

المادة: الكيمياء العضوية

النظري : ساعتين

العملي: ساعتين

الكلية : هندسة النفط والمعادن

القسم : العمليات النفطية

المرحلة : الاولى

الكتاب المقرر:

الكيمياء العضوية تأليف كراهام سلمونز

Organic chemistiry by T.W. Graham

الكيمياء العضوية

عرفت الكيمياء العضوية حديثاً على أنها كيمياء مركبات الكربون وأن أهم ما تميز به هو تعييد التركيب البنائي وكيفية اصطلاح المركبات العضوية وعزارة ميكانيكية التفاعل.

نظرية القوة الحيوية Vital force theory - ظهرت هذه النظرية بناءً على الاعتقاد العميق قديماً بأن المصدر الوحيد للمركبات العضوية هو الكائن الحي ولا يمكن تصنيعها في المعمل والنصر على أن هناك قوة حيوية داخل النسجة الحية تعمل على تخليق المركبات العضوية داخلها.

قد تم دمر هذه النظرية والتخلي عنها عندما تمكن العالم الألماني فوelter Friedrich Wöhler سنة 1828م من تحضير مادة اليوريا Urea (مسالمة) - وهي إحدى مكونات البول - بتساخين مادة غير عضوية هي Ammonium Cyanate.



بعد تحضير اليوريا تمكن العلماء من تحضير العديد من المركبات العضوية في المعمل حيث تمكن العالم هيرمان كولبي Hermann Kolbe من تحضير حمض الخلوك وكذلك اصطلاح العالم مارسيلين بيرشار Marcelin Berthelot تحضير غازي الميثان والأمثيلين ثم أدرك الكيميائيون بعد ذلك إمكانية تحضير المواد العضوية في المعمل وبالتالي اقتت نظرية القوة الحيوية أصليها.

مقارنة المركبات العضوية بالمركبات غير العضوية : يوضح الجدول التالي أهم السمات التي ميزت المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية

المركبات غير العضوية	المركبات العضوية	
- مرتفعة لسميتها.	- منخفضة لسميتها.	- درجة الانصهار.
- غير قابلة للاشتعال.	- قابلة للاشتعال.	- الاشتعال.
- القليل منها له رائحة.	- لعمليها رائحة سيئة.	- الرائحة.
- قليلة للتأين (روابط أيونية).	- لا تتأين (روابط تساهمية).	- التأين.
- موزعة.	- بقطبية.	- موزعة التفاضل.
- عادة يتكون نتج واحد.	- يتأخر خليط من النواتج غالباً.	- نواتج التفاعلات.
- غير قابلة للتبلور.	- لها القدرة على التبلور.	- التبلور (صلابة).
- لا توجد فيها هذه الخاصية.	- تتميز بخاصية التشكل.	- التشكل (مرونة).
- جيدة التوصيل للكهرباء.	- ضعيفة أو لا توصل.	- توصيل الكهرباء.

النظرية الذرية Atomic theory : كان مفهوم الذرة قبل سنة 1800م أمر يعتمد على التفسير حتى سنة 1808م عندما قام العالم جون دالتون John Dalton بوضع تفسير مختلف عن القوانين الكيميائية المعروفة سميت بالنظرية الذرية وللخص في ما يلي :-

1. يسمى أصغر جزء في العنصر المفرد بالذرة Atom وهي تمثل بعض خواص العنصر الكيميائية ويعرف العنصر Element على أنه الوحدة البنائية الأساسية لصنع المواد الحية وغير الحية.
2. لاختلاف ذرات العناصر يؤدي إلى اختلاف خواصها.
3. عدد الذرات لتكوين الجزيئات قلها للحد بنسب وزنية بسيطة مثل 1:1 , 2:1 , 3:1 , 3:2 .
4. في التفاعلات الكيميائية التي تتجمع فيها الذرات لتكوين المركبات أو التي تتفكك فيها المركبات لا يحدث أي تغيير في طبيعة الذرات .

التركيب الذري Atomic structure : تحتوي الذرة على عدة دقائق أولية Particles تبلغ 30 تقريبا من الدقائق التي تم اكتشافها أو افترض وجودها ومن أهم هذه الدقائق البروتونات Protons والنيوترونات Neutrons والإلكترونات Electrons

النواة Nucleus : تقع في مركز الذرة وتحتوي على البروتونات p (موجبة الشحنة) والنيوترونات n (متعادلة الشحنة) وتساوي كتلة الذرة تقريبا في حين تمثل جزء بسيط من حجم الذرة ويدور حول

النواة الإلكترونات e (سالبة الشحنة) في مدارات ثلثة بسبب تساوي قوة الطرد المركزي مع قوة التجاذب بين النواة والإلكترونات .

العدد الذري Atomic number (Z) : هو عدد البروتونات في النواة ويساوي عدد الإلكترونات التي تدور حولها ويكتب أسفل رمز العنصر $Z = p = e$

الوزن الذري Atomic weight (A) : هو مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في النواة ويساوي تقريبا رقم الكتلة Mass number الذي يكتب أعلى رمز العنصر $A = p + n$

إذن ما هو عدد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في الذرات التالية : ${}^2_1\text{O}$, ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{19}_9\text{F}$
 ذرة الأكسجين : العدد الذري = عدد الإلكترونات = عدد البروتونات = 8
 عدد النيوترونات = الوزن الذري - عدد البروتونات = 16 - 8 = 8 بروتون .
 ذرة الكربون : عدد النيوترونات = 12 - 6 = 6 نيوترون .
 ذرة الفلور : عدد النيوترونات = 19 - 9 = 10 نيوترون .

ميكانيكا الكم Quantum mechanics : ظهرت هذه النظرية سنة 1926م في مجال الذرات والجزيئات حيث عرفت باسم " الميكانيكا الموجية Wave mechanics " للمعلم ثيودور شروينجر Schrodinger وعرفت أيضا باسم " ميكانيكا الكم للمعلم هايزنبرج W. Heisenberg " وهي عبارة عن علم رياضي بصورة رئيسية إلا أن كثير من نتائجها أساسية لفهم الروابط في الجزيئات وخاصة الارتباط التساهمي بين الذرات. نصف ميكانيكا الكم حركة الإلكترون باستخدام تعبير تدل على طبيعة الموجة اعتمادا على ما قدمه المعلم بيير دى برولي Louis De Broglie سنة 1923م بأن للإلكترون طبيعة الدقائق والأمواج حيث وضع شعيرا رياضيا للموجة الكلية لذرة الهيدروجين فاستنتج معادلة موجية لذرة لها إلى هذه حلول مسبوقة دوال موجية وتمثل كل قيمة الدالة الموجية حالة مستقلة للإلكترون وهي عبارة عن مستوى فرعي يمكن أن يحتل إلكترون أو إلكترونين ولقد أمكن من المعادلة الموجية حساب الطاقة الخاصة لكل حالة إلكترونية ومعرفه احتمالات وجود إلكترون في نطاق معين من مستوى فرعي .

الأغلاك الذرية Atomic orbital's : إن مربع الدالة الموجية يمكن أن يعطي معنى فزيائيا دقيق بعدد عن احتمال وجود الإلكترون في موقع معين من الفراغ بحيث كلما كانت قيمة مربع الدالة الموجية كبيرا في وحدة الحجم من الفراغ كان احتمال وجود الإلكترون في تلك الحجم كبيرا وتكون الكثافة الإلكترونية عالية ولقد ساهمت الأغلاك الذرية في توضيح كيفية التحذد ذرات لتكوين الجزيئات .

أشكال الأغلاك Orbital's shapes : تلك الذرية هو مشابهة من الفراغ حول النواة التي يكون فيها احتمال وجود الإلكترون أكبر ما يمكن ويسمى بالعمحية الإلكترونية Electron cloud

نقسم الأغلاك الرئيسية إلى أغلاك فرعية تساوي رقم الغلاف الرئيسي ويعبر عنها بالرموز (s , p , d , f) وتدل هذه الأغلاك الفرعية لأطلة الطاقة على أشكال المسارات التي تتبعها الإلكترونات أثناء دورانها حول النواة

طاقة الإلكترونات Energy of electrons : للإلكترونات طاقة معينة يمكن دلالة عليها بما يلي :-

1. مستوى الطاقة الرئيسي [رقم الكم] وهو مستوى يتعلق بحجم المنطقة التي يشغلها الإلكترون .
2. مستوى الطاقة الفرعي يتعلق بشكل الغلاف .
3. إن كل غلاف له عدد من الأغلاك الفرعية sub orbital مشمولة في الطاقة تقريبا وتختلف في أوضاعها في الفراغ بأعداد الغلاف و الكروي الشكل .
4. للإلكترونات حركة مغزلية نتيجة لدورانها حول نفسها والشكل الدائري يوضح أشكال الغلافين s و p حيث تكون أغلاك s كروية الشكل وأغلاك p على شكل كرتان توشكلان على التماس .



نوع الغلاف الفرعي	s	p	d	f
أقصى عدد للإلكترونات يمكنه	2	6	10	14
عدد الأغلفة الفرعية	1	3	5	7

5. في الغلاف p لا توجد فرصة لوجود الإلكترون في منطقة للنواة وتسمى هذا النواة " بمنطقة فراغ "
6. كلما ابتعد الإلكترون عن النواة كلما زادت طاقته .
7. لا يشبع الغلاف s وكل غلاف فرعي لأكثر من إلكترونين .

التوزيع الإلكتروني Electron configuration : إن التوزيع الإلكتروني للعتاصر يعتمد على مبدأ البناء على طبقة العنصر وتكافؤ ونوع الروابط التي يمكن أن يكون لها ويتم توزيع الإلكترونات حول النواة في الأغلفة الفرعية وفقاً لمبدأي التالية :-

مبدأ أوف بنو Aufbau principle : يعرف مبدأ البناء التصاعدي Building up حيث يتم توزيع الإلكترونات في الأغلفة على حسب التسلسل في الطاقة أي الأقل فالأعلى وهكذا ويتم ذلك بتتبع الأسهم في الشكل التالي :-



مبدأ باولي للاستثناء Pauli exclusion principle : أن كل غلاف يحتوي على إلكترونين يمتلئان حول النواة ويدوران حول نفسها في اتجاهين متضادين وذلك لتغلب على قوة التنافر بينها وبين كل واحد منهم يسهم عكس الآخر 11

قاعدة هوند Hund's rule : يشترط التوزيع الفردي للإلكترونات في الأغلفة الفرعية أو لا ثم التوزيع الزوجي . تنص على أن التوزيع الإلكتروني الأكثر استقراراً في الأغلفة الفرعية هو ذلك التوزيع الذي تكون فيه الإلكترونات متواجدة بشكل مفرد أكبر ما يمكن .

2-3 ما هو التوزيع الإلكتروني للعناصر التالية في الألفة الرامسية والقرعية موضحا الإلكترونات في خلاف التكافؤ ؟ C, N, O, F

الرمز العنصر	توزيع الإلكترون في الألفة الرامسية	خلاف التكافؤ	الرمز العنصر
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^2$	C
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^3$	N
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^4$	O
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^5$	F

الروابط الكيميائية Chemical bonds : هي القوة التي تربط الذرات لتكوين جزيئات مثل ملح الطعام والسكر استقرا .

الرابط الأيونية Ionic bond : يتج القرب الأيوني بسبب الانتقال الكامل للإلكترون أو أكثر بين ذرتين مختلفتين في الكهروسلبية تتدفق إلى ذرة حيث يكون لإحدى الذرتين جذب قوي للإلكترونات والأخرى جذب ضعيف للإلكترونات .

الكهروسلبية Electronegativity : هي قدرة الذرة على جذب إلكترونات التكافؤ . وتتروى من ذرة واحدة - نحو ما حيث توجد في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين نتيجة لزيادة عدد الإلكترونات والذرات خلاف التكافؤ وتناقص في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل بسبب كبر حجم الذرة .
تميل الفلزات - تحتوي على أقل من 4 إلكترونات في غلاف التكافؤ - إلى فقد إلكترونات التكافؤ بسبب كهروسببيتها المنخفضة بينما تميل اللافلزات - تحتوي على أكثر من 4 إلكترونات في غلاف التكافؤ - لاكتساب إلكترونات بسبب كهروسببيتها العالية وبالتالي تنشأ الرابطة الأيونية بين فلز ولا فلز ليحصل كل منهما للتركيب الإلكتروني لأقرب غلاف الخامل (نيل) $2s^2 2p^6$ وهو ما يعرف بقاعدة الثمانية .

تعرف الرابطة الأيونية على أنها عبارة عن تجاذب إلكتروني واستاذيني Electrostatic attraction بين أيون موجب الشحنة وأيون سالب الشحنة .

الجدول التالي يوضح قيم كهروسلبية لبعض العناصر الشائعة في الكيمياء العضوية

الجدول التالي يوضح قيم الكهروسلبية لبعض العناصر الشائعة في الكيمياء العضوية

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.8
						I
						2.5

نسمي هذا الرقم
بالتوزيع

1. وضع عملية تكوين الرابطة وصيغة الجزيء الناتج من اتحاد ذرات العناصر التالية :

1 - الصوديوم مع الكلور

نحدد نوع العنصر ونكتفي من خلال التوزيع الإلكتروني

Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ فلز / أحادي التكافؤ / يفقد إلكترون واحد ويصبح أيون موجب Cation

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ لا فلز / أحادي التكافؤ / يكتسب إلكترون ويصبح أيون سالب Anion

الفرق في الكهروسلبية = $3.0 - 0.9 = 2.1$ الرابطة أيونية



صيغة الجزيء هي NaCl

2. الكاتسيوم مع الكلور

4- $Ca^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ □ Ca □ Ca^{2+} / شغلي التكافؤ / يفتقد إلكترونين ويصبح أيون موجب

فارق الكهرسلبية = $3.0 - 1.0 = 2.0$ □ الرابطة أيونية .



صبيغة الأزرق هي CaCl_2

Abstract

- كحل العنصر هو عبارة عن عدد الإلكترونات التي يفقد أو يكسبها العنصر ليصل إلى حالة الثباتية (Octet rule) (ns^2np^6)

عدد ايجاد صيغة الجوزين في المركبات الاوليوية يحكمها التكامل المتناقص على سبيل المثال
التقسيم لتلبي التكامل والتكامل المتناقص يكتب رقم 2 بحول رمز الجوزين ورقم 1 عدد
رمز التكسيم (رقم 1 يكتب).

الرابطة التساهمية Covalent bond هي رابطة تنشأ عن طريق مشاركة الذرات إلكترونات لتصل إلى قاعدة الثمانية وتصلب على حسب ما يلي:

أ. تصنيف يعتمد على رتبة الرابطة وينقسم إلى ثلاثة أنواع هي :

الرابطة الأحادية Single bond: فيها تساهم الذرات المشاركة في تكوينها بإلكترون واحد من كل ذرة مما ينتج عنه زوج مشترك من الإلكترونات لكل ذرة وتسمى رابطة سيجما Sigma يرمز لها بالرمز σ

2. الرابطة الزوجية Double bond : تسمح كل ذرة مشبعة في تكوينها بالالكترونات وبين مساهمات على (واحد من الالكترونات) وتكون من رابطة σ ورابطة تسمى بالـ π ويرمز لها بالرمز π .

3. الرابطة الثلاثية Triple bond: تتسامم كل ذرة بثلاثة إلكترونات فينتج ثلاثة أزواج من الإلكترونات وتكون من رابطة σ ورابطة π

ب. تصنيفات تعتمد على قطبية الرابطة وينقسم إلى نوعين هما:

1. رابطة تساهمية نقية Pure covalent bond : هي الرابطة التي تنشأ بين ذرتين متشابهتين أو متماثلتين جداً في قيم الكهرسلبية فتكون السحابة الإلكترونية موزعة بالتساوي بين الذرتين .

2. **رابطة تساهمية قطبية Polar covalent bond** : هي الرابطة التي تتساوى بين ذرتين مختلفتين في قيم الكهرومالية بمقدار **أقل من 2** حيث تستلزم الذرة الأعلى كهرومالية والكثرونتات الرابطة نحوها تحمل شحنة سالبة جزئيا δ^- partial negative والذرة الأقل كهرومالية تحمل شحنة موجبة جزئيا δ^+ partial positive

ملاحظة

- هي الرابطة التساهمية بسحب زوج الإلكترونات المشتركة جزء من فاصل الشحنة الجزيئية.
- الرابطة التساهمية هي المسببة في المركبات العضوية حيث تتكون من إلكترونين مع الهيدروجين والالهوجينات والأكسجين والفلور.
- الصفة الأيونية *Ionic character*: تزداد مع زيادة الأيونية كلما ازدادت قطبية الرابطة وبناءً عليه تكون الرابطة الأيونية أكثر قطبية من الرابطة التساهمية القطبية والأخيرة أكثر قطبية من الرابطة التساهمية النقية.

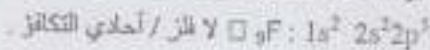
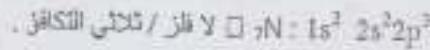


الجدول التالي يوضح عدد الروابط التي تستلزمها بعض ذرات العناصر :

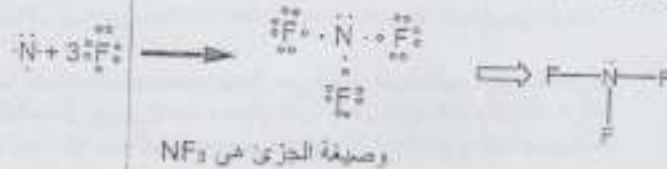
عنصر :	C	N	O, S	H	F, Cl, Br, I
عدد الروابط التي يتكونها :	4	3	2	1	1

1- اشرح كيفية تكوين الرابطة وصيغة الجزيء الناتج بين ذرات العناصر التالية ؟

1 - النيتروجين والفلور



الفارق في الكهروسالبية = $4 - 3 = 1$ الرابطة تساهمية



2 - جزيء الأكسجين : الفارق في الكهروسالبية هو صفر \square الرابطة تساهمية نقية



وتكون صيغة الجزيء هي O_2

3. جزيء النيتروجين



النظرية التركيبية Structural theory : لقد وضع هذه النظرية كل من كيكول Kekule وكوبر Cosper وباتلروف Butleroff حيث اعتمدت أهم الأسس النظرية لفهم الكيمياء المعاصرة الحديثة واحتلت على قاعدتين أساسيتين هما :-

1. أن ذرات العناصر تتشبع عدد محدد من الروابط التساهمية مساو لتكافؤها

2. تكون ذرة الكربون روابط أحادية أو متعددة ترتبط مع ذرات كربون أو ذرات عناصر أخرى

الجدول التالي يوضح عدد الروابط التي تستخدمها بعض ذرات العناصر :

العنصر :				
F, Cl, Br, I	H	O, S	N	C
1	1	2	3	4

عدد الروابط التي يكونها :

الصيغ الكيميائية Chemical formulas

الصيغ البنائية Structural formulas : تعرف الصيغ البنائية على أنها صيغ تبين موضع ونوع الارتباط بين ذرات العناصر الداخلة في تركيب الجزيء ويعبر عنها بعدة طرق :-

1. الصيغة الخطية Line formula : تعرف بتركيب كيكول Kekule structures ويعبر عنها بمعلومات بين ذرات العناصر في الجزيء بحيث يمثل كل خط إلكتروني مشتركين في تكوين الرابطة

2. الصيغة المكثفة Condensed formula : تعالج هذه الصيغة أكثر الصيغ شيوعا حيث ليسوع الذرات المتشابهة مع بعضها وتكتب متجاورة بدون خطوط سادجا لروابط المتشابهة

3. الصيغة الهيكلية Skeletal formula : تتصور هذه الطريقة بصر عنها حيث يعبر عنها بالهيكل الكربوني على صورة خطوط لا تظهر فيها ذرات الكربون والهيدروجين بينما تكتب الذرات الأخرى إلى وجدت وعند وجود روابط متشابهة تكتب كخطوط توافقي الخط الذي يمثل الهيكل الكربوني وتحت على نظام الرواب لمعرفة عدد ذرات الكربون في الجزيء حيث يمثل كل نقطة التقاء خطين ذرة كربون وتستخدم بكثرة في تمثيل المركبات العطرية

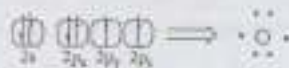
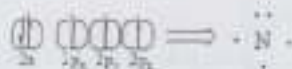
1-5 المركبات التالية كتبت بالصيغة المكثفة أعد كتابتها بالصيغة الهيكلية والصيغة الخطية ؟



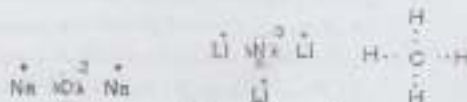
المركب	الصيغة الخطية	الصيغة الهيكلية
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$		

4 - الصيغة النقطية Electron-dot formula : تعرف بتركيب لويس Lewis structure نسبة للمعلم Gilbert N. Lewis حيث تظهر هذه الصيغة الإلكترونات التكافؤ على شكل نقاط حول رمز العنصر.

