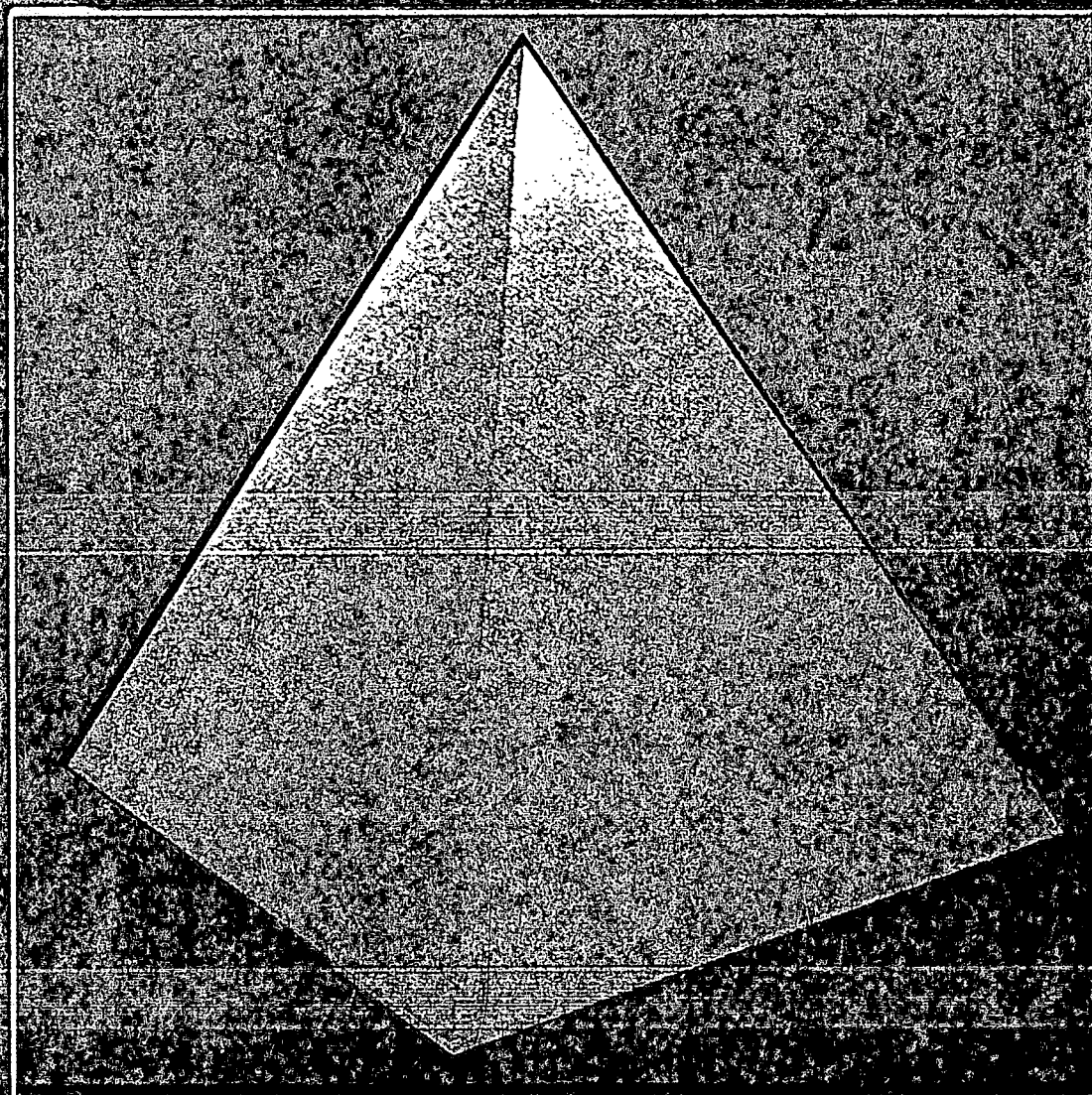


أسس الكيمياء العضوية



د محمد بن ابراهيم الحسن د حسن بن محمد الحازمي

الناشر

دار الخريجي للنشر والتوزيع

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

مقدمة

الحمد لله الذي لا يحمد على مكروهه سواه، والصلاة والسلام على نبيه ورسوله المصطفى سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

وبعد انطلاقاً من الرغبة الجادة في سد النقص في المكتبة العربية وتوفير المصادر العلمية باللغة العربية رأينا أنه من الضروري تأليف هذا الكتاب في أسس الكيمياء العضوية للطلاب الجامعيين في المراحل الأولى سواء المتخصصين في الكيمياء أو الذين يدرسون الكيمياء لتخدم تخصصات أخرى مثل الصيدلة والطب والعلوم والزراعة ومن في مستواهم. هذا وقد تم نقل أجزاء من كتابنا المفصل الكيمياء العضوية كما هي إلى هذا الكتاب الموجز، بالإضافة إلى تحويل أجزاء أخرى وذلك كي يتلاءم ما يرد في هذا الكتاب مع المستويات الطلابية التي تم التنويه عنها آنفاً. هذا وقد راعينا قدر الإمكان تعريب المصطلحات العلمية وكذلك استخدام السلسلة في شرح المواضيع المختلفة بهذا الكتاب بطريقة تسهل استيعاب معلوماته من قبل الطالب دون عناء يذكر.

ويسرنا الآن أن نقدم الطبعة الثالثة من هذا الكتاب بعد تصحيح الأخطاء المطبعية الواردة في الطبعة الأولى (١٤١١هـ) وإجراء بعض التعديلات والإضافات والأخذ بإقتراحات الزملاء.

وسنكون شاكرين سلفاً لكل من يتقدم من الزملاء بأي نقد بناء يعمل على تطوير هذا الكتاب راجين من الله أن نكون قد وفقنا في طريقة إخراجه بما يحقق الفائدة المرجوة وأن يكون من المراجع المفيدة بالكيمياء العضوية التي تضمها المكتبة العربية والله نسأل أن يوفقنا لما فيه الخير والسداد.

المؤلفان

١٤١٧هـ / ١٩٩٦م

فهرس الكتاب

الصفحة	الموضوع
ت	مقدمة
الفصل الأول	
أسس عامة	
١	مقدمة
٢	المدارات الذرية
٧	الروابط الكيميائية
١٠	أشكال الجزئيات العضوية (تهجين المدارات الذرية على ذرة الكربون)
١٧	القطبية في الجزئيات العضوية
٢٠	التأثير التحريضي
٢١	التأرجح
٢٢	الحمضية والقاعدية
٢٢	نظرية برونستد - لوري
٢٤	نظرية لويس
٢٥	المجموعات الفعالة
٢٨	تفاعلات المواد العضوية
٣١	أسئلة عامة

الفصل الثاني الألكانات

٣٣	مقدمة
٣٥	التشابه (التماكب) التركيبي
٣٦	تسمية الألكانات المفتوحة
٣٩	طريقة IUPAC (التسمية النظامية)
٤١	تركيب جزئ الأيثان
٤٣	الهيئة الفراغية للألكانات
٤٥	الخواص الفيزيائية للألكانات
٤٦	المصدر الصناعي للألكانات
٤٨	طرق تحضير الألكانات
٥١	تفاعلات الألكانات
٥١	هلجنة الألكانات
٥٥	أكسدة الألكانات
٥٧	نترتة الألكانات
٥٧	الألكانات الحلقية (المغلقة)
٥٩	التوتر في الألكانات الحلقية
٦١	التأثير التحريضي في المركبات الهيدروكربونية
٦٢	أسئلة عامة

الفصل الثالث الألكينات والألكاينات

٦٣	مقدمة
٦٣	التسمية
٦٧	الخواص الفيزيائية
٦٩	طرق تحضير الألكينات
٧٣	طرق تحضير الألكاينات
٧٤	التشابه الهندسي
٧٨	حمضية الأستيلينات الطرفية وثبات أنيون الكربون

٨٠	تفاعلات الألكينات والألكاينات
٨١	الهلجنة
٨٣	إضافة هاليد الهيدروجين (قاعدة ماركونيكوف)
٨٨	إضافة الماء
٨٩	إضافة حمض الكبريتيك
٩٠	تكون الهالوهيدرين
٩١	إضافة البورون إلى الرابطة المضاعفة
٩٢	إضافة الزئبق
٩٢	الهدرجة
٩٤	الإضافة إلى نظام الروابط المضاعفة المتبادلة
٩٦	إستبدال بالهالوجين
٩٧	إضافة هاليد الهيدروجين في وجود فوق الأكسيد
٩٨	أكسدة الأليفينات
١٠١	البلمرة الإضافية
١٠٣	التعرف على الألكينات والألكاينات
١٠٤	أسئلة عامة

الفصل الرابع المركبات الأروماتية

١٠٧	مقدمة
١٠٨	تركيب جزيء البنزين
١٠٨	اقتراح ككيولي
١٠٩	التأرجح في حلقة البنزين
١١٠	المدارات الجزيئية
١١١	طاقة التأرجح للبنزين
١١٤	الخاصية الأروماتية
١١٦	الخواص الفيزيائية
١١٦	تسمية مشتقات البنزين
١٢٠	مصدر المركبات الأروماتية

١٢٠ الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي
١٢٢ هلجنة الحلقة الأروماتية
١٢٣ سلفنة حلقة البنزين
١٢٤ نترتة حلقة البنزين
١٢٦ ألكلة حلقة البنزين
١٣٠ أسيلة حلقة البنزين
١٣٢ تفاعلات ألكيلات البنزين
١٣٥ الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين
١٤٦ أسئلة عامة

الفصل الخامس

التشابه الفراغي

١٤٩ مقدمة
١٥٠ التشابه الضوئي
١٥١ المادة النشطة (الفعالة) ضوئياً
١٥٢ قوة التدوير النوعية
١٥٣ ذرة الكربون غير المتماثلة
١٥٦ خواص المتضادات الضوئية
١٥٦ الهيئة الفراغية النسبية والمطلقة للمتضادات الضوئية
١٦٠ المركبات التي تحوي أكثر من ذرة كربون غير متماثلة
١٦٢ شكل ميزو
١٦٣ الخليط الراسيمي
١٦٤ فصل الأشكال الراسيمية
١٦٥ التشابه الفراغي في الألكانات الحلقية
١٦٨ أسئلة عامة

الفصل السادس

الهاليدات العضوية

١٧١ مقدمة
١٧٣ الخواص الفيزيائية

١٧٤	طرق تحضير الهاليدات العضوية
١٧٤	أولاً : الهاليدات الألكيلية
١٧٥	ثانياً : الهاليدات الأروماتية
١٧٦	تفاعلات الهاليدات العضوية
١٧٦	تكوين كاشف جرينارد
١٧٦	الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي
١٧٧	الإستبدال النيكلوفيلي
١٨٣	تفاعلات الانتزاع (الحذف)
١٨٤	الاستبدال الأليفاتي النيكلوفيلي
١٩٠	العوامل المؤثرة على تفاعلات الإحلال الأليفاتي النيكلوفيلي
١٩٣	تحضير هاليدات الألكيل من الكحولات
١٩٦	تفاعلات الانتزاع
٢٠٢	التنافس بين تفاعلات الاستبدال والانتزاع
٢٠٤	أسئلة عامة

الفصل السابع الكحولات والايثرات

٢٠٧	مقدمة
٢٠٨	تسمية الكحولات والايثرات
٢١٠	الخواص الفيزيائية
٢١٢	طرق التحضير
٢١٩	تفاعلات الكحولات
٢١٩	حمضية الكحولات
٢٢١	تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين
٢٢٣	تفاعل الكحولات مع $PX_3, SOCl_2$
٢٢٤	انتزاع الماء من الكحول
٢٢٦	تكوين الاسترات
٢٢٨	تكوين ايثرات
٢٢٩	أكسدة الكحولات

٢٣٠	تفاعلات الاثرات
٢٣١	الايوكسيديات
٢٣٢	طرق التحضير
٢٣٣	تفاعلات الايوكسيديات
٢٣٦	أسئلة عامة

الفصل الثامن الألدهيدات والكيونات

٢٣٩	مقدمة
٢٤٠	تسمية الألدهيدات والكيونات
٢٤٤	الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيونات
٢٤٥	طرق تحضير الألدهيدات والكيونات
٢٤٥	الألدهيدات
٢٤٨	الكيونات
٢٥٠	تفاعلات الألدهيدات والكيونات
٢٥١	شكل كيتو واينول
٢٥٤	تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية
٢٥٤	ميكانيكية التفاعل
٢٥٦	فعالية الألدهيدات والكيونات
٢٥٧	مع بيكبريتيت الصوديوم
٢٥٩	مع سيانيد الهيدروجين
٢٦٠	تكوين هيدرات الكربونيل
٢٦١	تكوين اسيتال وكيثال
٢٦٤	مع مركبات النيتروجين القاعدية
٢٦٨	تفاعلات التكاثف
٢٦٨	الألدول
٢٧٣	تكاثف بيركن
٢٧٤	إضافة مايكل
٢٧٦	هلجنة الألدهيدات والكيونات
٢٧٩	الأكسدة والاختزال

٢٨٤	تفاعل كانيزارو
٢٨٥	التعرف على الألدهيدات والكيتونات
٢٨٧	أسئلة عامة

الفصل التاسع الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

٢٩١	مقدمة
٢٩١	تسمية الحموض الكربوكسيلية
٢٩٤	الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية
٢٩٥	ثابت الحموضة
٢٩٩	طرق تحضير الحموض الكربوكسيلية
٣٠٢	تفاعلات الحموض الكربوكسيلية
٣٠٣	تكوين الأملاح
٣٠٥	تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلية
٣١٠	هلجنة ذرة كربون ألفا في الحموض الكربوكسيلية
٣١٢	اختزال الحموض الكربوكسيلية
٣١٢	نزع ثاني أكسيد الكربون
٣١٣	تفاعلات الاستبدال الأروماتية
٣١٤	مشتقات الحموض الكربوكسيلية
٣١٤	مقدمة
٣١٥	تسمية مشتقات الحموض
٣١٦	الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية
٣١٩	تفاعلات مشتقات الحموض الكربوكسيلية
٣٢١	التحلل المائي لمشتقات الحموض
٣٢٥	اختزال مشتقات الحموض
٣٢٦	طرق التحضير
٣٢٦	أولاً : هاليدات الحموض
٣٢٧	ثانياً : بلاماءات الحموض
٣٢٧	ثالثاً : استرات الحموض
٣٣٠	رابعاً : الأميدات
٣٣٢	أسئلة عامة

الفصل العاشر الدهون والزيوت

٣٣٥	مقدمة
٣٣٩	الدهون والزيوت (الجليسريدات)
٣٤١	طرق تحضير الجليسريدات
٣٤٢	خواص وتفاعلات الزيوت والدهون
٣٤٥	الصابون والمنظفات
٣٤٩	أسئلة عامة

الفصل الحادي عشر الأمينات

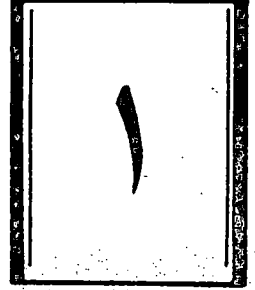
٣٥١	مقدمة
٣٥٢	التسمية
٣٥٥	الخواص الفيزيائية للأمينات
٣٥٥	طرق تحضير الأمينات
٣٦٣	تفاعلات الأمينات
٣٦٣	قاعدية الأمينات
٣٦٦	مع هاليدات الألكيل
٣٦٦	مع كلوريدات الحموض
٣٦٩	أكسدة الأمينات الأروماتية
٣٦٩	الاستبدال الالكتروفيلي في الأمينات الأروماتية
٣٧٢	تفاعلات الأمينات مع حمض النيتروز
٣٧٤	أسئلة عامة

الفصل الثاني عشر الكربوهيدرات

٣٧٧	مقدمة
٣٧٨	تصنيف الكربوهيدرات
٣٧٨	الكربوهيدرات أحادية السكر
٣٧٩	الهيئة الفراغية للكربوهيدرات أحادية السكر

٣٨١	التركيب الحلقي للجلوكوز
٣٨٤	التمثيل الحلقي الفراغي للكربوهيدرات
٣٨٥	الخواص الفيزيائية للكربوهيدرات أحادية التسكر
٣٨٥	تفاعلات الكربوهيدرات أحادية التسكر
٣٨٥	الإختزال
٣٨٦	الأكسدة
٣٨٧	التفاعل مع فينل — هيدرازين
٣٩١	تحضير كيلباني وفيشر
٣٩٢	تحضير رف وفوهل
٣٩٤	تخمير الكربوهيدرات أحادية التسكر
٣٩٤	الكربوهيدرات قليلة التسكر
٣٩٥	المالتوز
٣٩٨	السكروز
٣٩٩	اللاكتوز
٤٠٠	السيلوبيوز
٤٠١	الكربوهيدرات عديدة التسكر
٤٠٥	أسئلة عامة
٤٠٧	إجابات الأسئلة العامة
٤٢١	قائمة المصطلحات العلمية والأسماء
٤٤٣	قائمة بأسماء المراجع
		الجدول الدوري للعناصر

الفصل الأول : أسس عامة



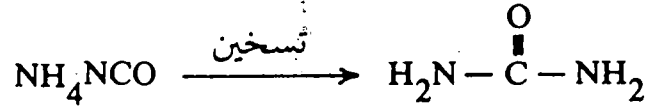
مقدمة :

الكيمياء العضوية هو ذلك الفرع من الكيمياء الذي يهتم بدراسة مركبات الكربون (*) (الفحم). وقد وضعت تلك المركبات في فرع مستقل لكثرة عددها حيث أن عدد المركبات العضوية يفوق ثلاثة ملايين مركب. ويزداد هذا العدد كل عام بعشرات الألوف من المركبات عن طريق الحصول عليها من المصادر الطبيعية أو عن طريق تحضيرها في المختبر. وللمقارنة فإن عدد المركبات غير العضوية لا يتجاوز المائة ألف. ويرجع سبب كثرة المركبات العضوية إلى مقدرة ذرات الكربون على الإرتباط ببعضها البعض إلى مدى غير محدود. وبالإضافة إلى ذلك فإن لدى ذرة الكربون المقدرة على الإرتباط مع العناصر الأخرى وتكون أشكالاً بنائية مختلفة من المركبات. ويعتبر كل من النفط (البتروول) والفحم من أهم المصادر الطبيعية الرئيسية للحصول على المركبات العضوية.

ترتبط الكيمياء العضوية ارتباطاً وثيقاً بكافة أنشطة الكائنات الحية. وقد تمكن

(*) يوجد مواد أرضية أو صخرية تحتوي على الكربون تصنف عادة كمركبات غير عضوية مثل الكربونات والكربيدات والسيانيدات وهي تختلف في خواصها وتركيبها عن مركبات الكربون العضوية فهي مواد لا تحترق ولا تنفحم وتقاوم الحرارة نسبياً مقارنة بالمواد العضوية.

العلماء من تمييز المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية قبل قرنين من الزمن تقريباً حيث ميزت المركبات العضوية آنذاك بأنها تلك المركبات التي تستمد من الكائنات الحية، في حين تستمد المركبات غير العضوية من مصادر غير عضوية. وفي عام ١٨٢٨م تمكن العالم الألماني فولر من تحضير مادة اليوريا العضوية (أحد مكونات البول) من تسخين سيانات الأمونيوم (مادة غير عضوية).



سيانات أمونيوم

يوريا

وبالرغم من هذا الاكتشاف إلا أنه لم يؤبه له آنذاك ولم تضمحل النظرية الحيوية إلا بعد عام ١٨٥٠م، وقد ساعد هذا الاضمحلال في بداية ازدهار علم الكيمياء العضوية. وبصورة عامة يمكن التمييز بين المواد العضوية والمواد غير العضوية بفوارق عامة منها أن المواد العضوية تترق وتتفحم (تتحول إلى الكربون) بينما لا يحدث ذلك للمواد غير العضوية. وقد تكون المواد العضوية سوائل أو مواد صلبة لها درجات انصهار أقل من ٣٠٠°م بينما تقاوم المواد غير العضوية الحرارة المنخفضة نسبياً.

المدارات الذرية :

تتكون الذرة من نواة موجبة محاطة بالكاترونات ذات شحنات سالبة. كما أن مجموع الشحنات السالبة مساوي لعدد الشحنات الموجبة في النواة. هذا ويسمى عدد الشحنات الموجبة بالعدد الذري Atomic number.

تبين الدراسات الطيفية أن الالكترونات موزعة حول النواة في أغلفة متعاقبة (مستويات طاقة) يرمز لها برموز وأرقام، تسمى أعداد الكم الرئيسية. يرمز للغلاف الأول (المستوى الأول) بالرمز K، كما أن عدد الكم الرئيسي (n) يساوي واحد (n=1). كما يرمز للغلاف الثاني بالرمز L، وعدد الكم الرئيسي يساوي ٢ (n=2). هذا الغلاف الأخير يحتوي على مقدار من الطاقة اعلى من المدار الأول وهكذا.

عدد الالكترونات التي يمكن أن توجد في الغلاف الواحد تساوي $2n^2$. لذلك فإن الغلاف K ($n = 1$) يحتوي على الكترونين كحد أقصى ($2[1]^2 = 2$). أما بالنسبة للغلاف L ($n = 2$) فيحتوي على ثمانية الكترونات كحد أقصى ($2[2]^2 = 8$). وهكذا بالنسبة للأغلفة الأخرى الموضحة في جدول ١ - ١.

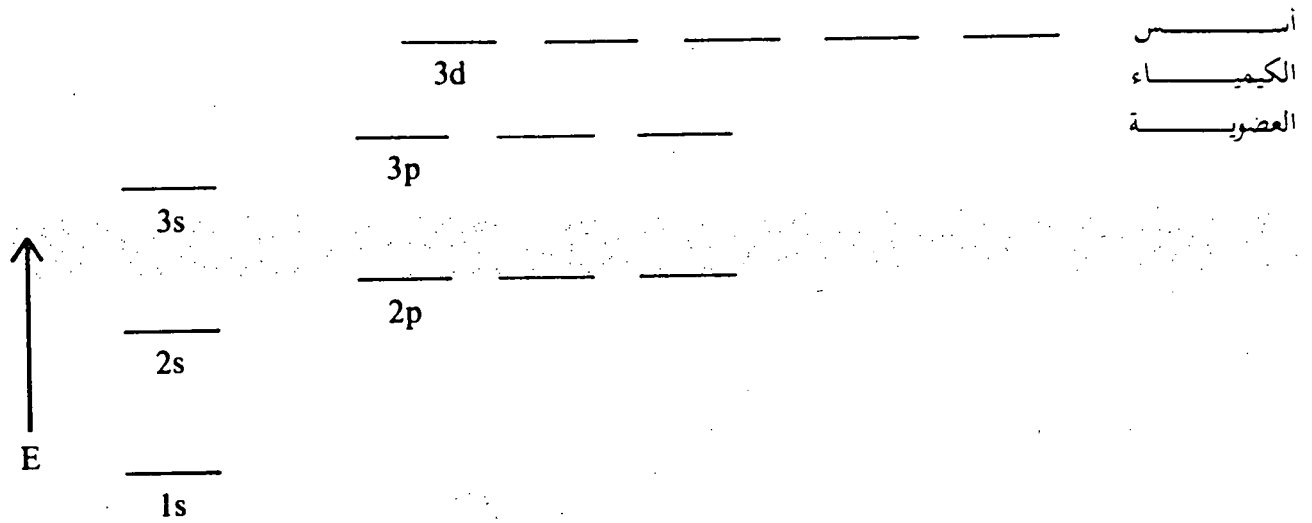
جدول ١ - ١: رموز وأعداد الكم الرئيسية للأغلفة الإلكترونية

عدد الكم الرئيسي (n)	رمز الغلاف
1	K
2	L
3	M
4	N
5	O
6	P
7	Q

يزداد محتوى الطاقة
↓
E

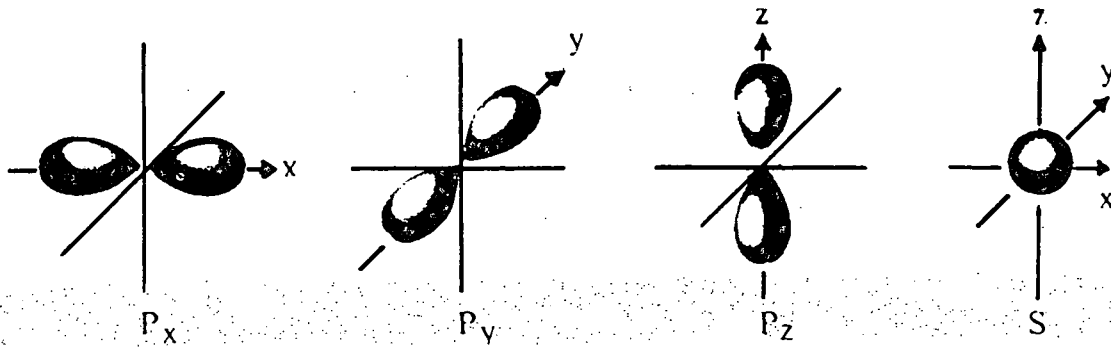
كل غلاف من الأغلفة السابقة يحتوي على الكترونات موزعة في مدارات (غلافات) وهذه المدارات تمثل المناطق في الفراغ والتي يحتمل أن يوجد فيها الالكترون. يرمز لتلك المدارات بالرموز s, p, d, f وهكذا. عدد المدارات في أي غلاف يساوي مربع عدد الكم الرئيسي (n^2). يحتوي الغلاف K (عدد الكم الرئيسي يساوي واحد) على مدار واحد فقط هو مدار (1s) أما الغلاف L (عدد الكم الرئيسي يساوي اثنين) فإنه يحتوي على أربعة مدارات، عبارة عن مدار واحد (2s) وثلاثة مدارات (2p) كما أن الغلاف M (عدد الكم الرئيسي يساوي ثلاثة) يحتوي على تسعة مدارات، عبارة عن مدار واحد (3s)، وثلاثة مدارات (3p)، وخمسة مدارات (3d).

وبين الشكل ١ - ١ مستويات الطاقة لكل من مدارات s ومدارات p ومدارات d المختلفة في الأغلفة الثلاثة الأولى (K, L, M) المحيطة بالنواة حيث يتضح أن أقل هذه المدارات طاقة هو 1s الذي يقع في الغلاف K.



شكل ١ - ١ : مستويات الطاقة في الأغلفة الثلاثة الأولى

وتأخذ السحابة الالكترونية الشكل الكروي في جميع مدارات s. أما بالنسبة لمدارات p فيتكون من ثلاث مدارات متعامدة، تقع على المحاور الاحداثية الثلاثة، يتكون المدار من فصين متقابلين يفصل بينهما مستوى يسمى بالمستوى العقدي nodel plane ولا يحتمل أن يوجد الالكترون على هذا المستوى (شكل ١ - ٢) أما الشكل الذي تأخذه السحابة الالكترونية في d فيتكون من خمسة مدارات كما أن f يتكون من سبعة، ولن نتطرق لدراستها لأنه قلّمًا نحتاج لمعرفةا في دراسة المركبات العضوية.



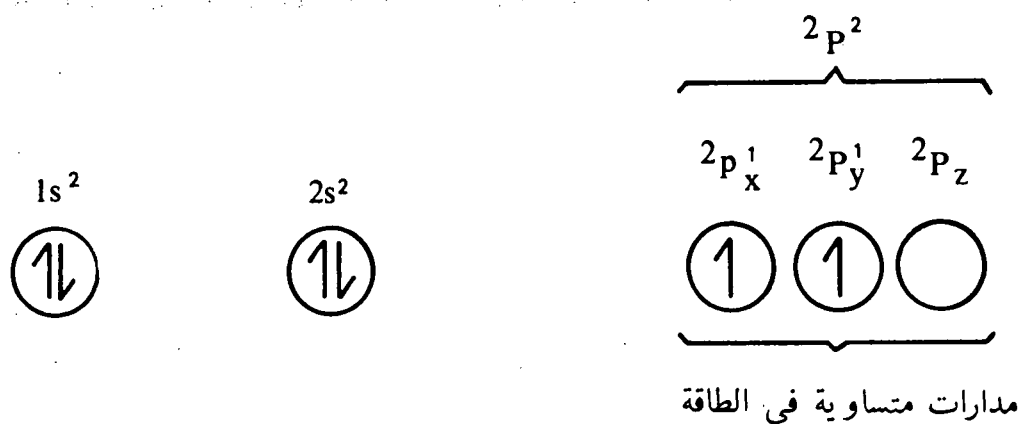
شكل ١ - ٢ : شكل مدار S ومدارات P

وتجدر الإشارة هنا إلى أن أي مدار من (المدارات الذرية) مدارات s ومدارات p الثلاثة، ومدارات d الخمسة، ومدارات f السبعة لا يتسع لأكثر من إلكترونين على أن يختلفا في لفهما المغزلي كما تنص عليه قاعدة الاستبعاد لبولي Paul's exclusion principle. ويمكن الرمز لدوران الالكترون حول نفسه (اللف

المغزلي) بسهم. بحيث نرسم للالكترونين المتعاكسين في اللف المغزلي هكذا 11

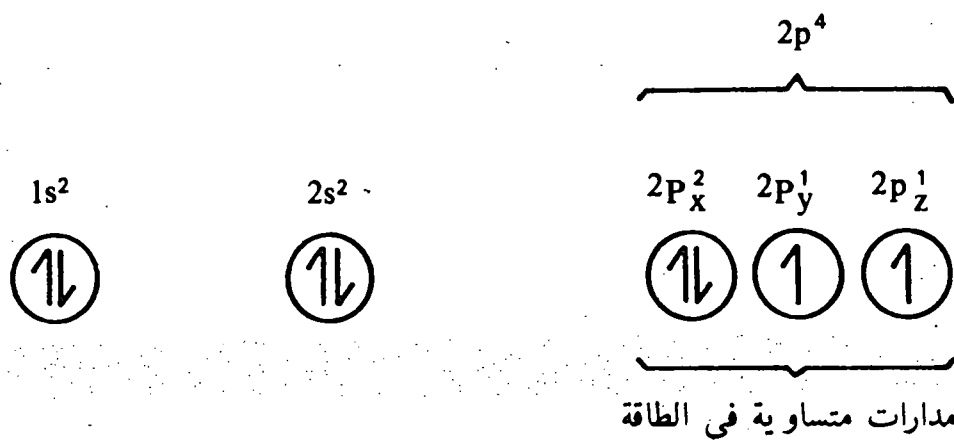
أما قاعدة هند Hund's rule فتبين كيفية توزيع الالكترونات في مدارات p الثلاثة والمتساوية في الطاقة. حيث أن نتائج هذه القاعدة تبين أنه لا يمكن للالكترونين أن يتواجدا في مدار ما حتى يحصل كل مدار من المدارات المتساوية في الطاقة على إلكترون واحد على الأقل.

لذلك يمكن ترتيب الالكترونات في ذرة الكربون والتي تحتوي على ستة الكترونات كما يلي:



شكل ١ - ٣: الترتيب الالكتروني Electronic configuration لذرة الكربون.

أما بالنسبة لذرة الأكسجين والتي تحتوي على ثمانية إلكترونات، فيمكن ترتيب إلكتروناتها على النحو التالي (شكل ١ - ٤).



شكل ١ - ٤: الترتيب الالكتروني لذرة الأكسجين

ويبين جدول ١ - ٢ الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر الموجودة في الدورة الأولى والثانية في الجدول الدوري.

أسس
الكيمياء
العضوية

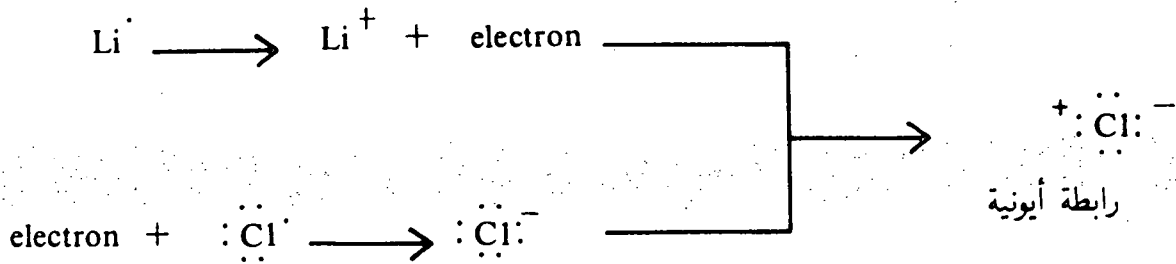
جدول ١ - ٢: الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر الموجودة في الدورة الأولى والثانية في الجدول الدوري

الدورة الأولى		الدورة الثانية								
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
1s	1s	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	
2s		2s	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	
2p _x				2p _x	2p _x	2p _x	2p _x ²	2p _x ²	2p _x ²	
2p _y					2p _y	2p _y	2p _y	2p _y ²	2p _y ²	
2p _z						2p _z	2p _z	2p _z	2p _z ²	

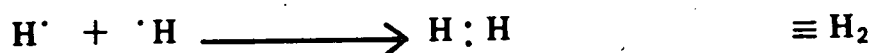
ويدعى الغلاف الخارجي من الإلكترونات لكل ذرة بغلاف التكافؤ Valence shell. والترتيب الإلكتروني لكل ذرة في الغلاف السابق لغلاف التكافؤ يقابل الترتيب الإلكتروني للغاز الخامل "rare gas" السابق لهذه الذرة في الدورة الواحدة من الجدول الدوري. فكما يلاحظ من جدول ١ - ٢ أن الترتيب الإلكتروني للنيون Ne يطابق السعة الكلية لمدار التكافؤ في ذرات عناصر الدورة الثانية. وجميع الغازات الخاملة تجمعها صفة واحدة وهي وجود ثمانية إلكترونات في الغلاف الخارجي باستثناء غاز الهيليوم (الكترينين فقط).

الروابط الكيميائية :

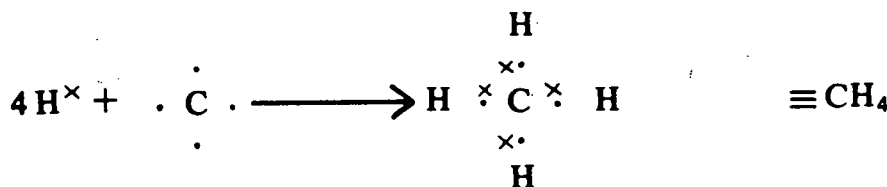
لكي نفهم تركيب الجزيئات يجب أن ندرس المفهوم القديم للروابط الكيميائية. حيث تحصل ذرة عنصر ما على الترتيب الإلكتروني للغاز الخامل، الوضع الأكثر استقراراً، عن طريق دخولها في نوعين من الروابط الكيميائية، النوع الأول هو الرابطة الأيونية Ionic bond. في حين أن النوع الآخر هو الرابطة التساهمية. وتتم الرابطة الأيونية بانتقال إلكترون أو أكثر انتقالاً كاملاً من عنصر إلى عنصر آخر وبذلك يصبح الأول أيوناً موجباً والآخر أيوناً سالباً. وتحدث تلك الرابطة بين ذرات العناصر ذات الفرق الكبير في السالبية الكهربية Electronegativity (ميل ذرة العنصر لجذب الإلكترونات) وكما هو معروف فإن السالبية الكهربية تكون أكبر ما يمكن في العناصر التي تقع أعلى ويمين الجدول الدوري (عنصر الفلور وبشكل عام الهالوجينات) بينما تكون أقل ما يمكن في أسفل ويسار الجدول الدوري (عنصر البوتاسيوم وبشكل عام المعادن). لذلك نتوقع أن يتم اتحاد بين ذرات المعادن والهالوجينات لتكوين الأملاح عن طريق روابط أيونية وهذا النوع من الروابط له خاصية قطبية عالية جداً (عبارة عن أيونات موجبة وأيونات سالبة). وبشكل عام إذا كان موقع العنصر في يسار الجدول الدوري فإن ذراته تحوي إلكترونات قليلة في مدار التكافؤ (واحد أو اثنين)، ومثل هذه الذرة تميل لإعطاء الإلكترونات إلى ذرات أخرى وتكتسب شحنة موجبة. وإذا ما اتجهنا إلى يمين الجدول الدوري فإن عدد إلكترونات التكافؤ للعناصر يزداد وعليه تكون خصائص ذرات هذه العناصر هو ميلها لتقبل الإلكترونات من ذرات أخرى وتكتسب شحنة سالبة (حتى نصل لتركيب الغاز الخامل)، وتوصف هذه العناصر بأنها عناصر تتصف بالسالبية الكهربية. وكمثال على ذلك اتحاد عنصر الليثيوم مع الكلور لتكوين كلوريد الليثيوم.



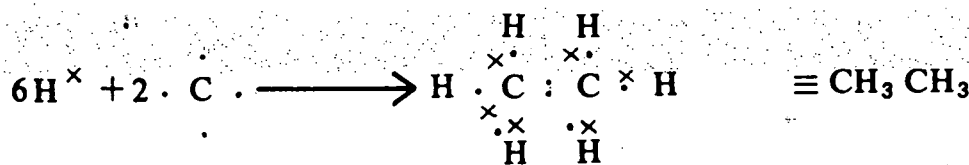
أما الرابطة التساهمية فتحدث نتيجة للمشاركة الالكترونية المتكافئة بين الذرات كما تنص عليه قاعدة لويس Lewis (عام ١٩١٦). وكمثال على ذلك اتحاد ذرتي هيدروجين لتكوين جزيء هيدروجين حيث تمثل الالكترونات بنقط أو بعلامة × وفقاً لقاعدة لويس للترتيب الالكتروني. ومن ناحية أخرى فإن ذرة الكربون لها أربعة الكترونات في مدار التكافؤ، ومثلها مثل العناصر الأخرى تميل لملء مدار التكافؤ بثمانية الكترونات لكي تصل لتركيب الغاز الخامل. فمثلاً تتحد ذرة كربون مع أربع ذرات هيدروجين لتكوين الميثان (أبسط مركب عضوي) وبذلك يصل كل من ذرة الكربون وذرات الهيدروجين في جزيء الميثان إلى تركيب الغاز الخامل. كما يمكن أن تحدث المشاركة المتكافئة بين ذرتي كربون أو أكثر في حالة جزيء الايثان.



صيغة لويس
لجزيء الهيدروجين



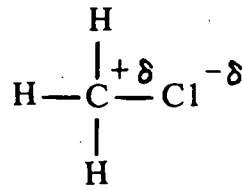
صيغة لويس لجزيء الميثان



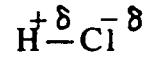
صيغة لويس لجزيء الايثان

والرابطة التساهمية بين ذرتي كربون مركب الايثان هي رابطة تساهمية غير قطبية لأنها بين ذرتين من نفس النوع. وكذلك فإن الرابطة بين الكربون والهيدروجين

في مركب الميثان أو مركب الايثان لا تتصف بالخاصية القطبية لأن قيمة السالبية الكهربية لكل من الهيدروجين والكربون متقاربة. أما إذا ارتبطت ذرة الكربون بعنصر آخر له ميل كبير لجذب الالكترونات مقارنة بالكربون أو الهيدروجين (أي له سالبية كهربية عالية) مثل الكلور فإن الرابطة بين الكربون والكلور في هذه الحالة تكون رابطة تساهمية قطبية شحنتها السالبة جزئياً تقع على الكلور (ويرمز لها بالرمز δ^-) وشحنتها الموجبة جزئياً تقع على ذرة الكربون (ويرمز لها بالرمز δ^+) كما في حالة كلوريد الميثيل. وكذلك تكون الرابطة بين الكلور والهيدروجين في جزيء كلوريد الهيدروجين هي رابطة تساهمية قطبية.

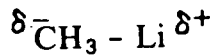


كلوريد الميثيل



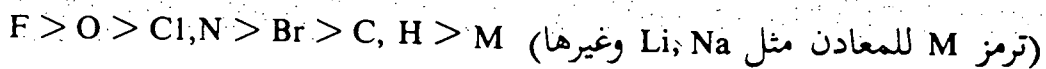
كلوريد الهيدروجين

أما في حالة مركب ميثيل لثيوم فإن الرابطة قطبية ولكن تأخذ ذرة الكربون الشحنة السالبة الجزئية (أي أن السحابة الالكترونية تتجه نحو الكربون) وذلك لأن ذرة الكربون لها سالبية كهربية أعلى من ذرة معدن الليثيوم.



كما تجدر الإشارة إلى أنه كلما زاد الفرق في السالبية الكهربية بين الذرتين المرتبطتين كلما زادت قطبية الرابطة.

إن أكثر العناصر سالبية كهربية هي تلك الموجودة في الجزء الأيمن من الجدول الدوري. وفيما يلي ترتيب تنازلي للسالبية الكهربية للعناصر التي سوف نتعامل معها أكثر من غيرها في الكيمياء العضوية.



تقل السالبية الكهربائية باتجاه السهم \longrightarrow

نجد أنه لمعرفة مدى قطبية الروابط أو عدمها أهمية كبيرة في معرفة الخواص الكيميائية والفيزيائية للجزيئات العضوية حيث أن قطبية الروابط يحدد مكان ونوع التفاعل على الرابطة، كما أن النشاط الكيميائي للمركبات القطبية أكثر من نظيره في المركبات غير القطبية.

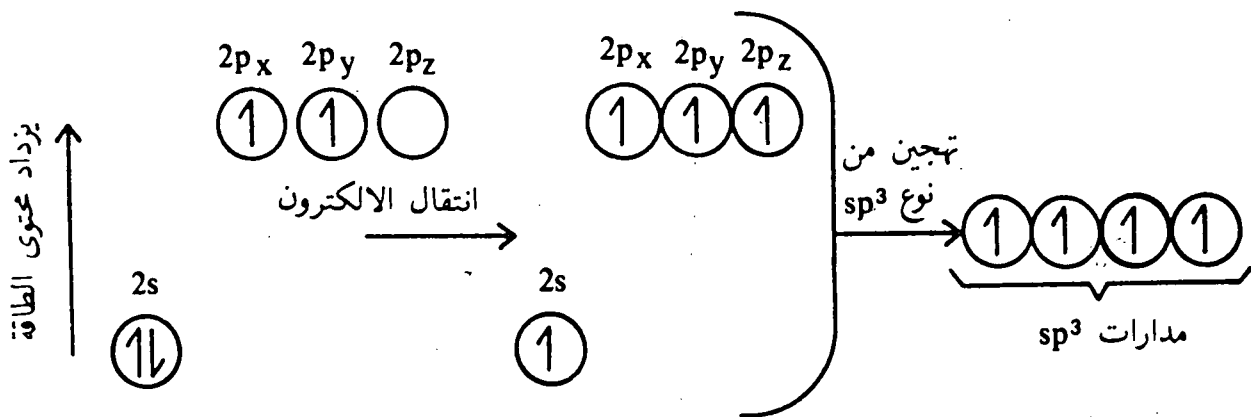
أشكال الجزيئات العضوية :

(تهجين المدارات الذرية على ذرة الكربون) :

على الرغم من أن المفهوم القديم للروابط الكيميائية (صيغة لويس الالكترونية) أعطتنا فكرة عن الروابط، إلا أنها لم تناقش وضع الجزيء الفراغي (شكل الجزيء). لذلك كان لابد من توضيح الجزيء عن طريق معرفة المدارات الذرية وتهجينها والتداخل بين تلك المدارات الهجينية والذرية لتكون الروابط. يبين الترتيب الالكتروني السابق لذرة الكربون بأن الكربون له تكافؤ ثنائي. وذلك لأنه إذا كان المدار يحتوي على الكترون واحد، فإنه بإمكانه أن يرتبط مع الكترون آخر من ذرة أخرى ويتكون بذلك رابطة كيميائية.

ولكن الواقع يبين أن ذرة الكربون ذات تكافؤ رباعي، أي ترتبط بأربع روابط، ولكي نفسر ذلك لابد من القول بأن إحدى الكترونات المدار $2s$ قد ارتفع إلى المدار P_z أي تحول من الوضع الأول $1s^2 2s^2 2p^2$ إلى الوضع في حالة التهيج والاستعداد للاتحاد وهو الوضع $1s^2 2s^1 2p^3$ وبما أن المدار P_z لديه طاقة أعلى من المدار $2s$ ، فإنه يلزم طاقة لحدوث ذلك الانتقال الالكتروني، وتساوى طاقة التهيج هذه 96 كيلو سعر حراري/مول. هذا الوضع الأخير لذرة الكربون يفسر القيمة التكافؤية الرباعية للكربون. إن ذرة الكربون المتهيجة لديها أربعة الكترونات منفردة (غير مزدوجة) أي يوجد أربعة تكافؤات وبالتالي بإمكانها أن ترتبط بأربعة الكترونات من ذرات أخرى (سواء ذرات هيدروجين أو كربون أو غيرها) لكي تكون أربع روابط إلا أن هذا التفسير الأخير يبين أن هذه الروابط الأربعة غير متساوية في الطاقة. وذلك لأن مدارات $2p$ لديها طاقة أعلى من مدار $2s$. بمعنى آخر أنه يوجد نوعان من الروابط نوع يمثل الكترونات $2s$ والنوع الآخر يمثل الكترونات $2p$. ولكنه من المعروف جيداً أن التكافؤات الأربعة لذرة الكربون في الهيدروكربونات المشبعة متساوية في الطاقة إذ أن القياسات التجريبية على جزيء الميثان والجزيئات العضوية

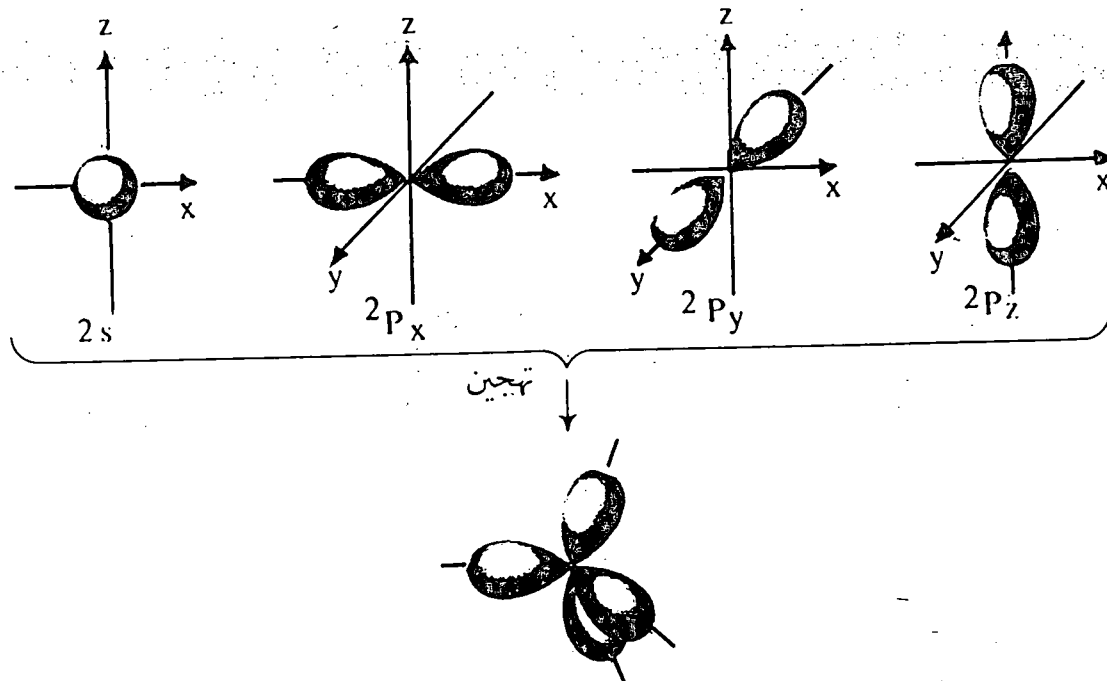
المشابهة تبين أنه يوجد نوع واحد فقط من الروابط. فقد وجد أن أطوال وطاقات الروابط، بين ذرات الهيدروجين وذرة الكربون في جزيء الميثان (أبسط جزيء عضوي)، متساوية، إذ يبلغ طول الرابطة 1.1 أنجسترم. ويتطلب استعمال ذرة الكربون لمدار s ومدارات p الثلاثة للترابط مع ذرات الهيدروجين أن تكون بعض الزوايا H-C-H مساوية للزوايا بين P_x و P_y و P_z أي 90° ، في حين أنه وجد عملياً أن زوايا الروابط متساوية وتساوي زاوية هرم رباعي السطوح Tetrahedral أي 109.5° . وبذلك جاءت روابط الكربون والهيدروجين الأربع تشكل فيما بينها هرم رباعي السطوح، تقع ذرات الهيدروجين على أركانها وذرة الكربون في مركزه. وهذا الترتيب يجعل التداخل يصل إلى أقصى حد ممكن وبذلك تكون الروابط أقوى ما يمكن. ولتفسير هذه الظاهرة (تساوي الروابط في الطاقة وتساوي الزوايا) فإنه يمكن القول بأنه يحصل عملية تهجين Hybridization (مزج أو تداخل) بين مدار 2s ومدارات 2p مشكلة أربعة مدارات هجينية متساوية في الطاقة يرمز لها بالرمز sp^3 وبذلك فإنه يتكون أربع روابط متساوية في الطاقة، بين ذرة الكربون وأربع ذرات هيدروجين لتكون جزيء الميثان، يساهم في كل منها إلكترون من مدار 1s من إحدى ذرات الهيدروجين والأربع والكثرون من إحدى مدارات sp^3 الأربعة للكربون. وفيما يلي شكل توضيحي يبين عملية انتقال الإلكترون والتهجين في ذرة الكربون (شكل 1 - 5).



شكل 1 - 5: بين انتقال الإلكترون والتهجين (sp^3) في ذرة الكربون

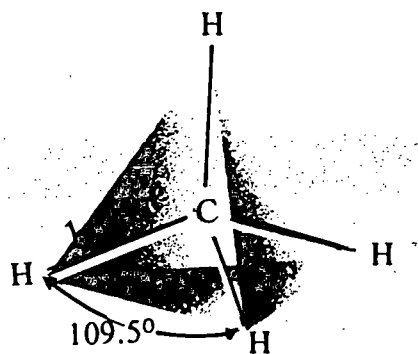
الشكل ١ - ٦ يبين شكل مدارات sp^3 المتكافئة الناتجة من عملية التهجين بين مدار $2s$ ومدارات $2p$.

الاسماء
الكيمياء
العضوية



شكل ١ - ٦ : مدارات sp^3 المتكافئة الناتجة من عملية التهجين بين مدار $2s$ ومدارات $2p$

أما الشكل ١ - ٧ فيبين جزيء الميثان على شكل رباعي السطوح.

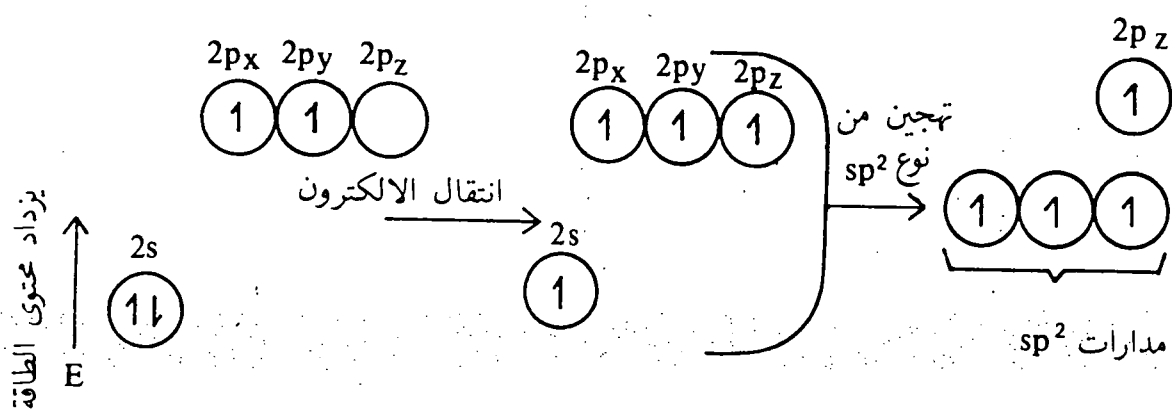


شكل ١ - ٧ : جزيء الميثان على شكل رباعي السطوح

وتجدر الإشارة إلى أن الرابطة بين الكربون والهيدروجين تسمى رابطة سيجمما، (يرمز لها بالحرف اليوناني σ) وهي أبسط الروابط الكيميائية (سوف ندرس فيما بعد رابطة الباي π) ولها شكل أسطواني متماثل حول محور الارتباط بين نواتي الذرتين. وتتكون هذه الرابطة إما من الكترونين من مدارات (s) كما في حالة تكوين جزيء الهيدروجين. وإما بالكترون (s) والكترون من مدار p. وقد تتكون من الكترون من مدار (s) وآخر من مدار sp^3 كما هو الحال في جزيء الميثان. أو من الكترونين من مداري sp^3 كما هو الحال في جزيء الايثان (الرابطة بين C-C، سوف نتحدث عنها في الفصل القادم).

هذا وبإمكان ذرة الكربون أن تكون هجين من نوع sp ، sp^2 ، sp^3 كما في حالة الهيدروكربونات غير المشبعة (الالكينات والألكينات على التوالي). أضف إلى ذلك أن ذرات أخرى غير الكربون يمكن أن تكون هجين sp ، sp^2 ، sp^3 مثل النيتروجين في جزيء الأمونيا (NH_3)، البورون في جزيء فلوريد البورون (BF_3) والبريليوم في جزيء كلوريد البريليوم ($BeCl_2$) على التوالي.

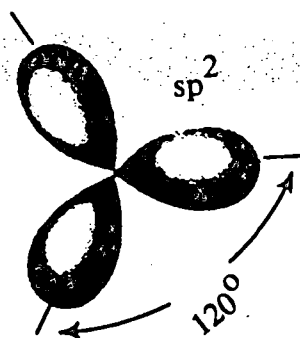
في حالة جزيء الايثيلين ethylene (كمثال على الألكينات)، نجد أن ذرة الكربون ترتبط مع ثلاث ذرات أخرى. كما أن القياسات التجريبية أثبتت أن تلك الذرات تقع في مستوى واحد وأن الزوايا بين الروابط الثلاث متساوية وتبلغ في جزيء الايثيلين 120° تقريباً. يمكن تفسير تلك الظواهر بنوع آخر من التهجين لذرة الكربون يدعى sp^2 . حيث يتم تهيج ثم تهجين كما في حالة جزيء الميثان إلا أنه في هذه المرة يحصل تهجين بين مدار (2s) ومدارين فقط من مدارات (2p) (شكل ١ - ٨) وينتج عن ذلك ثلاث مدارات متكافئة من sp^2 ومدار مختلف غير مهجن



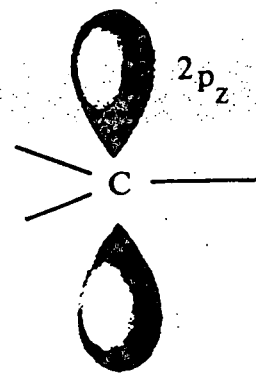
شكل ١ - ٨: يبين انتقال الالكترون والتهجين (sp^2) في ذرة الكربون

هو مدار $2p_z$ ، وهذا المدار الأخير ($2p_z$) يعامد المستوى الذي يحوى المدارات الهجينية الثلاث (sp^2) التي تقع في مستوى واحد وتتوجه نحو بعضها بزواوية تساوي 120° (شكل ١ - ٩).

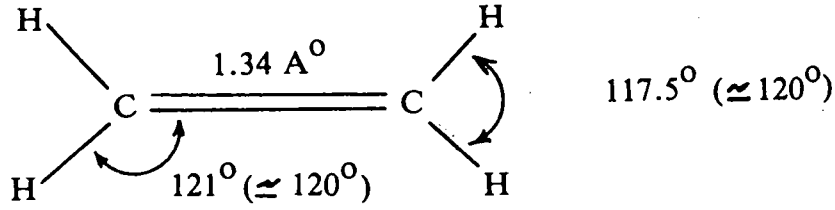
لذلك نجد في جزيء الايثيلين والذي يتكون من ست ذرات بأن تلك الذرات تكون خمس روابط (σ) بين ذرتي الكربون، وذرتي الكربون وأربع ذرات هيدروجين. توجد تلك الروابط الخمس (روابط σ) في مستوى واحد. ويتداخل مدارى $2p_z$ على ذرتي الكربون فيكون رابطة جديدة تسمى رابطة باى π -bond وهي متعامدة على مستوى روابط σ الأتفة الذكر، بمعنى آخر أن روابط الباي هذه متعامدة على مستوى جزيء الايثيلين. وبذلك فإن جزيء الايثيلين يحتوى على نوعين من الروابط بين ذرتي الكربون أحدهما من النوع σ ، والثانية من النوع π . هذا وإن طاقة الرابطة π (٦٤ كيلو كالورى لكل مول) أصغر من طاقة الرابطة σ (٨٢ كيلو كالورى لكل مول)، كما تبلغ الطاقة الكلية للرابطة الثنائية (π و σ) ١٤٦ كيلو كالورى لكل مول. يتضح من ذلك أن المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة لها نشاط كيميائي أكثر من المشبعة وذلك لقدرة رابطة π على التفاعل وثبات أقل بالمقارنة برابطة σ . وقد وجد بالقياسات أن طول الرابطة الثنائية بين ذرتي الكربون تساوي ١,٣٤ أنجستروم، بمعنى أنها أقصر من الرابطة الأحادية (١,٥٤ أنجستروم) بين ذرتي الكربون وهذا شيء طبيعي لأن الرابطة الثنائية لها طاقة أكبر من الرابطة الأحادية (الشكل ١ - ٩ يبين روابط σ ، π في الرابطة المضاعفة). وتجدر الإشارة إلى أن طاقة الرابطة هي الطاقة اللازمة لتكوين الرابطة (الفصل الثاني).



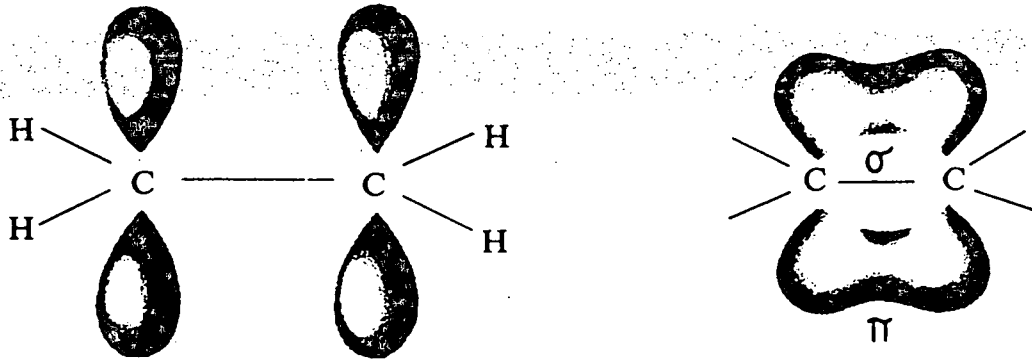
مدارات sp^2
الثلاثة المتكافئة.



مدار $2p_z$ حيث يقع عمودى
على مدارات sp^2



شكل جزئ الأيثلين وحجمه



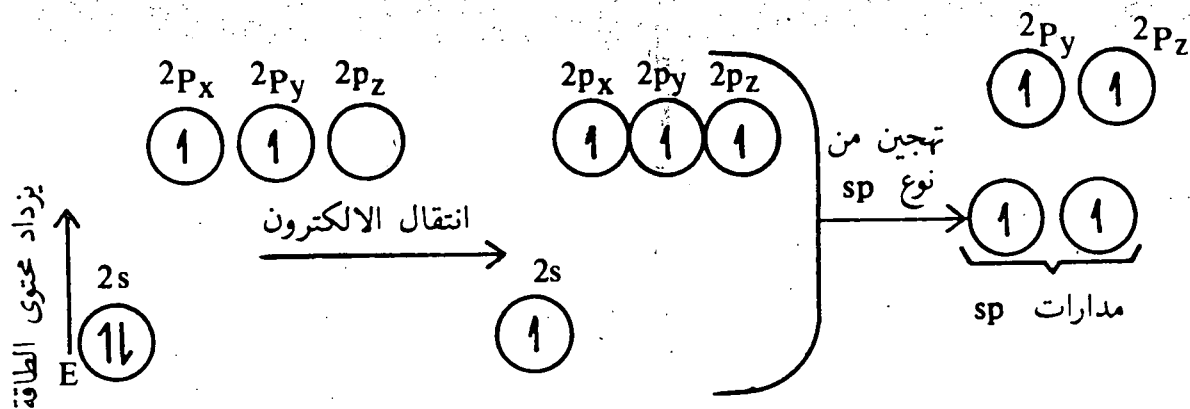
روابط σ ومدارات $2p_z$
غير متداخلة.

تداخل مدارات $2p_z$ لتكون رابطة
 π فوق وأسفل مستوى الذرات.

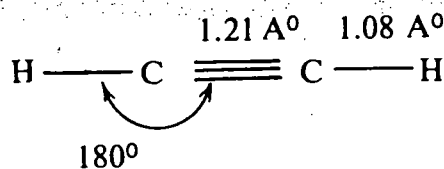
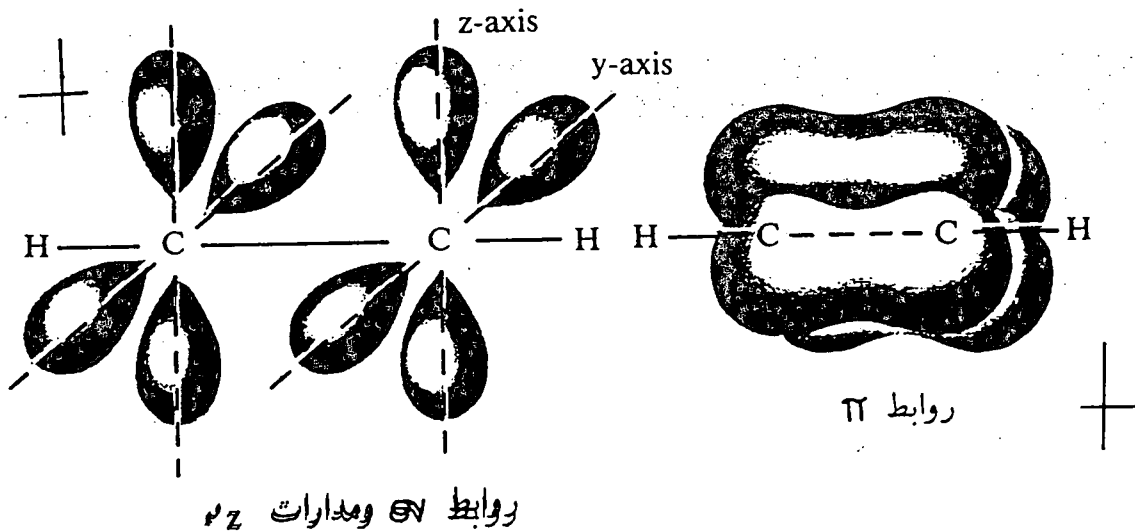
تابع شكل ١ - ٩ : يبين روابط σ ، π في الأيثلين

أما بالنسبة لجزئ الأستيلين acetylene (كمثال على الالكينات)، نجد أن ذرة الكربون ترتبط مع ذرتين أحدهما ذرة هيدروجين والأخرى ذرة كربون. كما أن القياسات التجريبية أثبتت أن تلك الذرات تقع على خط واحد وأن زاوية الرابطة (H - C - C - H) تساوي ١٨٠°. يمكن تفسير ذلك بنوع آخر من التهجين لذرة الكربون يدعى sp . حيث يتم تهيج ثم تهجين كما في حالة جزئ الميثان إلا أنه في هذه المرة يحصل تهجين بين مدار (2s) ومدار فقط من مدارات (2p) (شكل ١ - ١٠) وينتج عن ذلك مدارين متكافئين من sp ومدارين غير داخلة في المدارات الهجينية، هما $2p_y$ ، $2p_z$ متعامدين على بعضهما البعض. لذلك نجد في جزئ الأستيلين الذي يتكون من أربع ذرات بأن تلك الذرات تكون ثلاث روابط (σ) بين ذرتي الكربون، وذرتي الكربون وذرتين هيدروجين. وتقع تلك الروابط الثلاث على خط واحد. ويتداخل مداري $2p_z$ على ذرتي الكربون ليكون رابطة باي π -bond،

أسس الكيمياء العضوية
 كما يتداخل مداري $2p_y$ على ذرتي الكربون ليكون رابطة باى أخرى وتكون تلك الرابطين متعامدتين على بعضهما البعض. هذا وتبلغ الطاقة الكلية للرابطة الثلاثية (رابطة σ ، ورابطين π) ١٠٠ كيلو سعر لكل مول (شكل ١ - ١١).



شكل ١ - ١٠ : يبين انتقال الالكترن والتهجين (sp) في ذرة الكربون.



شكل وحجم جزيء الأستيلين

شكل ١ - ١١ : يبين روابط σ ، π للأستيلين

القطبية في الجزيئات العنصرية :

يؤدي معرفة قطبية الروابط المكونة للجزيء إلى معرفة قطبية الجزيئات المشتمة على هذه الروابط. ويوصف الجزيء بأنه قطبي إذا كان مركز الشحنة السالبة لا ينطبق على مركز الشحنة الموجبة، ومثل هذه الجزيئات تكون ثنائية القطب Dipole (شحنتان متساويتان ومتعاكستان مفصولتان في الفراغ). ويشار لثنائي القطب بالرمز $\rightarrow +$ حيث يتجه السهم من الموجب إلى السالب. والعزم القطبي (μ) يساوي حاصل ضرب قيمة الشحنة في المسافة (d) بين مركزي الشحنتين.

$$\mu = e \times d$$

Debye, D e.s.u. cm

ويبين جدول (١ - ٣) العزم القطبي لبعض الجزيئات، حيث أن العزم القطبي يدل على القطبية النسبية للجزيئات المختلفة.

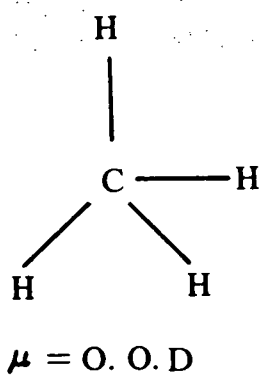
جدول ١ - ٣ : العزم القطبي Dipole Moment , D لبعض الجزيئات

H ₂	0.0	HF	1.75	CH ₄	0.0
O ₂	0.0	H ₂ O	1.84	CH ₃ Cl	1.86
N ₂	0.0	NH ₃	1.46	CCl ₄	0.0
Cl ₂	0.0	NF ₃	0.24	CO ₂	0.0
Br ₂	0.0	BF ₃	0.0		

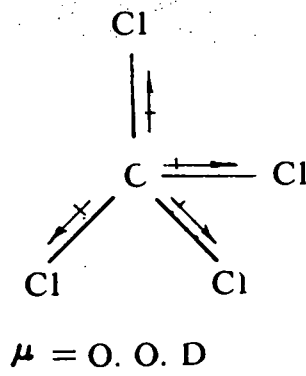
نجد أن جزيئات H₂، O₂، N₂، Cl₂، وكذلك Br₂ ليس لها عزم قطبي أي أنها جزيئات غير قطبية، وذلك لتمائل الذرتين في كل جزيء من الجزيئات السابقة، أي أن الرابطة غير قطبية، حيث تشارك الإلكترونات بالتساوي وبالتالي يكون العزم القطبي معدوماً (يساوي صفر).

أما جزيء HF فإن له عزمًا قطبيًا كبيراً نظراً للفارق الكبير في السالبية الكهربية بين الفلور والهيدروجين، أي أن ذرة الفلور تجذب السحابة الالكترونية بقوة تجاهها. وبالرغم من أن جزيء فلوريزيد الهيدروجين صغير أي أن المسافة بين مراكز الشحنات (d) صغيرة إلا أن الشحنة (e) كبيرة ولذلك فإن العزم القطبي يكون كبيراً.

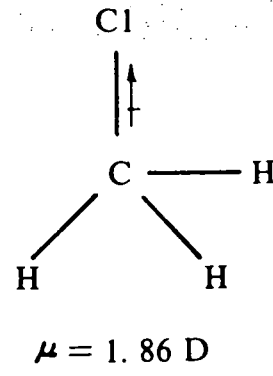
إن جزيء الميثان (CH_4) ورابع كلوريد الكربون (CCl_4) ليس لهما عزم قطبي بالرغم من أننا نتوقع على الأقل أن جزيء CCl_4 قطبي لأن روابطه قطبية إلا أن تماثل الجزيء يؤدي إلى إلغاء قطبية الروابط (أي أن محصلة قطبية الروابط تساوي صفر). أما في جزيء كلوريد الميثيل (CH_3Cl) فإن قطبية الرابطة بين الكربون والكلور لا يلتغي، وبذلك يكون الجزيء قطبياً وقد وجد أن عزمه القطبي يساوي 1.86 D. لذلك فإن قطبية الجزيء لا تعتمد فقط على قطبية الروابط ولكنها تعتمد أيضاً على الشكل الذي يتخذه الجزيء.



Methane



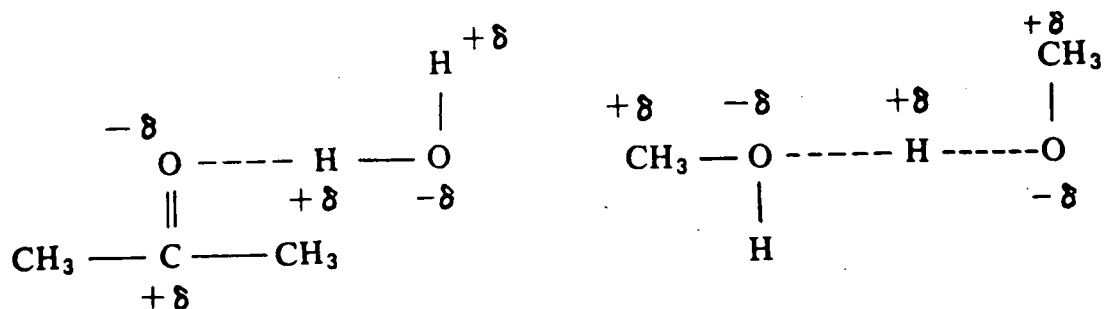
Carbon tetrachloride



Methyl chloride

إن وجود ظاهرة القطبية في الجزيئات أو عدمها يدلنا على الخواص الفيزيائية لجزيء، مثل معرفة درجة الانصهار والغليان والذوبانية، حيث أنه كلما زادت القطبية كلما زادت درجات الغليان والانصهار للجزيئات وذلك للتجاذب الكبير بين لأقطاب مختلفة الشحنة في الجزيء. فمثلاً نجد أن درجة غليان الهيدروكربونات المشبعة (جزيئات غير قطبية مثل الميثان) منخفضة نسبياً مقارنة بدرجة غليان

الجزيئات العضوية القطبية مثل الكحولات والكيونات. كما أن الجزيئات غير القطبية تذوب في المذيبات غير القطبية (المثل يذوب المثل) على سبيل المثال نجد أن الميثان يذوب في رابع كلوريد الكربون. ولكن الميثان (غير قطبي) لا يذوب في الماء (مذيب قطبي)، لأن التجاذب ضعيف جداً بين الجزيء غير القطبي (الميثان) وجزيئات المذيب القطبية (الماء). ومن جهة أخرى فإن الميثانول (جزيء عضوي عالي القطبية) يذوب في الماء بسهولة. وتجدر الإشارة إلى أن هناك عاملاً آخر بالإضافة للقطبية لتفسير الذوبانية وارتفاع درجة الانصهار والغليان وهو قدرة الجزيئات المختلفة على تكوين روابط هيدروجينية، وسوف نتحدث عنها بمزيد من التفصيل في الفصول القادمة إلا أننا سنشير هنا إلى شرط تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين وهو وجود ذرة الهيدروجين مرتبطة بذرة لها سالبية كهربية عالية مثل الأكسجين والنيتروجين والهالوجين (F, Cl, Br, I) في أحد الجزيئات على الأقل وأن يوجد في الجزيء الثاني ذرات لها سالبية كهربية عالية (بمعنى آخر أن الرابطة الهيدروجينية ناشئة بسبب القطبية بين الجزيئات) كما في حالة الماء والميثانول أو الماء والأسيتون. كما يمكن أن تحدث الروابط الهيدروجينية بين جزيئات المركب الواحد نفسه إذا توفرت الشروط السابقة كما في حالة الكحولات (على سبيل المثال جزيئات الميثانول) وبذلك تزداد درجة انصهار وغليان تلك المواد للتجاذب الكبير بين هذه الجزيئات بسبب الروابط الهيدروجينية.

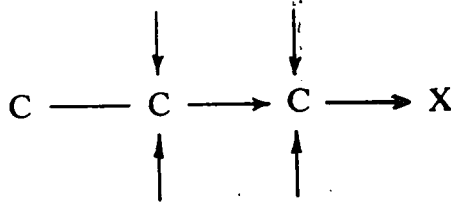


«رابطة هيدروجينية بين جزيء ماء وجزيء أسيتون بالإضافة إلى قطبية كل من الجزيئين مما يسهل عملية ذوبان الأسيتون في الماء».

«رابطة هيدروجينية بين جزيئين ميثانول، تزيد درجة غليانه لتجاذب الجزيئين مع بعضهما بسبب الرابطة الهيدروجينية بالإضافة إلى التجاذب الحاصل بسبب القطبية».

التأثير التحريضي (الحاث) Inductive effect: سبق وأن عرفنا أو وجود ذرة أكثر سالبية كهربية من الكربون أو الهيدروجين مرتبطة بذرة كربون يؤدي إلى أن تكون الرابطة قطبية $C^{\delta+} - X^{\delta-}$ ونتيجة لذلك فإن الكترولونات ذرة الكربون تنحاز نحو الذرة الساحبة وتحاول ذرة الكربون تعويض النقص، من الذرات المجاورة لها:

الأس
الكيمياء
المعضية



ويعرف مثل هذا التأثير بالتأثير التحريضي السالب، وسرعان ما يتلاشي أثناء سريانه خلال روابط سيجمما. أما لو كانت المجموعة البديلة أقل سالبية كهربية من الكربون أو الهيدروجين (نرمز لها ب-Y) تكون القطبية على النحو التالي:

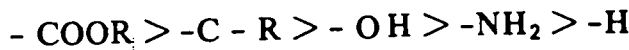
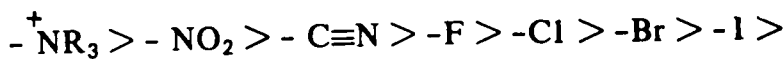


فالشحنة السالبة الجزئية على ذرة الكربون تميل لتنفير الكترولونات روابط سيجمما المجاورة محدثة فعلاً تحريضياً (موجب) معاكساً لما يحصل في المجموعة أو الذرة الساحبة.

وتصنف الأفعال التحريضية للمجموعات المختلفة إلى نوع X أو نوع Y كما هو أعلاه تبعاً لجذبها أو تنفيرها للكترولونات (أكثر سالبية من الهيدروجين أو أقل سالبية من الهيدروجين).

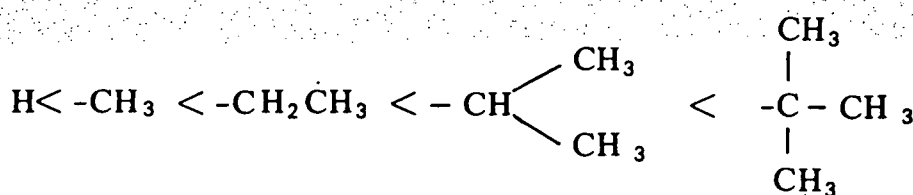
وهنا نقوم بسرد بعض العناصر أو المجموعات وتأثيرها التحريضي في الجزيئات سواء كان إيجابياً (مجاميع Y) أو سالباً (مجاميع X) وأيهما أقوى من الأخرى.

مجاميع من النوع X (التأثير التحريضي السالب -I effect)

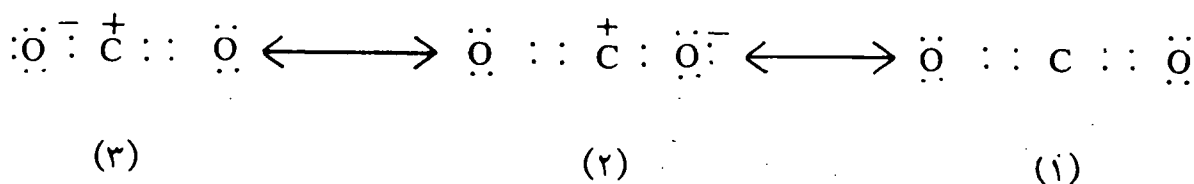




هذا وسوف نتعرف في فصل الالكانات على أن المجموعات الألكيلية لها تأثير تحريضي موجب. ويمكن ترتيبها على النحو التالي :



التأرجح (الطنين) Resonance: هناك ظاهرة يطلق عليها ظاهرة التأرجح أو الطنين، مثلها مثل التأثير التحريضي إذ يعزى إليه تفسير كثير من الظواهر الكيميائية، وسندرسها بشيء من التفصيل عند دراسة الطوائف العضوية المختلفة. وهنا سنكتفي بالتعريف عنها، ودعنا نأخذ ثاني أكسيد الكربون كمثال لتعريف هذه الظاهرة. إن التركيب الالكتروني لثاني أكسيد الكربون يمكن تمثيله بالتركيب الالكترونية التالية :



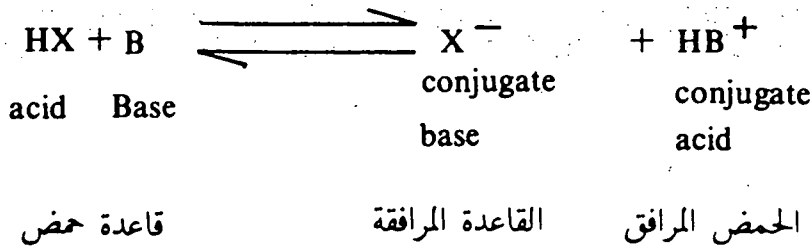
فالتركيب الالكترونية ٢ و ٣ متماثلة على الرغم من أن التركيب رقم ٢ به ذرة الأكسجين السالبة هي التي على اليمين في حين أن ذرة الأكسجين السالبة في التركيب رقم ٣ تكون على اليسار أي أن التركيبين لا يختلفان عن بعضهما البعض إلا في الترتيب الالكتروني. وعليه توصف مثل هذه التركيبات بأنها متأرجحة. وتحدث مثل هذه الظاهرة في الجزيئات التي تحتوي على الكترونات باي π electrons، وتعرف ظاهرة التأرجح بأنها امكانية كتابة مركب معين بأشكال مختلفة تختلف

عن بعضها في الترتيب الالكتروني دون المساس بهيكل المجموعة. وتنسب هذه الأشكال إلى بعضها بوضع سهم ذي رأسين (←→) بينها للدلالة على التآرجح.

الحمضية والقاعدية :

هناك أكثر من تعريف للحموض والقواعد أقدمها كان تعريف أرهينيوس Arrhenius (1884م) حيث يطلق على المركبات التي لها القدرة على التأين في المحلول المائي معطية أيونات هيدروجين اسم حموض بينما يطلق على المركب قاعدة عندما يكون له القدرة على التأين ويعطي أيون هيدروكسيد. ولكن تعريفات الحموض والقواعد التي تلت هذا التعريف كانت أشمل.

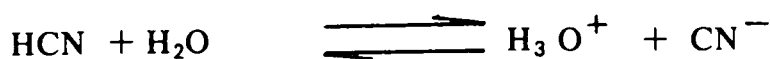
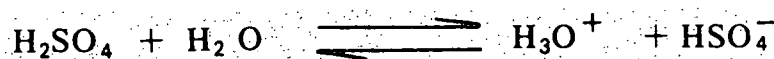
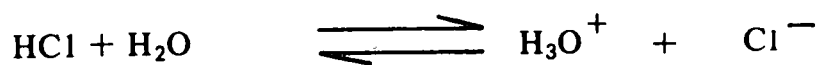
نظرية برونستد — لورى Bronsted-Lowry: يعرف الحمض طبقاً لنظرية برونستد — لورى بأنه المركب الذي له القدرة على إعطاء البروتون، في حين تعرف القاعدة بأنها المركب الذي له القدرة على تقبل البروتون.



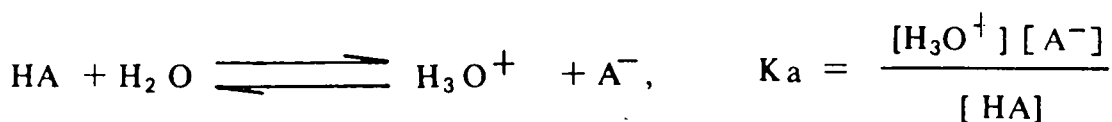
في المعادلة السابقة لابد وأن ينظر إلى التفاعل بالاتجاه العكسي (إلى اليسار) لأنه عند الاتزان، يسير كلا الاتجاهين للتفاعل (إلى اليمين وإلى اليسار) بسرعة متساوية. وفي الاتجاه الأيسر فإن HB^+ تمثل الآن الحمض في حين يمثل X^- القاعدة، أي أن القاعدة الأصلية أصبحت تمثل حمضاً والحمض الأصلي أصبح يمثل القاعدة. وحتى يتم تمييز الحمض والقاعدة في كلا الحالتين (كفتي المعادلة) فإن الحمض والقاعدة التي إلى الكفة اليمنى من المعادلة يطلق عليهما الحمض المرافق والقاعدة المرافقة. وعليه فإن X^- هو القاعدة المرافقة لـ HX و Cl^- القاعدة المرافقة لـ HCl و HSO_4^- القاعدة المرافقة لـ H_2SO_4 و CN^- القاعدة المرافقة لـ HCN . وهكذا لأن كلاً من هذه المواد تكونت عند فقد البروتون من الحمض

الأصلي ولها القدرة على أن تتقبل البروتون كي يتكون الحمض الأصلي في الاتجاه العكسي.

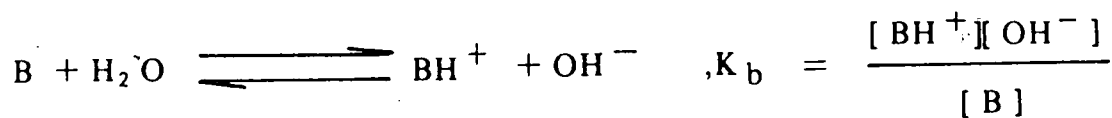
الفصل الأول
أسس عامة



وفي تفاعلات الحموض والقواعد في المحاليل المائية فإنه من معادلات اتزان الحمض - القاعدة يمكن حساب ثابت الحمضية K_a من العلاقة التالية :



حمض



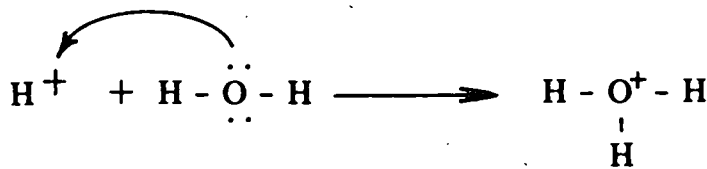
قاعدة

ومن التقدير الكمي لثابت الحموضة (K_a) فإنه يمكن تقدير جهة اتزان التفاعل وهذا بدوره يؤدي إلى استنباط ما إذا كان الحمض قوياً أو ضعيفاً. فتأثير الحموضة هذا هو مقياس الحموضة أي أنه كلما كان صغيراً كلما كان الحمض

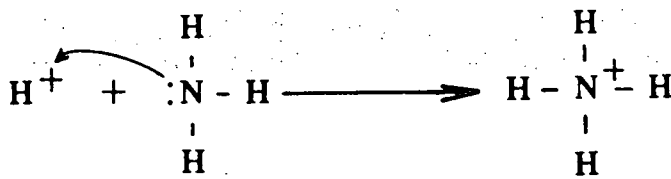
ضعيفاً أي أن الاتزان جهة اليسار. وعليه يمكن مقارنة قوة الحموضة لحموض مختلفة وذلك من مقارنة ثوابت حموضة هذه الحموض. هذا وتختلف درجة تأين الحموض باختلاف المذيبات. وما ذكر أعلاه عن K_a وعلاقته لقوة الحموضة أو ضعفها يمكن تطبيقه على K_b وعلاقته بقوة القاعدية أو ضعفها.

أسس
الكيمياء
المضوية

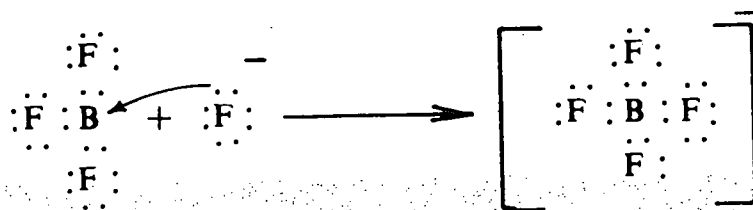
نظرية لويس (1938) Lewis: وفقاً لنظرية لويس فإن أي مادة (جزيئات أو أيونات) لها القدرة على تقبل زوج الكتروني فإن لها صفة حمضية. أما المادة التي لها القدرة على إعطاء زوج الكتروني فإن لها صفة قاعدية كما يتضح من الأمثلة التالية:



قاعدة لويس حمض لويس



قاعدة لويس حمض لويس



قاعدة لويس حمض لويس



فحموض لويس هي تلك المفتقرة للإلكترونات وقد تكون متعادلة أو ذات شحنة موجبة. أما قواعد لويس فهي تلك الغنية بالإلكترونات ويجب أن تحوى زوجاً الكترونيا حراً واحداً على الأقل وقد تكون متعادلة أو ذات شحنة سالبة.

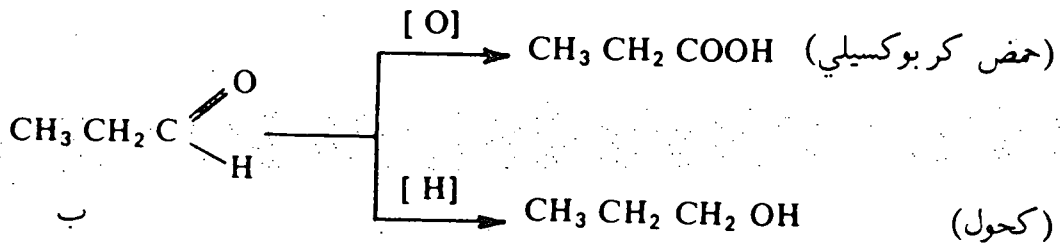
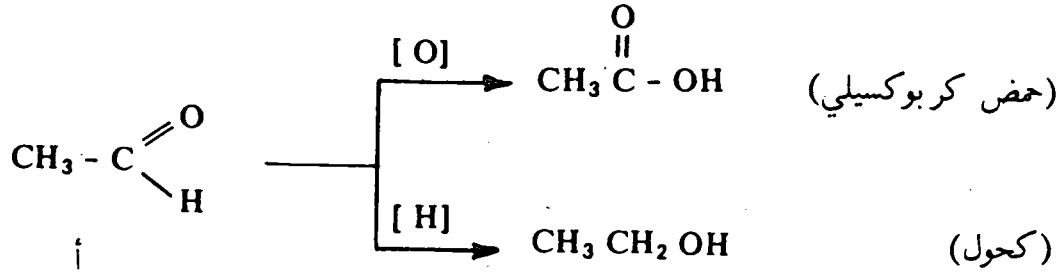
H^+ , R^+ (carbonium ion), BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, حموض لويس

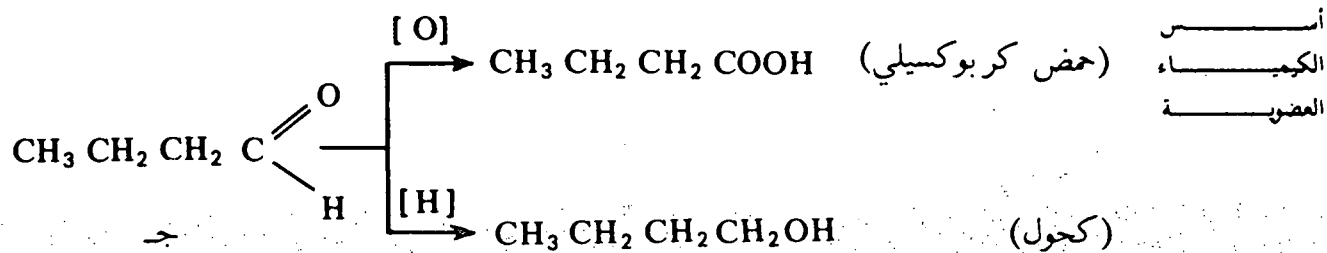
$H_2O:$, NH_3 : F^- : OH^- , R^- (carbanion), C_2H_5OH , قواعد لويس

لا تختلف نظرية لويس عن نظرية برونستد لوري فيما يتعلق بالمركبات القاعدية، فأى مادة لها القدرة على إعطاء زوج الكتروني (قاعدة لويس)، لها القدرة على إعطاء هذا الزوج الالكتروني إلى البروتون (قاعدة برونستد لوري). فأيون الهيدروكسيد مثلاً يمثل قاعدة لويس أو قاعدة برونستد لوري. ومع ذلك فكثير من حموض لويس لا تنطبق وتعريف برونستد لوري للحموض من بين ذلك هاليد البورون وهاليدات الحديد والألمنيوم، فالمعادن في جميع هذه الهاليدات يوجد بمدارها الخارجي ستة الكترونات فقط وعليه فإن لها القدرة على تقبل الالكترونات.

المجموعات الفعالة Functional Groups :



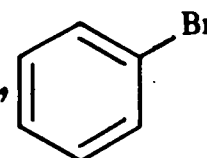
يطلق لفظ المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزئ المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب. فعلى سبيل المثال فإن كلاً من المركبات أ، ب، ج يحوى مجموعة $C \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ - المميزة للألدهيدات. لهذه المركبات الثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي :

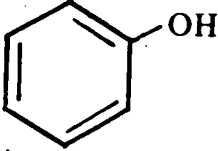
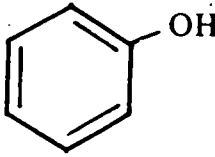




وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاثة إلا أنها جميعاً تعطي نواتج متشابهة نظراً لوجود مجموعة الألدريد (-CHO) المشتركة في تركيبها بغض النظر عن بقية الجزيء. وعليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي، ووفقاً لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة. وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعة فعالة معينة، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية وكذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذه المركبات. ويبين جدول (١ - ٤) أهم المجموعات الفعالة.

جدول ١ - ٤ : المجموعات الفعالة

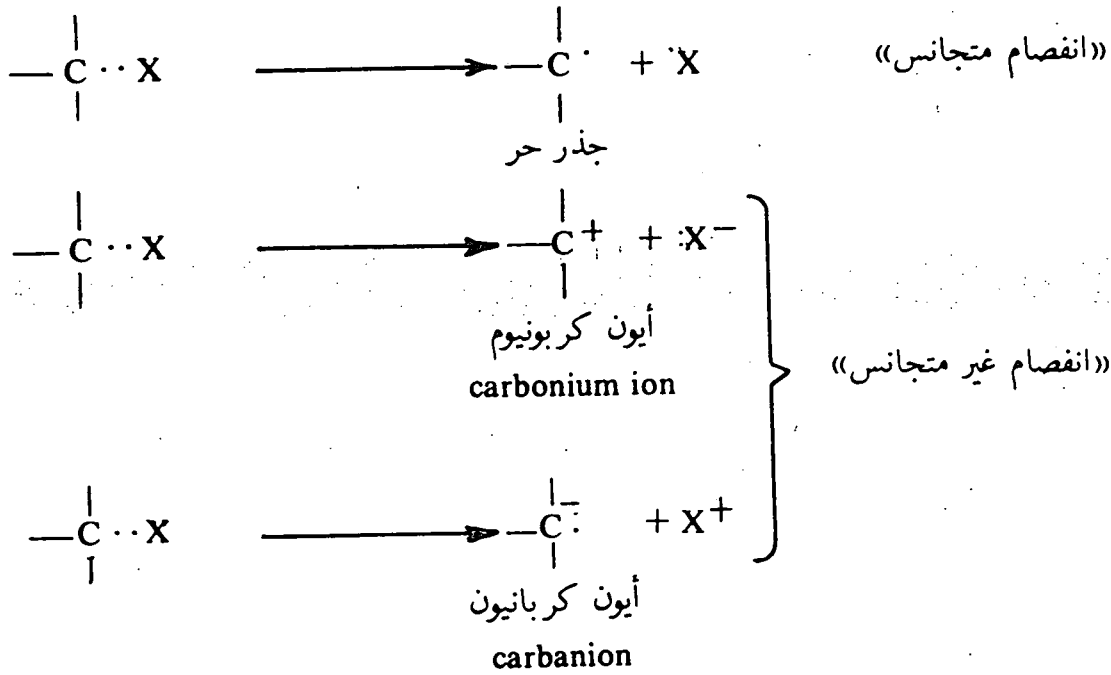
أمثلة	اسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	الألكينات	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	الألكاينات	$-\text{C} \equiv \text{C}-$
$\text{CH}_3 \text{ I}$, 	الهاليدات العضوية	$\begin{array}{c} \\ -\text{C} - \text{X} \\ \\ (\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}) \end{array}$

أمثلة	اسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH}$	الكحولات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	الإثيرات	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$
	فينولات	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \text{CCH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{HCOH} \end{array}$	الألدهيدات	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \text{CCH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{HCOH} \end{array}$	الكيتونات	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \end{array}$
HCOH	الحموض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{Y} \\ \\ \text{O} \end{array}$
$\text{CH}_3 \text{NH}_2, \text{CH}_3 \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{NH}}}$	الأمينات	($\text{Y} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{NR}_2, \overset{\text{O}}{\parallel} \text{OC} - \text{R}$) $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N} \\ \end{array}$
$\text{CH}_3 \text{CN}$	النيتريلات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C} \equiv \text{N} \\ \end{array}$
$\text{CH}_3 \text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	مركبات نيترو	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N}^+ = \text{O} \\ \quad \\ \quad \text{O}^- \end{array}$
$\text{CH}_3 \text{SH}$	الثيولات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{SH} \\ \end{array}$

تفاعلات المواد العضوية :

أ—
الكيمياء
العضوية

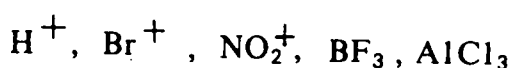
إن تفاعلات المواد العضوية ليست سوى انفصام (فك) روابط وتكوين روابط أخرى جديدة. والروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية تمثل الواحدة منها بالكترونين بين الذرتين المرتبطتين. وقد يحدث انفصام بشكل متجانس "homolytic" حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بالكترون، أو بشكل غير متجانس "heterolytic" حيث تحتفظ إحدى الذرتين بالكتروني الرابطة. ولتوضيح ذلك دعنا نلق نظرة على الاحتمالات المتوقعة من انفصام الرابطة بين ذرة X وذرة كربون.



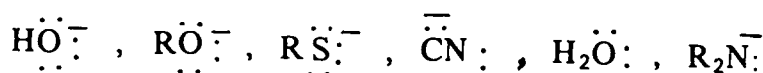
ويحتاج انفصام الرابطة إلى طاقة، كما أن تكوينها ينتج عنه طاقة. وطاقة التفاعلات من أهم الأمور التي يتعامل معها دارس الكيمياء عند دراسة التفاعلات الكيميائية. هذا وتختلف كمية طاقة انفصام الرابطة باختلاف الروابط (لاحظ جدول ٢ - ٤) وكذا تختلف كمية الطاقة التي تنتج عن تكوين الروابط.

ويتحدد نوع الانفصام وفقاً للسالبية الكهربية للذرات المرتبطة، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربية مقاربة لنظيرها في الكربون، عندئذ نتوقع

أن يحدث انفصام متجانس. أما لو كانت السالبة الكهربائية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانفصام المتوقع هو غير متجانس وتتكون الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X أقل سالبة كهربية من الكربون. وتنشأ الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت قابلية ذرة الكربون لجذب الإلكترونات أقل من ذرة X . ومن مدى قطبية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة. وحيث أن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على زوايا الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة. هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذوراً حرة (انفصام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة، ويطلق عليها كواشف الكتروليفية (E^+) وكواشف نيكلوفيلية (Nu^-) على التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الالكتروليفي بأنه الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الالكترولونات (يفتقر للشحنة السالبة) أي أنه حمض لويس. ويمكن أن يكون موجباً أو متعادلاً مثل :

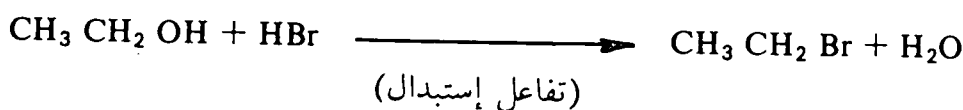


أما الكاشف النيكلوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء الالكترولونات (غني بالالكترولونات) أي أنه قاعدة لويس. ويمكن أن يكون سالباً أو متعادلاً مثل :



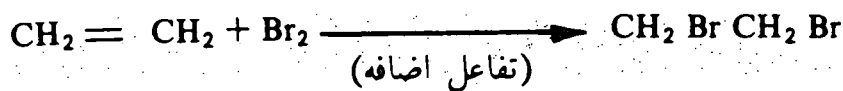
إن تصنيف التفاعلات العضوية يوضح التغيرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث عندها التفاعل، ووفقاً لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

١ - تفاعلات الاستبدال أو الإحلال substitution، حيث تتراح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى.



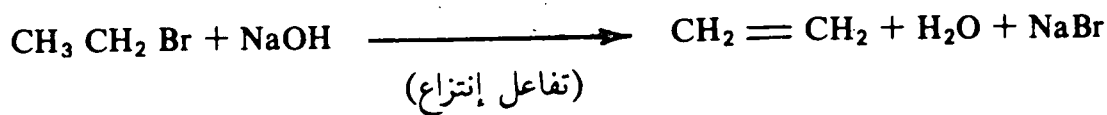
٢ — أ —
الكيمياء
المضوية

تفاعلات الإضافة addition: يشتمل هذا النوع من التفاعلات على زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء مشبعاً.



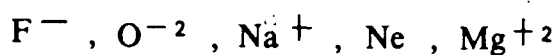
٣ — ب —

تفاعلات الإنتزاع (الحذف) elimination، ويشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزيء).

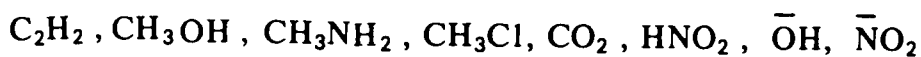


أسئلة عامة :

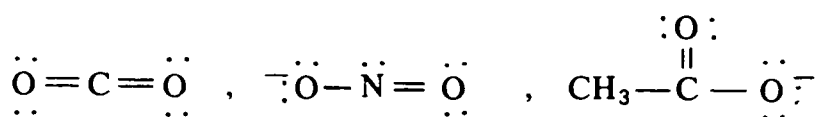
س ١ : وضع الترتيب الالكتروني للذرات والأيونات التالية :



س ٢ : ارسم صيغة لويس لكل من الجزيئات والأيونات الآتية :

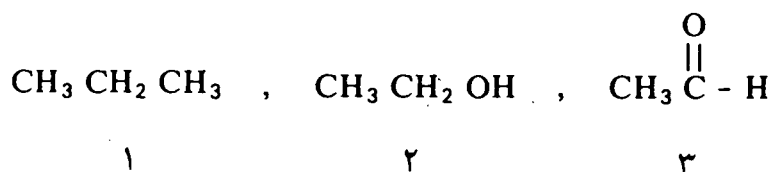


س ٣ : ارسم الأشكال التارجحية الممكنة لكل من الجزيئات والأيونات التالية :

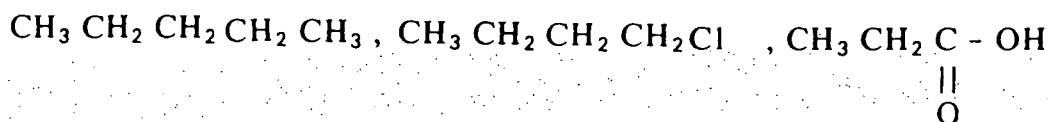


س ٤ : افترض أن جزيء الماء يوجد على شكل خطي أي أن الزاوية بين ذراته الثلاث 180° ، هل تتوقع أن يكون الجزيء قطبياً؟

س ٥ : رتب درجات غليان المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً ولماذا؟



س ٦ : أي المركبات الآتية يذوب في الماء. ولماذا؟



س ٧ : تحتوي مركبات الكربونيل على رابطة مضاعفة بين الكربون والأكسجين
الكيميائية
العضوية
($\text{C}=\text{O}$) وربطتين أحاديتين بين ذرة الكربون وذرات أخرى، وضح
كيف تتم عملية التهجين وارسم المدارات الجزيئية لهذه المجموعة.

الفصل الثاني : الألكانات



مقدمة :

تسمى المركبات التي تحتوى على عنصر الكربون والهيدروجين فقط بالهيدروكربونات (الفحوم الهيدروجينية). وتنقسم بناء على تركيبها وخواصها الكيميائية إلى ثلاثة أقسام :

١ — الهيدروكربونات المشبعة: وتعرف بالألكانات Alkanes (الاسم القديم بارافينات Paraffins) وهي التي ترتبط بروابط أحادية فقط، أي أن ذرات الكربون ترتبط بأربع ذرات أخرى سواء ذرات هيدروجين أو ذرات كربون. وتنقسم إلى قسمين :

(أ) مركبات هيدروكربونية مشبعة مفتوحة (ألكانات مفتوحة): لهذه المركبات الصيغة العامة C_nH_{2n+2} ، وأبسط هذه المركبات هو الميثان.

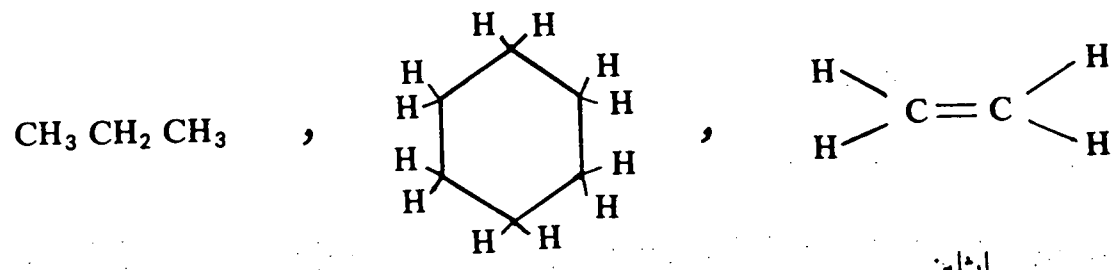
(ب) مركبات هيدروكربونية مشبعة حلقية (ألكانات حلقية)، وتأخذ الصيغة العامة C_nH_{2n} .

٢ — الهيدروكربونات غير المشبعة: وهي التي يكون فيها روابط ثنائية أو ثلاثية بين ذرات الكربون. وتنقسم إلى قسمين :

(أ) الألكينات Alkenes، وهي التي توجد فيها رابطة مضاعفة (ثنائية) بين ذرتي كربون.

(ب) الألكاينات Alkynes، وتحوي رابطة ثلاثية بين ذرتي كربون. كما تجدر الإشارة إلى أن النوع الأول والثاني (الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة) تسمى مركبات أليفاتية. وقد تكون مركبات مفتوحة أو حلقية (مغلقة).

٣ - الهيدروكربونات الأروماتية (العطرية) : هي مركبات هيدروكربونية غير مشبعة. ولكنها تختلف عن النوع الثاني في كونها مركبات حلقية ذات روابط ثنائية متبادلة، ولها صفات مختلفة عن صفات مركبات القسم الثاني.



بروبان
Propane

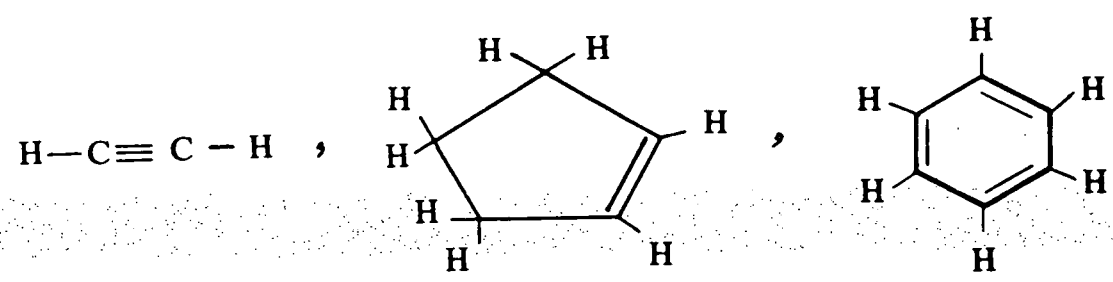
هكسان حلقى
Cyclohexane

إيثلين
Ethylene

هيدروكربون مشبع مفتوح

هيدروكربون مشبع حلقى

هيدروكربون غير مشبع (الكين)



استيلين
Acetylene

بنتين حلقى
Cyclopentene

بنزين
Benzene

هيدروكربون غير مشبع (ألكاين)

هيدروكربون غير مشبع حلقى (ألكين حلقى)

هيدروكربون أروماتى (لاحظ الروابط المضاعفة متبادلة)

وسوف تقتصر دراستنا في هذا الفصل على الألكانات، وسنقوم بالدراسة التفصيلية لمركبات القسمين الآخرين في الفصول القادمة.

التشابه (التماكب) التركيبي :

تسمى المركبات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة وذات الصيغة البنائية المختلفة بالمتشابهات التركيبية Isomers. فهي تحتوي على نفس العدد ونفس النوع من الذرات والتي ترتبط ببعضها البعض بطرق مختلفة، أي أن الصيغة البنائية مختلفة. وينتج عن ذلك اختلاف في الخواص الكيميائية والفيزيائية.

فمثلاً جزئ البيوتان النظامي (العادي) n-Butane وايزوبيوتان Isobutane لهما صيغة جزيئية واحدة C_4H_{10} ولكن الصيغة البنائية مختلفة.



لذلك نجد أن خواصهما مختلفة لاختلاف الصيغة البنائية. فمثلاً البيوتان النظامي يغلي عند الصفر المئوي. بينما أيزوبيوتان درجة غليانه -12°C . يطلق على هذا التشابه بالتشابه الهيكلي حيث أنه ناتج عن الاختلاف في اتصال ذرات الكربون ببعضها.

هناك نوع آخر من التشابه يمكن أن نسمية التشابه الوظيفي مثل الكحول الايثيلي وثنائي ميثل اثير. كلاهما له نفس الصيغة الجزيئية C_2H_6O ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية.



لذلك نجد أن خواصهما الكيميائية والفيزيائية مختلفة لاختلاف الصيغة البنائية. فمثلاً الكحول الايثيلي يتفاعل مع معدن الصوديوم مطلقاً غاز الهيدروجين. بينما ثنائي ميثل اثير لا يتفاعل مع الصوديوم.

تسمية الألكانات :

أسم
الكيمياء
العصرية

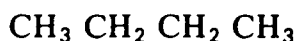
لقد عرفنا أن الصيغة العامة للألكانات المفتوحة هي C_nH_{2n+2} حيث أن (n) يكون عدداً صحيحاً. وأبسط هذه المركبات هو الميثان (n = 1)، يليه الإيثان (n = 2) ثم البروبان (n = 3) وهكذا كما يتضح من جدول ٢ - ١. حيث نجد أنه باستثناء المركبات الأربعة الأولى، فإن أسماء المركبات الأخرى مشتقة من الأرقام اليونانية.

جدول ٢ - ١ : تسمية الألكانات

n	اسم المركب	الصيغة
1	methane	ميثان CH_4
2	ethane	إيثان CH_3CH_3
3	propane	بروبان $CH_3CH_2CH_3$
4	butane	بيوتان $CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	pentane	بنتان $CH_3(CH_2)_3CH_3$
6	hexane	هكسان $CH_3(CH_2)_4CH_3$
7	heptane	هبتان $CH_3(CH_2)_5CH_3$
8	octane	أوكتان $CH_3(CH_2)_6CH_3$
9	nonane	نونان $CH_3(CH_2)_7CH_3$
10	decane	ديكان $CH_3(CH_2)_8CH_3$
11	undecane	أن ديكان $CH_3(CH_2)_9CH_3$
12	dodecane	دوديكان $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
13	tridecane	تراي ديكان $CH_3(CH_2)_{11}CH_3$
14	tetradecane	تتراديكان $CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
15	pentadecane	بنتاديكان $CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
20	eicosane	إيكوسان $CH_3(CH_2)_{18}CH_3$
21	heneicosane	هين إيكوسان $CH_3(CH_2)_{19}CH_3$
22	doeicosane	دوإيكوسان $CH_3(CH_2)_{20}CH_3$
30	triacontane	تراي أكونتان $CH_3(CH_2)_{28}CH_3$
40	tetracontane	تترا أكونتان $CH_3(CH_2)_{38}CH_3$

فكما يتضح من جدول ٢ - ١، أن كل مركب يزيد مجموعة ميثيلين
Methylene (-CH₂-) عن المركب الذي قبله مباشرة. وبذلك تسمى سلاسل الأقران
.Homologous series

تكون هذه المركبات سلاسل طويلة، قد تكون مستقيمة أو متفرعة وبذلك
يحصل ما سبق وأن تحدثنا عنه وهو التشابه التركيبي الهيكلي (السلسلي). حيث أن
هذه المتشابهات (مماكبات) لها صيغة جزيئية واحدة ولكن الصيغة البنائية
مختلفة. نجد أن مركبات الميثان والايثان والبروبان لا تتوفر امكانية التفرع فيها
وبالتالي ليس لها متشابهات. ولكن التفرع يبدأ من مركب البيوتان، ذي الصيغة
الجزيئية العامة C₄H₁₀، حيث نجد أن لمركب البيوتان متشابهين أحدهما متفرع
والآخر مستقيم. أما جزيء البنتان (C₅H₁₂) فله ثلاث متشابهات وجزيء الهكسان
(C₆H₁₄) له خمس متشابهات وهكذا يزداد عدد المتشابهات كلما زاد عدد ذرات
الكربون للسلسلة. يصل عدد المتشابهات إلى ٣٦٦٣١٩ متشابهات في المركب
الالكاني ذي الصيغة العامة C₂₀H₄₂. وتجدر الإشارة إلى أن تلك بمتشابهات
تختلف في خواصها الكيميائية والفيزيائية حيث نجد أن درجة الغليان مثلاً تقل
كلما زاد التفرع.



البيوتان النظامي أو العادي

ع - بيوتان

n - Butane



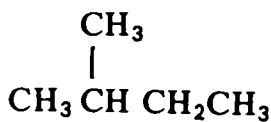
أيزوبيوتان

Isobutane



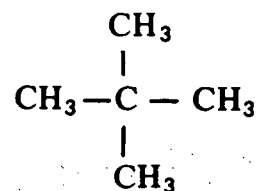
ع - بنتان

n-Pentane



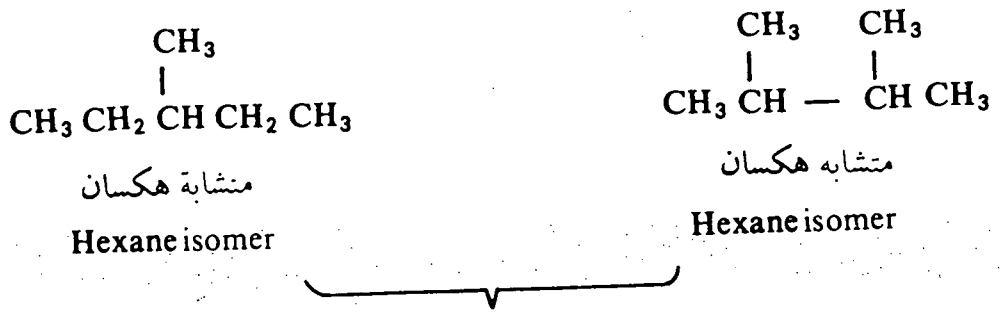
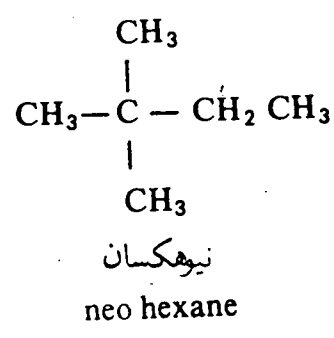
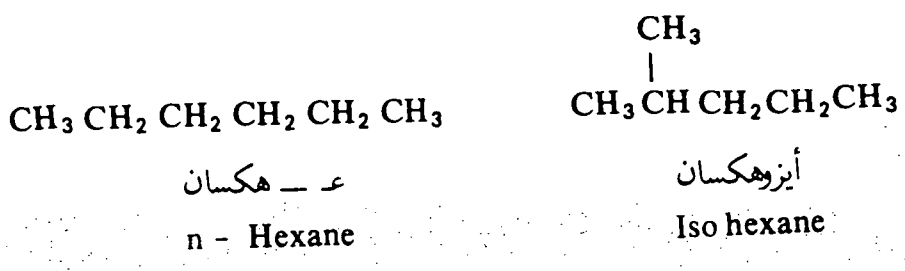
أيزوبنتان

Isopentane



نيوبنتان

neopentane



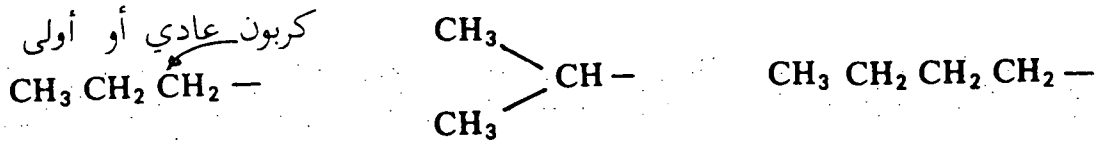
(يتم تسمية هذين المتشابهين بطريقة IUPAC كما سنرى فيما بعد).

نجد في أسماء المركبات السابقة أن الرمز n (اختصار لكلمة normal) يستخدم إذا كان المركب غير متفرع مثل البيوتان النظامي. ويضاف قبل الاسم مقطع أيزو-Iso إذا كان المركب متفرعاً وترتبط ذرة الكربون الطرفية بمجموعتي مثل CH_3 - مثل أيزوبيوتان. بينما يضاف قبل الاسم لفظ نيو neo إذا كان المركب متفرع وترتبط ذرة الكربون الطرفية بثلاث مجموعات مثل كما في حالة نيوبنتان إلا أن زيادة التفرع في الهيدروكربونات يؤدي إلى صعوبات في تسميتها وفقاً لهذه التسمية. ولكن ذلت هذه الصعاب بعد مؤتمرات كثيرة أقامها علماء الكيمياء وخصوصاً في مؤتمر جنيف للاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (*). وبذلك سميت تلك الضوابط الجديدة لتسمية المركبات العضوية بطريقة جنيف أو طريقة IUPAC، ومن هنا لنا أن نطلق عليها التسمية النظامية.

* The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

طريقة IUPAC (التسمية النظامية) :

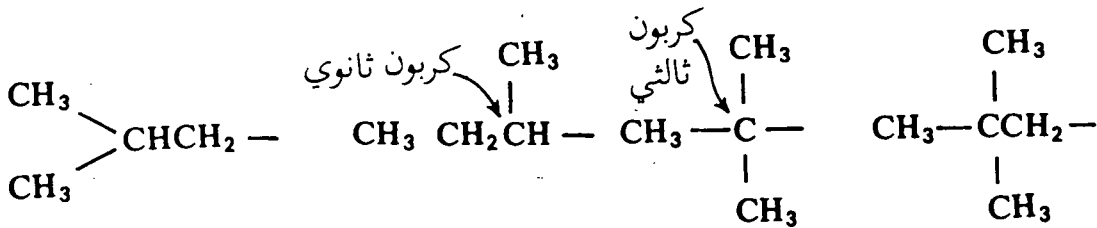
يمكن تلخيص هذه الطريقة بالآتي: تكون أطول سلسلة هي المركب الأساسي (الأم)، وما تفرع منها من مجموعات ألكيلية (***) تعتبر فروعاً، وترقم السلسلة ابتداءً من طرف السلسلة الأقرب لأول تفرع. وإذا وجدت عدة مجموعات ألكيلية بالسلسلة الأساسية فإن تلك المجموعات تذكر بترتيب معين حسب الزيادة في الحجم أي أن مجموعة الميثيل تذكر قبل مجموعة الإيثيل وهكذا، ومن الممكن أيضاً أن ترتب حسب الحروف الأبجدية. أما إذا كانت المجموعات البديلة هالوجينات ومجموعات ألكيلية فترتب الهالوجينات أولاً حسب الحروف الأبجدية. وإذا كان الفرع نفسه متكرراً فيسبق اسم الفرع بالأرقام اليونانية (Di- تعني متكرر مرتين، Tri ثلاث مرات، Tetra أربع مرات وهكذا). يختم اسم المركب الأم بالمقطع (ane) مما يدل على أن المركب مشبع (ألكان) أما الفروع الألكيلية فتختتم بالمقطع (yl) كما في Ethyl, Methyl. وتجدر الإشارة هنا إلى أن بعض المجموعات الألكيلية تأخذ أسماء شائعة وتشمل الآتي:



n-Propyl
(normal-Propyl)
ع - بروبييل

Iso propyl
أيزوبروبيل

n-Butyl
ع - بيوتيل



Iso butyl
أيزوبيوتيل

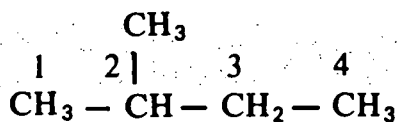
sec-yl
(secondary-butyl)
بيوتيل ثانوي

tert-Butyl
(tertiary-butyl)
بيوتيل ثالثي

neopentyl
نيوبنتيل

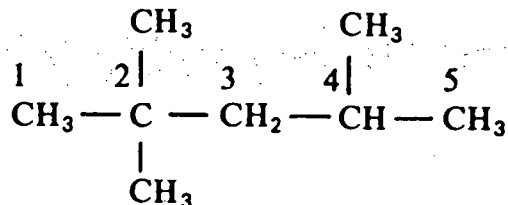
(**) المجموعة الألكيلية هي ألكان ينقصه ذرة هيدروجين.

وفيما يلي أمثلة على استخدام الضوابط السابقة للتسمية النظامية (طريقة جنيف).
 اسم
 الكيمياء
 العضوية

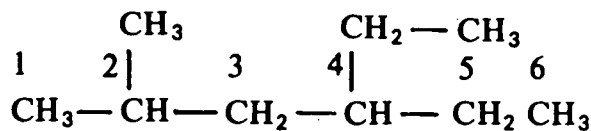


2-Methylbutane

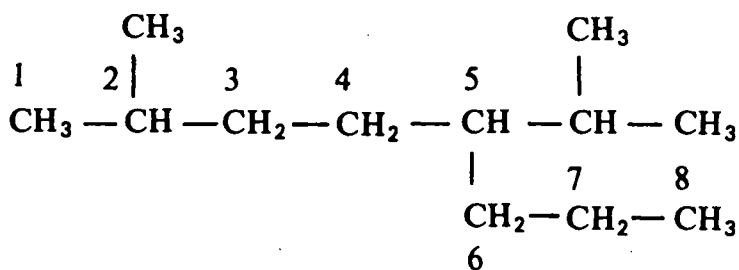
وليس
 3-Methylbutane



2,2,4-Trimethylpentane

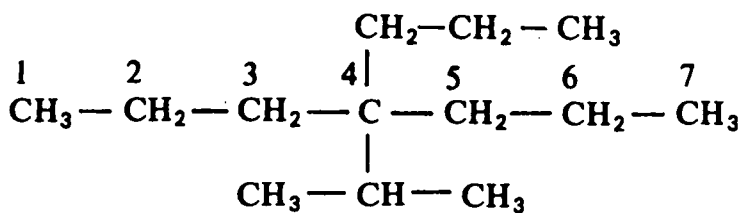


2-Methyl-4-ethylhexane



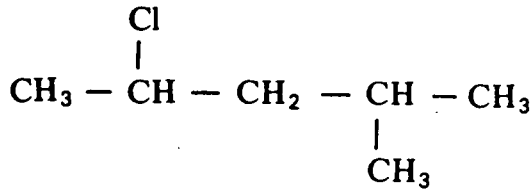
2-Methyl-5-isopropyloctane

2,6-Dimethyl-3-Propylheptane
 وليس

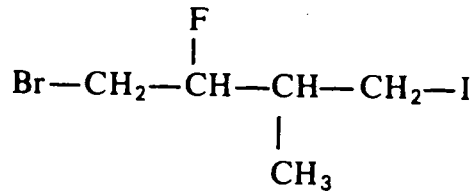


4-Propyl-4-isopropylheptane

الفصل الثاني
الألكانات

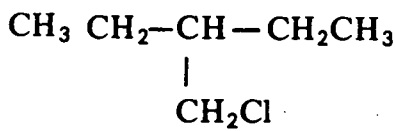


2-Chloro-4-methylpentane

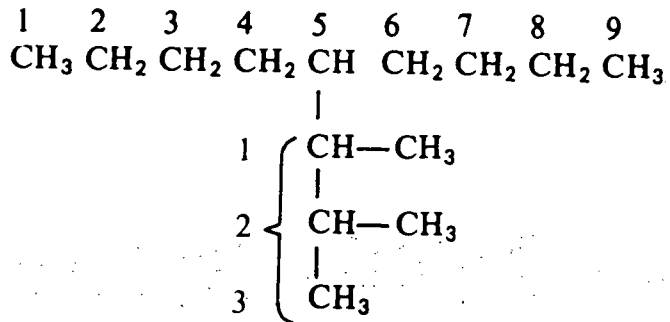


1-Bromo-2-fluoro-4-iodo-3-methylbutane

وفي بعض المركبات نجد أن السلسلة الأساسية تحمل فرعاً مشبعاً ليس له اسم شائع محدد، لذلك نضع اسم الفرع ضمن قوسين ونسميه وكأنه السلسلة الأساسية إلا أنه لا بد أن نختم الاسم بالمقطع الـ y على اعتبار أنه فرع الكيلبي.



3-(Chloromethyl) Pentane



5-(1,2-Dimethylpropyl) nonane

تركيب جزئى الايثان :

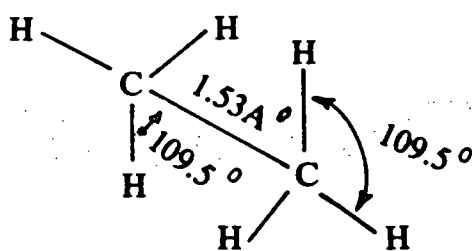
درسنا في الفصل الأول بشيء من التفصيل كيفية تركيب جزئى الميثان وأنه يأخذ شكل رباعي السطوح (هرم رباعي) تقع ذرات الهيدروجين على أركانه. كما أن زوايا الروابط متساوية وتساوي زاوية رباعي السطوح أي 109.5° وأن أطوال الروابط بين ذرة الكربون وذرة الهيدروجين متساوية، إذ يبلغ طول الرابطة 1.09 أنجستروم.

في الألكانات العليا (الأعلى من الميثان) عندما تستبدل ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة كربون فإن طريقة الارتباط السابق (الهرم الرباعي) تكون متشابهة حيث

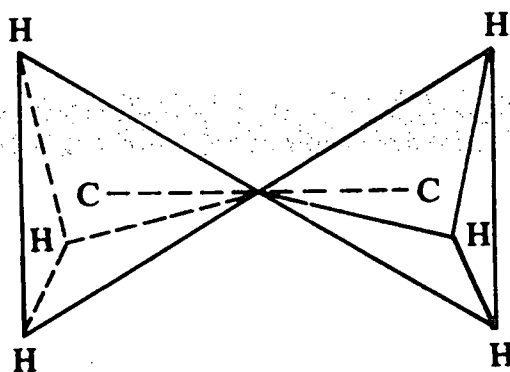
يبقى هرمياً رباعياً لا تختلف أبعاده وزواياه عما هي في جزيء الميثان. فمثلاً جزيء الايثان، كل ذرة كربون فيه مرتبطة بثلاث ذرات هيدروجين وذرة كربون أخرى. وكما في حالة الميثان، الروابط بين الكربون والهيدروجين تنتج من تداخل مدارات (sp^3) للكربون ومدارات (s) لذرات الهيدروجين. أما الرابطة بين الكربون والكربون فتنتج من تداخل مداري sp^3 لذرتي الكربون. وبذلك يتخذ جزيء الايثان شكل هرمين يلتقيان برأس كل منهما. يطلق على الرابطة بين الكربون والهيدروجين والرابطة بين الكربون والكربون اسم رابطة سيجمما (يرمز لها بـ σ) وهي أبسط الروابط الكيميائية وهي اسطوانية متماثلة حول محور الارتباط بين الذرتين، وهكذا بالنسبة للألكانات الأخرى.

الخط
الكيميائي
المستقيم

وتبين الأشكال (٢ - ١، ٢ - ٢) تركيب جزيء الايثان.



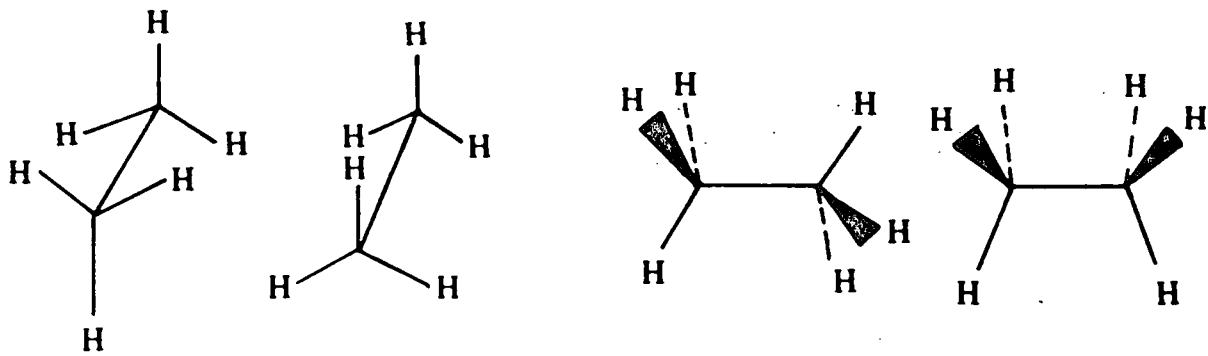
شكل ٢ - ١: شكل وحجم جزيء الايثان



شكل ٢ - ٢: جزيء الايثان على شكل هرمين يلتقيان برأس كل منهما

Conformation of Alkanes الهيئة الفراغية للألكانات (الدوران الحر حول الرابطة الأحادية بين الكربون - والكربون) :

تتميز الذرات التي ترتبط برابطة أحادية بقدرتها على الدوران حول الرابطة الأحادية. وبالتالي يتخذ الجزيء أشكالاً مختلفة بسبب تلك الظاهرة، وسندرس كلا من جزيء الايثان وجزيء البيوتان لتوضيح هذه الفكرة. يمكن أن يتخذ جزيء الايثان والبيوتان عدة أوضاع فراغية نتيجة للدوران الحر حول الرابطة الأحادية بين ذرتي الكربون، وبإمكاننا تحديد وضعين لجزيء الايثان وثلاثة أوضاع لجزيء البيوتان. وتجدر الإشارة هنا أنه لا يمكن فصل هذه الأوضاع عن بعضها البعض لأنها تحتاج إلى جزء بسيط من الطاقة للتحويل من وضع لآخر أي أنها في حالة دوران مستمر (ولهذا فإنها لا تشكل متشابهات «متماكبات»). فمثلا في جزيء الايثان يمكن تحديد وضعين متميزين هما الوضع المتعاقب staggered conformation والوضع الظلي eclipsed conformation. ويمكن توضيح هذين الوضعين بعدة طرق أهمها طريقة ساوهورس Sawhorse أو طريقة نيومان Newman (ينظر إلى الجزيء من الأمام بحيث نتصور إحدى ذرات الكربون وتختفي ذرة الكربون الأخرى خلف ذرة الكربون الأمامية)، أو طريقة الخطوط المنقطه (حيث تبين ذرات الهيدروجين الخلفية على شكل نقاط، والأمامية على شكل خطوط عريضة، وذرات الهيدروجين التي تقع على مستوى الصفحة على شكل خطوط عادية. تذكر أن الجزيء يأخذ شكل هرم رباعي أي أن ذراته لا تقع على مستوى واحد).



staggered

eclipsed

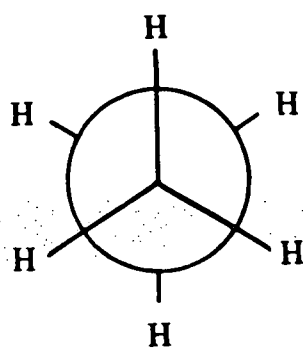
staggered

eclipsed

طريقة ساوهورس

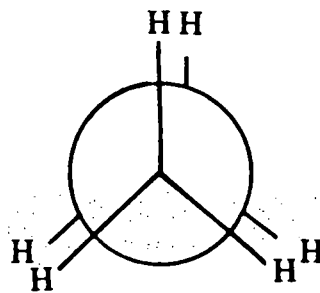
طريقة الخطوط المنقطه

شكل ٢ - ٣: الاوضاع الفراغية المختلفة لجزيء الايثان



staggered
الوضع المتعاقب

«طريقة نيومان»

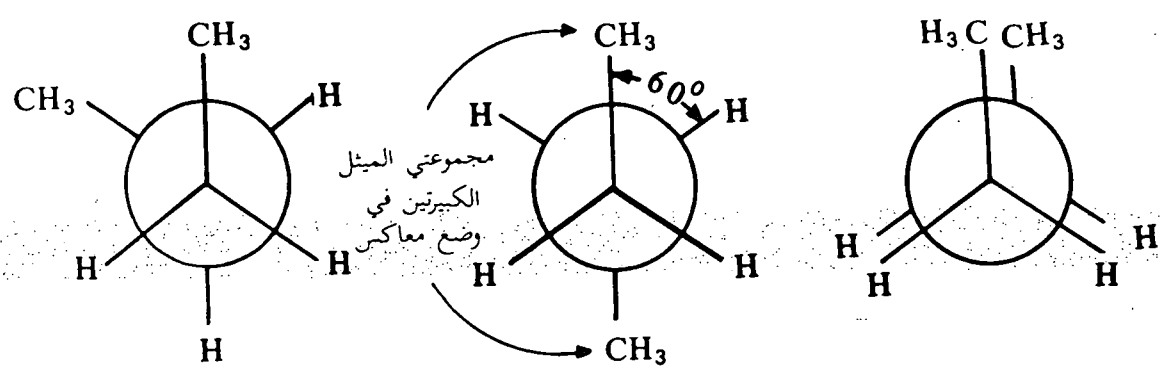


eclipsed
الوضع الظلي

أسـ
الكيمياء
المعضرة

تابع شكل ٢ - ٣

يتضح من الشكل (٢ - ٣) أن الوضع الظلي أقل استقراراً (أغنى طاقة) من الوضع المتعاقب وذلك للتنافر بين ذرات الهيدروجين (الفعل الفراغي بين الذرات أو التنافر الناتج من الالكترونات المحيطة بتلك الذرات) ويتضح ذلك بصورة أكثر عندما نستبدل ذرة الهيدروجين الصغيرة بمجموعة أكبر منها مثل مجموعة الميثيل كما في جزيء البروبان. وقد بينت الدراسات أن فارق الطاقة بين الوضع الظلي والوضع المتعاقب في جزيء الايثان هو ٣ كيلو سعر/مول بينما تزيد تلك الطاقة في جزيء البروبان، إلى ٣ر٣ كيلو سعر/مول. وتصل تلك الطاقة إلى ٣ر٨٩ كيلو سعر/مول في جزيء البيوتان النظامي حيث تستبدل ذرتا هيدروجين بمجموعتي ميثيل (شكل ٢ - ٤).



staggered : gauche
الوضع المتعاقب المائل

staggered : anti
الوضع المتعاقب المعاكس

eclipsed
الوضع الظلي

(أقل استقرار، أعلى طاقة) (أكثر استقرار، أقل طاقة) (متوسط الاستقرار، متوسط الطاقة)

شكل ٢ - ٤: طريقة نيومان لتوضيح الأوضاع الفراغية المختلفة لجزيء البيوتان

وتجدر الإشارة إلى أن الفرق بين طاقتي الوضعين المستقرين المعاكس Anti والمائل Gauche يجعل نسبة وجودهما ٨٠٪ من الزمن للوضع المعاكس anti، ٢٠٪ من الزمن يأخذه الوضع المائل Gauche (١٠٪ عندما تكون مجموعة CH_3 نحو اليمين، ١٠٪ عندما تكون مجموعة CH_3 نحو اليسار بالنسبة لمجموعة الميثيل المثبتة، حيث أنه عند دوران الجزيء، نفترض دوران إحدى مجموعتي الميثيل مع ثبات الأخرى).

الخواص الفيزيائية للألكانات :

تعتبر الألكانات مركبات غير قطبية حيث أنها تتكون من الكربون والهيدروجين فقط. لذلك نتوقع من تلك المركبات أنها لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء. كما نتوقع أن تكون درجة غليانها وانصهارها منخفضة. وقد وجد بالفعل أن الألكانات الأولى التي تتكون من ذرة إلى أربع ذرات كربون عبارة عن غازات أما الألكانات المكونة من خمس إلى سبع عشرة ذرة كربون فهي سائلة. والمركبات العليا (أعلى من C_{17}) مواد صلبة. وتجدر الإشارة إلى أن درجة الغليان والانصهار تزداد كلما زاد عدد ذرات الكربون (جدول ٢ - ٢) وتقل كلما زاد التفرع في السلسلة الأساسية لذرات الكربون. تمتاز الألكانات بانخفاض كثافتها. وبالرغم من أن الكثافة تزداد بزيادة عدد ذرات الكربون إلا أنها تبقى دائماً أقل من الواحد وبالتالي فإنها جميعاً أقل كثافة من الماء.

جدول ٢ - ٢ : الثوابت الفيزيائية للألكانات

اسم المركب	الصيغة	درجة الانصهار م	درجة الغليان م
ميثان	CH_4	-183	162
إيثان	CH_3CH_3	-172	88.5
بروبان	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-187	42
ع - بيوتان	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138	صفر
ع - بنتان	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-130	36
ع - هكسان	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69
ع - هبتان	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-90.5	68

تابع جدول ٢ - ٢

درجة الغليان م	درجة الانصهار م	المصيغة	اسم المركب
١٢٦	٥٧	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	n-octane ع - أوكتان
١٥١	٥٤	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	n-nonane ع - نونان
١٧٤	٣٠	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	n-decane ع - ديكان
١٩٦	٢٦	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	n-undecane ع - ان ديكان
٢١٦	١٠	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	n-dodecane ع - دوديكان
٢٣٤	٦	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	n-tridecane ع - ترائي ديكان
٢٥٢	٥ر٥	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	n-tetradecane ع - تتراديكان
٢٦٦	١٠	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	n-pentadecane ع - بنتاديكان
٢٨٠	١٨	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	n-hexadecane ع - هكساديكان
٢٩٢	٢٢	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	n-heptadecane ع - هبتاديكان
٣٠٨	٢٨	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	n-octadecane ع - أوكتاديكان
٣٢٠	٣٢	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	n-nonadecane ع - نوناديكان
١٢ - ١٥٩		$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	isobutane ايزوبوتان
٢٨	١٦٠	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	isopentane ايزوبنتان
٩ر٥	١٧	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	neopentane نيوبنتان
٦٠	١٥٤	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	isohexane ايزوهكسان
٦٣	١١٨	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	3- methylpentane ٣ - ميثل بنتان
٥٠	٩٨	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	2,2-dimethylbutane ٢،٢ - ثنائي ميثل بيوتان
٥٨	١٢٩	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	2,3-dimethylbutane ٢،٣ - ثنائي ميثل بيوتان

المصدر الصناعي للألكانات :

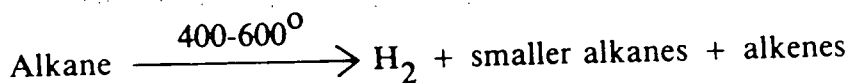
يعتبر البترول (النفط) والغاز الطبيعي من أهم مصادر الألكانات. كما ويعتبر الفحم المصدر الثاني لهذه المركبات من ناحية الأهمية. يتكون الغاز الطبيعي من الألكانات التي لها درجات غليان منخفضة (الألكانات المتطايرة) حيث يوجد الميثان بشكل رئيسي يليه الايثان والبروبان والبيوتان بشكل أقل. وتتغير نسبة وجود

تلك المركبات في الغاز الطبيعي من حقل إلى آخر ويمكن فصل هذه الغازات بالتبريد وتحويل بعضها إلى الحالة السائلة نظراً للاختلاف الكبير في درجة غليانها. أما البترول فيمكن فصله إلى أجزاء بواسطة التقطير المجزأ. هذه الأجزاء مكونة من خليط معقد من الألكانات يصعب فصلها لتقارب درجات الغليان، ويوضح جدول ٢ - ٣ عدد ذرات الكربون المكونة لكل جزء. وتجدر الإشارة إلى أن البترول يحتوي على مكونات الغاز الطبيعي مذابة فيه داخل مكانه وفي هذه الحالة يطلق على هذه الغازات بالغاز المرافق associated gas بينما الغاز الطبيعي توجد مكوناته على شكل غازات جافة غير مختلطة بالبترول.

جدول ٢ - ٣ : مكونات البترول

عدد ذرات كربون خليط الألكانات	درجة الغليان للخليط (م°)	الجزء
C ₁ - C ₄	أقل من ٢٠ م°	غازات مرافقة
C ₅ - C ₆	٢٠ - ٦٠ م°	ايثر البترول
C ₆ - C ₇	٦٠ - ١٠٠ م°	نفثا (ليجروين)
C ₈ - C ₁₀	٤٠ - ٢٠٠ م°	بنزين
C ₁₂ - C ₁₈	١٧٥ - ٣٢٥ م°	كيروسين
C ₁₅ - C ₄₀	٣٠٠ - ٥٠٠ م°	زيت خفيف
C ₁₅ - C ₄₀	أعلى من ٤٠٠ م°	زيوت تشحيم وازفلت

هذا ويعتبر الجزء البنزيني أهم نواتج البترول إذ يشكل حوالي ٥ - ٢٠٪ من البترول، لذلك كان لابد من تطوير طرق جديدة للحصول على مزيد من هذا الناتج. وقد تم بالفعل عمل هذا بطرق مختلفة أهمها طريقة تكسير البترول Cracking، ويتم وفقاً لهذه الطريقة تحويل الألكانات العليا إلى ألكينات Alkenes أصغر (ذات أوزان جزيئية منخفضة).



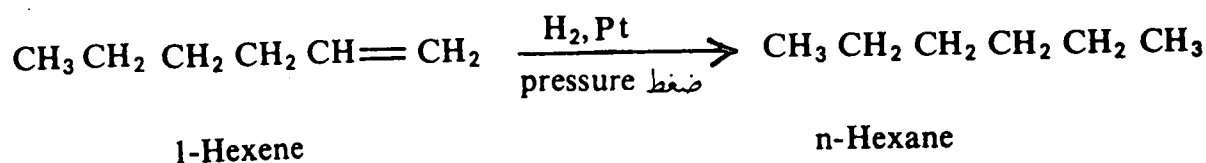
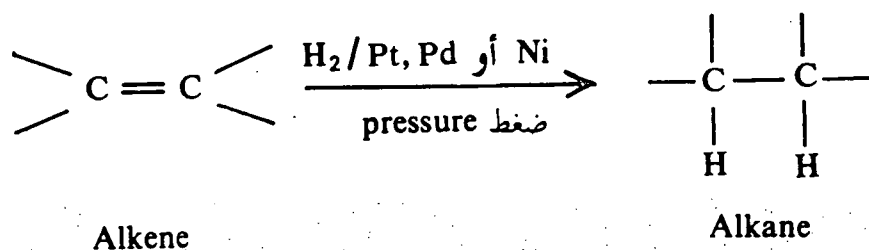
طرق تحضير الألكانات :

ألس
الكيمياء
المصنعة

يمكن الحصول على الألكانات الأولى ($C_1 - C_5$) بسهولة وفي صورة نقية من التقطير المجرأ للبتروال والغاز الطبيعي. إلا أن الألكانات العليا يصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها :

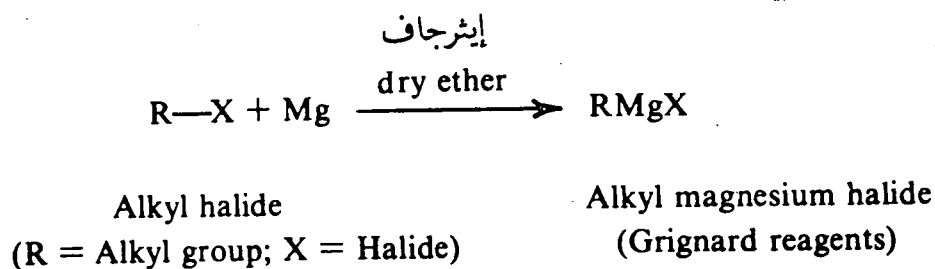
١ - اختزال (هدرجة) الألكينات :

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتعطي ألكانات.



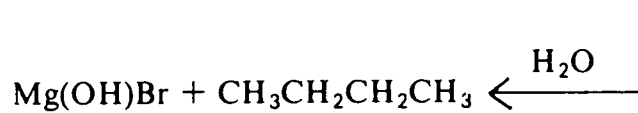
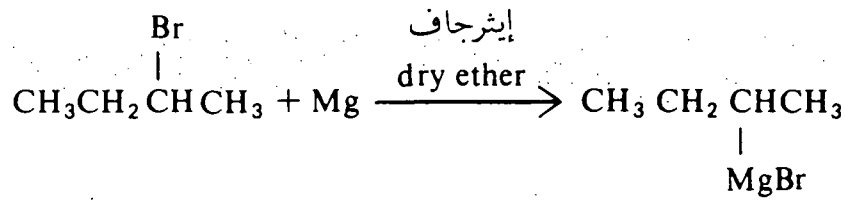
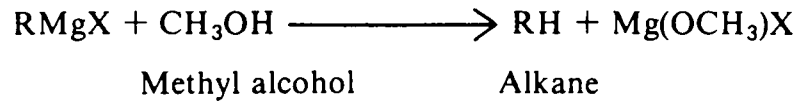
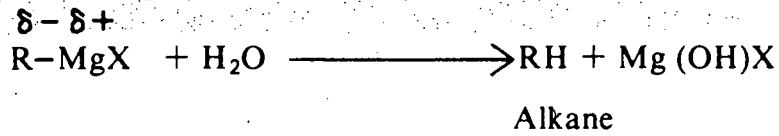
٢ - تفاعل جرينارد :

يتفاعل معدن المغنيسيوم مع هاليدات الألكيل، في وجود الايثر الجاف كمذيب، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents. تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية.



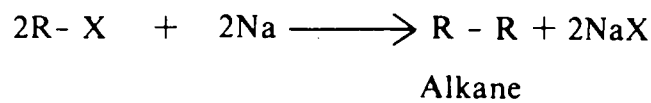
الفصل الثاني
الألكانات

كاشف جرينارد الناتج يعتبر مركباً عضوياً معدنياً لاحتوائه على جزء عضوي (مجموعة ألكيلية R)، وجزء معدني (عنصر المغنيسيوم) ولذلك يكون قطبياً بالشكل الآتي: $R - Mg\overset{\delta-}{\overset{\delta+}{X}}$ (راجع الفصل الأول) حيث تكون الرابطة بين الكربون والمغنيسيوم رابطة تساهمية قطبية. أما الرابطة بين المغنيسيوم والهالوجين فهي رابطة أيونية. يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو مع أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل.



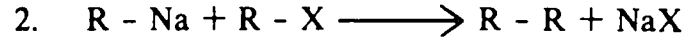
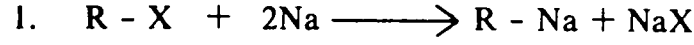
٣ - تفاعل فورترز Wurtz reaction :

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي ألكانات متماثلة (متناظرة).



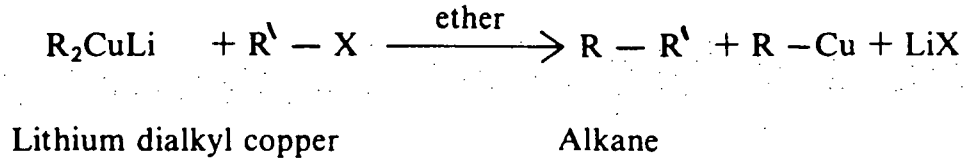
أُسْر
الكيمياء
العضوية

ويتم هذا التفاعل في خطوتين :

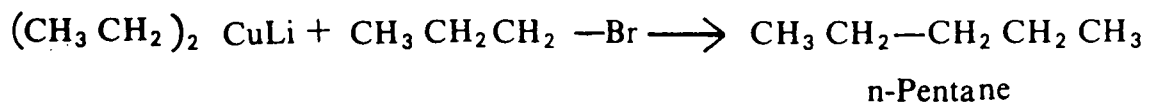
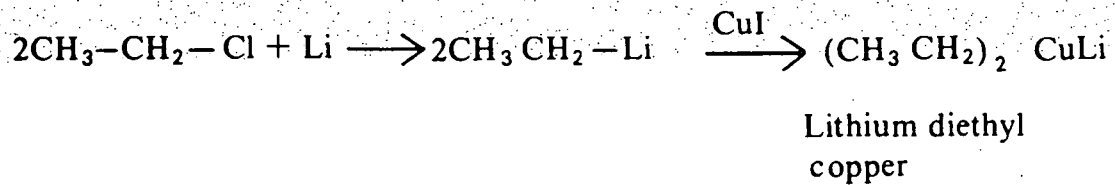


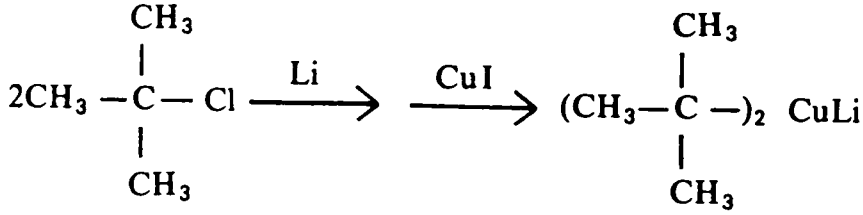
ويعتبر تفاعل فورتنز عديم الجدوى إذا أردنا تحضير ألكانات غير متماثلة ($R \neq R'$ بحيث $R - R'$) لأن خلط نوعين من هاليد الألكيل في وجود الصوديوم يؤدي إلى خليط من المركبات يصعب فصلها.

إلا أنه حديثاً أمكن تحضير ألكانات غير متماثلة بتفاعل اقتران (إزدواج) Coupling بين ثنائي ألكيل لثيوم ونحاس مع هاليد الألكيل.

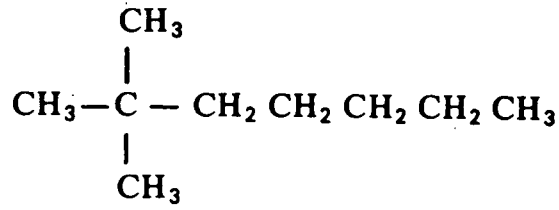
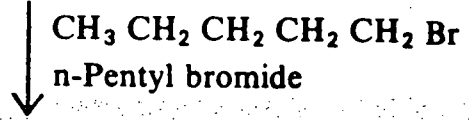


يمكن تحضير R_2CuLi بمعاملة هاليد الألكيل بالليثيوم، يلي ذلك معاملة الناتج بهاليد النحاس.





tert-Butyl chloride



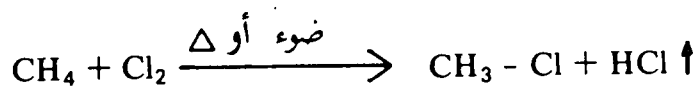
2,2-Dimethylheptane

تفاعلات الألكانات :

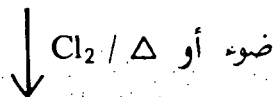
سبق وأن أشرنا في الفصل الأول إلى أن الألكانات مركبات غير قطبية وبذلك نتوقع أن تكون غير نشطة كيميائياً أي أنها تدخل في عدد محدود من التفاعلات الكيميائية أهمها :

١ - هلجنة الألكانات (تفاعل الألكانات مع الهالوجين) : Halogenation
يتفاعل البروم والكلور في وجود الضوء أو الحرارة مع الألكانات ليعطي بروميد أو كلوريد الألكيل على التوالي. أما الفلور فهو نشيط جداً لدرجة أنه يخرب الألكان. واليود عنصر خامل حيث أنه لا يتفاعل مع الألكان حتى عند درجات الحرارة العالية.

