الكيمياء العامة

أساسيات الكيمياء العضوية

t.me/yemeniengineer
@yemeniengineer

الجدارة:

دراسة الأسس العامة للكيمياء العضوية، مثل المجموعات الفعالة و دراسة أنواع المركبات العضوية من حيث التسمية و الخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

- معرفة المجموعات الفعالة في أغلب المركبات العضوية.
- تسمية المركبات العضوية الأساسية.
- تصنيف المركبات العضوية مثل الكحولات و الأمينات إلى أولية و ثانوية و ثالثية.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٠ ٪.

الوقت المتوقع للدارسة:

أربع ساعات.

الوسائل المساعدة:

جهاز عرض رأسي Overhead projector

متطلبات الجدارة:

لا يوجد.

1-9: مقدمة:

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

$$NH_4OCN \xrightarrow{\Delta} H_2N - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH_2$$

سيانات الأمونيوم يوريا

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

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

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

ويعد البترول والغاز الطبيعي والفحم من أهم المصادر التي نحصل منها على الكثير من المركبات العضوية، ولتسهيل دراسة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية، فقد قسمت تلك المركبات إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية، وقد بني هذا التقسيم على مفهوم المجموعة الوظيفية (Functional Groups)، والمجموعة الوظيفية هي الجزء الفعال من المركب

العضوي الذي تجري عليه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثيراً من الخواص الفيزيائية للمركب، فالمجموعة الوظيفية التي تشير إلى الكحولات على سبيل المثال هي مجموعة الهيدروكسيل OH– مرتبطة برابطة مفردة مع ذرة كربون مهجنة من نوع sp^3، وسنحاول في هذا الفصل إعطاء لمحة موجزة عن المجموعات الوظيفية المهمة، والتعرض بشكل مبسط للتسمية والخواص الفيزيائية و الخواص الكيميائية، أما التفاصيل فستترك لمقررات متخصصة ومتقدمة في الكيمياء العضوية.

2-9 : الهيدروكربونات: Hydrocarbons

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

أولاً - هيدروكربونات أليفاتية:

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات الأليفاتية إلى مجموعتين، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون - الكربون التي تتضمنها.

وهاتان المجموعتان هما:

أ ـ الهيدروكربونات المشبعة Saturated

وتحتوي على روابط كربون - كربون مفردة فقط وتسمى ألكانات alkanes مثل .

Ethane $CH_3 - CH_3$

ب ـ الهيدروكربونات غير المشبعة Unsaturated

وتحتوي على روابط كربون - كربون متعددة، وتشمل الألكينات Alkenes التي تحتوي على رابطة كربون - كربون مزدوجة (C =C) والألكاينات alkynes التي تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية (C ≡ C) والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعددة، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقيا.

ثانياً- الهيدروكربونات الأروماتية العطرية Aromatic Hydrocarbons

وتشمل البنزين ومشتقاته والهيدروكربونات المتعددة الحلقة كالنفثالين $C_{10}H_8$ وغيرها.

3-9: **الألكانات:** Alkanes

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

الصيغة الجزيئية العامة:

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية C_nH_{2n+2} حيث n عدد صحيح موجب (n = ١، ٢، ٣، ٤..... الخ) ويدل n على عدد ذرات الكربون. وتبين الصيغة الجزيئية هذه أن هذه المركبات مشبعة، ترتبط كل ذرة فيها بأربع روابط فردية، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين أو أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون.

تسمية الألكانات:

أن جميع الألكانات تنتهي دائما بالمقطع (ane-) والألكانات الأربعة الأولى لها أسماء خاصة أما ما يليها فلها أسماء مشتقة من عدد ذرات الكربون (باللغة الإغريقية) التي في الجزيء وتنتهي بالمقطع (ane-)، وفيما يلي جدول (١-١٠) يوضح ذلك.

n	اسم المركب	الصيغة
Methane	ميثان	CH_4
Ethane	إيثان	CH_3CH_3
Propane	بروبان	$CH_3CH_2CH_3$
Butane	بيوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
Pentane	بنتان	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
Hexane	هكسان	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
Heptane	هبتان	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
Octane	أوكتان	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
Nonane	نونان	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
Decane	ديكان	$CH_3(CH_2)_8CH_3$

واضح أن كل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH_2 وتسمى مثل هذه المجموعة ميثلين methylene

ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابه كما يتضح من الأمثلة التالية

مثال ١: C_4H_8 Butane

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

بيوتان عادي n-Butane

بيوتان- إيزو Isobutane

مثال ٢: C_5H_{12} Pentane

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

n-Pentane

Neopentane

Isopentane

بنتان عادي

بنتان - نيو

بنتان - أيزو

مجموعة الألكيل (-R) Alkyl Group

مجموعة الألكيل (-R) عبارة عن ألكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة Methyl CH_3 ميثيل، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة اثيل(-CH_3CH_2) Ethyl .

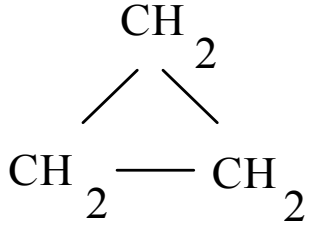
ويبين الجدول (٢-١٠) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية.

الجدول رقم (٢-١٠) أسماء مجموعات الألكيل الشائعة.

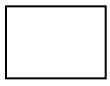
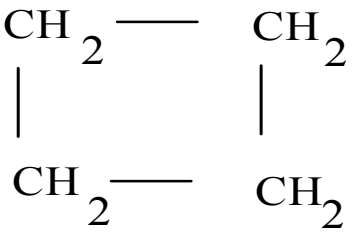
اسم مجموعة الألكيل	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	الالكان
Methyl	CH_3-	Methane CH_4
Ethyl	CH_3CH_2-	Ethane CH_3CH_3
n-Propyl	$CH_3CH_2CH_2$-	Propane $CH_3CH_2CH_3$
Isopropyl n-Butyl Sec-Butyl	CH_3-CH-CH_3 $CH_3CH_2CH_2CH_2$- $CH_3CHCH_2CH_3$	 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ n-Butane
Isobutyl Tert-butyl	CH_3 CH_3CHCH_2- CH_3 CH_3C- CH_3	CH3 CH3-CHCH3 Isobutane

تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes

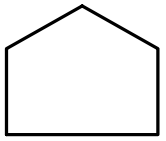
وتسمى بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة.

أو


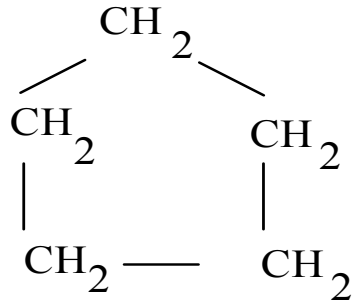
Cyclopropane أو بروبان حلقي


أو


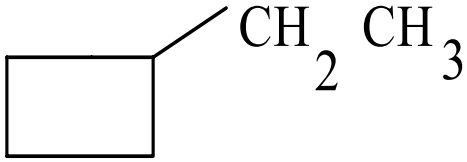
Cyclobutane أو بيوتان حلقي



أو



Cyclopentane أو بنتان حلقي



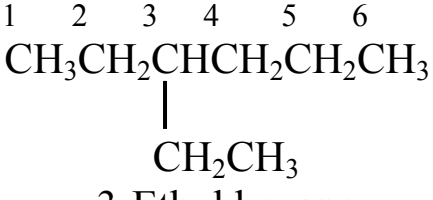
Ethylcyclopropane

الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC

تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة بإتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية، التي تعرف بقواعد **IUPAC**
(International Union of Pure and Applied Chemistry)

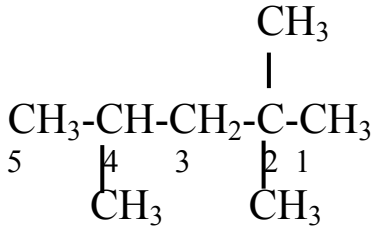
وهذه القواعد هي:

١. تعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (ألام) أما المجموعات الإلكيلية الجانبية فتعد فروعا أو بدائل.
٢. ترقم السلسلة الأساسية من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع اقل عدد من الأرقام، ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعا بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) و أخيرا اسم المركب الأساسي، ويختم الاسم بالمقطع ane ليدل على أن المركب مشبع أما الفروع الالكيلية فكل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي



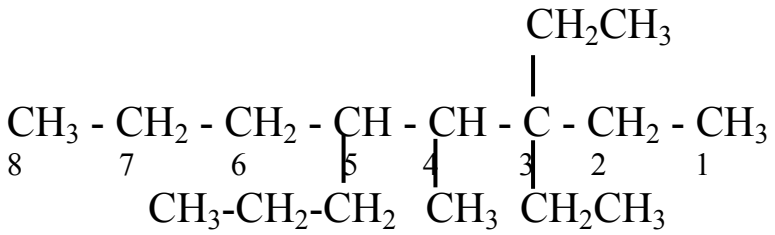
3-Ethyl hexane

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



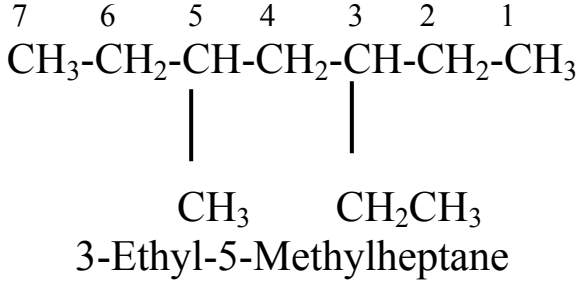
2, 2, 4-Trimethyl Pentane

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



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

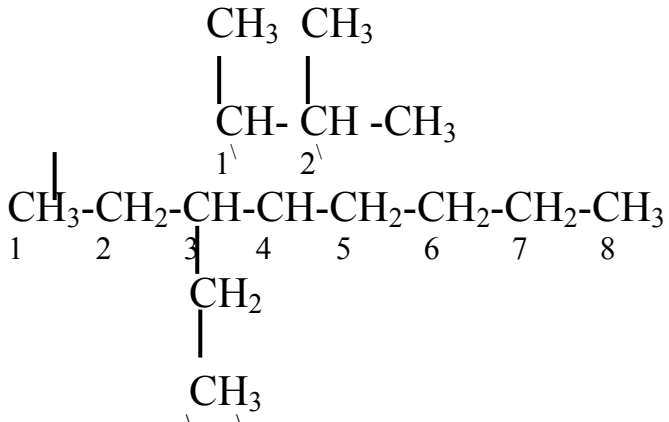
٥. عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية، تصبح أولوية الترقيم للسلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولا في الهجاء اللاتيني كما يلي:



