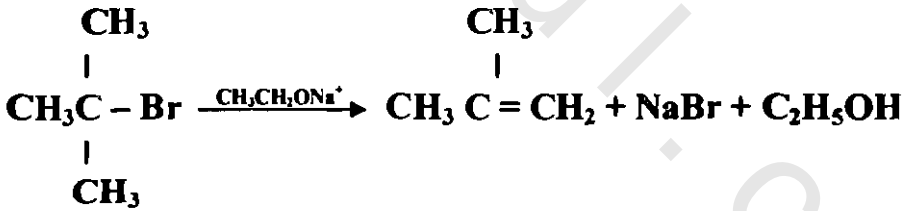
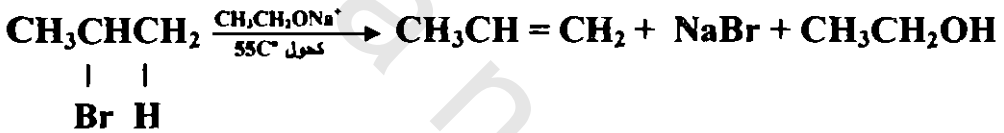


## تفاعلات الحذف لهاليدات الألكيل :

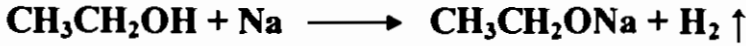
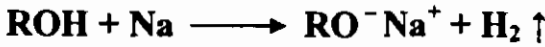
يحذف في تفاعلات الحذف جزء من الجزئية ( AB ) من نرتي كربون متجاورتين ويؤدي ذلك الي إخال رابطة مزدوجة في الجزئية العضوية .



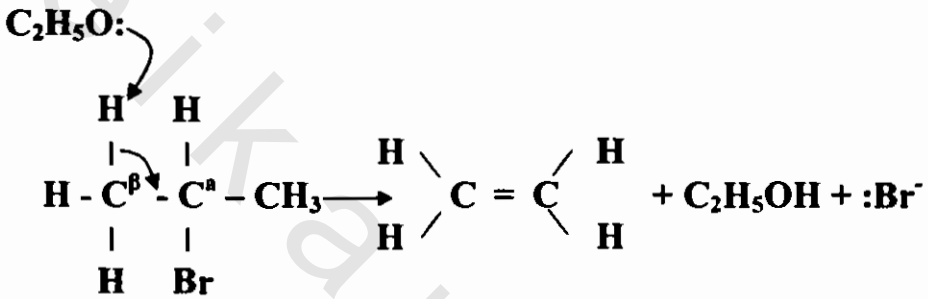
وقد سبق أن درسنا حذف جزئية هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل عند دراستنا لطرق تحضير الألكينات . فتسخين هاليد الألكيل مع قاعدة قوية يؤدي الي حذف جزئية هاليد الهيدروجين منها .



ويستعمل عدد من القواعد القوية للتفاعلات الحذف هذه . وغالباً ما يستعمل هيدروكسيد البوتاسيوم المذاب في الكحول الايثيلي ولكن لاستعمال أملاح الصوديوم للكحولات في هذه التفاعلات بعض الفوائد . ويمكن الحصول علي ملح الصوديوم لأي كحول ( اليوكسيد الصوديوم ) وذلك بمعاملة فلز الصوديوم مع الكحول

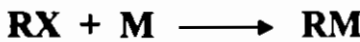


وتعتمد سرعة تفاعل بروميد الأيزوبروبيل مع أيثوكسيد الصوديوم في الكحول الأيثيلي على تركيز كل من البروميد وأيون الأيثوكسيد . وللوصول الي الحالة الانتقالية يتطلب مشاركة كل من هاليد ( المادة المتفاعلة ) وأيون الألكوكسيد ( القاعدة ) . وميكانيكية تفاعل الحذف التي تتضمن جزئيتين تسمى ( حذف ثنائية الجزئية ) ويرمز لها بـ  $(E_2)$  .



### تفاعل الهاليدات مع الفلزات :-

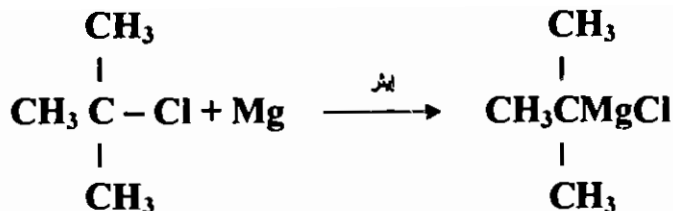
عند معاملة الهاليدات مع الفلزات في منيب هيدروكربوني أو في الأثير يتكون مركب الفلز العضوي .



### أ- كاشف كرينيارد : ( Grignard ) :-

عند رج محلول هاليد الألكيل ( مثل كلوريد البيوتيل الثالثي ) مع برادة المغنسيوم في الأثير الجاف يتكون محلول لكلوريد الهاليد المغنسيوم ( كلوريد البيوتيل الثالثي المغنسيوم ) .

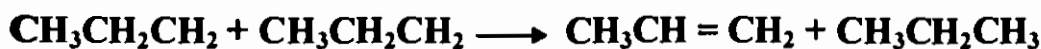
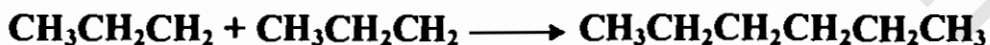




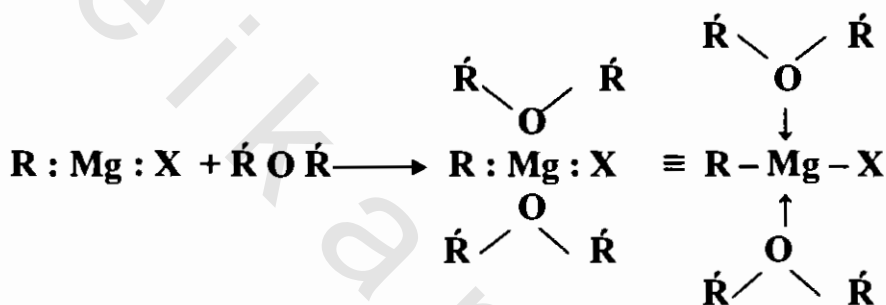
ان هذا النوع من التفاعل يسمى "تفاعل غير متجانس" ( Reaction heterogeneous ) أي ان التفاعل يحدث بين طورين مختلفين فإن هاليد الألكسيل الموجود في المحلول يجب أن يتفاعل مع فلز المغنسيوم على سطح المغنسيوم الصلب . وتتضمن ميكانيكية التفاعل عدة خطوات :-



ان هاليد الألكيل يتفاعل أولاً على سطح فلز المغنسيوم لينتج شق الألكيل و  $\text{MgX}$  الذي يحتمل أنه لا يزال مرتبطاً مع سطح الفلز . بعد ذلك يتفاعل جذر الألكيل مع جذر  $\text{MgX}$  مكوناً كاشف جرينيارد (  $\text{MgX}$  ) . وقد تحدث بعض التفاعلات الجانبية نتيجة لوجود جذر الألكيل مثل تفاعلات البلمرة والحذف الا انها لا تؤثر على منتج الكاشف :



ويمكن استعمال كلوريدات ، بروميدات ويوديدات الألكيل ، إلا ان الهاليد المفضل هو ابروميد . ان اختيار المذيب لهذه التفاعلات ضرورة لأجل إذابة المغنسيوم . ولفلز المغنسيوم الكترولونات في غلاف التكافؤ فعند ما يهب الكترولوناته يتحول الي أيون ثنائي موجب  $Mg^{+2}$  ولكن عند تفاعله مع هاليد الألكيل فإن للروابط التي تربط المغنسيوم صفة رابطة تساهمية . وصيغة لويس لهاليد الألكيل المغنسيوم ( كاشف كرينيارد ) لا يزال الغلاف الخارجي للمغنسيوم غير مشبع ولذلك يمكنه أن يتعاقد مع قواعد لويس مثل الأيثر .



ومن الضروري أن تحتفظ بهذا الكاشف تحت ظروف جافة خلال إجراء التفاعل لأن كاشف الكرينيارد يتفاعل مع الماء مكوناً الكان :

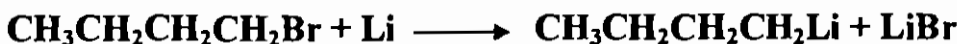


ومن حسن الصدف أن يكون للأيثير الأيثيلي درجة غليان منخفضة لذا فإن تبخره يكون طبقة من بخاره يصبح عازلاً بين الكاشف والرطوبة الموجودة في الجو .

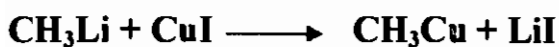
### ب - الكيل الليثيوم ( Alkyl lithium ) :-

تحضر مشتقات الألكيل الليثيوم بنفس الطريقة التي يتم فيها تحضير كاشف

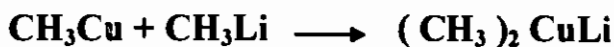
جرينيارد .



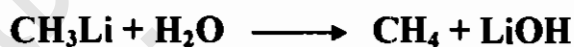
ويتفاعل الكيل الليثيوم مع أملاح النحاس (  $\text{CuI}$  ) مكوناً الكيل النحاس المقابل



وعند وجود كميات زائدة منه يتكون نحاسات الليثيوم الكيل



ويتحلل بالماء الي مركب الكان



## الأسئلة

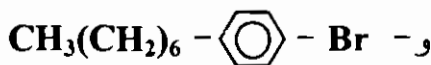
1- اكتب المعادلات الكيميائية لتحضير المركبات التالية مبتدئاً بكحول أو أية مادة عضوية ولا عضوية أخرى .

- أ- 1- فلوروبروبان  
ب- 2- كلورو بروبان  
ج- 2- برومو - 2- مثل بيوتان  
د - بروميد البنزين .

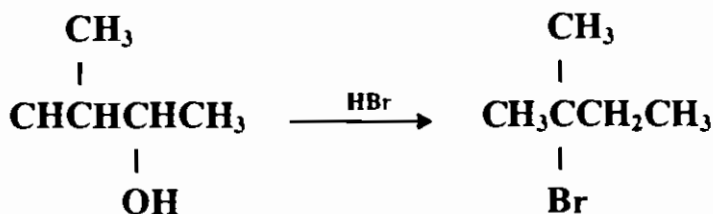
2- اكتب ناتج كل من التفاعلات التالية مع تعيين الناتج الرئيسي لكل تفاعل .  
أ- 2- برومو - 2 مثل بروبان مع هيدروكسيد الصوديوم الكحولي .  
ب- 1- بروموبيوتان مع الصودا أميد في سائل الأمونيا .  
ج- كلوريد البنزين مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي .  
( KOH مذاب في الكحول الأيثلي ) .

3- مبتدئاً بالكان أو ألكين أو ألكاين مناسب . حضر هاليدات الألكيل التالية .  
أ - 1- بروموبنتان  
هـ - يوديد السايكلوهكسان .

- ب - 2- بروموبنتان  
ج- 3- برومومثيل سايكلوهكسان  
د - 2- برومو - 2 - مثل



4- عند معاملة 3- مثل - 2 بيوتانول مع HBr تكون المركب 2- برومو - 2 - مثل بيوتان فقط . اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل .



5- مبتدءاً من كحول مناسب . أكتب طريقة لتحضير كل من المركبات التالية .

أ - بروميد البنزيل .

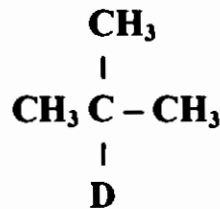
ب - كلوريد السايكلوهكسيل .

ج- بروميد البيوتيل

6- لنفترض ان لدينا كلوريد البيوتيل الثلاثي وقطعة من فلز المغنسيوم في مذيب

الأثير الجاف . ولدنا أيضاً ماء ثقيل (  $D_2O$  ) . بين بمعادلات كيف يمكنك

الحصول علي .



7- لديك بنزين ومواد عضوية ولا عضوية أخرى . كيف يمكنك الحصول علي

2- فنييل ايثانول (  $C_6H_5CH_2CH_2OH$  ) .

8- كيف يمكنك استعمال كاشف جرينيارد في تحضير المركبات التالية ؟

أ- كحول بيوتيل الثلاثي .

ب-  $CH_3CH_2CH_2CHCH_3$

$\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}$

$CH_3$

$|$

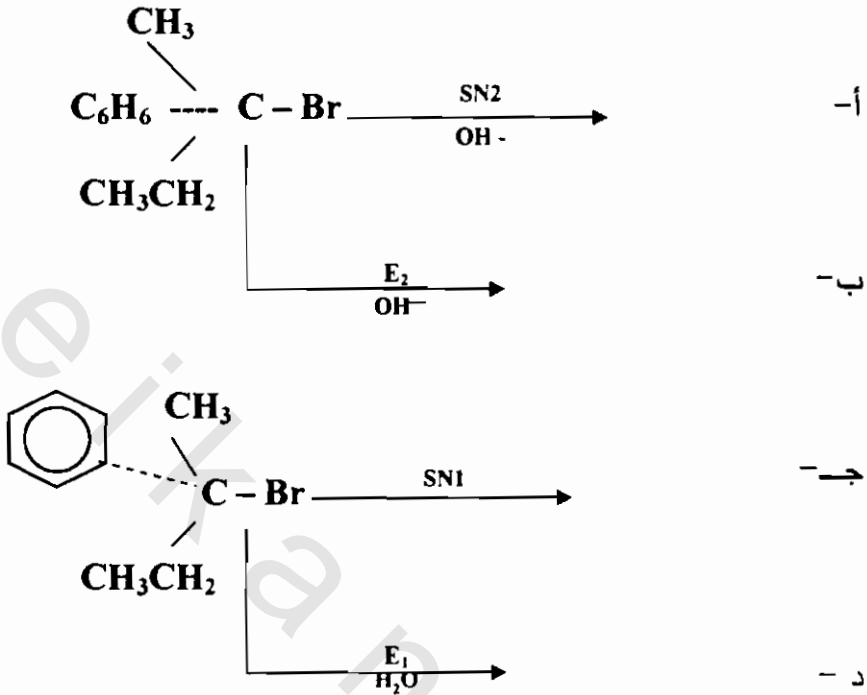
$CH_3 C CH_2CH_3$  ج -

$|$

$OH$

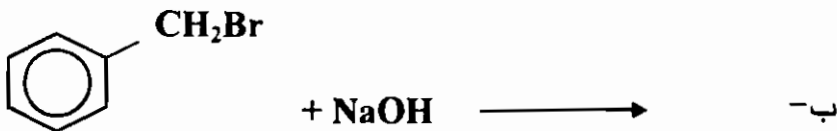
د-  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

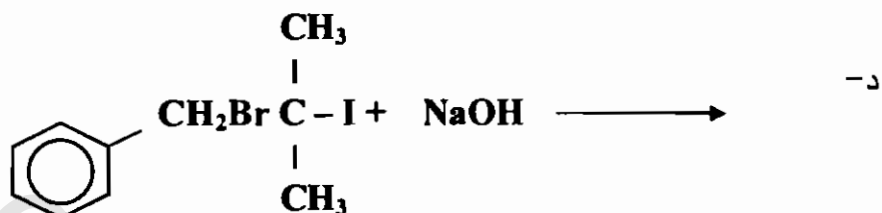
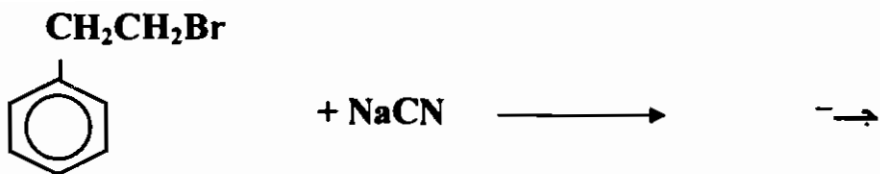
9- أكتب التوزيع الفراغي لنواتج كل من التفاعلات التالية :-



10- اكتب الصيغة البنائية لنواتج تفاعل  $\text{SN}_2$  لـ ( R ) - 2 - بروموبوتان مع ايثوكسيد الصوديوم (  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  ) .

11- أكمل معادلات تفاعل الاحلال الباحث عن النواة التالية :-





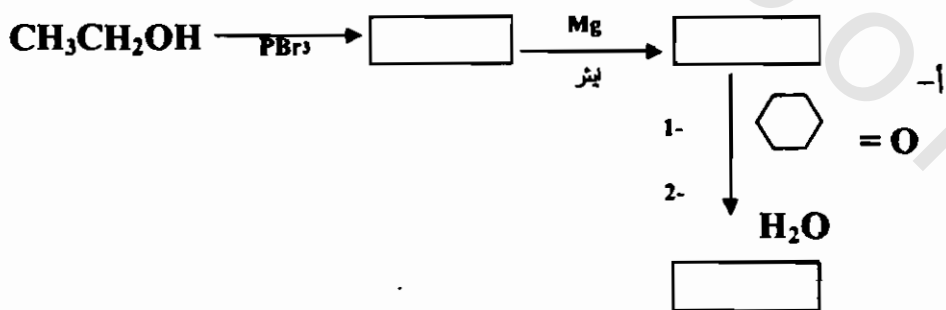
12- بين بتفاعل كيميائي بسيط يمكنك التمييز بين كل مركبين . في ازواج المركبات التالية .

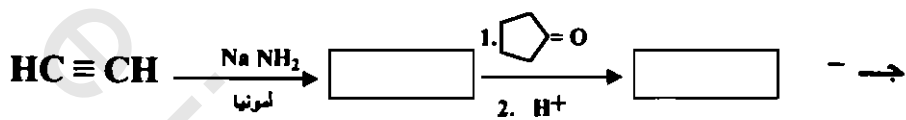
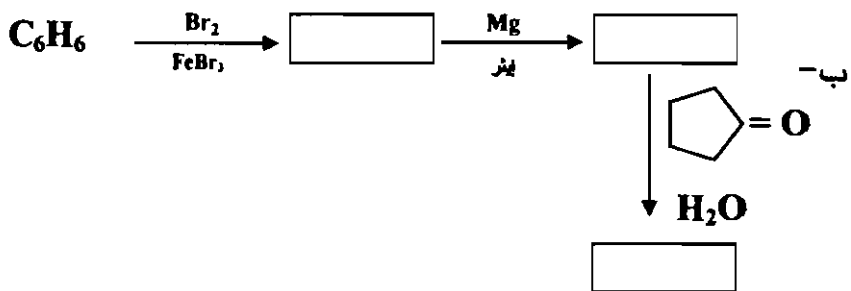
أ- كلوروبنزين وتلوين .

ب- كلورو بنزين وكلوريد البنزيل



13- املأ الفراغات في سلسلة التفاعلات التالية :







الباب السابع

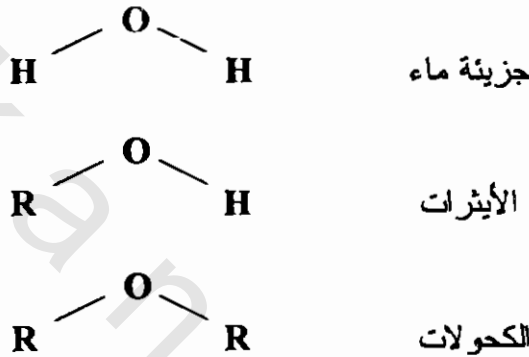
الكحوليات والأثيرات

obeikandi.com

## الباب السابع

### " الكحولات والأثيرات "

الكحولات مركبات يمكن وصفها بأنها مركبات ناتجة عن إحلال مجموعة ألكيل محل ذرة هيدروجين في جزيئة الماء . وهي مركبات عضوية تحتوي علي مجموعة الهيدروكسيل ( HO ) . أما عند استبدال ذرتي هيدروجين الماء بمجموعتي ألكيل فنحصل علي مركبات تسمى بالأثيرات :

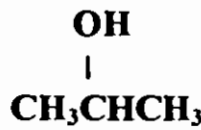


### أنواع الكحولات :-

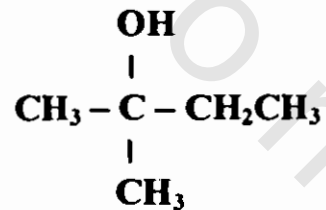
وتصنف الكحولات الي كحولات أولية  $1^\circ$  وثانوية  $2^\circ$  وثالثية  $3^\circ$  اعتماداً علي نوع ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل .



بروبنول  
كحول أولي ( $1^\circ$ )



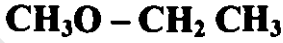
2- بروبنول  
كحول ثانوي ( $2^\circ$ )



3- مئيل - 2 - بيوتنول  
كحول ثلاثي ( $3^\circ$ )

## أنواع الايثرات :-

أما الايثرات فتصنف الي نوعين : بد المتناظرة وغير المتناظرة . ففي الايثرات المتناظرة تكون كلتا مجموعتي الألكيل متماثلتين ، أما في الايثرات غير المتناظرة فتكون مجموعتا الألكيل ( أو الأريل ) غير متشابهتين



مثيل اثيل ايثر

ايثر غير متناظرة

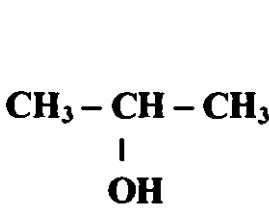


ثنائي مثيل ايثر

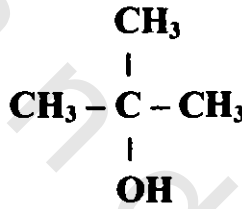
ايثر متناظرة

## تسمية الكحولات والايثرات :-

للكحولات البسيطة أسماء شائعة مثل كحول الميثيل ( 1 ) وكحول البيوتيل الثالثي ( 2 ) وكحول الأيزوبروبيل ( 3 )



كحول الأيزوبروبيل  
( 3 )



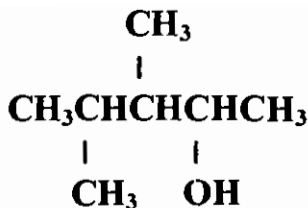
كحول البيوتيل  
( 2 )



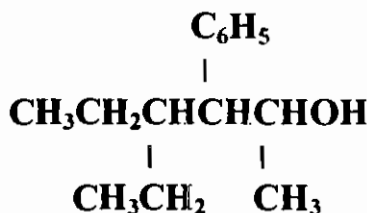
كحول الميثيل  
( 1 )

أما الكحولات الأكثر تعقيداً فتسمى حسب قواعد نظام ( IUPAC ) في تسمية الكحولات :

تسمى الكحولات وذلك باختيار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون من ضمنها ذرة الكربون المحتوية علي مجموعة الهيدروكسيل الفعالة وتعطي اسم الألكان المقابل وتنتهي التسمية بـ ( ول ) ( اذا كتب الاسم بالإنجليزية تستبدل e بـ ol ) ويصبح الاسم الكانول . وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل أقل رقم . وتطبق بقية قواعد تسمية نظام ( IUPAC ) بنفس الطريقة المعروفة .

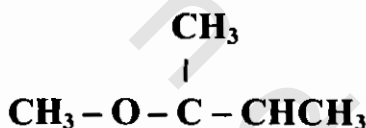


3 , 4 ثنائي مثيل - 2 - بنتانول



4 اثنين - 3 فئيل - 2 هكسانول

وتسمى الأثيرات باسم كل من مجموعتي الألكيل المرتبطتين بذرة الأكسجين المركزية وننهي التسمية بكلمة أثير .



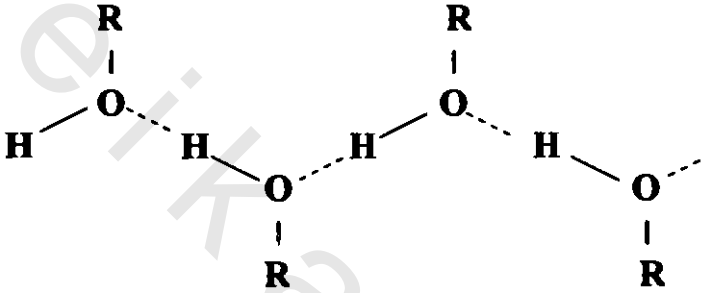
مثيل ايزوبروبيل اثير

### الخواص الفيزيائية :-

عند مقارنة الكحولات مع الهيدروكربونات التي لها أوزان جزيئية متقاربة نجد أن للكحولات درجات غليان أعلي بكثير . وان لمجموعة الهيدروكسيل نفس حم مجموعة المثل في الفراغ ووزنهما متقاربان ( الهيدروكسيل 17 والمثل 15 ) لكن للكحولات درجات غليان أعلي \_ الكحول المثيلي وزنه 32 متقارب الي الوزن الجزيئي للايثان 30 ولكن درجة غليان الأول أعلي بـ 150 درجة م : درجة غليان الكحول 65 ° م ودرجة غليان الأيثان 88 ° م ) .

وان هذا التناقض الظاهر في درجات الغليان بين الكحولات والألكانات يمكن ان يفسر علي أساس وجود أو غياب الروابط الهيدروجينية .

نجد في الكحولات ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة أكسجين وبسبب السالبية الكهربائية العالية للأوكسجين يصبح بمقدور جزيئات الكحول تكوين روابط هيدروجينية قوية مع بعضها البعض مما يجعل جزيئات الكحول متكثفة عن طريق هذه الروابط . ونتيجة لذلك تصبح للكحولات درجات غليان أعلى .



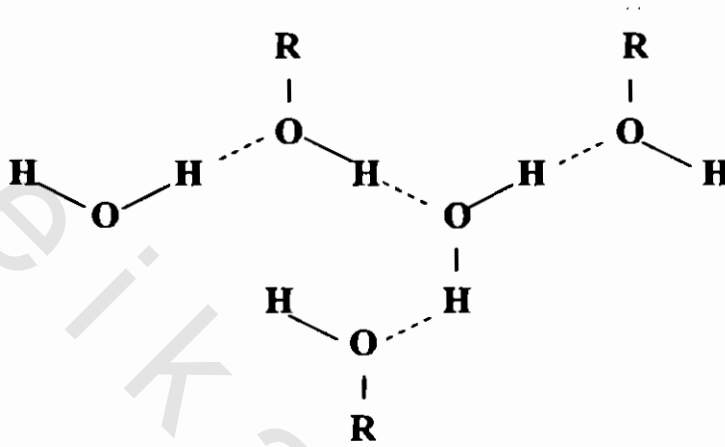
وعلي العكس من ذلك فإن جزيئات الأيثر لا تحتوي علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربائية عالية - مثل الأوكسجين لذلك الأيثرات تشبه الهيدروكربونات في هذا الصدد .

وبما أن كلاً من الكحولات والماء يحتوي علي مجموعة ( HO ) فإننا نتوقع أن يكون لهما خواص متقاربة عديدة . ان مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات يمكنها أن تشارك في تكوين الروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء . لذا فإن الكحولات منخفضة الوزن الجزيئي تنوب في الماء بصورة تامة . الا أنه كلما ازداد طول سلسلة الهيدروكربون في جزيئة الكحول فإن نوبانيتها تقل لأن سلسلة الهيدروكربون الكبيرة تأخذ حيزاً كبيراً بين جزيئات الماء مما يقلل من الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الكحول . ولا يعتمد اختلاف نوبانية الكحولات بالماء علي تأثير طول

الخواص الفيزيائية للكحولات :-

الذوبانية في الماء / جم / مل	درجة الغليان	الاسم	المركب
$\alpha$	65	ميثانول	$\text{CH}_3\text{OH}$
$\alpha$	78.5	إيثانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$\alpha$	97.4	بروبانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$\alpha$	82.4	2-بروبانول	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$
12.5	99.5	2-بيوتانول	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$
11.1	107.9	2-مethyl بروبانول	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$
$\alpha$	82.2	2-مethyl 2-بيروبانول	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
2.2	138	بنتانول	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{OH}$
$\alpha$	102	2-مethyl 2-بيوتانول	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4.9	111.3	2-بنتانول	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
5.6	115.6	3-بنتانول	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$
$\alpha$	114	2-2-ثنائي مethyl 1-بروبانول	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$

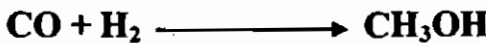
سلسلة الكربون فقط وإنما على الشكل الفراغي للجزء الهيدروكربوني أيضاً . ان كحول البيوتيل الثلاثي أكثر ذوباناً في الماء من كحول البيوتيل الإعتيادي وذلك بسبب المساحة الأصغر الذي يحتله جذر البيوتيل الثلاثي .



### تحضير الكحولات في الصناعة :-

#### 1- الميثانول :-

يحضر كحول الميثيل ( الميثانول ) في الصناعة بواسطة الهدرجة المحفزة لأول أكسيد الكربون . ويحدث التفاعل تحت ضغط عالي ودرجات حرارة بين 300 - 400 م.

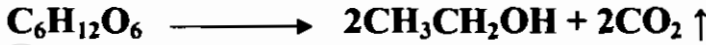


ان كحول الميثيل سام جداً ويؤدي تناول كميات قليلة منه الي العمي والكميات الكبيرة الي الموت . لذلك يحذر من استنشاق حتي أبخرته ( المتصاعدة في عمليات التبخر ) . لأن ذلك قد يؤدي الي نفس النتائج .



## 2- الأيثانول :-

إن أهم طرق إنتاج كحول الأيثل في الصناعة هو تخمير السكريات . قد يكون تحضير الكحول عن طريق التخمير أول تحضير لمركب عضوي أكتشفه الإنسان . وتتم عملية التخمير بإضافة الخميرة الي مزيج من السكر والماء وتحتوي الخميرة علي أنزيمات تؤدي الي سلسلة تفاعلات يكون الناتج النهائي فيها هو الكحول وثاني أكسيد الكربون



ان نسبة الكحول في المزيج الناتج يجب لا تتعدى 12 - 15 % . ولذلك لأن التراكيز العالية من الكحول تؤدي الي قتل الخميرة ( لذلك تستعمل تراكيز مخففة من السكر لعمليات التخمير ) ، ويتم الحصول علي تراكيز عالية من الكحول بواسطة التقطير .

فعند تقطير الكحول من محلوله المائي يحصل كحول بتركيز 95 % فقط - أي أن الكحول يحتوي علي 5 % ماء - ولا يمكن الحصول علي كحول نقي 100 % عن طريق التقطير . ومهما حاولنا إعادة التقطير فإن ناتج التقطير يكون خليطاً ثابت النسبة يحتوي علي 95 كحول و 5 ماء .

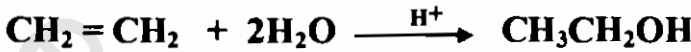
او السبب في ذلك هو أن الخليط الكحول والماء ( 95 : 5 ) درجة غليان ثابتة - أقل من درجة غليان الكحول النقي ( الخليط يغلي في 78.1 أما الكحول النقي فإنه يغلي في 78.3 ) . ويتصرف هذا الخليط كأبي مادة نقية . ان مثل هذا المزيج يسمى بالأيزوتروب ( Azeotrope ) فالأيزوتروب هو مزيج من سائلين بنسب ثابتة ويتصرف هذا المزيج كأنه مركب نقي له درجة غليان ثابتة .

وللحصول علي الأيثانول النقي يضاف البنزين الي كحول 95 % ومن ثم يقطر هذا المزيج . أن البنزين يعمل مع الماء والكحول أيزوتروب الثلاثي ( يحتوي علي ثلاثة سوائل ) إن مزيج من 7.5 % ماء و 18.5 كحول و 74 % بنزين يغلي في درجة 64.9 م .

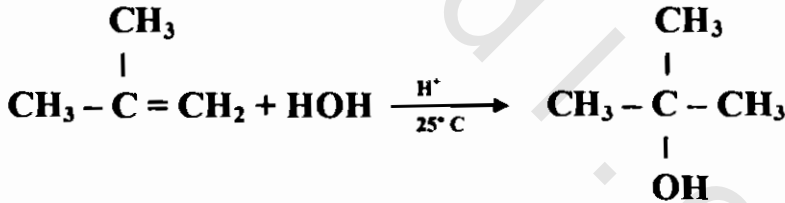
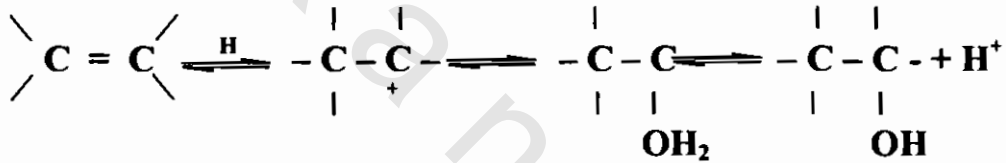
## ب- الطرق العامة لتحضير الكحولات

### 1- إضافة الماء الي الألكينات :-

يضاف الماء الي الرابطة المزدوجة للألكينات بوجود الحامض . وتتبع إضافة الماء قاعدة ماركونيكوف ويمكن الحصول بهذه الطريقة علي الكحولات الثانوية والثالثية وتستعمل هذه الطريقة تجارياً في تحضير الكحول الأيثلي من غاز الأثيلين .

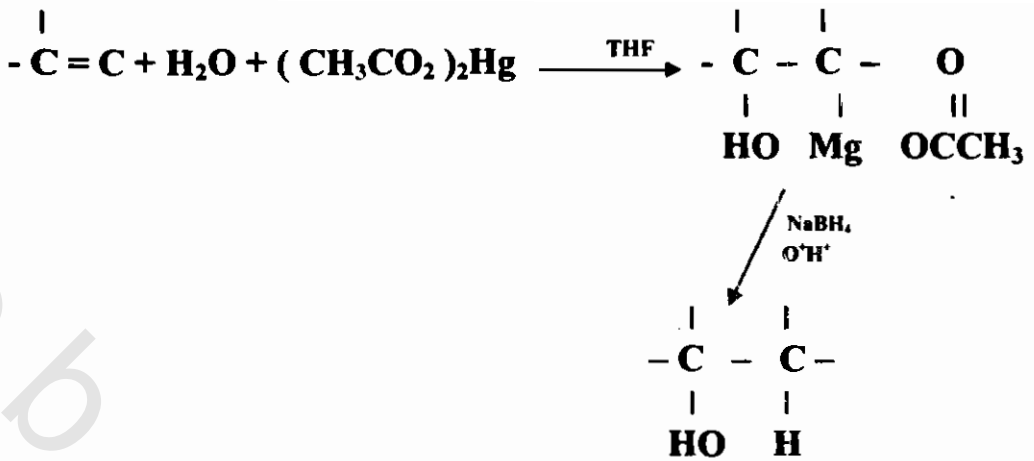


ان ميكانيكية الإضافة هذه هي عكس ميكانيكية تفاعل حذف الماء من الكحولات .

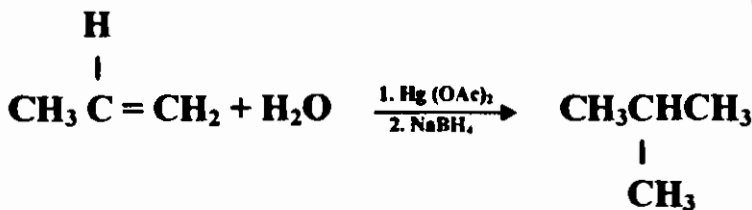
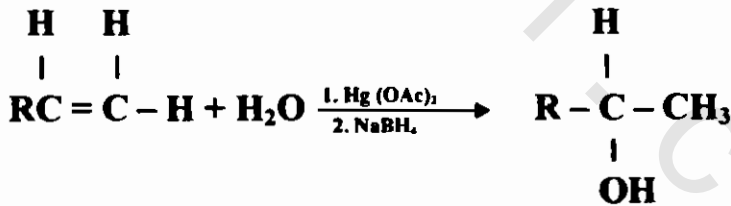


### 2- بواسطة إزالة الزئبق :-

تتفاعل الألكينات مع خلاات الزئبق  $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg})$  في مزيج من الماء والنتراهيدروفوران ( Tetrahydrofuran ) : حيث تتكون مركبات هيدروكسي الكيل الزئبق . ومن ثم تختزل هذه المركبات الي الكحولات بواسطة بوروهيدريد - الصوديوم .

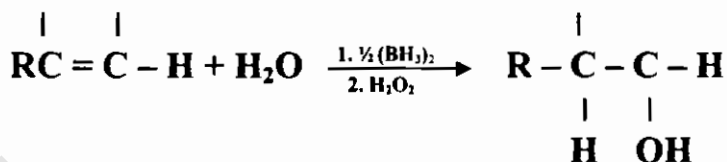


تتم في الخطوة الأولى من التفاعل إضافة الماء وخلات الزئبق الي الرابطة المزدوجة . أما في الخطوة الثانية ( ازالة الزئبق ) فتختزل بوروهيدريد الصوديوم خلات الزئبق وتعوض بذرة هيدروجين ( للسهولة في بعض الأحيان يفضل كتابة مجموعة الخلات بـ  $CH_3CO_2 = OAc$  ) . وتتبع قاعدة ماركونيكوف في الإضافة أي أن مجموعة الهيدروكسيل ترتبط بالكربون الذي يحتوي علي أقل عدد من ذرات الهيدروجين والهيدروجين يرتبط بالكربون الذي يحتوي علي أكبر عدد من ذرات الهيدروجين . ويمكن ان تلخص التفاعلات أعلاه بالمعادلات التالية :-



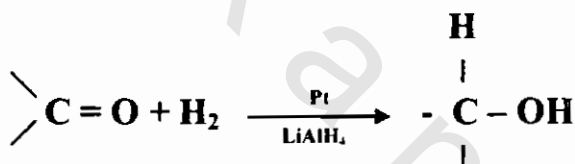
### 3- إضافة ثنائي البوران ( Diborane ) :-

لقد سبق أن أوضحنا هذا التفاعل بالتفصيل عند مناقشتنا تفاعل الألكينات .

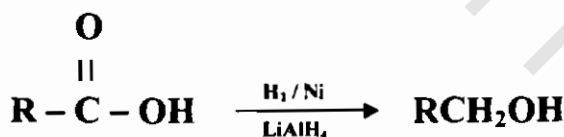


### 4- اختزال الكيتونات والألدهيدات :-

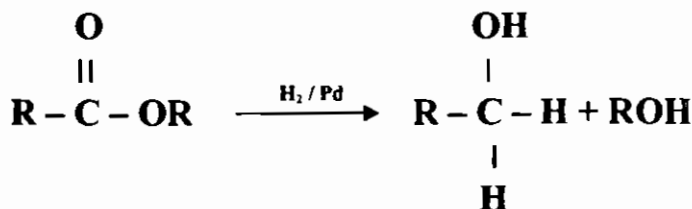
سوف نتطرق لهذا التفاعل بصورة تفصيلية أكثر عند دراستنا لمركبات الكربونيل ويمكن توضيح التفاعل بالمعادلة التالية :-



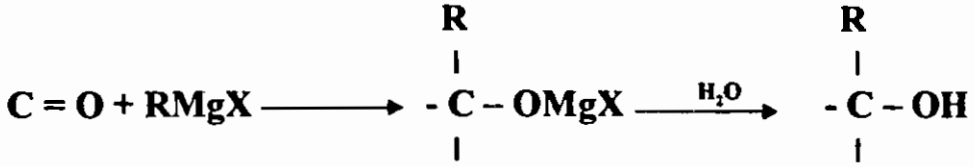
### 5- اختزال الأحماض الكربوكسيلية :-



### 6- اختزال الأسترات :-

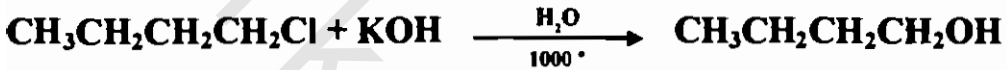


7- اضافة كاشف جرينيارد الي مركبات الكربونيل :-



8- تحضير الكحولات من هاليدات الألكيل :

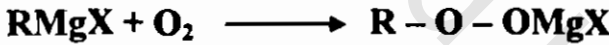
يتبع التحلل المائي الهاليدات الألكيل ميكانيكية  $\text{SN}_1$  أو  $\text{SN}_2$  ويسم الحصول علي الكحولات بهذه الطريقة بمنتوج عال فيما لو أمكن تحاشي تفاعلات الحذف ( E ) المصاحبة والمزاحمة لتفاعلات التعويض عند استعمال القواعد القوية .



9- أكسدة كاشف جرينيارد :

يتم التفاعل عبر الخطوات التالية :

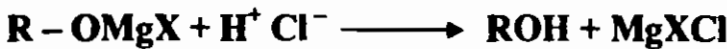
1- الخطوة الأولى : أكسدة الكاشف بواسطة الأوكسجين .



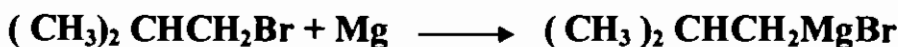
2- الخطوة الثانية : يتفاعل ملح البيروكسيد الناتج مع زيادة من كاشف الجرينيارد . حيث يتكون ملح الكحول .



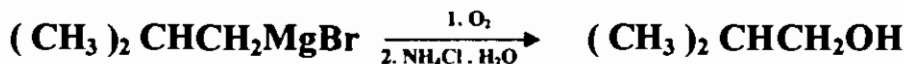
3- الخطوة الثالثة : بمعاملة ملح الكحول مع محلول حامض مخفف يتكون الكحول



مثال :-

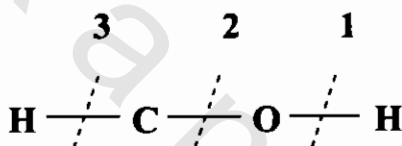


كاشف جرينيارد



### تفاعلات الكحولات :-

تتضمن تفاعلات الكحولات انكسار واحدة أو أكثر من الروابط الثلاث في تركيب الكربونيل ( Carbinol ) ( يشتمل تركيب الكربونيل في جزيئة الكحول - الكربون الذي يرتبط به مجموعة الهيدروكسيل وبقية روابط رباعي السطوح للكربون )

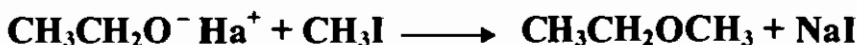
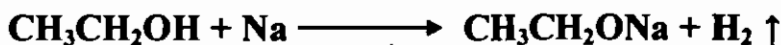


تركيب الكربونيل

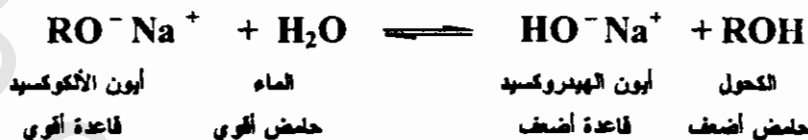
### أ- تفاعلات تتضمن كسر الرابطة ( O - H ) :-

#### 1- حامضية الكحولات - تكوين أيون الألكوكسيد :-

عند تفاعل الكحولات مع الفلزات القلوية تتكون الألكوكسيدات القلوية المقابلة وتعتبر هذه المركبات كواشف قاعدية مهمة . إذ يمكن استعمالها في أوساط لامائية ( أي يمكن إجراء التفاعلات في وسط لا يحتوي على الماء وإنما منذيب آخر مثل الكحول ) ككواشف باحثة عن النواة كما في المثال التالي :



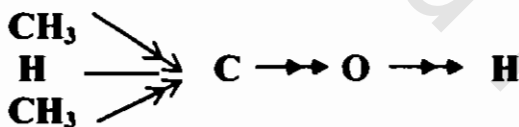
وهذا التفاعل هو نموذج لأحد تفاعلات التعويض  $SN_2$  . حيث تم استبدال اليوديد بمجموعة  $CH_3CH_2O^-$  القاعدية في يوديد الميثيل . وتعتبر الكحولات أحماض ضعيفة لأنها كما رأينا تتفاعل مع الفلزات القلوية وتحرر الهيدروجين . ولكنها أضعف حامضية من الماء . والدليل على ذلك هو تحلل الألكوكسيد في الماء . ان أيون الألكوكسيد هو أقوى قاعدية من أيون الهيدروكسيد .



وبما أن لمجاميع الألكيل تأثير حيث يدفع الإلكترونات نحو ذرة الكربون الحاملة لمجموعة  $OH$  فإن ازاحة الإلكترونات تزداد نحو الأكسجين مع زيادة عدد المجاميع المرتبطة بالكربون . ويمكن توضيح التأثير الحاث لمجاميع الألكيل بأهم كما في :

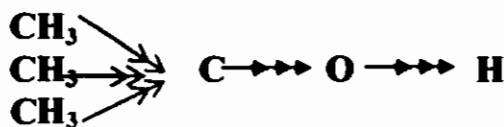


تركيز الكتروني قرب الأكسجين



دفع المزدوج الإلكتروني باتجاه الهيدروجين

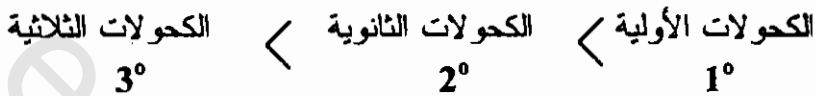
يقلل من قطبية الرابطة  $OH$



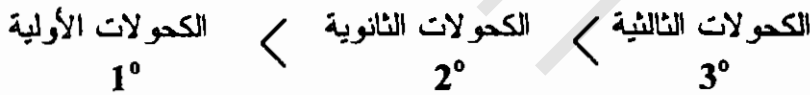
تركيز الكتروني عالي قرب الأكسجين

(زيادة استقطب الرابطة  $C-O$ )

ويتضح من التركيب البنائي لأصناف الكحولات الثلاث انه كلما ازدادت الكثافة الالكترونية التساهم للترتبطة ( O - H ) ينزاح نحو ذرة الهيدروجين وبالتالي فإن تجريد البروتون من مجموعة هيدروكسيل الكحول يصبح صعباً ( نذكر أن في الرابطة التساهمية ( O - H ) يكون زوج الكترونات الترابط أقرب الي الأكسجين وذلك بسبب السالبة الكهربائية العالية للأكسجين والرابطة تكون قطبية بإتجاه الأكسجين ( O - H - ) لذلك فإن حامضية الكحولات تكون حسب الترتيب التالي :



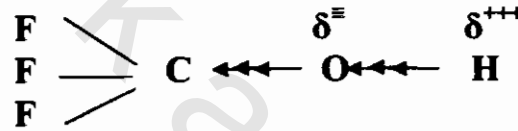
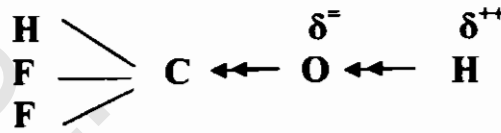
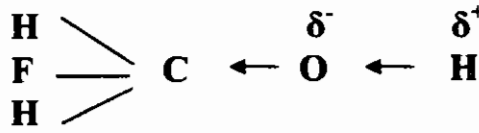
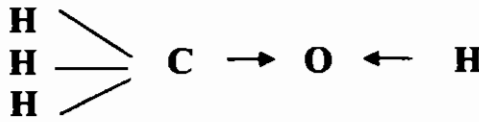
وبالطبع فإن تفاعل الكحولات مع الفلزات يكون بنفس الترتيب ( يتفاعل الصوديوم مع الكحولات الثالثية ببطئ جداً ، لكن تفاعله مع الكحولات الأولية سريع جداً ) . ونستنتج مما سبق ان قابلية انكسار رابطة الكربون - الأكسجين ( O - C ) تكون بعكس انكسار رابطة الأكسجين - الهيدروجين ( O-H ) فترتيب إنكسار الرابطة ( O - C ) في أصناف الكحولات الثلاثة هو :



ويتفق هذا الترتيب مع استقرار الكربوكاتيون الناتج ( الكربوكاتيون الثالثي أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الثانوي وهذا من الأولي ) .

اما اذا حلت محل ذرات الهيدروجين في الكحول مجاميع أو ذرات من شأنها سحب الإلكترونات نحوها ، فإن حامضية الإلكترونية ستزداد حسب الترتيب التالي :-

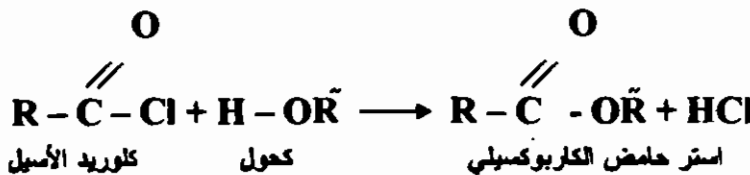




ان السالبية الكهربائية العالية للفلور تؤدي الي سحب زوج الكترونات التساهم للرابطة (O - C) نحوها بعيداً من الأكسجين ونتيجة لذلك فإن زوج الكترونات التساهم للرابطة (O - H) ينزاح نحو الأكسجين مما يجعل فقدان بروتون الـ O - H أسهل.

## 2- تكوين الأسترات :-

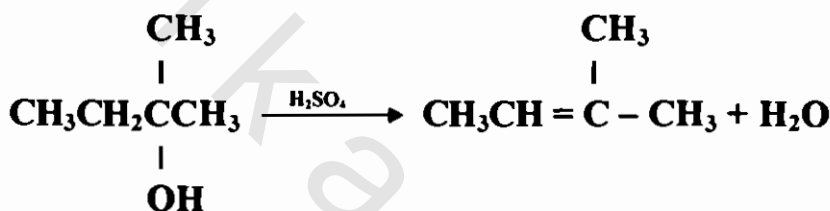
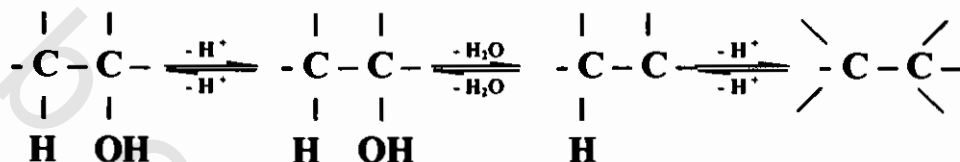
تتفاعل الكحولات الأولية والثانوية مع كلوريدات الأسيل (RCOCl) وتكون استرات الأحماض الكربوكسيلية .



ب- تفاعلات كسر الرابطة (O-C) :-

1- نزع جزيئة ماء من الكحولات :

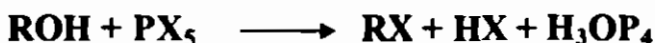
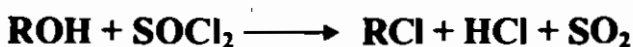
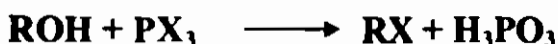
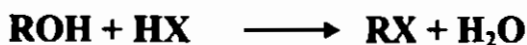
عند تسخين الكحولات مع حوامض قوية فإنها تفقد جزيئة ماء وينتج الكينات .  
ويمكن وضع خطوات التفاعل بـ :



ويتضح من هذا المثال أن ناتج التفاعل هو الألكين الأكثر ثباتاً ( الألكين الأكثر تفرعاً )

2- تفاعلات الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX و PX<sub>3</sub> و SOCl<sub>2</sub> :

ان تفاعل الكحولات مع HX أو PX<sub>3</sub> أو SOCl<sub>2</sub> ينتج هاليدات الألكيل . وفي جميع هذه التفاعلات يتم انكسار رابطة ( كربون - الأكسجين في الكحول وتعويض مجموعة الهيدروكسيل بذرة هالوجين ( X ) .

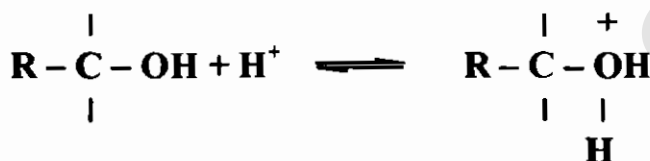


وتتشابه هذه التفاعلات في ميثانيكيتها تفاعلات الاستبدال الباحث عن النواة أن أيون الهاليد مقارنة مع أيون الهيدروكسيد ( OH ) هي قاعدة ضعيفة ومن الصعوبة إذا أن نتوقع أن يتم التفاعل عن طريق التعويض المباشر لمجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الهالوجين .

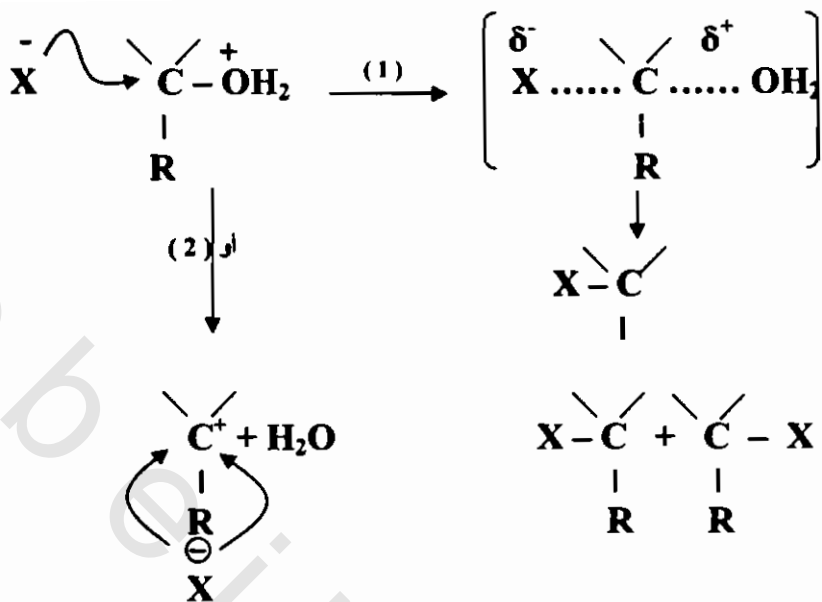


الحالة الانتقالية :-

ان الحالة الانتقالية هذه تميل الي تكوين الكحولات وتتطلب طاقة تنشيط عالية ( لاحظ السهمين ) لحصول عليها . انن كيف يتم التفاعل ؟  
 ان تفاعل الاستبدال من هذه الحالة يتم عبر تكوين أولاً الناتج الوسطي أيون الكيل أوكسونيوم ( Alkyioxonium ) ويسمي أيضاً الكوكونيوم ( alk-oxonium ) والذي يتكون من تفاعل هيدروكسيل الكحول مع البروتون ( H<sup>+</sup> ) ( هذه الخطوة في الميكانيكية تشبه الخطوة الأولى في ميكانيكية تحضير الأكينات من الكحولات المحفزة بالحامض ) .



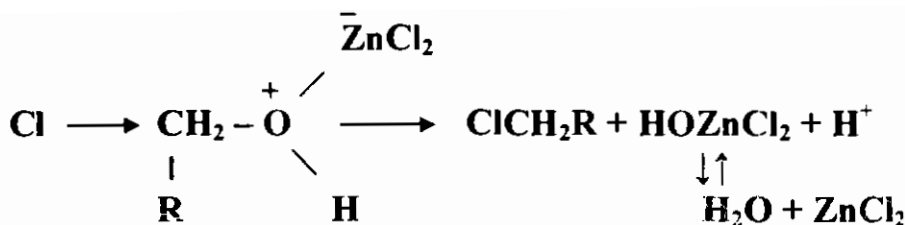
ان تفاعل البروتون مع الهيدروكسيل قد حول مجموعة الهيدروكسيل من مجموعة مغادرة رديئة الي مجموعة مغادرة جيدة ( الماء ) بالاضافة الي خفض طاقة التنشيط اللازمة .



لن هذا التفاعل هو نموذج آخر لتفاعل الاستبدال ( التعويض ) الباحثة عن النواة ( SN ) ويتطلب في حالة الكحولات الأولية التشخيص مع الحامض ( ميكانيكية SN<sub>2</sub> - الاحتمال 1 ) أما الكحولات الثانوية فإنها تتفاعل بسهولة أكبر من الكحولات الأولية . والكحولات الثلاثية أسرعها تفاعلاً ( 1° < 2° < 3° ) .

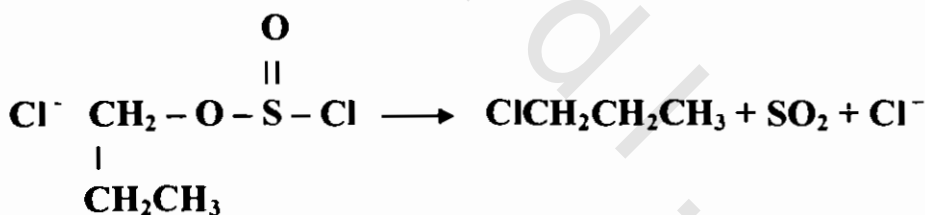
ان مجرد رج الكحول البيوتيل الثلاثي مع حامض الهيدروكلوريك المركز لفترة قصيرة من الزمن وبدون أي تسخين يتكون الكلوريد المقابل . ويتبع التفاعل في هذه الحالة ميكانيكية أيون الكربونيوم ( تعويض SN<sub>1</sub> - الاحتمال 2 ) .

ان هاليد الناتج يكون من تفاعل الكحول مع هاليد الهيدروجين قد لا يكون له نفس تركيب الكحول الأصلي . ان أيون Cl<sup>-</sup> باحث عن النواة ضعيف مقارنة بأيونات الهاليدات الأخرى . فعند استعمال كلوريد الهيدروجين تحتاج الي ظروف تفاعل أقوى . ويضاف مع حامض الهيدروكلوريك كلوريد الزنك ما يسمى بكاشف لوكاس . لن كلوريد حامض لويس قوي ويقوم هنا بنفس دور البروتون في ارتباطه مع زوج الإلكترونات غير المشاركة لأكسجين مجموعة الهيدروكسيل وجعلها مجموعة مغادرة جيدة .

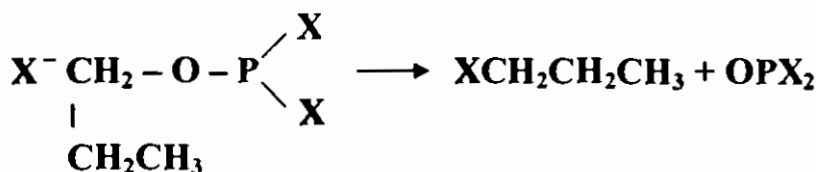
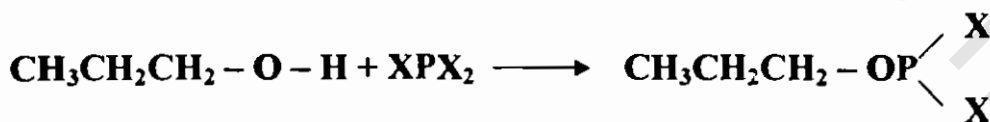


وبنفس الطريقة تتفاعل الهاليدات اللاعضوية (  $\text{SOCl}_2$  ,  $\text{PX}_3$  ) مع الكحولات لتكون أولاً استرات لحوامض غير عضوية - وبما ان الحوامض اللاعضوية هي حوامض قوية - فإن أيوناتها السالبة تكون مجاميع مغادرة جيدة في التفاعلات الباحثة عن النواة. أمثلة علي ذلك :-

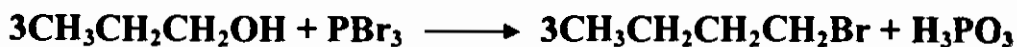
1- تفاعلات الكحولات مع كلوريد الثاوبديل  $\text{SOCl}_2$  :-



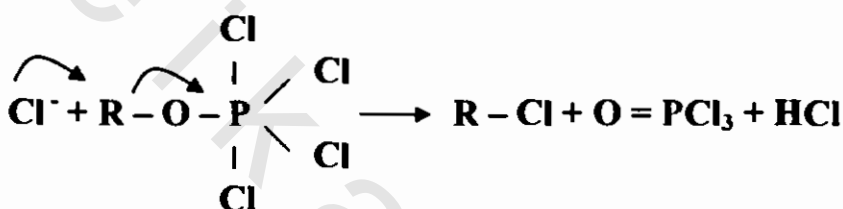
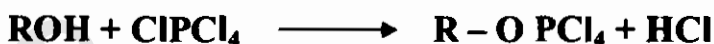
2- مع ثلاثي هاليد الفوسفور أو خماسي هاليد الفوسفور :-



يتفاعل أيون الفوسفيت (  $OPX_2$  ) الناتج مع جزيئة ثانية من الكحول حتي يحصل ناتج نهائي يمكن التعبير عنه كما يلي :-



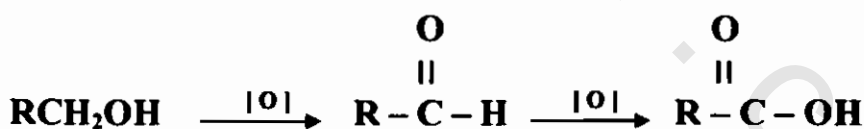
ويحدث هذا التفاعل بصورة جيدة مع الكحولات الأولية والثانوية . وبسفس الطريقة يتفاعل  $PCl_5$  مع الكحولات .



ج- تفاعلات كسر الرابطة ( H - C ) :-

1- أكسدة الكحولات الأولية :

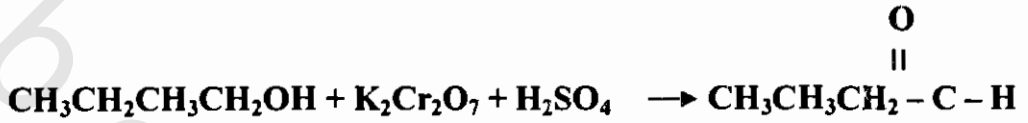
تتأكسد الكحولات الأولية الي الديهيدات ثم الي أحماض كربوكسيلية .



