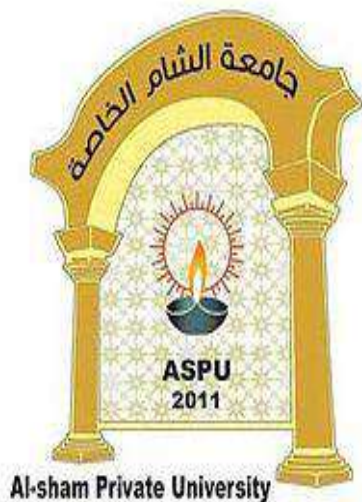




جامعة الشام الخاصة

كلية الصيدلة

قسم الكيمياء الصيدلانية والمراقبة الدوائية

مقرر الكيمياء العضوية 1/ النظري

الكيمياء العضوية 1

Organic Chemistry 1

الدكتور: نواف مظفر

Dr. Nawaf Mouzaffar

أسس عامة

أسس عامة

Dr. Nawaf Mouza'ffar

١- مقدمة

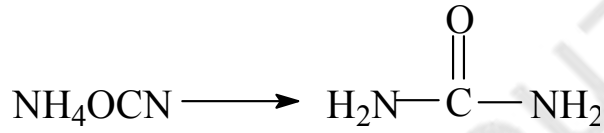
٢- المجموعات الفعالة Functional groups

٣- تفاعلات المواد العضوية

٤- أسئلة و إجابة بعضها

١ - مقدمة:

الكيمياء العضوية من الممكن أن تعرف ببساطة بأنها كيمياء مركبات الكربون. وكلمة عضوية Organic ناشئة من كون المركبات العضوية يمكن الحصول عليها فقط من مصادر نباتية وحيوانية، أي أنها تستمد من الكائنات الحية، وكان يعتقد أيضا، بأنها لا بد من وجود ما يسمى بالقوة الحية. التي توجد فقط في أجسام الكائنات الحية، نباتية كانت أو حيوانية، لتصنيع المركبات العضوية. وبقي هذا الاعتقاد سائدا حتى تمكن العالم فولر Wohler 1828 من الحصول على مادة اليوريا (وهي مادة عضوية وإحدى مكونات البول) من مواد غير عضوية وذلك بتسخين سيانات الأمونيوم، كما في المعادلة التالية:



وبعد تلك التجربة، أصبح واضحاً، أنه يمكن الحصول على المركبات العضوية من مصادر غير حية، كما أنه يمكن تصنيفها في المختبر.

إن عدد المركبات العضوية المعروفة حتى الآن تزيد على ثلاثة ملايين مركب، وهذا العدد يفوق بمرات كثيرة عدد المركبات غير العضوية. كما أن الآلاف من المركبات العضوية الجديدة يكتشف كل عام. ويرجع السبب في ذلك أن المركبات العضوية تتكون بشكل رئيس من عنصر الكربون والذي له القدرة على عمل روابط مع نفسه ومع غيره من العناصر.

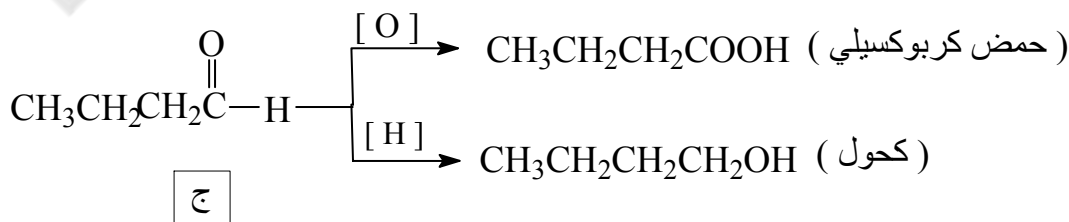
ودراسة الكيمياء العضوية مهمة جداً في كثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان وسعادته. فهي كيمياء المكونات الأساسية للنباتات والحيوانات، كالبروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والمواد الدهنية والإنزيمات والهرمونات وغيرها، كما أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس التي نلبسها، والوقود الذي نستعمله في المصانع، ولتحريك السيارات والطائرات والسفن، كما تدخل الكيمياء العضوية في صناعة الأدوية والعقاقير، كما تدخل في صناعة الورق والمطاط والبلاستيك، والمبيدات الحشرية والأسمدة، والمتفجرات وغيرها.

وبعد البترول والغاز الطبيعي والفحم من أهم المصادر التي نحصل منها على الكثير من المركبات العضوية.

ولتسهيل دراسة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية، فقد قسمت تلك المركبات إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية. وقد بني هذا التقسيم على مفهوم

١- ١٢ المجموعة الفعالة Functional Group:

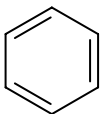
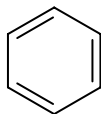
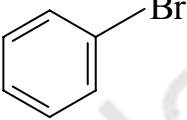
$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—H}$
المميزة الألدهيدات . لهذه المركبات الثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي :



- ۲ -

النظر عن بقية الجزيء . وعليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي، ووفقا لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة. وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعات فعالة معينة، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية و كذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذا المركب. ويبين جدول (١ - ١) أهم المجموعات الفعالة.

جدول (١ - ١) : المجموعات الفعالة

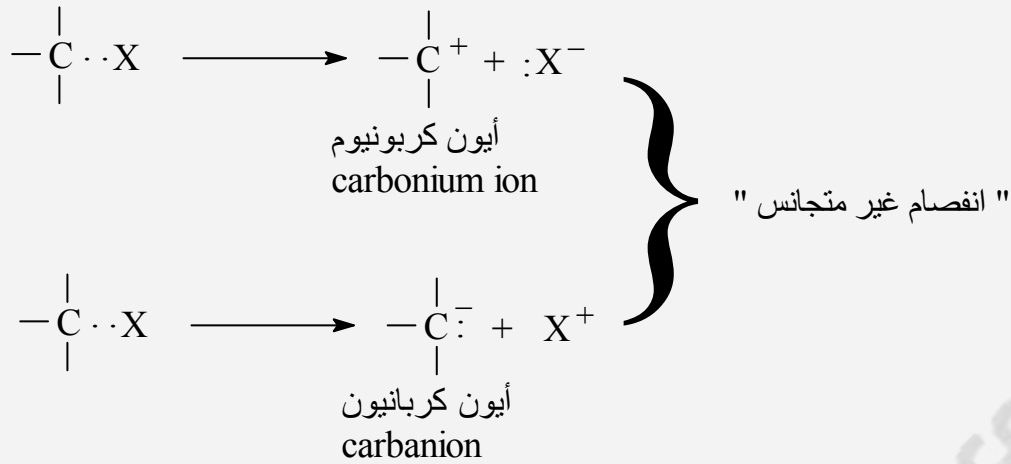
أمثلة	اسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$H_2C=CH_2$	الألكينات	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$H-C\equiv C-H$	الألكاينات	$-C\equiv C-$
CH_3I , 	الهاليدات العضوية	$\begin{array}{c} X \\ \\ -C- \\ \end{array}$ ($X = I, Br, Cl, F$)
CH_3CH_2OH	الكحولات	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$
CH_3-O-CH_3	الإثيرات	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \end{array}$
$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-H \end{array}$	الألدهيدات	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$
$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-CH_3 \end{array}$	الكيتونات	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-C-C- \\ \quad \end{array}$
$\begin{array}{c} O \\ \\ H-C-OH \end{array}$	الحموض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{Y} \end{array}$ (Y = Cl, OR, NR₂, ...)
$\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{NH}}}$	الأمينات	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \end{array}$
CH_3CN	النيتريلات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \end{array}$
$\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	مركبات نيترو	$\begin{array}{c} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{N}-\text{O}- \end{array}$
CH_3SH	الثيولات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{SH} \\ \end{array}$

١- ٣ تفاعلات المواد العضوية :

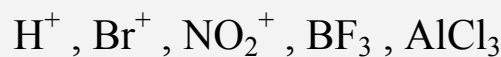
إن تفاعلات المواد العضوية ليست سوى انفصام (فك) روابط وتكون روابط أخرى جديدة. والروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية تمثل الواحدة منها بالإلكترونين بين الذرتين المرتبطتين. وقد يحدث انفصام بشكل متجانس "homolytic" حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بالإلكترون، أو بشكل غير متجانس "heterolytic"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





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

ويتحدد نوع الانفصام وفقاً للسالبية الكهربائية للذرات المرتبطة، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربية مقاربة لنظيرها في الكربون، عندئذ نتوقع أن يحدث انفصام متجانس. أما لو كانت السالبية الكهربائية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانفصام المتوقع هو غير متجانس وتتكون الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X أقل سالبية كهربية من الكربون. وتنشأ الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت قابلية ذرة الكربون لجذب الإلكترونات أقل من ذرة X. وعن مدى قطبية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة. وحيث إن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة. هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذورا حرة (انفصام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة، ويطلق عليها كواشف إلكتروفيلية $\text{Electrophiles (E}^+)$ وكواشف نيكلوفيلية $\text{Nucleophiles (Nu}^-)$ على التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الإلكتروني بأنه الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الإلكترونات (يفتقر للشحنة السالبة) أي أنه حمض لويس. ويمكن أن يكون موجبا أو متعادلا مثل:

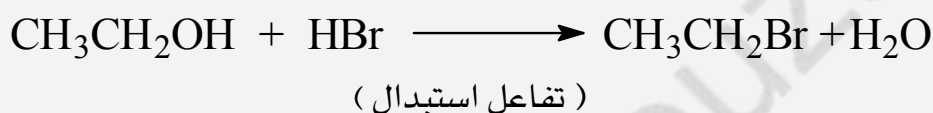


أما الكاشف النيكلوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء الإلكترونات (غني بالإلكترونات) أي أنه قاعدة لويس. ويمكن أن يكون سالبا أو متعادلا مثل:

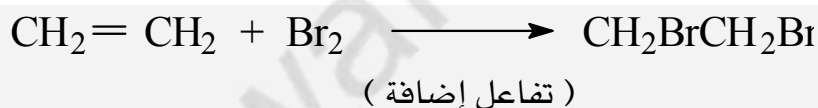


إن تصنيف التفاعلات العضوية يوضح التغيرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث عندها التفاعل ، ووفقا لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاث أقسام رئيسية :

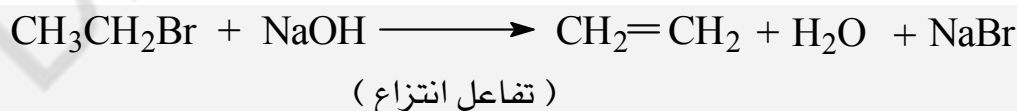
١- تفاعلات الإستبدال أو الإحلال **substitution** ، حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى .



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

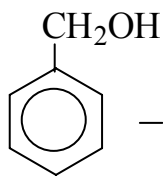


٣- تفاعلات الانتزاع (الحذف) **elimination** ، ويشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزي غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزيء).

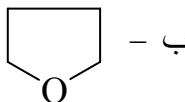


أسئلة

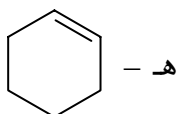
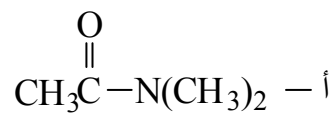
س١: اذكر اسم المجموعة الفعالة في المركبات التالية:



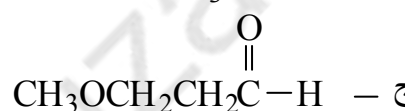
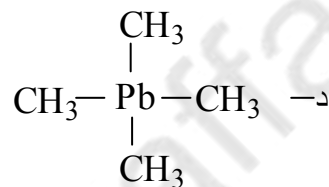
- ح .



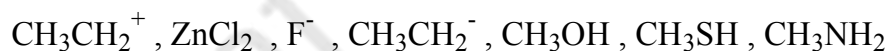
- ب .



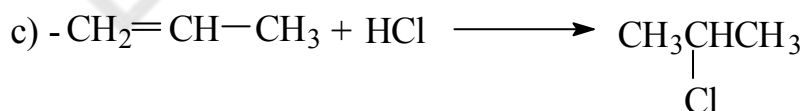
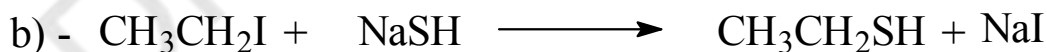
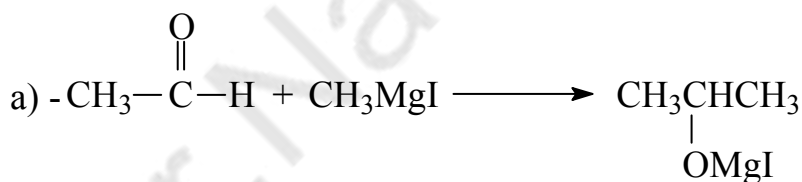
- هـ .



س٢: أي الكواشف التالية يعتبر إلكتروفيلي وأيها يعتبر نيكليوفيلي، ولماذا ؟



س٣: ما نوع كل من التفاعلات التالية:



اجابة الاسئلة ٤- ١

ج ١:

١- أميد - ج- كحول - هـ- إلكين - ح- إلهيد

ج ٢:

 CH_3NH_2 : نيوكليوفيل وذلك لوجود زوج الكتروني حر على النيتروجين. CH_3OH : نيكلوفيل وذلك لوجود زوجين حرين على ذرة الأكسجين. F^- : نيكلوفيل لوجود شحنة سالبة. ZnCl_2 : إلكتروفيل لأنه حامض لويس .

ج ٣: التفاعل الثاني يعتبر تفاعل استبدال.

التفاعل الثالث يعتبر تفاعل إضافية.

المركبات الهيدروكربونات

١- المقدمة٢- الهيدروكربونات الأليفاتية٣- الالكانات Alkanes٤- مجموعات الألكيل٥- تسمية الالكانات الحلقية٦- الطريقة النظامية لتسمية الالكانات IUPAC٧- الألكينات Alkenes٨- تحضير الألكينات في الصناعة٩- الألكاينات Alkynes١٠- الطرق الصناعية المستخدمة في تحضير الألكاينات١١- أسئلة و إجابة بعضها

٢- ١ المقدمة:

هي مركبات تحتوي على كربون وهيدروجين فقط ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات مبدئياً إلى صنفين رئيسيين:

أولاً - هيدروكربونات اليفاتية:

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات الاليفاتية إلى مجموعتين، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون - الكربون التي تتضمنها. وهاتان المجموعتان هما:

أ. الهيدروكربونات المشبعة saturated، وتحتوي على روابط كربون - كربون مفردة فقط وتسمى

الكانات alkanes مثل $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ Ethane

ب. الهيدروكربونات غير مشبعة unsaturated، وتحتوي على روابط كربون - كربون متعددة، وتشمل:

١- الألكينات alkenes، التي تحتوي على روابط كربون - كربون مزدوجة ($\text{C}=\text{C}$)،

والألكاينات alkynes التي تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية ($\text{C}\equiv\text{C}$)، والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعدد، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقياً.

٢- الهيدروكربونات الأروماتية العطرية Aromatic Hydrocarbons وتشمل البنزين ومشتقاته، و الهيدروكربونات المتعددة الحلقة كالنفثالين C_{10}H_8 وغيرها.

٢- ٢ الألكانات Alkanes:

الألكانات مركبات هيدروكربونية مشبعة، أي تحتوي على ذرات الكربون والهيدروجين، وتوجد في الغاز الطبيعي والبترو، وأول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحلل المواد النباتية في قاع البرك حيث لا يوجد هواء وهو يعرف بغاز المستنقعات، ويطلق على الألكانات أحياناً البرافينات.

الصيغة الجزيئية العامة

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ حيث n عدد صحيح موجب ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) ويدل (n) على عدد ذرات الكربون. وتبين الصيغة الجزيئية هذه

أن هذه المركبات مشبعة، ترتبط كل ذرة فيها بأربع روابط فردية، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين أو أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون.

٢- ١- تسمية الألكانات:

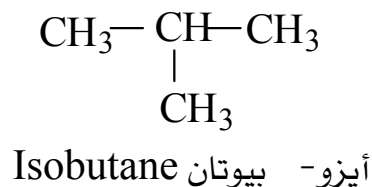
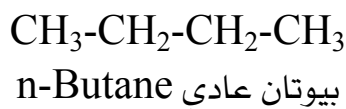
إن جميع الألكانات تنتهي دائماً بالمقطع (-ane) ، الألكانات الأربعة الأولى لها أسماء خاصة أما ما يليها فلها أسماء مشتقة من ذرات الكربون (باللغة الإغريقية) التي في الجزيء وتنتهي بالمقطع (-ane) ، وفيما يلي جدول (٢ - ١) يوضح ذلك ،

جدول (٢- ١) تسمية الألكينات

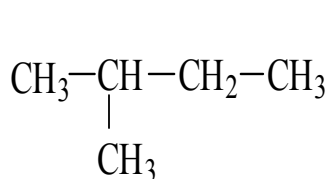
n	الصيغة	اسم المركب
1 methane	CH ₄	ميثان
2 ethane	CH ₃ CH ₃	إيثان
3 propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	بروبان
4 butane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	بيوتان
5 pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	بنتان
6 hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	هكسان
7 heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	هبتان
8 octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	أوكتان
9 nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	نونان
10 decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	ديكان

واضح أن كل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH₂ وتسمى مثل هذه المجموعة ميثيلين Methylene ، ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابه كما يتضح من الأمثلة التالية:

المثال الأول : Butane C₄H₁₀



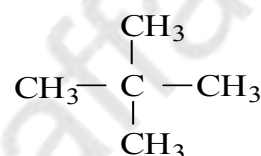
المثال الثاني: Pentane C₅H₁₂



بنتان - أيزو
Isopentane



بنتان - عادي
N-pentane



بنتان - نيو
Neopentane

مجموعة الألكيل (R-) Alkyl Group :

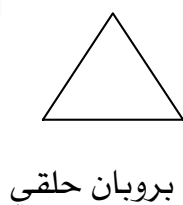
مجموعة الألكيل (R-) عبارة عن الكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة methyl CH₃ ميثيل ، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة اثيل (CH₃CH₂-) Ethyl. ويبين الجدول (2-2) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية

الجدول رقم ٢ - ١٠ أسماء مجموعات الألكيل الشائعة .

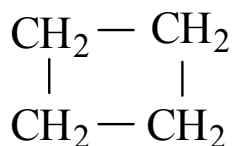
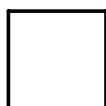
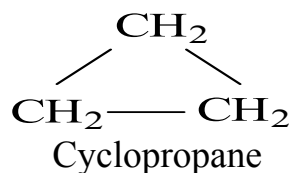
الألكان	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	اسم مجموعة الألكيل
Methane CH ₄	CH ₃ -	Methyl
Ethane CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₂ -	Ethyl
Propane CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	N-Propyl
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ n-Butane	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array}$	Isopropyl n-Butyl sec- Butyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_3 \end{array}$ Isobutane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_2- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{C} - \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutyl Tert-butyl

تسمية الألكانات الحلقية : Cycloalkanes

وتسمى بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة:



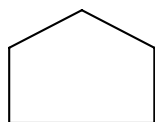
أو



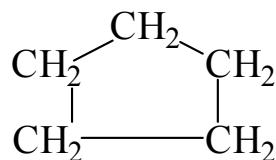
بنتان حلقي

أو

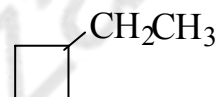
Cyclobutane



بيوتان حلقي



Cyclopentane



Ethylcyclobutane

الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC :

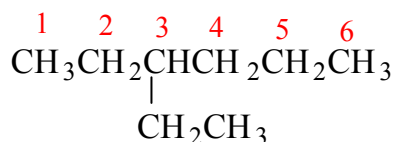
تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة باتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي

للكيمياء البحتة و التطبيقية، التي تعرف بقواعد IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry.

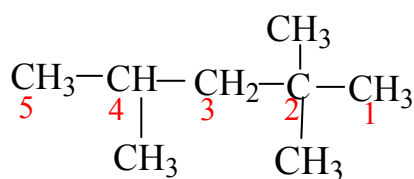
وهذه القواعد هي :

- (١) تُعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (الأم) أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فروعاً أو بدائل.
- (٢) ترقيم السلسلة الرئيسية من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع اقل عدد من الأرقام. ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعاً بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) وأخيراً اسم المركب الأساسي، ويختتم الاسم بالمقطع ane ليبدل على أن المركب مشبع أما الفروع الألكيلية فكل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي:



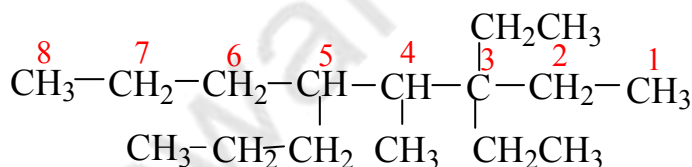
3-Ethyl hexane

إذا تعدد وجود البدائل التي هي من نوع واحد (كالمجموعات الألكيلية المتشابهة) على طول السلسلة الكربونية الرئيسية ، تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ، penta وهكذا تدل على التكرار أي اثنين ، ثلاثة ، أربعة أو خمسة إلخ وموضع هذه البدائل يدل عليها بأرقام مناسبة تفصل بينهما فاصلة ، وهكذا وإذا تكرر البديل نفسه مرتين على ذرة كربون واحدة فيتكرر الرقم مرتين كما يتضح من المثال التالي :



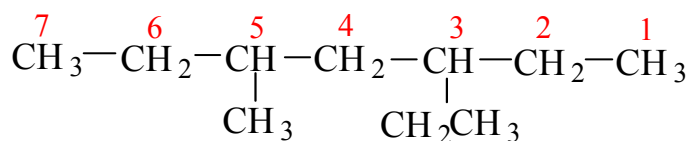
2-2-4-Trimethylpentane

إذا اتصلت عدة بدائل الكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتتم تسميتها وفقا لنظام الترتيب الأبجدي مثال :



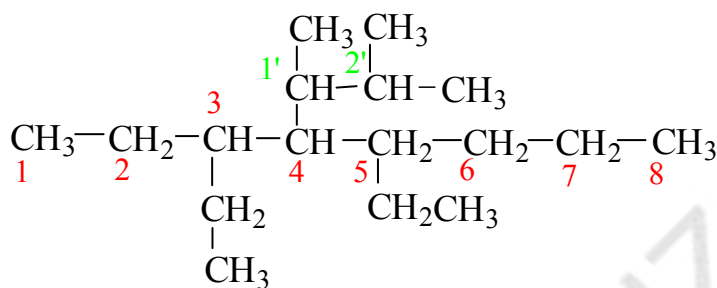
3,3-Diethyl-4-methyl-5-n-propyloctane

عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولا في الهجاء اللاتيني كما يلي :



3-Ethyl-5-Methylheptane

إذا كان البديل (أو الفرع) سلسلة الكيلية ذات فروع أخرى متشعبة فإنه تتم تسميتها كما لو كانت مركبا قائما بذاته ، إلا انه ينتهي بالمقطع (yl) بدل من المقطع (ane) ، كما انه يتم ترقيمه ابتداء من ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الأم مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح من المثال التالي:



3-Ethyl-4(1',2',Dimethylpropyl) nonane

إذا وجدت بدائل أخرى على السلسلة الأم غير مجموعات الألكيل مجاميع البدائل (المجموعة) على تلك السلسلة يتم ترتيبها عن طريقة الحروف الأبجدية. ويوضح الجدول التالي أسماء لبعض البدائل (المجموعة) غير الألكيلية:

F: Fluoro

NO₂: Nitro

Cl: Chloro

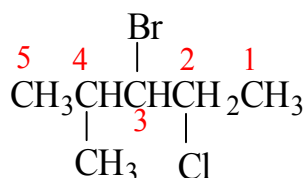
NH₂: Amino

Br: Bromo

CN: Cyano

I: Iodo

مثال :



3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجدر ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كأساس لترتيب المجموعة فإن البادئة iso- وكذلك البادئة neo- تؤخذ أحرفها الأولى بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية عند التسمية ، أما الحروف أو البوادي tert- و sec- وكذلك di و tri فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية .

٢-٢-٢ الخواص الفيزيائية للألكانات:

الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar ، تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى ، فالألكانات من C₁ إلى C₄ غازات عند درجات الحرارة العادية ، أما الألكانات من C₅ إلى C₁₇ فتكون سائلة ، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على ١٨ تكون في الحالة الصلبة. أما فيما يتعلق في الذائبية ، فإن الألكانات لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية ، كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن (المثل يذيب المثل) والألكانات أقل كثافة من الماء ، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها.

٢-٢-٣ الخواص الكيميائية للألكانات:

تعد الألكانات مواد خاملة كيميائياً ، لذلك يطلق عليها أحيانا لفظ البرافينات للدلالة على خمولها الكيميائي أما تفاعلاتها الرئيسية فهي:

١- الاحتراق combustion :

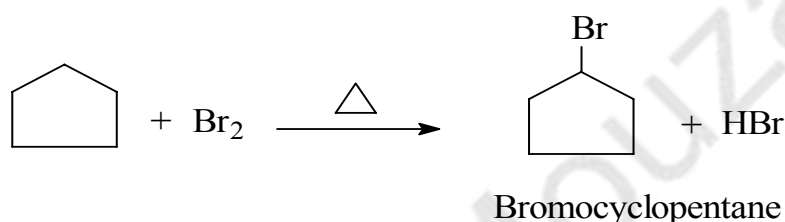
تتفاعل الألكانات شأنها في ذلك شأن معظم المركبات العضوية - مع كمية كافية من الأكسجين لإعطاء ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء. إضافة إلى كمية من الطاقة.



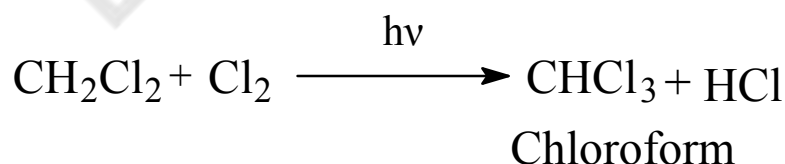
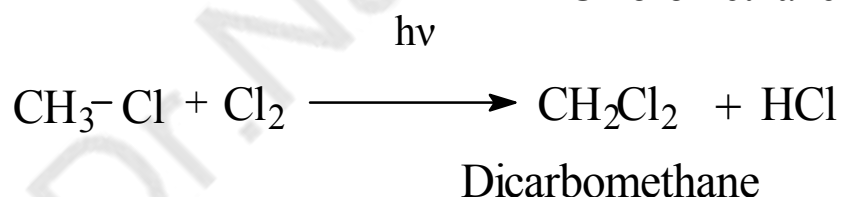
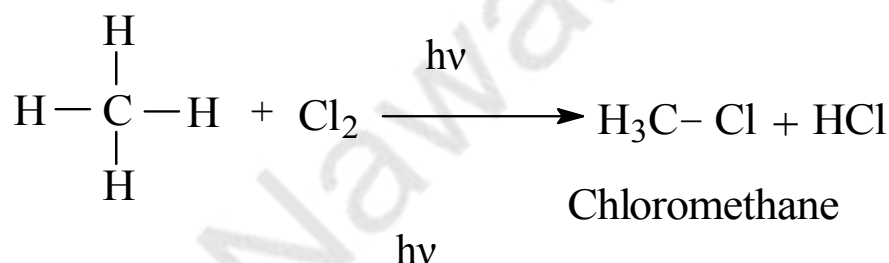
٢- الهلجنة Halogenation:

تتفاعل الألكانات (والألكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br_2 بوجود أشعة الشمس، أو بالتسخين لإعطاء هاليدات الألكيل، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بكلور أو بروم، كما في الأمثلة التالية:

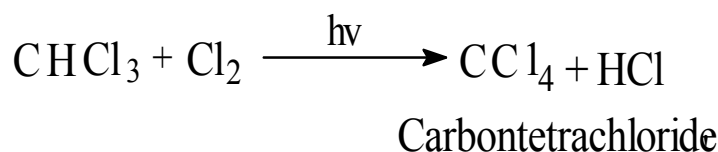
مثال (١):



مثال (٢):



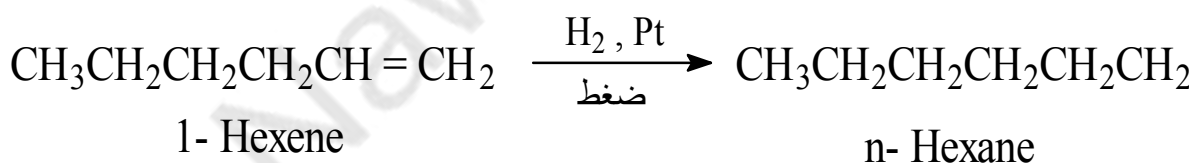
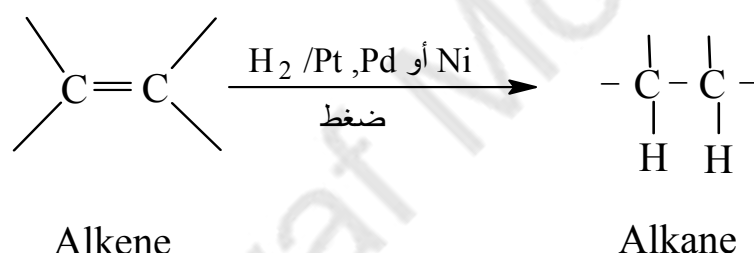
$h\nu$



ومن الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها:

أ. اختزال (هدرجة) الألكينات.

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

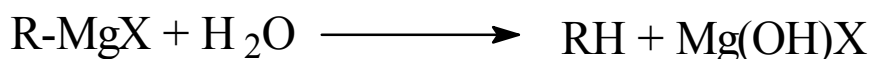


ب. تفاعل جرينارد:

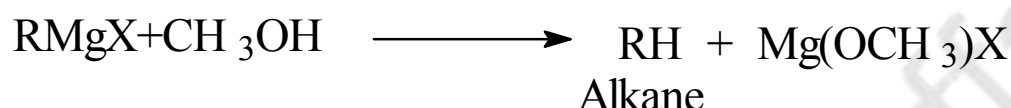
يتفاعل معدن الماغنسيوم مع هاليدات الألكيل، في وجود الإيثر الجاف كمذيب، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents. تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية.



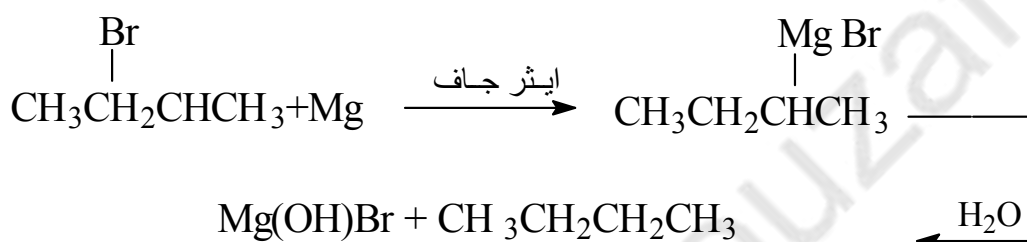
يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل.



Alkane



Alkane

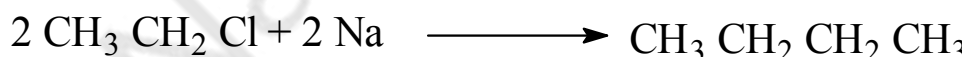


ج. تفاعل فورتز:

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متماثلة متناظرة.

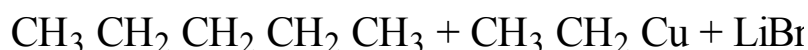
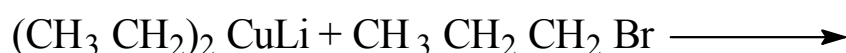


Alkane

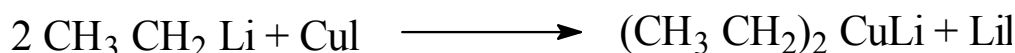
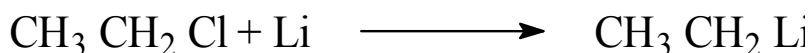


د. استخدام مركبات النحاس والليثيوم:

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراء اتحاد سلسلتين الكيليتين متماثلتين أو مختلفتين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثنائي الكيل النحاس، Lithium dialkyl copper (R_2CuLi) كما يتضح من خلال التفاعلات التالية :



هذا ويحضر ليثيوم ثنائي الكيل النحاس وفقا للمعادلة التالية:

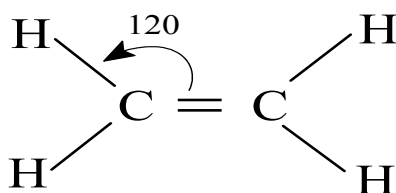


٢- ٢- ٤ مصادر الألكانات وطرق تحضيرها:

يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسيين للألكانات، والهيدروكربونات بشكل عام. إذ يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪ من الغاز الطبيعي، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان. أما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة، وتشكل الهيدروكربونات معظمها. ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التكرير Refining. إلا أن الألكانات العليا يصعب ذلك.