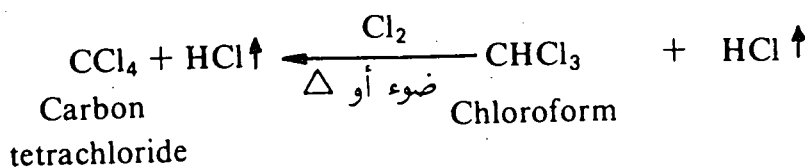
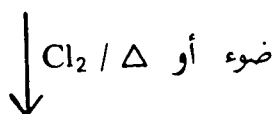
هذا، وأن كلورة الألكانات أكثر أهمية من برومتها وتحصل الكلورة عادة تحت ظروف أسهل من البرومة. إلا أن كلورة الألكانات تعطي خليطاً من كلوريدات الألكيل. فمثلاً كلورة الميثان تعطي خليطاً من المركبات كما هو موضح بالمعادلات الآتية وذلك لأن التفاعل لا يتوقف عند تكوين كلوريد الميثان وإنما يحل محل هيدروجين كلوريد الميثان ليعطي ثنائي كلوريد الميثان وهكذا.



Methyl chloride



Dichloromethane



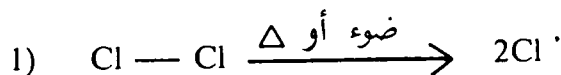
أسماء
الكيمياء
المعضية

يمكن فصل هذه النواتج بواسطة التقطير المجزأ وذلك لاختلاف درجة غليان تلك النواتج. كما يمكن الحصول على الناتج الأول فقط (كلوريد الميثيل) بمعاملة كمية كبيرة من الميثان مع كمية قليلة جداً من الكلور وبذلك لا يجد الكلور فرصة لإعطاء النواتج الأخرى.

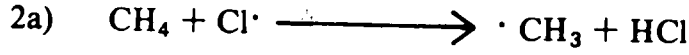
تم عملية بروم وكلورة الألكانات عن طريقة الاستبدال بالجذور (الشقوق) الحرة Free radicals substitution ويمكن تعريف الجذر الحر بأنه أي ذرة أو مجموعة تحمل الكترونات منفرداً (غير متزاوج). تتم ميكانيكية التفاعل بثلاث خطوات. وتجدر الإشارة إلى أن ميكانيكية التفاعل تعني الكيفية التي يتم بها التفاعل والمراحل الوسيطة التي يمر عليها التفاعل حتى يصل إلى الناتج النهائي. هذه الثلاث خطوات موضحة كالتالي :

١. — مرحلة بداية التفاعل أو التنشيط Initiation step :

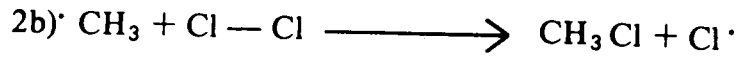
تم هذه الخطوة بشرط جزيء الكلور إلى ذرتين حرتين بواسطة الضوء أو الحرارة.



يتم في هذه الخطوة شطر الرابطة بين الكربون والهيدروجين بواسطة ذرة الكلور الحرة النشيطة لتكوين جذر ألكيلي حر وكلوريد الهيدروجين.

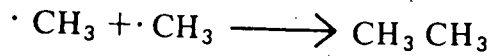
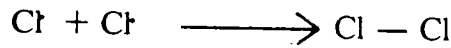


يلبي ذلك تفاعل الجذر الألكيلي الحر النشط مع الكلور ليعطي كلوريد الألكيل وذرة كلور حرة.



وتتكرر الخطواتان السابقتان حتي يكتمل التفاعل (حيث يتفاعل الكلور الحر الناتج من خطوة 2b مع الميثان ليعطي التفاعل 2a ثم يتفاعل الألكيل الحر الناتج من خطوة 2a مع الكلور ليعطي التفاعل 2b وهكذا).

يكتمل هذا التفاعل عندما يتحد جذران متماثلان أو مختلفان كما يلي:

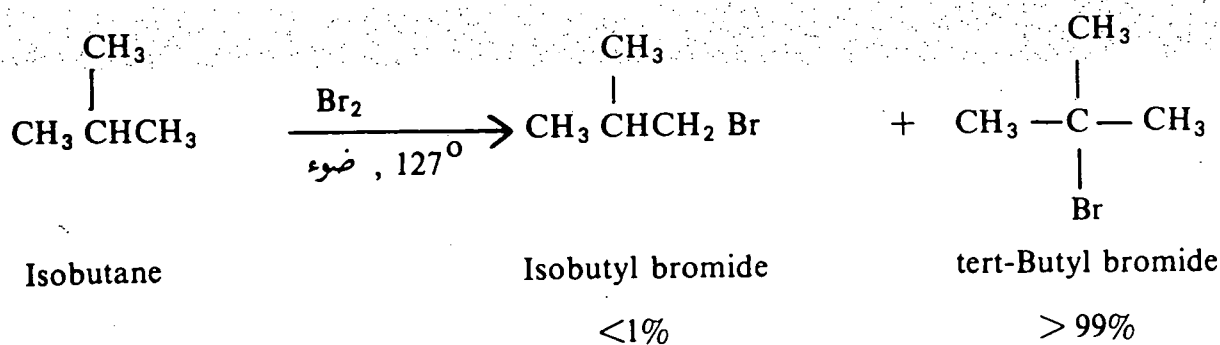
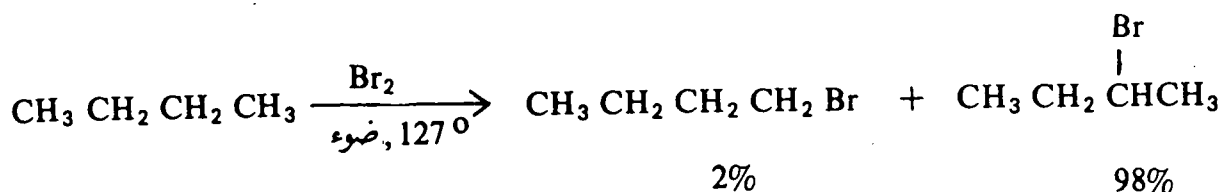
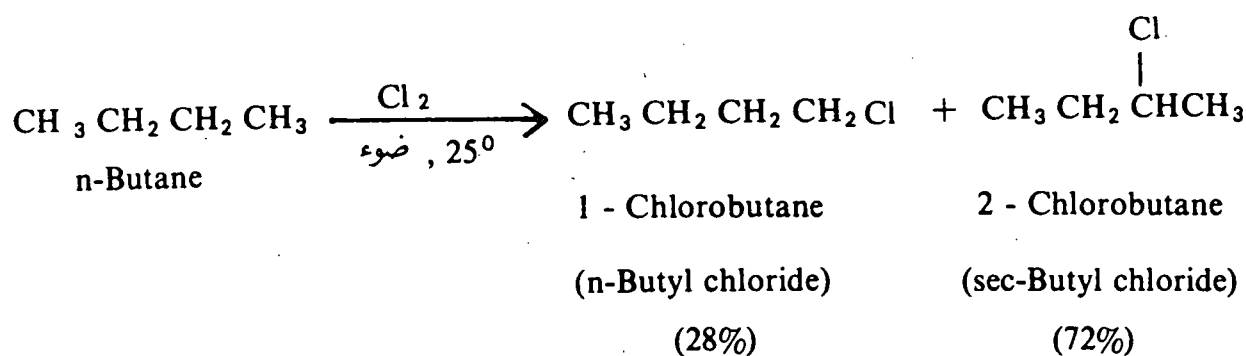


تختلف الألكانات العليا في مدى نشاطها تجاه الهالوجينات. فالألكانات النظامية أقل نشاطاً من الثانوية وهذه أقل من الثالثية، حيث أن الطاقة اللازمة لشطر ذرة هيدروجين من ألكان نظامي أكبر من الثانوي وهذه أكبر من الثالثي. وبذلك يكون جذر الألكيل النظامي أعلى طاقة (أقل استقرار) من الثانوي وهذا بدوره أعلى طاقة من الثالثي.

normal alkyl radical > secondary alkyl radical > tertiary alkyl radical

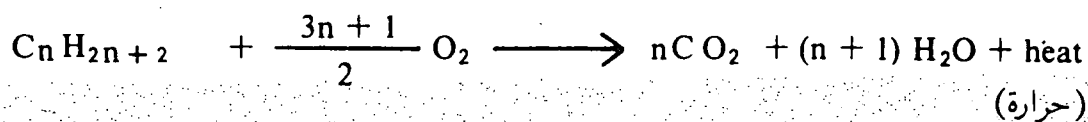
أسمس
الكيمياء
المصرية

على سبيل المثال، كلورة البيوتان النظامي تعطي ٢٨٪ كلوريد بيوتيل نظامي، ٧٢٪ كلوريد بيوتيل ثانوي. كما أن برومة البيوتان تعطي ٢٪ و ٩٨٪ من بروميد بيوتيل نظامي وبروميد بيوتيل ثانوي على التوالي، أما برومة الايزوبيوتان فتعطي أكثر من ٩٩٪ من بروميد بيوتيل ثالثي.



٢ - أكسدة الألكانات (احتراق الألكانات) :

تتفاعل الألكانات مع كمية زائدة من الأوكسجين ويتكون ثاني أكسيد الكربون والماء وكمية كبيرة من الطاقة (حرارة الاحتراق ΔH). لذلك تستخدم الألكانات كوقود. ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة العامة التالية :



وفيما يلي معادلة الاحتراق الكامل لكل من الميثان والبروبان.



$$\therefore \Delta H = -212.8 \text{ Kcal/mole}$$



$$\therefore \Delta H = -530.6 \text{ K cal./mole}$$

والتفاعلات الكيميائية إما أن تكون محررة للطاقة (الطاقة الناتجة عن تكوين الروابط في نواتج التفاعل تزيد عن الطاقة اللازمة لفك الروابط في المواد الداخلة في التفاعل) أو أنها تمتص طاقة (الطاقة اللازمة لفك الروابط تزيد عن طاقة تكوين الروابط الجديدة). وتعطي قيم ΔH إشارة سالبة إذا كان التفاعل منتجاً أو محرراً للطاقة ويطلق عليه تفاعل طارد للحرارة Exothermic reaction. هذا، وتأخذ قيمة ΔH الإشارة الموجبة عندما يكون التفاعل ماصاً للحرارة Endothermic reaction. وتقاس طاقة التفاعل (الحرارة) مباشرة من التجربة. هذا ويمكن حسابها إذا ما قورنت طاقة الروابط التي يتم تفكيكها بتلك التي يتم تكوينها (جدول ٢ - ٤). فطاقة الرابطة اللازمة لفصل ذرتين مرتبطتين هي نفس الطاقة التي تنتج عندما تتكون الرابطة بين الذرتين.

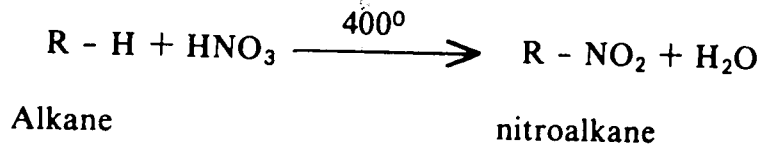
جدول ٢ - ٤ : طاقة تفكك الروابط (كيلو سعر/ مول) عند درجة ٢٥م

طاقة تفكك الرابطة	نوع الرابطة	طاقة تفكك الرابطة	نوع الرابطة
٣٧ر٥	F - F	١٠٤ر٢	H - H
٥٨ر١	Cl - Cl	١١٨ر٩	O = O
٤٦ر٤	Br - Br	٢٢٦ر٨	N ≡ N
-----	-----	-----	-----
٩٣ر٤	N - H	٩٨ر٧	C [*] - H
١١٠ر٦	O - H	٨٢ر٦	C - C
٨٣ر-	S - H		
١١٦ر-	C - F	١٤٥ر٨	C = C
٨١ر-	C - Cl	١٩٩ر٦	C ≡ C
٦٨	C - Br	٧٢ر٨	C - N
٥٣	N - O	٢١٢ر٦	C ≡ N
٣٥	O - O	٨٥ر٥	C - O
		١٧٩ر٠	C = O
		١٧٦ر٠	C = O ^{**}
		١٩٢ر٠	C = O
		كيتونات	
		الدهيدات	
		ثاني أكسيد الكربون	

* هذه هي القيمة المتوسطة إلا أن القيمة الحقيقية تختلف من مركب إلى آخر فمثلاً في الميثان تساوى ١٠٤ وفي الايثان تساوى ٩٨ وهكذا.
** بالنسبة للفورمالدهيد هي ١٦٦ر٠.

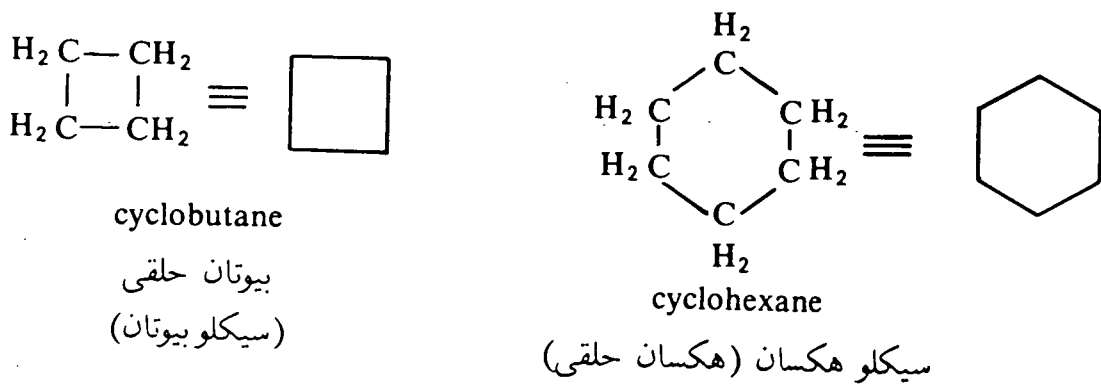
٣ - نترتة الألكانات Nitration of alkanes :

يمكن تحويل الألكانات إلى نيترو - ألكان بمعاملتها بحمض النيتريك عند درجات حرارة عالية.



الألكانات الحلقية (المغلقة) Cycloalkanes :

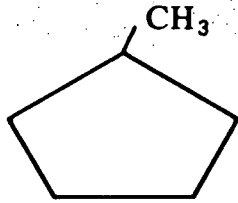
هذه عبارة عن هيدروكربونات مشبعة ترتبط ذراتها بشكل حلقي. وتأخذ الصيغة العامة C_nH_{2n} . وهي تشبه الألكانات المفتوحة من حيث الخواص الفيزيائية. أما بالنسبة للخواص الكيميائية فإنها تشبه الألكانات المفتوحة في عدم نشاطها فيما عدا الألكانات الحلقية التي تتكون من ثلاث ذرات كربون أو أربع ذرات كربون فإنها نشيطة كيميائياً وهذا يرجع إلى التوتر الزاوي لهذين المركبين. يمكن تسمية الألكانات الحلقية كما في حالة الألكانات المفتوحة ولكن بإضافة المقطع حلقي (سايكلو) Cyclo قبل اسم الألكان.



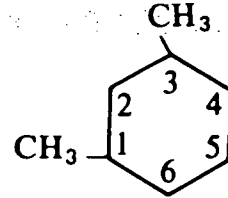
ويتم تسمية الألكانات الحلقية التي تحتوي على مجموعات بديلة باعتبار تلك المجموعات مشتقات ألكيل للألكانات الحلقية. وإذا كان هناك أكثر من مجموعة بديلة فإننا نرقم الحلقة مبتدئين بإحدى المجموعات بحيث تكون أرقام

البدل أصغر ما يمكن. أما إذا كانت المجموعة البديلة التي على الحلقة تتكون من عدد من ذرات الكربون يفوق عددها في الحلقة، نعتبر الحلقة هي المجموعة الألكيلية البديلة.

أبسط
الكيمياء
المضبوطة



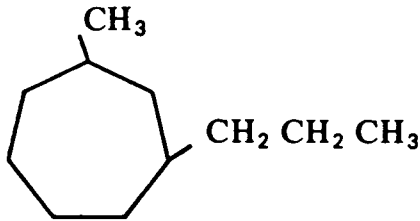
Methylcyclopentane



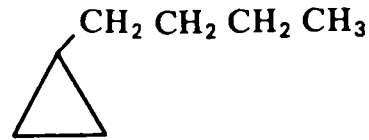
1,3-Dimethylcyclohexane

وليس

1, 5-Dimethylcyclohexane



1-Propyl-3-methylcycloheptane



1-Cyclopropylbutane

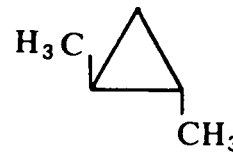
وليس

Butyl cyclopropane

وعلى عكس الألكانات المفتوحة، نجد أن الرابطة بين الكربون - والكربون للألكانات الحلقية لا تملك حرية الدوران بسبب كون الجزيء حلقي لذلك فإنه ينشأ متشابهات (مماكبات) هندسية في حالة الألكانات الحلقية التي تحتوي على مجموعتين بديلتين فما فوق. إذا كانت المجموعتان البديلتان في جهة واحدة بالنسبة لمستوى الحلقة يسمى المركب سيس cis أما إذا كانت المجموعتان في جهتين مختلفتين فيسمى المركب ترانس trans.



cis-1,2-Dimethylcyclopropane

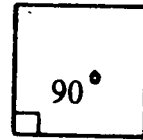
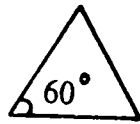


trans-1,2-Dimethylcyclopropane

التوتر في الألكانات الحلقية :

تعتبر مركبات البروبان والبيوتان الحلقية ومشتقاتهما ذات نشاط كيميائي (ذات طاقة عالية أو بمعنى آخر قليلة الاستقرار) بسبب التوتر الزاوي لهذين المركبين ومشتقاتهما. ومنشأ ذلك التوتر هو كون الزاوية بين الروابط في تلك المركبات أقل من زاوية الهرم الرباعي (109.5°) كما في الألكانات المفتوحة كما بينه العالم باير في نظريته.

ففي البروبان الحلقية، الزاوية الداخلية 60° وذلك لكون الجزء يأخذ الشكل المثلث. وفي البيوتان الحلقية فإن الزاوية الداخلية 90° وذلك لكون الجزء يأخذ الشكل المربع. هذا الانضغاط المفروض على الزاوية في كل من البروبان والبيوتان الحلقية يؤدي إلى إجهاد وعدم ثبات المركب ويسمى بالاجهاد أو التوتر الزاوي.



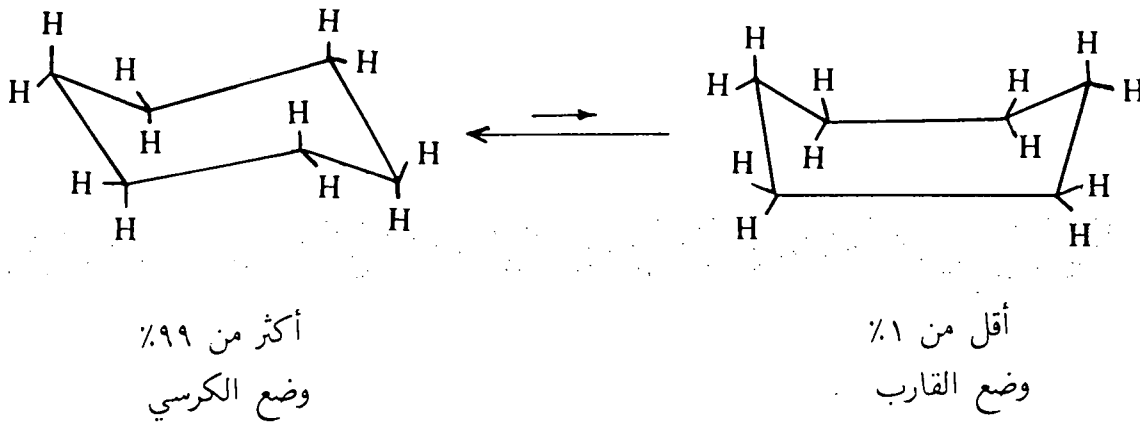
أما بالنسبة للبنتان الحلقية والهكسان الحلقية ومشتقاتهما فهي نسبياً مركبات ثابتة. وذراتهما لا تقع على مستوى واحد، وذلك بسبب التوتر الزاوي الذي يغير الوضع المستوي إلى وضع غير مستوي أكثر ثباتاً (أقل طاقة).

ففي البنتان الحلقية تكون الزاوية الداخلية 108° ، أي قريبة من زاوية الهرم الرباعي (109.5°) وبذلك يكون الاجهاد الزاوي ضئيلاً. وحتى يقل الاجهاد في البنتان الحلقية فإن أحد ذراته تقع في مستوى مختلف عن الذرات الأربعة الأخرى. وذلك حتى تكون بعض ذرات الهيدروجين في وضع متبادل وبالتالي يقل التنافر الحاصل بسبب السحابة الالكترونية الموجودة على ذرات الهيدروجين.

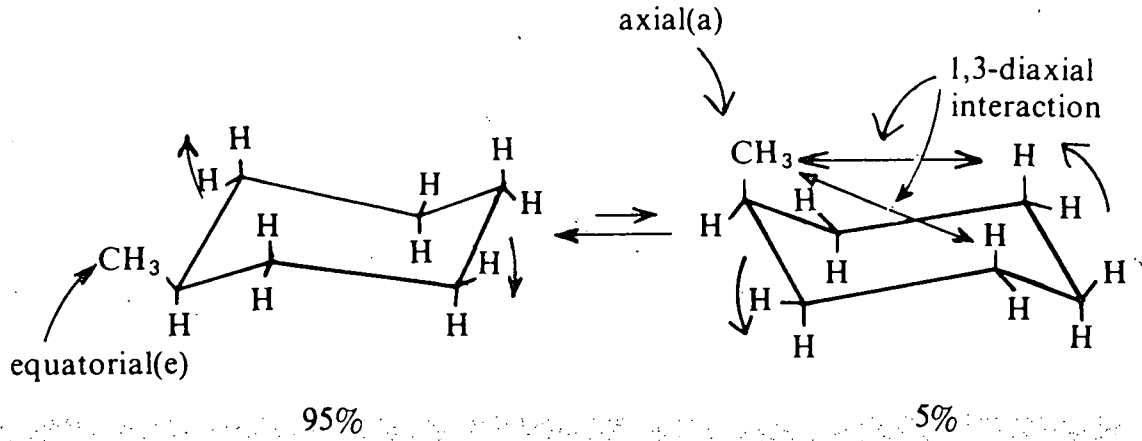


Cyclopentane

أما جزيء الهكسان الحلقي فلا تقع ذراته في مستوى واحد. وذلك لأن زاويته سوف تكون 120° لو كانت ذراته في مستوى واحد. ولكي تكون زاويته 109.5° أي زاوية الهرم الرباعي ويخلو من أي إجهاد زاوي ويصل إلى أقصى درجة استقرار فإن ذراته يجب أن لا تقع في مستوى واحد وأن يتخذ أحد وضعين أما وضع الكرسي Chair conformation أو وضع القارب Boat conformation. وقد وجد بالتجربة أن وضع الكرسي ووضع القارب في حالة اتزان ولكن وضع الكرسي أكثر ثباتاً بكثير حيث يمثل أكثر من 99% من حالة الاتزان، وذلك لأن التنافر الحاصل بسبب ذرات الهيدروجين يكون أقل في حالة وضع الكرسي منه في وضع القارب حيث أن ذرات الهيدروجين تكون في وضع متبادل وليس متقابل.

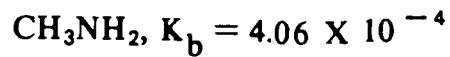
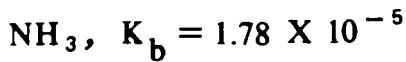
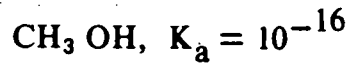


وقد بينت الدراسات التجريبية أن ذرات الهيدروجين في جزيء الهكسان الحلقي في وضع الكرسي يمكن أن تأخذ وضعين. فكل ذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين إحداهما تكون في وضع أفقي (e) equatorial والأخرى تكون في وضع رأسي (عمودي) (a) axial. وعندما تستبدل إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة بديلة، فإن هذا البديل إما أن يأخذ وضعاً أفقياً أو رأسياً وقد وجد بالفعل أن الوضعين في حالة اتزان ولكن وجد أيضاً أن الوضع الأفقي دائماً أكثر ثباتاً من الوضع الرأسي وذلك بسبب التنافر الذي يحصل بين السحابة الالكترونية على تلك المجموعة عندما تكون في الوضع الرأسي وبين ذرات الهيدروجين في الوضع الرأسي وهذا ما يعرف بالتنافر بين الوضعين 1، 3 الرأسيين. 1,3 - Diaxial interaction.



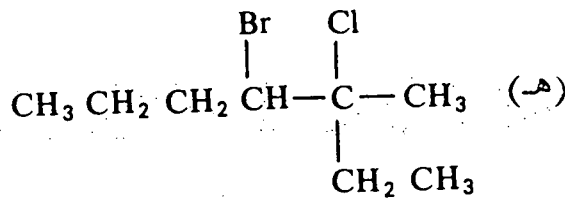
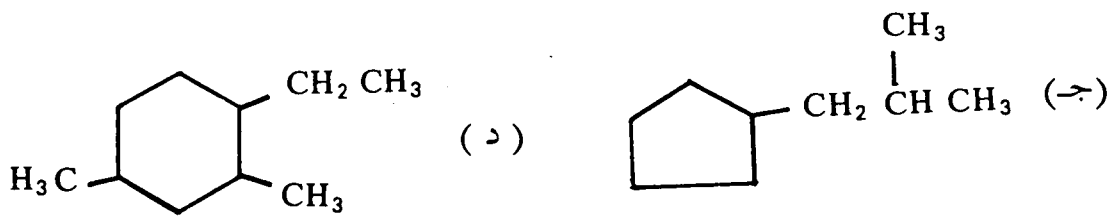
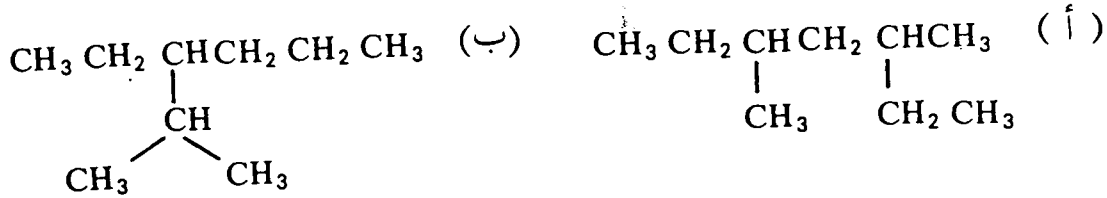
التأثير التحريضي في المركبات الهيدروكربونية :

تمثل المجموعات الألكيلية مجموعات قادرة على تنفير الإلكترونات أكثر مما تعمل ذرة الهيدروجين. ولفهم تنفير الإلكترونات هذا المتسبب من ذرة الكربون المتهجنة sp^3 فإنه ربما ندرك ذلك من مقارنة أشكال المدارات الداخلة في الارتباط لكل ذرة. فنحن نفهم تماماً أن مدار s يأخذ شكلاً كروياً وهذا يعني أن مركز الشحنة في هذا المدار ينطبق مع مركز الشحنة الموجبة لنواة الذرة، وأيضاً فإن الشكل غير المتماثل لمدار sp^3 يدل على مركز الشحنة لهذا المدار في وضع بحيث ينتشر باتجاه الذرة المرتبطة بها. وحيث أن مدار التهجن غير متماثل والسحابة الإلكترونية الناجمة عن ذلك في اتجاه الذرة المرتبطة بها فإن ذرة كربون أي مجموعة ألكيلية ستكون أكثر إيجابية من الهيدروجين. وبناء على ذلك فإن أي مجموعة ألكيلية قادرة على تنفير (إعطاء) الإلكترونات، أكثر من الهيدروجين، ومنه فإن أي ذرة مرتبطة بهذه المجموعة ستكون متخمة بالإلكترونات أكثر منها فيما لو كانت مرتبطة مع الهيدروجين، وأي بروتون مرتبط بهذه الذرة سيكون من الصعب ازاحته أي بمعنى آخر أن أي مجموعة قادرة على إعطاء الإلكترونات ستكون عاملاً ذا تأثير على ضعف حمضية المركب، وبالطبع ستكون ذات تأثير على زيادة القاعدية. وسندرس في المستقبل العديد من الأمثلة التي توضح هذا التأثير التحريضي لذرة كربون sp^3 إلا أننا نورد الأمثلة البسيطة هنا لاستدراك الفكرة على التوالي :



أسئلة عامة :

س ١ : أكتب أسماء المركبات الآتية:



س ٢ : ارسم الصيغة التركيبية لكل من المركبات الآتية:

(أ) سيس - ٢،١ ثنائي ميثل سايكلوبوتان.

(ب) ٢ - برومو - ٢،٤،٦ ثلاثي ميثل هبتان.

س ٣ : أكتب أسماء ستة متشابهات فقط لـ C_7H_{16} مع توضيح الصيغ التركيبية.

س ٤ : ارسم هيئة الكرسي لكل من سيس وترانس لـ ٣،١ ثنائي ميثل سايكلوهكسان.

س ٥ : وجد أن الفرق في الطاقة بين الوضع المتعاقب من النوع المعاكس anti والنوع المائل gauche في جزيء البيوتان يساوي ٠.٨ كيلو كالوري لكل مول بين لماذا؟ وأي الوضعين أكثر استقراراً؟

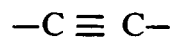
س ٦ : أكتب معادلات تفاعل كل من الايثان والبروبان مع مكافئ واحد من الكلور في وجود الضوء.

الفصل الثالث : الألكينات والألكينات



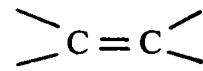
مقدمة :

الألكينات والألكينات مركبات هيدروكربونية تحتوي جزيئاتها على مجموعة وظيفية هي خاصية عدم التشبع بين الكربون والكربون. وخاصية عدم التشبع قد تكون على هيئة رابطة ثنائية في الألكينات (تسمى قديماً أوليفينات) أو على هيئة رابطة ثلاثية في الألكينات (اسمها الشائع أستيلينات).



ألكاين (أستيلين)

alkyne



ألكين (أوليفين)

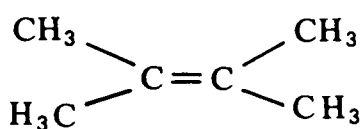
alkene

والصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n} بينما ينقص المحتوى الهيدروجيني في الألكينات بمقدار 2 أي أن الصيغة العامة للألكينات (C_nH_{2n-2}) .

التسمية :

تأخذ الألكينات البسيطة أسماءً شائعة، فالأيثيلين يطلق على أبسط مركب

يحتوي رابطة ثنائية $(CH_2 = CH_2)$ وتسمى مشتقاته بنفس الاسم مثل :



أسم
الكيمياء
العضوية

رباعي ميثيل إيثيلين

Tetramethylethylene

وباتباع نفس النمط يطلق على المركبات التي تحوى ثلاث ذرات كربون وأربع ذرات حيث تسمى بروبيلين وبيوتيلين على التوالي. كما ويطلق على أبسط مركب ألكايني (HC ≡ CH) اسم أستيلين، وتسمى المركبات الألكاينية البسيطة كما لو كانت مشتقات للأستيلين.

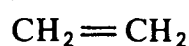
التسمية النظامية: يتبع في تسمية الألكينات والألكاينات نفس الضوابط المستخدمة في تسمية الألكانات، بالإضافة إلى مايدل على وجود الرابطة المضاعفة (الثنائية أو الثلاثية) حيث:

١ - تختار أطول سلسلة مستقيمة تحوى الرابطة الثنائية، وتمثل هذه السلسلة المركب الأم ومن ثم يذكر اسم المركب الألكايني المطابق مع استبدال المقطع -ane فيه بالمقطع -ene على أن يسبق هذا المقطع برقم ذرة كربون الرابطة الثنائية.

٢ - ترقم السلسلة من الطرف القريب للرابطة الثنائية بغض النظر عن التفرع للمجموعات المختلفة ويشار إلى موضع الرابطة الثنائية باستخدام رقم ذرة الكربون الأولى.

٣ - تسمى المجموعات الألكيلية (أو البديلة) كالمعتاد ويشار إلى مواضعها بأرقام ذرات الكربون التي تتصل بها تلك المجموعات، وتذكر أولاً مع مراعاة ترتيبها ترتيباً أبجدياً. كما يمكن ترتيبها حسب حجم المجموعة كما سبق في تسمية الألكانات.

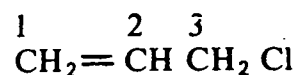
وبالنظر إلى الأمثلة التالية يتضح لنا كيفية استخدام ضوابط التسمية النظامية للمركبات الألكينية.



ethene
(ethylene)

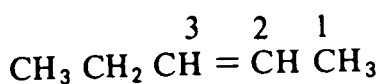


propene
(propylene)

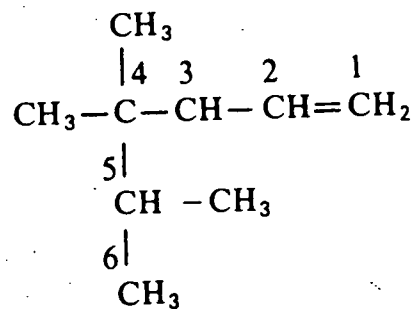


3-chloro-1-propene

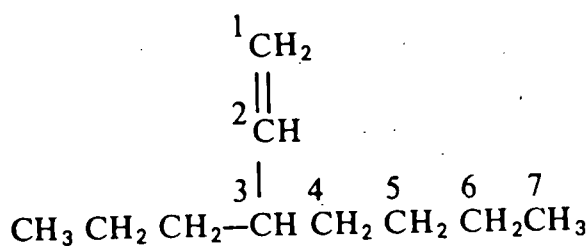
الفصل الثالث
الألكينات
والألكاينات



2-pentene

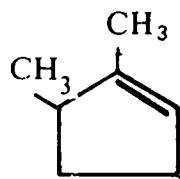


4,4,5-trimethyl-1-hexene



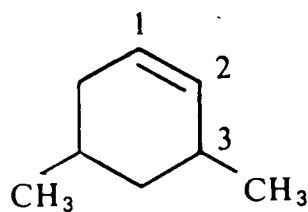
3-propyl-1-heptene

٤ — تسمى الألكينات الحلقية وفقاً للضوابط السابقة حيث يعطى رقمي ١، ٢ لذرتي كربون الرابطة الثنائية والاستمرار في الترقيم بشكل يؤدي إلى إعطاء المجموعة البديلة الأقرب للرابطة الثنائية أصغر الأرقام. هذا وليس من الضرورة أن يعين، في الاسم، موقع الرابطة الثنائية حيث أنها ستكون دائماً على ذرة الكربون رقم ١.



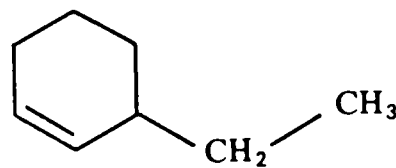
1,5-dimethylcyclo-
pentene

وليس
2,3-dimethyl
cyclopentene



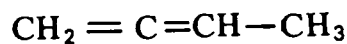
3,5-dimethyl
cyclohexene

وليس
4,6-dimethyl
cyclohexene



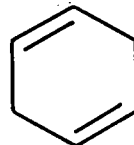
3-ethylcyclohexene

5 — أسس الكيمياء العضوية — تستخدم المقاطع اللاتينية tetra, tri, di، وهلم جرا للدلالة على عدد الروابط الثنائية وتذكر هذه المقاطع قبل المقطع ene — مباشرة، وعدا ذلك تتبع نفس الضوابط السابقة كما يتضح من الأمثلة التالية.



1,2 - butadiene

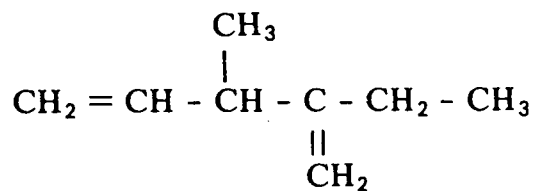
(buta-1,2-diene) أو



1,4-cyclohexadiene

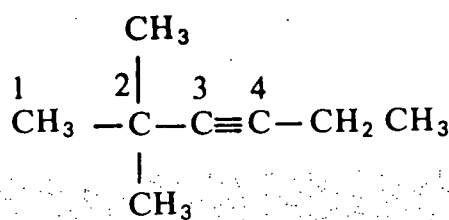


1,2,4-pentatriene



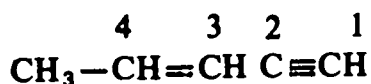
2-ethyl-3-methyl-1,4-pentadiene

6 — تسمى الألكاينات بطريقة مشابهة لتسمية الألكينات حيث ترقم السلسلة الأم ابتداء من الطرف القريب للرابطة الثلاثية كي يستخدم الرقم الأصغر لتحديد موقع هذه الرابطة. ويشار إلى الرابطة الثلاثية بالمقطع -yne، على سبيل المثال :



2,2-dimethyl-3-hexyne

وإذا وجد في جزئ المركب غير المشبع كل من الرابطين الثنائية والثلاثية فإن الأولوية تكون للرابطة الثنائية إذا ما كانت الرابطان على نفس البعد من طرفي السلسلة. أما لو كانت الرابطة الثلاثية أقرب إلى طرف السلسلة فإن المركب يسمى كما لو كان مركباً الكاينياً كما يتضح من الأمثلة التالية :



3-penten-1-yne

وليس

2-penten-4-yne



1-penten-4-yne

وليس

4-penten-1-yne

الخواص الفيزيائية :

تتشابه الخواص الفيزيائية للألكينات مع نظيرتها الألكانات وذلك لكونها مثل الألكانات مركبات غير قطبية فهي مركبات غير ذوابة في الماء ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية (مثل البنزين والكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون والألكانات). كما أن لها درجات غليان مقاربة للألكانات المطابقة. وتزداد درجة غليان المركب الألكيني بازدياد الوزن الجزيئي (جدول ٣ - ٢) وذلك بمعدل ٢٠ إلى ٣٠ درجة لكل زيادة مجموعة $-\text{CH}_2-$. وفي العادة فإن متشابه ترانس أكثر ثباتاً من متشابه سيس، (انظر التشابه الهندسي في الألكينات ص ٧٤)، ويعزى ذلك إلى العائق الفراغي. هذا ويزداد ثبات المركب الألكيني مع انخفاض حرارة احتراقه. فكما يرى من الأمثلة التالية فإن متشابه ترانس يحرق بطاقة أقل من تلك التي تتحرر من متشابه سيس (جدول ٣ - ١).

جدول ٣ - ١ : حرارة الإحتراق للمتشابه سيس مقارنة بترانس.

اسم المركب	صيغة المركب	درجة الإنصهار	درجة الغليان	حرارة الإحتراق كيلو سعر/مول
سيس - ٢ - بيوتين ترانس - ٢ - بيوتين	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	١٣٩ -	٣٧	٦٠٦٤ -
		١٠٦ -	٠٩	٦٠٥٤ -
سيس - ٢ - بنتين ترانس - ٢ - بنتين	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$	١٥٠ -	٣٧٧	٧٥٢٥ -
		١٤١ -	٣٦٤	٧٥١٧ -

وللألكاينات درجات انصهار وغليان تشبه فيها الألكينات المقاربة في الوزن

الحزبي (جدول ٣ - ٣)، وتذوب في المذيبات غير القطبية أو ذات القطبية المنخفضة ولا تذوب في الماء إلا أن ذائبيتها أعلى من ذائبية الألكينات والألكانات.

جدول ٣ - ٢: الخواص الفيزيائية لبعض الألكينات

درجة الغليان م°	درجة الانصهار م°	الصيغة	المركب
١٠٢ -	١٦٩ -	$CH_2 = CH_2$	الاثيلين
٤٨ -	١٨٥ -	$CH_2 = CH-CH_3$	البروبيلين
٦٥ -	-	$CH_2 = CH-CH_2CH_3$	١ - بيوتين
٣٠ -	-	$CH_2 = CHCH_2CH_2CH_3$	١ - بنتين
٦٣,٥	١٣٨	$CH_2 = CH(CH_2)_3CH_3$	١ - هكسين
٩٣	١١٩	$CH_2 = CH(CH_2)_4CH_3$	١ - هبتين
١٢٢,٥	١٠٤	$CH_2 = CH(CH_2)_5CH_3$	١ - أوكتين
٤	١٣٩ -	cis- $CH_3-CH=CHCH_3$	سيس - ٢ - بيوتين
١	١٠٦ -	trans- $CH_3-CH=CH-CH_3$	ترانس - ٢ - بيوتين
٧ -	١٤١ -	$CH_2 = C(CH_3)_2$	ايزوبيوتيلين
٣٧	١٥١ -	cis- $CH_3CH=CH-CH_2CH_3$	سيس - ٢ - بنتين
٣٦	-	trans- $CH_3CH=CHCH_2CH_3$	ترانس - ٢ - بنتين
٢٥	١٣٥ -	$CH_2 = CHCH(CH_3)_2$	٣ - ميثل - ١ - بيوتين
٣٩	١٢٣ -	$CH_3CH=C(CH_3)_2$	٢ - ميثل - ٢ - بيوتين

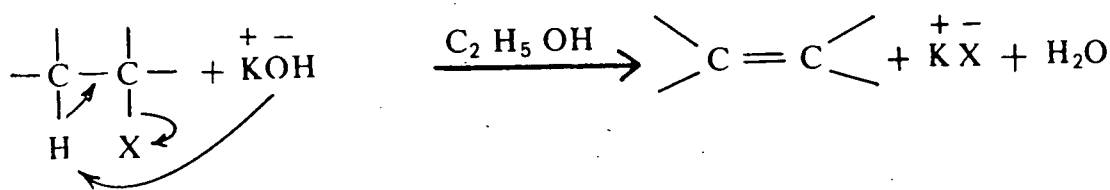
جدول ٣ - ٣: الخواص الفيزيائية لبعض الألكاينات

درجة الغليان م°	درجة الانصهار م°	الصيغة	المركب
٧٥ -	٨٢ -	$CH \equiv CH$	الاستيلين
٢٣ -	١٠١,٥ -	$CH \equiv C-CH_3$	البروباين
٩	١٢٢ -	$CH \equiv C-CH_2CH_3$	١ - بيوتاين
٢٧	٢٤ -	$CH_3C \equiv C-CH_3$	٢ - بيوتاين
٤٠	٩٨ -	$CH \equiv C-CH_2CH_2CH_3$	١ - بنتاين

درجة الغليان	درجة الانصهار	الصيغة	المركب
٧٢	١٢٤ -	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	١ - هكسايين
١٠٠	٨٠ -	$\text{CH} \equiv \text{C} - (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	١ - هبتاين
٥٥	١٠١ -	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3$	٢ - بنتاين
٨٤	٩٢ -	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	٢ - هكسايين
٨١	٥١ -	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3$	٣ - هكسايين

طرق تحضير الألكينات :

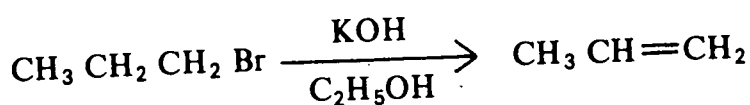
١ - إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل dehydrohalogenation .
يمكن أن يتم إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الألكيل إذا ما عومل الأخير بقاعدة مناسبة، وأكثر القواعد استخداماً هي هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في الكحول الأيثلي.



فكما يظهر من التفاعل أعلاه أن أيون البوتاسيوم لا يلعب دوراً فيه حيث يبقى كما هو وعليه فاستخدام قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أمر ممكن ولكن ميزة هيدروكسيد البوتاسيوم أنها أكثر ذوباناً في الكحول من قاعدة هيدروكسيد الصوديوم. كما ويعتبر الكحول في هذا التفاعل من أحسن المذيبات لكل من القاعدة وهاليد الألكيل المستخدم. ويمكن تطبيق هذه الطريقة التحضيرية على جميع الهاليدات

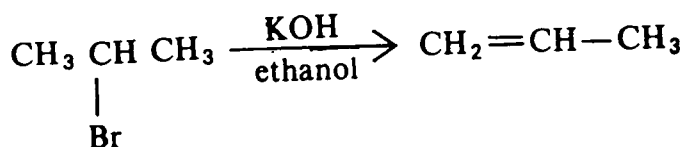
الألكيلية بيد أن فلوريدات الألكيل مركبات لا تحضر بسهولة لذا فهي نادرا ما تستخدم. كذلك فإن يوديدات الألكيل مركبات باهظة الثمن، وعليه يقتصر تطبيق طريقة تحضير الألكينات هذه على البروميدات والكلوريدات بشكل عام.

يمكن الحصول على ناتج الكيني واحد من هاليدات الألكيل الأولية (ذرة الهالوجين طرفيه) كما يتضح من الأمثلة التالية :

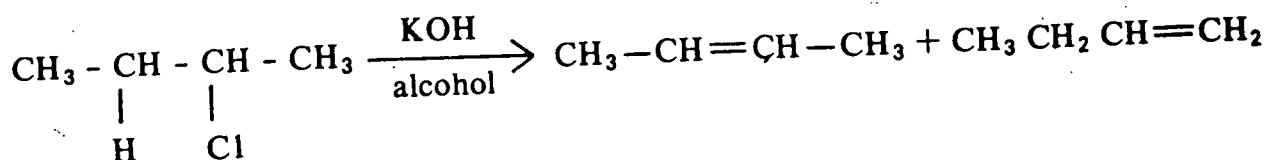


١ - بيوتين 1-butene

هذا ويمكن الحصول أيضاً على ناتج واحد فقط من هاليدات الألكيل الثانوية المتناظرة، على سبيل المثال :

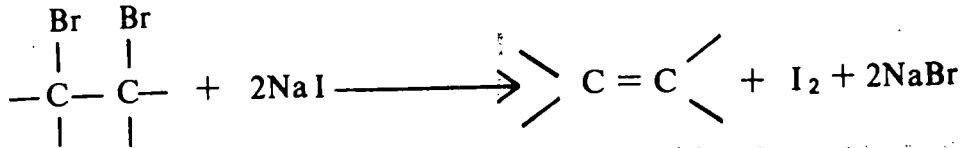


وهناك احتمال تكون ناتجين من الألكينات إذا ما كان هاليد الألكيل المستخدم ثانوياً غير متناظراً أو ثالثياً.

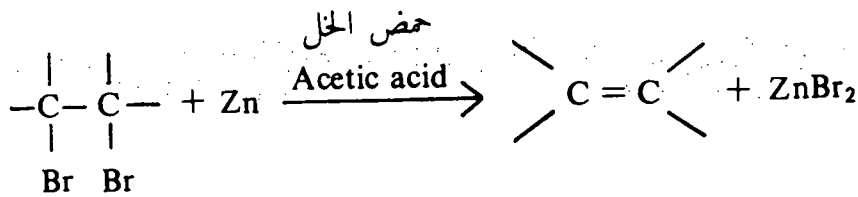
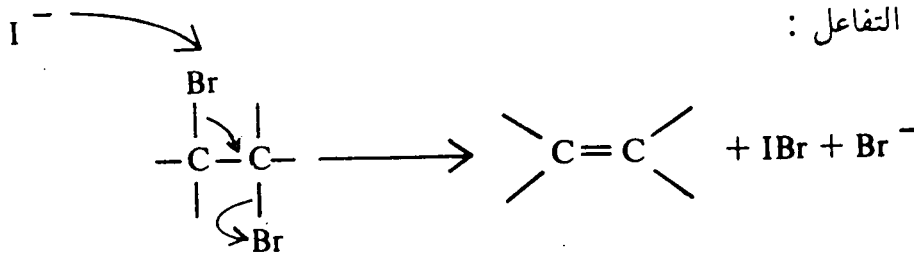


أما ميكانيكية إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل فقد وردت بالتفصيل في الفصل السادس.

٢ - من ثنائي الهاليد المتجاور. تفقد المركبات ثنائية البروميد المتجاورة (ذرتا البروم على ذرتي كربون متجاورتين) جزيئاً من البروم إذا ما عوملت بمحلول يوديد الصوديوم في الأستون أو بمسحوق الزنك في حمض الخل.



ميكانيكية التفاعل :

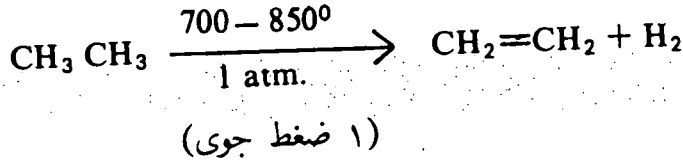


وهذه الطريقة لتحضير الألكينات ذات فائدة قليلة وذلك لأن مركب ثنائي البروميد المتجاور يحضر عادة من الألكين. ولكن التفاعل في حد ذاته لا يزال مهماً لدارسي الكيمياء العضوية وذلك في فصل بعض المركبات الهيدروكربونية، عن بعضها، تلك التي يصعب فصلها باستخدام طرق الفصل الأولية كما سنرى بعض الأمثلة عند مناقشة تفاعلات الألكينات.

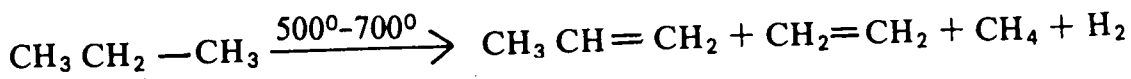
٣ - طريقة التكسر الحراري. الاثيلين مادة تستخدم على نطاق واسع وبكميات كبيرة لتحضير بعض عديدات الأجزاء (البوليمرات) Polymers المهمة أو كمادة أساسية في تحضير الكثير من المركبات الكيميائية، لذا فالطريقة الصناعية لتحضيره هي التكسر الحراري لمكونات البترول

الهيدروكربونية. هذا ويمكن أن يتكسر أي مركب هيدروكربوني على نفس النمط.

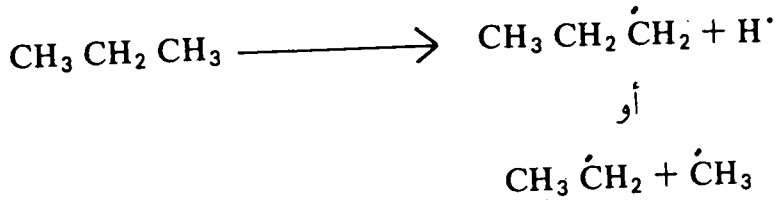
أسماء
الكيمياء
المضبوطة



وتتم عملية التكسر الحراري بإمرار بخار المركب الهيدروكربوني في وجود عامل مساعد مثل أكسيد السليسيوم أو أكسيد الألومنيوم عند درجة حرارة لا تقل عن ٥٠٠°م وتحت ضغط. وبدون شك فإن التحلل الحراري للمركبات الألكانية ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة يؤدي إلى تكون نواتج مختلفة ولكن أكثر هذه النواتج حصيلة هو مركب الايثيلين.

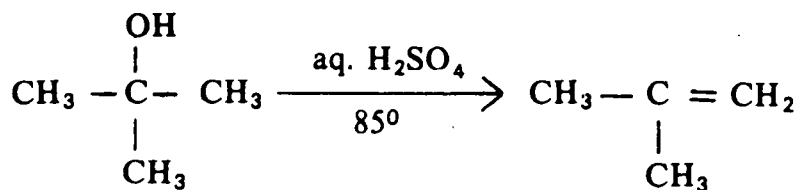


وهذا التفاعل يتم خلال ميكانية تكوين جذور حرة نتيجة كسر الرابطة بين الكربون والكربون أو بين الكربون والهيدروجين.



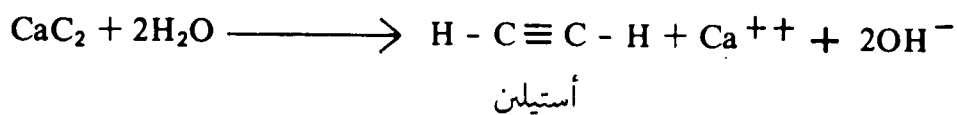
ويُلي تكون الجذور الحرة خطوة استمرارية التفاعل بتكوين جذور حرة جديدة ومنه تتكون المركبات الهيدروكربونية المشبعة أو غير المشبعة.

٤ — انتزاع الماء من الكحولات. من إحدى الطرق المخبرية الشائعة لتحضير الألكينات هي انتزاع جزيء الماء من الكحول إذا ما عومل الأخير بحمض قوي. وسنأتي على ذكر هذه الطريقة تفصيلاً عند دراسة الكحولات (أنظر الفصل السابع).

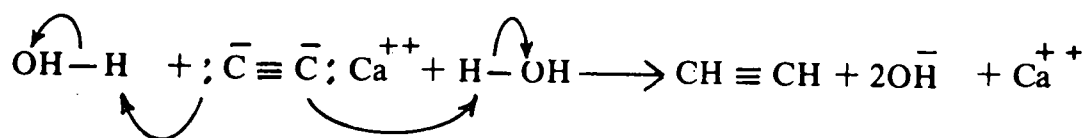


طرق تحضير الألكاينات :

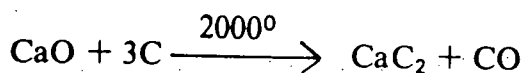
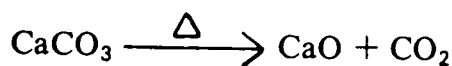
أبسط مركب يمثل الألكاينات هو الأستيلين (إيثاين) وهو مركب له أهميته الصناعية بالإضافة إلى أنه مادة مهمة لتحضير الكثير من المركبات العضوية. ويحضر صناعياً بتأثير الماء على كربيد الكالسيوم وفقاً للمعادلة التالية :



ينتزع أيون الكربيد (من كربيد الكالسيوم) البروتونات من الماء ويتكون الأستيلين.

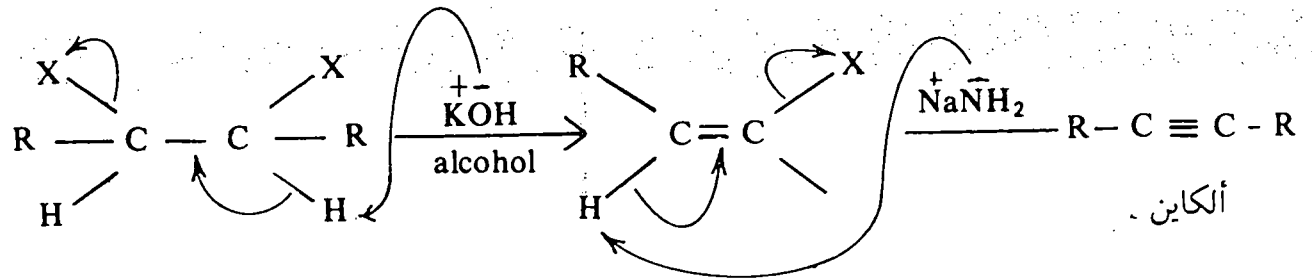


وتنبع اقتصادية هذه الطريقة من كون الحصول على كربيد الكالسيوم من مواد رخيصة الثمن، كربونات الكالسيوم والفحم.

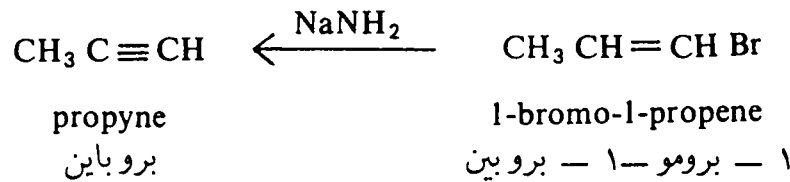
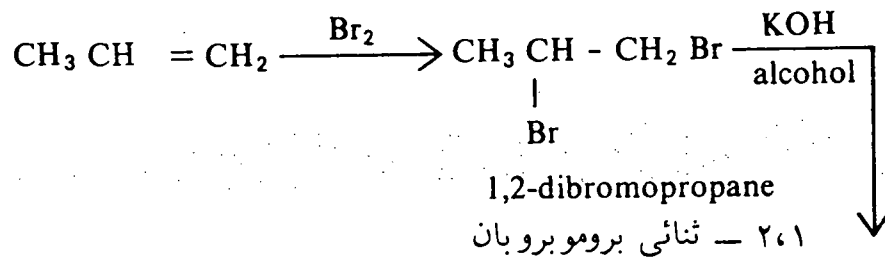


يمكن أن تحضر الألكاينات من ثنائي الهاليدات المتجاورة وهي من الطرق المستخدمة على نطاق واسع في المختبر لتحضير هذه المركبات. فإذا ما عمل

المركب الهاليدى بقاعدة قوية فإنه ينشأ المركب الألكيني على خطوتين وفقا للمعادلة التالية:

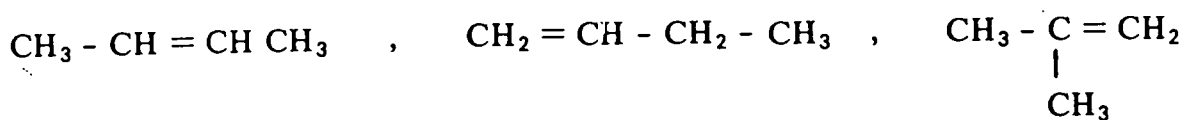


ولعل أهمية هذه الطريقة ترجع إلى سهولة الحصول على ثنائي الهاليدات عن طريق هلجنة الألكينات كما سنرى فيما بعد.



التشابه (التماكب) الهندسي Geometric isomerism

هناك إمكانية وجود نوع من التشابه في الألكينات يطلق عليه التشابه الهندسي. ولفهم هذا النوع من التشابه نأخذ على سبيل المثال المتشابهات التركيبية المحتمل وجودها لمركب بيوتين.

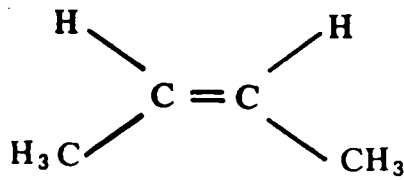


٢ - بيوتين

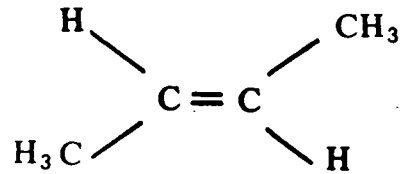
١ - بيوتين

ميثل بروبين

فكما يظهر لنا من التراكيب البنائية المحتمل وجودها لمركب بيوتين أنها ثلاثة إلا أن الدراسات قد أظهرت وجود أربعة متشابهات بدرجات غليان مختلفة. وبالإضافة إلى ذلك أمكن التعرف على أن اثنين من هذه المتشابهات هما من نوع ٢ - بيوتين أي أن موضع الرابطة المزدوجة على ذرة الكربون رقم ٢. ولما كان لكل من هذين المركبين خواص مختلفة فإنهما لابد وأن يختلفا من الناحية البنائية في الطريقة التي تتوزع بها الذرات أو المجموعات في الفراغ وفقاً للتركييب البنائين I و II حيث تكون مجموعتا الميثيل في جهة واحدة للرابطة المضاعفة في المركب ذي الصيغة I ويسمى سيس "cis"، بينما يحمل المركب الآخر مجموعتي الميثيل على جانبي الرابطة المضاعفة ويطلق عليه ترانس "trans".



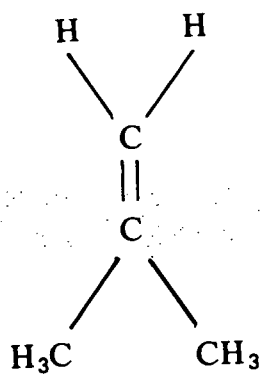
cis-2-butene
(I)



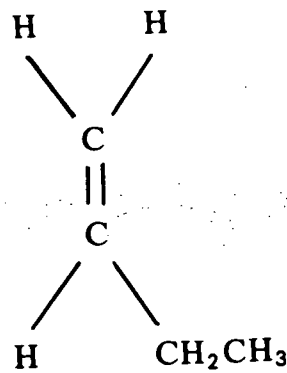
trans-2-butene
(II)

ويعزى وجود تشابه سيس وترانس إلى عدم حرية الدوران restricted rotation حول الرابطة المزدوجة. ولا ينقلب متشابه سيس إلى متشابه ترانس (أو العكس) في الظروف العادية فهي مركبات ثابتة في درجة حرارة الغرفة. ويمكن أن يحدث مثل هذا الانقلاب عند تسخين المركب أو تسليط الأشعة فوق البنفسجية عليه حيث تنكسر الرابطة المزدوجة بهذا المركب ويعاد ترتيب المجموعات عن طريق الدوران، فقد أصبح غير مقيد، بعد كسر رابطة باي وينشأ أثر ذلك خليط من هذا المركب ومتشابهة.

ومما تجدر الإشارة إليه أن هناك مركبات تحوى رابطة مضاعفة (ليس هناك إمكانية دوران) ولكنها لا تبدى تشابهاً هندسياً وأقرب مثل على ذلك هو متشابهات مركب ٢ - بيوتين: ميثيل برويين وكذلك ١ - بيوتين.



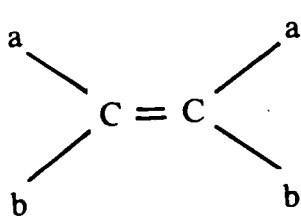
ميثل بروين



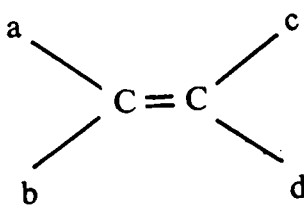
١ - بيوتين

العضو
الكيميائي
المستطوي

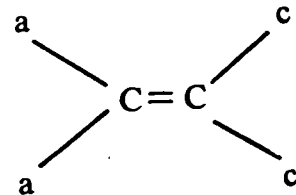
وإذا أمعنا النظر في التركيب البنائي لهذين المركبين لوجدنا الاختلاف هو وجود ذرتي هيدروجين (ذرتين متشابهتين) على ذرة كربون واحدة من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة. وعليه فإنه لا يتحقق وجود المتشابهات الهندسية إلا إذا وجد ذرتان (أو مجموعتان) مختلفتان على كل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة ويمكن أن يتضح ذلك من التراكيب البنائية التالية حيث أن كلاً من a، b، c، d مجموعات مختلفة.



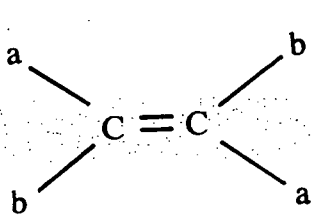
متشابهات هندسية



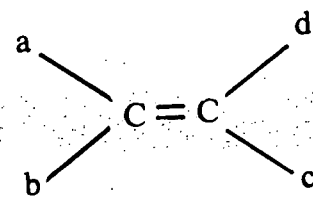
متشابهات هندسية



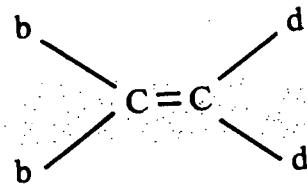
لا يوجد تشابه هندسي



متشابهات هندسية



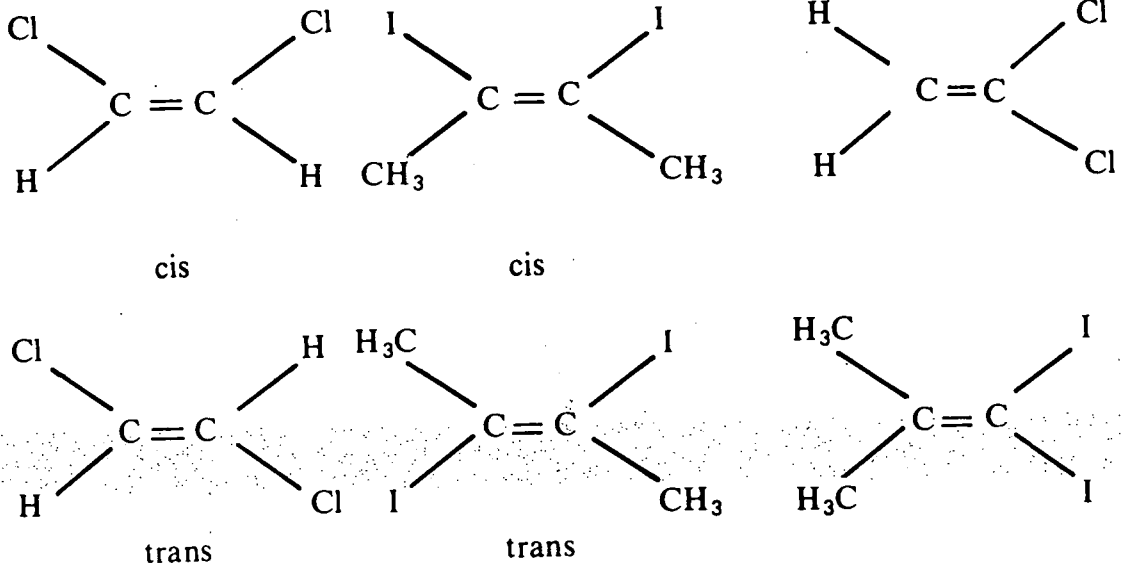
متشابهات هندسية



لا يوجد تشابه هندسي

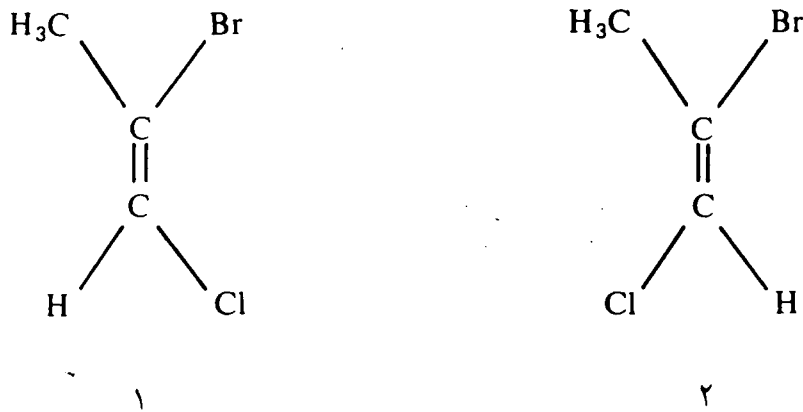
وبعد أن اتضح لنا شرط وجود التشابه الهندسي وهو عدم وجود ذرتين أو مجموعتين متشابهتين على ذرة واحدة من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة فإننا نورد الأمثلة التالية على المتشابهات الهندسية لبعض مشتقات الأوليفينات.

الفصل الثالث
الألكينات
والألكاينات



لا يوجد تشابه هندسي ٢، ٣ - ثنائي أيودوبوتين ١، ٢ - ثنائي كلوروايثين

يعني لفظ كل من «سيس» و«ترانس» لتمييز المتشابهات الهندسية لمركب ما في الأمثلة التي مرت علينا، وهذه الأمثلة مقتصرة على مركبات أوليفينية ثنائية الاستبدال. ولكن ياترى كيف سيكون الموقف في استخدام هذه الألفاظ لتمييز المتشابهات الهندسية في المركبات الأوليفينية ثلاثية أو رباعية الاستبدال. لناخذ مثلاً المركب التالي :



٢ - برومو - ١ - كلورو بروين

ففي مركب ٢ - برومو - ١ - كلورو بروين أي المتشابهين نطلق عليه سيس وأيهما نطلق عليه ترانس. فإذا أسمينا المتشابه رقم ١ سيس، فهل نعني

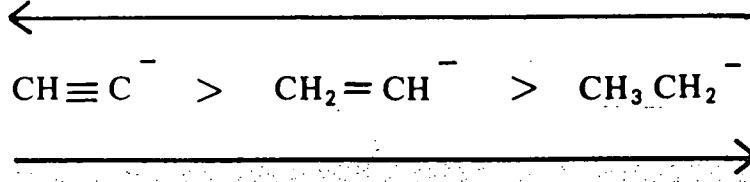
بذلك تقابل ذرة البروم مع ذرة الكلور أو نغني تقابل مجموعة الميثيل مع الهيدروجين. ويمكن أن ينشأ هذا التساؤل فيما لو أسمينا هذا المتشابه ترانس أو حاولنا تطبيق هذا النقاش على المتشابه رقم ٢. وعليه فإن استخدام لفظي سيس وترانس لا يؤدي الغرض المنشود وهو تمييز متشابهي ٢ — برومو — ١ — كلورو بروين. ولحل هذا اللبس فقد تم استبدال لفظي سيس وترانس بحرفي Z و E. وقد بني استخدام هذه الحروف على قواعد التسلسل والترتيب الموضوعية من قبل كاهن — إنجولد — بريلوج Cahn-Ingold-Prelog حيث يؤخذ في الاعتبار المجموعة التي لها الأولوية على كل ذرة كربون من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة (أنظر الفصل الخامس)، وفي مثالنا هما ذرتي البروم والكلور. ففي حالة وجودهما على نفس الجانب من الرابطة المضاعفة فيرمز للمتشابه بالحرف Z (zusammen تعني بالألمانية معا). هذا ويرمز للمتشابه بالحرف E (entgegen تعني بالألمانية العكس) إذا كان ترتيب الذرتين متعاكساً. وعليه فإن متشابه 1 لمركب ٢ — برومو — ١ — كلورو بروين هو Z، بينما المماكب الآخر هو E.

حمضية الأستيلينات الطرفية وثبات أيون الكربانيون (أنيون الكربون):

تتصف ذرة هيدروجين الأستيلين أو الأستيلينات الطرفية بحمضية عالية إذا ما قورنت بذرة هيدروجين الأثيلين والتي بدورها أكثر حمضية من ذرة هيدروجين الألكانات. ويفسر ذلك وفقاً لحالة تهجين ذرة الكربون، فالسالبية الكهربية العالية لذرة الكربون غير المشبعة تجعل ذرة الهيدروجين المرتبطة بها تتصف بالصفة الحمضية إذا ما قورنت بذرة هيدروجين مرتبطة إلى ذرة كربون مشبعة (sp^3) كما هو الحال في الألكانات حيث أن مدارات هجين هذه الذرة يحوى نسبة ٢٥٪ من صفات s، بينما تحوى مدارات هجين sp^2 في الألكينات على نسبة ٣٣٪ من صفات s، وتحوى مدارات هجين sp في الأستيلينات على نسبة ٥٠٪ من صفات s. وإذا احتوى مدار هجين على نسبة أعلى من s فهذا يعني أن الإلكترونات ستكون أقرب للنواة. وهذا التدرج للصفة الحمضية في هذه المركبات يتفق تماماً مع ثبات الكربانيون (الأنيون) المتخلف عن نزع البروتون أي أن الكربانيون المتخلف عن نزع بروتون المركب الأستيليني أكثر ثباتاً (ذرة كربون sp أكثر سالبة كهربية وهذا يعني أنها أكثر قدرة على استيعاب أو تحمل الزوج الألكتروني) من الكربانيون الناتج من المركب الألكيني والذي بدوره أكثر ثباتاً من الكربانيون الناتج

من المركب الألكاني (ذرة كربون sp^3 أقل سالبية كهربية من ذرة الكربون غير المشبعة وهذا يعني أنها أقل قدرة على استيعاب الزوج الإلكتروني).

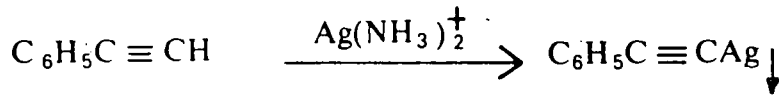
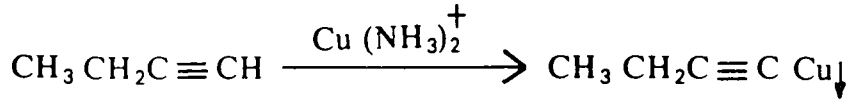
ازدياد ثبات الكربانيون



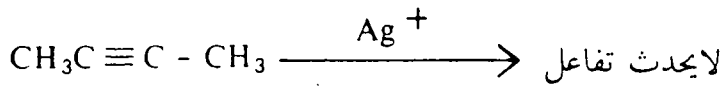
ازدياد قاعدية الكربانيون

وأقل أيونات الكربانيون هذه ثباتاً هو الأكثر قاعدية بينما أكثرها ثباتاً هو الأقل قاعدية أي أن ترتيب قاعديتها معاكس لترتيب ثباتها.

وخاصية الحمضية القوية لذرة هيدروجين الألكاينات الطرفية تساعد كثيراً في تمييز هذه المركبات وعلى الأخص في تمييزها عن الألكاينات غير الطرفية. فالمحاليل القاعدية لبعض المعادن تعطي رواسب من أملاح استيليدات الألكاينات الطرفية.

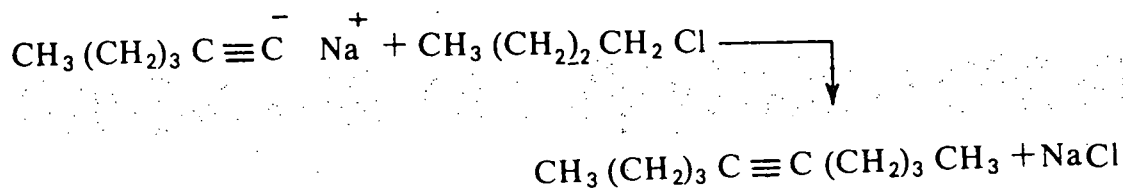


Phenyl ethyne

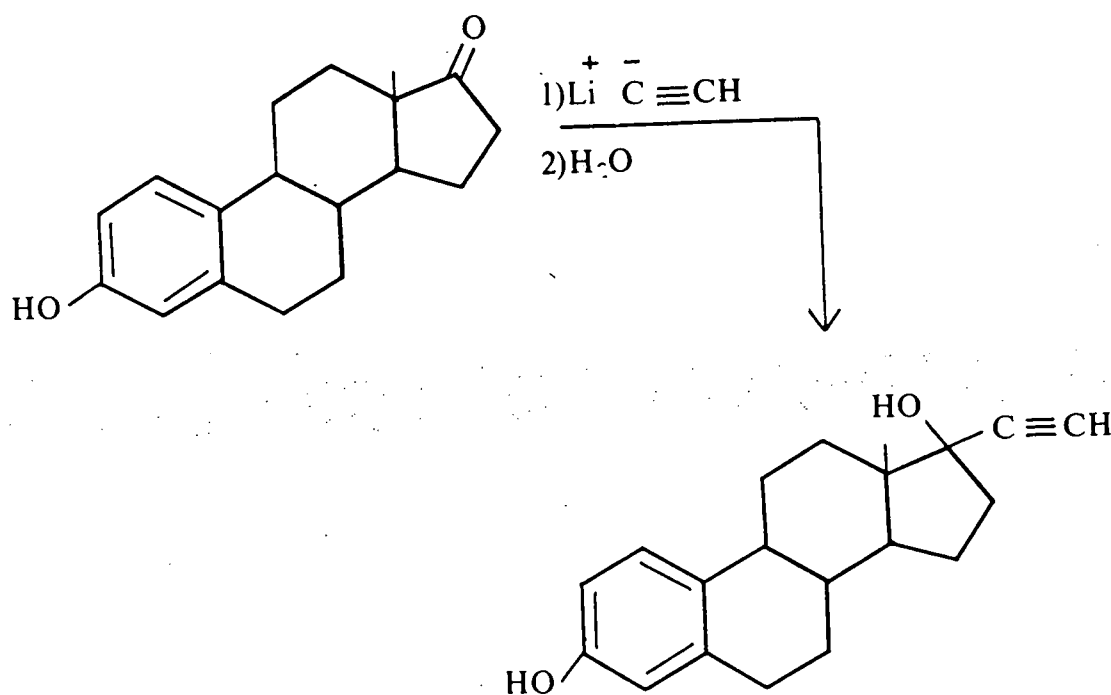


وهناك ميزة أخرى للألكاينات الطرفية نظراً للحمضية القوية لذرة هيدروجينها وهي استخدام الأنيونات المتكونة من هذه الألكاينات في كثير من التفاعلات

المفيدة وعلى الأخص تحضير بعض الألكاينات عن طريق ألكلة هذا الكربانيون،
 كما يتبين من الأمثلة التالية: أسس
 الكيمياء
 العضوية



• - ديكاين 5-decyne

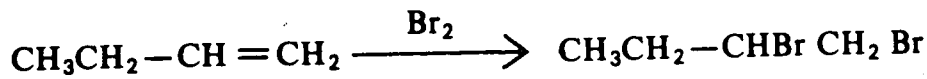


تفاعلات الألكينات والألكاينات :

سبق وأن عرفنا، عند دراسة تهجين ذرة الكربون، أنه بالإضافة إلى رابطة سيجما (σ) في حالة الأوليفينات هناك رابطة باي (π) أو رابطتين من نوع باي في حالة الألكاينات، ووجود روابط باي في مركبات هاتين الطائفتين دلالة على خاصية عدم التشبع. والمدار الجزيئي لروابط باي هذه بعكس روابط سيجما، فهي تمتد على هيئة سحابة الكترونية فوق وتحت مستوى ذرات رابطة الجزيء، في حين يتركز المدار الجزيئي لرابطة سيجما في المنطقة بين الذرات الرابطة مع بعضها. وعليه

فإن الكترولونات مدارات باي أكثر عرضة للهجوم، بواسطة الكواشف التي تبحث عن الكترولونات (كواشف الكتروليلية وجذور حرة)، إذا ما قورنت بالكترولونات روابط سيجمما في المركبات المشبعة أي أن تفاعلات الألكينات (الأوليفينات) والألكاينات المميزة هي تفاعلات اضافة الكتروليلية أو تفاعلات اضافة عن طريق الجذور الحرة. ونظراً للتشابه القائم بين الألكينات والألكاينات فإننا سنقوم بدراسة تفاعلاتها جنباً إلى جنب.

١ - الهلجنة Halogenation. تخضع أفراد هاتين الطائفتين لتفاعلات إضافة الكلور أو البروم وتسمى هذه العملية بالكلورة أو البرومة على التوالي. فإضافة البروم إلى مركب غير مشبع يؤدي دائماً إلى اختفاء لون البروم نتيجة إضافته وكذلك ناتج التفاعل عديم اللون. ونواتج الكلورة أو البرومة هي إضافة الكلور أو البروم على ذرتي كربون الرابطة المزدوجة.

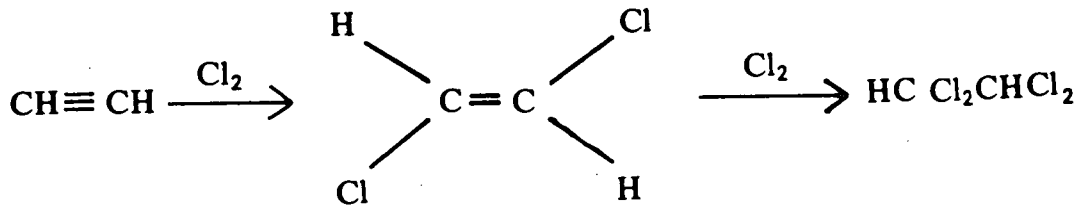


1-butene

١ - بيوتين

1,2-dibromobutane

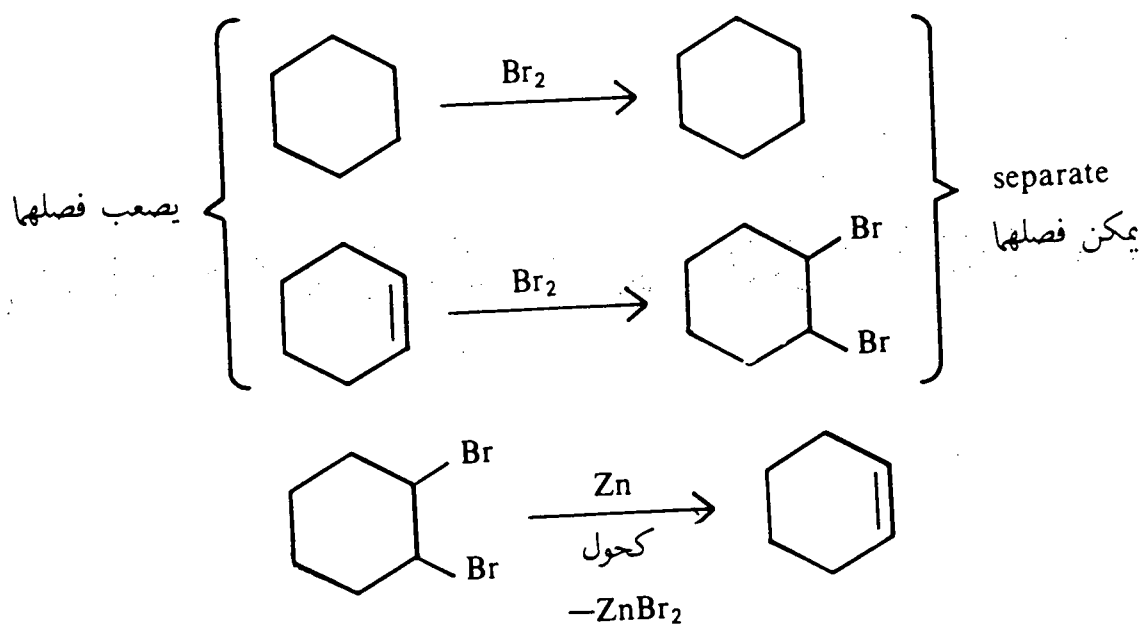
٢،١-ثنائي بروموبيوتان



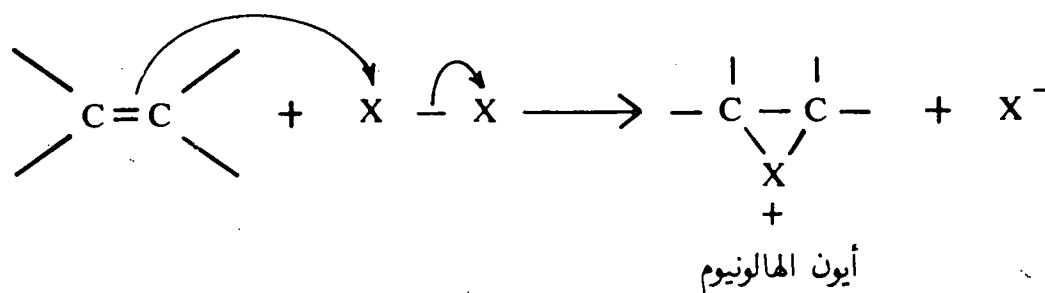
هذا ولا تتم فلورة (إضافة الفلور) هذه المركبات نظراً للدور التخريبي للفلور نتيجة لنشاطه العالي حيث يعمل على كسر روابط الجزئ المتفاعل. كما أن اليود يفشل في إعطاء نواتج ايجابية مع الرابطة المضاعفة.

قد يواجه دارس الكيمياء العضوية أحياناً بعض العوائق لفصل خليط من المركبات العضوية سيما لو كانت الأخيرة ذات خواص فيزيائية متشابهة، وفي مثل هذه الحالات فإنه يلجأ إلى الطريقة الكيميائية عن

طريق إجراء تفاعل أو أكثر. نأخذ مثلا سيكلوهكسان وسيكلوهكسين لهما درجات غليان تساوي ٨١٥ م° و ٨٣ م° على التوالي، الأمر الذي يتعذر معه فصلهما بواسطة التقطير إذا ما وجدا في خليط. واستغلال الفارق الكبير بين فاعلية كل منهما يُمكنُ من فصلهما كل على حدة وذلك من تفاعل خليطهما مع البروم، فالسيكلوهكسين يتفاعل عند الظروف العادية مؤدياً إلى تكون ناتج له درجة غليان مرتفعة، يمكن فصله عن المركب المشبع عندئذ بواسطة التقطير، ومن ثم إرجاعه إلى المركب الأوليفيني الأصلي.

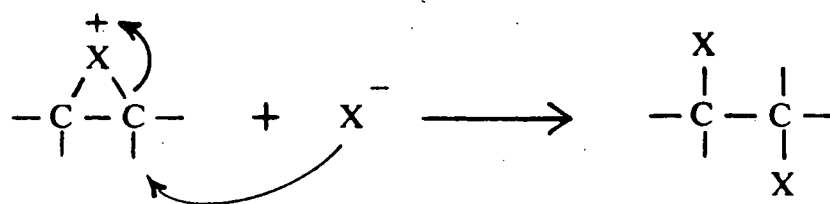


الميكانيكية المقترحة لإضافة الهالوجينات إلى الألكينات هي ميكانيكية أيونية وتشتمل على خطوتين أولاهما إضافة أيون الهالوجين الموجب إلى الرابطة المضاعفة ويتكون إثر ذلك أيون الهالونيوم. بمعنى آخر أن المركب الألكيني يمد إلكترونات (π) إلى ذرة الهالوجين (في جزيء الهالوجين) في تفاعل إستبدال قاعدي، وتمثل ذرة الهالوجين الأخرى في جزيء الهالوجين مجموعة مغادرة.



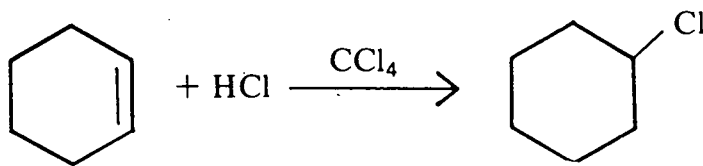
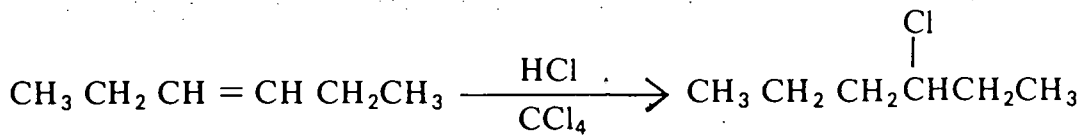
يحدث استقطاب كل من المركب الألكيني وجزء الهالوجين بصورة متكافئة عند اقترابهما من بعض بحيث يبدأ المركب الألكيني بامداد إلكتروناته إلى جزء الهالوجين ويبدأ الهالوجين في نفس الوقت باستقبال إلكترونات الرابطة المضاعفة. وباستمرار اقتراب المواد المتفاعلة بعضها إلى بعض فإن ذرة الهالوجين الأخرى في جزء الهالوجين تنهياً لأن تغادر ومعها الزوج الإلكتروني الرابط بينها وبين الذرة الهالوجينية الأخرى وهذا يسمح بأن تكون هذه الذرة الأخيرة أكثر تقبلاً للإلكترونات وتتكون رابطة قوية بين ذرة الهالوجين وذرة الكربون. ومما زاد أعلاه فإنه يمكن أن يقال أن الأوليفين يقوم بالهجوم النيكلوفيلي على جزء الهالوجين. وبصورة مفايرة يمكن أن يقال أن الهالوجين يقوم بهجوم الكتروفيلي على الأوليفين وكلا التعبيرين صحيح. ونظراً لأن دارس الكيمياء العضوية يهتم بدراسة المركبات العضوية فإننا نطلق على مثل هذا التفاعل «هجوم الكتروفيلي على الأوليفين».

وفي الخطوة الثانية، يتحد أيون الهالونيوم مع أيون الهالوجين السالب.



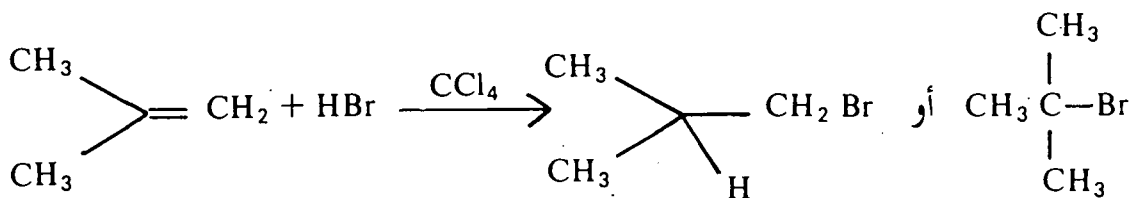
٢ - إضافة هاليد الهيدروجين Hydrohalogenation. إن إضافة الهالوجين إلى الرابطة المضاعفة بسيط نسبياً لكون تشابه عنصري الإضافة حيث لا يعمل ذلك أي اختلاف يتعلق بتركيب المركب الناتج من الإضافة سواء كان

المركب غير المشبع متناظراً أو غير متناظر. وتختلف إضافة هاليد الهيدروجين في نواتجها، فإذا كان المركب غير المشبع متناظراً فليس هناك إشكال حيث ينتج ناتج واحد فقط.



chlorocyclohexane
كلورو سيكلوهكسان

أما لو كان المركب الألكيني غير متناظر فإن احتمال تعدد المتشابهات يزداد ولا يؤدي التفاعل إلى ناتج واحد.



ميثل بروين

ويسلك تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين نفس المسار المحتمل لإضافة جزيء البروم. فالتفاعل أيوني حيث يهاجم العامل الألكتروفي الباحث عن الألكترونات (H^+) رابطة باى في الرابطة المزدوجة للألكين ويتكون إثر ذلك أيون كربونيوم (كاتيون موجب) فعال جداً يتصف بعدم الثبات ويمثل بدوره كاشف الكتروفيلي حيث يتفاعل مع أيون الهاليد الغني بالألكترونات. وكما رأينا أن تفاعل المركب الألكيني غير المتناظر (ميثل بروين) مع بروميد الهيدروجين يؤدي إلى ناتجين، وقد تعدد

النواتج في بعض الأمثلة أو على الأقل يمكن أن تتكون بطريقة عكس مانتوقع كما هو الحال في المثال المدروس. وعلينا الآن أن نبحث عن تفسير لذلك وقد يتأتى لنا هذا التفسير إذا ما أخذ في الاعتبار خواص أيون الكربونيوم الناتج في الخطوة الأولى من تفاعل الإضافة الالكتروفيلية، فلربما:

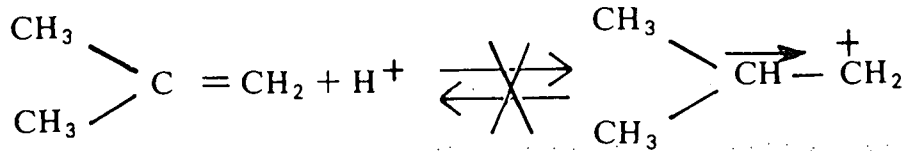
(أ) تحدث إعادة ترتيب لأيون الكربونيوم إلى أيون الكربونيوم الأكثر ثباتاً.

(ب) يفقد بروتونا ويتكون الألكين ثانية.

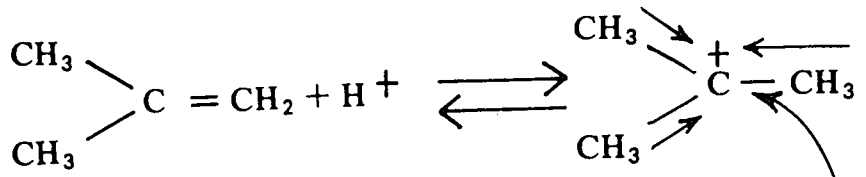
(ج) يتفاعل مع الكواشف النيكلوفيلية الغنية بالالكترونات.

دعنا نعد ثانية إلى التفاعل السابق وهو إضافة بروميد الهيدروجين إلى مثل برومين، فقد يضاف البروتون فيه بإحدى طريقتين إذ يؤدي إلى تكون أيون الكربونيوم الأولى $[(CH_3)_2CHCH_2]^+$ أو إلى أيون الكربونيوم الثاني الأكثر ثباتاً $[(CH_3)_2C^+CH_3]$. ولما كان ثبات كاتيونات الكربون يتدرج على النحو التالي:

أيون الكربونيوم الثاني أكثر ثباتاً من الثانوي أكثر ثباتاً من الأولي، فإن الإضافة التي تؤدي إلى تكون أيون الكربونيوم الثاني هي الأكثر احتمالاً، وعليه يتفاعل مع أيون البروميد ويتكون الناتج. ويرجع ثبات أيون الكربونيوم الثاني مقارنة بالثانوي والأولي إلى أن المجموعات الألكيلية من خاصيتها أنها تمنح الكترونات عن طريق التأثير التحريضي (الفصل الثاني) وبالتالي تعمل على جعل أيون الكربونيوم أقرب إلى التعادل، أو بمعنى آخر أكثر ثباتاً حيث أنه كقاعدة عامة الجزء المتعادل أكثر ثباتاً من الأيون سواء السالب أو الموجب.

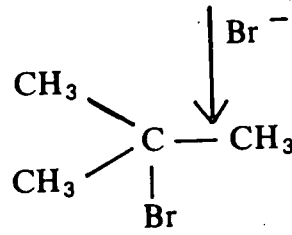


مجموعة ألكيلية واحدة
تمنح الكترونات

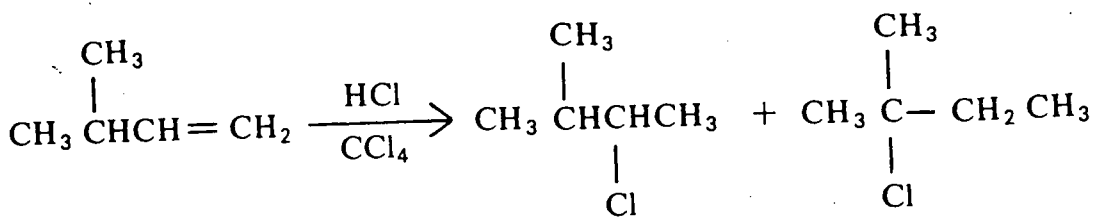


أَسْـ
الكِيمِـيَاءِ
المَعْرِـفَةِ

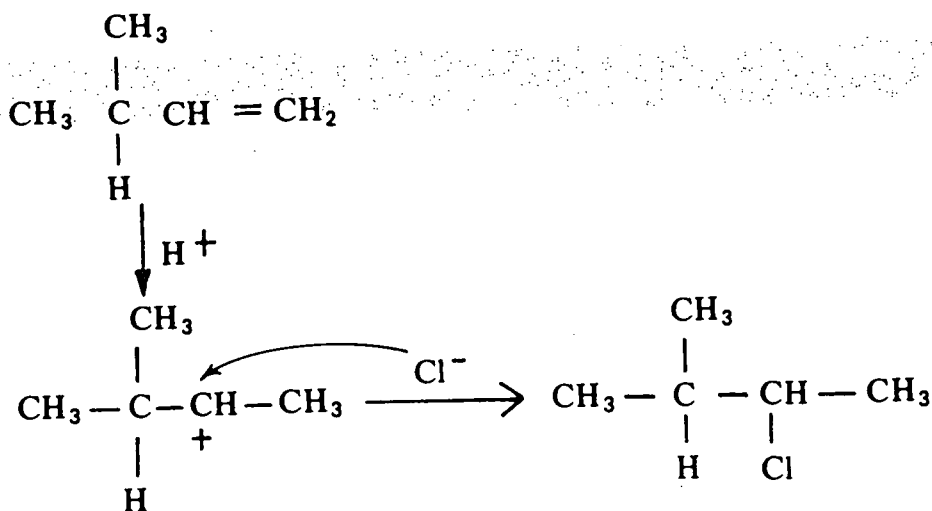
ثلاث مجاميع ألكيلية
تمنح الكترولونات



هناك قاعدة وضعها ماركونيكوف (١٩٠٥م) تخص تفاعل الأضافة إلى المركب الألكيني غير المتناظر، وقد بنيت أساساً على بعض تفاعلات معروفة للألكينات. وتنص هذه القاعدة على أن يضاف العنصر الموجب، من عنصري الأضافة، إلى ذرة الكربون التي تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين بينما يضاف العنصر السالب إلى ذرة الكربون الأخرى من الرابطة المضاعفة أي ذرة الكربون المرتبطة بمجاميع بديلة أكثر استبدالاً. والكثير من تفاعلات الأضافة للمركبات الأوليفينية تخضع لهذه القاعدة كما سنرى من الأمثلة الأخرى على تفاعلات الأضافة الالكتروفيلية لهذه المركبات. لكي نتنبأ بالنتائج النهائي لتفاعلات الأضافة الالكتروفيلية للرابطة المضاعفة يجب أن نعرف، بالأضافة إلى قاعدة ماركونيكوف، ظاهرة أخرى تسمى إعادة الترتيب لأيون الكربونيوم أو التحول الموضوعي Rearrangement كما يتبين من المثال التالي :

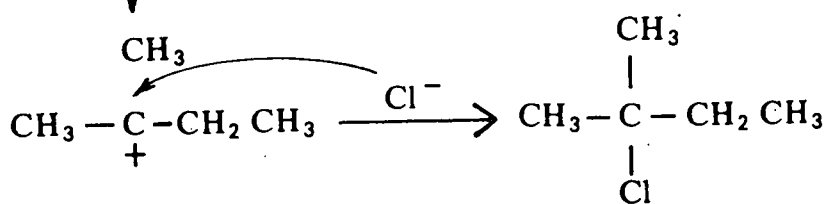


قاعدة ماركونيكوف لا تأخذ بالاعتبار إعادة الترتيب الجزيئي التي يمكن عن طريقها تفسير نتيجة التجربة العملية في التفاعل السابق حيث ينشأ الكربونيوم (١) الذي بإمكانه أن يتفاعل مع أيون الكلوريد وينشأ أحد الناتجين أو أن يحدث له إعادة ترتيب إلى الكربونيوم الأكثر ثباتاً (٢) والذي بدوره يتفاعل مع أيون الكلوريد لينشأ الناتج الآخر.



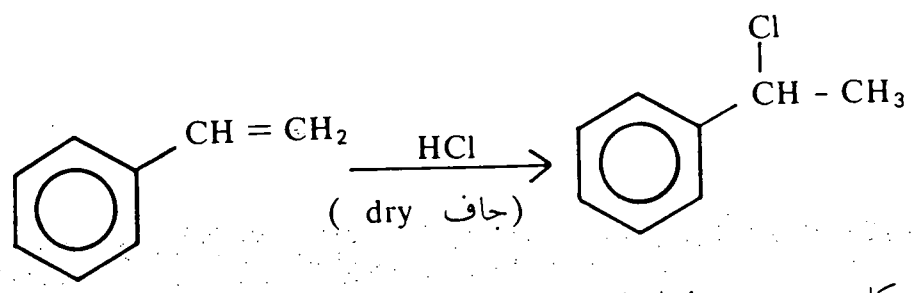
(١)

إعادة ترتيب
rearrangement



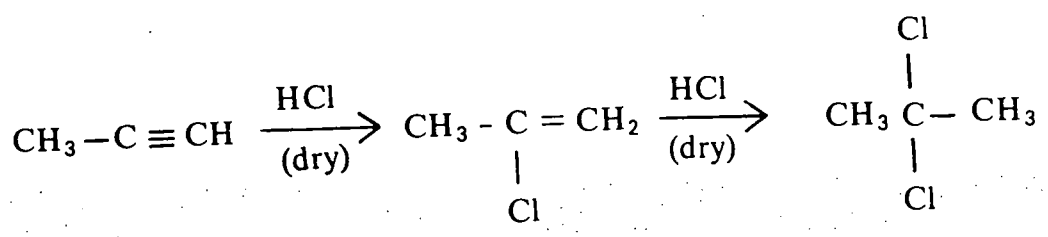
(٢)

ويجب أن يتم تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين في غياب المركبات القاعدية حيث أن وجودها يقلل حمضية هاليد الهيدروجين لدرجة أنه لا يتفاعل مع الرابطة الثنائية أو الثلاثية (قواعد ضعيفة). كما أن استعمال حمض هاليد الهيدروجين المائي لا يجدي لسير هذا التفاعل نظراً لأن الماء أكثر قاعدية من الأوليفين.

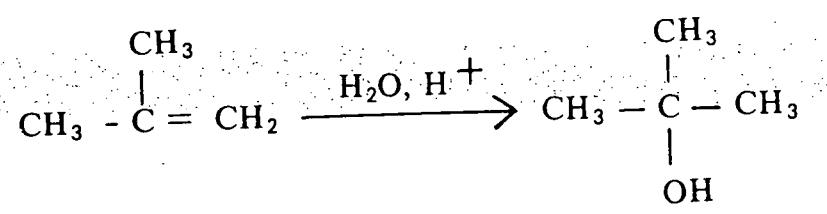


١ - كلورو - ١ - فنييل ايثان

هذا ويتم تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين إلى الاستيلينات بصورة مشابهة لإضافته إلى الألكينات بيد أن الإضافة تتم في خطوتين وكلاهما يتم وفقاً لقاعدة ماركونيكوف إذا ما كان المركب الأستيليني البادئ في التفاعل غير متناظر.



٣ - إضافة الماء Hydration. يمكن أن يضاف جزيء الماء إلى المركب الألكيني في وجود الحموض المخففة، وتعرف هذه الإضافة بالهيدرة hydration. ولا تحدث هذه الإضافة إلا في وجود الحمض المخفف أي أن وجود الحمض أمر لا بد منه لإتمام الإضافة الالكتروفيلية لجزيء الماء.



2- Methyl propene

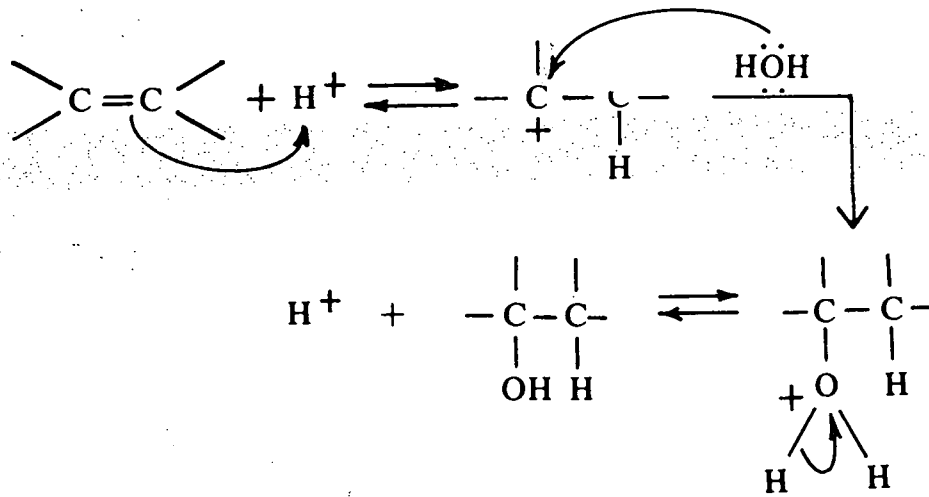
tert-Butyl alcohol

٢ - ميثل بروبين
(أيزوبيوتيلين)

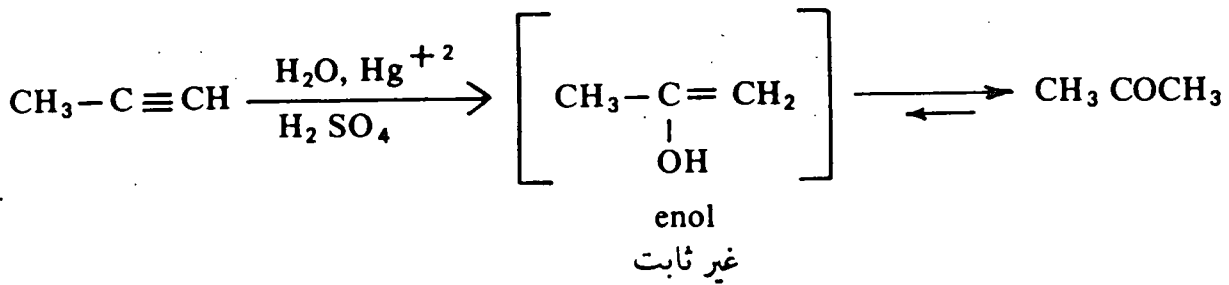
كحول بيوتيل ثالثي

الفصل الثالث
الألكينات
والألكاينات

هذا ويجب ملاحظة أن إضافة الأنفة الذكر تخضع لقاعدة ماركونيكوف للألكينات غير المتناظرة. وميكانيكية هذا التفاعل مشابهة تماماً لميكانيكية إضافة هاليد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة غير أن الهجوم هنا يتم بواسطة بروتون الحمض الحفزي المستخدم وذلك وفقاً للمعادلات التالية :



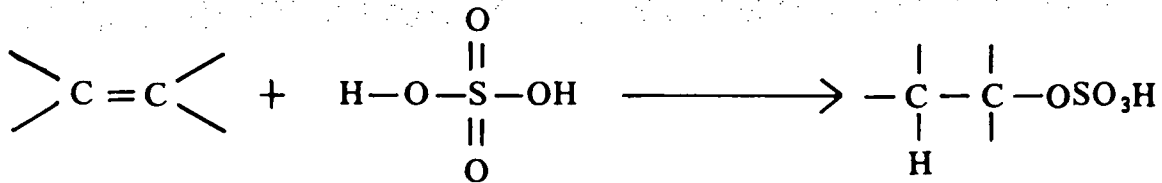
يضاف الماء بطريقة مشابهة إلى الرابطة الثلاثية بالأستيلين إلا أن التفاعل يحتاج إلى عامل مساعد آخر هو أيون الزئبق فلان التفاعل لا يوجد وأول ناتج إضافة هو الإنول المطابق والذي يحدث له «نزوج بروتوني» Tautomerism إلى الألدريد أو الكيتون المطابق. وتخضع أيضاً هذه الإضافة لقاعدة ماركونيكوف بالنسبة للأستيلينات غير المتناظرة.



٤ - إضافة حمض الكبريتيك. تتفاعل الألكينات مع حمض الكبريتيك المركز وتنتج مركبات يطلق عليها كبريتات الهيدروجين الألكيلية لها الصيغة

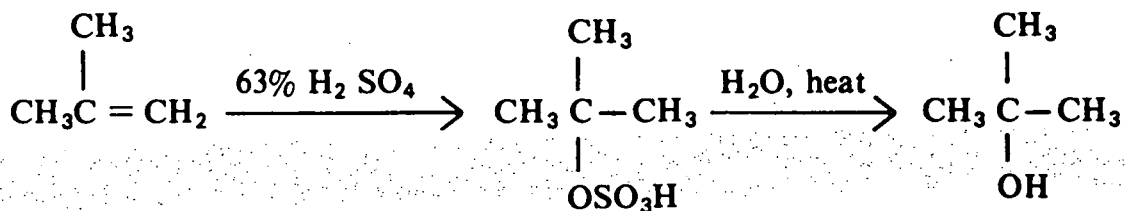
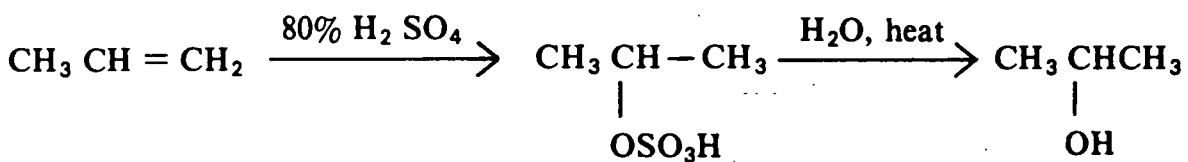
العامة ROSO_3H . ويتم إضافة عنصري حمض الكبريتيك H^+ و HSO_4^- بصورة مشابهة للإضافة الالكتروفيلية للألكينات. وتخضع هذه الإضافة لقاعدة ماركونيكوف.

أسم
الكيمياء
المضيفة

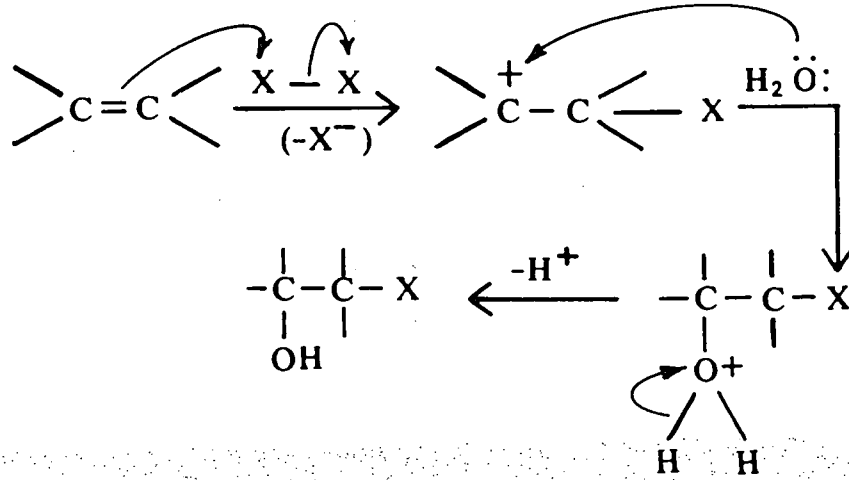


كبريتات الهيدروجين الألكيلية
alkyl hydrogen sulphate

وتحلل مائياً كبريتات الهيدروجين الألكيلية لتعطي الكحولات المطابقة وعليه فإن تفاعل المركبات الألكينية مع حمض الكبريتيك تمثل طريقة نافعة لتحضير بعض المركبات الكحولية.

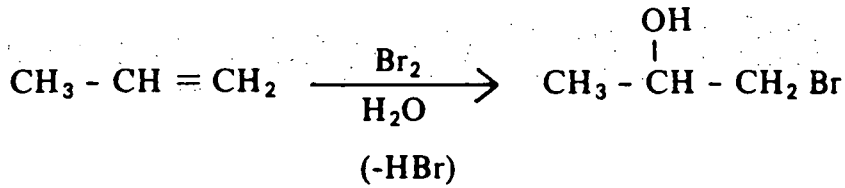


تكون الهالوهيدرين Halohydrin formation. إن إضافة المحلول المائي للهالوجين إلى الأوليفين ينتج عنه إضافة عناصر حمض هيبوهالوز Hypohalous (HO - X) إلى الرابطة المضاعفة ويتكون عنه ما يعرف بالهالوهيدرين. وتتلخص ميكانية هذا التفاعل كالتالي :

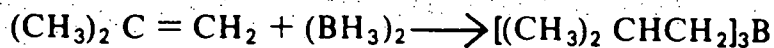


oxonium ion
أيون اكسونيوم

يتكون أيون الكربونيوم ويتفاعل مع الماء (يوجد بتركيز مرتفع) وليس مع الهاليد (X⁻)، وتنطبق قاعدة ماركونيكوف حيث يلعب الهالوجين دور العامل الالكتروفيلي ويتجه إلى ذرة الكربون المرتبطة بمجاميع بديلة أقل.

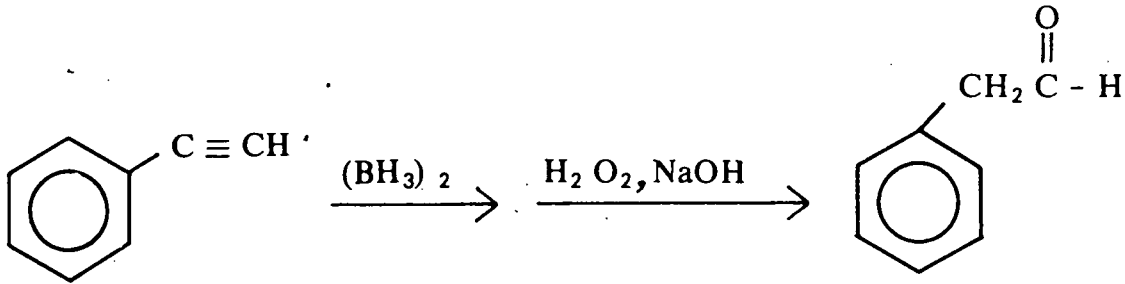
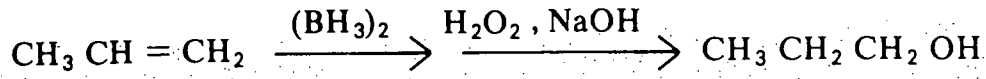


6 — إضافة البورون إلى الرابطة المضاعفة Hydroboration. إن تفاعل BH₃ (يوجد في الحالة الغازية كثنائي dimer) إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية يؤدي إلى إضافة الهيدروجين إلى ذرة كربون الرابطة المضاعفة وإضافة البورون إلى ذرة الكربون الأخرى لهذه الرابطة. وتتم الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف. هذا التفاعل مفيد جداً لتحضير بعض المركبات العضوية.

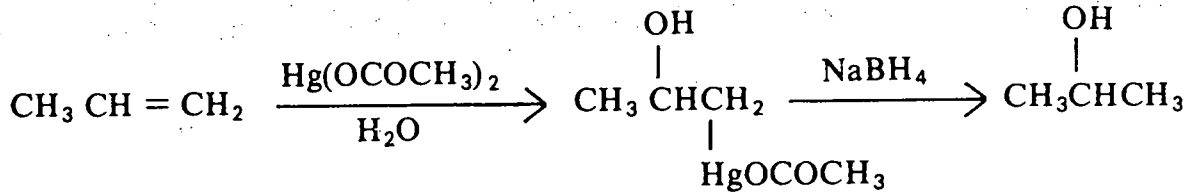


ثلاثي أيزوبيوتيل بوران

والمركب الناتج من هذا التفاعل يمكن أكسدته بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في المحلول القاعدي ويتكون الكحول المطابق.

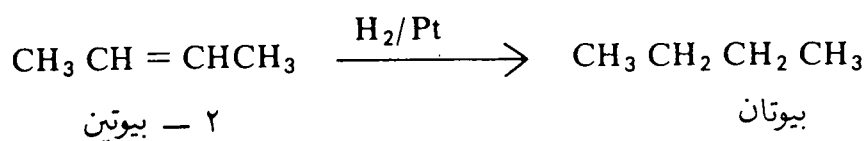


٧ - إضافة الزئبق. تتفاعل الألكينات مع خلاات الزئبق في وجود الماء لتعطي نواتج يمكن اختزالها بواسطة صوديوم بوروهيدريد إلى الكحولات المطابقة.



وبمقارنة الكحول الناتج من تفاعل مركبات البورون مع الكحول الناتج عن تفاعل الأوليفينات مع مركبات الزئبق، نجد أن الأول يعطي كحولاً أولاً (أي أن الكحول يتكون على عكس قاعدة ماركونيكوف) بينما الثاني (مركبات الزئبق) تعطي كحولاً ثانوياً (أي أن الكحول يتكون تبعاً لقاعدة ماركونيكوف) وهذا ما سنبحثه في فصل الكحولات.

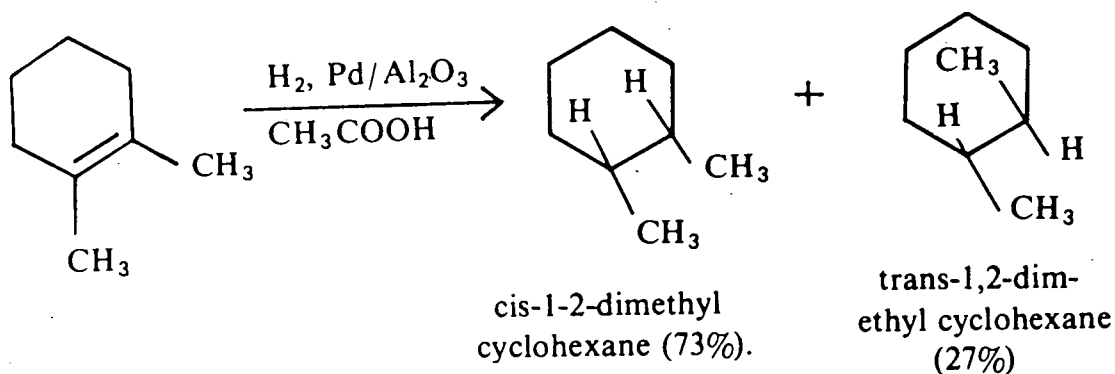
٨ - الهدرجة. تتطلب إضافة الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية وجود عامل مساعد غالباً ما يكون النيكل أو البلاديوم أو البلاتينوم.



وميكانيكية هذه الإضافة معقدة وغير مفهومة ولكن كل ما يعرف أن
جزء الهيدروجين يمكن أن يمتص ثم يتحلل إلى ذرات تمتص بدورها
على سطح المعدن.

والبلاديوم المستخدم لهذا الغرض هو في العادة أكسيد ويعرف
بعامل مساعد آدم "Adam's catalyst" والذي يحضر بنسب مختلفة مع
الفحم ليتناسب مع الأغراض التجارية. ويطلق على النيكل الذي يستخدم
كعامل مساعد يطلق عليه ريني نيكل "Raney Nickel" ويمكن تحضيره
في المختبر أثناء استخدامه من معاملة سبيكة النيكل والألومنيوم
بهيدروكسيد الصوديوم المخفف حتى يذوب الألومنيوم في القاعدة مخلفاً
وراءه النيكل في المحلول.

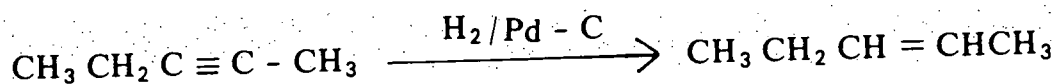
ومن أهم مميزات الهدرجة الحفزية هو ميل إضافة ذرتي
الهيدروجين إلى نفس الجانب من الرابطة المضاعفة أي «إضافة سيس»
وذلك وفقاً لما تكشفه التجربة. وعلى الرغم من أن «إضافة سيس» هي
السائدة إلا أنه يمكن مشاهدة «إضافة ترانس» أحياناً. على عكس
الإضافة الالكتروفيلية بواسطة الهالوجينات للرابطة المضاعفة التي غالباً
ماتكون إضافة من النوع ترانس.



هذا ويمكن ضبط هدرجة المركب الأستيليني لدرجة تكون
الأوليفين المطابق الأمر الذي يعتمد على ظروف التفاعل. فاستعمال نوعية

من البلاتيوم ذات فعالية معتدلة لدرجة تسمح معها بتوقف الهدرجة عند تكون الألكين المطابق ولا تحدث هدرجة تامة.

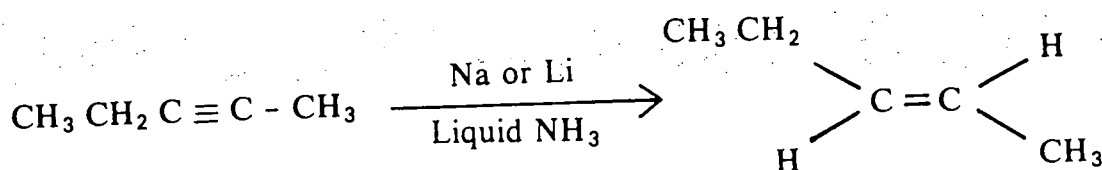
أسم
الكيمياء
العضوية



٢ - بنتاين

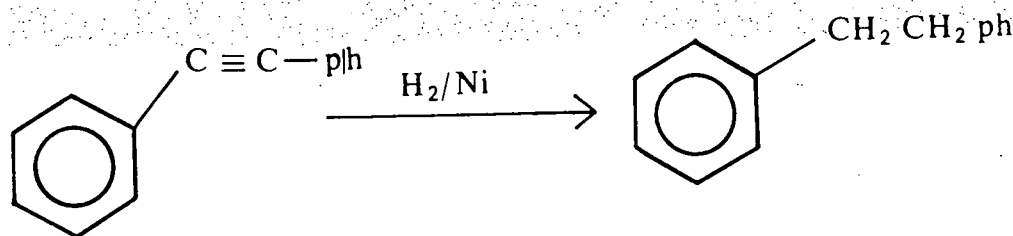
٢ - بنتين

وتحت الظروف السابقة لهدرجة المركب الأستيليني فإن الناتج الأوليفيني السائد هو المتشابه سيس. هذا ويسود المتشابه ترانس في هذه الإضافة إذا ماتم اختزال الرابطة الثلاثية بواسطة الصوديوم أو الليثيوم في الأمونيا السائلة. وميكانيكية هذا التفاعل غير معروفة ولكن من المحتمل أن تتم خلال انتقال الكترون عن طريق جذور حرة وسطية ينتج عنه أكسدة الصوديوم أو الليثيوم ثم اختزال المركب الألكيني.



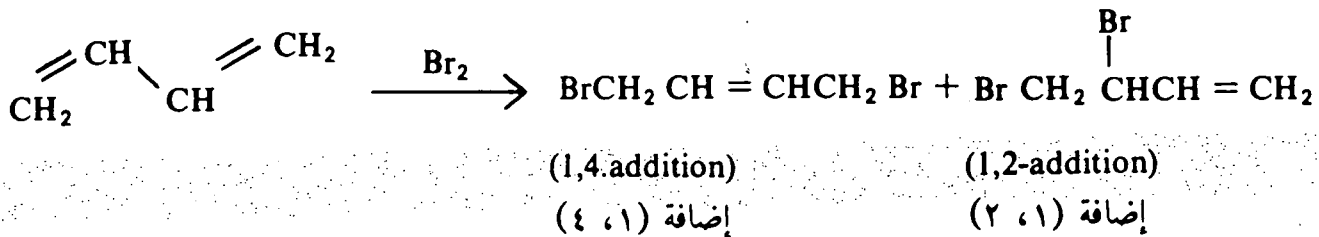
٢ - ترانس بنتين

وتحدث الهدرجة التامة - أي يتكون الألكان المطابق - إذا ما استخدم عامل مساعد أكثر نشاطاً.

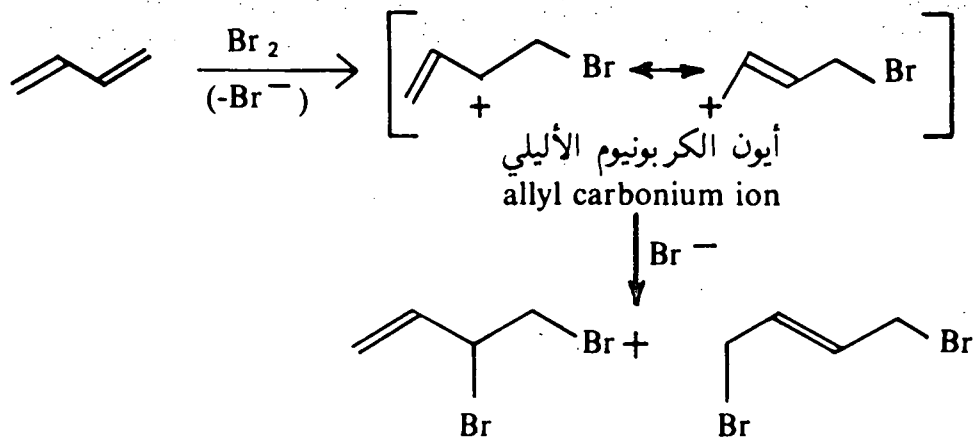


٩ - الإضافة إلى نظام الروابط المضاعفة المتبادلة conjugated. تعطي إضافة الكواشف الالكتروفيلية إلى الداينينات المتبادلة نواتج مختلفة عن نواتج

إضافة هذه الكواشف إلى الأوليفينات أو الأستيلينات المحتوية على رابطة مضاعفة واحدة. فالدايئينات المتبادلة تخضع لإضافة عبر النظام المتبادل وتنشأ نواتج إضافة (١، ٤) أي تضاف عنصرا الإضافة للكاشف إلى موضعي ١ و ٤. على سبيل المثال :



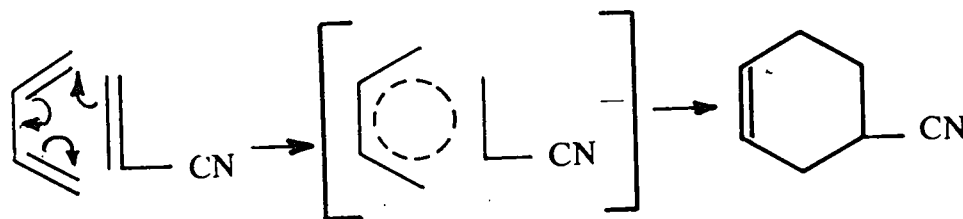
ويتضح احتمالية حدوث إضافة (١، ٤) عند التفتيش على أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) الناتج من الهجوم الإلكتروني في بادئ الأمر على أحد الرابطين المضاعفة. فأيون الكربونيوم الأيلي هو عبارة عن هجين طيني حيث تتوزع الشحنة الموجبة على ذرتي كربون كلاهما قابل للهجوم النيكلوفيلي. وفي العادة فإن الناتج السائد عند درجات الحرارة العادية هو الإضافة على الموضع الطرفي.



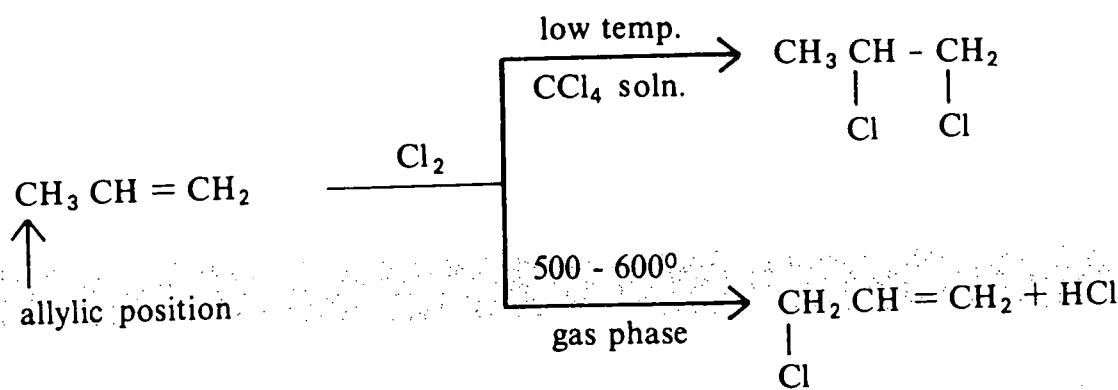
ومما تجدر الإشارة إليه أن ناتج الإضافة (١، ٢) يصبح سائداً إذا ماتمت هذه الإضافة عند درجات حرارة منخفضة.

هناك تفاعلات مهمة في التحضير المخبري لدارس الكيمياء العضوية تعرف بتفاعلات ديلز — ألدرد Diels-Alder وهي تفاعلات إضافة

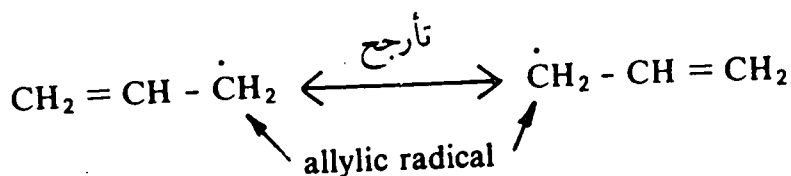
نواتجها مركبات حلقيه حيث تستخدم فيها مادتان أوليفينية أحدهما مركب دايميئي متبادل والآخر أحادي الرابطة الثنائية. ويخضع المركب الدايميئي إلى إضافة (١، ٤) في حين يخضع الأوليفين الآخر إلى إضافة (١، ٢) وتنتج مركبات سداسية الحلقة كما يتضح من المثال التالي :



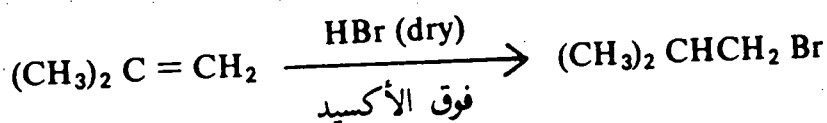
١٠ - استبدال بالهالوجين. سبق وأن عرفنا أن الهالوجين (Br_2, Cl_2) يمكن أن يضاف إلى الرابطة المضاعفة في الظلام وعند درجات حرارة منخفضة عن طريق إضافة الكتروفيلية. إلا أن الهالوجين قد يحل محل ذرة الهيدروجين الموجودة في الموقع الأليلي allylic hydrogen، وذلك عند إجراء التفاعل في وجود الضوء والحرارة كما يحصل في الألكانات المشعبة عن طريق تكوين شقوق حرة.



الاستبدال كما ذكرنا يحدث على الموقع الأليلي وذلك راجع إلى ثبات الجذر الحر عند هذا الموقع بسبب إمكانية حدوث تأرجح مع الرابطة المضاعفة.

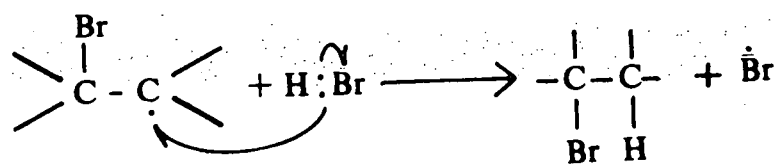
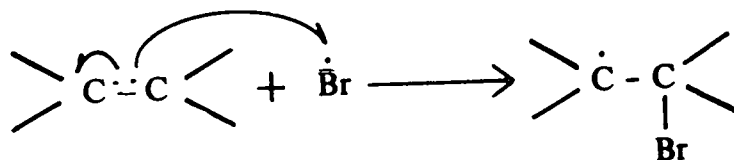
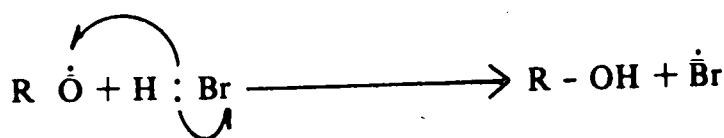
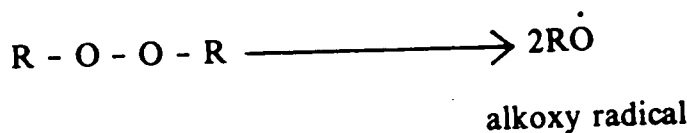


١١ - إضافة هاليد الهيدروجين في وجود فوق الأكسيد. كما سبق وأن رأينا فإن إضافة هاليد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة يتم وفقاً لقاعدة ماركونيكوف، أما في وجود فوق الأكسيد فتتم هذه الإضافة عكس ماتقضي به قاعدة ماركونيكوف.



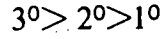
١ - برومو - ٢ - ميثل بروبان

ويتم هذا التفاعل بميكانيكية جذرية أي أن التفاعل هو تفاعل إضافة جذور حرة. تتكسر مادة فوق الأكسيد (-O-O-) وتعطي جذوراً حرة بدورها تحرر ذرة البروم من بروميد الهيدروجين وهذه خطوات بدء التفاعل ثم يستمر التفاعل وفقاً للمعادلات التالية :

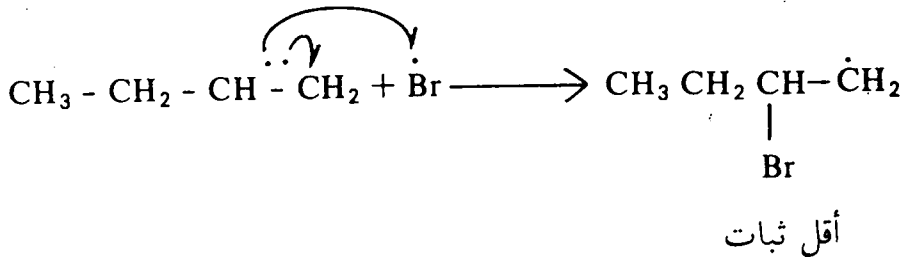
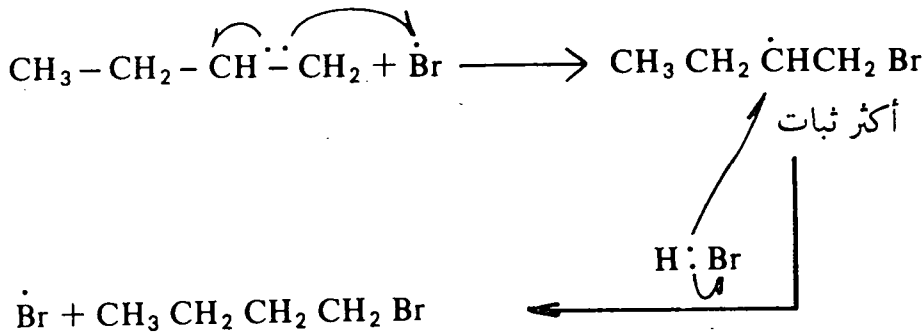


وحتى يمكن فهم مبدأ التوجيه لعنصري الإضافة (عكس قاعدة ماركونيكوف) لابد وأن نتذكر أن ثبات الجذور الحرة يتدرج وفقاً لما يلي:

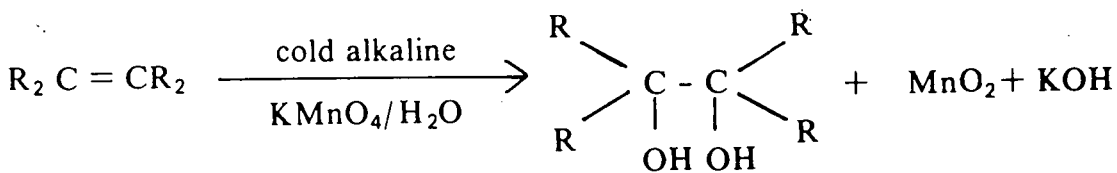
ألس
الكيمياء
المضيفة



فعند إضافة ذرة البروم إلى الرابطة المضاعفة فإن الإضافة تحدث بالطريقة التي تؤدي إلى تكون جذر الكربون الحر الأكثر ثباتاً.

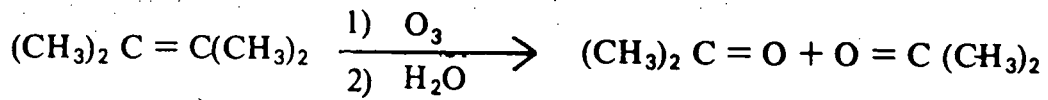


١٢ - أكسدة الأوليفينات. هناك بعض المواد المؤكسدة بإمكانها تحويل المركب الأوليفيني إلى جليكولات (كحولات ثنائية المجموعة الهيدروكسيلية). ومن أكثر هذه المواد المؤكسدة استخداماً لهذا الغرض هي برمنجنات البوتاسيوم في الوسط القاعدي.

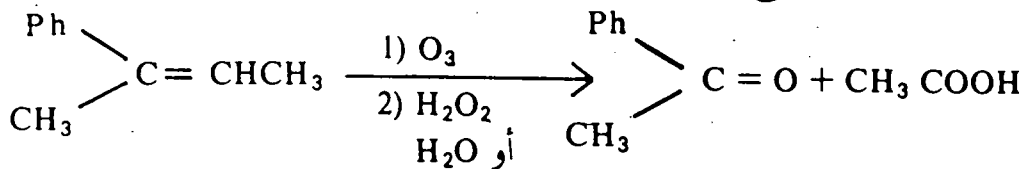


وتستخدم برمنجنات البوتاسيوم على نطاق واسع في المختبر بغرض تحضير الجليكولات حيث تعتبر طريقة أكسدة الأوليفينات هذه من أهم الطرق لتحضير الجليكولات. زد على ذلك أن هذه الطريقة تعتبر من الأهمية بمكان للكشف عن الألكينات حيث أنه يمكن التأكد من وجود ظاهرة عدم التشبع في مركب ما بإضافة محلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم فيتلاشى لون البرمنجنات البنفسجي نتيجة الأكسدة ويتكون راسب بني من ثنائي أكسيد المنجنيز. وتجدر الإشارة إلى أن زيادة تركيز برمنجنات البوتاسيوم وإجراء التفاعل عند ظروف أقوى قد تؤدي إلى أكسدة الجليكولات الناتجة إلى حموض كربوكسيلية. يمكن أكسدة الرابطة المضاعفة إلى ايوكسيد بواسطة فوق أكاسيد الحموض وسوف نبحث ذلك في فصل الاثرات.

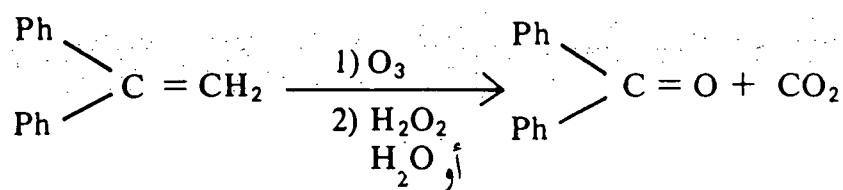
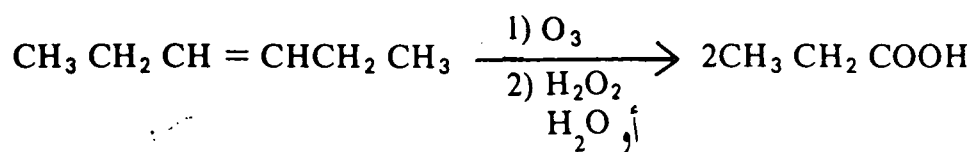
هذا وإذا ما استخدمت مادة مؤكسدة قوية مثل الأوزون فإن ذلك يؤدي إلى انقسام الرابطة المضاعفة بالأوليفينات، وتختلف نواتج هذه الأكسدة باختلاف المركب الألكيني. تؤدي أكسدة الأوليفينات رباعية الاستبدال إلى نشوء جزئين من الكيتون المطابق.



أما الأوليفينات المرتبطة بمجاميع بديلة أقل تؤدي إلى نواتج معقدة أثر أكسدتها لأن مركب الألدheid الناتج قد يتعرض في حد ذاته إلى الأكسدة بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين المضاف أو الناتج من إضافة الماء إلى ناتج الأكسدة بواسطة الأوزون.

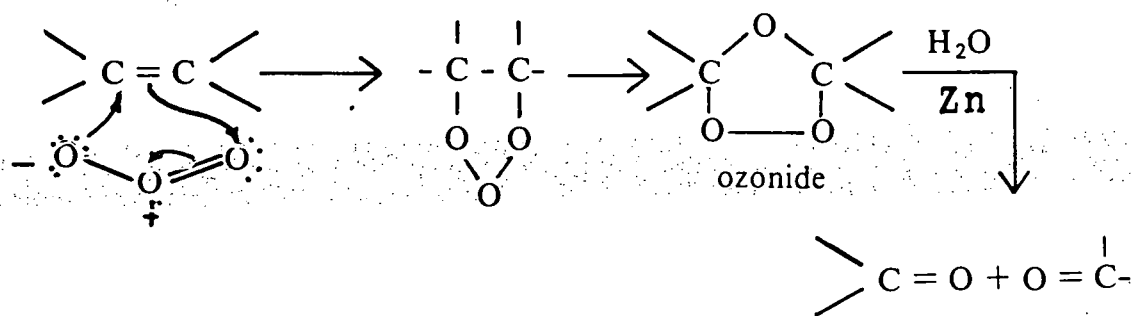


هذا وتأكسد الأوليفينات المتناظرة ثنائية الاستبدال إلى جزئين من الحمض المطابق في حين أن ثنائية الاستبدال غير المتناظرة تعطي كيتون وثنائي أكسيد الكربون عند أكسدتها.

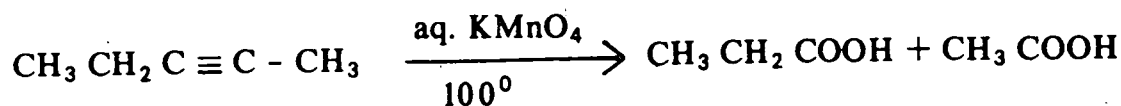
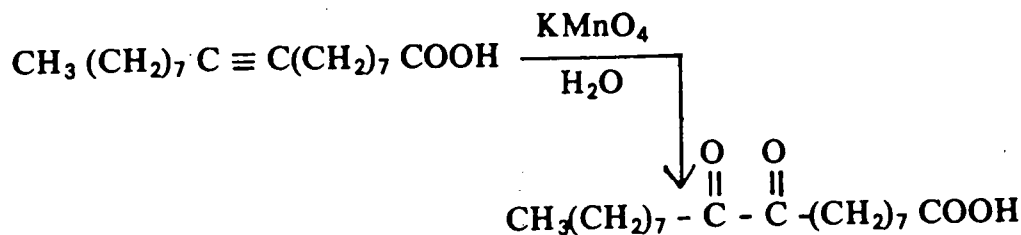


وبالإمكان أن تُمنَع خطوة تأكسد المركب الألدهيدي وذلك بعد إتمام إضافة الأوزون حيث تضاف مادة مختزلة مثل $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}$ لاختزال المادة المؤكسدة الفائضة وإزالتها من محتوى التفاعل. أما إضافة H_2O_2 فإنه عامل مؤكسد إضافي يضاف بتعمد وذلك لأكسدة الألدهيدات إلى الحموض المطابقة أو إلى ثاني أكسيد الكربون. ويطلق على عملية تحويل الألكينات إلى الدهيدات وكي-tonات بفعل الأوزون اسم التحلل الأوزوني "ozonolysis".

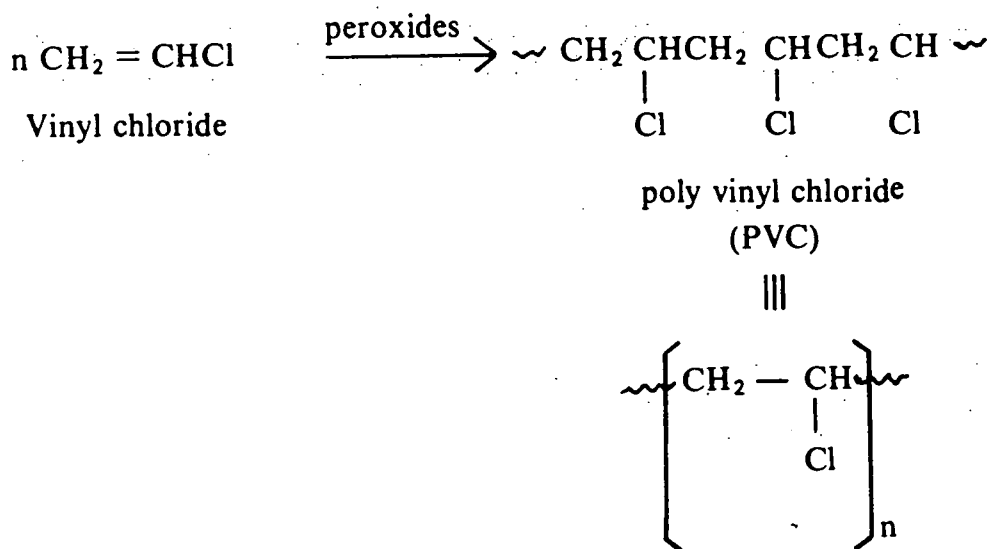
والطريقة العملية للأكسدة باستخدام الأوزون هي إمرار غاز الأوزون في محلول المركب الأوليفيني في مذيب خامل مثل رباعي كلوريد الكربون، ويبخر المذيب بعد إتمام عملية الأكسدة لتتخلف مادة الأزونيد ozonide زيتية القوام لا تتصف بالثبات ولها خواص انفجارية، لذا فهي تعامل مباشرة، بدون تنقية، بالماء في وجود مادة مختزلة.



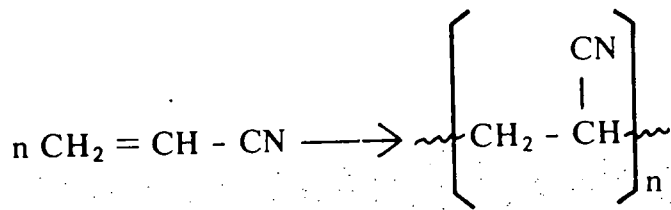
تتأكسد الألكينات بواسطة البرمنجنات المخففة وينتج أثر ذلك ٢،١ - ثنائي كيتونات. هذا وقد يحدث انقسام للرابطة الثلاثية عند ظروف أكسدة أقوى.



١٣ - البلمرة الإضافية Addition polymerization. عندما يسخن الايثيلين (الايثين) تحت ضغط وفي وجود الأوكسجين فإنه يمكن الحصول على مركب ذي وزن جزيئي مرتفع ماهو إلا مركب ألكاني بسلسلة طويلة يتكون من العديد من وحدات الايثيلين وعليه يسمى عديد الايثيلين polyethylene. تتم العملية أيضاً لمشتقات الايثيلين على نفس النمط. فعلى سبيل المثال، يتبلمر كلوريد الفايثيل إلى عديد كلوريد الفايثيل.

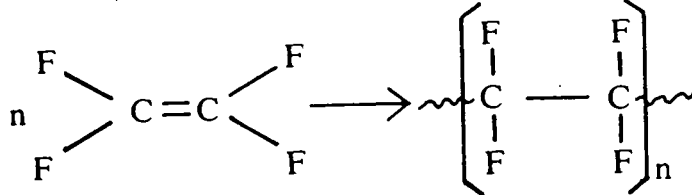


تبلمر الكثير من مشتقات الايثيلين وتعطي البلاستيك بأنواعه وتتم البلمرة تحت ظروف مختلفة بغية الحصول على مواد مختلفة بخواص مختلفة لها استعمالات مختلفة أيضاً.



Orlon

أورلون

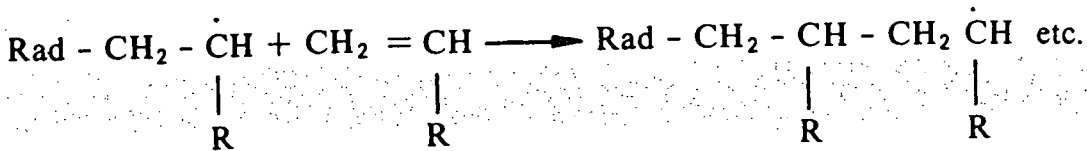
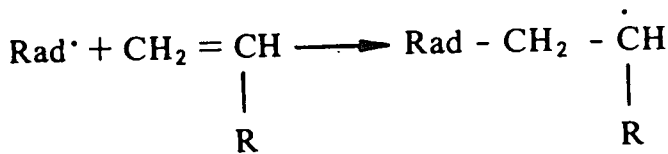


Teflon

تيفلون

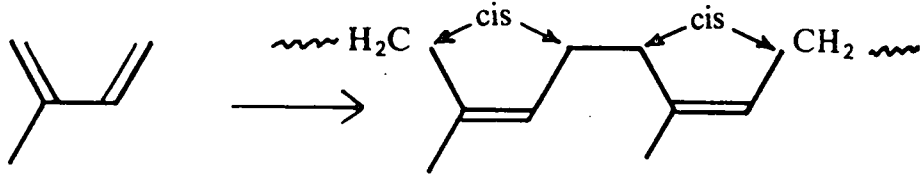
أسـ
الكيمياء
العضوية

تحتاج بلمرة الايثلين أو مشتقاته إلى وجود كمية قليلة من مادة لازمة لبدأ التفاعل أكثرها شيوعاً هي مواد فوق الأوكسيد (البيروكسيدات) والتي تعطي عند تكسرها جذوراً حرة. تضاف هذه الجذور إلى الرابطة المضاعفة في جزئ الألكين معطية جذور حرة جديدة، ومن ثم يضاف الجذر الحر الجديد إلى جزئ آخر من الألكين لإعطاء جذر حر أطول سلسلة يضاف هو الأخير إلى جزئ الكيني جديد.. وهكذا، وأخيراً يمكن إنهاء التفاعل باتحاد جذرين حرين أي إيقاف تكوين الجذور الحرة.