1- اكتب التركيب لويس لذرات العناصر التالية : N و O ؟



2- اكتب التركيب لويس للمركبات التالية : Na_2O ، Li_3N ، CH_4



5 - الصيغة الفراغية Three dimension formula : تظهر هذه الصيغة بالتفصيل الجزيء في الأبعاد الثلاثة. وتستخدم بكثرة في الكيمياء الحيوية فمثلا تركيب جزيء الببتان الفراغي يكون كالآتي :-



كما يحدد في الفئات في نفس المستوى
 يتكون من قارة الامينية
 يتكون من قارة الكهفية

الصيغة الأولية (الوضعية) Empirical formula : هي صيغة تبين نوع العناصر الداخلة في تركيب الجزيء من خلال إظهار أبسط نسبة لعدد ذرات العناصر فيه.

الصيغة الأولية (الوضعية) Empirical formula : هي صيغة تبين نوع العناصر الداخلة في تركيب الجزيء من خلال إظهار أبسط نسبة لعدد ذرات العناصر فيه.

الصيغة الجزيئية Molecular formula : يطلق عليها القانون العفوي لأنها تدل على عدد ونوع ذرات العناصر الداخلة في تكوين الجزيء الواحد ولكنها لا تعطي كمية ارتباط وتوزيع الذرات بالنسبة لبعضها فتكتسب من الجزيئات المشتركة في الصيغة الأولية وتختلف في الصيغة الجزيئية مثل المركبات Cyclopentane و Cyclohexane و Ethylene جميعها لها الصيغة الأولية CH_2 وقد تتساوى الصيغة الأولية والجزيئية في بعض المركبات خصوصاً في المركبات الأيونية مثل $MgCl_2$, KI , $AgCl$.

خطوات تعيين الصيغة الأولية :

1. تحليل نوعي Qualitative analysis (معرفة أنواع العناصر المكونة للجزيء)
2. تحليل كمي Quantitative analysis (معرفة النسب الوزنية للعناصر المكونة للجزيء)
3. عدد المولات = وزن العنصر / الوزن الذري.
4. توجد أبسط نسبة عددية لعدد المولات بقسمة الأعداد على أصغر عدد.

خطوات تعيين الصيغة الجزيئية :

1. التحليل نوعي ثم التحليل كمي.
2. وزن العنصر = النسبة المئوية للعنصر \times الوزن الجزيئي.
3. عدد الذرات في الجزيء = وزن العنصر / الوزن الذري للعنصر.

طريقة أخرى :

1. توجد الصيغة الأولية.
2. عدد مرات التضاعف = الوزن الجزيئي / مجموع أوزان ذرات الصيغة الأولية.
3. الصيغة الجزيئية = عدد مرات التضاعف \times الصيغة الأولية.

C_2H_4

[ب] هذه تحليل عينة من البولي إيثيلين وجد أنه يحتوي على 92.26% من وزنه كربون والباقي هيدروجين
 توجد الصيغة الأولية والجزيئية له علماً بأن الوزن الجزيئي للبولى إيثيلين هو 74
 وزن الهيدروجين = $92.26 - 100 = 7.74$

$$12x + 1y = 74$$

المطلوب : اوجد الصيغة الجزيئية للمركب

الكربون	الهيدروجين
$\frac{92.26 \times 78}{100} = 71.91$	$\frac{7.74 \times 78}{100} = 6.04$
$\frac{71.91}{12} = 5.99$	$\frac{6.04}{1.008} = 5.99$

□ الصيغة الجزيئية هي C_6H_6 ويختصر هذه الصيغة فنلج الصيغة الأولية وهي CH

1- مقدمة

الكيمياء العضوية من المصطلح أن تعرف ببساطة بأنها كيمياء المركبات الكربونية. وتعتمد مصدرة Organist. تتشكل من طفرز المركبات العضوية بمعنى الحصول عليها فقط. من مصادر نباتية وحيوانية ، أي أنها تستمد من النباتات العليا ، ومفان يعتقد أيضا ، بأنها لا بد من وجود ما يسمى بالثوة الحرة ، التي توجد فقط في أجسام المفنات الحرة ، نباتات مفنات أو حيوانية ، تصنيع المركبات العضوية ، وبقي هذا الاعتقاد سائلا حتى تمكن العالم فولر Walfer 1828 من الحصول على مادة اليوريا ، وهي مادة عضوية وإحدى مفنونات اليوريا من مواد غير عضوية وذلك بتسخين سيلينات الأمونيوم ، طبقا إلى المعادلة التالية:



وبعد ذلك التتوية ، أصبح واضحا ، أنه يمكن الحصول على المركبات العضوية من مصادر غير حية ، طبقا أنه يمكن تصنيعها في المختبر.

إن عدد المركبات العضوية المعروفة حتى الآن تزيد على ثلاثة ملايين مركب ، وهذا العدد يتوق بمرات مشيرة عدد المركبات غير العضوية . طبقا أن الآلاف من المركبات العضوية الجديدة يتم اكتشافها كل عام ، ويرجع السبب إلى ذلك أن المركبات العضوية تتكون بشكل رئيس من عنصر الكربون ، الذي له القدرة على جعل روابط مع نفسه ومع غيره من العناصر .

وبراسة الكيمياء العضوية مهمة جدا في الكثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان وسعادته. فهي كيمياء المفنونات الأساسية للنباتات والحيوانات ، مفنونات الكيمياء الحيوية والفيتامينات والمواد الدوائية والإنزيمات والهرمونات وغيرها . طبقا أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس التي نلبسها ، والوقود الذي تستعمله في المصانع ، وتصنيع السيارات والمفنارات والسفن ، طبقا تدخل الكيمياء العضوية في صناعة الأدوية والمفنات ، طبقا تدخل في صناعة الورق والمفان والبلاستيك ، والمفنات الحشوية والأسمدة ، والمفنات وغيرها .

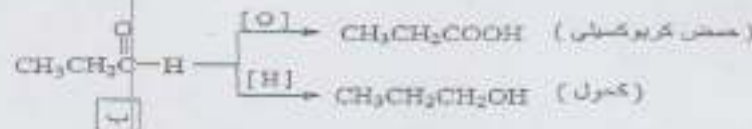
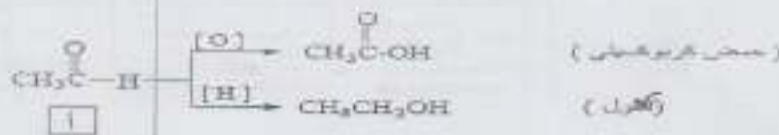
وبعد البترول والغاز الطبيعي والتعدين من أهم المصادر التي تحصل منها على الكثير من المركبات

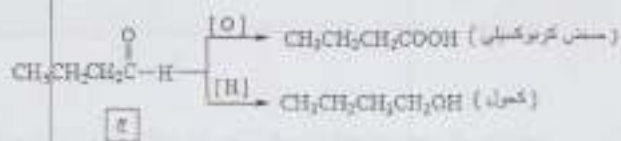
عضوية.

ولتسهيل دراسة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية ، فقد قسمت تلك المركبات إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية . وقد بني هذا التسميم على مفهوم المجموعات الوظيفية Functional Groups . والمجموعة الوظيفية ، هي الجزء الفعال من المركب العضوي ، الذي تحري طاقه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركب . فالمجموعة الوظيفية التي تشير إلى الأفعال على سبيل المثال ، هي مجموعة الهيدروكسيل (OH) المرتبطة برابطة مفردة مع ذرة كربون متحدة من نوع sp^3 . وسنحاول في هذا الفصل إعطاء فكرة موجزة عن المجموعات الوظيفية الهامة ، والتمركز بشغل مرصعة التسمية والخواص الفيزيائية والخصائص الكيميائية . أما التفاعلات الكيميائية فتترك لتقاربات متخصصة ومتقدمة في الكيمياء العضوية .

١- المجموعة الفعالة Functional Group :

يمثل لفظة المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب . فعلى سبيل المثال فإن كلاً من المركبات أ ، ب ، ج تحتوي مجموعة $\text{C}=\text{O}$ المميزة للألدهيدات . لهذه المركبات ثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدة واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي .





وعكسنا يصبح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاث إلا أنها جميعا تعطي نواتج متشابهة نظرا لوجود مجموعة الألفيد (CHO) المشتركة في تركيبها بفرض النظر عن بقية الجزيء. وعليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي. وبقينا لذلك فإن يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف معددة. وبمعرفة تقسيم المركبات العضوية (إن طوائف مثل منها تضم آلاف المركبات ويمكن بمجموعات شاملة معينة، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية و كذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذا المركب، ويبين جدول (١-١) أهم المجموعات الفعالة.

جدول ١-١ : المجموعات الفعالة

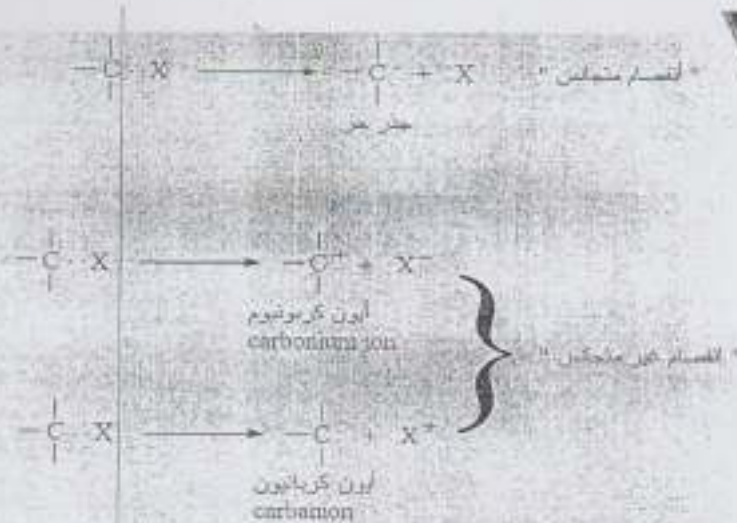
البنية	المجموعة الفعالة	المجموعة البديلة
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	المركبات	$\text{C}=\text{C}$
	المركبات الأروماتية المركبات العطرية	
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	المركبات	$\text{C}\equiv\text{C}$
CH_3I 	المركبات العضوية	$\text{C}-\text{Br}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	المركبات	$\text{C}-\text{OH}$

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	الإثيرات	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{H}$	الألدهيدات	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{H}$
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	الكيتونات	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{C}-$
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$	الحموض الكربوكسيلية	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{NR}_2, \dots$)
$\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CH}_3\text{NH}-\text{CH}_3$	الأمينات	$-\text{C}-\text{N}-$
CH_3CN	النيتريلا	$-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$
$\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	مركبات النيترو	$-\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{N}}}-\text{O}-$
CH_3SH	الثيولات	$-\text{C}-\text{SH}$

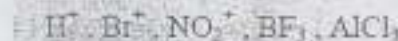
٢- تفاعلات المواد العضوية :

إن تفاعلات المواد العضوية ليست سوى انقسام تلك الروابط وتكوين روابط أخرى جديدة .
والروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية تمثل الواحدة منها بالكترونين بين الذرتين المرتبطتين . وقد يحدث انقسام بشكل متجانس "homolytic" حيث تمتلك كل من الذرتين إلكترونين
بالكترون ، أو بشكل غير متجانس "heterolytic" حيث تحتفظ إحدى الذرتين بالإلكترونات التي تربطها
وتتفوق ذلك معنا نلق نظراً على الاحتمالات المتوقعة من انقسام الرابطة بين ذرتي كل ذرة هيدروجين .

ويحتاج انقسام الرابطة إلى طاقة . فكمذا أن تكونها ينتج عن طاقة . وطاقة التفاعلات من أهم
الأمور التي يتعامل معها بارس الكيمياء عند دراسة التفاعلات الكيميائية . هذا وتختلف كمية طاقة
انقسام الرابطة باختلاف الروابط . وهذا يختلف بكمية الطاقة التي تنتج من تكوين الروابط .



ويتحدد نوع الانقسام وفقاً للمسالبة الكهربائية للذرات المتصلة ، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربائية مقاربة لتشيرها في الكربون ، عندئذ نتوقع أن يحدث انقسام متجانس ، أما لو كانت السالبية الكهربائية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانقسام المتوقع هو غير متجانس وتنشأ الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X أقل سالبية كهربائية من الكربون ، ونشأ الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت ذرة الكربون لجذب الإلكترونات أقل من ذرة X ، ومن سدى فكلية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة ، وحيث إن جميع التفاعلات تحدث عند مركز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة ، هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذوراً حرة (انقسام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة ، ويطلق عليها كواشف إلكتروفيلية (E^+) وكواشف نيكلوфильية (Nu^-) على التوالي ، وسنورد عامة يعرف الكواشف الإلكترونية بأنه الكواشف الذي لديه استعداد لتقبل الإلكترونات (ينتمى للشفة السالبة) أي أنه جعش لويس ، ويعتبر أن يكون موجبا أو متعادلا مثل :



أما الكواشف النيكلوфильية فهو الكواشف الذي لديه القدرة على إعطاء الإلكترونات (منى بالإلكترونات) أي أنه قاعدة لويس ، ويمكن أن يكون سالبا أو متعادلا مثل :



إن تصنيف التفاعلات المعطوة يوضح التغيرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث
عندها التفاعل . ووفقاً لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاث أقسام رئيسية .
١ - تفاعلات الاستبدال أو الإحلال substitution ، حيث تتراوح ذرة أو مجموعة مرتبطة
بذرة الكربون وتعمل محلها ذرة أو مجموعة أخرى .

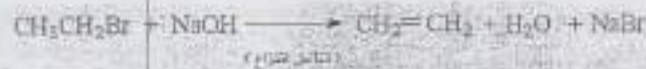


٢ - تفاعلات الإضافة addition : يستدل هذا النوع من التفاعلات على زيادة عدد
الجماعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء مشبعاً .



وهو يعكس تغيراً حالت الإثبات *acid/base*

٣ - تفاعلات الانزعاج (الحذف) elimination ، ويشتمل على تدمير المجموعات
المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع
بالجزيء) .



٤ - تفاعلات إعادة تنظيم :-

المركبات الهيدروكربونية

٢٠- المقدمة

هي مركبات تحتوي على هيدروجين فقط ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات ميدلأ
إلى هيدروكربونات مشبعة

أولاً - هيدروكربونات المشبعة

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات المشبعة
إلى مجموعتين ، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون - الكربون التي تشكلها ، وهاتان المجموعتان
كما يلي :

١. الهيدروكربونات المشبعة *saturated* ، وتحتوي على روابط كربون - كربون متحدة فقط وتسمى
الهيدروكربونات المشبعة *alkanes* مثل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

٢. الهيدروكربونات غير مشبعة *unsaturated* ، وتحتوي على روابط كربون - كربون متعددة ،
وتسمى

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

و الألكاينات *alkynes* التي تحتوي على رابطات كربون - كربون ثلاثية $(\text{C}\equiv\text{C})$ ،
والتركيبات التي تحتوي على أكثر من رابطات متعدد - سواء كان المركب مشبع السلسلة أم
غيره .

٤. الهيدروكربونات الأروماتية العطرية *Aromatic Hydrocarbons* ، وتشمل البنزين والتولين
و الهيدروكربونات المتعددة الحلقات العطرية مثل النفثالين والفانيلين وغيرها .

٢- ٥- الألكانات Alkanes

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

الصيغة الجزيئية العامة

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ حيث n عدد
صحيح موجب ($n = 1, 2, 3, \dots$) وإذا n على عدد ذرات الكربون . وتبين الصيغة الجزيئية هذه
أن هذه المركبات مشبعة ، فتركيب كل ذرة فيها بأربع روابط فردية ، بعضها يتكون مع ذرة هيدروجين أو
أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون .

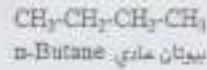
٢-٢-١ تسمية الألكانات :

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

جدول (٢ - ١) تسمية الألكانات

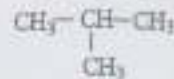
الرقم	الاسم	الصيغة الكيميائية
1	methane	CH_4
2	ethane	CH_3CH_3
3	propane	$CH_3CH_2CH_3$
4	butane	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	pentane	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
6	hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
7	heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
8	octane	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
9	nonane	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
10	decane	$CH_3(CH_2)_8CH_3$

واضح أن لكل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH_2 وتسمى مثل هذه المجموعة ميثيلين Methylene . ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابهة فكيف يوضح من الأمثلة التالية :



n-Butane. بيوتان عادي

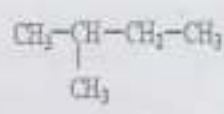
بيوتان الأول : Butane C_4H_{10}



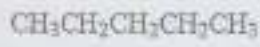
إيزو - بيوتان Isobutane

Pentane C_5H_{12}

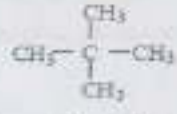
(مثال الثاني)



بنشان - أيزو
Isopentane



بنشان - عادي
N-pentane



بنشان - تيو
Neopentane
59

مجموعة الألكيل (R- Alkyl Group)

مجموعة الألكيل (R-) عبارة عن السلكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فكلما إزالة ذرة هيدروجين من البنتان نحصل على مجموعة methyl CH_3 - ميثيل ، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة ايثيل (CH_3CH_2) - إيثيل وبين الجدول (2-3) مجموعات الألكيل الأهم والأشائعة الاستخدام في الكيمياء العضوية

المجموعة الألكيلية	المجموعة الألكيلية	المجموعة الألكيلية
Methyl	CH_3	Methylene CH_2
Ethyl	CH_3CH_2	Propyl $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$
n-Propyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	Isopropyl $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
Isopropyl n-Butyl sec-Butyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
Isobutyl	CH_3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	CH_3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$
tert-Butyl	CH_3 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$

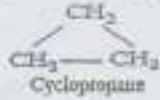
تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes

وتسمى بأضافة المقطع سيكلو أو حثي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة :



ثلاثي حثي

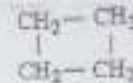
أو



(هذا وكثير من غيره)



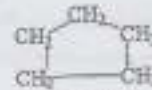
بيوتان حلقى



Cyclobutane



بيوتان حلقى



Cyclopentane



Ethylcyclopropane

الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC

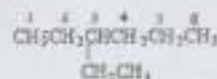
تسمى الألكانات الثلاثة والفرع والمفرقة بالترتيب مجموعة من التواحد التي وضعها الاتحاد الدولي للمهنيين، اللجنة والتأهيلية، التي تعرف بالتواحد: IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry.