٢- ٣ الألكينات alkenes:

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون مزدوجة (C=C)، وتسمى أحيانا بالاوليفينات olefins، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n} ، وللالكينات الحلقية $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ وأبسط عضو في عائلة الألكينات هو الإثيلين C_2H_4 .



٢- ٣- ١ تسمية الألكينات:

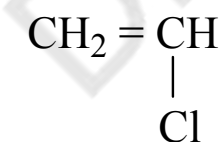
أ. التسمية الشائعة:

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وذلك باستبدال المقطع -ane الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني alkane بالمقطع -ylene ليصبح المركب الكيلين، كما هو موضح في الجدول التالي:

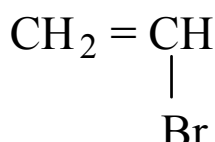
جدول (1-3-2) يوضح طريقة تسمية الألكينات الشائعة.

الإلكين Alkene	الألكان Alkane
Ethylene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethane CH_3CH_3
Propylene $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Propane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
Butylene $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	n-Butane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
2-Butylene $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Isobutane $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$
Isobutylene $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	

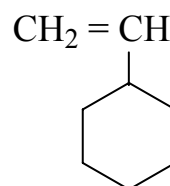
هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الأيثيلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة - $\text{CH}=\text{CH}_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي:



Vinyl Chloride

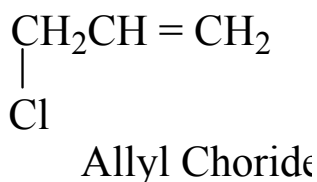


Vinyl bromide



Vinyl Cyclohexane

أما المجموعة المشتقة من البروبيلين $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ فتسمى مجموعة الليل (allyl group) مثال:



ب. التسمية النظامية IUPAC:

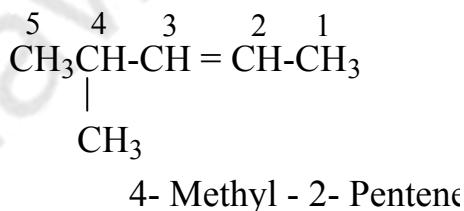
عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعاً لذلك صعوبة تسميتها ، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام أيوباك للتسمية IUPAC (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية:

(٣) تختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).

(٤) لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية -ane الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية -ene.

(٥) ترقيم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية ، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواضعها.

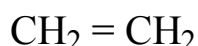
حيث إن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين ، فإنه يتم اختيار اقل الرقمين عدداً ليبدل على مكان الرابطة ، كما يتضح من المثال التالي:



أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة:



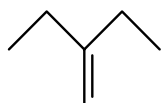
1-Butene



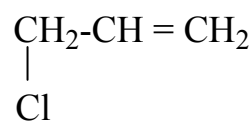
Ethene



Propene

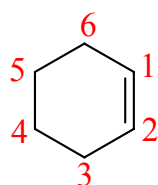


2-Ethyl-1-Butene

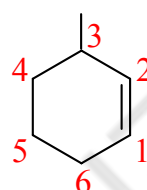


3-Chloro -1- Propene

تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين بصفة دائمة، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم. وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموعة البديلة أصغر الأرقام.

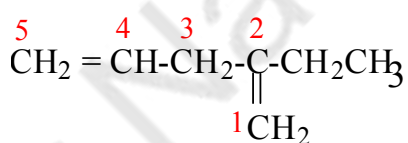


Cyclohexene
(1-Cyclohexene وليس)

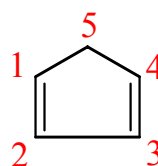


3-Methylcyclohexene
(6-Methylcyclohexene وليس)

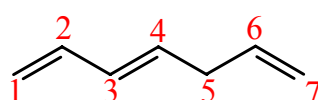
تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع -ene مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة.



2-Ethyl,1,4-Pentadiene



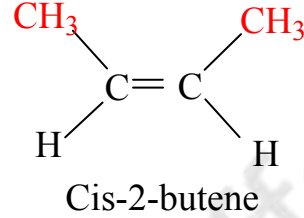
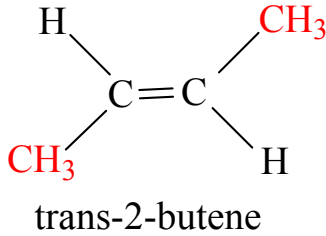
1,3-Cyclopentadiene



1,3,6-Heptatriene

إضافة إلى ظاهرة التشكل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في 1-butene و 2-butane) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة

التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-butene وهما :



فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه ، يسمى المركب (cis - سيس) ، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans . والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان ، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية ، فدرجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ م° ودرجة غليان trans-2-butene ٠,٩ م° .

٢- ٣- ٢ الخواص الفيزيائية للألكينات:

لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي ، في درجات غليانها وذائبيتها ، فهي كالألكانات لا تذوب في الماء ، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين والأثير ورابع كالوريد الكربون ، وهناك اختلاف بين الألكينات و الألكانات ، وهو أن الألكينات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما لا تذوب الألكانات في هذا الحمض.

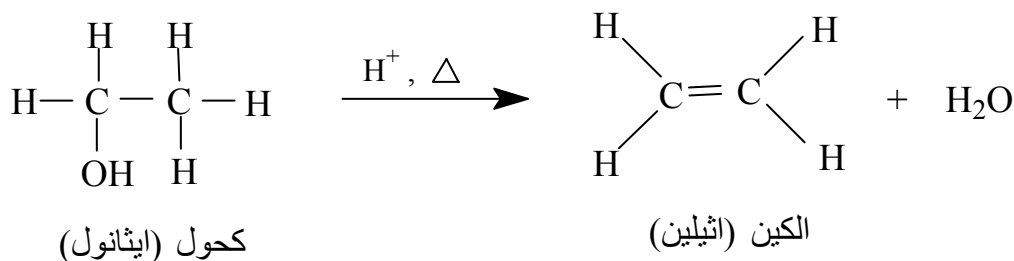
٢- ٣- ٣ طرق تحضير الألكينات:

تحضر الألكينات بطريقتين رئيسيتين في المختبر وهما :

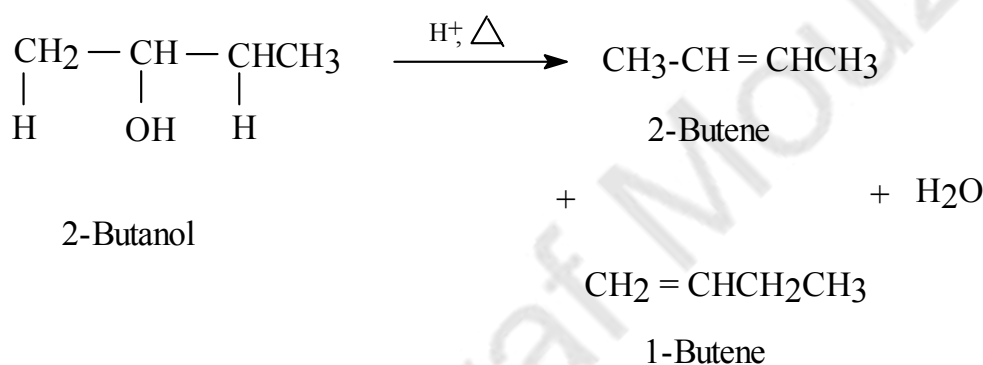
(٦) انتزاع الماء من الكحول :

عند تسخين الأخير ، بوجود كمية قليلة من حمض H^+ ، واكثر الحموض استعمالا في هذا

المضمار هي حمض الكبريت H_2SO_4 وحمض الفسفور H_3PO_4 .

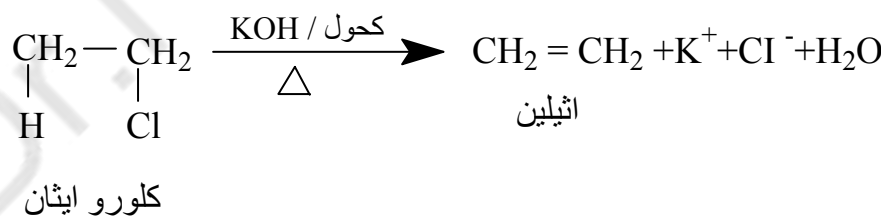


وعندما يؤدي انتزاع الماء إلى تكوين ناتجين مختلفين، فإن الإلكين الأكثر استبدالاً (الإلكين الذي تحمل فيه ذرتا كربون الرابطة المزدوجة أكبر عدد من مجموعة الألكيل) هو الناتج الرئيس، كما المثال التالي:

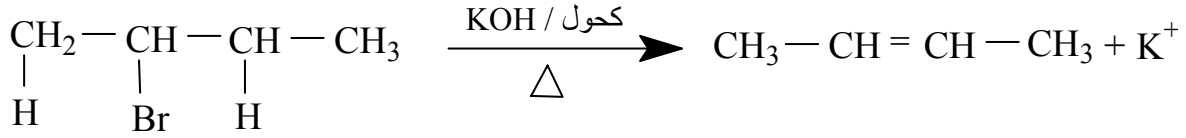


(٧) انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الإلكيل:

يتم نزع جزيء HX (I, Br, Cl = X) من هاليد الألكيل عند تسخينه مع الكحول في وجود KOH.

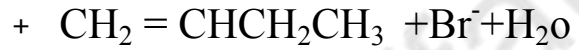


وإذا أدى انتزاع هاليد الهيدروجين إلى تكوين ناتجين، فإن الإلكين الأكثر استبدالاً بمجموعات الألكيل هو الناتج الرئيس، كما في الكحولات، والمثال التالي يوضح ذلك:



٢- برومو بيوتان

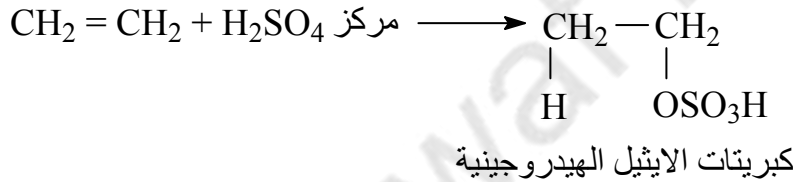
٢- بيوتين (ناتج رئيس)



١- بيوتين (ناتج فرعى)

١. ضافة حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 البارد:

يضاف الحمض لإعطاء كبريتات الألكيل الهيدروجينية، بينما لا تتفاعل الألكانات مع هذا الحمض، ويستعمل هذا التفاعل في التفريق بين الألكانات والإلكينات. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف.



٢. البلمرة Polymerization:

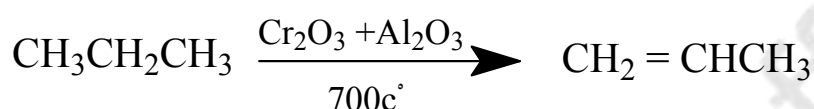
تضاف جزيئات الإلكين إلى بعض - وتحت ظروف معينة - لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عال تسمى بلمرات polymers. وللمبلمرات استعمالات كثيرة جدا لا يتسع المجال للتحدث عنها، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى كتب متخصصة في هذا المجال.

ثانيا : تحضير الإلكينات في الصناعة :

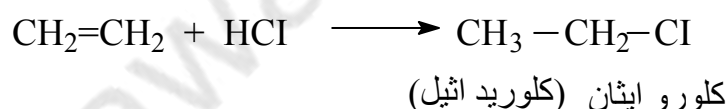
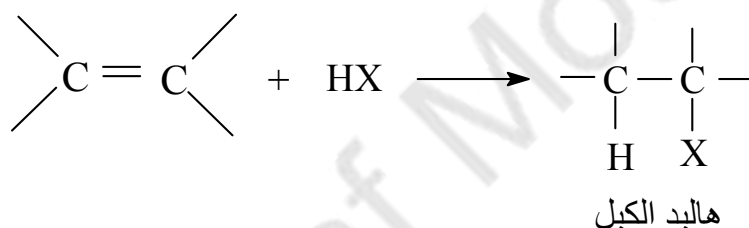
يحضر الايثيلين في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء النفط Naphtha fraction الناتجة من تقطير البترول، وهذا الجزء يحتوي على الكانات مستقيمة السلسلة تحتوي على ٤ - ١٠ ذرات كربون ويمرر هذا بواسطة البخار في الأنابيب مسخنة حتى درجة حرارة ٧٠٠ - ٩٠٠ م°، والايثيلين الناتج ينقى بواسطة التقطير التجزيئي .

يحضر الايثيلين في المصانع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية.

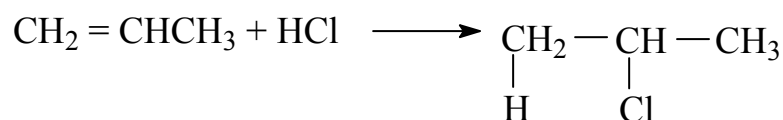
يحضر البروين من البروبان بواسطة الحرارة العالية ووجود ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) كعامل مساعد، وكذلك من التقطير البترولي.



إضافة هاليد الهيدروجين HX (X = Cl, Br, I):



وفي حالة إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الكين غير متماثل، فإن ذرة الهيدروجين تضاف إلى كربون الرابطة المزدوجة، التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين، وهو ما يعرف بقاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov's Rule نسبة إلى العالم الروسي ماركوفنيكوف.



بروين

٢- كلوروبروبان

إضافة الماء Hydration :

$$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{OH} \end{array}$$

بروین

١. الهدرجة Hydrogenation:

$$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt or Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_3$$

اتھیلین ایٹان

٢. الهلجنة Halogenations:

$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \text{X}_2 / \text{CCl}_4 \longrightarrow \begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C} - \text{C}- \\ | \quad | \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}$$

(X = Cl, Br)

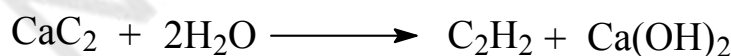
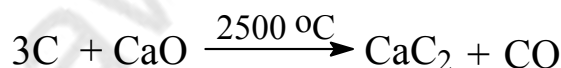


ويستعمل تفاعل البروم مع الإلكين للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة (والرابطة الثلاثية) ، ويختفي لون البروم الأحمر عند إضافته إلى الكين .

٢- ٤ الألكاينات Alkynes:

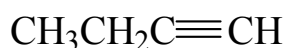
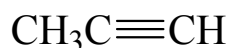
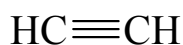
الألكاينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية ($\text{C} \equiv \text{C}$ -). والصيغة الجزيئية للألكانات هي $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ، وأبسط الألكاينات المعروفة هو غاز الأسيتيلين C_2H_2 ، الشكل الهندسي للجزيء خطي ، بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجنة ، أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم . ويحترق غاز الأسيتيلين مع الأكسجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى ٣٠٠٠ م° ، ولهذا السبب يستعمل غاز الأسيتيلين في أعمال اللحام.

يتم تحضير الأسيتيلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaS_2 الناتج بالماء.



٢- ٤- ٤ تسمية الألكاينات:

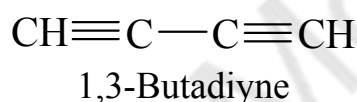
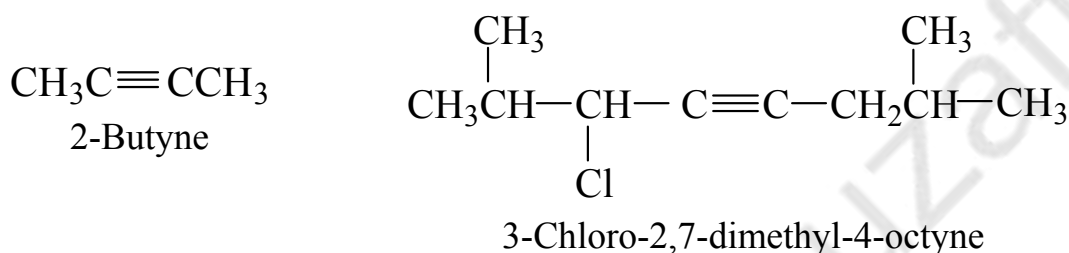
يمكن تسمية الألكاينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية (اي نظام IUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الأسيتيلين كمرجع لبعضها ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة ، و الأسيتيلين هو اسم شائع لأصغر جزيء ألكايني ، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للألكاينات إلا أن النهاية -yne تحل محل النهاية -ene كما يتضح من الأمثلة التالية:



تسمية شائعة Ethyl acetylene Methyl acetylene Acetylene

تسمية نظامية 1- Butyne Propyne Ethyne

أمثلة على التسمية النظامية IUPAC:



وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين، فإن الرابطة الثنائية تأخذ أقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي -yne مسبوقة برقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية، وهذا يأتي مسبقاً بالاسم الدال على وجود alkene.



1-Penten-4-yne

وفي حالة تفاوت بعد الرابطتين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطتين وينتهي الاسم بالمقطع -yne بصفة دائمة.

٢-٤-٢ الخصائص الفيزيائية للألكينات:

الألكينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون. وهي تشبه الألكانات في درجة غليانها، فمثلاً تجد أن المركبات من

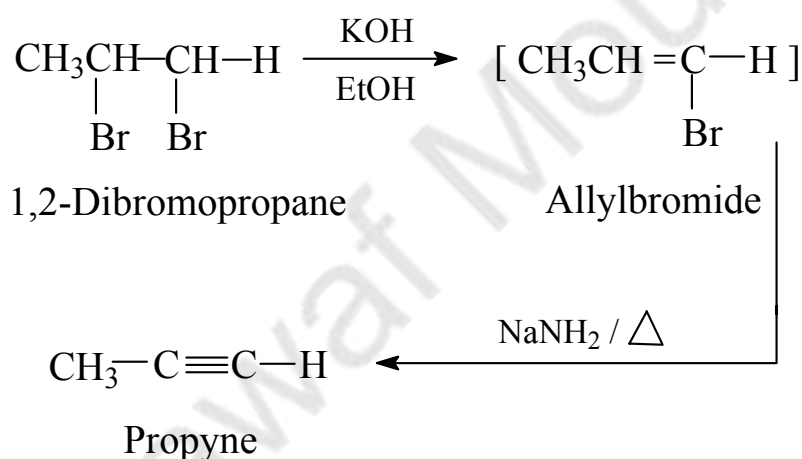
C₂ إلى C₄ عبارة عن غازات، والمركبات من C₄ إلى C₁₆ عبارة عن سوائل وأعلى من C₁₇ تكون مواد صلبة.

٢-٤-٣ تحضير الألكاينات :

تحضر الألكاينات مخبريا بعدة طرق من هذه الطرق تحضيرها من هاليدات الألكيل الثنائية وتحضيرها من استيليدات الصوديوم كما يلي :

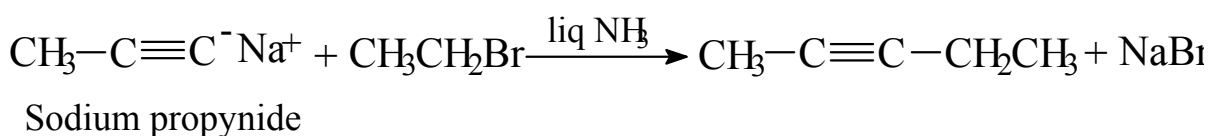
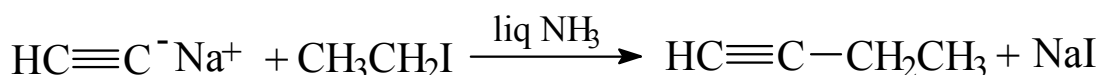
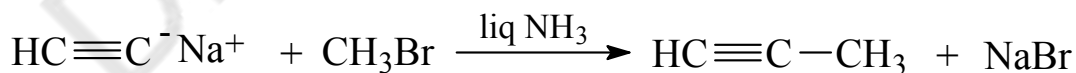
١. نزع الهيدروجين والهالوجين من الألكيل ثنائي الهاليد : Dehydrohalogenation

يتم نزع ذرتي هيدروجين وذرتي هالوجين من ذرتي كربون متجاورتين على مرحلتين كما يلي :



٢. من أستيليدات الصوديوم ومشتقاتها :

يتفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل الأولية لبناء سلاسل هيدروكربونية طويلة كما يلي :

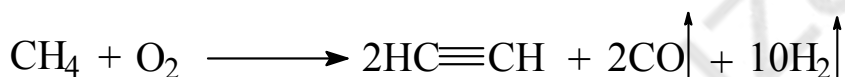


ولا تصلح هذه الطريقة مع هاليدات الألكيل الثانوية أو الثالثية وذلك لأن الأستيليد يعمل كقاعدة قوية تتفاعل مع الهاليدات الثانوية والثالثية وتنتج مركبات هيدروكربونية غير مشبعة.

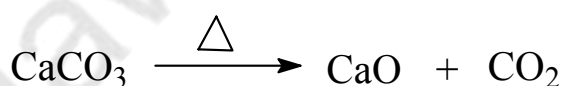
الطرق الصناعية المستخدمة في تحضير الألكاينات:

يعتبر الأستيلين من أهم مركبات الألكاينات في الصناعة إذ يمكن استخدامه في تحضير كثير من المركبات الكيميائية، وأهم الطرق الصناعية لتحضير الأستيلين ما يلي:

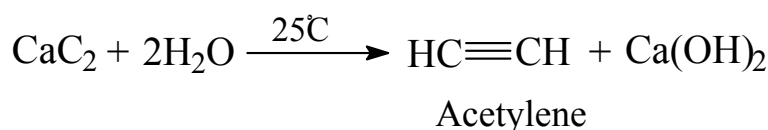
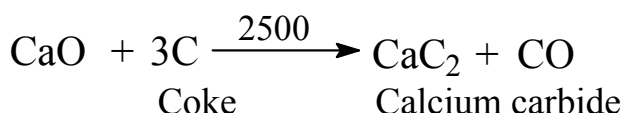
١- طريقة التكسير الحراري للميثان: في هذه الطريقة يسخن الميثان عند درجة حرارة عالية جدا فينتج الأستيلين مخلوطا بمواد أخرى كما يتضح من المعادلة التالية:



٢- من كربونات الكالسيوم: يمكن الاستعاضة عن الطريقة السابقة بطريقة صناعية أخرى اقل تكلفة وأكثر ملاءمة، وفي هذه الطريقة تسخن كربونات الكالسيوم وينتج الجير الحي، يلي ذلك تسخين الجير الحي الناتج مع الفحم (فحم الكوك) في فرن كهربائي حيث يتكون كربيد الكالسيوم ثم يضاف الماء إلى كربيد الكالسيوم وينتج الأستيلين وفقا للمعادلات التالية:



Calcium carbonate



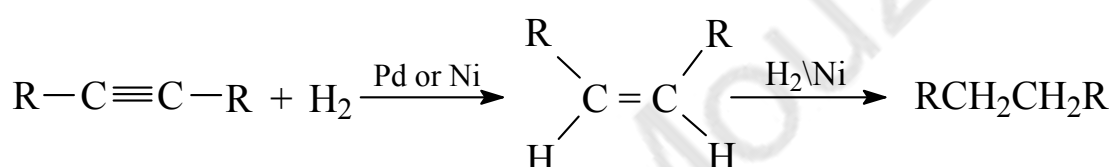
٢-٤ - تفاعلات الألكينات:

تتم تفاعلات الاضافة على الرابطة الثلاثية في مرحلتين:

في المرحلة الأولى تتكون الألكينات، وفي المرحلة الثانية تتكون مركبات مشبعة هي الألكانات. هذا وتأكسد الألكينات بالعوامل المؤكسدة المختلفة كما يتبين من خلال التفاعلات التالية:

١. إضافة الهيدروجين:

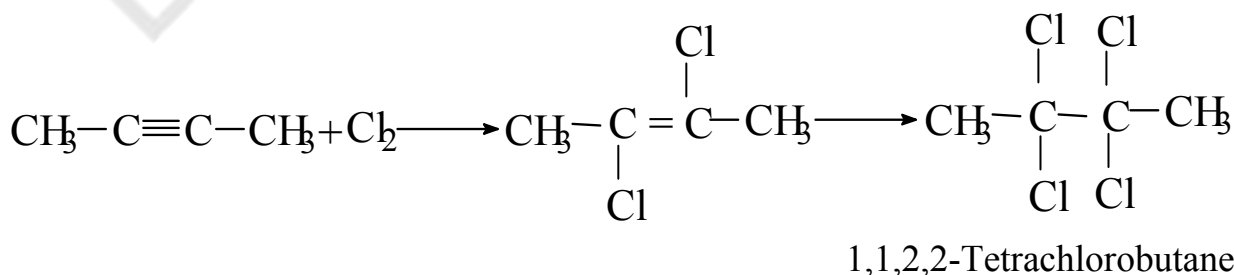
عند تمرير مولين من الهيدروجين على الألكينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين أو البلاتيوم أو النيكل، فإنه يتكون الألكان المطابق.



وللحصول على ألكين فقط فإنه يستوجب استخدام عامل مساعد صمم لتفاعل مثل النيكل بورايد-Ni B₂ أو البلاتيوم مع أسيتات الرصاص Pb(OAc)₄ أو عامل ليندler Linders catalyst (Pd/CaCO₃).

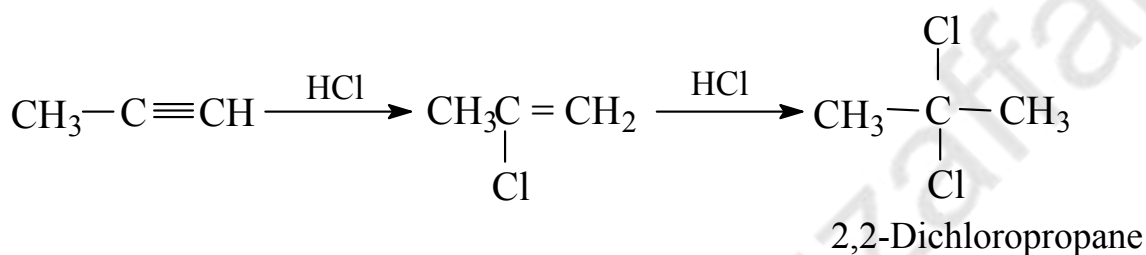
٢. اضافة الهالوجين:

تتفاعل الألكينات مع الهالوجينات بسهولة معطية في البداية الكينات ثنائية وباستمرار التفاعل فإنه ينتج الكانات رباعية الهاليد كما يلي :



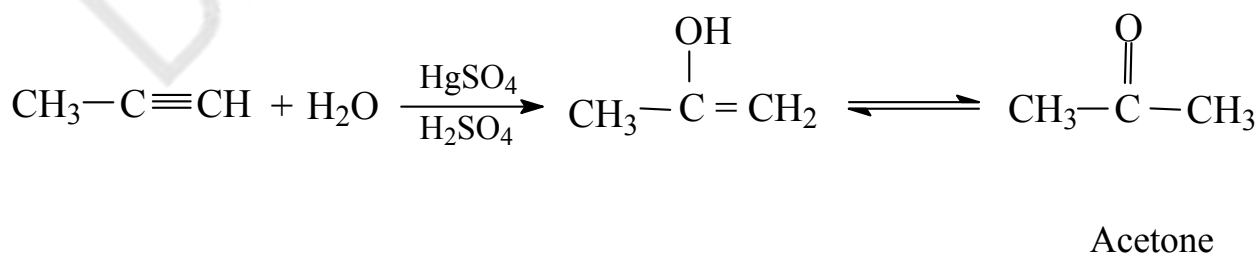
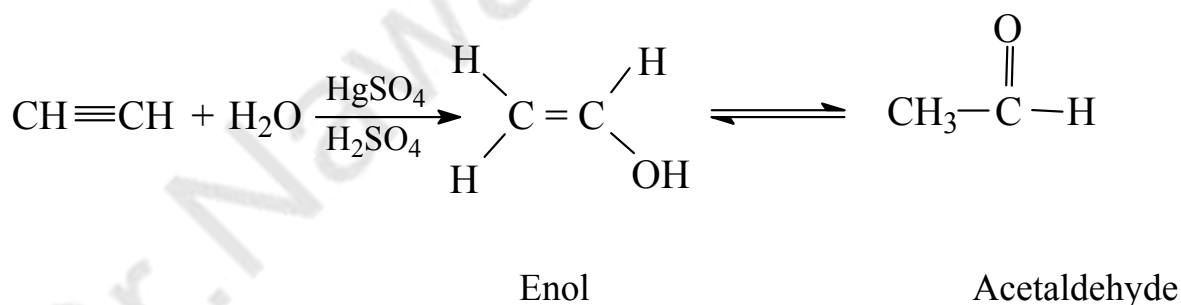
٣. إضافة هاليدات الهيدروجين:

تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين تفاعلات إضافة وتتبع الإضافة في هذه الحالة قاعدة ماركونيكوف، فمثلا عند تفاعل مولين من هاليدات الهيدروجين مع الألكاين يتكون في البداية هاليد الإلكين وباستمرار التفاعل يتكون الكان يحتوي على ذرتي هيدروجين تقعا على ذرة كربون واحدة.



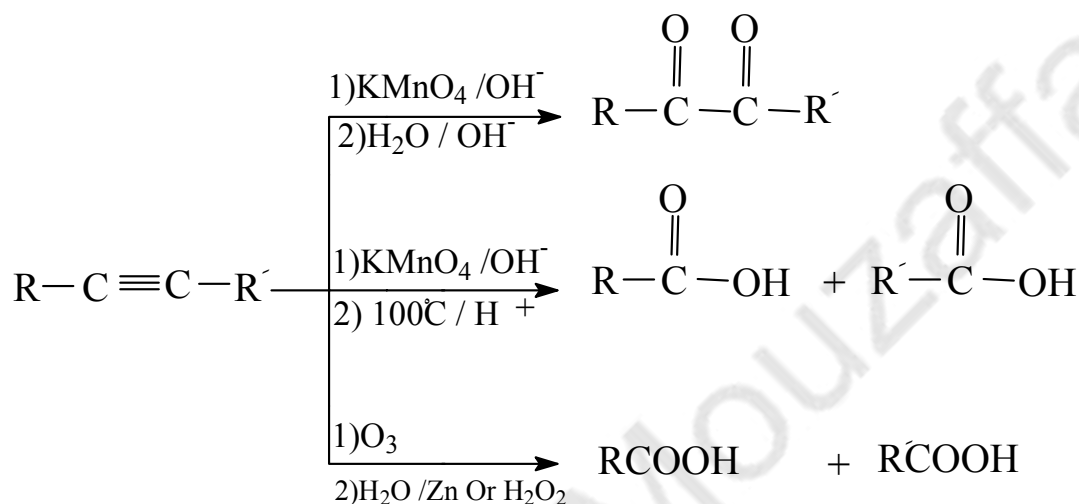
٤. إضافة الماء:

يضاف جزيء الماء إلى الألكاين حسب قاعدة ماركونيكوف ويستخدم حمض الكبريت المخفف وكبريتات الزئبق mercuric sulfate كعامل مساعد، وعند الإضافة يتكون إينول غير ثابت لا يلبث أن يتحول إلى مركب ثابت هو الكيتون أو الألدريد.



٥. أكسدة الألكاينات:

تتأكسد الألكاينات بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو الأوزون أو غيرها من المؤكسدات القوية لتعطي مركبات مختلفة كما تبين من المعادلات التالية:



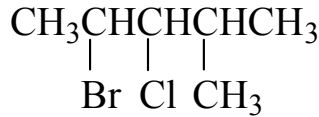
٢- ٤- ٦ أهمية المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية

تعتبر المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية على درجة كبيرة من الأهمية الصناعية والطبية. فمثلاً تدخل بعض المركبات ذات الروابط الثنائية في إنتاج مواد بلاستيكية عديدة كالبولي إيثيلين والبولي برويلين وبولي فاينيل كلورايد (PVC) وفي صناعة المطاط كالبولي إيزوبرين كما توجد الروابط الثنائية ضمن تركيب بعض الفيتامينات مثل فيتامين A والعقاقير الطبية كالتاموكسيفين المضاد لسرطان الثدي.

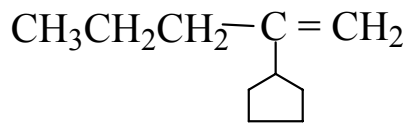
تدخل الروابط الثلاثية في تركيب كثير من العقاقير الطبية مثل حبوب منع الحمل أو العقاقير المختلفة لضغط الدم مثل باراقلين Payragyline.

