

محاضرات الكيمياء العضوية النظري

القسم : علوم الاغذية

المرحلة : الثانية

القسم : الغابات

المرحلة : الاولى

اسم التدريسي : م. سري سالم حامد

الفصل الأول

المركبات العضوية وصفاتها

١-١ المقدمة

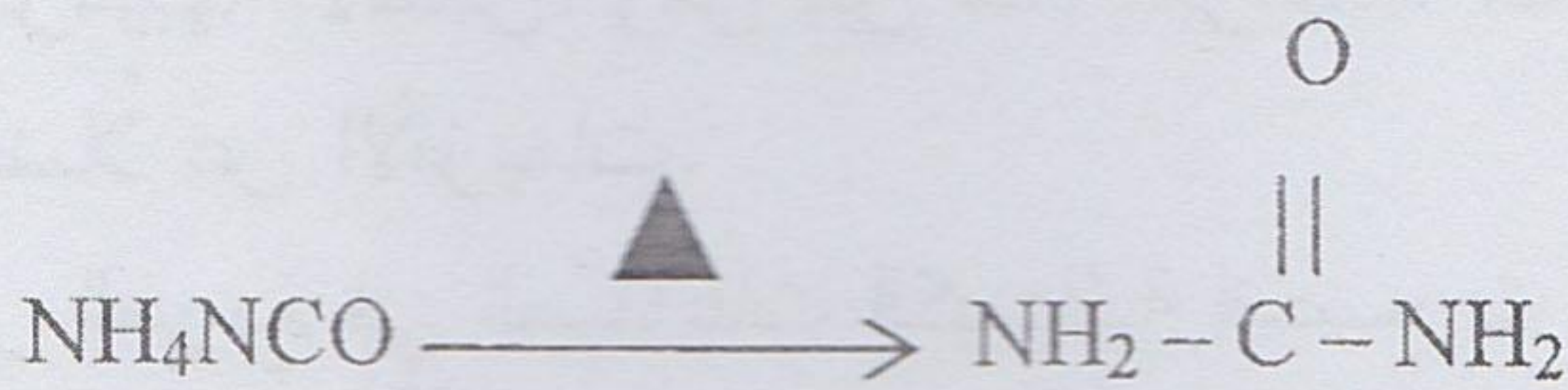
الكيمياء العضوية تعنى بدراسة المركبات التي تحتوي على عنصر الكربون في تركيبها الأساس. ومن بين هذه المركبات الحامض النووي والبروتين، فضلاً عن الأنزيمات.

بعد التطور السريع في الصناعات الكيميائية انحصرت أهمية المركبات العضوية في كونها جزءاً من جسم الكائن الحي فضلاً عن صناعة الالبسة والدائن وكلها تعتمد على المواد العضوية إلى جانب الطاقة المستخدمة في التدفئة وكذلك في صناعة الادوية والمبيدات التي تستخدم في الزراعة الحديثة.

إن دراسة مكونات الاغذية وما تحوية من مواد أروماتية عضوية أدت إلى تحسين الصناعات الغذائية فضلاً عن الاسمدة العضوية وهي مركبات عضوية معقدة تشمل الكربوهيدرات والبروتينات والزيوت. إن الاستعمال والاعتماد الواسع المستمران على المركبات العضوية في مجالات الحياة كافة أديا إلى التوسع في بناء المصانع لإنتاج ما نحتاجه من مركبات عضوية مختلفة إلا إنه هناك بعض من المبيدات التي تسبب أمراضاً مختلفة قد تم حضرها من الاستعمال، لأنها تنتقل من خلال تلوث التربة إلى الإنسان والحيوان والنبات ومثال على ذلك مبيدات الـ (DDT).

أن العلاقة بين الانسان والمواد العضوية، قديمة ومنذ أن اكتشف الإنسان النار والحضارات البابلية أو السومرية أو المصرية كلها زاخرة بذلك ومن الأمثلة على ذلك هو تحضير المركبات العضوية كالأصبغ والكحولات وحامض الخليك إضافة إلى أن المسلمون استعملوا الاعشاب لاحتوائها على مركبات عضوية طبيعية في معالجة المرض.

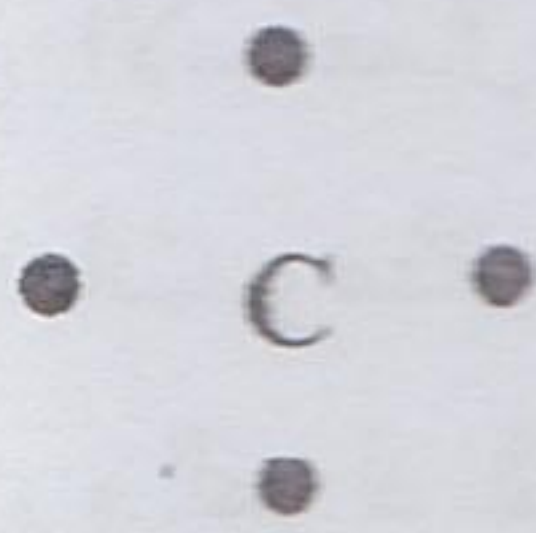
بدأ العلماء التفريق بين المركبات العضوية واللاعضوية بسبب الحصول على هذه المركبات من الكائنات الحية سميت بالعضوية أما المركبات اللاعضوية فهي تلك التي يمكن الحصول عليها من أي مصدر غير حي. إلا أنه ما بين القرن الثاني عشر وبداية التاسع عشر تم تحضير العديد من المركبات العضوية من أخرى لاعضوية إذا قام العالم وولر (Wohler) بتحضير مركب اليوريا من التبخير المائي لسيانيت الأمونيوم:



ويتضح مما جاء في هذه المقدمة دراسة الكيمياء العضوية لفروع العلوم الزراعية جميعها من قبل طالب كلية الزراعة أو أي كلية تطبيقية أخرى مما تجعله مؤهلاً لحل المشاكل المتعلقة بذلك.

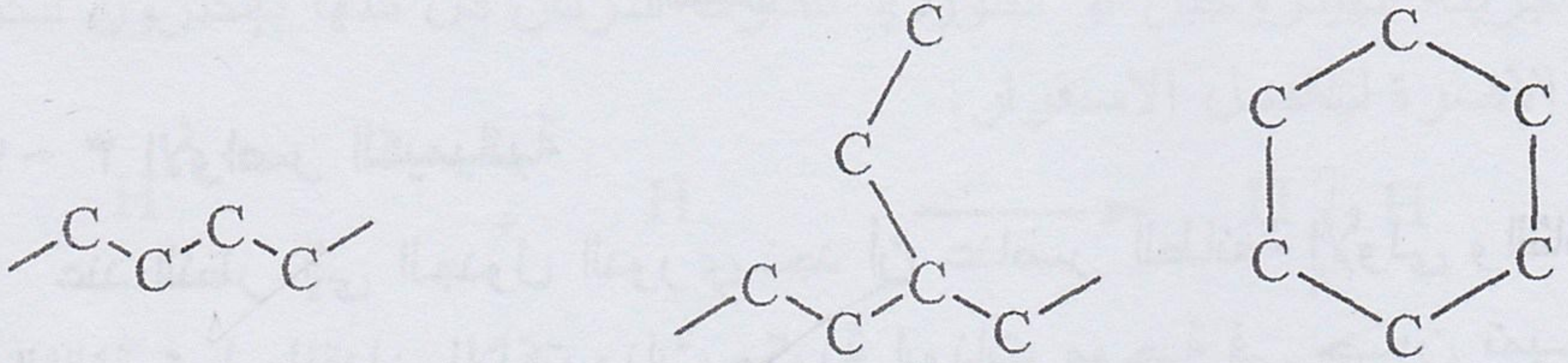
٢-١ خواص ذرة الكربون

عنصر الكربون له خواص فريدة إذ إن موقعه في المجموعة الرابعة من الدور الثاني وعند العدد الذري ستة في الجدول الدوري إثتان من الإلكترونات تشكل المدار الأول تاركة أربعة إلكترونات حرة في المدارات الباقية.



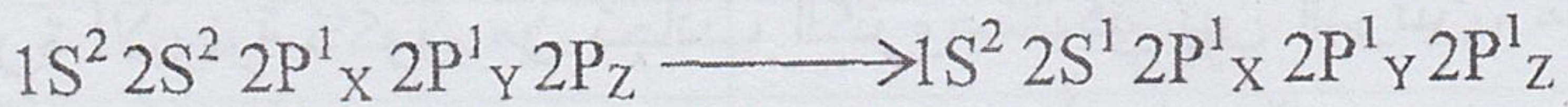
إذ إن الرمز C هو ذرة الكربون والنقاط هي الإلكترونات الخارجية الباقية. ولكون مدار التكافؤ لذرة الكربون يحتاج إلى ثمانية إلكترونات لتصل الذرة إلى حالة الاستقرار وعليه تكون ذرة الكربون رباعية التكافؤ.

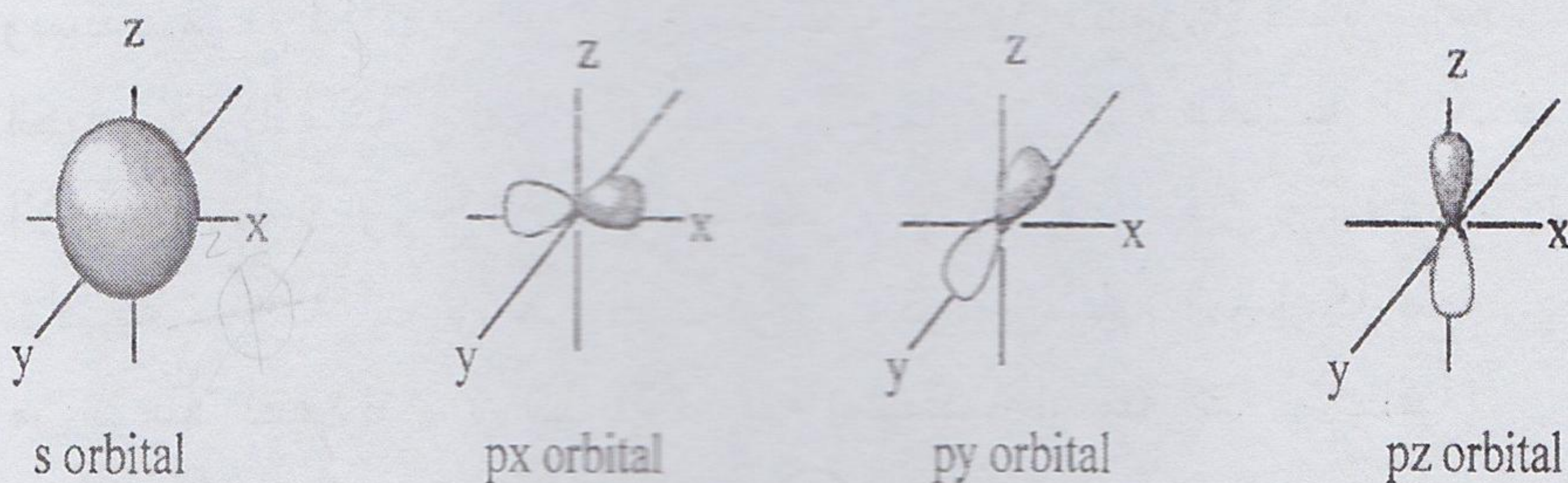
وبسبب موقع ذرة الكربون في منتصف الجدول الدوري فإن السالبية الكهربائية (السالبة والموجبة) تكون ضعيفة ففي هذه الحالة العناصر الأخرى تشارك زوج الإلكترونات ليس بوساطة التحصيل أو فقدان. ولها خاصية مذهشة أخرى هي قدرة ذرات الكربون على المشاركة مع ذرات من نوعها نفسه لتكوين سلسلة طويلة (مستقيمة أو متفرعة أو حلقية).



ولهذا السبب تستطيع ذرات الكربون تكوين مركبات كبيرة وجديدة باستمرار. أما التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون ففي الغالب تكون المدارات الذرية S, P موجودة في المركبات العضوية بشكل رئيس ويكون المدار S دائرياً تتوسط نواة الذرة أما مدارات P فإنها تكون على شكل فصين متقابلين تقع النواة بين الفصين.

هناك ثلاثة مدارات لـ (2P) هي $2P_x, 2P_y, 2P_z$ ، موضحة في الشكل (١-١) وهذه موجهة عمودياً الواحدة على الأخرى في الفراغ ولها طاقة متساوية، وبما أن ذرة الكربون لها أربعة إلكترونات في المدار الخارجي فسوف ينتقل أحد الإلكترونات من مدار 2S إلى 2P ليتملى وبصورة أحادية وثلاثية الأبعاد في أدناه:-





الشكل (١-١)

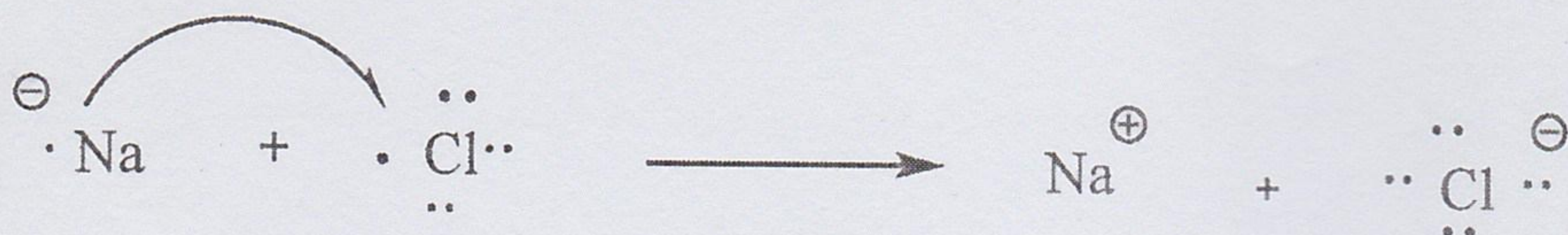
١- ٣ الأواصر الكيميائية

عند النظر إلى الجدول الدوري نجد أن عناصر الطائفة الأولى والثانية والثالثة تميل لفقدان الإلكترونات مكونة أيونات موجبة في حين تميل عناصر الطائفة الخامسة والسادسة والسابعة إلى اكتساب الإلكترونات وتكوين أيونات سالبة.

أما العناصر في وسط الجدول الدوري فلا تميل لاكتساب أو فقدان الإلكترونات مثل ذرة الكربون وعليه لا يعطي أيوناً موجباً أو سالباً. وأولى هذه الأفكار عن طبيعة التآصر وضعت من قبل العالمين لويس وكوسال في القرن التاسع عشر إذ اقترحا نوعين من الأواصر هما:

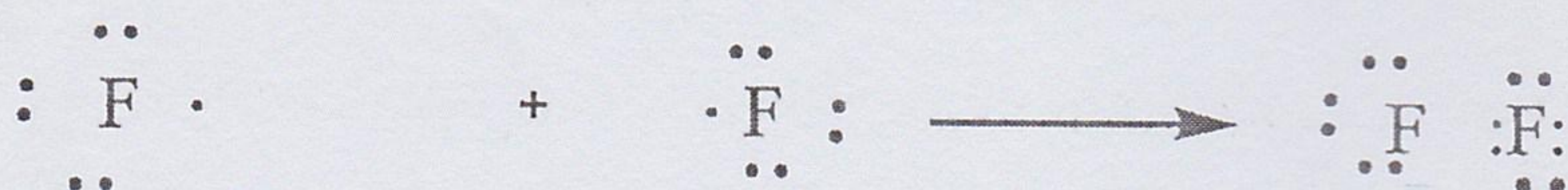
أ- الأصرة الأيونية

تتكون من عنصرين مختلفين بالسالبية الكهربائية تتضمن انتقال الكترون واحد من ذرة عنصر لتصبح الذرة موجبة الشحنة وتدعى Cation إلى الذرة الأخرى تصبح سالبة الشحنة وتدعى Anion ولذا فإن الأصرة الأيونية تتكون من تجاذب الكتروستاتيكي بين الذرتين. مثال على ذلك تفاعل ذرة الصوديوم مع الكلور وتكون أيونات الصوديوم والكلوريد المتماسكة بوساطة التجاذب الكتروستاتيكي بين أيون الصوديوم الموجب وإيون الكلوريد السالب.



ب- الأصرة التساهمية

عند اتحاد ذرتين متشابهتين في السالبية الكهربائية فلا يتم انتقال الكترونات من احدى الذرتين إلى الأخرى كما هو الحال عند تكوين جزيئة الهيدروجين أو الفلور إذ تشارك الذرتان كل منها بإلكترون لتكوين الأصرة ليحصل الاستقرار.



أما في المركبات العضوية فلذرة الكربون قابلية على تكوين أربعة أواصر تساهمية وذلك لكون الغلاف الخارجي لهذه الذرة يحتوي على أربعة الكترونات ولكي يصل إلى حالة الاستقرار تميل ذرة الكربون لتكوين أواصر تساهمية مع ذرات كاربون أخرى فضلاً عن عناصر أخرى شائعة كالهيدروجين والهالوجين والأوكسجين والكبريت والنيتروجين، كما مبين في الجدول (١-١).

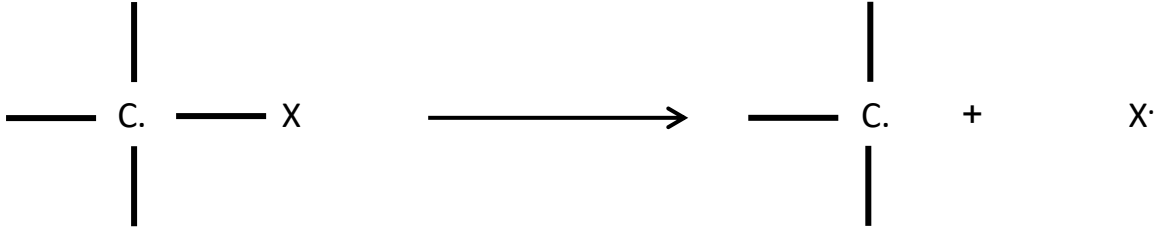
الجدول (١-١) عدد الأواصر التساهمية لبعض العناصر

العنصر	عدد الأواصر التساهمية
C	٤
N	٣
S, O	٢
H	١
F, Cl, Br, I	١

1-4 الميكانيكية المحتملة لتفكيك الاصرة التساهمية

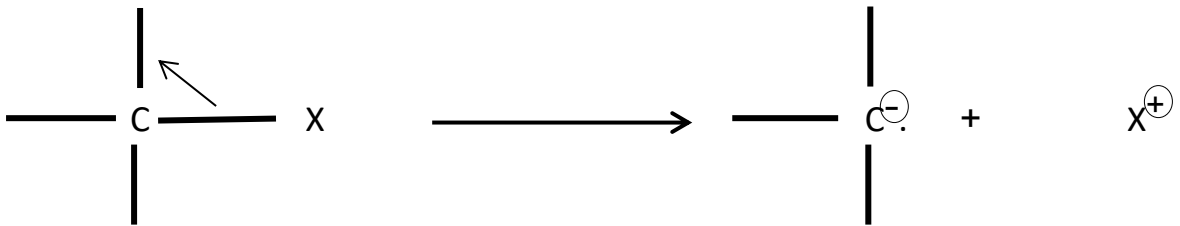
تتضمن معظم التفاعلات التي تشاهد في الكيمياء العضوية تكسيرا او تكويناً للاواصر C-X وهناك ثلاث طرائق محتملة لكسر الاصرة وهي :

أ- يمكن ان تنقسم الاصرة ويحتفظ الكربون بالكترون واحد ويصبح جذر حر وتغادر الذرة الاخرى كجذر حر ايضا.

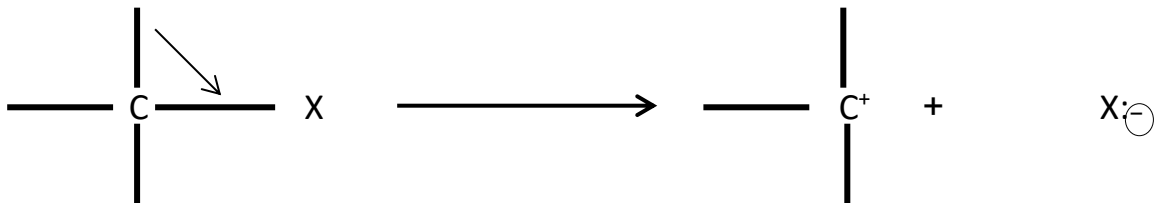


الجذور الحرة

ب- يمكن ان تحتفظ الكربون بزوج من الالكترونيات ليكون سالب الشحنة ويدعى كاربنيون Carbanion . ويترك الذرة الاخرى بدون الكترونيات.

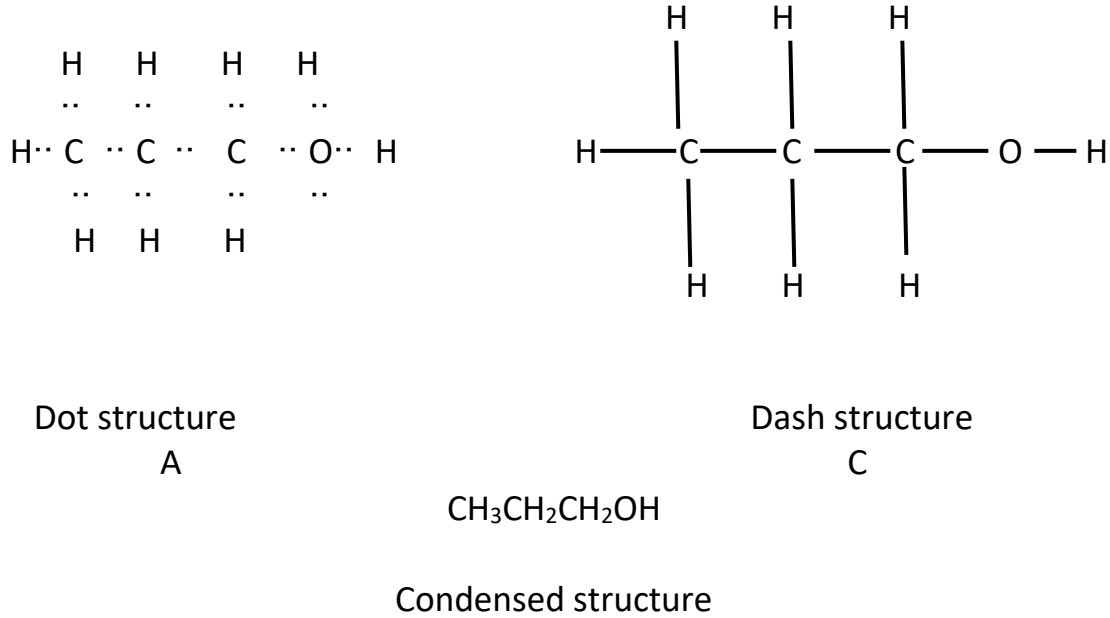


ج - يمكن ان تاخذ الذرة الاخرى زوج الالكترونيات تاركا الكربون يعاني من نقص في الالكترونيات فتظهر الشحنة الموجبة وعندئذ يسمى ايون كاربونيوم Carboniumion .



1-5 الصيغة التركيبية

تستعمل عدة طرائق في كتابة الصيغة الكيميائية للمركبات العضوية التي تبين تفصيليا كيفية ارتباط الذرات بعضها مع بعض وترتيب هذه الذرات في الجزيئة . والانواع الاكثر شيوعا في كتابة الصيغ موضحة في الشكل (1-2).



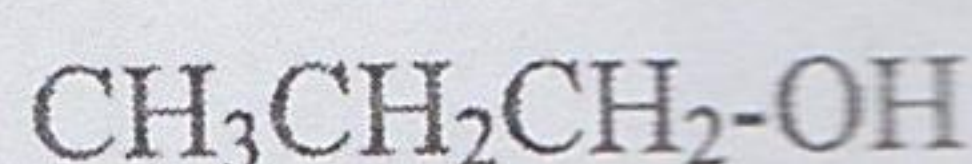
B

الشكل (1-2) (A) صيغة توضح الكتلونات التكافؤ جميعها . (B) صيغة مبسطة وواضحة. (C) توضح مسقط الاواصر بخطوط

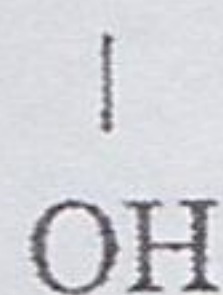
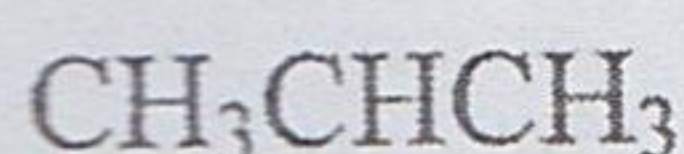
في الشكل (1-2) صيغة A توضح الكتلونات التكافؤ جميعها وهذه الطريقة بطيئة اما في الطرق الاخرى (C,B) فتكون اكثر قبولا وفهما وسهلة الكتابة.

ان الصيغ التركيبية للمركبات توضح لنا طريقة ارتباط الذرات مع بعضها في الجزيئة وهذه ستظهر لنا مركبات ذات صيغ جزيئية متشابهة

إلا إنها تختلف بالارتباط ما بين الذرات وتسمى هذه الحالة بالايزوميرات أو المتجانسات.

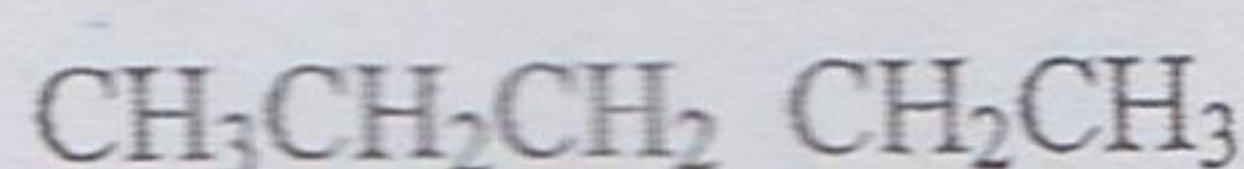
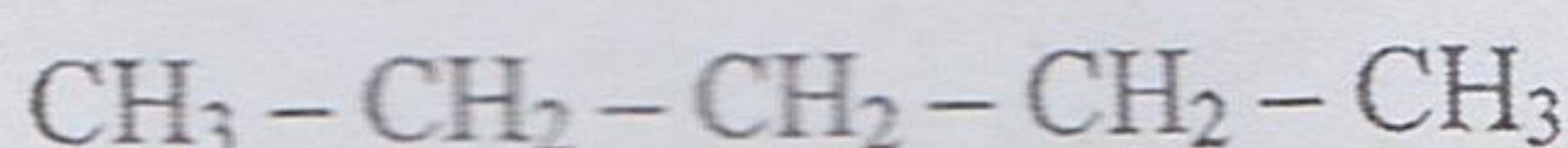


كحول البروبيل

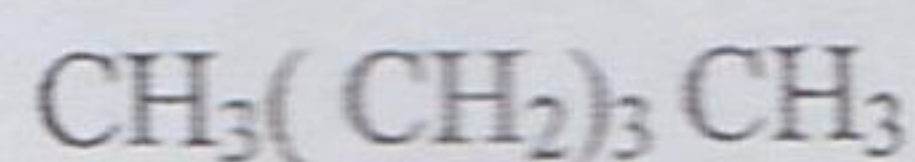


كحول الايزوبروبيل

ومما تقدم نستنتج بأن الصيغة الخطية هي أبسط وأسرع الطرائق وأسرعها في كتابة الصيغة التركيبية بالرغم من أن ذرات الكربون والهيدروجين واقعة في مستوى واحد (مستوى الورقة)، كما أن الزوايا حول ذرة الكربون تبدو قائمة والحقيقة هي ليست كذلك. فالتمثيل ذا الأبعاد الثلاثة يكون مفيداً في حالات كثيرة ولكن في الاستعمالات الاعتيادية يمكن اختصارها وتبسيطها بأشكال عديدة ففي مركب البنزان مثلاً يمكن رسم الصيغ الآتية:

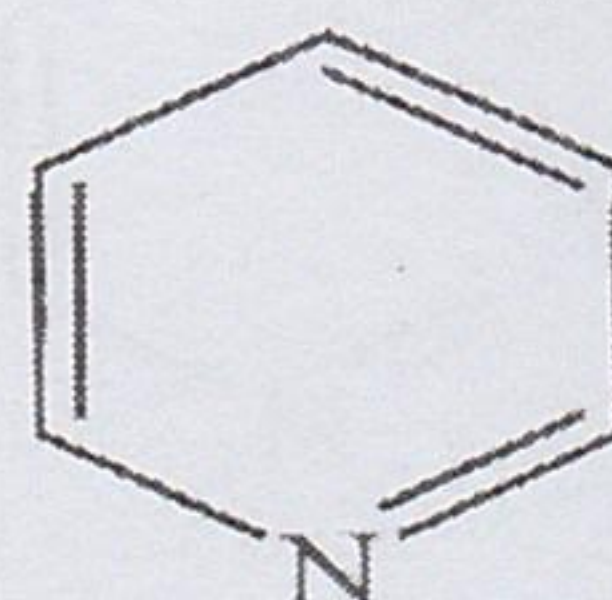
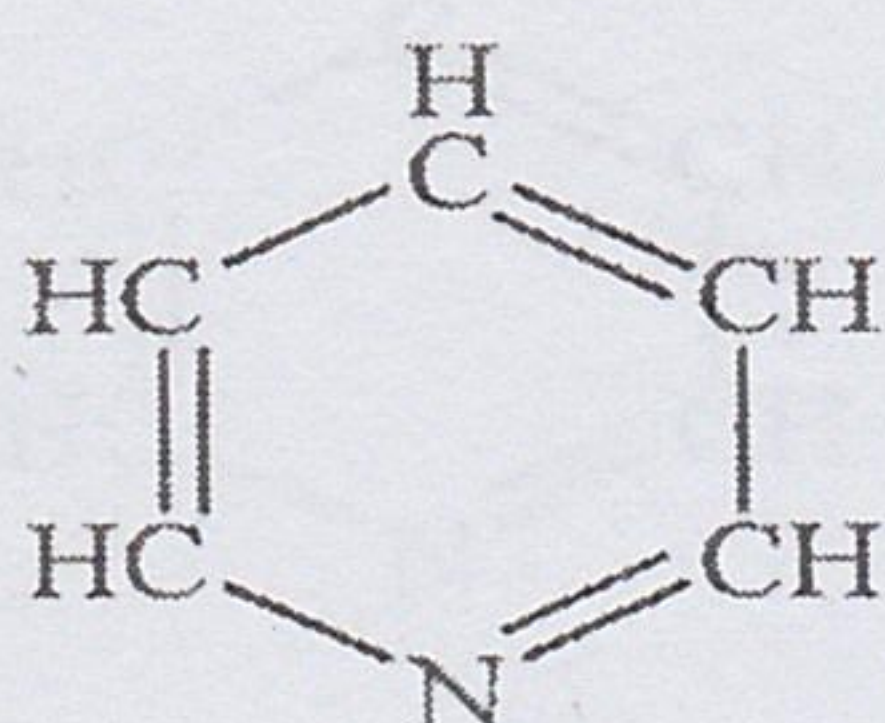
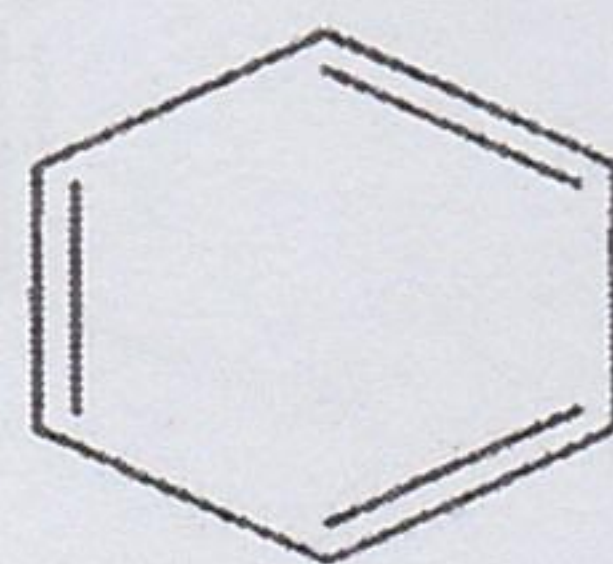
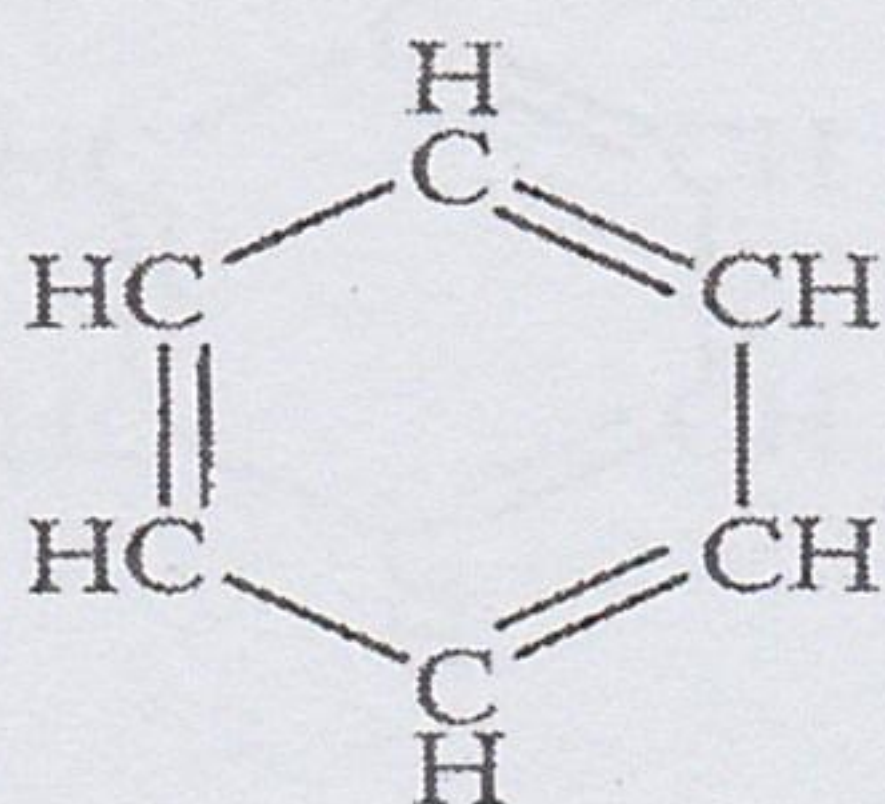
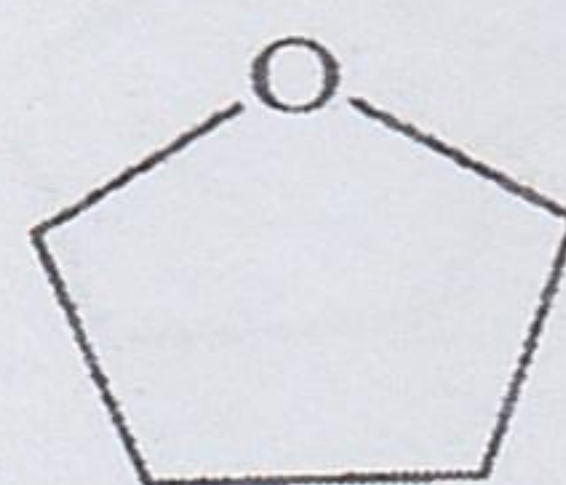
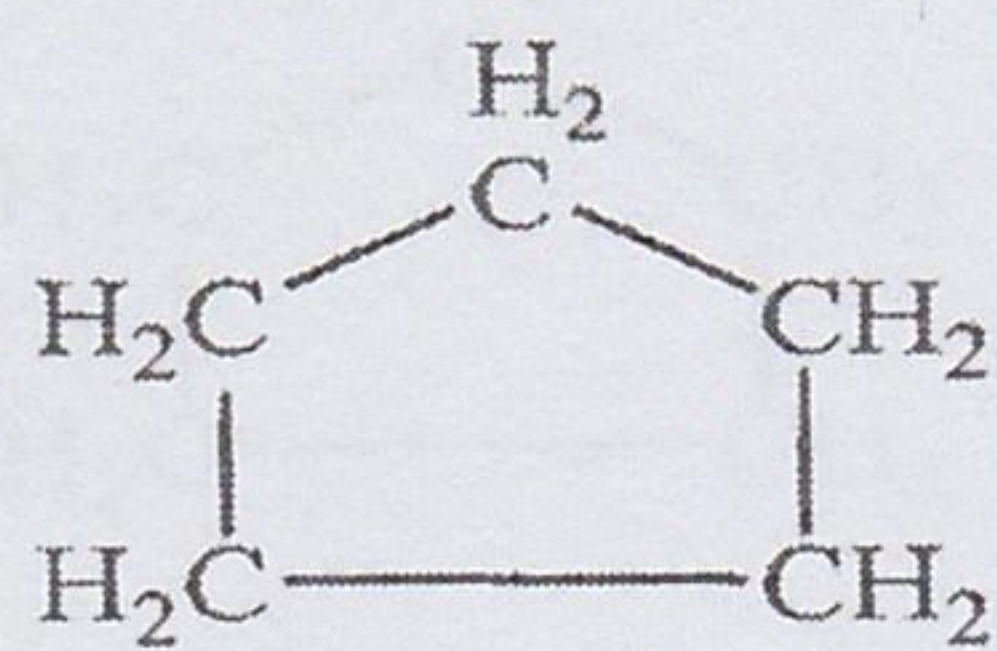


أو



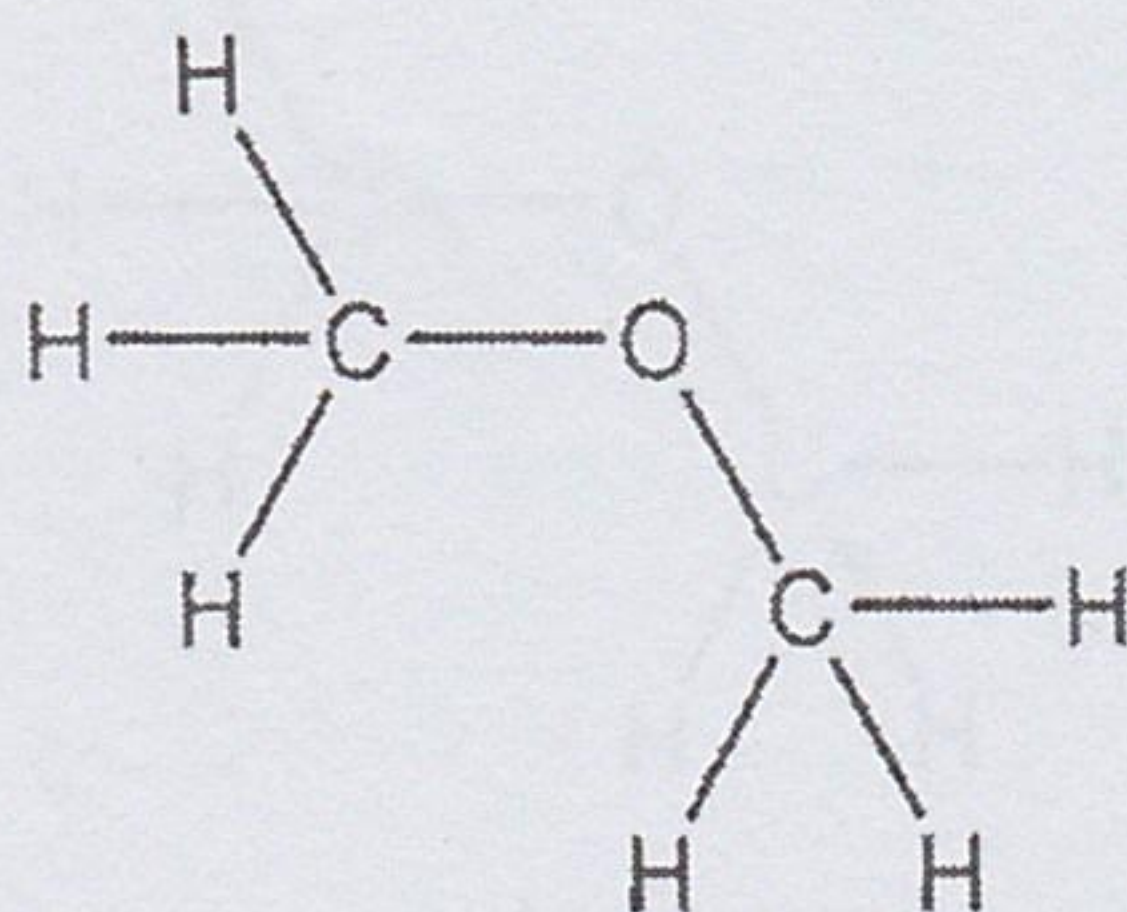
أو

وفي معظم الأحيان تحذف أوامر الهيدروجين ولكنها تعد موجودة أما الذرات الأخرى غير الكربون والهيدروجين فإنها تكتب ضمن الجزيئة.

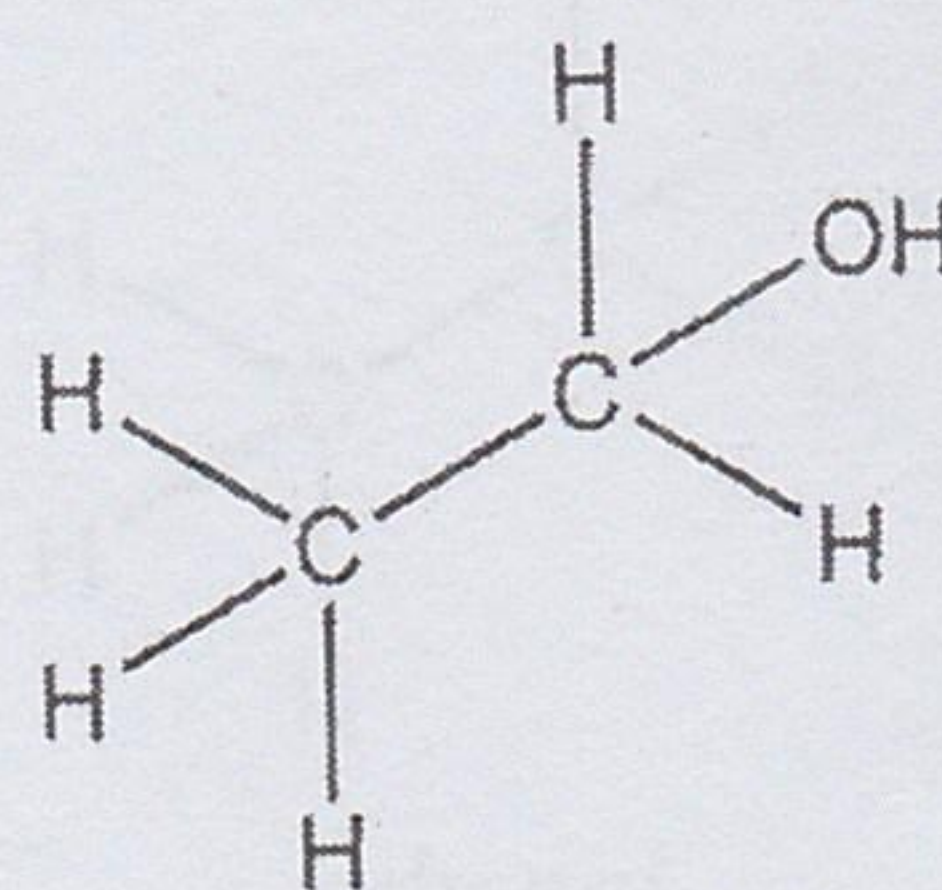


٦ - ١ التشابه الأيزوميري أو التناظري

تدعى المركبات ذات الصفات الكيميائية والفيزيائية المختلفة والتي لها الصيغة الجزيئية نفسها بالنظائر isomer أو المتجانسات فهي مركبات لها الصيغة الجزيئية نفسها لكنها تختلف في الصيغة التركيبية مثال ذلك المركب ذو الصيغة الجزيئية $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ إذ يمكن تمثيله بصيغتين تركيبيتين ونحصل على نوعين مختلفين من المواد الكيميائية أحدهما كحول وهو سائل درجة غليانه (78°M) والآخر أثير وهو غاز درجة غليانه (-24°M).

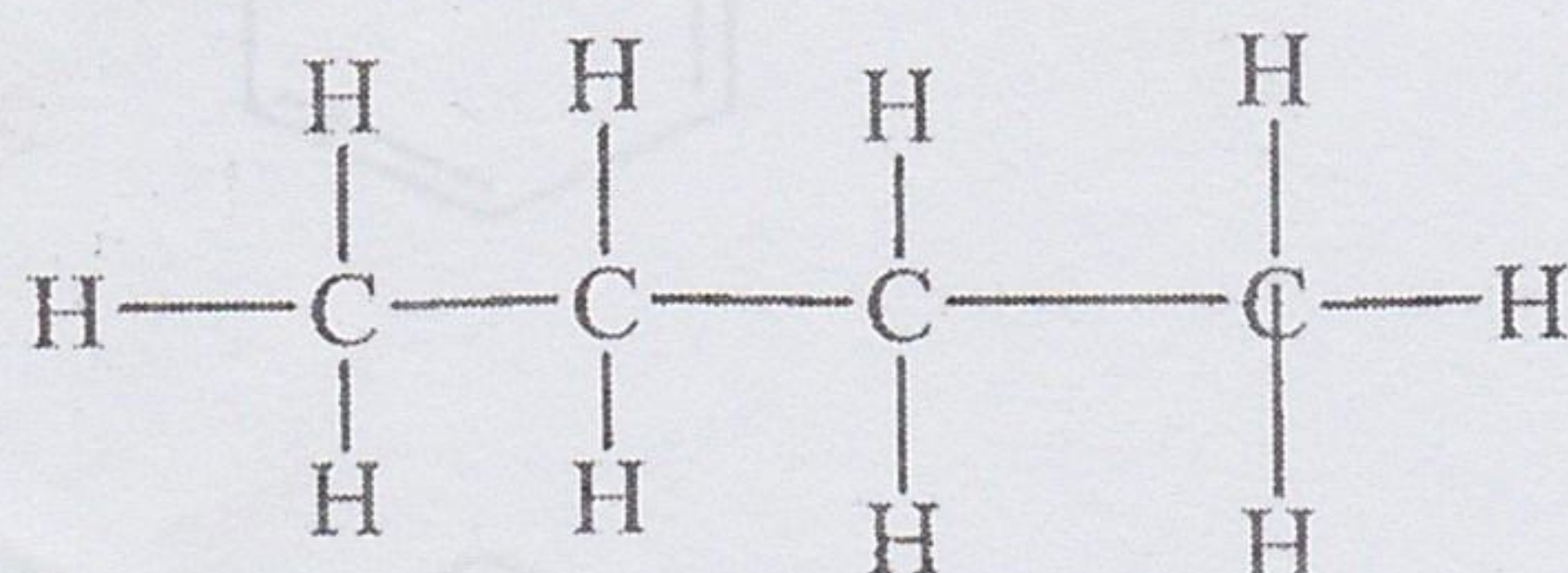


ether

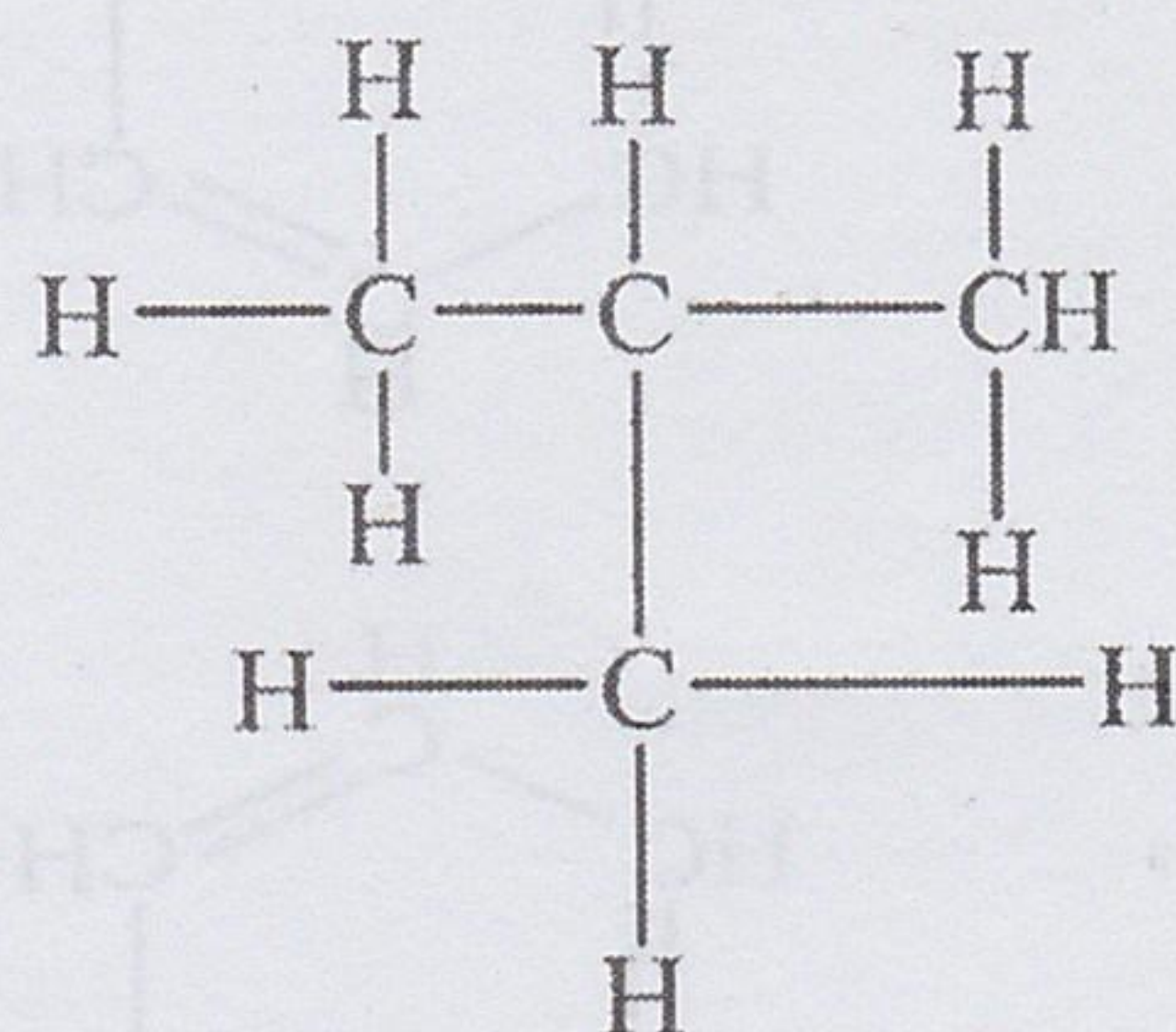


ethanol

وكذلك في الهيدروكربونات المشبعة فالمركبات الثلاثة الأولى الميثان والايثان والبروبان لا تظهر فيها حالة الايزوميرزم أما في البيوتان C_4H_{10} فهناك احتمالان لارتباط الذرات بعضها مع بعض، الاحتمال الأول على شكل سلسلة مستمرة والاحتمال الثاني على شكل سلسلة متفرعة وبذلك سيكون لدينا مركبان مختلفان تماماً بالخواص العامة.

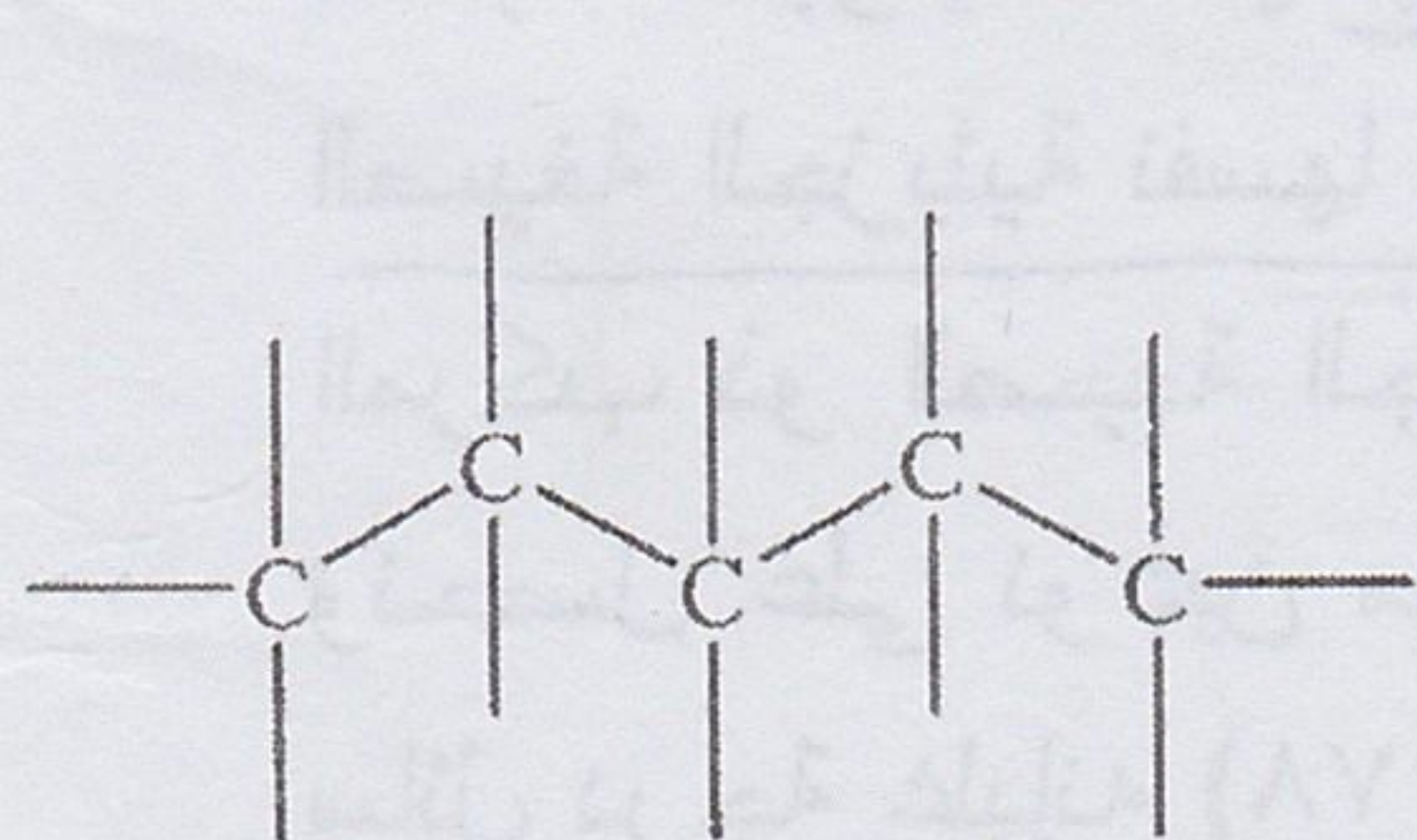


بيوتان اعتيادي

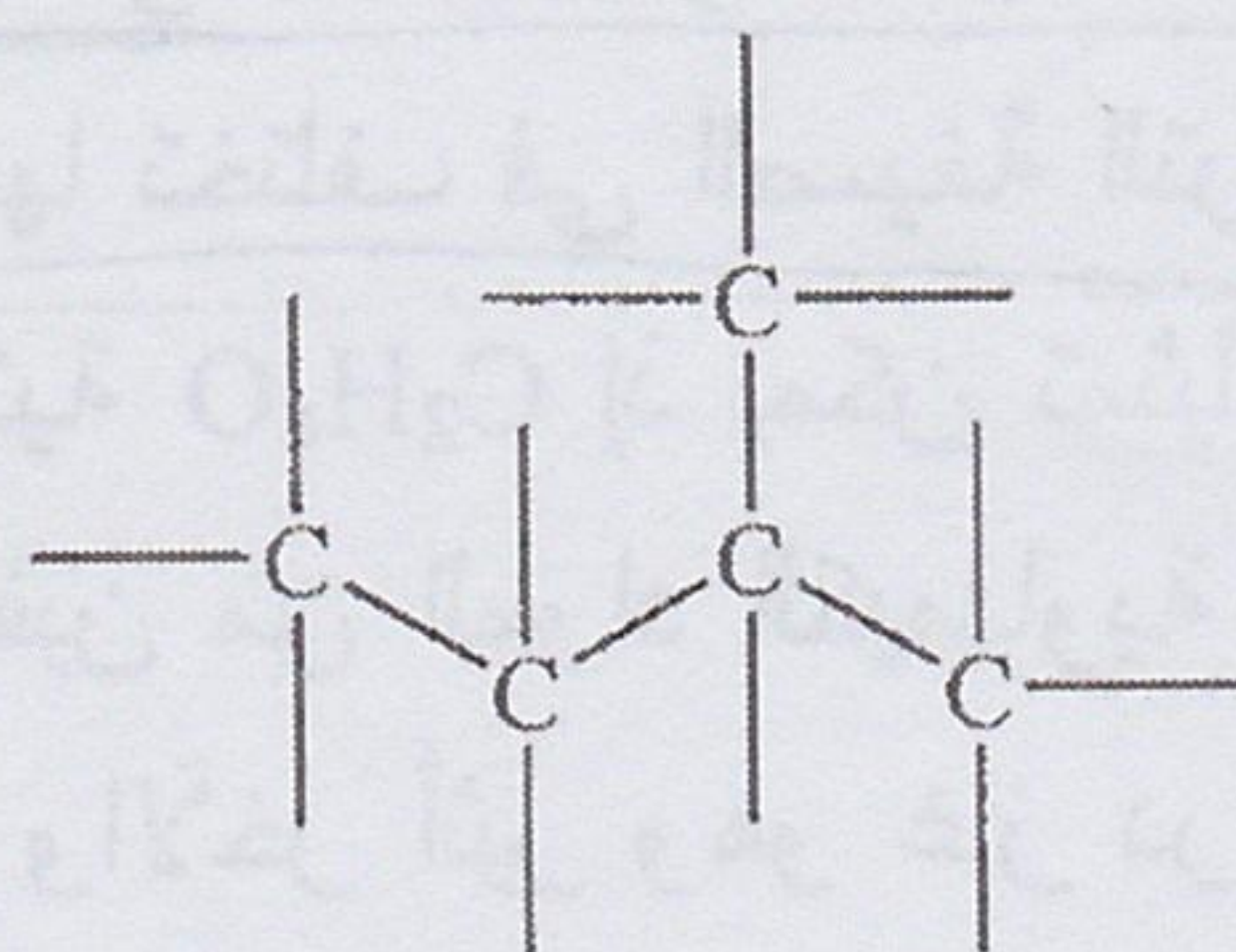


بيوتان ثلاثي

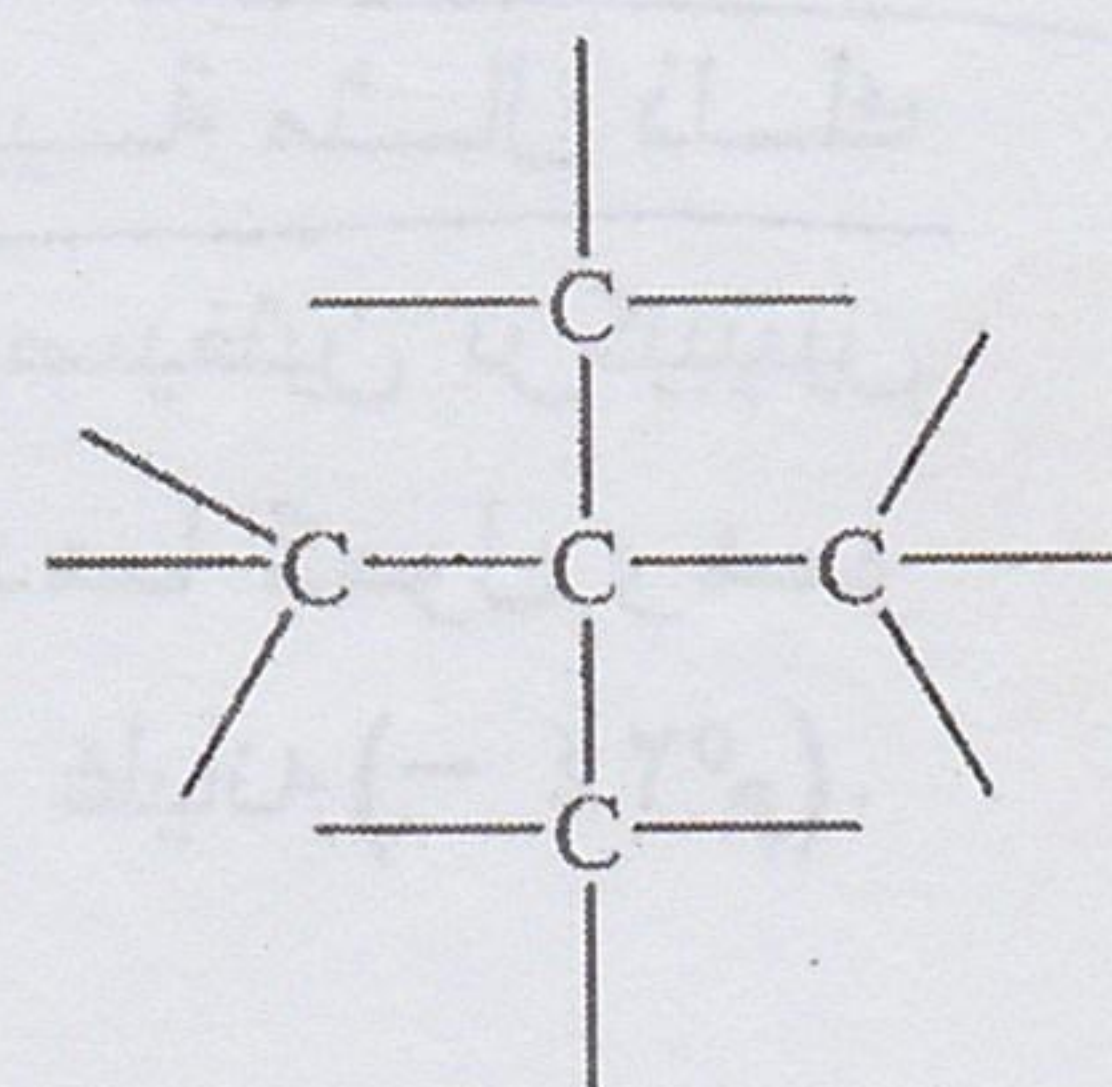
وصعوداً كلما يزداد عدد ذرات الكربون تزداد احتمالية اتصال الذرات مع بعضها ولذلك فالبنتان لديه ثلاثة ايزوميرات يمكن كتابتها على النحو الآتي:



بنتان اعتيادي



ايزوبنتان



نيوبنتان

١-٧ التهجين حول ذرة الكربون

ان ذرة الكربون ترتبط بأربع ذرات بوساطة أربع أواصر أحادية تساهمية، أو يمكن أن تتصل بثلاث ذرات بوساطة أصرتين مفردتين وأصرة مزدوجة، كما يمكن للكربون ان يرتبط بذرتين بوساطة أصرة مفردة وأصرة ثلاثية. فعندما يرتبط الكربون بأربع ذرات بوساطة أربعة أزواج من الالكترونات نجد أن أحسن ارتباط وأكثر استقراراً وثباتاً عندما تكون الالكترونات الأربع لذرة الكربون لها مدارات متشابهة الاشكال وتدعى مدار sp^3 المهجن التي هي ناتجة من مزج واحد من مدار s وثلاثة من مدارات p . أما إذا ارتبطت ذرة الكربون بثلاث ذرات أخرى فإن التهجين سيكون من نوع sp^2 كما هو الحال في مركب مثل الأثيلين $CH_2 = CH_2$ إذ إن كل مدار من ذرة كربون يتطابق مع مدار الذرة الأخرى لينتج عنه أصرة واحدة هي أصرة سيكما (σ) أما تطابق مداري p المتوازيين فيعطيان أصرة ثانية تدعى أصرة باي (π) وفيها تقع الكثافة الإلكترونية أعلى المستوى المتكون من تكوين الأصرة الأحادية وأسفله. أما إذا ارتبطت ذرة الكربون بذرتين أخريين كما في مركب مثل الأستيلين $CH \equiv CH$ فإن التهجين سيكون من نوع sp وزاوية الأصرة ستكون 180° درجة. وتنتج عن تطابق مدارات p أصرتان هما π_1 ، π_2 العموديتان وبذلك تكون بين ذرتي الكربون أصرة ثلاثية. والترابط في المركبات العضوية مبين في الجدول (١-٢).

الجدول (١ - ٢) الترابط في المركبات العضوية

عدد الذرات المرتبطة بذرة الكربون المركزية

٢	٣	٤	مثال
SP	SP ²	SP ³	التهجين
خطي (مستقيم) °A ١٨٠	مثلث °١٢٠	هرم رباعي السطوح °A ١٠٩,٥	الهندسة
°١٨٠	°١٢٠	°١٠٩,٥	زوايا الآصرة
١ أحادية ١ ثلاثية	١ أحادية ١ ثنائية	٤ أحادية	نوع الأواصر حول ذرة الكربون
١ سيكما ١ سيكما، ٢ باي	٢ سيكما ١ سيكما، ١ باي	٤ سيكما	المدارات الجزيئية
A° ١,٢٠	A° ١,٣٤	A° ١,٥٤	طول الآصرة بين نرتي كربون
٢٠٠ كيلو سرعة/ مول	١٤٦ كيلو سرعة/ مول	٨٣ كيلو سرعة/ مول	طاقة آصرة كربون - كربون

٨ - ١ المجاميع الفعالة

لغرض دراسة المركبات العضوية ولكثرة عددها الذي يزيد على المليون مركب فإنها تقسم إلى أعداد قليلة نسبياً من العوائل الصغيرة معتمداً على وجود مجاميع فعالة فيها والتي تعرف بأنها ذلك الجزء من الجزيئية التي تحدث عليها التفاعلات الكيميائية، كما تعكس الصفات الفيزيائية والكيميائية للعديد من المركبات فعلى سبيل المثال أن المجموعة الفعالة في الألكينات هي الأصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون $C=C$ وعند دراسة التفاعل لهذه الألكينات سوف نجد معظم التفاعلات تحدث على الأصرة المزدوجة ويمكن القول نفسه بالنسبة للمركبات العضوية المصنفة إلى عوائل على وفق مجاميعها الفعالة وعلى وفق ما مبين بالجدول (١ - ٣) في ادناه:

الجدول (١ - ٣) أصناف المجاميع الفعالة

اسم المركب	الصيغة العامة	المجموعة الفعالة
الكانات	$R-H$	$C-H, C-C$
الكينات	$R-CH=CH_2$ $R-CH=CH-R$	$C=C$
الكائينات	$CH \equiv C-R$ $RC \equiv C-R$	$-C \equiv C-$
المركبات الأروماتية	$Ar-H$	الحلقة الأروماتية
هاليدات الألكيل	$R-X$	$-C-X-$
الكحولات	$R-OH$	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $
الاثيرات	ROR	$-C-O-C-$

ملحق بالجدول (١ - ٣) أصناف المجموعات الفعالة

اسم	الصيغة العامة	المجموعة الفعالة
أمينات	$\begin{array}{c} R-NH_2 \\ R_2NH \\ R_3N \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-NH_2 \\ \\ H \end{array}$
الدهيدات	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-C-R \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-R \end{array}$
كيتونات	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-R \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -H_2C-C-CH_2- \end{array}$
أحماض كاربوكسيلية	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-O-H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O-H \end{array}$
إسترات	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-O-R \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O-C-H_2- \end{array}$
أميدات	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-N-H \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-N-H \\ \\ H \end{array}$

١ - ٩ الأسئلة

س ١: عرف بما يأتي مع ذكر الأمثلة إن وجدت:
المدار - رابطة تساهمية - رابطة سيكما - رابطة (π) باي.

س ٢: ارسم تركيب كل مما يأتي باستخدام المدارات الذرية المهجنة.
أ- HF ب- NH_3 ج- BF_3

س ٣: ارسم صيغة تركيبية إفتراضية لمركب يحتوي على:

١- ذرة كربون وهيدروجين ونيتروجين.

٢- ذرة كربون وهيدروجين وكبريت.

٣- ذرة كربون وهيدروجين وأوكسجين.

٤- ذرة كربون وهيدروجين وهالوجين.

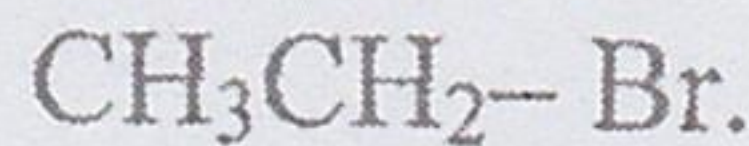
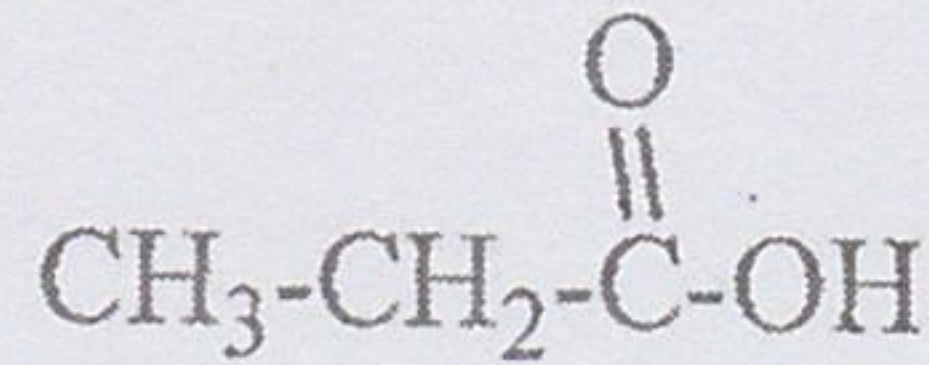
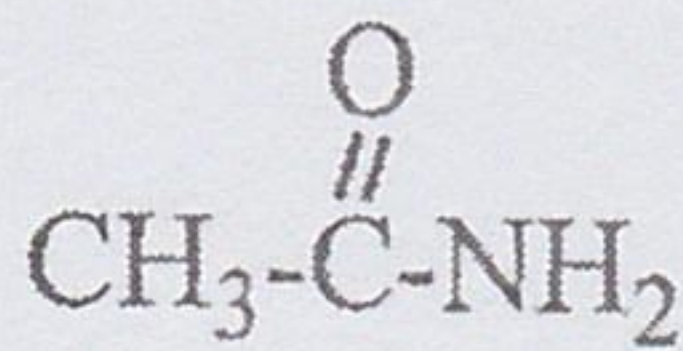
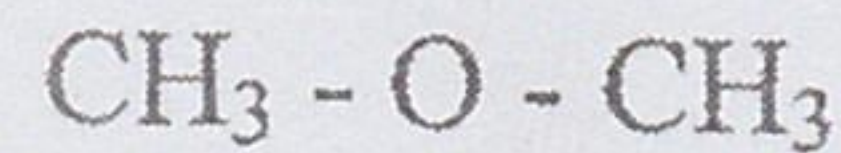
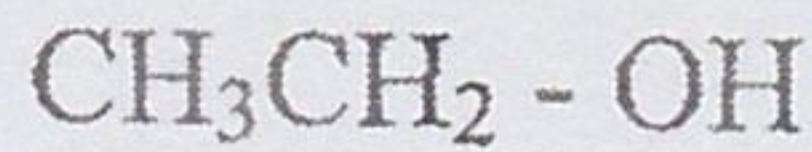
٥- ذرة كربون وهالوجين فقط.