وهذه التواحد هي:

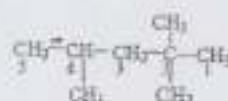
- 1- **مبدأ** - تعد ألكان سلسلة هيدروكربونية مستمرة في السلسلة الهلالية هي المركب الأساسي (الأم) أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فرعا أو بركات.
- 2- **مبدأ** - ترقيم السلسلة الرئيسية من الطرف أو النهاية الأقرب، إلى الفرع الجانبي بحيث يتحدد

الفرع أقل عدد من الأرقام. ويتم البدء في حقلية الاسم بوضع الرقم الذي على الفرع متبوعا بحد قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) - آخر اسم المركب الأساسي . ويتم الاسم بالتتابع من أوله على أن المركب مشبع أما الدروع الألكيلية فحقل منها يخلط بالتتابع إلا كلما يتضح من المثال التالي :



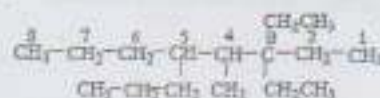
3-Ethyl heptane

إن تمار وجود البدائل التي هي من نوع واحد (كالمجموعات الألكيلية المتشابهة) على طول السلسلة الكربونية الرئيسية ، تستخدم التاميل di ، tri ، tetra ، penta ، وهكذا ، قبل على التكرار أي اثنين ، di ، أربعة أو خمسة ، tri ، ووضوح هذه البدائل يدل عليها بأرقام متسلسلة تشمل بينهما فاصلة ، وهكذا فإن التكرار البدلي نفسه مرتين على ذرة كربون واحدة فيتم تكرر الرقم مرتين معاً يتبع من المثال التالي :



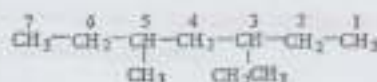
2,2,4-Trimethylpentane

إن التصلب عدة بديلان الكربونية متساوية 2,2,4 على السلسلة الرئيسية فتم تسميتها وفقاً للنظام التالي الأجنبي مثال :



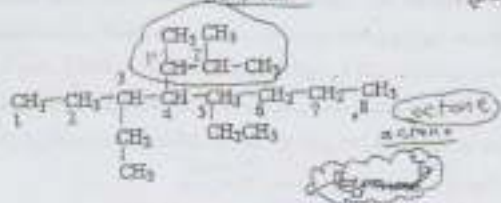
3,3-Diethyl-4-methyl-5-n-propyloctane

عندما تتج مجموعتان فرعان مختلفتان على بعد واحد من مكانا طريقة التسلسل الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولاً في الجهد الثلاثي معاً يلي :



3-Ethyl-5-Methyloctane

في كل من المجموعتين (أو الفرع) سلسلة الخطية ذات أطول أخرى مشبعة فإنه يتم تسميتها
 معها لو كانت مبركراً قائماً بذلك ، إلا أنه ينتهي بالتقطع (ال) بدلاً من التقطع (ane) ، معاً
 أنه يتم ترقيمه ابتداءً من ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الأم مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين
 ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع للتعبير طعماً وتجنب من التباس
 التالي



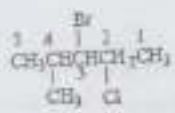
3-ethyl-2-methyl-4-propyloctane

لذا يجب تدليل أخرى على السلسلة الأم لغير مجموعات الأليفاتية (المجموعة)
 على تلك السلسلة يتم ترقيتها عن طريق الحروف الأبجدية ، ويوضح الجدول التالي أسماء (بعض) القلائد
 المجموعة لغير الأليفاتية:

F: Fluoro	NO ₂ : Nitro
Cl: Chloro	NH ₂ : Amino
Br: Bromo	CN: Cyano
I: Iodo	

الاولى

مثال

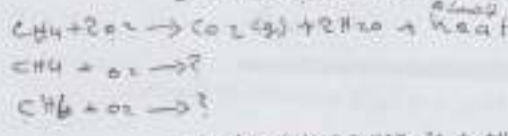


3-bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجب ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كعائل للترتيب المجموعة فإن الأول
 neo- وهكذا، الباء neo- لجزء الحرف الأول يعين الاختيار مفضلة من الحروف اليونانية عند التسمية ،
 أما الحروف أو اليوناني neo- و sec- وهكذا، ك و tri فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار مفضلة من الحروف
 اليونانية .

٢- ٢- ٢- الخصائص الفيزيائية للألكانات :

الألكانات مركبات أبور قابلة للذوبان ، تتميز بانخفاض درجات غليانها متزايدة بالتوالي المتعدية الأخرى ، فالألكانات من C_1 إلى C_4 غازات عند درجات الحرارة العادية ، أما الألكانات من C_5 إلى C_{17} فتتصلب سائلة ، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على 18 تكون في الحالة الصلبة ، أما فيما يتعلق بالذائبة ، فإن الألكانات لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية ، كالهكسان والإيثانول مع محاليلها ، بينما تذوب في المذيبات القطبية التي تفضل على أن (المثل يذوب المثل) والألكانات أقل محاللة في الماء ، إذ تحتوي الألكانات السائلة على شوائب الماء عند محاولة مزجها

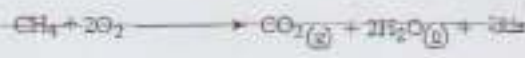


٢- ٢- ٢- الخصائص الكيميائية للألكانات :

تعد الألكانات مواد خامية كيميائية ، لذلك يطلق عليها أحيانا لذلك الهيدروكربونات كالألكانات على جدولها الدوري ، أما تفاعلاتها الرئيسية فهي :

١- الاحتراق combustion :

تتفاعل الألكانات شائعة في ذلك لأن معظم المركبات العضوية - مع بصفة محصورة من الأكسجين لإنتاج ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء ، إضافة إلى كمية من الطاقة



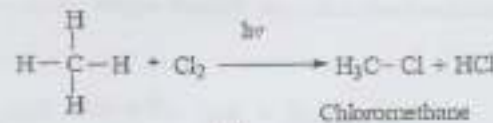
٢- ٢- ٢- الهلجنة Halogenation :

تتفاعل الألكانات (والألكانات العطرية) مع الكلور و Br_2 والبروم و I_2 بوجود أشعة الشمس ، أو بالتسخين لإعطاء هاليدات الألكيل ، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بالكلور أو بروم ، وهنا في الأمثلة التالية :

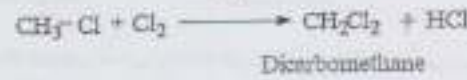
مثال (١) :



مل (٢٢):



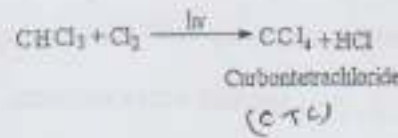
Chloromethane



Dichloromethane



Chloroform



Carbon tetrachloride

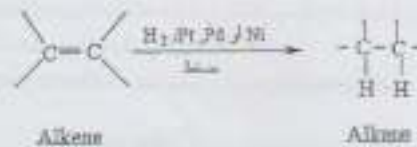
(٢٢٢)

من الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتتغير درجة غليانها ، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة عالية من النقاة بطرق كيميائية مختلفة

أحدنا :

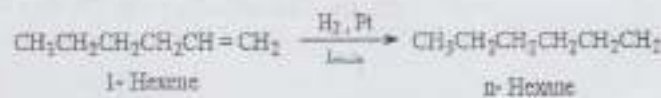
اختزال (مدرجة الأمثلة)

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاتيوم لتعطي الألكانات



Alkene

Alkane

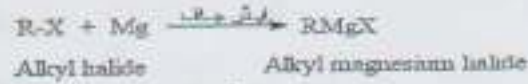


1-Hexene

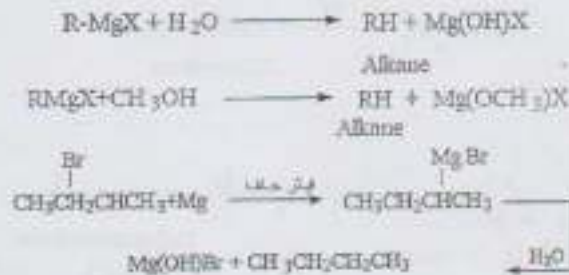
n-Hexane

د- التفاعل جرينارد :

يتفاعل معدن الماغنسيوم مع هاليدات الألكيل ، إلى وجود الإثير الجاف كمذيب ، ليعطي مركبات تسمى هاليدات جرينارد : Grignard reagents . لهذا من أهم المحواشف المتبعة في التفاعلات العضوية



يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو أي مركب يحول ذرة هيدروجين حمضية مثل الكربوهيدرات ليعطي الألكان التالي :



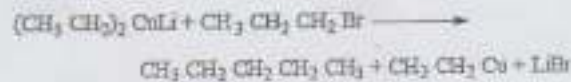
ج- التفاعل فورتز :

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متشابهة متتالية :



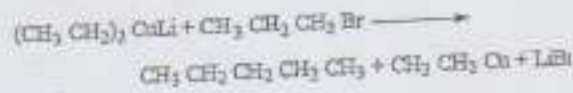
ز- استخدام مركبات النحاس والليثيوم :

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراء اتحاد سلسلتين الكربون متماثلتين أو مختلفتين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثمالي النحاس ، Lithium dialkyl copper (R_2CuLi) .
نفسا ينتج من خلال التفاعلات التالية :



استخدام مركبات الليثيوم والكاليوم

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جزيء الجزيء سلسلتين الكربونيتين متساويتين أو مختلفتين، وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم أو كاليوم الهيدريد النقي،
 $\text{Lithium dialkyl copper (R}_2\text{CuLi)}$ يمكن إنتاجه من خلال التفاعلات التالية :



هذا ويستخدم ليثيوم الهيدريد النقي في التفاعلات التالية :

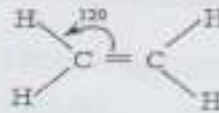


١- ٢- مصادر الألكانات وطرق تحضيرها :

يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسيين للألكانات ، والهيدروكربونات المشكّلة عام ١٩٢٠
 يشكّل البترول أكثر من ٨٠٪ من الغاز الطبيعي ، أما الهيدروكربونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان ،
 أما البترول فهو مزيج من مواد عضوية مختلفة ، وتشكّل الهيدروكربونات معظمها .
 ويتم فصل هيدروكربونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التقطير *Refining* . [١] إن الألكانات العليا
 يصعب ذلك .

٢- الألكينات Alkenes :

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كاربون - كاربون مزدوجة (C=C) .
وتسمى أحيانا بالإنجليزية Olefins ، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n} ، ولأن كهرسالات
الحلقة C_6H_6 + أسيد عضو في عائلة الألكينات هو الإيثين C_2H_2 .



١- ٢- تسمية الألكينات :

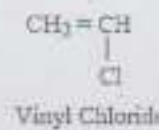
١- التسمية الشائعة :

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية القليلة وذلك باستبدال المشتع
-ane الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني alkane بالمشتع -ylene . ليسمح للمركب الكهربي ،
كما هو موضح في الجدول التالي :

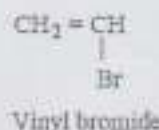
جدول (1-2-2) يوضح طريقة تسمية الألكينات الشائعة .

Alkene (الإنكليزية)	Alkane (الإنكليزية)
Ethylene $CH_2=CH_2$	Ethane CH_3CH_3
Propylene $CH_3-CH=CH_2$	Propane $CH_3CH_2CH_3$
Butylene $CH_3CH_2CH=CH_2$	n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$
B-Butylene $CH_3CH=CHCH_3$	Isobutane $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$
Isobutylene $CH_2=C(CH_3)CH_3$	

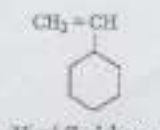
هذا يمكن تسمية للمركبات المشتقة من الألكين $CH_2=CH_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة -
 $CH=CH_2$ اسم مجموعة الفينيل (Vinyl group) كما يلي :



Vinyl Chloride

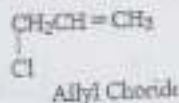


Vinyl bromide



Vinyl Cyclohexane

من المجموعة الثالثة من البرينين $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ضمن مجموعة البيل (allyl group) مثال :



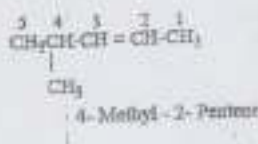
ج : التسمية النظامية IUPAC :

عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد أيضا تلك صعوبة تسميتها ، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام إيوانك للتسمية IUPAC (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درستناه في حالة الأحماض ولهم هذه التسمية يسكن الباع الخطوات التالية :

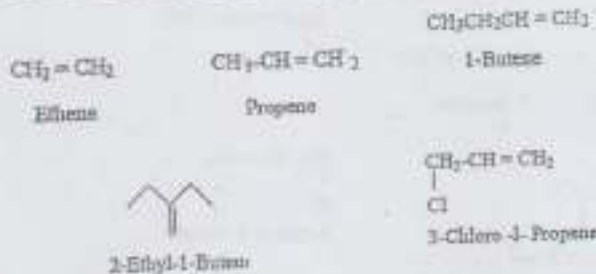
(1) اختيار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثلاثية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).
(2) لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال اللبنة -ene - الموجودة في نهاية اسم المركب الأحادي بالنهاية -ene.

(3) ترقيم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثلاثية ، يقضى القدر عن المجموعات الفرعية التي تسعد مقامها بعد تحديد مواضعها.

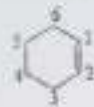
حيث إن الرابطة الثلاثية تربط بين ذرتي كربون برقمين متتاليين ، فإنه يتم اختيار أقل الرقمين عدداً لبدء ترقيم السلسلة ، سكاما يوضح من المثال التالي :



أمثلة أخرى لتوضيح الخطوات السابقة :



تتم تسمية الحلقات الأليفاتية بحيث تتبع الرابطة الثلاثية بين ذرات الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين وصيغة العامة ، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم . وعند وجود بديل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطى للمجموعة البديلة أصغر الأرقام.



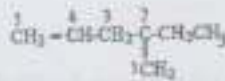
Cyclohexene
(1-Cyclohexene)



3-Methylcyclohexene
(6-Methylcyclohexene)

لنستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ... للدلالة على عدد الروابط المتشعبة وذلك قبل المقطع -ene-

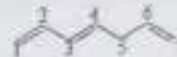
مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثلاثة في السلسلة (التي عدد ممكن طبقا سبق أن أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة).



2-Ethyl-1,4-Pentadiene



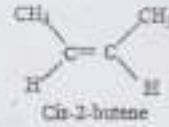
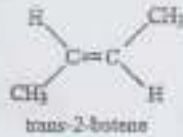
1,3-Cyclopentadiene



1,3,5-Heptatriene

إضافة إلى ظاهرة التشكل المتناهي للوجود في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة طبقا في 1-butene و 2-butene) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فمثلا

متشاكلان غلبسيان للبركيب 2-butene وهما :



فلندما نطوفن المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه ، يسمى البركيب (cis - منيس) ، وعندها تكونان في اتجاهين متعاكسين يسمى البركيب (أو المتشاكل) تراس trans ، والمتشاكلان منيس وتراس مركبان متماثلان ، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية ، درجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ م° درجة غليان trans-2-butene ٤٠ م° .

٢- ٣- ٢- الخواص الفيزيائية للألكينات :

لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات لتقارب لها في الوزن الجزيئي ، في درجات غليانها ونقائنها ، فهي مع الألكانات لا تذوب في الماء ، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالهكسان والبنزين والايثر وزيت كالكاليد القطريون ، وهناك اختلاف بين الألكينات والألكانات ، وهو أن الألكينات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما لا تذوب الألكانات في هذا الحمض .

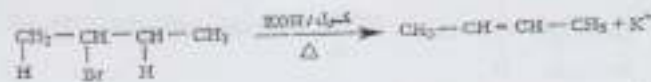
٢- ٢- طرق تحضير الألكينات :

تحضر الألكينات بطريقتين رئيسيتين في المختبر وهما :

١- اقتزاع الماء من المصقول :

عند تسخين الأثير ، يوجد كمية قليلة من H^+ من حمض H^+ ، وينتشر الحمض استعمالا في هذا الغرض في حمض الكبريتيك H_2SO_4 وحمض الفوسفور H_3PO_4 .

ولذا نرى فتاح مالمو أورد وجهي إلى شكري: "تخمين ، فإن الإنجليز الأسبق استولوا على الناتج الأمريكي ، فعلمنا في الخمسينات ، ولذا التالي يوضح ذلك :



٢ - يوم الثلاثاء

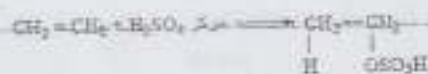
٦ - يوم الاثنين الموافق ١٢/١٢/١٤٣٥هـ



١ - بولان (د کابل ولسوالۍ)

١. إضافة حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 البارد:

يشترك المحقق في إجراء مقدمات الاستقبال الهندسية ، بينما لا تتفاعل الأمثلات مع هذا المحقق ، ويتم عمل هذا التفاعل في التحويل بين الأمثلات والإحصائيات وتتميز الإضافة (الاعتدال) بالمتوسطات.



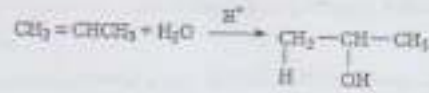
كلية دار العلوم

4. البلمرة Polymerization

تختلف جزئيات الإلكتروليت إلى بعض - وتحت ظروف معينة - لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عالٍ تسمى بوليمرات (polymers). وللبوليمرات استعمالات كثيرة جداً لا يتسع المجال للتحدث عنها ، إلا يستأنف الطالب الرجوع إلى مكتب متخصص في هذا المجال .

إضافة الماء Hydration :

يضاف الماء إلى الألكين بوجود كمية قليلة من الحمض H^+ لإنتاج الكحول ، وتسمى الإضافة إضافة ماركونيكوف.



CH₃CH₂CH₃

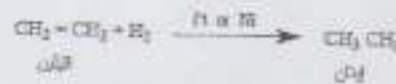
2- بروبانول

1- 2- 3- إضافة الألكينات :

التفاعل الرئيس للألكينات هو تفاعل الإضافة ، لأنها مركبات غير مشبعة . وتسمى الإضافة إلى الرابطة ، ومن أهم تلك التفاعلات ما يلي :

1. الهدرجة Hydrogenation :

يضاف الهيدروجين إلى الألكين بوجود Pt أو Pd أو Ni كعوامل حفازة (Catalysts) لإنتاج الألكان.



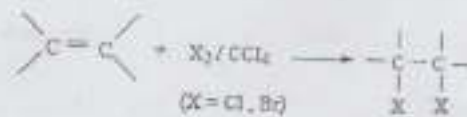
وبهذا التفاعل ، تتضاف ذرة هيدروجين إلى إحدى ذرتي الرابطة المزدوجة ، وتتضاف ذرة

الهيدروجين الأخرى إلى الطرف الأخر من الرابطة المزدوجة

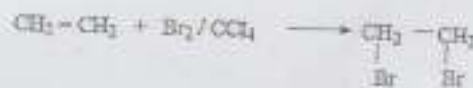
2. الهلجنة Halogenation :

يضاف الكلور أو البروم للألكين في مذيب خامل إلى الألكين لإنتاج الهاليد الهالوجيني أو الهاليد البرومي

المعادل

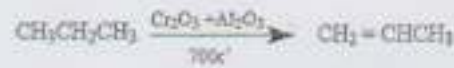


(X = Cl, Br)

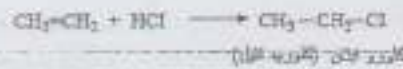
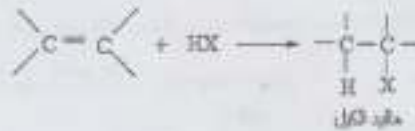


ثاني : تلمير الإيثان في الصناعة :

يحضر الإيثان في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء الثلث Naptha fraction الناتجة من تلمير البترول ، ويمكن أن يحتوي على المحاليل المستوية المباشرة تحتوي على 1- 10 ذرات ميثيلين ويمكن هذا بواسطة البخار في الأنايب مسطحة على درجة حرارة 700- 900 °C ، والإيثان الناتج يثنى بواسطة التلمير التجزيئي .
يحضر الإيثان في المساقع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية .
يحضر الهيدروجين من البرون بواسطة الحرارة العالية ويوجد ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) تتفاعل مساعد ،
وسواء من التلمير البتولي .



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



وفي حالة إضافة هاليدات الهيدروجين إلى المثلين غير متماثل ، فإن ذرة الهيدروجين تضاف إلى الكربون الرابطة للذرة ، التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين ، وهو ما يعرف بقاعدة ماركوفايف Markovnikov's Rule نسبة إلى العالم الروسي ماركوفايف.