2-5 أسئلة وإجابة بعضها

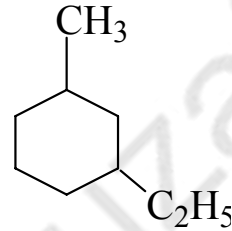
س ١ - اذكر اسم المركبات التالية حسب طريقة أيوباك IUPAC للتسمية:



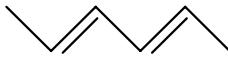
أ - $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ - ب



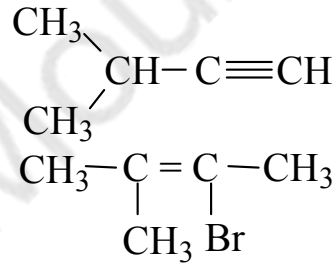
د -



ج -



و -



هـ -

ز -

س ٢ - اكتب الشكل البنائي لكل من المركبات التالية:

أ - 2,3-dimethylbutane - ب 2-bromo-2-methyloctane

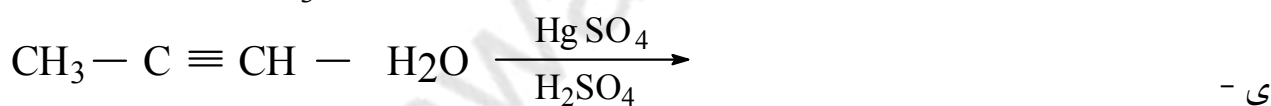
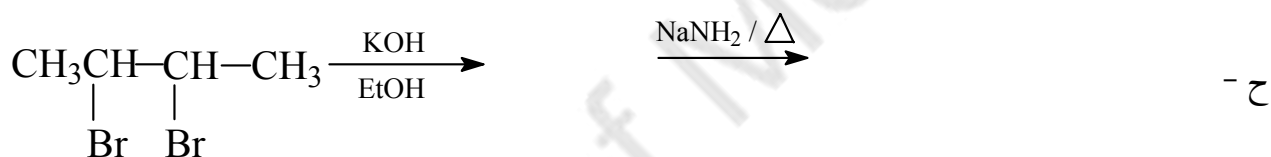
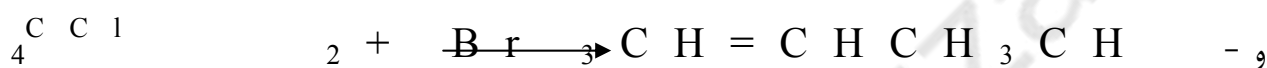
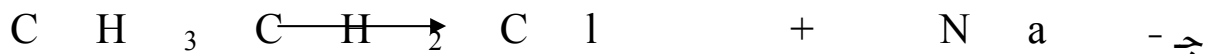
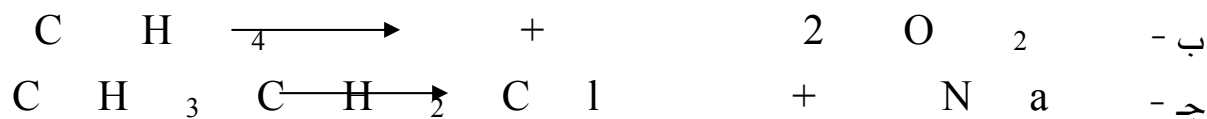
ج - 1,1-dimethylcyclohexane - د 2-chloro-3-methyl-2-pentene

هـ - 2,3Dimethyl-1,4-cyclohexadiene - و 2,2-Dibromo-3-hexyne

س ٣ - اكتب معادلة تفاعل متوازنة تبين فيها احتراق المركب C_6H_{14} بفائض من الأكسجين ؟

س ٤ - لماذا الألكانات و الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء ؟

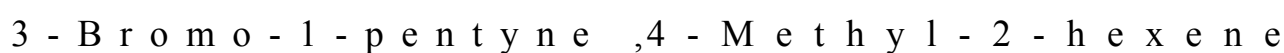
س ٥ - أكمل المعادلات التالية:



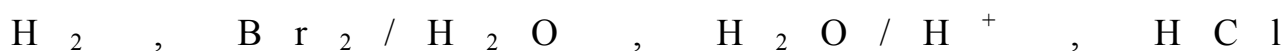
س٦ - مبتدأ بالإيثانول ، كيف يمكن أن تحضر ما يلي :



س٧ - أكتب الصيغة البنائية للمركبات الناتجة من تفاعل كل من:



مع الكواشف التالية:



إجابة بعض الاسئلة ٥ - ٢

ج ١:

١. 2,2- Dimethyl Propane - أ

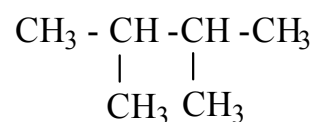
٢. 3-Ethyl-1-Methyl cyclohexane - ج

٣. 3-Methyl -1- butyne - هـ

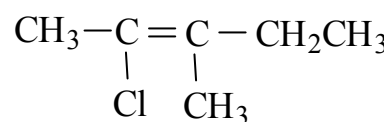
ز- 2- Bromo -3-Methyl -2- butene

ج ٢:

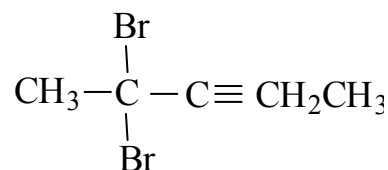
(أ)



(د)



(و)



ج ٤: الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء لأنها مركبات غير قطبية.

ج ٥:

١. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{طاقة}$	ب-
٢. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+, \Delta} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	د-
٣. $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH} - \text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	و-

المركبات الأروماتية

١- مقدمة

٢- تركيب البنزين

٣- الخاصية الأروماتية

٤- الخواص الفيزيائية للبنزين

٥- تسمية مشتقات البنزين

٦- مصدر المركبات الأروماتية

٧- تفاعلات المركبات الأروماتية

٨- الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين

٩- التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية

١٠- أسئلة و إجابة بعضها

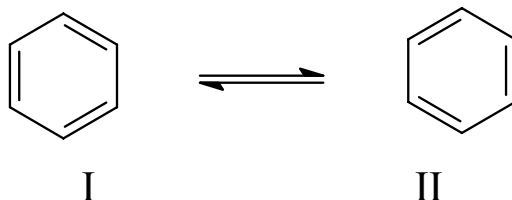
٣- ١ مقدمة:

يطلق لفظ المركبات الأروماتية عموماً على المركبات الكيميائية العضوية الحلقية غير المشبعة وذات الخصائص المميزة. قد تكون هذه المركبات متجانسة أي أن حلقاتها مكونة من ذرات الكربون و الهيدروجين فقط وقد تكون غير متجانسة يدخل في تركيب حلقاتها ذرة أو أكثر من ذرة أخرى غير ذرات الكربون والهيدروجين مثل الأكسجين والنتروجين والكبريت.

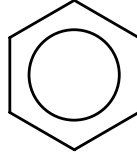
يستعمل المصطلح الروماني (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل OCH_3 - ، COOH - ، COOCH_3 - - - - إلخ متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزيئية C_6H_5 - إلا أنه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوى على الحلقة نفسها C_6H_5 - ، وهذه أما أن تكون عديمة الرائحة أو ذات رائحة كريهة، لذا فقد تم التخلي في هذا العرض عن المصطلح العربي (عطرية) ليطلق لفظ المصطلح اللاتيني كما هو أي أروماتي.

٣- ٢ تركيب البنزين:

يعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة. والبنزين جزيء مستو، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة. وجميع روابط كربون - كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ (139°A) ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة $\text{C}=\text{C}$ (132°A) ، وأقصر من الرابطة المفردة $\text{C}-\text{C}$ (154°A) . وأما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكولي Kekule كما يلي:



منتظم ويمثل الشكلان I ، II بنائي رنين . والبناء الحقيقي للبنزين هو مزيج Hybrid من البنائين I ، II . لذلك يمثل البنزين بشكل سداسي وبداخله حلقة للدلالة على أن الإلكترونات غير متركزة أو منتشرة Delocalized



٣- ٣ الخاصية الأروماتية:

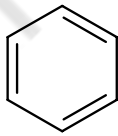
تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية:

١. أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل دارات P بشكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر.
٢. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة.
٣. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.
٤. أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة أو المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية $(4n+2)$ حيث $(n = 0, 1, 2, 3, \dots)$ فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة لثلاث روابط π) تتمشى مع القانون حيث انه بالتعويض عن قيمة n ب (١) نجد أن العدد الناتج مساويا (٦) كما يلي:

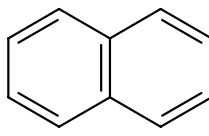
$$(4 \times 1 + 2) = 6$$

لذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة)

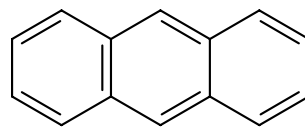
لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي:



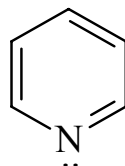
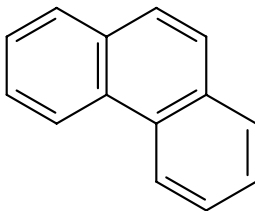
Benzen
 $n = 1$



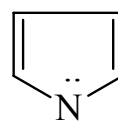
Naphthalene
 $n = 2$



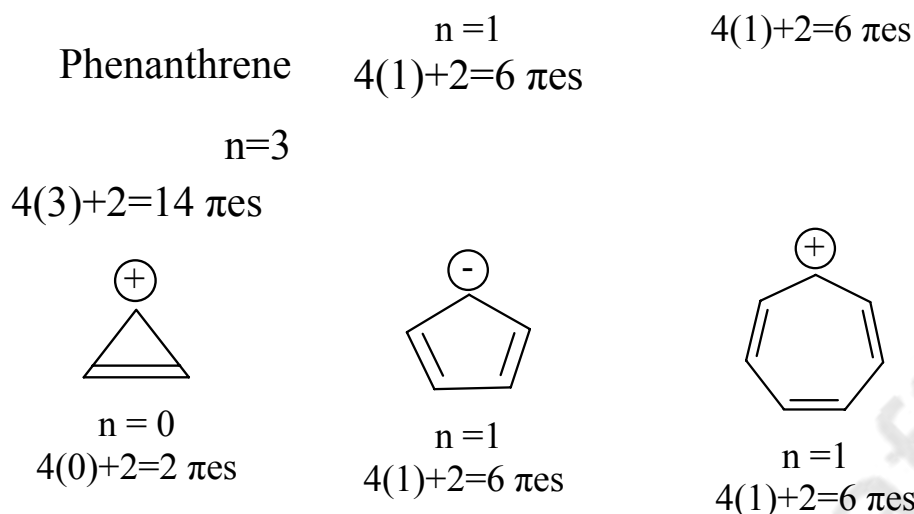
Anthracene
 $n = 3$



Pyridine



Pyrrole
 $n = 1$



ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية:



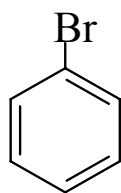
٣- ٤ الخواص الفيزيائية للبنزين:

البنزين سائل عديم اللون، ذو رائحة عطرية مميزه . يغلي عند 80°C وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تتصهر عند 5.5°C وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه يعتبر جزيئاً غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبياً أعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π .

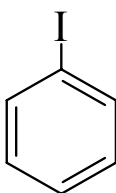
٣- ٥ تسمية مشتقات البنزين :

مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي:

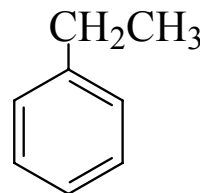
١. عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي:
- جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين:



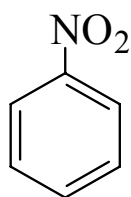
Bromobenzene



Iodobenzene

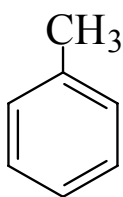


Ethylbenzene

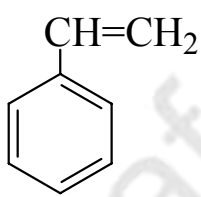


Nitrobenzene

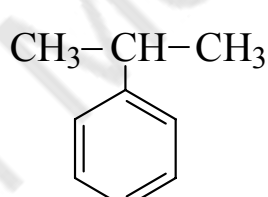
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل:



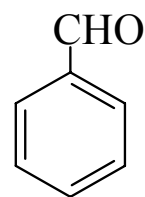
Toluene



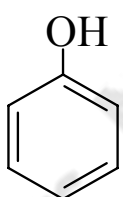
Styrene



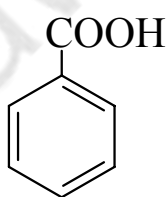
Cumene



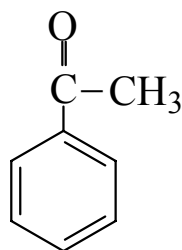
Benzaldehyde



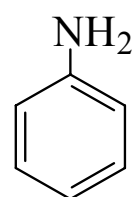
Phenol



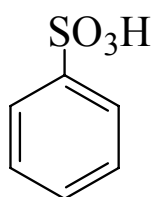
Benzoic acid



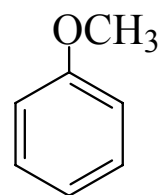
Acetophenone



Aniline

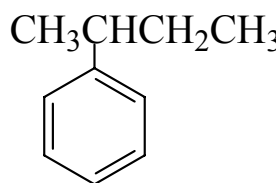


Benzenesulfonic acid

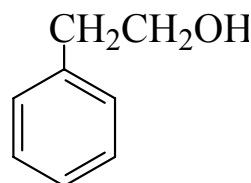


Anisole

وفي بعض الأحيان يستحسن أن تعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة، وتأخذ الاسم فينيل phenyl خاصة إذا كانت المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط.

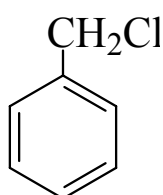


2-Phenylbutane

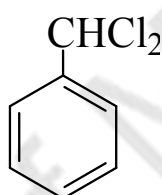


2-Phenylethanol

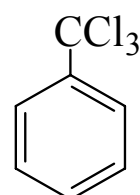
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التولوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal، أما حين استبدال ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride

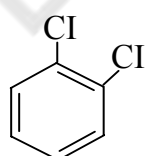


Benzalchloride

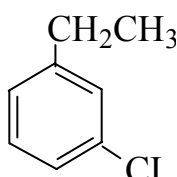


Benzotrichloride

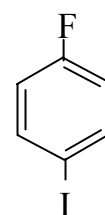
٢. عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (O) ortho وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع meta (m) أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليها المقطع بارا (p) para. وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية. ثم يختتم الاسم بكلمة Benzene أو قد تذكر مجموعة واحدة، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين، كما في الأمثلة التالية:



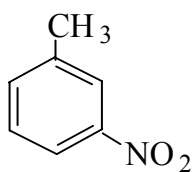
O-dichlorobenzene



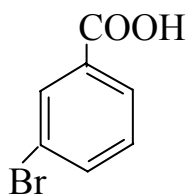
m-chloroethylbenzene



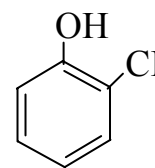
p-fluoroiodobenzene



m-nitrotoluene

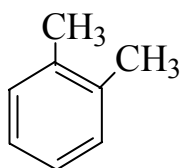


m-bromobenzoic acid

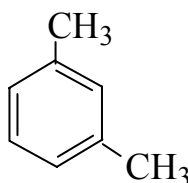


o-chlorophenol

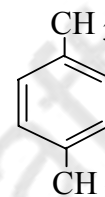
وفي حالة وجود مجموعتي -CH₃ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي:



o-xylene

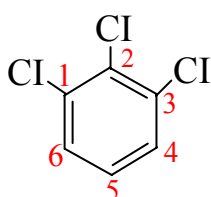


m-xylene



p-xylene

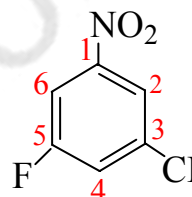
أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين



1,2,3-trichlorobenzene

وليس

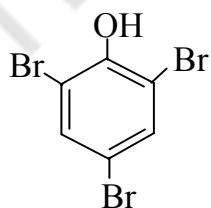
(1,2,6-trichlorobenzene)



3-chloro-5-fluoronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة

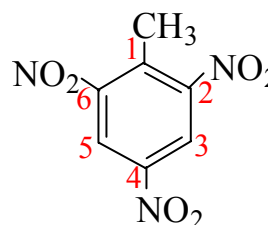
الكربون رقم ١)



2,4,6-tribromophenol

(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة

الكربون رقم ١)



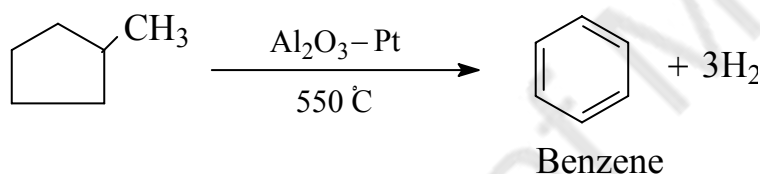
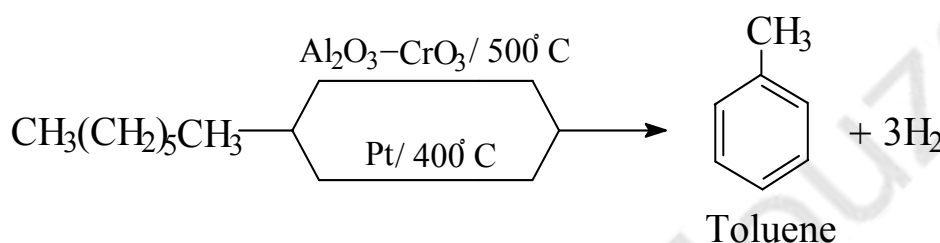
2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على ذرة

الكربون رقم ١)

٣- ٦ مصدر المركبات الأروماتية:

يوجد البنزين، مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري. وقطران الفحم الناتج من تكثيف بعض الأجزاء المتطايرة عند التقطير الإتلافي للفحم في عدم وجود أكسجين في الهواء كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب أليفاتي إلى مركب أروماتي، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.



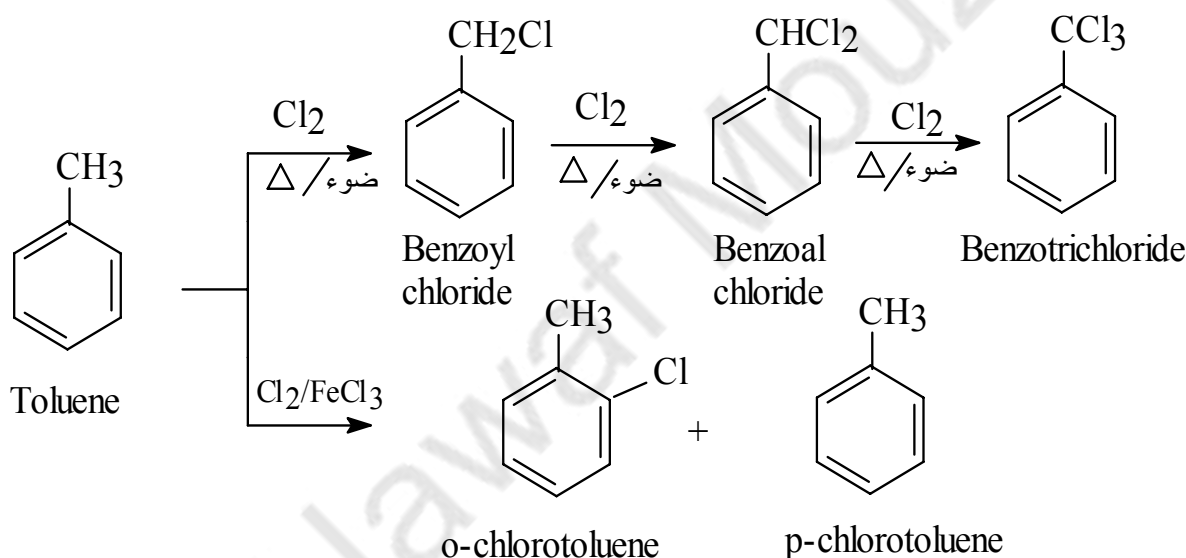
٣- ٧ تفاعلات المركبات الأروماتية:

هناك نوعان من تفاعلات المركبات الأروماتية، تشمل تفاعلات النوع الأول ما يتم على السلسلة الجانبية الموجودة على الحلقة، وتشمل تفاعلات النوع الثاني ما يتم على نواة الحلقة نفسها. تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين:

من أهم تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين تفاعلات الهلجنة وتفاعلات الأكسدة ويمكن توضيح هذين التفاعلين كما يلي:

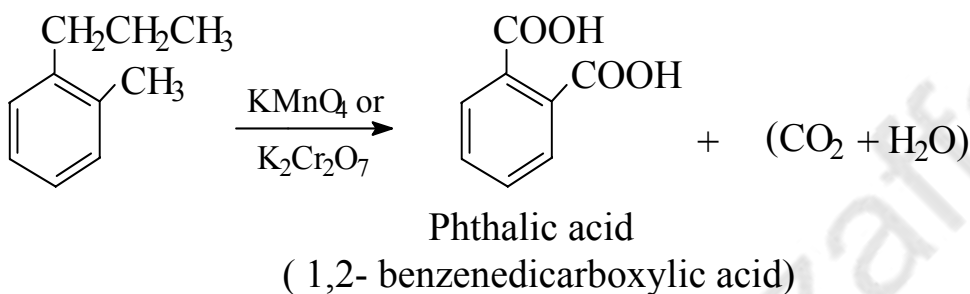
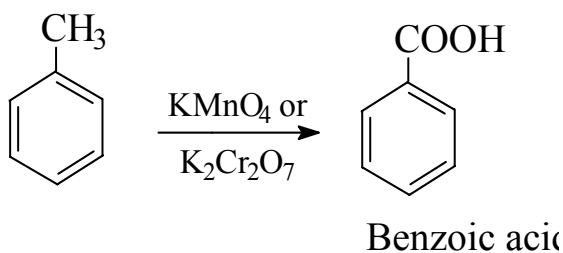
أ. تفاعلات الهلجنة Halogenation:

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



ب. أكسدة السلسلة الجانبية:

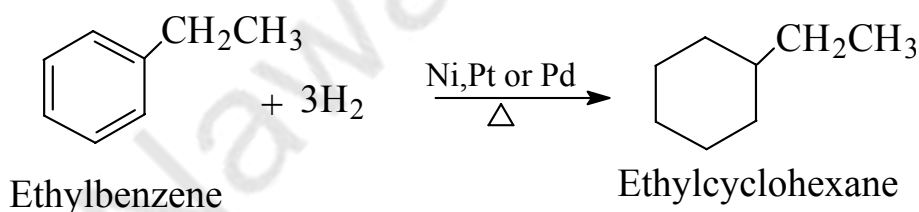
بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تعددت المجموعات الألكيلية المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية.



١. تفاعلات تقع على حلقة البنزين:

أ- هدرجة ألكيلات البنزين:

يمكن هدرجة ألكيلات البنزين كما هو الحال في البنزين ، وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ، ليعطي الكيل سيكلوهكسان . فمثلا يمكن هدرجة Ethylbenzene إلى Cyclohexane .

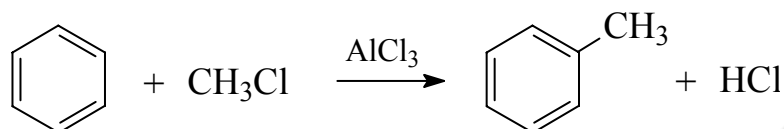


ب- الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي:

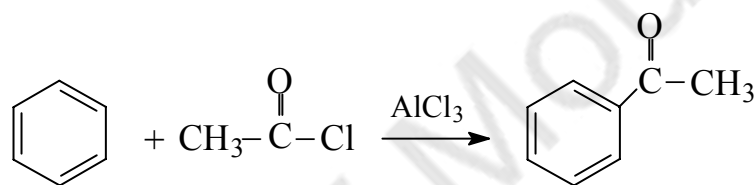
جزيء البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الثنائية ، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الأكسدة ، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل حفز ، إلا أن أيا من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين ويعزى ذلك إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين نتيجة للتأرجح ، ولكن بشيء من التعديل في ظروف التفاعلات يحدث نوع من التفاعلات تسمى تفاعلات الاستبدال أو الإحلال ، وهذه لا

تتم إلا بوجود عامل حفز له القدرة على استقطاب أو تحرير العامل الإلكتريفي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية، هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي:

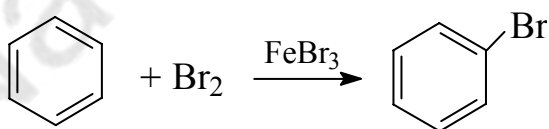
١- ألكلة (فريدل - كرافت) Alkylation



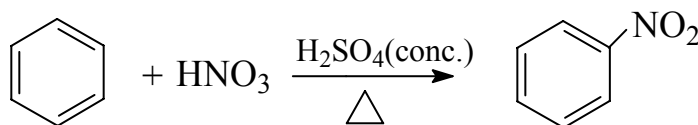
٢- أسيلة (فريدل - كرافت) Acylation



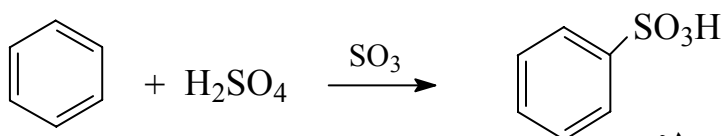
٣- الهلجنة Halogenation



٤- النيترة Nitroation

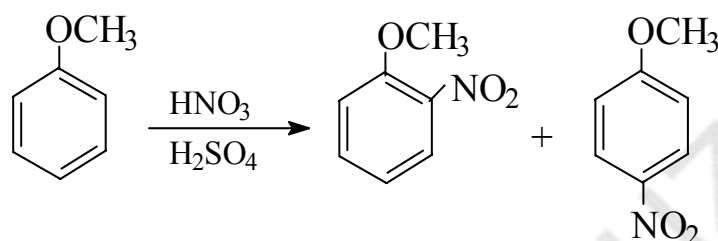


٥- السلفنة Sulfonation

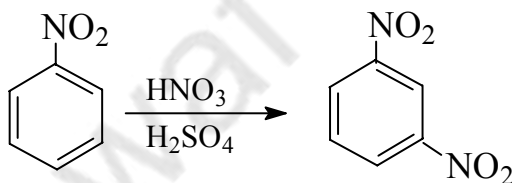


٣- ٨ الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة. وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها. فمثلا يمكن نيترة Anisole باستعمال خليط من حامض النتريك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثو وبارا nitroanizole. كما أن نيترة الأنيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين.

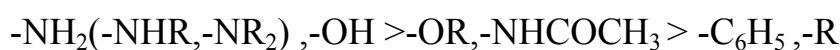


من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النتريك والكبريتيك المركزين مكونا ميتا - ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.



من المثاليين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل R⁺، O⁼CH₃⁺، NO₂⁺، Br⁺، H⁺) لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم عليه إحلال المجموعة البديلة الجديدة، ويمكن تقسيم المجاميع البديلة من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام :

١. مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو - بارا وتشمل كلاً من المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط التفاعل:



حيث إن (R) عبارة عن مجموعة الكيلية.

٢. مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو - بارا وتشمل الهالوجينات.

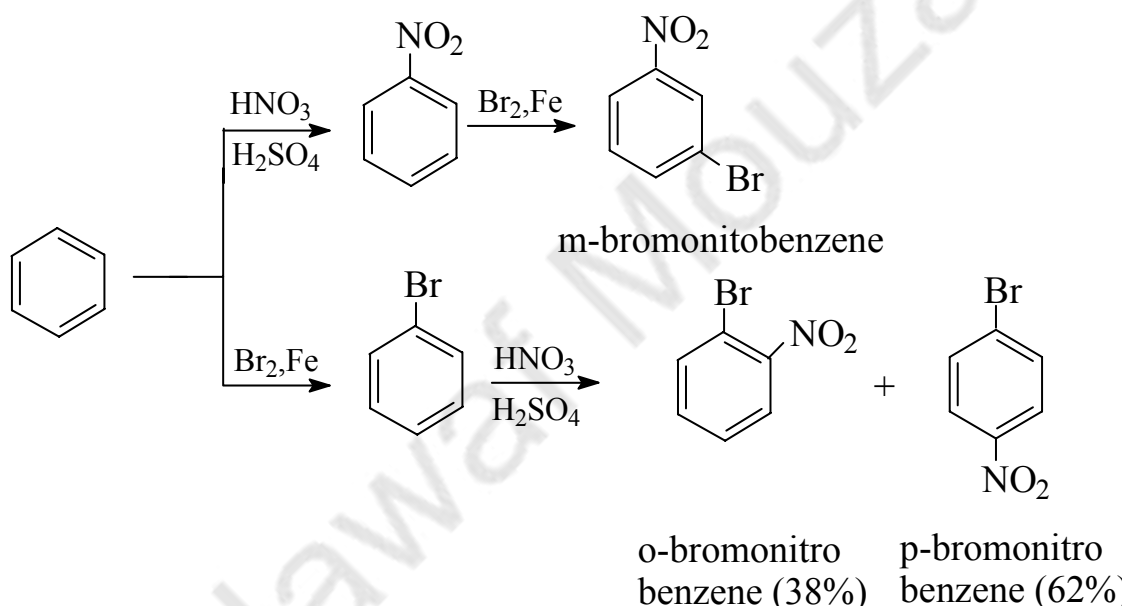
(-F, -Cl, - Br)

٣. مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضع ميتا. وتشمل كلا من المجاميع الآتية:

. -NO₂, -N⁺(R)₃, -C=N, COOH(-COOR), -SO₃H, -CHO, -COR

ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي مع مشتقات البنزين مايلي:

يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريقة هلجنة النيتروبنزين، كما يمكن تحضير الأورثو والبارابرومونيتروبنزين عن طريقة نيترة البروموبنزين.

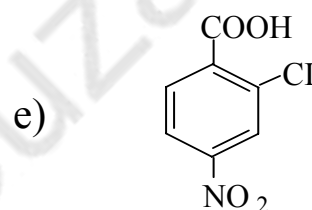
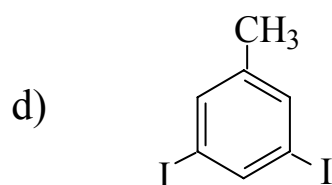
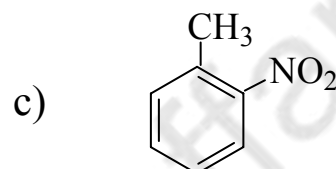
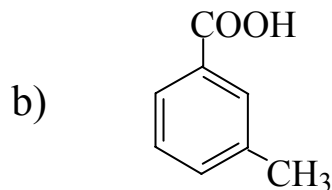
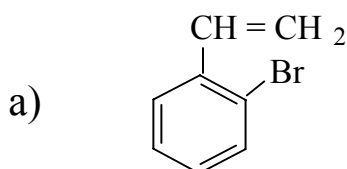


٣- ٩ التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية:

تستخدم المركبات الأروماتية كمواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية. وكمثال على ذلك فإن البنزين يمكن تحويله إلى ستايرين ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك)، كما يمكن تحويل البنزين إلى الكيل بنزين، ثم إلى منظف صناعي وهكذا. هذا ويمكن تحويل التولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات). أما بارازايلين فيمكن تحويله إلى حمض تيرفثاليك، ثم إلى ألياف بولي استر. هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الأسبرين والمواد البلاستيكية، كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها.