س ٤: ما هو الفرق بين الروابط التساهمية والروابط الايونية؟

س ٥: عرف بالمصطلحات الآتية:

- ١- أيون كاربنيوم Carboniumion . ٢- جذر حر.
٣- أيون كاربانيون Carbanion . ٤- المجموعة الفعالة.

س ٦: عين المجموعة الفعالة واذكر اسم المجموعة في المركبات الآتية:



الفصل الثاني

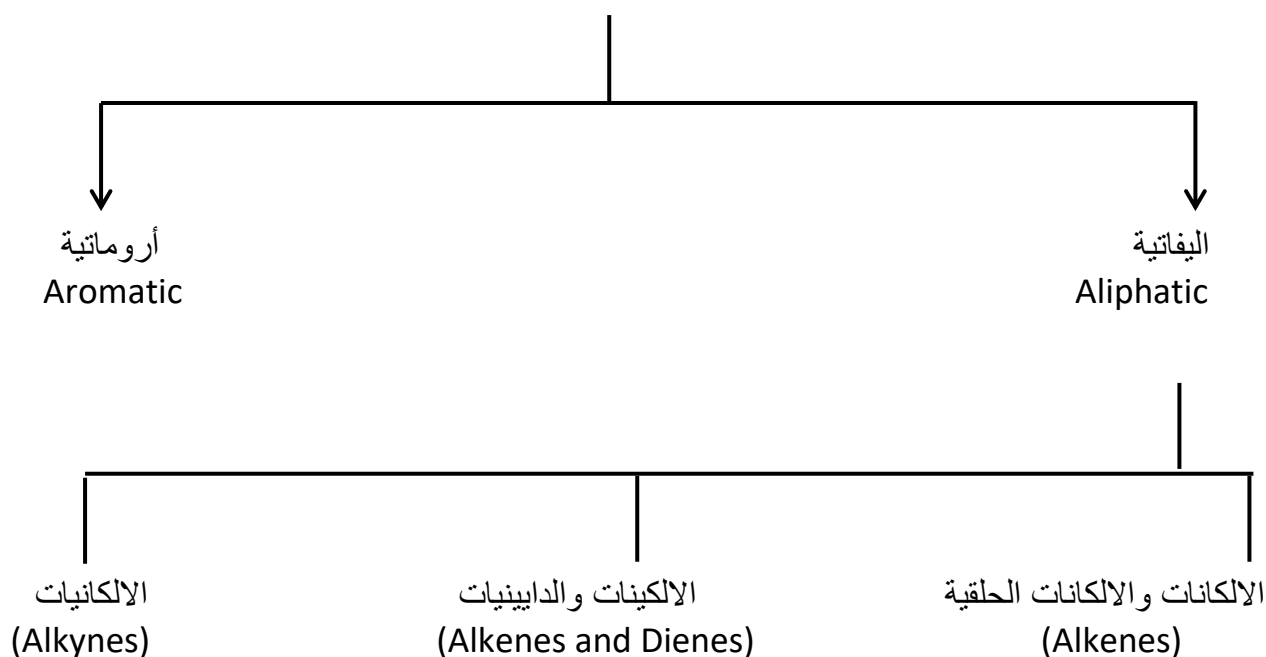
الهيدروكربونات المشبعة (الالكانات)

١-٢ المقدمة

إن البترول والغاز الطبيعي يعدان المصدر الرئيس لتجهيز نسبة عالية من الطاقة التي نحتاجها وهما غنيان بالمركبات العضوية. إن مكوناتهما الرئيسة هي الهيدروكربونات المشبعة. ولكن هذه المركبات عديمة الفعالية نسبياً فقد عرفت بالبرافينات وهي قليلة الميول للكمياويات الأخرى. ومن خلال البحوث فقد تم تحويل هذه المركبات بواسطة عمليات عديدة إلى مركبات عضوية ذات فائدة صناعية وكذلك فإن هذه المواد تستخدم كوقود للمحركات المتعددة كالسيارات والطائرات وغيرهما.

فالغاز الطبيعي الذي يستخدم بصورة كبيرة بوصفه وقود يتركب أصلاً من غاز الميثان الذي هو أبسط الهيدروكربونات المشبعة والتي تحتوي على الكربون والهيدروجين فقط. لذلك فيمكن اعتبار أن جميع المركبات العضوية المعقدة قد اشتقت منها وذلك باستبدال ذرات الهيدروجين بذرات أخرى أو مجاميع من هذه الذرات جميعها إنها تمثل جذور شجرة عائلة الكيمياء العضوية كما إنها ذات أهمية خاصة تعود إليها. على أساس التركيب تقسم عائلة الهيدروكربونات إلى قسمين رئيسين، ومنها إلى فروع أخرى وفق التركيب الكيمياوي لها:

الهيدروكربونات Hydrocarbons



ان الصيغة العامة للهيدروكربونات المشبعة هي C_nH_{2n+2} اذ تعني عددا صحيحا وهو عدد ذرات الكربون في الجزيئة . لهذا فان غاز الميثان CH_4 الذي هو ابسط الالكانات واصغرها اذ $(1 = n)$ والذي يمثل المكون الرئيس للغاز الطبيعي (97 %) ولبعض الكائنات الحية الموجودة في الاوحال والمستنقعات ومحتويات المجاري , ويعد من اخطر مسببات الحرائق في مناجم الفحم ويمكن رؤيته على شكل فقاعات تخرج من سطوح المستنقعات . الميثان غاز عديم اللون والرائحة عند درجة حرارة الغرفة وهو قليل الذوبان في الماء وشديد الذوبان في السوائل العضوية كالاثير والكحول وتعد صفاته الفيزيائية نموذجا لصفات المركبات الاخرى في عائلة الالكانات.

اما المركبات المتتالية او المتعاقبة في سلسلة الالكانات بعد الميثان فانه يزداد عدد ذرات الكربون والهيدروجين بمجموعة مثيلين (CH_2) ويمكن الاطلاع على المركبات العشرة الاولى بالجدول (1-2) ادناه:

الجدول (1-2) سلسلة مجموعة الالكانات

الصيغة التركيبية	الصيغة الجزيئية	الاسم
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH ₄	ميثان
CH ₃ CH ₃	C ₂ H ₆	ايثان
CH ₃ CH ₂ CH ₃	C ₃ H ₈	بروبان
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	C ₄ H ₁₀	بيوتان
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	C ₅ H ₁₂	بنتان
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	C ₆ H ₁₄	هكسان
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	C ₇ H ₁₆	هبتان
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	C ₈ H ₁₈	اوكتان
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	C ₉ H ₂₀	نونان
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	C ₁₀ H ₂₂	ديكان

2-2 مجاميع الالكيل (R)

ان مجاميع الالكيل تستعمل لاجل تسمية المركبات العضوية وهي ناتجة عن رفع ذرة هيدروجين من الالكان المقابل وبالامكان الحصول على اي نوع من مجاميع الالكيل. ولغرض التسمية ضرورة ان تحفظ هذه المجاميع لتسهيل عملية تسمية المركبات العضوية كما في الجدول (2-2) في ادناه.

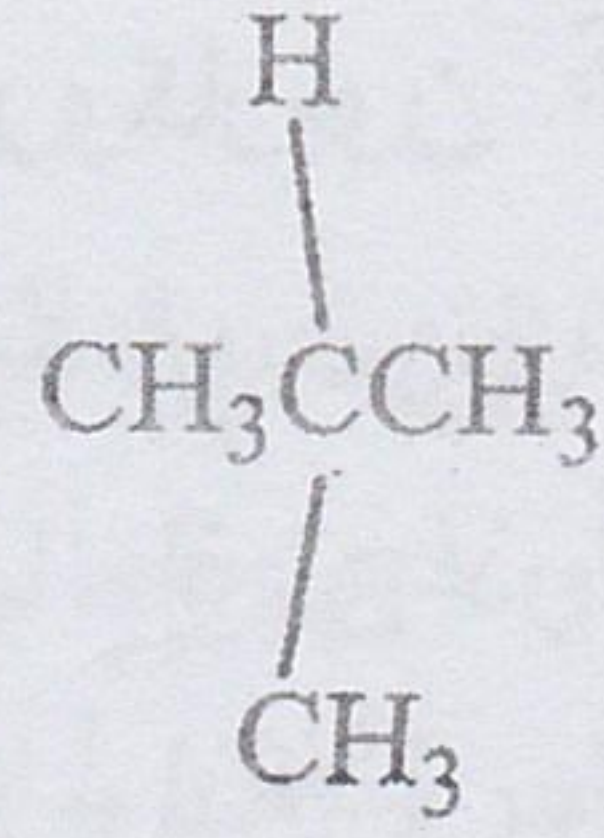
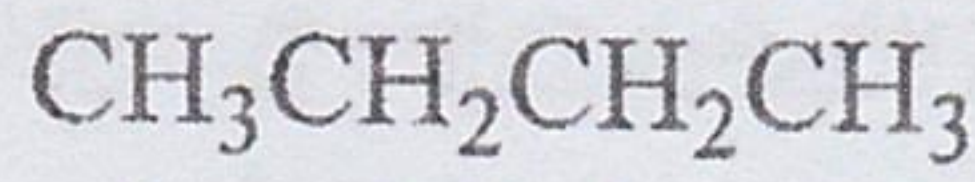
الجدول (٢ - ٢) : عدد من المجاميع الألكيلية

اسم المجموعة	R	الalkan
مثيل	CH ₃ -	CH ₄
أثيل	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₃
بروبيل	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ CH ₃
أيزوبروبيل	CH ₃ - CH - CH ₃ 	CH ₃ CH ₂ CH ₃
بيوتيل	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃
أيزوبيوتيل	CH ₃ CH ₃ -CH-CH ₂ -	CH ₃ CH ₃ -CH-CH ₃
ثلاثي بيوتيل	CH ₃ CH ₃ -C-CH ₂ - CH ₃	CH ₃ CH ₃ -C-CH ₃ CH ₃

ويمكن الاستفادة من الرمز (R) لتبسيط الصيغ الكيميائية في كثير من المركبات فمثلاً (R-OH) يطلق عليه الكحول و (R-NH₂) يطلق على تسميتها الأمينات.

٢ - ٣ الأيزوميرات في الألكانات

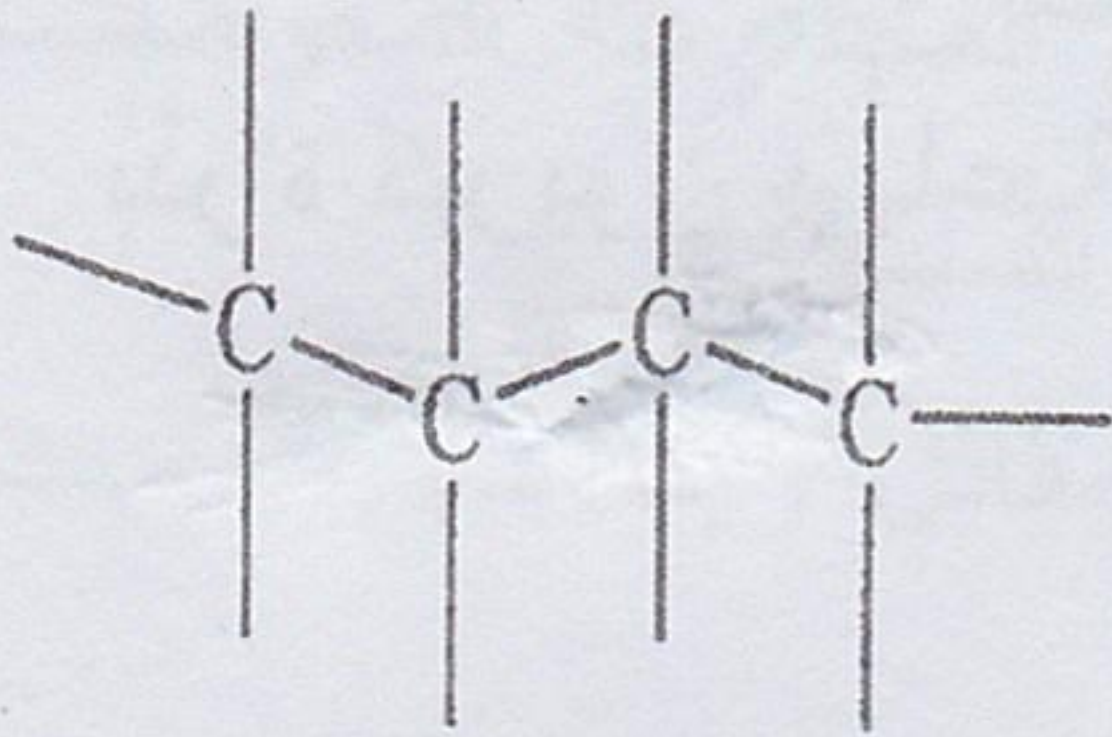
إن المركبات العضوية التي تتكون من ذرة كربون واحدة أو اثنتين أو ثلاث ليس لها أيزوميرات ولكن عند استبدال ذرة هيدروجين من البروبان مجموعة مثيل يؤدي إلى تكوين أكثر من تركيب واحد إذ إن استبدال الهيدروجين الطرفي للبروبان يعطي البيوتان الاعتيادي أما استبدال الهيدروجين الوسطي فيعطي الأيزوبيوتان.



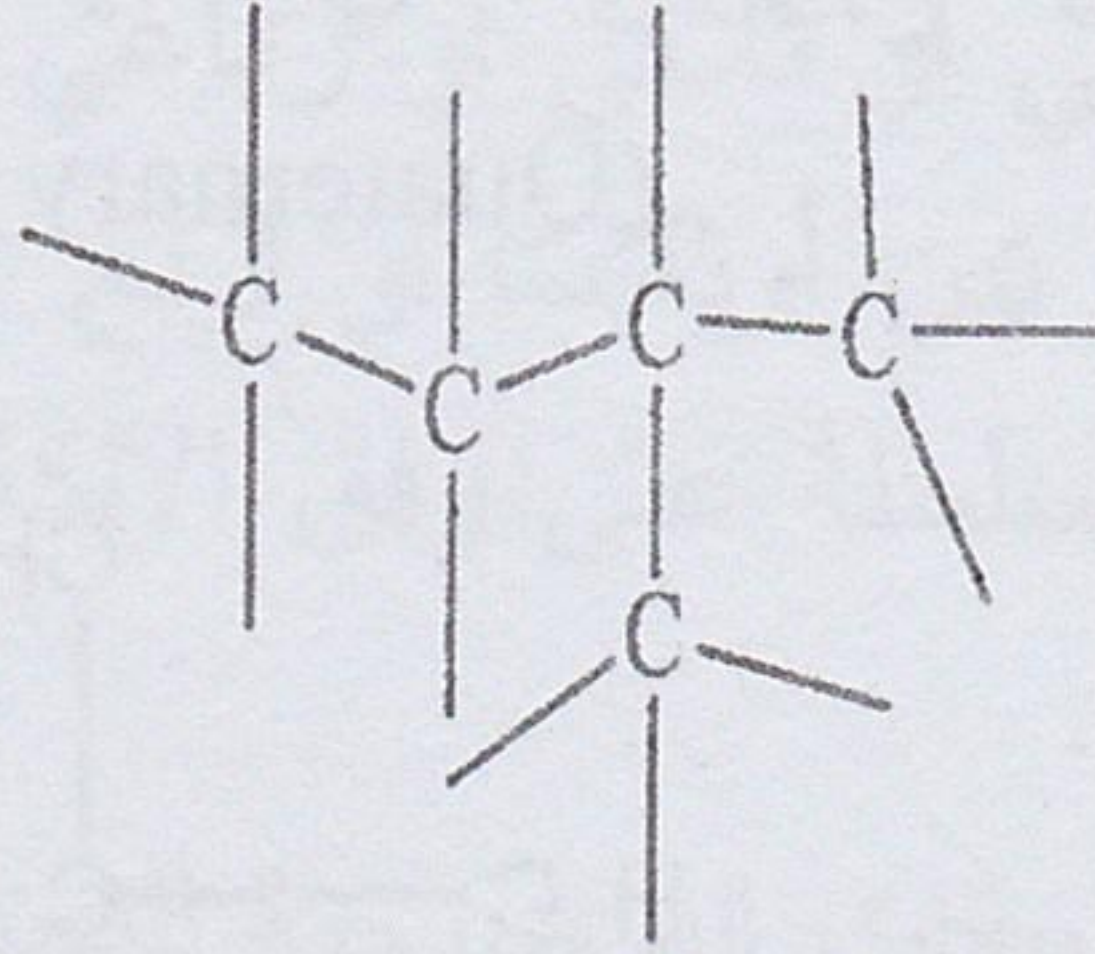
بيوتان

آيزوبيوتان

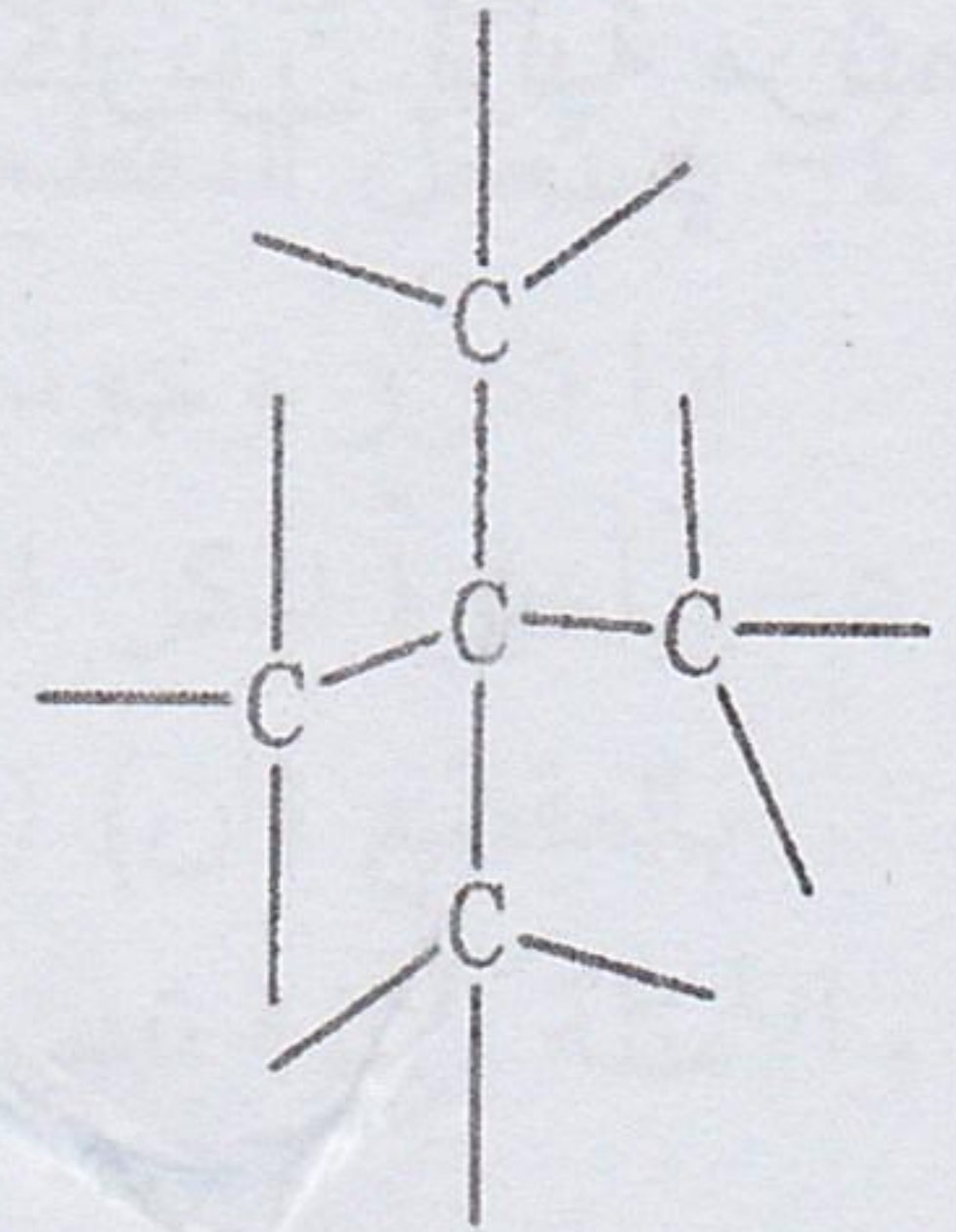
وعند المقارنة بين المركبين نجد الأول ذات سلسلة كاربون مستقيمة أما الثانية فتكون متفرعة فعليه يمكن القول إن للمركبين الصيغة الجزيئية نفسها لكنهما يختلفان في الصيغة البنائية وتعرف هذه الحالة بالايزوميرات. صعوداً إلى مركبات مشبعة أخرى كالبنتان مثلاً فإن هناك ثلاثة احتمالات لاتصال ذرات الكربون بعضها ببعض أي إن هناك ثلاثة ايزوميرات مختلفة يمكن كتابتها ولهذه المركبات جميعها هي مركبات حقيقية ويمكن عزلها من النفط وتختلف هذه الايزوميرات في درجة انصهارها وغلطانها وكذلك في خواصها الفيزيائية. وعند التمعن في هذه المركبات نجد أن ذرات الكربون فيها غير متكافئة من حيث الموقع وعدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بها.



بنتان اعتيادي
درجة غليانه ٣٦°م



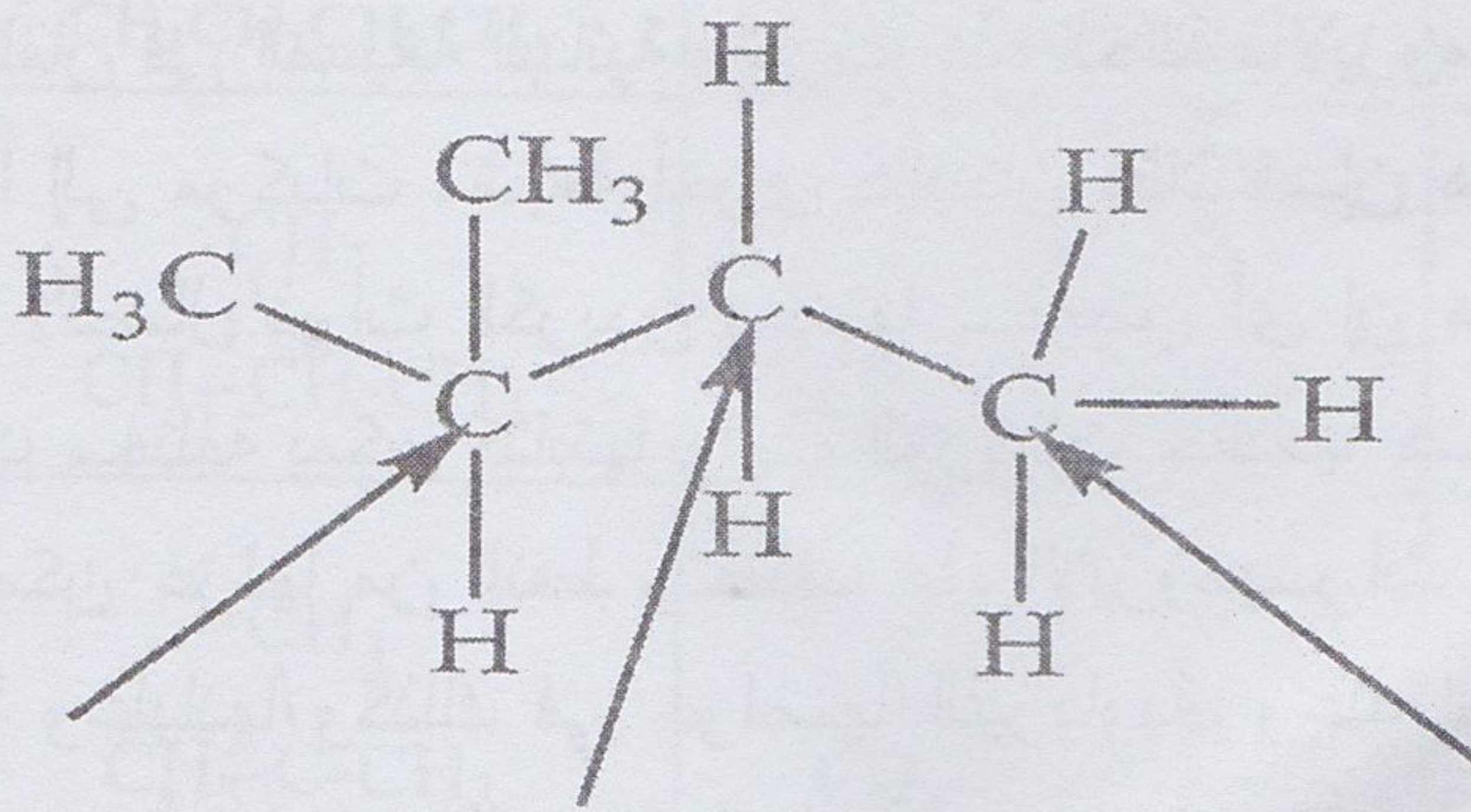
ايزو بنتان
درجة غليانه ٢٨°م



نيو بنتان
درجة غليانه ٩,٥°م

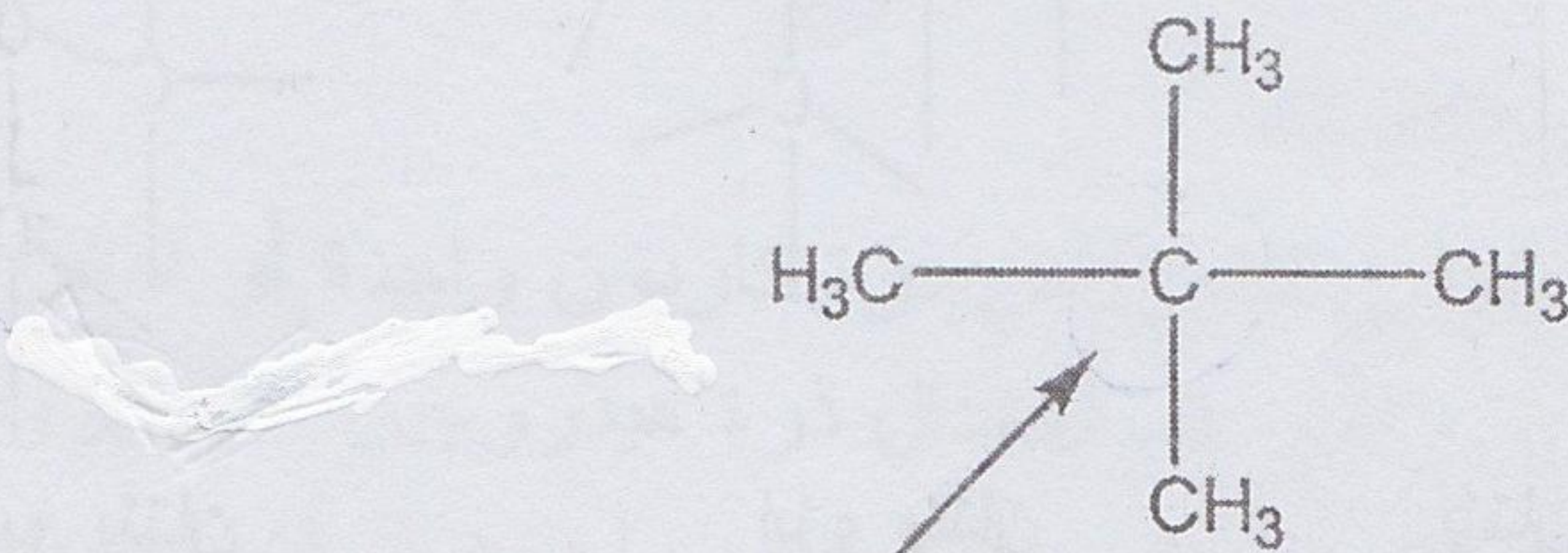
٢- ٤ أصناف ذرة الكربون في جزيئة الهيدروكربون

لقد وجد إنه من المفيد جداً تصنيف كل ذرة في جزيئة الالكان بالنسبة إلى عدد ذرات الكربون الأخرى المتصلة بها. إذ إن ذرة الكربون التي ترتبط بثلاث ذرات هيدروجين تسمى بكربون أولية 1° Primary أما حين ارتباطها بذرتي هيدروجين وذرتي كربون أخرى فتكون ثانوية 2° Secondary أما في حالة ارتباط ذرة الكربون بثلاث ذرات كربون وذرة هيدروجين واحدة يطلق عليها بالثلاثية (3° Tertiary).



ذرة كربون أولية ذرة كربون ثانوية ذرة كربون ثلاثية

أما المركب نيوبنتان فإنه يحتوي على أربع ذرات كربون أولية مرتبطة بذرة كربون رباعية (4° Quaternary).



ذرة كربون رباعية

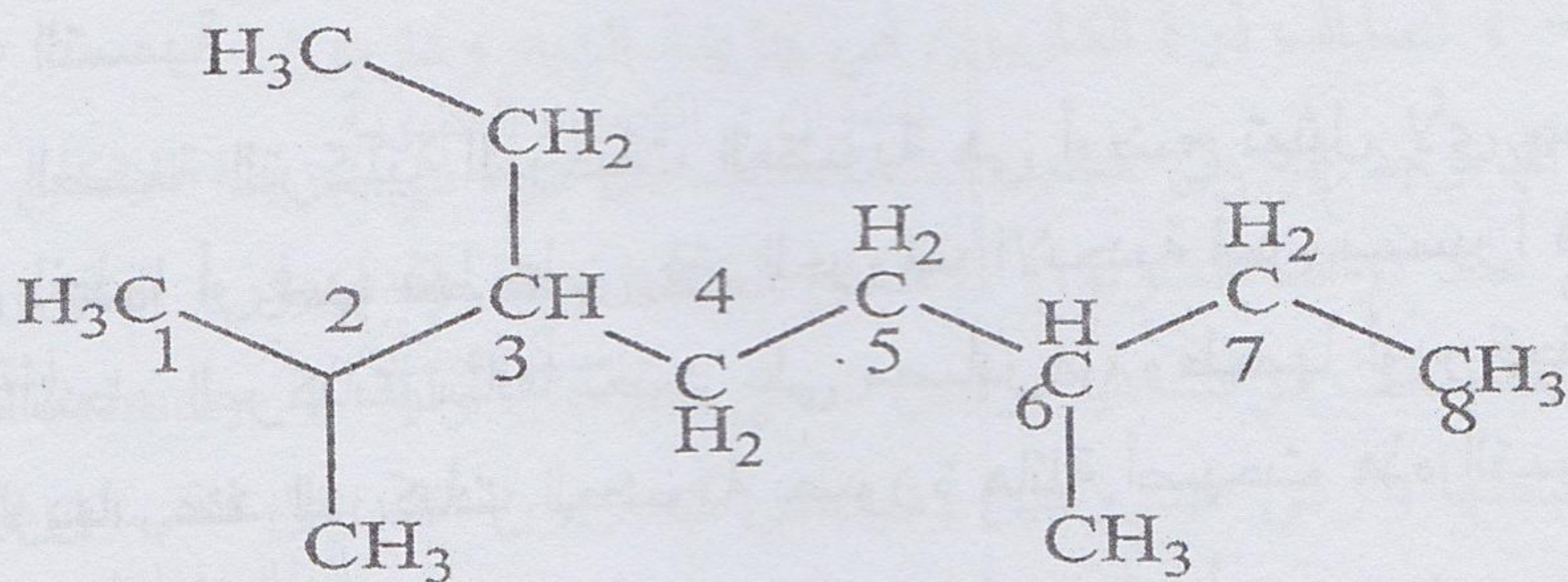
إن الصيغة التركيبية للمركبات العضوية هي أوضح تمثيل لأي جزيئة إلا أن لفظها أو فهرستها على وفق الحروف الابدجية ليس يسيراً فقد كانت أسماء المركبات سابقاً تعتمد على مصادرها، وطعمها أو رائحتها ومع ازدياد عدد المركبات العضوية بصورة هائلة أصبحت هذه التسمية غير مناسبة.

أما الطريقة المعتمدة للتسمية حالياً فقد وضع الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية نظام التسمية العام الذي عرف إختصاراً (يوباك (IUPAC).

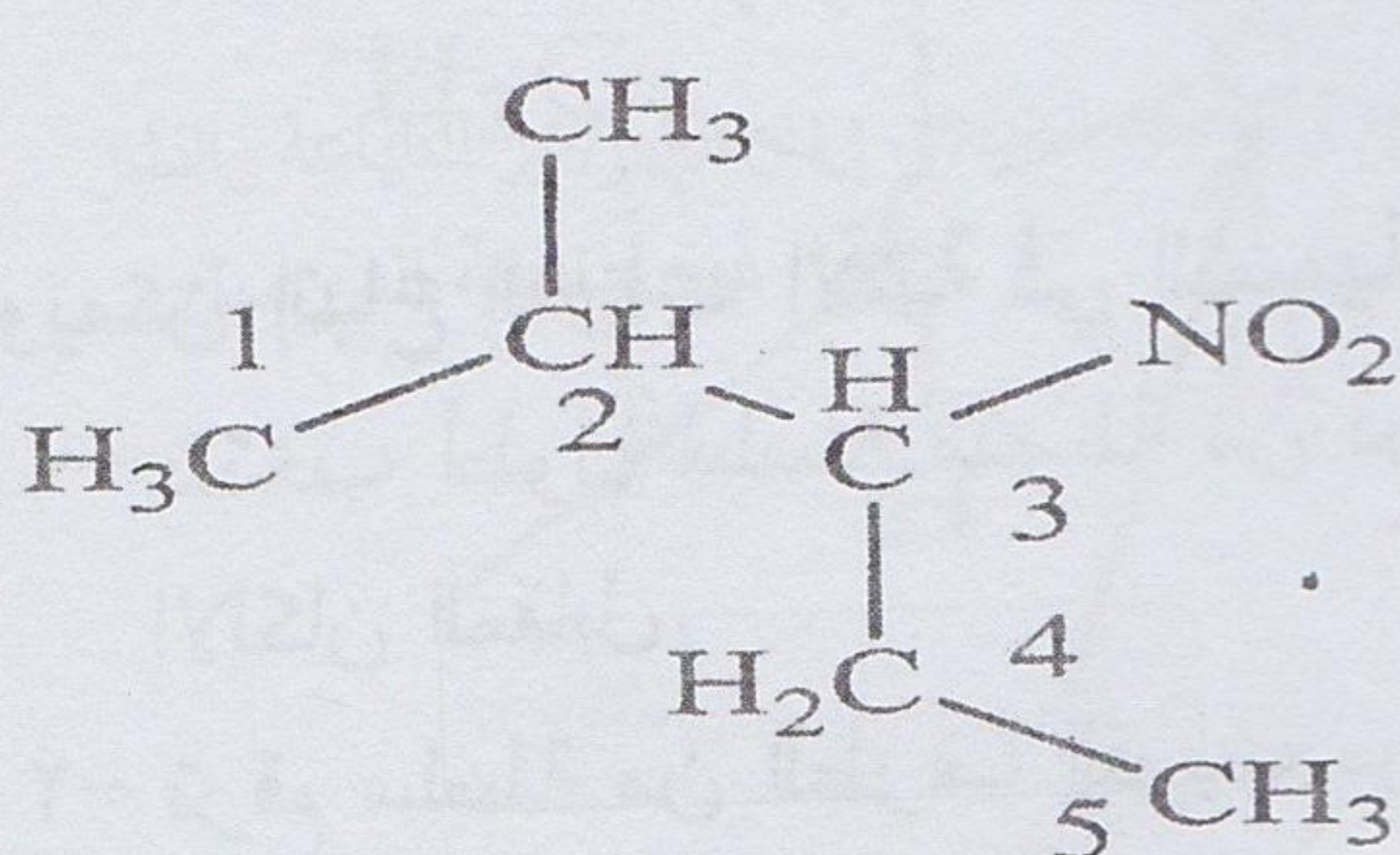
International union of pure and applied chemistry

ويمكن إتباع القواعد الآتية في التسمية:

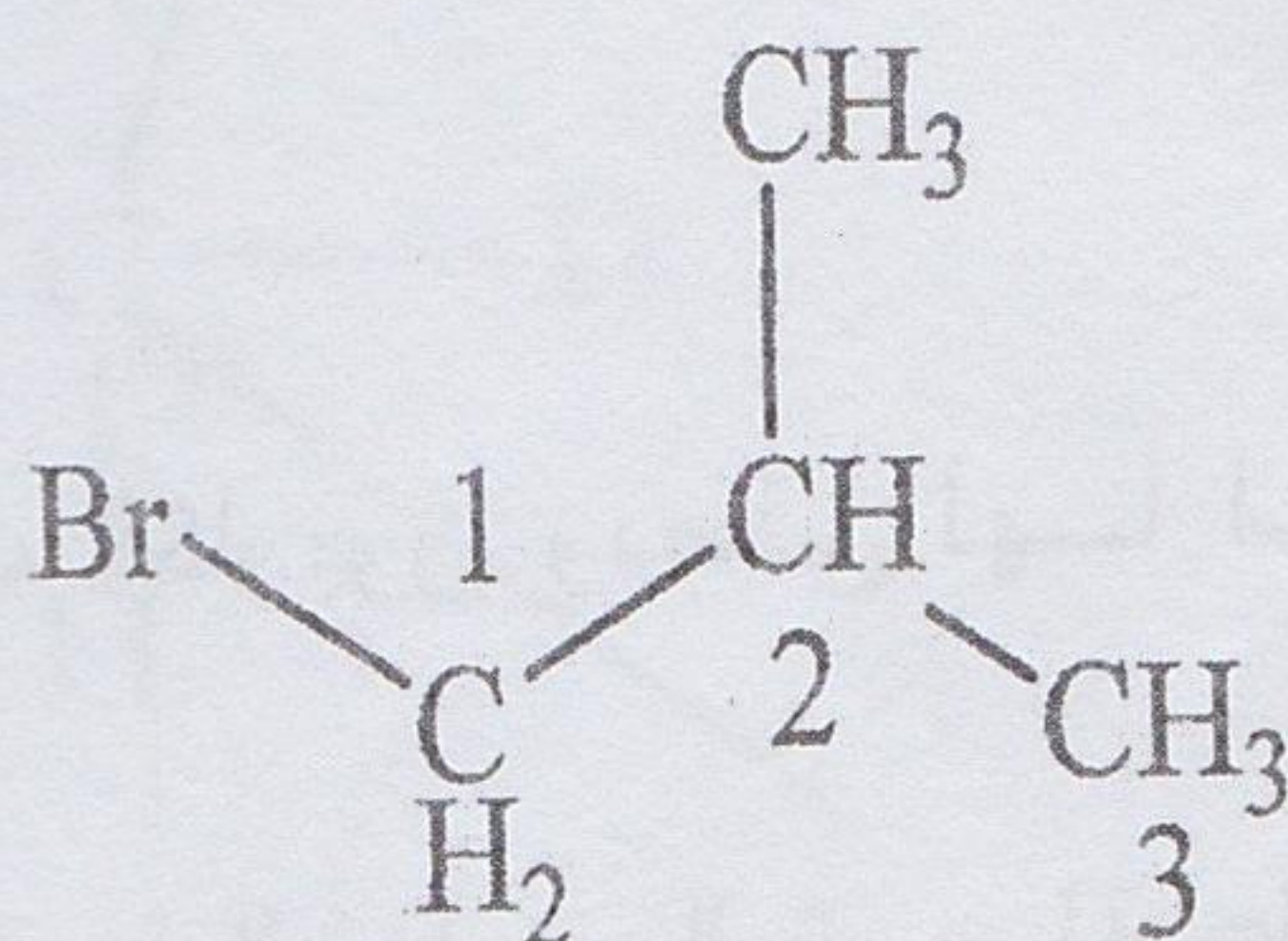
- ١- تنتخب أطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون ويعطى لها اسم الالكان المقابل.
 - ٢- ترقم سلسلة من الطرف القريب من تفرع المجاميع المتصلة على السلسلة أصغر الأرقام.
 - ٣- تعطى أرقام وأسماء المجاميع المعوضة المتصلة بالسلسلة.
 - ٤- يستعمل المقطع ثنائي أو ثلاثي أو رباعي على المجموعة المعوضة إذا تكرر وجودها مرتين أو ثلاث أو أربع على السلسلة.
 - ٥- وأخيراً نذكر اسم السلسلة على وفق الالكان المقابل وينتهي الاسم بالمقطع (آن) (ane).
- والأمثلة الآتية تبين التطبيقات التوضيحية للتسمية:



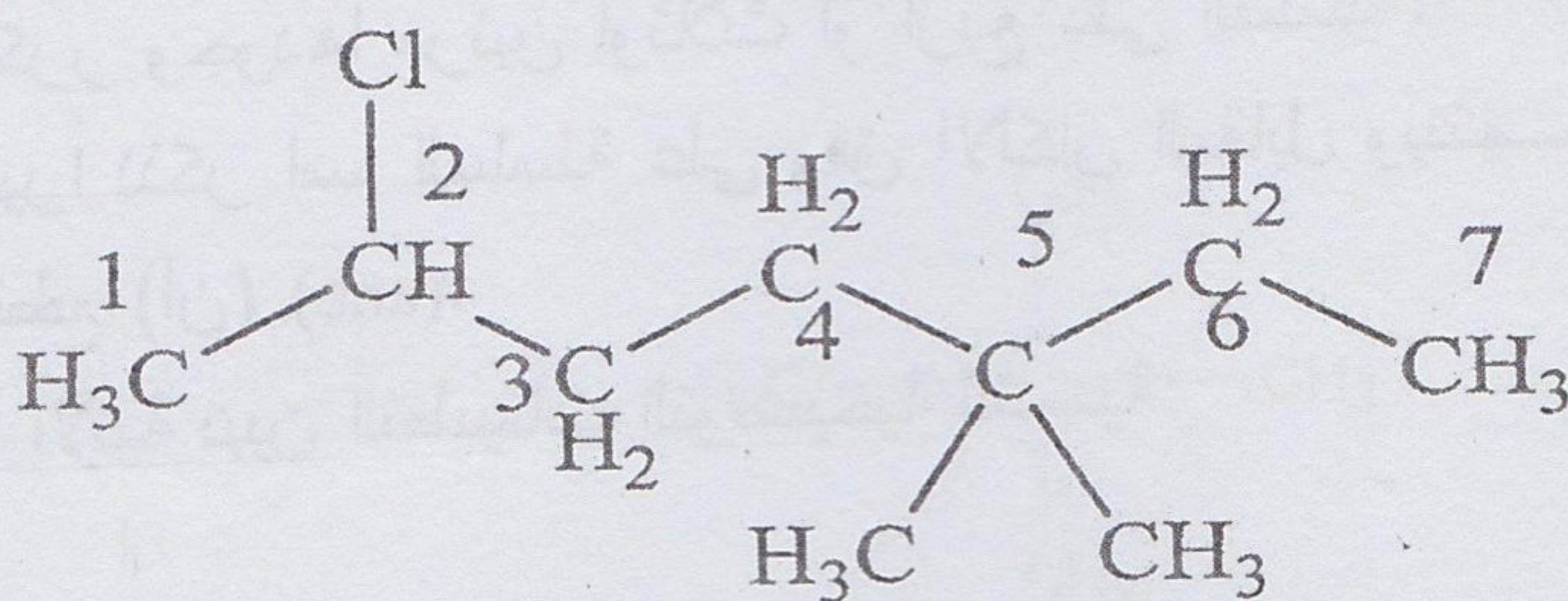
٢، ٦ - ثنائي ميثيل - ٣ - أثير أوكتان



٣ - نيترو - ٢ - ميثيل بنتان



١ - برومو - ٢ - ميثيل بروبان



2-chloro-5,5-dimethylheptane

٢ - كلورو - ٥، ٥ - ثنائي ميثيل هبتان

٢ - ٦ الخواص الفيزيائية

في الظروف الاعتيادية تكون المركبات التي تتكون من أربع ذرات كاربون فما دون غازية، أما المركبات التي تتكون من خمس ذرات كاربون لغاية سبعة عشرة ذرة تكون على هيئة سوائل، أما المركبات التي تتألف من ثماني عشرة ذرة كاربون صعوداً تكون صلبة ويظهر أن الزيادة في عدد ذرات الكاربون يرافقها تغيير ملموس في درجة الغليان والأنصهار والكثافة واللزوجة إذ تزداد بازدياد عدد ذرات الكاربون في الجزيئة. والجدول (٢ - ٣) يبين فيه درجات غليان بعض الالكانات.

الجدول (٢ - ٣) يبين فيه درجات غليان عدد من الالكانات

الكان	درجة الغليان (م°)
بروبان	٤٢ -
بيوتان	١ -
بنتان	٣٦
هكسان	٦٨
هبتان	٩٨,٤
أوكتان	١٢٥,٧
نونان	١٥٠,٨
ديكان	١٧٤

من الملاحظ أن درجات الغليان تزداد بازدياد عدد ذرات الكاربون والسبب هو ازدياد المساحة السطحية وبذلك تزداد القوى البنائية (قوى فاندرفال) بين الجزيئات لهذا يتطلب طاقة أكبر للتغلب على هذه القوى قبل أن تغلي الالكانات. ومن الملاحظ أيضاً أن الالكانات ذات السلاسل المتفرعة لها درجات غليان أقل من نظائرها ذات السلاسل المستقيمة أي

كلما ازداد التفرع قلت درجة الغليان فمثلاً يغلي البنتان الاعتيادي بدرجة (°م^{٣٦}) في حين يغلي النيوبنتان عند (°م^{٩,٥}).

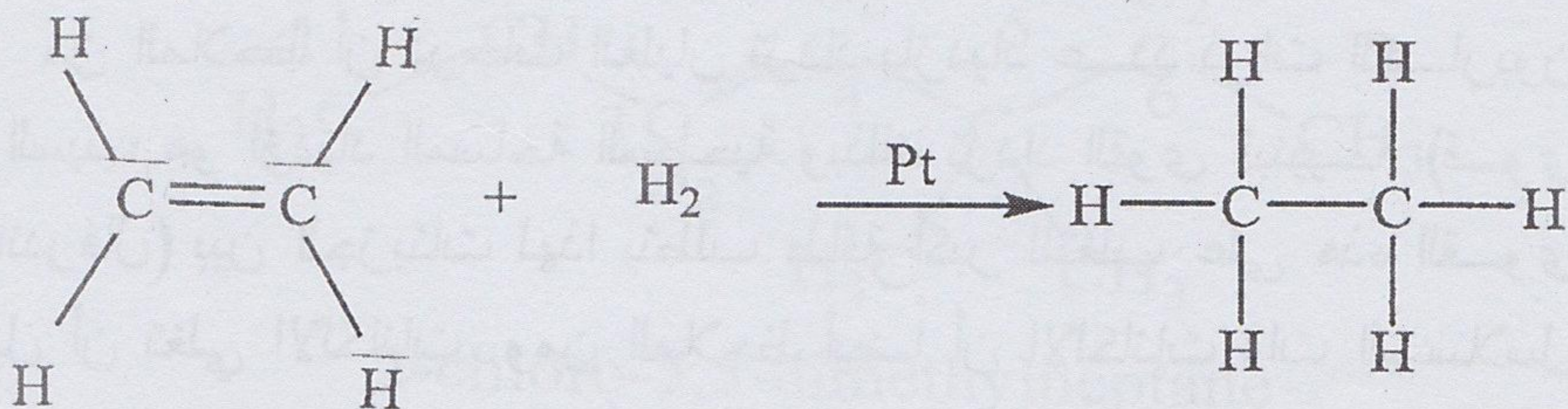
تتميز الالكانات بكثافتها الواطئة إذ تقل كثيراً عن كثافة الماء (كثافة الماء ١ غم/سم^٣ عند درجة غليان ٤°م) لذلك نجد البترول وهو خليط من الهيدروكربونات يطفو فوق الماء إذ إن جزيئة الالكان مرتبطة بأواصر تساهمية بين ذراتها وبذلك تكون غير قطبية. ولهذا فهي لا تذوب بالماء، لأنه قطبي ولكنها تذوب في المذيبات قليلة القطبية كالهكسان الحلقي أو البنزين ورابع كلوريد الكربون.

٢-٧ تحضير الالكانات

يمكن اعتبار النفط والغاز الطبيعي بأنه المصدر الرئيس للالكانات الذي يمكن الحصول منه على الكانات مختلفة بوساطة التقطير التجزيئي.. ولكن نحتاج في بعض الاحيان إلى تحضير مركب هيدروكربوني مشبع لغرض الأبحاث في المختبر، ولذلك تم إكتشاف عدة طرائق مختبرية منها:

١- هدرجة الالكينات Hydrogenation of alkenes

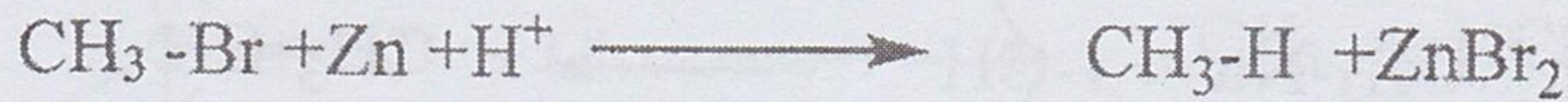
وهي إضافة جزيئة هيدروجين إلى مركب يحتوي على آصرة مزدوجة بوجود عامل مساعد كمسحوق البلاتين أو البلاديوم أو النيكل.



٢ - اختزال هاليد الالكيل بواسطة معدن وحامض

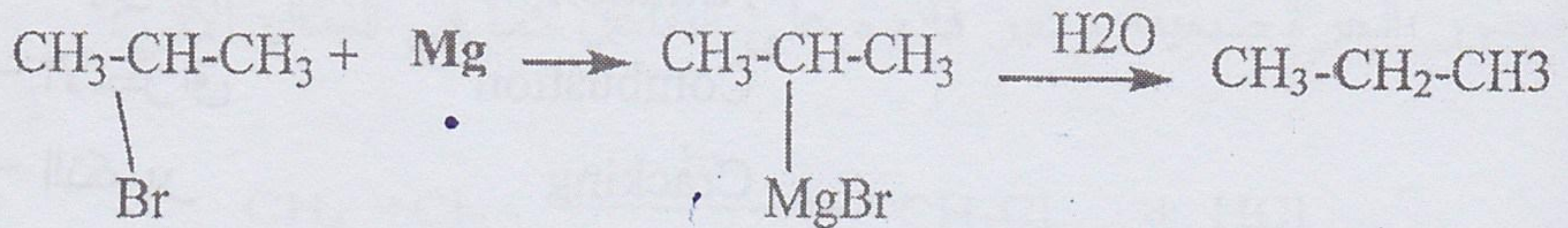
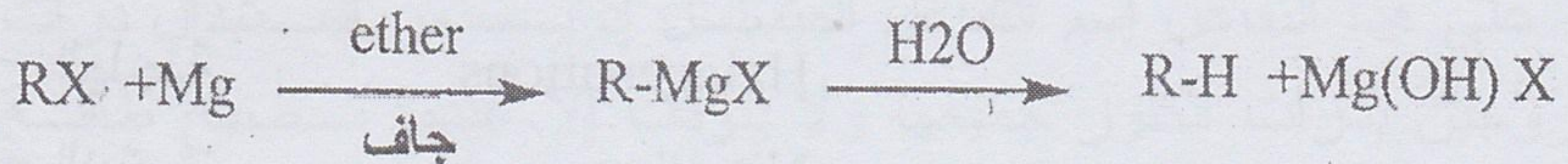
Reduction by metal and acid

إذ يتفاعل هاليد الالكيل R-X إذ X (I, Br, F, Cl) مع فلز الخارصين في وسط حامضي يتحول إلى هاليد الخارصين العضوي الذي يتحلل بوجود الحامض إلى الالكان.



٣ - التحلل المائي لكاشف كرينارد Hydrolysis of Grignard reagent

تتفاعل هاليدات الالكيل في الأثير الجاف مع فلز المغنسيوم مكونة كاشف كرينارد وعند معاملة هذا الكاشف مع الماء أو محلول حامض مخفف فإنه يتحلل إلى الالكان المقابل:



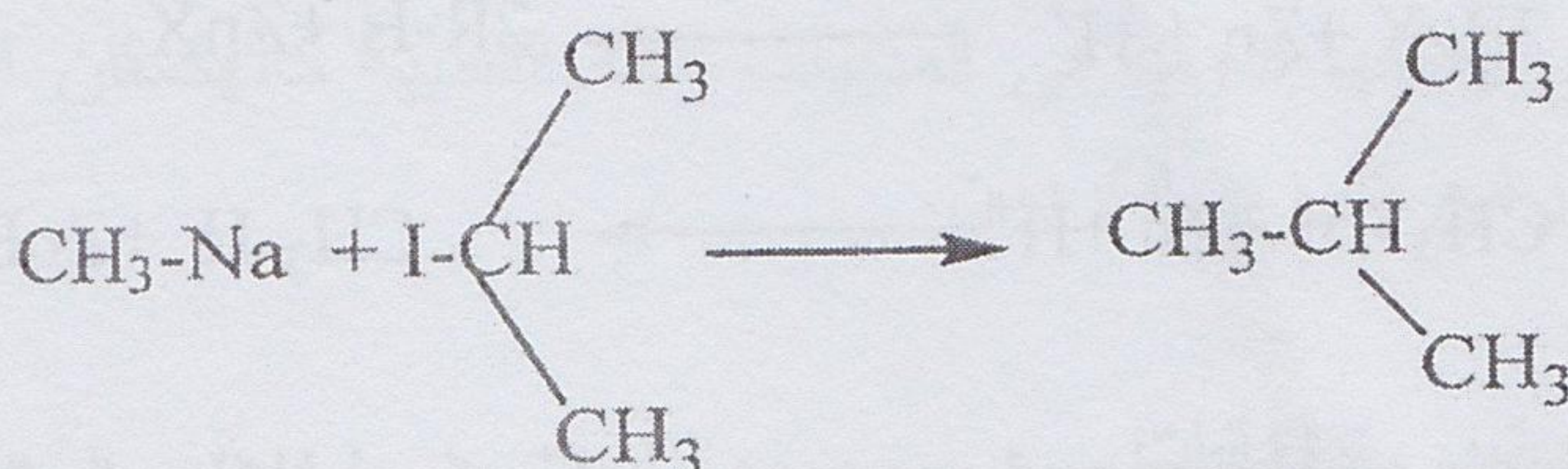
Wurtz Reaction

٤ - تفاعل فورترز

قام العالم الفرنسي شارلس أودولف فورترز في عام ١٨٨٥م باكتشاف هذه الطريقة إذ أمكن الحصول على الايثان من يوديد الميثيل المتفاعل مع فلز الصوديوم إذ أصبح عدد ذرات الكربون ضعف عددها في هاليد الالكيل المتفاعل.



وفي هذه الطريقة يمكن الحصول على مركبات أكثر تعقيداً وذلك باستخدام هاليدات الكيل مختلفة في الخطوة الثانية عن الخطوة الأولى مثال ذلك تحضير بيوتان ثلاثي من يوديد المثيل ويوديد الايزو بروبيل:



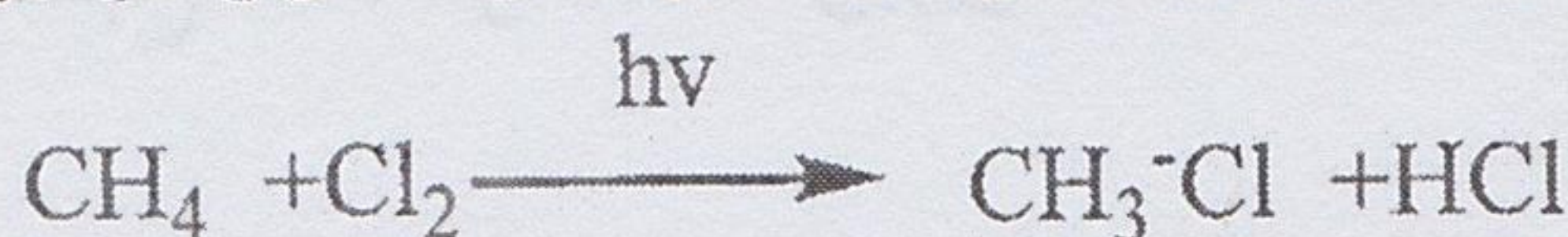
٢-٨ تفاعلات الالكانات

تحتوي الالكانات على أو اصر تساهمية أحادية ولا تحتوي على مجموعة وظيفية فعالة أو الكترولونات غير مرتبطة أو روابط مضاعفة، وعليه فإن تفاعلاتها تبدأ إما بكسر الرابطة بين الكربون والهيدروجين (C-H) أو الرابطة كربون-كربون (C-C) وأهم تفاعلاتها هي:

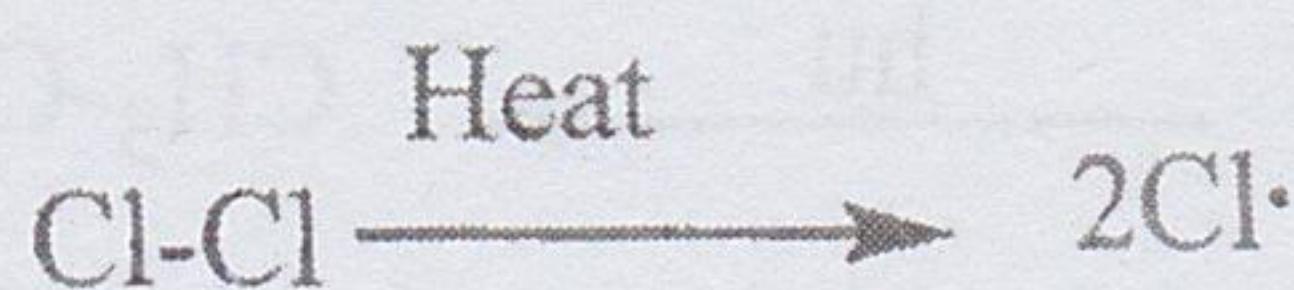
- | | |
|-------------|---------------|
| ١- الهلجنة | Halogenations |
| ٢- النيترة | Nitration |
| ٣- الاحتراق | Combustion |
| ٤- التكسير | Cracking |

١- الهلجنة Halogenations

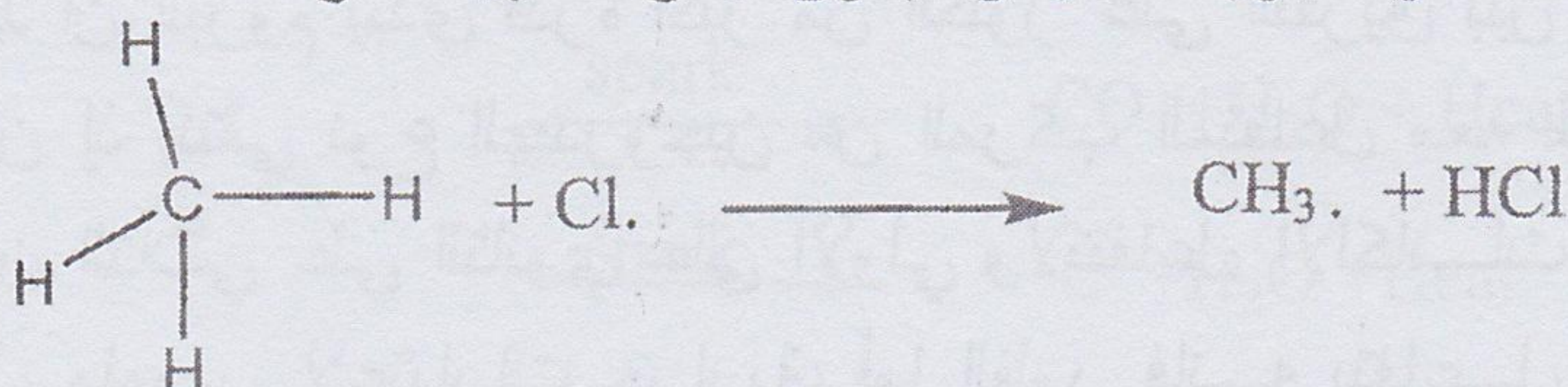
مزج الكلور أو البروم مع الميثان وحفظ المخلوط في الظلام وعند درجة حرارة الغرفة فإنه لا يحدث تفاعل يذكر ولكن إذا سخن المخلوط أو عُرّض لضوء الشمس أو الأشعة فوق البنفسجية يحدث تفاعل سريع إذ يتم فيها استبدال ذرة الهيدروجين أو أكثر بذرة كلور أو بروم:



يسمى هذا النوع من التفاعل بتفاعل الاستبدال ولا يتم هذا التفاعل بخطوة واحدة وإنما يتبع عدة خطوات إذ يؤدي التسخين إلى كسر أضعف الأواصر وهي آصرة جزيئة الكلور لتعطي ذرة كلور حرة:



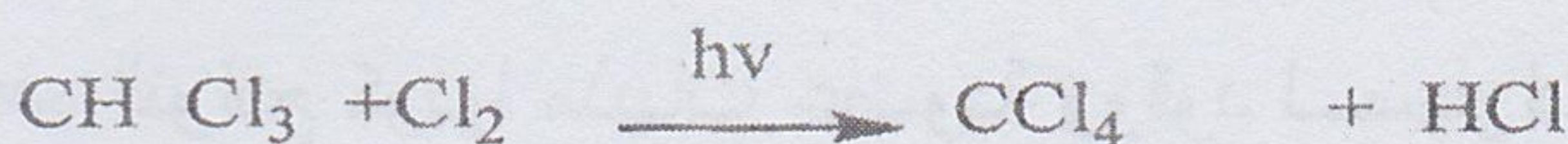
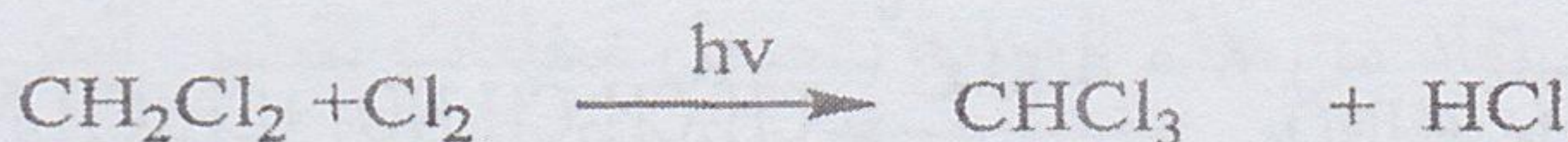
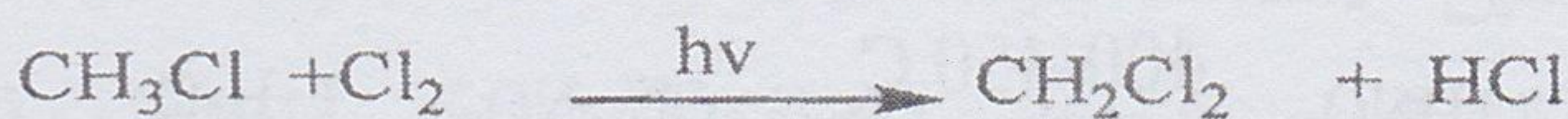
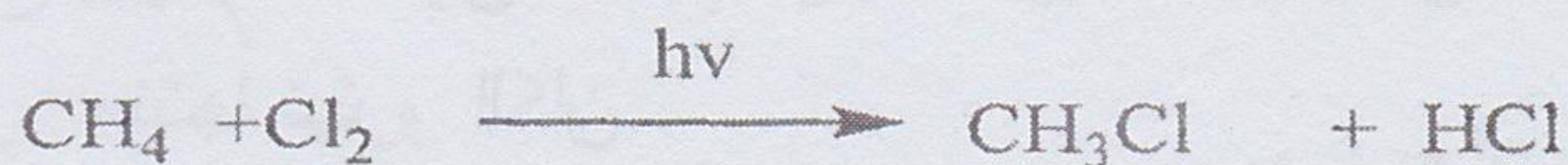
تهاجم هذه الذرة جزيئة الميثان ليكون جذر المثيل الحر:



والخطوة التي تليها هي تصادم جذر المثيل الحر مع جزيئة كلور معطياً كلوريد المثيل وذرة كلور حر جديدة أخرى:

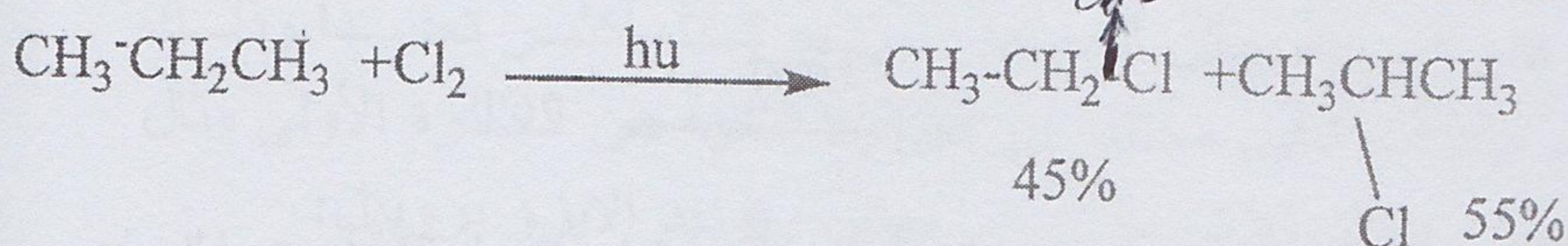


ويؤدي تكوين ذرة الكلور الحر إلى تكرار الخطوات السابقة، ولهذا أطلق على هذا التفاعل إسم التفاعل المتسلسل إذ يستمر استبدال ذرات الهيدروجين بذرات الكلور جميعها ولا يتوقف إلا عندما تصبح طاقة الجذور الحرة ضعيفة وغير قادرة على التفاعل كما في المثال الآتي:

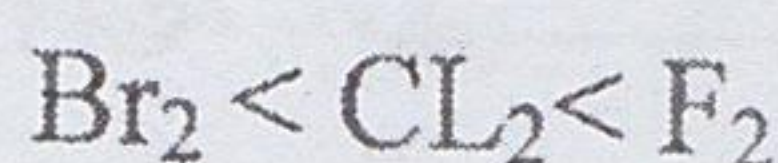


رابع كلوريد الكربون

وفي حالة هلجنة الالكانات ذات الأوزان الجزيئية العالية فتكون سلسلة التفاعل نفسها مع غاز الميثان إلا أن النواتج تكون متعددة لكون ذرات الهيدروجين غير متناظرة كما هو الحال في غاز الميثان.



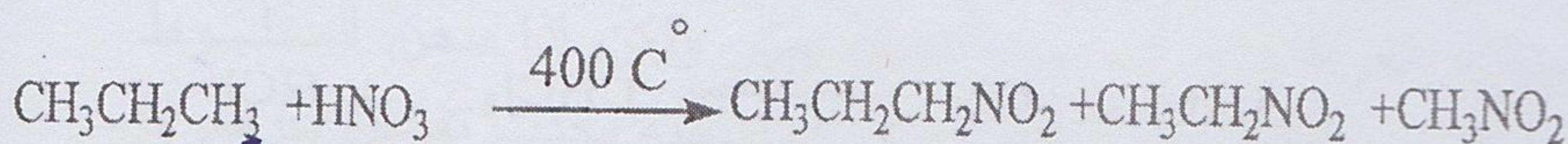
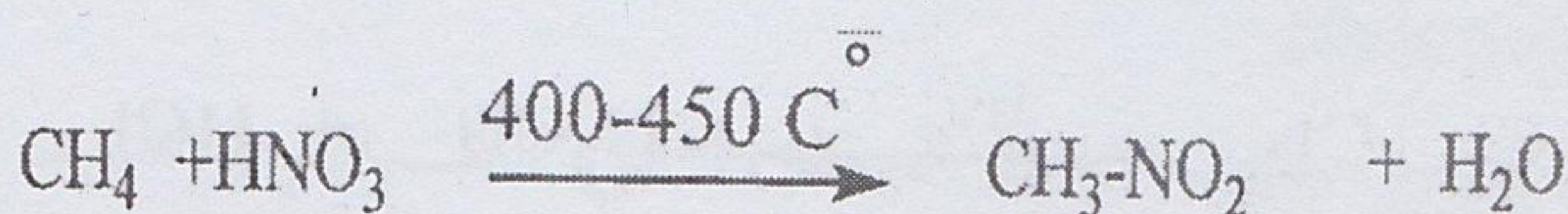
ويلاحظ أن البروم يبدي قدرة أكبر من الكلور على التفريق بين أنواع الهيدروجين إذ ينتقي نوع الهيدروجين من المركب المتفاعل معه مفضلاً الهيدروجين الثلاثي على الثانوي على الأولي ولاتفاعل الالكانات مع اليود بشكل ملموس لاعتبارات حرارية، أما الفلور فإنه يتفاعل مع الالكانات بشدة مؤدياً إلى الانفجار، وأقل قدرة من التفريق بين أنواع الهيدروجين وبهذا نستنتج أن سرعة تفاعل الهالوجينات مع الالكانات تتبع الترتيب الآتي:



Nitration

٢- النيترة

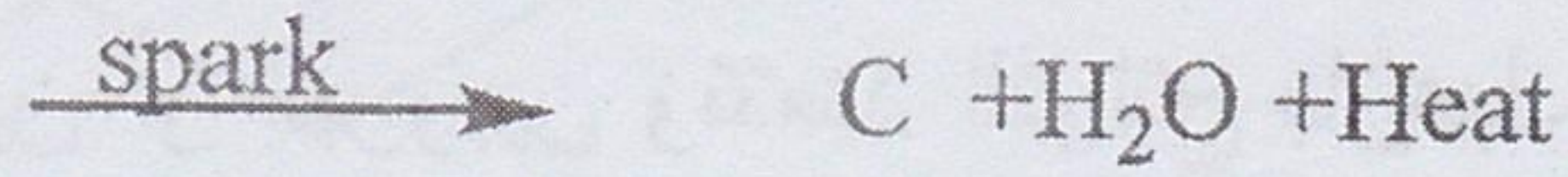
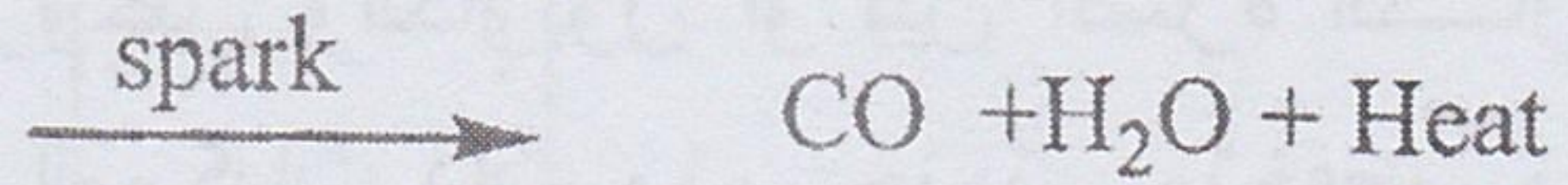
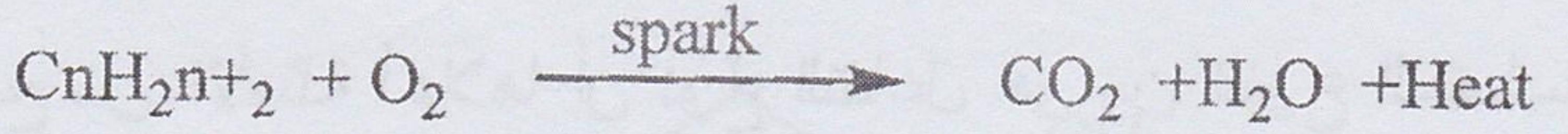
عند مزج حامض النتريك المركز مع الالكانات عند درجة حرارة مرتفعة تترواح بين (٤٠٠ إلى ٤٥٠) درجة مئوية تستبدل ذرة الهيدروجين بمجموعة نيترو منتجاً نيترو الكان.