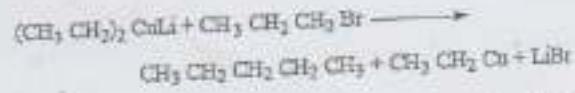


إيثان

2 - كلوروبروبان

٢- استخدام مركبات النحاس والليثيوم :

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



هذا ويحضر ليثيوم الهاليد النحاس وفقا للمعادلة التالية :

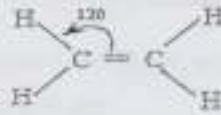


١- ٢- مصادر الألكانات وطرق تحضيرها :

بعد البترول والغاز الطبيعي للمصدرين الرئيسيين للألكانات ، والهيدروكربونات بتشكيل عام . لا يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪ من الغاز الطبيعي ، أما المستويات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان . أما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة ، وتشكل الهيدروكربونات مشددا .
 ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التقطير Refining . إلا أن الألكانات القليلة يصعب ذلك .

٤- الألكينات Alkenes :

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة بترين - حقيقيين مزدوجة (C=C) ، وتسمى أيضا بالهيدروكربونات olefin ، والمجموعة العامة للألكينات غير المشبعة هي C_nH_{2n} ، وللالكينات الحلالية C_nH_{2n-2} ، وأبسط عضو في عائلة الألكينات هو الإيثين C_2H_4 .



١- ٢- ٣- تسمية الألكينات :

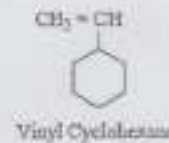
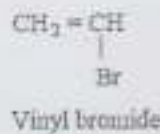
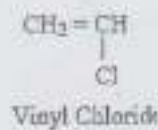
١- التسمية الشائعة :

تستخدم التسمية الشائعة في عالم الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواضحة وذلك باستبدال الشفع -ene الذي يقع في نهاية اسم المركب الأليفاتي alkane بالشفع -ylene ، ليصبح المركب الهيدروكربوني .
مثلا هو موضح في الجدول التالي :

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

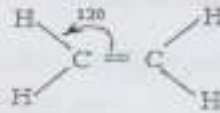
الإليفين Alkene	الأليفات Alkane
Ethylene $CH_2=CH_2$	Ethane CH_3CH_3
Propylene $CH_3-CH=CH_2$	Propane $CH_3CH_2CH_3$
Butylene $CH_3CH_2CH=CH_2$	
B-Butylene $CH_3CH=CHCH_3$	n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$
Isobutylene $CH_3-CH=CH_2$ CH_3	Isobutane $CH_3-CH-CH_3$ CH_3

هذا ويمكن تسمية المركبات المشبعة من الأليفين $CH_2=CH_2$ بأسماء شائعة ، حيث تسمى مجموعة - $CH=CH_2$ اسم مجموعة فنيل (Vinyl group) معنا يان :



٤- الألكينات Alkenes :

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كحرون - كحرون مزدوجة (C=C) ،
وتسمى أحيانا بالهيدروكربونات *olefin* ، والمجموعة العامة للألكينات غير المشبعة هي C_nH_{2n} ، ولألكينات
الحلالية C_nH_{2n-2} ، وأبسط عضو في عائلة الألكينات هو الإيثين C_2H_4 .



١- ٢- ٣- تسمية الألكينات :

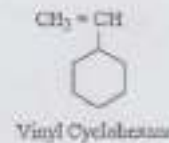
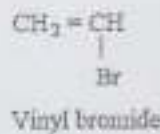
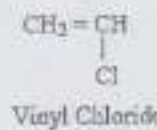
١- التسمية الشائعة :

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواضحة وذلك باستبدال الشلح
-ane الذي يقع في نهاية اسم المركب الأليفاتي alkane بالشلح -ene ليصبح المركب الهيدروكربوني .
مثلا هو موضح في الجدول التالي :

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

الإليفاتين Alkane	الأليفاتين Alkene
Ethylene $CH_2=CH_2$	Ethane CH_3CH_3
Propylene $CH_3-CH=CH_2$	Propane $CH_3CH_2CH_3$
Butylene $CH_3CH_2CH=CH_2$	n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$
B-Butylene $CH_3CH=CHCH_3$	Isobutane $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$
Isobutylene $CH_3-CH(CH_3)=CH_2$	

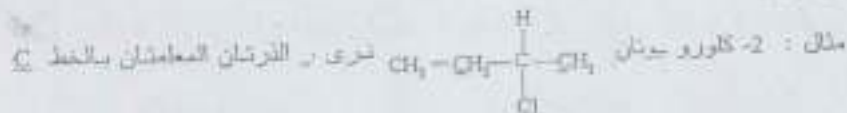
هذا ويمكن تسمية المركبات المشبعة من الأليفاتين $CH_2=CH_2$ بأسماء خاصة حيث تسمى مجموعة -
 $CH=CH_2$ اسم مجموعة فينيل (Vinyl group) هكذا ياتي :



(2) القاعدة الثانية :

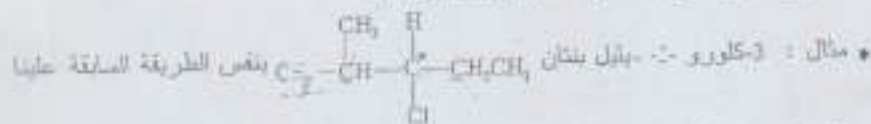
إذا كانت المجموعات المتصلة بذرة الكربون C^* أكثر تعقيداً من الحالة الموجودة في القاعدة الأولى .

أي إذا كانت بعض الذرات متساوية C, C مثلاً في مجموعتي الكيل مختلفتين على سبيل المثال ، فإننا نذهب إلى الذرات التي عليها في المجموعتين ونقارنها حتى نصل إلى أولوية .



هما نفس ذرة الكربون ولهما نفس الأولوية ، لذلك لا بد من مقارنة الذرات الأخرى في مجموعة CH_3 مع ذرات في مجموعة CH_2-CH_3 كالآتي :

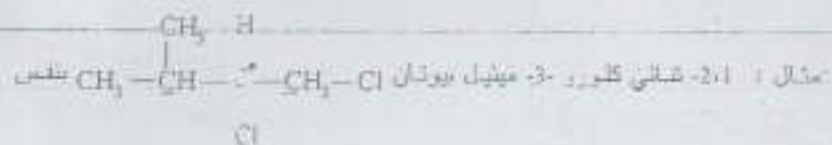
في مجموعة الميثيل نجد أن ذرة الكربون C متصلة مع ثلاث ذرات هيدروجين H, H, H بينما في مجموعة الميثيل فإن ذرة الكربون C متصلة بذرتي هيدروجين مع ذرة كربون C, H, H ، ولذلك إذا حلقنا الذرات المتساوية نجد الفرق ونستطيع إعطاء الأولوية ، حيث بعد حذف ذرتي هيدروجين من الطرفين يبقى لدينا H و C ونعلم أن الكربون له الأولوية ، لذلك فإن مجموعة الميثيل لها أولوية على مجموعة الميثيل وتكون الأولوية في هذا المركب H, Me, Et, Cl .



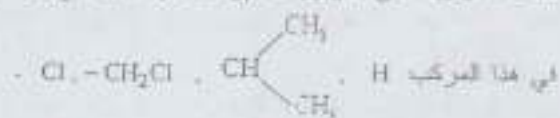
مقارنة مجموعة الميثيل بمجموعة الأيزوبروبيل كالآتي :

في مجموعة الميثيل تتصل ذرة الكربون C بذرتي هيدروجين وذرة كربون H, C, H بينما في مجموعة الأيسوبروبيل تتصل ذرة الكربون C بذرتي كربون وذرة هيدروجين C, H, C وعند حذف الأتيمي المتشابهة ، تبقى ذرة كربون في مجموعة الأيسوبروبيل مقابل ذرة هيدروجين في مجموعة الميثيل ، وذرة الكربون لها الأولوية .

إذاً مجموعة الأيسوبروبيل لها الأولوية على مجموعة الميثيل ، وتكون الأولوية في هذا المركب $H, Et, isopropyl, Cl$.



الطريقة يجب ان نقرن المجموعتين $\text{CH}_3 - \text{CH} -$ و $\text{CH}_2 - \text{Cl}$ نجد انه في مجموعة ايسوبريل فان ذرة الكربون تتصل بـ $\text{C} - \text{H}$ كما ذكرنا في المثال السابق وان في المجموعة $\text{CH}_2 - \text{Cl}$ فان ذرة الكربون تتصل بـ $\text{H} - \text{H}$ و Cl له الاولوية على الكربون لذا فان المجموعة $\text{CH}_2 - \text{Cl}$ له اولوية ويكون الترتيب

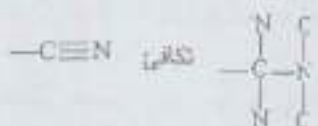


(3) القاعدة الثالثة :

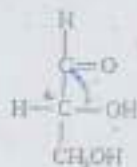
عندما تحتوي المجموعات المتصلة بذرة الكربون الكيرالية * على روابط ثنائية او ثلثية $(\text{C}=\text{C})$ ، $(\text{C}=\text{O})$ ، $(\text{C}=\text{N})$ او $\text{C}\equiv\text{N}$ - ونشأ . عندما يعتبر ان الذرات المكونة للرابطة ثنائية مضاعفة مرتين ، والذرات المكونة للرابطة الثلاثية مضاعفة ثلاثة مرات كما هي :



كافئ



مثال : في مركب حمض الليمون



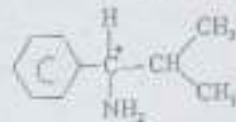
الأولوية تعطى مجموعة OH - بسبب أن ذرة الأكسجين لها أعلى عدد ذري، ولكن

الاختلاف يأتي بين مجموعة $\text{C}=\text{O}$ - ومجموعة CH_2OH - ويمكن اعتبار $\text{C}=\text{O}$ - تعادل $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ وتكون ذرة الكربون متصلة مع $\text{O}, \text{O}, \text{H}$.

والأما في المجموعة CH_2-OH - فإن ذرة الكربون متصلة مع $\text{H}, \text{H}, \text{O}$ ولو

حذفنا الذرات المتشابهة لبقى عدداً 3، مقابل H لذلك فإن مجموعة $\text{C}=\text{O}$ - لها

الأولوية وتكون الأولوية في هذا المركب كالآتي : $\text{H}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{C}=\text{O}, \text{OH}$ -
مثال : 1- أمين، 2- ميثيل، 3- إيثيل، 4- بروبيل



إن مجموعة الأمين NH_2 - لها الأولوية .

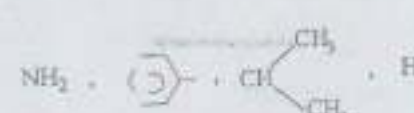
والمقارنة الآن بين إيثيل C_2H_5 - ومجموعة الأيزوبروبيل $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - حيث كما

شاهدنا في الأمثلة السابقة في مجموعة الأيزوبروبيل تصل ذرة الكربون 3، $\text{C}, \text{C}, \text{C}$.

بينما في مجموعة إيثيل C_2H_5 -



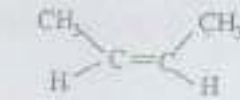
تتصل ذرة الكربون 3، $\text{C}, \text{C}, \text{C}$ - ولذلك لها الأولوية ويكون الترتيب في هذا المركب كالآتي :



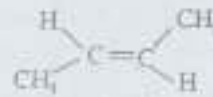
استخدام الاصطلاحين E - Z لمركبات سيس - ترانس

: E - Z Convention for Cis - trans Isomers

كما مر معنا في فصل الألكينات أنه يوجد مركبات متماثلة cis - trans حسب تشكيل الذرات أو المجموعات حول الرابطة الثنائية (C = C) مثلاً :



سيس - 2-بوتين



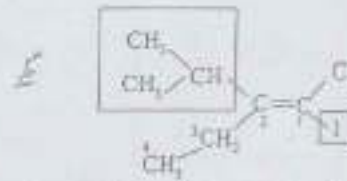
ترانس - 2-بوتين

وهذا النوع من التماثلات يحدث عندما يكون متصل بكل ذرة كربون مجموعتان أو ذرتان مختلفتان ولكن يجب وجود شيء متماثل على ذرتي الكربون لكي نقارنه ببعض كما في المثال السابق كل ذرة كربون (C = C) متصلة بذرة هيدروجين ، أو بمجموعة الكيل ونحن نقارن إذا كانت هاتين الذرتان أو المجموعتان في اتجاه واحد أو اتجاه مختلف (متعاكس) بالنسبة للرابطة الثنائية لكي نقرر إذا كان المركب سيس Cis أو ترانس Trans ولكن إذا كانت كل المجموعات مختلفة كما في المثال



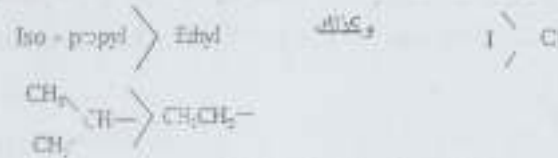
فلن نستطيع أن نقدر إذا كان المركب Cis أو Trans لأنه لا يوجد ذرات متماثلة (متساوية) على جانبي الرابطة الثنائية لكي نقارنها . وقد اتفق العلماء على أنه في مثل هذه الحالات لا بد من استخدام المصطلح (E) بدلاً من Cis - Trans .

ويتم ذلك بواسطة تعيين الأولوية للمجموعات أو الذرات المتصلة بذرتي الكربون (C = C) ثم نعطي الأولوية لكل مجموعتين أو ذرتين متصلتين بذرة كربون ، ويدها إذا كانت المجموعتان أو الذرتان ذات الأولوية الكبرى في اتجاه واحد أو اتجاهين متعاكسين بالنسبة للرابطة الثنائية ، فإذا كانا في اتجاه واحد أعطي المركب الرمز Z ، وإذا كانت في اتجاهين متعاكسين أعطي المركب الرمز E .
مثال : في المركب

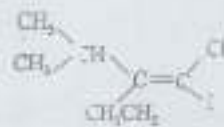


3-كلورو - 2-ميثيل - 2-بنتين

تتم الأولوية على كل ذرة كربون كما يلي :



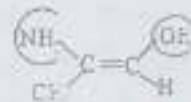
ونرى ان آل مجموعة أو ذرة ذات الأولوية لعالية وضعت في مربع . وبما انهما في
اليمين متضادين بالنسبة لرابطة الثنية $C=C$ في المركب يتخذ الرمز (E) ويكون اسم
المركب



E-1-chloro-1-iodo-2-Isopropyl-1-butene

E-1-كلورو-1-ايودو-2-بروبيل متشعب-1-بيوتين

مثال :



1-هيدروكسيد-2-امينوبروبين

نرى ان الأولوية انخفضت لمجموعة OH ، ومجموعة NH_2 وهما في اتجاه واحد
بالنسبة للرابطة الثنائية لانه يأخذ المركب الرمز (Z) .
ويكون اسمه (Z-1-hydroxy-2-amino-propene)
Z-1-هيدروكسيد-2-امينوبروبين ، وهكذا ...

المركبات التي تحتوي على أكثر من ذرة كربون كيرالية :

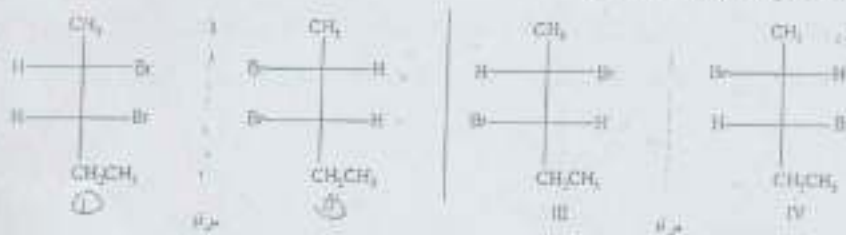
يوجد مركبات تحتوي على أكثر من ذرة كربون كيرالية

مثال : 2،3-ثنائي برومو بتان والذي يحتوي لذتي كربون كيراليتين . وكذلك سكر الينتوز
الذي يحتوي على ثلاثة مراكز كيرالية .



ولما كان كل مركز كيرالي يمكنه أن يعمل بشكل لثلاثي أو معصوماته في الفراغ أما مع عقارب الساعة (R) أو ضد عقارب الساعة (S) أي أنه لكل مركز كيرالي يوجد تشكيلين ، إذا فإن عدد التشكيلات الممكنة هي (2^n) والرقم 2 هو عدد التشكيلات و n هو عدد المراكز الكيرالية في المركب .

كما يسرى في رسم هذه الأشكال :



إن الأربعة أشكال عبارة عن متشكلات فراغية Stereoisomers ولكن نجد أن زوج المتشكلات (I, II) هما عبارة عن صورة في المرآة لبعضهما البعض لذلك لا ينطبقان ويسميان (Enantiomers) .

كذلك الحال بالنسبة للزوج (III, IV) هما صورة في المرآة أيضاً ولكن إذا قمنا بتشاكل أو التماثل مع المتشاكل III نجد أنهما لا يكونان صورة في المرآة لبعضهما . بالرغم من كونها متشاكلان فراغيين لنفس المركب وهذا النوع من التشاكل الفراغي عندما لا يكون المتشاكلان صورة لبعضهما يسمى Diastereomers .

وكذلك الحال بين II ، III أو (II) ، (IV) ويختلف الدياستيريومرات في خواصهما اختلافاً كبيراً غير ذلك الموجود في التماثل أن Enantiomers حيث كان الاختلاف في اتجاه الحراف الضوء المستقطب فقط .

أما في حالة الدياستيريومرات فإن الاختلاف الكبير حيث الاختلاف في معدل سرعة التفاعلات الكيميائية فأحدهما أسرع من الآخر .

أما الاختلاف في خواصهما الفيزيائية فتتباين حيث يختلفان في درجة الانصهار ، ودرجة الغليان ومعامل الانكسار للضوء العادي ، ودرجة الذوبان في سوائل معينة ، والكثافة ... الخ .

وكذلك بالنسبة للضوء المستقطب فدياستيريومرات لهما انحراف للضوء مختلف ، فقد يكون في نفس الاتجاه (عكس التماثل) . وقد يكون في اتجاهين مختلفين وقد يختلفان في القيمة أيضاً ، فبممكن أن يكون أحدهما فعال في حرف مسار الضوء المستقطب والآخر ليس له نشاط ضوئي على الإطلاق .

وعلى ضوء هذه الاختلافات الكبيرة في خواصهما الفيزيائية يمكن فصلهما بسهولة إلى أزواج متعززين وليس أيسر ومزات

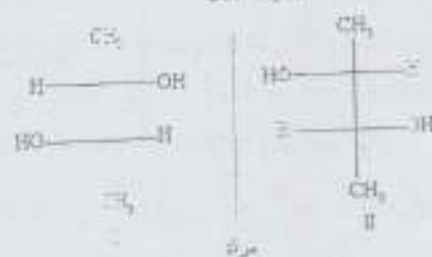
مثال : إذا كان هناك اختلاف في درجة الغليان يمكن أن يفصل بالتقطير . إذا كان هناك اختلاف في التوبان يمكن فصلها بإحدى البلورة التجزئية Fractional recrystallization . إذا كان هناك اختلاف في الشكل الفرازي يمكن فصلها باستخدام الكروماتوغرافيا .

مثال : 2-3. ثنائي كلوروسال ، يمكن فصل المتشكلات الأربعة إلى جرتين بواسطة التقطير التجزئي لأنه يوجد اختلاف في درجة الغليان . ينتج عن ذلك أن كل زوج من المتشكلات Enantiomers يتفصل لوحده I & II و أيضاً III & IV وبهذا يفصل كل مركب على حده . استخدام مواد كيرالية للتفاعل مع متعززين معينين الآخر .

مركبات ذات الشكل ميزو Meso Structures :

في بعض المركبات المحتوية على مركزين كيراليين يمكن أن يكون هناك فقط ثلاث متشكلات فرعية Stere-isomers وليس أربعة . كما في المثال التالي

2-3. ثنائي هيدروكسي بوتان $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ حيث يمكن أن يكون المتعززين

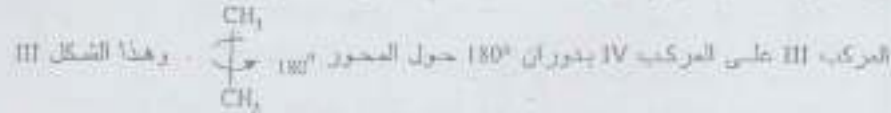


وهذا لا يطبقان على بعضهما وذلك كل واحد منهما يكون له تشطه الضوئي عكس الآخر . ولكن لو رسمنا الشكل الثالث والرابع (الرمي)



نجد ان المعياران III-IV ينطبقان على بعضهما ولذلك لا يوجد في الواقع سوى

مركب واحد هو III وان المركب IV هو نفسه III اي انه غير موجود ويمكن ان ينطبق

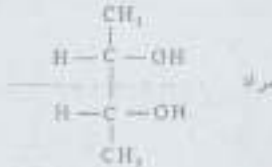


يعرف باسم ميزو Meso Structure وهو عديم النشاط الضوئي لانه ينطبق على صورته في المرآة.