3-Ethyl-5-Methylheptane

٦. إذا كان البديل (أو الفرع) سلسلة الكيلية ذات فروع أخرى متشعبة فانه تتم تسميتها كما لو كانت مركبا قائما بذاته، إلا أنه ينتهي بالمقطع (yl) بدلا من المقطع (ane)كما أنه يتم ترقيمه ابتداء من

ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الام مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح من المثال التالي:

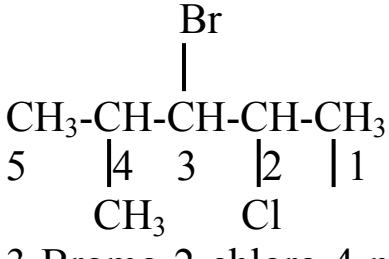


3-Ethyl-4(1\', 2\', Dimethylpropyl) nonane

٧. إذا وجدت بدائل أخرى على السلسلة الأم غير مجموعات الألكيل فجميع البدائل (المجموعات) على تلك السلسلة يتم ترتيبها عن طريق الحروف الأبجدية، ويوضح الجدول التالي أسماء لبعض البدائل (المجموعات) غير الالكيلية:

-F Fluoro	$-NO_2$	Nitro
-Cl Chloro	$-NH_2$	Amino
-Br Bromo	-CN	Cyano
-I Iodo		

مثال:



3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجدر ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كأساس لترتيب المجموعات فإن البادئة-iso وكذلك البادئة -neo تؤخذ أحرفها الأولى بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية عند التسمية، أما

الحروف أو البوادي sec-, tert- وكذلك tri, di فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار كجزء من الحروف الأبجدية.

الخواص الفيزيائية للألكانات:

الألكانات مركبات غير قطبية (nonpolar) تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى، فالألكانات من C_1 إلى C_4 غازات عند درجات الحرارة العادية، أما الألكانات من C_5 إلى C_{17} فتكون سائلة، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على ١٨ تكون في الحالة الصلبة.

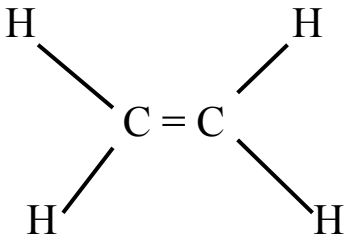
أما فيما يتعلق بالذائبية، فإن الألكانات لا تذوب في الماء، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية، كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون، حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن (المثل يذيب المثل) والالكانات اقل كثافة من الماء، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها.

مصادر الألكانات:

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

4-9: الألكينات:

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون مزدوجة(C =C)، وتسمى أحيانا بالأوليفينات (Olefins)، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n},
وللألكينات الحلقية C_nH_{2n-2} وابسط عضو في عائلة الألكينات هو الإيثيلين C_2H_4



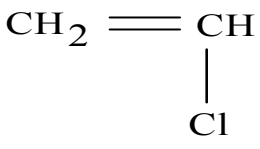
تسمية الألكينات:

أ- التسمية الشائعة

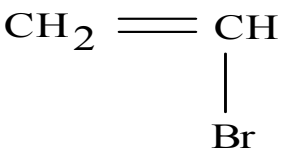
تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وذلك باستبدال المقطع -ane الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني Alkane بالمقطع -ylene ليصبح المركب الكيلين، كما هو موضح في الجدول التالي:

الألكان Alkane	الألكين Alkene
Ethane $CHCH_3$	Ethylene $CH_2=CH_2$
Propane $CH_3CH_2CH_3$	Propylene $CH_3-CH=CH_2$
n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$	α-Butylene $CH_3CH_2CH=CH_2$ B-Butylene $CH_3CH=CHCH_3$
Isobutane $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	Isobutylene $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH_2$

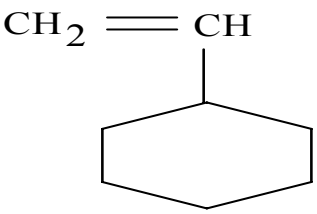
هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الإيثيلين $CH_2=CH_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة $CH=CH_2$- اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي:



Vinyl chloride



Vinyl bromide



Vinyl cyclohexane

أما المركبات المشتقة من البروبلين $CH_3CH=CH_2$ فتسمى مجموعة الليل (Allyl group) مثال

$$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH_2}}-CH=CH_2$$

Allyl chloride

ب ـ التسمية النظامية IUPAC

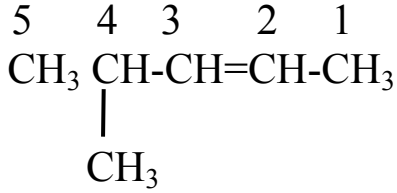
عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعا لذلك صعوبة تسميتها ، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام آيوباك للتسمية (IUPAC) (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية:

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

٢- لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية ane- الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهايةene-.

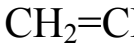
٣- ترقم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية ، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواقعها.

٤- حيث أن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين، فانه يتم اختيار اقل الرقمين عددا ليدل على مكان الرابطة ، كما يتضح من المثال التالي:



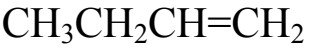
4- Methyl -2- Pentene

أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة



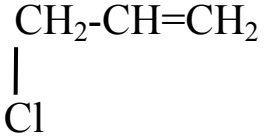
Ethene

Propene



1- Butene

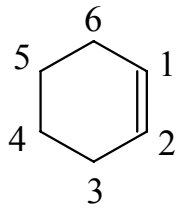
2- Ethyl -1-Butene



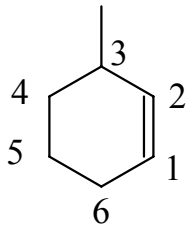
3-Chloro -1- Propene

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

٦-

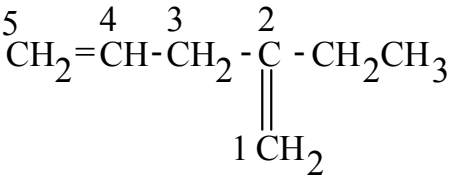


Cyclohexene
(1-cyclohexene وليس)

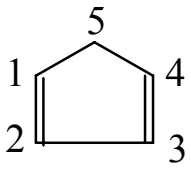


3-Methyl cyclohexene
(1-cyclohexene وليس)

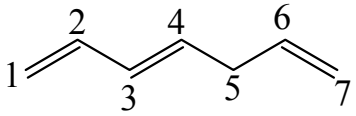
٧- تستخدم المقاطع tetra, tri, di.... للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع - ene مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة



2-Ethyl,1,4-Pentadiene

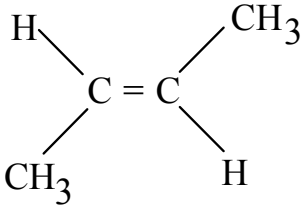


1,3-cyclopentadiene

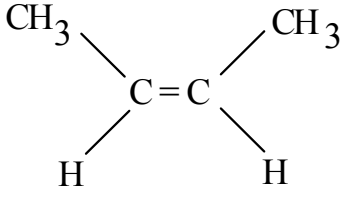


1,3,6-Heptatriene

٨- إضافة إلى ظاهرة التشكل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في (2-Butene,1-Butene) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة التشكل الهندسي، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-Butene هما:



Trans-2-butene



cis-2-butene

فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثيل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق)في الاتجاه نفسه، يسمى المركب (cis- سيس)، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans، والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية، فدرجة غليان cis-2-butene على سبيل المثال، ٣,٧°م ودرجة غليان trans-2-butene ٠,٩°م.

الخواص الفيزيائية للالكينات:

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

9-5:**الألكاينات:** Alkynes

الألكاينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون *كربون ثلاثية* (-C ≡ C-).
والصيغة الجزيئية للألكاينات هي C_nH2_{n-2}، وابسط الألكينات المعروفة هو غاز الإسيتيلين C_2H_2، والشكل الهندسي للجزيئ خطي بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجن. أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم. ويحترق غاز الإسيتيلين مع الأكسيجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى ٣٠٠٠°م، ولهذا السبب يستعمل غاز الإسيتيلين في أعمال اللحام.

يتم تحضير الإسيتيلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaC2 الناتج بالماء.

$$3C + CaO \xrightarrow{2500\,c^\circ} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

تسمية الألكاينات:

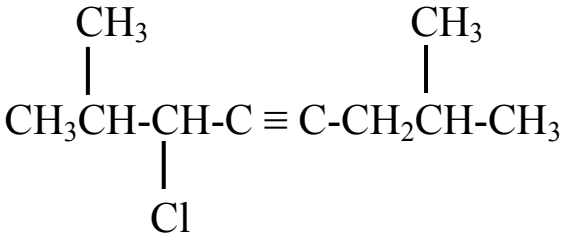
يمكن تسمية الألكاينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية (أي نظامIUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الإستيلين كمرجع لبعضهما، وبخاصة الجزيئات الصغيرة، والإستيلين هو اسم شائع لأصغر جزيء الكايني، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للالكينات ألا أن النهاية yne-تحل محل النهايةene- كما يتضح من الأمثلة التالية:

$CH \equiv CH$	$CH_3C \equiv CH$	$CH_3\,CH_2C \equiv CH$	
Acetylene	Methyl acetylene	Ethyl acetylene	تسمية شائعة
Ethyne	Propyne	1-Butyne	تسمية نظامية

أمثلة على التسمية النظاميةIUPAC

$CH_3\ C \equiv C\ CH_3$

2-Butyne



3-Chloro-2,7-dimethyl-4-Octyne

$$CH \equiv C\text{-}C \equiv CH$$

1,3-Butadiyne

وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين، فإن الرابطة الثنائية تأخذ اقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي yne– مسبوقة بالرقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية، وهذا يأتي مسبوقا بالاسم الدال على وجود alkene

$$HC \equiv CH\text{-}CH_2\text{-}CH = CH_2$$

1-Penten-4-yne

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

$$HC \equiv C\text{-}CH = CH\text{-}CH_3$$

3-Penten-1-yne

الخواص الفيزيائية للألكاينات:

الألكاينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون. وهي تشبه الألكانات في درجات غليانها، فمثلا نجد أن المركبات من C_2 إلى C_4 عبارة عن غازات، والمركبات من C_4 إلى C_{16} عبارة عن سوائل وأعلى من C_{17} تكون مواد صلبة.