وتستعمل هذه النواتج كونها مذيبيات عضوية ووقود لسيارات السباق وفي تحضير كثير من الأدوية والمبيدات الحشرية والمواد القابلة للانفجار.

٣- الأكسدة والاحتراق

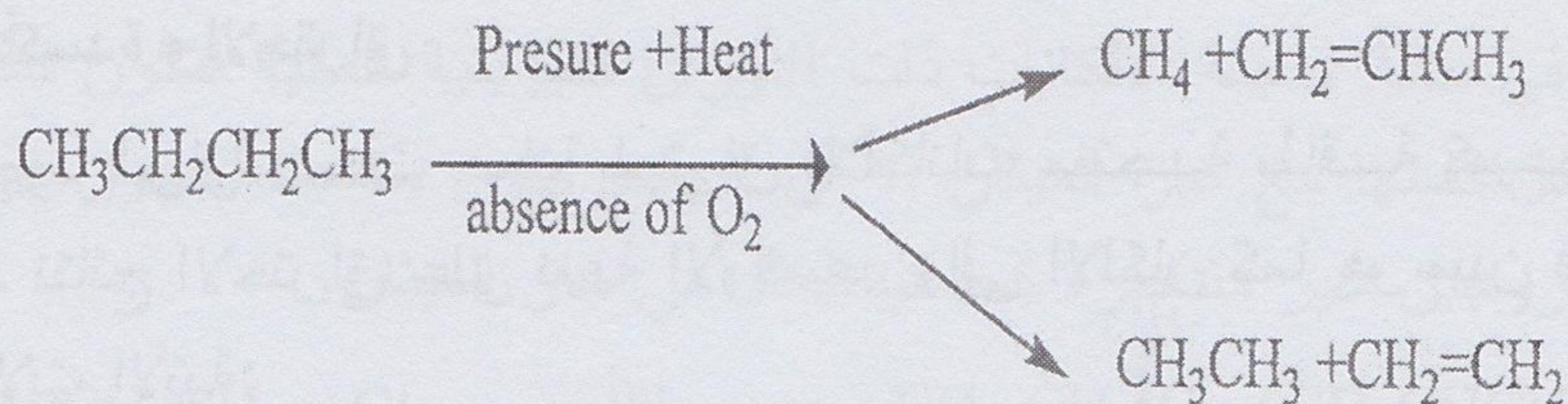
بوجود حرارة تحدث عملية احتراق للالكانات منتجة طاقة كبيرة وتعتمد نتائج الاحتراق على نسبة الأوكسجين إلى الالكان كما هو مبين في المعادلات الآتية:



فإذا وجدت كمية كافية من الأوكسجين كان الاحتراق تاماً كما في المعادلة الأولى، أما إذا كانت كمية الأوكسجين لا تتناسب مع كمية الالكان فيكون التفاعل كما في المعادلة الثانية والثالثة ونظراً لأن نواتج الاحتراق في المعادلة الأولى (CO_2 والماء) فقد استخدمت قيمة حرارة الاحتراق مقياساً للمحتوى الحراري للمركبات العضوية وبالآتي لدرجة ثباتها. ولهذا التفاعل فوائد جمة إذ تعد الالكانات عند حرقها مصدراً للحرارة والامداد بالطاقة اللازمة لآلات الاحتراق الداخلي وتزداد قيمتها بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب.

٤- التكسير الحراري

عند تسخين الالكانات بدرجات حرارة عالية بغياب الأوكسجين تتحول الالكانات ذات الوزن الجزيئي المرتفع إلى مركبات ذات وزن جزيئي منخفض ويستفاد من هذه العملية بتحويل مخلفات تقطير البترول كالقطران إلى مركبات صالحة للاستخدام كوقود كما في الأمثلة الآتية:

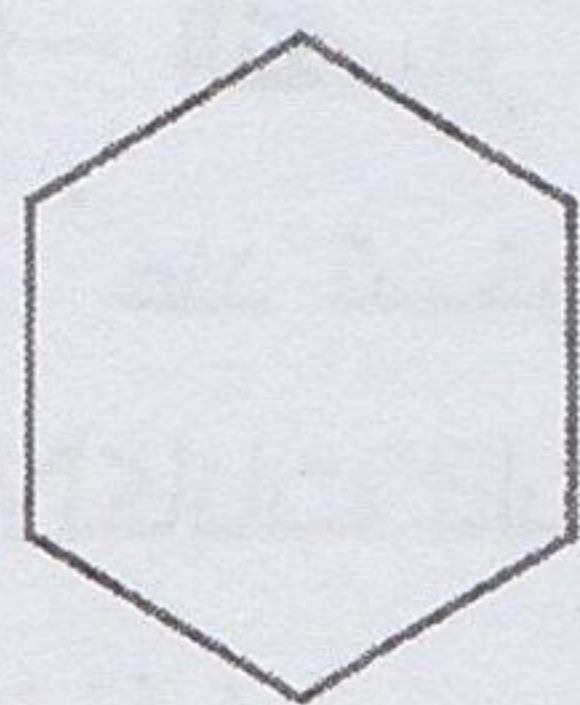


ويتضح من الأمثلة أعلاها أن نوع التفاعل هو من النوع المتسلسل إذ يبدأ بكسر الأصرة بين الهيدروجين والكربون أو بين آصرة الكربون والكربون ليعطي خليطاً من المركبات ذات وزن جزيئي منخفض مثل الهيدروجين والميثان أو الاثيلين أو البروبين وتتعدد النواتج بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب الأصلي.

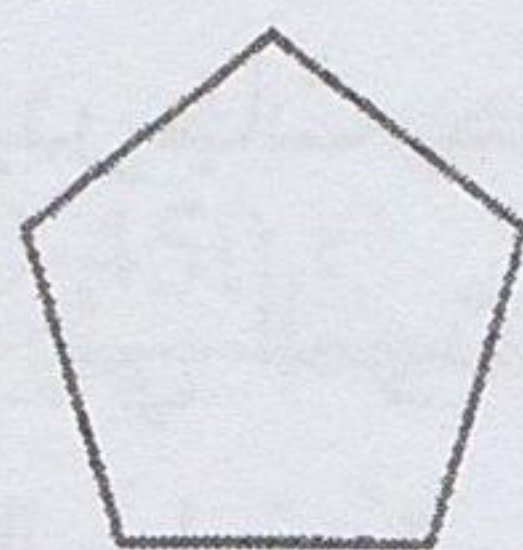
Cycloalkanes

٢ - ٩ الالكانات الحلقية

هي مركبات هيدروكربونية ترتبط فيها ذرات الكربون لتصبح على هيئة حلقة وأقل مركب حلقي يحتوي على ثلاث ذرات كربون ولا يوجد حد أدنى أو أعلى لأعداد ذرات الكربون المكونة للحلقة وصيغتها العامة C_nH_{2n} والمركبات التي أكثر إنتشاراً هي الخماسية والسداسية. ولتسمية هذه المركبات نتبع القواعد السابقة في تسمية الالكانات مع ملاحظة كتابة كلمة حلقي Cyclo في نهاية الاسم.



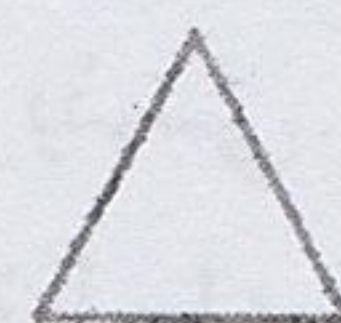
هكسان حلقي



بنتان حلقي

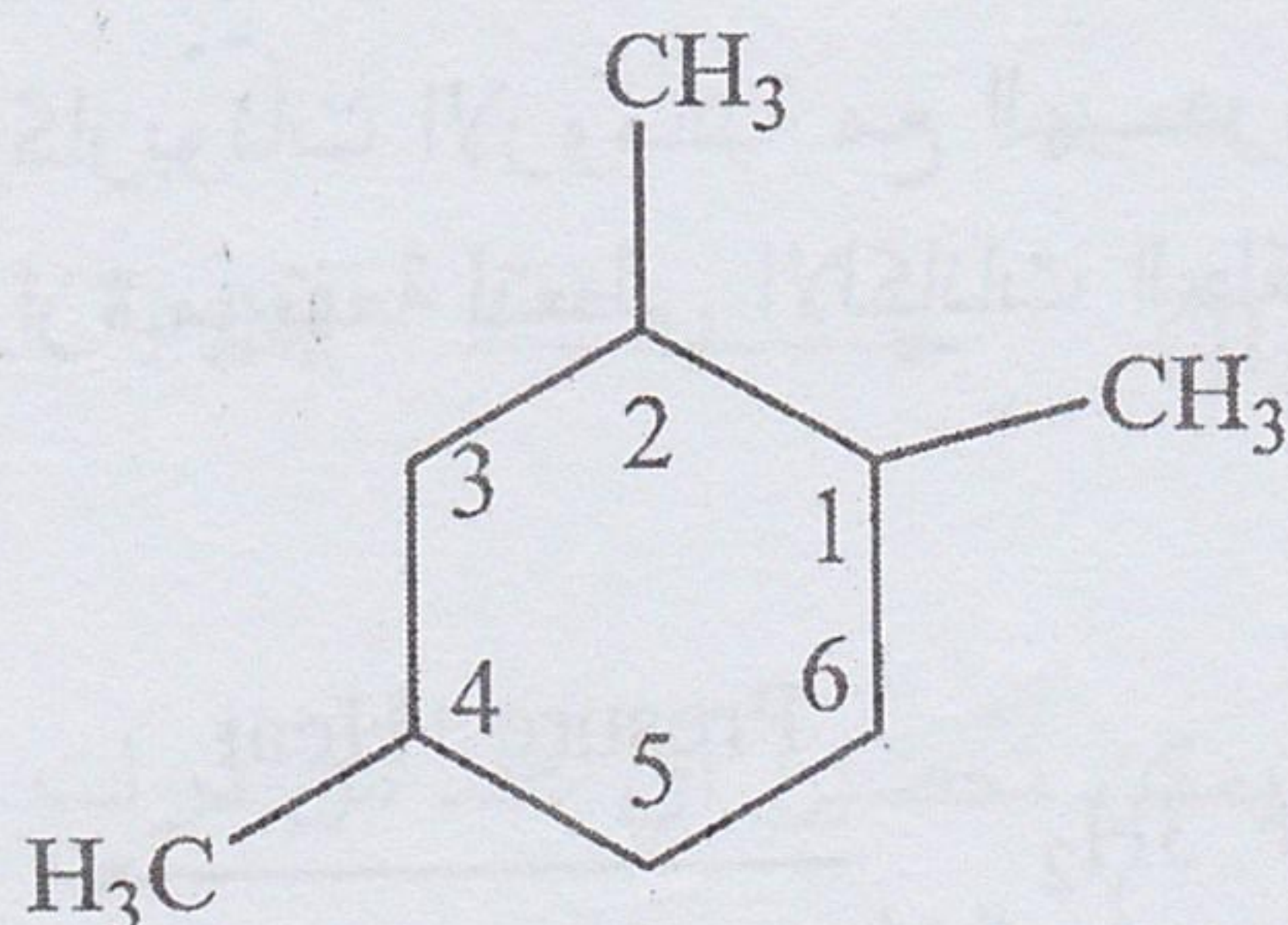


بيوتان حلقي



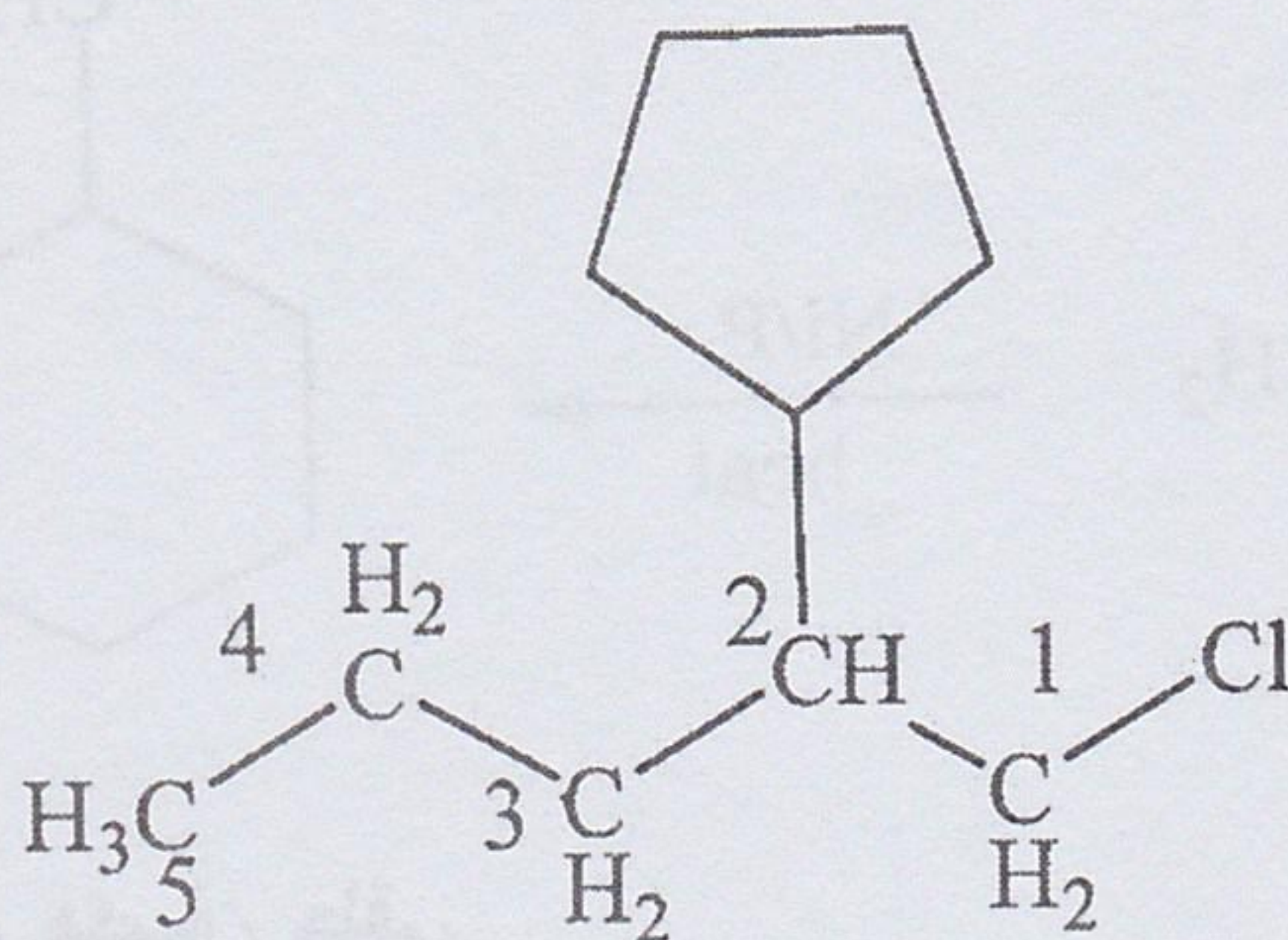
بروبان حلقي

وإذا وجدت أكثر من مجموعة متصلة بالحلقة ترقم ذرات الكربون في الحلقة باتجاه عقارب الساعة أو بالعكس بأن تأخذ ذرات الكربون المتصلة بالمجاميع أقل الأرقام.



١،٢،٤-ثلاثي مثيل هكسان حلقي

أما إذا ارتبطت حلقة بسلسلة كربونية مفتوحة مؤلفة من أكثر من ثلاث ذرات كربون عدت السلسلة الكربونية أصل المركب أما الحلقة فتعد مجموعة استبدالية.



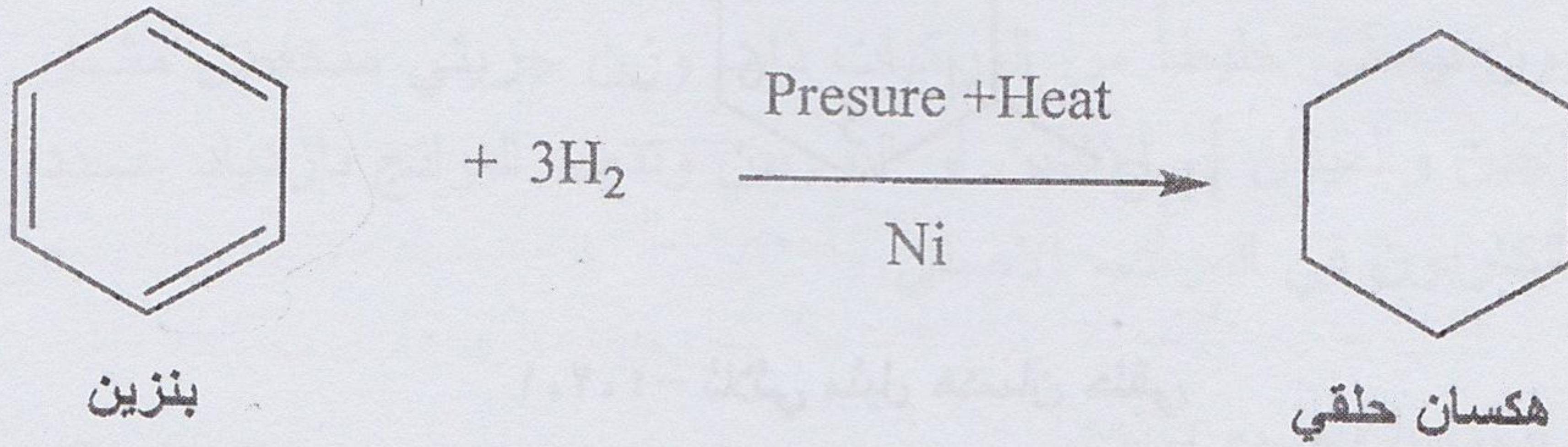
١-كلورو -٢- بنتيل حلقي بنتان

تحضير الالكانات الحلقية

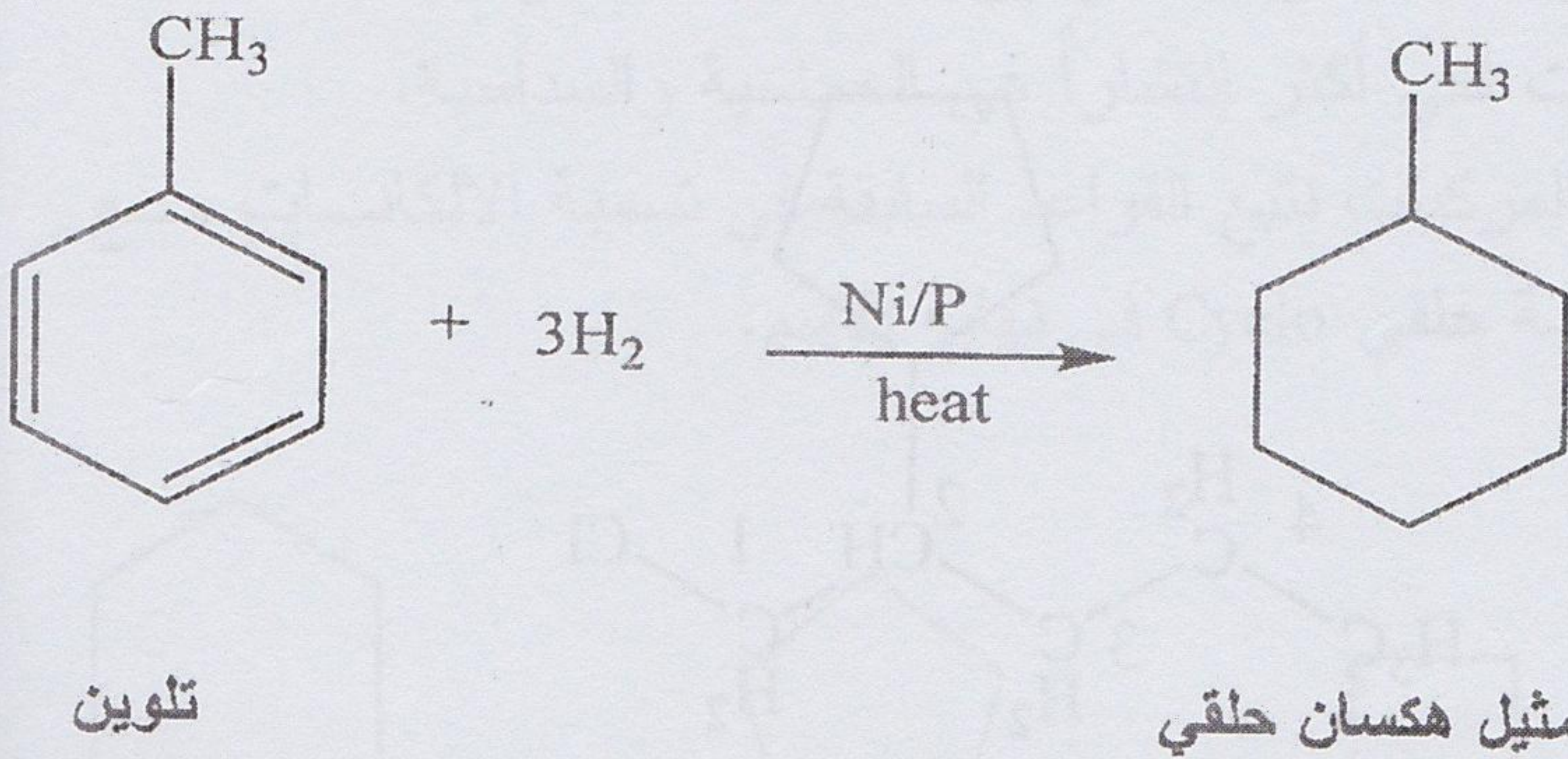
يمكن تحضير الالكانات الحلقية في المختبر بعدة طرائق منها:

١- هدرجة الهيدروكربونات الأروماتية

تتفاعل الهيدروكربونات الأروماتية مع الهيدروجين تحت ضغط مرتفع ودرجة حرارة مرتفعة لتعطي الالكانات الحلقية المرادفة.



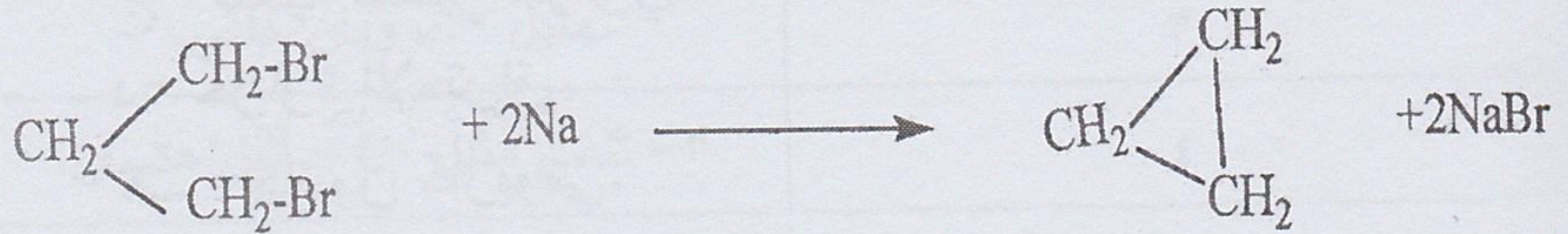
وإذا استخدمت مشتقات البنزين فإنها تعطي مشتقات الهكسان الحلقي.



٢- قفل الحلقة

(Cyclization)

يحضّر البروبان الحلقي بتفاعل ١,٣- ثنائي هالو بروبان مع فلز الصوديوم أو الخارصين:



وبالطريقة نفسها يمكن تحضير أي عدد من ذرات الكربون الحلقية باستخدام فلز الصوديوم أو الخارصين.

أما تفاعلات الهيدروكربونات الحلقية فهي لا تختلف عن تفاعلات الهيدروكربونات المفتوحة فهي تتفاعل تفاعلات استبدال أي ذرة أو مجموعة بدلاً من ذرة هيدروجين على الحلقة.

٢-١ الأسئلة

س ١: عرف المصطلحات الآتية مع ضرب الأمثلة التوضيحية لكل منها:

أ- سلسلة متجانسة.

ب- هدرجة.

ج- عملية تكسير حراري.

د- حرارة الاحتراق.

هـ- كاتيون كاربوني.

ز- كاشف كرينارد.

ي- تفاعل فورتز.

س ٢: اكتب اسماء المركبات الآتية بالأسماء العامة الشهيرة أو بطريقة يوباك العالمية:

ت	المركب	ت	المركب
١	CCl_4	٦	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_3$
٢	HCCl_3	٧	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$
٣	CH_2Cl_2	٨	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{-I}$
٤	$\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$	٩	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$
٥	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_3$	١٠	$\text{Br}-\text{C}(\text{Br})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$

الفصل الثالث

الهيدروكربونات غير المشبعة

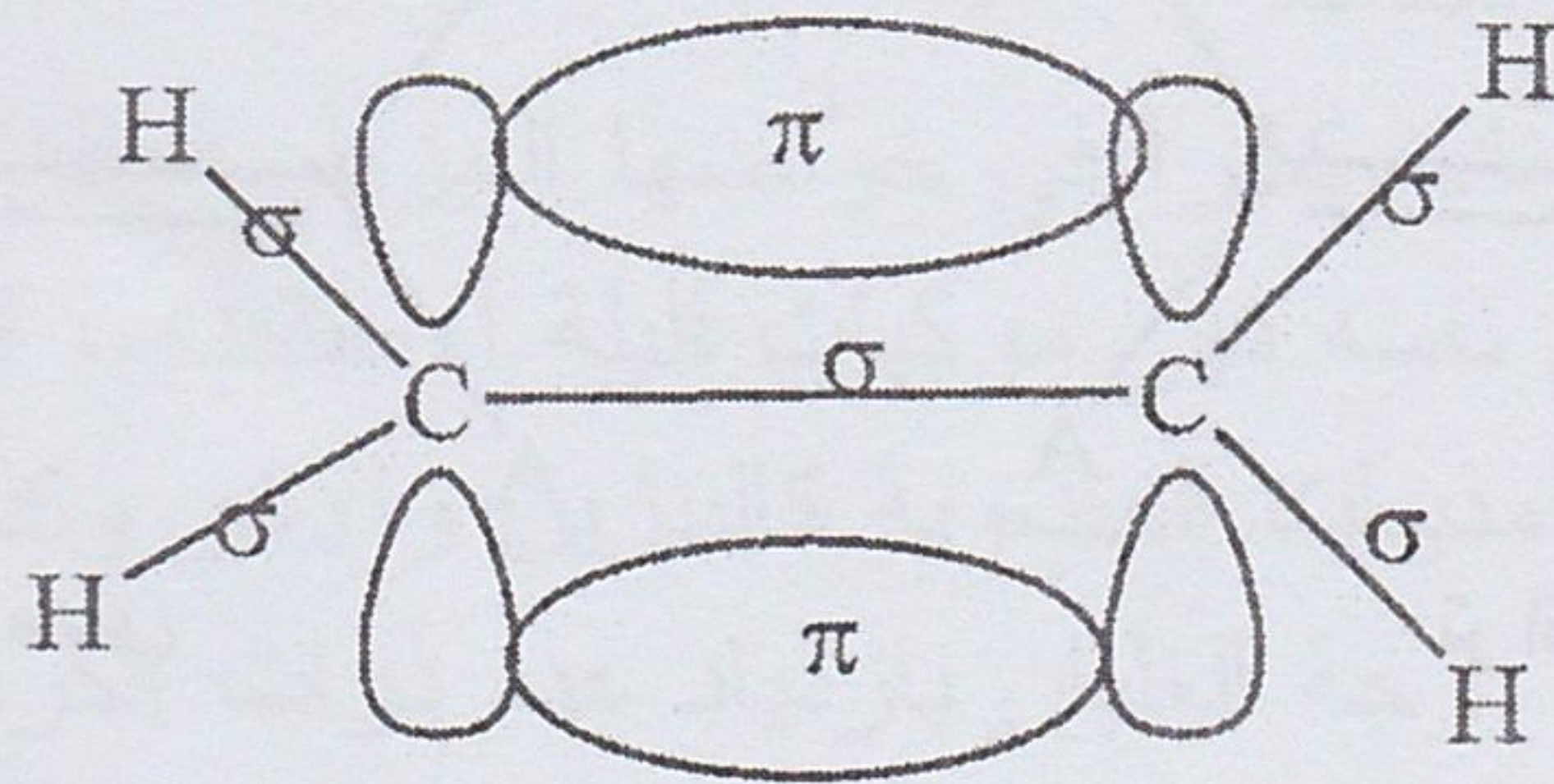
الالكينات Alkenes

١-٣ المقدمة

الالكينات مركبات هيدروكربونية تحتوي في صيغتها البنائية على رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون ($C=C$) وأبسط مركباتها هو الاثيلين ($CH_2=CH_2$) ولهذا سميت في الماضي بالاثيلينات، أما الاسم وفق النظام الدولي الحديث فهو الالكينات وصيغتها العامة C_nH_{2n} .

بناء الالكينات

سبق أن تم التطرق إلى الأصرة الموجودة في الالكانات إذ ذكرنا فيها أن نوع التهجين هو (Sp^3) أما في الالكينات فإن نسبة الهيدروجين إلى الكربون أقل منها في المركبات المشبعة فعليه تتكون أصرة مزدوجة بين ذرتي كربون وهي ضعيفة نوعاً ما وتدعى أصرة باي (π) ونوع التهجين الذي يحدث فهو من نوع Sp^2 . ولهذا فإن ذرة الكربون المتأصرة مع ذرة الكربون الأخرى بأصرة مزدوجة ترتبط بثلاث أواصر من نوع (σ) سيكما.



إن ارتباط ذرتي الكربون في المركبات غير المشبعة لا تسمح بالدوران حول نفسها وأن دوران إحدى ذرتي الكربون بالنسبة للأخرى يتطلب كسر أصرة باي وهذا لا يحدث إلا بتزويد الجزيئة بطاقة تعادل ٦٢ كيلو سعرة/مول عن طريق التسخين أو الأشعة فوق البنفسجية.

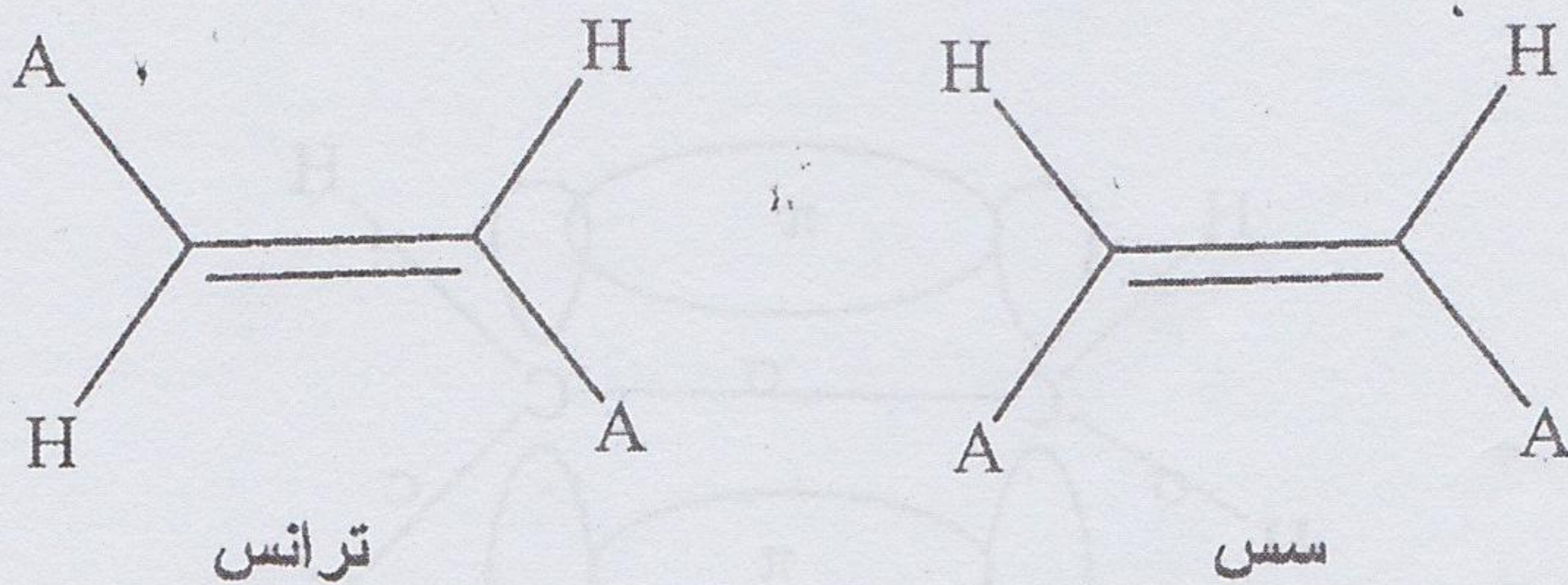
٢-٣ المتشاكلات الهندسية

سس- ترانس ايزوميرزم أو التجاور والتضاد في الأشكال الهندسية للمركبات غير المشبعة.

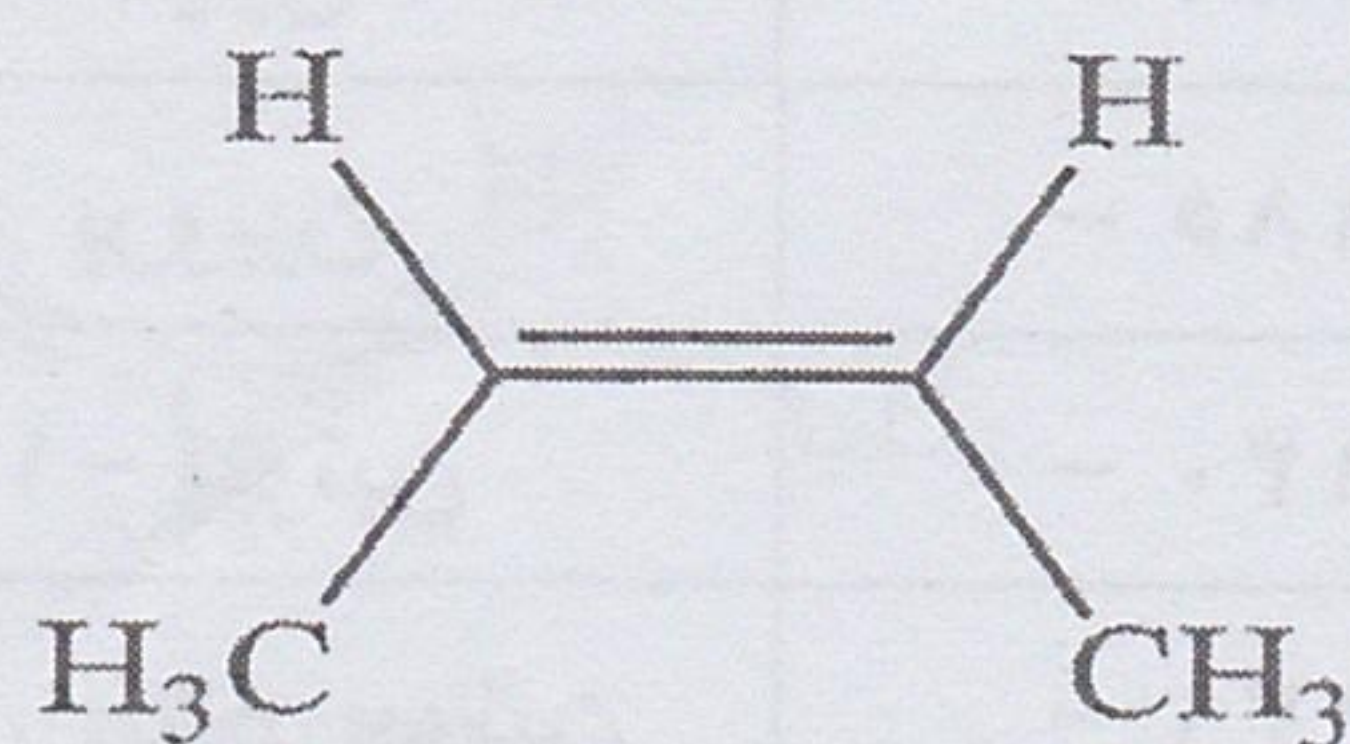
إن ذرات الكربون المشتركة في تكوين الأصرة المزدوجة وكنتيجة لتقييد حركة الدوران فإن الذرات الأربع المتصلة بها لابد أن تكون في مستوى واحد. وعندما تكون الذرتان أو المجموعتان المتصلتان بكربون الأصرة المزدوجة متشابهتين فسوف ينتج عن ذلك تكوين نظيرين إما سس أو ترانس كما مبين أدناه:

١- الإحتمال الأول إذا وقعت المجموعتان المتشابهتان على الجانب نفسه من الأصرة المزدوجة يسمى هذا الشبيه بالسس (أو التجاور).

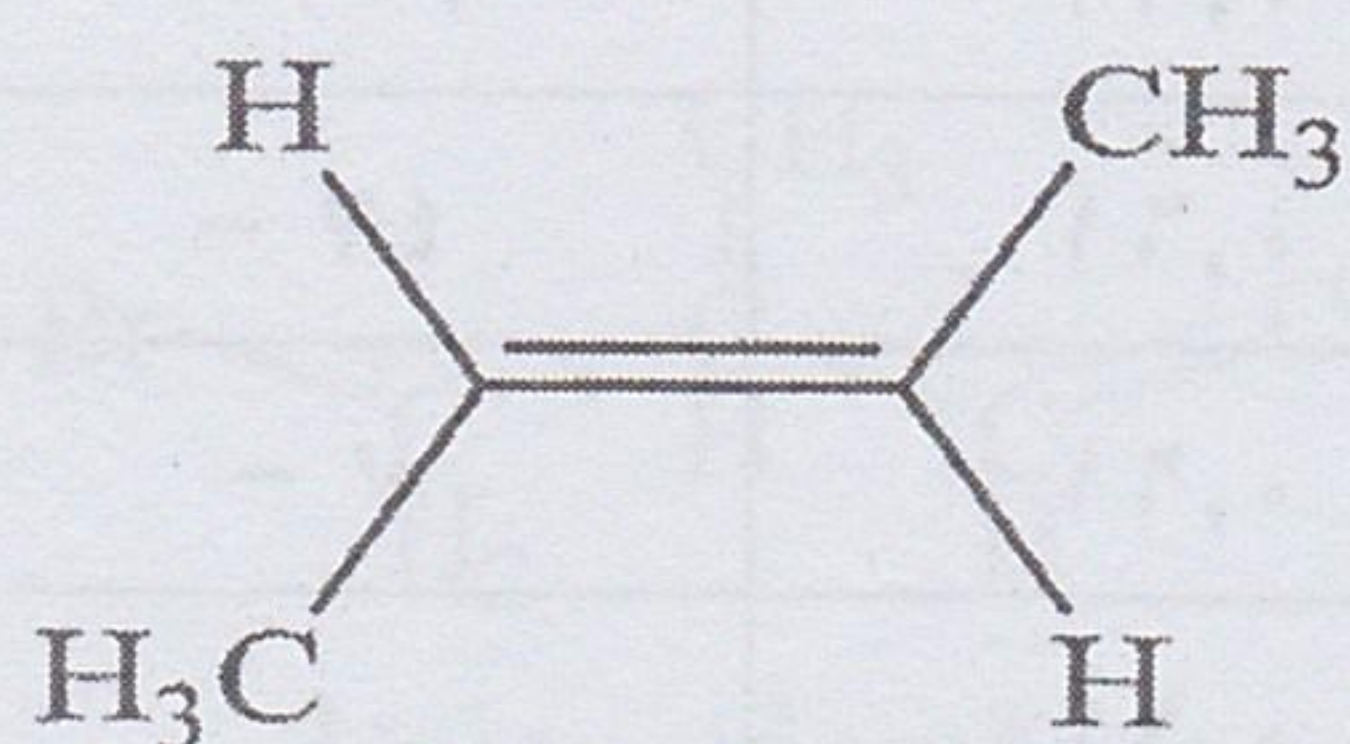
٢- الإحتمال الثاني إذا وقعت المجموعتان أو الذرتان المتشابهتان على جوانب متقابلة أي متقاطعة مع الأصرة المزدوجة يسمى هذا الشبيه بالترانس (تضاد).



وبالرجوع إلى الخواص الكيميائية والفيزيائية لكل من هذين الشبيهين نجد أن هناك اختلافاً بينها ومن ضمنها درجة الغليان والكثافة فضلاً عن الخواص الفيزيائية الأخرى، وقد تبين عملياً أن الشبيه (ترانس) أكثر ثباتاً من الشبيه (سس) لأن المجموعتين المتشابهتين متباعدتين عن بعضهما وان التداخل بينهما أقل كما في المثال الآتي:

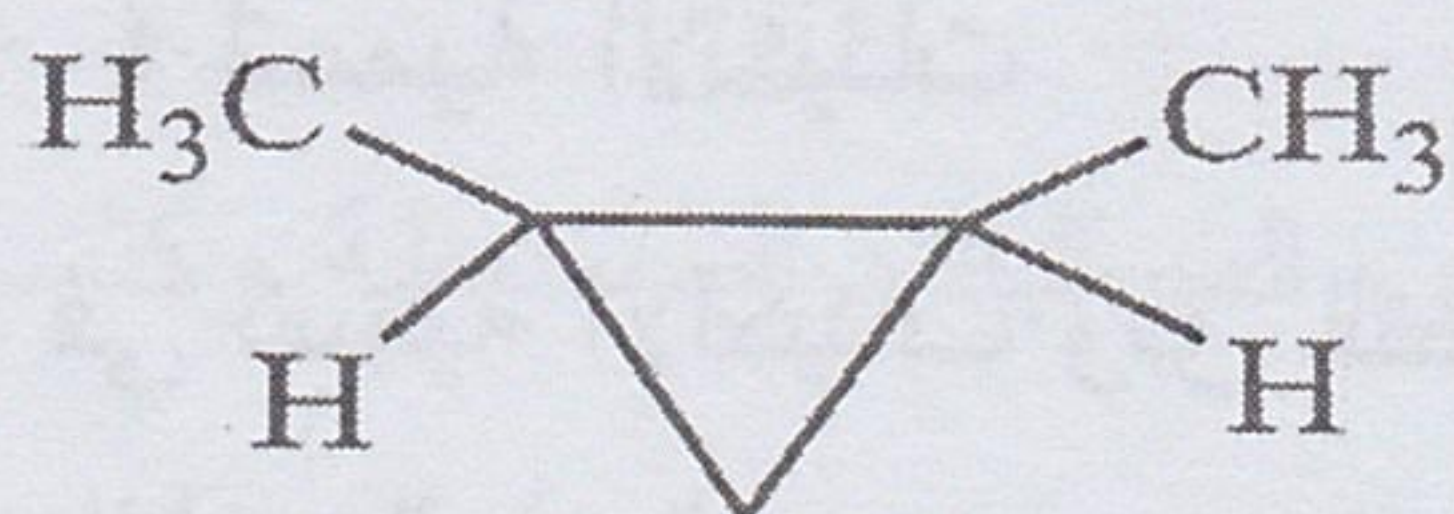


سس-٢-بيوتين
درجة غليانه ٤°م

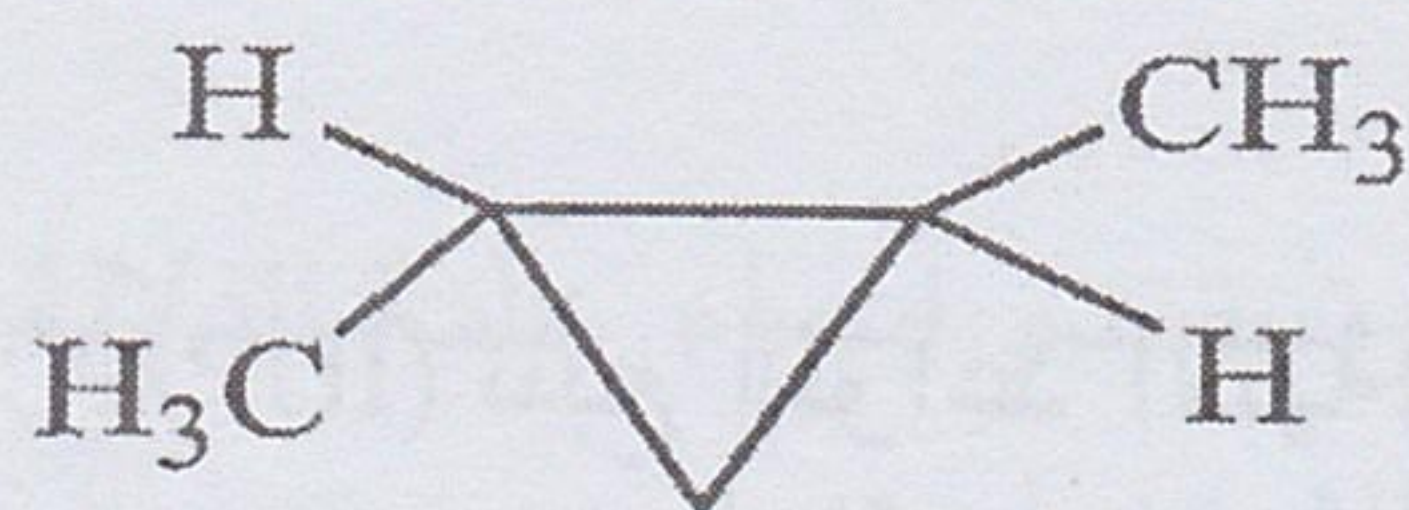


ترانس-٢-بيوتين
درجة غليانه ١°م

أما في حالة المركبات الحلقية لا يكون الدوران حراً لذرات الكربون المساهمة في الحلقة، ولذا تظهر متشابهات هندسية كما في حالة الأواصر المزدوجة:



سس-١,٢-ثنائي مثيل
بروبان حلقي



ترانس-١,٢-ثنائي مثيل
بروبان حلقي

٣-٣ الخواص الفيزيائية للالكينات

لا تختلف الالكينات كثيراً في خواصها الفيزيائية عن الالكانات التي لها الوزن الجزيئي نفسه فهي مركبات قليلة الاستقطاب لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية كالبنزين والاثير وكثافتها أقل من كثافة الماء وتزداد درجة الغليان بازدياد عدد ذرات الكربون فضلاً عن ذلك تقل بازدياد التفرع.

والجدول (٣-١) يعطي الخواص الفيزيائية لعدد من الألكينات.

الجدول (٣-١) عدد من الخواص الفيزيائية للألكينات

اسم المركب	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	الكثافة غم/سم ^٣
إثيلين	- ١٦٩	- ١٠٢	٠,٦١
بروبين	- ١٨٥	- ٤٧	٠,٦١
١- بيوتين	- ١٣٠	- ٧	٠,٦١
سس- ٢- بيوتين	- ١٣٩	٤	٠,٦٢
ترانس- ٢- بيوتين	- ١٠٦	١	٠,٦
١- بنتين	- ١٣٨	٣٠	٠,٦٤
١- هكسين	- ١٣٨	٦٤	٠,٦٨
هكسين حلقي	- ١٠٤	٨٣	٠,٨

٣- ٤ تسمية الألكينات

في تسمية الألكينات وفق النظام الدولي (IUPAC) نتبع القواعد الآتية:

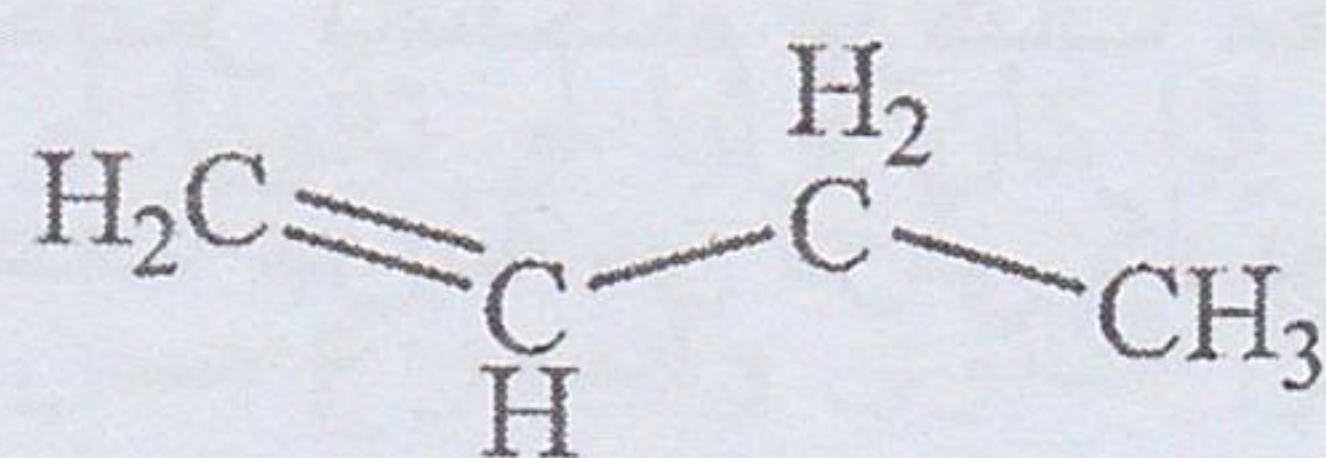
١- الاسم العام الكين - Alkenes إذ ينتهي الاسم بـ (ين) بدلاً من (ان) كما في الألكانات.

٢- اختيار أطول سلسلة كاربونية متصلة تحتوي على الأصرة المزدوجة ونعدها أصل المركب وتعطي الاسم العام للألكان مع تغيير النهاية من (ان) إلى (ين).

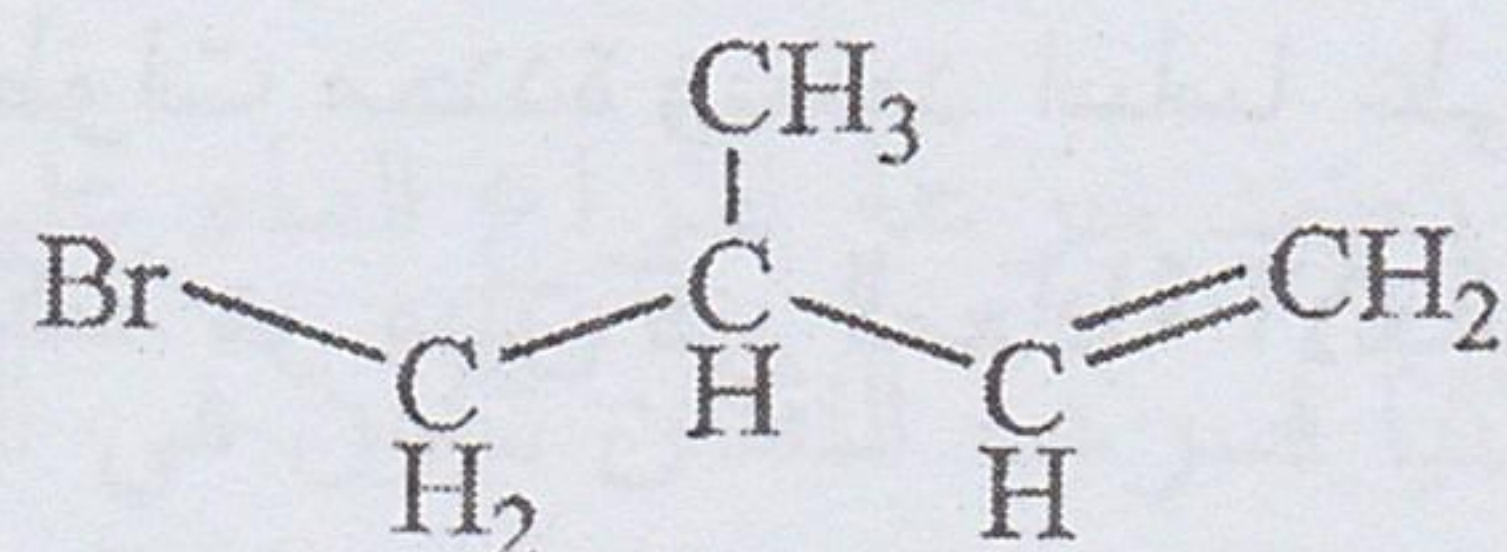
٣- ترقيم السلسلة الكاربونية مبتدئاً بالطرف القريب للرابطة المزدوجة بأن تأخذ الأصرة المزدوجة أصغر الأرقام. ويكتب هذا الرقم أمام اسم المركب الأصلي.

- ٤- عند إتصال مجموعات مختلفة بالسلسلة الكربونية يحدد موقعها ويذكر رقم ذرة الكربون المتصلة بها ثم يذكر اسم المجموعة المتصلة.
- ٥- في حالة الألكينات الحلقية تضاف كلمة حلقي إلى نهاية اسم الألكين.

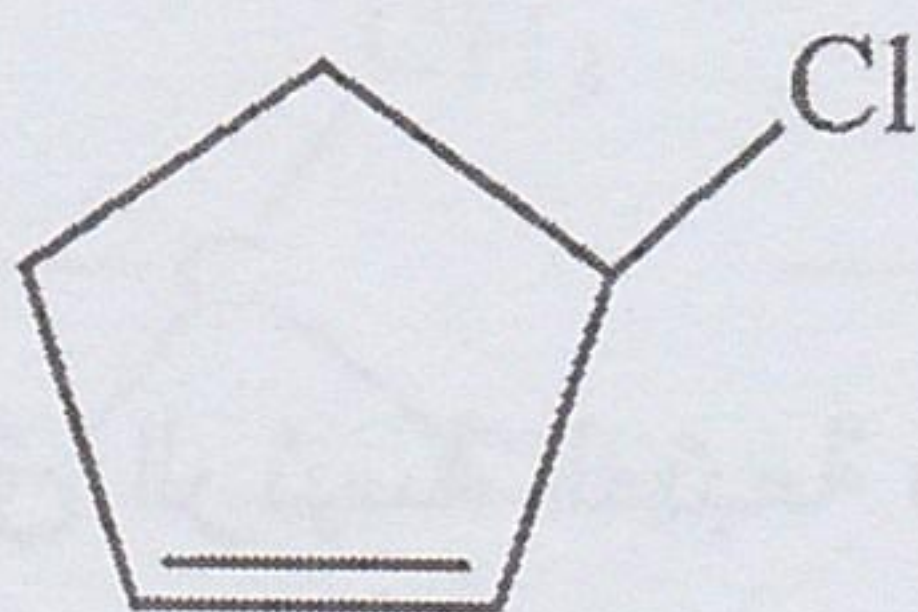
الأمثلة



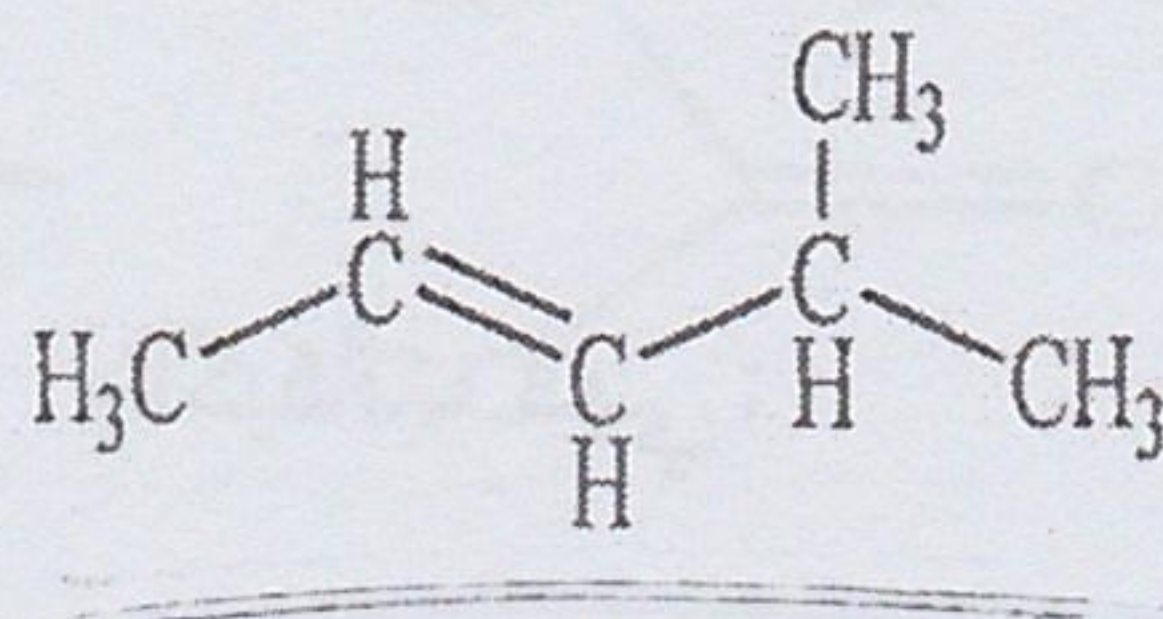
١- بيوتين



٤- برومو ٣- ميثيل بيوتين

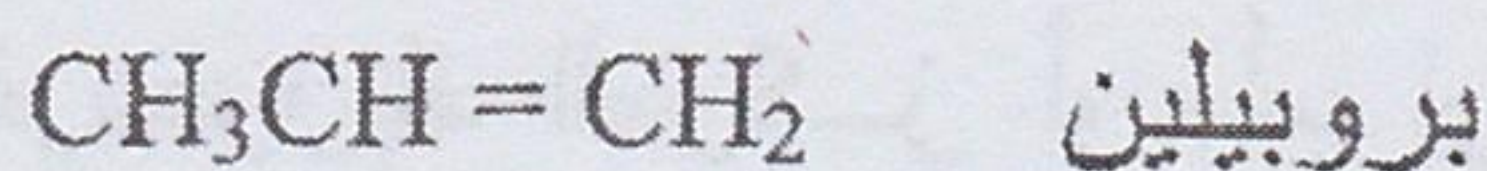
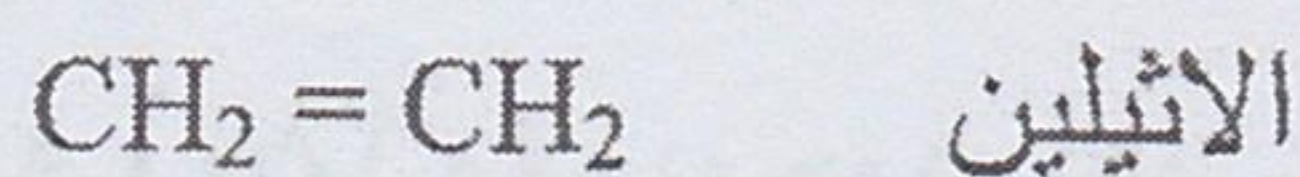


٣- كلورو بنتين حلقي

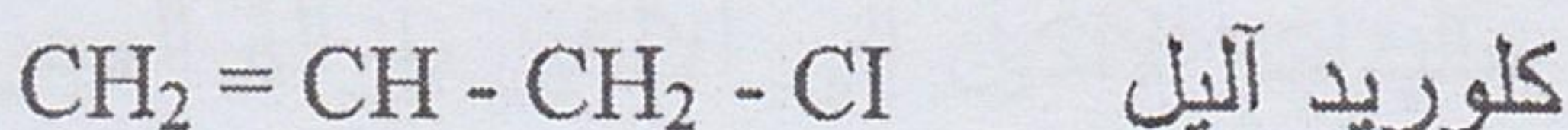
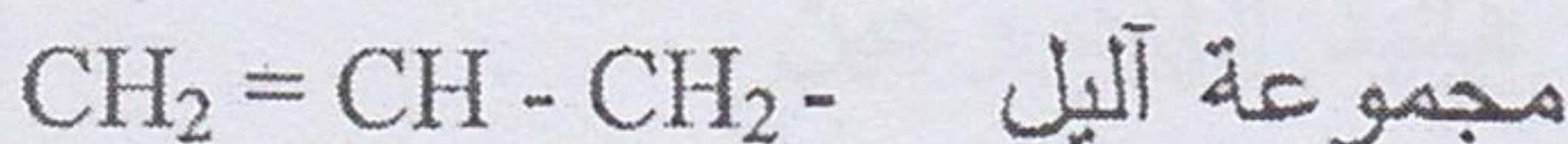


١- ميثيل ٢- بنتين

وتستخدم أسماء عامة للدلالة على عدد من المركبات البسيطة وكثيرة الاستخدام منها:

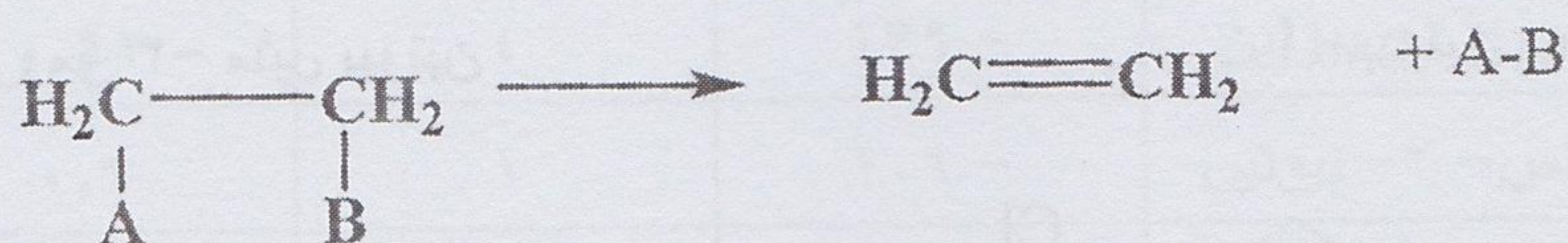


ومن أهم المجموعات غير المشبعة التي تستخدم في التسميات العامة هي:



٣-٥ تحضير الاكينات

الالكينات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة يمكن الحصول عليها بصورة نقية بعملية التقطير التجزيئي لنواتج عملية التكسير الحراري للالكانات.. أما المركبات التي تحتوي على أكثر من خمس ذرات كاربون فيتعذر فصلها بالتقطير التجزيئي لتقارب درجات غليانها ولذلك فإنها تحضر باستخدام مركبات معلومة واتباع خطوات محددة وتعتمد أساساً على حذف جزيئة من ذرتي كاربون متجاورتين كما هو مبين في المعادلة الآتية:



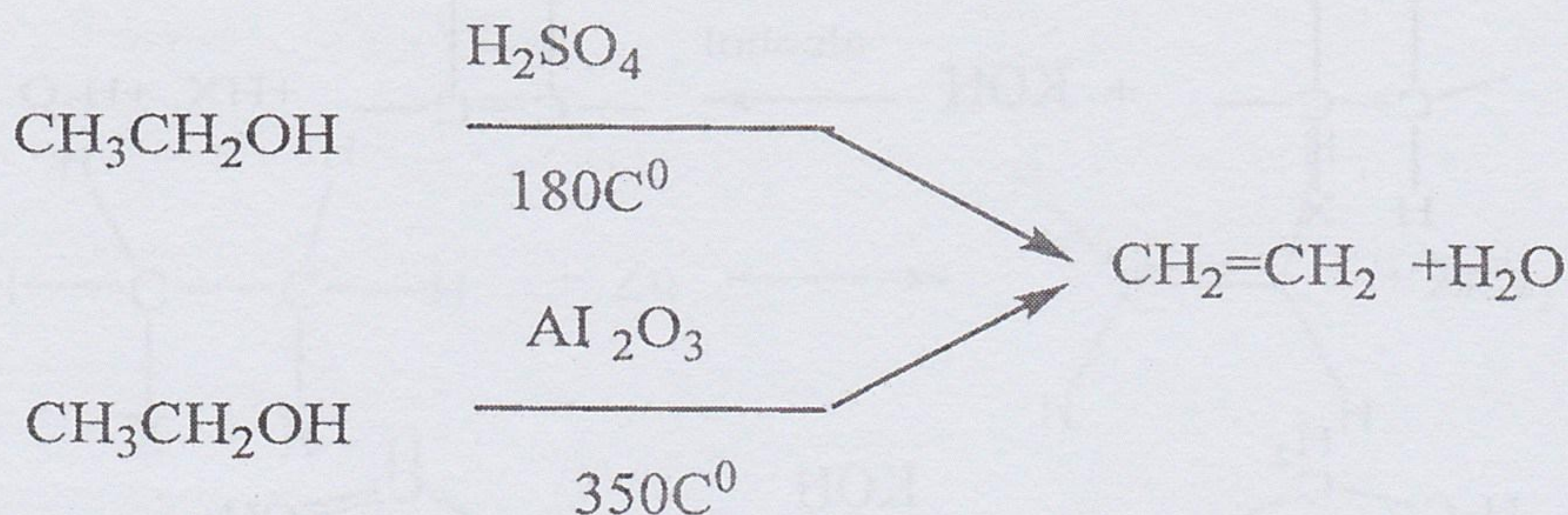
أما الطرائق الرئيسية المتبعة في الحصول على الاكينات فهي:

- ١- حذف جزيئة ماء من الكحولات.
- ٢- حذف هاليد الهيدروجين من هاليد الالكيل.
- ٣- حذف جزيئة هالوجين من ثنائي هاليد الالكيل.

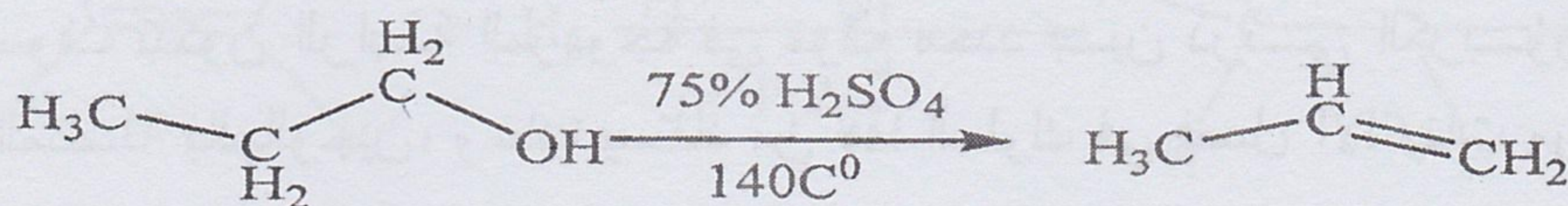
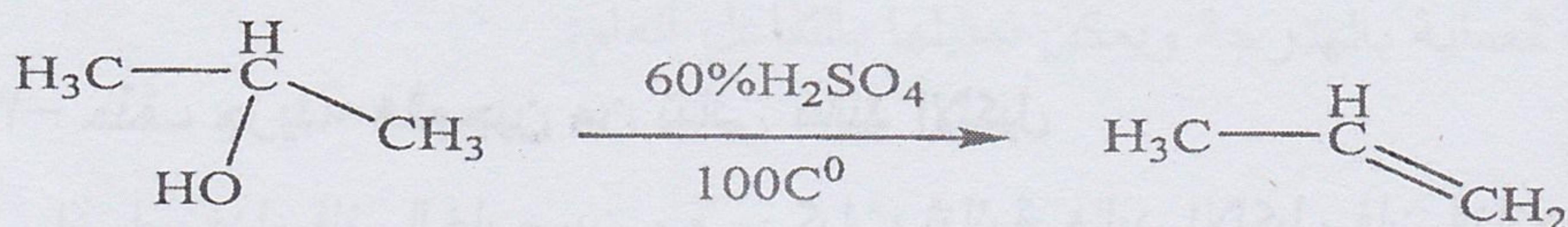
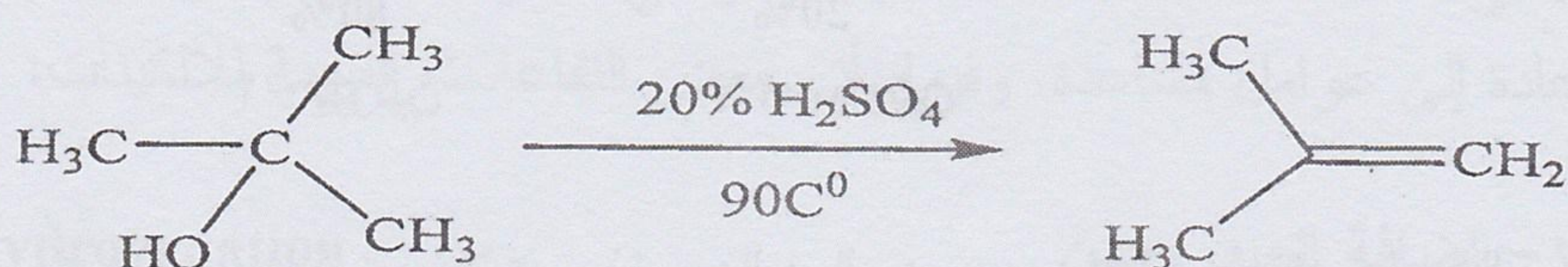
Dehydration

١- حذف جزيئة ماء من الكحولات

عند تسخين الكحولات إلى درجة (١٨٠°م) وبوجود عامل مساعد مثل حامض الكبريتيك أو حامض الفوسفوريك المركز أو بأمراها على أوكسيد الألمنيوم عند درجة حرارة 350-400°م نحصل على الالكين.