ويمكن تمييز مركب الميزو بسهولة حيث ينطبق نصفه الاعلى على نصفه الاسفل بسبب

ان المجموعتان $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ على طرفي المركب متساويتان عكس ما كان عليه الحال في

مركب ديلستيرمر حيث كانت هاتان المجموعتان مختلفتان $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_3$.



نجد ان مركب الميزو يكون نفسه الاعلى صورة في المرآة نصفه الاخر.

المتشاكلات المتعددة في الألكانات Conformational Isomers in Alkanes :

نظراً لان مركبات الألكانات مشبعة فإن حرية الحركة حول الرابطة $\text{C} - \text{C}$ مسموح

بها ويمكن تشكيل عدة متشاكلات (Isomers) يمكن لكل منها ان يتحول الى الاخر بواسطة

الدوران البسيط حول الرابطة $\text{C} - \text{C}$ ولذلك سميت بتشاكلات متعددة لانها تعدل نفسها

ببدمرر الوصول الى الوضع الاكثر استقراراً ، اي اقل طاقة .

مثال : في مركب الايثان $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ حيث يمكن الدوران حول رابطة $\text{C} - \text{C}$ اذا

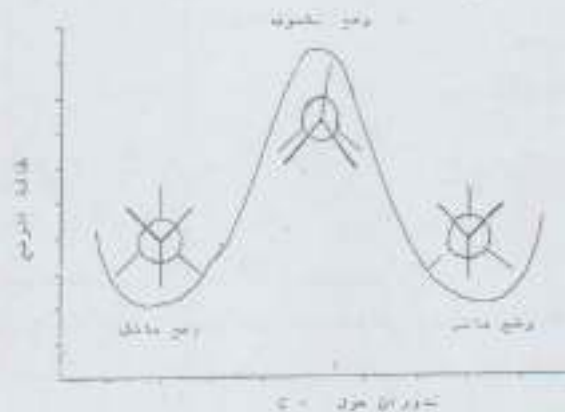
يمكن ان يتشكل اكثر من متشاكل ، ولو نظرنا الى المركب من خلال احد رتيي الكربون ونأيس من ناحية جانبية لكان منظر المركب كالآتي :



ويستمر الدوران حتى يحدث انكسار لشدة مطابقة الشكلين السابقين . وهذه التشكلات التي يمكن لأي منها التحول للآخر يدوران حول رابطة أحادية تسمى (Conformation) أو تشكيلة متبدلة .

بمسبب تناظر فإن وضع الكسوف يكون أقل استقراراً ولهذا تتركز طاقته أعلى قليلاً من الوضع المائل الأكثر استقراراً .

ربما أن طاقة التنشيط لحثوث الدوران بسيطة (7 kcal / mol) (3) فهي تؤخذ عن المحيطة الموجودة به هذا المركب .

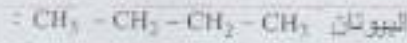


مثال : جزيء بروبان يمكن أن يعمل بنسب الطريقة حيث يمكن اعتباره مشتقة من إيثان حيث استبدلت ذرة هيدروجين بمجموعة ميثيل $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

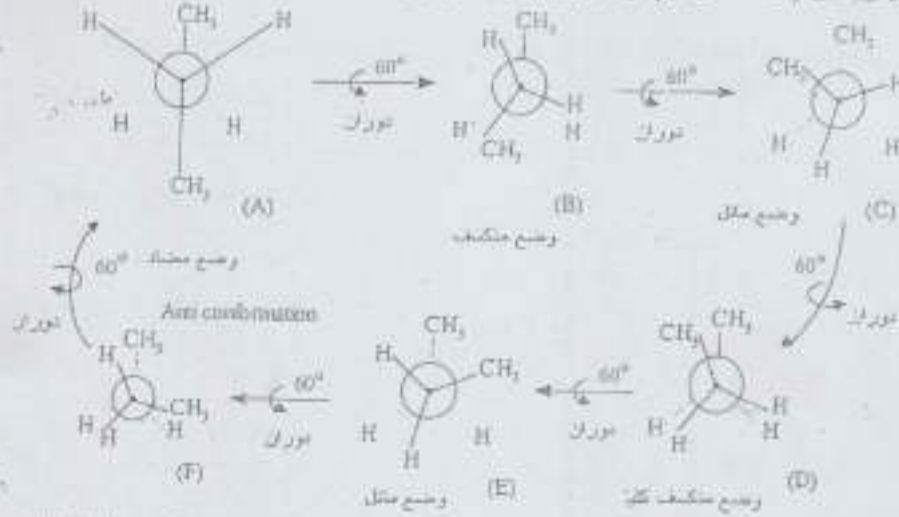


يمكن أن يحدث الدوران هنا حول رابطتين $\text{C}-\text{C}$ حيث يمكن أن يحدث C_1-C_2 أو C_2-C_3 وكذا يؤدي إلى نفس النتائج السابقة ، أي أن الوضعان (وضع الكسوف ، والوضع المائل) مما الوضعان الناتجان .

وطاقة التنشيط لهذا الدوران أيضاً قليلة وهي أعلى قليلاً جداً من حالة الإيثان ، ويمكن الحصول عليها من المحيط أو الوسط الموجود به المركب .



ويمكن ان يمثل جزيء البيوتان كما لو كان جزيء ايثان استبدل منه ذرتي هيدروجين (واحدة من كل ذرة كربون) بمجموعة ميثيل . ويكون له الاشكال التالية :



نرى ان البيوتان له ستة اشكال النعش منها متشابه ولكن اربعة منها مختلفة وهي الاشكال A , B , C , D . اما الشكلان (E) و (F) فهما مكرران للشكلين (C) و (B) على الترتيب رغم انهما شكلان يمتد ذلتهما ولهما وجود فعلي حقيقي .

ويمكن ان نعمل منحنى الطاقة Energy Diagram كما يلي :
حيث يكون الوضع المضاد (A) اقلها طاقة واكثرها استقراراً ويكون وضع الكسوف الكلي (عندما تقرب المجموعتان CH_3 من بعضهما كما في D) اكثرها طاقة واقلها استقراراً .



ويرد في الموز تمثل الاشكال الواردة قبل قليل .

التشكلات في مركبات الالكانات الحلقية :

قد كان معروفا لدى الكيميائيين ان مركبات الالكانات الحلقية موجودة منذ حوالي مائتي عام . ولكن احجام هذه الحقات لم تكن واضحة لديهم . وبالرغم من ذلك فإن المركبات ذات الحقات الخماسية والسادسية كانت معروفة لديهم . ولكن الحقات الاصغر من ذلك و اكبر لم يكن قد تم تحضيره بعد ، مثل البيوتان الحلقي والبيوتان الحلقي .

وقد اقترح الكيميائي الالماني تشارلز فون باير Adolf Von Baeyer نفساً نظرياً لذلك حيث ان المركبات الحلقية يكون فيها التجهيز غير طريقة (sp) فلها تقصير ان يكون شكل المركب هرمياً رباعياً Tetrahedral حيث تكون الزوايا فيه 109° . لذلك فإن لمركبات الحلقية الصغيرة والكبيرة سوف تكون فيها زوايا مضغوطة بشكل كبير وتكون قيمته اما اقل بكثير من 109° او اعلى بكثير وهذا يتطلب جهد وتوتر عالين مما يؤدي الى عدم إمكانية تكوين هذه المركبات اصلاً .

وقد بنى فرضيته هذه على اساس ان هذه المركبات الحلقية معتمدية Planar Molecules وهذا افتراض صحيح في مركب البيوتان الحلقي وصحيح الى درجة كبيرة في مركب البيوتان الحلقي ولكنه غير صحيح عند الاطلاق للمركبات ذات الحقات الاكبر حيث ان هذه المركبات غير مستوية ولها محور ثلاث كربون فوق مستوى المركب (اي بمعنى ان المركب يوجد على شكل مجعد Puckerred) وهذا يخفف من التوتر الممكن حدوثه بسبب ضغط زوايا المركب حسب فرضية ان المركب مستوي .

فمثلاً : مركب البروبان الحلقي Cyclopropane يوجد على شكل مستوي . انه يتكون من ثلاثة ذرات كربون ولا يمكن ان توجد على شكل غير مستوي .

وسلك تكون زوايا فيه 60° وبما يكون المركب مضغوط لزوايا وبه توتر عالي حيث تقل قيمة الزوايا فيه عن الهرم الرباعي بمقدار $49^\circ = 60^\circ - 109^\circ$ وهذه قيمة توتر عالية جداً .

يكون المركب على هذا الاسس غير مستقر نسبياً مقارنة بالبروبان غير الحلقي وهذا واضح من رغبة البيوتان الحلقي في التفاعل اكثر من البيوتان غير الحلقي .

كذلك فإن مركب البيوتان الحلقي تكون فيه الزوايا 90° حسب افتراض باير وبذلك يكون به توتر عالي ايضاً سببه للضغط الزوي بمقدار $9^\circ = 90^\circ - 109^\circ$.

كذلك البنزين الحلقي تكون فيه الزوايا 108° وهذا به توتر وضغط للزوايا قليل جداً

او شبه معدوم حيث قيمة هذا التوتر تكون $1^\circ = 108^\circ - 109^\circ$.

أما في مركب الهكسان الحلقي فتكون زوايا 120° وبذلك تكون هذه الزوايا مستقيمة أي تزيد عن القيمة الزوالية في الهرم الرباعي بمقدار $11^\circ = 120^\circ - 109^\circ$ وهذا أيضاً بسبب التوتر لهذا المركب . وفي حالة الهكسان الحلقي حيث الزوايا تأخذ القيمة 128° في التوتر فيها يكون $19^\circ = 128^\circ - 109^\circ$ وهكذا كلما ازداد حجم الحلقة ازداد التوتر . وعليه فإن المركبات ذات الحلقات الكبيرة لا يمكن أن تتكون من حيث مبدأ ، شعاعاً لفرضية باير .

إن هذه الفرضية في معظمها خافت لأنها تستند على أساس أن المركبات هذه مستوية كما ذكرنا سابقاً . وهذا غير صحيح على الإطلاق . ونحن نعلم أن المركبات الحلقية بأحجامها المختلفة من ثلاث ذرات كربون (مركبات حلقية ثلاثية) إلى ثلثين ذرة كربون وأكثر موجودة ومعروفة ويمكن تحضيرها .

ولكن فرضية باير كانت صحيحة - نسبة للدرومان الحلقي والسيكلان الحلقي اللذان يمثلان من توتر واجهاد عالين بسبب انحناء الزوايا .

قياس مقدار التوتر في المركب الحلقي بواسطة حرارة الاحتراق :

يمكن قياس مقدار التوتر في المركب بواسطة قياس الطاقة الكلية في المركب ومقارنتها بالطاقة المنطلقة من مركب افتراضي عديم الجهد والتوتر .

ولفرضية ذلك يمكن تعيين حرارة الاحتراق للمركب Heat of combustion وهي كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق المركب كلياً في جو كافٍ من الأكسجين . وبما أن هذه المركبات الحلقية تحوي مجموعات $-CH_2-$ فقط فإن حرارة احتراقها يمكن أن تمثل بالمعادلة الآتية :



وكما احتوى المركب على طاقة توتر Strain Energy كلما كانت الطاقة المنطلقة منه عند احتراقه كبيرة .

وأولنا مركبان متماثلان (isomers) اختلفا به توتر أعلى من الآخر . لأن المركب المحتوي على توتر أعلى سوف تكون طاقته احتراقه أعلى من الآخر وذلك بسبب الطاقة الإضافية التي يسببها التوتر .

وبما أن هذه المركبات الحلقية مختلفة في حجم حلقاتها إذا لا يمكن مقارنة حلقة كبيرة بحلقة صغيرة ولكن يمكن مقارنة الحرارة المنطلقة لكل وحدة $-CH_2-$ وبهذا لا يكون حجم الحلقة مهماً في هذه المقارنة .

وبدراسة العديد من هذه المركبات الحلقية توصل الكيميائيون إلى النتائج الآتية :

- أولاً : أن فرضية باير ليست صحيحة تماماً .
 - ثانياً : أن مركب البروبان الحلقي ومركب البيوتان الحلقي بهما توتر حلقياً لكل منهما .
 - ثالثاً : أن مركب البنزين الحلقي به توتر آخر مما كان متوقفاً تبعاً لفرضية باير .
 - رابعاً : أن مركب الهكسان الحلقي خالي تماماً من التوتر وهذا تكسر عما كان متوقفاً .
 - خامساً : بالنسبة للمركبات الحلقية المحتوية على أكثر من ستة ذرات كربون فإنه لا يوجد ازدياد منتظم في مقدار التوتر كما كان متوقفاً حسب فرضية باير .
 - سادساً : المركبات الحلقية المحتوية على 14 ذرة كربون أو أكثر خالية من التوتر تماماً .
- هذه النتائج تثبت خطأ فرضية باير وتسبب كما نذكرها هو أن هذه الفرضية تعتبر هذه المركبات مسطحة أو مسطحة .

وفي الواقع فإن معظم هذه المركبات تحت أشكال ثلاثية بعد Three - dimensional conformations .

وبهذا يمكن للزوايا أن تتأقش الوطئ لتوتر وتغرب جداً من قيمة الزوايا في الهرم الرباعي المثالي .

وبالرغم من ذلك فإن مبدأ التوتر الناتج عن انحناء الزوايا بعيد جداً في تفسير التفاعلية العالية لمركبي البروبان الحلقي والبيوتان الحلقي .

كذلك يوجد عوامل أخرى تحدد مقدار التوتر في هذه المركبات الحلقية منها جهد الالتواء Torsional strain أو جهد الكسوف (Eclipsing strain) . والناتج عن اقتراب الروابط من بعضها البعض في وضع الكسوف Eclipsing الذي ذكرناه في الألكانات غير الحلقية أيضاً .

وبعد اقتراب هذه الروابط ينشأ تنافر بين الإلكترونات وهذا يؤدي إلى حدوث طاقة إضافية قليلة القيمة عادة .

كذلك لجهد الناتج عن الإعاقة الفراغية (Steric strain) كما هو الحال في مركب البيوتان في الوضع Gauche حيث تقترب المصوغتان CH_3 من بعضهما البعض ويكون الحيز المتاح لهما أصغر قليلاً من حجمهما مجتمعا .

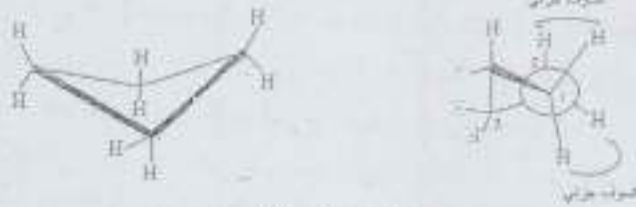
كل هذه العوامل مجتمعة تؤدي إلى تراكم التوتر في المركب وهذا يحدد شكل المركب الحلقي في نهاية المطاف لأنه لا بد للمركب أن يأخذ شكلاً تزان براغي فيه كل هذه العوامل مجتمعة ولا بد للمركب من الوصول إلى الوضع 120° .

التشكلات في مركب البيوتان الحلقي Conformations of Cyclobutane

تعدلت القياسات (حرارة احتراق) على ان البيوتان الحلقي يعطي من جهد وتوتر معادل تقريباً لذلك الموجود في البيوتان الحلقي (-10 kcal / mole) والسبب في ذلك ان مركب البيوتان الحلقي به ذرات هيدروجين اكثر من البيوتان الحلقي ربما ان هذه الذرات في وضع كموف بالنسبة لبعضها البعض فبـ يزيد من طاقة التوتر في هذا المركب .

ولكن البيوتان الحلقي يعطي من توتر أقل بسبب انحناء الزوايا . وايضاً ثلت قياسات لطيف لهذا المركب Spectroscopic measurement على ان هذا المركب ليس منبسطاً تماماً وإنما تقع إحدى ذرات الكربون في مستوى اعلى بمقدار 1.5° عن مستوى الذرات الثلاث الباقية وهذا يزيد من التوتر الناتج عن انحناء الزوايا ولكنه يقلل من التوتر الناتج عن الكموف بالنسبة لذرات الهيدروجين .

وبهذا يزداد انحناء الزوايا ويقل التوتر الناتج عن التوتر ويصل المركب الى حالة توازن بين هاتين التوتير المتساويتين .

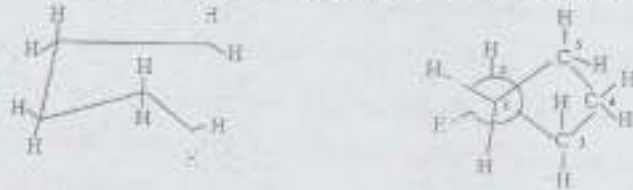


مركب البيوتان الحلقي

التشكلات في مركب البينتان الحلقي Conformations of Cyclopentane

لما في حالة البينتان الحلقي ان فرضية باير توقعت ان يكون هذا المركب خالي من التوتر تماماً او تقريباً ولكن القياسات (حرارة الاحتراق) ثلت على وجود بعض التوتر اكثر مما كان متوقعا وذلك بسبب التوتر الناتج عن الكموف بالنسبة لذرات الهيدروجين .

لذلك فقد وجد ان هذا المركب ليس مستوي تماماً ولكنه به شكلاً معوجاً ببعض الشيء حيث تكون إحدى ذرات الهيدروجين فوق مستوى الذرات الأخرى وهذا يزيد من انحناء الزوايا ويزيد من التوتر المصاحب لها ويقل التوتر الناتج من الكموف .



البينتان الحلقي

وبدرة العديد من هذه المركبات الحية توصف كيميائيون إلى النتائج الآتية :

أولاً : أن فرضية باير أومت صحيحة تمام .

ثانياً : أن مركب البروبان الحلقي ومركب البيوتان الحلقي بهما تؤثر غالباً لكل منهما .

ثالثاً : أن مركب البنتان الحلقي به تؤثر أكثر مما كان متوقفاً تبعاً لفرضية باير .

رابعاً : أن مركب الهكسان الحلقي خالي تماماً من التوتر وهذا عكس ما كان متوقفاً .

خامساً : بالنسبة للمركبات الحلقية المحتوية على أكثر من ستة ذرات كربون فإنه لا يوجد ترتيب منظم في مقدار التوتر كما كان متوقفاً حسب فرضية باير .

سادساً : المركبات الحلقية المحتوية على 14 ذرة كربون أو أكثر خالية من التوتر تماماً .

هذه النتائج تثبت خطا فرضية باير ونسب كما ذكرنا هو أن هذه الفرضية تعتبر غير المركبات منصوبة أو مستطحة .

وفي الواقع فإن معظم هذه المركبات تملك أشكال ثلاثية الأبعاد (Three - dimensional conformations) .

وبهذا يمكن للزوايا أن تتحاشى الوضع المتوتر وتقترب جداً من قيمة الزوايا في الهيدروكربون المثالي .

وبالرغم من ذلك فإن سداً للتوتر الناتج عن انحناء الزوايا سداً في تفسير الانقراطية العالية لمركبي البروبان الحلقي والبيوتان الحلقي .

كذلك يوجد عوامل أخرى تحدد مقدار التوتر في هذه المركبات للحقيقة منها جهد الالتواء (Torsional strain) أو جهد الكسوف (Eclipsing strain) . والناتج عن اقتراب الروابط من بعضها البعض في وضع الكسوف (Eclipsing strain) الذي ذكرناه في الإنكسالات غير الحلقية ليشال - بروبان ، بيوتان في هذا الفصل .

وعند اقتراب هذه الروابط ينشأ تفاعل بين الإلكترونات وهذا يؤدي إلى حدوث طاقة إضافية قليلة القيمة عادة .