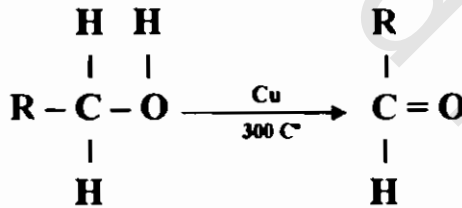
وتتأكسد الألددهيدات بدورها الي أحماض كربوكسيلية بسهولة لذا فإن لإختيار العامل المؤكسد أهميته في السيطرة علي التفاعل ( إيقاف التفاعل عند مرحلة تكوين الألددهايد ) .

فعند القيام بأكسدة الكحولات الأولية في وسط مائي كاتعمال محلول ثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم الحمض أو محلول البرمنجنات القاعدي ، يتأكسد الكحول أولاً الي الألددهايد ومن ثم الي الحامض الكربوكسيلي . ولأجل إيقاف التفاعل عند مرحلة

تكوين الألددهايد - وتجنب استمرار الأكسدة - يمكن إزالة ( فصل ) الألددهايد من محلول التفاعل حالة تكونه وذلك أما بتقطيره حالاً لأن الألددهايدات درجات غليان أقل مما للكحولات المقابلة . ومثال ذلك أكسدة 1- بيوتانول بإستعمال مزيج من ثنائي كرومات الصوديوم وحامض الكبريتيك .

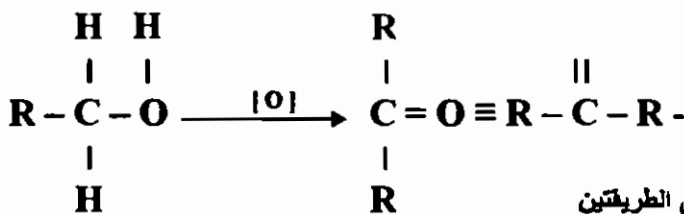


يمكن تحضير الألددهايدات التي درجة غليانها أقل من 100 م بهذه الطريقة فقط : لذلك لا يمكن اعتبار هذه الطريقة عامة في تحضير الألددهايدات . وللحصول علي الألددهايدات من الكحولات الأولية بشكل نقي دون ان يصحب ذلك تكون أحماض كاربوكسيلية . يمرر بخار الكحول علي سطح مسخن من النحاس ( حيث يتأكسد النحاس الي أكسيد النحاس بواسطة أكسيد الهواء ) ويتكون الألددهايد نتيجة نزع جزيئة هيدروجين من الكحول .



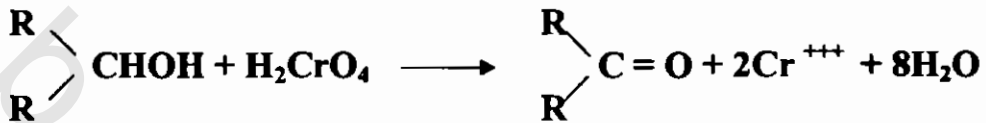
## 2- أكسدة الكحولات الثانوية :

تتأكسد الكحولات الثانوية الي الكيتونات . والتفاعل هنا يتوقف عند مرحلة تكوين الكيتون ولا يستمر كما لاحظنا في حالة أكسدة الكحولات الأولية :

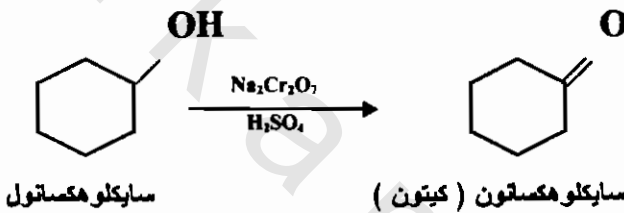


تكتب الصيغة بإحدى الطريقتين

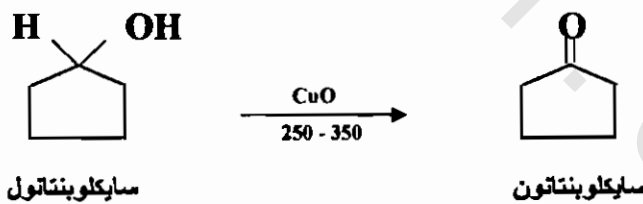
وتستعمل عوامل مؤكسدة مختلفة ، وأكثر العوامل المؤكسدة استعمالاً هو حامض الكروميك (  $H_2CrO_4$  ) حيث يحضر آنياً بإضافة ثنائي كرومات الصوديوم (  $Na_2Cr_2O_7$  ) أكسيد الكروم (  $CrO_3$  ) الي حامض الكبريتيك



مثال :-



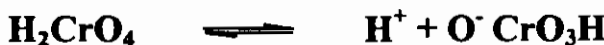
أو بواسطة أكاسيد النحاس الساخنة :-



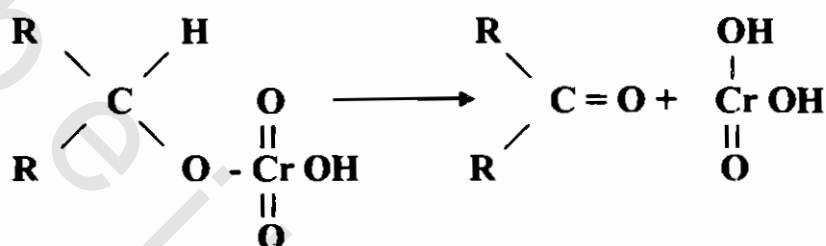
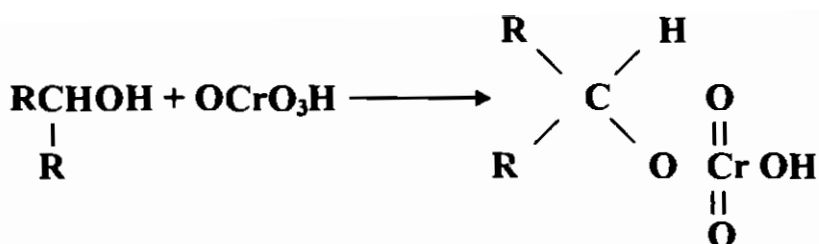
3- ميكانيكية أكسدة الكحولات بواسطة حامض الكروميك :

تتضمن ميكانيكية أكسدة الكحولات بحامض الكروميك أولاً تكوين استرات

الكرومات ويتبعه فقدان بروتون و  $HCrO_2^-$



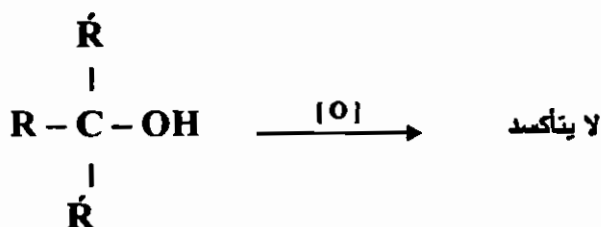




ان احدي التطبيقات العملية لتفاعل الأوكسدة بواسطة الكرومات . هو الكشف عن نسبة التسكر - وذلك بأوكسدة الكحول الأيثيلي ( الموجود في المشروبات الكحولية ) كميأ بواسطة الكرومات ( تحول لون أيونات الكرومات البرتقالية الي أيون الكروم الثلاثي الأخضر ) .

#### 4- أكسدة الكحولات الثلاثية :-

لا تحتوي الكحولات الثلاثية علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة كربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل لذلك فإنها لا تتأكسد تحت نفس ظروف التفاعل الأوكسدة السابقة :-



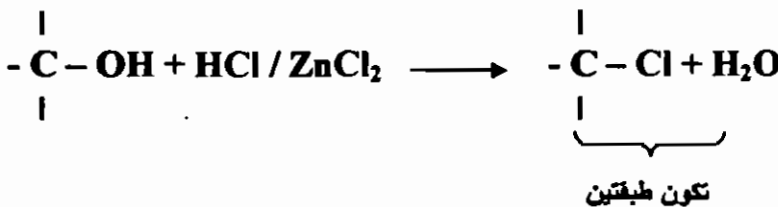
## طرق التمييز بين الكحولات :-

لقد تعرفنا علي تفاعلات الكحولات وكيف أنها تختلف في سرعة تفاعلها باتجاه كسر الرابطة ( O-H ) أو ( O-C ) ووجدنا أن الترتيب التفاعل لكسر الرابطة ( O-H ) : (  $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$  ) ولكسر الرابطة ( O-C ) (  $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$  )

ان سرعة تفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم وانبعث غاز الهيدروجين تعطينا مؤشراً للتمييز بين أنواع الكحولات الثلاثة . ان تفاعل الكحولات الأولية مع فلز الصوديوم يكون شديداً مع انبعث سريع لغاز الهيدروجين . أما الكحولات الثانوية فهي أقل شدة في التفاعل وخروج غاز الهيدروجين يكون بطيئاً ولكن الكحولات الثالثية تستغرق وقتاً طويلاً قبل طويلاً قبل مشاهدة خروج فقاعات غاز الهيدروجين .



ويمكن أيضاً استعمال كاشف لوكاس وهو مزيج من حامض الهيدروكلوريك وكلوريد الزنك اللامائي في التمييز بين الكحولات . ويتطلب حدوث التفاعل في هذه الحالة كسر الرابطة ( O-C ) . ان الكحولات الثالثية تتفاعل بسرعة شديدة مع الكاشف وبفترة قصيرة جداً في درجة حرارة الغرفة ( أقل من عشرين ثانية ) حيث تتفصل طبقة كلوريد الألكيل الثالثي عن المحلول المائي . أما الكحول الثانوي - فإنه يستغرق فترة أطول ( من 2 - 5 دقائق ) قبل مشاهدة انفصال طبقة كلوريد الألكيل ، أما الكحولات الأولية فلا تتفاعل مع كاشف لوكاس تحت نفس الظروف هذه . وقد تستغرق فترة طويلة جداً من الوقت ( خمسة الي ستة ساعات ) قبل مشاهدة انفصال طبقة الكلوريد .



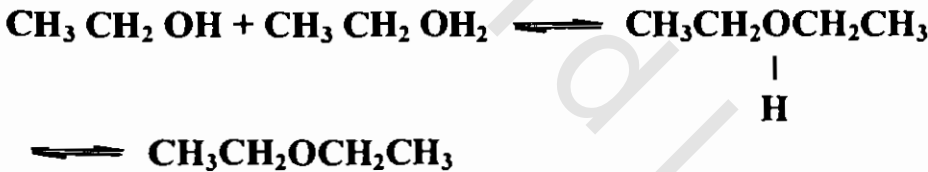
## تحضير الأثيرات :-

### أ- نزع جزيئة من جزيئتين كحول :

لقد وجدنا ان تسخين الكحولات مع الأحماض المركزة (  $H_2SO_4$  ) يؤدي الي حذف جزيئة ماء فيها وتكوين الألكلين . والكحولات الأولية الأولية يمكن أن تفقد أيضاً جزيئة ماء من جزيئتين كحول . وفي هذه الحالة يتكون أثير .



في هذا النوع من التفاعل يستعمل الحامض كعامل مساعد ويجب ان لا يتجاوز نسبة الحامض للكحول 10 % ويتم التفاعل في درجة حرارة أقل من تلك اللازمة لتحضير الألكينات . ومن المحتمل أن - تكوين الأثير يتبع الميكانيكية  $SN_2$  حيث تسلك جزيئة كحول كقاعدة فتهاجم أيون الألكسونيوم الناتج من إضافة البروتون الي جزيئة كحول أخرى .



### ب- طريقة وليامسون ( Williamson ) :-

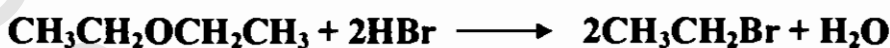
تعتبر طريقة وليامسون مهمة لتحضير الأثيرات غير المتناظرة . والتفاعل ببساطة هو نوع خاص من تفاعلات  $SN_2$  . فعند تفاعل هاليد ألكيل أولي مع أيون الكوكسيد (  $RO^-$  ) . مشتق من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي فإن أيون الألكوكسيد يحل محل الهاليد :-



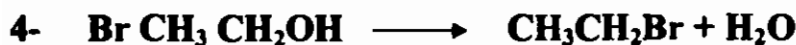
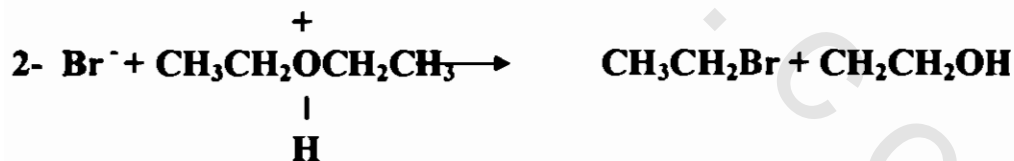
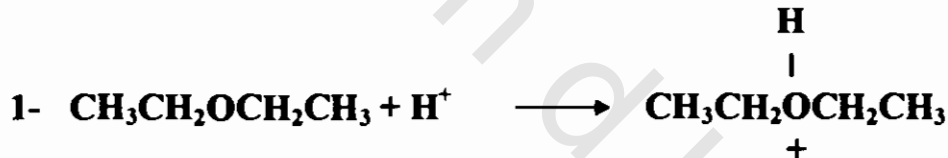
## تفاعلات الأثيرات :

### أ- مع الأحماض :

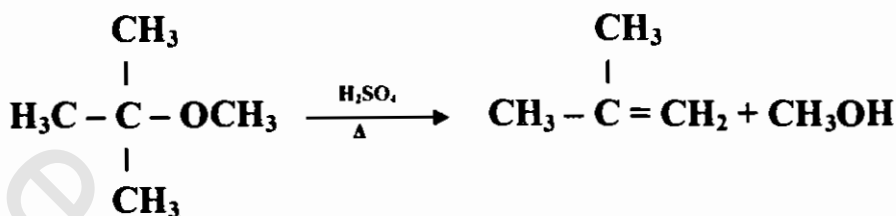
بصورة عامة لا تتفاعل الأثيرات مع معظم الكزاشف المعروفة . فهي مستقرة تجاه القواعد والهدرجة المحفزة وتجاه معظم الكزاشف المختزلة . وهي خاملة تجاه الأحماض المخففة ولكنها تتفاعل مع الأحماض المركزة مثل  $\text{HI}$  ,  $\text{HBr}$  .



وهذا التفاعل نوع من تفاعلات الاستبدال  $\text{SN}_2$  اذ تتفاعل جزيئة الأيثر مع بروتون في الخطوة الأولى ويعقب ذلك مهاجمة أيون البروميد ( أو الهاليد ) له . والكحول الناتج من هذا التفاعل هو الآخر يتفاعل مع جزيئة  $\text{HBr}$  لينتج جزيئة أخرى من بروميد الألكيل .

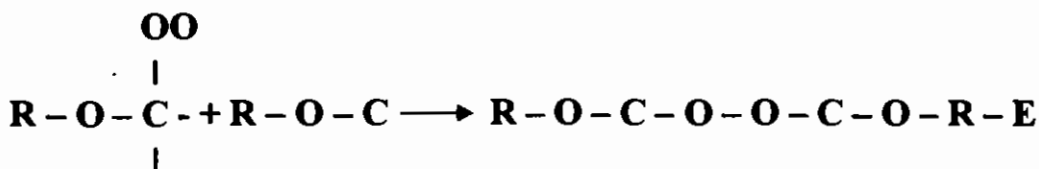
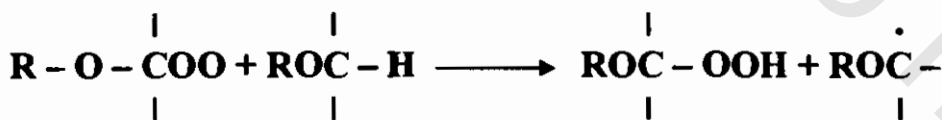
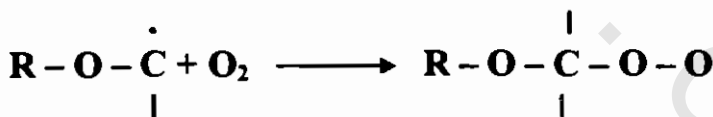
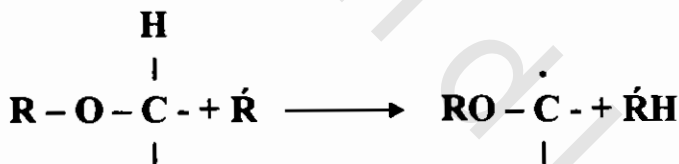


في حالة استعمال الأثيرات الثانوية أو الثالثية فإن التفاعل يكون أكثر تعقيداً ( خاصة الأثيرات الثالثية ) وذلك لسهولة تحرر الكربوكاتيون ، مما يسببها تفاعلات الحذف .

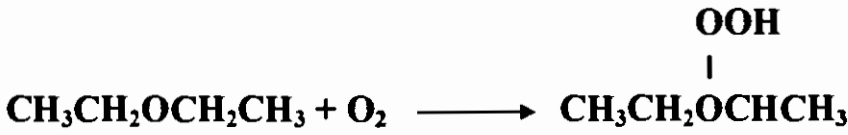


### ب- الأكسدة :-

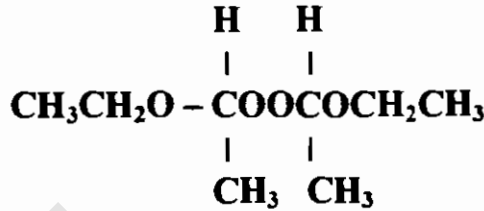
تتفاعل الأثيرات مع أكسجين الهواء مكونة البيروكسيدات وتحدث الأكسدة الذاتية هذه عن طريق تفاعل الجذر الحر .



مثال :



و

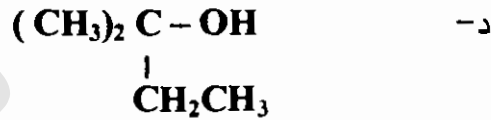
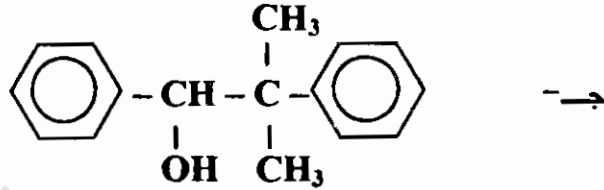
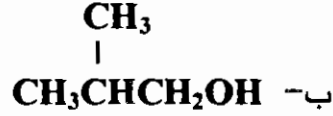


ان وجود الهيدروبيروكسيدات في الأيثر يجعل تداول الأيثر من المركبات الخطرة . اذا تجزأ جزيئات البيروكسيدات في درجات الحرارة العالية أو بواسطة الشرارة مما يؤدي الي حدوث انفجار شديد . وننصح بعدم تقطير الأيثرات في درجات حرارة عالية اذ ان هذا يسهل تجزؤ البيروكسيدات بشدة وحوث انفجار .

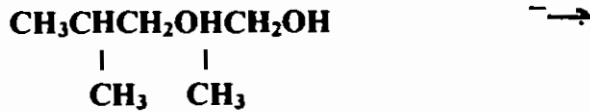
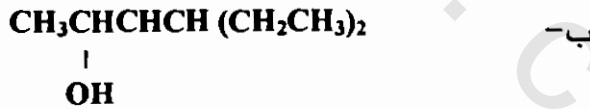
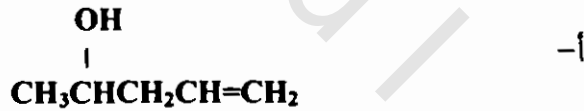
وللكشف عن وجود البيروكسيد ، ترح كمية من الأيثر مع محلول يودييد البوتاسيوم ( KI ) الحمض . فالبيروكسيد الموجود في الأيثر يؤكسد أيون اليودييد  $\text{I}^-$  الي اليود  $\text{I}_2$  ويتلون المحلول باللون الأرجواني الخاص باليود . ولأجل التخلص من البيروكسيدات الموجودة في الأيثر يعامل مع محلولكبريتات الحديدوز لإختزال البيروكسيد .

## الأسئلة

1- صنف الكحولات التالية الي أولية و ثانوية و ثالثة .



2- أكتب الاسم ( طريقة IUPAC ) للمركبات التالية :-



3- أكتب الصيغ التركيبية للمركبات التالية :

أ- 3.2 - ثنائي ميثيل - 2 - بيوتانول .

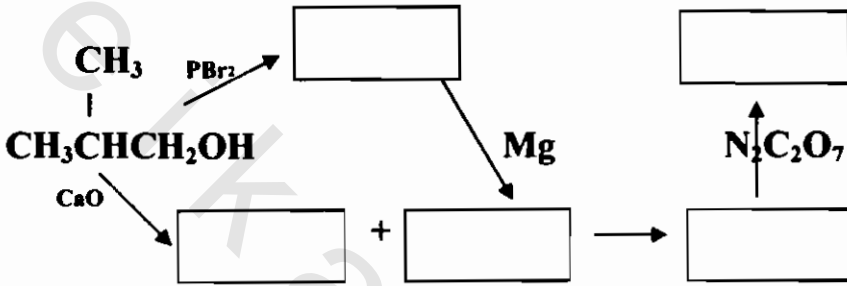
ب- ترانس - 3 - ميثيل - سايكلو هكسانول .

- ج- 4.4 - ثنائي مثيل - 1 - بنتانول .  
 د- 4 - مثيل - 2 سايكلو هكسين - 1 - أول

4- كيف تفضل ان لايتلين كلايكول (  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ) درجة غليان ألي

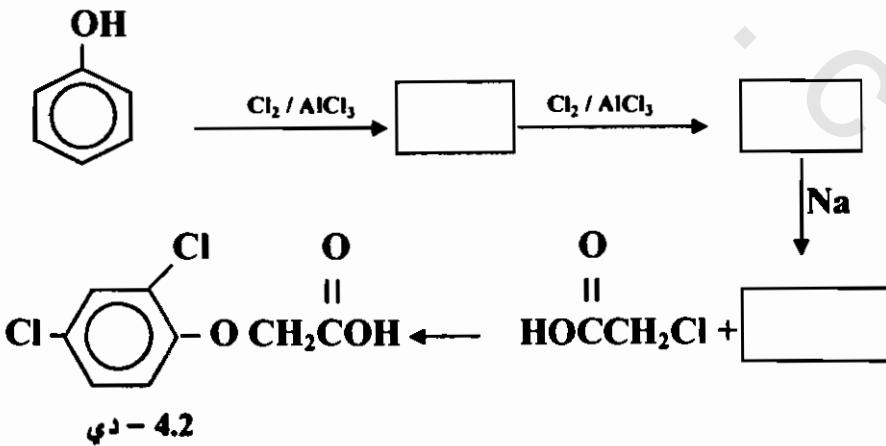
بكثر مما للكحول البروبيلي مع العلم أن وزنهما الجزيئي متشابهان :

5- املا الفراغات التالية :-



6- يمكن تحضير مييد الأعشاب 4.2 دي ( حامض [ 4.2 - ثنائي

كلوروفينوكسي ] الخليك ) حسب الخطوات التالية : املا الفراغات في سلسلة التفاعلات المذكورة .





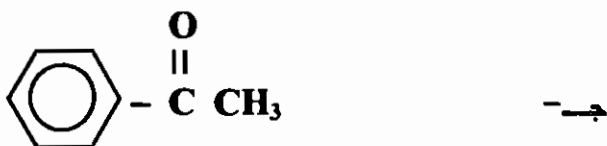
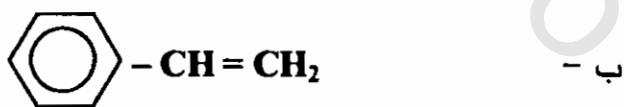
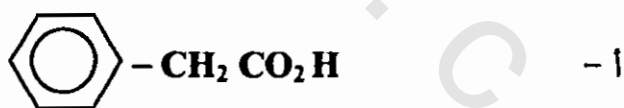
7- وضح بمعادلات كيف يمكنك تحويل 1- بيوتانول الي كل من المركبات التالية  
( يمكنك استعمال أية مواد لا عضوية )

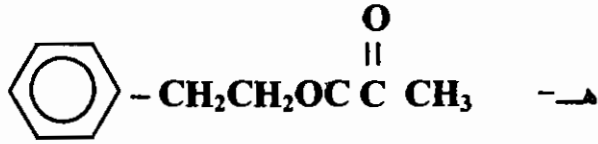
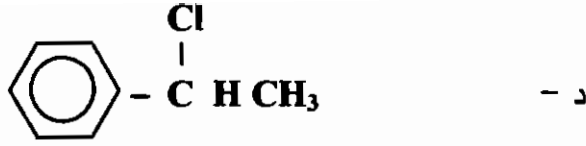
- أ- 1- بيوتين .  
 ب- 2- بيوتانول .  
 ج- 3- ميثيل - 3- هبتانول .  
 د- 1- بيوتانول .  
 هـ- 4- أوكستانول .  
 و- 3- ميثيل - 4- هبتانول .  
 ز- بيوتيل بروبييل أثير .  
 ح- ثنائي بيوتيل أثير .  
 ط- بيوتيل الليثيوم .

8- أكمل المعادلات التالية :

- أ- أيثوكسيد الصوديوم + فينول  
 ب- بروميد فنيل مغنسيوم + كحول أثيري  
 ج- فينوكسيد الصوديوم + حامض الهيدروكلوريك  
 د- فينول + هيدروكسيد الصوديوم

9- أكتب خطوات التفاعل التي يمكنك بواسطتها تحويل 2- فنيل أيثانول الي كل  
من المركبات التالية :-





10- بين بتفاعلات كيميائية بسيطة كيف يمكنك التمييز بين كل من أزواج

المركبات التالية . أكتب المعادلات لكل اختبار مع ذكر مشاهداتك .

أ- كحول البروبيل وكحول الأيزوبروبيل .

ب- كحول البروبيل و 1- كلوروبروبان .

ج- فينول و 3- هكسانول .

د- كحول البيوتيل الثلاثي والأيثانول .

الباب الثامن

الألدیهيدات والکیتونات

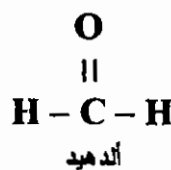
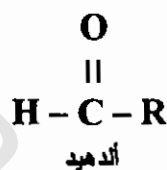
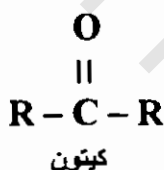
obeikandi.com

## الباب الثامن

### " الألدیهيدات والکیتونات "

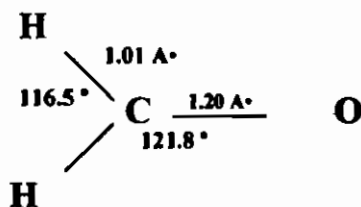
### " ALDEHYDES & KETONES "

الألدیهيدات والکیتونات مرکبات تحتوي علي مجموعة کاربونیل ( C = O ) فعندما تكون مجموعة کاربونیل مرتبطة بمجموعتي الکيل يسمي المركب بکیتون أما إذا ارتبطت بنرتي هيدروجين أو بذرة هيدروجين واحدة وبمجموعة ألكيل فإن المركب يسمي بالألدیهيد .



### ترکيب جزئية مرکبات الكربونیل :-

يمكن التعرف علي ترکيب مرکبات الكربونیل وذلك عبر دراسة المدارات الجزيئية لمركب الفورمالديهيد - أبسط مركب ينتمي الي هذا النوع من المركبات - ويوضح الشكل القياسات العملية لأطوال الروابط وقيم زوايا الروابط .



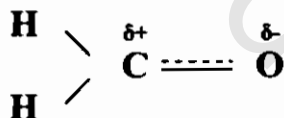
إن ذرة الكربون مهجنة  $sp^2$  وترتبط برابطتين سيجما (  $\sigma$  ) مع نرتي هيدروجين وبرابطة سيجما واحدة مع ذرة أكسجين . وشكل الجزيئية الفراغي يكون مسطح ( مستوي ) وزوايا الروابط ( H - C - H ) و ( H - C - O ) تكون قريبة الي

120 درجة . ويتداخل مدار  $P_z$  الباقي لذرة الكربون مع مدار  $P_2$  للأكسجين حيث تتكون رابطة باي ( $\pi$ ) . ان للأكسجين - إضافة لرابطة  $\pi$  و  $\sigma$  زوجين من الالكترونات غير المشتركة تحتلان المدارين الآخرين للأكسجين . كما أن للأوكسجين سالبة كهربائية أعلى مما للكربون لذلك يجذب الكتروني الرابطة نحوها بقوة . ونتيجة لذلك فإن الرابطة ( $O - C$ ) تكون مستقطبة نحو الأكسجين ( $O^{\delta-} - C^{\delta+}$ ) . ان هذا التأثير يكون أقوى علي الكترونات الرابطة  $\pi$  ، حيث تتركز الكثافة الالكترونية حول الأوكسجين .

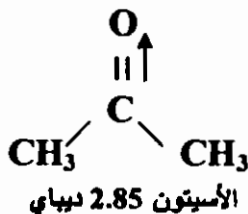
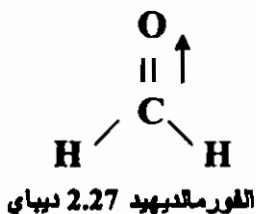
ويمكن توضيح هذا التأثير أيضاً بتراكيب الرزونانس لجزيئة الفورمالديهايد .



التي تهب الي الهجين الرزوناتي ( التركيب الفعلي ) للفورمالديهايد ويمكن تمثيل هذا التركيب الفعلي بخط منقطع يمثل الشحنة الجزئية علي الكربون والأكسجين وخط متصل يمثل صفة رابطة جزئية لرابطة الكربون الأوكسجين ( $C-O$ ) .

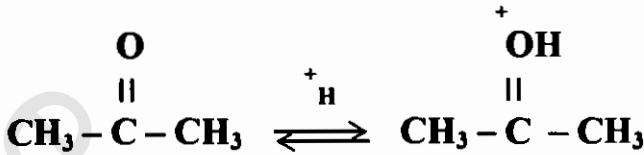


ان أحدي الظواهر الفيزيائية لأستقطاب الرابطة هو عزم ثنائي القطب العالي لمركبات الكربونيل . ان عزم ثنائي القطب للفورمالديهد والأسيتون مثلاً هو 2.27 ديباي و 2.85 ديباي علي التوالي .



وتؤثر قطبية الرابطة هذه علي الخواص الكيميائية .

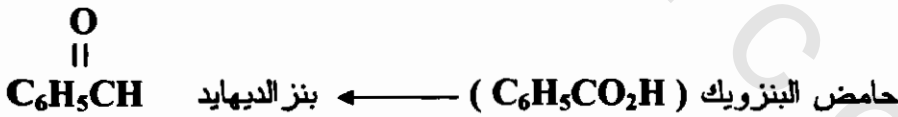
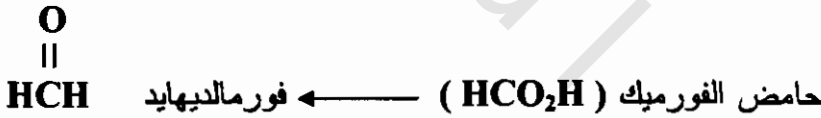
وسوف نجد أن ذرة الكربون الموجبة تتفاعل مع القواعد بسهولة وإن معظم تفاعلات مجموعة الكربونيل تعكس الإستقرار النسبي لأيون الكربونيوم . ويسلك زوجا الإلكترونات غير المشتركة علي أكسجين مجموعة الكربونيل كقاعدة وككاشف باحث عن النواة . فالأسيتون مثلاً يسلك في المحاليل الحامضية كقاعدة لويس ، حيث يضيف إليه بروتون الحامض الي درجة ما :-



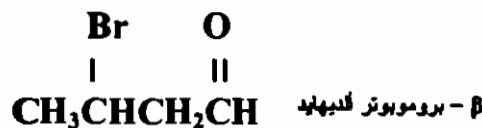
تسمية الألدیهيدات والكيتونات :-

أن الأسماء الشائعة للألدیهيدات مشتقة من أسماء الأحماض الكربوكسيلية المقابلة . وذلك بإستبدال المقطع ( يك ) من اسم الحامض المقابل .

مثال علي ذلك :-



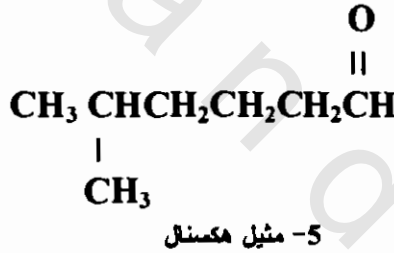
أما المجاميع المعوضة علي سلسلة الكربون فتعين مواقعها بالأحرف اللاتينية  $\alpha$  ,  $\beta$  ,  $\gamma$  ..... الخ ابتداءً من ذرة الاتي تلي مجموعة الكربونيل :



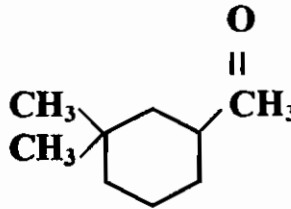
والأسماء الشائعة للكيتونات مشتقة من أسمى الجذرين المرتبطين بمجموعة الكربونيل  
ثم إضافة كلمة كيتون :



ولثلاثي مثيل كيتون اسم شائع آخر هو الأسيتون  
عند اتباع نظام ( IUPAC ) في تسمية الألد依يدات نختار أطول سلسلة كربون  
ويضاف المقطع ( ال ) ( al ) الي مؤخرة اسم الألكان المقابل وتطبق القواعد الأخرى  
في تسمية المركبات العضوية بنفس الطريقة السابقة :



وعند وجود مجموعة ألد依يدات مرتبطة بحلقة أليفاتية تسمى المجموعة كاربوالد依يدات

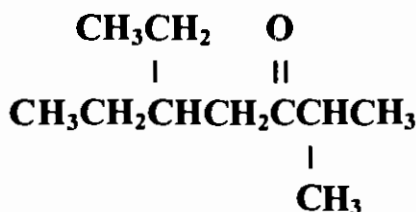


3.3 ثلاثي مثيل سايكلو هكسان كاربوالد依يدات

وأسماء ( IUPAC ) للكيتونات مشتقة أيضاً من الألكانات المتناظرة حيث يضاف الي  
مؤخرة الأسم : ون ( One ) . وهنا أيضاً تتبع قواعد تسمية المركبات العضوية



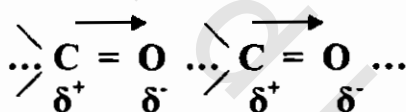
الموضوعة من قبل ( IUPAC ) حيث نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تحتوي على مجموعة الكربونيل ( الكيتون ) ومن ثم نرقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرة كربون مجموعة الكربون أقل رقم .



2- مثل - 5 أثيل - 3 - ميثانول

### الخواص الفيزيائية :

لقد وجدنا عند دراستنا لتركيب مجموعة الكربونيل أنها تكون مستقطبة لذلك فإن الأديهيدات والكيتونات مركبات قطبية تغلي في درجات حرارة أعلى من الألكانات التي لها أوزان جزيئية مقاربة لها بسبب التجاذب القطبي بين الجزيئات .



وتظهر الفروق في درجات الغليان بشكل واضح مع الجزيئات الصغيرة مثل الفورمالديهايد ( الوزن الجزيئي 30 ودرجة غليانها - 21 ) الذي يغلي ب 68° أعلى من الأيثان ( الوزن الجزيئي 30 ودرجة غليانه - 89 ) .

إلا أن هذه الفروق تقل كلما إزداد طول سلسلة الكربون ( الجزء غير القطبي من الجزيئة ) . فنلاحظ أن درجة غليان 2 - بديكانون ( الوزن الجزيئي 184 ) هو 247° م ودرجة غليان تراي ديكان ( الوزن الجزيئي 184 ) هو 235° ( الفرق هما 12 درجة فقط ) .

وليس لمركبات الكربونيل القدرة على تكوين أوامر هيدروجينية قوية بين جزيئاتها . لذلك فإن درجات غليانها تكون أقل من الكحولات . وللمقارنة تأخذ السلسلة

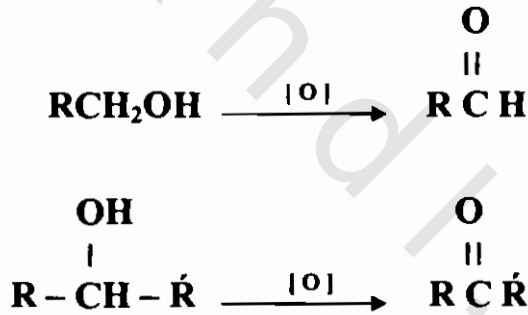
التالية من المركبات التي لها أوزان الجزيئية متقاربة ( أوزانها الجزيئية بين 58 و 60 ) .

	$\text{O}$ 	$\text{O}$ 	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$	$\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
بروبانول	أسيتون	بيروبيوالديهيد	البيوتان
97.2	56.1	49	درجة الغليان 0.5

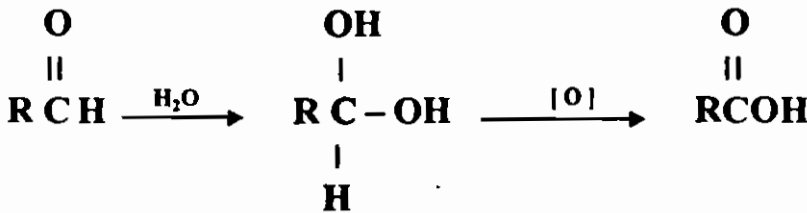
### تحضير الألدیهيدات والكيتونات :-

#### أ- أكسدة الكحولات :-

يمكن تحضير الألدیهيدات أو الكيتونات بواسطة أكسدة الكحولات . . ان أكسدة الكحول الأولي تؤدي الي الألدیهيد أما أكسدة الكحول الثانوي فينتج كيتوناً .



ويكون الألدیهيد الناتج في المحيط المائي هيدرات مع الماء مما يزين من سرعة أكسدة الألدیهيد الي الحامض الكربوكسيلي المقابل .



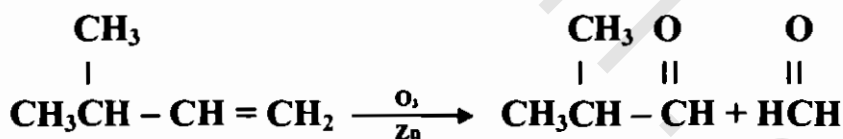
ولتجنب استمرار أكسدة الكحولات الأولية فإن من الضروري إجراء الأكسدة في مذيب لا هيدروكسيلي ( أي لا يحتوي علي مجموعة هيدروكسيل ) . وبهذه الطريقة يمكن إجراء تفاعل الأكسدة بصورة إنتقالية الي الألدهيدات .

ومن جملة المذيبات اللاهيدروكسيلية المستعملة الكلورفورم (  $\text{CHCl}_3$  ) أو ثنائي كلوريد الميثان (  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ) . أما المواد المؤكسدة فتستعمل تلك التي تكون سهلة الذوبان في المذيبات المذكورة مثل ثالث أكسيد الكروم مع جزيئيتين من البريدين (  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CrO}_3$  ) .



ب- أكسدة الألكينات بواسطة الأوزون ( الأوزنة ) :-

يمكن تحضير الألدهيدات والكيبنونات بواسطة الإنشقاق التأكسدي لرابطة مزدوجة بواسطة الأوزون



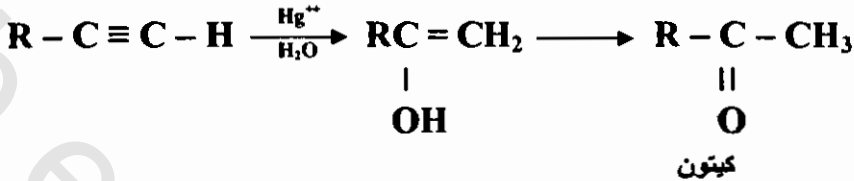
3- ميثيل-1-بيوتين

درجات الغليان لبعض الأليدهيدات والكيتونات

درجة الغليان	التركيب البنائي	اسم المركب
		<u>الأليدهيدات :</u>
21-	HCHO	فورمالديهايد
21	CH <sub>3</sub> CHO	أسيٲالديهايد
49	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	بروبونالديهايد
76	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	بنٲالديهايد
103	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHO	هكسانال
153	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHO	هيبٲنال
171	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CHO	أوكٲنال
192	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CHO	نونال
209	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CHO	ديكانال
		<u>الكيتونات :</u>
56	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	أيتون
80	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2- بيوتانول
86	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2- بنٲانول
128	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	2- هكسانول
125	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3- هكسانول
173	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	2- أوكٲانول
210	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	2- دكانول

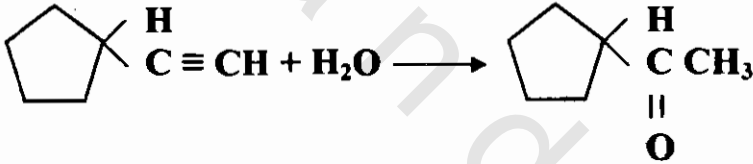
ج- إضافة الماء الي الألكينات :

عند إضافة الماء الي الرابطة الثلاثية يتكون مركب أولي غير مستقر يسمى الأينول ويتحول حالة تكونه الي الأليهايد أو الكيتون المقابل الأكثر إستقراراً . ان هذه التفاعلات غالباً ما تحفز بواسطة أيون الزئبقيك وحامض الكبريتيك .

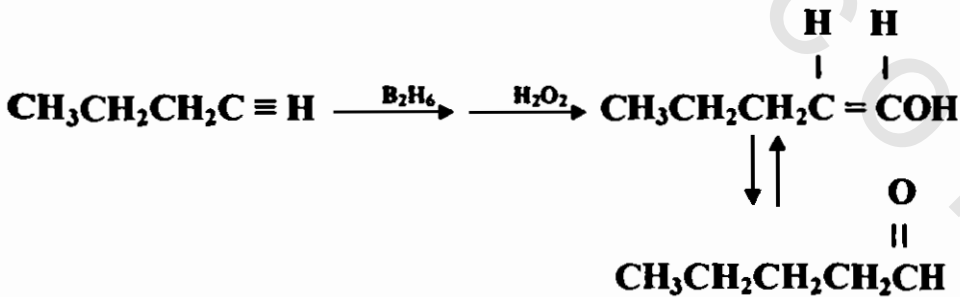


أو أليهايد إذا كانت  $\text{H} = \text{R}$

مثال :-



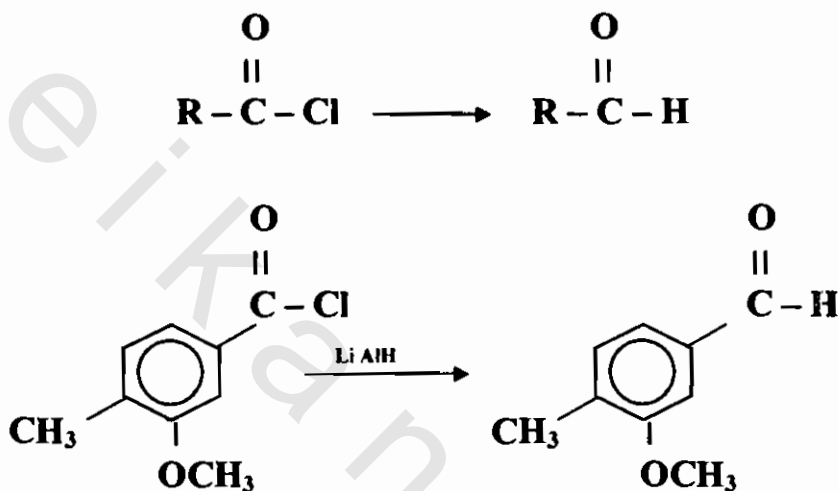
والإضافة غير المباشرة للماء يؤدي الي تكوين الأليهيديات .



د- من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

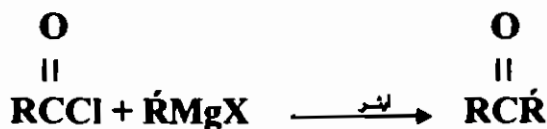
يختزل هاليدات الأسيل الي الأليدهيدات بواسطة هيدريد ثلاثي بيوتوكسي الليثيوم الأرمونيوم (  $\text{LiAlH}_4 \cdot 3 \text{OC}(\text{CH}_3)_3$  ) في درجات حرارة منخفضة ( -78 م ) .

مثال :

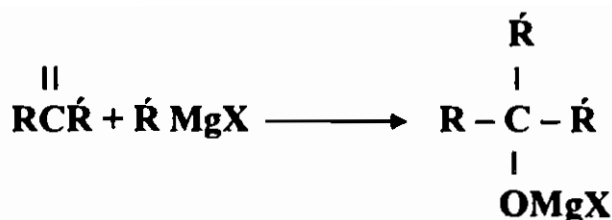


وتوجد عدة طرق لتحضير الكيتونات معتمدة علي استعمال مشتقات الأحماض الكربوكسيلية : تتفاعل هاليدات الاسيل مع كواشف جرينيارد .

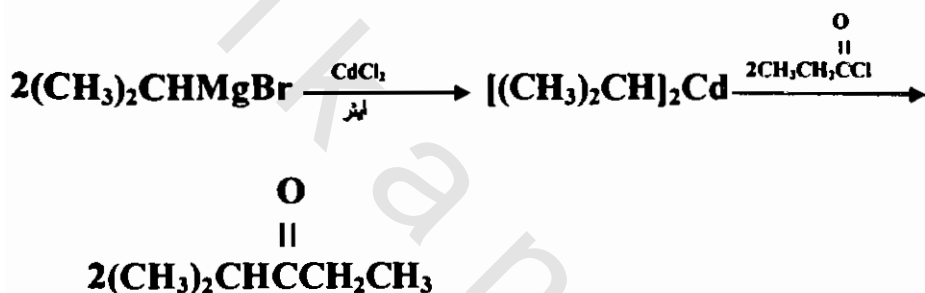
مثلاً :



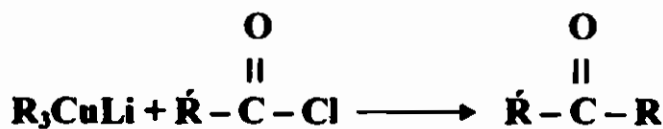
وهذا التفاعل جيد لتحضير الكيتونات . الا ان وجود زيادة من كاشف الجرينيارد قد يؤدي الي تفاعله مع الكيتون الناتج وتكوين الكحول الثالثي .



وللسيطرة علي ناتج التفاعل تستعمل مركبات عضوية فلزية تكون أبطئ تفاعلاً مع الكيتون الناتج مثل الكادميوم العضوي (  $\text{R}_2\text{CCl}$  ) ويحضر المركب بإضافة كلوريد الكادميوم الي محلول الأيثر لكاشف جرينيارد . وعند معاملته مع هاليد الحامض يتكون الكيتون .



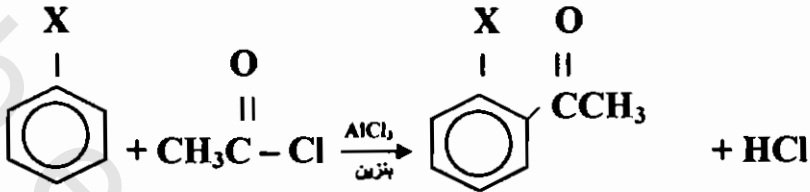
ويتم التفاعل فقط مع الكادميوم العضوي المحتوي علي مجموعة الكيل أولية أو فليل . ولا تتفاعل هذه المركبات عند احتوائها علي مجاميع الكيل ثانوية وثالثية . ومن المركبات العضوية الفلزية الأخرى المستعملة لتحضير الكيتونات ، ثنائي الكيل نحاسات الليثيوم ( **Lithium dialkyl Cuprate** ) .



تتالي الكيل نحاسات ليثيوم

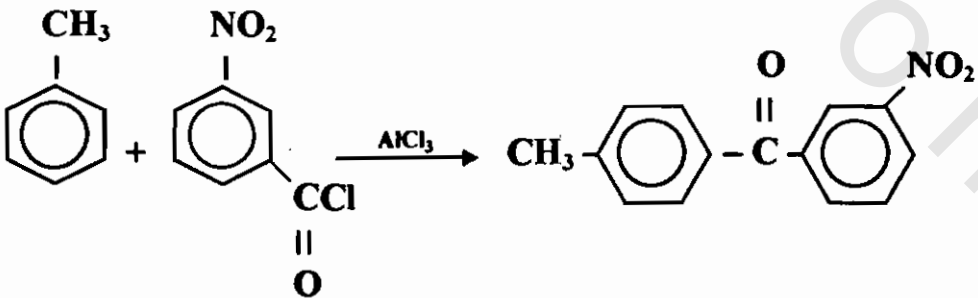
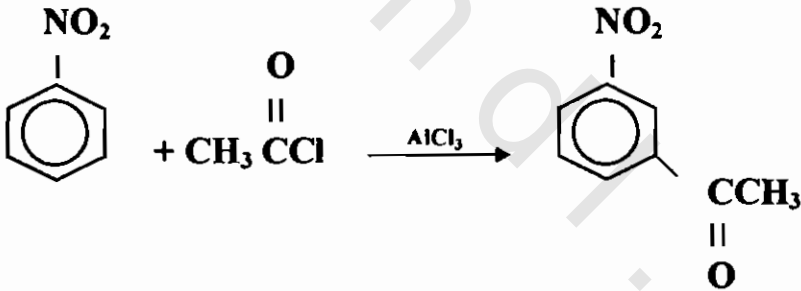
تفاعلات خاصة بتحضير الكيتونات :

1- تفاعل فريدل - كرافتس ( الأسيلة ) :-



( ويعتمد موقع دخول مجموعة الأسييل في الحلقة علي توجيه المجموعة X )

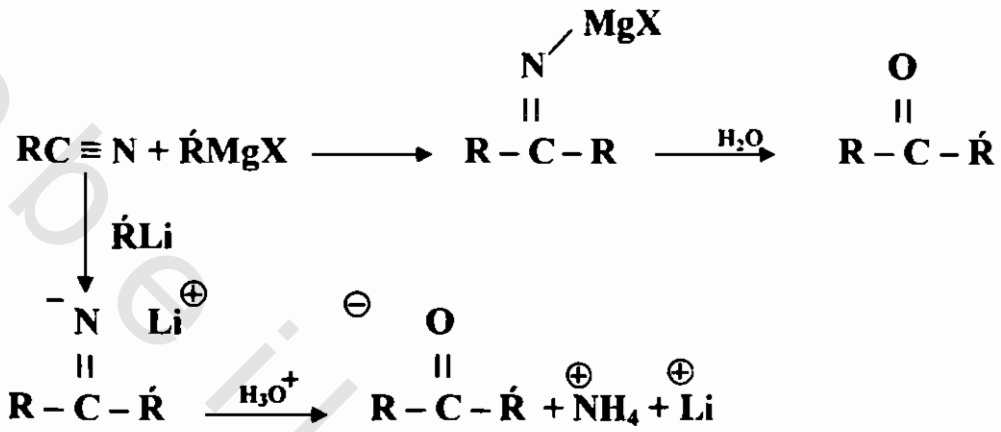
مثال :-



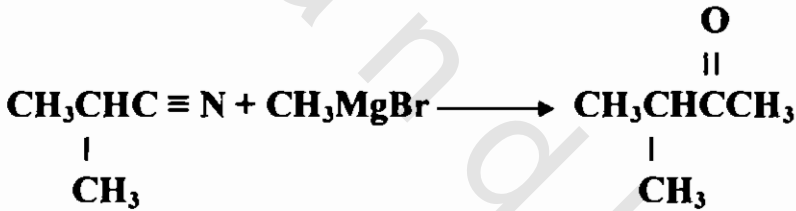


2- تفاعل النائترات ( Nitriles ) مع كاشف جرينارد أو مع مركبات الليثيوم

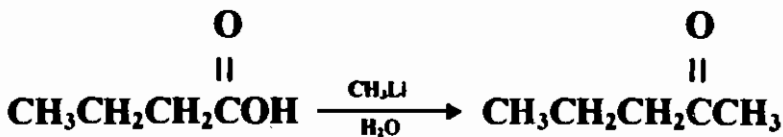
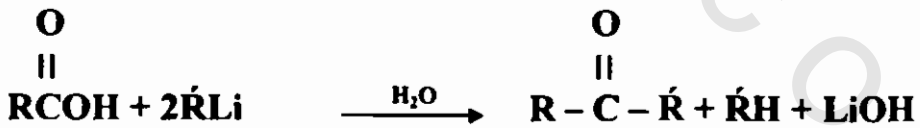
العضوية (RLi) :-



مثال :-

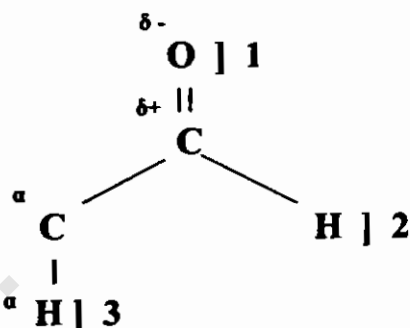


3- تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع مركبات الليثيوم العضوية :



## التفاعلات الخاصة بمجموعة الكربونيل :

يمكن تصنيف تفاعلات الألد依يدات والكيٲونات الي ثلاثة أنواع :-



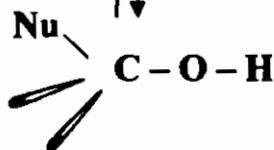
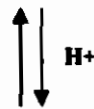
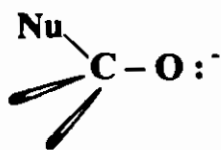
أولاً : - ( أ ) تهاجم القواعد أو الكواشف الباعثة عن النواة ذرة كربون مجموعة الكربونيل الحاملة لشحنة موجبة جزئية .

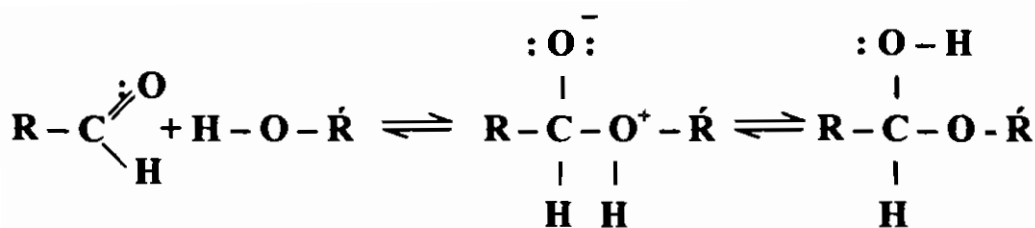
( ب ) تهاجم الكواشف الباعثة عن الالكترونات أكسجين مجموعة الكربونيل القاعدية .

ثانياً : يدخل هيدروجين مجموعة الألد依يد بعض التفاعلات ( لا يشتمل الكيٲونات لعدم احتوائها علي مثل هذا الهيدروجين ) .

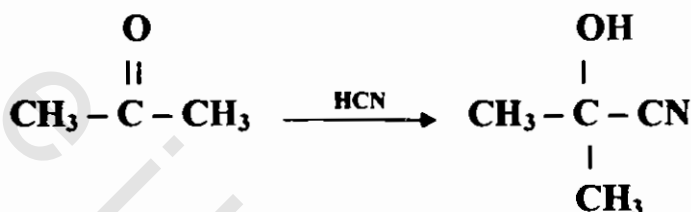
ثالثاً : الهيدروجين -  $\alpha$  علي الكربون -  $\alpha$  المجاور لمجموعة الكربونيل يكون فعالاً ويدخل في تكوين أبنولات وأيونات الأبنولات .

Nu :



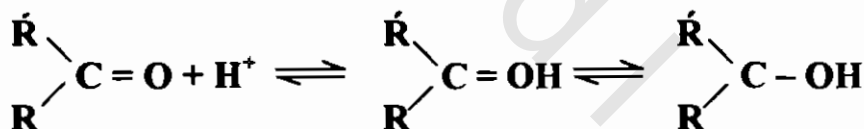


هيمي اسيتال



سيانو هيدرين

قد تحدث تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة بميكانيكية ثانية تعتمد علي التحفيز الحامضي .

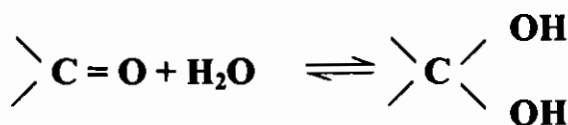


وبالطبع فإن مثل هذه الميكانيكية نتوقع أن تحدث في محيط حامضي قوي . فالخطوة الأولى من التفاعل تتم بمهاجمة زوج الكترونات الأوكسجين غير المشتركة للبروتون وبذلك تزداد سعة البحث عن الألكترونات لذرة الكربون الكاربونيل بسبب اكتسابها شحنة كما يتضح في التراكيب الواهبة للهجين الرزوناتي .

ونلاحظ أن هذه التفاعلات تكون المركبات المتفاعلة والناجئة في حالة توازن . ويعتمد إتجاه التفاعل علي تراكيز هذه المواد . ان ناتج تفاعل الإضافة الباحث عن النواة هذه يمكن أن يكون ثابتاً . وقد لا يكون المركب الناتج مستقراً ويتحول بعد فقد جزيئة ماء الي ناتج أكثر استقراراً .

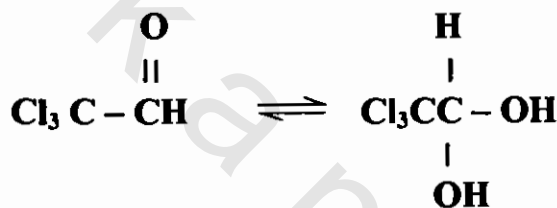
### أ- إضافة الماء (الهيدرات) :-

إن إضافة الماء الي الألدهيدات أو الكيتونات ينتج مركبات توأمية الهيدروكسيل ( Geminal diols ) ولا يعتبر هذا التفاعل مهماً من ناحية التحضير لأن الهيدرات الناتجة غير مستقرة وتتحول مرة أخرى الي مركب الكربونيل .



ثنائي الهيدروكسيل التوأم

ويمكن الحصول علي بعض الهيدريدات المستقرة مثل :

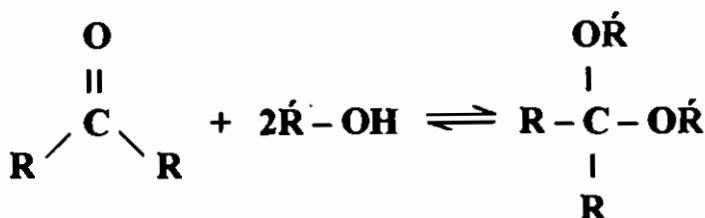
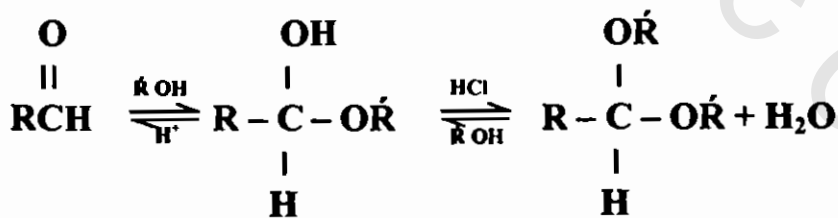


ثلاثي كلور واسينالد بهيد  
( الكلورال )

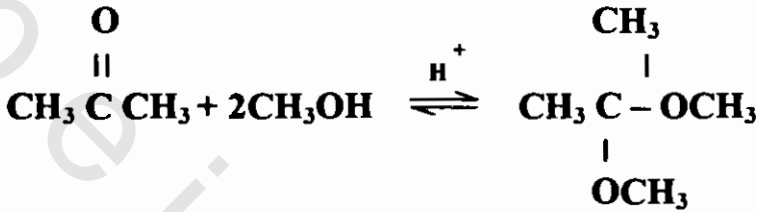
كلورال هيدرات

### ب- إضافة الكحولات : الأسترات والكيتالات :-

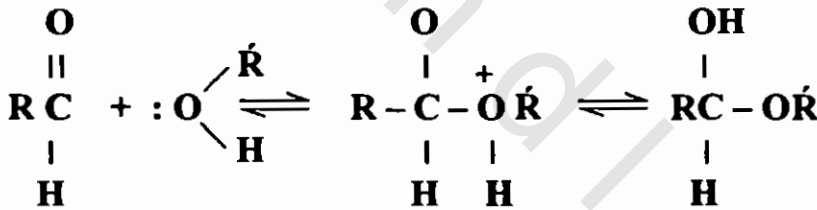
تضاف الكحولات الي مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات بوجود الأحماض وتنتج الأسترات أو الكيتالات



يعامل مركب الكربونيل مع زيادة من الكحول الجاف وقليل من الحامض المحفز ( غالباً ما يستعمل كلوريد الهيدروجين ) . ويزال الماء المتكون لمنع التفاعل العكسي بالتقطير . ان الكيتالات تكون عادة صعبة التكوين من الكيتونات بهذه الطريقة ولا توجد أمثلة عديدة في هذا الصدد . وتفاعل الأستون مع الكحولات واحد من الأمثلة النادرة للتفاعلات من هذا النوع .

