



أسس

الكيمياء العضوية



إعداد

أعضاء هيئة التدريس بقسم الكيمياء

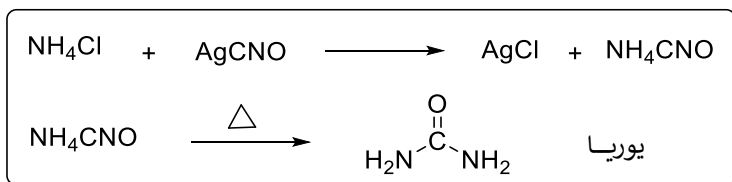
الفصل الأول

نبذة تاريخية

ومفاهيم أساسية

مقدمة

الكيمياء العضوية هي ذلك الفرع من الكيمياء الذي يختص بدراسة خواص مركبات الكربون وتفاعلاتها لذا يمكن تسميتها بكيمياء مركبات الكربون. أُشتُقت كلمة عضوية Organic من كلمة Organ وتعني عضو حيث كان يُعتقد قديما أن هذا النوع من المركبات يمكن الحصول عليها فقط من الكائنات الحية نباتية كانت أو حيوانية وكانت تُعرف هذه النظرية بنظرية القوى الحيوية. ظل هذا الإعتقاد سائدا حتي تمكن العالم الألماني فوهلر **Wohler** عام 1828 من الحصول علي مادة اليوريا (مادة عضوية توجد في بول الثدييات) من مواد غير عضوية معمليا وذلك بتفاعل كلوريد الأمونيوم مع سيانات الفضة ثم بتسخين سيانات الأمونيوم الناتجة كما في المعادلة الأتية:



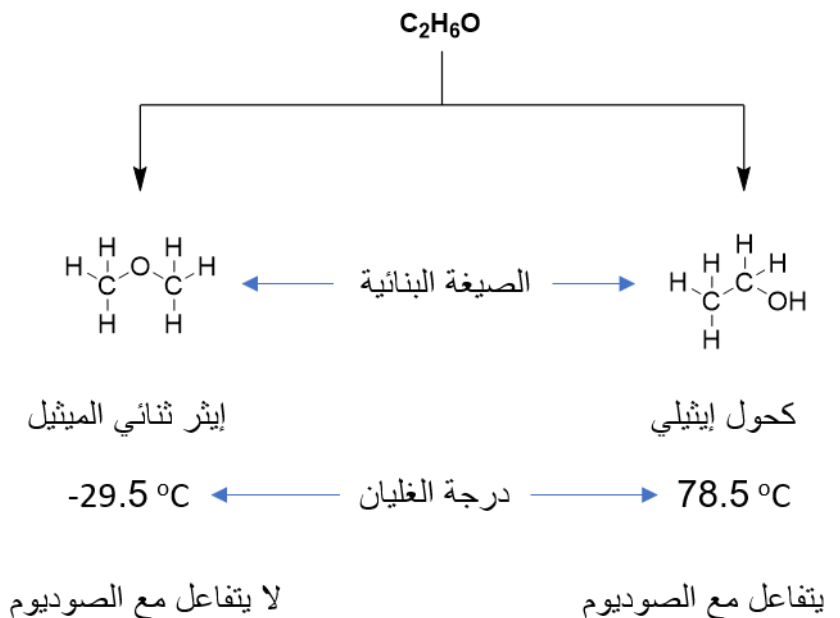
بعد هذه التجربة أصبح واضحا أنه يمكن الحصول علي المركبات العضوية من مصادر غير حية معمليا وعليه أنطلق العلماء بتحضير الكثير والكثير من هذه المركبات حتي يومنا هذا في شتي مجالات الحياة حتي أصبحت تؤثر بشكل مباشر وغير مباشر علي حياة الإنسان وسعادته. فالمركبات العضوية دخلت في صناعة العقاقير الطبية والمطاط والألياف الصناعية والورق والأحبار والأصبغ وورنيش الأحذية والبلاستيك والمبيدات الحشرية والأسمدة والمفرقات والشموع والمنظفات ومستحضرات التجميل والعطور والبويات والبوليمرات والبتترول والغاز الطبيعي ومواد التخدير والفيرونيات ومبيدات السيارات... إلخ كما تُعتبر المركبات العضوية هي المكون الأساسي للنباتات والحيوانات كالبروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والمواد الدهنية والإنزيمات والهرمونات وغيرها والصفة التركيبية المشتركة لهذه المواد هي إحتوائها علي عنصر الكربون. لذا يهتم علم الكيمياء العضوية بدراسة مركبات عنصر الكربون كما ذكرنا سابقا بإستثناء أكاسيد الكربون وأملاح الكربونات والسيانيد، بينما علم الكيمياء الغير عضوية فيهتم بدراسة بقية العناصر الأخرى. جدير بالذكر هنا أن عدد المركبات العضوية يزيد عن 10 ملايين مركب والعدد في زيادة مستمره يوما بعد يوم علي عكس المركبات الغير عضوية التي لايتعدي عددها نصف مليون مركب، ويرجع السبب في ذلك إلي أن

المركبات العضوية تتكون بشكل رئيسي من عنصر الكربون والذي له القدرة علي الإرتباط مع نفسه أو مع غيره من العناصر كالأكسجين والنيتروجين والكبريت وغيرهما بروابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية كلا علي حسب تكافؤه.

خصائص المركبات العضوية

سنذكر هنا أهم الخصائص التي تمتاز بها المركبات العضوية

- 1- **التركيب الكيميائي:** لا بد أن تحتوي المركبات العضوية علي عنصر الكربون.
 - 2- **نوع الروابط:** تحتوي المركبات العضوية علي روابط تساهمية Covalent bond لذا فهي تعتبر مواد غير إلكتروليتيه لاتوصل التيار الكهربائي لعدم قدرتها علي التأين كما أن درجة إنصهارها وغلbianها منخفضة نسبيا مقارنة بالمركبات غير العضوية. (هنا يمكن للمحاضر شرح أنواع الروابط الكيميائية بصورة مبسطة)
 - 3- **طبيعة التفاعلات:** تتم التفاعلات العضوية بواسطة الجزيئات وهي تفاعلات بطيئة نسبيا بعكس تفاعلات المركبات الغير عضوية التي تتم بواسطة الأيونات لذلك تفاعلاتها سريعة.
 - 4- **البلمرة:** تمتاز المركبات العضوية بقدرتها علي تكوين بوليمرات.
 - 5- **المشابهة الجزيئية (الأيزوميرزم Isomerism):** هي ظاهرة وجود عدة مركبات عضوية تشترك في صيغة جزيئية واحدة ولكنها تختلف عن بعضها في صيغتها البنائية والخواص الكيميائية والفيزيائية.
- مثال علي ذلك: الصيغة الجزيئية C_2H_6O تمثل مركبين مختلفين تماما هما الكحول الإيثيلي وإيثر ثنائي الميثيل، كما مبين في الشكل المخطط التالي:

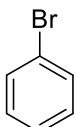
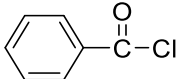
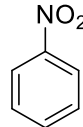


تقسيم المركبات العضوية

أمام هذا الكم الهائل من المركبات العضوية فقد قسم العلماء هذه المركبات بشكل منظم في مجموعات قليلة العدد نسبياً وقد بُنيَ هذا التقسيم على مفهوم المجموعات الوظيفية Functional Groups وهي عبارة عن الجزء الفعّال في المركب الذي يجري عليه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركب.

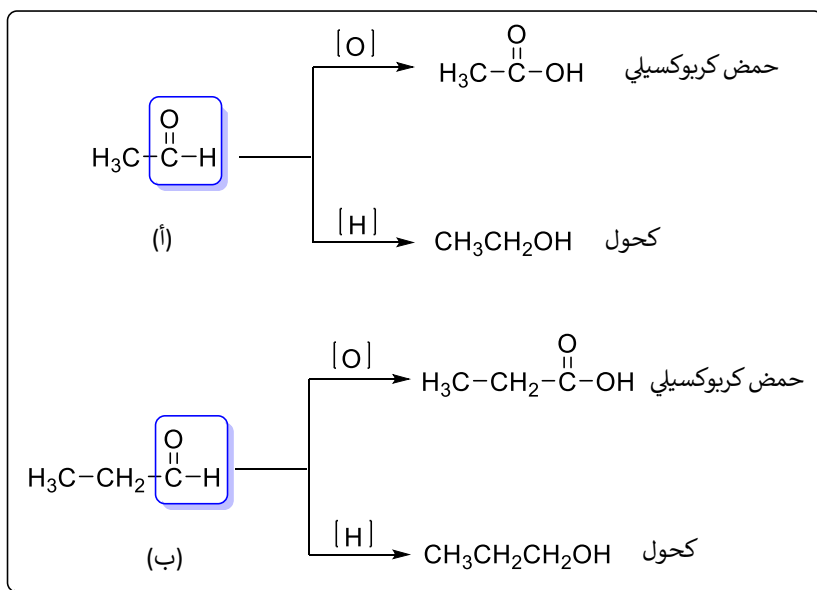
المجموعة الفعّالة Functional Group:

يُطلق لفظ المجموعة الفعّالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فاعلية هذا المركب. وفقاً لذلك فقد تم تقسيم المركبات العضوية إلى مجموعات محددة، حيث تضم كل مجموعة آلاف المركبات طبقاً للمجموعة الفعّالة بها. يبين الجدول التالي أهم المجموعات الفعّالة.

أمثلة	إسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$H_2C=CH_2$	الألكينات	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$
$H-C\equiv C-H$	الألكينات	$-C\equiv C-$
H_3C-OH	الكحولات	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$
$H_3C-O-CH_3$	الإثيرات	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \end{array}$
$H_3C-\overset{O}{\parallel}C-H$	الألدهيدات	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C-H \end{array}$
$H_3C-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$	الكيوتونات	$\begin{array}{c} \quad O \quad \\ -C-\overset{\parallel}{C}-C- \\ \quad \end{array}$
$H-\overset{O}{\parallel}C-OH$	الأحماض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C-OH \end{array}$
H_3C-Cl , 	الهاليدات	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ X \end{array}$ X= Cl, Br, I, F
	مشتقات الأحماض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C-Y \end{array}$ Y= X, R, NR ₂ , OR
H_3C-NO_2 , 	مركبات النيترو	$\begin{array}{c} \\ -C-N \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad O \quad O \end{array}$
$H_3C-C\equiv N$	النيتريلات	$\begin{array}{c} \\ -C-C\equiv N \\ \end{array}$
H_3C-SH	الثيولات	$\begin{array}{c} \\ -C-SH \\ \end{array}$

وفيما يلي نوضح أهمية المجموعة الفعالة بالمثال الآتي:

كلا من المركبين أ، ب تحتوي علي مجموعة فورمايل (-CHO) المميزة للألدهيدات، هذه المركبات لها خواص كيميائية متشابهة. فمجموعة الفورمايل في كل منها يمكن إختزالها ليتحول المركب إلي كحول كما يمكن أكسدتها لتعطي حمضا كربوكسيميا.

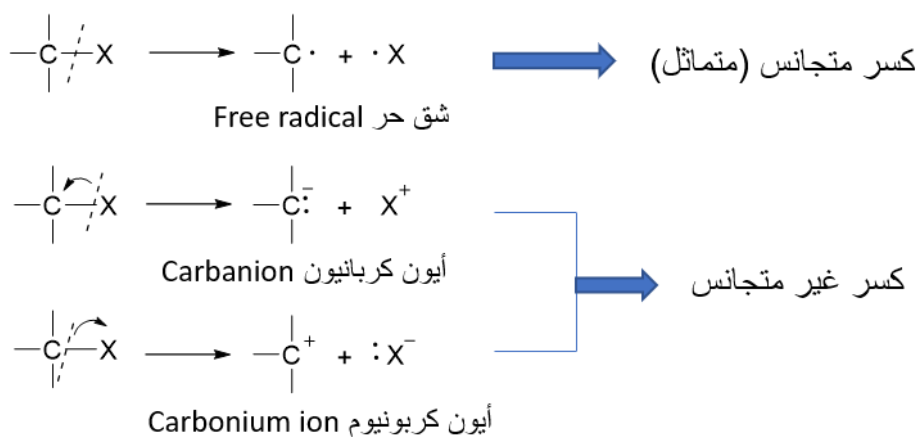


يتضح من التفاعلات السابقة أنه برغم إختلاف البنية التركيبية للمركبين أ، ب إلا أنها تعطي نواتج متشابهة نظرا لوجود مجموعة الفورمايل (-CHO) المشتركة بغض النظر عن بقية الجزيء. أي أن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي.

وأخيرا يمكن القول بأن كل هذه المجموعات عبارة عن مشتقات لمركبات الهيدروكربون، وسوف نتناول دراسة كل مجموعة علي حده من حيث خواصها الفيزيائية والكيميائية وكذلك أهميتها الإقتصادية في الفصول القادمة.

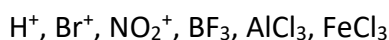
طبيعة التفاعلات العضوية وتصنيفها

تفاعلات المواد العضوية ماهي إلا كسر (فك) روابط وتكون روابط أخرى جديدة، وكما ذكرنا سابقا أن الروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية حيث تمثل كل رابطة منها بالإلكترونين بين الذرتين المرتبطتين. قد يحدث هذا الكسر بشكل متجانس Hemolytic حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بالإلكترون، أو بشكل غير متجانس Heterolytic حيث تحتفظ إحدى الذرتين بالإلكتروني الرابطة، وفيما يلي توضيح لتلك الحالات



جدير بالذكر أن كسر الرابطة يحتاج إلى طاقة، كما أن تكوينها ينتج عنه طاقة وتختلف كمية الطاقة المطلوبة لكسر الرابطة أو الناتجة لتكوينها باختلاف الذرات الداخلة في تركيب الجزيء حسب سالبيتها الكهربائية. حيث يتحدد نوع الكسر (متجانس أو غير متجانس) وفقا للسالبية الكهربائية للذرات المرتبطة، فإذا كانت الذرة X في المثال أعلاه لها سالبية كهربائية مقاربة لذرة الكربون المرتبطة بها فإن الكسر يكون متجانس ويؤدي الكسر المتجانس إلى تكوين شقوق حره، حيث يتميز الشق الحر بإحتوائه على إلكترون منفرد (غير مزدوج) وهو غير مستقر لذلك يتفاعل في الحال مع شق حر آخر. أما لو كانت السالبية الكهربائية بين الذرتين المرتبطتين مختلفه فإن الكسر المتوقع هو كسر غير متكافئ وينتج عنه أيون كربانيون Carbanion (ذرة الكربون تحمل شحنة سالبة) إذا كانت سالبيتها الكهربائية أعلى من الذرة X، والعكس لو كانت X أعلى سالبية كهربائية من ذرة الكربون فإن الكسر ينتج عنه أيون كربونيوم Carbonium ion (ذرة الكربون تحمل شحنة موجبة).

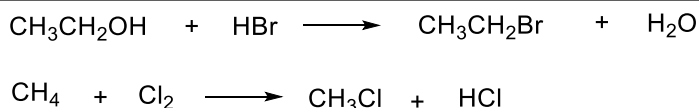
من المعروف أن جميع التفاعلات الكيميائية تحدث عند مراكز الشحنات والتي يطلق عليها الكواشف حيث أن لها القدرة بالهجوم علي روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة. هذه الكواشف شديدة الفاعلية وهي إما أن تكون شقوق حره (كسر متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة ويطلق عليها كواشف إلكتروفيلية (Electrophiles (E⁺) وكواشف نيكوفيلية (Nucleophiles (Nu⁻) علي التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الإلكتروليفي بأنه الكاشف الذي يمكنه أن يستقبل الإلكترونات (حمض لويس) ويمكن أن يكون موجب الشحنة أو متعادل مثل:



أما الكاشف النيكولوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة علي إعطاء إلكترونات (قاعدة لويس) وأيضا يمكن أن يكون سالب مثل: HO⁻, RO⁻, RS⁻, CN⁻ أو جزئي متعادل أحد ذراته به زوج حر من الإلكترونات مثل: H₃N⁻, H₂O⁻

ومن ثم، فإن التفاعلات العضوية توضح التغيرات التي تحدث علي روابط ذرات الكربون التي تحدث عندها التفاعل، لذا يمكن تصنيف التفاعلات إلي ثلاث أقسام رئيسية:

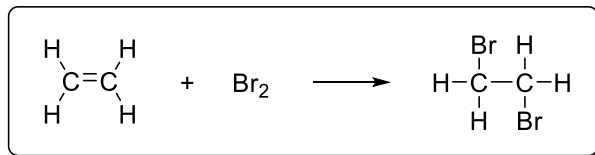
1- تفاعلات الإستبدال أو الإحلال (Substitution): حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعه أخرى.



جدير بالذكر أن غالبية تفاعلات الإستبدال تتم بواسطة الكواشف الباحثة عن الشحنة الموجبة ويرمز للتفاعل بالرمز (S_N)

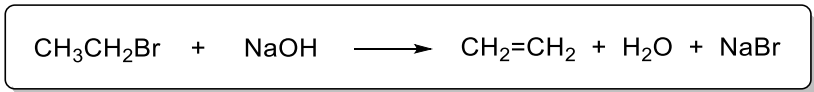
2- تفاعلات الإضافة (Addition):

وهي التفاعلات التي يتم فيها إضافة جزيئين من نفس المادة أو من مادتين مختلفتين لتكوين جزيء واحد فقط، ويوجد هذا النوع من التفاعلات في جميع المركبات التي تحتوي علي روابط ثنائية وثلاثية مثال:



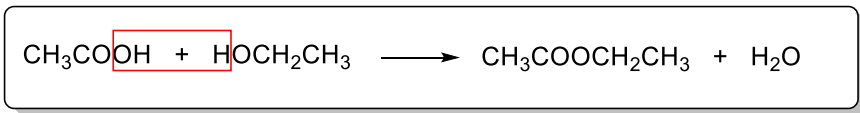
3- تفاعلات الإنتزاع أو الحذف (Elimination):

تشتمل علي نقص عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء غير مشبع.



4- تفاعلات التكاثف Condensation: هذا النوع من التفاعلات يكون مصحوبا بخروج

جزيئات بسيطة مثل H₂O, HCl, HBr من جزيئين مختلفين أو متشابهين مثال:

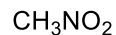
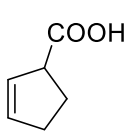
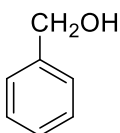
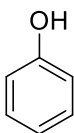
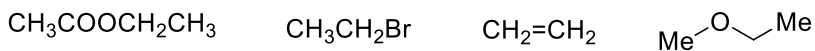


5- تفاعلات البلمرة Polymerization : البلمرة هي اتحاد جزيئين أو أكثر لتكوين جزيء أكبر

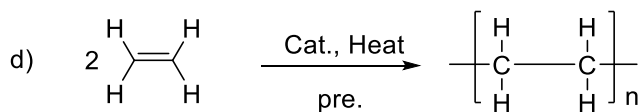
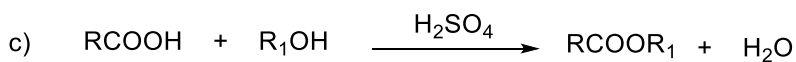
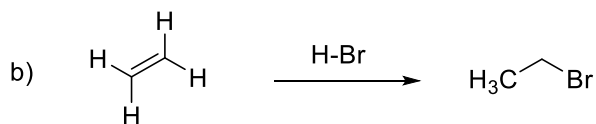
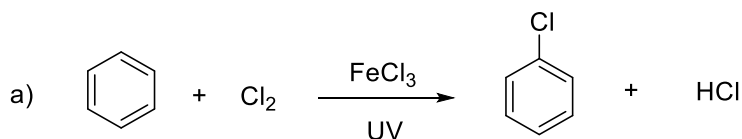
وهناك نوعين من البلمرة (بالإضافة وبالتكاثف).

أسئلة علي الفصل الأول

س1: أذكر اسم المجموعه الفعالة في المركبات الآتية:



س2: وضع نوع كلا من التفاعلات التالية:



الفصل الثاني

الهيدروكربونات

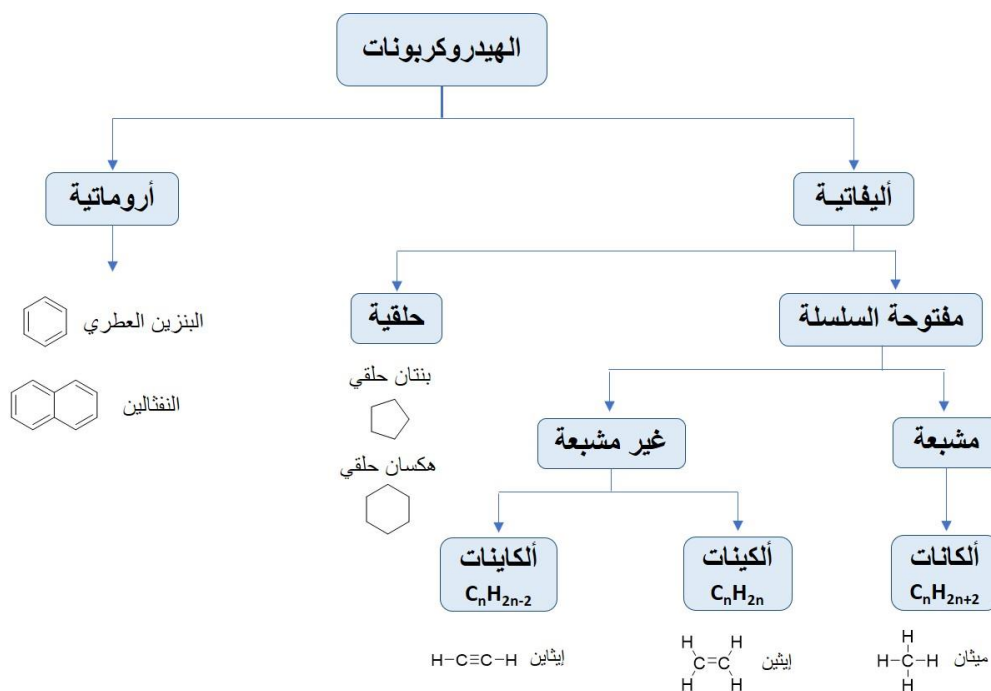
Hydrocarbons

في هذا الفصل سنتناول دراسة الهيدروكربونات والتي تشمل الألكانات والألكينات والألكينات من حيث التسمية وخواصها الفيزيائية والكيميائية.

الأهداف:

- 1- كيفية تسمية مركبات الهيدروكربون
- 2- معرفة الخواص الفيزيائية للهيدروكربون
- 3- كيفية تحضير مركبات الهيدروكربون

الهيدروكربونات هي مركبات عضوية تحتوي علي عنصري الكربون والهيدروجين فقط ويمكن تقسيمها طبقا للمخطط التالي:



أولا : الهيدروكربونات الأليفاتية مفتوحة السلسلة

الألكانات (البارافينات) Alkanes

الألكانات عبارة عن مركبات هيدروكربونية مشبعة، أي ترتبط ذرات الكربون في جزيئاتها بروابط أحادية قوية من النوع سيجما (σ) التي يصعب كسرها لذا فهي مركبات خاملة كيميائيا نسبيا. توجد في الغاز الطبيعي والنفط الخام ويتم فصلها عن بعضها بواسطة التقطير التجزيئي، وتلعب الألكانات دورا هاما كوقود ومواد أولية تستخدم في تحضير العديد من المركبات العضوية، وأول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحليل المواد النباتية في قاع البرك والمستنقعات لذلك يطلق عليه غاز المستنقعات.

الصيغة الجزيئية العامة: C_nH_{2n+2} ، حيث n عدد ذرات الكربون

تسمية الألكانات: في البداية يجب أن نعرف أسماء المقاطع المعبره عن عدد ذرات الكربون في المركب العضوي، الجدول التالي يوضح أسماء المقاطع العشرة الأولى بالإضافة إلي الألكان المقابل.

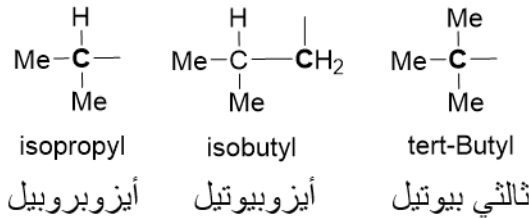
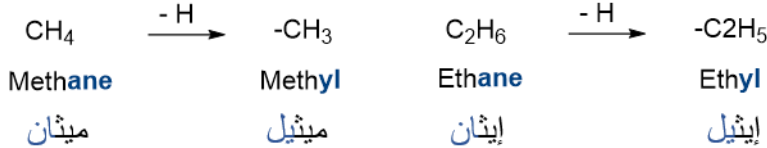
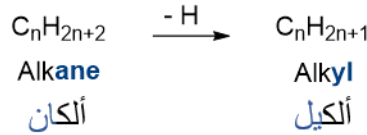
عدد ذرات الكربون	إسم المقطع المقابل لعدد ذرات الكربون	الألكان المقابل C_nH_{2n+2}	الإسم
C1	ميث	CH ₄	ميثان
C2	إيث	C ₂ H ₆	إيثان
C3	بروب	C ₃ H ₈	بروبان
C4	بيوت	C ₄ H ₁₀	بيوتان
C5	بنت	C ₅ H ₁₂	بنتان
C6	هكس	C ₆ H ₁₄	هكسان
C7	هبت	C ₇ H ₁₆	هبتان
C8	أوكت	C ₈ H ₁₈	أوكتان
C9	نون	C ₉ H ₂₀	نونان
C10	ديك	C ₁₀ H ₂₂	ديكان

بدراسة الجدول السابق نلاحظ الآتي:

- 1- كل مركب يزيد عن الذي يسبقه بمجموعة ميثيلين (CH₂)
- 2- جميع مركبات السلسلة تنتهي بالمقطع (آن، ane) الذي يدل علي إنتمائه لسلسلة الألكانات
- 3- تُكون الألكانات سلسلة متجانسة والتي تُعرف بأنها مجموعة من المركبات يجمعها قانون جزيئي عام وتشارك في خواصها الكيميائية وتتدرج في خواصها الفيزيائية.

مجموعة أو شق الألكيل (R) Alkyl Radical :

هي مجموعة أحادية التكافؤ لا توجد منفردة وتشتق نظريا من الألكان المقابل بنزع ذرة هيدروجين واحدة ويرمز لها بالرمز R وتسمي بإسم الألكان المشتقة منه بإستبدال المقطع (آن) بالمقطع (يل) (yl) وصيغتها العامة C_nH_{2n+1} <<..... أمثلة:



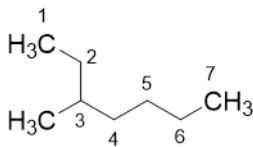
تسمية الألكانات بنظام الأيوباك (IUPAC) :

في قديم الزمان إستخدم الكيميائيون أسماءً للمركبات العضوية القليلة التي كانوا يعرفونها آنذاك وكانت هذه الأسماء تشير إلي المصدر الذي أستخلص منه هذا المركب وعرفت هذه الأسماء بالأسماء الشائعة، ومع التقدم السريع والمستمر في تحضير المركبات العضوية إتفق علماء الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية

(International Union of Pure and Applied Chemistry) IUPAC

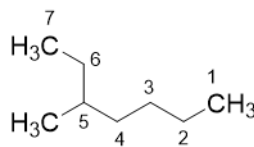
علي إتباع نظام معين في تسمية أي مركب عضوي بحيث تُمكن كل من يقرأه أو يكتبه من التعرف علي بناء هذا المركب علي النحو التالي:

- 1- تُحدد أطول سلسلة كربونية متصلة سواء كانت مستقيمة أو متفرعة ومنها يُحدد إسم الألكان بناءً علي عدد ذرات الكربون بها.
- 2- إذا كانت أطول سلسلة كربونية خالية من التفرعات فإن ذرات الكربون ترقم من أي طرف في السلسلة يمينا أو يسارا.
- 3- إذا كانت أطول سلسلة كربونية متصلة بمجموعة ألكيل أو أي ذرات أخرى فإن ترقيم السلسلة الكربونية يبدأ من الطرف الأقرب لمكان التفرع، وتبدأ التسمية برقم ذرة الكربون الذي يخرج منها الفرع مع وضع فاصلة (،) بين كل رقمين وخط قصير (-) بين الرقم والإسم – ثم إسم الفرع – وتنتهي التسمية بإسم الألكان <<< مثال



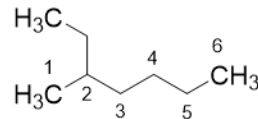
3-methylheptane

3-ميثيل هبتان



× 5-methylheptane

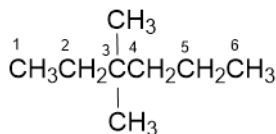
5-ميثيل هبتان



× 2-ethylhexane

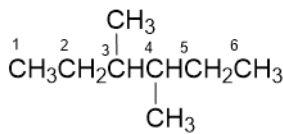
2-إيثيل هكسان

- 4- عند وجود أكثر من مجموعه مستبدلة من نفس النوع تُسبق ببدائة توضح عدد هذه المجموعات مثلا ثنائي di ، ثلاثي tri ، رباعي tetra أو خماسي penta ... وهكذا



3,3-dimethylhexane

3,3-ثنائي ميثيل هكسان



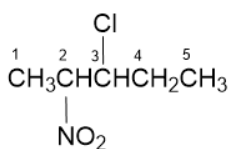
3,4-dimethylhexane

3,4-ثنائي ميثيل هكسان

5- إذا كان الفرع ذرة هالوجين (كلور - بروم - يود - فلور) أو مجموعة نيترو فيكتب أسمها منتهياً بحروف (و) فيقال كلورو، برومو أو نيترو.

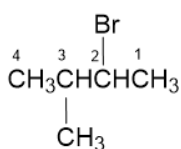
6- إذا كانت المستبدلات (الفروع) مختلفة مثلا مجموعات ألكيل وهالوجينات فترتب حسب الترتيب الأبجدي لأسمائها اللاتينية، بعد الترقيم من الطرف الذي يعطي لكل المستبدلات أقل مجموع ممكن

7- المجموعة التي لها أسبقية التسمية تأخذ الرقم الأصغر... <<<أمثلة علي قاعدة 5,6,7



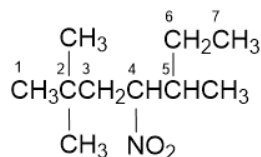
3-chloro-2-nitropentane

3-كلورو-2-نيتروبنتان



2-bromo-3-methylbutane

2-برومو-3-ميثيل بيوتان



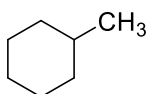
2,2,5-trimethyl-4-nitroheptane

2,2,5-ثلاثي ميثيل-4-نيترو هبتان

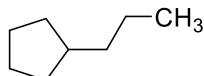
8- يجب أن يكون عدد الأرقام الظاهرة في الاسم مساوياً لعدد التفرعات أو المستبدلات في السلسلة.

تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes : الصيغة العامة C_nH_{2n}

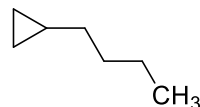
- 1- يُسبق الاسم الأساسي بكلمة حلقي (Cyclo).
- 2- عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة يتم تحديد موقعها بحيث تأخذ أصغر أرقام ممكنة مع مراعاة الأبجدية.
- 3- عند ارتباط الحلقة بسلسلة جانبية مفتوحة يعطى الاسم الأساسي على حسب عدد ذرات الكربون كما يلي:



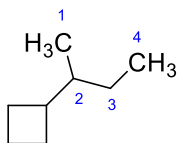
methylcyclohexane
ميثيل هكسان حلقى



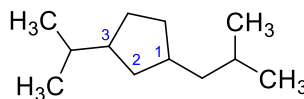
propylcyclopentane
بروبيل بنتان حلقى



butylcyclopropane
بيوتيل سيكلوبروبان



sec-butylcyclobutane



1-isobutyl-3-isopropylcyclopentane

الخواص الفيزيائية للألكانات :

الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى.

درجة الغليان: تزداد درجة غليان الألكانات بزيادة الوزن الجزيئي تزايدا منتظما بغض النظر عن التركيب البنائي للجزيء. درجة غليان الألكانات الحلقية أعلى من درجة الألكانات غير الحلقية.

الحالة الفيزيائية :

الألكانات من C1-C4 غازات عند درجات الحرارة العادية، أما الألكانات من C5-C17 فتكون سائلة، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على 18 تكون في الحالة الصلب.

الذوبانية :

الألكانات لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء بسبب ضعف قطبيتها ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية، كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذوبانية التي تنص على أن (الشبيه يذيب الشبيه)، وتمتاز الألكانات السائلة فيما بينها بأي نسبة ولها ميل تجاه الدهون والزيوت بسبب إحتواء الزيوت والدهون على سلسلة هيدروكربونية طويلة لذا تستخدم الألكانات في التنظيف الجاف وإزالة الدهون.

الكثافة :

الألكانات أقل كثافة من الماء، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها

الخواص الكيميائية للألكانات :

الألكانات مركبات خاملة كيميائياً بسبب قوة الروابط C-C ، C-H التي لا تنكسر إلا عند درجات الحرارة العالية ونظراً لتقارب ذرتي الكربون والهيدروجين في قيم الكهروسالبية يجعل روابط C-H ذات قطبية منخفضة جداً وبناءً عليه لا تتأثر الألكانات بالقواعد ، ولعدم وجود إلكترونات حرة في جزيئاتها فهي لا تتأثر بالأحماض المعدنية المركزة في الظروف العادية وكذلك لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة لذلك تستخدم الألكانات كمذيبات في تفاعلات المجموعات الوظيفية الأخرى وتمتاز معظم تفاعلات الألكانات بهجوم متفاعل يحتوي على إلكترونات غير رابطة مثل الأكسجين والكلور على الألكان .

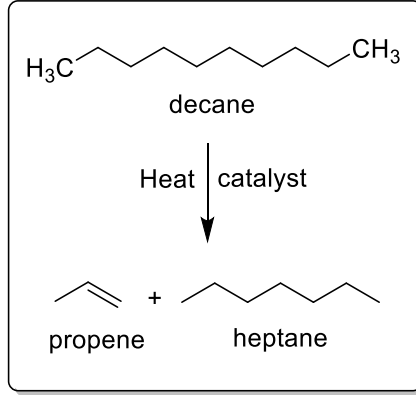
أولاً : مصادر وتحضير الألكانات :

يعتبر النفط Petroleum المصدر الرئيسي للألكانات وهو عبارة عن مخلوط معقد من المركبات العضوية معظمها ألكانات وخليط من الهيدروكربونات الأخرى بالإضافة لمركبات الأكسجين والنيروجين والكبريت.

تكرير النفط (البترو) Petroleum refining : عبارة عن عمليات فصل فيزيائية يتم فيها الحصول على عدة نواتج لمكونات النفط

أهم عمليات تكرير النفط :

- 1- **التقطير التجزئي Fractional distillation**: يتم فيه فصل النفط فصلاً جزئياً اعتماداً على اختلاف مكوناته في درجة التطاير مع ملاحظة أنه لا يتم فصل مكوناته فصلاً كاملاً.
- 2- **التكسير Cracking** : هي عملية كيميائية تهدف لتحويل بعض أجزاء النفط إلى جازولين، تجري هذه العملية أثناء تكرير البترول وذلك لتحويل النواتج البترولية طويلة السلسلة والثقيلة (الأقل إستخداماً) إلى جزيئات أصغر وأخف (الأكثر إستخداماً) وتتم هذه العملية بتسخين منتجات البترول الثقيلة تحت ضغط مرتفع في وجود عوامل حفازة وتسمى هذه العملية بالتكسير الحراري الحفزي Thermal Catalytic Cracking



أهم نواتج عمليات تكرير البترول

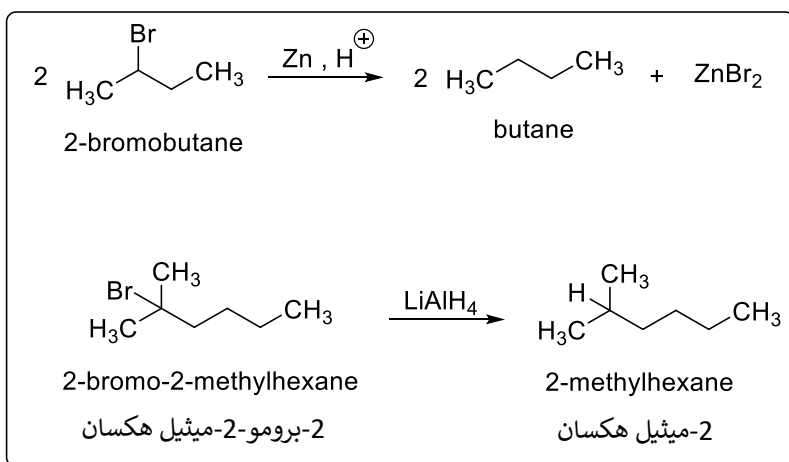
- 1- **الغاز الطبيعي:** يحتوي علي C1-C4 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانها أقل من 20°C، ويشكل الميثان 80% من الغاز الطبيعي.
- 2- **الجازولين:** يحتوي علي C5-C11 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانه من 40-200°C ويستخدم كوقود للسيارات (يطلق عليه تجاريا إسم بنزين السيارات). يعبر عن جودة وقود الجازولين برقم الأوكتان Octane number وهو عبارة عن مقياس لمقدرة الوقود على مقاومة الاحتراق المبكر (طرقات المحرك) ويتدرج من الصفر إلى المئة حيث يقارن بين المركبين n-heptane و 2,2,4-Trimethylpentane وذلك لأن المركب الأخير يحترق بسلاسة لذا أعطي رقم أوكتان 100 (يعرف بإسم شائع أيزوأوكتان) والهبتان العادي أعطي رقم أوكتان صفر. فالجازولين الذي له رقم أوكتان 90 يكون عبارة عن خليط من 90% أيزوأوكتان و 10% من الهبتان العادي وكلما زاد رقم الأوكتان كلما زادت جودة الجازولين.
- 3- **الكيروسين:** يحتوي علي C11-C14 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانه من 175-325°C ويستخدم كوقود لمحركات الطائرات النفاثة (معروف تجاريا بإسم الجاز).
- 4- **زيت الغاز (السولار):** يحتوي علي C14-C25 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانه من 275-500°C ويستخدم كوقود لمحركات الديزل.
- 5- **زيوت التزليق والشمع:** تحتوي علي أكثر من 20 ذرة كربون ومعدل غليانها 400°C وتستخدم كزيوت تشحيم وأحيانا في مستحضرات التجميل مثل شمع البرافين.