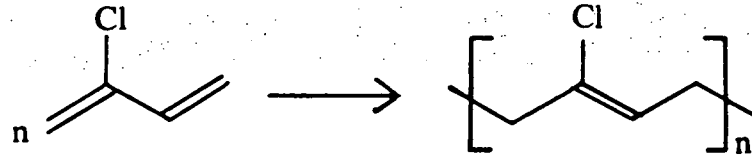
وعلى نفس النمط تتبلمر مركبات الداينينات المتناوبة conjugated dienes تحت ظروف حفزية، مماثلة، لبلمرة الايثلين أو مشتقاته. على سبيل المثال المطاط الطبيعي ماهو إلا عديد أجزاء من مركب ٢ - ميثل - ١، ٣ - بيوتادايين (أيزوبرين isoprene)، والوضع الهندسي للرابطة المضاعفة في المطاط الطبيعي هي «سيس».

الفصل الثالث
الألكينات
والألكاينات



cis.polyisoprene

هذا ولقد توفرت العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تحضير مطاط صناعي يمكن أن يحل محل المطاط الطبيعي. ولعل أقدم مطاط صناعي هو ما يعرف بـ "buna-s" الذي يتألف من ٣ أجزاء بيوتادايثين وجزء من ستيرين styrene. وهناك نوع آخر من المطاط الصناعي يسمى نيوبرين neoprene والذي يستخدم على نطاق واسع في وقتنا الحاضر ومن أهم مميزاته أنه يقاوم الزيوت (المطاط الطبيعي يفسد تدريجياً مع ملامسته للزيوت). ومطاط نيوبرين ماهو إلا عديد أجزاء من ٢ - كلورو - ١،٣ - بيوتادايثين.

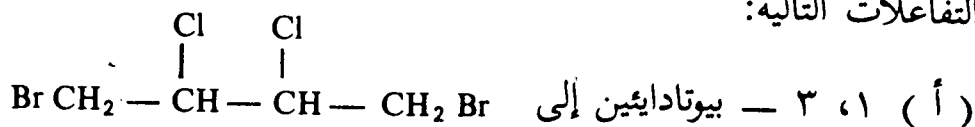


التعرف على الألكينات والألكاينات :

يمكن تمييز المركب الألكيني بواسطة الاختفاء الفوري للون البروم أو بواسطة إختفاء لون البرمنجنات علماً بأن كشف البرمنجنات قد تخضع له الالكاينات والألدهيدات. أما الألكاينات التي تحتوي ذرة هيدروجين طرفية، فيمكن تمييزها بواسطة تحويلها إلى استيليدات الفضة والنحاس وقد سبق شرح ذلك.

أسئلة عامة :

س ١ : حدد الكواشف وكذلك ظروف التفاعل اللازمة كي يتم كل تفاعل من التفاعلات التالية:



ب) سيكلوهكسان إلى سيكلوهكسين.

ج) ٢ - كلوروبيوتان إلى ٢ - بيوتين.

د) ١ - بنتين إلى ١ - بنتاين.

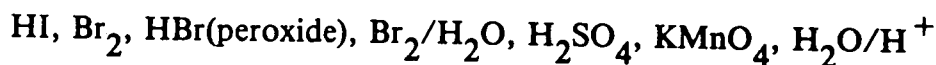
هـ) بروبان إلى بروبين.

و) بروبين إلى ١، ٢، ٣ - ثلاثي بروموبروبان.

ز) أستيلين و ١ - بروموبروبان إلى ١ - بنتاين.

ح) ١ - بنتين إلى $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HCHO}$

س ٢ : ارسم الصيغ البنائية للمركبات الناتجة من تفاعل كل من ٣ - ميثل - ١ - بنتين و ١ - بيوتان مع الكواشف التالية :



س ٣ : اذكر اختباراً كيميائياً بسيطاً للتمييز بين كل مركبين مما يلي:

١ - هكسين وبروميد أليل Allyl bromide

٢ - بيوتان و ١ - بيوتانين.

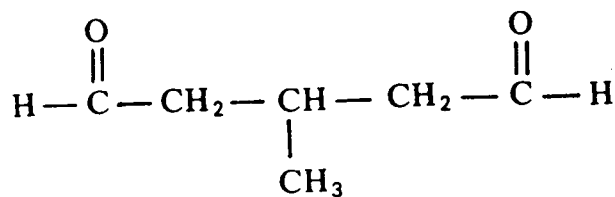
٣ - أستيلين و ٢ - بنتين.

٤ - ٢ - بنتين و ٢ - بنتاين.

٥ - ١ - بنتاين و ٢ - بنتاين.

٦ - بروبين وبروبانين.

س ٤ : مركب ألكيني أ صيغته الإجمالية C_6H_{10} ، عند هدرجته يأخذ مولاً واحداً من الهيدروجين فقط. كما يتحول بالتحلل الأوزوني إلى مركب واحد فقط له الصيغة التالية :

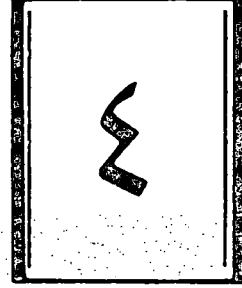


ارسم الصيغة البنائية للمركب أ.

س ٥ : مركب عضوي «أ» صيغته الإجمالية $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ، ينتج متشابهان «ب» و«ج» من معاملته بهيدروكسيد البوتاسيوم كل منهما له الصيغة الإجمالية C_4H_8 وعند إضافة الأوزون، لكل من «ب» و«ج»، إضافة الماء فإن «ب» يعطي ناتجاً واحداً هو CH_3CHO بينما يعطي «ج» ناتجين مختلفين.

ارسم الصيغ البنائية للمركبات «أ» و«ب» و«ج».

الفصل الرابع : المركبات الأروماتية



مقدمة :

كان يطلق على البنزين ومركبات أخرى متشابهة اسم المركبات الأروماتية «المركبات العطرية» لأن تلك المركبات لها روائح عطرية مميزة ولكن معنى تلك التسمية لم يعد ساري المفعول وأصبحت المركبات الأروماتية (العطرية) تضم كل المركبات الحلقية الأخرى التي تشارك البنزين في خواصه الكيميائية وخاصة فيما يتعلق بالثبات الكيميائي غير العادي لتلك المركبات الأروماتية مقارنة بالأوليفينات.

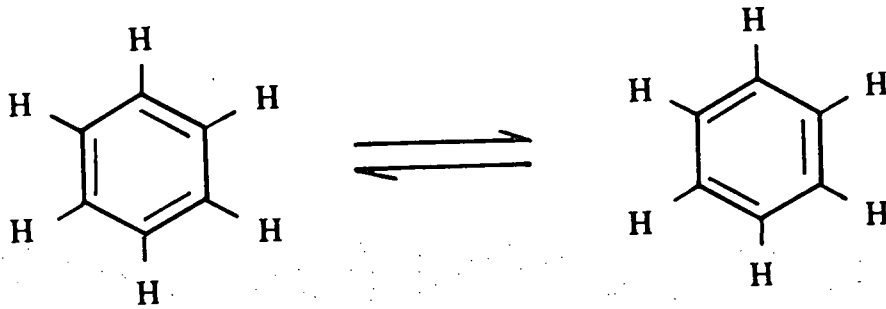
يتضح من مقارنة الصيغة الكيميائية العامة للبنزين (C_nH_{2n-6}) بالصيغة الكيميائية العامة للأوليفينات (C_nH_{2n}) أن البنزين يفوق الأوليفينات في خاصية عدم التشبع، حيث يحتوي على ثلاث روابط ثنائية (مضاعفة)، ومع ذلك لا يتفاعل بالإضافة كما في حالة الأوليفينات، حيث أنه لايزيل لون البروم ولا لون برمنجنات البوتاسيوم، وإنما يتفاعل عن طريق الاستبدال بدل الإضافة إذ يعزى ذلك إلى ثبات الروابط الثنائية في البنزين كما سيتضح فيما بعد.

تركيب جزيء البنزين :

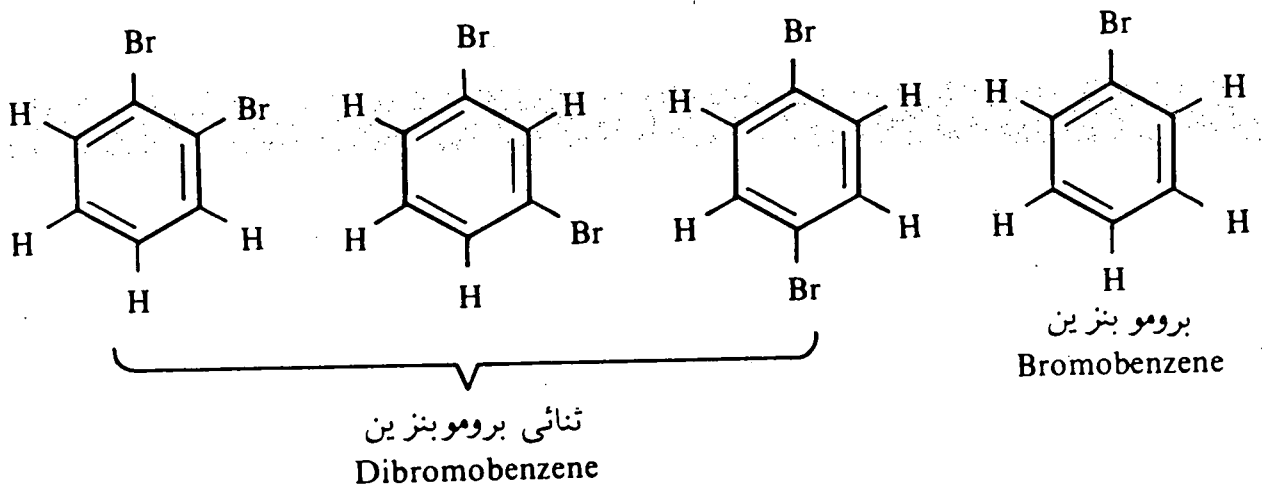
الكيماويات
المعضية

١ - اقتراح ككيولي :

لقد اقترح العالم ككيولي (١٨٦٥م) أن البنزين عبارة عن حلقة سداسية الأضلاع تتكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين كل واحدة من ذرات الهيدروجين متصلة بذرة كربون، واقترح كذلك أن البنزين يحتوي على ثلاث روابط مضاعفة لكي تنطبق القاعدة التي تنص على أن الكربون رباعي التكافؤ، وأن تلك الروابط المضاعفة تتحرك إلى الأمام وإلى الخلف بشكل سريع كي تكون الأشكال الآتية التي لا يمكن فصلها.



هذا الاقتراح يفسر الحقيقة التي تنص على وجود مركب واحد فقط لبرومو بنزين أي أنه لا يوجد متشابهات أخرى كما أنه يوجد ثلاثة متشابهات فقط لثنائي برومو بنزين وهذا دليل على أن جميع ذرات الهيدروجين الستة متكافئة.

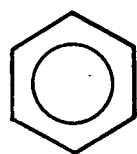
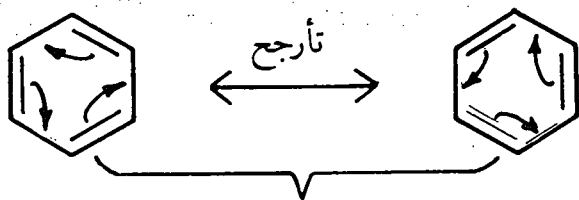


بالرغم من أن اقتراح ككيولي منسجم مع كثير من نتائج التجارب الخاصة بالبنزين إلا أنه لم يحل المشكلة بشكل نهائي فيما يتعلق بالثبات الكيميائي غير العادي للبنزين مقارنة بالأوليفينات. فإذا كان البنزين يحتوي على ثلاث روابط مضاعفة، كما اقترح ككيولي، فإنه يجب أن يتفاعل مع البروم (Br_2) كما لو كان أوليفين ولكن في الواقع نجد أن البنزين إلى حد ما خامل تجاه البروم. لذلك فإن البنزين لا يمكن أن يكون لديه ثلاث روابط مضاعفة كما هو مقترح.

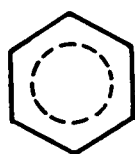
التأرجح (الطنين) في حلقة البنزين :

— ٢ —

تنص نظرية التأرجح على أنه «كلما أمكن تمثيل مادة بشكلين (أو أكثر) متكافئين أو قريبين للتكافؤ في التركيب ومختلفين فقط في موقع الكترولونات التكافؤ دون المساس بهيكل المجموعة، فإن الجزئ الأصلي لا يمثل أيًا منهما، ولكن عبارة عن هجين تأرجحي لجميع الأشكال التأرجحية».



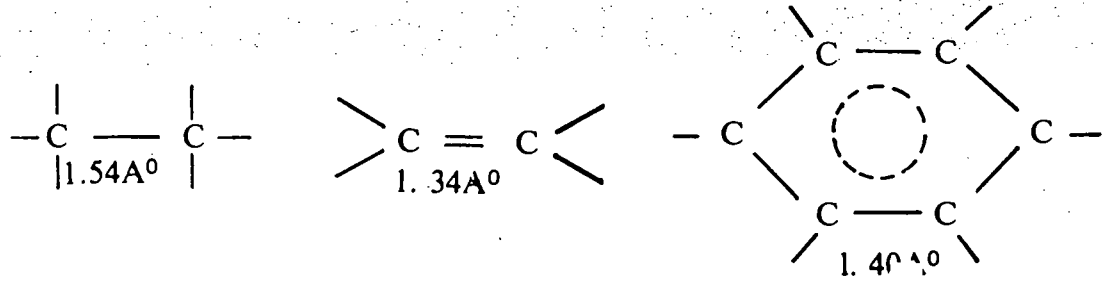
أو



كما يمكن تمثيلها بالشكل

وبالرجوع إلى جزئ البنزين فإن الشكلين السابقين لجزئ البنزين لا يمثلان الجزئ ولكن الشكل الحقيقي لجزئ البنزين عبارة عن هجين تأرجحي من هذين الشكلين. وبناء على أنه هجين فإن الروابط في كلا الشكلين تكون متساوية. ولقد ثبت من القياسات الفيزيائية أن طول كل رابطة هو ١٤٠ أنجستروم وهذه قيمة عددية متوسطة بين القيمة العددية

التي تخص الرابطة الأحادية (١٥٤ ر أنجستروم) وبين القيمة التي تخص
الرابطة الثنائية (١٣٤ ر أنجستروم).



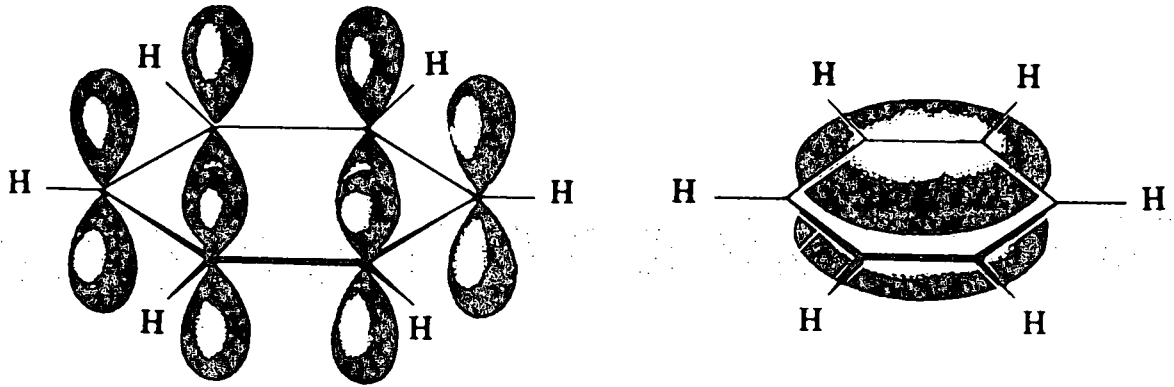
نجد أن الشكل التآرجحي السابق أكثر استقراراً من أشكال
ككيولي السابقة، بمعنى آخر أن الثبات الناشئ من التآرجح كبير لدرجة
أن روابط الباي π -bonds (الروابط الثنائية) للجزء تقاوم الكسر على
عكس ما هو موجود في الأوليفينات.

يجب أن لا يفوتنا أن شرط حدوث التآرجح في أي جزء هو
وجود روابط مضاعفة (ثنائية) في حالة متناوبة، بمعنى آخر وجود رابطة
ثنائية يليها رابطة أحادية ورابطة ثنائية وهكذا كما هو الحال في
جزء البنزين.

٣ - المدارات الجزيئية :

المدارات الجزيئية لجزء البنزين تعطي صورة أوضح للرابطة
المضاعفة في جزء البنزين. نجد أن ذرات حلقة البنزين تقع في
مستوى واحد وأنها مرتبطة مع بعضها على هيئة سدس متساوي الأضلاع
(زوايا ١٢٠). بها كل الروابط الست بين ذرات الكربون بنفس الطول
(١٤٠ ر أنجستروم) وكل ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين، ولمثل هذا
النوع من الروابط، كل ذرة كربون يكون لديها مدارات من نوع sp^2 .
ذرات الكربون الست مرتبطة مع بعضها البعض بشكل سداسي بروابط
أحادية تتكون بتداخل مدارات من نوع sp^2 وكل ذرة كربون مرتبطة بذرة
هيدروجين برابطة سيجمما Sigma bond ناتجة من التداخل بين مدارات 1s
و sp^2 . بالإضافة إلى ذلك كل ذرة كربون تحتوي على مدار 2p يحتوي

على الكيترون واحد. التداخل بين مدارات $2p$ الستة يكون ثلاث روابط باى. وبسبب تماثل الجزيء، فإن كلا من مدارات $2p$ يمكن أن يكون رابطة مع أى مدارات $2p$ في ذرتي الكربون المتجاورتين، أي أن مدارات باى تكون لا موضعية، وبالتالي فإن كثافة الكيترونات باى π -electrons تكون تماماً متماثلة حول حلقة البنزين مكونة سحابة الكيترونية تمتد فوق وأسفل الحلقة وتؤدي إلى ثبات الجزيء واستقرار الحلقة، وبناء على ذلك فإن الروابط بين ذرات الكربون لا تأخذ أبعاد أطوال الرابطة الأحادية أو الثنائية وإنما تكون أبعاد أطوال وسطية بين القيمة التي تخص الرابطة الأحادية والثنائية كما سبق وأن أوردنا. والشكل ٤ - ١ يوضح مدارات $2p$ وسحابة الكيترونات باى لحلقة البنزين.



مدارات $2p$.

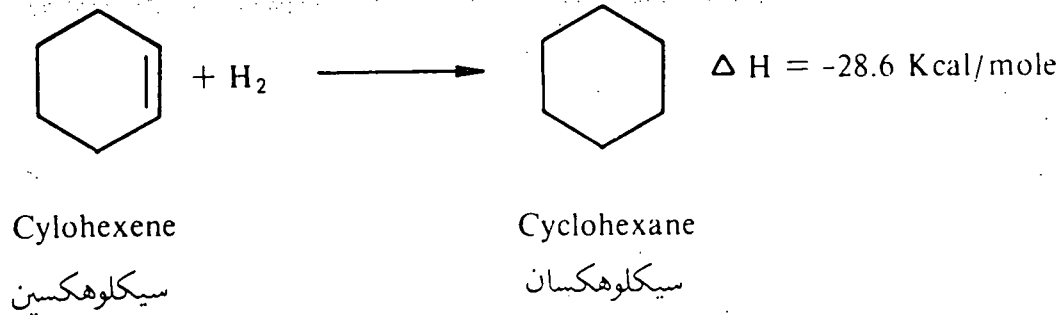
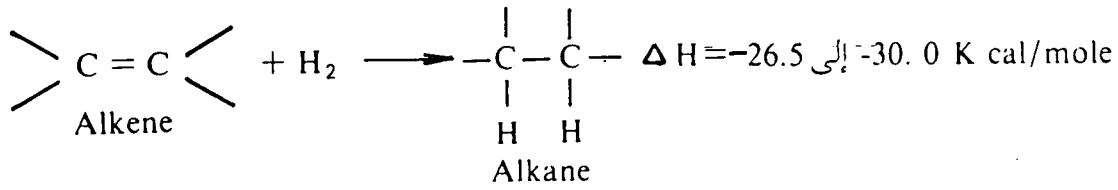
سحابة الكيترونات باى

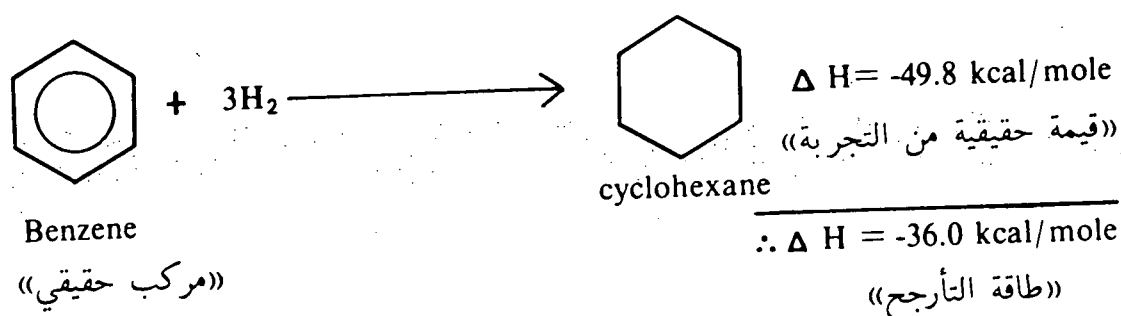
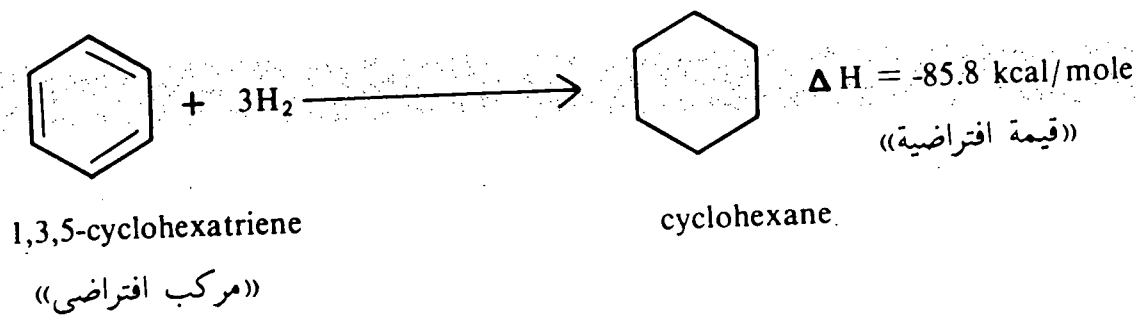
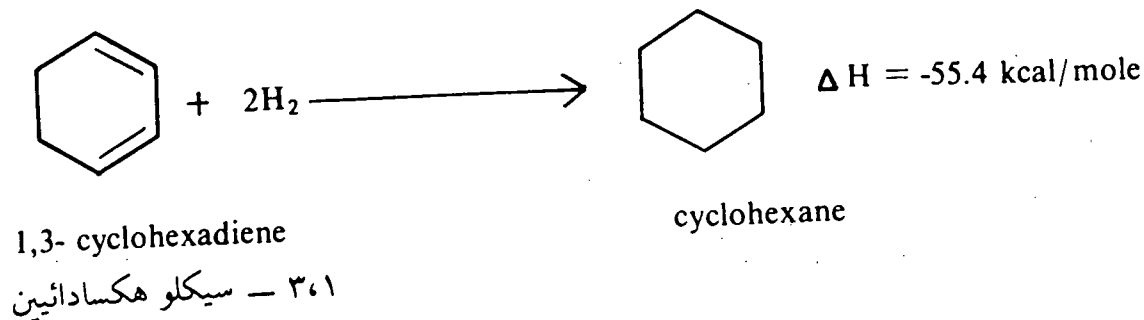
شكل ٤ - ١: روابط σ ، π لجزيء البنزين

طاقة التارجح للبنزين :

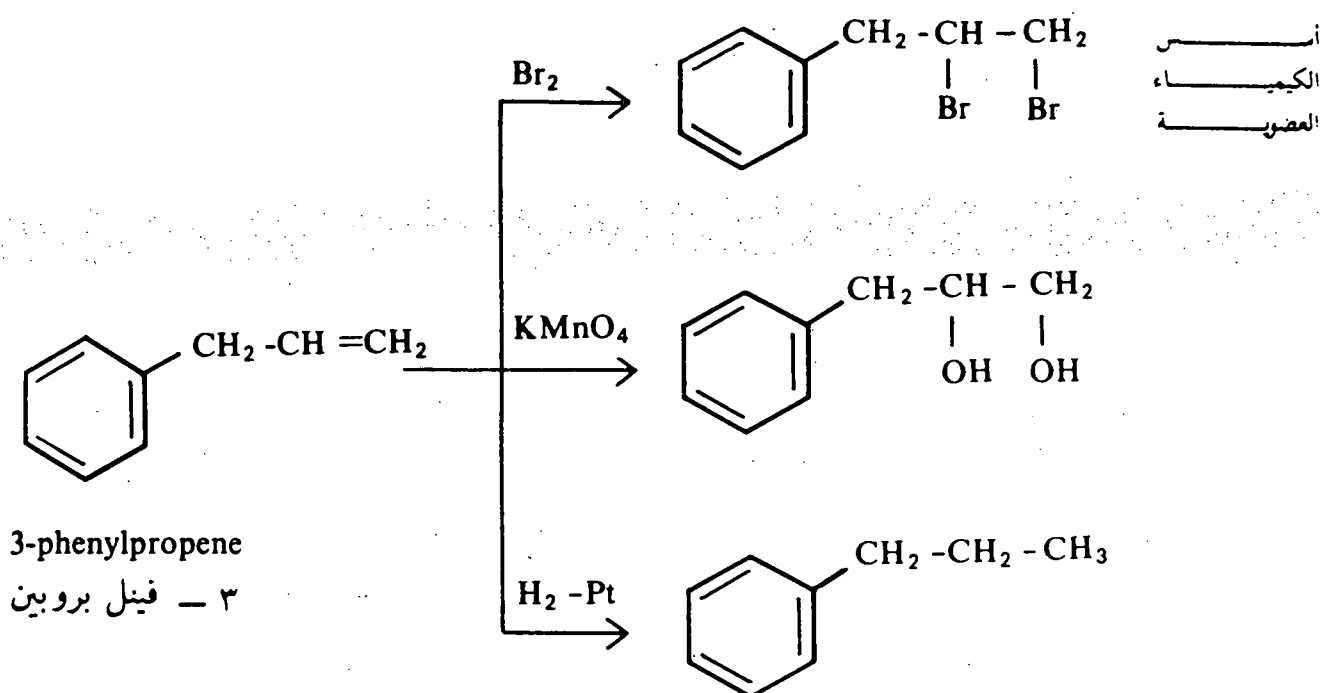
يخضع البنزين والمركبات الأروماتية الأخرى لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة نظراً لثبات الروابط الثنائية بسبب الكيترونات باى اللاموضعية أو بمعنى آخر بسبب التارجح. ولكي نوضح تلك الحقيقة نقارن بين الحرارة المتوقعة انبعاثها لجزيء البنزين وفقاً لمباديء قياس كمية الحرارة وبين كمية الحرارة المنبعثة فعلاً بالتجربة والنتيجة عن هدرجة جزيء البنزين. ومن المعروف أن هدرجة

رابطة ثنائية معزولة في مركب ما مفتوح تؤدي إلى انبعاث حرارة قيمتها من ٢٦ر٥ إلى ٣٠ كيلو سعر حراري لكل مول. وتفيد التجربة أن مقدار الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسين هي ٢٨ر٦ كيلو سعر حراري لكل مول، في حين أن الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسادائين هي ٥٥ر٤ كيلو سعر حراري لكل مول وهذه قيمة مضاعفة لتلك القيمة الناتجة من الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسين. ومن البديهي أن نتوقع أن حرارة هدرجة البنزين تساوي ثلاثة أمثال حرارة هدرجة السيكلوهكسين طالما أن حرارة هدرجة أي رابطة ثنائية تساوي ٢٨ر٦ كيلو سعر حراري لكل مول، بمعنى آخر أن تكون الحرارة المنبعثة عند هدرجة البنزين تساوي ٨٥ر٨ كيلو سعر حراري لكل مول، ولكن كمية حرارة هدرجة البنزين الناتجة من التجربة هي ٤٩ر٨ كيلو سعر حراري لكل مول، أي أن هناك فارقاً كبيراً بين حرارة هدرجة مركب له ثلاث روابط ثنائية، كما هو الحال في المركب الافتراضي سيكلوهكساترايين ، وبين حرارة هدرجة البنزين يساوي ٣٦ كيلو سعر حراري لكل مول، أي أن البنزين أقل طاقة بمقدار ٣٦ كيلو سعر حراري لكل مول. وفارق الطاقة هذا هو المسئول عن ثبات حلقة البنزين. ولما كان هذا الثبات ناشئاً عن ظاهرة التآرجح على حلقة البنزين فإن فارق الطاقة يعرف بطاقة التآرجح.





وبالتالي فإن الحلقة ذات الصيغة الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال حيث تحل مجموعة أو أكثر محل ذرة هيدروجين أو أكثر في الحلقة وليس كما هو الحال في الأوليفينات والتي تخضع لتفاعلات الإضافة لأن تفاعلات الإضافة إن حدثت على حلقة البنزين تؤدي إلى تخريب الحلقة الأروماتية وبالتالي فقد طاقة التآرجح التي تؤدي إلى استقرار البنزين. فمثلاً لو فاعلنا جزيء ٣ - فينيل برومين، والذي يحتوي على كل من جزيء البنزين وعلى أوليفين، مع البروم أو برمجنات البوتاسيوم المخففة أو مع الهيدروجين والبلاتين عند درجات حرارة عادية نجد أن الإضافة تحدث فقط على جزيء الأوليفين دون المساس بحلقة البنزين مما يؤكد ثبات حلقة البنزين.

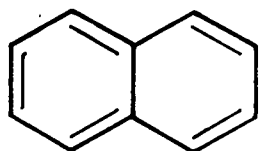


الخاصية الأروماتية :

- هناك خواص جامعة لكل من المركبات الأروماتية وهي كما يلي :
- ١ - أن يحتوي المركب الأروماتي على شكل حلقي يحتوي على سحابة في مسار دائري من الكترونات باى اللاموضعية فوق وتحت مستوى الحلقة ناتجة عن تداخل بين الالكترونات الموجودة في مدارات P المتجاورة. بمعنى آخر لكي نحصل على سحابة الكترونية في مسار دائري يجب أن لا تكون الذرات في الحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.
 - ٢ - لكي يحصل أقصى تداخل بين مدارات P يجب أن تقع ذرات المركب الأروماتي على مستوى واحد.
 - ٣ - تؤدي هذه السحابة من الكترونات باى اللاموضعية إلى ثبات الحلقة الأروماتية وبالتالي فإن الحلقة ذات الصفة الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة التي بدورها تؤدي إلى تخریب الصفة الأروماتية.
 - ٤ - يجب أن تحتوي السحابة الالكترونية على مجموع $(4n + 2)$ من

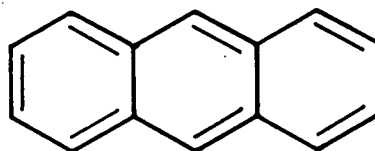
الالكترونات باي حيث $n =$ صفر، ١، ٢، ٣، ٤ الخ.
أي أنه يجب أن تحتوي على أعداد خاصة من هذه الالكترونات
مثل ٢، ٦، ١٠ وهكذا، حتى يكون المركب أروماتياً، وتسمى هذه
القاعدة بقاعدة هوكل Huckel نسبة إلى مكتشفها وهي تعتمد على
ميكانيكا الكم.

ففي حالة جزيء البنزين مثلاً نعتبر n يساوي واحد وبالتالي يصبح
القانون $6 = 2 + 4(1)$ وهذا ينطبق على عدد الالكترونات باي في حلقة
البنزين حيث أنه يوجد ستة الكترونات باي. ويمكن تطبيق هذه القاعدة
على المركبات الأروماتية التي تشمل أكثر من حلقة بنزين كالنفثالين
(عشرة الكترونات باي) والانثراسين (أربعة عشر الكترون باي). وكذلك
فإن المركبات غير المتجانسة مثل البيرول والأندول وغيرها تعتبر أروماتية
مثلها مثل البنزين في خواصه. كما أن قاعدة هوكل تنطبق عليه حيث أن
البيرول مثلاً يحتوى على ستة الكترونات باي أربعة منها على مدارات $2p$
لذرات الكربون الأربع واثنان على مدار $2p$ للذرة غير المتجانسة.



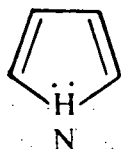
Naphthalene
نفثالين

$$4(2) + 2 = 10 \pi \text{ en's}$$



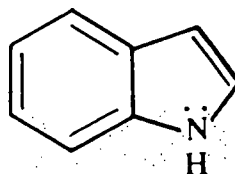
Anthracene
أنثراسين

$$4(3) + 2 = 14 \pi \text{ en's}$$



pyrrole بيرول

$$4(1) + 2 = 6 \pi \text{ en's}$$

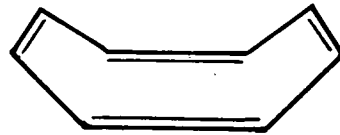
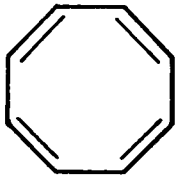


Indole أندول

$$4(2) + 2 = 10 \pi \text{ en's}$$

أسم
الكيمياء
المعضية

من جهة أخرى نجد أن مركب السيكلو أوكتاترائين cyclooctatetraene الذي يحتوي على ثمانية إلكترونات باي يعتبر مركباً غير أروماتي لأن قاعدة هوكل لا تنطبق عليه حيث أنه لا يوجد عدد صحيح يمكن تعويضه على الرمز n لكي نحصل على العدد ثمانية طبقاً للقاعدة $4n + 2$. لذلك نجد أن جزيء السيكلو أوكتاترائين يتفاعل مع البروم وبرمنجنات البوتاسيوم بالإضافة كما في حالة الأوليفينات. وقد بينت الأشعة السينية أن ذراته لا تقع على مستوى واحد وكما نعرف أنه شرط أساسي للمركبات الأروماتية أن تقع ذراتها على مستوى واحد.



Cyclooctatetraene

سيكلو أكتاترائين

(ذراته لا تقع في مستوى واحد)

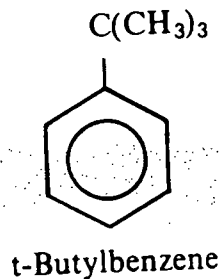
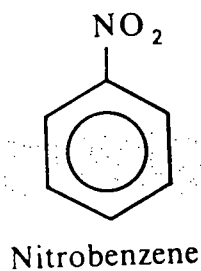
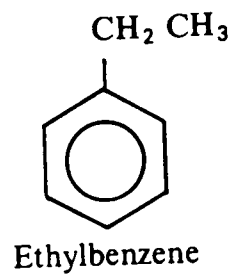
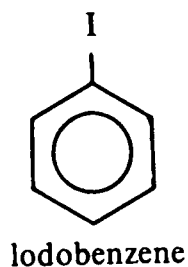
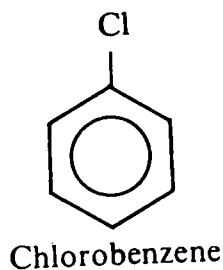
الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل عديم اللون، ذو رائحة عطرية مميزة، يغلي عند 80°C وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند 5°C ، وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث أنه يعتبر جزيئاً غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبياً أعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات الباي.

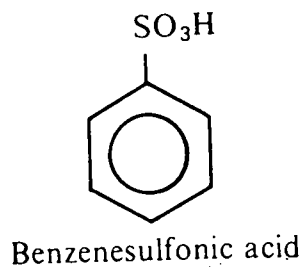
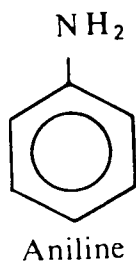
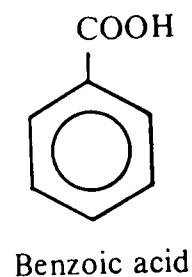
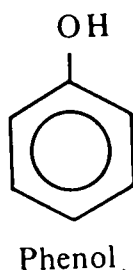
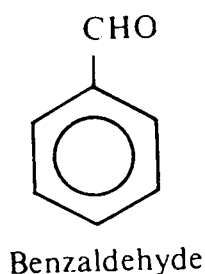
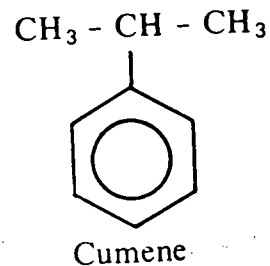
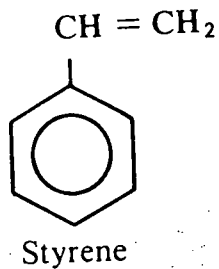
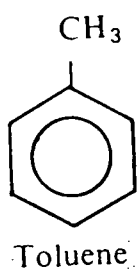
تسمية مشتقات البنزين :

قد تحمل حلقة البنزين مجموعة بديلة أو أكثر. فعند استبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة، فقد جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين.

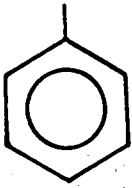
الفصل الرابع
المركبات
الأروماتية



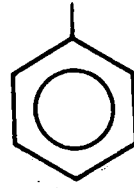
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل :



وفي بعض الأحيان يستحسن أن نعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة وتأخذ الاسم فينل وذلك عندما يصعب تسمية الفرع المتصل بحلقة البنزين بسبب تفرعه.



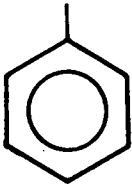
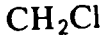
2-Phenylbutane



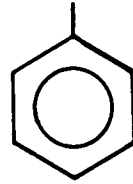
2-Phenylethanol

أسماء
الكيميائية
المضبوطة

أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة مثل التولوين فتسمى تلك المجموعة بنزائل.

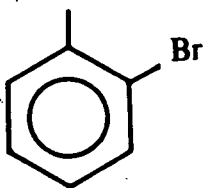


Benzylchloride

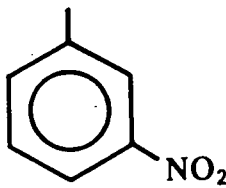


Benzylacetate

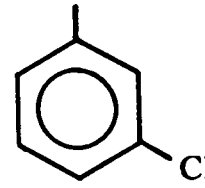
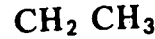
وعندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعاً لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (o) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع ميتا (m)، أما المجموعتين المتقابلتين فيطلق عليهما المقطع بارا (p). وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين أو قد تذكر مجموعة واحدة ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين كما في الأمثلة الآتية :



o-Dibromobenzene

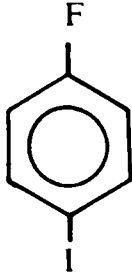


m-Dinitrobenzene

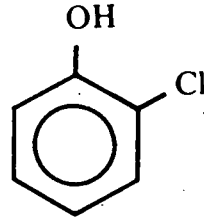


m-Chloroethylbenzene

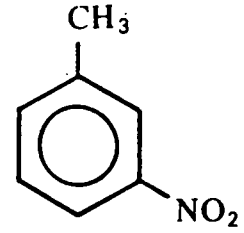
الفصل الرابع
المركبات
الأروماتية



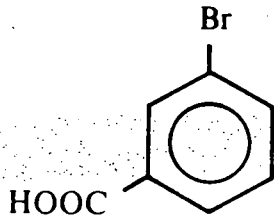
p-Fluoroiodobenzene



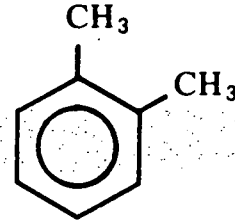
o-Chlorophenol



m-Nitrotoluene



m-Bromobenzoic acid

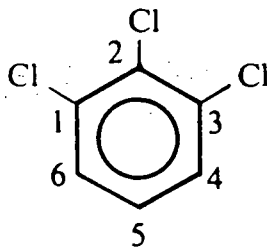


o-Xylene

«الاسم الشائع»

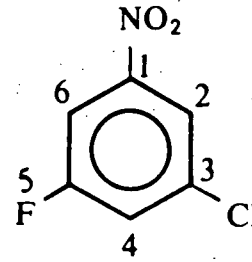
أما إذا كانت هناك ثلاث مجاميع بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين

كما يلي :



1,2,3-Trichlorobenzene

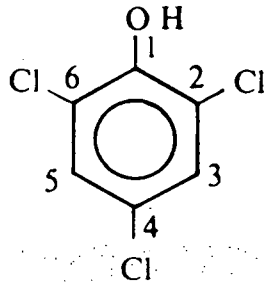
(1,2,6-Trichlorobenzene وليس)



3-Chlor-5-fluoronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على

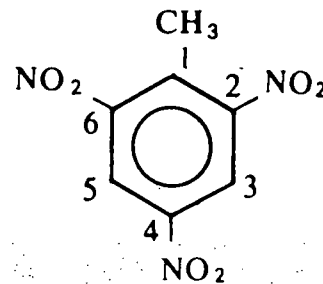
ذرة الكربون رقم ١)



2,4,6-Trichlorophenol

(مجموعة الفينول يجب أن

تقع على ذرة الكربون رقم ١)



2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)

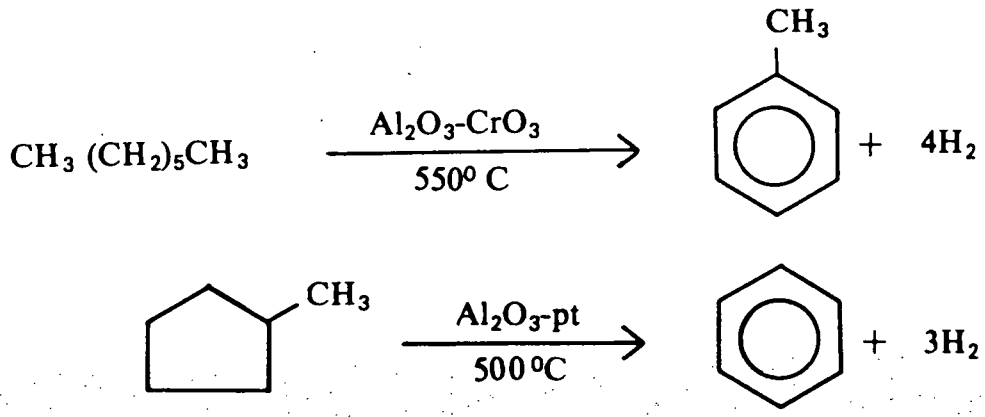
(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على

ذرة الكربون رقم ١)

مصدر المركبات الأروماتية :

الاسم
الكيمياء
المصدر

يوجد البنزين، مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الاتلافي للفحم الحجري. كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب الأليفاتي إلى مركب أروماتي وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.

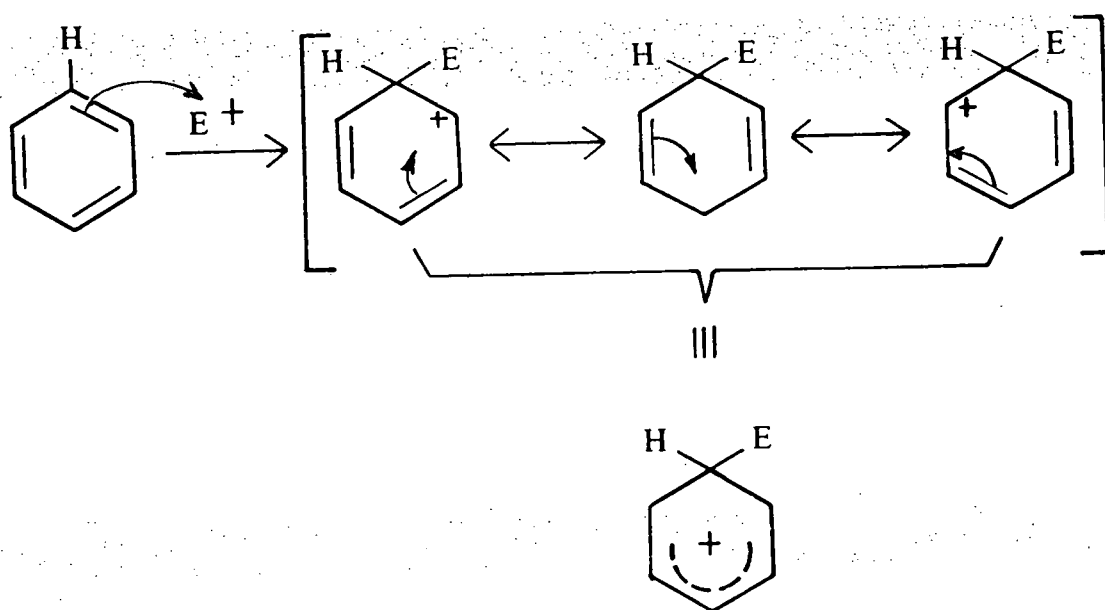


الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي :

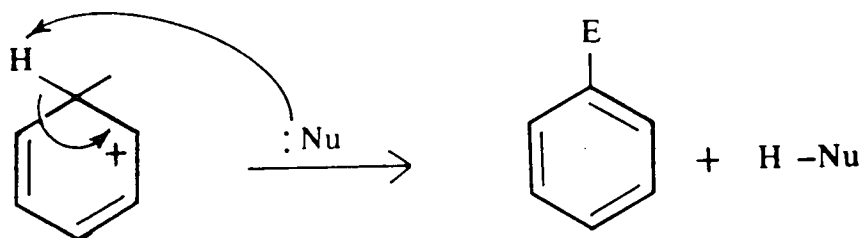
من أهم خواص المركبات الأروماتية خضوعها لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة. فوجود سحابة من الكترونات باى اللاموضعية على حلقة البنزين تجعل هذه الحلقة غنية بالالكترونات، وعليه نتوقع أن تتفاعل حلقة البنزين مع المركبات التي لديها نقص في الالكترونات والتي تسمى الكتروفيلات (محببة للالكترونات) Electrophiles. لذلك فإن المركبات الأروماتية تخضع لتفاعلات استبدال الكتروفيلية. وأهم هذه التفاعلات الهلجنة والسلفنة والنترتة والألكلة والأسيلة.

ميكانيكة التفاعل متشابهة في التفاعلات المختلفة للاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي حيث تشمل الخطوة الأولى معاملة الالكتروفيل بعامل مساعد ليزيد الخاصية الالكتروفيلية حيث يعمل العامل المساعد على استقطاب الالكتروفيل

وبالتالي يصبح قوياً لدرجة أنه يستطيع أن يتفاعل مع الحلقة الأروماتية الثابتة نسبياً مقارنة بالأوليفينات. أما الخطوة الثانية فتشمل اقتراب الالكتروفيل المستقطب من السحابة الالكترونية الموجودة على الحلقة الأروماتية، وتكوين رابطة مع الكربون، وهذا يؤدي إلى نشوء شحنة موجبة على الحلقة. كما أن أيون الكربونيوم الناتج يمكن رسم ثلاث صيغ تأرجحية له والتي تؤدي إلى انتشار الشحنة الموجبة على ذرات الكربون المكونة لحلقة البنزين.



الخطوة الثالثة والأخيرة هي عملية انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل لكي نحصل على الناتج النهائي وتعود الصفة الأروماتية مرة أخرى.

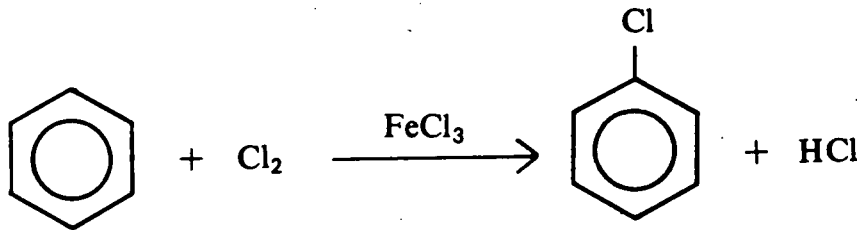
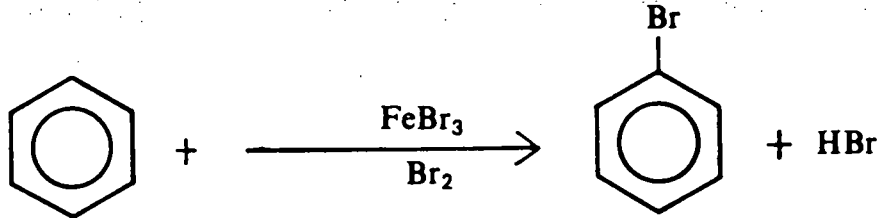


وبشيء من التفصيل سنقوم بدراسة أهم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البنزين.

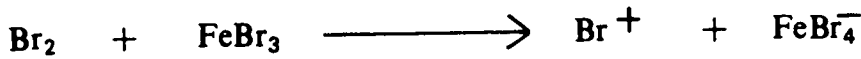
أسس ١ - هلجنة الحلقة الأروماتية :

الكيمياء
العضوية

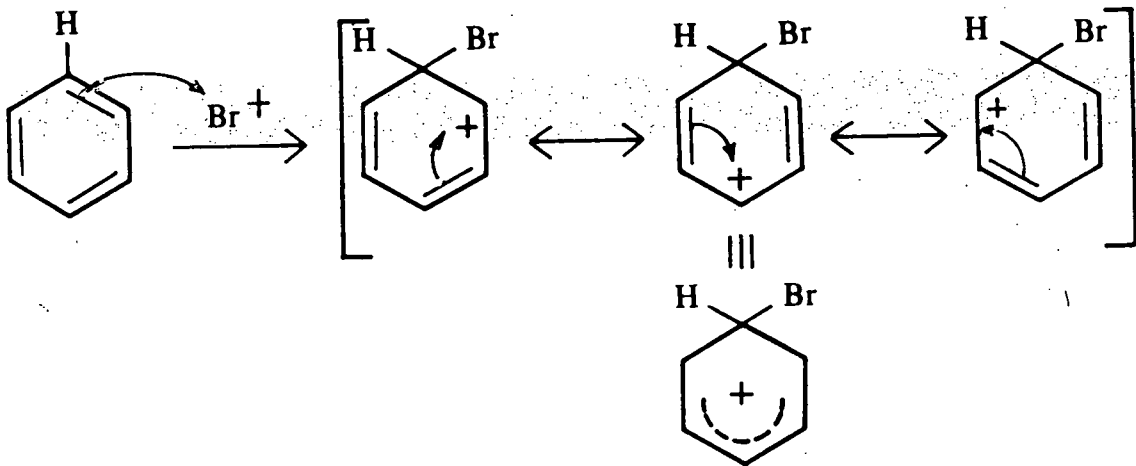
يتفاعل البروم والكلور مع حلقة البنزين في وجود عامل مساعد مثل هاليد الحديدك ليعطي برومو بنزين وكلورو بنزين على التوالي.



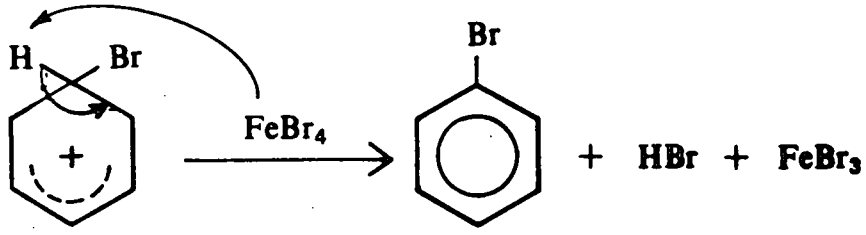
يمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالآتي :
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.



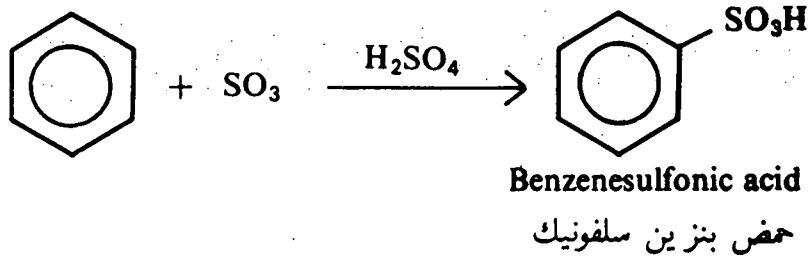
(ج) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل، ليعطي الناتج النهائي:



وتجدر الإشارة إلى أن مركب فلوروبنزين وأيودو بنزين لا يمكن تحضيرهما بالطريقة السابقة ولكن يمكن تحضيرهما بطرق أخرى لن تتمكن من دراستها في هذا الكتاب.

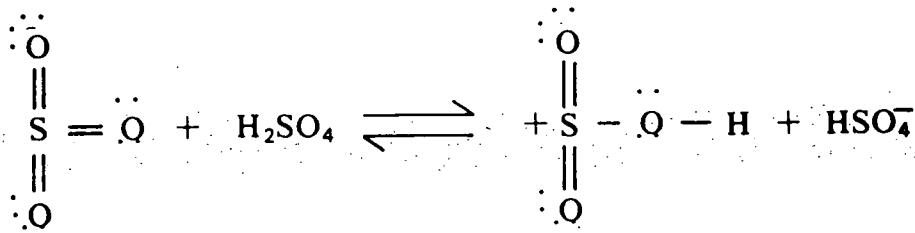
٢ - سلفنة حلقة البنزين :

يتفاعل البنزين مع حمض الكبريتيك المركز الغني بثالث أكسيد الكبريت ليعطي حمض بنزين سلفونيك.



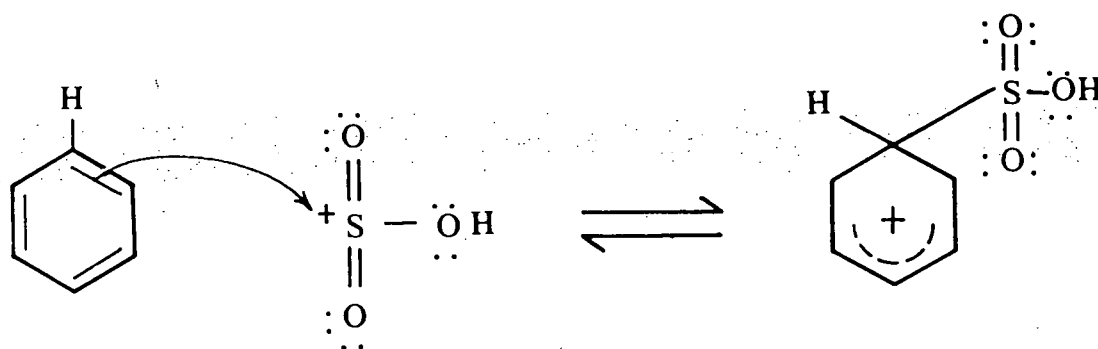
أما الكاشف الالكتروفيلي في السلفنة فهو إما SO_3 أو SO_3H^+ ، ويمكن تلخيص ميكانية هذا التفاعل كالاتي :

(أ) تنشيط الالكتروفيل.

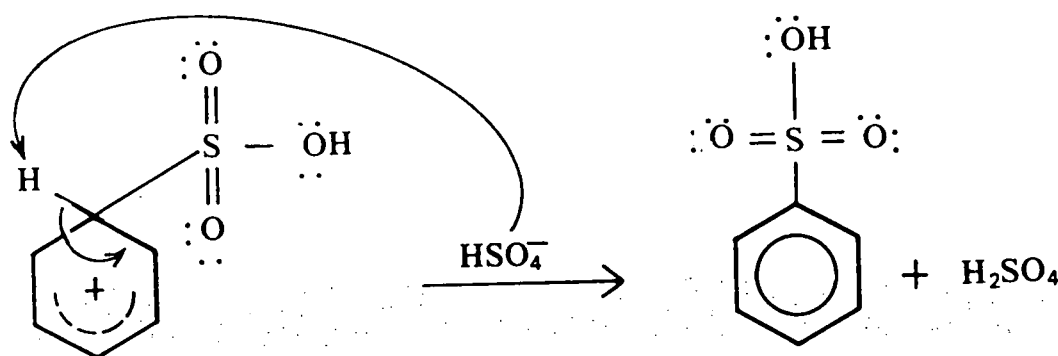


(ب) هجوم الكتروليفيلي على حلقة البنزين :

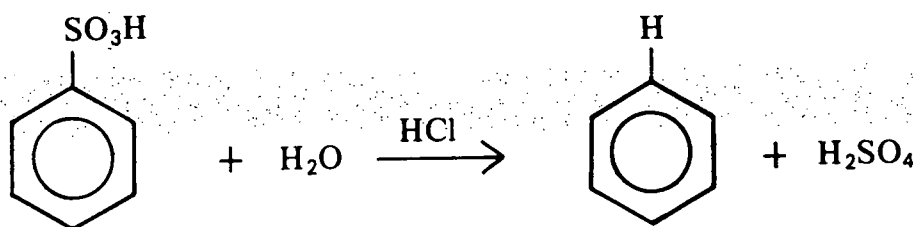
أسس
الكيمياء
المعدنية



(ج) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.

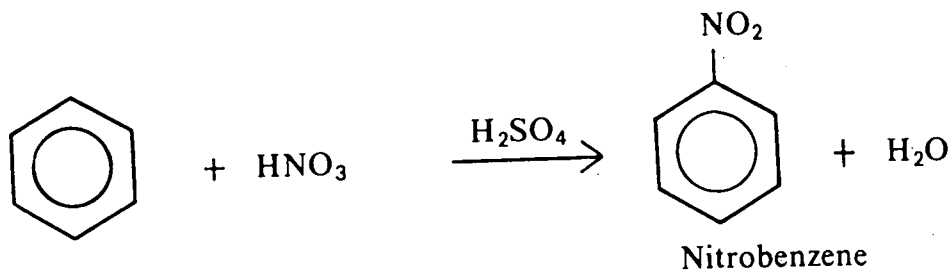


كما هو واضح في ميكانيكية تفاعل السلفنة أنه تفاعل عكسي، لذلك يمكن إزاحة مجموعة السلفون بواسطة الحموض المخففة. هذا يعتبر أيضاً تفاعل استبدال أروماتي الكتروليفيلي حيث استبدلت هذه المرة مجموعة السلفون بواسطة البروتون.



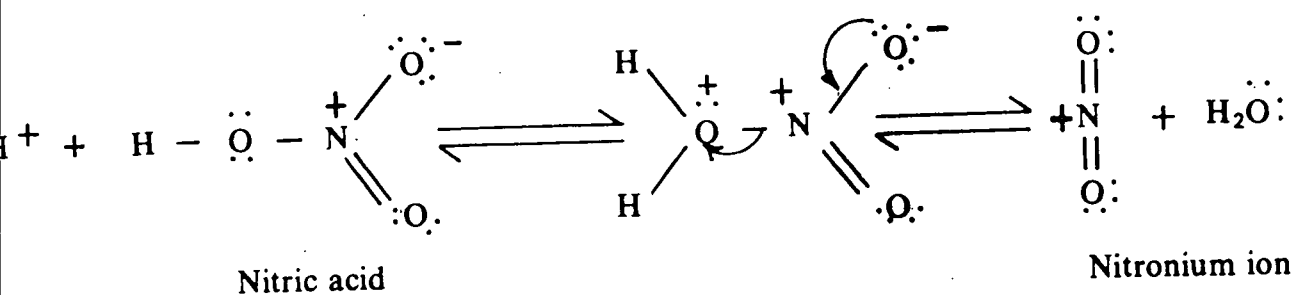
٣ - نترتة حلقة البنزين :

يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك في وجود حمض الكبريتيك كعامل مساعد ليعطي نيتروبنزين.

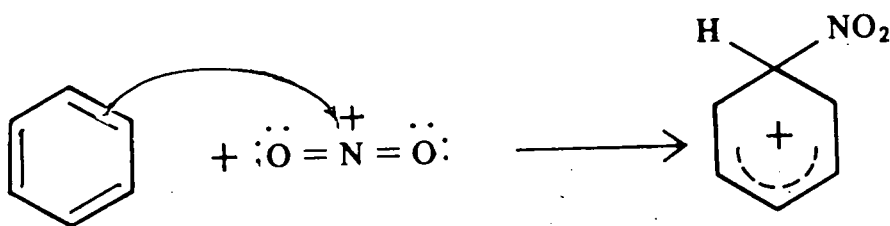


لا تختلف ميكانية تفاعل النترتة عن ميكانية تفاعل الهلجنة أو السلفنة ويمكن تلخيصها كالتالي :

(أ) تنشيط الالكتروفيل.



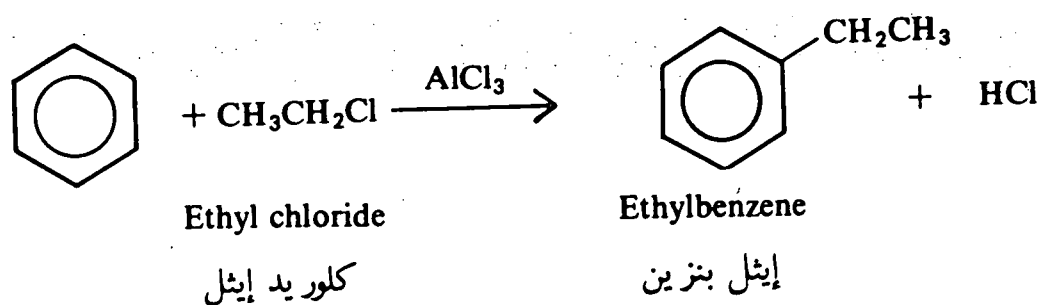
(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.



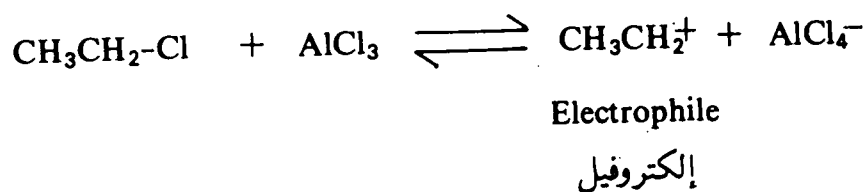
(ج) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.



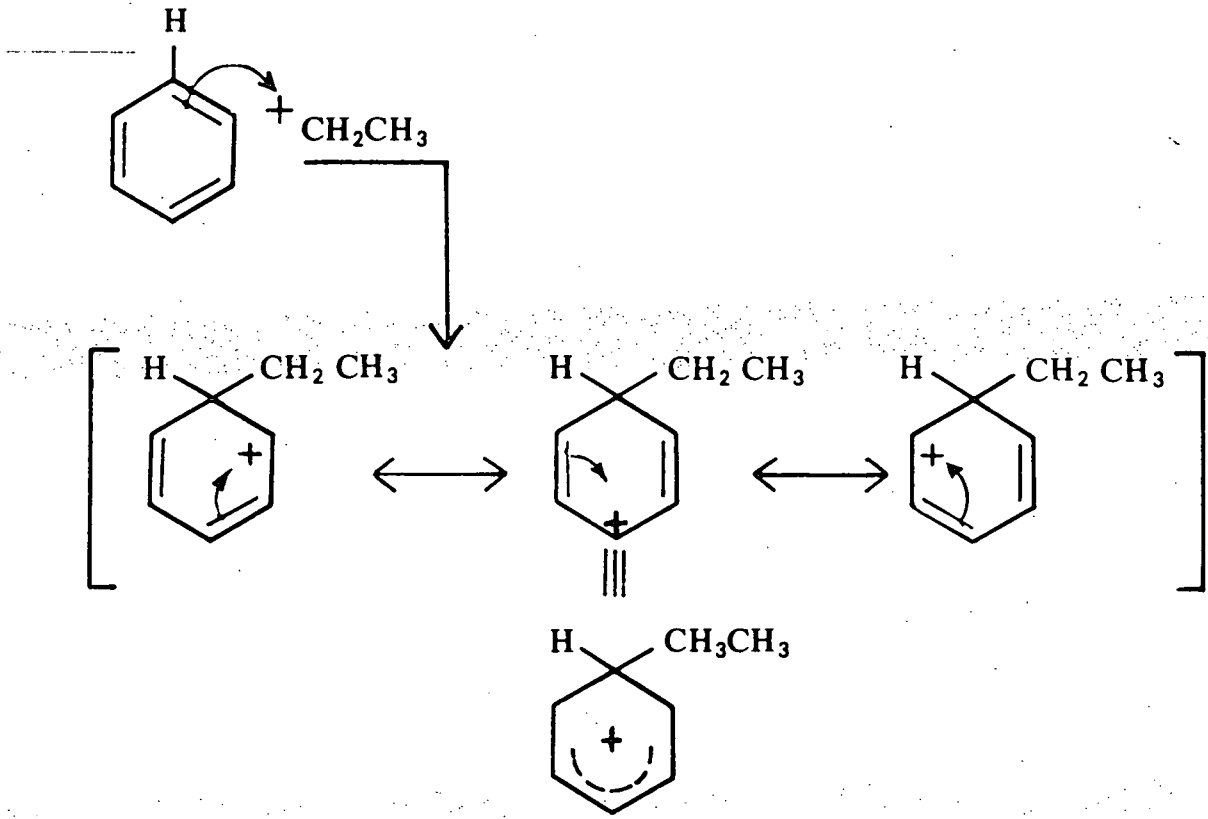
ألكلة حلقة البنزين (تفاعل فريدل - كرافتس) :
يتفاعل هاليد الألكيل مع البنزين في وجود كلوريد الألومنيوم
كعامل مساعد ليعطي ألكيلات البنزين. ويستعمل كلوريد الألومنيوم
كعامل مساعد لأن المدار الخارجي للألومنيوم يحتوي على ستة
الالكترونات وبالتالي يحصل على زوج من الالكترونات من ذرة هالوجين
هاليد الألكيل وهذا يعني أن كلوريد الألومنيوم يزيد من الخاصية
الالكتروفيلية لذرة كربون المجموعة الألكيلية في هاليد الألكيل وبالتالي
يستطيع مهاجمة حلقة البنزين. وقد سمي هذا التفاعل باسم عالمين
كشفت كل منهما، على حدة، هذا التفاعل في نفس العام (١٨٧٧م)،
وهما العالمان فريدل الفرنسي وكرافتس الأمريكي.



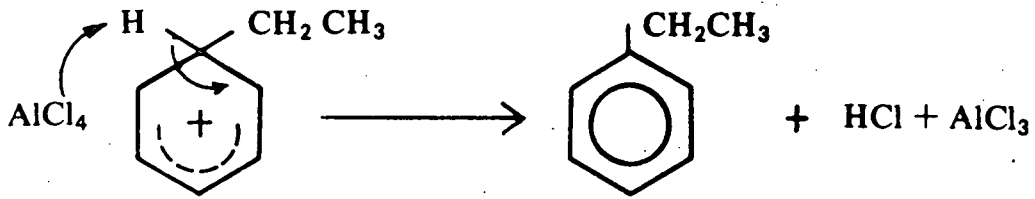
ويمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالآتي :
(أ) تنشيط الألكتروليفيل.



(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.

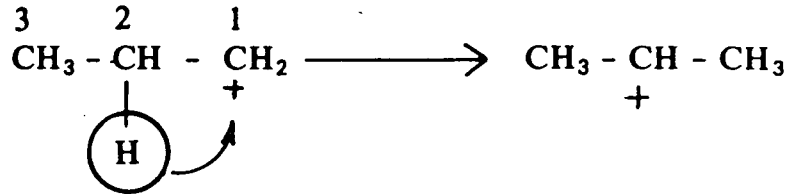


(ج) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.

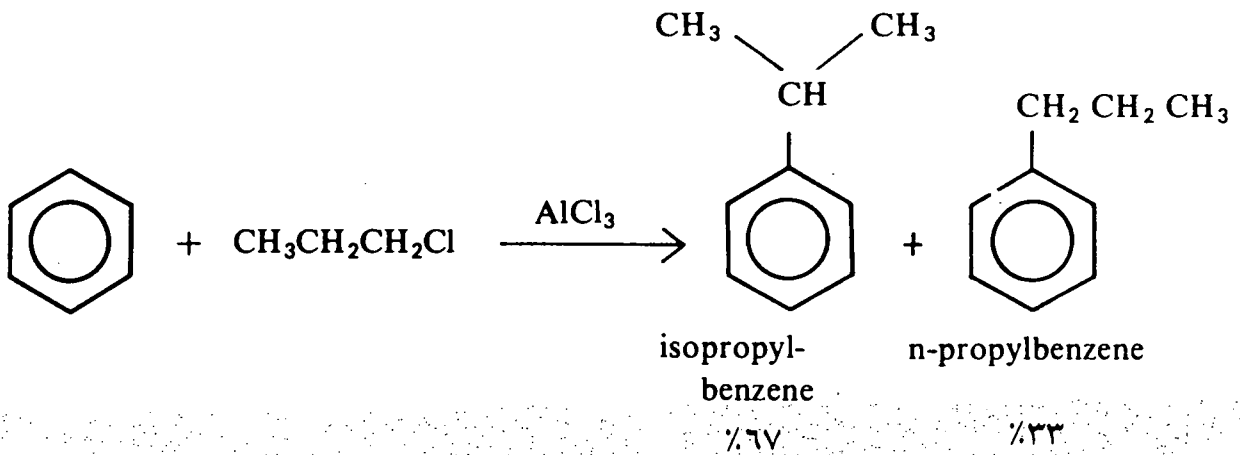


نجد أن الالكتروفيل في التفاعل السابق هو أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) وكما هو معلوم أن أيونات الكربونيوم هي أيونات غير ثابتة لذلك فإنها معرضة لعملية تحول موضعي لكي تصل إلى حالة أكثر ثبات، حيث أنه يزداد ثبات أيونات الكربونيوم كلما ازداد عدد المجاميع الألكيلية المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة. وقد وجد

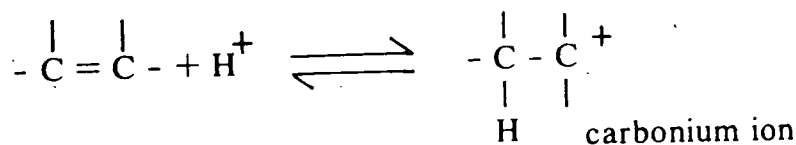
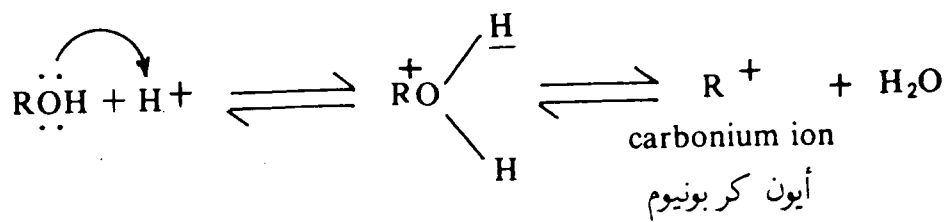
بالفعل أنه قد تحدث عملية تحول موضعي في تفاعلات ألكلة فريدل - كرافتس وهذا مما يحد من استعمالها مع المجموعات القابلة لعملية التحول الموضعي. وكمثال على ذلك فإن ألكلة البنزين بواسطة كلوريد البروبيل النظامي في وجود كلوريد الألومنيوم تعطي خليطاً من بروبييل البنزين النظامي وأيزوبروبيل البنزين ويمكن تفسير ذلك التفاعل بأن كاتيون البروبيل النظامي يحصل له تحول موضعي إلى كاتيون الأيزوبروبيل الأكثر ثباتاً، حيث تهجر ذرة الهيدروجين مع الكتروناتها من ذرة الكربون رقم (٢) إلى ذرة الكربون رقم (١).



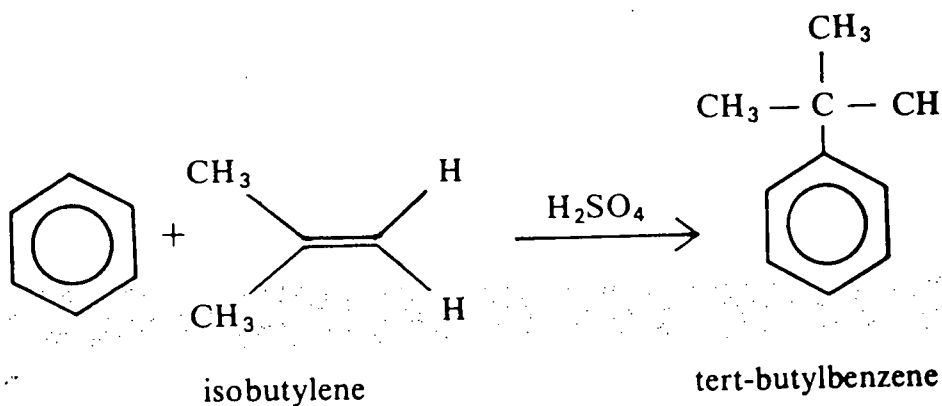
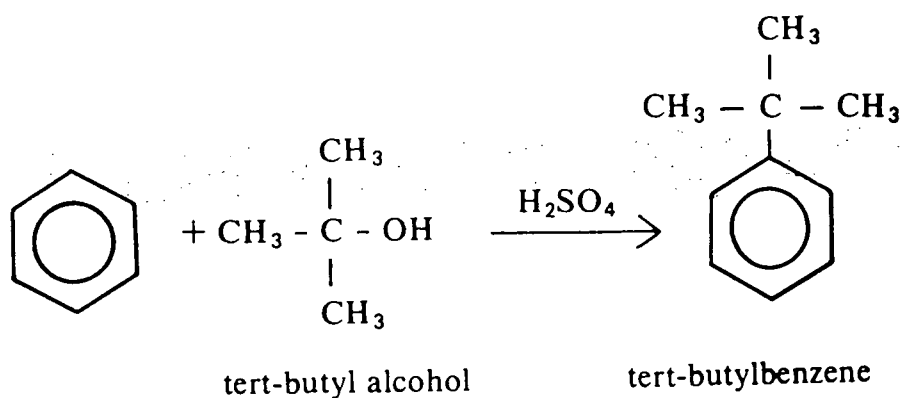
وبذلك يكون الالكتروفيل الجديد هو كاتيون الأيزوبروبيل الذي يهاجم حلقة البنزين كما سبق في ميكانية الألكلة بواسطة كلوريد الأثيل.

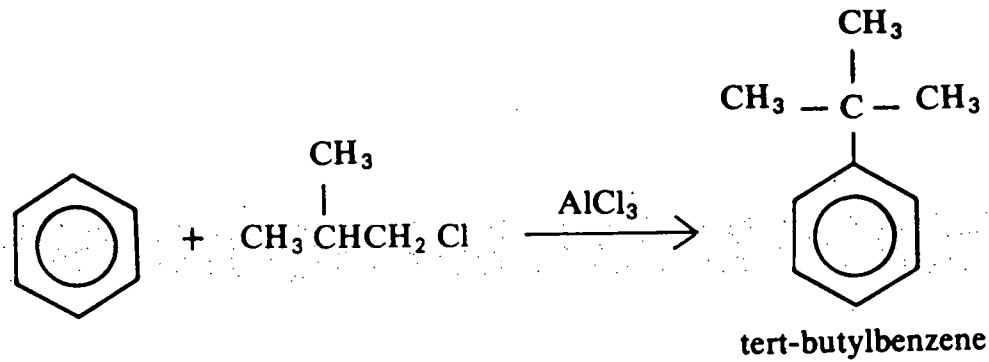


ولكن لايزال بالإمكان تحضير المركبات التي يحصل على كاتيوناتها تحول موضعي مثل بروبييل البنزين النظامي بواسطة أسيلة فريدل - كرافتس ثم اختزال الناتج كما سنرى فيما بعد. وتجدر الإشارة إلى أنه بالإمكان الحصول على أيون الكربونيوم بالحموض بطرق أخرى، مثل معاملة الكحولات أو الألكينات بالحموض.

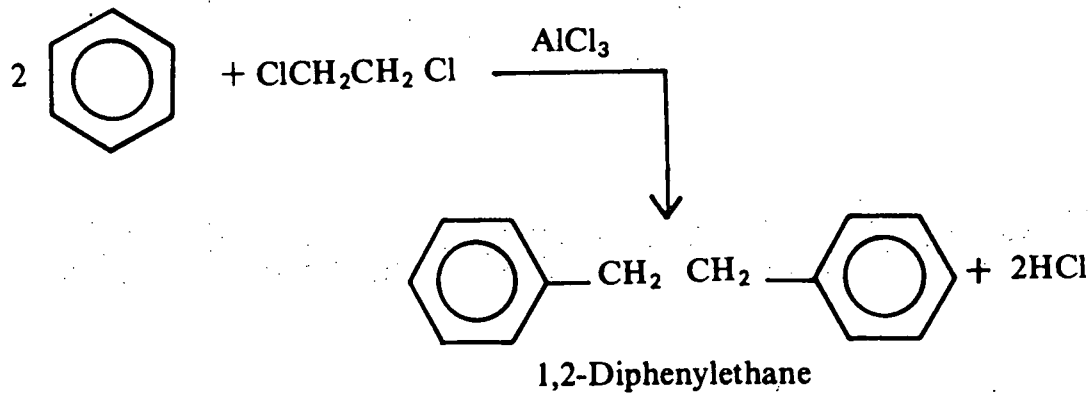


وبالرجوع إلى ميكانية الألكلة السابقة يتضح أن الكحولات والألكينات في وجود الحموض، تتفاعل مع حلقة البنزين لتعطي نواتج مشابهة لألكلة فريدل - كرافتس.

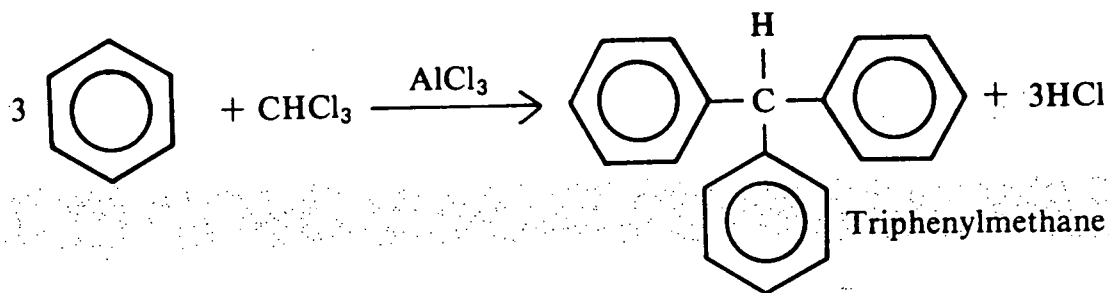




وأخيراً يمكن عن طريق ألكلة فريدل - كرافتس تحضير مركبات
تحتوي على أكثر من حلقة بنزين كما يتضح من الأمثلة الآتية:

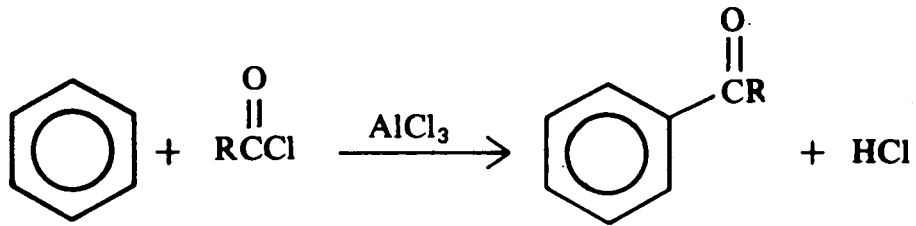


٢٠١ - ثنائي فينيل إيثان

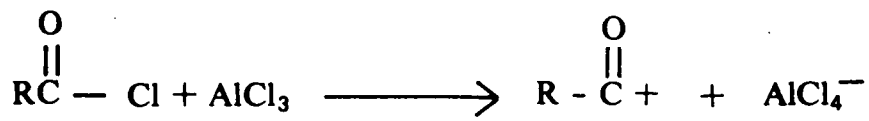


٥ - أسيلة حلقة البنزين (تفاعل فريدل - كرافتس) :
الأسيلة عبارة عن تفاعل البنزين مع هاليد الأسيل بدلاً من هاليد
الألكيل للحصول على كيتون.

الفصل الرابع
المركبات
الأروماتية



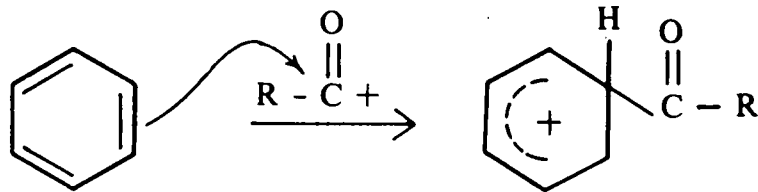
لا تختلف ميكانية أسيلة البنزين عن ميكانية تفاعلات الاستبدال
الأروماتي الالكتروفيلي السابقة :
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



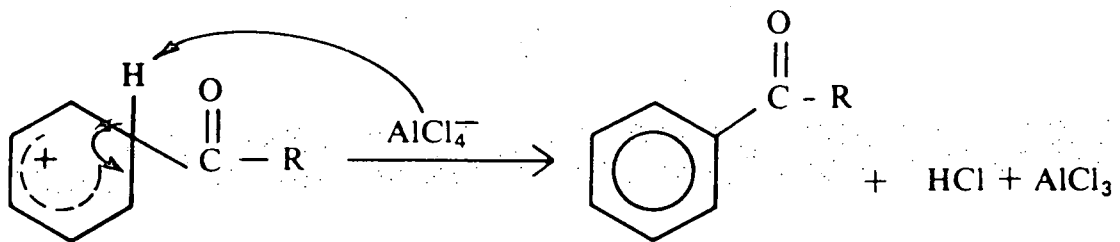
Acyl chloride

Acylium ion
(electrophile)

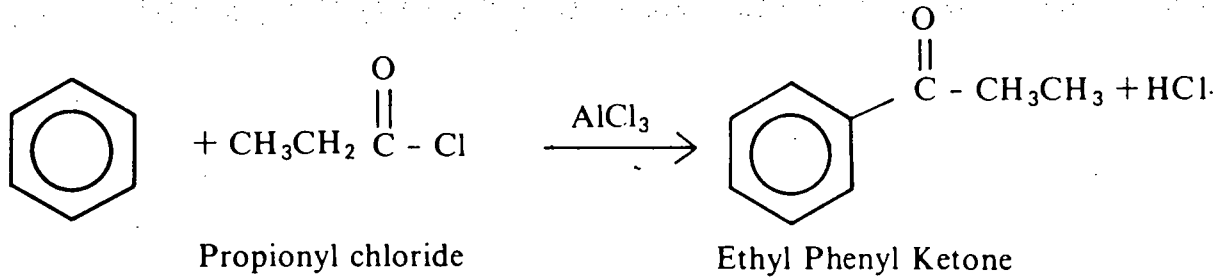
(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.



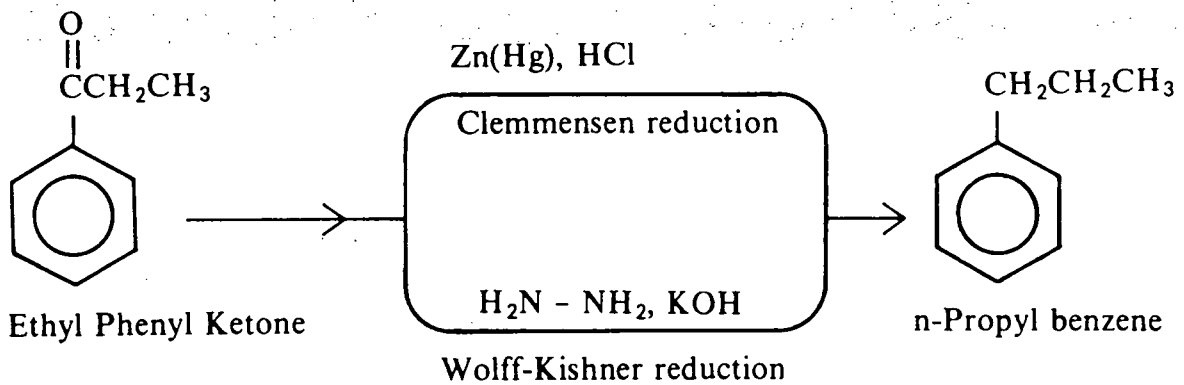
(ج) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.



نجد أن تفاعلات أسيلة فريدل - كرافتس لها فائدة كبيرة لأن أيون اسيلينيوم لا يحصل له في العادة تحول موضعي كما هو الحال في أيون الكربونيوم الناتج في تفاعل الألكلة السابق.



هذا ويمكن اختزال الكيتون الناتج إلى هيدروكربون عن طريق اختزال كلمنسن أو اختزال وولف كيشنر. وبذلك يمكن بهذه الطريقة تحضير ألكيلات البنزين التي يصعب تحضيرها عن طريق الألكلة المباشرة.

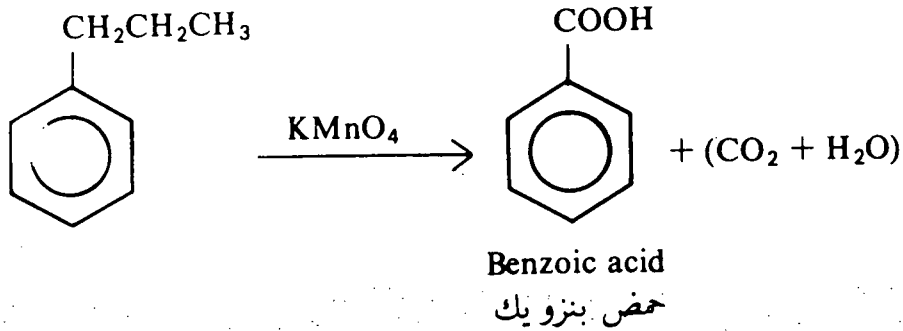
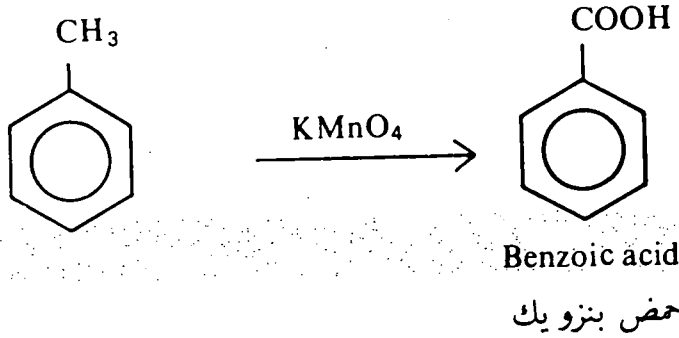


تفاعلات ألكيلات البنزين :

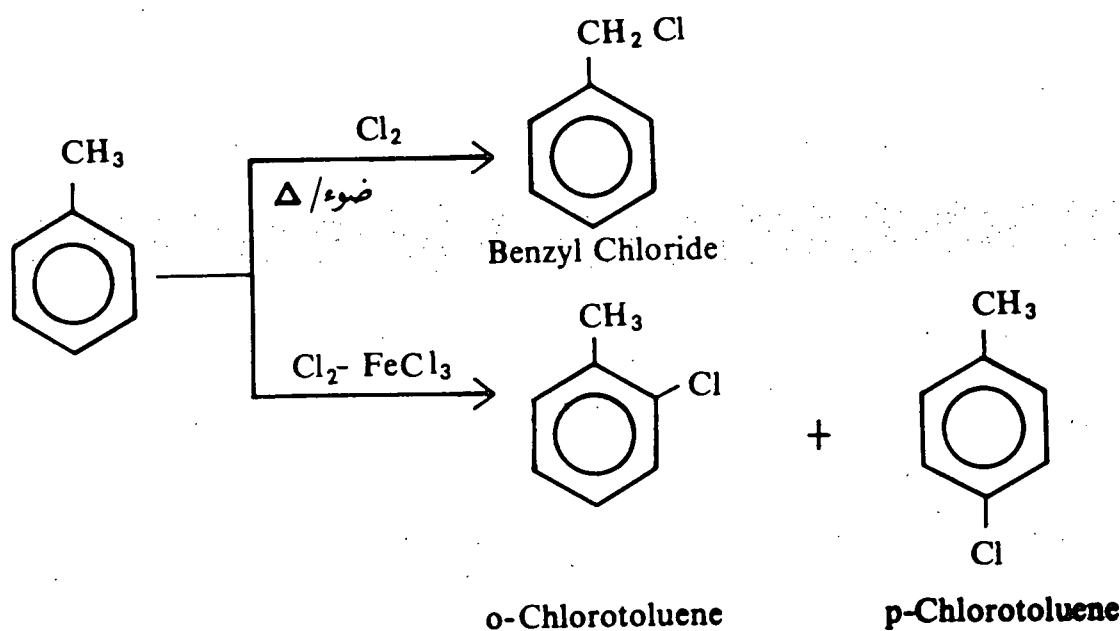
أولاً : تفاعل السلسلة الجانبية :

(أ) أكسدة السلسلة الجانبية: بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين

تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك.

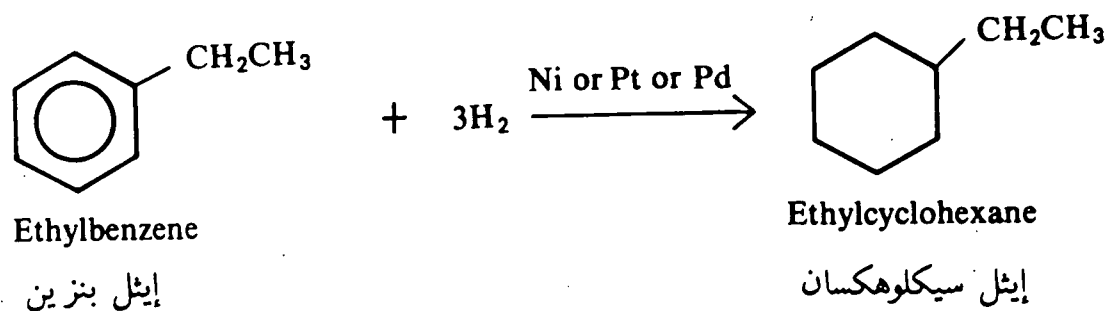


(ب) هلجنة السلسلة الجانبية: بما أن ألكيلات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الألكيلية الجانبية) لتفاعلات استبدال جذور حرة وهي التفاعلات المميزة للألكانات وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين)، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الألكتروفي كما في حالة البنزين وذلك في وجود حموض لويس كعوامل مساعدة. وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة فمثلاً عند إمرار غاز الكلور في التولوين المغلي في وجود الضوء يتم الاستبدال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديدك كعامل مساعد يتم الإ استبدال على حلقة البنزين.



ثانياً : تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

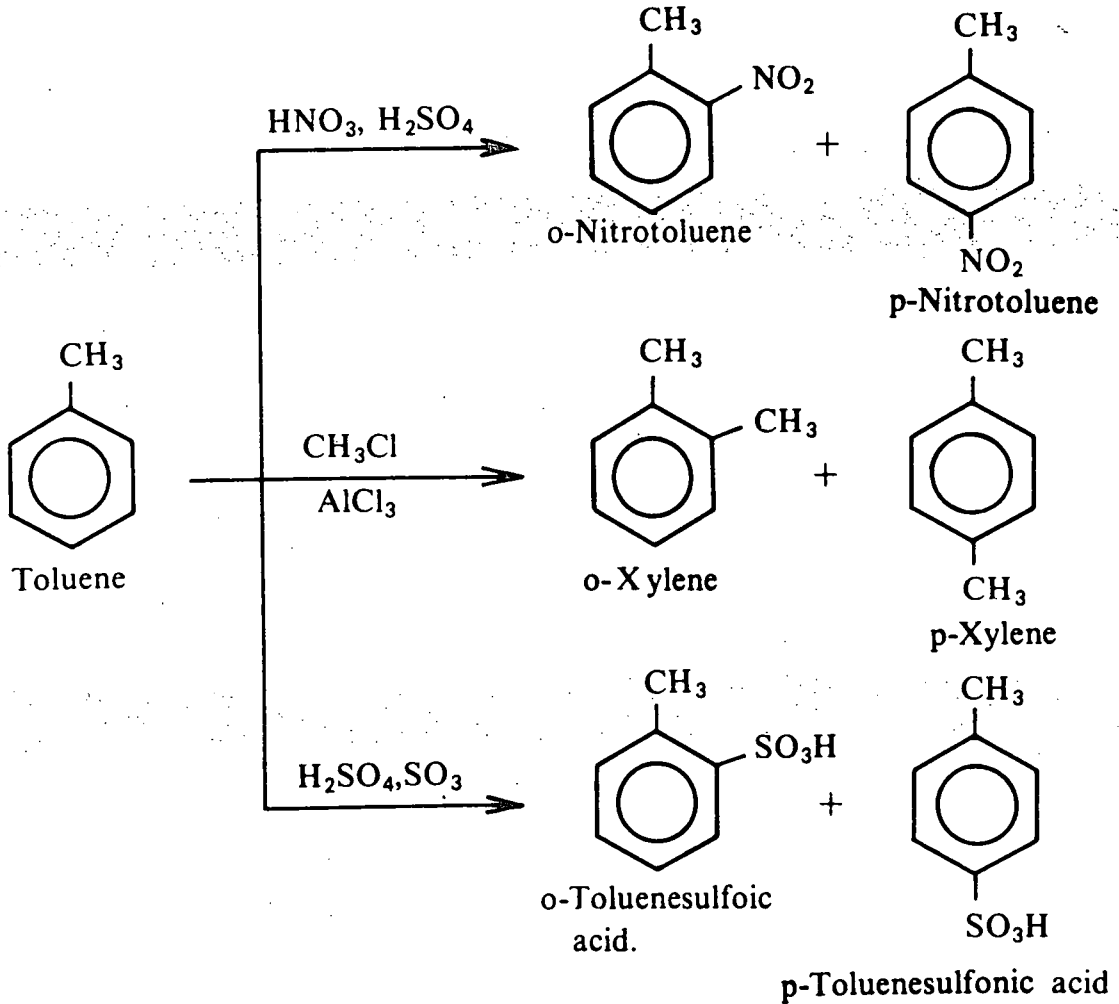
(أ) هدرجة ألكيلات البنزين: يمكن هدرجة ألكيلات البنزين كما هو الحال في البنزين وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ليعطي ألكيل سيكلوهكسان. فمثلا يمكن هدرجة إيثيل بنزين إلى إيثيل سيكلوهكسان.



(ب) الاستبدال الأروماتي الألكتروفيلى :

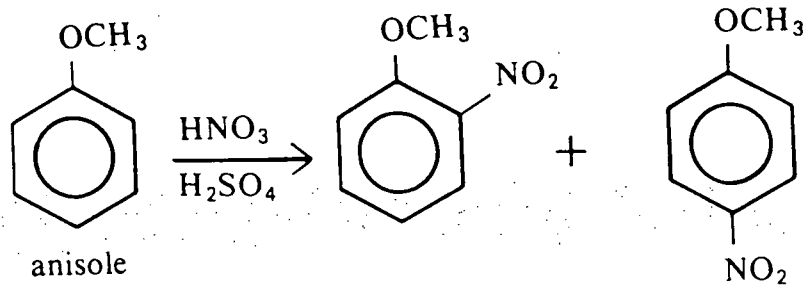
نجد أن ألكيلات البنزين تخضع لكل تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلى التي تحدث مع البنزين مثل هلجنة الحلقة كما في المثال السابق وكذلك نترتة وسلفنة وألكلة الحلقة كما هو الحال في البنزين، إلا أن هذه التفاعلات تتم بسهولة أكثر في حالة ألكيلات البنزين عنها في البنزين. زد على ذلك فإن مجموعة

الألكيل توجه الالكتروفيلات إلى المواضع أرثو وبارا وسبب ذلك هو وجود مجموعة الألكيل التي تتميز بدفعها للسحابة الالكترونية للحلقة كما سيتضح لنا في الموضوع القادم.

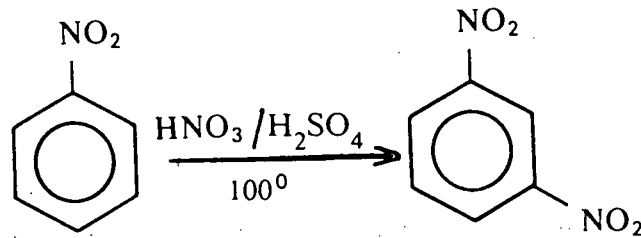


الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

سبق وأن درسنا تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البنزين حيث يتم إدخال مجموعة بديلة واحدة على الحلقة وتنتج مشتقات البنزين الأحادية. ودون أدنى شك فإن حلقة البنزين في هذه المشتقات الأحادية تخضع لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية الأروماتية. فمثلاً يمكن نترتة الأنيزول باستعمال خليط من حمض الكبريتيك والنيتريك المركزين ويتكون خليط من مركبي أرثو وبارا نيترو أنيزول. كما أن نترتة الأنيزول تتم بصورة أسرع من نترتة البنزين نفسه.



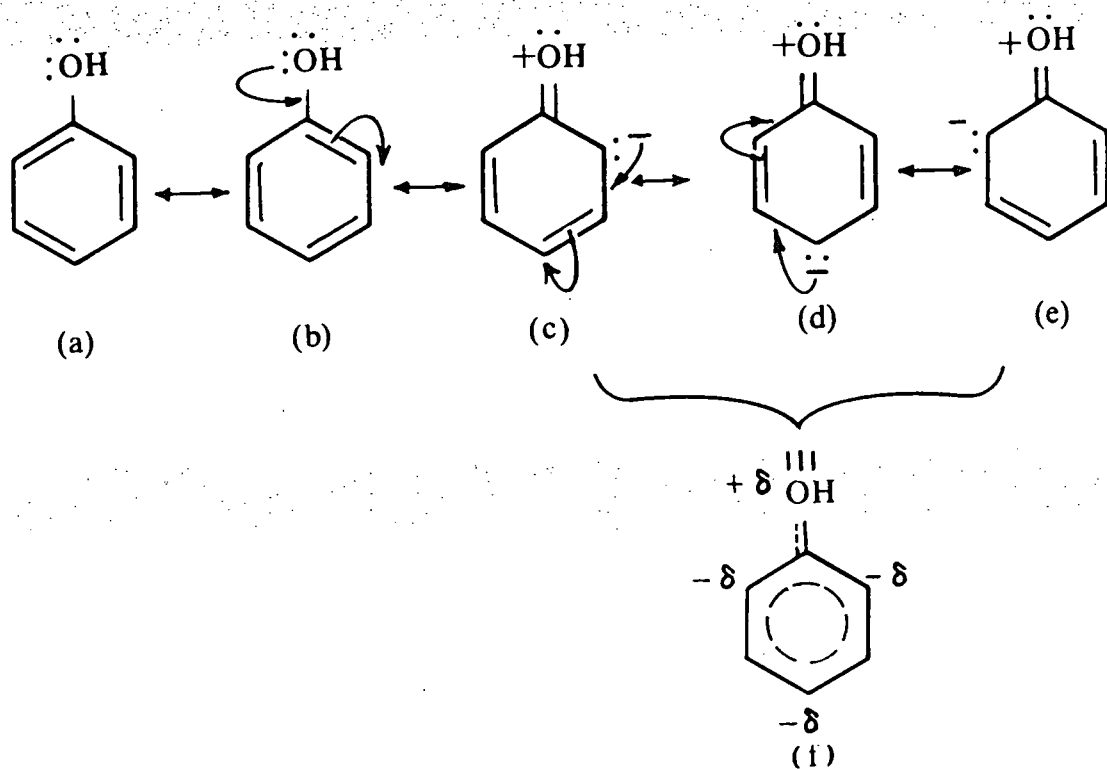
ومن ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع حمضي الكبريتيك والنتريك المركزين ويتكون مشتق ميتا. كما أن نترته مركب نيتروبنزين تتم بصورة أبطأ من نترته حلقة البنزين.



يتضح لنا من المثالين السابقين أنه عند مهاجمة الكواشف الالكتروفيلية لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ولكنها تحدد أيضاً الموقع الذي يتم عليه استبدال المجموعة البديلة الجديدة. ويمكن تقسيم المجموعات البديلة من ناحية توجيه وتنشيط (أو تثبيط) تفاعلات الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام.

- ١ - مجموعات منشطة وتعمل على توجيه المجموعة الالكتروفيلية الجديدة إلى الموضعين أورثو وبارا مثل مجموعة -OH، ومجموعة -NH₂. وهناك الكثير من المجموعات التي تسلك هذا السلوك (جدول ٤ - ١).
- ٢ - مجموعات مثبطة وتعمل على توجيه المجموعة الالكتروفيلية إلى الموضع ميتا مثل مجموعة نيترو (جدول ٤ - ١).
- ٣ - الهالوجينات وهي مثبطة للحلقة الأروماتية ولكنها توجه المجموعة البديلة إلى موضعي أورثو وبارا.

ويمكن تفسير ظاهرة الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين بالنظر إلى طبيعة المجموعة البديلة المتصلة بحلقة البنزين فيما لو كانت تزيد أو تقلل الكثافة الالكترونية على الحلقة سواء بالتأثير التآرجحي أو بالتأثير التحريضي. فالمجموعات التي تعطي الكترونات عن طريق التأثير التآرجحي تحوي زوجاً أو أكثر من الالكترونات الحرة (غير المشاركة) على الذرة المتصلة مباشرة بحلقة البنزين، وتوجه هذه المجموعات المجموعة البديلة إلى موضعي أرثو وبارا كما يتضح من الأشكال التآرجحية التالية للفينول:



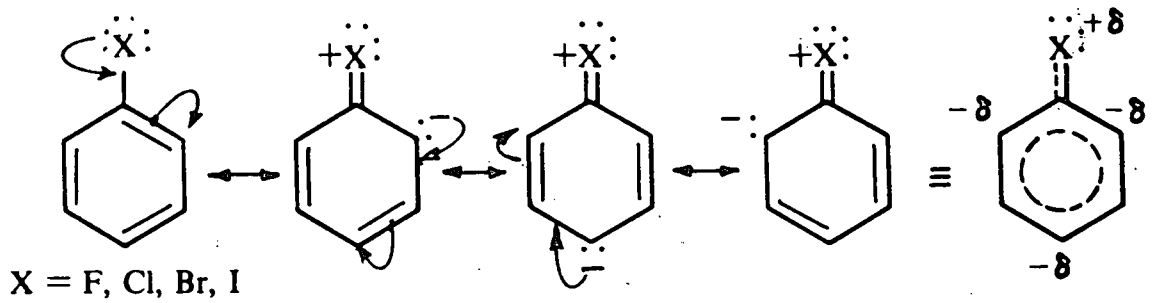
فلاحظ من مساهمة التراكيب المختلفة السابقة أن التأثير الالكتروني أصبح متمركزاً في مواضع الأرتو - والبارا نتيجة التآرجح مع الزوج الالكتروني الحر للبديل الموجود أصلاً في حلقة البنزين. فعندما يهاجم الكاشف الالكتروني مشتق البنزين المعطى للالكترونات فسيوجه الالكتروني إلى الموضعين أرثو وبارا حيث أنهما هما الموضعان المتخمان بالالكترونات. كما تؤدي زيادة الكثافة الالكترونية على حلقة البنزين إلى سرعة معدل تفاعل الاستبدال الالكتروني. لذلك نجد أن سرعة معدل الاستبدال في الفينول أسرع منها في حالة البنزين. فبرومة الفينول لا تحتاج إلى وجود عامل مساعد بل وقد يستلزم التخفيف بالماء للحد من عنف

التفاعل ويتم الاستبدال بسهولة نظراً للكثافة الإلكترونية العالية على الحلقة. هناك مجاميع أخرى تتصرف مثل مجموعة هيدروكسيل الفينول في كونها مانحة جدول ٤ - ١: أهم المجموعات البديلة على الحلقة الأروماتية وترتيبها وفقاً لتأثيرها في نقصان الكثافة الإلكترونية على الحلقة.

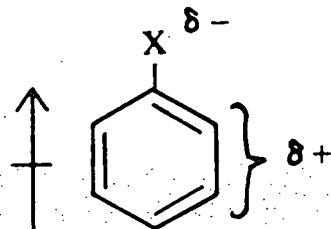
العضوية
الكيميائية

تأثير المجموعة البديلة	نوع المجموعة البديلة
مجموعات منشطة للحلقة وموجهة للوضعين أرتو وبارا	$-\ddot{\text{O}}^-$
	$-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$
	$-\ddot{\text{N}}\text{HR}$
	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
	$-\ddot{\text{O}}\text{R}$
	$-\ddot{\text{O}}\text{H}$
	$-\ddot{\text{O}}\text{C}-\text{R}, -\text{NHC}-\text{R}$
	$-\text{ph}$
	$-\text{R}, -\text{CH}=\text{CH}_2$
	مجموعات مثبطة وموجهة لأرتو وبارا
$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}, -\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$	
$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{OH}$	
$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OR}, -\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	
$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\equiv\text{N}$	
$+\text{NR}_3$	
$+\text{N}=\ddot{\text{O}}$ $-\text{N}=\ddot{\text{O}}$	
مجموعة مثبطة للحلقة وموجهة للوضع ميتا	

للالكترونات وتوجه الالكتروفيلات إلى موضعي الأرتو والبارا ويتم فيها الاستبدال بمعدل أسرع مما هو في حالة البنزين نفسه وتختلف هذه المجاميع في تأثيرها لقوة التوجيه باختلاف طبيعتها مثل مجموعة الأيثر والأمين. ويستثنى من ذلك الهالوجينات فهي توجه أيضاً للمواضع أرتو وبارا ولكن سرعة التفاعل الالكتروفيلي أقل مما هي في البنزين، أي تعمل على تثبيط حلقة البنزين، وسبب ذلك أن الهالوجينات تعمل على جذب الالكترونات خارج حلقة البنزين نتيجة للسالبية الكهربية العالية للهالوجينات، وهذا ما يعرف بالفعل التحريضي السالب. نجد أن الفعل التحريضي السالب للهالوجينات يعمل على تكثيف الشحنة الموجبة على أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم الالكتروفيلي على الحلقة لذلك يجعل أيون الكربونيوم أقل ثباتاً وبالتالي يعمل الهالوجين على إبطاء التفاعل. ولكن الهالوجين في نفس الوقت يعطي الكترونات للحلقة نتيجة التأثير التآرجحي وبذلك يوجه الالكتروفيلات إلى المواقع أرتو وبارا. ويمكن تلخيص ذلك في أن الهالوجين يثبط حلقة البنزين تجاه الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي نتيجة التأثير التحريضي السالب، كما يعمل على توجيه الالكتروفيلات للموضع أرتو وبارا نتيجة التأثير التآرجحي.



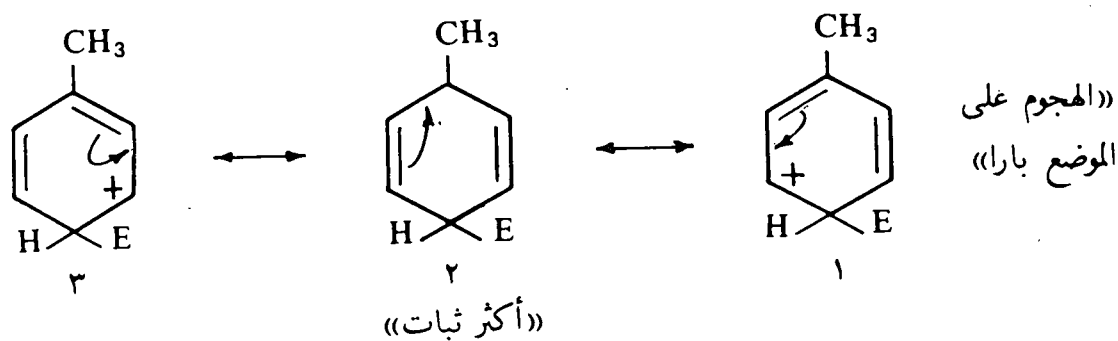
«التأثير التآرجحي للهالوجينات»

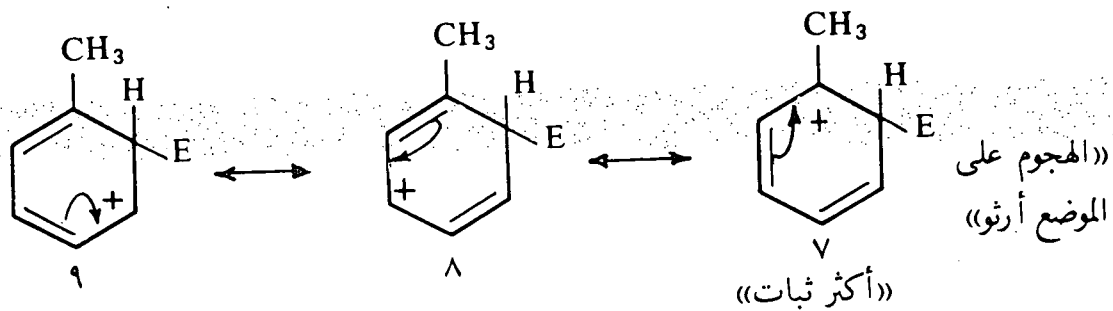
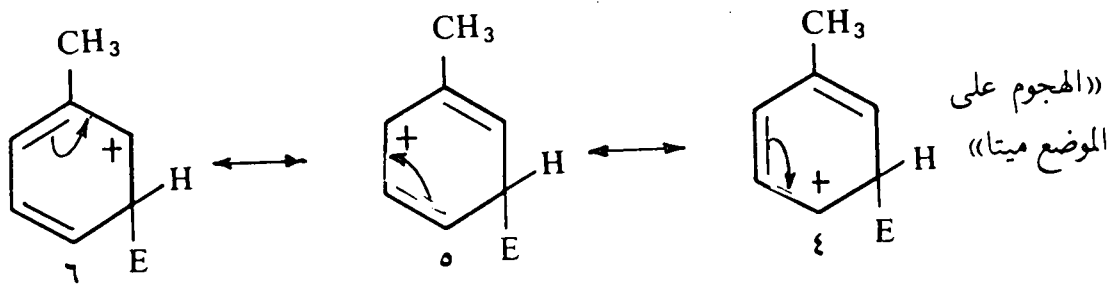


«التأثير التحريضي السالب للهالوجينات»

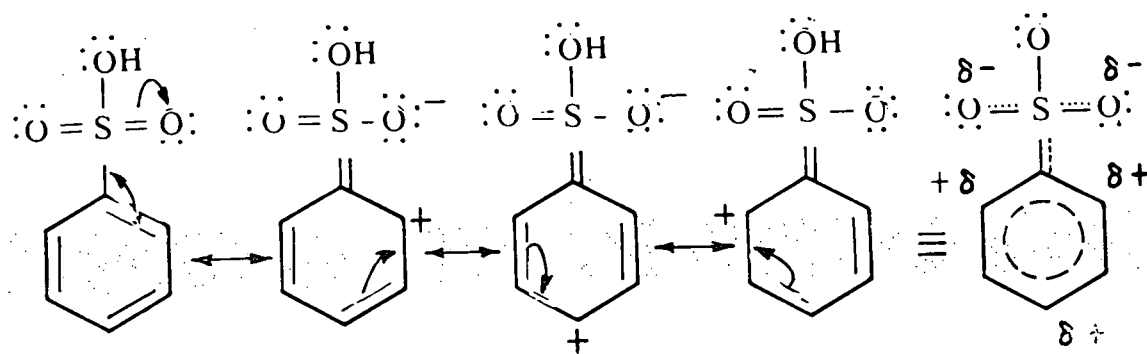
أما بالنسبة لمجموعة الميثيل أو أي مجموعة ألكيلية أخرى متصلة بالحلقة فهي كما نعرف تنشط حلقة البنزين تجاه الإستبدال الأروماتي الألكتروفي وتوجه الألكتروفيلات إلى الموقع أرثو وبارا نتيجة التأثير التحريضي الموجب للمجموعة الألكيلية. حيث أنها تعطي الكترونات للحلقة. كما أن هناك نوعاً آخر من التآرجح يسمى فوق الأزواج Hyperconjugation والذي لن نتحدث عنه في هذا البحث ولكن دعنا نكتفي بالقول أنه يكتف السحابة الألكترونية على الموقع أرثو وبارا، وبالتالي يتم توجيه الألكتروفيلات إلى تلك المواضع.

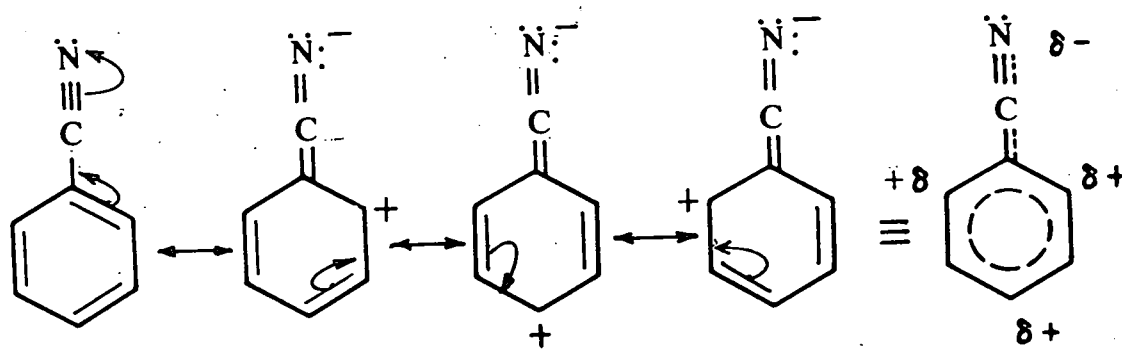
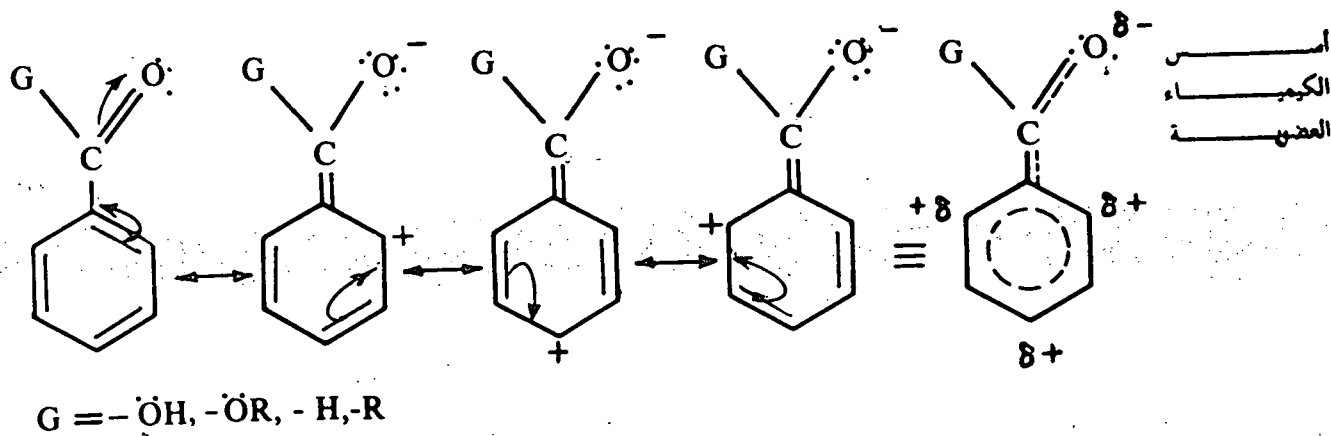
كما يمكن تفسير سرعة وتوجيه التفاعل الأروماتي الألكتروفي على مشتقات البنزين بطريقة أخرى حيث نقارن بين أيون الكربونيوم المتكون عند مهاجمة الموضعين بارا وأرثو أو الموضع ميتا في تلك المشتقات. فمثلاً في حالة التولوين، نجد أن الهجوم على الموضع بارا يمكن تمثيله بالهجين للتراكيب من (١ - ٣) وبالنسبة للموضع ميتا هجين للتراكيب من (٤ - ٦). أما في حالة موضع الأرثو يمكن التمثيل عنه بالهجين للتراكيب من (٧ - ٩) كما في حالة البارا. نجد أن التركيبين ٢، ٧ هما اللذان توجد بهما شحنة موجبة على ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الميثيل. وبالرغم من أن مجموعة الميثيل (-CH₃) تمنح الألكترونيات إلى جميع المواضع في الحلقة إلا أنها تعمل على منح الألكترونيات بكمية أكبر إلى ذرة الكربون المجاورة لها وبالتالي يكون التركيبان ٢، ٧ أكثر ثباتاً من التراكيب التآرجحية الأخرى. لذلك يمكن القول أن هجين أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم على الموضع بارا وأرثو يكون أثبت من أيون الكربونيوم الناتج عن الهجوم على الموضع ميتا. ونتيجة لذلك فإن الإستبدال في المواضع بارا وأرثو يكون أسرع من الإستبدال في الموضع ميتا.





أما القسم الثالث فيضم تلك المجموع التي لا تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة على الذرة المتصلة مباشرة بحلقة البنزين، لذلك فإن تلك الذرات لا يمكن أن تعطي الحلقة زوجاً من الإلكترونات نتيجة التآرجح. بالإضافة إلى ذلك فإن تلك الذرات المتصلة بالبنزين لديها نقص في المحتوى الإلكتروني (تتصف بصفة موجبة) لذلك تميل تلك الذرات إلى سحب الكترولونات من الحلقة. كما أن تلك المجموع تشتمل على رابطة مضاعفة بصورة متبادلة مع حلقة البنزين وبذلك فإن هذه المجموع تثبط حلقة البنزين عن طريق التأثير التحريضي السالب (سحب الكترولونات من الحلقة) ونتيجة للتأثير التآرجحي أيضاً. وتوجه الالكترولوفيلات إلى الموقع ميتا كما يتضح من الأشكال التآرجحية الآتية :



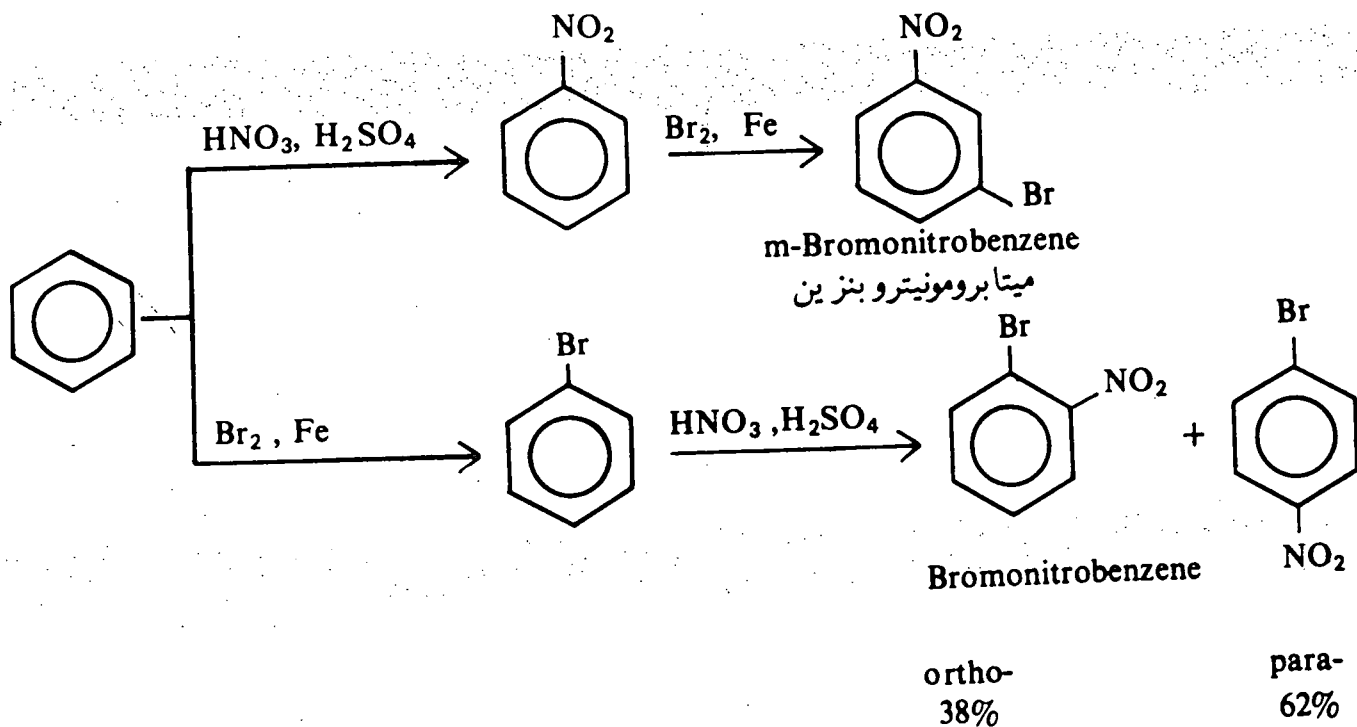


نلاحظ في مساهمة التراكيب المختلفة السابقة أن حلقة البنزين في تلك المشتقات يكون لديها نقص في الالكترونات كما أن أماكن الأرتو والبارا تكتسب شحنة موجبة وهذا حتماً يقلل من قابلية مهاجمة الكاشف الإلكتروفيلي لهذه المواقع ويعني ذلك أن أماكن الميتا هي التي لم تتأثر نسبياً وستكون قابليتها لمهاجمة أي كاشف الكتروفيلي أكثر منها من مهاجمته للموضعين أرتو وبارا وعليه فإن مجاميع هذا القسم موجهة للموضع ميتا. ونظراً لانخفاض الكثافة الالكترونية على الحلقة في تلك المشتقات فإنه يمكن القول بأن معدل الإستبدال في هذه المشتقات أبطأ مما هو عليه في البنزين.

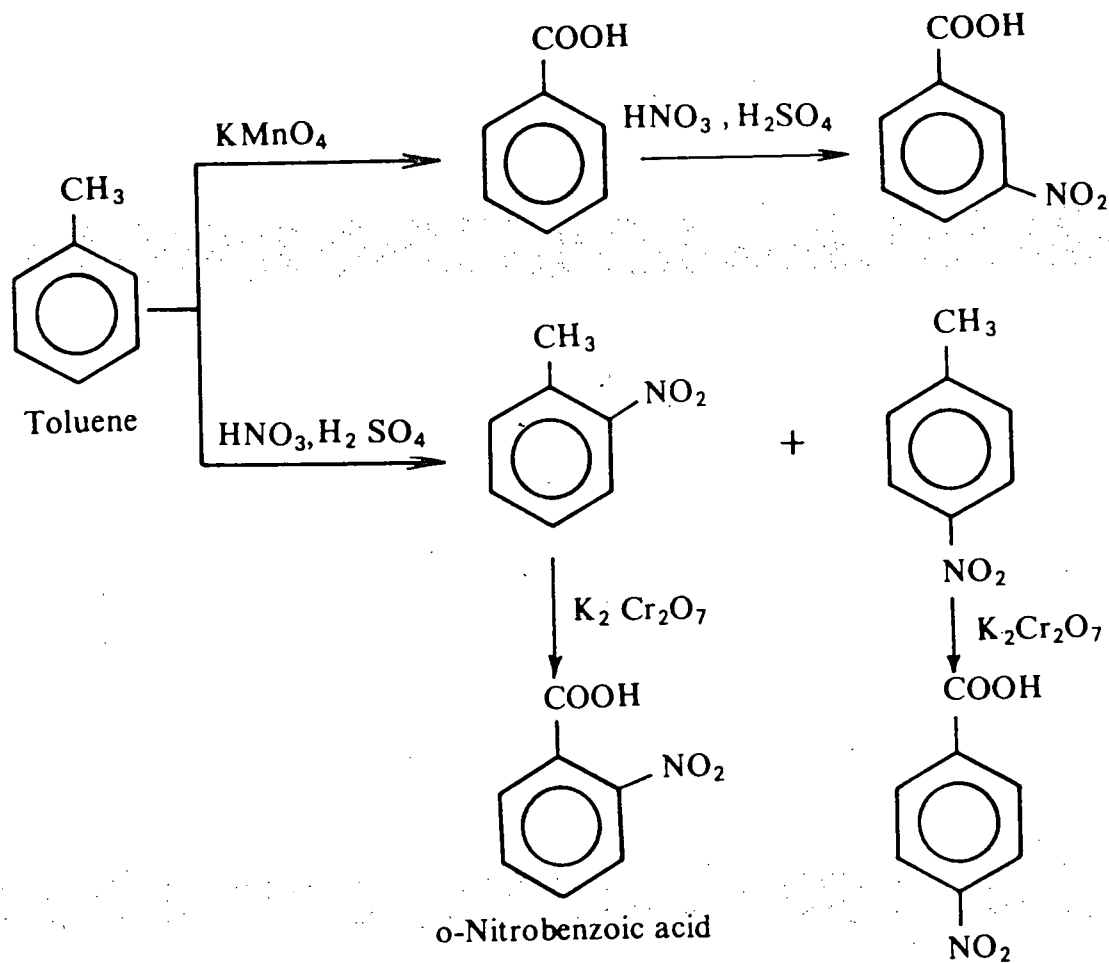
كما يمكن تفسير سرعة وتوجيه التفاعل الأروماتي الإلكتروفيلي على تلك المشتقات بطريقة أخرى حيث نقارن بين أيون الكربونيوم المتكون عند مهاجمة المواضع بارا وأرتو وميتا في تلك المشتقات كما هو الحال في حالة التولوين السابقة.

ومن الأمثلة على تفاعلات الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي مع مشتقات البنزين مايلي :

أولاً : يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريق هلجنة النيتروبنزين كما يمكن تحضير الأرتو والبارا برومونيتروبنزين عن طريق نترتة البرومونيتروبنزين.



كما أن الناتج النهائي لتحضير حمض نيترو بنزويك مع التولوين يعتمد على نترتة التولوين أولاً ثم أكسدته أو العكس. حيث يعطي التفاعل الأول البارا والأرتو بينما نحصل على ميتا حمض نيتروبنزويك عند أكسدة التولوين أولاً يلي ذلك نترتة الناتج. كما يجب التنويه على أنه يمكن فصل الأرتو عن البارا في معظم الحالات بطرق الفصل المختلفة مثل التقطير التجزيئي وإعادة البلورة وغيرها.

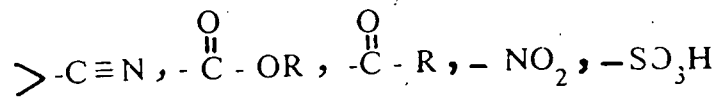
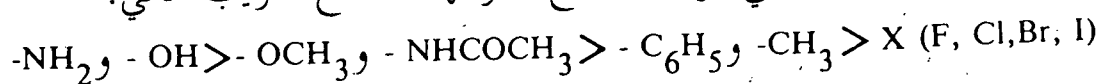


ارثو نيترو حمض بنزويك

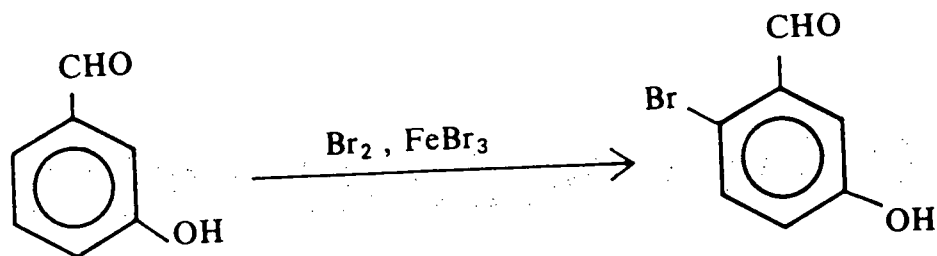
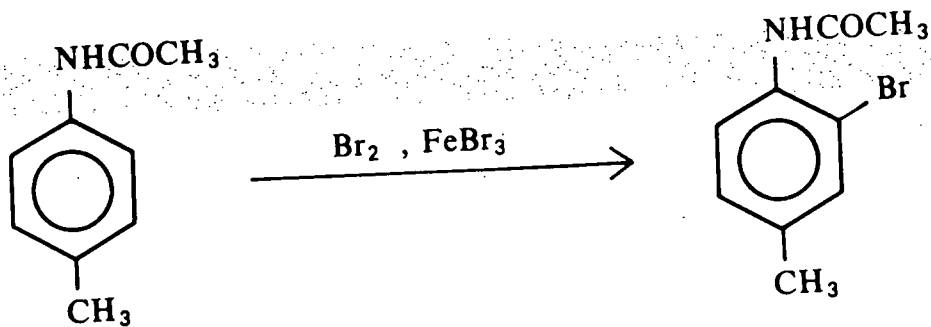
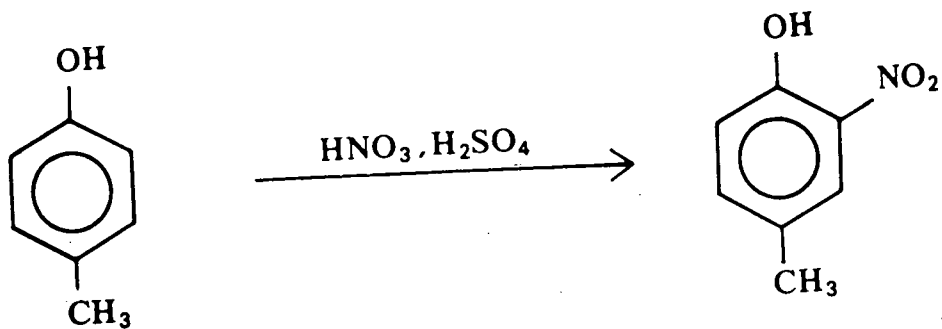
p-Nitrobenzoic acid
بارانيترو حمض بنزويك

أما في حالة البنزين ثنائي المجاميع البديلة فنجد أن المجاميع شديدة التنشيط (مثل -OH و -NH₂) هي دائماً التي تحدد موضع الهجوم الالكتروفيلي مقارنة بالمجاميع المثبطة (مثل -NO₂) وكذلك المجاميع ضعيفة التنشيط (مثل -CH₃).

حيث أن الفرق في قوة المجاميع الموجهة تخضع للترتيب الآتي:

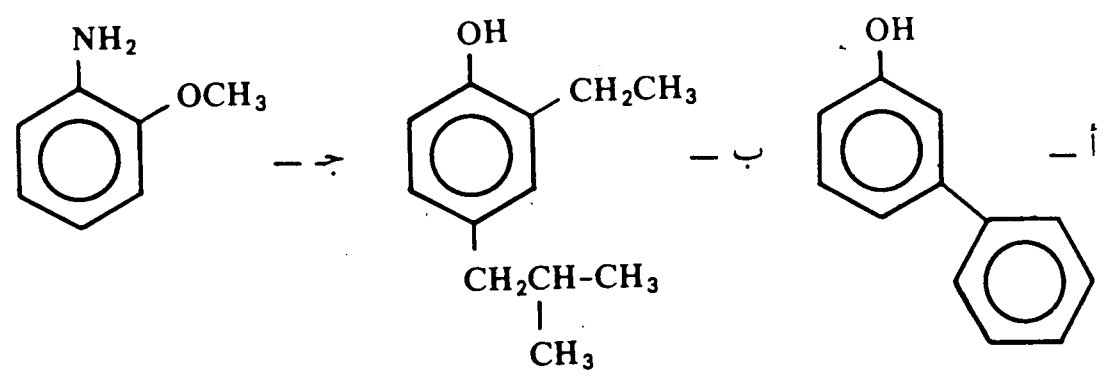


ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

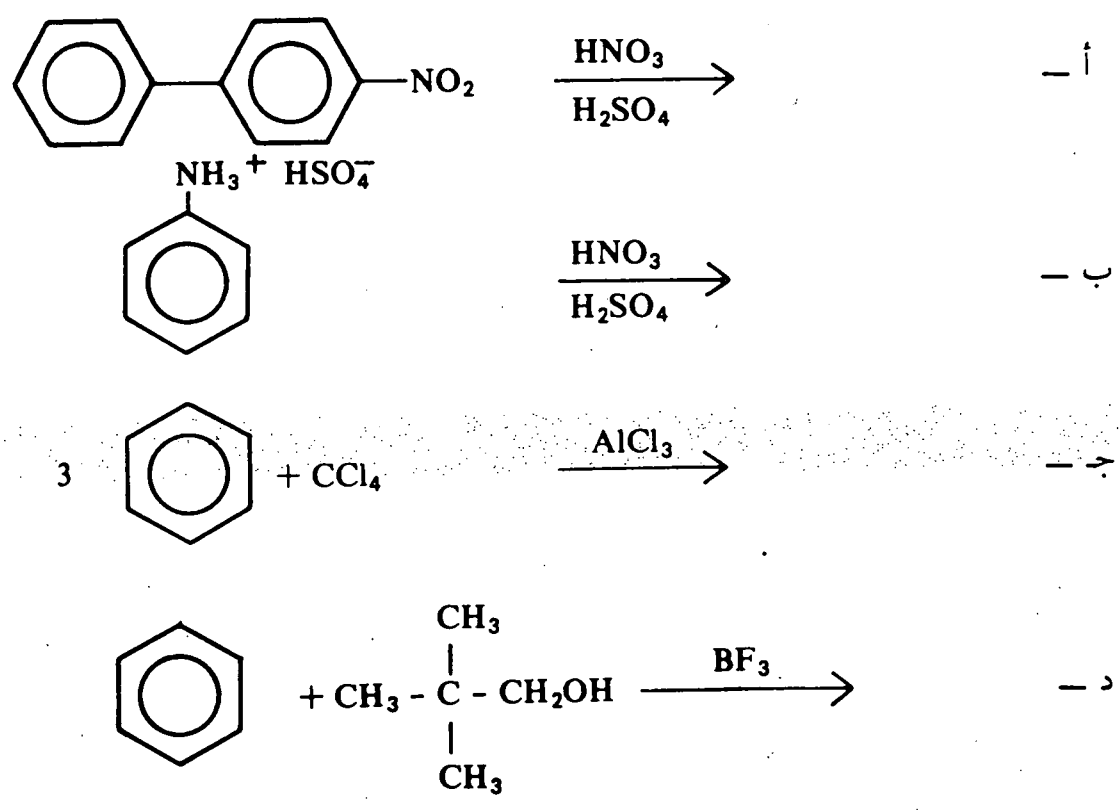


أسئلة عامة :

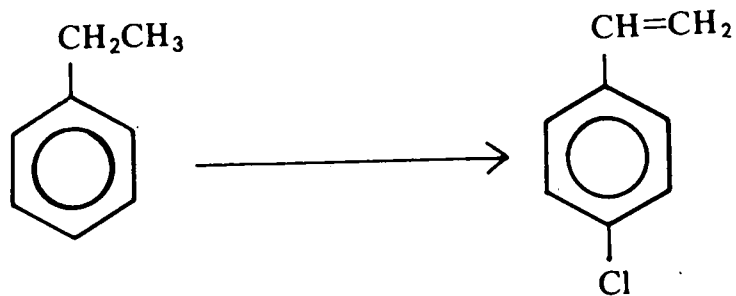
س ١ : أذكر أسماء المركبات الآتية:



س ٢ : أكمل المعادلات الآتية:



الفصل الرابع
المركبات
الأروماتية



— ه —

س ٣ : كيف يمكن تحضير المركبات الآتية :

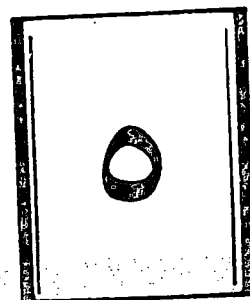
(أ) مركب 4-nitro-2,6-dibromoanisole من مركب الأنيزول.

(ب) 3,5-dinitrobenzoic acid من التولوين.

(ج) p-bromobenzylbromide من التولوين.

س ٤ : ارسم التراكييب البنائية المحتملة لنواتج النترتة أحادية الاستبدال لكل من أرثو — ثنائي بروموبنزين وميتا — ثنائي بروموبنزين وبارا — ثنائي بروموبنزين.

الفصل الخامس : التشابه الفراغي



مقدمة :

يطلق لفظ متشابهات (متشكلات أو تماكبات) "isomers" على المركبات التي لها صيغ جزيئية واحدة ولكنها مختلفة في التركيب أي أنها تحتوي على أعداد من ذرات أو مجموعات تختلف بعضها عن بعض في الترتيبات الموجودة بداخل جزيئاتها. وأبسط أنواع هذه المتشابهات هي المتشابهات التركيبية structural isomers (الفصل الثاني). وتصنف المتشابهات التركيبية إلى :

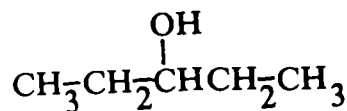
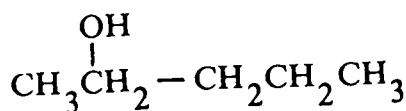
(أ) المتشابهات الهيكلية Skeletal isomers

وتشمل هذه المتشابهات تلك المركبات التي تختلف فيما بينها في مواقع ذرات الكربون المكونة لسلسلة الجزيء مثل التشابه الهيكلية في الالكانات (الفصل الثاني).

(ب) المتشابهات الموضعية Positional isomers

وتختلف هذه المتشابهات عن بعضها البعض في موضع المجموعة الفعالة

مثل :



أسماء
الكيمياء
العصرية

٢ - بنتانول

٣ - بنتانول

(ج) المتشابهات الوظيفية Functional isomers

ويميز كل متشابه من متشابهات هذا النوع مجموعة فعالة (وظيفية) تختلف عن المجموعة الفعالة في المتشابه الآخر مثل الكحول الايثلي وثنائي ميثل ايثر.

هناك نوع آخر من التشابه هو التشابه الفراغي Stereoisomerism، ويختص هذا التشابه في جزيء ما بالترتيب الفراغي لذرات أو مجموعات هذا الجزيء، مثلاً سيس وترانس للبيوتين ماهما إلا متشابهين فراغيين متشابهين في التركيب ولكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي للذرات (الفصل الثالث). ويستخدم لفظ الهيئة الفراغية «configuration» للإشارة (أو الدلالة على) الترتيب الفراغي لذرات الجزيء ويصنف التشابه الفراغي إلى قسمين كبيرين هما:

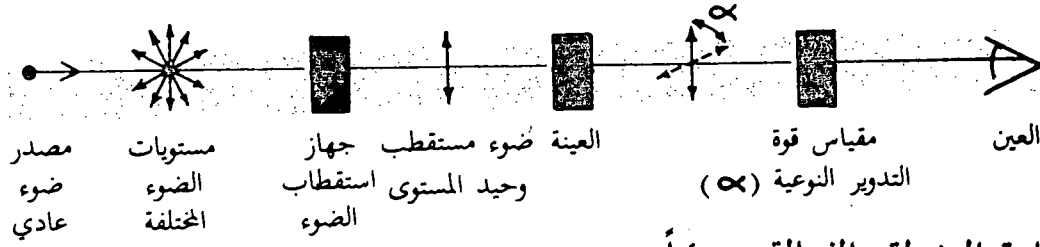
- ١ - التشابه الهندسي الذي يتمثل في متشابهات سيس وترانس.
- ٢ - التشابه الضوئي Optical isomerism.

وقد سبق لنا الحديث عن التشابه الهندسي، وعليه سنقوم في هذا الفصل بدراسة النوع الآخر من التشابه الفراغي وهو التشابه الضوئي.

التشابه الضوئي Optical isomerism :

تشمل المتشابهات الضوئية تلك المركبات غير المتماثلة التي لها القدرة على تغيير مسار (تدوير) مستوى الضوء المستقطب وحيد المستوى. إن البلورات غير المتماثلة لبعض المعادن مثل التورمالين والكوارتز لها القدرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب وتنعدم قدرة هذه البلورات على هذا العمل (تدوير مستوى الضوء المستقطب) عند صهرها أو إذابتها أي أن عدم التماثل في هذه الحالات ينصب على الشكل البلوري فقط، ولكن مركبات الكربون تقوم بتدوير مستوى

الضوء المستقطب وهي على هيئة محاليل وحتى في الحالة الغازية، ففي مثل هذه الحالة يكون النشاط الضوئي خاصية من خواص الجزيئات نفسها. هناك جهاز ضوئي يعرف بالبولاريمتر Polarimeter يمكن بواسطته قياس مدى قدرة هذه الجزيئات على تدوير مستوى الضوء المستقطب بل والتعرف على مثل هذه المواد الفعالة ضوئياً، والضوء المستقطب هو ضوء تسير موجاته في مستوى واحد على عكس الضوء العادي الذي يسير في مستويات مختلفة.



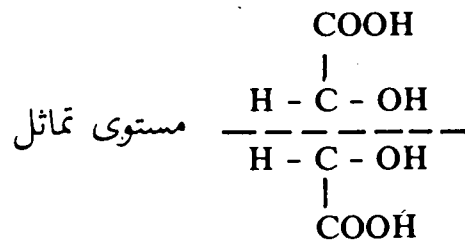
المادة النشطة (الفعالة) ضوئياً : Optically active substance

توصف المادة بأنها نشطة ضوئياً (أو فعالة ضوئياً) عندما تكون لها القدرة على تغيير مسار (تدوير) مستوى الضوء المستقطب. أما إن عجزت عن ذلك فهي غير نشطة ضوئياً optically inactive. وقد يدور مستوى الضوء المستقطب (التعرف على ذلك بواسطة التدريج في جهاز البولاريمتر) بوجود مادة نشطة ضوئياً إلى اليمين (clockwise) وعليه فإن المادة توصف بأنها مادة ذات نشاط يميني dextrorotatory وعلى العكس من ذلك فإن بعض المواد النشطة ضوئياً تقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب إلى اليسار counterclockwise وتوصف المادة عندئذ بأنها ذات نشاط يساري levorotatory وتستخدم الاشارتان +، - للدلالة على الدوران ناحية اليمين أو اليسار على التوالي.

يعتبر المركب فعالاً ضوئياً إذا كان عديم التماثل أي يجب أن يتوفر فيه الشروط الآتية :

- ١ - يجب أن لا ينطبق على صورته في المرآة Not superimposable.
- ٢ - يجب أن لا يحتوي المركب العضوي على مركز تماثل. أي يجب أن يحتوي المركب العضوي على ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة Assymetric carbon atom وذرة الكربون غير المتماثلة هي التي تتصل بها أربع ذرات أو مجموعات مختلفة.

٣ - يجب أن لا يحتوي الجزيء على مستوى تماثل Plane of symmetry. ومستوى التماثل هو ذلك المستوى الذي يقسم الجزيء إلى نصفين بحيث يكون أحد النصفين صورة النصف الآخر في المرآة كما في حالة ميزو حمض الطرطريك meso tartaric acid فهو غير فعال ضوئياً على الرغم من أنه يحتوي على ذرتي كربون غير متماثلتين وذلك لاحتوائه على مستوى تماثل. مثل هذا النوع من المركبات يسمى مركب ميزو meso compound. هذا وسوف نتحدث عن مثل هذه المركبات بشيء من التفصيل في نهاية هذا الفصل.



meso tartaric acid

(مركب غير فعال ضوئياً)

قوة التدوير النوعية (α) Specific Rotation :

يمكن تعريف قوة التدوير النوعية عند طول موجة معينة لمركب ما بأنها عدد درجات الدوران التي يدورها مستوى الضوء المستقطب عند مروره خلال أنبوبة طولها ١٠ سم (١ ديسيمتر) مملوءة بمحلول يحتوي على جرام واحد من المادة المذابة في كل ١ سم^٣ من المحلول. إلا أن تركيز مثل هذا المحلول يعوق ماتسمح به درجة ذوبان معظم المواد ولذا فإن قوة التدوير النوعية (α) تحسب عادة من العلاقة التالية :

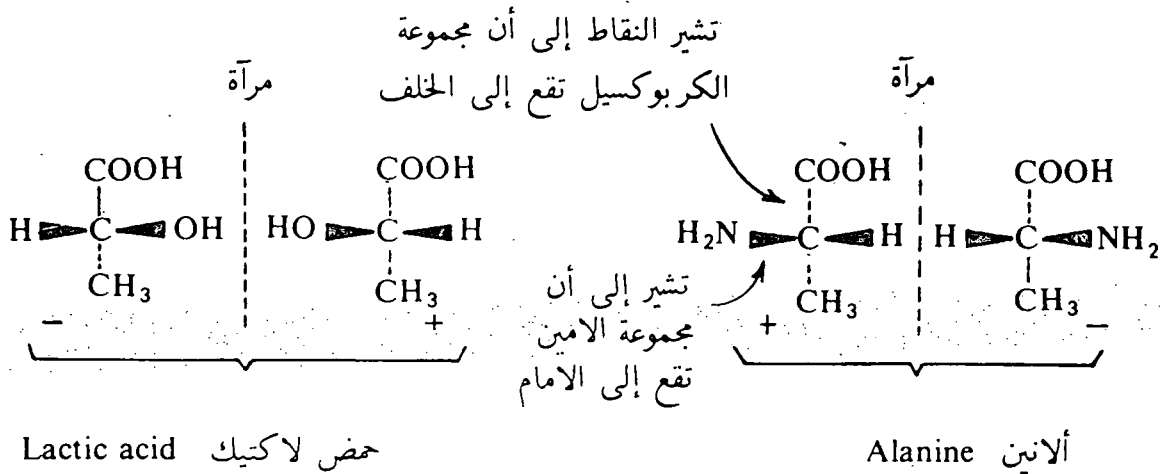
$$\frac{\text{الدوران المقروء}}{\text{الكثافة النوعية} \times \text{ل}} = \text{للسوائل النقية} \quad \frac{\text{الدوران المقروء}}{\text{ل} \times \text{ت}} = \text{للمحاليل} (\alpha)$$

ل ترمز طول الأنبوبة المحتوية على المحلول بالديسمترات، ت ترمز لوزن المادة المذابة في ١ سم^٣ من المحلول. أما في حالة السوائل النقية فتستبدل

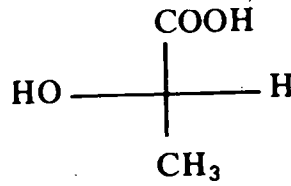
درجة تركيز المحلول بالكثافة النوعية للسائل. وللمعلومية فإنه تختلف قوة مركب ما على تدوير الضوء باختلاف طول موجة الضوء الذي ينفذ خلال المحلول ولذا يكون ضرورياً استخدام مصدر ضوء ذي موجة واحدة وغالباً ما يستخدم لهذا الغرض الخط D (D-Line) في الطيف الشمسي وهو ضوء الصوديوم الأصفر (5893 نانومتر)، كما أن قوة مادة ما على تدوير مستوى الضوء المستقطب تختلف اختلافاً بيناً في المذيبات المختلفة. هذا وتجدر الإشارة إلى أنه يفضل قياس قدرة المواد على تدوير مستوى الضوء المستقطب تحت ظروف موحدة مما يجعله من السهل مقارنة مدى قدرة المواد المختلفة على تدوير الضوء المستقطب، كما أنه يساعد على التعرف على المواد النشطة ضوئياً.

ذرة الكربون غير المتماثلة :

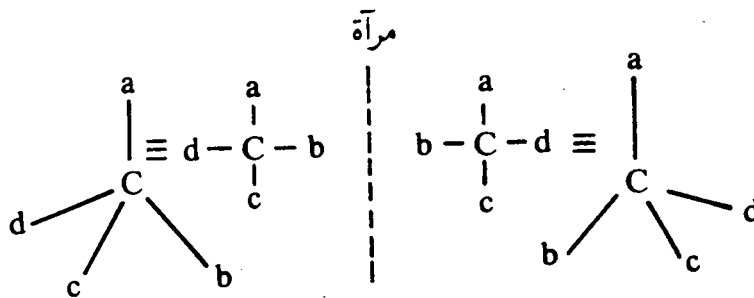
تتميز الكثير من بلورات المعادن بأنها عديمة التماثل ولهذا السبب فهي نشطة ضوئياً أي أن لها القدرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب ولم يكن هذا هو بحثنا وإنما سينصب اهتمامنا على الجزيئات العضوية التي لها هذه القدرة وهي تلك الجزيئات المحتوية على ذرة كربون غير متماثلة (غير متناظرة) واحدة أو أكثر. وتوصف ذرة الكربون بأنها غير متماثلة عندما ترتبط بأربع ذرات أو مجموعات مختلفة ويصبح النشاط الضوئي عندئذ خاصية من خواص هذه الجزيئات ويتشكل نتيجة وجود ذرة الكربون غير المتماثلة جزيئات غير متماثلة كما يتضح من الأمثلة التالية:



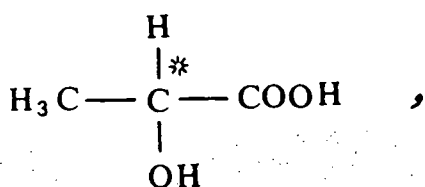
هذا ويمكن تمثيل الجزيئات السابقة بصيغة فيشر Fisher projection للسهولة بحيث يكون الجزيء على شكل صليب تقع ذرة الكربون غير المتماثلة في مركزه ويكون شكل الروابط المختلفة على هيئة خطوط عادية. وكمثال على ذلك جزيء حمض لاكتيك حيث يكون الخط الرأسى يمثل روابط مع مجموعات تقع إلى الخلف بينما الخط الأفقى يمثل روابط مع مجموعات تقع إلى الأمام.



