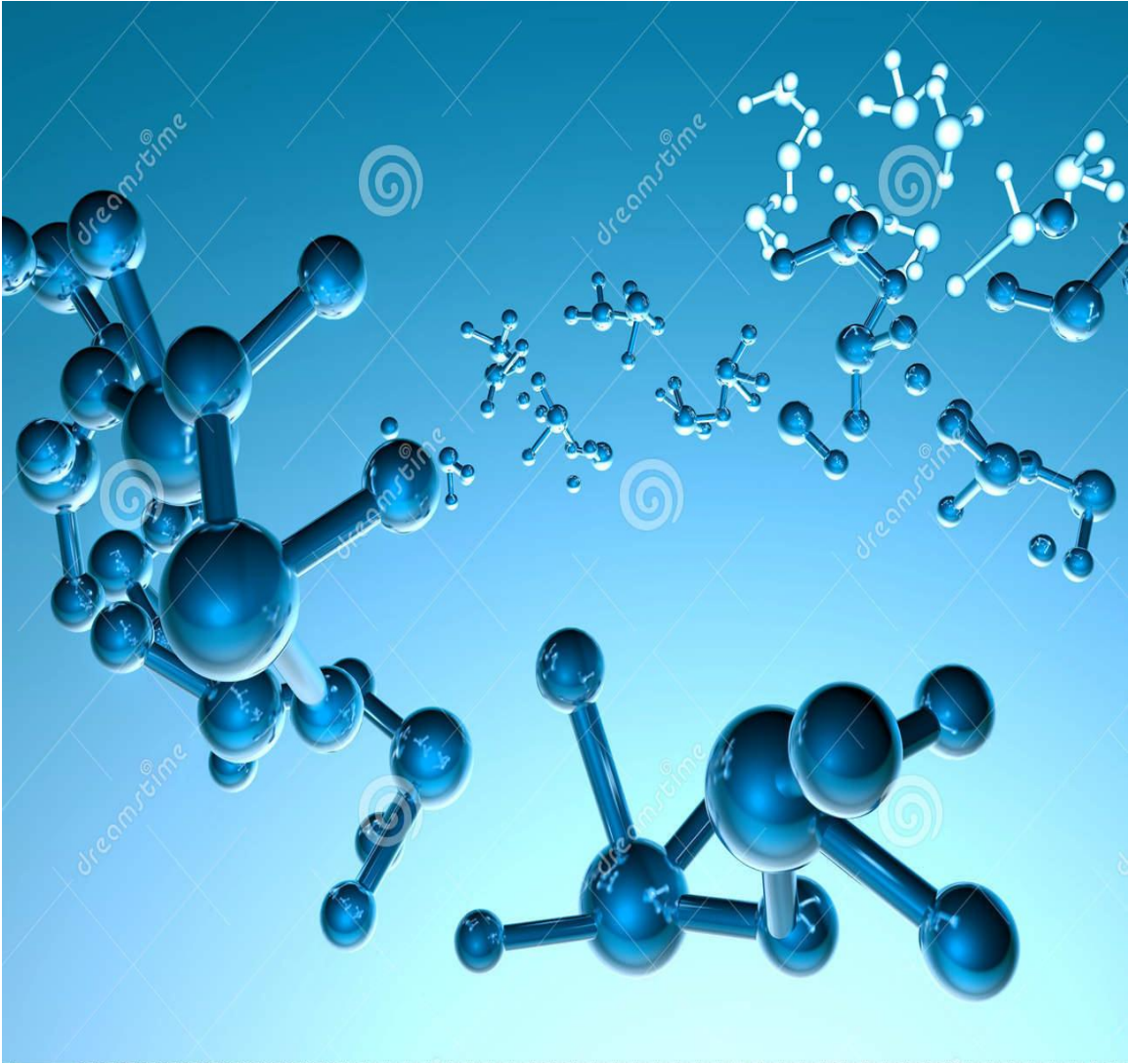


الأستاذ الدكتور

فاروق قنديل

الكيمياء المخبرية (1)

لطلاب كلية الصيدلة



مقدمة

شهدت السنوات الأخيرة نمواً سريعاً وتطوراً هائلاً في علم الكيمياء الحيوية، إذا اتسعت وتعمقت طرق دراسة المركبات العضوية وتفاعلاتها، واستخدمت في ذلك أسس النظريات الالكترونية والطرق الفيزيائية الحديثة. ولم يعد اهتمام الكيميائي العضوي محصوراً بمعرفة نواتج التفاعلات، بل بكيفية تكون هذه النواتج وبآليات التي تجري وفقها هذه التفاعلات، لأن ذلك يساعد على فهم الكثير من الظواهر الهامة في العلوم التطبيقية والحوية.

إن هدف هذا الكتاب هو تزويد الطلاب الذين يدرسون الطب والعلوم الحوية والصيدلة بمعرفة كافية، وعلى أسس حديثة، في الكيمياء العضوية تمكنهم من فهم العمليات الحوية والظواهر الكيميائية خلال دراستهم للكيمياء الحيوية، وقد اختيرت مواضيع هذا الكتاب بعد الاطلاع على أحدث المناهج التي وضعت نتيجة خبرة طويلة في تدريس مادة الكيمياء العضوية لطلاب كليات الطب و العلوم الحوية و الصيدلة.

يبحث الفصلان الأولان من الكتاب في البنية الذرية والجزيئية وبعض المبادئ الأساسية التي تساعد على فهم الآليات البسيطة للتفاعلات العضوية كمفاهيم الكهرسلبية و الطنين والتأثرين التحريضي والترافقي و غيرها. أما الفصول التالية فقد جرى ترتيب مواضيعها على أساس تفاعلات الزمر الوظيفية، وبذلك درست المركبات الأليفاتية والعطرية الحاوية على نفس الزمرة الوظيفية مع بعضها في فصل واحد، حيث حقق هذه الاتجاه الحديث في دراسة الكيمياء العضوية نتائج مرضية واعتمد من قبل الكثير من المؤلفين. وقد تم في هذه الفصول التعريف بإيجاز بأهم الآليات التي تجري وفقها التفاعلات العضوية كآليات التفاعلات الراديكالية والاستبدالين الالكتروفيلي والنوكليوفيلي وإعادة ترتيب الجزيئة، انطلاقاً من أن ذلك سوف يسهل على الطالب فهم الكيمياء العضوية و تفاعلاتها.

وتتضمن الفصول الأخيرة من الكتاب مجموعات مختارة من المركبات العضوية الحاوية على أكثر من زمرة وظيفية واحدة، وتعريفًا بظاهرة التماكب الفراغي (الهندسي والضوئي).

وبصورة عامة فقد اختيرت المواضيع ذات الأهمية والعلاقة الوطيدة بالكيمياء الحوية وتفاعلاتها، ولهذا تم التركيز على دراسة المركبات الأليفاتية أكثر من العطرية، وأغفلت كيمياء البترول والفحم الحجري. وقد درست بإيجاز بعض المركبات ككثرو ألكانات وأملاح أريل الديازونيوم بغية تكامل أبحاث الكتاب.

وإنني أقدم هذا الجهد المتواضع آملاً أن يحقق الهدف الذي وضع من أجله، كما أرحب بكل ملاحظة
تردني حوله.

المؤلف ا. د. فاروق قنديل

الفهرس

الصفحة	اسم الفصل	الفصل
4	البنية الذرية والجزيئية	الأول
8	بنية الجزيئات العضوية	الثاني
10	التفاعلات والكواشف الازاحة الالكترونية – التأثير التحريضي – التأثير الطيني	الثالث
15	الألكانات	الرابع
27	الألكينات	الخامس
40	الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة: الألكينات	السادس
46	هاليدات الألكيل	السابع
54	الأغوال والإثيرات والتيلولات	الثامن
68	الأمينات	التاسع
74	الألدهيدات والكتونات	العاشر
93	الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها	الحادي عشر
99	مشتقات الحموض الكربوكسيلية الأسترات، الكلوريدات، الأميدات، النتريلات	الثاني عشر
109	الحموض ثنائية الكربوكسيل المشبعة والحموض الأليفاتية غير المشبعة وثنائية الكربوكسيل والحموض الهيدروكسيلية	الثالث عشر
119	التصاوغ الضوئي	الرابع عشر

الفصل الأول

البنية الذرية و الجزيئية

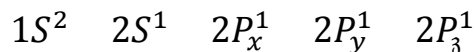
تعتبر الكيمياء العضوية كيمياء مركبات الكربون وذلك لاشتراك الكربون في تشكيل جميع المركبات العضوية بالإضافة الى عناصر أخرى مثل الهيدروجين والاكسجين والنتروجين والكبريت.

التوزيع الالكتروني لذرة الكربون:

تملك ذرة الكربون ستة الكترونات موزعة (في الحالة الاساسية) كالتالي:



يختلف هذا التوزيع الالكتروني عن الحالة المثارة حيث ينتقل الكترون من مستوى الطاقة المنخفض 2S الى مستوى طاقي اعلى 2P وتقدر كمية الطاقة اللازمة لهذا الانتقال بحوالي 10 كيلو حريرة تحصل عليها من الطاقة المنتشرة من تشكل الروابط الكيميائية و يصبح التوزيع الالكتروني في الحالة المثارة كما يلي:



حيث تمثل هذه الالكترونات العزباء تكافؤ عنصر الكربون وحيث أن عددها أربعة فإن تكافؤ الكربون هو رباعي في الحالة النشطة (وتشذ عن ذلك بعض الحالات).

التهجين:

يعطي التهجين تفسيراً لطبيعة المدارات الذرية وكيفية اتحادها لتشكيل المدارات الجزيئية، وهي عبارة عن تداخل المدارات في الذرة الواحدة ذات المستويات الطاقية المتقاربة لينتج عن ذلك مدارات جديدة متساوية ومتماثلة في الشكل و الطاقة، تدعى كل مدار منها بالمدار الذري.

تهجين وبنية جزيء المتان:



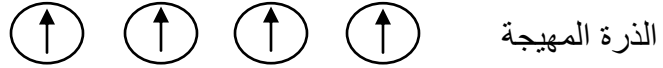
الحالة الأساسية

عند الاثارة فإن أحد الكترونات 2S في ذرة الكربون يقفز إلى المدار 2P الفارغ:



الحالة المثارة

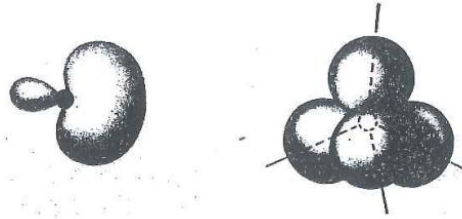
يحدث تهجين بين المدارات مدار واحد S وثلاث مدارات P معطياً أربع مدارات هجينة يرمز لها SP^3



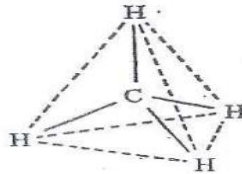
SP^3

ففي حالة جزيء الميثان يفترض بأن ذرة كربون الميثان اندمجت أربعة مدارات ذرية لتعطي أربعة مدارات هجينة متكافئة. يدعى هذا النمط من التهجين SP^3 حيث يدل هذا الرمز على اندماج مدار واحد S مع ثلاثة مدارات P وذلك للحصول على أربع مدارات هجينة متكافئة تماماً.

تتوزع الالكترونات الأربعة لذرات الكربون على المدارات الهجينة المتكافئة SP^3 ويتشكل جزيء الميثان من تداخل أربعة مدارات ذرية هجينة متكافئة SP^3 تداخلاً رأسياً (رأس لرأس) مع المدار الذري 1s لكل ذرة هيدروجين من الذرات الأربع لتتشكل أربعة مدارات جزيئية من النوع σ وتكون الزوايا بين الروابط مساوية إلى $109,5^\circ$.



(III) المدار sp^3



(VI) The structure of CH_4 (methane)
Dotted lines show the regular tetrahedron defined by the H atoms.

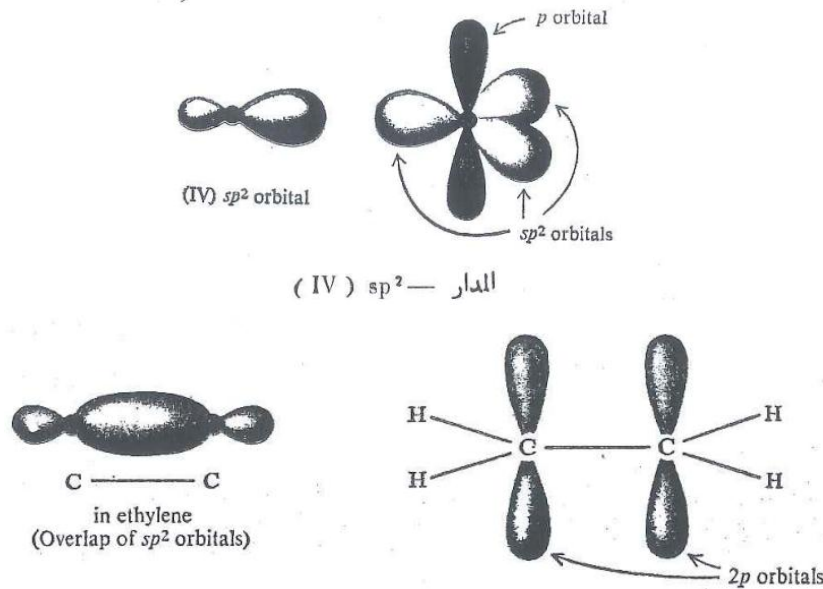
(VI) بنية جزيئة الميثان CH_4 . وتبين الخطوط المنقطعة رباعي وجوه منتظم تقع في رؤوسه ذرات الهيدروجين

التهجين SP^2 المثلثي: (في جزيء الايثين $CH_2 = CH_2$):

في جزيء الايثين يتحد مدار $2S$ ومدارين $2P_x$ و $2P_y$ بينما يبقى المدار $2P_z$ نقياً على حاله دون تهجين فاننا نحصل على ثلاثة مدارات هجينة من النمط SP^2 حيث تقع جميعها في مستوي واحد والزاوية بين محاورها الثلاثة 120° .

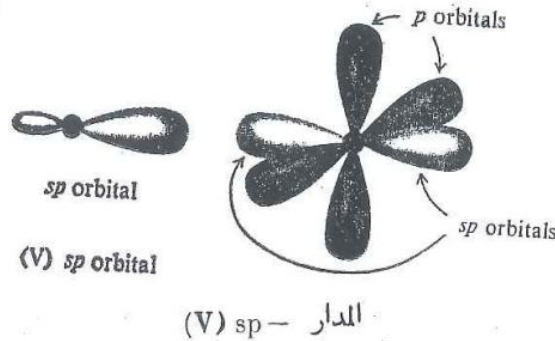
هذا النمط من التهجين يوصف الروابط الثنائية كالاتيلين C_2H_4 حيث يتشكل هذا الجزيء وفق مايلي:

في كل ذرة كربون يندمج المدارات $2P_x$ و $2P_y$ مع المدار $2S$ فنحصل على ثلاثة مدارات هجينة من النمط SP^2 بينما يبقى المدار $2P_z$ نقياً ومعامداً لمستوي المدارات الهجينة. فلكي يتشكل جزيء الايثين يتم تداخل مدار هجين من ذرة الكربون الأولى مع مدار هجين من ذرة كربون ثانية مما يتيح تشكل رابطة من النمط σ بين ذرتي الكربون ($C - C$)، أما المدارات الأخرى SP^2 في كل ذرة فيرتبط كل منها بذرة هيدروجين (حيث تتشكل رابطة σ من تداخل مدار S لذرة هيدروجين ومدار SP^2 للكربون) وفي الوقت نفسه يتداخل المداران P_z مع بعضهما وتحصل تغطية جانبية ينتج عنها الرابطة π .



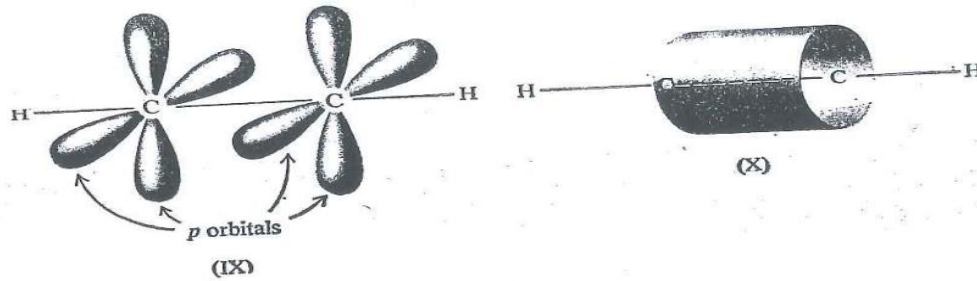
التهجين SP - الخطى (جزء الاستيلين $HC \equiv CH$):

في جزء الاستيلين يتحد مدار $2S$ ومدار واحد $2P_x$ بينما يبقى المداران $2P_y$ و $2P_z$ على حالهما دون تهجين فيشكل مداران هجينان من النمط SP كما في الشكل:



تأتي أهمية هذا النمط من التهجين في تفسير الروابط الثلاثية كما في الاستيلين C_2H_2 حيث يتشكل الجزيء كما يلي:

يندمج المدار $2P_x$ مع المدار $2S$ في كل ذرة من ذرتي الكربون فنحصل على مدارين هجينين من النمط SP بينما يبقى المداران $2P_y$ و $2P_z$ نقيين ومتعامدين وفي الوقت نفسه يشكلان زاوية قائمة مع محور الجزيء. يتم تداخل مدار هجين من SP من ذرة الكربون الأولى مع مدار هجين SP من الذرة الثانية مما يؤدي الى تشكل رابطة σ بين الذرتين ($C - C$) أما المدار الآخر SP في كل ذرة من الكربون فيرتبط بذرة هيدروجين حيث تتشكل الروابط σ نتيجة تداخل مدار S العائد لذرة الهيدروجين مع مدار SP للكربون. يترافق ذلك مع التداخل الجانبي للمدارين P_y و P_z في ذرة الكربون الأولى مع المدارين P_y و P_z في ذرة الكربون الثانية بالترتيب نفسه فينتج عن هذا التداخل الجانبي رابطتان π كما في الشكل:



الفصل الثاني

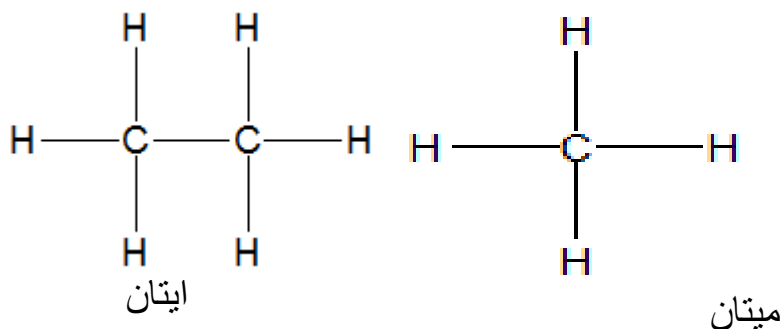
بنية الجزيئات العضوية

1- الهيكل الكربوني:

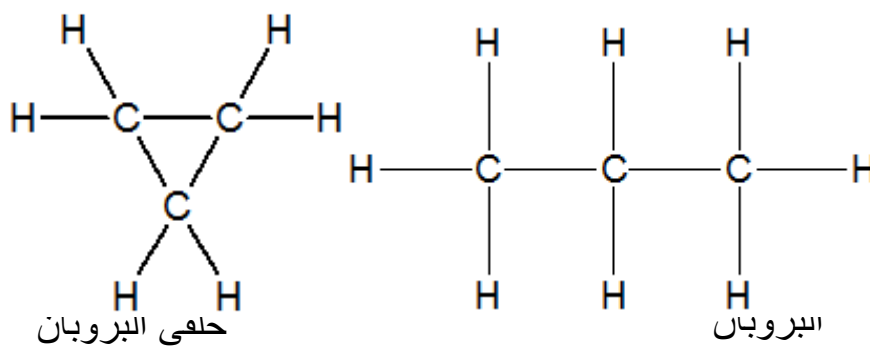
ويتألف من مجموعة من ذرات الكربون المرتبطة فيما بينها دونما انقطاع حيث تمل الروابط بين الذرات بخطوط قصيرة.

2- السلاسل الكربونية:

ان الفحم الهيدروجيني الأول في الكيمياء العضوية هو الميثان، أما الثاني فهو الايثان.

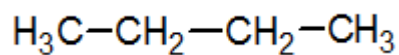


يمتلك الحد الثالث ثلاث ذرات كربون، يلاحظ أنه بالامكان كتابة صيغتين للحد الثالث لمركبين، الصيغة الاولى مفتوحة والصيغة الثانية حلقية .

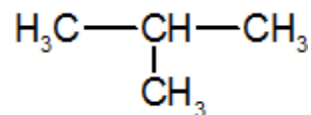


3- السلاسل المفتوحة:

يمكن أن نصادف سلاسل خطية (مستقيمة) أو سلاسل متفرعة، ولادراك مفهوم التفرع والخطية، نكتب الصيغ الممكنة المؤلفة من أربع ذرات من الكربون.



2-متيل البروبان

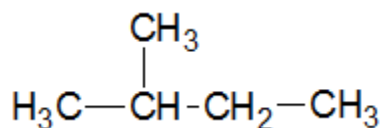
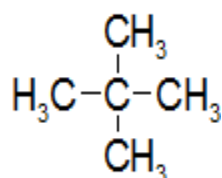


البوتان

نلاحظ أن هذين المركبين يمتلكان العدد نفسه من ذرات الكربون والهيدروجين ويشكلان سلاسل مفتوحة، ونجد أن الأول خطي بينما الثاني متفرع.

4- الصيغ نصف المنشورة:

وتعد هذه الطريقة الأكثر استعمالاً في تمثيل المركبات العضوية لسهولة استخدامها ووضوحها:



الفصل الثالث

التفاعلات والكواشف

الازاحة الالكترونية - التأثير التحريضي - التأثير الطيني

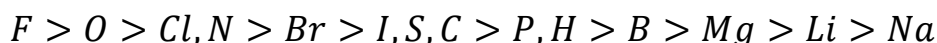
لقد درس الكيميائي العضوي العلاقة البينية بين المواد الداخلة في التفاعل والنتيجة عنه. أما الآلية التي يجري وفقها التفاعل فلم تتطور إلا حديثاً. وقد أدت معرفة كيفية حدوث التفاعلات والعوامل التي تؤثر في سيرها إلى تقدم هام في علم الكيمياء.

إن الكيمياء العضوية تدرس غالباً الجزيئات ذات الروابط المشتركة (التشاركية). تتضمن التفاعلات العضوية انزياحات الإلكترونات الرابطة وانقسام الروابط التشاركية وتشكيل روابط جديدة ولهم أسباب جريان التفاعل وفق طريق معين يجب دراسة العوامل التي تؤثر في توزيع الإلكترونات في الروابط التشاركية وقدرتها على تشكيل روابط جديدة.

1- الكهرسلبية Electronegativity:

تعد كهرسلبية عنصر ما مقياساً لقدرة ذرة منه على إكتساب الكترون لتكوين أنيون كما في التفاعل الآتي: $A + e^- \rightarrow A^-$. وبصورة عامة تزداد الكهرسلبية من يسار الجدول الدوري إلى يمينه وتتناقص كلما نزلنا إلى أسفله. ولذلك فإن أكثر العناصر كهرسلبية توجد في الزاوية اليمينية العليا من الجدول الدوري (F, O, Cl)، أما العناصر الأقل كهرسلبية (أي الأكثر كهراجية فتوجد في الزاوية اليسرى السفلية (Rb, Cs, Ba)).

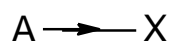
وفيما يلي الكهرسلبية النسبية لبعض العناصر:



2- التأثير التحريضي Inductive Effect:

ليس من الضروري أن تكون مشاركة الإلكترونات في الرابطة التشاركية متساوية. ففي جزيئة متناظرة A-A (مثل H_2 و Cl_2 و $HO - OH$) يكون التوزيع الإلكتروني في حالة غياب التأثير الخارجي متناظراً وتكون المشاركة متساوية. أما في جزيء غير متناظر A-X حيث A و X ذرتان مختلفتان (مثل HF و ICl) فتكون النواتان متميزتين عن بعضهما، ويمكن أن تختلفا كثيراً في كهرسليتهما. وفي شروط كهذه يكون توزيع الإلكترونات غير متساوية. وتكون الكثافة الالكترونية أكبر بالقرب من العنصر الأكثر كهرسلبية.

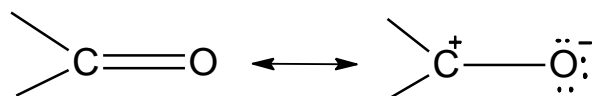
- قد يؤدي الانزياح الإلكتروني إلى حالة حدية تتكون فيها الايونات ولكنه يسبب في كثير من الحالات استقطاباً ضئيلاً للرابطة يرمز له.



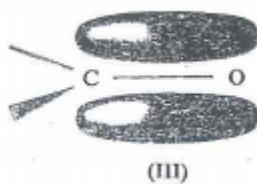
- يعرف انتقال الاستقطاب إلى الروابط المجاورة بالتأثير التحريضي *Inductive effect*.
- بما أن الإلكترونات الرابطة (σ) متموضعة *localised* فإن التأثير التحريضي يتخامد بسرعة كبيرة على طول سلسلة الذرات المرتبطة ببعضها بروابط أحادية.

3- التأثير الميزوميري أو الترافقي *Mesomeric or Conjugative Effect*:

- ان السحب الإلكتروني الممتدة للرابطة الثنائية π يمكن أن تستقطب لمسافات كبيرة جداً.
- يمكن التعبير عن التأثير الميزوميري في زمرة الكربونيل إما بطريقة الطنين.

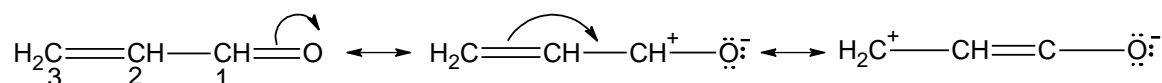


- أو بطريقة المدار الجزيئي الذي يكون فيه التوزيع الإلكتروني غير متناظر.

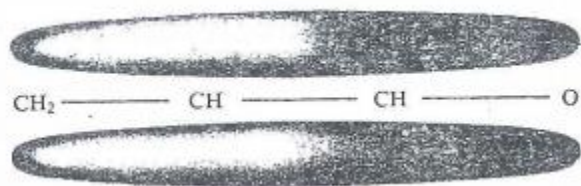


- يختلف الاستقطاب في الروابط π عنه في الروابط σ ليس بكثير فحسب بل بمدى انتشاره.
- اذا احتوت جملة مترافقة على ذرة كهرسلبية تحدث انزياحات الكترونية على طول السلسلة باتجاه الذرة الكهرسلبية.

مثال 1: الترافق في الأكرولين



ويمكن تمثيل الجملة المترافقة للأكرولين وفق نظرية المدارات الجزيئية بالتظليل كما يلي:

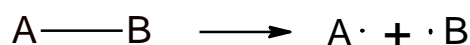


4- انفصام وتكوين الروابط التشاركية:

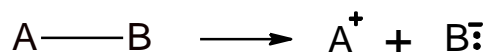
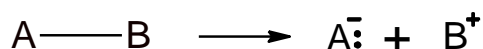
- تفيد معرفة انفصام الروابط التشاركية أو تكوينها في فهم آليات التفاعلات العضوية.

- يمكن أن تنقسم الرابطة التشاركية بين ذرتين بإحدى ثلاثة طرائق:

1- الانفصام المتجانس homolytic fission وفيه تحتفظ كل من الذرتين بأحد الكتروني الرابطة، ولا تحمل أي شحنة كهربائية وتعرف باسم الراديكال الحر free radical.

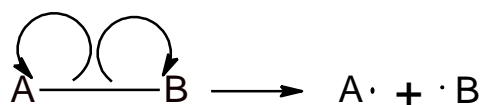


2- الانفصام غير المتجانس Heterolytic fission، وفيه تحتفظ إحدى الذرتين بكلا الإلكترونين الرابطين. إذا كانت A أكثر كهروسلبية فتحمل الشحنة السالبة و B الشحنة الموجبة وبالعكس.



- من المناسب تمثيل آليات التفاعلات تخطيطياً باستعمال الرموز التي تشير إلى اتجاه انزياح

الإلكترونات والرمزان المستعملان هما و .



حيث يشير رأس السهم إلى مصير الإلكترونات أم بدايته إلى مصدر الإلكترونات.

5- أنواع الكواشف في التفاعلات العضوية:

تصنف الكواشف reagents إلى ثلاث مجموعات:

1- الراديكالات الحرة free radicals وهي أنواع (دقائق) species تحمل عدداً فردياً من الإلكترونات وهي فعالة جداً تهاجم الجزيئات ذات الكثافة الإلكترونية العالية (مثل ذرة الهيدروجين H^\bullet وذرة الكلور Cl^\bullet).

2- الكواشف النوكليوفيلية nucleophilic reagents وهي دقائق (أنواع) تحمل زوجاً إلكترونياً وحيداً ($H_2\ddot{O}$ و $\ddot{N}H_3$) كما يمكن أن تحمل شحنة سالبة ($H-\ddot{O}^-$)، وهي تهاجم الجزيئات في المواضع ذات الكثافة الإلكترونية المنخفضة أو الحاملة لشحنات موجبة.

3- الكواشف الإلكتروفيلية electrophilic reagents وهي دقائق (أنواع) تحمل شحنة موجبة وتهاجم الجزيئات في المواضع ذات الكثافة الإلكترونية العالية. ومن هذه الإلكتروفيلات نذكر (NO_2^+ و SO_3H^+ و Cl^+ و Br^+ و CH_3^+ و $COCH_3^+$).

6- الدقائق (الأنواع) البينية في التفاعلات Intermediate Species:

يمكن افتراض تكون دقائق بينية فعالة خلال سير التفاعل وتكون فعالة جداً وذات حياة قصيرة جداً.

جدول: أنواع الدقائق البينية المشاركة في التفاعلات

البنية	إسم الدقيقة	عدد الالكترونات في طبقتها الخارجية
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}^+ \\ \\ \text{R} \end{array}$	إيون الكربونيوم	6
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}: \\ \\ \text{R} \end{array}$	كاربأنيون	8
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	إيون الأمونيوم	8
$\text{R}-\ddot{\text{O}}^-$	إيون الألكوكسيد	8
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{O}^+ \\ \\ \text{R} \end{array}$	إيون الأوكسونيوم	8

الفصل الرابع

الألكانات

- فحوم هيدروجينية مشبعة أبسطها الميثان CH_4 كل منها يحتوي على زمرة ميثلين CH_2 أكثر من الذي قبله. صيغتها المجملية C_nH_{2n+2} .

- التسمية **Nomenclature**:

- التسمية النظامية *Systematic*.

- تنتهي جميع الألكانات بالمقطع *ane*.

- تشير المقاطع الأولى غير المتفرعة (النظامية) إلى عدد ذرات الكربون في الجزيء.

الصيغة	اسم الألكان النظامي	الصيغة	اسم الألكان النظامي
C_8H_{18}	أوكتان	CH_4	ميثان
C_9H_{20}	نونان	C_2H_6	إيثان
$C_{10}H_{22}$	ديكان	C_3H_8	بروبان
$C_{11}H_{24}$	أونديكان	C_4H_{10}	بوتان
$C_{12}H_{26}$	دوديكان	C_5H_{12}	بنتان
$C_{20}H_{42}$	إيكوزان	C_6H_{14}	هكسان
$C_{30}H_{62}$	تري أكونتان	C_7H_{16}	هبتان

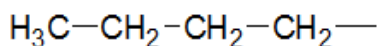
- التسميات الأربعة الأولى ظهرت عرضاً وأخذت من اللاتينية.

- الألكانات التالية البنتان والهكسان والهبتان فقد اشتقت مقاطعها الأولى من الأعداد اليونانية (بنتا أي خمسة وهكسا أي ستة وهبتا أي سبعة وهكذا ...)

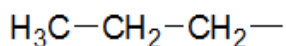
- **الزمر الألكيلية**: تشتق من اسم الألكان بإبدال المقطع *ane* بـ *yl* ويرمز لها عادة بالرمز *R*.

- الجذور يمكن أن تكون أولية إذا كانت ذرة الكربون عند نقطة الوصل متصلة بذرة كربون واحدة فقط، وتكون ثانوية إذا اتصلت بذرتين كربونيتين وثالثية إذا ارتبطت بثلاث.

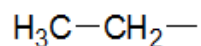
الزمر الألكيلية الأولية:



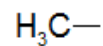
ن-بوتيل



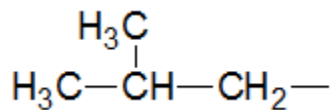
ن-بروبيل



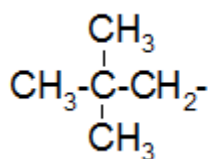
إثيل



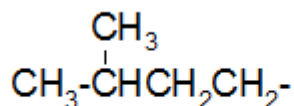
متيل



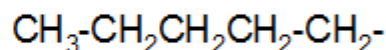
إيزوبوتيل



نيوبنتيل

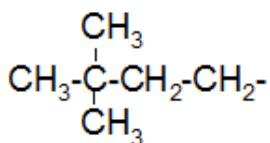


إيزوبنتيل (إيزوأميل)

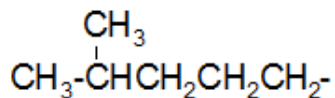


ن-بنتيل (ن-أميل)

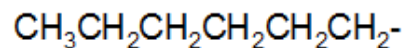
- الزمر الألكيلية الثانوية:



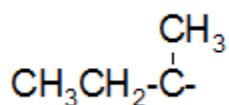
نيوهكسيل



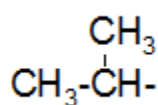
إيزوهكسيل



ن-هكسيل

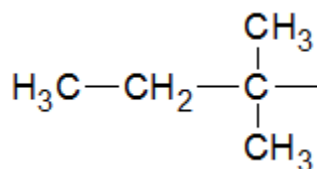


ثانوي-بوتيل

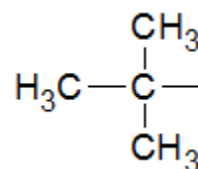


إيزوبروبيل

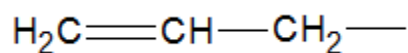
- الزمر الألكيلية الثالثة:



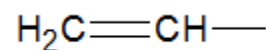
ثالثي-بنتيل (ثالثي-أميل)



- زمر الكنييلية:



أليل



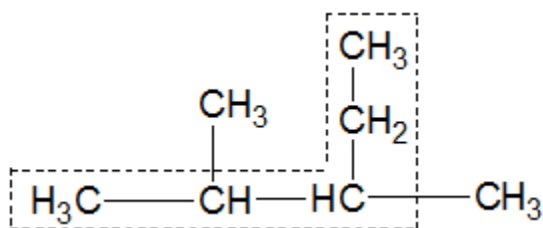
فينيل

1- التسمية الدولية IUPAC:

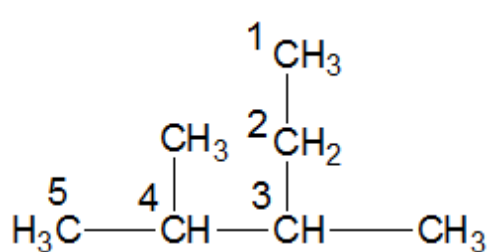
-في عامي 1957 و 1965 اتفق الكيميائيون في اجتماعات الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) *International Union of Pure and Applied Chemistry*

على قواعد أشمل لتسمية المركبات العضوية من طريقتي جنيف ولييج وفيما يلي بعض قواعد هذه التسمية (IUPAC):

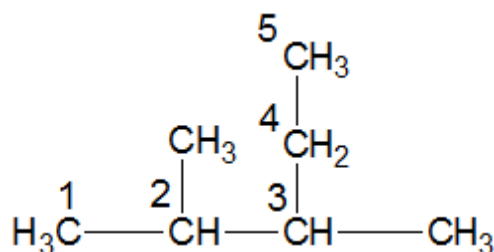
1- تُختار السلسلة النظامية الأطول في الفحم الهيدروجيني المراد تسميته وتعد الأساس في التسمية وينظر إلى الزمر الألكيلية المرتبطة بها كمتبادلات:



2- يرقم الفحم الهيدروجيني الأساس إعتباراً من الذرة الكربونية الواقعة في الطرف ويجري الترقيم بحيث يكون مجموع أرقام المتبادلات اصغرياً:

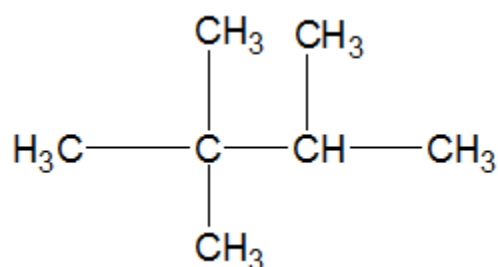


وليس 3،4- ثنائي متيل البنتان



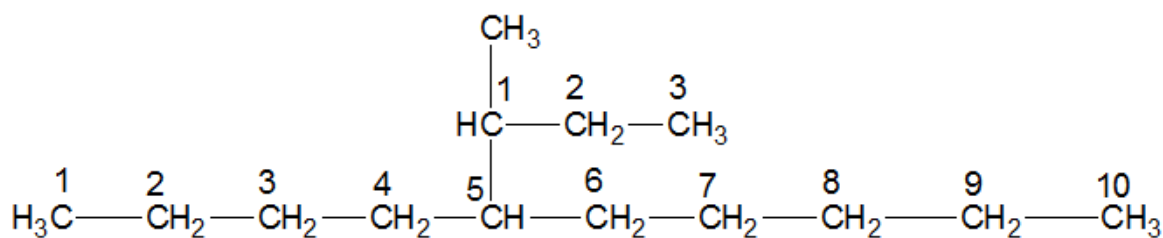
3،2- ثنائي متيل البنتان

3- إذا وقع متبادلان متماثلان عند الذرة الكربونية نفسها، فانهما يحملان الرقم نفسه.