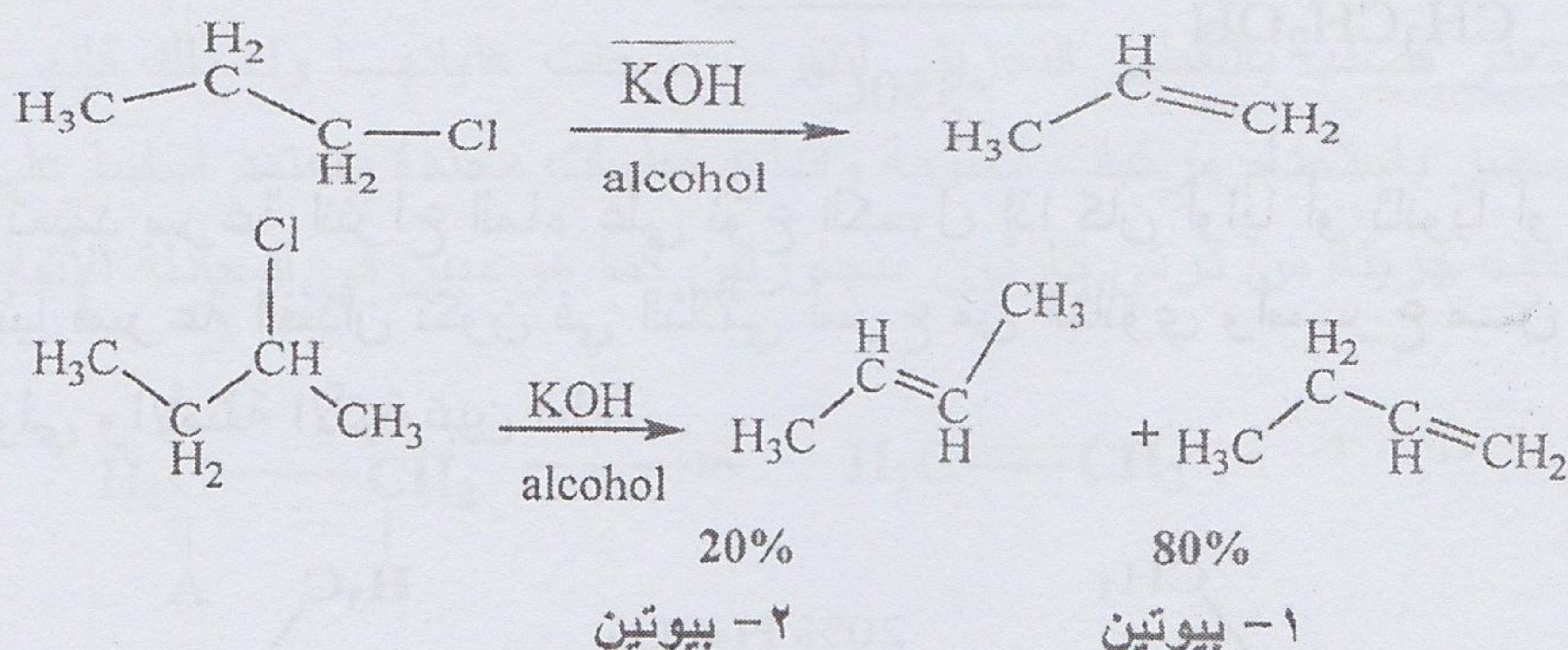
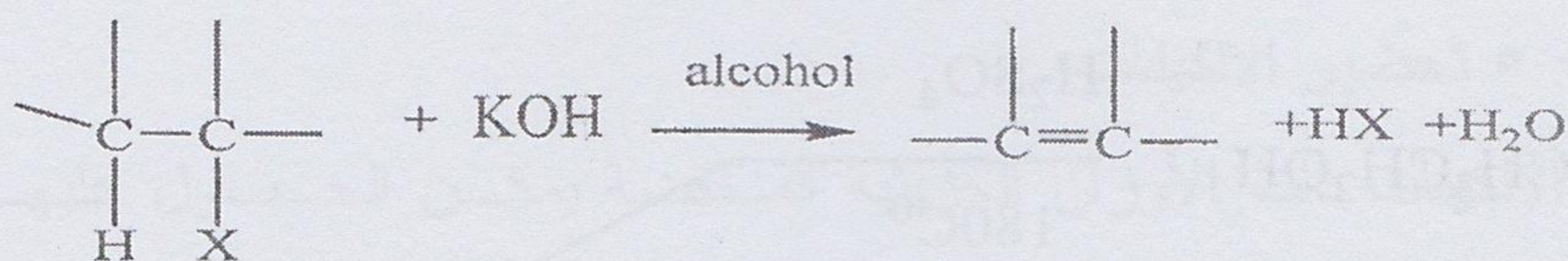


تعتمد سرعة انتزاع الماء على نوع الكحول إذا كان أولياً أو ثانوياً أو ثلاثياً فسرعة الفقدان تكون في الثلاثي أسرع من الثانوي وأسرع من الأولي والأمثلة الآتية تبين ذلك:



٢- حذف هاليد الهيدروجين (Dehydrohalogenation)

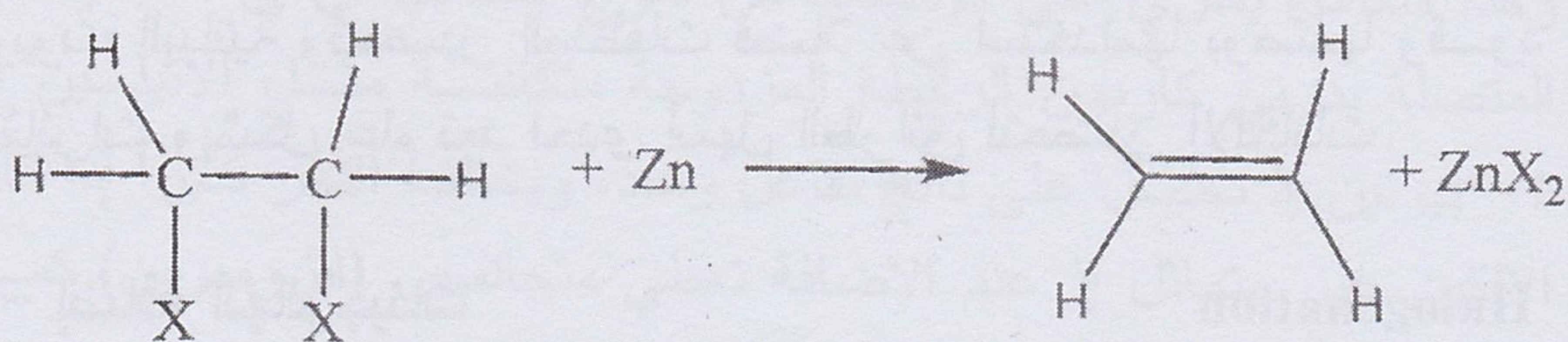
تتحول هاليدات الألكيل إلى الألكين بإزالة الهيدروجين والهالوجين من ذرتي كربون متجاورتين وذلك بتسخين هاليد الألكيل مع محلول كحولي لقاعدة قوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم:



وتعتمد سرعة تفاعلات حذف هاليد الهيدروجين على تركيب هاليد
الالكيل فالثلاثي أسرع من الثانوي وأسرع من الأولي وكذلك على قوة
القاعدة المستخدمة في تفاعل الحذف.

٣- حذف جزيئة هالوجين من ثنائي هاليد الألكيل

إن استخدام فلز الخارصين مع مركبات ثنائية هاليد الألكيل فإن الناتج
سيكون الكين لا محالة مع هاليد الخارصين (ZnX_2) وفي هذه الطريقة
سوف تتكون الرابطة المزدوجة في موقع محدد بين ذرتي الكربون
المتصلة بالهالوجين، وعادة يستفاد من هذا السلوك في فصل الألكينات من
المخاليط المعقدة التركيب وفي حماية الرابطة المزدوجة عندما يراد إجراء
تفاعل ما في بقية الجزيء تتأثر به الرابطة المزدوجة وفي الحالتين
يضاف البروم مثلاً ليتفاعل مع الرابطة المزدوجة فضلاً عن أنه تم إجراء
التفاعل أو الفصل، ثم بمعادلة ثنائي الهاليد بالخارصين نحصل على
الرابطة المزدوجة في موقعها الأصلي في المركب.



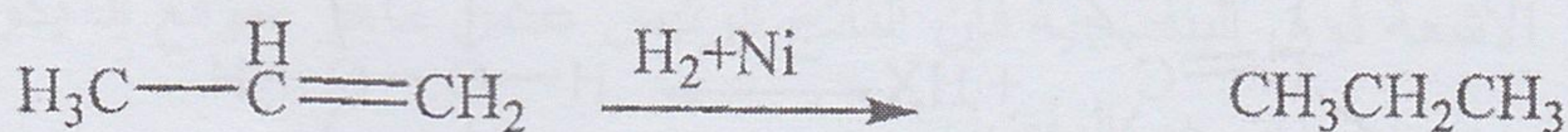
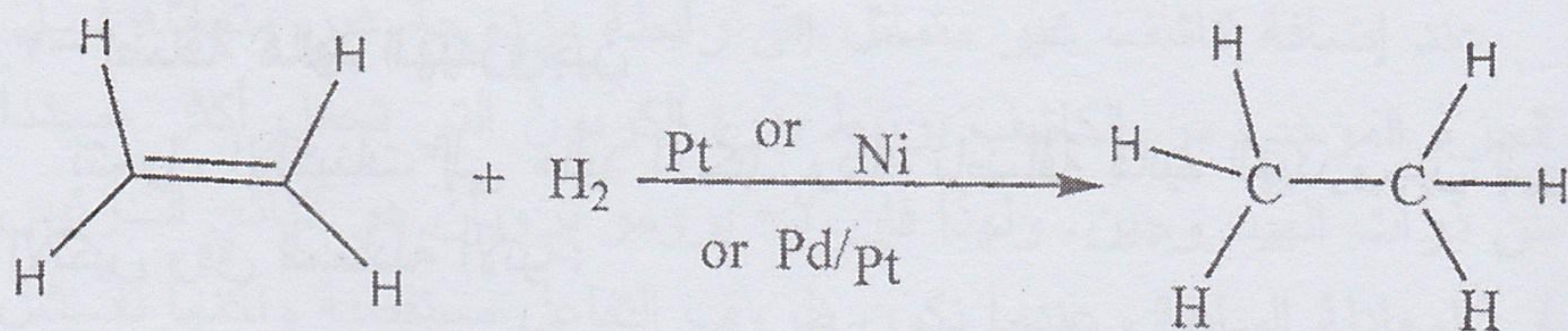
٣-٦ تفاعلات الألكينات

تتميز تفاعلات الألكينات من الألكانات بوجود الرابطة المزدوجة، التي هي عبارة عن إلكترونات باي فهي تستقبل أي ذرة مهاجمة للجزيئة ولهذا تدعى هذه التفاعلات بتفاعلات إضافة والتي تمتاز بسرعتها ولا نحتاج عادة إلى عوامل مساعدة. وفيما يأتي بعض التفاعلات المهمة للألكينات:

Hydrogenation

١- إضافة الهيدروجين

بوجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل مع التسخين والرج تتفاعل الألكينات مع الهيدروجين وتتحول إلى الألكانات المرادفة وتعرف هذه العملية بالهدرجة ويمكن تمثيلها بالتفاعل العام:



بروبين

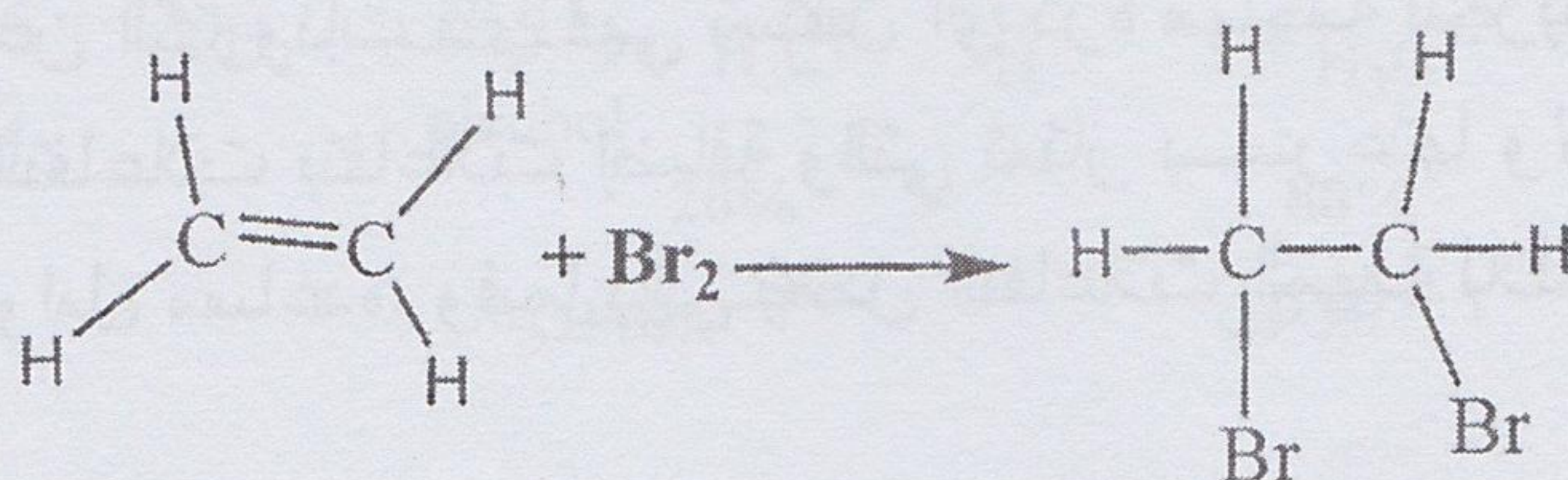
بروبان

وتستخدم الهدرجة في كثير من العمليات الصناعية مثل هدرجة الزيوت النباتية وتحضير المنظفات فضلاً عن استخدامها بوصفها وقود للطائرات وبشكل عام تعد إحدى أسهل الطرائق لتحضير الألكانات.

٢- إضافة الهالوجينات

Halogenation

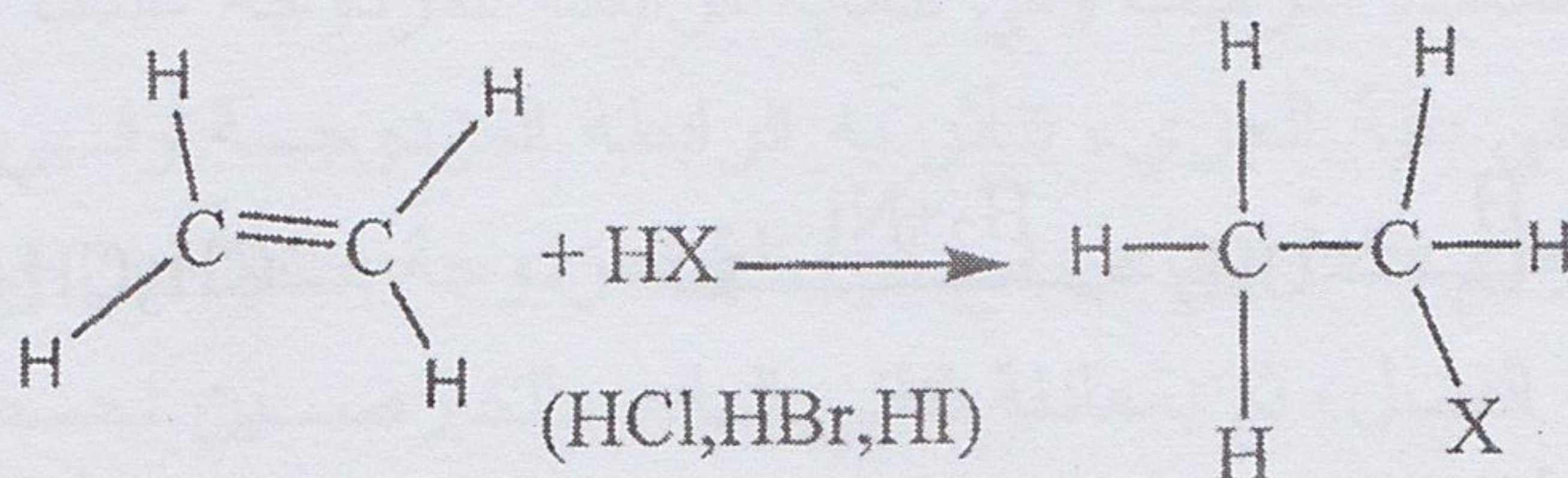
عند درجة حرارة الغرفة وبدون عامل مساعد، حتى في الظلام يتفاعل الكلور أو البروم بسهولة مع الألكينات بوجود مذيّب خامل مثل رابع كلوريد الكربون.



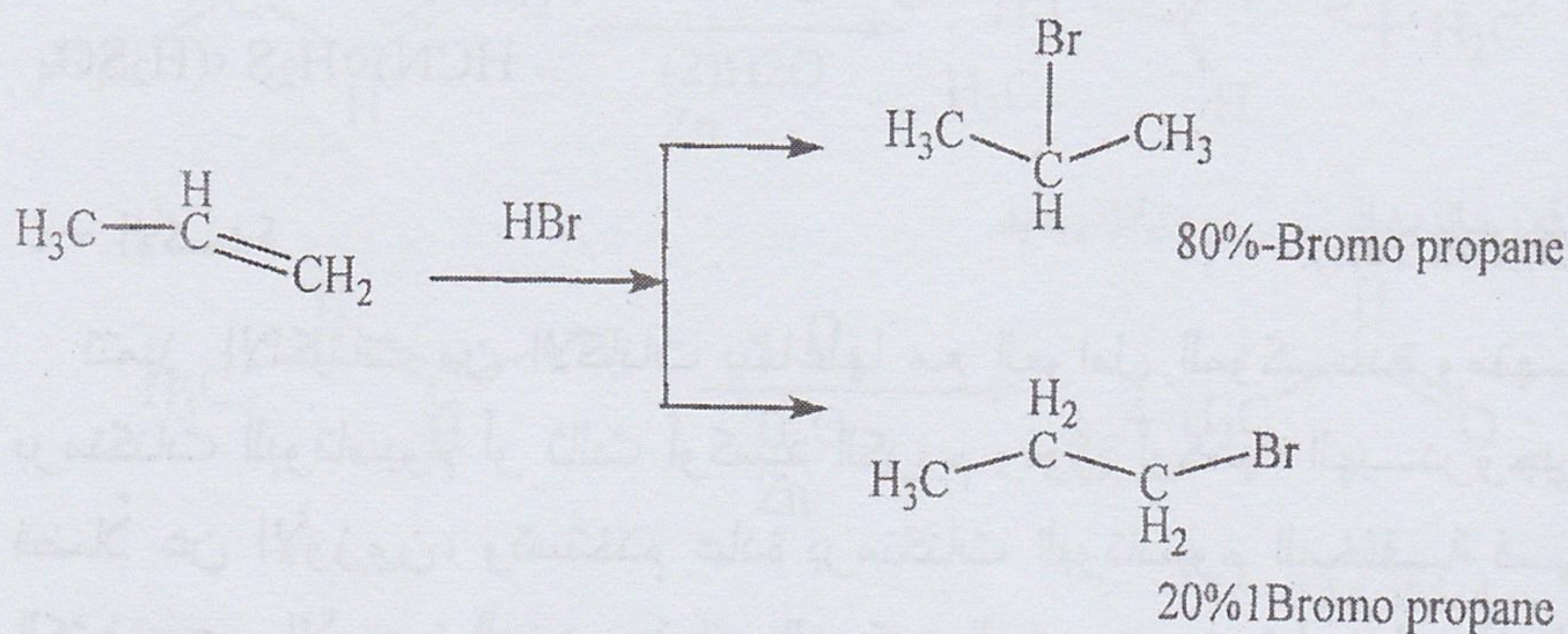
والدلالة على أن التفاعل قد تم بين جزيئة البروم والألكين اختفاء لون البروم الأحمر إلى عديم اللون وهذا يدل على احتواء المركب على أصرة مزدوجة وتستخدم هذه الطريقة للكشف عن وجود حالة عدم تشبع المركب ووجود أصرة مزدوجة.

٣- إضافة هاليد الهيدروجين

تتحول الألكينات إلى هاليد الألكيل وذلك بإضافة هاليد الهيدروجين إلى الألكين وفق المعادلة الآتية:



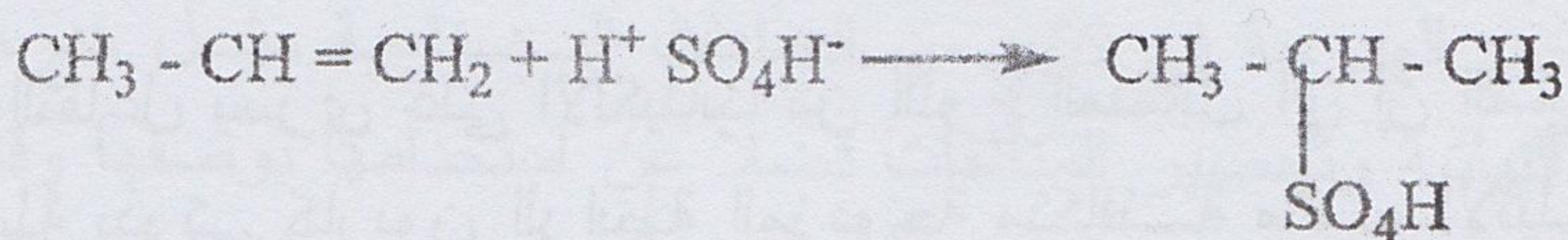
وهذا التفاعل يسري على الالكينات من النوع المتماثل أي إن المجموعات المتصلة بذرتي كاربون الرابطة المزدوجة متكافئة مثل الاثيلين أو ٢- بيوتين إذ نحصل على ناتج تفاعل واحد، ويختلف الأمر كثيراً إذا كان الالكين غير متماثل إذ عند الإضافة تعطي متجانسين (ايزوميرين) كما مبين في المعادلة الآتية:



من المعادلة تبين وجود ناتجين فإيهما نتوقع أكثر نسبة واستقراراً، فقد أدت أبحاث ماركينيكوف عام ١٨٦٩ عند إضافة كواشف مختلفة للالكينات غير المتماثلة في مذيب مستقطب إلى وضع قاعدة بإسمه وتنص على ما يأتي:

عند إضافة كاشف غير متماثل إلى رابطة مزدوجة غير متماثلة فإن الجزء الموجب من الكاشف يرتبط بذرة الكربون التي تحمل أكثر عدداً من ذرات الهيدروجين. ولهذا فإن ٢- برومو بروبان هو الناتج الرئيس في المعادلة السابقة وعندما تكون ظروف التفاعل مستقطبة ولكنها تفشل عند ظروف أخرى، فعند إجراء التفاعل بوجود بيروكسيد عضوي أو تأثير الأشعة فوق البنفسجية فإن الناتج الرئيس عكس ما هو متوقع إذ يكون ١- برومو بروبان هو المفضل.

وتنطبق هذه القاعدة على إضافة الماء والحوامض والكواشف غير المتناظرة إلى الأصرة المزدوجة غير المتماثلة.

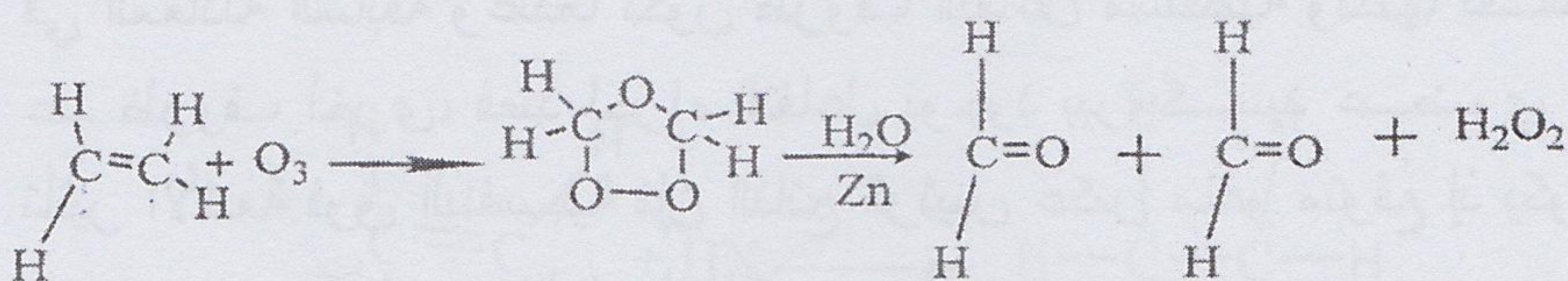
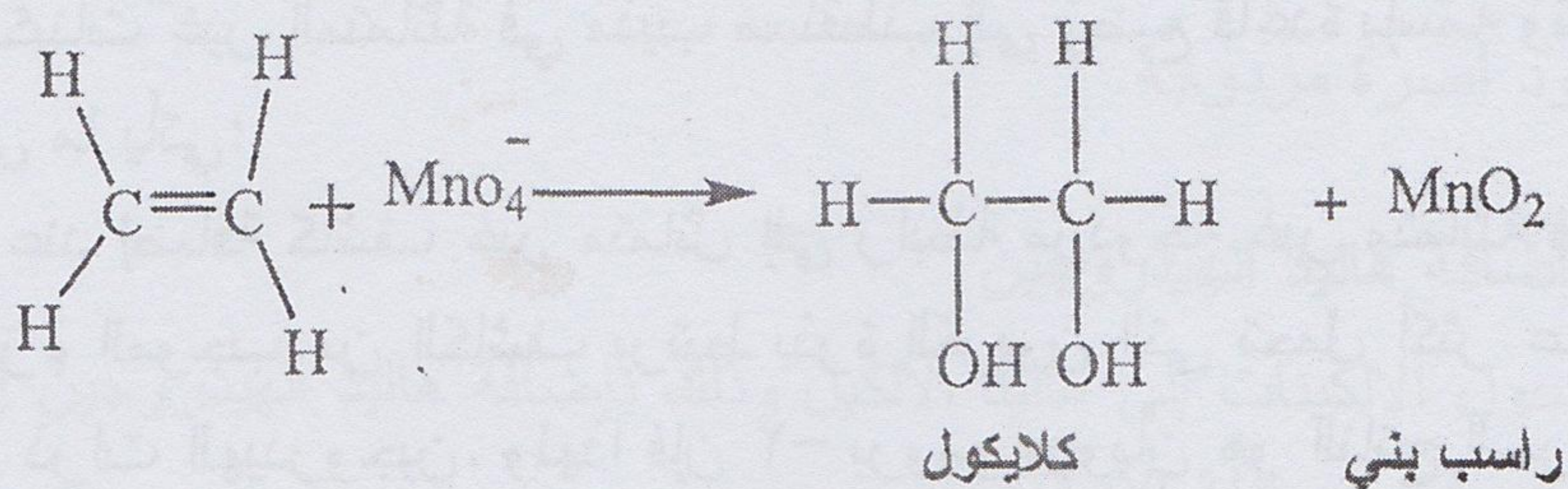


كبريتات البروبيل الهيدروجينية

ويمكن استخدام هذه الطريقة في تحضير الكحولات من المركبات غير المشبعة وذلك بإضافة جزيئة ماء إلى ناتج التفاعل الألكين مع الحامض H_2SO_4 ، H_2S ، HCN .

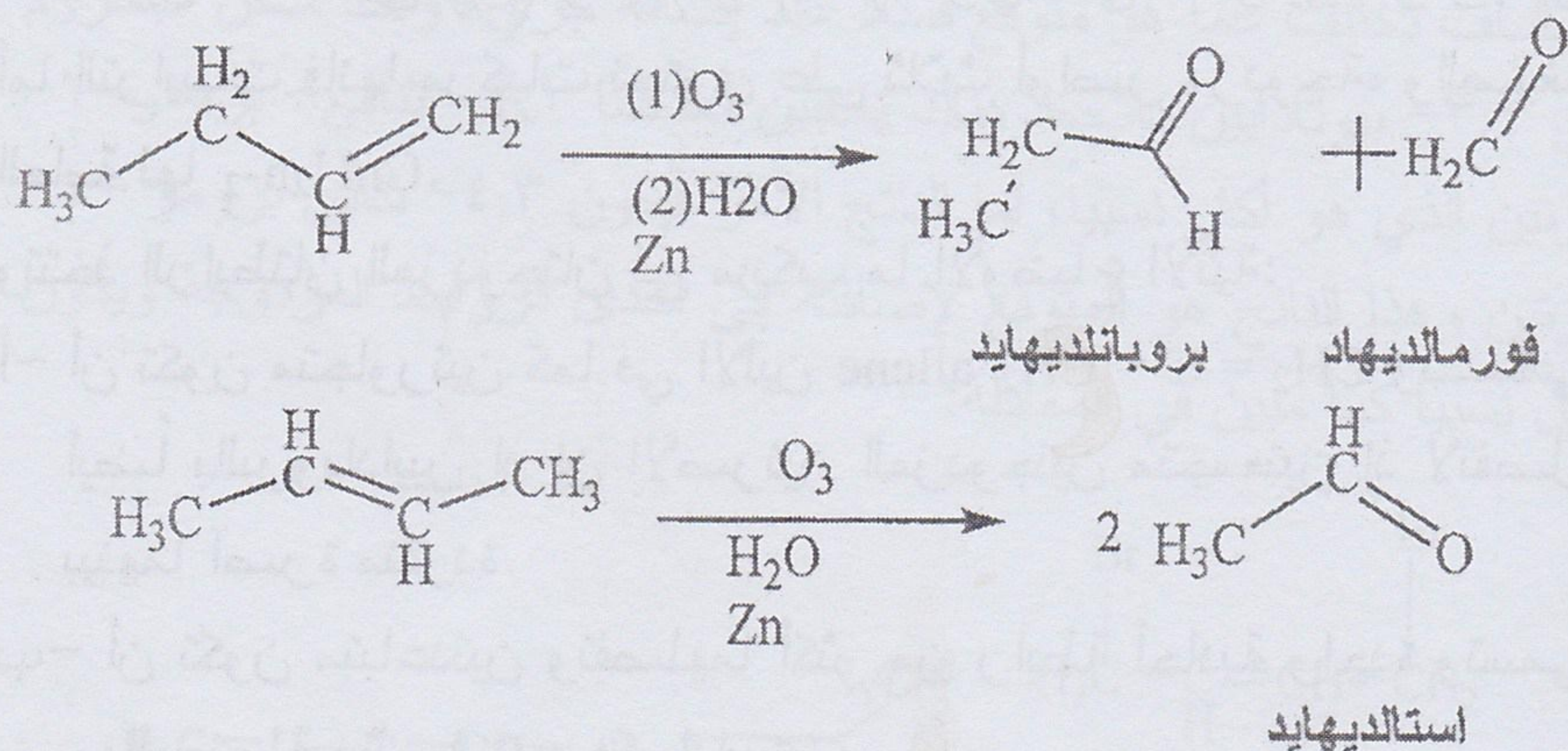
٤- الأكسدة (Oxidation)

تتميز الألكينات من الألكانات بتفاعلها مع العوامل المؤكسدة ومنها برمنغنات البوتاسيوم أو ثالث أوكسيد الكروم وفوق أوكسيد الهيدروجين فضلاً عن الأوزون، وتستخدم عادة برمنغنات البوتاسيوم المخففة في الكشف عن الأصرة المزدوجة في المركب العضوي ونستدل على ذلك بظوال اللون البنفسجي وظهور راسب بني من ثاني أوكسيد المنغنيز وسمي هذا التفاعل باختبار باير Bayer test:



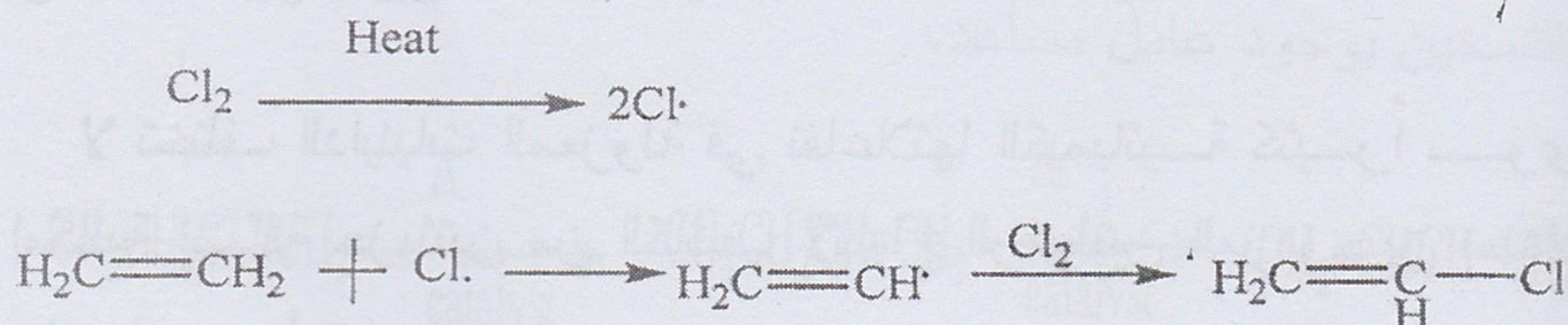
١، ٢، ٤- تراي اوكزالان

ويستخدم هذا التفاعل في تحديد موقع الأصرة المزدوجة في المركبات العضوية إذ إن النواتج إما أن تكون جزيئين من الألهاييد أو جزيئين من الكيتون أو خليط من الألهاييد وكيتون، وإذا كانت الرابطة المزدوجة طرفية يتكون الفورمالديهايد كأحد نواتج التفاعل كما في الأمثلة الآتية:



٥- تفاعلات الاستبدال

عادة تتم إضافة جزيئة كلور أو بروم إلى الألكين بدرجات الحرارة الاعتيادية ولذلك سميت بتفاعلات الإضافة، ولكن إذا أجرينا هذا التفاعل عند درجة حرارة مرتفعة (400°C تقريباً) فإن التفاعل سيكون بموجب الجذور الحرة وسيتم استبدال إحدى ذرات الهيدروجين بذرة هالوجين. ويستفاد من هذا التفاعل في كثير من العمليات الصناعية فالأثيلين مثلاً يمكن أن يتفاعل مع الكلور بالاستبدال عند درجات حرارة عالية ليعطي كلوريد فاينابل وهي المادة الأولية في إنتاج بعض أنواع البوليمرات المهمة.



ويستمر هذا التفاعل المتسلسل كلما توافرت الظروف الملائمة من حرارة وضغط.

٣-٧ الداينينات

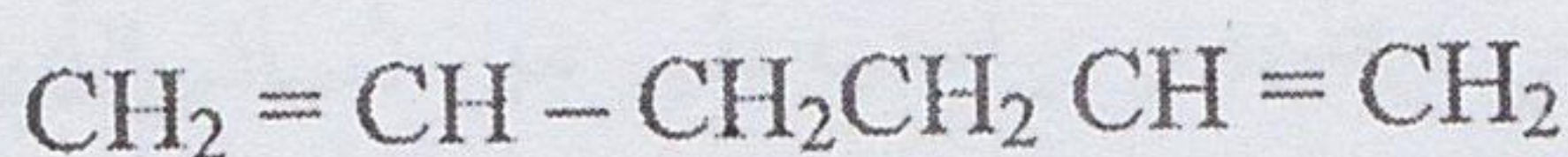
(Dienes)

الداينين هو ثنائي (ين) وهي مركبات تحتوي على أصرتين مزدوجتين أما الترايينات فإنها مركبات تحتوي على ثلاث أوأصر مزدوجة، والصيغة العامة لها C_nH_{2n-2} .

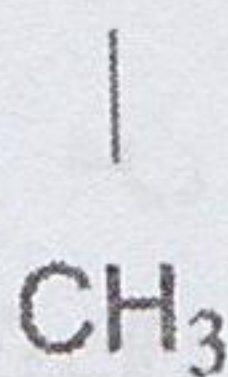
وتتخذ الرابطتان المزدوجتان في مركب ما الأوضاع الآتية:

أ- أن تكون متجاورتين كما في الالين $CH_2 = C = CH_2$ allene وتسمى أيضاً بالبروبادايين إذ إن الأصرتين المزدوجتين متجمعتين إذ لاتفصل بينهما أصرة منفردة.

ب- أن تكون متباعدتين وتفصلهما أكثر من رابطة أحادية واحدة وتسمى بالمعزولة مثل ١,٥- هكسادايين.

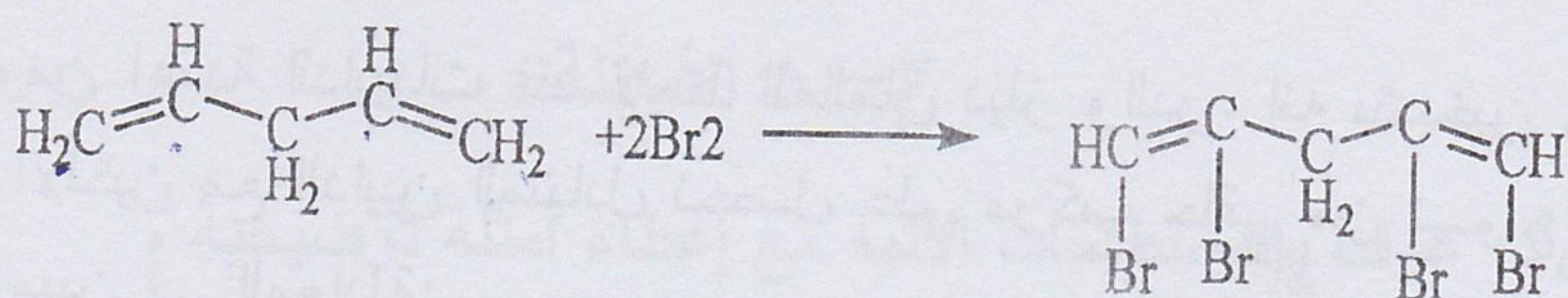


ج- أن تفصل بينهما رابطة أحادية واحدة فقط وتسمى متبادلة أو مقترنة كما في الايزوبرين.

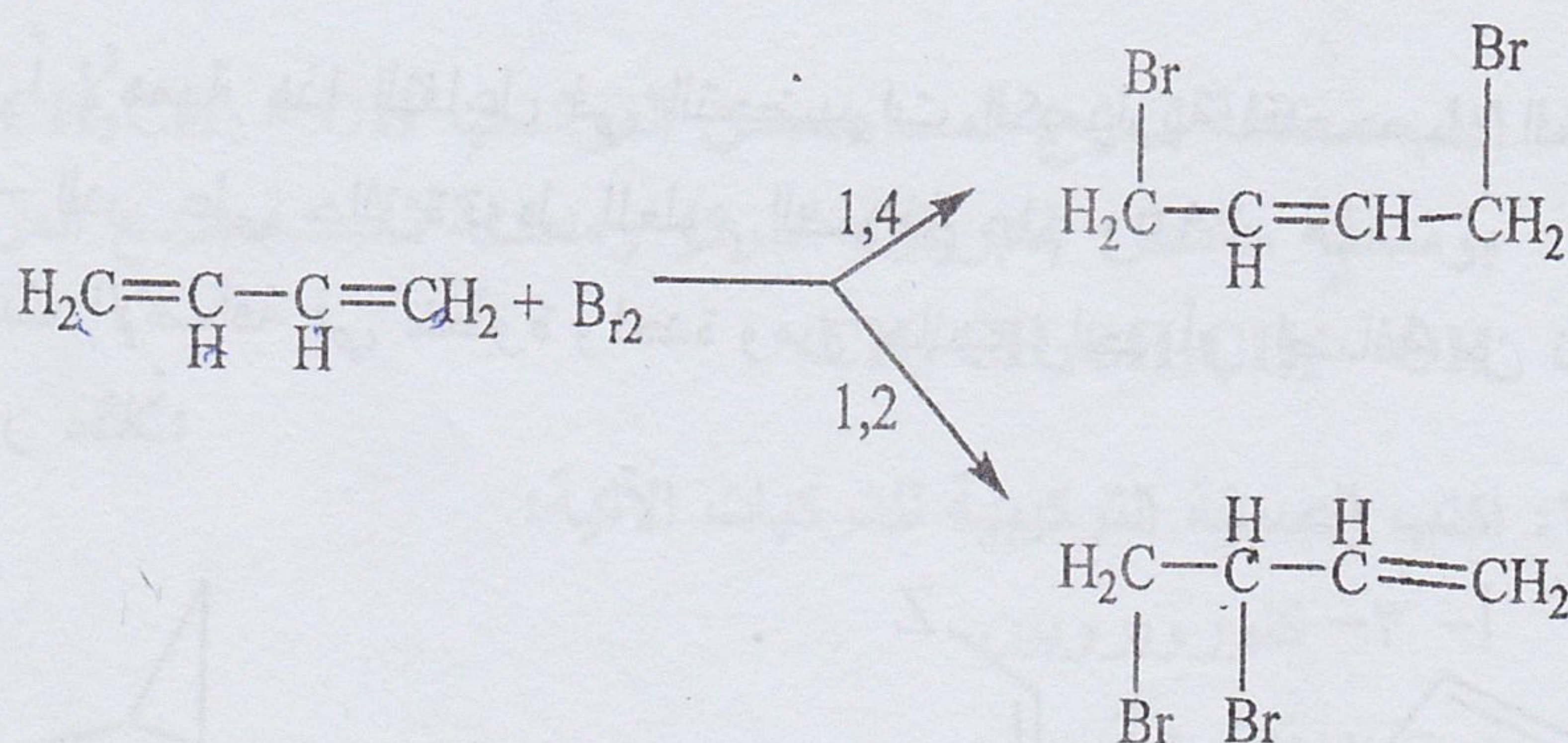


أو ١,٣- بيوتادايين. $CH_2 = CH - CH = CH_2$

لا تختلف الداينيات المعزولة في تفاعلاتها الكيميائية كثيراً سوى إمكانية إضافة جزيئتين من الكاشف لأشباع الرابطتين المزدوجتين بدلاً من جزيء واحد.

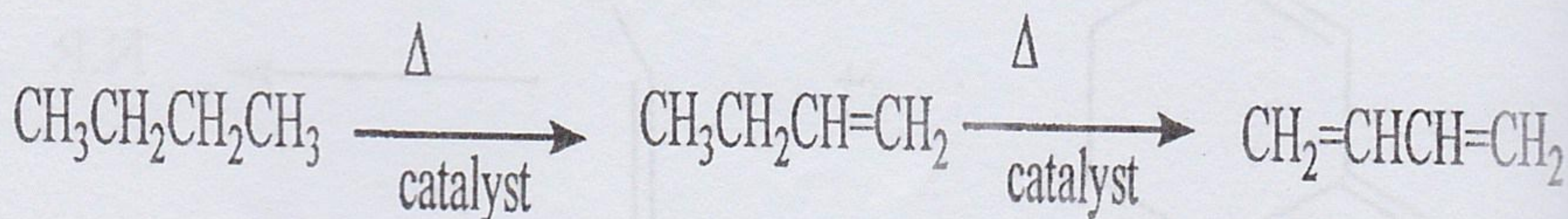


أما الداينيات المتبادلة فإن ناتج الإضافة مع جزيء واحد من الكاشف المضاف تختلف عما هو متوقع فمثلاً عند إضافة جزيء واحد من البروم إلى ١,٣- بيوتادايين نلاحظ هناك ناتجين أحدهما ١,٤- ثنائي- برومو-٢- بيوتين الذي هو أكثر نسبياً، أما الناتج الآخر فيكون ١,٣- ثنائي برومو-١- بيوتين وهذا الناتج هو المتوقع لإضافته إلى إحدى الروابط المزدوجة ويكون قليل نسبياً كما مبين في المعادلة:



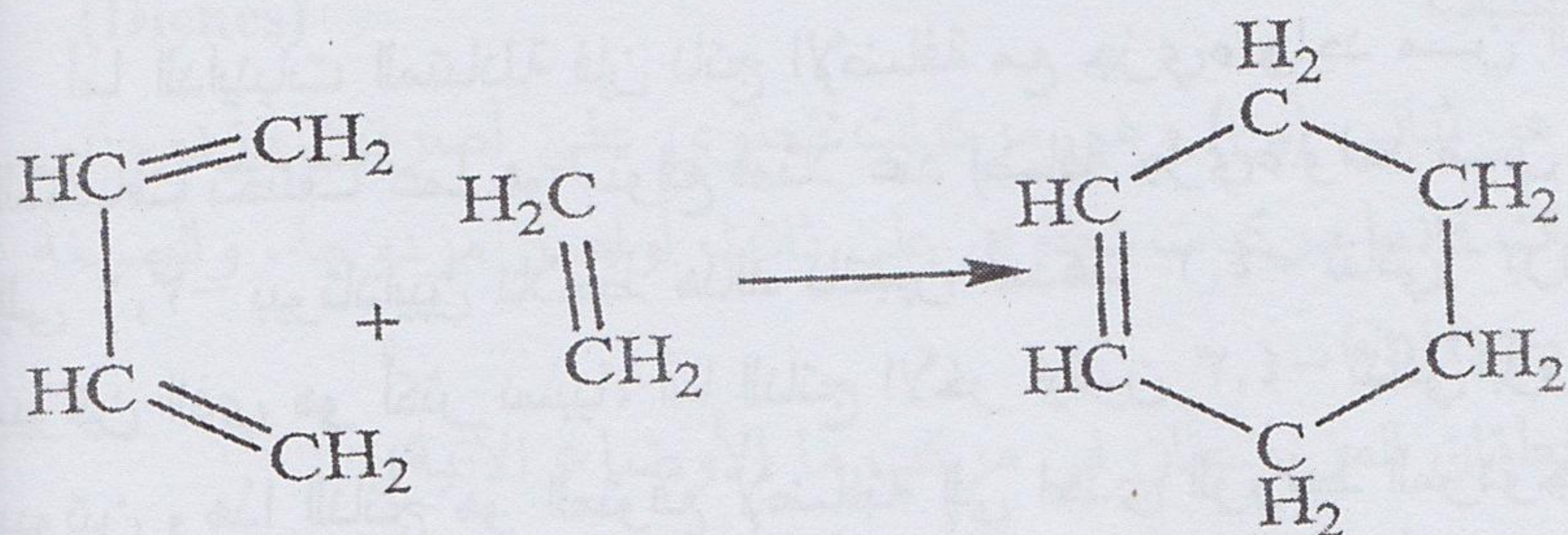
ويتكرر هذا التفاعل مع كواشف أخرى مثل الكلور وهاليد الهيدروجين وكبريتيد الهيدروجين.

ومن أهمية الداينيات المتبادلة إذ تدخل في تحضير المطاط الصناعي إذ يحضر ١,٣- بيوتادايين بانتزاع الهيدروجين من الألكان أو الألكين بالتسخين بوجود عامل مساعد.



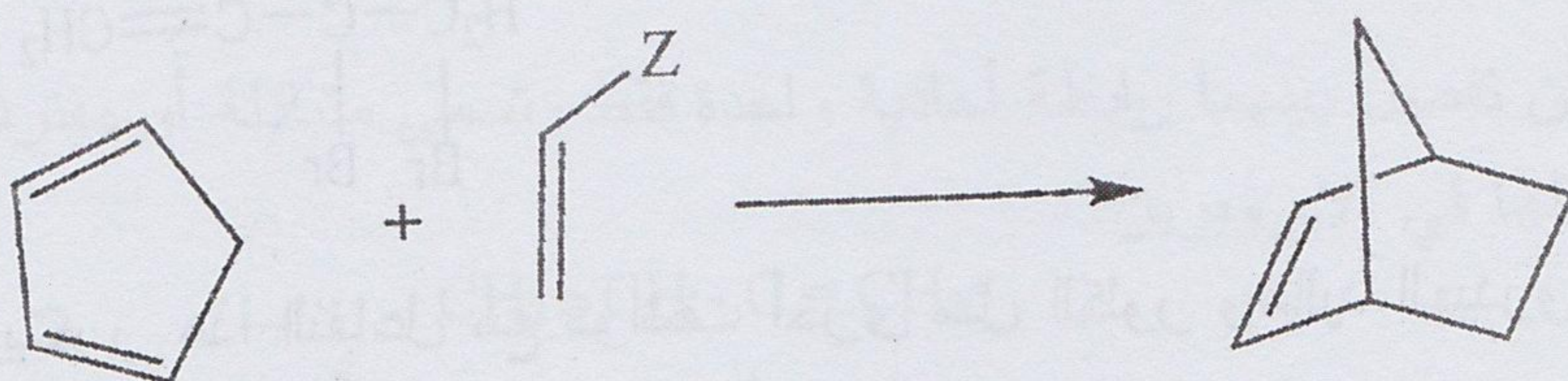
١,٣- بيوتادايين

ومن أهمية الدايينات فقد لاحظ العالمان ديلز والدر. إنه بتسخين خليط من الألكين مع الدايين المتبادل نحصل على مركب حلقي من نوع (٤,١) كما مبين في المعادلة:

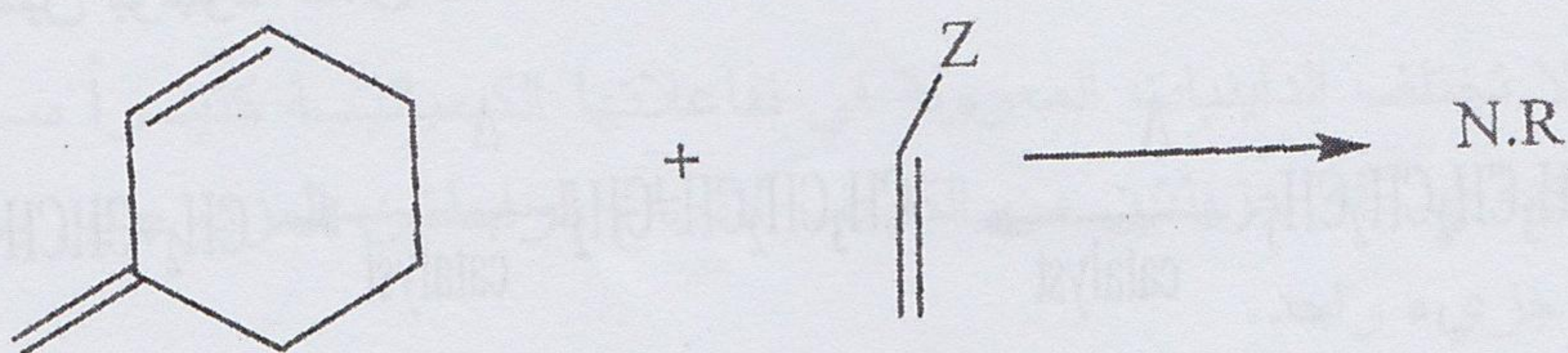


هكسين حلقي

ونظراً لأهمية هذا التفاعل في التحضيرات الكيميائية فقد حصل العالمان ديلز-الدر على جائزة نوبل للعلوم الصرفة عام ١٩٥٠. وتحدث الإضافة في خطوة واحدة ومن جانب واحد أي إضافة من نوع مجاور مثلاً:



أما إذا كانت الأصرتان المزدوجتان غير متجاورتين فلا يحدث تفاعل كما في السابق كالمثال الآتي:



٣-٨ الأسئلة

س ١: عرف بالمصطلحات الآتية مع إعطاء أمثلة توضيحية .

- ١- البلمرة.
- ٢- الهدرجة.
- ٣- التحلل الأوزوني.
- ٤- كاشف باير.
- ٥- قاعدة مار كينكوف.
- ٦- تفاعل ديلز - الدر.
- ٧- الدايمينات المتبادلة.

س ٢: اكتب معادلة نزع الماء من المركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$ بواسطة حامض الكبريتيك المركز ومعادلة ثانية مع المركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$.

س ٣: اكتب الصيغة التركيبية للمركبات الآتية:

- ا- ۳- کلورو بروبین.
 ب- بیوتین حلقی.
 ج- برومید فاینایل.
 د- ۳,۲- ثنائی مثیل - ۳,۱- بنتاداین حلقی.
 ه- ۵- مثیل - ۳,۱- هکساداین حلقی.
 و- آیزوبرین.
 ز- ترانس - ۲- بیوتین.

س ٤: اكتب معادلة تفاعل ١- بروبين مع الكواشف الآتية:

- أ- حامض الكبريتك، ب- بروم، ج- كلوريد الهيدروجين،
د- برمنغنات البوتاسيوم، هـ- أوزون.

س ٥: كيف تفرق بين المركبات الآتية وبالمعادلات مع ذكر الألوان أيضاً إن وجدت:

- أ- ١، ٥- هكساديين و ١، ٤- هكساديين
ب- ١- بيوتان و ٢- بيوتين
ج- هكسين حلقي وهكسان حلقي
د- بيوتين وبيوتان

س ٦: أكتب الصيغ التركيبية للكحولات التي عند انتزاع جزيئة الماء منها تعطي فقط:

- أ- ايزوبيوتيلين.
ب- ٣- هبتين.
ج- بنتين حلقي.
د- ٤- مثيل هكسين حلقي.

س ٧: اكتب الصيغ التركيبية والأسماء على وفق نظام يوباك لكل من الألكينات التي لها الصيغ الجزيئية الآتية:

- أ- C_4H_8 ، ب- C_5H_{10} ، ج- C_6H_{12}

الفصل الرابع

الهيدروكربونات غير المشبعة

(الاستيلينات) الألكاينات Alkynes

٤-١ المقدمة

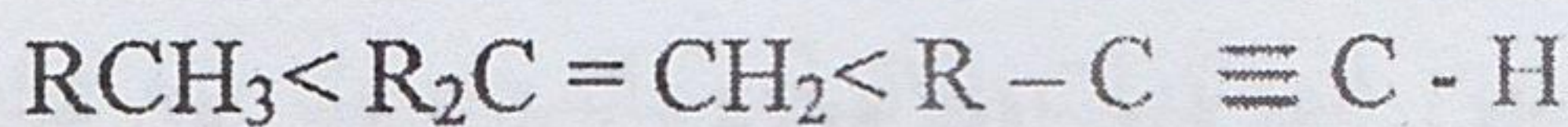
الألكاينات

هي هيدروكربونات تحتوي على أصرة ثلاثية وصيغتها العامة C_nH_{2n-2} وأبسط هذه المركبات هو الاستيلين C_2H_2 إذ أثبتت الدراسات بأنه خطي أي إن الذرات جميعها تقع على خط مستقيم بزاوية قدرها (180°) وطول الرابطة الثلاثية هو $(2,1)$ أنجستروم وبذلك يكون التهجين في هذه الحالة من نوع (SP) مع وجود الكترونيين في مدارين (P) الذين سيشكلان أصرتين جديدتين من نوع (π) كما ذكرنا فإن طول الأصرة الأحادية هو $(1,54)$ أنجستروم وطول الأصرة المزدوجة هو $(1,34)$ أنجستروم، ولهذا فإن طول الأصرة الثلاثية أقصر من السابقتين المذكورتين ويؤدي هذا إلى اختلاف في الخواص الفيزيائية والكيميائية كما سيرد ذلك فيما بعد.

إن الألكاينات مركبات ذات قطبية واطئة، فهي لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية ذات القطبية الواطئة كالأثير والبنزين ورابع كلوريد الكربون - وهي أقل كثافة من الماء وتزداد درجة غليانها مع ازدياد عدد ذرات الكربون مع التأثيرات الاعتيادية لتفرع السلسلة. ومن الصفات المهمة للألكاينات التي تملك هيدروجين طرفية فيمكن تحويلها إلى مشتقات فلزية، لأن الهيدروجين الأسيتيليني أقوى حامضية من نظيره في الأثيلين والايثان، ويرجع ذلك إلى قصر الأصرة (C-H) في

المركبات ذات التهجين (SP) لارتفاع نسبة (S) في التهجين مما يجعلها أقرب إلى النواة موجبة الشحنة مما يسهل تأين الهيدروجين.

ترتيب الحامضية:



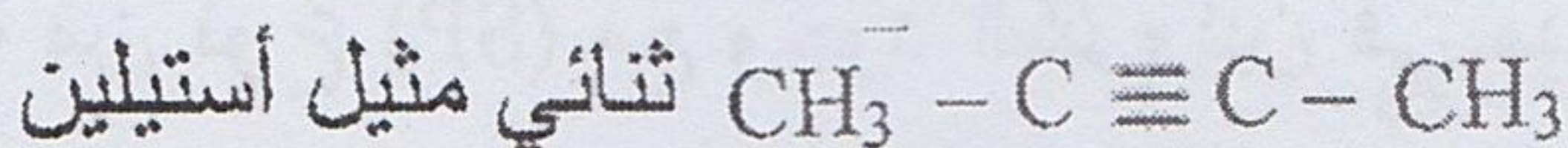
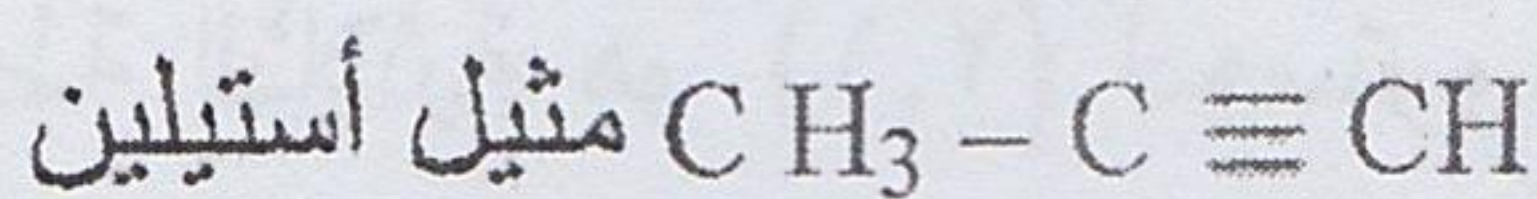
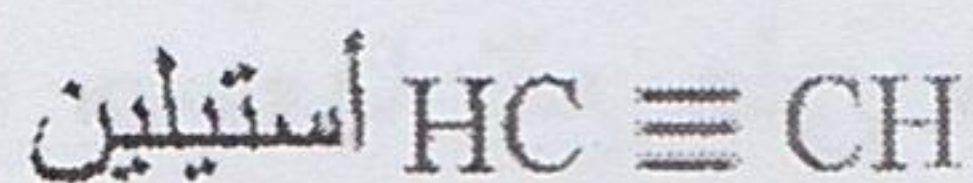
SP³

SP²

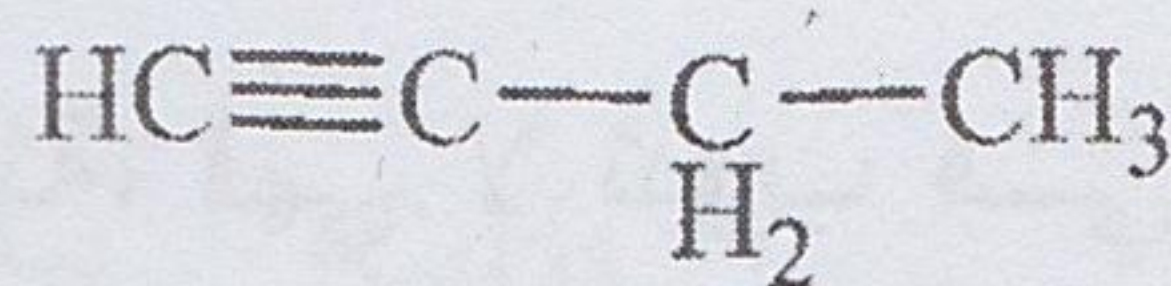
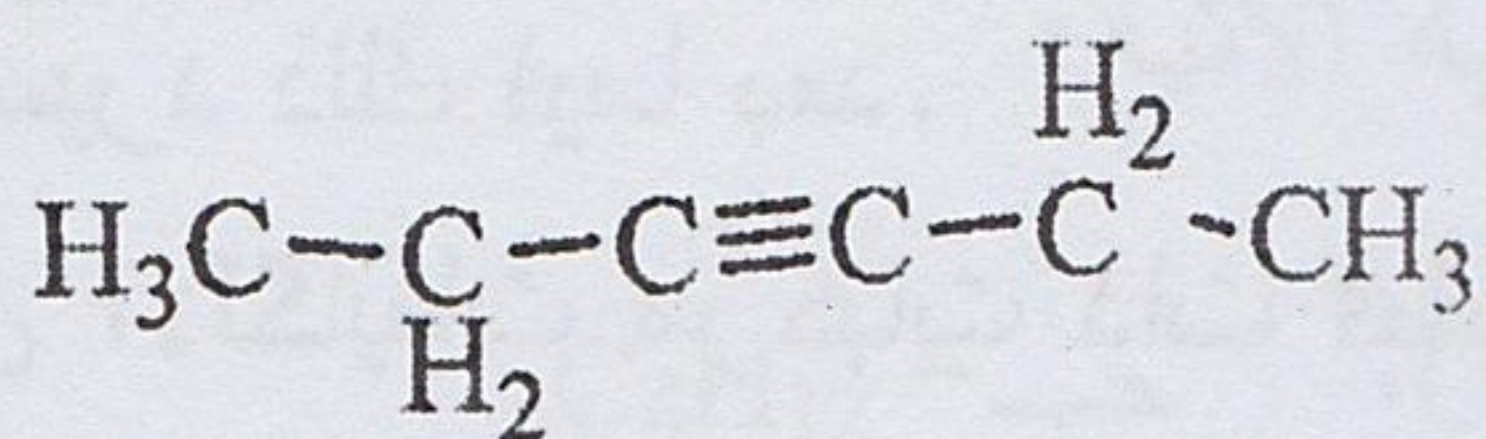
SP

٤ - ٢ التسمية

تسمى الألكاينات بنظامين، الأول على أساس مشتقات الاستيلين وذلك باستبدال احدى ذرتي الهيدروجين أو كليهما بمجاميع الكيل كما في الأمثلة الآتية:

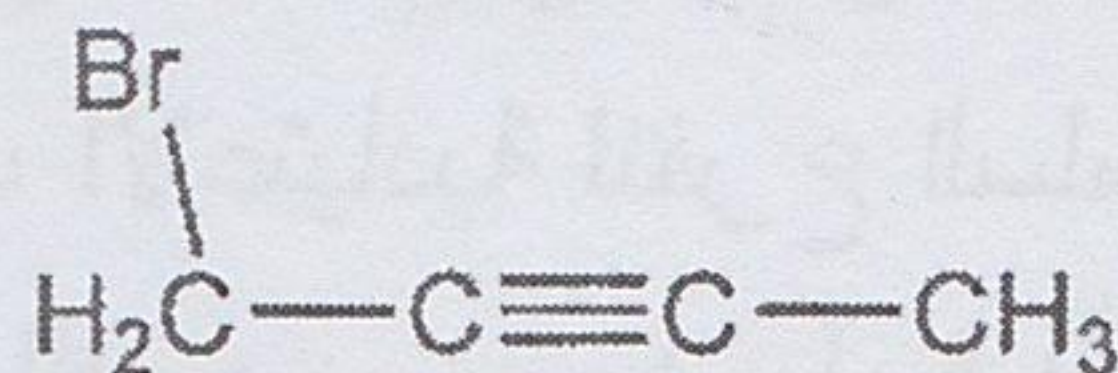
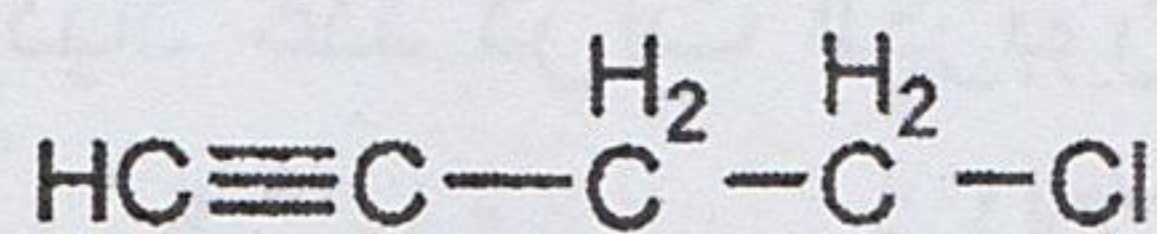


أما النظام الثاني للتسمية فهو على وفق نظام يوباك ونستخدم القواعد نفسها التي استخدمت سابقاً إلا أن نهاية الاسم تكون (آين) مع مراعات أن الأصرة الثلاثية تأخذ أصغر الأرقام من السلسلة المتصلة.



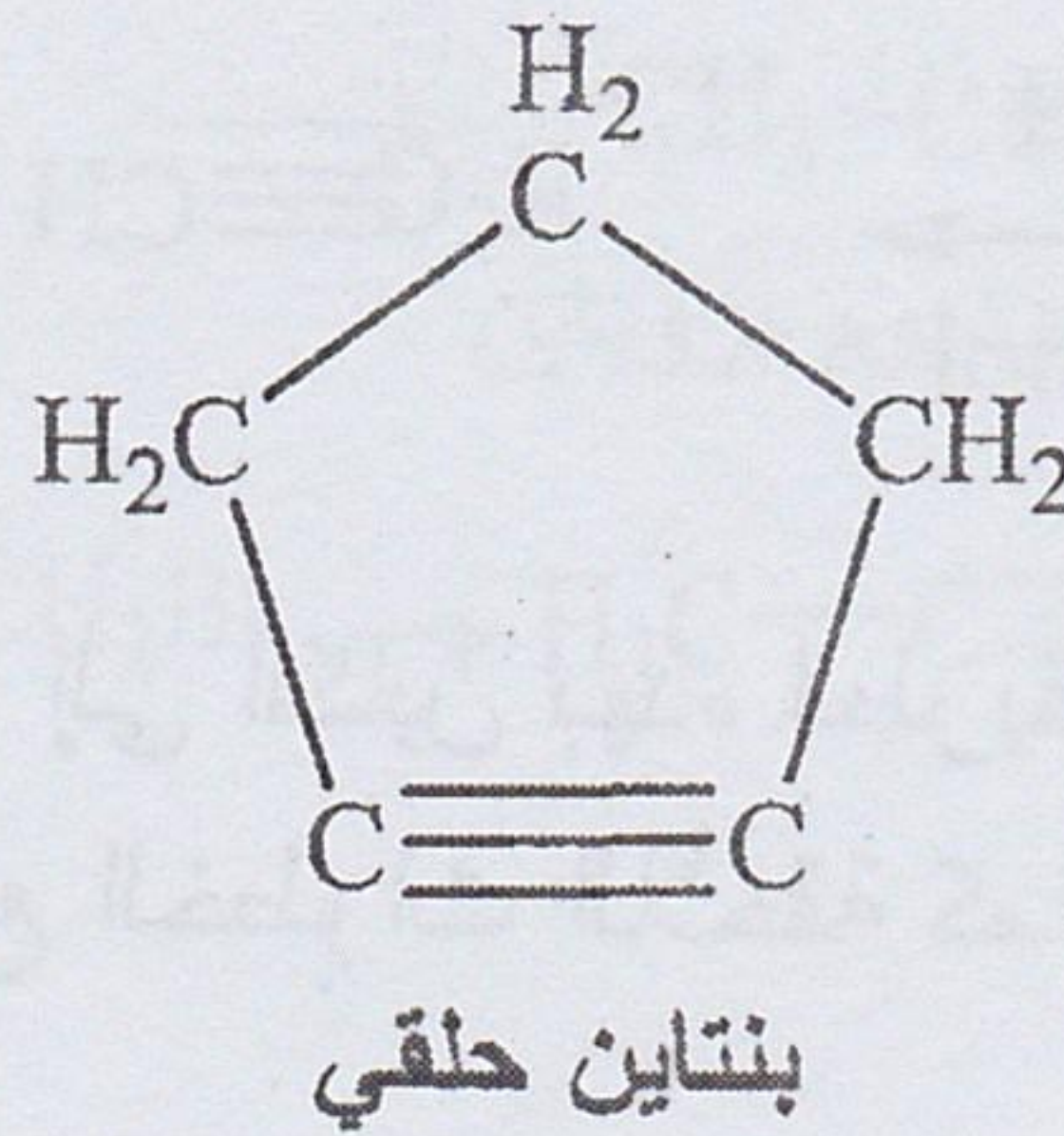
٣ - هكساين

١ - بيوتاين



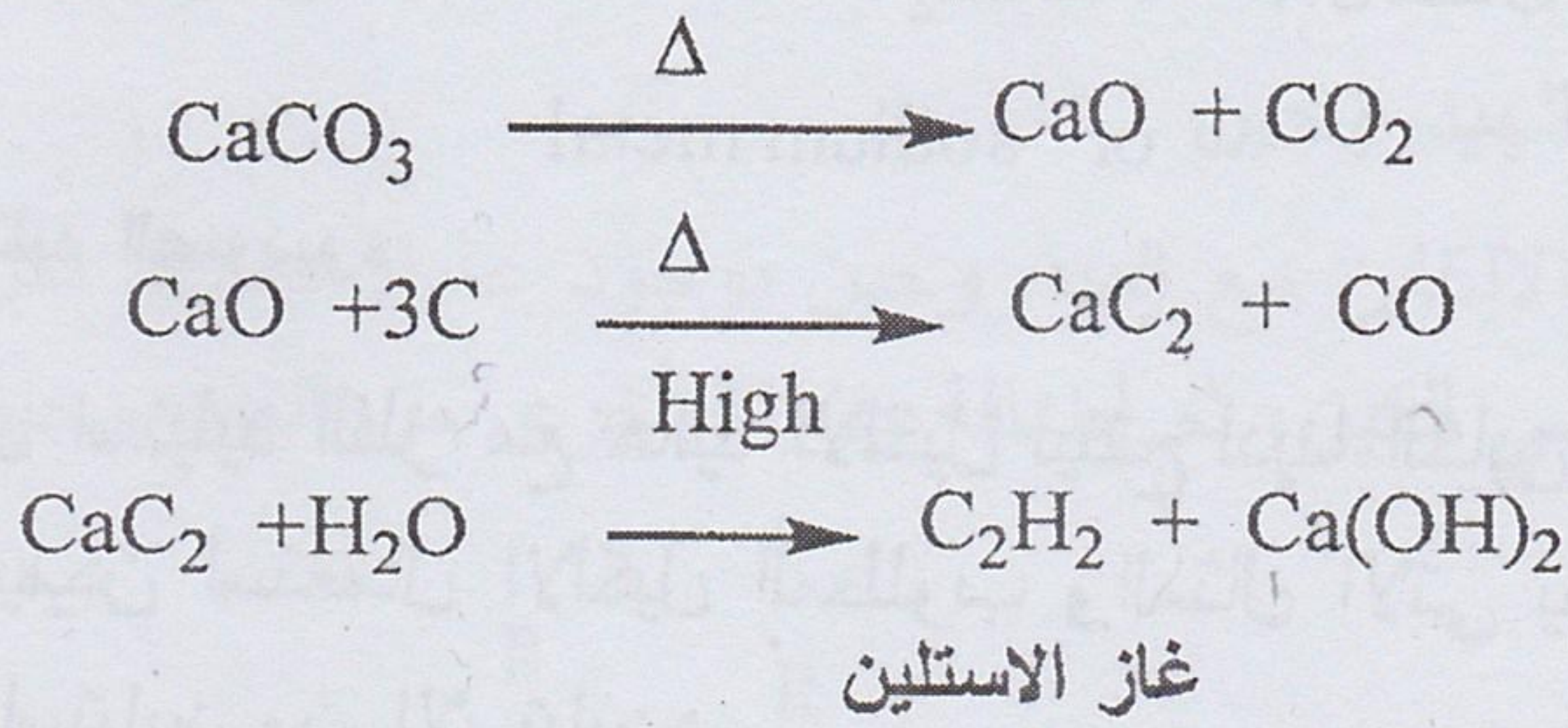
٤ - كلورو - ١ - بيوتاين

١ - برومو - ٢ - بيوتاين

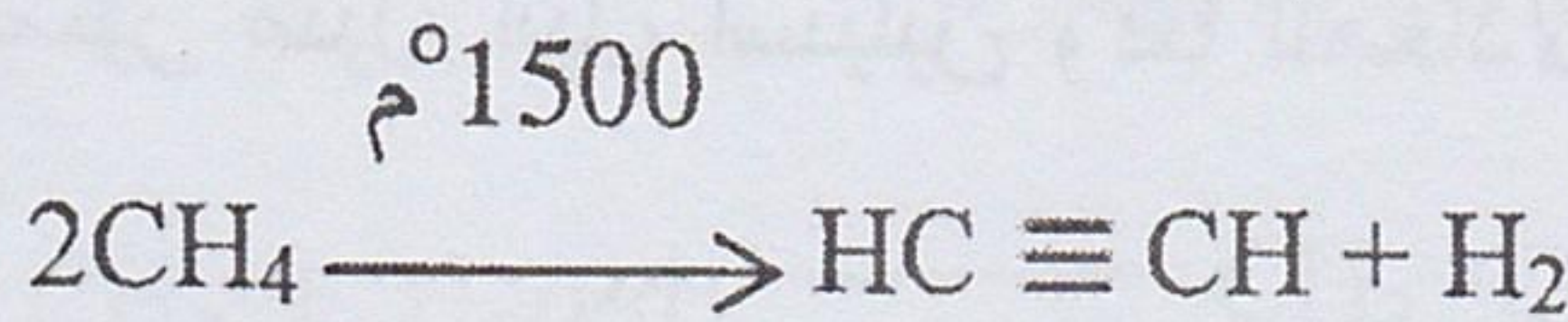


٣-٤ تحضير الاكايينات

يحضر غاز الأسثيلين صناعياً بإضافة الماء إلى كاربيد الكالسيوم الذي يحضر بدوره من تسخين فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم والذي هو أصلاً من كربونات الكالسيوم (حجر الجير) كما هو مبين في المعادلات الآتية:

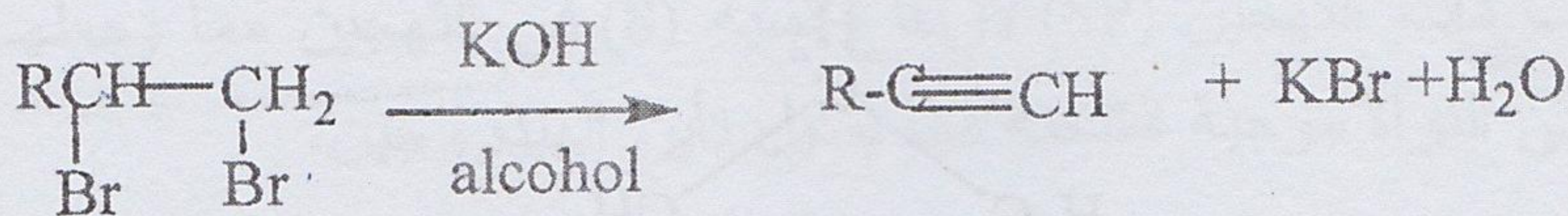


ويستخدم غاز الاستيلين منذ القدم كمصدر للطاقة وفي لحيم المعادن إذ إن إحتراقه في الأوكسجين يعطي لهباً بدرجة حرارة 2700°م تقريباً، كما يمكن تحضيره من مشتقات البترول وذلك بتسخين الغاز الطبيعي (الميثان) لدرجة حرارة عالية في غياب الأوكسجين:



أما مختبرياً فيمكن تحضيره بالطرائق الآتية:

١- انتزاع هاليد الهيدروجين من ثنائي هاليد الألكيل وذلك باستخدام قاعدة قوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم بوسط كحولي:



يمكن تحويل الالكين إلى الكاين بهذه الطريقة إذ تتم إضافة الهالوجين إلى الالكين أولاً، ثم تتبع الخطوات اللاحقة كما في المعادلة أعلاه.