6-9: **المركبات الأروماتية** Aromatic Compounds

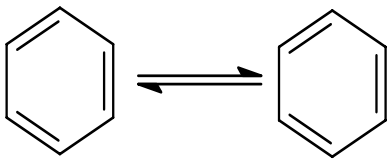
مقدمة:

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

يستعمل المصطلح أروماتي (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل $-OCH_3$,$-COOH$,$-COOCH3$ ..... إلخ. متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزيئية$-C_6H_5$ ألا أنه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوي على الحلقة نفسها $-C_6H_5$ ، وهذه إما أن تكون عديمة الرائحة أو ذات رائحة كريهة، لذا فقد تم التخلي في هذا العرض عن المصطلح العربي (عطرية) ليطلق لفظ المصطلح اللاتيني كما هو أي أروماتي.

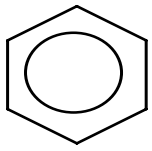
تركيب البنزين:

يعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية، وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة. والبنزين جزيء مستو، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة، وجميع روابط كربون _ كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ ١,٣٩ A ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة C = C (١,٣٢ A) وأقصر من الرابطة المفردة C-C (١,٥٤ A)،وأما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكيوليه Kekule كما يلي:



I II

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



.Delocalized

الخاصية الأروماتية:

تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية:

١- أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل مدارات P بشكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر.

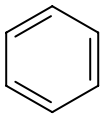
٢- أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة.

٣- ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.

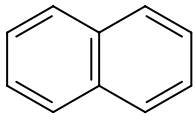
٤- أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة او المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية (4n+2) حيث (..... n=0, 1, 2, 3,). فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة ثلاث روابطπ) تتمشى مع القانون حيث أنه بالتعويض عن قيمة n بـ (١) نجد أن العدد الناتج مساويا ٦ كما يلي

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

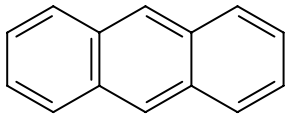
هذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة) لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :



Benzene

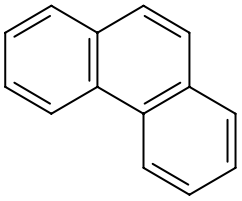


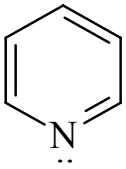
Naphthalene

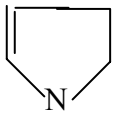


Anthracene

n = 1 n = 2 n = 3



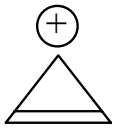




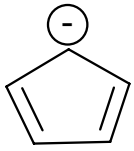
Phenanthrene
n = 3
4(3)+2 = 14πe´s

Pyridine
n = 1
4(1)+2 = 6πe´s

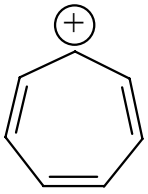
Pyrole
n =1
4(1)+2 = 6πe´s



n = 0
4(0)+2=2 πes

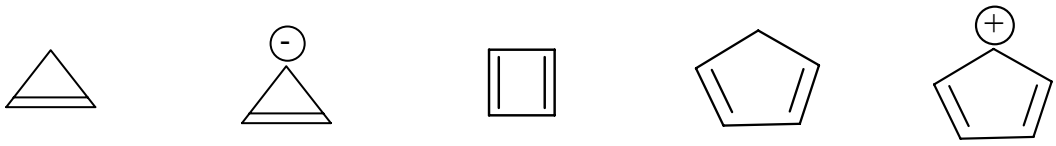


n =1
4(1)+2=6 πes



n =1
4(1)+2=6 πes

ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية



الخواص الفيزيائية للبنزين:

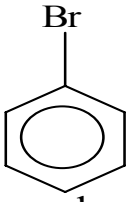
البنزين سائل عديم اللون، وذو رائحة عطرية مميزة، يغلي عند ٨٠°م وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند ٤,٥°م، وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه جزيئا غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط ألا أنه نسبيا أعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π.

تسمية مشتقات البنزين:

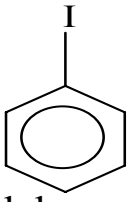
مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي:

١- عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي:

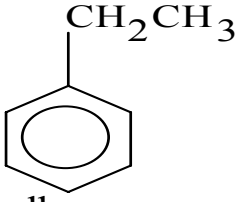
جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولا ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين.



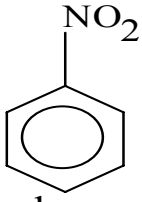
Bromobenzene



Iodobenzene

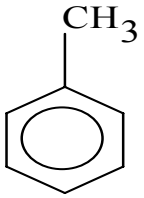


Ethylbenzene

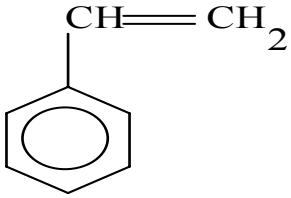


Nitrobenzen

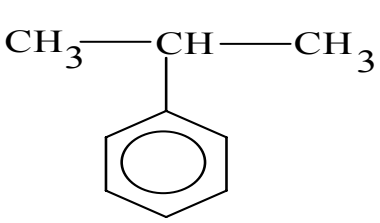
و قد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل:



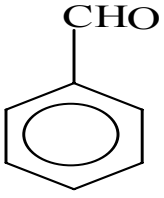
Toluene



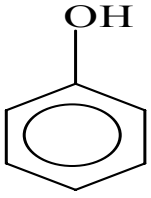
Styrene



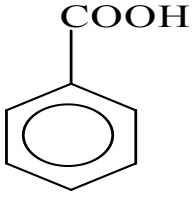
Cumene



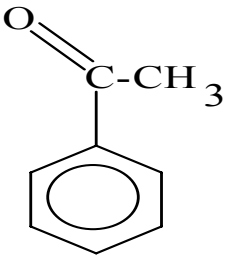
benzaldehyde



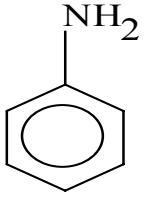
Phenol



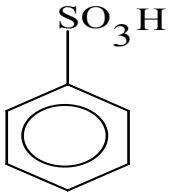
benzoic acid



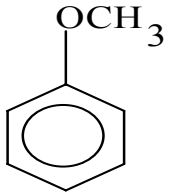
Acetophenone



Aniline

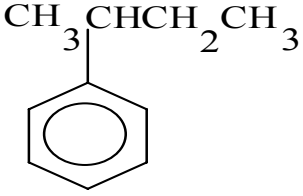


Benzenesulfonic acid

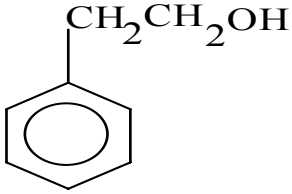


Anisole

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

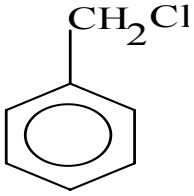


2-Phenylbutane

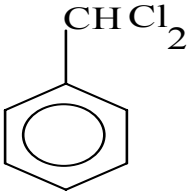


2-Phenylethanol

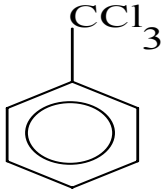
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التولوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal أما حين تستبدل ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride

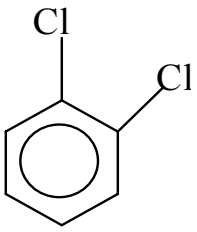


Benzalchloride

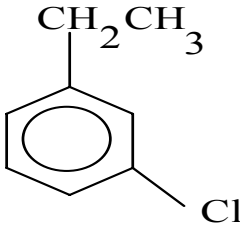


Benzotrichloride

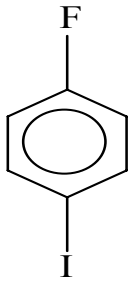
٢- عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فانه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (o) Ortho وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع (m) Meta أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليها المقطع (p) Para. وعندما تكون المجموعتان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



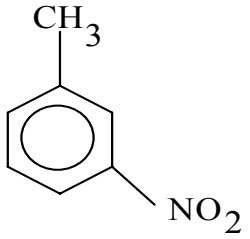
o-dichlorobenzene



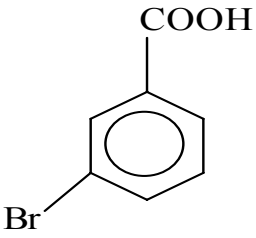
m-chloroethylbenzene



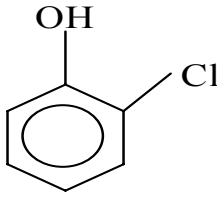
p-fluoroiodobenzene



m-nitrotoluene

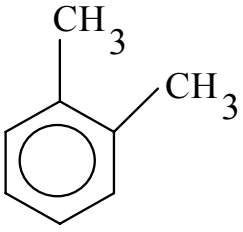


m-bromobenzoic acid

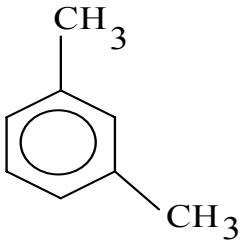


o-chlorophenol

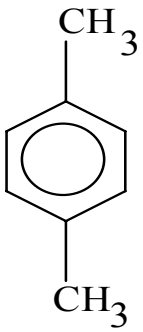
وفي حالة وجود مجموعتي $-CH_3$ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي:



o-xylene

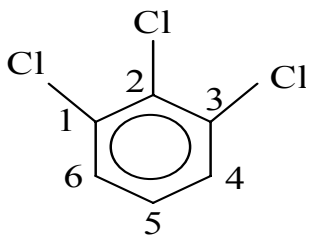


m-xylene



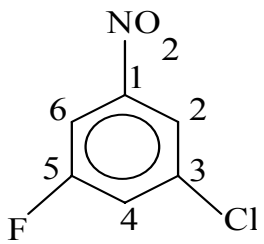
p-xylene

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



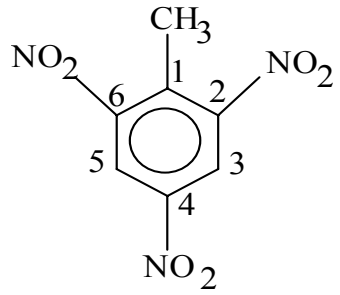
1,2,3-trichlorobenzene

وليس(1,2,6-trichlorobenzen)