- 6- القطران: يحتوي علي 20 ذرة كربون وهي غير متطايرة وتستخدم في رصف الأسقف والشوارع (يعرف بالأسفلت).
- 7- الكينات ذات سلسلة قصيرة مثل الإيثين والبروين التي تقوم عليها صناعات كيميائية كثيرة أهمها صناعة البوليمرات.

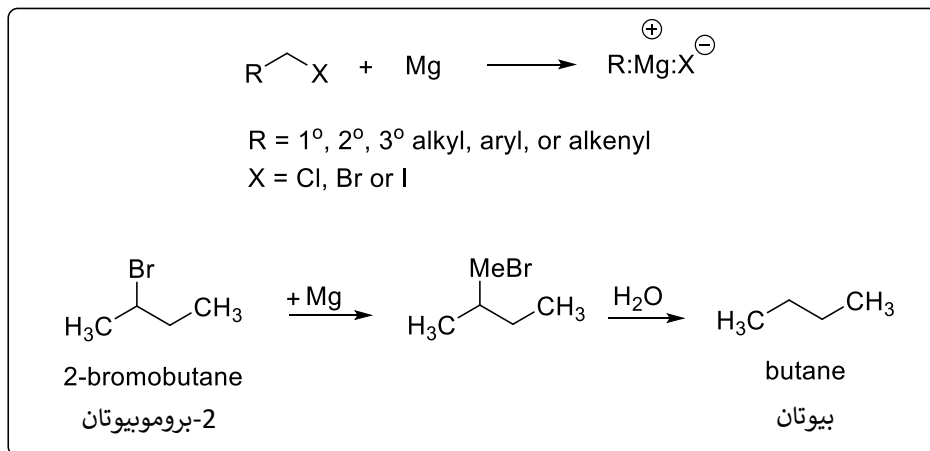
طرق تحضير الألكانات :

أولاً: من هاليدات الألكيل

- 1- إختزال هاليدات الألكيل: يتم إختزال هاليد الألكيل في وجود الخارصين (Zn) ومحلول حامضي حيث يحل الهيدروجين الأقل كهروسالبية محل الهالوجين الأعلى كهروسالبية لذا يعتبر تفاعل إختزال.

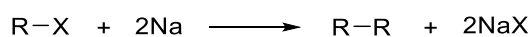


- 2- تفاعلات جرينارد **Grignard reagents** : إكتشف العالم الفرنسي Victor Grignard سنة 1900 م هاليدات الماغنسيوم التي تستخدم في التحضيرات العضوية حيث تحضر هذه المتفاعلات بتفاعل هاليد عضوي مع فلز الماغنسيوم في الإيثر كمذيب عضوي.



3- تفاعل فورتنز Wurtz :

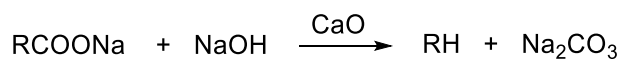
وفيه يتم تفاعل هاليدات الألكيل مع فلز الصوديوم، حيث يتحد جزيئان من هاليد الألكيل بعد إنتزاع الهالوجين منهما بواسطة الصوديوم.



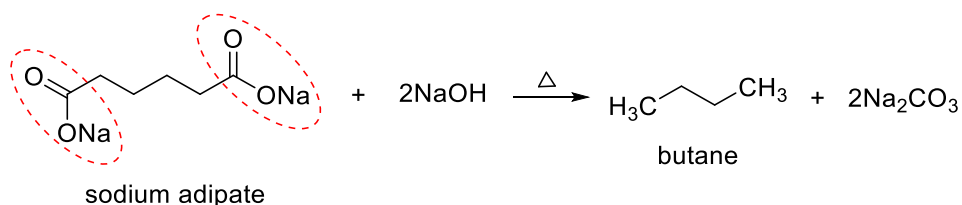
ويتضح من هذا التفاعل أن أصغر ألكان يمكن تحضيره يجب أن يحتوي علي ذرتي كربون علي الأقل.

ثانياً: من الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية

أ- بنزع مجموعة الكربوكسيل من الحمض وذلك بتسخين ملح الحمض الصلب مع الجير الصودي (NaOH/CaO)

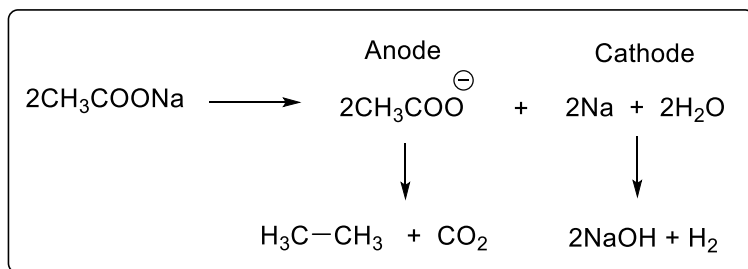


فمثلا يمكن تحضير الميثان من خلات الصوديوم (هنا يتم عرض فيديو لتحضير الميثان). ويمكن تطبيق هذه الطريقة علي الأحماض ثنائية القاعدة (الكربوكسيل)، فمثلا يمكن تحضير البيوتان بتسخين أديبات الصوديوم مع الصودا كاوية جافه.

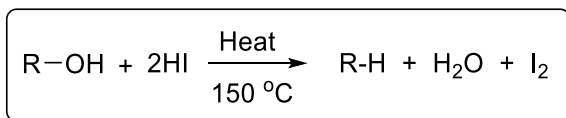


ب- تفاعل كولب :

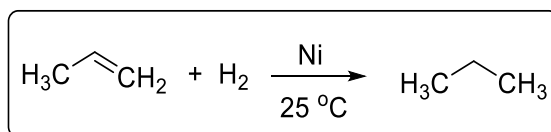
ويشمل هذا التفاعل علي التحليل الكهربائي للمحاليل المركزة لأملح الأحماض، ويطلق علي هذا النوع من التفاعلات إسم التفاعلات الكهروعضوية. فمثلا عند التحليل الكهربائي لمحلول مركز لخلات الصوديوم فإن أيون الصوديوم يتجه نحو المهبط (الكاثود - القطب السالب) ليكتسب إلكترونات متحولا إلي ذرة الصوديوم التي تتفاعل مع الماء لتعطي هيدروكسيد الصوديوم وهيدروجين، أما شق الخلات السالب فيتجه نحو المصعد (الأنود - القطب الموجب) ليفقد إلكترونات معطيا شق الخلات الحره وبالتالي يفقد ثاني أكسيد الكربون ليعطي شق الميثيل الحر، وياتحاد إثنين من شق الميثيل الحر يتكون الإيثان.



ثالثا: باختزال الكحولات : تختزل الكحولات بواسطة حمض الهيدروبيوديك HI عند درجات حرارة عالية معطية البارافينات المقابلة



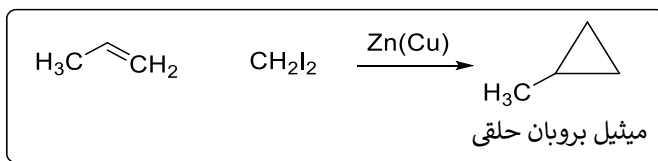
رابعا: هدرجة الهيدروكربونات الغير مشبعة : يمكن تحضير الألكانات عن طريق اختزال الألكينات أو الكاينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاتيوم.



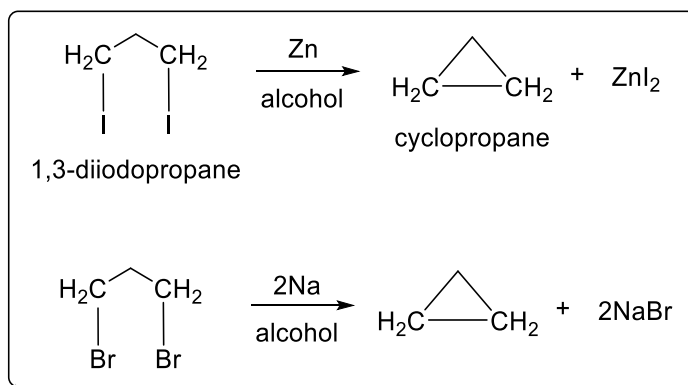
تحضير البروبان الحلقي

1- تفاعل سيمون - سميث Simmons-Smith reaction

هو تفاعل يتم فيه معالجة الألكين بـ diiodo methane CH_2I_2 في وجود $Zn(Cu)$.



2- إختزال هاليدات الألكيل:



تفاعلات الألكانات

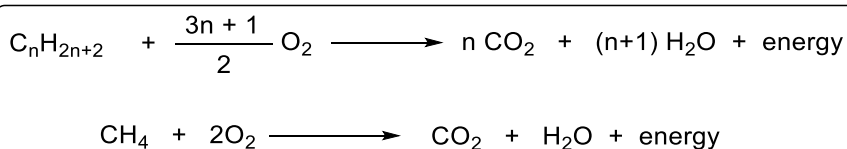
1- تفاعل الإحتراق Combustion reaction :

هو تفاعل الألكانات مع الأكسجين ويعتبر من أهم تفاعلاتها نظراً لأستخدامها كوقود حيث

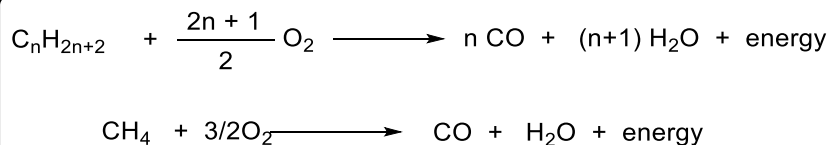
أن جميع الألكانات قابلة للاشتعال، وهناك نوعين من الإحتراق

أ- الإحتراق الكامل: يتم في وفرة من الأكسجين ويعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء

وتنتقل طاقة تسمى طاقة الإحتراق.



ب- الإحتراق الغير كامل: يتم في نقص الأكسجين ويعطي أول ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء وطاقة.



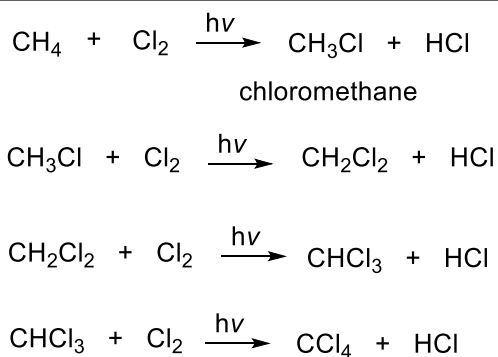
ملاحظات :

- ❖ إذا كان النقص كبيراً في الأكسجين يتم الحصول على سناج الفحم (أسود الكربون) وهو نقي ويستخدم في صناعة الحبر والطلاء.
- ❖ يفضل الحصول على الطاقة من الإحتراق الكامل للألكان لأن كمية الطاقة المنبعثة من الإحتراق غير الكامل تكون أقل بكثير من تلك المنبعثة من الأحتراق الكامل بالإضافة لانبعاث غاز CO.

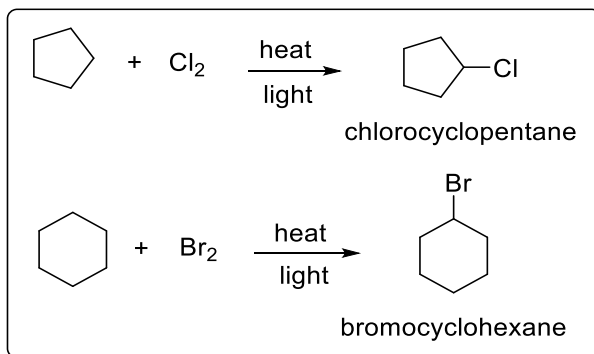
2- تفاعل الهلجنة Halogenation reaction :

هو عبارة عن إستبدال ذرات الهيدروجين في الألكان بذرات هالوجين وتختلف سرعة التفاعل من هالوجين لآخر.

يتفاعل كل من الكلور والبروم مع الألكان في درجة حرارة الغرفة تفاعل متسلسل Chain reaction في وجود الأشعة البنفسجية Ultraviolet UV ويعطي خليط من النواتج حيث يتكون في كل خطوة منتج يعمل كمتفاعل في الخطوة التي تليها ويمتاز هذا التفاعل بالاستبدال المتكرر لأن جميع ذرات الهيدروجين في الألكان قادرة على التفاعل.
مثال: كلورة الميثان-

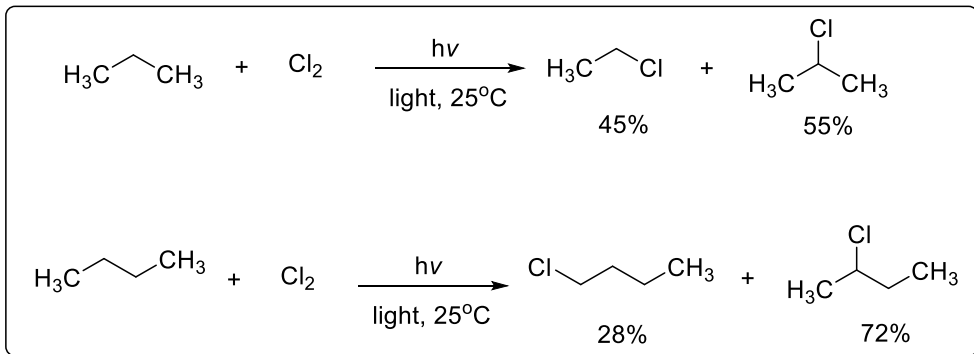


هلجنة الألكانات الحلقية :



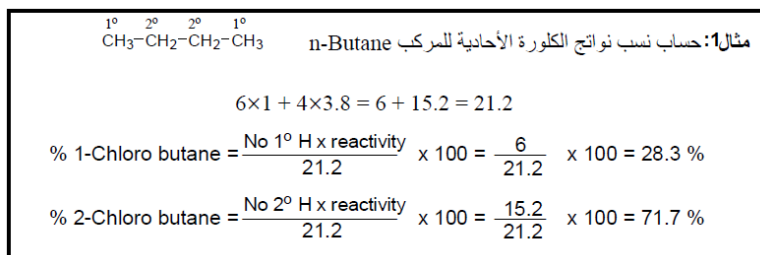
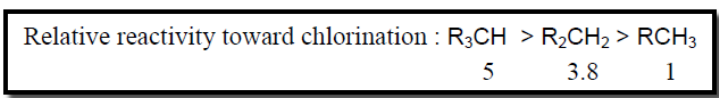
هلجنة الألكانات العليا:

- هلجنة الأحادية للألكانات العليا تؤدي إلى تكوين خليط من النواتج يتوقف عددها على عدد أنواع الهيدروجين به
- عند كلورة ألكان يحتوي على خليط من هيدروجين أولي وثانوي تكون جميع ذرات الهيدروجين في كل نوع متكافئة فأن الكلورة تتبع ثبات الجذر الحر free radical .

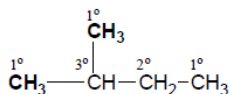


- عند الكلورة الأحادية للألكانات التي تحتوي على خليط من أنواع مختلفة من الهيدروجين تتكون نواتج لا تتبع ثبات الجذر الحر وتفسير ذلك هو أن الكلور يتميز تفاعله بالسرعة والشدة حيث يتفاعل على أساس طاقات تفكك الروابط ونظراً لأن الفارق في مقدار هذه الطاقات ليس كبيراً جداً فإن الكلور لا يستطيع التمييز بين أنواع الهيدروجين الثلاثة لذا يكون غير انتقائي Non-selective على العكس من البروم الذي يكون تفاعله أبطأ وأكثر انتقائية Selective من حيث التمييز بين أنواع الهيدروجين على الرغم من أنه أقل فاعلية من الكلور .

قيم الفاعلية النسبية عند الكلورة :



مثال 2: تنبأ بنسب متشكلات نواتج الكلورة الأحادية للمركب 2-Methyl butane ؟



$$9 \times 1 + 2 \times 3.8 + 1 \times 5 = 9 + 7.6 + 5 = 21.6$$

$$\% \text{ 2-Chloro-3-methyl butane} = \frac{7.6}{21.6} \times 100 = 35.2 \%$$

$$\% \text{ 2-Chloro-2-methyl butane} = \frac{5}{21.6} \times 100 = 23.1 \%$$

النسبة المتوقعة لإحلال الكلور محل الهيدروجين الأولي هي :

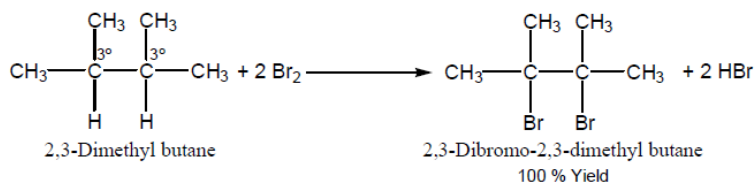
$$= \frac{9}{21.6} \times 100 = 41.7 \%$$

□ المركب يحتوي على نوعين من الهيدروجين الأولي فأن النسبة المتوقعة لكل نوع تكون كما يلي :

$$\% \text{ 1-Chloro-2-methyl butane} = \frac{6}{9} \times 41.7 = 27.8 \%$$

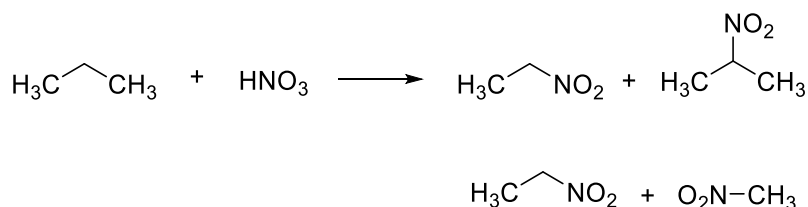
$$\% \text{ 1-Chloro-3-methyl butane} = \frac{3}{9} \times 41.7 = 13.9 \%$$

مثال 3/ يوضح انتقائية البروم حسب فاعلية الهيدروجين ($3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$) ؟



3- تفاعل النيترة Nitration reaction :

تتفاعل البارافينات مع حمض النيتريك تحت ظروف معينة لتعطي نيترو بارافينات

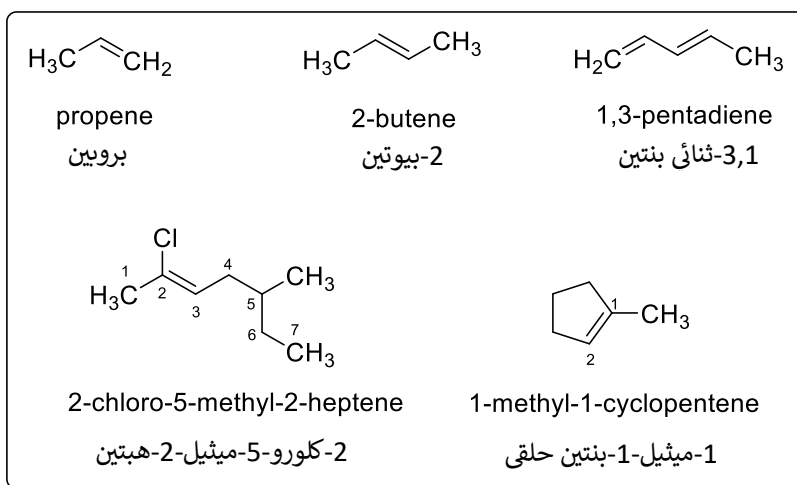


الألكينات (الأوليفينات) Alkenes

الألكين في الكيمياء العضوية هو هيدروكربون غير مُشَبَّع يحتوي على الأقل رابطة واحدة ثنائية بين ذرتي كربون. تُكوّن الألكينات البسيطة التي تحتوي على رابطة واحدة مزدوجة سلسلة متجانسة، والألكينات لها الصيغة العامة C_nH_{2n} ، أي أنه يمكن اعتبار الألكينات مشتقات من الألكانات وذلك بانتزاع ذرتي هيدروجين من جزيء الألكان المقابل.

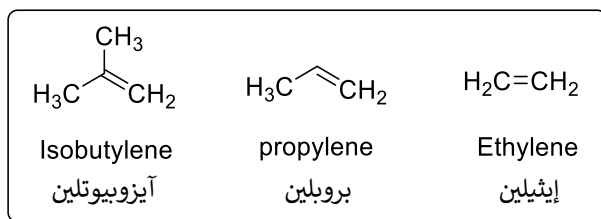
تسمية الألكينات النظامية IUPAC :

- تتبع نفس الخطوات السابقة في تسمية الألكان علي أن يبدأ ترقيم أطول سلسلة كربونية من الطرف الأقرب من الرابطة المزدوجة بغض النظر عن أي مستبدلات أخرى، وتعطي الاسم الأساسي للألكان المقابل مع إستبدال المقطع آن ane بالمقطع ين ene.
- عند وجود مجموعة مستبدلة ورابطة زوجية فإن أولوية الترقيم تكون للرابطة الزوجية، أما في حال تماثل موقعها على السلسلة فإن الترقيم يبدأ من أقرب تفرع.
- عند وجود أكثر من رابطة زوجية على السلسلة يتم استخدام di, tri,.... لتوضيح عددها.
- في الألكينات الحلقية تأخذ الرابطة الزوجية رقمي 1 و 2 بحيث يكون اتجاه الترقيم يعطي أقل رقم للمجموعات المستبدلة.

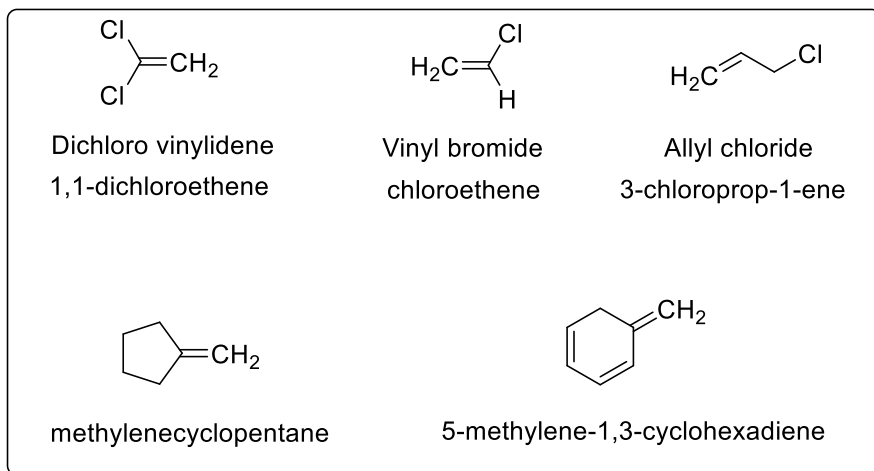
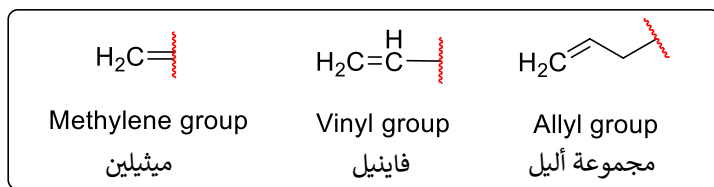


التسمية الشائعة :

تسمى الألكينات البسيطة بأسماء شائعة باستبدال المقطع **ene** بالمقطع **ylene**
أمثلة:

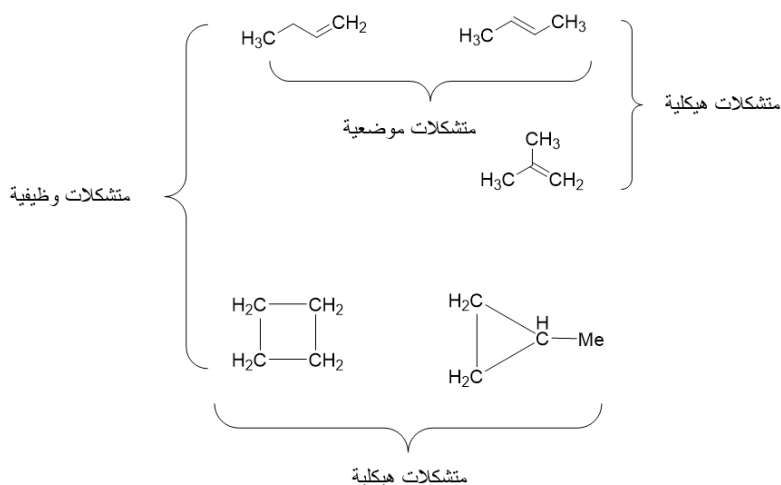


لبعض المجموعات أسماء شائعة خاصة بها مثل:

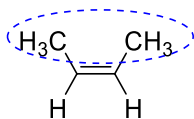


التشكل في الألكينات Isomerism of Alkenes :

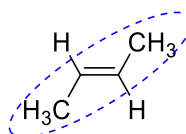
توجد في الألكينات ثلاثة أنواع من المتشكلات وهي : متشكلات هيكلية وموضعية ومتشكلات وظيفية.



كما يوجد أيضا متشكلات هندسية حول الرابطة المزدوجة هي: سيس Cis وترانس Trans أو Z و E وذلك بسبب وجود الرابطة الثنائية التي تسبب عدم القدرة علي الدوران حولها.



Cis isomer
Cis-2-butene

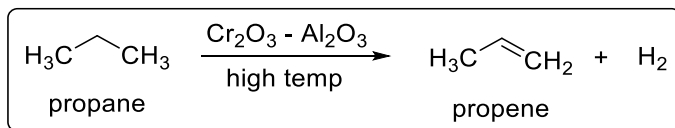


Trans isomer
Trans-2-butene

وهي متشكلات لها نفس التركيب البنائي ونفس الترتيب لذرات الجزئ ولكنها تختلف في توزيع الذرات أو المجموعات حول الرابطة الثنائية (يمكن إعطاء أمثلة لتوضيح هذا النوع من التشكل).

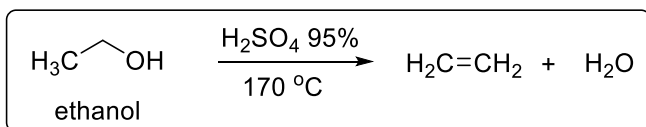
طرق تحضير الألكينات (الأوليفينات) :

1- من أكسدة الألكانات :

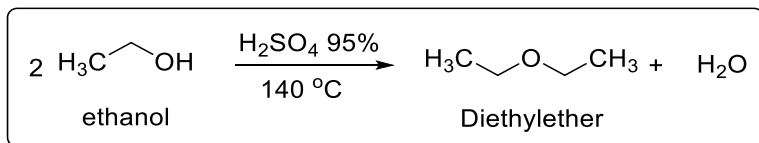


2- نزع الماء من الكحولات:

يجري هذا التفاعل بتسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز عند درجة حرارة 170-180°م

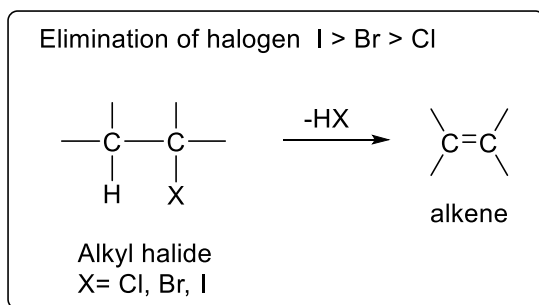


وجدير بالذكر هنا أن نفس التفاعل السابق عند درجة حرارة 140 ينتج ثنائي إيثيل إيثر



3- من هاليدات الألكيل R-X:

وذلك بتفاعلها مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية وينتج عن ذلك نزع ذرة هالوجين وذرة هيدروجين من ذرتين كربون متجاورين ويعرف هذا التفاعل بحذف بيتا β-elimination.

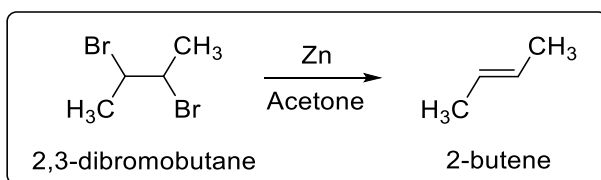


وسهولة إزالة هاليد الهيدروجين تتوقف علي طبيعة ذرة الكربون المتصلة بالهالوجين

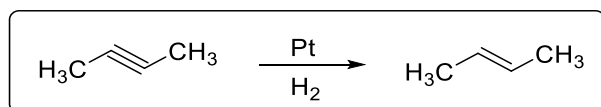


إن هاليدات الألكيل التي لا تملك هيدروجين بيتا لا تخضع لهذا التفاعل.

4- من المركبات ثنائية الهاليد المتجاورة: وذلك بتسخينها مع مسحوق الزنك

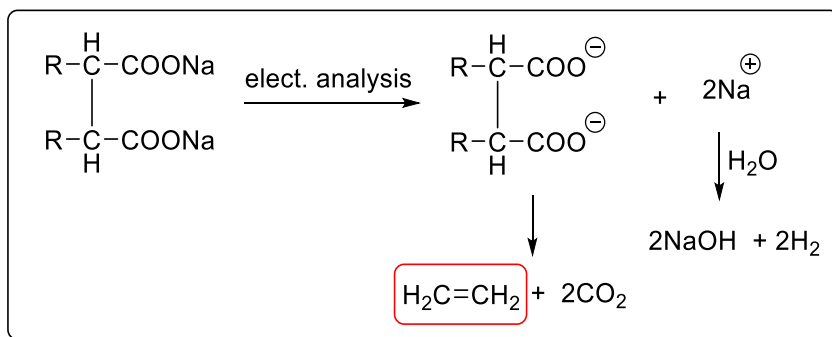


5- من هدرجة (إختزال) الألكينات :



6- تخليق كولب : وذلك بالتحليل الكهربائي لمحاليل أملاح الأحماض ثنائية الكربوكسيل

فمثلا يمكن تحضير الأيثيلين من التحلل الكهربائي لأملاح حامض السكسينيك.



ثبات الألكينات :

المتشكل الهندسي Trans أعلى ثباتاً من المتشكل الهندسي Cis بسبب الإجهاد الناتج عن تزاخم مجموعتي الألكيل على نفس الجانب من الرابطة الزوجية.

إن الرابطة بين ذرتي كربون sp^3-sp^2 أقوى من الرابطة بين ذرتي كربون sp^3-sp^3 وبالتالي فإن الألكينات الأعلى استبدالاً تكون عدد من روابط sp^3-sp^2 أكثر من الألكينات الأقل استبدالاً حيث تعمل مجموعات الألكيل على دفع الإلكترونات نحو الرابطة الثنائية وبالتالي تلي حاجة ذرات كربون sp^2 الجاذبة للإلكترونات .

سؤال : ما هو الألكين الأكثر ثباتاً في الأزواج التالية ؟

a) 1-Butene, 2-Methyl propene

b) (Z)-2-Hexene, (E)-2-Hexene)

الخواص الفيزيائية للألكينات :

الألكينات بصفة عامة مركبات ثابتة، ولكنها أنشط من الألكانات

الذوبانية: لا تذوب الألكينات في الماء، ولكنها تذوب في المذيبات الغير قطبية، مثل : البنزين

الكثافة: الألكينات عموماً لها كثافة أقل من كثافة الماء.

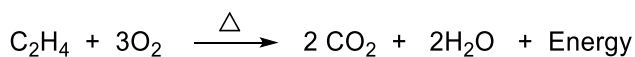
درجة الغليان: تمتاز الألكينات بأن لها درجة إنصهار وغليان منخفضة تزداد درجة غليان الألكينات مع زيادة عدد ذرات الكربون والتشعب يقلل درجة الغليان.

الخواص الكيميائية للألكينات :

تعتبر الألكينات أكثر نشاطاً من الألكانات ويرجع ذلك إلى إحتوائها على روابط من نوع باي (π) الضعيفة سهلة الكسر. سنتناول هنا أهم تفاعلات الألكينات

1- الإحتراق : تحترق الألكينات في الهواء من خلال تفاعل طارد للحرارة وينتج ثاني أكسيد الكربون

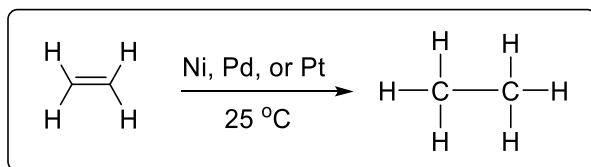
وبخار الماء



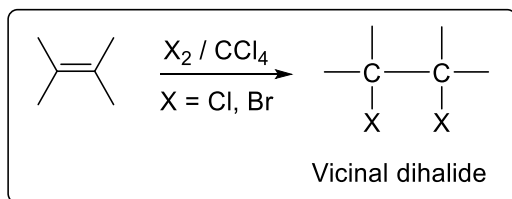
2- تفاعلات الإضافة : التفاعل الأساسي في الألكينات

يؤدي تفاعل الإضافة إلى كسر الرابطة π وتكوين رابطتين σ وهذا التفاعل مفضل من حيث الطاقة لأن الحرارة المنبعثة من تكوين رابطتين σ تفوق الطاقة اللازمة لكسر رابطة π وبناءً على ذلك تكون هذه التفاعلات طاردة للحرارة Exothermic

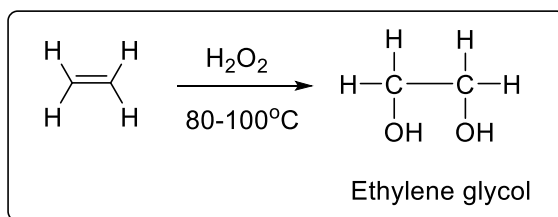
1. **الهدرجة (إضافة الهيدروجين) :** يتم هذا التفاعل في وجود عوامل حفازة لينتج الألكان المقابل



2. **الهجنة (إضافة الهالوجينات X_2) :** يُستغل هذا التفاعل للكشف عن الألكينات غير المشبعة حيث يزول لون ماء البروم عند تفاعله مع الألكين.