٢- تفاعل الاستيليدات مع هاليد الالكيل

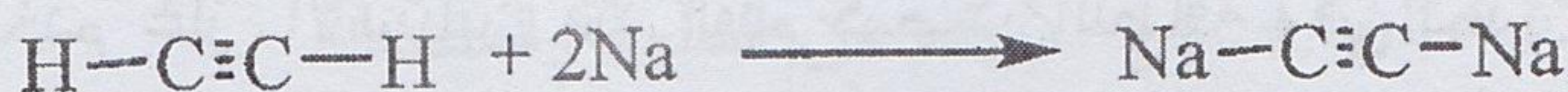
تكون الاستيلينات التي تحتوي على ذرة هيدروجين طرفية والتي تمتاز بالحمضية فيمكن استبدال ذرة الهيدروجين بفلز مثل الصوديوم أو الفضة أو النحاس لينتج منها قاعدة قوية ويدعى استيليد الفلز.



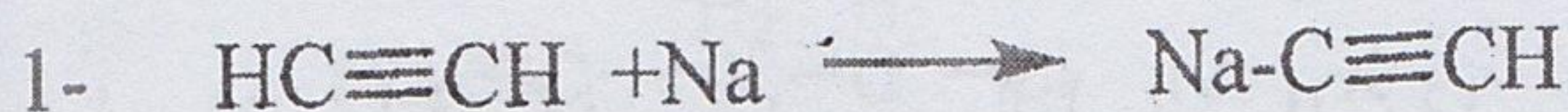
or sodium metal

استيليد الصوديوم

إذ يتفاعل استيليد الفلز مع هاليد الالكيل لينتج لدينا الكاين مقابل، وعلى وفق طلبنا يمكن استعمال الالكيل المطلوب والمثال الآتي يبين تحضير ثنائي مثيل استيلين من الاستيلين:

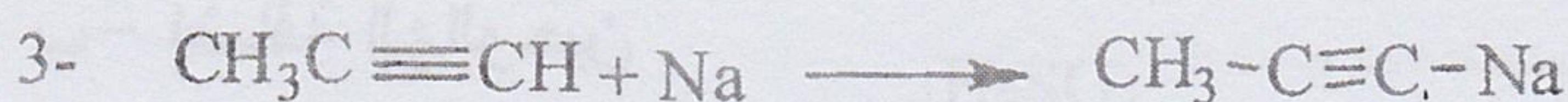


وفي حالة تحضير الاستيلينات غير المتناظرة فتجري العملية بأكثر من مرحلة كما في تحضير مثيل أثيل أستيلين وفقاً للمعادلات الآتية:

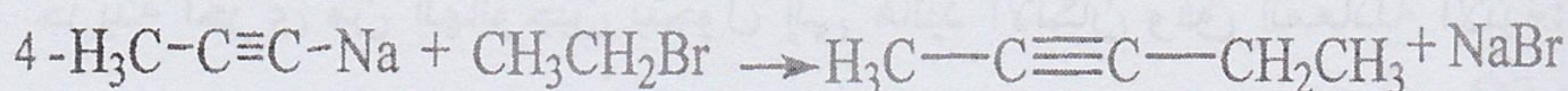


استيليد الصوديوم





١- صوديوم بروباين



اثيل مثيل استلين

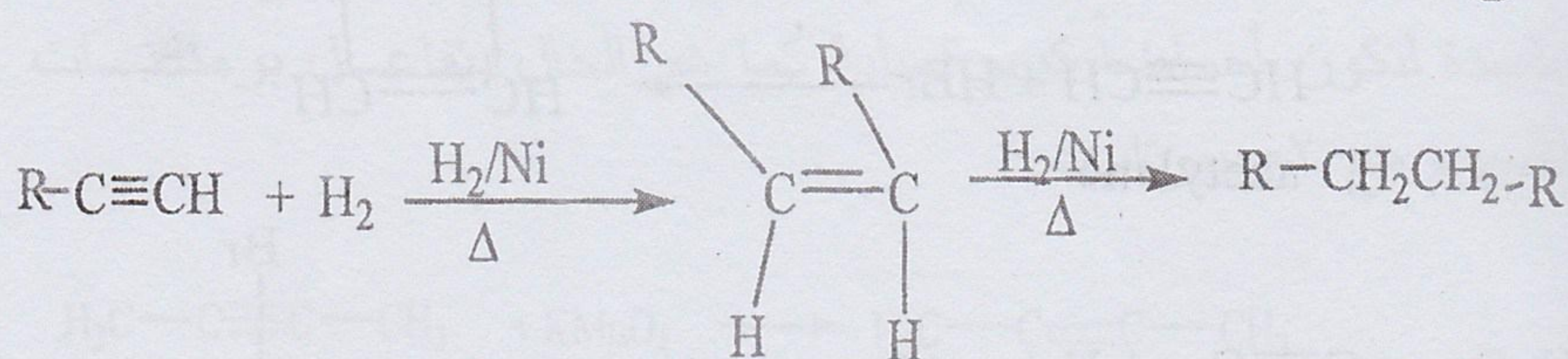
٤-٤ تفاعلات الالكينات

١- تفاعلات الإضافة

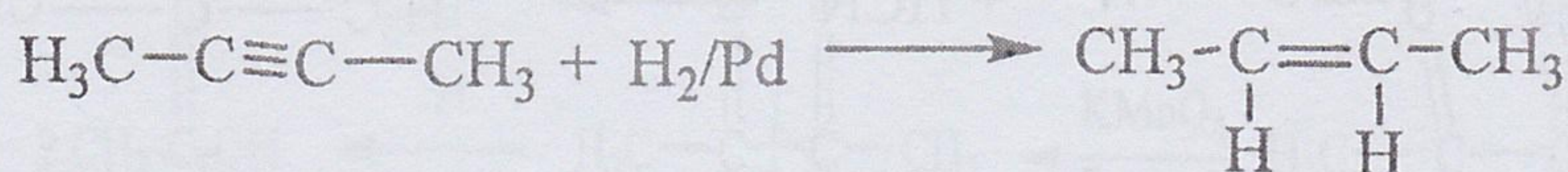
تتفاعل الالكينات بالإضافة سالكة سلوك الالكينات والاختلاف الوحيد بينهما أن في الالكينات تضاف جزيئتان من المادة وعلى مرحلتين لينتج الكان مشبع أو أحد مشتقاته ومن أمثلة ذلك:

أ- إضافة الهيدروجين

يتفاعل الالكين مع الهيدروجين بوجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل ليعطي الكين، ثم إضافة جزيئة أخرى من الهيدروجين نحصل على الكان:



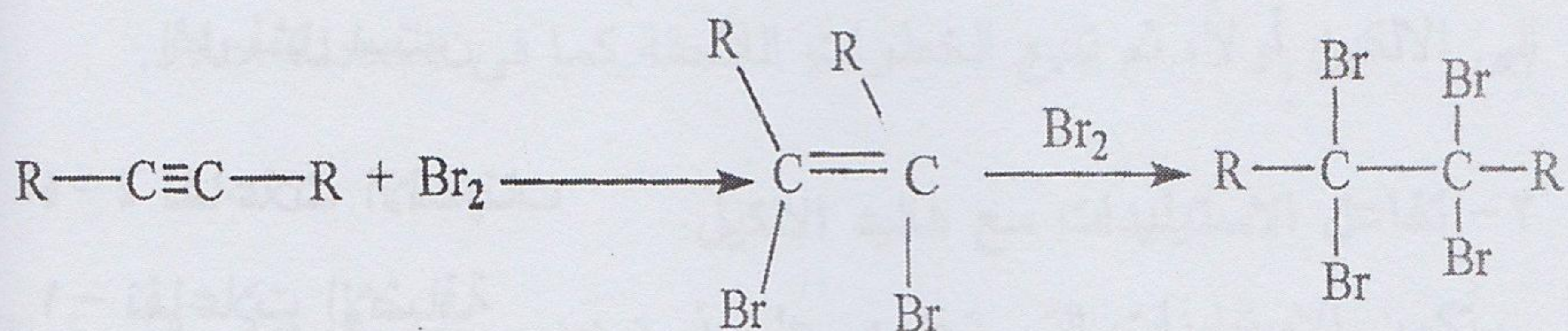
أما إذا استخدمنا فلز البالاديوم (pd) الذي يدعى محفز لنـدـلـار فيمكن إيقاف التفاعل عند ناتج الالكين:



سس-٢- بيوتين

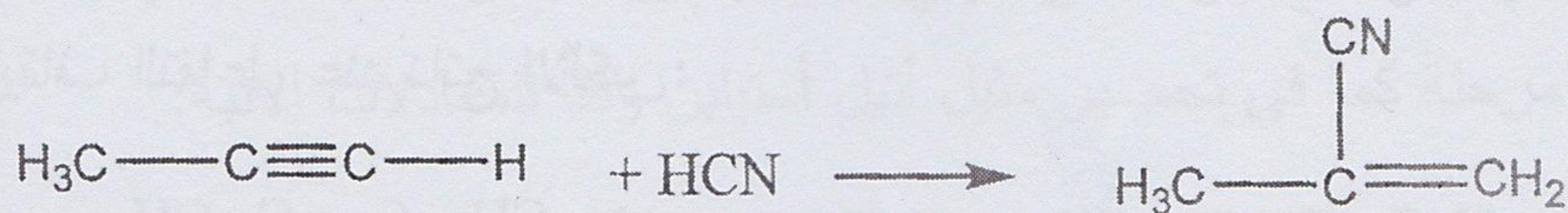
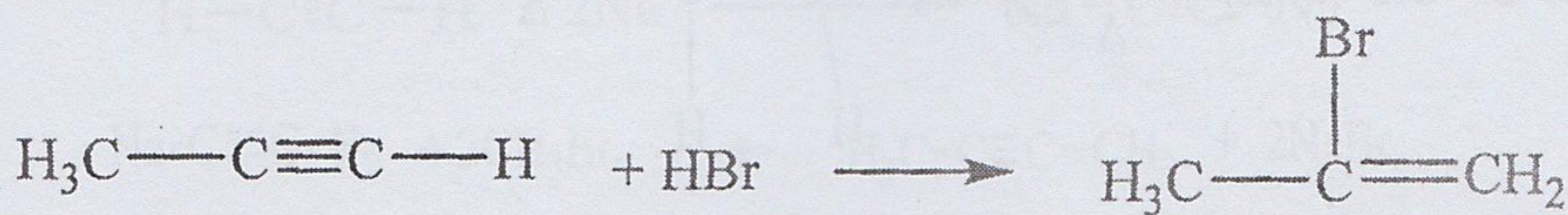
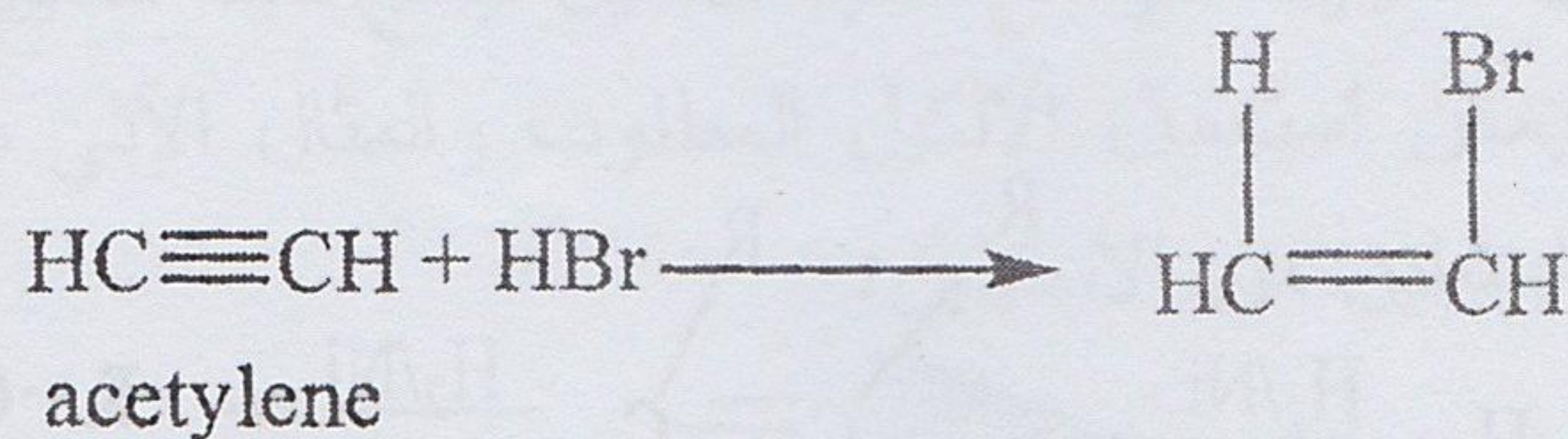
ب- إضافة الهالوجين

كما أسلفنا سابقاً أن الإضافة مع الألكاينات تنتج الكين أولاً وبوجود جزيئة أخرى من الهالوجين يتحول إلى هاليد الألكان وفق المعادلة الآتية:

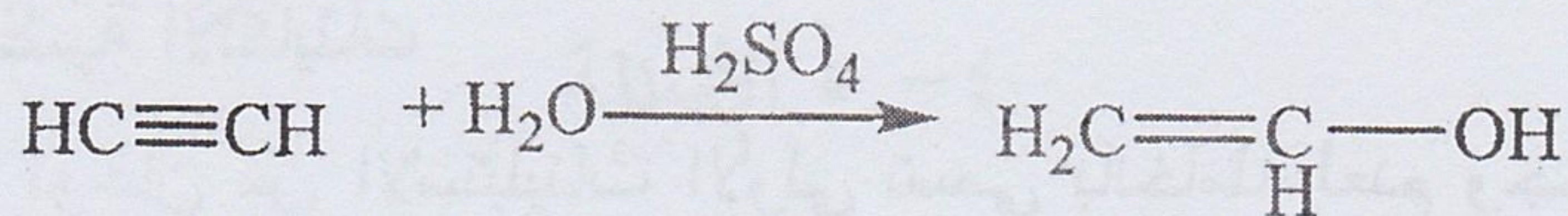


ج- إضافة هاليد الهيدروجين

إضافة هاليد الهيدروجين إلى الألكاين يتم على وفق ما ذكر في الخطوات أ، ب إذا كان الاستيلين متناظراً، إما إذا كان غير متناظراً فسوف تنتج الإضافة وفق قاعدة ماركينيكوف في الوسط المستقطب وعكس القاعدة بوجود بيروكسيد عضوي أو أشعة فوق البنفسجية.

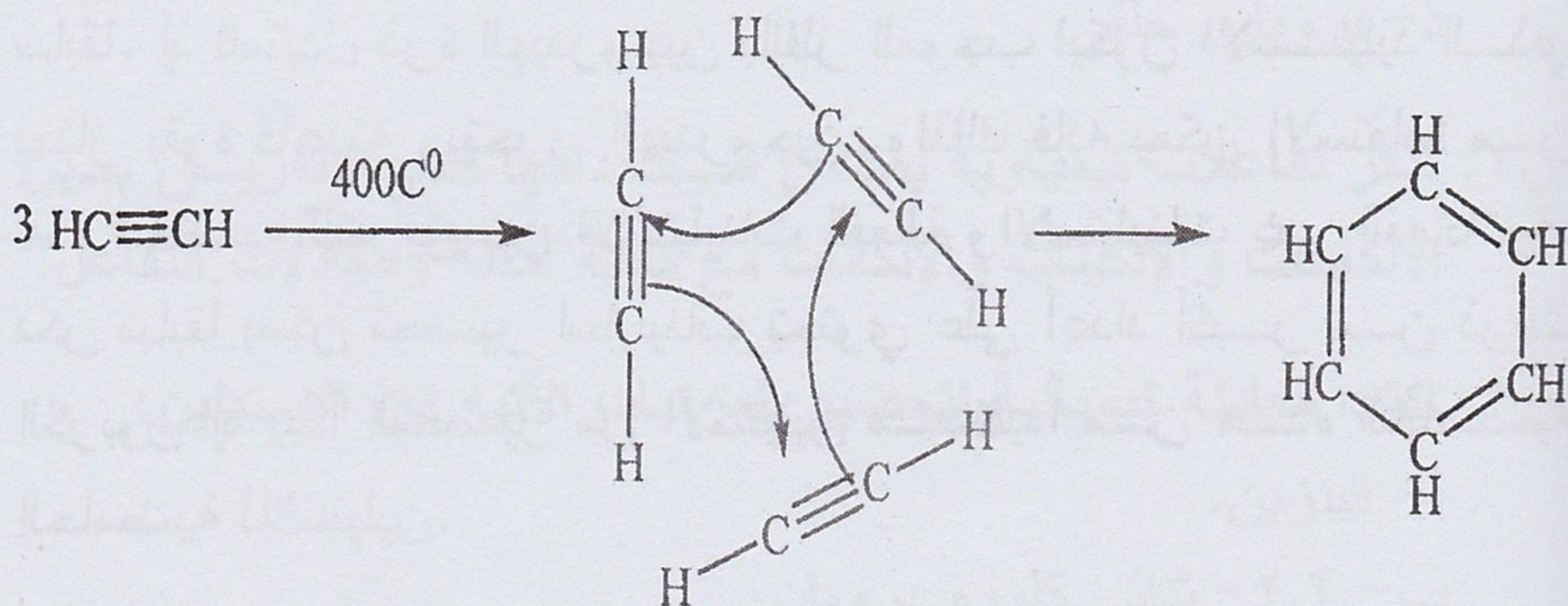


وفق الطريقة نفسها تتم فيها إضافة الماء إلى الأصرة الثلاثية بوجود عامل مساعد هو حامض الكبريتيك لينتج كحولاً:

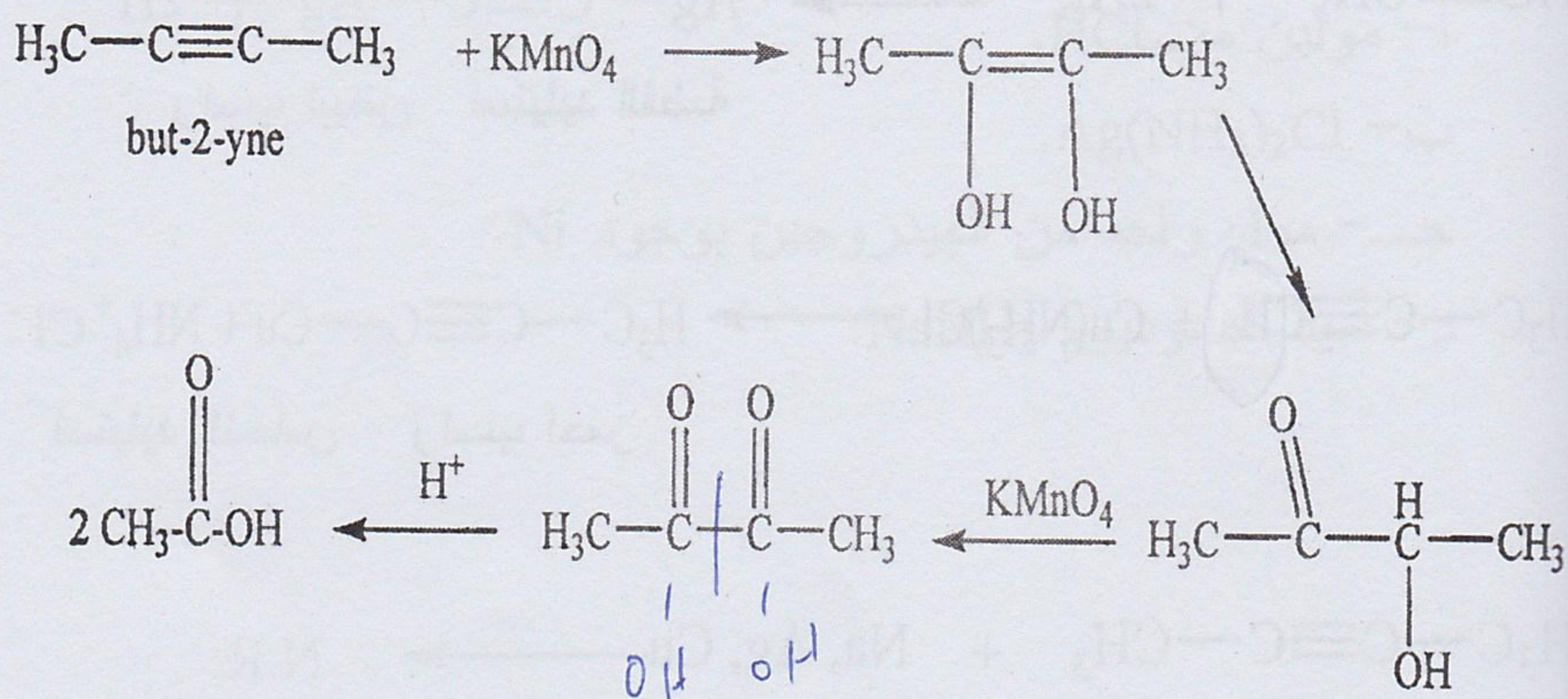


د- الأكسدة

إذا سخن الاستيلين إلى درجة حرارة عالية بحدود (400°م) بمعزل عن الهواء ينتج البنزين.

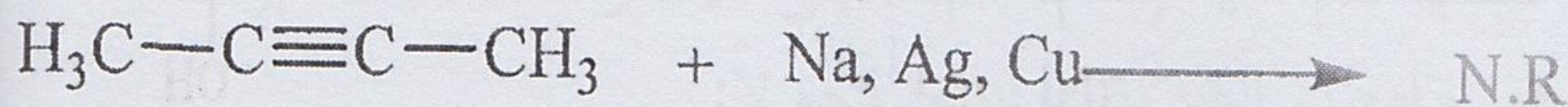
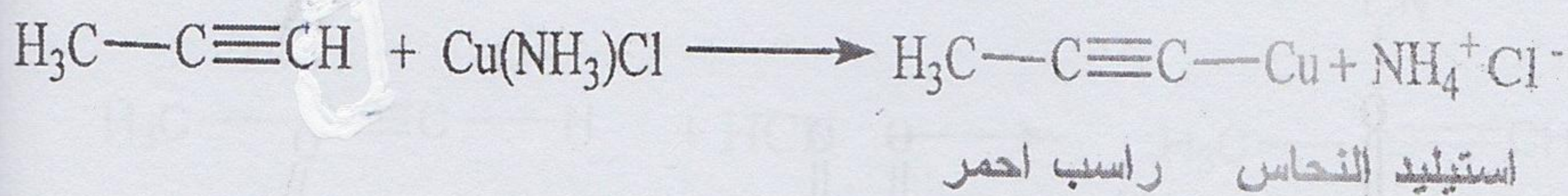
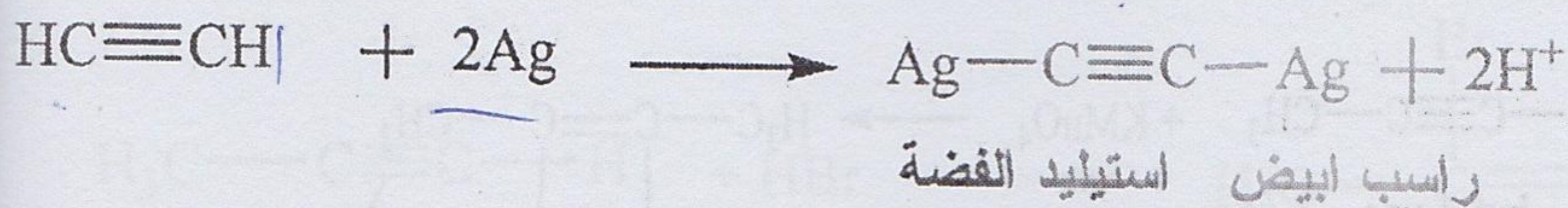
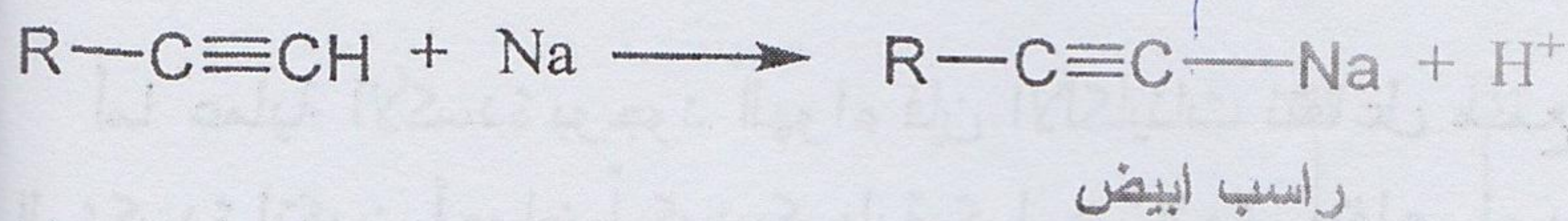


أما عملية الأكسدة بوجود الهواء فإن الألكاينات تتفاعل مع العوامل المؤكسدة لتكون أحماضاً كربوكسيلية كما هو الحال بتفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع ٢- بيوتائين:



٢- حامضية الاكايينات

هناك نوعان من الاستيلينات الأولى تسمى بالخاملة لعدم وجود ذرة هيدروجين طرفية متصلة بذرة الكربون التي تحوي الأصرة الثلاثية إذ إنها لا تتفاعل مع الفلزات مثل الصوديوم أو النحاس أو الفضة، أما الاستيلينات الفعالة سميت كذلك لاحتوائها على هيدروجين واحد طرفي أو أكثر وتمتاز هذه الاستيلينات بقابليتها على التفاعل مع الفلزات المذكورة سابقاً. إذ تستبدل ذرة الهيدروجين بالفلز الموجب ليكون الاستيليد الذي يمتاز بقوة قاعدته ويتحرر الهيدروجين، ولذلك فإنه يمكن الاستفادة من هذه الخاصية للتفريق بين الاستيلينات الفعالة والاستيلينات غير الفعالة. وقد ذكر سابقاً يمكن تحضير استيلينات تحتوي على أعداد أكبر من ذرات الكربون إذ يبدأ التحضير من الاستيلين مستفيداً من هذه الخاصية الحامضية للاستيلين.



٤ - ٥ الأسئلة

س ١: اكتب الصيغة التركيبية لكل مما يأتي:

- أ- ٣- مثيل - ١- بنتاين.
- ب- ٥، ٤، ٤- ثلاثي مثيل - ٢- هكساين.
- ج- فاينايل أستيلين.
- د- بروبين حلقى.

س ٢: اذكر تفاعلات كيميائية يمكن استخدامها في التفريق بين
الالكينات والالكينات والالكينات مع كتابة أمثلة ومعادلات التفاعل.

س ٣: اكتب معادلة كيميائية لتحضير المركبات الآتية من الاستيلين:

- أ- البنزين.
- ب- ٢، ٢- ثنائي كلورو بروبان.
- ج- مثيل أنيل أستيلين.
- د- ١- بيوتاين.

س ٤: أعط اسم النواتج المتوقعة من تفاعل ١- بيوتاين وتركيبها مع كل
مما يأتي:

- أ- مولين من HCl .
- ب- $Ag(NH_3)_2Cl$.
- ج- مول واحد من الهيدروجين بوجود Ni .
- د- أميد الصوديوم $NaNH_2$.

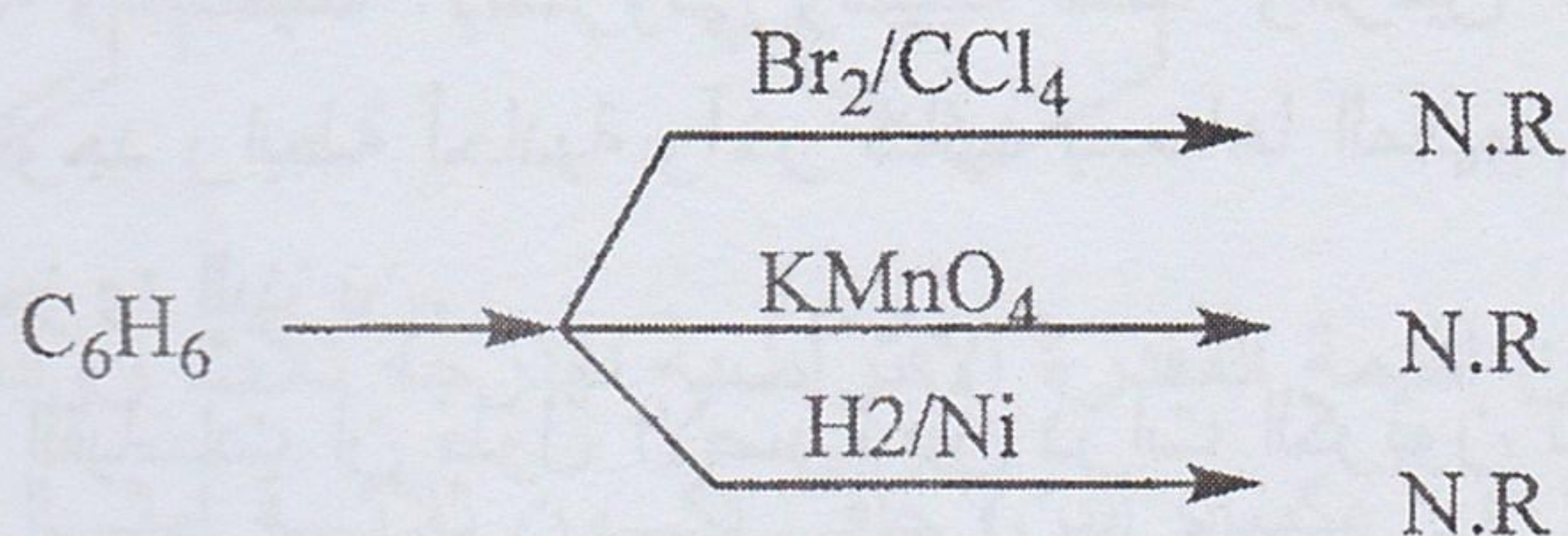
الفصل الخامس

الهيدروكربونات الاروماتية

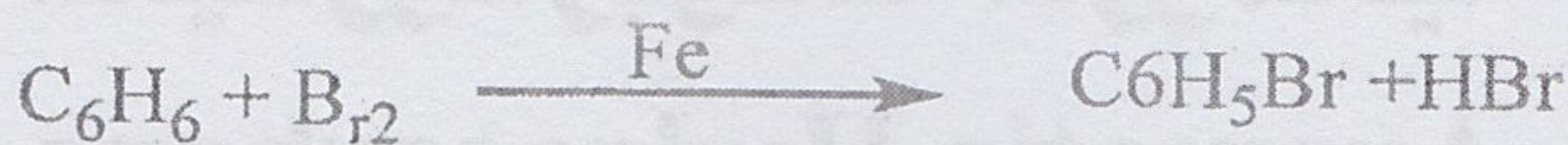
Aromatic Hydrocarbons

٥-١ المقدمة

أطلق اسم مركب أروماتي على مواد كثيرة لها روائح عطرية متميزة وبالإمكان الحصول عليها من النواتج الطبيعية مثل الزيوت النباتية والتقطير الاتلافي للفحم وغيرها ولكن سرعان ما فقدت هذه التسمية الغرض الذي وضعت من أجله، وأضحت الكيمياء الأروماتية بمعناها العام كيمياء البنزين وتضم كل المركبات الحلقية الأخرى التي تشارك البنزين في خواصه الكيميائية. أن التركيب البنائي للبنزين هو C_6H_6 إذ نجد أن جميع هذه المركبات تحتوي على عدد قليل من الهيدروجين مقارنة بفترة الكربون وهذا يشير إلى درجة عالية من عدم التشبع ولكنها لا تستجيب تحت نفس الظروف لتفاعلات الإضافة للأصرة المزدوجة في الهيدروكربونات غير المشبعة. ومن أمثلة هذه التفاعلات هي إضافة البروم المذاب في رابع كلوريد الكربون أو الأحماض المخففة ولا تتأثر بالعوامل المؤكسدة مثل برمنغنات البوتاسيوم.

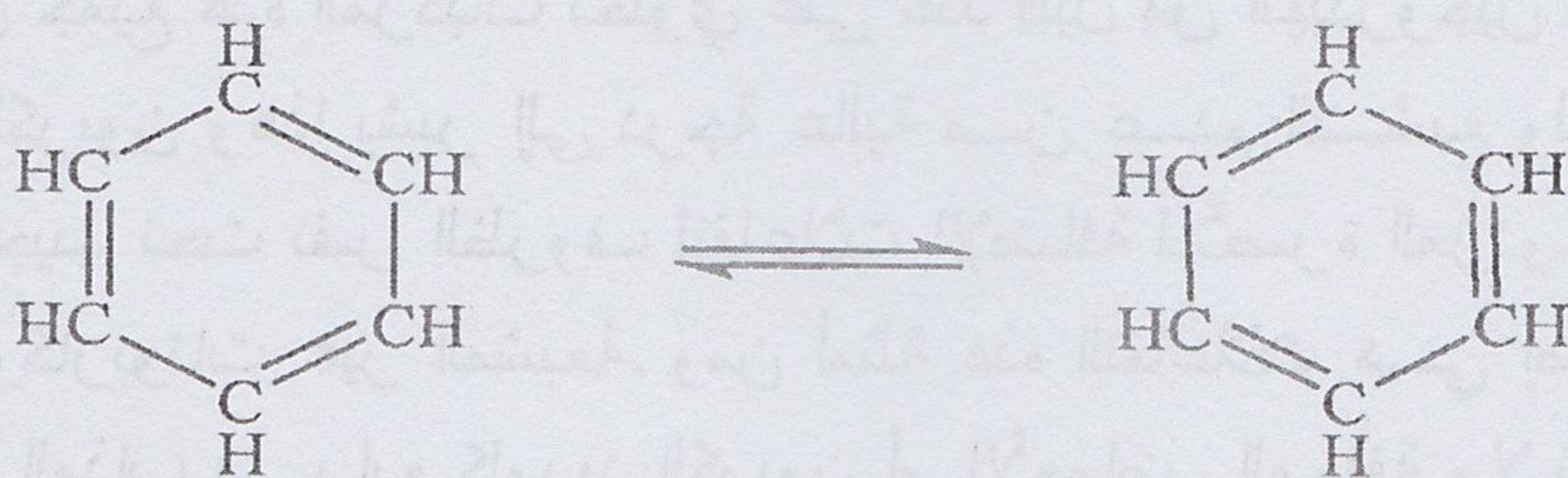


غير إنها تتفاعل بالاستبدال كما لو كانت هيدروكربونات مشبعة إذ إنها تتفاعل مع البروم بوجود برادة الحديد ومع حامض النتريك بوجود حامض الكبريتيك المركز.



يؤدي ادخال مجموعة واحدة بالاستبدال إلى الحصول على مشتق واحد مهما اتخذت من خطوات إذ إن مشتقات البنزين الأحادية لا توجد إلا على صورة واحدة وهذا يعني أن جميع ذرات الهيدروجين وبالاتي ذرات الكربون متساوية ومتكافئة.

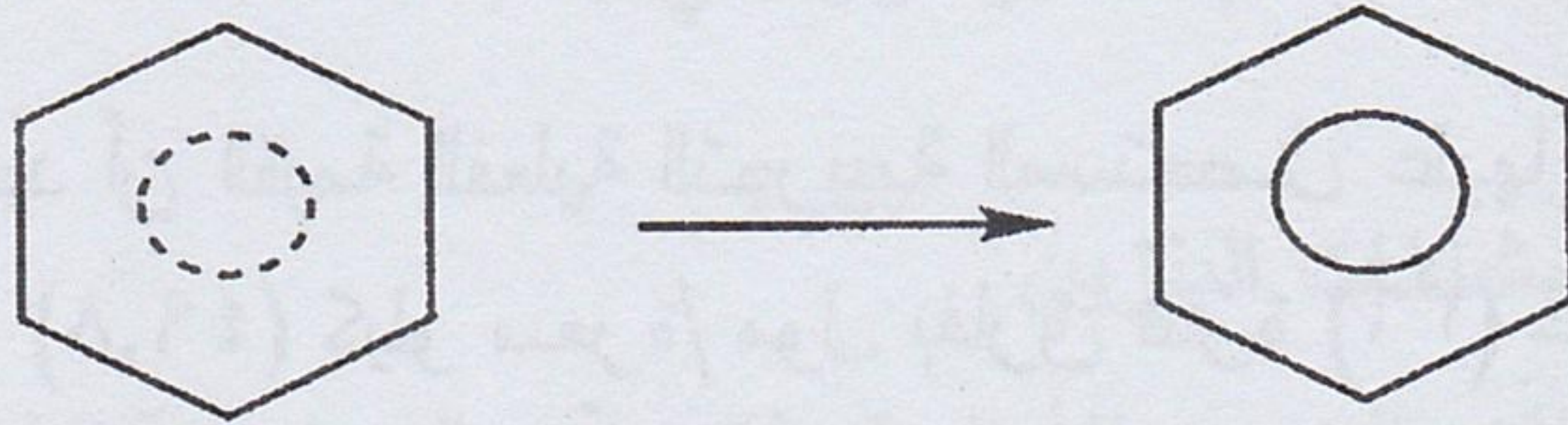
ومنذ عزل البنزين في عام ١٨٢٥م جرت محاولات لمعرفة الصيغة البنائية له إلى أن اقترح العالم كيكيولي عام ١٨٦٥م صيغة بنائية للبنزين وهي أن ذرات الكربون الستة متصلة بشكل حلقة تتبادل فيها الأواصر الأحادية والثنائية كما في الشكل الآتي:



وقد أبدت التحاليل الفيزيائية الحديثة التي أجريت على البنزين مثل الأشعة السينية والتشتيت الإلكتروني وطيف الكتلة والرنين المغناطيسي أثبتت إنه لا توجد رابطة أحادية وآخر ثنائية بمعناها المفهوم بين ذرات الكربون في جزئ البنزين.

وقد أثبتت القياسات أن طول الأصرة بين ذرات الكربون تساوي (١,٤) أنكستروم وهذه قيمة وسطية بين طول الأصرة الأحادية (١,٥٤) أنكستروم والمزدوجة (١,٣٤) أنكستروم.

وغالباً ما يكتب البنزين والمركبات الأروماتية الأخرى على هيئة حلقة سداسية وبداخلها دائرة تمثل الرنين الإلكتروني على هذا الشكل:

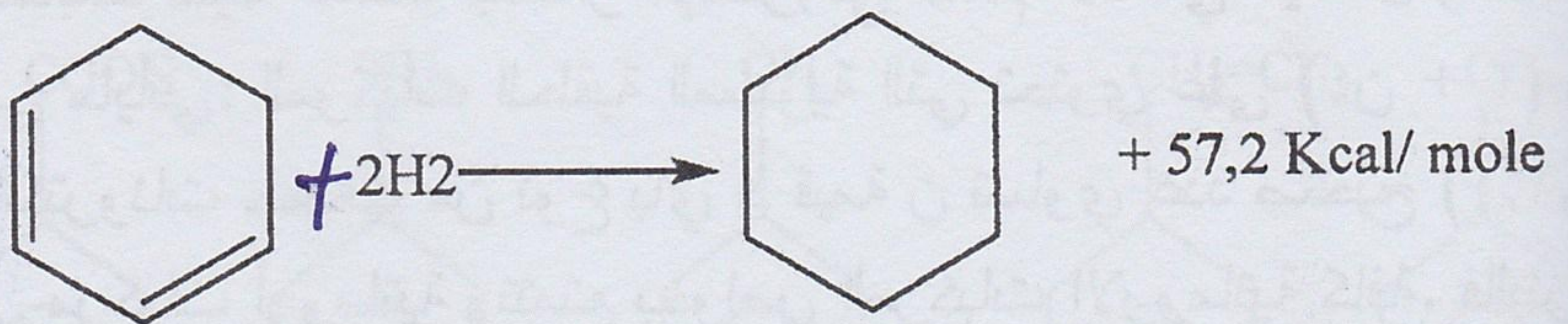


٥-٢ طاقة الرنين الإلكتروني للبنزين

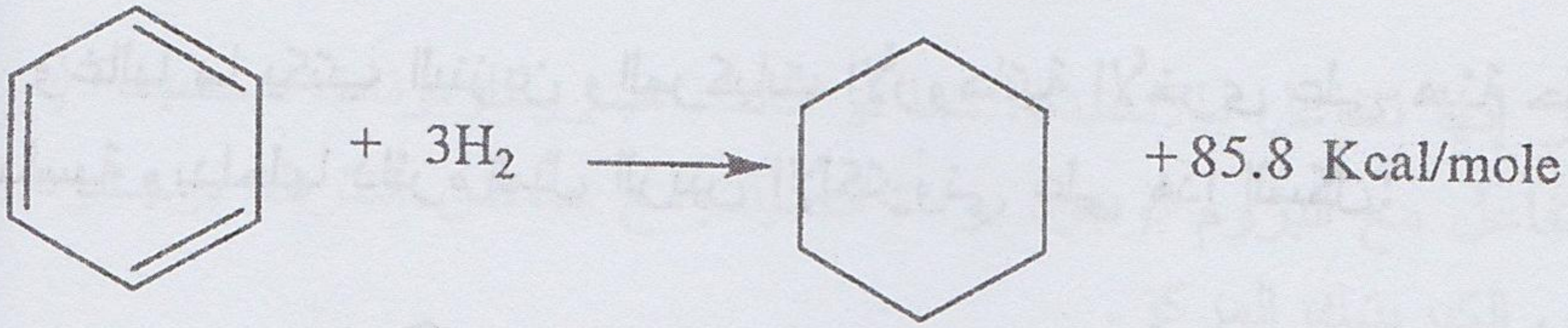
المركبات الأروماتية في تفاعلاتها تحافظ على نظامها البنائي أي إنها تتفاعل بالاستبدال ولا تتفاعل بالإضافة إلا تحت ظروف خاصة وهذا يعني أن نظامها يتمتع بثبات خاص ولمعرفة درجة هذا الثبات أجريت المقارنة الآتية من تفاعل البنزين مع الهيدروجين مقارنة بالمركبات غير المشبعة الأخرى.

أ- درجة الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون تتحرر كمية من الحرارة تتراوح بين (٢٦,٥ - ٣٠) كيلو سعرة/مول.

ب- عند درجة رابطتين مزدوجتين في (١,٣- هكساديين حلقي) فسوف يتحرر حرارة ضعف الكمية المذكورة سابقاً وهي (٥٧,٢) كيلو سعرة/مول.



ج- وعليه فإن القيمة المقدرة الافتراضية لدرجة ثلاث روابط مزدوجة في (١,٣,٥- هكساترايين) حلقي تكون ثلاثة أمثال الرابطة المزدوجة الواحدة أي (٨٥,٨) كيلو سعرة/مول.



غير إنه وجد أن القيمة الفعلية التجريبية المستحصل عليها من هدرجة جزيئة البنزين (٤٩,٨) كيلو سعرة/ مول بفارق قدرة (٣٦) كيلو سعرة/ مول وهذا يعني أن البنزين أكثر ثباتاً بمقدار (٣٦) كيلو سعرة/ مول من التركيب الافتراضي (٥,٣,١ - هكساترايين حلقى) ويعرف هذا الفارق بطاقة الرنين الإلكتروني للبنزين.

ويتفاعل البنزين والمركبات الاروماتية الأخرى بطريقة ما محاولاً الحفاظ على طاقة الرنين وعلى التركيب الاروماتي وبآلاتي نستنتج إن إطلاق الصفة الاروماتية على المركبات تعني الثبات على الصيغة.

Hückle rule

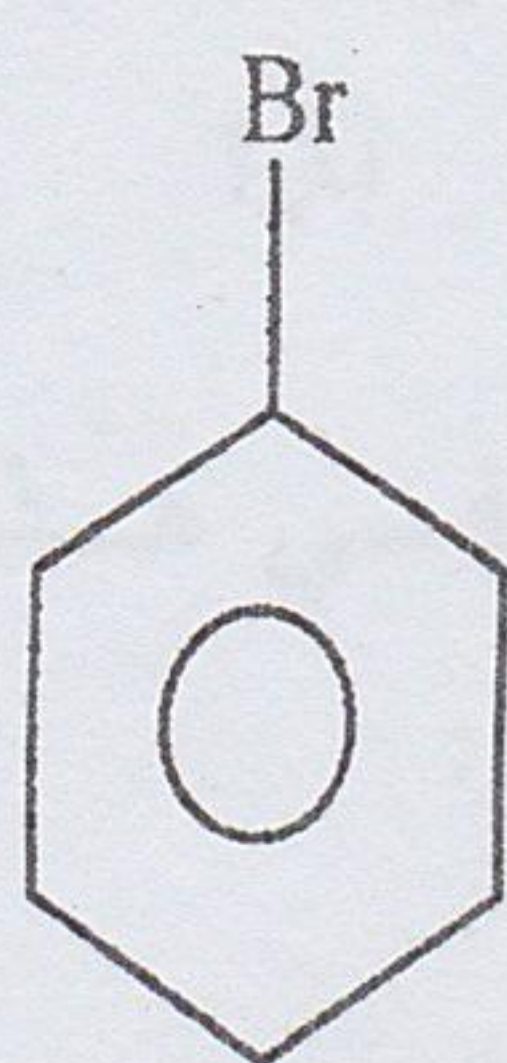
٣-٥ قاعدة هيكل

الصيغة البنائية السابقة للبنزين أو النفثالين أو الأنتراسين وغيرها من المركبات الاروماتية وجدنا أن عدد الإلكترونات من نوع باي هي (١٤,١٠,٦) الكترون على التوالي وجميع هذه المركبات جميعها تتكون من حلقات مستوية، وبذلك اكتسبت الصفة الأروماتية، وأول من قام بحسابات دقيقة خاصة بالمدار الإلكتروني العالم الألماني هيكل وتنص على ما يأتي: المركبات الحلقية المستوية التي تحتوي على (٤ن + ٢) من الإلكترونات جميعها من نوع باي إذ قيمة ن تساوي عدد صحيح (٣,٢,١) هي مركبات أروماتية وتتمتع بخواص المركبات الاروماتية كافة. فالبنزين مثلاً يحتوي على ستة الكترونات باي وهذا العدد هو من ضمن اعداد هيكل إذ (ن=١) وبآلاتي النفثالين يحتوي على عشرة الكترونات باي إذ (ن=٢) وأخيراً فالوصول للصفة الأروماتية يجب أن يكون المركب حلقياً ومستوياً ويكون هناك (١٤,١٠,٦,٢). الكترون باي.

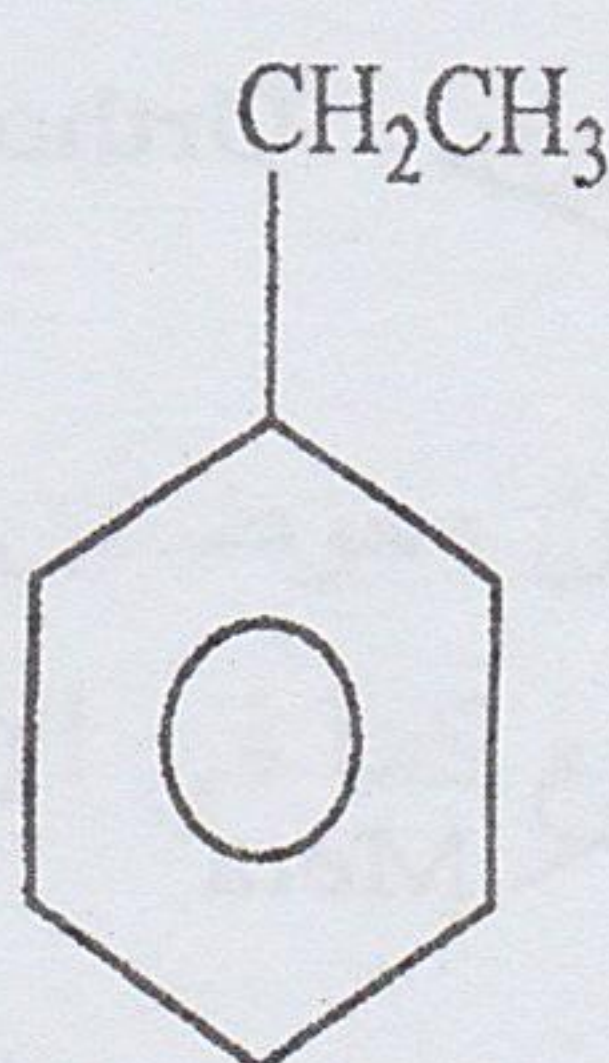
وتساعدنا هذه القاعدة في الحكم على مدى ثبات المركبات الحلقية مثلاً بيوتادايين حلقي مع إنه حلقي ومستوي إلا إنه يحتوي على أربعة إلكترونات باي وبذلك فإنه غير أروماتي.

٥-٤ تسمية مشتقات البنزين

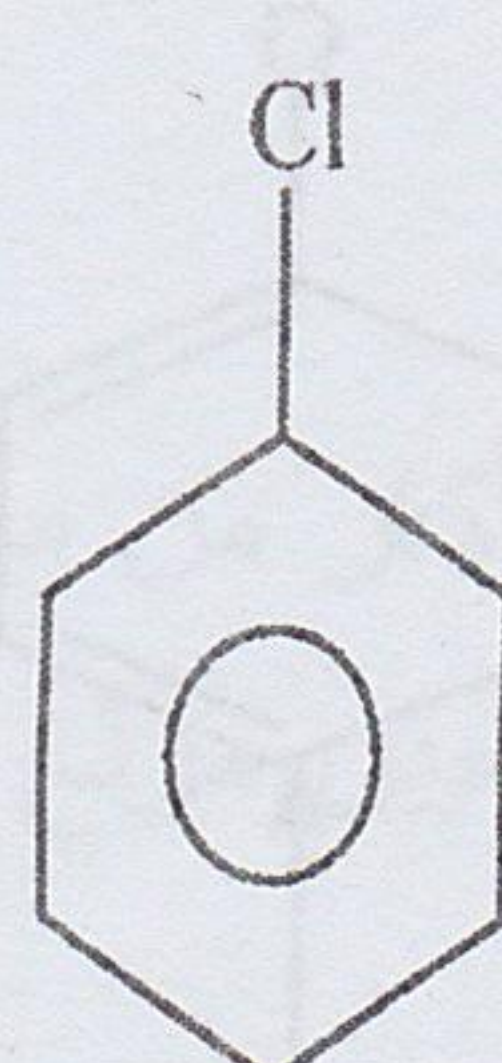
تسمى مشتقات البنزين الأحادية بذكر اسم المجموعة قبل كلمة بنزين الذي يعد أصل هذه المركبات مثلاً:



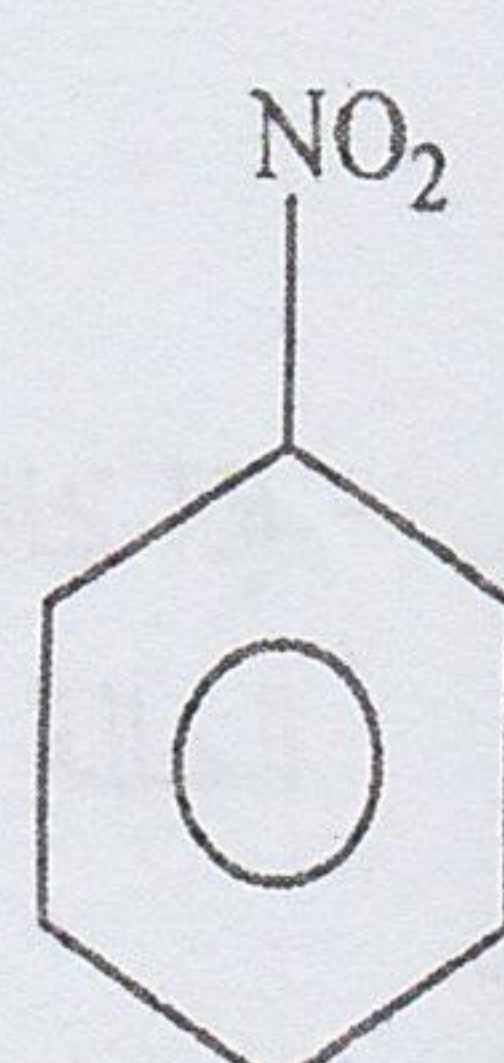
بروموبنزين



أثيل بنزين

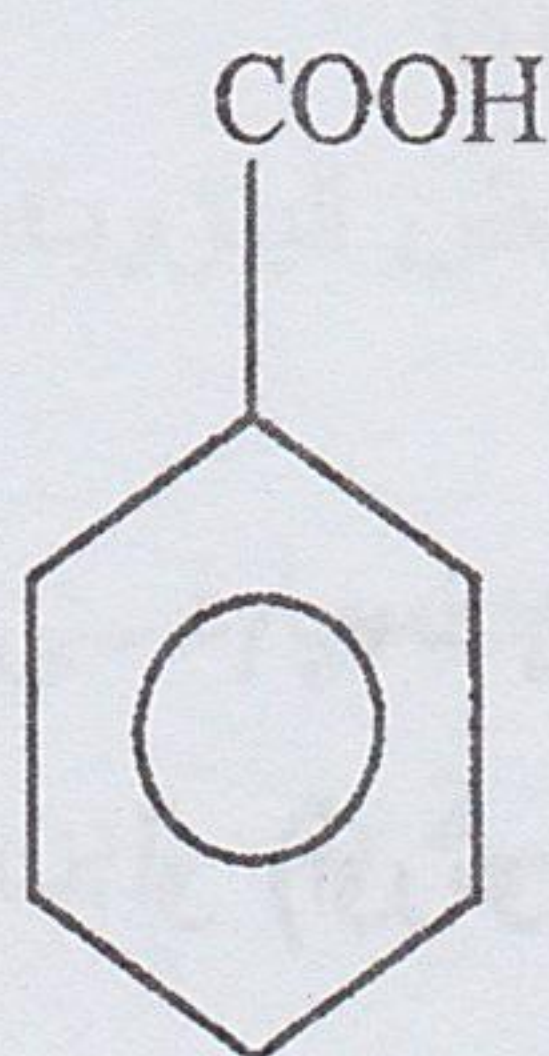


كلوروبنزين

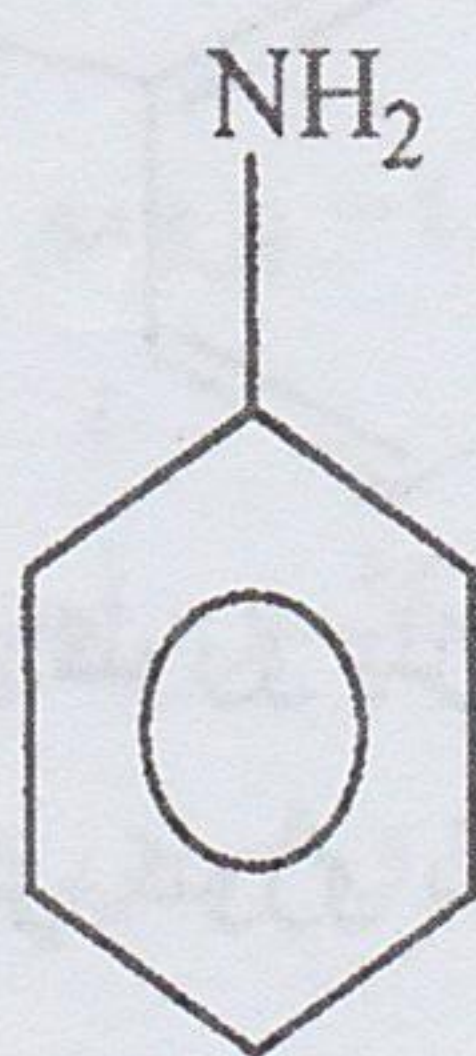


نيترو بنزين

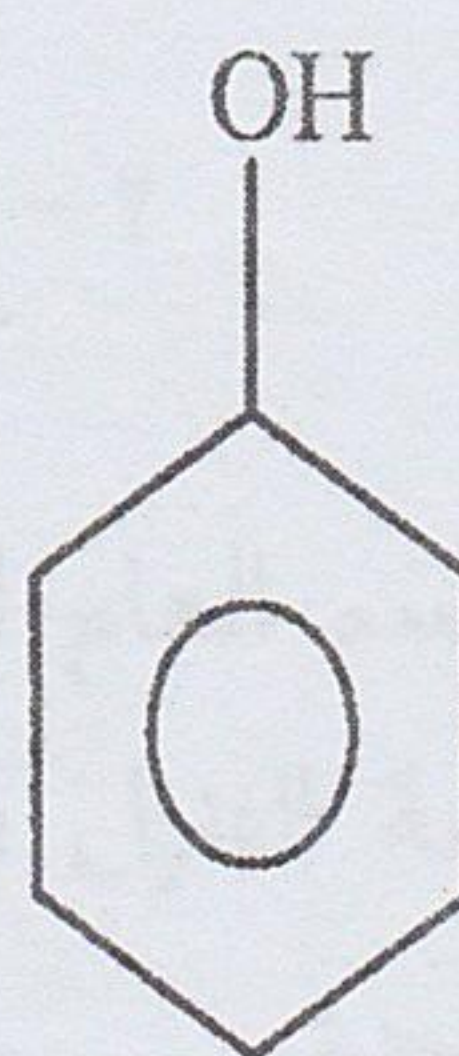
كما أن بعض مشتقات البنزين الأحادية أسماء عامة عدت الأصل للعديد من المركبات الأروماتية وتعرف بها مثل:



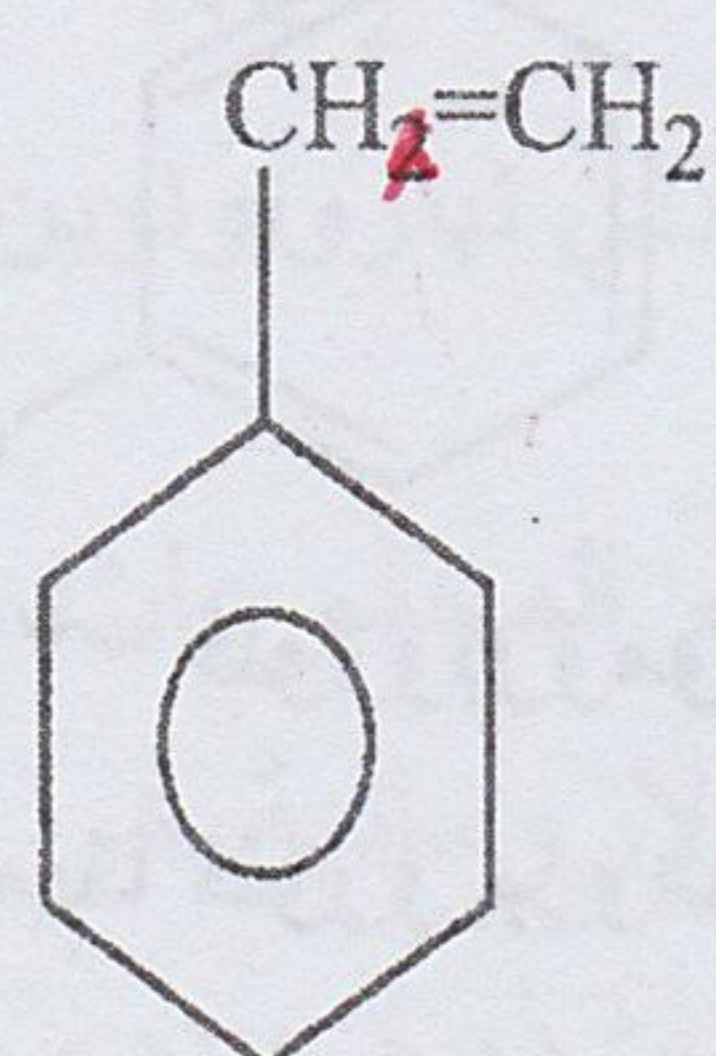
حامض البنزويك



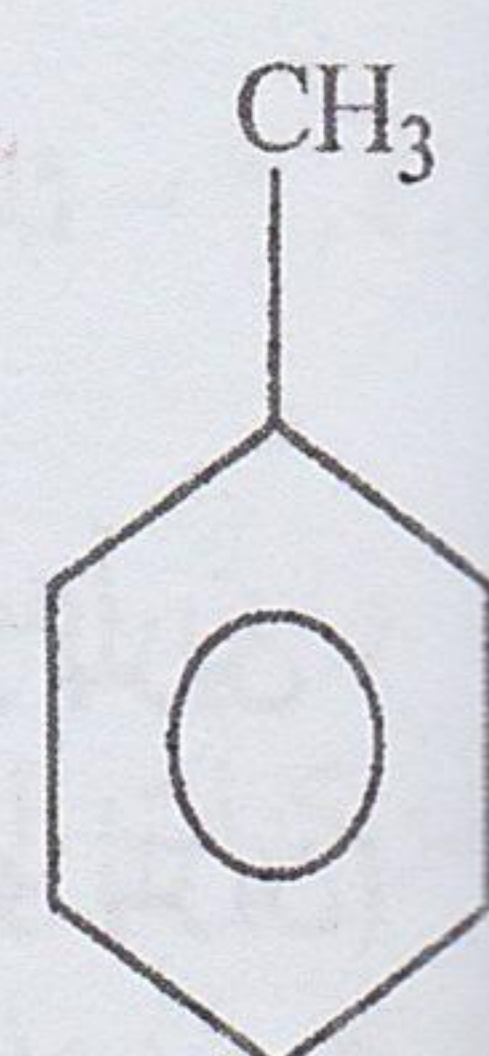
انيلين



فينول



ستايرين



تولوين

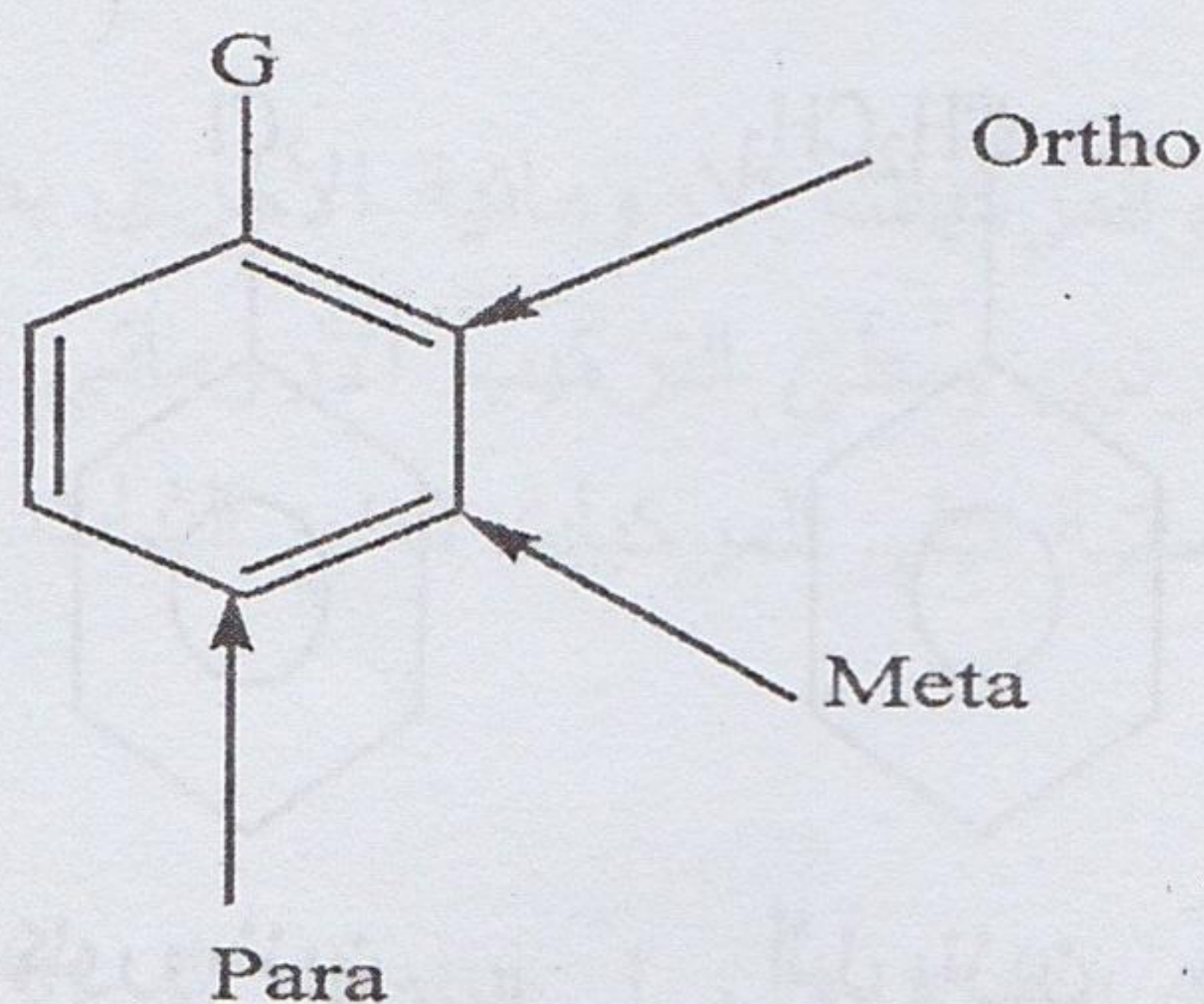
أما مشتقات البنزين التي تحمل مجموعتين على الحلقة فتسمى إما بالترقيم أو بالمصطلح الآتي:

أ- استخدام كلمة أورثو Ortho

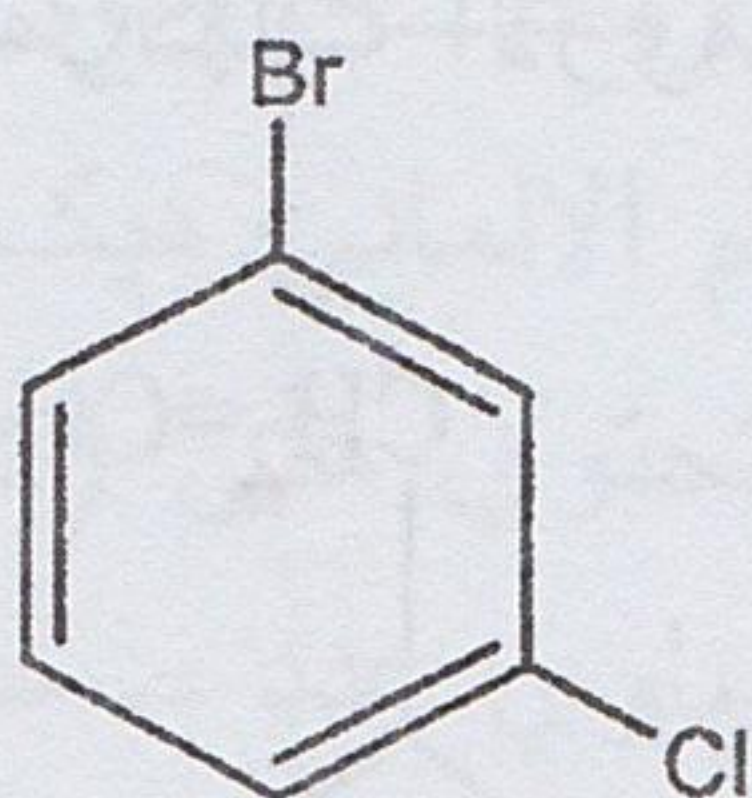
ميثا Meta

بارا Para

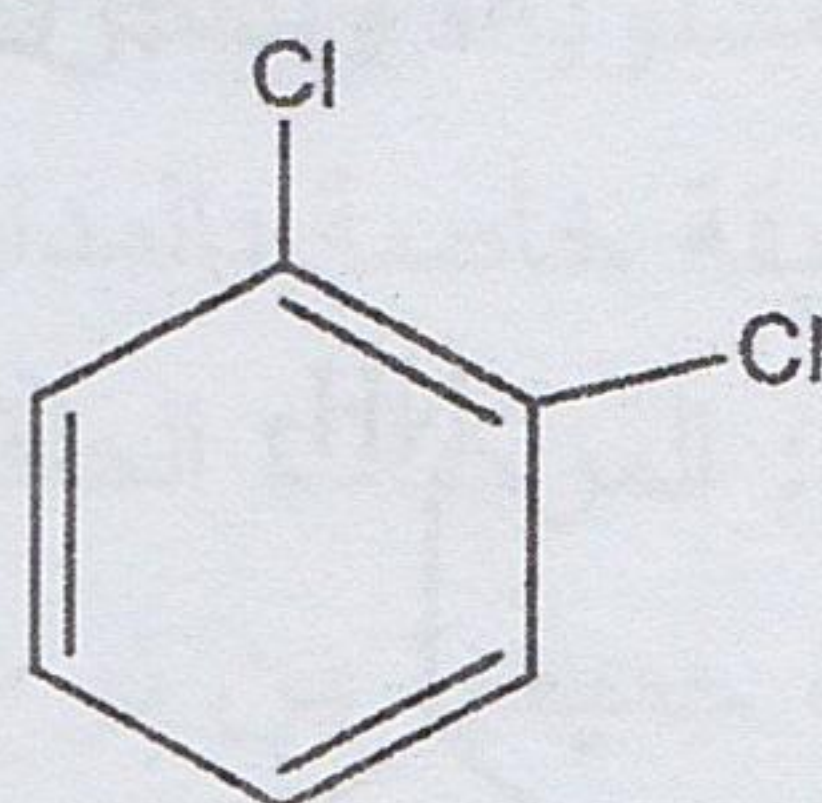
ليتين مواقعها النسبية في الحلقة نسبة إلى المجموعة الموجودة أصلاً على حلقة البنزين.