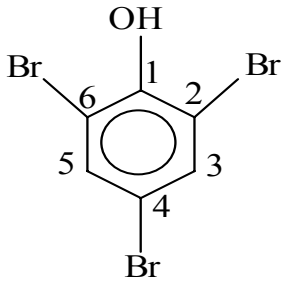
3-chloro-5-fluronitrobenzene

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



2, 4, 6-trinitrotoluene(TNT)

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

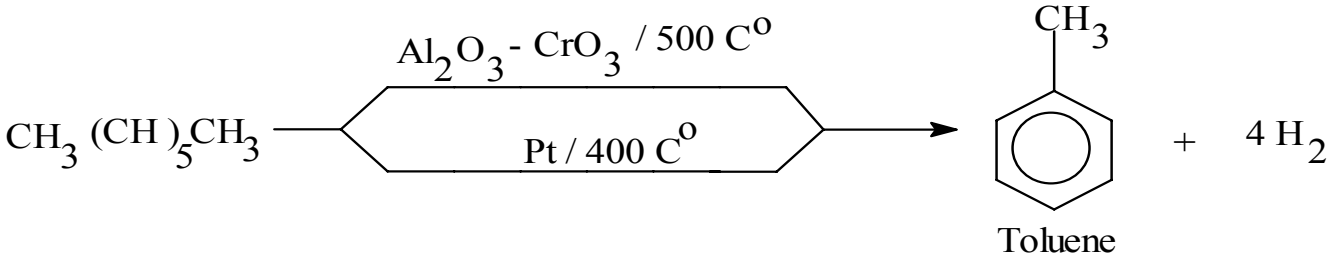


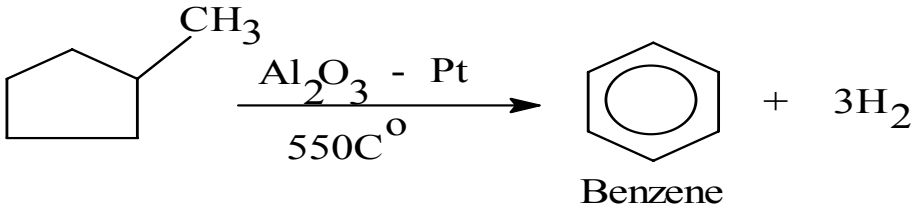
2, 4, 6-tribromophenol

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

مصدر المركبات الأروماتية:

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





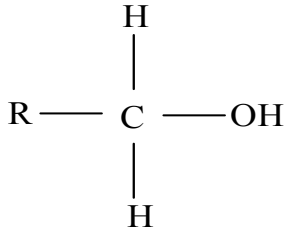
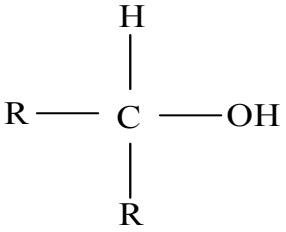
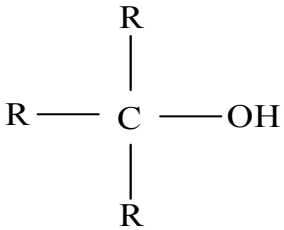
7-9: الكحولات والفينولات Alcohols and Phenols

مقدمة:

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيلOH-، يأخذ الغول الصيغة العامة ROH، ويأخذ الفينول الصيغة ArOH، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين أما بمجموعةR أو Ar، تعبرR عن مجموعة الكيلية وتعبر Ar عن مجموعة اريلية، أي أنه في حالة الأغوال تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة بذرة كربون مشبعة sp^3، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعةsp^2 ، لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل ضمن مركبات الكحولات، هذا وقد تحتوي المجموعة الالكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة اروماتية أو مجموعات أخرى، ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة.

تصنيف الكحولات:

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

كحول أولي	كحول ثانوي	كحول ثالثي
Primary 1^0	Primary 2^0	Primary 3^0
		
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرتي هيدروجين و مجموعة الكيل R	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرة هيدروجين و مجموعتي الكيل	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات الكيل

تسمية الكحولات:

هناك طريقتان للتسمية وهما، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC.

والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة.

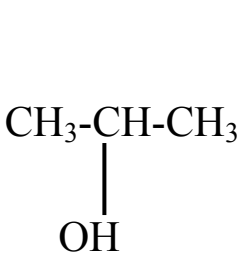
أ- التسمية بالطريقة الشائعة:

ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول

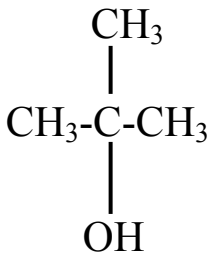
CH_3OH Methyl alcohol

CH_3CH_2OH Ethyl alcohol

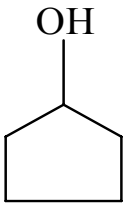
$CH_2 = CH\text{-}CH_2OH$ Allyl alcohol



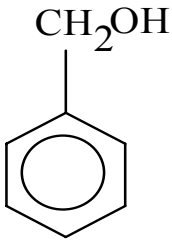
Isopropyl alcohol



Tert -Butyl alcohol



Cyclopentyl alcohol



Benzyl alcohol

ب - التسمية النظامية (حسب قواعد آيوباك)

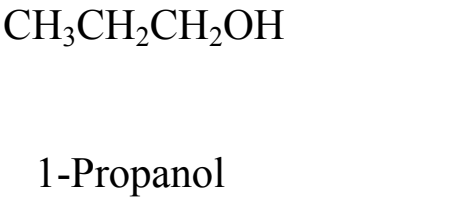
١- يتم اختيار أطول سلسلة كربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيلOH- كمركب الكاني أساسي وتحذف من اسم هذا الألكان النهاية(e) وتستبدل بالمقطع ol– مثال:

CH_3OH Methanol

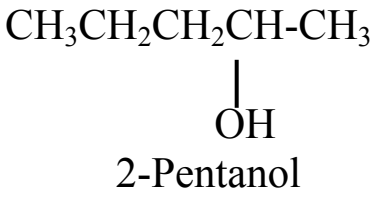
CH_3CH_2OH Ethanol

٢- ترقم السلسلة بحيث تعطي ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل OH– أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة

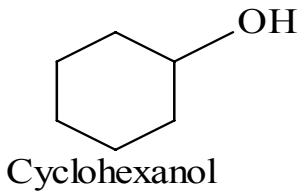
الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطى الرقم ١ بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية:



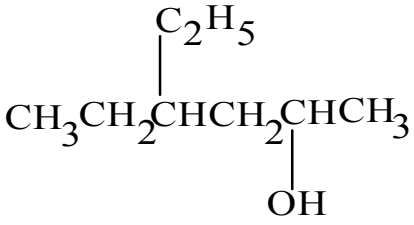
1-Propanol



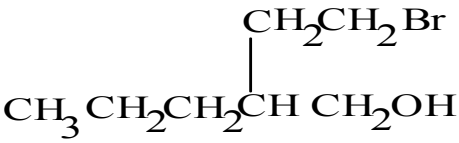
2-Pentanol



Cyclohexanol

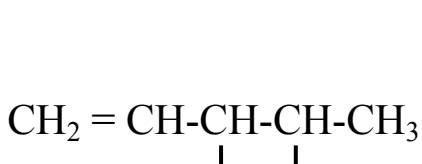


4-Ethyl-2-hexanol

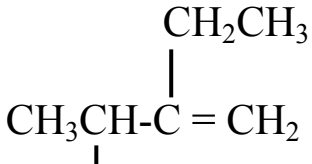


2-(2-Bromo ethyl)-1-Pentanol

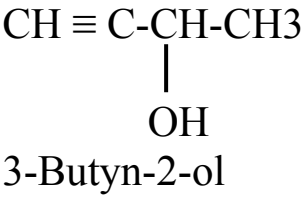
٣- إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى و لو لم تكن المجموعات واقعة على أطول سلسلة، هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية.



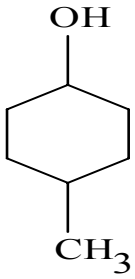
4-Methyl -1-penten-3-ol



3-Ethyl-3-buten-2-ol

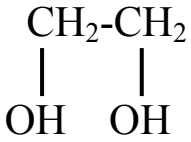


3-Butyn-2-ol



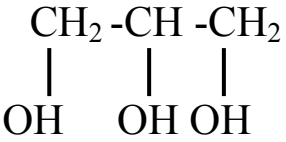
4-methyl-2-cyclohexenol

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



1, 2-Ethanediol تسمية نظامية

Ethylene glycol تسمية شائعة

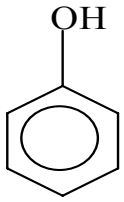


1, 2, 3-Propantriol

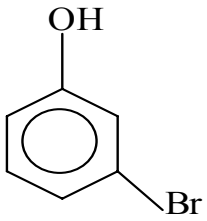
Glycerol or glycerene

تسمية الفينولات:

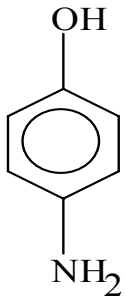
تتم تسمية مشتقات الفينول بانتمائها لأبسط مركبات تلك العائلة وهو الفينول وتسمى أيضا بأسماء مختلفة، فمثلا تعتبر مجموعة OH– في بعض الحالات مجموعة بديلة يطلق عليها هيدروكسي كما في مركب البنزالدهيد وحمض البنزويك، وقد تأخذ أسماء شائعة أخرى كالكريزول كما يتبين من الأمثلة التالية:



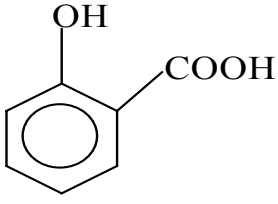
Phenol



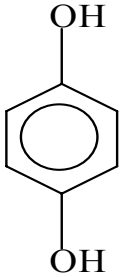
m-Bromophenol



p-Aminophenol



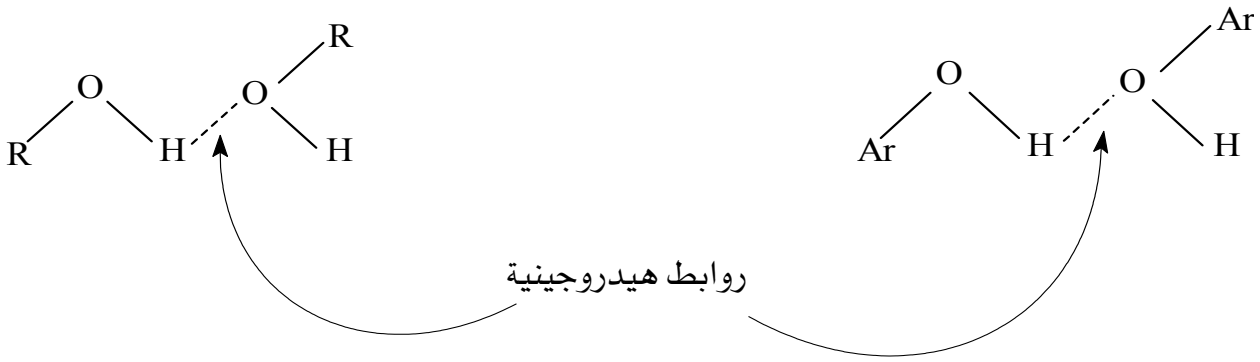
o-Hydroxy benzoic acid
(Salicylic acid)



Hydroquinone

الخواص الفيزيائية للكحولات والفينولات:

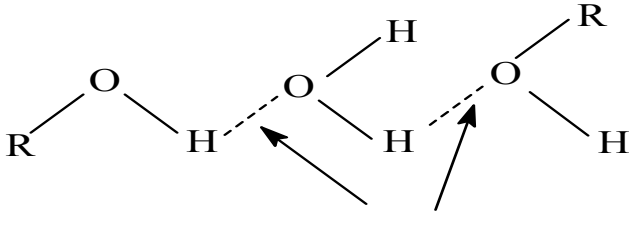
ترتبط جزيئات الكحول أو الفينول بعضها بروابط هيدروجينية، و تنشأ تلك الرابطة عند وجود ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرة عالية السالبية الكهربية مثل الفلور الأكسجين والنيتروجين. لذلك تتميز الكحولات والفينولات بارتفاع درجة غليانها مقارنة بالمواد الأخرى التي تقابلها في الوزن الجزيئي (لها وزن جزيئي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



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

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

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



8-9: الإيثرات Ethers

مقدمة:

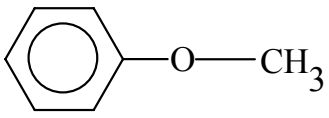
تأخذ الإيثرات الصيغة العامة $R\text{-}O\text{-}R^1$ حيث تعبر $R\text{-}R^1$ عن مجموعتي ألكيل أو مجموعة أريل أو عن مجموعة الكيلية ومجموعة أريلية. وتنقسم إلى قسمين:

إيثرات متماثلة عندما تكون المجموعة R مماثلة للمجموعة R^1 ، والقسم الأخر إيثرات غير مماثلة وهذه تنشأ عندما تكون المجموعتان مختلفتين.

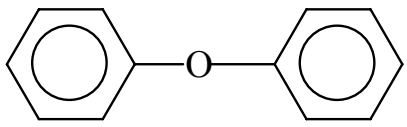
تسمية الإيثرات:

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

CH_3OCH_3	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	$CH_3OCH_2CH_3$
Methyl ether	Ethyl ether	Ethyl methyl ether

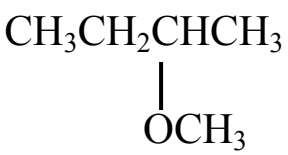


Methyl phenyl ether
(Anizole)

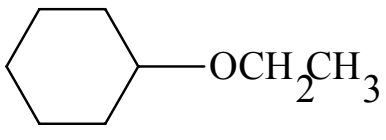


Phenyl ether

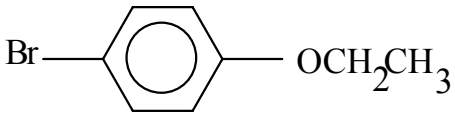
أما الإيثرات الأكثر تعقيدا فتسمى حسب نظام آيوباك (IUPAC) للتسمية، وذلك باعتبار R-O- مجموعة بديلة تعطي إما لفظ الكوكسي (Alkoxy)عندما تكون R مجموعة الكيلية، أو لفظ أرايلوكسي (Aryloxy) عندما تكون R مجموعة أريلية كما يتضح من الأمثلة التالية:



2-Methoxy butane



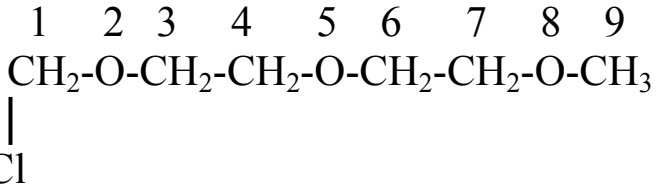
Ethoxy cyclohexane



P-Bromophenoxy ethane

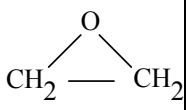
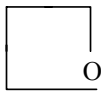
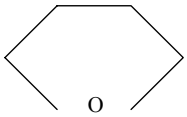
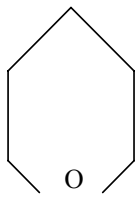
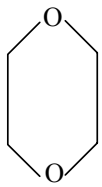
هذا ويستخدم لفظ (oxa) لأكسجين الرابطة الإيثرية في نظام آيوباك للتغلب على بعض مشكلات التسمية.

وترقم السلسلة الأطول بما فيها ذرات الأكسجين كما يتضح مما يلي:



1- Chloro-2, 5, 8 –trioxanonane

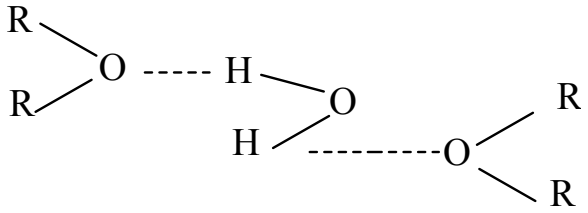
وهناك تسميات نظامية خاصة بالإيثرات الحلقية من أمثلتها ما يلي:

					
نظامية خاصة	Oxirane epoxide	oxetane	Oxlane	Oxane	1,4-Dioxane
تسمية شائعة	Ethylene oxide	Trimethylene oxide	Tetrahydro furan (THF)	Tetrahydro pyran	1,4-Dioxacyclohexane

الخواص الفيزيائية للإيثرات:

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

والإيثرات شحيحة الذوبان في الماء، لكنها تذوب في الكحولات، وفي كل المذيبات غير القطبية، وإذا قدر لبعض الإيثرات الدنيا، أن تذوب بعض الشيء في الماء، فلان هيدروجين الماء يرتبط بالزوج الإلكتروني الحر الذي على أكسجين الإيثر وذلك برابطة هيدروجينية جسرية على النحو التالي:



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

التركيب	الاسم	الوزن الجزيئي	درجة الغليان	الذوبانية
CH_3CH_2OH	Ethanol	٤٦	٧٨°م	يذوب
CH_3OCH_3	Methyl ether	٤٦	- ٢٤°م	يذوب جزيءا
$CH_3CH_2CH_3$	Propane	٤٦	- ٤٢°م	لا يذوب

استعمالات الإيثرات وأخطارها:

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

ومع أن الإيثرات مركبات ثابتة كيميائيا ألا أنه يجب الحذر عند تداولها لأن تعرضها للهواء لمدة طويلة (خاصة الإيثرات الأليفاتية) يتسبب في تفاعلها ببطء مكونة مادة فوق الأكسيد (Peroxide) التي تنفجر بسهولة.

ويمكن الكشف عن وجود فوق الأكسيد بإضافة كمية قليلة من كبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4$ إلى الإيثر الذي يعتقد احتوائه على فوق الأكسيد ، حيث يعطى أيون الحديد الثلاثي Fe^{+++}، ومن خصائص هذا الأيون أنه يكون معقدا ذو لون أحمر عند إضافة أيون الثيوسيانات إليه كما يلي:

$$Peroxide + Fe^{+++} \xrightarrow{scn^-} Fe(SCN)_3$$

هذا ويتم تجفيف الإيثر من أثار الماء و الكحول وفوق الأكسيد بطريقة مختلفة منها:

١- تقطيره بوجود الصوديوم والبنزوفينون (إذ أن مجرد تقطير الإيثر بدون تجفيف إلى نهايته يؤدي إلى الانفجار بسبب وجود فوق الأكسيد)

٢- استخدام فلز الصوديوم كمجفف فقط.

٣- استخدام حمض الكبريت المركز في درجة حرارة منخفضة نسبيا.

9-9 : الألدهيدات والكيتونات Aldehydes and Ketones

تحتوي الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل $O=C$ كمجموعة وظيفية.

والصيغة العامة للالدهيدات هي: R(Ar)-C-H حيث R مجموعة الكيل أو ذرة هيدروجين، و (Ar) مجموعة ارومانية، بينما تأخذ الكيتونات الصيغة العامة $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$ حيث R^1, R مجموعتا الكيل أو أريل.

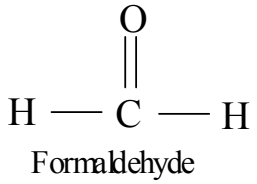
تسمية الألدهيدات والكيتونات:

تتم تسمية الألدهيدات والكيتونات بطريقتين، هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC.

الطريقة الشائعة

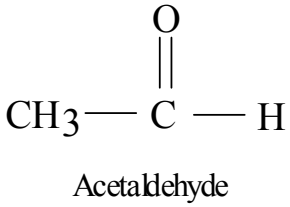
أولا- الألدهيدات

يشتق اسم الالدهيد الاليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين ic acid– (الموجودة بأخر اسم الحمض) بلفظ الدهيد (aldehyde) كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات البسيطة.