كذلك الجهد الناتج عن الإعاقة الفراغية (Steric strain) كما هو الحال في مركب البيوتان في الوضع Gauche حيث تقترب المجموعتان CH_3 من بعضهما البعض ويكون الحيز المتاح لهما أصغر قليلاً من حجمهما فينشأ عن ذلك توتر الإعاقة الفراغية .

كل هذه العوامل مجتمعة تؤدي إلى تراكم التوتر في المركب وهذا يحدد شكل المركب الحلقي في نهاية المطاف لأنه لا بد للمركب أن يخذ شكل تزان براغي فيه كل هذه العوامل مجتمعة ولا بد لمركب من الوصول إلى القصة (Kekulé) .

تشاكل الهكسان الحلقي Conformations of Cyclohexane :

لقد دلت الدراسات (حرارة الاحتراق) ان مركب الهكسان الحلقي خالي نسبياً من التوتر سواء التوتر الناتج عن انضغاط الروابط او ذلك الناتج بسبب تكسوف (Eclipsing) لذرات الهيدروجين الواقعة على ذرات الكربون المتجاورة .

والفسر ذلك دلت الدراسات ان هذا المركب يأخذ الشكل Puckered (غير مستوي) وان ذرتي كربون كونان خارج المستوى الذي يحوي الذرات الاربعة الاخرى ويأخذ شكل كرسي Chair conformation ويكون شكل المركب ثلاثي :

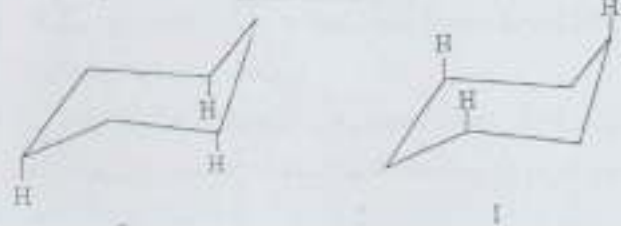


ويأخذ المركب احد للشكلين السابقين حيث تكون فيهما اربع ذرات كربون في مستوى واحد وذرتان احدى اعلى من ذلك المستوى والاخرى اقل منه .

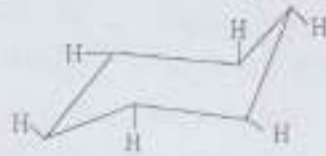
ويمكن ان يتحول الشكلان لبعضهما البعض بحركة شتبلية (Flip) وذلك بان تحرك ذرة كربون العليا الى اسفل وترفع السفلى الى اعلى وبذلك فيسأ المركب كما هو موضح بالشكل :

وتكون ذرات الهيدروجين المتصلة بذرات الكربون مرتبة ترتيباً بحيث ان احدىها يكون متجه نحو محيط الدائرة الافتراضية التي تحوي المركب والاخر متعبد على هذا المحيط اما لأعلى واما لأسفل وبالترتيب ، اي بمعنى ان الذرات المتعبد تكون احدى متجهه لأعلى على ذرة كربون معينة والاخرى على ذرة الكربون المجاورة تكون متجهه لأسفل وهكذا .

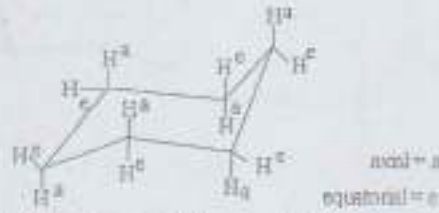
وتسمى ذرات الكربون المتعبد على مستوى الدائرة محورية Axial والاخرى لمتجهه نحو المحيط مدارية Equatorial . ويمكن تمييزها بالامثال التالية :



نرى في الشكلين السابقين أنه في الشكل (I) تتجه فيه ذرات الهيدروجين أعلى المستوى بينما في الشكل (II) تتجه نحو الأسفل وكلا النوعان يسمى (Axial) محوري .
أما النوع الآخر الذي يتجه نحو محيط الدائرة الافتراضية فيسمى Equatorial مداري . ويمكن أن يمثل بالشكل الآتي :

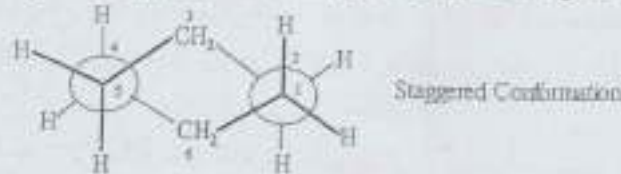


ويمكن جمع ذرات الهيدروجين جميعها على شكل واحد كالآتي :



ونتيجة لهذه التشكيلات فإن الزوايا جميعها تأخذ القيمة 109° التي نخصص بها الزاوية وعليه فإن تلك الزوايا تكون خالية من التوتر .
كذلك فإن جميع ذرات الهيدروجين تأخذ الشكل المائل Staggered الخالي من التوتر تماماً .

وعليه فإن المركب يكون خالي من التوتر وهذا ما أكدته القياسات (حرارة الاحتراق) .
ويمكن توضيح وضع ذرات الهيدروجين في الشكل المائل Staggered كالآتي :



ونرى أن كل ذرات الهيدروجين خالية من التوتر الناتج بسبب التصادم Eclipsing .
وعند حركة الشفلة Ring Flip فإن ذرات الهيدروجين المتخذة للوضع Axial تتحول جميعها إلى الوضع Equatorial والعكس صحيح .
وتتطلب عملية الشفلة Ring Flip حوالي 10.8 kcal / mole من الطاقة وهذه قليلة جداً بحيث يمكن الحصول عليها من الوسط المحيط بالمركب عند درجة حرارة الغرفة .

لذلك فإننا لا نرى متعادلين لمركبات الهكسان الحلقي المستبدل به ذرة هيدروجين واحدة . بل نرى أن الوضمان يتبادلان من Axial إلى Equatorial وبسرعة كبيرة . لذلك فمن نرى أو نقيس حاله لنزان بينهما .

التشاكل في مركبات الهكسان الحلقي احادية الاستبدال

: Conformations of Mono Substituted Cyclohexanes

لو اخذنا مثلاً على مركبات الهكسان الحلقي احادية الاستبدال وهو ميثيل الهكسان الحلقي Methyl Cyclohexane وكما ذكرنا انه يأخذ وضعان يكون في احدهما نصف ذرات الهيدروجين ومعهما مجموعة الميثيل في شكل Axial وفي الوضع الآخر (وضع الشقلبة) Ring Flip يتعكس الوضع إلى Equatorial . يمكن تمثيلها بالشكلين الآتيين :



نجد انه في الوضع الاول (I) تكون مجموعة الميثيل متأثرة بذرتي الهيدروجين على ذرتي الكربون C₂ و C₆ وجميعها في وضع محوري Axial وتسبب الازعاج الفراغية Steric strain نوعاً من التوتر بين مجموعة الميثيل وكلاً من ذرتي الهيدروجين على ذرتي الكربون C₂ و C₆ كما هو موضح بالشكل . ويحدث ما يسمى بتأثير 1,3-diaxial interaction المحور .

وهذا يتطلب طاقة اضافية مقدارها 1.8 kcal/mole في هذا المركب وهي ناتجة عن التآثر CH₃-H الناتج عن الازعاج الفراغية ربما انه يوجد ذرتي هيدروجين تتفاعل مع مجموعة الميثيل CH₃ في هذا التآثر . اننا نعلم كل واحدة منهما تساهم بكمية من الطاقة مقدارها 0.9 kcal/mole .

ولكن في الوضع الآخر (II) نأخذ مجموعة الميثيل الوضع Equatorial وهذا لا يوجد به هذا النوع من الازعاج الفراغية لذلك يكون الوضع (II) في هذا المركب هو الاقل طاقة والاكثر استقراراً لذلك نتوقع أن يقضي المركب وقتاً أكثر في هذا الوضع .



1.8 kcal / mole

إعالة فراغية

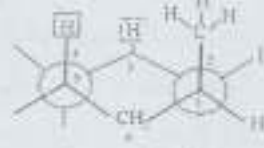


لا يوجد إعالة فراغية

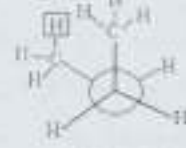
وهذا للوضع يشبه الوضع Gauche في مركب البيوتان المستقيم حيث توجد إعالة فراغية مقدارها 0.9 kcal / mole . ويمكن تمثيل الوضع بالأسكال الآتية :



1.8 kcal / mole
steric strain



Two gauche butane
interactions



Gauche butane
0.9 kcal / mole

وما يصنف بالنسبة لهذا المركب موثيل الهكسان الحلقي . يصنف لباقي مركبات الهكسان الحلقي (أحادية الاستبدال Mono substituted cyclohexanes) في الجدول التالي بعض القيم للشاغل الناتج عن التفاعل 3.1- تباقي المحاور 1,3-diaxial interaction . ويزداد قيمة هذه الإعالة الفراغية كلما ازداد حجم الذرة أو المجموعة المستبدلة :



التأثير الناتج عن

1,3-diaxial interaction (kcal / mole)

Δ	
- F	0.12
- Cl	0.25
- Br	0.25
- OH	0.5
- CH ₃	0.9
- C ₂ H ₅	0.95
- CH ₂ CH ₃	1.1
- C(CH ₃) ₃	2.7
- C ₆ H ₅	1.5
- CO ₂ H	0.7
- CN	0.1

ونرى من الجدول أنه كلما ازداد حجم مجموعة الاستبدال ازدادت قيمة التأثير الناتج . ونرى أيضاً أن قيمة هذه صغيرة في حالتي الفلور F و سيانيد CN وذلك لصغر حجم الذرة المسببة للإعالة الفراغية وهي على الترتيب N > F .

التشاكل في مركبات الهكسان الحلقي ثنائية الاستبدال

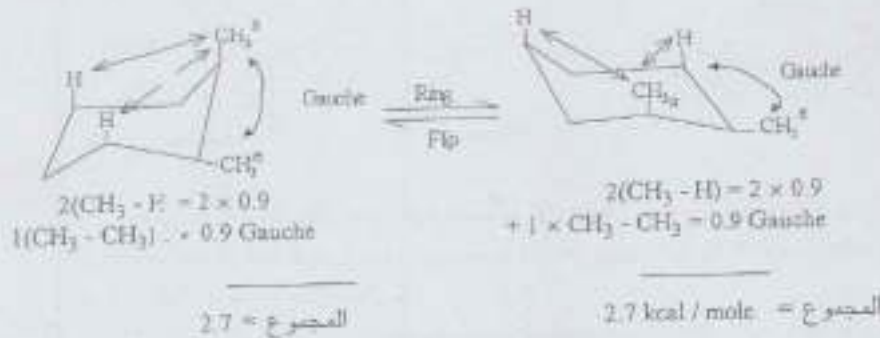
: Conformations of Disubstituted Cyclohexanes

كما رأينا فإن مركبات الهكسان الحلقي احادية الاستبدال تفضل الوضع Equatorial (الذي طاقة والاكثر استقراراً والذي ينعلم فيه التساير عن النوع diaxial - كما في حالة مركبات الهكسان الحلقي ثنائية الاستبدال فإن الوضع ليس بهذه السهولة ولا بد من تحليل كل الاوضاع الممكنة وحساب قيمة هذه التناورات ومن ثم تحديد أي الاوضاع اكثر استقراراً (أي أقل طاقة) .

ولنأخذ على سبيل المثال المركب 2,1-ثنائي ميثيل الهكسان الحلقي 1,2-dimethyl cyclohexane ويمكن لهذا المركب ان يأخذ الشكلين cis أو trans .

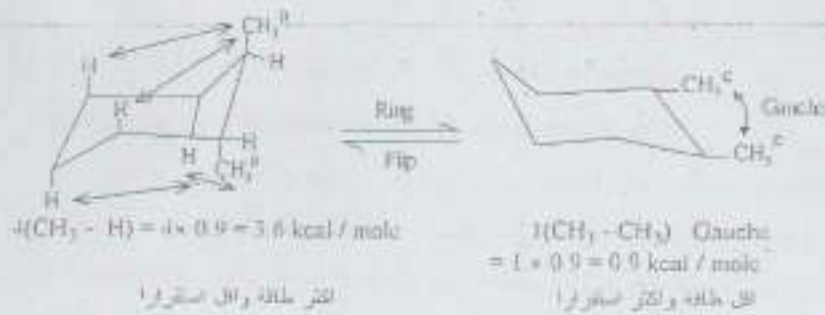
أولاً - المتماثل ميس 2,1-ثنائي ميثيل الهكسان الحلقي وفي هذا المثال تكون إحدى المجموعتين Axial CH₃ والاخرى Equatorial لأنه لا بد ان تكون المجموعتان في نفس الجهة بالنسبة للحلقة .

وعندما يحدث شقلبه Ring flip يتحول الوضع Axial الى Equatorial والعكس صحيح كما في الشكل



وتكون قيمة الاطاقة الفراغية الناتجة عن التناورات 3-diaxial interactions لكل من هذان المركبان متساوية تماماً وإليها 2.7 kcal / mole لكل منهما .

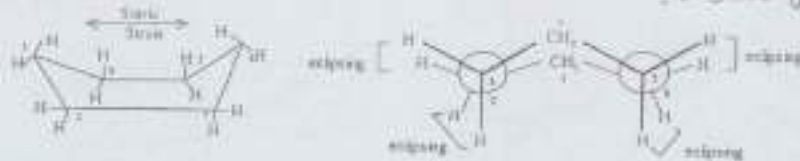
ثانياً - أما في حالة المتماثل ترانس 2,1-ثنائي ميثيل الهكسان الحلقي فإن الوضع يختلف حيث لا بد وان تكون المجموعتان CH₃ في جهتين متضادتين بالنسبة للحلقة ، احدهما فوق مستوى الحلقة والاخرى تحت مستوى الحلقة ، كمايلي :



نرى أن الوضع الأكثر استقراراً هو وضع المعامل ثنائى لأنه يأخذ فيه المجموعتان CH_3 الوضع الأكثر استقراراً وهو أكثر استقراراً من الوضع معين بمقدار $2.7 - 0.9 = 1.8 \text{ kcal / mole}$.

الهكسان الحلقي على شكل قارب Boat Cyclohexane :

لقد ثبتت التجربة أنه يوجد وضع أمر للهكسان الحلقي يأخذ فيه المركب شكل قارب وهذا تحت جميع الظروف أقل استقراراً من الهكسان الحلقي الذي يأخذ شكل الكرسي .
 والهكسان الحلقي على شكل قارب أقل استقراراً من الشكل كرسي لأنه يحتوي على توتر ناتج عن الكسوف Eclipsing وكذلك يحتوي على توتر بسبب الإعاقة الفراغية Steric strain كما في الشكل الآتية :



توضح هذه الاشكال عدم وجود انضغاط للزوايا ولكن يوجد توتر ناتج عن الإعاقة الفراغية حيث ترات الهيدروجين في وضع كسوف Eclipsing كذلك يوجد إعاقة فراغية كبيرة . كما هو موضح بالاشكال .

وقد دلت دراسات الطيف (Spectroscopic measurements) على وجود طاقة توتر في هذا المركب مقدارها 7.0 kcal / mole وهذه قيمة عالية جداً مقارنة بالهكسان الحلقي الذي يتخذ الشكل كرسي حيث أنه خالي من التوتر تماماً .

ويمكن تقليل التوتر في هذا الوضع (قارب) بأنه يتم فيه قليلاً لينتج وضع قارب مشي Twist-boat وهذا يقلل قيمة التوتر إلى 5.5 kcal / mole وهي لا زالت عالية مقارنة بالوضع الآخر (وضع الكرسي) . لذلك فإن المركبات التي تأخذ شكل قارب نادرة جداً ويحدث هذا تحت ظروف معينة .

تعاريف الفصل الخامس

- 1) أي من المركبات التالية يمكن أن يكون له نشاط ضوئي ؟
 - أ - 2,2-ثنائي برومو بروبان
 - ب - 3-إيثيل هكسان
 - ج - 2,4-ثنائي برومو بروبان
 - د - 3,7-ثنائي ميثيل هكسان
- 2) ارسم شكل لأحد المتماكبات ذات الصع التالية بحيث يكون مركب له نشاط ضوئي .
 C_6H_{12} $C_4H_{10}O$ C_3H_7Br $C_4H_8(OH)_2$
 (مركب واحد من كل صيغة فقط)
- 3) اكتب صيغة مركب كلوريد الغير مشبع ذو الصيغة C_4H_7Cl والذي به المتواس ثنائية
 - أ - أن لا يكون له نشاط ضوئي ولا يكون به المتماكبات Cis - Trans .
 - ب - أن لا يكون له نشاط ضوئي ولكن به المتماكبات Cis - Trans .
 - ج - أن يكون به نشاط ضوئي ولكن ليس به المتماكبات Cis - Trans .
 - د - أن يكون به نشاط ضوئي وبه المتماكبات Cis - Trans .
- 4) رتب المجموعات التالية حسب نظام الأولويات R - S ترتيباً تدرجياً :
 - أ - $-CH_2OH$ $-CH_2Cl$ $-OH$ $-CH_3$
 - ب - $-CH=O$ $-CH_2=CH-$ $-CH_3CH_2CH_2-$ $-CH_3CH_3-$
- 5) ارسم الشكل المختلفة المحتملة للمركب 3,2-ثنائي ميثيل البيوتان واستخرج طاقة التوتر لكل منه ، كذلك ارسم منحنيات الطاقة لها Energy diagram .
- 6) ارسم الشكل المختلفة المحتملة للمركب 2-ميثيل بروبان موضحاً قيمة الطاقة لكل منها وارسم منحنيات لطاقة لها .

تمارين الفصل الخامس

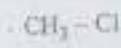
1. أي من المركبات التالية يمكن أن يكون له نشاط ضوئي :
 - أ - 2,2-ثنائي برومو بروبان
 - ب - 2-إيثيل هكسان
 - ج - 2,4-ثنائي برومو بروبان
 - د - 3,2-ثنائي ميثيل هكسان
2. ارسم شكل لأحد المتماكبات ذات المبع الثلاثة بحيث يكون مركب له نشاط ضوئي .
 C_6H_{12} $C_4H_{10}O$ C_2H_5Br $C_4H_9(OH)_2$
 (مرسد واحد من كل صيغة فقط)
3. اكتب صيغة مركب كلوريد غير مشبع ذو الصيغة C_4H_7Cl والذي به الخواص التالية
 - أ - أن لا يكون له نشاط ضوئي ولا يكون به استماكبات Cis-Trans
 - ب - أن لا يكون له نشاط ضوئي ولكن به المتماكبات Cis-Trans
 - ج - أن يكون به نشاط ضوئي ولكن ليس به المتماكبات Cis-Trans
 - د - أن يكون به نشاط ضوئي وبه المتماكبات Cis-Trans
4. رتب المجموعات التالية حسب نظام الأولويات R-S ترتيباً تنازلياً :
 - أ - $-CH_2OH$, $-CH_2Cl$, $-OH$, $-CH_3$
 - ب - $-CH=O$, $-CH_2=CH-$, $-CH_3CH_2CH_2-$, $-CH_3CH_2-$
5. ارسم الشكل المختلفة المحتملة للمركب 3,2-ثنائي ميثيل البيوتان وأنتج طاقة التوتّر لكل منه ، كذلك ارسم منحنيات الطاقة لها Energy diagram
6. ارسم الشكل المختلفة المحتملة للمركب 2-ميثيل بروبان موضحاً قيمة الطاقة لكل منها وارسم منحنيات الطاقة لها .

الفصل السادس

المركبات العضوية الهالوجينية هاليدات الألكيل

التسمية Nomenclature :

هاليدات الألكيل حرة عن مركبات هيدروكربونية قد تم استبدال ذرة هالوجين أو أكثر منها بذرة هيدروجين أو أكثر ، ويرمز لها بـ $R-X$ حيث R عبارة عن مجموعة الكوكيل ، من أمثلة هذه المركبات :

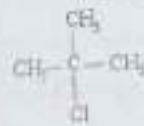


بروم الأيثيل

كلوريد الميثيل

اسم IUPAC (كلوروميثان)

اسم IUPAC (بروميثيل)



2-كلورو-2-ميثيل بروبان

كلوريد البنزيل



بروم - نيترو بروم البنزيل

ثنائي كلورميثان

Dichloromethane



كلوروفورم (ثلاثي كلوروميثان)

رابع كلوريد الكربون

من أهم استخدامات هذه المركبات أنها تستخدم كمذيبات عضوية ولها رائحة نفاذة مثل الكلوروفورم وثنائي كلوريد الميثان ورابع كلوريد الكربون . كذلك فقد استخدم الكلوروفورم في التبريد ، حيث أن استبداله بكمية كبيرة يؤدي إلى فقدان الوعي بسرعة كبيرة .