ب- قد يستخدم الترقيم وفق النظام المنتج في تسمية الالكانات الحلقية كما موضح في الأمثلة الآتية:



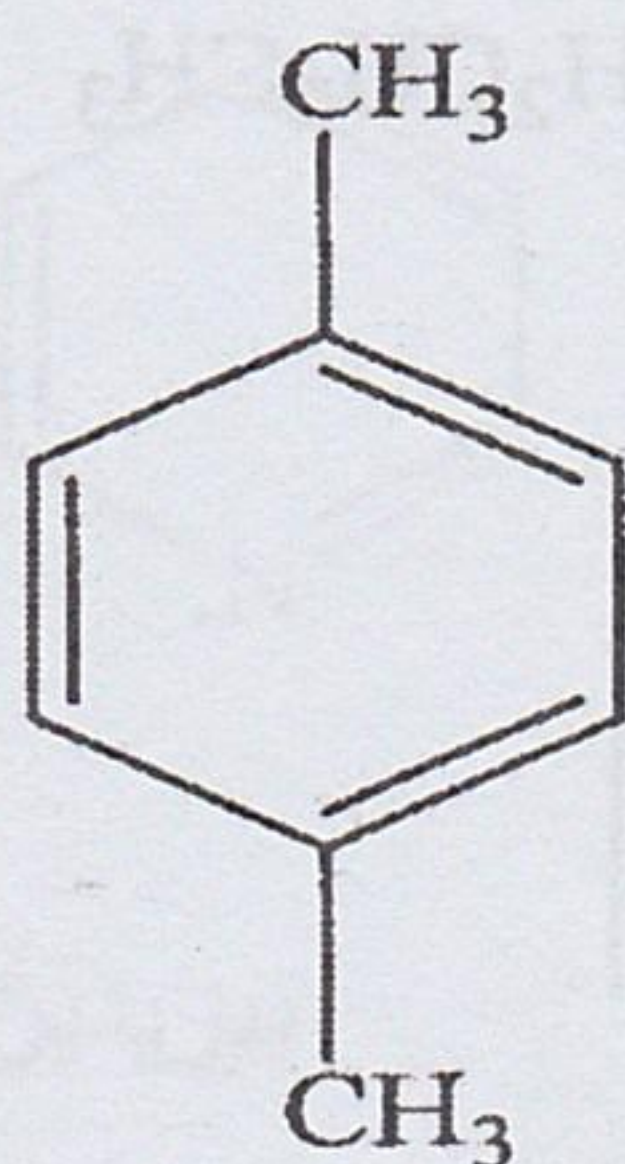
٣- كلوروبرومو بنزين
أو (ميثا كلورو برومو بنزين)



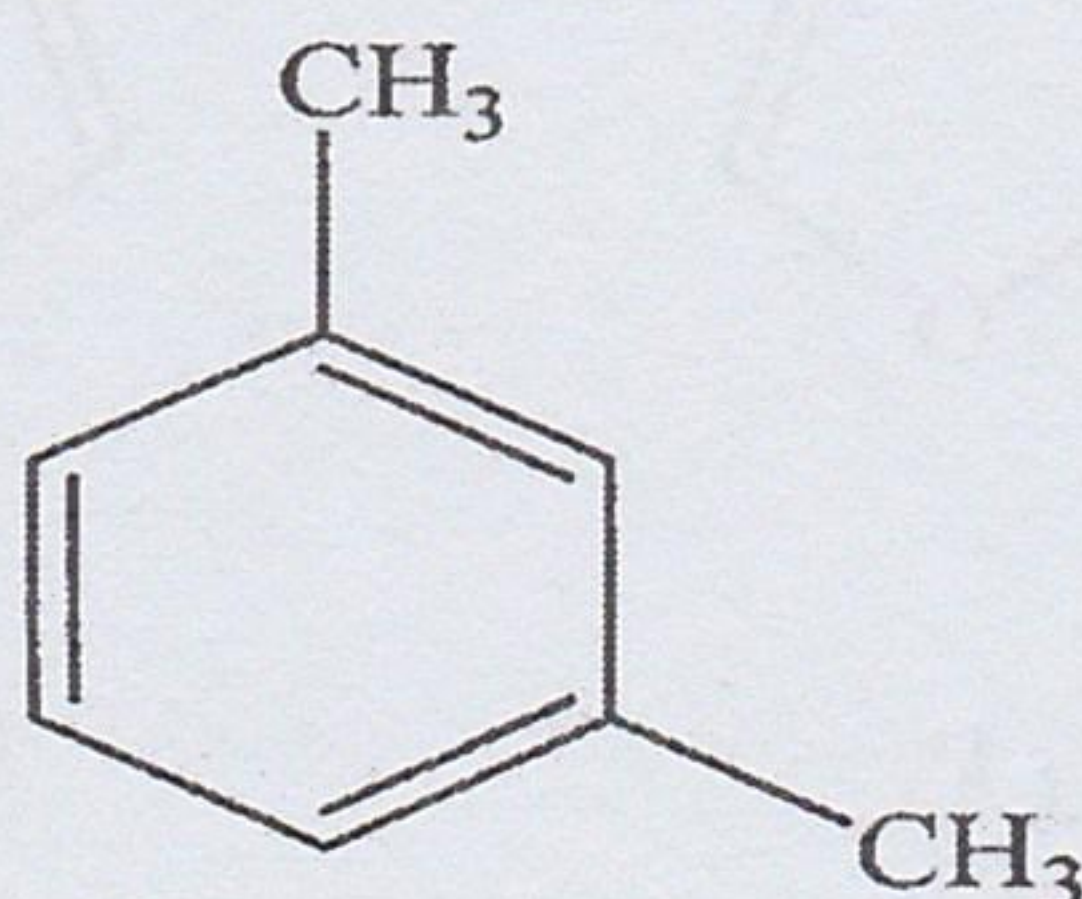
١,٢- ثنائي كلورو بنزين
أو (أورثو ثنائي كلورو بنزين)

لا يفضل استخدام الأرقام في تسمية مركبات البنزين المعوضة بمجموعتين ويفضل استخدام المصطلح أورثو أو ميثا أو بارا. وفي بعض

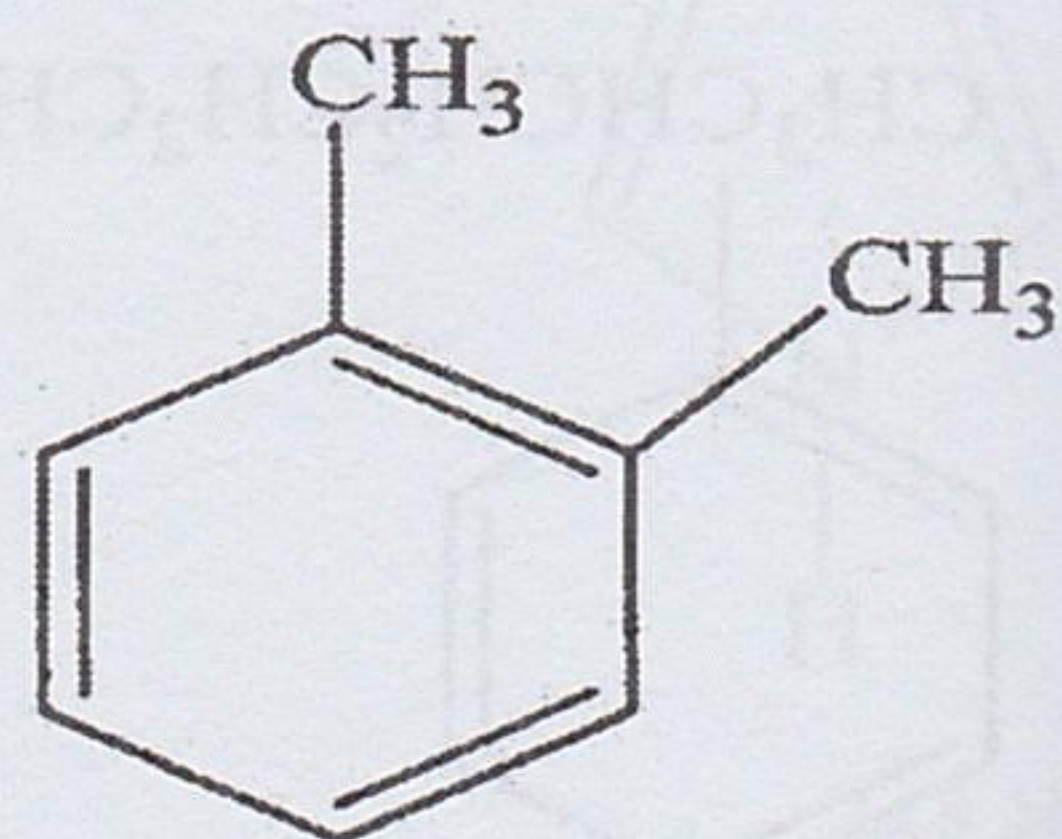
الحالات يمكن تسمية المركبات الاروماتية التي تحمل مجموعتين باسمها العام فمثلاً أورثو- زائيلين أو ميتا - زائيلين أو بارا - زائيلين.



بارا

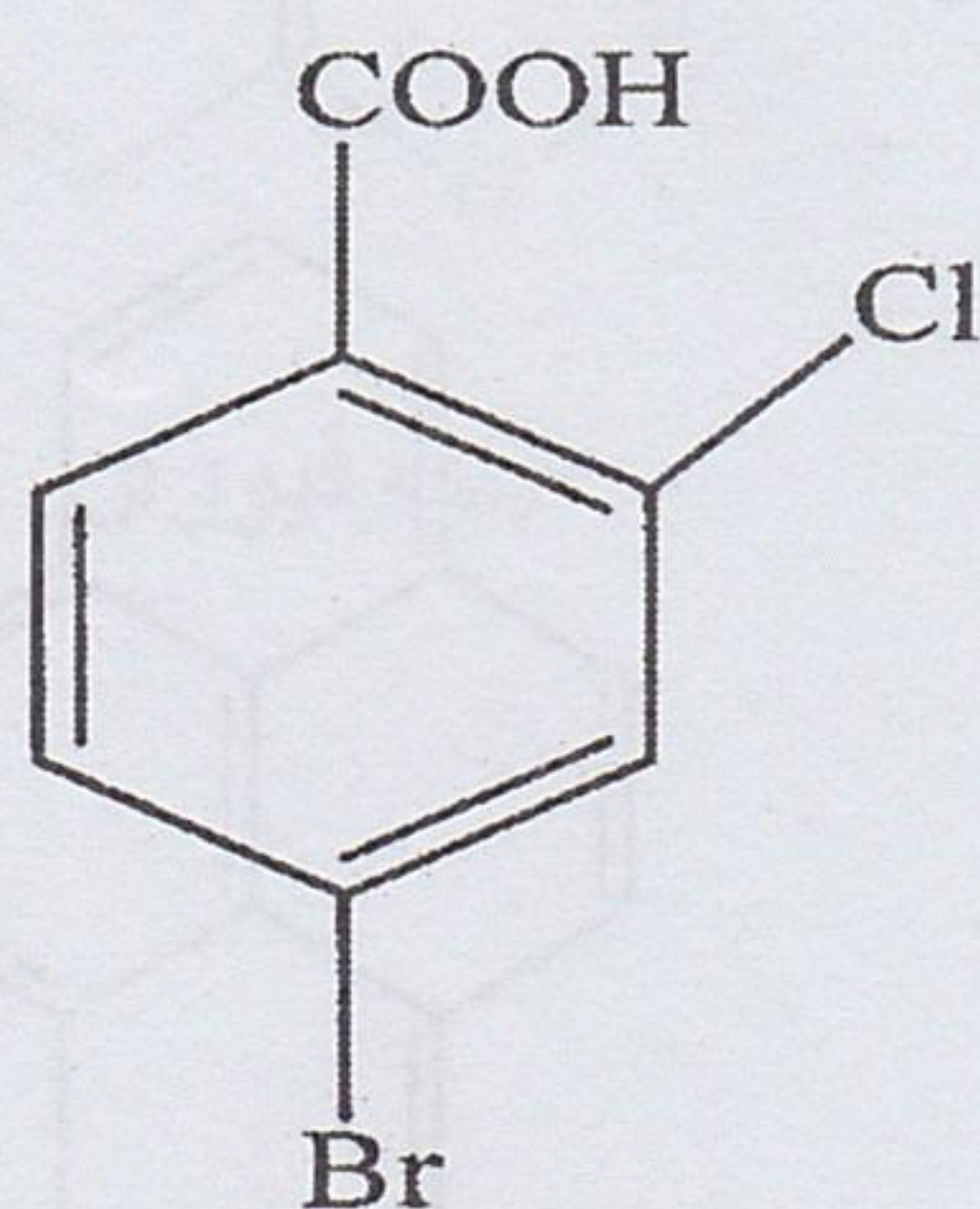


ميتا

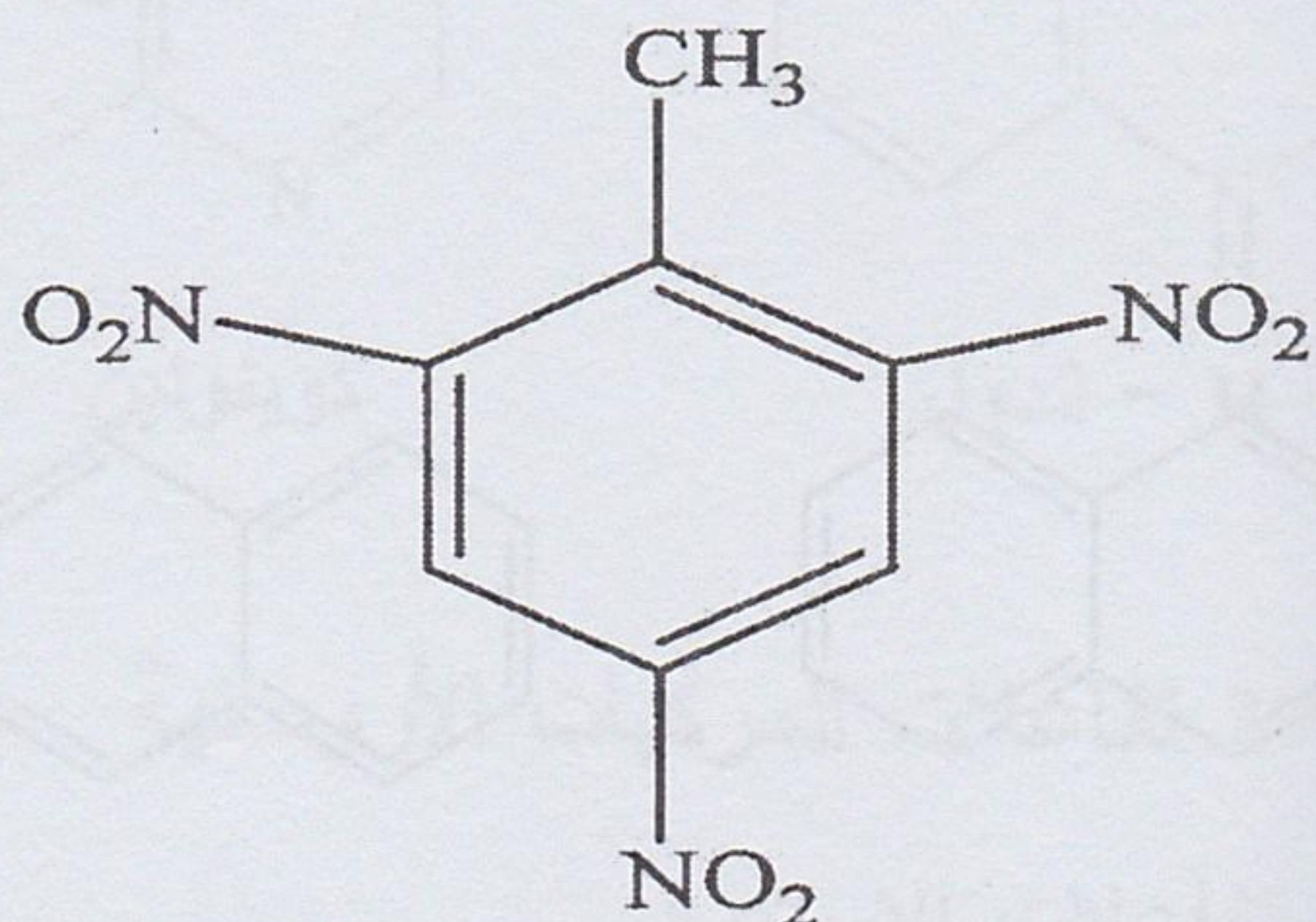


أورثو

ج- إذا كانت هناك أكثر من مجموعتين معوضتين فنستعمل في هذه الحالة الارقام لتعيين موقع المجاميع كما في الأمثلة الآتية:



٢- كلورو-٤- برومو حامض البنزويك

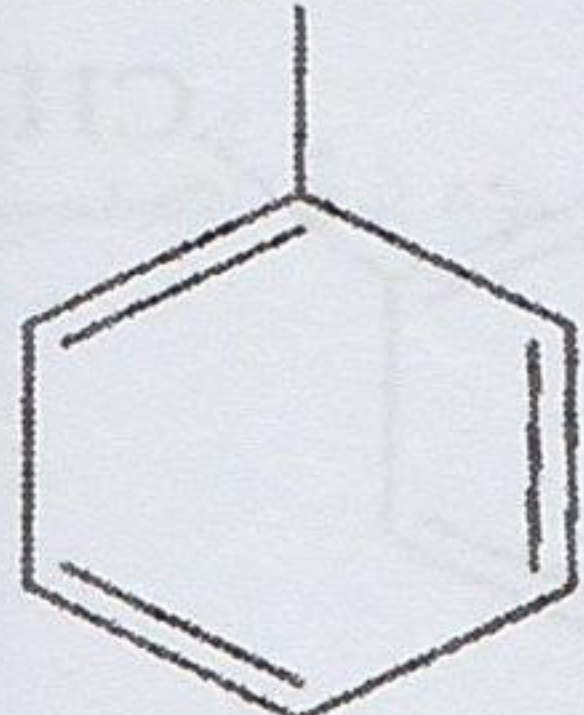
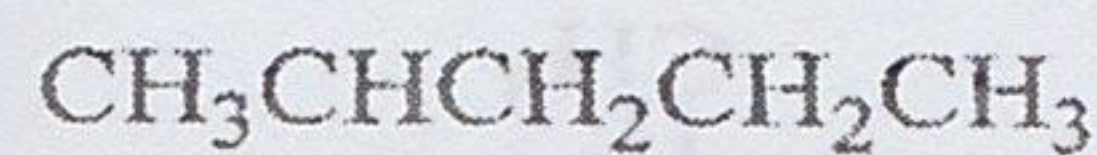


٢,٤,٦ - ثلاثي نيتروتولوين

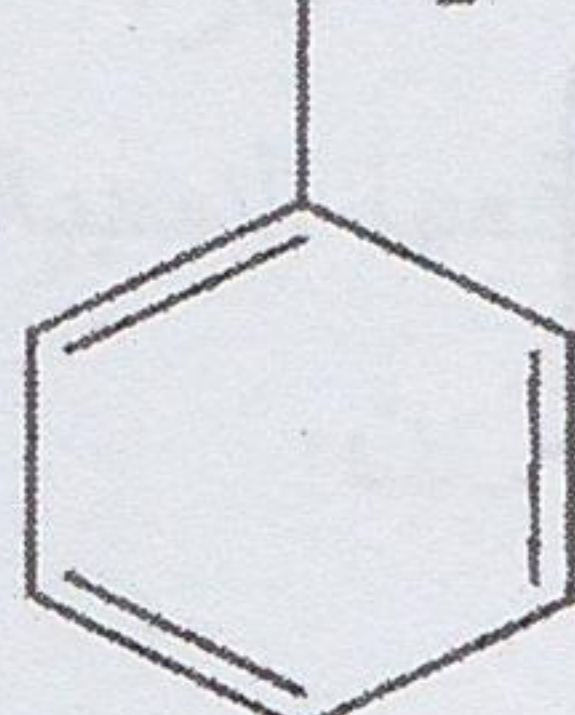
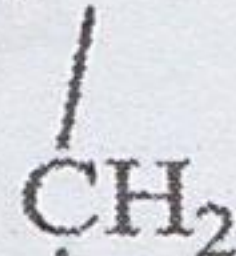
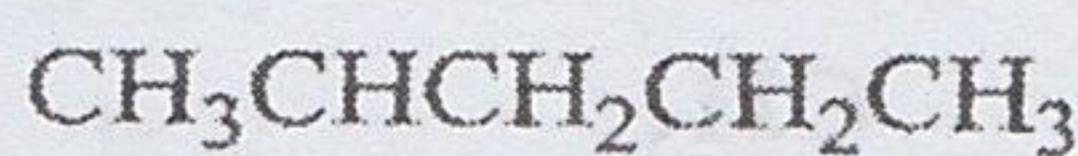
ومن أهم المجموعات ذات الاسم العام التي يكثر استخدامها في المركبات الاروماتية هي مجموعة الفنيل (C_6H_5-) وهي حلقة بنزين مسحوب منها ذرة هيدروجين واحدة.

أو مجموعة بنزيل وهي جزيئة تولوين مسحوبة منها ذرة هيدروجين من مجموعة الميثيل لتكون $C_6H_5-CH_2-$ فمثلاً عند إتصال مجموعة فنيل

مع سلسلة اليفاتية تحتوي على أكثر من أربع ذرات كاربون نعتبر السلسلة أصل المركب ويكون الاسم:



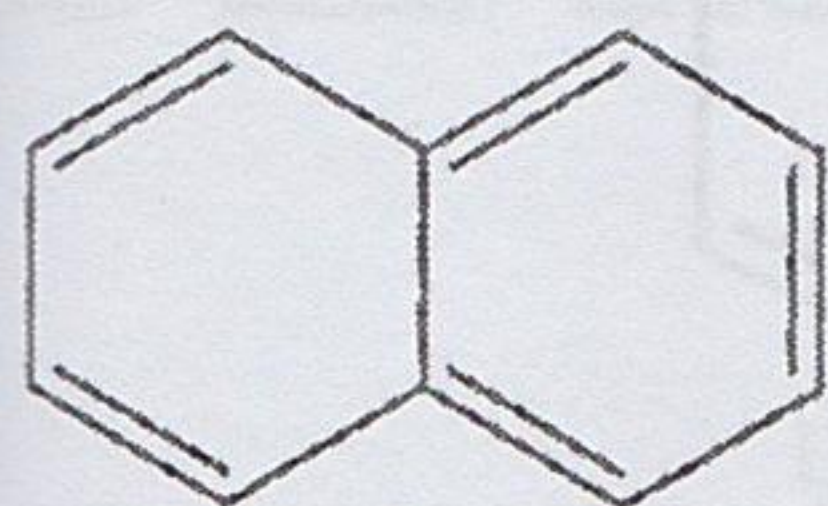
٢- فنيل بنتان



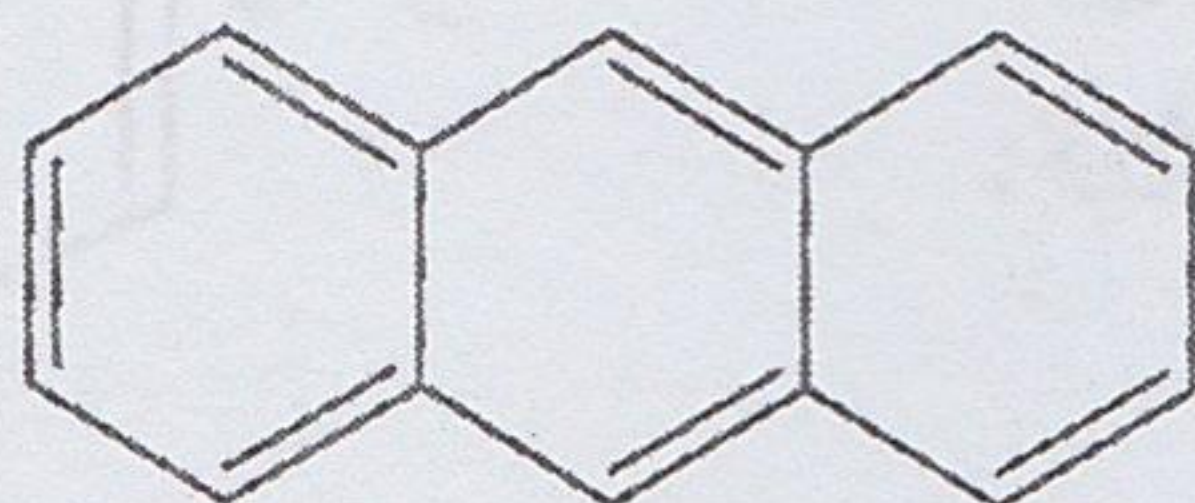
٢- بنزيل بنتان

٥-٥ المركبات الاروماتية متعددة الحلقات

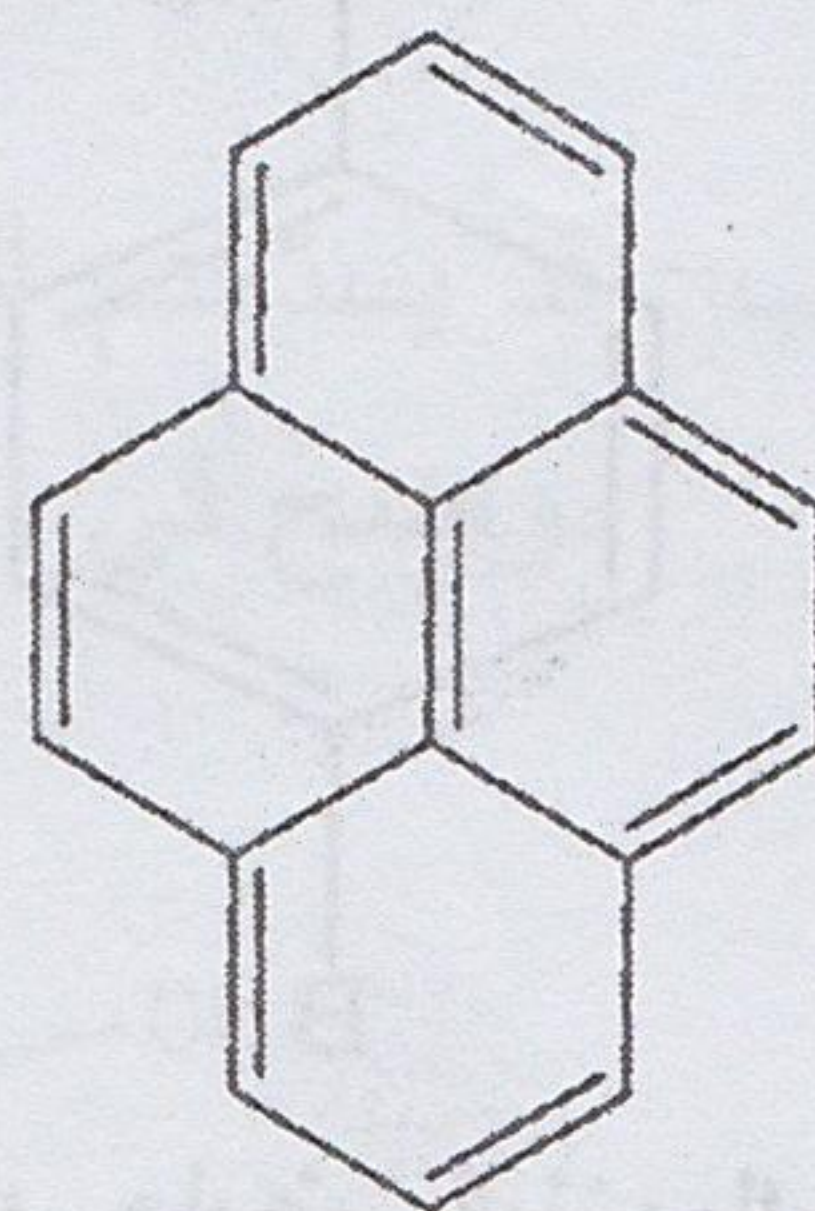
هناك الكثير من المركبات الاروماتية التي تحتوي على حلقتين بنزين أو أكثر ملتحمتين في ذرتي كاربون نذكر منها الأمثلة الآتية:



نفتالين



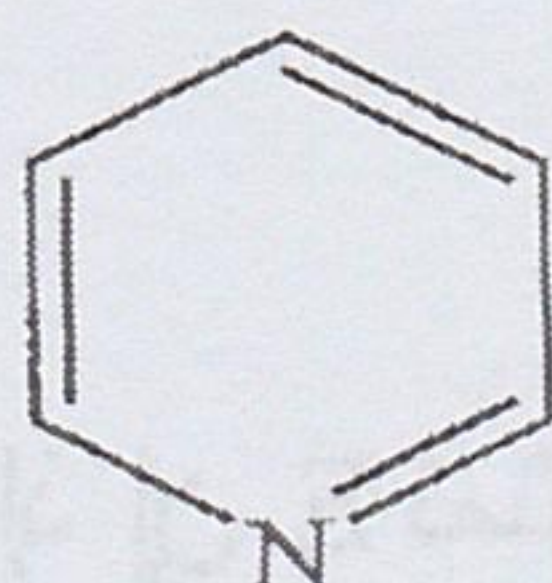
أنثراسين



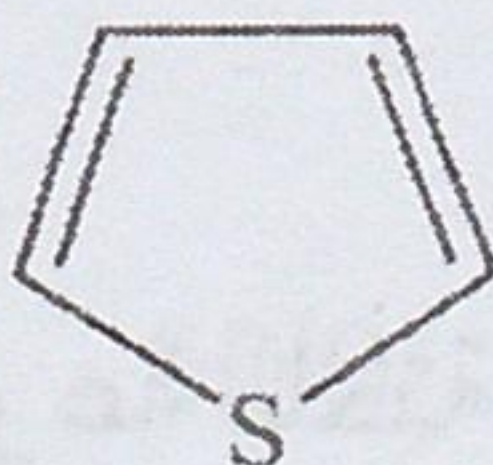
بايرين

وهذه المركبات عبارة عن حلقات متجانسة إذ تحتوي على ذرات كاربون وهيدروجين فقط أما الحلقات التي تحتوي على عناصر أخرى غير الكاربون مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت فتعدها مركبات أروماتية غير متجانسة.

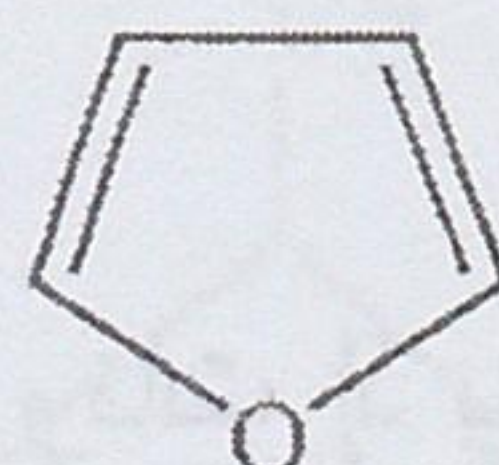
إذ تخضع لقانون هيكل ($4n + 2$) الكترون من نوع باي وأكثرها شيوعاً الخماسية والسداسية مثل:



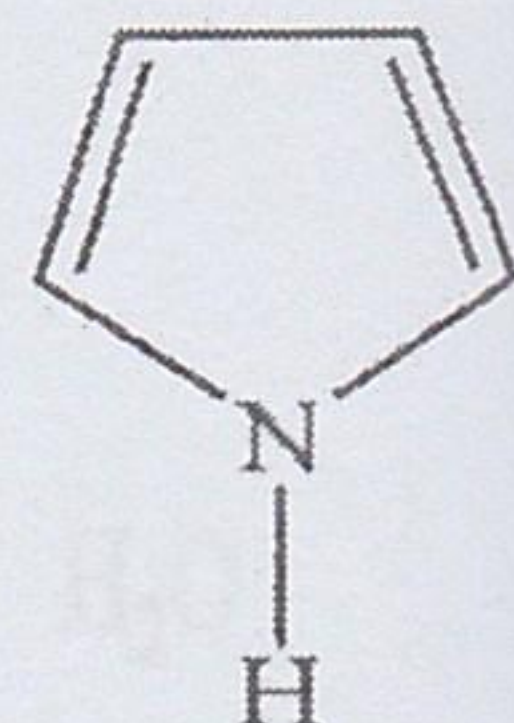
بيرولين



ثيوفين

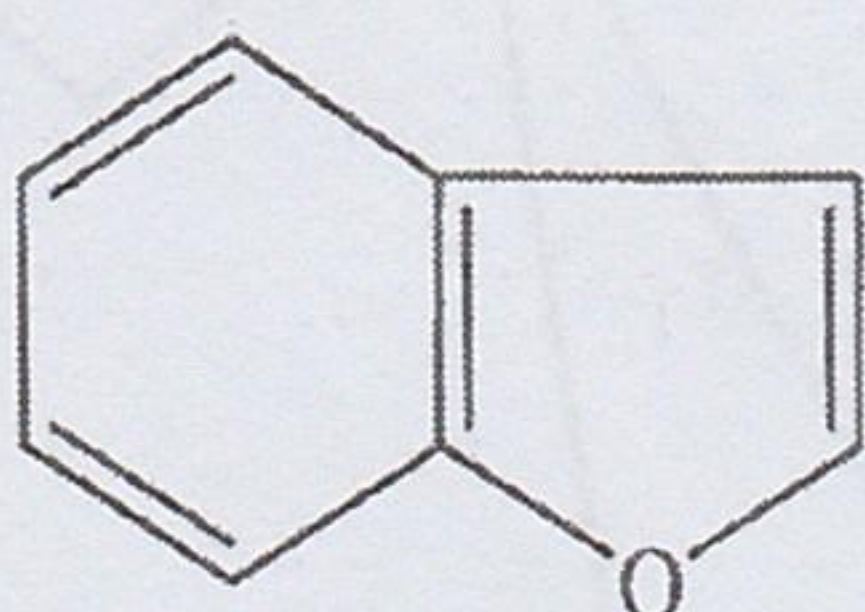


فيوران

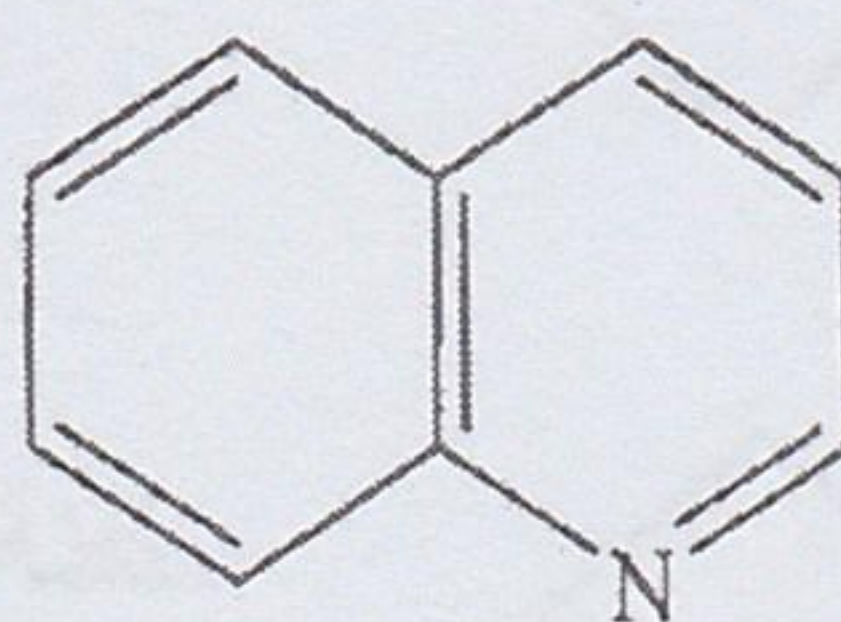


بيروول

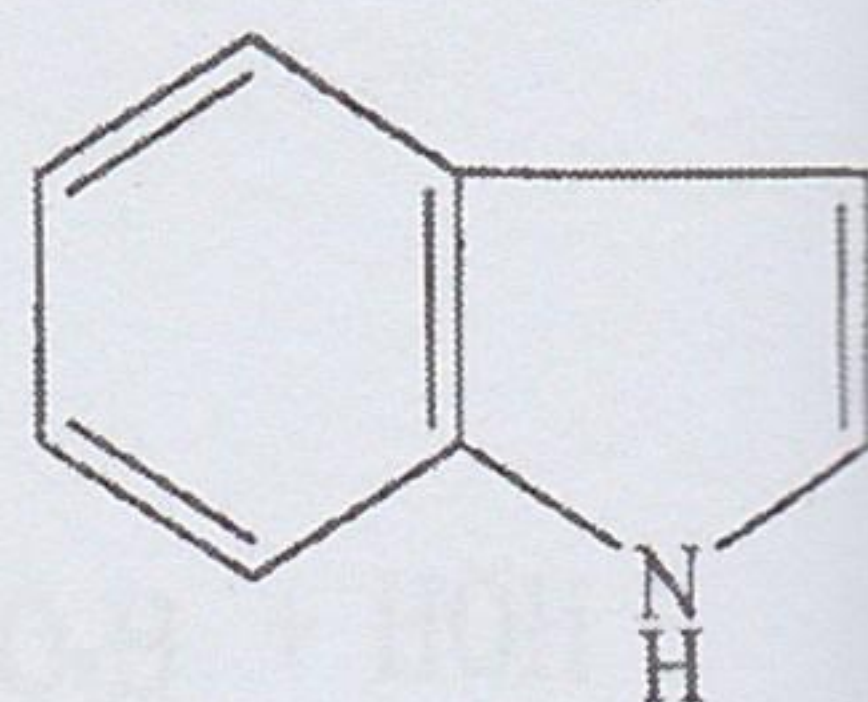
وقد تكون ملتحمة مع حلقة بنزين مثل:



بنزوفوران



كوينولين

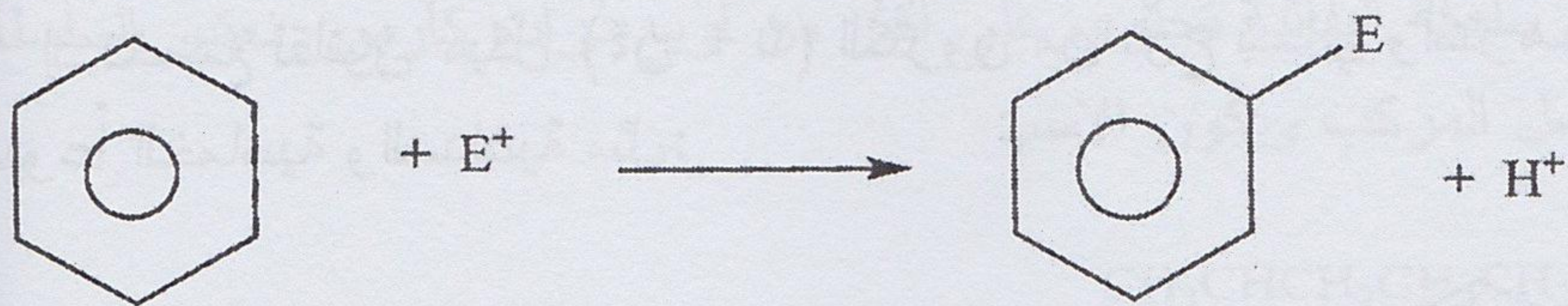


1-H - اندول

٥-٦ تفاعلات المركبات الأروماتية

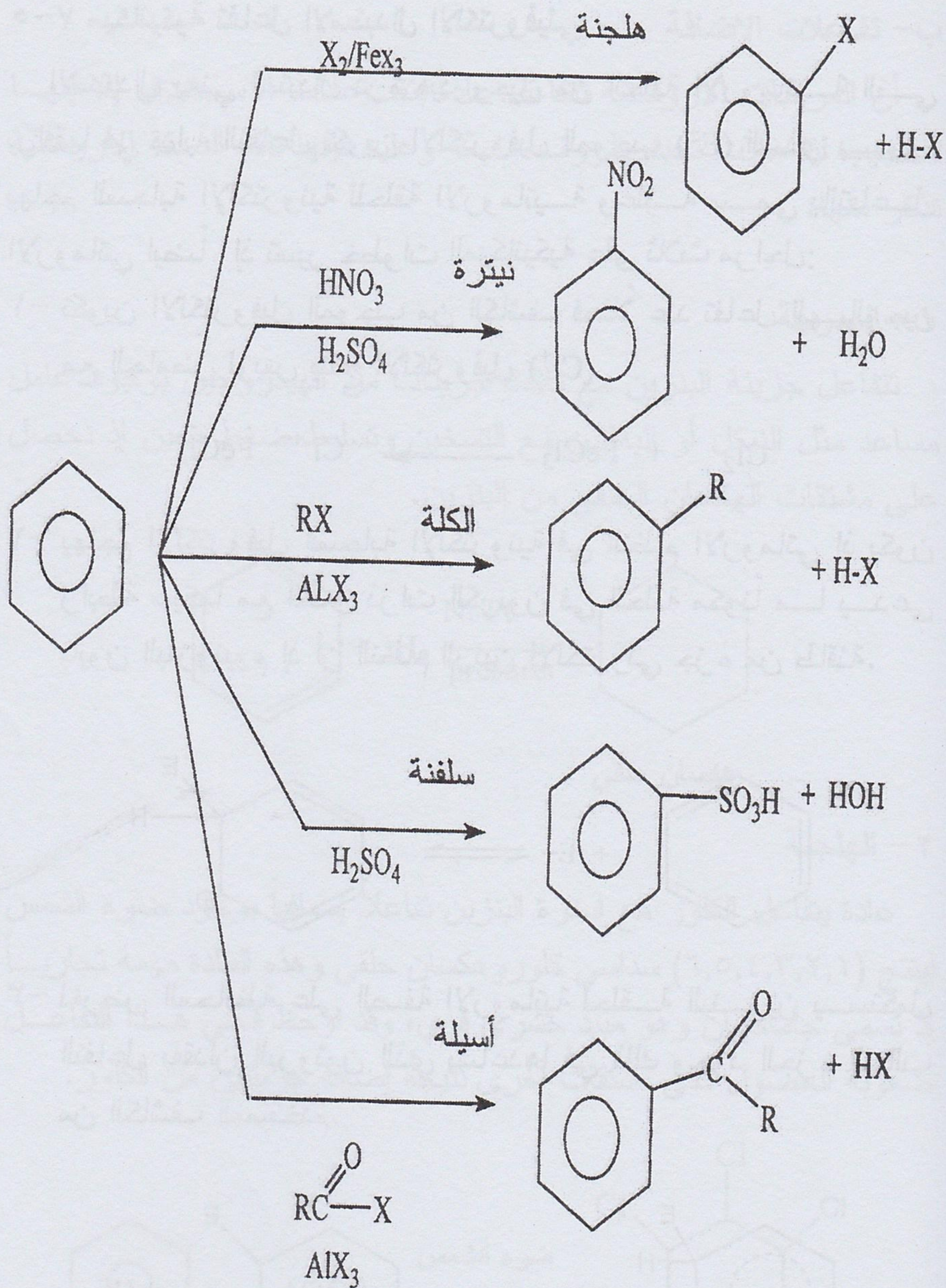
١- تفاعلات الاستبدال

من خلال دراستنا لتركيب جزيئة البنزين نرى إنها غنية بالالكترونات فهي نيوكليوفيل فسوف تتفاعل مع الالكتروفيل الذي هو أي ذرة أو جزيئة باحثة عن الالكترونات. لهذا فإن التفاعلات الأروماتية هي تفاعلات تعويض إذ تتم إزاحة ذرة هيدروجين من الحلقة ليحل محلها الالكتروفيل كما في المعادلة العامة الآتية والشكل (٥ - ١) :



إذ إن E تمثل مجموعة باحثة عن الالكترونات إذ يمكن ادخال:

- ١- مجموعة نيترو NO_2 وتسمى بتفاعلات النيترة.
- ٢- مجموعة هالوجين (X) وتسمى بتفاعلات الهلجنة.
- ٣- مجموعة حامض سلفونيك (SO_4H) وتسمى بتفاعلات السلفنة.
- ٤- مجموعة الكيل (R) وتسمى بتفاعلات الالكلة.
- ٥- مجموعة أسيل (RCO) وتسمى بتفاعلات الاسلية.



الشكل (١-٥) التفاعلات الاروماتية التعويضية

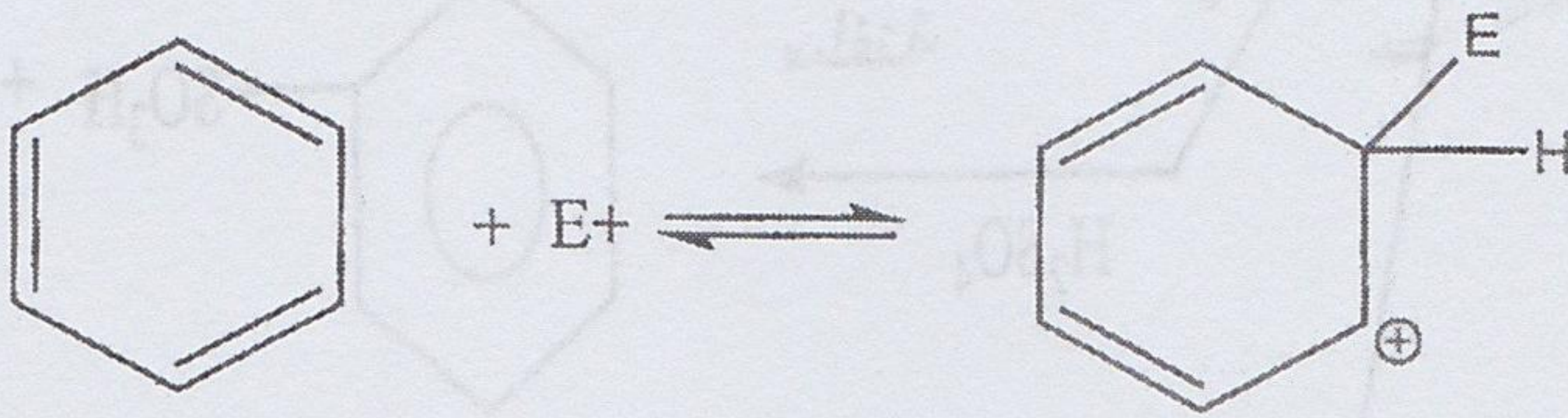
٧-٥ ميكانيكية تفاعل الاستبدال الالكتروفيلى

الاستبدال يعنى استبدال ذرة هيدروجين من الحلقة الاروماتية التي يرافقها في بداية التفاعل تكوين الالكتروفيل الموجب (E^+) الذي بدوره يهاجم السحابة الإلكترونية للحلقة الاروماتية وعليه سمي بالتفاعل الاروماتي ايضاً. إذ تسير خطوات الميكانيكية على ثلاث مراحل:

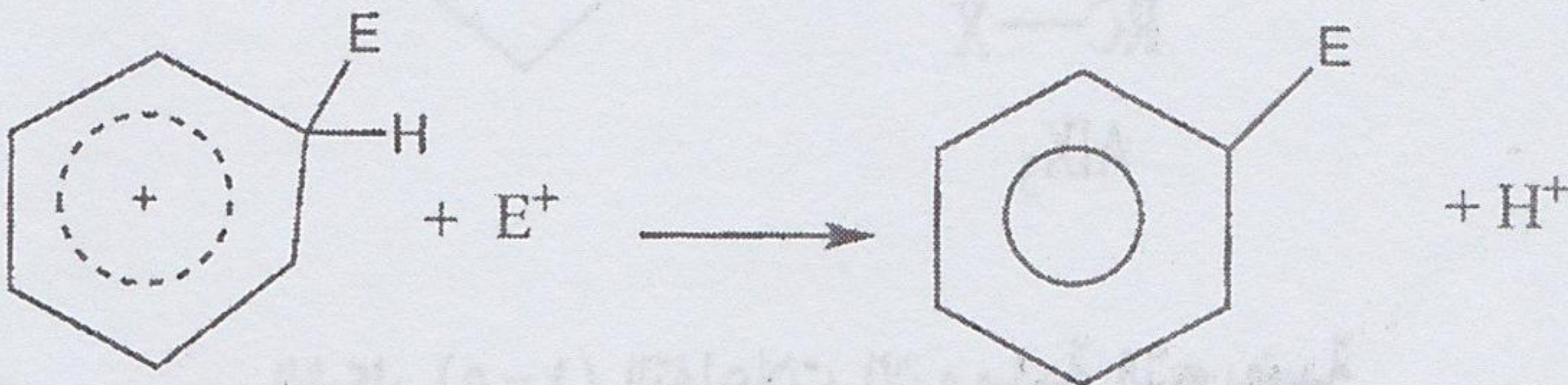
١- تكوين الالكتروفيل الموجب من الكاشف فمثلاً عند تفاعل الهالوجين مع الحامض لويس ينتج الالكتروفيل (Cl^+).



٢- يهاجم الالكتروفيل السحابة الإلكترونية في النظام الاروماتي إذ يكون رابطة سيكما مع احدى ذرات الكربون في الحلقة مكوناً ما يدعى بايون البنزونيوم إذ أنّ النظام الرنين الإلكتروني جزء من طاقة.



٣- لغرض المحافظة على الصفة الاروماتية لحلقة البنزين يستكمل التفاعل بفقدان البروتون الذي يساعدها في ذلك وجود الجزء السالب من الكاشف المستخدم.

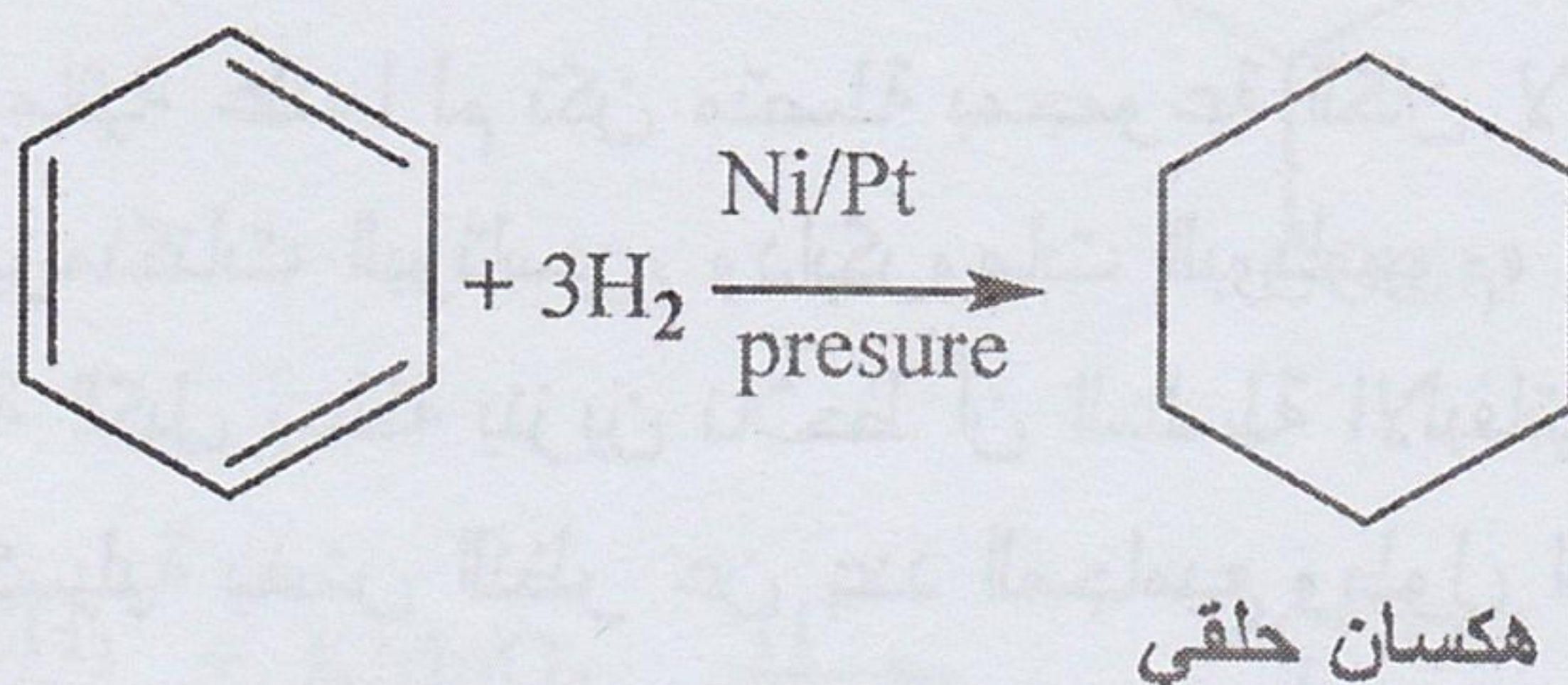


ب- تفاعلات الإضافة

أن المركبات الأروماتية تتفاعل عادة بتفاعلات الاستبدال إلا إنها تستجيب لتفاعلات تحت ظروف خاصة وعليه فإنها تفقد الصفة الأروماتية نذكر منها:

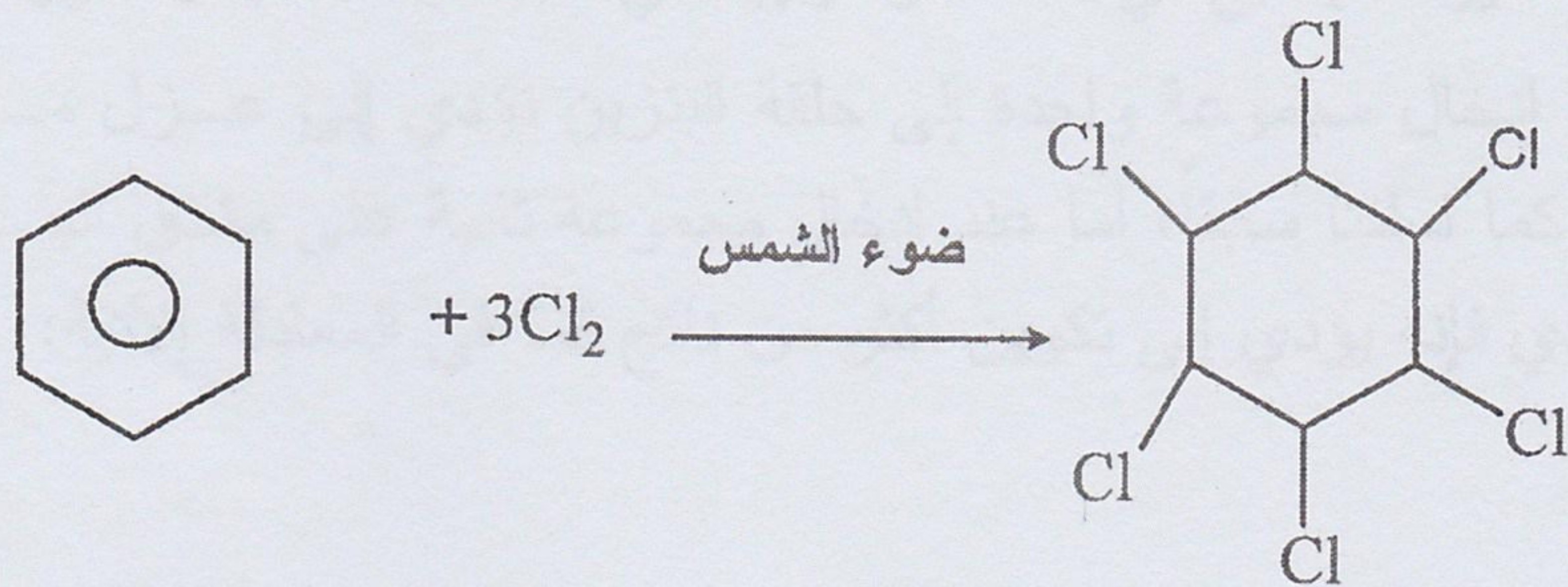
١- الهدرجة

تتفاعل جزيئة البنزين مع ثلاث جزيئات من الهيدروجين بوجود عامل مساعد مثل النيكل أو البلاتين مع التسخين وتسايط ضغط معين إذ نحصل على مشتقات الهكسان الحلقي من البنزين.



٢- الهلجنة

عادة يتفاعل الكلور مع ابخرة البنزين تفاعلاً إضافياً بوجود ضوء الشمس لينتج (١,٢,٣,٤,٥,٦) سداسي كلورو هكسان حلقي وهذه المادة مهمة تجارياً إذ تسمى جاماكسان وهو مبيد حشري قوي، وقد لوحظ في هذا التفاعل صعوبة الحصول على مشتقات أخرى نتيجة إضافة جزيئين من الكلور.



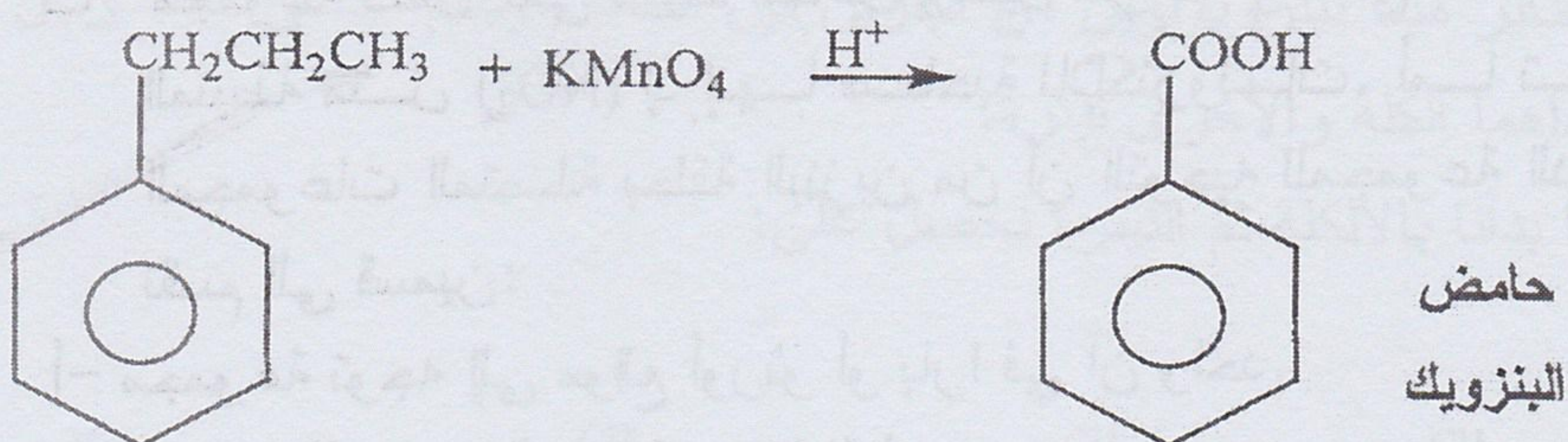
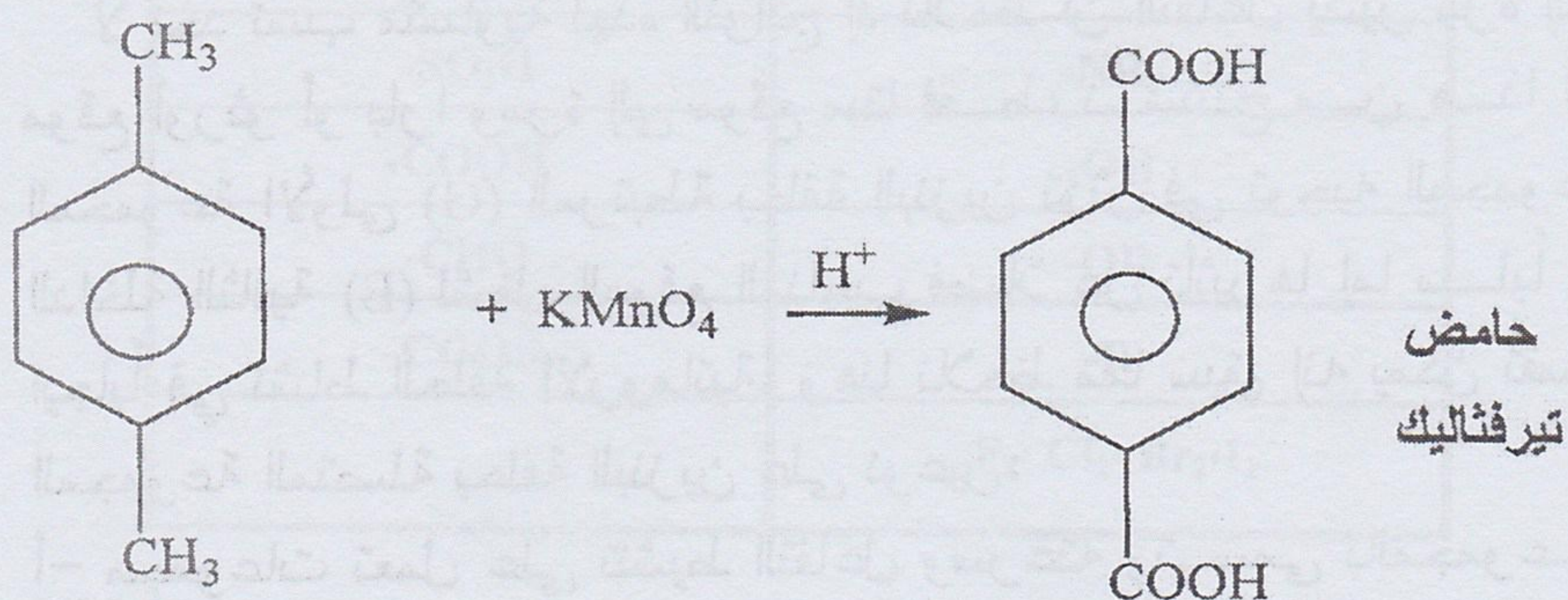
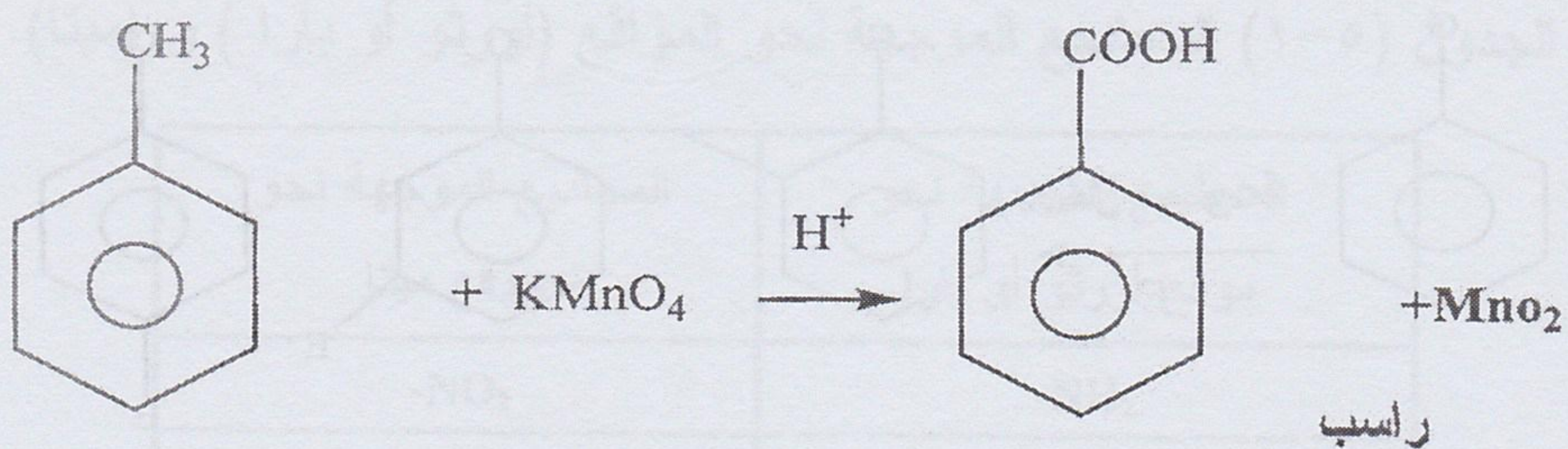
٣- تفاعلات السلسلة الالفاتية المتصلة بحلقة البنزين

أ- تفاعل الاستبدال

عادة يتفاعل الكلور أو البروم مع السلسلة الالفاتية بالتسخين أو وجود ضوء الشمس وتتبع في ذلك ميكانيكية التفاعل المتسلسل بالجذور الحرة مثال على ذلك إضافة الكلور إلى التولوين إذ لا يتوقف التفاعل إلا عند استبدال ذرات الهيدروجين جميعاً في مجموعة المثل المتصلة بالحلقة.

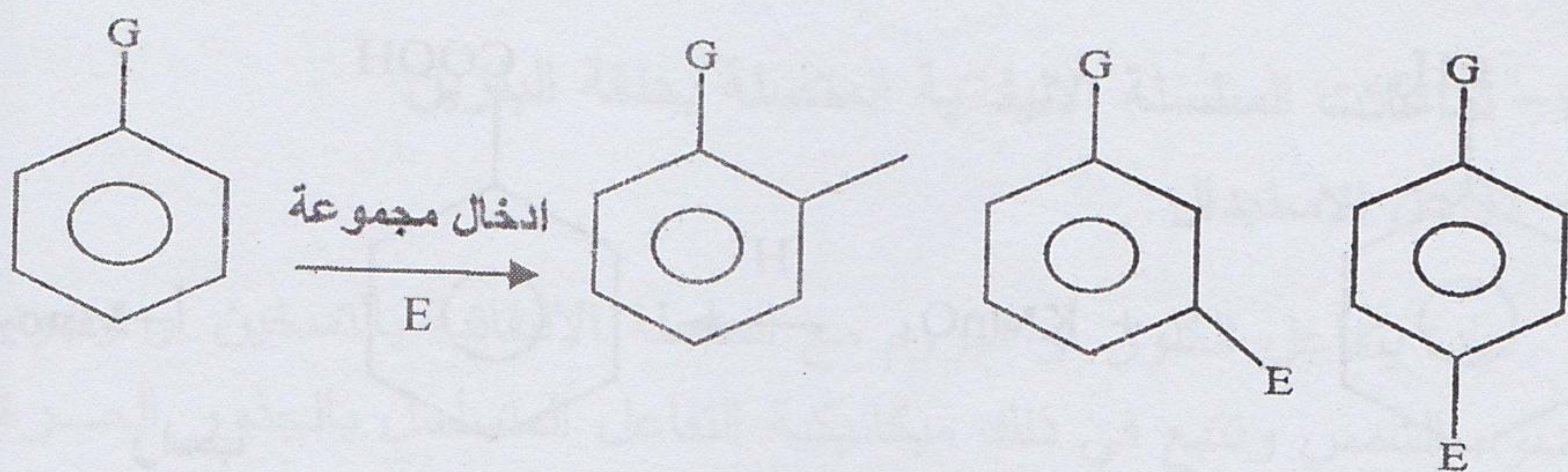
ب- تفاعلات الأكسدة

من دراستنا السابقة أن الالكانات لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة وكذلك المركبات الأروماتية عندما لم تكن متصلة بمجموعة الكان لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة مثل برمنكنات البوتاسيوم ودايكرومات البوتاسيوم، إلا أنه عند إتصال مجموعة الكيل بحلقة بنزين نلاحظ أن السلسلة الالفاتية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية بغض النظر عن عدد المجاميع وطول السلسلة، وهذا دليل قاطع على أن الحلقة الأروماتية تنشط على أكسدة السلسلة الالفاتية الجانبية ودلالة على ثبات الحلقة التي لم تتأثر بالعامل المؤكسد.