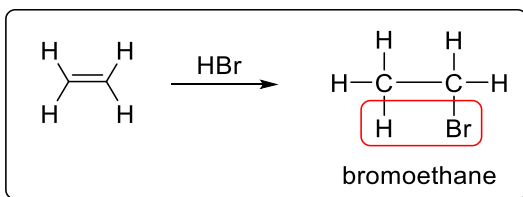
3. **الأكسدة :** عند معالجة الألكينات بمحلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم أو محلول فوق أكسيد الهيدروجين فإنه تضاف مجموعتي هيدروكسيل إلى طرفي الرابطة الثنائية وتتكون مركبات تعرف بالدايول (الجليكولات). يعرف هذا التفاعل بتفاعل باير



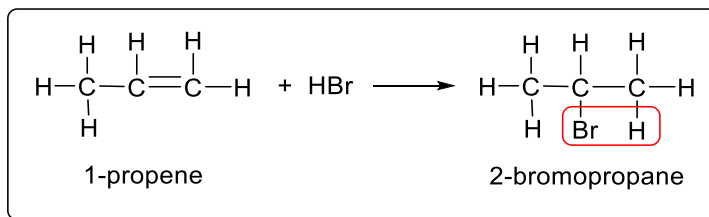
IV. إضافة هاليدات الهيدروجين X-H :

تتفاعل الألكينات بالإضافة مع هاليدات الهيدروجين وهي مادة غير متماثلة حيث تنكسر الرابطة باي وتتصل ذرة هيدروجين بإحدي ذرتي الكربون في الرابطة باي وذرة الهالوجين بذرة الكربون الأخرى ويتكون هاليد الألكيل المقابل - وتتوقف نواتج الإضافة علي نوع الألكين:

(أ) إذا كان الألكين متماثل (أي أن ذرتي الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة تحتويان نفس العدد من ذرات الهيدروجين) فتضيف أي من ذرتي الكربون ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى تضيف الهالوجين

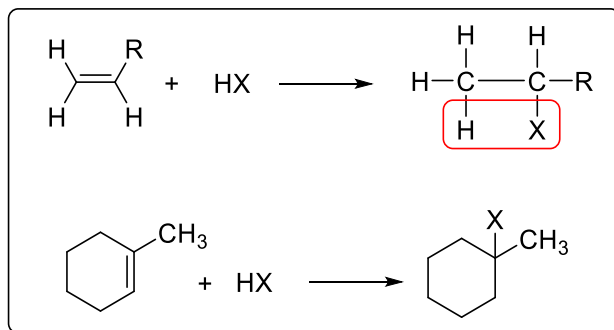


(ب) إذا كان الألكين غير متماثل (أي أن ذرتي الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة تحتويان عددا غير متساو من ذرات الهيدروجين)، نجد أن ذرة الهيدروجين H^+ تضاف إلي ذرة الكربون الأغني بالهيدروجين - بينما ذرة الهالوجين X^- تضاف إلي ذرة الكربون الأخرى المتصلة بعدد أقل من ذرات الهيدروجين، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة ماركونيكوف.



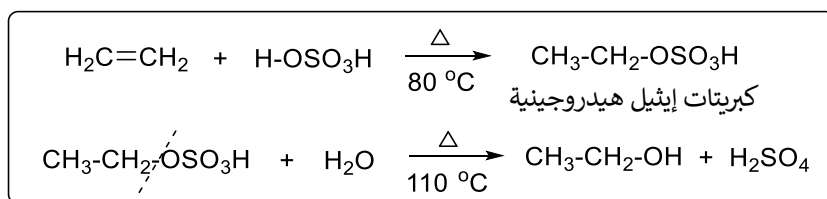
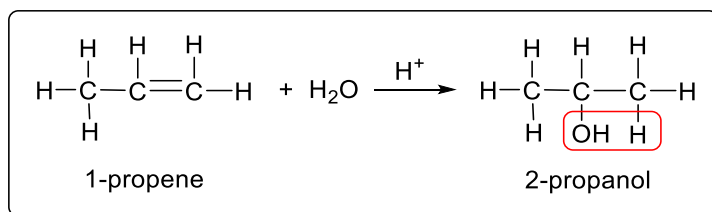
قاعدة ماركونيكوف :

عند الإضافة الأيونية لمتفاعل غير متماثل إلى ألكين غير متماثل فإن الشق الموجب يضاف إلى ذرة الكربون المتصلة بأعلى عدد من ذرات الهيدروجين، بينما يتجه الشق السالب لذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين.

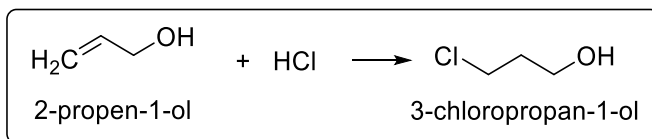


7. الإماهة (الهيدرة الحفزية) إضافة الماء H-OH:

نظرا لأن الماء إلكتروليت ضعيف فإن تركيز أيون الهيدروجين الموجب يكون ضعيفا ولا يستطيع كسر الرابطة المزدوجة لذا يُضاف الماء إلى الألكينات في وجود الأحماض لتوفير أيون الهيدروجين الموجب مكونا الكحولات، وعملية الإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف

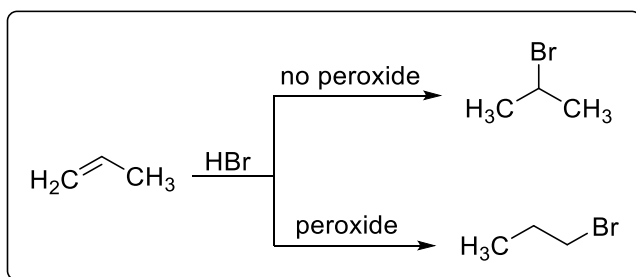


لا تفسر قاعدة ماركونيكوف جميع تفاعلات الإضافة التي تتم بين الأحماض الهالوجينية والأوليفينات فمثلا يتفاعل H-Cl مع كحول الأليل علي عكس قاعدة ماركونيكوف.

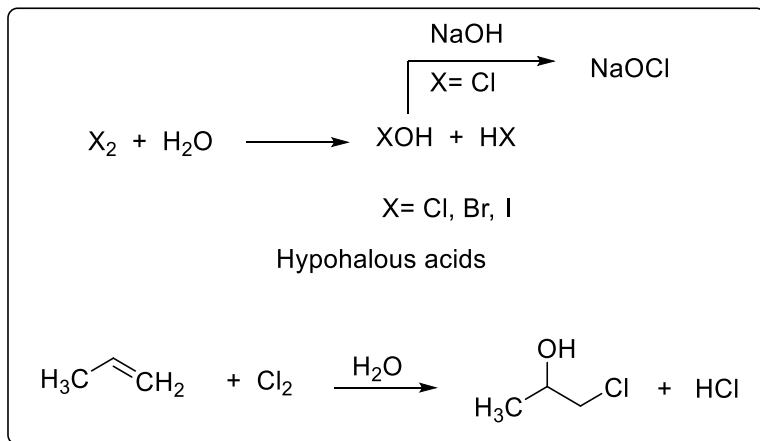


وقد أمكن تفسير هذه الإضافة أنها تعتمد علي نوع المشتقات علي طرفي الرابطة المزدوجة نتيجة لإستقطابها، وبالتالي تظهر إزاحة إلكترونية في أي من الإتجاهين وتظهر شحنة موجبة وشحنة سالبة علي طرفي الرابطة المزدوجة، وبذلك تتحدد إضافة الأحماض الهالوجينية.

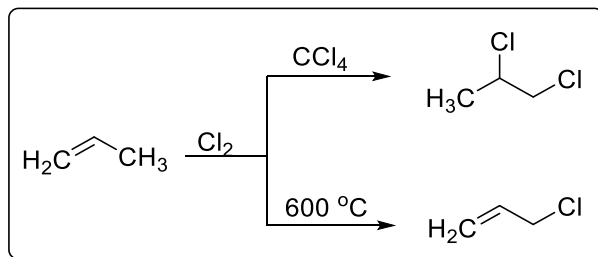
.VI **الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف**: عند إضافة هاليد الهيدروجين في وجود البيروكسيد (ROOR) فإن الإضافة تتم عكس قاعدة ماركونيكوف، ويسمي هذا بالتأثير البيروكسيدي.



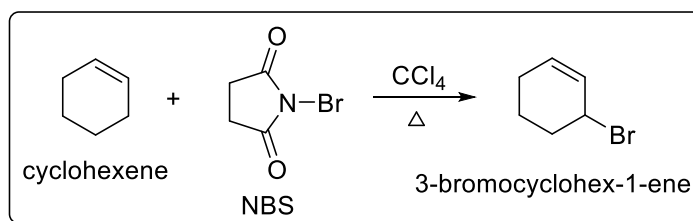
.VII **إضافة الهيبوهالو (XOH)**: عند هلجنة الألكين في محلول مائي بدلا من رابع كلوريد الكربون يعطي هالوهيدرين



.VIII **تفاعل الهلجنة والإستبدال الأليلي Halogenation and Allylic substitution**: عند الهلجنة في الطور الغازي ودرجة حرارة مرتفعة أو تسليط ضوء مناسب فإن الهلجنة تتم في مجموعة الميثيل ولا تتم إضافة الهالوجين على الرابطة الزوجية.



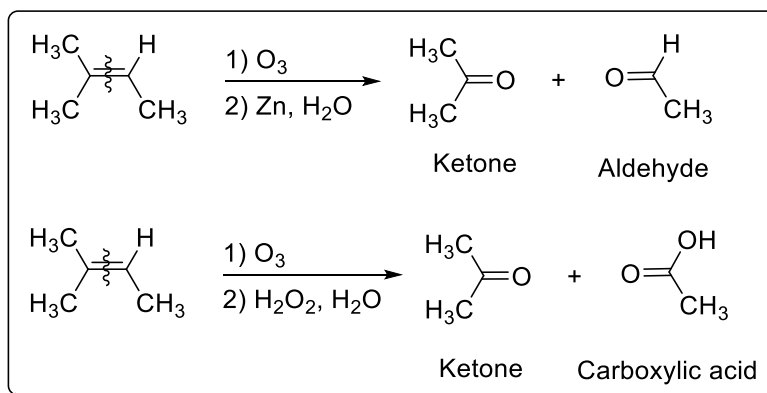
يمكن استخدام N-Bromo succinimide (NBS) لهلجنة الألكينات بالبروم في الموقع الأليلي دون أن يؤثر على الرابطة المزدوجة.



.IX تفاعلات شطر الألكينات :

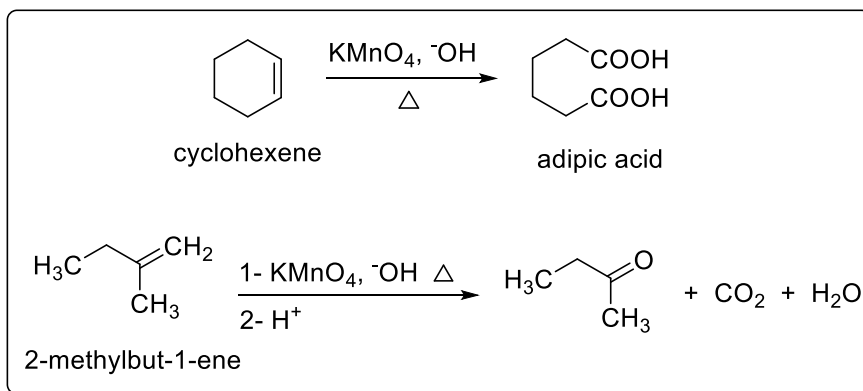
1- التفاعل مع الأوزون Ozonisation :

يتفاعل الأوزون بقوة مع الألكين ويعطي مركبات تسمى أوزونيد Ozonide التي يتم إختزالها بالخارصين Zn أو كبريتيد ثنائي الميثيل $(CH_3)_2S$ إلى الدهيدات أو كيتونات وعند إعادة أكسدة مركبات الأوزونيد باستخدام H_2O_2 يتم تحويلها إلى أحماض كربوكسيلية وكيتونات.



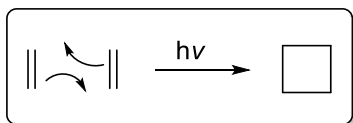
2- التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$:

تتفاعل البرمنجنات مع الألكين على الساخن في محلول مركز من أيون البرمنجنات فينتج كيتونات وأحماض كربوكسيلية و في حالة وجود مجموعة طرفيه CH_2 فأنها تتأكسد إلى CO_2 .

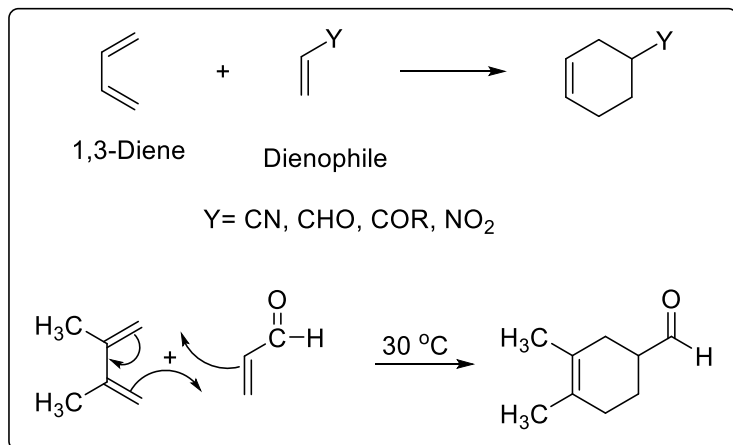


X. تفاعل الإضافة الحلقية :

يعرف هذا التفاعل بتفاعل ديلز-ألدر نسبة للعالمين الألمانيين Kurt ،Otto Diels Alder وهو عبارة عن تفاعل تضاف فيه الألكينات إلى بعضها أو إلى الداينينات لتكوين مركبات حلقية وتكون المتفاعلات الأساسية في هذا التفاعل هي ألكين مع 1,3diene حيث يسمى الألكين الذي يتحد مع الداينين في هذا التفاعل باسم "dienophile" أى المحب للداينين "diene lover"



عند وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات electron-withdrawing group على الرابطة الزوجية dienophile يزداد مردود هذا التفاعل بشكل أكبر.



.XI. البلمرة Polymerization :

هي عملية ربط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة والبسيطة لتكوين جزيئات ضخمة ذات وزن جزيئي عالي تدعى البوليمرات polymers التي تتكون من وحدات متكررة تعرف الوحدة منه monomer والتي تتحول إلى البوليمر بتفاعل البلمرة.

يعتبر إنتاج البوليمرات في الدرجة الثانية بعد إنتاج الفولاذ steel كدليل على حيوية النظم الاقتصادية للدول حيث تستعمل هذه المواد في معظم الأشياء من حولنا مثل الملابس والطلاء وهياكل السيارات والأكياس واللدائن وغيرها ونظرا للاستعمالات الواسعة لهذه المواد يجب أن تكون قوية ومستقرة وخاملة كيميائياً ولقد استطاع الكيميائيون أن يربطوا بين التركيب الكيميائي للجزئ المبلمر وبين خواصه الطبيعية حيث أمكن تغيير بعض الخواص بما يتوافق مع استعماله.

إن معظم هذه المواد لا تخضع للتحلل الحيوي لأنها تنتج من عمليات مخبرية أو صناعية وليست عمليات تجري في الطبيعة ، ولكن ليست جميع البوليمرات صناعية حيث يوجد مبلمرات طبيعية مثل الحرير والصوف والبروتينات والنشا.

تنقسم تفاعلات البلمرة إلى نوعان هما : بلمرة الإضافة وبلمرة التكثيف.

أولاً: بوليمرات الإضافة :

هي عبارة عن تفاعلات يتم فيها إضافة عدد كبير من جزيئات الألكين بحيث يكون الناتج الوحيد من التفاعل هو البوليمر.

مثال : تحت ضغط وحرارة مرتفعين وفي وجود الأكسجين يتعرض الإيثيلين للبلمرية بالإضافة حيث تُضاف جزيئات الإيثيلين لبعضها وتنتج ألكانات طويلة السلسلة من نوع البلاستيك.



يمتاز البولي إيثيلين بأنه غير قابل للذوبان في العديد من السوائل الشائعة نظراً لوزنه الجزيئي الكبير ومقاومته للهجوم الكيميائي وبذلك حل مكان الزجاج والفلوآز والألمونيوم في العديد من الاستخدامات.

يبدأ تكوين البوليمر بجذر حر أو أيون يمكنه الإضافة إلى المونمر وتنشيطه ويعرف بإسم البادئ initiator حيث ترتبط الخواص الطبيعية للبولي إيثيلين (والبوليمرات الأخرى) بطول السلسلة أو متوسط الوزن الجزيئي كما يلي:-

- 1- إذا كان تركيز البادئ عالياً فأن العديد من سلاسل المبلمر تبدأ بالتكون مباشرة وإذا كان تركيز البادئ منخفضاً فأن عدد قليل من السلاسل يبدأ في التكون.
- 2- عند تساوي جميع العوامل وكان تركيز البادئ عالياً يتكون العديد من السلاسل القصيرة منخفضة الوزن الجزيئي وإذا كان تركيز البادئ منخفضاً فإنه يتكون عدد قليل من السلاسل الطويلة مرتفعة الوزن الجزيئي.

الوحدة الأحادية monomer	اسم البوليمر polymer name	الاسم التجاري Trade name	الصفات specification	الاستعمالات Uses
CH ₂ =CH ₂	Polyethylene	Polythene	متين وخفيف الوزن	الأغشية والعزل الكهربائي
CF ₂ =CF ₂	Polytetrafluoroethylene	Teflon	مقاوم للحرارة وغير قابل للاشتعال	الحماية من التآكل الكيميائي
CH ₂ =CHCl	Polyvinyl chloride	Koroseal	متين ومقاوم للاحتكاك	تغليف الأغذية
CH ₂ =CHCN	polyacrylonitrile	Orlon	قوي وغير قابل للتصاق	صناعة الألياف

ثانياً: بوليمرات التكاثف :

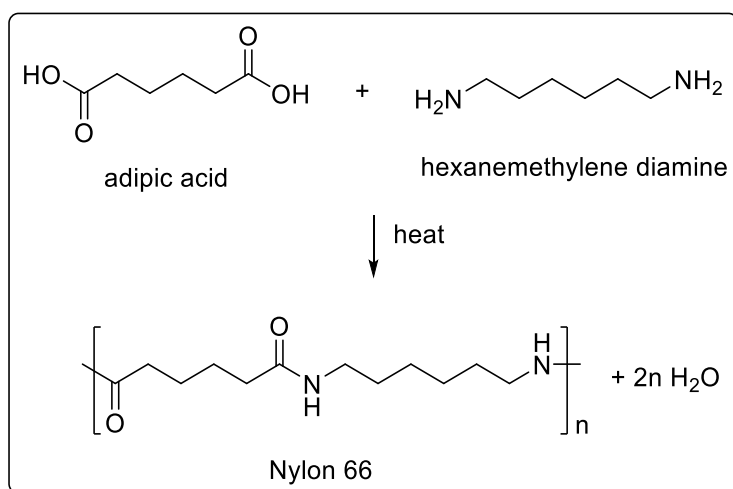
تختلف بوليمرات التكثيف عن بوليمرات الإضافة في انفصال جزئ ماء أو جزئ آخر صغير (مثل الكحول) إلى جانب البوليمر. وفي الغالب المونمرات المتفاعله تكون مختلفة.

1- النايلون Nylon :

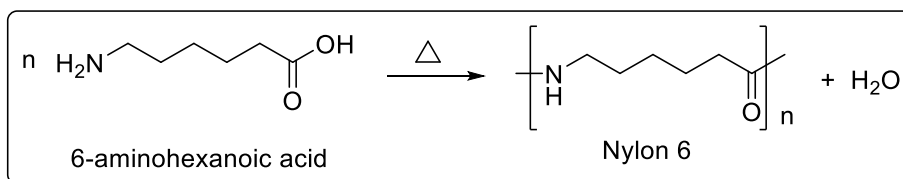
ينتج من تفاعل حامض عضوي ثنائي القاعدية مع ثنائي أمين ويسمى بولي أميد.

(أ) النايلون 66 :

حيث يعتبر أكثر أنواع النايلون شيوعاً وهو الذي يتكون من البلمرة المشتركة لـ Adipic acid مع المركب 1,6-diamino hexane وكليةما يتكون من 6 ذرات كربون لذلك يسمى نايلون 66.

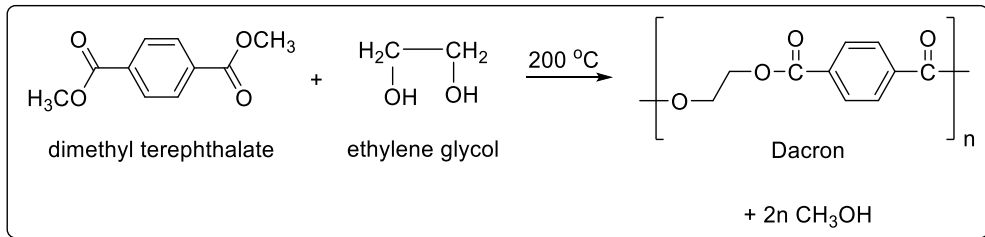


(ب) النايلون 6 :



-2 الداكرون Dacron :

ويعرف كذلك باسم تيريلين terylene أو مايلار Mylar



الألكينات (الأسيتيلينات) Alkynes

الألكينات هي هيدروكربونات بها رابطة ثلاثية على الأقل بين ذرتي كربون. صيغتها العامة C_nH_{2n-2} وتعرف الألكينات أيضا باسم الأسيتيلينات, نسبة إلى أبسط أنواع الألكينات الاسيتيلين C_2H_2 وذلك على الرغم من أن الأسيتيلين هو أيضا إسم أول مركبات هذه السلسلة, وإن كان اسمه الرسمي إيثاين.

تسمية الألكينات :

- يشتق اسم الألكين من إسم الألكان المقابل باستبدال المقطع (ان ane) بالمقطع (اين yne) مع تحديد موقع الرابطة الثلاثية.
- ترقم أطول سلسلة تحوي الرابطة الثلاثية من أقرب ذرة كربون طرفية للرابطة الثلاثية بغض النظر عن المجموعة المستبدلة.
- عند تساوي موقع الرابطة الثلاثية من طرفي السلسلة يتم الترقيم من أقرب تفرع إن وجد.

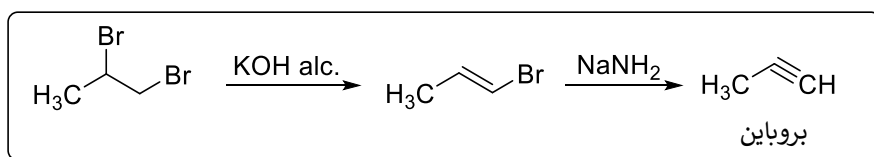
يمكن تسمية الألكينات البسيطة كمشتقات للأسيتيلين، مثال:

	$CH_3C\equiv CH$	$CH_3C\equiv CCH_3$	$CH_2=CHC\equiv CH$
IUPAC name:	Propyne	2-Butyne	1-Buten-3-yne
Common name:	Methylacetylene	Dimethylacetylene	Vinylacetylene

طرق تحضير الألكينات :

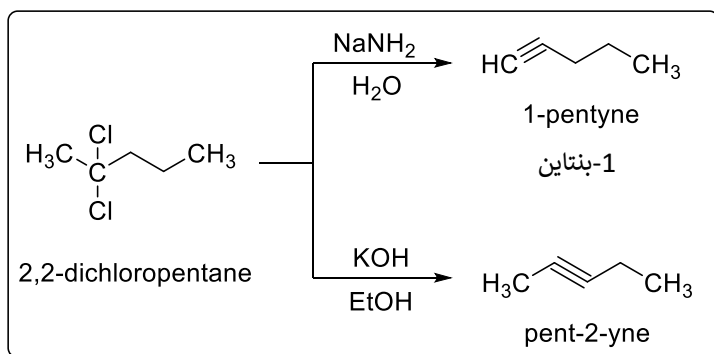
1- نزع هاليد الهيدروجين من المركبات ثنائية الهاليد :

تُحضّر الألكينات من هاليدات ثنائية وذلك بتفاعلها مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم الكحولية لنحصل على هاليد فاينيل الذي بدوره يعالج مع قاعدة أقوى مثل أميد الصوديوم لنحصل على ألكين بعد انتزاع جزيئين HX



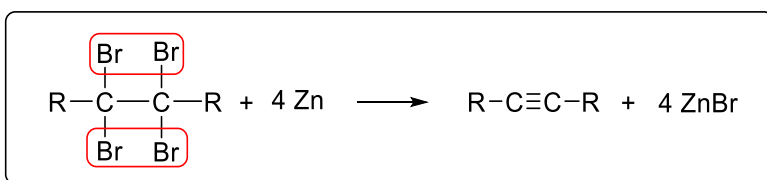
2- من المركبات ثنائية الهاليد علي ذرة كربون واحدة :

عند تحضير الألكينات من هاليدات ألكيل توأمية يستخدم أميد الصوديوم لإنتاج الألكينات الطرفية بينما يستخدم هيدروكسيد البوتاسيوم لإنتاج الألكينات الوسطية.



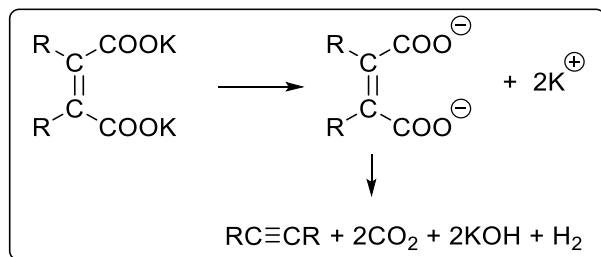
3- من الهاليدات الرباعية :

يتم تمرير أبخرة الهاليدات الرباعية على مسحوق الخارصين في كحول لتتكون الألكينات

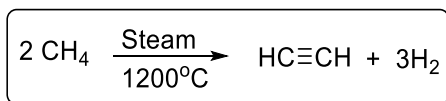


4- تفاعل كولب للألكينات :

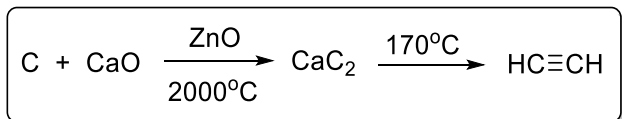
عند إخضاع محاليل مركزة للأملاح القلوية للأحماض غير المشبعة ثنائية الكربوكسيلية للتحلل الكهربائي تنتج الألكينات.



5- تحضير الأسيتيلين في الصناعة من الميثان : وذلك بالإنحلال الحراري للميثان



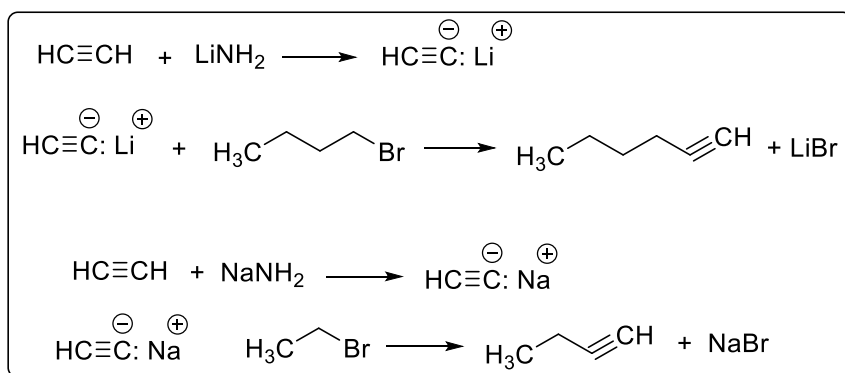
6- تحضير الأسيتيلين معمليا من كربيد الكالسيوم : وذلك بتفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء. ويُحضّر كربيد الكالسيوم بصهر أكسيد الكالسيوم مع فحم الكوك في فرن كهربي عند درجة حرارة 2000°م.



7- ألكلة الأسيتيلين (لتحضير مشتقات الأسيتيلين) :

من الطرق المهمة لتحضير الألكينات استخدام ملح صوديومي لألكاين طرفي وتفاعله مع هاليد ألكيل أولي ، ويحضر الملح بتفاعل ألكاين طرفي مع قاعدة قوية مثل أميد الصوديوم أو البوتاسيوم حيث يتم انتزاع ذرة الهيدروجين الاسيتيلينية حيث يتحول الألكاين إلى مشتق أحادي الصوديوم.

وتستخدم مركبات الكاينيد الصوديوم لتحضير العديد من الألكينات الأخرى وذلك بتفاعلها مع هاليدات ألكيل الأولي ويسمي هذا التفاعل بتفاعل الإستطالة حيث نلاحظ في التفاعل التالي أننا بدأنا الأسيتيلين (ألكاين يحتوي على ذرتين كربون) لنحصل على 1-بيوتائين (ألكاين يحتوي على أربع ذرات كربون).



تمرين: اكتب المعادلات الكيميائية المستخدمة في تحضير 1-بيوتائين من المركبات الآتية:

(2) 2,2-ثنائي برومويوتان

(1) 1-بيوتائين

الخواص الفيزيائية للألكينات :

1- الحالة الفيزيائية :

- تتشابه الحالة الفيزيائية للألكينات مع الحالة الفيزيائية للألكانات والألكينات التي لها نفس الهيكل الكربوني.
- الألكينات منخفضة الوزن الجزيئي (من C_1 إلى C_4) تكون في الحالة الغازية عند درجات الحرارة العادية
- الألكينات من C_5 إلى C_{18} مواد سائلة عند درجات الحرارة العادية
- الألكينات من C_{18} لأعلى فهي مواد صلبة عند درجات الحرارة العادية.

2- الذوبانية :

- لا تذوب الألكينات في الماء ولكن تذوب في المذيبات غير القطبية أو ضعيفة القطبية مثل (الإيثر و CCl_4 والألكانات السائلة) ، وعلى الرغم من أنها ضئيلة الذوبان في الماء إلا أنها أعلى من ذوبانية الألكانات والألكينات .

3- درجة الغليان :

- درجة غليان الألكينات أعلى من درجات غليان الألكانات والألكينات المقابلة نظراً للقطبية الناتجة عن الرابطة الثلاثية. وتزيد درجة غليان الألكينات كلما زاد الوزن الجزيئي.

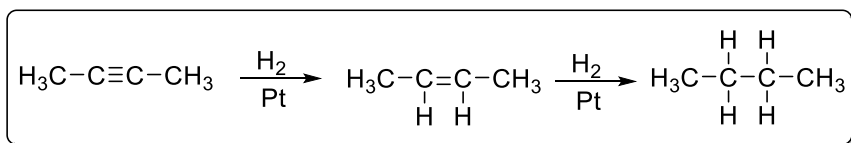
الخواص الكيميائية للألكينات :

تتشابه الألكينات والألكينات في كثير من الخواص الكيميائية فكل منها تتفاعل بالإضافة، إلا أن الألكينات تضيف جزئين من المادة المتفاعلة عوضاً عن جزئ واحد بالنسبة للألكينات وتتميز ذرات الهيدروجين الطرفية في الألكينات بدرجة حمضية كبيرة مقارنة بذرات الهيدروجين في الألكانات أو الألكينات.

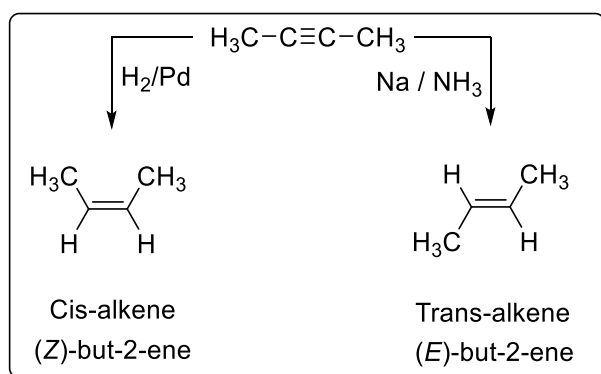
أولاً: تفاعلات الإضافة :

1- إضافة الهيدروجين:

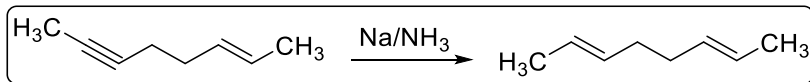
تحتاج الألكينات إلى ضعف كمية الهيدروجين التي تحتاجها الألكينات من الهيدروجين بسبب وجود الرابطة الثلاثية في جزيئاتها ويمكن التحكم في ناتج هدرجة الألكينات من حيث الحصول على ألكينات أو ألكانات كما يلي:



عند إجراء هدرجة جزئية للألكينات فإنها تتكون ألكينات Cis أو trans اعتماداً على نوعية العامل الحفاز المستخدم. فاستخدام الهيدروجين والبلاديوم يكون الناتج Cis-alkene أما استخدام الصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائلة ينتج trans-alkene

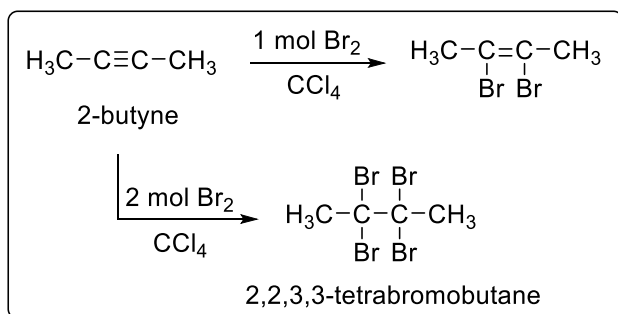


إذا احتوى مركب على الرابطين الثنائية والثلاثية فإن الرابطة الثلاثية تصبح أكثر فاعلية تجاه الهدرجة من الرابطة المزدوجة وخاصة إذا ما استخدم عامل اختزال مناسب مثل فلز الصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائل :

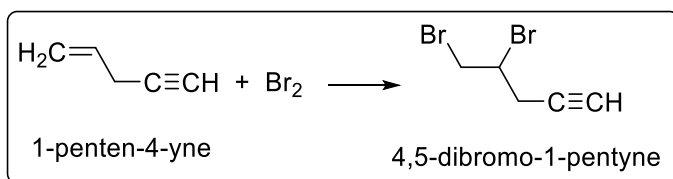


2- إضافة الهالوجينات X_2 (الهجنة) :

يضاف مول أو مولين من غاز الهالوجينات مثل الكلور أو البروم ، إلى الألكينات في مذيب لتتم الإضافة مرة أو مرتين:

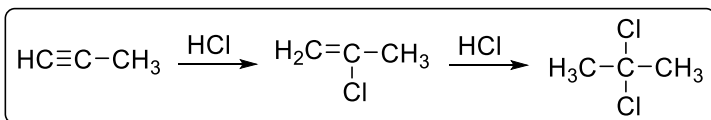


وعند إضافة الهالوجين لمركب يحتوي على رابطة زوجية وأخري ثلاثية فإنه يمكن التحكم في ناتج الإضافة وذلك عن طريق الإضافة البطيئة للهالوجين عند درجة حرارة منخفضة ، وتكون الرابطة الثلاثية أقل فاعلية تجاه إضافة الهالوجينات من الرابطة الثنائية (عكس الهدرجة) فتتم الإضافة على الرابطة الزوجية وتبقى الرابطة الثلاثية غير متأثرة في المركب



3- إضافة هاليدات الهيدروجين :

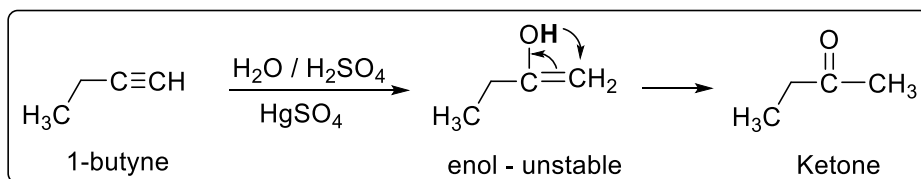
تتبع إضافة متفاعل غير متماثل (HX) إلى الألكينات غير المتماثلة قاعدة ماركونيكوف :



4- إضافة الماء (الهيدرة الحفزية) :

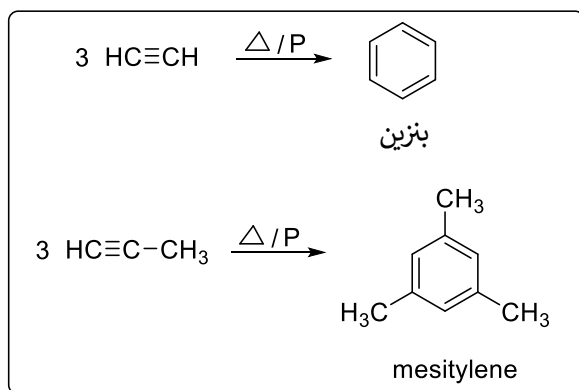
وفيه تتم إضافة الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف مع كمية حفزية من كبريتات الزئبق HgSO_4 .

عند إضافة الماء للإلكينات (حسب قاعدة ماركونيكوف) تنتج مركبات تسمى enol وهي غير مستقرة بسبب وجود مجموعة هيدروكسيل ورابطة مزدوجة على نفس ذرة الكربون فيحدث لها عملية إعادة ترتيب تسمى بالنزوح tautomerization ينتج عنها مركبات الكربونيل. هذا التفاعل مهم جدا حيث يمكن تحضير الألدهيدات والكتيونات ومن ثم يمكن أكسدة الألدهيدات لينتج الأحماض الكربوكسيلية المقابلة، أو إختزالها لينتج الكحولات المقابلة.