Formaldehyde

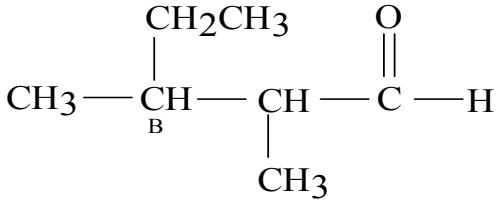
الحمض المطابق Formic acid



Acetaldehyde

الحمض المطابق Acetic acid

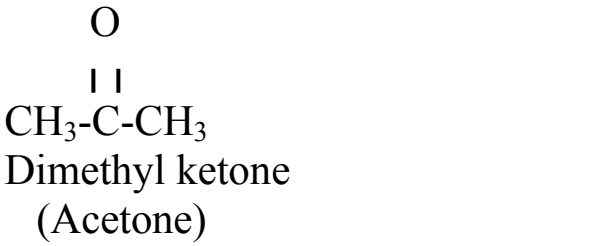
هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون (C-C-C-C = O). فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة كما يتضح من المثال التالي:



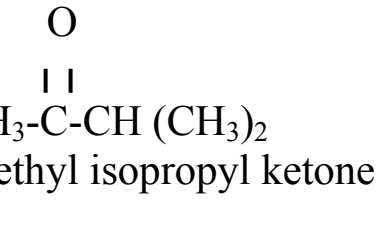
α ,β - Dimethylvaleraldehyde

ثانيا- الكيتونات

أما الشائع في الكيتونات فتذكر أولا أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة Ketone:

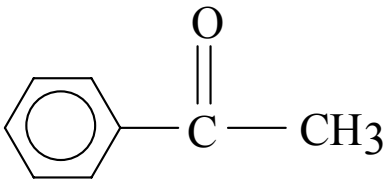


Dimethyl ketone
(Acetone)

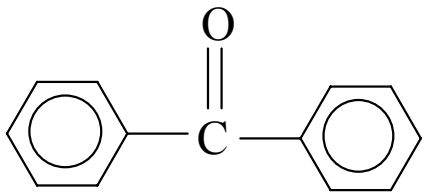


methyl isopropyl ketone

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



Acetophenone

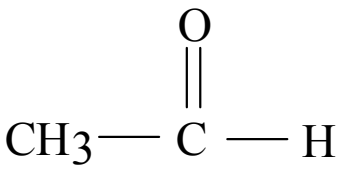


Benzophenone

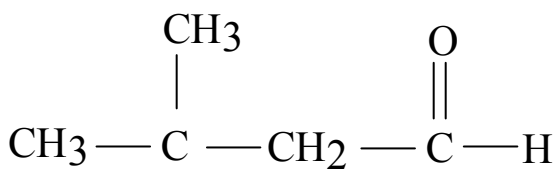
التسمية النظامية:

أولا- الألدهيدات

يتم استبدال الحرف e- في اسم الالكان المقابل بالمقطع al- للدلالة على المجموعة الألدهيدية، وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألدهيدية، وتذكر المجاميع البديلة أولا.. ومرتبة أبجديا بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها. ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعا لها هذه المركبات من الامثلة التالية:

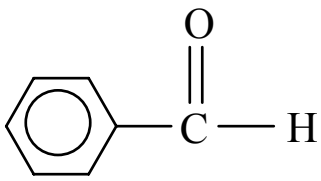


Ethanol

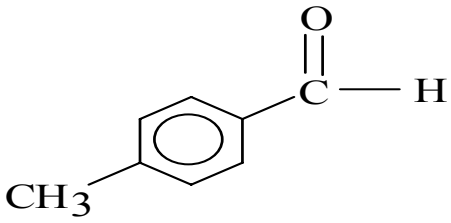


3-Methyl butanal

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



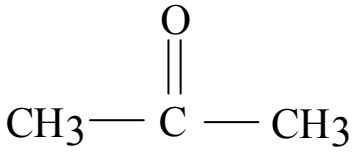
Benzaldehyde



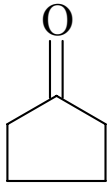
p-tolualdehyde

ثانيا- الكيتونات

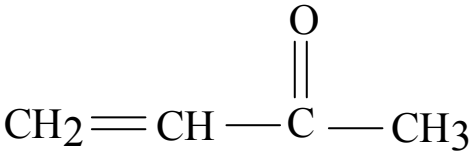
لا تختلف تسمية الكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدهيدات حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحتوي مجموعة الكربونيل، ويستخدم المقطع one- (بدلا من ٩١-) محل الحرف e- في اسم المركب الألكاني. هذا ويراعى أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب لمجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع في تسمية IUPAC حيث تذكر أسماء المجاميع البديلة ويشار إلى مواضعها على السلسلة الكربونية.



Propanone



Cyclopentanone



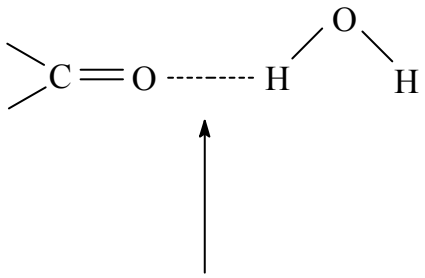
3-buten-2-one

الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات:

الألدهيدات والكيتونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية ($\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$).

لذلك فدرجات غليان الألدهيدات والكيتونات أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، ألا أن درجة غليان الألدهيدات والكيتونات اقل من درجة غليان الكحولات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، بسبب عدم قدرة الألدهيدات والكيتونات على عمل روابط هيدروجينية فيما بينها.

وتذوب الألدهيدات والكيتونات الصغيرة الحجم في الماء بسبب قدرتها على عمل روابط هيدروجينية مع الماء.



روابط هيدروجينية

الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات والكيتونات :

من الألدهيدات المهمة، الفورمالدهيد، الذي يحضر على شكل محلول مائي يسمى (Formalin) (٣٧٪ فورمالدهيد)، وهو الذي في المستشفيات يستعمل كمادة معقمة ومطهرة وحافظة. أما الأسيتالدهيد فيستعمل في تحضير حمض الأستيك ومواد أخرى. ومن الكيتونات المهمة والواسعة الانتشار، الأسيتون، وهو سائل يغلي عند ٥٦ ْم، ويذوب في الماء بجميع النسب، كما يستعمل مذيبا قطبيا جيدا لكثير من المركبات العضوية.

9-10: الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها Carboxylic acids and their derivatives

مقدمة:

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

تسمية الأحماض الكربوكسيلية:

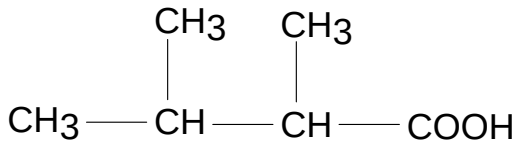
أولا- التسمية الشائعة:

تستعمل في هذه الطريقة أسماء اكتسبتها الأحماض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والأسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية، كما موضح في الجدول التالي:

الاسم الشائع	الصيغة	المصدر
Formic acid حمض النمل	HCOOH	من كلمة Formica،والتي تعني باللاتيني النمل.
Acetic acid حمض الخل	CH_3COOH	من كلمة Acetum، والتي تعني الخل، إذ إن حمض الخل هو الذي يسبب الطعم اللاذع للخل.
Butyric acid حمض الزبدة	$CH_3(CH_2)_2COOH$	من كلمة Butyrum، وتعني الزبدة الفاسدة.

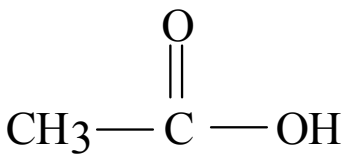
هذا ولقد وضعت كلمة حمض للدلالة على وجود صفة الحموضة، واستخدمت الحروف β, γ..... α,إلخ للدلالة على موضع البدائل في السلسلة الأم بحيث α تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل بينما في التسمية النظامية يبدأ الترقيم من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل

مثال:

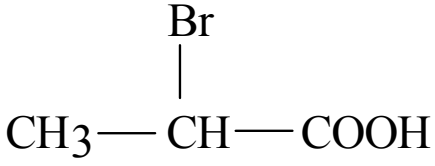
	
2,3-Dimethylbutanoic acid	تسمية نظامية
α , β-Dimethylbutyric acid	تسمية شائعة

ثانيا- التسمية النظامية IUPAC :

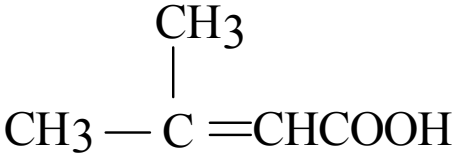
يتم ذلك بإضافة المقطع oic acid بدلا من الحرف e في اسم الألكان المقبل لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل. أما البدائل فتحدد أماكنها باستعمال الأرقام مبتدئين الترقيم بكربون مجموعة الكربونيل كما هو موضح في المثال السابق، وتأخذ مجموعة الكربوكسيل الأولوية على المجموعات الفعالة الأخرى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



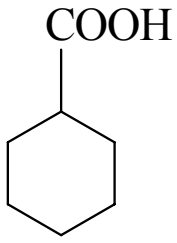
Ethanoic acid
(Acetic acid)



2-Bromopropanoic acid



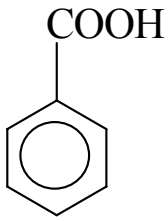
3-Methyl-2-butenoic acid



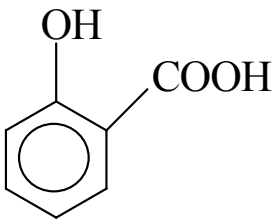
Cyclohexane
Carboxylic aci

ثالثا- حالات خاصة:

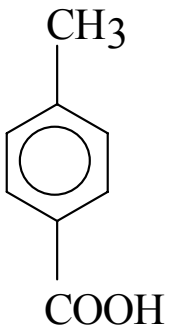
١- الأحماض الأروماتية فهي مشتقات لحمض البنزويك. ومن الأحماض الأروماتية المهمة:



Benzoic acid



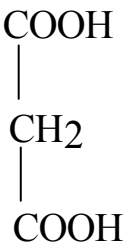
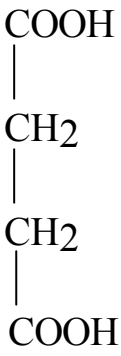
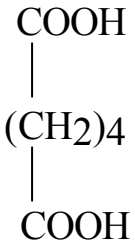
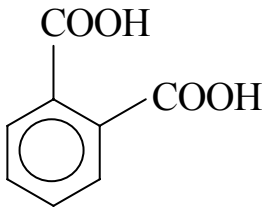
Salicylic acid



P-Toluic acid

وكل هذه أسماء شائعة.