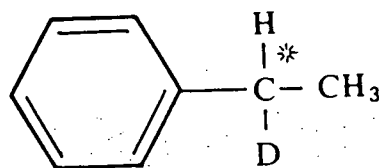
وكما يلاحظ من الأمثلة السابقة أن التركيب لكل متشابهين فراغين شبيه ببعضهما وذلك في كيفية ارتباط الذرات والمجاميع بذرة الكربون في كليهما، وإنما يختلفان فقط في الترتيب الفراغى للذرات الجزيء Configuration. إن أي من المتشابهات الفراغية السابقة كل منها صورة الآخر في المرآة mirror image ولكن لا ينطبق على صورته (أى أن المتشابهين الضوئيين لا ينطبقان على بعضهما البعض not superimposable)، وتسمى مثل هذه المتشابهات بالمتضادات الضوئية enantiomers وتعرف الظاهرة في حد ذاتها بالتضاد الضوئى enantiomerism، ولعل حقيقة وجود النشاط الضوئى للمركبات العضوية ناجم عن النظرية المبكرة لفانت هوف ولوبل (Van't Hoff and Le Bel, 1871) عندما اقترحا تمثيل ذرة الكربون بأنها رباعية الهرم tetrahedral، ولقد لقي هذا الاقتراح التدعيم الكامل في الوقت الحاضر بأدلة كثيرة موصية بأساس صحته.



ويتضح من الصيغتين الهرميتين السابقتين أن المركب Cabcd يوجد على شكل متشابهين فراغيين أي عبارة عن صورتين مرآويتين. ولا تقتصر الفعالية الضوئية في مركب يتمثل في الصيغة Cabcd على الصورة المرآوية فحسب وإنما يجب أن تكون هاتان الصورتان غير متطابقتين not superimposable على بعضهما وذلك عند تدوير أي منهما. وتعرف هذه الجزيئات ذات النشاط الضوئي بالجزيئات غير المتماثلة "Chiral molecules". وبناء على ذلك فإن ما يسمى بالكيرالتي (عدم التماثل) Chirality في جزيء ما يكون من الضرورة بمكان لوجود المتضادات الضوئية (أو المتخايلات الضوئية)، بمعنى آخر، أن أي مركب لا توجد بجزيئاته خاصية «عدم التماثل» فهو أكيرال achiral وعليه فلا يمكن تمييز متشابهين ضوئيين. فالجزيئات الكيرالية (غير المتماثلة) Chiral هي تلك الجزيئات التي بها ذرة كربون (C*) تحمل أربع مجموعات مختلفة مثل :



Lactic acid
حمض لاكتيك



∞ - Deuterioethylbenzene

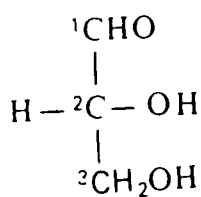
وذرة الكربون المرتبطة بأربع مجاميع مختلفة تسمى بمركز عدم التماثل Chiral center ولتحديد النوعية تسمى غالباً ذرة كربون كيرالية Chiral carbon خصوصاً عندما تستدعي الحاجة إلى تمييزها عن الذرات الأخرى غير المتماثلة مثل ذرة النيتروجين الكيرالية Chiral nitrogen وكثير من الجزيئات التي تحتوي ذرات كربون غير متماثلة تكون جزيئات غير متماثلة إلا أنه قد يوجد أحياناً في جزيء ذرات كربون غير متماثلة ولكن هذا الجزيء يتصف بأنه أكيرال achiral كما في حالة ميزو حمض الطرطريك، وبالرغم من ذلك فستكون بؤرة اهتمامنا هي تلك الجزيئات التي بها ذرات كربون غير متماثلة وفي حد ذاتها هي جزيئات غير متماثلة.

خواص المتضادات الضوئية :

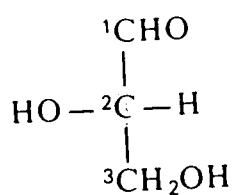
وحيث أن تركيب المتضادات الضوئية متشابه فإن أي متضادين ضوئيين لهما نفس الخواص الطبيعية والكيميائية — لهما نفس درجة الغليان، درجة الانصهار ودرجة الذوبان كما أن لهما نفس الفعالية (على أن تقاس مثل هذه الخواص تحت ظروف موحدة)، ولا يختلفان إلا في اتجاه تدوير مستوى الضوء المستقطب (إما إلى اليمين وإما إلى اليسار) ولكن القيمة العددية لقوة التدوير النوعية واحدة في كلا الحالتين. ولعل الاختلاف في متضادين ضوئيين يكمن، في أغلب الأحيان، في الخواص البيولوجية لهما فمثلاً هناك نوع من البكتريا يسبب تخمر المتشابه اليميني لمركب ما في حين أنها لا تؤثر على المتشابه اليساري لهذا المركب.

الهيئة الفراغية النسبية والمطلقة للمتضادات الضوئية :

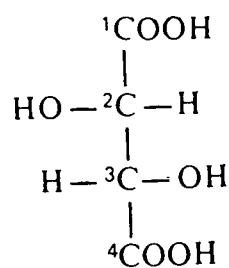
حتى الآن، نحن نعرف فقط الأشكال التي تحرف الضوء إلى اليمين أو التي تعاكسها في الإشارة أي تحرف الضوء ناحية اليسار ولكن لم نتعرض إلى معرفة كيفية ترتيب المجموعات أو الذرات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيباً فراغياً. هناك مبدأين يمكن أن يستعملا لمعرفة أو أداء هذا الغرض: أبسطها وأقدمهما هو استخدام جليسرالدهيد Glyceraldehyde كمادة قياسية standard لمقارنة تلك المواد النشطة ضوئياً. فالمتضاد الضوئي الذي تكون به المجموعة الهيدروكسيلية، التي ترتبط بذرة الكربون غير المتماثلة، ناحية اليمين في حين أن مجموعة الألدheid تعين على الناحية العلوية عند كتابة صيغة الجزىء، يرمز تركيبه عندئذ بـ D أما لو كانت مجموعة الهيدروكسيل على الناحية اليسرى للقارئ فإنه يرمز له بـ L، هذا المبدأ وضع عن طريق الافتراض من زمن طويل قبل معرفة الأشكال الصحيحة للجزيئات بيد أنه، من عجيب الصدف، كان صحيحاً ولا يزال يستعمل في كثير من الأحيان حتى وقتنا الحاضر في حقل التسمية الضوئية ومن الأمثلة على ذلك مايلي:



D(+)-glyceraldehyde

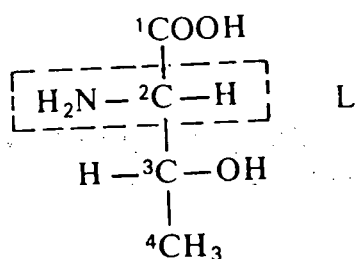


L(-)-glyceraldehyde



D(-)-tartaric acid

ويسرى مبدأ استخدام الجليسرالدهيد في فعاليته للمركبات التي تحوي أكثر من ذرة كربون غير متماثلة على أن يؤخذ منها بعين الاعتبار المجموعات المرتبطة بذرة الكربون التي تأخذ رقماً أعلى (لاحظ D(-) tartaric acid) باستثناء الحموض الأمينية التي من نوع ألفا حيث نعتبر موقع مجموعة أمين ($-\text{NH}_2$) الحمض الأميني.



هذا ويجب ملاحظة: أن المقاطع D,L ليست بينها وبين الإشارات (+, -) التي تشير إلى اتجاه الدوران أي علاقة، بمعنى آخر بالاعتماد على طبيعة المجموعات الموجودة وكيفية ترتيبها في الفراغ - نجد على سبيل المثال متشابهات النوع D قد تكون مركبات تحرف الضوء ناحية اليمين وقد تكون مركبات تحرف الضوء ناحية اليسار.

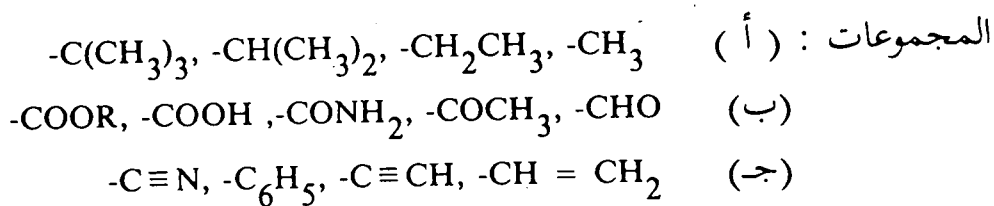
ان ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ وفقاً لهذه الطريقة تعرف بالترتيب النسبي relative configuration. ويسرى مبدأ استخدام جليسرالدهيد، كمادة قياسية، في تطبيقه حيثما وجدت المركبات الشبيهة التركيب لألدهيد الجليسرول، ويؤء بالفشل عندما توجد مركبات لا تمت بصلة في كيفية تشابه

تركيبها مع الجليسر الدهيد مثل كلوروبروموأيودوميثان حيث لا يوجد هنا أي مبرر منطقي لمقارنة هذا المركب بالجليسرالدهيد. وهناك يمكن اتباع طريقة أخرى مبنية على أساس الأولوية في ترتيب الذرات أو المجموعات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيباً تنازلياً حسب العدد الذري، ويستخدم في هذه الطريقة الرموز R و S.

باديء ذي بدء ترتب المجموعات حسب الأولوية وفقاً لقواعد التسلسل والترتيب المقترحة من قبل كاهن — إنجولد — بريولوج Chan-Ingold-Prelog حيث ترتب الذرات الأربعة المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيباً تنازلياً حسب العدد الذري فكلما كان أكبر كلما كانت الذرة لها الأولوية. وهنا يؤخذ بعين الاعتبار نظائر الذرة الواحدة حيث ترتب تنازلياً تبعاً لنقصان الكتلة. وإذا كانت الذرات الأولى من مجموعتين أو أكثر، من المجموعات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة، لها نفس العدد الذري فإنه يتم ترتيب هذه المجموعات بالنظر إلى الذرات الثانية (التي تلي الذرات الأولى) في هذه المجموعات لنقارن أعدادها الذرية. وإن كانت هذه الذرات لها نفس العدد الذري أيضاً فإنه يتبع نفس النمط السابق أي بالنظر إلى الذرات التي بعدها حتى يتم الوقوف على تفضيل بين هذه الذرات حيث تحدد الأولوية عند أول نقطة اختلاف. فعلى سبيل المثال، المجموعتين $-CH_2I$ و $-CH_2CH_3$ ، الذرة الأولى فيهما هي نفس الذرة وتحمل أيضاً نفس العدد من ذرات الهيدروجين، وعليه ننظر إلى I و $-CH_3$. وحيث أن I لها الأولوية على ذرة الكربون في مجموعة $-CH_3$ ، فإن مجموعة $-CH_2I$ لها الأولوية على مجموعة الإيثيل وهكذا. هذا وتعامل الروابط المضاعفة لغرض الترتيب كما لو كانت روابط أحادية فمثلاً في مجموعة $-CHO$ تعتبر كما لو كانت ذرة هيدروجين وذرتي أكسجين وهكذا. ويمكن تلخيص ما ذكر أعلاه بضد ترتيب بعض الذرات والمجموعات وفقاً للآتي:

أولوية أكبر	أولوية أقل
Highest priority	Lowest priority

الذرات : I, Br, Cl, S, P, F, O, N, C, D, H

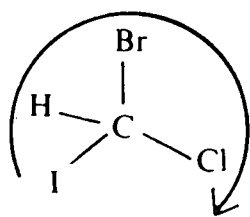


وبعد معرفة ترتيب المجموعات وفقاً لقواعد التسلسل والترتيب فإنه يتم عندئذ تحديد هوية المركب هل هو R أو S. توجه مجاميع جزيء المركب بحيث تكون المجموعة الصغرى بعيداً عن المشاهد (إلى خلف الجزيء) ثم نرى كيف يتجه مسار المجموعات الثلاث الأخرى:

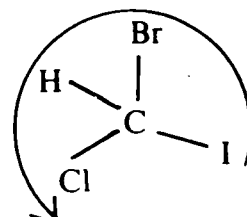
— فإذا كان ترتيب هذه المجموعات الثلاث بدأ بالمجموعة التي لها الأولوية (الكبرى) ثم التي تليها فالثالثة بحيث تكون باتجاه عقارب الساعة بالنسبة للمشاهد، يطلق عندئذ على هذا النوع من الترتيب الفراغي "R" (Latin: rectus = right)

— وإذا كان ترتيب هذه المجموعات بدأ بالمجموعة التي لها الأولوية (الكبرى) بحيث تكون عكس اتجاه عقارب الساعة بالنسبة للمشاهد. يدعى هذا النوع من الترتيب "S" (Latin: sinister = left).

ويتضح ذلك من المثال التالي حيث يتحدد كل من R و S لمركب بروموكلوروايودوميثان.



R-Bromochloroiodomethane



S-Bromochloroiodomethane

حديثاً، لقد اقترح مبدأ آخر يتعلق بتسمية هذه المركبات ذات الفعالية الضوئية ولا يتطلب في حد ذاته ضرورة وجود أي مادة قياسية، ويعتمد هذا المبدأ على الحقيقة المنكشفة من طريقة الانحراف بأشعة اكس

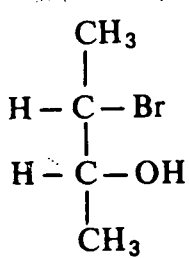
(X-ray diffraction method) ولقد وجد أنه بالإمكان تعيين التوجيه الحقيقي للمجموعات المرتبطة بأحد ذرتي الكربون غير المتماثلة في مشتقات حمض الطرطريك. لقد وفر معرفة ذلك عن طريق أشعة اكس، وفر لنا معرفة الترتيب الفراغي للمجاميع أو الذرات في كثير من المركبات وذلك بعلاقتها مع المنتج بواسطة التجربة لحمض الطرطريك عن طريق تفاعلات لا تمس الترتيب الفراغي لذرات الكربون غير المتماثلة في المركب عند إجراءها.

المركبات التي تحوي أكثر من ذرة كربون غير متماثلة :

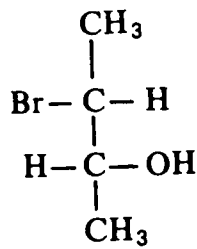
لقد اتضح لنا حتى الآن أنه عند وجود ذرة كربون غير متماثلة واحدة في جزيء ما فإن هذا يؤدي إلى تشكل متشابهين ضوئيين هما المتضادان الضوئيان (الصورة المرآوية لبعضهما)، أما عند وجود أكثر من ذرة كربون غير متماثلة واحدة في جزيء ما فإن هذا يقود إلى تشكل العديد من المتشابهات الضوئية، فكل مركز عدم تماثل يوجد على هيئة شكلين متشابهين، وعلى هذا فربما تحسب عدد المتشابهات الضوئية المحتملة لجزيء ما يتألف من أكثر من ذرة كربون غير متماثلة بالعلاقة 2^n حيث n عدد ذرات الكربون غير المتماثلة فإذا كان عدد ذرات الكربون غير المتماثلة يساوي اثنين، فإن من تطبيق القانون السابق يتضح أن عدد المتشابهات الضوئية كحد أقصى يكون $2^2 = 4$ ، حيث أنه في بعض المركبات يكون عدد المتشابهات الضوئية أقل من 2^n كما سيتضح فيما بعد. لنأخذ على سبيل المثال مركب البروموهيدرين التالي والمشتق من 2-butene. له ذرتان كربون



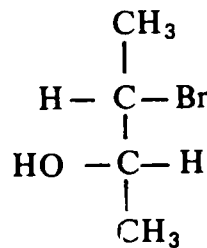
غير متماثلتين، فلو أردنا رسم الأشكال المحتملة لوجدنا أنه بالإمكان رسم الأربعة الأشكال المختلفة، الشيء الذي يتفق مع العلاقة المذكورة آنفا :



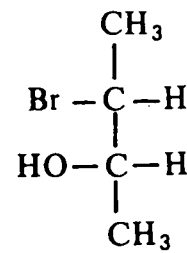
(I)



(II)



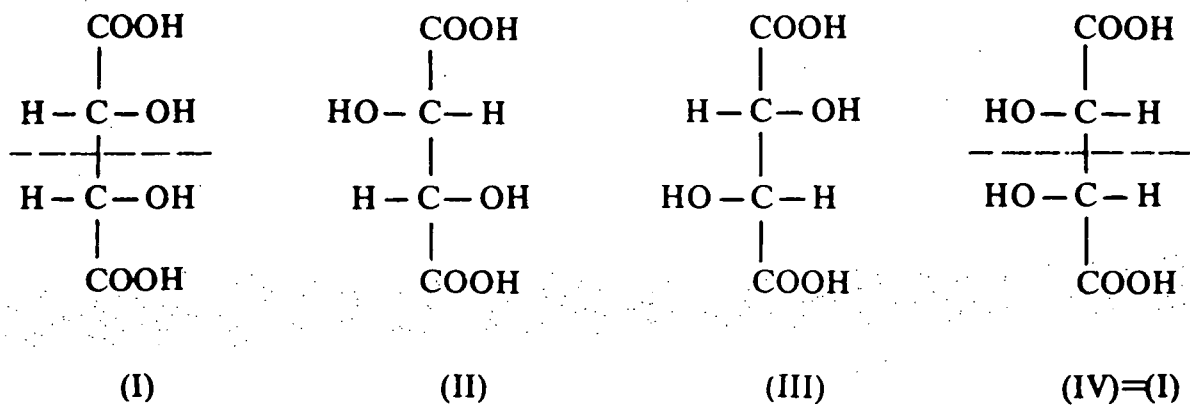
(III)



(IV)

فكل المتشابهات المتوقعة السابقة لم تكن جميعها صور مرآوية لبعضها البعض وإنما البعض منها ينطبق عليه هذا القول وهي الأشكال الأول والرابع — وكذلك الثاني والثالث كل منهما صورة الآخر في المرآة وبناء على ذلك فهي متضادات ضوئية. خذ على سبيل المثال الأشكال الأول والثاني فهما ليسا صورة مرآوية لبعضهما البعض بالرغم من أنهما متشابهان ضوئيان ومثل هذين الشكلين تسمى دياستيريوايزومرات Diastereoisomers (أي أن الدياستيريوايزومرات هي تلك المتشابهات الضوئية والتي لا يكون أحدهما صورة الآخر في المرآة)، وبناء على هذا التعريف فإننا نستنتج أن الأشكال الدياستيريوايزومرية للبروموهيدرين السابق هي: — الأول والثاني، الأول والرابع —، الرابع والثاني —، الثالث والرابع —. وحيث أن شكلي الدياستيريوايزومرات ليسا صورة مرآوية لبعضهما البعض فقد نتوخى من ذلك أنهما لا بد وأن يختلفا في الخواص. وقد وجد أنهما فعلا يختلفان في الخواص الفيزيائية، أي أن درجة غليانهما وانصهارهما وذوبانيتهما مختلفة وبذلك يمكن فصلهما. إلا أن خواصهما الكيميائية متشابهة.

إذا تشابهت ذرات الكربون غير المتماثلة في جزيء ما فإن عدد المتشابهات الضوئية المتوقعة تكون أقل من العدد الذي نحصل عليه من العلاقة 2^n ، ونعني بتشابه ذرات الكربون غير المتماثلة هي تلك الذرات التي ترتبط بنفس الأربعة المجموعات المختلفة ولعل أبسط مثال على ذلك هو حمض الطرطريك، ففي هذا الحمض ذرتا كربون غير متماثلتين وكل منهما مرتبطة بالمجاميع الآتية: $\text{HOOCCH}(\text{OH})$ و $\text{H}-\text{COOH}$ ، $-\text{OH}$ ، التي يحتمل توقعها لهذا الحمض :

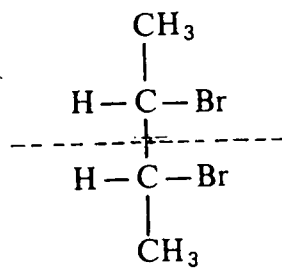


فلو أمعنت النظر في الأشكال السابقة لحمض الطرطريك لوجدت أن الشكل الأول يكافئ تماماً الشكل الرابع، فعندما يدار الشكل التركيبي IV زاوية مقدارها ١٨٠° على مستوى الورقة نجد أنه ينطبق تماماً على الشكل الأول، وعليه فإنه توجد فقط ثلاثة متشابهات فراغية فقط لحمض الطرطريك، أي أن الأشكال I و IV صورتان مرآويتان كما رسما ولكن يمكن انطباقهما *superimposable* ويسمى الشكل المنطبق على الآخر بشكل ميزو ولا يتصف بظاهرة النشاط الضوئي. وبذلك يكون عدد المتشابهات الضوئية اثنين فقط هما الشكل II، III أما الشكلان I، IV فهما كما أشرنا عبارة عن مركب واحد غير فعال ضوئياً.

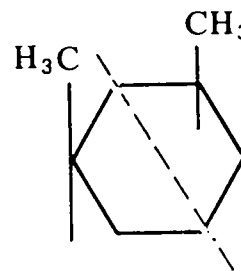
شكل ميزو :

يشير المقطع ميزو Meso إلى المتشابه الفراغي الذي يكون غير فعال ضوئياً — لمركب ما يمكن أن يوجد على هيئة متشابهات فراغية أخرى نشطة ضوئياً أو يمكن تعريف مركب الميزو على أنه المركب غير الفعال ضوئياً على الرغم من أن لديه أكثر من ذرة كربون غير متماثلة. ويمكن تمييز شكل ميزو بسهولة حيث أنه يتصف بنقطة أو مستوى تماثل *plane of symmetry*. فشكل الميزو لحمض الطرطريك له مستوى التماثل المذكور حيث أن النصف العلوي صورة منعكسة للنصف السفلي كما أشير إليه في الرسوم السابقة لحمض الطرطريك في الشكلين الأول والرابع بالخط المتقطع. وعموماً فإن أي مركب له مستوى تماثل «أو نقطة تماثل» فإنه سيكون منطبقاً على صورته المرآوية ونتيجة ذلك سيكون غير نشط ضوئياً بالرغم من أنه متشابه فراغي لمتشابهات أخرى نشطة ضوئياً. أما الأشكال II و III لحمض الطرطريك فهما متشابهان نشطان ضوئياً أحدهما يميني والآخر يساري. هناك الكثير من المركبات التي لها ذرتا كربون غير متماثلتين وغير نشطة ضوئياً مثلها مثل شكل ميزو لحمض الطرطريك ولنفس السبب أي وجود مستوى

تماثل :



2,3 Dibromobutane



Racemates

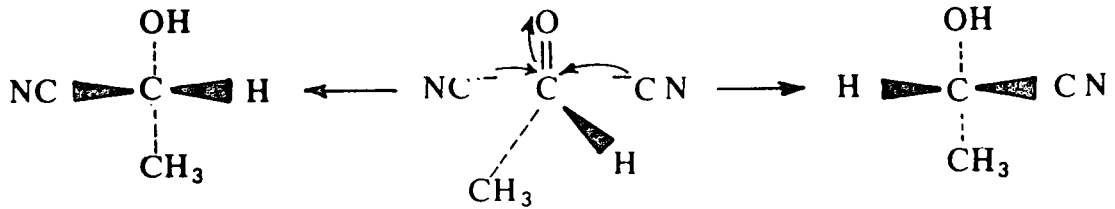
الخليط الراسيمي Racemates

الفصل الخامس
التشابه
الفراغسي

إن المواد التي لها خاصية النشاط الضوئي قد تنتج في عمليات التحضير المعملية بصورة غير نشطة ضوئياً أي أنها لاتقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب إلى اليمين أو اليسار وسبب ذلك هو فرصة تكون نسبة ٥٠٪ من كل من المتشابهين الضوئيين للمادة ونتيجة لهذه الفرصة فإن مثل هذا الخليط من المتشابهين الضوئيين يتصف بأنه غير نشط ضوئياً أي أن وجود الكمية المتساوية من كل منهما تقوم بإلغاء عمل الآخر (التدوير إلى اليمين أو اليسار) ومثل هذا الخليط من المتضادين الضوئيين (٥٠٪ إلى ٥٠٪) يسمى بالخليط الراسيمي:

dl-mixture أو racemic أو Racemate

ولعل أبسط مثال من التحضير المعملية والذي تكون فيه نواتج التفاعل ماهي إلا خليط راسيمي، هو تكوين السيانووهيدرين من الأستيتالدهيد. فاقتراب أيون السيانيد إلى مجموعة الكربونيل يحدث بصورة متكافئة من كلا الجانبين، الشيء الذي يؤدي إلى فرصة تكوين كلا المتشابهين الضوئيين بكميات متساوية في صورة خليط (هو الخليط الراسيمي):



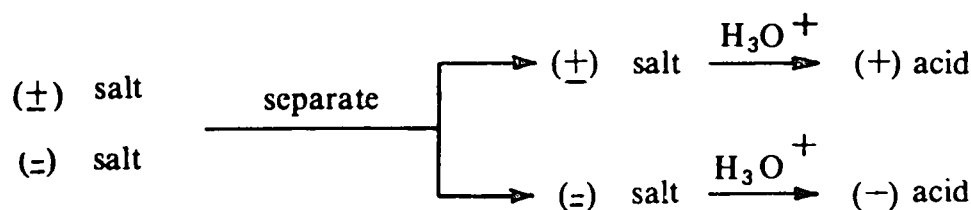
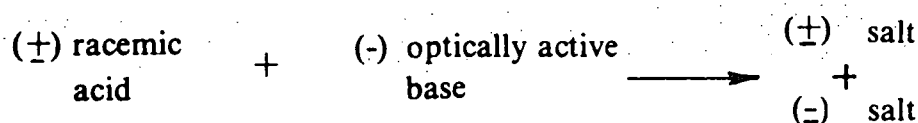
بالمقارنة لما يحدث أثناء التجربة، فإن تلك المركبات التي توجد في الطبيعة قد توجد على الهيئة النشطة ضوئياً. فمعظم التفاعلات التي تحدث في الخلايا الحية غالباً ماتحدث تحت تأثير الأنزيمات البروتينية والتي تعمل كعوامل مساعدة للتفاعلات البيولوجية. هذه الأنزيمات هي مواد نشطة ضوئياً وقادرة على العمل الحفزي في اتجاه تكوين أحد المتضادات الضوئية دون الآخر. ومن المواد النشطة والتي تكسب هذه الخاصية، تلك المركبات المألوفة التي نحصل عليها من عمليات البناء metabolic processes وهي الكربوهيدرات، البروتينات، الحموض النووية، الستيرويدات steroids وكذلك المضادات الحيوية antibiotics مثل البنسلين والأرومايسين.

فصل الأشكال الراسيمية Resolution of racemates :

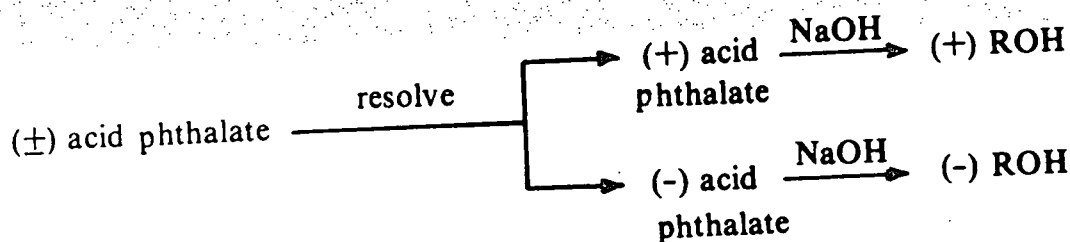
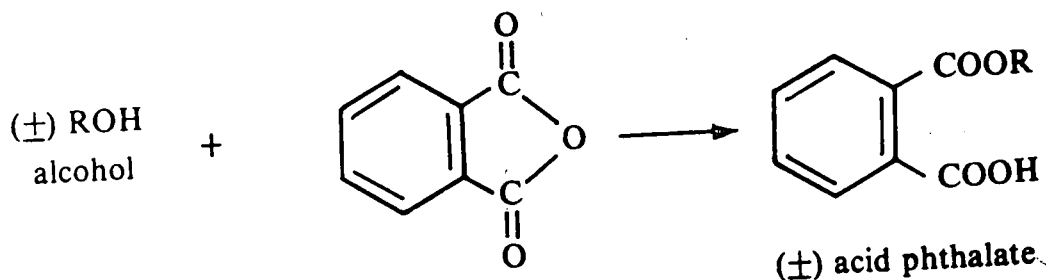
أَسْر
الكيمياء
المعضية

هي العملية التي يتم فيها فصل الخليط الراسيمي إلى شكله الفعالين ضوئياً، توجد بعض الطرق لأداء هذا الغرض ولعل الفضل يرجع، في استنباط أسسها إلى العالم لويس باستر Louis Pasteur ونذكر منها:

الفصل الكيميائي عن طريق تكوين الأملاح: غالباً ماتكون نتيجة تحول الخليط الراسيمي بواسطة تكوين أملاح هي الدياستيريوايزومرات، فمثلاً إذا كان المراد فصل حمض راسيمي (ليكن حمض الطرطريك مثلاً) فإنه تضاف قاعدة ما نشطة ضوئياً (مصدر الحصول على الأمين الفعال ضوئياً هو النباتات) حيث يتكون عندئذ خليط من ملحين دياستيريوايزومرات (غير متطابقين ولايشكل أحدهما صورة مرآوية للآخر) ومن ثم يمكن فصل هذه الملحين عن طريق الاختلاف في درجة ذوبانها أو عن طريق البلورة التجزيئية ومتى ماتم ذلك يضاف حمض معدني إلى الأملاح كل على حدة للحصول على متشابهي الحمض.

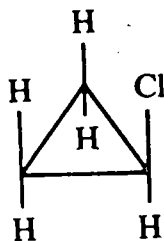


ويتم العكس عندما يراد فصل قاعدة راسيمية حيث يستخدم حمض نشط ضوئياً. في الغالب يستخدم حمض الطرطريك الفعال ضوئياً والذي يمكن الحصول عليه من المصادر الطبيعية أو يستخدم حمض (+) كمفور - ١٠ - حمض السلفون Camphor-10-sulphonic acid (+)، أما إذا لم يكن الخليط الراسيمي حمضاً أو قاعدة فإنه يمكن فصله إلى المتشابهين الفعالين ضوئياً عن طريق تحويل هذا الخليط إلى مشتق حمضي والذي بدوره يعالج بنفس الطريقة التي شرحناها آنفاً لفصل الحمض الراسيمي. ولعل هذا يتضح من المثال التالي لو كان الخليط الراسيمي هو كحول:



التشابه الفراغي في الالكانات الحلقية :

سبق وأن عرفنا أن الالكانات الحلقية توجد على هيئة أشكال سيس وترانس. وإذا مانظرنا إلى هذه المركبات فنجد أن التشابه الفراغي فيها يكون أكثر أهمية عندما يحوي المركب منها ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة. لنأخذ باديء ذي بدء مشتق سيكلوبروبان وليكن كلوروسيكلوبروبان، فهذا المركب لا يحوي ذرة كربون غير متماثلة وله مستوى تماثل وعليه لا يبدي أي نشاط ضوئي.

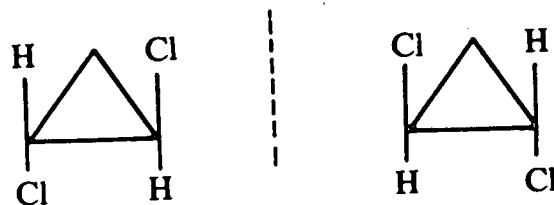


كلورو سيكلوبروبان

وإذا مانظرنا إلى مركب ثنائي كلوروسيكلوبروبان الذي يمكن أن يوجد على هيئة شكلين سيس وترانس ويحوي ذرتي كربون غير متماثلتين ولكنهما متشابهتين.

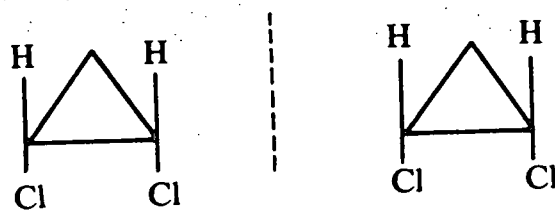
ننظر لكل شكل على حدة وإمكانية وجود متضادات ضوئية (صورة مرآوية وغير متطابقتين). نأخذ أولاً شكل ترانس حيث أن هناك إمكانية وجود متضادين ضوئيين هما صورة مرآوية لبعضهما ولا ينطبقان على بعض إذا ما أدير أحدهما.

أسماء
الكيمياء
المضادة



ترانس - ١، ٢ - ثنائي كلورو بروبان

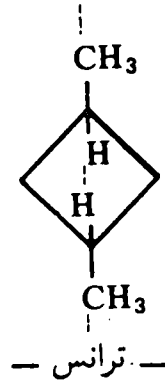
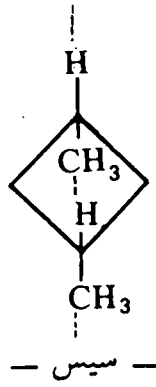
أما شكل سيس فنحصل على متشابهين كل منهما صورة مرآوية للآخر ينطبقان على بعض أي أنهما يعتبران مركب واحد ولذلك لا يعتبران متضادان ضوئيان.



سيس - ١، ٢ - ثنائي كلورو بروبان

وبالرغم من وجود ذرتي كربون غير متماثلتين في سيس إلا أنه غير نشط ضوئياً وهذا يمكن توقعه نظراً لأن هذا المركب (سيس) له مستوى تماثل وعليه فهو شكل ميزو ١، ٢ - ثنائي كلورو بروبان كما أنه يعتبر دياستيريوايزومر لكل من المتضادين الضوئيين في ترانس ١، ٢ - ثنائي كلورو بروبان.

وبالمقارنة إلى مشتقات سيكلو بروبان فإنه بالإمكان رسم المتشابهات لمركبات سيكلوبيوتان ثنائية الاستبدال وهنا لا بد أن نتذكر أن هذه الحلقات مثلها مثل البروبان الحلقي فهي حلقات مسطحة تقريباً. فمثلاً المركب ١، ٣ - ثنائي ميثل سيكلوبيوتان يوجد على شكلي ترانس وسيس.



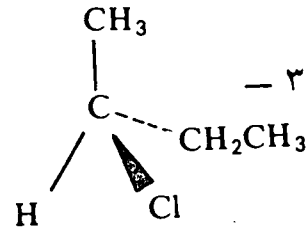
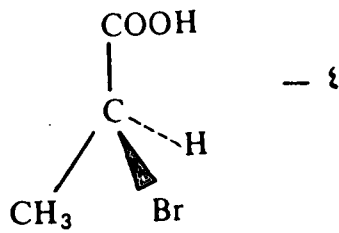
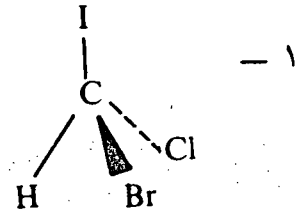
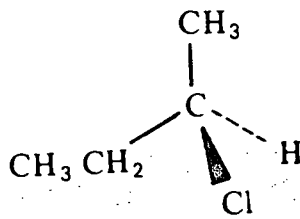
ويتضح الآن من أن كلا من شكلي ترانس وسيس ١، ٣ — ثنائي مثل
سيكلوبيوتان له مستوى تماثل وعليه فإن كلا منهما مركب ميزو أي غير نشط
ضوئياً. وحيث أنهما لا يتصفان بالفعالية الضوئية فإنهما يوصفان بأنهما متشابهات
هندسية.

أسئلة عامة :

س ١ : عرف المصطلحات التالية :—

- ١ — الفعالية الضوئية. ٢ — المتضادات الضوئية.
٣ — ذرة كربون غير متماثلة. ٤ — الهيئة الفراغية.
٥ — خليط راسيمي. ٦ — مركب ميزو.
٧ — جزيء كيرالي. ٨ — مستوى التماثل.
٩ — الدوران النوعي.

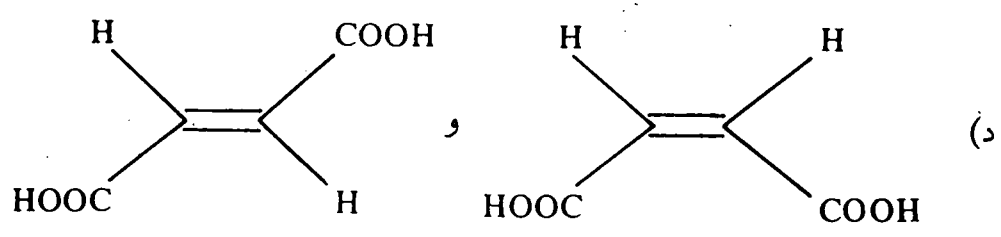
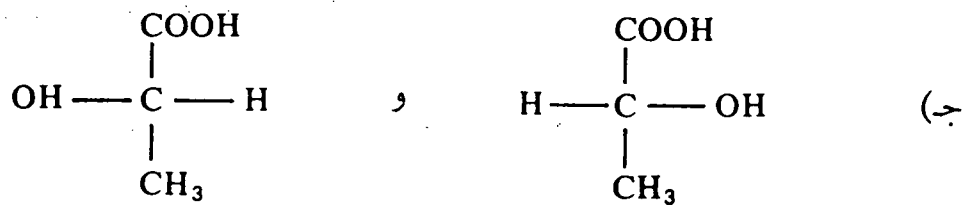
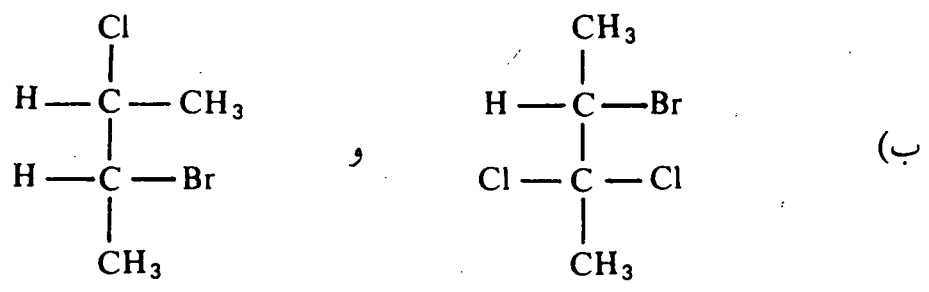
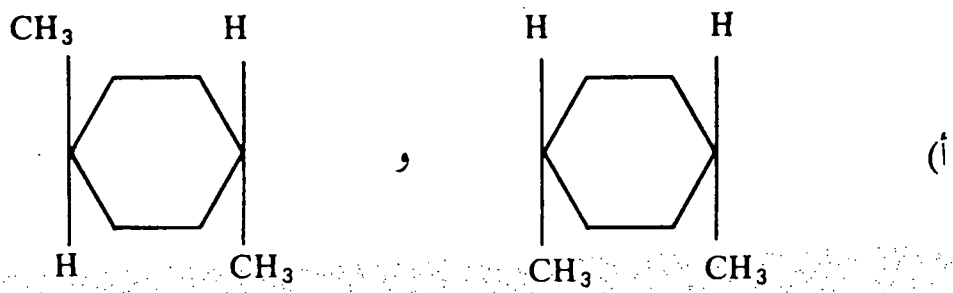
س ٢ : أعط تصنيف S و R لكل من المركبات التالية :

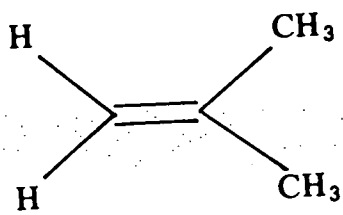


س ٣ : ارسم صيغ المتشابهات الفراغية المحتملة لكل مركب من المركبات التالية، ثم صنف كل نوع من هذا التشابه.

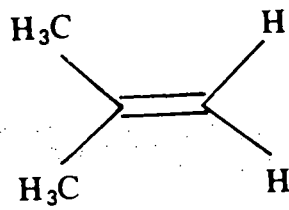
- ١ — الجليسريد الدهيد. ٢ — ٢، ٥ — أكتادايئين.
٣ — ٢ — بنتانول. ٤ — ٢، ٥ — ثنائي بروموهكسان.
٥ — ٥، ٣، ٢ — هكسان ترايول. ٦ — ٢ — بروموبروبيونيك أميد.
٧ — فينيل الأنين (٣ — فينيل — ٢ — أمينو حمض بروبيونيك).

س ٤ : انظر إلى كل زوج من المركبات التالية وتعرف على العلاقة بينهما هل
 النشابه
 الفراغي
 هما متضادان ضوئيان أو دياستيريوميران أو متشابهان هندسيان..





و



6

أسم
الكيمياء
المضبوطة

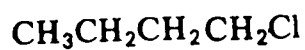
الفصل السادس : الهاليدات العضوية



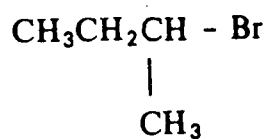
مقدمة :

الهاليدات العضوية مركبات تتصل ذرة كربون فيها أو أكثر بذرة هالوجين أو أكثر. وقد تكون هاليدات ألكيلية عندما تتصل ذرة الهالوجين بمجموعة ألكيلية كما أنها تصنف كهاليدات أروماتية عندما تتصل ذرة الهالوجين بمجموعة أربيلية. هذا وتجدر الإشارة إلى أن الهاليدات الأروماتية تختلف عن الهاليدات الألكيلية من ناحية طرق التحضير والتفاعلات خصوصاً فيما يتعلق بالنشاط الكيميائي حيث أن الهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً بكثير عن الهاليدات الألكيلية تجاه التفاعلات المختلفة.

هذا وسبق وأن تطرقنا لتسمية الهاليدات العضوية إلا أننا نعيد إلى الأذهان أن الهاليدات الألكيلية البسيطة يمكن تسميتها باعتبار الهالوجين أصلاً والسلسلة الألكيلية فرعاً. أما بالنسبة للهاليدات الألكيلية المعقدة فإننا نتبع طريقة جيف حيث يعتبر الهالوجين فرعاً وأطول سلسلة ألكيلية أصلاً كما في حالة تسمية الألكانات. هذا وقد تطرقنا لطرق تسمية الهاليدات الأروماتية في الفصل الرابع.

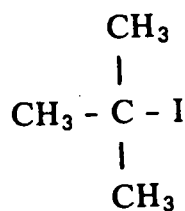


n-Butyl Chloride
1-Chlorobutane

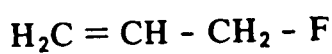


sec-Butyl bromide
2-Bromobutane

أسماء
الكيمياء
المضبوطة



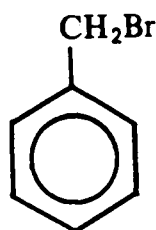
tert-Butyl iodide
2-Iodo-2-methylpropane



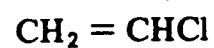
3-Fluoro-1-Propene
Allyl fluoride



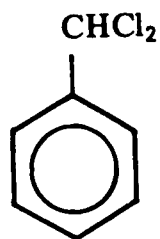
Bromobenzene



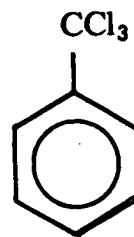
Benzyl bromide



Vinyl chloride



Benzalchloride

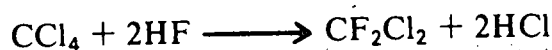


Benzotrichloride

للهايليدات العضوية استخدامات عديدة فمثلاً يستخدم ثنائي كلوروميثان (CH_2Cl_2) كمذيب في عدد كبير من التفاعلات العضوية. كما تستخدم بعض مركبات الفلوروكلوروكربون كسوائل تبريد (غاز الفريون) والذي يمكن تحضيرها بمعاملة مركبات الكلوروكربون بحمض الهيدروفلوريك.



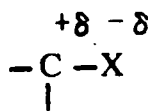
Freon 11



Freon 12

الخواص الفيزيائية :

الصفات الفيزيائية للهاليدات العضوية تتشابه سواء كانت أروماتية أو أليفاتية، وبسبب الوزن الجزيئي العالي للهالوجينات تجد أن درجة الغليان لها أعلى من الهيدروكربونات المماثلة لها من ناحية عدد ذرات الكربون. كما أن درجة الغليان تزداد بزيادة الوزن الجزيئي للهالوجين وذلك في حالة الهاليدات المتماثلة في المجموعة الألكيلية أو الأريلية حيث أن أيوديد الايثل يغلي عند 72°C بينما يغلي بروميد الايثل عند 38°C . وبالرغم من أن الهاليدات العضوية تعتبر مركبات قطبية، بسبب الفرق في السالبية الكهربائية بين الكربون والهالوجين، إلا أنها لا تذوب في الماء، ربما يعزى ذلك إلى عدم قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء، إلا أنها تذوب في المذيبات العضوية.



قطبية الرابطة بين الهالوجين والكربون

وتتميز الهاليدات العضوية خاصة التي فيها الهالوجين عبارة عن بروم أو يود أو عديد الكلور بأن لها كثافة أعلى من الماء.

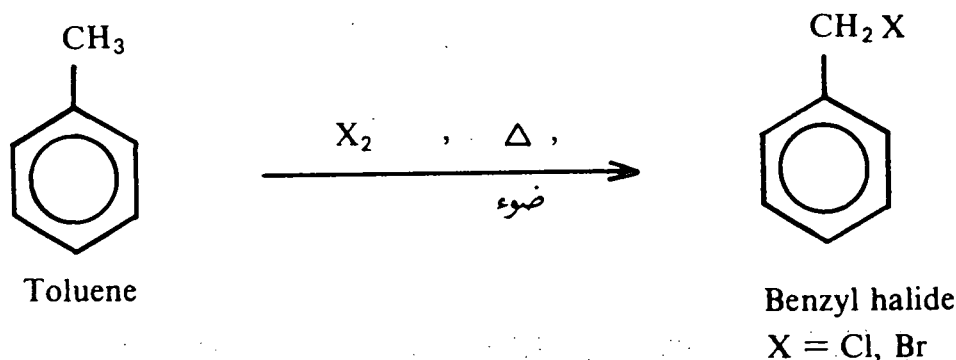
طرق تحضير الهاليدات العضوية :

أسس
الكيمياء
العضوية

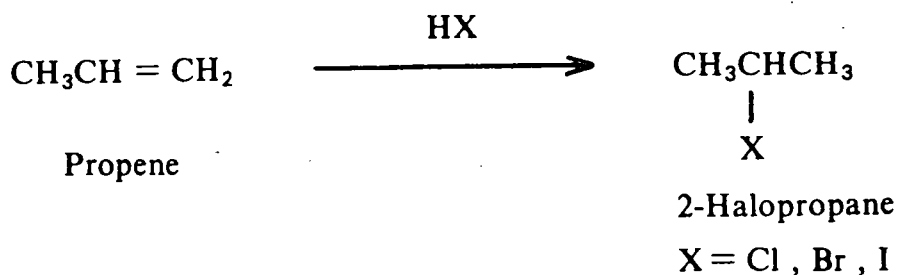
سبق وأن تطرقنا لبعض طرق تحضير الهاليدات العضوية وسوف نشرح الطرق الأخرى في الفصول القادمة، لذلك سوف نكتفي بتلخيص طرق التحضير كمايلي:

أولاً : الهاليدات الألكيلية :

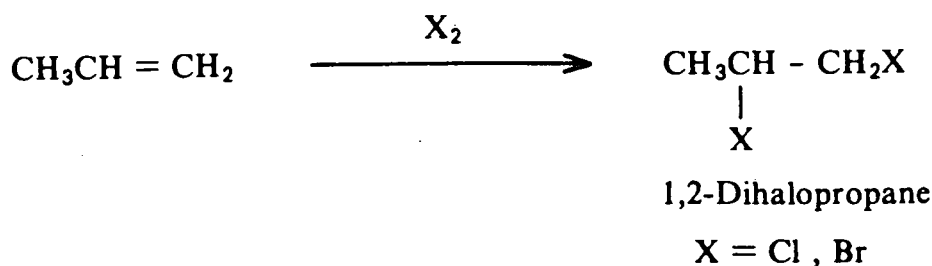
١ - هلجنة الهيدروكربونات (الفصل الثاني)



٢ - إضافة هاليدات الهيدروجين للألكينات (الفصل الثالث).

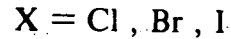
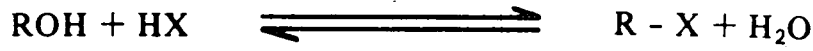


٣ - إضافة الهالوجينات للألكينات (الفصل الثالث).

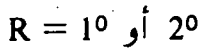
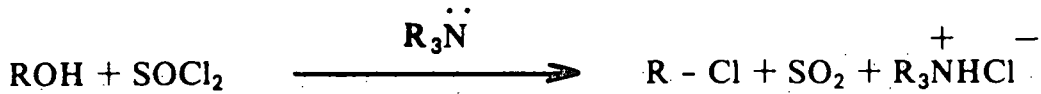
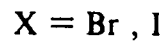
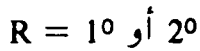


٤ - من الكحولات :

يمكن أن يحل الهالوجين محل مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات إما بمعاملة الكحولات بواسطة هاليد الهيدروجين أو هاليد الفسفور أو كلوريد ثيونيل.



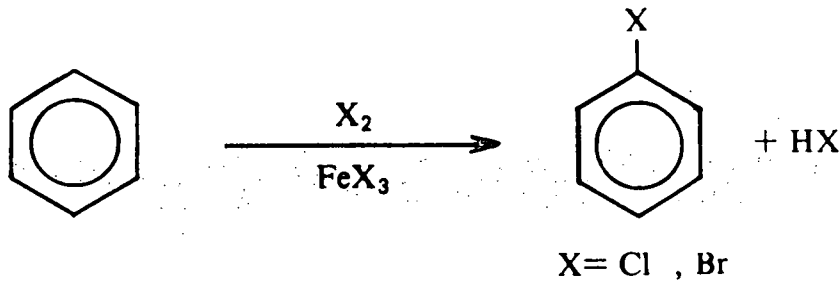
حيث ترتب فعالية هاليد الهيدروجين على النحو التالي:
 $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ أما بالنسبة لـ HF فيعتبر غير فعال بشكل عام.



هذا وسوف نتعرف على تفاصيل هذه الطرق في نهاية الفصل وذلك بعد دراسة ميكانية الإستبدال النيكلوفيلي.

ثانياً : الهاليدات الأروماتية :

١ - الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي (الفصل الرابع).

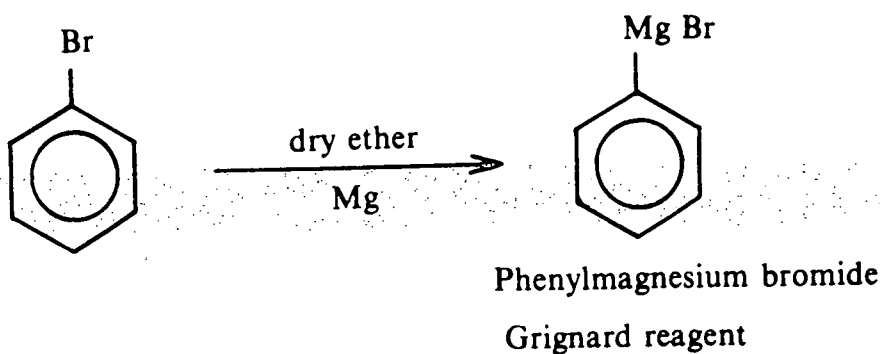
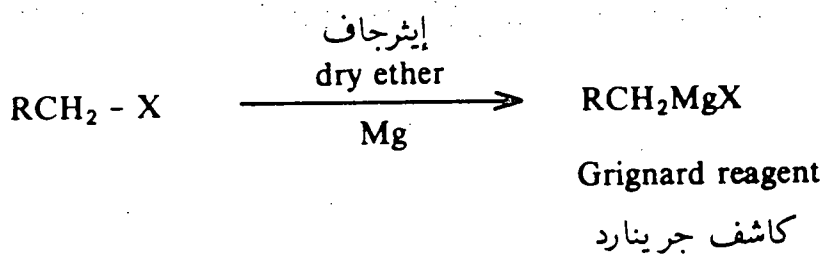


٢ - عن طريق أملاح الديازونيوم: وهي طريقة مهمة لتحضير العديد من الهاليدات الأروماتية، إلا أننا لن نتطرق لها في هذا الكتاب.

المس
الكيمياء
العضوية

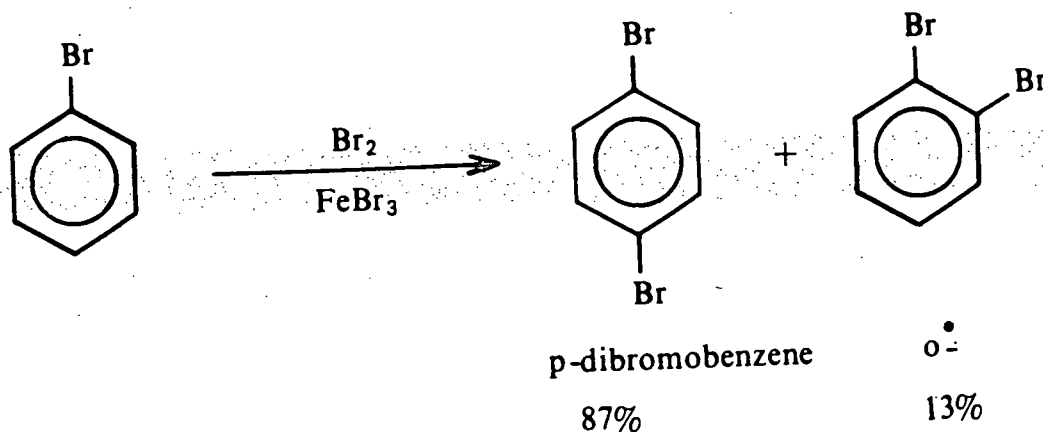
تفاعلات الهاليدات العضوية :

١ - تكوين كاشف جرينارد Grignard Reagent: تتفاعل الهاليدات العضوية سواء الأليفاتية أو الأروماتية مع المغنسيوم في وجود الاثير الجاف لتعطي كاشف جرينارد إلا أن الهاليدات الأليفاتية تتفاعل بشكل أنشط مع المغنسيوم. ولمركبات جرينارد هذه أهمية كبيرة في تحضير العديد من المركبات العضوية وقد سبق وأن أوضحنا استخدامها في تحضير الألكانات، وسيوضح لنا المزيد من ذلك في الفصول القادمة إذ أنها تشغل حيزاً كبيراً في المختبر لتحضير العديد من المركبات العضوية مثل الكحولات والحموض الكربوكسيلية.



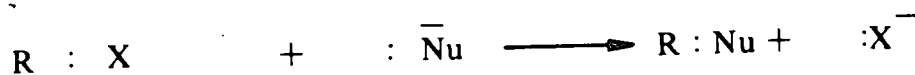
٢ - الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي :
هذا النوع من التفاعلات يخص الهاليدات الأروماتية وقد سبق وأن

أشرنا في الفصل الرابع إلى هذا النوع من التفاعلات وكيف أن الهالوجين عندما يكون مرتبطاً بالحلقة الأروماتية يشبط تفاعل الإستبدال الالكتروفيلي ويوجه المجموعة الالكتروفيلية إلى المواضع أرثو وبارا على الحلقة الأروماتية.



٣ - الإستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic Substitution :

يعتبر أيون الهاليد قاعدة ضعيفة (أي أيون مستقر) وبالتالي فإن القواعد الأكثر قوة (أقل استقراراً، أو بمعنى آخر أكثر نشاطاً) يمكن أن تحل محل أيون الهاليد. هذه القواعد تحمل زوجاً الكترونياً حراً (غير مشترك) وتبحث عن موقع موجب. تسمى تلك القواعد الغنية بالالكترونات بالكواشف النيكلوفيلية Nucleophilic reagents أي الكواشف المحبة للنواة، وبالتالي فإن هذه التفاعلات تسمى إستبدال (إحلال) نيكلوفيلي حيث تحل تلك القواعد (النيكلوفيلات) محل أيون الهاليد.



الهاليد العضوي
(المادة الأم)

كاشف نيكلوفيلي

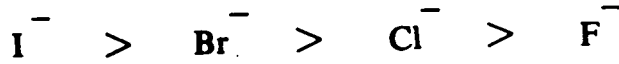
النتج

أيون الهاليد
(مجموعة مزاحه
أو مغادره)

ويمكن ترتيب نشاط الهاليدات الألكيلية تجاه الاستبدال النيكلوفيلي على النحو التالي :



وهذا يعود إلى قوة الرابطة بين الهالوجين والكربون وعلى مدى ثبات أيون الهاليد الناتج (المجموعة المزاحة) حيث تأخذ الترتيب التالي :



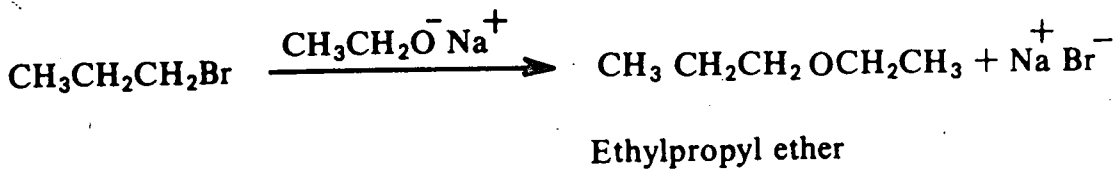
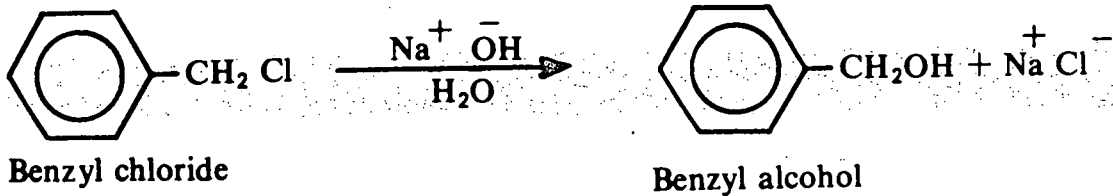
أقل ثبات (أقوى قاعدية)
أكثر ثبات (أضعف قاعدية)

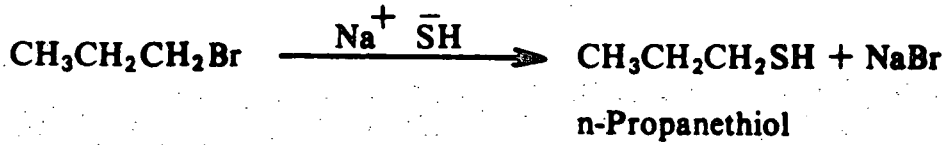
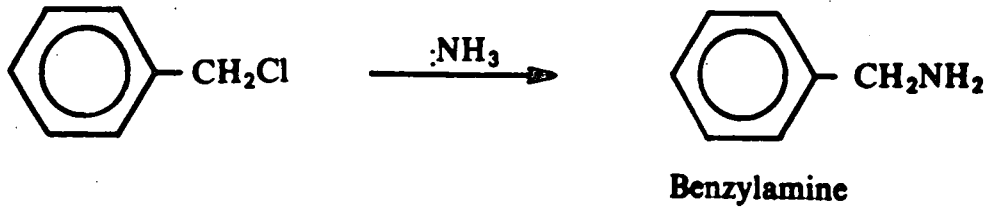
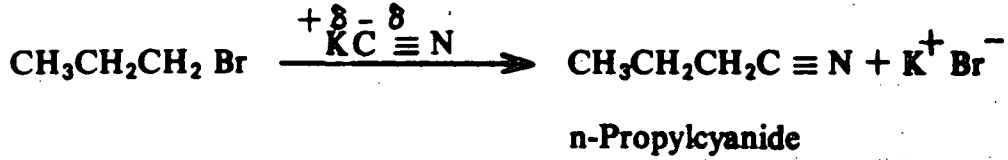
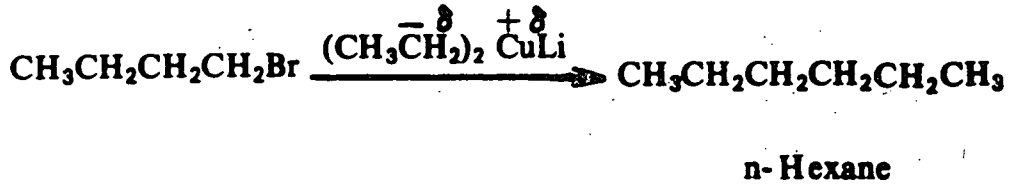
هذا وتتفاعل الهاليدات الألكيلية مع عدد كبير من الكواشف النيكلوفيلية لتعطي نواتج مختلفة ذات أهمية كبيرة. ويمكن تقسيم العوامل النيكلوفيلية إلى نوعين :

(أ) نيكلوفيلات تحمل شحنة سالبة على هيئة أيون: مثل أيون الهيدروكسيد (OH^-) وأيون الألكوكسيد (RO^-) وأيون السيانيد ($C \equiv N^-$) وأيون الهاليد (X^-) وغيرها.

(ب) نيكلوفيلات متعادلة ولكن تحمل زوجاً إلكترونياً حراً: مثل الماء (H_2O) والأمونيا (NH_3) والكحول (ROH) وغيرها.

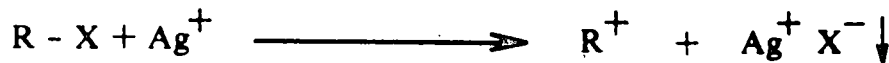
وفيما يلي أمثلة على تفاعلات الإستبدال النيكلوفيلية للهاليدات الألكيلية والتي سوف ندرس المزيد منها في الفصول القادمة.



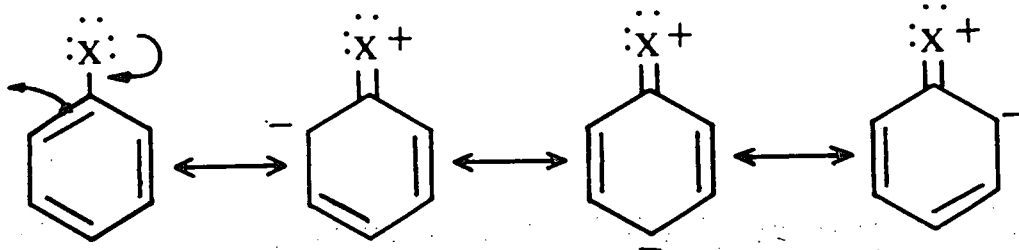


يتم الإستبدال النيكليوفيلي على مجموعات فعالة أخرى بالإضافة إلى الهاليدات الألكيلية مثل الكحولات وغيرها لذلك سندرس هذا النوع من التفاعلات في نهاية هذا الفصل بشيء من التفصيل.

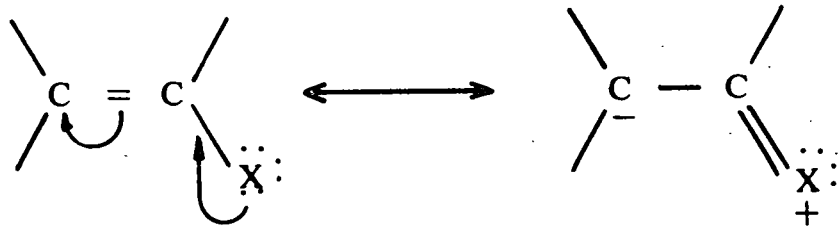
وتجدر الإشارة إلى أن الإستبدال النيكليوفيلي يتم بصعوبة كبيرة جداً في حالة الهاليدات الأروماتية وكذلك هاليدات الفاينيل Vinyl halides (والتي فيها ذرة الهالوجين مرتبطة مباشرة بذرة كربون الرابطة المضاعفة). فمثلاً نجد أنه يمكن التعرف على الهاليدات الألكيلية بترسب هاليد الفضة عديم الذوبان وذلك عند تدفئة هذه الهاليدات مع كاشف نترات الفضة الكحولية. ولكن لا يتم هذا التفاعل مع الهاليدات الأروماتية أو مع هاليدات الفاينيل.



ويرجع السبب إلى أن الرابطة بين الهالوجين والكربون في الهاليدات الأروماتية أو هاليدات الفاينيل أقوى منها في حالة الهاليدات الألكيلية. يرجع سبب قوة الرابطة إلى إمكانية حدوث تأرجح بين أزواج الإلكترونات الحرة في الهالوجين والإلكترونات باى في الحلقة الأروماتية أو الرابطة المضاعفة. هذا التأرجح يجعل الرابطة بين الهالوجين والكربون في تلك الهاليدات تأخذ صفة الرابطة المضاعفة والتي هي أقوى من الرابطة الأحادية. كما أن الهالوجين في تلك الهاليدات مرتبط بذرة كربون ذات الهجين sp^2 وهذا يعني أن الرابطة بينهما أقصر وأقوى مما هو عليه الحال في هاليدات الألكيل حيث أن الهالوجين في الأخيرة مرتبط بذرة كربون ذات هجين sp^3 .

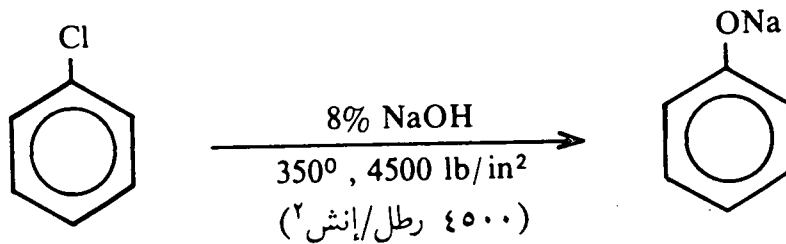


الأشكال التآرجحية للهاليدات الأروماتية



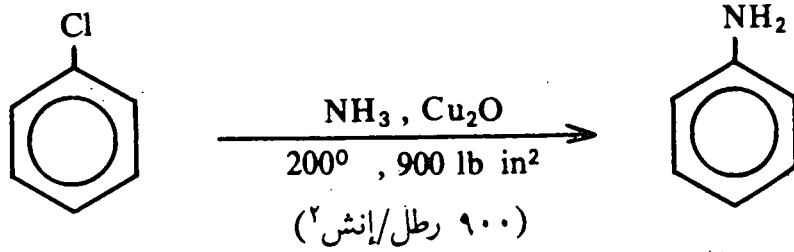
الأشكال التآرجحية لهاليد الفاينيل

لذلك نجد أنه لكي يتفاعل كلوروبنزين مع هيدروكسيد الصوديوم يجب أن نرفع درجة حرارة التفاعل إلى 350°C تحت ضغط عالي جداً (٤٥٠٠ رطل/إنش^٢)



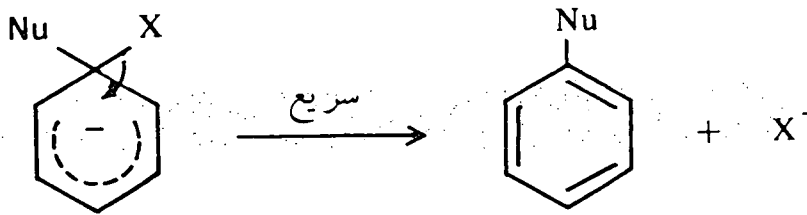
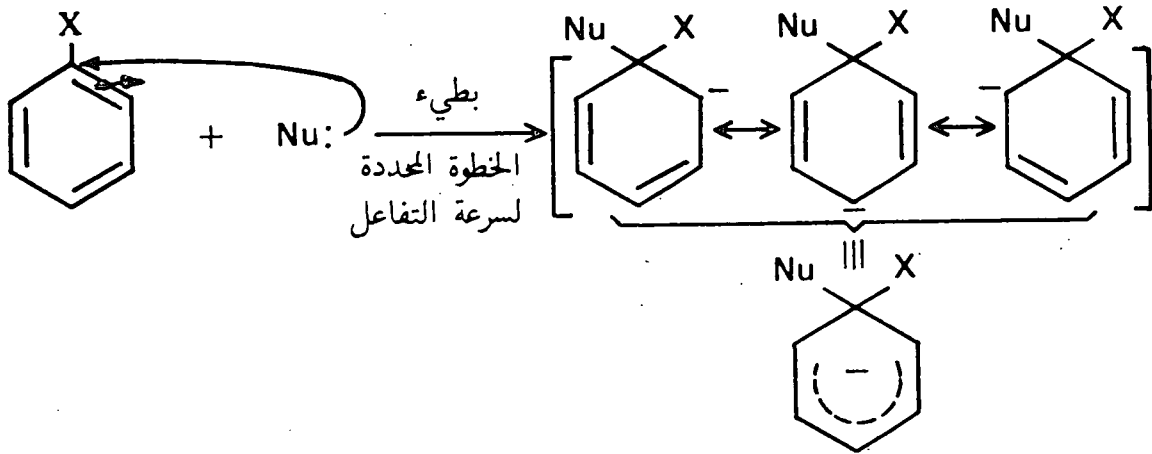
وكذلك يتفاعل كلوروبنزين مع الأمونيا ولكن تحت ظروف قاسية
ليعطي الأنيلين.

الفصل السادس
الهاليدات
المضوية



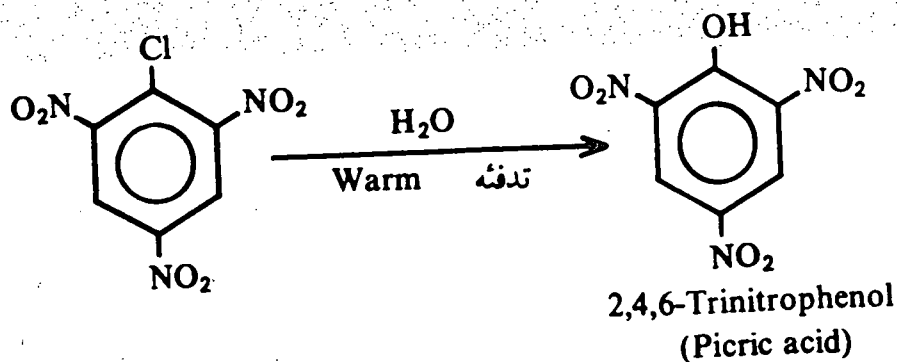
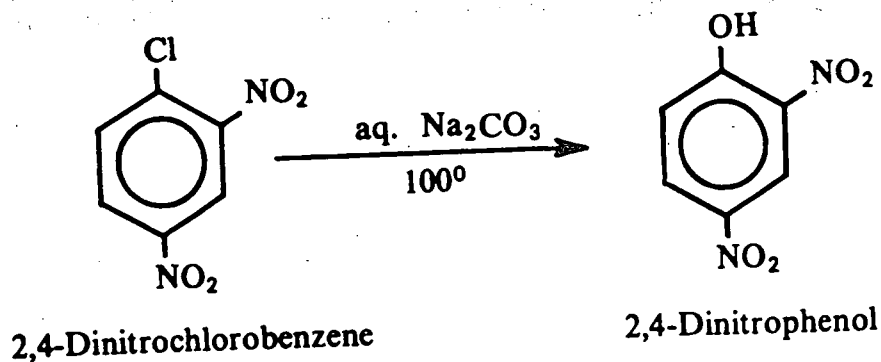
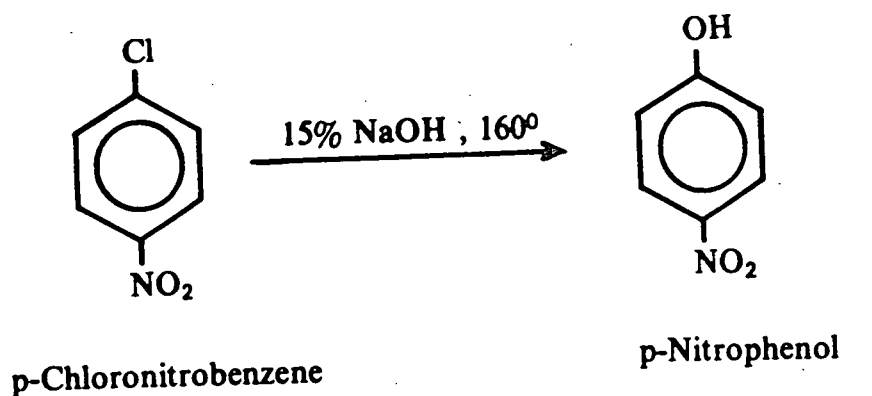
وفي حالة وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات على الحلقة
الأروماتية فإن ذلك ينشط تلك الهاليدات تجاه الإستبدال النيكلوفيلي
ويمكن فهم ذلك من دراسة ميكانية التفاعل.

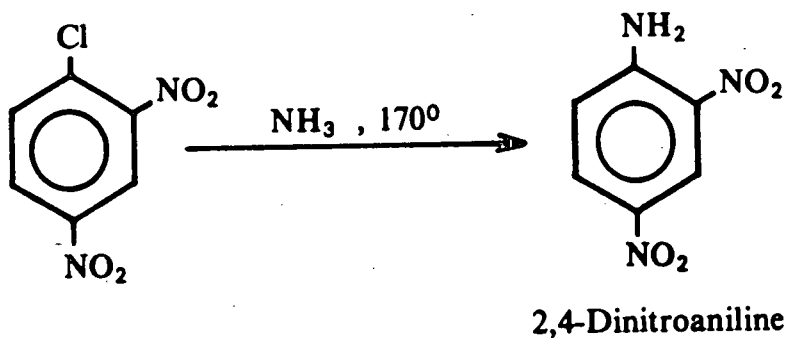
تم ميكانية التفاعل في خطوتين، الأولى هجوم نيكلوفيلي على
الحلقة لتكوين أيون كربانيون (أيون الكربون)، والثانية انتزاع أيون الهاليد
ليعطي الناتج. الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة وبالتالي هي المحددة
لسرعة التفاعل.



لذلك فإن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات (مثل مجموعة $-NO_2$)، وبالذات في موضعي أورثو وبارا، سوف تزيد من ثبات الحالة الانتقالية المؤدية إلى أيون الكربانيون وهذا يؤدي إلى تنشيط التفاعل.

لذلك نجد أن التفاعلين السابقين يحدثان تحت ظروف أسهل في حالة وجود مجموعات النيترو على المواقع أورثو وبارا على الحلقة الأروماتية كما يتضح من المعادلات الآتية :

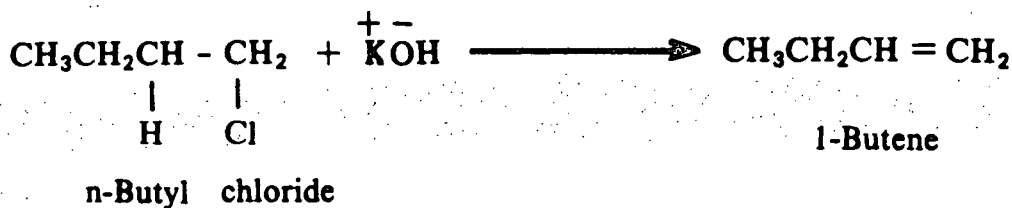
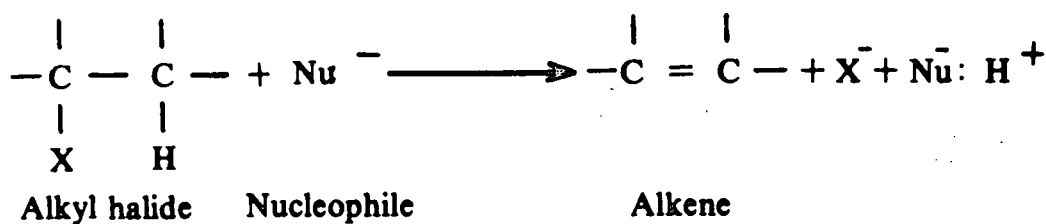




٤ — تفاعلات الانتزاع Elimination :

تخضع الهاليدات الألكيلية لتفاعلات الانتزاع. حيث يتم انتزاع الهالوجين والبروتون الذي يرتبط بذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون التي يرتبط بها الهالوجين مما يؤدي إلى الحصول على الألكين.

تحدث تفاعلات الانتزاع وكذلك تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلي على الهاليدات الألكيلية بواسطة كواشف قاعدية لذلك فإنه من المتوقع حصول منافسة بين تفاعلات الاستبدال والانتزاع تعتمد على عدة عوامل مثل نوع الكاشف القاعدي والتركيب البنائي لهاليد الألكيل وغيرها كما سنرى فيما بعد. كما وتحدث تفاعلات الانتزاع هذه، مثلها مثل تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلي، مع مجموعات فعالة أخرى مثل الكحولات وغيرها كما سيتضح لنا في نهاية هذا الفصل حيث سنقوم بدراستها.



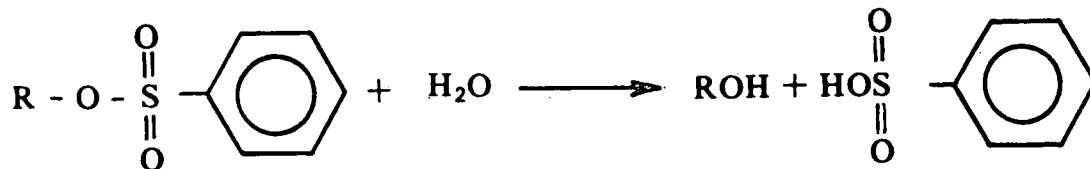
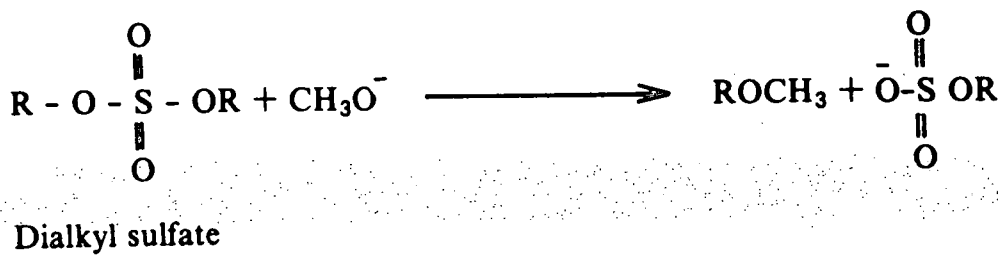
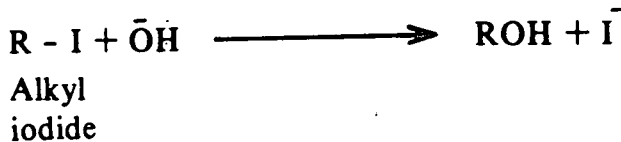
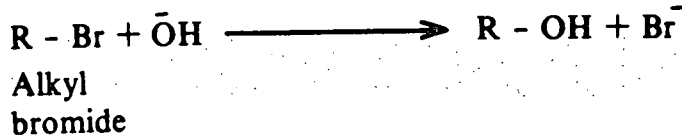
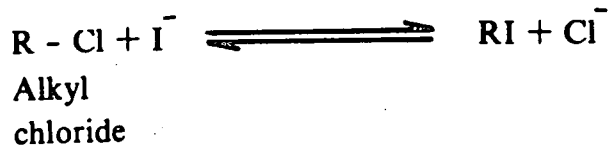
الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي :

أسم
الكيمياء
المصنعة

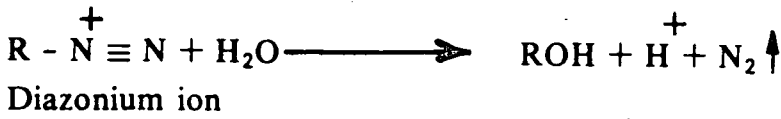
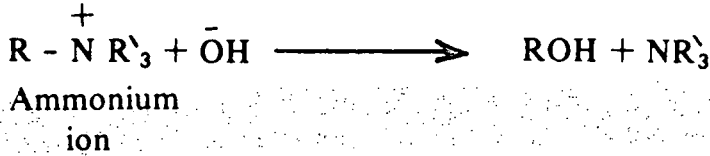
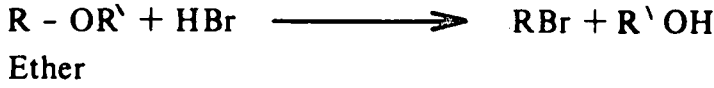
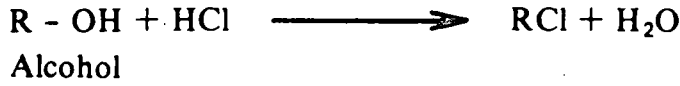
سبق وأن أشرنا إلى أن الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي قد يحدث مع هاليدات الألكيل وكذلك مع مجموعات فعالة أخرى. وبالرجوع إلى المعادلة العامة للإستبدال النيكليوفيلي:



نجد أن المجموعة المزاحة (X) يمكن أن تكون إحدى المجموعات الفعالة الموضحة بالمعادلات الآتية :

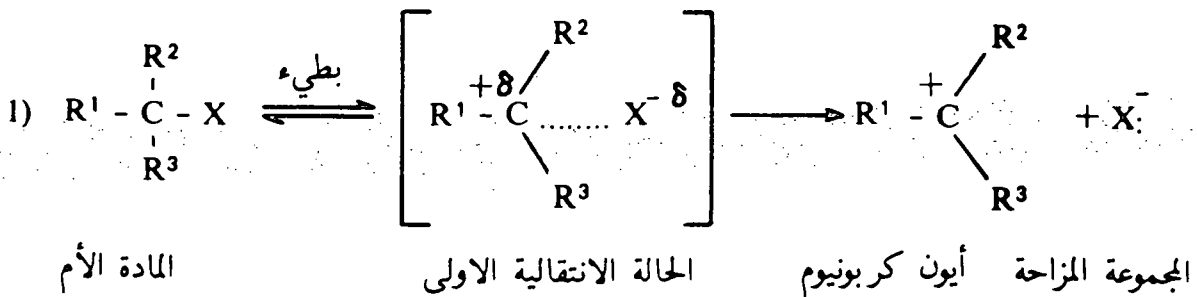


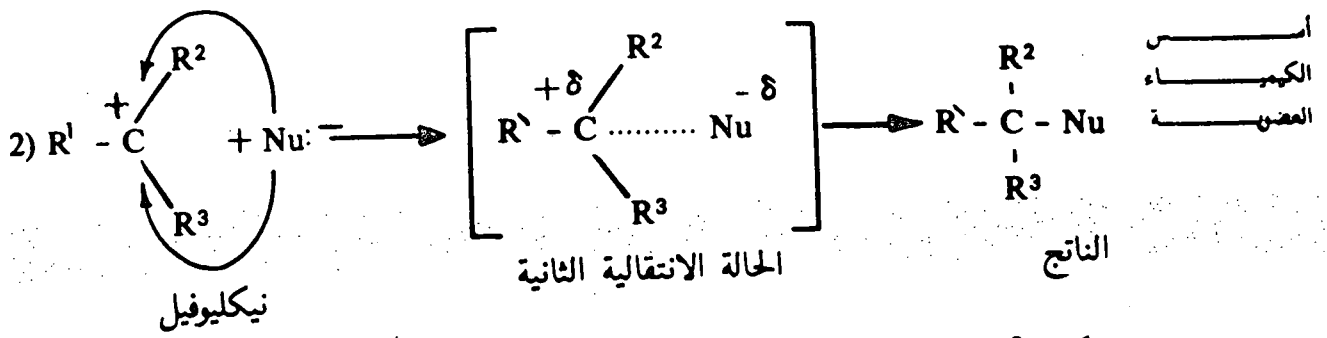
Benzenesulfonate ester



تحدث تفاعلات الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلية عن طرق إحدى ميكانيتين وذلك ناتج عن اختلاف الزمن الذي يستغرقه كسر الروابط مقارنة بتكوينها. تتم الميكانيكية الأولى عن طريق خطوتين، الخطوة الأولى عبارة عن خطوة بطيئة slow وعكسية يتم فيها كسر الرابطة بين المجموعة المزاحة (OH, I, Br, Cl) وذرة الكربون في المادة الأم وينتج عن ذلك تكوين أيون الكربونيوم وأيون المجموعة المزاحة (المجموعة الفعالة) مروراً بالحالة الانتقالية الأولى التي يبدأ فيها انفصال المجموعة المزاحة من ذرة الكربون المركزية لتكوين أيون الكربونيوم. وتتم الخطوة الثانية بشكل سريع fast بين أيون الكربونيوم والنيكليوفيل لتعطي الناتج النهائي مروراً بالحالة الانتقالية الثانية.

الميكانيكية الأولى (S_N¹):

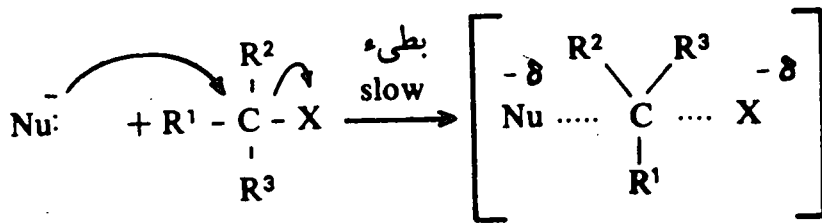




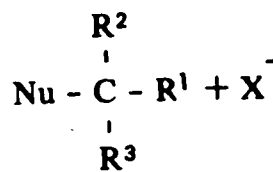
R^1, R^2, R^3 قد تكون ذرات هيدروجين أو مجموعات الكيلية.

أما الميكانيكية الأخرى المحتملة هي أن التفاعل يحدث في خطوة واحدة، حيث يهاجم الكاشف النيكليوفيلي ذرة الكربون التي تحمل المجموعة المزاحة ويصاحب ذلك انفصال المجموعة المزاحة في آن واحد. بمعنى أن الرابطة بين النيكليوفيل وذرة الكربون تتكون في نفس الوقت الذي يتم فيه انكسار الرابطة بين المجموعة المزاحة وذرة الكربون.

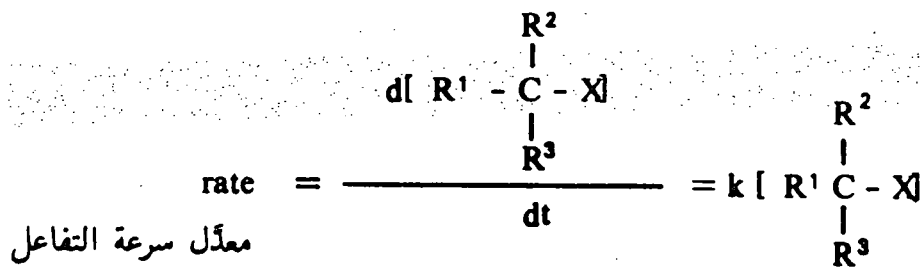
الميكانيكية الثانية (S_N2)



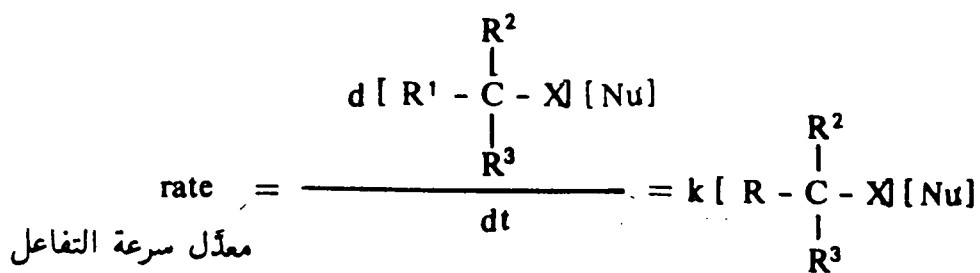
مرحلة إنتقالية



وكما هو معروف من قوانين الكيمياء الحركية، فإن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي الخطوة البطيئة وبالتالي فإن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز المواد الداخلة في الخطوة البطيئة. وهذا يعني أن معدل سرعة تكوين الناتج في الميكانيكية الأولى سوف يعتمد فقط على تركيز المادة الأم، أما تركيز النيكلوفيل فهو غير مهم وغير داخل في تحديد سرعة التفاعل، لأن النيكلوفيل يتفاعل مع أيون الكربونيوم في خطوة ثانوية سريعة.



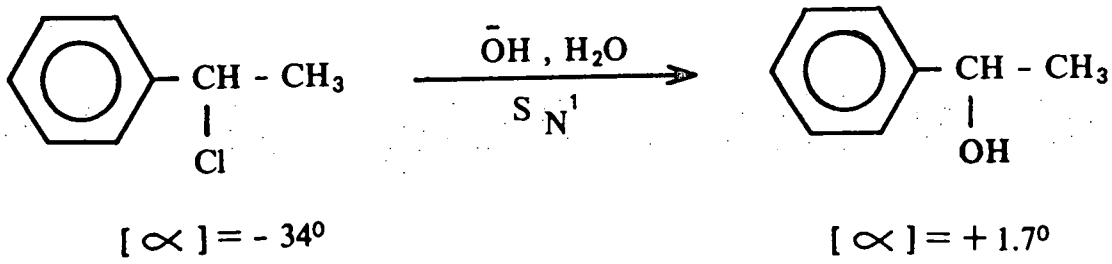
وهذه تعتبر من الدرجة الأولى ويصنف هذا النوع على أنه إستبدال نيكلوفيلي أحادي الجزيئية ويرمز له بالرمز (S_N1) حيث أن (S_N) تعني إستبدال نيكلوفيلي Nucleophilic substitution. أما الرقم 1 فيشير إلى أن التفاعل درجة أولى (أحادي الجزيئية). وعلى العكس نجد أن معدل سرعة التفاعل في الميكانيكية الثانية يتطلب تركيز النيكلوفيل والمادة الأم لأن كلا المادتين تتفاعل مع بعض بصورة بطيئة.



لذلك تعتبر من الدرجة الثانية ويصنف هذا النوع على أنه إستبدال نيكلوفيلي ثنائي الجزيئية ويرمز له بالرمز (S_N2) حيث يشير الرقم 2 إلى أن التفاعل درجة ثانية (ثنائي الجزيئية).

يتضح من شكل أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) في الميكانيكية الأولى أن الوضع الفراغي له يأخذ شكل مثلث حيث تقع R¹, R², R³ على أركانه وهي تقع في مستوى واحد وتقع ذرة الكربون الموجبة في مركز المثلث. أي أن الترتيب

الفراغي تحول من هرم رباعي السطوح، ذي الهجين sp^3 ، إلى مثلث تأخذ فيه ذرة الكربون المركزية الهجين sp^2 . وقد أثبتت الدراسات أن الكاشف النيكلوفيلي يهاجم أيون الكربونيوم من جهتين متعاكستين ونسبة واحدة في الغالب ويتضح ذلك عندما تكون المادة الأم ذات نشاط ضوئي (ترتبط ذرة الكربون المركزية فيها بأربع مجموعات مختلفة)، إذ أن نواتج المواد الفعالة ضوئياً والتي تخضع لتفاعل الإستبدال S_N1 تمتاز بأنها خليط راسيمي أي أن ٥٠٪ تقريباً تحرف الضوء المستقطب إلى اليمين بينما الـ ٥٠٪ الأخرى تحرف الضوء ناحية اليسار وعليه فإن المحصلة هو أن الخليط لا يحرف الضوء المستقطب (الفصل الخامس)، وبذلك يعتبر الناتج ٥٠٪ متطابقاً مع المواد المتفاعلة retention و ٥٠٪ معاكسة inversion. هذا في الحالة المثالية لـ S_N1 ، ولو أنه في معظم الحالات تزيد نسبة الحاصل المعاكس نتيجة لأن تفاعل S_N1 لا يكون ١٠٠٪ وإنما يكون مصحوباً بـ S_N2 .



(علماً بأن قيمة α لهذا المركب عندما يكون في الحالة النقية هي -10.9°)

(علماً بأن قيمة α لهذا المركب عندما يكون في الحالة النقية هي $+42.3^\circ$)

$$\therefore \text{Optical Purity} = \frac{-34}{-10.9} \times 100 = 31\%$$

$$\therefore \text{Optical purity} = \frac{+1.7}{+42.3} \times 100 = 4\%$$

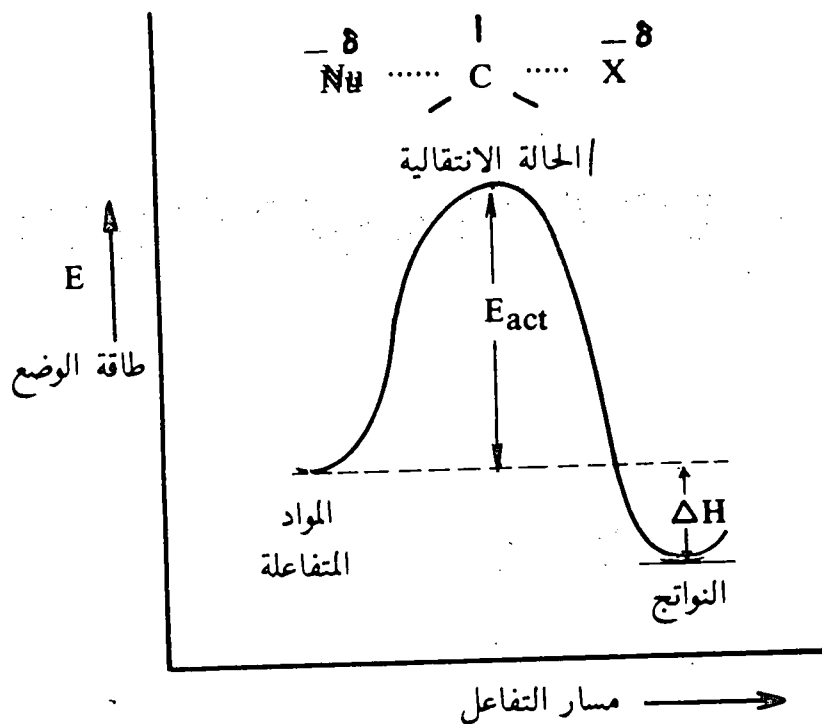
النقاوة الضوئية

النقاوة الضوئية

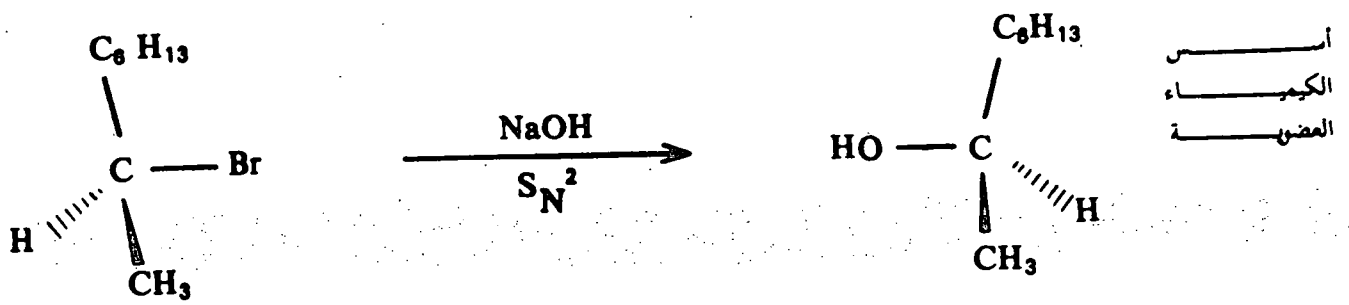
$$\therefore \frac{4}{31} \times 100 = 12.9 \quad (\approx 13\% \text{ inversion})$$

وبالتالي فإن التفاعل أعلاه يكون ٨٧٪ خليط راسيمي و ١٣٪ عبارة عن ناتج معاكس inversion. حيث أنه لكي يكون الناتج ١٠٠٪ خليط راسيمي فإنه لا بد من أن تكون قيمة α له تساوى صفر.

أما بالنسبة لميكانيكية الدرجة الثانية S_N2 فيتضح أنه خلال الخطوة البطيئة ينشأ حالة انتقالية تكون المجموعة المزاحة (X) وذرة الكربون المركزية والكاشف النيكليوفيلي على استقامة واحدة (أنظر الشكل ٦ - ١) وأن الكاشف النيكليوفيلي يهاجم ذرة الكربون المركزية من الجهة المعاكسة للمجموعة المزاحة لذلك فإن الوضع الفراغي للمركب الناتج هو انعكاس (انقلاب) في الشكل يسمى انقلاب فالدين $Walden-Inversion$. يتضح هذا الانقلاب عندما تكون المادة الأم فعالة ضوئياً، فإذا كان تأثير المادة الأم وكذلك الناتج على الضوء المستقطب معروفاً نستطيع أن نعرف فيما لو كان التفاعل تم بطريقة الإنعكاس أو الانطباق $retention$.



شكل ٦ - ١: مخطط طاقة الوضع لميكانيكية S_N2



(-) -2-Bromooctane

$[\alpha] = -34.6^\circ$

Optical Purity 100%

(+)-2-Octanol

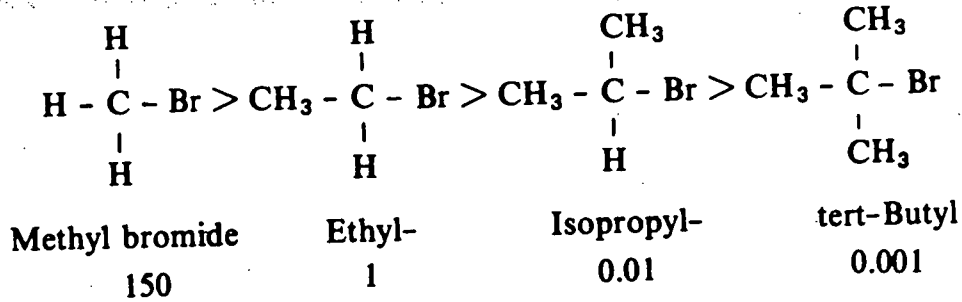
$[\alpha] = +9.9^\circ$

Optical Purity 100%

العوامل المؤثرة على تفاعلات الإستبدال الأليفاتي النيكلوفيلي S_{N} :

هناك عوامل عدة تؤثر على تفاعلات الإستبدال الأليفاتي النيكلوفيلي مثل المذيب والكاشف النيكلوفيلي والتركيبة البنائي للمادة الأم، وبالتالي يمكن ترجيح ميكانية $\text{S}_{\text{N}}1$ على $\text{S}_{\text{N}}2$ أو العكس عند تغير ظروف التفاعل. وتجدر الإشارة إلى أن ميكانية التفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ ، $\text{S}_{\text{N}}2$ يندر أن توجدان في حالتهما المثالية حيث أن ميكانية $\text{S}_{\text{N}}1$ يصحبها $\text{S}_{\text{N}}2$ والعكس صحيح.

بالنظر إلى الحالة الانتقالية لميكانية $\text{S}_{\text{N}}2$ نجد أن الذرة المركزية ترتبط بخمس مجموعات، لذلك فإن المجموعات البديلة الكبيرة على الذرة المركزية لن تكون لصالح $\text{S}_{\text{N}}2$ ، أو بمعنى آخر سوف تعيق وصول الكاشف النيكلوفيلي إلى الذرة المركزية. فمثلاً عند تفاعل أيون اليوديد (I^-) مع بروميد الألكيل نجد أن سرعة التفاعل تقل كلما زاد حجم المجموعة البديلة على الذرة المركزية وذلك عند إجراء التفاعل تحت ظروف $\text{S}_{\text{N}}2$.

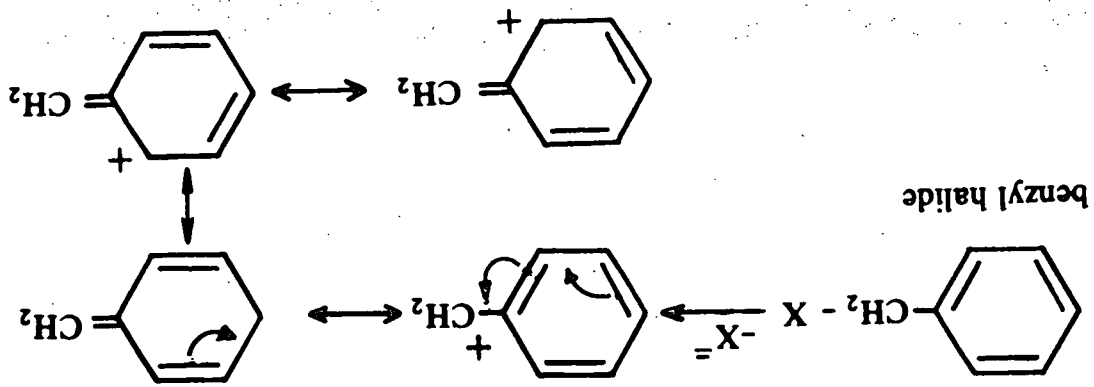


سرعة التفاعل
النسبية

وغير أن إمكانية SN1 تتحمل أيون الكربونيوم فإنه من المتوقع أن يحصل تحول موجبي (إعادة ترتيب) rearrangement كما يتكون أيون الكربونيوم الأثيري بنات SN2 متجانسة حالة في حالة متجانسة SN2 فإنها تحتل أن التحول الموجبي لا يحدث لأن أيون المجموعة المبرحة لا يتصلب حتى يتصلب الكاشف الكاتولي المشكوتة بالذرة المركزية.

Benzy, allyl > tertiary (3°) > secondary (2°) > primary (1°) > methyl (CH₃ - X)

ويمكن ترتيب النشاط ل R - X بحاه SN1 على النحو التالي:



SN1 تتحمل أيون الكربونيوم فإنه من المتوقع أن يحصل تحول موجبي (إعادة ترتيب) rearrangement كما يتكون أيون الكربونيوم الأثيري بنات SN2 متجانسة حالة في حالة متجانسة SN2 فإنها تحتل أن التحول الموجبي لا يحدث لأن أيون المجموعة المبرحة لا يتصلب حتى يتصلب الكاشف الكاتولي المشكوتة بالذرة المركزية.

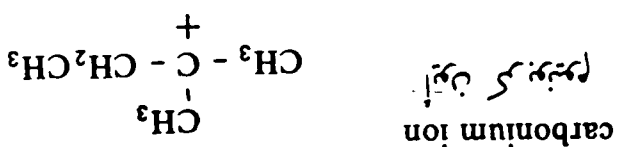
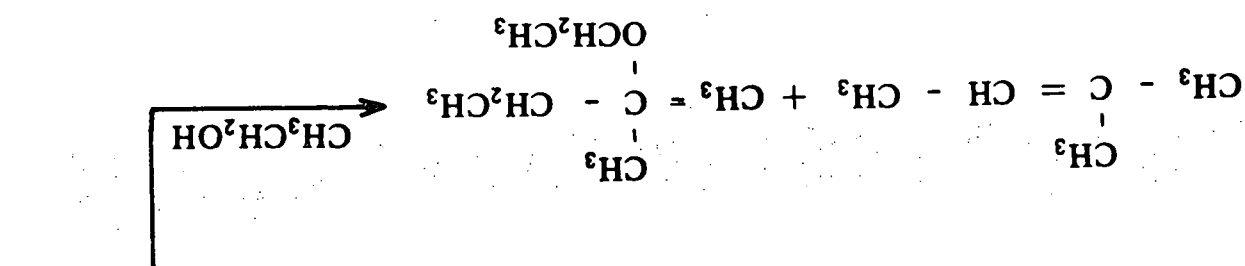
بنات SN1 تتحمل أيون الكربونيوم فإنه من المتوقع أن يحصل تحول موجبي (إعادة ترتيب) rearrangement كما يتكون أيون الكربونيوم الأثيري بنات SN2 متجانسة حالة في حالة متجانسة SN2 فإنها تحتل أن التحول الموجبي لا يحدث لأن أيون المجموعة المبرحة لا يتصلب حتى يتصلب الكاشف الكاتولي المشكوتة بالذرة المركزية.

المجموعه
المركبات
المستقره

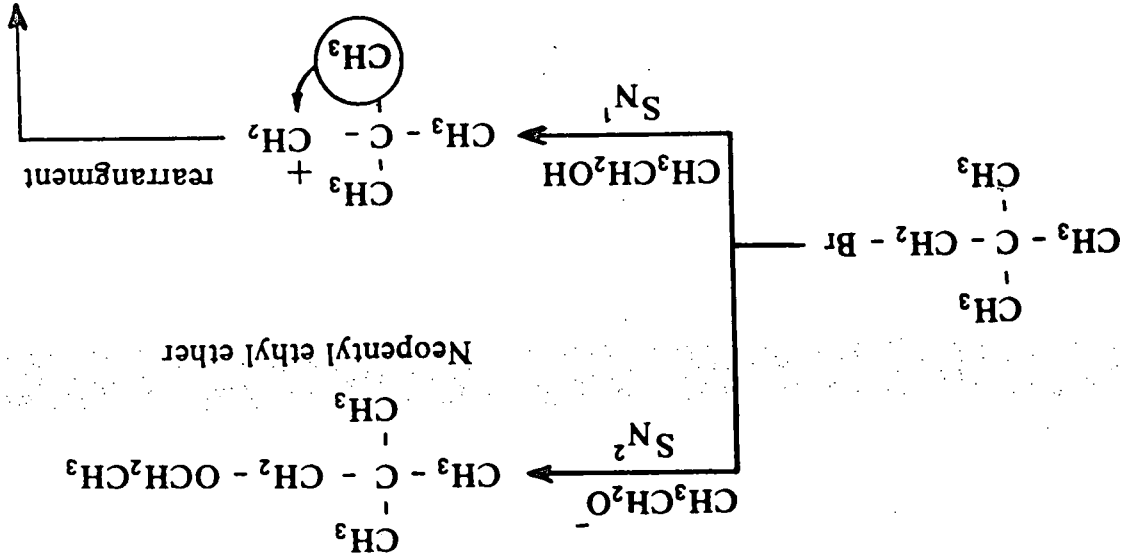
تتميز هذه المجموعة من الأيونات بكونها غير متجانسة، وهي غير متجانسة (الأنيون) وهي غير متجانسة (الكاتيون) حيث أن الكاتيونات الأيونية (الأنيون) تكون عادةً متجانسة، أما الكاتيونات الأيونية (الكاتيون) فتكون عادةً غير متجانسة. الأيونات الأيونية (الأنيون) تكون عادةً متجانسة، أما الكاتيونات الأيونية (الكاتيون) فتكون عادةً غير متجانسة.

2-Methyl 2-butene (تفاعل ايليرغ)

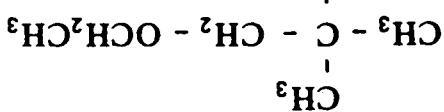
tert-pentyl ethyl ether (تفاعل استبدال من نوع SN¹)



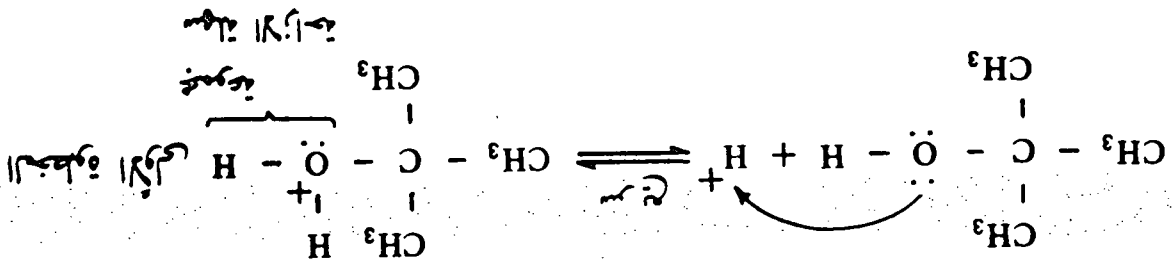
أيون كربونيوم



Neopentyl ethyl ether



المركب
الكيميائي
المعقد



هذه تسمى تفاعل كاربونيل كبريتيد هيدروكلوريك مع الهيدروكسيد. وتسمى تفاعل كاربونيل كبريتيد هيدروكلوريك مع الهيدروكسيد. وتسمى تفاعل كاربونيل كبريتيد هيدروكلوريك مع الهيدروكسيد.



(أ) HX مع

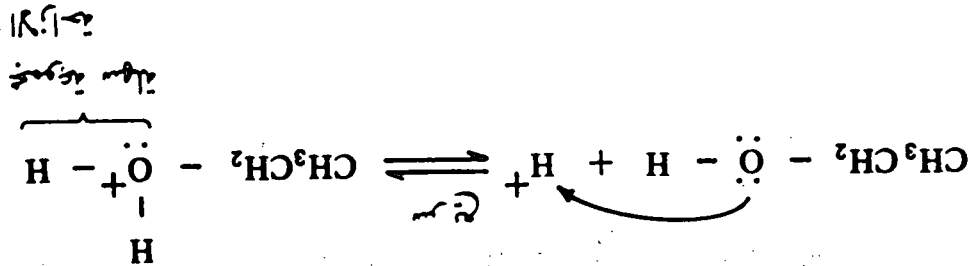
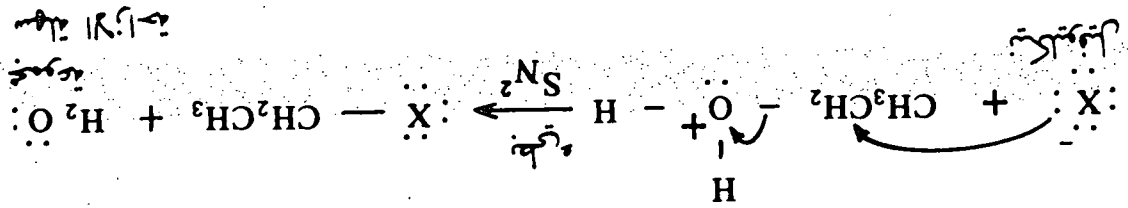
هذه تسمى تفاعل كاربونيل كبريتيد هيدروكلوريك مع الهيدروكسيد. وتسمى تفاعل كاربونيل كبريتيد هيدروكلوريك مع الهيدروكسيد.

تفاعلات كاربونيل كبريتيد هيدروكلوريك:

هذه تسمى تفاعل كاربونيل كبريتيد هيدروكلوريك مع الهيدروكسيد. وتسمى تفاعل كاربونيل كبريتيد هيدروكلوريك مع الهيدروكسيد.

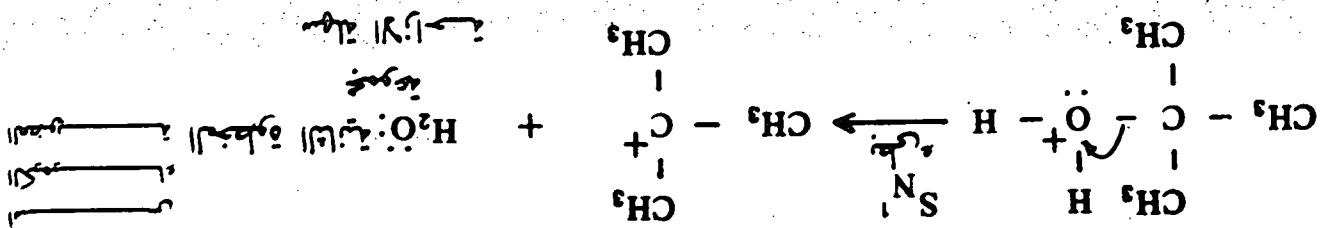
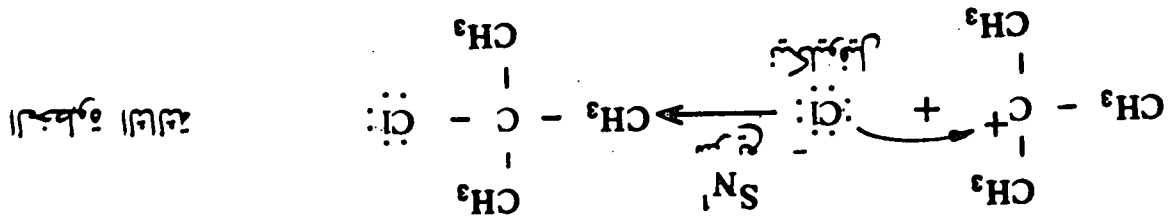
الجهدية الأولية
 الجهدية الأولية
 الجهدية الأولية

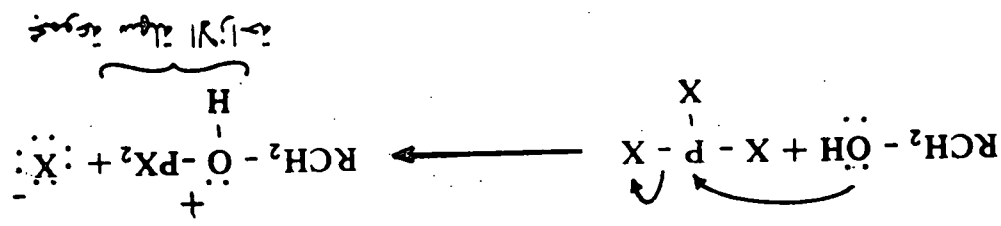
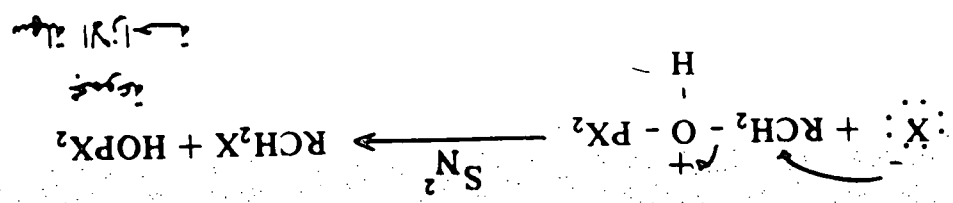
التي تستطيع الكشف الشكوكوتوبيل أن تزيح المجموعه المبراجه يجب أن تكون أيون بها من غير يجب أن يكون الشكوكوتوبيل أكثر من الشكوكوتوبيل (أي تاتي) من المجموعه المبراجه وكما يرد في كتب الكيمياء العضوية والاشباه



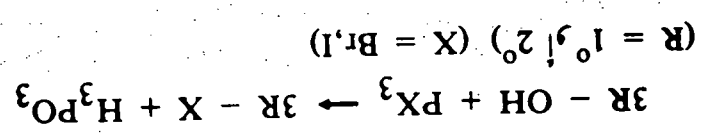
أسهل من (OH).

المهمه على أيون الهاليد أن يزيح الماء (الماء كما أتينا بمجموعه مبراجه هذه الحاله جعلت على اصناف الربطه بين الكربون والكسجين بحيث تسهل أما بالنسبه للمحولات الأيونية فتتعلق عن طريق S_{N}^2 حيث أن المحفز في

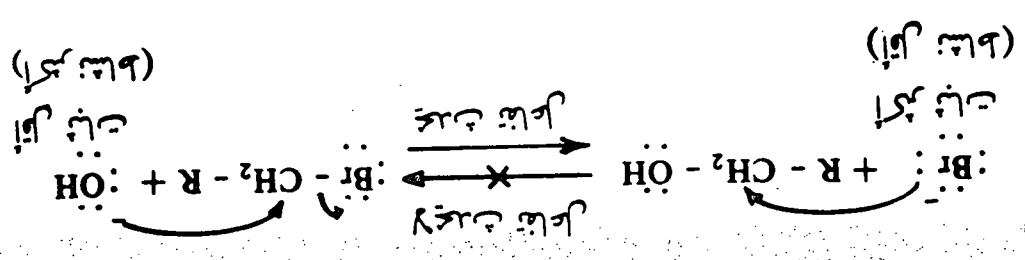




في حالة $\text{S}_\text{N}1$ وذلك لا يحدث $\text{S}_\text{N}2$ حيث أنه لا يتكون أيون الكربونيوم كما يتجسد هذا التفاعل لسبب أن أيون الكربونيوم لا يتكون بسهولة من أرواحها لأن PX_3 تكون مجموعة مبراة سهلة ومن ثم يمكن أيون الهاليد من أرواحها وبالتالي تكون تكتوني.



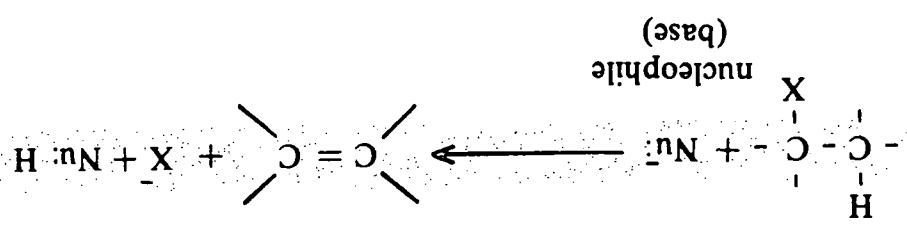
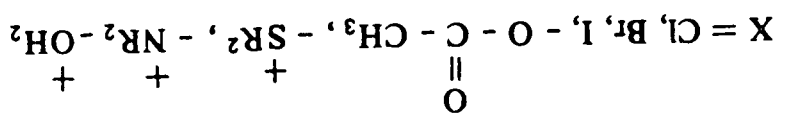
(ب) مع PX_3 :



محل أيون الهاليد. عند أرواحها بواسطة أيون الهاليد. أما أيون الهيدروكسيد فإنه باستطاعته أن يحل محل أيون الهاليد. إن أيون الهاليد لا يحل محل أيون الهيدروكسيد إلا في حالة ما حيث يستحيل ذلك بعد أن أيون الهاليد أيون الهيدروكسيد وبالتالي لا يمكن ذلك بعد أن أيون الهاليد أيون الهيدروكسيد وبالتالي لا يمكن ذلك.

(X) أو HO- (مثل) أيون أيون تكتوني على تكتوني من تكتوني (الماء) الكهربية كما أن التكتوني أو المجموعة المبراة المتعددة (مثل)

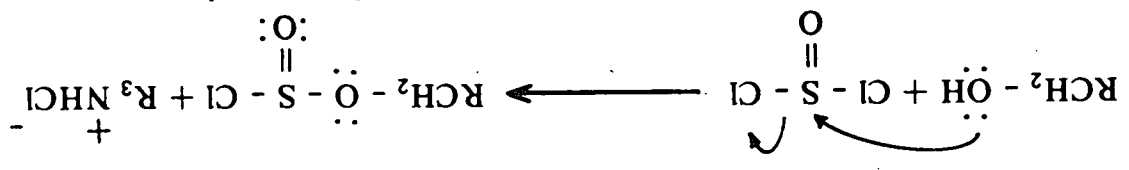
المجموعة الهاليدية



بعض حالات التفاعل التي لا تتضمن الأسترات
 الأسترات التي لا تتضمن الأسترات
 : التفاعل الأسترات

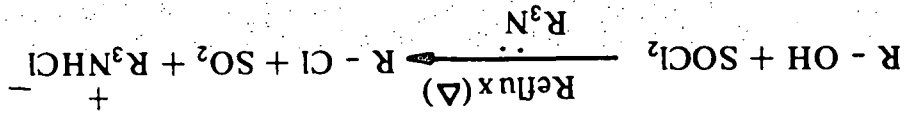


تتميز بسهولة الأسترات



: التفاعل الأسترات من الأسترات من الأسترات

(R = 1o, 2o)

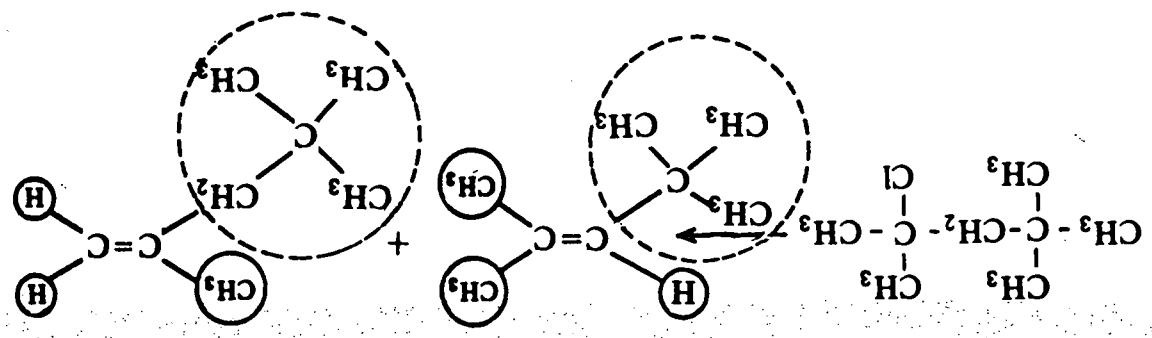


: مع SOCl₂ (→)

المستوى
 الكمية

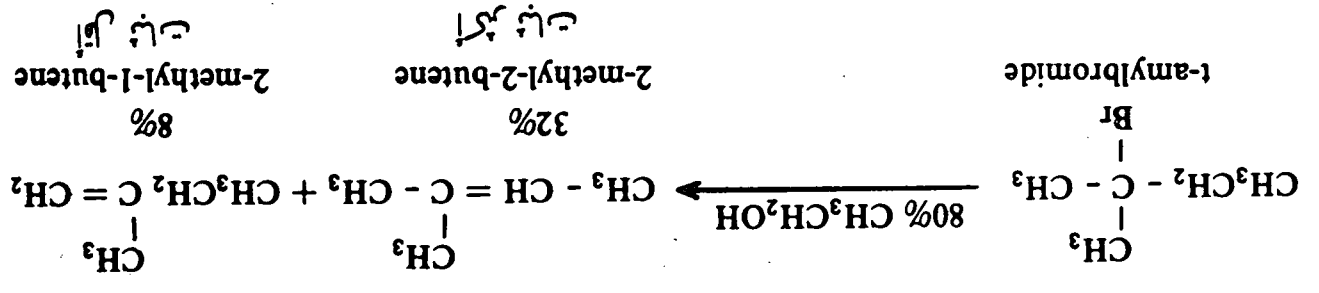
(تجربة ١٠٠) (تجربة ١٠٠)
 تأثير نسبة تجسيته

(تجربة ١٠٠) (تجربة ١٠٠)
 تأثير نسبة تجسيته



استنتاجات التجربة :
 العالم الذي لاحظ هذه النتيجة وسوف لن يتطرق لها بطرق هذه المواد
 إلى نسبة Hofmann هجاءه قاعده يفتح وهذا الأكتية وهذا المجموعات من
 تكون نسبة أعلى من الأكتية الذي يتصور على ذبني
 الأكتية (أو على الأكتية) الصفة على الصفة (بمعنى على الأكتية) الأكتية
 الأكتية (أو على الأكتية) الأكتية (بمعنى على الأكتية) الأكتية

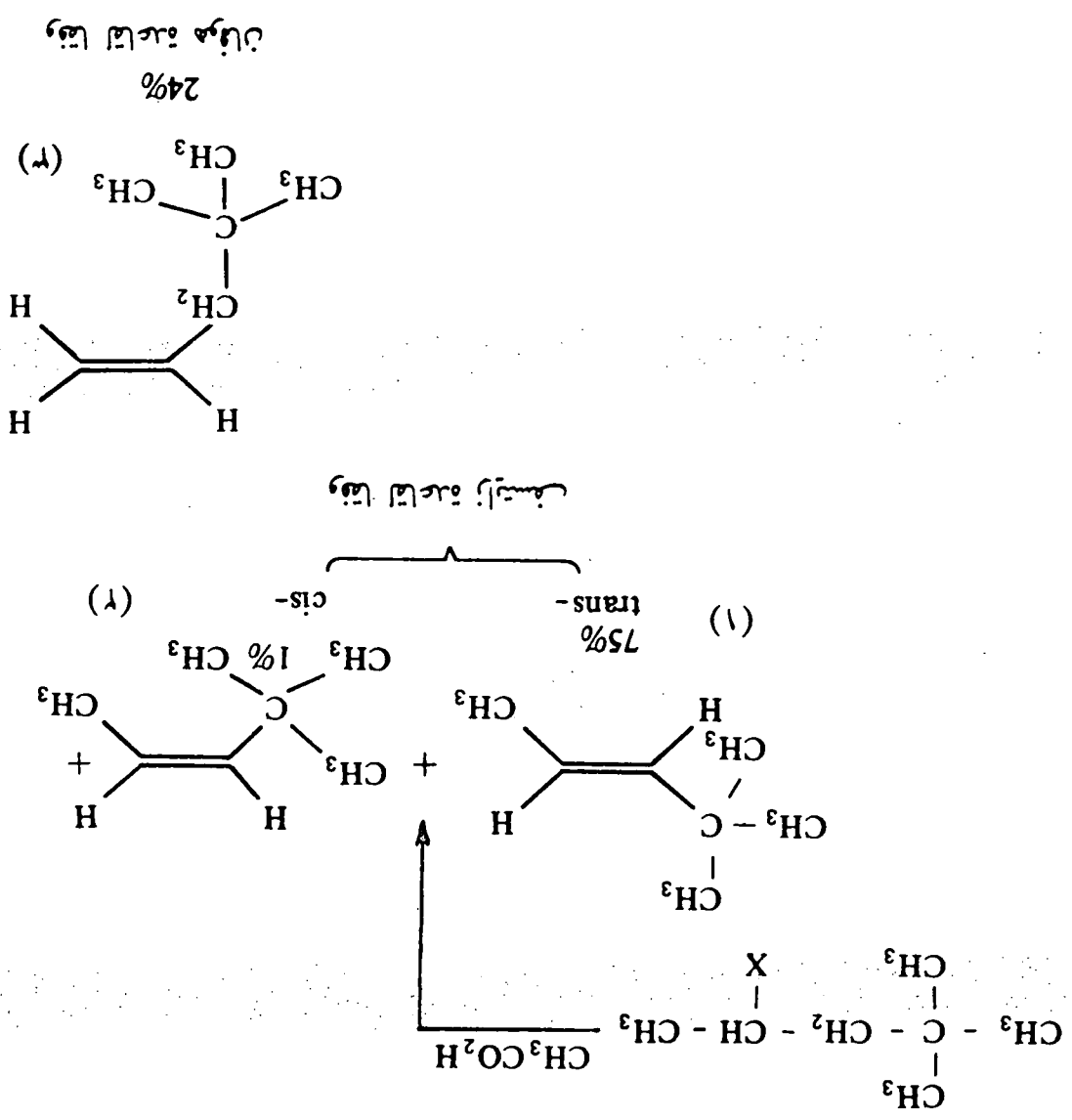
(تجربة ١٠٠)
 + 60% Substitution



تجربة ١٠٠ :
 العالم الذي لاحظ هذه النتيجة
 نسبة Saytzeff يفتح وهذا الأكتية وذلك يكون الناتج وبذلك يكون الأكتية
 من الأكتية الذي يتصور على ذبني
 الأكتية (أو على الأكتية) الصفة على الصفة (بمعنى على الأكتية) الأكتية
 الأكتية (أو على الأكتية) الأكتية (بمعنى على الأكتية) الأكتية

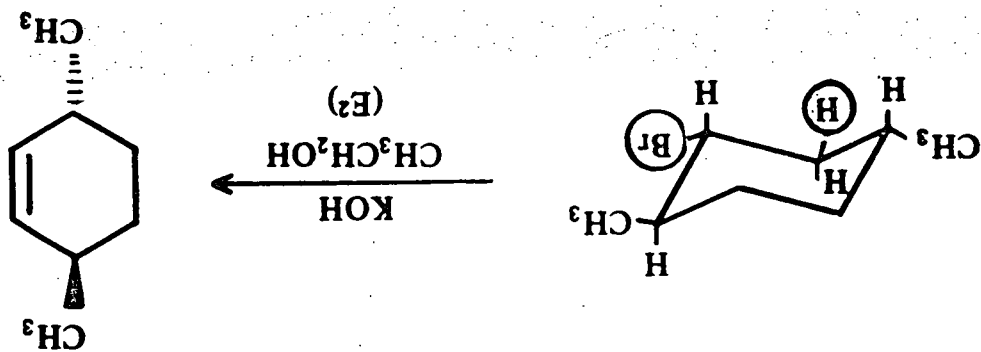
الكتية
الكتية
الكتية

: التالي المثال من يتضح كما يتضح diastereomers
 تكون البنية الجزيئية البنية الجزيئية البنية الجزيئية
 البنية الجزيئية البنية الجزيئية البنية الجزيئية
 البنية الجزيئية البنية الجزيئية البنية الجزيئية
 البنية الجزيئية البنية الجزيئية البنية الجزيئية

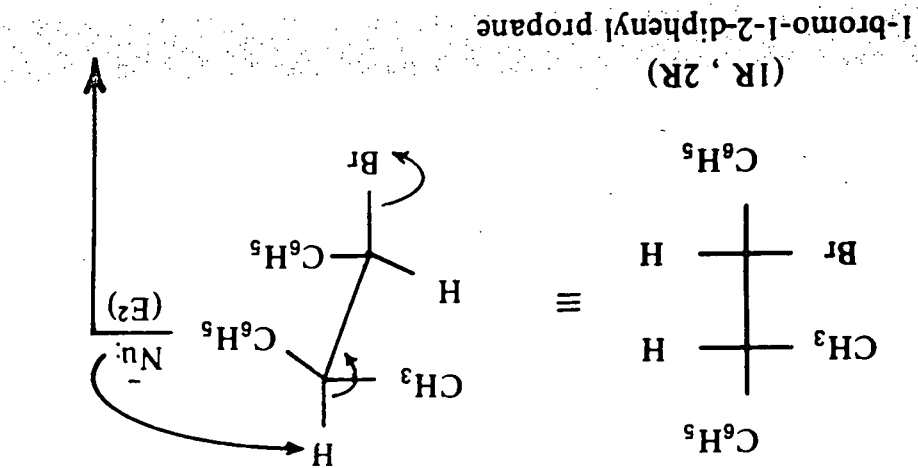
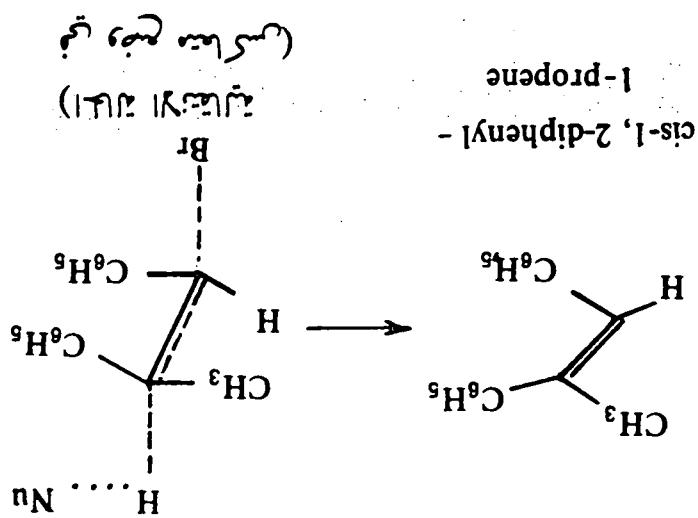


المركب
 الكبريت
 المبريد

anti-elimination



حيث تستبعد المركبات المحيطة بالمركب على المركزين المتجاورين بشكل متساوي ويتطلب الأيون البراجمجي بشكل متساوي. ويتطلب دوران الرابطة الأحادية. يتغير دوران دوران الأيون البراجمجي بشكل متساوي ويتطلب الأيون البراجمجي بشكل متساوي.



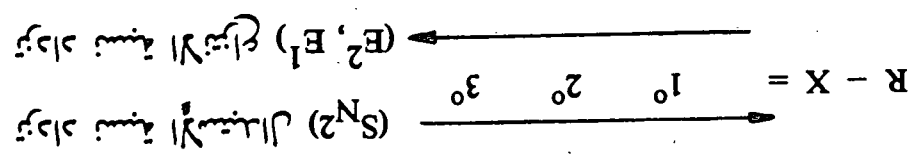
المركب المتساوي
المتساوي
المتساوي

کتابخانه

تاریخچه و اهمیت این کتابخانه را در این کتابخانه
 که در سال ۱۳۰۲ خورشیدی در تهران تأسیس شد
 و در سال ۱۳۰۳ خورشیدی به نام کتابخانه
 ملی ایران تغییر نام داد. این کتابخانه
 در سال ۱۳۰۴ خورشیدی به نام کتابخانه
 ملی ایران تغییر نام داد. این کتابخانه
 در سال ۱۳۰۴ خورشیدی به نام کتابخانه
 ملی ایران تغییر نام داد. این کتابخانه

کتابخانه

کتابخانه ملی ایران در سال ۱۳۰۲ خورشیدی
 تأسیس شد و در سال ۱۳۰۳ خورشیدی
 به نام کتابخانه ملی ایران تغییر نام داد.
 این کتابخانه در سال ۱۳۰۴ خورشیدی
 به نام کتابخانه ملی ایران تغییر نام داد.
 این کتابخانه در سال ۱۳۰۴ خورشیدی
 به نام کتابخانه ملی ایران تغییر نام داد.
 این کتابخانه در سال ۱۳۰۴ خورشیدی
 به نام کتابخانه ملی ایران تغییر نام داد.

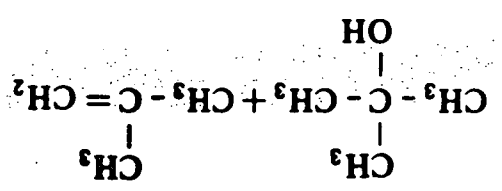


کتابخانه ملی ایران در سال ۱۳۰۲ خورشیدی
 تأسیس شد و در سال ۱۳۰۳ خورشیدی
 به نام کتابخانه ملی ایران تغییر نام داد.
 این کتابخانه در سال ۱۳۰۴ خورشیدی
 به نام کتابخانه ملی ایران تغییر نام داد.
 این کتابخانه در سال ۱۳۰۴ خورشیدی
 به نام کتابخانه ملی ایران تغییر نام داد.
 این کتابخانه در سال ۱۳۰۴ خورشیدی
 به نام کتابخانه ملی ایران تغییر نام داد.

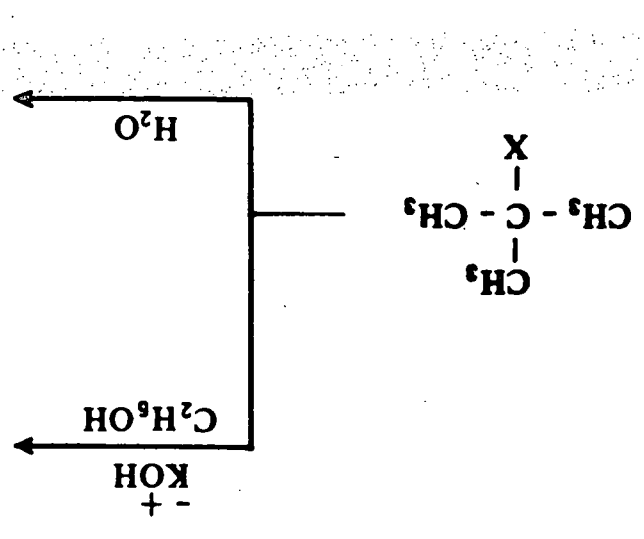
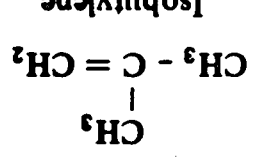
کتابخانه
 کتابخانه
 کتابخانه

کتابخانه ملی ایران (E) و الاستدال (S^N)

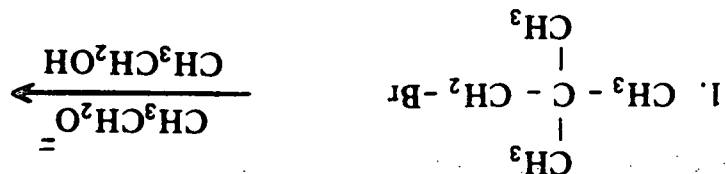
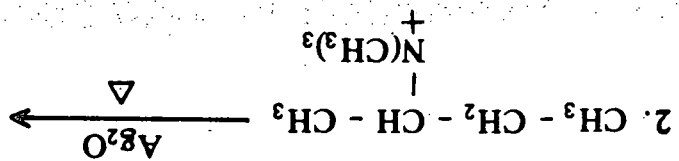
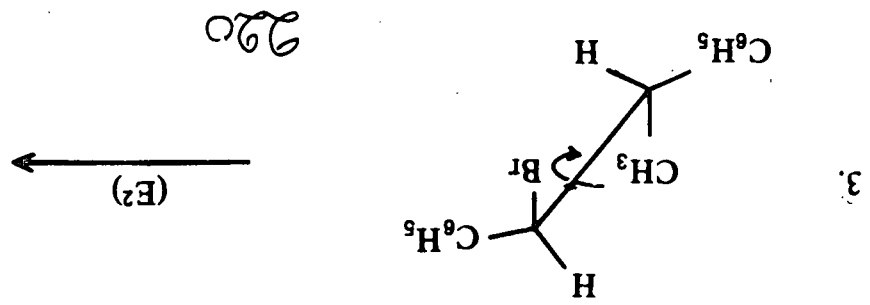
tert-butyl alcohol
 تری تری بوتیل الکل



Isobutylene
 ایزوبوتیلین



الکترولیز
 الکترولیز
 الکترولیز



س ٢ : أكمل المقادير الآتية :

- ١ - زيادة قوة الكاتيف الكاربوني
- ٢ - وجود مجموعة سهلة الأزالة
- ٣ - زيادة حجم الكاربون الكاتيوني
- ٤ - استبدال هالوجين قطبي
- ٥ - زيادة عدد المجموعات البديلة على المركزية

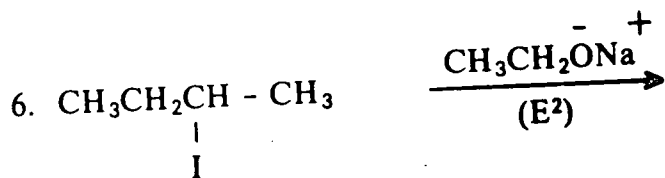
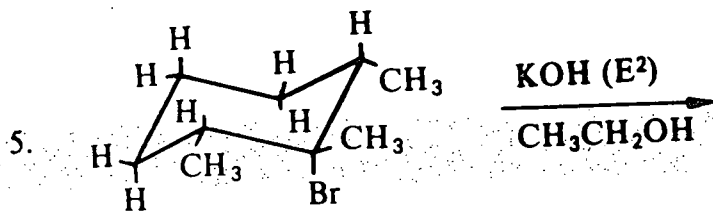
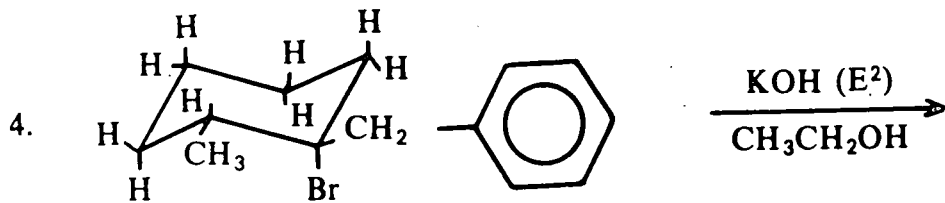
$\text{S}_{\text{N}}1$ $\text{S}_{\text{N}}2$

أو يقلل أو لا يؤثر وذلك في النسب المتساوية.

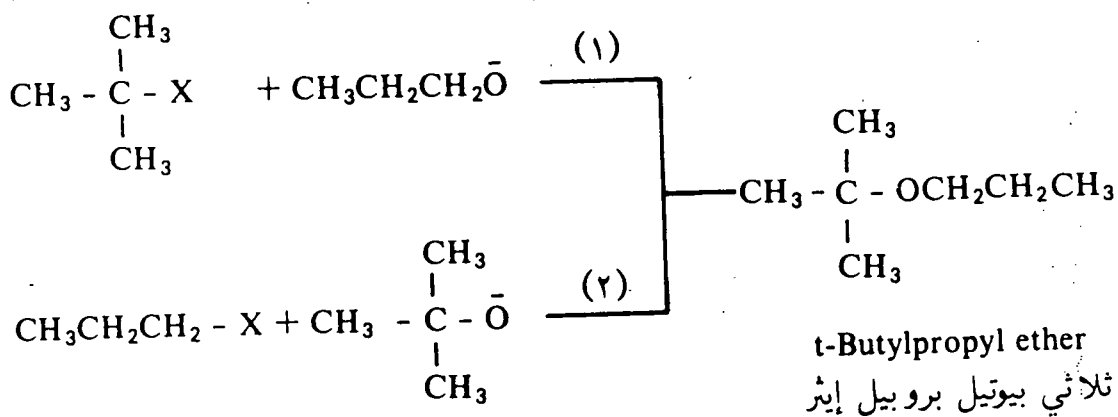
س ١ : اذكر فقط تأثير العوامل الآتية على سرعة تفاعلات $\text{S}_{\text{N}}1$ و $\text{S}_{\text{N}}2$ بالترتيب.

اسماء عامة :

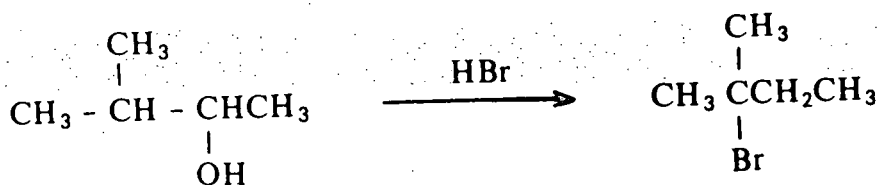
الفصل السادس
الهاليدات
المعضوية



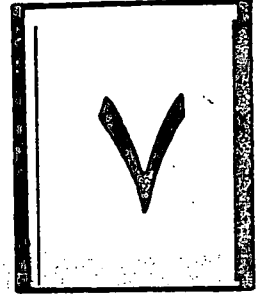
س ٣ : أي الطريقتين الآتيتين يمكن استخدامها لتحضير بيوتيل بروبييل إيثر ولماذا؟



س ٤ : كيف تفسر التفاعل الآتي :

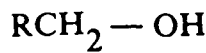


الفصل السابع : الكحولات واللايترات

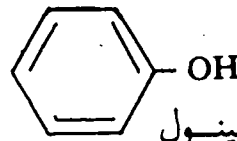


مقدمة :

تأخذ الكحولات الصيغة العامة R-OH حيث تكون مجموعة (-OH) مرتبطة بذرة كربون مشبعة (sp^3). كما أن R قد تحوى رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أو مجموعات أخرى. ومجموعة (-OH) هي التي تحدد الخواص المشتركة في جميع أفراد هذه الطائفة، في حين أن اختلاف البنية التركيبية في R قد تؤدي إلى اختلاف بسيط في الخواص. وعندما تكون مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مباشرة إلى حلقة أروماتية، عندئذ تنشأ صفات أخرى لهذا المركب تختلف عن صفات مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بمجموعة ألكيلية. ويطلق على هذا المركب وأمثاله فينولات.



كحول



فينول

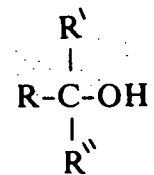
وتصنف الكحولات، وفقاً لعدد ذرات الكربون المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل، إلى كحولات أولية وكحولات ثانوية وكحولات ثالثة.



كحول أولى



كحول ثانوى



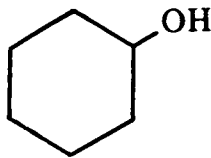
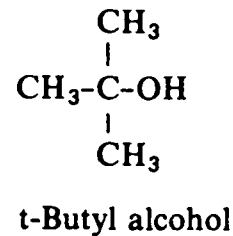
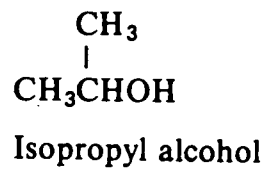
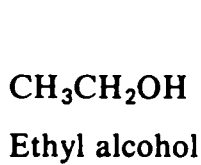
كحول ثالثى

أما الايثرات فتأخذ الصيغة العامة R-O-R حيث أن R , R قد تكون مجموعات الكيلية أو أربليه (أروماتيه)، كما قد تكون R , R متشابهتين أو مختلفتين.

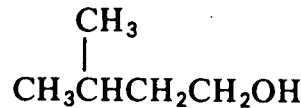
الاسم
الكيميائي
المعروف

تسمية الكحولات والايثرات :

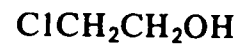
(أ) التسمية الشائعة. هناك أسماء شائعة لبعض الكحولات، حيث يتبع هنا ذكر اسم مجموعة الألكيل المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل ويختتم الاسم عندئذ بلفظ كحول. وتقتصر هذه التسمية على الكحولات البسيطة حيث تتحدد بتوفر الاسم الشائع لمجموعة الألكيل.



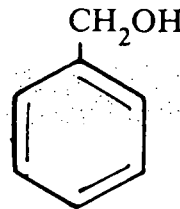
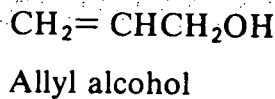
Cyclohexyl alcohol



Isopentyl alcohol



β-Chloroethyl alcohol

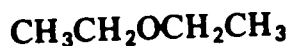


Benzyl alcohol

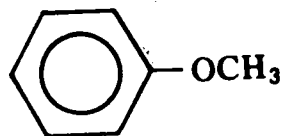
هذا ويغلب استخدام التسمية الشائعة للايثرات البسيطة حيث تسمى المجموعتان المتصلتان بالأكسجين ثم يختتم الاسم بكلمة ايثر.



t-Butyl methyl ether

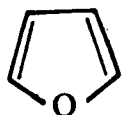


Diethyl ether

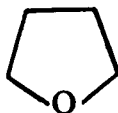


Methylphenyl ether (anisole)

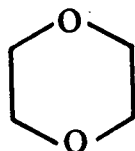
وهناك بعض الاثيرات الحلقية التي لها أهمية كمذيبات عضوية فهي تأخذ أسماء شائعة مثل :



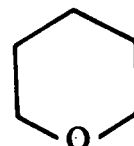
Furan



Tetrahydrofuran
(THF)



Dioxane



Tetrahydropyran

(ب) التسمية النظامية IUPAC. ضوابط تسمية IUPAC للكحولات هي كما يلي :

١ - تختار أطول سلسلة كربونية مرتبطة بها مجموعة الهيدروكسيل كمركب ألكاني أساس، ويحذف الحرف e في اسم هذا الألكان ويستبدل بالمقطع -ol.

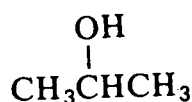
٢ - ترقم السلسلة الكربونية بحيث تأخذ ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل أصغر رقم ممكن. وتجدر الملاحظة إلى أن مجموعة الهيدروكسيل تأخذ الزعامة على الروابط الثنائية والثلاثية.

٣ - تبين مواقع المجموعات البديلة الأخرى بالطريقة المعتادة.

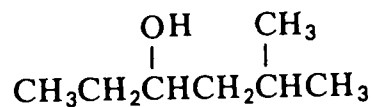
٤ - إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل، يستخدم المقاطع اللاتينية Tri، Di، للإشارة إلى عددها. وتذكر هذه المقاطع مباشرة قبل المقطع الدال على الكحول (ol). وتوضح الأمثلة التالية تطبيق هذه الضوابط.



Ethanol



2-Propanol

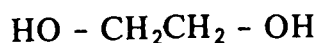


5-Methyl-3-hexanol

أسماء
الكيمياء
العضوية



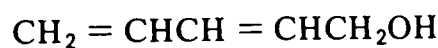
4-Chloro-1-butanol



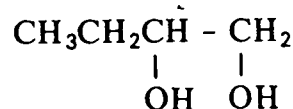
1,2-Ethanediol

(glycol)

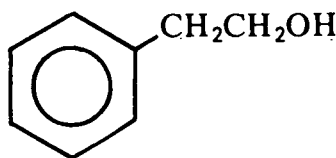
5 4 3 2 1



2,4 Pentadien - 1- ol

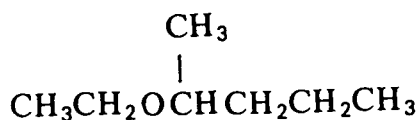


1,2-Butanediol

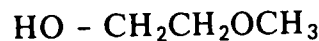


2-Phenylethanol

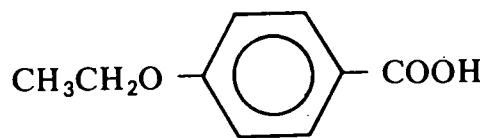
أما بالنسبة للايثرات فنختار أطول سلسلة هيدروكربونية كأساس ثم نسمي المجموعة (OR) الكوكسي.