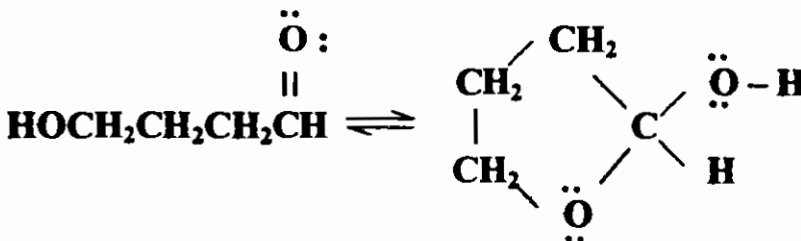


ويحدث التفاعل من خلال الإضافة الباعث عن النواة للكحول وتكون مركب يسمى ب الهيمي اسيتال Hemi acetal أو الهيمي كيتال ( Hemi ketal ) .



( غير مستقر ولا يمكن فصله )

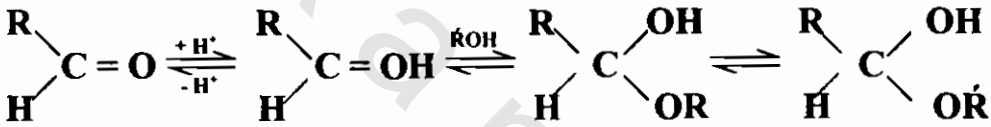
ان الهيمي اسيتالات ذات السلسلة المفتوحة ( لا حلقية ) غير مستقرة ولكن أسيتالات الحلقية أكثر استقراراً .



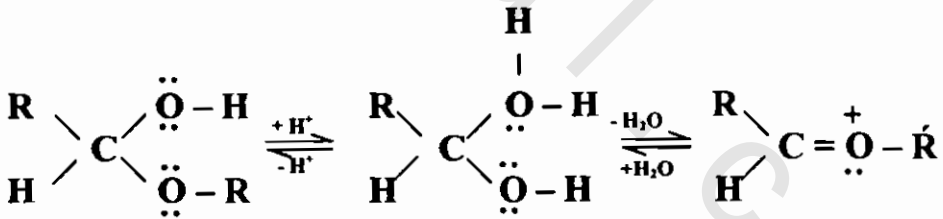
ونلاحظ هنا ان مجموعتي الكربونيل والهيدروكسيل هما في نفس المركب وهو حلقة خماسية مستقرة ( بدون هذا الترتيب لا تتكون مركبات همي أسيتال حلقية ) لذلك نجد ان معظم السكريات المختزلة موجودة بصورة رئيسية بشكل همي أسيتال حلقي أصلاً .

فإذا امرر في محلول الديهايد في كحول غاز كلوريد الهيدروجين فإن الهمي أسيتال المتكون أولاً يتفاعل مع جزيئة أخرى من الكحول ويتكون الأسيثال . وكما يلاحظ من معادلة تكوين الأسيثال . ان الأسيثال يحتوي علي مجموعتي ( OR<sup>-</sup> ) مرتبطين بذرة الكربون المركزية ( CH ) .

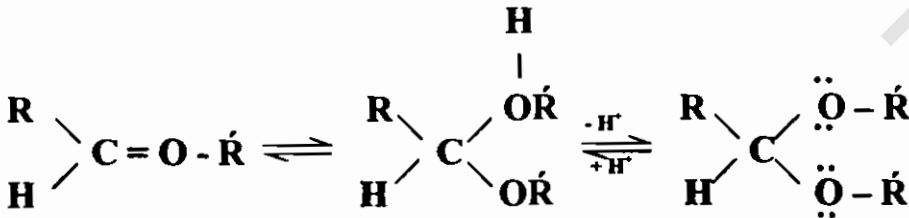
وتتضمن ميكانيكية تكوين الأسيثال - بالإضافة الي خطوات تكوين الهمي أسيتال - لفظ جزيئة ماء يحفره بالحامض ومن ثم إضافة الجزيئة الثانية للكحول .



( تكوين همي أسيتال بالتحفيز الحامض )

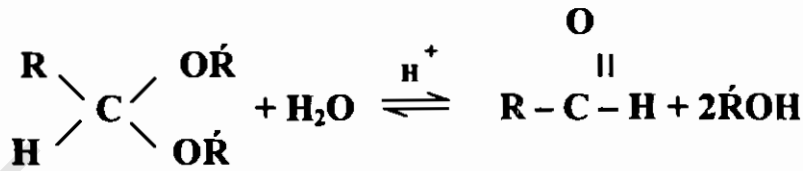


( الإزالة المحفزة لجزيئة ماء )



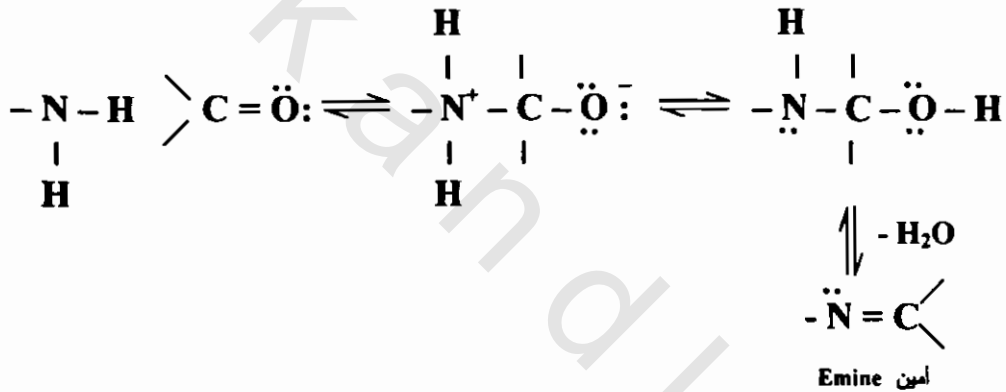
أسيثال

وبما أن هذه التفاعلات عكسية فإن الأسيثال يمكن أن يتحلل في الوسط المائي بوجود المحفز الي الألدهايد والكحول .

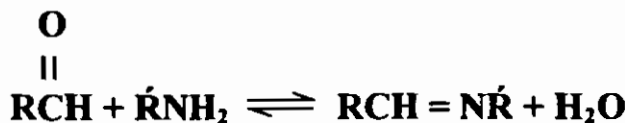


### ج- إضافة مشتقات الأمونيا :-

تتفاعل الألددهيدات والكيثونات مع الأمونيا ومشتقاته وحسب الخطوات الموضحة أدناه .



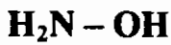
وتتفاعل الألددهيدات مع الأمينات المعوضة بطريقة مماثلة مكونة أمينات معوضة - أو ما يسمى بقواعد شيف ( Schiff bases )



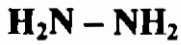
ونطلق علي مثل هذه التفاعلات حيث تتحد جزيئات مركبين لتكوين مادة جديدة واحدة - بعد فقد جزيئة ماء - بتفاعلات التكثف ( Condensation reactions ) ومن مشتقات الأمونيا :



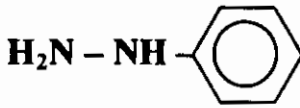
الصيغة العامة



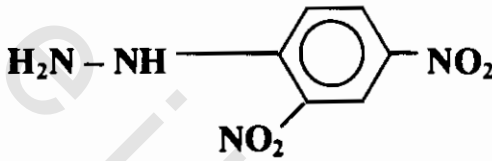
هيدروكسيل أمين



هيدرازين

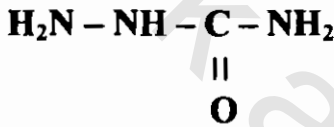


فينيل هيدرازين



4.2 - ثنائي نيترو فينيل

هيدرازين



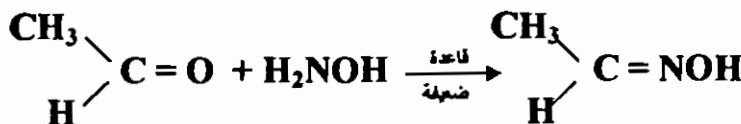
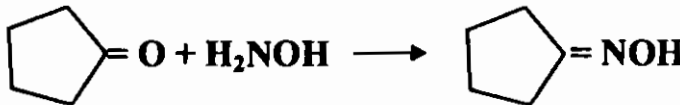
سيمي كاربازايد

### تفاعلات التكتيف :

ان نواتج تفاعل هذه المشتقات السابقة مع الألد依يدات والكيٲونات مركبات

ثابتة ومتبلورة .

١- تفاعلات مركبات الكاربونيل مع هيدروكسيل أمين (مشتق الأوكزيم) Oxime :-

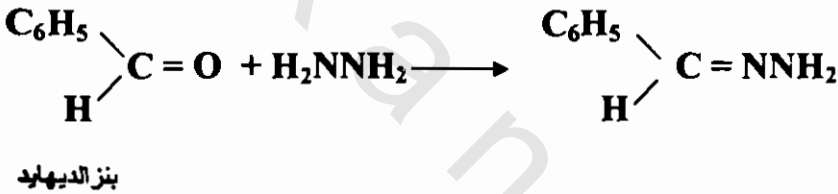
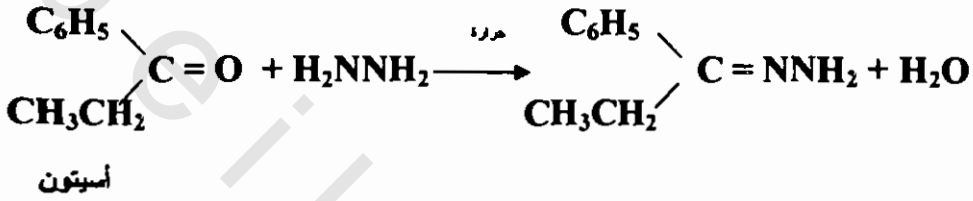




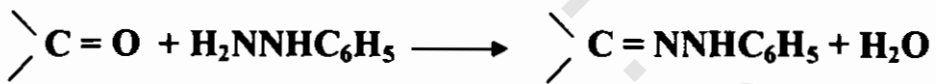
2- مع الهيدرازين ( مشتق الهيدرازون ) :



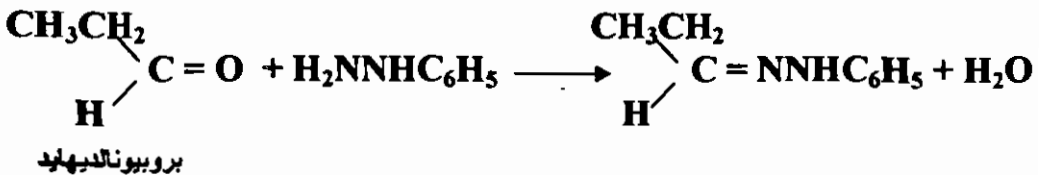
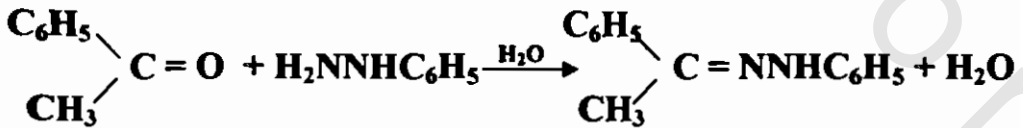
هيدرازون Hydrazone



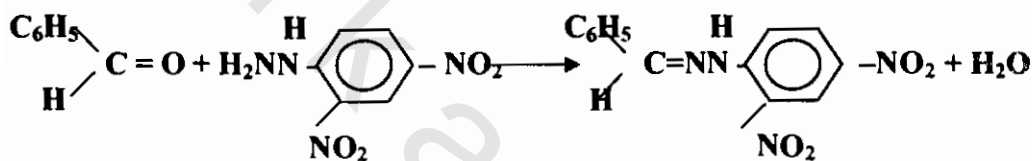
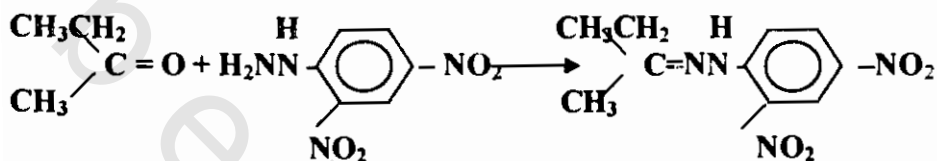
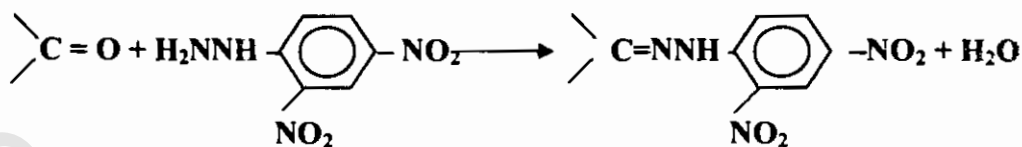
3- مع فينيل هيدرازين ( مشتق فينيل هيدرازين ) :



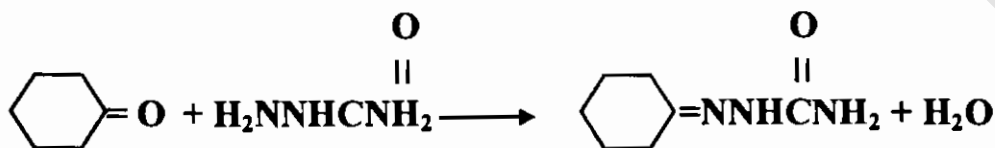
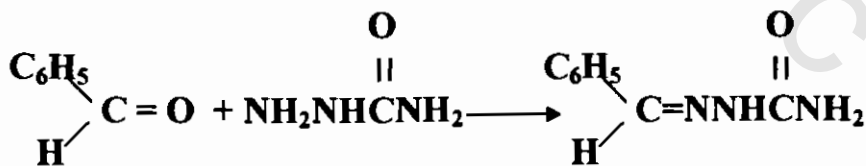
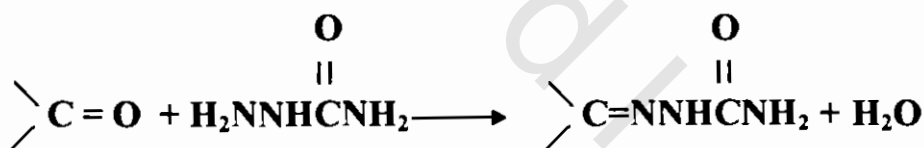
فينيل هيدرازون



4- مع 4.2 - ثنائي نيترو فنييل هيدرازين :



5- مع سيمي كربازايد ( مشتق سيمي كربازون )

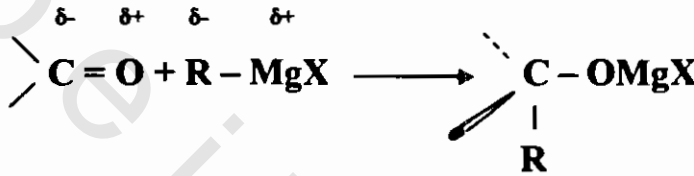


سايكلوهكسان

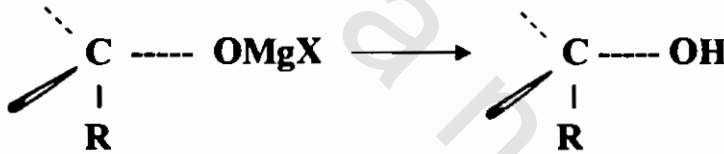
سيمي كربوازون سايكلوهكسان

د - إضافة كاشف جرينيارد والكواشف الفلزية العضوية الأخرى :

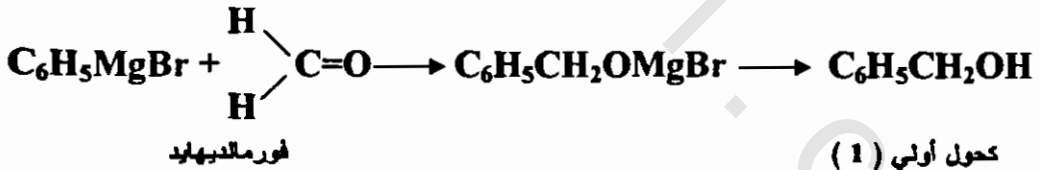
ان فلز المغنسيوم يكون رابطة مع كربون الهاليد ( C - Mg ) وأن هذه الرابطة مستقطبة بإتجاه الكربون (  $C^{\delta-} - Mg^{\delta+}$  ) وبذلك نجد أن كواشف جرينيارد - كذلك جميع المركبات الفلزية العضوية - تتفاعل بسرعة مع مجاميع الكربونيل حيث يضاف الجزء السالب من الكاشف ( الكربونيل ) الي الطرف الموجب من مجموعة الكربونيل ( كربون الكاربونيل ) .



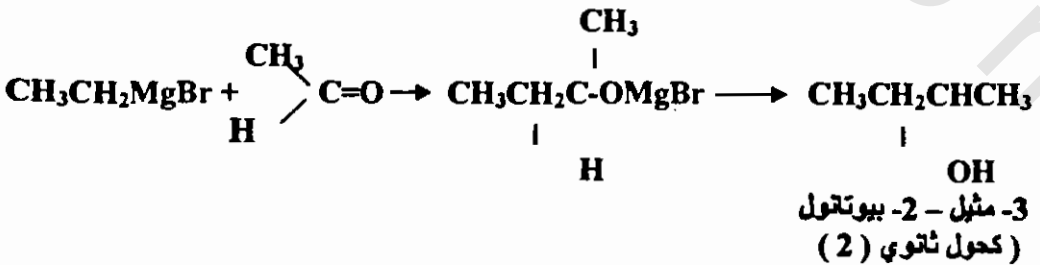
وبإضافة مصدر للبروتون ( الماء ، الكحول ، الأمونيا ، أو حامض ) يتحرر الكحول .



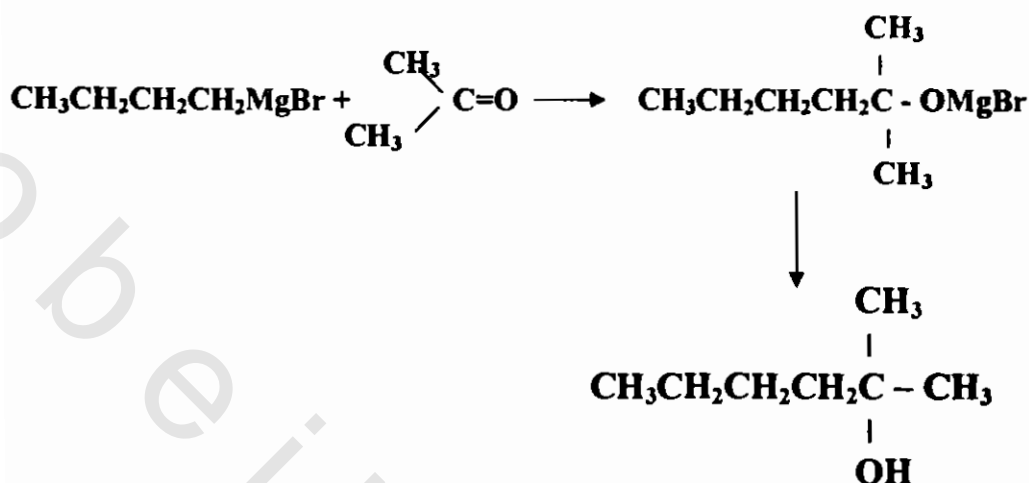
1- تفاعل الألددهيدات مع الكاشف :



ومن الألددهيدات نحصل علي كحولات ثانوية .

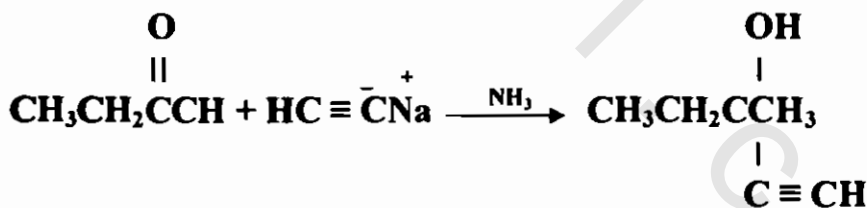


أما مع الكيتونات فإننا نحصل علي كحولات ثالئية .



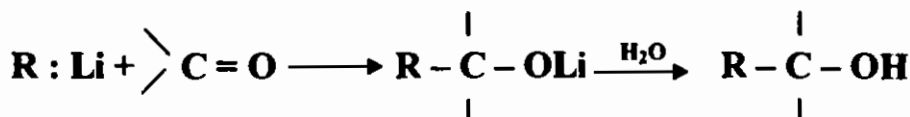
## 2- تفاعلات إضافة أيونات الأسيتاليد ( Acetylide ion ) :-

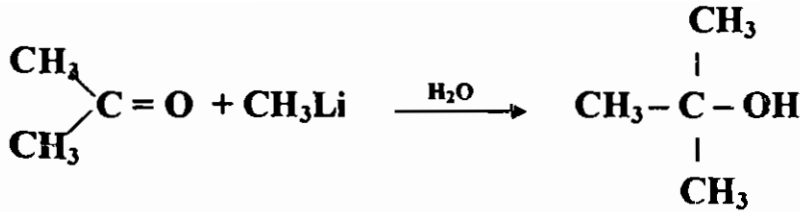
لقد بينا أن أيونات الأسيتاليد يسلك ككواشف قاعدية ( الباحثة عن النواة ) في تفاعلات التعويض  $\text{SN}_2$  وتتفاعل مع الألددهيدات والكيتونات حيث تضاف الي مجموعة الكربونيل .



## 3- تفاعلات إضافة الليثيوم :-

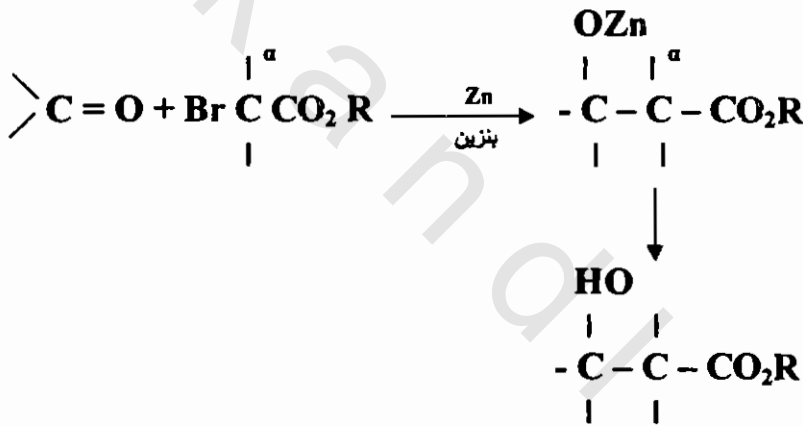
تشبه هذه التفاعلات تفاعلات كاشف كرينيا رد مع الألددهيدات والكيتونات



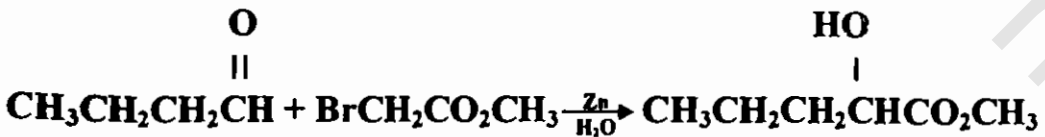


#### 4- تفاعل ريفورماسكي :-

تتضمن هذه التفاعلات المشابهة في الأساس لتفاعلات كاشف جرينيارد إضافة كواشف الزنك العضوية ويكون أسترات بتيهايدروكسي . ويتضمن التفاعل معاملة الألديهيدات والكيتونات مع أسترات ألفا برومو بوجود فلز الزنك .

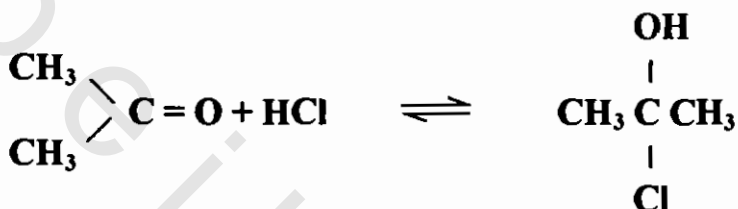


ان فعالية كاشف الزنك العضوي هي أقل من فعالية كاشف كرينيارد لذلك فإنه لا يضاف الي مجموعة الأستر .

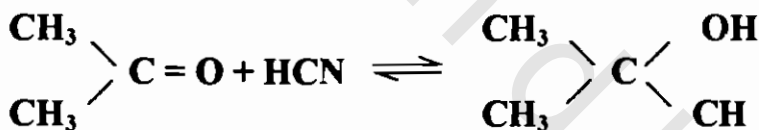


## هـ- إضافة سيانيد الهيدروجين ( HCN ) :-

تضاف معظم الحوامض الي مجموعة الكربونيل الا أن المركبات الناتجة ليست ثابتة فمثلاً أن حالة الإتزان مع حامض الهيدروكلوريك يميل الي الجانب الأيسر ولا يمكن فصل ناتج الإضافة هذا .

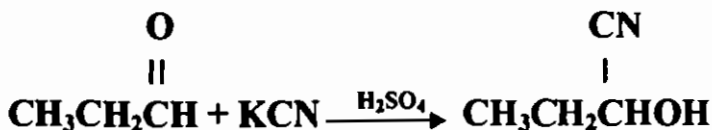


أما مع HCN فيمكن أن يضاف الي مركبات الكربونيل ويكون الناتج مركباً مستقرأ ويعرف بسيانوهيدرين ( Cyanohydrin )



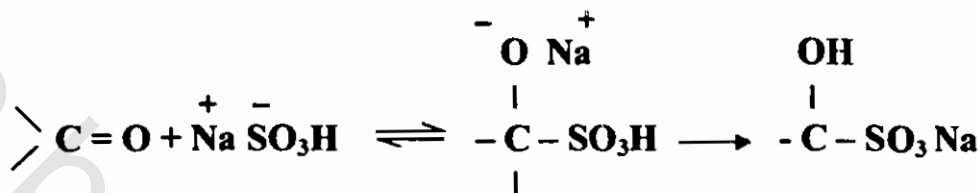
سيانوهيدرين الأستون

ولسمية HCN العالية فإن إستعمال الحامض مباشرة نادراً جداً . والطريقة الأكثر إتباعاً هو تحضير HCN أنيا في محلول التفاعل وذلك بإضافة حامض الكبريتيك الي مزيج من مركب الكربونيل وسيانيد البوتاسيوم أو الصوديوم .



و- إضافة بيروكبريتيت الصوديوم (NaHSO<sub>3</sub>): -:

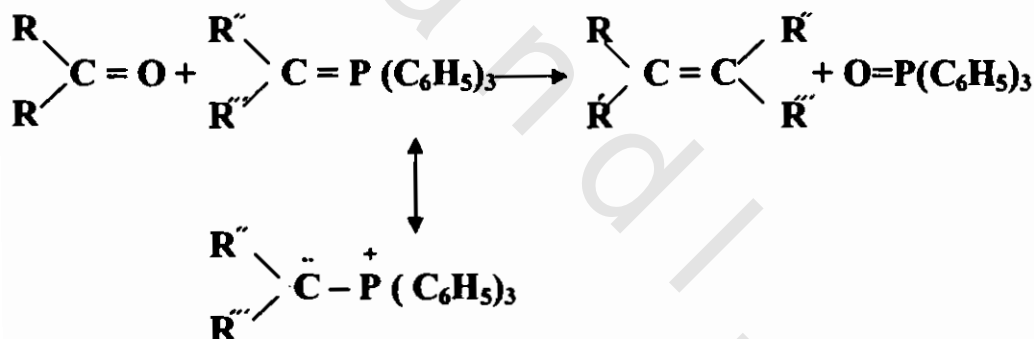
يضاف بيروكبريتيت الصوديوم الي مجموعة الكربونيل بطريقة مشابهة لإضافة HCN .



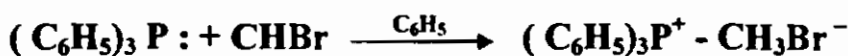
ناتج إضافة البيروكبريتيت غالباً ما تكون بلورية .

ز- تفاعل إضافة الفوسفوران = أيليدات (YLIDES) : تفاعل فيتك :-

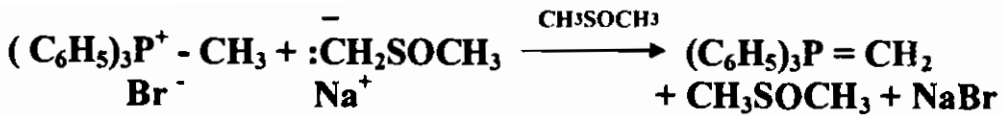
تتفاعل الأليدهيدات والكيتونات مع أيليدات الفوسفور معطية الكينات .



ويسمى هذا التفاعل بتفاعل فيتك . ويعتبر من التفاعلات المهمة في تحضير الألكينات . وتحضر الأيليدات بسهولة من ثالث فنيل فوسفين وهاليدات الألكيل حيث يتكون ملح الفوسفونيوم أولاً :-

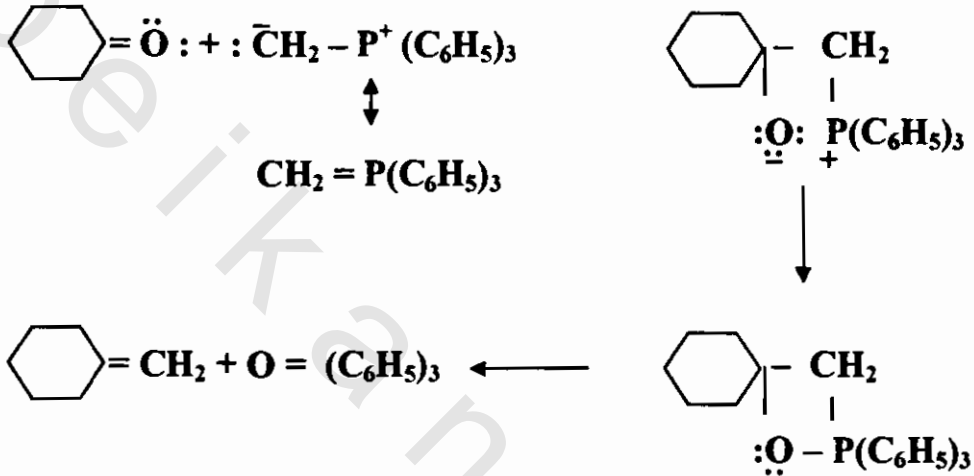


ويمكن أن يزال أحد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكربون الألكيل بواسطة قاعدة قوية مثل بيوتيل الليثيوم ويكون الأيلد أو ما ما يسمى بالفوسفوران .

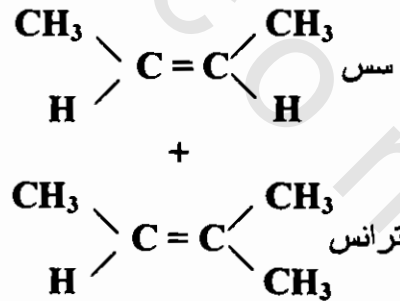


فوسفوران = أيلد

أدناه مثال علي تفاعل فيتك :

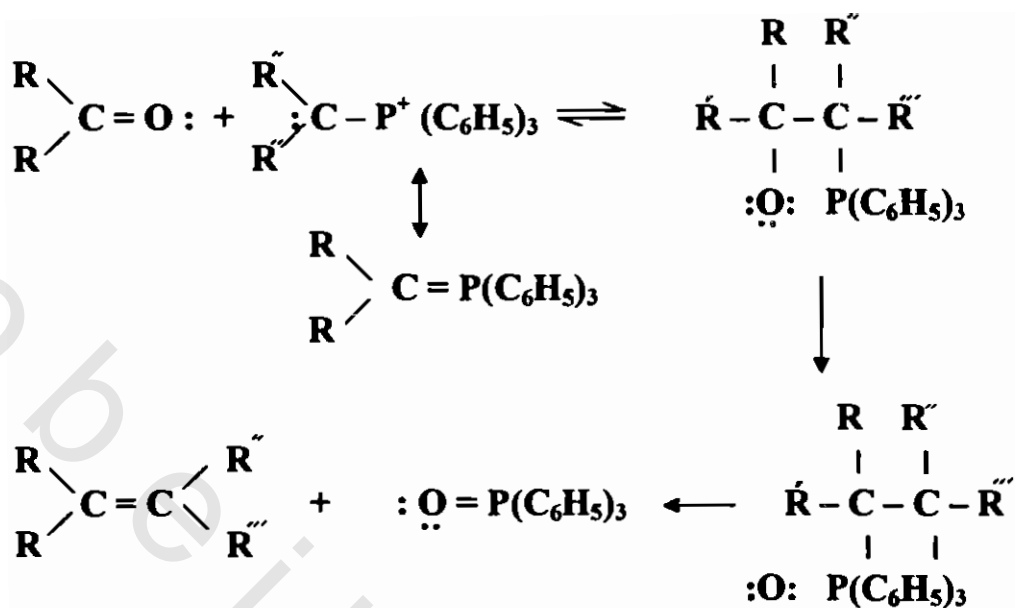


ان الألكين الناتج غالباً ما يكون مزيجاً من الأيزومرين - سس وترانس - ويعتمد ذلك بالطبع فيما إذا كان ترتيب المجاميع في مركب الكاربونيل أو الفوسفوران يسمح بتكوين أيزومرات هندسية .



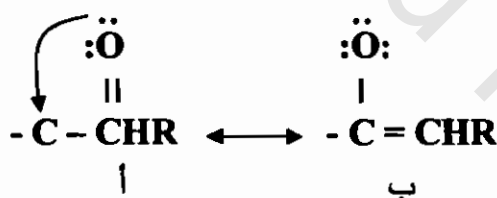
وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :



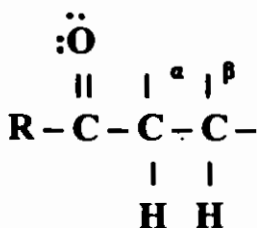


أيون الأينولات ( Enolateion ) : فاعلية الكربون - α :-

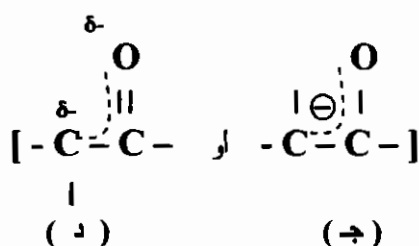
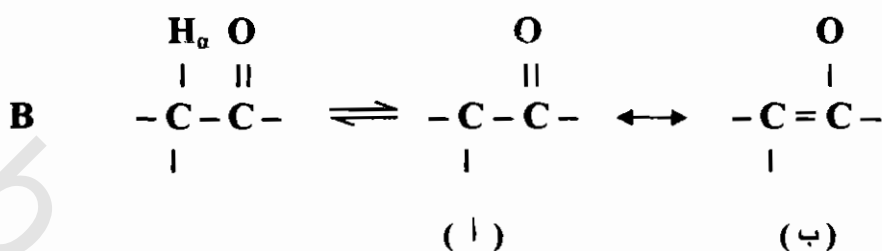
عند شرحنا لتفاعلات إضافة الماء الي الألكاينات تطرقنا الي نظام أسميناه بـ شكلي الأينول - الكيتو . وقد شرحنا أيضاً سبب عدم إستقرارية الشكل الأينولي وتحوله السريع الي الشكل الأكثر استقراراً ( ثابتاً ) السكيتوني :



ان الأوكسجين هو أكثر سالبيه كهربائية من الكربون لذلك تراح الكثافة الالكترونية نحو الأوكسجين . ويتضح من الشكل الكيتوني أن لذرات الهيدروجين - α المرتبطة بذرة الكربون ألفا خاصية حامضية غير عادية



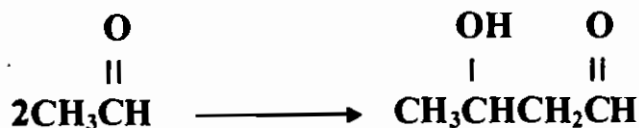
وترجع حامضية ذرات الهيدروجين ألفا الي الإستقرار الرزوناتي للكربانيون الناتج من استخلاص البروتون ألفا من قِبَل القاعدة .



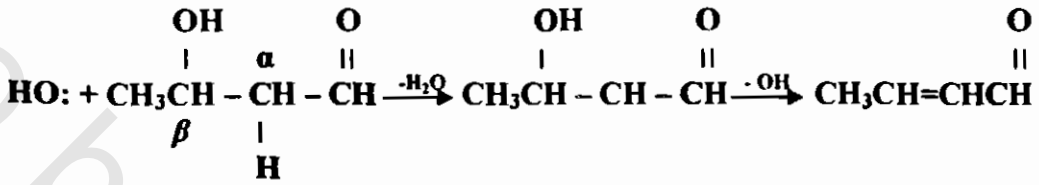
ونلاحظ ان الشحنة السالبة في أحد التركيبين الواهين تقع علي الكربون - الفا ( أ ) وفي التركيب الثاني علي ذرة الأكسجين ( ب ) . والأخير أكثر هبة الي الهجين من التركيب الأول . حيث أن الأيون السالب الفعلي ( الهجين المشتق لا يمثله أي من التركيبين المذكورين ( أ و ب ) . ويمكن تمثيله بتركيب يحمل فيه كل من الكربون والأكسجين جزء من الشحنة السالبة كما مبين في ( ج ) و ( د ) .

### تفاعلات الإضافة الذاتية : تكاثف الدول : ( Aldol Condensation )

عند معاملة اسيتالدهايد مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ، تتكاثف جزيئيتين منه ويتكون 3- هيدروكسي بيوتتال بمنتوج 50 % ويسمي هذا التفاعل بتكاثف الدول وذلك لإحتواء الناتج المتكون عهلي مجموعة ألددهايد ومجموعة هيدروكسيل .

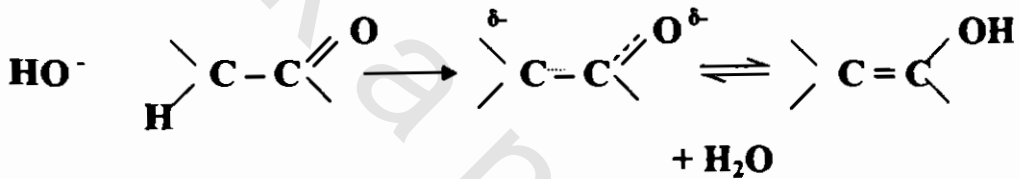


ان هذا التفاعل عام للألدهيدات التي تحتوي علي ذرة هيدروجين ألفا . وعند تسخين الناتج لفترة من الزمن يلفظ مجموعة الهيدروكسيل - بيتا (  $\beta$  ) مع ذرة هيدروجين ألفا في الغالب بشكل جزيئة ماء . ونحصل علي ألدهيد ألفا - بيتا غير مشبع .

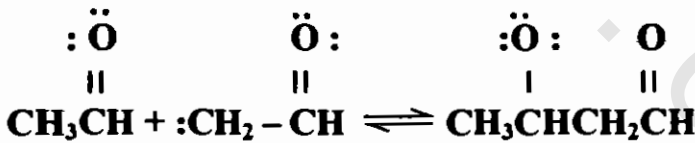


ويمكن وصف الميكانيكية المقترحة لتكاثف الدول بالخطوات التالية :

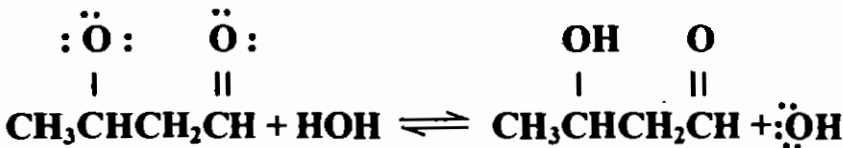
1- تسحب القاعدة البروتون من ذرة الكربون ألفا من جزيئة الأدهيد ويتكون كربونيل أو أيون أبنولات .



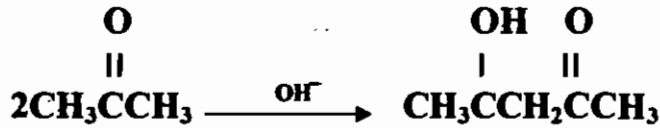
2- يسلك أيون الأبنولات ككاشف باحث عن النواة فيهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل لجزيئة أسيتالدهيد أخرى معطياً الكوكسيد .



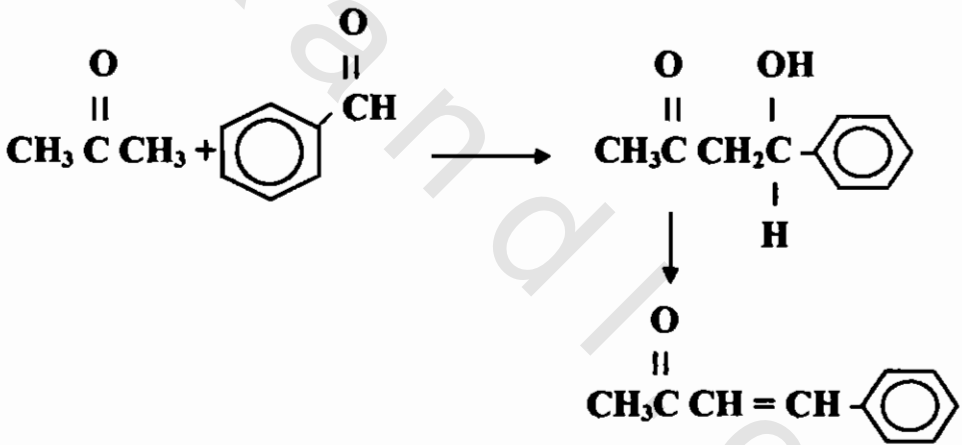
3- يتقبل أيون الألكوكسيد الناتج بروتوناً من المحيط المائي ويتكون الألدول .



ويتضح من هذه الخطوات أن هذا التفاعل لا يختلف في الحقيقة عن تفاعلات الإضافة  
الباحثة عن النواة الي مجموعة الكربونيل وبنفس الطريقة يتفاعل كيتونات في الوسط  
القاعدي كما في تكافئ الأسيتون الا ان هذه التفاعلات تكون أبطئ .



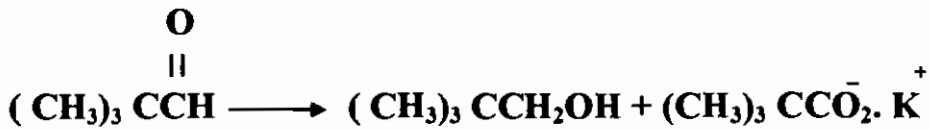
وبما أن التكايف الذاتي للكيتونات يكون بطيئاً فمن الممكن أن تتم تكايف الألكول بين  
الديهيد لا يحتوي علي هيدروجين  $\alpha$ - مثل بنزالديهيد  $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$  وكيتون مثل  
الأسيتون ونحصل علي تفاعل تكايف مختلط يلفظ جزئياً ماء في الحال ليعطي كيتوناً  
ألفا - بيتا غير مشبع .



### تفاعل كانيزارو : ( Cannizzaro )

تخضع الألدهيدات التي لا تحتوي علي هيدروجين  $\alpha$ - لتفاعل كانيزارو تحت  
تأثير محلول قاعدي مركز ويكون الناتج كحولاً مع الملح حامض كربوكسيلي .



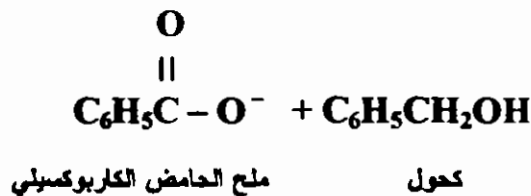
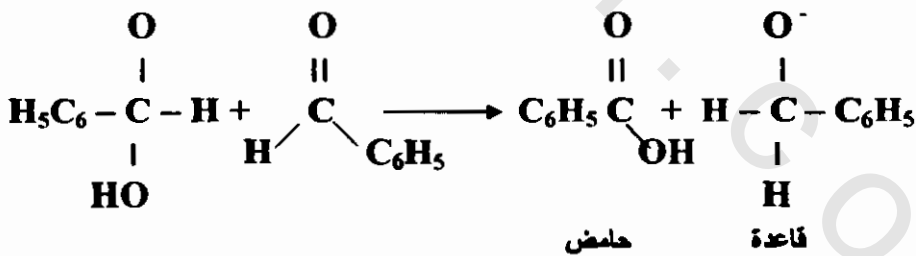


ويظهر من التفاعل ان احدي جزيئات الألددهايد قد تحولت الي كحول والجزيئة الأخرى الي حامض كربوكسيلي . ويمكن اعتبار ميكانيكية تفاعل كانيزارو تفاعل أكسدة - اختزال ، حيث تسلك جزيئة الديهيد واحدة كمادة مؤكسدة وأخرى كمادة مختزلة في نفس الوقت كما مبينة في الخطوات التالية .

1- يثار التفاعل بمهاجمة أيون الهيدروكسيل لمجموعة كربونيل جزيئة الألددهايد

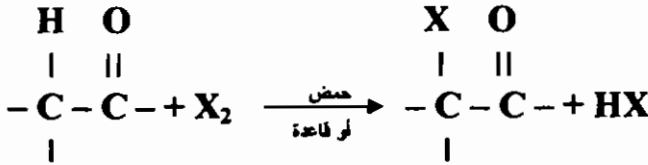


2- ان أيون الهيدريد المزاح من الجزيئة يهاجم مجموعة كربونيل جزيئة الديهيد الأخرى .



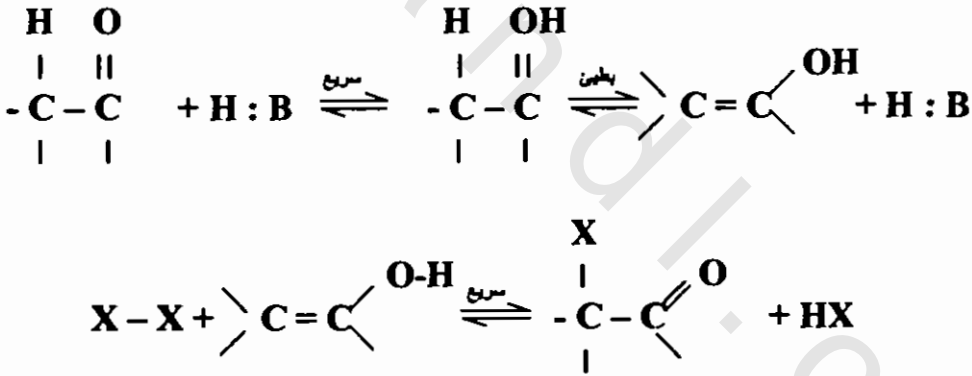
## هلجنة الألددهيدات و الكيتونات :

يمكن هلجنة الكيتونات والألددهيدات بواسطة التحفيز القاعدي أو الحامضي ويحدث التفاعل مع الكلور والبروم أو اليود حيث يحل الهالوجين محل ذرة الهيدروجين  $\alpha$  .

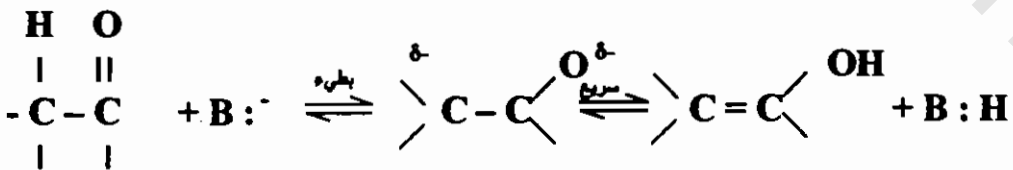


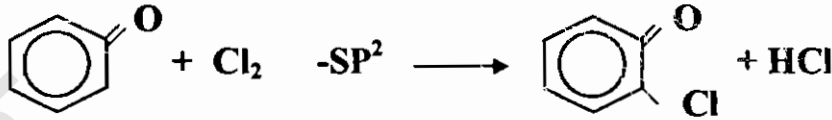
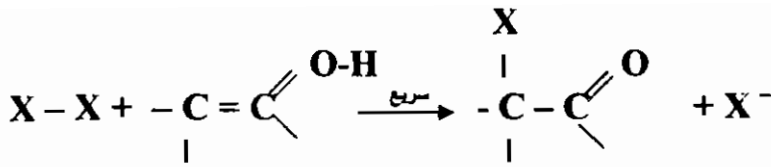
ويمكن تفسير كيفية حدوث تفاعل التعويض هذا بقابلية الألددهيدات والكيتونات علي تكوين الأيونات .

### أ- بواسطة التحفيز الحامضي :



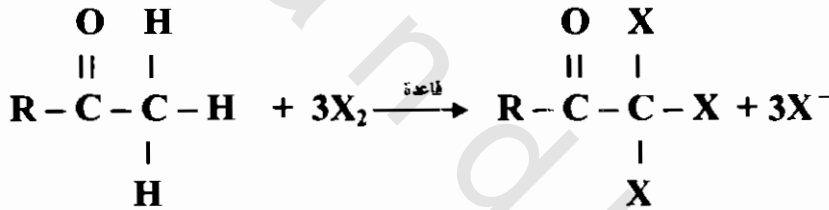
### ب- بواسطة التحفيز القاعدي :





### تفاعل الهالوفورم :-

وتخضع كيتونات المثل  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  للهلجنة المحفزة بالقواعد وتنتج كيتونات ثلاثية الهالوجين ( لأن إدخال ذرة هالوجين علي كربون المثل يجعل ذرات الهيدروجين الباقية أكثر حامضية وأسهل تعويضاً بالهالوجين ) .



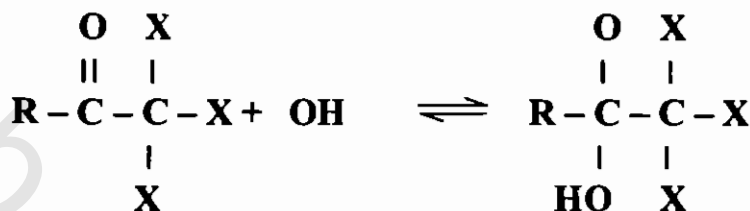
ولا يمكن فصل هذا الناتج وذلك للإستقطاب العالي للرابطة بين ذرة الكربون المحتوي علي ذرات الهالوجين وذرة الكربونيل . اذ يصبح مركزاً بالشحنة الموجبة مما يجعل هذا المركب حساساً للقواعد ويتفاعل بمجرد تكونه مع أيون الهيدروكسيد مكوناً ملح كربوكسيلي والميثان الثلاثي الهالوجين ( الهالوفورم ) .

بمجرد تكونه مع أيون الهيدروكسيد مكوناً ملح حامض كربوكسيلي والميثان الثلاثي الهالوجين ( الهالوفورم ) .

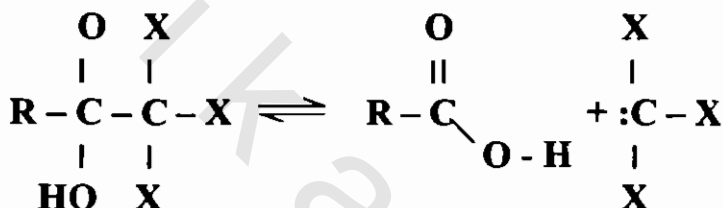


ويسمى هذا التفاعل بصورة مجتمعة تفاعل هالوفورم ( haloform reaction ) ويتم التحولات حسب الميكانيكية التالية .

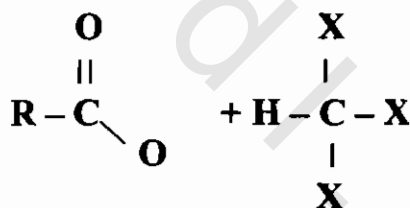
أولاً :-



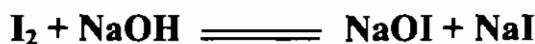
ثانياً :-



ثالثاً : تعادل القاعدة مع الحامض



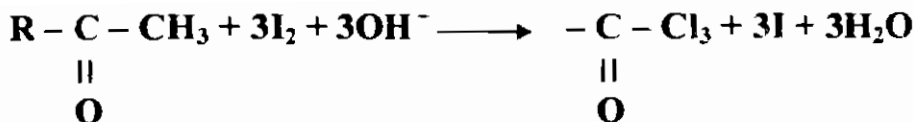
ومن بين مركبات الهالوفورم يستعمل ثالث يوديد الميثان ( يودوفورم ) - مادة صفراء بلورية - في الكشف الوصفي عن الميثيل كيتون أو الميثيل كاربينول  $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  ان سبب تفاعل مركبات الميثيل كاربينول بنفس الطريقة لأن اليود في محلول هيدروكسيدي يكون عاملاً مؤكسداً قوياً يقوم بأكسدة الكحول أولاً الي كيتون .



هايبيويديت

( مادة مؤكسدة )



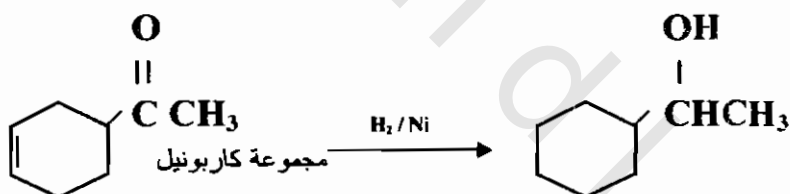


إن محاليل الهايوبوهيلايتات مثل  $\text{NaOCl}$  أو  $\text{Ca(OCl)}_2$  اندي يستعمل في قصر الملابس هي محاليل مؤكسدة قوية .

### تفاعلات الإختزال :-

#### أ- الهدرجة المحفزة :-

يمكن إختزال الألدیهيدات والكيتونات بوجود عامل مساعد - فلز بواسطة غاز الهيدروجين . وهذا النوع من التفاعل سهل تطبيقه وغالباً ما تحصل الإضافة بدون أي صعوبات الا أن المشكلة الوحيدة في تطبيق هذه التفاعلات هي استعمال عوامل محفزة باهظة الثمن وإحتمال إختزال جميع المجاميع الفعالة غير المشبعة في المركب أيضاً ( مثل  $\text{C}=\text{C}$  و  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  و  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  ... الخ ) .

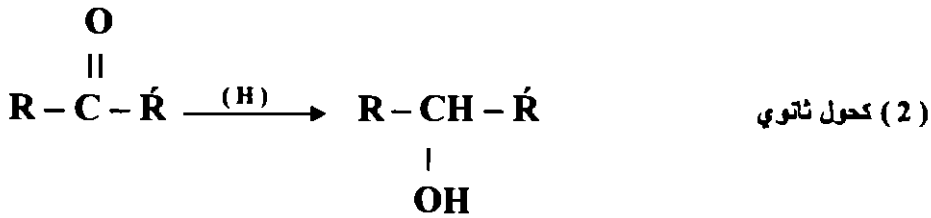


تم إختزال المجموعتين الفعالتين

#### ب- الإختزال بواسطة هيدريدات الفلزات :-

تختزل الألدیهيدات والكنونات الي الكحولات الأولية أو الثانوية المقابلة بواسطة هيدريدات الفلزات .

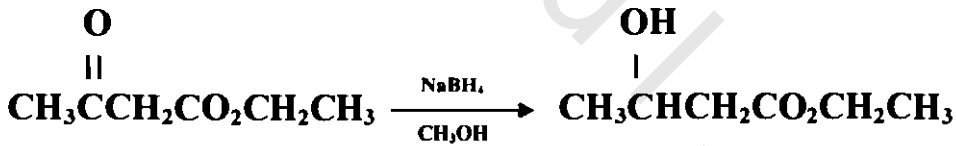




ومن الهيدرات المستعملة بصورة واسعة ، هيدريد الليثيوم الألمونيوم (  $\text{LiAlH}_4$  ) وهو كاشف مختزل قوي وله أيضاً القدرة علي اختزال مجاميع فعالة أخرى ( خاصة المجاميع الفعالة غير المشبعة المحتوية علي الأكسجين أو النتروجين

$$-\text{NO}_2, -\text{C}\equiv\text{N}, \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{NH}_2$$

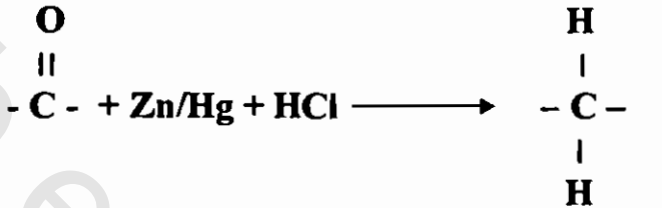
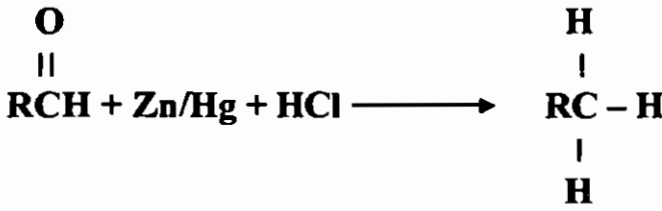
أما يوروهيدريد الصوديوم (  $\text{NaBH}_4$  ) فهو كاشف أكثر انتقالية في اختزال المجاميع الفعالة من (  $\text{LiAlH}_4$  ) وذلك بسبب فعاليته المنخفضة . ومن المجاميع الفعالة غير المشبعة فإن يوروهيدريد الصوديوم يختزل الألديدات والكيونات فقط . ويمكن استعماله في اختزال مجموعة كربونيل الألدهايد أو الكيتون بصورة انتقالية دون التأثير علي المجاميع الأخرى الموجودة في الجزيئة .



لم تتأثر مجموعة الكربوكسيل بالكاشف

### ج- اختزال كلمنسن ( Clemmenson Reductisn ) :-

يعتبر تفاعل اختزال كلمنسن طريقة مفيدة في تحويل مجموعة الكربونيل (  $\text{C}=\text{O}$  ) الي مجموعة ميثيلين (  $\text{CH}_2$  ) بواسطة الزنك المملغم وحامض الهيدروكلوريك المركز .



مجموعة كربونيل

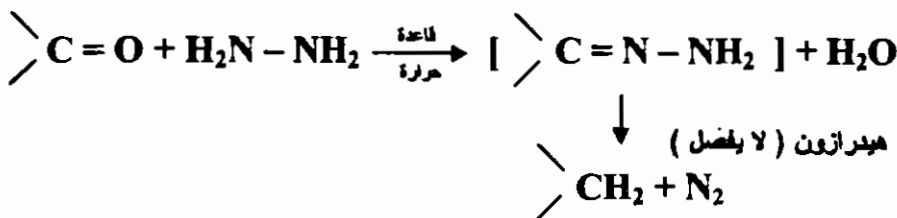
مجموعة ميثيلين

ويتم التفاعل بتسخين الألد依هيدات أو الكيتون مع الزنك المملغم والحمض المركز في درجات الغليان حيث يختزل مركب الكربونيل على سطح الزنك .



#### د- اختزال وولف - كشنر ( Wolf - Kishner raction ) :-

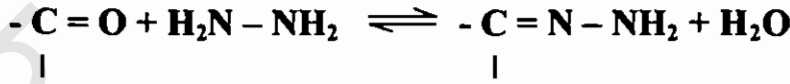
عند تسخين الهيدرازون لمركب الكربونيل في درجات حرارة عالية مع قاعدة فإن الهيدرازون يفقد جزيئة نتروجين ويتحول الي الهيدروكربون . وتجري هذه التفاعلات غالباً بتسخين الكيتون أو الألد依هيد مع الهيدرازين المائي وهيدروكسيد الصوديوم في مذيب درجة غليانه عالية مثل ثنائي ايثيلين جلايكول (درجة غليانه 245 م ) .



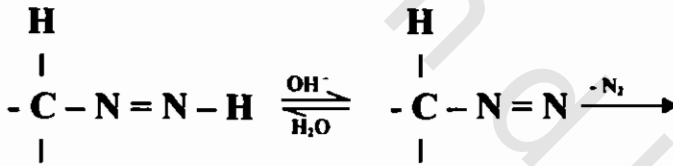
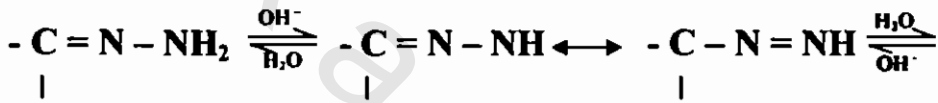
ويتم تفاعل كما موضح في خطوات الميكانيكية التالية :

بعد تفاعل مركب الكربونيل مع الهيدرازين وتكون الهيدرازون .

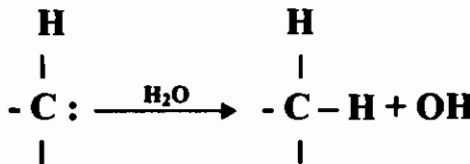
- 1- يكون الهيدرازون بوجود القاعدة في حالة توازن مع شبه ( أيزومر ) أزو .  
( Azo - يحتوي هذا المركب علي رابطة -N=N- مزدوجة )



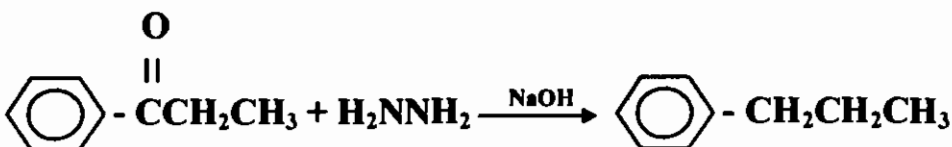
- 2- وبوجود القاعدة يتحول الأيزومر أزو الي أيون سالب ( أنايون ) ثم يفقد جزيئة نتروجين ويتكون أيون الكيل سالب الكاربانيون المقابل



- 3- ان الكاربانيون المتكون يكون غير مستقر ويكتسب بروتوناً بسرعة من المذيب .