٢- أحماض ثنائية الكربوكسيل وهذه غالبا ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك مايلي:

				
Oxalic acid	Malonic acid	Succinic acid	Adipic acid	Phthalic acid

٣- الأحماض الدهنية (Fatty acids)، وتحتوي هذه الأحماض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين ١٢ و٢٦ ذرة. وتوجد هذه الأحماض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات، على شكل أسترات الجلسرين ومن هذه الأحماض ما يلي:

$CH_3 (CH_2)_{16}COOH$ Stearic acid

$CH_3 (CH_2)_{14}COOH$ Palmitic acid

الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية:

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

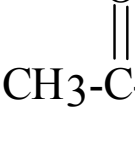
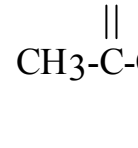
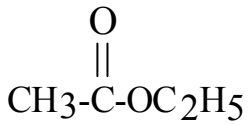
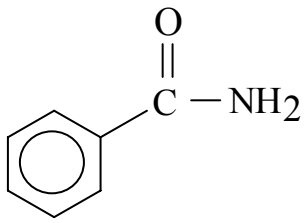
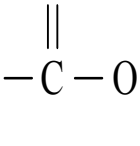
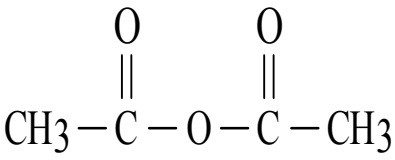
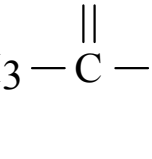
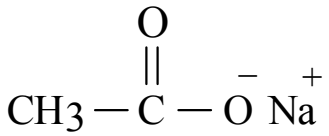
HCOOH Formic acid الذي وزنه الجزيئي= ٤٦جم/مول، يغلي عند ١٠٠°م

بينما C_2H_5OH Ethanol الذي وزنه الجزيئي = ٤٦جم/مول، يغلي عند ٧٨°م

كما تستطيع الأحماض الكربوكسيلية عمل روابط هيدروجينية مع الماء، وهذا يفسر ذائبيتها العالية في هذا المذيب القطبي، إذ تمتزج الأحماض الكربوكسيلية البسيطة كحامض الفورميك والأستيك، في الماء امتزاجا تاما وبكل النسب، وتقل الذئبية بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب.

مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

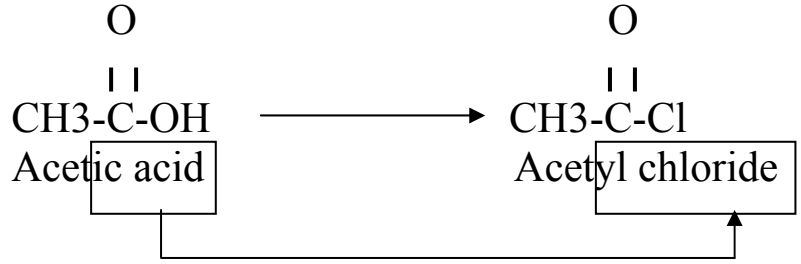
تنشأ مشتقات الحموض الكربوكسيلية نتيجة لاستبدال مجوعة الهيدروكسيل (-OH) في مجموعة الكربوكسيل بمجموعة أو ذرة أخرى مثل $-NH_2$, Cl^-, $RCOO^-$, -OR- فيتكون مشتق الحمض المطابق كالإستر وبلاماء الحمض أو كلوريد الحمض أو الأميد على التوالي، ومن مشتقات الحموض الكربوكسيلية أيضا الأملاح العضوية التي تنشأ من تفاعل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

نوع المشتق وصيغته الكيميائية	مثال وصيغته الكيميائية
هاليد الحمض 	Acetyl chloride
إستر 	 Ethyl acetate
أميد الحمض	 Benzamide
بلا ماء الحمض 	 Acetanhydride
ملح الحمض 	 Sodium acetate

تسمية المشتقات الكربوكسيلية :

أولا- تسمية الهاليدات Acid halides

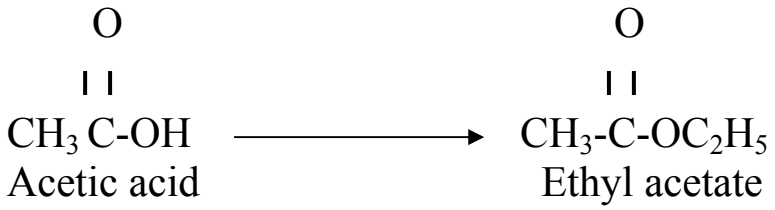
يستبدل المقطع ic acid- في الاسم الشائع أو النظامي للحمض بالمقطع yl halide-، كما يتضح من المثال التالي:



ثانيا- تسمية الأسترات Esters

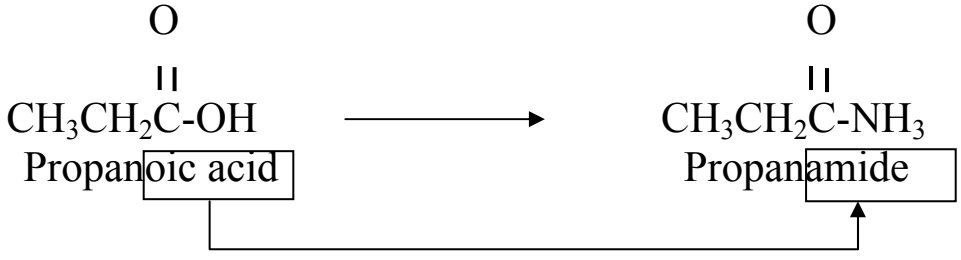
يستبدل المقطع ic acid- في الاسم الشائع أو النظامي بالمقطع ate-، ويبدأ اسم الإستر بذكر اسم المجموعة الألكيلية التي اتت أصلا من الكحول (أي المرتبة بذرة الأكسجين).

مثال:



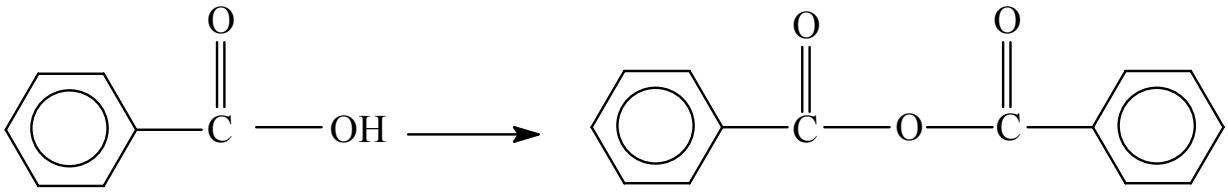
ثالثا- الأميدات amids

يستبدل المقطع oic acid- في الاسم الشائع أو النظامي بلفظ amide، مثال



رابعا- بلاماءات الحمض Acid anhydrides

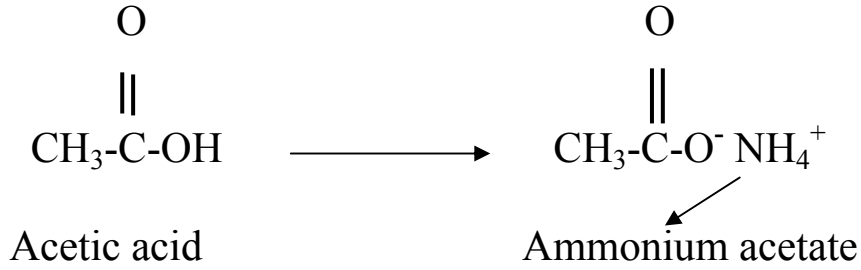
يستبدل المقطع acid بلفظ anhydride



Benzoic acid ⟶ Benzoic anhydride

خامسا- أملاح الحموض Acid salts

تتبع الأسترات في طريقة التسمية، على أن يذكر اسم المعدن أولا بدلا من مجموعة الألكيل الموجودة في الأسترات.

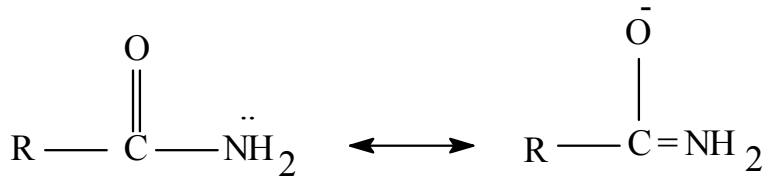


Acetic acid ⟶ Ammonium acetate

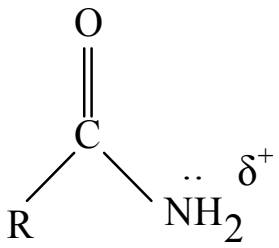
الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية :

تتصف الأسترات و بلاماءات الحموض و هاليدات الحموض الكربوكسيلية بأنها مركبات قطبية ألا أنها لا تمتلك خاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ، لذا فإن درجات غليانها اقل من نظيرتها الحموض الكربوكسيلية أو الكحولات المتقاربة في الوزن الجزيئي، كما أنها اقل ذوبانية في الماء. أما الأميدات (ما عدا الثالثية) فهي تمتاز بدرجات غليان أعلى بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولهذا فإن معظم الأميدات صلبة عند درجة حرارة الغرفة.