2،2،3-ثلاثي متيل البوتان

4- إذا كانت المتبادلات سلسلية، فإن القواعد نفسها تطبق عليها من حيث الترقيم والتسمية، ومن أجل فصل السلسلة الفرعية عن الأصلية توضع عادة بين قوسين:

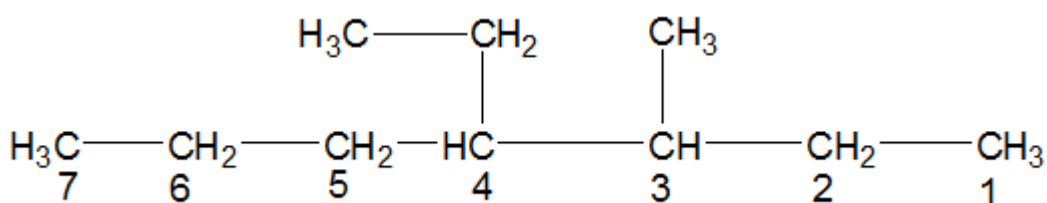


5-(1-متيل بروبيل) ديكان

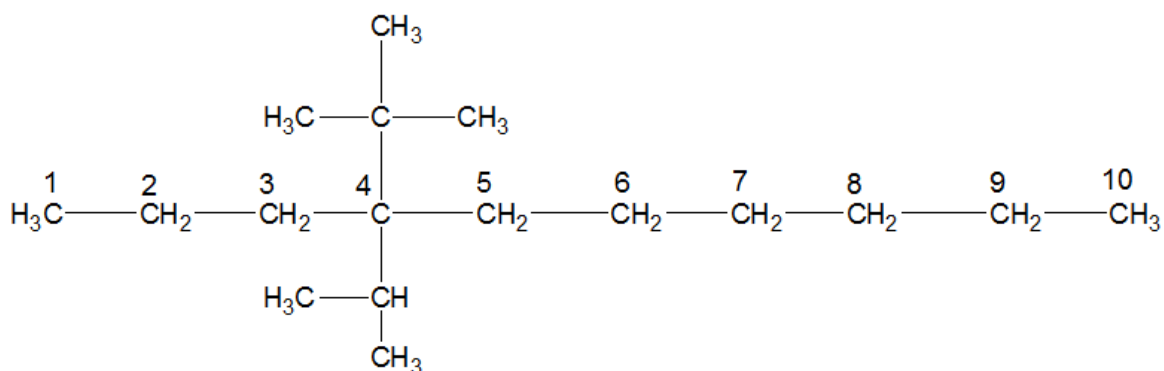
أو 5-ثنائي بوتيل ديكان

تجدر الإشارة إلى أن الزمر الألكيلية الواردة في الجدول السابق تحتفظ باسمائها في طريقة IUPAC.

5- عندما يحوي الفحم الهيدروجيني على أكثر من سلسلة متفرعة فإن المتبادلات الألكيلية تكتب في التسمية حسب الأبجدية الانكليزية.

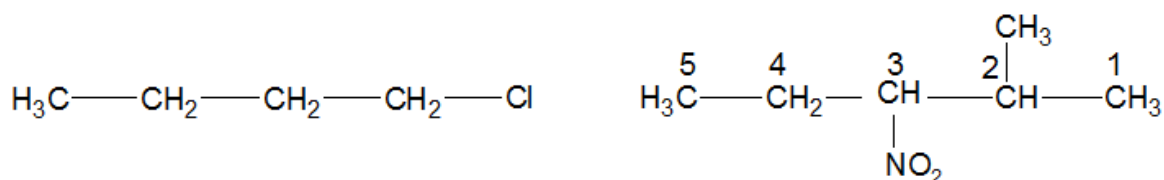


4- إيتيل -3- متيل هبتان



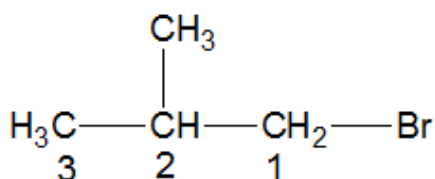
4-إيزوبروبيل-4-ثالثي بوتيل ديكان

6- إذا حوت مشتقات الألكانات على زمر هالوجينية أو على زمرة نترو، فإن الأولى تسمى بحيث يسبق الهالوجين الألكيل في التسمية، وإذا حوت زمري الهالوجين والنترو معاً فإن الهالوجين يسبق النترو يليه الألكيل:

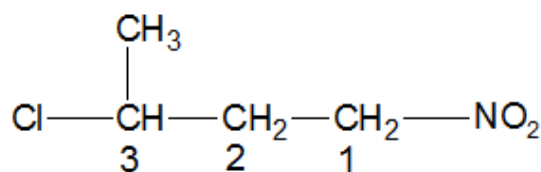


1-كلور بوتان (كلوريد ن-بوتيل)

3-نترو-2-متيل بنتان

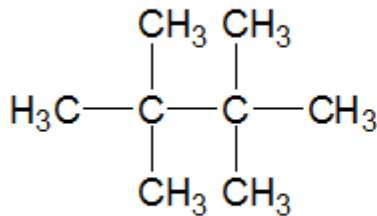


1-بروم-2-متيل بروبان

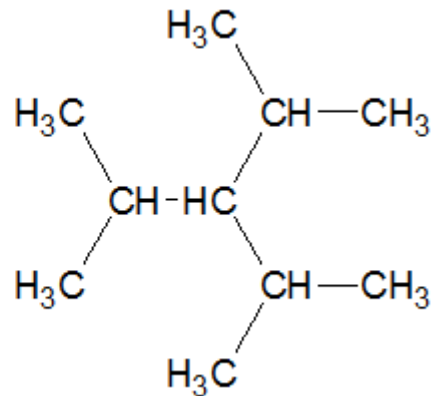


3-كلور-1-نترو بوتان

7- تؤدي هذه القواعد في التسمية إلى إعطاء تسميات معقدة لذلك يجب معرفة طرائق تسمية أخرى تكون بسيطة وسهلة، يمكن اعتبار الفحمو الهيدروجينية كمشتقات للأفراد الدنيا كالميتان والايثان:



سداسي مثيل ايثان



ثلاثي ايزو بروبييل ميتان

التصاوغ في المركبات العضوية ويُقسم إلى:

هيكلي (بنوي) وفراغي ويتضمن الفراغي التصاوغ الهندسي والضوئي:

التصاوغ في الألكانات:

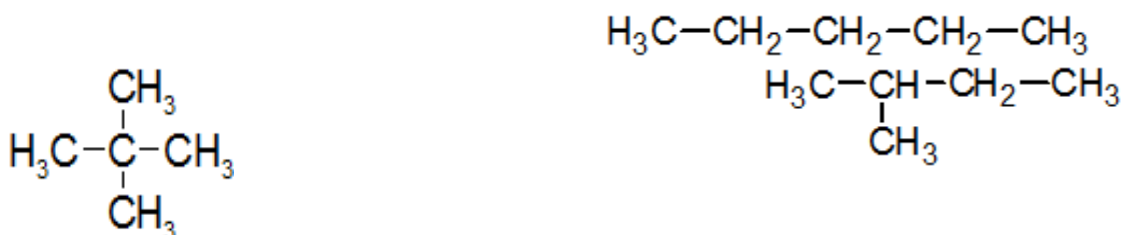
التصاوغ:

اشتقت هذه الكلمة من عبارة (التمائل في الصيغة). وتشير كلمة تصاوغ الى المركبات التي تملك الصيغة المجملية نفسها، والمقصود بذلك المركبات المؤلفة من عدد الذرات نفسه من الذرات عينها، أما الاختلاف فيكون في ترتيب ارتباط الذرات مع بعضها بعضاً، والذي يمكن التعبير عنه بالتمثيل المستوي وينتج عن ذلك ما يُعرف بالتماكب المستوي (التركيب)، أو قد يكون الاختلاف بالتوضع الفراغي النسبي لهذه الذرات وينتج عن ذلك التصاوغ الفراغي.

ويقسم التصاوغ المستوي (التركيبى Structural) الى:

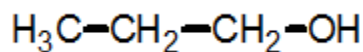
التصاوغ الهيكلي:

تتمتع ذرة الكربون بخاصية هامة هي القدرة على الارتباط مع بعضها بعضاً وفق سلاسل مفتوحة أو مغلقة (حلقية)، تمتلك الصيغة المجملة نفسها ولكنها تختلف بترتيب ارتباط الذرات (الصيغ الخطية والصيغ المتفرعة)

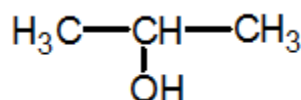


التصاوغ الموضعي:

نصادف العديد من المركبات التي تملك الوظيفة نفسها والصيغة المجملة نفسها انما يكون الاختلاف في موضع ارتباط الزمرة الوظيفية على طول السلسلة أو الحلقة، تتمتع هذه المركبات بخصائص كيميائية متقاربة انما تختلف بخصائصها الفيزيائية (درجة الانصهار، درجة الغليان، الكثافة.... الخ).



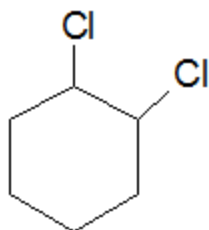
غول بروبيلي نظامي



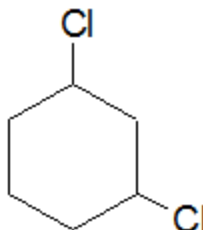
غول إيزوبروبيلي

مثال 1:

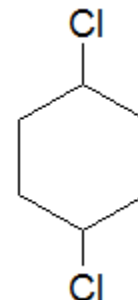
مثال 2:



1،2-ثنائي كلورو حلقي الهكسان



1،3-ثنائي كلورو حلقي الهكسان

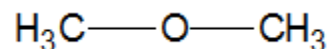
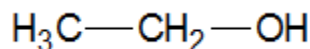


1،4-ثنائي كلورو حلقي الهكسان

التصاوغ الوظيفي:

لا تمتلك المتصاوغات في هذه الحالة الزمرة الوظيفية نفسها وبالتالي فهي تختلف بالخصائص الكيميائية والفيزيائية وينحصر التشابه فقط بالصيغة المجردة.

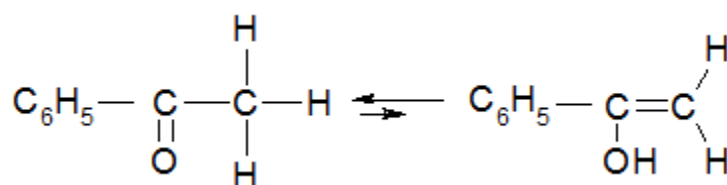
مثال:



إيثانول

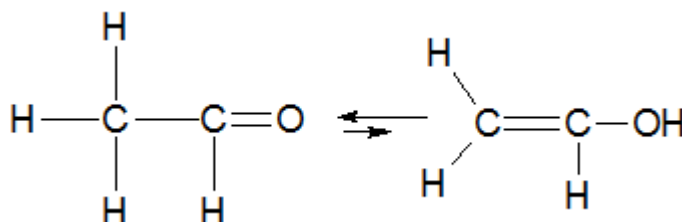
التصاوغ النزوح:

هذا النوع من التصاوغ يمثل العلاقة بين متصاوغين في حالة توازن ديناميكي (التصاوغ التوتوميري).



إينول

كيتون



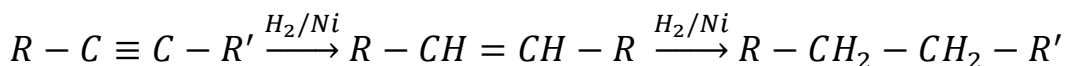
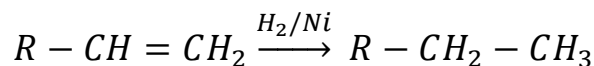
ألدهيد

إينول

تحضير الألكانات:

1- هدرجة Hydrogenation الفحم الهيدروجينية غير المشبعة بواسطة الهيدروجين

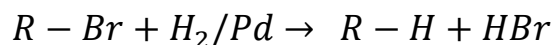
وبوجود حفاز عادة ما يكون Ni و Pd و Pt على شكل مساحيق هذه المعادن.



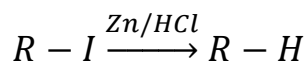
يعتمد أنه يحصل امتزاز adsorption لجزيئات الهيدروجين على سطح الحفاز يؤدي لتفككها إلى ذرات تنضم إلى جزيئات الفحم الهيدروجيني غير المشبعة الممتزة على سطح الحفاز.

2- إرجاع reduction هاليدات الألكيل:

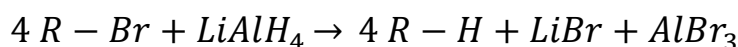
آ- بالهدرجة الحفزية:



ب- بالهيدروجين الوليد:



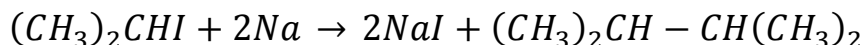
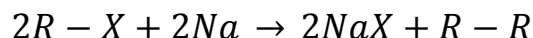
ج- باستعمال معقد من هيدريدات المعادن:



يحل هيدريد الليثيوم والالمنيوم في الايتر وهو مركب متأين $Li^+(AlH_4)^-$ ويعد مصدراً لأنيون الهيدريد (H^-).

3- تفاعل وورتز Wurtz:

تتفاعل الهاليدات المنحلة في الايتر مع الصوديوم معطية هاليد الصوديوم وألكاناً يتكون نتيجة اتحاد جذور (راديكالات) الألكيل.

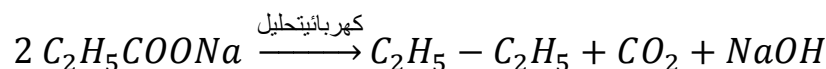


2-يود البروبان

3،2- ثنائي متيل بوتان

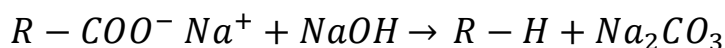
- يستخدم هذا التفاعل للحصول على الألكانات المتناظرة، أما اذا استخدمت هاليدات ألكيل مختلفة يكون الناتج مختلطاً، وغير اقتصادي.

وفيما يلي تحضير البوتان:



4- نزع زمرة الكربوكسيل decarboxylation من الحموض الكربوكسيلية:

تسخن الأملاح الصوديومية للحموض الكربوكسيلية مع هيدروكسيد الصوديوم (الكلس الصودي). يتحقق التفاعل مخبرياً:



يجري هذا التفاعل في الكائنات الحية في شروط ألطف وبوجود انزيمات enzymes مناسبة.

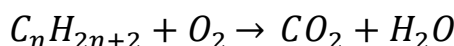
3- الخصائص الفيزيائية للألكانات:

الألكانات مركبات طبيعية، كثافتها أقل من الواحد. لا تتحلل في الماء، لكنها تتحلل في المحلات العضوية. الأفراد الأربعة الأولى منها غازات. أما التي تلي البنتاديكان $C_{15}H_{32}$ فهي مواد صلبة شمعية القوام.

4- تفاعلات الألكانات:

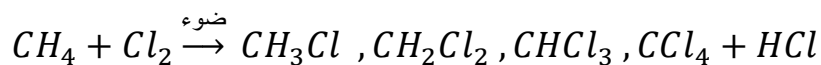
-الألكانات مركبات خاملة نسبياً. ولما كان الفرق في كهسلبية الكربون والهيدروجين ضئيلاً نسبياً فإن احتمال حدوث انفصام متجانس للروابط $C - H$ يتضاءل ويزداد احتمال تفاعلات تتضمن تشكل الجذور الحرة.

1-الاحتراق: تحترق شأن جميع المركبات العضوية في الهواء معطية ثنائي أكسيد الكربون و الماء.



2- الهلجنة Halogenation:

يتفاعل مزيج من ألكان ما مع الكلور في الضوء المنتثر معطياً مزيجاً من مشتقات هالوجينية ومطلقاً كلوريد الهيدروجين:



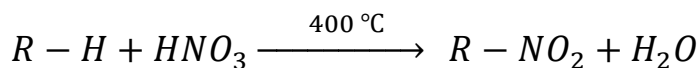
- يُسمّى هذا النوع من التفاعلات بالتفاعلات المتسلسلة Chain reactions.

يعطي هذا التفاعل مزيجاً من هاليدات الألكيل.

- التفاعل مع البروم يشبه التفاعل مع الكلور، ويكون التفاعل مع الفلور عنيفاً للغاية، أما مع اليود فيكون بوجود مؤكسد لازاحة يود الهيدروجين المتكون.

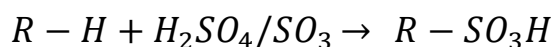
3- النترجة Nitration:

تتم بحمض الآزوت في الطور الغازي وفي حرارة مرتفعة معطية نثرو الألكانات:



4-السلفنة Solphonation:

يعطي سلفنة الألكانات بواسطة الأوليوم الحموض السلفونية:



5- وجود الألكانات في الطبيعة:

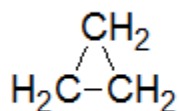
يوجد كثير من الألكانات المستقيمة (الخطية) والمتفرعة في البترول والغاز الطبيعي وهي ذات أهمية حيوية قليلة.

أما غاز الميثان (غاز المستنقعات march gas) فيتشكل بفعل التحلل البكتيري اللاهوائي للسيللوز. وعلى الرغم من فعاليته المنخفضة تستطيع بعض الاحياء الدقيقة استقلابه metabolism.

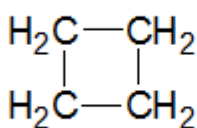
5- الألكانات الحلقية Cycloalkanes:

فحوم هيدروجينية تكون سلاسلها الكربونية على شكل حلقات.

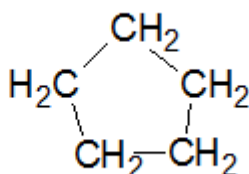
وتشتق تسمياتها من تسمية الألكانات المفتوحة الموافقة مسبقة بالسابقة سيكلو Cyclo (حلقي)



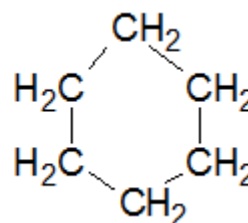
حلقي البروبان



حلقي البوتان



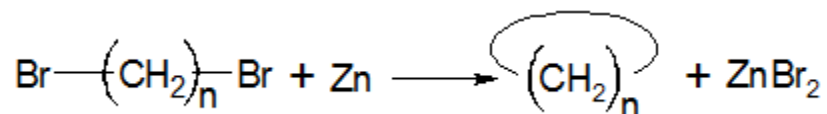
حلقي البنتنان



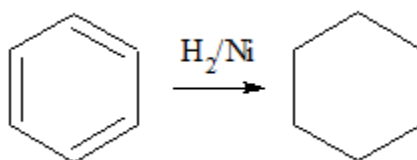
حلقي الهكسان

تحضيرها:

تحضير الألكانات الحلقية بطريقة مشابهة لتفاعل وورترز المستخدم في تحضير الألكانات وذلك انطلاقاً من الكانات ثنائية هالوجين مناسبة.

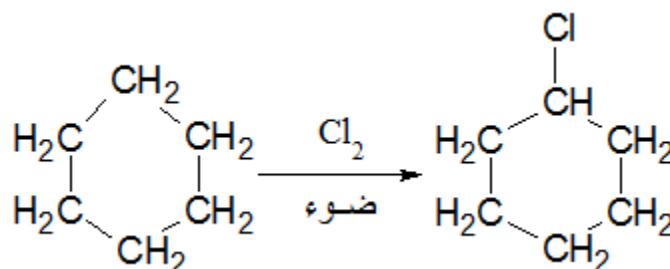


يكون المردود أكبر ما يمكن عندما تكون n مساوية 5 أو 6 ويفسر ذلك بنظرية باير في التوتر. ويمكن تحضير حلقي الهكسان بهدرجة البنزن وساطياً:



خصائص حلقى الألكانات وتفاعلاتها:

تشبه الألكانات في خصائصها وتفاعلاتها، حيث يمكن هلجنتها بوجود الضوء:



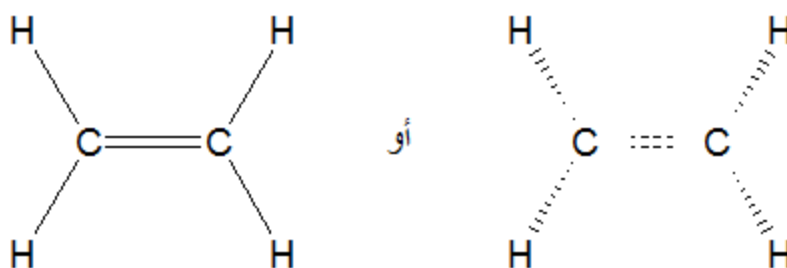
استعمل حلقي البروبان على نطاق واسع كمخدر، إلا أن سرعة استعماله حدث من استعماله.

الفصل الخامس

الألكينات

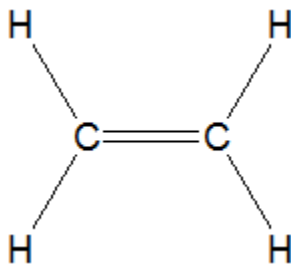
- صيغتها العامة C_nH_{2n}

- أبسط افراد الألكينات الإيتلن وله الصيغة الآتية:



الإيتلن (غاز)

- بما أن الكربون لا يكون ثابتاً إلا إذا ارتبط بأربعة تكافؤات مشتركة وهذا يقود إلى استنتاج منطقي بأن بنية جزيء الاتيلن يجب أن تكون على الشكل التالي:



- الرابطتان اللتان تصلان ذرتي كربون غير مشبعتين ليستا متشابهتين: الأولى من نوع (σ سيغما) والثانية من نوع (π باي).

- الرابطة π أقل ثباتاً تتحطم خلال تفاعلات الضم إلى الفحوم الهيدروجينية المشبعة.

- تكون الرابطتان σ و π مختلفتان طاقياً.

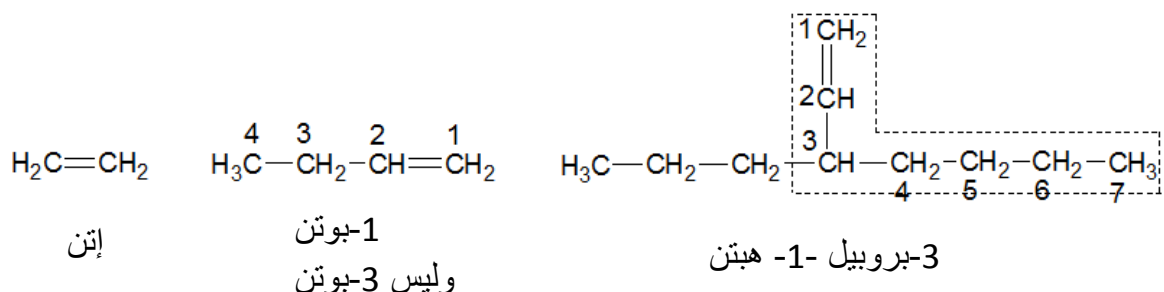
- طاقة $\sigma = 81 \text{ Kcal/mole}$ أما طاقة الثنائية فتساوي 146.5 Kcal/mole أي أقل من ضعف الطاقة المصروفة على تكون الرابطة الأحادية وتزيدها ب 65.5 Kcal/mole

- يلزم لتحطيم الرابطة π أقل من الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة الاحادية σ ، ولذلك فهي أقل متانة وتتحطم بسهولة وتدخل في تفاعلات الضم بسهولة.

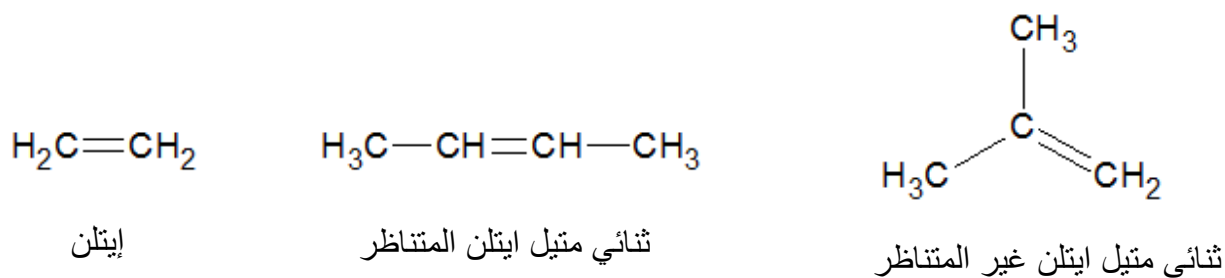
1- تسمية الألكينات:

تسمى حسب التسمية الدولية IUPAC وفق القواعد الآتية:

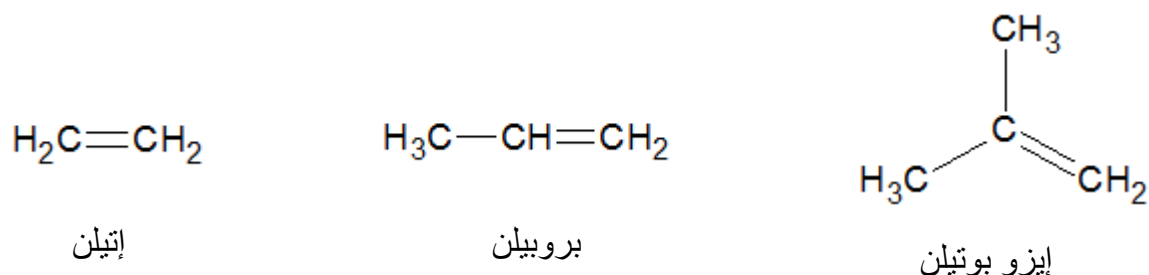
- تُختار السلسلة الأطول الحاوية على الرابطة الثنائية وتعطي اسم الألكان الموافق مع تغيير النهاية أن بالنهاية ن (ene-) وترقم بحيث تأخذ ذرة الكربون الأولى المشتركة في تشكيل الرابطة الثنائية أصغر رقم ممكن.



- غالباً ما تسمى الألكينات البسيطة تسميات أقل نظامية، فبعضها يشتق من الاتيلين.

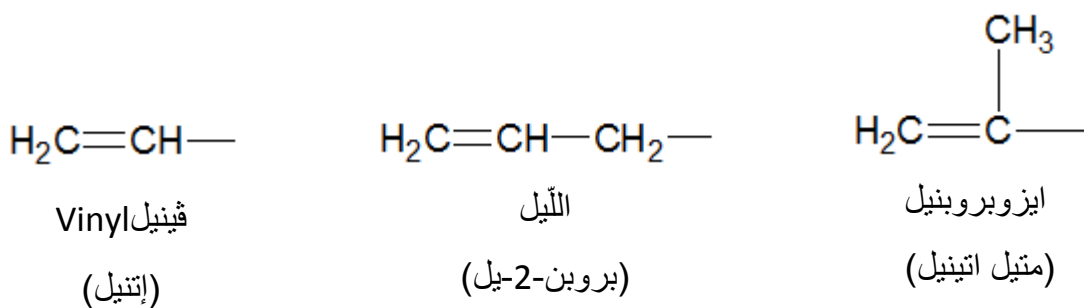


- تسمى بعض الألكينات الأكثر شيوعاً الكيلينات باضافة المقطع (ن) إلى أسم الألكيل الحاوي على الهيكل الكربوني نفسه.



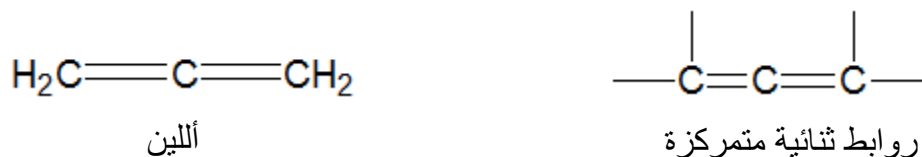
- تسمى الجذور المتشكلة من الألكينات (الكنيل)، وترقم اعتباراً من ذرة الكربون ذات التكافؤ السائب (الحر).

- لبعض الجذور الألكنيلية تسميات دارجة بدلاً من النظامية.

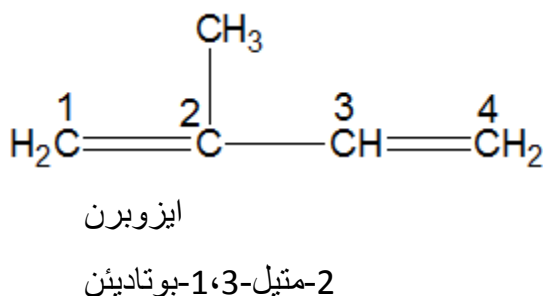
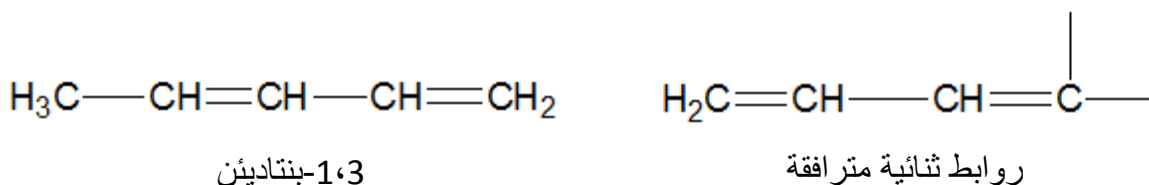


- المركبات الحاوية على رابطتين ثنائيتين تسمى الديينات، والحاوية على ثلاث روابط ثنائية تسمى التريينات والحاوية على أربع روابط تسمى التترائينات، وهكذا

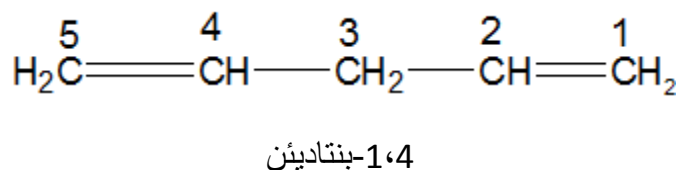
- تكون الديينات متمركزة إذا كانت متجاورة مثل الأليلين.



- وتكون مترافقة اذا فصلت بين الرابطتين رابطة أحادية.

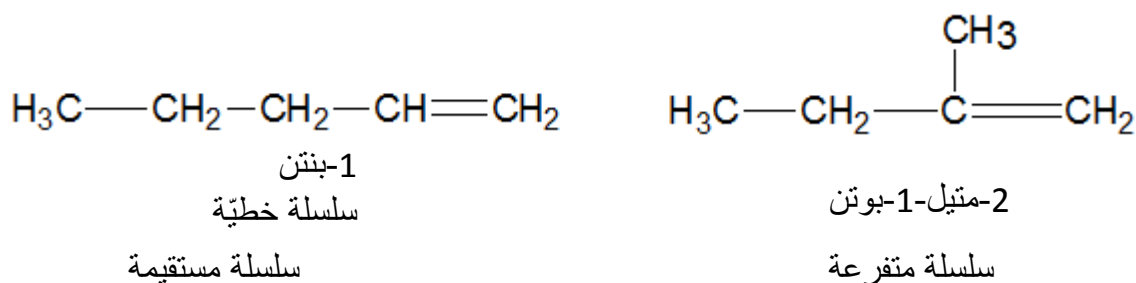


- وتكون الروابط الثنائية منعزلة اذا كانت منفصلة عن بعضها بأكثر من رابطة أحادية.

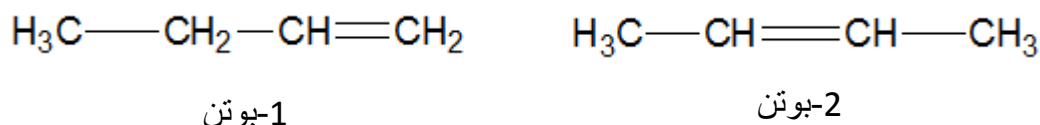


- التصاوغ في الألكانات:

- التصاوغ السلسلي: وتكون فيه المماكبات (الايزميرات) إما مستقيمة (خطية) أو متفرعة.



- التصاوغ الموضعي: وتختلف فيه المماكبات حسب موضع الرابطة الثنائية في السلسلة الكربونية.



- الألكانات متصاوغ مع السيكلو ألكانات (صيغتها المجملية C_2H_{2n}).

التصاوغ الهندسي:

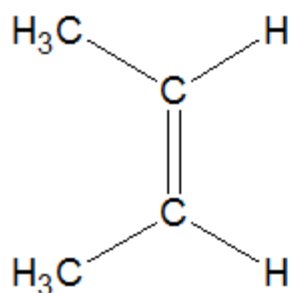
تعيق الرابطة π الدوران الحر حول الرابطة σ -سيغما والتي تشترك معها في تشكيل الرابطة الثنائية. تفرض قساوة الرابطة الثنائية أن تكون جميع المتبادلات التي ترتبط بذرتي الكربون تقع في مستوى واحد وهذا يؤدي إلى مفهوم التصاوغ (مقرون-مفروق).

التصاوغ الفراغي Stereoisomerism:

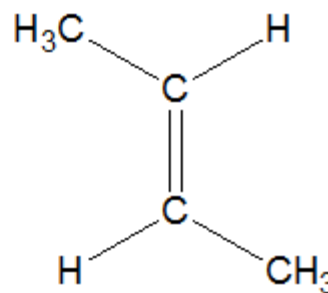
ويقسم إلى تصاوغ هندسي وهو يحصل في الألكينات والمركبات الحلقية الأليفاتية وتصاوغ امتثالي وتصاوغ ضوئي يحصل في المركبات الحاوية على ذرات غير متناظرة (الفعالة ضوئياً).

- التصاوغ الهندسي في الألكينات: المقرون والمفروق (سيس Cis وترانس trans)

وهو ينشأ نتيجة عدم امكانية الدوران الحر حول الرابطة الثنائية. يختلف المماكان عن بعضهما بالترتيب النسبي للمتبادلات المرتبطة بذرتي الكربون المرتبطتان ببعضهما برابطة ثنائية.



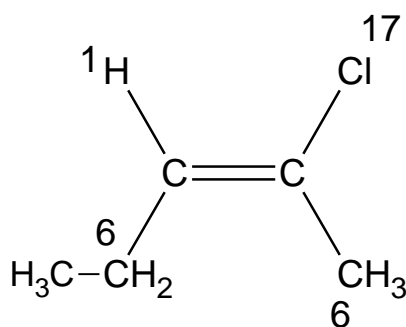
مقرون -2- بوتن (سيس)



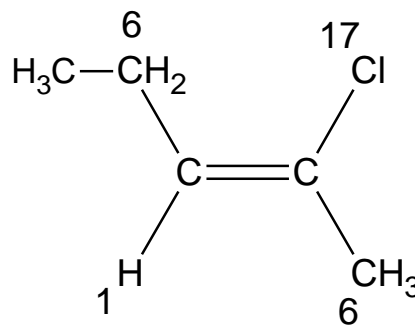
مفروق -2- بوتن (ترانس)

التصاوغ الهندسي (E,Z):

يحصل في الألكينات عندما يرتبط كربوني الرابطة الثنائية بثلاثة أو أربعة متبادلات مختلفة، فاذا وقع المتبادلان اللذان لهما الأفضلية الأكبر (الترتيب حسب تناقص العدد الذري للذرة المرتبطة مباشرة بذرة كربون الرابطة الثنائية في جهة واحدة من الجزيء يدعى المصاوغ Z (Zusammen) معاً)، أما إذا وقعا في جهتين مختلفتين يدعى المصاوغ E (Entgegen) مضاداً).



المصاوغ E

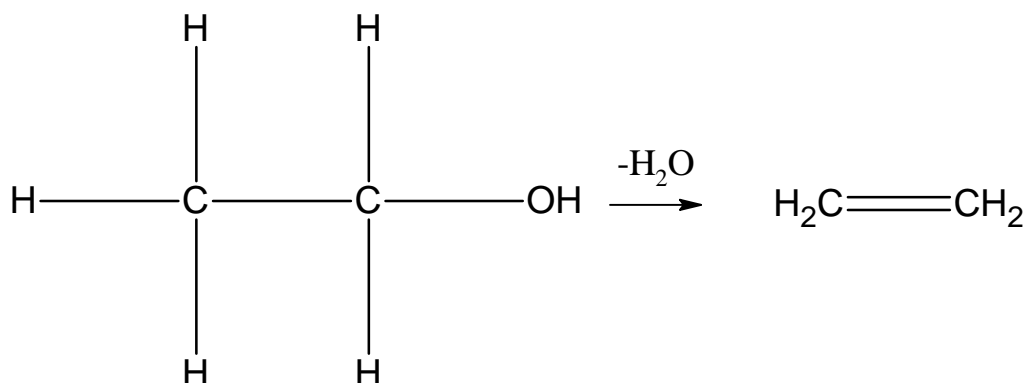


المصاوغ Z

إن الأرقام المشار إليها هي الأعداد الذرية للكلور والكربون والهيدروجين.