أسئلة وإجابة بعضها

س١: اذكر أسماء المركبات التالية:



س٢: ارسم التركيب البنائي لكل من المركبات التالية:

a) 1,3,5-trichloro benzen

b) m-bromotoluene

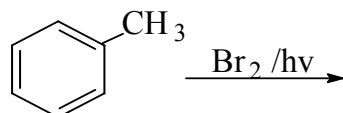
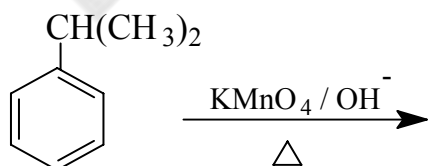
c) p-bromonitro benzene

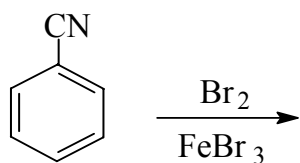
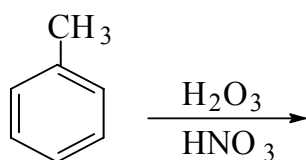
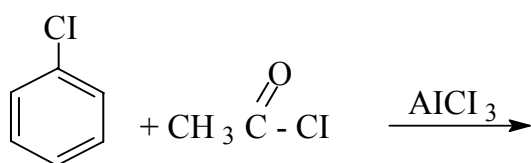
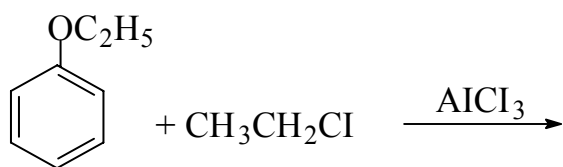
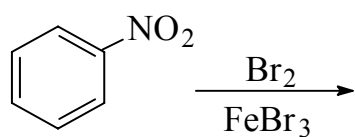
d) Isopropyl benzene

e) 4-bromo-2,3-dinitrotoluene

f) m-chloro benzoic acid

س٣: اكمل المعادلات التالية واكتب الصيغ البنائية للنواتج الرئيسية:





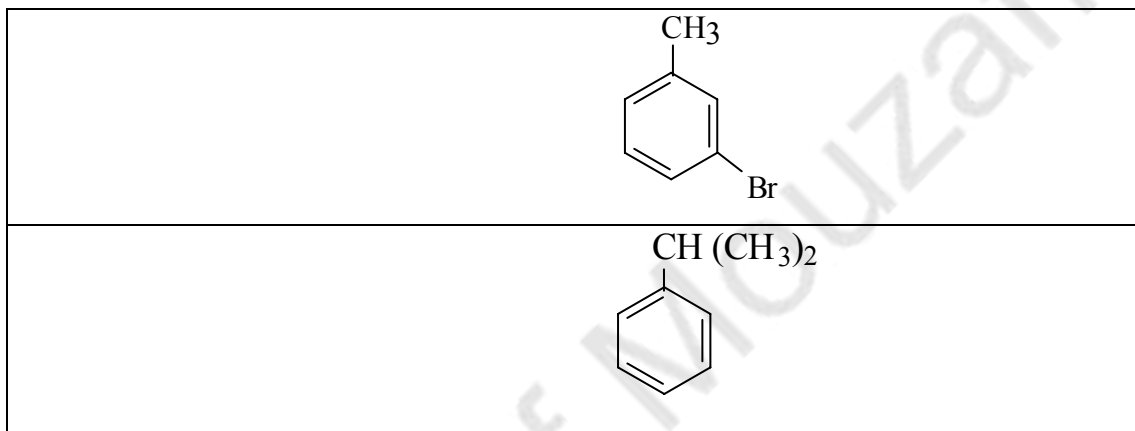
إجابة بعض أسئلة ٨ - ٣

ج ١:

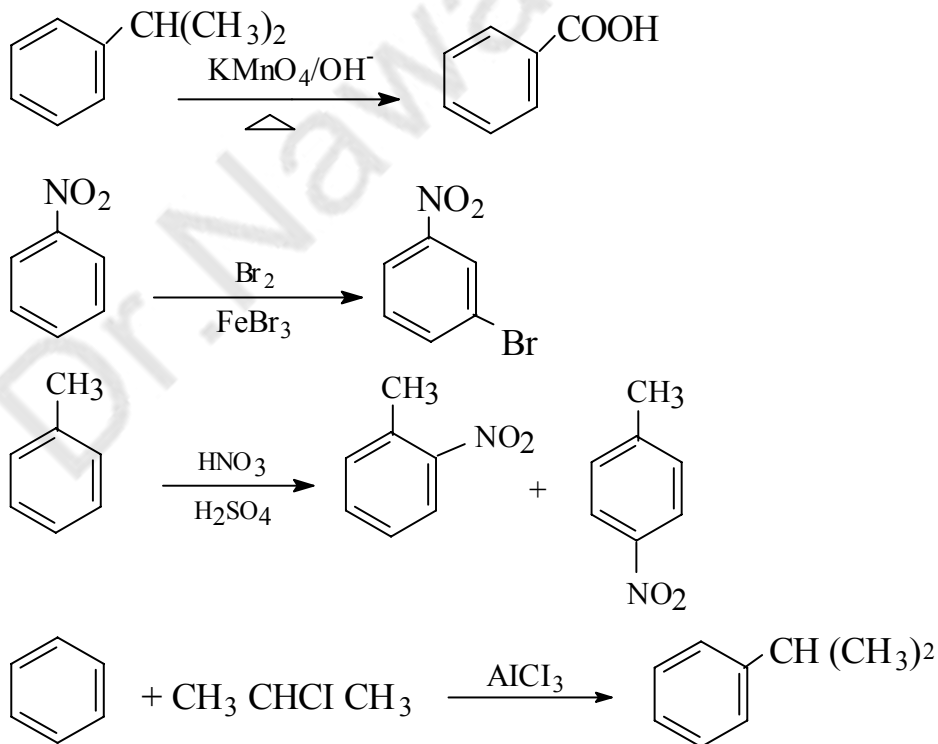
١- O-Bromostyrene

٢- 3,5- Diiodo toluene

ج ٢:



ج ٣:



الهاليدات العضوية

١- المقدمة

٢- تقسيم و تسمية هاليدات الألكيل

٣- الخواص الفيزيائية

٤- تحضير هاليدات الألكيل العضوية

٥- أهمية هاليدات الألكيل العضوية

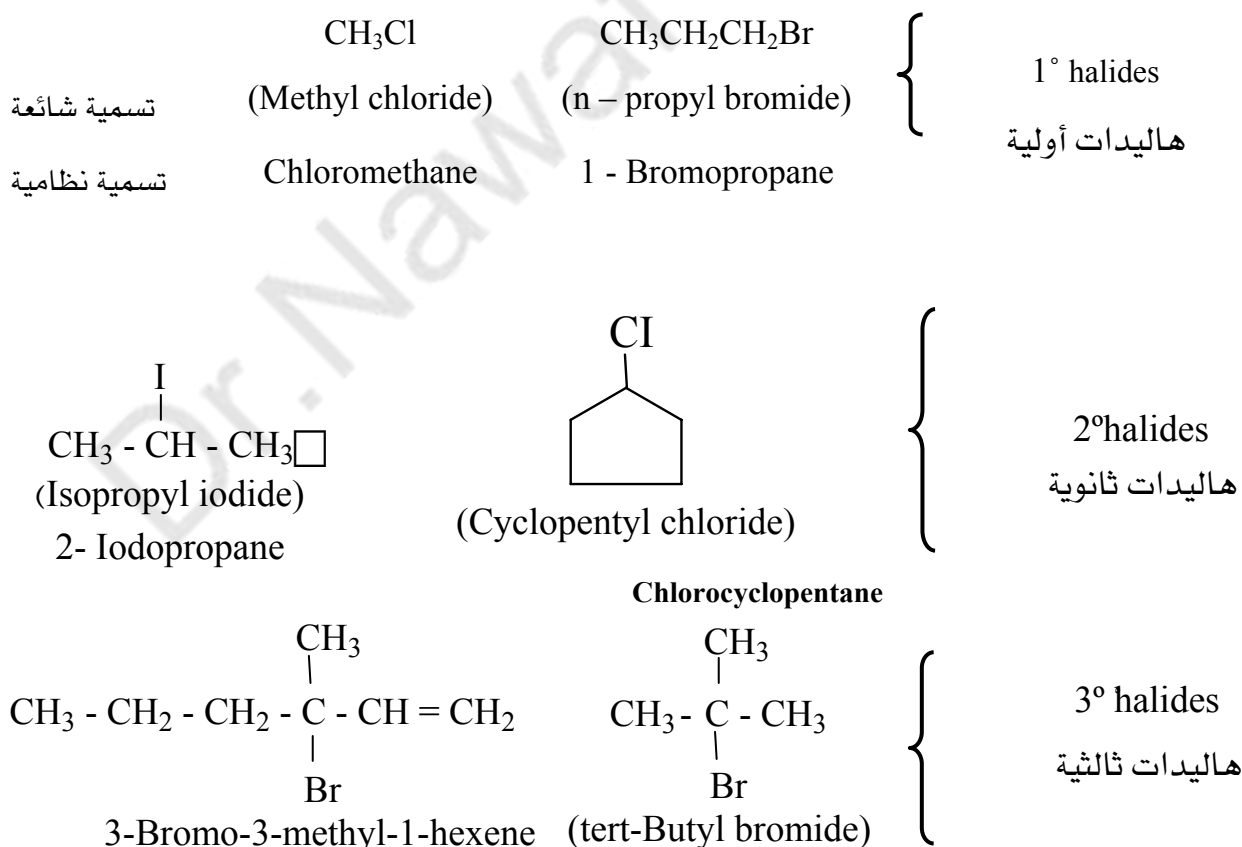
٦- أسئلة و إجابة بعضها

٤- ١ مقدمة:

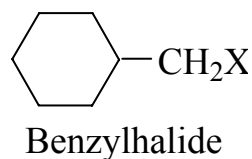
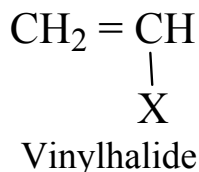
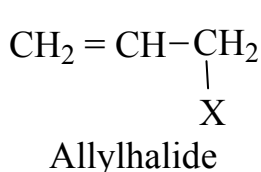
الهاليدات العضوية هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على ذرة هالوجين واحدة أو أكثر، وهي مشتقة من الألكانات أو من المركبات الأروماتية، وتأخذ الصيغة العامة $R - X$ ، حيث تعبر R عن مجموعة ألكيل أو أريل، وتعبر X عن ذرة هالوجين، والهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً من الهاليدات الألكيلية، لهذا فسوف نقتصر في دراستنا على الهاليدات الألكيلية فقط.

٤- ٢ تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية:

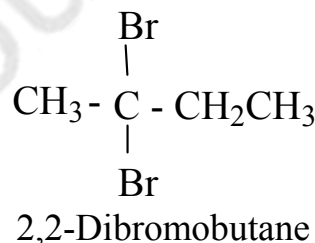
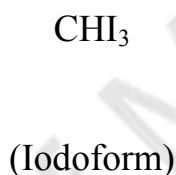
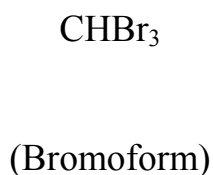
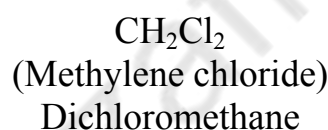
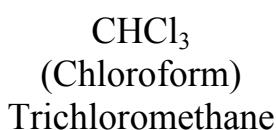
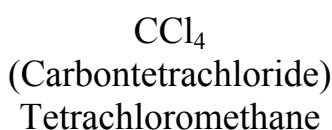
تنقسم الهاليدات الألكيلية إلى ثلاث أنواع طبقاً لنوع ذرة الكربون المتصلة بالهاليد، وهي هاليدات الألكيل الأولية وهاليدات الألكيل الثانوية وهاليدات الألكيل الثالثية. هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل هذه بإحدى طريقتين هما: الطريقة الشائعة والطريقة النظامية. فالتسمية بالطريقة الشائعة يكتب اسم الألكيل Alkyl متبوعاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين (وهذه التسمية سترد بين قوسين)، أما التسمية بالطريقة النظامية IUPAC فيعتبر الهالوجين فرعاً (بديلاً) على السلسلة الأصلية كما يتضح من الأمثلة التالية:



هذا وتتم تسمية بعض من الهاليدات العضوية بأسماء خاصة كما يلي:



عند تعدد ذرات الهالوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :



٤ - ٣ الخصائص الفيزيائية :

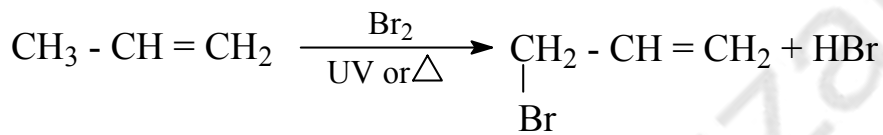
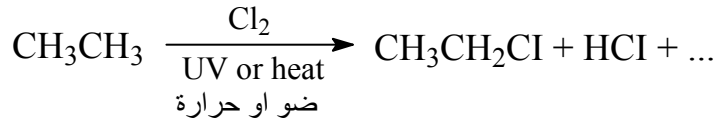
تتصف الهاليدات العضوية الألكيلية بدرجات غليان عالية بسبب قطبية هذه الجزيئات، وتزداد درجات الغليان في هاليدات الألكيل المتماثلة بزيادة الوزن الذري لعنصر الهاليدات، والهاليدات العضوية لا تذوب في الماء على الرغم من كونها مركبات قطبية، ويعود السبب في ذلك إلى عدم تكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وجزيئات الماء. هذا وتتميز مركبات البروم واليود (وكذلك الحال في المركبات التي تحمل أكثر من ذرة فلور أو أكثر من ذرة كلور) بأن لها كثافة أعلى من الماء.

٤ - ٤ تحضير هاليدات الألكيل العضوية :

يتم تحضير هاليدات الألكيل بطرق عديدة تم التعرف على الكثير منها في الفصول السابقة وهذه يمكن تلخيصها كما يلي:

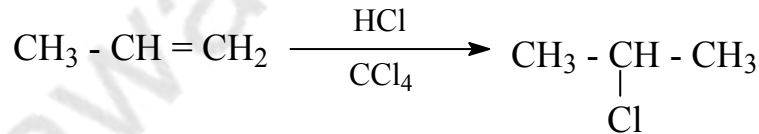
١. الهلجنة المباشرة لسلاسل الكربون الهيدروجينية المشبعة (تفاعلات استبدال)

تتم هلجنة ذرات الكربون المشبعة بالكلور أو البروم تحت الظروف المناسبة حيث تُستبدل ذرة الهيدروجين ويتكون الهاليد العضوي.

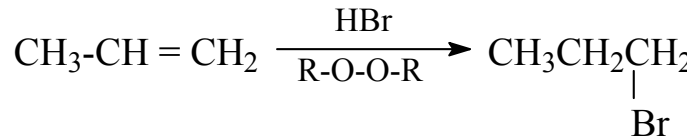


٢. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكاينات

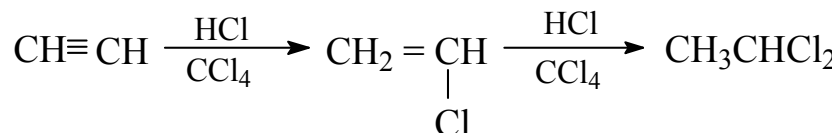
تتم إضافة هاليدات الهيدروجين مثل كلوريد أو بروميد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الألكينات حسب قاعدة ماركونيكوف وفقاً للمعادلة التالية:



وللحصول على ناتج بعكس قاعدة ماركونيكوف يضاف البيروكسيد إلى وسط التفاعل كما يتضح من المعادلة التالية :

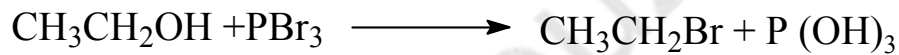
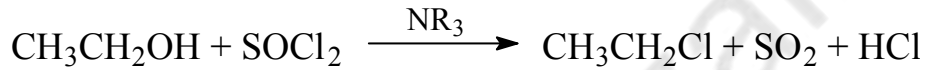
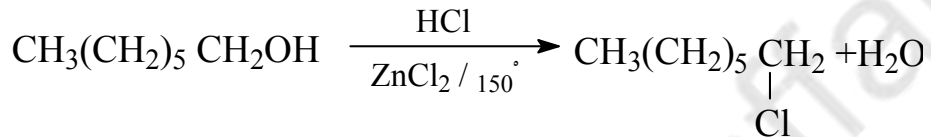


وعند إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية في الألكاينات فإنه يتكون ثنائي الهاليد كما يلي:



٣. استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحضر هاليدات الألكيل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكبريت مثل SOCl₂ أو هاليدات الفوسفور (PCl₅, PCl₃, PBr₃) وفقاً للمعادلات التالية :

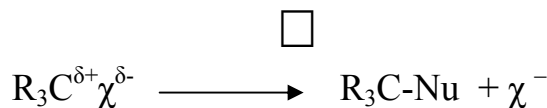


٤- ٥ تفاعلات هاليدات الألكيل:

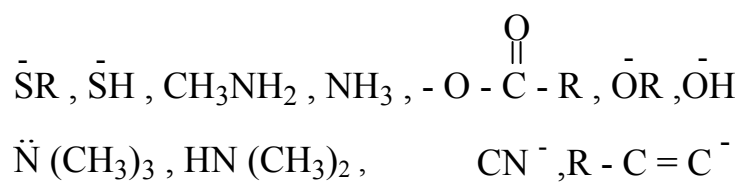
تخضع هاليدات الألكيل لعدد من التفاعلات مثل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي وتفاعلات الإزالة (الحذف). وهذان التفاعلات يتأثران بعوامل عديدة كنوع هاليدات الألكيل ونوع المذيب ونوع النيكلوفيل (أو القاعدة). كما أن هناك تفاعلات أخرى ينتج عنها مركبات عضو معدنية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم والصوديوم... إلخ .

١. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic substitution reactions

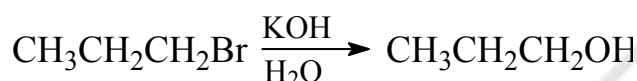
تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شحنة جزئية موجبة تُسهّل تفاعلها مع الجزيئات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيكلوفيلية) حتى ولو كانت متعادلة كالأمينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيكلوفيلية، ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية كما يتبين من المعادلة التالية:



ومن المجموعات النيكلوفيلية التي تحل محل الهالوجين ما يلي:

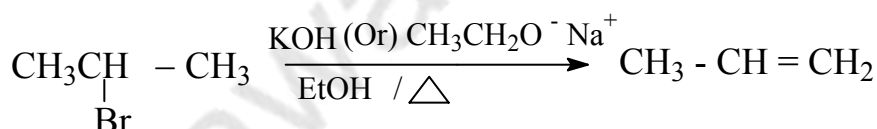


وتعتبر تفاعلات الاستبدال هذه من أهم التفاعلات العضوية، إذ يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعّالة مختلفة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:



٢. فاعلات الحذف (الانتزاع) (E) Elimination reactions

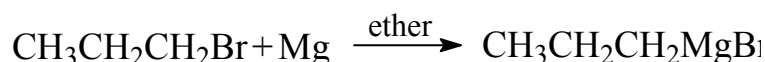
تتفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية ذات التركيز العالي في وسط قطبي ضعيف نسبياً وتحت درجة حرارة عالية (تساعد على كسر الرابطة بين الهيدروجين والكربون) وينتج الإلكين المطابق.



٣. تفاعلات تكوين المركبات العضو معدنية-4

أ. تكوين مركب جرينارد Grignard formation

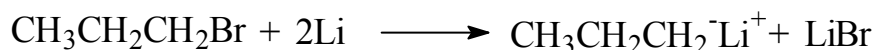
تتكون مركبات جرينارد من جراًء تفاعل هاليدات الألكيل مع معدن المغنسيوم في وسط من الإثير.



تبرز أهمية مركبات جرينارد في تفاعلاتها مع عدد كبير من المركبات الكيميائية مثل الإبوكسيدات والألدهيدات والكيثونات وغيرها، وذلك لتكوين مركبات أخرى أكبر حجماً.

ب. تكوين مركبات الليثيوم

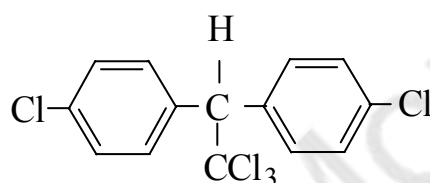
تتكون مركبات الليثيوم وفقاً للمعادلة التالية :



هذه المركبات لها أهمية كبيرة في التحضيرات العضوية كما ورد في تحضير سلاسل الألكانات .

٤- ٦ أهمية الهاليدات العضوية :

تستعمل مركبات الهالوجين العضوية في كثير من مجالات الحياة العملية فهي تستخدم كمبيدات للحشرات مثل D.D.T.

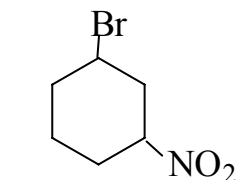


D.D.T

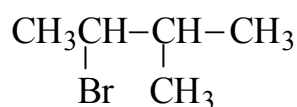
وتستخدم كمواد عازلة: مثل $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$ Teflon - الذي يستعمل كطلاء في أواني الطبخ المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران $[\text{H}_2-\text{CCl}_2]_n$ - المستخدمة كأغطية للمقاعد ولفائف الطعام . ومادة بي في سي PVC $[\text{CH}_2-\text{CHCl}_2]_n$ - المستخدمة في صنع الأنابيب والعوازل. ومادة الهالوفورم HCX_3 haloform وكذلك الهالوايثان مثل CF_3CHClBr ومادة الفريون CCl_3F و CCl_2F_2 المستخدمة كعامل تبريد في الثلاجات والمكيفات ، كما تستعمل كغازات دفع في علب رش المبيدات الحشرية ومصفقات الشعر ومعاجين الحلاقة. كما يدخل الهالوجين في تركيب الهرمونات والمركبات الكيميائية المستخدمة كمضادات حيوية Antibiotics ومضادات للفطريات Antifungus

أسئلة وإجابة بعضها

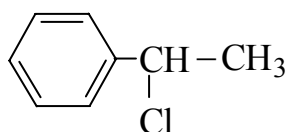
س ١ : سم المركبات التالية حسب التسمية النظامية أو (IUPAC)



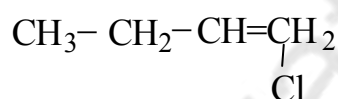
(ب)



(أ)



(د)

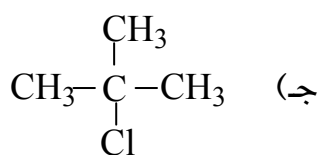


(ج)

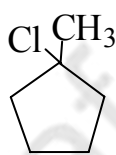


(هـ)

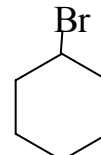
س ٢ : صنف الهاليدات التالية (1° أو 2° أو 3°)



(ج)

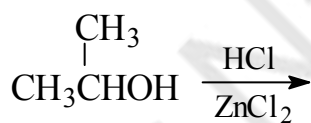


(ب)



(أ)

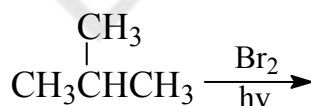
س ٣ : أكمل المعادلات التالية موضحاً الناتج الرئيس .



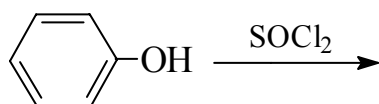
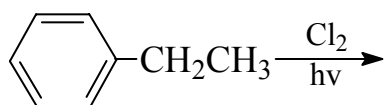
(أ)



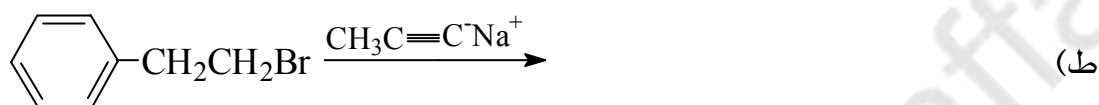
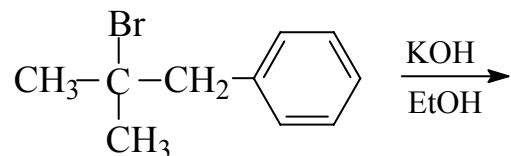
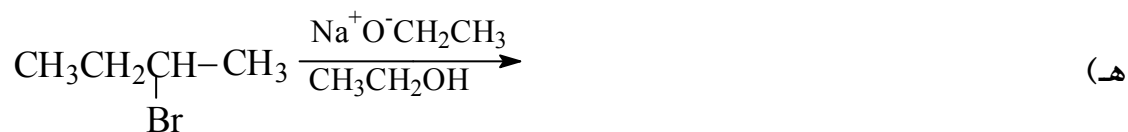
(ب)



(ج)



(د)



س٤: هل التفاعلات التالية استبدال أو تفاعلات نزع :



إجابة بعض الأسئلة

ج١:

أ - 2-Bromo-3-methyl butane

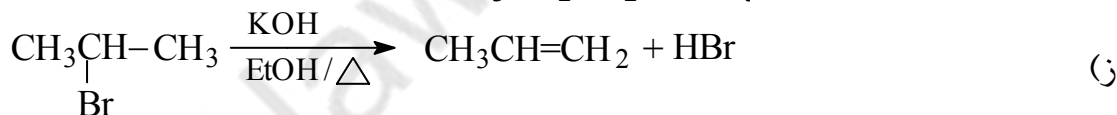
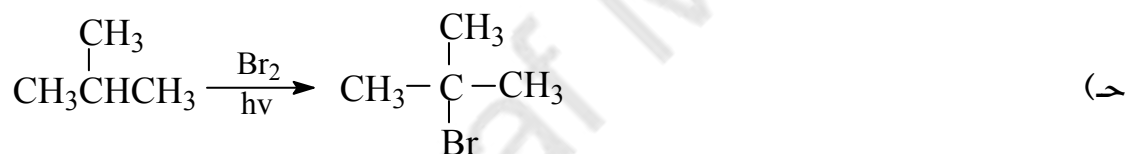
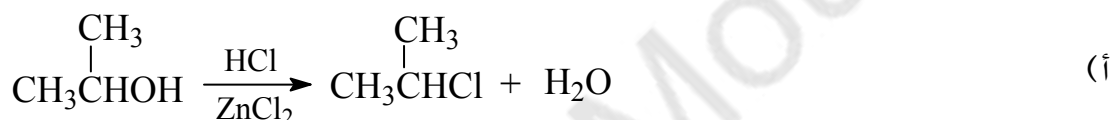
ب - 1-Bromo-2-Nitro cyclohexane

ج - 1-chloro-1-butene

ج٢:

(أ) أولي 1° (ب) ثانوي 2° (ج) ثالثي 3°

ج٣:



ج٤:

١- انتزاع

٢- استبدال

٤- استبدال

الكحولات والفينولات

١- مقدمة

٢- تسمية الكحولات

٣- تسمية الفينولات

٤- الخواص الفيزيائية للكحولات و الفينولات

٥- تحضير الكحولات و الفينولات

٦- تفاعلات الكحولات و الفينولات

٧- أسئلة و إجابة بعضها

٥- مقدمة:

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيل OH- يأخذ الكحول الصيغة العامة ROH، ويأخذ الفينول الصيغة ArOH، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين إما بمجموعة R أو Ar، وتعبّر R عن مجموعة الكيلية وتعبّر Ar عن مجموعة أريلية، أي أنه في حالة الكحولات تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة بذرة كربون مشبعة SP^3 ، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعة SP^2 . لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل مركباتها ضمن مركبات الكحولات. هذا وقد تحتوي المجموعة الألكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أو مجموعات أخرى. ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة.

٥- ٢ تصنيف الكحولات:

تصنف الكحولات عادة إلى ثلاثة أصناف حسب عدد ذرات الكربون أو عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل، كما يتضح من التراكيب التالية:

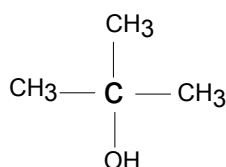
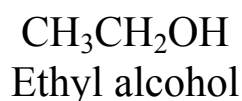
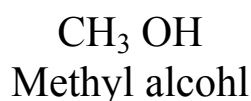
كحول أولي	كحول ثانوي	كحول ثالثي
Primary 1^0	Secondary 2^0	Tertiary 3^0
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرتي هيدروجين ومجموعة الكيل R.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرة هيدروجين ومجموعتي الكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات الكيل.

٥- ٣ تسمية الكحولات:

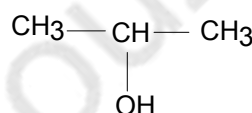
هناك طريقتان للتسمية وهما، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC. والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة.

١. التسمية بالطريقة الشائعة:

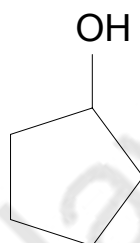
ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول:



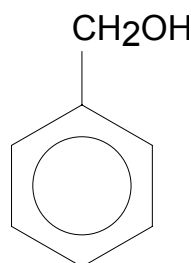
Isopropyl alcohol



Tert-Butyl alcohol



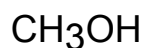
Cyclopentyl alcohol



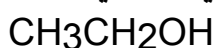
Benzyl alcohol

٢. التسمية النظامية: (حسب قواعد أيوباك):

١. يتم اختيار أطول سلسلة كربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل -OH كمركب الكاني أساسي وتحذف من اسم هذا الألكان النهائي (e) وتستبدل بالمقطع



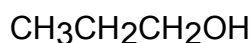
Methanol



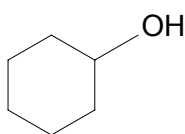
Ethanol

-ol . مثال :

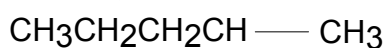
٢. ترقيم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل OH- أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطى الرقم (١) بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية:



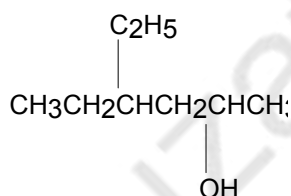
1-Propanol



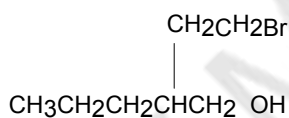
Cyclohexanol



2-Pentanol

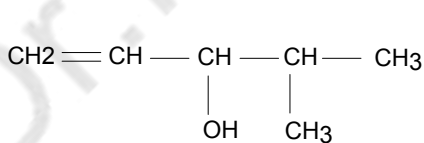


4-Ethyl-2-hexanol

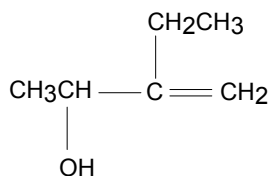


2-(2-Bromoethyl)-1-Pentanol

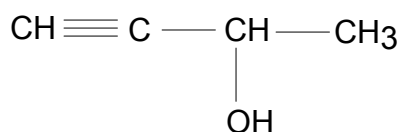
٣. إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى ولو لم تكن المجموعات واقعة على أطول سلسلة. هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية.



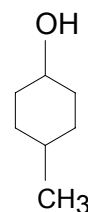
4-Methyl-1-Penten-3-ol



3-Ethyl-3-buten-2-ol

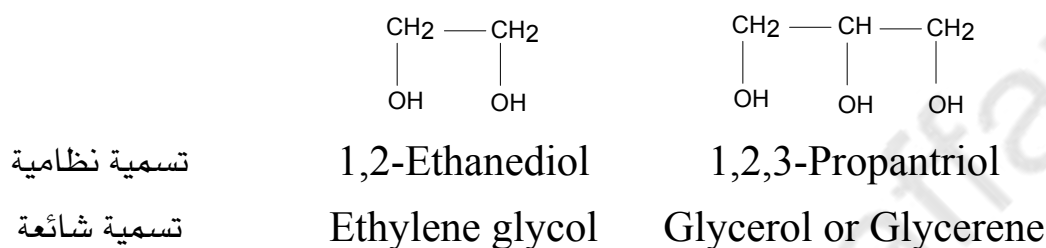


3-Butyn-2-ol



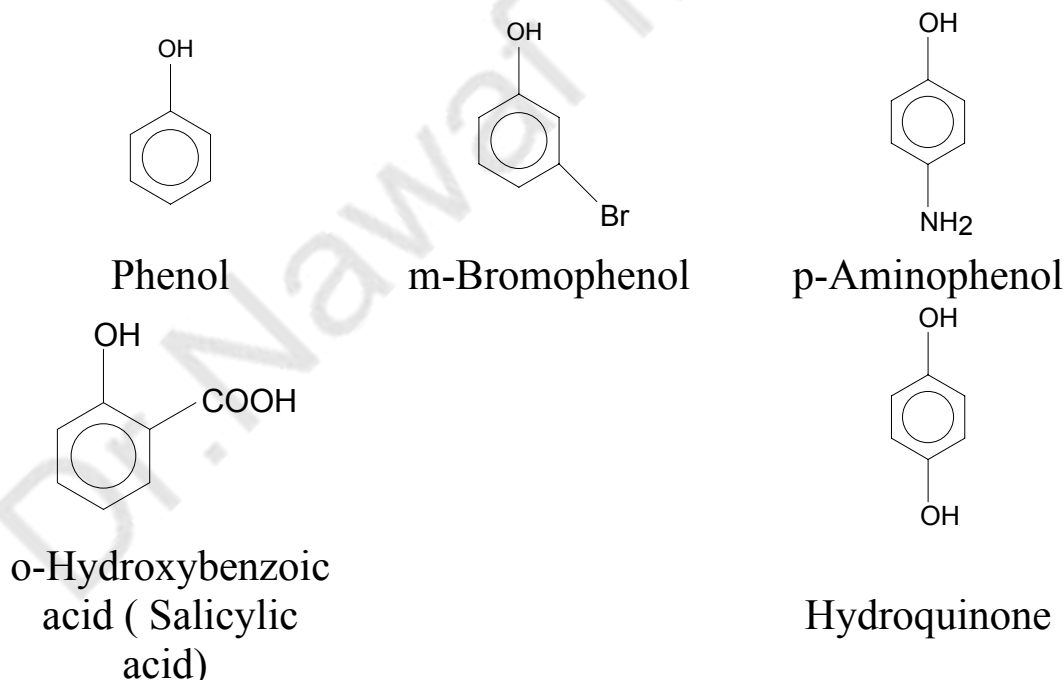
4-Methyl-2-cyclohexenol

٤. إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل عندها توضع المقاطع tetra , tri , di قبل المقطع -ol للإشارة إلى عدد تلك المجموعات. وبعضها له أسماء شائعة.