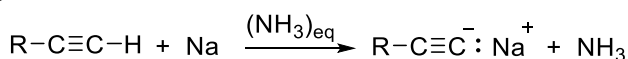
5- البلمرة (بلمرة الأسيتيلين):

عند إمرار غاز الأسيتيلين في أنبوبة ساخنة لدرجة الإحمرار فإنه يتجمع ليعطي المركب الحلقي العطري المعروف بالبنزين. وتحت نفس الظروف يتبلمر ميثيل أسيتيلين ليعطي ثلاثي ميثيل بنزين

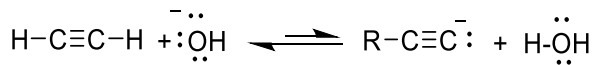


ثانياً: تكون مشتقات فلزية (الصفة الحامضية) :

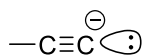
ترجع حامضية الألكينات إلى وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة كربون طرفية للرابطة الثلاثية، وتعتبر حامضية الألكينات من أهم ما يميز الألكينات عن الألكانات والالكينات التي لها نفس الهيكل الكربوني حيث تتفاعل كحمض مع القواعد القوية مثل أميد الصوديوم Sodium amide NaNH_2 وهيدريد الصوديوم NaH لتكوين Acetylide anion



ولأن الماء أكثر حامضية (قاعدة ضعيفة) من الأسيتيلين فأن أيون الهيدروكسيد لا يكون بالقوة الكافية التي تحول الألكين الطرفي إلى أنيون الألكين كما هو موضح بالمعادلة الآتية:

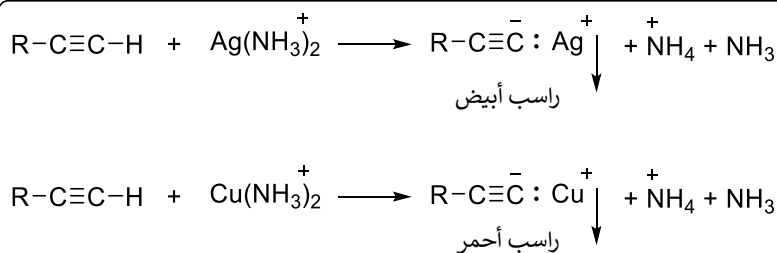


نظراً لحمضية الالكينات الطرفية يعتبر أيون الكربانيون Carbanion المشتق منها قاعدة قوية



قاعدة قوية

تتفاعل نترات الفضة النشادرية Ammoniacal Silver nitrate مع الألكينات حيث تعطي راسب أبيض من ألكاينيد الفضة Silver alkynide وكذلك يتفاعل مع $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ بنفس الطريقة ويعطي راسب أحمر من إلكاينيد النحاس.



ملاحظة:

يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الألكينات الوسطية والطرفية وكذلك بين الألكينات الطرفية والألكينات لأنه يصعب التمييز بينها بإزالة لون البروم أو بالتفاعل مع البرمنجانات.

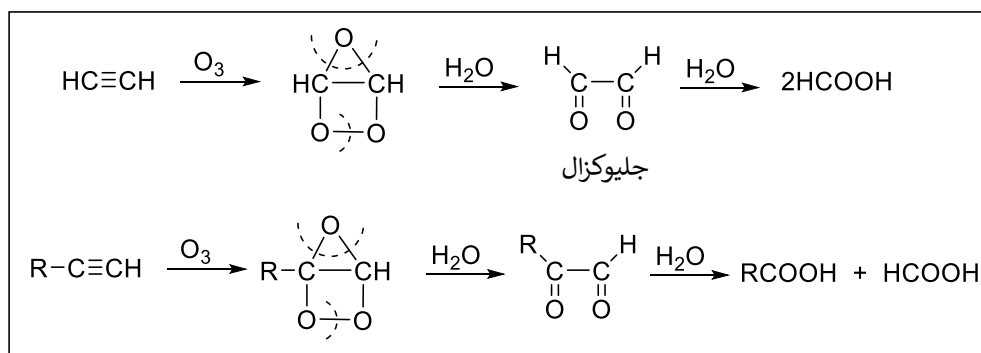
ثالثا: تفاعلات الأوكسدة:

هي تفاعلات تنشطر فيها جزئيات الألكينات بالأوكسدة Oxidation cleavage إلى أحماض كربوكسيلية وذلك بالتفاعل مع الأوزون أو برمنجانات البوتاسيوم القاعدية.

أ) التفاعل مع الأوزون:

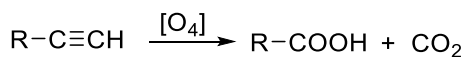
تتفاعل الألكينات مع الأوزون لتعطي أوزونيدات التي بدورها تتحلل بالماء لينتج كيتون ثنائي، الذي بدوره يتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين الذي يتكون ضمن التفاعل

فاعل



(ب) إنشطار الألكينات بالبرمنجنات $KMnO_4$:

تظهر الألكينات مقاومة أكبر من الألكينات تجاه تفاعلات الأكسدة ، ومع هذا فإن محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية تعمل على شطر الرابطة الثلاثية لتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وأحماض كربوكسيلية :



جدول التمييز بين الألكانات والألكينات والألكينات

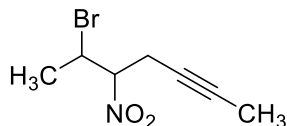
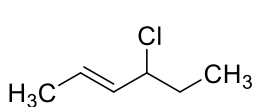
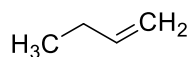
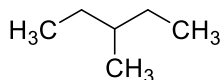
جدول التمييز بين الألكينات والألكينات والألكانات			
الألكينات	الألكينات	الألكانات	التجربة
تشتعل بلهب مدخن	تشتعل بلهب مضئ ومدخن	تشتعل بلهب غير مضئ	(1) الاشتعال أو الاحتراق
يزيل لون ماء البروم	يزيل لون ماء البروم	ليس له تأثير	(2) تأثير ماء البروم
يزيل اللون	يزيل اللون	ليس له تأثير	(3) تأثير محلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم
* راسب أبيض من اسيتلد الفضة	ليس له تأثير	ليس له تأثير	(4) تأثير نترات الفضة النشادرية
* راسب أحمر من اسيتلد النحاس	ليس له تأثير	ليس له تأثير	(5) تأثير كلوريد النحاسوز

* للألكينات الطرفية فقط .

ملاحظة: سوف يتم دراسة الهيدروكربونات الأروماتية في كورس آخر يسمى (الأروماتية)

أسئلة عامة علي الفصل الثاني

- 1- كيف يمكنك تحضير غاز الأسيتيلين من هيدروكربون مشبع؟
 2- أكتب أسماء المركبات الآتية:



- 3- إرسم الشكل البنائي للأسماء الآتية :

هكسان حلقي

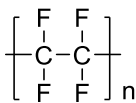
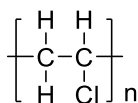
2- برومو-3-نيتروهبتان

3- كلورو-1-بنتاين

إيثيل أسيتيلين

2- نيترو-2-بيوتين

- 4- وضح بالمعادلات الكيميائية كيف تفرق بين غاز الميثان والإيثيلين؟
 5- إرسم الصيغة البنائية للمونومرات اللازمة لتحضير البوليمرات الآتية :



الفصل الثالث

الكحولات

Alcohols

الكحولات Alcohols

الكحولات : هي مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) في جزيئاتها مرتبطة بمجموعة ألكيل (أليفاتية) وتعتبر مشتقة من الهيدروكربونات بإستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل.

ملاحظة: الفينولات أيضا تحتوي جزيئاتها علي مجموعة هيدروكسيل، لكن ترتبط إرتباط مباشر بحلقة أروماتية (سوف يتم دراستها في كورس الأروماتية)

تسمية الكحولات :

1- حسب نظام الأيوباك IUPC :

يشتق الاسم باستبدال الحرف e من المقطع ane من اسم الألكان المقابل بالمقطع ol فمثلاً Methane تصبح Methanol، مع مراعاة تحديد موقع مجموعة الهيدروكسيل برقم ذرة الكربون المرتبطة بها بحيث يجب أن تأخذ أقل رقم ممكن.

تسمى مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون المرتبطة بها بمجموعة الكرينول Carbinol

2- التسمية الشائعة :

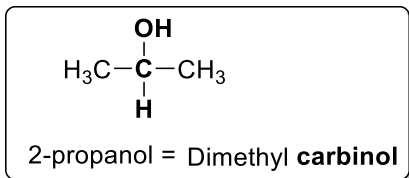
يتم تسمية مجموعة الألكيل أولاً ثم تتبع بكلمة alcohol.

في التسمية الشائعة اصطلح على أن يطلق اسم (أيزو) على شق الألكيل إذا كانت ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرتي كربون (كحولات ثانوية).

المركب	التسمية الشائعة (كحول + ألكيلي)	تسمية الأيوباك (الكان + ول = الكانول)
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	كحول ميثيلي	ميثانول
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	كحول إيثيلي	إيثانول
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	كحول بروبيلي	بروبانول
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	كحول أيزو بروبيلي	٢ - بروبانول
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	كحول أيزو بيوتيلي	٢ - بيوتانول

ملاحظة:

تسمى الكحولات أحياناً كمشتقات الكحول الميثيلي Methyl alcohol بحيث تكون مجموعات الألكيل مستبدلة على Methanol أو على مجموعة Carbinol كما يتضح من المثال التالي :-



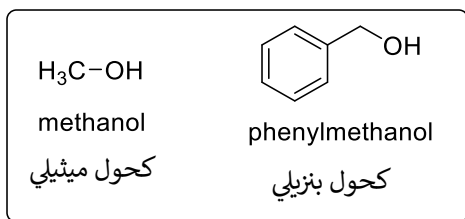
تصنيف الكحولات :

تصنف الكحولات وفقاً لما يلي:

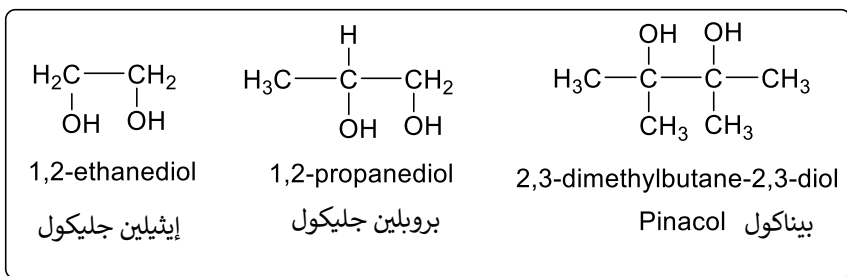
- 1- حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل : تنقسم إلى أحادية وثنائية وثلاثية
 - 2- حسب ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل : تنقسم إلى أولية وثنائية وثالثية
 - 3- تصنف إلى كحولات أليفاتية و كحولات أروماتية
- وسوف نتناول كلاً منها بالتفصيل ومع ذكر أمثلة لكلاً منها :

أولاً: حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل

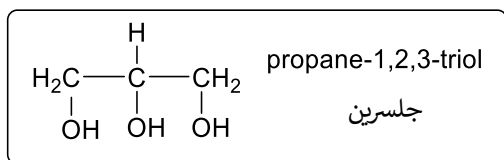
- 1- أحادية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط.



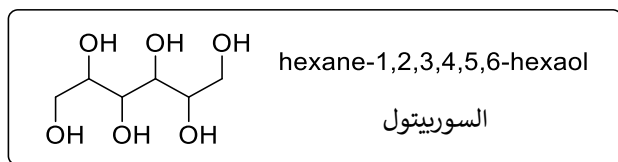
- 2- ثنائية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل وتعرف بالاسم الشائع جليكول glycol ونظامياً دايول diol.



3- ثلاثية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على ثلاث مجموعات هيدروكسيل وتسمى نظامياً تريول Triol.



4- عديدة الهيدروكسيل : كحولات تحتوي على أكثر من ثلاث مجموعات هيدروكسيل.



ثانياً: حسب ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل (مجموعة الكاربينول) كالتالي :

كحولات أولية	كحولات ثانوية	كحولات ثالثة	
كحولات تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفية أو ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتي هيدروجين	كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتي كربون وذرة هيدروجين واحدة	كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون	التعريف
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	الصيغة العامة
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ كحول بروبيلي ثانوي (كحول أيزو بروبيلي) - ٢ - بروبانول	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ كحول بيوتيلي ثالثي - ٢ - ميثيل - ٢ - بروبانول	مثال

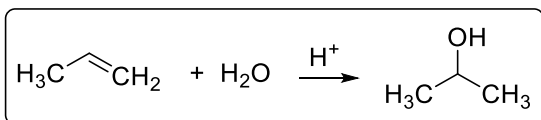
ثالثاً: كحولات أليفاتية وكحولات أروماتية :

الكحولات الأليفاتية : هي التي لا تحتوي جزيئاتها على حلقة أروماتية، (كحول إيثيلي)

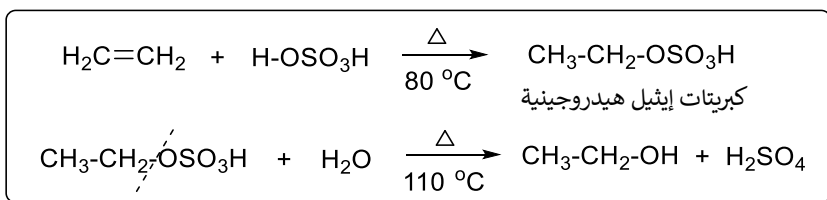
الكحولات الأروماتية : هي التي تحتوي جزيئاتها على حلقة أروماتية مثل البنزين، (كحول بنزيلي)

الطرق العامة لتحضير الكحولات الاحادية

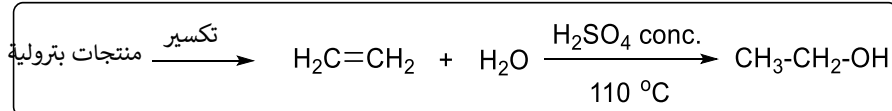
1- إماهة (هيدرة) الألكينات : يُضاف الماء للألكين في وسط حمضي، مع ملاحظة إتباع قاعدة ماركونيكوف. حيث يضاف حمض الكبريتيك المركز البارد للألكينات لتتكون كبريتات ألكيل هيدروجينية وبحسب قاعدة ماركونيكوف التي تتعرض بعد ذلك للتحلل المائي لتعطي الكحولات .



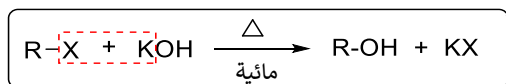
ملحوظه: الأيثين هو الألكين الوحيد الذي يعطي كحول أولي بالهيدرة الحفزية – أما بقية الألكينات فتعطي كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف)



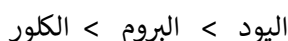
ويحضر الإيثانول صناعياً بإماهة الإيثيلين المستمد من النفط الخام كما يلي:-



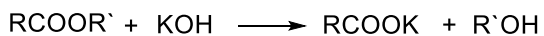
2- من هاليدات الألكيل : يمكن تحضير الكحولات بتسخين هاليدات الألكيل التي يتكون شقها الألكيلي من الشق الألكيلي للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقلويات القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم، فتحل مجموعات الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.



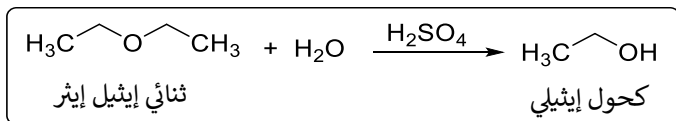
ترتيب الهالوجينات حسب سهولة انتزاعها من هاليد الألكيل كما يلي :



3- هيدرة الأسترات بالقلويات :

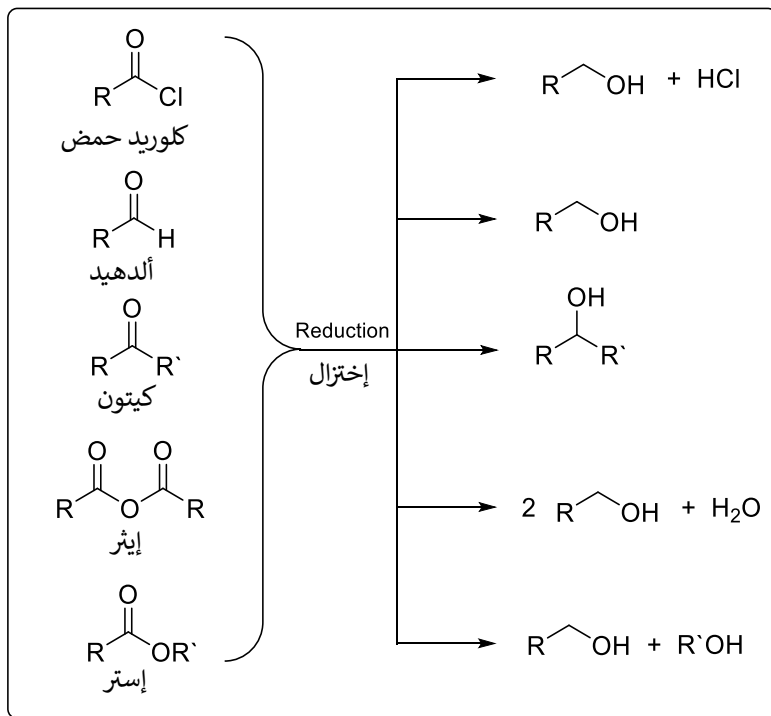
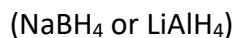


4- تسخين الإثيرات مع حمض الكبريتيك المخفف تحت ضغط مرتفع



5- إختزال المركبات المحتوية علي مجموعة كربونيل CO.

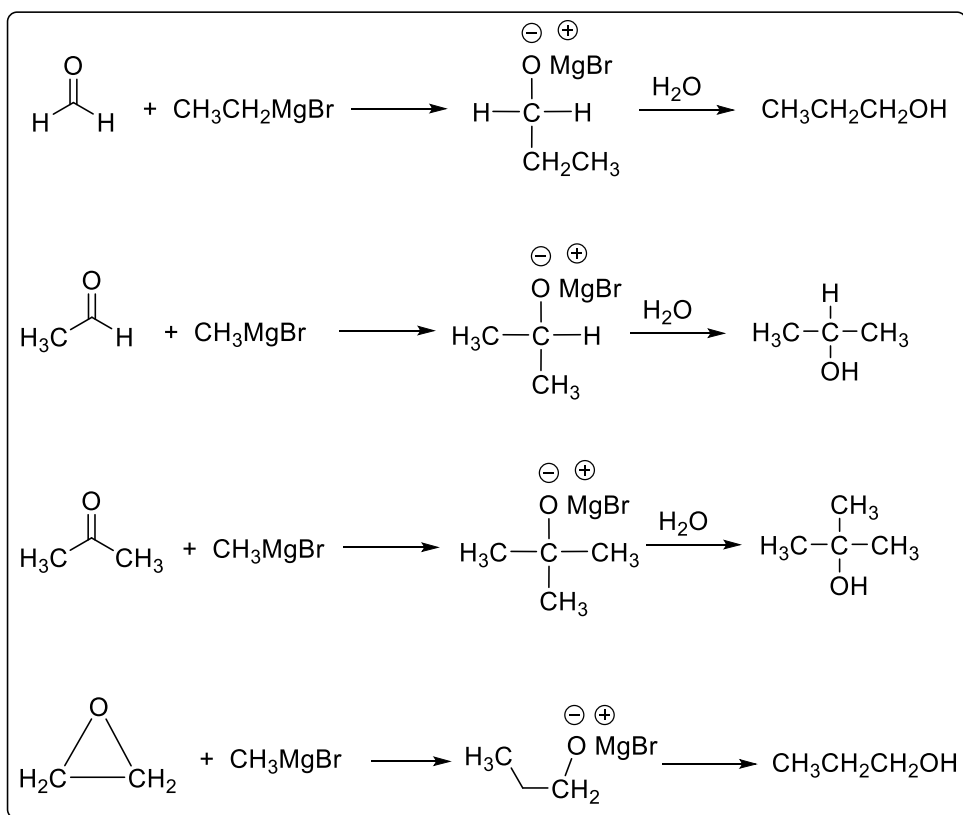
يتم اختزال مجموعة الكربونيل إلى مجموعة هيدروكسيل حيث يضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات أو الكيتونات وكذلك الأحماض الكربوكسيلية وكلوريدات الأحماض والأنهيدريدات والاسترات، مكوناً كحولات أولية و كحولات ثانوية.



6- إختزال الأحماض الكربوكسيلية :



7- تفاعل جرينارد : يتفاعل كاشف جرينارد RMgX مع مركبات الكربونيل والإيبوكسيدات والألكاينات الطرفية، حيث يمكن تحضير الكحولات الأولية والثانوية والثالثية وذلك باستخدام المتفاعلات المناسبة فمثلاً عند استخدام فورمالدهيد فأنتنا نحصل على كحول أولي ، ونحصل على كحول ثانوي إذا ما استخدمت اسيتالدهيد ، ويتكون كحول ثلثي إذ استخدم أسيتون كما يتضح من المعادلات التالية بالطرق الآتية :



الخواص الفيزيائية :

1- الحالة الفيزيائية :

المركبات الأولي : سوائل خفيفة – تمتزج بالماء امتزاجاً كاملاً

المركبات المتوسطة: زيتية القوائم – شحيحة الذوبان في الماء

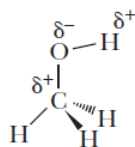
المركبات العليا: مواد صلبة ذات قوام شمعي – عديمة الذوبان في الماء

2- القطبية : نظراً لوجود مجموعة OH القطبية فإن الكحولات مركبات قطبية حيث تتكون

شحنة موجبة على ذرتي الهيدروجين والكربون وتتكون شحنة سالبة جزئية على ذرة

الأكسجين وذلك لأن الأكسجين له سالبية كهربية أعلى من الهيدروجين والكربون. وهذه

القطبية هي السبب في تكوين الروابط الهيدروجينية بين جزئيات الكحولات.

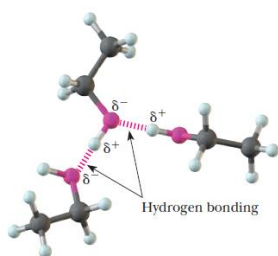


3- درجة الغليان : للكحولات درجة غليان مرتفعة مقارنة بدرجة غليان الهيدروكربونات

المقابلة لها في الوزن الجزيئي (الألكانات والأثيرات وهاليدات الألكيل) وذلك لمقدرة

الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزئياتها. فمثلاً درجة غليان الميثانول هي

65°C بينما الإيثان غاز.



هذه الرابطة الهيدروجينية عبارة عن تجاذب اليكتروستاتيكي يؤدي إلى تجمع الجزئيات

لتكون جزئيات أكبر تحفظها سوياً . وترتفع نتيجة لذلك درجات الغليان ، وتزيد الحاجة

إلى طاقة أكبر لكسر هذا التجمع الذي لا يوجد مثله في الهيدروكربونات أو الايثرات .

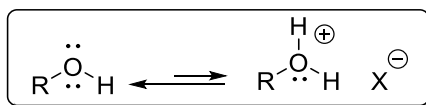
- تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وفي المتشكلات الكحولية تقل درجة الغليان بزيادة التفرع في السلسلة الهيدروكربونية حيث تعمل على إبعاد الجزيئات عن بعضها البعض فتقل قوى فاندرفال وتضعف الروابط الهيدروجينية.

4- **الذوبانية (الإمتزاجية) :** بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فإن الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تذوب بأى كمية في الماء مثل الميثانول والإيثانول والبروبانول وكحول الأليل ، وتقل الذوبانية بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية لأنها تصبح أكثر شبيهاً بالهيدروكربونات. وكلما صغر حجم مجموعة الألكيل كلما زادت الذوبانية.

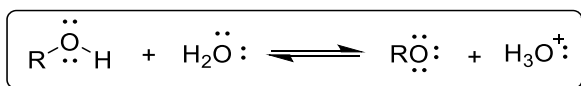
تزداد كل من درجة الغليان والذوبانية بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزيء أن يكونها.

5- **الحامضية والقاعدية للكحولات :** تسلك الكحولات سلوكاً مشابهاً لسلوك الماء من حيث الحمضية والقاعدية فهي تسلك سلوك كل من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة.

- الكحولات كقواعد : تكتسب الكحولات البروتون بواسطة الأحماض القوية وتكون ايونات Oxonium - ROH_2^+



الكحولات كحامض : تتفكك في المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدرونيوم وأيون RO^-
Alkoxide

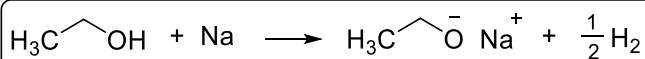


الخواص الكيميائية :

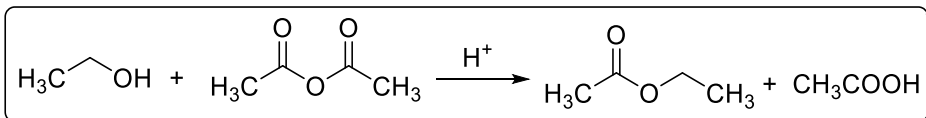
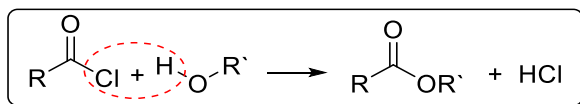
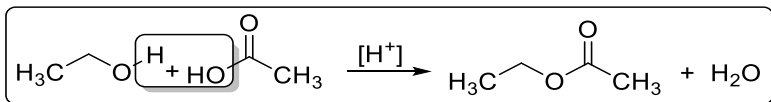
يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية للكحولات إلى مايلي:

1- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل :

أ) تتفاعل الكحولات كحامض مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم حيث تحل محل ذرة الفلز محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل

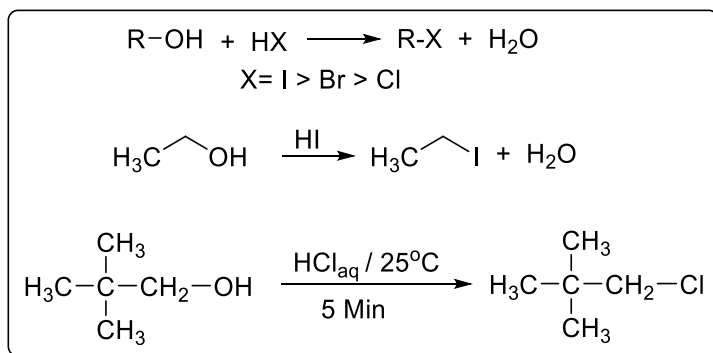


ب) **تكوين الإستر**: تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها (كلوريدات الأحماض أو الأنهيدريدات) وتكون الإسترات والماء ويتم هذا التفاعل في وجود حمض الكبريتيك المركز ليعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي.



2- **تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل**: تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين

HX لتعطي هاليدات ألكيل R-X

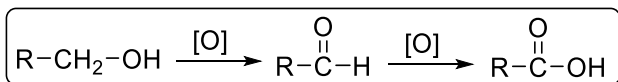


3- **تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول**: تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثاني

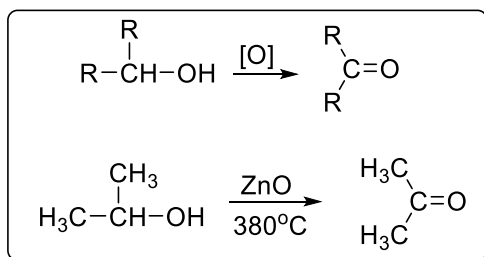
كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعاً لنوع الكحول

ملحوظة : عندما تتصل مجموعتي هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان ما يفقد جزئي ماء ويتحول إلى مركب ثابت.

أ) **أكسدة الكحولات الأولية :** تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية.

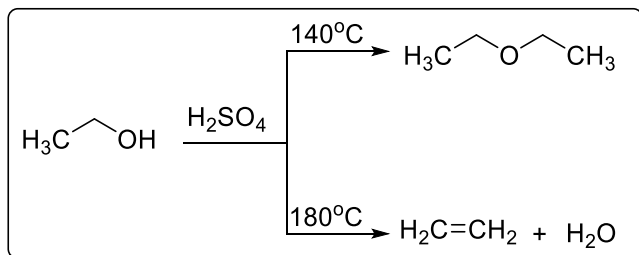


ب) **أكسدة الكحولات الثانوية :** تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون. يمكن استخدام أكسيد الزنك ZnO أو هيبوكلورات الصوديوم NaOCl



ت) **أكسدة الكحولات الثالثية :** لا تتأكسد تحت الظروف العادية لأن أكسدتها تتطلب كسر رابطة C-C ويستخدم تفاعل التأكسد بكرومات البوتاسيوم للكشف عن نوعية الكحولات، حيث يتحول لون المحلول من أحمر - برتقالي إلى اللون الأخضر في حالة الكحولات الأولية والثانوية فقط ، ولا يتغير في حالة الكحولات الثالثية .

4- تفاعلات خاصة بجزء الكحول كله : عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز يفقد الكحول جزئي ماء ويعتمد ناتج التفاعل على درجة الحرارة، حيث ينزع حمض الكبريتيك جزئي ماء من جزيئين من الكحول عند درجة حرارة 140°C وينزع جزئي ماء من جزئي واحد من الكحول عند درجة حرارة 180°C .



الكحولات ثنائية الهيدروكسيل

يعتبر الإيثيلين جليكول $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ أبسط مركبات هذه المجموعة، ويدخل في استخدامات عديدة منها:

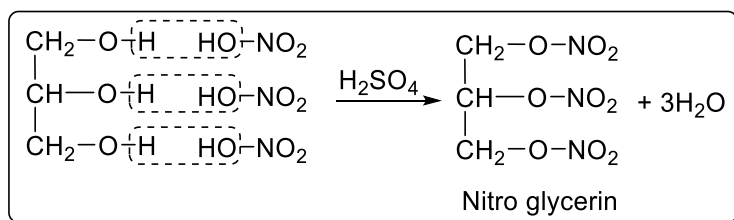
- 1- يستخدم في مبردات السيارات في المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد.
- 2- يستخدم في سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافه وأحبار الطباعة حيث يتميز بأنه ذو لزوجة عالية.
- 3- يحضر منه البولي إيثيلين جليكول (PEG) الذي يدخل في تحضير ألياف الداكرون وأفلام التصوير وأشرطة التسجيل.

البروبلين جليكول يدخل في مستحضرات مزيلات الدهون

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل

يعتبر الجلسرول أبسط مركبات هذه المجموعة، وله استخدامات عديدة منها

- 1- يستخدم كمادة مرطبة للجلد في مستحضرات التجميل والكريمات
- 2- يدخل في صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونة والنعومة
- 3- يدخل في صناعة المتفجرات، حيث تجري عملية النيترة ليعطي النيتروجلسرين الذي يستخدم أيضا لتوسيع الشرايين في علاج الأزمات القلبية



مركبات عديدة الهيدروكسيل :

تعتبر الكربوهيدرات مواد ألدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل أي أنها تحتوي علي أكثر من مجموعة هيدروكسيل بجانب مجموعة كيتون مثل الجلوكوز أو الفركتوز $C_6H_{12}O_6$.

إرسم الصيغة البنائية للجلوكوز والفركتوز ؟

الفصل الرابع

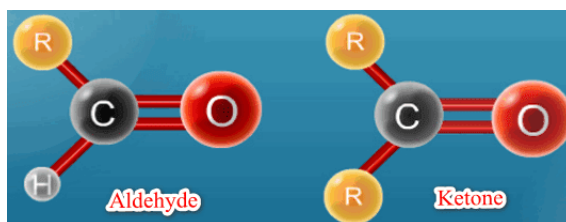
الألدهيدات والكيونات

Aldehydes and ketones

الألدهيدات والكيونات Aldehydes and Ketones

الألدهيدات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين واحدة على الأقل ويطلق عليها اسم مجموعة الفورميل formyl وتكتب -CHO

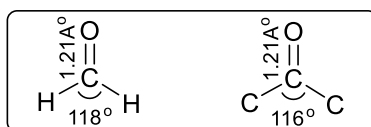
الكيونات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرتي كربون وتعرف بمجموعة الكيتون -C=O



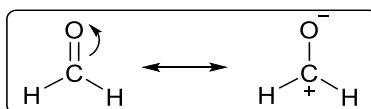
مجموعة الكربونيل

مجموعة الكربونيل هي مجموعة غير مشبعة تتكون من ذرة أكسجين مرتبطة برابطة زوجية مع ذرة كربون وتعتبر من أهم المجموعات العضوية فهي توجد في جزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها.

بناء مجموعة الكربونيل : إن تهجين ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل من نوع SP² وبالتالي هي والذرات الثلاثة المرتبطة بها في مستوى واحد والشكل الفراغي هو مثلث مسطح Planar triangle



إن مجموعة الكربونيل تجمع بين خاصيتي عدم التشبع والقطبية فهي مجموعة مستقطبة بسبب ارتفاع كهروسالبية ذرة الأكسجين والتأثير الرنيني لها.

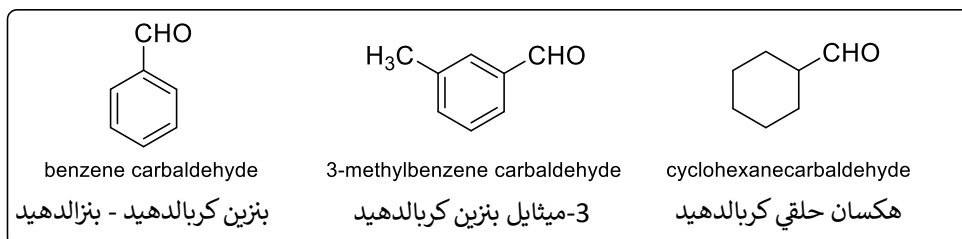


تسمية الألدهيدات :

1- نظام الأيوباك : تسمى الألدهيدات بإضافة المقطع (ال) إلى إسم الألكان المقابل، مثال:

إيثانال CH_3CHO , ميثانال HCHO

عند اتصال مجموعة الفورميل بمركب حلقي يتم تسمية المركب الحلقي ثم يتبع الاسم بكلمة carbaldehyde مثل:



2- التسمية الشائعة : تشتق من الأسماء الشائعة للأحماض الكربوكسيلية التي تنتج من تأكسدها باستبدال المقطع (ويك) من اسم الحمض بكلمة (الدهيد).

أسيتالدهيد CH_3CHO , فورمالدهيد H-CHO

تسمية الكيونات :

1- نظام الأيوباك : تسمى الكيونات بإضافة المقطع (ون) إلى إسم الألكان المقابل، وترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الكربونيل أقل رقم ممكن مثال:

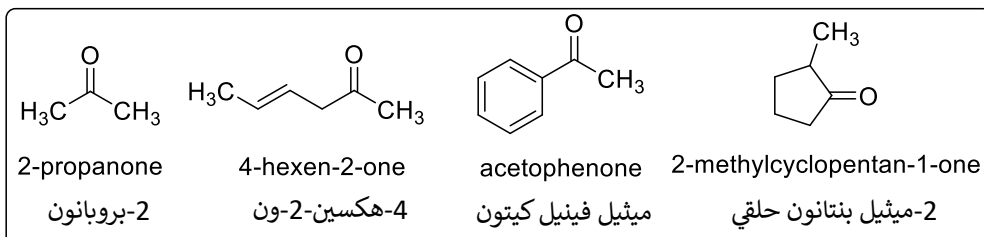
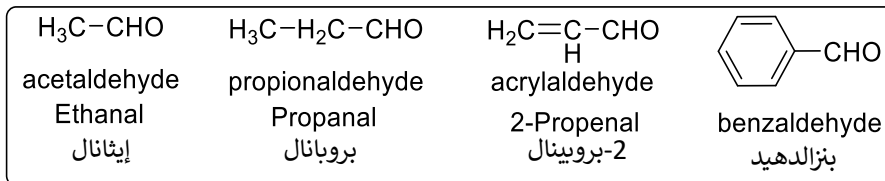
بروبانون CH_3COCH_3 , 3-بننانون $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

2- التسمية الشائعة : تسمى الكيونات بطريقة مشابهة لتسمية الإثيرات الشائعة حيث تسمى المجموعتين العضويتين ثم تكتب كلمة Ketone مثل:

ثنائي ميثيل كيتون CH_3COCH_3 , إيثيل-ميثيل-كيتون $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

تصنيف الألدهيدات والكيونات :

تصنف كلا من الألدهيدات والكيونات علي حسب المجموعة المرتبطة بمجموعة الفورمال أو مجموعة الكيتون إلى مركبات أليفاتية (مشبعة أو غير مشبعة) أو أروماتية، أمثلة:



الطرق العامة لتحضير الألدهيدات والكي-tonات :

1- أكسدة الكحولات: هي تفاعلات تتم على مجموعة الكربينول ويتوقف الناتج على نوع

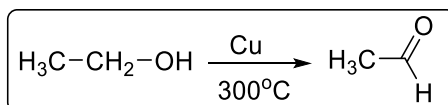
الكحول كما يلي:

❖ أكسدة الكحولات الأولية: تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي

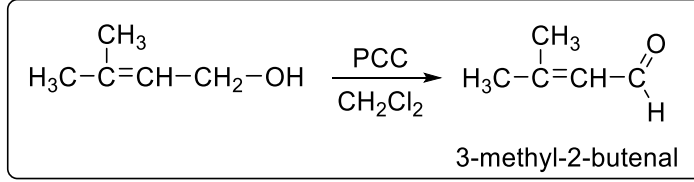
الألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية.