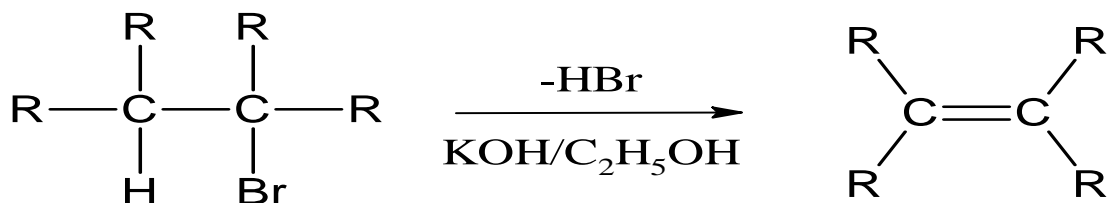
1- اصطناع الألكينات:

1- نزع الماء من الأغوال dehydration بتسخينها مع مواد نازعة للماء كحمض الكبريت وحمض الفوسفور.



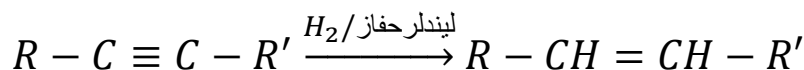
يبدأ التفاعل ببرتنة أكسجين الغول فيتشكل إيون أوكسونيوم يفقد جزيء ماء معطياً إيون كربونيوم غير مستقر لأن الكربون يحوي ثلاث روابط يستقر بفقدان بروتون مشكلاً رابطة ثنائية.

2- نزع هاليدات الهيدروجين من هاليدات الألكيل بواسطة الأسس القوية (الالكوكسيدات RO^- أوأميد الصوديوم NaNH_2).

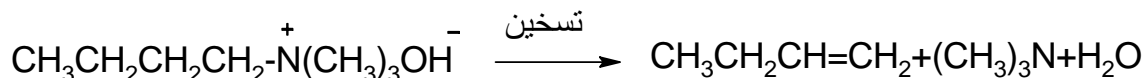


3- الهدرجة الوسطية للألكينات:

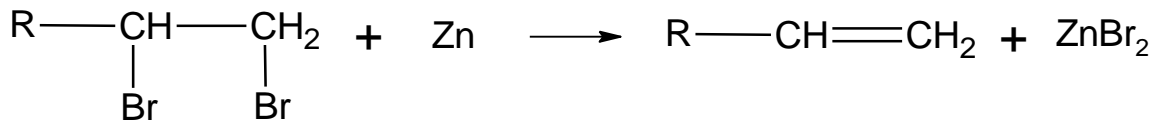
تجري الهدرجة باستخدام حفاز خاص هو حفاز ليندالر (Pd/CaCO_3) وهو البالاديوم المرسب على كربونات الكالسيوم) لكي تتوقف الهدرجة عند مرحلة الألكن ولا تستمر حتى الألكان.



4- التفكك الحراري لهيدروكسيدات الأمونيوم الرباعية:



5- نزع الهالوجينات Dehalogenation من المركبات ثنائية الهالوجين التي تكون فيها ذرتا الهالوجين مرتبطتين بذرتي كربون متجاورتين.



4- الخواص الفيزيائية للالكينات:

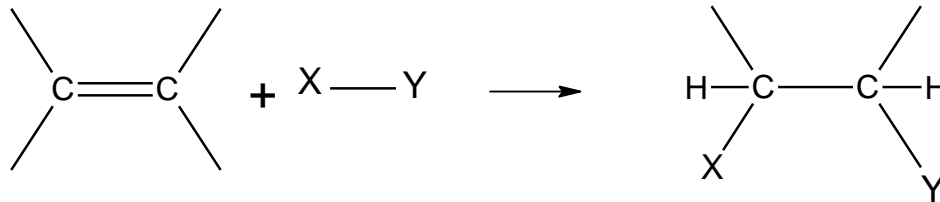
- الألكينات الثلاثة الأولى غازات، والألكينات بدءاً من البنزين سائلة أما الألكينات اعتباراً من $\text{C}_{19}\text{H}_{38}$ فهي صلبة.

- درجات غليان الألكينات وكثافتها أعلى من هي عليه في الفحوم الهيدروجينية المشبعة الموافقة.

5- تفاعلات الألكينات:

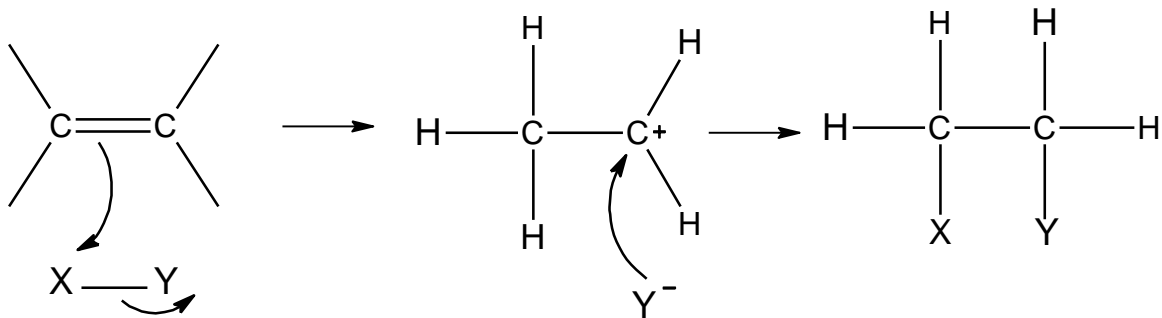
الألكينات أكثر فعالية من الألكانات بسبب احتوائها على الرابطة π الغنية بالالكترونات. وفيما يلي أهم تفاعلاتها.

1- تفاعلات الإضافة (أو الضم):

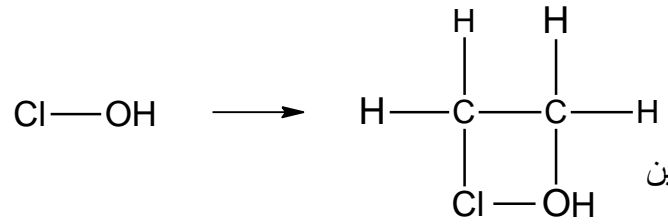
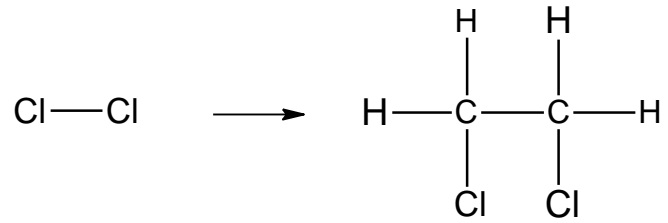
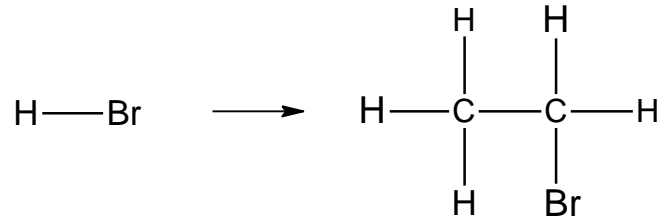
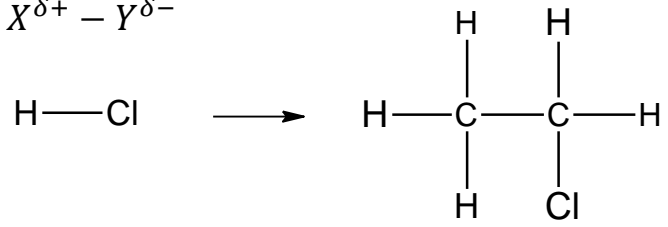
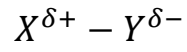


- حيث $\text{X}-\text{Y}$ جزيء مستقطب $\text{X}^{\delta+} - \text{Y}^{\delta-}$.

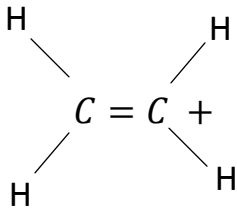
- يعطي الألكن إلكتروناته من الرابطة π إلى الذرة (أو الزمرة) X^+ الحاملة للشحنة الموجبة مكوناً أيون كربونيوم وسطي موجب وأنيون سالب Y^- يتفاعل فوراً مع أيون الكربونيوم الموجب.



وفيما يلي بعض تفاعلات الاضافة إلى الالكينات:



كلور هيدرين

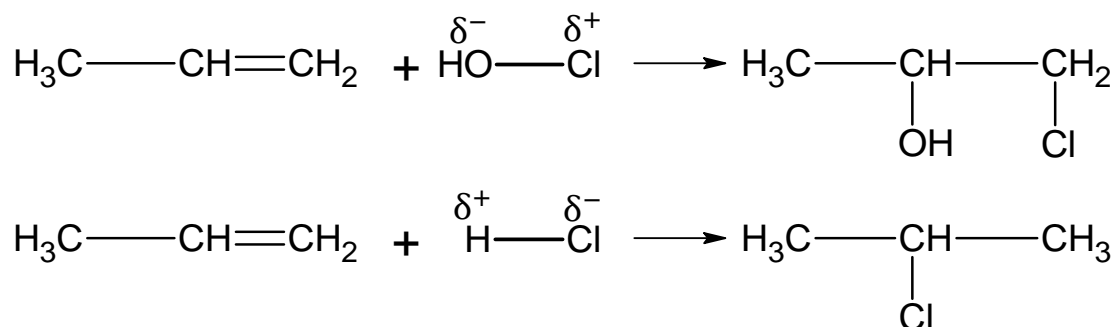


في حالة اضافة حمض الكبريت إلى الالكن يكون متبوعاً بحلمهة Hydrolysis كبريتات الالكيل الحامضية المتكونة معطية الغول الموافق وتكون المحصلة النهائية إضافة عناصر الماء إلى الرابطة الثنائية.

- تتوافق هذه الآلية مع القاعدة العملية التي اكتشفها العالم الروسي مركوفنيكوف في ستينات القرن التاسع عشر وسميت باسمه ونصها:

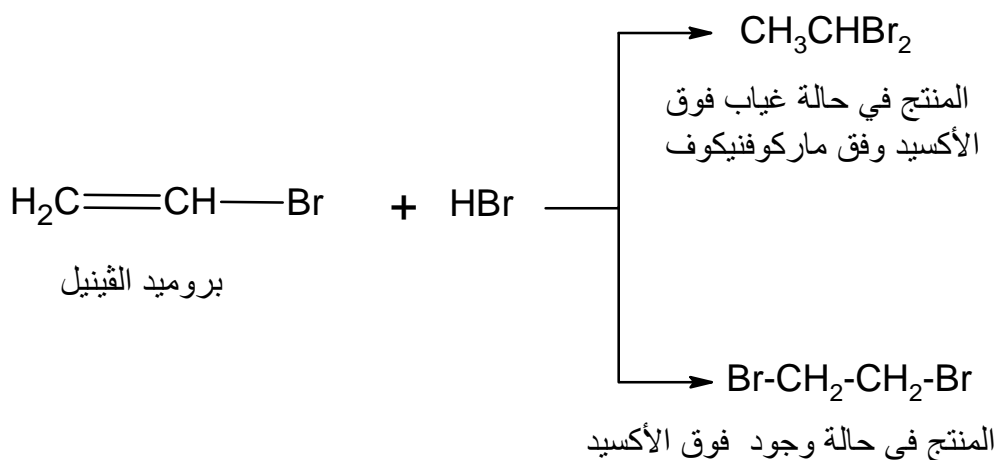
"في تفاعل الإضافة إلى ألكن غير متناظر فإن الجزء الأكثر ايجابية من الجزيء المنضم ينضاف إلى ذرة الكربون الحاملة للعدد الأكبر من ذرات الهيدروجين"

أمثلة:



- تسري قاعدة مركوفنيكوف بشكل عام وليس مطلق.

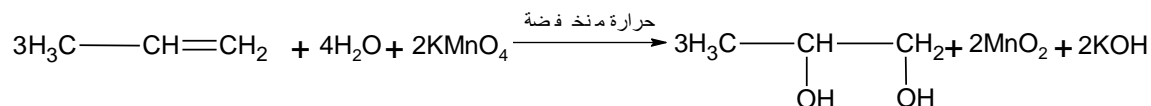
- بوجود مركبات فوق الأكسيد ينضم بروميد الهيدروجين بشكل مخالف للقاعدة:



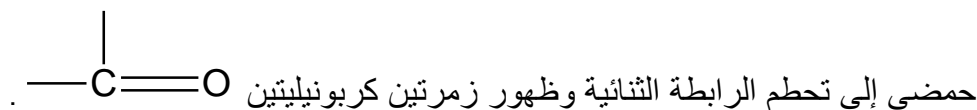
2- أكسدة الألكينات:

- تجري الأكسدة اللطيفة بمحلول مائي من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في درجة حرارة الغرفة مشكلة مركبات ثنائية الهيدروكسيل (جليكولات) ويسمى التفاعل بالهدركسلة Hydroxylation.

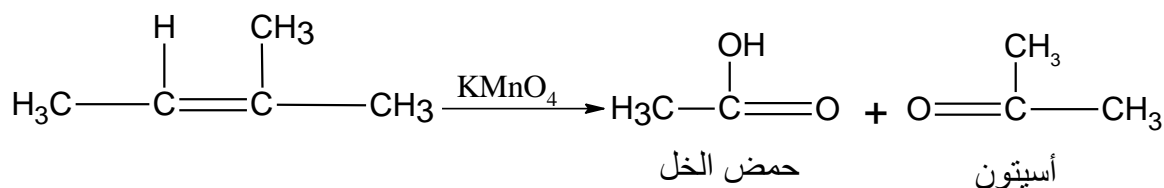
- يستخدم هذا التفاعل غالباً للكشف عن عدم الإشباع (وجود الرابطة الثنائية) وفي درجة حرارة الغرفة، ويكون الاختبار إيجابياً عن اختفاء لون المحلول المائي الممدد بنفسجي اللون لبرمنغنات البوتاسيوم. ويُطلق على تفاعل الكشف هذا اسم اختبار باير (Baeyer test).



- تؤدي الأكسدة العنيفة بمؤكسدات قوية مثل حمض الكروم أو برمنغنات البوتاسيوم في وسط

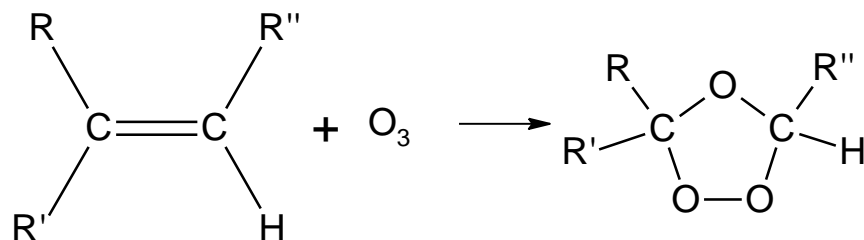


- اذا ارتبطت إحدى ذرتي الكربون غير المشبعتين بذرة هيدروجين فان الأخيرة تتأكسد إلى OH. أما اذا ارتبطت بالكيل فيكون الالكيل خاملاً تجاه الأكسدة.



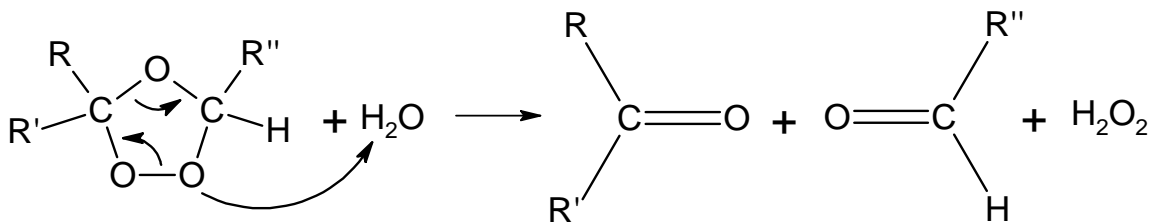
3- تفاعل الألكينات مع الأوزون (الأوزنة):

- يستخدم في تعيين بنية الألكن. يتفاعل الأوزون O_3 مع الألكن بالاضافة مشكلاً مركباً بينياً (وسطياً) يسمى الأوزونيد.



- الأوزونيدات مركبات غير ثابتة تملك خواص منفجرة اذا كانت جافة.

- تتحلله بالماء مباشرة بعد تكونها متفككة حسب المعادلة الآتية:



- يمكننا معرفة المركبات الكربونيلية المتشكلة من تحديد موضع الرابطة الثنائية في الألكن.

- نقرر ما اذا كان الألكن مرتبطاً بذرات هيدروجينية أم لا.

- اذا ارتبط الألكن بذرات هيدروجينية يكون الناتج ألدهيداً وليس كيتوناً.

4- **الهدرجة الحفزية للألكانات:** تعطي الألكانات.

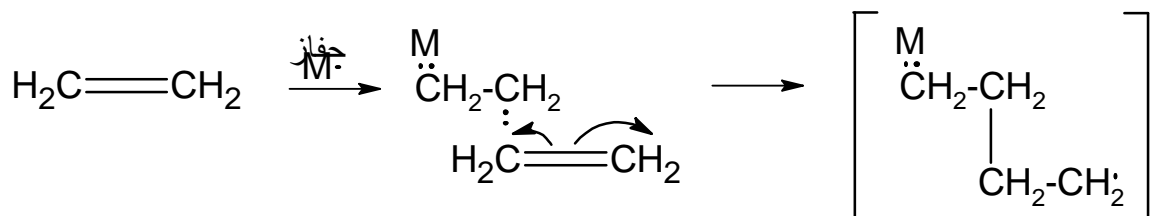
مر ذكر هذا التفاعل سابقاً عند تحضير الألكانات بهدرجة الألكانات.

5- **بلمرة الألكانات Polymerization:**

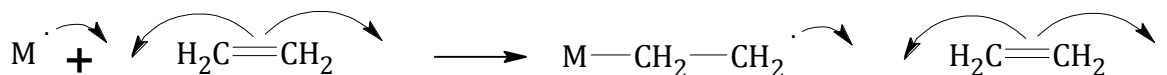
- تخضع الألكانات إلى نوع آخر من تفاعلات الإضافة.

- يمكن في شروط معينة أن تنضم جزيئات الالكين إلى بعضها.

- ينضم الإثيلين إلى نفسه بوجود حفاز مناسب، ويعرف التفاعل باسم البلمرة.



بلمرة الإثيلين:



- المنتج يسمى بولي إثيلين وهو مادة بلاستيكية مرنة بيضاء قاسية تلين عند الدرجة 40°، عندها

تكون $n = 400$.

- مادة خاملة تستعمل كعازل في الأجهزة الكهربائية لأن الروابط فيها تشاركية مما يضعف التأثير

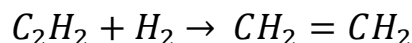
المتبادل بين حقل التيار المار والكثرونات العازل.

الفصل السادس

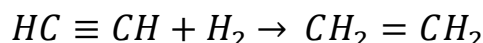
الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة: الألكينات

Alkynes

- عند اضافة جزيء هيدروجين H_2 إلى جزيء الفحم الهيدروجيني الذي صيغته C_2H_2 يتشكل الإثيلين.

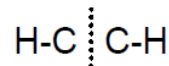


- وطبقاً لذلك ودونما حاجة لبراهين إضافية يمكن كتابة صيغته كما يلي:



- يدعى هذا المركب بالأسيتيلين وهو أول فرد في هذا الصنف من المركبات التي يطلق عليها اسم الألكينات.

- الصيغة العامة للألكينات C_nH_{2n-2} .



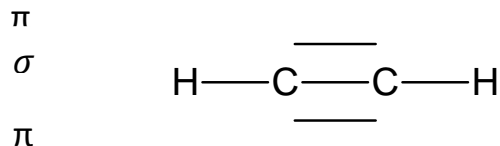
- تمثل الرابطة الثلاثية بثلاث خطوط أو بثلاثة أزواج الكترونية.

- طول الرابطة الثلاثية 1.20 \AA .

- تبلغ أطوال الروابط الأحادية والثنائية والثلاثية:

1.54 \AA ، 1.34 \AA ، 1.20 \AA على الترتيب (حيث \AA انغستروم)

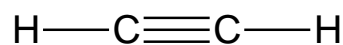
- تتألف الرابطة الثلاثية من رابطة σ تصل بين نواتي ذرتي الكربون ورابطتين π :



- إن طاقة تكوين الرابطة الثلاثية تساوي 200 Kcal/mole في حين تساوي طاقة الرابطة الأحادية 81 Kcal/mole لو كانت الروابط الثلاث في الاستيلين متشابهة لكانت طاقة تكوين الرابطة الثلاثية $81 \times 3 = 243 \text{ Kcal/mole}$ وهذا يدل على اختلاف طبيعة الرابطة الأحادية عن طبيعة الرابطتين الأخريين.

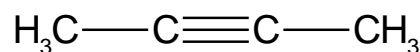
1- التسمية:

- تسمى الألكينات حسب IUPAC بإضافة النهاية (ين -Yne-) بدلاً من (آن ane) في تسمية الفحوم الهيدروجينية الكاملة الإشباع.



إيثين

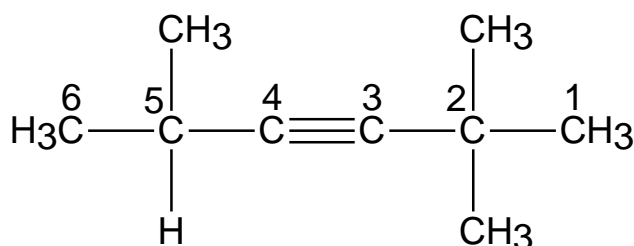
(أستيلين)



2-بوتين

(ثنائي متيل أستيلين)

- يعين موضع الرابطة الثلاثية والمتبادلات بنفس الترقيم المتبع في حالة الالكانات الموافقة (قاعدة الأعداد الأصغرية).



2،2،5-ثلاثي متيل-3-الهكسين

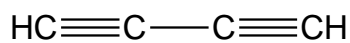
(وليس 2،5،5-ثلاثي متيل-3-الهكسين)

(ايزو بروبييل ثالثي بوتيل أستيلين)

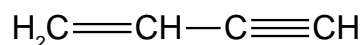
- يسمى العديد من الالكينات كمشتقات من الأستيلين (التسميات بين الاقواس).

- عند احتواء السلسلة المفتوحة على روابط ثنائية وثلاثية في الوقت نفسه، فإن الفحوم الهيدروجينية تسمى عندئذ ألكينات أو ألكينات حسب عدد الروابط الثنائية والثلاثية فيها.

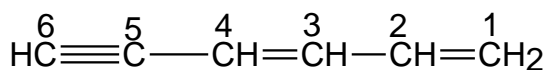
- ترقيم ذرات السلسلة بحيث تأخذ أصغر الأرقام، وإذا كان هناك امكانية للانتقاء فيجب أن تأخذ ذرات الرابطة الثنائية أصغر الأرقام.



بوتاديين



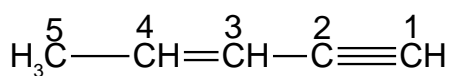
بوتين



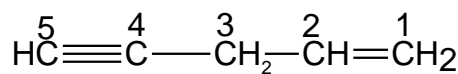
1،3-هكساديين-5-ين



1-هكسن-3،5-ديين

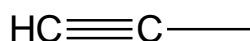


3-بنتن-1-ين

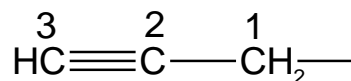


1-بنتن-4-ين

تتشكل من الألكينات زمر ألكينية:



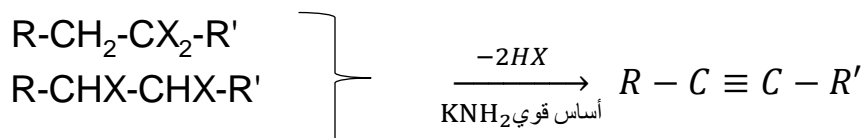
إتينيل



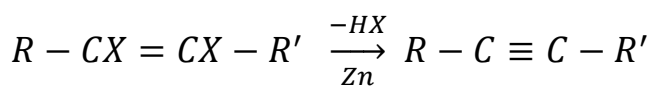
بروبين-2-يل

1- تحضير الألكينات:

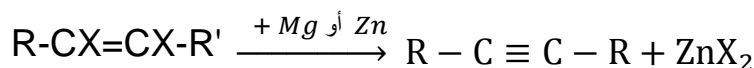
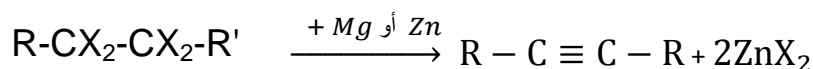
1- بنزع الحموض الهالوجينية الحاوية على زمر مناسبة:



حيث X = هالوجين.

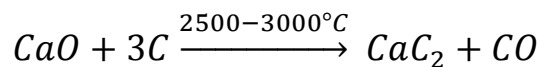


2- بنزع الهالوجين من المركبات المتعددة الهالوجين بواسطة المعادن:



3- بمعالجة كربيد الكالسيوم بالماء CaC_2 : يحضر كربيد الكالسيوم بدوره بصهر الكربون

مع أكسيد الكالسيوم في فرن كهربائي، ويكون على شكل قطع صلبة رمادية اللون تطلق غاز الاستيلين عند معالجتها بالماء:



2- الخواص الفيزيائية:

- الاستيلين غاز عديم الرائحة، رديء الذوبان في الماء، يذوب بكثرة في الاسيتون، ويحفظ محلوله في الاسيتون في الاسطوانات.

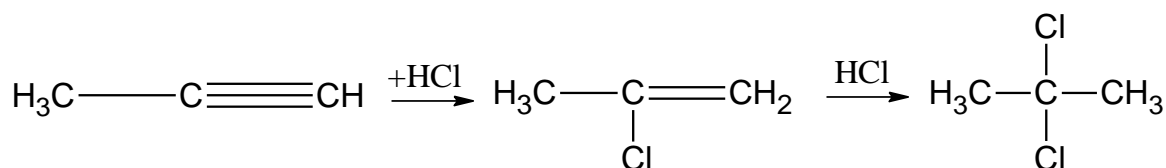
- يستعمل بلهب حرارته مرتفعة جداً، ولذلك تستخدم الشعلة الناتجة من احتراقه مع الأكسجين (الشعلة الأوكسي-أستيلنية في قطع ولحام المعادن).

- تكون الألكينات الأعلى إما على هيئة غازات أو سوائل أو مواد صلبة رديئة الذوبان في الماء، ومتعادلة كيميائياً.

- تكون درجات الغليان والانصهار والأوزان النوعية للألكينات أعلى من مثيلاتها بالنسبة للألكينات والألكانات.

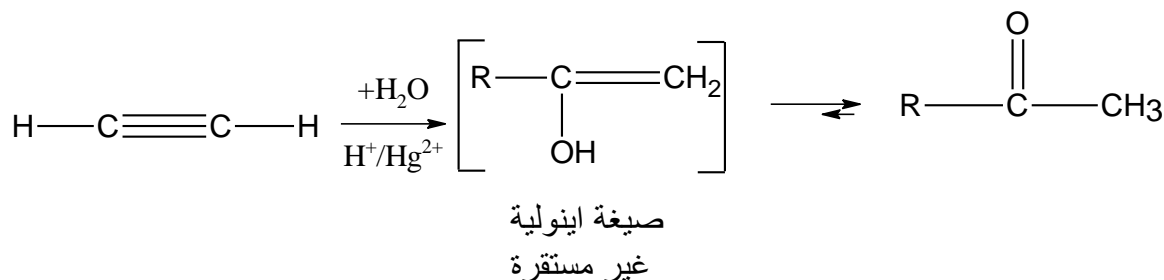
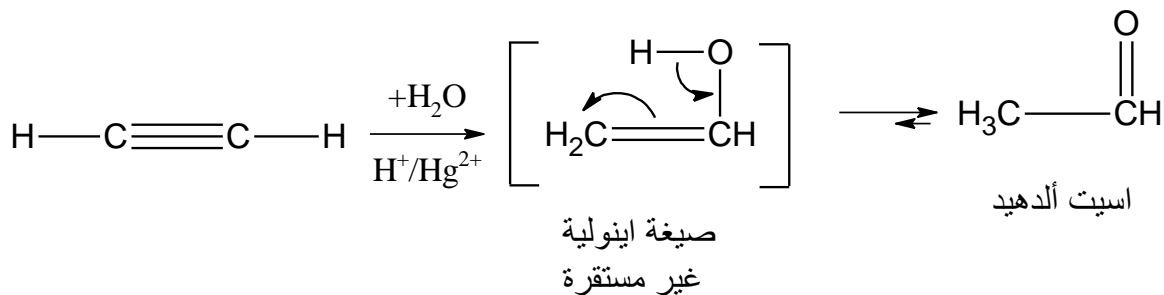
4- تفاعلات الألكينات:

1- تخضع الرابطة الثلاثية في الألكينات إلى معظم تفاعلات الإضافة التي تحدث للألكينات وفق قاعدة مركوفنيكوف:



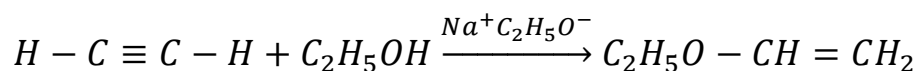
- يعد تفاعل إماهة hydration الألكينات بوجود الحمض وأملاح الزئبق كغازات من أهم تفاعلات الإضافة.

- يتميه الاستيلين إلى ألدهيد (أسيت ألدهيد)، بينما تتميه الألكينات الأخرى إلى كيتونات.



- الألكينات حساسة للهجوم النوكليوفيلي الذي يعد تفاعل اضافة.

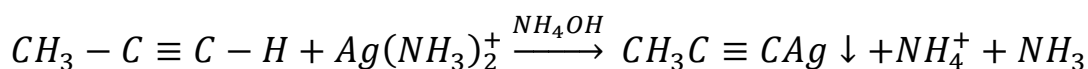
- يتفاعل الأسيتلين والالكينات من النوع $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ مع الأغوال تحت الضغط وبوجود هيدروكسيد الصوديوم ويتكون بنتيجة ذلك إيترات الكيلية-فينيلية.



إتيل فينيل إيتر

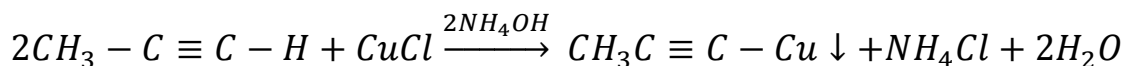
2- تفاعلات الأسيتيلينات الطرفية:

- تخضع المركبات الحاوية على زمرة إتينيل ($-\text{C}\equiv\text{H}$) إلى تفاعلات مميزة نتيجة حموضة ذرات الهيدروجين الموجودة عند ذرة الكربون المرتبطة برابطة ثلاثية (الألكين الطرفي)، فهي تتفاعل مع محاليل أملاح الزئبق والنحاس والفضة النشادرية مكونة أملاحاً معقدة تسمى الأسيتيلينيدات. تمتاز استيلينيدات Cu و Ag بخواص منفجرة إذا كانت جافة.



استيليد الفضة

(لون ابيض)

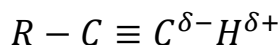


استيليد النحاسي

(لون احمر آجري)

- يستخدم هذان التفاعلات في الكشف الكيفي عن زمرة الاتينيل (الهيدروجين الطرفي).

- تعزى الحموضة العالية للأستيلين والألكينات -1 (أي الطرفية) إلى أن الكتلونات الرابطة بين الكربون والهيدروجين الطرفي تنجذب نحو نواة ذرة الكربون ذات التهجين sp أكثر مما تنجذب نحو نواة الكربون sp^2 بسبب المساهمة الكبيرة نسبياً للمدارات s - والذي يجعل ذرة الكربون في الاستيلين الطرفي أكثر كهروسلبية وأكثر قدرة على جذب الكتلونات مع الهيدروجين، وهذا ما يزيد من حموضة الهيدروجين الطرفي ويجعله أكثر قدرة على الانفكاك من الاستيلين الطرفي.

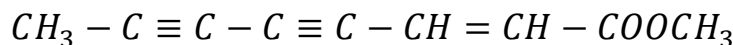


وفيما يلي تزايد الكهروسلبية وفق التهجين: $C \equiv C > C = C > C - C$

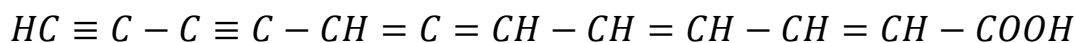
5- وجود الألكينات في الطبيعة:

- الألكينات البسيطة نادرة في الطبيعة.

- تحوي زيوت وعصارات بعض النباتات الراقية على سلاسل طويلة تمتاز بعدم إشباع شديد:



إستر ماتريكاريا Matricaria



ميكوميسين Mycomycin

(مضاد حيوي)

الفصل السابع

هاليدات الألكيل

Alkyl Halides

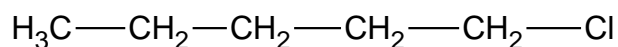
- تشتق هاليدات الألكيل من الالكانات بإبدال ذرات الهيدروجين فيها بذرة هالوجين.

1- التسمية: تسمى باحدى طريقتين:

1- بإضافة إسم الألكيل إلى أنيون الهالوجين (مثل بروميد الإثيل)

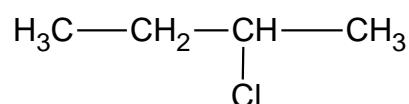
2- يحل إسم الهالوجين محل إحدى ذرات الهيدروجين في الألكان الأم (2-يودو بوتان) وهذه التسمية هي أكثر نظامية وأكثر ملاءمة لتسميات المشتقات الهالوجينية العالية التي تمتاز بكثرة مصاوغاتها.

أمثلة:



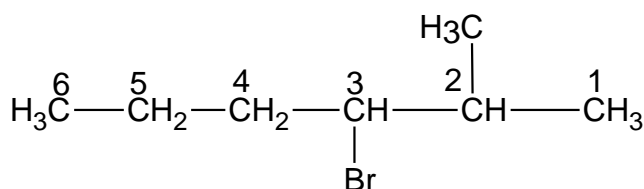
1-كلورو بنتان

(كلوريد نظامي البنثيل)



2-كلوروبوتان

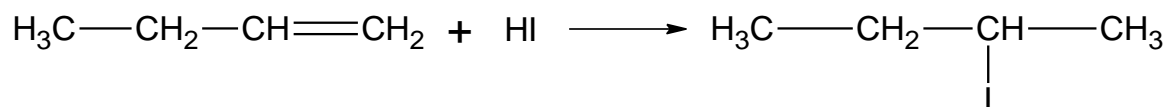
كلوريد ثانوي البوتيل



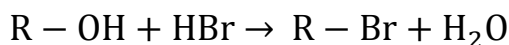
3-برومو-2-مثيل الهكسان

2- تحضير هاليدات الألكيل:

- 1- بالهلجنة المباشرة للألكانات وقد مر ذكرها سابقاً. وهي طريقة غير مناسبة لاستحضار هاليدات الألكيل، إذا أنها تعطي مزيجاً معقداً من المنتجات.
- 2- بإضافة هاليدات الهيدروجين إلى الأوليفينات التي تؤدي إلى هاليدات الألكيل (وفق قاعدة مركوفنيكوف):

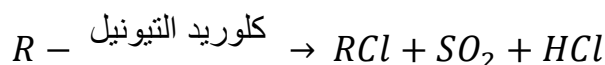
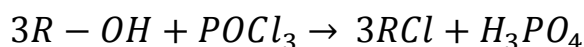
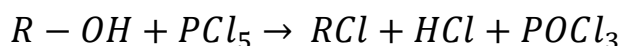
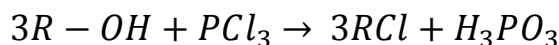


- 3- تتفاعل الأغوال مع الحموض الهالوجينية (HX حيث X هالوجين) معطية هاليدات الألكيل:



يكون التفاعل بطيئاً مع HCl وسريعاً من HBr و HI أما HF فلا يتفاعل.

- 4- تتفاعل الأغوال مع عدد من الهاليدات اللامعدنية (وخاصة الفوسفورية) معطية هاليدات الألكيل.



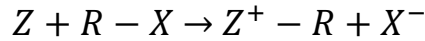
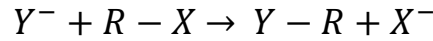
3- الخواص الفيزيائية:

- هاليدات الألكيل الدنيا غازات أو سوائل غير ذوابة في الماء ولكنها جيدة الذوبان في المذيبات العضوية.
- يغلي كلوريد الألكيل في الدرجة $12,5^\circ\text{C}$ ، استعمل كمخدر موضعي لانه سريع التبخر عند رشه على الجلد مؤدياً إلى التخدير.

4- تفاعلات هاليدات الألكيل:

أولاً: تفاعلات الاستبدال (آلية الاستبدال النوكليوفيلي). **Nucleophilic Substitution** .mechanism

- أهم تفاعلات هاليدات الألكيل هي التي يحصل فيها إحلال ذرة أو زمرة محل ذرة الهالوجين.