وهي كذلك مركبات شائعة مثل CCl_4 وبصورة عامة فهي مسارة بالصحة ومنها ما يعتقد أن له علاقة بالتسبب بالسرطان مثل الكلوروفورم ، لذلك فإنها عادة لا توجد في الكائنات الحية النباتية أو الحيوانية وإنما وجدت في بعض القواقع والكائنات التي تعيش على قاع البحر ، لأن مياه البحر ملينة بمشتقات الهالوجينات .
ولذلك فإن كل المركبات الهالوجينية العضوية هي من صنع الإنسان . ولها استخدامات مهمة وكثيرة منها استخدامها كمذيب عضوية ، ولتحضير العديد من المركبات بسبب نشاطها التفاعلي الجيد .

الخواص الفيزيائية :

لها درجة غليان أعلى من مثيلاتها من الألكانات المقابلة على نفس عدد ذرات الكربون وذلك بسبب الفرق في الوزن الجزيئي القطبية .
وأنه من الملاحظ أن درجة غليان تزداد مع الزيادة الوزن الجزيئي للهالوجين ، والفلوريدات لها درجة غليان أقل من كلوريدات وهذه أقل من البروميدات وأخيراً أعلاها اليوديدات ، وهذا للمركب المحتوي على نفس عدد ذرات الكربون .
كذلك فإن المركبات CH_3Cl ، CH_3Br ، CH_3F و CH_3CH_2Cl عبارة عن غازات عديمة اللون بينما باقي المركبات عبارة عن سوائل عديمة اللون حتى المركب المحتوي على 11 ذرة كربون عشرة ذرة كربون ، وما بعد ذلك فهي مواد صلبة عديمة اللون .
كلها لا تذوب في الماء بسبب عدم امكانية تكوين روابط هيدروجينية مع الماء وبالرغم من أنها مركبات قطبية قوية يكتسبها تذوب في المذيبات العضوية .
معظمها أقل من الماء فيما عدا مركبات الهاليد الكلور والفلور ولذلك فهي ترسب تحت الماء مكونة طبقة أقل منه وتستخدم هذه الخاصية في عمليات استخلاص المواد العضوية من الماء باستخدام هذه السوائل مثل الكلوروفورم أو ثنائي كلورو ميثان .

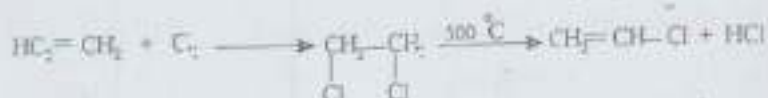
المصادر الصناعية لهذه المركبات :

نظراً لسهولة الحصول على غاز الكلور وبسعر منخفض فإن مركبات الكلور تحضر في الصناعة بالتفاعل المباشر بين غاز الكلور والألكانات (كما شرحنا في فصل الألكانات) ورغم أن خليطاً من المركبات عديم اللون ينتج إلا أن استخدام التقطير يمكننا من فصل هذه المركبات ، وأحياناً تستخدم في تفاعلات أخرى دون الحاجة لفصلها أو ربما كمذيبات .

وكذلك بعض الهاليدات المهمة ، يتم تحضيرها صناعياً بطرق شبيهة بالتي تستخدم في المعبرات . من أمثلتها كلوريد الفينيل Vinylchloride $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ الذي يحضر بتفاعل غاز الاستيلين مع غاز كلوريد الهيدروجين بوجود كلوريد الزئبق كعامل مساعد



كذلك يمكن تحضيره كالاتي



بطرقاً السية العالية حرار الطور وتدة تفاعله مع الاكسال وجود ضوء الشمس او الحرارة فان مركبات الكلور تحضر بطرق مختلفة :

مثال :



مثال آخر :



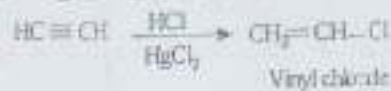
وهذا التحل يستخدم في التبريد في التلاجات وغيرها .

كذلك قبل مركبات الكلور بسبب ثباتيتها العالية تستخدم كمواد بلاستيكية عديدة الصلابة والذكر في المصنع وبسبب خفية عدم الالتصاق تستخدم بطين ابوت الطيح وايضاً بسبب قابليته للتطاير وعدم قابليته للتفاعل تفاعل مع مواد اخرى في عبه Acrosols للمبيدات وغيرها .

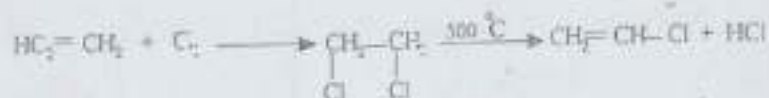
طرق التحضير في المختبر :

- (1) بواسطة تفاعل الكحولات مع الاحماض (HX) .
- (2) بواسطة تفاعل الكحولات مع هاليدات الفسفور PX_3 ، PX_5 .
- (3) بواسطة تفاعل كلوريد الثيونيل SOCl_2 مع الكحول .
- (4) بواسطة التفاعل المباشر بين الهالوجين وبعض الاكسالات .
- (5) لدخل هاليدات الهيدروجين (HX) مع الاكسيدات والاسكيت .
- (6) اصافه الهالوجينات (X) الى الاكسيدات والاسكيت .
- (7) بواسطة تبادل لهاليدات .

وكذلك بعض الهاليدات المهمة ، يتم تحضيرها صناعياً بطرق شبيهة بالتي تستخدم في المختبرات . من أمثلتها كلوريد الفينيل Vinylchloride $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ الذي يحضر بتفاعل غاز الاستيلين مع غاز كلوريد الهيدروجين بوجود كلوريد الزئبق كعامل مساعد



كذلك يمكن تحضيره كالأتي



منظراً للسعة العالية حرار الطور ونسبة تفاعله مع الأكسجين وجوده ضوئاً شمساً أو الحرارة فإن مركبات الفلور تحضر بطرق مختلفة :



مثال آخر :



وهذا التحول يستخدم في التبريد في التلجيرات وغيرها .

كذلك فإن مركبات الفلور بسبب ثباتيتها العالية تستخدم كمواد بدستيكية مضادة للصدأ والتآكل في المصنع وبسبب مخفية عدم الالتصاق تستخدم بطين أبواب الطبخ وأيضاً بسبب قابليتها للتطاير وعدم قابليتها للتفاعل تطلق مع مواد الرش في عب Aerosols للمبيدات وغيرها .

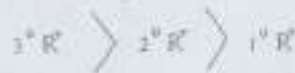
طرق التحضير في المختبر :

- (1) بواسطة تفاعل الكحوليات مع الأحماض (HX) .
- (2) بواسطة تفاعل الكحوليات مع هاليدات الفلور PX_3 ، PX_5 .
- (3) بواسطة تفاعل كلوريد الثيونيل SOCl_2 مع الكحول .
- (4) بواسطة التفاعل المباشر بين الهالوجين وبعض الألكانات .
- (5) لدخل هاليدات الهيدروجين (HX) مع الألكينات والألكاينات .
- (6) إضافة الهالوجينات (X₂) إلى الألكينات والألكاينات .
- (7) بواسطة تفاعل الهاليدات .

(2) وفي الخطوة الثانية ، يقوم جزيء الكحول المكتسب للبروتون بفقد جزيء من الماء ، لذا كان الكحول ثانوياً (كحول 2°) أو ثالثياً (كحول 3°) كما في المعادلة :



الخطوة التي تحدد معدل سرعة التفاعل ويكون أيون كربونيوم وشاتية هذا الأيون كما ذكرنا (في فصل الألكينات) تتبع ترتيب الآتي :



لذلك فإن الكحول الأحادي (كحول 1°) لا يكون أيون كربونيوم بل يتخذ مسار تفاعلي مختلف مشروحه بعد قليل .

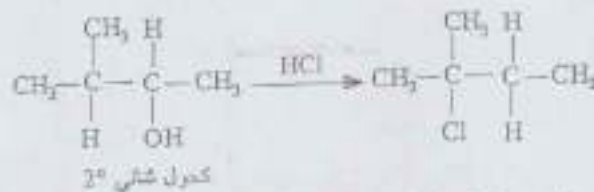
وفي الخطوة الثالثة ، يهاجم أيون الهاليد $[X^-]$ الذي تكون عنه ثلثين الحامض (في الخطوة الأولى) أيون الكربونيوم وينتج مرشح هاليد الألكيل كما في المعادلة :



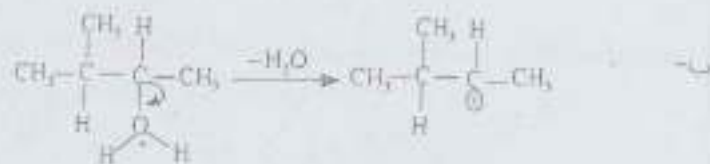
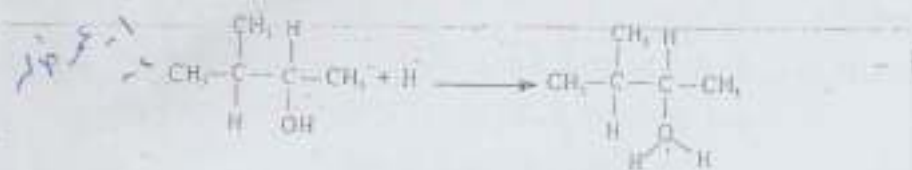
وتسمى آلية التفاعل هذه SN^1 ويرمز الحرف S لكلمة استبدال Substitution ويرمز للحرف N لكلمة نيكلوفايل Nucleophile ويرمز الرقم 1 إلى أن التفاعل من الدرجة الأولى حيث يعتمد في الخطوة المحددة لمعدل سرعة التفاعل على تركيز الكحول المكتسب للبروتون فقط . أو بمعنى آخر يعتمد على تركيز مادة واحدة فقط وهي (ROH_2) .

ومما يؤيد تكون أيون الكربونيوم في الخطوة الثانية ما يلي :

(1) أن الكيل الهاليد المتكون تكون فيه ذرة هالوجين متصلة مع ذرة كربون أخرى غير التي كان يتصل بها مجموعة الهيدروكسيل في الكحول .
مثال :



والسبب في ذلك هو تكون أيون الكربونيوم وبعدها تتم عملية إعادة ترتيب بواسطة هجرة ذرة هيدروجين لينتج أيون الكربونيوم من ثوري 2° إلى ثالثي 3° كما يلي :



أيون كربونيوم ثانوي

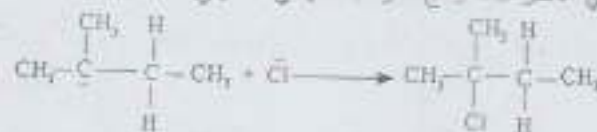
ج- يحدث إعادة ترتيب لتزويد أيون الكربونيوم المتكون كما يلي :



أيون كربونيوم ثالثي 3° أكثر ثباتاً

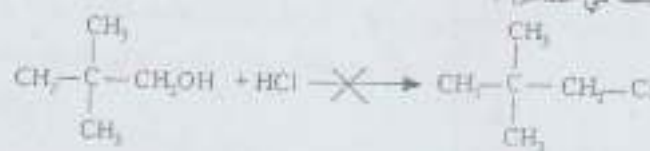
وفي الخطوة الرابعة يهاجم أيون الكلور Cl^- (المتكون من تأين الحامض) أيون

الكربونيوم الثلاثي الأكثر ثباتاً لينتج المركب النهائي كما يلي :



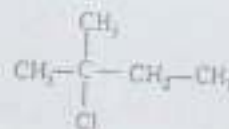
2- كلورو-2-مethyl بوبان

مثال آخر : كذلك في التفاعل :



لا يكون

ولما يتكون المركب

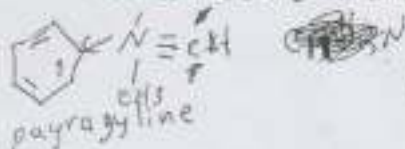


3-1- أهمية المركبات العضوية ذات الروابط الثلاثية والثلاثية

تعتبر المركبات العضوية ذات الروابط الثلاثية والثلاثية على درجة عالية من الأهمية الصناعية والعلمية. فمثلاً تدخل بعض المركبات ذات الروابط الثلاثية في إنتاج مواد البلاستيك عديدة كالبولي إيثيلين والبولي بروبيلين والبولي فينيل كلوريد (PVC) وفي صناعة المطاط كالبولي إيزوبرين وكما تدخل الروابط الثلاثية ضمن تركيب بعض الفيتامينات مثل فيتامين A والمضاد الفطري

مضاد الفطري المضاد للسرطان الذي يدخل الروابط الثلاثية في تركيبه تعتبر من المضاد الفطرية مثل حبوب منع الحمل أو المضاد الفطرية

لصناعة الدم مثل ماركين Pyragyline



المركبات الأروماتية

3-2 مقدمة

يمثل لفظة المركبات الأروماتية عموماً على المركبات الكيميائية العضوية الحلقية غير المشبعة وذات الخصائص المميزة. قد تكون هذه المركبات متجانسة أي أن حلقاتها مكوّنة من ذرات الكربون و الهيدروجين فقط وقد تكون غير متجانسة يدخل في تركيب حلقاتها ذرة أو أكثر من ذرة أخرى غير

الكربون والهيدروجين فقط.

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

3- تركيب البنزين :

يتم البنزين ثلاثي C أسط المربعات الأروماتية وفي البنزين تتعمل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة ، والبنزين جزيء مستقر ، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد ، (لا تستعمل ذرات الكربون أخلاك sp^2 الهجينة - وجميع روابط كربون - كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ (1.34 \AA) ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة $C=C$ (1.34 \AA) ، وأقصر من الرابطة المفردة $C-C$ (1.54 \AA) . وأما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكوليه Kekule كما يلي :



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



3- الخاصية الأروماتية :

تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية :

1. أن تكون المركبات العطرية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (خطة مستوية) حتى يمكن تداخل مدارات P بشكل أشمل ويسمح بالمثلين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر.
2. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة.
3. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.
4. أن يطبق عليها قانون هوكيل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات الساتية أو المكونة لروابط π وتأخذ الصيغة التالية $(4n+2)$ حيث $(n = 0, 1, 2, 3, \dots)$ فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة لثلاث روابط π) تتطابق مع القانون حيث أنه بالتمويض من قيمة $n = 1$ نجد أن العدد الناتج مساويا (6) كما يلي :

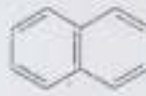
$$(4 \times 1 + 2) = 6$$

كما ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات العطرية المعقدة وتكون النتيجة :

لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :



Benzen
 $n = 1$



Naphthalene
 $n = 2$



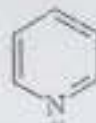
Anthracene
 $n = 3$



Phenanthrene

$$n=3$$

$$4(3)+2=14 \pi e s$$



Pyridine

$$n=1$$

$$4(1)+2=6 \pi e s$$



Pyrrole

$$n=1$$

$$4(1)+2=6 \pi e s$$



$$n=0$$

$$4(0)+2=2 \pi e s$$



$$n=1$$

$$4(1)+2=6 \pi e s$$



$$n=1$$

$$4(1)+2=6 \pi e s$$



3- 4- الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل عديم اللون ، ذو رائحة عطرية مميزه . يذوب عند $80^{\circ}C$ وإذا برد تحول إلى بلورات شظافة تسمى عند $5.5^{\circ}C$ وهو شحيح الذوبان في الماء ولكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه يعتبر جزيئاً غير قطبي وذلك لأنه يتكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبياً أعلى قطبية من الهيدروكربونات الشبعة لاحتوائه على إلكترونات π .

3- 4- تسمية مشتقات البنزين :

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

- عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي :
- حيث العادة يذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يكتفى الاسم بعلامة بنزين :

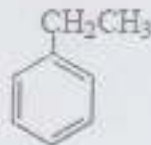
مثال :



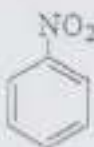
Bromobenzene



Iodobenzene

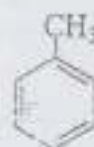


Ethylbenzene

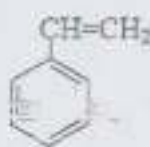


Nitrobenzene

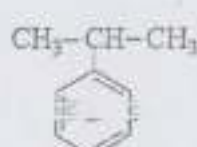
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل :



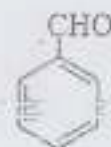
Toluene



Styrene



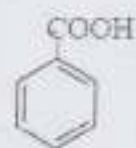
Cumene



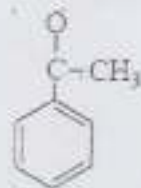
Benzaldehyde



Phenol



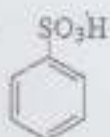
Benzoic acid



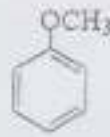
Acetophenone



Aniline



Benzenesulfonic acid

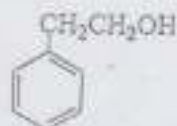


Anisole

ويجب ملاحظة أن بعض الأحيان يستحسن أن نعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة ، وتأخذ الاسم فليل (phenyl) خاصة إذا كانت المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط .



2-Phenylbutane

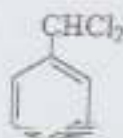


2-Phenylethanol

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



Benzylchloride



Benzalchloride



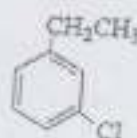
Benzotrilechloride

عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بدلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعاً لترتيب
مباني المجموعتين على الحلقة . ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (ortho (O
وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة هكربون واحد المقطع ميتا (meta (m أما المجموعتان

التقابلان فيطلق عليها المقطع بارا (p-) . وعندما تكون المجموعتان مختلفتين
تسميان بترتيب المجموعتين بالمعروف الأبجدية . ثم يختتم الاسم بكلمة Benzene . أو
قد تذكر مجموعة واحدة ، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين ، كما في الأمثلة التالية :



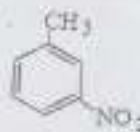
O-dichlorobenzene



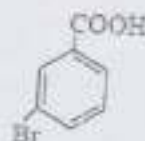
m-chloroethylbenzene



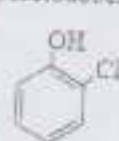
p-fluoroiodobenzene



m-nitrotoluene

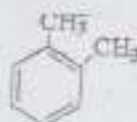


m-bromobenzoic acid

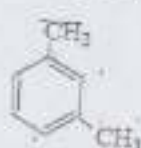


o-chlorophenol

وبلا حالة وجود مجموعتي CH₃ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي :



o-xylene

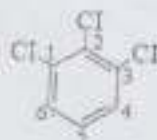


m-xylene



p-xylene

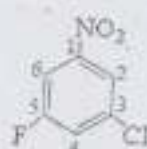
أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات متبادلة أو أكثر فتمثلها برقم حلقة البنزين



1,2,3-trichlorobenzene

وليس

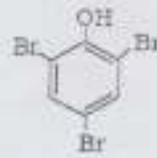
(1,2,6-trichlorobenzene)



3-chloro-5-fluoronitrobenzene

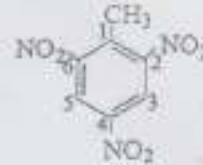
(المجموعة الليثرو يجب أن تقع على ذرة

الكربون رقم 1)



2,4,6-tribromophenol

(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

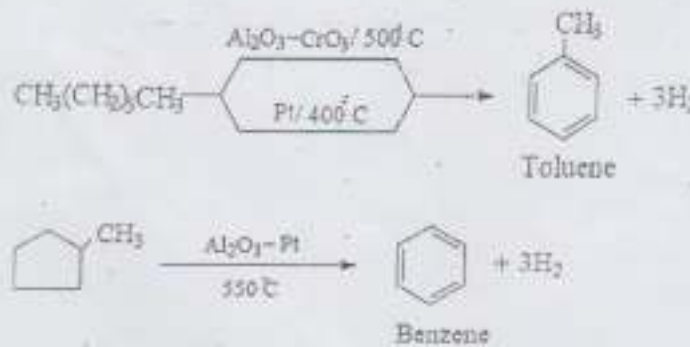


2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

٦-٢ مصدر المركبات الأروماتية :

يوجد البنزين ، مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها ، ينتج من التكسير الإتالي للنفط الحجري ، وقطران الفحم للتكليس ، وللتكليس في بعض الأجزاء المتشابة عند التكسير الإتالي للفحم في عدم وجود أكسجين في الهواء كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب الأروماتية ، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.