2-Ethoxy pentane



2-Methoxy ethanol



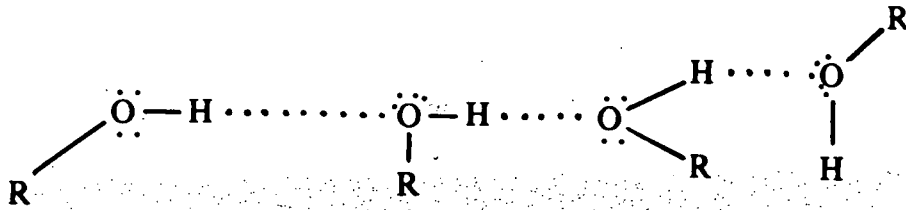
p-Ethoxybenzoic acid

الخواص الفيزيائية للكحولات والايثرات

تميز الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل بالقطبية ($\text{O}^\delta - \text{H}^\delta$). وتنعكس قطبية هذه الرابطة على الخواص الفيزيائية لأفراد طائفة الكحولات. فعندما نقارن درجات غليان الكحولات مع درجات غليان الهيدروكربونات المقاربة لها تقريباً، في الأوزان الجزيئية، نجد أن الكحولات تغلي عن درجات أعلى بكثير. على سبيل المثال يغلي ١ - بروبانول (وزنه الجزيئي، ٦٠)

عند درجة ٩٧° م بينما نجد أن البيوتان النظامي (وزنه الجزيئي، ٥٨) يغلي عند درجة الصفر المئوي.

لجزيئات الكحولات القدرة على انشاء روابط هيدروجينية مع بعضها البعض إذ تتجمع هذه الجزيئات وفقاً للآتي:



الروابط الهيدروجينية في كحول

وهذا الترابط الهيدروجيني هو السبب المباشر في ارتفاع درجات غليان الكحولات.

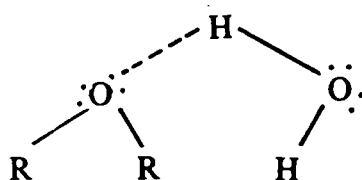
تذوب الكحولات البسيطة في الماء بأي نسبة (جدول ٧ - ١). وابتداء من الفرد الرابع غير المتفرع فإن الذوبانية في الماء تقل تدريجياً بازدياد عدد ذرات الكربون في جزيء الكحول. فالكحولات ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة نجد أنها أكثر شبيهاً بالهيدروكربونات. ويبين الجدول ٧ - ١ الخواص الفيزيائية لبعض الكحولات.

جدول ٧ - ١: الخواص الفيزيائية لبعض الكحولات

الكحول	الصيغة	درجة الانصهار (م°)	درجة الغليان (م°)	الذوبانية في الماء (٦٠ جرام / ١٠٠ جرام H ₂ O)
ميثانول	CH ₃ OH	٩٧ -	٦٤ر٧	يدوب بجميع النسب
ايثانول	CH ₃ CH ₂ OH	١١٤ -	٧٨ر٣	يدوب بجميع النسب
١ - بروبانول	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	١٢٦ -	٩٧ر٢	يدوب بجميع النسب
٢ - بروبانول	CH ₃ CH(OH)CH ₃	٨٨ -	٨٢ر٣	يدوب بجميع النسب
١ - بيوتانول	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	٩٠ -	١١٧ر٧	٧ر٨ جرام
كحول بيوتيل ثالثي	(CH ₃) ₃ C-OH	٢٥	٨٢ر٥	يدوب بجميع النسب
١ - هكسانول	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	٥٢ -	١٥٥ر٨	٠ر٦ جرام

الذوبانية في الماء (٦٠ جرام/ ١٠٠ جرام H ₂ O)	درجة الغليان (م°)	درجة الانصهار (م°)	الصيغة	الكحول
٠.٢ جرام	١٧٦	٣٤ —	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	١ — هبتانول
٠.٥٣ جرام	١٩٤	١٦ —	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	١ — اكتانول
—————	٢٣٣	٦	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	١ — ديكانول
يذوب بجميع النسب	٢٩٠	١٨	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	جليسرول

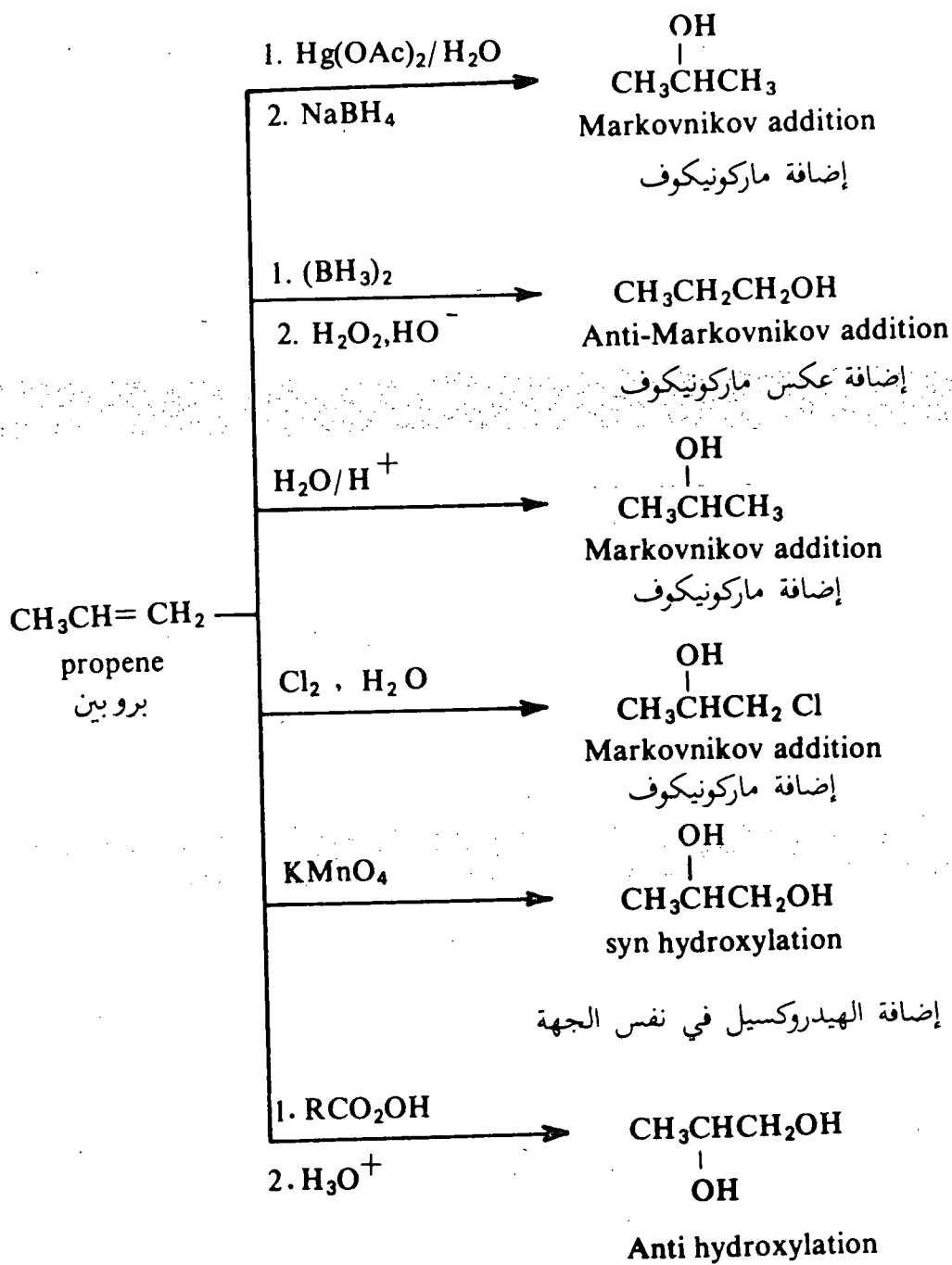
تذوب الايثرات جزئياً في الماء خاصة تلك التي تتكون جزيئاتها من ذرات كربون قليلة، ويرجع ذلك إلى إمكانية تكوين رابطة هيدروجينية بين هيدروجين الماء وأكسجين الايثر. كما أنها تذوب في معظم المركبات العضوية، ويعتبر كل من ثنائي ايثيل ايثر ورباعي هيدروفيوران (THF) من أكثر المذيبات الأيثرية العضوية استخداماً في المختبرات.



الرابطة الهيدروجينية بين جزيء ايثر وجزيء ماء

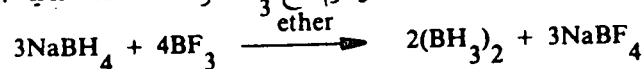
طرق تحضير الكحولات :

١ — من الألكينات: هناك بعض الطرق التي يمكن اتباعها لتحضير بعض الكحولات مثل إضافة البورون إلى الألكينات وكذلك أكسدتها بواسطة البرمنجنات أو بواسطة إضافة مركبات الزئبق وانتزاعها، وإضافة عناصر الماء إليها، وهذه طرق سبق وأن عرفناها تحت بحث الألكينات (الفصل الثالث).



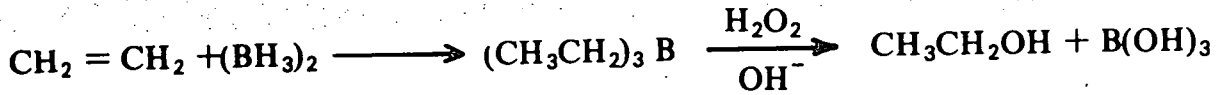
يضاف ثنائي البوران^(٥) إلى الألكينات ليتكون إثر ذلك مركبات ثلاثي ألكيل بوران. وهذا التفاعل له أهميته المخبرية حيث يعتبر ركيزة جيدة كي يتبناه دارس

(٥) يحضر ثنائي البوران من تفاعل بوروهيدريد الصوديوم مع BF_3 وفقاً للمعادلة التالية :

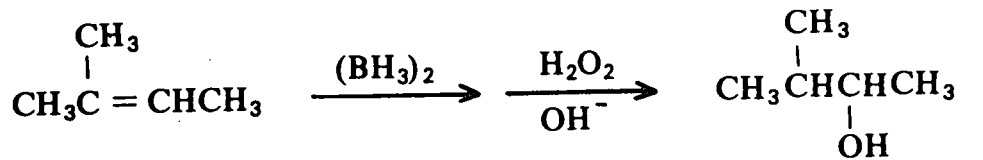


أضف إلى ذلك فإن ثنائي البوران يمكن الحصول عليه تجارياً.

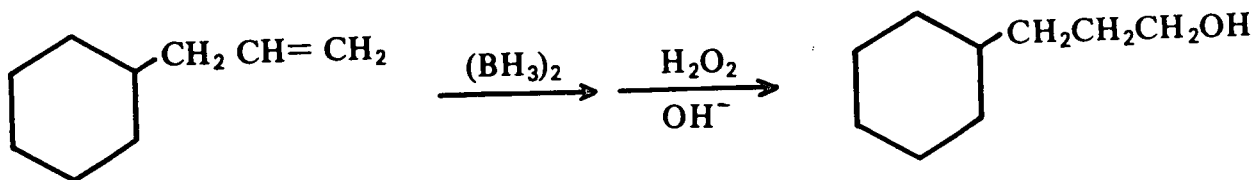
الكيمياء العضوية كتفاعل شائع لتحضير الكحولات. فإذا ما عومل نانج إضافة ثنائي البوران إلى الألكينات (ثلاثي ألكيل بوران) بفوق أكسيد الهيدروجين في الوسط القلوي ينشأ عندئذ الكحول، على سبيل المثال :



وكما يظهر من التفاعل أعلاه أنه يتم على خطوتين، والنتيجة النهائية هي إضافة عناصر الماء على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة. ويشار إلى مثل هذا التفاعل ككل: Hydroxylation-Oxidation. ونورد الآن المزيد من الأمثلة لتحضير الكحولات وفقاً لهذه الطريقة.

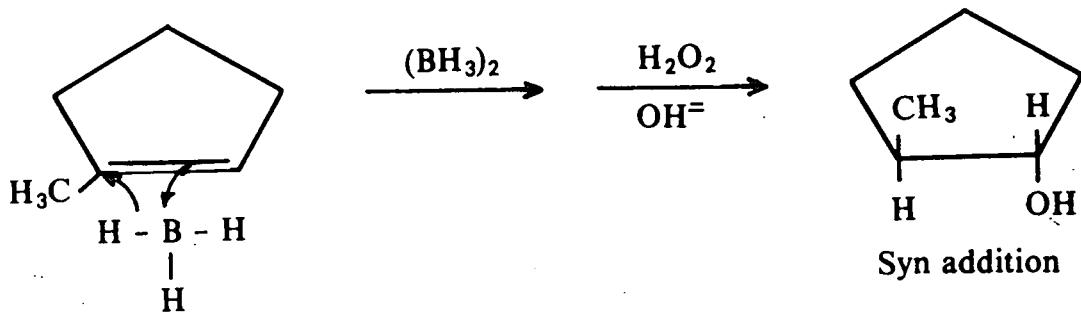


3-Methyl-2-butanol

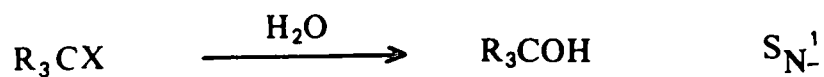
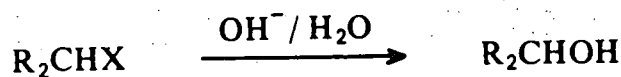
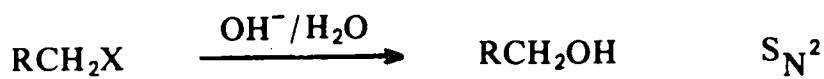


3-Cyclohexylpropan-1-ol

وتجدر الإشارة إلى أن هذه الإضافة على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة — كما يظهر من المثالين السابقين — تحدث عكس قاعدة ماركونيكوف. ولا تحدث إعادة ترتيب في إضافة البورون إلى الألكين، وعليه فإن ذلك يجعل لهذه الطريقة ميزة جيدة على تفاعلات الإضافة الأخرى والتي تكون في العادة مصحوبة ببعض النواتج غير المرغوب فيها. أما فيما يتعلق بالكيمياء الفراغية لتفاعل إضافة البورون والأكسدة فيمكن إدراكه من التفاعل التالي حيث تتم الإضافة على نفس الجانب "Syn addition".

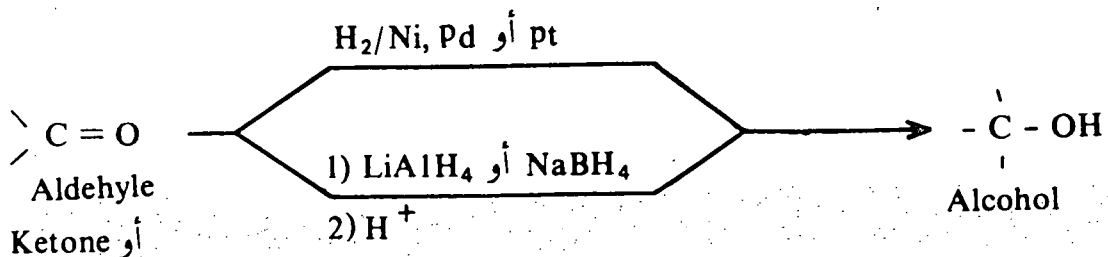


٢ - من هاليدات الألكيل: تتحلل هاليدات الألكيل بالماء إلى الكحولات المطابقة، ولكن تطبيق هذه الطريقة في المختبر لتحضير الكحولات محدود نظراً لأن هاليدات الألكيل باهظة الثمن. أضف إلى ذلك أن أفضل الطرق لإصطناع هاليدات الألكيل هي من الكحولات. وقد تم عرض هذه الطريقة في الفصل السادس. وتتمثل هذه الطريقة لتحضير الكحولات بالمعادلات العامة التالية:



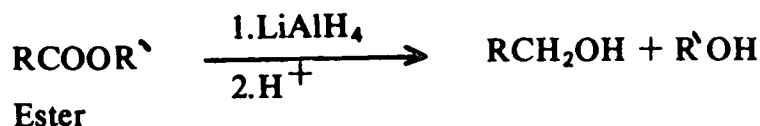
٣ - إختزال مركبات الكربونيل :

(أ) إختزال الألدهيدات والكيثونات (الفصل الثامن).

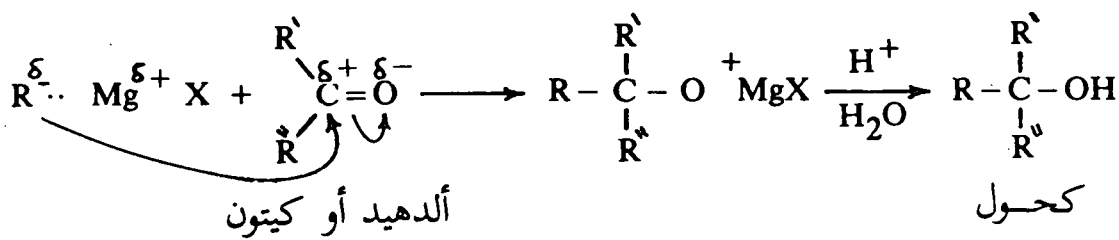


أسس (ب) اختزال الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها (الفصل التاسع).

الكيمياء
المضيفة

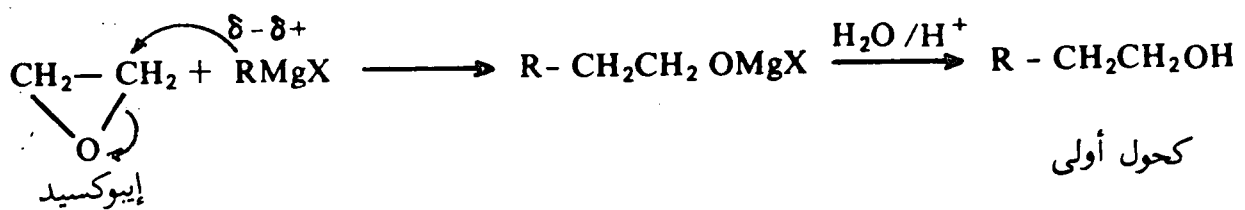
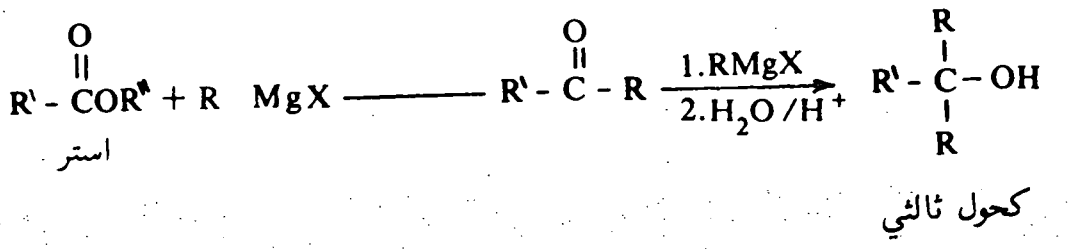
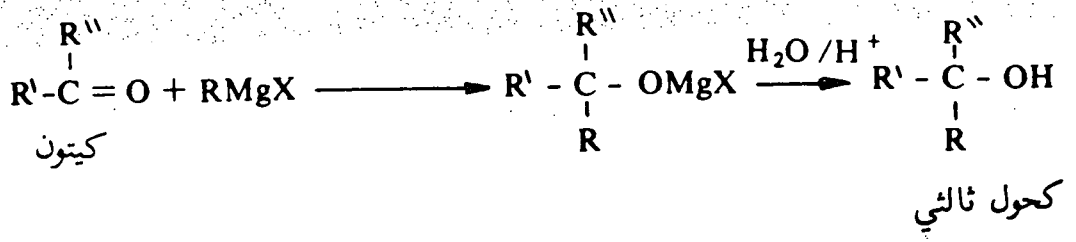
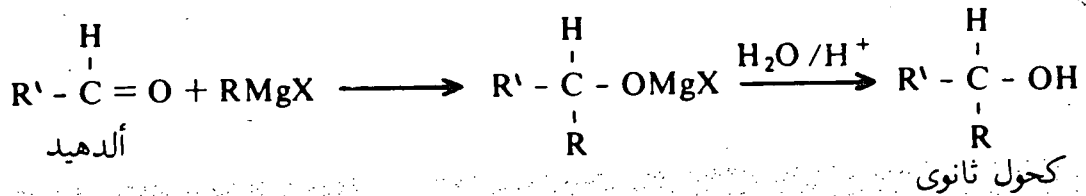
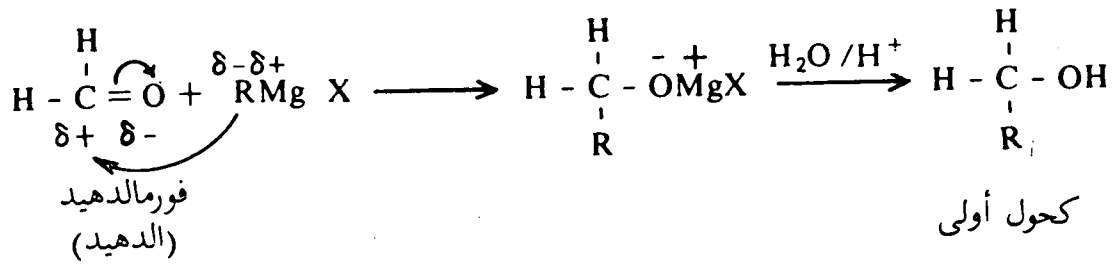


٤- تفاعل كاشف جرينارد مع الألدهيدات والكيثونات والأسترات والأيبوكسيدات. تأخذ ذرة الكربون المرتبطة بالأكسجين في هذه المركبات الشحنة الموجبة الجزئية وعليه فهي قابلة للهجوم النيكلوفيلي من المجموعة الهيدروكربونية في كاشف جرينارد ذات الطبيعة النيكلوفيلية نظراً للفارق في السالبية الكهربية بين المغنسيوم وذرة الكربون ($\text{R}^{\delta-} - \text{Mg}^{\delta+} + \text{X}$). وينشأ عن هذا الهجوم النيكلوفيلي نزوح زوج الكتروني إلى ذرة الأكسجين ويتشكل عندئذ أيونات الالكوكسيدات (أملاح الكحولات) ومن ثم الحصول على الكحول الحر بمعاملة هذه الأملاح بالماء في وجود حمض معدني.



ويعتمد نوع الكحول التي يمكن تحضيره وفقاً لهذه الطريقة على نوع المركب الكربونيلي الذي يتفاعل مع كاشف جرينارد. فالكحولات الأولية تنشأ من الفورمالدهيد، في حين أن الألدهيدات الأخرى تتفاعل مع الكاشف لتعطي كحولات ثانوية. أما الكحولات الثالثية فتتكون من الكيتونات أو الأسترات، هذا ويتفاعل كاشف جرينارد مع الأيبوكسيد ليعطي كحول أولي كما يتبين من المعادلات التالية:

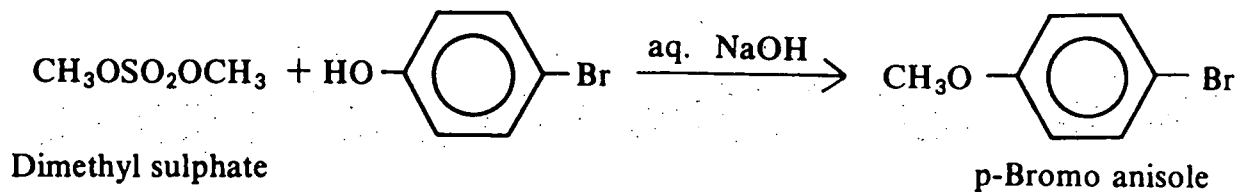
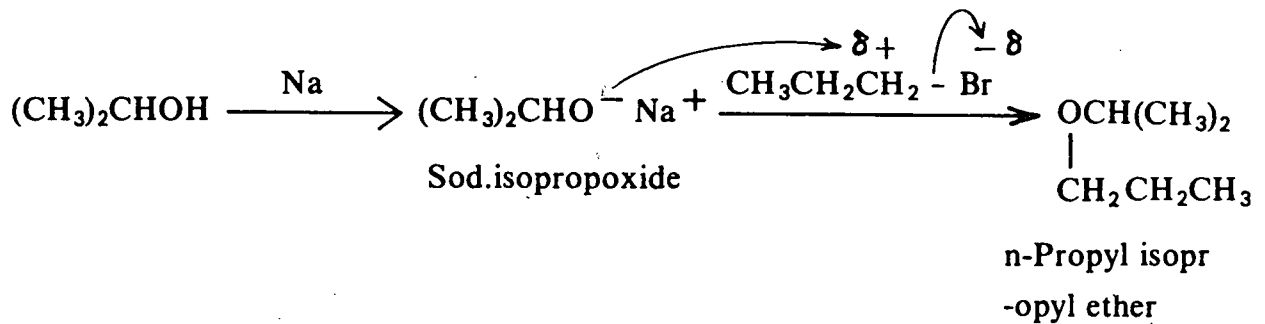
الفصل السابع
الكحولات
والإثيرات



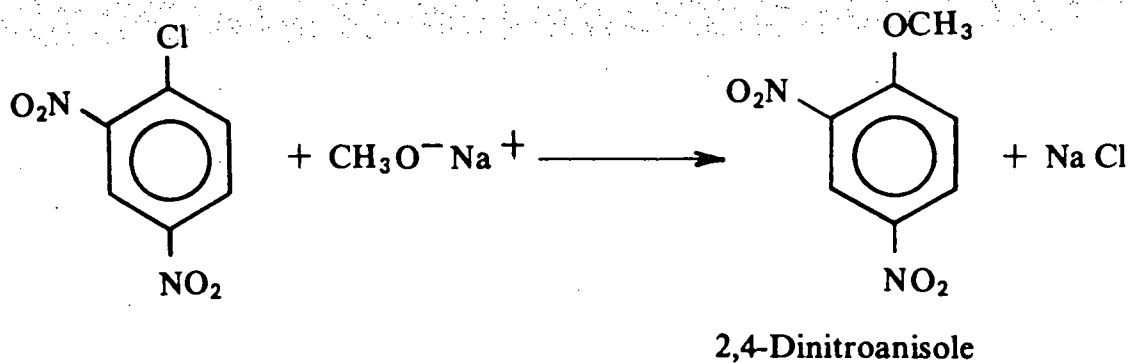
٥ - تحضير وليمسون Williamson's synthesis: يتم وفقاً لهذه الطريقة تحضير الاثيرات المتماثلة وغير المتماثلة وذلك من معاملة الملح الصوديومي للكحولات (أيون الكوكسيد alkoxide ion)، أو الملح الصوديومي للفينولات، بهاليد الألكيل عن طريق إستبدال نيكليوفيلي من الدرجة الثانية (S_N2). يمكن الحصول على الملح الصوديومي للكحولات بمعاملة الكحول بمعدن الصوديوم. أما الملح الصوديومي للفينولات فيتم الحصول عليه بمعاملة الفينول بهيدروكسيد الصوديوم وذلك لأن الفينولات أكثر حمضية من الكحولات. هذا ويمكن استخدام كبريتات ثنائي ألكيل بدلاً من هاليدات الألكيل فهذه الاسترات لها فعالية شديدة. وتجدر الإشارة إلى أن كبريتات ثنائي الميثيل تستخدم على نطاق واسع في الكيمياء

العضوية كعامل مثيله (لإدخال مجموعة مثل) إلى مركب آخر بدلاً من هاليدات الميثيل الباهظة الثمن، كذلك فإن أيون الكوكسيد (الملح الصوديومي للكحولات) يمكن أن يكون مشتقاً من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي، بينما هاليد الألكيل لا، وأن يكون أولياً لأن كلا من هاليد الألكيل الثانوي أو الثالثي يخضع لحادثة الإنتزاع (E²) بدلاً من الإستبدال النيكليوفيلي (S_N2).

أسم
الكيميائية
العضوية



ولا يمكن استخدام هاليدات الأريل في هذا التفاعل نظراً لخمولها الكيميائي تجاه الإستبدال النيكليوفيلي، إلا أنه يمكن استخدام هاليد أريل به مجموعات مشبعة على الحلقة الأروماتية الأمر الذي يزيد من فعالية ذرة الهالوجين في هذا المركب، على سبيل المثال:

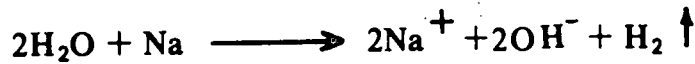


تفاعلات الكحولات :

تقوم الكحولات بتفاعلات تشتمل على كسر الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل وأخرى تشمل كسر الرابطة بين الأكسجين وذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل وسنأخذ أمثلة توضح هذين النوعين من التفاعلات.

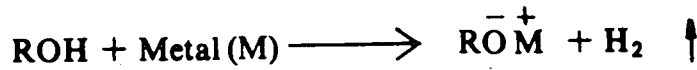
١ - حمضية الكحولات (تكوين الأملاح) :

نحن نعرف أن الماء يتمتع بصفة حمضية ضعيفة، ويتفاعل مع معادن المجموعة الأولى والثانية في الجدول الدوري. فعلى سبيل المثال يتفاعل مع الصوديوم بشدة وينتج غاز الهيدروجين.



Hydroxide
ion

وإذا مارجعنا إلى التركيب البنائي للكحول والمشابه لتركيب الماء، ولكن باستبدال ذرة هيدروجين في الأخير بمجموعة ألكيلية، فإننا نتوقع أن تتفاعل الكحولات مع عناصر المجموعة الأولى والثانية في الجدول الدوري. وهذا حقاً ما تثبته التجربة. فالكحولات تتفاعل مع هذه المعادن ومع عناصر معينة في المجموعة الثالثة أيضاً ولكن بسرعة أبطأ من تفاعل الماء.

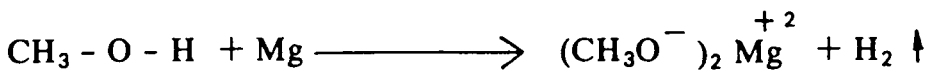
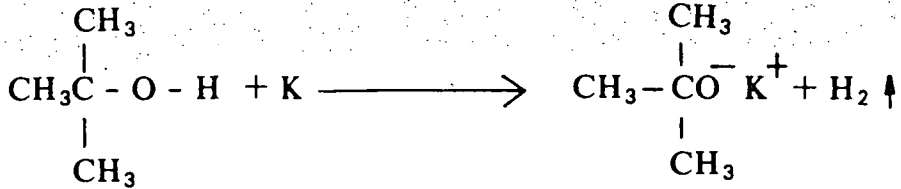
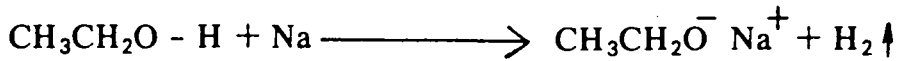


كحول معدن

Alkoxide ion

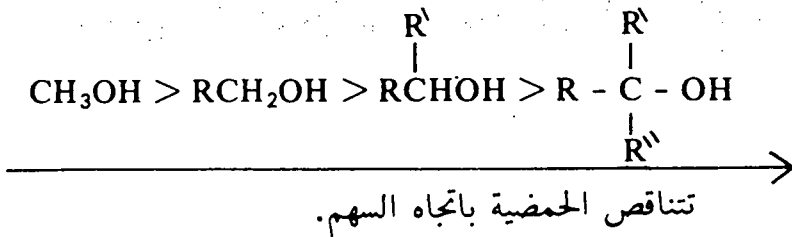
أيون الكوكسيد

وهذا التفاعل ماهو إلا تفاعل أكسدة واختزال حيث يتأكسد المعدن (يفقد الإلكترونات ويكتسب شحنة موجبة) ويختزل البروتون إلى الهيدروجين $(2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2)$. ومن الأمثلة على تفاعلات الكحولات مع المعادن مايلي :



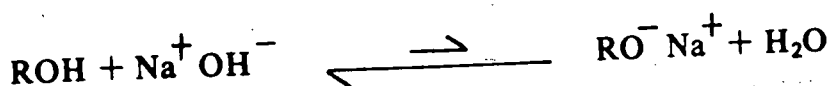
Magnesium
methoxide

وتتدرج حموضة الكحولات وفقاً للترتيب التالي :



وتتناسب حموضة هذه المركبات طردياً مع ثبات أيون الألكوكسيد، فأيون الميثوكسيد أكثر ثباتاً من الكوكسيدات الأخرى ويعزى ذلك إلى تأثير مجموعات الألكيل الماخحة حيث أنه من شأنها زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة الأكسجين التي تحمل الشحنة السالبة في أيون الألكوكسيد أثناء تكونه وهذا يجعل أيون الكوكسيد الذي يحمل مجاميع ألكيلية كثيرة (3⁰) أقل ثباتاً من أيون الميثوكسيد لذلك فإن الكحول الميثيلي أقوى حموضة من أقرانه، لذا فإنه يتفاعل مع الصوديوم مثلاً بسرعة فائقة مقارنة بكحول بيوتيل الثالثي.

سبق وأن عرفنا أن الكحولات لها حمضية أضعف من الماء، وعليه فإن القاعدة المرافقة (أيون الالكوكسيد) قاعدة أقوى من أيون الهيدروكسيد (أقل ثباتاً من أيون الهيدروكسيد) وهذا يعني أنه عند إضافة الكحول إلى محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم فإن حالة الأتزان (حمض - قاعدة) تميل نحو الكحول وأيون الهيدروكسيد ولا يحتوي هذا المحلول على قدر يذكر من أيون الالكوكسيد.

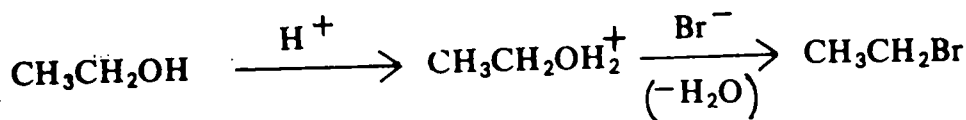


أيون الهيدروكسيد (قاعدة أضعف) (أكثر ثبات)	←	أيون الكوكسيد (قاعدة أقوى) (أقل ثبات)
---	---	---

ولما كانت الألكوكسيدات أقوى قاعدية من الهيدروكسيدات فإنها تستخدم كثيراً في الاصطناع المخبري كقواعد. وتحضر في العادة بإذابة المعدن في الكحول اللامائي حيث ينشأ الألكوكسيد مذاباً في الكحول.

٢ - تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين :

تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين وتكون إثر ذلك هاليدات الألكيل. وكما أشرنا سابقاً فإن هذا التفاعل له أهميته في تحضير الهاليدات الألكيلية أي يتم في هذا التفاعل استبدال مجموعة الهيدروكسيل بذرة الهالوجين. ويحفظ هذا التفاعل بالحمض ولا يسير بمعدل ملموس ما لم يوجد حمض قوي قد يكون هاليد الحمض المستخدم أو قد يكون حامضاً قوياً مثل حمض الكبريتيك.

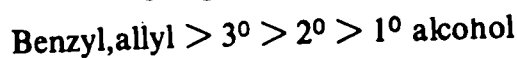


أيون إيثيل اكسونيوم

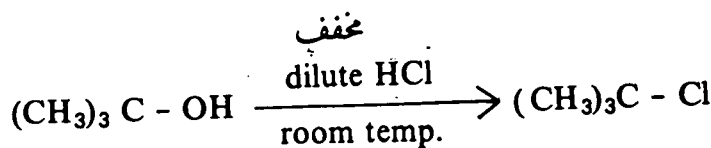
بروموايثان

ولا يتم استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحول نفسه لأن مثل هذا الاستبدال يتطلب استبدال أيون الهيدروكسيد وهو قاعدة قوية حيث أن القواعد الضعيفة في العادة هي التي تمثل مجموعات سهلة الإزاحة (مغادرة جيدة). وترتيب

فعالية الكحولات تجاه هاليدات الهيدروجين هو:

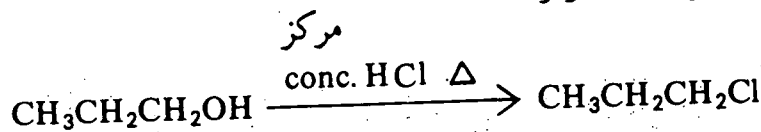


الكحولات الثالثية أقوى من الكحولات الثانوية وهذه بدورها أقوى من الكحولات الأولية. فالكحول الثالثي يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المخفف dilute HCl وعند درجة حرارة الغرفة إذ يتكون كلوريد الألكيل المطابق.

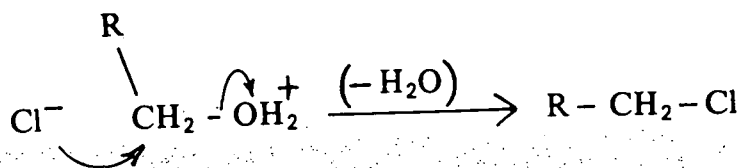


مخفف
درجة حرارة
الغرفة (٢٥°م)

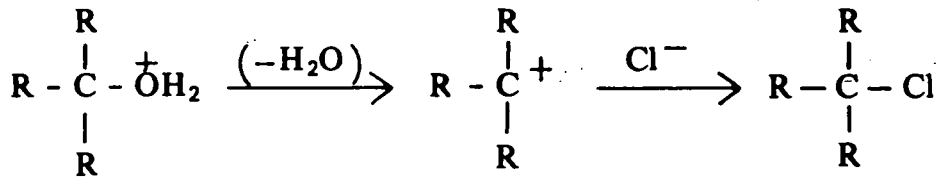
أما كلوريد الألكيل الناشيء من الكحول الأولي فلا يتم إلا بالتسخين ومع حمض الهيدروكلوريك المركز conc. HCl.



ففي الكحول الأولي يحدث استبدال ثنائي الجزيئية $\text{S}_{\text{N}}2$ من الجهة الخلفية لذرة الكربون الأولية أي يحدث تغير في الكيمياء الفراغية لها وهو انقلاب .Inversion



ومن ناحية أخرى فإن أيون الأكسونيوم الناتج من الكحول الثالثي يميل للتأين (تفاعل أحادي الجزيئية للحمض المرافق) حيث ينشأ أيون الكربونيوم الثالثي الأكثر ثباتاً من أيون الكربونيوم الأولية والثانوية. وفور تكون أيون الكربونيوم الثالثي ذي الخاصية الالكتروفيلية القوية فإنه يتفاعل مع الكاشف النيكلوفيلي وهو أيون الكلوريد.



أما الكحول الثانوي فيقوم بهذا التفاعل ولكن تحت ظروف وسطية بين تلك الظروف التي يتم عندها تفاعل الكحولات الأولية وبين تلك الظروف التي يتم عندها تفاعلات الكحولات الثالثية ولكنه يخضع في الغالب لميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$.

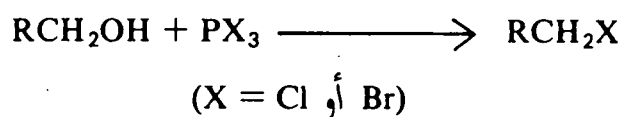
هناك كشف وصفي يدعى كشف لوكس يستخدم في المختبر على نطاق واسع لتمييز الكحولات الذائبة في الماء إذا ما كانت أولية أو ثانوية أو ثالثية. ويستخدم هذا الكشف (كاشف لوكس عبارة عن حمض الهيدروكلوريك المركز مذاباً فيه ZnCl_2 . وفي العادة يجري التفاعل عند درجة حرارة الغرفة) للتمييز بين الكحولات وذلك وفقاً للسرعة التي يتم بها تكوين كلوريد الألكيل. فالكحولات الثالثية تتفاعل في الحال مع حمض الهيدروكلوريك المركز حيث يتعكر المحلول في مدة وجيزة، وهذا التعكر يدل على تكوين كلوريد الألكيل المطابق. هذا ومع مرور الوقت فقد ينفصل كلوريد الألكيل على هيئة طبقة زيت أما في حالة الكحول الثانوي فيتأخر التعكر (يظهر كلوريد الألكيل مؤخراً على هيئة طبقة لا تمتزج مع الكاشف) يظهر في زمن من ٥ إلى ١٠ دقائق وذلك في درجة حرارة الغرفة.

أما الكحولات الأولية فتبقى ذائبة في الكاشف على هيئة ملح أكسونيوم وعليه لا تنفصل طبقة في المحلول.

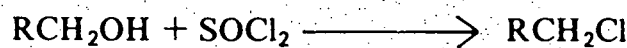
وإذا كانت مجموعة الألكيل ثالثية أو مجموعة تميل لأن تعطي أيون كربونيوم يتصف بالثبات مثل أيون كربونيوم البنزيل أو الأليل، فهذه الأيونات كواشف الكتروفيلية قوية تتفاعل مع أيون الكلوريد في الحال ويتعكر المحلول أو تنفصل طبقة هاليد الألكيل (غير ذواب في الماء).

٣ - تفاعل الكحولات مع PX_3 ، SOCl_2

سبق وأن أشرنا في الفصل السادس بأن الكحولات تتفاعل مع PX_3 أو SOCl_2 لتعطي هاليدات الألكيل.

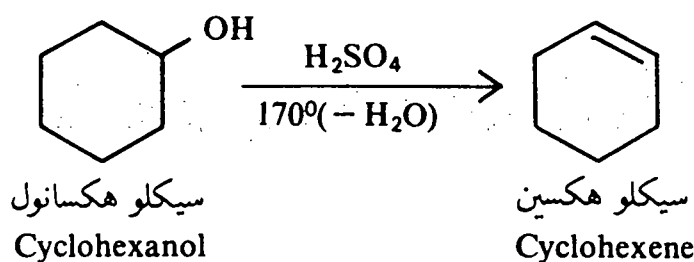


أسمس
الكيمياء
العضوية

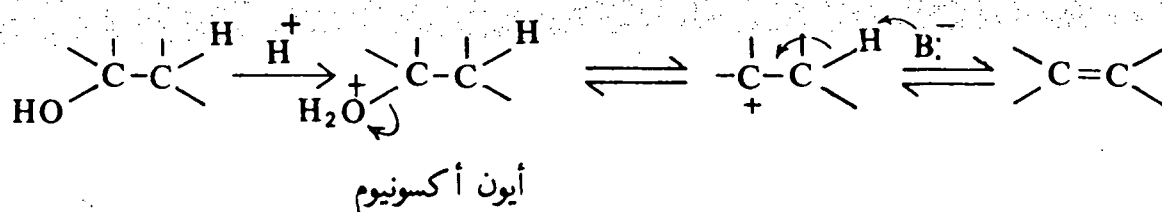


٤ - انتزاع الماء من الكحول :

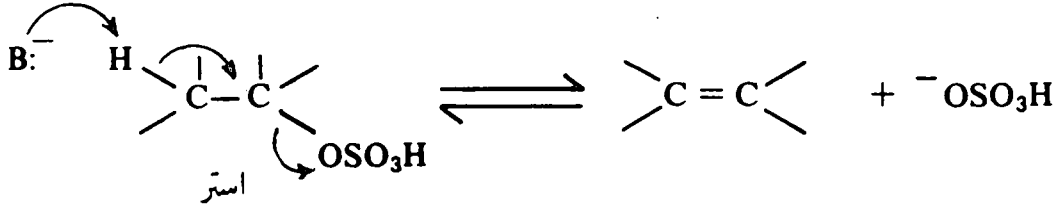
تخضع الكحولات إلى حادثة انتزاع جزئ الماء "dehydration" إذ يتكون إثر ذلك المركبات الأوليفينية المطابقة، وذلك عند درجات حرارة عالية وتركيز عال من الحمض. والحموض المستخدمة في هذه التفاعلات هي تلك الحموض التي لها استرات درجات غليانها مرتفعة، مثل حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك. هذا وقد تستخدم حموض لويس مثل أكسيد الألومنيوم.



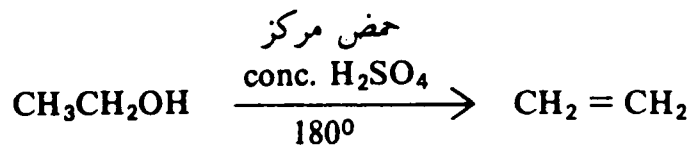
يتحول الكحول في الوسط الحمضي إلى أيون الأوكسونيوم، ويؤدي ظهور الشحنة الموجبة على ذرة الأكسجين في هذا الأيون إلى إضعاف الرابطة بين الأكسجين والكربون حيث تنكسر هذه الرابطة وتصبح المجموعة المزاحة جزئ ماء كي ينشأ الألكين.



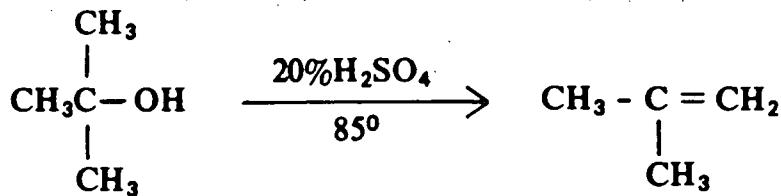
هذا وقد تكون المجموعة المغادرة هي أنيون الحمض المعدني (B:) من الاستر كما يتبين من المعادلة التالية :



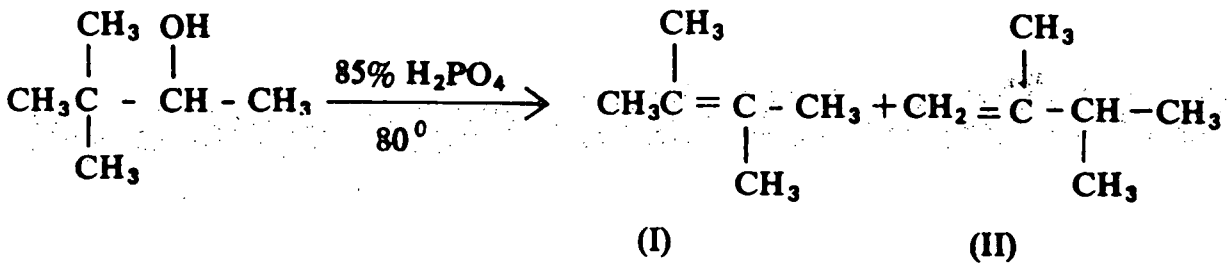
وتترتب الكحولات من حيث سهولة فقد جزىء الماء على النحو التالي :
الكحول الثالثي أسهل فقداً لجزىء الماء من الكحول الثانوي هو بدوره
أسهل من الكحول الأولي. فالكحولات الأولية تحتاج لدرجة حرارة أعلى وتركيز
حمضي أعلى :



أما الكحولات الثالثية فهي تفقد جزىء الماء بسهولة فمثلاً يكفي استخدام
حمض كبريتيك تركيزه ٢٠٪ وعند درجة حرارة ٨٥°م في حالة كحول بيوتيلي
الثالثي.

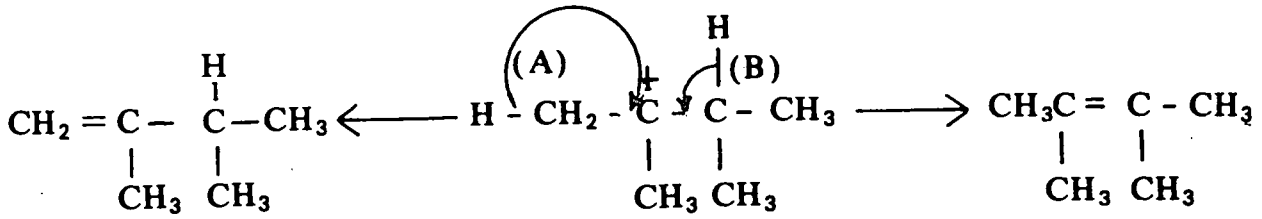


في أمثلتنا السابقة على تفاعلات انتزاع الماء من الكحولات هناك احتمال
تكون مركب أوليفيني واحد، بيد أنه في بعض الكحولات الأولية والثانوية تتعدد
المركبات الأوليفينية الناتجة عند انتزاع جزىء الماء حيث يحدث تحول موضعي
(إعادة الترتيب)، على سبيل المثال :



ويعزى حدوث إعادة الترتيب إلى مانعرفه عن الثبات النسبي لأيونات الكربونيوم حيث يحدث تحول موضعي لأيون الكربونيوم الثانوي فور تكونه إلى أيون الكربونيوم الثالثي الأكثر ثباتاً ومن ثم يحدث فقد بروتون من الكاتيون الجديد ويتكون الألكين عن طريق احتمالين:

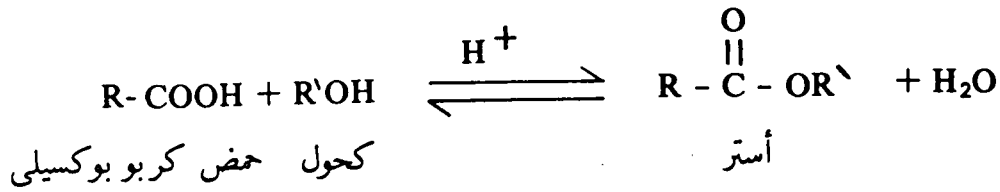
الكمياء
العضوية



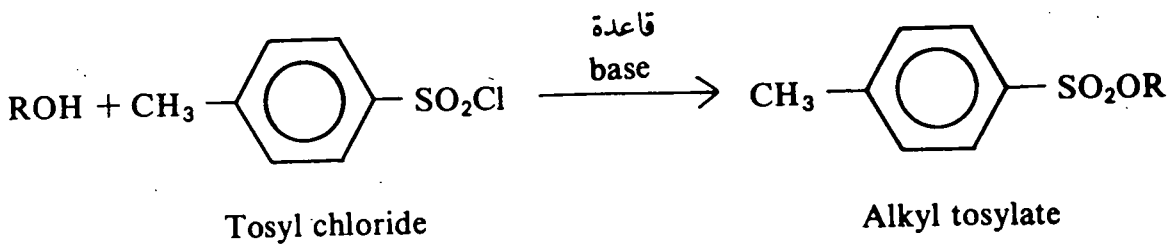
والمركب (I) في التجربة السابقة هو المركب السائد (النتاج الرئيسي) وهذا يعني أن الطريق (B) هو المفضل حيث يتكون الألكين رباعي الاستبدال والأكثر ثباتاً.

٥ - تكوين الاسترات :

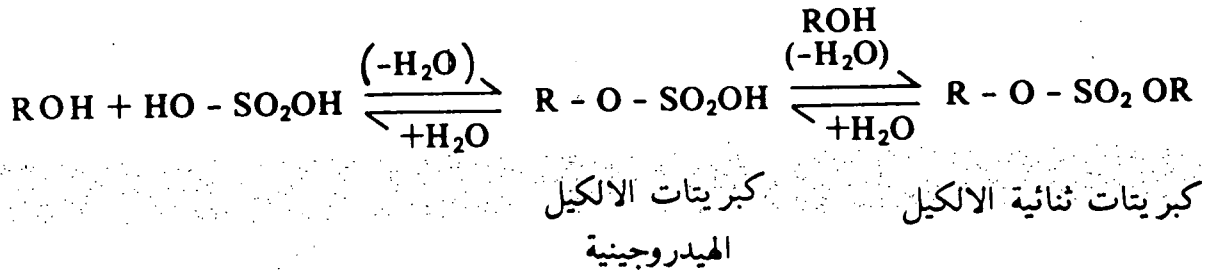
تفاعل الكحولات مع الحموض الكربوكسيلية أو بعض مشتقاتها وتنشأ مركبات تعرف بالاسترات Esters. وهذا التفاعل سوف يدرس بصورة تفصيلية (الفصل التاسع) إلا أنه يمثل بالمعادلة العامة التالية:



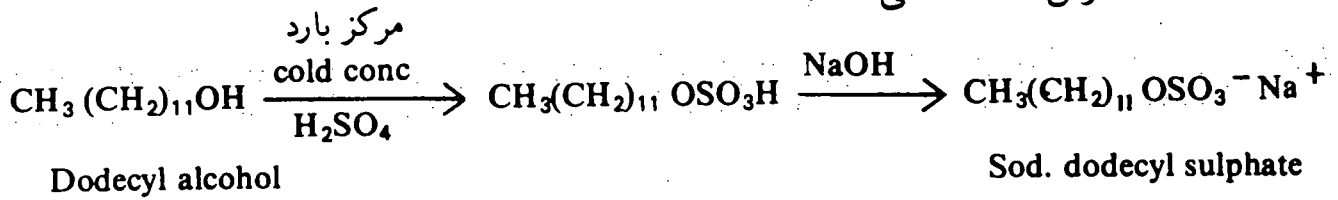
كما أن الكحولات تعطي استرات مع حمض السلفون ومشتقاته كما يلي :



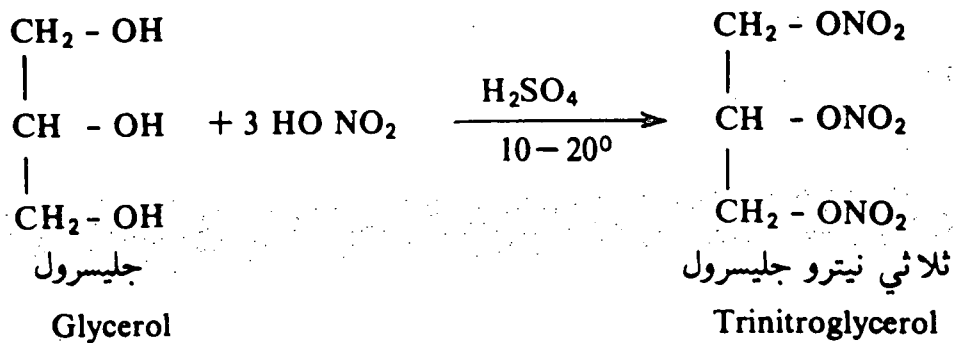
وبالمثل فإن الكحولات تعطي استرات مع الحموض المعدنية مثل حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك وحمض النتريك. يتفاعل حمض الكبريتيك عند درجة الحرارة المنخفضة نسبياً مع الكحول ليعطي كبريتات الألكيل الهيدروجينية، ومع الزيادة من الكحول تتكون كبريتات ثنائي الألكيل :



ولهذا التفاعل أهميته من الناحية التجارية حيث أن الكثير من استرات حمض الكبريتيك تستخدم كمنظفات. يتفاعل هذا الحمض عند درجة الحرارة المنخفضة نسبياً مع بعض الكحولات ليعطي الاسترات المطابقة والتي تعطي عند معادلتها بهيدروكسيد الصوديوم الأملاح المطابقة هي الأخيرة يمكن تداولها تجارياً كمنظفات ومن الأمثلة على ذلك :



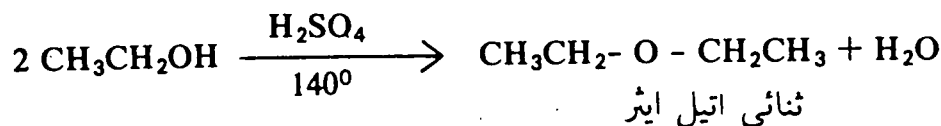
ومن الاسترات غير العضوية الأخرى ثلاثي نيتروجليسرول والتي تتصف بالخاصية الانفجارية القوية. وتنشأ هذه المادة من تفاعل حمض النتريك مع كحول ثلاثي المجموعة الهيدروكسيلية هو الجليسرول وتعرف تجارياً بنيتروجليسرول.



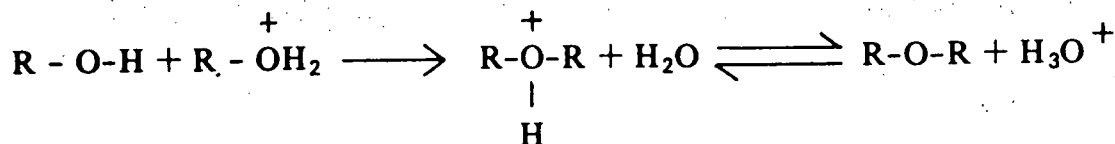
٦ - تكوين الاثيرات :

أَسْر
الكيمياء
المضوية

تنشأ الاثيرات من إزالة أو انتزاع جزيء ماء من جزيئين من الكحول، ويتم ذلك بوجود الحمض (يستخدم في العادة حمض الكبريتيك) وعند درجة حرارة عالية كما يتضح من المثال التالي :



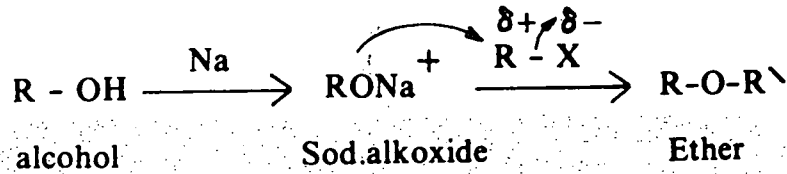
ويجري هذا التفاعل باستخدام أقل من مكافئ من الحمض المعدني (H_2SO_4)، وهذا يعني أن جزءاً فقط من الكحول هو الذي يتحول إلى أيون الأوكسونيوم في حين يمثل الجزء الآخر من الكحول كاشفاً نيكلوفيلياً يستبدل جزيء الماء من أيون الأوكسونيوم كي ينتج الحمض المرافق للايثر الذي بدوره هو الأخير قادر على إعطاء بروتون كي ينتج الايثر الحر كما يتضح من المعادلة العامة التالية :



سبق وأن رأينا أن الكحولات في وجود حمض الكبريتيك يمكن أن تتحول إلى أوليفينات، وهنا اتضح لنا أن الاثيرات يمكن أن تتكون أيضاً من الكحولات في وجود حمض الكبريتيك (نفس التفاعل). وعلينا أن ندرك الفارق في ظروف التجريبتين، ففي تفاعل تكوين الأوليفين من الكحول يستخدم تركيز أعلى من الحمض، وفي هذه الظروف فإن الكحول يتحول كلية إلى أيون الأوكسونيوم فلم يعد هناك وجود للكحول الحر الذي يمثل كاشفاً نيكلوفيلياً في تفاعل تكوين الايثر. زد على ذلك أن تفاعل تكوين الأوليفين يجري عند درجات حرارة أعلى نسبياً من درجات الحرارة في تفاعل تكوين الاثيرات من الكحولات.

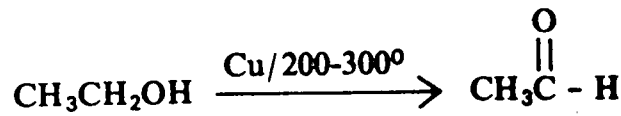
يقتصر هذا التفاعل في المختبر على تحضير الاثيرات المتماثلة (المتناظرة) تلك التي لها أوزان جزيئية منخفضة أي أنه يمكن تقطيرها من وسط التفاعل فهي

في الغالب ذات درجات غليان منخفضة مقارنة بدرجات غليان النواتج الأخرى. أما الاثيرات غير المتماثلة فلا يصح تحضيرها وفقاً لهذه الطريقة ولكن تحضر وفقاً لطريقة ويمسون التي سبق شرحها.

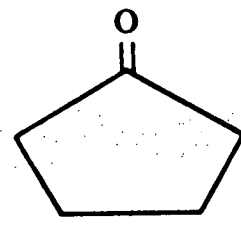
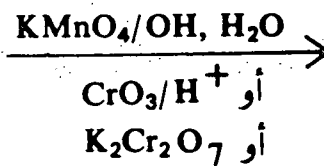
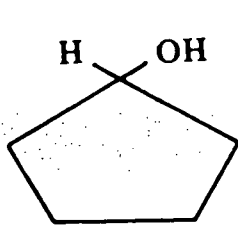
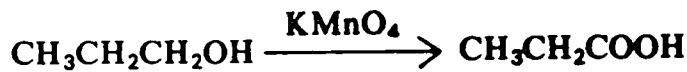


٧ - أكسدة الكحولات :

تتأكسد الكحولات الأولية إلى ألدهيدات أو حموض كربوكسيلية، بينما تتأكسد الكحولات الثانوية إلى كيتونات. وقد تتم عملية الأكسدة في كلا الحالتين بوجود عامل مساعد حيث يتكون إثر ذلك الألدهيدات أو الكيتونات. هذا ويمكن أن تتم عملية الأكسدة باستخدام عوامل مؤكسدة كيميائية مثل حمض الكروميك الذي يؤكسد الكحولات الأولية والثانوية إلى ألدهيدات أو كيتونات على التوالي. أما البرمنجنات فتؤكسد الكحولات الأولية إلى حموض كربوكسيلية أما الثانوية فتتأكسد إلى كيتونات.

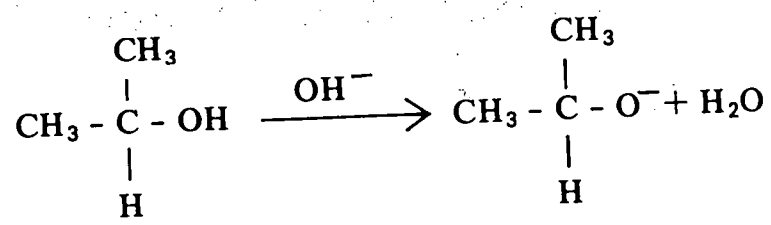


أستيل لدهيد

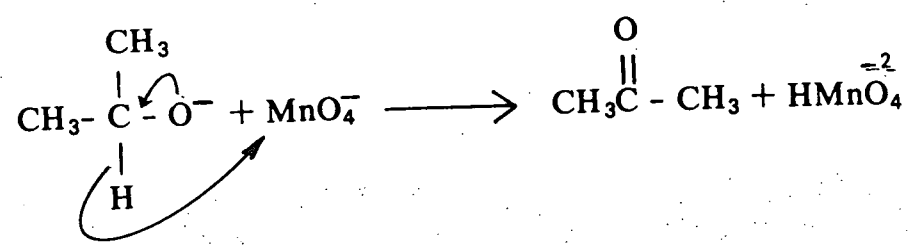


Cyclopentanone

هذا ويمكن إنجاز أكسدة الكحولات الأولية والثانوية باستخدام البرمنجنات في وسط قاعدي أو حمضي. يحدث في الوسط القاعدي توازن بين الكحول وأيون الهيدروكسيد معطياً أيون الكوكسيد :



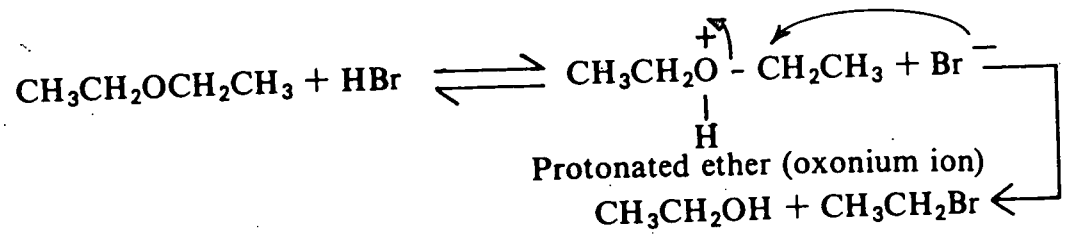
ويعتقد أن ميكانية هذا التفاعل تتم وفقاً لانتقال أيون هيدريد إلى البرمنجنات كما يتضح من المعادلة التالية :

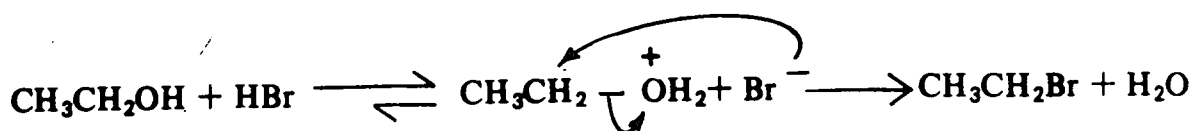


أما الكحولات الثالثية فلا تتفاعل مع المواد المؤكسدة في الأوساط القاعدية، وقد تخضع لتفاعلات نزع في الأوساط الحمضية إذ تنشأ الأوليفينات. تفاعلات الايثرات :

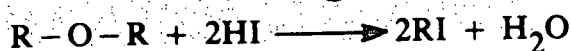
الايثرات مركبات قليلة النشاط الكيميائي فهي ثابتة تجاه معظم الكواشف الكيميائية، إلا أنها تتفاعل مع الحموض المعدنية القوية المركزة (خاصة HI، HBr) عند درجات حرارة عالية نسبياً.

يتم التفاعل عن طريق إستبدال نيكليوفيلي (S_N) بواسطة أيون البروميدي على أيون الايثر الحامل للبروتون (أيون الأكسونيوم Oxonium ion).





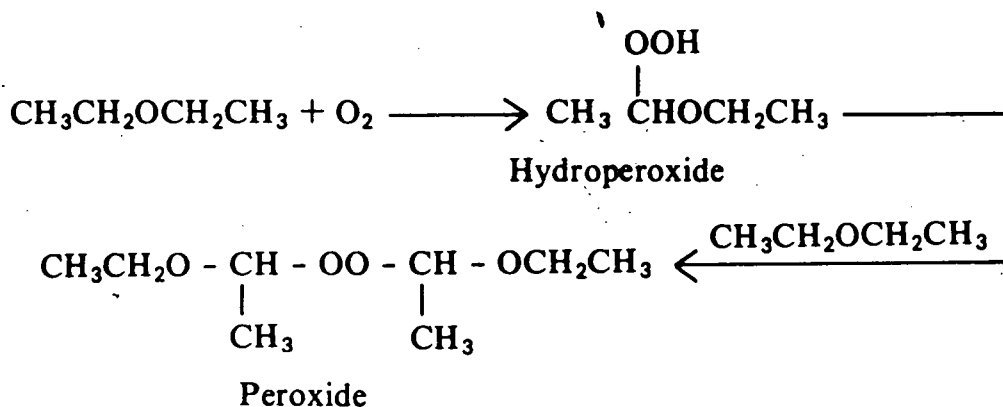
وتحت الظروف السابقة لانفصام الرابطة الايثرية فإن الكحول بمجرد مايتكون فإنه يتحول إلى الحمض المرافق والذي يتحول بعملية إستبدال نيكلوفيلي مشابهة إلى جزيء آخر من هاليد الألكيل. وعليه فإن الايثرات الأليفاتية تعطي جزيئين من هاليد الألكيل كما يتضح من المعادلة التالية :



أما انفصام الرابطة الايثرية في الايثرات غير المتماثلة أحدهما مجموعة أروماتية فتعطي نتيجة مختلفة. فإذا ما عومل الايثر المختلط بيوريد الهيدروجين فإن الناتج يوريد الألكيل ومركب فينولي.

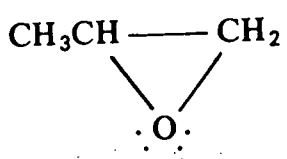


وهذه النتيجة متوقعة حيث أن الإستبدال النيكلوفيلي على ذرة كربون أروماتية لا يتم بالسهولة التي يتم عندها الإستبدال النيكلوفيلي على ذرة الكربون المشبعة نتيجة لقوة الرابطة بين الأكسجين وذرة الكربون الأروماتية. كما أن الايثرات حساسة للأكسجين حيث تتفاعل مع الأكسجين الموجود في الجو لتكون فوق الأكسيد peroxide وهذا تفاعل غير مرغوب فيه ويتم التخلص من فوق الأكسيد بطرق مختلفة مثل تقطيره في وجود الصوديوم وبنزوفينون Benzophenone.

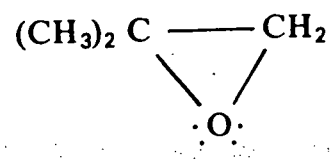


: Epoxides (Oxiranes) (الأوكسيرينات)

هي ايثرات حلقيه ثلاثية. تسمى هذه المركبات ايبوكسيدات Epoxides إلا أنها تسمى بطريقة جنيف (IUPAC) أوكسيرينات Oxiranes.



Propylene oxide
(2-Methyl oxirane)

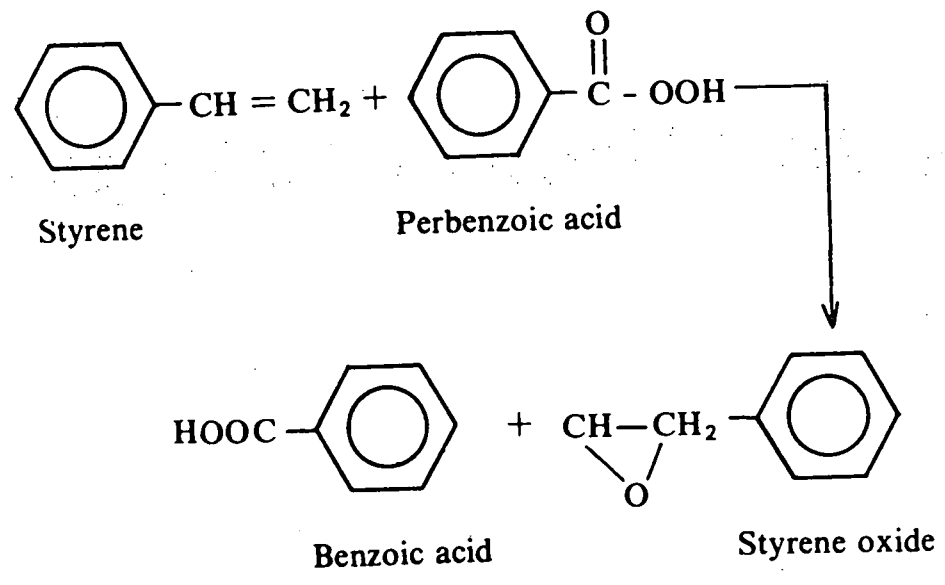


Isobutylene oxide
(2,2-Dimethyl oxirane)

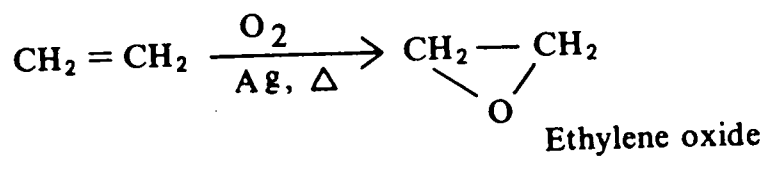
طرق التحضير :

١ - أكسدة الرابطة المضاعفة :

يمكن الحصول على الايبوكسيد عن طريق أكسدة الرابطة المضاعفة بواسطة فوق أكاسيد الحموض مثل فوق أكسيد حمض البنزويك Perbenzoic acid.



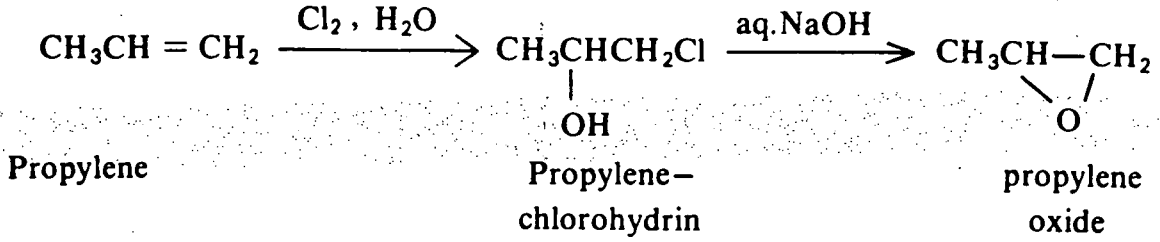
أما في الصناعة فيمكن تحضير بعض الايبوكسيدات مثل أكسيد الايثيلين عن طريق الأكسدة بواسطة أكسجين الهواء الجوي في وجود عامل مساعد.



٢ - تحويل الهالوهيدرين إلى ايبوكسيد :

الفصل السابع
الكحولات
والاثيرات

يمكن تحضير الهالوهيدرين من تفاعل الرابطة المضاعفة مع الماء والهالوجين (الكلور أو البروم) كما سبق وأن أوضحنا ذلك في تفاعلات الألكينات. يمكن تحويل الهالوهيدرين الناتج، في وجود القاعدة، إلى ايبوكسيد عن طريق إستبدال نيكليوفيلي داخلي (S_N2) وهذا شبيه بتحضير وليمسون السابق للاثيرات.

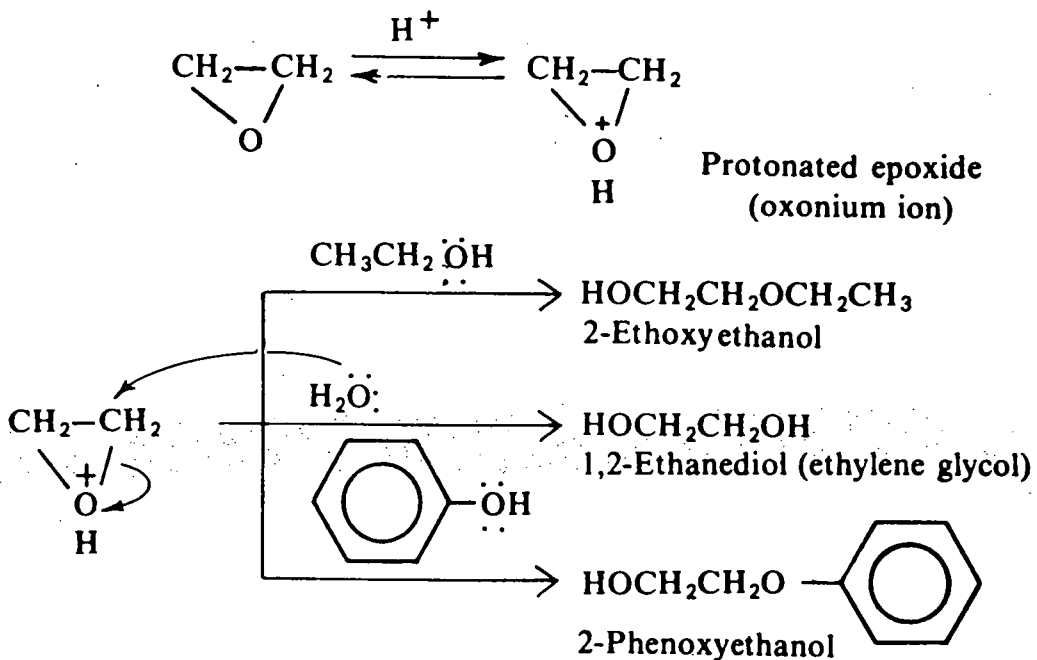


تفاعلات ايبوكسيد :

تميز ايبوكسيدات بنشاط كيميائي مقارنة بالاثيرات الأخرى وذلك لسهولة فتح الحلقة الثلاثية ذات الجهد الزاوي (راجع الألكانات الحلقية). فالايبوكسيدات تتفاعل بسهولة مع الحموض وكذلك مع القواعد على عكس الاثيرات.

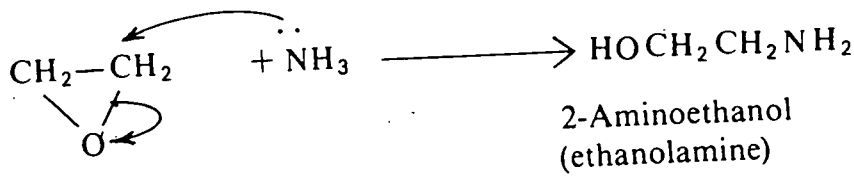
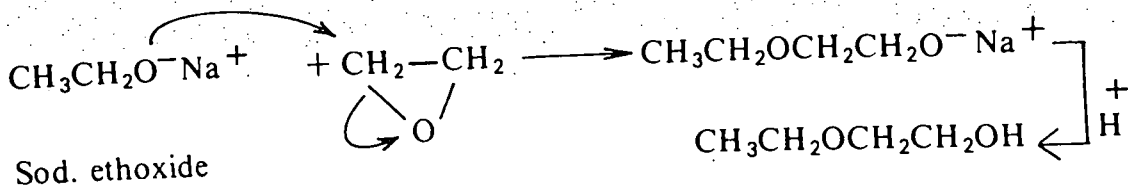
١ - تفاعلها مع الحموض :

يتم تحويل ايبوكسيد إلى أيون الأكسونيوم Oxonium ion كما في حالة الاثيرات. يتفاعل أيون الأكسونيوم الناتج مع عدد كبير من النيكليوفيلات مثل الماء والكحول والفينول وغيرها.



٢ - تفاعلها مع القواعد :

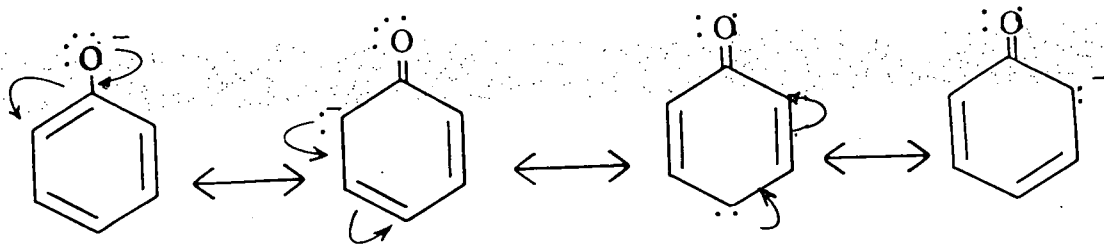
تتفاعل الأيونوكسيدات مع القواعد المختلفة مثل الأمونيا والأمينات وأيون الألكوكسيد والفينوكسيد عن طريق هجوم نيكليوفيلي.



الفينولات:

الفينولات مثلها مثل الكحولات في تكوين الروابط الهيدروجينية مع الماء والمذيبات القطبية الأخرى وكذلك تستطيع أن تكون روابط هيدروجينية مع نفسها ولكنها أقوى عند الفينولات منها في الكحولات بسبب الحمضية العالية نسبياً للفينولات، وهذا من شأنه أن يؤدي إلى ارتفاع درجات غليانها بالإضافة إلى زيادة درجة ذوبانيتها في المذيبات القطبية.

وإذا نظرنا إلى الأشكال التآرجحية في جزء الفينول (الفصل الرابع) أو أيون الفينوكسيد. فإنه يتضح لنا عدم تمركز الشحنة السالبة حيث تتوزع على ذرات كربون الحلقة الأروماتية.



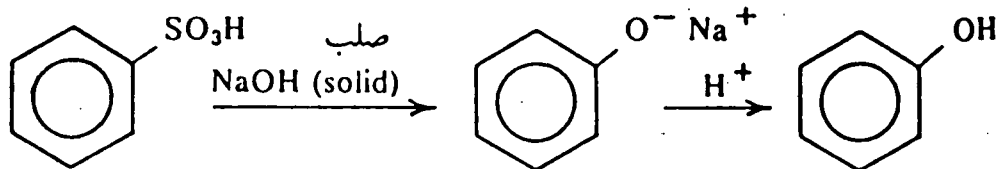
Phenoxide
ion

وهذه الأشكال التآرجحية تؤدي إلى ثبات أيون الفينوكسيد (القاعدة المرافقة للفينول) وعليه فهو قاعدة ضعيفة، مقارنة بالألكوكسيد (في الكحولات) حيث أنه

في أيون الألكوكسيد فإن الشحنة السالبة متمركزة على ذرة الأكسجين.

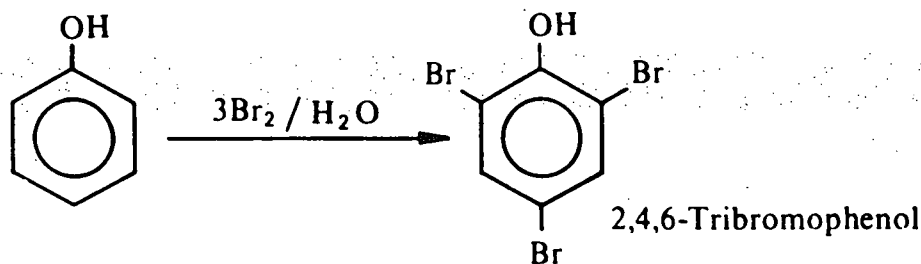
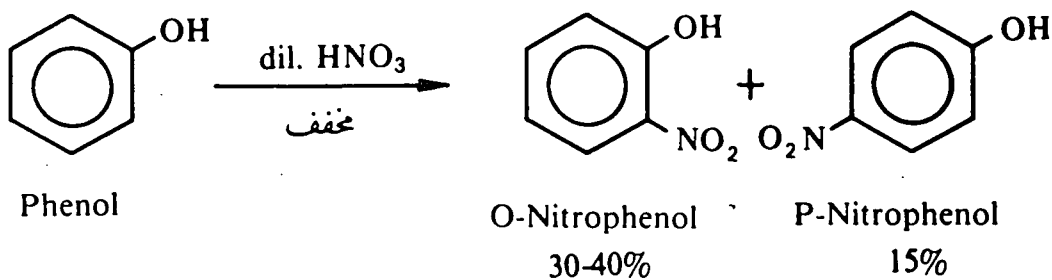
ولا تخضع الفينولات للإستبدال النيكليوفيلي على عكس الكحولات، لأن كسر الرابطة بين الأكسجين والحلقة الأروماتية صعب بسبب الأشكال التآرجحية اعلاه حيث تبين أن الأكسجين يرتبط بالحلقة الأروماتية برابطة ثنائية مما يزيد من قوة الرابطة.

ومن الطرق المستخدمة في تحضير الفينول هي صهر حمض السلفون الأروماتي مع هيدروكسيد الصوديوم الصلب إذ يتكون الملح الصوديومي للفينول ومن ثم يعامل بحمض لينشأ الفينول نفسه.



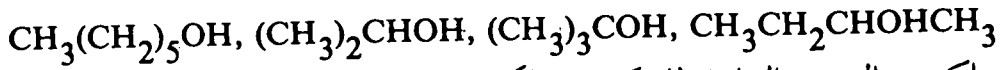
Benzenesulphonic acid

هذا ويمكن تحضير الفينول من هاليدات الأريل ص ١٨٠ - ١٨٢. مجموعة -OH في الفينولات منشطة للحلقة الأروماتية مثلها مثل المجموعة الأمينية، لذا تخضع الفينولات لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية وتتوجه المجموعات البديلة الجديدة إلى موضعي أرثو وبارا فهي المواضع الغنية بالالكترونات مقارنة بالموضع ميتا (أنظر الأشكال التآرجحية للفينول، الفصل الرابع).



أسئلة عامة :

س ١ : أعط أسماء نظامية للكحولات التالية ثم رتب هذه الكحولات طبقاً لزيادة فعاليتها تجاه كاشف لوكاس.



س ٢ : اكتب الصيغ البنائية للمركبات الكحولية التالية :

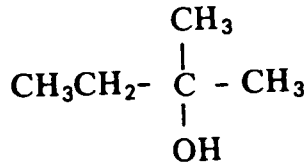
2,4-Dimethyl-2-octanol	— ١
Cyclopentane-1,4-diol	— ٢
2,2,2-Trichloroethanol	— ٣
2-Butene-1,4-diol	— ٤
3-Bromo-2-nonanol	— ٥

س ٣ : للمركبات العضوية التالية (أ — جـ) نفس الوزن الجزيئي تقريباً.



(ب)

(أ)



(جـ)

— أي هذه المركبات يتفاعل مع كاشف لوكس في الحال واكتب الصيغة

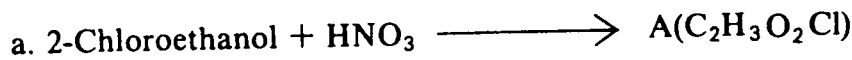
البنائية للمركب الناتج ثم الاسم النظامي له.

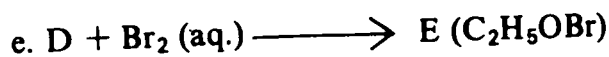
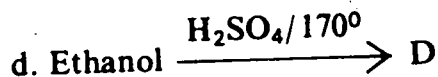
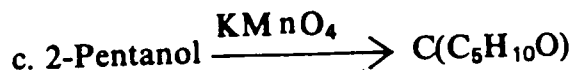
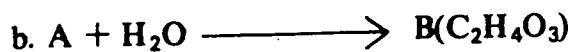
— أي هذه المركبات لا يتفاعل مع كاشف لوكس ولماذا؟

— أي هذه المركبات تتوقع أن يغلي عند درجة حرارة عالية، وأيها يغلي

عند درجة حرارة منخفضة، وعلل لما تقول.

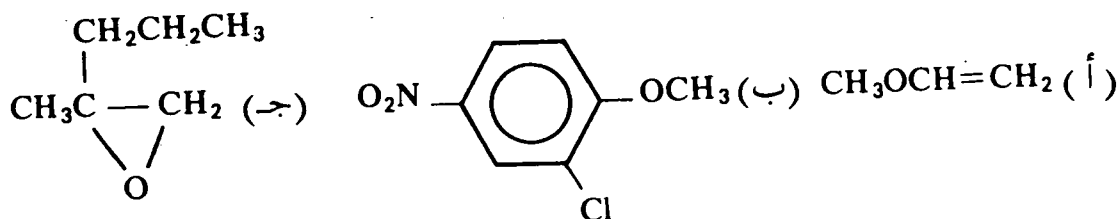
س ٤ : اكتب الصيغ البنائية للمركبات الناتجة في التفاعلات التالية :



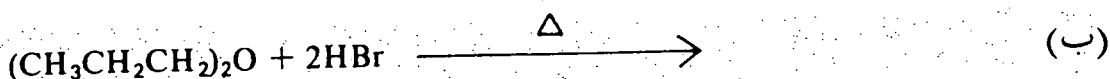
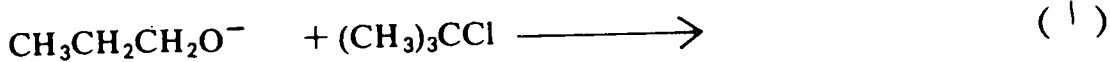


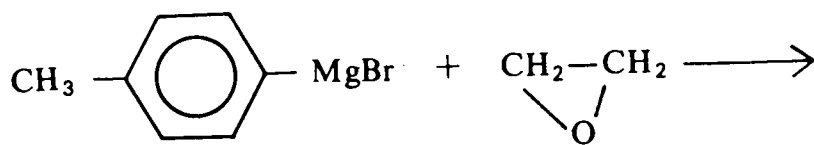
س ٥ : مركب عضوي «أ» صيغته الإجمالية $C_6H_{14}O$ ، يتصاعد منه الهيدروجين إذا ما عومل بالصوديوم وتنفصل طبقة عضوية في الحال عند إجراء كشف لوكس على هذا المركب. كما ويخضع لإزاحة جزئية ماء في الحال ويتكون مركب أوليفيني عند أكسدته، هو الأخير ينتج مادة متعادلة C_4H_8O بالإضافة إلى حمض الخل. اكتب الصيغة البنائية لمركب «أ» واذكر الاسم النظامي لهذا المركب.

س ٦ : أذكر أسماء المركبات الآتية :



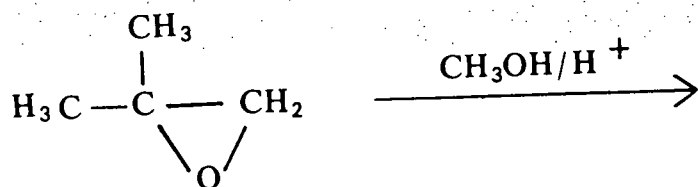
س ٧ : أكمل المعادلات الآتية :





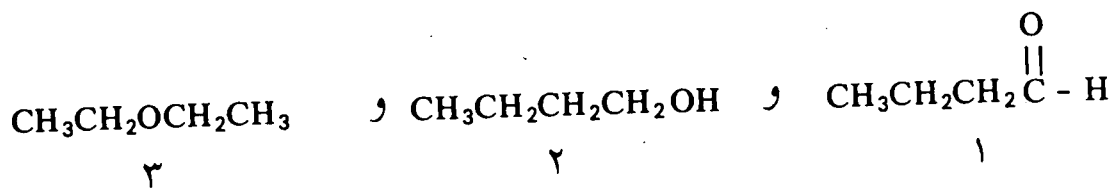
(ج)

أسماء
الكيمياء
المعضية



(د)

س ٨ : رتب درجات غليان المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً ولماذا؟

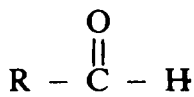


الفصل الثامن : الألدهيدات والكيتونات

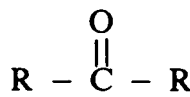


مقدمة :

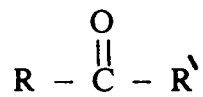
يتميز التركيب البنائي لكل من الألدهيد والكيتون بوجود مجموعة كربونيل $\text{C}=\text{O}$ ، وترتبط ذرة كربون هذه المجموعة في الألدهيدات بذرة كربون أو ذرة هيدروجين من جهة وبذرة هيدروجين من جهة أخرى في حين أن مجموعة كربونيل الكيتونات ترتبط بذرتي كربون. وإذا ما ارتبطت ذرة كربون مجموعة الكربونيل في المركب الألدهيدي بمجموعة أليفاتية فإن الألدهيد يعتبر أليفاتي، في حين يوصف الألدهيد بأنه أروماتي عندما تكون ذرة كربون المجموعة الألدهيدية مرتبطة مباشرة بحلقة أروماتية. وبالمثل فإن الكيتون الأروماتي هو المركب الذي ترتبط فيه مجموعة أروماتيه على الأقل بذرة كربون مجموعة الكربونيل. هذا ويوصف الكيتون بأنه كيتون متماثل إذا كانت المجموعتان متماثلتين، وغير متماثل إذا اختلفت المجموعتان.



ألدهيد



كيتون متماثل



كيتون غير متماثل

(R, R' قد تكون مجموعة أليفاتية أو مجموعة أروماتية).

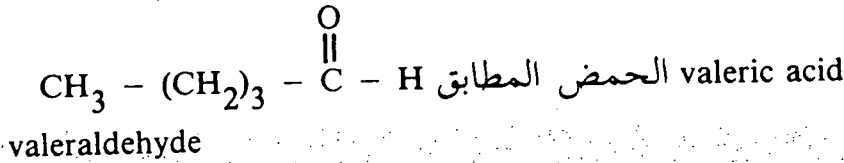
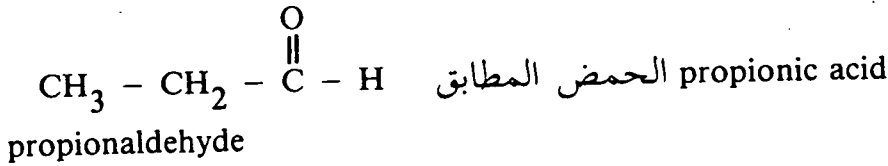
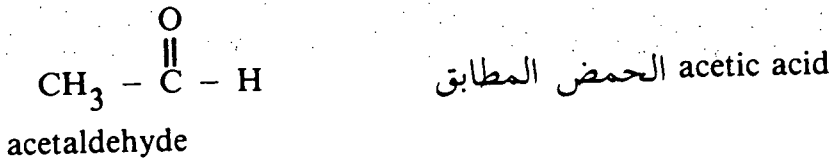
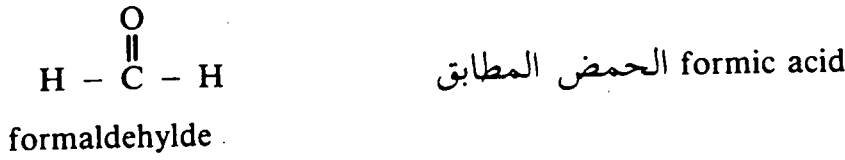
تسمية الألدهيدات والكيتونات :

أسم
الكيمياء
العضوية

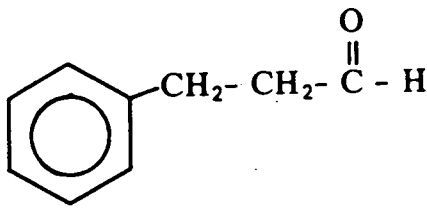
كالمتبع في تسمية المركبات العضوية بمختلف طوائفها فإن هناك طريقتين لتسمية الألدهيدات والكيتونات هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC.

الطريقة الشائعة :

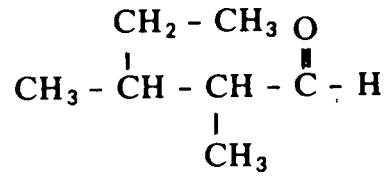
يشتق اسم الألدهيد الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين حمض، يك -ic acid (الموجودة بآخر اسم الحمض) بلفظ ألدهيد aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات البسيطة التالية :



هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون ($-\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{O}$). فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة البديلة يسبق هذه المجموعة كما يتضح من المثالين التاليين :

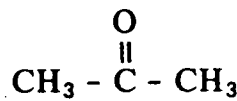


β -Phenylpropionaldehyde

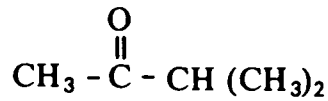


α, β -Dimethylvaleraldehyde

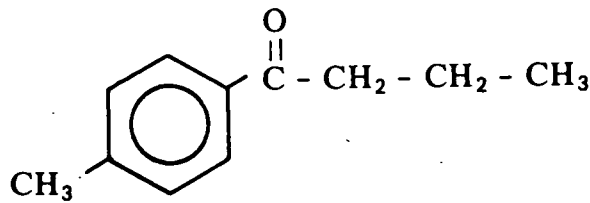
أما الشائع في تسمية الكيتونات فتذكر أولاً أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة كيتون مثل :



dimethylketone
(acetone)

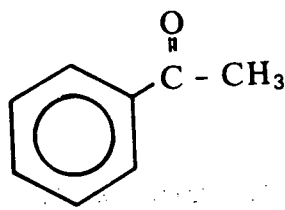


methyl isopropyl-
ketone

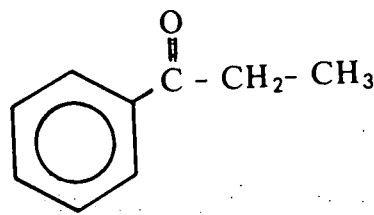


n-propyl-p-tolylketone

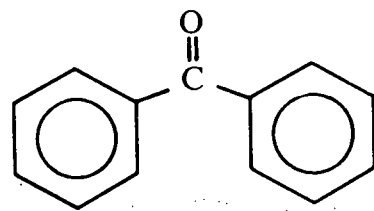
هذا ويظهر لفظ فينون "phenone" في آخر أسماء بعض الكيتونات التي تحوي على مجموعة الفينيل phenyl ويتم ذلك بإسقاط المقطع -ic acid (أو -oic acid) من اسم الحمض المطابق كما يتضح من الأمثلة التالية :



أسيٲوفينون
acetophenone



بروبيوفينون
propiophenone

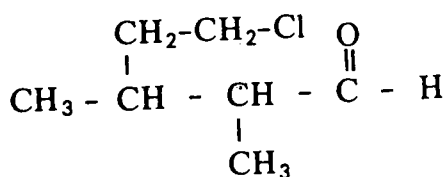
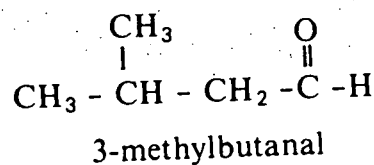
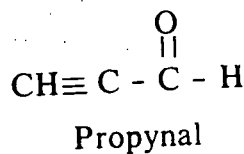
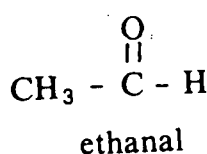


بنزوفينون
benzophenone

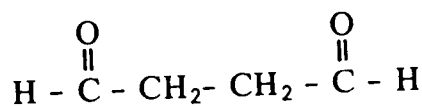
أسس
الكيمياء
العصرية

الطريقة النظامية (طريقة IUPAC) :

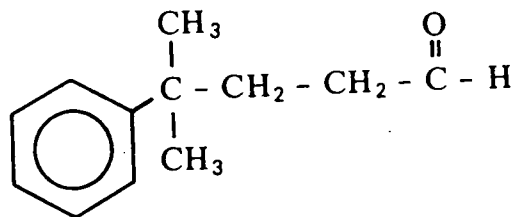
عند تسمية الألهيدات وفقاً لهذه الطريقة فإنه يستبدل الحرف e- في اسم الألكان المطابق بالمقطع -al للدلالة على المجموعة الألهيدية، وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألهيدية، وتذكر المجاميع البديلة أولاً.. ومرتبة أبجدياً — بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها. ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعاً لها هذه المركبات من تتبع الأمثلة التالية :



5-chloro-2,3-dimethylpentanal

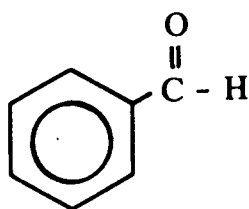


butan-1,4-dial



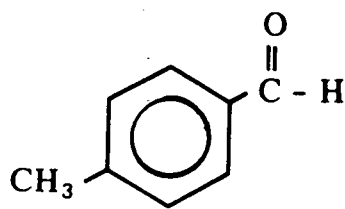
4-methyl-4-phenylpentanal

وعندما تكون مجموعة الكربونيل متصلة بحلقة أروماتية فإننا نسمي المركب مستخدمين اسمي بنز الدهيد وتولو ألدheid وغيرها كأساس للاسم.



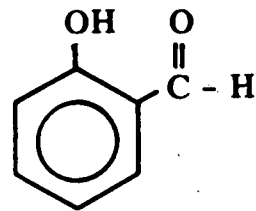
بنزالدهيد

benzaldehyde



بارا - تولو ألدheid

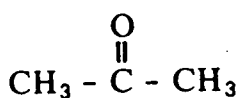
p-tolualdehyde



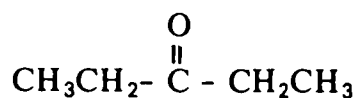
أرثو- هيدروكسي بنزالدهيد

(ساليسالدهيد)

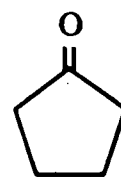
لا تختلف تسمية الكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدهيدات حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحوى مجموعة الكربونيل، ويستعمل المقطع -one (بدلاً من -al) محل الحرف -e في اسم المركب الألكاني. هذا ويراعى أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب لمجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع نفس الأسس المتبعة في تسمية IUPAC حيث تذكر أسماء المجاميع البديلة ويشار إلى مواضعها على السلسلة الكربونية.



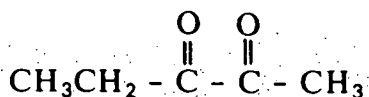
Propanone



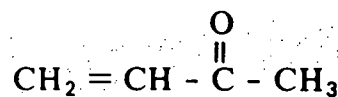
3-pentanone



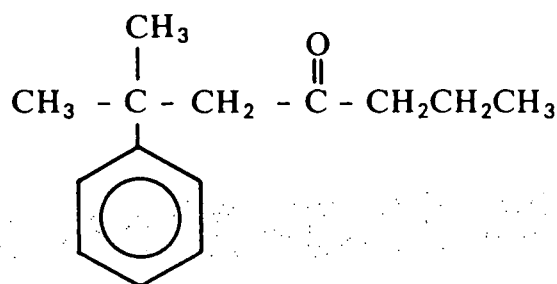
cyclopentanone



2,3-pentanedione

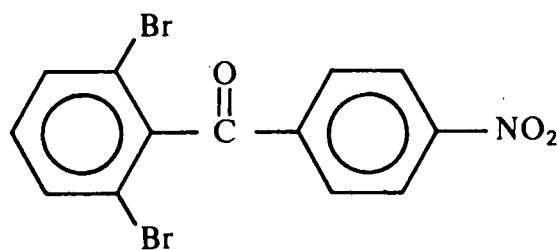


3-buten-2-one



2-methyl-2-phenyl-4-heptanone

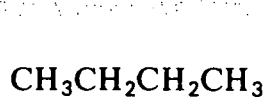
وفيما يتعلق بمشتقات بنزوفينون فإنه ترقم الحلقتان الأروماتيتان كما يتضح من المثال التالي :



2,6-dibromo-4-nitrobenzophenone

الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيثونات :

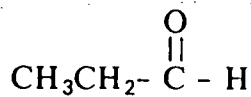
تتمتع مجموعة الكربونيل بالصفة القطبية، ولذا فإن درجات غليان الأفراد الدنيا من الألدهيدات والكيثونات أعلى من درجات غليان المركبات الهيدروكربونية المماثلة في الوزن الجزيئي، ولكنها لا تزال أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة نظراً لعدم قدرة الألدهيدات والكيثونات على تكوين روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها. والأمثلة التالية توضح ذلك:



butane

درجة الغليان ٥٠ م°

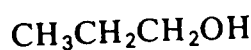
الوزن الجزيئي = ٥٨



Propanal

درجة الغليان ٤٩ م°

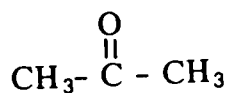
الوزن الجزيئي = ٥٨



1-propanol

درجة الغليان ٩٧ °م

الوزن الجزيئي = ٦٠

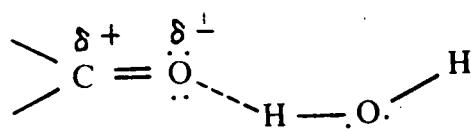


propanone (acetone)

درجة الغليان ٥٦ °م

الوزن الجزيئي = ٥٨

تذوب الألدهيدات والكيتونات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة في الماء، وهذا ما يمكن أن نتوقعه من مركبات كربونيلية نظراً للرابطة الهيدروجينية التي تنشأ بين ذرة هيدروجين الماء وذرة أكسجين مجموعة الكربونيل.



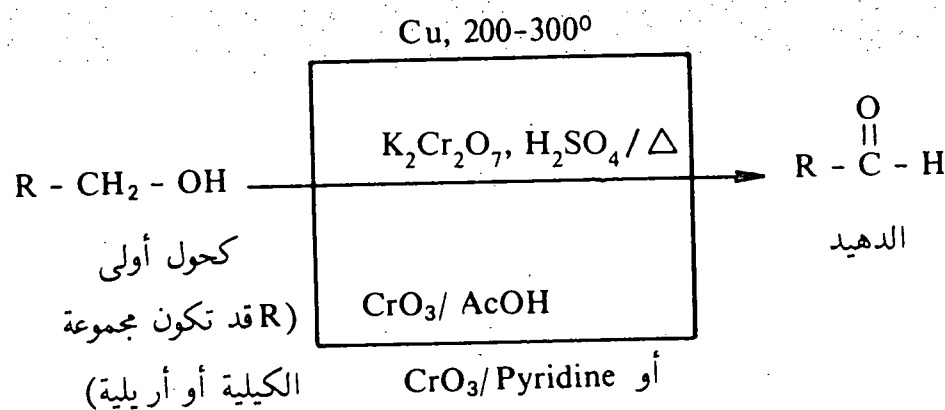
طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات :

تتعدد الطرق المستخدمة لتحضير الألدهيدات والكيتونات وقد سبق وأن تعرفنا على الكثير منها عند دراسة بعض الطوائف العضوية مثل التحلل الأوزوني للمركبات الأوليفينية، وتحول الألكاينات إلى كيتونات بإضافة الماء في وجود أيونات الزئبق، وغيرها. من هذه الطرق ما يكون عاماً لتحضير أفراد هاتين الطائفتين ومنها ما يقتصر على تحضير الدهيدات أو الكيتونات معينة.

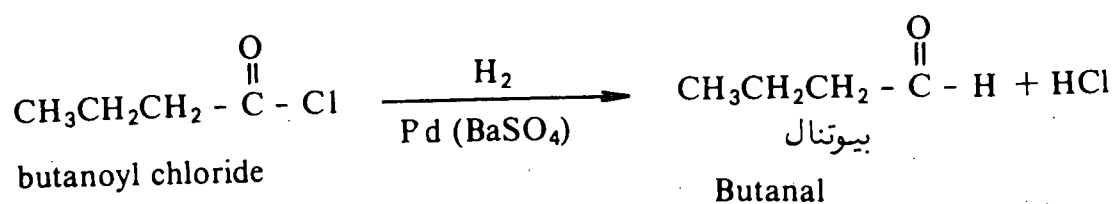
الألدهيدات :

١ - أكسدة الكحولات الأولية: من الطرق المخبرية الشائعة الاستخدام لتحضير الألدهيدات هي أكسدة الكحولات الأولية. فكما سبق وأن عرفنا أنه قد يتم انتزاع الهيدروجين dehydrogenation من الكحول الأولي بوجود عامل مساعد، ويتكون إثر ذلك الألدheid المطابق. هذا ويمكن أن تتم الأكسدة بواسطة عوامل مؤكسدة كيميائية أكثرها شيوعاً هي الأكسدة بواسطة حمض الكروميك. ولما كان الألدheid سهل الأكسدة في حال

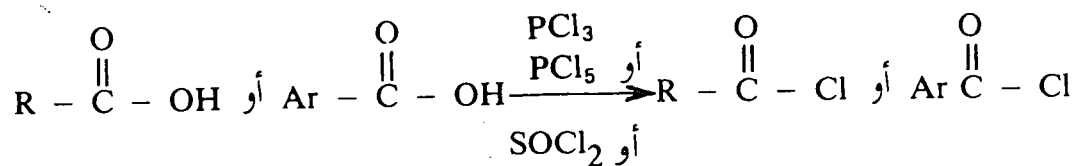
ذاته فإنه لابد من التحكم في ظروف الأكسدة حتى تتوقف عند مرحلة تكوين الألدheid. وهذه الطريقة يمكن استخدامها لتحضير الألدheids الأليفاتية والأروماتية.

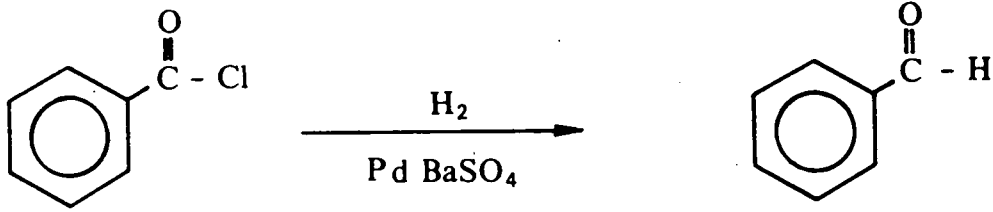


٢ - اختزال كلوريدات الحموض: من الطرق الأخرى المستخدمة، على نطاق واسع في المختبر، لتحضير الألدheids هي اختزال كلوريدات الحموض الكربوكسيلية (الهيدروجين في وجود عامل مساعد)، والتي بدورها يمكن الحصول عليها بسهولة من الحموض الكربوكسيلية^(٦). وتعرف هذه الطريقة باختزال روزن موند Rosenmund reduction وميكانيكية هذا التفاعل غير معروفة.



* يمكن الحصول على كلوريدات الحموض الكربوكسيلية وفقاً للمعادلة التالية :

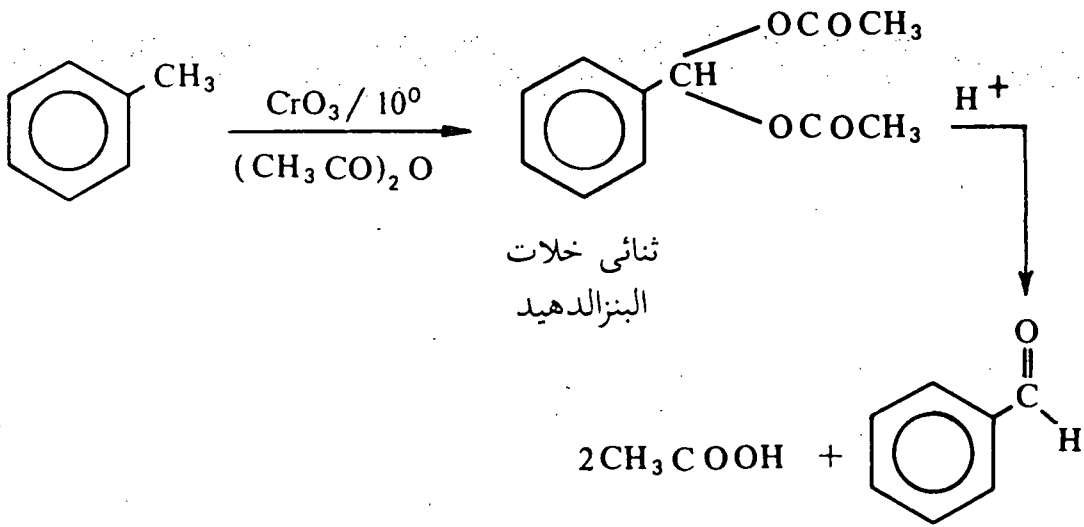




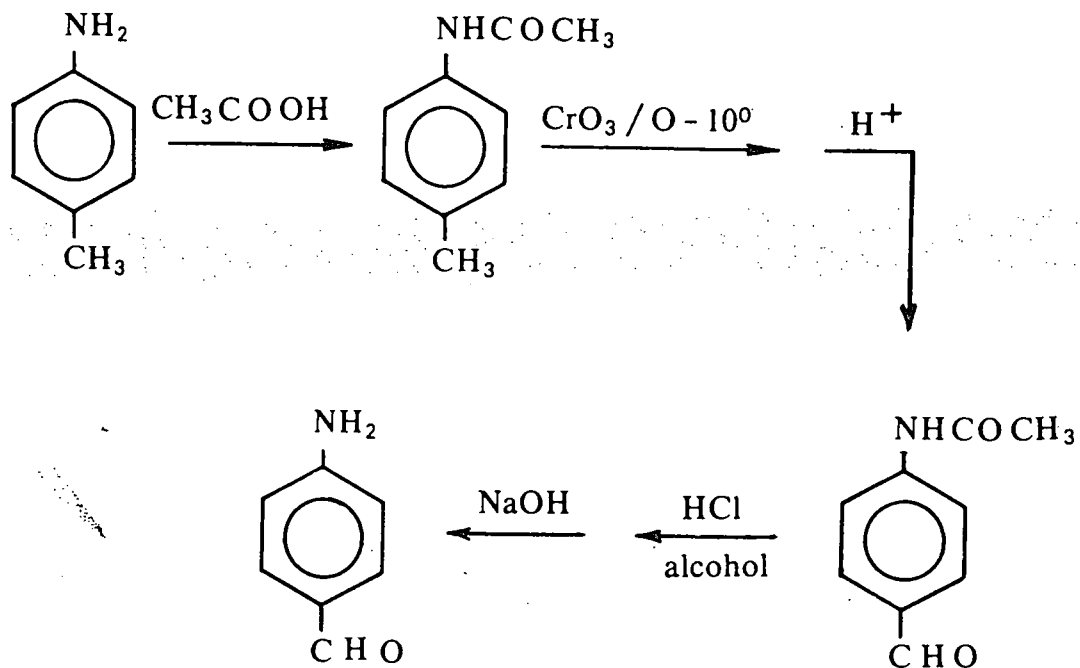
benzoyl chloride

٣ - أكسدة مركبات مثل البنزين :

يتأكسد التولوين بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز وحمض الكبريتيك إلى بنزالدهيد، ويتم التأكسد تحت شروط معينة كي لا يتأكسد الألدهيد الناتج إلى الحمض المطابق. ولعل أفضل طريقة مخبرية لتحضير البنزaldehid هي الأكسدة بواسطة ثالث أكسيد الكروم وبلاماء حمض الخل إذ يتكون ثنائي خلات البنزaldehid الذي يتصف بثباته تجاه العامل المؤكسد الأمر الذي يسهل فصله وتنقيته ومن ثم يحلل مائياً في الوسط الحمضي وفقاً للمعادلة التالية:

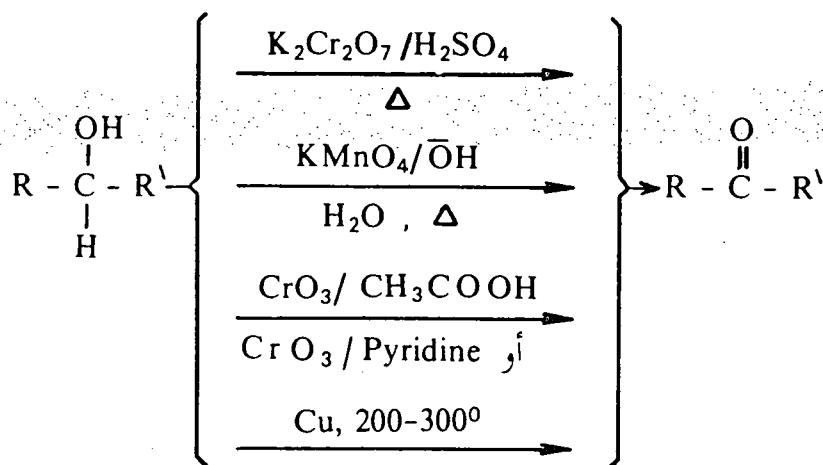


وعلى غرار هذه التجربة يمكن تحضير الكثير من مشتقات البنزaldehid ولكن يراعى عند إجرائها عدم تأثر المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة على الحلقة الأروماتية بالعوامل المؤكسدة مثل مجموعة الأمين أو الهيدروكسيل حيث يتم حمايتها قبل إجراء التفاعل.

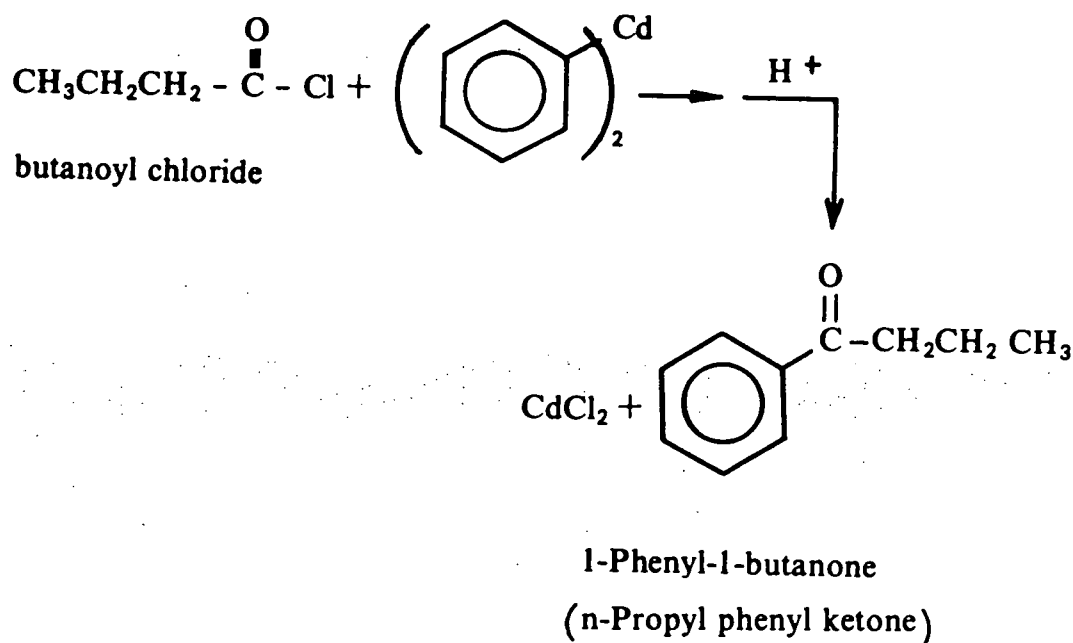
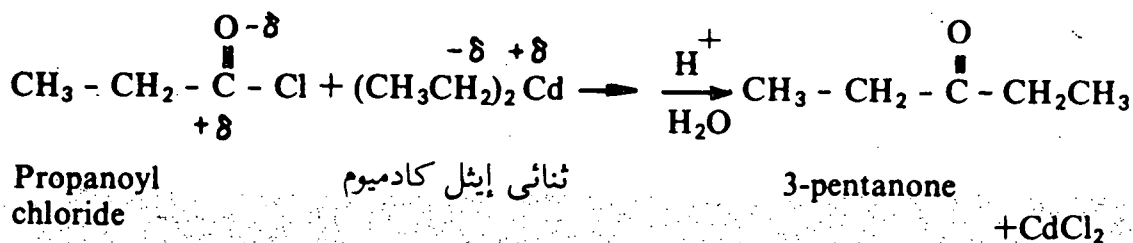


الكيتونات :

١ - أكسدة الكحولات الثانوية: تتأكسد الكحولات الثانوية إلى الكيتونات المطابقة وتحت نفس الظروف اللازمة لتحويل الكحولات الأولية إلى ألدهيدات.



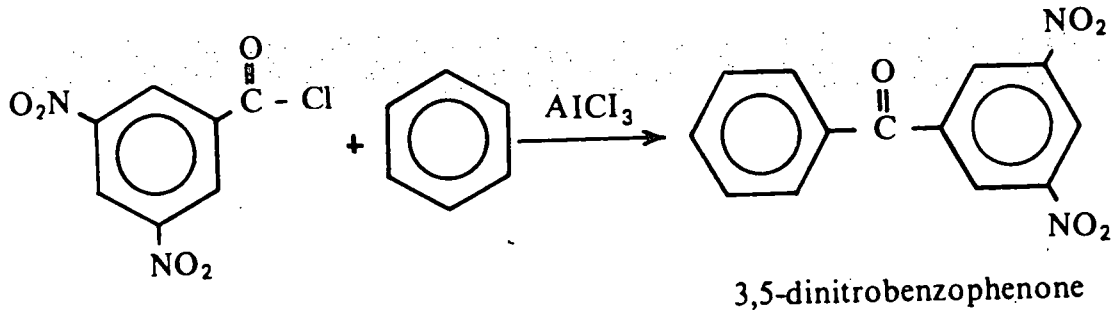
٢ — من كلوريدات الحموض الكربوكسيلية: يمكن الحصول على الكيتونات
— الأليفاتية أو الأروماتية — من تفاعل مركبات الكادميوم العضوية مع
كلوريدات الحموض، وفيما يلي بعض الأمثلة لهذا التفاعل :



٣ — أسيلة فريدل — كرافتس: من أفضل الطرق المستخدمة في تحضير
الكيتونات العطرية هي تفاعل أسيلة فريدل — كرافتس، وقد سبق وأن
عرفنا ميكانية هذا التفاعل عند دراسة تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية
لحلقة البنزين. يحضر كل من الأسيتوفينون والبنزوفينون وكذلك الكثير من
مشتقاتهما وفقاً لهذه الطريقة. ويجب أن نتذكر أن تفاعل الأسيلة لا
يعطي مردوداً جيداً عندما تكون هناك مجموعة ساحبة للإلكترونات على
الحلقة الأروماتية التي يتم عليها الاستبدال الالكتروفيلي (ينعدم هذا

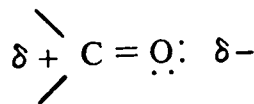
المردود إذا ما وجدت أكثر من مجموعة ساحبة)، ولكن الكيتونات التي تحوي مثل هذه المجموعات يمكن تحضيرها كما يتضح من التالي:

أسم
الكيمياء
العضوية

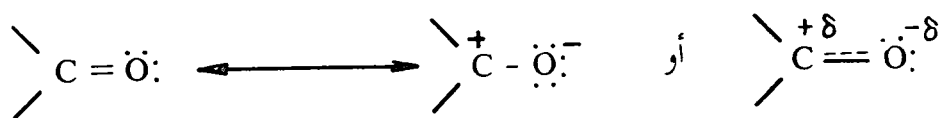


تفاعلات الألدهيدات والكيتونات :

ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات مهجنة بطريقة sp^2 ، أي أنها تقع مع الذرات الثلاث المرتبطة بها، في مستوى واحد بزوايا 120° تقريباً وذلك مايمكن توقعه من تركيب بنائي مسطح على هيئة مثلث. تحمل ذرة كربون مجموعة الكربونيل شحنة ايجابية جزئية بينما تحمل ذرة أكسجين هذه المجموعة شحنة سالبة جزئية.



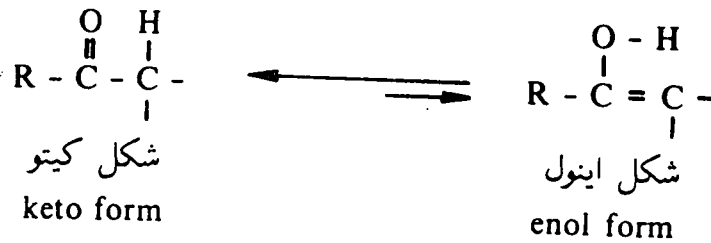
يعزى نشوء هذه الشحنات إلى التأثير التحريضي لذرة الأكسجين ذات السالبية الكهربية العالية وإلى ظاهرة التآرجح التي تظهرها مجموعة الكربونيل حيث يمكن كتابة البنية التركيبية لها بأكثر من صيغة.



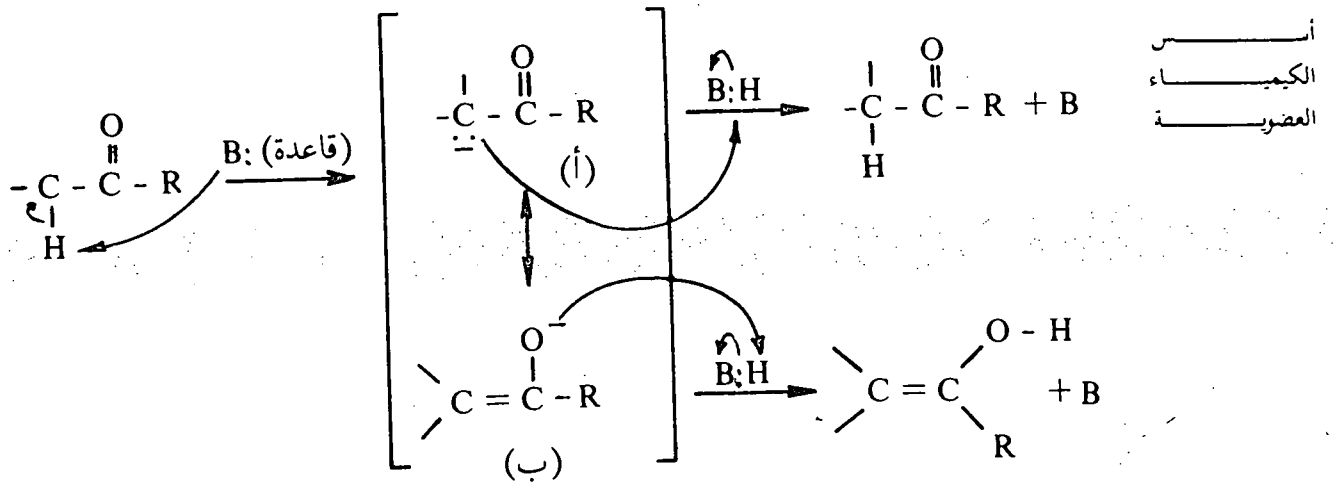
ونتيجة للشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكربون فإن ذلك يعني أن ذرة الكربون هذه مهياه (عرضة) للهجوم النيكلوفيلي. وبالفعل فإن من أهم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات هي تفاعلات إضافة نيكلوفيلية كما سنرى. إلا أن هناك تفاعلات أخرى، مثل تكاثف الدول وغيرها، يعتمد على الخاصية الحمضية لذرة هيدروجين ألفا في الألدهيدات والكيتونات أو ما يعرف بشكل كيتو- إنول.

شكل كيتو وإنول Keto-enol :

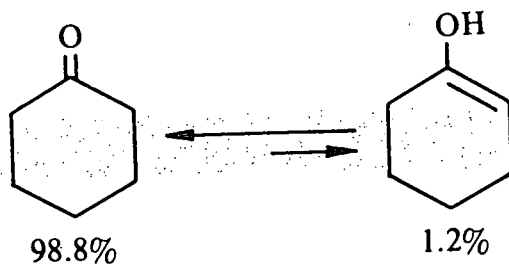
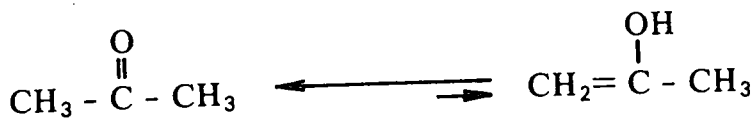
توجد الألدهيدات والكيتونات في محاليلها على هيئة شكل كيتو "Keto" وشكل إنول "enol". وتوضح المعادلة التالية التغيرات البنائية التي تحدث في المركب الألدهيدي أو الكيتوني الذي يحوي ذرة هيدروجين ألفا. تدعى ذرة الهيدروجين الواقعة على ذرة كربون مجاورة لمجموعة الكربونيل، ذرة هيدروجين ألفا، وتدعى ذرة الكربون التي تحملها، ذرة كربون ألفا، وتتصف ذرة الهيدروجين هذه بالحمضية.



شكل كيتو في العادة أكثر ثباتاً لكثير من مركبات الكربونيل وعليه فإن الاتزان يكون ناحية اليسار. فذرة هيدروجين ألفا تنتزع بواسطة القاعدة ويتكون الأنيون (يسمى أيون الأنوليت enolate ion) الذي بإمكانه أن يتفاعل بإحدى طريقتين. إما بإضافة البروتون على ذرة كربون ألفا لاستعادة مركب الكربونيل الأصلي، وإما بإضافة البروتون على ذرة الأكسجين حيث يتكون الإنول.



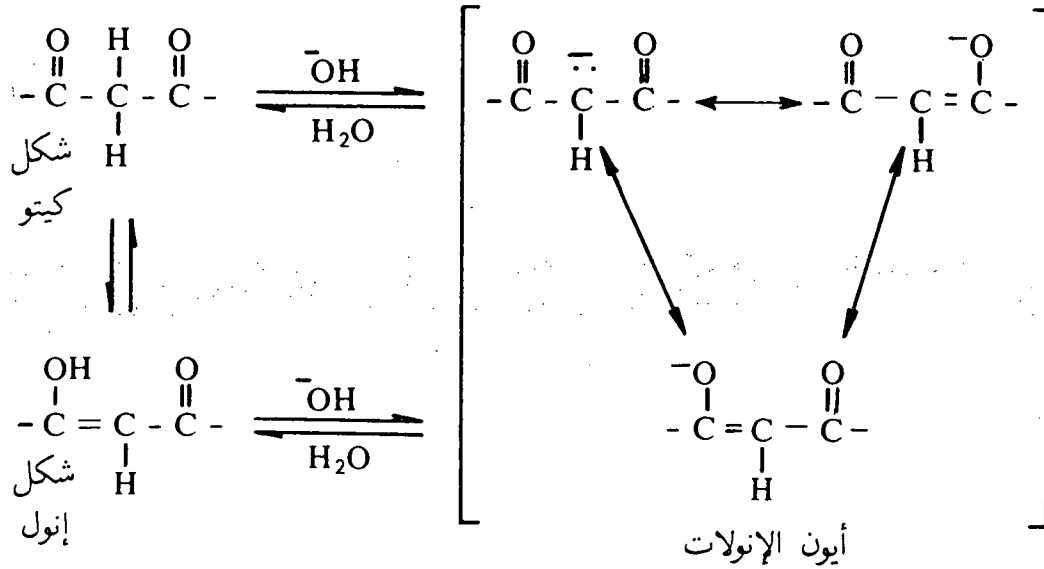
ومع أن كلا الشكلين التآرجحين أ، ب يسهم في الهجين إلا أنه من المتوقع
 اسهاماً أكبر للشكل التآرجحي ب لأن الأكسجين هو الأكثر سالبية كهربية وعليه
 فهو أقدر على استضافة البروتون. وعلى الرغم من ذلك فإنه يفضل الشكل
 التآرجحي أ بسبب القوة العالية للرابطة المزدوجة بين الأكسجين والكربون مقارنة
 بالرابطة المزدوجة بين ذرتي الكربون في ب. وهكذا فإن مركبات الكربونيل البسيطة
 تكون كمية الإنول فيها صغيرة جداً.



يشار إلى هذا النوع من التشابه isomerism حيث يكون الاختلاف بين
 المتشابهات فقط في مكان البروتون وموضع الرابطة المضاعفة، يشار إليه بالنزوح

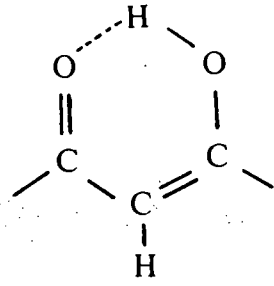
البروتوني tautomerism. ويسمى المتشابهان توتومران tautomers، ويتحول كل منهما للآخر بسهولة في وجود آثار من الحامض أو القاعدة. ولقد أشرنا سابقاً على أن الأغلبية العظمى لجزيئات المركب الكربونيلي تكون موجودة على هيئة شكل كيتو إلا أن الكمية البسيطة من شكل إنول تظهر بشكل جلي في الكثير من تفاعلات الألدهيدات والكيتونات.

ومما تجدر الإشارة إليه أن مركبات الكربونيل التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي كربونيل تفصلهما ذرة كربون مشبعة β -dicarbonyl، فإن كمية الإنول أكبر بكثير من وجودها في مركبات الكربونيل البسيطة.



يعتمد الاتزان بين شكلي كيتو وإنول على الثبات النسبي لهما في حالة وجودهما في المحلول. ففي مثالنا السابق، يسود الشكل الإنولي لأنه أكثر ثباتاً ويعزى ذلك لسببين :

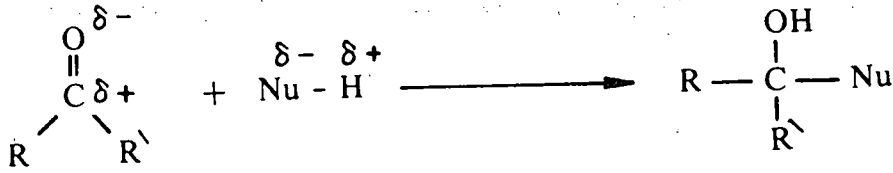
- (أ) توفر النظام المتناوب بشكل الانول.
(ب) توفر الربط الهيدروجيني الجسري في الجزيء بين ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل الانولية وبين ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل.



إن الخاصية القطبية التي تتمتع بها مجموعة الكربونيل بالإضافة إلى الخاصية الحمضية لذرة هيدروجين ألفا في مركبات الكربونيل هما مفتاح التفاعلات التي تخضع لها الألدهيدات والكي-tonات وسنقوم بدراسة التفاعلات الرئيسية لهذه المركبات.

١ - تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية :

من تفاعلات الألدهيدات والكي-tonات المميزة الإضافة النيكلوفيلية.



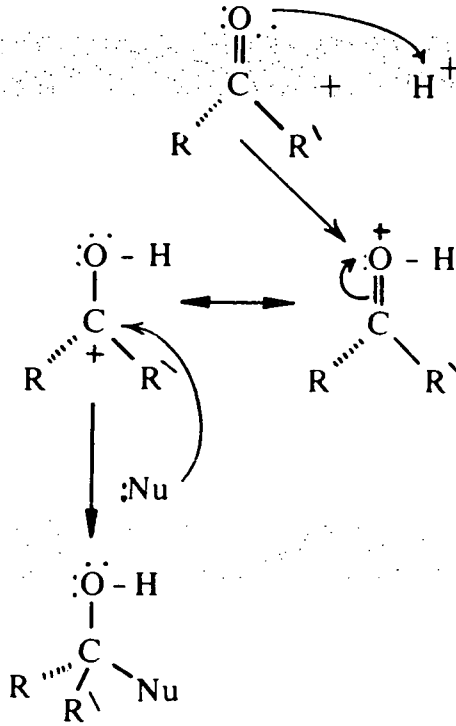
إضافة نيكلوفيلية

وتكون نواتج الإضافة النيكلوفيلية هذه مركبات ثابتة يمكن فصلها والتعرف عليها وقد تكون نواتج غير ثابتة أي أن التفاعل يستمر في خطوة أخرى وينشأ أثر ذلك نواتج أكثر ثباتاً من نواتج الخطوة الأولى. وقبل أن نسرّد الأمثلة المختلفة للإضافة النيكلوفيلية التي توضح لنا هذين الأمرين فإننا سنقوم بدراسة ميكانية هذا التفاعل، وتباين الفعالية لهذه المركبات تجاه الكواشف النيكلوفيلية.

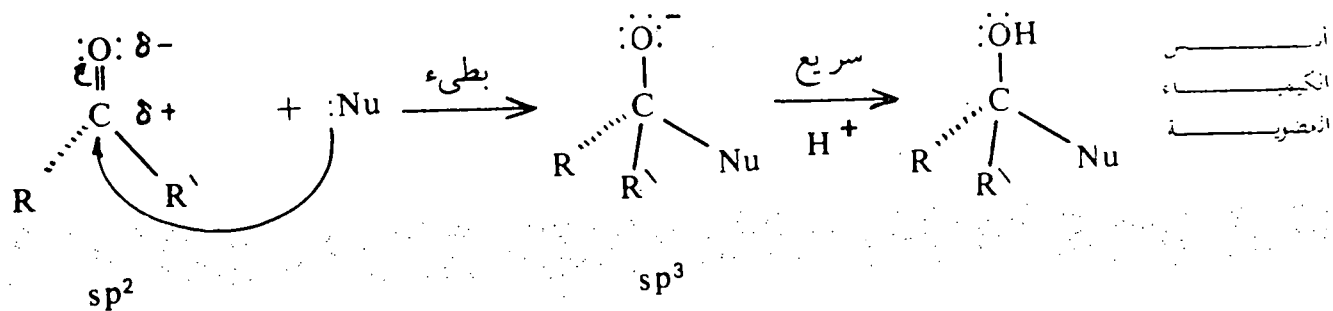
ميكانية التفاعل Reaction Mechanism :

تم هذه الإضافة النيكلوفيلية لذرة كربون مجموعة الكربونيل في الأوساط الحمضية والقاعدية.

الوسط الحمضي: في الغادة تبدأ الإضافة في الأوساط الحمضية بإضافة بروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل. وإضافة مثل هذا البروتون يجعل ذرة الأكسجين ذات طبيعة ساحبة للإلكترونات بصورة أكبر من السابق مما يجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل ذات شحنة موجبة أكثر، أي أن هذه الذرة تصبح عرضة للإضافة النيكلوفيلية بصورة ميسورة.



الوسط القاعدي أو المتعادل: كخطوة أولى، يهاجم الكاشف النيكلوفيلي ذرة كربون مجموعة الكربونيل، وعند حدوث ذلك فإن الإلكترونات باي تنزاح نحو ذرة الأكسجين ويصاحب ذلك تغير تهجين ذرة الكربون من sp^2 إلى sp^3 . أما في الخطوة الثانية فيرتبط الأكسجين مع كاشف الكتروليفي (عادة بروتون)، ويسهل حدوث ذلك لأن الأكسجين قد اكتسبت شحنة سالبة في الخطوة الأولى. وهذا هو الفارق الرئيسي بين الحالتين حيث تحدث إضافة البروتون (من المذيب إذا كان له القدرة على تحريره أو من إضافة محلول مائي حمضي) في الأوساط القاعدية بعد الإضافة النيكلوفيلية بعكس ما هو عليه الحال في الأوساط الحمضية حيث يتم إضافة بروتون الحمض قبل الإضافة النيكلوفيلية.



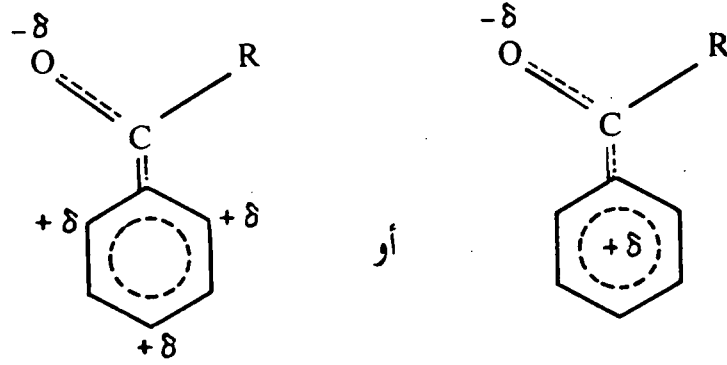
فعالية الألدهيدات والكيوتونات تجاه الاضافة النيكلوفيلية :

تختلف فعالية الألدهيدات والكيوتونات المختلفة في سرعة تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية حيث يمكن ترتيب الفعالية وفقاً للآتي :

- ١ - الألدهيدات بصورة عامة أكثر فعالية من الكيوتونات.
- ٢ - الألدهيدات والكيوتونات التي بها مجاميع كبيرة - مجاميع إعاقة - قليلة مرتبطة بمجموعة الكربونيل لا تزال أكثر فعالية من نظيرها التي توجد بها مجاميع كبيرة أكثر.
- ٣ - الكيوتونات الحلقية أكثر فعالية من نظيرها غير الحلقية.
- ٤ - الألدهيدات والكيوتونات الأروماتية أقل فعالية من الألدهيدات والكيوتونات الأليفاتية.

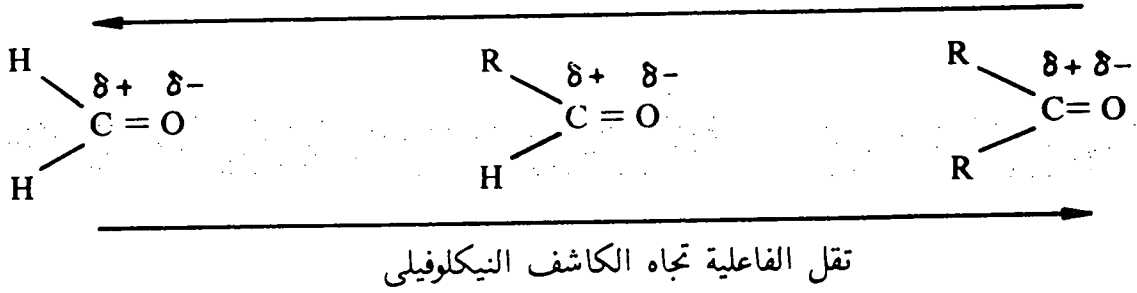
ويعزى هذا الاختلاف في الفعالية إلى التأثيرات الفراغية والتأثيرات الالكترونية فكلما كانت المجاميع المرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربونيل كبيرة كلما قلت فعالية هذه الذرة نتيجة أسباب فراغية حيث يصعب وصول العامل النيكلوفيلي لذرة كربون الكربونيل. ومنه يتضح لماذا أن الألدهيدات أكثر فعالية من الكيوتونات نظراً لأن أحد المجاميع المرتبطة بذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيدات هي ذرة هيدروجين. وفيما يتعلق بالفعالية الشديدة للكيوتونات الحلقية مقارنة بالكيوتونات غير الحلقية فإنه يمكن تفسيره بناء على ما ذكر أعلاه.

ومن العوامل الأخرى التي تتحكم في فعالية مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيوتونات، التأثيرات الالكترونية. فمركبات الكربونيل الأروماتية أقل فعالية من نظيرها الأليفاتية تجاه الإضافة النيكلوفيلية نظراً لثبات المادة المتفاعلة بواسطة «التأرجح» الذي يثبت ذرة كربون مجموعة الكربونيل تجاه هذه الإضافة.



وتغير مقدار الشحنة الموجبة على ذرة كربون مجموعة الكربونيل يصاحبه أيضاً تغير في مقدار جذبها (تقبلها) للكاشف النيكلوفيلي. فمجاميع الألكيل مجاميع مانحة للإلكترونات وعليه فإن زيادة مثل هذه المجاميع المرتبطة بذرة كربون الكربونيل يؤدي إلى نقصان الشحنة الموجبة على هذه الذرة، أي تقل فعاليتها تجاه العوامل النيكلوفيلية، وانطلاقاً من هذا التأثير التحريضي فإنه يمكن تعليل كون فعالية الألدهيدات أقوى نسبياً من الكيتونات.

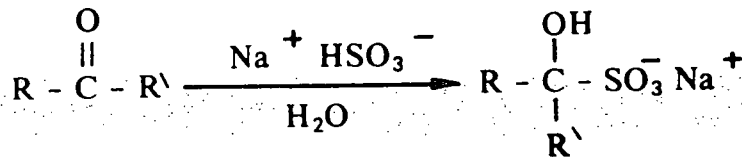
تزداد خاصية الشحنة الموجبة على ذرة الكربون



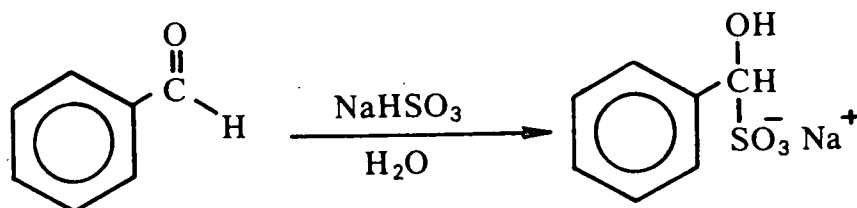
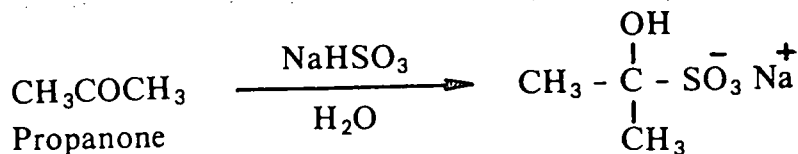
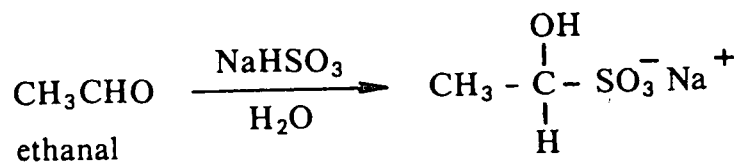
وفيما يلي أهم تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية للألدهيدات والكيتونات :

(أ) مع بيكبريتيت الصوديوم.

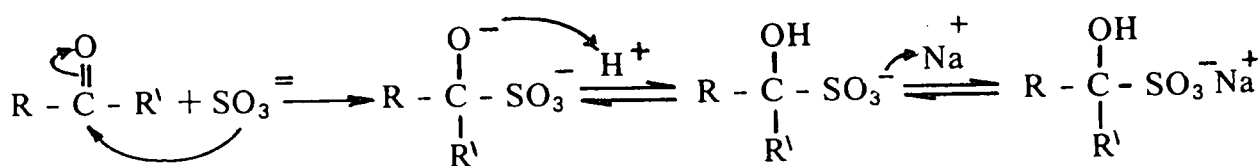
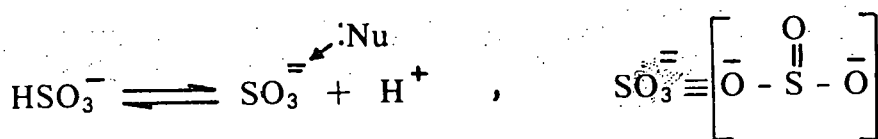
تنشأ مواد متبلورة صلبة من إضافة بيكبريتيت الصوديوم إلى معظم الألدهيدات وإلى الكيتونات البسيطة (الكيتونات الميثيلية والكيتونات الحلقية) وفقاً للمعادلة التالية :



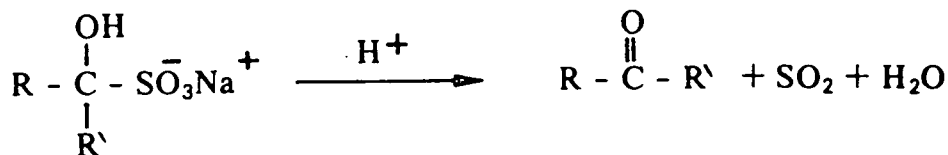
المركب الناتج من الإضافة



ويتم هذا التفاعل وفقا للميكانيكية التالية :



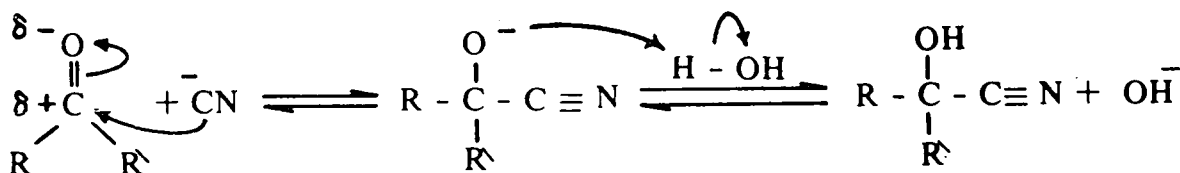
وفي الغالب تكون نواتج إضافة بيكبريتيت الصوديوم مواد متبلورة ذوابة في الماء، ويستخدم مثل هذا التفاعل عندما يراد تنقية الألدهيدات (والكيتونات التي تعطي نواتج إضافة) من المواد التي لا تتفاعل مع بيكبريتيت الصوديوم. ويمكن الحصول على الألدهيد بالصورة الحرة، عند معاملة ناتج الإضافة بحمض أو قاعدة.



وهناك الكثير من الألدهيدات الأروماتية لا تعطي مركبات إضافة مع بيكبريتيت الصوديوم. كما وتعجز الكيتونات الأروماتية عن تكوين مثل هذا المركب الإضافي.

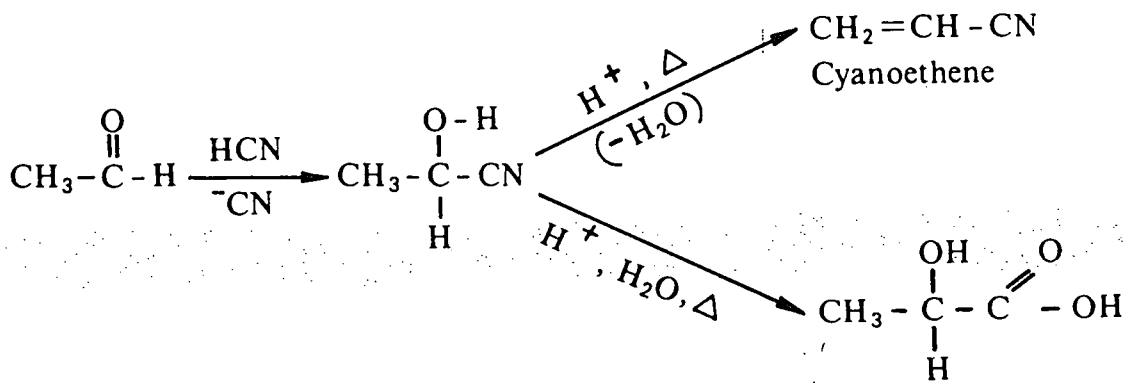
(ب) مع سيانيد الهيدروجين:

يضاف حمض سيانيد الهيدروجين (HCN) إلى مجموعة كربونيل معظم الألدهيدات والكثير من الكيتونات بمثل الطريقة التي يضاف بها بيكبريتيت الصوديوم، وتنشأ نتيجة هذه الإضافة مركبات تعرف بـ «سيانوهدرينات» المتميزة بوجود مجموعة السيانيد ومجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون واحدة. يؤدي أيون السيانيد دور العامل النيكلوفيلي الذي يهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل، ومن ثم تعمل ذرة أكسجين هذه المجموعة على اكتساب البروتون كي يتكون ناتج التفاعل.



ويحفز هذا التفاعل بواسطة القاعدة، فأيون الهيدروكسيل المتحرر أثناء تكون سيانو هيدرين يتفاعل، مع حمض سيانيد الهيدروجين الذي لم يتفاعل وينتج أيون السيانيد باستمرار.

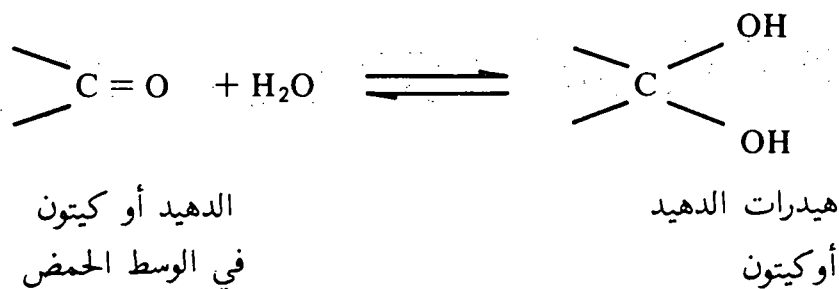
تتحلل مركبات سيانوهدرين مائياً في الوسط الحمضي لتعطي حموض ألفا - هيدروكسيل، ويمكنها فقد جزيء ماء وتكون مركبات النتريلات غير المشبعة التي تستخدم على نطاق واسع في تفاعلات البلمرة.