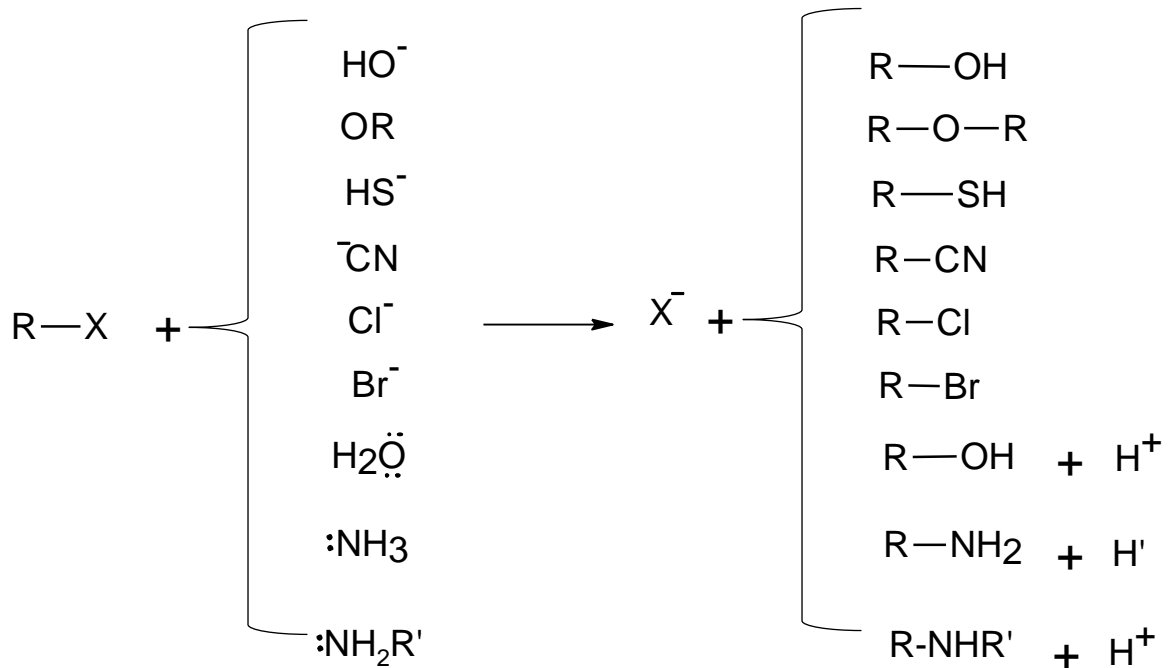


حيث $R =$ ألكيل ، $X =$ هالوجين ، Y^- و Z نوكليو فيلات.

- النوكليوفيل هو الكاشف المحب للنواة وهو يحمل الشحنة السالبة أو يحوي زوجاً إلكترونياً حراً.

- الكاتيون المرافق لـ Y^- ليس له تأثير هام على سير التفاعل.

- وفيما يلي بعض تفاعلات هاليدات الألكيل وفق 'لية الاستبدال النوكليوفيلي'.



تجري التفاعلات المذكورة وفق إحدى الآليتين:

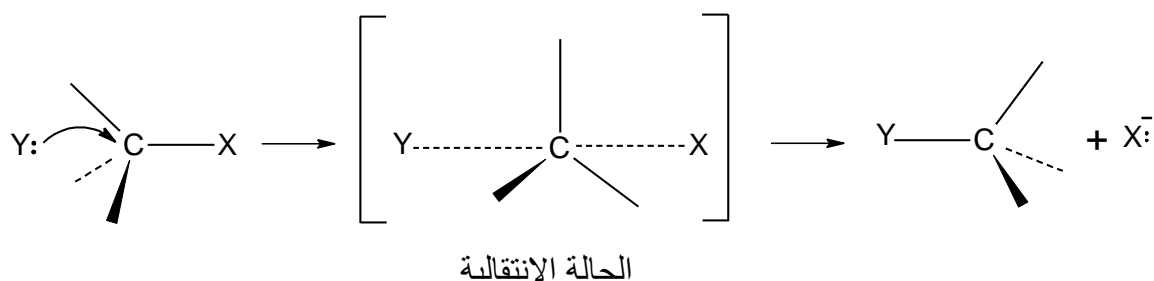
1- تؤدي الكهرسلبية العالية لذرة الهالوجين X الى استقطاب الرابطة $C^{\delta+} - X^{\delta-}$.

-يهاجم النوكليوفيل السالب Y^- الحاوي زوجاً من الالكترونات الجزيء المستقطب $R - X$ من الجانب المقابل للموضع الذي تشغله الزمرة X بحيث تكون X و C على استقامة واحدة.

- تزداد المسافة بين R و X وتبدأ بالتشكل رابطة بين R و Y .

- تتشكل حالة انتقالية transition state لا يكون Y^- قد ارتبط نهائياً بالجزيء ولا يكون X قد تحرر نهائياً.

- تكون الحالة الانتقالية غنية جداً بالطاقة يحصل انفصال سريع لـ X يتكون في اثره المنتج.



- بما أن الحالة الانتقالية تتكون بمشاركة كل من النوكليوفيل Y^- والجزيء المهاجم، فإن هذه الآلية تسمى بآلية الاستبدال النوكليوفيلي ثنائي الجزيء ويرمز لها ب SN2. Bimolecular Nucleophilic Substitution.

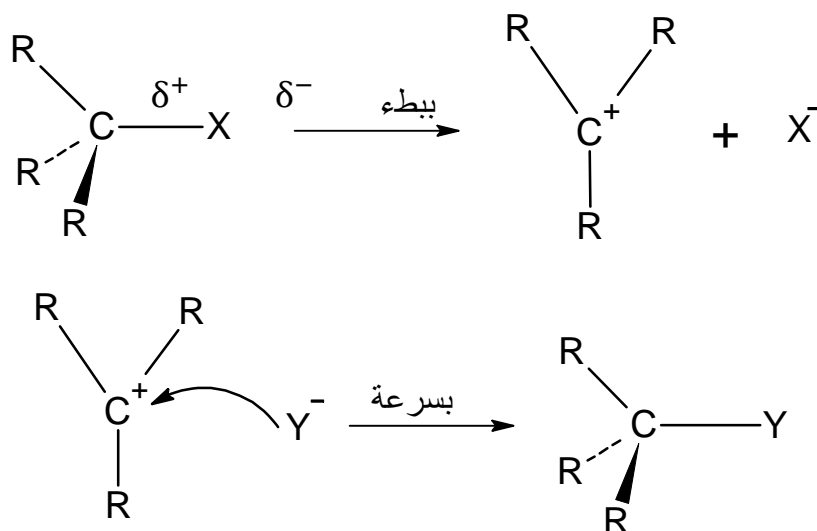
2- إذا ارتبطت ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين بثلاث زممر ألكيلية $(CH_3)_3C - Cl$ تحصل إعاقة فراغية تمنع اقتراب النوكليوفيل (Y^-) من ذرة الكربون المركزية الفقيرة الكترونياً، ولذلك يجري التفاعل على مرحلتين:

أ- يتأين هاليد الألكيل معطياً أيون الهالوجين السالب وإيون الكربونيوم الموجب والمؤلف من ثلاث روابط تقع في مستوي واحد ويكون التدافع فيه أقل ما يمكن.

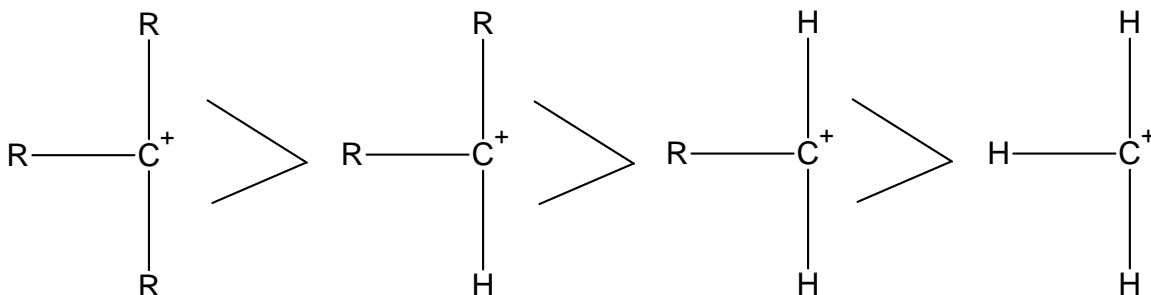
ب- يحدث تفاعل سريع بين إيون الكربونيوم والنوكليوفيل المهاجم يتكون في إثره منتج التفاعل.

- تجري المرحلة الأولى ببطء وهي التي تحدد سرعة التفاعل، أما المرحلة الثانية فتجري بسرعة وهي لا تدخل في حساب سرعة التفاعل وبالتالي فان تركز النوكليوفيل (Y^-) لا يؤثر في السرعة الكلية للتفاعل.

- ولأن سرعة التفاعل تتحدد بالمرحلة البطيئة لذلك تسمى هذه الآلية بالاستبدال النوكليوفيلي إحادي الجزيء ويرمز لها ب (SN1(Unimolecular Nucleophilic Substitution)).

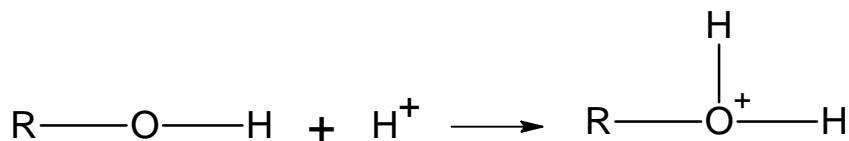


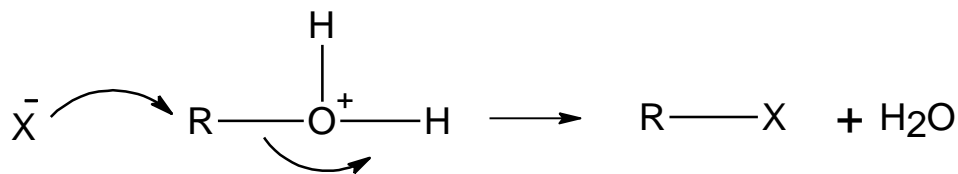
- يزداد احتمال سير التفاعل وفق SN1 بازدياد ثبات أيون الكربونيوم المتكون وفق الترتيب التالي:



الزمر المغادرة Leaving Groups:

- عرفت زمر أخرى مغادرة غير أنيون الهاليد. زمرة الهيدروكسيل في الايتانول مثلاً ليست زمرة مغادرة جيدة، ولكن يمكن تحويلها إلى جيدة ببرتنتها فتتحول إلى إيون أوكسونيوم تنفصل على شكل جزيء ماء عند هجوم إيون الهاليد عليها.





- الزمر المغادرة الجيدة هي التي تغادر على هيئة أسس مرافقة conjugated bas لحموض قوية.

- إن $-Cl$ و $-Br$ زمر مغادرة جيدة لأنها أسس مرافقة لحموض قوية HCl و HBr فهي تغادر على شكل أنيونات Cl^- و Br^- .

- تعد الزمر $-OH$ و $-OCH_3$ و $-NH_2$ زمراً مغادرة ضعيفة لأن OH^- و OCH_3^- و NH_2^- أسس مرافقة لحموض ضعيفة جداً هي H_2O و CH_3OH و NH_3 . تؤدي برتنة مل هذه الزمر إلى تحويلها إلى زمر مغادرة جيدة. فزمرة $-OH$ تتحول إلى زمرة مغادرة جيدة ($-O^+H_2$) حيث أن الماء H_2O أساس ضعيف لأيون الأوكسونيوم القوي الحموضة وهو H_3O^+ .

ثانياً: تفاعلات أخرى لهاليدات الألكيل: وقد مر ذكرها سابقاً

- تفاعلات إرجاعها إلى الكانات بالهدرجة الحفزية، أو بهيدريد الليثيوم والألمنيوم.

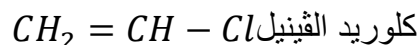
- تفاعلات وورترز وهو تحضير الألكانات من هاليدات الألكيل بواسطة Na .

- تفاعل نزع الحموض الهالوجينية منها وتحويلها إلى الكنات.

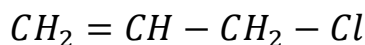
5- المشتقات الهالوجينية للألكانات:

- يوجد نوعان من المشتقات الهالوجينية يختلفان اختلافاً جذرياً في فعاليتهما:

1- في النوع الأول ترتبط ذرة الكلور بذرة كربون مرتبطة بدورها برابطة ثنائية كما في



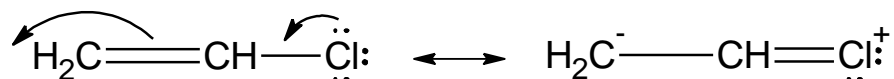
2- في النوع الثاني ترتبط ذرة الكلور بذرة كربون مشبعة تهجينها SP^3 بعيدة بعض الشيء عن الرابطة الثنائية، كما في كلوريد الأليل.



- ذرة الكلور في كلوريد الفينيل Vinyl خاملة وفعاليتها ضعيفة ويفسر ذلك بأن الإلكترونات

الكلور غير الرابطة فيه تترافق مع الإلكترونات π في الرابطة الثنائية مما يؤدي إلى

تشكل شحنة موجبة على ذرة الكلور تعرقل تأينها على شكل أنيون:



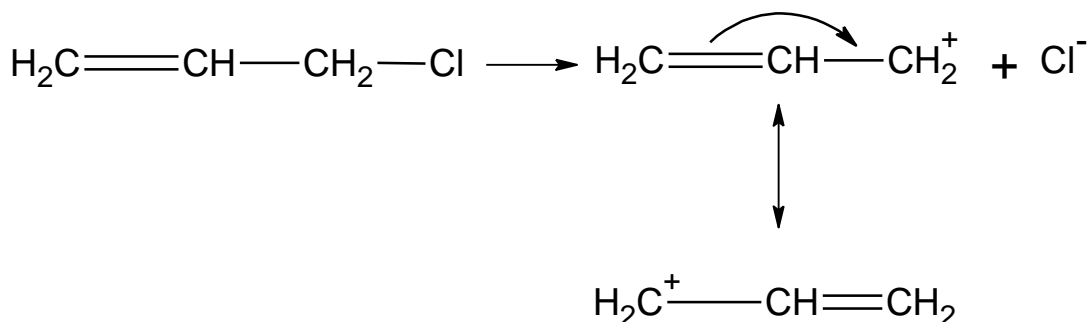
يمكن اعتبار بنية كلوريد الفينيل هجيناً طينياً لبنيتين طينيتين.

قاعدة هامة: كلما كان عدد الصيغ الطينية لمركب معتدل كبيراً كان المركب مستقراً وبالتالي يكون خاملاً.

- إذا كانت ذرة الكلور في المشتقات الهالوجينية بعيدة عن الرابطة الثنائية فتتفاعل كما في هاليدات الألكيل المشبعة.

أما إذا كانت الرابطة الثنائية مجاورة لذرة الكربون المشبعة والحاملة لذرة الهالوجين كما في كلوريد الأليل $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ فإن فعاليتها تصبح أكبر بكثير مما هي في هاليدات الألكيل.

تخضع هاليدات الأليل لتفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي وفق الآلية $\text{SN}1$ التي تتضمن تكون أيونات كربونيوم مستقرة طينياً.



قاعدة هامة: كلما زاد عدد الصيغ الطينية لأيون ما كلما كان الأيون أكثر استقراراً وبالتالي أسهل تشكلاً أي أنه يدخل في التفاعلات بسرعة.

- يؤدي توزيع الشحنة على عدة ذرات إلى انقاص الطاقة الكامنة للكاتيون لذلك يحدث الانقسام غير المتجانس الأليل-هالوجين بسهولة أكبر مما هي في انقسام الرابطة ألكيل-هالوجين.

- تمتاز هاليدات الأليل والمركبات المشابهة بخواص مولدة للبثور الجلدية أو مسيلة للدموع فهي تتفاعل بسرعة مع المراكز النوكليوفيلية في البروتينات الموجودة في النسيج الحي.

بعض المركبات الهالوجينية متعددة الهالوجين

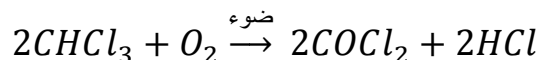
1- الكلوروفورم $CHCl_3$:

- سائل ثقيل عديم اللون يغلي في الدرجة $61^\circ C$ ، له رائحة مميزة، وقد استعمل سابقاً على نطاق واسع مخدراً ولكن سميته حدت من استعماله.

- يحضر تجارياً من الاسيتون CH_3COCH_3 أو الأسيت ألدهيد أو الايتانول CH_3CH_2OH باستخدام الملح القاصر $CaCl(OCl)$ كمادة مؤكسدة.

تفاعلاته:

- يتحلل الكلوروفورم في محلول مائي قلوي معطياً الفورمات.
- الكلوروفورم غير قابل للاشتعال ولكنه يتحد مع الأكسجين بوجود الضوء أو بدرجة حرارة مرتفعة معطياً الفوسفجين وهو غاز شديد السمية استخدم في الحرب العالمية الأولى.



2- اليودوفورم CHI_3 :

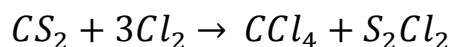
- مادة صلبة صفراء تنصهر في الدرجة $120^\circ C$ ، له رائحة مميزة وعديم الذوبان في الماء ويستعمل كمطهر.

- يحضر بطريقة مشابهة لتحضير الكلوروفورم ولكن يستعمل هيبويوديت بدلاً من هيبوكلوريت.

3- رباعي كلوريد الكربون CCl_4 :

- سائل ثقيل عديم اللون يغلي في الدرجة $76^\circ C$.

- يحضر بكلورة الميثان أو ثاني كبريت الكربون CS_2 .



- لا يذوب في الماء ولكنه مذيب جيد لكثير من المركبات العضوية ولذلك فهو يستخدم في التنظيف الجاف للملابس.

- سام يؤدي التعرض لابخرته فترة طويلة إلى تخرّب كبدى وكلوى.

- خامل تجاه العديد من الكواشف وهو غير قابل للاشتعال ولذلك يستعمل في مطفئات الحريق.

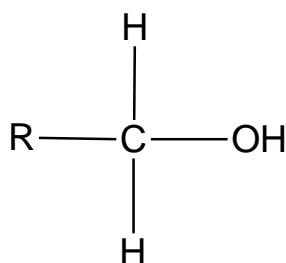
الفصل الثامن

الأغوال Alcohols

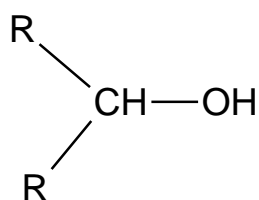
الأغوال صنف من المركبات العضوية يرمز له ROH حيث R زمر الكيلية.

تقسم الأغوال تبعاً لذرة الكربون التي تحمل زمرة الهيدروكسيل إلى:

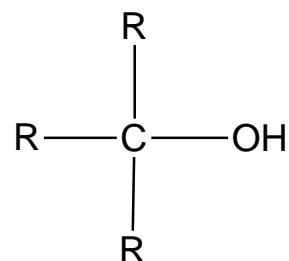
أغوال أولية وثانوية وثالثية.



غول أولي



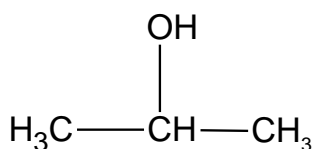
غول ثانوي



غول ثالثي

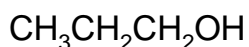
1- التسمية:

الاتحاد الدولي: تتم التسمية باضافة الوسمة (ول) المميزه للاغوال الى اسم الفحم الهيدروجيني الموافق لأطول سلسلة كربونية تحتوي على الزمرة الهيدروكسيلية وترقم بحيث يأخذ الكربون الحامل للزمرة الوظيفية أصغر الأرقام الممكنة.



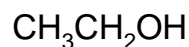
البروبانول-2

الغول ايزوبروبيلي



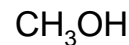
البروبانول-1

الغول البروبيلي



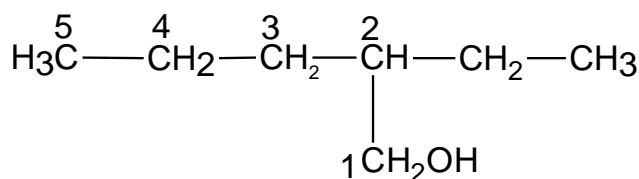
الاتانول

الغول الاتيلي



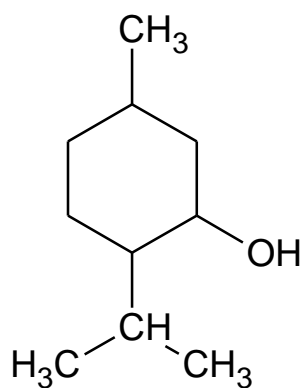
المتانول

الغول الميتلي



2-اتيل-البنتانول-1

تدعى بعض الأغوال باسماء شائعة غالباً ما تستعمل في تسمياتها:



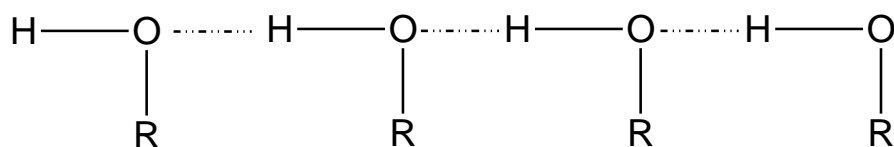
المنتول

2- وجودها في الطبيعة:

قلماً توجد الأغوال بشكل حر في الطبيعة انما تتواجد على شكل إيثرات أو استرات.

3- الخصائص الفيزيائية:

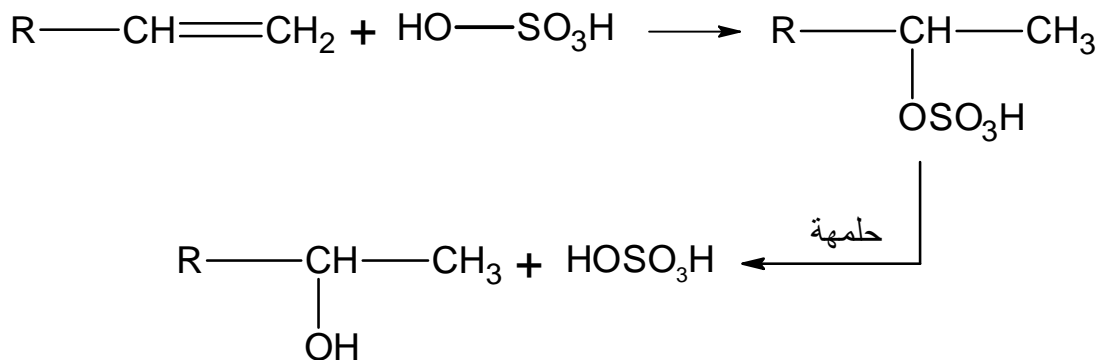
تمتلك الأغوال درجات غليان أعلى بكثير من مثيلاتها من الالكانات المشبعة فدرجة غليان الاتان (-88°) بينما درجة غليان الاتانول $78^{\circ}C$ ودرجة غليان البروبان -45° بينما درجة غليان البروبانول $97^{\circ}C$ ويعود السبب في ذلك غلى تشكل الروابط الهيدروجينية في الاغوال.



4- طرائق التحضير:

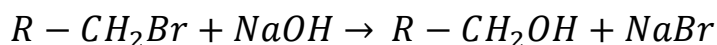
1- من الالكانات:

- عند معالجة الكن بحمض كبريت ذي تركيز محدد ثم اجراء حلمهة بالماء لكبريتات الالكيل الحمضية المتشكلة نحصل على الغول:



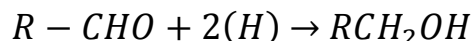
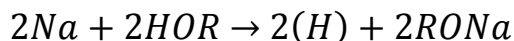
في هذا التفاعل يرتبط حمض الكبريت مع الالكن معطياً كبريتات الالكيل التي تتحلل بالماء معطية من جديد حمض الكبريت بالاضافة الى غول ثانوي.

2- نحصل على الاغوال بمعالجة هاليدات الالكيل بمحلول قلوي:

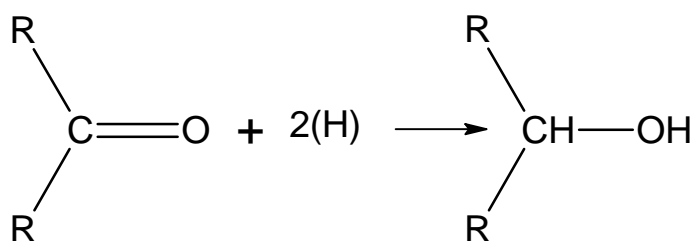


3- الالدهيدات والكيئونات:

يؤدي إرجاع الالدهيدات والكيئونات بالهيدرجين الوليد الناتج عن معالجة الغول الاتيلي بالصوديوم المعدني:



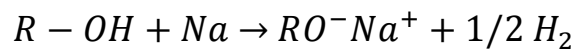
أما الكيئونات فانها تعطي اغوالاً ثانوية.



4- الخصائص الكيميائية:

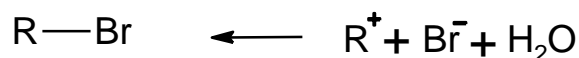
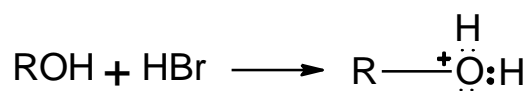
إذا أمعنا النظر في الزمرة $-C-O-H$ نرى ان هناك امكانية انفصام الرابطة $-O-H$ وإمكانية انفصام الرابطة $-C-O$.

إن انفصام الرابطة $H-O$ - انفصام غير متجانس حيث ينفصل الهيدروجين على شكل بروتون بينما يتشكل الكوكسيد RO^- . تظهر حموضة الاغوال بتفاعلها مع معدن الصوديوم ويتشكل الكوكسيد الصوديوم وينطلق الهيدروجين:



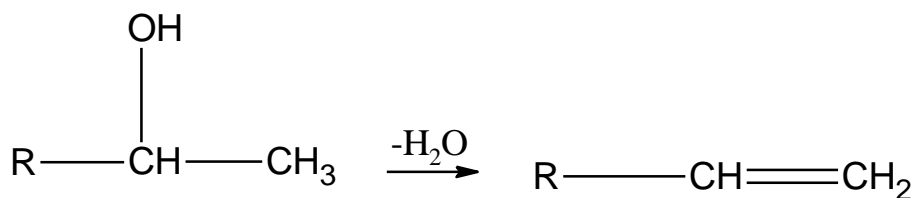
- انفصام الرابطة $C-OH$ - اوكسجين-كربون.

تتوسط الحموض المعدنية لرحيل الهيدروكسيل وبحضور عملاء البلمهة $(ZnCl_2 و PX_3 و PX_5)$.



- تفاعلات الحذف (نزع جزيء ماء):

عند نزع جزيء ماء من الاغوال احادية الهيدروكسيل يتشكل الكين، ويقوم حمض الكبريت المركز بدور الحفاز في هذا التفاعل، كما يستعمل الالومين Al_2O_3 عند درجات مرتفعة $300^\circ C$ لانتزاع الماء من الغول.



- تشكل الاسترات:

ينتج عن تفاعل الاغوال مع الحموض الكربوكسيلية وبحضور حفاز من حمض الكبريت المركز.

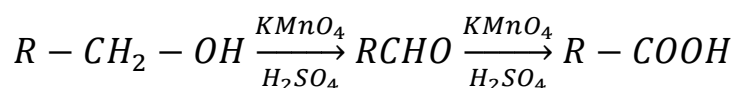
هذا التفاعل عكوس، أن إضافة حمض الكبريت المركز تعمل على تسريع التفاعل حتى يصل الى نقطة التوازن.



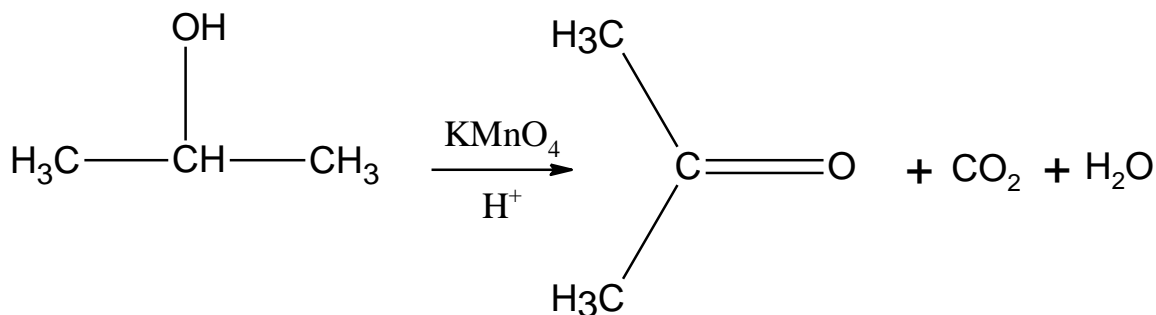
يمكن ازالة التفاعل نحو اليمين بحذف الماء المتشكل أو بإضافة زيادة من الغول أو الحمض.

اكسدة الاغوال:

تتأكسد الاغوال الأولية معطية الدهيدات وعند الاستمرار بالاكسدة تتشكل الحموض الكربوكسيلية الموافقة. العامل المؤكسد هو فوق منغنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم في وسط من حمض الكبريت.



أما اكسدة الاغوال الثانوية فتعطي كيتونات:

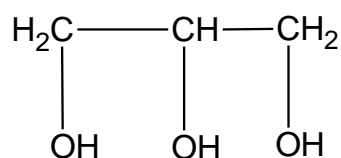


لا تتأكسد الاغوال الثالثية تحت شروط لطيفة. أما إذا استخدمت شروط قاسية يؤدي ذلك الى تحطم الهيكل الكربوني.

البوليولات

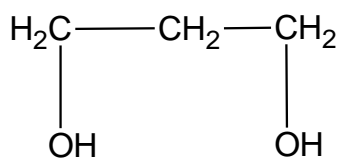
البوليولات هي مركبات تمتلك زمرة هيدروكسيل أو أكثر.

1- التسمية: يُتبع اسم الفحم الهيدروجيني الموافق للسلسلة باللاحقة ديول في حالة وجود زمرة هيدروكسيل، وتريول في حالة وجود ثلاث زمرة هيدروكسيل... الخ ويشار بأرقام إلى مواضع الزمر الهيدروكسيلية.

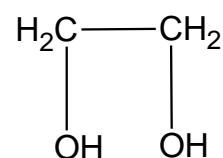


البروبان تريول-1،2،3

الجليسرول



البروبان ديول-1،3

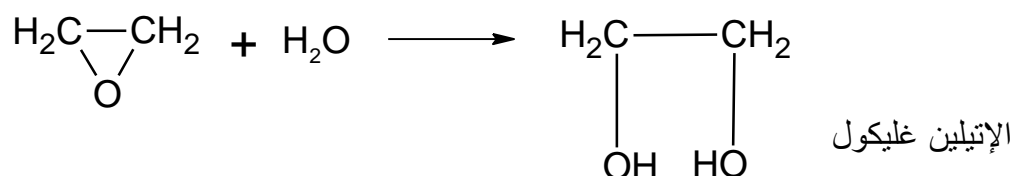


الأتان-1،2 ديول

الإثيلين غليكول

2-الديولات:طرائق التحضير:

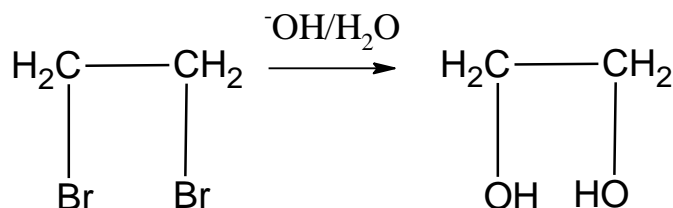
- هدرلة ايبوكسي الأيتان:



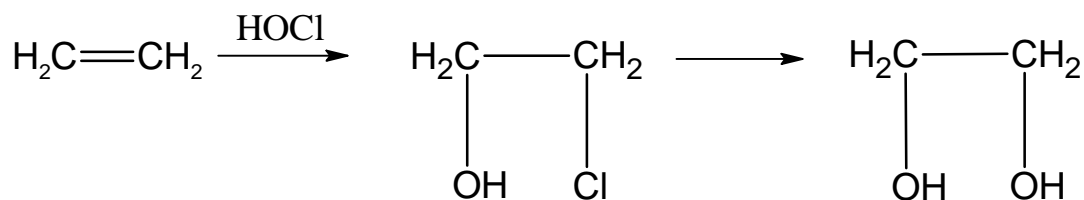
الإثيلين غليكول

- حلمهة المشتقات ثنائية البروم:

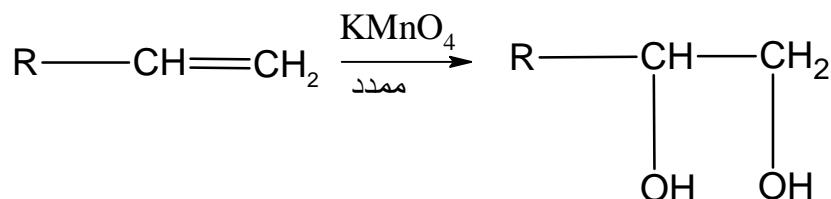
تعطي حلمهة 1،2-ثنائي بروم الأتان بـ K_2CO_3 الأتان ديول-1،2:



- تفاعل كلور هيدرين مع اساس ضعيف:



- اكسدة الألكينات بفوق منغنيات البوتاسيوم الممدد (هدركسلة) Hydroxylation.

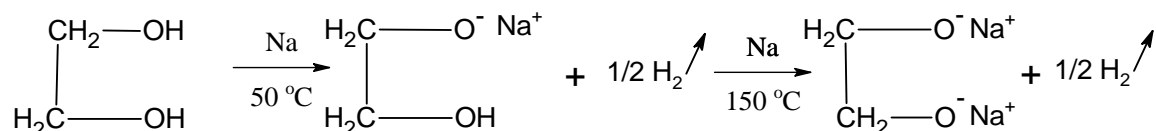


3- الخصائص الكيميائية:

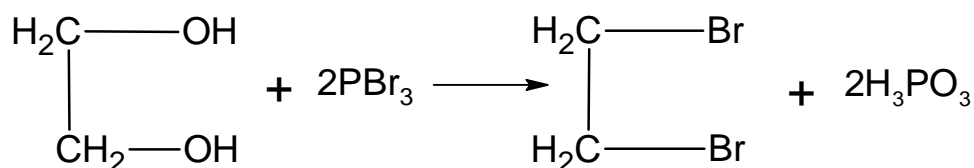
- الاتان ديول-2,1:

1- يتفاعل مع عنصر الصوديوم ليعطي أحادي الكوكسيد، وعند رفع درجة الحرارة يعطي

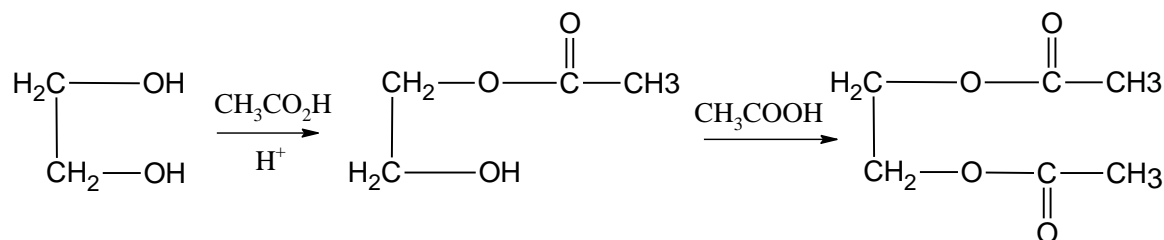
ثنائي الكوكسيد:



2- ويتفاعل مع هاليدات الفسفور:

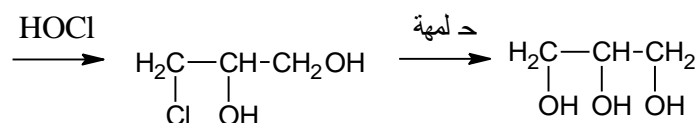
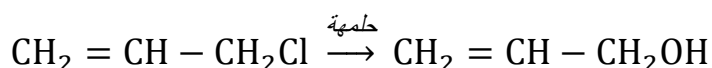


3- ويتفاعل مع الحموض الكربوكسيلية الاحادية ليعطي الاسترات:



4- الغليسرول: (البروبان تريول-1،2،3)

يُعطى كلوريد الأليل بالحممة الغول الأليلي الذي يُعالج بدوره بـ HOCl حيث يُعطى بالحممة اللاحقة الغليسرول وفق المعادلة الآتية:



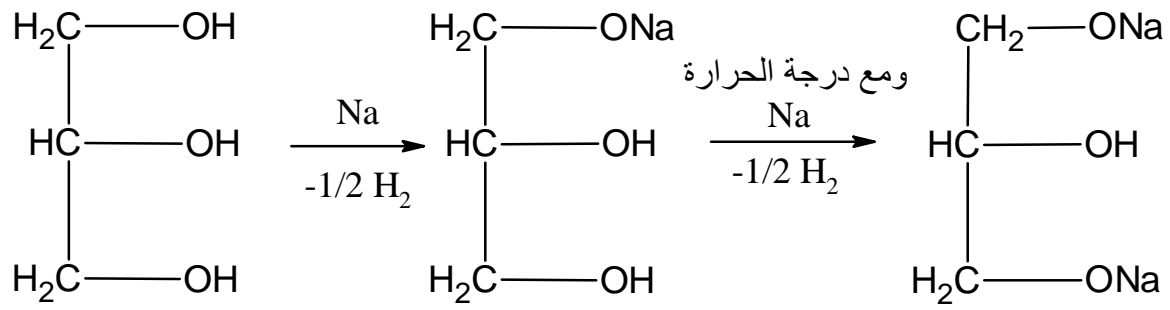
يُحضّر الغليسرين (الغليسرول) يتخمّر (fermentation) الغلوكوز في شروط معينة.

كما يُحضّر من عملية صناعة الصّابون وفيها تُعالج الزيوت أو الدّهون بهيدروكسيد الصوديوم مع التسخين حتى الغليان، حيث يتشكّل الغليسرين كمنتج ثانوي سائل يطفو عليه الصابون.