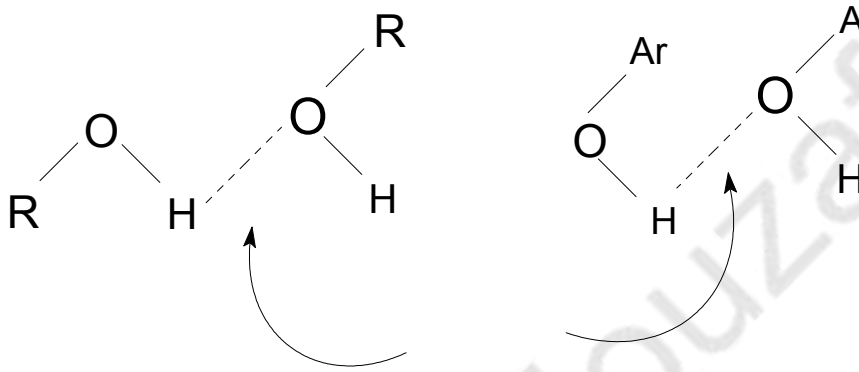
تسمية الفينولات:

تتم تسمية مشتقات الفينول بانتماؤها لأبسط مركبات تلك العائلة وهو الفينول وتسمى أيضاً بأسماء مختلفة، فمثلاً تعتبر مجموعة -OH في بعض الحالات مجموعة بديلة يطلق عليها هيدروكسي، كما في مركب البنزالدهيد وحمض البنزويك، وقد تأخذ أسماء شائعة أخرى كالكريزول كما يتبين من الأمثلة التالية:



٥- ٤ الخواص الفيزيائية للكحولات والفينولات:

ترتبط جزئيات الكحول أو الفينول بعضها ببعض بروابط هيدروجينية، وتتسبب تلك الرابطة عند وجود ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرة عالية السالبية الكهربائية مثل الفلور والأكسجين والنيتروجين. لذلك تتميز الكحولات والفينولات بارتفاع درجة غليانها مقارنة بالمواد الأخرى التي تقابلها في الوزن الجزيئي (لها وزن جزيئي مقارب) ، والتي تحتوي على روابط هيدروجينية.

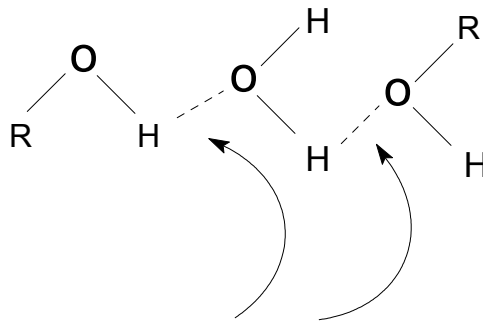


روابط هيدروجينية

وفيما يلي مقارنة بين درجات الغليان لمركبين متقاربين في الوزن الجزيئي ولكن يختلفان في التركيب أحدهما الإيثانول والآخر البروبان.

Ethanol	Propane	الوزن الجزيئي
٤٦ جم/مول	٧٨ م	
٤٤ جم/مول	٤٢ م	درجة الغليان

وتستطيع الكحولات والفينولات عمل روابط هيدروجينية مع الماء، مما يفسر ذائبيتها العالية فيه ، فالكحولات الصغيرة مثل الكحول الإيثيلي تمتزج مع الماء بشكل تام وبأية نسبة ، وتقل الذائبية كلما زاد الوزن الجزيئي ، أي كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب ، مع بقاء عدد مجموعات الهيدروكسيل ثابتاً .

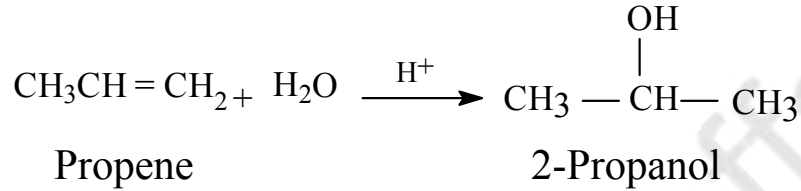


روابط هيدروجينية

٥- تحضير الكحولات والفينولات:

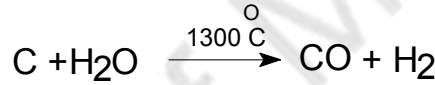
أ. تحضير الكحولات:

تحضير الكحولات في المختبر بشكل عام بإضافة الماء الحمض إلى الألكينات، وتتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف.

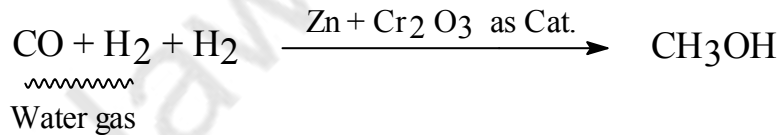


أما في الصناعة فسنذكر تحضير الميثانول Methanol والإيثانول Ethanol، ففي حالة الميثانول هناك طريقتان:

أ. من الفحم: يمرر البخار على الفحم الساخن ليتكون غاز الماء water gas (خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين).

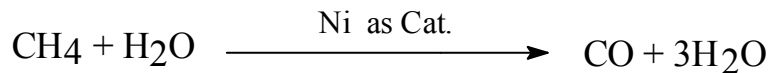


ثم يخلط Water gas مع نصف حجمه هيدروجين ثم يمرر على خليط من أكاسيد الزنك والكروم الثلاثي عند درجة حرارة 300°C تحت ضغط جوي 300 atm.

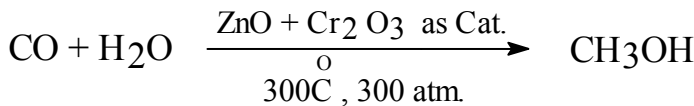


ب. من الغاز الطبيعي Natural gas:

في هذه الطريقة يمرر الميثان الناتج من الغاز الطبيعي مع البخار على النيكل عند درجة حرارة 900°C تقريباً وتحت ضغط.



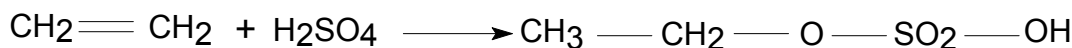
خليط الغازات الناتج يسمى Synthesis ويتم تحويله إلى الميثانول حسب الطريقة السابقة.



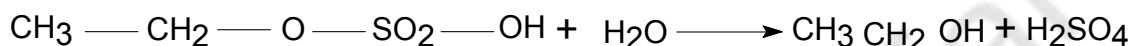
أما تحضير الإيثانول في الصناعة فهناك طريقتان:

أ. يمرر الإيثيلين تحت ضغط على حمض كبريتيك مركز عند درجة

حرارة 80°C لتكوين Ethyl hydrogen sulphate :



ثم يخفف الخليط بالماء ويقطر ليعطي محلول مائي للإيثانول .



ب. أما الطريقة الأحدث فهي إماهة الإيثيلين بواسطة إمرار خليط

الإيثيلين والبخار فوق حامض صلب كعامل مساعد (مثل Phosphoric

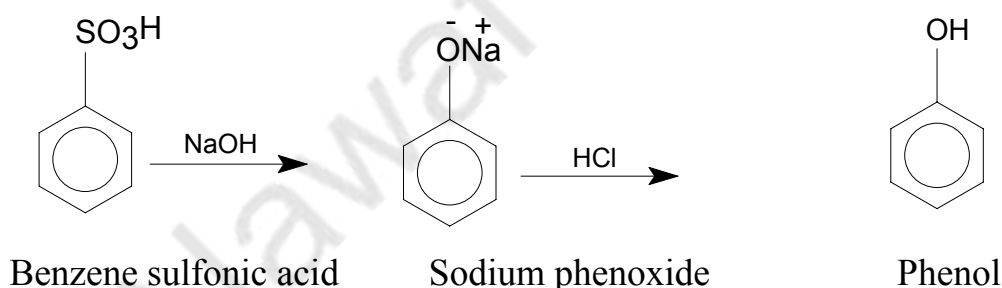
acid on silica حمض الفسفوريك على السليكا) عند درجة حرارة 300°C

وضغط 70 atm تقريباً .

ج. تحضير الفينولات:

يتم الحصول على الفينولات في المختبر عن طريق صهر هيدروكسيد الصوديوم مع حمض

بنزين السلفونيك ومعالجة الفينوكسيد الناتج بحمض الهيدروكلوريك.



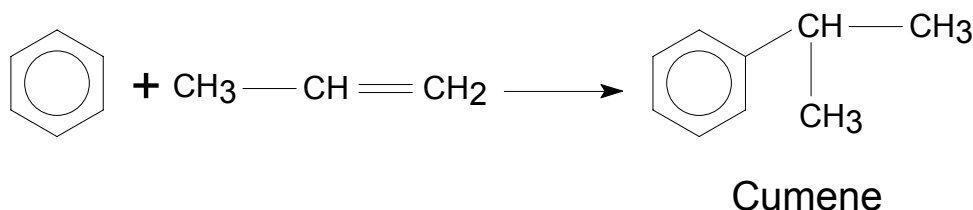
أما تحضير الفينول في الصناعة فهناك طريقتان:

(١) من الكيومين Cumene ، يتم أولاً الكلة البنزين بواسطة البروبين Propene ، إما

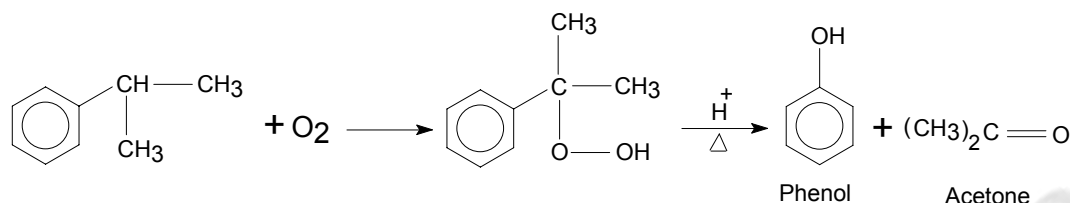
في الحالة السائلة باستخدام كلوريد الألومنيوم AlCl_3 كعامل مساعد أو في

الحالة الغازية.

باستخدام حمض الفسفوريك مع مادة صلبة خاملة كعامل مساعد.

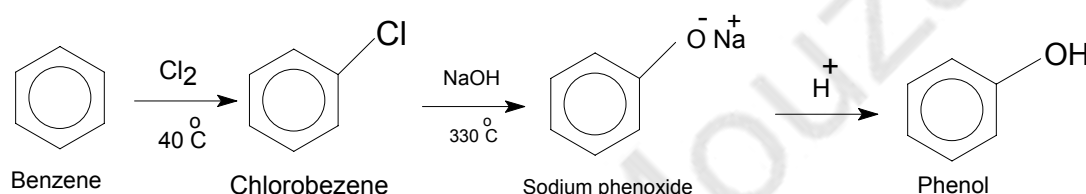


ثم يمرر الهواء على الكيومين لينتج الهيدروبيروكسيد Hydroperoxide والذي يتحلل بواسطة حمض الكبريتيك المخفف والحرارة المنخفضة.



ولهذه الطريقة أهمية كبيرة لأن الأسيتون يتم الحصول عليه مع الفينول .

(٢) تحضير الفينول من الكلوروبنزين:

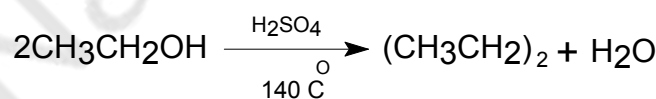


٥- ٦ تفاعلات الكحولات والفينولات:

من أهم تفاعلات الكحولات والفينولات ما يلي:

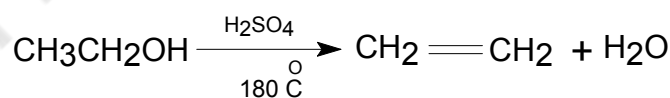
١- انتزاع الماء من الكحول لإعطاء الإلكين والإيثر:

فإذا سخن الكحول مع حمض الكبريتيك لدرجة حرارة متوسطة، فإن ذلك يؤدي إلى الحصول على الإيثر، بينما يعطي الكين إذا سخن الكحول لدرجة حرارة عالية.



Ethanol

Diethyl ether



Ethylene

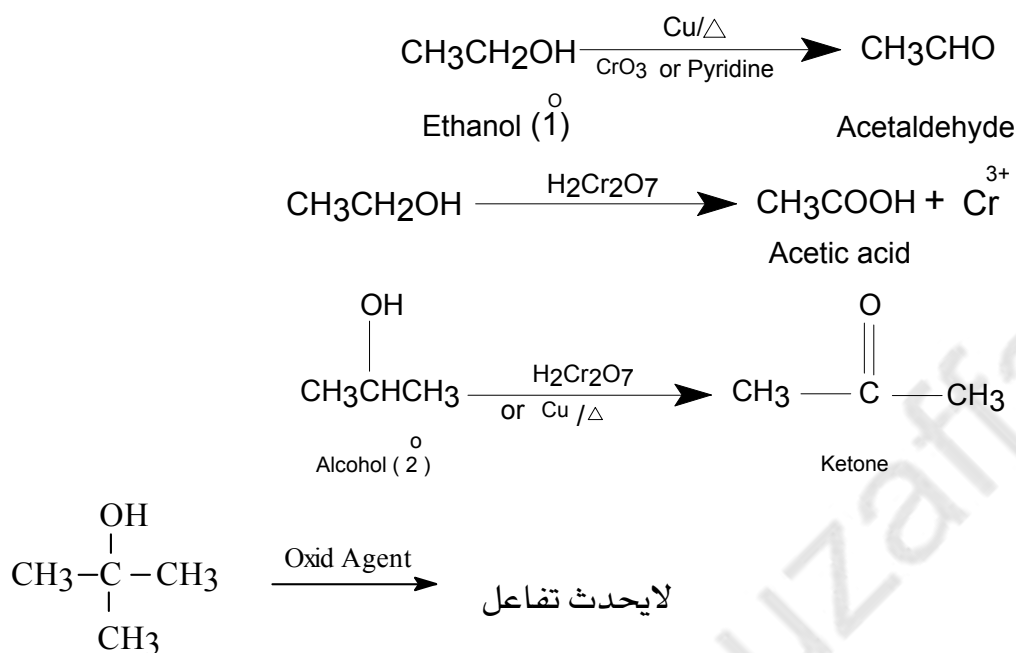
أما الكحولات الثانوية والثالثية فتعطي الكينات عند تسخينها مع الحمض.

التأكسد Oxidation:

تتأكسد الكحولات الأولية (1°) إلى الألدهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة، أو إلى

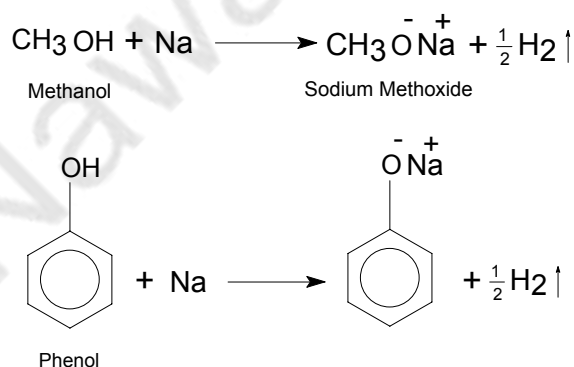
الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية . أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى

الكيتونات، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية:



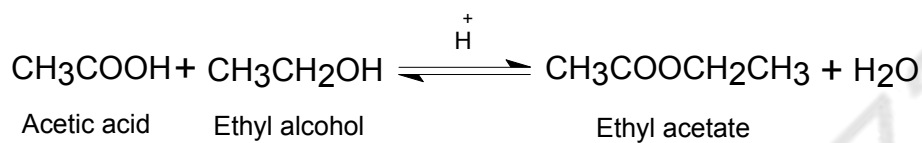
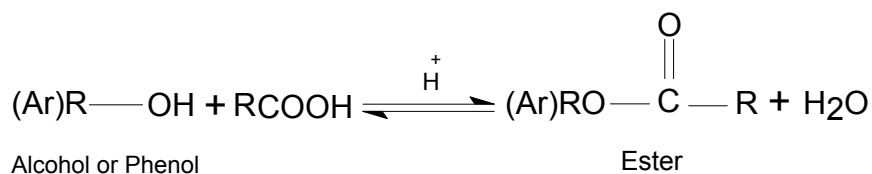
٢- التفاعل مع الصوديوم:

تتفاعل الكحولات والفينولات مع العناصر الفعالة كيميائياً كالصوديوم لإعطاء مركبات تشبه هيدروكسيد الصوديوم تسمى ألكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم، ويتصاعد غاز الهيدروجين.



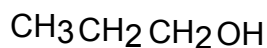
٣- تكوين الإسترات:

تتفاعل الكحولات والفينولات مع الحموض الكربوكسيلية لإعطاء الإسترات. ويتم التفاعل بوجود حمض H^+ عاملاً حفازاً.

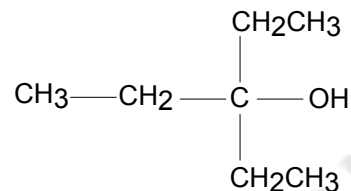


(أسئلة الوحدة الخامسة)

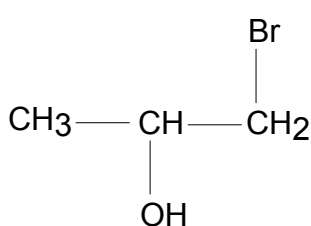
(١) اكتب أسماء المركبات الكحولية التالية ثم صنفها إلى أولية (1°) أو ثانوية (2°) أو ثالثة (3°):



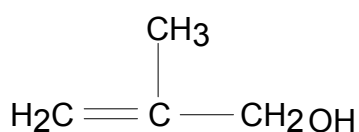
(B)



(A)

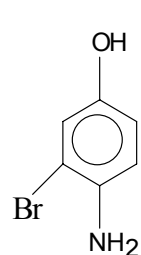


(D)

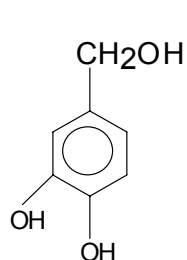


(C)

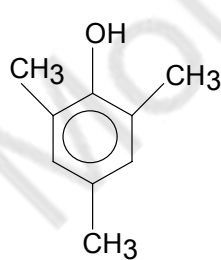
(٢) سم كل من المركبات التالية:



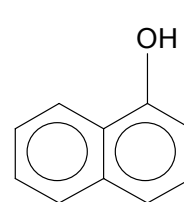
(A)



(B)



(C)



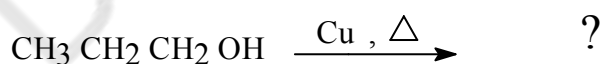
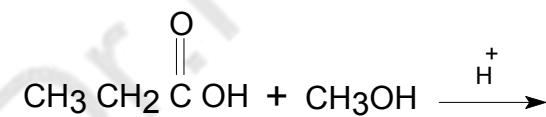
(D)

(٣) أكمل المعادلات التالية:

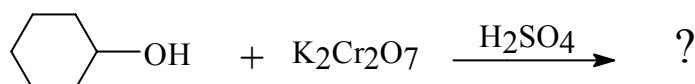
(A)



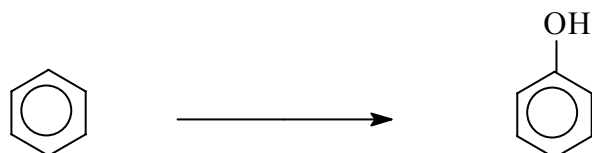
(B)



(C)



(D)



(E)

(٤) اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية:

- 1) 2,4-Dimethyl-2-Octanol.
- 2) Cyclopentane-1,4-diol.
- 3) 2,2,2-Trichloroethanol.
- 4) 2-Butene-1,4-diol.
- 5) 3-Bromo-2-nonanol.
- 6) O- Bromophenol.
- 7) 2,4,6-Trichlorophenol
- 8) p-Hydroxybenzyl alcohol.

(إجابات بعض أسئلة الوحدة الخامسة)

إجابة السؤال (1):

(A) 1,1-Diethyl propanol ، كحول ثالثي 3°

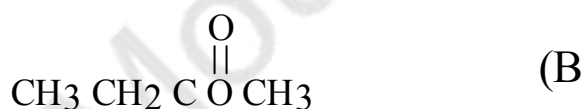
(D) 1-Bromo-2-propanol ، كحول ثانوي 2°

إجابة السؤال (2):

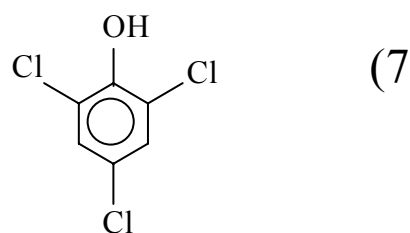
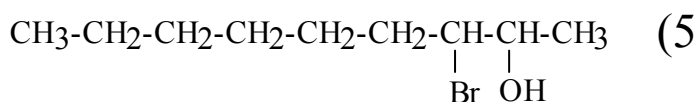
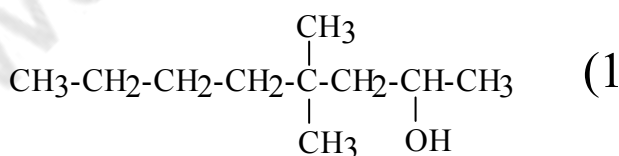
(A) 4-Amino-5-bromo phenol

(C) 2,4,6-Trimethyl phenol

إجابة السؤال (3):



إجابة السؤال (4):



الإشارات

Dr. Nawaf Mouza'ffar

١- مقدمة

٢- تسمية الإيثيرات

٣- الخواص الفيزيائية للإيثيرات

٤- استعمالات الإيثيرات

٥- طرق تحضير الإيثيرات

٦- طرق تحضير الإيثيرات في الصناعة

٧- تفاعلات الإيثيرات

٨- أسئلة و إجابة بعضها

٦ - مقدمة:

تأخذ الإيثرات الصيغة العامة $R-O-R'$ حيث تعبر R و R' عن مجموعتي ألكيل أو مجموعة أريل أو عن مجموعة ألكيلية ومجموعة أريلية. وتنقسم إلى قسمين: إيثرات متماثلة عندما تكون المجموعة R مماثلة للمجموعة R' ، والقسم الآخر إيثرات غير متماثلة وهذه تنشأ عندما تكون المجموعتان مختلفتين.

٦ - ٢ تسمية الإيثرات:

في تسمية الإيثرات حسب الطريقة الشائعة يتم ذكر المجموعات حسب ترتيبها الأبجدي ثم تضاف كلمة إيثر Ether، أما إذا كان الإيثر متماثلاً أي المجموعتان متشابهتان فإنه يكفي تسمية مجموعة واحدة.



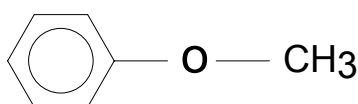
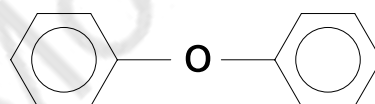
Ethyl methyl ether



Ethyl ether

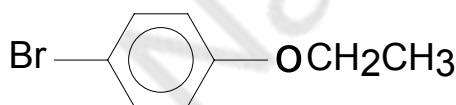


Methyl ether

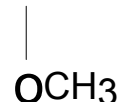
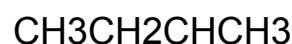
Methyl phenyl ether
(Anisole)

Phenyl ether

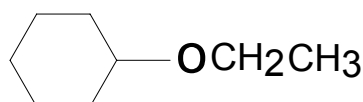
أما الإيثرات الأكثر تعقيداً فتسمى حسب نظام أيوباك IUPAC للتسمية، وذلك باعتبار $O-R$ مجموعة بديلة تعطى إما لفظ الكوكسي (Alkoxy) عندما تكون R مجموعة ألكيلية، أو لفظ أرايل وكسي (Aryloxy) عندما تكون R مجموعة أريلية كما يتضح من الأمثلة التالية:



p-Bromophenoxy ethane

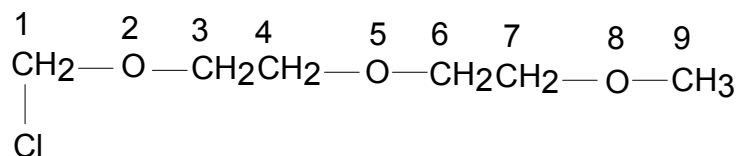


2-Methoxy butane



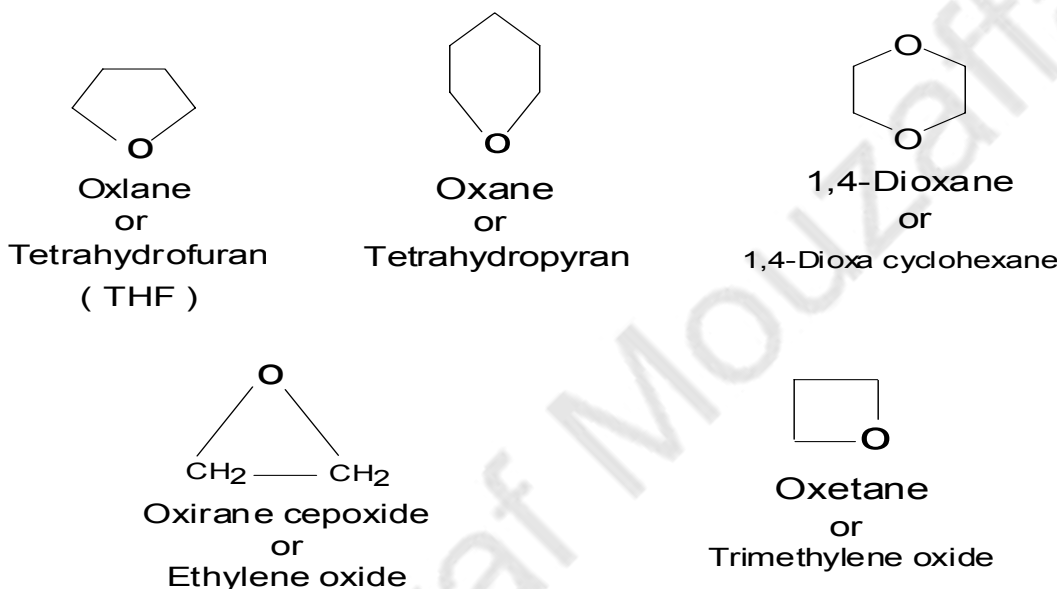
Ethoxy cyclohexane

هذا ويستخدم لفظ oxa لأوكسيجين الرابطة الإيثرية في نظام أيوباك للتغلب على بعض مشكلات التسمية. وترقم السلسلة الأطول بما فيها ذرات الأكسجين كما يتضح مما يلي:



1-Chloro-2,5,8 -trioxanonane

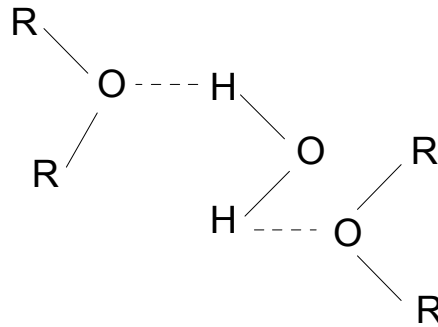
وهناك تسميات نظامية خاصة بالإثيرات الحلقية من أمثلتها ما يلي:



الخواص الفيزيائية للإثيرات:

تمتاز الإثيرات بالقطبية، وبالرغم من ذلك فإن درجات غليان الإثيرات أدنى بكثير من درجات غليان الكحولات، التي تقاربها في الوزن الجزيئي، وذلك لعدم وجود الروابط الهيدروجينية في الإثيرات. بينما تتقارب درجات غليان بعض الإثيرات ودرجات غليان المركبات الألكانية التي تقاربها في الوزن الجزيئي.

والإثيرات شحيحة الذوبان في الماء، لكنها تذوب في الكحولات، وفي كل المذيبات غير القطبية. وإذا قدر لبعض الإثيرات الذوبان، أن تذوب بعض الشيء في الماء، فلأن هيدروجين الماء يرتبط بالزوج الإلكتروني الحر الذي على أكسجين الإثير وذلك برابطة هيدروجينية جسرية على النحو التالي:



وفيما يلي جدول يوضح مقارنة بين الكحولات والإثيرات والألكانات من حيث درجة الغليان والذوبانية:

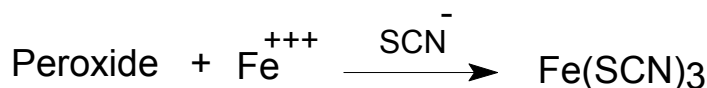
التركيب	الاسم	الوزن الجزيئي	درجة الغليان	الذوبانية
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	46	78°م	يذوب
CH ₃ OCH ₃	Methylether	46	- 24°م	يذوب جزئياً
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propane	44	- 42°م	لا يذوب

٦ - ٣ استعمالات الإثيرات وأخطارها:

تستعمل الإثيرات لأغراض عديدة فهي إما أن تستخدم كمذيبات (خاصة في استخلاص المركبات العضوية من المحاليل المائية) أو كمخدر أو كمادة مبردة أو ملطفة لحرارة الجسم، وكذلك تستخدم كمادة تضيف إلى غيرها نكهة معينة.

ومع أن الإثيرات مركبات ثابتة كيميائياً إلا أنه يجب الحذر عند تداولها لأن تعرضها للهواء لمدة طويلة (خاصة الإثيرات الأليفاتية) يتسبب في تفاعلها ببطء مكونة مادة فوق الأكسيد (Peroxide) التي تتفجر بسهولة.

ويمكن الكشف عن وجود فوق الأكسيد بإضافة كمية قليلة من كبريتات الحديد الثنائي FeSO₄ إلى الإثير الذي يعتقد احتوائه على فوق الأكسيد، حيث يعطي أيون الحديد الثلاثي Fe⁺⁺⁺، ومن خصائص هذا الأيون أنه يكون معقداً ذو لون أحمر عند إضافة أيون الثيوسيانات إليه كما يلي:



معقد ذو لون أحمر

هذا ويتم تجفيف الإيثر من آثار الماء والكحول وفوق الأكسيد بطرق مختلفة منها:

١. تقطيره بوجود الصوديوم والبنزوفينون (إذ أن مجرد تقطير الإيثر بدون تجفيف

إلى نهايته يؤدي إلى الانفجار بسبب وجود فوق الأكسيد).

٢. استخدام فلز الصوديوم كمجفف فقط.

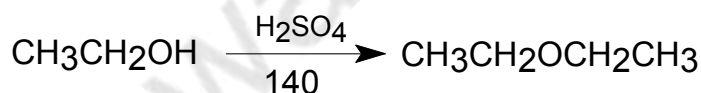
٣. استخدام حمض الكبريت المركز في درجة حرارة منخفضة نسبياً.

٦- ٤ طرق تحضير الإيثرات:

أولاً: طرق تحضير الإيثرات في المختبر:

١. انتزاع الماء من الكحولات: تتم هذه الطريقة عند معاملة الكحولات بحمض الكبريتيك

المركز عند درجات حرارة عالية نسبياً. هذه الطريقة جيدة وتستخدم لتحضير الإيثرات المتماثلة غير المتفرعة.

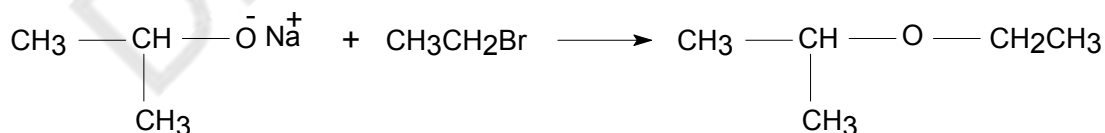


٢. تحضير وليمسون:

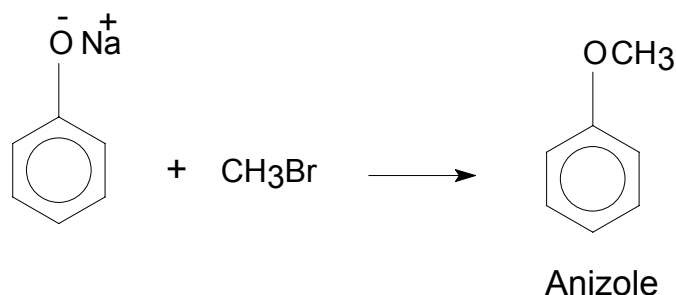
يتم وفقاً لهذه الطريقة تحضير الإيثرات المتماثلة وغير المتماثلة وذلك من معاملة الملح

الصوديومي للكحولات (أيون الكوكسيد alkoxide ion)، أو الملح الصوديومي للفينولات (

أيون الفينوكسيد phenoxide ion) بهاليد الألكيل عن طريق استبدال نيكليوفيلي.