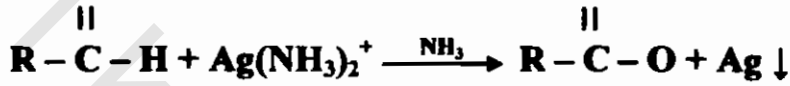
مثال :-



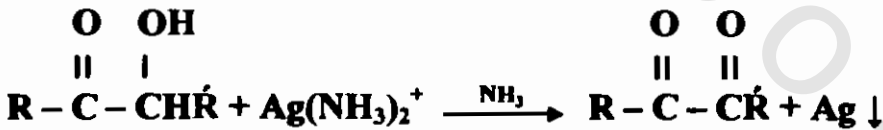
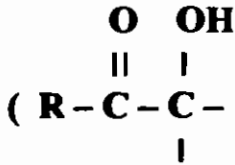
## التفاعلات الخاصة بالألدهيدات :-

### تفاعلات الأكسدة :

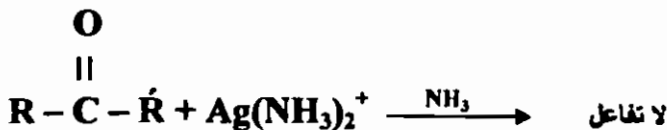
هناك تفاعلات خاصة بالألدهيدات تتعلق بوجود ذرة الهيدروجين المرتبطة بمجموعة الكربونيل . وتعتبر الألدهيدات مواد مختزلة قوية لذلك فإنها تتأكسد بسهولة . فالألدهيدات تختزل محلول فهلنج ( Fehling ) ( محلول قاعدي يحتوي علي معقد طرطرات النحاس ) الي أكسيد النحاسوز الأحمر . وتختزل كاشف طولوين ( Tollen ) [ محلول نترات الفضة النوشادرية ] الي فلز الفضة .



ويلاحظ من المعادلة أن الفضة قد اختزلت من حالة  $\text{Ag}^+$  في مركب  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  الي فلز الفضة . وترسب الفضة علي جدار أنبوبة الاختبار بشكل مرآة . وكاشف طولوين لا يستجيب للكيتونات لذلك يستعمل هذا التفاعل للتمييز بين الألدهيدات والكيتونات ( عدا كيتونات  $\alpha$  - هيدروكسيل



ويعطي اختبار موجب لأن الكحول يتأكسد الي كيتون بواسطة كاشف طولوين )



وتتأكسد الألدهيدات بسهولة السي أحماض كربوكسيلية بواحدة من العوامل

المؤكسدة التالية :

- 1- ثنائي كرومات الصوديوم .
- 2- برمنجنات البوتاسيوم .
- 3- أكسيد الفضة (  $Ag_2O$  ) .
- 4- ثالث أكسيد الكروم .

## الأسئلة

1- اعط الأسماء النظامية لأشباه الألدیهيدات والکیتونات التي صیغتها الجزيئية  $C_8H_{10}O$  . ما عدد أشباه الألدیهيدات والکیتونات المتوقعة لمركب يحتوي على حلقة بنزين وصیغته الجزيئية هي  $C_8H_8O$  ؟

2- لأي من المركبين من الأزواج التالية من المركبات درجة غليان أعلى ؟ علل إجابتك .

أ - بروبانال و 1- بروبانول

ب - 2- بنتانول و 2- بروبانول

ج - بنتان و بنتانال

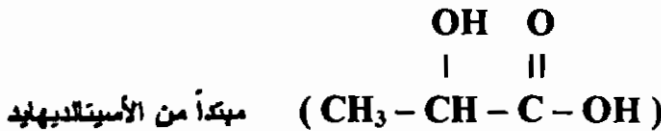
د - أسيتوفينون  $C_6H_5-C(=O)-CH_3$  و فينيل إيثانول ( $C_6H_5CH_2CH_2OH$ )

هـ - بنز ألديهيد وكحول البنزيلي .

3- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية : مستعيناً بطرق تمت مناقشتها

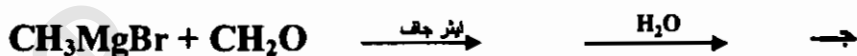
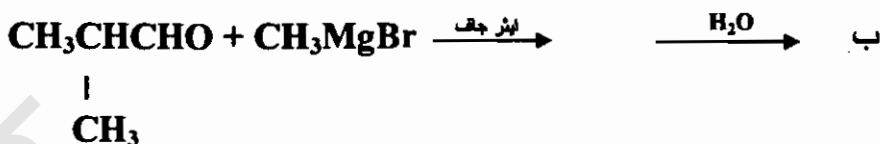
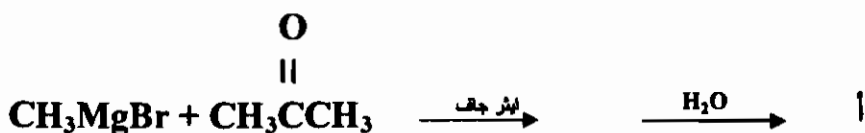


4- أ - وضح بمعادلات كيف يمكنك تحضير حامض اللاكتيك



ب - أي من الأشباه الفراغية لحامض اللاكتيك تتوقع أن تحصل من هذا التفاعل ؟

5- أكمل التفاعلات التالية :



6- أكتب لاصيغ التركيبية لنتائج تفاعل البروبانول مع كل من الكواشف التالية :-

أ-  $\text{NaBH}_4$  في محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي .

ب- هيدروكسيد أمين .

ج- محلول برممنجنات البوتاسيوم البارد المخفف .

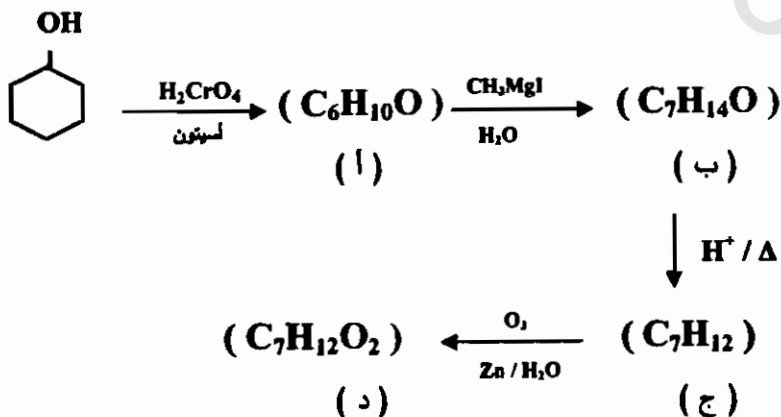
د-  $\text{Br}_2$  من حامض الخليك .

هـ-  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

و- فنييل هيدرازين

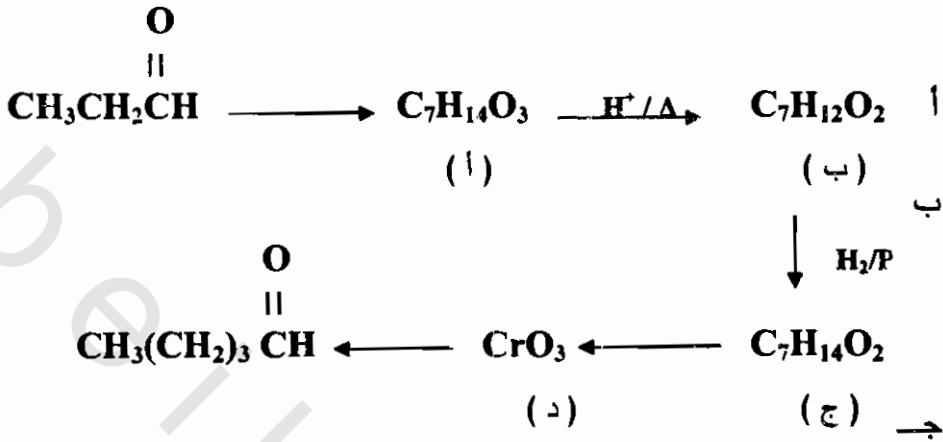
ز-  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  أولاً من ثم مع الماء .

7- أعط الصيغ التركيبية لكل من المركبات أ - د .





8- في سلسلة التفاعلات أدناه توضيح لكيفية زيادة سلسلة الكربون في جزيئة الألبهايد . أكتب الصيغ التركيبية للمركبات الوسطية .



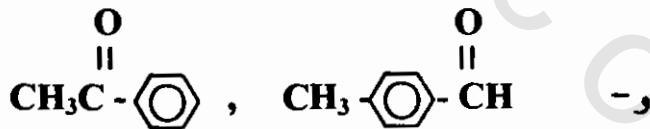
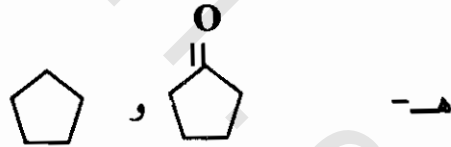
9- أذكر تفاعل كيميائي بسيط يمكنك بواسطته التمييز بين :

أ- بنزالديهايد وكحول البنزيلي .

ب- هكسانل وهكسان

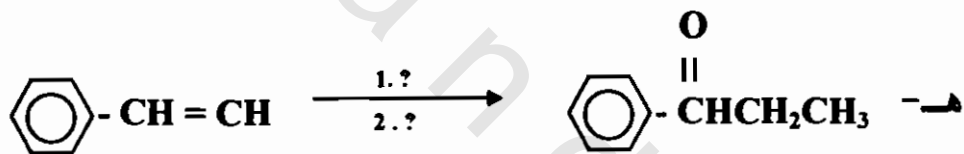
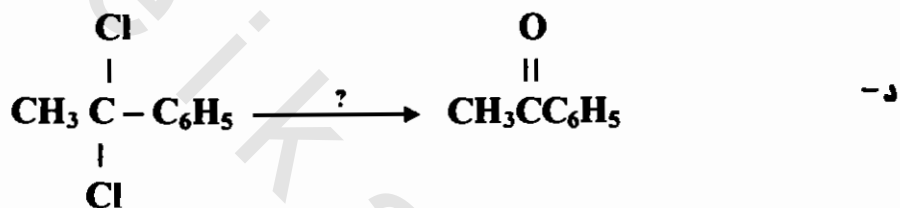
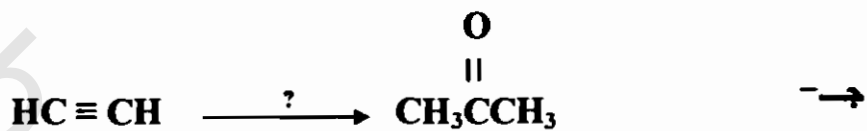
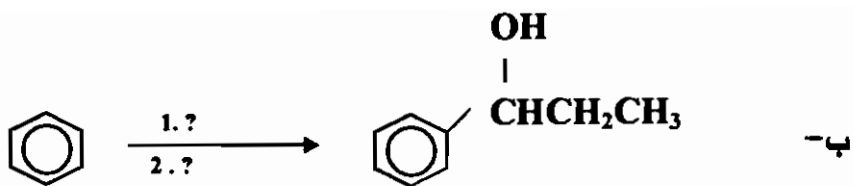
ج- 2- هكسانول و 2- هكسانون

د- ثنائي أنيل إيثر وبنثال



10- ضع الكواشف المناسبة في كل من التفاعلات التالية :





# الباب التاسع

الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها

obeikandi.com

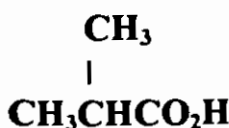
## الباب التاسع

### " الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها "

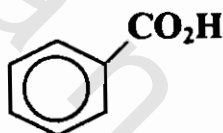
### " Carboxylic acids and its derivatives "

تتميز الأحماض الكربوكسيلية بوجود مجموعة الكربوكسيلية في جزيئاتها  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} - \text{OH} \end{array}$  وتسمى أيضاً بالأحماض الدهنية لوجود بعضها في الدهون الطبيعية مثل  
 حامض البالمتيك والنتياريك والصيغة العامة لهذه العائلة هي  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  أو بشكل  
 أوضح  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CO}_2\text{H}$  أو  $\text{RCO}_2\text{H}$  ( حيث R يمثل مجموعة ألكيل ) أو  
 $\text{ArCO}_2\text{H}$  ( حيث Ar يمثل مجموعة أريل ) .

أمثلة :



حامض 2-مethyl بروبونيك

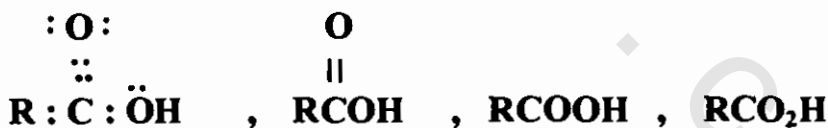


حامض البنزويك



حامض الخليك

وتوضح مجموعة الكربوكسيل بإحدى الصيغ التالية :-

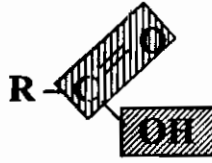


صيغة لويس

صيغ كيميائية

صيغ مختصرة

وعند النظر لهذه نجد ان مجموعة الكربوكسيل من الناحية الشكلية تتكون من  
 مجموعة كربونيل ومجموعة هيدروكسيل ويتوقع من ذلك أن تكون لهذه المركبات  
 خواص مركبات الكربونيل بالإضافة الي خواص الكحولات . ولكن كما سنلاحظ فيما  
 بعد أن هذا لا يمثل بشكل دقيق خواص مجموعة الكربوكسيل .

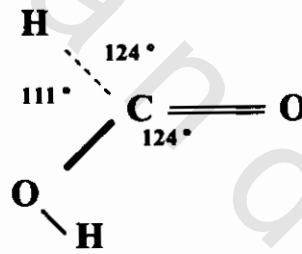


مجموعة الكربوكسي

مجموعة الهيدروكسي

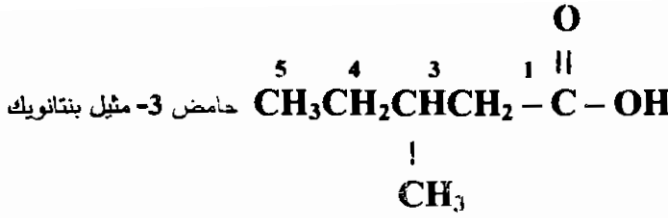
## تركيب الأحماض الكربوكسيلية :-

تستعمل ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ثلاث مدارات مهجنة  $sp^2$  للترابط مع أكسجين مجموعة الهيدروكسيل ، وأكسجين الكربوكسي ( الكربونيل ) والتي ذرة هيدروجين أو التي مجموعة عضوية ( الأليل أو أريل ) . أن هذه المدارات الثلاث تقع جميعها في مستوي واحد . أما أوربيتال P الباقي غير المهجن علي ذرة الكربون فإنه يكون رابطة  $\pi$  مع المدار P لأكسجين الكربوكسي . ان زوايا الروابط لحامض الفورميك مقارنة لزوايا الروابط التي تعملها مدارات  $sp^2$  الثلاث



## التسمية :-

يتم تسمية الأحماض الكربوكسيلية حسب نظام ( IUPAC ) بإضافة المقطع اللاحق ( ويك ) ( Oic ) الي أسم الألكان المقابل لأطول سلسلة مستمرة للحامض الكربوكسيلي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل ( ان كتابة اسم المركب بالانجليزية يتطلب حذف الحرف e من اسم الألكان alkane وإضافة المقطع اللاحق ( oic ) . ترقم السلسلة بحيث يعطي ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل الرقم 1 دائماً وتطبق قواعد التسمية الأخرى كما هي . ويسبق اسم المركب كلمة حامض كما هو متبع في تسمية الأحماض اللاعضوية حامض الهيدروكلوريك مثلاً :

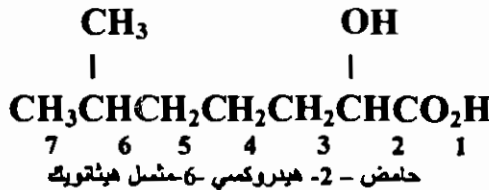
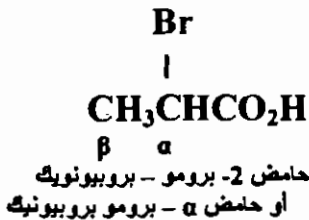


والجدول التالي يحتوي علي الأسماء الشائعة والأسماء النظامية ( IUPAC ) لبعض الأحماض الكربوكسيلية .

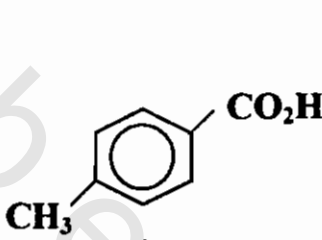
اسماء وتراكيب بعض الأحماض الكربوكسيلية

التركيب	الأسم الشائع للحمض	اسم الحمض
HCO <sub>2</sub> H	حمض الفورميك	حمض ميثانويك
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض الأسيتيك	حمض إيثانويك
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض البروبيك	حمض بروبانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض بيوتريك	حمض بيوتانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض فالاريك	حمض بنتانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض كابروريك	حمض هكسانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض ايناتك	حمض هيبتانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض كابروريك	حمض أوكتانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض بلاركونك	حمض نونانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض كابروريك	حمض ديكانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض لوريك	حمض دودكانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CO <sub>2</sub> H	حمض ميريسك	حمض تترادكانويك

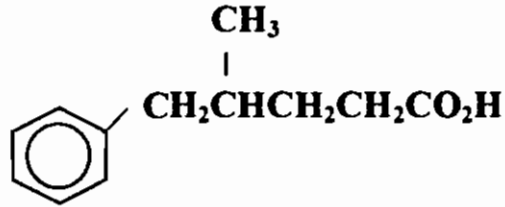
وفيما يلي بعض الأمثلة الإضافية في التسمية وقد اخترنا بعض الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي علي مجاميع أخرى فعالة إضافة لمجموعة الكربوكسيل



وتسمى حلقة البنزين في مركب الأحماض الكربوكسيلية حسب أهميتها فإن كانت مجموعة معوضة في سلسلة كربون اليقاتية طويلة يعطى لها اسم جذر الفينيل أما اذا كانت مجموعة الكربوكسيل مرتبطة مباشرة بها فعندئذ يسمى الحامض مشتقاً لحامض البنزويك .



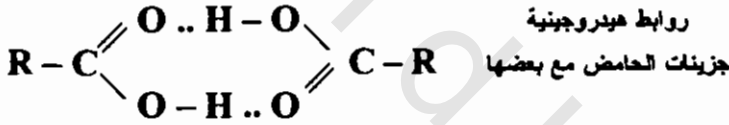
حامض 4-مethyl بنزويك  
أو حامض پرا مethyl بنزويك



حامض - 4-مethyl - 5 مethyl بنتويك

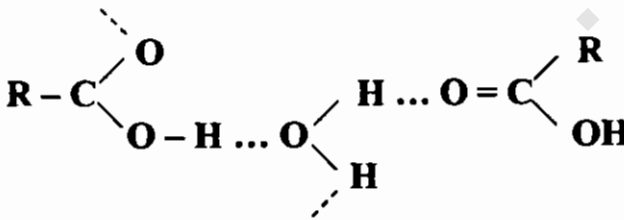
### الخواص الفيزيائية :

تعتبر الأحماض الكربوكسيلية مواد قطبية لجزيئاتها القابلية علي تكوين روابط هيدروجينية مع بعضها وكذلك مع جزيئات الماء .



روابط هيدروجينية

جزيئات الحامض مع بعضها



روابط هيدروجينية بين جزيئات الحامض وجزيئات الماء

لذلك فإن درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية تكون أعلي من المتوقع بسبب الروابط الهيدروجينية البينية هذه . والأحماض الكربوكسيلية ذات الوزن الجزيئي المنخفض سهلة الذوبان في الماء لكن قابلية الذوبان تقل مع زيادة الوزن الجزيئي للحامض ( بعد



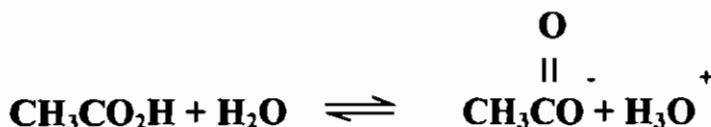
الكربون الرابع ) والجدول التالي يتضمن قائمة بدرجات الإنصهار والذوبان وكذلك الذوبانية في الماء لبعض الأحماض الكربوكسيلية غير المتفرعة .

### الخواص الفيزيائية لبعض الأحماض الكربوكسيلية

الذوبانية في الماء جم / 100 مل	درجة الذوبان	درجة الانصهار	الحامض
$\alpha$	101	8.4	فورميك
$\alpha$	118	16.6	أسيتيك ( الخليك )
$\alpha$	141	21-	بروبونيك
$\alpha$	164	5-	بيوثيريك
4.97	186	34-	فالريك
0.97	205	3-	هكساتويك
24 %	223	8-	هينثاتويك
0.68	239	17	اوكتاتويك
0.02	255	15	نوناتويك
0.015	270	32	ديكاتويك
0.009	280	29	أونديكاتويك
0.05	299	44	دوديكاتويك

### صفة الحامضية :-

للمركبات التي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OH} \end{matrix}$  صفة حامضية ضعيفة . فعند إذابة حامض الكربوكسيلي في الماء ( حامض الخليك مثلاً ) يحدث الإتزان التالي :



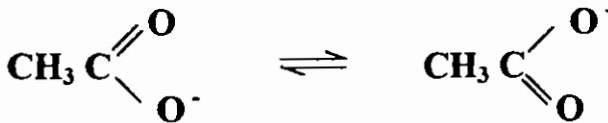
ويتراوح ثابت الحموضة ( الحامضية )  $K_a$  لمعظم الأحماض الكربوكسيلية بين  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  . ان مقدار ثوابت التفكك هذه تجعل المركبات الكربوكسيلية من المركبات الحامضية الضعيفة . فمحلول 0.1 مولاري لحمض الخليك يتأين بحدود 1.3 % فقط بينما تتأين الحوامض مثل  $HCl$  ,  $H_2SO_4$  في محاليلها المنخفضة بصورة تامة .

وعلى الرغم من ذلك فإن الأحماض الكربوكسيلية صفة مميزة وهي أقوى حامضية بكثير من الماء (  $K_a = 10^{-14}$  ) والكحولات ( ثابت التفكك لكحول الأيثيل  $10^{-16}$  ) . وهنا نتساءل لماذا يكون حامض الخليك أكثر حامضية من كحول الأيثيل ؟ لنفحص الآن تركيب كل من المركبين ولنقارن الثبات النسبي للشحنة السالبة في الأيونات الناتجة عن تأينهما .

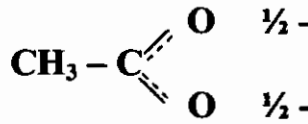


ان الشحنة السالبة في أيون الأيثوكسيد موقعية على ذرة أوكسجين واحدة مما يجعل الأيثوكسيد قاعدة قوية لأن هذه الشحنة المركزة تجذب البروتون نحوها بقوة مما تقلل تأين الكحول .

أما الأيون الأسيئات ( الخلات ) فإن الشحنة على مجموعة الكربوكسيل تكون موزعة على ذرتين أكسجين لذلك لا يمكن تمثيل أيون الأسيئات بتركيب بنائي واحد ( كما موضح في المعادلة السابقة ) ويمكن كتابة تركيب بنائي مكافئ آخر فقط في موقع الشحنة .



ان أيون الكربوكسيل ( الأسيئات ) هو هجين لهذين المركبين ويمكن كتابة الشكل الهجيني بالصيغة التالية .



ومن هذه الصيغة نستنتج أن الشحنة السالبة موزعة علي ذرتين أكسجين مما يقلل من جذب البروتون له . وكلما توزعت الشحنة في أيونات الكربوكسيلات كلما زادت حامضية المركب الكربوكسيلي . ولكي نقارن حامضية المركبات التالية :

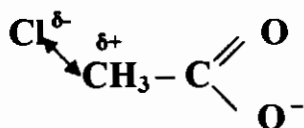


سوف نأخذ حامض الخليك ( 2 ) كأساس للمقارنة هذه . يختلف حامض البروبيونيك ( 1 ) عن ( 2 ) بمجموعة ميثيل . ان لمجموعة الميثيل هذه المقدرة علي حث الألكترونات بإتجاه ذرة الكربون -  $\alpha$  لمجموعة الكربوكسيل مما يزيد من تركيز الشحنة السالبة علي الكربوكسيلات ويجعلها أكثر قاعدية وبذلك يكون حامضية حامض البروبيونيك حامضاً أضعف من حامض الخليك . كما في الجدول التالي :-

اسماء وتراكيب بعض الأحماض الكربوكسيلية

pka	Ka	الحامض
4.74	$1.8 \times 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
2.59	$2.6 \times 10^{-3}$	$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
2.86	$1.4 \times 10^{-3}$	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
2.90	$1.3 \times 10^{-3}$	$\text{BrC}_2\text{CO}_2\text{H}$
3.180	$6.7 \times 10^{-4}$	$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$
0.23	0.59	$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$
0.64	0.23	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$
3.83	$1.5 \times 10^{-4}$	$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
2.46	$3.4 \times 10^{-3}$	$\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
4.31	$4.9 \times 10^{-5}$	$\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

وعلى العكس فإن احلال ذرات ذات سالبية كهربائية عالية مثل الكلور كما في ( 3 ) و ( 4 ) تميل الي سحب الكثافة الإلكترونية من ذرة الكربون -  $\alpha$  نحوها وبذلك تقلل من الكثافة الإلكترونية حول ذرات الأوكسجين وتزيد حموضة الحامض . ان  $pka$  لحامض كلورواستيك ( 3 ) اعلي من حامض الخليك ( 2 ) بـ 1.9 وحدة .

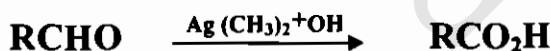


ان تأثير الحث لمجموعة الكلور أو أي مجموعة معوضة يقل كلما ابتعدت المجموعة عن مركز الشحنة السالبة - أيون الكربوكسي . ونتوقع مثل هذا الفرق في التأثير لأن التجاذب الإلكترونيستاتيكي بين الشحنات المختلفة تتناسب عكسياً بالمسافة بينهما .

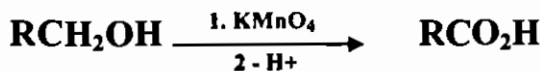
### تحضير الأحماض الكربوكسيلية :-

#### أ- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات :-

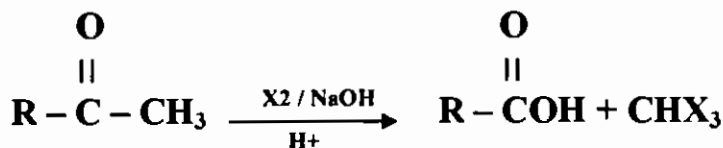
- من الألدهيدات :



- من الكحولات :



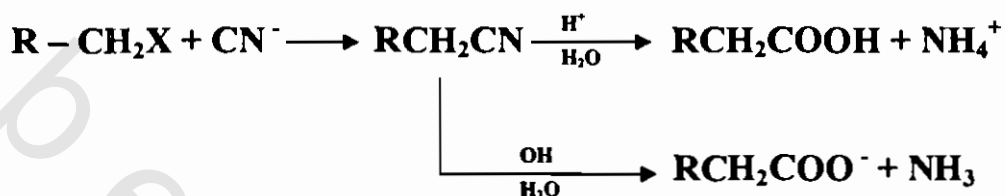
#### ب- أكسدة كيتونات المثل :-



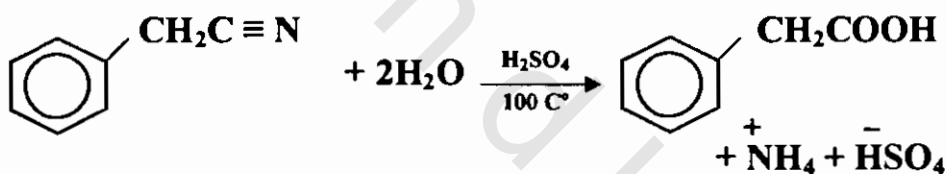
### ج- التحلل المائي للنترلات ( Nitriles ) :

- تحتوي النتريلات علي مجموعة السيانيد ( - CN ) الفعالة .

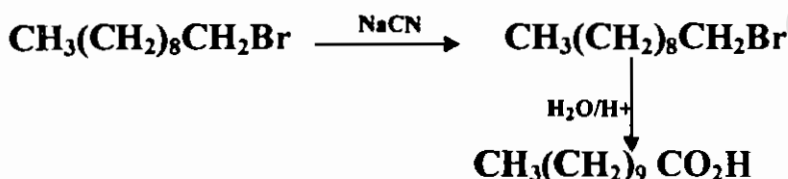
وتعاني هذه المركبات تحللاً مائياً في الوسط الحامضي أو الوسط القاعدي ليعطي مولاً واحداً من الحامض الكربوكسيلي ومولاً واحداً من الأمونيا .



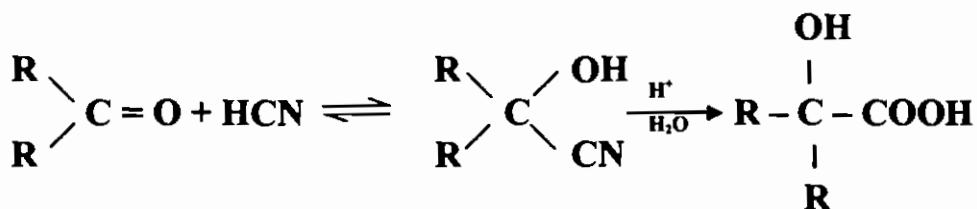
وكما لا حظنا سابقاً أن جميع تفاعلات إضافة الماء الي الرابطة غير المشبعة ( C = C , C = O , ... الخ ) تكون بطيئة جداً بدون عامل مساعد . وتستعمل لتعجيل تفاعلات التحلل المائي أحماض أو قواعد كعوامل مساعدة كما موضح في المثال التالي :



وتحضير النترلات مباشرة وبسهولة من هاليدات الألكيل وذلك عن طريق الإستبدال الباحث عن النواة من قبل الكاشف  $\text{CN}^-$

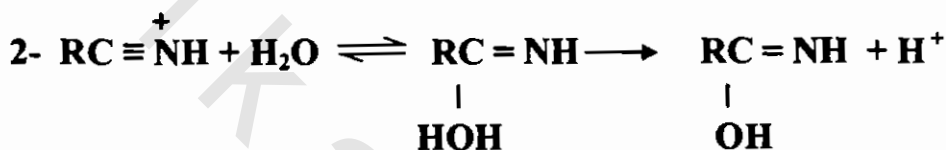
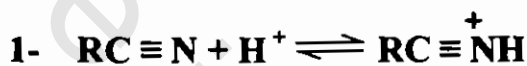


ويمكن الحصول علي حوامض  $\alpha$  - هيدروكسي وذلك بإضافة  $\text{HCN}$  الي الرابطة  $\text{C}=\text{O}$  للحصول علي السيانوهيدرين أولاً ثم التحلل المائي لمجموعة النتريك .

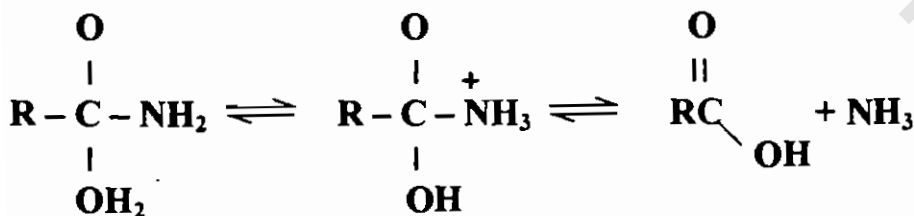
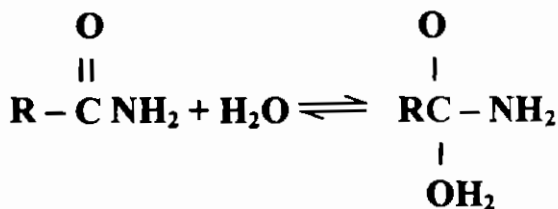
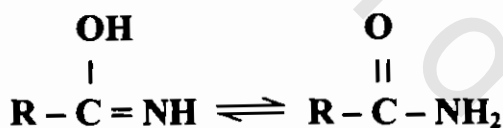


حامض  $\alpha$  - هيدروكسي سيانو هيدرين

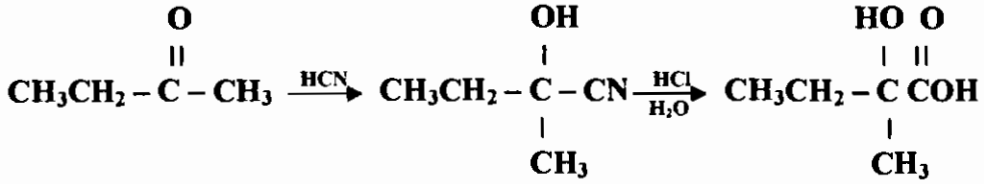
ونتبغ الخطوات التالية في ميكانيقية التحلل المائي المحفز بالحامض للنتريات :



3- ان المركب الناتج في الخطوة 2 هو في الحقيقة التونرمر غير المستقر للأميد

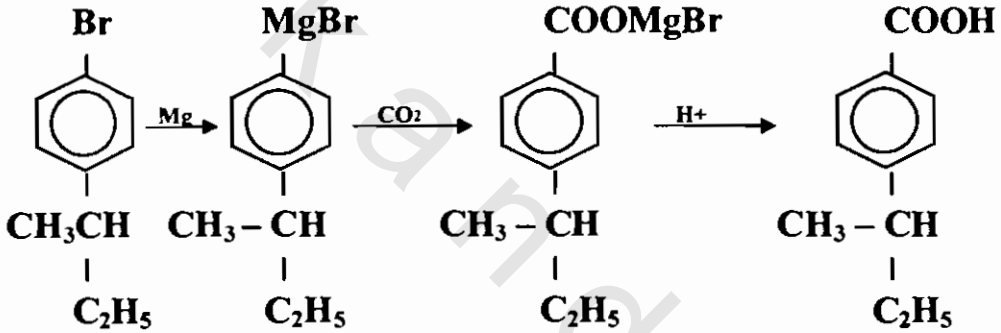


مثال علي تحضير حوامض  $\alpha$  هيدروكسي



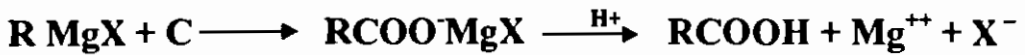
د- كربنة كواشف جرينيارد :-

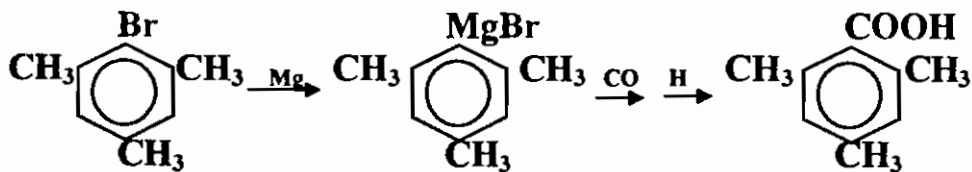
يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية أيضاً من هاليدات الألكيل وذلك بتحويل الهاليد أولاً الي كاشف جرينيارد ومن ثم جعل الكاشف يتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون



ويطلق علي تفاعل كاشف جرينيارد مع ثاني أكسيد الكربون بالكربنة (Carbanation).

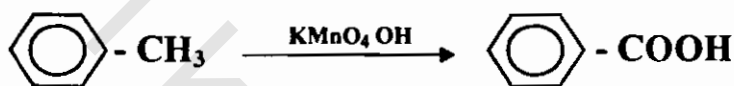
وميكانيكية التفاعل لا تختلف في الواقع كثيراً عن تفاعل إضافة كاشف جرينيارد الي مجموعة كربونيل . ففي الخطوة الأولى من التفاعل يضاف الكاشف الي ثاني أكسيد الكربون مكوناً ملح المغنسيوم للحامض الكربوكسيلي الذي يحرر الحامض منه بإضافة حامض معدني له .





هـ- تفاعلات الأوكسدة الخاصة بالمركبات الأروماتية :

ان الألكانات أو حلقة البنزين لا تكون فعالة اتجاه العوامل المؤكسدة . الا ان البنزين يجعل مجاميع الألكيل المرتبطة حساسة اتجاه تفاعلات الأوكسدة بصورة عامة . ( الأوكسدة بالبرمنجنات ، ثاني كرومات ... الخ ) . فالتفرع الجانبي ( الألكيل ) لحلقة البنزين يتأكسد كربوكسيل :-



تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :-

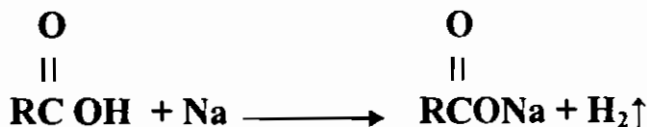
يمكن ان تصنف تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الي أربعة أنواع :

- 1- تفاعلات تتعلق بحامضية الرابطة ( O - H ) .
- 2- تفاعلات تحدث علي سلسلة الهيدروكربون .
- 3- تفاعلات تتعلق بكاربونيل مجموعة الكربوكسيل .
- 4- فقدان ثاني أكسيد الكربون .

أ - تفاعلات الرابطة ( O - H ) الحامضية :

1- تكوين أملاح لاعضوية :

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الفلزات محررة الهيدروجين وملح الفلز للحامض الكربوكسيلي .

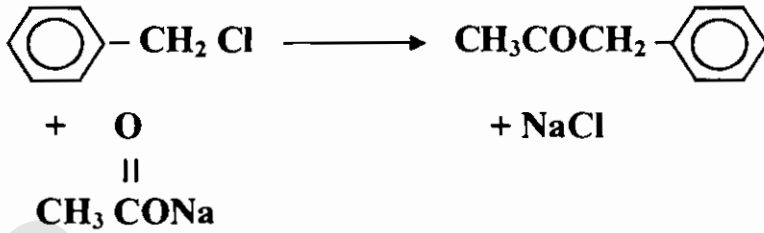


وتتكون هذه الأملاح أيضاً من تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع القواعد أو مع الكربونات أو البيكربونات

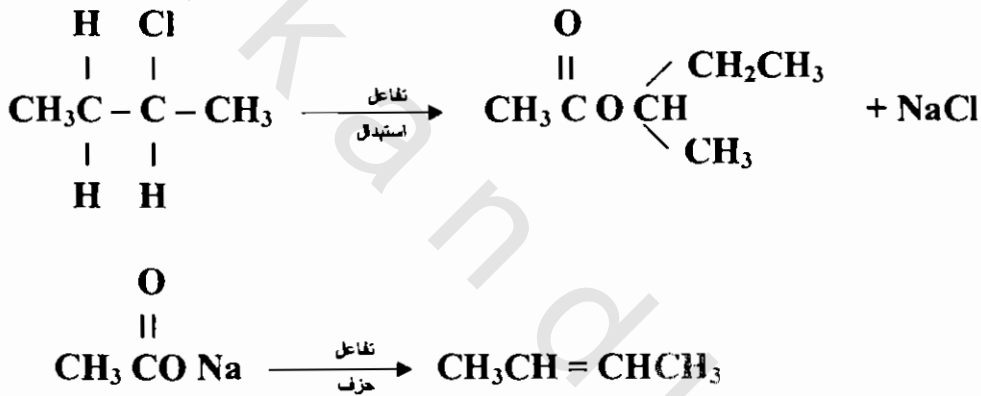




يكون التفاعل مصحوباً بتفاعل حذف HX منه بسبب وجود أيونات الكربوكسيلات القاعدية في محيط التفاعل . ونتوقع في حالة هاليدات الألكيل الثالثية خاصة ان تكون تفاعلات الحذف منافساً شديداً لتفاعلات التعويض الباحثة عن النواة .

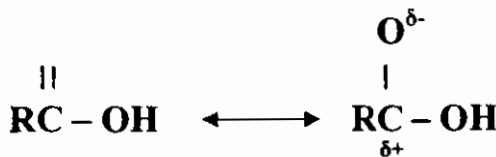


وفيما يلي مثال توضيحي لتفاعل حذف HX المنافس .



### ب- تفاعلات تحدث على كربونيل مجموعة الكربوكسيل :-

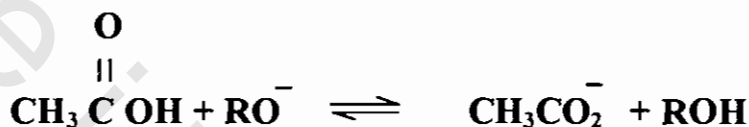
تشبه مجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية في قطبيتها لمجموعة كربونيل الألد依يدات والكيونات . حيث تنزاح الكثافة الإلكترونية نحو الأكسجين .



لذلك فمن الطبيعي ان نتوقع ان تحدث تفاعلات الإضافة الباحثة عن النواة المحفزة بالقاعدة أو بالحامض التي تمت دراساتها في فصل الألدهيدات والكيتونات علي كربونيل مجموعة الكربوكسيل .

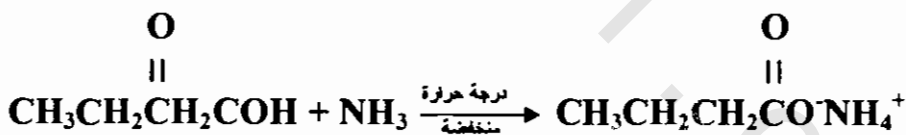
### 1- تفاعلات الإضافة المحفزة بالقواعد :-

نادرة التطبيق وذلك لأن القواعد المستعملة سوف تعادل الحامض وتحولها الي أيون الكربوكسيلات .

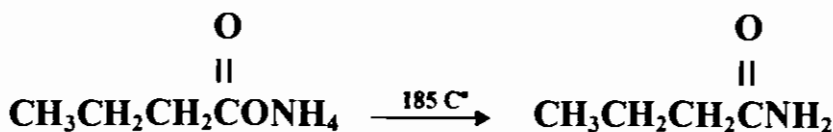


ومن التفاعلات النادرة المعروفة في هذا الصدد هو تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأميدات . فعند امرار غاز الأمونيا خلال حامض البيوتريك مثلاً في 180 م يتكون البيوتراأميد ( Butryamide ) .

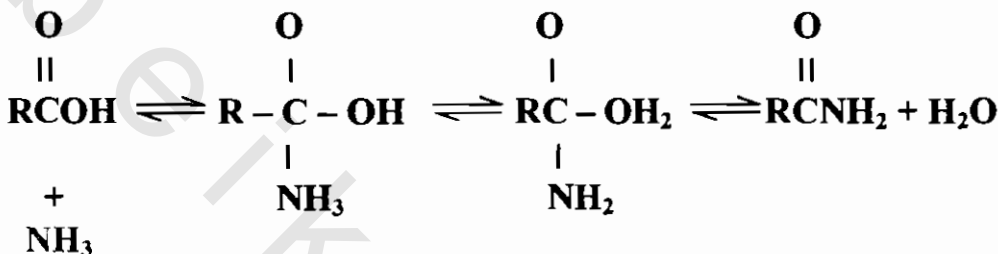
ويحدث هذا التفاعل بمرحلتين : يتعادل الحامض مع الأمونيا في مرحلة التفاعل الأولي ويتكون ملح الأمونيوم للحامض الكربوكسيلي .



ويتم هذا التفاعل حتي في درجات الحرارة المنخفضة وإن ملح الأمونيوم الناتج يكون ثابتاً في درجات الحرارة الإعتيادية . ولكن تسخين هذا الملح في درجات حرارة عالية يؤدي الي فقد جزيئة ماء وتكوين الأמיד ( المرحلة الثانية من التفاعل ) .

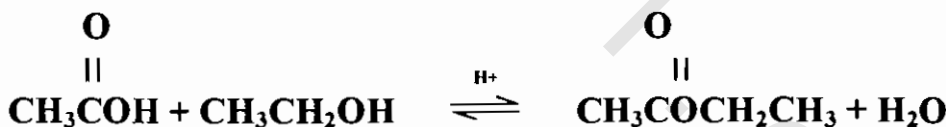


ان سبب حدوث التفاعل هذا يرجع الي تفكك ملح الأمونيوم الي الحامض الكربوكسيلي والأمونيا لكونه ملحاً لحامض وقاعدة ضعيفين ، ثم مهاجمة الأمونيا لذرة كربون مجموعة كربونيل الحامض كاشف باحث عن النواة يصحبها لفظ جزيئة ماء :-



## 2- تفاعلات الإضافة المحفزة بالحامض :-

ان معظم تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة تتم بوجود عامل مساعد حامضي فالأحماض الكربوكسيلية تتفاعل مع الكحولات بوجود كميات محفزة من حامض معدني يتكون الأستر ويسمي هذا التفاعل بالأسطرة ( Esterification ) .



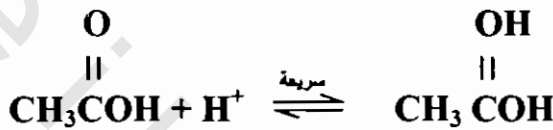
والملاحظ ان التفاعل يصل الي حالة الإتزان ، ومثلما هي الحالة مع أي من عمليات الإتزان من الممكن ان يدفع التفاعل الي احد الإتجاهين وذلك عن طريق السيطرة علي النواتج أو المواد المتفاعلة . فعند زيادة تركيز أي من المواد المتفاعلة سيزاح الإتزان نحو اليمين ( أي نحو تكوين النواتج ) .

وفي حالة الإتزان سوف يحتوي مزيج التفاعل علي نسبة أعلي من أستر المثيل والماء . ويمكن أيضاً إزاحة الإتزان نحو اليمين وذلك بإزالة أحد الناتجين حال تكونه .

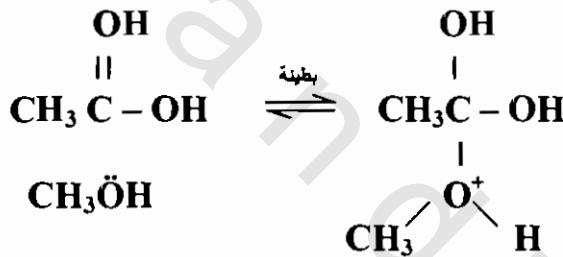
فإن إزالة الماء باستمرار من إناء التفاعل سوف تؤدي الي دفع التفاعل بإتجاه تكوين كمية أعلي من الأستر . لقد توصل الباحثون عبر تجارب عملية الي ميكانيكية الأسترة المحفزة بالحامض وتتضمن الخطوات التالية .

### ميكانيكية الأسترة الحفزية :

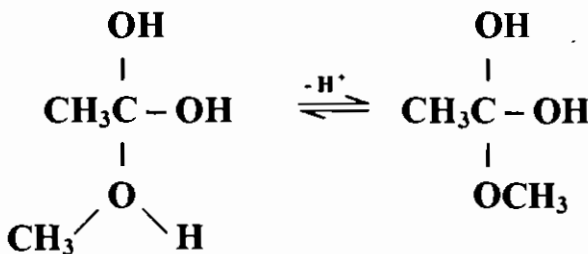
أولاً : - الخطوة الأولى سريعة وتتضمن إضافة البروتون الي كربونيل الحامض الكربوكسيلي :-



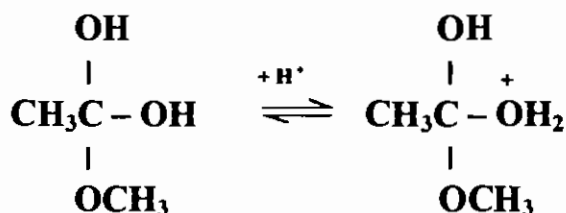
ثانياً : بطيئة .



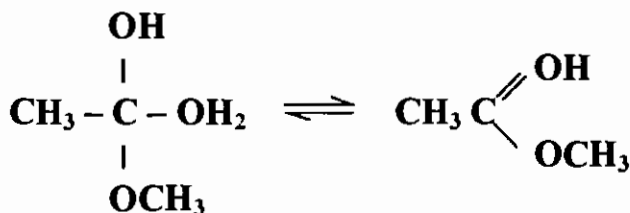
ثالثاً : خطوة سريعة ( فقد بروتون )



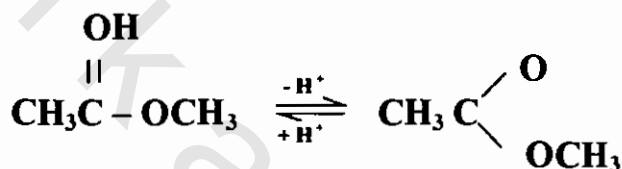
رابعاً : خطوة سريعة أخرى ( إضافة بروتون )



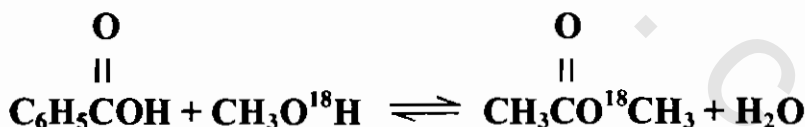
خامساً :-



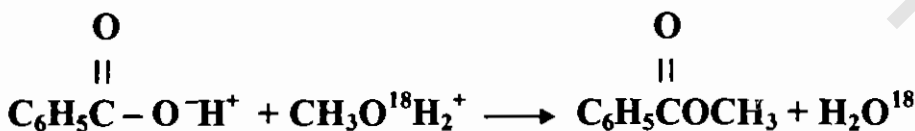
سادساً : خطوة سريعة (فقد بروتون)



ان كيفية التوصل الي هذه الميكانيكيات تعتمد علي تجارب تتضمن استعمال نظير الأكسجين ( أكسجين  $\text{O}^{18}$  ) . لتأخذ المثال التالي :  
تم استعمال كحول الميثيل المحتوي علي  $\text{O}^{18}$  وحامض البنزويك للحصول علي بنزوات الميثيل . ووجد ان الأستر الناتج يحتوي علي  $\text{O}^{18}$  فقط وليس الماء .

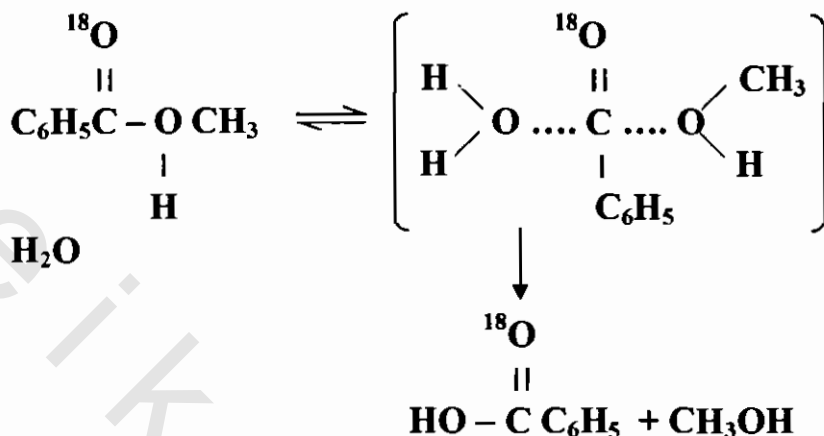


وتستبعد هذه النتائج احتمال حدوث التفاعل حسب الميكانيكية التالية .

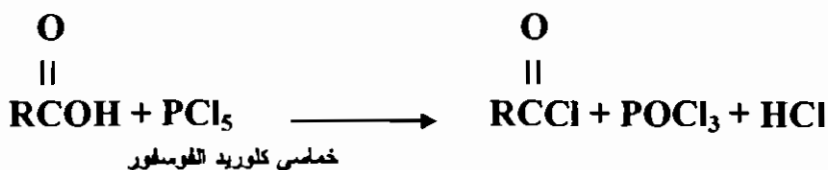
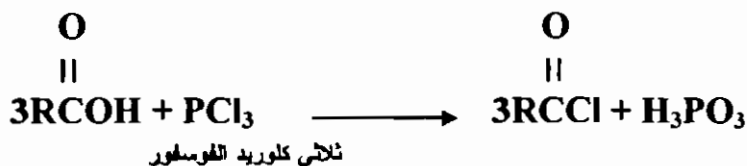
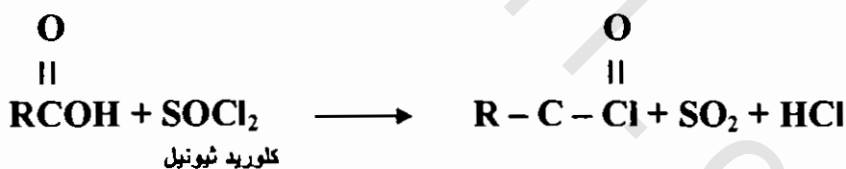


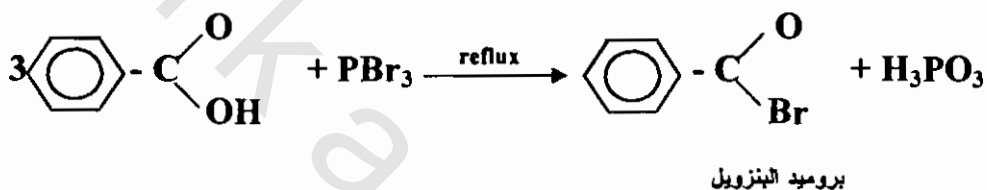
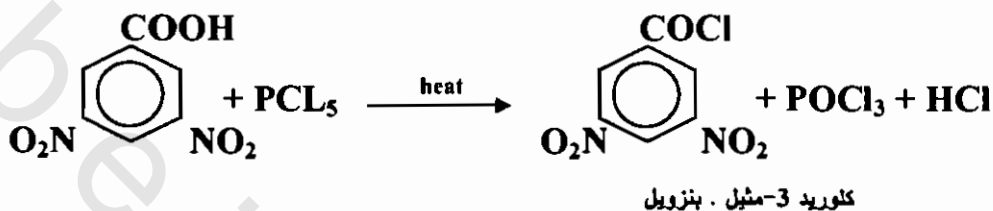
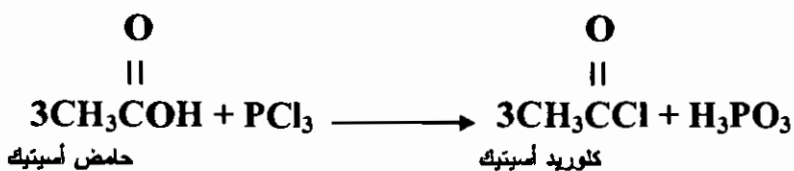
ماء يحتوي علي نظير الأكسجين  $\text{O}^{18}$

والتجربة الثانية - التحلل المائي لأستر - تدعم تكوين ناتج وسطي متماثل في حالة إيزان ( الخطوة الثالثة في تفاعل الأسترة ) وتستبعد تكوين الناتج عن طريق الإستبدال المباشر عن النواة المباشرة .



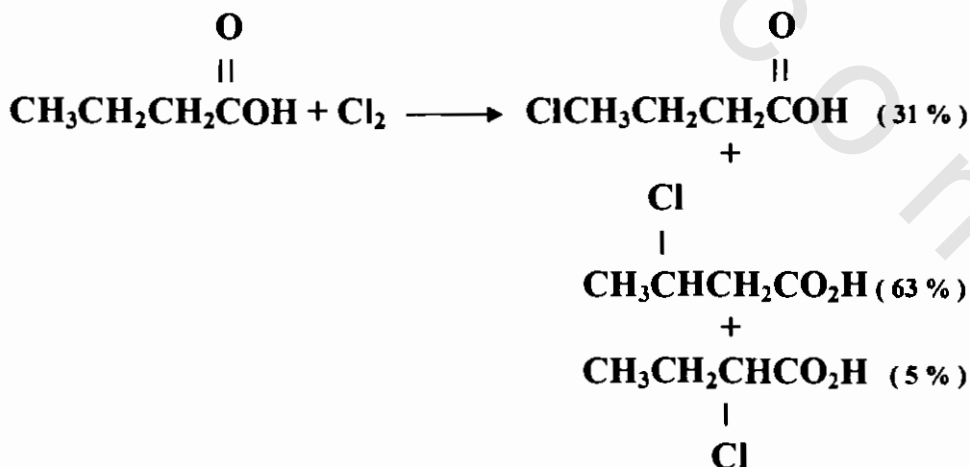
ومن تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع كلوريد الثايونيل (  $\text{SOCl}_2$  : thionyl chloride ) أو خماسي أو ثلاثي كلوريد الفسفور أو بروميداتها . وتنتج عن هذه التفاعلات هاليدات الأسيل ( Acyl halides ) .





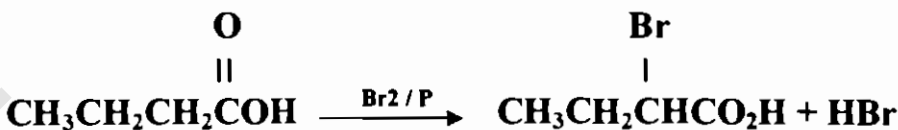
ج- تفاعلات تحدث على سلسلة الهيدروكربون :-

يدخل جزء الألكيل أو الأريل ( الجزء الهيدروكربوني للحامض ) للحامض الكربوكسيلي التفاعلات الخاصة بالأكانات والمركبات الأروماتية . فمثلاً أن حامض البيوتريك يتفاعل مع الكلور بوجود الضوء أو الحرارة ليعطي مزيجاً من مشتقات الكلور لحامض البيوتريك .

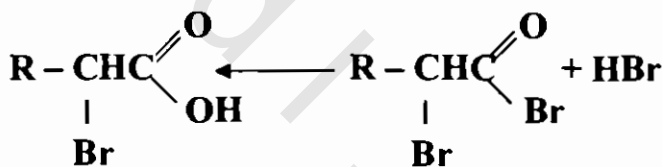
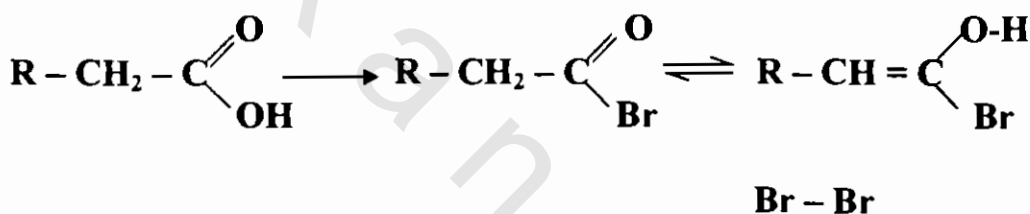




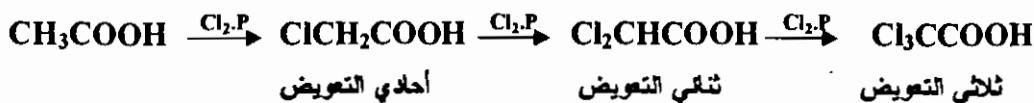
وتزاح ذرة الهيدروجين  $\alpha$  عند تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الهالوجينات بوجود ثلاثي هاليد الفوسفور بنفس الطريقة التي تتفاعل بها مركبات الألكايدات أو الكيتونات المحتوية على هيدروجين  $\alpha$  مع الهالوجينات .



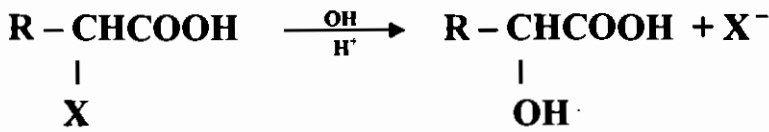
يتفاعل البروم في هذا التفاعل مع شكل الأينول ( enol - form ) لبروميد الأسيل ( يسهل ثلاثي بروميد الفوسفور عملية التفاعل وذلك بتحويل الحامض السيل بروميد الأسيل الذي يتحول الي شكل الأينول أسرع من الحامض نفسه ) .



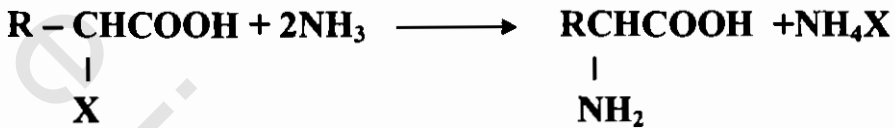
بروميد الأسيل المتكون يتفاعل بنفس الطريقة السابقة . وتعاد الخطوات أعلاه . ويستعمل الفوسفور مع الهالوجين أيضاً في هذه التفاعلات ويسمى هذا التفاعل باسم مكتشفها هل - فولهارد - زيلنسكي ( Hell - Valhard - Zelinsky ) ويمكن تكرار تفاعل الهلجنة حسب ذرات الهيدروجين  $\alpha$  .