٥-٨ تأثير المجاميع في النشاط والتوجيه في تفاعلات الاستبدال الاروماتية

إن إدخال مجموعة واحدة إلى حلقة البنزين تؤدي إلى عزل مشتق واحد كما اسلفنا سابقاً، أما عند ادخال مجموعة ثانية على مشتق البنزين الاحادي فإنه يؤدي إلى تكوين أكثر من ناتج كما في المعادلة الآتية:



لا نجد نسب متساوية لهذه النواتج إذ نلاحظ أن التفاعل يسير مرة إلى موقع أورثو أو بارا ومرة إلى موقع ميتا فقط، نستنتج من هذا أن المجموعة الأولى (G) المرتبطة بحلقة البنزين تؤثر في توجيه المجموعة الداخلة الثانية (E) لشغل الموقع المناسب فضلاً عن تأثيرها إما سلباً أو إيجاباً في نشاط الحلقة الأروماتية، وهنا نلاحظ مما سبق إنه يمكن تقسيم المجموعة المتصلة بحلقة البنزين على نوعين:

- أ- مجموعات تعمل على تنشيط التفاعل وسرعته وتسمى بالمجموعة المنشطة مثل (CH_3) إذ إنها دافعة للإلكترونات على الحلقة.
- ب- مجموعة تعمل على تثبيط التفاعل وتقليل سرعته وتسمى بالمجموعة المثبطة مثل (NO_2) إذ إنها ساحبة للإلكترونات. أما تأثير المجموعات المتصلة بحلقة البنزين من أن التوجيه للمجموعة الداخلة تقسم إلى قسمين:

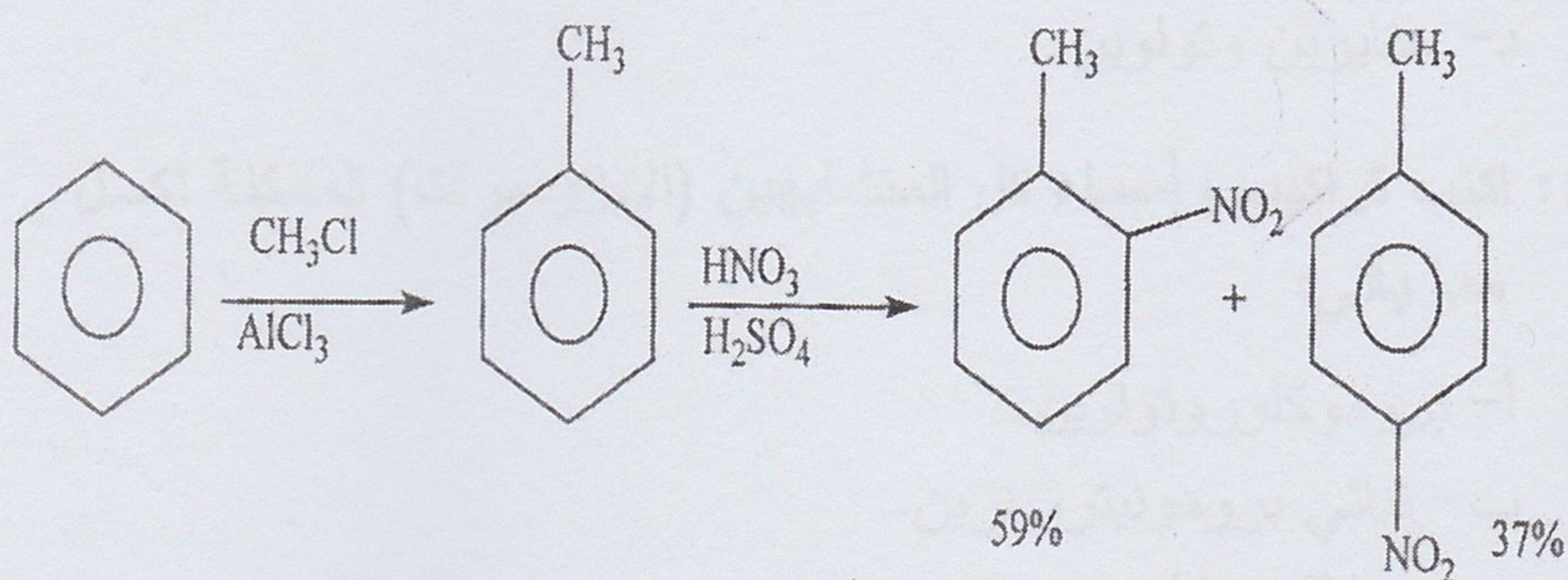
- أ- مجموعة توجه إلى موقع أورثو أو بارا في آن واحد.
- ب- مجموعة توجه إلى موقع ميتا فقط.

باستثناء جزيئة الهالوجينات فإنها مثبطة إلا إنها توجه إلى موقع أورثو أو بارا وهذا يعود إلى وجود الزوج الإلكتروني على ذرة الهالوجين. والجدول (٥-١) يعطي بعض المجاميع التي توجه أورثو أو بارا أو ميتا على الحلقة وعلى وفق طبيعة المجموعة والتي تكون دافعة للإلكترونات فضلاً عن احتوائها على زوج من الإلكترونات فسوف توجه نحو موقع أورثو أو بارا أما المجموعة الساحبة للإلكترونات والتي لا تحتوي على زوج من الإلكترونات على الذرة المتصلة بحلقة البنزين فإنها توجه إلى موقع ميتا فقط.

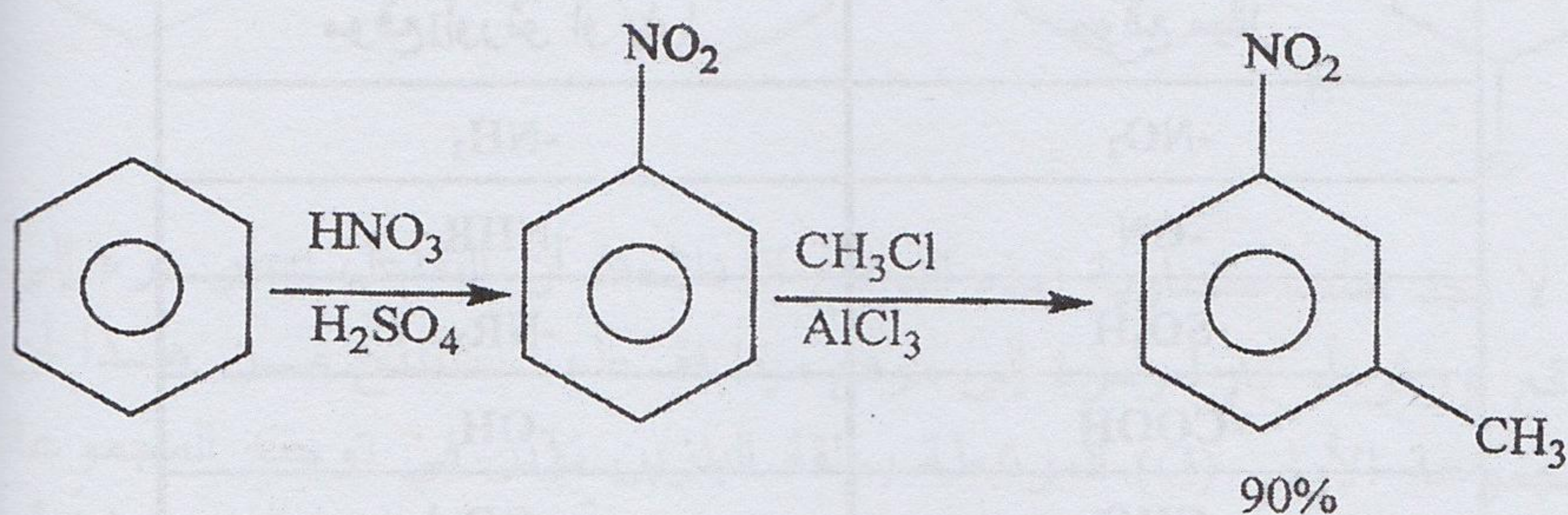
الجدول (٥-١) المجاميع الموجهة نحو المواقع (أورثو أو بارا) و (ميتا)

المجاميع الموجهة نحو موقع ميتا	المجاميع الموجهة نحو موقع أورثو أو بارا
-NO ₂	-NH ₂
-CN	-NHR
-SO ₃ H	-NR ₂
-COOH	-OH
-CHO	-OR
-COOR	-R
	F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂

وتبرز أهمية قواعد التوجيه في التحضيرات الكيميائية فمثلاً عند تحضير ميتا نيتروتولوين من البنزين فإن التفاعل يتم على خطوتين إحداهما الكلة والأخرى نيترة. فإذا بدأنا بالالكلة ثم النيترة نحصل على:



أما إذا بدأنا بالنيترة ثم الالكلة نحصل على:



ومن الأمثلة السابقة نستنتج أن المسار الثاني يؤدي إلى ٩٠% من المادة المطلوبة ميتا - نيتروتولوين.

٥-٩ الأسئلة

س ١: اكتب الصيغة التركيبية لكل من المركبات الآتية:

- أ- أورثو أثيل تولوين، ب- بارا برومو أنيلين، ج- ستايرين
- د- نفتالين، هـ- زايلين، و- ميتازايلين، ح- بروميد بنزيل،
- ط- ١،٤ - ثنائي فنيل - ١،٣ - بيوتاديين، ي- جاماكسان.

س ٢: أعط ناتج احادي الاستبدال في كل من التفاعلات الآتية:

- أ- تولوين + كلور (بوجود FeCl_3).
- ب- نيتروبنزين + حامض النتريك المركز مع الحرارة.
- ج- أثيل بنزين + بروم (أشعة الشمس).
- د- تولوين + برمنكنات البوتاسيوم.
- هـ- بيريدين + كلوريد المثل وجود كلوريد الامنيوم.

س ٣: باختيارات كيمياوية وبالمعادلات كيف تميز بين كل مما يأتي:

- أ- بنزين وهكسان حلقي.
- ب- كلورو بنزين وأثيل بنزين.
- ج- بنزين وهكسين حلقي.
- د- ستايرين وتولوين.

س ٤: اكتب تراكيب وأسماء كل المتشابهين (الايزوميرات) الممكنة لكل مما يأتي:

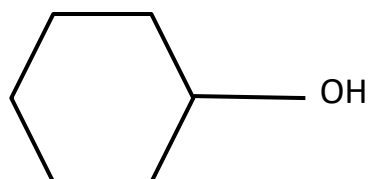
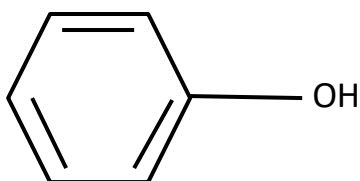
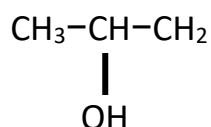
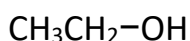
- أ- بروموكلوروتولوين.
- ب- ثنائي برومونيتروبنزين.
- ج- ثلاثي مثيل بنزين.

الفصل السادس

الكحولات والفينولات

7-1 الصيغة البنائية والتصنيف

عند استبدال ذرة هيدروجين من الالكانات او من حلقة البنزين بمجموعة هيدروكسيل (OH) كمجموعة وظيفية نحصل على الكحولات او الفينولات والبعض الاخر يصنف الكحولات بانها مشتقات من الماء وذلك باستبدال احدى ذرتي الهيدروجين بمجموعة اليقاتية او اروماتية R-OH او Ar-OH اذ تكون R مجموعة الكيل اما سلسلة مفتوحة او حلقية مشبعة او غير مشبعة , متفرعة او غير متفرعة كالمثلة الاتية:



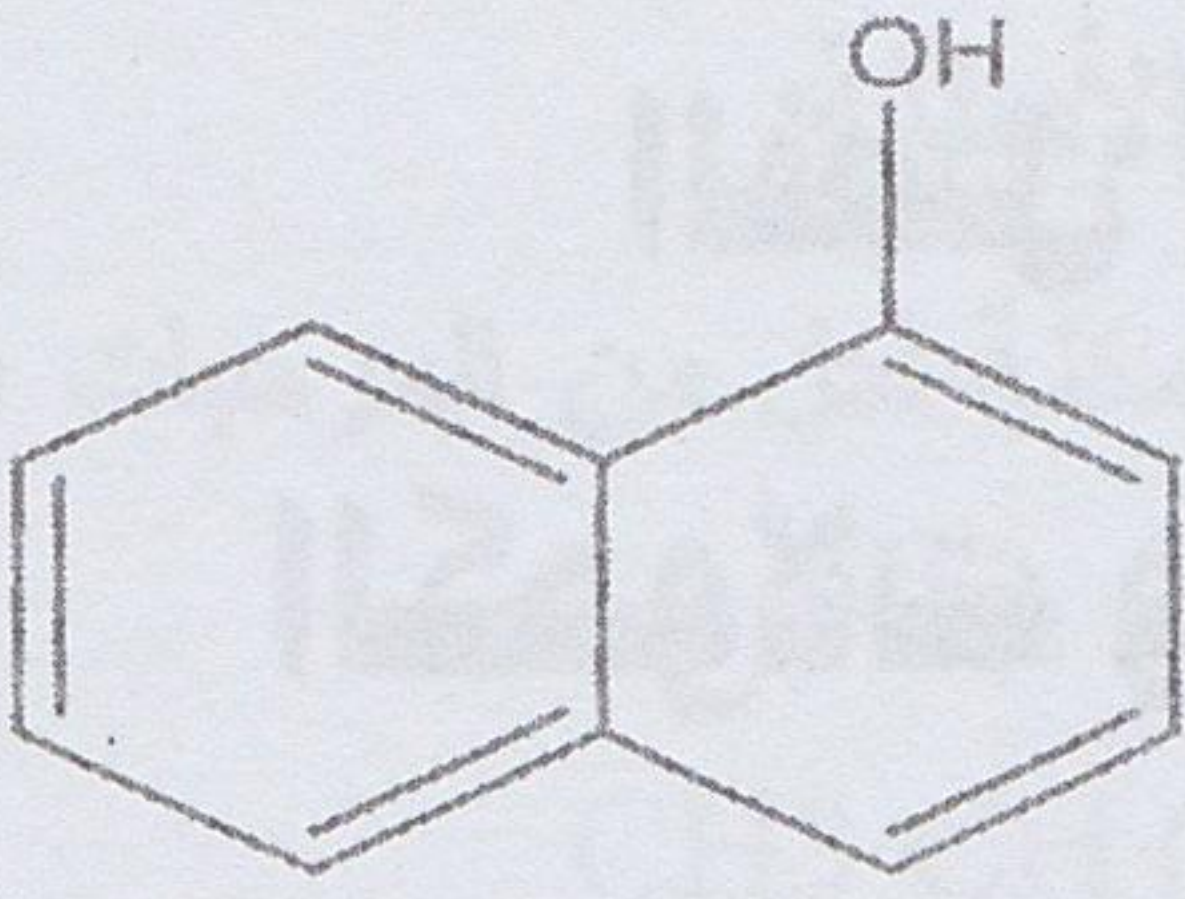
تصنف الكحولات احادية الهيدروكسيل وفقا لموقعها على ذرة الكربون الى ثلاثة اصناف :

أ- كحول اولي RCH_2-OH

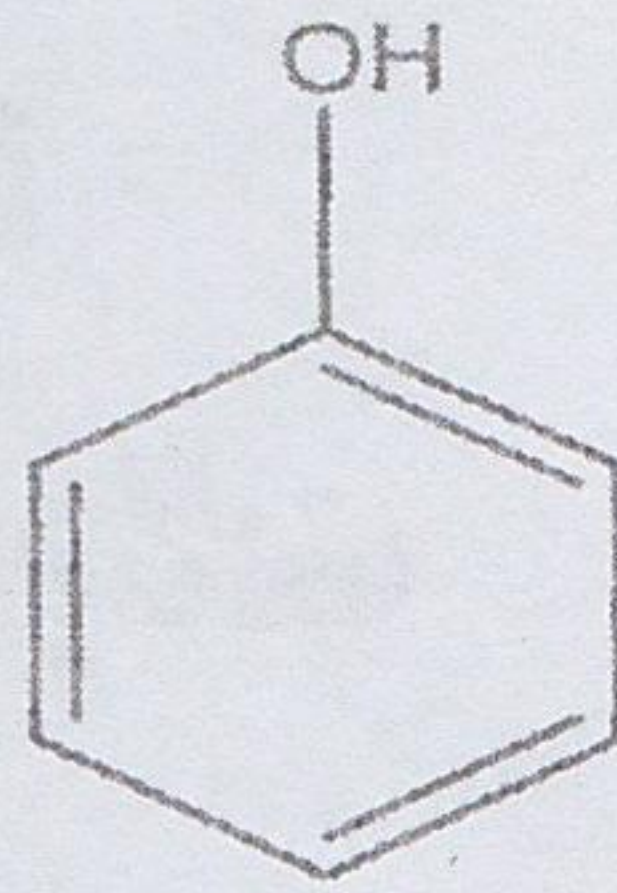
ب- كحول ثانوي $\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$

ج- كحول ثالثي $\text{R}_3-\text{C}-\text{OH}$

اما في حالة اصال مجموعة الهيدروكسيل بحلقة البنزين (Ar-OH) فتدعى الفينولات



الفا - نفثول



فينول

٢-٧ التسمية

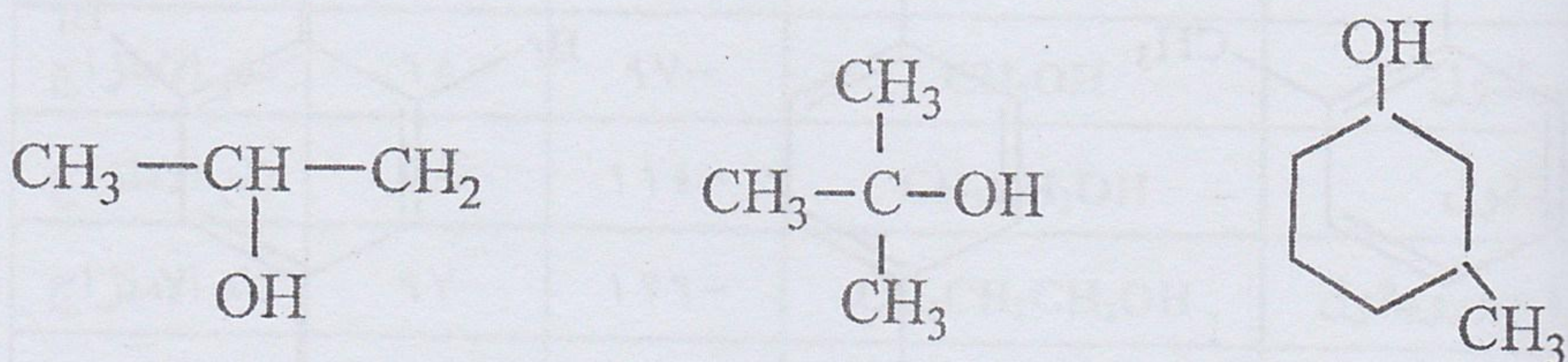
تعرف العديد من الكحولات بأسماء مشتقة من مجموعة الألكيل مسبقة بكلمة مثل

$\text{CH}_3\text{-OH}$	كحول مثيلي
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$	كحول أثيلي
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	كحول بروبيلي عادي
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-OH}$	كحول آيزوبروبيلي
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	كحول ثالثي بيوتيلى

أما الكحولات الأكثر تعقيداً فإنها تسمى طبقاً لنظام يوباك وفقاً للقواعد الآتية:

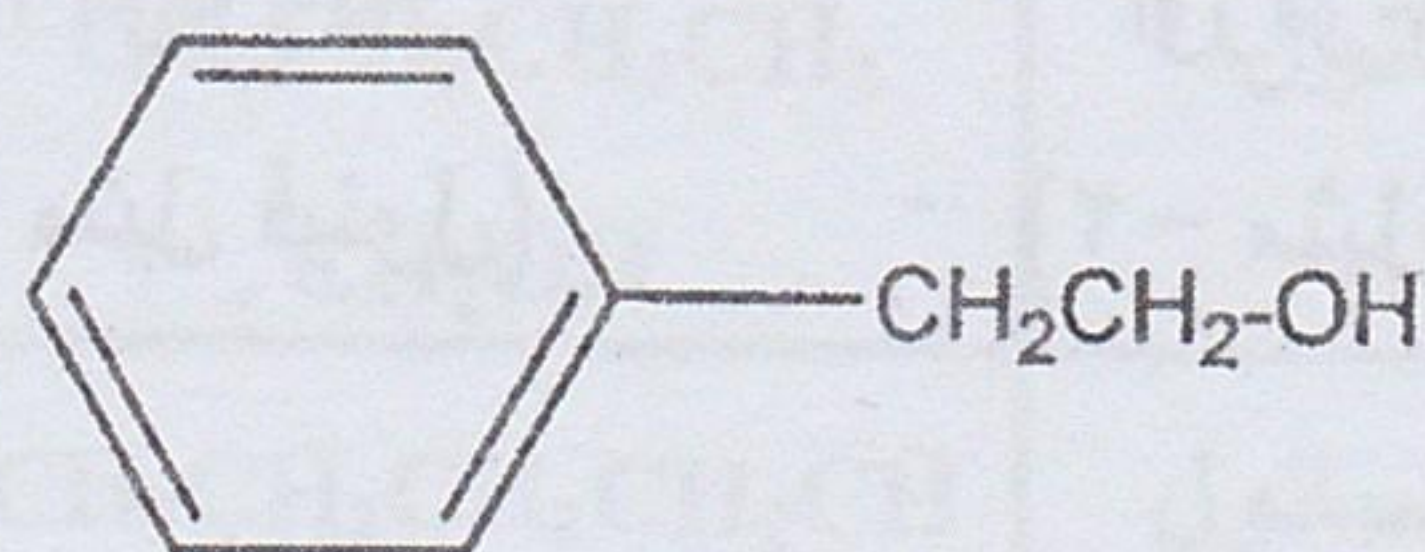
- ١- نختار أطول سلسلة كاربونية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتعد أصل المركب وتعطي اسم الألكان المرادف.
- ٢- ترقيم السلسلة من الطرف القريب لمجموعة الهيدروكسيل مع ملاحظة أن مجموعة الهيدروكسيل تأخذ أصغر الأرقام.
- ٣- ينتهي اسم بـ (أول) إلى نهاية اسم الهيدروكربون.

- ٤- عند وجود أكثر من مجموعة فعالة على الكحول (أصرة مزدوجة أو ثلاثية) نضع مصطلح (ين) أو (آين) على نهاية الاسم.
- ٥- إذا إحتوى المركب على أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة فينتهي الاسم بـ (دايول) أول (ترايول).



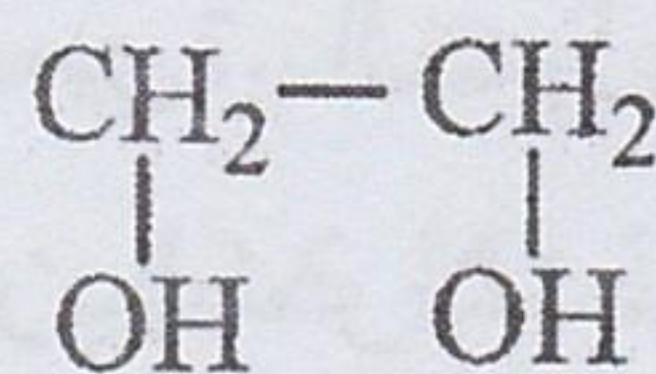
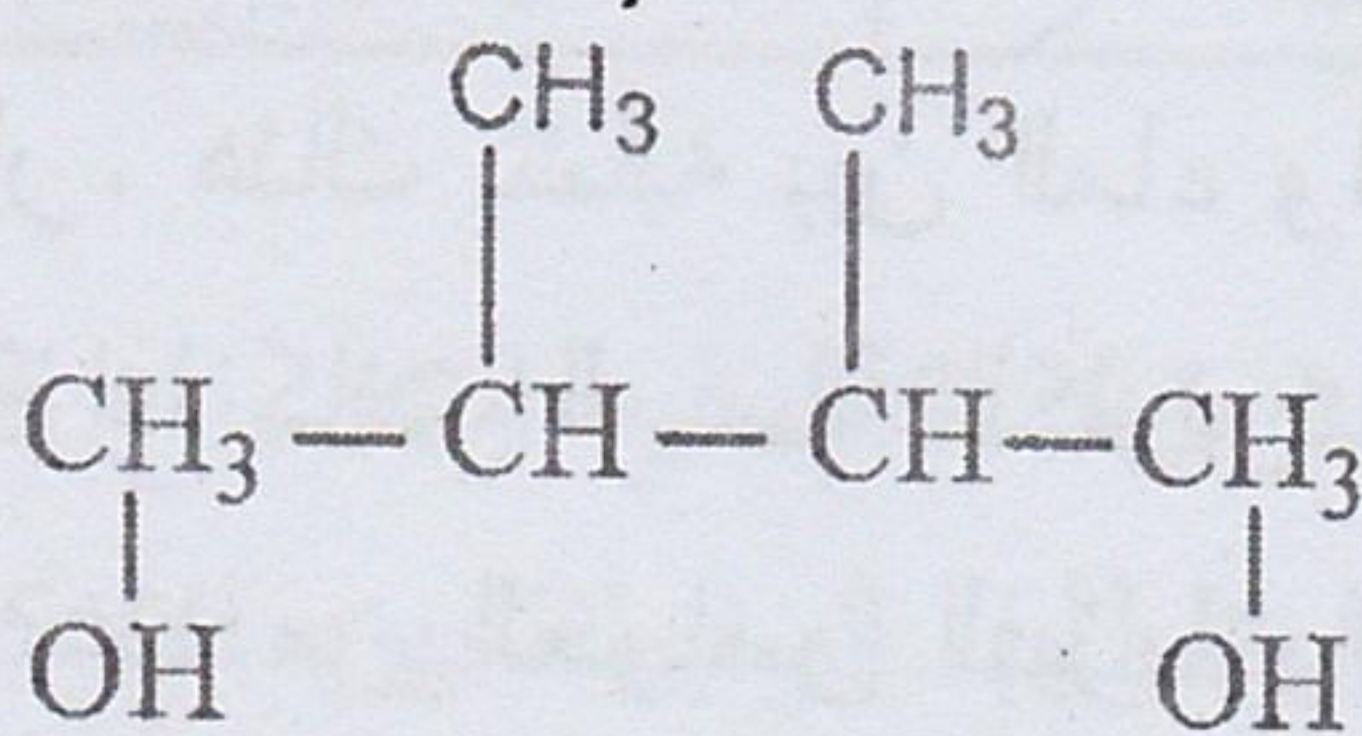
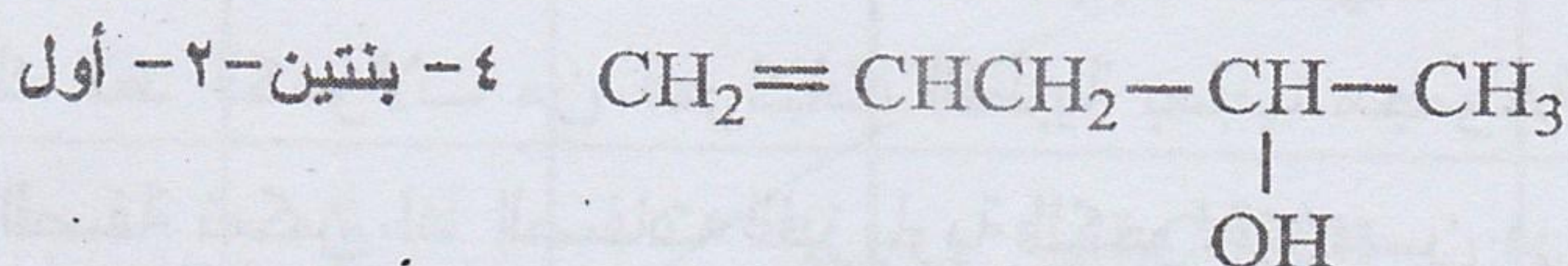
٢- بروبانول

٣- ميثل هكسانول حلقى ٢- ميثل ٢- بروبانول



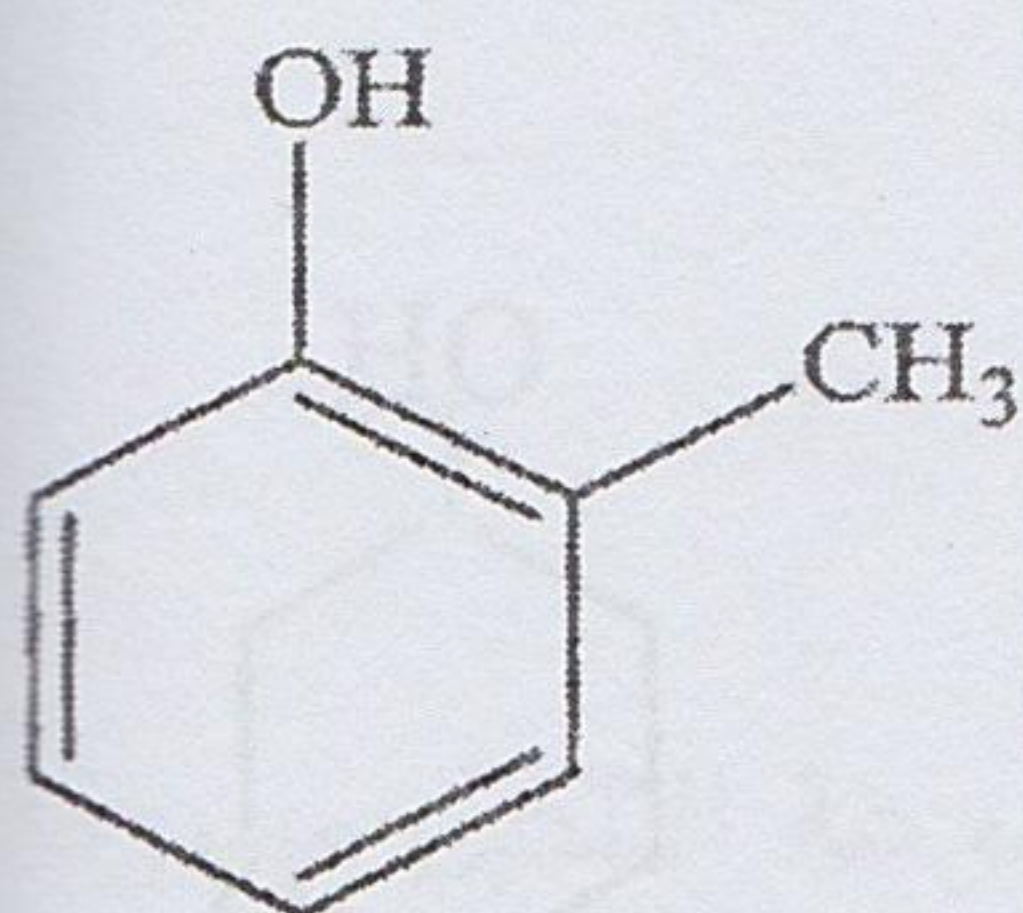
2-phenylethanol

٢- فنيل إيثانول

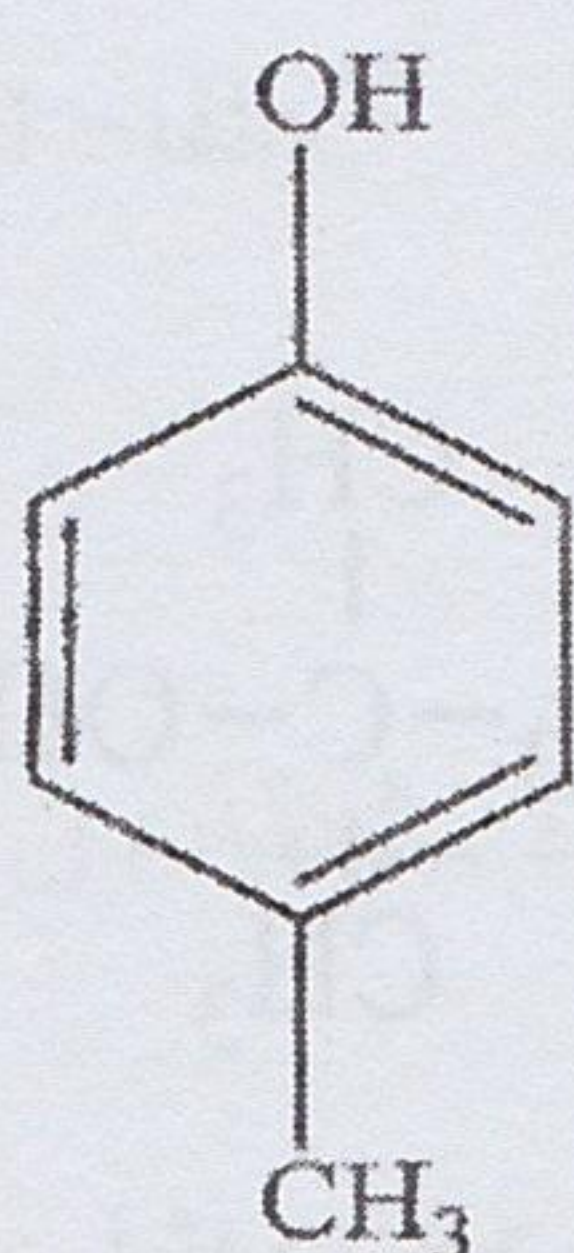


أثيلين كلايكول (٢,١- إيثان دايول) (٣,٢- ثنائي ميثل ٤,١- بيوتان دايول)

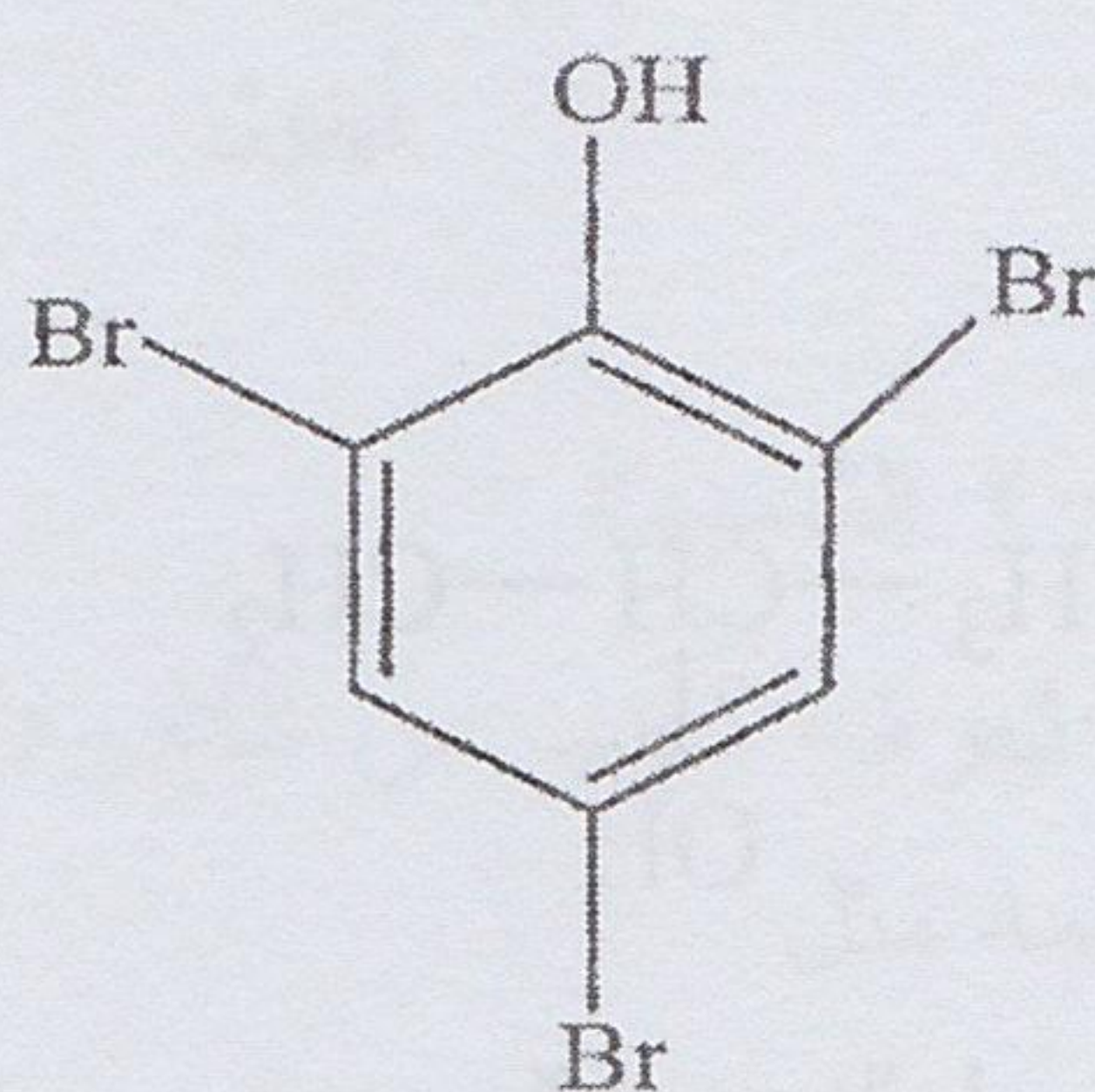
أما الفينولات التي تحتوي على أكثر من مجموعة متصلة بالحلقة فتسمى على وفق تسمية المركبات الاروماتية التي تحتوي على أكثر من مجموعة متصلة بها.



أورثو كريزول
(٢- ميثيل فينول)



بارا كريزول
(٤- ميثيل فينول)



٢,٤,٦- ثلاثي بروموفينول

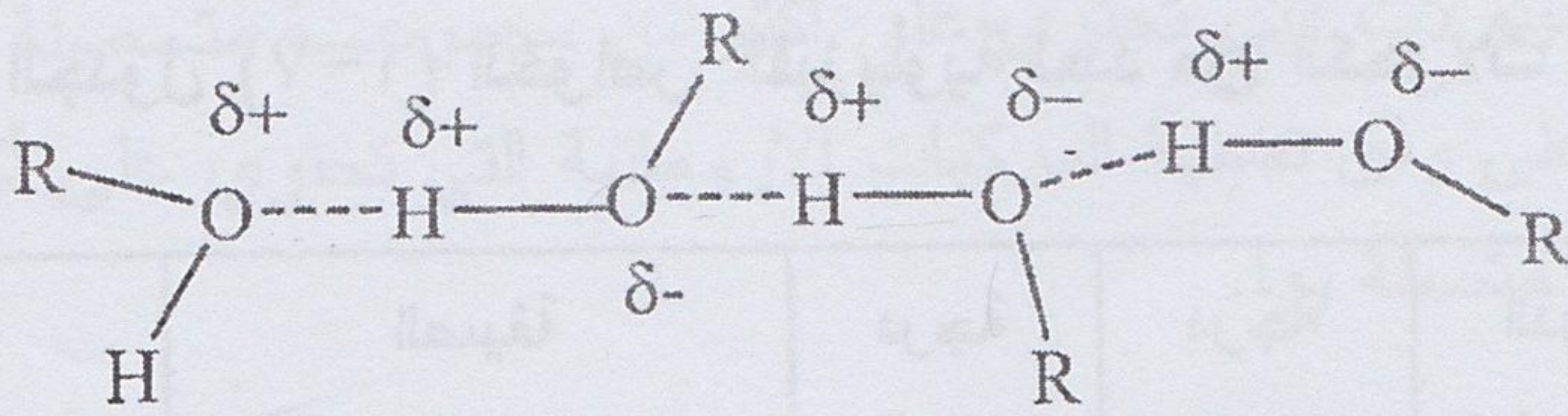
٣-٧ الخواص الفيزيائية للكحولات

الهيدروكربونات التي سبق أن تمت دراستها ليست قطبية ولها درجة غليان وانصهار واطئة وذلك لضعف الترابط الجزيئي بينها، وعلى العكس من ذلك تعد الكحولات من المركبات القطبية بسبب مجموعة الهيدروكسيل وهذه الصفة تعكس لنا الصفات الفيزيائية للكحولات من درجة غليان وانصهار. هناك تشابه بين الماء والكحولات في بعض الخواص الفيزيائية وخاصة إذا كانت السلسلة الكربونية في الكحول قصيرة. الجدول (٧-١) يبين لنا عدد من الخواص الفيزيائية لبعض الأمثلة من الكحولات.

الجدول (٧-١) الخواص الفيزيائية لعدد من الكحولات

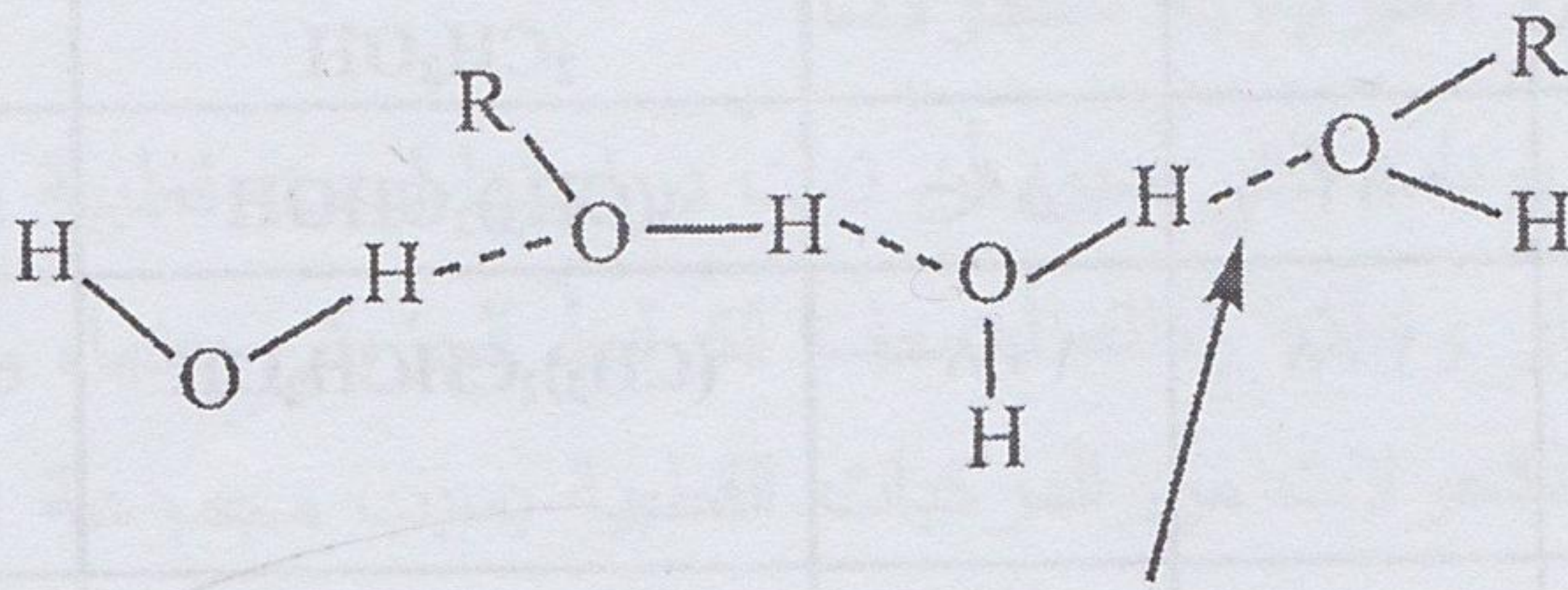
الاسم	الصيغة	درجة الأنصاف م°	درجة الغليان م°	الدوائية غم/١٠٠ غم ماء
ميثانول	CH_2OH	٩٧-	٦٥	تام الامتزاج
ايثانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	١١٤-	٧٨	تام الامتزاج
١- بروبانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	١٢٦-	٩٧	تام الامتزاج
١- بيوتانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	٩٠-	١١٨	٧,٨
١- بنتانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	٧٩-	١٣٨	٢,٧
١- هكسانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	٥٢-	١٥٦	٠,٦
٢- بروبانول	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	٨٩-	٨٢	تام الامتزاج
٢- مثيل-١- بروبانول	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	١٠٨-	١٠٨	١٠
فنيل ميثانول	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	١٥-	٢٠٥	٤

يعزى إرتفاع درجة غليان الكحولات كافة إلى إرتفاع السالبية الكهربائية للأوكسجين مما يؤدي إلى استقطاب الرابطة بين الأوكسجين والهيدروجين ($\text{R}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$) وبالتالي يؤدي إلى تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها على النحو الآتي:



الآصرة الهيدروجينية في الكحولات

فضلاً عما مذكّر فإن درجة غليان الكحولات تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون في حالة وجود سلسلة غير متفرعة كاربونية وعلى العكس من ذلك فإن ازدياد التفرع في السلسلة يقلل من درجة الغليان للكحولات. أما الذوبانية فإن الكحولات واطئة الوزن الجزيئي تذوب في الماء إلا أنه كلما ازداد طول سلسلة الهيدروكربون فإن الذوبانية تقل لأن المركب الهيدروكربوني يأخذ حيزاً كبيراً بين جزيئات الماء مما يقلل من الأواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الكحول.



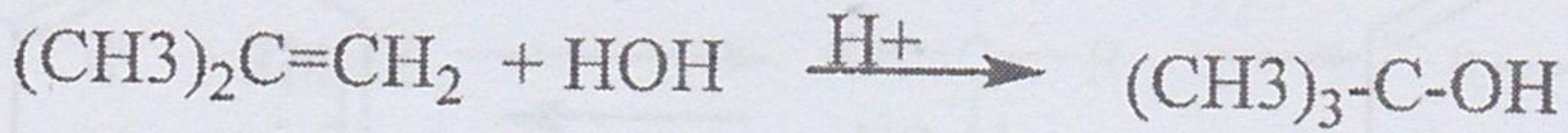
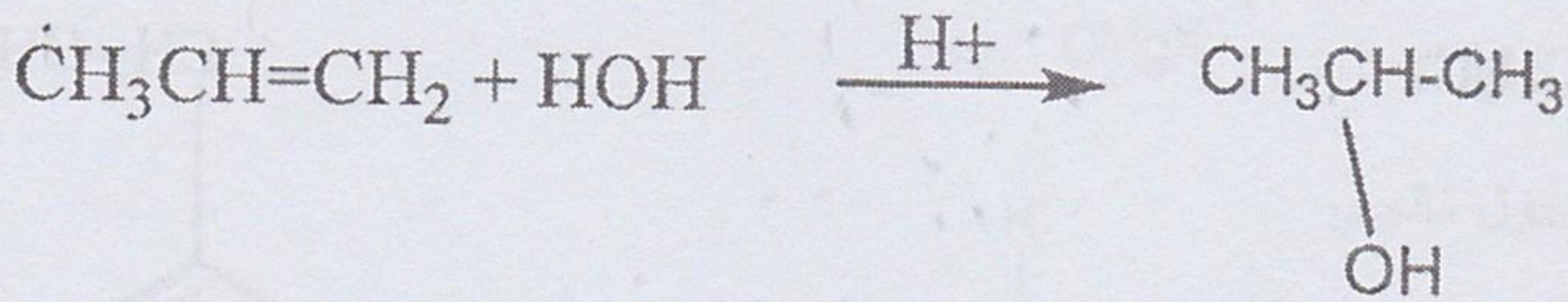
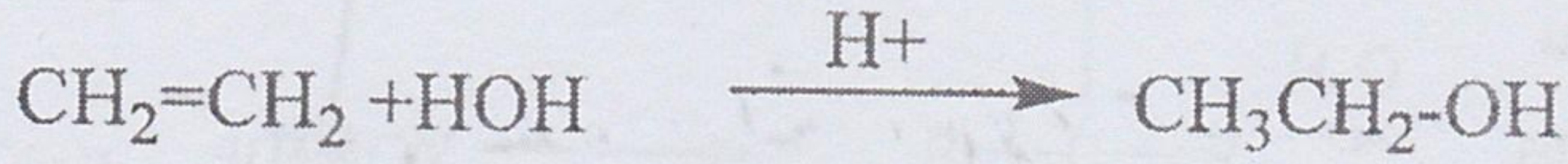
آصرة هيدروجينية بين جزيئة الماء والكحول

٧-٤ تحضير الكحولات والفينولات

لقد إهتم الكيميائيون بالكحولات منذ القديم بسبب دخول الكحولات من الناحية الدوائية والصناعية فضلاً عن اغراض متعددة أخرى فقد تم تحضير الكحول الميثيلي من التقطير الاتلافي للخشب وأسموه في حينها (كحول الخشب). والكحول الايثيلي من تخمر المحاليل السكرية والحبوب وسموه (كحول الحبوب)، ومع تقدم الصناعات البتروكيميائية ابتدعت طرائق عديدة لتحضير الكحولات نذكر منها.

١- إضافة الماء الى الالكينات

يمكن إضافة الماء بوجود عامل مساعد مثل حامض الكبريتيك إلى الأصرة المزدوجة وفي حالة وجود الكين غير متناظر فتتبع الإضافة قاعدة ماركينيكوف:

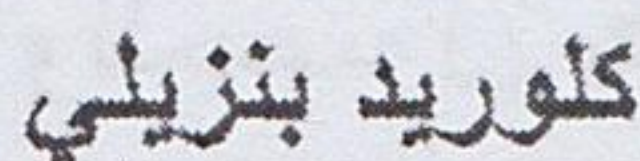
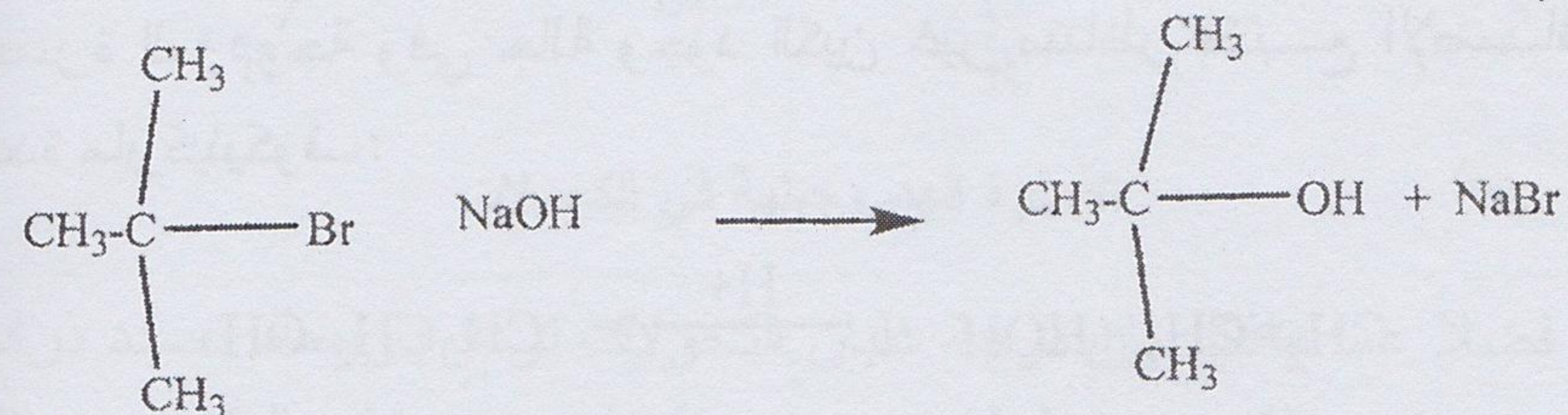


كحول بيوتيل ثلاثي

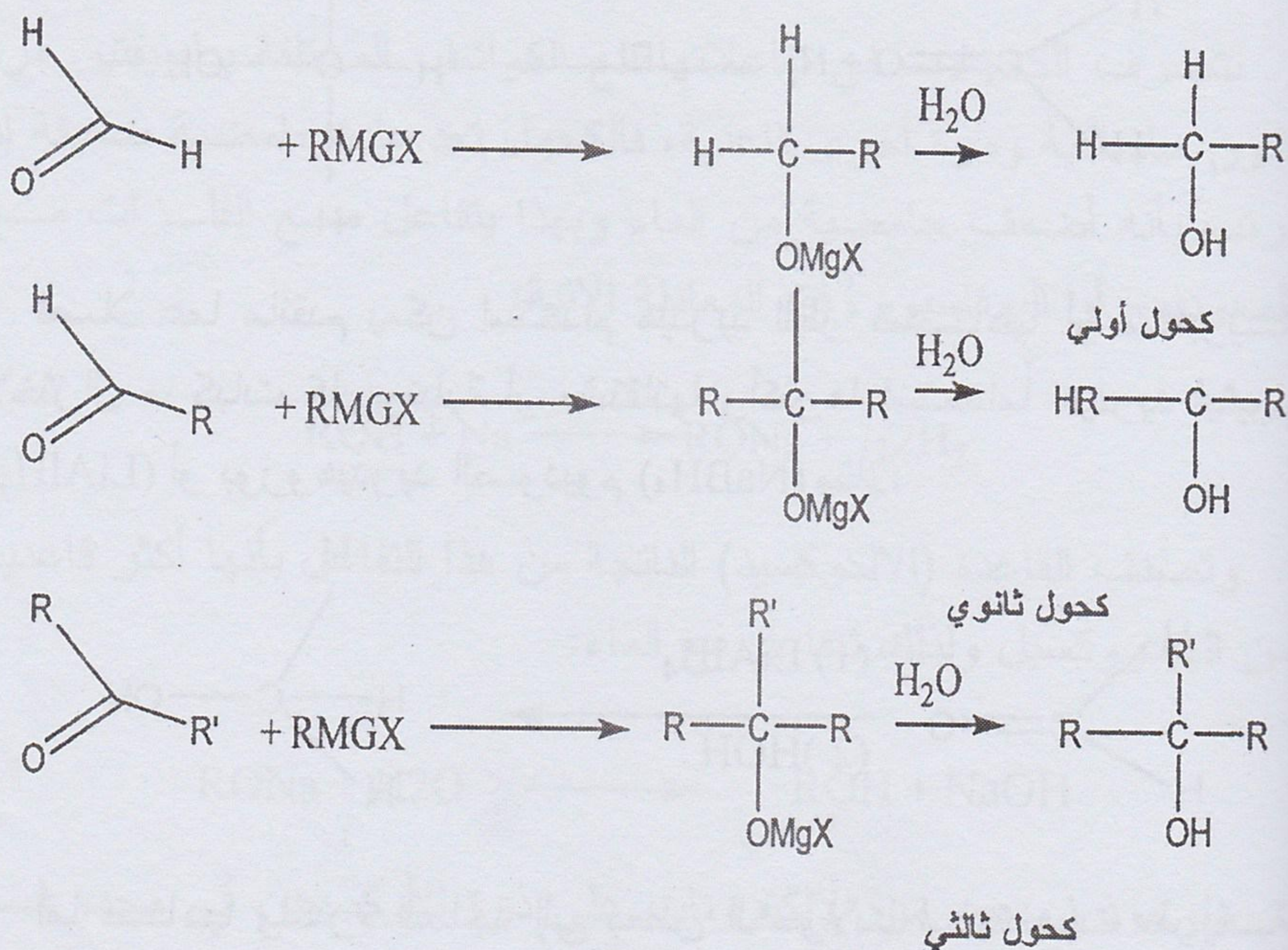
واللحصول على كحول نقي مابين (٩٠ - ٩٥ %) نلجأ إلى طرائق كيميائية كتقطيرة مع البنزين أو إضافة اكاسيد الكالسيوم أو المغنيسيوم أو غيرها من المادة المجففة لنحصل على كحول نطلق عليه كحول مطلق (Absolute alcohol).

٢- التحليل المائي لهاليد الالكيل

هاليد الالكيل هو الكان وقد استبدلت ذرة هيدروجين فيه بذرة هالوجين وعلى وفق التصنيف السابق للكحولات نحصل على ثلاثة أنواع من هاليدات الالكيل (أولية أو ثانوية أو ثالثية) فعند معاملتها مع محلول مائي من هيدروكيد القاعدة (NaOH)، (KOH) نحصل على كحول أولى أو ثانوي أو ثالثي وعلى وفق الهاليد المستخدم.

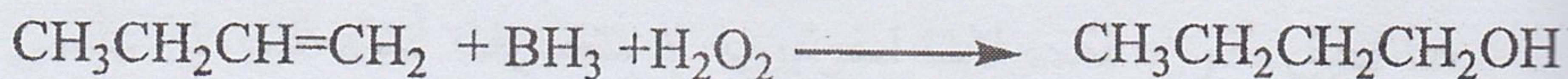


يتفاعل كاشف كريناد (RMgx) أو (ArMgx) مع الالديهايد أو الكيتون
إذ نحصل على مركبات وسطية معطية بعد التحلل المائي الكحول المقابل
وفق المعادلات الآتية:

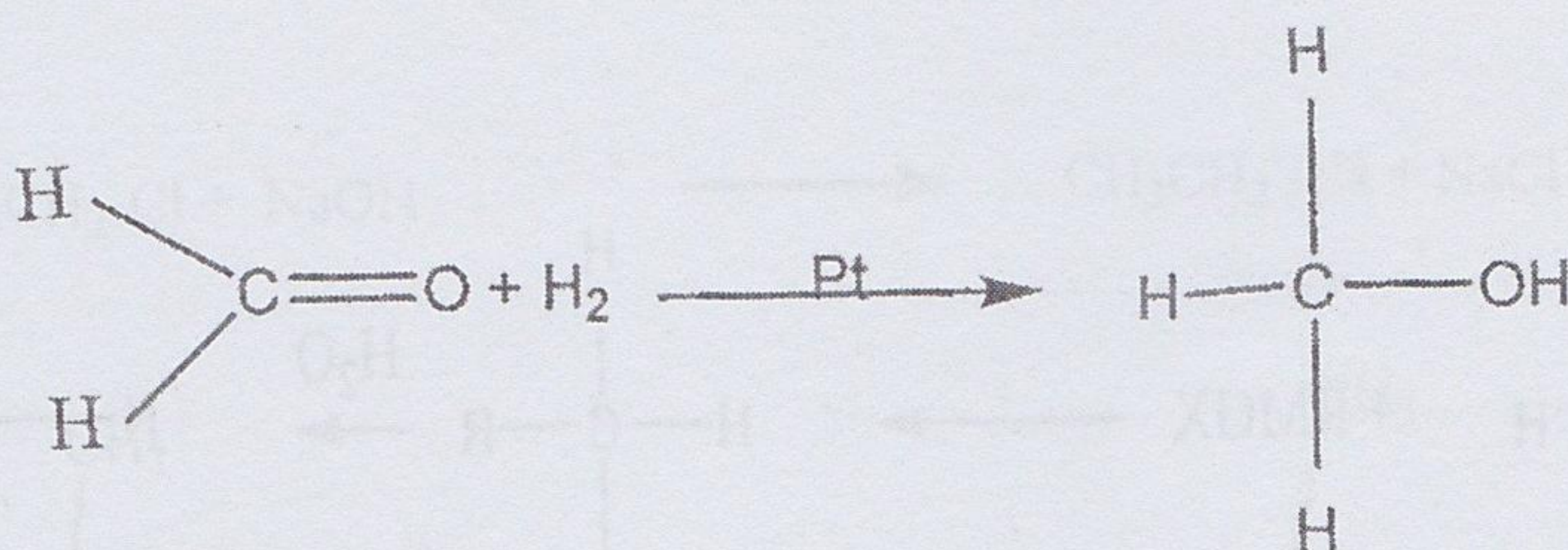


٤- إضافة هيدريد البورون للالكينات وأكسدة الناتج

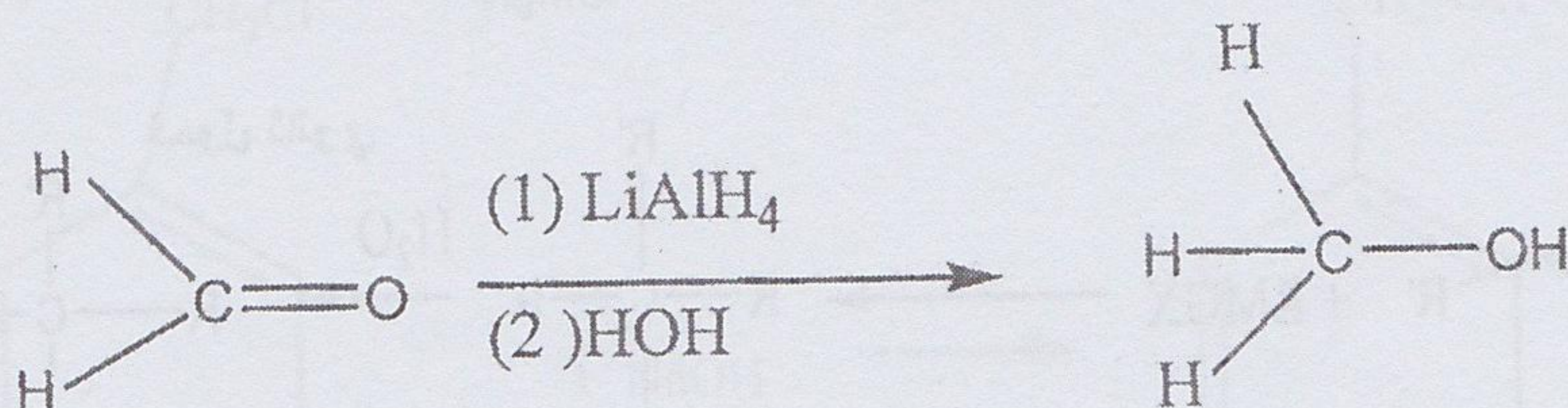
تشمل هذه الطريقة إضافة هيدريد البورون إلى الرابطة المزدوجة إذ تم أكسدة الناتج باستعمال بيروكسيد الهيدروجين



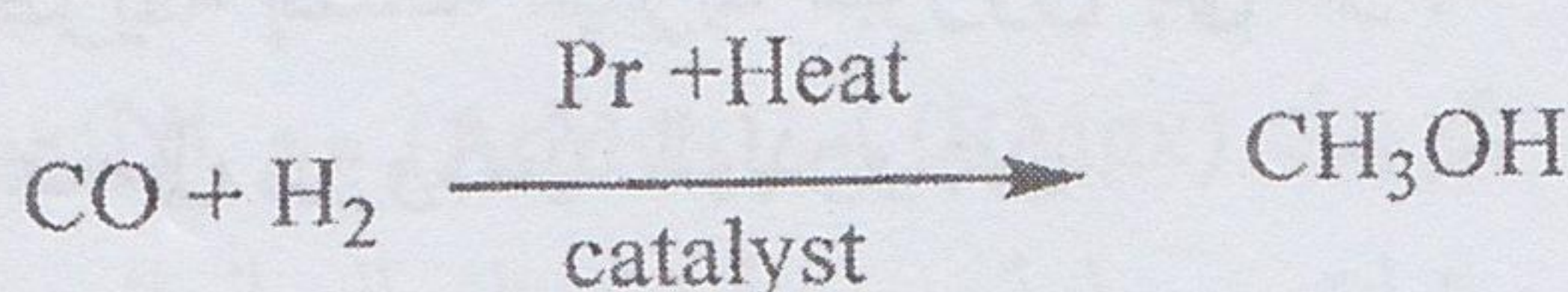
وهي طريقة خاصة لتحضير الكحولات الأولية وعلى عكس قاعدة ماركينيكوف وهناك العديد من الطرائق والكواشف لإجراء الأضافة على مجموعة الكربونيل للحصول على الكحولات ومنها إضافة الهيدروجين إلى مركبات الكربونيل بوجود البلاتين أو النيكل.



فضلاً عما ماتقدم يمكن استخدام هيدريد الفلز صناعياً أو مختبرياً لاختزال مركبات كاربونيلية أو مشتقاتها وأكثرها استخداماً هيدريد ليثيوم (LiAlH_4) أو بوروهيدريد الصوديوم (NaBH_4) مثلاً:



أما صناعياً ولكثرة الحاجة إلى بعض الكحولات استخدمت طريقة سهلة وذلك من تفاعل أول أوكسيد الكربون مع الهيدروجين تحت ضغط مرتفع ودرجة حرارة (300°C) .



٧-٥ تفاعلات الكحولات

تتميز الكحولات بوجود مجموعة الهيدروكسيل إذ إنها تتفاعل مع كواشف مختلفة تحدد نوع الكحول ان كان أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً. وتشمل هذه التفاعلات على كسر أحد الأصرتين أما كسر الأصرة بين الهيدروجين والأوكسجين أو بين الأوكسجين والكربون.

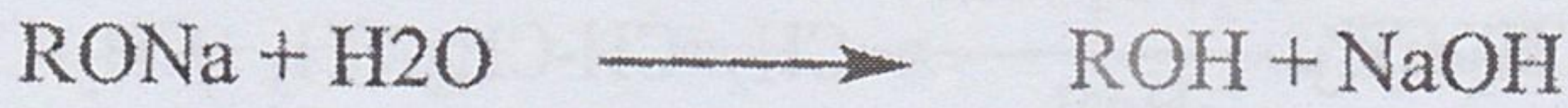
أما سرعة التفاعل تؤدي إلى تغيير مجرى التفاعل وتعتمد على الاختلاف في بناء مجموعة الألكيل وفيما يأتي أهم هذه التفاعلات:

١- حامضية وقاعدية الكحولات:

تتصرف الكحولات في تفاعلاتها مع الكواشف المختلفة بطريقتين مرة تكون حامضية ومرة أخرى قاعدية، فالكحول تعد مادة حامضية ضعيفة إذ يرتب بأنه أضعف حامضية من الماء وبهذا يتفاعل مع الفلزات مع الصوديوم أو البوتاسيوم وفق المعادلة الآتية:



وتصنف القاعدة (الالكوكسيد) الناتجة من هذا التفاعل بأنها أكثر قاعدية من الهيدروكسيل ولذلك تتفاعل مع الماء:



ولوجود زوجين من الإلكترونات على ذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فإن هذا الزوج من الإلكترونات له القدره على المشاركة مع أيون الهيدروجين ويتصرف الكحول هنا ما يسمى بقواعد لويس وفق المعادلة الآتية:

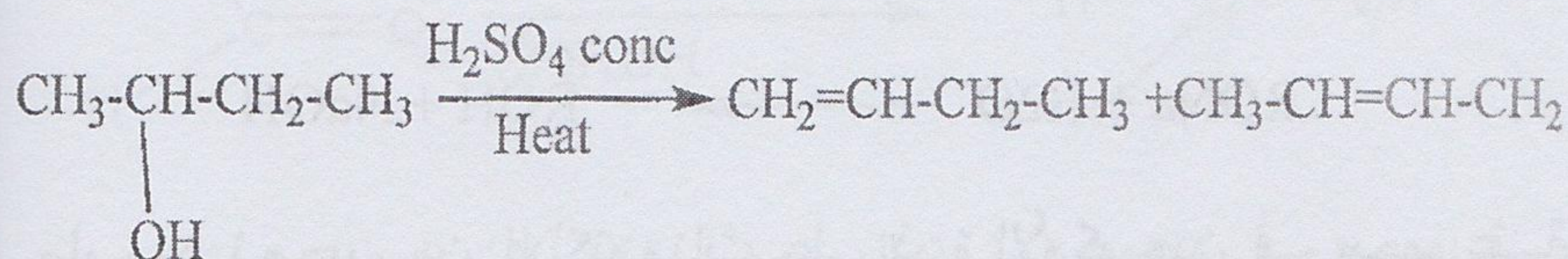
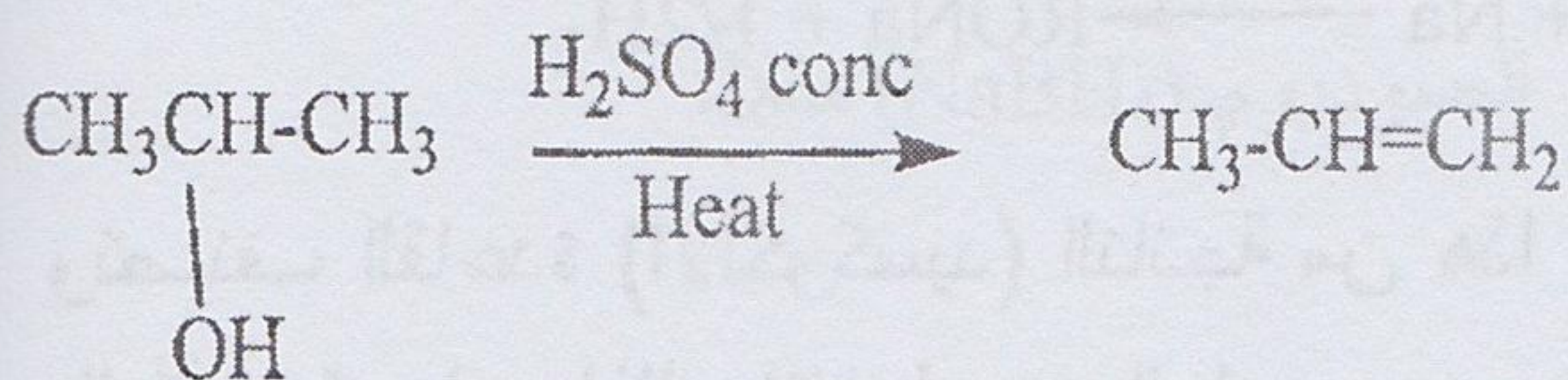
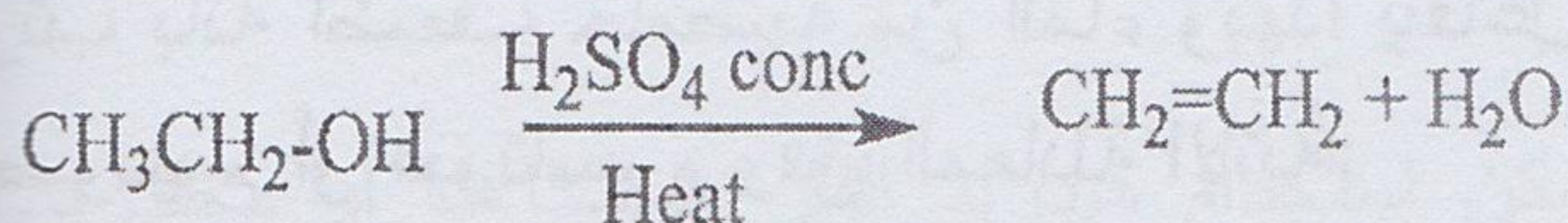


ومما سبق تكون الكحولات امفوتيرية إذ تتصرف أثناء التفاعل على وفق نوع الكاشف إن كان حامضياً تتصرف كقاعدة والعكس صحيح.

٢- سحب جزيئة ماء من الكحولات

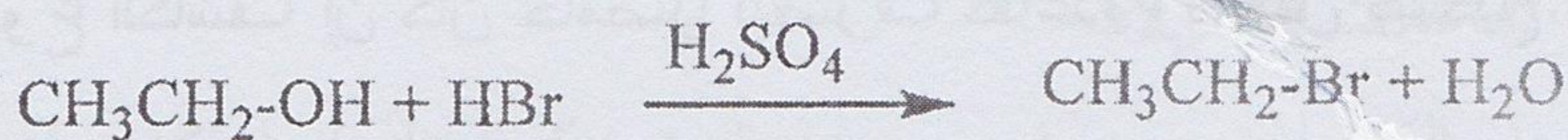
يمكن نزع جزيئة ماء من الكحولات بوجود حامض قوي مع التسخين لينتج لدينا الكينات، وتعتمد سهولة نزع الماء من الكحول على نوعية الكحول المستخدم، فالكحول الثالثي اسرع من الثانوي واسرع من الأولي.