Ethyl isopropyl ether



ثانياً : طرق تحضير الإيثرات في الصناعة :

١. انتزاع الماء من الكحولات:

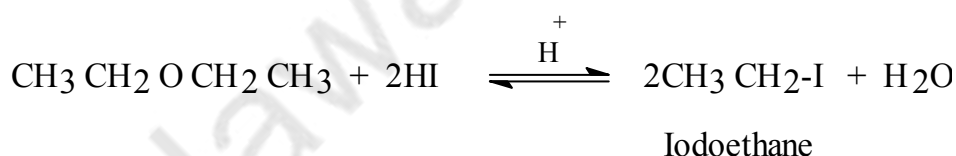
سبق دراستها عند الحديث عن طريق التحضير في المختبر.

٢. طريقة تحضير Diethyl ether في الصناعة:

يتم الحصول عليه في الصناعة كناتج ثانوي عند تحضير الإيثانول من الإيثيلين وحمض الكبريتيك المركز.

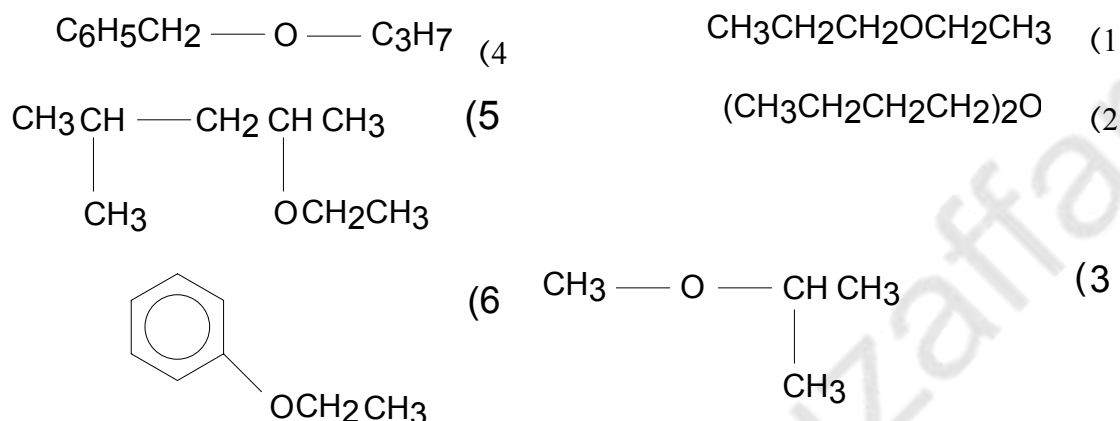
٦- ٥ تفاعلات الإيثرات:

الإيثرات تتميز بخمولها الكيميائي، فهي لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة القوية ولا بالقواعد القوية، إلا أنها تشطر عند تسخينها مع الحموض القوية وخاصة هاليدات الهيدروجين.



(أسئلة الوحدة السادسة)

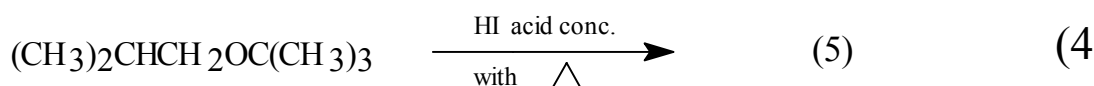
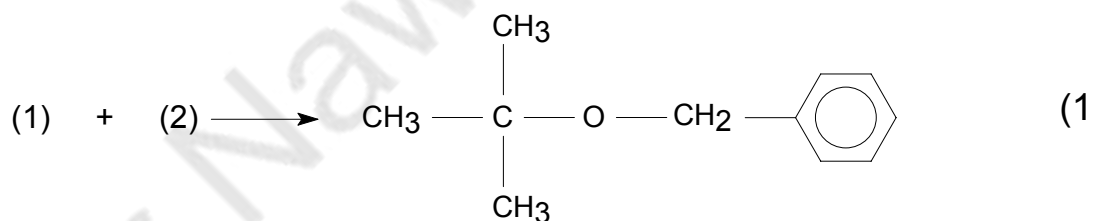
١. سم المركبات التالية :



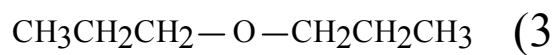
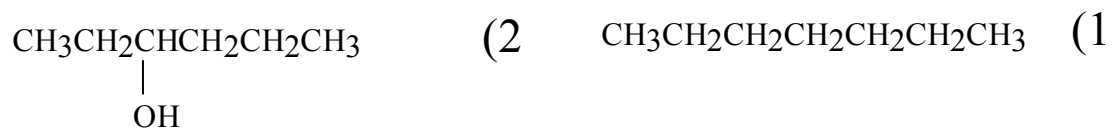
٢. اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية :

- 1) Diisopropyl ether.
- 2) Diallyl ether.
- 3) tert-Butyl methyl ether.
- 4) Benzyl ether.
- 5) Phenyl ether.
- 6) 4-Ethoxy -2-Methylhexane.

٣. اكتب صيغ المركبات الناقصة المعبر عنها بأرقام في معادلات التفاعلات التالية :



٤. أي المركبات التالية له درجات غليان أعلى وأيها أدنى ولماذا؟



(إجابات بعض أسئلة الوحدة السادسة)

إجابة السؤال (1):

Dibutyl ether (3) Ethyl propyl ether (1)
Isopropyl methyl ether (5)

إجابة السؤال (2):

$\text{CH}_3 \text{ O C (CH}_3)_3$ (2) $(\text{CH}_3)_2 \text{ CH O CH (CH}_3)_2$ (1)

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ (6)

إجابة السؤال (3):

$(\text{CH}_3)_3 \text{ C O CH}_3$ (2)

$(\text{CH}_3)_3 \text{ C O CH}_3$ (3)

الألدهيدات و الكيتونات

١- مقدمة

٢- تسمية الألهيدات و الكيتونات

٣- الخواص الفيزيائية للألهيدات و الكيتونات

٤- طرق تحضير الألهيدات و الكيتونات

٥- تفاعلات الألهيدات و الكيتونات

٦- أسئلة و إجابة بعضها

٧- مقدمة:

تحتوي الألدهيدات والكي-tonات على مجموعة الكربونيل $C=O$ كمجموعة وظيفية. والصيغة

العامة للألدهيدات هي: $R(Ar)-\overset{O}{\parallel}C-H$ حيث R مجموعة ألكيل أو ذرة هيدروجين، و (Ar) مجموعة

أروماتية. بينما تأخذ الكي-tonات الصيغة العامة: $R-\overset{O}{\parallel}C-R^1$ حيث R ، R^1 مجموعتا ألكيل أو أريل.

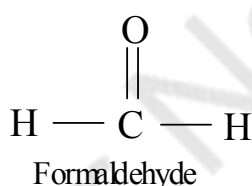
٧- ٢ تسمية الألدهيدات والكي-tonات:

تتم تسمية الألدهيدات والكي-tonات بطريقتين، هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC.

الطريقة الشائعة:

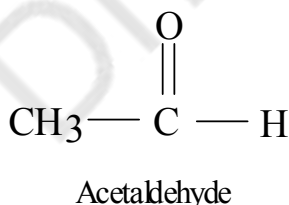
أولاً- الألدهيدات:

يشترك اسم الألدهيد الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين -ic acid (الموجودة بآخر اسم الحمض) بلفظ ألدهيد aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات البسيطة.



الحمض المطابق

Formic acid



الحمض المطابق

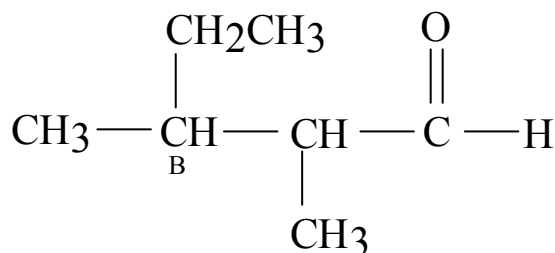
Acetic acid

هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون

$$(C-C-C-C=O)$$

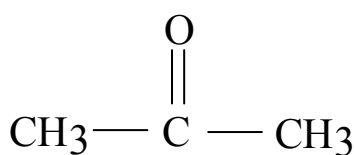
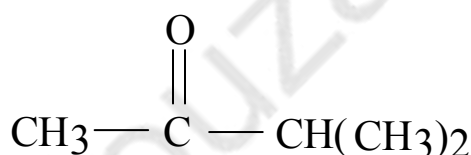
فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة البديلة يسبق هذه المجموعة

كما يتضح من المثال التالي:

 α, β -Dimethyl Valeraldehyde

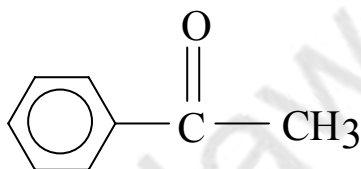
ثانياً- الكيتونات:

أما الشائع في الكيتونات فنذكر أولاً أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختتم الاسم بكلمة ketone:

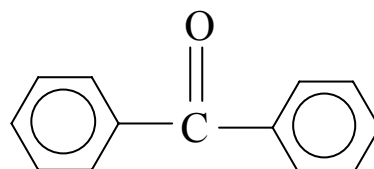
Dimethyl ketone
(acetone)

Methyl isopropyl ketone

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



Acetophenone

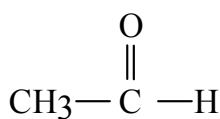


Benzophenone

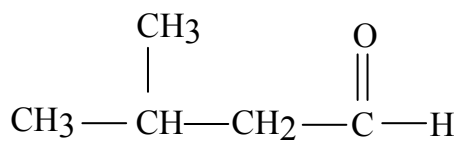
التسمية النظامية:

أولاً- الألهيدات:

يتم استبدال الحرف -e في اسم الألكان المقابل بالمقطع -al للدلالة على المجموعة الألهيدية، وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألهيدية وتذكر المجاميع البديلة أولاً.. ومرتبطة أبجدياً - بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها . ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعاً لها هذه المركبات من الأمثلة التالية:

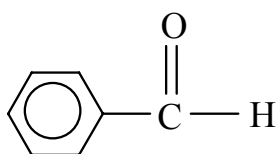


Ethanal

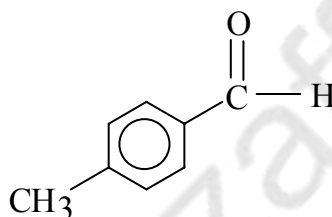


3-Methyl butanal

عندما تكون مجموعة الكربونيل متصلة بحلقة أروماتية فإننا نسمي المركب مستخدمين اسمي بنزالدهيد وتولو ألدheid وغيرها كأساس للاسم.



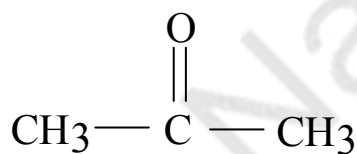
Benzaldehyde



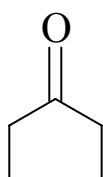
p-tolualdehyde

ثانياً - الكيتونات:

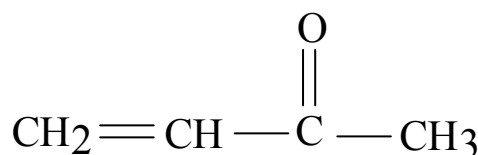
لا تختلف تسمية الكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدheids حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحوي مجموعة الكربونيل، ويستخدم المقطع -one (بدلاً من -al) محل الحرف -e في اسم المركب الألكاني. هذا ويراعى أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب لمجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع نفس التسمية المتبعة في تسمية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



Propanone



Cyclopentanone



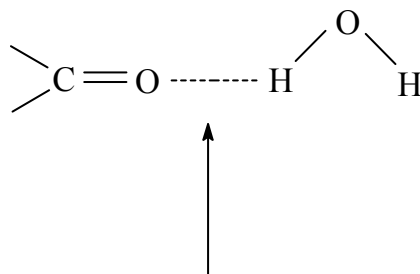
3-buten-2-one

٧-٣ الخواص الفيزيائية للألدheids والكيتونات:

الألدheids والكيتونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية

لذلك فدرجات غليان الألدheids و الكيتونات أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، إلا أن درجات غليان الألدheids والكيتونات أقل من درجات غليان الكحولات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، بسبب عدم قدرة الألدheids والكيتونات على عمل روابط هيدروجينية

فيما بينها. وتذوب الألدهيدات والكي-tonات الصغيرة الحجم في الماء بسبب قدرتها على عمل روابط هيدروجينية مع الماء.



روابط هيدروجينية

الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات والكي-tonات:

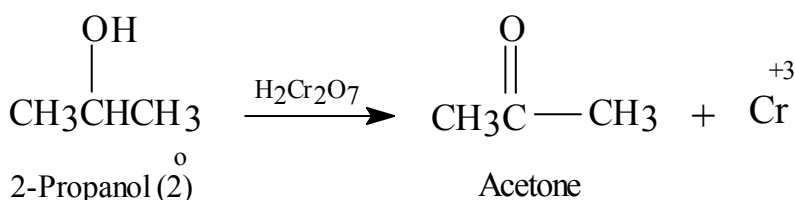
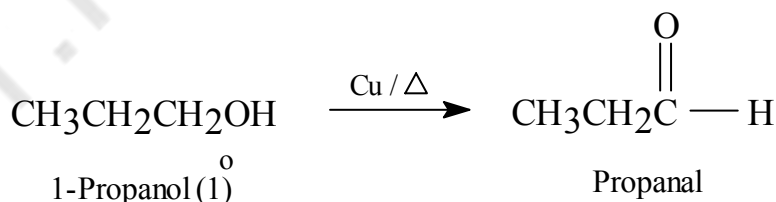
من الألدهيدات المهمة الفورمالدهيد، الذي يحضر على شكل محلول مائي يسمى Formalin (37% فورمالدهيد)، وهو الذي في المستشفيات يستعمل كمادة معقمة ومطهرة وحافضة. أما الأستيالدهيد فيستعمل في تحضير حمض الأستيك ومواد أخرى. ومن الكي-tonات المهمة والواسعة الانتشار، الأسيتون، وهو سائل يغلي عند 56م°، ويذوب في الماء بجميع النسب، كما يستعمل مذياباً قطبياً جيداً لكثير من المركبات العضوية.

٧- طرق تحضير الألدهيدات والكي-tonات:

أولاً - طرق تحضير الألدهيدات والكي-tonات في المختبر:

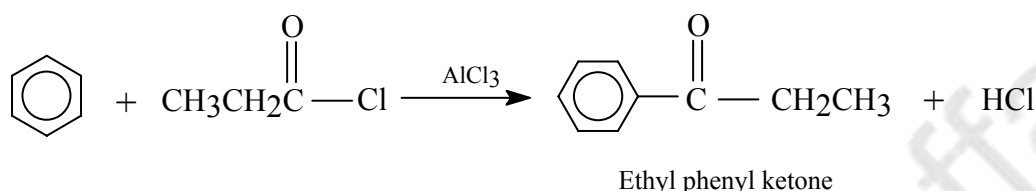
أ. من أكسدة الكحولات:

تحضير الألدهيدات بأكسدة الكحولات الأولية بعوامل مؤكسدة معتدلة، كما مر معنا في الكحولات. بينما تحضر الكي-tonات بأكسدة الكحولات الثانوية



ب. أسيلة فريدل كرافت لتكوين الكيتونات:

تتكون الكيتونات الأروماتية من تفاعل كلوريدات أوبلاماءات الحموض العضوية مع المركبات الأروماتية (التي لا تحتوي على مجموعات ساحبة للإلكترونات) وتتم عملية استبدال إلكتروفيلى على الحلقة الأروماتية بوجود حمض لويس كعامل مساعد وفقاً للمعادلة التالية:

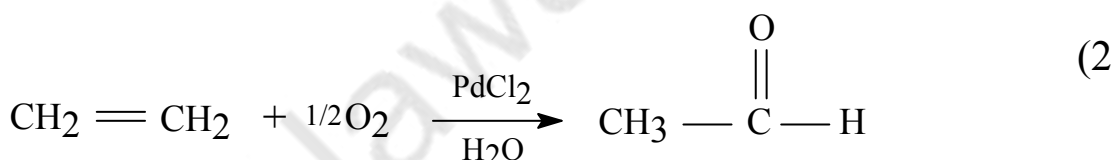
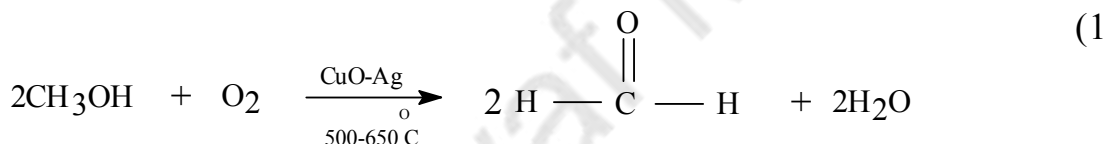


وهذه الطريقة تعتبر أفضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيتونات الأروماتية في المختبر.

ثانياً - طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات في الصناعة:

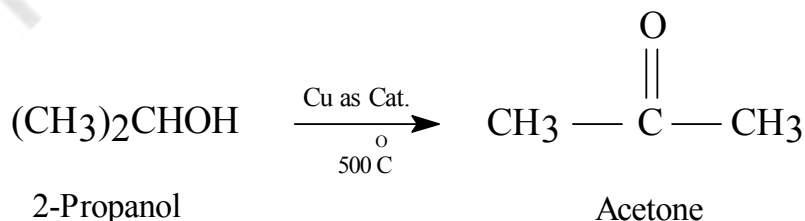
١. تحضير الألدهيدات في الصناعة:

يستخدم الميثانول أو الإيثيلين كمواد أولية لإنتاج كل من الفورمالدهيد والأسيتالدهيد كما يتضح من المعادلات التالية:



٢. تحضير الكيتونات في الصناعة:

بواسطة إمرار بخار 2-propanol على النحاس عند درجة حرارة 500°C يتم تحضير الأسيتون.

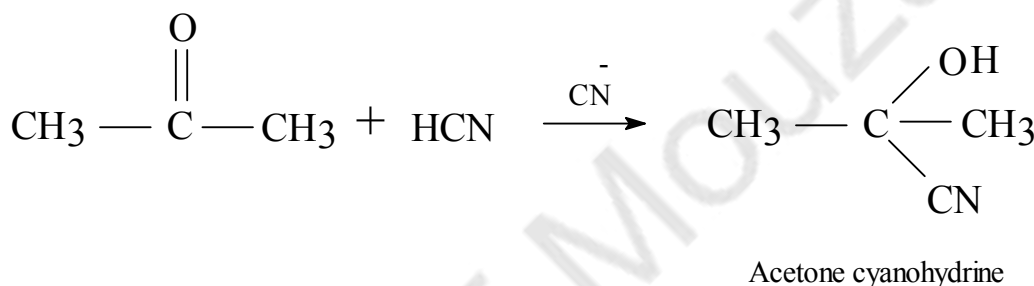
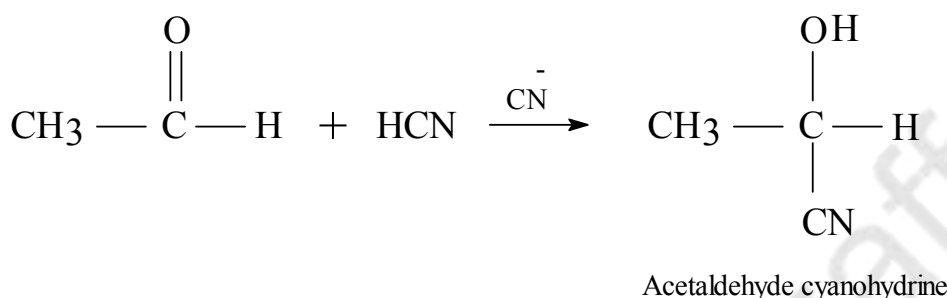


٧ - ٥ تفاعلات الألدهيدات والكيتونات:

تتم معظم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل، إذ أنها مجموعة فعالة أو نشيطة كيميائياً بسبب قطبيتها العالية. والتفاعل المميز لمجموعة الكربونيل هو تفاعل الإضافة

النيوكليوفيلية، حيث يضاف النيوكليوفيل (مادة غنية بالإلكترونات) إلى ذرة كربون الكربونيل ومن التفاعلات المهمة في هذا المجال ما يلي:

١. إضافة سيانيد الهيدروجين HCN لإعطاء سيانو هيدرين. (Cyanohydrine)

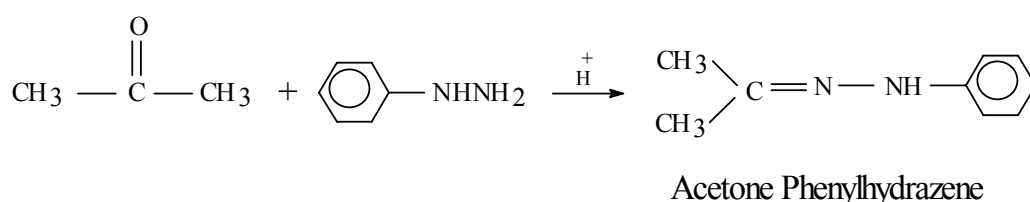


٢. التفاعل مع مشتقات الأمونيا:

تتفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع عدد من الكواشف التي تحتوي على مجموعة الأمين وهذه يمكن تمثيلها بالصيغة G-NH₂ حيث إن :

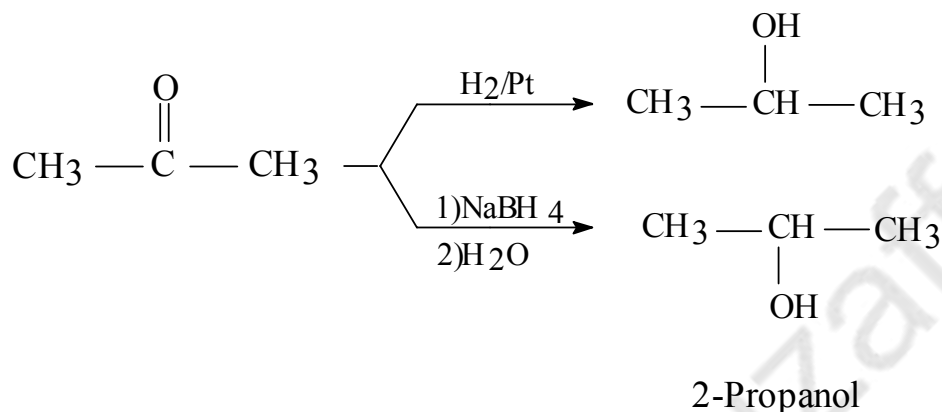


أي أن الكاشف إما أن يكون أمونيا أو هيدروكسيل أمين أو هيدرازين أو سمي كربازيد على التوالي. وتكون نتيجة التفاعل نواتج أو مشتقات مختلفة يستعمل بعضها في المختبرات كطريقة للتعرف على الألدهيدات والكي-tonات. ويحفز التفاعل عادة بالحموض في وسط معتدل حيث ينضم البروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل فيجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل ذات طبيعة إلكتروفيلية (محب للنويات السالبة) بصورة أكبر كما يتضح من تفاعل فينيل الهيدرازين مع الأسيتون.



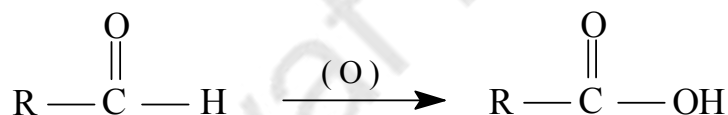
٣. الاختزال Reduction:

تختزل الألدهيدات والكي-tonات إلى الكحولات الأولية والثانوية باستعمال عوامل مختزلة مختلفة أهمها الهيدروجين المحفز أو باستخدام الهيدريدات الفلزية مثل بورهيدريد الصوديوم NaBH_4 .



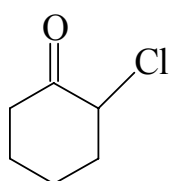
٤. الأكسدة Oxidation:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة أما الكي-tonات فلا تتأكسد تحت الظروف نفسها.

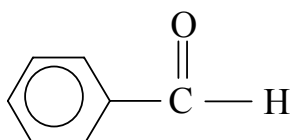
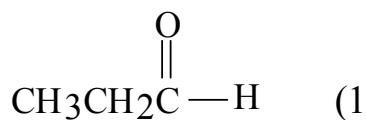


(أسئلة الوحدة السابعة)

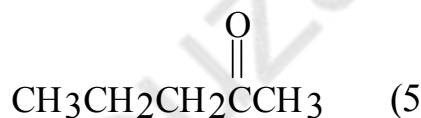
١. سم المركبات التالية:



(2



(4

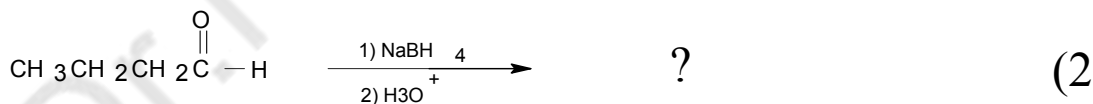
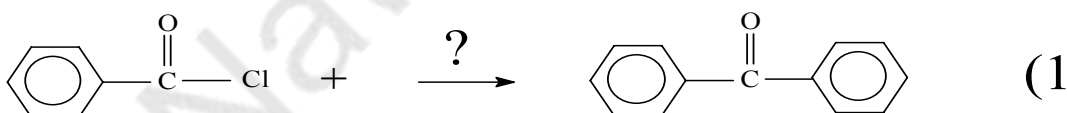


٢. اكتب الصيغة البنائية للمركبات التالية:

Acetophenone (2
Benzylphenyl ketone (4
3-Pentanone (6

Benzaldehyde (1
Benzophenone (3
Butanal (5

٣. أكمل المعادلات التالية:



(إجابات بعض أسئلة الوحدة السابعة)

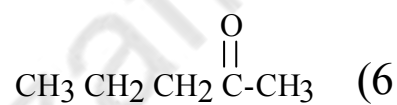
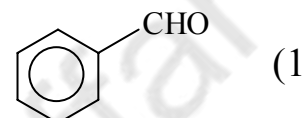
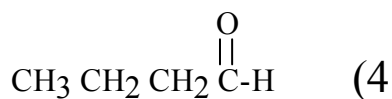
إجابة السؤال (1):

. 2-Chlorocyclohexanone (2)

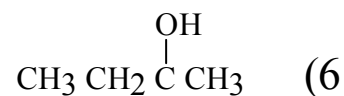
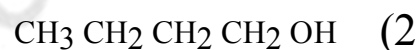
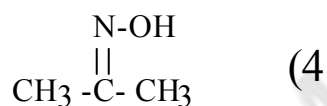
. Propanol (1)

. Methyl propyl ketone (3)

اجابة السؤال (2):



اجابة السؤال (3):



الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها

١- مقدمة

٢- الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية

٣- قوة الحموض الكربوكسيلية

٤- تحضير الحموض الكربوكسيلية

٥- تفاعلات الحموض الكربوكسيلية

٦- مشتقات الحموض الكربوكسيلية

٧- تسمية مشتقات الحموض الكربوكسيلية

٨- أسئلة و إجابة بعضها

٨ - مقدمة:

الحموض الكربوكسيلية مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل (COOH) كمجموعة وظيفية. وتتكون هذه المجموعة من مجموعتي الكربونيل (C=O) والهيدروكسيل (OH). وترتبط مجموعة الكربوكسيل بمجموعة ألكيل في الحموض الأليفاتية، بينما ترتبط بحلقة بنزين أو بمجموعة أروماتية في الحموض الأروماتية.

٨ - ٢ تسمية الحموض الكربوكسيلية:

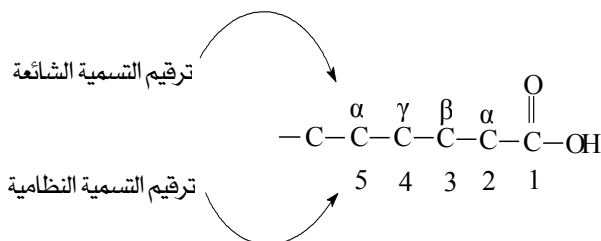
أولاً - التسمية الشائعة:

تستعمل في هذه الطريقة أسماء اكتسبتها الحموض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والأسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية كما هو موضح في الجدول التالي: (٨ - ١).

(جدول (٨ - ١) بعض الأسماء الشائعة للحموض المشتقة من أصول لاتينية):

المصدر	الصيغة	الاسم الشائع
من كلمة Formic، والتي تعني باللاتينية النمل.	HCOOH	Formic acid حمض النمل
من كلمة Acetum والتي تعني الخل، إذ أن حمض الخل هو الطعم اللاذع للخل.	CH_3COOH	Acetic acid حمض الخل
من كلمة Butyrum، والتي تعني الزبدة الفاسدة.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Butyric acid حمض الزبدة.

هذا ولقد وضعت كلمة حمض للدلالة على وجود صفة الحموضة، واستخدمت الحروف α ، β ، γ ... إلخ للدلالة على موضع البدائل في السلسلة الأم بحيث α تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل بينما في التسمية النظامية يبدأ الترقيم من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل.

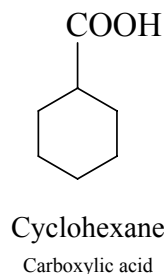
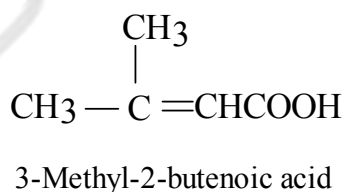
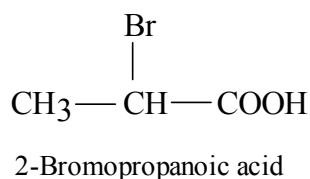
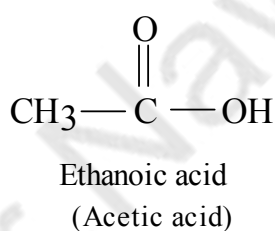


مثال:

$ \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \\ CH_3-CH-CH-COOH \end{array} $	
2,3-Dimethylbutanoic acid	تسمية نظامية
α, β -Dimethylbutyric acid	تسمية شائعة

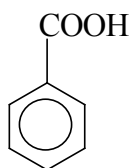
ثانياً: التسمية النظامية IUPAC:

يتم ذلك بإضافة المقطع oic acid بدلا من الحرف e في اسم الألكان المقابل لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل. أما البدائل فتحدد أماكنها باستعمال الأرقام مبتدئين الترقيم بكربون مجموعة الكربونيل كما هو موضح في المثال السابق، وتأخذ مجموعة الكربوكسيل الأولوية على المجموعات الفعالة الأخرى كما يتضح مما يلي:

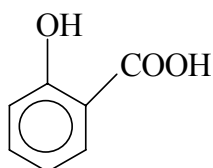


ثالثاً: حالات خاصة:

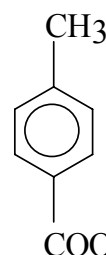
١. الحموض الأروماتية فهي مشتقات لحمض البنزويك ومن الحموض الأروماتية المهمة:



Benzoic acid



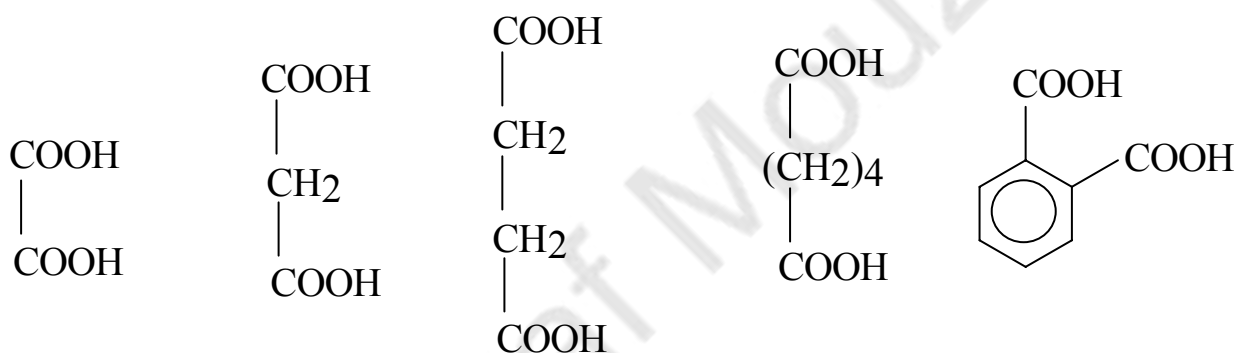
Salicylic acid



P-Toluic acid

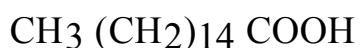
وكل هذه أسماء شائعة.