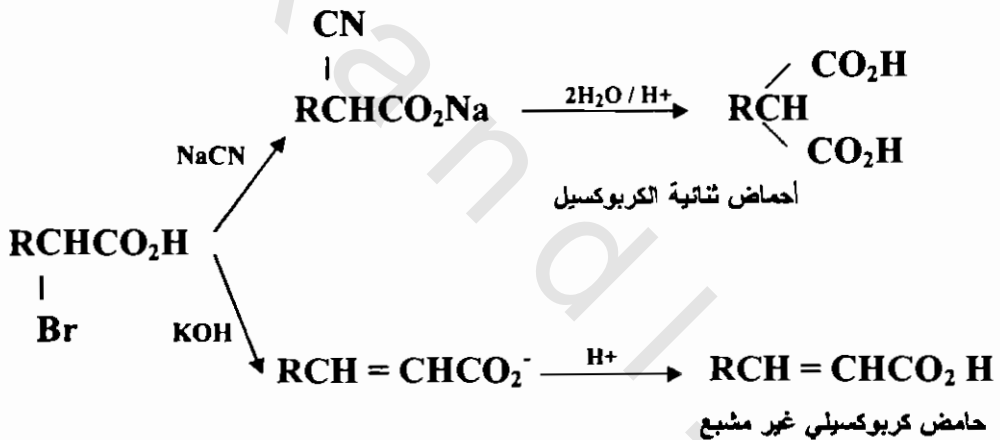
ان سهولة حدوث التفاعل في هذا الموقع ( الكربون -  $\alpha$  ) يجعله ذا أهمية كبيرة في تفاعلات التحضير ( تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة لهاليدات الألكيل ) .



أحماض - ألفا هيدروكسي

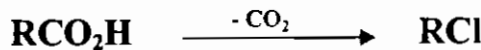


تحضير أحماض أمينية



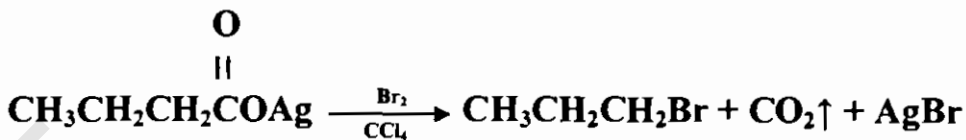
د- تفاعل إزالة مجموعة الكربوكسيل :-

تدخل الأحماض الكربوكسيلية تفاعلات تحل فيها ذرة هالوجين محل مجموعة الكربوكسيل .

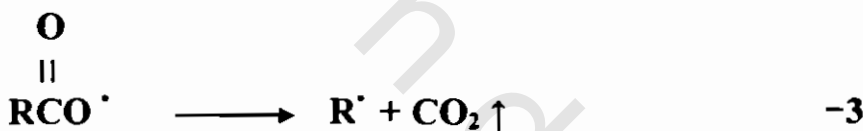
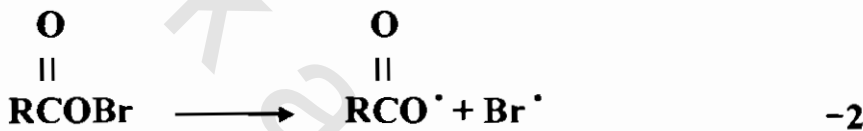
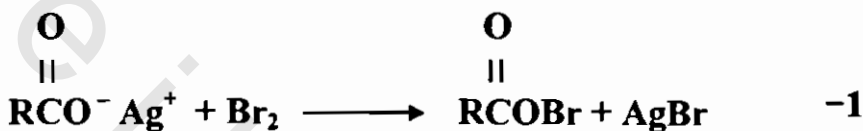


وتسمى التفاعلات التي تفقد فيها جزيئة عضوية ذرة كربون أو أكثر بـ تفاعلات خفض التركيب ( degradation ) . ففي تفاعل هانس دايكمر ( Hunsdiecker )

ينبعث غاز ثاني أكسيد الكربون عند معاملة ملح الفضة لحامض الكربوكسيل مع البروم أو اليود ويحصل هاليد الكيل بنزرة كربون أقل مما للحامض الكربوكسيل الأصلي .



ويظهر ان التفاعل يتبع مسار ميكانيكية الجذر - الحر وحسب الخطوات التالية :-

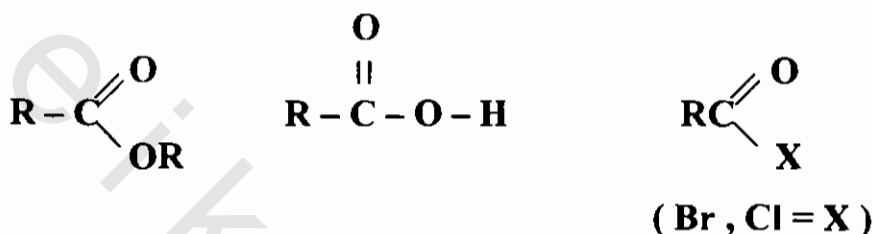


#### مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية هي :

- 1- الأسترات .
- 2- الأميدات .
- 3- هاليدات الأحماض .
- 4- الأنهيدرات .
- 5- الأملاح .

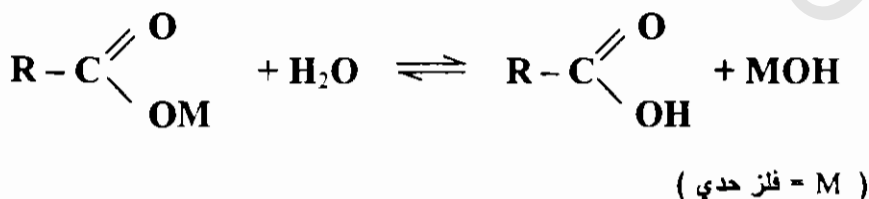
وهذه المشتقات وغيرها تتحول الي الحامض الكربوكسيلي بالتحلل المائي ويمكن أكثر المشتقات أنتشاراً هي الأسترات ( Esters ) حيث تختلف صيغتها التركيبية عن الحامض الكربوكسيلي بوجود مجموعة ألكوكسيل ( RO ) بدلاً من الهيدروكسيل . وهكذا يمكن أن يقال لهاليدات الأسيل ( Acyl halides ) أو هاليدات الحامض ( Acid halides ) ان ذرة هالوجين ( بروم ، كلور ، يود .. ) قد حلت محل مجموعة الهيدروكسيل في جزيئة الحامض .



ويمكن الحصول علي أنهاليد الحامض ( Acid anhydride ) نتيجة رفع جزيئة ماء من جزيئتين للحامض الكربوكسيلي وله التركيب العام التالي :



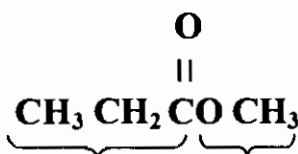
وتعتبر الأملاح الكربوكسيلية علي هذا الأساس أيضاً مشتقات لها لأن عند تفاعلها مع الماء يتكون الحامض الكربوكسيلي .



## تسمية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

### 1- الأسترات Esters :-

في تسمية الأسترات يستبدل المقطع يك ( ic ) من الاسم الحامض بالمقطع آت ( ate ) ويتكون اسم الأسترات من اسم مجموعة الألكيل ثم اسم مجموعة الكربوكسيلات كما في :



الألكيل ( مثل بروبونات ) الحامض  
( مجموعة الكربوكسيلات )

### 2- الأميدات Amides :-

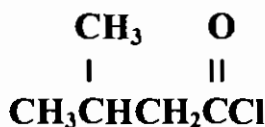
يحذف المقطع يك من اسم الحامض الكربوكسيلي وتضاف لفظة أميد .



اسم الحامض + أميد ناقصاً يك ( بروبون أميد )

### 3- هاليدات الحامض Acid halides :-

يستبدل المقطع يك من اسم الحامض الكربوكسيلي بالمقطع يل ( yl ) وتضاف لفظة هاليد في مقدمة الأسم



هاليد اسم الحامض + يل كلوريد 3 - مثل بيوتاتويل

#### -4- الأنهائيريدات Anhalides :-

في الأنهائيريدات المتناظرة تضاف كلمة أنهائيريد الي اسم الحامض المشتق .



انهائيريد الأستيك ( الخليك )

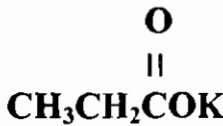
أما اذا كان الأنهائيريد غير متناظر ( مشتق من حامضين مختلفين ) يوضع اسم كل من الحامضين بعد كلمة أنهائيريد .



انهائيريد أسيتيك بروبيونيك

#### -5- الأملاح :-

تسمى بنفس طريقة الأسترات ويضاف اسم الفلز ( بدلاً من اسم الألكيل في الأسترات )

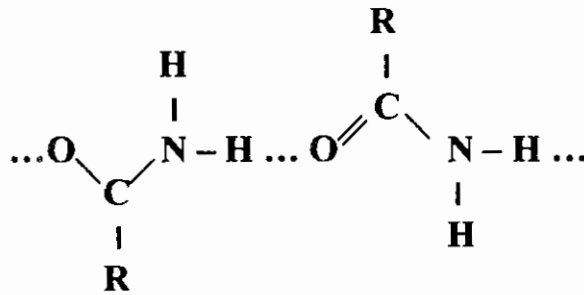


بروبيونات البوتاسيوم

#### الخواص الفيزيائية :-

ان وجود مجموعة الكربونيل يجعل مشتقات الحامض الكربوكسيلي مركبات قطبية . ان درجات غليان الأسترات والأنهائيريدات والهاليدات هي مقارنة الي درجة غليان الألددهيدات والكيثونات ذات الوزن الجزيئي المقارب لها . أما الأميدات فلها درجات غليان عالية جداً ( معظم هذه المركبات تكون صلبة متبلورة في درجات

الحرارة العادية . وذلك بسبب قابليتها علي تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ( بينية ) .

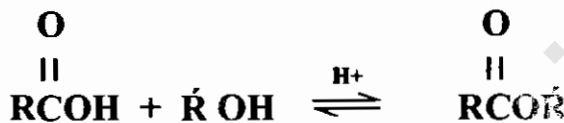


ولنفس السبب تذوب الأميدات بسهولة في الماء ( لحد خمسة أو ستة ذرات كربون ) ولكن للأسترات قابلية ذوبان منخفضة في الماء لعدم قدرتها علي تكوين روابط هيدروجينية . وبصورة عامة فإن جميع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية ( عدا الأملاح ) تذوب في المذيبات العضوية المعروفة ( الأيثر ، الكلوروفورم ، البنزين ... الخ ) .

### طرق التحضير :-

#### أ - الأسترات Esters :-

1- أسترة الأحماض الكربوكسيلية - التحفيز بالحامض .



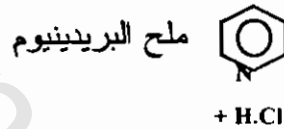
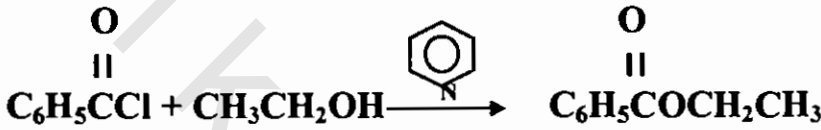
2- تفاعل الدايزوميثان مع الأحماض الكربوكسيلية :-



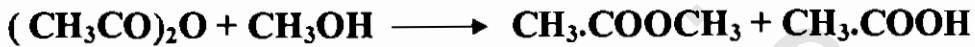
3- تفاعلات أملاح الكربوكسيلات مع هاليدات الألكيل الأولية :-



4- تحضير الأسترات من كلوريد الأسيل والكحولات . تحضر الأسترات من تفاعل الكحولات مع كلوريدات الأسيل والتفاعل سريع ولا يحتاج الي حامض محفز وتضاف غالباً قاعدة ( يستعمل البريديين ) وذلك لمعادلة الحامض الناتج من التفاعل .

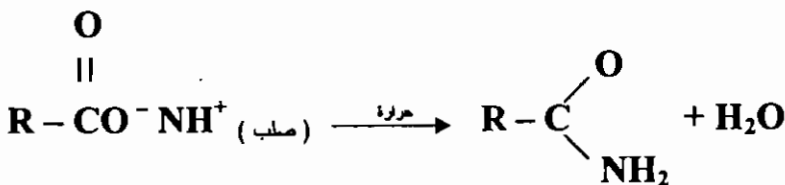


5- من الأنهيدريدات والكحولات : وبنفس الطريقة تحضر الأسترات من تفاعل أنهيدريد الحامض مع الكحولات دون الحاجة الي حامض محفز .



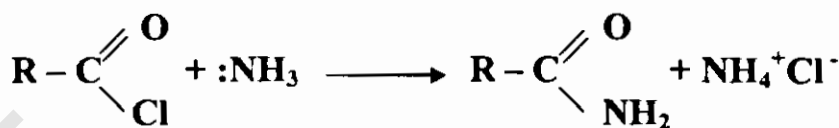
ب- الأميدات :-

1- تتجزأ كربوكسيلات الأمونيوم بالتسخين الشديد الي الأميد والماء :

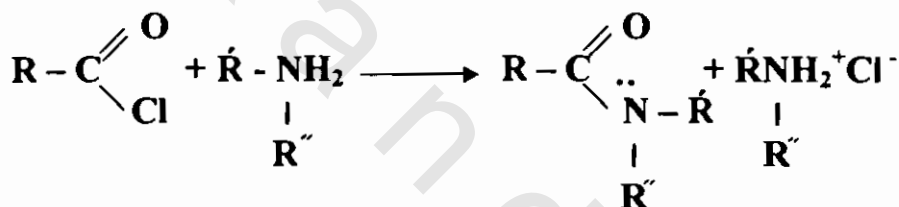
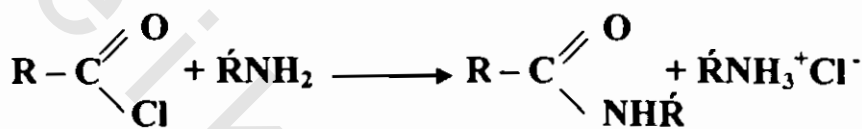




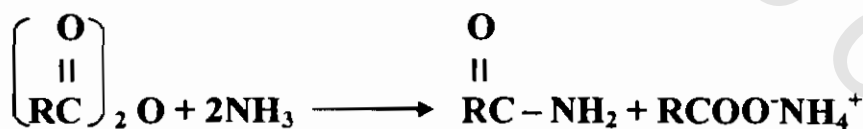
2- تفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا : يتفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا بسرعة وينتج أميد



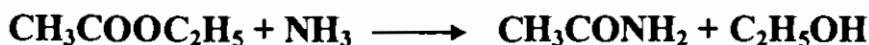
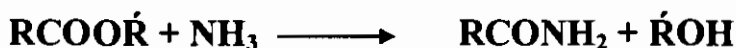
وبنفس الطريقة تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية :



3- الأميدات من الأنهايدريدات : تتفاعل الأنهايدريدات مع الأمونيا أو الأمينات الأولية أو الثانوية حيث يتكون الأميد أو مشتق الأميد بخطوات مشابهة لتفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا .



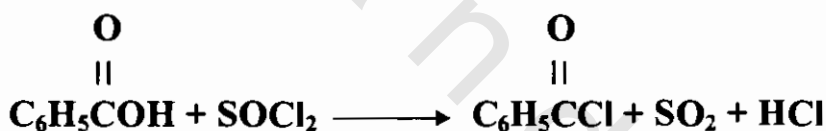
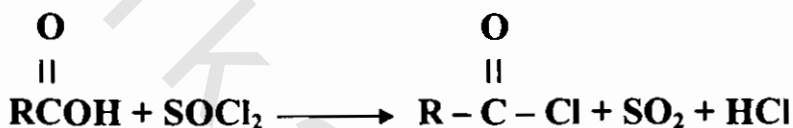
4- الأميدات من الأسترات : تتفاعل الأسترات ولكن ببطئ مع الأمونيا ويتكون الأميد



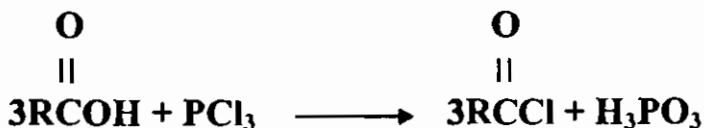
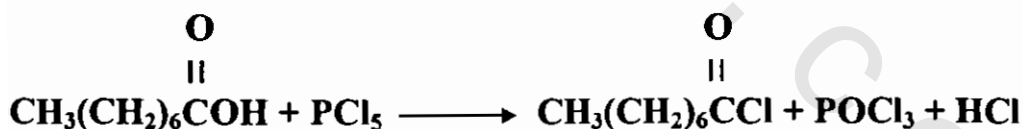
ج- هاليدات الأسيل :-

تحضر هاليدات الأسيل :-

1- من تفاعل حامض كربوكسيلي مع كلوريد الثيونيل

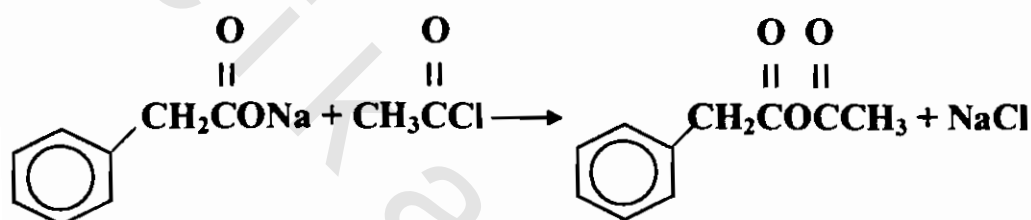
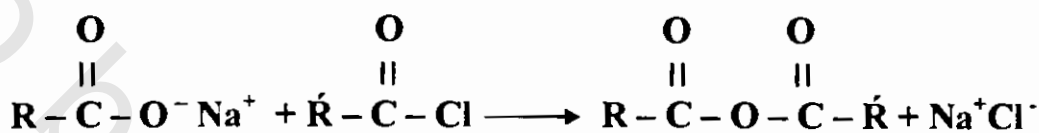


ويستعمل لنفس الغرض خماسي الفسفور وثلاثي كلوريد الفسفور



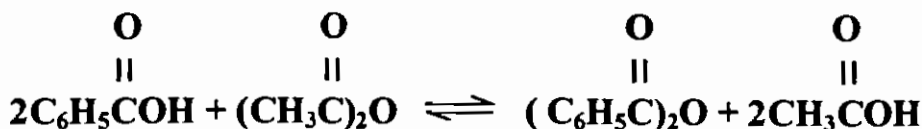
د- أنهيدريدات الحوامض :-

1- تفاعل كلوريد الأسيل مع ملح كربوكسيلتي : إن من أسهل الطرق للحصول علي الأنهيدريدات هو تفاعل كلوريد الأسيل مع ملح حامض كربوكسيلتي



2- تفاعل أنهيدريد الخليك مع الأحماض الكربوكسيلية :

عند تسخين مزيج من أنهيدريد الحامض مع حامض كربوكسيلتي يصبح التفاعل في حالة توازن بعد فتره وكما يلي .



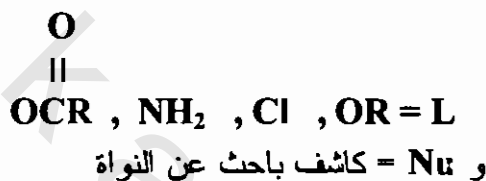
## تفاعلات مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

### أ- تفاعلات التعويض الباحث عن النواة :

يتمثل التفاعل العام أدناه تفاعل مشتق حامض كربوكسيلي مع كاشف باحث عن النواة . . .

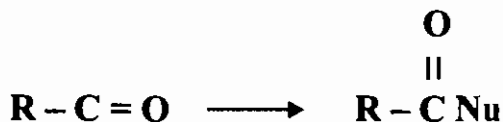
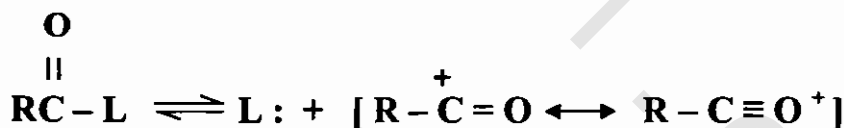


حيث :



### طرق كسر وتكوين الرابطة :-

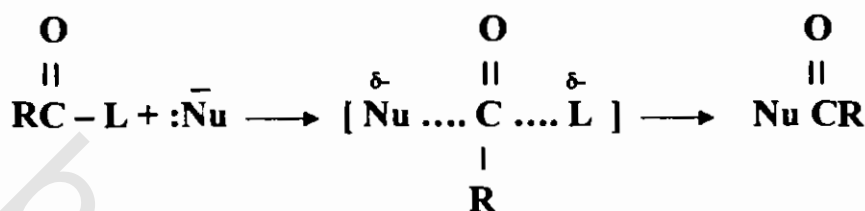
1- قد لا يحدث أولاً كسر - الرابطة القديمة ثم تكوين الرابطة الجديدة :-



Nu

ويسمى الكاربوكاتايون في هذه الحالة أيون الأسيليوم ( acylium ion ) وميكانيكية التفاعل هذه تصح علي عدد قليل جداً من التفاعلات .

## 2- كسر الرابطة القديمة وتكوين الرابطة الجديدة معاً :-

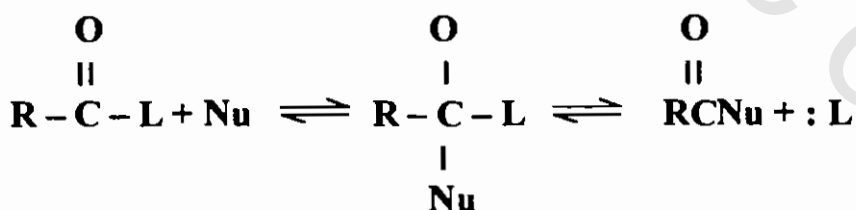


## 3- تكوين الرابطة الجديدة ثم كسر الرابطة القديمة :

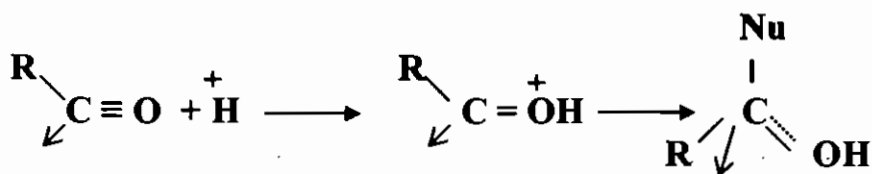
تحدث في مثل هذه الحالة الإضافة أولاً الي مجموعة الكربونيك ويتكون ناتج وسطي يتغير فيه تهجين ذرة كربون الكربونيك من  $SP^2$  الي  $SP^3$  . ويلي ذلك تفكك هذا الناتج الوسطي بلفظ أحدي المجموعتين الباحثتين عن النواة ( الداخلة والمغادرة ) .

وإعادة تكوين مجموعة الكربونيك مرة ثانية . وتسير معظم تفاعلات التعويض في الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها وفق هذه الميكانيكية وتسمى بميكانيكية الإضافة - والحذف الباحث عن النواة . وتحفز تفاعلات التعويض الباحث عن النواة بواسطة حامض أو قاعدة .

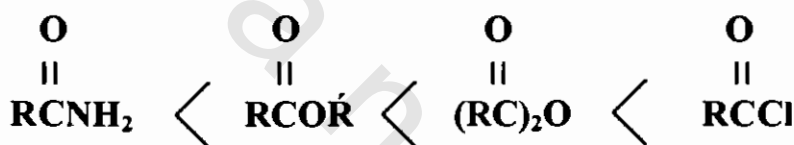
## التحفيز القاعدي :



التحفيز الحامضي :

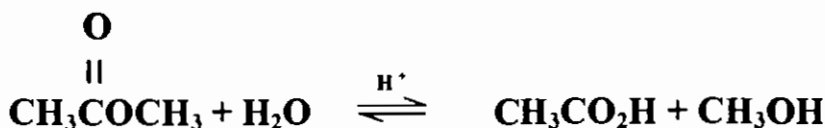
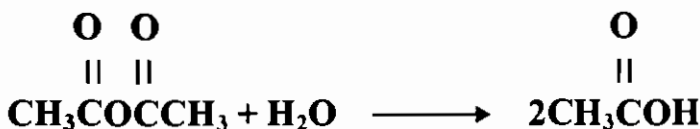
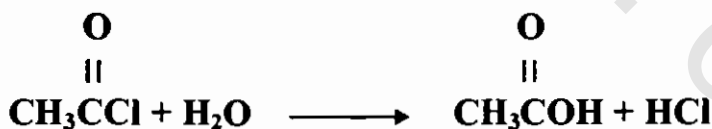


وتختلف فاعلية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية ويمكن ترتيبها :

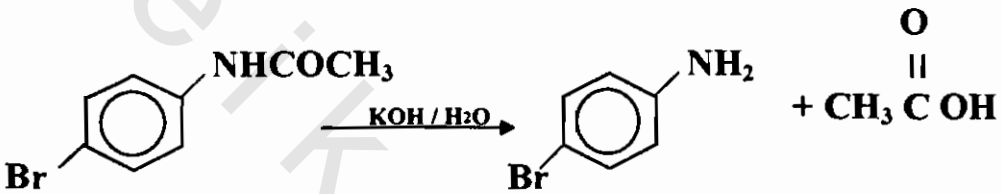
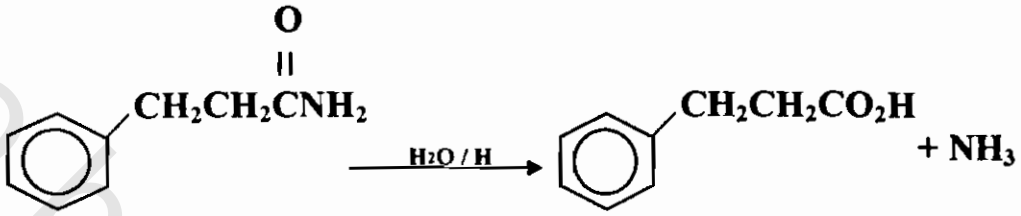


أمثلة على تفاعلات الإضافة والحذف الباحثة عن النواة :-

1- التحلل المائي :-



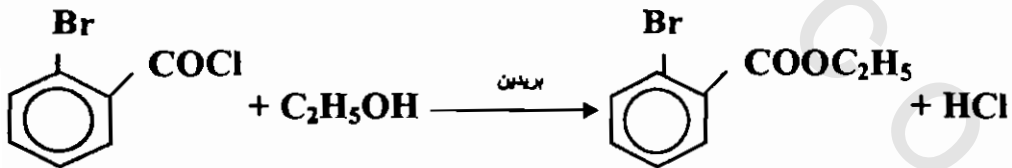
وتتفاعل الأميدات أيضاً مع الماء حيث يتكون الحامض الكربوكسيلي والأمونيا ( أو أمين عند استعمال مشتقات الأميد ) .



## 2- التفاعل مع الكحولات :-

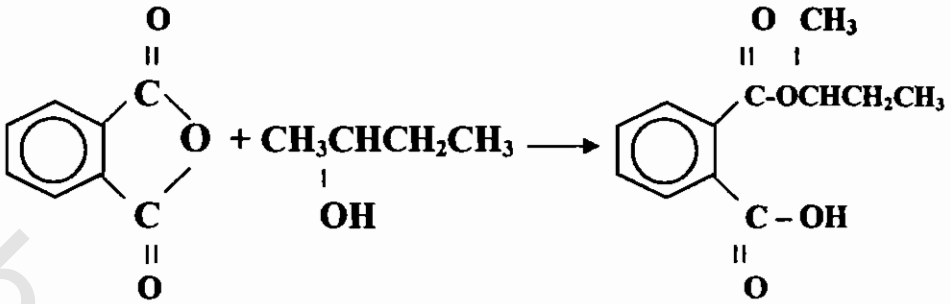
تتفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات منتجاً الأسترات .

### أ- من هاليدات الحامض :



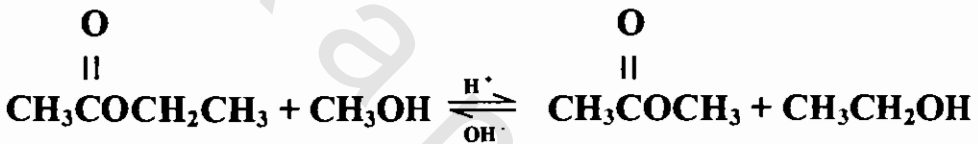
وتستعمل مع هاليدات الحامض قاعدة لمعادلة HCl الناتج .

ب- من الأنهيدرات الحامضية :



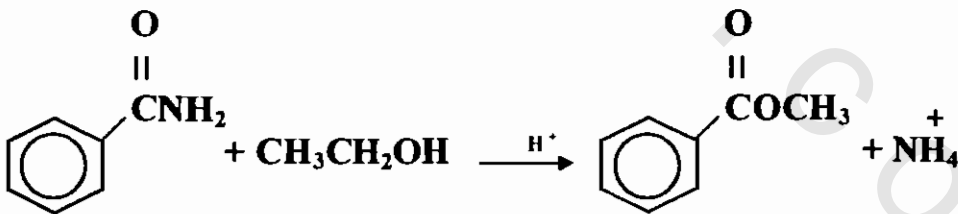
ج- الأسترات :-

وتتفاعل الأسترات مع الكحولات ينتج أستر جديد وكحول جديد ويسمي هذا التفاعل بالأسترة المتبادلة ( Trans esterification )



د- الأميدات :-

أما الأميدات فإنها تتفاعل مع الكحولات تحت ظروف حامضية .

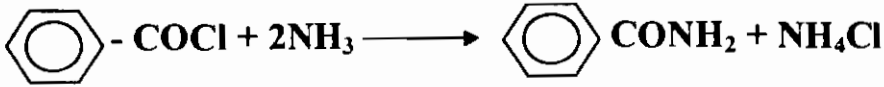


3- التفاعل مع الأمونيا أو الأمينات :-

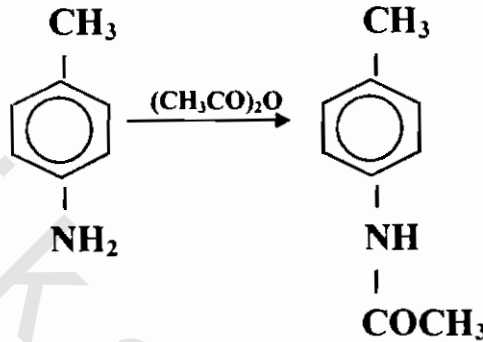
تفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا والأمينات ويكون الناتج الأמיד المقابل .



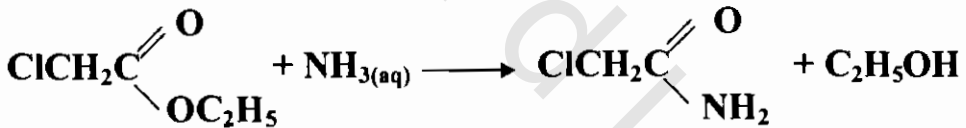
أ- من هاليدات الحامض :



ب- الأهدرات :

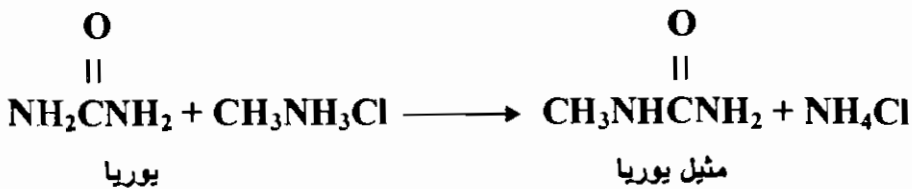


ج- الأسترات :-



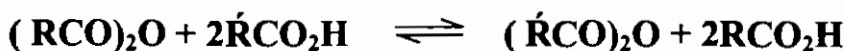
د- الأميدات :-

ويحدث في حالة الأميدات تبادل مجموعة الأمين ( تبادل أميني [ Trans amination ] ) ولكن مثل هذه التفاعلات نادرة التطبيق .

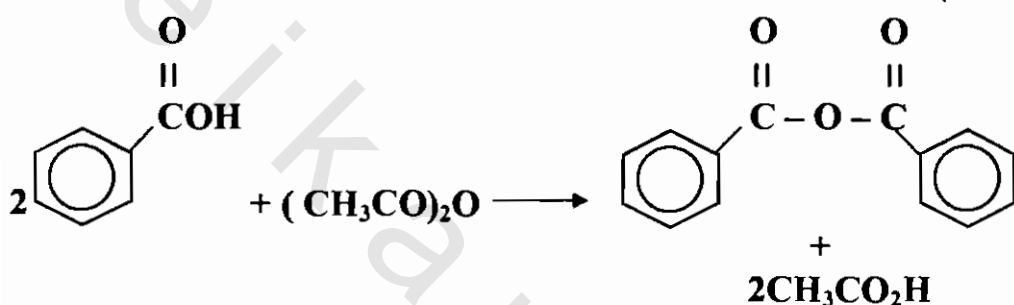


#### 4- التفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية وأملاحها :

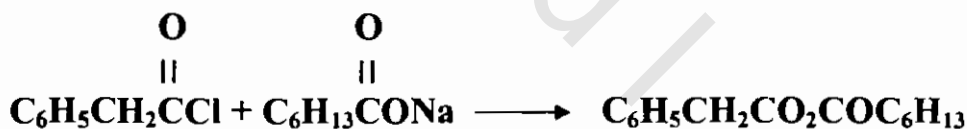
ان تسخين مزيج من أنهايديريد الحامض وحامض كربوكسيلي يؤدي الي حالة توازن .



إن المحلول هذا يحتوي علي أنهايديريد وحامض جديد والتفاعل له فائدة كبيرة في تحضير الأنهايدريدات النادرة من أنهايديديات متوفرة ورخيصة مثل ( أنهايديات الخليك ) .

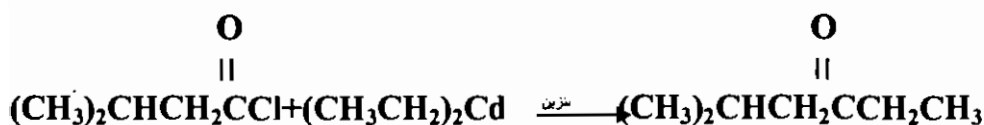


تتفاعل هاليدات الحامض مع أملاح الكربوكسيلات كما يلي :

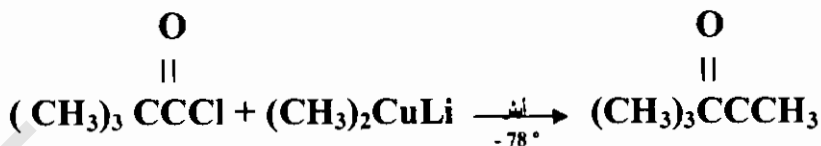


#### 5- التفاعل مع المركبات العضوية الفلزية :

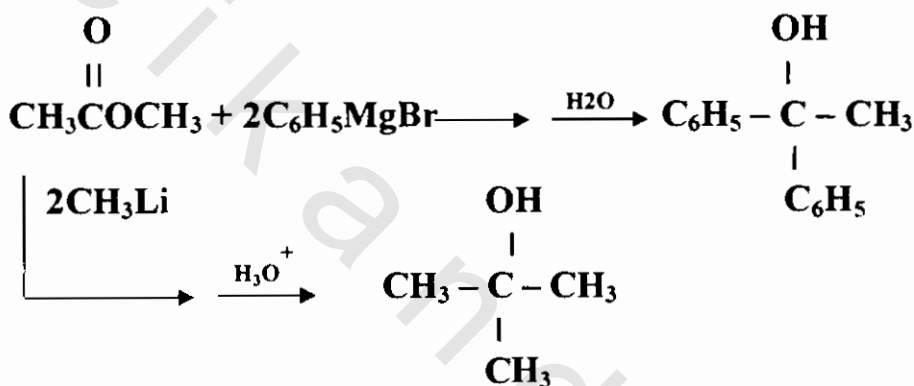
تحضر الكيتونات من تفاعل هاليدات الحامض مع المركبات العضوية الفلزية مثل كاشف جرينيارد أو مركبات الكاديوم العضوية



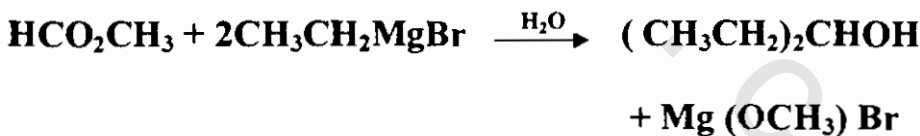
وحديثاً استعملت لنفس الغرض مركبات الليثيوم النحاسيك العضوية (  $R_2CuLi$  ) .  
وتفاعلها مع هاليدات الحامض سريع لذلك يتطلب إجراء التفاعل في درجات حرارة منخفضة .



وتتفاعل الأسترات مع مكافئين من كاشف من كاشف جرينيارد أو الليثيوم ألكيل ويكون ناتج التفاعل كحولاً ثالثياً .



أما في حالة استعمال أسترات الفورمات فيكون الناتج كحول ثانوي

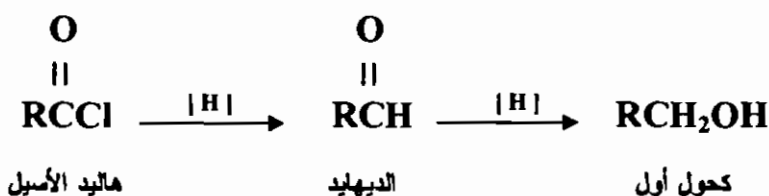


### ب- تفاعلات الإختزال :-

يمكن إختزال الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها بعدة طرق مختلفة وسوف نتطرق لهذه الطرق من خلال تطبيقها علي مشتقات الحامض .

## 1- هاليد الأسيل :-

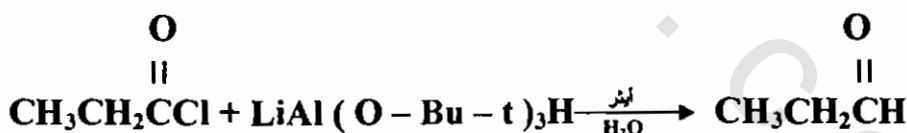
تختزل هاليدات الأسيل الي الألدیهيدات والكحولات الأولية :



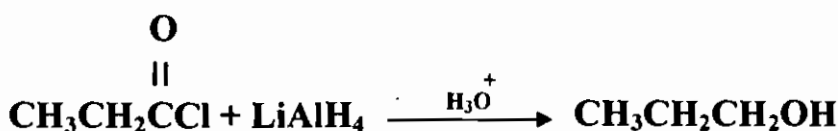
تهدرج هاليدات الأسيل بوجود عامل مساعد مثل البلاتينيوم ( Pd ) المثبت علي سطوح كبريتات الباريوم إنتقائياً الي الألدیهيد .



ويستعمل أيضاً كاشف آخر - هيدريد الليثيوم ثالث ( ثالثي ) بيوتوكسيل الألمونيوم ( Lithium tri-ter butoxylaluminum hydride ) لنفس الغرض

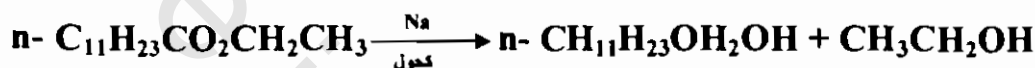
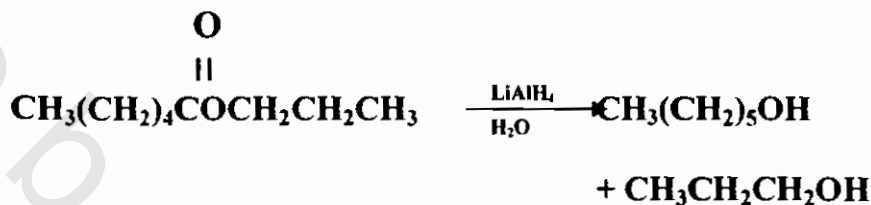


أما مع كاشف فعال وأقوي مثل هيدريد الألمونيوم الليثيوم فنتحول هاليدات الأسيل الي كحولات أولية .



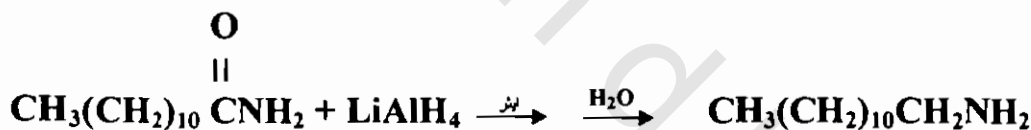
## 2- الأسترات :

تختزل الأسترات أما مع هيدريد الليثيوم الألمونيوم أو مع بوروهيدريد الصوديوم الي الكحولات الأولية .



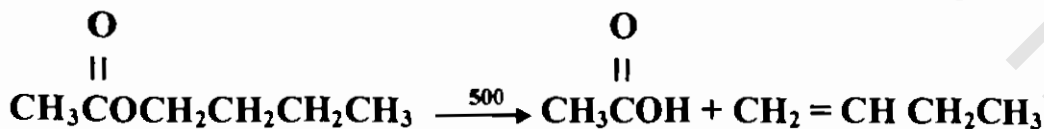
## 3- الأميدات :-

تختزل الأميدات الي الأمينات عند تسخينها مع هيدريد الألمونيوم الليثيوم في الأيثر .



## ب- تفاعلات التجزأ الحراري للأسترات

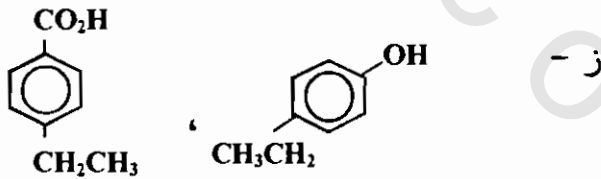
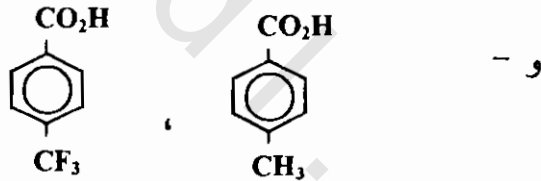
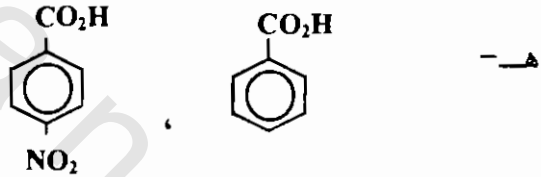
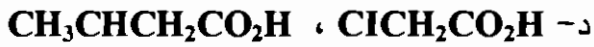
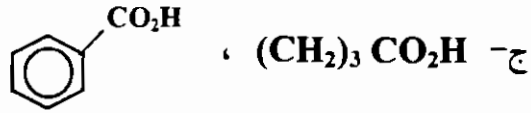
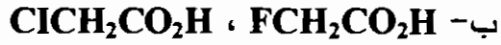
عند تسخين أسترات الأحماض الكربوكسيلية الي 300 - 500 م فإنها تلتفظ جزئية حامض الكربوكسيل ويتكون ألكين



بيوتين ( ألكين ) حامض الخليك ( حامض كربوكسيلي )

## الأسئلة

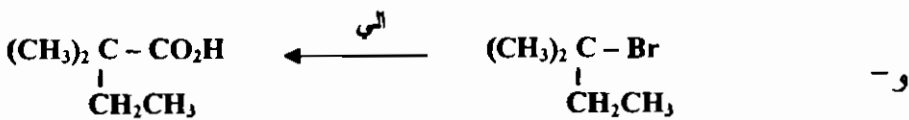
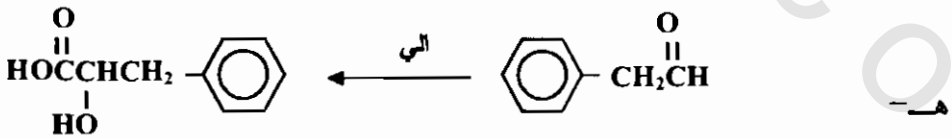
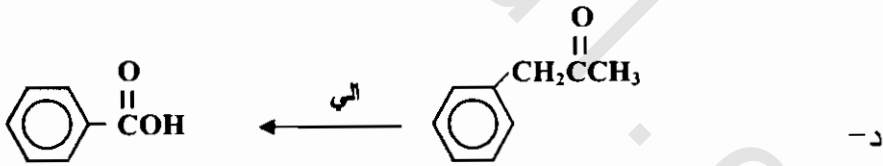
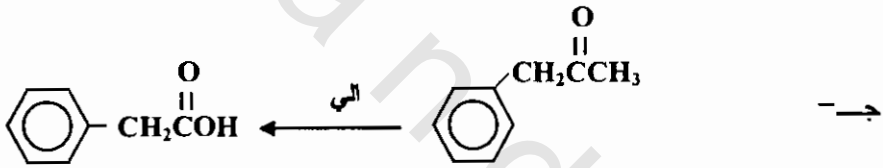
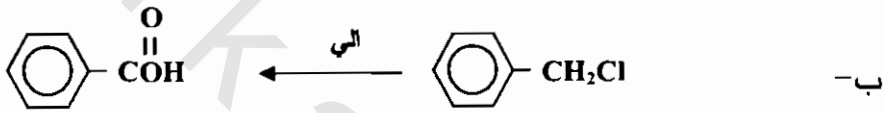
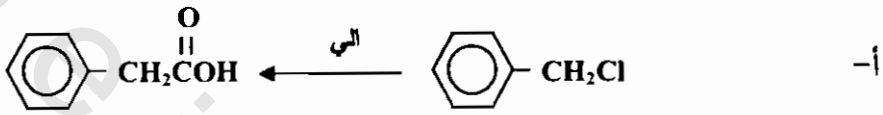
1- أي من الحامضين هو الأعلى حامضية في الأمثلة التالية :



2- علل لماذا تكون لحمض البيوتانويك درجة غليان ونوبانية أعلى من بيوتانول .

3- عند إمرار غاز ثاني أوكسيد الكربون في محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي يحتوي علي بنزوات الصوديوم وبارا مثيل فينوكسيد الصوديوم ينفصل بارا مثيل فينول من المحلول بشكل مادة زيتية ولكن يبقى بنزوات الصوديوم مذاباً في المحلول أكتب التفاعلات التي بواسطتها يمكنك توضيح ذلك .

4- اكتب التفاعلات التي تؤدي الي تحويل .



5- حضر الأحماض الكربوكسيلية التالية عن طريق تفاعل جرينيارد

أ- حامض فنيل أسيتك

ب- حامض 2.2 - ثنائي مثيل بنتانويل

ج- حامض 3- هيدروكسي بيوتانويل

د- حامض هكسانويل

هـ- حامض بارامثيل بنزويل

6- أكتب معادلات تفاعل حامض بيوتانوك - ان وجدت - مع كل من :

أ- محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي

ب-  $\text{SOCl}_2$

ج-  $\text{HCl}$  ,  $\text{CH}_3\text{OH}$

د- الأمونيا ثم التسخين ز

هـ-  $\text{PBr}_3$

و-  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$

7- مركب ( أ ) صيغته الجزيئية (  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  ) يتفاعل مع  $\text{NaOH}$  مكوناً

المركب ( ب )  $\text{C}_3\text{H}_6$  . وجد أن ( ب ) يزيل لون محلول البروم في رابع

كلوريد الكربون مكوناً ( ج ) . وعند تفاعل ( أ ) مع (  $\text{Mg}$  ) في الأيثر

الجاف ومن ثم معاملة الناتج مع ثاني أكسيد الكربون وأخيراً بالماء يتكون

المركب ( د ) صيغته الجزيئية  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  . عند إضافة ( د ) الي محلول

بيكربونات الصوديوم يحدث أزيز وخروج فقاعات غازية من الإناء . أكتب

المعادلات والصيغ التركيبية لكل من أ ، ب ، ج ، د .

8- أكتب ناتج تفاعل كلوريد الأستيل مع كل من الكواشف التالية :

أ-  $\text{H}_2\text{O}$

ب-  $\text{AgNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$



ج-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  وقاعدة

د- زيادة من الأمونيا ( $\text{NH}_3$ )

هـ-  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  وكلوريد الألمونيوم .

و-  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$

ز-  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$

ح- زيادة من  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

ط-  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  وقاعدة محفزة

ي-  $\text{Pd}$  ،  $\text{H}_2$

9- أكتب ناتج تفاعل أنهايديريل الأسيتيك مع كل من الكواشف التالية

أ-  $\text{NH}_3$

ب-  $\text{H}_2\text{O}$

ج-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

د-  $\text{AlCl}_3$  ،  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$

هـ- زيادة من  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

ز- زيادة من  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$

10- أكتب معادلة تفاعل بروبيوتان الأثيل مع كل من الكواشف التالية ك

أ-  $\text{H}_2\text{O}$  وحامض  $\text{H}_3^+\text{O}$

ب-  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

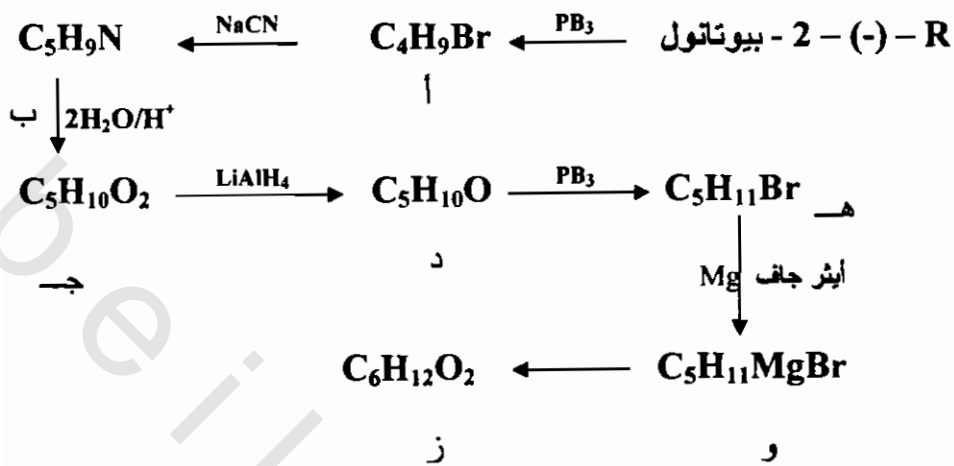
ج-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$

د-  $\text{LiAlH}_4$  ومن ثم  $\text{H}_2\text{O}$

هـ- أوكتانوا  $\text{H}^+$  محفز

و- هيدروكسيد الصوديوم المائي .

11- ارسم التراكيب الفراغية للمركبات ( أ - ز ) في سلسلة التفاعلات التالية :



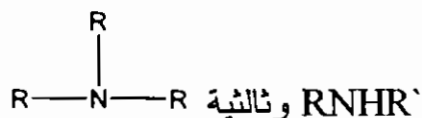
# الباب العاشر الأمينات

obeikandi.com

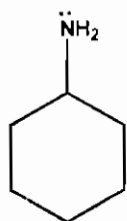
## الباب العاشر

### الامينات Amines

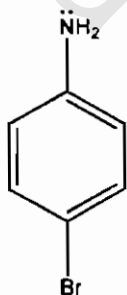
الامينات هي مشتقات للامونيا حلت محل ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة الكيل أو أريل (مجموعة اروماتية) أو اكثر وتصنف الامينات حسب عدد المجاميع المعوضة على النروجين الى امينا اولية  $RNH_2$  وثانوية



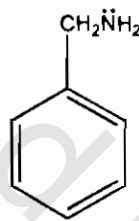
وفيما يلي بعض الامثلة لأنواع الامينات الثلاثة :



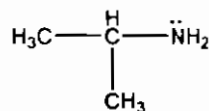
سايكلو هكسين  
امين



باراجروموا  
انيلين

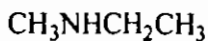
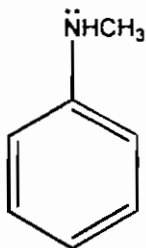


بنزيل امين

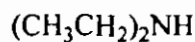


3-مثيل بروبان  
امين

(امينات أولية)

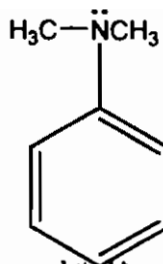
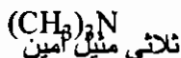
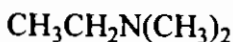


مثيل انيل امين



ثنائي انيل امين

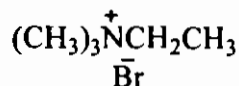
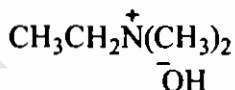
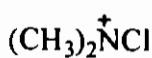
امينات ثانوية



ثنائي مثيل انيلين

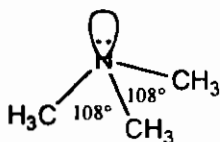
### أمينات ثالثة

بالإضافة إلى الأمينات توجد مركبات عضوية مشابهة لأملح الامونيوم اللاعضوية تسمى بالمركبات الامونيوم الرباعية حيث عوضت ذرات الهيدروجين الأربعة في شق الامونيوم بأربع مجاميع الكيل :

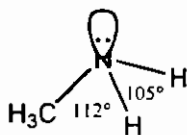


### تركيب جزيئة الامين

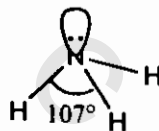
لقد تطرقنا إلى الشكل الهرمي لجزيئة الامونيا عند دراستنا للمدارات الجزيئية في مركبات الكربون والأوكسجين والنتروجين . وللأمينات تركيب مشابهة لتركيب الامونيا وتختلف فقط بصورة طفيفة في قيم زوايا الروابط .



ثلاثي مثيل أمين



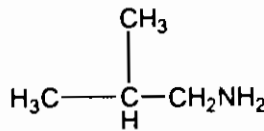
مثيل امين



### التسمية :

في التسميات الشائعة تسمى الأمينات الأولية ب الكيلات الامين (alkylamines) .

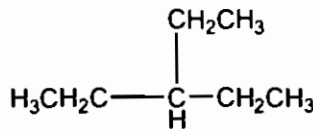
وعند تطبيق قواعد (IUPAC) في تسمية الأمينات نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تحتوى على مجموعة الامين . وتسمى الامينات كمشتق الهيدروكربون المقابل . أما مجموعة الأمين (NH<sub>2</sub>) فتسمى أمينو (amino) فى بداية الاسم أو أمين (amine) اذا كان ينتهى بها الاسم



3-مئيل بيوتان امين

3-مئيل أمينوبيوتان

ومعظم الامينات الثانوية والثالثية تسمى بنفس الطريقة العامة . فأسمائها الشائعة تعرف بأسماء المجاميع العضوية المرتبطة بمجموعة الامين فإذا كانت متشابهة فيوضع ثنائى (أو ثانى) - أو ثلاثى (أو ثالث) امام المجموعة المكررة . وعند اتباع قواعد (IUPAC) تستعمل N- للدلالة على موقع المجاميع المرتبطة بالنتروجين .



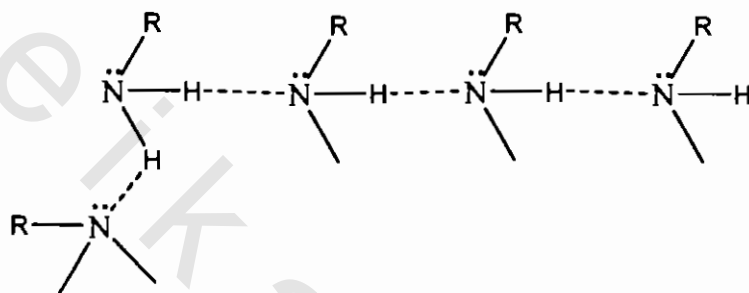
N-مئيل -3-اثيرل امينوبيوتان

### الخواص الفيزيائية :

تظهر الأمينات مثل الكحولات (خاصة الامينات ذات الوزن الجزيئى المنخفض) خاصية الترابط الهيدروجينى ولكن قوة الروابـد الهيدروجينية (N- H.... N) تكون أقل من الروابـد الهيدروجينية فى مركبات الأوكسجين (O-

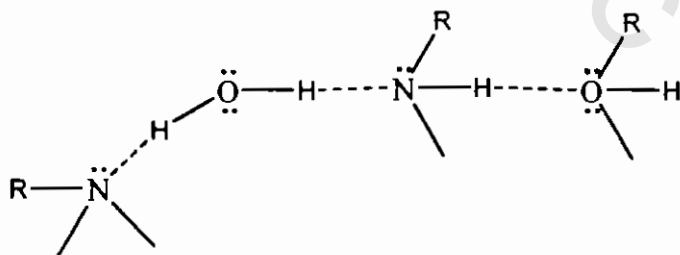
(H...O) والسبب يعود الى اختلاف السالبة الكهربائية بين الاوكسجين الاعلى سالبية كهربائية من النتروجين .

ان الامينات الاولية والثانوية تكون روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها (روابط هيدروجينية بينية) ويتوقع ان تكون درجات غليانها اعلى من الهيدروكربونات المماثلة في وزنها الجزيئي ولكن اقل من الكحولات ذات الوزن الجزيئي المشابه )



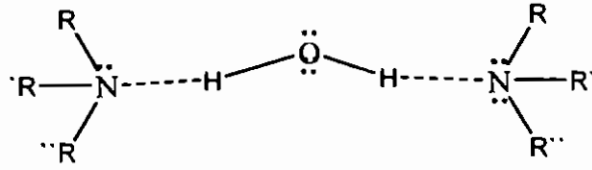
الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأمين

أما الامينات الثالثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها . ونتيجة لذلك فإن الامينات الثالثية تغلي في درجات حرارة أقل من الامينات الاولية أو الثانوية التي لها نفس الازان الجزيئية تقريبا . والامينات ذات الازان الجزيئية المنخفضة تذوب بصورة جيدة في الماء بسبب قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء .



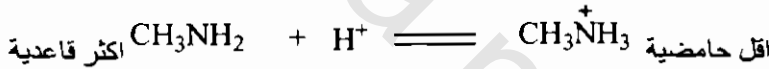
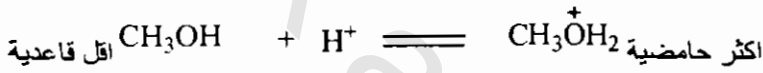
في الامينات الاولية والثانوية



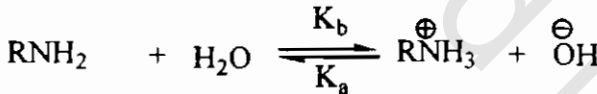


فى الامينات الثالثية

ويوضح الجدول التالى الخواص الفيزيائية لبعض الامينات وتساكك الامينات كقواعد لويس لوجود المزدوج الالكترونى غير المشترك على النتروجين (مثل جميع الذرات التى تحتوى على مزدوج الكترونى غير رابط). إن النتروجين أقل سالبية كهربائية من الاوكسجين لذلك فإن للأمينات قابلية اكبر من الكحولات لتقبل البروتون



فعند اذابة مركب امينى فى الماء نحصل على الاتزان التالى



ويعبر عن ثابت القاعدية  $K_b$

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

فكلما كانت قيمة  $K_b$  اكبر كانت قابلية الامين على تقبل البروتون اكبر [القاعدية تكون اعلى لأن تركيز ايونات  $\text{OH}^-$  يكون اعلى]. والاتزان العكسى يمثل تفكك ايون الامونيوم الى الامين والماء (أى ثابت الحموضة) ويعبر عنه ب :

$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

الخواص الفيزيائية للامينات

درجة الغليان	درجة الانصهار	الوزن الجزيئي	الامينات
6.3-	94-	31	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
16.6	81-	45	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
47.7	8.3-	59	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
32	9.5-	59	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>
77.8	49-	73	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
44.4	68-	73	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>
104	55-	87	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>
130	19-	101	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
157	18-	115	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
180	صفر	129	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>
202	1-	143	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> NH <sub>2</sub>
221	17	157	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>
7.4	93-	45	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH
56.3	48-	73	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH
159	60-	101	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH
2.9	117-	159	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH
155	94-	59	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
213		101	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH
		143	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N
		185	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N

والاتزان فى المعادلة السابقة ينزاح الى اليمين أو الى اليسار  
حسب قيم  $K_b$ ,  $K_a$  وترابطهما العلاقة التالية :

$$K_b K_a = 10^{-14}$$

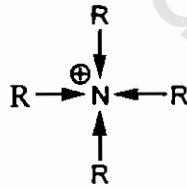
$$pK_a + pK_b = 14$$

هذه العلاقة تشبه العلاقة التى تعبر عن التفكك الذاتى للماء

$$K_w = 10^{-14}$$

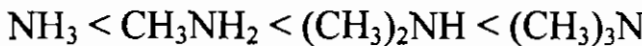
$$pK_a + pK_b = 14$$

فعند مقارنة ثابت القاعدية ( $K_b$ ) للامينات نجد ان الامينات الاولية  
تكون اكثر قاعدية من الامونيا وتزداد القاعدية بزيادة عدد مجاميع الالكيل  
المرتبطة بالنتروجين . ويمكن تفسير هذه الظاهرة بدفع مجموعة الالكيل  
للالكترونات نحو ذرة النتروجين (تأثير الحث) . ويبدو هذا التأثير واضحاً فى  
ثبات أيونات الأمونيوم الرباعى (يطلق هذا التعبير لأيون الامونيوم المرتبط  
بأربعة مجاميع من الالكيل) حيث يستقر الايون الموجب بانتشار الشحنة  
الموجبة نتيجة دفع الالكترونات نحوها من قبل مجاميع الالكيل :



[مجاميع الالكيل تثبت الايون لنشرها على مساحة اكبر]

وتظهر دراسة قاعدية الامينات فى الحالة الغازية انها تزداد مع زيادة  
عدد مجاميع الالكيل .