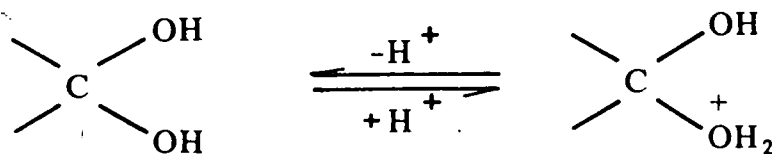
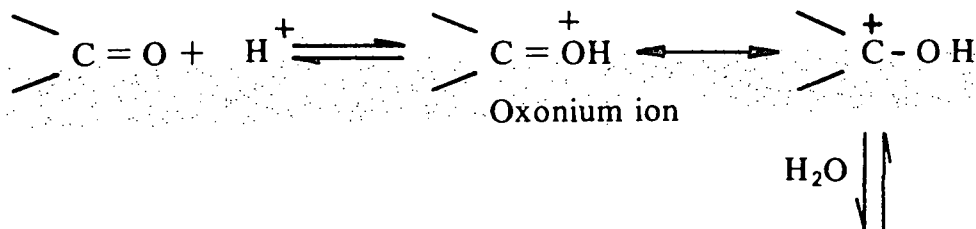
أسس
الكيمياء
العضوية

α - hydroxypropionic acid

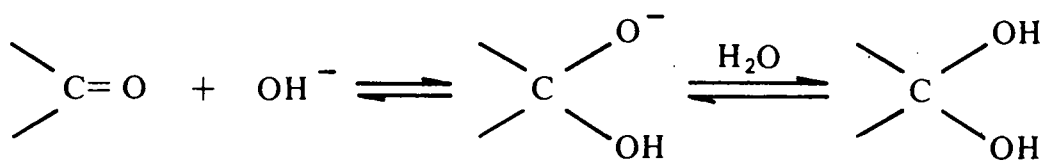
(ج) تكوين هيدرات الكربونيل :
على الرغم من أن تفاعل الألدهيدات والكيثونات مع الماء غير مهم من الناحية التحضيرية في المختبر إلا أنه يعطي الكثير من المعلومات عن تفاعلات مجموعة كربونيل هذه المركبات.



ويحفز هذا التفاعل بواسطة الحموض والقواعد :
في الوسط الحمضي :



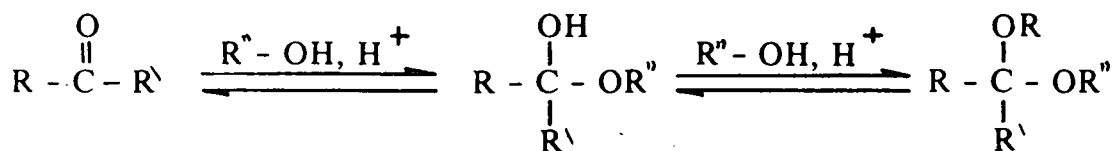
في الوسط القاعدي :



هذا ولقد وجد عملياً أن الألدهيدات تكون هيدرات أسرع من الكيتونات حيث يعزى ذلك إلى التأثير التحريضي الموجب لمجموعة الألكيل في الكيتونات. وتزداد درجة ثبات الهيدرات الناتجة من إضافة الماء إلى مجموعة الكربونيل إذا ما وجدت مجاميع ساحبة على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل المضاف إليها جزيء الماء. كمثال على ذلك كلورال هيدرات فهي مادة متبلورة لا يمكن تحويلها إلى الألدهيد المطابق إلا في ظروف نازعة للماء.

(د) تكوين أسيتال وكيتال :

تضاف الكحولات إلى الألدهيدات، بطريقة مشابهة لتفاعلها مع الماء، تحت ظروف حمضية أو قاعدية، وتختلف النواتج باختلاف الوسط. الوسط الحمضي: يتكون ما يعرف بالهيمي أسيتال إذا ما تم إضافة الألدهيد إلى جزيء من الكحول. ويتكون ما يعرف بالأسيتال من إضافة الزيادة من الكحول إلى الهيمي أسيتال. هذا ويعرف ناتج الإضافة بالهيمي كيتال أو الكيتال من إضافة جزيء أو جزيئين من الكحول إلى الكيتون على التوالي.

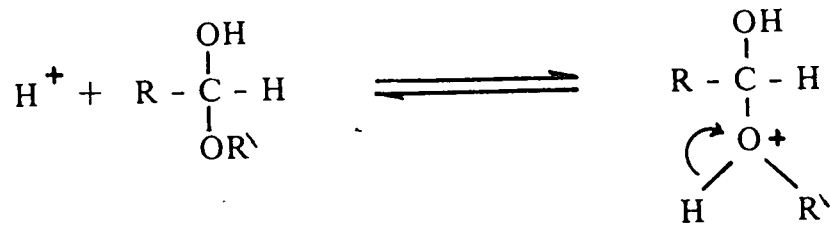
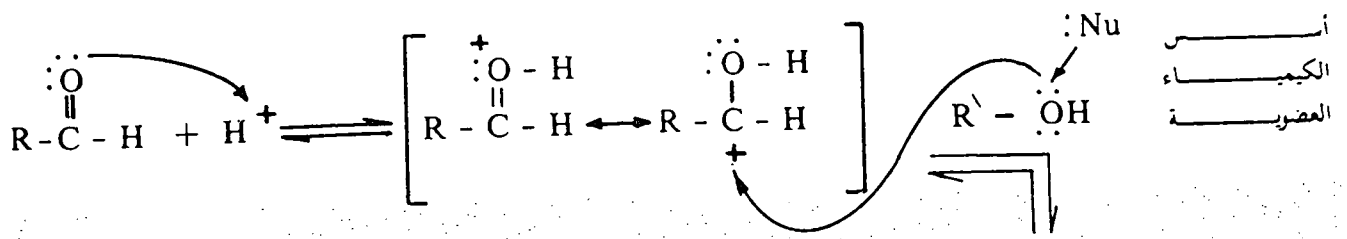


أسيتال (R' = هيدروجين) هيمي أسيتال (R' = هيدروجين)

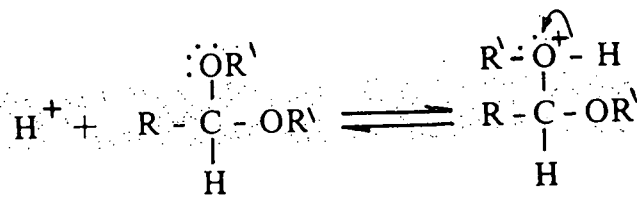
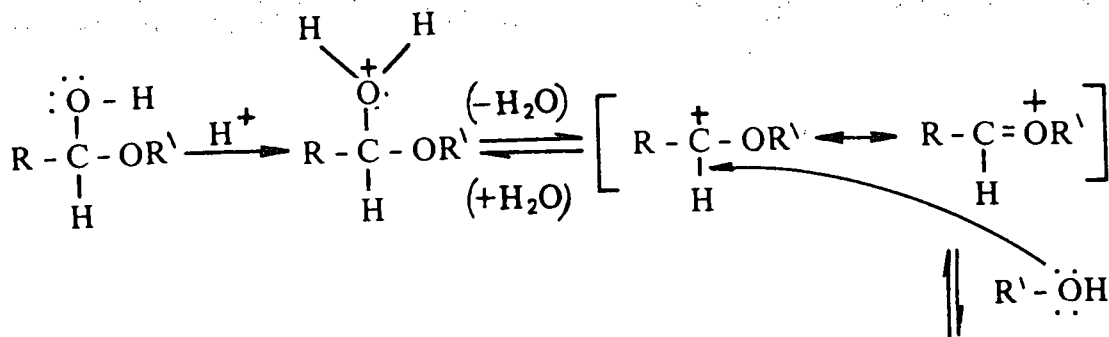
كيتال (R' = مجموعة هيمي كيتال (R' = مجموعة

هيدروكربونية) هيدروكربونية)

يتكون أيون الأكسونيوم عند إضافة بروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل، ومن ثم يتم الهجوم النيكلوفيلي على ذرة كربون الأكسونيوم، وفي الخطوة الأخيرة يتكون الهيمي أسيتال كما يتضح من التالي :

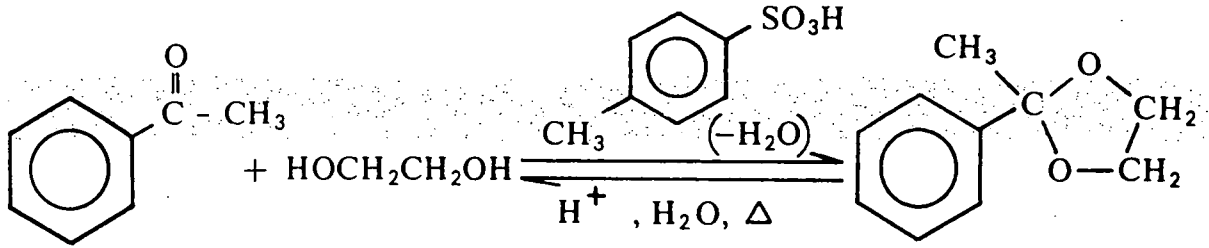


كما أشرنا سابقاً، فإن الأستيتال يمكن أن يتكون من تفاعل الألدهيد مع الزيادة من الكحول في وجود الحفز الحمضي — غالباً ما يكون غاز كلوريد الهيدروجين وكبريتات الماغنسيوم الجافة — لنزع الماء من وسط التفاعل أولاً بأول. وميكانيكية تكون الأستيتال تشتمل على إزاحة الماء من الهيمي أستيتال المحفزة بالحامض يليها إضافة الكحول.



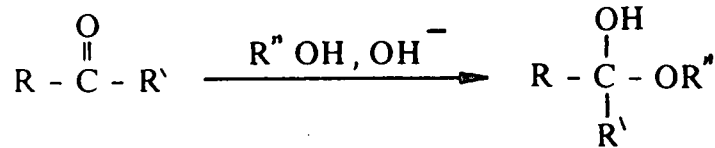
هذا ويمكن أن تتم إزاحة الماء من وسط التفاعل في مثل هذه التفاعلات بتصميم جهاز التفاعل بطريقة تسمح بإزاحة الماء بواسطة التقطير الأوتروبي. وزيادة الكحول وإزاحة الماء في هذا التفاعل تجعل الفرصة مواتية بصورة أكبر لسير التفاعل باتجاه اليمين (أي جهة تكوين الأستيتال). وعلى العكس فإن إذابة الأستيتال في الماء وإضافة قليل من الحامض يجعل الاتزان يميل جهة اليسار أي نحو

تكوين الألدهيد (يتمياً الأستال). وميكانيه هذا التحلل المائي للأستال هو الطريق العكسي تماماً لميكانيه تكونه. وفي الغالب يتكون الأستال من الكحولات البسيطة مع الألدهيدات، في حين أن الكيتال نادراً ما يتكون من هذه الكحولات (قد يتكون بمردود ضعيف جداً) ولكن يتكون من تفاعل الجليكولات (الكحولات ثنائية مجموعة الهيدروكسيل) مع الكيتونات.

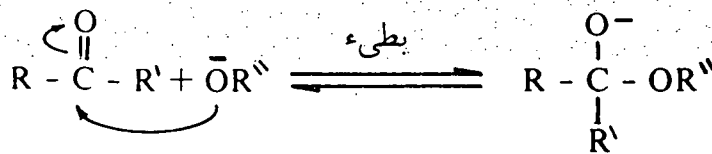
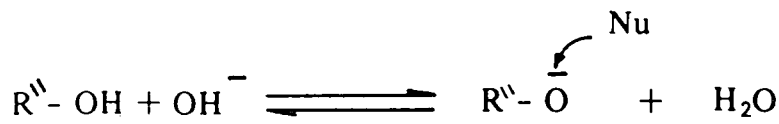


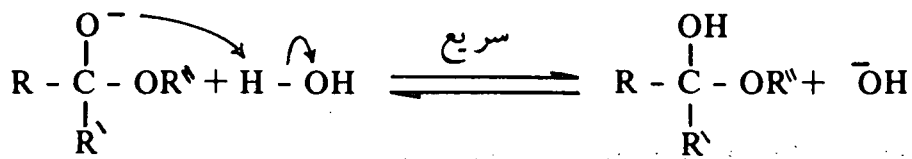
ومما تجدر الإشارة إليه أن معظم السكريات توجد بصورة رئيسية على هيئة هيمي أستال أو هيمي كيتال حيث أن جزء السكر يحوي مجاميع هيدروكسيل عديدة ومجموعة كربونيل في نفس الجزء.

الوسط القاعدي. يمكن أن يتكون الهيمي أستال أو الهيمي كيتال في الوسط القاعدي.



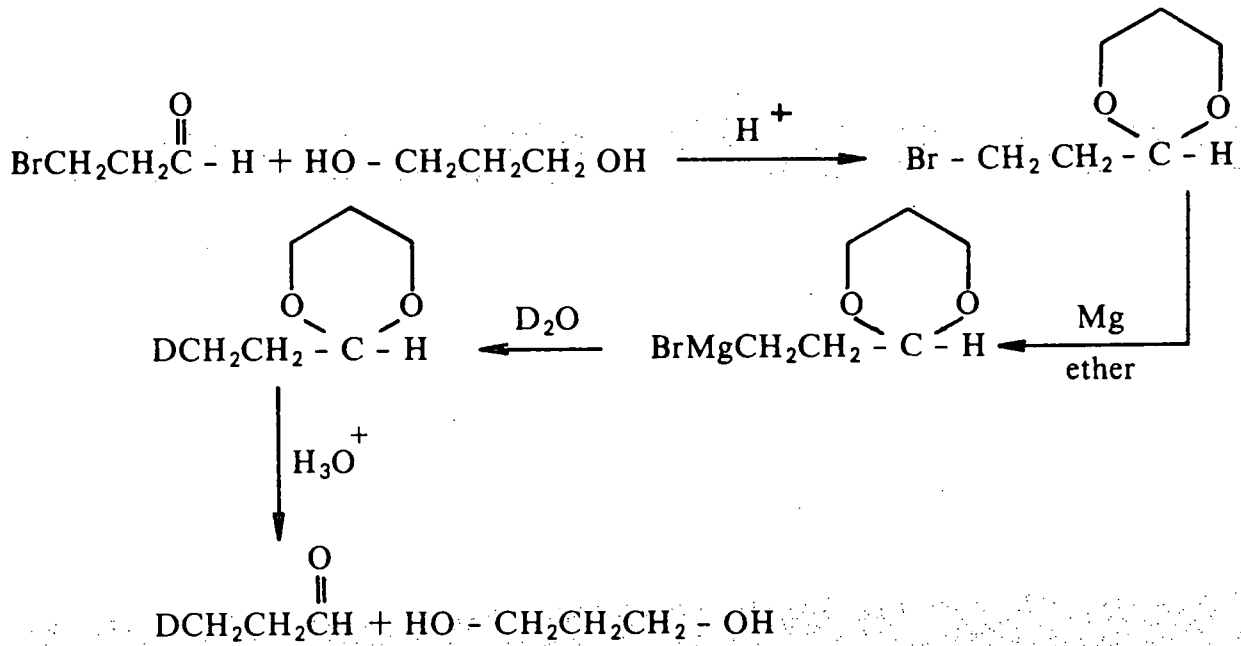
وميكانيه هذا التفاعل مشابهة تماماً للإضافة النيكلوفيلية لسيانيد الهيدروجين إلى مركبات الكربونيل.



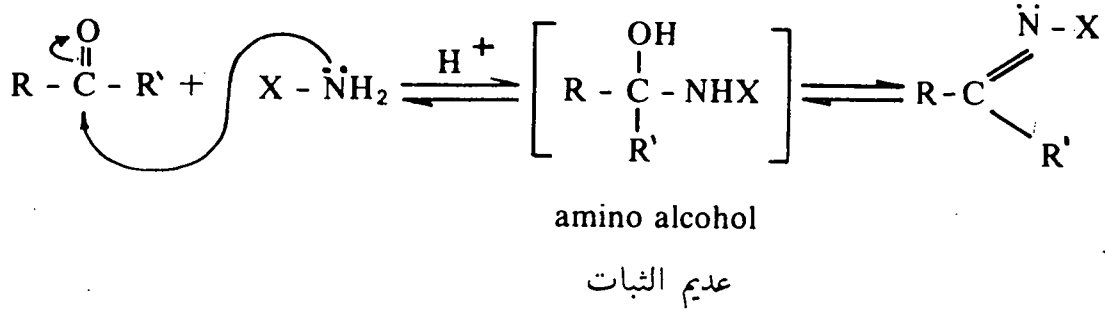


أسس
الكيمياء
العضوية

على الرغم من أن الأستينات والكيثالات تتماً إلى الدهيدات وكيثونات في الأوساط الحامضية المائية إلا أنها ثابتة في الأوساط القاعدية المائية. وبسبب هذه الخاصية الأخيرة فإن الأستينات والكيثالات تقدم وسيلة جيدة لحماية مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيثونات من تفاعلات لا نرغب في حدوثها فيحول الألدheid أو الكيتون إلى أستال أو كيتال ويجرى عندئذ التفاعل وأخيراً يمكن تميؤ الأستال أو الكيتال لاستعادة مجموعة الكربونيل.



(هـ) مع مركبات النيتروجين القاعدية :
تتفاعل الألدهيدات والكيثونات مع الأمونيا والعديد من مشتقاتها (X - NH₂)، وتتكون مركبات وسطية تتصف بعدم الثبات لا تلبث أن تفقد جزيء الماء ليتكون المركب الأكثر ثباتاً.



اسم المشتق المتكون من التفاعل
مع المركب الكربونيلي

الأمونيا أو مشتقها

قواعد شيف
أكسيم
هيدرازون
سيمي كربازون

$-H = X$ (أمونيا)
 $-OH =$ (هيدروكسيل أمين)
 $-NHAr =$ (هيدرازين)
 $-NH \overset{\text{O}}{\parallel}{C} NH_2 =$ (سيمي كربازيد)

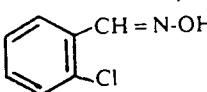
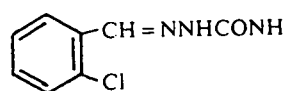
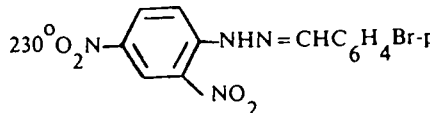
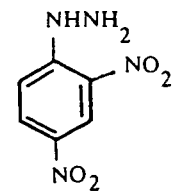
ومعظم هذه المشتقات متبلورة لها درجات انصهار عالية، وعلى الأخص مشتقات الهيدرازونات والأكسيمات، لذلك فهي مهمة من الناحية المخبرية في التعرف على الألدهيدات والكيتونات (جدول ٨ - ١).

جدول ٨ - ١: صيغ ودرجات إنصهار مشتقات الكربونيل

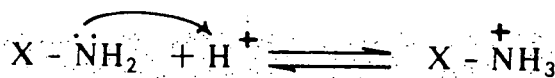
درجة انصهار المشتق	رمز المشتق واسمه	مركب التتروجين القاعدي	الألدهيد أو الكيتون
35°	$C_6H_5CH = N - OH$ أكسيم البنزالدهيد	$H_2N - OH$ (هيدروكسيل أمين)	بنز الدهيد benzaldehyde
59°	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_5C = N - OH \end{array}$	$H_2N - OH$	أستوفينون acetophenone

تابع جدول ٨ - ١

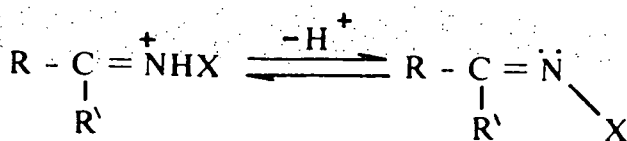
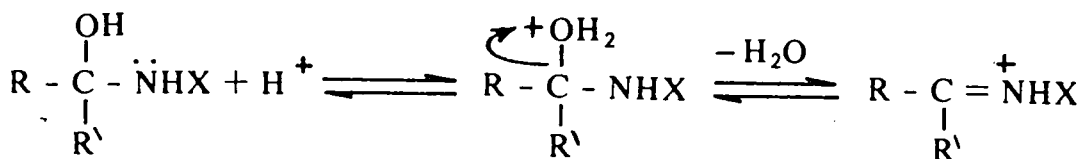
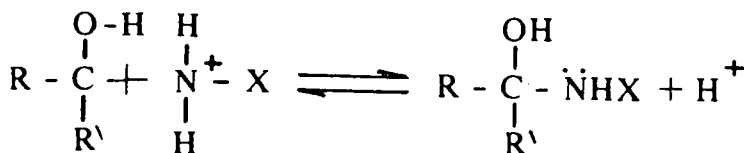
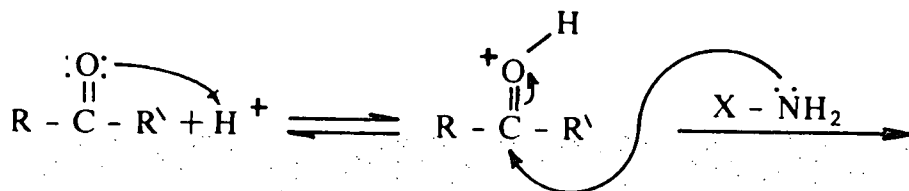
أسماء
الكيميائية
العصبية

درجة انصهار المشتق	رمز المشتق واسمه	مركب التروجين القاعدي	الألدهيد أو الكيتون
128°	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N-OH}$	$\text{H}_2\text{N-OH}$	بارابرومو أسيتوفينون p-bromoacetophenone
75°		$\text{H}_2\text{N-OH}$	أورثوكلوروبنزالدهيد o-chlorobenzaldehyde
210°	$p\text{-OMeC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NNHCONH}_2$ سيمي كربازون	$\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$ (سيمي كربازيد)	باراميثوكسي بنزالدهيد p-methoxybenzaldehyde
198°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NNHCONH}_2$	$\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$	أسيتوفينون
222°		$\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$	أرثوكلوروبنزالدهيد
105°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NNHC}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5$ (فينيل هيدرازين)	أسيتوفينون
158°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5$	بنزالدهيد
86°	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5$	أرثوكلوروبنزالدهيد
126°	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NNHC}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5$	بارابرومو أسيتوفينون
230°			بارابرومو أسيتوفينون
	٤،٢ - ثنائي نيترو فينيل هيدرازون	٤،٢ - ثنائي نيترو فينيل هيدرازين	
237°	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$	بنزالدهيد
207°	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Cl-o}$	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$	أرثوكلوروبنزالدهيد
254°	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-p}$	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$	باراميثوكسي بنزالدهيد
250°	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN}=\text{C-C}_6\text{H}_5$ CH_3	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$	أسيتوفينون

ويحفز تفاعل الإضافة النيكلوفيلي للأمونيا ومشتقاتها إلى الألدهيدات والكيتونات بوساطة الحموض، حيث يتم إضافة البروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل. ويجب أن تكون حمضية وسط التفاعل معتدلة لأن الوسط الذي تكون حموضته عالية - على الرغم من أنه يجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل أكثر عرضة للهجوم النيكلوفيلي - يؤدي إلى تقييد الكاشف النيكلوفيلي وهذا يضعف هجومه لذرة كربون مجموعة الكربونيل.



ويتحكم كل من مدى قاعدية مركب النتروجين القاعدي وكذلك مدى فعالية مجموعة الكربونيل في شروط التفاعل. وتوضح المعادلات التالية ميكانية هذه الإضافة.



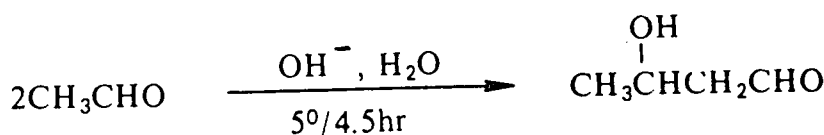
(و) مع كاشف جرينارد.

تتفاعل الألدهيدات والكيثونات مع كاشف جرينارد وتتكون إثر ذلك الكحولات، ويحظى هذا التفاعل بأهمية عظيمة في تحضير هذه المركبات وقد سبق شرحه تحت بحث الكحولات.

٢ - تفاعلات التكاثف :

(أ) الألدول :

عندما يتفاعل الألدهيد الذي يحوى ذرة هيدروجين ألفا مع هيدروكسيد الصوديوم المخفف في درجة حرارة الغرفة أو أقل فإنه يتضاعف ويعطي بيتا - هيدروكسي ألدهيد β -hydroxyaldehyde، على سبيل المثال :



50%

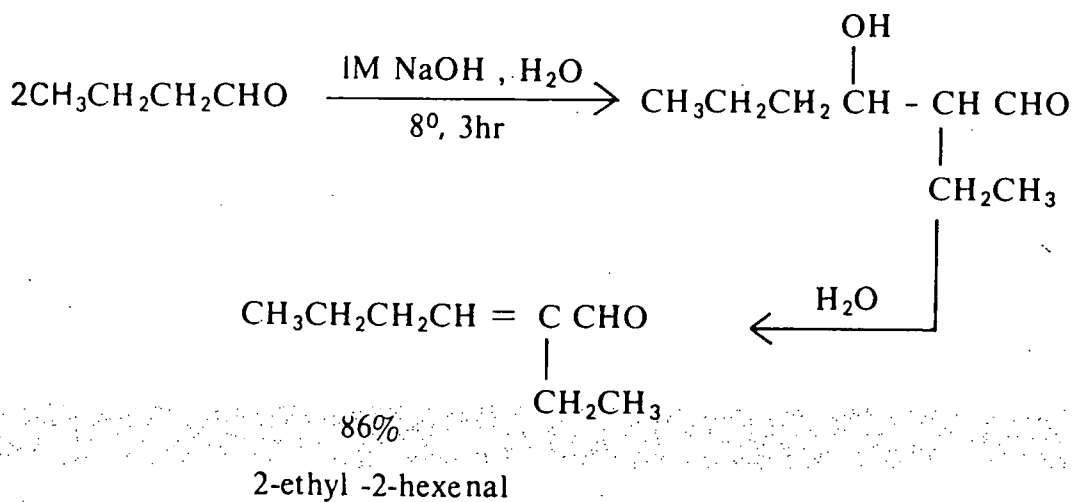
(β - Hydroxybutyraldehyde)

(3-Hydroxybutanal)

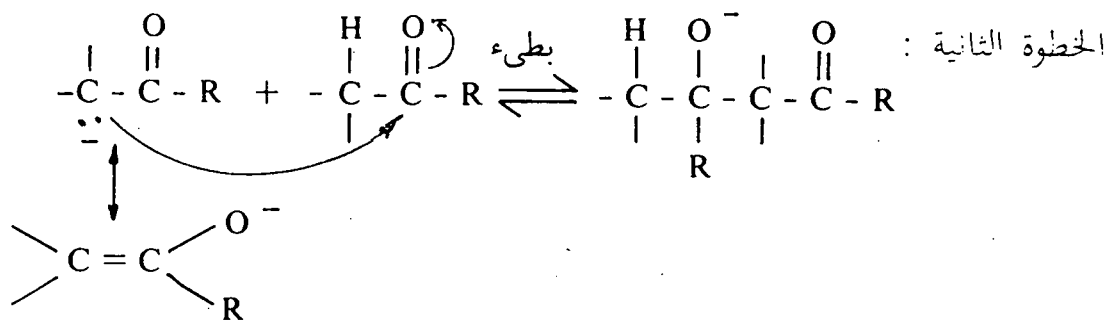
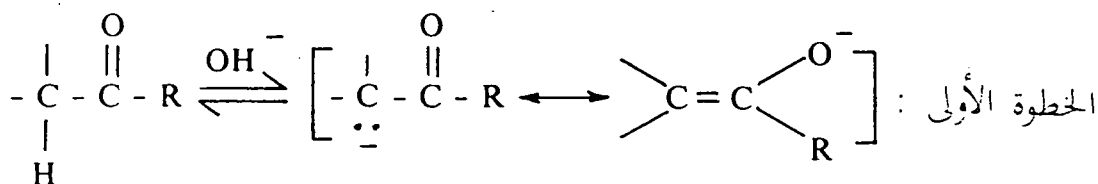
وهذا التفاعل عام لجميع الألدهيدات التي لها ذرة هيدروجين ألفا والتي تتمتع بالصفة الحمضية. كما أشرنا سابقاً ويعرف هذا التفاعل بتكثف الألدول. وقد استخدم له هذا الاسم (الدول. aldol) لأن الناتج يحوي مجموعة الدهيدية (ald-) ومجموعة كحولية (ol-) في نفس الوقت.

هذا ويتم انتزاع جزئ الماء من ناتج الألدول ليتكون ألفا، بيتا - ألدهيد غير مشبع (α, β -unsaturated aldehyde) باستخدام تركيز أقوى من القاعدة أو في وجود حمض معدني مخفف وعند درجة حرارة مرتفعة نسبياً كما يتضح من المثال التالي:

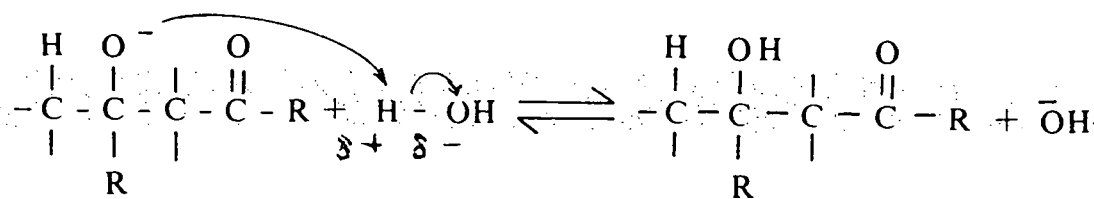
الفصل الثامن
الألديدات
والكيتونات



وقد يسير هذا التفاعل وفقاً لما توضحه المعادلات التالية :

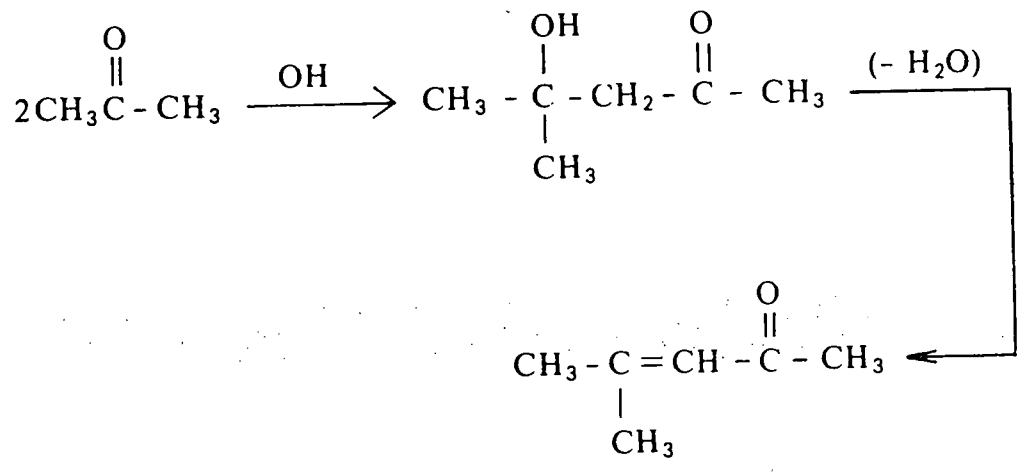


الخطوة الأخيرة :

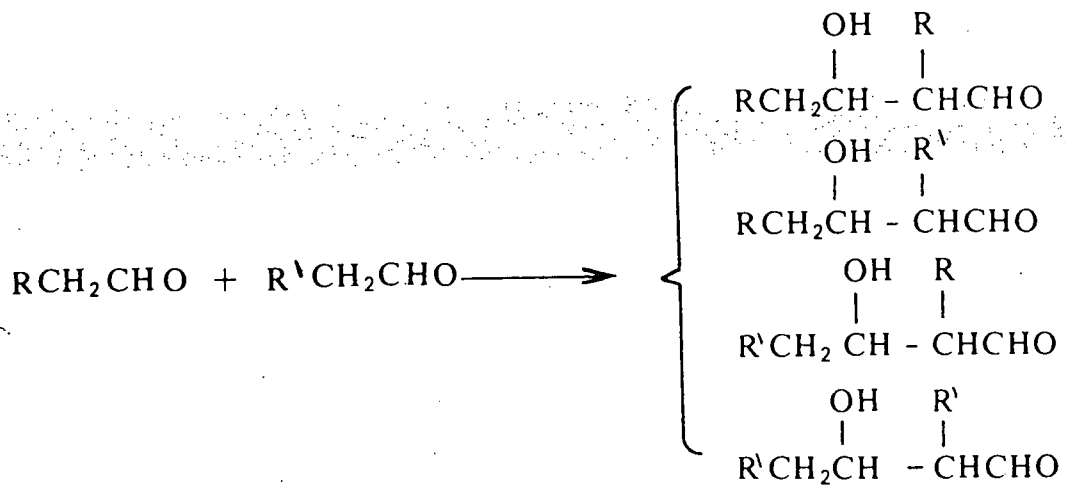


كما يبدو من المعادلات أعلاه أن هذا التفاعل ماهو إلا تفاعل إضافة نيكلو فيلي على ذرة كربون مجموعة الكربونيل (الخطوة الثانية)، حيث يؤدي دور النيكلو فيلي أيون الانولات الذي نشأ من انتزاع ذرة هيدروجين ألفا في جزيء الألدريد (الخطوة الأولى). وفي الإنولات الخطوة الأخيرة فإن أيون الكوكسيد الناتج في الخطوة الثانية ينتزع بروتونا من الماء ويتكون الألدول.

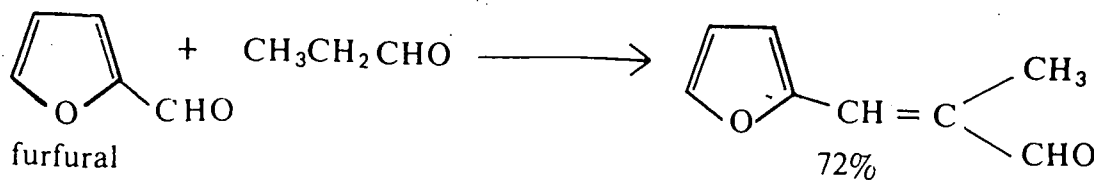
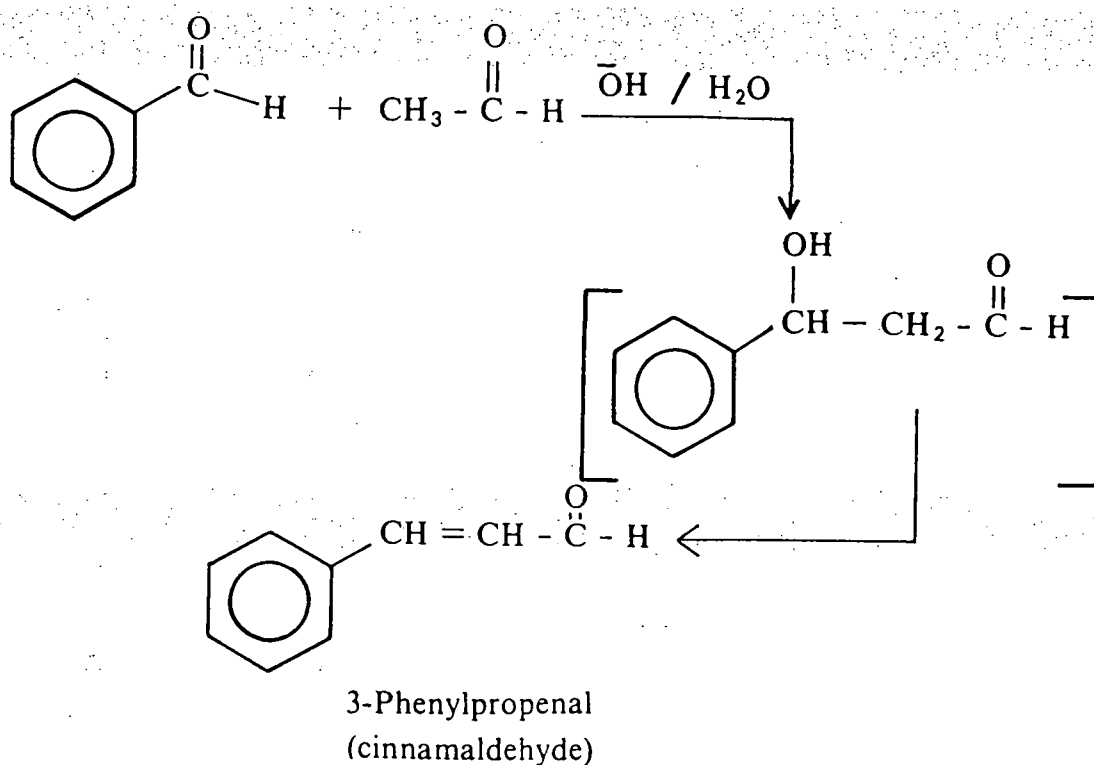
وبالمثل فإن الكيتونات التي لها ذرات هيدروجين ألفا تخضع لتكثف الألدول تحت نفس الظروف السابقة، ويعلل ميكانية هذا التكثف بالنسبة للكيتونات وفقاً للنمط الذي يسير عليه تكثف الألدول من الألديدات.



إذا ما عومل خليط من ألدهيدين مختلفين لكل منهما ذرة هيدروجين ألفا فإنه من المتوقع أن نحصل على أربعة نواتج ألدول على الأقل.



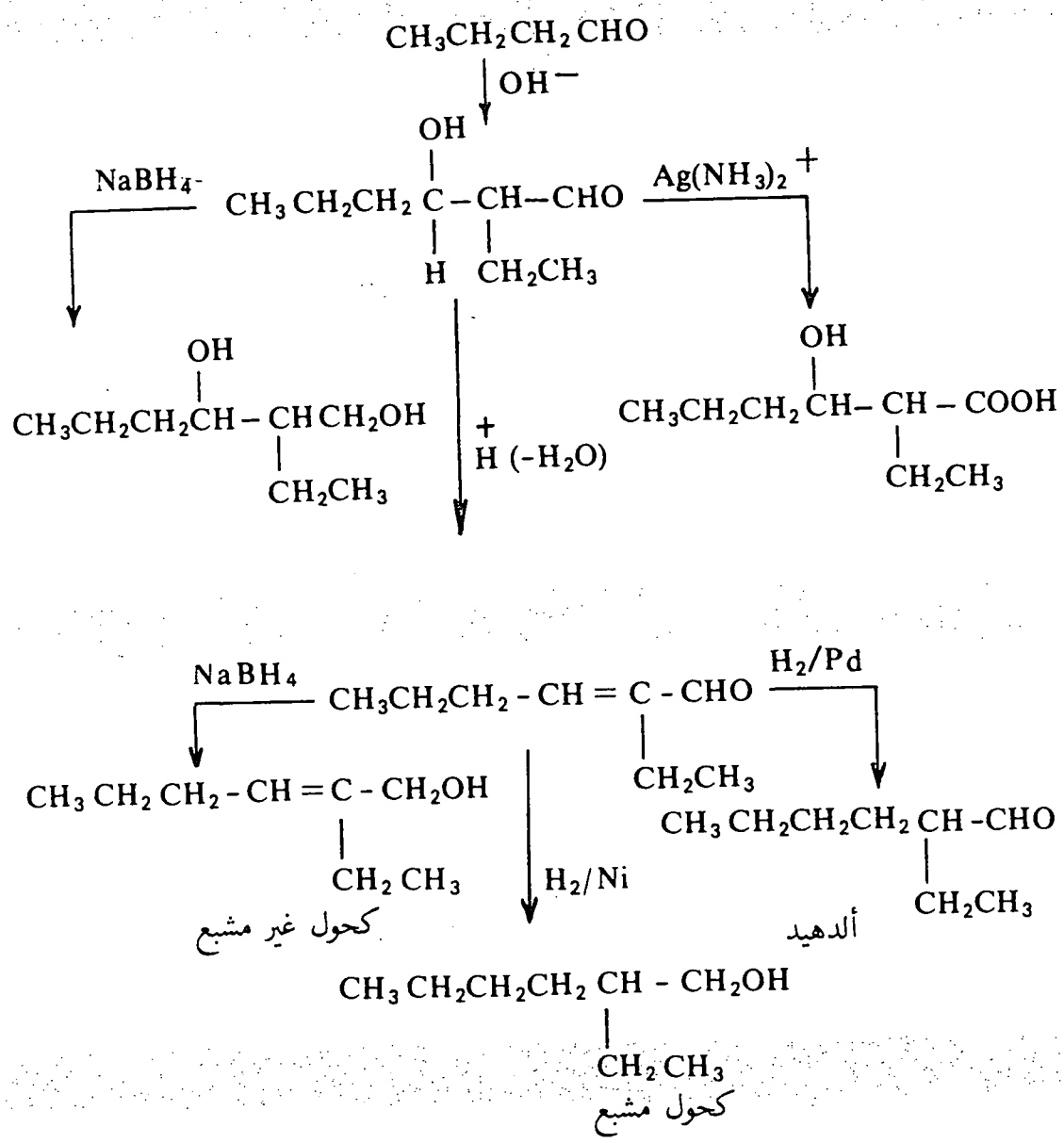
ويعرف هذا التفاعل، بتفاعل الألدول المتصالب Condensed aldol، وليس له قيمة في التحضيرات المخبرية لأنه يؤدي إلى خليط معقد من النواتج. ومع ذلك فإن هذا التفاعل يصبح ذا أهمية عملية إذا كان أحد الألدهيدين خالياً من ذرة هيدروجين ألفا أي أنه يعجز عن التكاثف مع نفسه، بمعنى آخر أنه يعطي أيون الإنولات في الوسط القاعدي.



وقد يحدث تفاعل الألدهيد المتصالب مع كيتون وألدهيد كلاهما له ذرة هيدروجين ألفا، ويعرف هذا التفاعل بتفاعل كيليزن - شميدت.

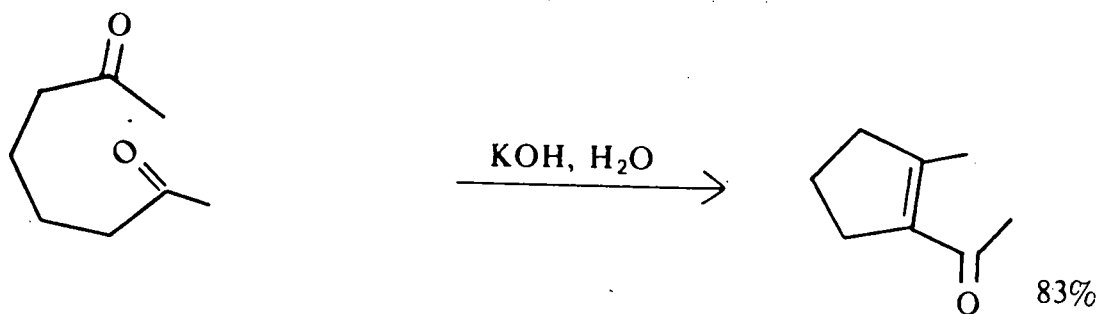
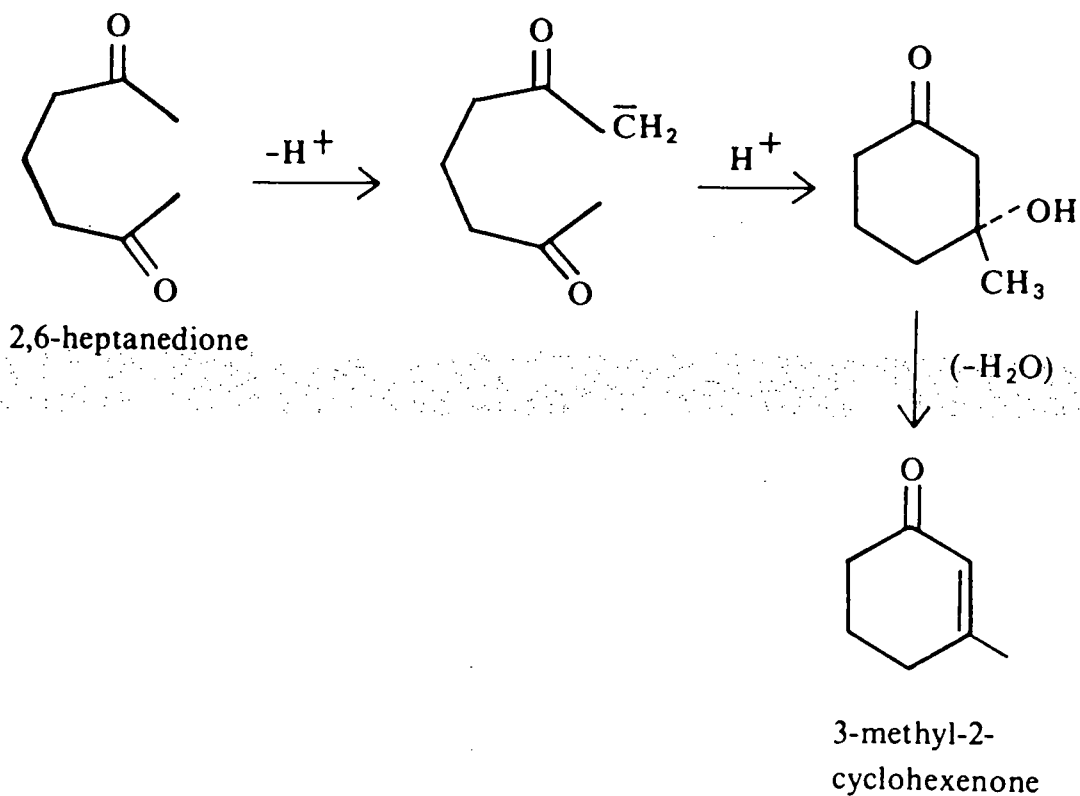
لتفاعل تكاثف ألدول أهمية في الاصطناع المخبري سواء لنواتج الألدول التي تتكون في الخطوة الأولى أو تلك المتكونة بعد انتزاع الماء كما يتضح من التحولات التالية :

أسم
الكيمياء
المضوية



هذا ويمكن تكون نواتج حلقية من إضافة الألدول إذا ما توفر كل من العامل النيكلوفيلي ومجموعة الكربونيل في نفس الجزيء، على سبيل المثال :

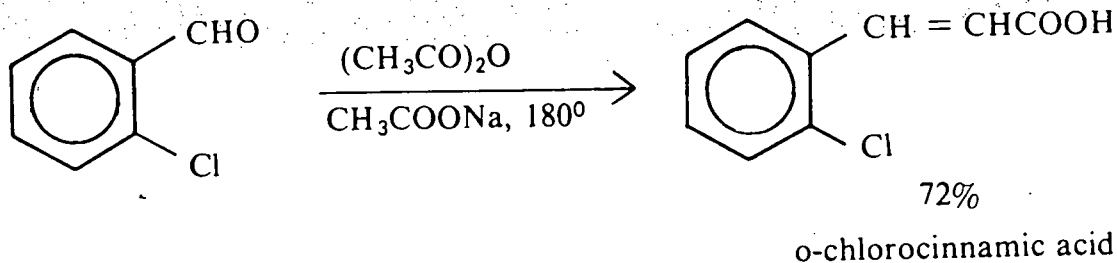
الفصل الثامن
الألدهيدات
والكيتونات



(ب) تكاثف بيركن Perkin condensation :
تتفاعل الألدهيدات الأروماتية مع بلاماءات الحموض الأليفاتية
(أنهيدريدات)، في وجود القاعدة، بطريقة مشابهة لتكثف الألدول غير أن القاعدة
المستخدمة في هذا التفاعل غالباً ما تكون الملح الصوديومي للحامض الأليفاتي

المطابق في بلا ماء الحمض، وينتج حمض غير مشبع، ويحدث هذا التفاعل مع الألدهيدات الأروماتية فقط حيث أن الألدهيد الأروماتي لا يحوي ذرة هيدروجين ألفا.

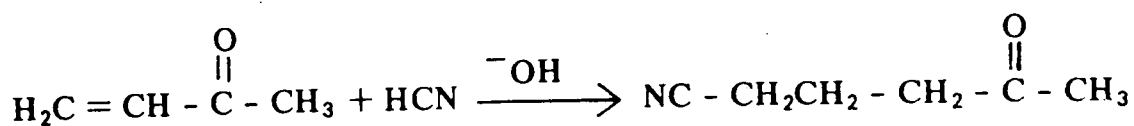
ألفا
الكيميائية
المعضوية



ويعرف هذا التفاعل بتكاثف بيركن، ويشتمل على إضافة ذرة كربون ألفا بلاماء الحمض إلى ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيد الأروماتي، وميكانيكية هذه الإضافة تتم على نفس النمط التي تتم بها ميكانيكية تكثف الألدول. هذا ويراعى أن الظروف التي يتم عندها تكثف بيركن قاسية (درجة الحرارة مرتفعة) مقارنة بتلك التي ينجز عندها تكثف الألدول وربما يعلل ذلك إلى ضعف الخاصية القاعدية لدى أيون الكربوكسيليت في تكاثف بيركن مقارنة بالخاصية القاعدية لأيون الهيدروكسيد. ونظراً لعدم ثبات ناتج الإضافة المتكون في الخطوة الأولى فإنه لا يمكن عزله أو فصله مطلقاً حيث يفقد جزئ الماء تلقائياً.

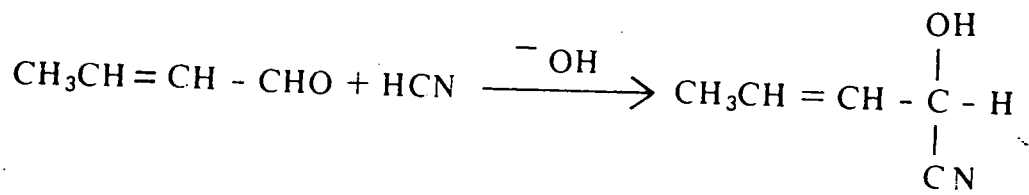
٣ - إضافة مايكل Micheal Addition

تتعدد تفاعلات الإضافة لمركبات ألفا - بيتا - كيتونات وألدهيدات غير مشبعة، وبصورة مشابهة لتفاعلات الإضافة لمجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات التي ألفناها من قبل. وهناك تفاعلات إضافة أخرى تقوم بها هذه المركبات حيث تتم الإضافة على الرابطة المضاعفة بين الكربون والكربون (C = C) فعلى سبيل المثال فإن سيانيد الهيدروجين يضاف إلى الرابطة المضاعفة بين الكربون والكربون في مركب ٣ - بيوتين - ٢ - أون 3-butene-2-one:

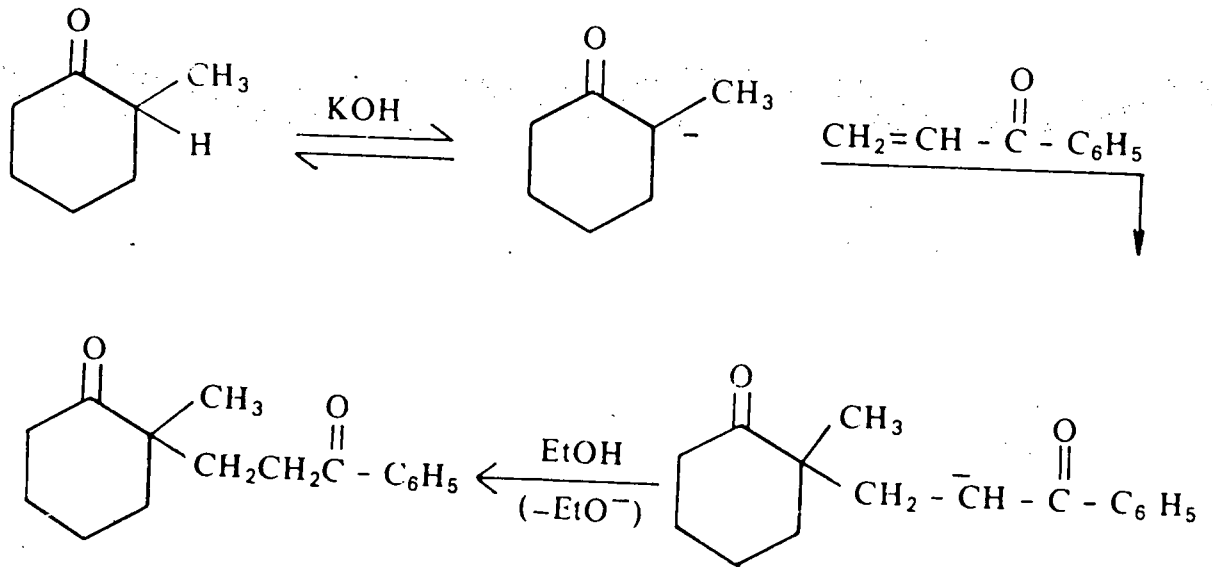


المتصل الثامن
الألدهيدات
والكيتونات

وإلى مجموعة الكربونيل في مركب ٢ - بيوتينال 2-butenal:



في العادة لا تهاجم الكواشف النيكلوفيلية، الرابطة المضاعفة بين الكربون والكربون، ولكن مجاورة مجموعة الكربونيل لهذه الرابطة تعزز فعاليتها تجاه هذه الكواشف. وتسمى مثل هذه التفاعلات التي يحدث فيها بالإضافة على الرابطة المضاعفة بين الكربون والكربون بإضافة ١،٤ (1,4-addition). وعندما يكون العامل النيكلوفيلي هو أيون الكربانيون carbanion فإنه يطلق على التفاعل «إضافة مايكل».

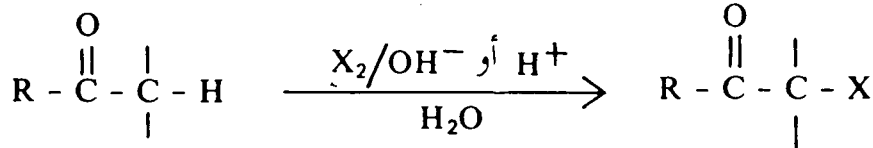


وتفاعل إضافة مايكل مفيد جدا في التحضير العملي، مثله مثل تكثف الألدهول، لتكوين رابطة بين الكربون والكربون.

٤ - هلجنة الألدهيدات والكي-tonات

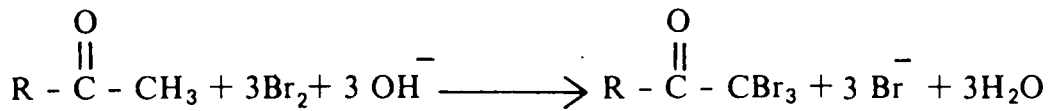
المركب
الكيميائي
المعروض

تهلجن الألدهيدات والكي-tonات تحت الظروف الحمضية أو القاعدية حيث
تحل ذرة الهالوجين محل ذرة هيدروجين ألفا.

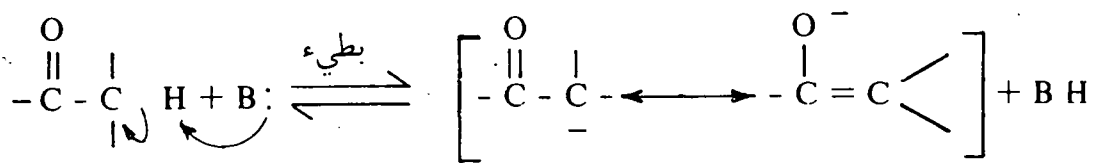


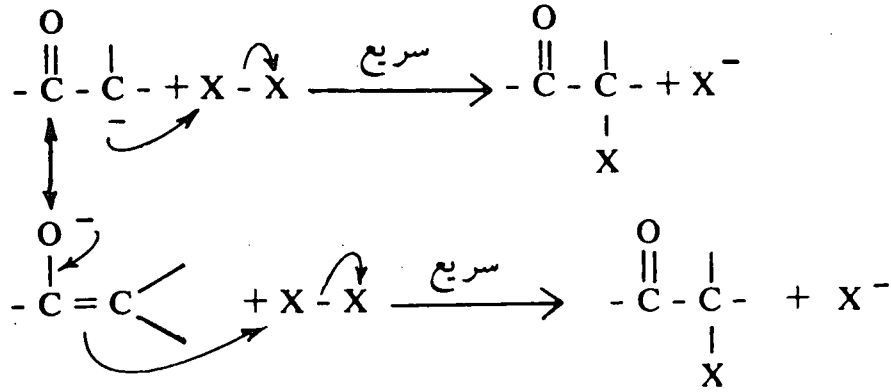
R = هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو مجموعة أروماتية.
X = كلور أو بروم أو يود.

وإذا ما وجدت أكثر من ذرة هيدروجين ألفا فإن التفاعل يستمر حتى
تستبدل جميع ذرات الهيدروجين هذه بالهالوجين.

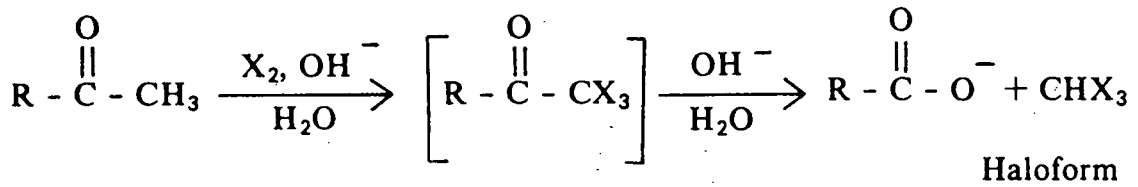


في الوسط القاعدي يتكون أيون الإنولات والذي يتم ببطء - كما أثبتت
الدراسات الحركية للتفاعل - ثم يعقبه تفاعل سريع بين الأيون والهالوجين وذلك
وفقاً للمعادلات التالية :





وتعتمد سرعة الهلجنة على كل من تركيز القاعدة وتركيز الألدheid أو الكيتون. ولا تعتمد هذه السرعة على تركيز الهالوجين أو على نوعيته فكل من الكلور أو البروم أو اليود تتفاعل بنفس السرعة للتركيز المعطى من المركب الكربونيلي أو القاعدة وهذا يتضح من ميكانية التفاعل إذ أن الخطوة البطيئة (الخطوة المحددة لسرعة التفاعل) هي الخطوة الأولى أي خطوة انتزاع بروتون ألفا. ومن أهم التطبيقات المخبرية لتفاعل هلجنة الألدهيدات والكيتونات في الأوساط القاعدية هو ما يحدث عند معاملة مركبات الكربونيل التي تحوي مجموعة مثل مرتبطة مباشرة إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل (-CO-CH₃) بالزيادة من الهالوجين والقاعدة، إذ يسير التفاعل وفقاً للمعادلة التالية:



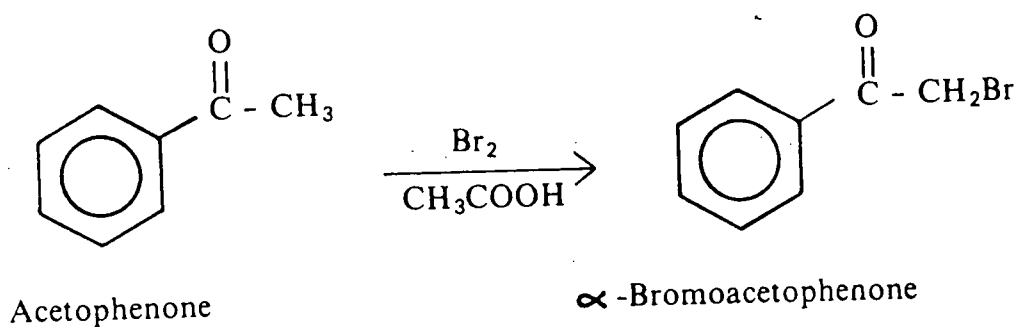
R = هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو مجموعة أروماتية.
X = كلور أو بروم أو يود.

ويطلق على هذا التفاعل «كشف هالوفورم» ويعتبر من أهم الكشوفات الوصفية للتعرف على مركبات الكربونيل التي تحوي مجموعة -CO-CH₃. ويعتمد

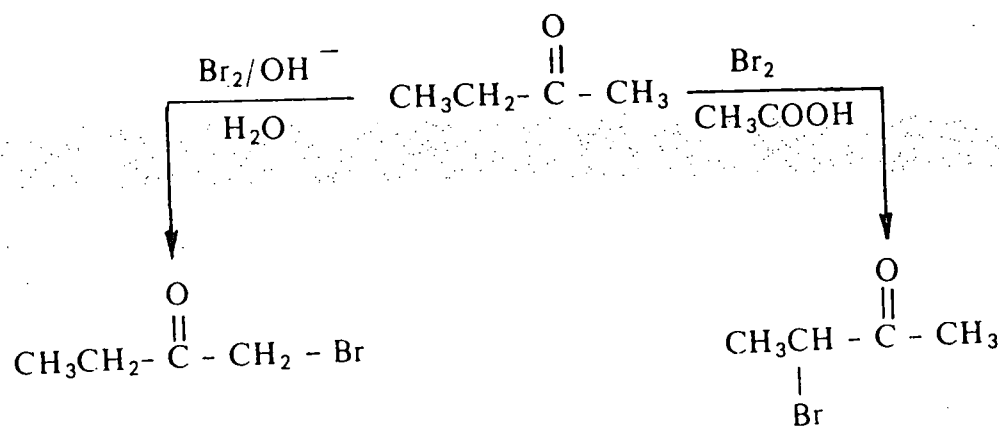
إجراء هذا التفاعل في المختبر على استخدام اليود حيث يتكون يودفورم الذي يسهل التعرف عليه عن طريق درجة الانصهار ولونه وكذلك رائحته المميزة.

أسس
الكيمياء
العضوية

هذا وتخضع الألدهيدات والكي-tonات التي تحوى ذرات هيدروجين ألفا للهلجنة في الأوساط الحمضية وبصورة مشابهة إلى حد بعيد لنفس التفاعل في الأوساط القلوية، ومن الأمثلة على ذلك:

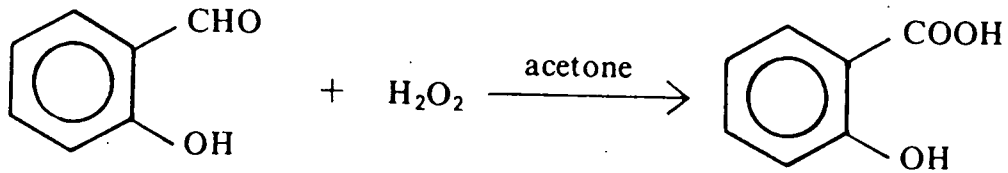
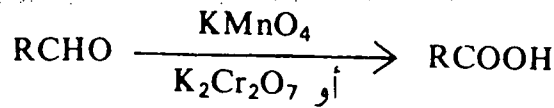


وتتم هلجنة الكي-tonات غير المتماثلة (التي يكون بها احتمال وجود ذرتي كربون ألفا لحدوث التفاعل) في الأوساط الحمضية على ذرة كربون ألفا التي تحمل عدداً أقل من ذرات الهيدروجين. وتجدر الإشارة هنا إلى أن هلجنة مثل هذه الكي-tonات في الأوساط القلوية يتم على نمط معاكس أى تحدث الهلجنة على ذرة كربون ألفا التي تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين كما يتضح من التالي:



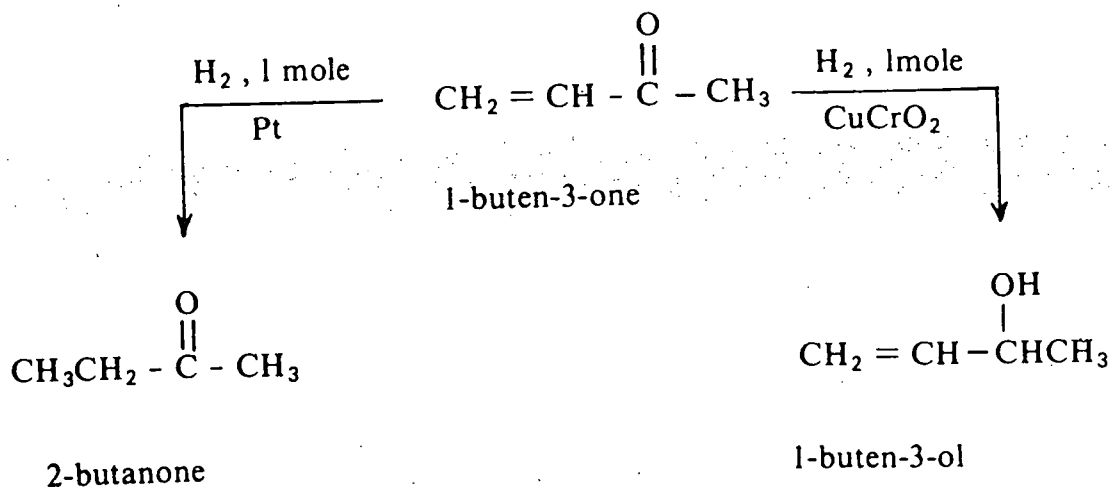
٥ - الأكسدة والاختزال :

(أ) الأكسدة: تتأكسد الألدهيدات بسهولة وتتحول إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة في حين أن الكيتونات لا تتأكسد تحت نفس الظروف التي تتم عندها أكسدة الألدهيدات. ومن المواد المؤكسدة التي تستخدم لهذا الغرض، البرمنجنات والكرومات وفوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين أو فوق أكسيد حمض الخل.

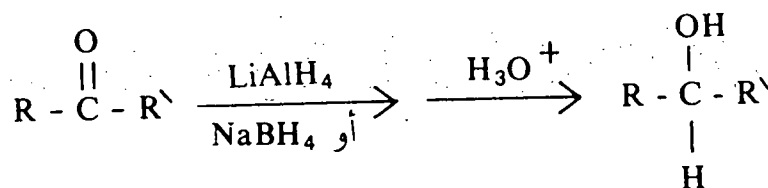


ونظراً لسهولة أكسدة الألدهيدات فإنه يمكن أكسدتها في وجود مواد مؤكسدة أضعف قوة من المواد المؤكسدة سابقة الذكر مثل كاشف تولن (محلول الفضة النشادري) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ حيث يختزل أيون الفضة إلى الفضة المعدنية.

(ب) الاختزال: سبق وأن أشرنا أن الألدهيدات والكيتونات يمكن اختزالها إلى الكحولات الأولية والثانوية على التوالي. وقد يتم الاختزال بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد (البلاتين أو البلاتيوم أو النيكل) أو بواسطة مواد كيميائية مختزلة مثل LiAlH_4 . للعامل المساعد أهميته في عملية الاختزال، فإنه بالإمكان اختزال نوع معين من الروابط دون تأثر النوع الآخر عند وجود النوعين القابلة للاختزال معاً في الجزيء، وذلك تبعاً لتغير العامل المساعد المستخدم، على سبيل المثال:



يستخدم الكثير من المواد الكيميائية لاختزال مجموعة الكربونيل ولكن أكثر هذه المواد استخداماً في المختبرات هما LiAlH_4 و NaBH_4 .

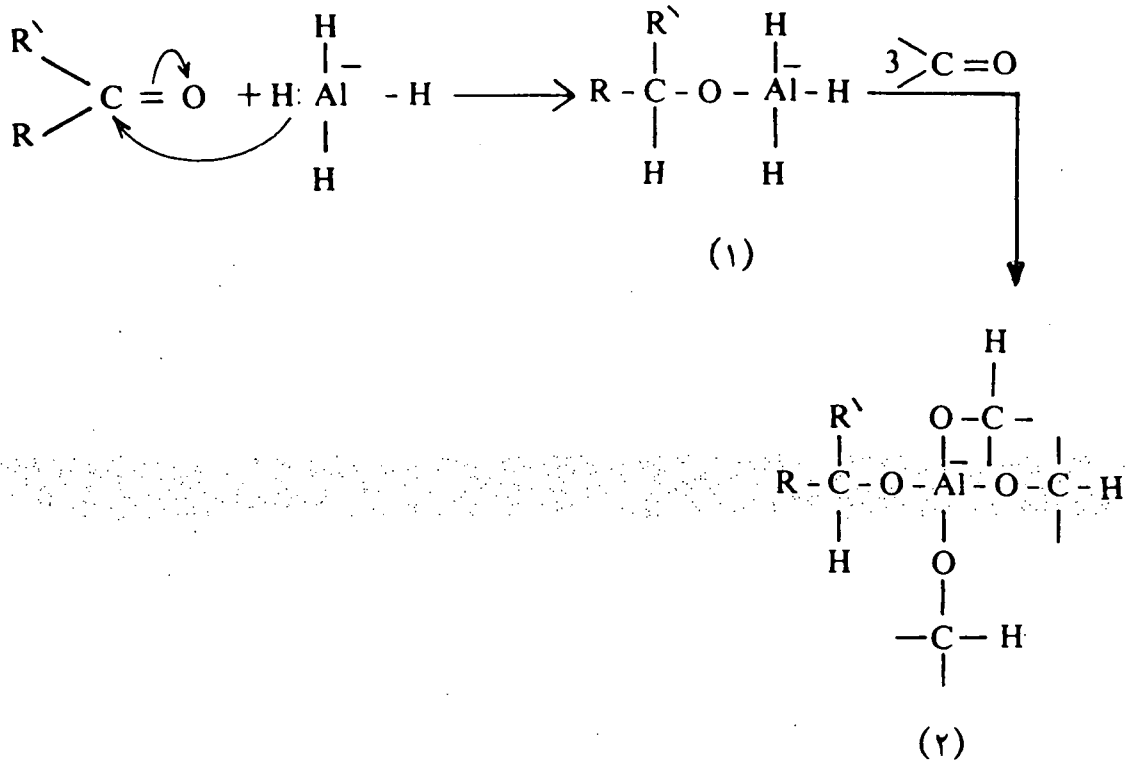


أدهيد أو كيتون

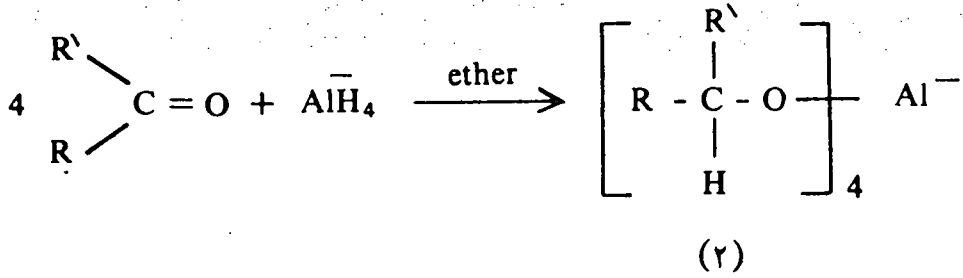
كحول أولى أو ثانوي

وتمثل كل من مادة LiAlH_4 ومادة NaBH_4 مصدراً لأيون الهيدريد (H^-) الذي يهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل (تفاعل إضافة نيكلوفيلية) لينتج ناتج الإضافة (١) الذي لا يزال في حد ذاته يحوي ثلاث أيونات هيدريد مرتبطة بذرة الألومنيوم وعليه فإن الأمر يحتاج إلى ٣ مولات أخرى من المركب الكربونيلي ليتكون ناتج الإضافة (٢)، بمعنى آخر تتفاعل أربعة مولات من المركب الكربونيلي مع مول واحد من LiAlH_4 .

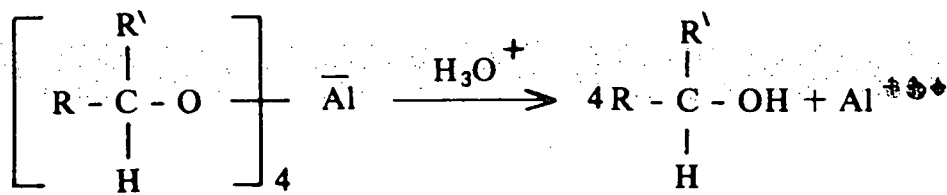
الفصل الثامن
الألدهيدات
والكيتونات



وللتبسيط تكتب المعادلة السابقة وفقاً للآتي :



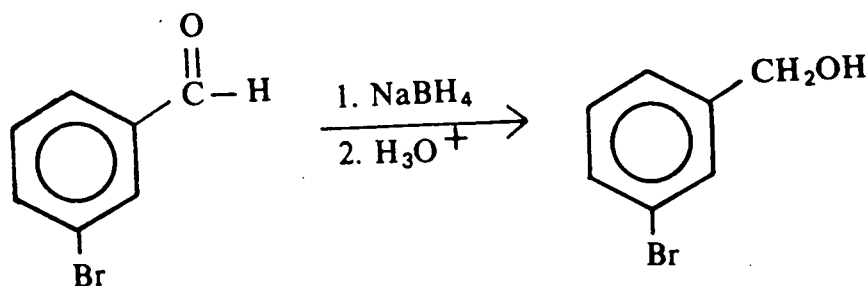
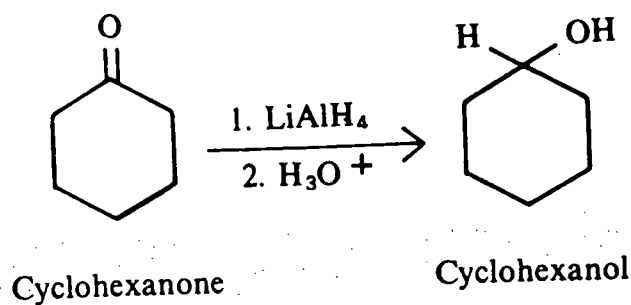
هذا ويتم في خطوة أخرى إضافة الماء المحمض الذي يقوم بدوره بتكسير الروابط الأكسجين والألومنيوم وكذلك إضافة البروتون إلى الأكسجين كي ينتج المركب الكحولي.



ومما تجدر الإشارة إليه أن تفاعلات الاختزال بواسطة LiAlH_4 يجب أن تتم في خطوتين منفصلتين تماماً:

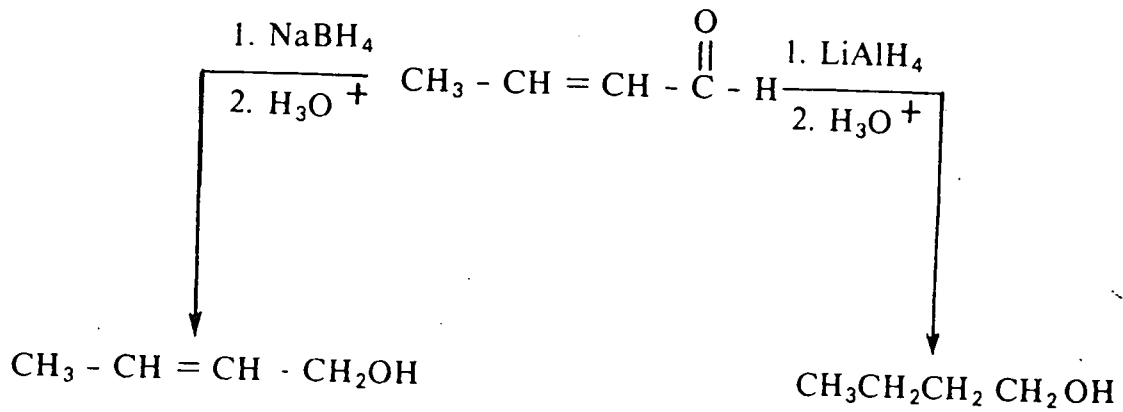
أولاً : تفاعل المركب الكربونيلي مع LiAlH_4 وتحت ظروف جافة تماماً
— في الغالب يستخدم الايثر أو داي جليم Diglyme .
ثانياً : التحلل بواسطة الماء (التميؤ).

فمن الضروري بمكان فصل الخطوتين عن بعض نظراً للفعالية الشديدة التي تتمتع بها LiAlH_4 مع المذيبات التي تمثل مصدراً للبروتونات مثل الماء أو الكحول.



ومن ناحية أخرى فإن NaBH_4 تتفاعل ببطء مع الماء أو الكحول وعليه في الكثير من تفاعلات الاختزال بواسطة هذه المادة يستخدم الماء أو الكحول كمذيب. وقلة فعالية NaBH_4 مقارنة بمادة LiAlH_4 تجعل منها ميزة في اختزال مجموعة فعالة وعدم تأثر أخرى إذا ما وجدت هذه المجموع في نفس الحزى، على سبيل المثال :

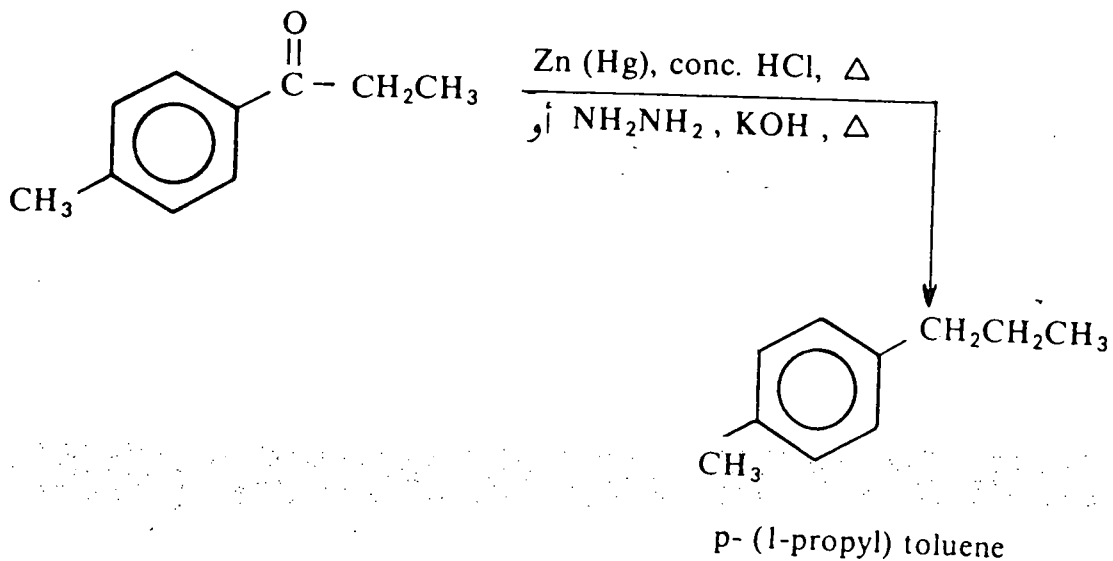
انفصل الثامن
الألدهيدات
والكيتونات



2-buten-1-ol

1-butanol

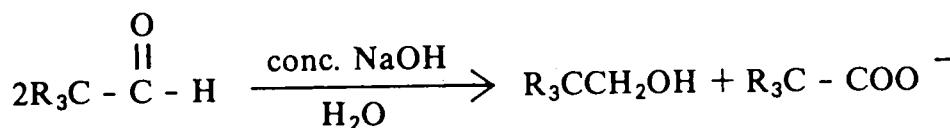
كما ويمكن أن تتحول مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات إلى مجموعة مثيلين (- CH₂ -) ويتم ذلك بطريقتين سبق ذكرهما هما طريقة كلمنسن وطريقة وولف - كيشنر. وناتج الاختزال واحد في الطريقتين بيد أن الاختلاف بينهما يكمن في الكواشف المستخدمة والوسط حيث تتم طريقة كلمنسن في الوسط الحمضي (وعليه تستخدم في اختزال المركبات التي تتأثر بالقواعد) في حين تتم طريقة وولف في الأوساط القلوية. وتستخدم هاتان الطريقتان على نطاق واسع لتحضير الأرينات (ألكيلات البنزين) وكبديل لألكلة فريدل - كرافتس.



فإذا ما أريد تحضير ألكيل بنزين مثل بارا (١ - برويل) تولوئين من الألكلة المباشرة للبنزين فإن الناتج يكون خليطاً من ألكيلات البنزين (راجع بحث تفاعلات الاستبدال الكتروفيلية).

٦ - تفاعل كانيزارو :

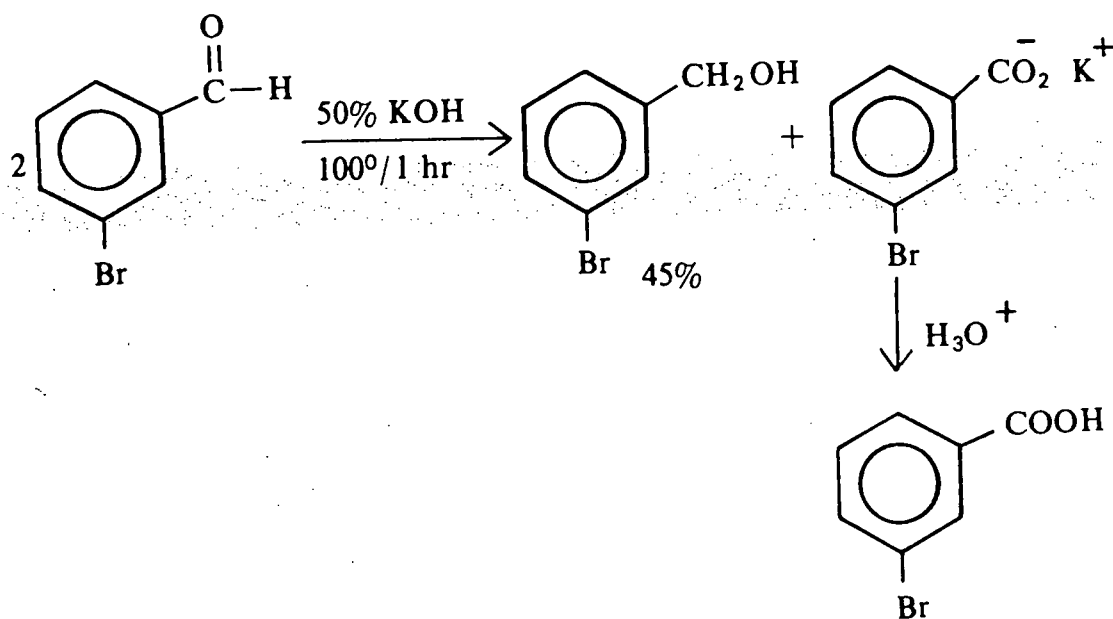
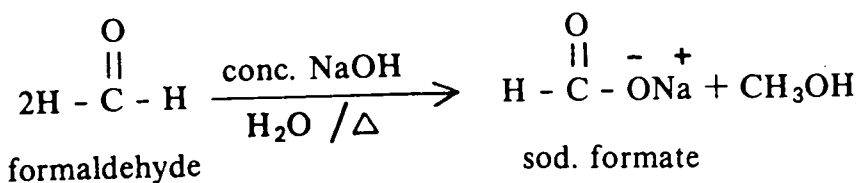
من المتوقع أن يكون الألدريد الذي يفتقر لذرة هيدروجين ألفا، غير فعال تجاه القواعد في غياب أي كاشف آخر، إلا أنه وجد أن مثل هذا الألدريد يتكاثف في محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم ويتكون خليط من الكحول المطابق والحمض الكربوكسيلي المطابق أي أن هذا التفاعل هو تفاعل أكسدة واختزال في آن واحد ويعرف بتفاعل، كانيزارو Cannizaro reaction.



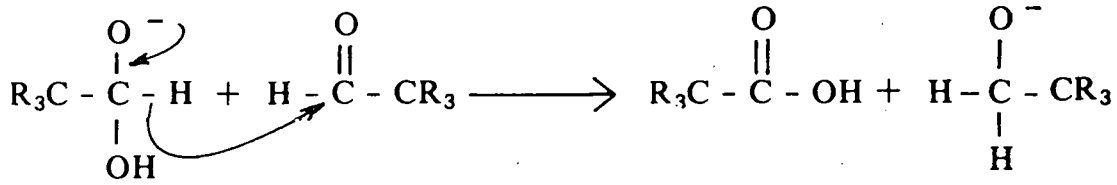
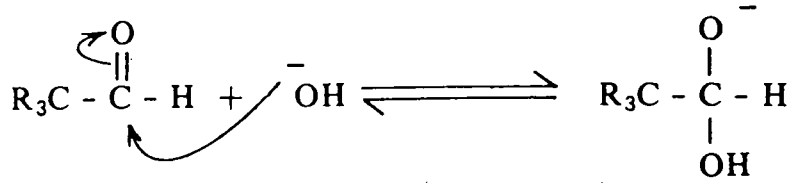
ألدريد لا يحوي ذرة هيدروجين ألفا

كحول أولي

ملح حمض الكربوكسيلي



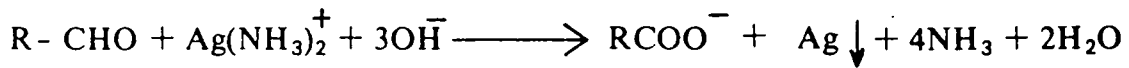
وتشمل ميكانيكية تفاعل كانيزارو هجوماً نيكلوفيلياً على ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدريد ثم انتقال أيون هيدريد (hydride ion, H⁻) كالتالي :



التعرف على الألدهيدات والكيتونات :

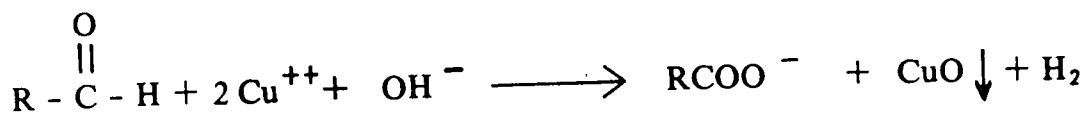
يمكن التعرف على الألدهيدات والكيتونات بإجراء الإختبارات الكيميائية التالية.

- ١ - تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع مشتقات الأمونيا مثل سيمي كربازيد و٢،٤ - ثنائي نيتروفينيل هيدرازين، وتتكون مشتقات صلبة يعتمد على درجات انصهار هذه المشتقات لتحديد نوعية الألدريد أو الكيتون.
- ٢ - كاشف تولنز. تتأكسد الألدهيدات بواسطة كاشف تولن حيث يختزل أيون الفضة إلى الفضة المعدنية أي تنفصل على هيئة مرآة.



مرآة الفضة
ملح الحمض الكربوكسيلي

٣ - محلول فهلنج. من التفاعلات التي يمكن استخدامها للكشف عن المجموعة الألدهيدية هو تفاعلها مع محلول فهلنج حيث تتأكسد بواسطة هذا الكاشف ويختزل أيون النحاس الثنائي إلى أحادي متحولاً إلى راسب أكسيد النحاس ذي اللون الأحمر المائل إلى البني.



ولا تتأكسد الكيتونات بواسطة هذا الكاشف سوى الكيتونات التي تحوي مجموعتي كربونيل متجاورة حيث تنفك الرابطة بين هاتين المجموعتين إثر الأكسدة.

٤ - كشف هالوفورم: ويمكن استخدامه للتعرف على مركبات الكيتونات التي

تحوي مجموعة $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$. أما بالنسبة للألدهيدات فلا تخضع لهذا الكشف عدا الأسيت ألدهيد، فهو الألدheid الوحيد الذي يحوي مجموعة $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

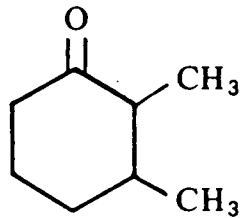
أسئلة عامة :

س ١ : عرف المصطلحات التالية :

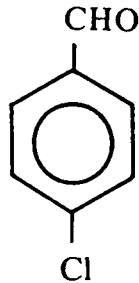
(أ) كيتال . (ب) هيمي أسيتال . (جـ) مجموعة واقية .

(د) تكثف ألدول . (هـ) تفاعل كانيزارو . (ز) سيانوهدرين .

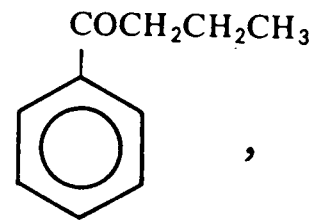
س ٢ : أعط أسماء مناسبة للمركبات العضوية التالية :



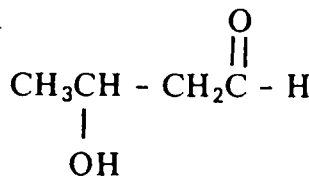
,



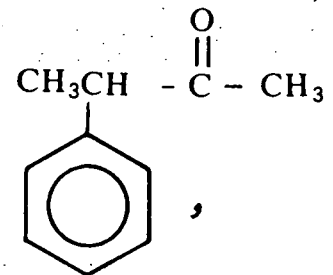
,



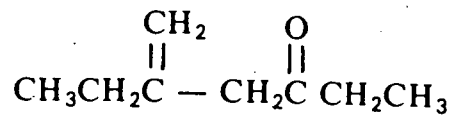
,



,



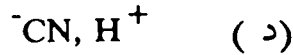
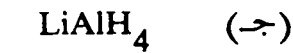
,



س ٣ : أكتب الصيغ البنائية لنواتج تفاعل فينل أسيتالدهيد مع :

(أ) NaHSO_3

(ب) cold dil. KMnO_4



(هـ) فينيل هيدرازين.

(و) كلوريد أيزوبروبيل ماغنسيوم، ماء.

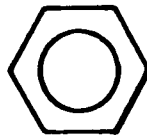
س ٤ : أذكر اختباراً كيميائياً بسيطاً للتمييز بين كل زوج من المركبات العضوية التالية:

(أ) ٢ — بنتانول و ٣ — بنتانول.

(ب) كحول بنزيل وفينيل أسيتالدهيد.

(ج) بنزالدهيد وبروبانال.

(د) أسيتون وأسيتالدهيد.



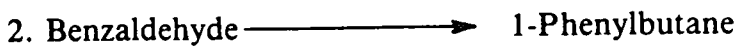
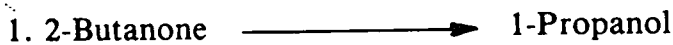
(هـ) بنزالدهيد و $\text{C} \equiv \text{CH}$

(و) ٢ — بنتانول و ٢ — بنتانول.

س ٥ : مبتدئاً من البنزين أو التولوين، أكتب المعادلات المناسبة لتحضير المركبات التالية:

بيوتيل بنزين، بارا- نيتروفينيل حمض الخل، ميتا — أمينو بنزالدهيد، بارا — هيدروكسي أسيتوفينون، بنزالدهيد، بنزوفينون، بارا — نيترو حمض بنزويك.

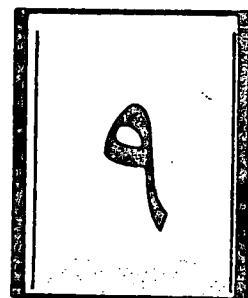
س ٦ : أكتب المعادلات اللازمة لتحويل المركبات العضوية التالية إلى النواتج مع كتابة الصيغ البنائية في كل حالة وكتابة الكواشف عندما يتم التحويل في أكثر من خطوة.



الفصل الثامن
الألدهيدات
والكيتونات

- | | | |
|-----------------|---|--------------------------|
| 4. Ethyne | → | 2-Butanone |
| 5. 2-Propanone | → | 1-Bromopropane |
| 6. Benzene | → | Propiophenone |
| 7. Benzaldehyde | → | 1-Methyl-1-Phenylethanol |
| 8. 2-Propanol | → | 2-Methyl-2-Pentanol |

الفصل التاسع : الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

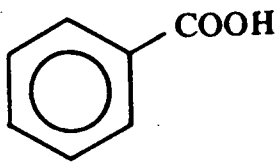


مقدمة :

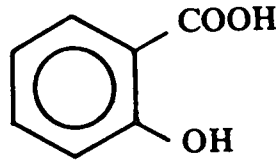
الحموض الكربوكسيلية مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة أو أكثر من COOH - المكونة في حد ذاتها من مجموعة الكربونيل ومجموعة الهيدروكسيل. من هذه الحموض ما هو أليفاتي حيث تكون مجموعة الكربوكسيل مرتبطة إلى مجموعة أليفاتية ومنها ما هو أروماتي حيث ترتبط مجموعة الكربوكسيل مباشرة إلى الحلقة الأروماتية أو قد يكون ارتباطها إلى الحلقة بواسطة سلسلة جانبية.

تسمية الحموض الكربوكسيلية :

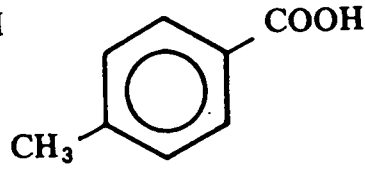
التسمية الشائعة. يغلب استعمال الأسماء الشائعة لكثير من الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية وهي تلك الأسماء المشتقة من أصل لاتيني. فمثلاً حمض فورميك (النمل) formic acid (الاسم اللاتيني للنملة formica)، حمض أسيتيك (الخل) acetic acid (الخل باللاتينية هو acetum)، حمض بيوتيريك (الزبدة) butyric acid (الزبدة باللاتينية هي butyrum)، وهكذا. هذا وهناك الكثير من الحموض الأروماتية لها أسماء شائعة.



حمض بنزويك
(حمض الجاوى)
Benzoic acid



حمض ساليسياليك
(حمض الصنفاص)
Salicylic acid



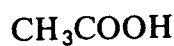
حمض بارا - تولويك
P-Toluic acid

أسم
الكيمياء
العضوية

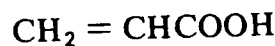
التسمية النظامية :

لا تختلف تسمية الحموض الأليفاتية عن تلك التسمية المستخدمة سابقاً لتسمية الطوائف العضوية. ووفقاً لهذه التسمية فإن مجموعة الكربوكسيل تأخذ الزعامة على معظم المجموعات الفعالة الأخرى الموجودة بصيغة الحمض وبذلك تعتبر هي الأصل والباقي فروع، وتتبع الضوابط التالية لتسمية هذه المركبات.

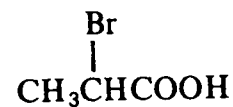
ترقم أطول سلسلة هيدروكربونية مستقيمة ابتداءً من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل، ويسمى الحمض عندئذ باستبدال الحرف e في اسم المركب الهيدروكربوني المطابق (مشبع أو غير مشبع) بالمقطع -oic acid. هذا وتذكر المجموعات البديلة أولاً ومرتبة ترتيباً أبجدياً بحيث يسبق كل مجموعة رقم ذرة الكربون التي ترتبط بها.



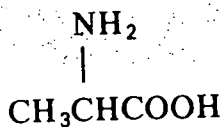
Ethanoic acid
(acetic acid)



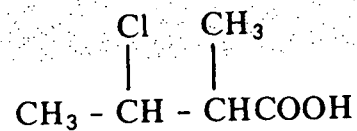
2-Propenoic acid
(acrylic acid)



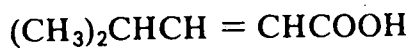
2-Bromopropanoic acid



2-Aminopropanoic acid
(alanine)

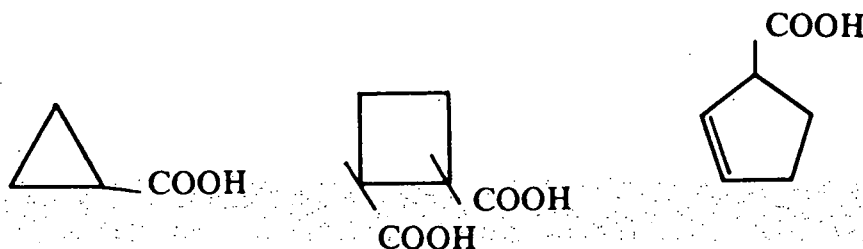


3-Chloro-2-methyl
butanoic acid



4-Methyl-2-Pentenoic acid

ترقم الحموض الكربوكسيلية الحلقية ابتداء من ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الكربوكسيل إلى أقرب مسار للتفرع أو إلى أقرب مسار لمجموعة فعالة أخرى بالجزء مثل الرابطة المضاعفة كما يتضح من الأمثلة التالية :

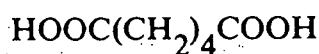


Cyclopropane
carboxylic acid

cis-1,2-Cyclobutane
dicarboxylic acid

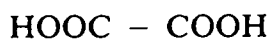
2-Cyclopent-
ene carboxylic acid

أما الحموض الكربوكسيلية التي تحمل مجموعتي كربوكسيل فتختار أطول سلسلة تحوي المجموعتين، ويستخدم المقطع اللاتيني Di (والذي يدل على ثنائي) قبل المقطع الدال على مجموعة الكربوكسيل.



Hexanedioic acid

وتستخدم في الغالب، الأسماء الشائعة للحموض ثنائية المجموعة الكربوكسيلية، فالاسم الشائع للحمض السابق هو حمض أدبيك Adipic acid. وفيما يلي بعض الحموض الكربوكسيلية ثنائية المجموعة الكربوكسيلية وقد وضعت أسماءها الشائعة بين الأقواس.



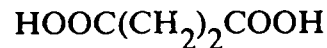
Ethanedioic acid

(oxalic acid)



Propanedioic acid

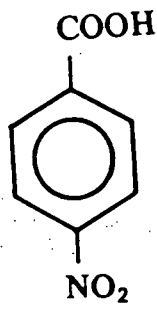
(malonic acid)



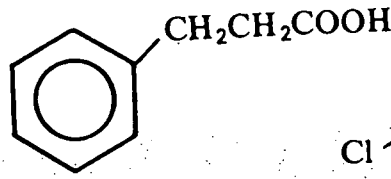
Butanedioic acid

(succinic acid)

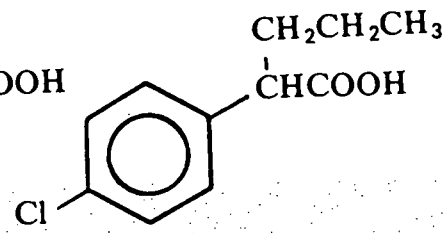
تسمى الحموض الأروماتية كما لو كانت مشتقة من حمض بنزويك Benzoic acid علماً بأن الكثير من هذه المشتقات لها أسماء شائعة مستقلة. وتبع التسمية النظامية في الحموض التي تكون فيها مجموعة الكربوكسيل غير مرتبطة بالحلقة الأروماتية مباشرة. ويتضح ماذكر أعلاه من الأمثلة التالية :



p-Nitrobenzoic acid



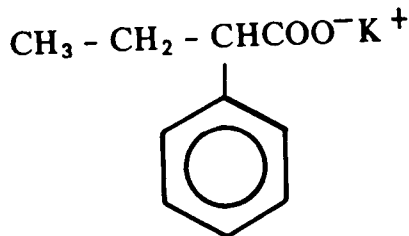
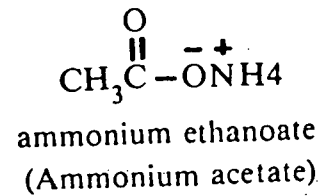
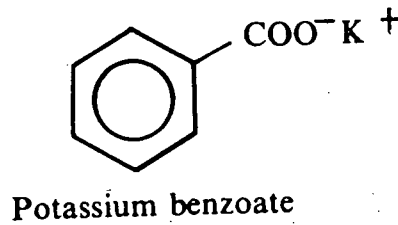
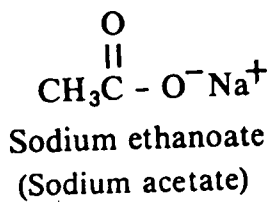
3-Phenylpropanoic acid



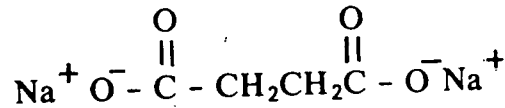
2-(p-Chlorophenyl)pentanoic acid

الاسم
الكيميائي
العضوي

هذا، وتسمى أملاح الحموض الكربوكسيلية باستبدال المقطع -oic acid بالمقطع -oate كما يتضح من الأمثلة التالية :



Potassium 2-phenylbutanoate.

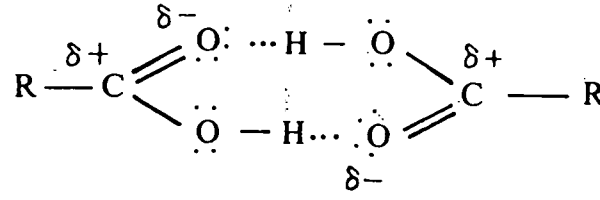


Sodium butanedioate

الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية :

الحموض الأليفاتية الدنيا مواد سائلة لا لون لها أو لها درجات انصهار منخفضة ولكنها لا تزال أعلى من درجات غليان معظم المركبات العضوية ذات الأوزان الجزيئية المقاربة. فدرجة غليان الحمض الكربوكسيلي أعلى بكثير من درجة غليان المركب الألكاني أو هاليد الألكيل التي تقابلها في الأوزان الجزيئية. تشبه الكحولات في قلة قابليتها للتطاير إلا أن لها درجات غليان أعلى بسبب ظاهرة

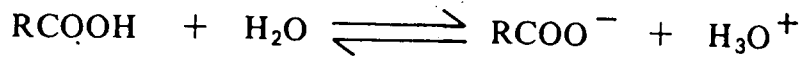
التجمع الجزيئي عن طريق الروابط الهيدروجينية الجسرية التي تحدث بترباط مجموعة كربوكسيل مع مجموعة كربوكسيلية بجزء آخر.



تذوب الحموض الأليفاتية البسيطة في الماء نظراً للقطبية العالية التي تتمتع بها مجموعة الكربوكسيل. وتقل خاصية الذوبان هذه بارتفاع الوزن الجزيئي. أما الحموض الأروماتية فهي قليلة الذوبان في الماء البارد، فمثلاً يذوب حمض بنزويك في الماء الساخن إلى حد ما، وهذه الخاصية صفة مميزة لكثير من الحموض الأروماتية فهي معتدلة الذوبان عادة في الماء الساخن. ويوضح جدول ٩ - ١ الخواص الفيزيائية لبعض الحموض الكربوكسيلية.

ثابت الحموضة :

توجد الحموض الكربوكسيلية في حالة اتزان مع أيون الكربوكسيلات (القاعدة المرافقة) وأيون الهيدروجين (البروتون H^+) في المحاليل المائية.




ويمكن حساب ثابت الحموضة (K_a) من العلاقة التالية:

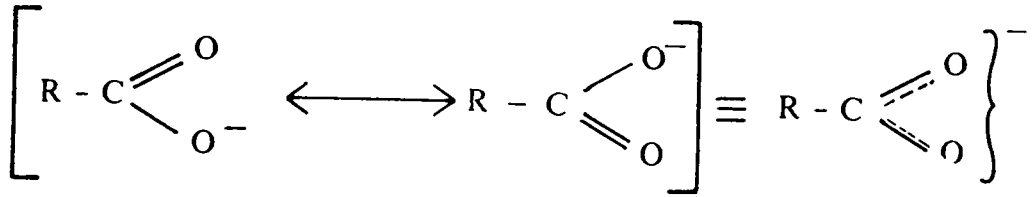
$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

ولكل حمض كربوكسيلي ثابت حموضة K_a مميز يقيس قوة حموضته حيث أنه كلما زادت قيمة K_a لمركب ما كلما زادت حمضيته. والحموض الكربوكسيلية حموض ضعيفة إلا أنها أقوى حموضة من الكحولات والفينولات نظراً لثبات التآرجح الخاص بأيون الكربوكسيلات (القاعدة المرافقة).

جدول ٩ - ١: الخواص الفيزيائية لبعض الحموض الكربوكسيلية

الذوبانية في الماء g/100 gH ₂ O	ثابت الحموضة K _a (H ₂ O) at 25°	درجة الغليان	درجة الانصهار	الصيغة	اسم الحمض الكربوكسيلي
يلدوب بجميع النسب	٤-١٠ × ١٧٧	١١٨	١٦٥	HCOOH	Methanoic acid (formic)
	٥-١٠ × ١٧٥	٣٩٠	١٦٤	CH ₃ COOH	Ethanoic acid (acetic)
	٣-١٠ × ١٤٤	١٩٢	١١	ClCH ₂ COOH	Chloroethanoic acid (chloroacetic)
ذواب في الماء	٢-١٠ × ٣٣٣	١٤١	٢٢-	Cl ₂ CHCOOH	Dichloroethanoic acid
يلدوب بجميع النسب	٥-١٠ × ١٣٣	١٦٤	٦-	CH ₃ CH ₂ COOH	Propanoic acid (Propionic)
	٥-١٠ × ١٥٥	١٨٧	٣٤-	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butanoic acid (butyric)
٣٧	٥-١٠ × ١٦٦	٢٠٥	٣-	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Pentanoic acid (valeric)
١	٥-١٠ × ١٣٣	٢٣٩	١٦	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Hexanoic acid (caproic)
٠٧	٥-١٠ × ١٢٨	٢٦٩	٣١	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	Octanoic acid (caprylic)
٠٢	٥-١٠ × ١٣٤	٣٩٠	٦٤	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	Decanoic acid (capric)
غير ذواب				CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Hexadecanoic acid (palmitic)
١٨٠٢٧	٥-١٠ × ٦٥	٢٤٩	١٢٢	COOH	Benzoic acid
٢٠٠٢٦	٥-١٠ × ٥٦	٢٦٥	٧٦٧	 C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	Phenylethanoic acid (Phenylacetic)

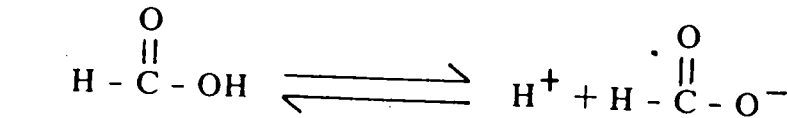
الاسماء
الكيميائية
العضوية



القاعدة المرافقة

فانتشار الشحنة على ذرتي الأكسجين يزيد من ثبات القاعدة المرافقة وهذا يسهل فقدان أيون الهيدروجين من مجموعة الكربوكسيل. وكلا شكلي التآرجح أعلاه لهما طاقة متساوية ويؤديان إلى إسهام متساو من هجين التآرجح أي أن الشحنة السالبة لا موضعية delocalized بين كلتي ذرتي الأكسجين وتخص كل ذرة أكسجين شحنة جزئية سالبة.

سبق وأن رأينا أن المجموعات الألكيلية هي سبب الاختلاف البسيط في حمضية كل من الماء والكحولات، وعلى ضوء ذلك فإن تنوع المجموعات البديلة في الحمض حتماً سيغير من حمضية المادة. إن أبسط حمض كربوكسيلي هو حمض فورميك، الذي فيه ذرة هيدروجين مرتبطة مباشرة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل، والفرد الثاني من هذه الطائفة هو حمض الخل (حمض أسيتيك) وفيه مجموعة الميثيل مرتبطة بالمجموعة الكربوكسيلية ومجموعة الميثيل هي مجموعة مانحة للإلكترونات بالمقارنة لذرة الهيدروجين. وتأثير تنفير الإلكترونات لهذه المجموعة يضعف حمضية حمض الخل، ويرجع ذلك إلى أن المجموعات الألكيلية (مجموعات مانحة) سوف تقلل من ثبات القاعدة المرافقة مما يقلل تركيزها وبالتالي يكون تركيز البروتون قليلاً وهذا يعني أن المركب أقل حمضية.

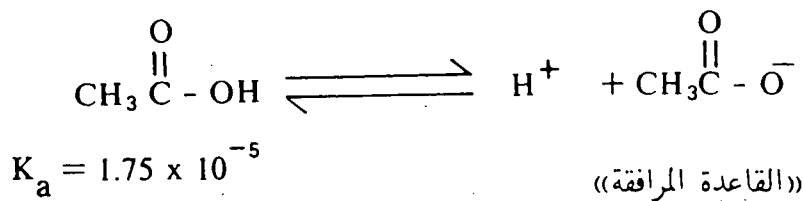


$$K_a = 2.14 \times 10^{-5}$$

«القاعدة المرافقة»

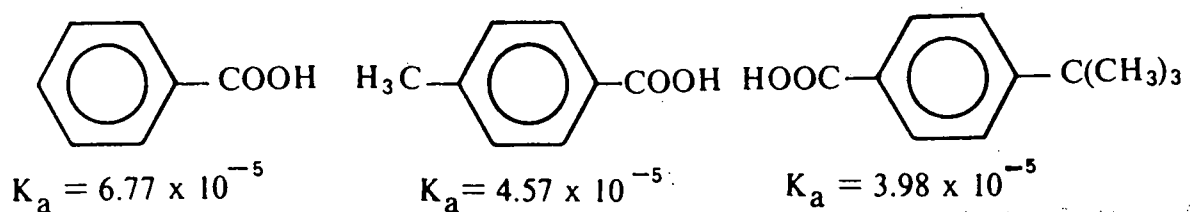
أكثر ثبات

(أكثر تركيزاً، وهذا يعني أن تركيز H^+ أكثر)

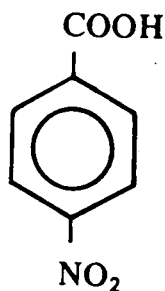


أقل ثبات (بسبب مجموعة CH_3 المانحة الكترونات للأيون المتختم بالالكترونات) «أقل تركيز» (وهذا يعني أن تركيز H^+ أقل).

ولكن حلقة البنزين أكثر سالبة كهربية من مجموعة الألكيل لأنها تتألف من ذرات كربون من النوع sp^2 ولهذا فإن حمض بنزويك أقوى حموضة من حمض الخل بسبب التأثير التحريضي لمجموعة الفينيل الساحبة. كما أن استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر من حلقة البنزين بمجموعة مانحة للالكترونات يؤدي إلى ضعف الحموضة في المركبات الناتجة من هذا الاستبدال، ويعزى ذلك لنفس الأسباب السابقة وهو مدى ثبات القاعدة المرافقة، كما يتضح من الأمثلة التالية :



والعكس فإن إدخال مجموعات ساحبة للالكترونات بدلاً من المجموعات الألكيلية فإن هذا يؤدي إلى ازدياد في قوة الحموضة للمركبات الناتجة بسبب التأثير التحريضي لهذه المجموعات، ويقدر مايزداد عدد هذه المجموعات فإن صدى هذا التأثير يكون أقوى كما يتضح من الأمثلة التالية :



$$K_a = 37 \times 10^{-5}$$



$$K_a = 1.38 \times 10^{-3}$$



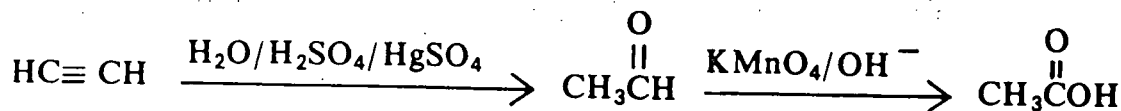
$$K_a = 5.02 \times 10^{-2}$$



$$K_a = 2.24 \times 10^{-1}$$

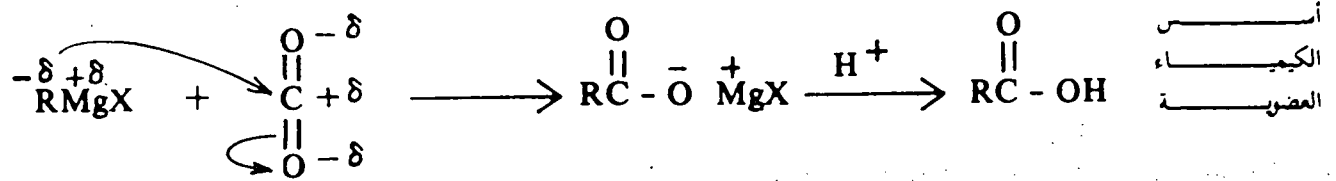
طرق تحضير الحموض الكربوكسيلية :

تعتبر الدهون النباتية والحيوانية (الفصل التاسع عشر) أهم المصادر للحصول على الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية إذ تتحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية بدرجة كبيرة من النقاوة. ويمكن الحصول على حمض الخل، الذي يعتبر مثلاً نموذجياً للحموض الأليفاتية أحادية المجموعة الكربوكسيلية من أكسدة الأستالدهيد، الذي ينشأ من إضافة الماء إلى الأستيلين.

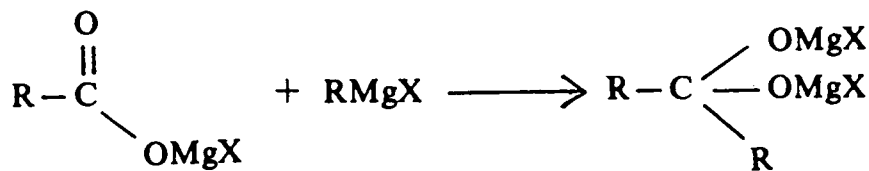


هذا وقد سبق لنا استعراض بعض الطرق لتحضير الحموض الكربوكسيلية مثل أكسدة الأوليفينات أو أكسدة الألدهيدات والكحولات الأولية. ومن أفضل الطرق المتبعة لتحضير الحموض الأروماتية هي أكسدة الكيالات البنزين وقد مر علينا دراسة هذه الطريقة تفصيلاً. وعدا ذلك فإن أهم الطرق المخبرية الشائعة لتحضير الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية هي الطرق التالية :

(أ) تفاعل كاشف جرينارد مع ثاني أكسيد الكربون. يتفاعل كاشف جرينارد مع CO_2 ويتكون أيون الكربوكسيليت، ومن ثم الحمض الكربوكسيلي الحر عند معاملة هذا الأيون بحمض معدني وذلك وفقاً للمعادلة العامة التالية :

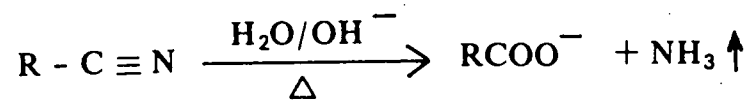


وتعتبر هذه الطريقة عامة لتحضير الحموض الكربوكسيلية شريطة أن يكون الهاليد، الذي يحضر منه كاشف جرينارد، لا يحوي مجموعة فعالة أخرى تتفاعل مع كاشف جرينارد. هذا وقد يخطر بالبال أن ملح الحمض المتكون في التفاعل السابق قد يتفاعل في خطوة أخرى مع الكاشف نظراً لاحتوائه على مجموعة الكربونيل على النحو التالي :

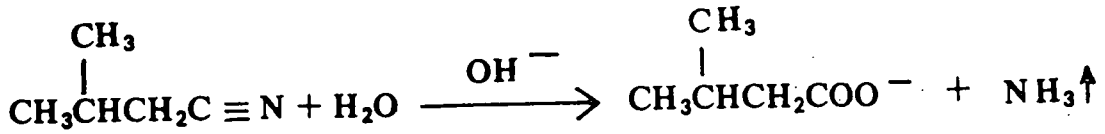


ولكن وجد عملياً أن الخطوة السابقة لا تحدث حتى لو حدث التفاعل في درجة حرارة الغرفة. وفضلاً عن ذلك فإن المتبع في المختبر لتحضير الحموض الكربوكسيلية وفقاً لهذه الطريقة هو إضافة كاشف جرينيارد إلى CO_2 الصلب (dry ice) أي عند درجات حرارة منخفضة.

(ب) من النتريلات تتحلل النتريلات مائياً في الأوساط القلوية، إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة كما يتضح من المعادلة التالية:

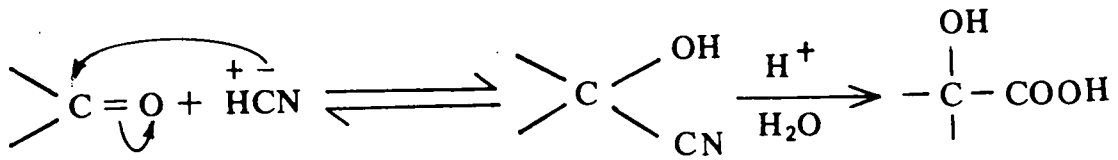


مركب نيتريلى

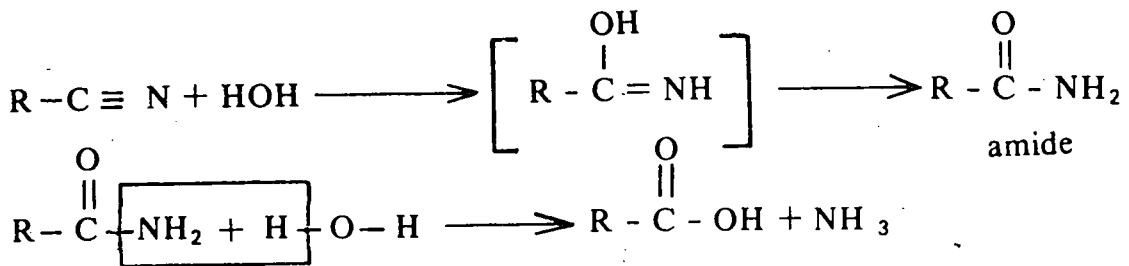


2-Methylpropanenitrile

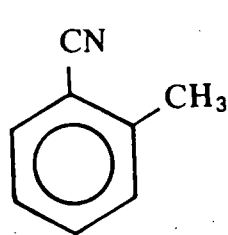
ويستخدم هذا التفاعل على نطاق واسع لتحضير «ألفا - هيدروكسي الحموض» وذلك من التحلل المائي لمركبات سيانو هيدرين التي تنشأ بدورها من معاملة الكيتونات أو الألدهيدات بسيانيد الهيدروجين وكذلك من معاملة هاليدات الألكيل بسيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم.



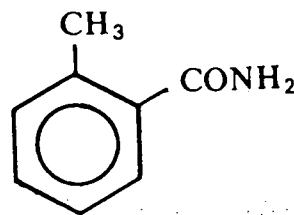
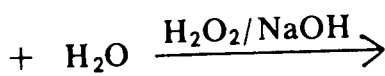
وتحلل النتريلات على خطوتين :



كما أن التحلل المائي المعتدل يؤدي إلى تكون الأميد المطابق، فمثلاً إضافة فوق أكسيد الهيدروجين إلى التحلل النتريلي هذا يفني بالغرض :



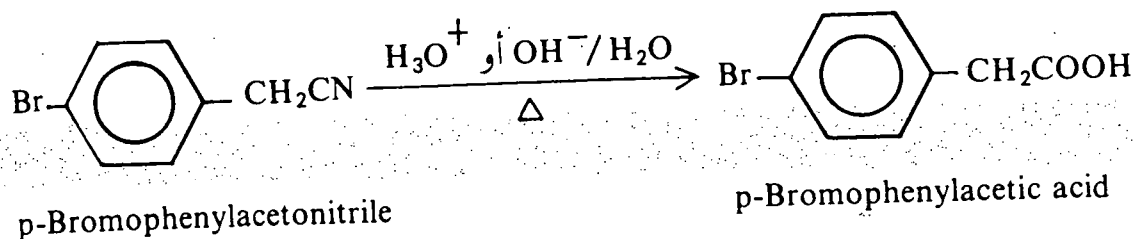
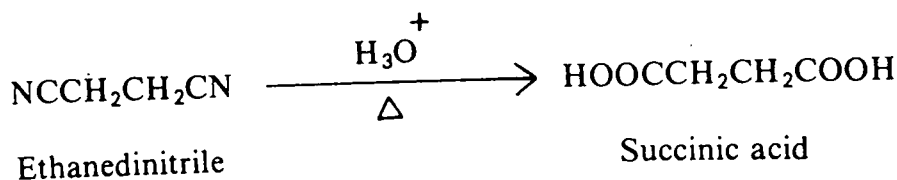
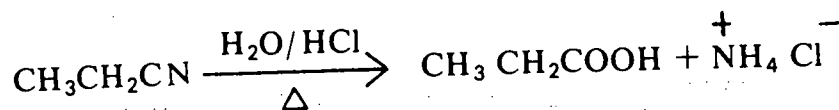
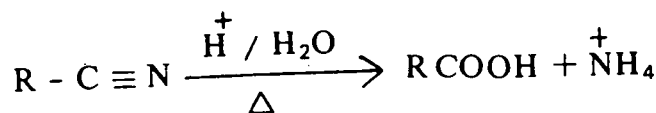
2-Methylbenzonitrile



2-Methylbenzamide(92%)

أسم
الكيمياء
العضوية

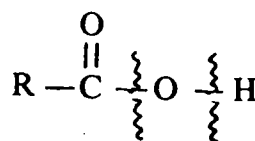
هذا وتحلل النتريلات مائياً في وسط حمضي، مثل حمض الهيدروكلوريك أو حمض الكبريتيك، إذ يتكون في هذه الحالة الملح الأمونيومي للحمض غير العضوي المستخدم بالإضافة إلى الحمض الكربوكسيلي.



تفاعلات الحموض الكربوكسيلية :

من النظر إلى المجموعة الفعالة المميزة للحموض الكربوكسيلية وهي

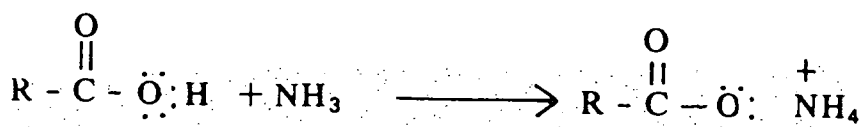
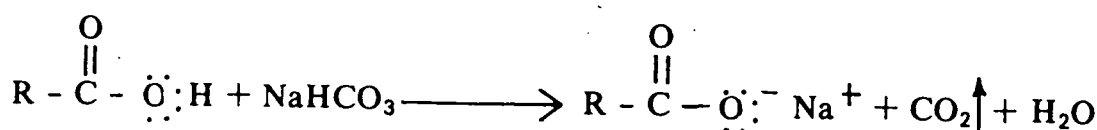
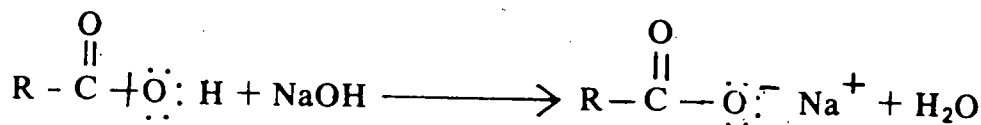
مجموعة الكربوكسيل -COOH، فإن هناك احتمالين لكسر الروابط في هذه المجموعة.



وعليه فإن التفاعلات التي تتميز بها الحموض الكربوكسيلية هي تفاعلات تنفصم فيها الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين وتفاعلات تنفصم فيها الرابطة بين الأكسجين وذرة كربون مجموعة الكربونيل. هذا بالإضافة إلى أن هناك تفاعلات أخرى معينة للحموض الكربوكسيلية لا تنطبق ونوعي التفاعلات المذكورة أعلاه، وسندرس الآن بعض النماذج لجميع هذه التفاعلات.

١ - تكوين الأملاح :

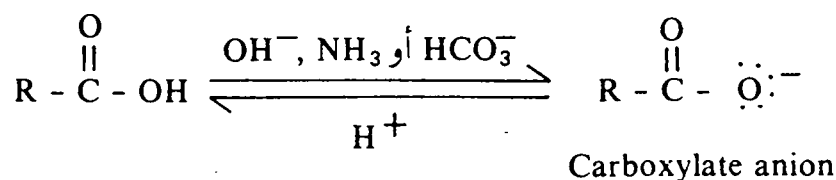
تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع المحاليل المائية من هيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم أو النشادر وتعطي أملاحاً ذوابة (أملاح المعادن الثقيلة في العادة غير ذوابة).



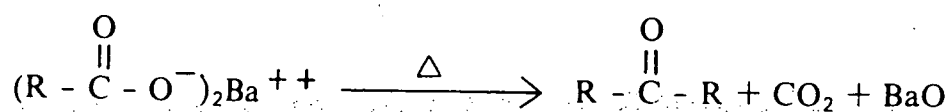
Ammonium carboxylate salt

ويعتمد على هذا التفاعل للتمييز بين الحموض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء من جهة وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء من جهة أخرى إذ تذوب الحموض الكربوكسيلية في المحاليل المائية لكل من هيدروكسيد الصوديوم والبيكربونات والنشادر. أما الخاصية الحمضية في الفينولات فضعيفة لدرجة أن ليس لها القدرة على أن تحرر CO_2 من البيكربونات وذلك على الرغم من أنها ذوابة في القاعدة القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم. أما الكحولات غير الذوابة في الماء فلا تذوب في المحاليل القاعدية القوية منها أو الضعيفة.

هذا ويمكن إرجاع أملاح الحموض الكربوكسيلية إلى الحموض الحرة عند معادلتها بمحاليل الحموض المعدنية.

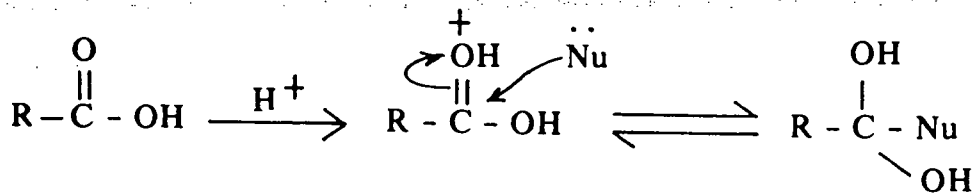


وميزة تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القاعدة وكذلك إرجاع أملاحها إلى حموض حرة، هي تسهيل عملية فصل الحموض عن المركبات العضوية الأخرى. يؤدي التحلل الحراري لأملاح الحموض الكربوكسيلية إلى فقدان CO_2 ونشوء المركب الكيتوني المتناظر أي يحمل مجموعتي هيدروكربون الحمض الكربوكسيلي المستخدم.

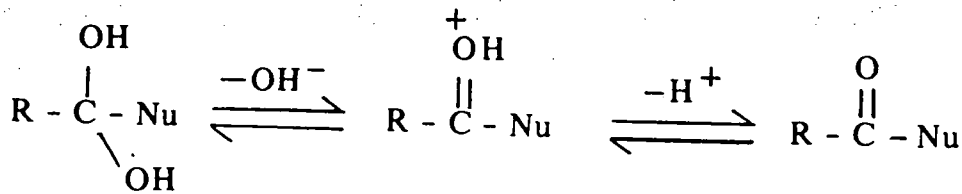


ويعتبر هذا التفاعل من التفاعلات المخبرية الشائعة لتحضير الكيتونات المتناظرة، ولكنه يصبح غير عملي لتحضير الكيتونات إذا ما كان الحمض العضوي ذا وزن جزيئي كبير وذلك نظراً لقلّة المردود أو انعدامه تماماً. وتجدر الإشارة هنا إلى أن الطريقة الصناعية لتحضير الأسيتون تعتمد على هذا التفاعل إذ تتركز على إمرار حمض الخل في أنابيب ساخنة تحوي أكسيد المنجنيز (MnO).

٢ - تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية هي أهم التفاعلات التي تقوم بها الحموض الكربوكسيلية. وفي هذه التفاعلات يهاجم الكاشف النيكلوفيلي ذرة كربون مجموعة الكربونيل التي تأخذ شحنة إيجابية جزئية (δ^+) نظراً لفارق السالبية الكهربية بين ذرة الكربون وذرة الأكسجين. ويتم هذا الهجوم في وجود الحموض المعدنية كعوامل مساعدة لأن إضافة بروتون الحمض يؤدي إلى تكوين رابطة هيدروجينية على ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل، وهذا يزيد من قابلية ذرة كربون هذه المجموعة للهجوم النيكلوفيلي.



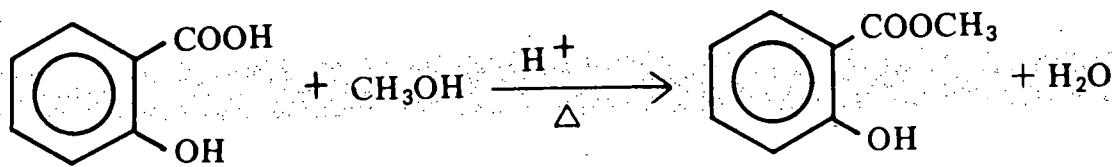
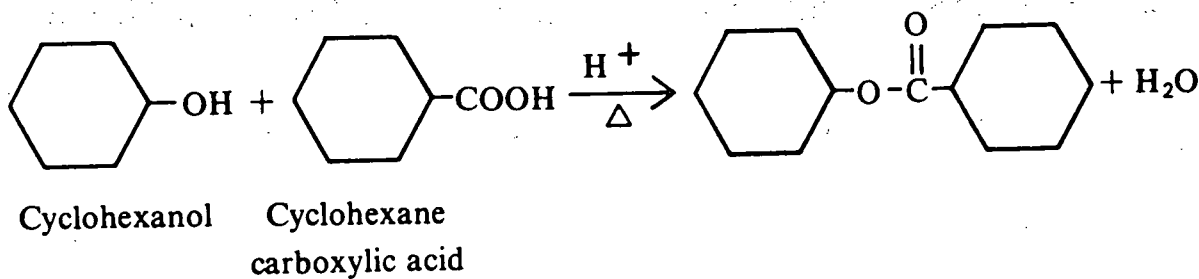
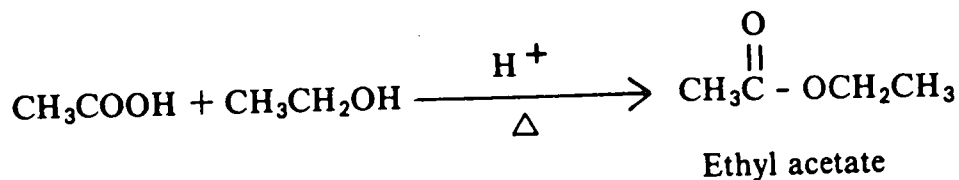
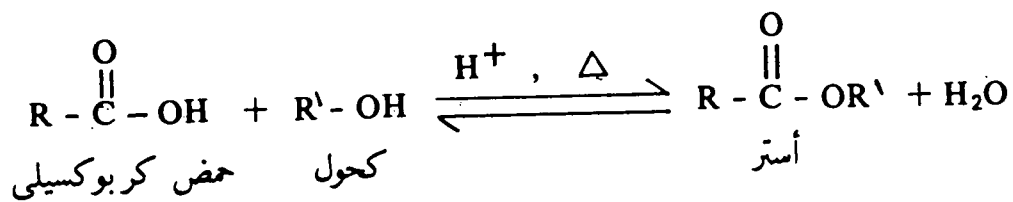
ويتبع ذلك انقسام رابطة C - O وفقدان بروتون، ومن ثم يتكون ناتج الهجوم النيكلوفيلي.



وتعرف مجموعة $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ بمجموعة الأسيل (acyl). وإذا ما كان Nu مجموعة الكوكسي (OR) أو ذرة هالوجين أو مجموعة أمينية أو مجموعة كربوكسيلات (RCOO) فإن هذه المشتقات تعرف في مجموعها بمشتقات الحموض الكربوكسيلية. وتشارك هذه المشتقات مع الحموض في وجود مجموعة الأسيل، وعليه فإنها تقوم بتفاعلات مشابهة. ونورد الآن أمثلة على تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية للحموض الكربوكسيلية إلا أنها ستناقش بشيء من التفصيل عند دراسة مشتقات الحموض الكربوكسيلية في نهاية هذا الفصل.

(أ) أسس
الكيمياء
المعضية

تكوين الأسترات. تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الكحولات ويتكون مركبات الأسترات esters. وتعرف العملية في حد ذاتها بالأسترة esterification. ويحفز تفاعل الأسترة هذا بالحموض المعدنية القوية ويتم أيضاً في غياب الحموض ولكن ببطء.

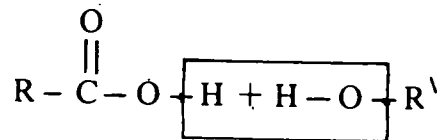
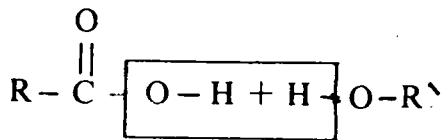


وتفاعل تكوين الأستر تفاعل عكسي أي أن الأستر يتحلل مائياً إلى الحمض. ومن الأدلة التي تشير إلى الطبيعة العكسية لهذا التفاعل هو إجراء التفاعل بتركيز مختلفة من المواد المتفاعلة. فعلى سبيل المثال،

الفصل التاسع
الحموض
الكربوكسيلية
ومشتقاتها

إذا ما استخدم ٥ مولات من كحول الايثيل ومول واحد من حمض الخل فإن مردود الاستر هو ٩٦٪ مقارنة بمردود من هذا الاستر لا يتجاوز ٦٥٪ إذا ما أجريت التجربة باستخدام مول واحد من الكحول والحمض. ونتيجة التجربة هذه تنطبق ومبدأ لوشاتليه الذي يقضي بتأثير التركيز على الاتزان. وعليه فإن هذا التفاعل يتم في وجود الزيادة من الكحول، فضلاً عن ذلك أنه يخدم كمذيب في التفاعل.

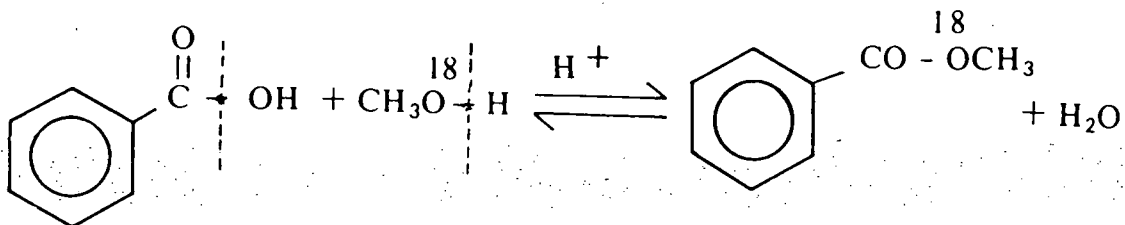
هناك تساؤل عن النوعية التي يتم بها تكسير الروابط في كل من الحمض والكحول حيث يوجد احتمالان :



كسر رابطة أكسجين مجموعة الأسيل

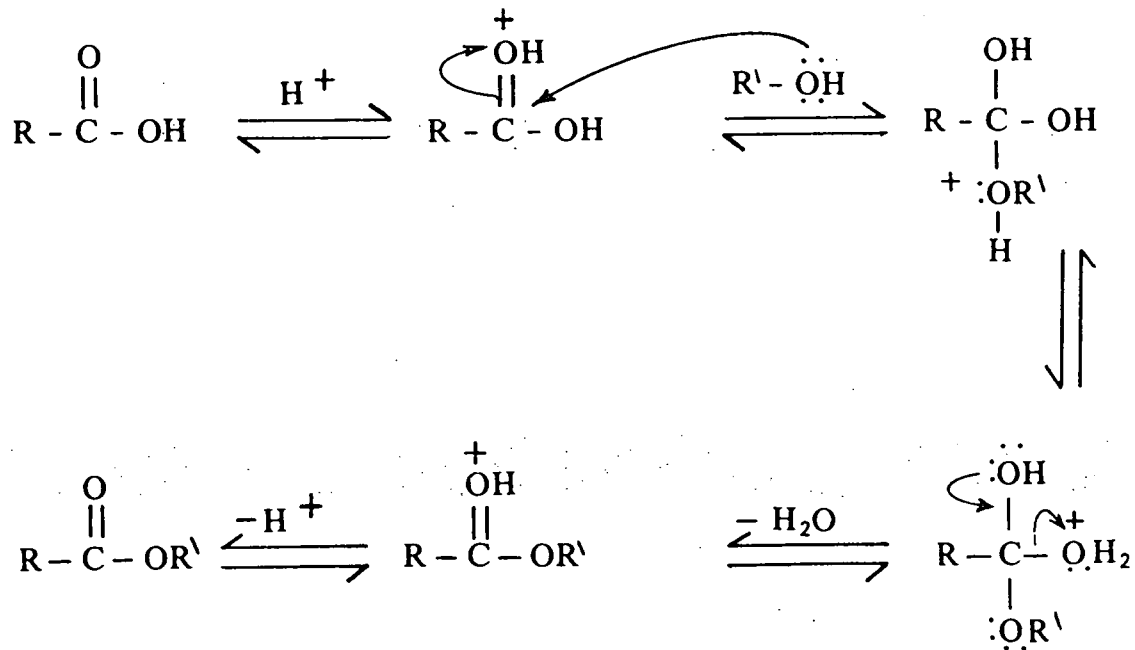
كسر رابطة أكسجين مجموعة الألكيل

ولقد بقيت الإجابة على هذا التساؤل غير معروفة لفترة من الزمن حتى أصبح استخدام نظائر الأكسجين لدى الكيميائي أمراً ميسوراً. فكما ثبت من التجربة أن تشكل الاستر المثيلي لحمض بنزويك يحدث وفقاً لتكسير الروابط كما هو موضح بالمعادلة التالية :



حيث ثبت عملياً أنه في تفاعل حمض بنزويك من الكحول
الميثيلي المرقم بالأكسجين ذي الوزن الذري ١٨ (^{18}O) تظهر ذرة
الأكسجين المرقمة في الاستر المتكون من التفاعل.

ويتم تفاعل الأسترة وفقاً للميكانيكية التالية :

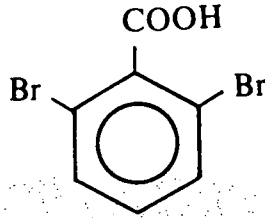


وتلعب العوائق الفراغية دوراً هاماً في عملية الأسترة إذ تتم ببطء،
ويمكن أن يتضح ذلك من السرعة النسبية لعملية الأسترة الميثيلية
للحموض الثلاثة التالية:

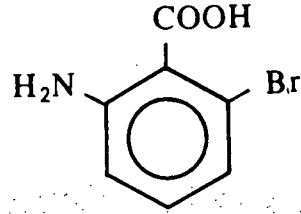
معدل سرعة التفاعل

CH_3COOH	1.0
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	3.7×10^{-2}
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CHCOOH}$	بطيء جداً لدرجة أنه يصعب قياسه

هذا وقد لا تتم الأسترة إطلاقاً في بعض الأحيان عند وجود مجموعات كبيرة حول مركز التفاعل، فمثلاً لا يمكن أسترة الحمضين التاليين عند معاملة أيهما بالكحول في وسط حمضي.



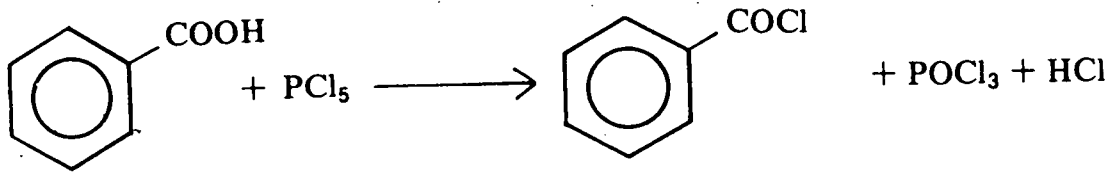
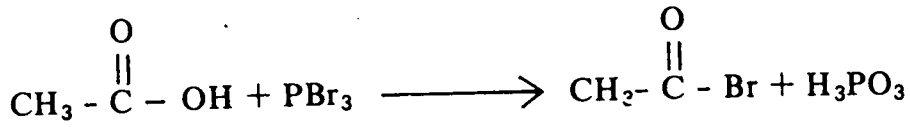
2,6-Dibromobenzoic acid



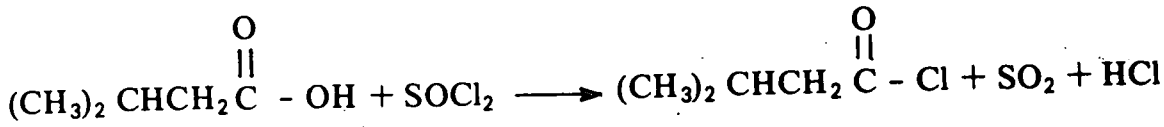
2-Bromo-6-aminobenzoic acid

ولنفس الأسباب (العوائق الفراغية) فإن الأستر الميثيلي أو الأيثلي لأي من الحمضين السابقين لا يتحلل بمحاليل الحموض المائية إلى الحمض الكربوكسيلي المطابق وعليه لابد من إتباع طرق خاصة في كلتي الحالتين.

(ب) تكوين هاليدات الحموض. تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع هاليدات الفوسفور، بنفس الطريقة التي تتفاعل بها مع الكحولات. وتحل ذرة الهاليد محل مجموعة -OH- ويتكون هاليد الحمض.



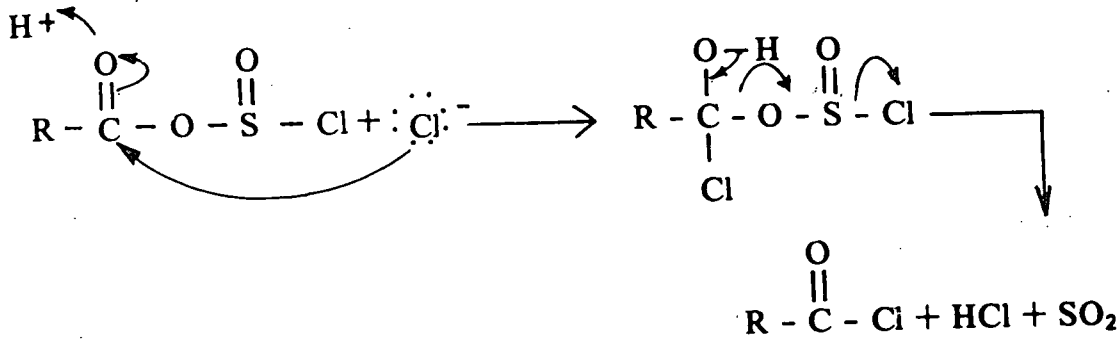
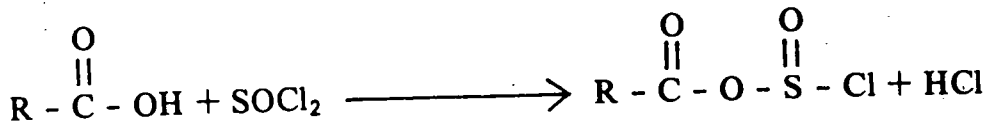
هذا ويمكن الحصول على كلوريد الحمض الكربوكسيلي من تفاعل الحمض مع كلوريد ثيونيل كما يتضح من المعادلة التالية :



Isovaleric acid

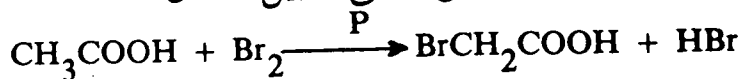
Isovaleryl chloride

وهذه الطريقة هي الأكثر شيوعاً في تحضير كلوريدات الحموض، فهي بدون شك تؤدي إلى كلوريد حمض على درجة كبيرة من النقاوة لأن النواتج الأخرى هي غازات. أما ميكانيكية هذا التفاعل فغير معروفة إلا أن أحد الاحتمالات المعقولة هو الذي يتم وفقاً للمعادلتين التاليتين :

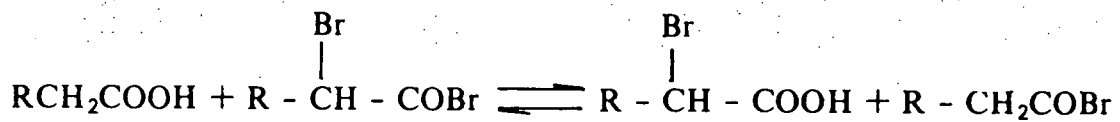
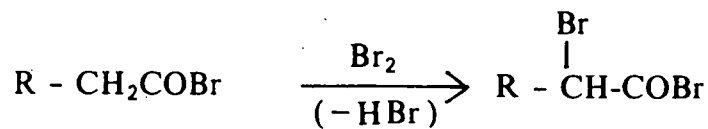
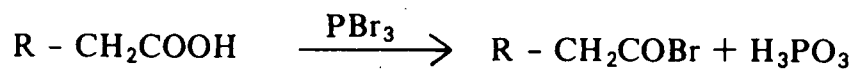
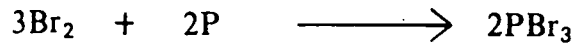


٣ - هلجنة ذرة كربون ألفا في الحموض الأليفاتية:

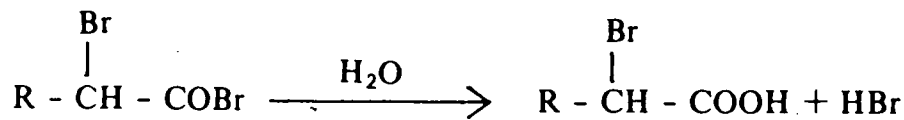
— زيلينسكي Hell-Volhard-Zelinsky reaction. تتم هلجنة ذرة كربون ألفا الحموض الكربوكسيلية بواسطة البروم أو الكلور في وجود الفوسفور، بكمية قليلة ليحول الحمض إلى هاليد الحمض، على سبيل المثال:



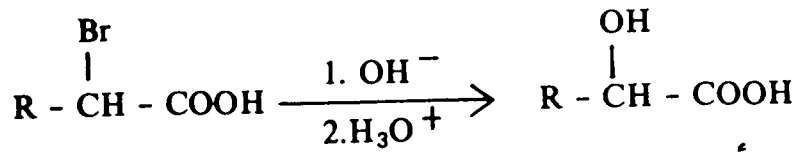
في هذا التفاعل يعامل خليط الحمض الكربوكسيلي والفوسفور بالبروم الذي يضاف ببطء في بدء التجربة ثم بسرعة، ومن ثم يسخن الخليط على حمام مائي لدرجة ٨٠°م إذ يتفاعل البروم مع الفوسفور ويتكون ثالث بورميد الفوسفور ثم بروميد الحمض في خطوة أخرى، ويحدث استبدال في الخطوة الأخيرة كما يتبين من التالي :



ويعامل الخليط بعد ذلك بالماء كي يمكن الحصول على الحمض الكربوكسيلي الحر.

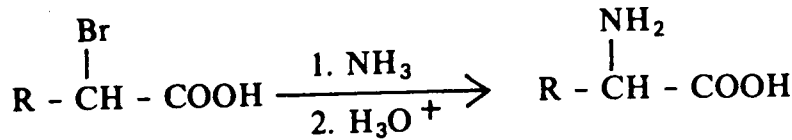


تخضع هذه الحموض الكربوكسيلية المهلجنة إلى تفاعلات استبدال الهالوجين بمجموعة نيكلوфильية مثل المجموعة الأمينية أو المجموعة الهيدروكسيلية.



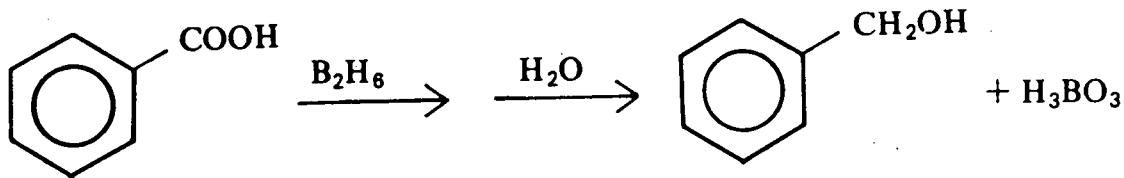
حمض ألفا - هيدروكسي

أسماء
الكيمياء
المضوية

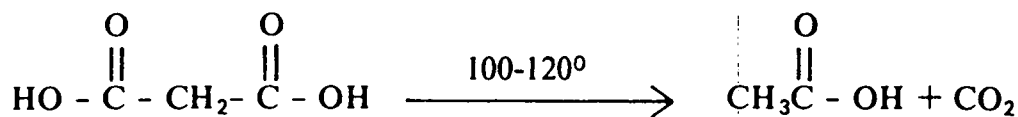


حمض ألفا - أمينو

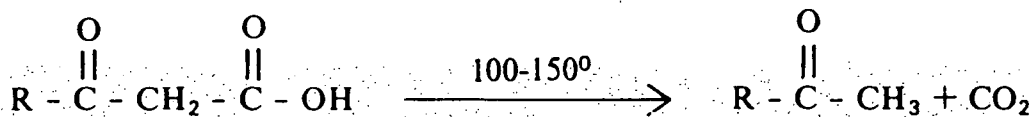
٤ - اختزال الحموض الكربوكسيلية. تختزل الحموض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية. ويتم الاختزال بسهولة في وجود ليشيوم أومنيوم هيدريد أو ثنائي البوران.