٧-٢ تفاعلات المركبات الأروماتية:

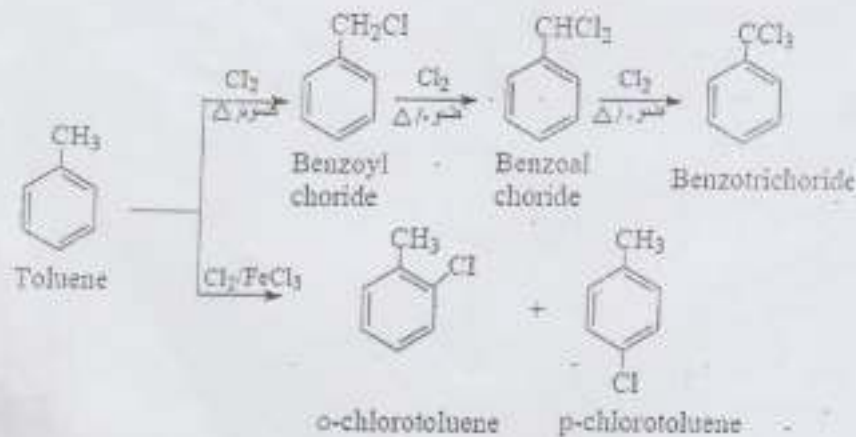
هناك نوعان من تفاعلات المركبات الأروماتية ، تشمل تفاعلات النوع الأول ما يتم على السلسلة الجانبية الموجودة على الحلقة ، وتشمل تفاعلات النوع الثاني ما يتم على نواة الحلقة نفسها .

١. تفاعلات السلسلة الجانبية للألكيلات البنزين :

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

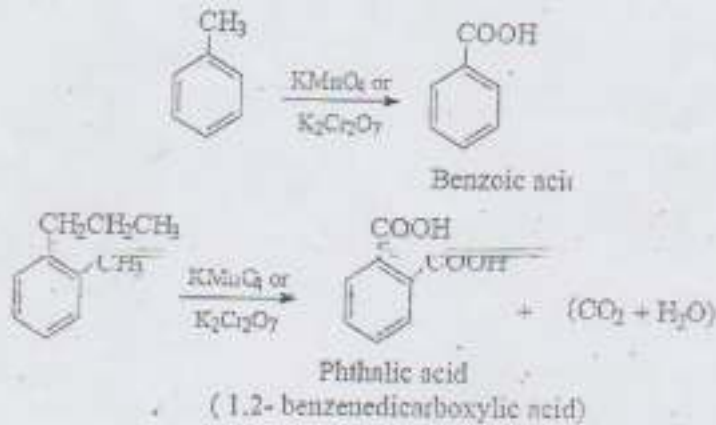
١. تفاعلات الهلجنة Halogenation :

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



ب. أكسدة السلسلة الجانبية :

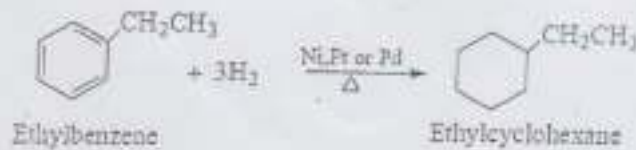
بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة حسنة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية . ونفس النظر من ملول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تمددت المجموعات الأليفاتية المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية.



١. تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

أ- هدرجة الكبريتات البنزين :

يمكن هدرجة الكبريتات البنزين طبقاً هو الحال في البنزين ، وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ، ليُعطي الكبريتات سيكلوهكسان . فمثلاً يمكن هدرجة Ethylbenzene إلى Cyclohexane :



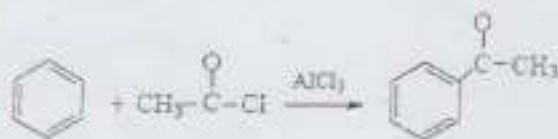
الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي :

جزء. البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وهكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رصاصي كلوريد النيترون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الثنائية ، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة ، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل حفز ، إلا أن أياً من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين . وذلك إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين نتيجة للشارج ، ولكن بشيء من التعديل في ظروفه التفاعلات يحدث نوع من التفاعلات تسمى تفاعلات الاستبدال أو الإحلال ، وهذه لا تتم إلا بوجود عامل حفز له القدرة على استقطاب أو تحرير العامل الإلكتروفيلي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية . هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي :

1 - ألكلة (فريدل - كرافت) Alkylation



2 - أسيلة (فريدل - كرافت) Acylation



3 - الهلجنة Halogenation



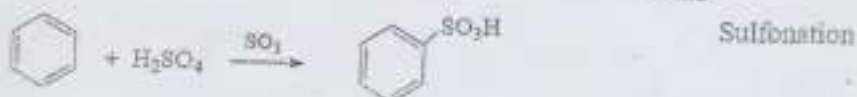
النيترة Nitration

- 1



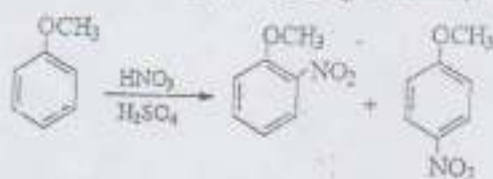
السلفنة

- 2

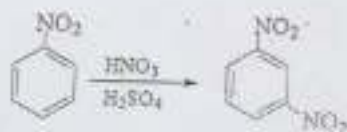


٢-٨- A: الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين ، وذلك لتحضير مشتقاتها المختلفة . وبنفس الطريقة ، البنزين يخضع للتفاعلات الأروماتية الإلكتروفيلية أيضا . فبنزين مشتقاته الأروماتية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها . فمثلا يمكن نيترة Anisoles باستخدام خليط من حامض النيتريك والكبريتيك المركزين ليشكلون خليط من أورثونيترو nitroanisole . وكما أن نيترة الأنيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين .

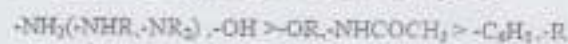


من ناحية أخرى نجد أن مركبات نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النيتريك والكبريتيك المركزين مكونا ميتا - ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين .



من المثاليين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكترونية (مثل R^+ ، O^+ ، CH_3C^+ ، NO_2^+ ، Br^+ ، H^+) لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة بحسب من سرعة التفاعل ونشاطه، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم عليه إحلال المجموعة البديلة الجديدة، ويمكن تقسيم المحاميع البديلة من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروني إلى ثلاثة أقسام:

١. محاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكترونات للموضعين أورثو-وبارا وتشغل مكانا من المحاميع الأتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط الفاعل:



حيث إن (R) عبارة عن مجموعة الكهيلية.

٢. محاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكترونات للموضعين أورثو-وبارا وتشغل البالوجينات.

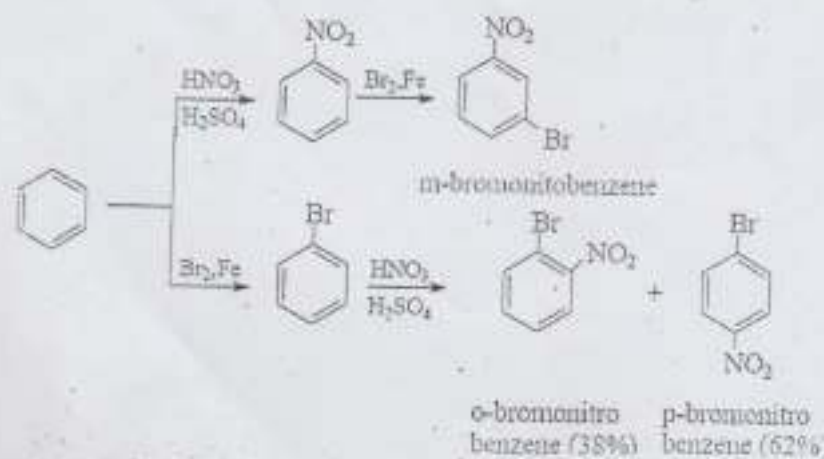


٣. محاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكترونات للموضع ميتا. وتشغل مكانا من المحاميع الأتية:



ومن الأمثلة على التفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروني مع مشتقات البنزين التالي:

يمكن تحضير ميتا برومونيترينزين عن طريق هجنة النيتروبنزين، كما يمكن تحضير الأورثو والبارا برومونيترينزين عن طريقة نيترة البرومونيترين.



4- ٢- التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية :

تستخدم المركبات الأروماتية كمسواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية . وكذلك على ذلك فإن البنزين يمكن تحويله إلى ستايرين ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك) . كما يمكن تحويل البنزين إلى الفينيل بنزين ، ثم إلى منطقت حلقي و هكس . هذا ويمكن تحويل التولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات) . أما بارازايلين فيمكن تحويله إلى حمض ثيرفثاليك ، ثم إلى ألياف بولي أمتر . هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الأسبرين والمواد البلاستيكية . كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها .

الهاليدات العضوية


4- 1- مقدمة

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

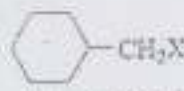
4- 2- تصنيف وتسمية الهاليدات الأليفاتية

تقسم الهاليدات الأليفاتية إلى ثلاث أنواع طبقاً لنوع ذرة الكربون المتصلة بالهاليد . وهي هاليدات الألكيل الأولية وهاليدات الألكيل الثانوية وهاليدات الألكيل الثالثية . هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل هذه بإحدى طريقتين هما : الطريقة الشائعة والطريقة النظامية . فالتسمية بالطريقة الشائعة يطلق اسم الألكيل (Alkyl) متبوعاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين (وهذه التسمية شائعة بين الفرنسيين) . أما التسمية بالطريقة النظامية IUPAC فيعتبر الهالوجين فرعاً (بدلاً) على السلسلة الأصلية

	CH_3Cl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1^\circ \text{ halides} \\ \text{هاليدات أولية} \end{array} \right.$
تسمية شائعة	(Methyl chloride)	(n - propyl bromide)	
تسمية نظامية	Chloromethane	1 - Bromopropane	

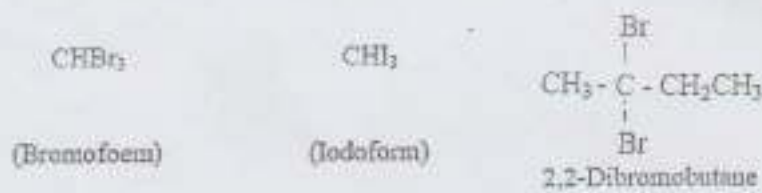
$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(Isopropyl iodide)</p> <p>2- Iodopropane</p>	 <p>(Cyclopentyl chloride)</p> <p>Chlorocyclopentane</p>	$\left\{ \begin{array}{l} 2^\circ \text{halides} \\ \text{هاليدات ثانوية} \end{array} \right.$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ <p>3-Bromo-2-methyl-1-hexene</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ <p>(tert-Butyl bromide)</p>	

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

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{X} \end{array}$ Allylhalide	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{X} \end{array}$ Vinylhalide	 Benzylhalide
--	--	--

بعد تعداد ذرات الهالوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :

CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2
(Carbon tetrachloride)	(Chloroform)	(Methylene chloride)
Tetrachloromethane	Trichloromethane	Dichloromethane



4-3- الخصائص الفيزيائية

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

4-3- تحضير هاليدات الألكيل العضوية

يتم تحضير هاليدات الألكيل بطرق عديدة ثم التعرف على الكثير منها في الفصول السابقة وهذه

طرق تحضير هاليدات الألكيل العضوية

1- الهلجنة المباشرة لسلاسل الكربون الهيدروجينية المشبعة (تفاعلات استبدال)

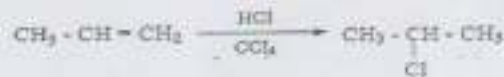
تتم هلجنة ذرات الكربون المشبعة بالكلور أو البروم تحت الظروف المناسبة حيث تستبدل ذرة الهيدروجين ويتكون الهاليد العضوي .





٦. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكاينات

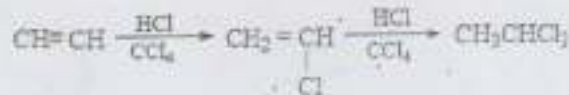
لتم إضافة هاليدات الهيدروجين مثل كلوريد أو يوديد الهيدروجين إلى الرابطة المتبادلة في الألكينات حسب قاعدة ماركونيكوف وفقاً للمعادلة التالية :



والحصول على ناتج بمقتضى قاعدة ماركونيكوف يعطى البيروكسيد إلى وسيم التفاعل طبقاً يتضح من المعادلة التالية :

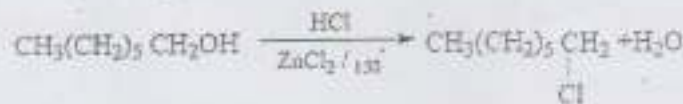


وبعد إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية في الألكينات فإنه يتكون ثنائي الهاليد كما يلي :



٧. استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحتضر هاليدات الألكيل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكلوريت مثل SOCl_2 أو هاليدات الفوسفور (PCl_5 , PCl_3 , PBr_3) وفقاً للمعادلات التالية :



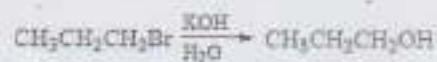
4- 3- تفاعلات هاليدات الألكيل

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

1. تفاعلات الاستبدال النيكلوфильي (Nucleophilic substitution reactions)

تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شحنة جزئية موجبة تسهل تفاعلها مع الجزيئات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيكلوфильية) حتى ولو كانت متعادلة.

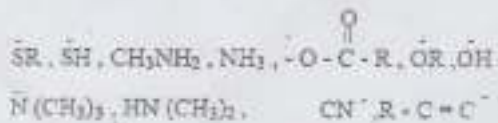
وتعتبر تفاعلات الاستبدال هذه من أهم التفاعلات العضوية، إذ يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعالة مختلفة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:



كالكالامينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيكلوфильية. ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيكلوфильية. كما يتبين من المعادلة التالية:

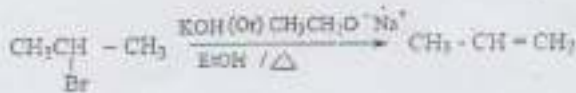


ومن المجموعات النيكلوфильية التي تحمل محل الهالوجين ما يلي:



٢. تفاعلات الحذف (الانزياح) (E) Elimination reactions (E)

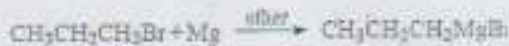
تتفاعل عالبدات الأكسيل مع القواعد القوية ذات الشحنة العالية في وسط قطبي ضعيف نسبياً وتحت درجة حرارة عالية (تساعد على تفكك الزائدة بين الهيدروجين والكربون) وينتج الألكين المقابل،



٢. تفاعلات تكوين المركبات العضو معدنية-

Grignard formation: تگرون مرکب جریئارد

تتكون مركبات جزيئات من جزء تتفاعل هاليدات الألكيل مع مبدل المذيب في وسط من الأثير.



تبرز أهمية مرشحات جرينارد في علاقتها مع عدد كبير من المركبات الكيميائية مثل:

به تحكيون مركبات الليثيوم

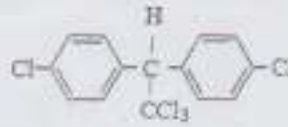
تتفقون مع حركات الطبيعة وفقاً للمعادلة التالية :



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

٦ - أهمية الهاليدات العضوية

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



D.D.T

وتستخدم كمواد عازلة ، مثل Teflon $-(CF_2-CF_2)_n-$ الذي يستعمل كغطاء في أواني الطبخ المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران $-(H_2-CCl_2)_n-$ المستخدمة كغطاءية للمقاعد والمائف الطعام . ومادة بي في سي PVC $-(CH_2-CHCl)_n-$ المستخدمة في صنع الأنابيب والموازل . ومادة

الهالوفورم HCClyloloform وكذلك الهالوفيشان مثل $CF_3CHClBr$ ومادة الفريون CCl_3F و CCl_2F_2 المستخدمة كمعامل تبريد في الثلاجات والتجفيفات . كما تستعمل كغازات دافع في حشر رش المبيدات الحشرية ومشتقات الشمر ومعايير الخلقة . كما يدخل الهالوجين في تركيب الهرمونات والورقيات التجميلية المستخدمة كمضادات حيوية Antibioles ومضادات للفطريات Antifungus .

الكيمياء العضوية

عرفت الكيمياء العضوية حديثاً على أنها كيمياء مركبات الكربون وأن أهم ما تميز به هو تعييد التركيب البنائي وكيفية اصطلاح المركبات العضوية وعزاسة ميكانيكية التفاعل.

نظرية القوة الحيوية Vital force theory - ظهرت هذه النظرية بناءً على الاعتقاد العميق قديماً بأن المصدر الوحيد للمركبات العضوية هو الكائن الحي ولا يمكن تصنيعها في المعمل والنصر على أن هناك قوة حيوية داخل النسجة الحية تعمل على تخليق المركبات العضوية داخلها.

قد تم دمر هذه النظرية والتخلي عنها عندما تمكن العالم الألماني فوelter Friedrich Wöhler سنة 1828م من تحضير مادة اليوريا Urea (مسألة) - وهي إحدى مكونات البول - بتساخين مادة غير عضوية هي Ammonium Cyanate.



بعد تحضير اليوريا تمكن العلماء من تحضير العديد من المركبات العضوية في المعمل حيث تمكن العالم هيرمان كولبي Hermann Kolbe من تحضير حمض الخلوك وكذلك استطاع العالم مارسيلين بيرشار Marcelin Berthelot تحضير غازي الميثان والأمثان ثم أدرك الكيميائيون بعد ذلك إمكانية تحضير المواد العضوية في المعمل وبالتالي فقدت نظرية القوة الحيوية أصالتها.

مقارنة المركبات العضوية بالمركبات غير العضوية : يوضح الجدول التالي أهم السمات التي ميزت المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية

المركبات غير العضوية	المركبات العضوية	
- مرتفعة لسميتها.	- منخفضة لسميتها.	- درجة الانصهار.
- غير قابلة للاشتعال.	- قابلة للاشتعال.	- الاشتعال.
- القليل منها له رائحة.	- معظمها رائحة سيئة.	- الرائحة.
- قابلة للتأين (روابط أيونية).	- لا تتأين (روابط تساهمية).	- التأين.
- موزعة.	- مبطلة.	- موزعة التناظر.
- عادة يتكون نتج واحد.	- يتأخر خليط من النواتج غالباً.	- نواتج التفاعلات.
- غير قابلة للبلورة.	- لها القدرة على البلورة.	- البلورة (مسألة).
- لا توجد فيها هذه الخاصية.	- تتميز بخاصية التشكل.	- التشكل (مسألة).
- جيدة التوصيل للكهرباء.	- ضعيفة أو لا توصل.	- توصيل الكهرباء.

الجزء العملي:

يتضمن الجزء العملي

- ٠ - تعليم الطلبة على المواد والاجهزة المختبرية والزجاجيات واساسيات السلامة العامة
- ٢- تعيين درجة الانصهار
- ٣- تعيين نقطة الغليان
- ٤- التقطير البسيط
- ٥- التقطير التجزيئي
- ٦- طرق لفصل
- ٧- التسامي
- ٨- تحضير الهكسين الحلقي
- ٩- تحضير البروبان الديهايد
- ١٠- تحضير فنيلازو بيتا نفتول
- ١١- استخلاص الباييرين من الفلفل الاسود
- ١٢- تحضير الاسترات
- ١٣- تحضير خلات ايزو امين
- ١٤- تحضير غاز الميثان