والجدول التالي يحتوى على ثوابت القاعدية لبعض الامينات

وثوابت الحامضية لأيونات الامونيوم المقابلة :

### قاعدية بعض الامينات

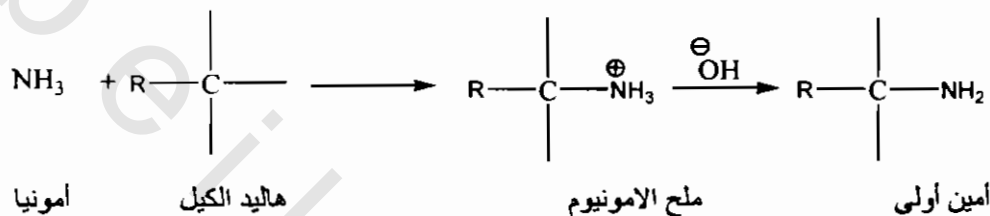
pK <sub>a</sub>	ايون الامونيوم	pK <sub>b</sub>	الامين
9.24	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.76	NH <sub>3</sub>
10.62	CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.38	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
10.68	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub>	3.36	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
10.73	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CN <sup>+</sup> H <sub>3</sub>	3.32	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>
10.94	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub>	3.06	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH
9.79	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H	4.21	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
10.75	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H	3.25	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N

لكن ترتيب الامينات السابق لا ينطبق على المحاليل المائية لهذه الامينات . ففي المحاليل تتكون ايونات الامونيوم للامينات الاولى والثانوية ثابتة بسبب ذوبانيتها الاعلى من الايونات المتكونة من الامينات الثالثية . لذلك تكون الامينات الثالثية اقل قاعدية من الامينات الثانوية المقابلة في المحاليل المائية . ان جزيئات الامينات الاولى والثانوية تتكثف بسهولة مع جزيئات الماء عن طريق الروابط الهيدروجينية .

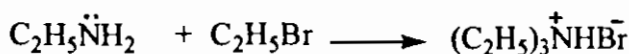
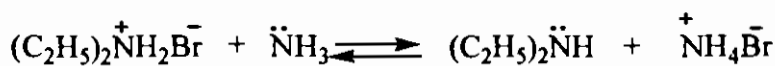
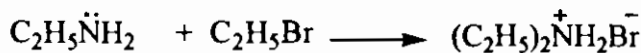
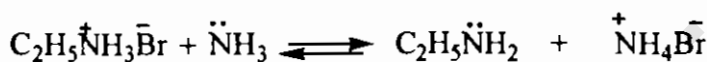
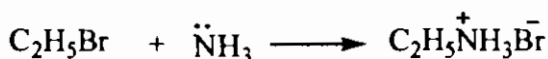
## تحضير الامينات

### أ- الكلة الامونيا أو الامينات الأخرى

تتكون املاح الامينات الاولية من تفاعل هاليدات الالكيل مع الامونيا عن طريق تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة . ومعاملة ملح الامونيوم الناتج مع قاعدة تحصل على الامين الاولي كما يلي :

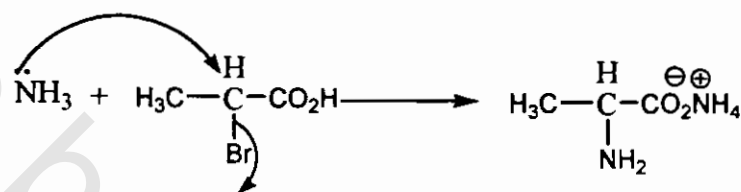


وبسبب قاعدية الامونيا أو الامينات الناتجة (أقوى قواعد لسويس من الكحولات المقابلة) فإنها تتفاعل بشدة مع الهاليدات ويتكرر التفاعل بين الامين الناتج والهاليد ويكون منافساً للامونيا لأن الامين هذا يكون أكثر قاعدية من الامونيا . ان تكرار الالكلة يقلل من اهمية هذا التفاعل في تطبيقه لتحضير الامينات بشكل عام .



وباستمرار التفاعل يتم تعويض جميع ذرات هيدروجين الامونيا حيث يتكون اخيراً الامين الثالثي ومن ثم الملح الرباعي .

ويمكن إيقاف التفاعل عند مرحلة تكوين الأمين الأولى وذلك باستعمال كميات فائضة من الأمونيا. وكما يلاحظ ذلك مثلا في تحضير حامض  $\alpha$ -أمينو أستيك - الحامض الأميني المعروف بـ الألانين (alanine)



كميات زائدة (70 ضعف)

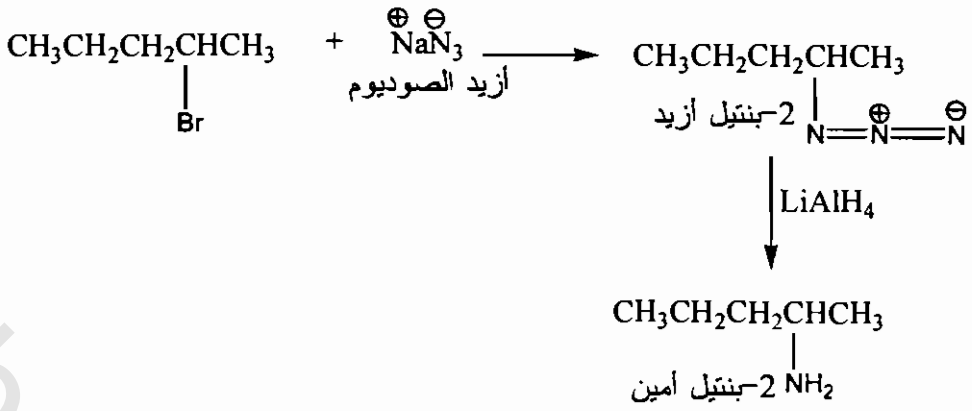
ملح الأمونيوم للالانين

### ب- تفاعلات الأختزال

تحتوى عدة مجاميع فعالة على النتروجين (مثل مجموعة الأزيد  $\text{N}_3^-$  - (azide) ومجموعة النترو  $\text{NO}_2^-$  (nitro) والسيانيد CN (cyanide) والاوكزيم  $\text{NOH} = \text{(oxime)}$ ). وبواسطة تفاعلات التعويض الباعثة عن النواة  $\text{SN}_2$  يمكن ادخال هذه المجاميع العضوية (مع الهاليدات مثلا). ويتم الحصول على مجموعة الأمين وذلك باختزال هذه المجاميع أما بكواشف مختزلة مثل هيدريد الألمنيوم الليثيوم  $(\text{LiAlH}_4)$  أو بالهدرجة المحفزة.

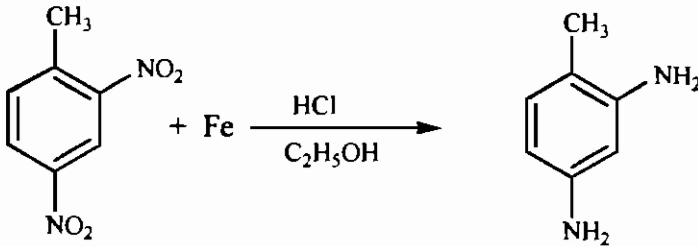
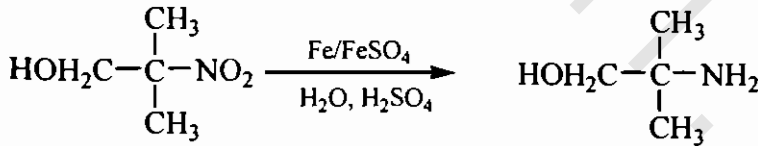
#### 1- اختزال أزيدات الألكيل

تتفاعل هاليدات الألكيل مع أيون الأزيد  $\text{N}_3^-$  عن طريق التعويض الباعث عن النواة  $\text{SN}_2$  نحصل على أزيدات الألكيل. ويمكن اختزال مجموعة الأزيد بواحدة من عدة طرق معروفة إلا أن استعمال هيدريد الألمنيوم الليثيوم أو الهدرجة المحفزة هي من الطرق المريحة للحصول على مجموعة الأمين.



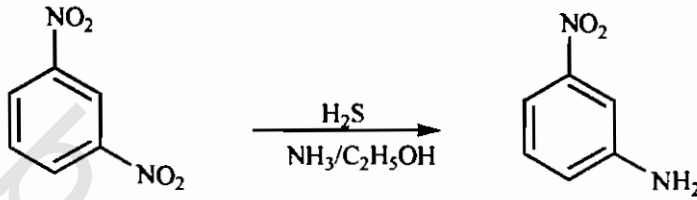
## 2- اختزال مركبات النترو

يمكن الاستفادة من هذه الطريقة في تحضير الامينات الاروماتية حيث يمكن الحصول على مركبات النترو الاروماتية بسهولة بواسطة تفاعل النيترة وبسبب صعوبة الحصول على مركبات النترو الالفاتية عن طريق تعويض الباحث عن النواة فإن هذه الطريقة تصبح أقل فائدة في تحضير الامينات الالفاتية . ويتم اختزال مجموعة النيترو بواسطة مزيج من برادة الحديد وكبريتات الحديدوز في محلول حامضى أو الحديد فقط كما يلي :



وتستعمل بعض الكواشف المختزلة مجموعة نترو واحدة في المركبات ثنائية النترو بصورة انتقائية . ويستعمل لهذا الغرض كبريتيد الهيدروجين في

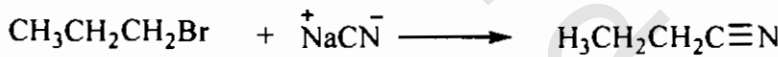
محلول الامونيا المائى أو الكحولى . ويجب قياس كميات الكبريتيد بدقة وحذر لأن استعمال فائض من الكبريتيد قد يؤدي الى اختزال مجموعة النترو الأخرى .



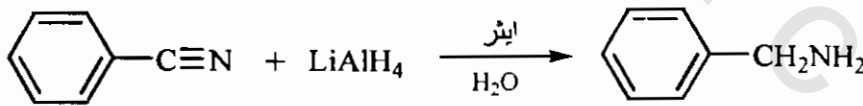
بالإضافة الى الحديد يمكن أيضا استعمال المحاليل الحامضية لفلزى الزنك والقصدير أو املاحهما مثل كلوريد القصدير  $SbCl_2$  .

### 3- اختزال مركبات النتريك (nitriles)

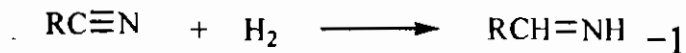
يمكن الحصول على مركبات النتريل بواسطة استبدال مجموعة الهاليد بمجموعة سيانيد (نتريك) فى هاليدات الالكيل .



ويتم اختزال النتريلات بواسطة الهدرجة المحفزة أو بواسطة هيدريد الالمنيوم الليثيوم .



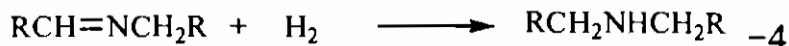
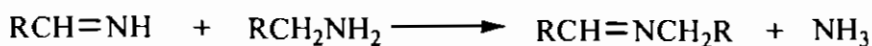
عن اتباع طريقة الهدرجة المحفزة قد تتكون نسبة من الامين الثانوى كناتج عرضى وذلك لان جزءاً من جزيئات الايمينات (imines) - الناتج الوسطى - تتفاعل مع الامين الاولى المتكون فى الخطوة الاولى .



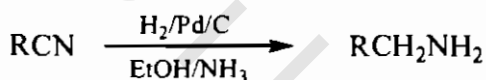




3- جزءا من جزيئات الامين تتفاعل مع الامينات الاولى الناتجة

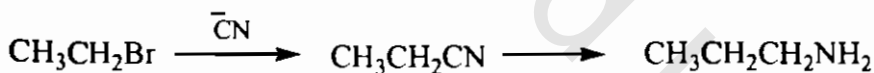


ويمكن التغلب على هذا التفاعل الجانبي وذلك باستعمال كميات كبيرة من الامونيا عند القيام بعملية الهدرجة حيث يدفع الاتزان في المعادلة (3) الى اليسار



امين اولى فقط

ويجب الانتباه عند استعمال مركبات السيانيد الى ان مجموعة السيانيد تحتوى على النتروجين بالاضافة الى الكربون وان هدرجة المجموعة سوف يودى الى زيادة عدد ذرات الكربون فى سلسلة الامين

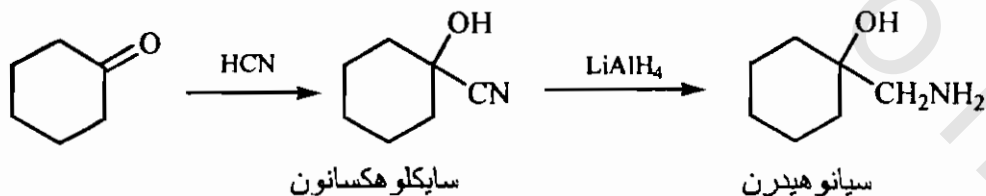


يحتوى على ذرتين كربون

يحتوى على 3 ذرات كربون

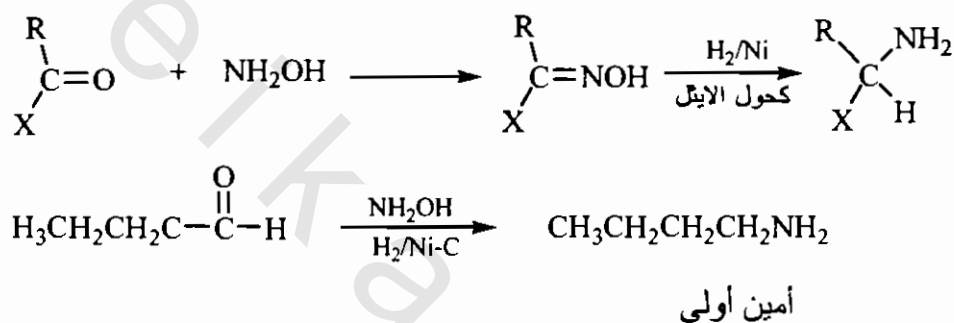
ويمكن ايضاً اختزال مجموعة السيانيد فى مركبات السيانوهيدرين

(cyanohydrin)



#### 4- اختزال الاوكزيمات (oximes)

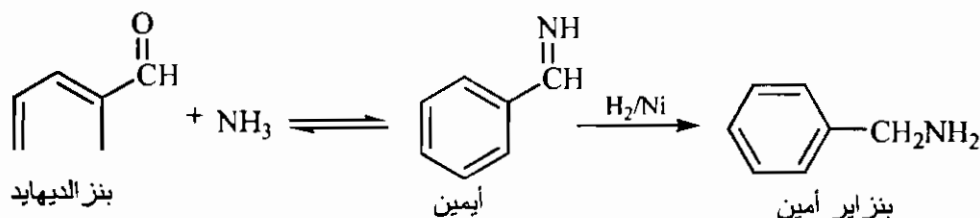
لقد تعرفنا على تحضير الاوكزيمات عند دراستنا لتفاعلات الالديهيدات والكيونات مع مشتقات الامونيا ومنها المركب : هيدروكسيل امين . وتختزل الاوكزيمات بواسطة هيدريد الالمنيوم الليثيوم أو بواسطة الهيدروجين الى الامينات الاولى . وتعتبر هذه الطريقة من الطرق المهمة لسهولة تحويل الكيونات والالديهيدات الى اوكزيم .



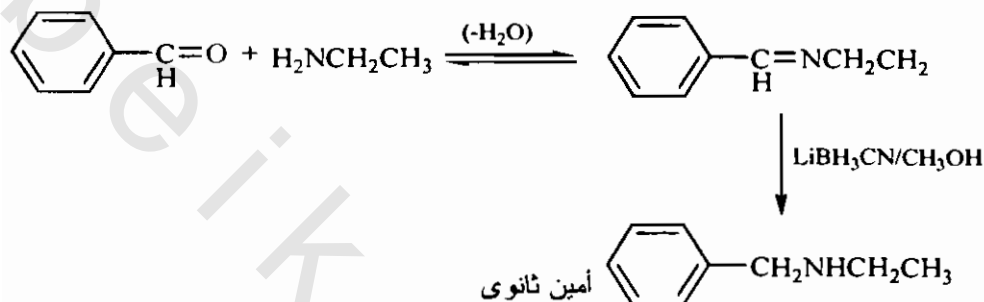
ومن المواد المختزلة الاخرى المستعملة في اختزال مجموعة الاوكزيم هي الصوديوم المملغم (amalgum sodium) أو فلز الصوديوم في كحول الايثيل .

#### 5- اختزال الامينات (imines)

عند تكاثف الالديهيدات او الكيونات مع الامونيا او الامينات الاولى (مشتقات الامونيا) تتكون مركبات تسمى بالامينات . ويطلق عليها قواعد شيف (Schiff bases) ونحصل على الامينات عند اختزال هذه القواعد بواسطة الكواشف السابقة الذكر .

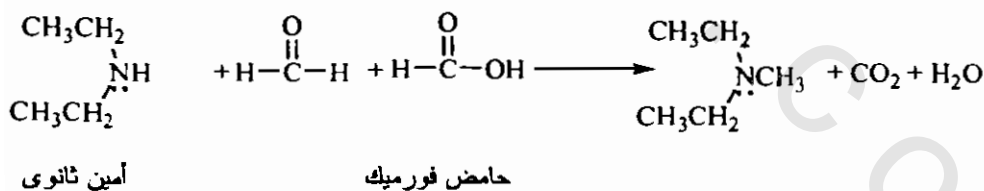


ونحصل على نفس النواتج من معاملة مزيج من مركب الكاربونيل والامونيا مع الهيدروجين بوجود عامل محفز مثل فلز النيكل (Ni) . ان هذه الطريقة المباشرة تسمى بالاختزال الامينى (Reductive amination) وهنا ايضا قد يحدث تفاعل عرضى بين المركب الامينى الناتج ومركب الكاربونيل - ليتكون ايمين ومن ثم هدرجة هذا الايمين ينتج أمين ثانوى .



ويمكن بنفس الاسلوب الذى تمكنا من التغلب على التفاعل الجانبي فى الكلة الامونيا ايقاف هذا التفاعل باستعمال زيادة من الامونيا .

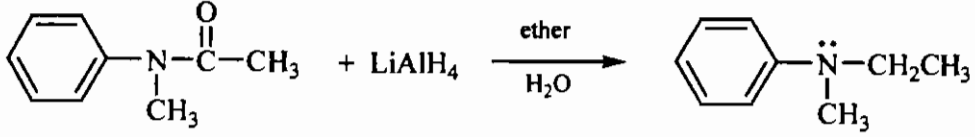
وبناءً على هذا التفاعل تحضر امينات ثلثية تكون فيها على الاقل احدى مجاميع الالكيل - مجموعة مثيل . ويستعمل حامض الفورميك كعامل مختزل حيث يتأكسد الى ثانى اكسيد الكربون .



## 6- اختزال الاميدات amides

يمكن الحصول على الامينات وذلك باختزال الاميدات المقابلة وتتم عمليات الاختزال اما بالهدرجة أو باستعمال هيدريد الالمنيوم الليثيوم  $\text{LiAlH}_4$

مثال

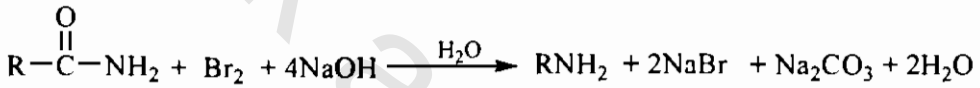


أمين ثالثي

ج- تحضير الامينات بواسطة تفاعلات الخفض لهوفمان

### Hoffmann-degradation

تتفاعل الاميدات غير المعوضة على النتروجين مع محلول البروم أو الكلور في هيدروكسيد الصوديوم وتتكون أمينات أولية من خلال تفاعل يعرف بتفاعل الخفض لهوفمان



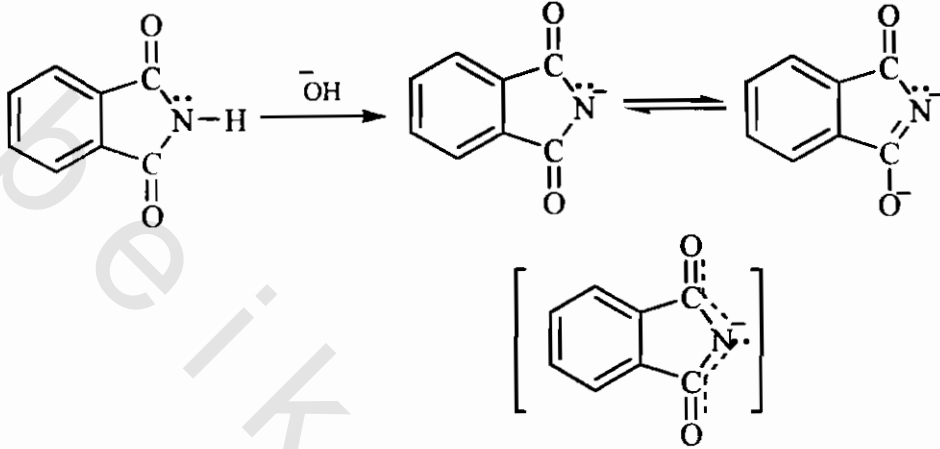
وتظهر لنا من المعادلة أعلاه بوضوح أن مجموعة كربونيل الاميد قد لفظت (بشكل كربونات  $\text{CO}_3^-$ ) وان مجموعة الالكيل اصبحت مرتبطة مباشرة بمجموعة الامين (أى نتروجين المجموعة). إن الأمينات المحضرة بهذه الطريقة لا تكون مشوبة بالامينات الثانوية أو الثالثية كما في تفاعل الالكلة أو الاختزال الاميني .

د- تحضير الامينات الأولية بواسطة تفاعل تحضير جابرائيل

### (Gabriel synthesis)

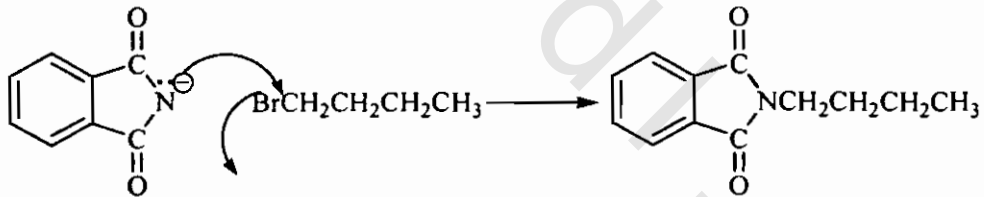
تحضر الامينات الأولية النقية بطريقة تدعى بتحضير جابرائيل ويستعمل لهذا الغرض فثال أميد البوتاسيوم (potassium phthalamide).

إن الفحص الدقيق لتركيب الجزيئة هذه يوضح لنا ان للمركب  
خاصية حامضية وذلك لأن الشحنة السالبة المجنية بعد لفظ البروتون تكون  
لاموقعية أى أن الأيون السالب الناتج مثبت بالرزوناس



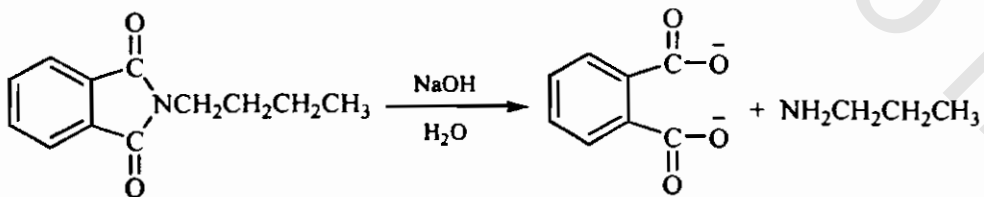
تركيب الرزوناس

ویدخل ايون فثال اميد القاعدى فى تفاعلات التعويض الباعثة عن  
النواة مع الهاليدات الاولية .



ويؤدى التحلل المائى للناتج أعلاه الى تكوين الامين الاولى وحامض

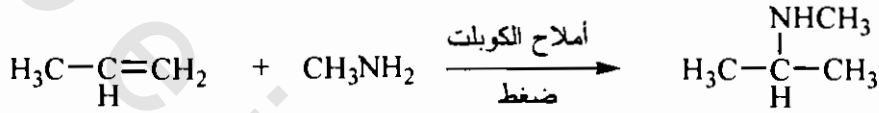
الفثاليك .



ولتفاعل جابرائيل تطبيقات مهمة في تحضير الاحماض الامينية والبيبتيدات.

### هـ- اضافة الامونيا والامينات الى الالكينات

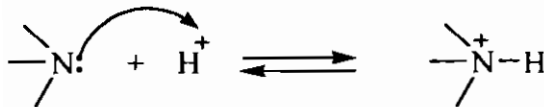
عند مزج الالكينات مع الامونيا أو الامينات الأولية أو الثانوية تحت ضغط عالي بوجود محفز مثل املاح الكوبلت ، نحصل على الامينات الأولية أو الثانوية او الثالثية :



### تفاعلات الامينات

إن تفاعلات الامينات هذه والتي تعتبر الاساس لكيمياء الامينات ترجع الى قابلية نتروجين مجموعة الامين الى مشاركته لمزدوجة الالكترونات غير المشترك :

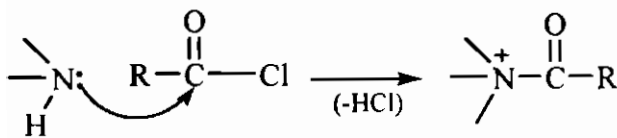
1- يسلك هنا كقاعدة



2- يسلك هنا ككاشف باحث عن النواة في تفاعلات الالكلة

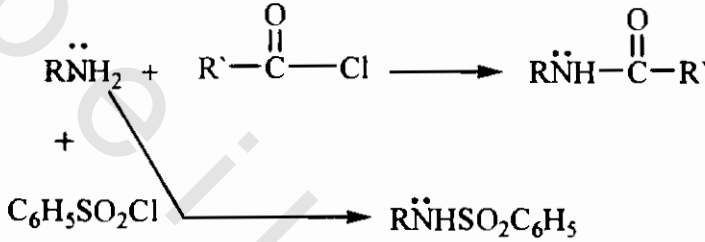


3- يسلك هنا كاشف باحث عن النواة في تفاعلات الايسلة

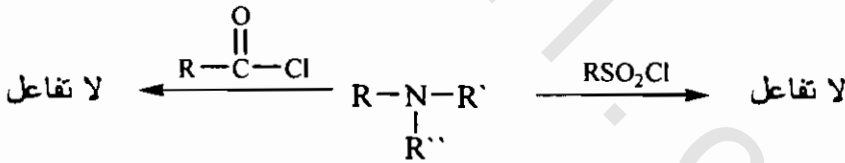


## أ- تحويل الامينات الى الاميدات

ان الامونيا تتفاعل مع هاليدات احماض الكربوكسليك والسلفونيك وتتكون الاميدات مع خلال احلال الامين محل الكلوريد (Cl) وبنفس الطريقة تتكون اميدات معوضة من تفاعل الامينات الاولية والثانوية مع كلوريدات الحامض .



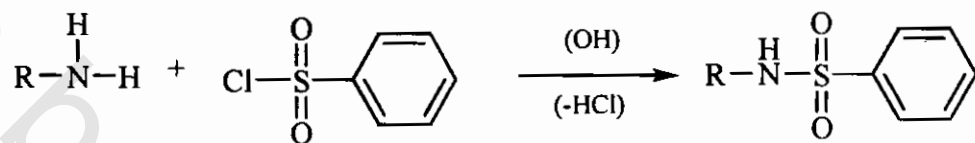
وأما الامينات الثالثية وعلى الرغم من قاعديتها فلا يمكنها ان تتفاعل لعدم استطاعتها فقد بروتون بعد ارتباطها بكاربون مجموعة كاربونيل الاسيل أو بكبريت مجموعة السلفونيك ( $\text{SO}_2^-$ ) . ويبدو هنا ان قاعدية المركب فقط لا يكفي وحدها لحدوث التفاعل ولكن يجب ان يمتلك ذرة هيدروجين مرتبطة بالنتروجين ايضا.



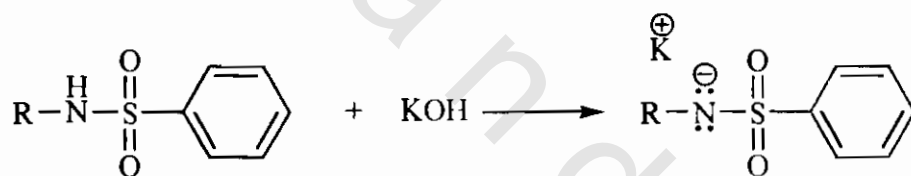
ويستعمل تفاعل الامينات مع كلوريد السلفونيك في تكوين السلفوناميد ككشف كيميائي للتمييز بين الانواع الثلاثة للامينات ويسمى هذا بكشف هنزبرك (Hinsberg test) ويتم الكشف في خطوتين :

ففي الخطوة الأولى يمزج الامين مع كلوريد البنزين سلفونيل (benzenesulfonyl chloride) وبوجود من هيدروكسيد البوتاسيوم ومن ثم وبعد اكتمال التفاعل يحمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك . ولكل من

الامين الاولى والثانوى والثالثى تفاعل خاص به وقبل توضيح خطوات التفاعل لكل نوع من الامينات لنتفحص تركيب السلفوناميد الناتج من تفاعل امين اولى مع كلوريد البنزين سلفونيل .



إن ذرة الهيدروجين على نتروجين السلفوناميد الناتج لها صفة حامضية ويتأين السلفوناميد فى محيط قاعدى بسهولة ويستطيع ان يدخل فى تفاعلات حامض - قاعدة مع الهيدروكسيد الفاض مكوناً ملح ذائب فى المحيط المائى القاعدى .



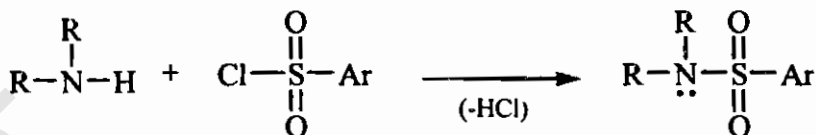
ملح البوتاسيوم ذائب فى الماء

ان سبب حامضية الهيدروجين هنا يعود الى تأثير مجموعة SO<sub>2</sub> الساحبة للإلكترونات القوية - ان ذرتى أوكسجين مجموعة SO<sub>2</sub> على سالبية كهربائية من نتروجين السلفوناميد ، لذلك فإن الكترونى الترابط للرابطة (H-N) تكون أقرب الى النتروجين لان اتجاه الاستقطاب يكون باتجاه ذرتى الأوكسجين مما يجعل ارتباط ذرة الهيدروجين بالنتروجين ضعيفاً وتتأين بصورة تامة فى المحيط القاعدى ويتحول السلفوناميد الى ملح ذائب فى الماء .

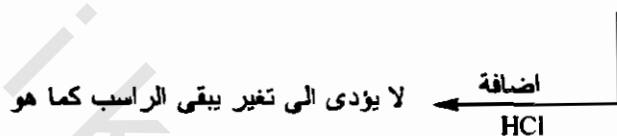
وتتفاعل الامينات الثانوية مع كلوريد البنزيل سلفونيل فى محيط قاعدى (هيدروكسيد البوتاسيوم) مكوناً سلفوناميد N-C-N ثنائى التعويض غير الذائب (تكون راسب فى الخطوة الأولى من الكثف) ان السلفوناميد ثنائى



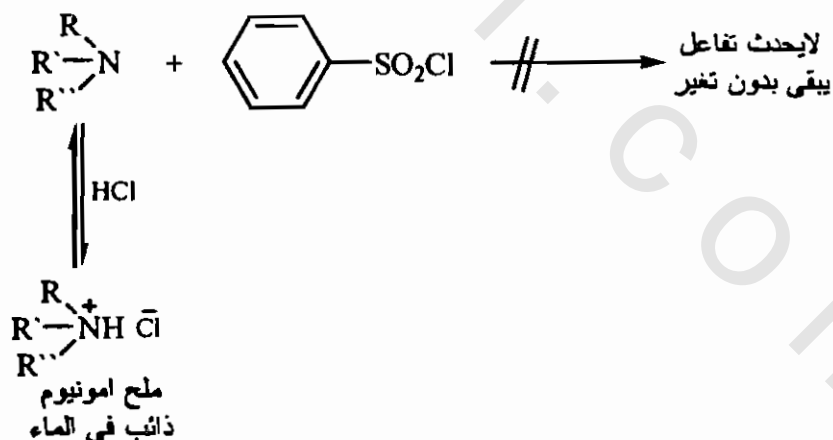
التعويض الناتج لا يذوب في محلول KOH المائي لانه لا يحتوى على ذرة هيدروجين حامضية وتحميض المحلول لا يؤدي الى أى تغيير (الخطوة الثانية من الكشف) حيث يبقى السلفوناميد كما هو



سلفوناميد ثنائي التعويض لا يحتوى على هيدروجين حامض لا يتفاعل مع القاعدة راسب غير ذائب



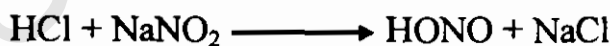
أما الأمين الثالثي فله قابلية ذوبان ضعيفة في الماء (لا يذوب بالماء لعدم استطاعة الامينات الثالثية على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء). وعند مزجه مع كلوريد البنزين سلفونيل وهيدروكسيد البوتاسيوم لا يحدث أى تغيير أى لا يتفاعل . اما اذا حمض المحلول بحامض الهيدروكلوريك فيذوب الأمين الثالثي لتحوله الى ملح الامونيوم .



## ب - تفاعلات الامينات مع حامض النتروز (Nitrous acid HNO<sub>2</sub>)

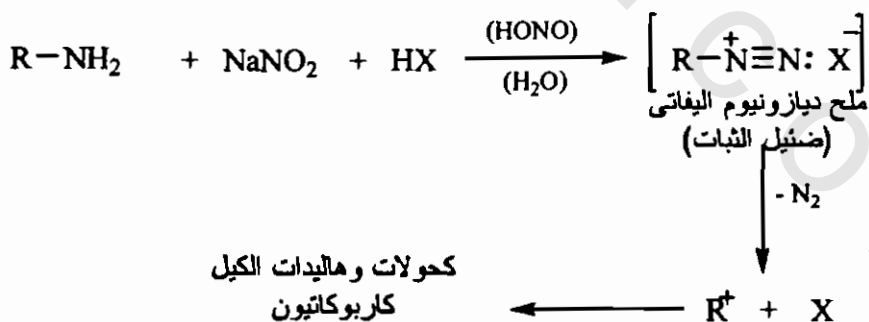
### 1- تفاعل الامينات الاليفاتية

ان حامض النتروز ضعيف وغير مستقر ويحضر عادة بصورة أنية في مزيج التفاعل وذلك بمعاملة نترت الصوديوم (NaNO<sub>2</sub>) مع حامض قوى .



ويتفاعل حامض النتروز مع الامينات الاليفاتية والاروماتية وبطريقة مختلفة . ويمكن الاعتماد على هذا التفاعل في التميز بين الامينات الاولى والثانوية والثالثية .

تتفاعل الامينات الاولى والاليفاتية مع حامض النتروز وتتكون أملاح الرايزونيوم الاليفاتية . وبما أن هذه الاملاح غير مستقرة حتى في الدرجات الحرارة المنخفضة فأنها تتجزأ بصورة تلقائية بفقدانها جزيئة نتروجين وتكون مزيجاً من الالكين والكحول والهاليد عبر تفاعل ايون الكربوكاثيون الناتج الوسطى من مختلف الايونات السالبة :



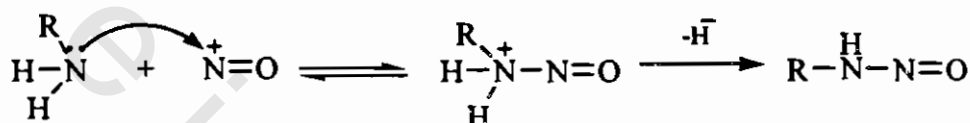
وتتبع ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :



1- تفاعل حامض النتروز الضعيف مع بروتون .



2- لفظ جزيئة ماء وتكوين ايون نتروزنيوم (Nitrosonium)



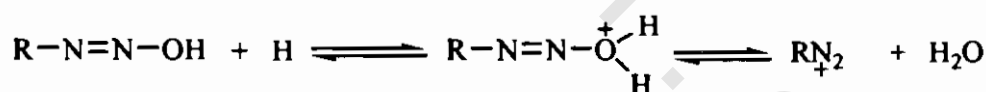
نتروزامين

3- يتفاعل الامين القاعدي مع ايون النتروزنيوم (كاشف باحث عن

النواة) ليعطى مشتق النتروز للامين الاولى .



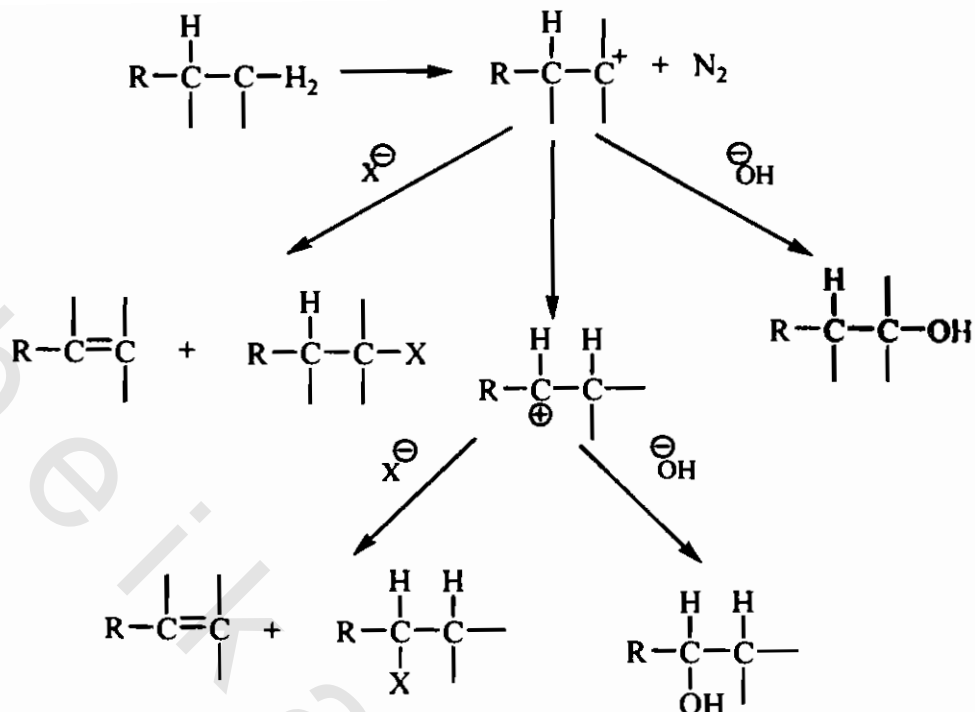
4- توتومرة الجزيئة الى مشتق دايزو



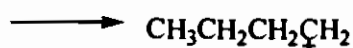
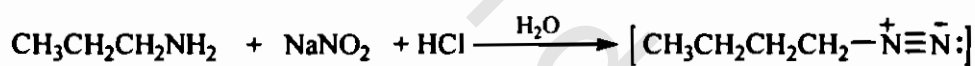
5- بروتنة (Protonation) الناتج من الخطوة ، يؤدي الى تكون

ايون الكيل دايزونيوم . ومن ثم يعاني الايون الموجب التفاعلات

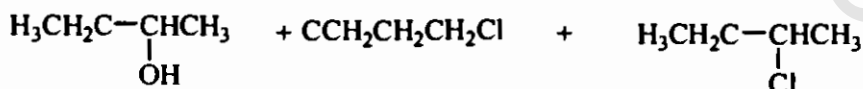
التالية



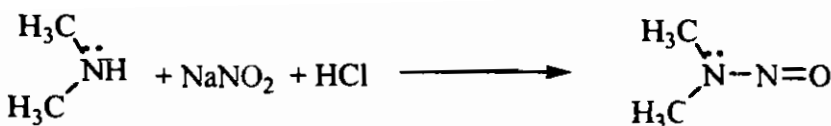
مثال



من وترانس

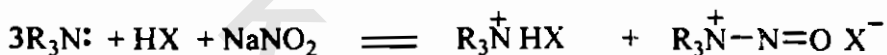


أما تفاعل الامينات الثانوية مع حامض النتروز فينتج N-نيتروزامين (N-nitrosamine) حيث تفصل بشكل سائل أصفر من مزيج التفاعل لا يذوب في حامض HCl .



وتشبه خطوات ميكانيكية التفاعل الاولى نفس الخطوات 1 ، 2 ، 3 لتفاعل الامينات الاولى مع حامض النتروز . ولا تحدث بعد ذلك توتومرة لان نتروجين مجموعة الامين فى النتروزامين لا يحتوى على ذرة هيدروجين لذلك يتوقف التفاعل عند مرحلة تكوين النتروزامين .

أن الامينات الثالثية الالفاتية لا تتفاعل مع حامض النتروز ولكن قد تتفاعل تحت ظروف معينة ويكون الناتج ملح الامونيوم والنتروزونيوم

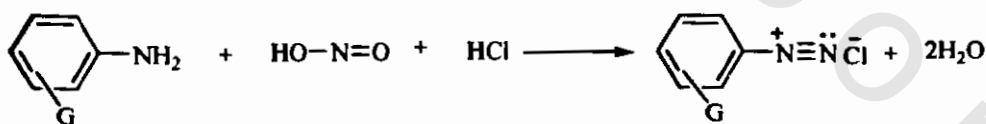


ملح الامونيوم

ملح النتروزونيوم

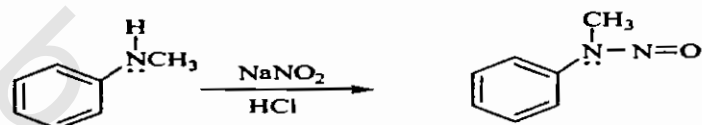
## 2- تفاعل الامينات الاروماتية

تكون الامينات الاولى الاروماتية بعكس الالفاتية املاح دايزونيوم مستقرة فى محاليل مائية وفى درجة صفر -5م . وتعتبر هذه الاملاح مفيدة جدا فى تحضير مشتقات المركبات الاروماتية وذلك لسهولة تعويض مجموعة الدايزونيوم بمجاميع فعالة مختلفة تتضمن الهاليدات (F, Br, I, Cl) والنايتريل أو السيانيد (CN) والهيدروكسيل (OH) والهيدروجين (H).



أن G تمثل مجموعة معوضة على حلقة البنزين وارتباطها بهذه الطريقة بالحلقة يدل على احتمال وجود هذه المجموعة فى أى من المواقع المتوقعة على حلقة البنزين : أرثو ، بارا أو ميتا .

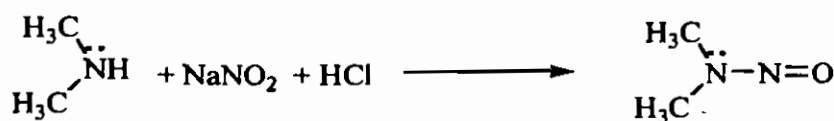
أما الامينات الاروماتية الثانوية فأنها عند تفاعلها مع حامض النتروز تنتج مركبات N-نتروز أمين تماماً مثل الامينات الاليفاتية الثانوية حيث تنفصل من مزيج التفاعل بشكل سائل زيتي أصفر لا يذوب في حامض HCl.



N-نتروزو-N-مethyl أنيلين

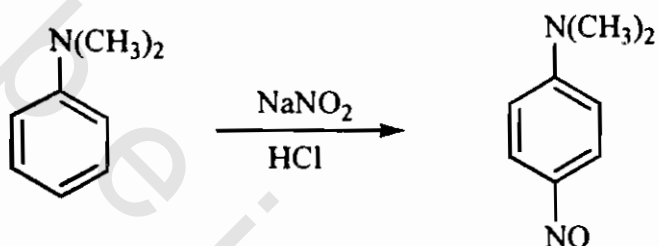
لقد ثبت ان لمركبات N-نتروز أمين علاقة ببعض أمراض السرطان وتعتبر من المواد المولدة للسرطان الفعالة . ويتوقع وجود مثل هذه المركبات في اللحوم المعاملة مع نترات الصوديوم حيث يضاف الى اللحوم المحفوظة المعلبة مثل لحم البقر والمحفوظة مثل السجق والبسطرة) لمنع نمو البكتريا . وكذلك للمحافظة على اللون الطبيعي الاحمر من التحول الى اللون البنى . ويؤدى تأثير الحرارة أو وجود الأحماض الى تفاعل نترات الصوديوم مع مجاميع الامين الموجودة في بروتينات اللحوم منتجة بذلك مركبات N-نتروز أمين .

لقد تحقق ايضا فى الاونة الاخيرة من وجود مركبات N-نتروز أمين فى دخان السجائر. وقد أوضحت الدراسات فى هذا المجال ان الكمية المستنشقة من N-نتروز ثنائي ميثيل أمين من قبل مدخن لعبة سجائر واحدة (عشرون سيجارة) يعادل 0.8 مايكرو جرام ويمكن توضيح تكون هذا المركب بالمعادلة التالية :



N-نتروزو ميثيل أمين

تتفاعل الامينات الثالثية مع حامض النتروز لتكون مركبات C-نتروز الاروماتية ويحدث ذلك من خلال تفاعل التعويض لموقع البارامن الحلقة الاروماتية وهي مركبات تذوب في حامض HCl معطية لونا برتقالى ولكنها عند اضافة القاعدة يتحول لونها الى اخضر .



بارا نتروز N-N ثنائى مثيل انلين

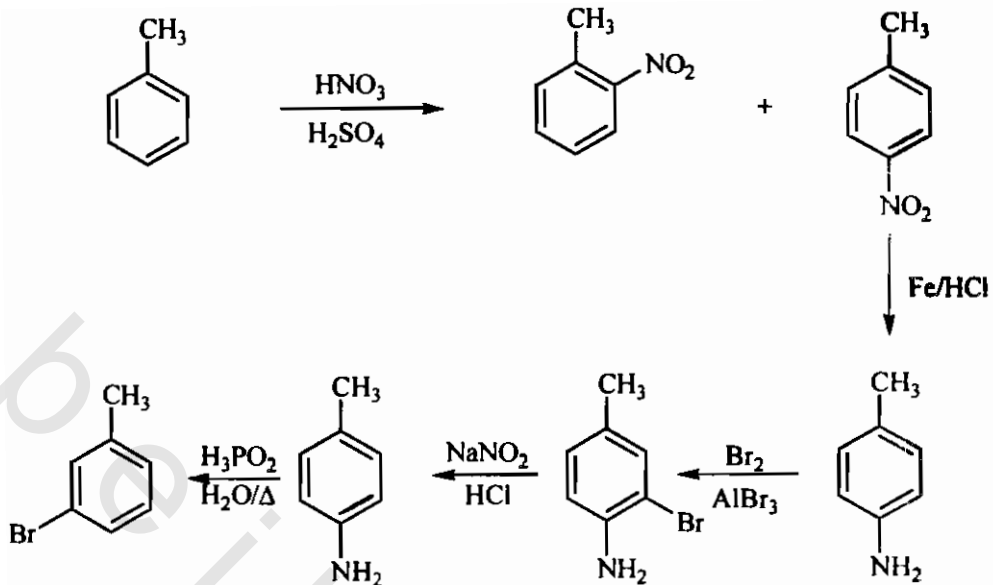
### ج- تفاعلات التعويض لاملاح الدينرونيوم

ان املاح الدايزونيوم الاروماتية تعتبر نواتج وسيطة مهمة لتحضير مركبات اروماتية مختلفة وتستخدم املاح الدينرونيوم فى تحضير العديد من المركبات مثل البنزين - الفينول - هاليدات البنزين والنيتروبنزين ومركبات اخرى عديدة .

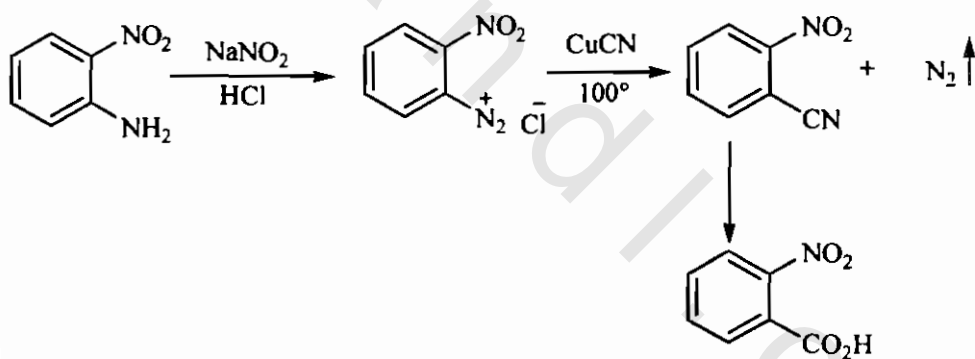
1- تفاعل ساندمير (Sandmyer) احلال Br او Cl او سانيد محل

مجموعة الدايزونيوم

يمكن احلال الكلور او البروم او السيانيد (CN-) محل مجموعة الدايزونيوم مع كلوريد او سيانيد النحاسوز وتسمى هذه التفاعلات نسبة الى العالم ساندمير . لناخذ مثالا يظهر لنا اهمية هذه التفاعلات . ان محاولة الحصول على ميثا بروموتولوين (7) عن طريق التفاعل الباحث عن الالكترونات المباشر تكون مستحيلة . لأن كلتا المجموعتين المثل والبروميد موجّهتان نحو البارام والارثو . ويمكن الاستفادة فى مثل هذه الحالات من املاح الدايزونيوم - تفاعل ساندمير للحصول على ميثا بروموتولوين .

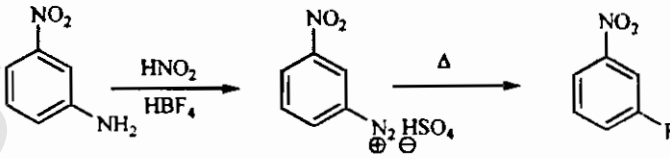
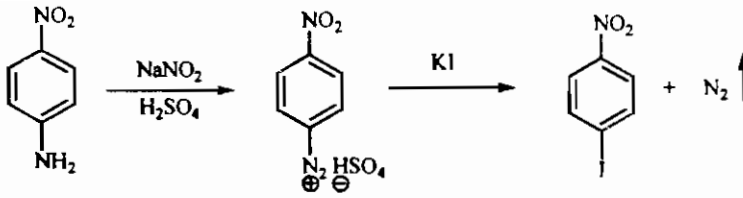


وتطبيق اخر لتفاعل ساندماير هو تحضير الاحماض الكربوكسيلية الاروماتية



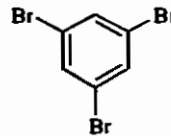
ويستعمل في احلال اليود محل مجموعة الدايزونيوم يوديد البوتاسيوم. أما في حالة احلال الفلور فيستعمل حامض فلوروبوريك ( $\text{HBF}_4$ ) في تحضير الدايزونيوم اولا و ثم يسخن الملح حيث يتحلل بالحرارة الى مشتق الفلور .



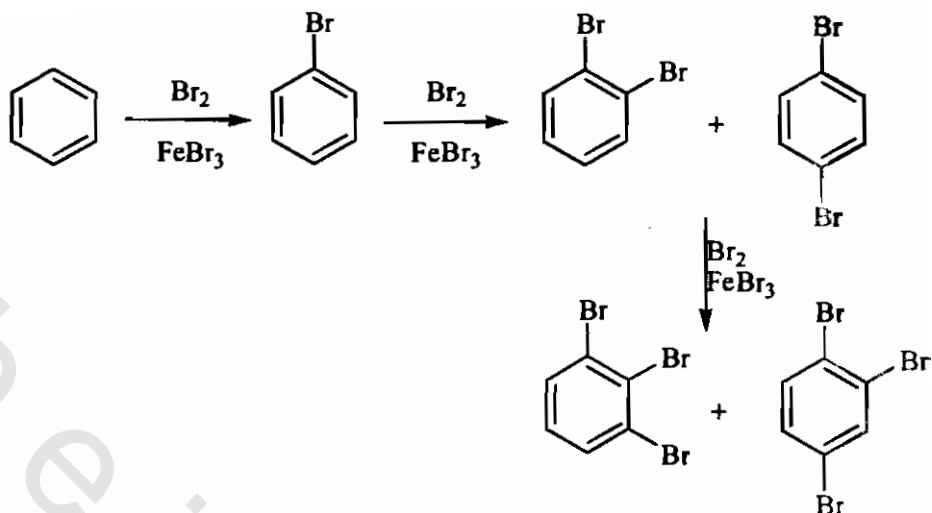


### احلال ذرة هيدروجين - لفظ مجموعة الامين

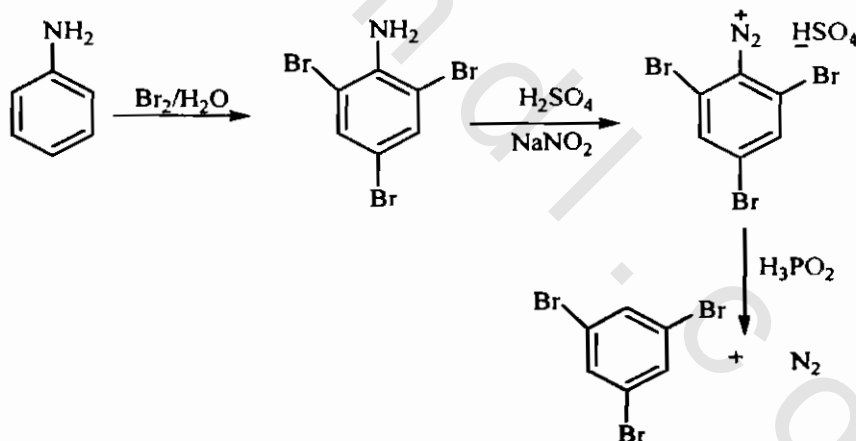
تستعمل غالباً مجموعة الامين لزيادة فعالية جزيئة مركب اروماتى فى الموقع المراد حدوث التفاعل فيه . وبعد الاستفادة من مجموعة الامين لهذا الغرض يمكن ازلتها عن طريق تفاعل الديازوتية (diazitation) اولا ومن ثم يعامل ملح الدايزونيوم الناتج مع محلول مائى لحامض هاييوسفوروز ( $\text{H}_2\text{PO}_2$ ) . ويوضح المثال التالى كيفية الاستفادة من هذا التفاعل فى تحضير مشتقات اروماتية صعبة التحضير بطرق اخرى كما فى تحضير 5،3،1-ثلاثى بروموبنزين .



ان الهلجنة المباشرة بالبروم للبنزين لا تؤدى الى المركب المطلوب . وكما نعلم ان لمجموعة البروم موجهة نحو البار- الارثو لذلك فان الناتجين الرئيسين لتفاعل الهلجنة المتعاقبة هما (11) و (12) وان اياً من هذين المركبين لا يطابق (15) .

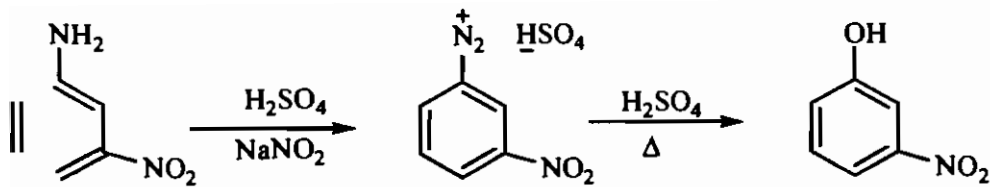


الا اننا لو بدأنا من الانلين حيث مجموعة الامين موجهة نحو الارثو -  
البارا وفي نفس الوقت أنها مجموعة تزيد فعالية الحلقة يمكن عند ذلك  
الحصول على (15) حسب خطوات التفاعل التالية



### 3- احلال (تعويض) مجموعة هيدروكسيل (OH)

تعويض مجموعة الدايزونيوم بمجموعة (OH) بمجرد التسخين بالماء  
المحمض . وتعد هذه الطريقة من الطرق السهلة والمهمة في تحضير  
الفينولات المعوضة وهي طريقة بسيطة التطبيق وسهلة



ويستعمل حامض الكبريتيك لتحضير ملح الدايزونيوم لان ايون

$\text{HSO}_4^-$  منافس باحث عن النواة ضعيف للماء في تفاعلات التعويض .

#### 4- احلال مجموعة $\text{NO}_2$ (نترو)

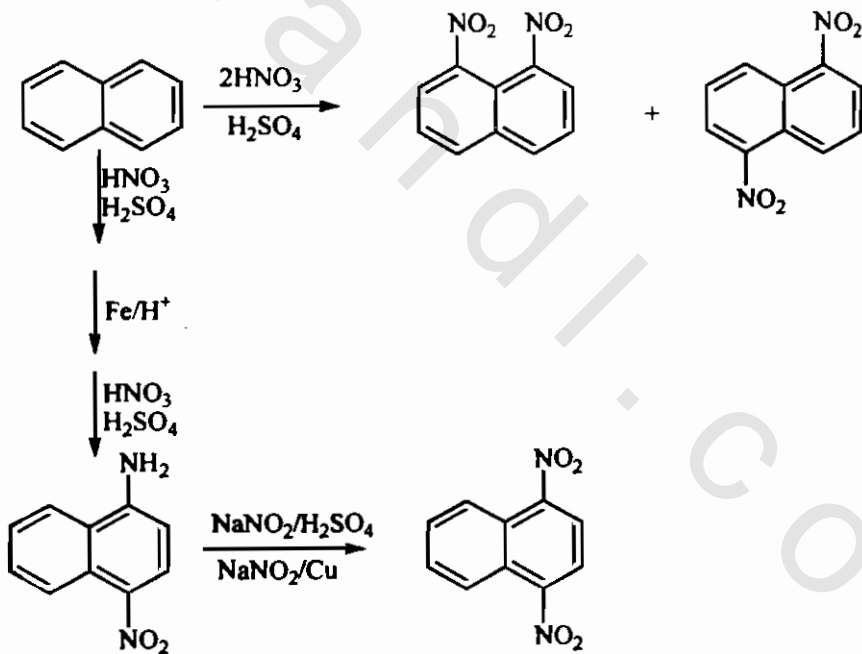
من الناحية التطبيقية نجد ان التفاعلات الانتقائية في احيان عديدة اكثر

عملية اتباع تفاعلات التعويض المباشرة . ويلاحظ من التفاعل ادناه ان تفاعل

النيترة المباشرة للنفتالين لا يؤدي الى (16) (المسار - أ) ولكن تفاعلات

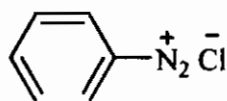
التدرج الانتقائية (المسار - ب) تؤدي الى (16) دون تكون اية مركبات

عرضية



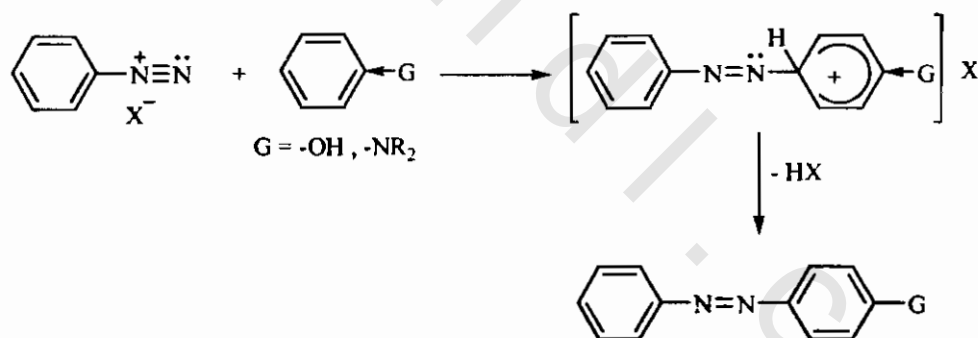
## 5- تفاعلات الازدواج (coupling) لاملاح الدايزونيوم

لنلقى نظرة على تركيب ملح الدايزونيوم حيث يتكون من ايون سالب (فى هذا المثال الكلوريد لاننا استعملنا HCl لتحضير الملح) وايون الدايزونيوم الموجب



وتعتبر ايونات الدايزونيوم من الايونات الباحثة عن الالكترونات الضعيفة لكنها تتفاعل مع المركبات الاروماتية الحاوية على مجموعة واهبة للالكترونات قوية مثل الهيدوكسيل أو ثنائى الكيل امين ( $\text{R}_2\text{N-}$ )

وتنتج مركبات الازو (azo-compounds) ويسمى تفاعل التعويض الباحث عن الالكترونات فى هذه الحالة يتفاعل ازدواج الازو (azo-coupling).