٢. أحماض ثنائية الكربوكسيل وهذه غالباً ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي :

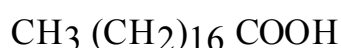


Oxalic acid Malonic acid Succinic acid Adipic acid Phthalic acid

٣. الحموض الدهنية **Fatty acids** ، وتحتوي هذه الحموض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 12 و 26 ذرة ، وتوجد هذه الحموض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات ، على شكل إسترات الجلسرين ومن هذه الحموض ما يلي:



Palmitic acid



Stearic acid

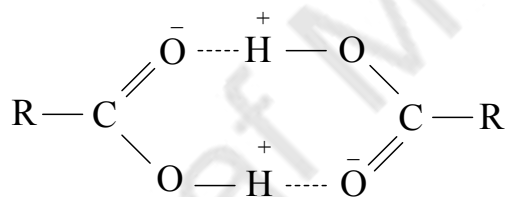
٨- ٣ الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية:

الحموض الكربوكسيلية مركبات ذات قطبية عالية، ودرجة غليانها أعلى من درجات غليان معظم المركبات العضوية المقاربة لها في الوزن الجزيئي، ولهذه الحموض قدرة على إنشاء روابط هيدروجينية فيما بينها كما أن لها القدرة على ما يسمى بظاهرة التجمع الجزيئي عن طريق الروابط الهيدروجينية، وهذا ما يفسر ارتفاع درجات غليانها حتى بالنسبة للكحولات التي لها القدرة أيضاً على عمل روابط هيدروجينية، كما يتضح من المثالين التاليين:

HCOOH Formic acid الذي وزنه الجزيئي = 46 جم/مول، يغلي عند 100 °م.

C₂H₅OH Ethanol الذي وزنه الجزيئي = 46 جم/مول، يغلي عند 78 °م.

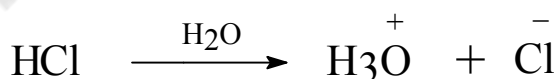
كما تستطيع الحموض الكربوكسيلية عمل روابط هيدروجينية مع الماء وهذا يفسر ذائبيتها العالية في هذا المذيب القطبي، إذ تمتزج الحموض الكربوكسيلية البسيطة كحامض الفورميك والخليل، في الماء امتزاجاً تاماً وبكل النسب، وتقل الذائبية بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب.



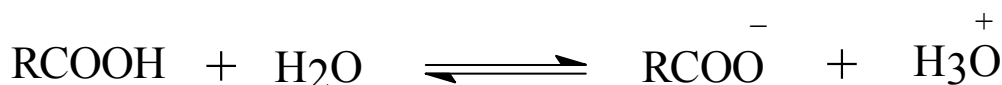
(يمثل الخط المنقط رابطة هيدروجينية)

٨- ٤ قوة الحموض الكربوكسيلية:

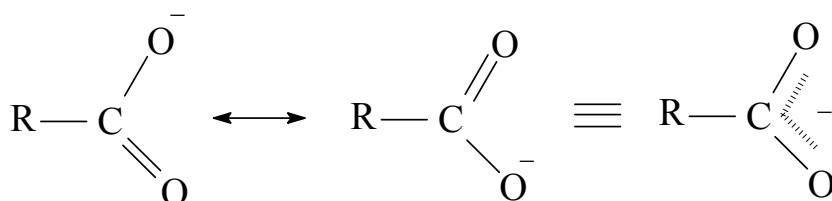
وبمقارنة الحموض الكربوكسيلية بالحموض المعدنية نجد أن الحموض المعدنية حموض قوية بسبب اكتمال تأينها في المحاليل.



أما الحموض الكربوكسيلية فهي حموض ضعيفة لعدم اكتمال تأينها في المحاليل المائية، لذا فهي توجد على هيئة توازن مع أيوناتها في المحاليل.



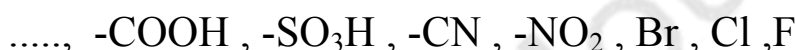
وهذا ويعتبر أيون الكربوكسيل الناتج أثناء التأين هو الذي يساعد على سهولة تأين تلك الحموض مقارنة بالمركبات العضوية الأخرى كالكحول. ويرجع ثبات أيون الكربوكسيل الى انتشار الشحنة السالبة على ذرتي أكسجين مجموعة الكربوكسيل كما يلي:



تأثير المجموعات أو الذرات البديلة على قوة الحموضة:

١. المجموعات الساحبة للإلكترونات Electron-withdrawing group:

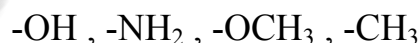
تزداد قوة الحمض بوجود البدائل الساحبة للإلكترونات التي تساعد على ثبات أيون الكربوكسيل الناتج. ومن الأمثلة على تلك البدائل المرتبطة بصورة مباشرة أو غير مباشرة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ما يلي:



لذا نجد أن p-Nitro Benzoic acid أعلى حموضة من Benzoic acid وذلك بسبب وجود مجموعة NO_2 -الساحبة للإلكترونات في الموقع Para.

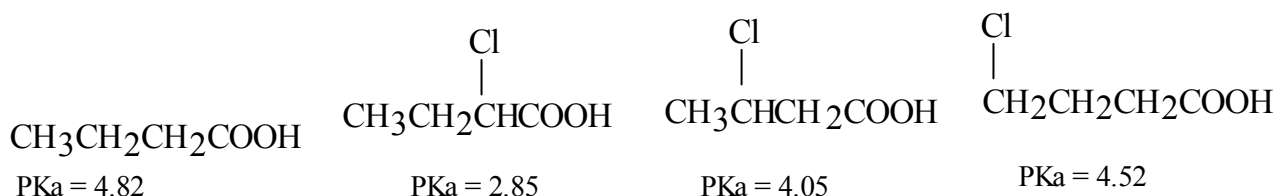
٢. المجموعة المانحة للإلكترونات Electron-donating group:

هذه المجموعات البديلة المانحة للإلكترونات تعمل على التقليل من قوة الحمض، إذ أن زيادة الكثافة الإلكترونية على مجموعة الكربوكسيل يجعل تمسكها بالبروتون قوياً، ومن أمثلتها:



لذا نجد أن بارا ميثل حمض البنزويك أقل حموضة من حمض البنزويك وذلك بسبب وجود مجموعة الميثل CH_3 -المانحة للإلكترونات في المركب بارا ميثل حمض البنزويك.

مما يجدر ذكره أن ذرة الكلور التي لها صفة سحب الإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجمما من (تأثير إيجابي Inductive effect) هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتعدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل فمثلاً قوة الحموضة (pKa) للكلور حمض الزبدة (Chlorobutyric) هو كما يلي:



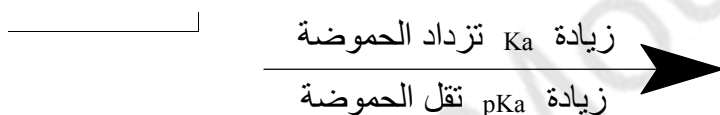
نسبة قوة الحموضة	1 =	92 :	6 :	2 :
------------------	-----	------	-----	-----

هذا وتحسب قوة الحموضة عن طريق حساب ثابت الحموضة Ka أو لوغاريتم ثابت الحموضة ويرمز له بالرمز pKa الذي ينتج من العلاقة التالية :

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H^+]}{[RCOOH]}$$

$$- \log K_a = pK_a$$

وفيما يلي العلاقة بين Ka و pKa وقوة الحموضة.



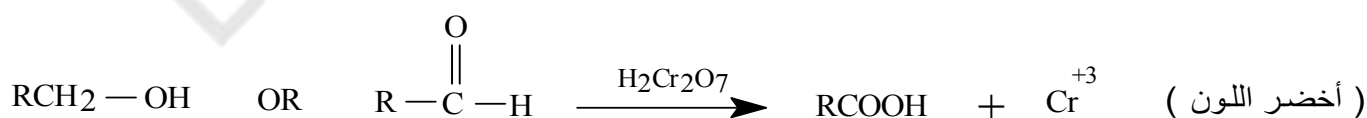
ويوضح العلاقة السابقة الجدول التالي:

الحامض	Ka	نقصان	pKa	زيادة	الحموضة
HCOOH	$1.77 \cdot 10^{-4}$	↓	3.74	↓	↓
CH ₃ COOH	$1.76 \cdot 10^{-5}$	↓	4.47	↓	↓
CH ₃ CH ₂ COOH	$1.43 \cdot 10^{-5}$	↓	4.85	↓	↓

٨ - ٥ تحضير الحموض الكربوكسيلية:

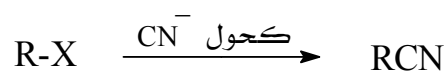
أهم المصادر الطبيعية للحموض الكربوكسيلية هي الدهون النباتية والحيوانية حيث تحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية، أما المصادر الأخرى للحموض الكربوكسيلية فهي:

١. أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات:

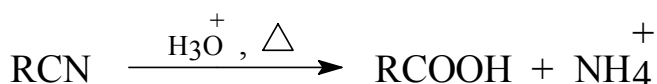


٢. تميه النيتريلات:

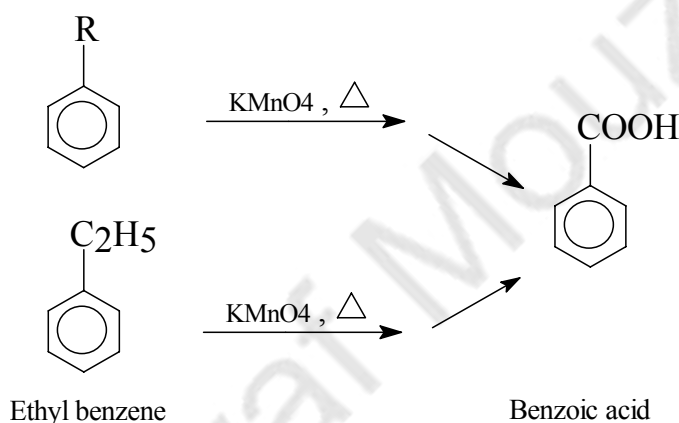
النيتريلات مركبات عضوية صيغتها الجزيئية (Ar)R-CN تحضر النيتريلات الأليفاتية من هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم.



تعطي النيتريلات الحموض الكربوكسيلية عند تميئها.



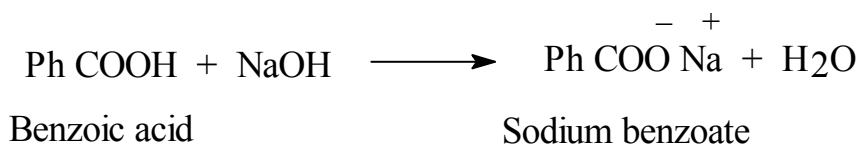
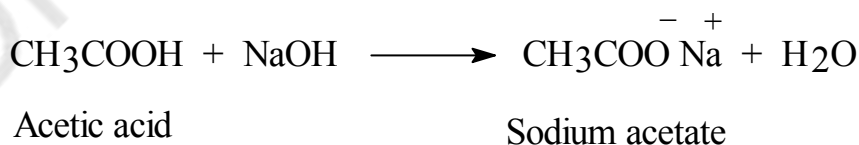
٣. أكسدة ألكيلات البنزين :



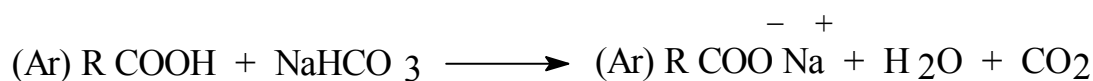
٨ - ٦ تفاعلات الحموض الكربوكسيلية :

تعد مجموعة الكربوكسيل من المجموعات النشيطة كيميائياً. وفيما يلي أهم التفاعلات الكيميائية لهذه المجموعة.

١. التفاعل مع القواعد لتكوين أملاح الحمض الكربوكسيلي :



كما تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع بيكربونات الصوديوم مطلقة غاز ثاني أكسيد الكربون، كما في المعادلة التالية :



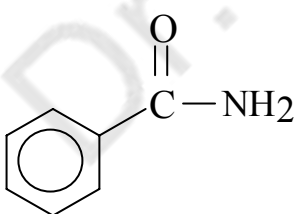
وتذوب أملاح الحمض الكربوكسيلي في الماء، إذ إنها مواد أيونية.

٢. تكوين مشتقات الحموض المختلفة، ومن أهمها:
كلوريدات الحموض $RCOCl$ والإسترات $RCOOR$ والأميدات $RCON$



٨ - ٧ مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

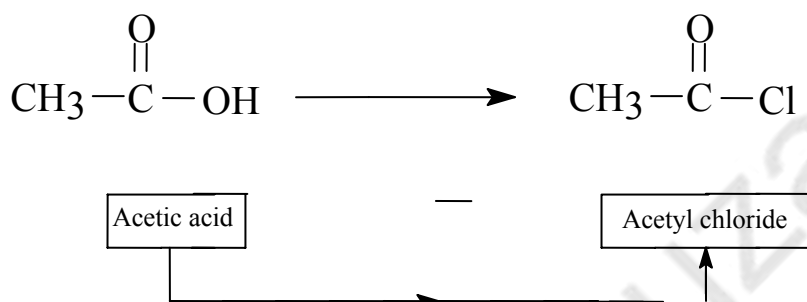
تنشأ مشتقات الحموض الكربوكسيلية نتيجة لاستبدال مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) في مجموعة الكربوكسيل بمجموعة أو ذرة أخرى مثل $-OR$ و $RCOO^-$ و Cl^- و $-NH_2$ فيتكون مشتق الحمض المطابق كما في الإسترو وبلا ماء الحمض أو كلوريد الحمض أو الأميد على التوالي ومن مشتقات الحموض الكربوكسيلية أيضاً الأملاح العضوية التي تنشأ من تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القواعد المختلفة كما يتضح من الأمثلة التالية:

نوع المشتق وصيغته الكيميائية	مثال وصيغته الكيميائية
هاليد الحمض $R-C(=O)-X$	$CH_3-C(=O)-Cl$ Acetyl chloride
إستر $R-C(=O)-OR$	$CH_3-C(=O)-OC_2H_5$ Ethyl acetate
أميد الحمض $R-C(=O)-NH_2$	 Benzamide
بلا ماء الحمض $R-C(=O)-O-C(=O)-R$	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$ Acetanhydride
ملح الحمض $R-C(=O)-O^- M^+$	$CH_3-C(=O)-O^- Na^+$ Sodium acetate

٨ - ٧ - التسمية مشتقات الحموض الكربوكسيلية

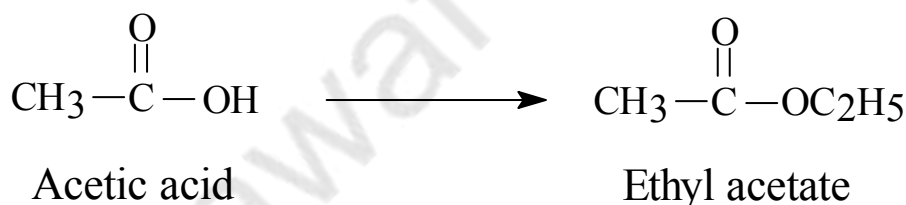
أولاً: تسمية الهاليدات **Acid halides**:

يستبدل المقطع **ic acid** - في الاسم الشائع أو النظامي للحمض بالمقطع **-yl halide** ، كما يتضح من المثال التالي :



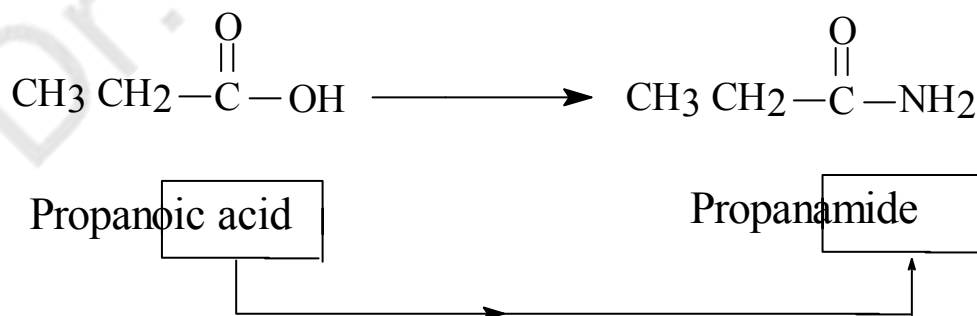
ثانياً: تسمية الإسترات **Esters**:

يستبدل المقطع **ic acid** - في الاسم الشائع أو النظامي بالمقطع **-ate** ، ويبدأ اسم الاستر بذكر اسم المجموعة الألكيلية التي أتت أصلاً من الكحول (أي المرتبطة بذرة الأكسجين). مثال:



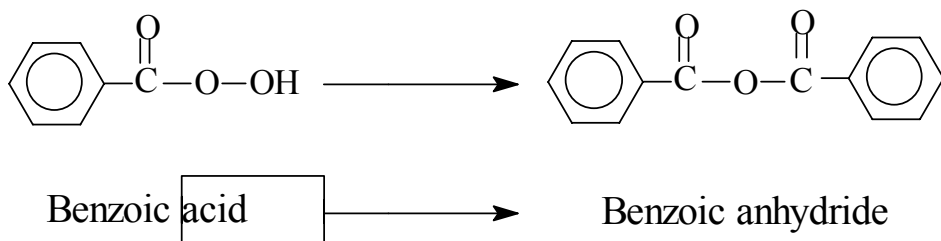
ثالثاً: الأميدات **Amides**:

يستبدل المقطع **-oic Acid** في الاسم الشائع والنظامي بلفظ **amide**. مثال:



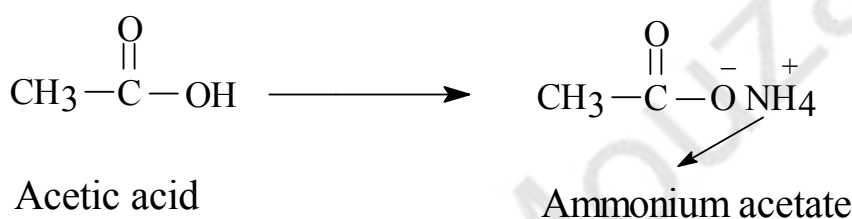
رابعاً: بلا ماءات الحمض **Acid anhydrides**:

يستبدل المقطع **acid** بلفظ **Anhydride**.



خامساً: أملاح الحموض Acid salts:

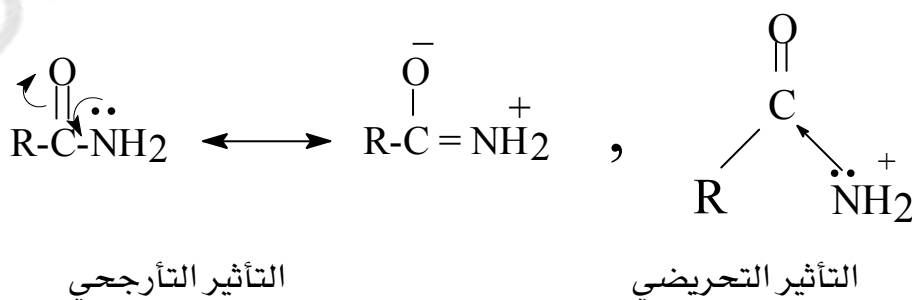
تتبع الإسترات في طريقة التسمية، على أن يذكر اسم المعدن أولاً بدلاً من مجموعة الألكيل الموجودة في الإسترات.



٨ - ٧ - ٢ الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية:

تتصف الإسترات وبلا ماءات الحموض وهاليدات الحموض الكربوكسيلية بأنها مركبات قطبية إلا أنها لا تمتلك خاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزئياتها، لذا فإن درجات غليانها أقل من نظيراتها للحموض الكربوكسيلية أو الكحولات المتقاربة في الوزن الجزيئي، كما أنها أقل ذوبانية في الماء. أما الأميدات (ماعدا الثالثة) فهي تمتاز بدرجات غليان أعلى بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزئياتها ولهذا فإن معظم الأميدات صلبة عند درجة حرارة الغرفة.

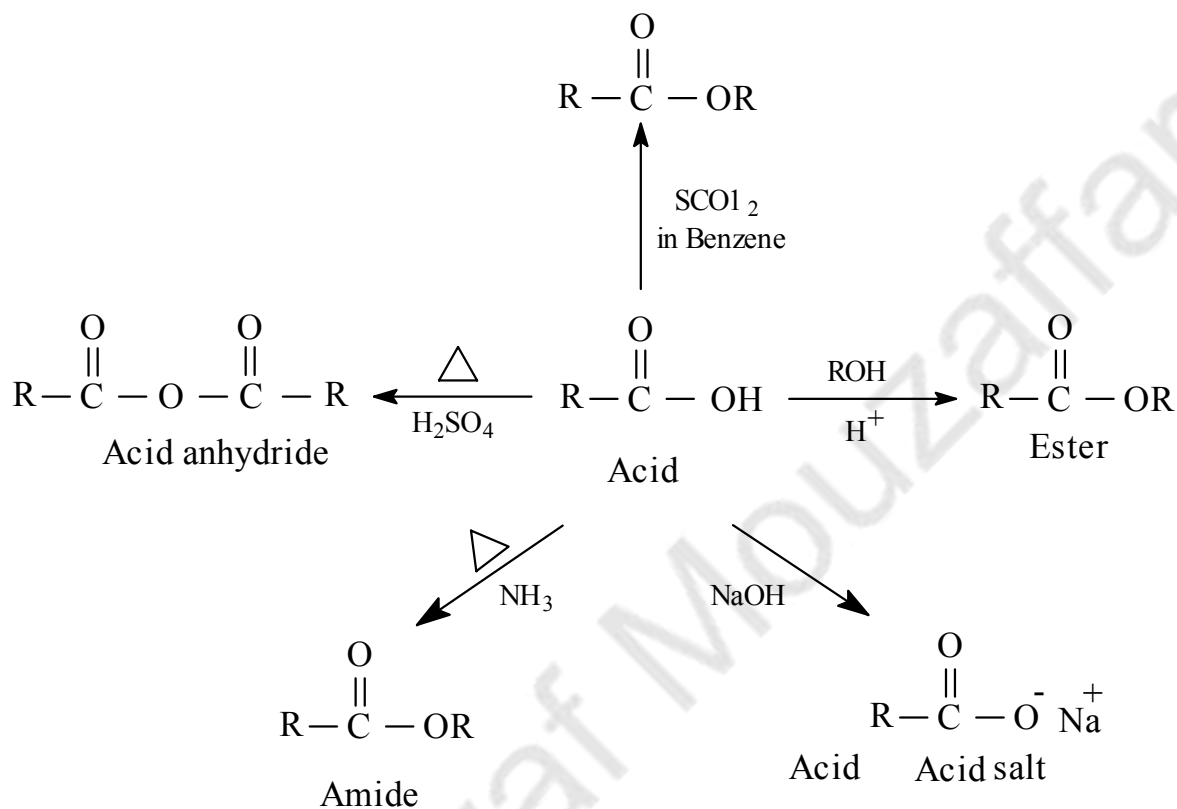
تختلف الأميدات عن الأمينات في كونها مركبات غير قاعدية، أي ان محاليلها متعادلة نتيجة لتداخل مجموعة الأمين مع مجموعة الكربونيل من جراء التأثير التآرجحي وكذلك التأثير التحريضي.



ونتيجة للتأثير السابق يكون الزوج الإلكتروني الحر الموجود على ذرة النتروجين غير متوفر للتفاعل مع بروتون الحمض مقارنة بالأمينات.

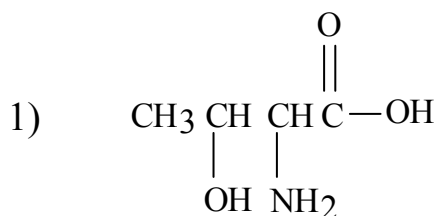
٨ - ٧ - ٣ تحضير مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

فيما يلي موجز عن طرق تحضير مشتقات الحموض.

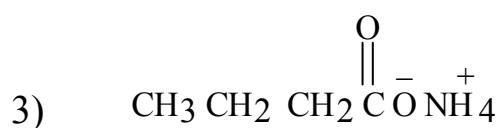
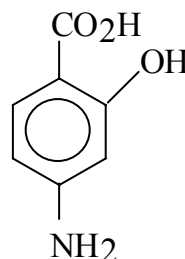


(أسئلة الوحدة الثامنة)

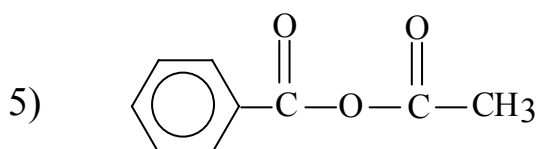
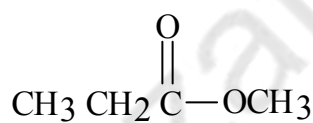
١. سم المركبات التالي:



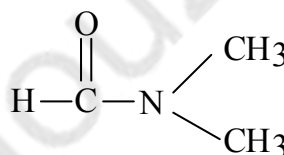
2)



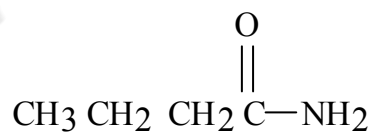
4)



6)



8)



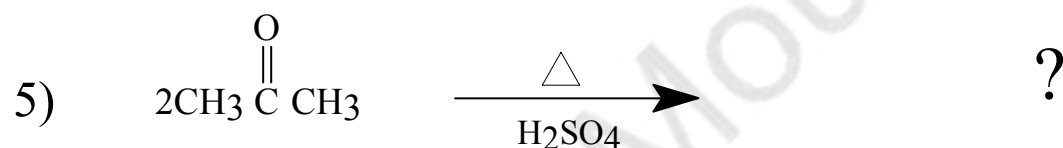
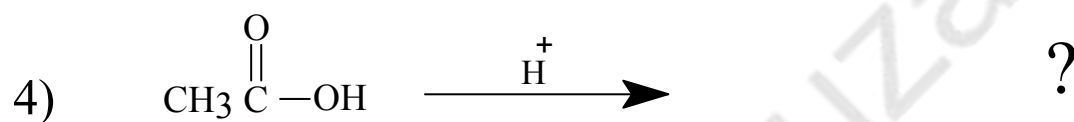
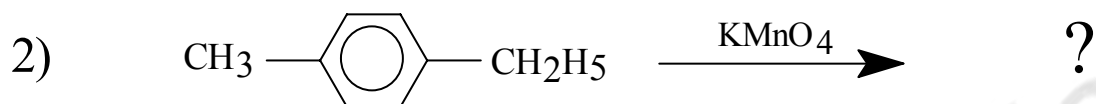
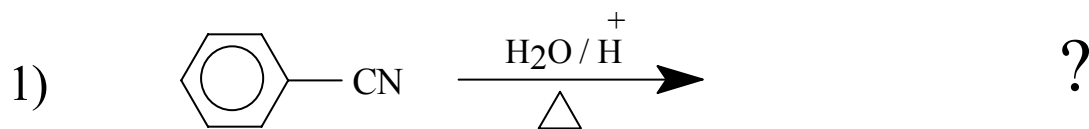
٢. اكتب التركيب البنائي لكل من المركبات التالية :

- 2,3-dibromopentanoic acid.
- Methyl benzoate.
- Methyl formamide.
- m-nitrobenzoyl chloride.
- Potassium formate.
- N,N-diethylpropanamide.
- Benzoic formic anhydride.
- Ethyl 2-aminopropanoate.

٣. أي حمض أقوى حموضة في كل زوج من المركبات التالية ولماذا ؟

- حمض الفورميك وحمض الخل.
- فلورو حمض الخل وبرومو حمض الخل.
- حمض البنزويك وحمض الخل.
- حمض بارانيتروبنزويك وحمض الساليسيليك.
- ألفا كلورو حمض الخل وبيتا حمض الخل.

٤. أكمل المعادلات التالية:

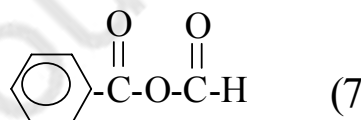
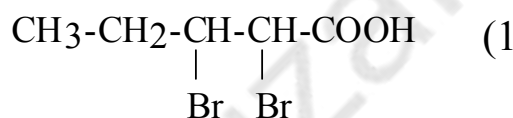


(إجابات بعض أسئلة الوحدة الثامنة)

إجابة السؤال (1):

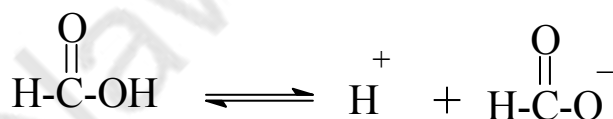
- 2) 4-Amino-2-hydroxy benzoic acid.
 4) Methyl propanoate.
 5) Acetic benzoic anhydride.
 7) Propanoyl chloride.

إجابة السؤال (2):



إجابة السؤال (3):

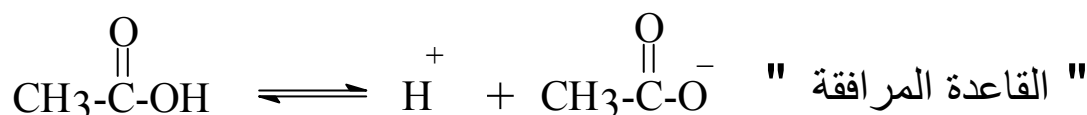
١. حمض الفورميك أقوى حموضة من حمض الخل لأن مجموعة الميثيل مانحة للإلكترونات وسوف تقلل من ثبات القاعدة المرافقة مما يقلل من تركيزها وبالتالي يكون تركيز البروتون قليلا وهذا يعني أن المركب أقل حامضية.



القاعدة المرافقة

أكثر ثباتاً

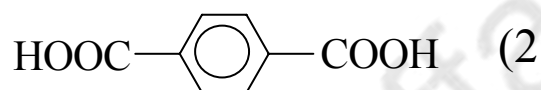
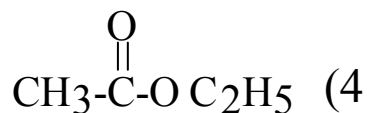
(أكثر تركيزاً، وهذا يعني أن تركيز H^+ أكثر).



أقل ثباتاً (بسبب مجموعة CH_3 المانحة إلكترونات للأيون المتختم بالإلكترونات) "أقل تركيزاً"
 (وهذا يعني أن تركيز H^+ أقل).

٢. ألفا كلورو حمض الخل أقوى حموضة من بيتا كلورو حمض الخل ، وذلك لأن ذرة الكلور لها صفة سحب الإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجما ، هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتعدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل.

اجابة السؤال (4) :



الأمينات

١- مقدمة

٢- تصنيف الأمينات و تسميتها

٣- الخواص الفيزيائية للأمينات

٤- قاعدية الأمينات

٥- تفاعلات الأمينات

٦- أسئلة و إجابة بعضها

٨ - مقدمة:

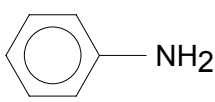
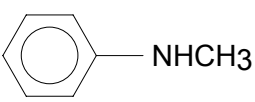
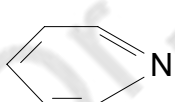
الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) قد تكون الكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أروماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النتروجين والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة) . وتأخذ الأمينات عموماً الصيغ العامة التالية R_3N , R_2NH , RNH_2 حيث تعبر R عن مجموعة الكيلية أو أريلية .

تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية إذ تدخل تلك المجموعات الأمينية في تركيب الحموض الأمينية المكونة للبروتينات وتدخل في تركيب الجزيئات المسؤولة عن الخصائص الوراثية للكائنات الحية كما تدخل في تركيب عدد كبير من العقاقير الطبية (الأدوية) إلا أن الأمينات الأروماتية تعتبر مركبات سامة إذ يمكن أن تمتص عن طريق الجلد مؤدية إلى عواقب وخيمة.

٨ - ٢ تصنيف الأمينات وتسميتها:

٨ - ٢ - ١ التصنيف:

تنقسم الأمينات إلى ثلاثة أقسام كما هو موضح في الجدول التالي :

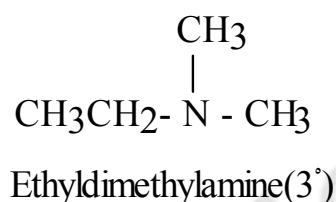
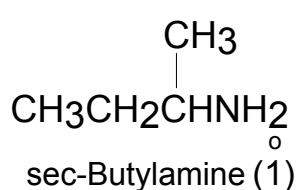
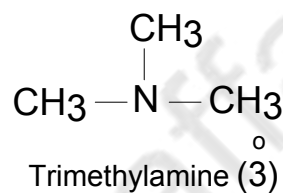
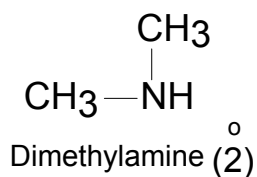
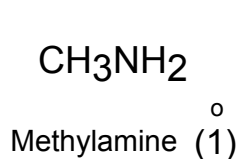
أمينات أولية 1^0	أمينات ثانوية 2^0	أمينات ثالثة 3^0	
عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرة كربون واحدة فقط.	عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرتي كربون.	عندما ترتبط ذرة النتروجين بثلاث ذرات كربون.	التعريف
CH_3NH_2 Methylamine	$(CH_3)_2NH$ Dimethylamine	$(C_2H_5)_3N$ Triethylamine	مثال أليفاتي
 Aniline	 N-Methyl aniline	 Pyridine	مثال أروماتي

٨ - ٢ - ٢ التسمية:

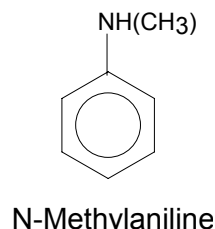
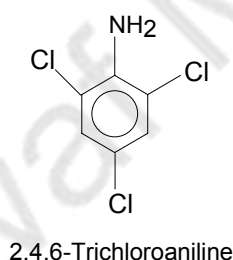
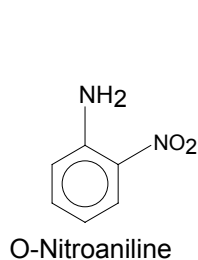
أولاً : الأمينات البسيطة :

يمكن تسمية الأمينات الأليفائية البسيطة بإضافة المقطع amine إلى نهاية الاسم كما يتضح من

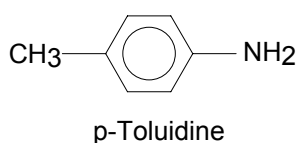
الأمثلة التالية:



أما الأمينات الأروماتية فتسمى كمشتقات للأنيولين كما يتضح من الأمثلة التالية :



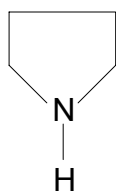
هذا وتعطى بعض المركبات الأمينية أسماء خاصة كما هو الحال في تسمية الأمينوتولوين



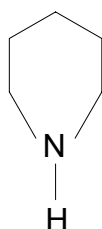
Aminotoluene الذي يسمى Toluidine مثل باراتولويدين P- Toluidine .