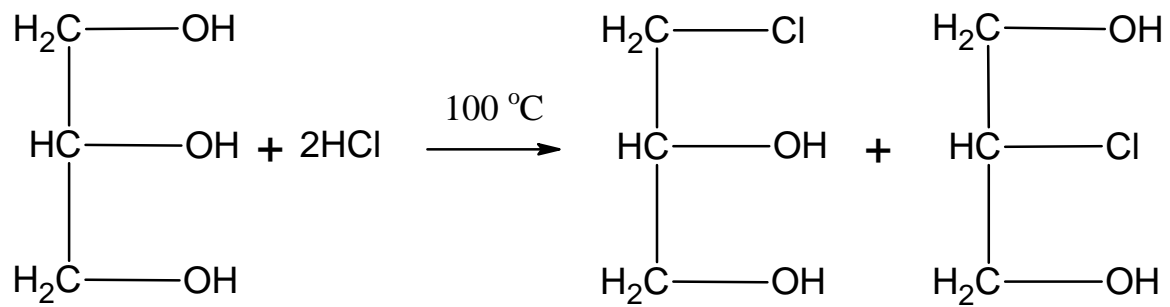
الغليسرول سائل عديم اللون قوامه لزج وهو حلو المذاق. يغلي متفكّكاً في الدرجة (290°C). ينحل في الماء ولا ينحل في الإيثر.

5- الخصائص الكيميائية:

التفاعل مع الصوديوم:



تأثير الحموض المعدنية:

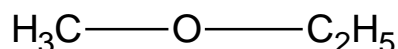


الايثرات Ethers

مشتقات الاغوال استبدلت زمرة الكيلية بذرة هيدروجين الهيدروكسيل وتمتلك الصيغة التالية:

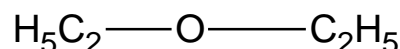
$R - O - R^{-}$. تصنف الايثرات الى اثيرات متناظرة واثيرات غير متناظرة.

متيل اثيل الاثير



غير متناظر

ثنائي اثيل الاثر



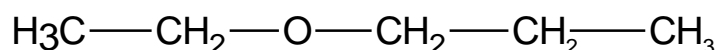
متناظر

الخصائص الفيزيائية:

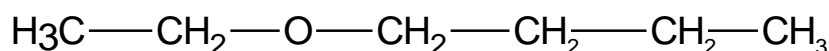
الايثرات الدنيا غازات أو سوائل طيارة ذات درجات غليان أخفض بكثير من الاغوال المتصاوغة معها. وهي رديئة الذوبان في الماء، ولكنها مذيبيات جيدة لكثير من المركبات العضوية.

التسمية:

تعد الايثرات مشتقات للفحوم الهيدروجينية. نختار السلسلة الكربونية الاساسية الاكبر ويحدد الجذر الاصغر في الاثير حيث يرمز له بالوسمة الكوكسي.

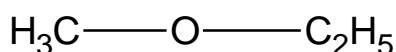


اتوكسي البروبان

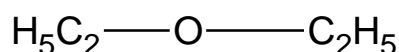


إيتوكسي البوتان

كما تدعى بتسميات شائعة من خلال تسمية الجذور المرتبطة بالوظيفة الإثيرية:



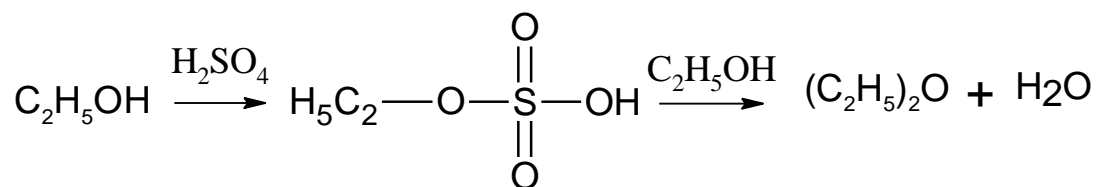
متيل اثيل الاثير



ثنائي اثيل الاثير

طرائق التحضير:

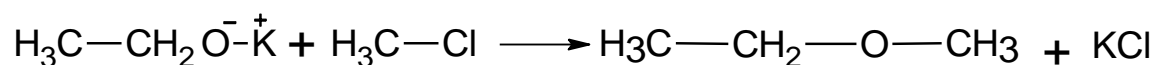
1- انتزاع الماء مباشرة من الاغوال الأولية بواسطة حمض الكبريت عند درجة الحرارة 80°C .



أما الأغوال الثانوية والثالثية فتعطي في الشروط نفسها الكنات.

2- تفاعل ويليامسون:

تتفاعل المشتقات الهالوجينية مع الكوكسيدات المعادن القلوية ويمكن من خلال هذه الطريقة تحضير اترات غير متناظرة.

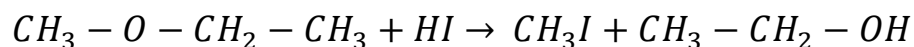


الخصائص الكيميائية:

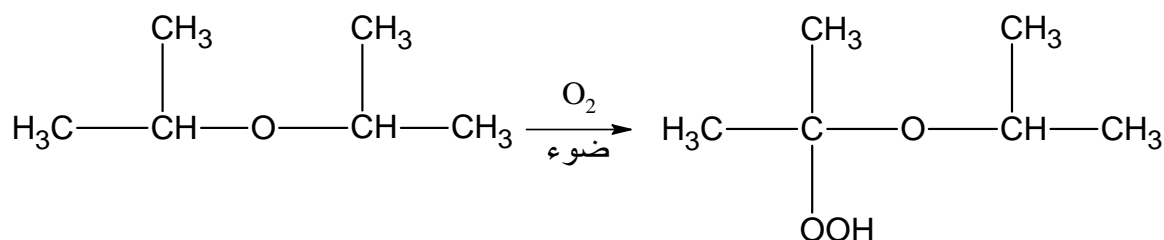
تعد الاتيرات مركبات خاملة كيميائياً تجاه معظم الكواشف التي تتفاعل مع الأغوال حيث انها لا تملك زمرة هيدروكسيل فعالة كيميائياً. فهي خاملة تجاه القلويات والمعادن القلوية.

- تفكك الاثيرات:

تتفاعل الاثيرات مع الحموض المعدنية المركزة مثل يود الهيدروجين حيث يتفاعل الاثير الالفاتي مع حمض يود الهيدروجين مشكلاً هالوجين الألكان (يود المتان) والغول.



لا تؤثر العوامل المؤكسدة على الاثيرات إلا في شروط قاسية، إلا أنه عند تعرض الاثيرات للهواء والضوء تتأكسد ببطء معطية بيروكسيدات قابلة للانفجار.



الثيولات

الثيولات: مركبات مشابهة للأغوال استبدل الكبريت فيها بالأكسجين.

تملك الصيغة العامة $R - SH$.

1- التسمية:

تضاف الـ 1000 إلى اسم الفحم الهيدروجيني الموافق لعدد ذرات الكربون الذي يحتويها المركب. كما تعرف الثيولات بتسمية شائعة المركبتانات. وعندما تكون SH كمتبادل فيشار إليها ((مركبتو)).

المتان تيول $CH_3 - SH$ متيل المركبتان

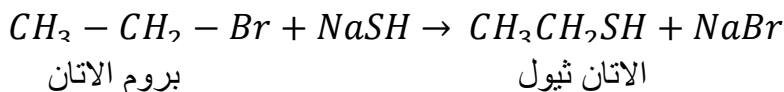
الأتان تيول $CH_3 - CH_2 - SH$ اتيل المركبتان

2- الخصائص الفيزيائية:

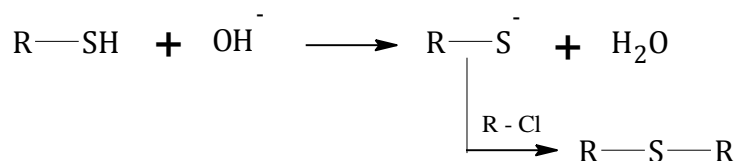
تمتلك الثيولات درجات غليان أقل من مثيلاتها من الأغوال ويعود سبب ضعف الترابط بين جزيئات الثيولات إلى ضعف الرابطة هيدروجين-كبريت حيث أن درجة غليان اتيل تيول $37^\circ C$ بينما درجة غليان الغول الاتيلي $78^\circ C$. تتميز الثيولات بضعف انحلالها في الماء. كما تتميز الثيولات برائحها الكريهة. وتضاف إلى غاز البوتان لإعطائه الرائحة الكريهة.

3- طرائق التحضير:

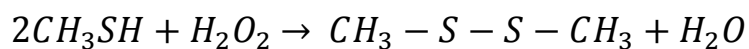
تتفاعل هيدرو سلفيدات الصوديوم مع هاليدات الألكيل معطية الثيولات حيث يتم التفاعل بآلية تبادل نكليوفيلي.



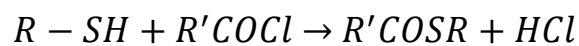
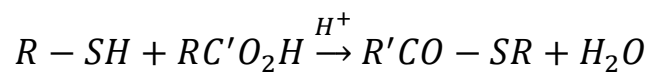
يمكن للثيولات تشكيل أملاح شبيهة بالأكوكسيدات تدعى ثيواتيرات أو مركبتيدات وفق التفاعل:



يمكن للتبؤلات أن تقوم بتفاعلات الأكسدة مشكلة مركبات كبريتية مختلفة، فمع الماء الأكسجيني تشكل ثنائي السلفيدات: H_2O_2



تتأثر التبولات مثل الأغوال بواسطة الحموض الكربوكسيلية أو مع كلوريدات الأسيل أو بلاماء الحموض:

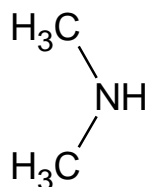


الفصل التاسع

الأمينات

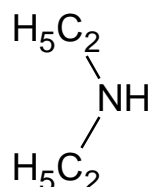
يطلق اسم أمينات على المركبات المشتقة من النشادر الناتجة عن استبدال جذر الكيلي بذرة هيدروجين أو ذرتي هيدروجين أو ثلاث ذرات هيدروجين حيث تحصل على أمين أولي أو أمين ثانوي أو أمين ثالثي.

متيل أمين $CH_3 - NH_2$



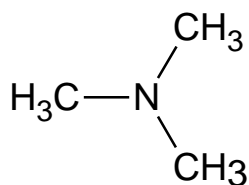
ثنائي متيل أمين

أمين أولي: $C_2H_5 - NH_2$ إثيل أمين

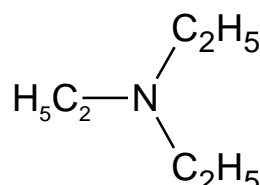


ثنائي إثيل أمين

أمين ثانوي:



ثلاثي متيل أمين



ثلاثي إثيل أمين

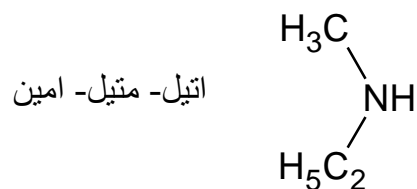
أمين ثالثي:

1- التسمية:

تدعى الامينات باضافة المقطع أمين الى نهاية اسماء جذور الفحوم الهيدروجينية الموافقة.

إثيل أمين $C_2H_5 - NH_2$

متيل أمين $CH_3 - NH_2$

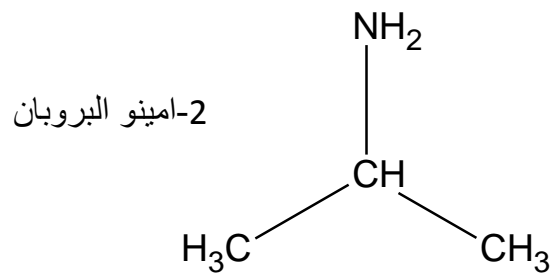


إثيل - متيل - أمين

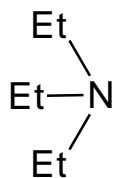
كما يمكن اعتبار زمرة الامينو $-NH_2$ متبادل في السلسلة الكربونية.

امينو المتان $CH_3 - NH_2$

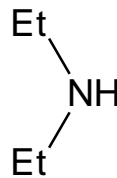
امينو الاتان $C_2H_5 - NH_2$



تسمى الامينات الثانوية والثالثية المتناظرة بوضع عبارة ثنائي أو ثلاثي قبل إسم الجذر ثم اضافة عبارة أمين.

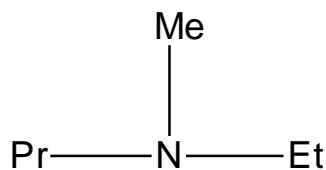


ثلاثي اتيل امين



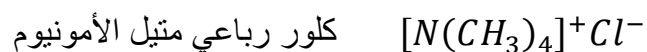
ثنائي اتيل امين

كما يمكن تسمية الامينات المختلطة كمشتقات N-ألكيلية للأمين الأطول جذراً.



(N-اتيل-N-متيل) بروبييل الأمين

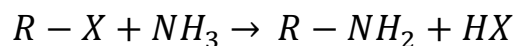
أما بالنسبة لمركبات الأمونيوم فتعد املاحاً للأمونيوم.



2- طرائق التحضير:

1- طريقة هوفمان:

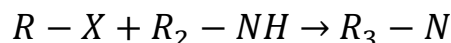
يتفاعل هاليدات الالكيل مع النشادر معطية أميناً أولياً:



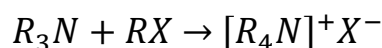
الا أن الامين الأولي يتفاعل مع زيادة من $R - X$ ليعطي أميناً ثانوياً:



ويتفاعل الامين الثانوي مع هاليد الالكيل ليعطي أميناً ثالثياً:

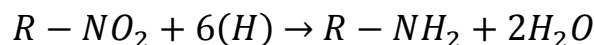
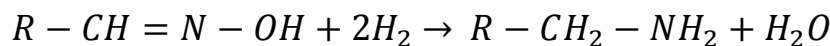
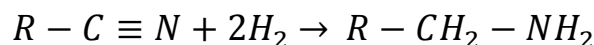


تعطي هذه الطريقة خليطاً من أمين أولي وثانوي وثالثي حتى الأمين الثالثي يتفاعل مع المشتق الهالوجيني ليعطي ملح أمونيوم رابعي.



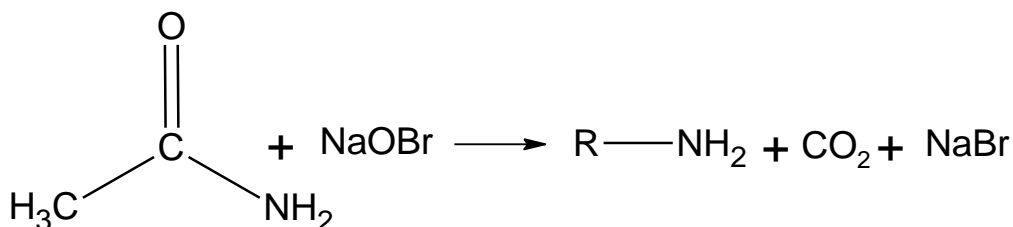
2- ارجاع المركبات الآزوتية:

يتم ارجاع النتريلات والاكسيمات والأميدات ومركبات النترو لا تعطي هذه التفاعلات إلا امينات أولية وتتم بهدرجة وساطية بـ $LiAlH_4$.



3- خسف هوفمان:

يتحول الأמיד الأولي عند معالجة بهيبوهاليد المعدن القلوي $NaOBr$ إلى أمين أولي تنقص سلسلته الكربونية عن السلسلة الكربونية للأמיד بمقدار ذرة كربون واحدة.



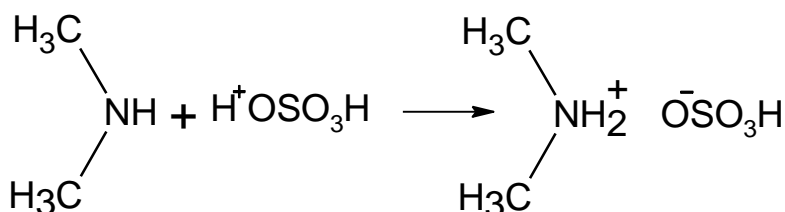
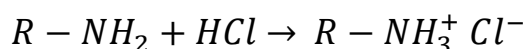
3- الخصائص الفيزيائية:

الفرد الأول هو متيل الأمين مركب غازي، بينما الأفراد التالية عبارة عن سوائل، والاقتران العليا عبارة عن أجسام صلبة وتتميز برائحة كريهة.

4- الخصائص الكيميائية:

تتمتع الامينات بصفة اساسية نتيجة لوجود ثنائية الكترونية (زوج الكتروني) حرة على ذرة الأزوت، وتتميز بنكليوفيلية واضحة لأصناف الامينات الثلاثة.

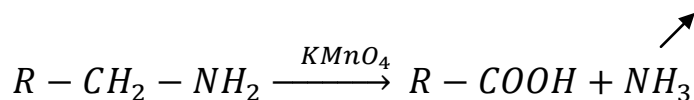
تتفاعل الامينات الأولية و الثانوية و الثالثية مع الحموض المعدنية مشكلة الأملاح الموافقة:



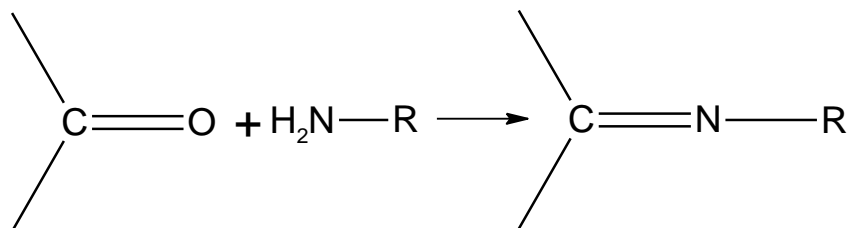
وبالتالي فان جميع الامينات حلولة في الماء في وسط حمضي حتى وإن لم تكن حلولة في الماء النقي.

- الاكسدة:

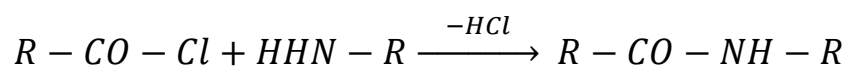
في حين أن اكسدة الأمينات الثالثية تقود الى $\text{R}_3\text{N}-\text{O}$ فان الزمرة الوظيفية الأمينية الأولية $-\text{NH}_2$ و الثانوية $-\text{N}-\text{H}$ تتحول الى نشادر:



تعطي الأمينات الأولية مع الالدهيدات والكيونات الايمينات (أسس شيف).

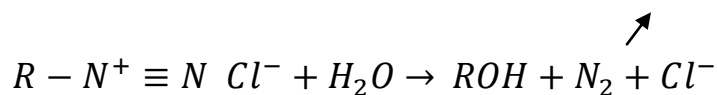
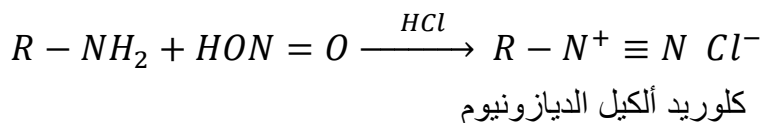


بينما نحصل على الأميدات بتفاعل الأمينات مع الحموض ومع كلوريدات الحموض وبإلاماء الحموض والاسترات.

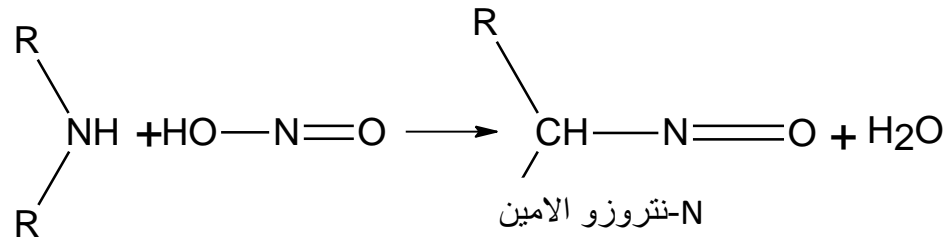


تفاعلها مع حمض الآزوتي:

يتفاعل الأمين الأولي مع حمض الآزوتي الذي يحضر بمزج محلول مبرد بالجليد من نترات الصوديوم NaNO_2 مع حمض HCl الممدد عند درجة الحرارة 0°C فيتشكل ملح ألكيل الديازونيوم الذي يتفاعل مع الماء معطياً الكحولات وينطلق الآزوت.



يعطي تفاعل حمض الآزوتي مع الامين الثانوي N-نتروزو الامين.



N-نتروزو الأمينات عبارة عن سوائل أو مواد صلبة ذات لون أصفر أما الأمينات الثالثية فلا تتفاعل مع حمض الآزوتي لعدم احتوائها على ذرة هيدروجين متصلة بذرة الآزوت.

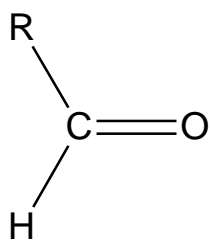
يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الامينات الثلاثة.

الفصل العاشر

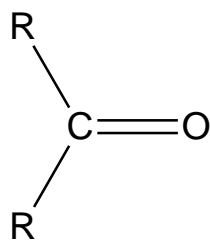
الألدهيدات والكيونات

Aldehydes and Ketones

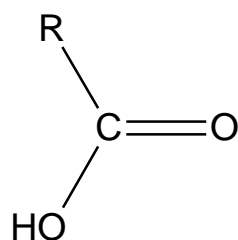
تدخل الزمرة الكربونيلية $C=O$ في بنية عدد كبير من الزمر الوظيفية، ولكن من هذه الزمر أهمية كبيرة في المركبات الموجودة في الطبيعة، وفيما يلي بعض هذه المركبات.



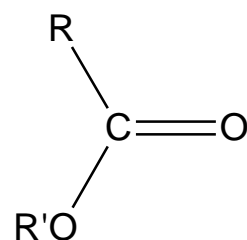
ألدهيد



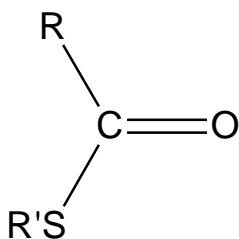
كيتون



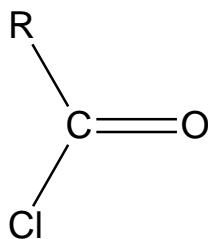
حمض كربوكسيلي



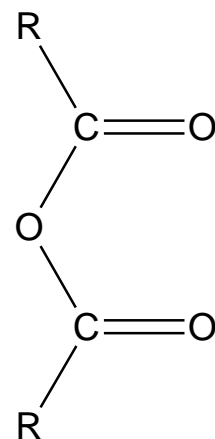
إستر



ثيوإستر

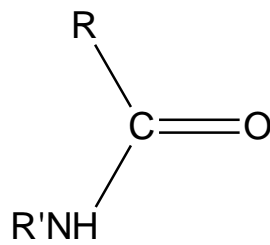
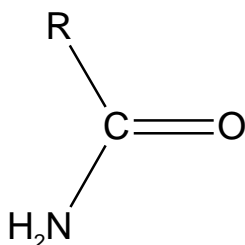


كلوريد الأسيل

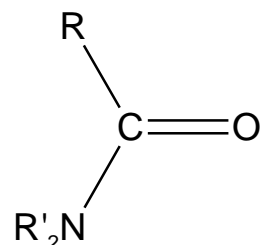


بلاماء الحمض

أنهيدريد



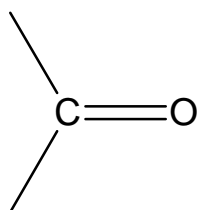
أميدات



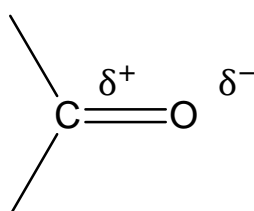
$R, R' =$ ألكيل أو أريل

1- الزمرة الوظيفية والصيغة العامة:

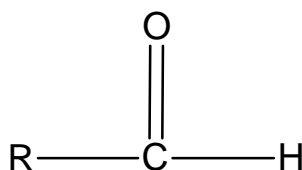
- تتميز الألدهيدات والكي-tonات بوجود الزمرة الوظيفية (زمرة الكربونيل).



- تكون الرابطة الثنائية في زمرة الكربونيل مستقطبة جزئياً بسبب الفرق في الكهرسلبية بين ذرتي الأكسجين والكربون، حيث تتوضع شحنة موجبة جزئية على ذرة الكربون وشحنة سالبة جزئية على ذرة الأكسجين.



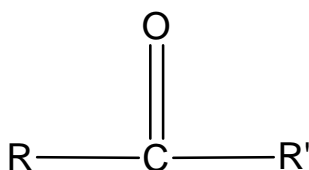
- في الألدهيدات ترتبط ذرة هيدروجين بزمرة الكربونيل:



حيث R جذر ألكيلي أو هيدروجين وتكون الزمرة $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—H}$ في طرف السلسلة.

- في الكي-tonات ترتبط زمرة الكربونيل بجذرين ألكيليين متماثلين أو غير متماثلين.

الصيغة العامة للكي-tonات:



2- تسمية الألهيدات والكيتونات:

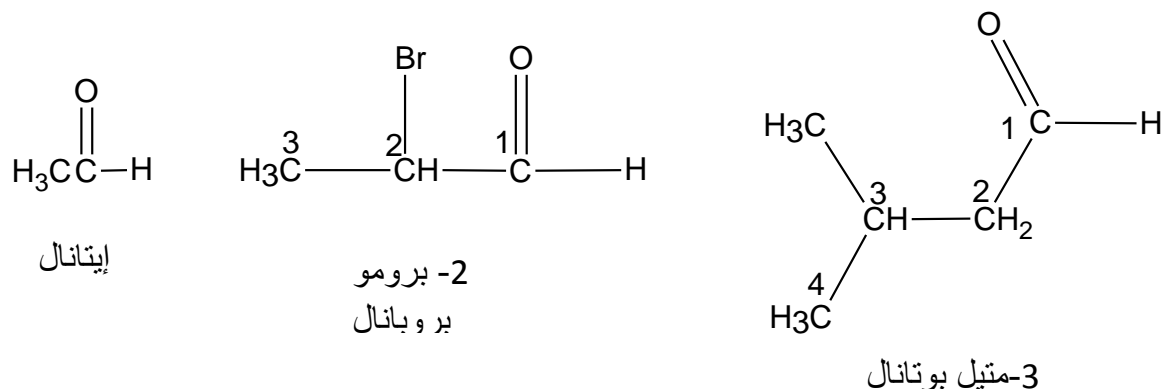
أولاً: تسمية الألهيدات:

أ- التسمية وفق الاتحاد الدولي (IUPAC):

- ترقيم أطول سلسلة كربونية بدءاً من ذرة كربون زمرة الكربونيل الألهيدية حيث تأخذ رقم (1).

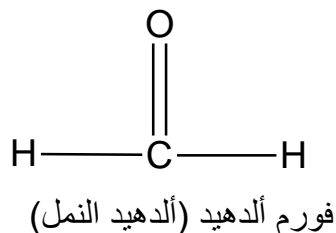
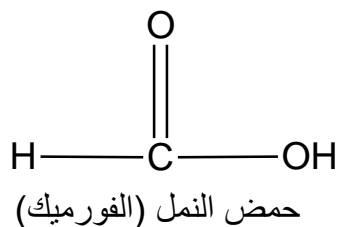
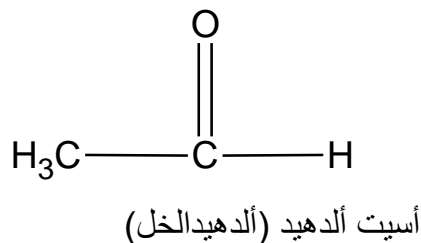
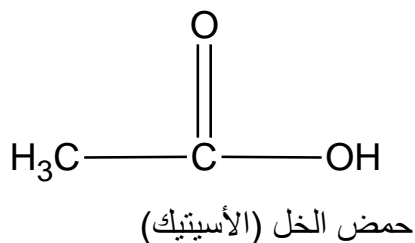
- تسمى التفرعات إن وجدت مسبقة بأرقامها.

- يسمى الألهيد باسم الألكان الذي يحوي العدد نفسه من ذرات الكربون متبوعاً باللاحقة (آل al) الدالة على زمرة الكربونيل الألهيدية.



ب- التسمية الشائعة:

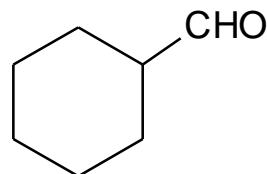
- تشتق أسماء الألهيدات من أسماء الحموض الكربوكسيلية الموافقة بإبدال اللاحقة (إيك) في الحمض بكلمة ألهيد.



- عندما ترتبط الزمرة الألدهيدية CHO - إلى حلقة أليفاتية يسمى المركب وفق IUPAC بإضافة اللاحقة كاربألدheid أو كاربوكسالدهيد على اسم السيكلو ألكان (حلقي الألكان).

سيكلوهكسان كاربألدheid

أو سيكلوهكسان كاربوكسالدهيد

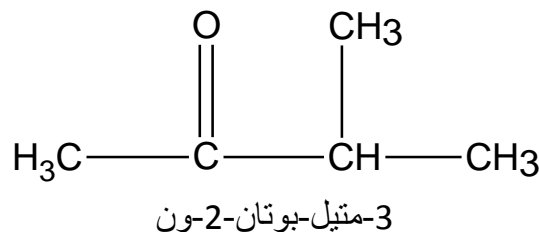
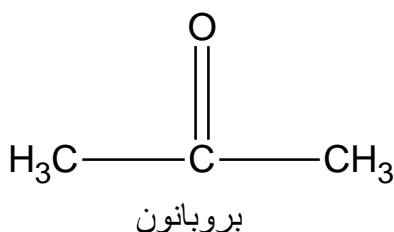


- عند ترقيم الحلقة تأخذ ذرة الكربون المرتبطة بالزمرة CHO - الرقم 1.

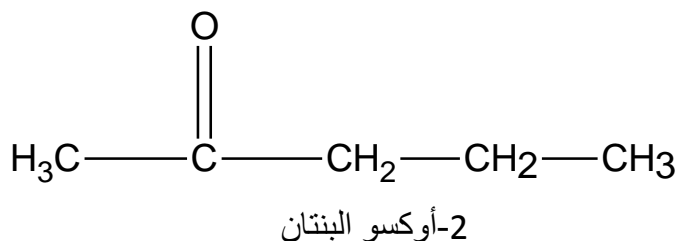
ثانياً: تسمية الكيتونات:

آ- التسمية وفق الإتحاد الدولي (IUPAC):

- ترقيم أطول سلسلة كربونية من الطرف الأقرب إلى زمرة الكربونيل.
- تسمى التفرعات إن وجدت مسبقة بأرقامها.
- يسمى الكيتون باسم الألكان الذي يحوي العدد نفسه من ذرات الكربون مع اضافة اللاحقة (ون one) مسبقة برقم ارتباطها بالسلسلة.

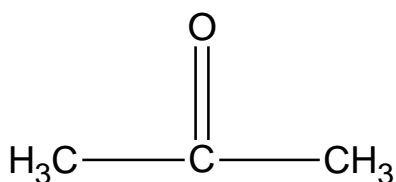


- تشتق تسمية الكيتونات أيضاً باضافة اللاحقة أوكسو (OXO) إلى اسم الفحم الهيدروجيني المشتقة منه.



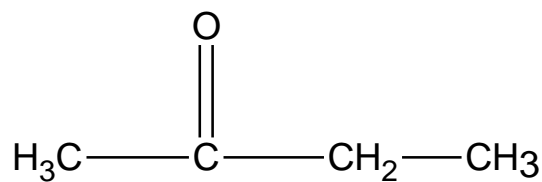
ت- التسمية الشائعة:

- تشتق أسماء الكيتونات من تسمية الجذور الألكيلية المرتبطة بزمرة الكربونيل يليها كلمة كيتون.



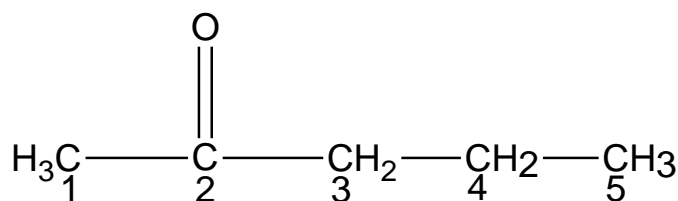
ثنائي متيل كيتون

(أسيٲون)



إتيل متيل كيتون

- وهكذا يمكن أن يعطى الكيتون إحدى التسميات الآتية:

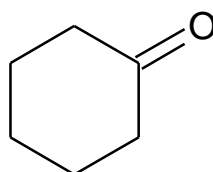


بنٲان-2 ون

2-أوكسو البنٲان

(متيل بروبيل-كيتون)

- تسمى الكيتونات الحلقية بإضافة اللاحقة ون إلى إسم سيكلو ألكان الموافق.



سيكلوهكسانون

3- تحضير الألهيدات والكيتونات:

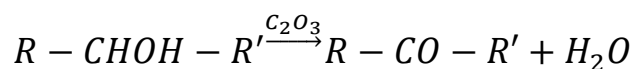
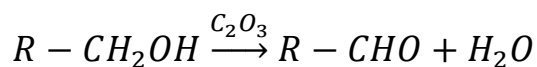
يمكن تحضيرها بإحدى الطرائق الآتية:

1- أكسدة الأغوال الأولية و الثانوية باستخدام ثاني كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي كمادة

مؤكسدة.

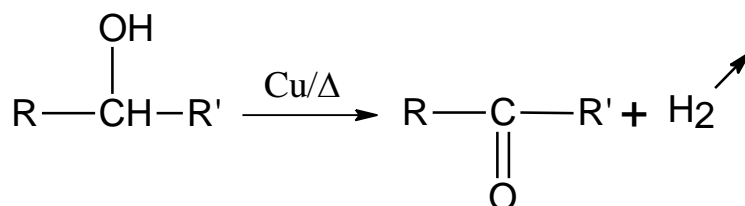
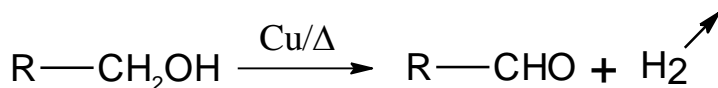
عند أكسدة الأغوال الأولية يجب أخذ الاحتياطات اللازمة لكي لا تستمر عملية أكسدة

الألهيدات المتكون إلى الحمض الكربوكسيلي.



2- نزع الهيدروجين من الكحولات.

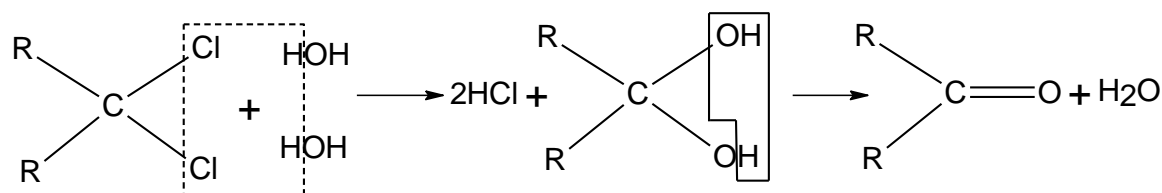
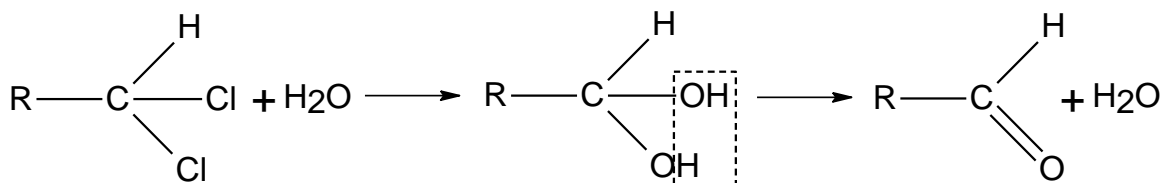
عند إمرار أبخرة الكحولات الأولية أو الثانوية على مسحوق النحاس الناعم المسخن حتى الدرجة (250 – 400°C) ينفصل منها الهيدروجين وتتكون الألهيدات أو الكيتونات.



تمتاز هذه الطريقة عن طريقة الأكسدة بأنها تقف عند مرحلة تكون المركب الكربونيلي.

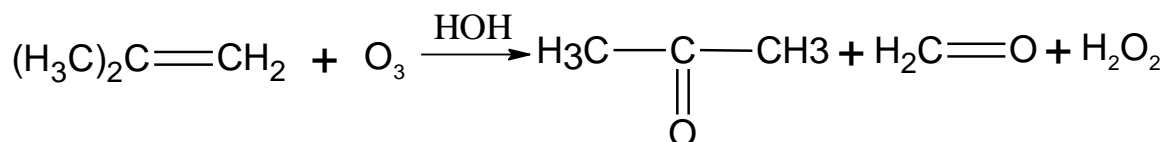
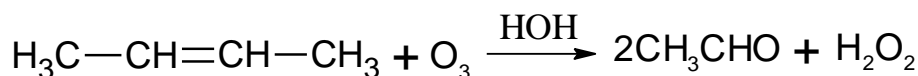
3- حلمهة المركبات توأمية الهالوجين.

تحتوي هذه المركبات ذرتي هالوجين مرتبطتين إما بذرة كربون واحدة أولية أو ثانوية. تعطي حلمهة هذه المركبات في الحالة الأولى ألهيدات، أما في الثانية كيتونات.