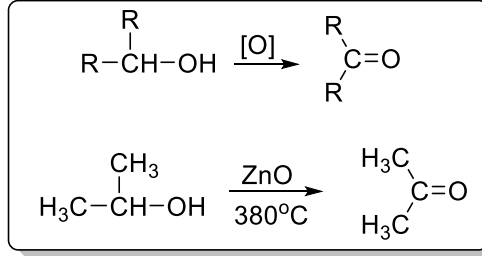
للحصول على الألدهيد يتم إزالته من التفاعل حتى لا يتأكسد إلى حمض كربوكسيلي وذلك اعتماداً على الفارق في درجة الغليان ولكن هذه الطريقة لا تعطي مردوداً عال من الألدهيد لذلك تحضر صناعياً باستخدام فلز النحاس مع التسخين لإزالة الهيدروجين.



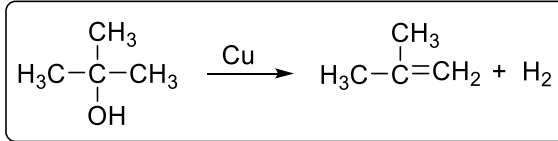
معملياً يستخدم مترابك Pyridinium chloro chromate (PCC) كعامل مؤكسد، حيث يؤكسد الكحول الأولي إلى ألدهيد فقط دون أن يؤثر على أي رابطة مزدوجة موجودة في الجزيء الكحول.



❖ أكسدة الكحولات الثانوية: تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون



❖ أكسدة الكحولات الثالثية: لا تتأكسد في وجود العوامل المؤكسدة في الظروف العادية. عند تمرير أبخرة الكحولات الأولية والثنائية والثالثية فوق النحاس الساخن 300°C فإنها تفقد جزئي هيدروجين وتتحول إلى إلهيدات وكيونات والكينات على التوالي:



2- شطر الألكينات بالأكسدة:

❖ التفاعل مع الأوزون Ozonization:

يتفاعل الأوزون بقوة مع الألكين ويعطي مركبات تسمى أوزونيد Ozonide التي يتم اختزالها بالخارصين Zn أو dimethyl sulfide $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ إلى الدهيدات أو كيونات وعند إعادة أكسدة مركبات الأوزونيد باستخدام H_2O_2 يتم تحويلها إلى أحماض كربوكسيلية وكيونات، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

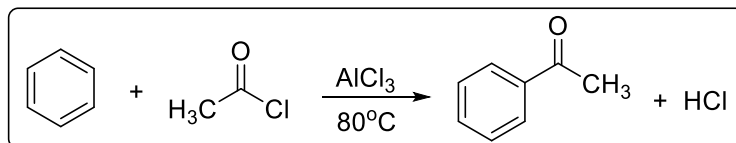
❖ التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم:

تتفاعل البرمنجنات مع الألكين على الساخن في محلول مركز من أيون البرمنجنات فينتج كيونات وأحماض كربوكسيلية و في حالة وجود مجموعة طرفيه $-\text{CH}_2-$ فإنها تتأكسد إلى CO_2 ، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

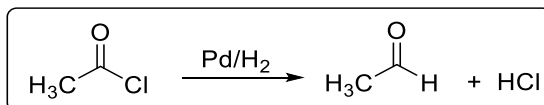
3- هيدرة الألكينات :

إضافة الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف مع كمية حفزية من كبريتات الزئبق، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

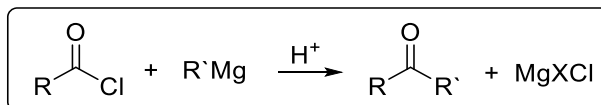
4- تفاعل فريدل كرافت (أسيطة)



5- إختزال كلوريدات الأحماض بالهيدروجين: في وجود عامل حفاز مثل البلاتيوم أو كبريتات الباريوم.



6- تفاعل جرينارد: تتفاعل كواشف جرينيارد مع كلوريدات الأحماض مكونة الكيتونات



الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكي-tonات

- 1- الحالة الفيزيائية: جميع الألدهيدات والكي-tonات سوائل عند درجة حرارة الغرفة ماعدا الفورمالدهيد فهو غاز عديم اللون.
- 2- درجة الغليان: إن قطبية مجموعة الكربونيل تجعل الألدهيدات والكي-tonات مركبات عالية القطبية وهذه الخاصية تعمل على إنشاء قوى تجاذب بين الجزيئات أو ما يطلق عليه تجاذب بين الشحنة الجزئية السالبة على أكسجين مجموعة الكربونيل لجزيء والشحنة الجزئية الموجبة على كربون مجموعة الكربونيل لجزيء آخر. وبسبب هذه القطبية يكون لها درجات غليان أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات والإثيرات المقابلة لها في الوزن الجزيئي، ولكنها أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نظراً لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.

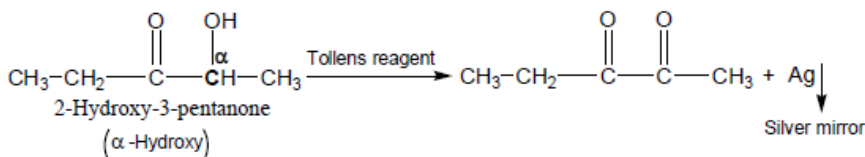
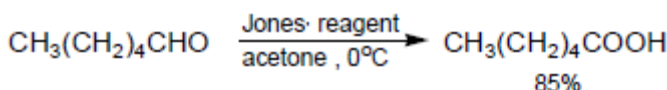
3- الذوبانية (الإمتزاجية): تمتزج الألدهيدات والكي-tonات منخفضة الوزن الجزيئي في الماء بدرجة عالية وذلك لمقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في جزئ الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي وطول السلسلة الهيدروكربونية لجزء الألدهيد أو الكي-ton.

الخواص الكيميائية للألدهيدات والكي-tonات

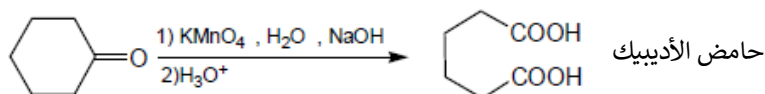
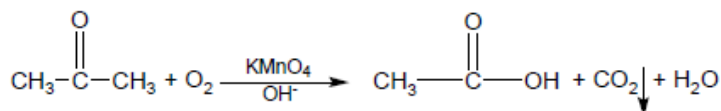
أولاً: الأكسدة

تتأكسد الألدهيدات بسهولة وتعطي أحماض كربوكسيلية تحتوي علي نفس عدد ذرات الكربون، أما الكي-tonات فلا تتأكسد إلا تحت ظروف خاصة لأن أكسدتها تحتاج إلى كسر رابطة C-C.

من العوامل المؤكسدة المستخدمة لأكسدة الألدهيدات: HNO₃ الساخن، KMnO₄، وكاشف جونز Jones's reagent وهو عبارة عن CrO₃ في محلول مائي لحمض الكبريتيك، وكاشف تولن Tollen's reagent (أكسيد الفضة Ag₂O في محلول الأمونيا المائي NH₄OH.H₂O).

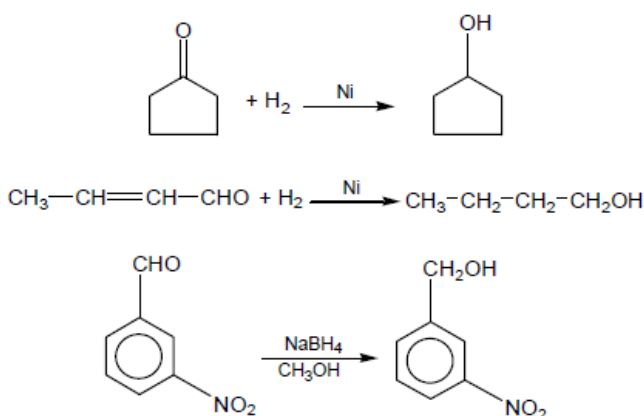


لا تتأكسد الكي-tonات في الظروف العادية ولكن تتطلب أكسدتها ظروف خاصة حيث يمكن أن تتأكسد بالعوامل المؤكسدة القوية مثل KMnO₄ القلوي أو حمض الكروميك أو حمض النيتريك المركز لتعطي أحماض كربوكسيلية بذرات كربون أقل من الكي-ton نفسه.

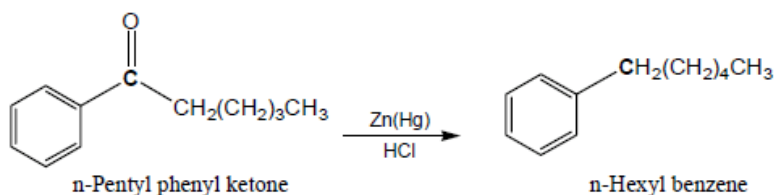


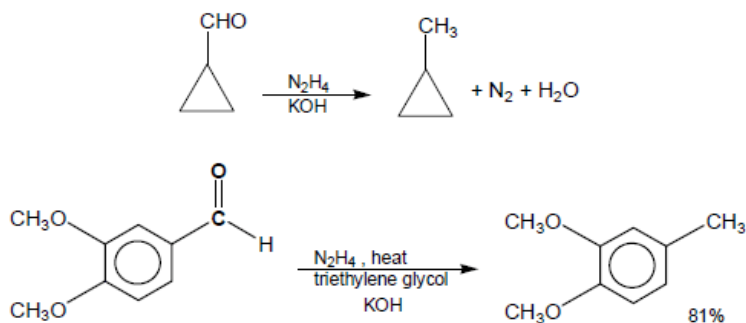
ثانياً: الإختزال

يُضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل مكوناً كحولات أولية وكحولات ثانوية وذلك باستخدام العوامل التالية في وجود الهيدروجين: (Ni, Pt or Pd), (LiAlH₄), (NaBH₄) ولا تؤثر العوامل المختزلة (LiAlH₄), (NaBH₄) على روابط C-C المتعددة. يختزل هيدريد الصوديوم مجموعة الفورميل فقط ولا يختزل مجموعة النيترو



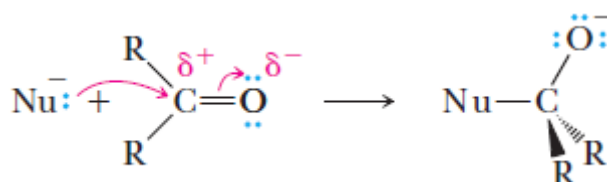
كما يمكن إختزال مجموعة الفورميل إلي مجموعة ميثيلين -CH₂- وذلك باستخدام كاشف كليمنس (Clemmensen reduction) الذي يُستخدم مع المركبات التي تتأثر بالقواعد لأنه يتم في وسط حامضي. ويمكن أيضاً استخدام كاشف وولف - كشر (Wolff-Kishner reduction) حيث يستخدم مع المركبات التي تتأثر بالأحماض لأنه يتم في وسط قاعدي حيث يضاف Hydrazine ثم N₂H₄.





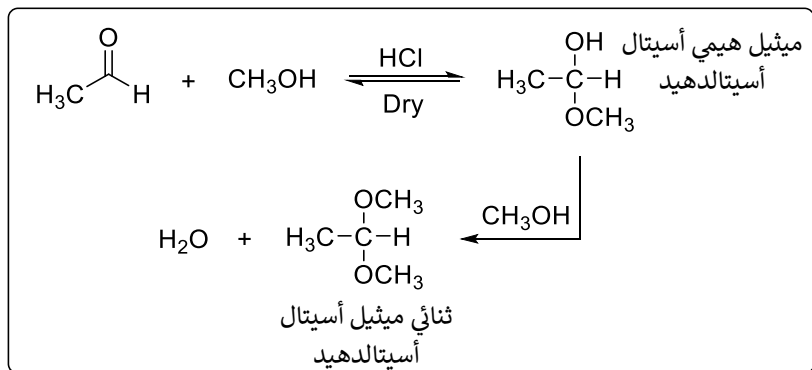
ثالثا: تفاعلات الإضافة

بالإضافة إلى القطبية العالية لمجموعة الكربونيل وكذلك سهولة إزاحة الكترونات π الخاصة بها فإن مجموعة الكربونيل تهىء مركزاً اليكتروفيلياً (ذرة كربون تحمل شحنة جزئية موجبة) لتتفاعل مع كواشف نيوكليوفيلية لتعطي نواتج إضافة:

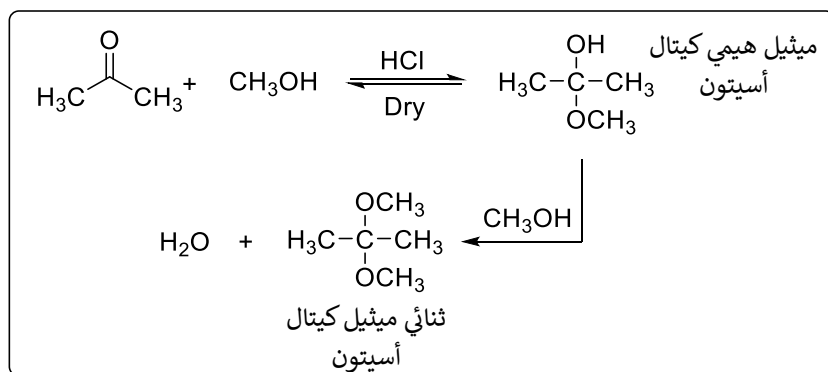


• إضافة الكحول إلى الألدهيدات والكي-tonات

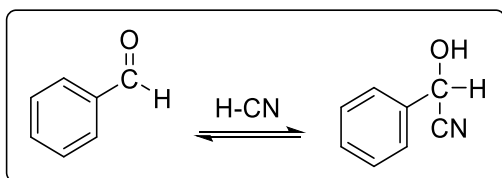
للألدهيدات : عند إضافة كحول إلى ألدهيد يحدث اتزان بينهما ويتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف أسيتال أو هيمي أسيتال Hemi acetal وذلك في وجود عامل حفاز HCl، وبزيادة الكحول يتكون الأسيتال Acetal.

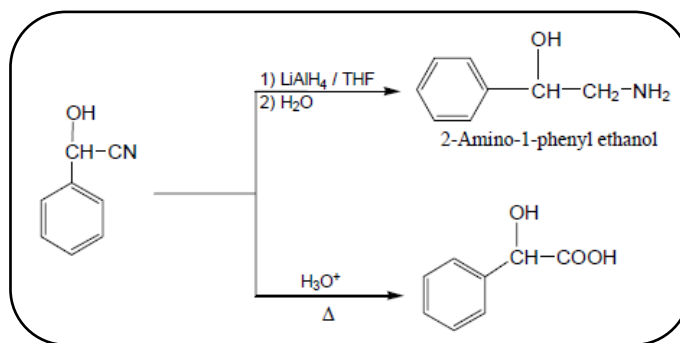


للكيونات : عند إضافة الكحول إلى الكيتون يتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف كيتال Hemi Ketal يتحول إلى مركب أكثر استقرارا في وجود زيادة من الكحول يسمى كيتال ketal

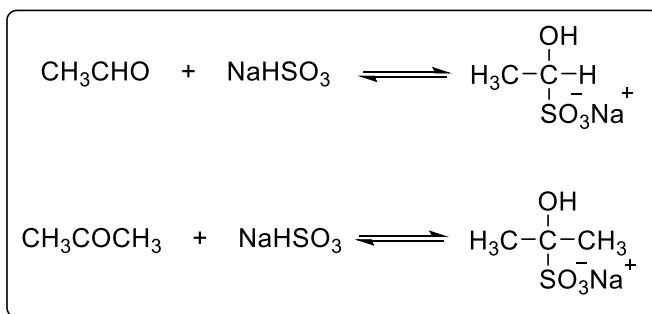


- إضافة مركبات جرينارد: سبق شرح هذا التفاعل بالتفصيل في تحضير الكحولات.
- إضافة سيانيد الهيدروجين HCN: عند إضافة سيانيد الهيدروجين HCN للألدهيد أو الكيتون ينتج Cyanohydrin الذي يمكن تحويله إلى أمين اولي أو حمض كربوكسيلي كما يلي:



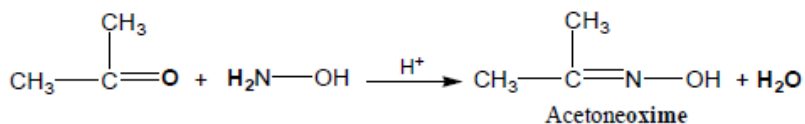
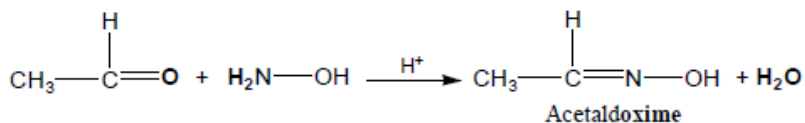


- إضافة كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية للألدهيدات والكي-tonات:
تتفاعل الألدهيدات وميثيل كي-tonات مع محلول مائي مشبع من NaHSO_3 لتعطي أملاح كنواتج إضافة تنفصل من المحاليل، ويمكن لهذه الأملاح أن تتمياً في وسط حمضي أو قاعدي لتعطي ثمانية مركبات الكربونيل. لذا فإن تكوين مثل هذه الأملاح ثم تميؤها تعتبر طريقة جيدة لتنقية مركبات الكربونيل وفصلها عن مركبات أخرى.

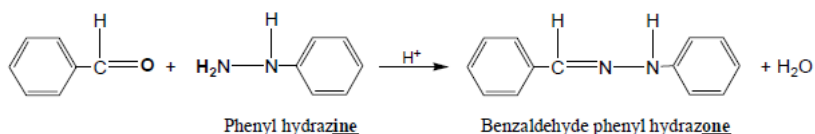


رابعاً: تفاعلات التكاثف (خروج جزيء ماء H_2O):

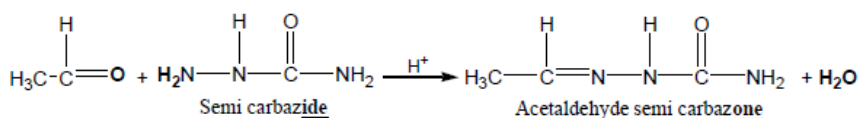
1. التفاعل مع هيدروكسيل أمين NH_2OH : حيث يتكون ألدوأكزيم في حالة الألدهيدات وكي-tonأكزيم في حالة الكي-tonات.



2. التفاعل مع الهيدرازين ومشتقاته: حيث يتكون هيدرازون ومشتقاته.

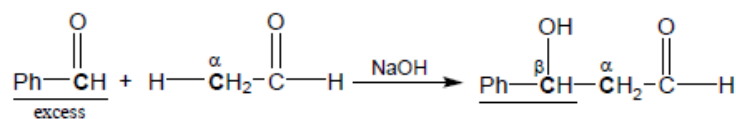


3. التفاعل مع السميكرابازيد Semi carbazide:

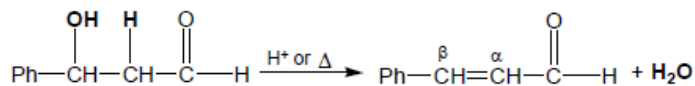


4. تكاثف ألدول: نظراً لوجود مجموعتي aldehyde , alcohol في ناتج هذا التفاعل أطلق

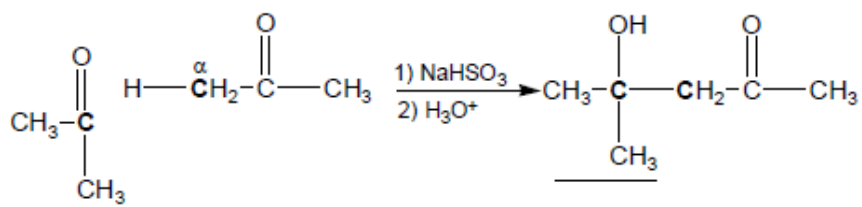
اسم Aldol على المركبات التي يشتمل تركيبها على β-Hydroxy aldehyde ويعتبر هذا التفاعل مهم في التصنيع العضوي لأنه طريقة مناسبة لربط الجزيئات الصغيرة وتكوين جزيئات أكبر تحتوي على مجموعتين وظيفيتين، ولكي يحدث هذا التفاعل يشترط أن يحتوي أحد المركبين المتفاعلين على α- hydrogen ويمكن أن يتم هذا التفاعل في الوسط القاعدي كما يلي:



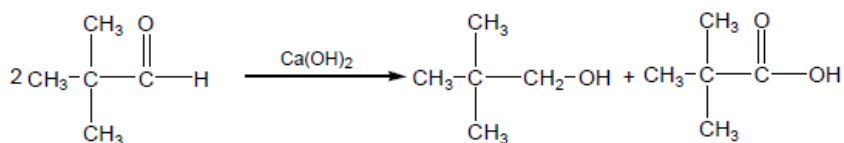
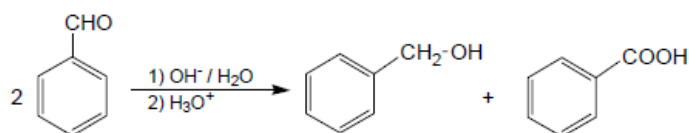
لا يحتوي على
α-hydrogen



يحدث هذا التكاثر مع الكيونات الطرفية أي من نوع عند تفاعلها مع محلول مائي من Sodium bisulfate NaHSO_3 حيث لا تتفاعل الكيونات الضخمة بسبب الإعاقة الفراغية لمجموعات الألكيل.



يشذ أي ألدهيد لا يحتوي على هيدروجين ألفا عن بقية الألدهيدات في هذا التفاعل حيث أنه عند معالجته بهيدروكسيد الصوديوم يتأكسد جزئ منه على حساب جزئ آخر ليعطي كحول وحمض كربوكسيلي ويعرف هذا التفاعل بتفاعل كانيزارو Cannizaro reaction.



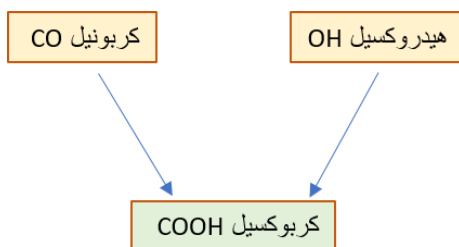
الفصل الخامس

الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic acid

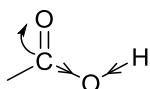
الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acid

تحتوي الأحماض الكربوكسيلية على مجموعة الكربوكسيل -COOH وهي عبارة عن مجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل مرتبطين معاً وقد اشتق اسم كربوكسيل من المقطع الأول لكلمة كربونيل والمقطع الأخير من كلمة هيدروكسيل كما يلي :-



تتميز الأحماض الكربوكسيلية بأنها أقوى الأحماض العضوية . كما تسمى بالأحماض الدهنية كون الحصول عليها من تميؤ الدهون والزيوت ممكناً.

ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل بمجموعة الهيدروكسيل بتهجين sp^2 ويوجد في مجموعة الكربوكسيل ثلاث روابط قطبية هي الرابطة C=O الثنائية والرابطة C-O الأحادية والرابطة O-H



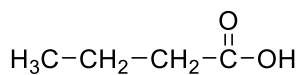
تسمية الأحماض الكربوكسيلية

أولاً: التسمية النظامية IUPAC:

يشتق اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف (e) من اسم الألكان المقابل بالمقطع (oic) ثم تتبع بكلمة (acid)، يُضاف المقطع (ويك) للألكان المقابل.

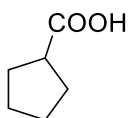
تستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل.

عند ارتباط مجموعة الكربوكسيل بمركب حلقي فإنها تسمى بطريقة مشابهة لتسمية الألكهيدات حيث يسمى المركب الحلقي ثم يتبع بكلمة Carboxylic acid.



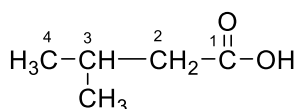
Butanoic acid

حامض بيوتانويك



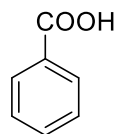
cyclopentanecarboxylic acid

1-كربوكسي بنتان حلقي



3-methylbutanoic acid

3-ميثيل حامض بيوتانويك



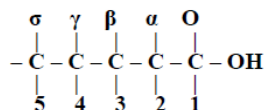
benzoic acid

حامض بنزويك

ثانيا: التسمية الشائعة:

إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها فمثلاً حمض الميثانويك Methanoic يعرف باسم حامض الفورميك Formic acid المشتق من كلمة لاتينية تعني النمل لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض الإيثانويك Ethanoic يعرف باسم حامض الأسيتيك Acetic acid أو حامض الخليك ومشتق من كلمة لاتينية تعني الخل حيث كان يحضر من الخل وهكذا .

عند وجود ذرات أو مجموعات تفرع على السلسلة الكربونية فيشار إليها وإلى مواقعها باستخدام الأرقام ابتداءً بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل أو باستخدام الحروف اليونانية (ألفا وبيتا وجاما) α , β , γ في تحديد مواقع المستبدلات ابتداءً من ذرة كربون رقم 2 أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل كما يلي:



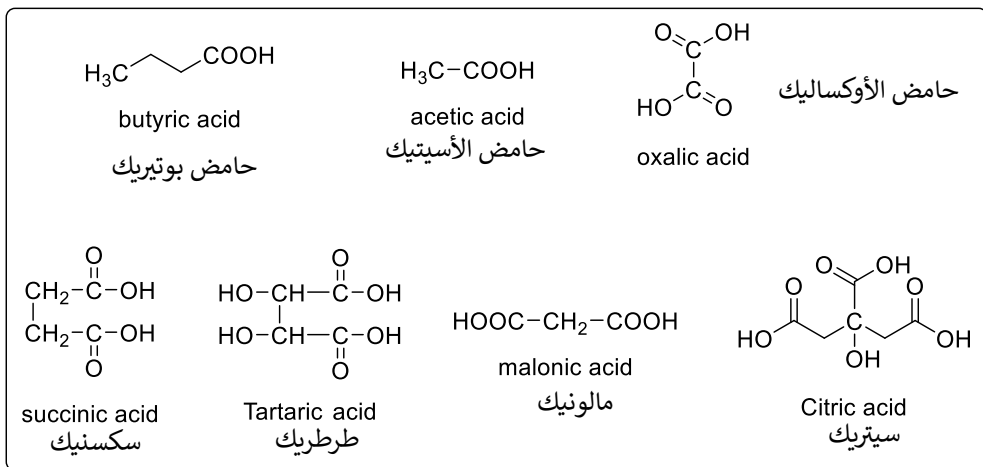
الجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها.

المركب	الإسم الشائع	إشتقاق الإسم
HCO ₂ H	Formic acid	تعني النمل Formica
CH ₃ COOH	Acetic acid	تعني الخل Acetum
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionic acid	تعني الدهن Proto
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butyric acid	تعني الزبدة Butyrum
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Valeric acid	تعني زهرة الناردین Valere
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Caproic acid	تعني الماعز Caper

تصنيف الأحماض الكربوكسيلية

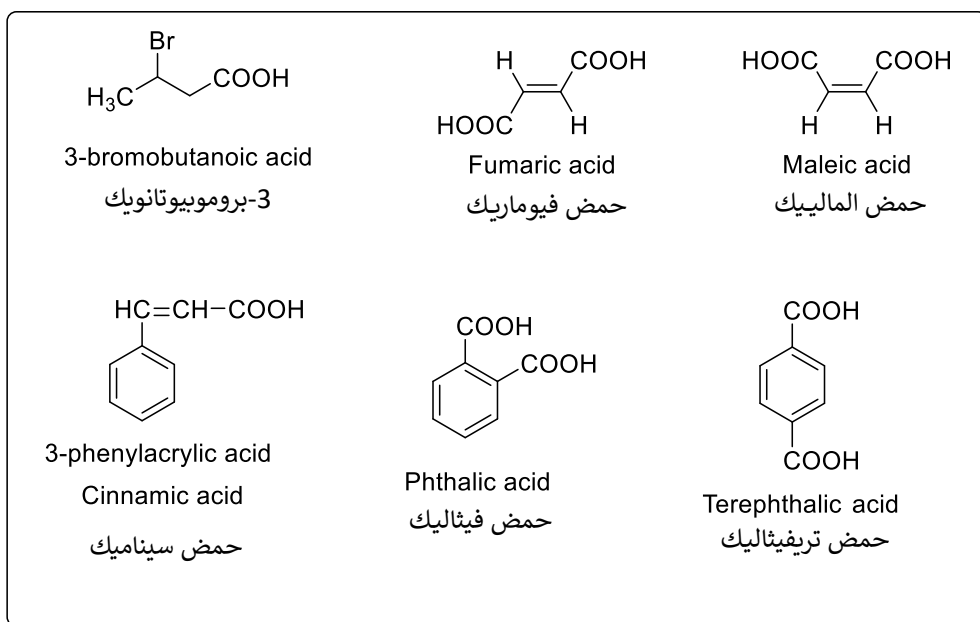
أولاً: حسب عدد مجموعات الكربوكسيل

- 1- أحماض أحادية الكربوكسيل Monocarboxylic acid وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية.
- 2- أحماض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acid وهي التي تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية
- 3- أحماض ثلاثية الكربوكسيل Tricarboxylic acid وهي التي تحتوي على ثلاث مجموعة كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية.



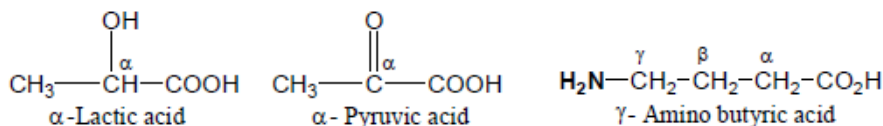
ثانياً: حسب نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل

- أحماض كربوكسيلية أليفاتية (مشبعة و غير مشبعة)
- أحماض كربوكسيلية أروماتية

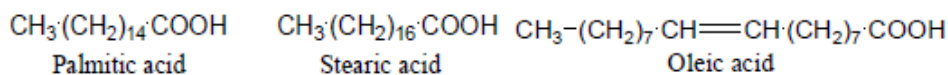


ثالثا: حسب نوع المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها

أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا.

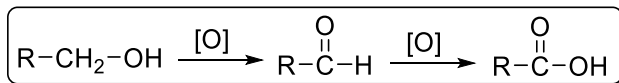


ملاحظة: تُعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت



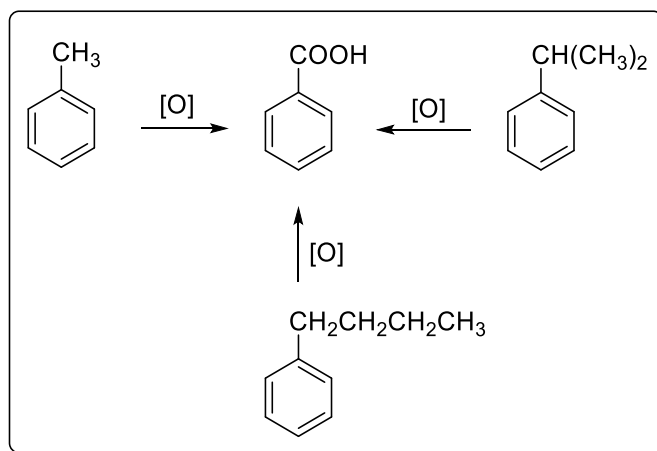
طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية

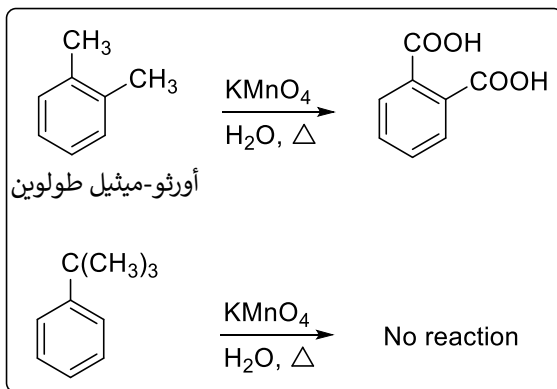
1- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات



2- أكسدة الألكيل بنزين

يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجانات البوتاسيوم في وسط قاعدي.



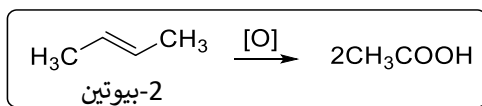


في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة Benzylic carbon شرط وجود ذرة هيدروجين بنزلية وهذا غير متوفر في مجموعة

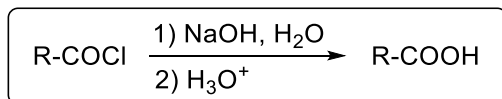
t-Butyle

3- أكسدة الألكينات

الألكينات ثنائية أو ثلاثية التفرع يمكن أن تتأكسد باستخدام كرومات البوتاسيوم أو الأوزون، لتعطي أحماض كربوكسيلية.

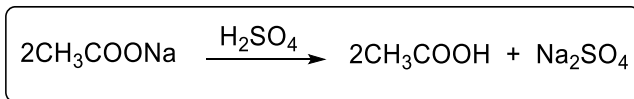


4- أكسدة كلوريدات الأحماض



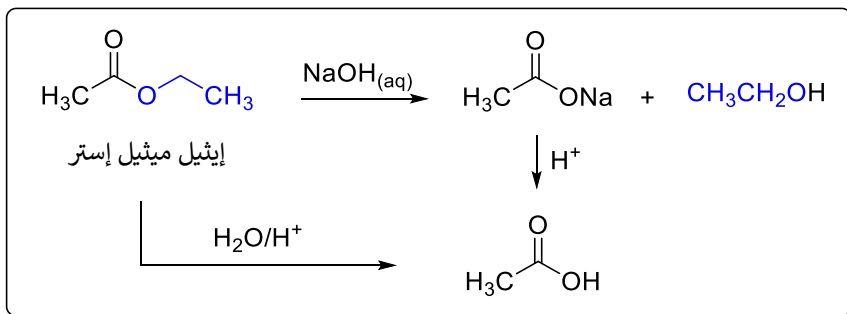
5- من أملاح الأحماض

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية البسيطة بإضافة حمض الكبريتيك إلى الملح لحمض، ثم يقطر المخلوط، وتحضر الأحماض الكبيرة بإضافة حمض الكبريتيك إلى محلول مائي للملح ثم يستخلص الحمض بمذيب عضوي مثل إيثيل إيثر أو مذيب آخر.

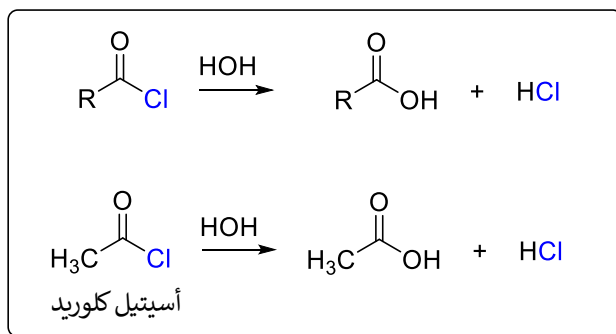


6- تميؤ الإسترات

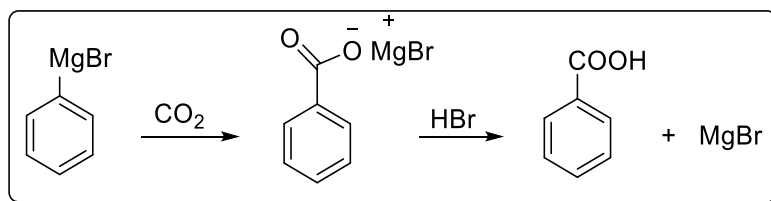
عند غليان اِستر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي لحمض ونجد أنه عند معالجته بحمض HCl مخفف يعطي الحمض الكربوكسيلي. جدير بالذكر هنا أن الزيوت والدهون تعتبر إسترات للأحماض الدهنية ومن ثم يمكن تحضير الأحماض الدهنية من تميؤ الدهون.