٥ - نزع ثاني أكسيد الكربون. يطلق مصطلح "decarboxylation" على تفاعل فقد CO_2 من جزيء الحمض الكربوكسيلي. ويتطلب بعض الحموض ظروفاً شديدة مثل تفاعل أملاحها الصوديومية مع جير الصودا (خليط من هيدروكسيد الصوديوم وأكسيد الكالسيوم) وذلك مثل الحموض الأروماتية. وبنفس الطريقة تتفاعل الحموض الأليفاتية ولكن تحت ظروف أقوى مما يؤدي إلى تحلل النواتج. وعليه فإن هذا التفاعل لا يستخدم لأغراض التحضير. هذا ويسهل فقد CO_2 في الحموض الكربوكسيلية التي تكون فيها ذرة كربون ألفا مرتبطة بمجموعة ساحبة للإلكترونات مثل وجود مجموعة كربوكسيلية أخرى، كما يتضح من الأمثلة التالية :



Malonic acid

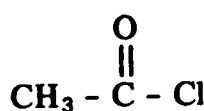


٦ - تفاعلات الاستبدال الأروماتية. لقد عرفنا سابقاً عند دراسة تفاعلات الاستبدال الأروماتي لحلقة البنزين، أن مجموعة الكربوكسيل مجموعة موجهة للموضع ميتا، وعليه فإنه يمكن كلورة أو نترتة أو سلفنة حمض بنزويك ويتشكل عندئذ حموض مستبدلة في الموضع ميتا. هذا ويجب ملاحظة أنه إذا ما وجدت مجموعة سهلة الأكسدة إلى جانب المجموعة الكربوكسيلية فإنه يجب حماية هذه المجموعة أولاً قبل إجراء تفاعل الاستبدال الألكتروفي للحمض الأروماتي وعلى الأخص عند إجراء النترتة.

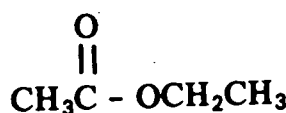
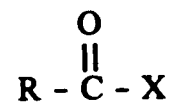
مشتقات الحموض الكربوكسيلية

مقدمة

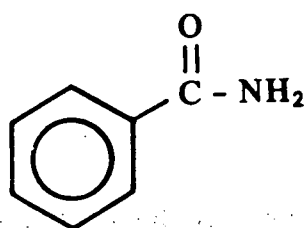
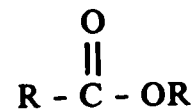
سبق وأن عرفنا أنه عند استبدال مجموعة -OH في مجموعة كربوكسيل الحمض بمجموعة أخرى فإنه ينشأ ما يعرف بمشتق الحمض. فإذا ما استبدلت مجموعة -OH بإحدى المجموعات: ذرة هالوجين، -OR، -NH₂، -RCOO فإنه يتكون هاليد الحمض أو استر أو أميد الحمض أو بلاماء الحمض على التوالي كما يتضح من الأمثلة التالية :



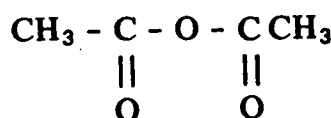
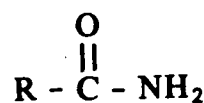
هاليد الحمض مثل



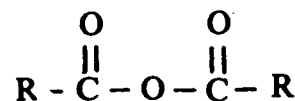
استر مثل



أميد الحمض مثل



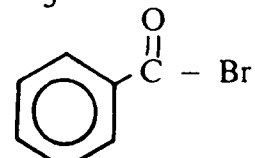
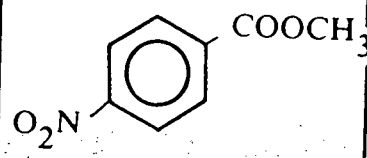
بلاماء الحمض مثل

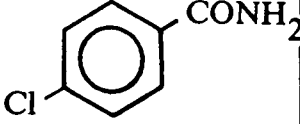
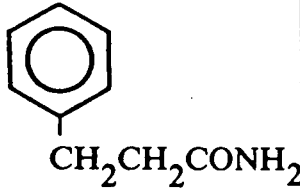
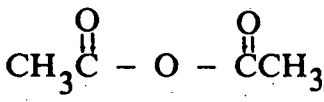
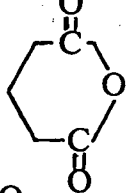
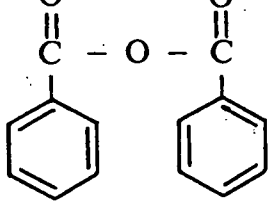


تسمية مشتقات الحموض :

تشتق أسماء جميع هذه المشتقات من أسماء الحموض المطابقة. تسمى الهاليدات والاسترات باستبدال المقطع ic acid - في الاسم الشائع أو النظامي للحمض، بالمقطع yl halide - أو المقطع ate - على التوالي. ويبدأ اسم الاستر بذكر اسم المجموعة الألكيلية التي أتت أصلاً من الكحول. هذا وتسمى الأميدات باستبدال المقطع ic acid - في الاسم الشائع أو المقطع oic acid - في الاسم النظامي بلفظ amide. أما بلاماءات الحموض فتسمى باستبدال لفظ acid بلفظ anhydride كما يتضح من الأمثلة المختلفة في جدول ٩ - ٢.

جدول ٩ - ٢ : نظام تسمية مشتقات الحموض الكربوكسيلية

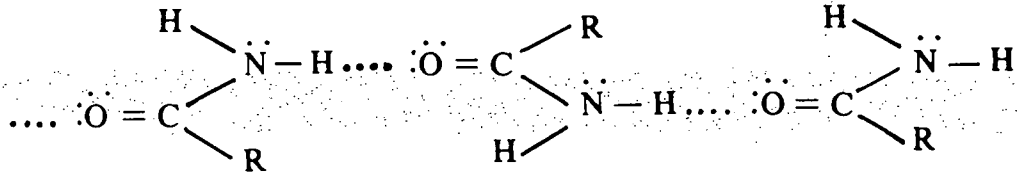
اسم المركب (من الاسم النظامي)	اسم المركب (من الاسم الشائع)	صيغة مشتق الحمض الكربوكسيلي
Ethanoyl chloride	Acetyl chloride	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{Cl}$
Benzoyl bromide		
Ethyl ethanoate	Ethyl acetate	$\text{CH}_3 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OCH}_2\text{CH}_3$
Methyl-4-nitro benzoate		
Propanamide	Propionamide	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH}_2$

اسم المركب (من الاسم النظامي)	اسم المركب (من الاسم الشائع)	صيغة مشتق الحمض الكربوكسيلي
p-Chlorobenzamide (4-Chlorobenzamide)		
3-Phenyl propanamide		
Ethanoic anhydride	Acetic anhydride	
Pentanedioic anhydride		
Benzoic anhydride		

الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية :

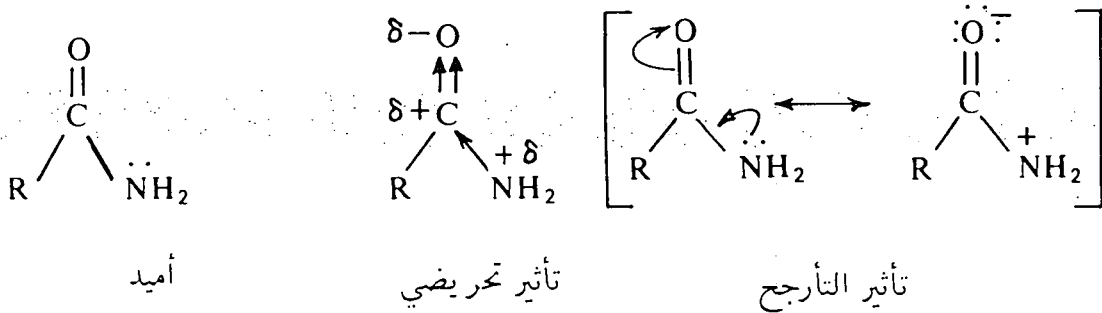
تتصف مشتقات الحموض بالخاصية القطبية إذ يعزى ذلك إلى مجموعة الكربونيل في مجموعة اسيل هذه المشتقات. فدرجات غليان كل من استرات وكلوريدات الحموض وبلا مآءاتها مقارنة لدرجات غليان الكيتونات والألدهيدات التي لها أوزان جزيئية متقاربة، ولكنها أقل من درجات غليان الحموض الكربوكسيلية

المطابقة نظراً لأن هذه المشتقات لا تحوي مجموعة هيدروكسيل وعليه لا يتوفر وجود روابط هيدروجينية والمسئولة عن ارتفاع درجة غليان الحموض المطابقة (جدول ٩ - ٣). أما الأميدات فمعظمها مواد صلبة عند درجة حرارة الغرفة، ولها درجات غليان عالية وذلك نظراً لإمكانية تكون الرابطة الهيدروجينية الجسرية القوية بين جزيئاتها.



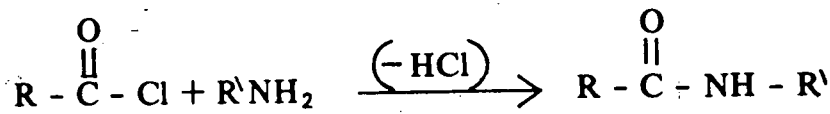
ولا توجد الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأميدات التي تستبدل فيها ذرات الهيدروجين بمجموعتي الكيل (الأميدات الثالثية)، لذا فلها درجات غليان منخفضة. وللإسترات درجات غليان منخفضة مقارنة بدرجات غليان الكحولات المقارنة في الوزن الجزيئي لنفس السبب الذي يجعل درجات غليانها أقل من درجات غليان الحموض وهو عدم قدرة الإستر على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسه. وللإستر القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء إلا أنها تكون بشكل أضعف منه في حالة الحموض الكربوكسيلية مع الماء. وهذا يؤدي إلى الاستنباط أن ذوبانيتها في الماء أقل من ذوبانية الحموض الكربوكسيلية والكحولات. وللإسترات المتطايرة رائحة مقبولة وكثير منها له رائحة عطرية وعليه فهي كثيراً ماتستخدم في العطورات.
قاعدية وحمضية الأميدات:

لا تتصف الأميدات بالصفة القاعدية، فمحاليلها المائية متعادلة وربما يمكن فهم ذلك من تداخل مجموعة الأمين مع مجموعة الكربونيل.



ونتيجة لوجود ظاهرتي التآرجح والتأثير التحريضي فإن الزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين يكون غير متوفر للربط مع بروتون الحمض مقارنة بالمركب الأميني أي أن الأمينات مركبات قاعدية بينما الأميدات مركبات غير قاعدية. وعدم توفر الزوج الالكتروني على ذرة نيتروجين الأميدات يعني أنها ليست ذات خاصية نيكلوفيلية الأمر الذي تكشفه التجربة حيث أن أسيلة الأمينات تتوقف بعد إدخال مجموعة أسيلية واحدة.

أسس
الكيمياء
المعضية



جدول ٩ - ٣ : يبين درجات غليان وانصهار مشتقات بعض الحموض الكربوكسيلية.

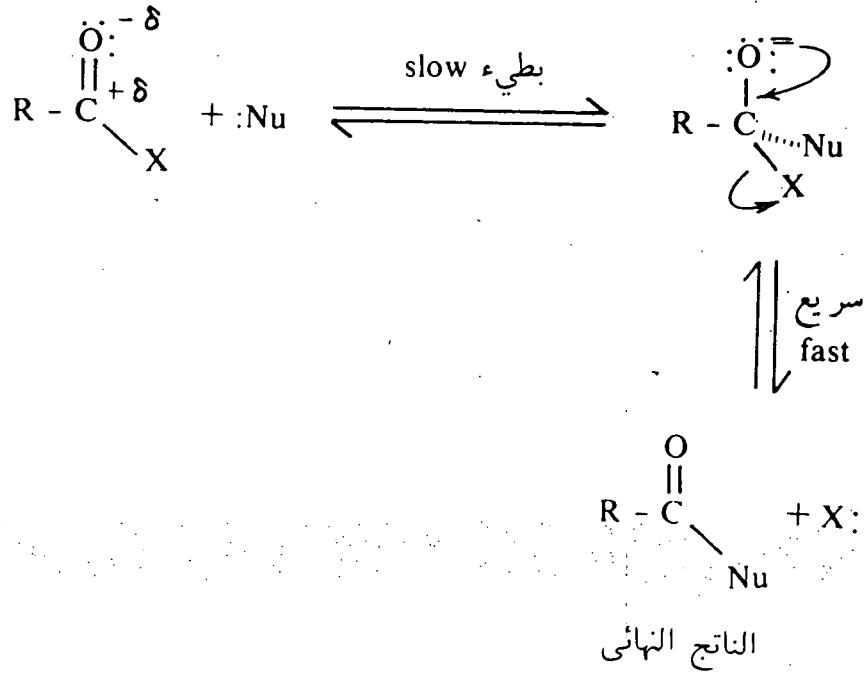
الحمض		Acid		هاليد الحمض		الاستر الأميد		بلاماء الحمض	
الحمض	Acid	bp, C°	mp, C°	bp, C°	mp, C°	bp, C°	mp, C°	bp, C°	mp, C°
حمض الخل	Ethanoic	١١٢-	٥٢	٥٧	٨٢	٢٢٢	٧٣-	١٤٠	
(acetic)									
حمض بروبانويك	Propanoic	٩٤-	٨٠	٧٩	٨٥	٢١٣	٤٥-	١٦٨	
حمض بيوتانويك	Butanoic	٨٩-	١٠٢	١٠٢	١١٦	٢١٦	٧٥-	١٩٨	
حمض بنزويك	Benzoic	١-	١٩٧		١٣٠	٢٩٠	٤٢	٣٦٠	
حمض أرثوتولويك	o-Toluic		٢١٣		١٤٧				

هاليد الحمض* الاستر الأמיד			بلاماء الحمض			Acid	الحمض
bp, C°	mp, C°	bp, C°	mp, C°	bp, C°	mp, C°		
	٧٠		٩٧	٢١٨	٢٥-		حمض ميتا تولويك m-Toluic

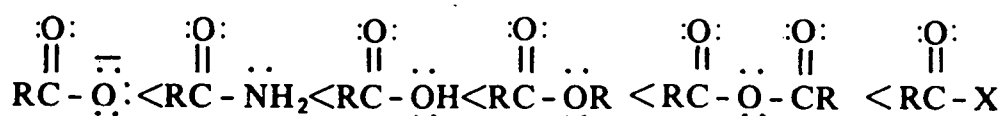
* كلوريد الحمض

تفاعلات مشتقات الحموض الكربوكسيلية :

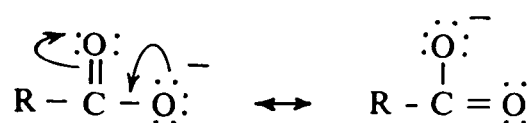
إن مجموعة الكربونيل في مجموعة أسيل هذه المشتقات قابلة للهجوم النيكلوفيلي مثلها مثل نظيرها في الحموض الكربوكسيلية. وتعتبر المعادلات التالية عن ميكانية الاستبدال النيكلوفيلي لمجموعة الأسيل في الحموض ومشتقاتها.



فكما يلاحظ من المعادلات أعلاه فإن ميكانية الاستبدال النيكلوفيلي مشابهة تماماً لنفس ميكانية الإضافة النيكلوفيلية إلى ذرة كربون مجموعة كربونيل الالدهيدات والكي-tonات. وتتفاوت مشتقات الحموض بعض الشيء في فعاليتها تجاه الهجوم النيكلوفيلي على ذرة كربون الكربونيل، فهاليدات الحموض أقوى هذه المشتقات فعالية تجاه الكواشف النيكلوفيلية. وتأخذ هذه المشتقات الترتيب التالي في الفعالية حيث أن أقلها فعالية هي الأميدات. أما أملاح الحموض فهي بشكل عام أقلهم فعالية.



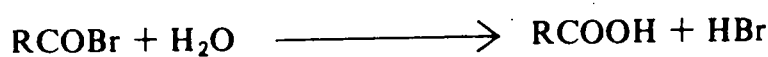
ويعزى هذا الترتيب إلى سببين، الأول هو التأثير التحريضي للمجموعات المرتبطة بذرة كربون مجموعة الأسيل في هذه المشتقات. فذرة الهالوجين في هاليدات الحموض تتمتع بسالبية كهربية عالية — إذا ما قورنت بذرة نيتروجين الأميدات أو ذرة الأكسجين في الاسترات وبلاماءات الحموض — حيث تجذب الألكترونات ناحيتها وعليه تصبح ذرة كربون مجموعة كربونيل هاليد الحمض أكثر إيجابية من نفس الذرة لمشتقات الحموض الأخرى وعليه فهي أكثر قابلية للهجوم النيكلوفيلي. وعلى نفس النمط فإنه يمكن تعليل فعالية مشتقات الحموض، فكلما قل التأثير التحريضي على مجموعة الكربونيل كلما قلت الفعالية تجاه الكواشف النيكلوفيلية، أي أن الأميدات أقل فعالية من الاسترات وبلاماءات الحموض. أما السبب الثاني فهو التأثير التآرجحي للزوج الإلكتروني لمجموعات مشتقات الحموض (X) مع مجموعة الكربونيل. هذا التأثير يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرة كربون الكربونيل



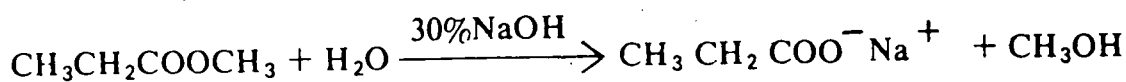
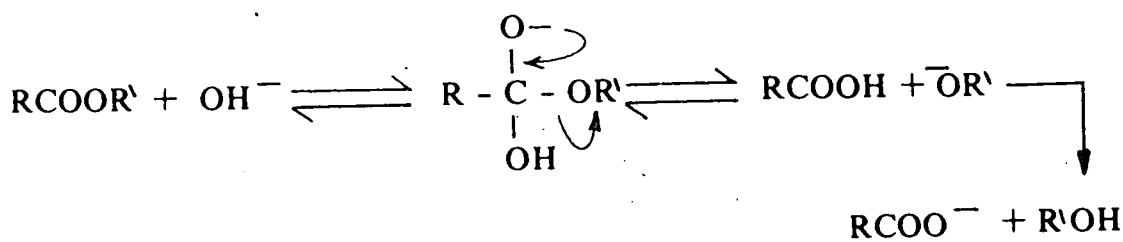
١ - التحلل المائي لمشتقات الحموض :

الفصل الثاني
الحموض
الكربوكسيلية
ومشتقاتها

إذا ما عوملت مشتقات الحموض بالمحاليل المائية للهيدروكسيدات القلوية فإنها تتحلل مائياً متحوّلة إلى أملاح الحموض المطابقة. ويشتمل هذا التحلل على استبدال نيكلوفيلي تحل فيه مجموعة -OH محل المجموعة المرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربونيل في هذه المشتقات. وتختلف ظروف هذا التحلل تبعاً لفعالية مشتق الحمض. فهاليدات الحموض وبلاماءاتها تتفاعل مع أيون الهيدروكسيد بعنف وعليه فإن تحلل هذه المشتقات يمكن أن يتم بواسطة الماء وينتج الحمض الكربوكسيلي.

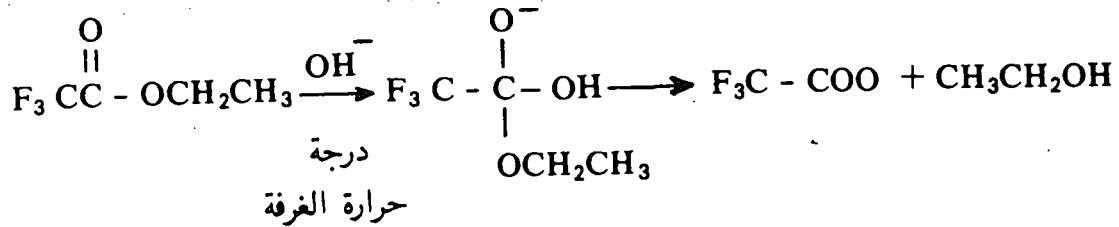


أما الأستر فيتحلل إلى المواد التي تكون منها إذا ما عومل بالمحلول المائي لهيدروكسيد قلوي. وهذا التفاعل بطيء عند درجة حرارة الغرفة، لذا فإن تسخين خليط التفاعل يساعد على زيادة سرعة التفاعل.



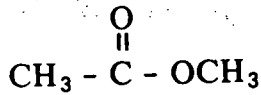
وتقل فعالية الاسترات ذات الروابط المضاعفة المتناوبة conjugated esters

عن نظيرتها المشعة. هذا ويتأثر التحلل المائي للاسترات في الأوساط القاعدية، عند وجود مجموعات قطبية حيث تصبح الاسترات التي تحوي مجموعات قطبية أكثر سهولة في تحللها المائي، على سبيل المثال :

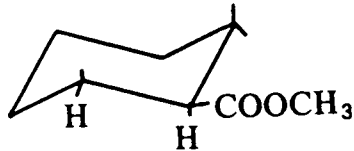


سبق وأن عرفنا عند دراسة أسترة الحموض، أن العوائق الفراغية تلعب دوراً في أعاققة الأسترة وقد لا تحدث في بعض الأحيان. وتلعب هذه العوائق نفس الدور في عملية التحلل المائي للأسترة حيث أن التحلل يحدث ببطء إذا ما كانت مجموعة كربونيل الأستر محاطة بمجموعات كبيرة.

سرعة التحلل



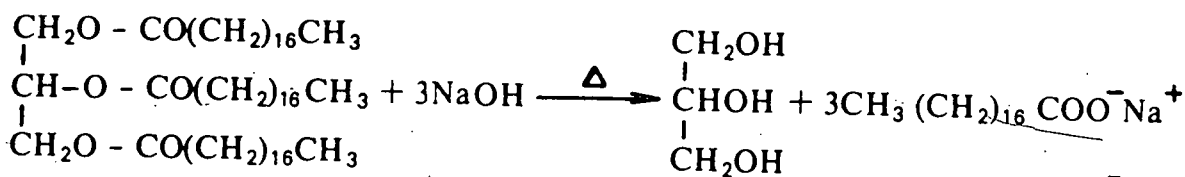
1.0



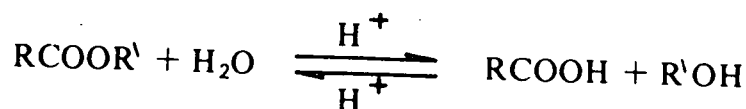
بطيئة لدرجة لا يمكن قياسها

ويطلق مصطلح التصبن "saponification" على عملية تحلل الأستر بواسطة القلويات. ولما كانت الزيوت والدهون المستخلصة من أصل حيواني أو نباتي ماهي إلا استرات لحموض كربوكسيلية ذات سلسلة هيدروكربونية طويلة مع كحول ثلاثي المجموعة الهيدروكسيلية هو الجليسرول. وحتى يمكن الحصول على الصابون من هذه الاسترات الطبيعية فإنها تعامل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المائي الساخن إذ ينشأ الصابون «ملح الحمض الكربوكسيلي»، ومن هنا نشأ مصطلح التصبن، والذي أصبح مستخدماً للدلالة على التحلل المائي للاسترات بواسطة القلويات سواء كان الأستر هو استر جليسرول أو أي كحول آخر.

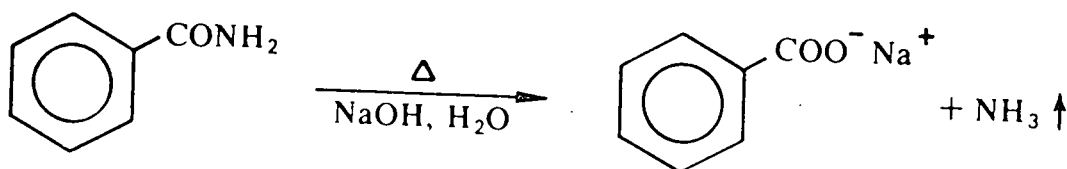
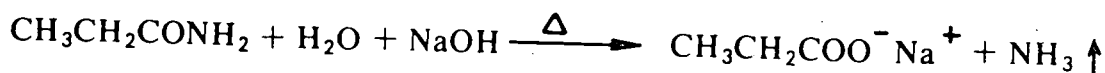
الفصل التاسع
الحموض
الكربوكسيلية
ومشتقاتها



هذا ويمكن تحليل الاسترات مائياً بواسطة الحموض أيضاً إلا أن هذا التحلل يكون تفاعلاً عكسياً وقد تعرضنا لذلك عند دراسة تفاعلات الحموض الكربوكسيلية.



ونظراً لقلة فعالية الأميدات والنتريلات فإن تحللها مائياً في الأوساط القاعدية يحتاج إلى ظروف قاسية حيث تغلي هذه المركبات مع القلوي لمدة أطول فيتكون الملح الصوديومي للحمض المطابق ويتصاعد النشادر في حالة النتريلات (راجع تحضير الحموض الكربوكسيلية)، وكذلك في حالة الأميدات الأولية.



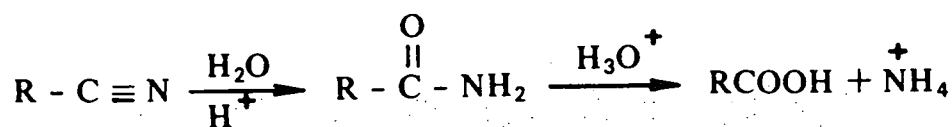
هذا وتحلل الأميد الثانوي والثالثي يعطي الأمين الأولي أو الثانوي على التوالي وذلك وفقاً للمعادلات التالية:



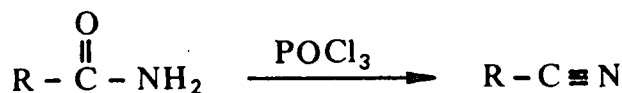
ومما تجد الإشارة إليه أن الأميدات تتحلل عند تسخينها مع حمض الكبريتيك المائي لفترة طويلة وينشأ الحمض الكربوكسيلي.



وبالمثل تتحلل النتريلات تحت هذه الظروف لتعطي ناتجاً نهائياً هو الحمض المطابق.

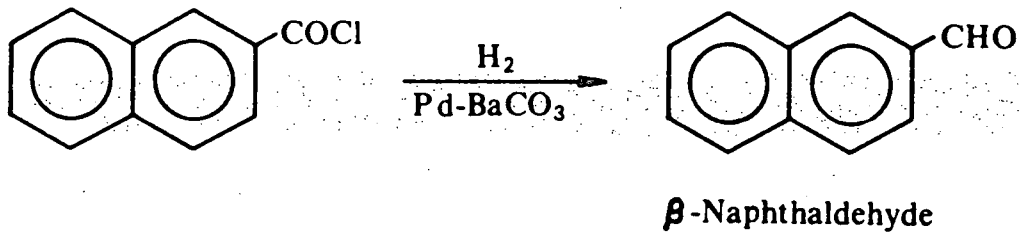


فالتفاعل هو إضافة عنصري الماء hydration إلى الرابطة الثلاثية ويتكون الأמיד المطابق الذي يتحلل بدوره إلى الحمض الكربوكسيلي. وانتزاع جزيء الماء من مركب أميدي يؤدي إلى نشوء النتريل ثانية، وتتم هذه العملية باستخدام كواشف تتصف بقوة نزعها للماء. وأغلب ما يستخدم في مثل هذه الظروف هو خماسي أكسيد الفوسفور أو اكسي كلوريد الفوسفور أو خماسي كلوريد الفوسفور.

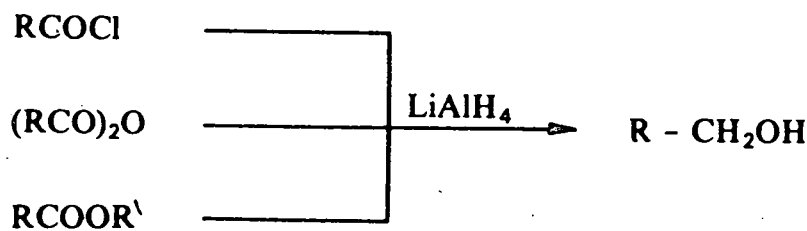


٢ - اختزال مشتقات الحموض :

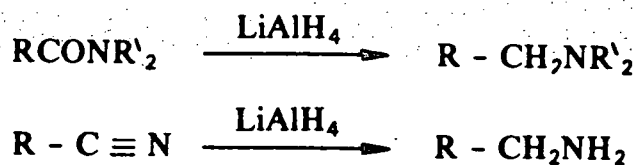
لقد مر علينا عند ذكر تفاعل روزنموند أن كلوريدات الحموض يمكن أن تختزل بواسطة الهيدروجين، في وجود عامل مساعد، إلى الألدهيدات المطابقة
مثل:



والألدهيدات في حد ذاتها تختزل، وتختفي مجموعة كربونيلها وتتحول إلى كحولات أولية ولكن هذا لا يحدث تحت ظروف روزنموند. هذا وتختزل الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها بواسطة ليشيوم ألومنيوم هيدريد وتستبدل مجموعة كربونيل هذه المركبات بمجموعة ميثيلين (CH_2) حيث يكون الناتج كحولات أولية إذا كان مشتق الحمض لا يحتوي ذرة نيتروجين.



وإذا ما احتوى مشتق الحمض على ذرة نيتروجين، فإن نواتج الاختزال هي الأمينات المطابقة كما يتضح من المعادلات التالية :



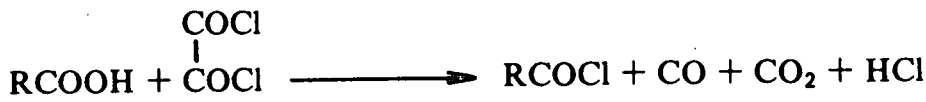
وتعتبر طريقة اختزال الأميدات هذه طريقة مثالية لتحضير الأمينات. وتجدر الإشارة أنه لا يتم اختزال الحموض أو مشتقاتها بواسطة صوديوم بوروهيدريد، باستثناء كلوريدات الحموض التي تختزل إلى الكحولات الأولية المطابقة بواسطة هذا العامل المختزل.

طرق التحضير :

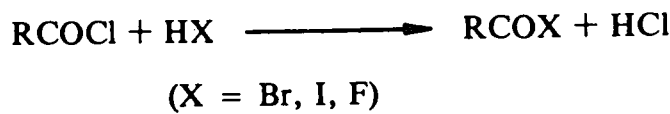
سبق وأن ذكرنا بعض الطرق المتبعة لتحضير هاليدات الحموض واستراتها. وسنتطرق هنا بشيء من التفصيل لذكر بعض طرق تحضير مشتقات الحموض الكربوكسيلية.

أولاً : هاليدات الحموض

يمكن تحضير كلوريدات الحموض من تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع كلوريد الأوكساليل Oxalyl chloride، وذلك وفقاً للمعادلة التالية :

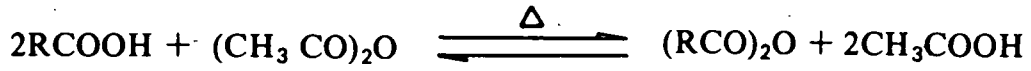


وتضاهي هذه الطريقة، طريقة كلوريد ثيونيل من حيثية الحصول على كلوريد الحمض على درجة كبيرة من النقاوة نظراً لأن نواتج هذا التفاعل هي غازات تتطاير بسهولة وتخلف وراءها كلوريد الحمض بصورة نقية. هذا وتحضر الهاليدات الأخرى للحموض من تفاعل كلوريدات الحموض مع هاليدات الهيدروجين كما يتضح من المعادلة العامة التالية :



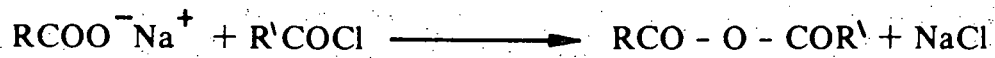
ثانياً : بلاماءات الحموض :

من الطرق المستخدمة لتحضير بلاماءات الحموض المتماثلة هي نزع
جزء ماء من جزئين من الحمض الكربوكسيلي، وأكثر المفاعلات استخداماً
لنزع الماء هو بلاماء حمض الخل.



وهذه طريقة جيدة حيث يمكن التخلص من حمض الخل بالتقطير أثناء
سير التفاعل.

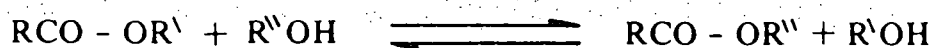
كما وتنشأ بلاماءات الحموض من تفاعل الحموض الكربوكسيلية أو
أملاحها مع كلوريدات الحموض.



وهذه هي الطريقة المخبرية العامة لتحضير بلاماءات الحموض المتماثلة
منها وغير المتماثلة.

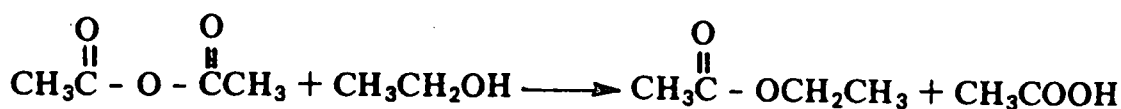
ثالثاً : استرات الحموض :

يمكن الحصول على الاسترات من بعضها البعض حيث يعامل الاستر
بالكحول، وتسمى عملية تحول الاستر إلى استر آخر بالاسترة المتضادة
transesterification.



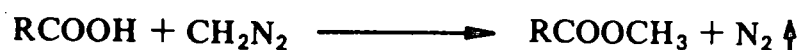
ويكون مردود هذا التفاعل جيداً إذا كان كحول الأستر البادئ في التفاعل متطابراً حيث يسهل التخلص منه بواسطة التقطير أثناء سير التفاعل. وميكانيكية هذا التفاعل مشابهة تماماً لميكانيكية تفاعل الأستر العادية في الوسط الحمضي. وتجدر الإشارة هنا أن لهذا التفاعل أهميته الصناعية حيث يستخدم في صناعة خيوط الداكرون (عديد الأستر).

وتحضر الأسترات من تفاعل بلاماءات الحموض مع الكحولات. وتقتصر هذه الطريقة على تحضير أسترات حمض الخل.



هذا وتفاعل كلوريدات الحموض مع الكحولات لتعطي أسترات. ولما كان كلوريد الحمض الأروماتي أقل فعالية تجاه الكواشف النيكلوفيلية، من نظيره الأليفاتي، فإن كلوريدات الحموض الأروماتية تزداد فعاليتها تجاه الكواشف آنفة الذكر إذا أضيفت كميات بسيطة من قلوي قوي إلى مثل هذه التفاعلات. ويعرف تفاعل كلوريد الحمض الأروماتي مع الكحول في وجود القلوي، بتفاعل شوتن - باومان Schotten-Baumann. وأكثر ما يستخدم هذا التفاعل لتحضير أسترات الحموض الأروماتية المعاقة فراغياً إذ تحدث الأسترة بسهولة.

يتفاعل الحمض الكربوكسيل مع مركب ديازوميثان Diazomethane وفقاً للمعادلة التالية :

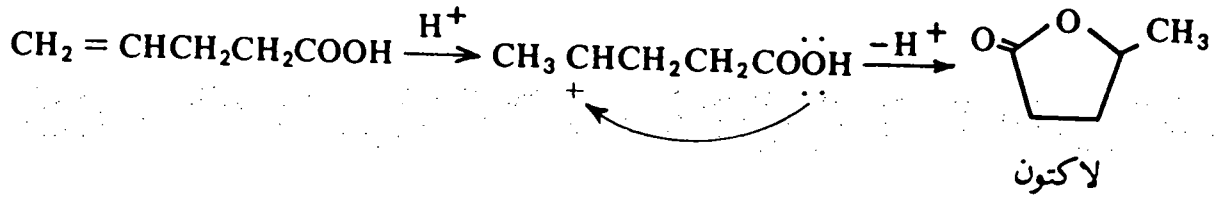


ديازوميثان

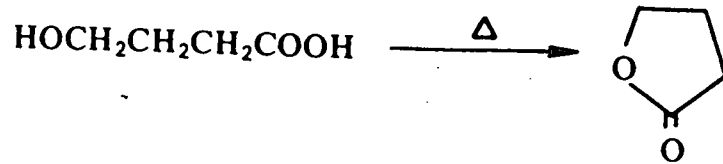
أستر مثيلي

وتقتصر هذه الطريقة على تكوين استرات ميثلية، ولكن بحصيلة جيدة وعلى درجة كبيرة من النقاوة. وتصلح لاستبدال طريقة الاسترة العادية (كحول الميثيل يتفاعل الحمض الكربوكسيلي في الأوساط الحمضية) إذا دعت الحاجة لذلك كأن يتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الحمض غير المعدني المستخدم كعامل مساعد في التفاعل. هذا ويجب الحذر عند التعامل مع ديازوميثان فهو مادة شديدة الفعالية والسمية.

هناك بعض الحموض الكربوكسيلية تلك التي بجزئياتها رابطة مضاعفة يفصلها ذرتا كربون، عن مجموعة الكربوكسيل فإن الرابطة المضاعفة تتفاعل مع مجموعة كربوكسيل الجزيء نفسه في الأوساط الحمضية وينشأ نتيجة لذلك استر حلقي يعرف باللاكتون Lactone.



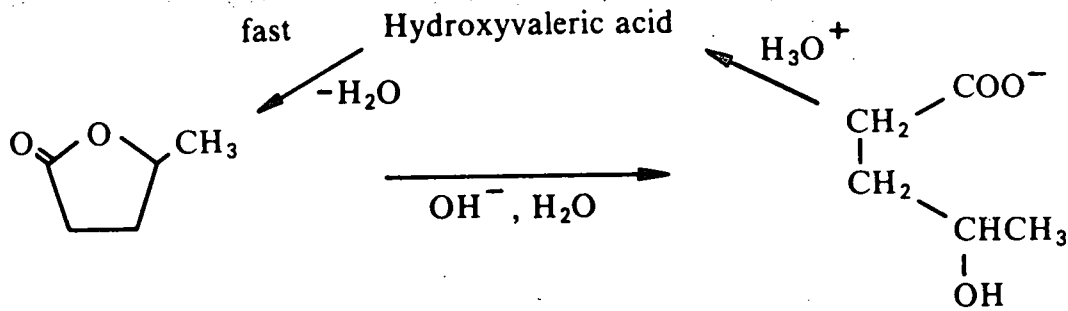
وتتكون مركبات اللاكتونات أيضاً من تسخين مركبات هيدروكسي الحموض (استرة الجزيء ذاته) التي تفصل ذرة كربون مجموعة الكربونيل فيها، من مجموعة الهيدروكسيل، ثلاث ذرات كربون على الأقل.



أما مركبات ألفا هيدروكسي الحموض (R - $\overset{\text{OH}}{\text{CH}}$ - COOH) فتحضغ، عند تسخينها للأسترة الشائبة لتعطي ما يعرف بثنائي اللاكتون Dilactone على هيئة حلقة سداسية. وتنفك حلقة اللاكتون إذا ما عوملت بكواشف نيكولوفيلية مثل الأمونيا أو

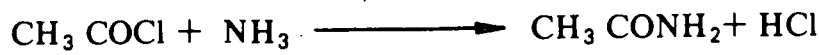
الكحولات. فمركبات هيدروكسي الحموض يمكن أن تتحرر إذا ما عملت اللاكتونات بالقواعد حيث تنشأ الحموض، ويتكون اللاكتون ثانية عند تحميض ملح الحمض كما يتضح من المثال التالي:

الكيمياء
المعضية

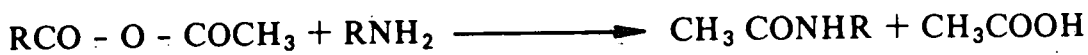


رابعاً : الأميدات :

تفاعل هاليدات الحموض وبلاماءاتها واستراتها مع الأمونيا أو الأمينات لتعطي الأميدات بأنواعها (أولية أو ثانوية أو ثالثة) كما يتبين من الأمثلة التالية :

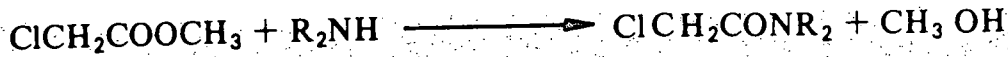


أسيت أميد (أميد أولي).



أمين أولي

أميد ثانوي

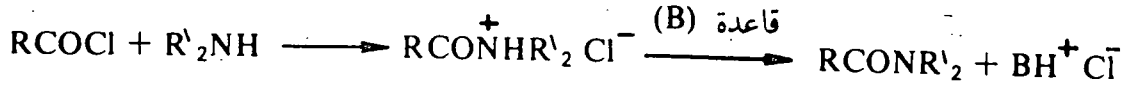


أمين ثانوي

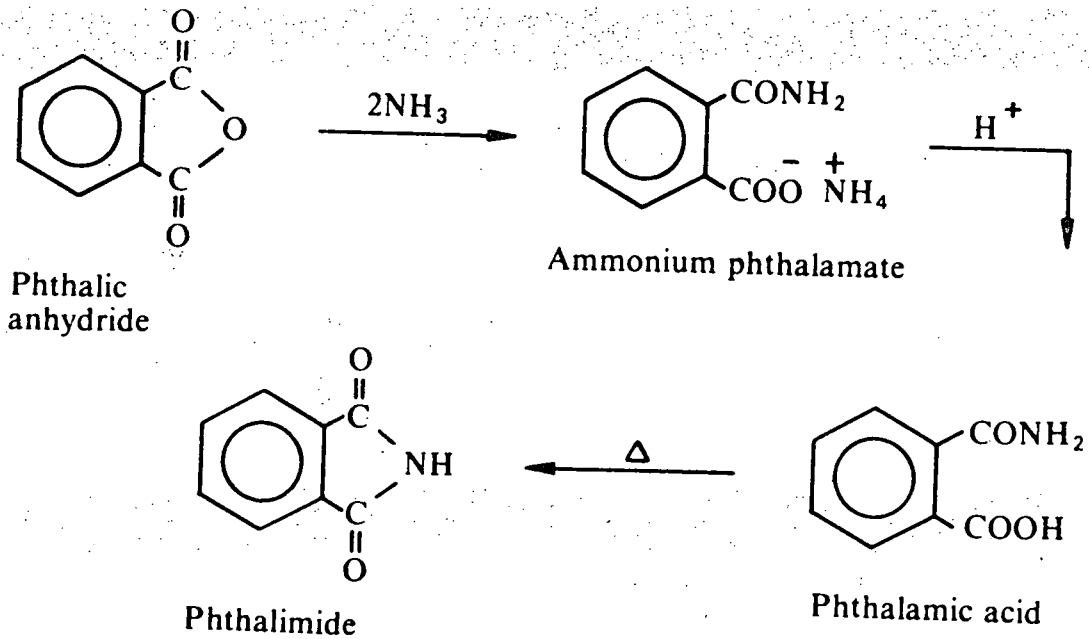
أميد ثالثي

ويزاح الناتج الحمضي في تفاعلات هاليدات الحموض أو بلاماءاتها بإضافة مادة قاعدية إلى وسط التفاعل كي يساعد ذلك في الحصول على مردود جيد من الأميد.

الفصل التاسع
الحموض
الكربوكسيلية
ومشتقاتها

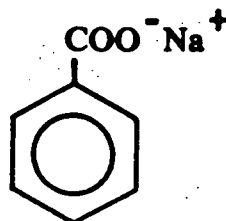
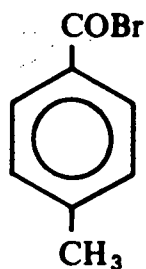
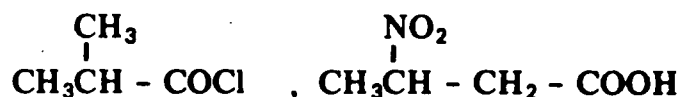
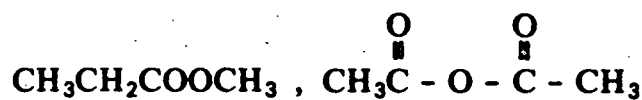
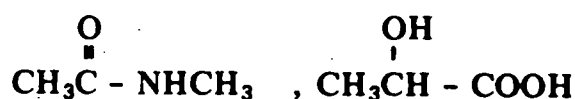


ولا تتفاعل الأمينات الثالثية مع مشتقات الحموض لعدم احتواء ذرة نيتروجينها على ذرة هيدروجين. هذا وتتفاعل بلاماءات الحموض الحلقية مع الأمونيا في وجود الحرارة لتعطي إيميدات (Imides).



أسئلة عامة :

س ١ : سم المركبات التالية وفقاً للتسمية النظامية



س ٢ : بين كيف يمكن التمييز بين كل زوج من المركبات التالية :

١ - كلوريد أسيتيل وألفا كلوروجحمض الخل.

٢ - بنزوترييل وبنزأميد.

٣ - حمض بروبيونيك وخلات (أسيتات) الميثيل.

٤ - بلاماء حمض الخل وكحول البيوتيل النظامي.

٥ - بروبيونات الأمونيوم وبروبيون أميد.

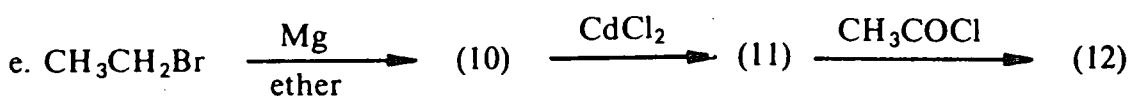
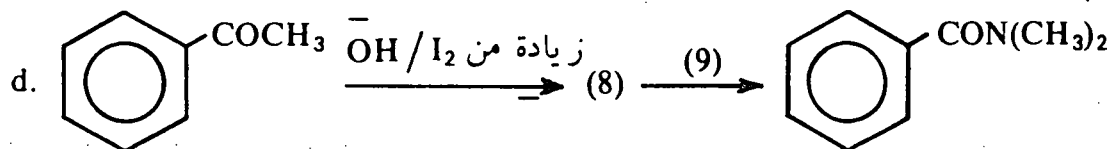
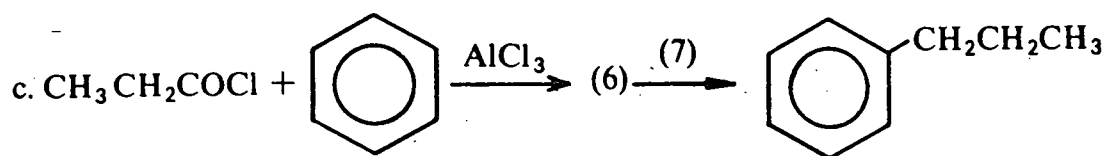
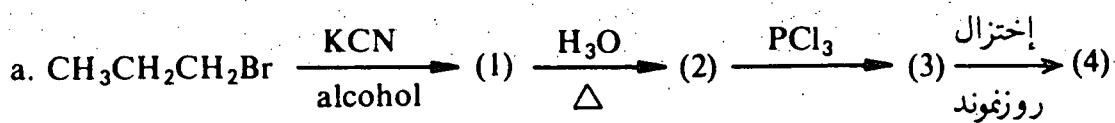
س ٣ : حدد الكواشف وكذلك ظروف التفاعل اللازمة كي يتم كل تفاعل من

التفاعلات التالية :

- (أ) بنزأميد إلى بنزويل أمين.
(ب) حمض الخل إلى كلوريد أسيتيل.
(جـ) حمض ساليسيليك إلى الاستر المثيلي لهذا الحمض.
(د) كحول بيوتانول إلى حمض بيوتانويك.
(هـ) بروميد اثيل إلى حمض بروبيونيك.
(و) بروميد اثيل إلى حمض بيوتيريك.

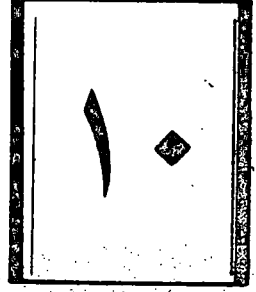
س ٤ : أي حمض أقوى حموضة في كل زوج من المركبات التالية ولماذا؟

- ١ - حمض فورميك وحمض الخل.
 - ٢ - فلوروحمض الخل وبرومو حمض الخل.
 - ٣ - حمض بنزويك وحمض الخل.
 - ٤ - حمض بارانيتروبنزويك وحمض ساليسيليك.
- س ٥ : ارسم صيغ المركبات الناتجة في التفاعلات التالية وكذلك الكواشف المفقودة في بعض هذه التفاعلات.



س ٦ : مركب عضوي أ تم تحضيره بواسطة ألكلة فريدل — كرافتس للبنزين.
يتفاعل مركب أ مع البرمنجنات على الساخن ليعطي مركب ب صيغته
الإجمالية $C_7H_6O_2$ والذي بدوره يتفاعل مع كلوريد ثيونيل وينتج مركب
جـ (C_7H_5OCl) . يتفاعل مركب جـ مع ثنائي ميثل كادميوم ليعطي مركب
د (C_8H_8O) . أكتب الصيغ البنائية للمركبات أ إلى د واذكر أسماء مناسبة
لها.

الفصل العاشر : الدهون والزيوت



مقدمة :

تنتمي الدهون والزيوت إلى طائفة كبيرة من المركبات الطبيعية تسمى الليبيدات Lipids. يطلق لفظ ليبيدات على أنواع مختلفة من المركبات، تعتبر في مجموعها أحد مكونات الخلية، وتشابه في خاصية عدم الذوبان في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية المنخفضة القطبية مثل الايثر والكلورفورم والبنزين. وهذا التعريف يستبعد كلا من الكربوهيدرات والبروتينات والحموض النووية على الرغم من أنها من مكونات الخلية ولكنها لا تعتبر ليبيدات نظراً لخاصية عدم ذوبانها في المذيبات العضوية مثل الايثر والكلورفورم والبنزين. وقبل أن ندرس الدهون والزيوت بشيء من التفصيل فإننا سنقوم بتصنيف الليبيدات والإيجاز عن تعريف أقسامها المختلفة.

تصنف الليبيدات وفقاً لتركيبها الجزيئي وكذلك نواتج تحليلها المائي إلى ثلاثة أقسام

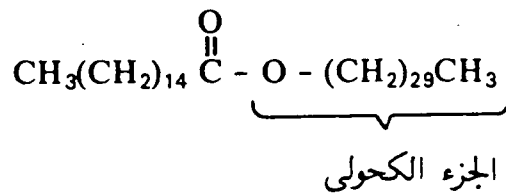
رئيسية.

١ - الليبيدات البسيطة

وهي استرات تتحلل مائياً إلى كحولات وحموض دهنية Fatty acids (الحموض

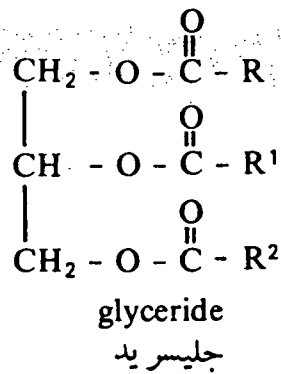
الدهنية هي حموض كربوكسيلية اليفاتية ذات سلاسل هيدروكربونية طويلة، وقد سميت كذلك لأنه يمكن الحصول عليها من التحلل المائي للدهون)، وتقسم إلى نوعين تبعاً لطبيعة الكحول الداخل في بناء الاستر.

(أ) الشموع Waxes. عبارة عن استرات للحموض الدهنية، يكون الكحول، المكون للاستر، أحادي مجموعة الهيدروكسيل ومكون من سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات كربونها من ٢٦ إلى ٣٤ ذرة كربون. من الأمثلة على الشموع مركب مريسايل بالميتات والذي يعتبر المكون الرئيسي لشمع النحل.



مريسايل بالميتات Myricyl palmitate

(ب) الدهون والزيوت: وهي عبارة عن استرات للحموض الدهنية يكون الكحول المكون للاستر هو جليسرول، لذا تعرف هذه الاسترات باسم جليسيريدات glycerides. وتأخذ هذه الجليسيريدات الصيغة العامة التالية.

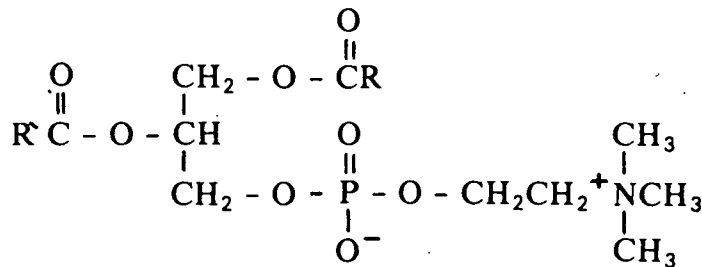


وإذا كانت $R^2 = R^1 = R$ (نفس الحمض الدهني)، يوصف عندئذ الجليسيريد بأنه جليسيريد بسيط. أما الجليسيريدات التي تحوي نوعين أو أكثر من الحموض الدهنية فإنها تسمى جليسيريدات مختلطة.

٢ - الليبيدات المركبة :

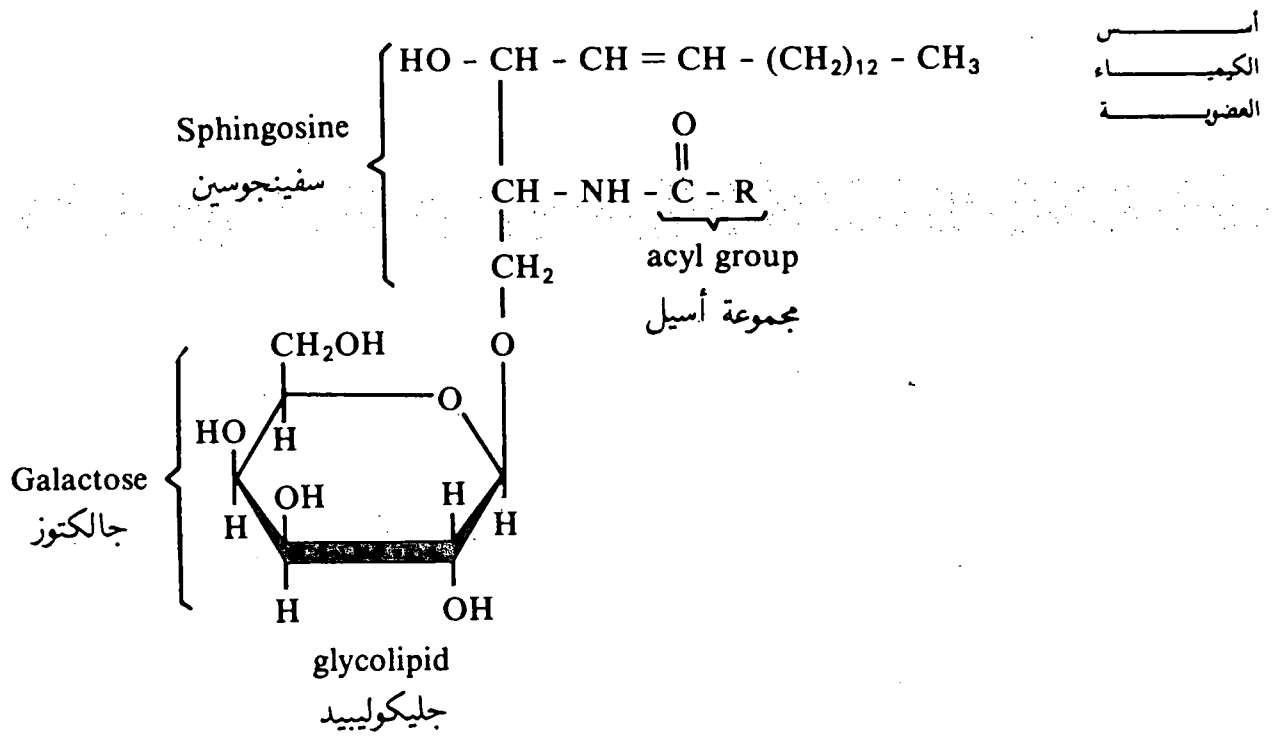
هي تلك الاسترات التي تنتمي إلى حموض دهنية وكحولات ومواد أخرى على عكس الليبيدات البسيطة التي تعطي عند تميئها، حموض دهنية وكحولات فقط. وتقسم الليبيدات المركبة إلى نوعين هما فسفوليبيدات Phospholipids وجليكوليبيدات Glycolipids.

(أ) فسفوليبيدات: هي عبارة عن ليبيدات تحتوي على مجموعة فوسفات. تتواجد الفسفوليبيدات في الغشاء الخارجي لمعظم الخلايا وخاصة خلايا المخ والأنسجة العصبية. أكثر الفسفوليبيدات شيوعاً هي فسفوجليسيريدات phosphoglycerides مثل فسفاتيداييل كولين phosphatidyl choline المعروف باسم ليسيثين Lecithin وفسفاتيداييل ايثانول أمين phosphatidylethanolamine المعروف بـ سيفالين cephalin.



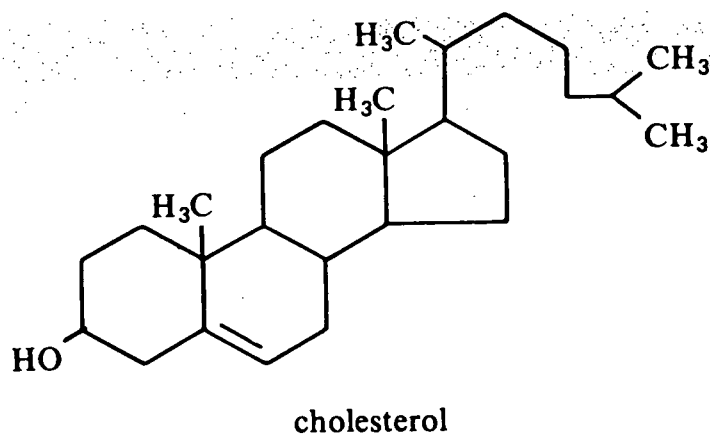
ليسيثين Lecithin

(ب) جليكوليبيدات Glycolipids: عبارة عن ليبيدات تعطي عند تميئها جزيء سكر الذي يكون عادة جالكتوز، حمض دهني، وكذلك سفينجوسين spingosine. كما أنها لا تحتوي على فوسفور.

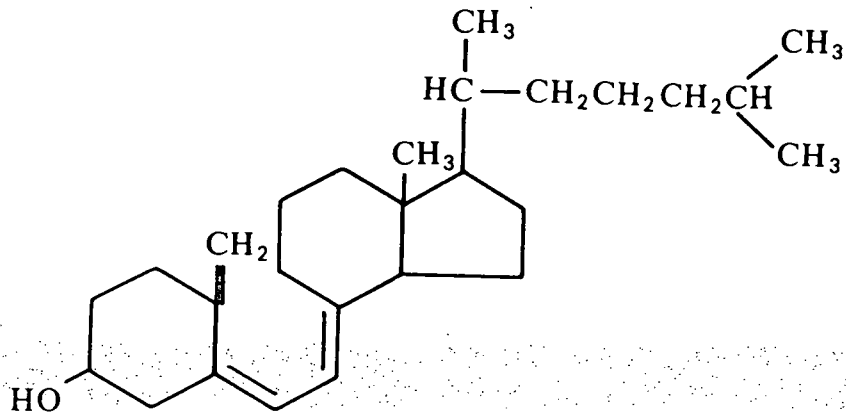


٣ - الليبيدات المشتقة :

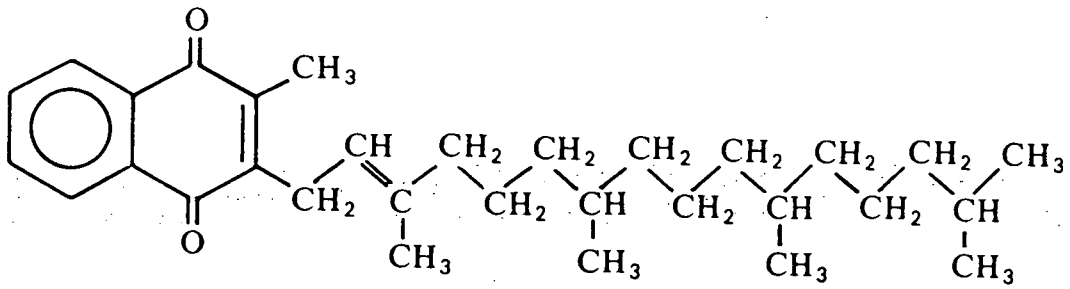
هي عبارة عن أنواع مختلفة من المركبات من ناحية التركيب والعمل الا أنها تجمعها
 صفة عدم ذوبانها في الماء كما أنها أحد مكونات الخلية وتشمل كل من الستيرويدات
 مثل الكوليستيرول وكذلك الفيتامينات التي تذوب في الدهون مثل فيتامين D_3 , K_1
 وغيرهما.



الفصل العاشر
الدهون
والزيوت



Vitamin D₃



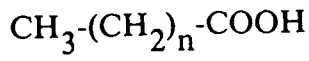
Vitamin K₁

الدهون والزيوت (الجليسريدات) :

الدهون والزيوت هي عبارة عن استرات حموض دهنية لكحول الجليسرول. هذا وقد تكون الحموض الدهنية الداخلة في تكوين هذه الجليسريدات هي حموض مشبعة أو غير مشبعة. ومن الحموض الدهنية الأكثر شيوعاً في تركيب الزيوت والدهون المختلفة هي الحموض التالية:

(أ) حموض دهنية مشبعة

الاسم
الكيميائي
العضوي



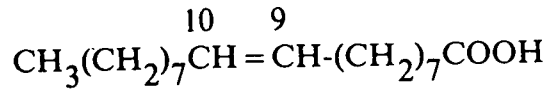
n = 10, Lauric acid.

n = 12, Myristic acid.

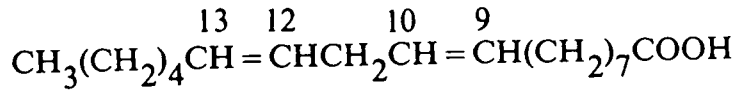
n = 14, Palmitic acid.

n = 16, Stearic acid.

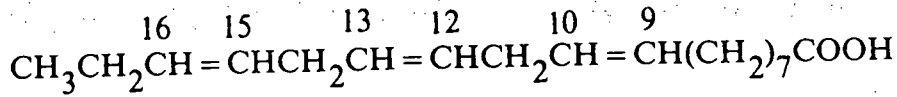
(ب) حموض دهنية غير مشبعة



Oleic acid



Linoleic acid



Linolenic acid

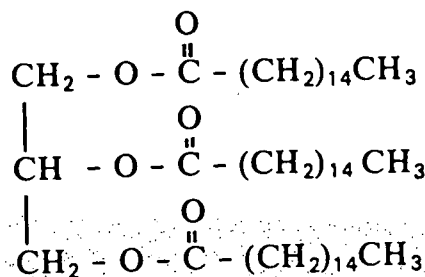


Arachidonic acid

وتجدر الإشارة إلى أن الهيئة الفراغية للرابطة المضاعفة في الحموض الدهنية غير المشبعة الموجودة في الدهون والزيوت هي في الغالب من نوع سيس cis.

تتميز الزيوت عن الدهون في كونها سائلة عند درجة الحرارة العادية وتحتوي على نسبة عالية من الحموض الدهنية غير المشبعة بينما الدهون مواد صلبة عند درجة الحرارة العادية وتحتوي نسبة أكثر من الحموض الدهنية المشبعة. هذا وتزداد درجة انصهار الدهن كلما زادت درجة التشبع في الحموض الدهنية المكونة للاستر.

سبق وأن أشرنا إلى أن الدهون والزيوت قد تكون جليسيريدات بسيطة أو مختلطة. ومن الأمثلة على الجليسيريدات البسيطة حليسيرايل ثلاثي بالمتيت والذي يأخذ الاسم الشائع بالمتين أما الجليسيريدات المختلطة فمن الأمثلة عليها هو:



glyceryl tripalmitate
(tripalmitin)

ويحسن هنا إلى أن نشير إلى أن الزيت أو الدهن بشكل عام لا يحتوي على نوع واحد من الجليسيريدات ولكنه يحوي خليطاً منها. هذا ويمكن التعرف على تركيب الزيت أو الدهن من معرفة تركيب الحموض الدهنية الناتجة من التحلل المائي للزيت أو الدهن. فبعض الزيوت والدهون تحوي بصورة رئيسية على نوع أو نوعين من الحموض الدهنية، فمثلاً زيت الزيتون يتكون من الحموض التالية وبالنسب المبينة:

Oleic acid	% ٨٣
Linoleic acid	% ٧
Palmitic acid	% ٦
Stearic acid	% ٤

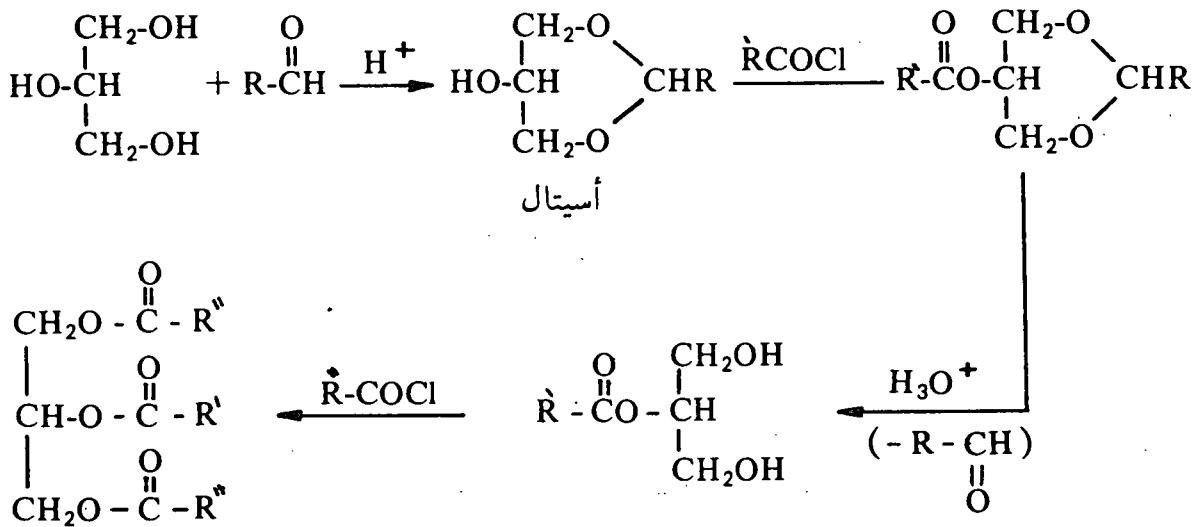
أما البعض الآخر من الزيوت والدهون فتحوي خليطاً معقداً من الجليسيريدات مثل دهن الزبدة إذ يحوي في بناءه على الأقل ١٤ نوعاً من الحموض الدهنية.

طرق تحضير الجليسيريدات :

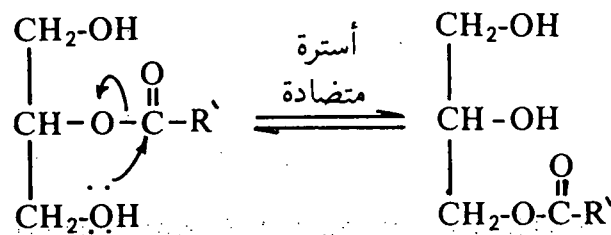
يمكن أن تحضر الجليسيريدات البسيطة من الجليسرول وزيادة من كلوريد الحمض. أما الجليسيريدات المختلطة فإنه يمكن تحضيرها عن طريق حماية

مجموعتي الهيدروكسيل في الجليسرول وذلك عن طريق تكوين الأستال ومن ثم يعامل الأخير بكلوريد الحمض. يلي ذلك التخلص من مجموعة الأستال ثم معاملة الكحول ثنائي الهيدروكسيل الناتج بواسطة كلوريد حمض آخر كما يتبين من المعادلات التالية:

أسس
الكيمياء
المضيفة



وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن تحديد موضع مجموعة الأستال التي تفاعلت أولاً حيث أن مجموعة الأستال قد تهاجر إلى ذرة أكسجين أخرى (أسترة متضادة (Transesterification)).



خواص وتفاعلات الدهون والزيوت :

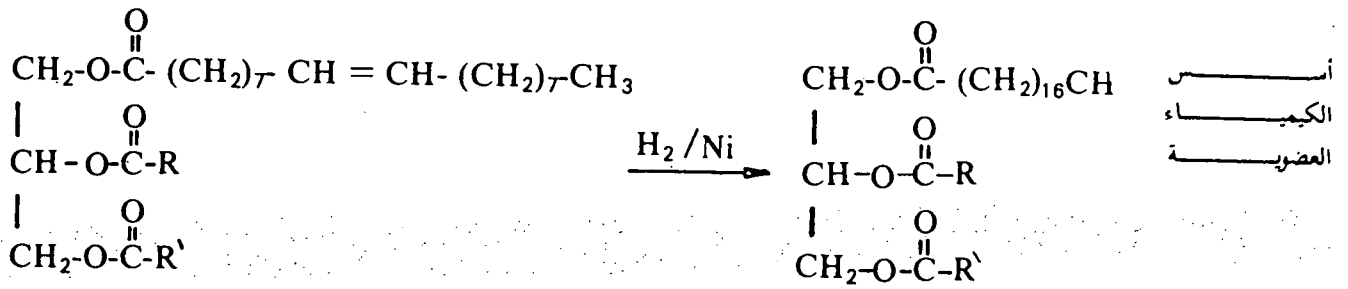
لما كانت الدهون والزيوت ماهي إلا أسترات طبيعية فإنه لابد وأن تقوم بتفاعلات كيميائية مميزة للأسترات. كما أن الخواص الفيزيائية، مثل درجات الانصهار والغليان والكثافة وما إلى ذلك يمكن أن تعين باستخدام الطرق المألوفة

لدى الكيميائي. ولهذه الخواص بالطبع جانب مهم جداً في دراسة الدهون والزيوت الطبيعية إذ تسهل عملية التمييز بين هذه المنتجات المتوفرة من مصادر طبيعية مختلفة. زد على ذلك أن هناك كشوفاً كيميائية تستخدم في تحليل الدهون والزيوت لتعطي المعلومات الجمة عن التركيب البنائي لها. من هذه الكشوفات هو تعيين ما يعرف بالرقم اليودي Iodine value والذي يعرف بأنه عدد جرامات اليود التي تتحد مع ١٠٠ جرام من الزيت أو الدهن. وهذا الرقم يعطي الفكرة عن درجة تشبع الحمض الدهني الموجود في بناء الدهن أو الزيت. ومن الكشوفات الأخرى أيضاً هو تعيين ما يعرف برقم التصبن Saponification value ورقم الأستيل Acetyl value (عدد المليجرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة حمض الخل الناتج من التحلل المائي للزيت أو الدهن الذي سبق أسيلته) الذي يساعد في تعيين عدد مجموعات الهيدروكسيل الحرة الموجودة في بناء الزيت أو الدهن. وفيما يلي نقوم بعرض الأمثلة على خواص وتفاعلات الدهون والزيوت.

١ — تزنخ الدهون والزيوت. عندما يمتلك الدهن أو الزيت رائحة كريهة أو مذاق غير مستساغ فإنه يوصف بأنه متزنخ. وهذه الصفة للدهن أو الزيت نتيجة تغيرات كيميائية تطراً عليها حيث يعتقد أن الأكسجين يؤكسد الرابطة المضاعفة في الحموض الدهنية الموجودة بالتركيب البنائي للزيت أو الدهن، وعليه فإن الرقم اليودي ينخفض نتيجة لذلك بالإضافة إلى تحرر كيمايات صغيرة من كل من الحمض الدهني والجليسرول. وقد تحفز عملية التزنخ بواسطة الرصاص أو النحاس. وعلى العكس من ذلك فإن حفظ الدهن أو الزيت بعيداً عن الأكسجين أو إضافة مواد مضادة للأكسدة (مثل فيتامين E) يؤخر حدوث التزنخ.

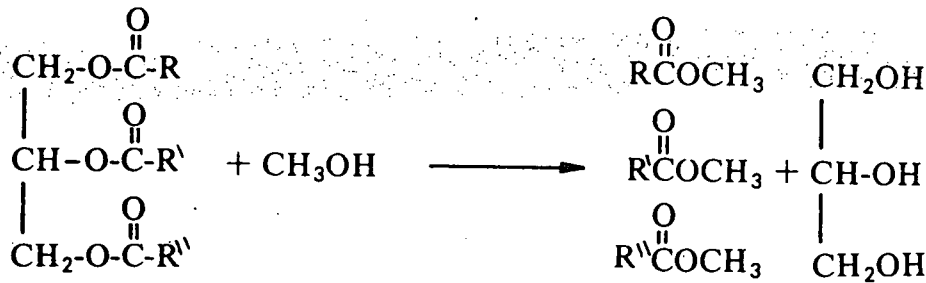
٢ — الأكسدة التلقائية. تتأكسد الزيوت المحتوية على حموض دهنية غير مشبعة بها أكثر من رابطة مضاعفة، بواسطة الأكسجين الجوي عند درجات الحرارة العادية وتتحول إلى مواد صلبة تتصف بمقاومتها للماء. ولهذه العملية أهمية صناعية حيث تضاف إلى المواد الطلائية، وتسمى مثل هذه الزيوت بالزيوت الجافة.

٣ — الهدرجة. عند معاملة الجليسيريدات غير المشبعة بالهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل النيكل عند ضغط منخفض فإنه ينتج جليسيريدات مشبعة.



وتعرف عملية إضافة الهيدروجين هذه إلى الرابطة المضاعفة في الزيوت والدهون بالتصلب hardening وهي عملية ذات أهمية تجارية إذ تستخدم في الغالب تلك الزيوت والدهون ذات المنشأ النباتي، وتحول وفقاً لهذه العملية إلى مواد دهنية صلبة تستخدم في الطبخ. تقلل الهدرجة من تخزين الزيت وذلك لأن الهدرجة تقلل من عدد الروابط المضاعفة الموجودة في الجليسيريدات.

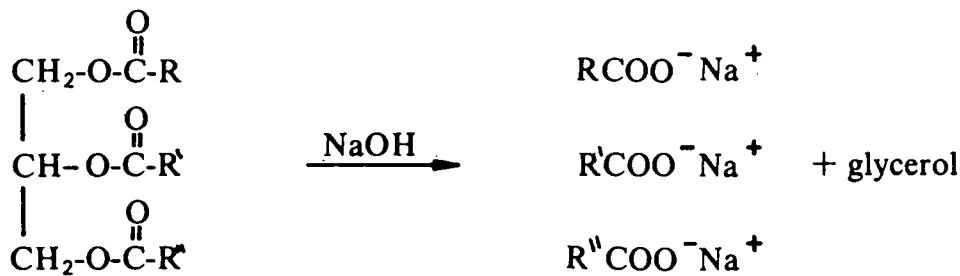
الأسطرة المتضادة للدهون. تتحول الدهون والزيوت عن طريق الأسطرة المتضادة transesterification إلى أسترات الميثيل للحموض الدهنية، حيث تتفاعل الجليسيريدات مع كحول ميثانول (يحفز هذا التفاعل كمية قليلة من الحمض أو القاعدة) فتتحول الحموض الدهنية في هذه الجليسيريدات إلى أسترات مثيلية يسهل فصلها عن بعض بواسطة التقطير التجزيئي. ولهذا التفاعل أهميته حيث تعتبر الدهون مصدراً للحصول على الحموض الكربوكسيلية ذات السلاسل الهيدروكربونية الطويلة عن طريق التحلل المائي لتلك الأسترات المثيلية.



جليسيرول
خليط من الأسترات
المثيلية

٥ — التحلل المائي بواسطة الحموض. تتحلل الدهون أو الزيوت في الأوساط الحمضية وينشأ إثر ذلك الحموض الدهنية، المكونة لجليسريدات هذه الزيوت والدهون، ومن ثم يتم فصل هذه الحموض عن بعضها بطريقة أو بأخرى. من أهم الطرق الفعالة والمستخدمة على نطاق واسع لفصل خليط الحموض الدهنية هذه هي التقطير التجزئي الذي يعطي حموضاً على درجة كبيرة من النقاوة.

٦ — التحلل المائي بواسطة القلويات. إذا ما عوملت الجليسريدات بالمحاليل القلوية (القاعدية) مثل هيدروكسيد الصوديوم، فإنها تتحول إلى أملاح الحموض الدهنية المطابقة.



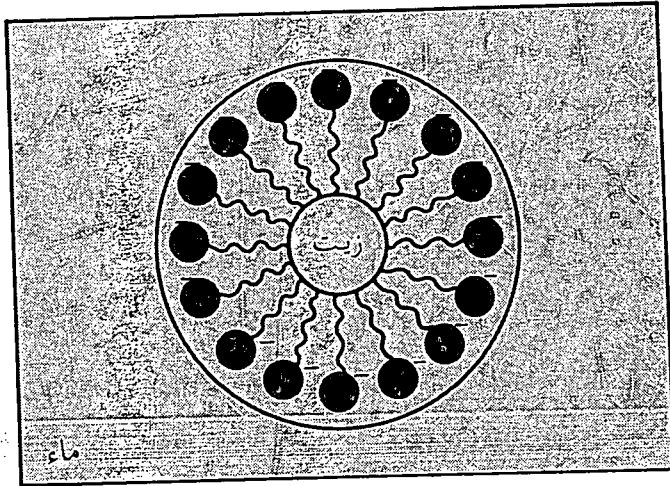
خليط من الاملاح

هذا وقد تكون الأملاح على هيئة خليط معقد من الأملاح الأمر الذي يعتمد على نوع الجليسريد، متماثل أو مختلط، ويعتمد أيضاً على نوع الجليسريدات المختلفة المؤلفة للدهن. وتستخدم هذه الأملاح لأغراض التنظيف (صابون) وعلى الأخص أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم، ومن هنا نشأ مصطلح تصبن saponification الذي يطلق على عملية التحلل المائي للاسترات الطبيعية «الدهون والزيوت» بواسطة القلويات.

الصابون والمنظفات :

الصابون المستخدم في هذه الأيام ما هو إلا خليط من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم لحموض دهنية طبيعية ذات سلاسل هيدروكربونية طويلة، ولا يتوقف على نوع واحد من الجليسريدات ولكن يعتمد على نوع الدهن أو الزيت المستخدم

في عملية التحلل فأى نوع من أنواع الدهن أو الزيت لابد وأن يكون خليطاً من الجليسريدات مختلفة البناء. وهذه الأملاح تستخدم لأغراض التنظيف منذ فترة طويلة، إلا أن أملاح البوتاسيوم أكثر استخداماً إذ يطلق عليها الصابون الناعم soft soap. أما ميكانيكية التنظيف بواسطة هذه الأملاح فناتجة عن عملية تداخل معقد مع الماء نظراً للخاصية القطبية التي يتمتع بها جزيء الملح في طرفه الذي ينتهي بمجموعة الكربوكسيلية وعدم القطبية في طرفه الآخر (الجزء الهيدروكربوني) الذي لا يبدى أي تداخل مع المذيب القطبي مثل الماء. ويعزى الفعل التنظيفي بواسطة الصابون، جزئياً، إلى الطريقة التي يعمل فيها على تخفيض التوتر السطحي للمحلول مما يسهل اختراق الألياف المراد تنظيفها. كما أنه عند وجود مواد زيتية في الماء يكون طبقتين، وفي حالة وجود الصابون فإنه يتكون مستحلب من الزيت والماء يمكن إزالته من على السطح المراد تنظيفه بسهولة ويرجع ذلك إلى أن النهاية القطبية للصابون تذوب في الماء بينما تذوب النهاية غير القطبية في الزيت، ويؤدي التنافر بين الشحنات المتماثلة إلى عدم تجمع قطرات الزيت مع بعضها البعض وبالتالي يمكن إزالتها كما سبق (شكل ١٠ - ١).

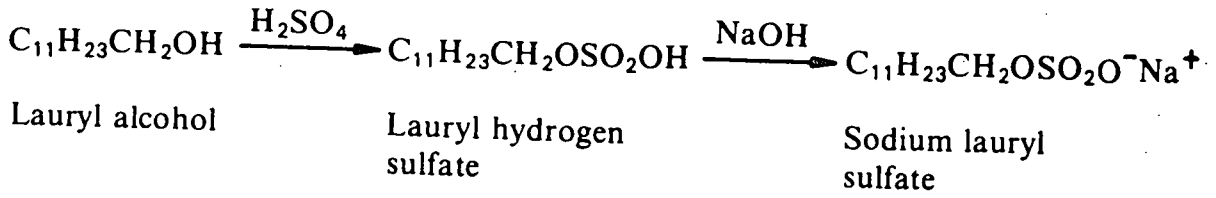


شكل ١٠ - ١: يوضح أن النهاية القطبية للصابون تذوب في الماء بينما تذوب النهاية غير القطبية في الزيت.

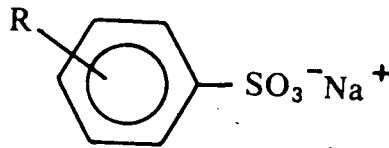
إلا أن مساويء استخدام الصابون في عملية التنظيف هو اتحاده مع أيونات الكالسيوم أو الماغنسيوم الموجودة بالماء الأمر الذي يعيق عملية التنظيف وذلك

لتكون أملاح غير ذوابة في الماء. لهذا فقد تم اصطناع منظفات لا تنطبق عليها هذه الخاصية ويطلق عليها المنظفات الصناعية synthetic detergents.

هناك الكثير من المنظفات الصناعية التي تم تحضيرها، وبفضل قدرتها الفائقة على التنظيف فقد وجد أنه يمكن أن تحل محل الصابون. وبالرغم من أن هذه المنظفات الصناعية تختلف بين بعضها البعض في التركيب البنائي إلا أن الجزيئات جميعها تتصف بصفة واحدة وذلك في وجود نهاية قطبية في أحد طرفي الجزيء وأخرى غير قطبية في الطرف الآخر للجزيء مثلها في هذه الخاصية مثل الصابون. وأبسط المنظفات الصناعية هي تلك التي يتم الحصول عليها من تحويل الكحولات ذات السلاسل الهيدروكربونية الطويلة إلى أملاح الكبريتات كما يتضح من المثال التالي:



والمنظفات الأكثر شيوعاً في الاستخدام هي الأملاح الصوديومية لألكيلات حمض بنزين سلفونيك تكون مجموعة الألكيل فيها متفرعة وتأخذ الصيغة العامة التالية :



ويمكن تحضير هذه المنظفات من ألكلة البنزين أولاً، ثم سلفنة المركب الألكيلي الناتج باستخدام حمض الكبريتيك (الفصل الرابع)، ومن ثم معادلة المحلول بهيدروكسيد الصوديوم. وهذه المنظفات من أقدم المنظفات الفعالة التي انتشر استخدامها، وهي أيضاً سهلة التحضير إلا أن من المصاعب التي قابلت هذا النوع من المنظفات هو إحداث رغاي في مياه المجارى والأنهار يصعب تحللها بيولوجياً الأمر الذي يؤدي إلى تلوث المياه الأرضية، ويطلق عليها لهذا السبب المنظفات العسرة أو الصعبة.

نـ
الكـ
العضـ

ونظراً لذلك فقد تم استبدالها بما يوصف بالمنظفات الناعمة soft والتي يطلق عليها المنظفات القابلة للتحلل بيولوجياً biodegradable، مثل سلفات الألكيل alkyl sulphate وألكيلات بنزين سلفونات التي ترتبط فيها مجموعة الفينيل إلى ذرة الكربون رقم ٢ لسلسلة هيدروكربونية طويلة وغير متفرعة (C₁₂ - C₁₈).

أسئلة عامة :

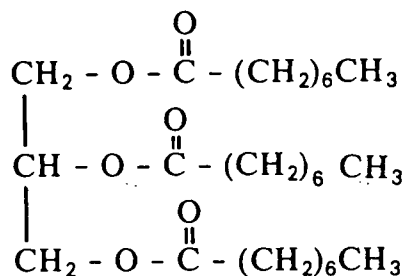
س ١ : هل يصنف فيتامين K_1 على أنه يتبع الليبيدات، ولماذا؟

س ٢ : ماهي نتيجة تميؤ كل من :

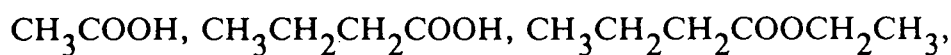
(أ) الشموع.
(ب) جليكوليبيدات.

وضح ذلك بالمعادلات الكيميائية.

س ٣ : كيف يمكن تحضير الجليسيريد الآتي :



س ٤ : رتب درجة ذوبانية المركبات الآتية في الماء ترتيباً تصاعدياً. ولماذا؟



س ٥ : كيف يمكن تحضير المنظف Sodium dodecylbenzene sulfonate؟

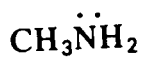
الفصل الحادي عشر: الأمينات



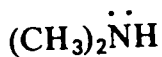
مقدمه :

الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) بمجموعة (أو أكثر) قد تكون ألكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أورماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة).

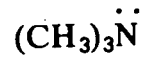
تقسم الأمينات إلى أمينات أولية primary amines وثنائية secondary وثنائية tertiary بناء على عدد ذرات الكربون المرتبطة مباشرة بذرة النيتروجين. حيث أن الأمين الأولي (1°) يحتوي على ذرة كربون واحدة مرتبطة بذرة النيتروجين، بينما ترتبط ذرة نيتروجين الأمين الثانوي (2°) بذرتي كربون. ويحتوي الأمين الثالثي (3°) على ثلاث ذرات كربون مرتبطة بذرة النيتروجين، وعندما تكون ذرة النيتروجين هي إحدى الذرات المكونة للحلقة في المركب الحلقي فإن الأمين عندئذ يسمى أمين حلقي غير متجانس مثل مركب البيريدين والبيروليدين اللذان يتصرفان مثل تصرف الأمينات الثانوية الأليفاتية.



Methylamine
(1°)

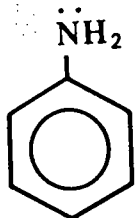


Dimethylamine
(2°)

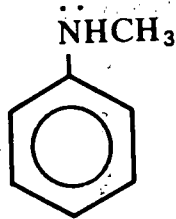


Trimethylamine
(3°)

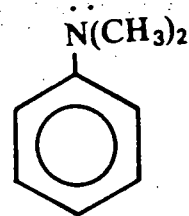
أسماء
الكيمياء
المعضمة



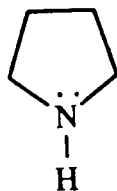
Aniline
(1°)



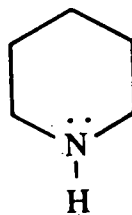
N-Methylaniline
(2°)



N,N-Dimethylaniline
(3°)



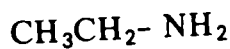
pyrrolidine



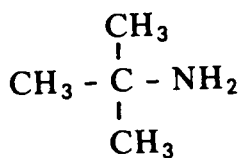
piperidine

التسمية :

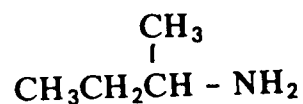
يمكن تسمية الأمينات الأليفاتية البسيطة بإضافة المقطع "amine" إلى
نهاية اسم المشتق الألكاني.



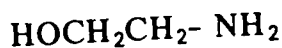
Ethylamine



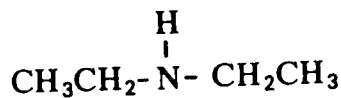
tert-Butylamine



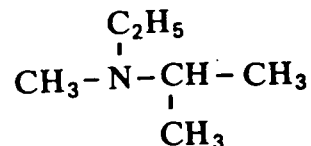
sec-Butylamine



Ethanolamine
(2-Aminoethanol)

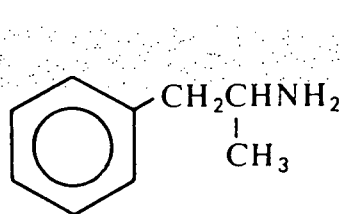


Diethylamine

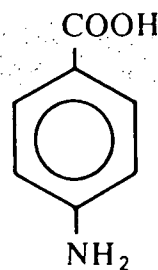


Methylethylisopropyl
amine

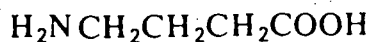
أما إذا كان المركب معقداً فعندئذ تطبق طريقة جنيف، حيث تعامل المجموعة الأمينية وكأنها فرع وتذكر تحت اسم "amino". وإذا كان على ذرة النيتروجين مجموعات ألكيلية بدلاً من الهيدروجين ذكرت أسماء هذه المجموعات مسبقة بالحرف N وملحقة بالمقطع "amino" على أن يذكر اسم المجموعة الصغرى فالأكبر ثم الأكبر.



2-Amino-1-phenylpropane

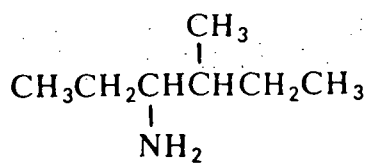


P-Aminobenzoic acid

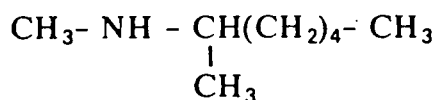


4-Aminobutanoic acid

γ -Aminobutyric acid

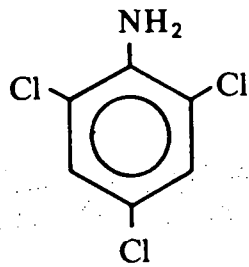


3-Amino-4-methylhexane

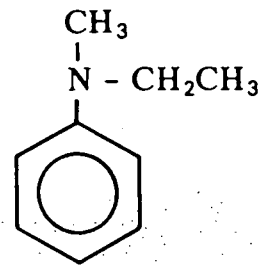


2-(N-Methylamino) heptane

كما تسمى الأمينات الأروماتية كمشتقات لأبسط الأمينات الأروماتية وهو الأنيلين مع ذكر المجموعات الموجودة على الحلقة كما في حالة تسمية مشتقات البنزين. أما إذا كانت أحد المجموعات عبارة عن مجموعة مثل فإن تلك المركبات تأخذ اسماً خاصاً يعرف بالتولويدين كما يلي :

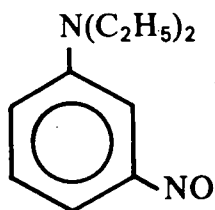


2,4,6-Trichloroaniline

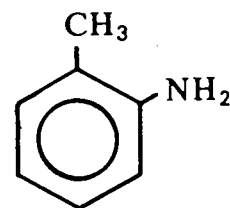


N-Methyl-N-ethylaniline

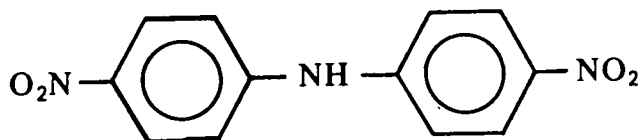
أسماء
الكيمياء
المعضية



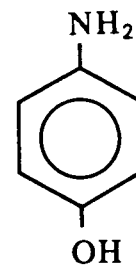
m-Nitroso-N, N-diethylaniline



o-Toluidine

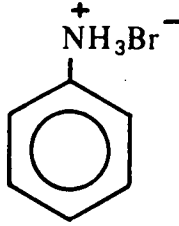


4,4'-Dinitrodiphenylamine

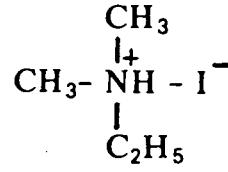


p-Hydroxyaniline
(p-Aminophenol)

أما أملاح الأمينات الأروماتية فيستبدل المقطع أنيلين بالمقطع أنيلينيوم
"anilinium" ثم إضافة اسم الأنيون، وأملاح الأمينات الأليفاتية يستبدل فيها المقطع
أمين بالمقطع أمونيوم ثم يضاف الأنيون.



Anilinium bromide



Dimethylethyllammonium iodide

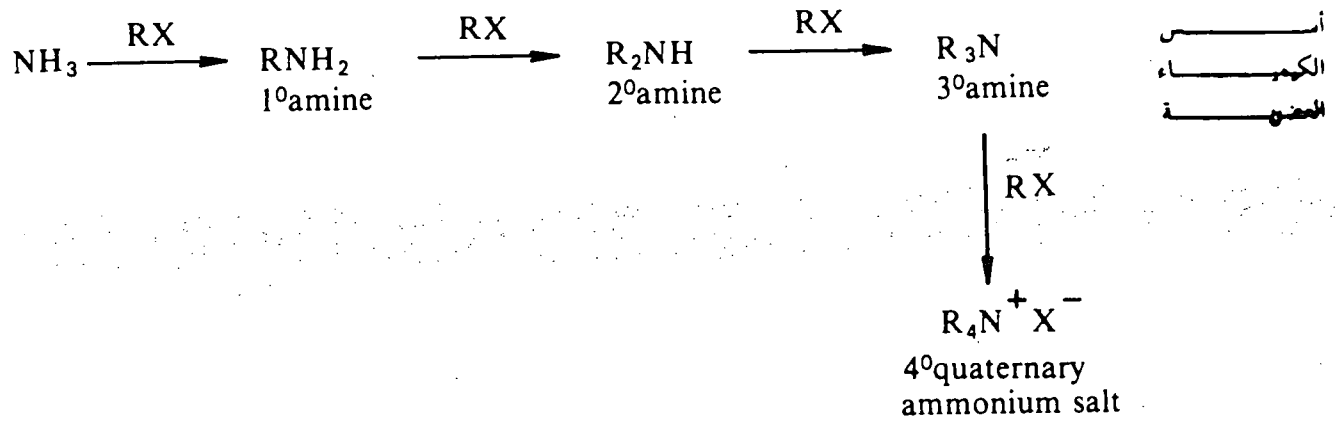
الخواص الفيزيائية للأمينات :

الأمينات مركبات قطبية، كما أن الأمينات الأولية والثانوية لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها. أما الأمينات الثالثية فيتعذر وجود روابط هيدروجينية فيها وذلك لعدم احتواء ذرة نيتروجينها (الذرة التي لها سالبية كهربية عالية نسبياً) على ذرة هيدروجين. لذلك فالأمينات الثالثية لها درجة غليان أقل من الأمينات الأولية والثانوية المماثلة لها في الوزن الجزيئي. والأمينات بشكل عام لها درجة غليان عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية والتي لها أوزان جزيئية متقاربة، ولكن في نفس الوقت لها درجة غليان أقل من الكحولات والفينولات والحموض الكربوكسيلية. وجميع الأمينات لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء ومع ذلك فإن الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون مثل الأنيلين لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكحولات والايثرات.

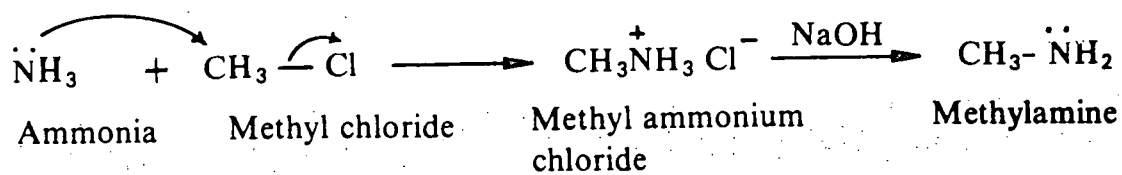
طرق تحضير الأمينات :

١ - تفاعل الهاليدات العضوية مع الأمونيا أو الأمين :

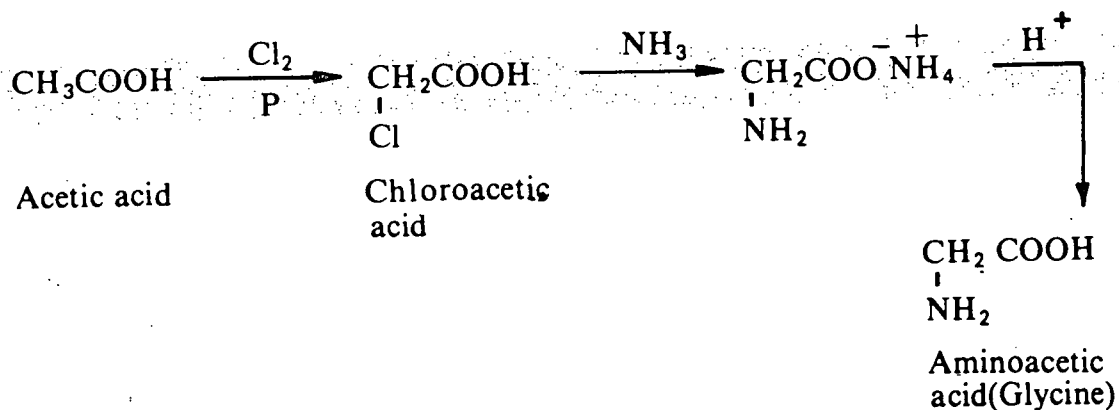
يمكن تحويل كثير من الهاليدات العضوية إلى أمينات وذلك بمعاملتها بالأمونيا. ولكن الناتج النهائي يكون في العادة خليطاً من الأمينات الأولية والثانوية والثالثية وأملاح الأمونيوم الرباعية. وسبب ذلك أن الأمينات الأولية في بداية التفاعل تعطي أمينات ثانوية وهذه الأخيرة تعطي بدورها ثالثية وهكذا في وجود هاليد الألكيل. وللتقليل من نسبة هذه النواتج الجانبية يضاف هاليد الألكيل إلى زيادة من محول النشادر الكحولي أو المائي ببطء.

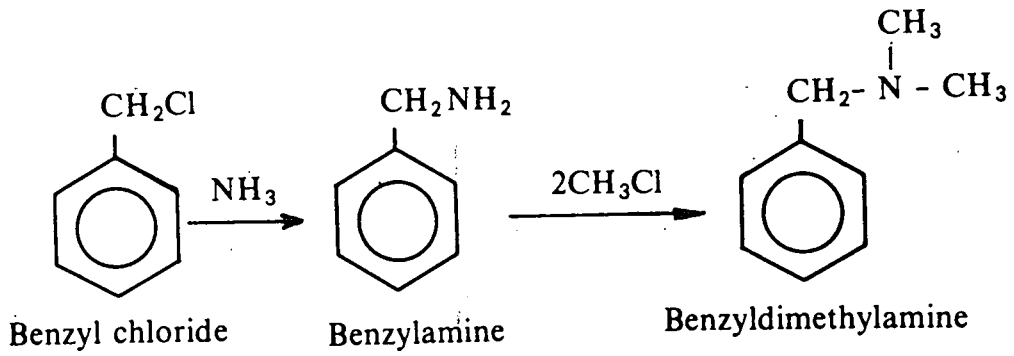


هذا التفاعل عبارة عن إستبدال نيوكليوفيلي من الدرجة الثانية (S_N2) حيث يحل الأمونيا أو الأمين محل الهاليد عن طريق تكوين أملاح الأمونيوم كمركب وسطي، يلي ذلك تحويله إلى أمين بمعاملته بقاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم.

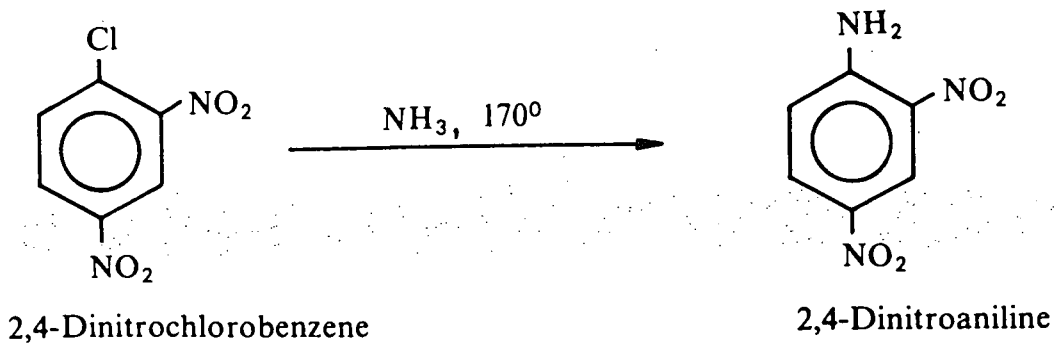
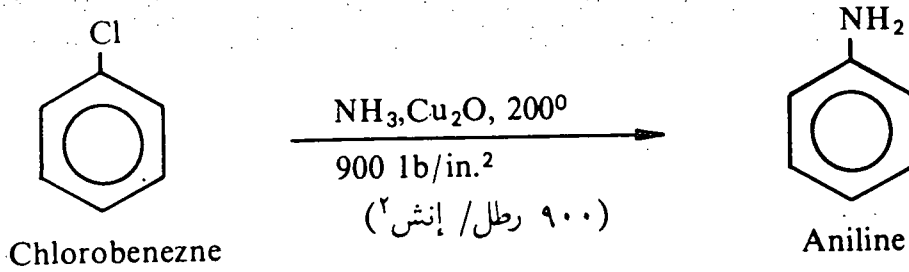


تستخدم الطريقة السابقة لتحضير الأمينات الثانوية والثالثية الألكيلية، وذلك بمعاملة الأمينات الأولية مع جزيء أو جزيئين على التوالي من هاليد الألكيل ولكن هذا يؤدي إلى الحصول على خليط من الأمينات الأمر الذي يستلزم البحث عن طرق ملائمة لفصلها عن بعضها.





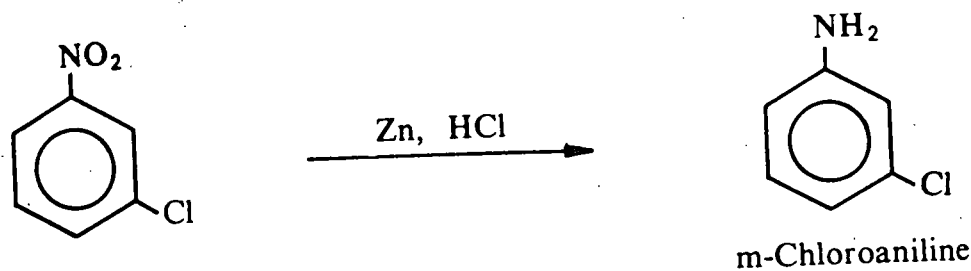
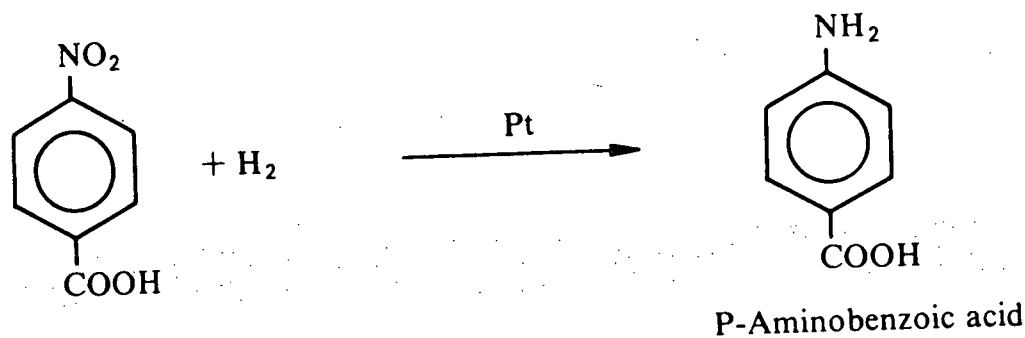
وتنتيجة لضعف فعالية الهاليدات العطرية مقارنة بالهاليدات الألكيلية فإنه يلزم حرارة عالية وضغط عالي نسبياً في وجود عامل مساعد لتحضير الأنيلين من كلورونينزين عن طريق الإستبدال الأروماتي النيوكليوفيلي. ولكن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو على الحلقة الأروماتية في موضعي أورثو وبارا للهالوجين تزيد من نشاط الهاليدات الأروماتية تجاه الإستبدال الأروماتي النيوكليوفيلي وبالتالي يمكن الحصول على الأمين المطابق في حالة التسخين مع الأمونيا.



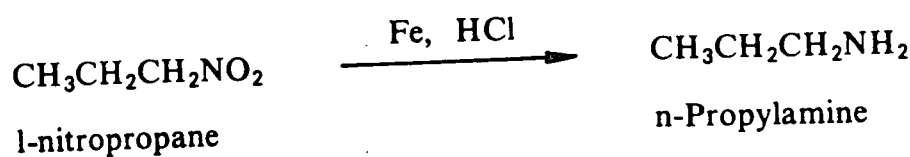
٢ - اختزال مركبات النيترو :

أسماء
الكيميائية
العنصرية

لعل أهم الطرق المختبرية لتحضير الأمينات الأروماتية الأولية هو اختزال مركبات النيترو المطابقة ويتم ذلك إما بالهدرجة المباشرة في وجود عامل مساعد مثل النيكل أو البلاتينوم أو باستخدام المعادن كالحديد أو القصدير أو الخارصين في وجود حمض. وينتج عن ذلك مركب الأمين، في الوسط الحمضي على شكل ملح ومنه يتحرر الأمين بإضافة قاعدة. وتجدر الإشارة هنا أن الطريقة الأخيرة أفضل من الهدرجة المباشرة في حالة وجود مجموعات أخرى سهلة الهدرجة ومرتبطة بالحلقة الأروماتية مثل الرابطة المضاعفة.



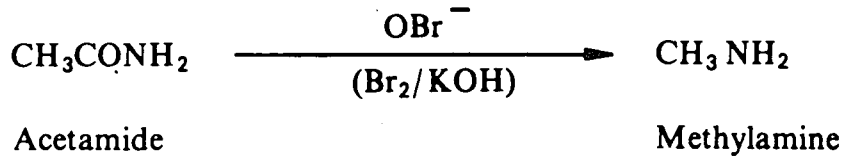
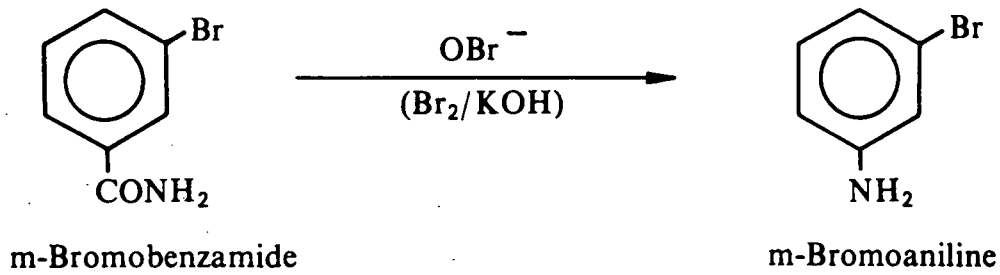
هذا ويمكن تحضير الأمينات الأليفاتية بهذه الطريقة ولكن قلما تستخدم حيث أن مركبات النيترو الأليفاتية لا يمكن الحصول عليها بسهولة.



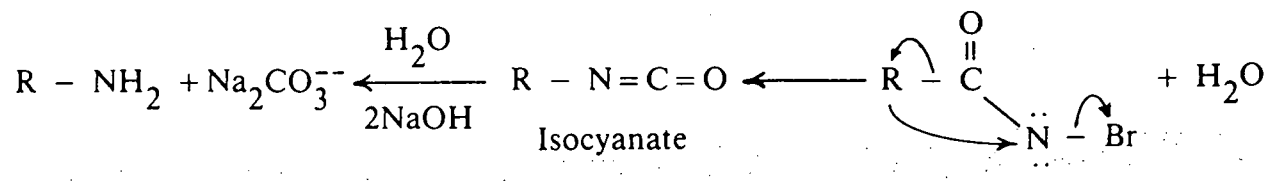
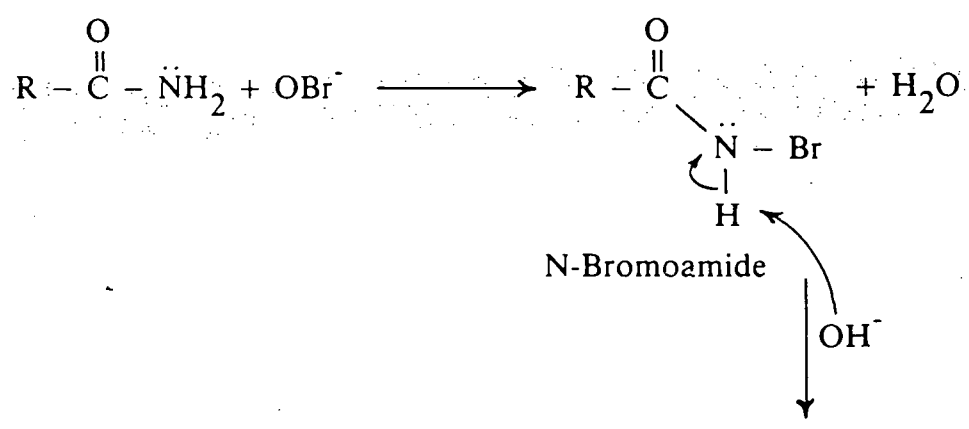
٣ - تكسير هوفمان للأميدات :

الفصل
الحادي عشر
الأميدات

يتفاعل الأميد مع أيون هيبو برومايت (OBr^-) ليتحول إلى أمين ينقصه ذرة كربون واحدة عن عدد ذرات الكربون في الأميد البادىء في التفاعل. حيث أن المجموعة الأريلية أو الألكيلية تهاجر من ذرة كربون مجموعة الكربونيل في الأميد إلى ذرة النيتروجين المجاورة.

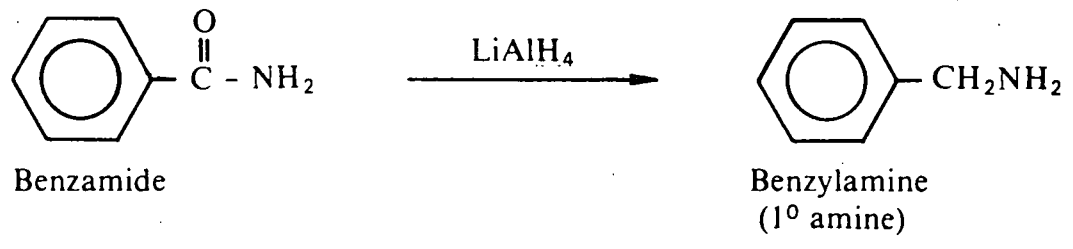


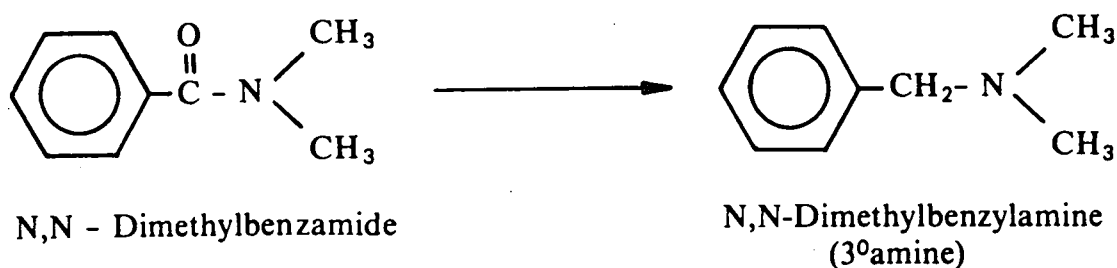
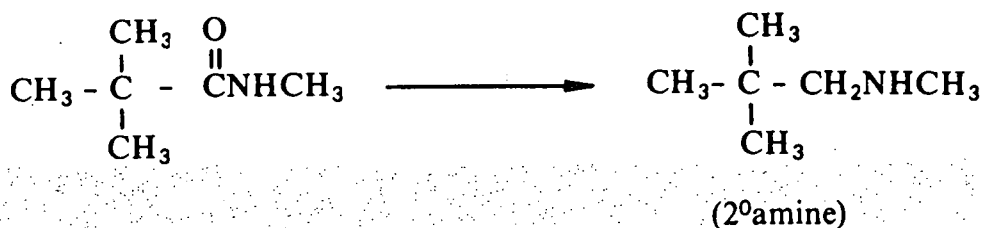
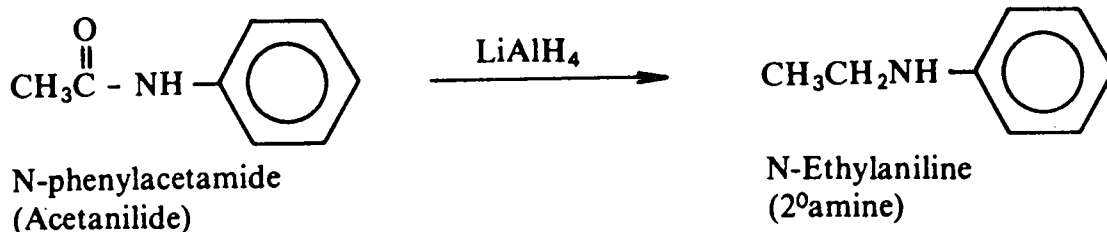
هذا ومن المعتقد أن ميكانيكية التفاعل تتم عن طريق برومة الأميد. يلي ذلك انتزاع أيون الهيدروجين بواسطة أيون الهيدروكسيد، ثم تحول موضعي يؤدي إلى نزع أيون البروم ونشوء الأيزوسيانات، هذا الأخير يحصل له تميؤ ليعطي الأمين الأولي.



٤ - اختزال الأميدات :

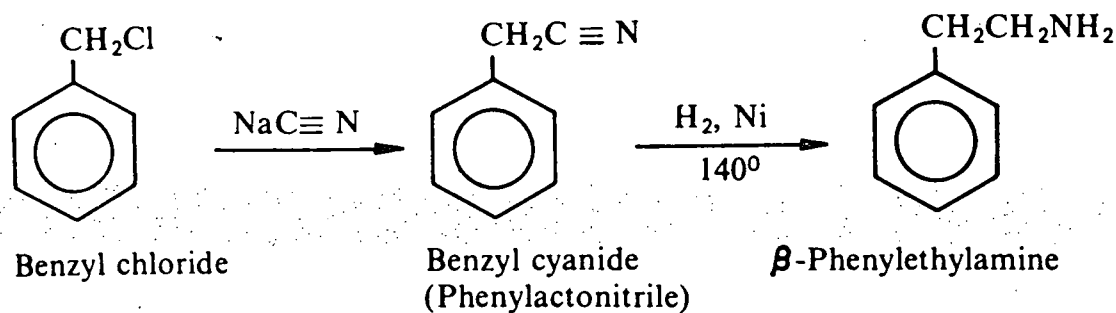
يعتبر اختزال الأميدات بواسطة ليشيوم الومنيوم هيدريد من أفضل الطرق لتحضير الأمينات الأولية والثانوية والثلاثية.





٥ - اختزال النيتريلات :

يمكن اختزال النيتريلات إلى أمينات أولية بواسطة الهدرجة في وجود عامل مساعد أو بواسطة ليشيوم ألومنيوم هيدريد. وتقتصر هذه الطريقة على تحضير الأمينات الأولية، وتعتبر من أكثر الطرق شيوعاً لتحضيرها لأن النيتريلات المطابقة يمكن الحصول عليها بسهولة عن طريق إستبدال نيوكليوفيلي لأيون السينايد على هاليد الألكيل.

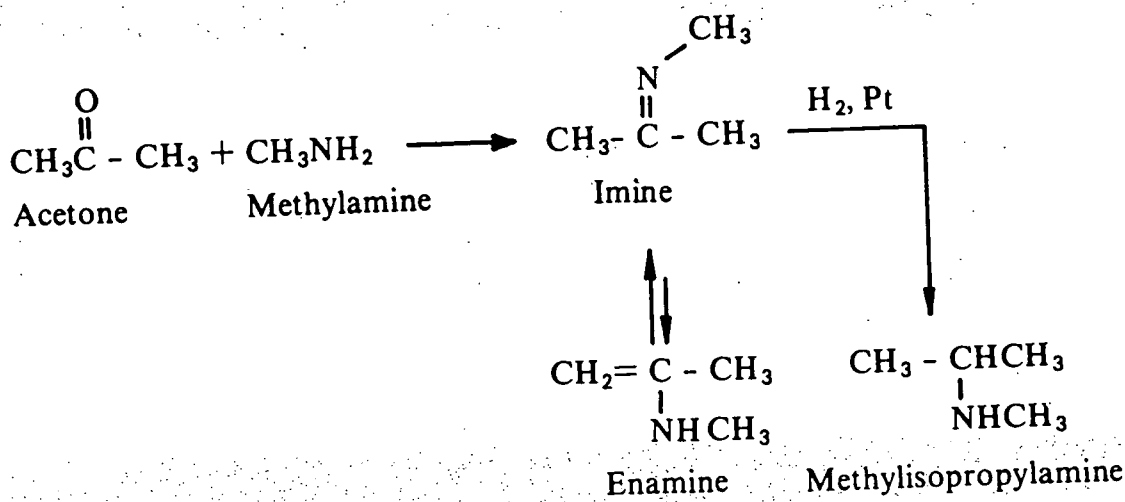
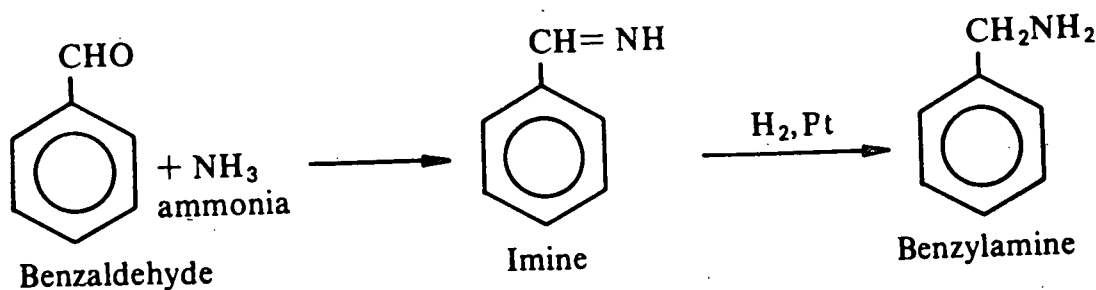




أسماء
الكيميائية
العضوية

٦ - اختزال الأمينات :

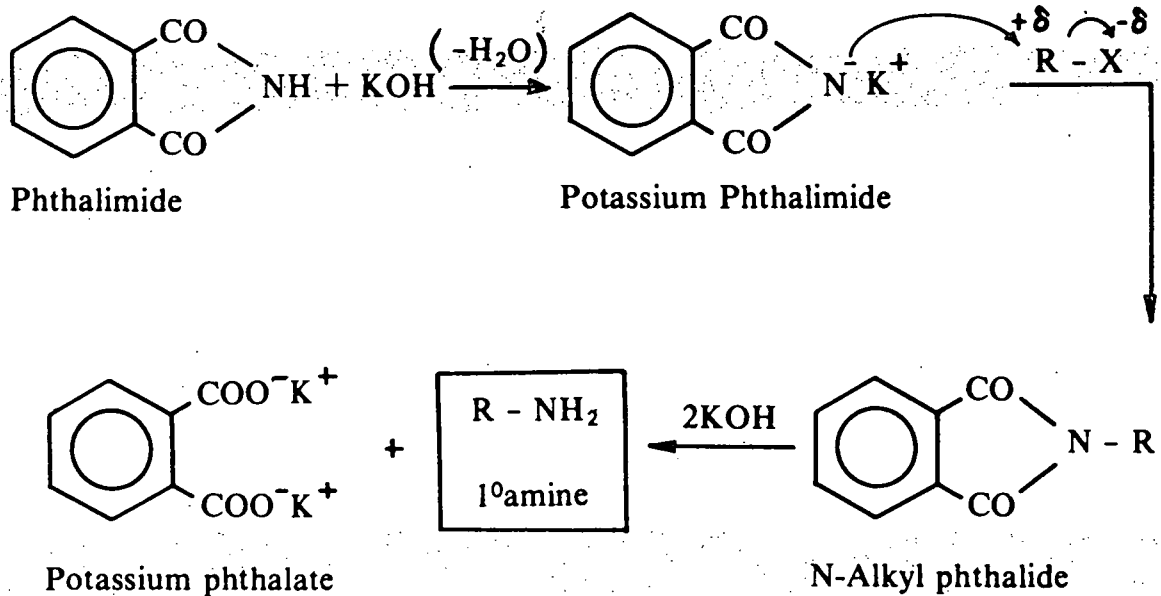
تتفاعل الألدهيدات والكيوتونات مع الأمونيا والأمينات الأولية لتعطي أمينات وهذه يمكن اختزالها في وجود الهيدروجين وعامل مساعد مثل النيكل والبلاتين لتعطي أمينات أولية وثانوية.



٧ - تحضير جبريل Gabriel synthesis (الألكلة غير المباشرة) :

تستخدم هذه الطريقة لتحضير الأمينات الأولية. حيث يحصل إستبدال نيكليوفيلي لذرة الهالوجين في هاليد الألكيل بواسطة الملح البوتاسيوم لفثال إيميد. يتم تحضير هذا الأخير بمعاملة فثال إيميد بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم،

وذلك لكون ذرة هيدروجين الأيميد حمضية لمجاورتها لمجموعة الكربونيل. وعند تسخين هذا الملح البوتاسيومي مع هاليد الألكيل، تعطي المشتق الألكيلي عن طريق إستبدال نيوكليوفيلي. ويتحلل هذا الأخير مائياً بتسخينه مع محلول قلوي ليعطي أمين أولي.



تفاعلات الأمينات :

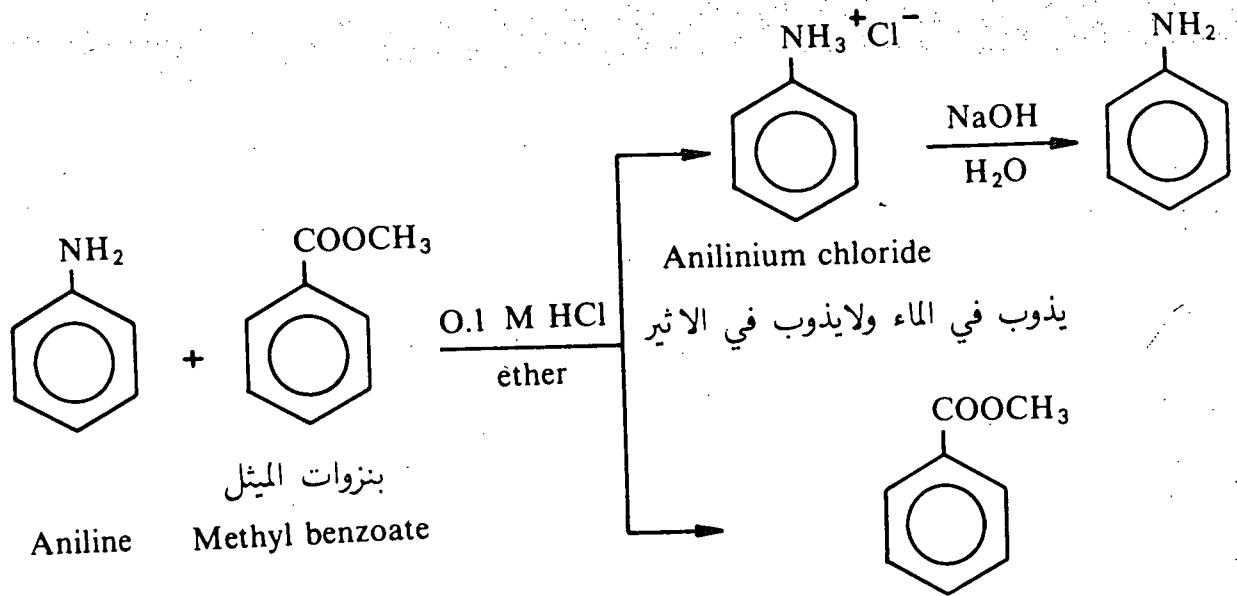
تخضع الأمينات لعدد من التفاعلات الكيميائية أهمها:

١ - قاعدية الأمينات (تكوين الأملاح) :

الأمينات الأروماتية وكذلك الأليفاتية تعتبر مركبات قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين التي تحمل زوجاً حراً من الإلكترونات. وبالرغم من أنها قواعد ضعيفة مقارنة بهيدروكسيد الصوديوم مثلاً وهيدروكسيدات المعادن الأخرى، إلا أنها قواعد أقوى من الكحولات والماء. حيث أن جميع الأمينات سواء الذي يذوب منها والذي لا يذوب في الماء، سوف تتفاعل مع الحموض المعدنية لتعطي أملاحاً تذوب في

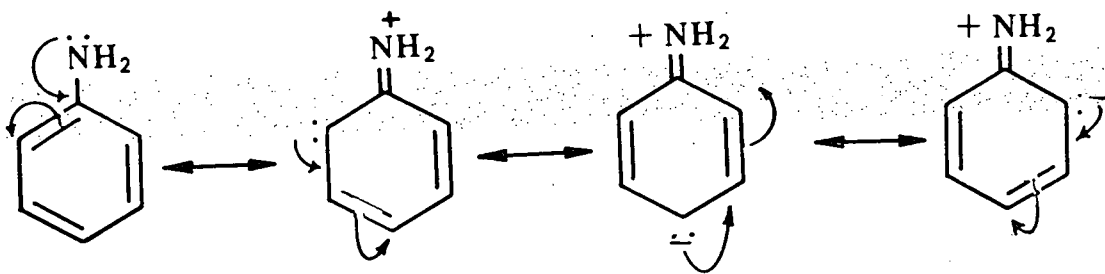
الماء. هذه الخاصية تجعل من الممكن فصل الأمينات عن المركبات العضوية الأخرى القاعدية التي لا تذوب في الماء، وكمثال على ذلك فصل الأنيلين من بنزوات الميثيل.

أسماء
الكيميائية
المعضوية



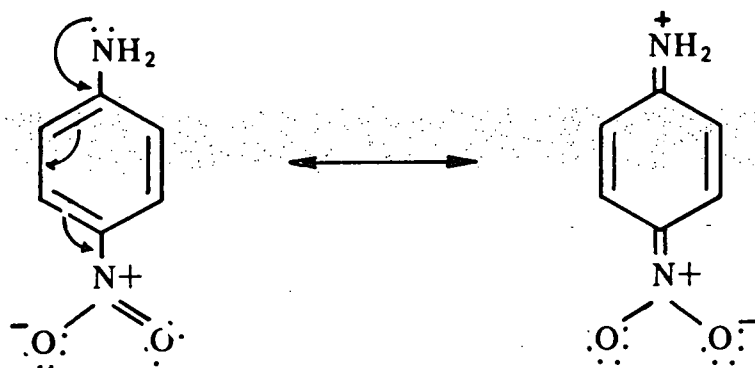
لا يذوب في الماء و يذوب في الاثير

تتصف الأمينات الأروماتية بالقاعدية الضعيفة مقارنة بالأمينات الأليفاتية والأمونيا، وذلك نتيجة لدخول الزوج الإلكتروني الحر الموجود على النيتروجين في أوضاع تآرجحية مع الكترونات باي في حلقة البنزين، بينما يتعدر وجود مثل هذه الأشكال التآرجحية في حالة الأمينات الأليفاتية.

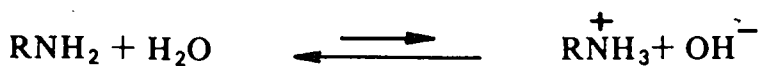


كما أن وجود مجاميع ساحبة للإلكترونات (مثل مجموعة النيترو) تعمل على تقليل قاعدية الأمين الأروماتي، لأن تلك المجاميع تعمل على زيادة كثافة

الشحنة الموجبة على أيون الأنيلينيم. أما وجود مجاميع معطية للإلكترونات فإنها تزيد من قاعدية الأمين الأروماتي لأن تلك المجاميع تعمل على تثبيت الشحنة الموجبة على أيون الأنيلينيم وبالتالي تزيد من استقراره. أو بمعنى آخر فإن المجاميع المعطية للإلكترونات تزيد من الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين وهذا يزيد من قاعدية الأمين الأروماتي.



كذلك الأمر بالنسبة للأمينات الأليفاتية فإنه نتيجة للتأثير التحريضي للمجاميع الألكيلية المتصلة بالنيتروجين فإن الأمينات الثالثية أعلى قاعدية من الثانوية وهذه بدورها أعلى من الأولية وذلك في الحالة الغازية. ولكن هذا الترتيب يختلف في المحلول المائي حيث أن الأمونيوم الناتج من الأمينات الثانوية والثالثية مثبت بجزيئات المذيب أكثر من أيون الأمونيوم الناتج من الأمينات الثالثية، لذلك الأمينات الثالثية أقل قاعدية في المحلول المائي من الأمينات الثانوية المطابقة. يمكن التعبير عن قوة القاعدية بواسطة ثابت القاعدية (Equilibrium constant K_b) والذي يمكن حسابه من قانون فعل الكتلة بنفس طريقة حساب ثابت الحمضية (K_a) في حالة الحموض. حيث أن الأمين يتفاعل مع الماء ليعطي محلولاً قاعدياً كما يلي:



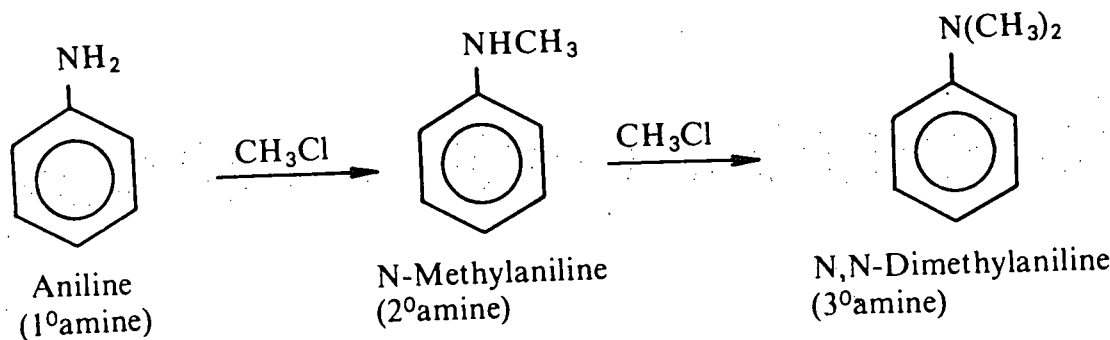
$$K_b = \frac{[\text{R}-\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}-\text{NH}_2]}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

وبالتالي كلما كان K_b كبيراً كلما كانت قاعدية الأمين قوية والعكس صحيح. أو كلما كان pK_b كبيراً كلما كانت قاعدية الأمين ضعيفة والعكس صحيح. وذلك لأن pK_b عبارة عن اللغاريتم السالب لثابت القاعدية K_b . فمثلاً ثنائي ميثيل أمين له ثابت قاعدية مساوي 1.5×10^{-4} (وبالتالي فإن pK_b يساوي 3.29) بينما تقل قاعدية الأنيلين عن قاعدية ثنائي ميثيل أمين حيث أن له ثابت قاعدية يساوي 4.2×10^{-10} (وبالتالي فإن pK_b يساوي 9.38).

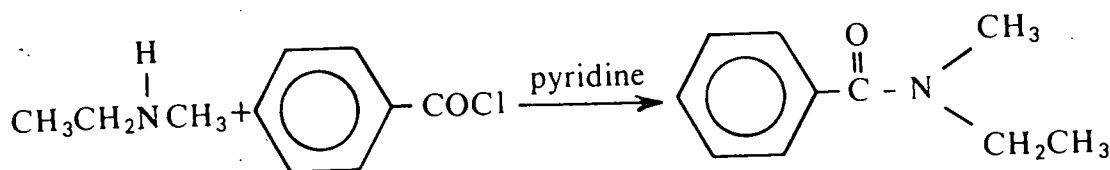
٢ - مع هاليدات الألكيل :

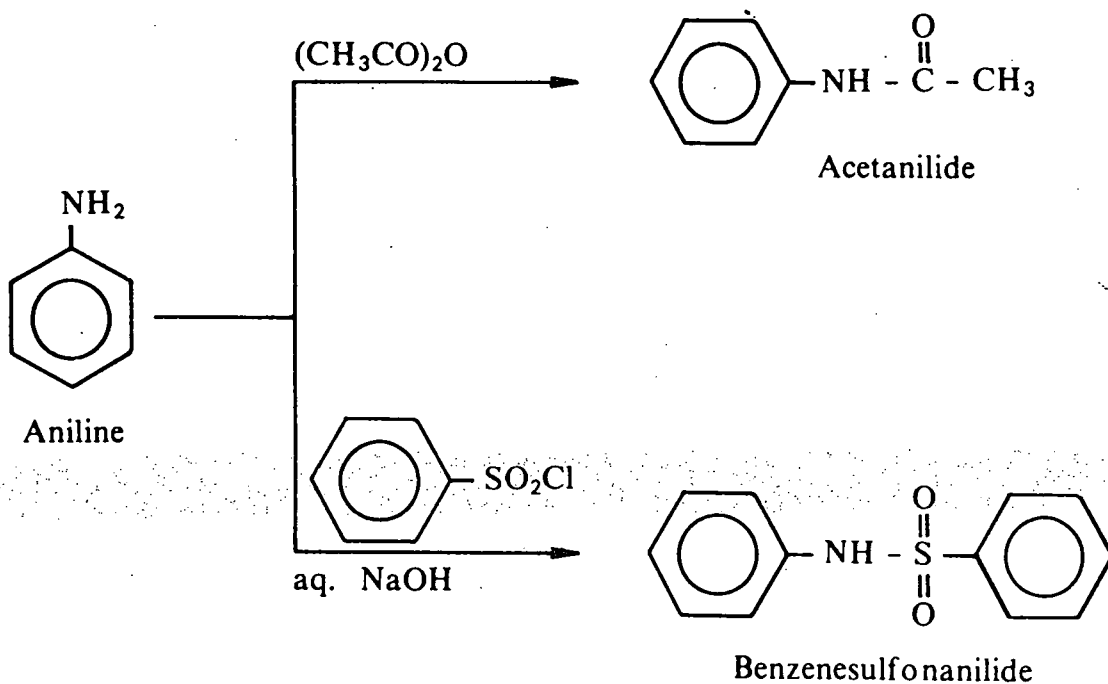
تتفاعل الأمينات الأولية مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثانوية والتي بدورها تتفاعل مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثالثة، وقد سبق وأن أشرنا لهذا عند معالجة طرق تحضير الأمينات.



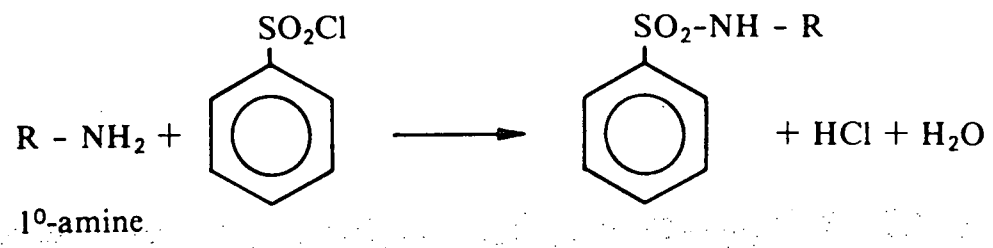
٣ - مع كلوريدات الحموض (تحويلها إلى أميد):

تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع حمض الخل أو بلاماء حمض الخل أو كلوريدات الحموض لتعطي الأميدات المطابقة كما يتضح من المعادلات التالية :

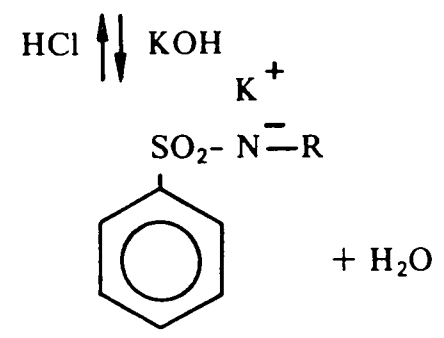




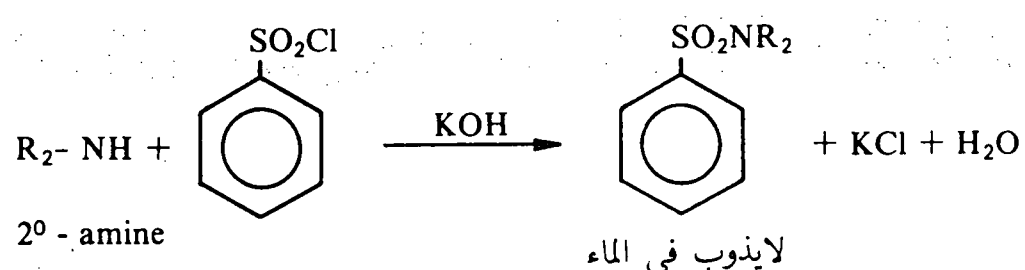
وتجدر الإشارة إلى أن تفاعل كلوريد حمض السلفون مع الأمينات الأولية والثانوية الأليفاتية والأروماتية وعدم تفاعلها مع الأمينات الثلاثية يستخدم للتعرف على الأمينات ويسمى بتفاعل هاينزبرغ Hinsberg reaction. حيث أن السلفوناميد الناتج من تفاعل الأمينات الأولية مع كلوريد حمض السلفون يترسب في المحلول الحمضي ويذوب في المحلول القاعدي على شكل ملح وذلك لأن الأميد يحتوي على ذرة هيدروجين لها صفة حمضية نظراً لإرتباطها بذرة نيتروجين أميدية، بينما يترسب السلفوناميد الناتج من تفاعل الأمينات الثانوية في المحلول الحمضي ولا يذوب في المحلول القاعدي وذلك لأنه لا يحتوي على ذرة هيدروجين حمضية يمكن تفاعلها مع القلوي لتكون ملح ذائب. أما الأمينات الثالثية فلا تتفاعل أساساً مع كلوريد حمض السلفون وبذلك لا تكون راسباً في الوسط الحمضي لهذا تشكل هذه التفاعلات طريقة جيدة لفصل الأمينات بعضها عن بعض والتعرف عليها.



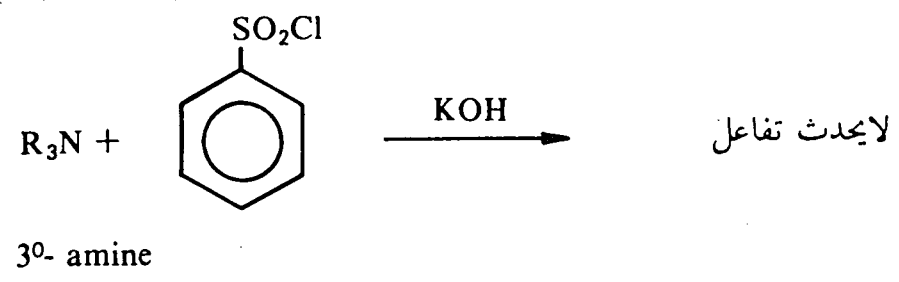
لا يذوب في الماء



ملح يذوب في الماء

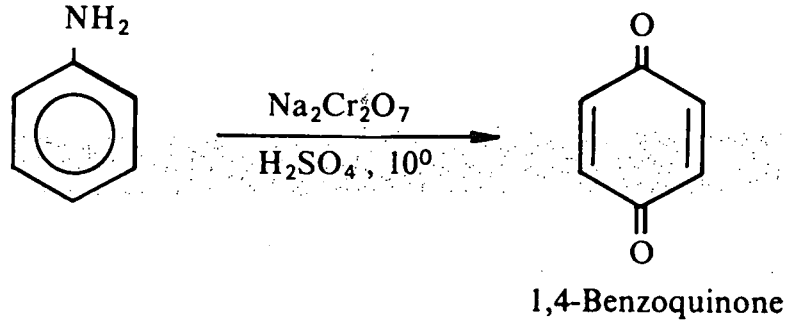


لا يذوب في الماء



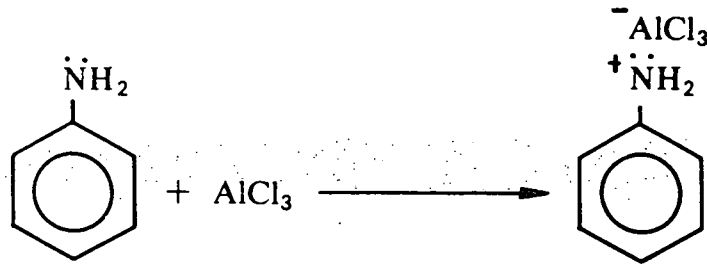
٤ — أكسدة الأمينات الأروماتية :

يتأكسد الأنيلين بواسطة ثنائي كرومات الصوديوم في وجود حمض الكبريتيك ليعطي البنزوكينون.



٥ — الاستبدال الالكتروفيلي في الأمينات الأروماتية :

كما أشرنا سابقاً فإن الأمينات الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتية بشكل أسرع مما هو في حالة البنزين، كما أن مجموعة الأمين توجه المجموعة البديلة إلى المواضع أورثو وبارا لأن مجموعة الأمين مجموعة مانحة للالكترونات. إلا أنه تجدر الإشارة إلى أن الكلة وأسيلة فريدل — كرافتس لا تتم في حالة الأمينات الأروماتية، ويرجع ذلك إلى قاعدية النيتروجين العالية نتيجة لوجود الزوج الالكتروني الحر على النيتروجين الذي يؤدي إلى الاتحاد مع حمض لويس اللازم للتفاعل.

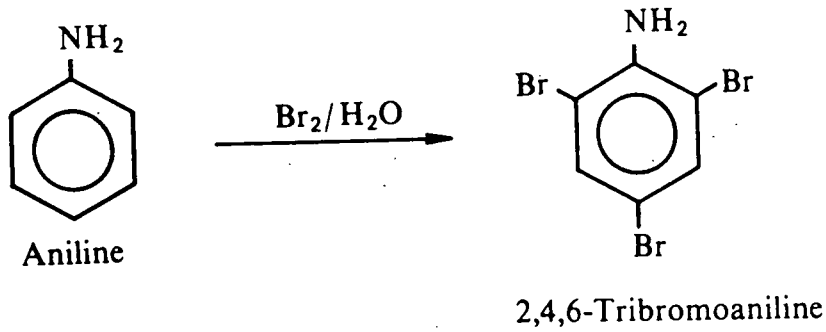


وفيما يلي أمثلة على الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي :

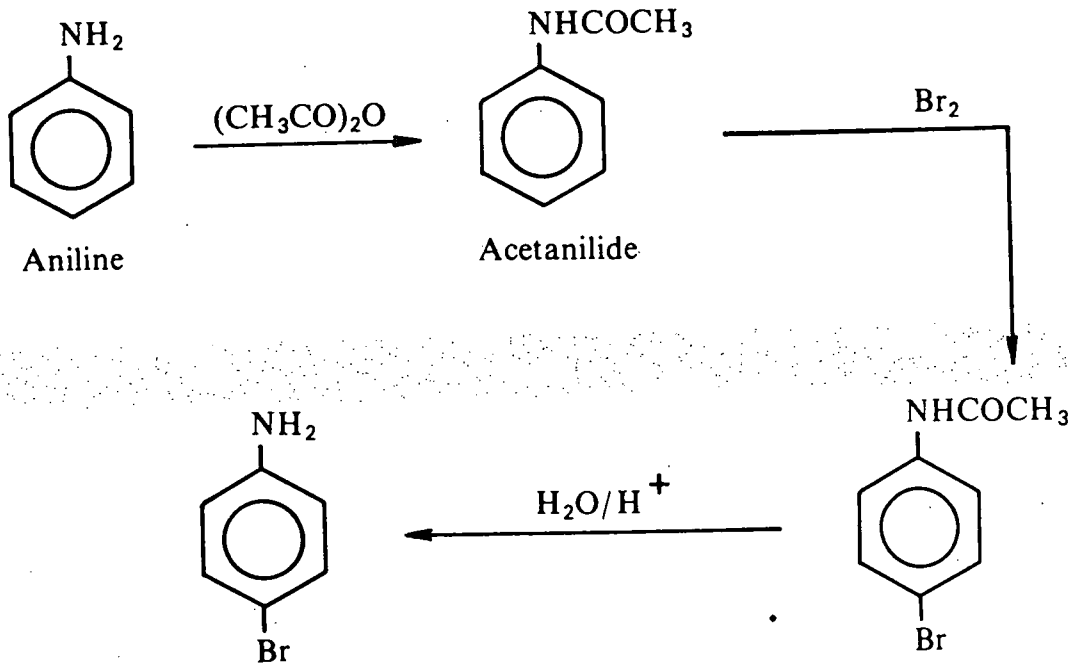
أَسْر
الكيمياء
العضوية

(أ) هلجنة الأمينات الأروماتية :

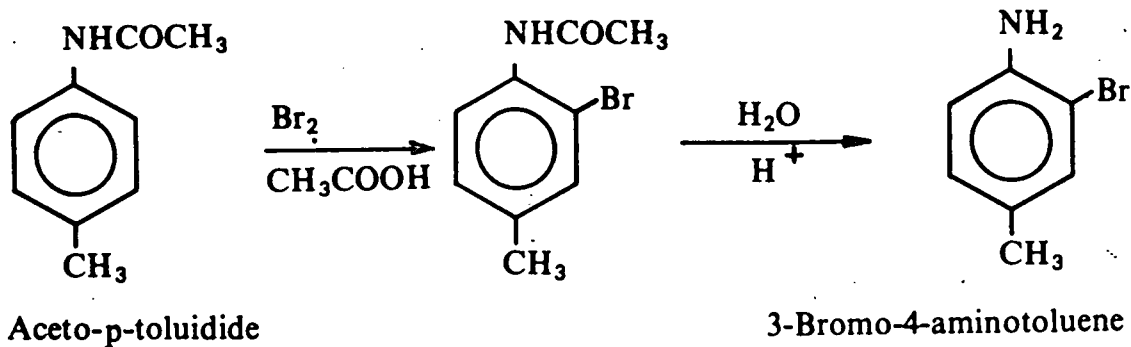
نتيجة لتنشيط مجموعة الأمين لحلقة البنزين فإن الأمينات الأروماتية تتفاعل بسهولة مع البروم بدون عامل مساعد ليعطي ثلاثي برومو أنيلين.



كما يمكن تحضير أحادي برومو أنيلين عن طريق تقليل التنشيط الناتج عن مجموعة الأمين بتحويلها إلى أميد، يلي ذلك برومة الأميد الناتج ثم تحويل الأميد الناتج إلى أمين مرة أخرى بمعاملته بحمض مخفف.

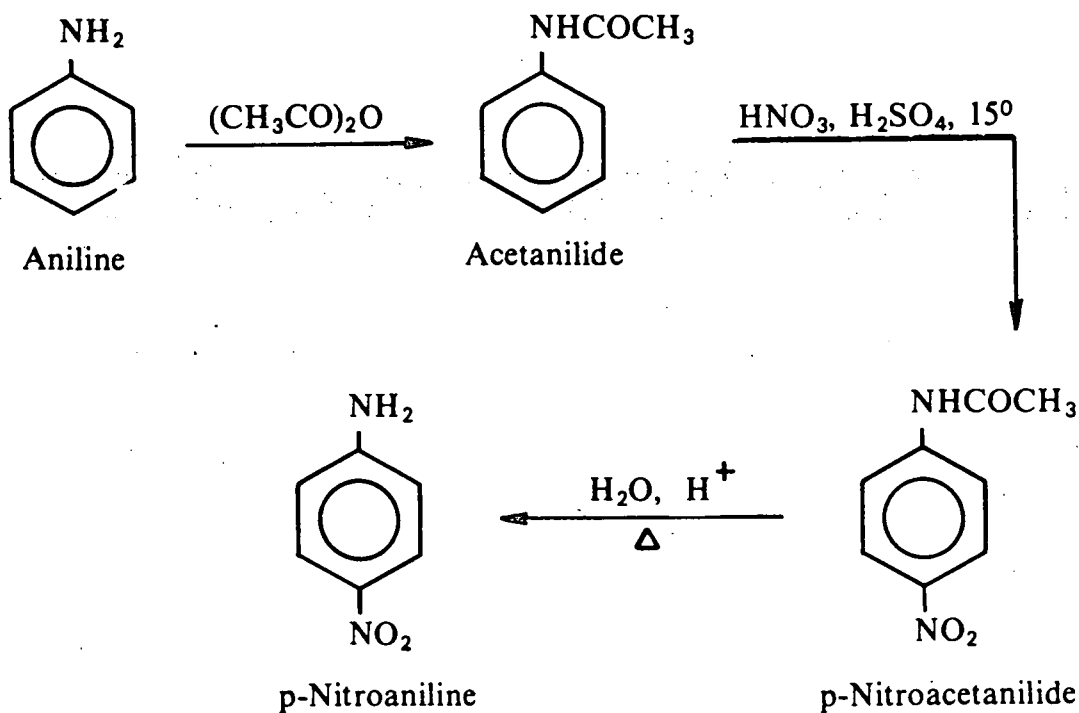


الفصل
الحادي عشر
الأمينات



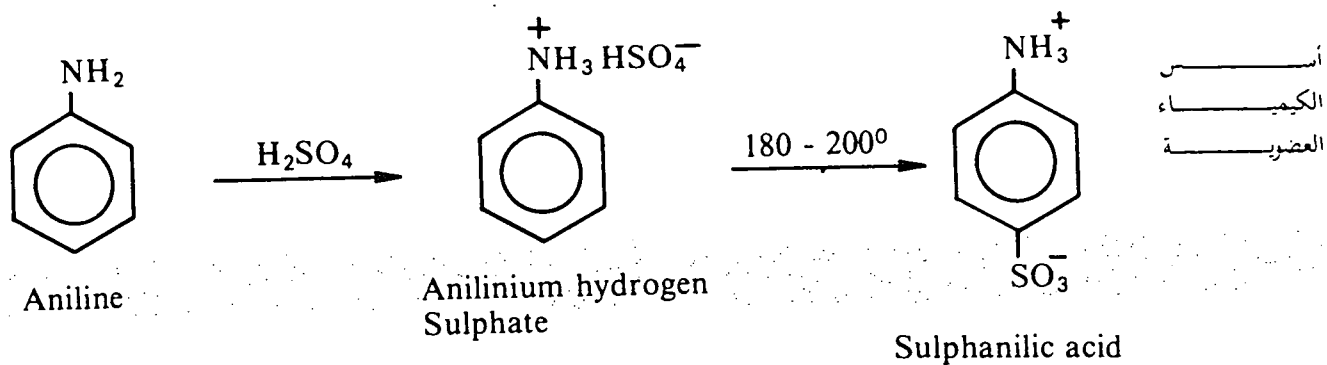
(ب) نترتة الأمينات الأروماتية :

عند نترتة الأمينات الأروماتية يفضل تحويلها إلى أميدات وذلك لحساسية مجموعة الأمين لحمض النيتريك حيث أنه يؤكسد مجموعة الأمين.