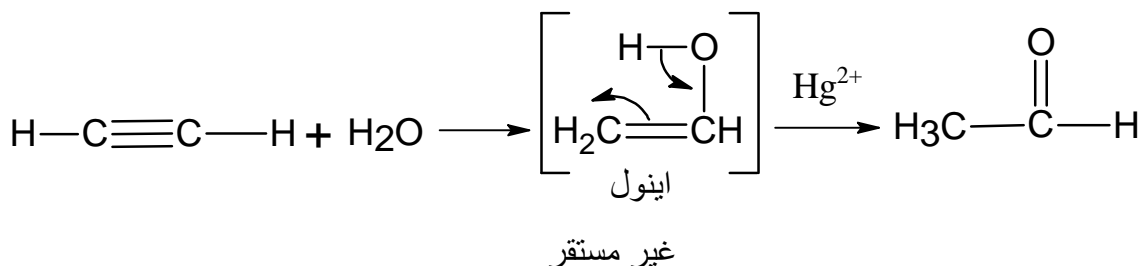
4- معالجة الألكانات (الأوليفينات) بالأوزون:

يعطي الألكن المستقيم السلسلة ألهيداً، أما متفرع السلسلة فيعطي كيتوناً.

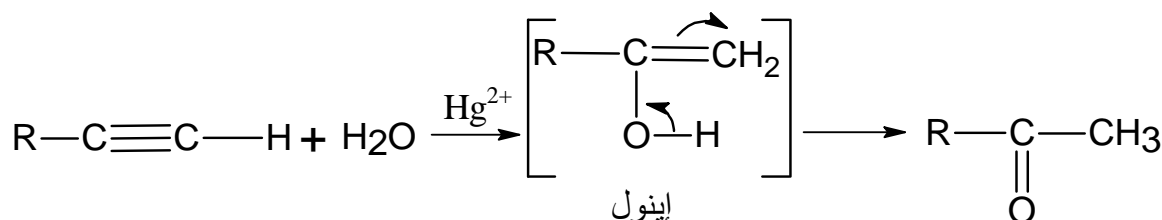


5- الإماهة الواسطية للأستيلينات:

يتفاعل الاستيلين مع الماء في وجود بعض الحفازات مثل حمض الكبريت الحاوي على كبريتات الزئبق مكوناً الاسيت ألهيد.



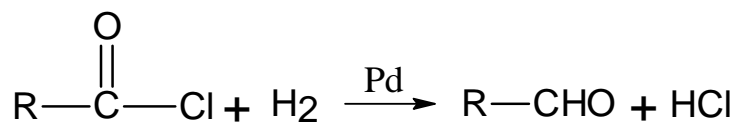
أما الأستيلينات الأخرى فتعطي جميعها كيتونات، ولذلك لا تصلح هذه الطريقة لتحضير باقي الألهيدات. تجري التفاعلات مع الاستيلينات وفق قاعدة ماركوفنيكوف.



طرائق خاصة لتحضير الألهيدات:

1- إرجاع كلوريدات الحموض (إرجاع روزنموند):

يتحول كلوريد الحمض بوجود حفاز (البالاديوم المرسب على كبريتات الباريوم) إلى ألدهيد، وذلك بامرار تيار من الهيدروجين في محلول يغلي من كلوريد الحمض في مذيّب فحمي هيدروجيني.



4- الخواص الفيزيائية:

1- الألهيدات:

- أبسطها الفورم ألدهيد وهو غاز في الدرجة العادية من الحرارة يسمى محلوله في الماء بتركيز (40%) الفورمالين ويستخدم كمادة حافظة. الألهيد الثاني هو الاسيت ألدهيد ويغلي في الدرجة 21°C . الألهيدات التالية سوائل، أما الألهيدات العليا فمواد صلبة.
- درجات غليانها أخفض من درجات غليان الأغوال الموافقة، درجة غليان الأسيت ألدهيد 21°C بينما يغلي الكحول الاتيلي عند 78.5°C ، ويعلل ذلك بعدم قدرة الألهيدات على تشكيل روابط هيدروجينية.

- تذوب الأدهيدات الدنيا في الماء بجميع النسب ويقل ذوبانها بازدياد كتلتها الجزيئية ولكنها جميعها تذوب في الأغوال والإيتر.
- الدنيا روائحها نفاذة، أما العليا فروائحها تشبه روائح الأزهار.

2- الكيتونات:

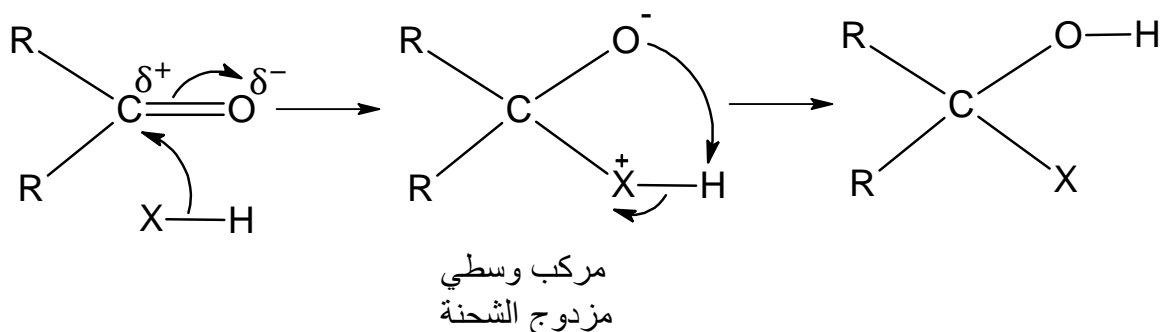
- أبسطها الاستيون ويغلي في الدرجة 56°C . الافراد التالية سوائل أما العليا فهي صلبة، الدنيا تنحل في الماء أما العليا فتتخل في الأغوال والايتر. الأفراد الدنيا لها روائح مميزة أما الوسطى فروائحها تشبه رائحة النعناع.

- تفاعلات الأدهيدات والكيتونات:

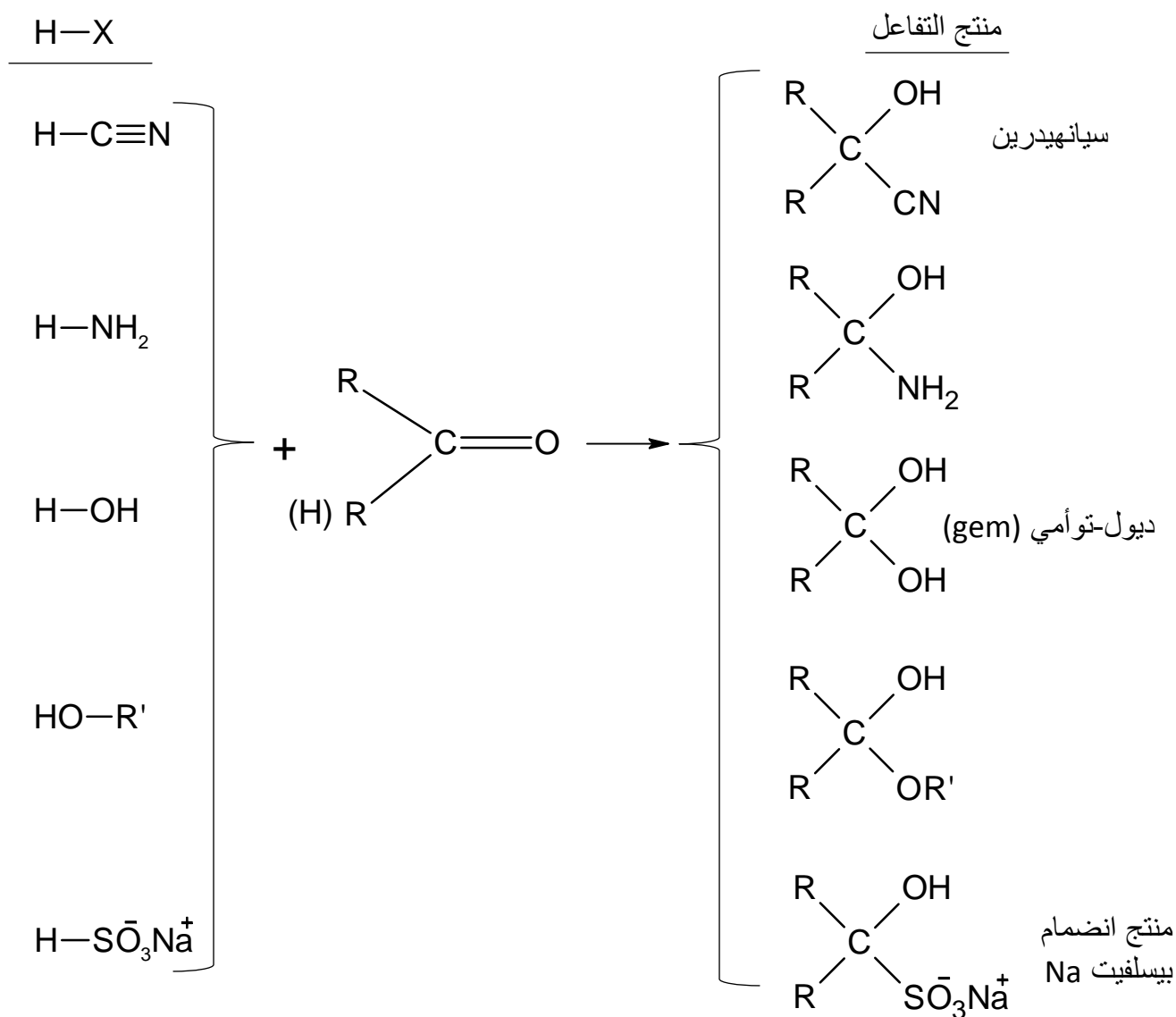
- يمكن تصنيف تفاعلات الأدهيدات والكيتونات إلى عدة مجموعات حسب نوع التفاعل والزمرة التي تشارك فيه.
- 1- الهجوم النوكليوفيلي على زمرة الكربونيل.
- 2- الهجوم الالكتروفيلي على زمرة الكربونيل.
- 3- التوتوميريا الكيتو-اينولية (التصاوغ النزوحي).
- 4- أكسدة الأدهيدات والكيتونات.
- 5- تفاعلات أخرى.

1- تفاعلات الأدهيدات والكيتونات مع النوكليوفيلات:

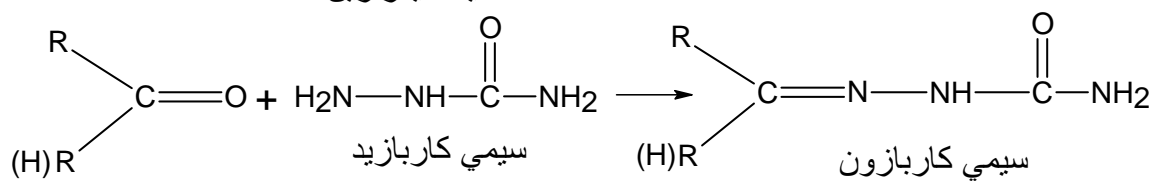
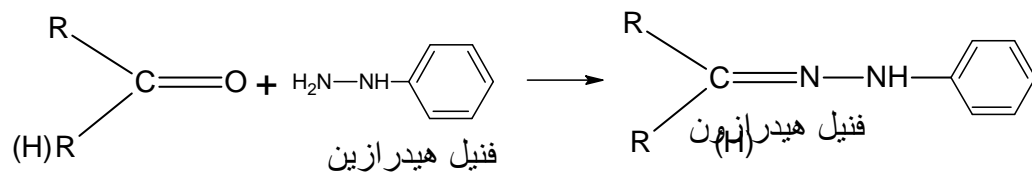
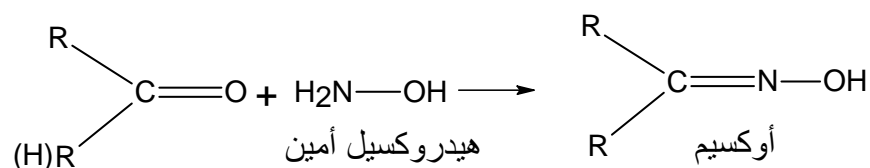
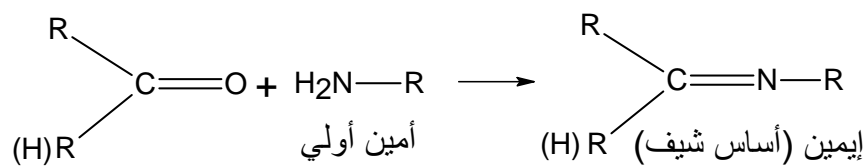
- وتشمل نوعين من التفاعلات: النوع الأول تفاعلات الاضافة (الضم) addition والنوع الثاني وهو يلي تفاعلات الاضافة. يحصل في البداية اتحاد المواد المتفاعلة إلى بعضها بتفاعلات الاضافة، تليها تفاعلات التكاثف condensation التي ينتج عنها خروج جزيئات الماء أو الغول.
- يبدأ النوعان من التفاعلات ببداية متشابهة تبدأ بهجوم نوكليوفيلي على ذرة كربون الزمرة الكربونيلية:



ويتضمن الجدول التالي بعض تفاعلات الاضافة (الضم) إلى الألدهيدات والكي-tonات:



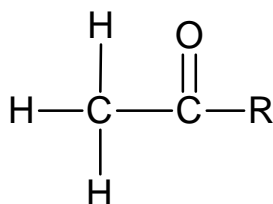
وفيما يلي أهم تفاعلات الألدهيدات والكيونات مع المركبات الأميدية:



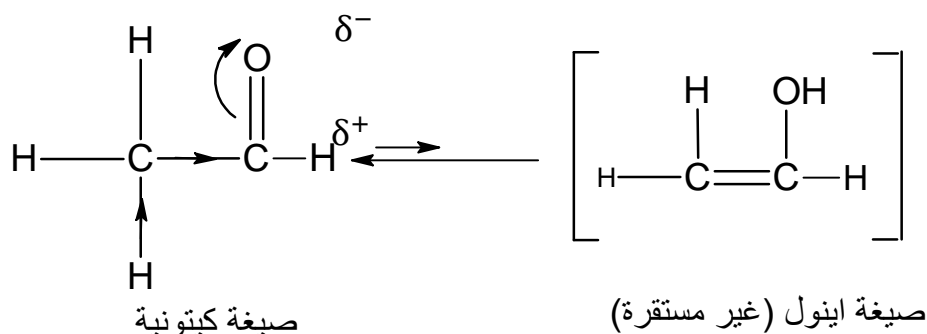
تتحلل منتجات التكاثف بغليها مع حمض معدني ممدد، وذلك بآلية معاكسة لآلية تكونها.

2- التوتوميريا الكيتو-اينولية في الألدهيدات والكيونات Keto-Enol Tautomerism:

- تتحول المركبات ذات الصيغة:



والحاوية هيدروجينات زلوقة (حمضية) في الموقع α إلى أنيونات نتيجة لانتقال بروتون من ذرة الكربون المجاورة للزمرة الكربونيلية إلى ذرة الأكسجين الكربونيلية:



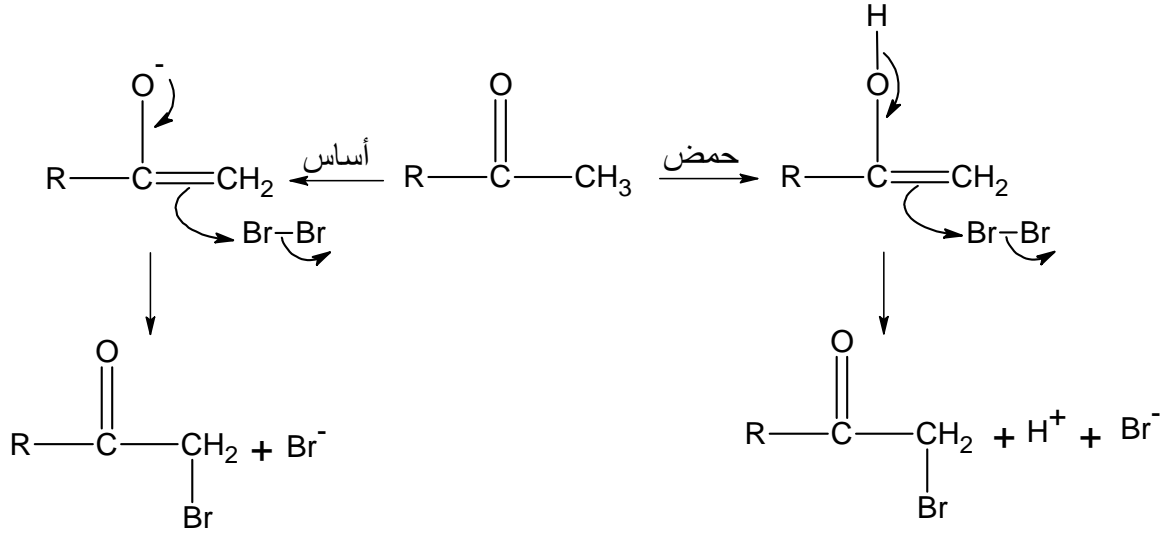
- تدعى المصاوغات البنوية (التركيبية) التي تتحول إلى بعضها بعضاً بسرعة (توتوميرات)، وتصادف ظاهرة التوتوميريا هذه في المركبات الحاوية على ذرة هيدروجين فعالة وهي المرتبطة بكربون مجاور للكربونيل، ويطلق مثل هذه الهيدروجينات الهيدروجينات الحمضية أو الزلوقة.

- يجب التمييز بين التوتوميريا والطنين، فالتوتوميرات موجودة فعلاً وتتحول إلى بعضها بسرعة، أما البنى الطنينية فهي تكتب لمركب مترافق (ميزوميري) وحيد، وأي صيغة منها لا تكفي بمفردها للتعبير عن بنية هذا المركب والصيغة الحقيقية له هي هجين طنيني للصيغ الطنينية التي يمكن كتابتها له.

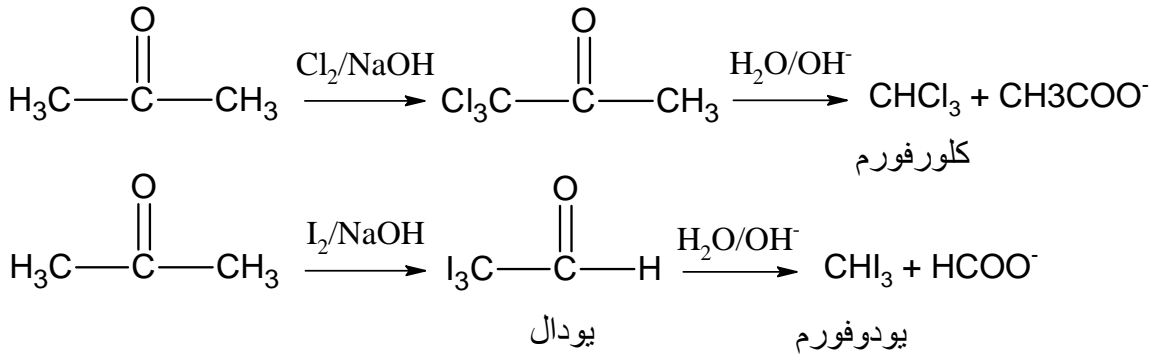
- تعد أنيونات الاينوليات المتكونة من الألدهيدات والكيونات مراحل وسطية في عدد من التفاعلات، سندرس منها اللجنة والتكاثف الألدولي.

3- هلجنة الألهيدات والكيئونات:

- تنهلجن الألهيدات والكيئونات بسرعة بواسطة الهالوجينات (بما فيها اليود) وذلك عند ذرة الكربون المجاورة للزمرة الكربونيلية.
- تزداد سرعة التفاعل عند استعمال القلويات والحموض الممددة.

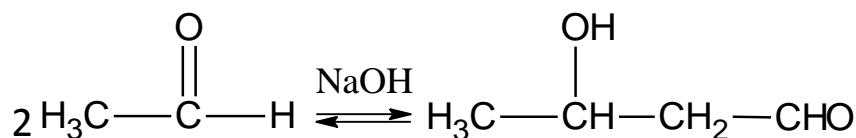


- إذا استعملت زيادة من الهالوجين فإنه يحصل إبدال جميع ذرات الهيدروجين في الموضع α بذرات هيدروجين.



4- التكاثف الألدولي والتفاعلات المتعلقة به:

- تتفاعل المركبات الكربونيلية في وسط قلوي مع نفسها، أو مع المركبات الأخرى الحاوية على زمرة متيل أو زمرة متيلين فعالة والزمرة الفعالة هي التي تقع في الموضع α بالنسبة للزمرة الكربونيلية.

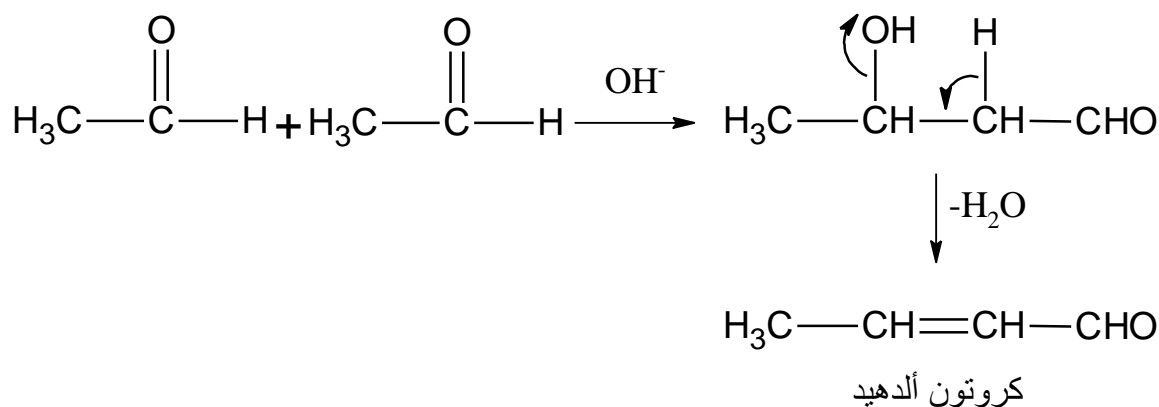


3-هيدروكسي بوتانال

(ألدول)

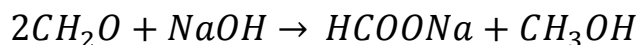
- يجري هذا التفاعل الذي يطلق عليه اسم (التكاثف الألدولي لأن المنتج يحوي زمرة الألدهيد والزمرة الغولية) عن طريق أنيون الأينولات الذي يتكون نتيجة انتزاع بروتون من زمرة المتيل أو المتيلين الفعالة بواسطة القلوي. يقوم أنيون الأينولات المتكون بدور نوكلوفيل يهاجم ذرة كربون الزمرة الكربونيلية لجزيء آخر.

- تفقد الألدولات الماء بسهولة نظراً لوجود زمرة هيدروكسيلية في الموضع α مجاورة لذرة هيدروجين فعالة في الموضع α ، لأن ظروفها لهذه تساعد على فقدان الماء. يتفاعل الأسيت ألدهيد مع نفسه تحت هذه الشروط بتسخينه منفرداً أو مع قليل من قلوي معطياً الكروتون ألدهيد، ولذلك أطلق على هذا التفاعل اسم التكاثف الكروتوني.



تفاعل كانيزارو: مع الفورم ألدهيد

- يشذ الفورم ألدهيد عن الألدهيدات والكي-tonات عند معالجته بالقلويات حيث يتأكسد جزئي على حساب جزئي آخر ويطلق على هذا التفاعل تفاعل كانيزارو.



- جميع الألدهيدات التي لا تحوي ذرة هيدروجين في الموضع α تستجيب لتفاعل كانيزارو مثل ثلاثي ميثيل أسيت ألدهيد $(CH_3)_3C - CHO$ والبنزالدهيد. أما الكي-tonات فلا تستجيب لهذا التفاعل.

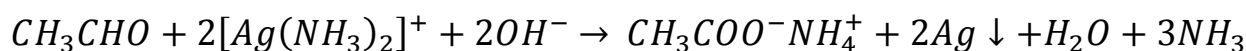
5- أكسدة الألدهيدات والكي-tonات:

- تحوي الألدهيدات على ذرة هيدروجين متصلة بذرة كربون الزمرة الكربونيلية وذلك فهي تتأكسد بسهولة، بينما يحدث ذلك بالنسبة للكي-tonات ولذلك يستعمل تفاعل الأكسدة للتفريق بين الألدهيدات والكي-tonات.

- يوجد تفاعلان يستخدمان للتفريق بين الألدهيدات والكي-tonات.

أ- اختبار تولين:

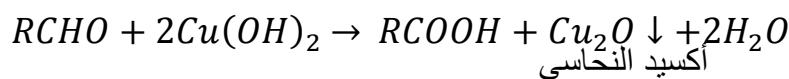
والعامل المؤكسد في هذا الاختبار هو محلول نترات الفضة النشادرية الذي يؤكسد الألدهيد إلى حمض على هيئة ملح نشادري، بينما يُرجع كاتيون الفضة إلى معدن الفضة الحر الذي يترسب على جدران أنبوب الاختبار على هيئة مرآة فضية.



ب- بواسطة محلول فهلنغ Fehling:

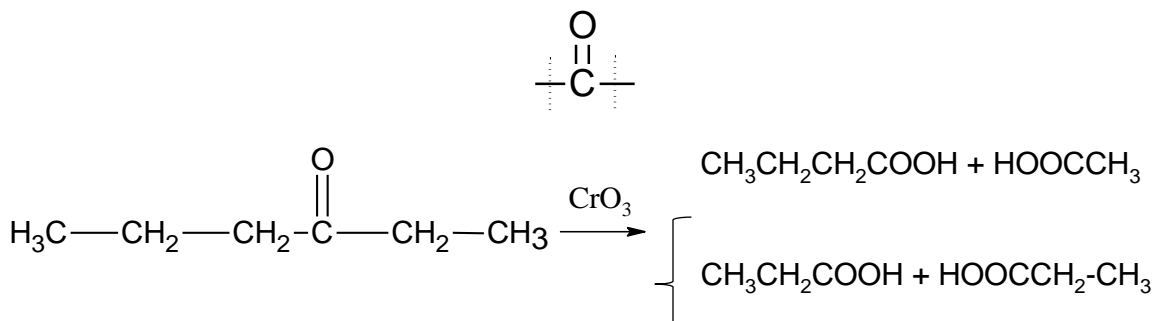
يحضر المحلول بمزج محلولين A و B: محلول كبريتات النحاس (A) ومحلول قلوي يحتوي على طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم (B).

- ينتج عن المزج محلول لونه أزرق نيلي يحتوي على أيون النحاس الذي على شكل معقد مع الطرطرات والذي يقوم بدوره بأكسدة الألدهيد، بينما هو يُرجع إلى أكسيد النحاس الأحمر (أو معدن النحاس) الذي يترسب على جدران أنبوب الاختبار.



كان هذا التفاعل يستخدم كطريقة تحليلية في تعيين كمية السكريات المرجعة (السكريات الألدهيدية) في الدم والبولة. أما الآن فتستخدم أجهزة حديثة.

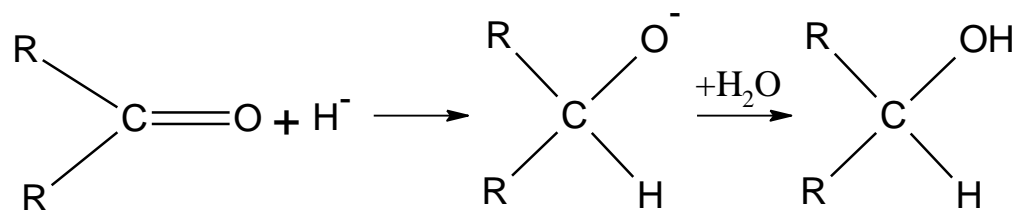
أما الكيتونات فلا تستجيب لهذين التفاعلين، إلا أنها تتأكسد بفعل المؤكسدات القوية والتسخين الطويل مما يؤدي إلى تحطيمها وفصم الرابطتين.



6- تفاعلات أخرى:

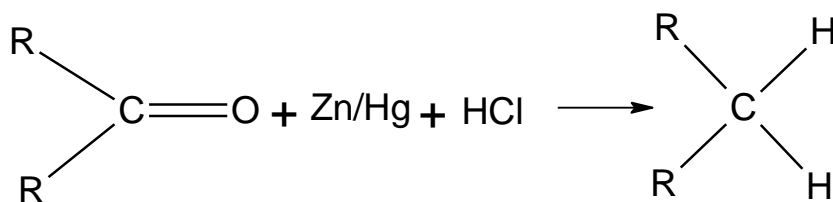
أ- إرجاع الألدهيدات والكيتونات:

يمكن إرجاع الألدهيدات أو الكيتونات إلى الأغوال الأولية أو الثانوية على الترتيب. والمرجعات المستخدمة في تفاعلات الإرجاع هذه هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH_4 أو بوروهيدات الصوديوم NaBH_4 . ويبدأ التفاعل بهجوم أيون الهيدريد السالب H^- على كربون الكربونيل.



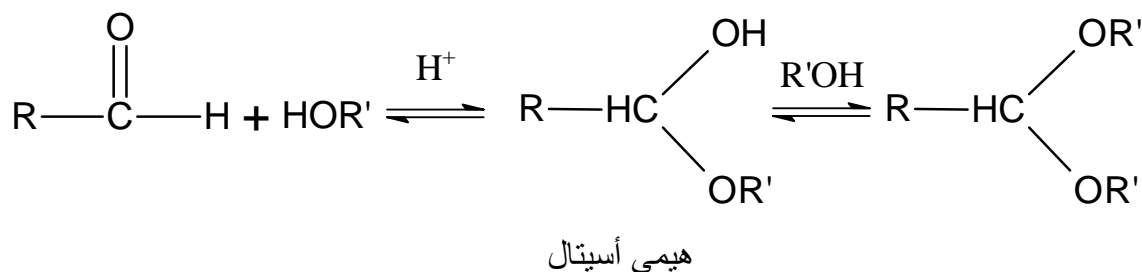
- يمكن تحقيق التفاعل الوارد أعلاه إما بالهيدروجين الوليد (Zn/HCl) أو بالهدرجة الواسطية (Ni/H_2) حيث تتكون الأغوال.

- إذا استعمل في الإرجاع ملحمة الزنك وحمض كلور الماء يستمر الإرجاع حتى يتكون الفحم الهيدروجيني الأم. يعرف هذا التفاعل بإرجاع كليمنسون.



ب- تكوين الأسيتالات والكيثالات:

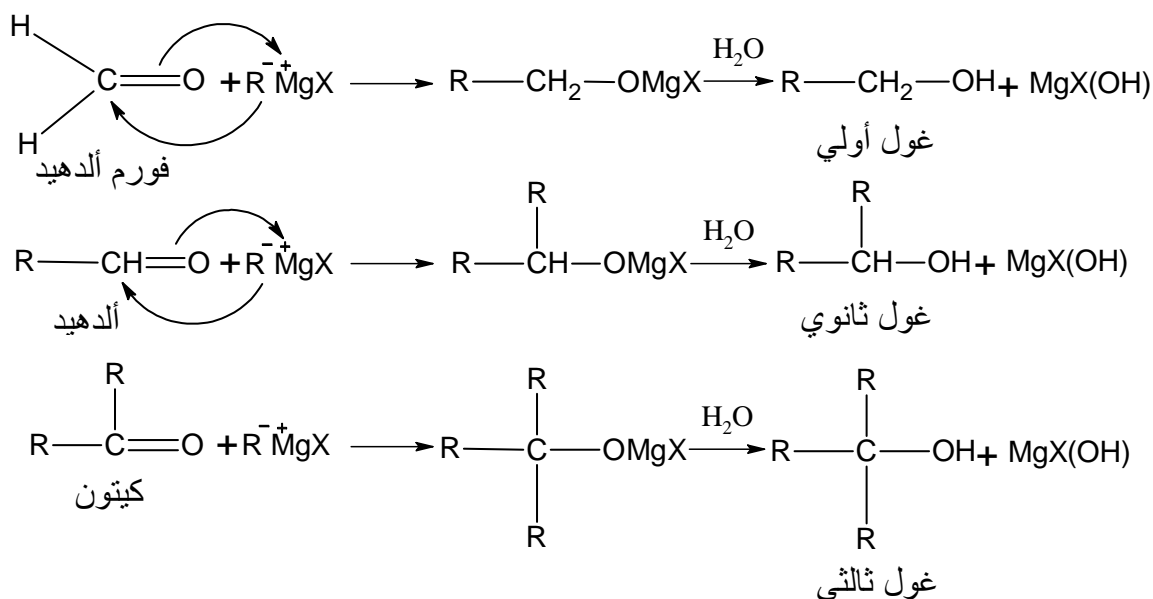
➤ تتفاعل الألدهيدات مع الأغوال بالإضافة فتنشكّل هيمي أسيتالات وقد درسنا معادلة هذا التفاعل في تفاعلات إضافة الأغوال إلى الألدهيدات. إذا جرى التفاعل بوجود حفاز حمضي يستمر تفاعل الهيمي أسيتالات مع الغول ليعطي أسيتالات.



- أما الكيتونات فتتفاعل بصعوبة مع الأغوال معطية الكيثالات.
- تتحلّمه الأسيتالات والكيثالات بواسطة وليس القلويات معطية المواد الأولية التي تكونت منها.
- ترجع أهمية الأسيتالات إلى أنها تستخدم في حماية الزمر الألدهيدية خلال التفاعلات التي تجري على أجزاء أخرى من الجزيء.

ت- تفاعلها مع مركبات غرينيار (هاليدات ألكيل المغنزيوم $RMgX$):

- تتفاعل مركبات غرينيار بالإضافة مع المركبات الكربونيلية مكونة مركبات بينية تعطي عند حلمتها منتجات تتوقف على بنية المركب الكربونيلي المستعمل. فمع الفورم ألدهيد تعطي أغوالاً ثانوية ومع الألدهيدات الأخرى تعطي أغوالاً ثانوية، أما مع الكيتونات فتعطي أغوالاً ثالثية.

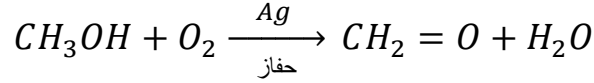


5- أهم الألهيدات:

فورم ألدهيد:

- غاز رائحته نفاذة، يغلي في الدرجة (19°C-)، يذوب جيداً في الماء معطياً محلولاً ساماً يدعى (فورمالين وتركيزه التجاري 37%). له تأثير قاتل على البكتريا ولذلك يستعمل كمضاد للتعفن ومادة حافظة.

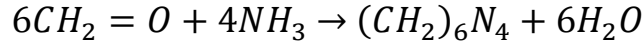
- **تحضيره:** يحضر بأكسدة الميثانول بالمؤكسدات العادية أو بالأكسدة الوسطية بالهواء وبوجود الفضة أو البلاتين كحفازات.



- تفاعلاته:

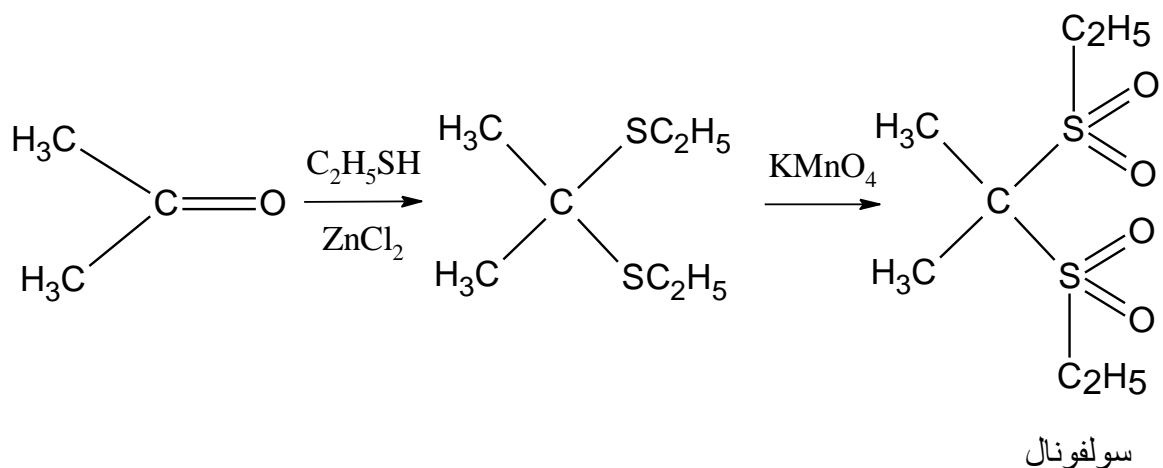
- يخضع لتفاعل الاضافة المميزة للألهيدات، كما أن له تفاعلات مميزة خاصة به.

- يشكل عند تسخينه مع النشادر مركباً حلقياً يدعى سداسي ميثيلين تترامين (اليوروتروبين) الذي يستخدم كمطهر للمسالك البولية.



الاسيتون:

- سائل معتدل يغلي في الدرجة (56°C) ويذوب جيداً في الماء.
- يوجد في بول المرضى بالسكري.
- يتحول بفعل هيبوهاليت الصوديوم إلى الهالوفورم شأنه في ذلك شأن جميع الكيتونات المتبلية (التفاعل الهالوفورمي).
- تشتق منه المادة المنومة (سلفونال *Sulphonal*)، وذلك بأكسدة ثنائي إينل تيوكيتال الأسيتون.



الفصل الحادي عشر

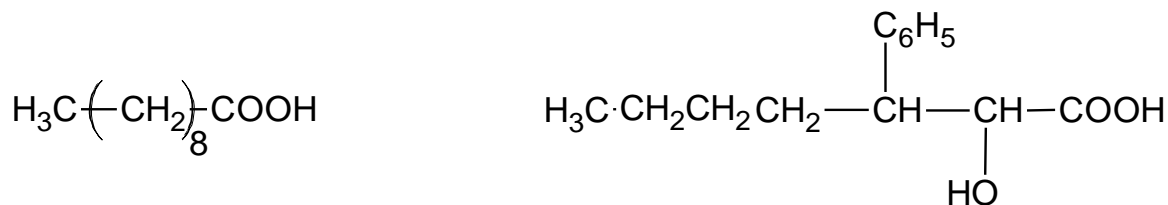
الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

Carboxylic Acids and their Derivatives

تحتوي هذه الحموض على الزمرة الوظيفية $COOH$ - التي تسمى زمرة الكربوكسيل (والتسمية مشتقة من كلمتي كربونيل وهيدروكسيل).