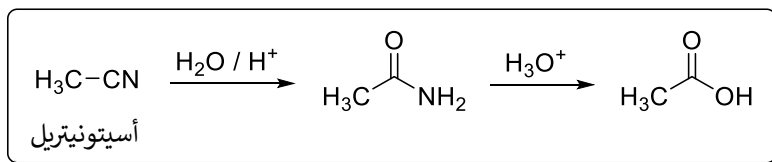
7- التحلل المائي لكوريدات الأحماض وانهيدريدات الأحماض



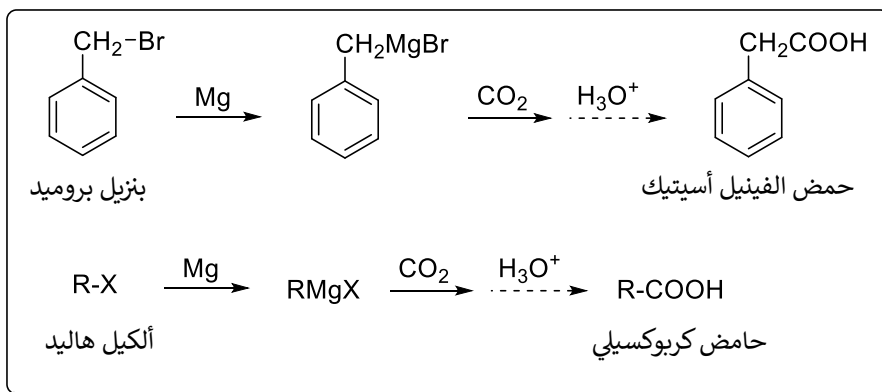
8- تفاعل متفاعلات جرينارد مع CO₂ (Carbonylation of Grignard reagent)



9- إِمَاهة النيتريلاط



تمرين: كيف تحصل على حمض الفينيل أسيتيك من البنزيل بروميد؟



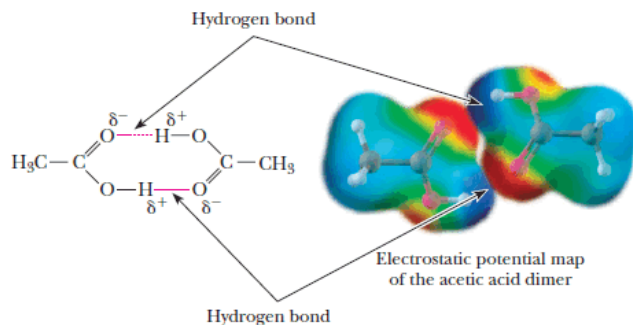
الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية

1- الحالة الفيزيائية:

الأحماض التي تحتوي على ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون تكون سوائل خفيفة، أما التي تحتوي على خمس إلى تسع ذرات كربون تكون سوائل ثقيلة، بينما الأحماض التي تتكون من عشر ذرات كربون فأكثر تكون في الحالة الصلبة.

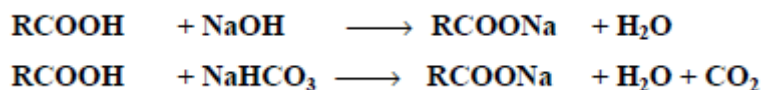
2- درجة الغليان:

بسبب القطبية العالية لجزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها تكون ذات درجات غليان عالية جداً حيث تكون جزيء يعرف بالجزيء المضاعف dimer وهو عبارة عن ترابط جزيئين من جزيئات الأحماض الكربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح كأنها جزيء واحد.



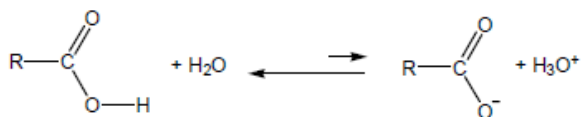
3- الذوبانية:

الأحماض الكربوكسيلية الأربعة الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء. تقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء. تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطي أملاح الصوديوم.



الخواص الكيميائية للأحماض الكربوكسيلية

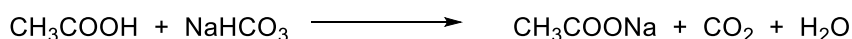
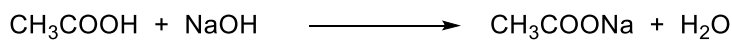
1- الحامضية: تصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء.



تزداد قوة الحامضية بوجود المجموعات الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الأكسجين تسحب إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون.

تقل الحامضية بوجود المجموعات المعطية للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين.

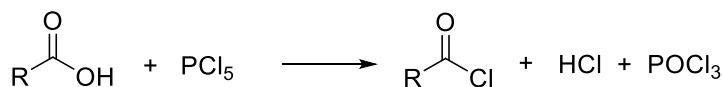
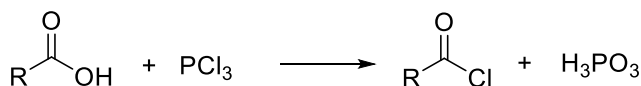
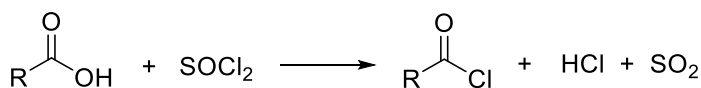
2- **تفاعل تكوين الأملاح:** تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات وكربونات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذائبة في الماء.



يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الأحماض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء أيضاً وذلك لأن الفينولات لا تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم (معدا Nitrophenol) والكحولات التي لا تذوب في الماء لا تتفاعل مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم. ولأملاح الأحماض الكربوكسيلية أهمية كبيرة حيث يمكن تحضير الألكان المقابل بتسخينها مع الجير الصودي (NaOH/CaO).

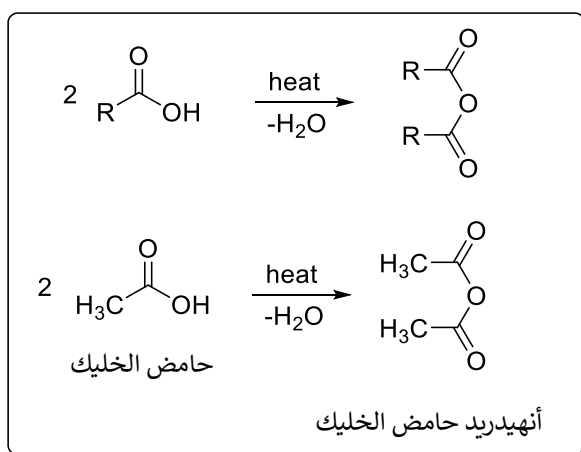
3- تفاعلات الإستبدال

• **تكوين كلوريدات الحمض:** وذلك بتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع عدة كواشف مثل

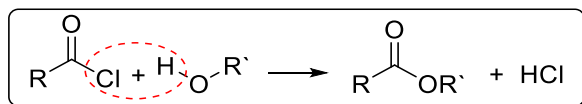
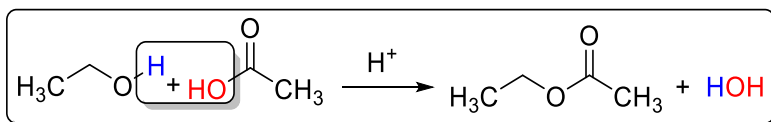


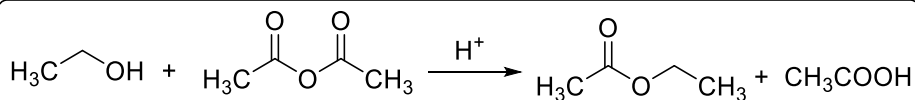
وعادة ما يفضل استخدام Thionyl Chloride SOCl_2 لسهولة التخلص من النواتج الجانبية الغازية مثل HCl , SO_2

- **تكوين أنهيدريدات الحمض:** وذلك عن طريق نزع الماء من الأحماض الكربوكسيلية Dehydration of carboxylic acids حيث يمكن لجزيئي حمض كربوكسيلي عند تسخينها فقد جزيء ماء (في وجود خماسي أكسيد الفوسفور) لتعطي أنهيدريد، ويمكن الحصول على أنهيدريد متماثل أو غير متماثل اعتماداً على الحمض أو الأحماض المستخدمة.



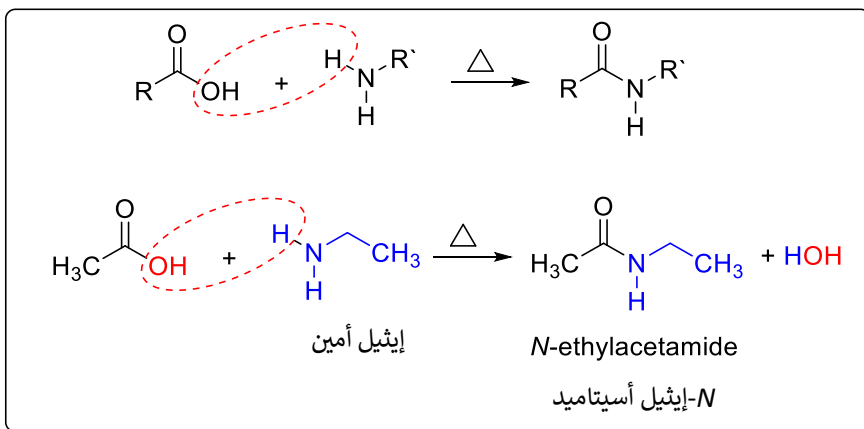
- **تكوين الإسترات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو HCl الغازي لتعطي أسترات، والأسترات هي مركبات أغلبها روائح محببة وعادة ما تستخدم ككنكهات في كثير من أنواع العصائر المختلفة.



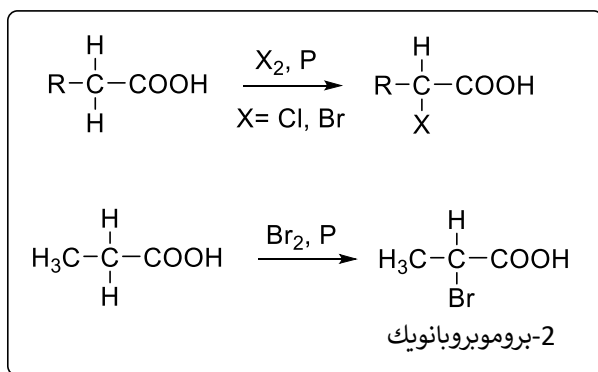


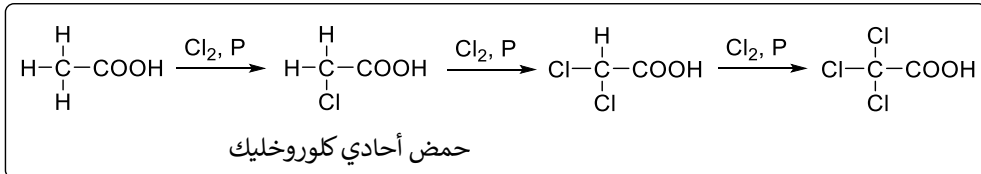
وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك أو سحب الإستر المتكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات.

- **تكوين الأميدات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأمينات
Reaction with Ammonia or Amines حيث تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع النشادر لتعطي أملاح امونيوم في المرحلة الأولى التي تعطي اميدات عند تسخينها.



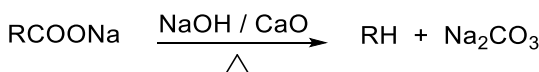
- **تفاعل إستبدال هيدروجين ألفا:** حيث يتفاعل الهالوجين مع الحمض الكربوكسيلي في وجود الفوسفور الأحمر كعامل حفاز أو PBr_3 وهو الحفاز الفعلي لأن الفوسفور يتفاعل مع X_2 ويعطي PX_3 .



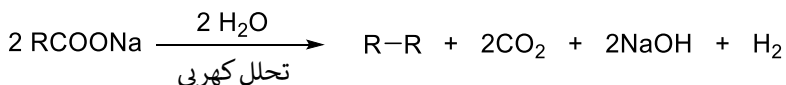


4- تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل:

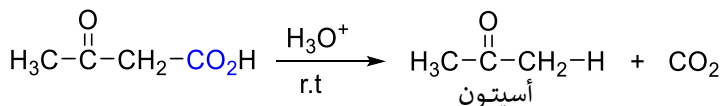
- نزع مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض: بتسخينها مع الجير الصودي تم شرحها سابقا في تحضير الألكانات.



- التحليل الكهربائي - تفاعل كولب: تتحلل أملاح الأحماض الكربوكسيلية تحللاً كهربياً لتعطي الكانات بهيكل كربوني أكبر.

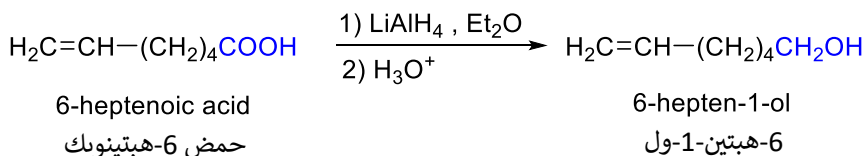


- الأحماض التي تحتوي على مجموعة كيتونية في موقع بيتا β -Keto acids: تتفاعل في محلول حمضي عن درجة حرارة الغرفة.



5- إختزال مجموعة الكربوكسيل

يتم إختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام LiAlH_4 ولا يستخدم NaBH_4 لأنه أقل حمضية من LiAlH_4 وذلك لأن الرابطة Al-H تكون أكثر قطبية من الرابطة B-H



الفصل السادس

الإسترات

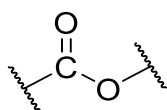
Esters

الإسترات Esters

تعريف الإسترات

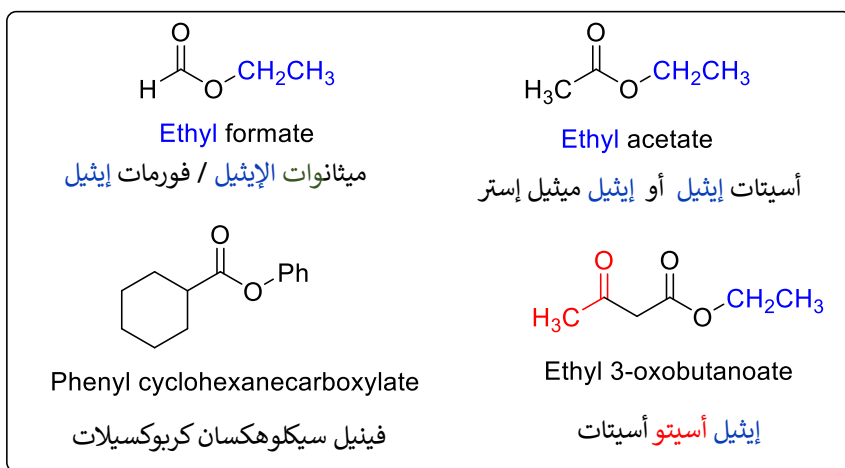
تعتبر الإسترات من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية وذلك لأنه عند التحلل المائي للإسترات فإنها تعطي أحماضاً كربوكسيلية.

المجموعة الوظيفية للإسترات هي مجموعة Acyl group ولها الصيغة (R-CO-) مرتبطة بـ -OR أو -OAr أي أن الصيغة العامة للإسترات (R-COOR) أو (R-COAr):



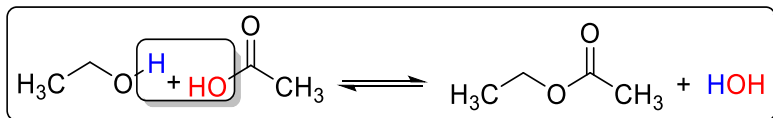
تسمية الإسترات

يسمى الإستر بالتسمية النظامية بإضافة المقطع (وات) إلى الألكان المقابل لجزء الحمض ثم تُكتب مجموعة الألكيل الخاصة بجزء الكحول، كذلك يسمى بإسم الشق الحامضي وإسم الألكيل من الكحول، أو تسمية مجموعات الألكيل الطرفية ثم كتابة كلمة إستر ويراعي في ذلك الترتيب الأبجدي الأجنبي.

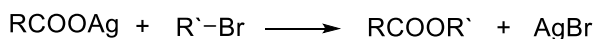


طرق تحضير الإسترات

الطريقة المباشرة لتحضير الإستر هي بتفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الكحول ..مثال:



كما يمكن تحضير الإسترات من أملاح الفضة للأحماض الكربوكسيلية وذلك بغليها مع هاليدات الألكيل في محلول كحولي كما يلي:

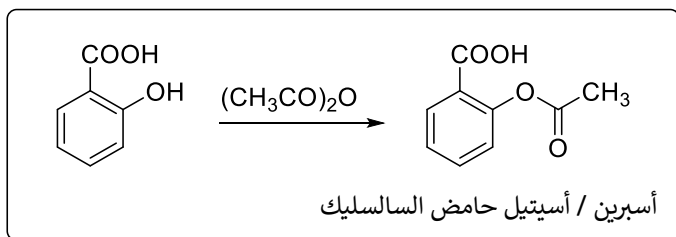


كذلك يمكن تحضير الإسترات من تفاعل كلوريدات الأحماض والأنهيدريدات مع الكحولات، تم شرح المعادلات سابقا.

تحضير بعض الإسترات الهامه

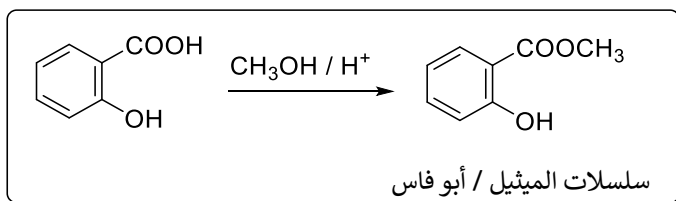
1- تحضير الأسبرين

للأسبرين استعمالات طبية كثيرة فمثلاً يستخدم ضد الالتهابات ولتخفيف الآم الروماتيزم



2- تحضير زيت ونترجرين - المروخ (أبو فاس)

يستخدم في صناعة العديد من المراهم المختلفة ويعمل كمسكن موضعي.



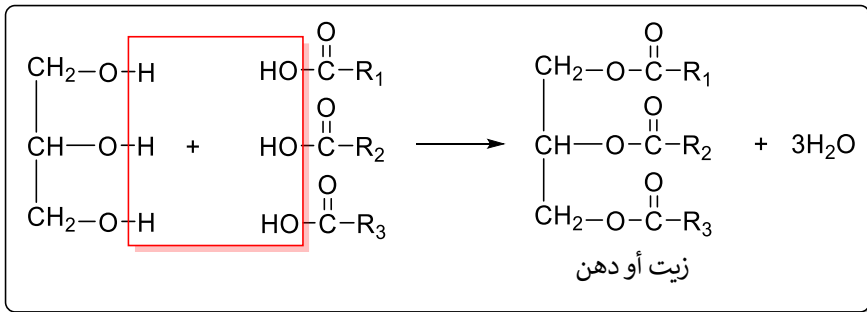
3- تحضير الإسترات كمكسبات طعم ورائحة

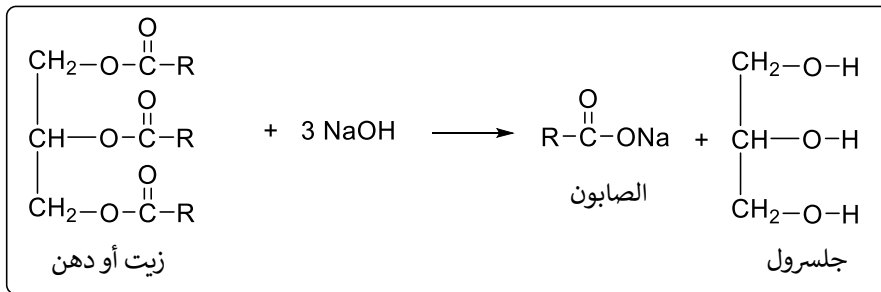
فمثلا فورمات الأيزوبوتيل لها رائحة الكريز ... بيوتات الميثيل لها رائحة الأناناس ...
فورمات البروبيل لها رائحة التفاح ... وهكذا



4- الإسترات كدهون وزيت

الدهون والزيوت عباره عن إسترات ناتجة من تفاعل الجلسرول (كحول ثلاثي الهيدروكسيل) مع الأحماض الدهنية لذا تسمى جزيئاتها بثلاثي الجلسريد. جدير بالذكر هنا أن التحلل المائي للدهن أو الزيت في وجود مادة قلوية قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ينتج عنه الملح الصوديومي أو البوتاسيومي للحمض الدهني (الصابون) وتسمى هذه العملية بالتصبن وهي الأساس الصناعي لتحضير كلا من الجلسرين والصابون.





5- الإسترات كبوليمرات (البولي إستر)

البولي إستر هي بوليمرات تنتج من عملية تكاثف مشتركة لمونومرين أحدهما لجزيء ثنائي الحامضية والأخر كحول ثنائي الهيدروكسيل، وأشهر أنواع البولي إسترات المعروفة هو نسيج الداكرون تم عرض تحضيره سابقا.

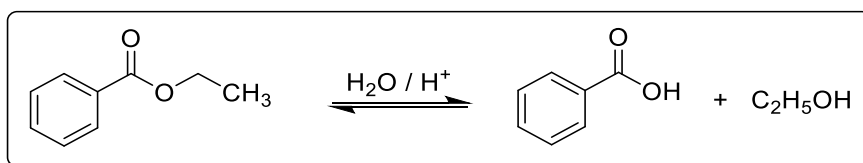
الخواص الفيزيائية

الإسترات معظمها سوائل - تقل درجة غليانها كثيرا عن الأحماض والكحولات المتساوية معها في الكتلة الجزيئية وذلك لعدم احتوائها علي مجموعة الهيدروكسيل القطبية التي تتسبب في تكوين الروابط الهيدروجينية في حالة الأحماض والكحولات - لها رائحة مميزة

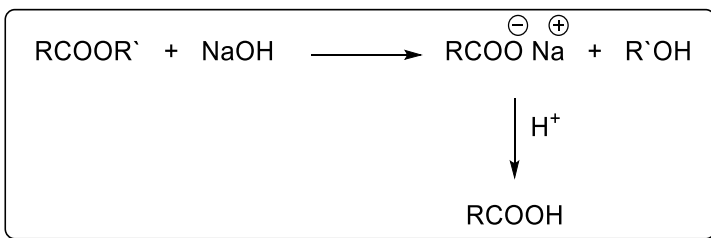
الخواص الكيميائية

أولا: التحلل المائي

(1) تحلل في الوسط الحامضي - حمض مخفف مثل HCl : ينتج عنه كحول وحمض (عكس عملية الأستره)

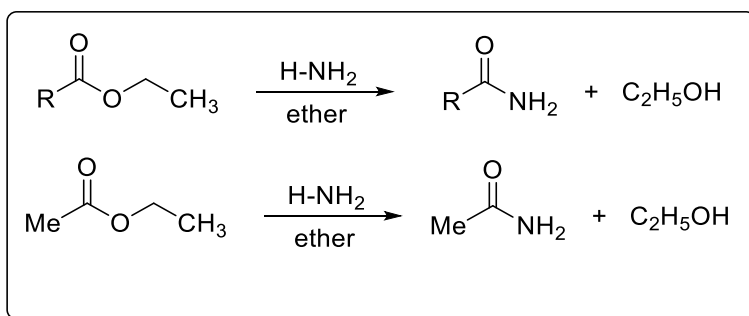


(2) تحلل في الوسط القاعدي (التصبن)



ثانياً: التحلل الأمونيومي (النشادري)

تتفاعل الإسترات مع الأمونيا لتكون أميد الحامض والكحول



هناك تفاعلات أخرى تم ذكرها سابقاً كإختزال الإسترات بإستخدام LiAlH_4 لتحضير الكحولات، كذلك تفاعل الإسترات مع كواشف جرينارد لتحضير الكحولات.

المركبات الأروماتية

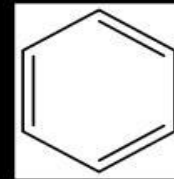
- يطلق لفظ المركبات الأروماتية على المركبات العضوية الحلقية غير المشبعة
- يستعمل المصطلح أروماتي في وصف مشتقات البنزين C_6H_6
- ذات الروائح العطرية المستخلصة من النباتات اذ تحتوي على مجموعات مختلفة OCH_3 , $COOH$, $COOCH_3$
- تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوي على حلقة البنزين وهي اما عديمة الرائحة أو ذات رائحة

BENZENE

مركب البنزين

Structure

- اقترح العالم كيكولي أن البنزين هو مركب حلقة ذو سطح مستو يتكون من 6 ذرات كربون و 6 ذرات هيدروجين



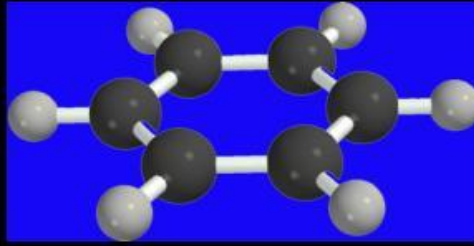
Formula = C_6H_6



is equivalent to



□ تتصل كل ذرة كربون في الحلقة بثلاث ذرات أخرى فقط لذا فمن المتوقع وجود رابطة ثنائية على ذرة الكربون من النوع sp^2



Planar ring of 6 hybridized carbons

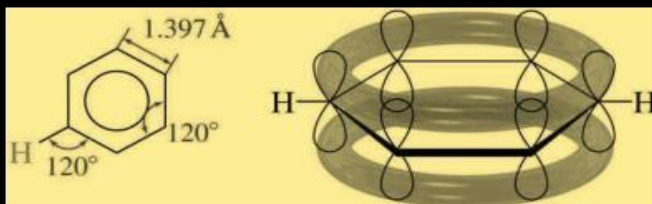
□ جميع الروابط بين ذرات الكربون = 1.39 \AA

□ الزوايا بين الروابط المتجاورة 120°

المركبات الأروماتية لا يكون للاكترونات حالة مستقرة بل تتحرك

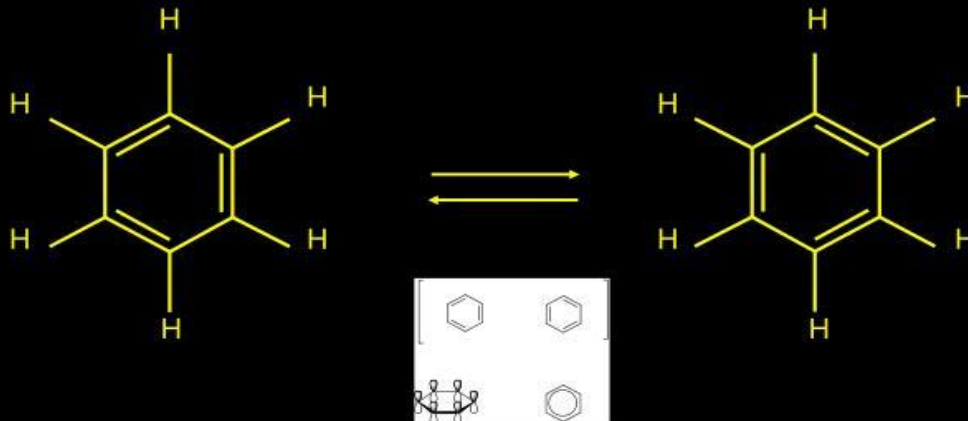
The bond angles: 120°

باستمرار في مسار دائري



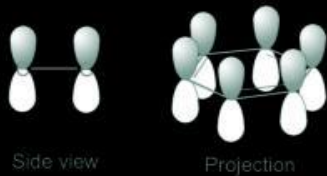
The C-C bond lengths : 1.39 \AA

التأرجح (الطنين) في حلقة البنزين Resonance

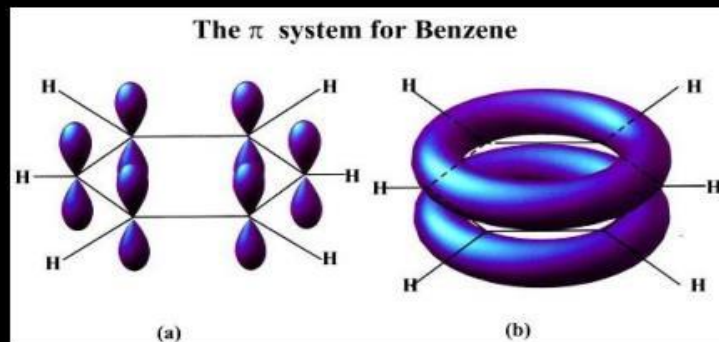


Benzene Pi System

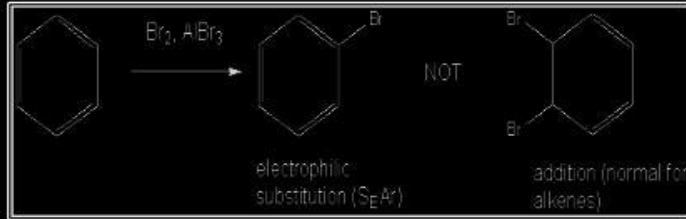
جميع ذرات الكربون متراكبة ومتداخلة Overlap



المدارات الجزيئية



□ ثبات حلقة البنزين تجاه تفاعلات الاضافة للبرومين



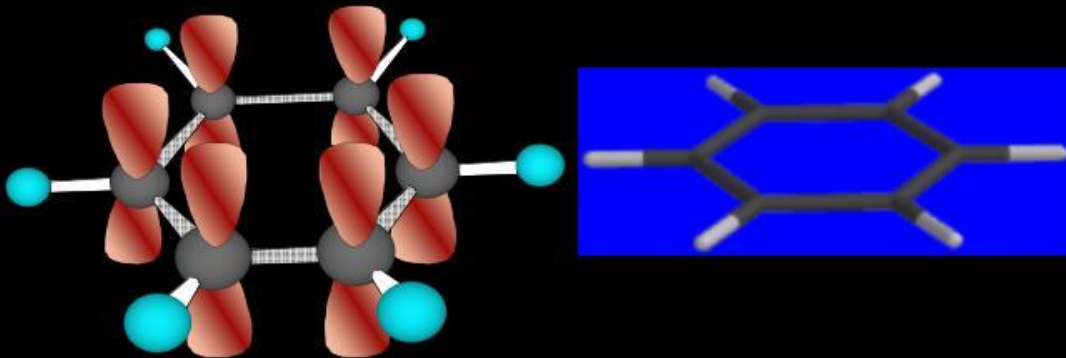
□ الهكسين الحلقي



□ البنزين بوجود عامل E^+ قوي

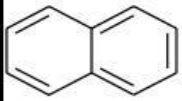
الخاصية الأروماتية

□ 1- أن تكون المركبات على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل مدارات p بشكل يسمح بالطنين بشكل مستمر

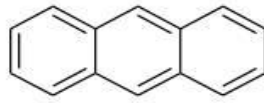


2- أن تحتوى على روابط ثنائية متبادلة .

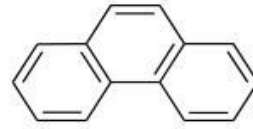
Some other aromatic hydrocarbons:



naphthalene



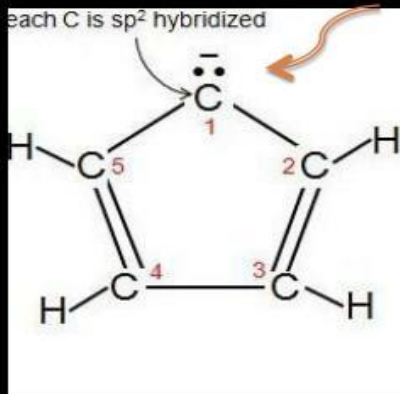
anthracene



phenanthrene

3- أن لاتكون ذرة الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة

مشبعة





□ 4- أن ينطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الالكترونات السالبة أو المكونة لروابط باي

Eric Hückel

1896

Hückel's Rule

$4n + 2$ Pi electrons □

$$4(0) + 2 = 2$$

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

$$4(2) + 2 = 10$$

$$4(3) + 2 = 14$$

$$4(4) + 2 = 18$$

□ How does the $4n+2$ Rule Work?

- كيف تطبق هذه القاعدة
- To apply the $4n+2$ rule, first count the number of π electrons in the molecule.
 - اولاً : نقوم بعد الالكترونات باي في الجزيء
- Then, set this number equal to $4n+2$ and solve for n .
- $4n+2 =$ عدد الالكترونات بعد العد
- If n turns out to be 0 or any positive integer (1, 2, 3,...), the rule has been met.
- اذا كان الناتج هو صفر او 1 , 2 , 3 , الخ اذن المركب يقابل القاعدة

مثال حلقة البنزين

- find that $n=2$. For example, benzene has six π electrons
 - عدد الالكترونات في حلقة البنزين = 6 الالكترونات باي
 - $4n + 2 = 6$
 - $4n = 4$
 - $n = 1$
- For benzene, we $n=1$, which is a positive integer, so the rule is met.

HUCKEL 4n+2 RULE

Prediction: Compounds that have 4n+2 pi electrons in a cyclic array will be aromatic.

4n+2 series = 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30 etc.

4n:

4 8 12 16 20 24 28

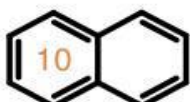
not aromatic.