هناك بعض المركبات التي تكون فيها ذرة النتروجين جزءاً من حلقة، ويعتبر في هذه الحالة أمين

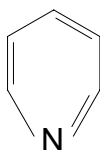
حلقي غير متجانس كما يتضح من الأمثلة التالية:



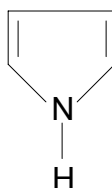
Pyrrolidine



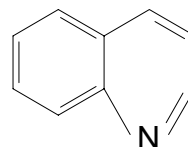
Pipyridine



Pyridine



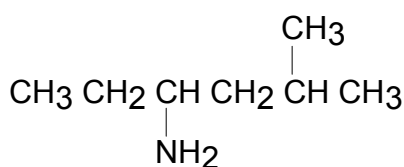
Pyrrole



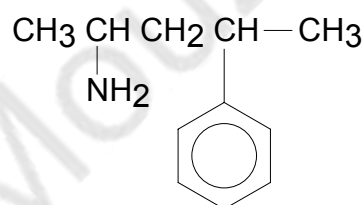
Quinoline

ثانياً: الأمينات المعقدة:

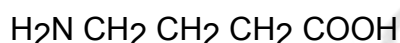
في هذه الحالة يتم تطبيق الطريقة النظامية IUPAC حيث تعامل المجموعة الأمينية كفرع يأخذ الاسم Amino وذلك عندما تكون هناك مجموعات وظيفية أخرى في السلسلة كالمجموعات الكحولية أو الحمضية والألديهيدية أو الكيتونية، وفي حالة عدم وجود تلك المجموعات فعندئذ ترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الأمين أصغر رقم ممكن كما يلي:



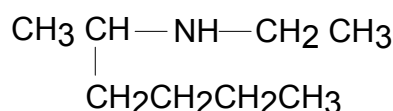
5-Methyl -3-aminohexane



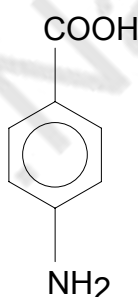
2-Amino-4-phenylpentane



4-Aminobutanoic acid



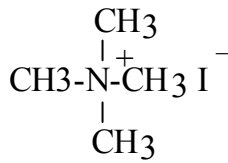
2-(N-Ethyl amino)hexane



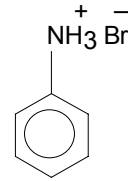
P-Aminobenzoic acid

ثالثاً: أملاح الأمينات:

يتم تسمية أملاح الأمينات عن طريق استبدال المقطع أمين (Amine) بالمقطع أمونيوم (Ammonium) أو الأنيلين (Aniline) بالأنيلينيوم (Anilinium) ويتبع ذلك اسم الأنيون المرافق كما يتضح من الأمثلة التالية:



Tetramethylammonium



Anilinium bromide

٨- ٣ الخواص الفيزيائية للأمينات:

الأمينات مركبات قطبية وتتميز المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء (مكونة محاليل قاعدية) مثل: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, CH_3NH_2 أما الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون فقد تكون سائلة (٤ - ١١ ذرة كربون) أو تكون صلبة (أكثر من 11 ذرة كربون) وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الكحولات والإثيرات والبنزين.

تتميز الأمينات الأولية والأمينات الثانوية بأن لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها، أما الأمينات الثالثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها لعدم ارتباط النتروجين فيها بذرة هيدروجين. هذا وتعتبر درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية (الهيدروكربونية المطابقة) بسبب وجود القطبية والرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولكنها أقل من الكحولات أو الحموض الكربوكسيلية التي لها الوزن الجزيئي نفسه كما يتبين من الجدول (8-1).

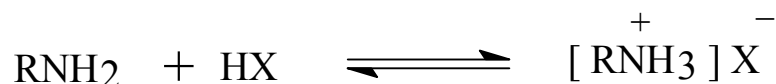
الجدول (8-1) يبين الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية.

الذوبانية في الماء	درجة الغليان	الوزن الجزيئي		
لا يذوب	- 42	44	Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
يذوب	17	45	Ethylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
يذوب	7.5	45	Dimethylamine	CH_3NHCH_3
يذوب	78	46	Ethyl alcohol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
يذوب	100.5	46	Formic acid	HCOOH

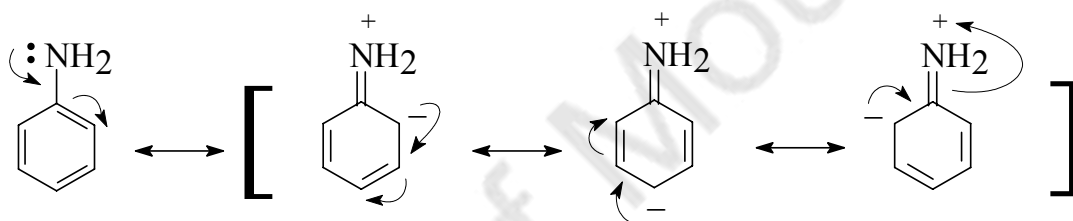
وللأمينات البسيطة التركيب رائحة تشبه رائحة الأمونيا بينما تشبه رائحة الأمينات الأكثر حجماً، رائحة السمك الميت. أما محاليل الأمينات في الماء فقاعدية، إذ تغير لون تباع الشمس الأحمر إلى الأزرق.

٨ - ٤ قاعدية الأمينات:

الأمينات مركبات قاعدية، ويعود ذلك إلى وجود الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين، إلا أن قاعديتها ضعيفة مقارنة يهيدروكسيد الصوديوم وهي أكثر قاعدية من الماء والكحولات و ينتج من تفاعلاتها مع الحموض أملاحاً تذوب في الماء.



والأمينات الأروماتية أقل قاعدية من الأمينات الأليفاتية، ويعود السبب في ذلك إلى دخول الزوج الإلكتروني الحر الموجود على النتروجين في أوضاع طنينية مع إلكترونات الرابطة الثنائية π في حلقة البنزين، مما يقلل من كثافة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين كما يتضح من الأشكال التآرجحية التالية:

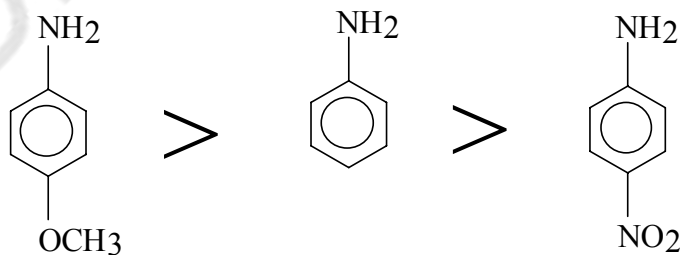


Resonance structures of aniline

(التركيب الطنيني لجزء الأنيلين)

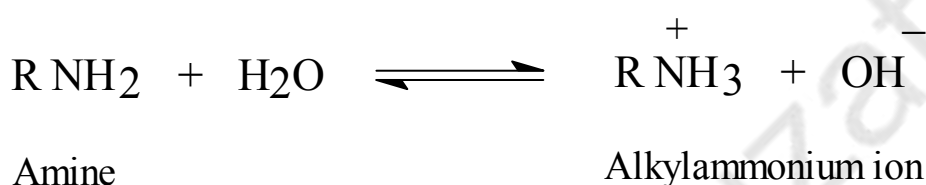
هذا وتقل القاعدية في المركبات الأروماتية بصورة أكبر إذا ما وجد على حلقة البنزين مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو NO_2 - أو مجموعة السلفون SO_3H - أو الهاليد.

وإذا استبدلت المجموعة الساحبة للإلكترونات بمجموعات معطية للإلكترونات مثل مجموعة الميثوكسي OCH_3 - أو مجموعة الأمين أو مجموعة الألكيل، فإن كثافة الزوج الإلكتروني على ذرة النتروجين ستزداد نسبياً وبذلك تزداد قاعدية الأمين الأروماني كما يتضح من الأمثلة التالية



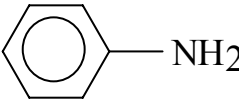
تقل القاعدية باتجاه السهم

ومن الجدير بالذكر أن زيادة المجموعات الألكيلية المرتبطة بذرة النتروجين يزيد في قاعدية الأمين نتيجة للتأثير التحريضي الموجب للمجموعات الألكيلية المتصلة بذرة النتروجين ، ومنه نستنتج أن الأمين الأليفاتي الأولي قاعدة ضعيفة ، إلا أن قاعدية الأمين الثالثي تعتبر أقل من الأمين الأولي والثانوي ، وذلك يعود إلى الإعاقة الفراغية حيث تعيق المجموعات الألكيلية الثلاث وصول البروتون بسهولة إلى الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين هذا وتقاس قوة القاعدية للمركبات الأمينية بواسطة ثابت القاعدية K_b والذي يمكن حسابه من قانون فعل الكتلة.



$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_2]}$$

فكلما كانت فية K_b كبيرة كلما كانت قاعدية الأمين قوية..كما يمكن قياس قوة القاعدية باللوغاريتم السالب لثابت القاعدية K_b ويرمز له بالرمز pK_b وفي هذه الحالة فإنه كلما كانت قيمة pK_b كبيرة كلما كانت قاعدية الأمين ضعيفة كما يتضح من الأشكال التالية:

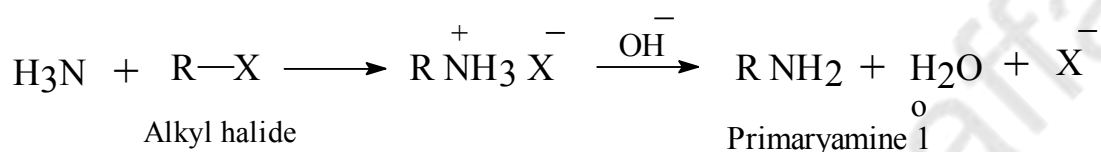
	NH_3	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
$K_b = 4.2 * 10^{-10}$	$K_b = 1.8 * 10^{-5}$	$K_b = 4.4 * 10^{-4}$	$K_b = 5.1 * 10^{-4}$
$pK_b = 9.38$	$pK_b = 4.74$	$pK_b = 3.36$	$pK_b = 3.29$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$			
$pK_b = 4.26$			
$K_b = 5.5 * 10^{-10}$			

٨- تحضير الأمينات:

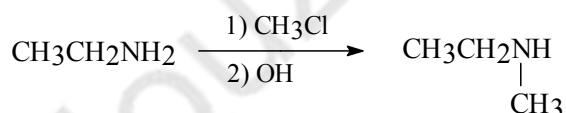
هناك ثلاث طرق لتحضير الأمينات:

أولاً: التحضير بواسطة تفاعلات الاستبدال التيكلو فيلي ومثال على ذلك تفاعل الهاليدات العضوية مع الأمونيا أو الأمين:

أ- تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا ليعطي أمين أولي:



ب- تفاعل هاليد الألكيل مع الأمين الأولي ليعطي أمين ثانوي:

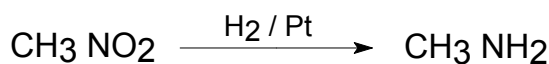


أمين أولي
(1)

أمين ثانوي
(2)

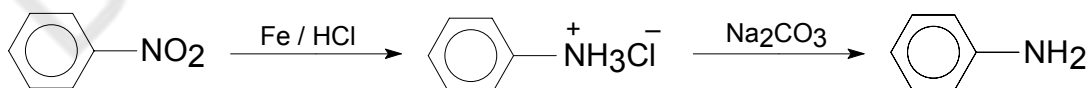
وبنفس الطريقة نستطيع الحصول على أمين ثالثي من تفاعل الأمين الأولي مع الأمين الثانوي
ثانياً - التحضير بواسطة الاختزال:

أ. اختزال مركبات النيترو الأليفائية والأروماتية. يتم تحضير الأمينات أيضاً باختزال مركبات النيترو الأليفائية والأروماتية باستخدام العامل المختزل ليثيوم هيدريد LiAlH_4 في وسط إيثر أو استخدام الهيدروجين بوجود عامل مساعد.



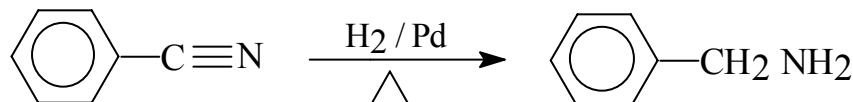
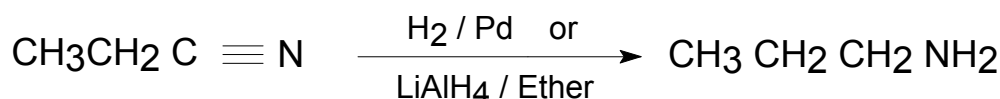
Nitromethane

Methylamine

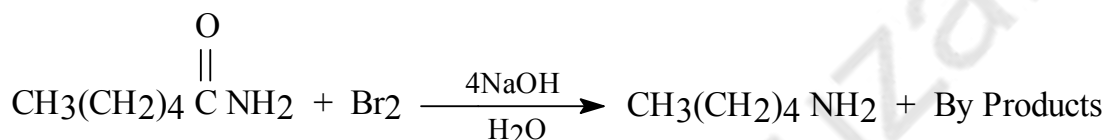


ب. اختزال المركبات النيتريالية الأروماتية والأليفائية.

تختزل مركبات النيتريل بواسطة الهيدروجين وبوجود عامل مساعد كالنيكل، ويمكن اختزاله كذلك بواسطة LiAlH_4 في الإيثر بواسطة الصوديوم مع الإيثانول حيث ينطلق الهيدروجين الفعال ويهدرج مجموعة النيتريل.



ثالثاً : بواسطة تكسير أو خسف هوفمان Hofman degradation تتحول الأميدات إلى أمينات وذلك بنزع مجموعة الكربونيل عن طريق معاملة الأميدات بعامل مؤكسد مثل هيبوبروميت الصوديوم NaOBr (الذي ينتج عادة من تفاعل البروم مع هيدروكسيد الصوديوم) كما يتضح من خلال التفاعل التالي :



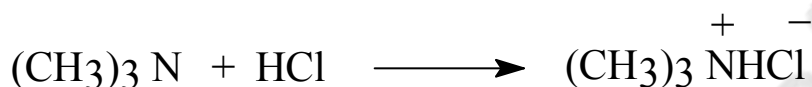
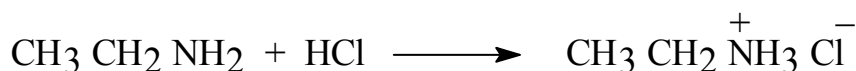
وجميع الطرق السابقة تعتبر طريق تحضير مختبريه، أما في الصناعة فإن الأمينات الأليفاتية الأولية فيتم تصنيعها بعدة طرق أهمها :

- ١- تفاعل هاليدات الألكيل مع الأمونيا.
- ٢- اختزال مركبات نيتروالكان Nitroalkanes.
- ٣- تفاعل الكحول مع الأمونيا تحت ضغط والكوبالت كعامل مساعد أما أمين الفينيل Phenylamine فيتم تحضيره بالصناعة بواسطة اختزال نيتروبنزين Nitrobenzene بواسطة الحديد وحمض الهيدروكلوريك أو الهيدروجين فوق عامل مساعد في الطور الغازي.

٨ - ٦ تفاعلات الأمينات:

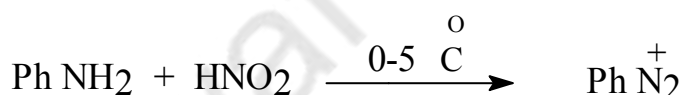
من التفاعلات المهمة للأمينات ما يلي :

١- التفاعل مع الحموض المعدنية مثل HCl لتكوين أملاح الأمونيوم:



٢- التفاعل مع حمض النيتروز Nitrous acid:

أ- تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأروماتية الأولية - الذي يحضر بمزج نيتريت الصوديوم NaNO_2 مع حمض الهيدروكلوريك عند درجات حرارة منخفضة (صفر - 5°C) لإعطاء أملاح الديازونيوم Diazonium salts المهمة في تحضير كثير من المركبات العضوية. ولا يتسع المجال هنا للتفصيل في هذا الموضوع، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى كتب الكيمياء العضوية المتخصصة.

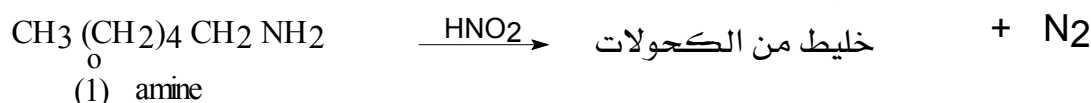


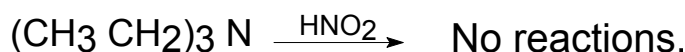
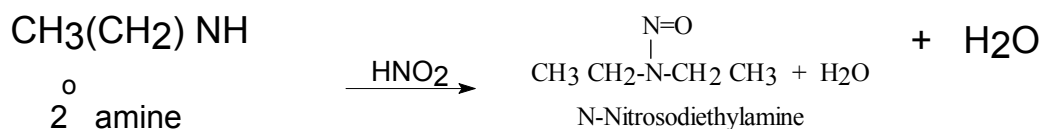
Diazonium ion

ب- تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأليفاتية الأولية يضاف حمض النتروز (الناتج من تفاعل HCl مع NaNO_2) إلى الأمينات للتمييز بين الأمينات الأليفاتية الثلاثية والثانوية والأولية، فنجد أن الأمينات الثلاثية لا تتفاعل مع الحمض بينما تعطي الأمينات الثانوية مركب نيتروزو أمين Nitrosoamine (بقع زيتية).

أما الأمينات الأولية فإنها تعطي ملحاً غير ثابت يتكسر إلى خليط من المركبات ويتصاعد النيتروجين

على شكل فقاعات كما يتضح من المعادلات التالية:



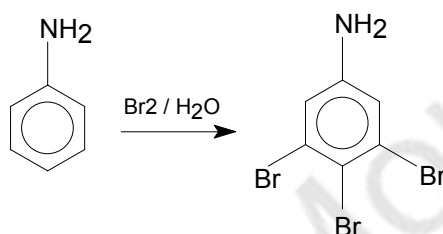


٣- تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية في الأمينات الأروماتية تشمل هذه التفاعلات كل من :

أ- الهلجنة ب- النيترة ج- السلفنة

١. هلجنة الأمينات الأروماتية :

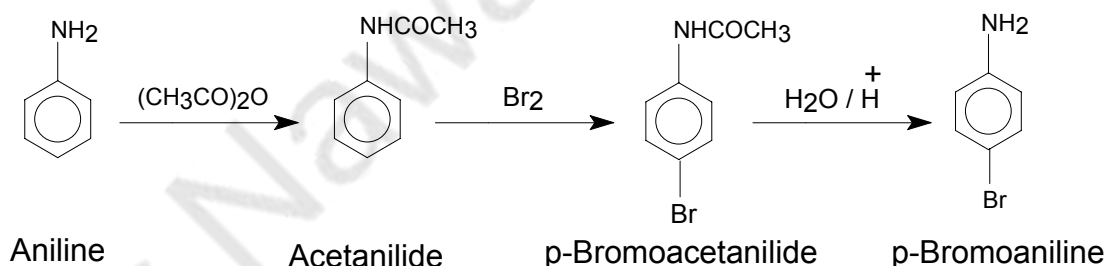
نتيجة لتنشيط مجموعة الأمين لحلقة البنزين فإن الأمينات الأروماتية تتفاعل بسهولة مع البروم بدون عامل مساعد ليعطي ثلاثي بروم أنيلين .



Aniline

2,4,6-Tribromoaniline

كما يمكن تحضير أحادي برومو أنيلين عن طريق تقليل التنشيط الناتج عن مجموعة الأمين بتحويلها إلى أميد ، يلي ذلك برومة الأميد الناتج ثم تحويل الأميد الناتج إلى أمين مرة أخرى بمعاملته بحمض مخفف .



Aniline

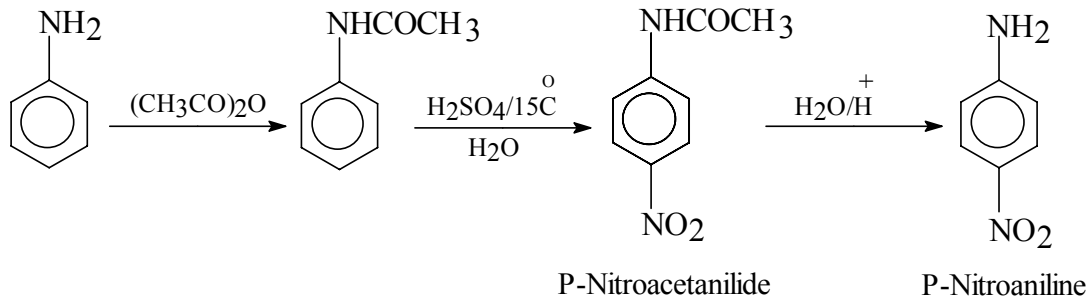
Acetanilide

p-Bromoacetanilide

p-Bromoaniline

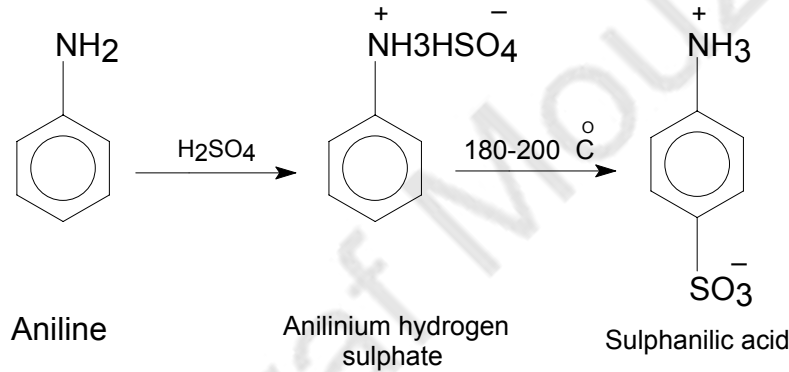
٢. نيترة الأمينات الأروماتية:

عند نيترة الأمينات الأروماتية يفضل تحويلها إلى أميدات وذلك لحماية مجموعة الأمين إذ أن مجموعة الأمين بدون حمايتها قد تتحول إلى أيون الأنيلينيوم N^+H_3 الذي يوجه التفاعل ناحية ميتا وبحماية مجموعة الأمين في الأنيلين يمكن الحصول على مشتقات أخرى للأنيلين مثل مركب p-Nitroaniline وفقاً للمعادلات التالية:



٣. سلفنة الأمينات الأروماتية:

تتم سلفنة الأنيلين بتسخينه عند درجة حرارة عالية نسبياً مع حمض الكبريتيك المركز ليعطى باراً - حمض سلفانيليك كنتاج رئيسي.



٨ - ٧ دراسة بعض الأمينات المهمة:

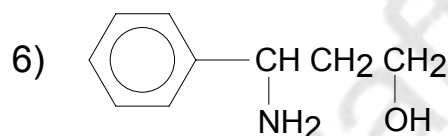
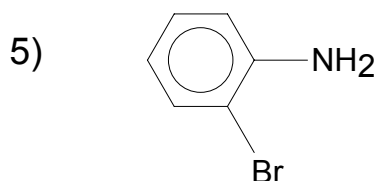
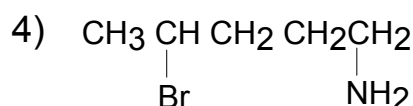
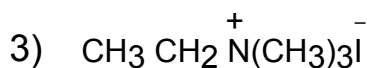
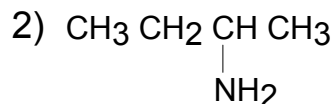
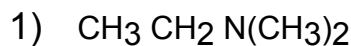
هناك أمينات مهمة كثيرة، بل إن بعضها يعتبر ذا أهمية صناعية كبيرة كـ "1,6-hexamethylenediamine" $H_2N-(CH_2)_6-H_2N$ الذي يستعمل في صناعة خيوط النايلون، وهناك مركب آخر يحمل أربع مجموعات أمينية يسمى hexamethylenediamine كما يسمى urotropin أيضاً، وله الصيغة المجملية التالية: $C_6H_{12}N_4$ وهو جسم صلب ينصهر عند درجة حرارة 270° م مع تفكك. يحضر بمعاملة الدهيد النمل (formaldehyde) بالنشادر، على أن يؤخذ محلول مائي من الأول (٣٠٪) ومحلول من النشادر (٢٧٪) ويعاملان مع بعض عند درجة حرارة 95° م.

يستعمل هذا المركب كمنبع لتحضير الدهيد النمل، والنشادر عند صناعة راتنج الباكليت ولتحضير المفرقات hexogen وال octogen، كذلك يستعمل الأوروتروبين لتلافي التآكل ولحفظ الأغذية وحفظ الأصبغة وغيرها. من الأمينات العطرية المهمة في المختبر والصناعة الأنيلين $C_6H_5-NH_2$ بل يعتبر من أهم المركبات العطرية الأولية، فلقد كان خلال النصف الثاني من القرن الميلادي الماضي وحتى نهاية الحرب العالمية الأولى، المادة الرئيسية لصناعة المواد الصباغية جميعاً، حيث لم يستعمل إلا لهذا الغرض،

إلا أنه دخل بين الحربين العالميتين مجال صناعة الأدوية والمفرقعات وصناعة التصوير، متمثلاً هنا في تحضير هيدروكينون (hydroquinone) منه، وفي الوقت الحاضر يستعمل بكثرة لتحضير الإيزوسيانات المهمة في حقل اللدائن (البلاستيك).
ويعتبر اختزال مجموعة نيتروبنزين إلى أنيلين أهم طريقة صناعية في تحضيره، ذلك أن المادة الأولية نيتروبنزين، مادة رخيصة بالنسبة لغيرها.

(أسئلة الوحدة التاسعة)

١. اذكر أسماء المركبات التالية:



٢. اكتب صيغ أسماء المركبات التالية:

1) Cyclopentylamine .

2) B-phenylethylamine .

3) 1,6-Hexamethyldiamine .

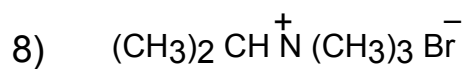
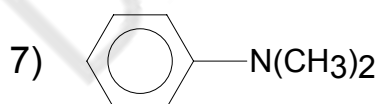
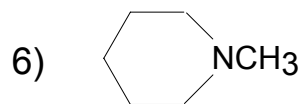
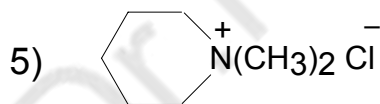
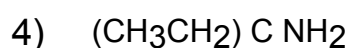
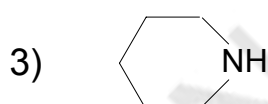
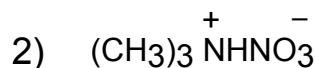
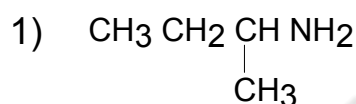
4) Benzylamine .

5) N,N-Dimethylamine .

6) tetra-n-Butylammonium iodide .

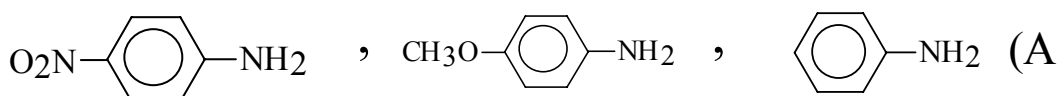
7) P-Aminobenzoic acid .

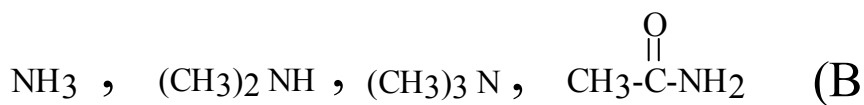
٣. صنف المركبات الأمينية التالية حسب التدرج الأولي والثانوي والثالثي وملح الأمونيوم الرباعي.



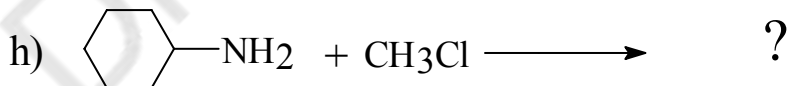
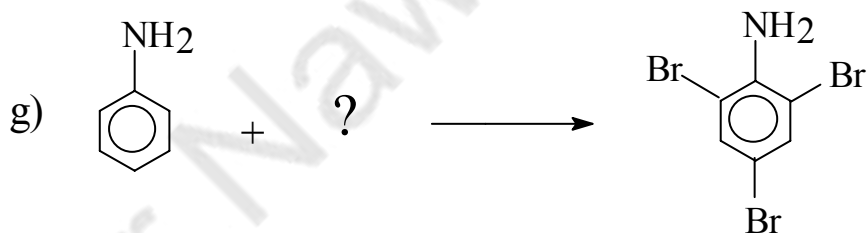
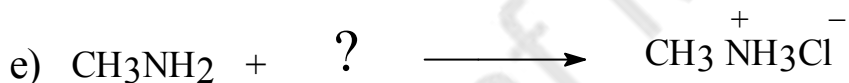
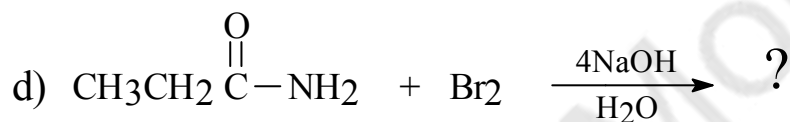
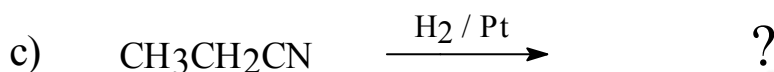
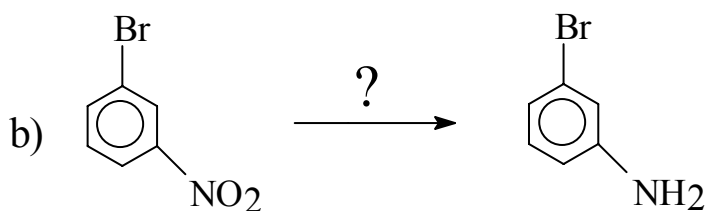
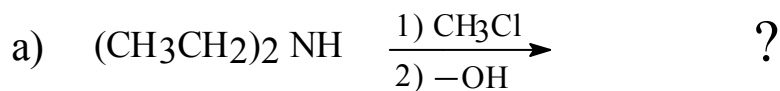
٤. اذكر كيف تميز بين الأمينات الأليفاتية الأولية والثانوية والثالثية ٥.

٥. رتب المركبات التالية وفقاً لتناقص قاعدية كل منها :





٦. أكمل المعادلات التالية :

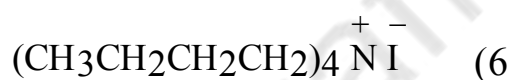
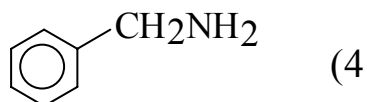


(إجابات بعض أسئلة الوحدة التاسعة)

إجابة السؤال (1):

- 1) Ethyl dimethyl amine . 4) 1-Amino-4-bromo pentane .
5) O- bromo aniline .

إجابة السؤال (٢):



إجابة السؤال (٣):

- (2) ملح أمونيوم رباعي.
(3) أمين ثانوي.
(4) أمين أولي.
(6) أمين ثالثي.

إجابة السؤال (٥):



إجابة السؤال (٦):