1- التسمية:

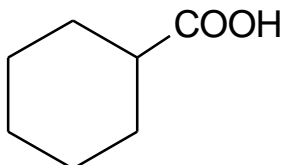
تسمى الحموض الكربوكسيلية وفق التسمية الدولية IUPAC بإضافة اللاحقة (ويك oic) إلى اسم الألكان المتخذ كأساس في التسمية، وترقم السلسلة اعتباراً من ذرة كربون الزمرة الكربوكسيلية وتأخذ الرقم 1، وتوضع كلمة حمض في بداية التسمية.



حمض ديكانويك

حمض 2-هيدروكسي-3-فينيل هبتانويك

- يمكن تسميتها بإضافة المقطع (كربوكسيليك) إلى اسم الألكان، على أن يبدأ الترقيم اعتباراً من ذرة كربون الحلقة التي يرتبط بها زمرة الكربوكسيل.

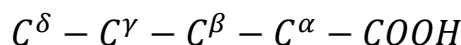


حمض سيكلو هكسان كربوكسيليك

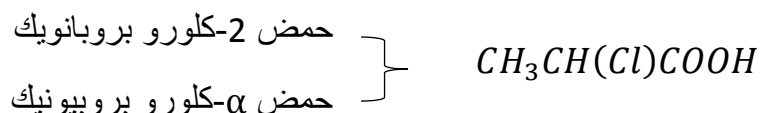
- يمكن أن تسمى الحموض حسب مصدرها في الطبيعة. وفيما يلي جدول بأسماء بعض الحموض حسب مصدرها الطبيعي.

المصدر في الطبيعة	الصيغة	اسم الحمض وفق IUPAC	اسم الحمض من مصدره الطبيعي
النمل Formica	$HCOOH$	ميتانويك	1- النمل (الفورميك)
الخل Acetum	CH_3COOH	إيتانويك	2- الخل (الأسيتك)
	CH_3CH_2COOH	بروبانويك	3-
الزبدة Butter	$CH_3CH_2CH_2COOH$	بوتانويك	4- الزبدة (بيوتيريك)
الفاليريانا Valeriane	$CH_3(CH_2)_3COOH$	بنتانويك	5- فاليريك
زيت النخيل Palm Oil	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	هكساديكانويك	6- النخل (بالميتيك)

- هناك نمط قديم في تسمية الحموض، وفيه تحدد مواضع ذرات كربون السلسلة بحروف لاتينية، ولا يزال هذا النمط في التسمية مستعملاً.



وهكذا يسمى المركب الآتي:



يلاحظ أن الحرف α في هذه التسمية يقابل الرقم 2 في التسمية الدولية.

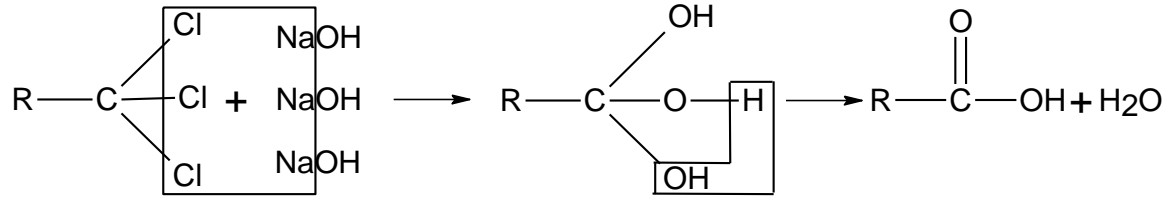
2- الطرائق العامة لتحضير الحموض الكربوكسيلية:

1- تتأكسد الأغوال الأولية إلى ألدهيدات ثم إلى حموض إذا تمت الأكسدة بواسطة CrO_3 .



أما إذا استعملت المؤكسدات القوية مثل $KMnO_4$ أو حمض الآزوت المركز فإن الأكسدة تستمر إلى نهايتها معطية الحموض الكربوكسيلية فقط.

2- حممة مشتقات الفحوم الهيدروجينية ثلاثية الهالوجين، و التي ترتبط فيها ذرات الهالوجين بالذرة الكربونية نفسها. و يتم التفاعل بالتسخين و بوجود مادة قلوية :



3- الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية:

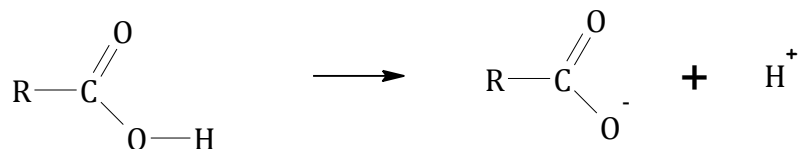
- الحموض الكربوكسيلية الثلاثة الأولى سائل لها روائح نفاذة و تنحل انحلالاً تاماً في الماء.
- أما الحموض التالية فسوائل زيتية القوام، رديئة الانحلال في الماء و لها رائحة الزبدة الفاسدة.
- تزداد درجة غليانها و تقل قابليتها للذوبان في الماء و تختفي روائحها النفاذة بازدياد وزنها الجزيئي. و تصبح هذه الحموض صلبة ابتداءً من حمض اللوريك (الغار) الحاي على 12 ذرة كربونية.

3- الخواص الكيميائية للحموض الكربوكسيلية:

1- **تأيئها *Lonization***: أكثر الخواص الكيميائية تمييزاً للحموض الكربوكسيلية تأيئها. و يمكن تعليل ذلك بسببين:

- آ- تنزاح الإلكترونات الرابطة الثنائية في الزمرة الكربونيلية باتجاه ذرة الأكسجين الأكثر كهربية مما يؤدي إلى تكون شحنة موجبة جزئية مع ذرة الكربون تستدعي إنزياح الإلكترونات على طول الرابطة $O-H$ و $C-OH$ مبتعدة عن ذرة الهيدروجين، وهذا يضعف ارتباط الأخيرة بجزء الحمض ويسهل بالتالي تأيئها.

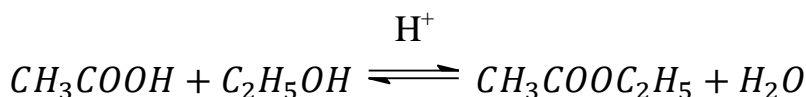
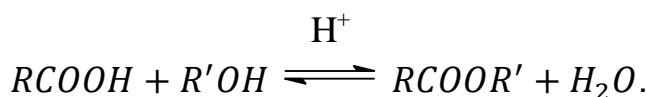
- يمكن أن ينفصل بروتون الحمض بوجود مادة قلوية، كما يمكن أن يحصل التأين بوجود مادة مستقبلة للبروتون H_2O ، بينما لا يحصل هذا التأين في مذيبات عضوية فحمية هيدروجينية.



- إن الحموض الكربوكسيلية أضعف كثيراً من الحموض المعدنية، و هي من جهة أخرى أقوى من حمض الكربون، و لهذا فهي قادرة على تحرير ثنائي أكسيد الكربون من أملاح الكربونات و البيكربونات. و يعد حمض النمل (الفورميك) أقوى الحموض الكربوكسيلية، و يمكن مقارنته بحمض معدني متوسط القوة .

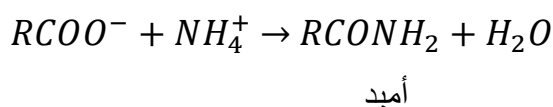
2- تفاعلها مع الأغوال:

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الأغوال بوجود الحموض المعدنية كحفازات معطية الإستيرات



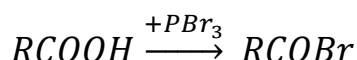
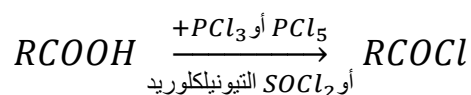
3- تسخين أملاحها الأمونيومية:

عند تسخين الأملاح الأمونيومية للحموض الكربوكسيلية تتشكل الأميدات.



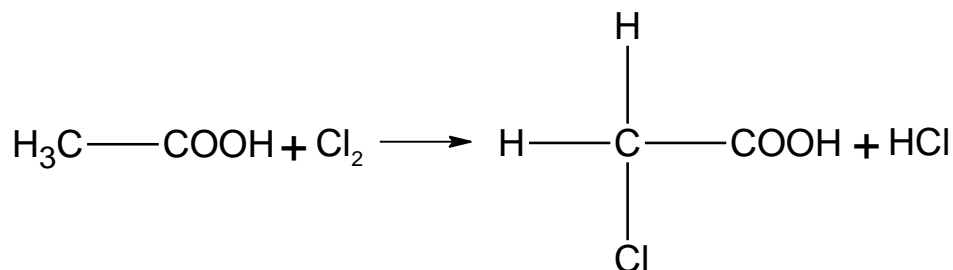
4- تفاعلها مع هاليدات أشباه المعادن:

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع هاليدات أشباه المعادن ($PCl_3, PCl_5, SOCl_2, PBr_3$) وتعطي هاليدات الأسيل (كلوريدات الحموض).

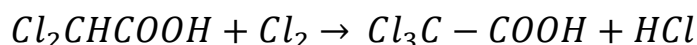
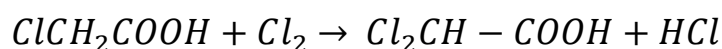


هلجنتها المباشرة بواسطة الهالوجينات:

- تجري بواسطة الهالوجينات و في ضوء الشمس وفق آلية الجذور الحرة (آلية الراديكالات الحرة).



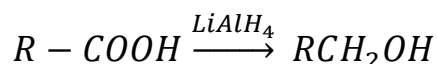
- عند استعمال كمية زائدة من الهالوجين يستمر التفاعل ويتم إحلال الهالوجين محل ذرة الهيدروجين الثالثة ثم الثالثة.



- تعد هالوجينات الحموض أقوى من الحموض التي اشتقت منها. و يمكن إبدالها بسهولة بزمر أخرى، فإبدالها بهيدروكسيل يعطي الحموض الهيدروكسيلية وإبدالها بـ (NH_2 -) يعطي الحموض الأمينية.

5- إرجاعها:

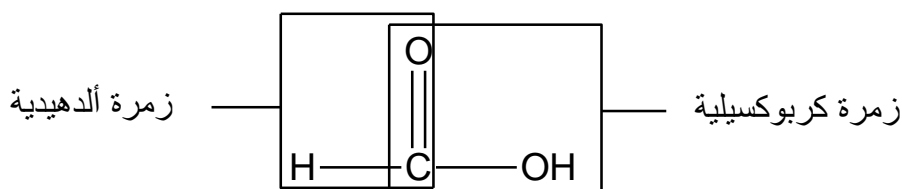
يمكن إرجاعها إلى الأغوال الموافقة بواسطة هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH_4 :



- لا يحصل الإرجاع بالهدرجة الحفزية ($\text{H}_2/\text{Pt}, \text{Ni}$)، كما لا يمكن إرجاعها باستخدام الكاشف المرجع (Zn/HCl).

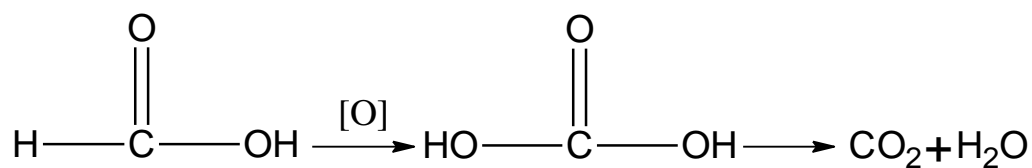
تفاعلات مميزة لحمض النمل (حمض الفورميك):

- يمتاز حمض النمل بخواص تميزه عن الحموض الكربوكسيلية الأخرى لاحتوائه على زمريتين كربوكسيلية و ألدهيدية .



1- تأكسده:

يتأكسد حمض النمل إلى حمض الكربون الذي يتفكك بدوره إلى ثنائي أكسيد الكربون وماء:

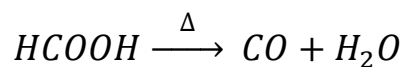


2- خواصه المرجعة:

يرجع نترات الفضة النشادرية و محلول فهلنغ. أما الحموض الكربوكسيلية الأخرى فتقاوم تفاعلات الأكسدة.

3- سهولة تفككه:

يتفكك حمض النمل و أملاحه عند تسخينه مع حمض الكبريت المركز معطياً أول أكسيد الكربون و ماء.

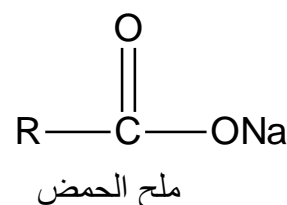
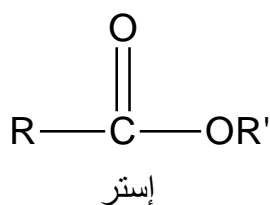


الفصل الثاني عشر

مشتقات الحموض الكربوكسيلية

أ- الإسترات *Esters*:

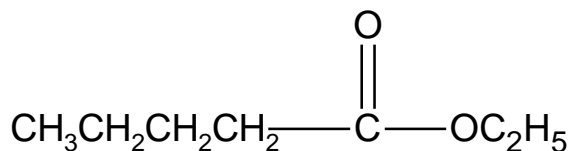
يمكن اعتبارها مشتقات للحموض الكربوكسيلية أبدلت فيه ذرة هيدروجين الزمرة الكربوكسيلية بالكيل، وهي تشبه في ذلك أملاح الحموض التي أبدلت فيها ذرة الهيدروجين بمعدن.



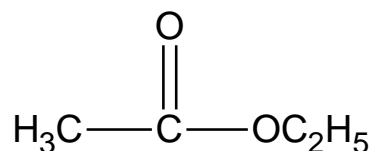
التشابه بين الاستر و الملح ظاهري، والاختلاف بينهما أن الملح يتفكك إلى أيونات بدرجة أو بأخرى، بينما لا يحصل ذلك مع الاستيرات.

1- التسمية:

- تشتق من اسم الحمض بعد إبدال اللاحقة (ويك) باللاحقة (وات) يليها اسم الألكيل.

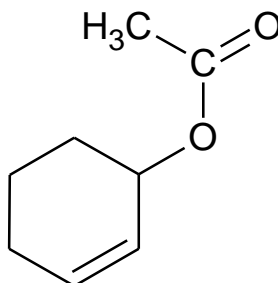


بنتاوات الاتيل



أستيات الاتيل

- كما يمكن اشتقاق التسمية باعتبار زمرة الاستر أو الأسيل كزمر ثانوية.

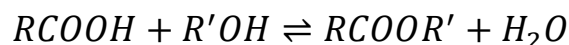


3- أسيتوكسي حلقي الهكسن

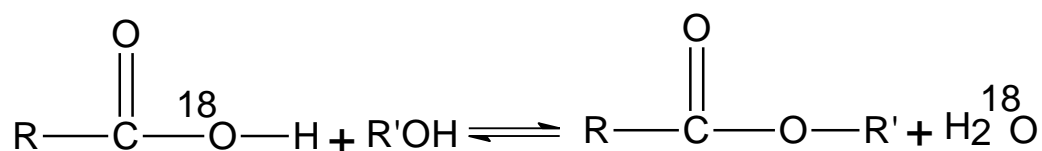
2- طرائق تحضيرها:

1- بتفاعل الأسترة Esterification:

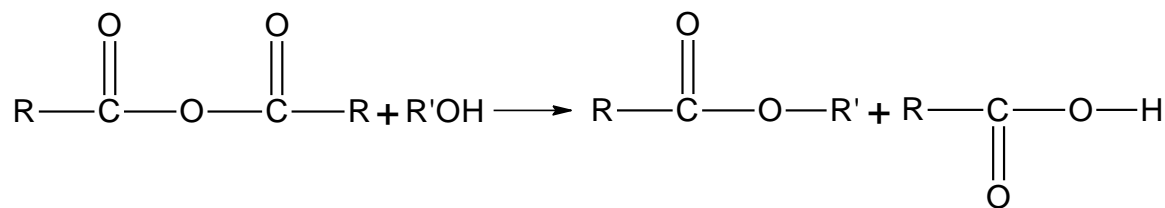
تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الأغوال في وجود الحموض المعدنية (H₂SO₄) كحفازات معطية الإستيرات.



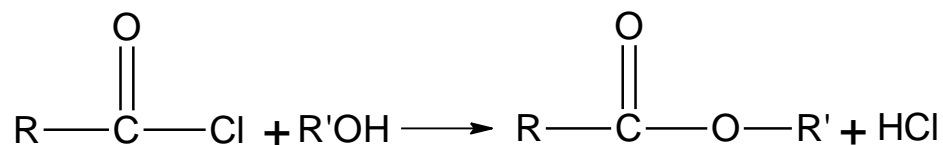
- وقد أثبتت التجارب التي استعمل فيها نظير الأكسجين غير المشع ¹⁸O أن الحمض ينفصل على هيئة جزيء ماء H₂¹⁸O، و هذا يعني أن الغول يقدم هيدروجينه فقط. وتفاعل الأسترة عكوسي حيث يقوم إن الهيدروجين الموجب المتحرر عند تشكل الإستر بدور حفاز في التفاعل العكوسي (أي حلمهة الإستر).



2- بتفاعل لا ماء الحموض مع الأغوال:



3- بتفاعل كلوريدات الحموض (كلوريدات الأسيل) مع الأغوال:



3- الخواص الفيزيائية:

- إستيريات المتيّل و الإتيّل والأفراد الأولى من الاسترات سوائل متطايرة لها رائحة زكية تشبه رائحة الفاكهة، وكثير منها يوجد في الفاكهة والزهور والبعض منها يستخدم في صناعة العطور.

- ترتفع درجات غليانها بارتفاع وزنها الجزيئي، إلا أن درجات غليانها أقل من درجة غليان الحموض الموافقة لها و يعلّل ذلك إلى الحموض الموجودة في حالة متجمعة نتيجة تكوّن الروابط الهيدروجينية بين زمر الهيدروكسيل و الاسترات أكثر قابلية للذوبان من الحموض في المذيبات العضوية.

4- الخواص الكيميائية:

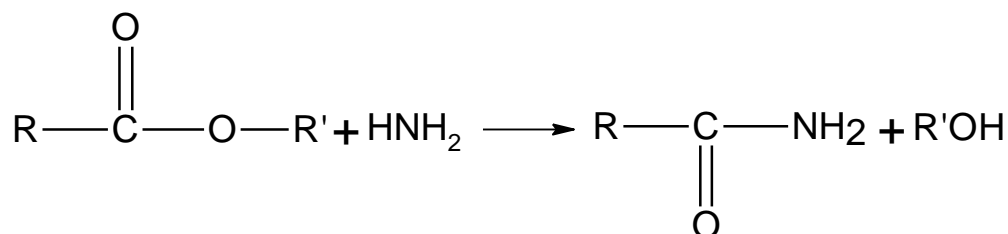
1- حلمهة الاسترات (التصبن *Saponification*):

- تتفاعل الإسترات مع الماء معطية الأغوال و الحموض الكربوكسيلية، و لكن سرعة التفاعل تزداد كثيراً بوجود الحموض المعدنية كحفازات، وتجري الحلمهة بآلية معاكسة لتفاعل الأسترة.

- تتحلّمه الاسترات في وسط قلوي معطية الغول والملح الصوديومي للحمض الكربوكسيلي (التصبن). تتم الحلمهة وفق الآلية الآتية:

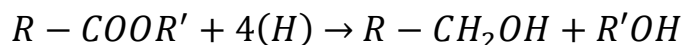
2- تفاعلها مع النشادر والأمينات الأولية والثانوية:

تتفاعل الاسترات مع النشادر و الأمينات الأولية والثانوية معطية الأميدات الموافقة.



3- إرجاعها:

يجري إرجاع الاسترات بالهيدروجين الناتج من معالجة الايتانول بمعدن الصوديوم أو بهيدريد الليثيوم والألمنيوم فيتشكل الغول الذي له العدد نفسه من ذرات الكربون التي يتكون منها الاستر:



ب- هاليدات الأسيل (كلوريدات الحموض):

هاليدات الأسيل مشتقات للحموض الكربوكسيلية حلت فيها ذرة هالوجين محل هيدروكسيل الحمض، أكثر هاليدات الأسيل مصادفة الكلوريدات.

1- التسمية:

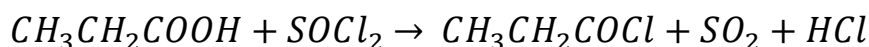
تشق تسميتها بإبدال اللاحقة (ويك) باللاحقة (أويل) أو باعتبار الزمرة الوظيفية فيها زمرة استبدالية:



كلوريد البوتانويل

2- طرائق تحضيرها:

تحضر بمعالجة الحموض الكربوكسيلية بكلوريدات الفوسفور PCl_5 , PCl_3 أو بكلوريد التيونيل، وهذا الكاشف الأخير أكثر ملائمة لأن نواتج تحلله مواد غازية و يمكن التخلص منها بسهولة.



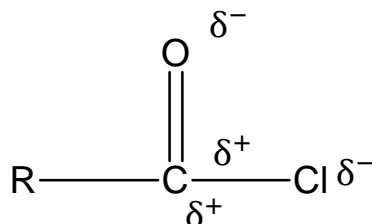
3- خواصها الفيزيائية:

- كلوريدات الحموض سوائل روائحها نفاذة، ودرجات غليانها أخفض من درجات غليان الحموض الموافقة. وهي تشبه مركبات الهالوجين الفعالة في خواصها المسيلة للدموع. تسبب حروقاً للجلد عند ملامستها له. تدخن في الهواء نتيجة لتفاعلها مع بخار الماء الموجود في الجو مكونة الحموض الكربوكسيلية الموافقة وهاليد الهيدروجين.

4- خواصها الكيميائية:

1- تفاعلات الاستبدال:

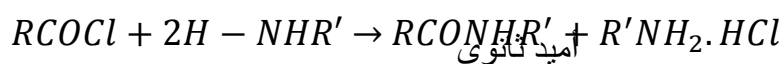
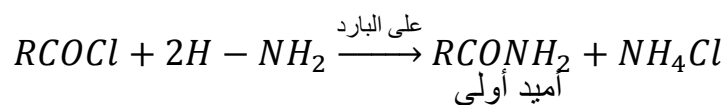
تتفاعل مع الكواشف النوكليوفيلية وتعطي منتجات مشابهة لتلك التي تتكون من التفاعلات الموافقة للاسترات. وهاليدات الأسيل أكثر فعالية من الإسترات الموافقة.



وتعزى هذه الفعالية إلى أن ذرة الهالوجين ذات الكهروسلبية العالية تساعد على استقطاب الرابطة $\text{C}-\text{Cl}$ تاركة شحنة إيجابية على ذرة الكربون أكبر مما هي في حالة الاسترات، ولذلك فإن هاليدات الأسيل تتفاعل بسهولة وبسرعة مع الكواشف النوكليوفيلية كالماء والغول دون مواد وسيطة.

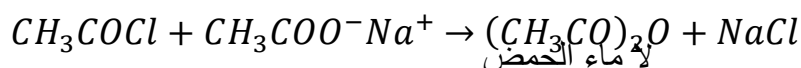


وتتفاعل هاليدات الأسيل مع النشادر والأمينات الأولية والثانوية معطية الأميدات:

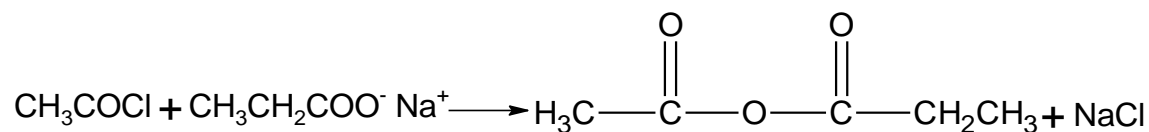


ج- بلا ماء الحموض الأليفاتية **Aliphatic Acid Anhydrides** طرائق تحضيرها وخواصها الفيزيائية:

تحضير بلا ماء الحموض (انهيدريدات الحموض) بتفاعل كلوريد الأسيل مع الملح الصوديومي للحمض.



تسمح هذه الطريقة بالحصول على بلا ماء الحموض المختلفة إذا كانت كلوريدات الأسيل والأملاح المستعملة مشتقة من حموض كربوكسيلية مختلفة.



بلا ماء الحموض الأليفاتية سوائل ذات روائح نفاذة، رديئة الذوبان في الماء.

تفاعلات بلا ماء الحموض:

تتفاعل بلا ماء الحموض مع الكواشف النوكليوفيلية بفعالية أقل مما هي في حالة هاليدات الأسيل وأكثر من فعالية الاسترات. فهي تتفاعل مع الماء أو الأغوال ببطء ولكن يصبح التفاعل أسرع بوجود وسيط حمضي.

د- الأميدات *Amides*

الأميدات مشتقات أمينية للحموض الكربوكسيلية. وتسمى بإبدال اللاحقة ويك باللاحقة أميد. كما يمكن تسميتها بوضع المقطع (أمينو كربونيل) في مقدمة اسم الألكان المتخذ كأساس للتسمية.



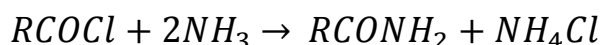
هكسان أميد (من حمض هكسانويك) سيكلو بوتان كربوكساميد
أو أمينو كربونيل سيكلو

تصنف الأميدات إلى أولية وثانوية وثالثية وذلك حسب درجة الاستبدال عند ذرة النيتروجين.



1- طرائق تحضير الأميدات:

1- بتفاعل النشادر أو الأمينات مع مشتقات الحموض (الكلوريدات، الاسترات، لا ماء الحموض):



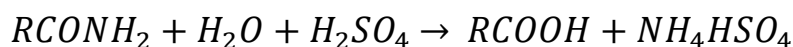
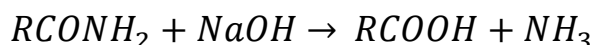
2- الخواص الفيزيائية للأميدات:

الأميدات مركبات صلبة أو سائلة درجات غليانها مرتفعة. الأميدات الأليفاتية الدنيا شديدة الذوبان في الماء.

2- الخواص الكيميائية للأميدات:

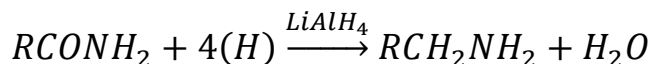
1- حلمتها:

تتحلمه الأميدات عند تسخينها مع المحاليل المائية للقلويات أو الحموض معطية الحموض الأليفاتية الموافقة:



2- إرجاعها:

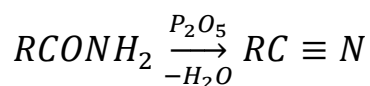
يمكن إرجاع الأميدات إلى الأمينات الحاوية العدد نفسه من ذرات الكربون بواسطة هيدريد الليثيوم والألمنيوم:



4- تفاعلات مميزة للأمينات الأولية:

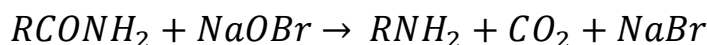
1- تحويلها إلى نتريلات:

تتحول الأميدات الأولية إلى نتريلات بنزع جزيء ماء منها عند تسخينها مع خماسي أكسيد الفوسفور.



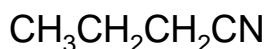
2- تفاعل الهيبوبروميت لهوفمان:

تتحول الأميدات الأولية عند تسخينها مع مزيج من البروم ومحلول هيدروكسيد الصوديوم (هيبوبروميت الصوديوم) إلى أمينات تنقص سلسلتها الكربونية بمقدار ذرة كربون واحدة عن السلسلة الكربونية للأמיד (تفاعل الخسف لهوفمان).



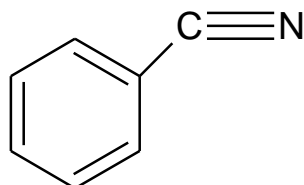
هـ - النتريلات *Nitriles*

تشتق تسمية النتريلات بإبدال اللاحقة (ويك) بكلمة نتريل، كما يمكن تسميتها باعتبارها إسترات لحمض هيدروسيانيك HCN .



بوتان نتريل

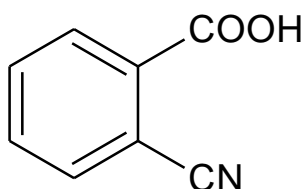
أو بروبييل سيانيد



بنزونتريل

أو فنيل سيانيد

أما إذا احتوى المركب على زمرة وظيفية لها أفضلية في تسمية المركب كزمرة رئيسة (زمرة الكربوكسيل مثلاً)، فإن الزمرة $C \equiv N$ - تعد كسابقة توضع في بداية التسمية تسمى سيانو.



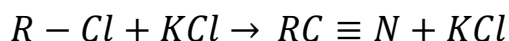
حمض أورثو-سيانو البنزويك

1- خواصها الفيزيائية:

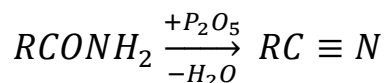
النتريلات سوائل معتدلة أو مواد صلبة. وهي رديئة الذوبان في الماء. لا تبدي السمية التي تظهرها السيانييدات المتأينة.

2- طرائق تحضيرها:

1- بتفاعل هاليدات الألكيل مع سيانييدات العناصر القلوية.



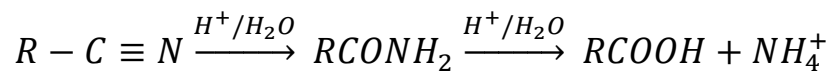
2- بنزع جزيء ماء من الأميدات الأولية:



3- تفاعلات النتريلات:

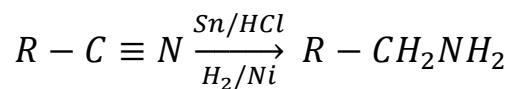
1- حلمتها:

تتحلمه النتريلات في وسط حمضي لتعطي الأميدات، وإذا استمرت الحلمة فإن الأميدات المتكونة تعطي الحموض الكربوكسيلية.



2- إرجاعها:

يمكن إرجاع النتريلات إلى الأمينات الأولية باستخدام عدد من المواد المرجعة:



الفصل الثالث عشر

الحموض ثنائية الكربوكسيل المشبعة

1- التسمية:

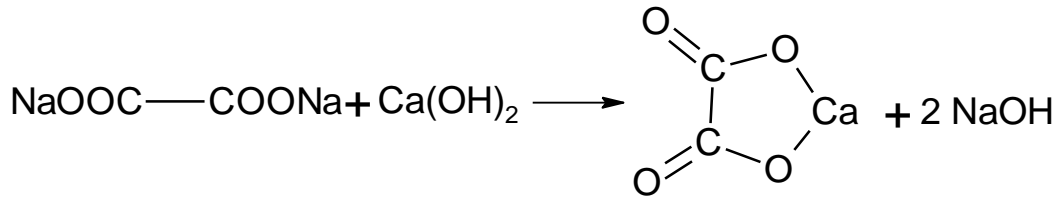
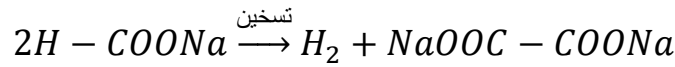
تعرف الحموض الكربوكسيلية الثنائية باسمائها الشائعة بالإضافة الى طريقة IUPAC التي تقوم على اضافة النهاية وي أونيك في نهاية اسم الحمض.

المصدر الطبيعي	الاسم المشتق من المصدر	الصيغة
عائلة الكزاليك	حمض الكزاليك (Oxalic)	$\text{HOOC} - \text{COOH}$
حمض المالك (Malic)	حمض مالونيك (Malonic)	$\text{HOOC} \text{CH}_2 \text{COOH}$
الوجود في التفاح (Malum)	حمض مكسينيك (Succinic)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2 \text{COOH}$
الكهرمان (Succinum)	حمض غلوتاريك (Glutaric)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3 \text{COOH}$
من القمح والجلوتين	حمض اديبيك (Adipic)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4 \text{COOH}$
الدهن (Adeps)		

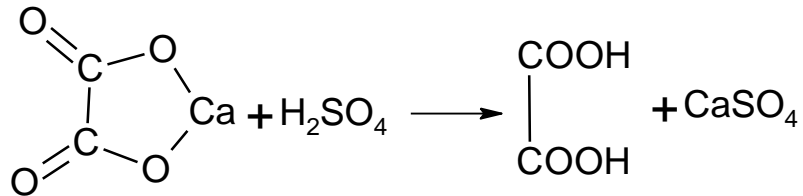
2- طرائق التحضير مخبرياً:

1- حمض الاكساليك (حمض الحماض):

يحضر بتسخين متانوات الصوديوم حتى الدرجة 400°C ، فنحصل على الاتان دايات ثنائية الصوديوم.

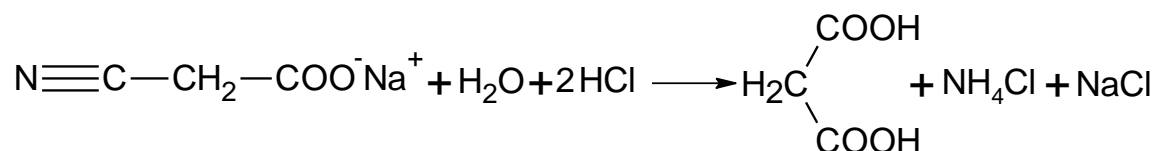
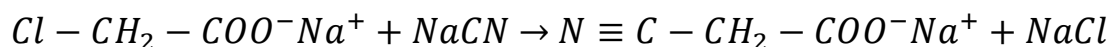


يعالج المركب الناتج بحمض كبريت ممدد:



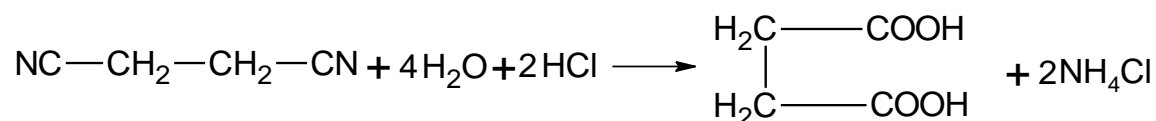
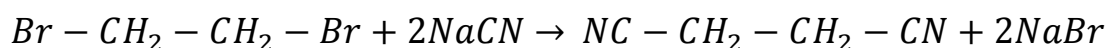
2- حمض بروبان دايونيك (المالونيك):

يحضر بمعالجة املاح الصوديوم بحمض كلور الإتانونيك بسيانيد الصوديوم ثم يتبع ذلك تفاعل حلمة النتريل.



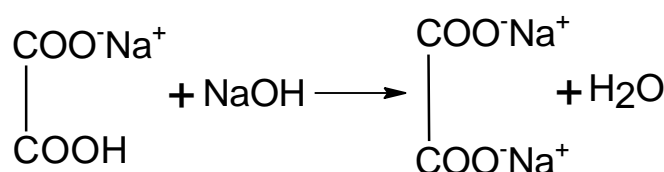
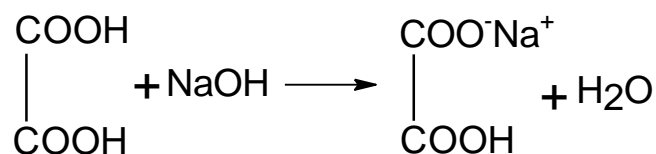
3- حمض البوتان دايونيك (حمض السوكسينيك):

يحضر بتفاعل 1،2-ثنائي بروم الاتان وسيانيد الصوديوم:

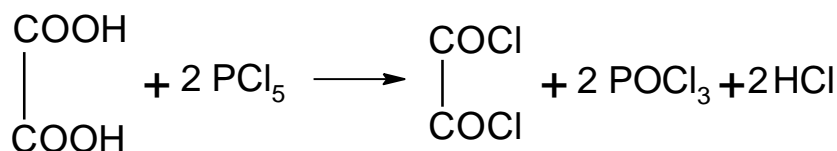


4- الخصائص الكيميائية:

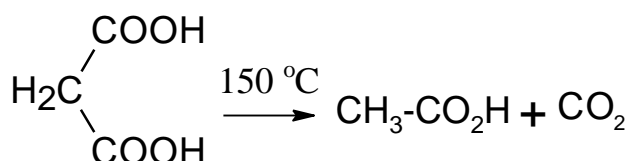
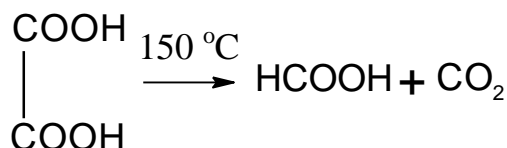
تسلّك الحموض ثنائية الكربوكسيل سلوك الحموض الأحادية، فهي تتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم معطية الاملاحاً.