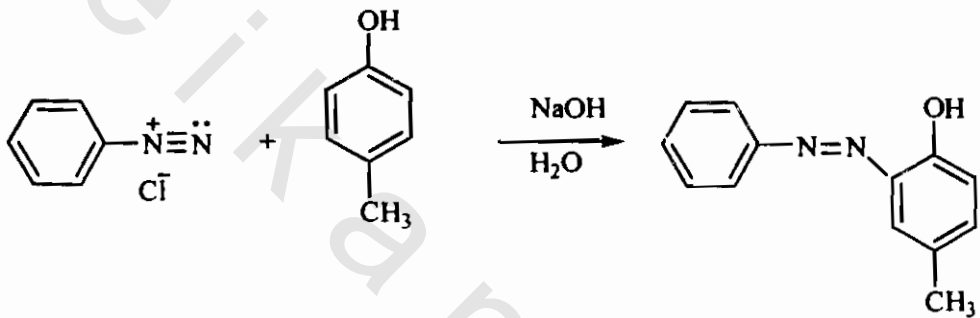


وتؤثر طبيعة المحاليل التى تتم فيها تفاعلات الازدواج على سير التفاعل . ان المحلول القاعدى الضعيف يودى مثلاً الى ان تصبح الفينولات بشكل ايون الفينوكسيد . ويساعد هذا التآين الى زيادة سرعة التفاعل لكن المحلول القاعدى القوى يودى الى معادلة ايونات القاعدة السالبة (الهيدروكسيد مثلاً) لايونات الدايزونيوم السالبة ( $\text{ArN}=\text{N-OH}^-$ ) بدلاً من تفاعلها مع

الفينولات . أما الامينات فانها تتفاعل مع ملح الدايزونيوم فى محيط حامضى ضعيف (pH 5 -7) ولكنها فى المحيط الحامضى القوى تتحول الى املاح الامونيوم مما يضعف تفاعلها مع ملح الدايزونيوم .

ويتم تفاعل الازدواج فى الموقع بارا من الجزيئة فيما لو كان خالياً أى لا يحتوى على مجموعة معوضة .

وفى حالة احتواء الموقع بارا على مجموعة معوضة فإن تفاعل الازدواج يتم فى الموقع أورثو .



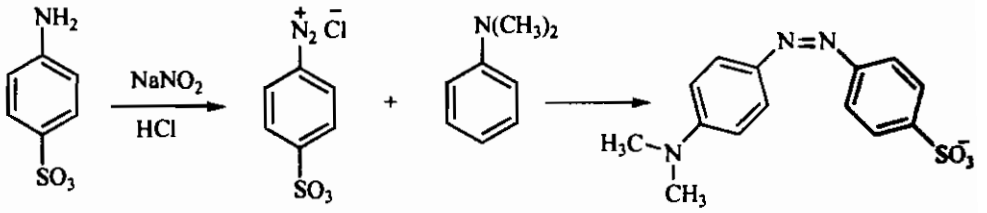
الموقع بارا محتل

يحدث التفاعل فى الموقع

أورثو للمجموعة الفعالة (OH)

وتكمن الاهمية التجارية لهذا التفاعل فى امكانية تحضير الاصباغ والمواد الملونة الاخرى . ومعظم الاصباغ المحضرة تحتوى على مجاميع تساعد على اذابتها فى الماء (-SO<sub>3</sub>Na) ويساعد ايضاً على ارتباطها بالمجاميع القطبية على سطح الالياف النسيجية .

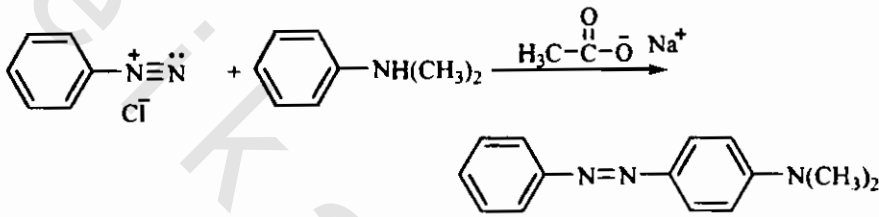
والكثير من مركبات الازو تستعمل كدلائل فى تفاعلات التعادل ومن هذه المركبات المثل البرتقالى (methyl orange) .



المثيل البرتقالي

وتستعمل بعض هذه الاصباغ في الصناعات الغذائية ومن هذه

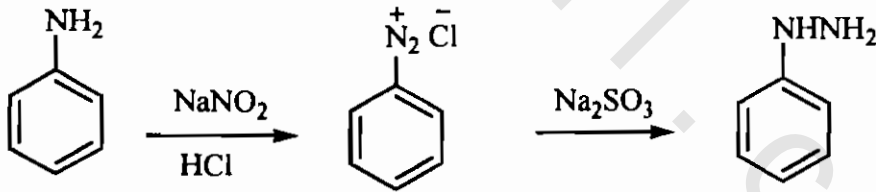
الاصباغ "صفار الزبدة" (Butter yellow).



### 6- اختزال مجموعة الدايزونيوم

يمكن اختزال الدايزونيوم بواسطة كبريتيت الصوديوم الى الهيدرازين

الاروماتي بمنتوج عال

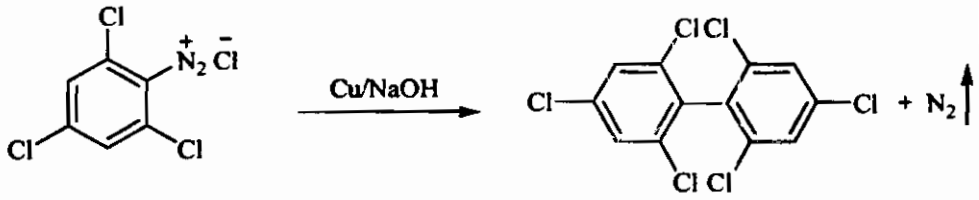


فنيل هيدرازين

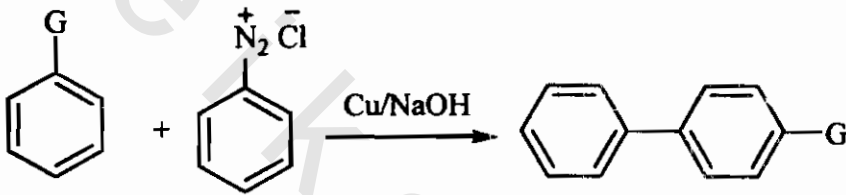
### 7- احلال مجموعة فنيل او اريل

تتكون مركبات ثنائية الفنيل (biphenyl) المتناظرة من تسخين ملح

الدايزونيوم مع مسحوق النحاس



وعند تسخين مركب بنزين معوض مع ملح الدايزونيوم وبوجود النحاس في محلول قاعدي نحصل على مركبات ثنائية الفئيل معوضة في موقع البارام مع لفظ جزيئة نيتروجين .

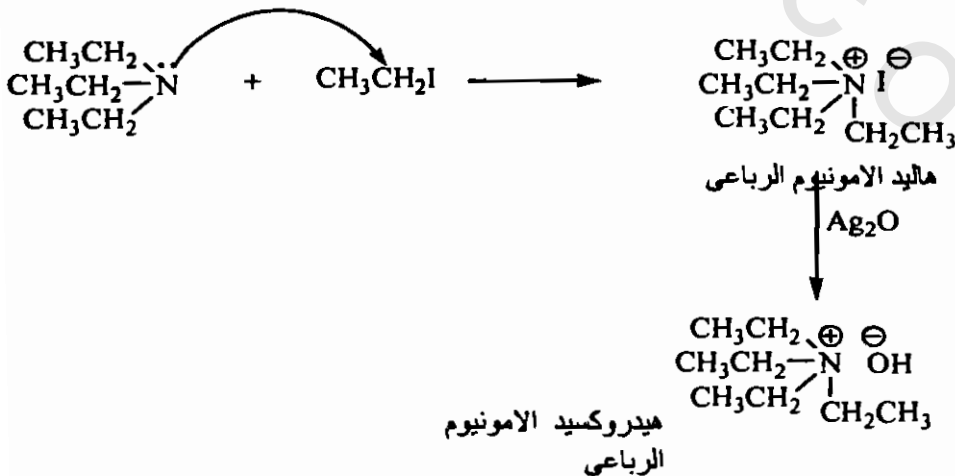


مركبات ثنائي الفئيل غير

متناظرة (G = مجموعة معوضة)

### تجزأ هيدروكسيدات الامونيوم الرباعي (حذف - هوفمان)

عند معاملة الامينات الثالثية مع هاليد الكيل نحصل على هاليد الامونيوم الرباعي المقابل . ويمكن تحويل هذه الاملاح الى هيدروكسيداتها بواسطة اوكسيد الفضة الرطب .



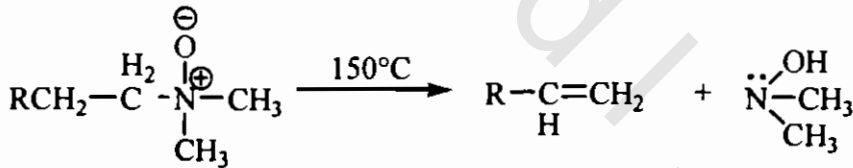
ان تسخين هيدروكسيد الامونيوم الرباعي يؤدي الى تكون الاوليفين والامين الثالثي ويسمى هذا التفاعل ب حذف هوفمان (Hoffmann elimination). ويتم التفاعل عن طريق مهاجمة أيون الهيدروكسيد للهيدروجين بيتا ( $\beta$ ) بالنسبة للنتروجين .



ويتضح من المعادلة اعلاه ان وجود ذرة هيدروجين  $\beta$  ضرورية لحدوث تفاعل الحذف -  $\beta$  .

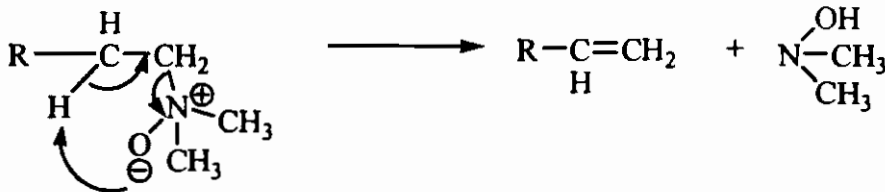
### تفاعل حذف كوب Coupe elimination

تدخل اوكاسيد الامينات الثالثية تفاعلات الحذف حيث يكون الناتج - الكين وثنائي الكيل هيدروكسيل امين ويسمى هذا التفاعل ب حذف - كوب .



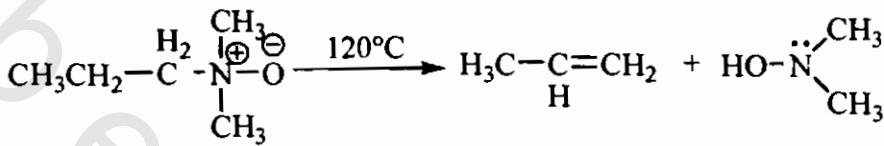
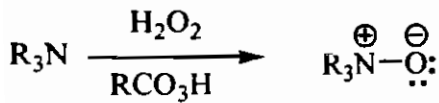
مثيل هيدروكسيل امين

ويتم تفاعل حذف - كوب خلال حالة وسطية حلقية وذلك يكون حذف ال H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NO}$  من نفس الجانب (الحذف سين) .



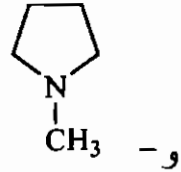
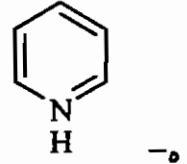
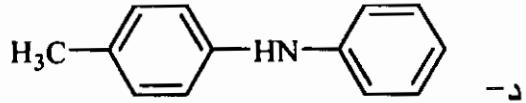
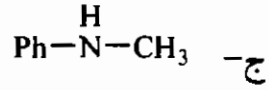
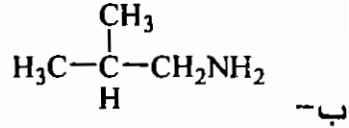
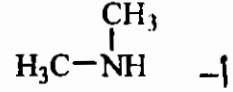


ويمكن الحصول على اكاسيد الامينات الثالثية بسهولة وذلك  
 بواسطة معاملتها مع بروكسيد الهيدروجين أو أحماض البيروكسي



## الأسئلة

1- صنف الأمينات التالية الى اولى وثانوية وثالثية



2- اشرح طريقة توضيح بها فصل سايكلوهكسيل أمين عن سايكلوهكسان

مستعملا حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم وايثر .

3- يغلى ايثيل امين فى درجة حرارة أعلى من ثنائى مثيل امين وكذلك

فإن بيوتيل امين يغلى فى درجة حرارة اعلى من ثنائى مثيل امين ،

علل ذلك .

4- اكتب معادلات التحول الكيميائية التالية :

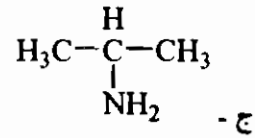
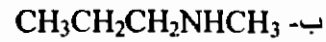
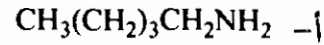
أ- ميثان الى مثيل امين

ب- بنزين الى انلين

ج- مثيل أمين الى ثلاثى مثيل أمين

د- ميثان الى بروميد الامونيوم رباعى المثل

5- حضر الامينات التالية عن طريق الاختزال الامينى



6- وضح كيف يمكنك استعمال تفاعل الاختزال والتعويض فى التوصل

الى النواتج المبينة آزاء المواد الأولية التالية :

أ- حامض البنزويك (N-بنزيل-N-اثيرل أمين)

ب- 1-بروموبنتان ( هكسيل أمين )

ج- 2-بيوتان (مثيل بروبييل أمين)

د- حامض البروبيوتيك (ثلاثى بروبييل أمين)

7- اكتب معادلات توضح فهيا كيف يمكنك فصل مزيج من مثيل امين

وثنائى مثيل امين وثلاثى مثيل امين بواسطة تفاعل هنزبرنج

8- كيف يمكنك تحويل 4،6،2-ثلاثى برومو انيلين الى كل من المركبات

التالية

أ- 1،3،5- ثلاثى برومو بنزين

ب- 4،6،2-ثلاثى برومو فينول

ج- 2،6،4-ثلاثى برومو فلورو بنزين

د- 2،6،4-ثلاثى برومو كلوروبنزين

ه- 2،6،4-ثلاثى برومو حامض البنزويك

و- 2،6،4-ثلاثى برومو \* بنزين

9- اكتب كشفا كيميائيا بسيطا يمكن بواسطته التميز بين كل من

أ- بنزين امين وبنزاميد

ب- بريدين والبنزين

ج- ثلاثى اثيل امين وثنائى اثيل امين

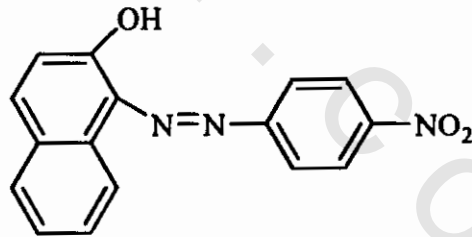
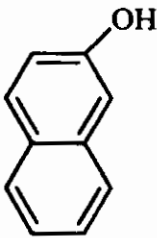
د- كلوريد ثلاثى بروبيلا الامونيوم وكلوريد رباعى بروبيلا الامونيوم

ه- سايكلوهكسيل امين واثيلين

و- سايكلوهكسيل امين وبريدين

10- يمكن تحضير الصيغة بارا - زد (para-Z) من بارا نيترو انيلين و

نافثول اكتب معادلات التحضير هذه



الباب الحادى عشر  
الكربوهيدرات

obeikandi.com

## الباب الحادي عشر

### " الكربوهيدرات "

### " Carbohydrates "

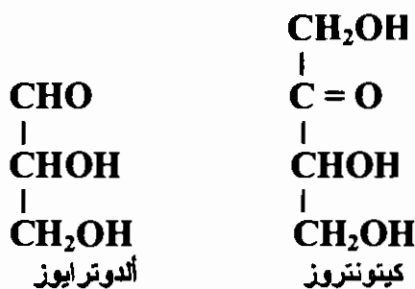
الكربوهيدرات هي مجموعة من المركبات العضوية الطبيعية واسعة الانتشار خاصة في المملكة النباتية ولها الصيغة العامة  $C_x(H_2O)_y$  . وتعرف الكربوهيدرات في الوقت الحاضر بأنها مركبات تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة إضافة إلي مجموعة كربونيل بشكل كيتون أو ألدهايد أو مركبات تتحلل مائياً الي مركبات أبسط لها عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة كربونيل .

وبناءً علي هذا التعريف فإن أبسط أنواع الكربوهيدرات التي لا تتحلل مائياً الي جزيئات أصغر تسمى بالسكريات الأحادية ( mono Saccharides ) . وجزيئات الكربوهيدرات التي تنتج جزيئين من سكر أحادي عند تحللها المائي تسمى بالسكريات الثنائية ( disaccharides ) . وهكذا فإن تلك التي تنتج ثلاث جزيئات أحادية تسمى بالسكريات الثلاثية ( trisaccharides ) . ان الكربوهيدرات التي تنتج عند تحللها من اثنين الي عشرة جزيئات من سكريات أحادية تسمى بالسكريات قليلة الجزيئات ( Oligosaccharides ) والسكريات التي تنتج أكثر من عشرة جزيئات أحادية فإنها تسمى بالسكريات المتعددة ( Polysaccharides ) .

### تسمية السكريات الأحادية وتصنيفها :

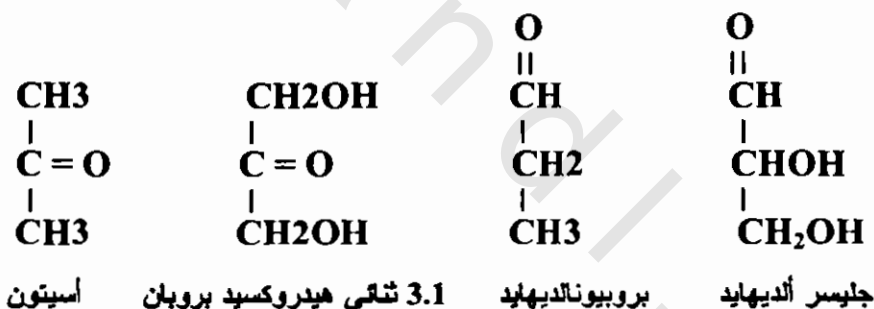
تنتهي أسماء السكريات الأحادية بـ المقطع أوز ( ose ) وتسمى السكريات التي تحتوي علي مجموعة ألدهايد بـ ألدوز ( aldose ) . والسكريات التي تحتوي علي مجموعة كيتون بـ الكيتوز ( Ketose ) . وتصنف السكريات الي مجاميع حسب عدد ذرات الكربون في الجزيئة . فالسكريات الأحادية التي تحتوي علي ثلاث ذرات كربون ومجموعة ألدهايد تسمى بـ ألدوترايوز ( aldotriose ) . والسكر الأحادي

الذي يحتوي علي أربعة ذرات كربون ومجموعة كيتون — كيتوننتروز  
( Ketotetrose ) .

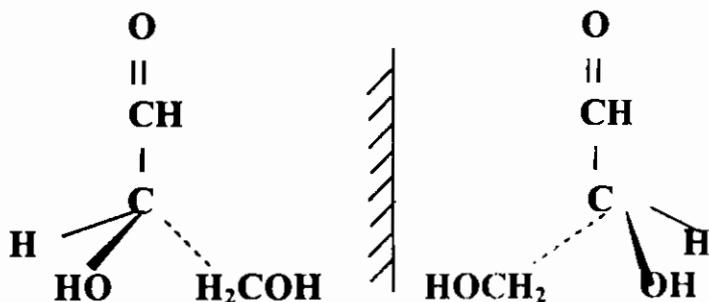


### السكريات الأحادية ( D ) و ( L ) :-

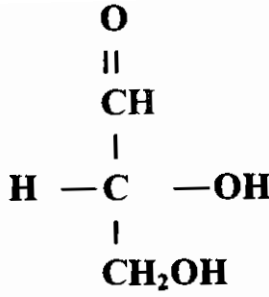
وحسب التعريف السابق فإن أبسط أنواع السكريات الأحادية ( تحتوي علي أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة وعلي مجموعة كربونيل ) هما جلسرالدهايد ( 2 ، 3 - ثنائي هيدروكسيد بروبيونالدهايد ) و ( 1 ، 3 - ثنائي هيدروكسي - 2 - بروبانون ( 1 ، 3 - ثنائي هيدروكسي أسيتون ) .



ان ذرة الكربون الثانية المعلمة بنجمة في جزيئة الجلسرالدهيد هي ذرة كربون غير متناظرة لذلك فإن هذه الجزيئة لها التوزيعان الفراغيان المطلقان التاليان :

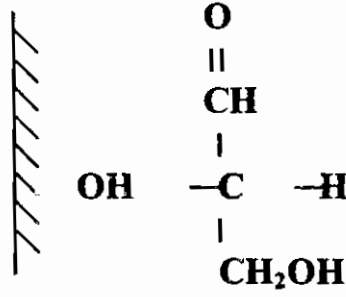






(ح)

D- (+) جليسر ألدهايد  
 - (+) جليسر ألدهايد

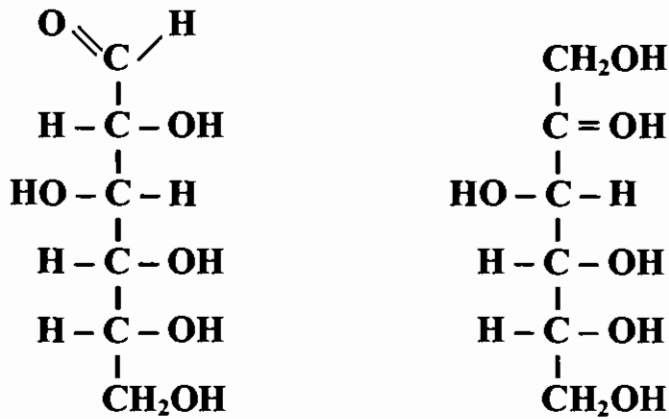


(ز)

L- (-) جليسر ألدهايد  
 أو S- (-) جليسر ألدهايد

ان وضع إشارة (+) في بدء الاسم يعني ان الشكل الضوئي جليسر ألدهايد يدير الضوء المستقطب نحو اليمين (D) (Dextrorotaty)، ووجود إشارة (-) بالآخر يعني تدويره للضوء المستقطب نحو اليسار (L) (Levorotary). وعند وصف الشكل الفراغي المطلق لذرة الكربون غير المتناظرة يطبق نظام (R) و (S) (.) فالاسم الكامل يكون: R- (+) - جليسر ألدهايد و S- (-) - جليسر ألدهايد .

ولكن قبل معرفتنا بنظام (R) و (S) فإن نظاماً آخر كان سائداً في توضيح الكيمياء الفراغية، وحسب هذا النظام فإن (+) - جليسر ألدهايد يعرف بـ D- (+) - جليسر ألدهايد وان (-) - جليسر ألدهايد يعرف بـ L- (-) - جليسر ألدهايد . وقد استعمل هذان التركيبان كمرجع في تسمية جميع السكريات الأحادية . ان السكريات الأحادية التي تكون فيها ذرة الكربون غير المتناظرة البعيدة عن مجموعة الكربونيل لها نفس التوزيع الفراغي لـ D- (+) - جليسر ألدهايد - تعرف بـ سكريات العائلة - D . والسكريات الأحادية التي تكون فيها نفس التوزيع الفراغي لـ L- (-) - جليسر ألدهايد تعرف بـ سكر - L . ليس اتسمية السكريات بـ (D) و (L) علاقة باتجاه الدوران الضوئي تماماً مثل تسميتها بـ (R) و (S) . لذا فإن سكر الجلوكوز الطبيعي يسمى بـ D- (+) - جلوكوز وسكر الفركتوز بـ D- (-) - فركتوز :



D - (+) - جلوكوز

D - (-) - فركتوز

ويلاحظ من السكرين أعلاه أنهما يحتويان علي أكثر من ذرة كربون غير متناظرة .  
ان عدد الأشباه الجزيئية ( الأيزومرات ) المتوقعة لمثل هذه المركبات هو  $2^n$  حيث  $n$   
هو عدد المراكز غير المتناظرة في الجزيئة .

ونستنتج من ذلك ان أبسط المركبات السكرية - الدونترايوز ، حيث يحتوي علي مركز  
غير متناظر واحد .

يكون عدد الأيزومرات  $2^1 = 2$  . وهكذا يكون لـ - الدوتتروز أربعة أشباه ولـ -  
الدوبنتوز ثمانية ولـ - ألوهكسوز ستة عشر . ان نصف هذا العدد ينتمي الي العائلة  
( D ) والنصف الآخر الي العائلة ( L ) .

### الصيغة التركيبية والشكل الحلقي :

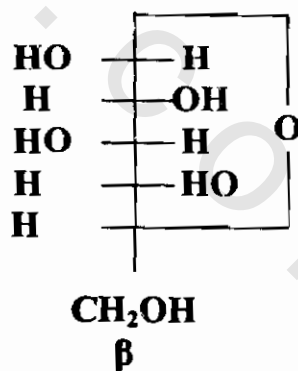
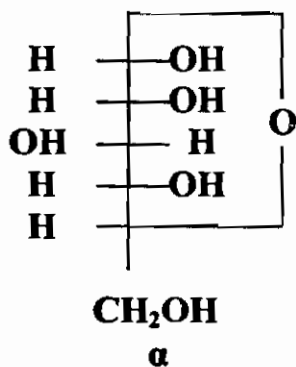
سوف نأخذ D - (+) - جلوكوز كمثال لتوضيح الطرق المختلفة في كتابة  
الصيغة التركيبية للسكريات الأحادية .

لقد قدم العالم فشر ( Fischer ) الصيغة المتقاطعة ( -1 ) لـ D - (+) - جلوكوز  
وتسمى الصيغ من هذا النوع بمساقط فشر . في هذه الصيغ فإن الروابط الأفقية تكون  
متجهة من سطح الصفحة بإتجاه القارئ الي الخارج والروابط العمودية تكون متجهة  
الي خلف سطح الصفحة .

وعلى الرغم من أن كثيراً من خواص  $D - (+) -$  جلوكوز يمكن تفسيرها بالصيغة التركيبية المفتوحة ( 1 ، 2 ، 3 ) ، لكن من جهة أخرى تتوفر أدلة كثيرة توضح أن التركيب المفتوح يوجد في المحلول في حالة توازن مع تركيبين حقيقيين . ان هذين الشكلين الحقيقين للجلوكوز هما في الحقيقة همي الأسيان تكوناً عن طريق تفاعل ضمن الجزيئة بين مجموعة هيدروكسيل الكربون - 5 ومجموعة الألاهيد .

وكما يلاحظ أن احتمال مهاجمة مجموعة الهيدروكسيل لمجموعة كربونيل الألاهيد يكون أما من الأعلى أو من الأسفل ويؤدي ذلك الي خلق مركز غير متناظر جديد في ذرة الكربون - 1 . مما يوضح وجود الشكلين الحقيقين . وهذان الشكلان الحقيقان هما شبهان فراغيان يختلفان فقط في التوزيع الفراغي لذرة الكربون - 1 . وتسمى الأشباه من هذا النوع بالأنومترات ( anomers ) . وتسمى ذرة الكربون - 1 بذرة الكربون الأنومرية ( anomeric ) ويطلق علي الأنومرين بـ  $\alpha$  - أنومر و  $\beta$  - أنومر حسب موقع مجموعة الهيدروكسيل علي ذرة الكربون - 1 : يكون الهيدروكسيل متجهاً الي الأسفل في الشكل الحلقي لأنومر -  $\alpha$  ويكون متجهاً الي الأعلى للأنومر -  $\beta$  .

ويسمي الشكلان الحقيقان للجلوكوز بصيغ هاورث Hawarth نسبة الي العالم هاورث الذي اقترح وجود الجلوكوز بالشكل الحلقي السداسي .



ويطلق علي الحلقة السداسية للسكر الأحادية بالبايرونوز Pyranose وهذا الأسم مشتق من ذي حلقة سداسية غير متجانسة يحتوي علي الأكسجين يسمى بالبايرلان

**Pyran** ولتشابه الشكلين الحلقيين تسمى السكريات ذات الحلقة السادسة بـ بايرن وز ( يضاف [ وز ] بعد اسم الحلقة للدلالة علي أن المركب سكر حلقي ) . وتوجد السكريات في الطبيعة أيضاً بشكل حلقة خماسية تسمى السكريات الحلقية في هذه الحالة بـ فيورانوز ( Furanose ) نسبة الي الفيوران المركب ذا الحلقة الخماسية غير المتجانسة .

### تفاعلات السكريات الأحادية :

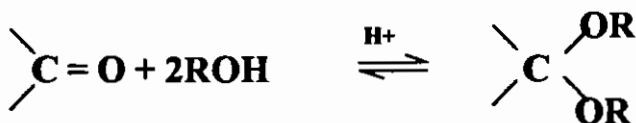
ان جزيئة السكر الأحادي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة ومجموعة كربونيل ، أما بشكل ألديهيد أو كيتون . لذلك نتوقع أن تتبع السكريات التفاعلات المعروفة للكحولات وكذلك لمركبات الكربونيل . ان تكون الهمي اسيتال والجلايكوسيد ما هي الا تفاعلات الألدهيدات مع الكحولات .

#### أ- تكوين الأثيرات :-

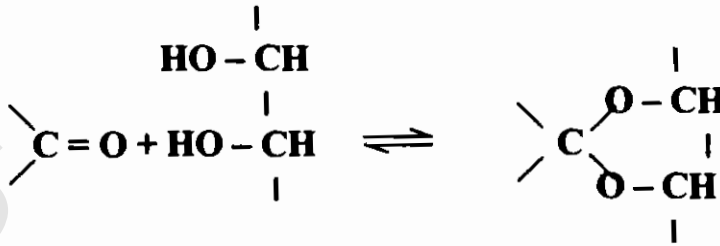
يمكن تحويل مجاميع الهيدروكسيل الأخرى في جزيئة السكر الأحادي الي اثيرات . وذلك باتباع طريقة وليامسون في تحضير الأثيرات . إن معاملة السكر الجلايكوسيدي مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وكبريتات ثنائي المثيل أو بإستعمال أكسيد الفضة مع يوديد المثيل يتكون اثير المثيل للسكر .

#### ب- تكوين الأسيتالات والكيبتالات الحلقية : :-

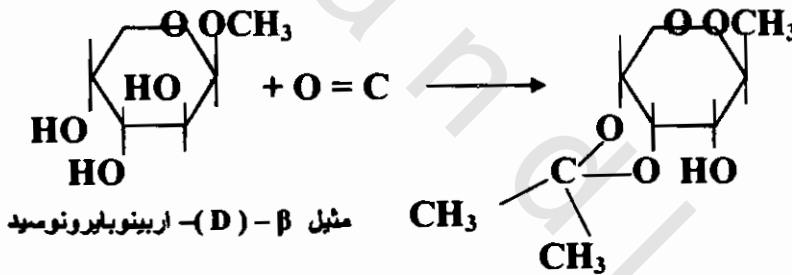
وجدنا عند دراستنا للألدهيدات والكيبتونات ان تفاعلها مع جزيئتي كحول يعطي أسيتالات أو كيبتالات



فإذا استعملنا مركب يحتوي على مجموعتين هيدروكسيل (دايول Diol) بدلاً من جزيئتي كحول فإننا سوف نحصل على أسيتالات أو كيتالات حلقية .



وبما ان السكريات هي مركبات متعددة الهيدروكسيل فإننا نتوقع أيضاً أن تتفاعل مع الألكدهيدات والكيتونات بنفس الطريقة . الا أن سرعة هذه التفاعلات ونوع الناتج محدد بموقع مجاميع الهيدروكسيل ونوع المركب الكربونيك . فالكيتونات ، الأستيون مثلاً ، تفضل تكوين كيتالات ذات حلقة خماسية مع السكريات .



كيتال حلقة خماسية ( تفضل ان تكون مجموعتي الهيدروكسيل في سس لبعضها )

أما الألكدهيدات ، الفورمالديهايد أو البنزالديهايد مثلاً ، فإنها تنتج أسيتالات ذات حلقة سداسية .

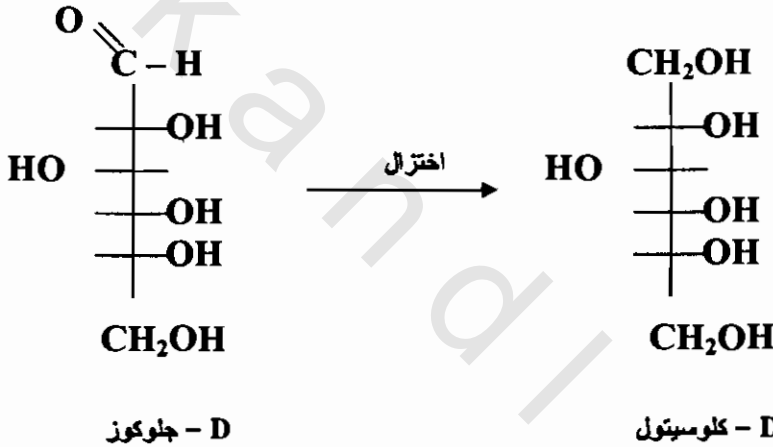
### جـ- تكوين الأسترات :-

تتفاعل مجاميع الهيدروكسيل للسكريات الأحادية مع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية تحت نفس الظروف المستعملة لتفاعلات الأسترة بين الكحولات وهذه المشتقات حيث يتفاعل السكر مع أنهايديد الخليك ( الأستيتيك ) بوجود البريديين

**Pyridene** كعامل محفز ونحصل علي الأسيئات ، حيث بمعاملة الجلوكوز مع أنهايديد الخليك نحصل علي أسيئات الجلوكوز .

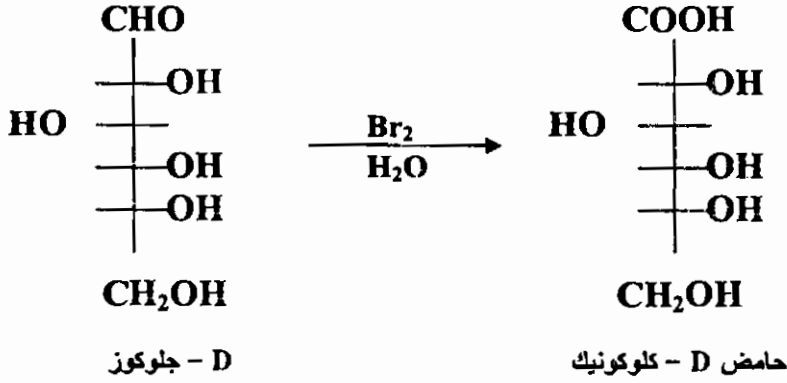
### د- اختزال مجموعة الكربونيل :-

يمكن اختزال مجموعة الكربونيل في السكريات الأحادية وتحويلها الي مركبات متعدد الكحول . تسمى بـ الدتولات ( Alditols ) . ان اختزال الجلوكوز ينتج الجلوسيتول ( Glucitol ) . ويستعمل لهذا الغرض ، اما الهدرجة المحفزة أو الكواشف المختزلة مثل بورهيدرات الصوديوم (  $\text{NaBH}_4$  ) .



### هـ- الأكسدة : تكوين حامض الدونيك ( aldonic ) :-

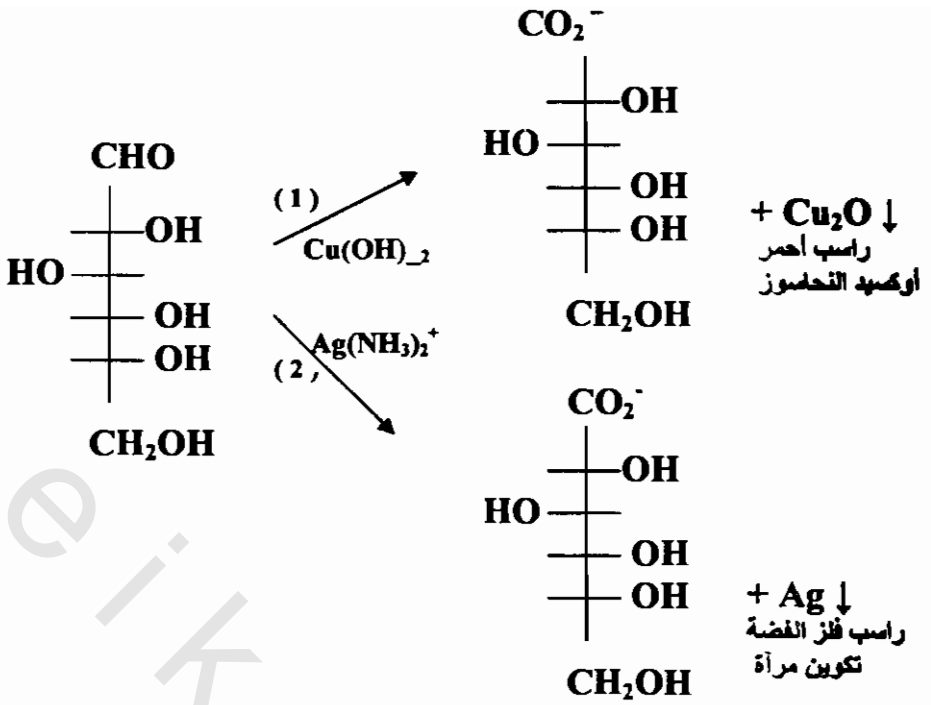
تتأكسد السكريات المختزلة بطرق متعددة الي حامض الدونيك وتكون الألدوزات أكثر حساسة لتفاعل الأكسدة لأحتوائها علي مجموعة الألديهيد . فعند معاملة الجلوكوز مثلاً مع ماء البروم يتكون حامض الكلوركونيك ( Gluconic ) حيث تتأكسد فقط مجموعة الألديهيد .



### 1- الأوكسدة بواسطة كاشفي فهلنج وطولن :-

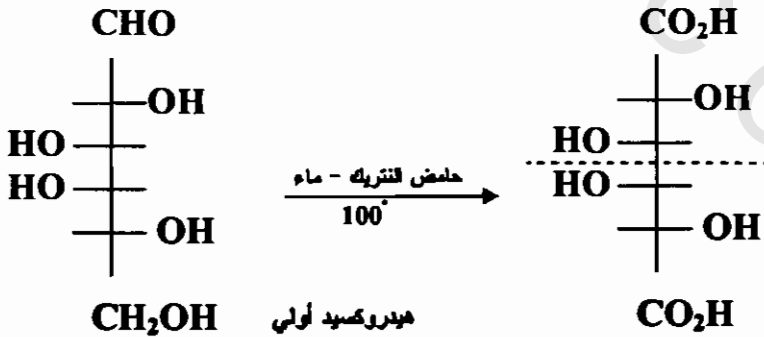
وتهيء لنا سهولة أكسدة الألدوزات طريقة تحليل في معرفة السكريات المحتوية علي مجموعة الألديهيد والكشف عنها . فوجود مجموعة الديهايد يعطي كشفاً موجباً مع كاشفي فهلنج ( Fehling ) وطولن ( Tollen ) : حيث يستعمل في الكاشف الأول أيون النحاسيك كعامل مؤكسد أما في الكاشف الثاني فإنه يستعمل أيون الفضة كعامل مؤكسد .

ففي تفاعل فهلنج ( المعادلة 1 ) فإن تكون أكسيد النحاسوز الأحمر دليل علي وجود مجموعة الألديهيد . أما في تفاعل طولن فإن أيون الفضة يختزل الي فلز الفضة حيث يترسب بشكل مرآة علي السطح الداخلي لأنبوبة الاختبار ( المعادلة 2 ) . ومثل هذه المركبات لا تختزل المحاليل القاعدية لـ  $\text{Cu}^{+2}$  و  $\text{Ag}^+$  تسمى بالسكريات غير المختزلة ( non-reducing sugars ) أما السكريات التي تختزل هذا المحلول فإنها تسمى بالسكريات المختزلة ( reducing sugars ) .



## 2- الأكسدة بواسطة حامض النتريك :

وتحت ظروف أكسدة أقوى فإن مجموعة الهيدروكسيل الأولية تتأكسد أيضاً إلى حامض كربوكسيلي . ان ناتج الأكسدة هذه هو حامض ثنائي الكربوكسيل متعدد الهيدروكسيل يسمى بـ حامض السكاريك ( Saccharic ) ويستعمل حامض النتريك كمادة مؤكسدة لهذا الغرض .



D - كالاكتورز الديهايد

حامض كالاكتورنيك ( ميزوك ) Meso form

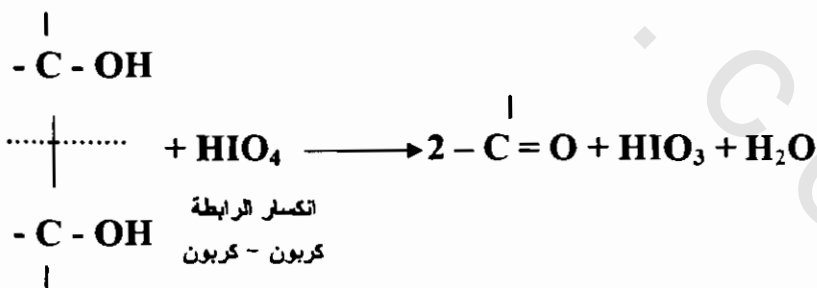


ولهذا التفاعل أهمية كبيرة في تعيين التوزيع الفراغي النسبي للألدوزات . ان طرفي المركب الناتج هما مجموعتا كربوكسيل ، وبما أن المجموعتين متشابهتان فإن من المحتمل أن يكون الناتج غير فعال ضوئياً ( مركب ميزو meso ) .

وان أكسدة D - جلاكتوز ينتج حامضاً ثنائي الكربوكسيل ( ميزو ) ويظهر ذلك بوضوح فيما لو رسمنا خطأً وهماً يقسم الجزيئة الي نصفين هما صورة مرآة الواحد للآخر مما يعطي تناظر للجزيئة . والوصول الي هذه المعلومات يحدد من الاحتمالات التركيبية . فمثلاً ان التوصل الي ان D - جالاكتوز ينتج حامض الميوزيك غير الفعال ضوئياً ( ميزو ) يؤدي بصورة تلقائية الي حصر احتمالات التوزيع الفراغي للكالاكتور بواحد من أربعة توزيعات بدلاً من 16 توزيعاً فراغياً لألدوهكسوزات .

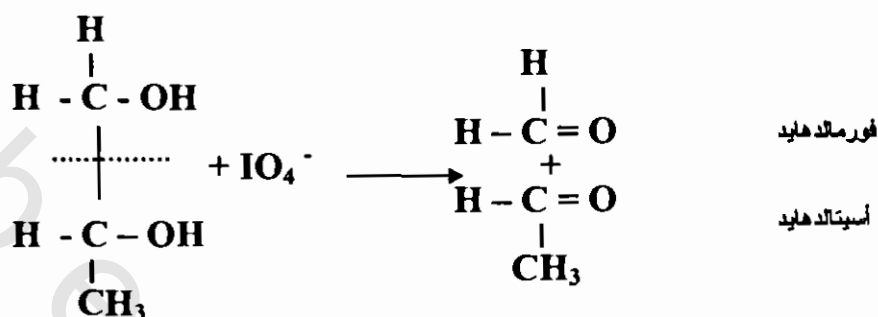
#### ز - الأكسدة بواسطة حامض البريوديك :-

تعاني المركبات التي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيلية علي ذرات كربون متجاورة أكسدة انشقاقية عند معاملتها بحامض البريوديك مؤدية الي انكسار الرابطة بين ذرتي الكربون ومكونة مركبات تحتوي علي مجموعة كربونيل ( الديهايد أو كيتون أو كربوكسيل ) .

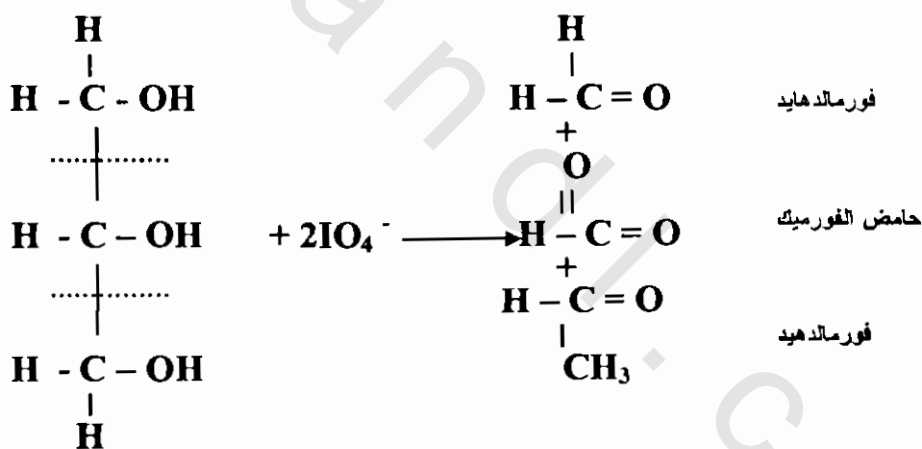


وتحدث هذه التفاعلات بصورة تامة وبمنتوج كمي . ويمكن الحصول علي معلومات مهمة وذلك عن طريق قياس عدد المولات المكافئة المستعملة من حامض البريوديك في

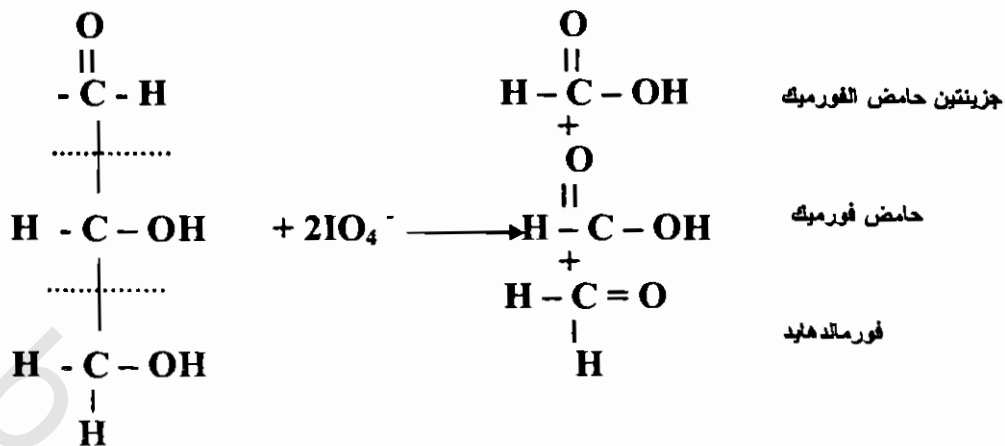
التفاعل ومن تشخيص نوع مركبات الكربونيل الناتجة ان الأوكسدة الأنشاقية لجزئته  
 2.1 بروبان دايلول مثلاً تؤدي الي جزئته فورمالديهايد وجزئته أسيتالديهايد .



وعند وجود ثلاث مجاميع هيدروكسيل متجاورة أو أكثر فإن أحد النواتج يكون حامض الفورميك .



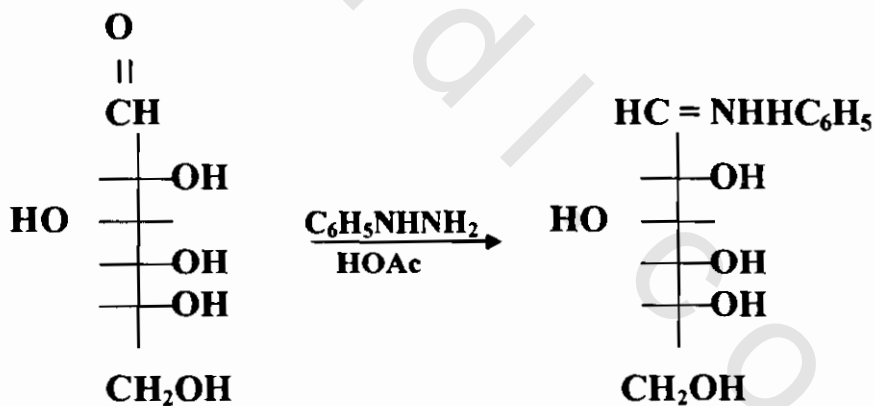
وتحدث أيضاً مثل هذه الأوكسدة مع السكريات لتشابهها في التركيب مع المركبات المذكورة سابقاً كأوكسدة جلسرلديهايد مثلاً :-



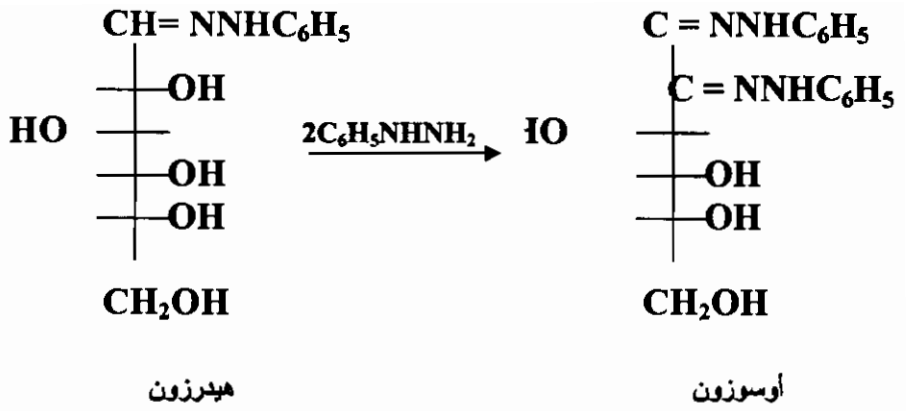
## 2- تفاعلات السكريات مع الفينيل هيدرازين : الهيدرازون والأوسازون :

أ- الهيدرازون :-

تتفاعل مجموعة الألديهيد في السكريات الأحادية مع مشتقات الأمونيا ، خاصة مع الفينيل هيدرازين مكوناً مشتق الفينيل هيدرازون .



لكن استعمال كميات زائدة من الهيدرازين أي استعمال مكافئين إضافة منه مع الهيدرازين الناتج يتكون مشتق الأوسازون ( Osazone )



### السكربيات الثنائية :-

السكربيات الثنائية هي كربوهيدرات جزيئاتها من وحدتي سكر أحادي وينتج عند تحللها مائياً جزيئتان من سكر أحادي .

#### أ- السكروز ( سكر المادة ) : Sucrose :-

يعتبر السكروز الثنائية انتشاراً في الطبيعة ويحضر تجارياً من قصب والتبخر . عند التحلل المائي المحفز بالحامض للسكروز نحصل علي جزيئة فركتوز ( مول واحد ) وجزيئة جلوكوز ( مول واحد ) . وترتبط الجزيئات مع بعضها برابطة جلايكوسيدية بين ذرة الكربون - 1 من الجلوكوز مع ذرة الكربون - 2 من الفركتوز ( ارتباط بين ذرتي كربون أنومريتين ) .

وبما أن ذرتي الكربون الأنومريتين للسكربين الأحادين يشتركان في تكوين اسيتال فإن السكروز سكر غير مختزل . ان عدم تكوينه اوسازوناً مع الفينيل هيدريزين وإعطائه كشافاً سالباً مع كل من كاشف بندكت وطولين وعدم معاناته ظاهرة تحول الدوران ( Muterotation ) . كلها أدلة علي أن سكر السكروز هو سكر غير مختزل .

وتظهر دراسات مثيلة جزيئة السكروز ومن ثم التحلل المائي للنواتج مركبين هما : 2 ، 3 - 4 ، 6 رباعي - O - مثيل جلوكوز

و 1 ، 3 ، 4 ، 6 - رباعي - O - مثل فركتوز . ويدل تشخيص هذين المركبين علي أن وحدة الجلوكوز الموجودة في جزيئة السكروز تكون بشكل حلقة سداسية . أما وحدة الفركتوز فإنها تكون بشكل حلقة خماسية ، وتؤكد دراسات التحلل الانتقالي بواسطة الأنزيمات ( أنزيم الأنفر من الخميرة ) ان الأرتباط الكلايكوسيدي للجلوكوز يكون بشكل (  $\alpha$  ) أما الفركتوز فهو مرتبط بشكل (  $\beta$  ) .

### ب- المالتوز : Maltose :-

يتكون المالتوز ، بالإضافة الي نواتج أخرى ، من التحلل المائي المحفز بالحامض للنشا . ان الصيغة الجزيئية لـ ( + ) مالتوز هي  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ويعتبر من السكريات المختزلة ، بعكس السكروز لأنه يختزل كاشفي طولين وفهلاج ولتفاعله مع الفنيل هيدرازين حيث يتكون أحادي أسازون ( أي أن لأحدي وحدتي السكرين الأحاديين مركزاً مختزلاً ) .

ويتأكسد المالتوز بماء البروم الي حامض أحادي الكربوكسيل هو حامض المالتوبايونيك **D.Maltobiocacid** . يوجد المالتوز في شكلين أنومريين هما  $\alpha$  مالتوز ( دورانه النوعي  $[\alpha]_D = + 168$  ) و  $\beta$  مالتوز ( دورانه النوعي  $[\alpha]_D = + 112$  ) لذلك يعاني ظاهرة تحول الدوران  $[\alpha]_D = + 136$  للتوازن ) .

كل هذه الحقائق توضح ان المالتوز يحتوي علي مجموعة كربونيك واحدة بشكل همي اسيتال فعال . مثلما هي الحال في السكريات الأحادية المختزلة التي سبق ان درسنا صفاتها .

وعند التحلل المائي للمالتوز المعجل بالحامض أو بولسطة أنزيم مالتيز ( **Maltase** ) تتكون جزيئتان ( مولين ) من سكر **D** - ( + ) - جلوكوز مما يدل علي أن المالتوز يتكون من وحدتي **D** - ( + ) - جلوكوز تربطهما ارتباط جلايكوسيدي من نوع  $\alpha$  لأنه يتحلل بفعل أنزيم مالتيز ( أنزيم مالتيز خاص يحلل إرتباط كلايكوسيد . ونستنتج من ذلك ان لأحدي وحدتي الجلوكوز القدرة علي الإختزال اما الوحدة الأخرى فإنها موجودة بشكل كلايكوسيد .

### ج- اللاكتوز : Lactose :-

يحتوي حليب الأبقار وكذلك الإنسان علي 5 % من سكر اللاكتوز . وينتج تجارياً شرس الحليب ( المحلول المائي المتبقي من تصليح الأجبان ) . وبتحميص الحليب أي بتحوله الي لبن يتحول سكر اللاكتوز الي حامض اللاكتيك . وسكر اللاكتوز هو أيضاً سكر ثنائي صيغته الجزيئية  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ويعتبر من السكريات المختزلة لأنه يكون أوسازون مع الفنيل هيدرزين .

ويوجد بشكل ألوميرين  $\alpha$  و  $\beta$  ويعاني من ظاهرة تحول الدوران . ويتحلل مائياً بواسطة حامض أو بمعاملة اللاكتوز بأنزيم أمولسين ( Emulsin ) ( الذي يشق ارتباط  $\beta$  فقط ) الي جزيئة ( مول واحد ) من D - جلوكوز وجزيئة ( مول واحد ) من D - جلاكتوز ( D . Galactose ) ويتضح مما جاء ان D - لاكتوز هو جلايكوسيد -  $\beta$  ناتج عن اتحاد جزيئة D - جلوكوز مع جزيئة D - كالاكتوز .

### د- السلوبايوز : Cellubiose :-

ينتج السلوبايوز من التحلل المائي الجزيئي للسليولوز ( Cellulose ) . يشابه السلوبايوز المالثوز في خواصه الكيميائية وهو من السكريات الثنائية المختزلة حيث تتأكسد بماء البروم الي حامض سلوبايونيك ( Cellublonic ) ويتفاعل مع الفنيل هيدرزين ليكون أوسازون ويتحلل مائياً - بالحامض ليعطي جزيئين من D ( + ) جلوكوز ويعاني أيضاً من ظاهرة تحول الدوران .

ويختلف السلوبايوز في ارتباطه الجلايكوسيدي عن المالثون حيث يكون ارتباط  $\beta$  بعكس المالثوز حيث يكون ارتباط -  $\alpha$  . فالإرتباط الكلايكوسيدي للسلوبايوز يتحلل بواسطة أنزيم أمولسن ( emulsion ) وليس بواسطة أنزيم مالتيز ( maltose ) وبما ان أنزيم أمولسن مختص في تحلل ارتباط الكلوكوسيد  $\beta$  فإننا يمكن ان نستنتج ان وحدتي الجلوكوز في السلوبايوز يربطهما ارتباط  $\beta$  .

## السكريات المتعددة : ( Poly Saccharides ) :-

تعتبر السكريات المتعددة الجزيئات لدائن طبيعية لسكريات أحادية ( الدوزات أو كيتوزات ) حيث ترتبط وحدات السكريات الأحادية مع بعضها بروابط جلايكوسيدية مع فقد الماء .

ويطلق الاسم السكريات المتعددة علي المركبات التي تحتوي علي أكثر من عشرة وحدات من السكريات أحادية . ان معظم السكريات المتعددة الطبيعية تحتوي علي جزيئات كبيرة مثل جزيئة السليلوز حيث تحتوي علي 3000 وحدة جلوكوز ومعظم السكريات المتعددة تكون ارتباط وحدااتها بين ذرة الكربون - أو من وحدة سكر الي أي من مجاميع الهيدروكسيل لوحدة سكر أخري ولها تركيب مستوي ( Planer ) . وقد يكون في بعض الأحيان تركيب متفرع ( branched ) ( أي أن بعض وحدات التركيب المستوي الأساس تشترك في تكوين ارتباط جلايكوسيدي جانبي بواسطة أحدي مجاميع الهيدروكسيل الأخرى .

### أ- النشا : Starch :-

يوجد النشا علي شكل حبيبات دقيقة في جنور ودرنات وبنور النباتات . وتعتبر الحنطة والبطاطة والذرة والرز من المصادر المهمة للنشا . عند تسخين النشا تتنفخ حبيباته ويتكون عالق غروي يمكن فصله الي جزئين أساسيين هي الأميلوز

#### ( Amylose ) والأميلوبكتين ( Amylopectin ) ز

قد أظهرت الدراسات ان الأميلوز يتكون من أكثر من ألف وحدة D - جلوكوز ترتبط مع بعضها بارتباط كلايكوسيد -  $\alpha$  بين ذرة الكربون - 1 من وحدة جلوكوز وذرة الكربون - 4 من وحدة الجلوكوز التالية :

وتركيب الأميلوبكتين مشابه للأميلوز ، عدا ان الهيكل الكربوني يكون فيها متفرعاً ويكون التفرع عند ذرة الكربون - 6 من وحدة جلوكوز الي ذرة الكربون - 1 من وحدة جلوكوز أخري . ويحدث التفرع علي مسافات متعاقبة بين 20 - 25 وحدة جلوكوز .

ان معاملة النشا مع محلول حامضي أو مع الأنزيمات يتحلل بصورة تدرجية الي أولاً الكسترين **Dextrin** ( مزيج من سكريات متعددة لها أوزان جزيئية واطئة ومن ثم الي المالتوز وأخيراً الي **D** - ( + ) جلوكوز .

### ب- السليلوز : Cellulose :-

يعتبر السليلوز من أكثر المركبات العضوية انتشاراً في الطبيعة . ويكون الجزء الأساس من خلايا النبات ويشمل 10 - 20% من الوزن الجاف لأوراق النباتات وحوالي 50 % من خشب وقشرة الأشجار و 90 % من ألياف القطن .  
ويحتوي السليلوز في تركيبه علي وحدات من **D** - كلوكوبايرونوسيد مرتبطة مع بعضها بين ذرة الكربون - 1 من وحدة جلوكوز أخرى في سلسلة طويلة غير متفرعة . ومثل النشا يتحلل السليلوز الي **D** - جلوكوز فقط عند معاملته مع محلول حامضي . ويختلف عن النشا بنوع ارتباطه الجلايكوسيدي حيث تكون الروابط الجلايكوسيدية من نوع  $\beta$  لذا فإن جزيئات السليلوز تبقى خطية لا تلتوي الي تركيب حلزوني كما عند وجود ارتباط  $\alpha$  - ( 1 - 4 ) مثل النشا ان التركيب البنوي الخطي لسلاسل جزيئة السليلوز يجعل من مجاميع الهيدروكسيل أن تكون في وضع يساعدها علي ربط السلاسل الطبقيه مع بعضها عن طريق تكوين روابط هيدروجينية . وتلاحم طبقات سلاسل السليلوز بهذا الشكل يجعل السليلوز صعب الذوبان في الماء ويعطي استقراراً ومثانة لألياف السليلوز مما يجعلها مادة مثالية لبنية جدار الخلية في النباتات .

### ج- الجلايكوجين : Glycogen :-

يشابه تركيب الجلايكوجين الأميلوبكتين لكن سلسله أكثر تفرعاً . وتحدث التفرعات بين كل ستة وحدات جلوكوز . وللجلايكوجين وزن جزيئي عالي . وهو المادة التي تستعملها الحيوانات في خزن الجلوكوز لحين استعمالها . وتخزن عادة في انسجة الكبد والعضلات .



## استعمالات السليلوز الصناعية :-

لقد تمكن الكيميائيون من الاستفادة من المركبات الطبيعية ذات الجزيئات الكبيرة مثل السليلوز وتحويلها الي مواد ذات قيمة صناعية عالية . ان كل وحدة جلوكوز في السليلوز تحتوي علي ثلاثة مجاميع هيدروكسيل .