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



تأثير تأرجحي



تأثير تحريضي

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

11-9: الأمينات Amines

مقدمة:

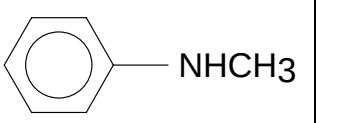
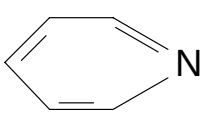
الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) قد تكون الكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أروماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النتروجين والتي تحمل زوجا من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة). وتأخذ الأمينات عموما الصيغ العامة التالية $R_3N,\ R_2NH,\ RNH_2$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

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

تصنيف الأمينات وتسميتها:

التصنيف:

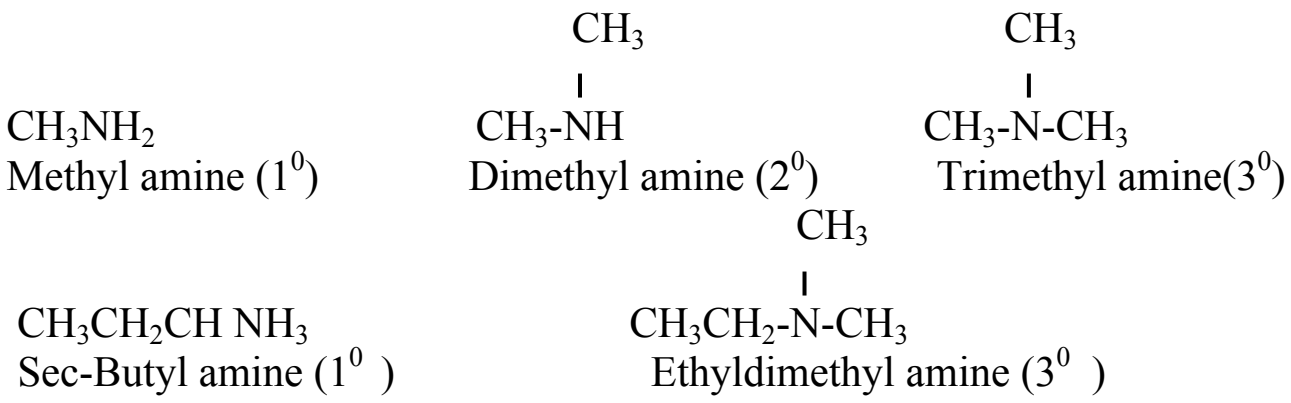
تنقسم الأمينات إلى ثلاثة أقسام كما هو موضح في الجدول التالي:

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

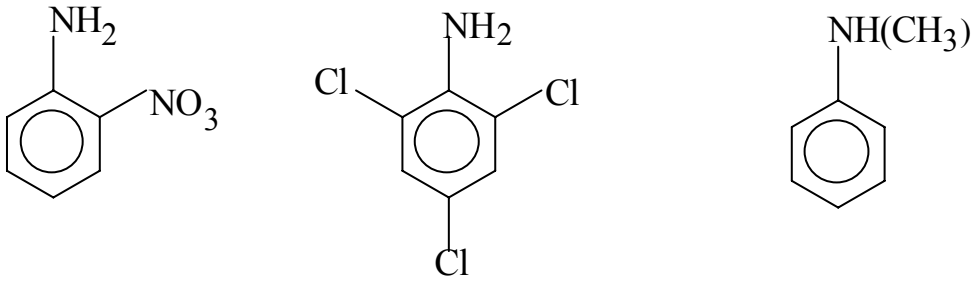
التسمية:

أولا- الأمينات البسيطة

يمكن تسمية الأمينات الأليفاتية البسيطة بإضافة المقطع amine إلى نهاية الاسم كما يتضح من الأمثلة التالية:

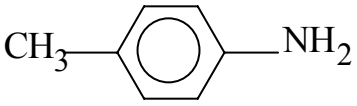


أما الأمينات الأروماتية فتسمى كمشتقات للأتيلين كما يتضح من الأمثلة التالية:



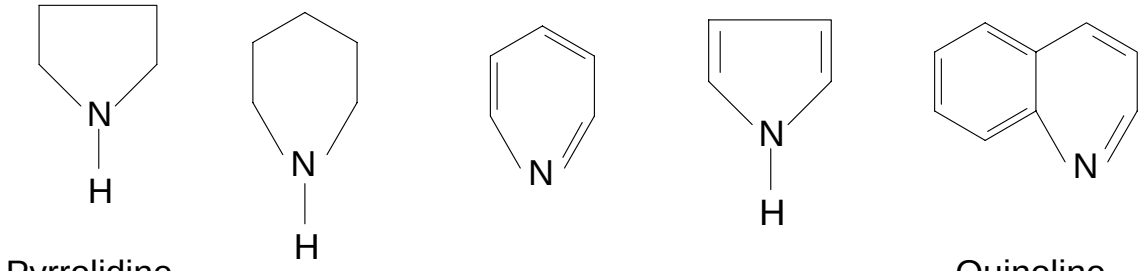
O-Nitroanilhne | 2,4,6-Trichloroaniline | N-Methyl aniline

هذا وتعطي بعض المركبات الأمينية أسماء خاصة كما هو الحال في تسمية الأمينوتولوين Aminotoluene الذي يسمى Toluidine مثل باراتولوين P-Toluidine



P-Toluidine

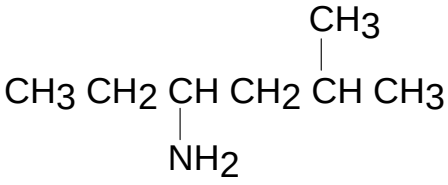
هناك بعض المركبات التي تكون فيها ذرة النتروجين جزاء من حلقة، ويعتبر في هذه الحالة أميناً حلقياً غير متجانس كما يتضح من الأمثلة التالية:



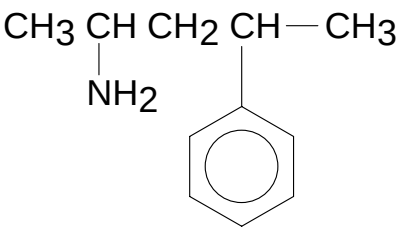
Pyrrolidine Pipyridine Pyridine Pyrrole Quinoline

ثانيا- الأمينات المعقدة

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



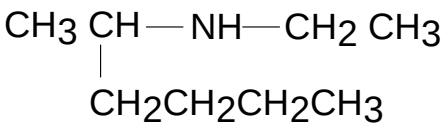
5-Methyl -3-aminohexane



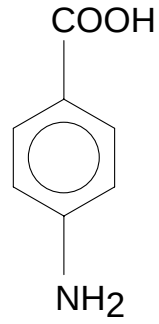
2-Amino-4-phenylpentane

$H_2N\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ COOH$

4-Aminobutanoic acid



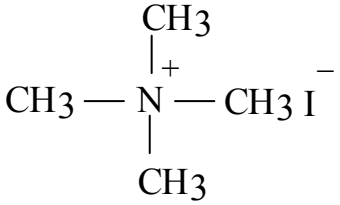
2-(N-Ethyl amino)hexane



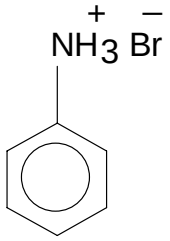
P-Aminobenzoic acid

ثالثا- أملاح الأمينات

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



Tetramethyl ammonium iodide



Anilinium bromide

الخواص الفيزيائية للأمينات:

الأمينات مركبات قطبية وتتميز المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء (مكونة محاليل قاعدية) مثل CH_3NH_2, $(CH_3)_2$ NH, $(CH_3)_3$ N, $(C_2H_5)_2$ NH

أما الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبيا من ذرات الكربون فقد تكون سائلة (٤- ١١ ذرة كربون).

أو تكون صلبة (أكثر من ١١ ذرة كربون)، وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الأغوال والإيثرات والبنزين. تتميز الأمينات الأولية والأمينات الثانوية بأنها لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها، أما الأمينات الثالثية ليس لها القدرة على تكوين

روابط هيدروجينية مع نفسها لعدم ارتباط النتروجين فيها بذرة هيدروجين. هذا وتعتبر درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية عالية نسبيا مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية (الهيدروكربونية المطابقة) بسبب وجود القطبية والرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولكنها اقل من الكحولات أو الحموض الكربوكسيلية التي لها الوزن الجزيئي نفسه كما يتبين من الجدول

		الوزن الجزيئي	درجة الغليان	الذوبانية في الماء
$CH_3CH_2CH_2$	Propane	٤٤	- ٤٢	لايذوب
$CH_3CH_2NH_2$	Ethyl amine	٤٥	١٧	يذوب
CH_3NHCH_3	Dimethyl amine	٤٥	٧و٥	يذوب
$CHCH_2OH$	Ethyl alcohol	٤٦	٧٨	يذوب
HCOOH	Formic acid	٤٦	١٠٠و٥	يذوب

جدول 1-9يبين الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية.

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

الأسئلة :

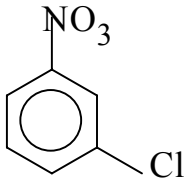
١) عرف ما يلي مع الأمثلة حيث يلزم:

أ) الكيمياء العضوية. ب) هيدروكربون. جـ)مجموعة وظيفية.

د) مجموعة الألكيل. هـ) كحول ثانوي. و) أمين اروماتي.

٢)أعط أسماء IUPAC مناسبة للمركبات التالية:

أ) $CH_3CHCH_2CHCH_3$ (CH3 و CH3) ب) $CH_3CH_2CHCH=CH_2$

جـ) $CH_3CH_2C\equiv CH$ د) 

هـ) CH_3CHCH_3 (OH) و) CH3-C(=O)-H

٣) اكتب صيغ بنائية لكل مما يأتي:

أ) ميثيل أثيل إيثر. ب) ميتا- نيزوحمض بنزويك.

جـ) فورمأميد. د) أثيل مثيل أمين.

٤) علل لما يأتي:

أ) ارتفاع درجات غليان الكحولات.

ب) درجات غليان الألدهيدات وألكيتونات أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المماثلة لها في الوزن الجزيئي.

جـ) تختلف الأميدات عن الأمينات في كونها مركبات غير قاعدية، أي ان محاليلها متعادلة.

د) الأميدات قواعد ضعيفة.

THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS
Metals
Semimetals
Non-metals
Atomic number
Chemical symbol
Atomic weight
العدد الذري
رمز العنصر
الوزن الذري
Transition metals
Alkaline Metals (Except H)
Alkaline Earth Metals
Halogens
Noble Gases
Lanthanides
Actinides