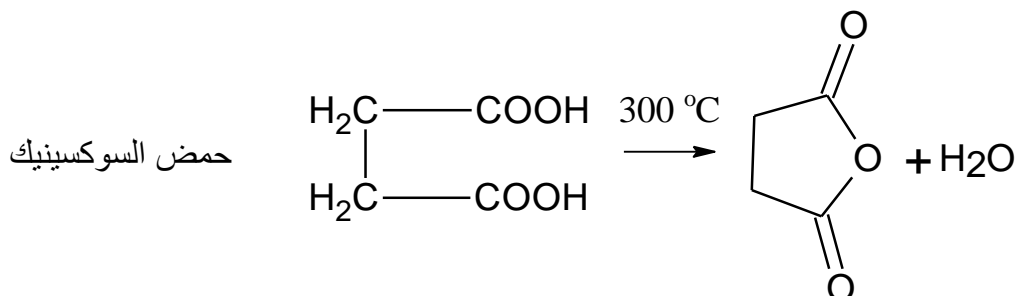
- تشكل الحموض ثنائية الكربوكسيل مع خماسي كلور الفوسفور كلوريدات الحموض:

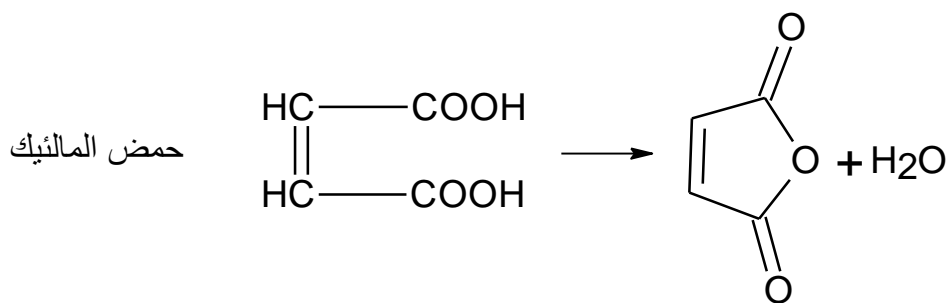


- يؤدي تسخين الحموض ثنائية الكربوكسيل كحمض الاكساليك أو حمض المالونيك إلى فقدان جزيء CO_2 .



بينما يؤدي تسخين الحموض ثنائية الكربوكسيل التي تحمل أكثر من ثلاث ذرات كربون إلى تشكيل حلقات خماسية أو سداسية من بلا ماء الحموض.





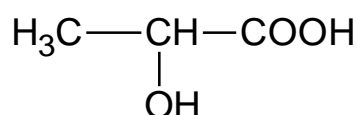
- الحموض الهيدروكسيلية:

هي مركبات تملك زمرة كربوكسيلية و زمرة هيدروكسيلية تقع في المواقع α أو β أو δ .

1- التسمية:

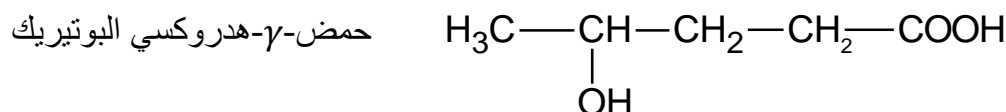
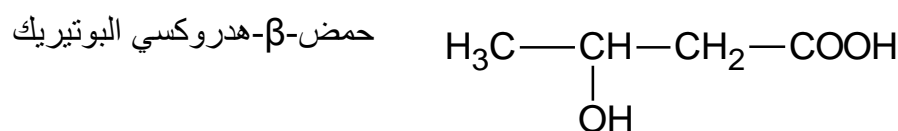
نضيف السابقة هيدروكسي إلى الحمض الكربوكسيلي حيث تأخذ الزمرة الكربوكسيلية الرقم (1) بالإضافة إلى أن هناك أسماء شائعة.

حمض هيدروكسي الاتانويك $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ حمض هيدروكسي الخل



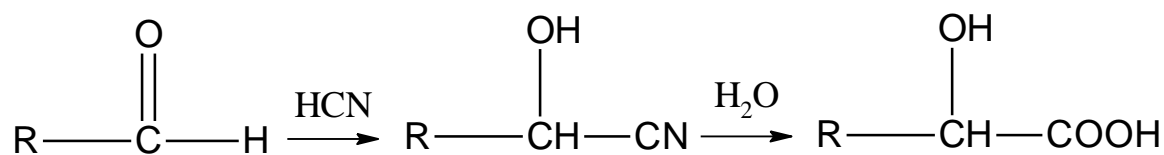
حمض-2- هيدروكسي البروبانويك حمض اللبن (لاكتيك)

- يشار في الكثير من الأحيان إلى موقع زمرة الهيدروكسيل بالنسبة لزمرة الكربوكسيل بأحرف يونانية.

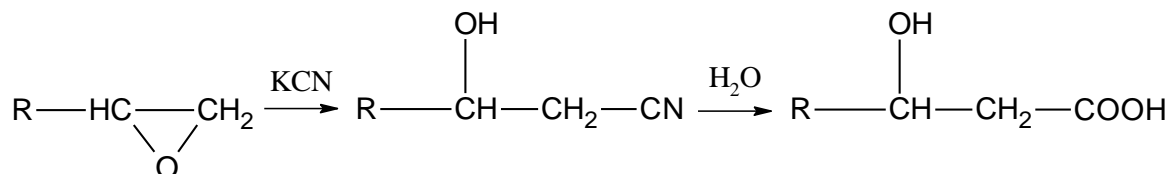


2- طرائق التحضير:

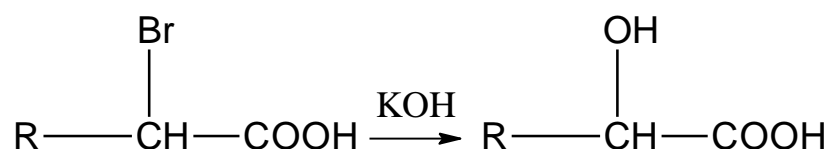
أ- حلمهة نتريلات α -هيدروكسي:



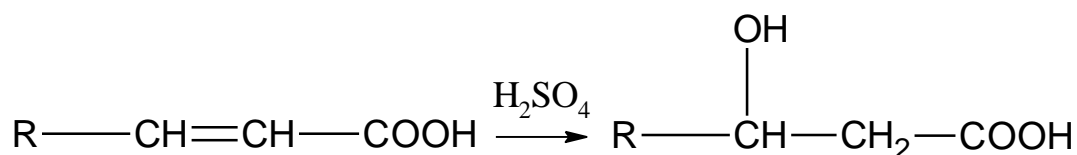
ب- من الالايوكسيدات: تعطي β -هيدروكسي.



ث- انطلاقاً من α -هالوجين الحموض:



ج- بإمالة الحموض الاتيلينية:

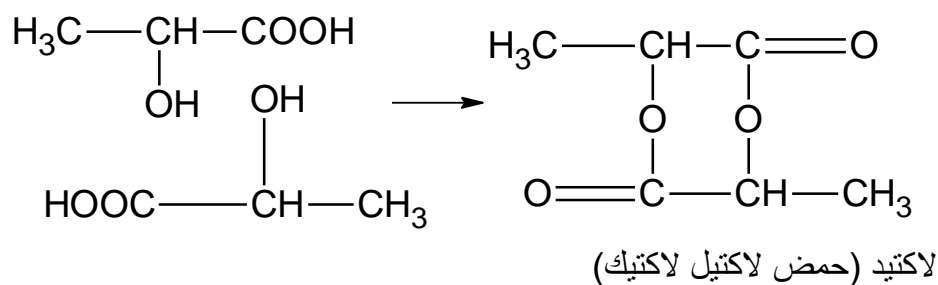


3- الخصائص الكيميائية:

تبدلي الحموض الهيدروكسيلية خصائص كل من الزمرتين الوظيفيتين الحمضية و الغولية:

1- تشكيل اللاكتيد:

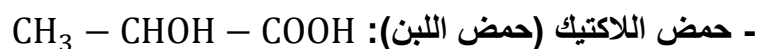
تؤدي الاسترة المضاعفة بين جزيئين α -هيدروكسي إلى تشكل استر حلقي وفق التفاعل:



بعض الحموض الهيدروكسيلية الموجودة في الطبيعة:



يصادف في الفاكهة غير الناضجة (كالعنب) و هو مادة صلبة بلورية وتنصهر عند الدرجة 80°C و ينحل بسهولة في الماء.

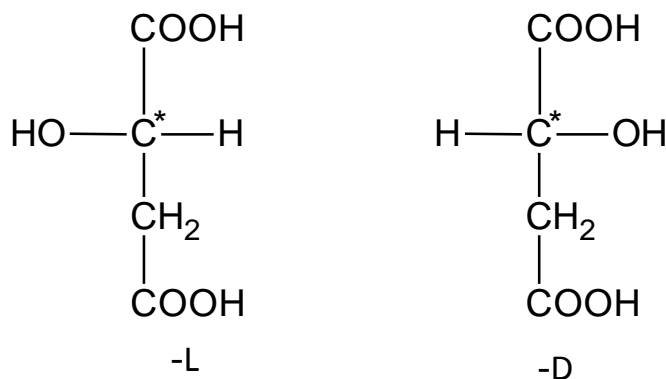


ينتشر حمض اللبن في الطبيعة على نطاق واسع و هو موجود في اللبن الرائب. و يملك ذرة كربون لامتناظرة، درجة انصهاره 35°C . ومزيجه الراسيمي ينصهر في الدرجة 18°C .

يترافق قيام العضلات بمجهود بتشكل L-حمض اللاكتيك نتيجة لتحلل الغليكوجين.

- حمض المالك: (حمض هيدروكسي سوكسينيك)

صيغة المركب:

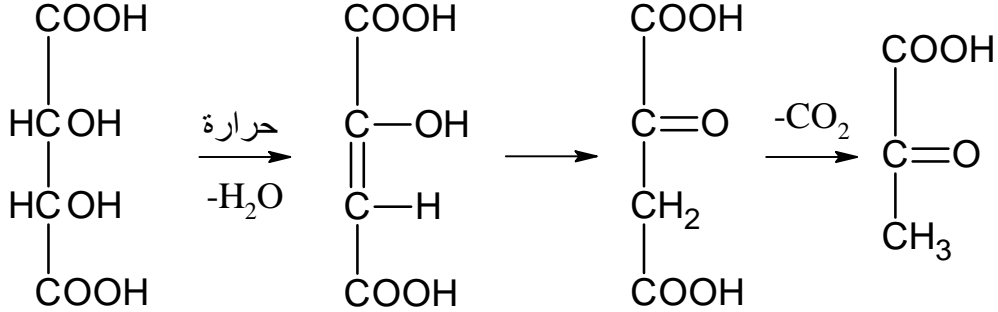


حمض المالك يساري التدوير في الطبيعة و يوجد بشكل خاص في التفاح ومن هنا أتت تسميته الدارجة (حمض التفاح).

- حمض الطرطريك (حمض -3،2- هيدروكسي البوتان دايونيك):

يوجد حمض الطرطريك يميني التدوير في عصارات الكثير من النباتات وبشكل خاص عصير العنب.

إذا سخن حمض الطرطريك فإنه يعطي حمض البيروفيك يبدأ بنزع جزيء الماء.



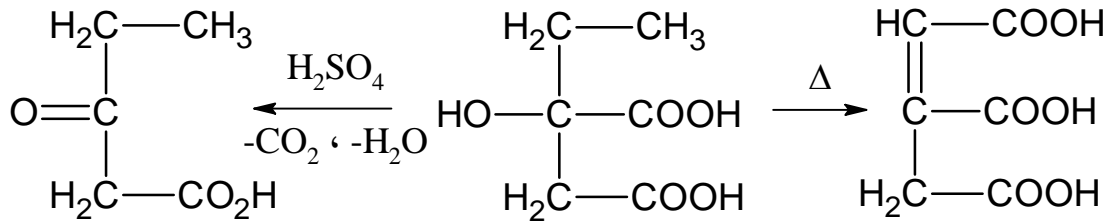
- حمض البيروفيك:

حمض كيتوكربوكسيلي من النوع- α صيغته $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$ ويلعب دوراً هاماً في العمليات الكيميائية الحيوية.

و هو عبارة عن سائل عديم اللون رائحته تشبه رائحة حمض الخل، و ينحل بالماء و الايتانول و الايتر.

يحضر حمض البيروفيك في المختبر من تسخين مزيج من حمض الطرطريك و ثاني كبريتات البوتاسيوم.

- حمض السيتريك (حمض الليمون):



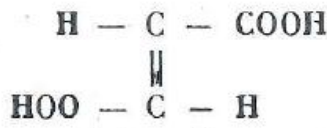
ينتشر حمض الليمون (حمض السيتريك) في الطبيعة وبشكل خاص في عصير فاكهة الليمون.

يحتوي الحمض على ثلاث زمر كربوكسيلية و زمرة هيدروكسيل ثالثة، عند تسخين الحمض يفقد الحمض جزيء ماء ليعطي حمضاً غير مشبع (حمض الاكونتيك).

المحموض الاوليفانز غير المشبعة ثنائية الكربوكسيل :

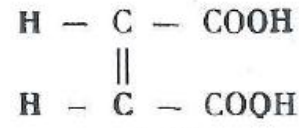
تحتوي هذه المركبات على رابطة ثنائية مع وجود زمري كربوكسيل ، ولذلك فانها تعطي مشتقات مشابهة المحموض المشبعة ثنائية الكربوكسيل ، كما انها تستجيب لتفاعلات الاضافة نظراً لوجود الرابطة الثنائية .

يتميز حمض الفيوماريك (Fumaric) والماليك (Maleic) أهم أفراد هذه المجموعة من المركبات . ويتشابه هذان الحمضان من الوجهة البنوية ، الا انها يختلفان من الوجهة الفراغية اذ انهما متماكان هندسيان .



حمض الفيوماريك

حمض ترانس - بوتن داويك



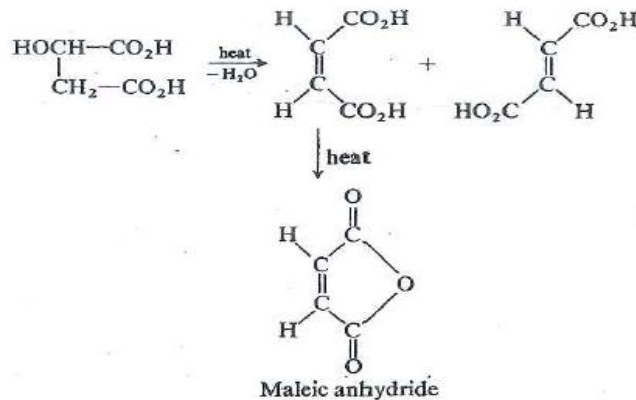
حمض الماليك

حمض سيس - بوتن داويك

حمض الماليك والفيوماريك :

يتميز هذان الحمضان مثالين نموذجيين على الما كبات الهندسية : القرون cis والفروق trans .

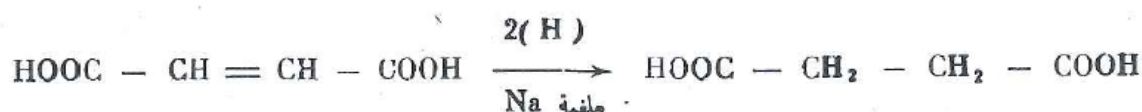
عند تسخين حمض الماليك Malic تنفصل منه جزيئة ماء ويتكون حمض الماليك والفيوماريك المتماكين . ويمكن فصل هذين المتماكين عن بعضهما بالتقطير ، حيث يكون حمض الماليك (أي المتماكب - cis) بلا ماء حلقي قابل للتقطير (ينصهر عند درجة 60° ويفلي عند درجة 196°) ، أما حمض الفيوماريك فهو غير قابل للتقطير ولا يستطيع تكوين بلاماء .



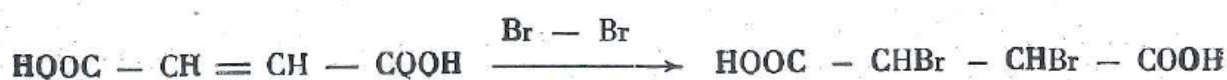
يوجد حمض فيوماريك في بعض الطحالب ، كما يوجد في بعض النباتات وهو مادة صلبة على هيئة
موشورات صغيرة رديئة الذوبان في الماء ، ينصهر عند درجة 287° في انبوبة مغلقة ويتسامى عند
درجة 200° .

ان الخواص الكيميائية لحمض فيوماريك هي مزيج من خواص الحموض الكربوكسيلية والاوليفينات.
وتمثل التفاعلات الآتية بعض تفاعلات الانضمام الى الرابطة الثنائية في حمض فيوماريك .

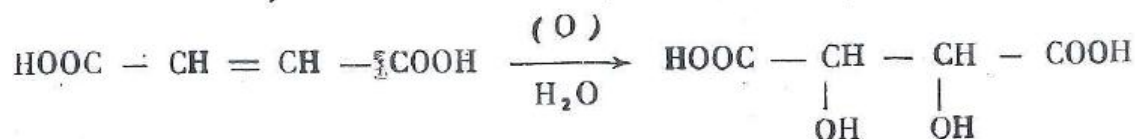
١ - يمكن اختزال حمض الفيوماريك الى حمض السكسينيك باضافة الهيدروجين (التوليد من تفاعل
ملفحة الصوديوم مع الماء) الى الرابطة الثنائية .



٢ - يتفاعل حمض فيوماريك بالانضمام مع جزيئة من البروم ليعطي حمض ثنائي - برومو سكسينيك .



٣ - عند أكسدة الحمض باحتراس بواسطة برمنجنات البوتاسيوم ، فإنه يعطي حمض الطرطريك الراسيمي
غير الفعال ضوئياً (لا يحرف الضوء المستقطب) .



يتشكل حمض الفيوماريك كمرحلة بينية في دورة الحموض ثلاثية الكربوكسيل Tricarboxylic acid
cycle والمعروفة بدورة كريس (١) Krebs' cycle .

اما حمض الماليك فهو يوجد على هيئة موشورات كبيرة ، جيدة الذوبان في الماء ، تنصهر عند
درجة 130° .

وهو يشبه في تفاعلاته حمض فيوماريك ، غير أنه يعطي حمض ميزو - طرطريك عند
أكسدته بيرمنجنات البوتاسيوم .

ملاحظة:

ان دورة الاحماض ثلاثية الكربوكسيل هي من أهم عمليات الحيوية في نواتج استقلاب السكريات والدهون والحموض الامينية في الكائنات الحية ، وتتضمن هذه الدورة سلسلة من المراحل ، تتكون خلالها عدة حموض كربوكسيلية منها حمض الفيوماريك والماليك Malic وينتج عن هذه الدورة طاقة يستخدمها الكائن الحي ، كما ينتج عنها ثاني اكسيد الكربون وماء .

الفصل الرابع عشر

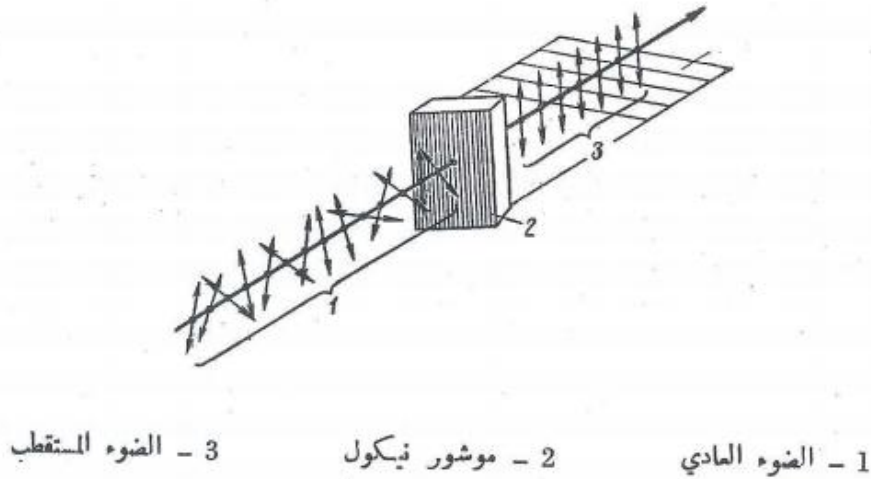
التصاوغ الضوئي

التصاوغ الضوئي Optical Isomerism:

الضوء المستقطب وخواصه Polarised:

يتألف الضوء العادي من حزمة من الأشعة. تعد الحزمة الضوئية موجة كهرومغناطيسية تهتز في جميع الاتجاهات في مستوٍ معامد لمحور انتشارها عندما يمر شعاع الضوء العادي من موشور نيكول فإنه يخرج من الناحية الأخرى مستقطباً، أي أن الاهتزازات ستحدث في مستوٍ واحد يسمى مستوي الاستقطاب Plane of Polarisation وتحضر موشورات نيكول من بلورات الفلسبار الايسلندي بنشرها وفق طريقة معينة ثم لصقها بالبلسم الكندي.

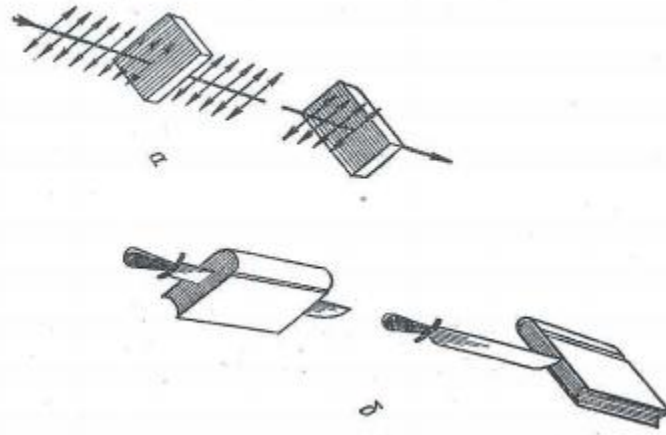
فاذا وجه الشعاع المستقطب إلى موشور نيكول آخر فإن الضوء يمر من خلاله في الحالة التي يكون فيها اتجاه المستوي الذي يحدث فيه الاهتزازات متطابقاً مع محاور البلورات المكونة لموشور نيكول الثاني.



إذا أعطى موشور نيكول الثاني وضعاً مناسباً بحيث يمر الشعاع المستقطب من خلاله كاملاً، فإن هذا الشعاع لا يمر أبداً عند تدوير هذا الموشور بزاوية 90° . يسمى الموشور الأول المقطب أما الموشور الثاني فيسمى بالمحلل.

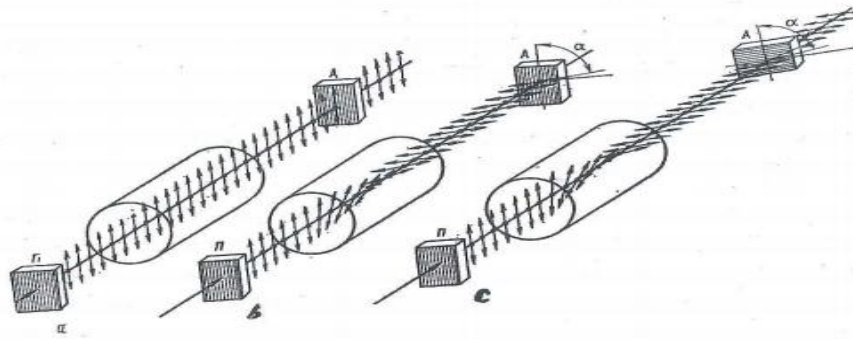
يمكن مقارنة موشور نيكول والضوء المستقطب بكتاب وسكين. فالسكين تستطيع المرور من خلال كتاب مغلق في الحالة التي يكون فيها نصل السكين واقعاً في نفس مستوي صفحات الكتاب. فإذا

أدير الكتاب بزاوية 90° فان السكين لا تتمكن من المرور. وهكذا يمكن بمساعدة موشورات نيكول تحديد المستوي الذي تحدث فيه اهتزازات الضوء المستقطب.



تتصف بعض المركبات العضوية بقدرتها على تدوير مستوي الاستقطاب بزاوية محددة. عندما يمر الضوء المستقطب من خلالها، تدعى هذه المركبات بالمركبات الفعالة ضوئياً، كما يطلق على هذه الظاهرة اسم الفعالية الضوئية *Optical activity*.

يتألف مقياس الاستقطاب من منبع ضوئي أحادي اللون ومن موشوري نيكول يشكل أحدهما المقطب الثابت الذي يحول الضوء العادي إلى ضوء مستقطب.



خطط تحديد الفعالية الضوئية

a - مادة غير فعالة ضوئياً ؛ b - مادة فعالة ضوئياً ؛ ويمكن للضوء المستقطب أن يمر فقط في الحالة التي يدور فيها المحل بزاوية مساوية للزاوية التي دارها مستوي استقطاب الضوء بفعل المادة المروسة ؛ P - المقطب ؛ A - المحل .

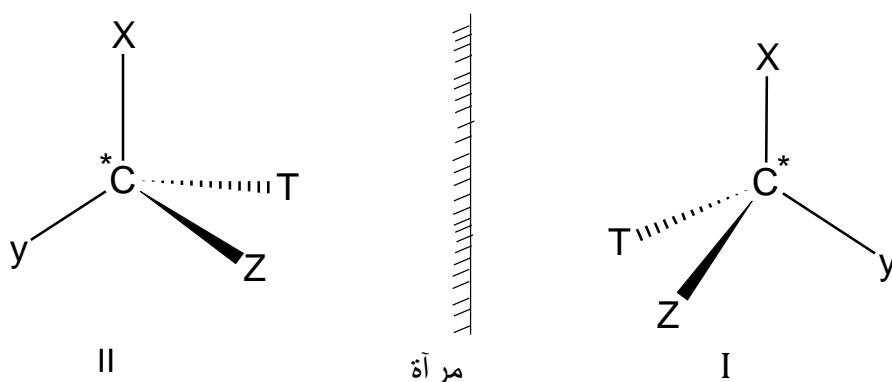
ويقوم موشور نيكول الثاني بدور المحل. يوضع بين هذين الموشورين أنبوب اسطواناني الشكل توضع فيه المادة المراد دراستها، ويخترقه الضوء المستقطب بعد مروره من خلال موشور نيكول الأول. تقاس بعد ذلك زاوية الدوران α وذلك بادارة موشور نيكول المحل. بزاوية مقدارها (α) إلى اليمين أي باتجاه عقارب الساعة (ديكسترو Dextro).

أو إلى اليسار عكس اتجاه عقارب الساعة حتى يظهر الضوء من جديد (ليفو Levo).

إذا مزج محلول المتخايلين اليميني واليساري بتركيز متساوية يصبح المزيج عندئذ غير فعال ضوئياً ويطلق عليه اسم المزيج الراسيمي *racemic mixture*.

1- ذرة الكربون اللامتناظرة:

هي ذرة كربون تهجينها من النمط sp^3 ، وترتبط مع أربعة متبادلات مختلفة $Z \neq Y \neq X \neq T$ ، وتبدو في الفراغ وفق التشكيلين التاليين غير القابلين للانطباق أحدهما على خيال الآخر في المرآة. يطلق عليهما اسم متخايلان *enantiomers* أو يدويان أي أن اليد اليسرى خيال لليمنى في المرآة ولا تنطبق عليها. وكلمة اليدوية مشتقة من الكلمة اليونانية *chiralily* أي عدم الانطباق.



يملك كل من التشكيلين I و II الصيغة المجملة نفسها والترسيمة المستوية نفسها، وبالتالي الخصائص الفيزيائية والكيميائية نفسها.

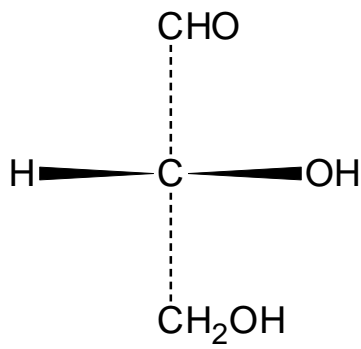
الاختلاف الوحيد بينهما هو أن أحد التشكيلين يحرف مستوي الاستقطاب نحو اليمين وبزاوية مقدارها (α) ويدعى يميني التدوير (+ أو d)، أما الآخر فيحرفه نحو اليسار وبزاوية مقدارها $(-\alpha)$ ويدعى يساري التدوير (- أو L).

2- مساقط فيشر والتشكيل النسبي (D و L):

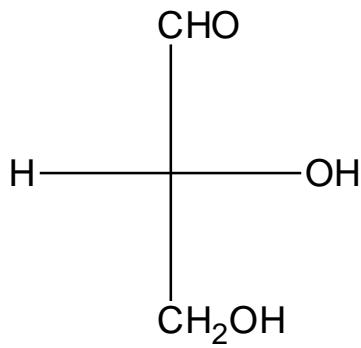
لتحاشي الصيغ الفراغية المجسمة اقترحت مساقط فيشر المستوية، بحيث تكون الروابط الشاقولية متجهة للخلف، أما الروابط الأفقية فتكون متجهة إلى الأمام.

مثال 1: 2,3-ثنائي هيدروكسي البروبانال (جليسرألدهيد)

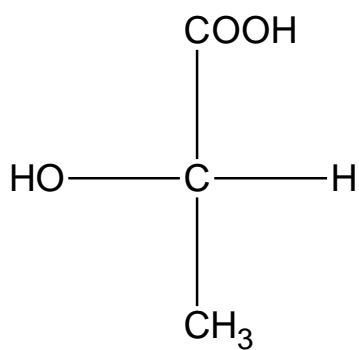
الزمرة الوظيفية CHO تحمل الرقم 1، بينما تحمل ذرة الكربون 2، زمرة هيدروكسيل وذرة هيدروجين تُرسمان باتجاه الناظر، بينما ترسم زمرة $-CH_2OH$ بعيداً عن الناظر.



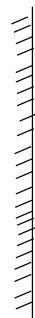
ويصبح إسقاط فيشر:



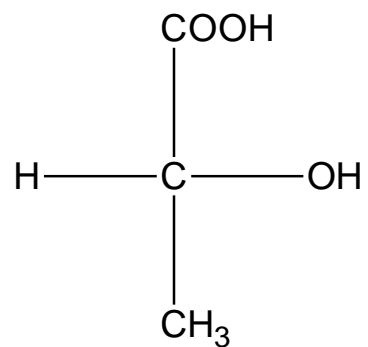
مثال 2: حمض اللاكتيك (اللبن)



التشكيل L (يساري)



مرآة



التشكيل D (يميني)

3- المزيج الراسيمي:

ينتج عن امتزاج المتصاوغين الضوئيين D و L في مزيج بنسب متساوية وهو محلول غير فعال ضوئياً، ويدعى بالمزيج الراسيمي *racemic mixture*.

4- قانون فانتهوف:

عندما يكون في الجزيء أكثر من ذرة كربون لامتناظرة فالعدد المحتمل للمتصاوغات الفراغية يزداد وفقاً لذلك، فإذا كانت كل ذرة من ذرات الكربون اللامتناظرة مرتبطة بمتبادلات مختلفة فقانون فانت هوف يعطي عدد المتصاوغات بالعلاقة (2^n) حيث تمثل n عدد ذرات الكربون اللامتناظرة. فمثلاً في حالة وجود ذرتين لامتناظرتين يعطينا تطبيق قانون فانتهوف عدد المتصاوغات:

$n^2 = 2^2 = 4$ وكمثال ذلك نأخذ المركب الآتي: 2،3،4- ثلاثي هيدروكسي البوتانال.

التشكيل المطلق (كاهن-اينغولد-بيرلوج):

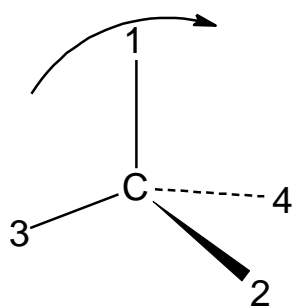
إن تمثيل التشاكيل النسبية حسب فيشر تمثيل سهل ومريح، إلا أنه لا يَكُون تسمية، مما دعا إلى صياغة تسمية للتشاكيل المطلقة يمكن اعتمادها في تسمية تشكيل أي متصاوغ فراغي دون الرجوع إلى التشكيل النسبي وفق فيشر. وقد اقترح التشكيل المطلق absolute configuration كاهن واينغولد وبيرلوج وسمي التشكيل المطلق باسمائهم.

5- قاعدة التعاقب (الأفضلية) Priority Rule:

تصنف المتبادلات المرتبطة بذرة كربون مركزية نمط تهجينها SP^3 (رباعي وجوه) ومرتبطة بأربعة متبادلات كما يلي:

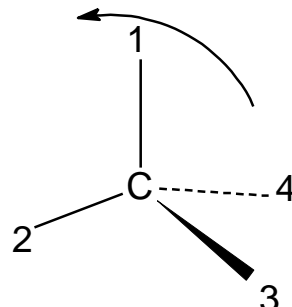
تدعى الذرات المرتبطة مباشرة بالذرة المركزية بالنسق الأول (السوية الأولى) والذرات التي تلي هذه الذرات وتقع خلفها مباشرة بذرات النسق الثاني (السوية الثانية) وهكذا

فاذا ارتبطت ذرة الكربون بأربع زمر مختلفة (1) و (2) و (3) و (4)، وإذا حددنا ترتيباً اصطلاحياً لأسبقية (أفضلية) priority الزمر 1 و 2 و 3 و 4 بالنسبة لبعضها، فيمكن عندها تعيين تشكيلي المركب عند الذرة غير المتناظرة بمرافقة رباعي الوجوه من الجانب المقابل للزمرة الأولى من حيث الأفضلية أي (4) عندئذ نرى الزمر الثلاث الأخرى مرتبة في اسبقيتها إما باتجاه عقارب الساعة أو بعكسه. يرمز إلى هذين التشكيلين بالزمر R (من الكلمة اللاتينية Rectus) أو بالرمز S (من الكلمة Sinister).



ترتيب الأفضلية باتجاه
عقارب الساعة

R



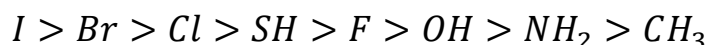
ترتيب الأفضلية باتجاه
عكس عقارب الساعة

S

وفيما يلي قواعد اختيار الأفضلية:

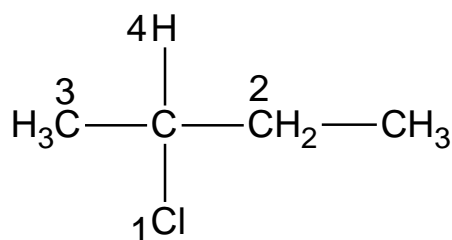
1- وقد اصطلح أن تكون الزمرة أكثر أفضلية إذا كانت الذرة الموجودة فيها والمرتبطة مباشرة مع مركز عدم التناظر ذات عدد ذري أعلى. وعليه يُعد الهيدروجين دوماً أدنى الزمر أو الذرات أفضلية.

وهكذا ترتب الزمر التالية حسب تناقص أفضليتها وفقاً لتناقص أعدادها الذرية كما يلي:



2- إذا كانت الذرة الأولى في المتبادلين (المرتبطة مباشرة بذرة الكربون المركزية) متطابقة عندها ننظر إلى ذرات النسق الثاني (السوية الثانية) من أجل تعيين الأفضلية.

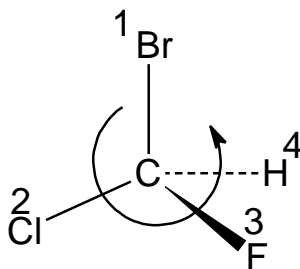
مثال 1:



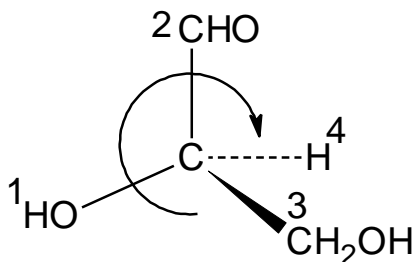
Cl يأخذ الرقم (1) والهيدروجين يأخذ الرقم (4)

أما الرقم (2) والرقم (3) فهما CH_3 و CH_2CH_3 ، وان الذرة الأولى متماثلة وهي (C) ولذلك ننتقل

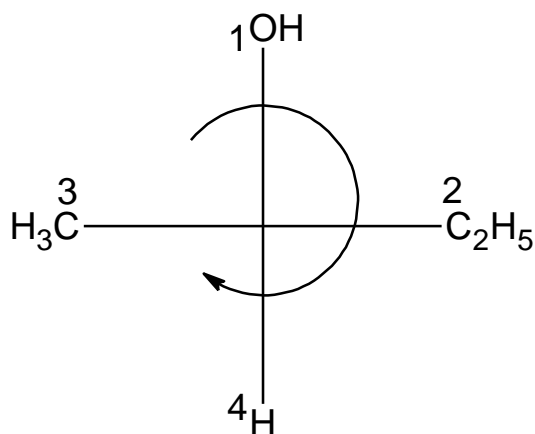
مثال 2: أكتب التشكيل المطلق S للمركب CBrClFH:



مثال 3: اكتب التشكيل المطلق R لغليسرألدهيد:

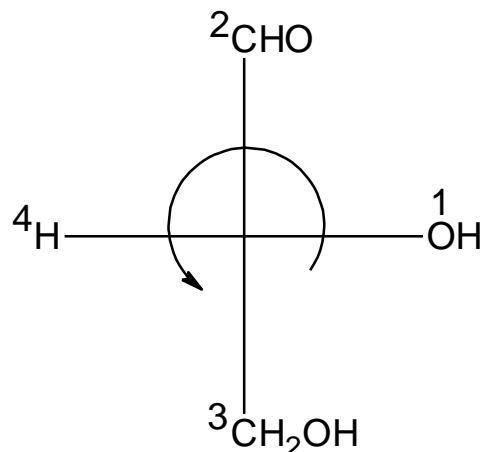


يمكن لتحاشي الصيغ الفراغية استعمال مساقط فيشر المستوية حيث اصطلح فيشر أن تكون الروابط العامودية (الشاقولية) متجهة نحو خلف مستوي الورقة أما الروابط الأفقية فتكون متجهة إلى أمام المستوي.



التشكيل هو R

القاعدة العكسية: إذا كان المتبادل الأدنى من حيث الأفضلية أفقياً (أمام المستوي)، فإن التشكيل يكون معاكساً للتشكيل المعين وفق اتجاه عقارب الساعة أو عكسه.



التشكيل ليس S بل هو R