2



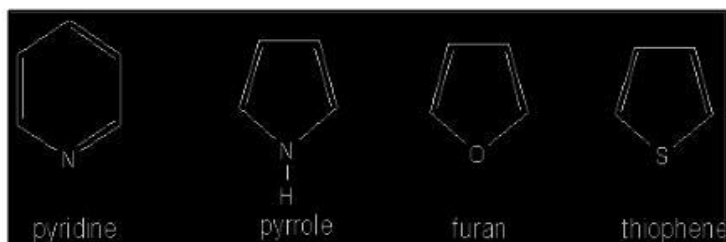
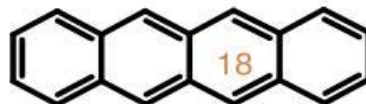
benzene



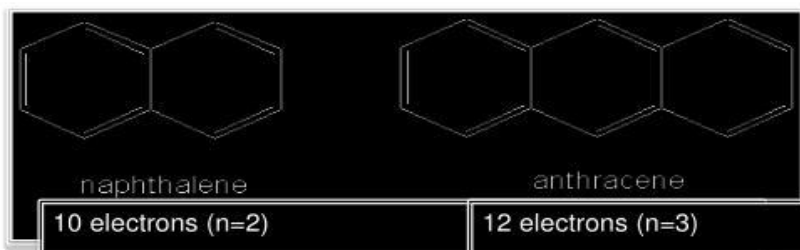
naphthalene



anthracene



6 electrons (n=1)

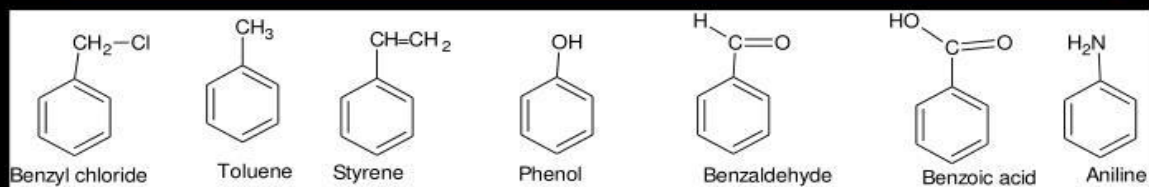


تسمية مشتقات البنزين

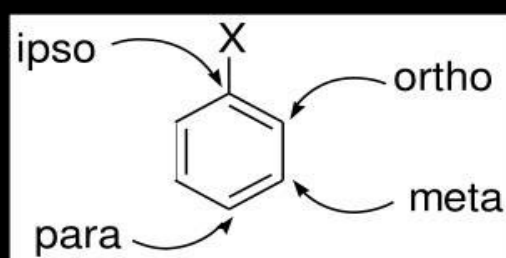
1- عند استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر من الذرات الواقعة على حلقة البنزين بذرة أو مجموعة
يسمى اسم البديل المرتبط بحلقة البنزين ثم يختتم بكلمة Benzene



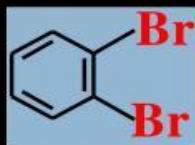
2- هناك أسماء شائعة لبعض المركبات الأروماتية مستعملة على نطاق واسع مثل



تأثير المجموعات البديلة على توجية التفاعل وعلى فعالية المركبات الأروماتية



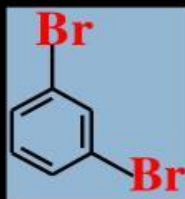
2- ortho , 3-mete , 4- para



1,2-Dibromobenzene

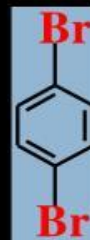
o-Dibromobenzene

ortho-



1,3-*m*-

meta-



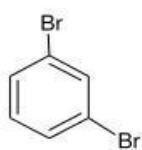
1,4-*p*-

para-

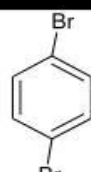
. Disubstituted benzenes



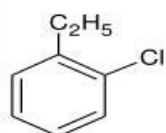
1,2-Dibromobenzene
o-Dibromobenzene



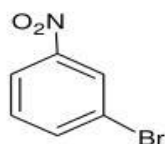
1,3-Dibromobenzene
m-Dibromobenzene



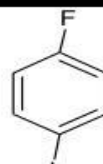
1,4-Dibromobenzene
p-Dibromobenzene



1-Chloro-2-ethylbenzene
o-Chloroethylbenzene

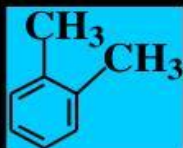


1-Bromo-3-nitrobenzene
m-Bromonitrobenzene

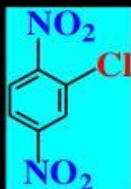


1-Fluoro-4-iodobenzene
p-Fluoroiodobenzene

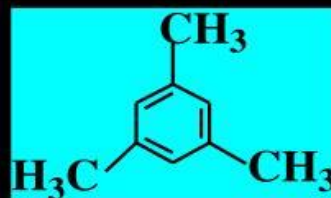
3. Polysubstituted Benzenes



o-Xylene



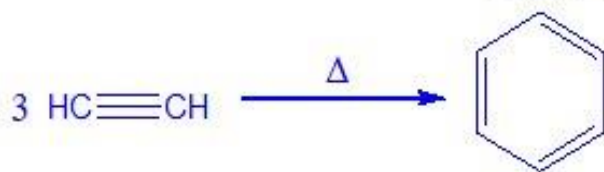
2-Chloro-1,4-dinitrobenzene



1,3,5-Trimethylbenzene

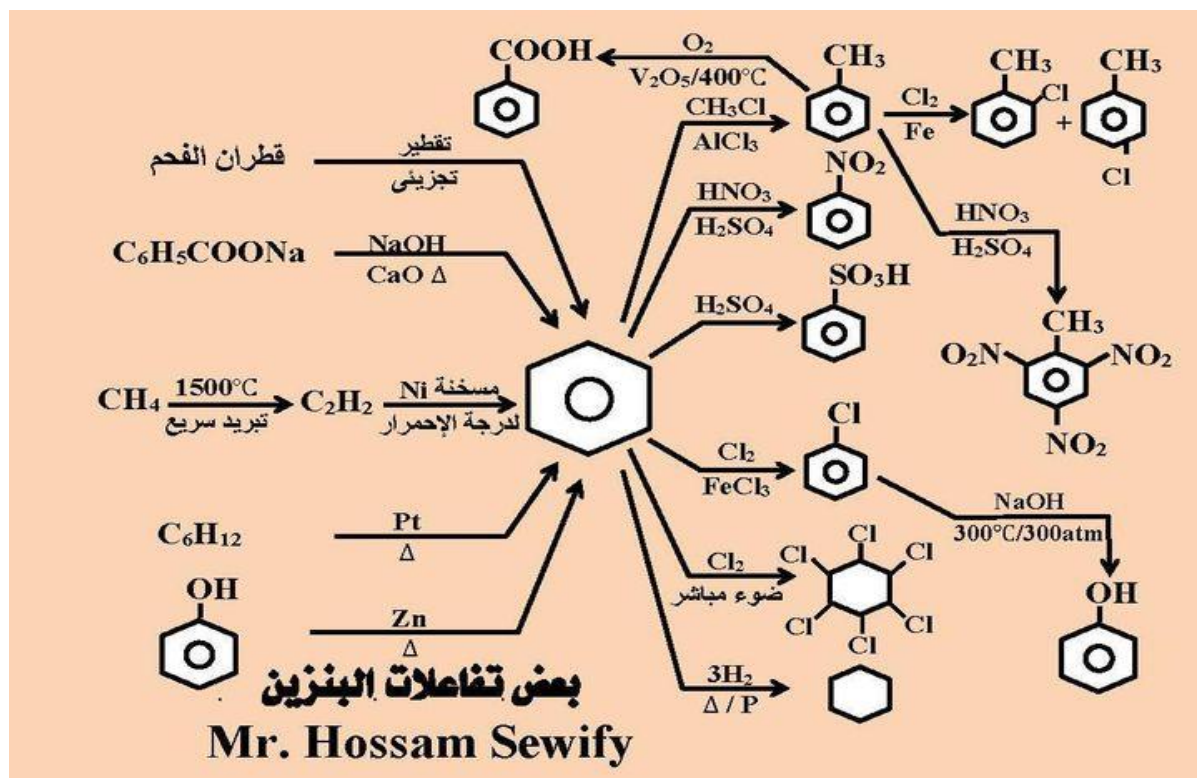
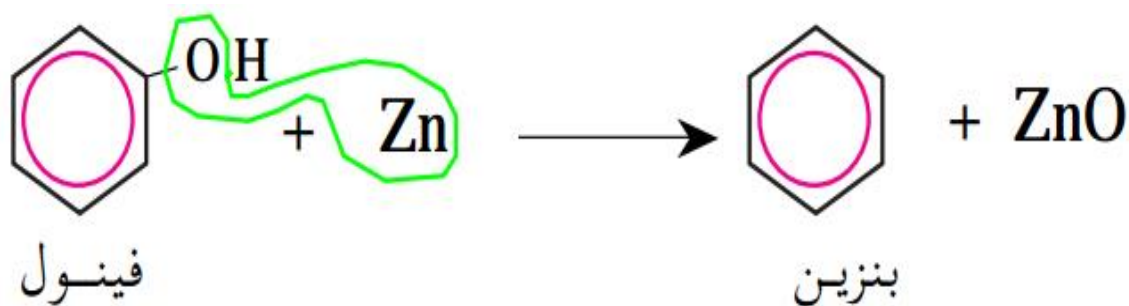
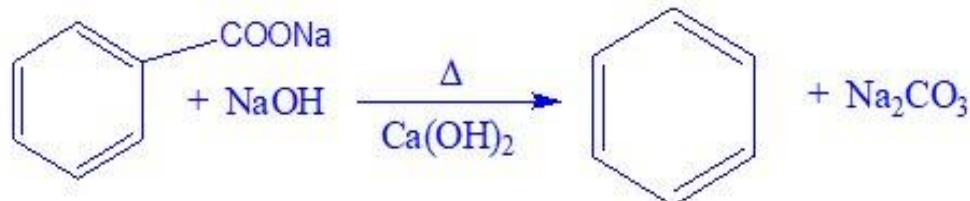
طرق تحضير البنزين

١- التفطير التجزيئي للبترول

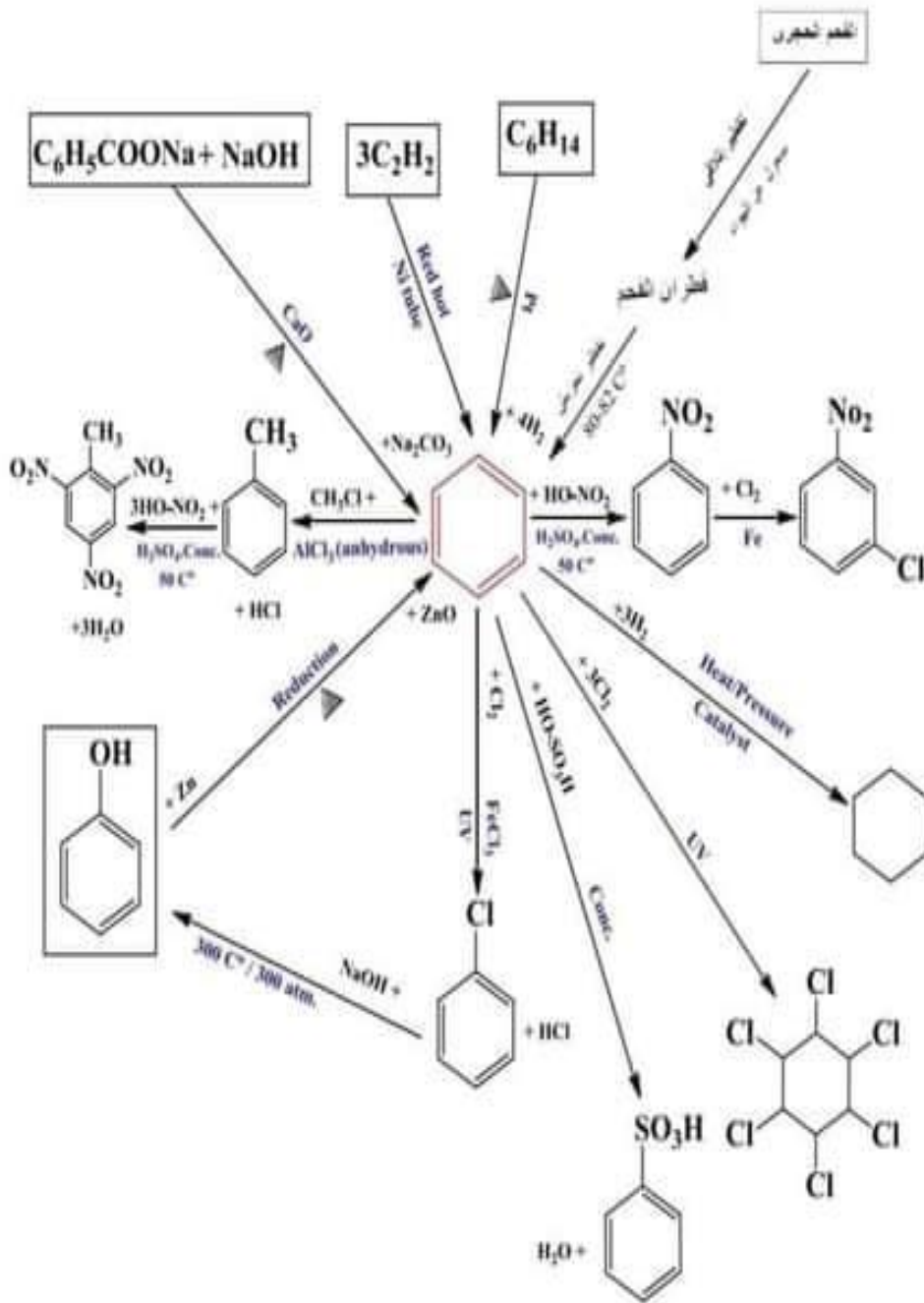


٢- بلمرة الأستيلين

٣- تسخين بنزوات الصوديوم مع جير الصودا



الخريطة الذهنية للبنزين



تفاعلات الحلقة الأروماتية

تفاعلات الأستبدال الأروماتي الالكتروفيلي

أسيلة الحلقة الأروماتية

الالكلة الحلقة الأروماتية

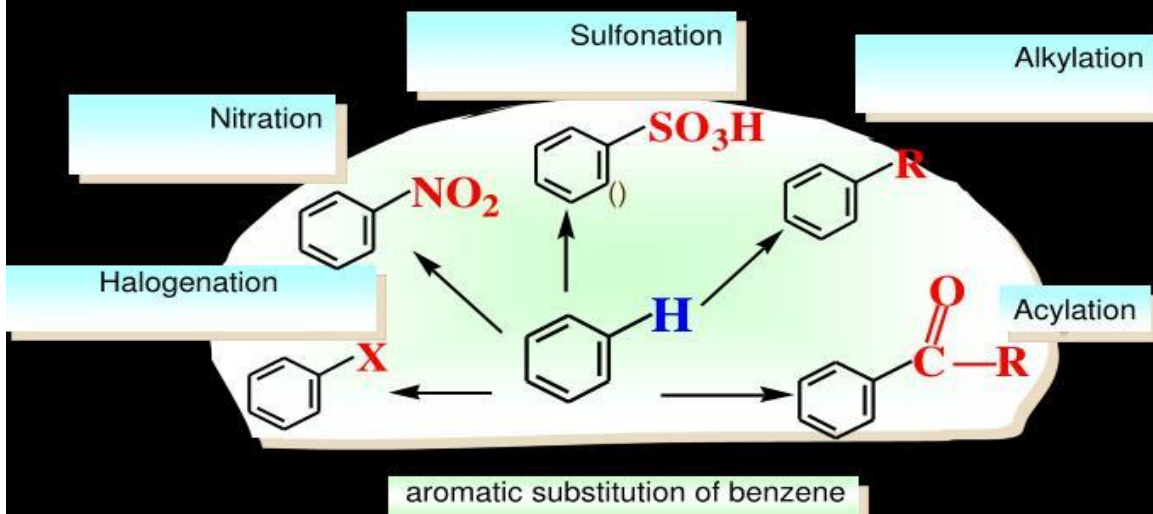
هلجنة الحلقة الأروماتية

سلفنة الحلقة الأروماتية

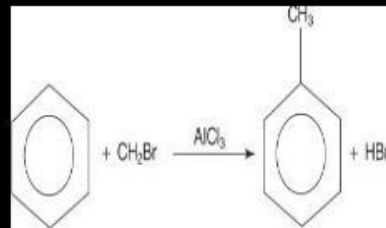
نترة الحلقة الأروماتية

أكسدة السلسلة الجانبية

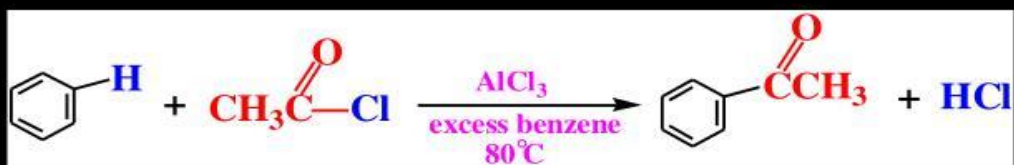
Aromatic electrophilic substitution reactions:



أكلية حلقة البنزين



الأسيلة فريدل كرافت

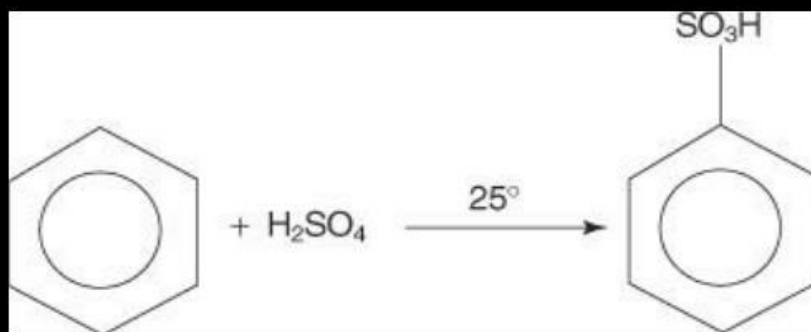


الهاجنة

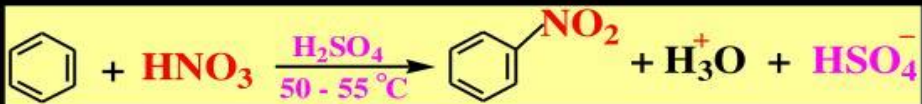


Sulfonation .2

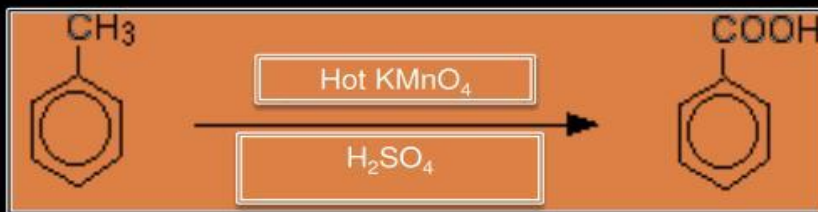
السلفنة



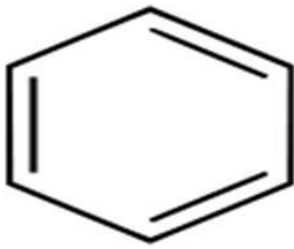
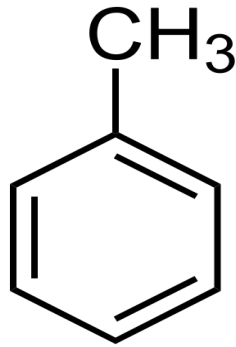
النترنة



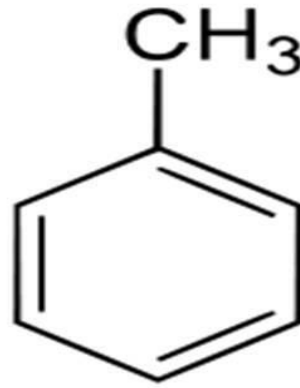
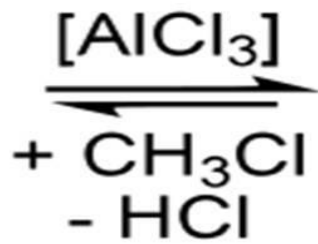
تفاعل السلسلة الجانبية أكسدة السلسلة الجانبية



التولوين



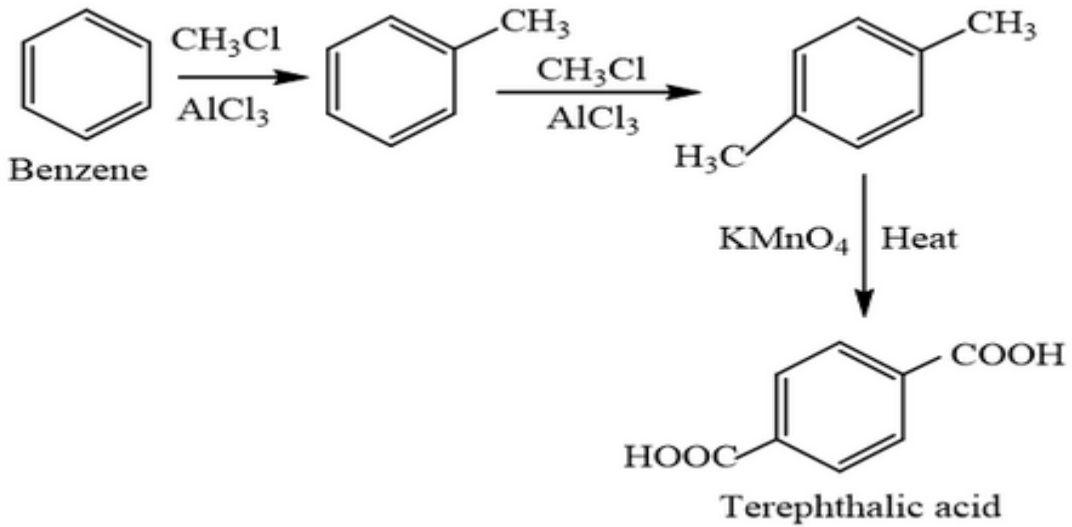
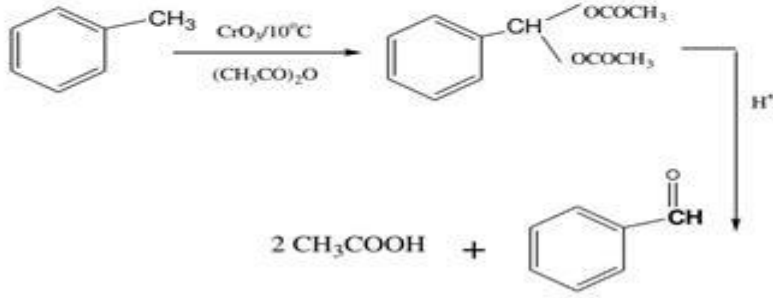
Benzene

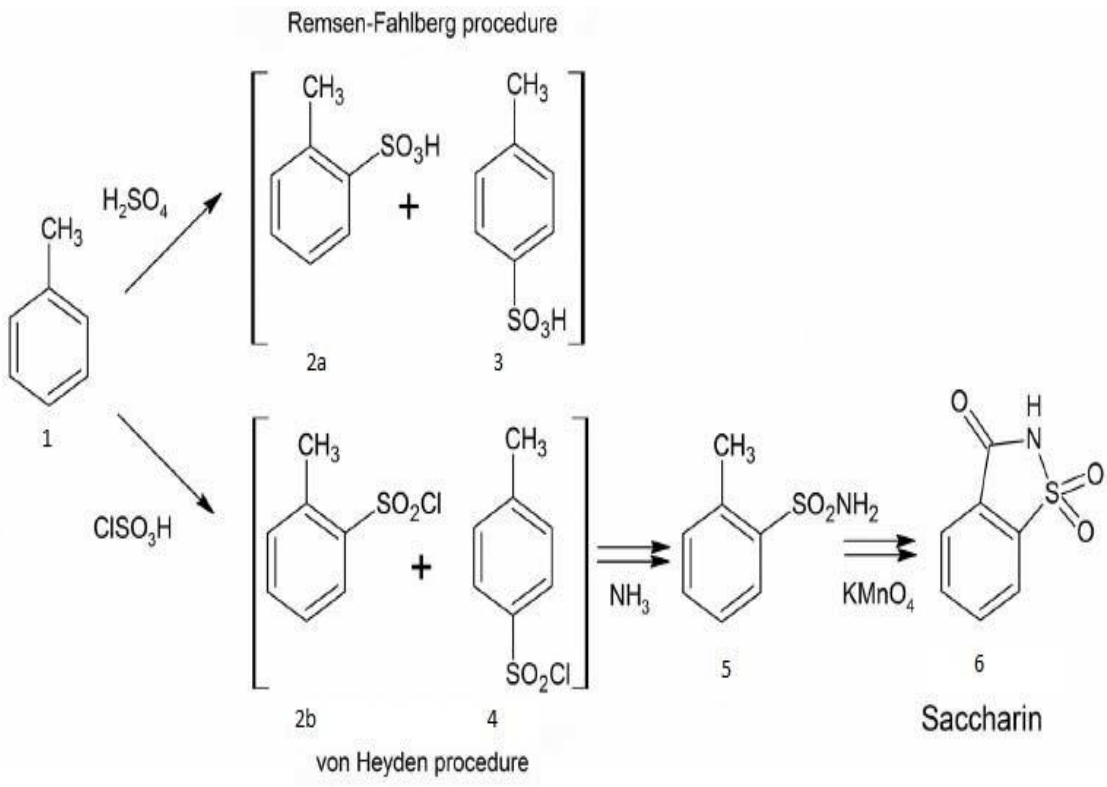
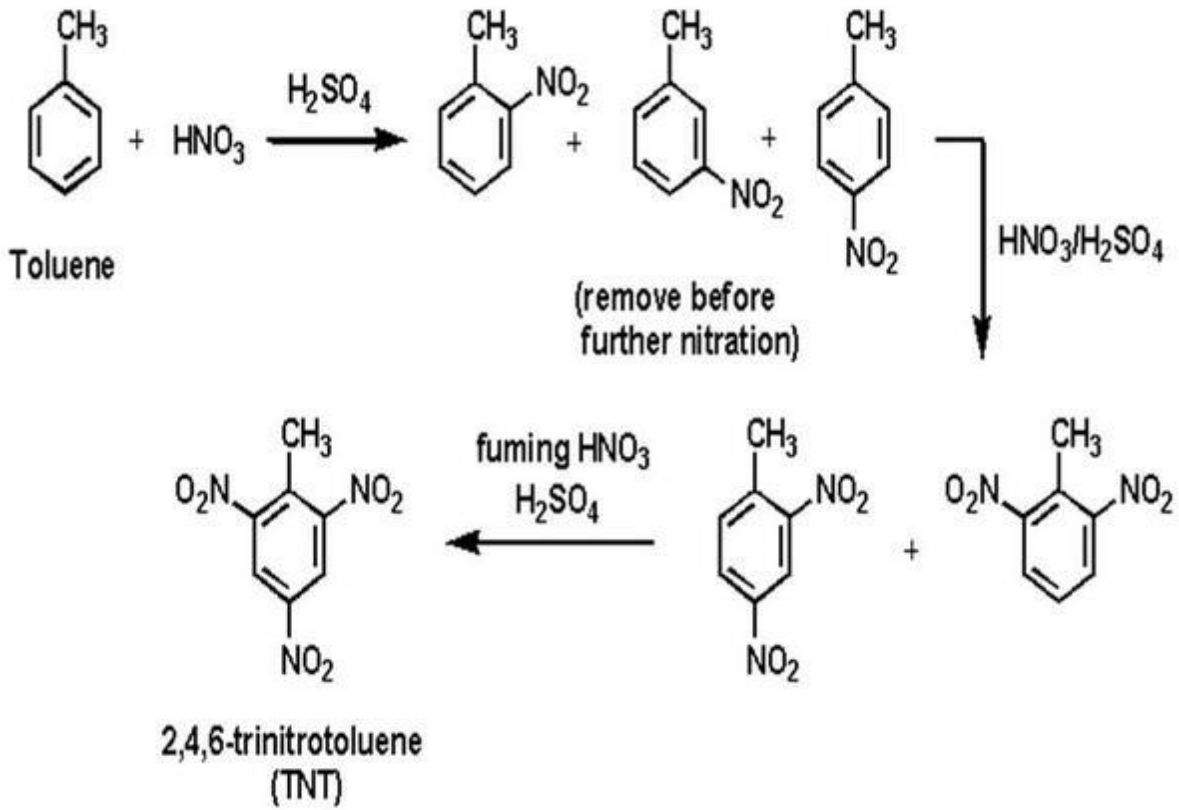


Toluene

4- أكسدة مركبات الطولوين (ميثيل البنزين)

- يتأكسد الطولوين بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز وحمض الكبريتيك الى بنزالدهيد.
- يتم التأكسد تحت ظروف معينة لكي لا يتأكسد الألدheid الناتج الى الحمض المقابل
- أفضل طريقة لتحضير البنزالدهيد هي : الأكسدة بواسطة ثالث أكسيد الكروم وانهيدريد حمض الخليك





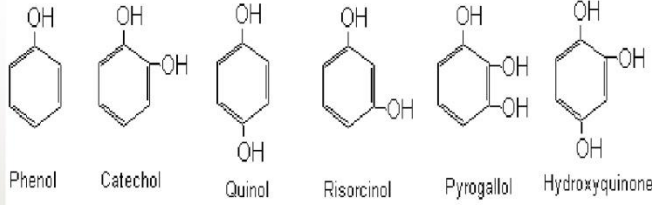
الفينولات

Phenols

مقدمة :

الفينولات هي المركبات العطرية التي تحتوي مجموعة الهيدروكسيل (-OH) مرتبطة ارتباطاً مباشراً بالحلقة العطرية وأبسط الفينولات هو الفينول نفسه والمركبات الفينولية الأخرى تعتبر مشتقات من الفينول، وبعض منها له أسماء عامة.

والفينولات إما أن تكون أحادية الهيدروكسيل **Monohydric phenols** أو ثنائية الهيدروكسيل **Dihydric phenols** أو ثلاثية الهيدروكسيل **Trihydric phenols**.

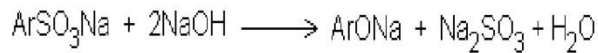


وبعض الفينولات تكون مركبات طبيعية هامة ومن أمثلتها الفانيلين **Vanilin** والتي تعطي طعم الفانيليا وأيضاً مركب:

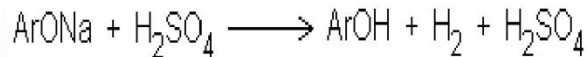
وذلك **Principal irritant of poison ivy** وهو المركب المهيج في سم إيفي: **Tetrahydrourushiol** .
والذي يستعمل طبياً في قتل الفطريات والديدان الشوكية **Thymol** الثيمول .

- طرق تحضير الفينولات أحادية الهيدروكسيل:

1- بصهر ال- **Sod. Arylsulphonates** مع هيدروكسيد الصوديوم ليعطي:



وبمعادلة المصهور الناتج بحامض الكبريتيك (حامض معدني) يعطي الفينول الحر:



وهي إحدى الطرق الهامة لتحضير الفينولات.

2- بالتحلل المائي لأملاح ثاني الأزونيم، فمثلاً نحصل على الفينول بالتقطير البخاري لمحلول كبريتات ثاني الأزونيم.



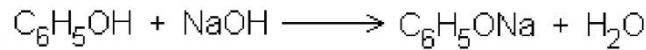
وفصل الفينول من الناتج (المخلوط) بالتقطير البخار.

- الخواص الطبيعية للفينولات:

أما أن تكون الفينولات بلورات صلبة أو تكون علي هيئة سوائل، وهي عديمة اللون (لها رائحة خاصة) يتحول لونها إلي اللون القرموزي Pink بتعرضها للهواء والضوء، وذلك يرجع إلي أكسنتها. ويمكن تقطيرها بدون تحطم وتتطاير بالبخار = تذوب بقلّة في الماء ، بينما تذوب مباشرة في الإيثير والإيثانول. وهي أحماض ضعيفة ومحلولها المائي له تأثير حامضي علي عباد الشمس. كلها مواد سامة ولها خواص مطهرة أي تستعمل كمطهرات Antiseptics والأن لا يستعمل الفينول مباشرة علي المرضى لأنه كاو الجلد ولكنه مازال يستعمل لتنظيف الأجهزة الجراحية والطبية.

- تفاعلات الفينول:

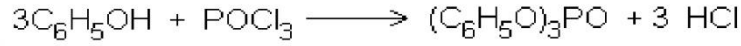
- 1- يعطي الفينول لون بنفسجي Violet مع كلوريد الحديدك، وهذه الخاصية هاصية مميزة للمركبات التي تحتوي المجموعة C(OH) – (enols) .
- 2- يسلك الفينول مسلك الحامض الضعيف مكوناً ال Phenoxides مع القلويات القوية.



والفينول حامض ضعيف عن حامض الكربونيك Carboic acid

، لذا يمكن فصل الفينول عن الأحماض الكربوكسيلية بجعل المحلول قلوي بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ثم يمرر فيه ثاني أكسيد الكربون فينتقل الفينول من ملح الصوديومي ثم يستخلص بواسطة الإيثير أما أملاح الأحماض الكربوكسيلية لا تتحطم بواسطة ثاني أكسيد الكربون.

3- تتفاعل الفينولات (الفينول) مع خامس كلوريد الفوسفور ليعطي كمية صغيرة من الكلوروبنزين ولكن الناتج الأساسي يكون Triphenyl phosphate :



Triphenyl phosphate

4- الإختزال Reduction:

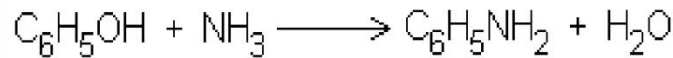
يمكن اختزال الفينول إلي البنزين وذلك بامرار بخارة علي حبيبات خارصين ساخنة:



ويعطي اختزال الفينول بواسطة الهيدروجين عند ضغط عالي وبمساعدة عامل مساعد مثل النيكل محصولاً كبيراً من سداسي هيدروفينول وهو في الحقيقة Cyclohexanol .

5- التفاعل مع الأمونيا:

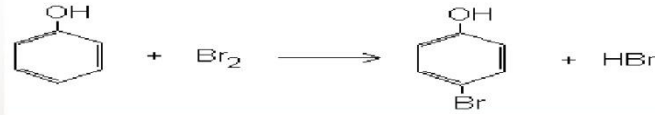
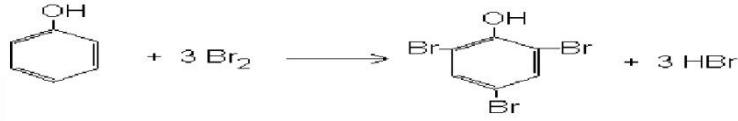
يمكن تحويل الفينول إلي أنيلين وذلك بتسخينة مع الأمونيا أو في وجود كلوريد الخارصين كعامل مساعد:



وكما نعلم فإن مجموعة الهيدروكسيل الموجودة علي حلقة البنزين مجموعة معطية للإلكترونات وهي توجه المجموعات الداخلة إلي الموضعين أورثو وبارا، ويؤدي ارتفاع الكثافة الألكترونية علي الحلقة البنزينية في الفينول إلي سرعة الاستبدال علي حلقة بنزين الفينول ومن أمثلة التفاعلات الاستبدالية.

(1) هلجنة الفينولات:

تتبروم الفينولات مباشرة في محلول البرومين المائي ليتكون 2,4,6-tribromophenol ولكن بمعاملة الفينول بالبرومين في رابع كلوريد الكربون يتكون غالباً البارابروموفينول. p-bromophenol.



(2) نيترة الفينولات:

يمكن نيترة الفينول بواسطة المحلول المائي لحمض النيتريك المخفف علي درجة حرارة الغرفة ويتكون كل من الأرتو والبارانيتروفينول ويفصل مشابهي النيتروفينول بالتقطير بالبخار حيث أن الأرتونيتروفينول درجة ذوبانة في الماء منخفضة ولكنه عالي التطاير وذلك لوجود إرتباط هيدروجيني داخل نفس الجزيء.

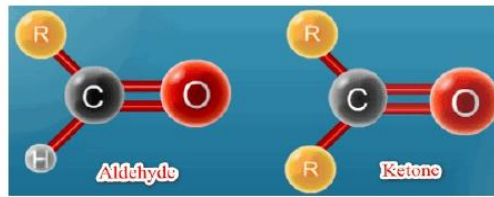
- ويستعمل الفينول في المجالات الآتية:

- 1- كمطهر من أنواع الصابون = محاليل الغسيل = والمراهم.
- 2- كمادة حافظة في الأحبار.
- 3- في صناعة البلاستيك (البكلايت).
- 4- في تحضير حامض البكريك.
- 5- في صناعة الصبغات.
- 6- لتصنيع الهكسانول الحلقي المحتاج إليه كمذيب للمطاط والورنيش.

الألدهيدات والكيونات Aldehydes and Ketones

الألدهيدات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين واحدة على الأقل ويطلق عليها اسم مجموعة الفورميل formyl وتكتب -CHO

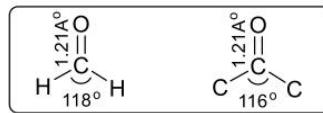
الكيونات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرتي كربون وتعرف بمجموعة الكيتون -C=O



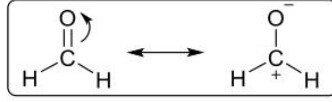
مجموعة الكربونيل

مجموعة الكربونيل هي مجموعة غير مشبعة تتكون من ذرة أكسجين مرتبطة برابطة زوجية مع ذرة كربون وتعتبر من أهم المجموعات العضوية فهي توجد في جزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها.

بناء مجموعة الكربونيل : إن تهجين ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل من نوع sp^2 وبالتالي هي والذرات الثلاثة المرتبطة بها في مستوى واحد والشكل الفراغي هو مثلث مسطح Planar triangle



إن مجموعة الكربونيل تجمع بين خاصيتي عدم التشبع والقطبية فهي مجموعة مستقطبة بسبب ارتفاع كهروسالبية ذرة الأكسجين والتأثير الرنيني لها.

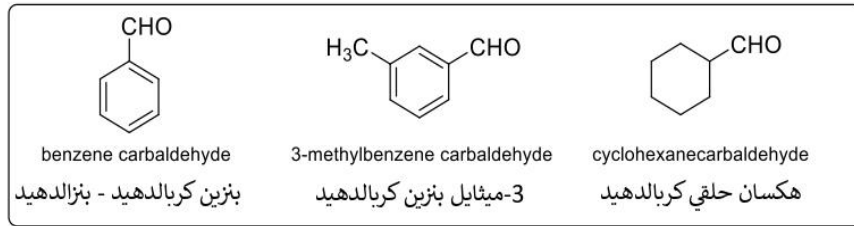


تسمية الألدهيدات :

1- نظام الأيوباك : تسمى الألدهيدات بإضافة المقطع (ال) إلي إسم الألكان المقابل، مثال:

إيثانال CH_3CHO , ميثانال HCHO

عند اتصال مجموعة الفورميل بمركب حلقي يتم تسمية المركب الحلقي ثم يتبع الاسم بكلمة carbaldehyde مثل:



2- التسمية الشائعة : تشتق من الأسماء الشائعة للأحماض الكربوكسيلية التي تنتج من تأكسدها باستبدال المقطع (ويك) من اسم الحمض بكلمة (الدهيد).