### أ- خلّات ( أسيتات ) السليلوز ( Cellulose acetate ) :-

يمكن تحويل السليلوز الي ثلاثي خلّات السليلوز بوجود انهايدير يد الخليك وحامض الخليك وقليل من حمض الكبريتيك . ويزيل التحلل الجزئي بعضاً من مجاميع الخلّات ويجزئ سلاسل السليلوز الي أجزاء أصغر ( كل جزء يحتوي علي 20 - 300 وحدة ) منتجة ما يعرف تجارياً بخلّات السليلوز .

ويستعمل خلّات السليلوز في عمل شرائح الأفلام الفوتوغرافية . ان دفع محلول خلّات السليلوز في الأسيّتون من خلال فتحات مغزل دقيقة وتبخّر المذيب يؤدي الي تكوين ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تحول الي نسيج صناعي يعرف بالرايون ( ryon ) ومن الأقمشة الي تحتوي علي خيوط الرايون قماش البطانيات وكذلك بعض الأقمشة النسائية .

### ب- نترات السليلوز :-

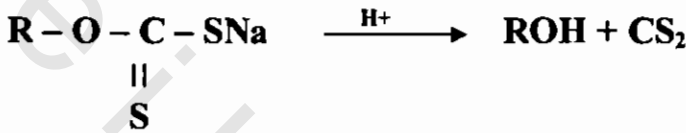
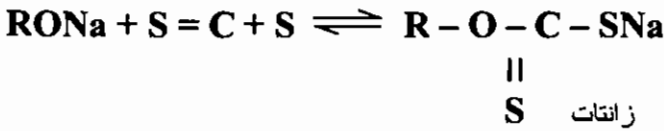
يتحول السليلوز عند معاملته مع مزيج من حامض النتريك وحامض الكبريتيك الي نترات السليلوز ( راجع تفاعلات الكحولات مع حامض النتريك ) . وتعتمد خواص واستعمالات هذا الناتج علي درجة النيترة . ويستعمل في إنتاج الألواح الفوتوغرافية وكذلك في تحضير البارود .

### ج- ايثرات السليلوز :-

تتم الكلة السليلوز بواسطة كلوريدات الألكيل بوجود قاعدة . ولايثرات المثيل والأيثيل والبنزيل استعمالات مهمة في الصناعة مثل إنتاج الأنسجة والشرائح وكذلك البلاستيك .

## د- الحرير الصناعي :-

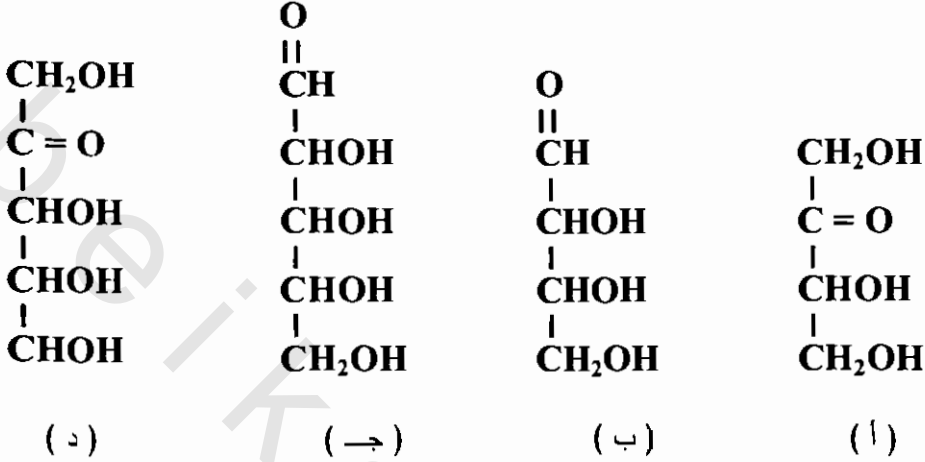
عند معالجة الكحول مع ثاني كبريتيد الكربون بوجود القاعدة . نحصل علي أستر  
يسمي زانتات ( Xanthate ) .



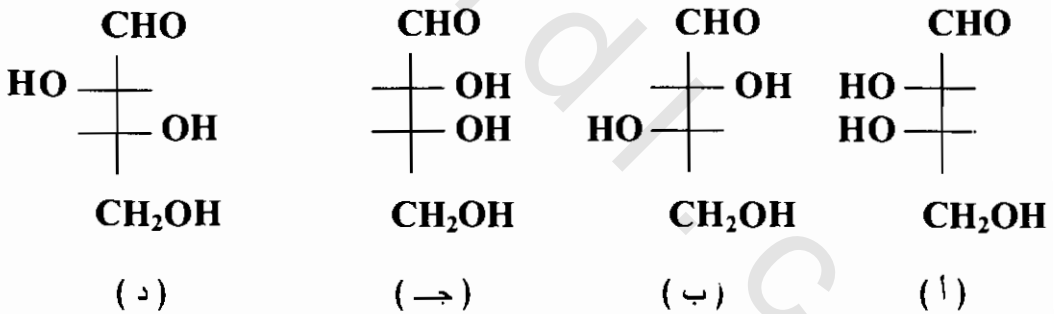
والسيلوز يتفاعل بنفس الطريقة مكوناً زانتات السليلوز . وبإمرار محلول الزانتات في  
القاعدة ( مادة لزجة ) من خلال فتحات مغزلية دقيقة في حوض يحتوي علي حامض .  
يعاد تكوين السليلوز بشكل ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تعرف بالرايون ( rayon )  
أو الحرير الصناعي . وفي قضاء الهندية يوجد معمل ضخم لإنتاج الحرير الصناعي  
من سيلوز الأخشاب .

## الأسئلة

1- صنف السكريات الأحادية التالية ومن ثم حدد عدد ذرات الكربون غير المتناظرة وعدد الأشباه الفراغية لكل من الصيغ التركيبية :-



2- ضع العلامة D و L وكذلك (S-R) لكل من السكريات الأحادية التالية.



3- أعط مثالاً لكل من المركبات التالية :

- |                                      |               |
|--------------------------------------|---------------|
| هـ- ألوهكسوز (حلقي خماسي)            | أ- سكر ثنائي  |
| و- كيتوهكسوز (حلقي سداسي) (بايرونوز) | ب- سكر أحادي  |
| ز- كلايكوسيد                         | ج- ألدينتور   |
| ح - D - كيتوبنتوز                    | د- كيتو بنتوز |
| ط - L - كيتوهكسوز                    |               |

4- أكتب ناتج تفاعل أسئلة كل من

أ - اللاكتوز      ب- المانوز      ج- السكروز

5- اشرح ما هو الفرق بين التركيب البنائي للنشأ والسليلوز .

6- أعط ميكانيكية توضيح فيها كيفية تكون D - كلوكوبايرونزو في المحلول .

7- أعط كشفاً كيميائياً بسيطاً يمكن بواسطته التمييز بين كل من ز

أ- D- جلوكوز و D- كلوسيتول

ب - D- جلوكوز و D- فركتوز

ج- D- جلوكوز و D- كالوز

د- سكروز ومالتوز

هـ- مثل  $\alpha$  - D - كلوكوبايرونوسيد و 2 ، 3 ، 4 ، 6 - رباعي - O -

مثل  $\beta$  - D -

8- التحلل المائي للرافينوز يعطي D - جلوكوز و D - فركتوز و D - كالتوز

أكتب كافة احتمالات ارتباط هذه السكريات لتكوين الرافينوز .

9- ارسم صيغة الحلقة الخماسية وصيغة الحلقة السداسية للـ D - رايبوز \_ يمكنك

الإستعانة بجدول السكريات الأحادية ) . كيف يمكن استعمال الأوكسدة بحامض

البروديك للتمييز بين مثل  $\alpha$  - D - رايبو فيورانوسيد ومثل  $\alpha$  - D - رايبو

بايرونوسيد .

# الباب الثاني عشر

## الأحماض الأمينية والبروتينات

obeikandi.com

## الباب الثاني عشر

### الاحماض الامينية والبروتينات

### Amino-acids and Proteins

تعتبر البروتينات أحد ثلاثة أصناف متعددة الجزيئات الحيوية (الكربوهيدرات - البروتينات - الاحماض النووية) ولها فعاليات مختلفة ومتعددة . فهي كإنزيمات تقوم بتحضير وتنظيم التفاعلات التي تحدث في جسم الكائن الحي . والعضلات التي تعطى المرونة والحركة للجسم هي نوع من البروتينات . واذا فحصنا الدم نجد انه يحتوى على عدة بروتينات من ضمنها الهيموجلوبينات (hemoglobins) وهي البروتينات المسؤولة عن نقل الاوكسجين وثنائي اوكسيد الكربون . وكذلك الجزيئات الناقلة للغذاء والمخلفات . والجلد والشعر الذي يحافظ على المظهر الخارجى نوع خاص من البروتينات . وتعمل البروتينات بالتضامن مع مواد أخرى على بناء الهيكل الذى تستند عليه الجسم ، مثل العظام المكونة من شبكة من البروتينات مرتبطة مع الفلزات . وتمثل البروتينات نصف الوزن الجاف من الجسم . وبعد الاطلاع على هذه الوظائف المتعددة والواسعة للبروتينات يجب ان لا نفاجأ بوجود البروتينات فى تراكيب ذات أشكال وأحجام مختلفة . وتظهر الدراسات على البروتينات ان اصغر حزيمة بروتين معروفة فى الوقت الحاضر لها وزن جزيئى - 14.600 . ولمعظم البروتينات اوزان جزيئية اعلى بكثير من هذا وتشمل اشكال البروتينات: الكروى مثل انزيم اللايسوزايم (Lyoszyme) والهيموجلبين ، والحلزوني مثل  $\alpha$ -كراتين ( $\alpha$ -

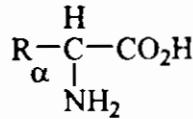
(keratin) البروتينات الشعر والاذافر والصوف ) ، والخطى مثل بروتين الفابروين (Fibroin) فى الحرير .

ولكن على الرغم هذا الاختلاف الواضح فى الشكل والحجم والوظيفة فان لجميع البروتينات صفات مشتركة يمكننا بواسطتها استنتاج تراكيبها وفهم خواصها . فالبروتينات هى أميدات متعددة ووحداتها الجزيئية مكونة من حوالى عشرين نوعاً

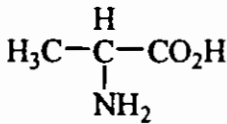
وقد تتكون جزيئة بروتين واحدة من عدة مئات أو آلاف من وحدات الاحماض الامينية وبالطبع فان عدد احتمالات الاحماض الامينية لتكوين جزيئات بروتينية مختلفة للقيام بوظائفها . وهذه المجموعة من البروتينات لا تتشابه مع مجموعة أخرى من البروتينات موجودة فى جسم كائن حى آخر أو يحتاج اليها .

### الاحماض الامينية (amino acids)

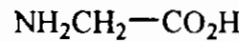
ان معظم الاحماض الامينية الموجودة فى الطبيعة هى من نوع 5- اى ان مجموعة الامين (NH<sub>2</sub>) تكون على ذرة الكربون α المجاورة لمجموعة كربون الكربوكسيل فى الحامض الامينى



التركيب العام للاحماض α-الامينية



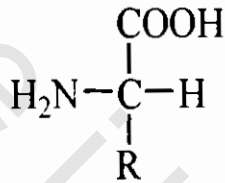
الانين



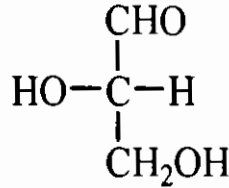
جلايسين



ولمعظم الاحماض الامينية - عدا الجلايسين الذى يحتوى على ذرة  
 كربون غير متناظرة - التوزيع الفراغى L- (وحسب التسمية الحديثة تسمى  
 S- حول ذرة الكربون -  $\alpha$ ) أى ان لها نفس التوزيع الفراغى لجزئية ال  
 جلسر الديهايد



حامضى أمينى



L-جلسر الديهايد

ونجد فى الجدول التالى الاحماض الامينية التى يمكن الحصول عليها  
 من التحلل المائى للبروتينات .

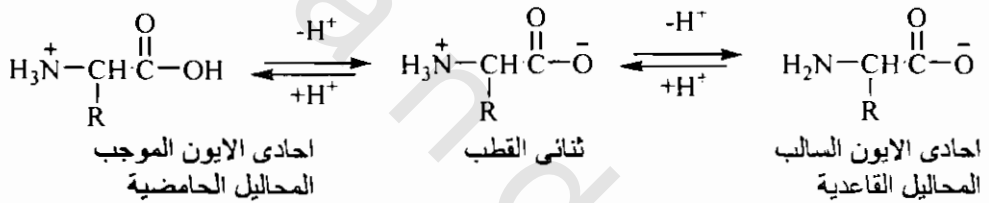
تركيب الاحماض الامينية الشائعة

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	glycine جلايسين	gly
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	alanine الالين	ala
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	valine فالين	val
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	leucine لوسين	Leu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	isoleucine ايزولوسين	Ile
$\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	methionine ميتايونين	Met
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	serine سيرين	Ser
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	threonine ثريونين	Thr
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HSCH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	cysteine سستين	Cys

$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $	asparagine اسباراجين	Asn
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $	glutamine كلوتاميك	Gln
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	aspartic acid حامض اسباريك	Asp
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $	glutamic acid حامض كلوتاميك	Glu
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $	lysine لايسين	Lys
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{HN}=\text{CH}  \end{array}  $	arginine ارجينين	Arg

## الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الامينية

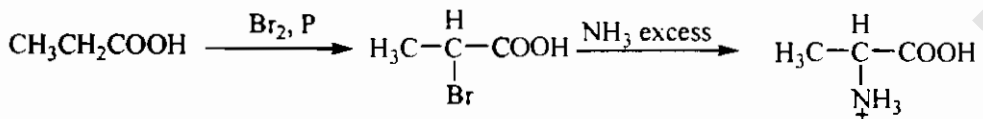
بما أن الاحماض الامينية تحتوى على مجموعة أمين قاعدية ومجموعة كربوكسيل حامضية فانها تظهر الخاصيتين أى انها امفوتيرية (amphoteric) وتوجد الاحماض الامينية فى حالتها الصلبة بشكل ايونات ثنائية القطب (dipolar ions) وهى الصيغة التى تكون فيه مجموعة الكربوكسيل بشكل ايون الكربوكسيلات ومجموعة الأمين بشكل الامونيوم ( $\text{NH}_3^+$ ) والايونات ثنائية القطب تسمى ايضا بثنائى الايون - أو ايون زفيتر (Zwitter ions) ويكون التركيب ثنائى القطب لحامض الامينى فى حالة توازن مع التركيب احادى الشحنة الموجبة والتركيب احادى الشحنة السالبة (حسب المحيط الذى يتواجد فيه)



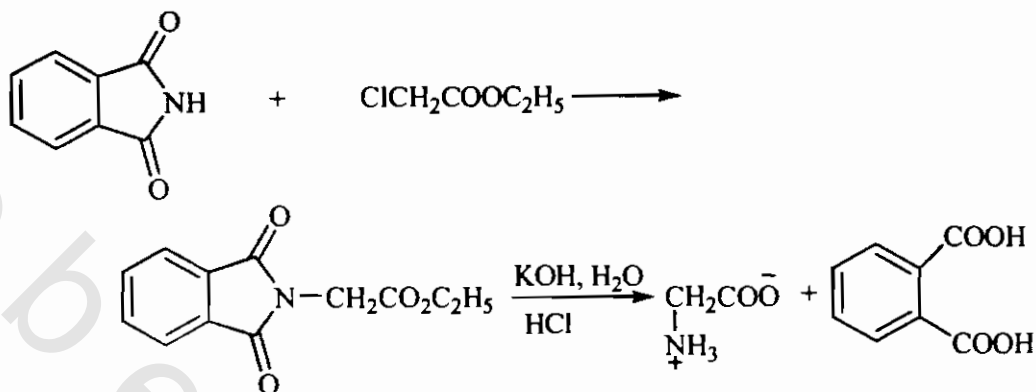
ويظهر من المعادلة اعلاه ان جميع الاحماض الامينية توجد فى التركيب احادى الايون الموجب فى المحاليل الحامضية القوية أما فى المحلول القاعدية القوية فأنها توجد فى تركيب الايون السالب .

## تحضير الاحماض الامينية

أ- تفاعل الامونيا مع احماض a-هالو الكاربوكسيلية :



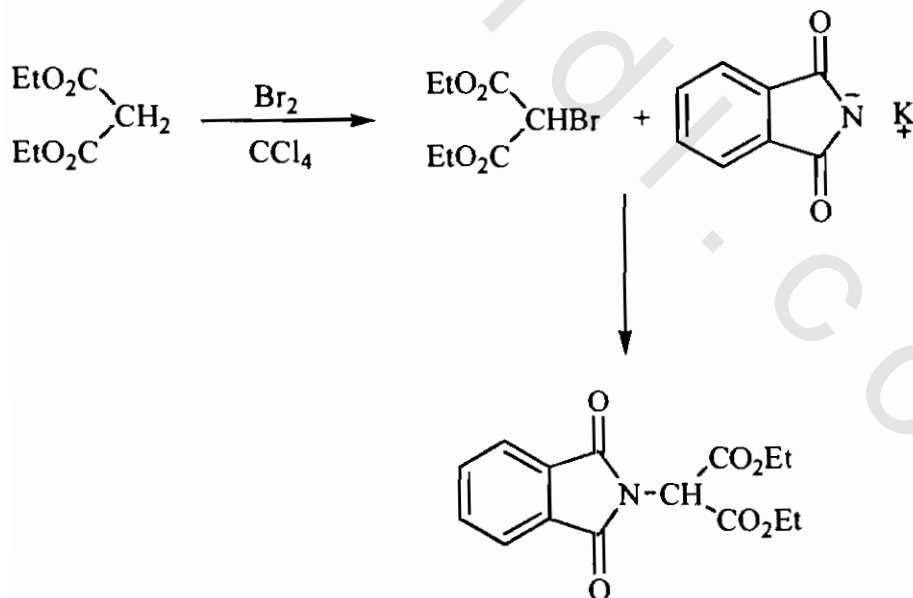
**ب- تفاعل جيراثيل Gabriel في تحضير الامينية**



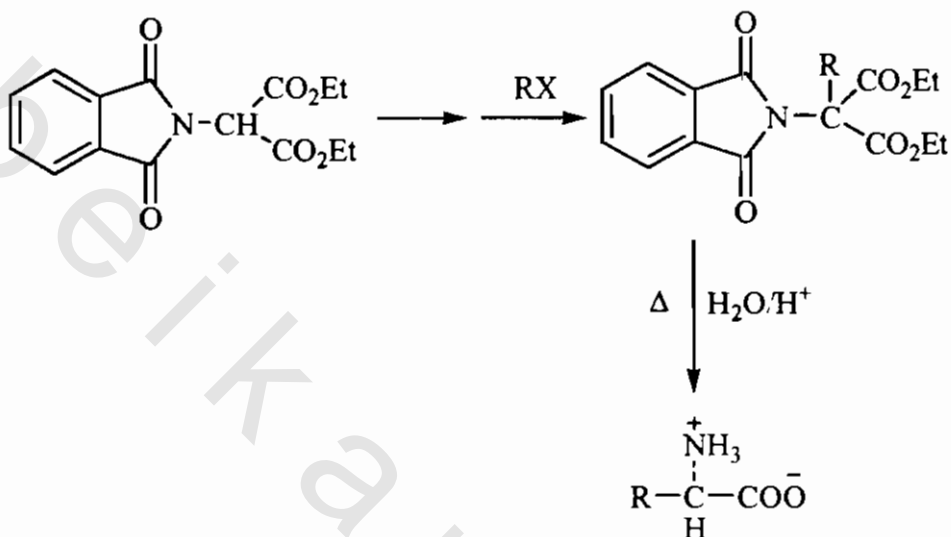
**ج- الكلة استرات امينو مالونيك**

تستعمل لتحضير الحوامض الامينية ايضاً طريقة محورة لتفاعل التحضير بواسطة المالتونيك .

بعد برومونة (bromonation) مالونات ثنائي الاثيل يفاعل البروميدي الناتج مع فتالات البوتاسيوم ونحصل على استر N-فتال اميدومالونيك

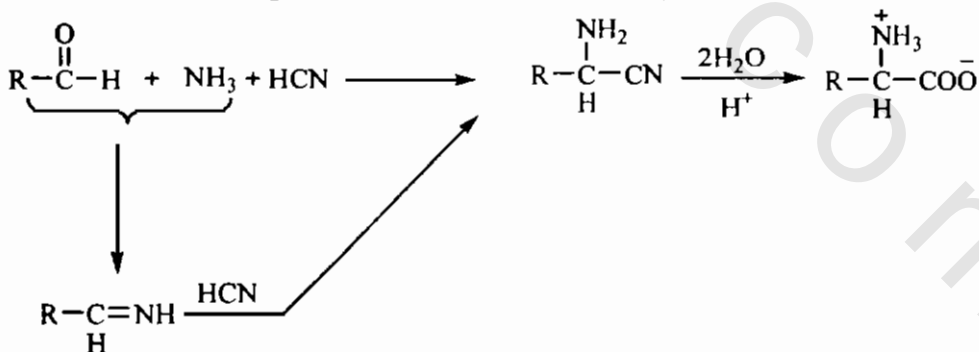


ويمكن الكلة هذا المركب بواسطة هاليدات الكيل مختلفة . ان التحلل المائى الشديد لنتاج التفاعل بالحامض يودى الى تحلل كلا الاسترين ومجموعة الفثالاميدو ولفظ ثانى اكسيد الكربون من مشتق حامض المالونيك الناتج ويكون الناتج النهائى لهذا التفاعل حامض امينى.

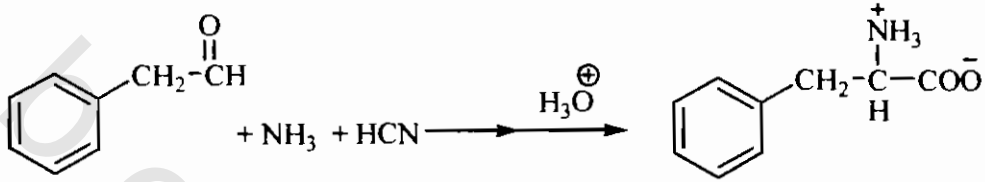


### د- طريقة ستركر (Strecker Synthesis)

هذه طريقة عامة أخرى تستعمل فى تحضير الاحماض الامينية فعند معاملة الالديهيد مع الامونيا و HCN نحصل على  $\alpha$ -امينو نتريل ويتكون الحامض الامينى بعد التحلل المائى والحامضى لهذا الناتج .



ففي الخطوة الاولى كما عرفنا عند دراستنا لمركبات الكربونيك تتفاعل الالديهيدات مع الامونيا مكونا ايمينات (imines) . وفي الخطوة الثانية يضاف HCN الى الاصرة المزدوجة (HN=C) اما الخطوة الثالثة فهي عملية تحلل مائي لمجموعة النتريل ومثال على هذه الطريقة :

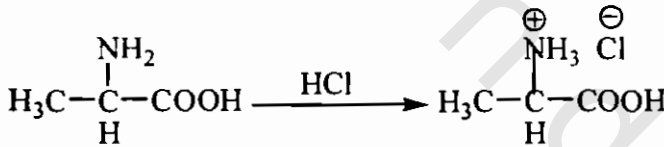


### تفاعلات الاحماض الامينية

#### أ- تفاعلات مجموعة الامين

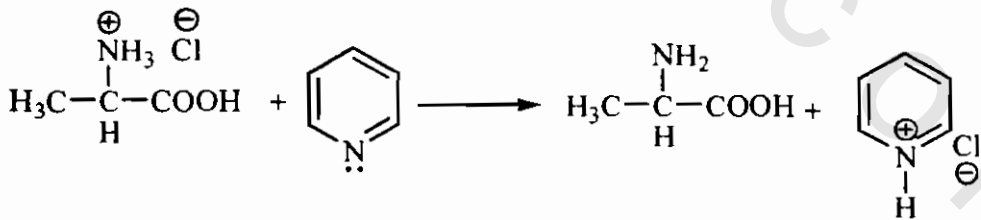
تكون الاحماض الامينية املاحاً مع الاحماض اللاعضوية القوية مثل

HCl



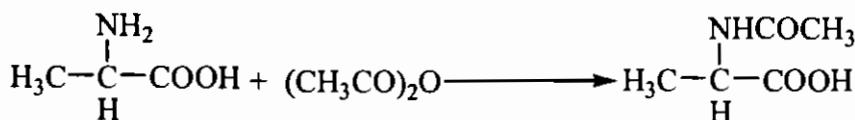
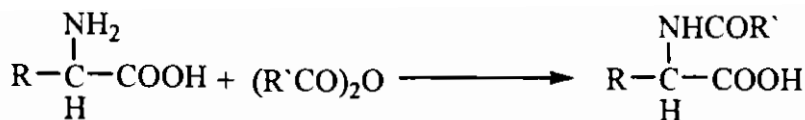
وهذه الاملاح صعبة الذوبان في الماء بعكس الحامض الحر حيث كون ذائباً ويمكن تحرير الحامض بواسطة قاعدة عضوية مثل البريديين

(Pyridine)



ويمكن اسيله مجموعة الامين بتفاعل الحامض الاميني مع كلوريد أو

انهايدريد الاسيل

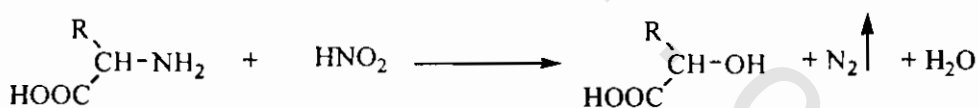


فى هذا التفاعل تحولت مجموعة الامين الى مجموعة اميد فتغيرت صفتها القاعدية واصبحت لهذه المشتقات خواص حامضية فقط . وقد يؤدي وجود تركيز عال من جزيئات الحامض الامينى الى تفاعل مجموعة الامين من جزيئة مع مجموعة الكربوكسيل من جزيئة اخرى مكونة بما يعرف بارتباط ببتيد (Peptide linkage) .



تتفاعل الاحماض الامينية مع حامض النتروز حيث يتحرر غاز

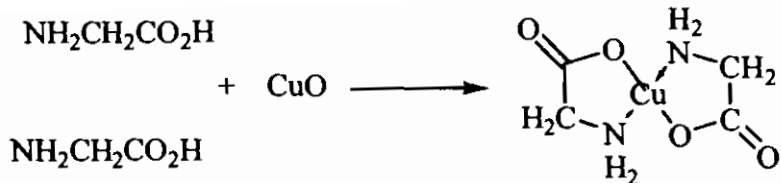
النتروجين



### ب- تكوين املاح الاحماض الامينية

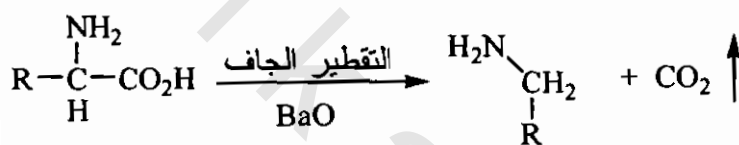
تكون الاحماض الامينية املاح مع المعادن الثقيلة حيث تتكون مركبات معقدة ومثال على ذلك تكون معقد النحاس للجلايسين (بلورات زرقاء) عند تسخين اوكسيد النحاس مع محلول مائى للجلايسين .





### ج- لفظ $\text{CO}_2$ من الأحماض الامينية

تفقد الاحماض الامينية ثانى اكسيد الكربون عند تسخينها مع اكسيد  
الباريوم الجاف ويكون الناتج النهائى لهذا التفاعل اميناً



## " الأسئلة "

- 1- تكلم عن التركيب العام للأحماض الأمينية ؟
- 2- أذكر خمس أمثلة للأحماض الأمينية مع الأستعانة بكتابة الشكل العام لهم ؟
- 3- تكلم عن الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الأمينية ؟
- 4- أذكر أهم الطرق المستخدمة في تحضير الأحماض الأمينية ؟
- 5- أشرح بالتفصيل طريقة ستركر لتحضير الأحماض الأمينية مع توضيح ميكانيكيتهما ؟
- 6- وضح بالتفصيل تفاعلات مجموعة الأمين في الأحماض الأمينية ؟
- 7- بين كيف يمكن تكوين أملاح الأحماض الأمينية ؟

# المصطلحات العلمية

obeikandi.com

## المصطلحات العلمية

Absolute	ايثانول مطلق
Acetaldehyde	اسيتالدهيد
Acetal	اسيتال
Acetamide	اسيتاميد
Acetate	اسيتات
Acetic acid	حمض الاسيتيك
Acetic anhydride	اتهدريد أسيتيك
Acetone	اسيتون
Acetophenone	اسيتوفينون
Acetyl chloride	كلوريد اسيتيل
Acetylene	اسيتلين
Acetyl salicylic acid	الاسبرين
Acid	حمض
Acidity	الحامضية
Acrylonitrile	نيتريل اكريل
Activating	منشط

<b>Activating substituents</b>	مجموعات منشطة
<b>Activation energy</b>	طاقة تنشيط
<b>Acyl</b>	اسيل
<b>Acyl compounds</b>	مركبات اسيل
<b>Acylation</b>	اسيله
<b>Addition</b>	إضافة
<b>Addition reactions</b>	تفاعلات الاضافة
<b>Adenine</b>	أدينين
<b>Adipic acid</b>	حمض أديبك
<b>Alanine</b>	الانين (حمض أميني)
<b>Aldehyde</b>	الدهيد
<b>Aldohexose</b>	الدوهكسوز
<b>Alcol condensation</b>	تكاثف الدول
<b>Aldose</b>	الدور
<b>Aldose</b>	شبه قلوى
<b>Alkane</b>	الكان
<b>Alkene</b>	الكين

Alkoxy group	مجموعة الكوكسى
Alkylation	الكلية
Alkyl group	مجموعة الكيل
Alkyl halide	هاليد الكيل
Alkyne	الكاين
Allyl alcohol	كحول اليل
Allyl chloride	كلوريد اليل
Alpha helix	لولب الفا
Alpha hydrogen	ذرة هيدروجين الفا
Amide	أميد
Amine	أمين
Amino acid	حمض أمينى
$\alpha$ -amino acid	حمض الفا أمينو
2-amino ethanol	2-أمينو ايثانول
Amphoteric	امفوتيرى
Amyl	أميل
Amylopectin	أميلو بكتين

<b>Anesthetic</b>	مخدر طبي
<b>Angina pectoris</b>	الذبحة الصدرية
<b>Anhydrides</b>	انهدريدات
<b>Aniline</b>	انيلين
<b>Anisole</b>	انيسول
<b>Antibiotic</b>	مضاد حيوى
<b>Anit-markovnikov</b>	عكس تفاعل مركونيكوف
<b>Aromatic</b>	اروماتى
<b>Aromatic hydrocarbons</b>	هيدروكربونات اروماتية
<b>Aroamticity</b>	الاروماتية
<b>Aryldiazonium salts</b>	أملاح ديازونيوم الارييل
<b>Aryl halides</b>	هاليدات أرييل
<b>Aspartic acid</b>	حمض اسبارتيك
<b>Asymmetric center</b>	مركز غير متماثل
<b>Asymmetric carbon atom</b>	ذرة كربون غير متماثلة
<b>Atomic</b>	ذرى
<b>Atomic orbital</b>	مدار ذرى



<b>Azo compounds</b>	مركبات أزو
<b>Azo dyes</b>	صبغات أزو
<b>base</b>	قاعدة
<b>Basicity</b>	قاعدية
<b>Benedict's solution</b>	محلول بندكت
<b>Benzaldehyde</b>	بنزالدهيد
<b>Benzamide</b>	بنزاميد
<b>Benzene</b>	بنزين
<b>Benzene diazonium chloride</b>	كلوريد ديازونيوم بنزين
<b>Benzenesulfonic acid</b>	حمض بنزين السلفونيك
<b>Benzoic acid</b>	حمض بنزويك
<b>Benzoyl chloride</b>	كلوريد البنزويل
<b>Bile acids</b>	الاحماض الصفراء
<b>Boiling point</b>	درجة غليان
<b>Bond</b>	رابطة
<b>Bond angle</b>	زاوية الرابطة
<b>Bond energy</b>	طاقة الرابطة

<b>Bond length</b>	طول الرابطة
<b>Bonding electrons</b>	الالكترونات رابطة
<b>Bromobenzene</b>	برومو بنزين
<b>Butadiene</b>	بيوتا داين
<b>Butanal</b>	بيوتال
<b>Butane</b>	بيوتان
<b>Butanoic</b>	حمض بيوتانويك
<b>Butanol</b>	بيوتانول
<b>Butanone</b>	بيوتانون
<b>1-butene</b>	1-بيوتين
<b>t-butyl group</b>	مجموعة ثابوتيل
<b>n-butyl alcohol</b>	كحول بيوتيل
<b>1-butyne</b>	1-بيوتاين
<b>Butyric acid</b>	حمض بيوتريك
<b>Caffeine</b>	كافيين
<b>Camphor</b>	كافور
<b>Carbanion</b>	انيون كربوني

<b>Carbocation</b>	كاتيون كربوني
<b>Carbohydrates</b>	كربوهيدرات
<b>Carbonium ion</b>	أيون كربونيوم
<b>Carbon tetrachloride</b>	رباعي كلوريد الكربون
<b>Carbonyl group</b>	مجموعة كربونيل
<b>Carboxyl group</b>	مجموعة كربوكسيل
<b>Catalyst</b>	عامل حفاز
<b>Catalytic cracking</b>	تكسير محفز
<b>Catechol</b>	كاتيكول
<b>Cellulose</b>	سيليلوز
<b>Cellulose nitrate</b>	نترات السيليلوز
<b>Chiral</b>	كيرالي
<b>Chiral center</b>	مركز كيرالي
<b>Chirality</b>	الكيرالية (ظاهرة)
<b>Chloroform</b>	كلورو فورم
<b>Chloro methane</b>	كلورو ميثان
<b>Cholesterol</b>	كوليسترول

<b>Cinnamaldehyde</b>	سينا مالدهيد (زيت القرفة)
<b>Cis-trans isomerism</b>	التماثل في مجاور - مضاء
<b>Clammensen reduction</b>	اختزال كليمنسن
<b>Coal tar</b>	قطران الفحم
<b>Condensation</b>	تكاثف
<b>Configuration</b>	ترتيب
<b>Conformation</b>	هيئة
<b>Conjugate acid</b>	حمض قرين
<b>Conjugated</b>	مقترن
<b>Conjugated double bonds</b>	روابط مزدوجة مقترنة
<b>Conjugation</b>	اقتران
<b>Cracking</b>	تكسير
<b>Cyanonydrin</b>	سايانو هيدرين
<b>Cyclo</b>	حلقى
<b>Cycloalkane</b>	سايكلو الكان ، الكان حلقى
<b>Cycloalkene</b>	سايكلو الكين ، الكين حلقى
<b>Deactivating group</b>	مجموعة مثبطة

<b>DDT</b>	مبيد د.د.ث
<b>Decarboxylation</b>	نزع مجموعة الكربوكسيل
<b>Dehydration</b>	إزالة عناصر الماء
<b>Dehydrohalogenation</b>	نزع هالو هيدروجين
<b>Delocalization of charge</b>	انتشار الشحنة
<b>Denaturation of proteins</b>	افساد البروتينات
<b>Dextro rotatory</b>	يميني الدروان
<b>Diastereomers</b>	دايستر يومات
<b>Diazonium salt</b>	ملح ديازونيوم
<b>Diazotization</b>	ديازة
<b>Dichloro</b>	ثنائي كلورو
<b>Diene</b>	ديني
<b>Diethyl ether</b>	ثنائي إيثيل إيثير
<b>Diol</b>	ثنائي الهيدروكسيل
<b>Dipeptide</b>	ببتيد ثنائي
<b>Dipole moment</b>	عزم قطبي
<b>Disaccharides</b>	سكاكر ثنائية

<b>Double bond</b>	رابطه مزدوجة (ثنائية)
<b>Double helix</b>	لولب مزدوج
<b>Dye</b>	صبغة
<b>Dynamite</b>	ديناميت
<b>Eclipsed conformation</b>	هيئة منكسفة
<b>Electron releasing groups</b>	مجموعات ماثحة للإلكترونات
<b>Electron withdrawing groups</b>	مجموعة ساحبة للإلكترونات
<b>Electronegativity</b>	السالبية الكهربية
<b>Electrophiles</b>	الكتروفيلات
<b>Electrophilic aromatic substitution</b>	الإبدال الألكتروفيلى الأروماتى
<b>Elimination</b>	حذف
<b>Enantiomer</b>	ند
<b>Endothermic</b>	تفاعل ماص للحرارة
<b>Enol</b>	اينول
<b>Epoxide</b>	ايبوكسيد
<b>Equilibrium</b>	إتزان
<b>Esterification</b>	الاسترة

<b>Esters</b>	الاسترات
<b>Ethanal</b>	إيثانال
<b>Ethane</b>	إيثان
<b>Ethanol</b>	إيثانول
<b>Ethene</b>	إيثين
<b>Ethers</b>	إيثرات
<b>Ethyl alcohol</b>	كحول إيثيل
<b>Ethylene oxide</b>	أكسيد إيثيلين
<b>Exothermic reaction</b>	تفاعل طارد للحرارة
<b>Fats</b>	الدهون
<b>Fatty acids</b>	الاحماض الدهنية
<b>Fehling's test</b>	اختبار فehنج
<b>Fermentation</b>	تخمير
<b>Formaldehyde</b>	فورمالدهيد
<b>Formamide</b>	فورمايد
<b>Formic acid</b>	حمض الفورميك
<b>Free radical</b>	جذر حر

<b>Freons</b>	الفرينات
<b>Friedel-Crafts acylation</b>	فريدل - كرافتس
<b>Fumaric acid</b>	حمض الفيوماريك
<b>Functional group</b>	المجموعة الوظيفية
<b>Furan</b>	فيوران
<b>D-galactose</b>	د-جالاكتوز
<b>Gem diol</b>	ديول توأمي
<b>Geminal</b>	توأمي
<b>Geometric isomers</b>	ايسومرات هندسية
<b>D-glucose</b>	د-جلوكوز
<b>D-glyceraldehyde</b>	د-جليسرالدهيد
<b>Glycerol</b>	جليسرول
<b>Glycerol trinitrate</b>	ثلاثي نترات الجليسرول
<b>Glycine</b>	جلايسين
<b>Glycoside</b>	جليكوزايد
<b>Grignard reagent</b>	كاشف جرينيارد
<b>Haloform test</b>	اختبار هالوفروم



<b>Halogenation</b>	هلجنة
<b>Heat of hydrogenation</b>	حرارة الهدرجة
<b>Hemiacetal</b>	نصف استيال
<b>Hemiketal</b>	نصف كيتال
<b>Hinsberg's test</b>	اختبار هينزبرج
<b>Hofmann degradation</b>	خسف هوفمان
<b>Homologs</b>	متتابعات
<b>Homolytic cleavage</b>	انشطار متعادل
<b>Huckle rule</b>	قاعدة هوكل
<b>Hybrid orbitals</b>	مدارات مهجنة
<b>Hydroboration</b>	التفاعل مع البوران ثم الماء
<b>Hydrogen bond</b>	الرابطه الهيدروجينية
<b>Hydrolysis</b>	تميؤ
<b>Hydroxyl</b>	هيدروكسي
<b>Hydroxyl group</b>	مجموعة هيدروكسيل
<b>Inductive effect</b>	التأثير الحثي
<b>Intermolecular</b>	بين الجزيئات

<b>Intramolecular</b>	فى نفس الجزئ
<b>Iodoform test</b>	اختبار يودو فورم
<b>Ionic bond</b>	رابطة ايونية
<b>Isoelectric point</b>	نقطة التعادل الكهربى
<b>Isomers</b>	ايسومرات
<b>Kerosene</b>	كيروسين
<b>Ketal</b>	كيتال
<b>Keto-enol tautomersim</b>	ظاهرة إزاحة كيتو-اينول
<b>Ketone</b>	كيتون
<b>Lactic acid</b>	حمض لكيتك
<b>Lactone</b>	لكتون
<b>Lactose</b>	لكتوز
<b>Leaving group</b>	مجموعة مغادرة
<b>Levorotatory</b>	يسارى الدوران
<b>Lewis acid</b>	حمض لويس
<b>Lewis base</b>	قاعدة لويس
<b>Lewis structure</b>	بناء لويس

<b>Lipids</b>	ليبيدات
<b>Lithum aluminium hydride</b>	هيدريد ليثيوم الومنيوم
<b>Maleic acid</b>	حمض ماليك
<b>Maleic anhydride</b>	انهدريد ماليك
<b>Maltose</b>	مالتوز
<b>Markovnikov's rule</b>	قاعدة مركونيكوف
<b>Mechanism</b>	آلية
<b>Meso compounds</b>	مركبات ميزو
<b>Meta</b>	موقع ميتا
<b>Meta directing groups</b>	مجموعات موجهة ميتا
<b>Methanal</b>	ميثال
<b>Methane</b>	ميثان
<b>Methanol</b>	ميثانول
<b>Methoxy group</b>	مجموعة ميثوكسي
<b>Methyl group</b>	مجموعة ميثيل
<b>Methyl amine</b>	ميثيل أمين
<b>Methyl chloride</b>	كلوريد ميثيل

<b>Methyl salicylate</b>	سالييلات الميثيل
<b>Mirror image</b>	صورة في المرآة
<b>Molecular formula</b>	صيغة جزيئية
<b>Molecular orbital</b>	مدار جزيئي
<b>Molecular weight</b>	وزن جزيئي
<b>Monomer</b>	مونمر
<b>Monosaccharide</b>	سكر أحادي
<b>Mutarotation</b>	تعديل الدوران النوعي
<b>Naphthalene</b>	نفتالين
<b>Natural gas</b>	الغاز الطبيعي
<b>Newman projection</b>	إسقاط نيومان
<b>Nicotine</b>	نيكوتين
<b>Nitration</b>	نيترة
<b>Nitric acid</b>	حمض النيتريك
<b>Nitrile</b>	نيتريل
<b>Nitrobenzene</b>	نيترو بنزين
<b>Nitro group</b>	مجموعة نيترو

<b>Nitroglycerine</b>	نيترو جليسرين
<b>Nitrosation</b>	نترزة
<b>Nitrous acid</b>	حمض النيتروز
<b>Nomenclature</b>	تسمية
<b>Nucleic acids</b>	الأحماض النووية
<b>Nucleophiles</b>	الكواشف النيوكليوفيلية
<b>Nucleophilic substitutions</b>	الابدال النيوكليوفيلي
<b>Nylon</b>	نيلون
<b>Octane</b>	أكتان
<b>Octane number</b>	الرقم الاكتاني
<b>Oil of winter green</b>	زيت خضرة الشتاء
<b>Optical activity</b>	النشاط الضوئي
<b>Optical isomers</b>	الايسومرات الضوئية
<b>Orbital</b>	مدار
<b>Orhto</b>	اورثو
<b>Osazone</b>	أوزازون
<b>Oxidation</b>	التأكسدة/ الاكسدة

<b>Oxime</b>	أكسيم
<b>Ozone</b>	الاوزون
<b>Ozonolysis</b>	أوزنة
<b>Para</b>	بارا
<b>Penta</b>	خماسى
<b>Pentanal</b>	بننتال
<b>Pentane</b>	بنتان
<b>2-pentanone</b>	2-بننتان
<b>1-pentene</b>	1-بننتين
<b>1-pentyne</b>	1-بننتاين
<b>Peptide bond</b>	رابطة بتيدي
<b>Peroxyacetic acid</b>	حمض بيروكسى اسيتيك
<b>Peroxybenzoic</b>	حمض بيروكسى بنزويك
<b>Petroleum</b>	بتروول
<b>pH</b>	الاس الهيدروجينى (درجة الحموضة)
<b>Phenol</b>	فينول
<b>Phenoxide ion</b>	ايون فينوكسيد

<b>Phenyl group</b>	مجموعة فينيل
<b>Phosphoric acid</b>	حمض الفوسفوريك
<b>Phosphorus pentachloride</b>	خماسى كلوريد الفوسفور
<b>Phosphorus tribromide</b>	ثلاثى بروميد الفوسفور
<b>Phosphorus trichloride</b>	ثلاثى كلوريد الفوسفور
<b>Pi bond</b>	رابطة باى
<b>Planar</b>	مسطح
<b>Plane of symmetry</b>	مستوى تماثل
<b>Plane polarized light</b>	ضوء مستقطب فى مستوى
<b>Polar bond</b>	رابطة قطبية
<b>Polar molecule</b>	جزئ قطبى
<b>Polarimeter</b>	مقطاب
<b>Polyester</b>	بولى استر
<b>Polyethylene</b>	بولى ايثلين
<b>Polymer</b>	مبلمر
<b>Polymerization</b>	البلمرة
<b>Poly peptitde</b>	ببتيد متعدد

<b>Primary</b>	<b>أولى</b>
<b>Propanal</b>	<b>بروبانال</b>
<b>Propane</b>	<b>بروبان</b>
<b>Propanoic acid</b>	<b>حمض بروباتويك</b>
<b>Propanol</b>	<b>بروبانول</b>
<b>Propanone</b>	<b>بروبانون</b>
<b>Propene</b>	<b>بروبين</b>
<b>Propyl group</b>	<b>مجموعة بروبايل</b>
<b>Propyne</b>	<b>بروباين</b>
<b>Proteins</b>	<b>بروتينات</b>
<b>Quaternary</b>	<b>رباعي</b>
<b>Quaternary ammonium salts</b>	<b>أملاح أمونيوم الرباعية</b>
<b>Racemic mixture</b>	<b>مخلوط راسيمي</b>
<b>Rancidity</b>	<b>تزنخ</b>
<b>Reaction intermediate</b>	<b>وسيط في تفاعل</b>
<b>Reaction mechanism</b>	<b>ميكانيكية التفاعل</b>
<b>Reducing sugar</b>	<b>سكر مختزل</b>



<b>Reduction</b>	اختزال
<b>Reductive amination</b>	أمنية أختزالية
<b>Reforming</b>	إصلاح
<b>Resolution</b>	فصل
<b>Resonance</b>	رنين
<b>Resonance energy</b>	طاقة الرنين
<b>Resorcinol</b>	ريزو سينول
<b>Rotation</b>	دوران ، تدوير
<b>Saccharides</b>	الساكار
<b>Salicylaldehyde</b>	ساليسالدهيد
<b>Salicylic acid</b>	حمض الساليسليك
<b>Saponification</b>	تصبنى
<b>Saturated hydrocarbon</b>	هيدروكربون مشبع
<b>Saytzeff rule</b>	قاعدة سينتزييف
<b>Secondary</b>	ثانوية
<b>Semicarbazide</b>	سيمى كربازايد
<b>Semicarbazone</b>	سيمى كربازون

<b>Schiff bases</b>	قواعد شيف
<b>Sigma bond</b>	رابطة سيجم
<b>Soap</b>	صابون
<b>Sodamide</b>	اميد الصوديوم
<b>Sodium acetylide</b>	اسيتلايد الصوديوم
<b>Sodium borohydride</b>	بوروهيدريد الصوديوم
<b>Sodium hydroxide</b>	هيدروكسيد الصوديوم
<b>Sodium methoxide</b>	ميثوكسيد الصوديوم
<b>Sodium nitrite</b>	نيتريت الصوديوم
<b>Specific rotation</b>	الدوران النوعى
<b>Staggered conformation</b>	هيئة متبادلة
<b>Starch</b>	نشا
<b>Stereochemistry</b>	الكيمياء الفراغية
<b>Stereoisomer</b>	متشكل فراغى
<b>Steric hindrance</b>	اعاقة فراغية
<b>Structural</b>	بنائى
<b>Substituent group</b>	مجموعة تفرع

<b>Substitution reaction</b>	تفاعل إبدال
<b>Succinic acid</b>	حمض سكسينك
<b>Succinic anhydride</b>	أنهيدريد سكسينك
<b>Sucrose</b>	سكروز
<b>Superimposable</b>	متطابق
<b>Tartaric acid</b>	حمض الطرطريك
<b>Tautomer</b>	تزيح
<b>Tautomerism</b>	ظاهرة النزوح
<b>Teflon</b>	تفلون
<b>Tertiary</b>	ثالثي ، ثلاثي
<b>Tetraethyllead</b>	رباعي إيثيل الرصاص
<b>Tetrahedral</b>	هرمي رباعي
<b>Thionyl chloride</b>	كلوريد الثيونيل
<b>TNT</b>	متفجرات ، ن ، ت
<b>Tollen's reagent</b>	كاشف تولينز
<b>Toluene</b>	تولوين
<b>Transesterification</b>	أسترة متبادلة

<b>Triglyceride</b>	ثلاثى جليسر ايد
<b>Triple bond</b>	رابطة ثلاثية
<b>Unsaturated</b>	غير مشبع
<b>Unshared electrons</b>	الالكترونات غير مشاركة
<b>Vicinal</b>	جوارى
<b>Vinyl group</b>	مجموعة فاينيل
<b>Vinyl hydrogen</b>	ذرة هيدروجين فاينيلية
<b>Vitamin</b>	فيتامين
<b>Xylene</b>	زايلين
<b>Zwitterions</b>	أيون مزدوج

الملاحق

obeikandi.com

جدول (1) الثوابت الفيزيائية للالكانات

الاسم	الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
ميثان	CH <sub>4</sub>	184-	162-
ايثان	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	172-	88.5-
بروبان	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	187-	44.0-
بيوتان	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	135-	صفر
ايزوبيوتان	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	145-	10.2-
بنتان	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	130-	36
ايزوبنتان	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	159-	28
نيوبنتان	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -C	20-	9.5
ع-هكسان	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	95-	69
ع-هبتان	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	90-	98.4
ع-أوكتان	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	57-	126
ع-نونان	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	54-	151
ع-ديكان	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	30-	174
ع-هينديكان	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	26-	197
ع-دوديكان	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	12-	216
ع-تريديكان	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	6-	234
ع-تتراديكان	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	5.5	252
ع-بنناديكان	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	10	266
ع-هكساديكان	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18	280
ع-هبتاديكان	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	22	292
ع-أوكتاديكان	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	28	308
ع-نوناديكان	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	32	320
ع-إيكوسان	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	38	305
ع-بنثاكوسان	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	54	250
ع-ترياكوتان	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	65	304

## جدول (2) الثوابت الفيزيائية للالكينات

الاسم	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل	حرارة الاحتراق كيلوجول/مول
ايثين	169-	102-	0.566	1411
بروبين	185-	48-	0.609	2058
1-بيوتين	195-	6.5-	0.625	2718
2-بيوتين	127-	64	0.630	2670
ايزوبيوتيولين	141-	7-	0.594	2708
1-بنئين	138-	30	0.641	3376
2-بنئين (م)	151-	37	0.615	3324
2-بنئين (ض)		36	0.647	
3-ميثيل-1-بيوتين	135-	25	0.648	
1-هكسين	141-	64	0.673	4033
2-هبتين	120-	93	0.697	4690
1-أوكتين	104-	123	0.722	5347
1-نونين	88-	145	0.731	6004
1-ديسين	87-	173	0.733	6660



جدول (3) الثوابت الفيزيائية لبعض الالكينات

الاسم	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل
الايثان	82-	75-	0.613
بروبان	104.7-	27.5-	0.660
1-بيوتان	130-	9	0.668
2-بيوتان	24-	27	0.694
1-بنتان	98-	40	0.695
2-بنتان	101-	55	0.714
3-ميثيل-1-بيوتان		29	0.685
1-هكسان	124-	72	0.719
2-هكسان	92-	84	0.730
1-بيوتان	81-	38	0.669
1-هبتان	80-	100	0.733
1-أوكتان	70	126	0.747
4-أوكتان		131	0.748
1-نونان	65-	151	0.763
1-ديسان	36-	182	0.770
5-ديسان		175	0.769

جدول (4) بعض الثوابت الفيزيائية لهاليدات الاكسيل

اليويد		البروميد		الكلوريد		الاسم
الكثافة جم/مل	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل	درجة الغليان م°	
2.279	43	1.732	5	0.920	24-	الميثيل
1.933	72	1.430	38	0.910	12.5	الايثيل
1.747	102	1.335	71	0.890	47	ع-بروبيل
1.617	130	1.276	102	0.884	78.5	ع-بيوتيل
1.517	157	1.223	130	0.883	108	ع-بنتيل
1.441	180	1.173	156	0.882	134	ع-هكسيل
1.401	204		180	0.880	160	ع-هبتيل
	255.5		202	0.890	185	ع-اوكتايل
1.705	89.5	1.310	60	0.860	36.5	ايزوبروبيل
1.605	120	1.266	91	0.875	69	ايزوبيوتيل
1.595	119	1.758	91	0.871	68	بيوتيل ثانوى
1.520	100	1.222	73	0.840	51	بيوتيل ثالثى
	93		201	1.102	179	بنزايل
			85		92	α-فينيل ايثيل
	137		92		92	β-فينيل ايثيل
			184		173	ثنائى فينيل ميثيل
			230		310	ثلاثى فينيل ميثيل
3.355	180	2.490	99	1.336	40	ثنائى هالو ميثان
4.008	يتسامى	2.890	151	1.489	61	ثلاثى هالو ميثان
4.320	يتسامى	3.420	189.5	1.595	77	رباعى هالو ميثان
2.840	179	2.056	110	1.174	57	1،1-ثنائى هالو ايثان
2.130	يتكسر	2.180	132	1.257	84	1،2-ثنائى هالو ايثان

## جدول (5) الثوابت الفيزيائية للآثيرات

درجة الغليان °م	درجة الانصهار °م	الصيغة الكيميائية	الاسم
24-	140-	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	ثنائي ميثيل آثير
34.6	116-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$	ثنائي ايثيل آثير
91	123-	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-C}_3\text{H}_7$	ثنائي ع-بروبيل آثير
69	60-	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O-CH-(CH}_3)_2$	ثنائي ايزوبروبيل آثير
142	95-	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_4\text{H}_9$	ثنائي ع-بيوتيل آثير
190		$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-O-C}_5\text{H}_{11}$	ثنائي ع-بنثيل آثير
7.9		$\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$	ميثيل ايثيل آثير
38.9		$\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_7$	ميثيل ع-بروبيل آثير
32.5		$\text{CH}_3\text{-O-CH-(CH}_3)_2$	ميثيل ايزوبروبيل آثير
70.3		$\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_9$	ميثيل ع-بيوتيل آثير
61.4		$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_3\text{H}_7$	اينيل ع-بروبيل آثير
54.00		$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH-(CH}_3)_2$	اينيل ايزوبروبيل آثير
39		$\text{CH}_2=\text{CH-O-CH=CH}_2$	فينيل آثير
35.5		$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH=CH}_2$	فينيل ايثيل آثير
46		$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	ميثيل اللايل آثير
67.6		$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	اينيل اللايل آثير
94.3		$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	ثنائي اللايل آثير
10.7			اينيلين اكسيد
154	37-	$\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_5$	اينزول
172	33-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$	فينيتول
259	27	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$	ثنائي فينيل آثير
101	11		1،4-دايوكسان
66	108-		رباعي هيدروفيوران

## جدول (6) الخواص الفيزيائية للفينولات

قابلية الذوبان	درجة الغليان م°	درجة الانصهار م°	الاسم
9.3	182	41	الفينول
2.5	191	31	كريسول
	152	16	فلوروفينول
2.8	173	9	كلوروفينول
	194	5	بروموفينول
		43	يودوفينول
1.7		174	أميتوفينول
0.2	217	45	نيتروفينول
0.6		113	4،2-ثنائي فينول
1.4		122	6،4،2-ثلاثي نيتروفينول
45	246	104	الكاتسول
123	281	110	ريسورسنول
8	286	173	هيدروكينون

جدول (7) الثوابت الفيزيائية لبعض الالدهيدات والكيونات

الاسم	الصفة الجزيئية	درجة الانصهار <sup>°م</sup>	درجة الغليان <sup>°م</sup>
أ- الالدهيدات			
فورمالدهيد	H-CHO	92-	21-
استالدهيد	CH <sub>3</sub> -CHO	123.5-	20.3
بروبانالدهيد	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHO	81-	48.8
ع-بيوترالدهيد	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CHO	99-	75.7
ايزوبيوترالدهيد	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CHCHO	65.9-	61.0
ع-فالرالدهيد	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CHO		103.4
ع-كابروالدهيد	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -CHO		129
ع-هبتالدهيد	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CHO	45-	155
اكروالين	CH <sub>2</sub> =CH-CHO	87.7-	52.5-
كروتانالدهيد	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO	75-	104
كلورال هيدرات	CCl <sub>3</sub> -CHO	47.4	
بنزالدهيد	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO	26-	178
سلسلدهيد	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)-CHO	2	197
اينزالدهيد		3	348
فانلين		82	285
بيرونال		37	263
ب- الكيونات			
اسيتون	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	94.3-	56.1
ايثيل ميثيل كيون	CH <sub>3</sub> -CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86.4-	79.6
2-بنتانون	CH <sub>3</sub> -CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77.8-	101.7
3-بنتانون	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	42-	101.7
2-هكسانون	CH <sub>3</sub> -CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	35-	127
3-هكسانون	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		124
اسيتوفينون	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	21	202
بروبيوفينون	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	21	218
ع-بيوترايوفينون	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	11	232
بنزوفينون	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48	306

جدول (8) الثوابت الفيزيائية للأحماض أحادية الكربوكسيل

ثابت التلين $10^{-5} \times$	درجة الغليان °م	درجة الانصهار °م	اسم الحمض طبقاً للايوبك	اسم الحمض الشائع
21	100.8	7.8	ميثانويك	فورميك
1.8	118.1	16.6	ايثانويك	اسيتيك
1.3	441.1	22-	بروبانويك	بروبانويك
1.5	163.5	7.9-	بيوتانويك	ع-بيوتريك
1.4	154.4	47-	2-ميثيل بروبانويك	ايزوبيوتريك
1.5	187	59-	بننتانويك	ع-فالريك
1.7	176.7	37.6-	3-ميثيل بيوتانويك	ايزوفالريك
1.68	174		2-ميثيل بيوتانويك	ميثيل ايثيل اسيتيك
9.76	163.8	35.4	2،2-ثنائي ميثيل بروبانويك	ثلاثي ميثيل اسيتيك
1.31	202	9.5-	هكسانويك	كابرويك
	223.5	10-	هبتانويك	هبتريك
1.28	237.5	16	اوكتانويك	كابريليك
	254	12.5	نونويك	بيلارجونيك
	268.4	31	هنديكانويك	هنديسيليك
	225	48.0	دوديكانويك	لوريك
	230	51	تراي ديكانويك	تراي ديسيليك
	250.5	58	تتراديكانويك	ميرستيك
	257	54	بنناديكانويك	بنناديسيليك
	215	64	هكساديكانويك	بالمتيك
	227	59.9	هبتاديكانويك	مارجريك
	383	69.3	اوكتاديكانويك	نونديسيليك
	299	99	نوناديكانويك	نونديسيليك
	328	77	ايكوسانويك	اراشيديك
6.2	250	122	بنزويك	بنزويك
	259	106	طولويك	طولويك
680		147	نيتروبنزويك	نيتروبنزويك
110		159	هيدروكسي بنزويك	سالسليك
		146	امينو بنزويك	انيرانيك

# المراجع

obeikandi.com



## المراجع

- 1- الكيمياء العضوية - د. رعد اسماعيل و د.مقداد توفيق - جامعة الموصل 1987 .
- 2- أسس الكيمياء العضوية - ج.م. تيدر ، أنيشفاتال - جون وايلي 1978 - ترجمة أ.د. مدحت إسلام .
- 3- الكيمياء العضوية - ب.باقلوف و أ. تيرينتييف - دار مير للطباعة والنشر 1979 .
- 4- الكيمياء العضوية الأليفاتية - د. عبد الله عبد الله حجازي - جامعة الملك سعود 1993 .
- 5- المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية - د. حمد بن عبد الله ، د. محمد بن ابراهيم ، د. سالم بن سليم - جامعة الملك سعود 1992.
- 6- الكيمياء العضوية الأروماتية - د.محمد بن ابراهيم ، د. سالم بن سليم ، د. حمد بن عبد الله - جامعة الملك سعود 1992 .
- 7- أصول الكيمياء العضوية - د.عادل أحمد جرار ، دار جون وايلي وأولاده 1984 .
- 8- الكيمياء العضوية - ن. و. جراهام سولومونز - ترجمة أ.د. عادل لأحمد جرار - دار جون وايلي وأولاده 1980 .

9- الكيمياء العضوية - د. عبد الكريم عبد محمد ، د. حلمى حسن الحسينى ، د. مهدي مجيد الحلبي ، د. محمد فرج الفلاح - جامعة قار يونس .1996.

10- أساسيات الكيمياء العضوية - د. محمد أحمد الخضر - دار الآفاق - صنعاء 1995 .

11- أسس الكيمياء العضوية - د. سالم بن سليم الذياب - جامعة الملك سعود 1996 .

12- أسس الكيمياء العضوية - أ.د. يوسف على القناص - جامعة بغداد .1987.