وفي التفاعلات التي يمكن فيها سحب ذرة هيدروجين من موقعين مختلفين من الكحول يكون ناتج التفاعل مركبين مختلفين على وفق موقع الأصرة المزدوجة في يمين أو يسار مجموعة الهيدروكسيل المتكونة.

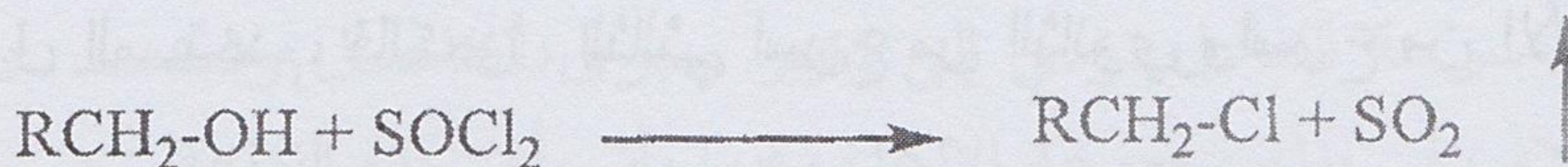


٣- التفاعل مع هاليد الهيدروجين (HI, HBr, HCl)

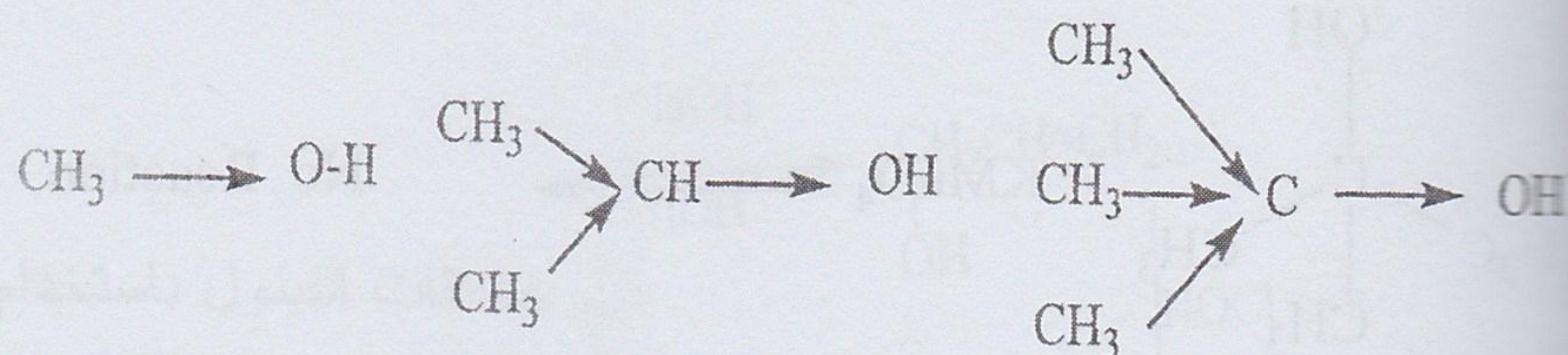
وتتحول إلى هاليدات الألكيل حيث تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين ويحفز التفاعل بقليل من حامض الكبريتيك، وتعتمد سرعة التفاعل على نوعية الكحول المستخدم إذ إن الكحول الثلاثي أسرع من الثانوي وأسرع من الأولي.



وبالطريقة نفسها يتفاعل الكحول مع كلوريد الثايونيل (SOCl₂) ليعطي كلوريد الألكيل المرادف:

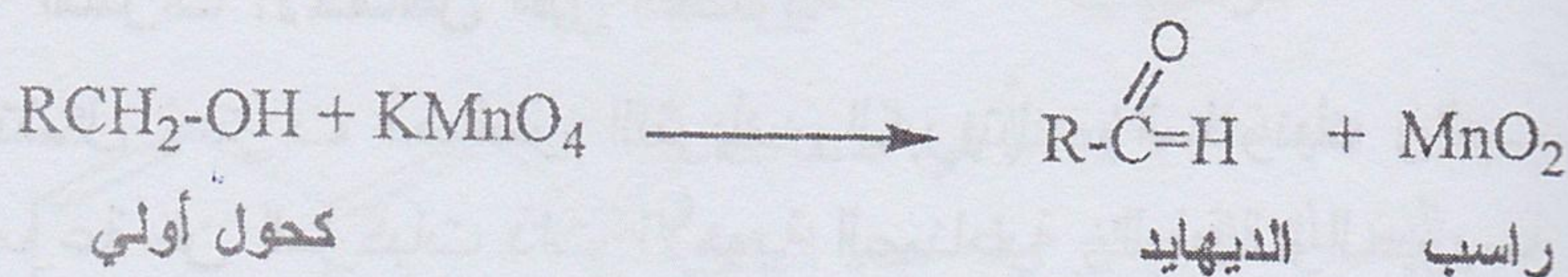


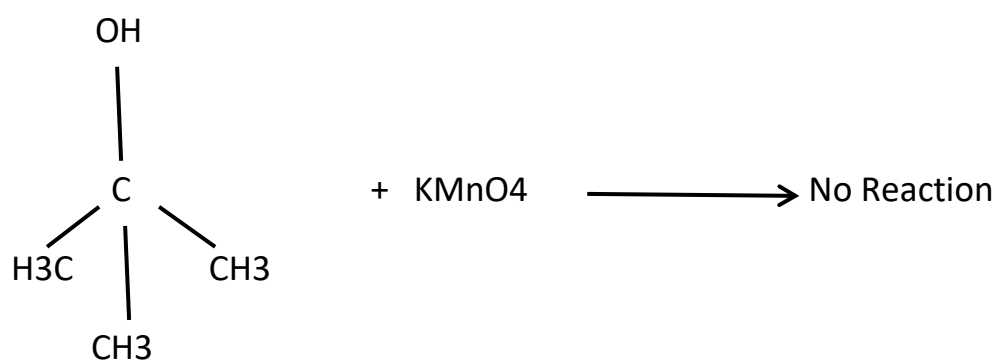
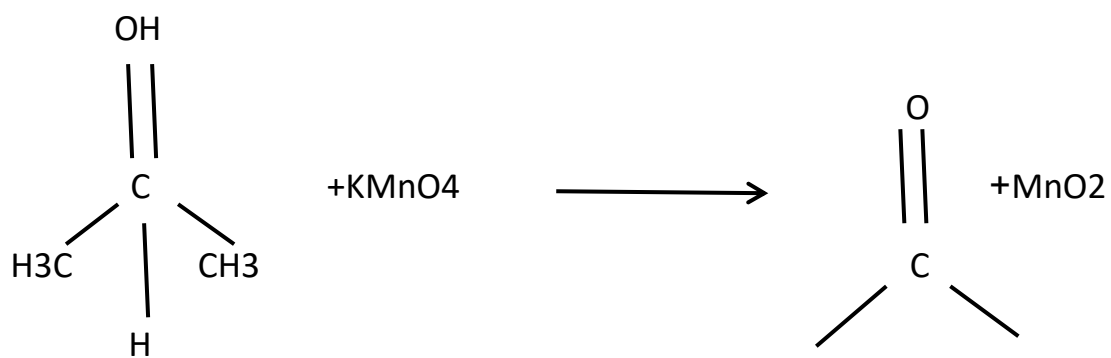
ويعزى سبب سرعة تفاعل الكحول الثلاثي مع هاليد الهيدروجين هو تركيز الإلكترونات على ذرة الأوكسجين والتي تسبب كسر الأصرة بين الكربون والأوكسجين بسرعة وذلك لأن المجاميع الثلاث المرتبطة بذرة الكربون المتصلة بالأوكسجين تكون دافعة للإلكترونات أكثر من وجود مجموعتين دافعة وأكثر من مجموعة واحدة دافعة كما في الكحول الأولي.



٤- أكسدة الكحولات

تتأكسد الكحولات الأولية إلى الدهايد وإذا استمرت عملية الأكسدة نحصل على حامض كربوكسيلي، أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى كيتون، ولا تتأكسد الكحولات الثالثية لأنها لا تحتوي على ذرة هيدروجين على ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل، ولكن إذا استخدمت ظروف أكسدة قوية فإن ذلك يؤدي إلى تكسير الكحول، أما العوامل المؤكسدة المستخدمة عادة فهي برمنجنات البوتاسيوم وثاني كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) وحامض الكروميك ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) وكما موضح في المعادلات أدناه:





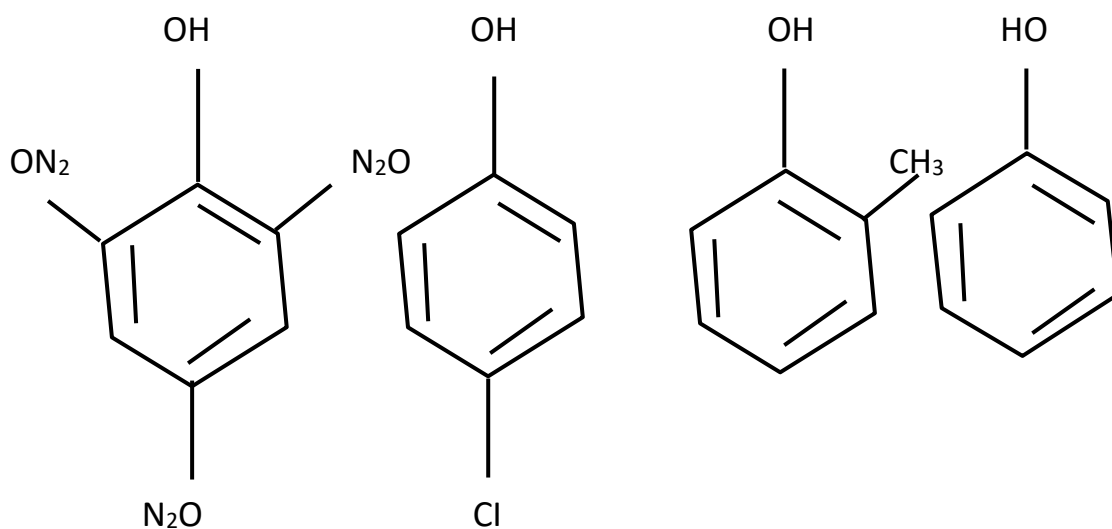
كحول ثلاثي

7-7 الفينولات

الفينولات هي مركبات هيدروكسيلية تتصل فيها مجموعة هيدروكسيل بحلقة البنزين وصيغتها العامة $Ar-OH$

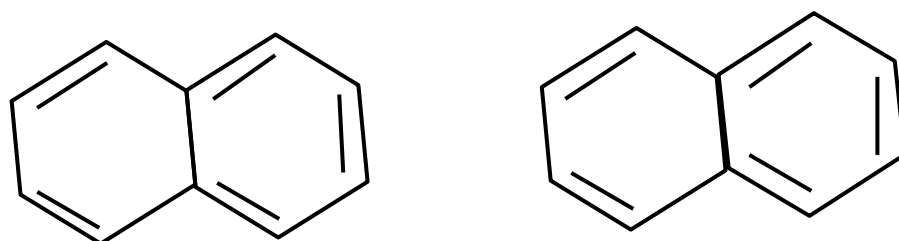
أ - التسمية

العديد من الفينولات لها أسماء عامة وتسمى بمشتقات الفينول باستخدام البادئ أورثو , ميتا أو بارا للدلالة على موقع المجموعة من حلقة البنزين.



فينول أورثومثيل فينول باراكلور فينول 2,4,6-ثلاثي نيترو فينول

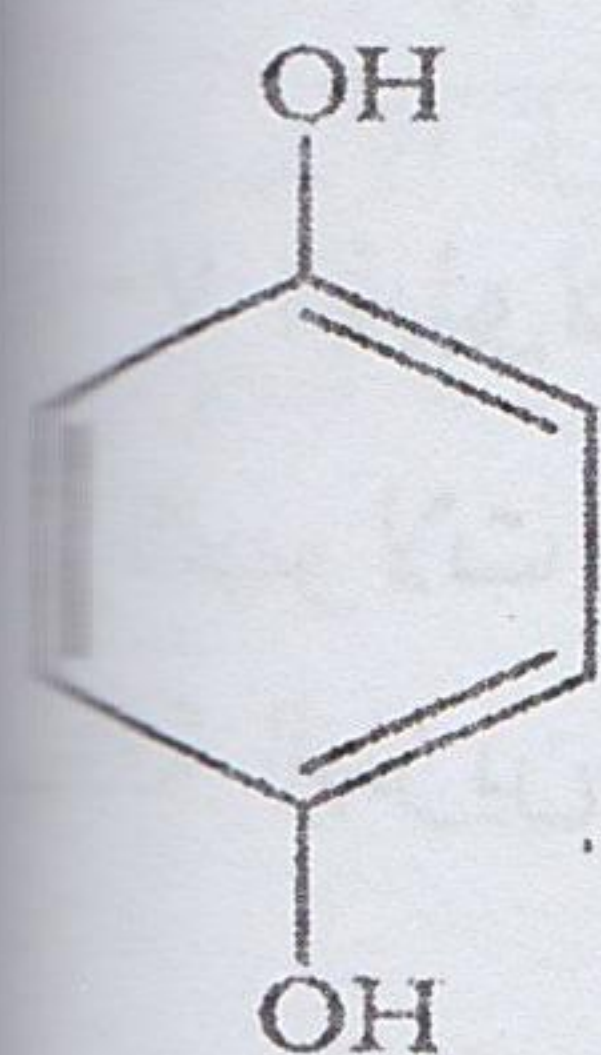
اما عند حلقتين من البنزين ملتصقتين نستخدم الحرف اللاتيني الفا او بيتا او كاما ومثال على ذلك:



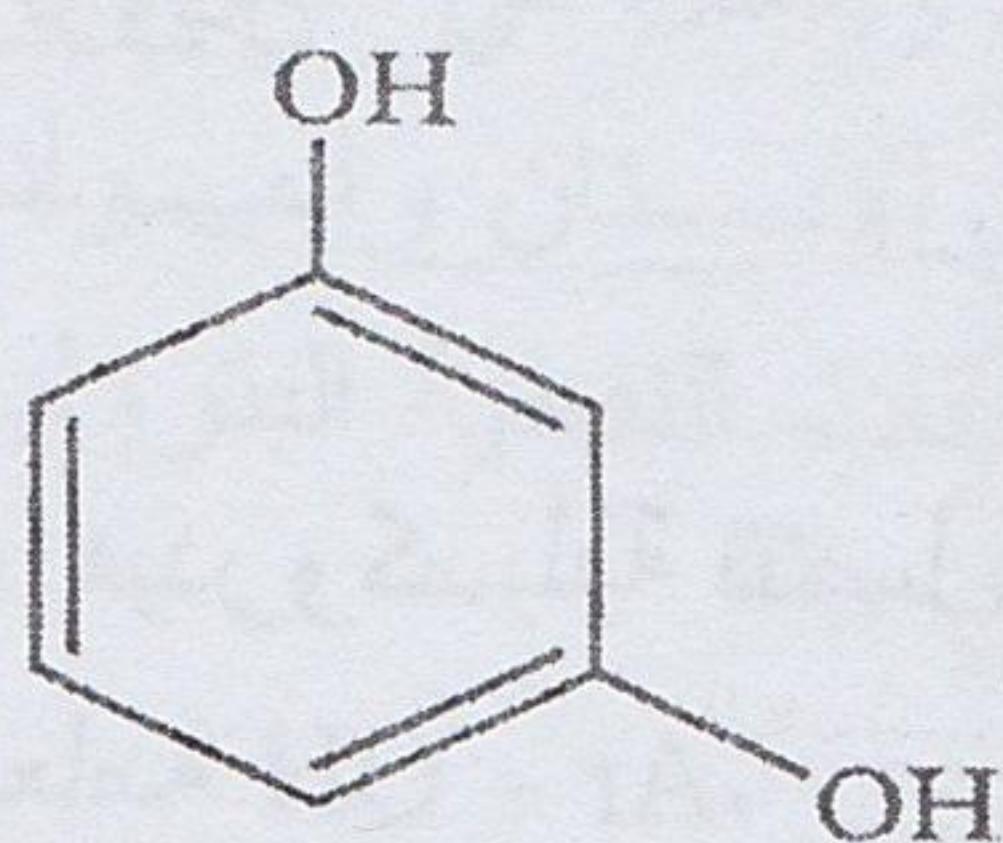
بيتا - نافشول

الفا - نافشول

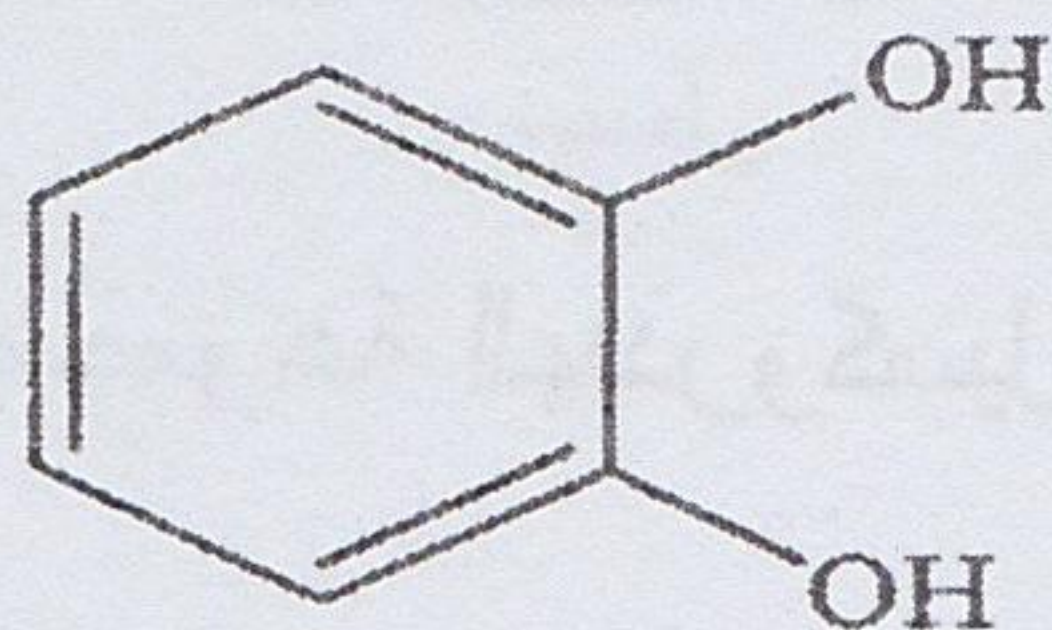
أما الفينولات التي تحتوي على أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة
تسمى باسماء عامة على النحو الآتي:



هيدروكوينون

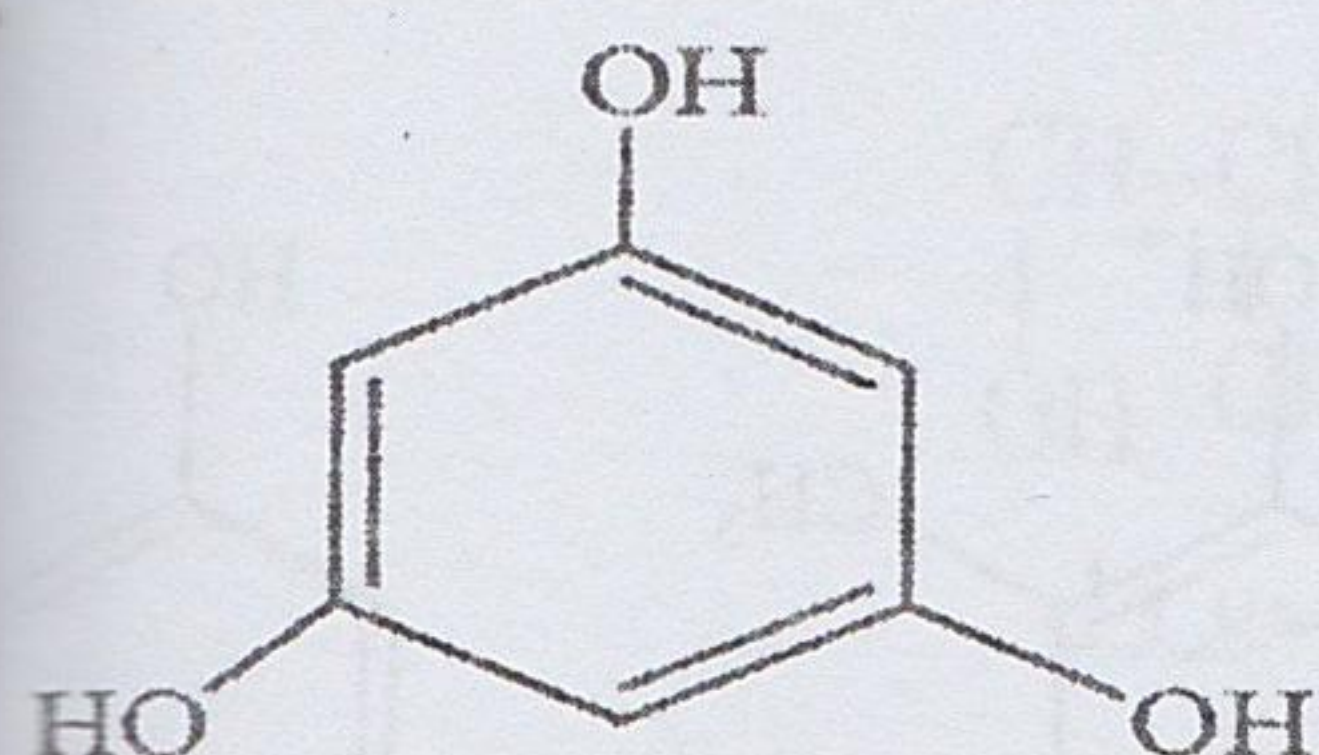


ريزورسينول

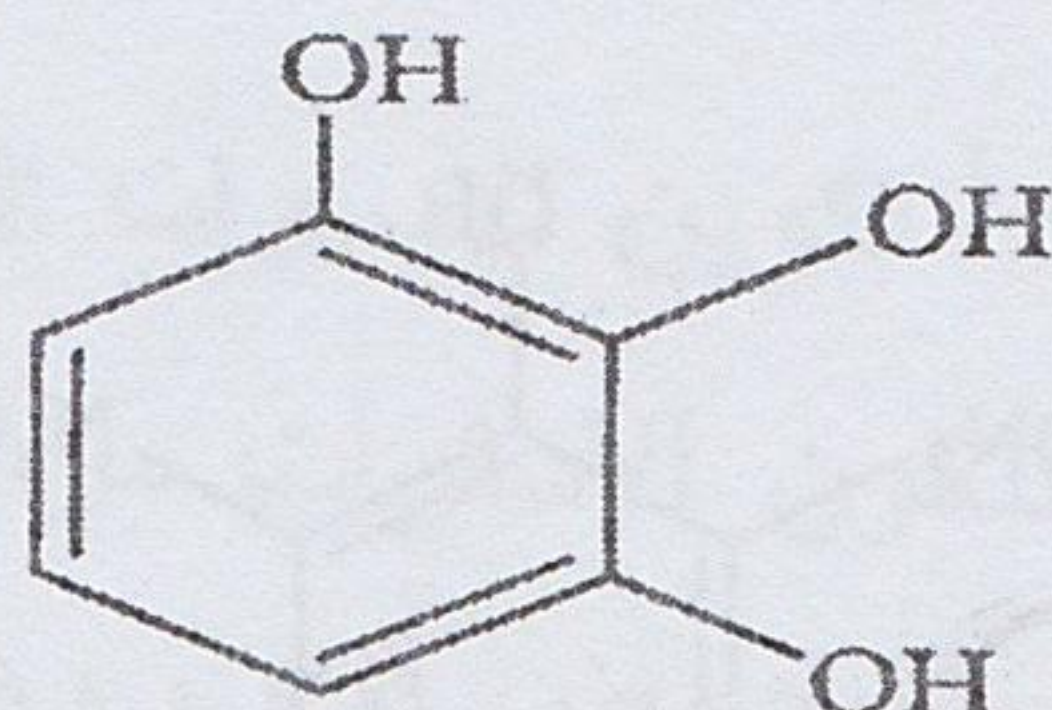


كاتيكول

وفي حالة وجود ثلاث مجموعات تسمى:

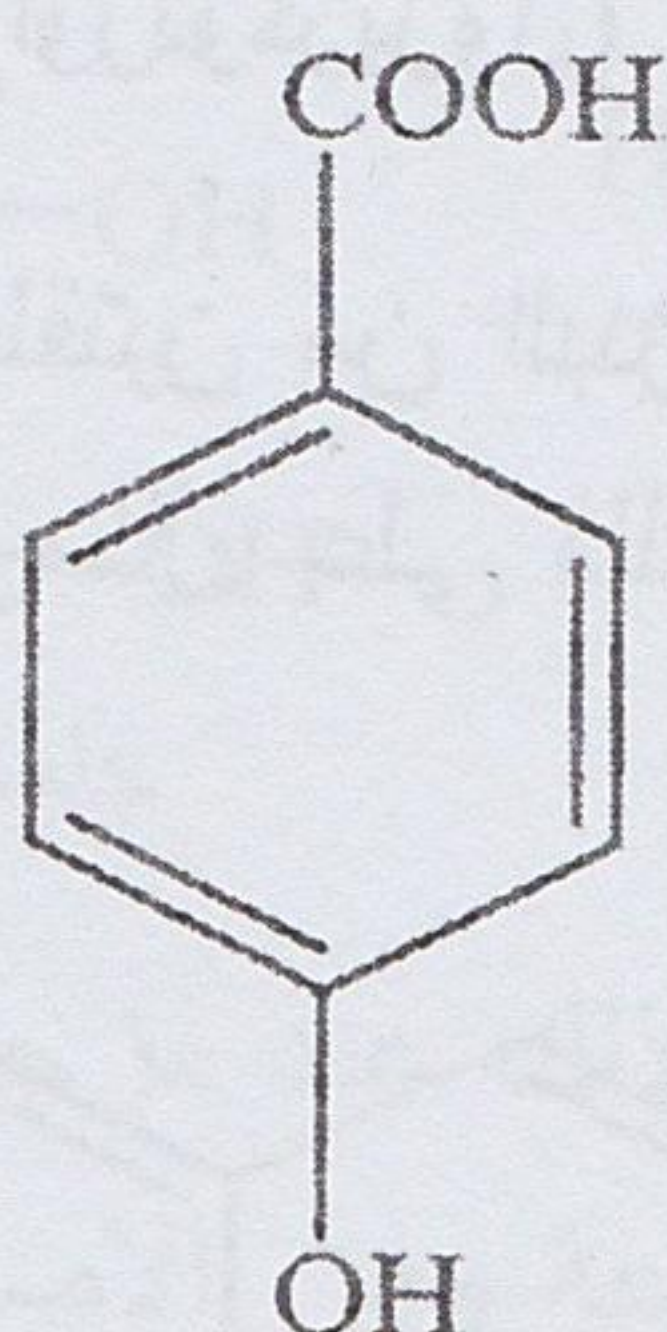


فيلوروكلوسينول

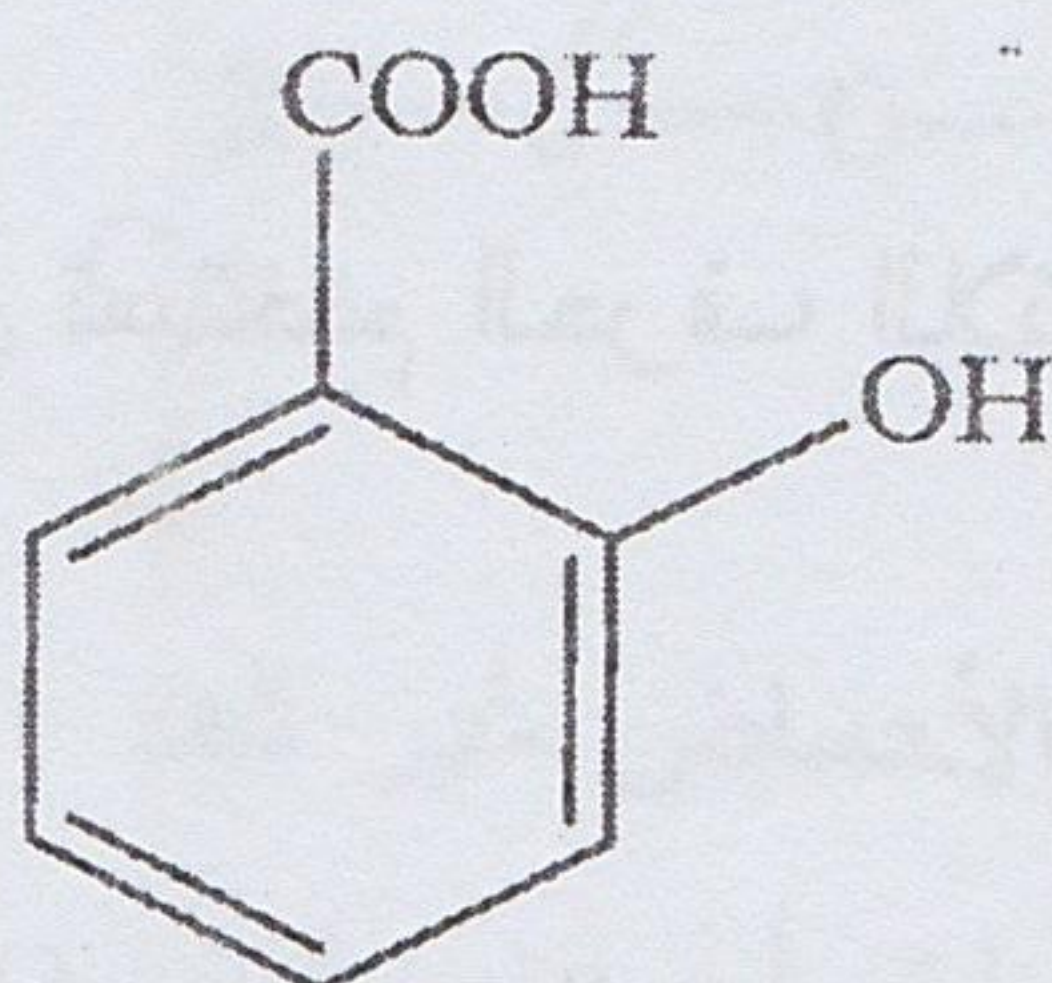


بايروكالول

وأحيانا تسمى هيدروكسي إذا اتصلت بحلقة البنزين مجموعة لها أولوية
في التسمية:



حامض بارا- هيدروكسي بنزويك



أورثو هيدروكسي حامض البنزويك
(حامض الساليسك)

ب- الخواص الفيزيائية

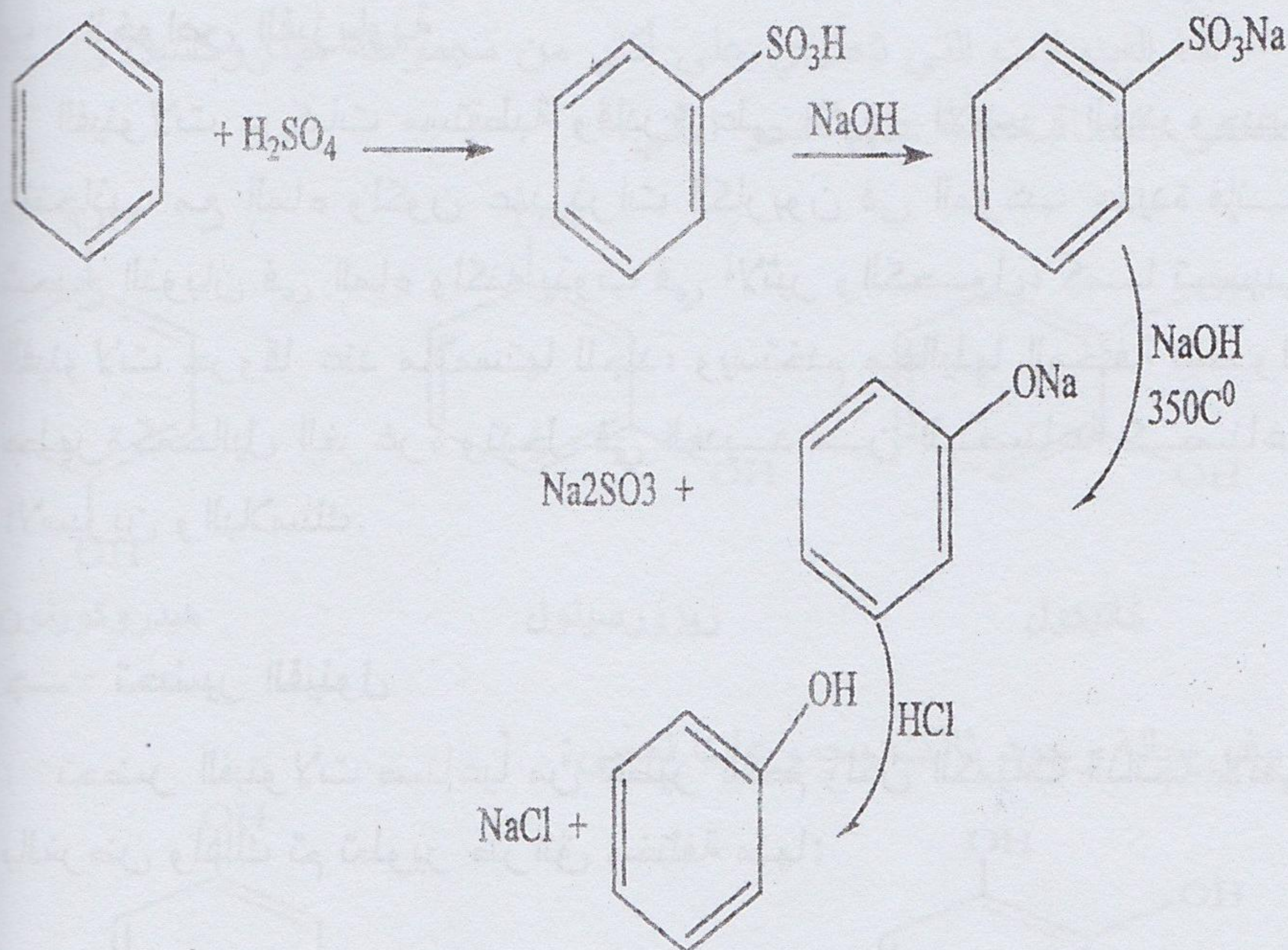
الفينولات مركبات مستقطبة وقادرة على تكوين الأصرة الهيدروجينية وتتجاذب مع الماء ولكون عدد ذرات الكربون في المركب عديدة فإنه شحيح الذوبان في الماء ولكنه يذوب في الاثير والكحول، كما تسبب الفينولات حروقا عند ملامستها للجلد، ويستخدم محاليلها المخففة كمواد مطهرة كمحاليل الغرغره وتدخل في العديد من الصناعة كصناعة الاسبرين والبلاستيك.

ج- تحضير الفينول

تحضر الفينولات صناعياً من تقطير الفحم ولكن الكميات الناتجة لاتفي بالغرض ولذلك تم تطوير طرائق مختلفة منها:

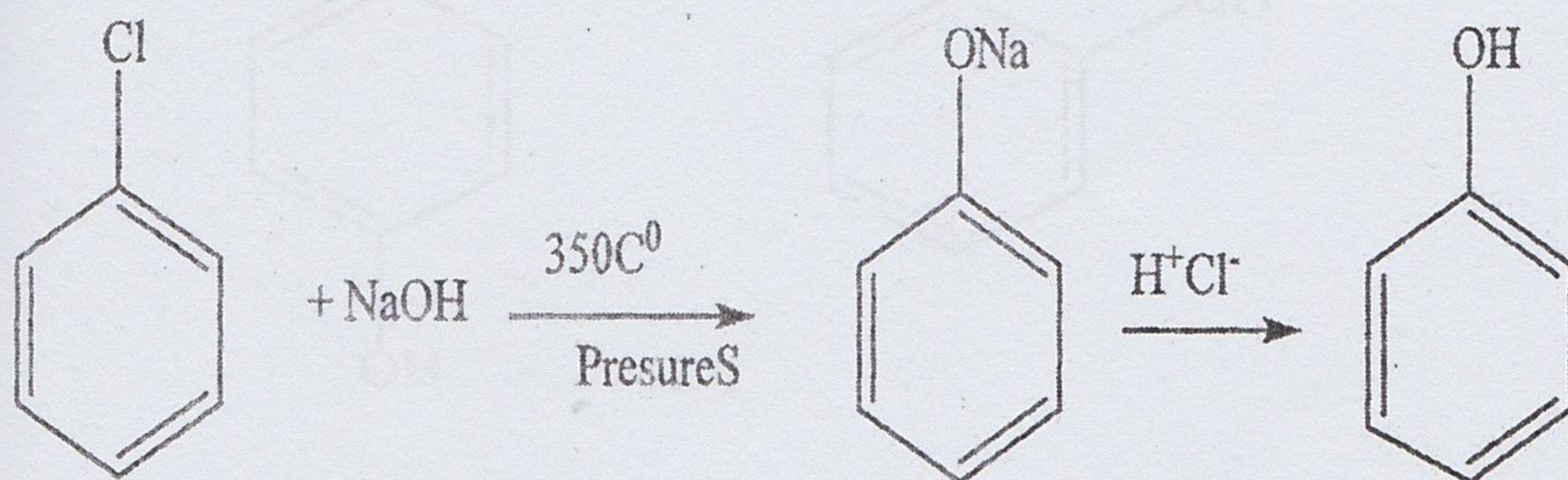
١- إذابة حوامض السلفونيك مع القواعد

سبق أن تمت الإشارة إلى تحضير حامض السلفونيك من معادلة البنزين مع حامض الكبريتيك المركز ثم يمرر الناتج على قاعدة قوية وتسخين $^{\circ}\text{C}$ (350-400) ثم معادلة الناتج بحامض الهيدروكلوريك نحصل على الفينول وفق المعادلات الآتية:



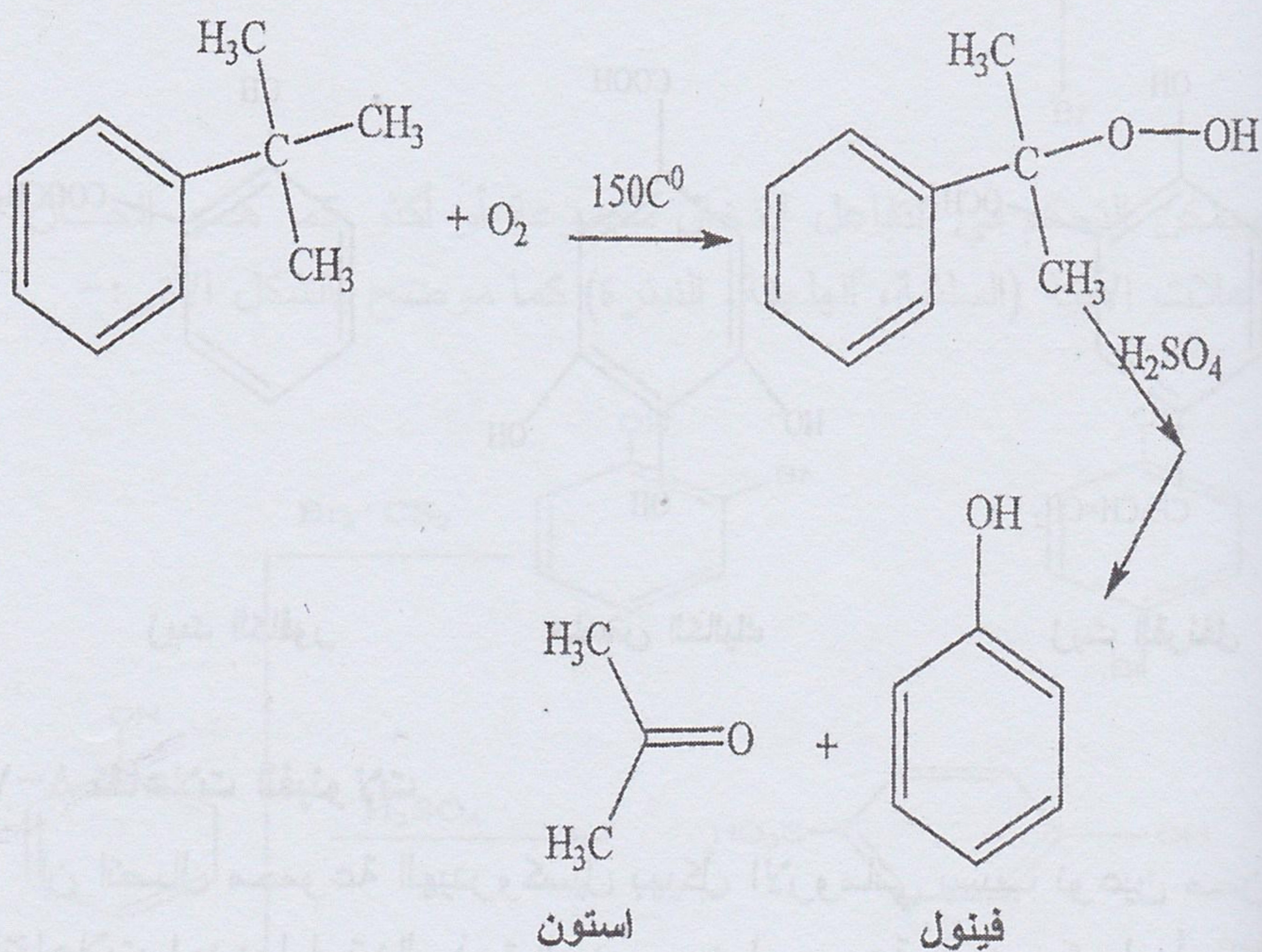
٢- التحلل المائي لهاليد الارييل (طريقة دو DOW)

تحضر الفينولات بتسخين كلورو بنزين مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي ويسخن إلى درجة (٣٥٠م) وضغط مرتفع يؤدي إلى تكوين الفينوكسيد الذي عند معالجته مع الحامض نحصل على الفينول كما مبين في المعادلة الآتية:



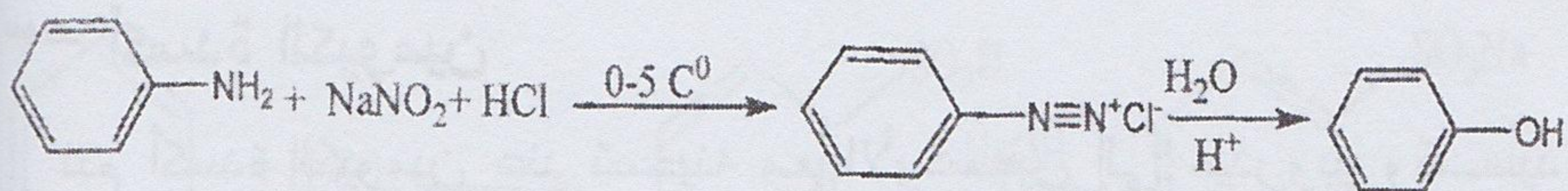
٣- أكسدة الكيومين

تتم أكسدة الكيومين عند تسخينه مع الأوكسجين إلى هيدروبيروكسيد كيومين وبمعاملة الناتج مع حامض الكبريتيك (١٠٪) نحصل على الفينول فضلاً عن الاسيتون كناتج عرضي:

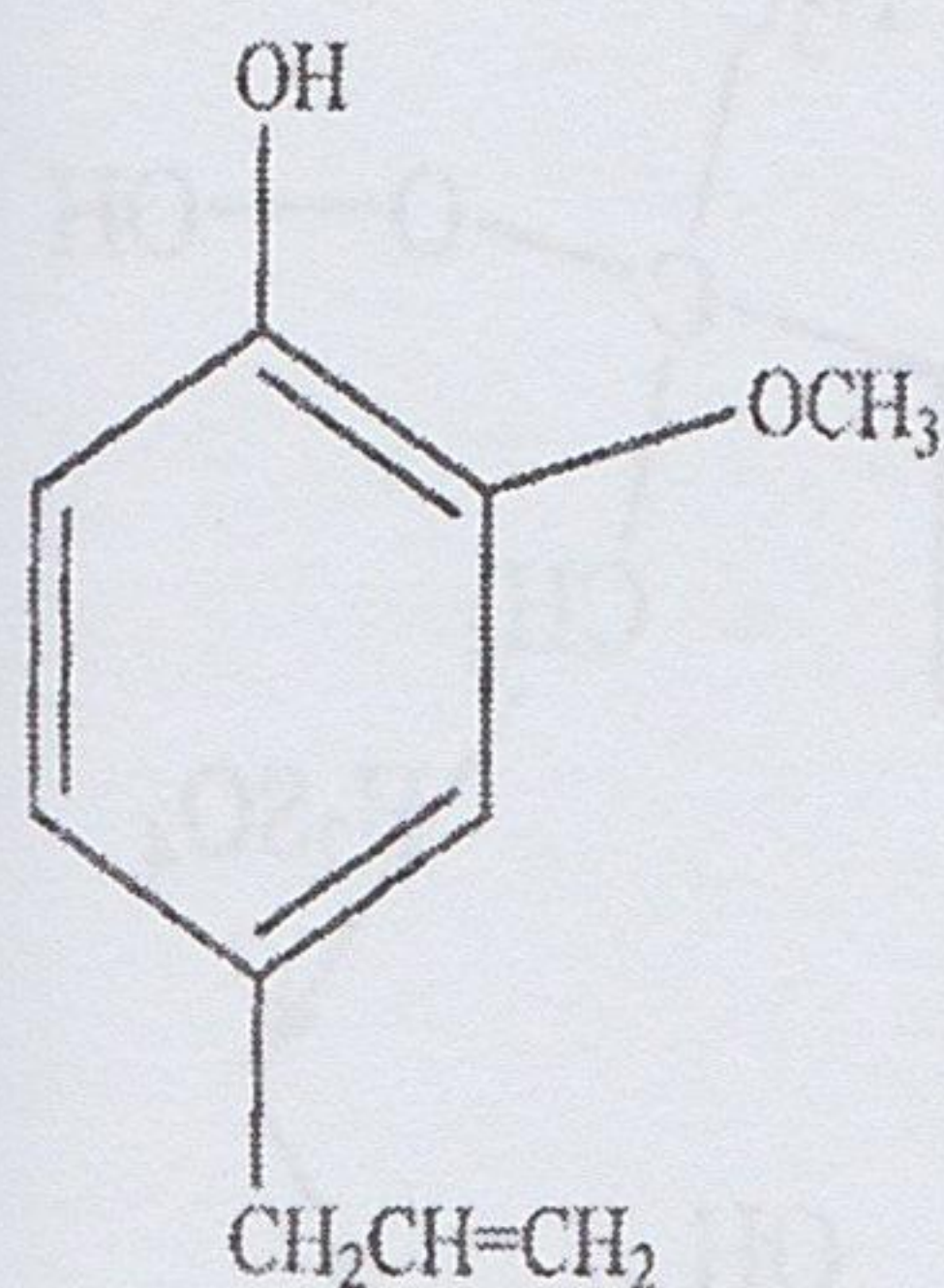


٤- التحلل المائي لأملح الدايزونيوم

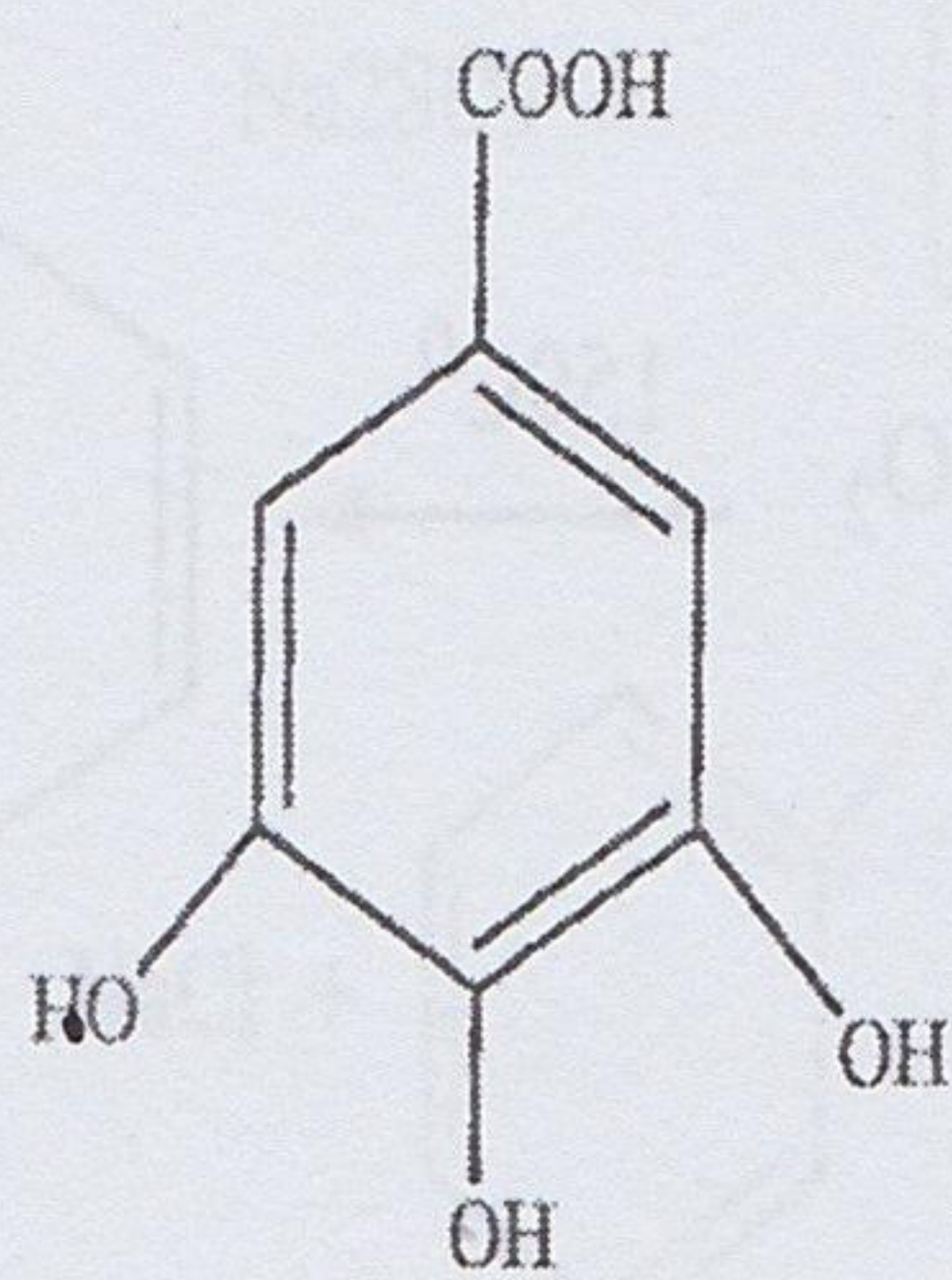
عند معاملة الامينات مع نترت الصوديوم وبوجود الحامض عند درجة تتراوح بين (الصففر و ٥°م) نحصل على املاح الدايزونيوم وعند معاملة الناتج مع الحامض مع التسخين نحصل على الفينول.



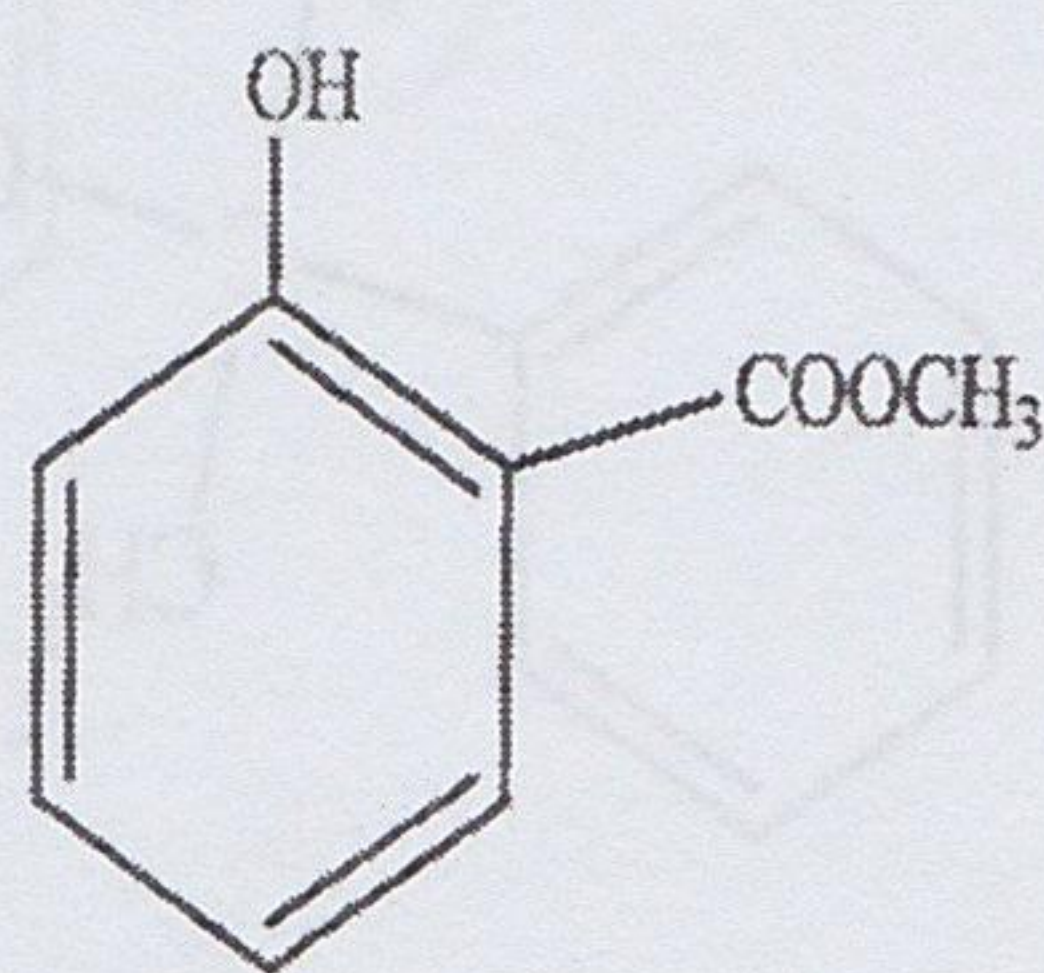
وتجدر الإشارة أن هناك العديد من المركبات الفينولية توجد في النباتات على هيئة زيوت طيارة ومنها:



زيت القرنفل



حامض الكاليك

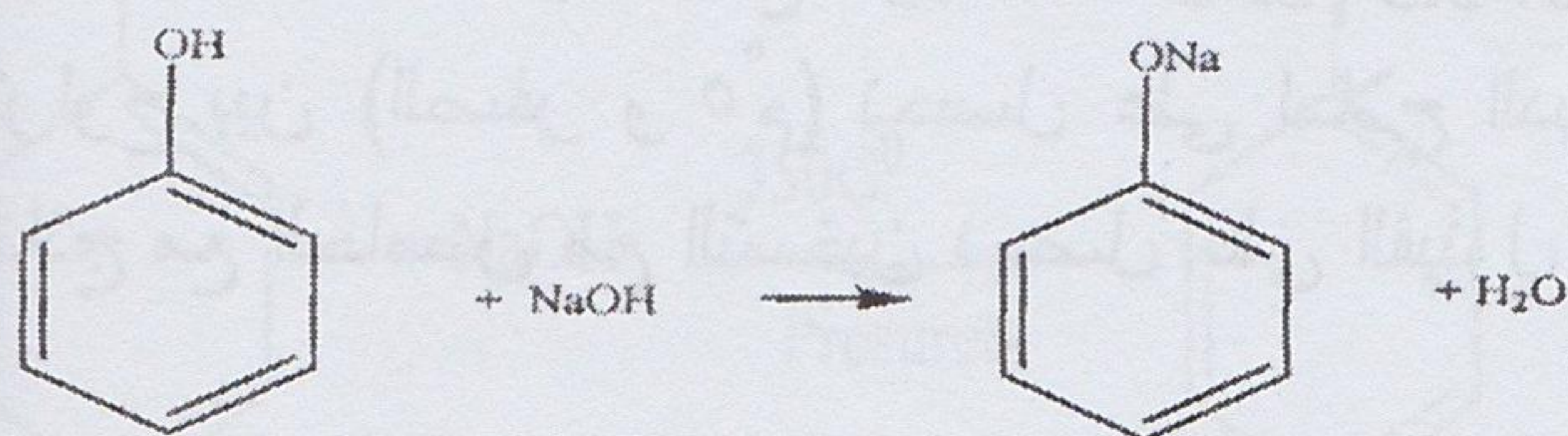


زيت الكافور

٧-٨ تفاعلات الفينولات

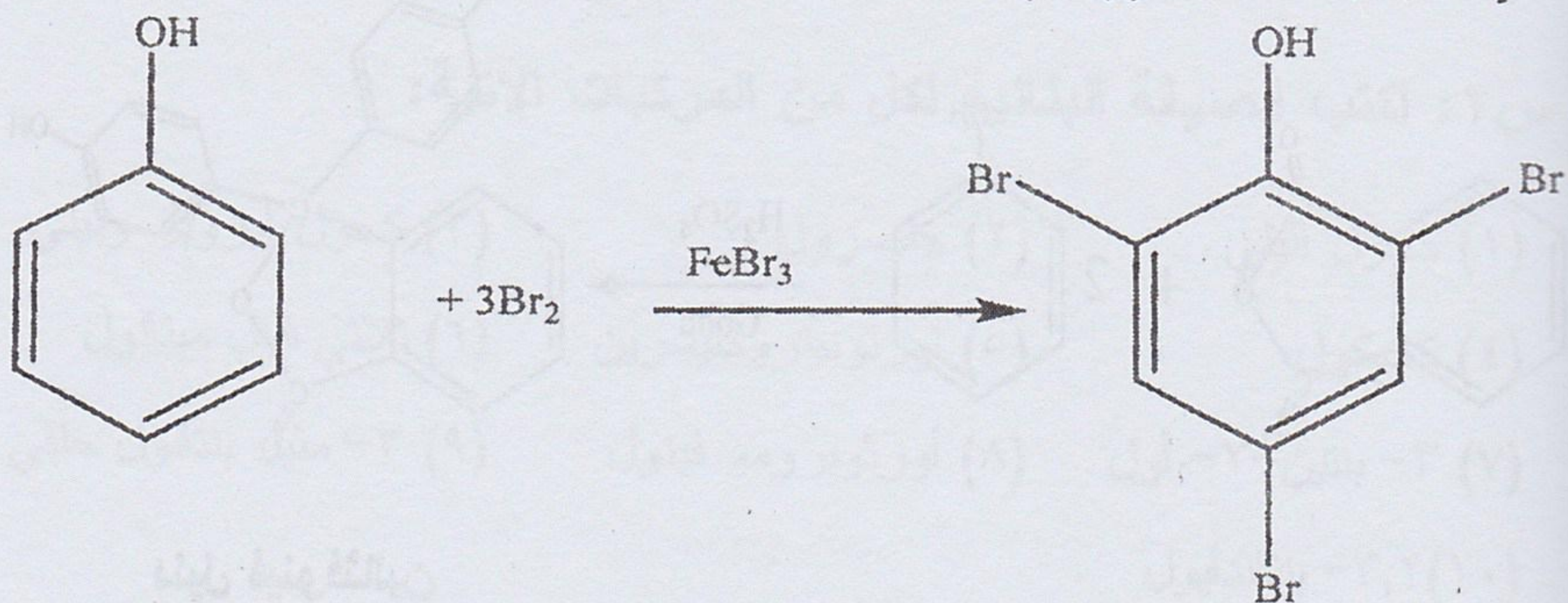
إن اتصال مجموعة الهيدروكسيل بهيكل الأروماتي يسبب نوعين من التفاعلات أحدهما استبدال ذرة الهيدروجين لمجموعة الهيدروكسيل أو أنه يتفاعل وفق الاستبدال الألكتروفي للأروماتي مع الحلقة.

الاستبدال لمجموعة الهيدروكسيل

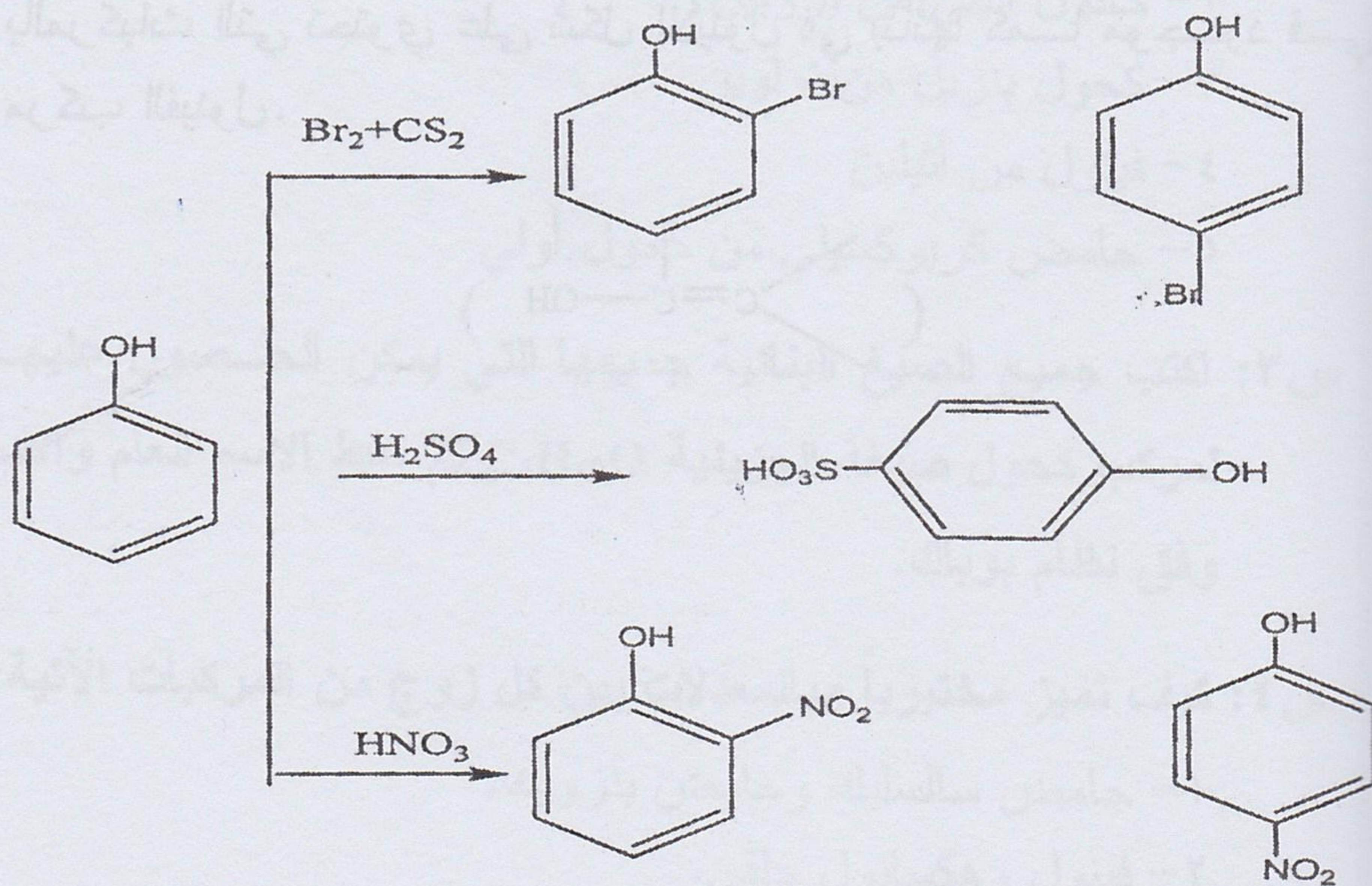


فينوكسيد الصوديوم

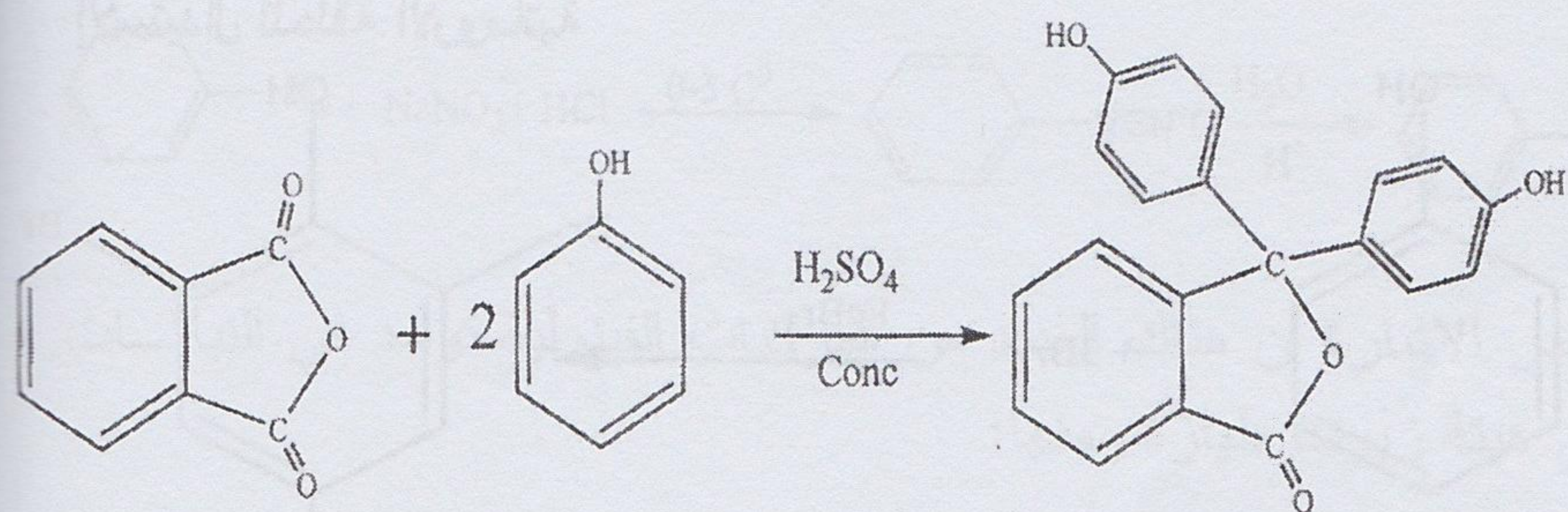
الاستبدال للحلقة الاروماتية



ويمكن التحكم في التفاعل لادخال مجموعة أو أكثر كما هو الحال
التفاعلات الآتية (السلفنة، الهلجنة، النيترة) كما موضح بالشكل الآتي:-

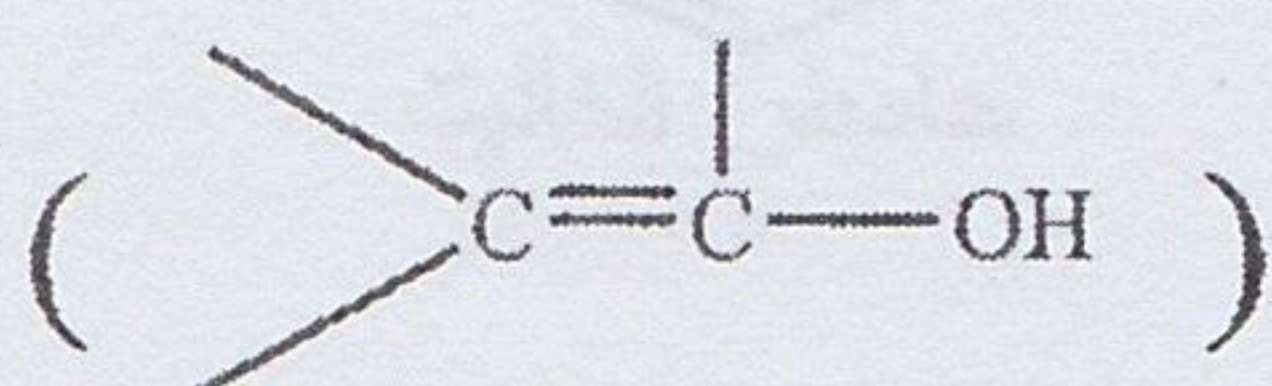


تتفاعل الفينولات بالتكثيف مع إنهيديدفتاليك ليعطي دليل الفينوفثالين
وعلى النحو الآتي:



دليل فينوفثالين

ويستخدم هذا الاختيار في التعرف على الفينولات، ومن الاختيارات المميزة للفينول تكوين لون بنفسجي مع كلوريد الحديدك وهو خاص بالمركبات التي تحتوي على شكل الأينول في بنائها كما موجود في مركب الفينول.



٧-٩ الأسئلة

س ١: اكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات الآتية:

- (١) كحول اليلي (٢) جليسرول (٣) كحول آيزوبر وبيلي
(٤) كاتيكول (٥) أورثونيتروكليرين (٦) ثلاثي فينل ميثانول
(٧) ٣- بنتين-٢- أول (٨) أورثوبرومو فينول (٩) ٣- ميثيل بنتانول حلقي
(١٠) ٣,٢- بنتاندايول

س ٢: اكتب معادلات لتحضير المركبات الآتية:

- ١- ميتانيترو فينول من البنزين
٢- كحول اليلي من بروبين
٣- كحول بنزيل من تولوين
٤- فينول من أتيلين
٥- حامض كربوكسيلي من كحول أولي

س ٣: اكتب جميع الصيغ البنائية جميعها التي يمكن الحصول عليها
لمركب كحول صيغة الجزيئية $C_4H_{10}O$ ثم إعط الاسم العام والاسم
وفق نظام بوباك.

س ٤: كيف تميز مختبرياً وبالمعدلات بين كل زوج من المركبات الآتية:

- ١- حامض سالسليك وحامض بنزويك.
٢- فينول وهكسانول حلقي.
٣- إيثانول وثنائي ميثيل إيثر

س ٥: مركب عضوي سائل (أ) يتفاعل مع فلز الصوديوم ويتصاعد الهيدروجين في حين يتفاعل مع حامض هيدروبروميك مركزاً معطياً مركباً (ب) الذي عند معالجته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، كحول يعطي هكسيناً حلقياً، اكتب الصيغ التركيبية للمركب (أ) و (ب) مع المعادلات.

س ٦: اكتب معادلات كاملة مع النواتج لكل من التفاعلات الآتية:

- (١) بنتانول + فلز الصوديوم
- (٢) بارا - كريسول + هيدروجين (نيكل)
- (٣) هكسانول حلقى + محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم
- (٤) - كحول بيوتيل ثلاثي + حامض الهيدروكلوريك
- (٥) ١- بيوتانول + حامض الكبريتيك المركز

س ٧: أ- ماذا نعني بعبارة (الكحولات أمفوتيرية) اشرح ذلك مع المعادلات.

ب- بين ذوبانية الكحولات في الماء و اشرحها مع رسم الأواصر الهيدروجينية المؤثرة فيها.