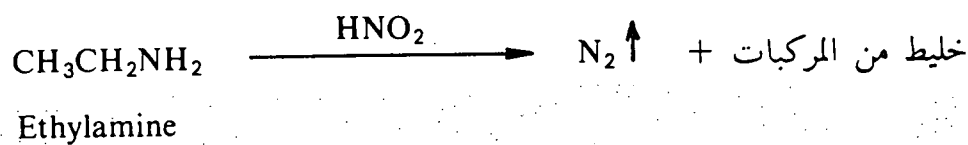
(ج) سلفنة الأمينات الأروماتية :

تم سلفنة الأنيلين بتسخينه عند درجة حرارة عالية نسبياً مع حمض الكبريتيك المركز ليعطي بارا - حمض سلفانيليك كنتاج رئيسي.

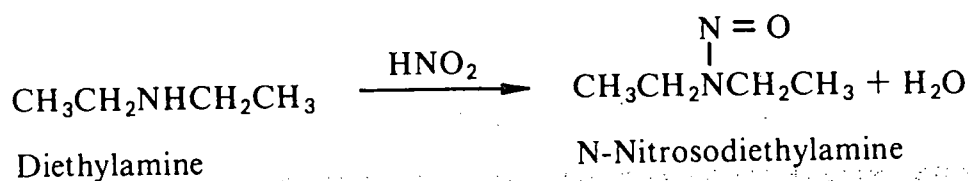


٦ — تفاعلات الأمينات مع حمض النيتروز :

تتفاعل الأمينات الأليفاتية الأولية مع حمض النيتروز لتعطي النيتروجين ومركبات أخرى. وبذلك فإن تصاعد النيتروجين دلالة على وجود أمين أليفاتي أولي.

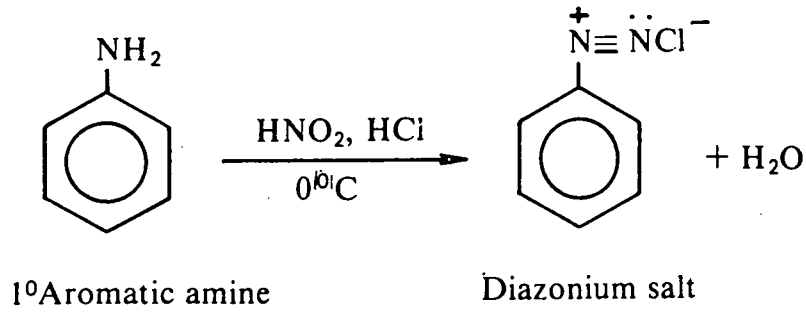


وتتفاعل الأمينات الأليفاتية الثانوية لتعطي N- نيتروزو أمين.

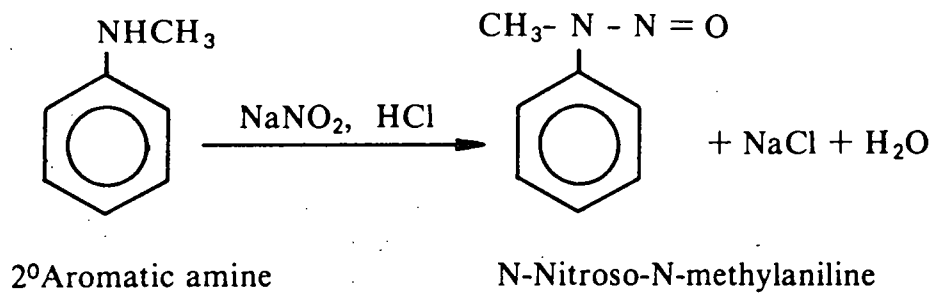


أما الأمينات الثالثية الأليفاتية فلا تتفاعل مع حمض النيتروز.

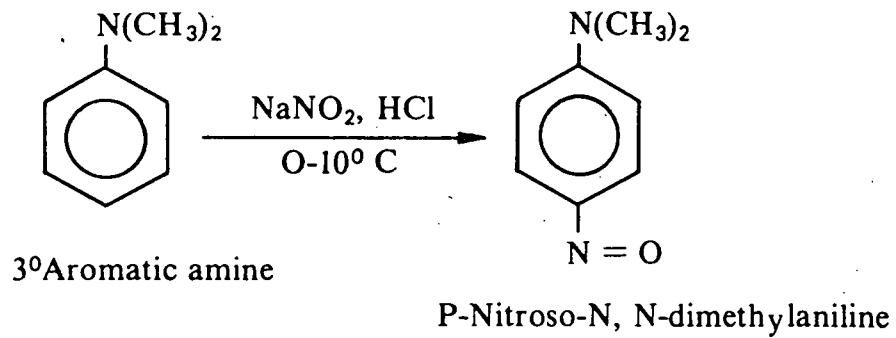
هذا وتتفاعل الأمينات الأروماتية الأولية مع حمض النيتروز لتعطي أملاح الديازونيوم والتي لها أهمية كبيرة في تحضير عدد من المركبات الأروماتية.



بينما تتفاعل الأمينات الأروماتية الثانوية مكونة نيتروزو ألكيل أنيلين.

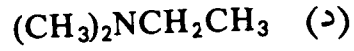
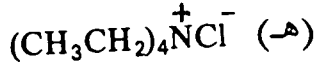
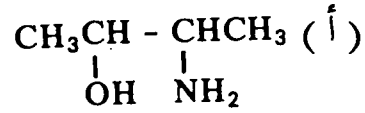
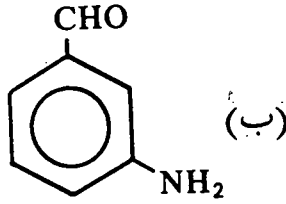
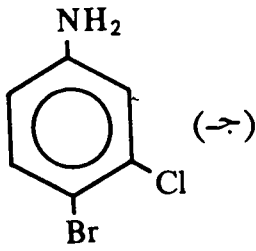


أما الأمينات الأروماتية الثالثية فإنها تخضع لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية على حلقة الأمين الأروماتي لتعطي الباراز نيتروزو المطابق.

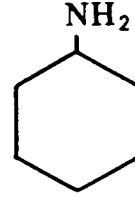
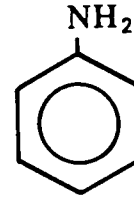
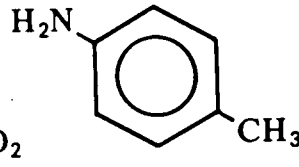
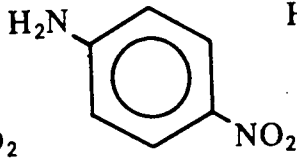
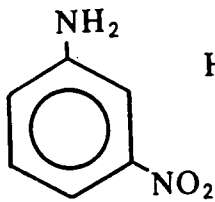


أسئلة عامة :

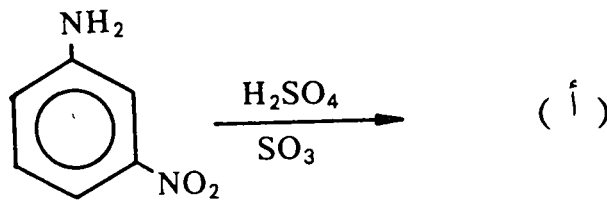
س ١ : اذكر أسماء المركبات الآتية :



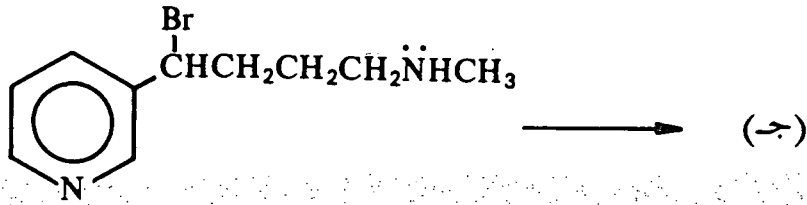
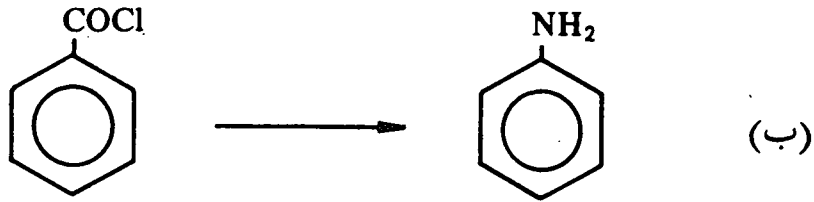
س ٢ : رتب المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً حسب قوة القاعدة.



س ٣ : أكمل المعادلات الآتية :



الفصل
الحادي عشر
الأمينات



س ٤ : كيف يمكن تحضير المركبات الآتية من البنزين أو التولوين:

m-Chloroaniline (أ)

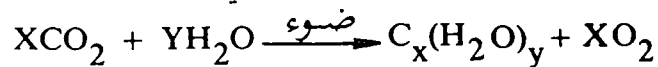
2,4,6-Trichlorophenol (ب)

الفصل الثاني عشر : الكربوهيدرات

١٢

مقدمة :

الكربوهيدرات عبارة عن مجموعة مهمة من المركبات العضوية الموجودة في الطبيعة. وتنتشر بشكل كبير في النباتات، حيث تؤلف حوالي ٨٠٪ من الوزن الجاف للنبات. ومنها السليلوز cellulose، النشا، البكتينات والسكريات والجلوكوز. كما أن الجلوكوز عبارة عن مكون أساسي للدم، ويوجد على شكل جليكوجين في الكبد والعضلات وذلك في الحيوانات العليا. وبالإضافة للكربوهيدرات التي توجد في الطبيعة، فقد أمكن تحضير الكثير منها في المختبر. هذا ويمكن تعريف الكربوهيدرات على أنها ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل. وقد أطلق اسم الكربوهيدرات على مثل هذا النوع من المركبات نظراً لاحتوائها على نسبة الأكسجين والهيدروجين بنفس نسبة وجودها في الماء، حيث أن الكربوهيدرات لها الصيغة العامة $C_x(H_2O)_y$ إلا أنه يجب ملاحظة أن هناك بعض الكربوهيدرات لا تنطبق عليها هذه الصيغة العامة مثل الـ رافينوز $(C_6H_{12}O_5)$ ، كما أن هناك بعض المركبات لها الصيغة العامة السابقة، إلا أنها لا تعتبر كربوهيدرات مثل الفورمالدهيد HCHO وحمض الخل CH_3COOH هذا وتتكون الكربوهيدرات في النباتات الخضراء في وجود الضوء عن طريق اتحاد ثاني أكسيد الكربون مع الماء.



تصنيف الكربوهيدرات :

أسماء
الكيمياء
العضوية

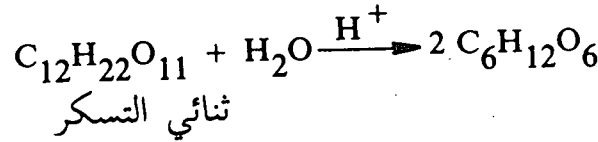
تصنف الكربوهيدرات تبعاً لصيغتها الجزيئية إلى ثلاثة أصناف :

١ — أحادية التسكر Monosaccharides :

وهذا النوع لا يمكن أن يتحلل إلى كربوهيدرات ذات أوزان جزيئية أصغر من ذلك. ويحتوي الجزيء عادة على ثلاث إلى ثمان ذرات كربون. وأهمها الخماسية pentoses مثل الرايبوز والسادسية hexoses مثل الجلوكوز والفركتوز.

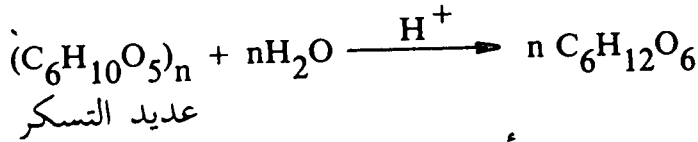
٢ — قليلة التسكر Oligosaccharides :

تعطي عند تحليلها جزيئين إلى ثمانية أجزاء من الكربوهيدرات أحادية التسكر مثل السكروز وهو عبارة عن كربوهيدرات ثنائي التسكر.



٣ — عديدة التسكر Polysaccharides :

وتعطي عند تحليلها عدداً كبيراً من الكربوهيدرات أحادية التسكر مثل النشا والسليلوز.

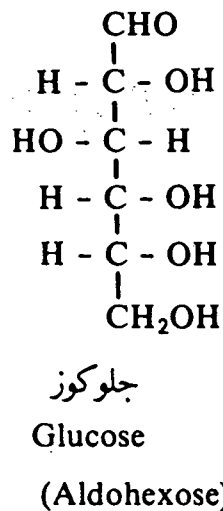
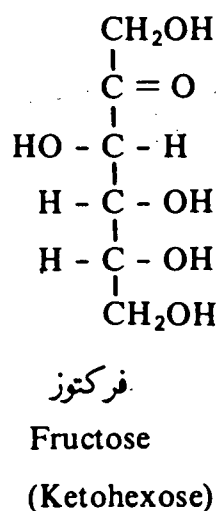
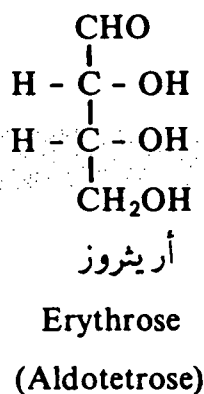
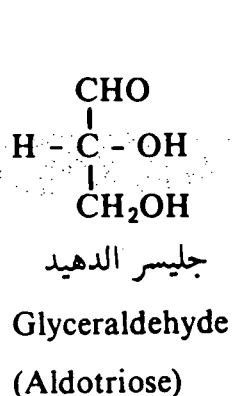


وسوف ندرس هذه الأصناف الثلاثة كلا على حدة بشيء من التفصيل.

الكربوهيدرات أحادية التسكر :

يمكن وصف أحادية التسكر على أساس عدد ذرات الكربون في السلسلة وطبيعة مجموعة الكربونيل فيما لو كانت على هيئة مجموعة الدهيدية أو كيتونية. لذلك يعتبر السكر الأحادي الدوز Aldose إذا احتوى على مجموعة الدهيدية، أما إذا كان المركب يحتوي على مجموعة كيتونية فيعرف باسم كيتوز Ketose. كما يستدل على عدد ذرات الكربون بإضافة الحروف اللاتينية الدالة على العدد وعلى هذا فإن الدوهكسوز Aldohexose يدل على أنه أحادي التسكر يحتوي على ست ذرات كربون وبه مجموعة الدهيدية مثل مركب الجلوكوز، بينما الاسم كيتوهكسوز

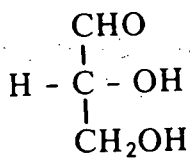
Ketohexose يدل على أنه أحادي التسكر يحتوي أيضاً على ست ذرات كربون وبه مجموعة كيتونية مثل سكر الفركتوز. وهكذا بالنسبة لمركب الجليسرالدهيد فهو ألدوترايوز Aldotriose وكذلك مركب اريثروز والذي يعتبر ألدوتتروز Aldotetrose كما يتضح من الآتي :



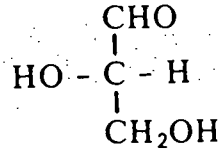
الهيئة الفراغية للكربوهيدرات أحادية التسكر (المتشابهات الضوئية) :

أبسط الكربوهيدرات هو مركب الجليسرالدهيد وهو مركب فعال ضوئياً حيث يحتوي على ذرة كربون واحدة غير متماثلة، لذا فهو يوجد على شكل متشابهين ضوئيين أحدهما يحرف الضوء المستقطب ناحية اليمين ويسمى D (+)

جليسرالدهيد، والآخر يجرف الضوء المستقطب ناحية اليسار ويسمى L (-) جليسرالدهيد.



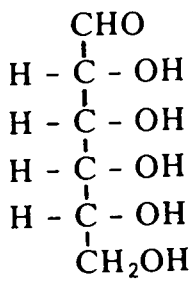
D (+) glyceraldehyde



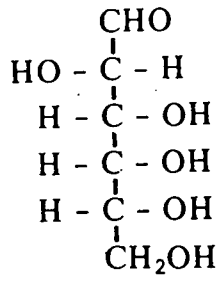
L (-) glyceraldehyde

ونظراً لوجود عدد كبير من ذرات الكربون غير متماثلة، في الجزيء الواحد في حالة الكربوهيدرات الأخرى، فقد اقترح العالم فيشر الرجوع إلى الجليسرالدهيد كأساس عندما يراد وصف الهيئة الفراغية لجميع الكربوهيدرات أحادية التسكر وذلك بالنظر إلى ذرة كربون أحادي التسكر المجاورة لمجموعة (-CH₂OH). فإذا كان مشابهاً للجليسرالدهيد اليساري فيصنف على أنه (L) وإذا كان مشابهاً للجليسرالدهيد اليميني فيصنف على أنه (D) وذلك بغض النظر عن اتجاه تدويره للضوء المستقطب. حيث أن الرمز (D)، (L) يرمزان فقط إلى الهيئة الفراغية النسبية لذرة الكربون المجاورة لمجموعة (-CH₂OH) وليس لهما علاقة باتجاه تدوير الضوء المستقطب بواسطة الجزيء سواء إلى اليمين أو إلى اليسار. ويرمز عادة لظاهرة تدوير الضوء المستقطب إلى اليمين أو إلى اليسار بالاشارتين (+)، (-) على التوالي.

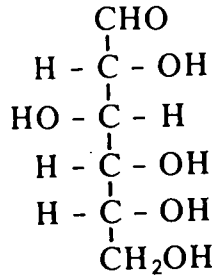
كما أنه كلما زاد عدد ذرات الكربون غير المتماثلة زاد عدد المتشابهات الفعالة ضوئياً. ويمكن حساب عدد المتشابهات من القاعدة (2ⁿ)، حيث يدل (n) على عدد ذرات الكربون غير المتماثلة. وعلى هذا فإن سكر ألدوهكسوز يحتوي على ستة عشر متشابهاً ضوئياً = 16 (2⁴) نظراً لاحتوائه على أربع ذرات كربون غير متماثلة. أما سكر كيتوهكسوز فله ثمانية متشابهات ضوئية = 8 (2³) لاحتوائه على ثلاث ذرات كربون غير متماثلة. وهكذا بالنسبة للكربوهيدرات أحادية التسكر الأخرى. وفيما يلي المتشابهات الفعالة ضوئياً للألدوهكسوز والتي تأخذ الوضع النسبي (D). وتجدر الإشارة بأن هناك ثمانية متشابهات أخرى للألدوهكسوز تأخذ الوضع النسبي (L).



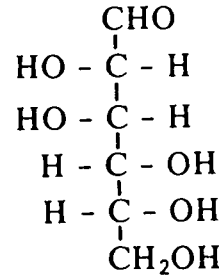
D-allose



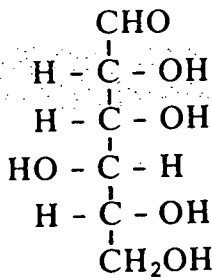
D-altrose



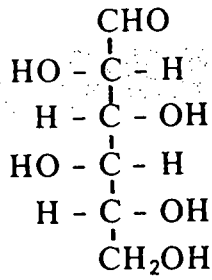
D-glucose



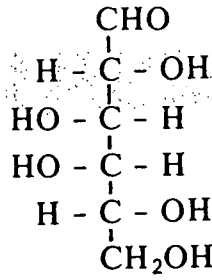
D-mannose



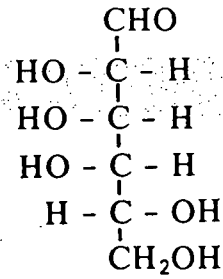
D-gulose



D-idose



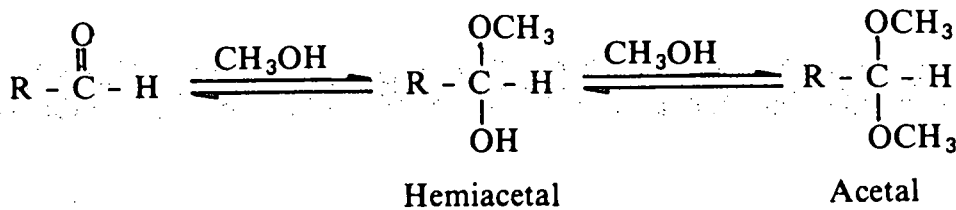
D-galactose



D-talose

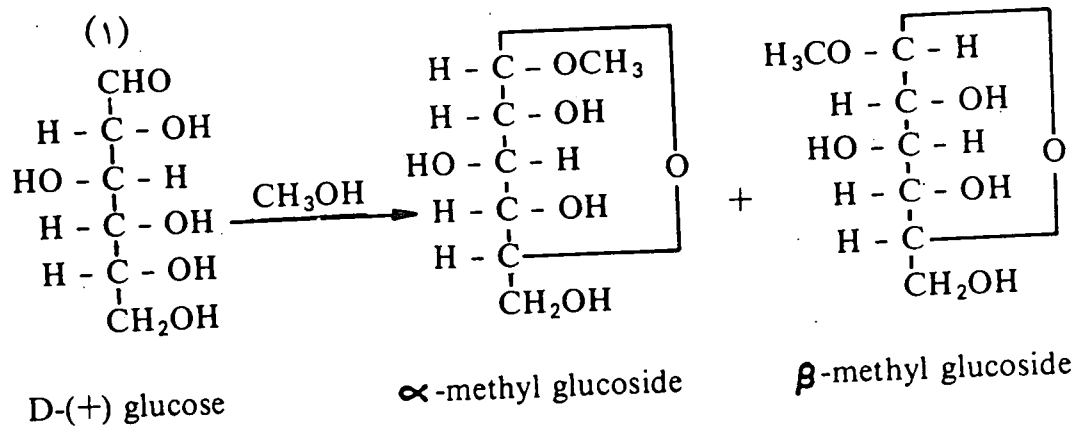
التركيب الحلقي للجلوكوز:

بالرغم من أن هناك تفاعلات توحى بأن الجلوكوز (كمثال على أحادية التسكر) مفتوح الصيغة ويحتوي على مجموعة ألدهيدية، إلا أن هناك تفاعلات مميزة للألدهيدات مثل عدم تحقق اختبار شيف Schiff's test. هذا الفشل جعل العالم تولينز Tollens في عام ١٨٨٣م أن يقترح تركيباً حلقياً للجلوكوز على شكل هيمي أسيتال. ولكن هذا الاقتراح لم يكن معقولاً وذلك لأنه من المعروف عدم ثبات الهيمي أسيتال. وفي عام ١٨٩٣م، قام العالم فيشر Fischer بمحاولة تحويل الجلوكوز إلى ثنائي ميثيل أسيتال. وذلك بمعاملته بالميثانول في وجود غاز كلوريد الهيدروجين الجاف طبقاً للتفاعل الآتي:



يلاحظ أن كل جزيء من الألدهيد يحتاج إلى جزئين من الكحول. ولكن الجلوكوز يعطي عند تفاعله مع الميثانول مركباً، يطلق عليه ميثل - جلوكوزيد، يحتوي على مجموعة ميثل واحدة فقط ولكن له نفس خواص الأستال. حيث أن مجموعة الهيدروكسيل الأخرى تأتي من جزيء السكر نفسه.

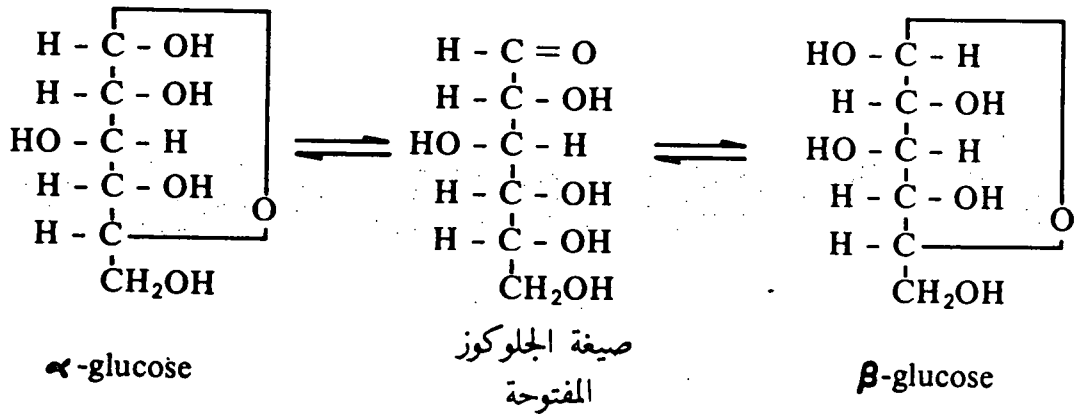
الخط
الكيميائي
العصري



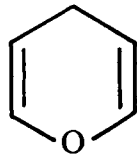
هذا التركيب الحلقي المقترح، لميثل - جلوكوزيد، يجعل ذرة الكربون رقم (1) غير متمائلة. وقد وجد فعلاً أنه ينتج من تفاعل الجلوكوز وكحول الميثل، متشابهين (مماكين) ضوئيين من الجلوكوزيد، يطلق على أحدهما ألفا (α) والآخر بيتا (β). كذلك الكربوهيدرات أحادية السكر الأخرى تتفاعل مع الميثانول في وجود كلوريد الهيدروجين الجاف لتكون ألفا، بيتا جليكوزيد Glycoside مثل ريبوزايد وجالكتوزيد وغيرهما.

التركيب الحلقي لميثل جلوكوزيد قد لا يكون دليلاً قاطعاً لتكوين تركيب حلقي مماثل للجلوكوز ولكن فشل الجلوكوز للخضوع لتفاعلات خاصة للألدهيدات بالتأكيد يؤدي إلى القول بأن هناك همي أستال حلقي للجلوكوز. كما أن هناك دليلاً آخر يدل على أن الجلوكوز يوجد على شكل حلقي حيث أمكن فصل متشابهين للجلوكوز اليميني D (+) glucose. إذ عند بلورته من الكحول والماء عند درجة حرارة أقل من 30° م يتكون متشابه جلوكوز له دوران نوعي + 112° ويسمى α - D - (+) - جلوكوز. أما المتشابه الآخر فله دوران نوعي + 19° ويسمى β - D - (+) - جلوكوز. ويمكن الحصول عليه عندما يبخر المحلول المائي للجلوكوز عند درجة حرارة أعلى من 98° م. كما أنه عند اذابة ألفا

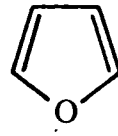
— جلوكوز اليميني في الماء، يقل دورانه النوعي تدريجياً من + ١١٢° إلى + ٥٢°. أما البيتا — جلوكوز فإن الدوران النوعي لمحلولة في الماء يرتفع تدريجياً من + ١٩° إلى + ٥٢°. هذه الظاهرة تسمى بالدوران التلقائي Mutarotation. هذا المحلول المتزن الذي دورانه النوعي + ٥٢° يمكن تبخيره عند درجة حرارة أعلى من ٩٨° للحصول على بيتا — جلوكوز نقي كما أنه ممكن تركيزه عند درجة حرارة أقل من ٣٠° للحصول على ألفا — جلوكوز نقي. هذا يبين أن ألفا، بيتا — جلوكوز يختلفان فقط عند ذرة الكربون رقم (١). حيث أنه لا يمكن لصيغة الجلوكوز المفتوحة أن تعبر عن إمكانية وجود ألفا —، بيتا — جلوكوز. ولكن هذا يمكن شرحه بسهولة على أساس الصيغة الحلقية للجلوكوز (الهيمي أسيتال الحلقية). وكما أشرنا سابقاً فعند إذابة ألفا أو بيتا جلوكوز في الماء يتحول أحدهما إلى الآخر، ويتم هذا التحول خلال الصيغة المفتوحة (الألدهيد الحر).



والآن بقي أن نحدد حجم الحلقة، بمعنى آخر أي ذرات الأكسجين في السلسلة الكربونية هي التي تكون مرتبطة بذرة الكربون رقم (١) في الجلوكوز الحلقية (الهيمي أسيتال الحلقية). وقد وجد بالتجربة أن الحلقة سداسية الأضلاع، بمعنى أن الحلقة الأكسيدية هي بين ذرتي الكربون رقم (١) ورقم (٥) وتسمى حلقة بيرانوزية Pyranose وذلك لاشتقاقها من مركب البيران Pyran. أما الكربوهيدرات التي تتكون من حلقة خماسية، كما في حالة بعض الكيتوزات (حيث ترتبط ذرتا الكربون ٢، ٥) تسمى بحلقة فيرانوزية نسبة إلى مركب الفيوران.



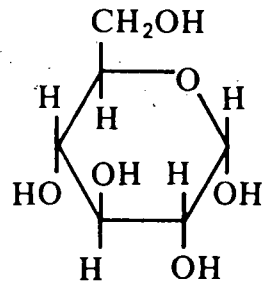
Pyran



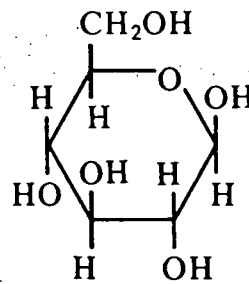
Furan

التمثيل الحلقي الفراغي للكربوهيدرات :

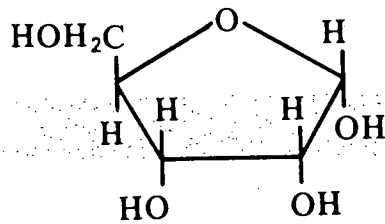
هناك ثلاث حالات للتمثيل الفراغي للجلوكوز والكربوهيدرات الأخرى. لقد تحدثنا عن اقتراح فيشر Fischer حيث يتبين بوضوح الوضع النسبي للذرات في الجزىء ولكنها غير دقيقة في تمثيل زوايا الروابط والوضع الهندسي للجزىء. الوضع الثاني هو اقتراح هاورث Haworth حيث أن الوضع الحلقي للكربوهيدرات ممثل كشكل سداسي أو خماسي الأضلاع كما هو مبين بالشكل الآتي لكل من الجلوكوز والريبوز والفركتوز.



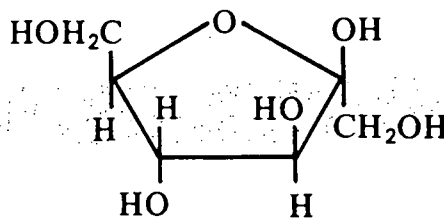
α -D-glucose



β -D-glucose



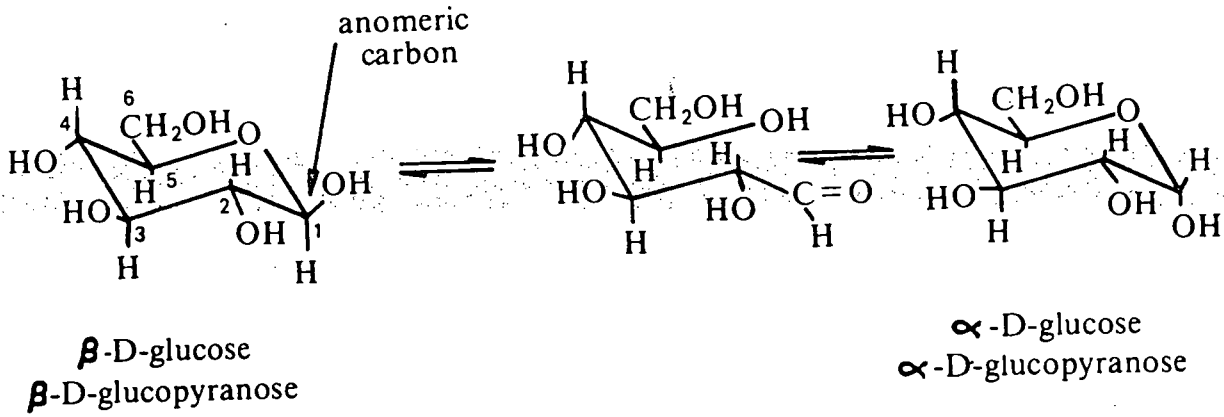
α -D-ribose



β -D-fructose

نجد أن اقتراح هاورث مفيد ولكنه ناقص إلى حد ما حيث أنه يبين أن الحلقة سداسية الأضلاع تقع ذراتها في مستوى واحد. ولكن الأصح هو التمثيل

الثالث وذلك بأن يكون الوضع الحقيقي لـ D - (+) جلوكوز هو وضع الكرسي بحيث تكون البدل الواقعة على ذرات الكربون (٢)، (٣)، (٤) وكذلك (٥) جميعها في الأوضاع الأفقية Equatorial (الوضع الأكثر استقرار) كما هو مبين بالشكل لكل من ألفا - بيتا - (+) جلوكوز.



الخواص الفيزيائية للكربوهيدرات أحادية السكر :

نتيجة لوجود عدد كبير من مجموعات الهيدروكسيل القطبية، نجد أن جميع الكربوهيدرات أحادية السكر تذوب في الماء، والمذبات القطبية الأخرى ولكنها لا تذوب في المذبات غير القطبية.

إن وجود عدد من مجموعات الهيدروكسيل يجعل الجزيئات ترتبط مع بعضها البعض عن طريق روابط هيدروجينية قوية لدرجة أن الكربوهيدرات البسيطة لها درجات غليان عالية. وكمثال على ذلك جليسر الدهيد يغلي عند 150° تحت ضغط منخفض 0.8 مم زئبق بينما يتفكك الجزيء قبل أن يصل إلى درجة الغليان وذلك عند الضغط الجوي، مما يدل على أن درجة غليانه عالية جداً. جميع الكربوهيدرات أحادية السكر لها طعم حلو، ومعظمها مواد صلبة بيضاء.

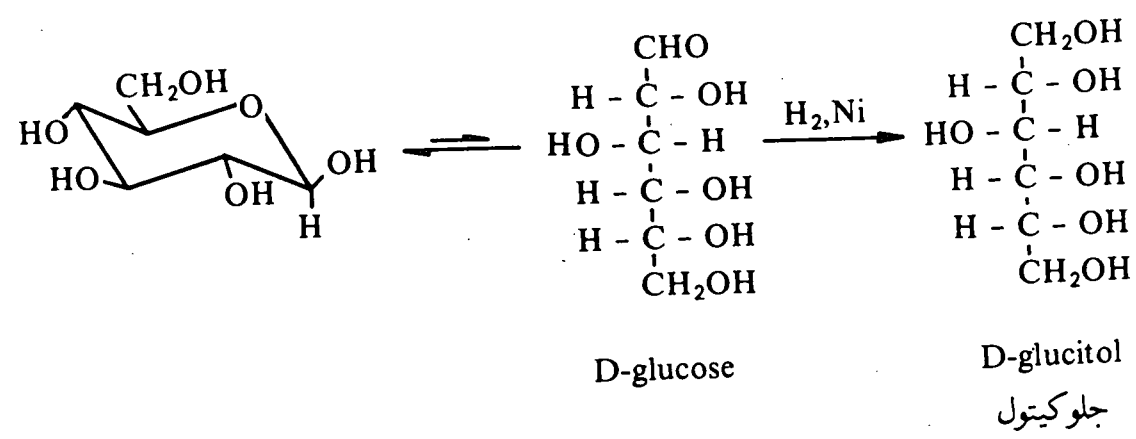
تفاعلات الكربوهيدرات أحادية السكر :

١ - الاختزال

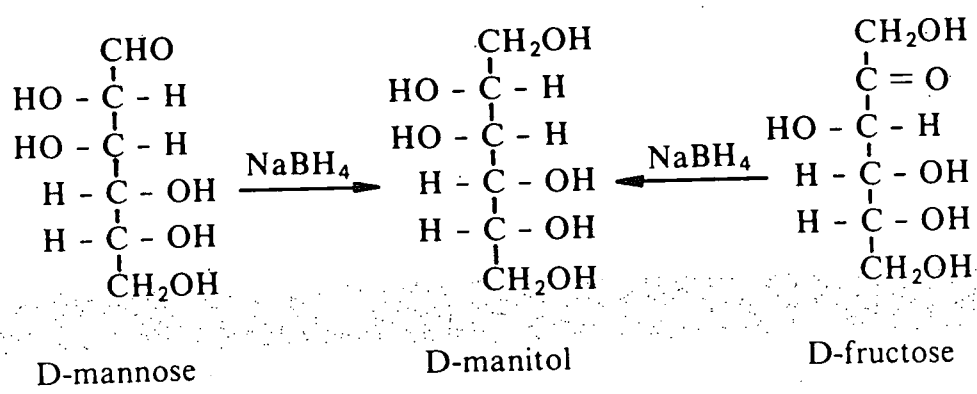
هناك طرق مختلفة لاختزال أحادية السكر بسهولة إلى الكحولات المقابلة.

أســــــــــــــــس
الكيمــــــــــــــــياء
المضويــــــــــــــــة

فمثلا يختزل، (D) - جلوكوز إلى كحول (D) - جلوكيتول (يسمى قديماً بـ (D) - سوربيتول)، بواسطة الهيدروجين في وجود النيكل كعامل مساعد. وربما يحدث الاختزال على الكمية القليلة من السلسلة المفتوحة والتي توجد بدورها في حالة اتزان مع الشكل الحلقي، وهذه قاعدة عامة لمعظم تفاعلات الكربوهيدرات.



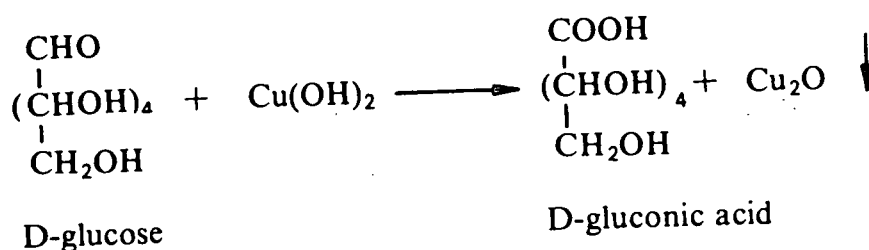
كما أن (D) - مانوز يمكن اختزاله بواسطة بوروهيدريد الصوديوم إلى الكحول المقابل (D) - مانيتول. أما (D) - فركتوز فإنه يتم اختزاله إلى كل من (D) - مانيتول وكذلك (D) - جلوكيتول.



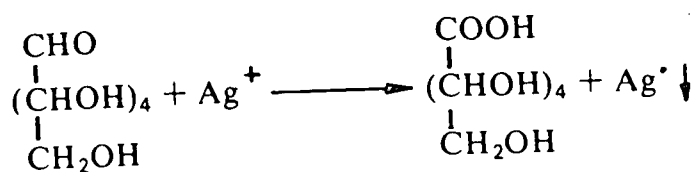
٢ - الأكسدة :

تتأكسد الكربوهيدرات إلى حموض، حيث أن الألدهيدات والكيونات عديدة الهيدروكسيل تختلف عن التي لا تتوفر فيها مجموعة -OH وذلك في سهولة

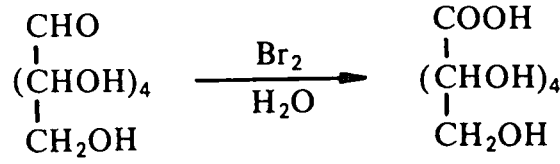
أكسدتها. ويختلف طبيعة ناتج الأكسدة باختلاف العامل المؤكسد. وعلى هذا فالألدوزات والكتوزات تختزل محلول فهلنج وترسب منه أكسيد النحاسوز الأحمر ومن هنا تعرف الكربوهيدرات المختزلة. كما تجدر الإشارة إلى أن الكربوهيدرات المختزلة هي الكربوهيدرات التي تحتوي على ألفا - هيدروكسي ألدهيد أو ألفا - هيدروكسي كيتون حر أو وحدة هيمي أسيتال أو هيمي كيتال. وهذا بالطبع يشمل جميع الكربوهيدرات أحادية التسكر. أما الكربوهيدرات قليلة أو عديدة التسكر فإنه يمكن أن تكون كربوهيدرات مختزلة أو غير مختزلة وبمعنى آخر ممكن أن تختزل أو لا تختزل محاليل تولينز، بنكدت وفهلنج Tollen's, Benedict and Fehling وتعرف الكربوهيدرات غير المختزلة بأنها تلك الكربوهيدرات التي تحتوي على وحدة أسيتال أو كيتال.



كذلك فإن الكربوهيدرات أحادية التسكر لها القدرة على اختزال نترات الفضة النشادرية حيث ترسب الفضة على هيئة مرآة فضية على جدار أنبوبة الاختبار (اختبار تولينز، كما أشرنا سابقاً) وتتأكسد هي إلى حمض الجلوكونيك.



كما أنه يمكن أكسدة الألدوزات إلى الحمض الكربوكسيلي المقابل بواسطة البروم أو اليود في وسط قاعدي.

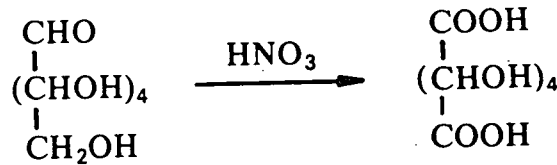


D-glucose

D-gluconic acid

أسس
الكيمياء
المعضية

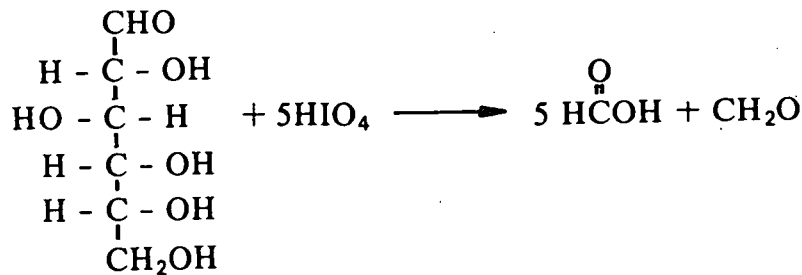
أما عند استخدام مواد مؤكسدة قوية مثل حمض النيتريك الدافئ فإنه بالإضافة إلى تأكسد المجموعة الألدهيدية أو الكيتونية، تتأكسد أيضاً المجموعة الكحولية الطرفية إلى مجموعة كربوكسيلية. فمثلاً يتأكسد الجلوكوز بواسطة حمض النيتريك إلى حمض ثنائي القاعدة يعرف بحمض سكاريك Saccharic acid.



حمض سكاريك
Saccharic acid
(Glucaric acid)

أما الفركتوز فيتأكسد بحمض النيتريك مكوناً مخلوطاً من حمض ميزو طرطريك وحمض جليكوليك.

وأخيراً يجب التنويه على أن حمض بيرودييك يؤكسد الكربوهيدرات حيث أنه يكسر الرابطة بين ذرتي الكربون المتجاورتين التي تحمل كل منهما مجموعة هيدروكسيل. فمثلاً جزيء الجلوكوز يعطي خمسة جزيئات من حمض الفورميك (حمض النمل) وجزيء فورمالدهيد والذي ينتج عن ذرة الكربون رقم (٦).

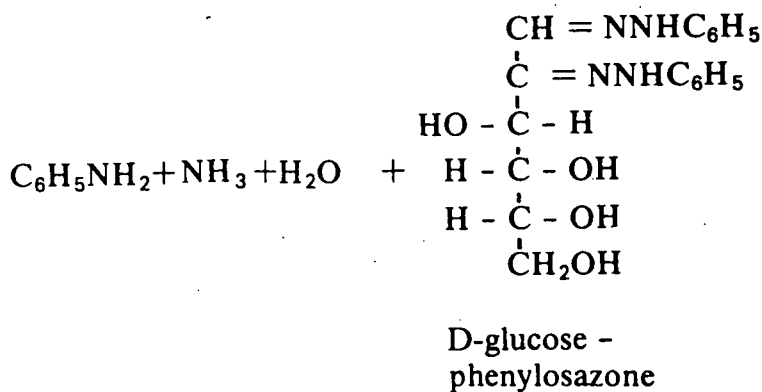
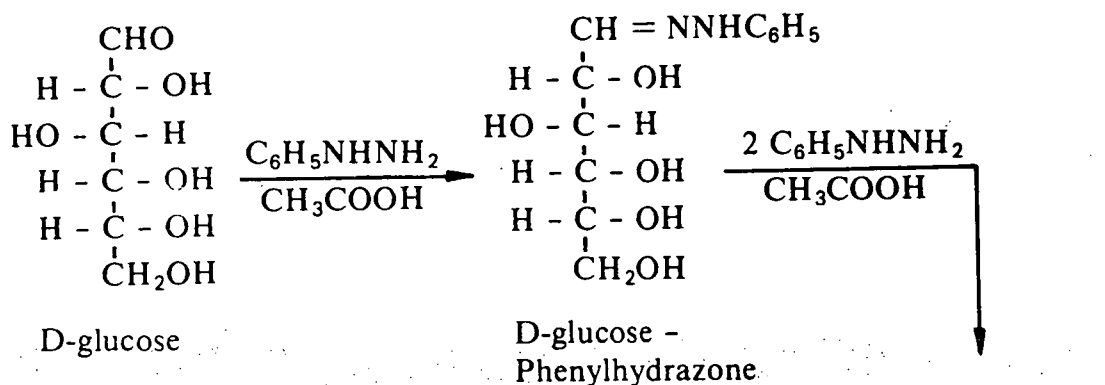


٣ - التفاعل مع فينيل - هيدرازين :

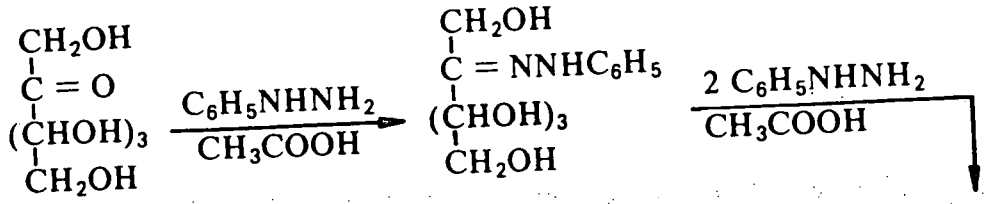
الفصل

الثاني عشر
الكربوهيدرات

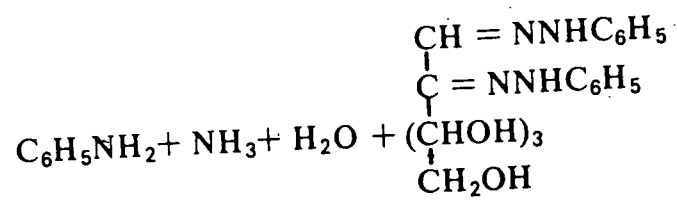
تتفاعل الكربوهيدرات أحادية التسكر مع فينيل هيدرازين في وجود حمض الخل. فمثلاً يتفاعل الجلوكوز مع فينيل - هيدرازين، ليعطي في الخطوة الأولى فينيل - هيدرازون ويكون التفاعل على ذرة الكربون رقم (١) ثم يؤكسد الجزء الثاني من فينيل - هيدرازين مجموعة الكحول الثانوية المتصلة بذرة الكربون رقم (٢) إلى مجموعة كربونيل. يلي ذلك تفاعل جزء ثالث من فينيل - هيدرازين مع مجموعة الكربونيل التي تكونت ليعطي مشتق ثنائي - هيدرازين، يعرف باسم جلوكوزازون Glucosazone. هذا الأوزون يوجد على شكل بلورات صفراء.



كما يتفاعل الفركتوز مع فينيل - هيدرازين ليعطي فركتوزازون Fructosazone والذي يشبه جلوكوزازون وذلك لأن الذرتين الداخليتين في التفاعل هما رقم (١)، (٢) أما باقي الجزء فلا يتم عليه أي تفاعل. وبالنظر إلى الصيغة الفراغية للجلوكوز والفركتوز نجد أن ذرات الكربون رقم (٣)، (٤) ورقم (٥) متشابهة فراغياً.

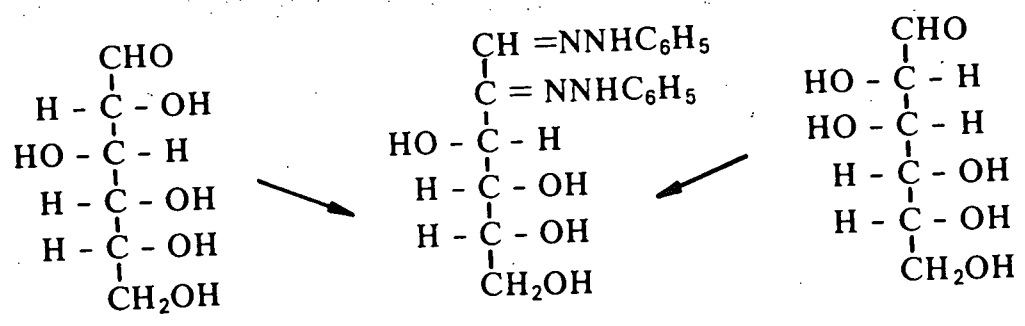


D-fructose



D-fructose phenylosazone

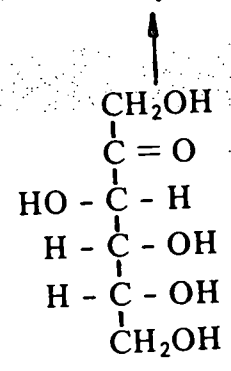
ولإيضاح الصورة السابقة في تشابه ناتج الجلوكوز والفركتوز، نجد أن D-مانوز يتفاعل كذلك مع فينيل هيدرازين ليعطي نفس الناتج وذلك بسبب التشابه مع الفركتوز والجلوكوز في الوضع الفراغي لذرات الكربون رقم ٣، ٤ و رقم ٥.



D-glucose

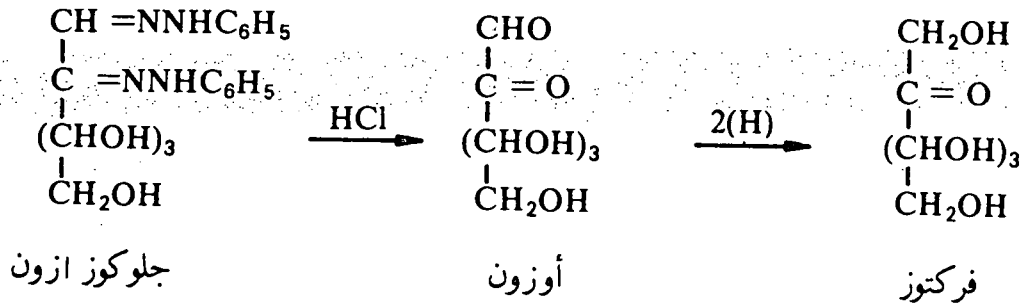
D-glucose Phenylosazone

D-mannose



D-fructose

كما أنه يمكن تحويل الجلوكوز إلى فركتوز عن طريق تحويل الجلوكوز إلى الأوزازون ثم يسخن بعد ذلك مع حمض الهيدروكلوريك المركز، فيتحلل مائياً إلى الأوزون Osone الذي يعطي عند اختزاله فركتوز وذلك لسهولة اختزال المجموعة الألدهيدية مقارنة بالمجموعة الكيتونية.

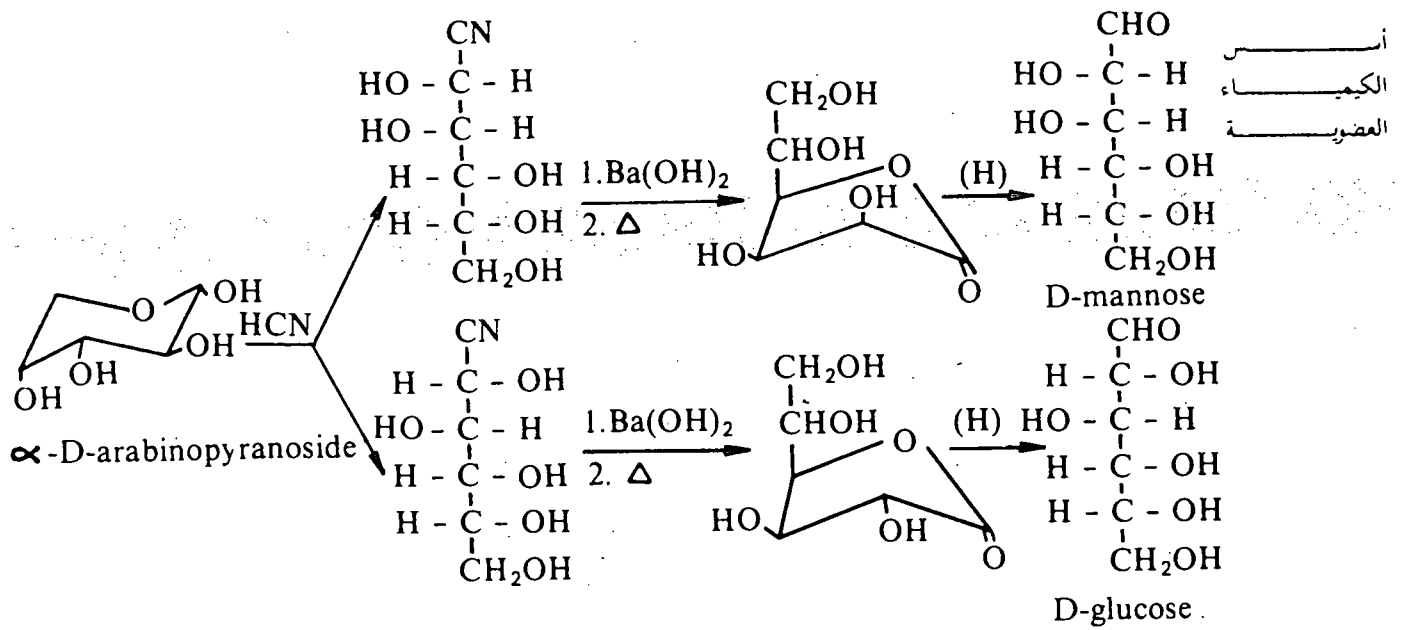


٤ — تحضير كيليانى وفيشر Kiliani-Fischer synthesis

(زيادة عدد ذرات الكربون في أحادية التسكر) :

يتفاعل الألدوز مع حمض الهيدروسيانيك ليكون السيانوهيدرين وبذلك يتحقق في الخطوة الأولى زيادة عدد ذرات الكربون في الألدوز الأصلي بذرة واحدة. بعد ذلك يتم تحليل السيانوهيدرين مائياً بواسطة هيدروكسيد الباريوم. ثم يعامل ملح الباريوم الناتج بحمض الكبريتيك المخفف. ينتج عن ذلك الحمض الكربوكسيل الذي بدوره يتحول إلى لاكتون الحمض عن طريق التسخين. ثم اختزال هذا اللاكتون بواسطة مملغم الصوديوم والكحول، أو بواسطة بوروهيدريد الصوديوم المائي ليتحول إلى الألدوز والذي تزيد فيه عدد ذرات الكربون بذرة واحدة عن الألدوز الذي بدىء به التفاعل.

بهذه الطريقة يتم تحويل الألدوبنتوزات إلى ألدوهكسوزات، وكذلك يتم تحويل الألدوهكسوزات إلى ألدو هبتوزات، وهكذا. وكمثال على ذلك يتم تحويل (D) — أرابينوز إلى مخلوط من (D) — جلوكوز، و (D) — مانوز.



س : لماذا يعطي (D) — أراينوز مخلوطاً من (D) — جلوكوز، (D) — مانوز؟

٥ — تحضير رف وفوهل Ruff-Wohl synthesis

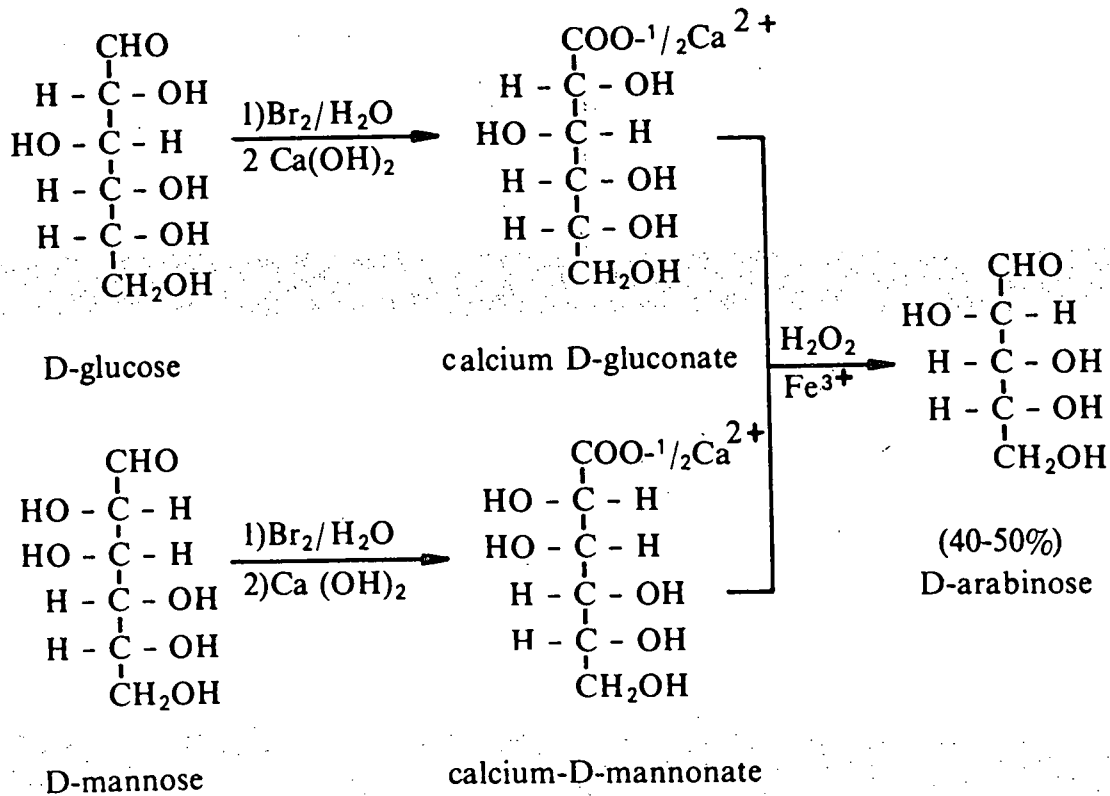
(انقاص عدد ذرات الكربون في أحادية التسكر):

هذه الطريقة عكس الطريقة السابقة حيث يتم تحويل الألدوهكسوزات إلى الألدونتوزات وذلك عن طريق انقاص عدد ذرات الكربون بذرة واحدة ويمكن أن يتم ذلك بإحدى الطريقتين الآتيتين :

(أ) تحضير رف :

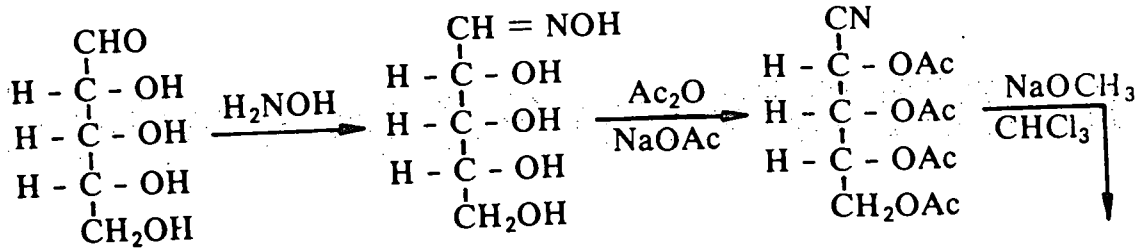
يتم أكسدة الألدوهكسوز بماء البروم إلى الحمض الكربوكسيل، الذي يحول فيما بعد إلى ملح الكالسيوم الذي يؤكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين مع استخدام ملح الحديد كعامل مساعد إلى حمض ألفا — كيتوني. هذا الناتج الأخير يفقد ثاني أكسيد الكربون بسهولة عند التسخين وبذلك يحقق كسر الرابطة بين ذرة الكربون رقم (١)، (٢)، ومن ثم ينتج الألدونتوز. بالرغم من أن الناتج النهائي لهذا التفاعل لا يتم بنسبة عالية إلا أن هذه الطريقة مفيدة لتحضير بعض الألدونتوزات. ولكن لسوء الحظ هذه الطريقة غير صالحة لتحويل الألدونتوزات إلى ألدونتوزات وذلك بسبب انخفاض مردود الناتج. نجد أنه في مثل هذا التفاعل يفقد التماثل عند ذرة الكربون رقم (٢) وعليه أنه يمكن تحويل

كل من (D) — جلوكوز وكذلك (D) — مانوز واللذين يختلفان فقط عند ذرة الكربون رقم (٢) إلى (D) — أرابينوز.

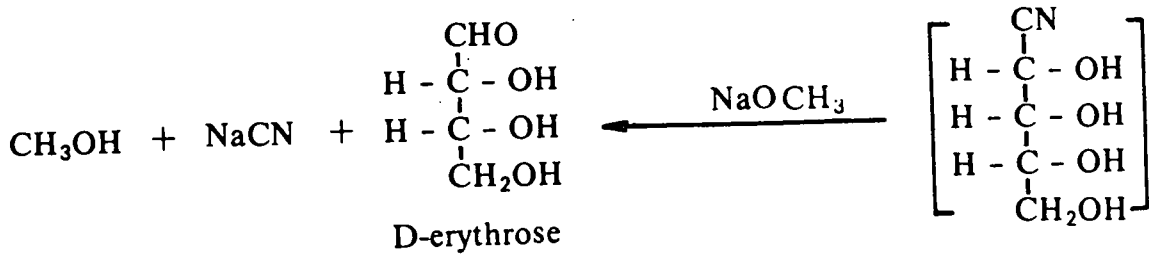


(ب) تحضير فوهل :

يتم بهذه الطريقة الحصول على ناتج مشابه لما حصل في الطريقة السابقة حيث يتم تحويل ألدوهكسوزات إلى ألدوبنتوزات، كما يتم بهذه الطريقة تحويل ألدوبنتوزات إلى ألدوتتروزات. هذه الطريقة هي بشكل عام عكس طريقة كيليانى — فيشر. حيث يتم تحويل ألدوز إلى أوكسيم Oxime وذلك بمعاملته بهيدروكسيل أمين. يعامل الناتج بيلاماء حمض الخل واخلات الصوديوم لأستلة مجموعات الهيدروكسيل، ثم يتم انتزاع جزىء ماء من المركب فتتحول مجموعة الأوكسيم إلى نيترايل والذي بدوره يعامل بنترات الفضة النشادرية أو بمحلول ميثوكسيد الصوديوم فتتحلل مجموعات الأستر مائياً. كما يفقد جزئياً من حمض الهيدروسيانيك. وبذلك يتكون ألدوز ينقص عن الألدوز الأصلي بذرة كربون واحدة. وكمثال على ذلك يمكن تحويل (D) — رايبوز إلى (D) — ارثروز.



D-ribose



٦ - تخمر الكربوهيدرات أحادية السكر:

نجد أن التخمر يحدث فقط على الكربوهيدرات التي تحتوي على ثلاث أو ست أو تسع ذرات من الكربون في الجزيء الواحد. فمثلاً يتخمر (D) - جلوكوز بسهولة عند درجة ٢٠° إلى ٣٠° م بواسطة أنزيم الزيميز الموجود في الخميرة، وأهم نواتج التخمر هو الكحول وثاني أكسيد الكربون.

الكربوهيدرات قليلة السكر :

هي عبارة عن كربوهيدرات مشتقة من جزيئين إلى ثمانية أجزاء من كربوهيدرات أحادية السكر بنزع جزيء من الماء من كل جزيئين متتاليين. كما أنها تعطي جزيئين إلى ثمانية أجزاء من تلك الكربوهيدرات أحادية السكر. أكثرها شيوعاً الكربوهيدرات ثنائية السكر (السكريات الثنائية) والتي تعتبر مشتقة من جزيئين من كربوهيدرات أحادية السكر بنزع جزيء من الماء منها. تتكون وحدات الكربوهيدرات أحادية السكر في هذه المركبات من الهكسوزات، والتي قد تكون متشابهة أو مختلفة، والمرتبطة برابطة جليكوزيدية حيث يتصلان ببعضهما

بواسطة ذرة أكسجين. أهم الكربوهيدرات ثنائية التسكر هو السكروز (سكر البنجر أو السكر العادي) Sucrose، واللاكتوز (سكر الحليب) Lactose، والمالتوز (سكر الشعير) Maltose. وجميعها حلوة المذاق وقابلة للذوبان في الماء. وهي تتحلل مائياً إلى جزئين من كربوهيدرات أحادية التسكر. ويتم ذلك إما بالحموض المعدنية المخففة أو باستخدام الأنزيم المناسب. مثل أنزيم الانفرتاز Invertase الذي يحلل السكروز إلى كل من الجلوكوز والفركتوز، وأنزيم اللكتاز Lactase الذي يحلل اللكتوز إلى الجلوكوز والجالكتوز، وأنزيم الملتاز Maltase والذي يحلل المالتوز إلى جزئين جلوكوز.

بعض هذه الكربوهيدرات مثل اللاكتوز والمالتوز تختزل محلول فهلنج ومحلول تولينز وبذلك تعرف بالكربوهيدرات المختزلة، كما أنها تكون أوزونونات مع فينل هيدرازين. والبعض الآخر مثل السكروز ليست له خواص اختزالية كما أنه لا يكون أوزوناً. هذا يدل على أن جزيء السكروز لا يحتوي على مجموعة كربونيل طليقة، وأن الاتحاد بين جزئي الهكسوز، هو بين المجموعة الكيتونية في جزيء الفركتوز والمجموعة الألدهيدية في جزيء الجلوكوز وبذلك تختفي المجموعات الفعالة في السكروز بينما يحتفظ كل من جزيء اللاكتوز وجزيء المالتوز بمجموعة ألدهيد طليقة.

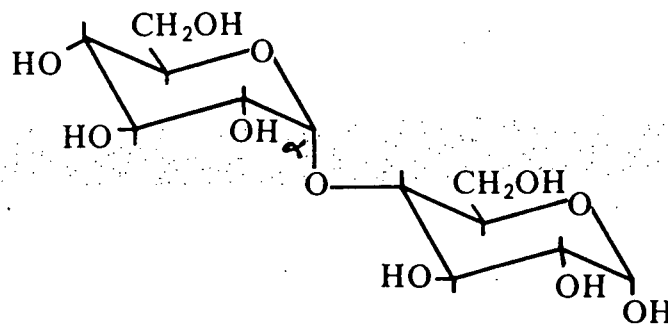
(+) المالتوز Maltose (+)

يمكن الحصول على سكر المالتوز اليميني من التحلل المائي الجزئي في الوسط الحمضي للنشاء (عديد التسكر). له الصيغة الإجمالية $C_{12}H_{22}O_{11}$ كغيره من أفراد طائفته، كما أنه يختزل محلول فهلنج وكذلك محلول تولن أي أنه ذو قدرة اختزالية، يتفاعل سكر المالتوز، كما هو الحال في الجلوكوز والكربوهيدرات أحادية التسكر الأخرى، مع الفينيل هيدرازين ليعطي مشتق الأوزون ويتأكسد بواسطة ماء البروم إلى حمض أحادي المجموعة الكربوكسيلية $(C_{11}H_{21}O_{10})COOH$ وله شكلان هما الألفا (+) 168° والبيتا (+) 112° والتي تخضع لظاهرة الدوران التلقائي mutarotation في محاليلهما بقوة تدوير نوعية تساوي $+136^\circ$. فكل الحقائق السابقة الذكر عن سكر المالتوز توضح وضوحاً

تماماً على أن هذا السكر يحتوي على مجموعة كربونيل واحدة ويوجد على شكل هيمي أسيتال كما في الكربوهيدرات أحادية التسكر التي مرت دراستها.

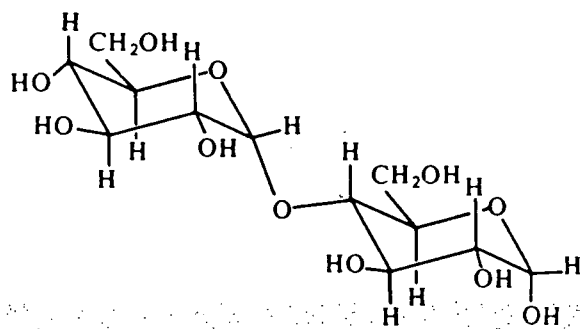
يتحلل المالتوز تحللاً مائياً في الوسط الحمضي إلى الجلوكوز D-(+)-glucose كما أن معاملته بأنزيم المالتاز Maltase تؤدي إلى نفس النتيجة، الشيء الذي يشير إلى أن الوحدات السكرية التي تؤلف المالتوز هي وحدتان من D-(+)-glucose مع فقدان جزئ من الماء. إن تحلل المالتوز بواسطة أنزيم المالتاز هو خاصية تختص بها الألفا جلوكوزيدات بيد أن تحلله المائي في الأوساط الحمضية هي خاصية مميزة للجليكوزيدات glycosides، والجليكوزيدات كما رأينا ماهي الا أسيتال يتكون من تفاعل كحول مع مجموعة الكربونيل في الكربوهيدرات وفي هذه الحالة هنا (حالة المالتوز) فإن الكحول سيكون الجزئ الآخر من سكر الجلوكوز D-(+)-glucose. وعلى ضوء ذلك يمكننا أن نستنبط الآتي:

أن المالتوز يحتوي على وحدتين من الجلوكوز ومرتبطين مع بعضها البعض برابطة ألفا جلوكوزيدية بين مجموعة كربونيل لأحد جزئي الجلوكوز ومجموعة هيدروكسيلية للجزئ الآخر، وبالطبع هناك خمس مجاميع هيدروكسيلية على ذرات الكربون ١، ٢، ٣، ٤، ٦ في الجزئ الواحد ولم يبق علينا الآن إلا معرفة أيهم ترتبط مع مجموعة الكربونيل لتكون سكر المالتوز. ولقد انكشف النقاب عن ذلك بواسطة التجربة ووجدت بأنها مجموعة الهيدروكسيل التي تحملها ذرة الكربون رقم ٤ أي أن المالتوز له الصيغة التالية:

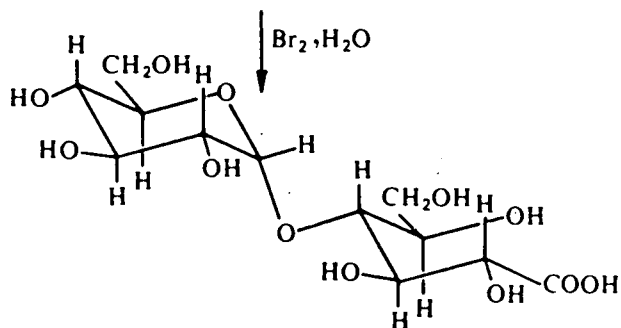


(+)-Maltose (α-epimer)
4-O-(α-D-glucopyranosyl)-D-glucopyranose

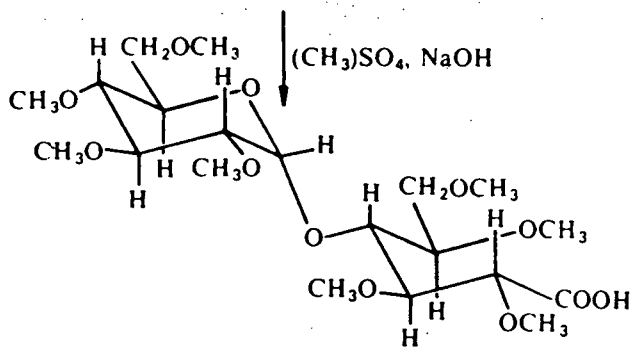
ولقد توصل إلى ذلك بأكسدة المالتوز يتبع ذلك المثيلة ثم التحلل المائي
 كما يتضح من المعادلات الآتية:



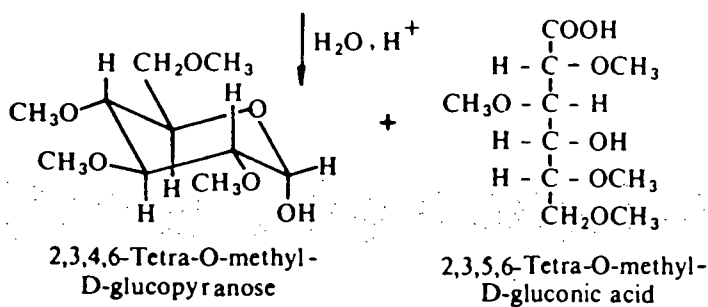
(+) Maltose



D-Maltobionic acid



Octa-O-methyl-D-maltobionic acid



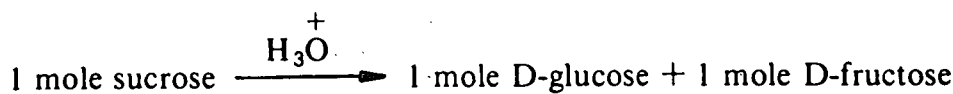
2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucopyranose

2,3,5,6-Tetra-O-methyl-D-gluconic acid

(+) السكروز Sucrose - (+)

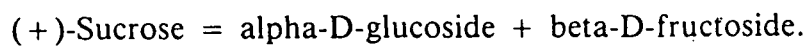
أسم
الكيمياء
العضوية

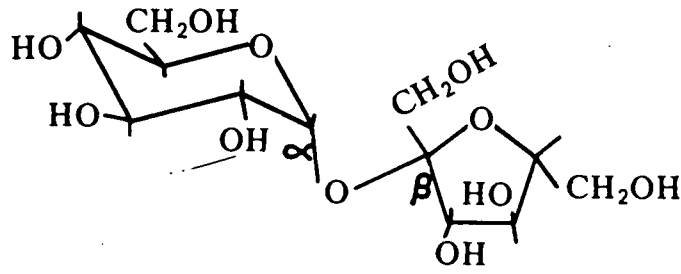
لا يختزل محلول فهلنج بعكس أقرانه من الكربوهيدرات ثنائية التسكر المذكورة، فضلاً عن ذلك لا يكون أوزازون ولا يوجد على هيئة شكلي الألفا والبيتا أي أنه لا يخضع للدوران التلقائي. كل هذه الحقائق تدل على أن السكروز ليس له مجموعة الدهيدية أو مجموعة كيتونية بالصورة الحرة أي أن كلا ذرتي الكربون للمجموعتين الكربونيلية تدخل في الرباط الجليكوزيدي glycosidic linkage. يتحلل السكروز تحللاً مائياً في الوسط الحمضي ليعطي الجلوكوز والفركتوز:



أي أنه ثنائي التسكر يتألف من الجلوكوز والفركتوز. أما فيما يتعلق بحجم الحلقات (أي خماسية أو سداسية) في كل من الجلوكوز والفركتوز اللذين يتحدان مع بعضهما لتكوين السكروز فقد يتم ذلك بواسطة المثيلة ثم التحلل المائي للتعرف على المركبات التي تنتج عقب ذلك، ولقد أظهرت هذه الطريقة أن الفركتوز يوجد على هيئة حلقة خماسية (فيرانوزية furanose) ويوجد الجلوكوز على هيئة حلقة سداسية (بيرانوزية pyranose). يتحلل السكروز بواسطة أنزيم انفرتاز Invertase «من الخميرة» ليعطي كميات متساوية من D (-) فركتوز و D (+) جلوكوز — نفس النتيجة عند تحلله في الأوساط الحمضية — هذا التحلل يكون مصحوباً بتغير في إشارة قوة التدوير النوعية حيث أن السكروز له قوة تدوير نوعيه + 66.5° بيد أن نواتج التحلل لهذا السكر تكون ذات إشارة سالبة ويسمى الخليط الناتج في أغلب الأحيان بالسكر المحول Invert sugar حيث أن D (-) فركتوز له قوة تدوير نوعية — 92.4° بينما D (+) جلوكوز له قوة تدوير نوعية + 52.7°.

يتحلل السكروز أيضاً تحت تأثير أنزيم المالتاز. الشيء الذي قد يشير إلى أن وحدة الجلوكوز الداخلة في بناء السكروز هي (D) — جلوكوز D-glucose وفضلاً عن ذلك فإن البرهان القاطع قد أتى حديثاً من كل من دراسة أشعة أكس وكذلك اصطناعه فكلاهما يبرهن على أن السكروز يتألف من:



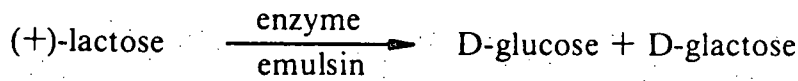


α -D-glucopyranosyl- β -fructofuranoside
(Sucrose)

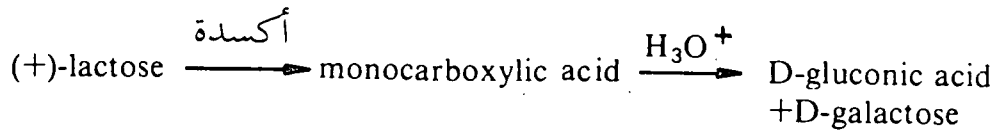
سكروز

(+) اللاكتوز Lactose-(+)

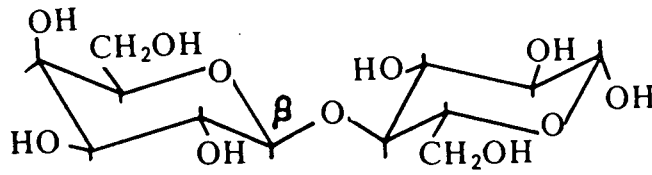
يوجد في حليب الثدييات (بنسبة ٥٪ - ٨٪) وهو سكر مختزل. كما أنه يكون أوزازون ويوجد على هيئة شكلي الألفا (قوة التدوير النوعية + ٩٠°) والبيتا (+) ٣٥°. يتحلل مائياً في الوسط الحمضي في وجود إنزيم إميلوزين enzyme emulsin إلى كميات متساوية من الجلوكوز والجالاكتوز.



عند أكسدة اللاكتوز بواسطة ماء البروم ثم التحلل المائي للحمض الناتج وجد أنه يتحلل إلى جالاكتوز + حمض الجلوكونيك.



والتجربة السابقة تدل دلالة واضحة أن المجموعة المختزلة بهذا السكر لا بد وأن تكون آتية من وحدة الجلوكوز وبناء على ذلك فإن اللاكتوز يكون جالاكتوزيد galactoside. وفيما يتعلق بحجم الحلقات التي تؤلف اللاكتوز فلقد تسنى تحقيق هذا بواسطة المثيلة ثم التفسير «مثلما أجريت للمالتوز» ووجدت على أنها حلقات سداسية كما أن نقطة الرباط الجليكوزيدي glycosidic linkage لوحدة الجلوكوز عند ذرة الكربون رقم ٤.

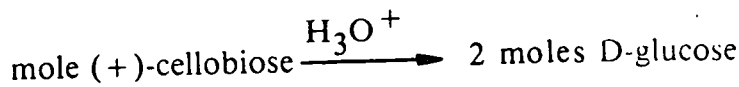


4-O-(β -D-glucopyranosyl)- α -D-galactopyranoside
(Lactose)

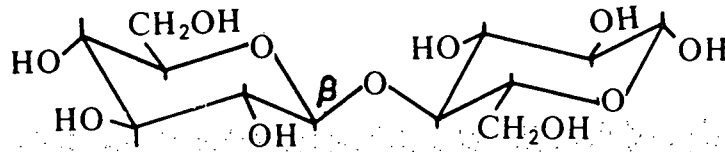
لاكتوز

(+) السيلوبوز (+) Cellobiose

يتم الحصول عليه من التحلل الجزئي المائي للسيليلوز وهو سكر مختزل ويكون أوزاؤون كما أنه يوجد أيضاً على هيئة شكلي الألفا والبيتا أي أنه يخضع لظاهرة الدوران التلقائي. يتحلل تحللاً مائياً في الوسط الحمضي إلى الجلوكوز فقط.



يختلف عن المالتوز في هذه الخاصية في كونه عديم التأثير بأنزيم المالتاز بينما يتحلل في وجود إنزيم إميلولين enzyme emulsin والمعروف عن هذا الأنزيم أنه يختص بتحليل روابط البيتا جلوكوزيدية β -glucosidic linkages، الشيء الذي يبرر لنا الطريق بالقول أن وحدات الجلوكوز هنا في هذا السكر مرتبطة بروابط بيتا وليست روابط ألفا:



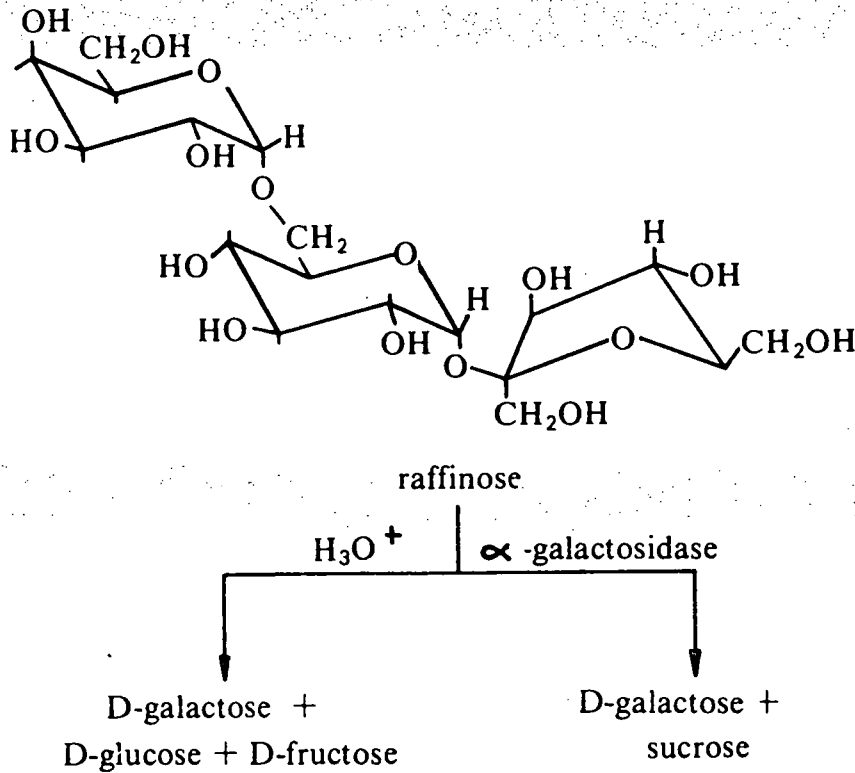
(+)-Cellobiose

(+) - سيلوبوز

إن طريقة المثيلة لهذا السكر ثم التفسير توضح تماماً وجود الحلقات السداسية أي رباط ١، ٤، 1,4'-linkage.

بالرغم من أن أكثر الكربوهيدرات قليلة التسكر شيوعاً هي الكربوهيدرات

ثنائية التسكر إلا أن هناك أمثلة على الكربوهيدرات المكونة من أكثر من جزئين من كربوهيدرات أحادية التسكر والمصنفة تحت الكربوهيدرات قليلة التسكر. فمثلاً سكر الـ رافينوز يعتبر مثلاً جيداً على الكربوهيدرات ثلاثية التسكر. يعتبر الـ رافينوز سكرًا غير مختزل. كما أنه يتحلل مائياً في وجود حمض معدني مخفف ليعطي جزئاً D- جالكتوز D-galactose، D- جلوكوز D-glucose، وجزئاً D- فركتوز D-fructose. أما إذا تمت عملية التحلل المائي في وجود أنزيم ألفا- جالكتوسيداز α -Galactosidase فإن نواتج التحلل هي الجالكتوز والسكروز.

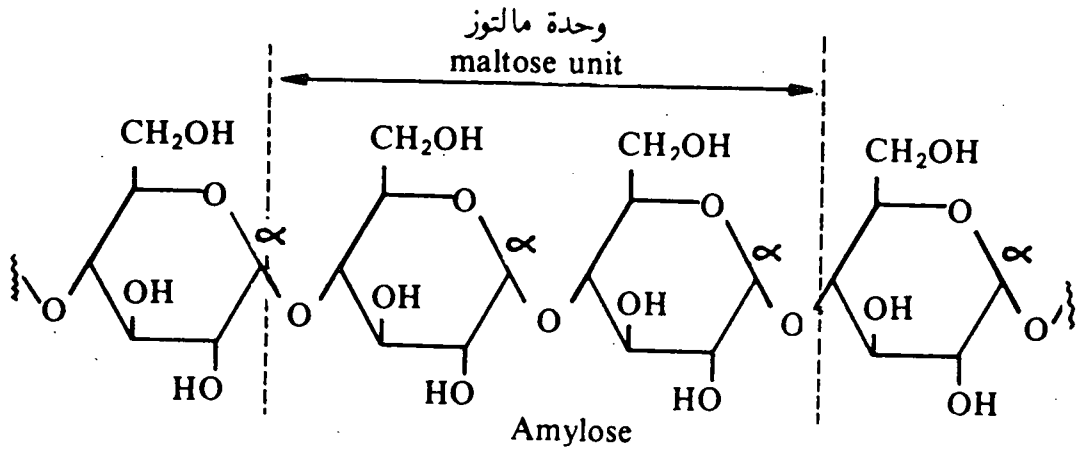


الكربوهيدرات عديدة التسكر Polysaccharides :

كما هو الحال في الكربوهيدرات قليلة التسكر، نجد أن عديدة التسكر أيضاً مشتقة من الكربوهيدرات أحادية التسكر بنزع جزئ ماء من كل جزئين متتاليين. وتأخذ السكريات عديدة التسكر الصيغة العامة $(C_6H_{10}O_5)_n$. وتختلف الكربوهيدرات عديدة التسكر عن قليلة التسكر في عدد وحدات الكربوهيدرات أحادية التسكر التي يتركب منها الجزئ. نجد أن أغلب عديدة التسكر الموجودة

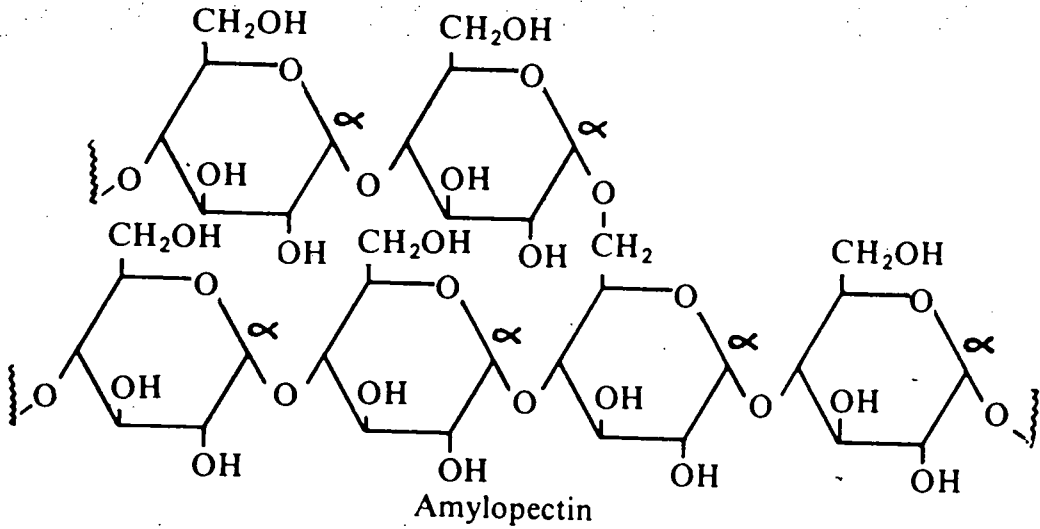
طبيعياً تتألف من ثمانين إلى مائة وحدة من الكربوهيدرات أحادية السكر. ولكن بعضها يتألف عن عدد هائل من وحدات الكربوهيدرات أحادية السكر.

لعل أهم هذه الكربوهيدرات، والتي تنتشر في الطبيعة على نطاق واسع، إثنان هما النشا Starch والسيليلوز Cellulose. يوجد النشا في بذور وجذور وألياف النباتات كمخزن غذائي food reserve كما أن السيليلوز هو المادة الرئيسية في بناء جدران خلايا النباتات وهو الذي يكسبها الصلابة، ولاشك من أن أهميتهما هذين السكرين لا تقتصر على النباتات فعموماً نحن نستعملهما لنفس الغرض الذي يؤديانه في عالم النباتات — فنحن نستعمل السيليلوز في أغراض مختلفة كاستعمالنا للأحشاب في بناء المنازل، في استعمال القطن والخيوط الأخرى في ملابسنا وكذلك ملايين الأوراق التي تستخدم يومياً بواسطة الإنسان في أغراض شتى ماهي إلا سيليلوز، ومن الناحية الأخرى نستعمل النشا في طعامنا: في البطاطس، في القمح، في الأرز وهلم جرا. كل من النشا والسيليلوز غير ذوابة في الماء البارد ولا مذاق لهما كما أنهما كربوهيدرات غير مختزلة وكل هذه الخواص ترجع إلى حد كبير إلى أوزانها الجزيئية المرتفعة وأهم صفة تركيبية تجمعهما هي أنهما عبارة عن بوليميرات (عديدة أجزاء) من الجلوكوز ذي الحلقات السداسية polyglucopyranoses ومرتبطة ببعضها البعض بواسطة مجموعة هيدروكسيل ذرة الكربون رقم ٤، وقد تتغير أوزانها الجزيئية بصورة ملحوظة بتغير المصدر الذي يمكن الحصول عليهما منه. فمثلاً سيليلوز القطن يبدو أنه يتألف من أكثر من ٣٠٠٠ وحدة جلوكوز في الجزيء الواحد. أما كيف تفرق بين كل من السيليلوز والنشا فإن الجواب يختبئ في الروابط الجليكوزيدية الموجودة، ففي النشا تكون هذه الروابط من النوع α (ألفا) في حين أنها من النوع β (بيتا) في السيليلوز. ولقد توصل إلى هذه النتيجة (التمييز بينهما) عند تحليلهما إلى الكربوهيدرات ثنائية، السكر ثم فحص الكربوهيدرات الأخيرة والتعرف عليها، فالتحلل المائي للنشا في وجود الأميليز Amylase يؤدي إلى تكون المالتوز ولقد عرفنا سابقاً أن المالتوز له رابطة جليكوزيدية من النوع α وعليه فإنه يتضح عندئذ أن النشا يرتبط برابطة جليكوزيدية من النوع α .



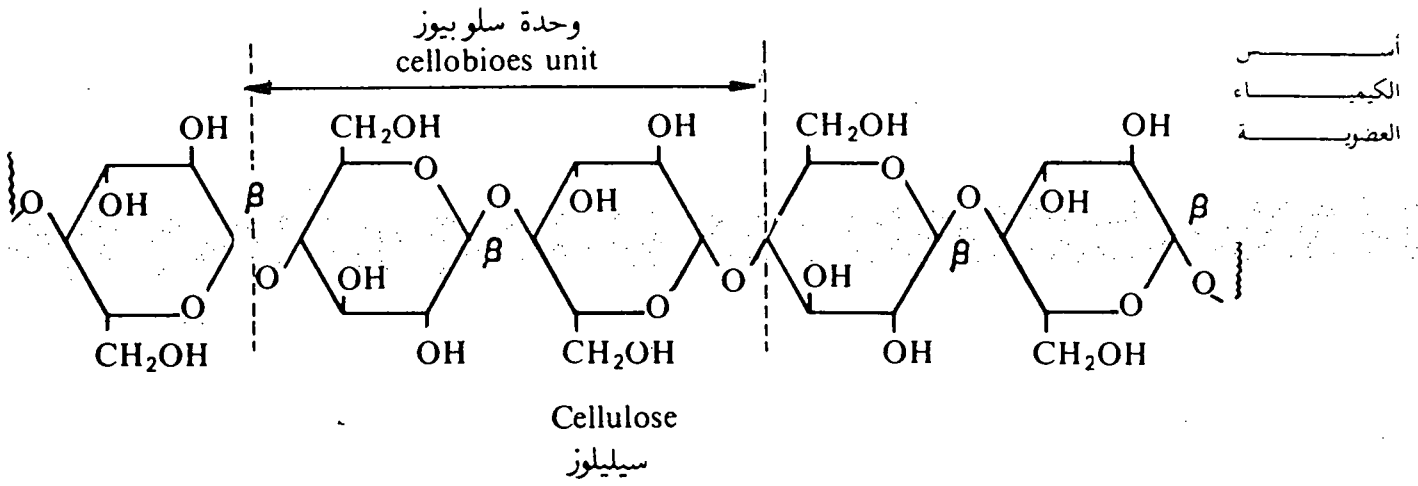
أميلوز

والجدير بالذكر أن هناك نوعاً آخر من النشا يختلف في التركيب عن الصيغة السابقة. فالنشا يتألف من وحدات جلوكوزية إلا أنها تختلف في ترتيبها بالنسبة لبعضها البعض. يتألف من حوالي ٢٠٪ مما يسمى بالأميلوز Amylose ذي الصيغة السابقة أي ذي سلسلة مستقيمة غير متفرعة وهو جزء ذائب في الماء أما الجزء الآخر من النشا فيتمثل في الأميلوبكتين Amylopectin وهو جزئ لا يذوب في الماء (٨٠٪) ذو سلسلة متفرعة:



أميلوبكتين

أما التحلل المائي للسيليلوز في وجود الحموض تحت ظروف معينة، كما ذكر سابقاً، فيؤدي إلى تكون السيلوبينوز ذي الرابطة الجليكوزيدية من النوع β والشاهد في ذلك أن السيليلوز يرتبط برابطة جليكوسيدية من النوع β .



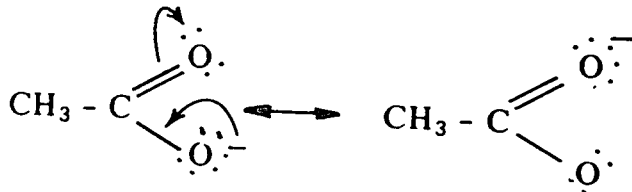
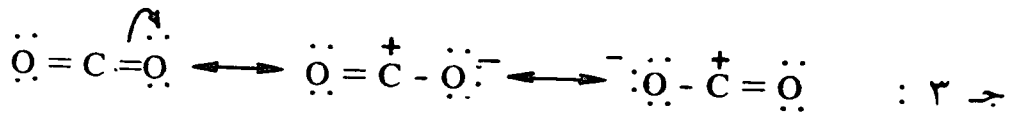
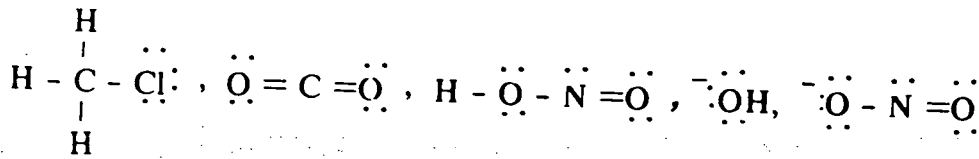
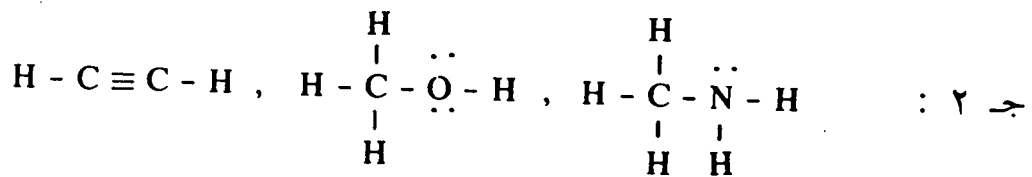
أسئلة عامة :

- س ١ : كم عدد المتشابهات الفراغية للكيٲوبنتوز؟
- س ٢ : بين المتشابهات الضوئية ل D-الدوهكسوزات التي تعطي ميزو حمض سكاريك عند الأكسدة بـ حمض النيتريك.
- س ٣ : إذا افترضنا أن لدينا ثلاثة الدوهسكوزات ١، ٢، ٣. إذا اختزال كل من ١، ٢ أعطيا نفس الناتج، لكنهما يختلفان في الفينل أوزازون الناتج من التفاعل مع فينل هيدرازين. أما ٢، ٣ فإنهما يتفقان في الفينل أوزازون ويختلفان في ناتج الاختزال. ماهي تلك الألدوهكسوزات إذا افترض أنها جميعاً تنتمي إلى طائفة D؟
- س ٤ : ارسم وضع الكرسي لجزيئات الجلوكوز لتبين كيفية ارتباطها لتكون السليلوز.

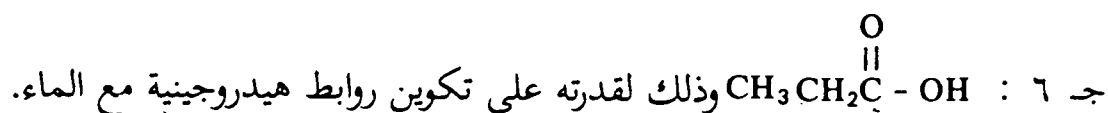
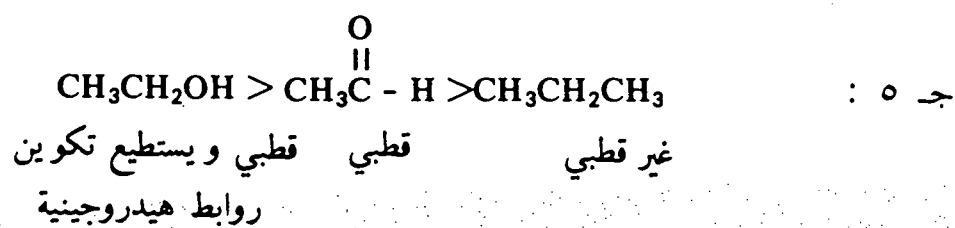
إجابات الأسئلة العامة

الفصل الأول :

ج ١ : جميعهم لهم الترتيب الإلكتروني $1s^2, 2s^2, 2p^6$

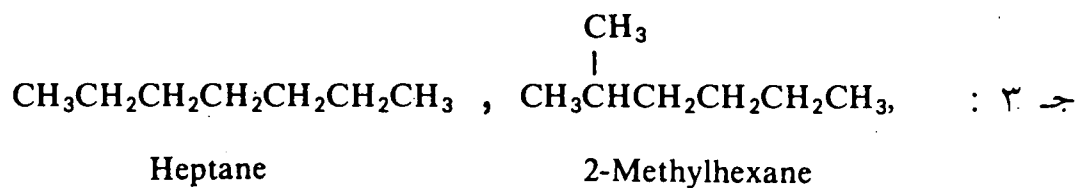
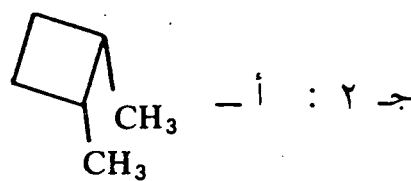
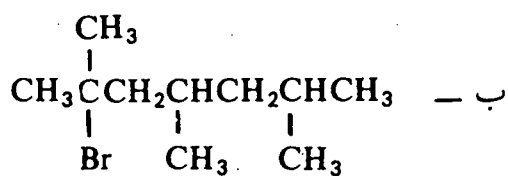


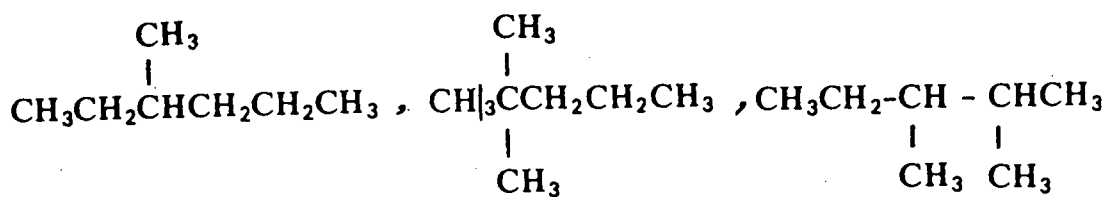
ج ٤ : لا يكون قطبي وذلك لأن مركز الشحنة السالبة والموجبة تنطبق على بعضها البعض، أي أن المحصلة تكون صفر.



الفصل الثاني:

- ج ١ : (أ) 3,5-Dimethylheptane
 (ب) 2-Methyl-3-ethylhexane
 (ج) Isobutylcyclopentane
 (د) 1-Ethyl-2,4-dimethylcyclohexane.
 (هـ) 3-Chloro-4-bromo-3-methylheptane.

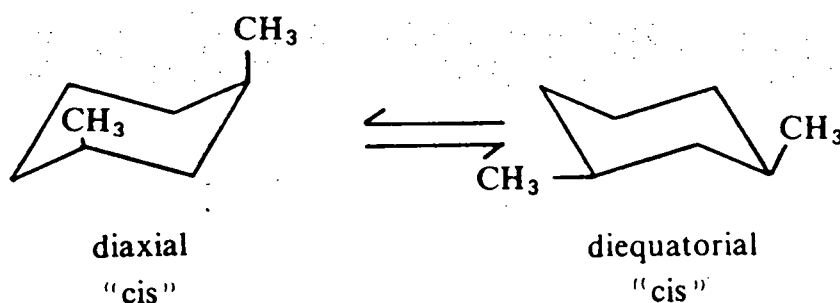
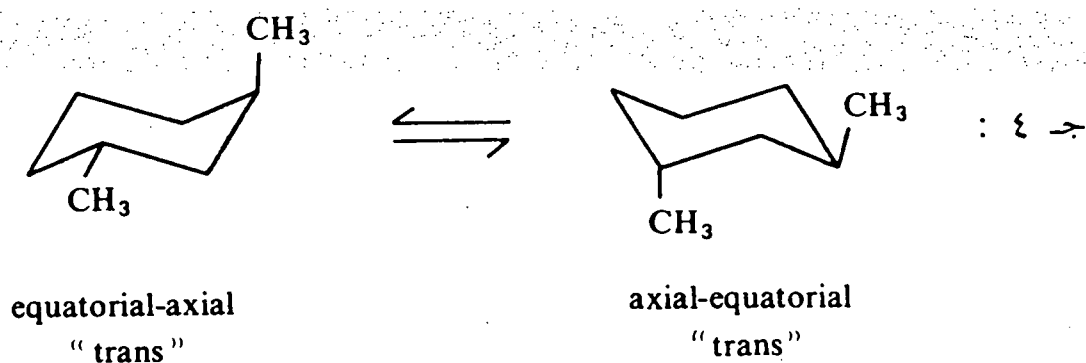




3-Methylhexane

2,2-Dimethylpentane

2,3-Dimethylpentane

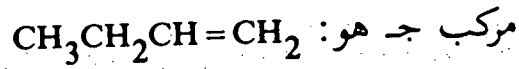
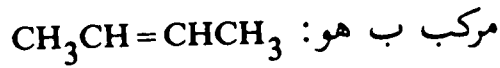
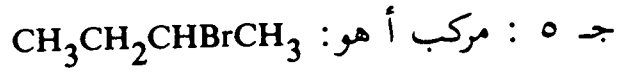


الفصل الثالث :

- ج ١ : (أ) إضافة ١ ، ٤ - للبروم (عند درجة حرارة الغرفة) إلى مركب ١ ، ٣ - بيوتا دايعين، فمعاملة المركب الناتج بالكلور (Cl₂).
- (د) بروم ١ - بنتين ومن ثم يعامل المركب الناتج بالزيادة من NaNH₂ مع التسخين حيث ينتج مركب ١ - بنتاين.

(و) الإستبدال بالبروم عن طريق تكوين شقوق حرة (في وجود الضوء والحرارة)، ويتبع ذلك إضافة البروم إضافة الكتروفيلية إلى المركب الناتج.

(ز) يحول الاستيلين إلى أسيتليد الصوديوم والذي يتفاعل بدوره مع ١ - بروموبروبان حيث ينشأ مركب ١ - بنتاين.



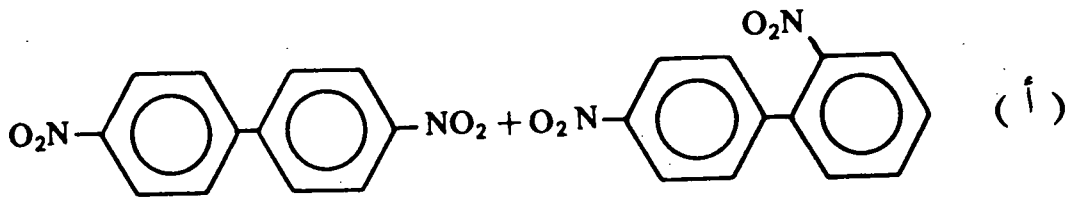
الفصل الرابع :

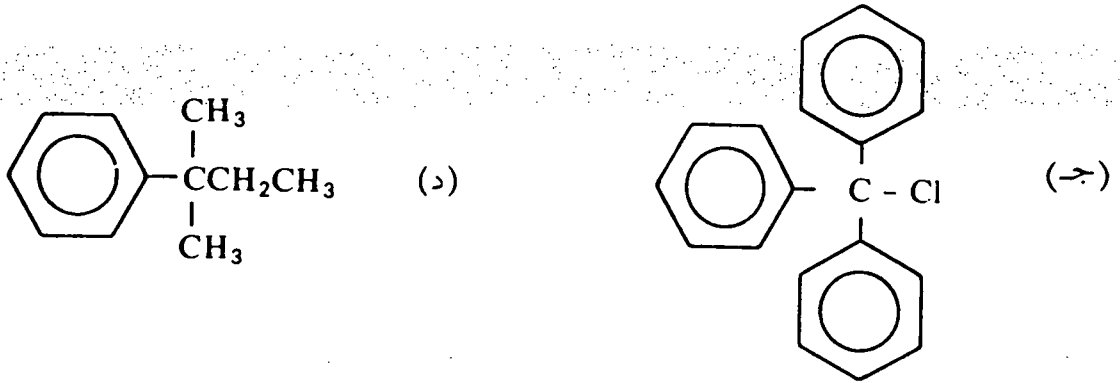
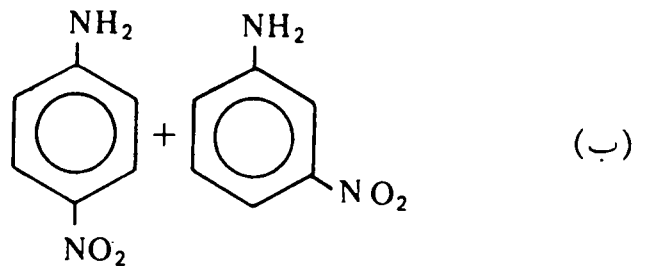
ج ١ : (أ) m-Phenylphenol

(ب) 2-Ethyl-4-isobutylphenol

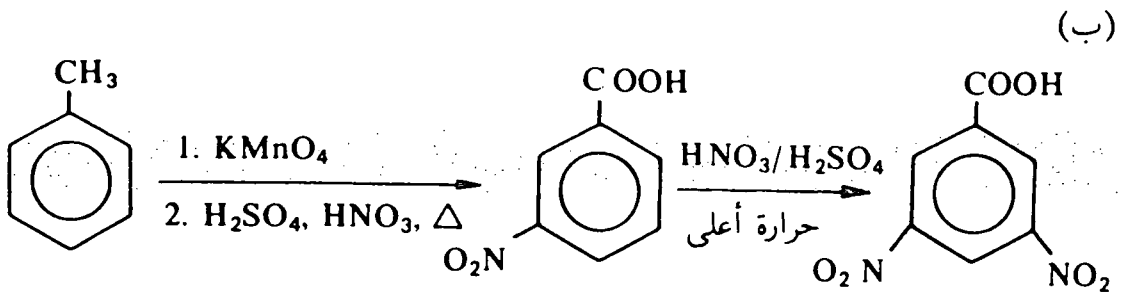
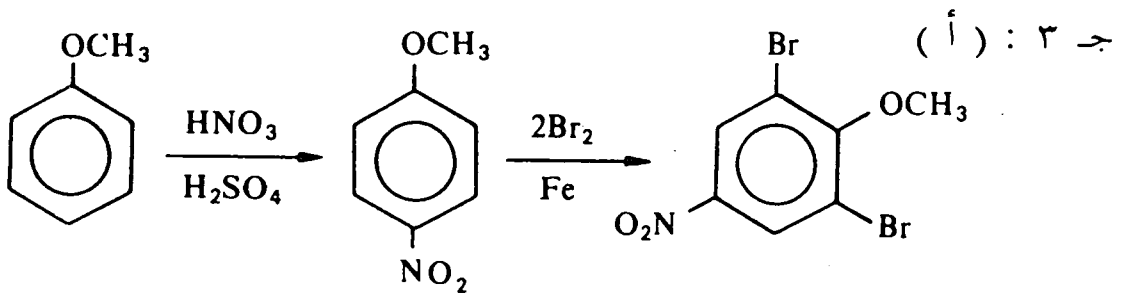
(ج) o-Anisidine أو o-Methoxyaniline

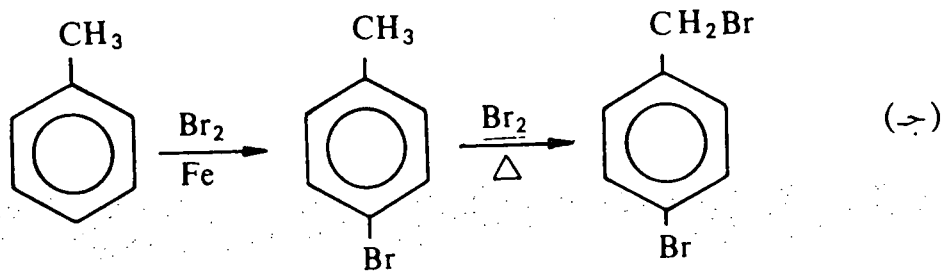
ج ٢ :





(هـ) تتم عن طريق ثلاث خطوات أولاً معاملة إيثيل بنزين بواسطة $\text{Cl}_2\text{-FeCl}_3$ ثم Cl_2 في وجود الحرارة يلي ذلك معاملة الناتج بهيدروكسيد البوتاسيوم.

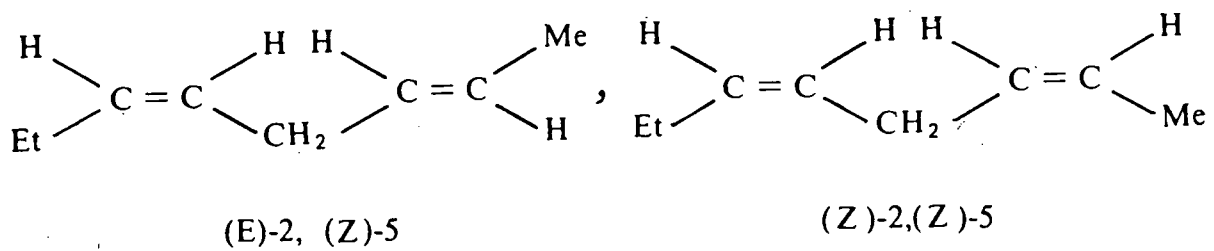
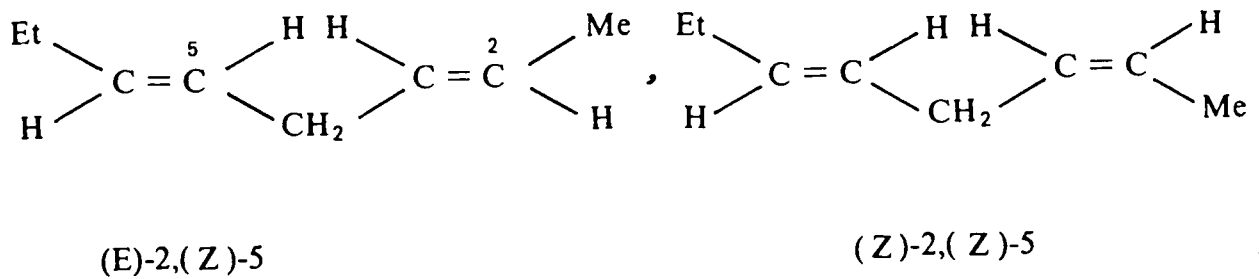




الفصل الخامس :

ج ٢ : يأخذ المركب ٢ تصنيف R بينما تأخذ بقية المركبات تصنيف S.

ج ٣ : ٢ -



الفصل السادس :

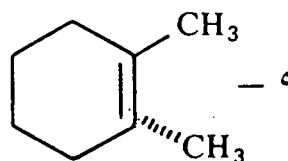
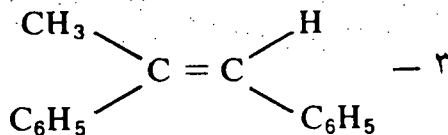
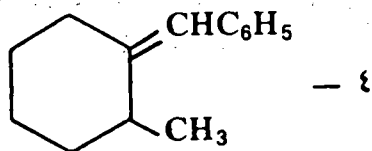
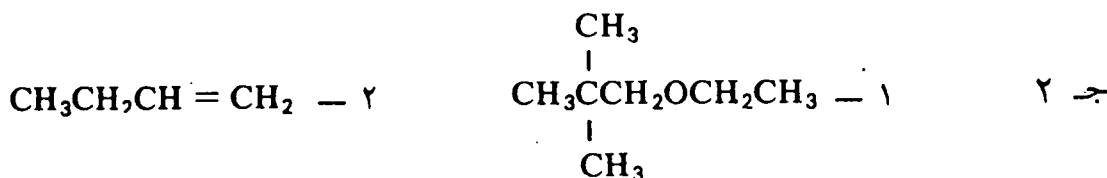
ج ١ : ١ — يزيد S_N2 ، ولا يؤثر على S_N1 لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل في حالة S_N1 لا تشمل العامل النيكلوفيلي.

٢ — يزيد S_N2 ، ويزيد S_N1 .

٣ — يزيد S_N2 ولا يؤثر على S_N1 .

٤ — يقلل S_N2 ويزيد S_N1 .

٥ — يقلل S_N2 ويزيد S_N1 .

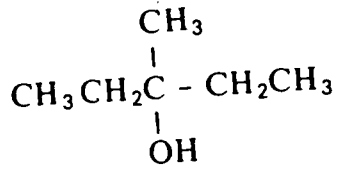
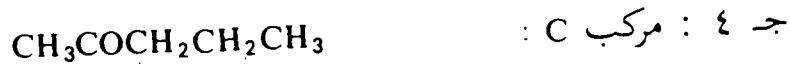


ج ٣ : الطريقة (٢) لأن التأثير الفراغي في الهاليد الالكيلي الثالثي (المعادلة ١) يؤدي إلى ناتج انتزاع.

ج ٤ : يحدث التفاعل عن طريق S_N1 وبذلك يحدث تحول موضعي (إعادة ترتيب) لأيون الكربونيوم.

الفصل السابع

- ج ٣ : - المركب ج يتفاعل مع كاشف لوكس في الحال.
- المركب أ لا يتفاعل مع كاشف لوكس فهو مركب هيدروكربوني.
- يغلي المركب أ عند درجة حرارة منخفضة فهو مركب هيدروكربوني حيث ليس هناك احتمال تكون روابط هيدروجينية.



ج ٥ : مركب أ صيغته البنائية هي:

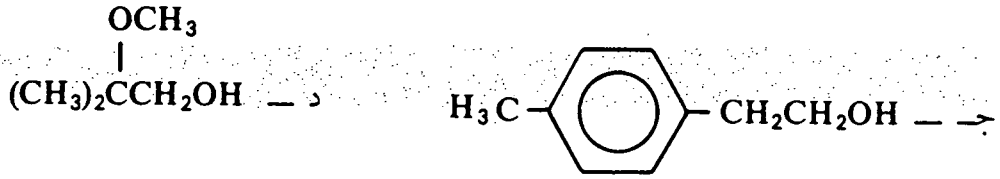
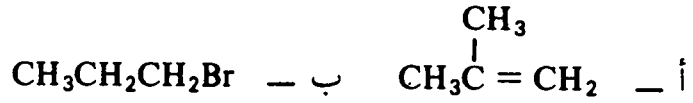
والمادة المتعادلة ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) هي : 2-Butanone

ج ٦ : (أ) Methyl vinyl ether

(ب) 2-Chloro-4-nitroanisole

(ج) 2-Methyl-2-propyloxirane

ج ٧: نواتج المعادلات هي :



ج ٨ : $٣ > ١ > ٢$ أعلى درجة غليان لأنه يستطيع أن يكون روابطه هيدروجينية مع نفسه.

الفصل الثامن :

ج ٤ : (أ) يعطي مركب ٢ - بنتانون كشف يودوفورم Iodoform test
(ب) يختزل فنيل اسيتالدهيد محلول فهلنج أو تولن.
(و) يتحول ٢ - بنتانول بالعوامل المؤكسدة المعتدلة إلى ٢ - بنتانون.

ج ٦ : ١ - يمكن تحول ٢ - بيوتانون إلى حمض بروبيونيك (كشف يودوفورم) الذي يمكن اختزاله إلى الكحول المطابق .

٢ - يتفاعل البنزالدهيد مع كاشف جرينارد $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$

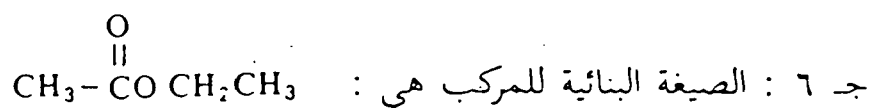
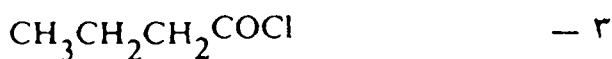
ليعطي $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_2CH_3$ ومن ثم يمكن التخلص من مجموعة الهيدروكسيل بأكثر من طريقة، مثلاً بتحويل هذه الكحول إلى الكيتون المطابق والذي يمكن تحويله إلى الهيدروكربون المطابق (1-Phenylbutane) بواسطة تفاعل كلمنسن أو ولف كيشنر.

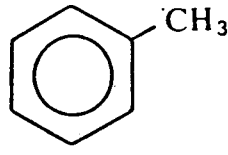
٣ — يتأكسد الايثانول إلى الاسيتالدهيد بدوره يعامل بكاشف جرينارد CH_3CH_2MgX فينشأ الكحول $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ وهذا الأخير بدوره يتحول بسهولة إلى المركب المطلوب (أكسدة).

٦ — يمكن الحصول على بروبيوفينون عن طريق الأسيلة المباشرة لمركب البنزين (أنظر الفصل الرابع).

الفصل التاسع :

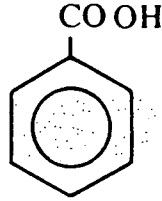
- ج ٤ : ٢ — فلورو حمض الخل أقوى من برومو حمض الخل.
 ٣ — حمض بنزويك (الجاوي) أقوى من حمض الخل.
 ٤ — حمض بارانتروبنزويك أقوى من حمض سالسليك.





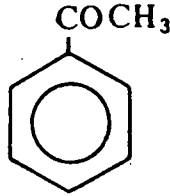
ج ٧ : مركب (أ)

تولوين.



مركب (ب)

حمض بنزويك.



مركب (ج)

أسيتوفينون.

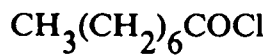
الفصل العاشر :

ج ١ : نعم، وذلك لأنه يذوب في المذيبات العضوية غير القطبية.

ج ٢ : (أ) نواتج التميؤ هي حمض دهني وكحول أحادي الهيدروكسيل.

(ب) نواتج التميؤ هي الجالكتوز، حمض دهني، سفينجوسين.

ج ٣ : من معاملة الجليسيرول مع ثلاث مكافئات من كلوريد الحمض الآتي

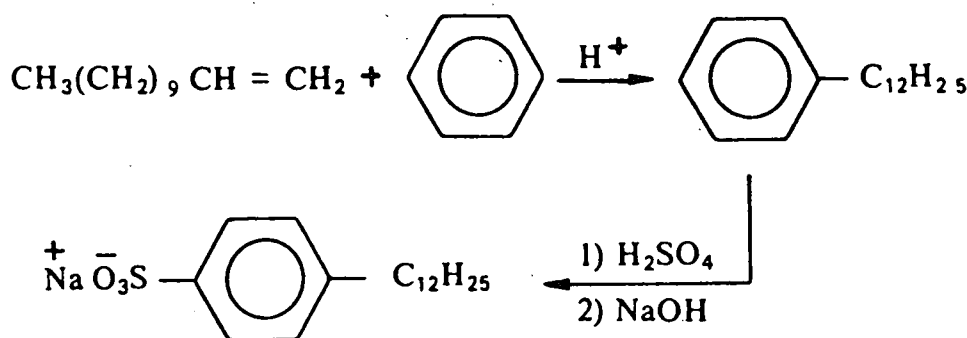


٤ < ١ < ٢ < ٣

ج ٤ :

الحمض الكربوكسيلي يذوب في الماء بشكل أكبر من الأستر بسبب قدرة الحمض الكربوكسيلي على تكوين روابط هيدروجينية قوية مع الماء. كما أنه كلما زاد طول السلسلة الهيدروكربونية كلما قلت قطبية المركب وبالتالي تقل ذوبانيته في الماء.

ج ٥ :



الفصل الحادي عشر :

ج ١ : (أ) 3-Amino-2-butanol

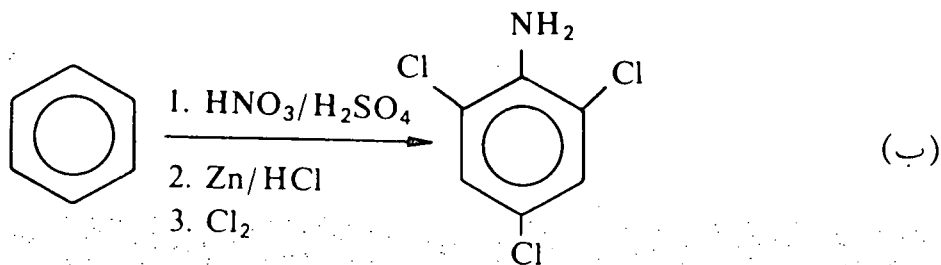
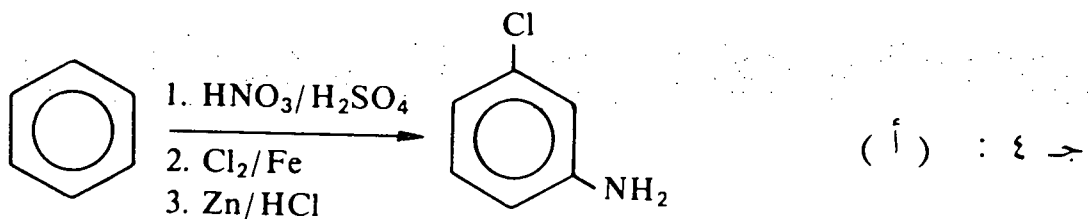
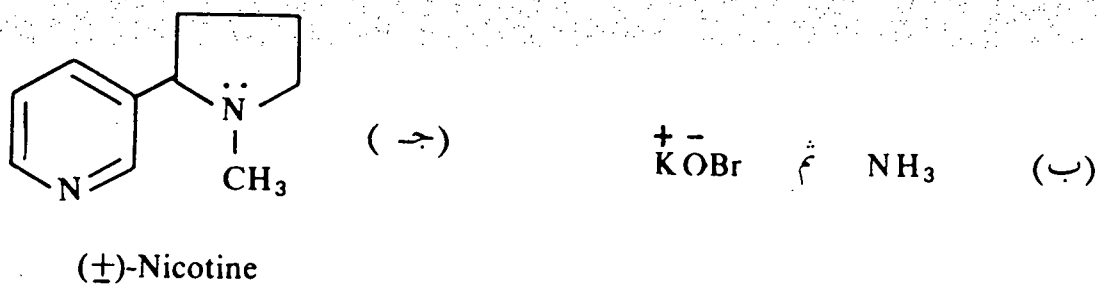
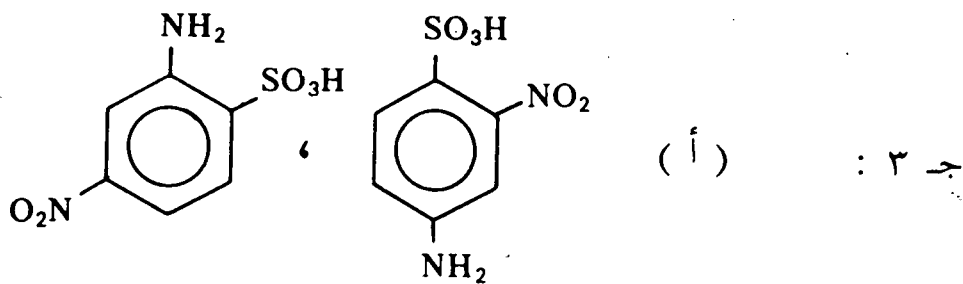
(ب) m-Aminobenzaldehyde

(ج) 3-Chloro-4-bromoaniline

(د) Ethyl dimethylamine

(هـ) Tetraethyl ammonium chloride

ج ٢ : ١ > ٣ > ٢ > ٥ > ٤



الفصل الثاني عشر :

ج ١ : $(٢) = ٤$

ج ٢ : D — اللوز، D — جالكتوز

ج ٣ : (١) D — التروز (٢) D — تالوز (٣) D — جالكتوز

قائمة المصطلحات العلمية والأسماء
حسب الحروف الأبجدية العربية

(أ)

Chemical equilibrium	إتزان كيميائي
Ethyl	إيثل
Ethyl acetamide	إيثل أسيتاميد
Ethyl amine	إيثل أمين
Ethyl benzene	إيثل بنزين
Ethylene	إيثيلين
Ethylene bromohydrin	إيثيلين بروموهيدرين
Ethylene glycol	إيثيلين جليكول
Ethylene cyanohydrin	إيثيلين سيانوهدرين
Ethylene chlorohydrin	إيثيلين كلوروهيدرين
Substitution	استبدال (إحلال)
Reduction	اختزال
Aromatic	أروماتي (عطري)
Ortho	أرثو
o-Dinitrobenzene	أرثو - ثنائي نيتروبنزين
Coupling	ازدواج (اقتران)
Conjugation	ازدواج (ترافق، تزاوج، تبادل)

Aspirin (Acetyl salicylic acid)	أسبرين (حمض أسيتيل ساليسيليك)
Esters	استرات
Esterification	أسترة
Acetylation	أستلة
Acetylene(Ethyne)	أسيتيلين (ايتين)
Ethyl acetate	أستيات الاثيل (خلات الاثيل)
Ammonium acetate	أستيات الأمونيوم
Potassium acetate	أستيات البوتاسيوم
Phenyl acetate	أستيات الفينيل
Vinyl acetate	أستيات الفاينيل
Methyl acetate	أستيات الميثيل
Acetal	أستيال
Acetaldehyde	أستيالدهيد
Acetaldehyde phenylhydrazone	أستيالدهيد فينيل هيدرازون
Acetamide	أستياميد
Acetanilide	أستيانيليد
Ethyl acetoacetate	ايثل أستيوأستيات
Acetophenone	أستيوفينون
Acetone	أستون
Acetone cyanohydrin	أستون سيانوهدرين
Acetonitrile	أستونيتريل
Acetyl	أستيل
Acetylides	أستيلايدات
Sodium acetylde	أستيلايد الصوديوم
Silver acetylde	أستيلايد الفضة
Cuprous acetylde	أستيلايد النحاسوز
Acyl	أسيل

Addition	إضافة
Recrystallisation	إعادة التبلور
Quantum numbers	أعداد الكم
Acrolein	أكرولين
Ammonium oxalate	أكسالات الأمونيوم
Potassium oxalate	أكسالات البوتاسيوم
Sodium oxalate	أكسالات الصوديوم
Oxidation	أكسدة
Oxidative coupling	أكسدة ازدواجية
Ozonolysis	أكسدة بالأوزون (الأوزنة)
Ethylene oxide	أكسيد الأثيلين
Silver oxide	أكسيد الفضة
Oxime	أكسيم
Electron affinity	الألفة الالكترونية
Thermal cracking	التحطيم (التكسير) الحراري
Alanine	ألانين
Cinnamic aldehyde	ألدهيد السيناميك
Alkane	ألكان
Alkyne	ألكاين
Alkene	ألكين
Electron	الالكترون
Alkyl	ألكيل
Alkylation	ألكلة
Aliphatic	أليفاتي
Ammonia	أمونيا (نشادر)
Amylose	أميلوز
Amines	أمينات

Primary amines	أأمينات أولية
Secondary amines	أأمينات ثانوية
Tertiary amines	أأمينات ثالثة
Dehydrogenation	انتزاع الهيدروجين
Dehydration	انتزاع الماء
Elimination	انتزاع (حذف)
Anthracene	انثراسين
Invertase	انفرتيز
Acetic anhydride	أنهيدريد حمض الأسيتيك (بلاماء حمض الخل)
Benzoic anhydride	أنهيدريد حمض البنزويك (بلاماء حمض الجاوي)
Succinic anhydride	أنهيدريد حمض السكسينيك (بلاماء حمض السكسينيك)
Phthalic anhydride	أنهيدريد حمض الفثاليك (بلاماء حمض الفثاليك)
Maleic anhydride	أنهيدريد حمض الماليك (بلاماء حمض الماليك)
Anisole (Phenyl ethyl ether)	أنيسول (فينيل ميثل ايثر)
Aniline	أنيلين
Inversion	انعكاس (انقلاب)
Retention	انطباق، (استبقاء الترتيب الفراغي)
Osazones	أوزازونات
Ethylene ozonide	أوزونيد الايثلين
Ozonides	أوزونيدات
Carbon monoxide	أول أكسيد الكربون
Olefines	أوليفينات (ألكينات)
Ethane	ايثان
Ethers	ايثرات
iso-Propyl ether	أيزو بروبيل ايثر
Diethyl ether	أيثل ايثر (ثنائي ايثر)

Vinyl ether	ايثر الفاينيل
Potassium ethoxide	ايثوكسيد البوتاسيوم
Sodium ethoxide	ايثوكسيد الصوديوم
Iso	أيزو
iso-Butane	أيزو — بيوتان
iso-Butylene	أيزو — بيوتيلين
Isocyanate	أيزوسيانات
Methyl isocyanate	أيزو سيانات الميثيل
Oxonium ion	أيون الأكسونيوم
Ions	أيونات
Carbonium ion	أيون الكربونيوم (أيون الكربون الموجب، كاتيون الكربون)
Carbanion	أيون الكاربانيون (أيون الكربون السالب، أنيون الكربون)

(ب)

Para-	بارا —
p-Dinitrobenzene	بارا — ثنائي نيتروبنزين
Paraformaldehyde	بارا فورمالدهيد
Paraffins (Alkanes)	برافينات (ألكانات)
Propane	بروبان
Propyl amine	بروبيل أمين
Propylene	بروبيلين
Proton	بروتون
Proteins	بروتينات
Bromine	بروم
Bromination	برومة

Ethyl magnesium bromide	برومييد ايثل ماغنيسيوم
Propyl bromide	برومييد البروبيل
Bromobenzene	برومو بنزين
Bromotoluene	برومو تولوين
Methyl bromide	برومييد الميثيل
Slow	بطيء
Platinum	بلاتين
Polymerisation	بلمرة
Crystal	بلورة
Pentane	بتان
Benzaldehyde	بنزالدهيد
Benzamide	بنزاميد
Benzanilide	بنزانيليد
Phenyl benzoate	بنزوات الفينيل
Sodium benzoate	بنزوات الصوديوم
Benzoquinone	بنزوكينون
Benzonitrile (Phenyl cyanide)	بنزونيترايل (سيانيد الفينيل)
Benzoyl	بنزويل
Benzoin	بنزوين
Benzyl amine	بنزيل أمين
Polymer	بوليمر
Pyran	بيران
Pyridine	بيريدين
Pinacol	بيناكول
Pinacolone	بيناكولون
Butadiene	بيوتادرايين
Butane	بيوتان
Butylene	بيوتيلين

(ت)

Inductive effect	تأثير تحريضي (حاث، ايجائي)
Resonance effect	تأثير تارجحي (طيني)
Ionization	تأين
Resonance	تأرجح (طين، رنين)
Crystallisation	تبلور
Fractionation	تجزؤ، تجزيئي
Hydrolysis	تحلل بالماء (تميو)
Qualitative analysis	تحليل كيفي (وصفي)
Quantitative analysis	تحليل (حجمي) كمي
Mutarotation	تحول تلقائي
Tautomeric change	تحول توترميري (نزوح بروتوني)
Electronic configuration	الترتيبات الالكترونية (التوزيع الالكتروني)
Configuration	ترتيب
Isomerism	تشابه (تشكل، تماكب)
Optical isomerism	تشابه ضوئي (تشكل ضوئي)
Stereoisomerism	تشابه فراغي (تشكل فراغي)
Geometrical isomerism	تشابه هندسي (تشكل هندسي)
Saponification	التصين
Enantiomorphism	تطابق صوري
Neutralization	التعادل
Definition	تعريف
Steam craking	تكسير بخاري
Thermal craking	تكسير حراري
Hofman degradation	تكسير هوفمان
Addition reaction	تفاعل إضافة
Substitution reaction	تفاعل استبدال (إحلال)

Elimination reaction	تفاعل انتزاع (حذف)
Nucleophilic reaction	تفاعل نيوكليوفيلي
Perkin's reaction	تفاعل بركن
Schiff's reaction	تفاعل شيف
Gattermann's reaction	تفاعل جترمان
Grignard reaction	تفاعل جرينارد
Reimer-Tiemann's reaction	تفاعل ريمرتيمان
Friedel-Crafts reaction	تفاعل فريدل — كرافتس
Wurts reaction	تفاعل فورترز
Cannizzaro reaction	تفاعل كانيزارو
Kiliani's reaction	تفاعل كلياني
Claisen reaction	تفاعل كليزين
Clemmensen's reaction	تفاعل كليمنسن
Kolbe reaction	تفاعل كولب
Hofmann's reaction	تفاعل هوفمان
Conjugation	تقارن (ترافق، تزاوج، ازدواج)
Destructive distillation	تقطير اتلافي
Steam distillation	تقطير بخاري
Fractional distillation	تقطير تجزيئي
Vacuum distillation	تقطير تحت ضغط مخلخل (منخفض)
Valency	تكافؤ
Cracking	تكسير (تخميم)
Orbital hybridization	تهجين المدارات
Toluene	تولوين

(ث)

Coupling constant	ثابت الازدواج
Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Dissociation constant	ثابت التفكك
Tertiary	ثالثي
Carbon dioxide	ثاني أكسيد الكربون
Secondary	ثانوي
Triethyl amine	ثلاثي اثيل أمين
Tribromoaniline	ثلاثي برومو أنيلين
Tribromophenol	ثلاثي برومو فينول
Triphenyl carbinol	ثلاثي فينل كربينول
Trichloroethylene	ثلاثي كلورو ايثيلين
Trichloroaniline	ثلاثي كلور انيلين
Trinitro toluene	ثلاثي نيترو تولوين
Trimethyl benzene (Mesitylene)	ثلاثي ميثل بنزين (ميسيتيلين)
Trinitro phenol (Picric acid)	ثلاثي نيترو فينول (حمض بكر ك، حمض المر)
Ethylene dibromide	ثنائي بروميد ايثيلين
Diphenyl	ثنائي الفينيل
1,2-Dichloropropane	٢،١ - ثنائي كلورو بروبان
Ethylene dichloride	ثنائي كلوريد ايثيلين
Dimethyl amine	ثنائي ميثل أمين

(ج)

Periodic table of elements	الجدول الدوري للعناصر
Free radicals	جذور حرة

Molecule	جزء
Polar molecules	جزيئات قطبية
Glucose	جلوكوز
Glucosazone	جلوكوزازون
Glucose phenyl hydrazone	جلوكوز فينيل هيدرازون
Methyl glucoside	ميثيل جلوكوزيد
Glyceraldehyde	جليسيرالدهيد
Glycerol	جليسرول
Glycine (Amino acetic acid)	جليسين (حمض أمينو أسيتيك)
Glycogen	جليكوجين
Ionization potential	جهد التأين
Soda lime	جير صودي

(ح)

Ground state	الحالة المستقرة
Acid	حمض (حامض)
Acids	حموض
Stearic acid	حمض استياريك
Acetic acid	حمض الخل (حمض أسيتك)
Acetic acid (Glacial)	حمض الخل (جليدي)
Acetyl salicylic acid (Aspirin)	حمض أسيتل ساليسيليك (أسبرين)
Acrylic acid	حمض أكريليك
Oxalic acid	حمض أكساليك
Oleic acid	حمض أوليك
iso-Butyric acid	حمض أيزو بيوتيريك
Picric acid (Trinitro phenol)	حمض بكريك (ثلاثي نيترو فينول)

Benzoic acid	حمض بنزويك (حمض الجاوى)
Benzene sulphonic acid	حمض يئزين سلفونيك
Gluconic acid	حمض جلوكونيك
Salicylic acid	حمض ساليسيليك (حمض الصفصاف)
Saccharic acid	حمض سكاريك
Succinic acid	حمض سكسينيك
Sulphanilic acid	حمض سلفانيليك
Cinnamic acid	حمض سيناميك
Tartaric acid	حمض طرطريك
Meso-Tartaric acid	حمض ميزو - طرطريك
o-Toluene sulphonic acid	حمض أرثو - تولوين سلفونيك
Formic acid	حمض فورميك (حمض الثمل)
p-Phenol sulphonic acid	حمض بارا - فينول سلفونيك
Monochloroacetic acid	حمض أحادي كلورو أستيك
Dichloroacetic acid	حمض ثنائي كلورو أستيك
Trichloroacetic acid	حمض ثلاثي كلورو أستيك
Lactic acid	حمض لاكتيك (حمض اللبن)
Malonic acid	حمض مالونيك
Malic acid	حمض ماليك
Maleic acid	حمض ماليك
Nitrous acid	حمض نيتروز
o-Hydroxybenzoic acid	حمض - أرثو - هيدروكسي بنزويك
(Salicylic acid)	(حمض ساليسيليك، أو حمض الصفصاف)
p-Hydroxybenzoic acid	حمض بارا - هيدروكسي بنزويك
m-Hydroxybenzoic acid	حمض ميتا - هيدروكسي بنزويك
Dihydroxysuccinic acid	حمض ثنائي هيدروكسي سكسينيك (حمض طرطريك)
Heat	حرارة (Δ)

Catalyst حفاز (عامل مساعد)
Catalysis الحفز

(خ)

Vinegar خل
Yeast خميرة
Rate determining step الخواص المحددة لسرعة التفاعل
Physical Properties الخواص الفيزيائية (الطبيعية)
Chemical properties الخواص الكيميائية

(د)

Melting point درجة الانصهار
Boiling point درجة الغليان
Diazotisation دستزة (تكوين مركب الديازونيوم)
Indicator دليل
Fats دهون
Free rotation دوران حر
Decalin ديكالين
Specific rotation الدوران النوعي
Diazonium ديازونيوم

(ذ)

Atom ذرة
Asymmetric carbon atom ذرة كربون غير متماثلة (غير متناظرة)

Tetrahedral carbon atom ذرة كربون هرمية
Solubility ذوبانية (ذائبية)

(ر)

Ionic bond رابطة أيونية
Covalent bond رابطة تساهمية
Polar bond رابطة قطبية
Hydrogen bonding رابطة هيدروجينية
Racemic راسيمي
Resonance تأرجح (طنين، رنين)
Conjugated double bonds روابط ثنائي متبادلة (مزدوجة)

(ز)

Xylene زايلين
Tetrahedral angle زاوية هرم رباعي (زاوية رباعي السطوح)
Essential oils زيوت طيارة
Electronegativity السالبية الكهربائية
Sodium salicylate سالييلات الصوديوم
Methyl salicylate سالييلات الميثيل
Salicylaldehyde سالييل ألدهيد
(o-Hydroxybenzaldehyde) (أرثو - هيدروكسي بنزالدهيد)
Beet sygar سكر البنجر
Cane sugar (sucrose) سكر القصب (سكروز)
Invert sugar سكر محول (مقلوب)
Succinimide سكسين اميد

Side chain	سلسلة جانبية
Dimethyl sulphate	سلفات ثنائي الميثل (ثنائي ميثل سلفات)
Sodium benzene sulphonate	سلفونات بنزين الصوديوم
Sulphonation	سلفنة
Benzene sulphonamide	سلفون أميد بنزين
Sorbitol	سوربيتول
Homologous series	سلسلة مقارنة (متتاليات متجانسة)
Reaction rate	سرعة التفاعل (معدل التفاعل)
Silver cyanide	سيانيد الفضة
Methyl cyanide	سيانيد الميثل
Cyanides	سيانيدات
Cyclohexane	سيكلوهكسان
Cyclohexanol	سيكلوهكسانول
Cellobiose	سيلوبوز
Cellulose	سيلولوز
Cellulose nitrate	نترات السيليلوز
Sodium cinnamate	سينامات الصوديوم

(ش)

Wax	شمع
Free radical	شق حر (جذر حر)

(ص)

Soap	صابون
Formulae	صيغة

Empirical formulae	صيغة تجريبية (أولية)
Structural formulae	صيغة بنائية
Molecular formulae	صيغة جزيئية
Kekule's formulae	صيغة ككيولي

(ض)

Polarised light	ضوء مستقطب
-----------------	------------

(ط)

Activation energy	طاقة التنشيط
Tartarates	طرطرات
Cupric tartarate	طرطرات النحاس (II)
Gabriel's method	طريقة جبريل
Hinsberg's method	طريقة هينزبرج
Williamson's method	طريقة وليامسون

(ظ)

Eelipsed	ظلى
----------	-----

(ع)

Catalyst	عامل مساعد (عامل حفز)
Octane number	عدد الأوكتان
Atomic number	عدد ذرى
Mass number	عدد الكتلة

Aromatic	أروماتي (عطري)
Element	عنصر
Transition elements	عناصر انتقالية

(غ)

Coal gas	غاز الاستصباح
Natural gas	غاز طبيعي
Asymmetric	غير متماثل (غير متناظر)
Heterogeneous	غير متجانس
Unsaturated	غير مشبع

(ف)

Phthalimide	فتاليميد
Coke	فحم الكوك
Fructose	فركتوز
Fructose phenyl hydrazone	فركتوز فينل هيدرازون
Fructosazone	فركتوزازون
Phenyl	فينيل
Phenyl isocyanide	فينيل أيزوسيانييد
Hyperconjugation	فوق الازدواج
Phenyl hydrazine	فينيل هيدرازين
Phenyl hydroxylamine	فينيل هيدروكسيل أمين
Sodium formate	فورمات الصوديوم
Formaldehyde	فورمالدهيد
Formaldehyde oxime	فورمالدهيد أوكسيم

Formaldehyde phenyl hydrazone	فورمالدهيد فينل هيدرازون
Formamide	فورماميد
Phenol	فينول
Phenolphthalein	فينول فتالين

(ق)

Pauli's exculsion principle	قاعدة بولي للاستبعاد
Markownikoff's rule	قاعدة ماركونيكوف
Conjugated base	القاعدة المرافقة
Basicity	القاعدية
Polarity	قطبية
Coal tar	قطران الفحم الحجري

(ك)

Carbinol	كاربينول
Reagent	كاشف (عامل)
Ethyl alcohol	كحول الايثل (الكحول الايثيلي)
Allyl alcohol	كحول الأليل
iso-Propyl alcohol	كحول الأيزو بروبيل
n-Propyl alcohol	كحول البروبيل العادي (النظامي)
Benzyl alcohol	كحول البنزيل
Butyl alcohol	كحول البيوتيل
Methyl alcohol	كحول الميثل
Alcohols	كحولات
Primary alcohols	كحولات أولية

Secondary alcohols	كحولات ثنائية
Tertiary alcohols	كحولات ثالثة
Carboxyl	كربوكسيل
Carbon	كربون (فحم)
Carbonyl	كربونيل
Carbohydrates	كربوهيدرات
Calcium carbide	كربيد الكالسيوم
Crotonaldehyde	كروتون ألدهيد
Chlorine	كلور
Chloral	كلورال
Chlorination	كلورة
Ethyl chloroacetate	كلورو أسيتات الايثل
Chloropropane	كلورو بروبان
Chlorobenzene	كلورو بنزين
Chlorobutane	كلورو بيوتان
m-Chlorotoluene	ميتا - كلورو تولوين
Chloroform	كلورو فورم
Ethyl chloride	كلوريد الايثل
Acetyl chloride	كلوريد الاسيتيل
Aluminium chloride	كلوريد الألومنيوم
Benzal chloride	كلوريد البنزال
Benzoyl chloride	كلوريد البنزويل
Benzene diazonium chloride	كلوريد ديازونيوم البنزين
Benzene sulphonyl chloride	كلوريد سلفونيل البنزين
Vinyl chloride	كلوريد الفاينيل
Calcium chloride	كلوريد الكالسيوم
Chloroacetyl chloride	كلوريد كلورو الأسيتيل

Methylene group	مجموعة ميثيلين
Functional group	مجموعة فعالة (مجموعة وظيفية)
Enol group	مجموعة اينول
Sulphonyl group	مجموعة سلفونيل
Nitro group	مجموعة نيترو
Alkyl group	مجموعة ألكيل
Hydroxyl group	مجموعة هيدروكسيل
Buffer solution	محلول منظم
Dipole moment	محصلة قطبية (عزم قطبي)
Fehling's solution	محلول فهلنج
Orbital	مدار (مجال الكتروني)
Electronic orbits	مدارات الكترونية
Compound	مركب
Quaternary alkyl ammonium salts	مركبات الأمونيوم رباعية الألكيل
Anti-	معاكس
Unsaturated compounds	مركبات غير مشبعة
Saturated compounds	مركبات مشبعة
Conjugated	متبادل (مترافق، مزدوج)
Mesitylene	مستيلين
Energy levels	مستويات الطاقة
Saturated	مشبع
Metal	معدن
Equivalent	مكافئ
Condenser	مكثف
Reflux condenser	مكثف راد (مكثف مرجع)
Maltose	مالتوز
Drying agents	مواد مجففة

(هـ)

Heptane	هبتان
Hydrogenation	هدرجة
Helium	هليوم
Configuration	هيئة فراغية (ترتيب فراغي)
Hydrogen	هيدروجين
Hydrocarbons	هيدروكربونات
Conformation	هيئة فراغية
Hydride	هيدريد
Lithium aluminium hydride	هيدريد ليثيوم ألومنيوم

(و)

Molecular weight	وزن جزئي
Equivalent weight	وزن مكافئ

(ى)

Iodine	يود (أيود)
Iodobenzene	يودوبنزين (أيودوبنزين)
Iodoform	يودوفورم
Ethyl iodide	يوديد الايثل
Methyl iodide	يوديد الميثل
Allyl iodide	يوديد الأليل
Urea (Carbamide)	يوريا (بولينا، كرب أميد)