أسيتالدهيد CH_3CHO , فورمالدهيد H-CHO

تسمية الكيتونات :

1- نظام الأيوباك : تسمى الكيتونات بإضافة المقطع (ون) إلي إسم الألكان المقابل، وترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الكربونيل أقل رقم ممكن مثال:

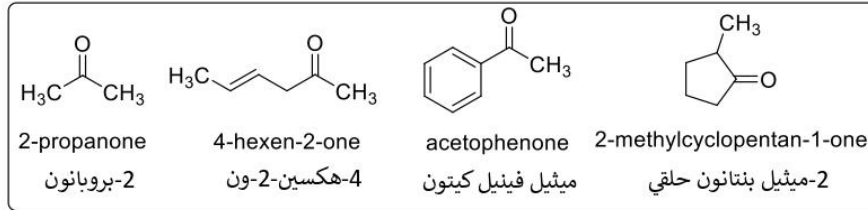
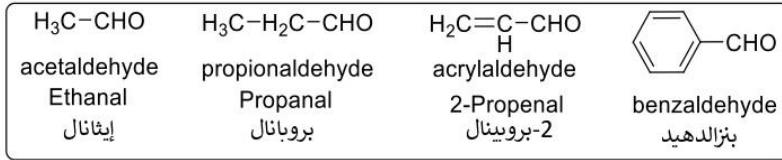
بروبانون CH_3COCH_3 ، 3-بنتانون $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

2- التسمية الشائعة : تسمى الكيتونات بطريقة مشابهة لتسمية الإيثرات الشائعة حيث تسمى المجموعتين العضويتين ثم تكتب كلمة Ketone مثل:

ثنائي ميثيل كيتون CH_3COCH_3 ، إيثيل-ميثيل-كيتون $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

تصنيف الألدهيدات والكيتونات :

تصنف كلا من الألدهيدات والكيتونات علي حسب المجموعة المرتبطة بمجموعة الفورماليل أو مجموعة الكيتون إلي مركبات أليفاتية (مشبعة أو غير مشبعة) أو أروماتية، أمثلة:



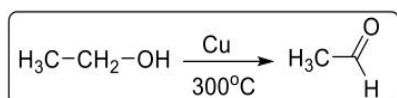
الطرق العامة لتحضير الألدهيدات والكيتونات :

1- أكسدة الكحولات: هي تفاعلات تتم على مجموعة الكربينول ويتوقف الناتج على نوع الكحول كما يلي:

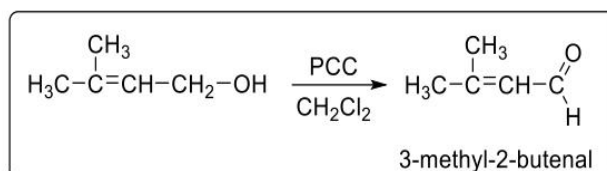
❖ أكسدة الكحولات الأولية: تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية.



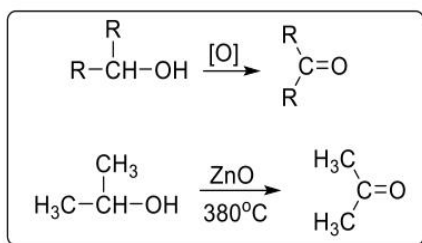
للحصول على الألدهيد يتم إزالته من التفاعل حتى لا يتأكسد إلى حمض كربوكسيلي وذلك اعتماداً على الفارق في درجة الغليان ولكن هذه الطريقة لا تعطي مردوداً عال من الألدهيد لذلك تحضر صناعياً باستخدام فلز النحاس مع التسخين لإزالة الهيدروجين.



معملياً يستخدم متراكب (PCC) Pyridinium chloro chromate كعامل مؤكسد، حيث يؤكسد الكحول الأولي إلى ألدهيد فقط دون أن يؤثر على أي رابطة مزدوجة موجودة في الجزيء الكحول.



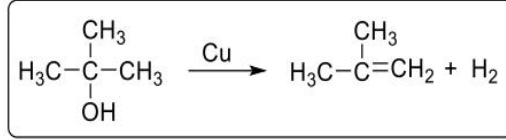
❖ **أكسدة الكحولات الثانوية:** تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون



❖ **أكسدة الكحولات الثالثية:** لا تتأكسد في وجود العوامل المؤكسدة في

الظروف العادية.

عند تمرير أبخرة الكحولات الأولية والثانية والثالثة فوق النحاس الساخن 300°C فإنها تفقد جزئي هيدروجين وتتحول إلى إلهيدات وكيتونات والكميات على التوالي:



2- شطر الألكينات بالأكسدة:

❖ التفاعل مع الأوزون Ozonization:

يتفاعل الأوزون بقوة مع الألكين ويعطي مركبات تسمى أوزونيد Ozonide التي يتم اختزالها بالخارصين Zn أو dimethyl sulfide $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ إلى الدهيدات أو كيتونات وعند إعادة أكسدة مركبات الأوزونيد باستخدام H_2O_2 يتم تحويلها إلى أحماض كربوكسيلية وكيتونات، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

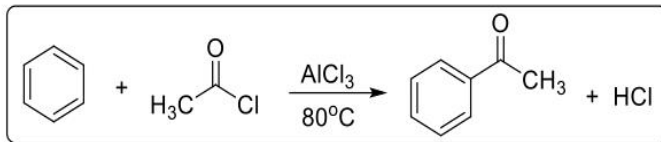
❖ التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم:

تتفاعل البرمنجنات مع الألكين على الساخن في محلول مركز من أيون البرمنجنات فينتج كيتونات وأحماض كربوكسيلية و في حالة وجود مجموعة طرفيه $-\text{CH}_2-$ فإنها تتأكسد إلى CO_2 ، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

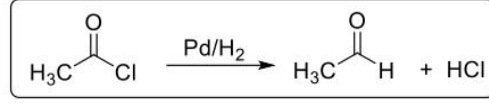
3- هيدرة الألكينات :

إضافة الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف مع كمية حفزية من كبريتات الزئبق، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

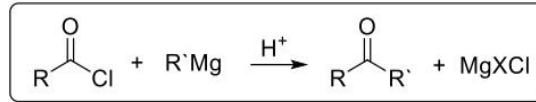
4- تفاعل فريدل كرافت (أستلة)



5- إختزال كلوريدات الأحماض بالهيدروجين: في وجود عامل حفاز مثل البلاديوم أو كبريتات الباريوم.



6- تفاعل جرينارد: تتفاعل كواشف جرينيارد مع كلوريدات الأحماض مكونة الكيتونات



الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات

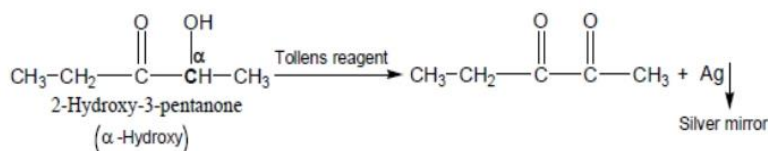
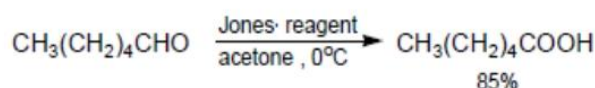
- 1- الحالة الفيزيائية: جميع الألدهيدات والكيتونات سوائل عند درجة حرارة الغرفة ماعدا الفورمالدهيد فهو غاز عديم اللون.
- 2- درجة الغليان: إن قطبية مجموعة الكربونيل تجعل الألدهيدات والكيتونات مركبات عالية القطبية وهذه الخاصية تعمل على إنشاء قوى تجاذب بين الجزيئات أو ما يطلق عليه تجاذب بين الشحنة الجزئية السالبة على أكسجين مجموعة الكربونيل لجزئيء والشحنة الجزئية الموجبة على كربون مجموعة الكربونيل لجزئيء آخر. وبسبب هذه القطبية يكون لها درجات غليان أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات والإثيرات المقابلة لها في الوزن الجزيئي، ولكنها أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نظراً لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.
- 3- الذوبانية (الإمتزاجية): تمتزج الألدهيدات والكيتونات منخفضة الوزن الجزيئي في الماء بدرجة عالية وذلك لمقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في جزئ الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي وطول السلسلة الهيدروكربونية لجزئيء الألدھيد أو الكيتون.

الخواص الكيميائية للألدهيدات والكي-tonات

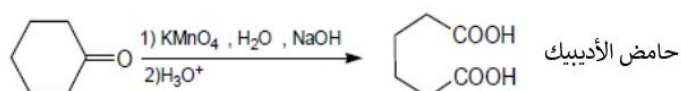
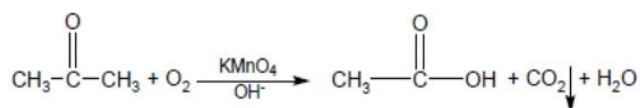
أولاً: الأكسدة

تتأكسد الألدهيدات بسهولة وتعطي أحماض كربوكسيلية تحتوي علي نفس عدد ذرات الكربون، أما الكي-tonات فلا تتأكسد إلا تحت ظروف خاصة لأن أكسدتها تحتاج إلى كسر رابطة C-C.

من العوامل المؤكسدة المستخدمة لأكسدة الألدهيدات: HNO_3 الساخن، KMnO_4 وكاشف جونز Jones's reagent وهو عبارة عن CrO_3 في محلول مائي لحمض الكبريتيك، وكاشف تولن Tollen's reagent (أكسيد الفضة Ag_2O في محلول الأمونيا المائي $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

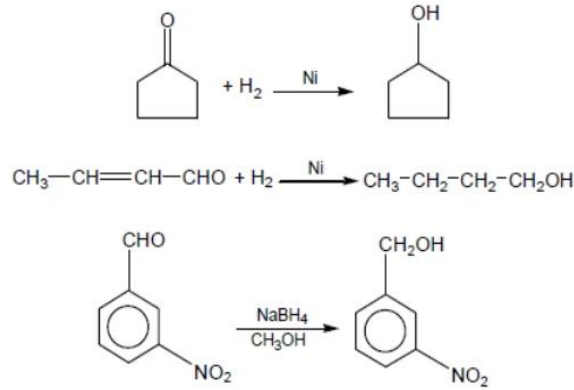


لا تتأكسد الكي-tonات في الظروف العادية ولكن تتطلب أكسدتها ظروف خاصة حيث يمكن أن تتأكسد بالعوامل المؤكسدة القوية مثل KMnO_4 القلوي أو حمض الكروميك أو حمض النيتريك المركز لتعطي أحماض كربوكسيلية بذرات كربون أقل من الكي-ton نفسه.

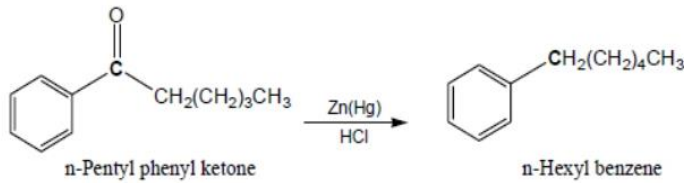


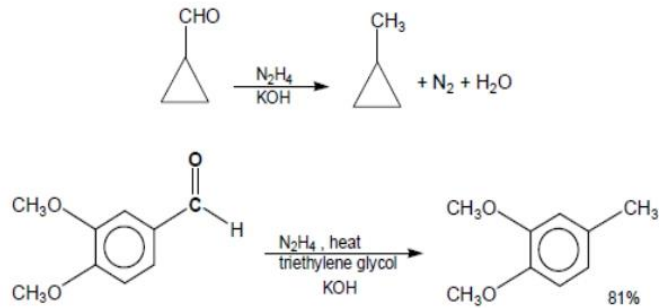
ثانياً: الإختزال

يُضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل مكوناً كحولات أولية و كحولات ثانوية وذلك باستخدام العوامل التالية في وجود الهيدروجين: (LiAlH_4) , (NaBH_4) و لا تؤثر العوامل المختزلة (Ni, Pt or Pd) على روابط C-C المتعددة. يختزل هيدريد الصوديوم مجموعة الفورميل فقط ولا يختزل مجموعة النيترو



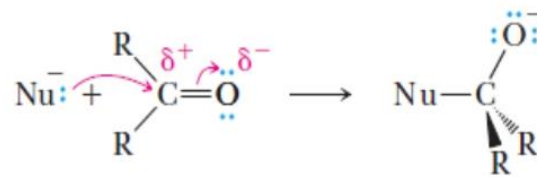
كما يمكن إختزال مجموعة الفورميل إلى مجموعة ميثيلين -CH₂- وذلك باستخدام كاشف كليمنس (Clemmensen reduction) الذي يُستخدم مع المركبات التي تتأثر بالقواعد لأنه يتم في وسط حامضي. ويمكن أيضاً استخدام كاشف وولف - كشنر (Wolff-Kishner reduction) حيث يستخدم مع المركبات التي تتأثر بالأحماض لأنه يتم في وسط قاعدي حيث يضاف Hydrazine N₂H₄ ثم القاعدة.





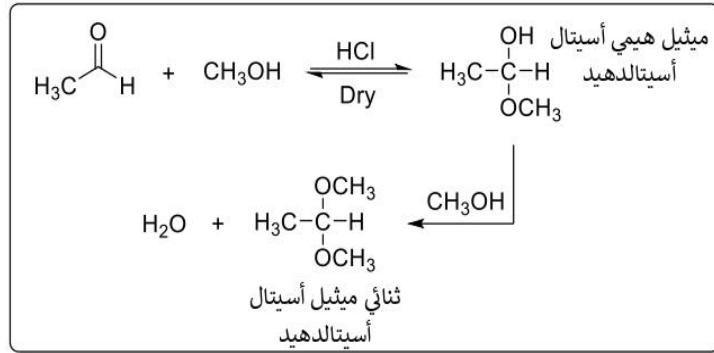
ثالثاً: تفاعلات الإضافة

بالإضافة إلى القطبية العالية لمجموعة الكربونيل وكذلك سهولة إزاحة إلكترونات π الخاصة بها فإن مجموعة الكربونيل تهيب مركزاً اليكتروفيلياً (ذرة كربون تحمل شحنة جزئية موجبة) للتفاعل مع كواشف نيوكليوفيلية لتعطي نواتج إضافة:

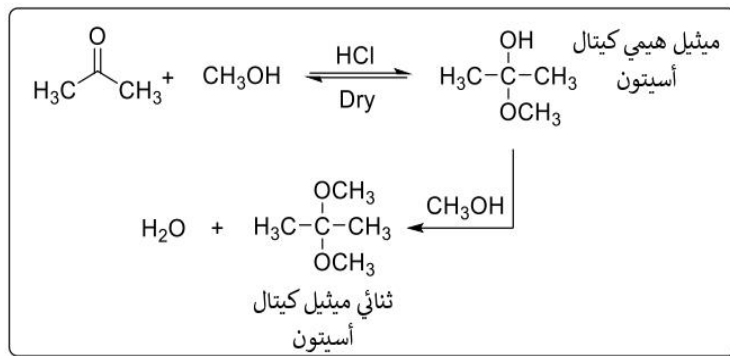


• إضافة الكحول إلى الألدهيدات والكيونات

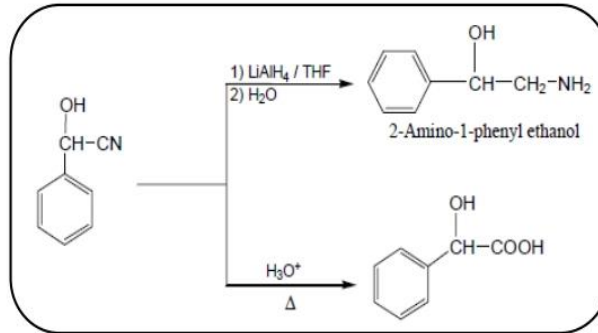
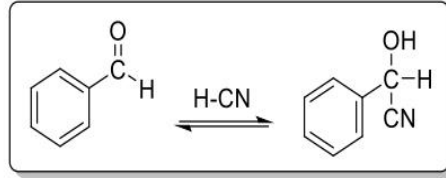
للألدهيدات : عند إضافة كحول إلى ألدهيد يحدث اتزان بينهما ويتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف أسيتال أو هيمي أسيتال Hemi acetal وذلك في وجود عامل حفاز HCl، وبزيادة الكحول يتكون الأسيتال Acetal.



للكيتونات : عند إضافة الكحول إلى الكيتون يتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف كيتال Hemi Ketal يتحول إلى مركب أكثر استقرارا في وجود زيادة من الكحول يسمى كيتال ketal

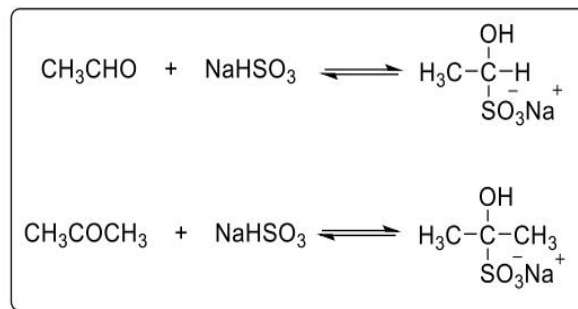


- إضافة مركبات جرينارد: سبق شرح هذا التفاعل بالتفصيل في تحضير الكحولات.
- إضافة سيانيد الهيدروجين **HCN**: عند إضافة سيانيد الهيدروجين HCN للألدهيد أو الكيتون ينتج Cyanohydrin الذي يمكن تحويله إلى أمين أولي أو حمض كربوكسيلي كما يلي:



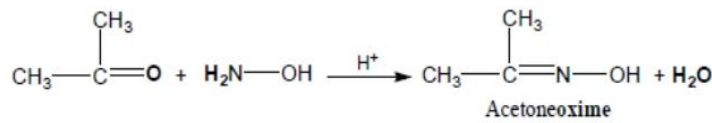
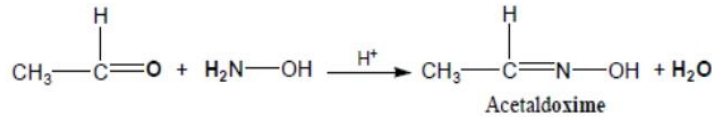
• إضافة كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية للألدهيدات والكيونات:

تتفاعل الألدهيدات وميثيل كيونات مع محلول مائي مشبع من NaHSO_3 لتعطي أملاح كنواتج إضافة تنفصل من المحاليل، ويمكن لهذه الأملاح أن تتما في وسط حمضي أو قاعدي لتعطي ثمانية مركبات الكربونيل. لذا فإن تكوين مثل هذه الأملاح ثم تميؤها تعتبر طريقة جيدة لتنقية مركبات الكربونيل وفصلها عن مركبات أخرى.

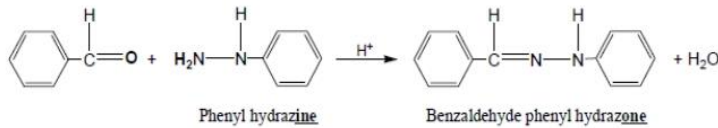


رابعاً: تفاعلات التكاثف (خروج جزئ ماء H₂O):

1. التفاعل مع هيدروكسيل أمين NH₂OH: حيث يتكون ألدوأكزيم في حالة الألدهيدات وكيثوأكزيم في حالة الكيتونات.

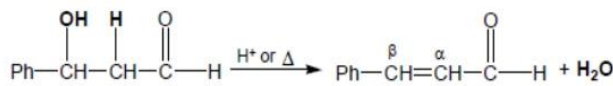
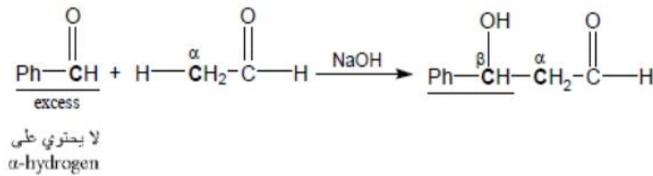


2. التفاعل مع الهيدرازين ومشتقاته: حيث يتكون هيدرازون ومشتقاته.

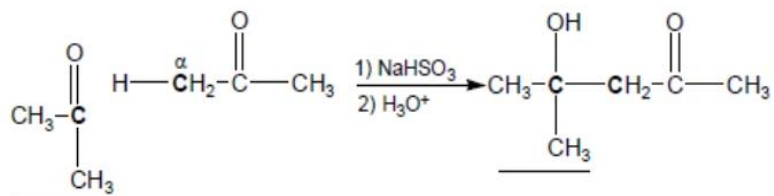


3. تكاثف ألدول: نظراً لوجود مجموعتي aldehyde , alcohol في ناتج

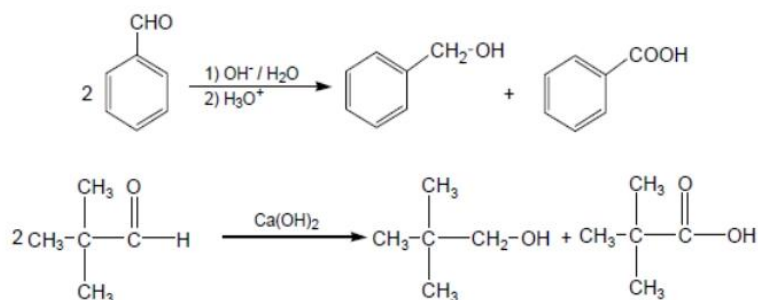
هذا التفاعل أطلق اسم Aldol على المركبات التي يشتمل تركيبها على β-Hydroxy aldehyde ويعتبر هذا التفاعل مهم في التصنيع العضوي لأنه طريقة مناسبة لربط الجزيئات الصغيرة وتكوين جزيئات أكبر تحتوي على مجموعتين وظيفيتين، ولكي يحدث هذا التفاعل يشترط أن يحتوي أحد المركبين المتفاعلين على α-hydrogen ويمكن أن يتم هذا التفاعل في الوسط القاعدي كما يلي:



يحدث هذا التكاثر مع الكيتونات الطرفية أي من نوع عند تفاعلها مع محلول مائي من Sodium bisulfate NaHSO_3 حيث لا تتفاعل الكيتونات الضخمة بسبب الإعاقة الفراغية لمجموعات الألكيل.

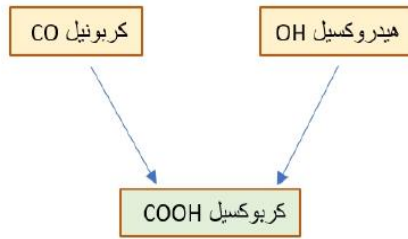


يشذ أي ألدهيد لا يحتوي على هيدروجين ألفا عن بقية الألدهيدات في هذا التفاعل حيث أنه عند معالجته بهيدروكسيد الصوديوم يتأكسد جزئ منه على حساب جزئ آخر ليعطي كحول وحمض كربوكسيلي ويعرف هذا التفاعل بتفاعل كانيزارو Cannizaro reaction.



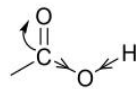
الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acid

تحتوي الأحماض الكربوكسيلية على مجموعة الكربوكسيل COOH - وهي عبارة عن مجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل مرتبطين معاً وقد اشتق اسم كربوكسيل من المقطع الأول لكلمة كربونيل والمقطع الأخير من كلمة هيدروكسيل كما يلي :-



تتميز الأحماض الكربوكسيلية بأنها أقوى الأحماض العضوية . كما تسمى بالأحماض الدهنية كون الحصول عليها من تميؤ الدهون والزيوت ممكناً.

ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل بمجموعة الهيدروكسيل بتهجين sp^2 ويوجد في مجموعة الكربوكسيل ثلاث روابط قطبية هي الرابطة $\text{C}=\text{O}$ الثنائية والرابطة $\text{C}-\text{O}$ الأحادية والرابطة $\text{O}-\text{H}$



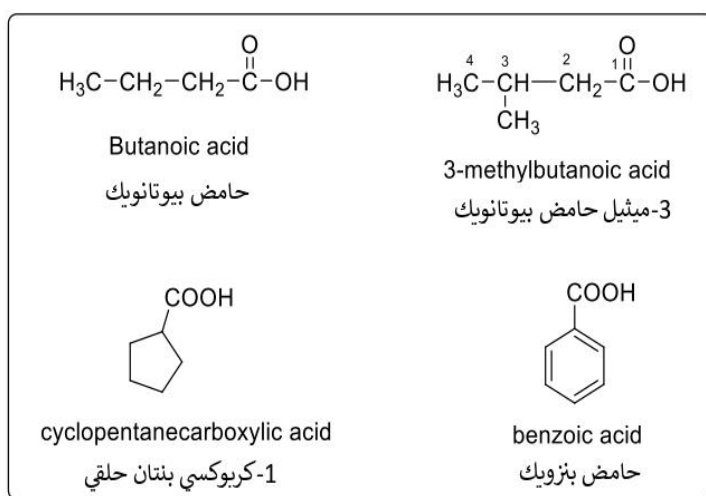
تسمية الأحماض الكربوكسيلية

أولاً: التسمية النظامية IUPAC:

يشترك اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف (e) من اسم الألكان المقابل بالمقطع (oic) ثم تتبع بكلمة (acid)، يُضاف المقطع (ويك) للألكان المقابل.

تستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل.

عند ارتباط مجموعة الكربوكسيل بمركب حلقي فإنها تسمى بطريقة مشابهة لتسمية الألهيدات حيث يسمى المركب الحلقي ثم يتبع بكلمة Carboxylic acid.

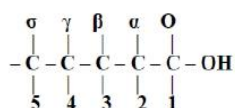


ثانياً: التسمية الشائعة:

إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها فمثلاً حمض الميثانويك Methanoic يعرف باسم حامض الفورميك Formic acid المشتق من كلمة لاتينية تعنى النمل لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض الإيثانويك Ethanoic يعرف باسم حامض الأسيتيك Acetic acid أو حامض الخليك ومشتق من كلمة لاتينية تعني الخل حيث كان يحضر من الخل وهكذا.

عند وجود ذرات أو مجموعات تفرع على السلسلة الكربونية فيشار إليها وإلى مواقعها باستخدام الأرقام ابتداءً بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل أو باستخدام

الحروف اليونانية (ألفا وبيتا وجاما) α , β , γ في تحديد مواقع المستبدلات ابتداءً من ذرة كربون رقم 2 أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل كما يلي:



الجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها.

المركب	الإسم الشائع	إشتقاق الإسم
HCO ₂ H	Formic acid	تعني النمل Formica
CH ₃ COOH	Acetic acid	تعني الخل Acetum
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionic acid	تعني الدهن Proto
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butyric acid	تعني الزبدة Butyrum
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Valeric acid	تعني زهرة الناردين Valere
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Caproic acid	تعني الماعز Caper

تصنيف الأحماض الكربوكسيلية

أولاً: حسب عدد مجموعات الكربوكسيل

1- أحماض أحادية الكربوكسيل Monocarboxylic acid

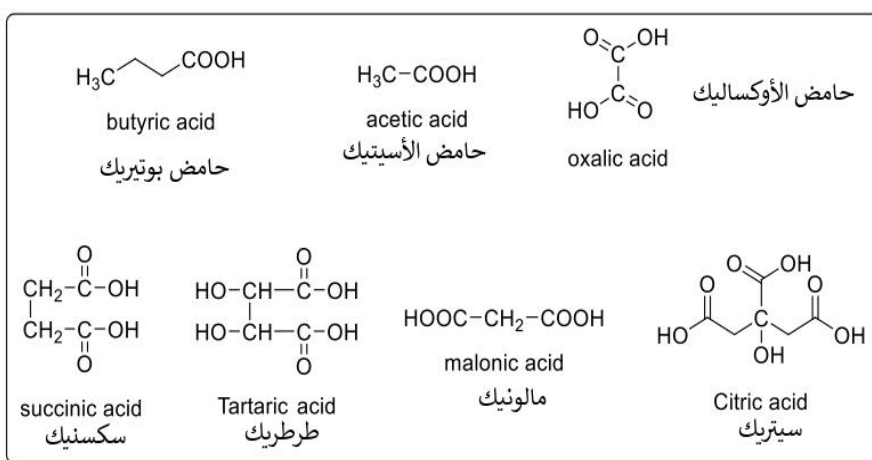
وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية.

2- أحماض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acid

وهي التي تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية

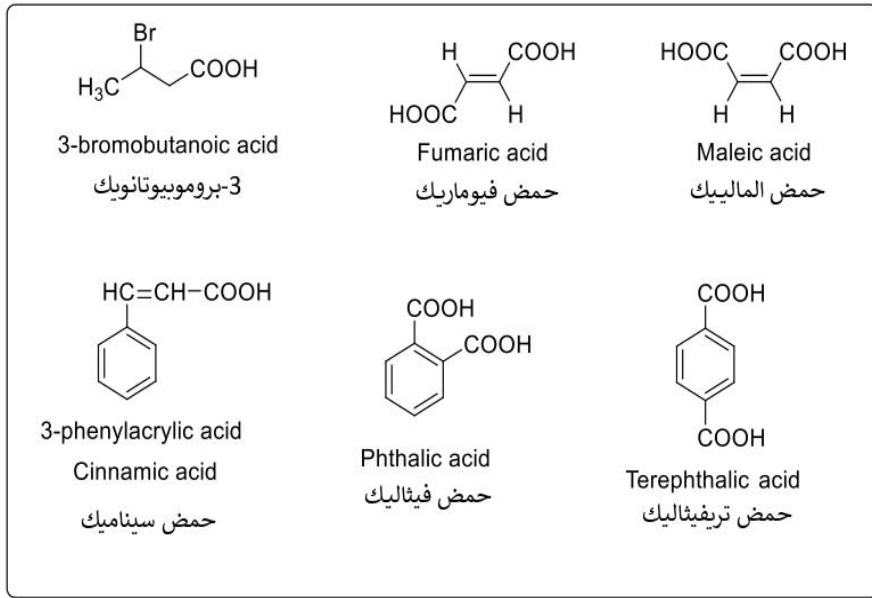
3- أحماض ثلاثية الكربوكسيل Tricarboxylic acid

وهي التي تحتوي على ثلاث مجموعة كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية.



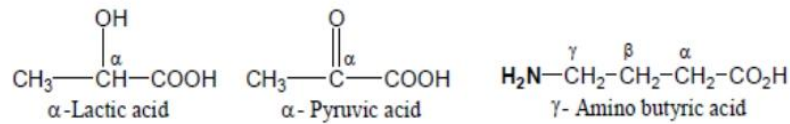
ثانياً: حسب نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل

- أحماض كربوكسيلية أليفاتية (مشبعة و غير مشبعة)
- أحماض كربوكسيلية أروماتية

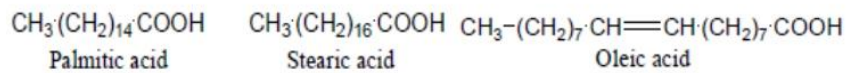


ثالثاً: حسب نوع المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها

أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا.

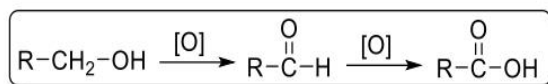


ملاحظة: تُعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت



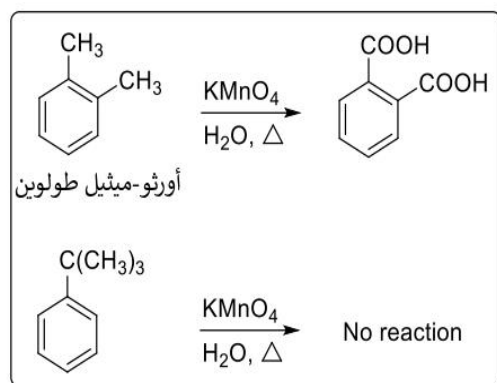
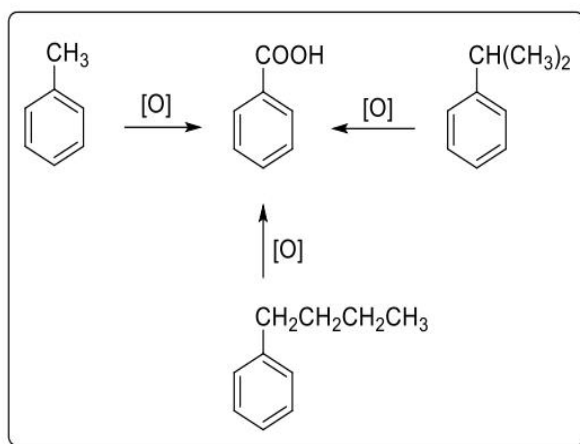
طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية

1- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات



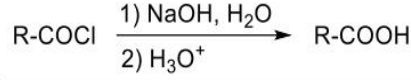
2- أكسدة الألكيل بنزين

يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجنات البوتاسيوم في وسط قاعدي.



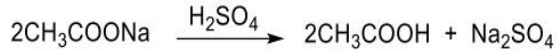
في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة Benzylic carbon شرط وجود ذرة هيدروجين بنزيلية وهذا غير متوفر في مجموعة t-Butyle

3- أكسدة كلوريدات الأحماض



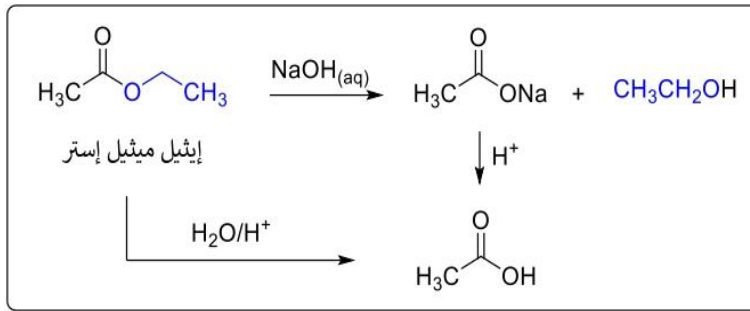
4- من أملاح الأحماض

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية البسيطة بإضافة حمض الكبريتيك إلى الملح لحمض، ثم يقطر المخلوط ، وتحضر الأحماض الكبيرة بإضافة حمض الكبريتيك إلى محلول مائي للملح ثم يستخلص الحمض بمذيب عضوي مثل ايثيل ايثر أو مذيب آخر.

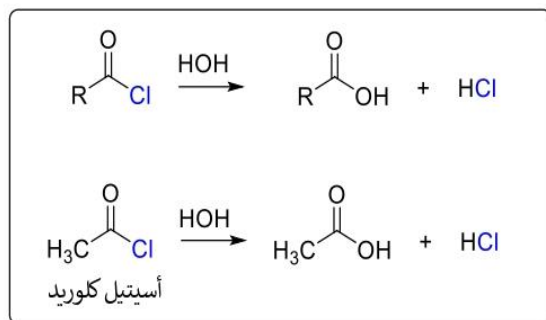


5- تميؤ الإسترات

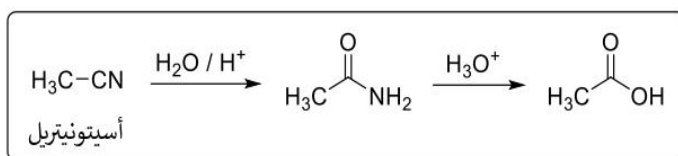
عند غليان استر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي لحمض ونجد أنه عند معالجته بحمض HCl مخفف يعطي الحمض الكربوكسيلي. جدير بالذكر هنا أن الزيوت والدهون تعتبر إسترات للأحماض الدهنية ومن تمّ يمكن تحضير الأحماض الدهنية من تميؤ الدهون.



6- التحلل المائي لكلوريدات الأحماض وانهيدريدات الأحماض



7- إماهة النيتريلات



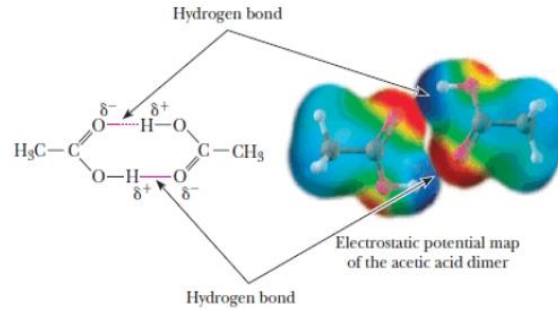
الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية

1- الحالة الفيزيائية:

الأحماض التي تحتوي على ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون تكون سوائل خفيفة، أما التي تحتوي على خمس إلى تسع ذرات كربون تكون سوائل ثقيلة، بينما الأحماض التي تتكون من عشر ذرات كربون فأكثر تكون في الحالة الصلبة.

2- درجة الغليان:

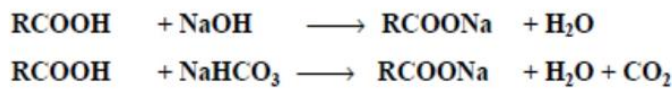
بسبب القطبية العالية لجزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها تكون ذات درجات غليان عالية جداً حيث تكون جزئ يعرف بالجزء المضاعف dimer وهو عبارة عن ترابط جزيئين من جزيئات الأحماض الكربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح كأنها جزئ واحد.



3- الذوبانية:

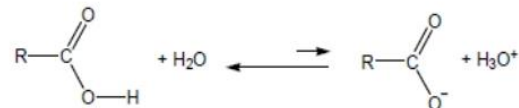
الأحماض الكربوكسيلية الأربع الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء. تقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء.

تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطي أملاح الصوديوم.



الخواص الكيميائية للأحماض الكربوكسيلية

1- الحامضية: تصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء.

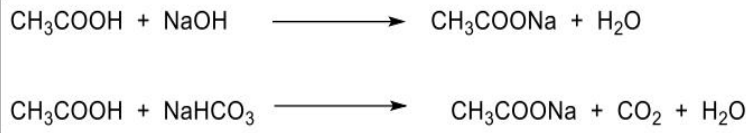


تزداد قوة الحامضية بوجود المجموعات الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة

الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الأكسجين تسحب إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون.

تقل الحامضية بوجود المجموعات المعطية للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين.

2- تفاعل تكوين الأملاح: تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات وكربونات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذائبة في الماء.

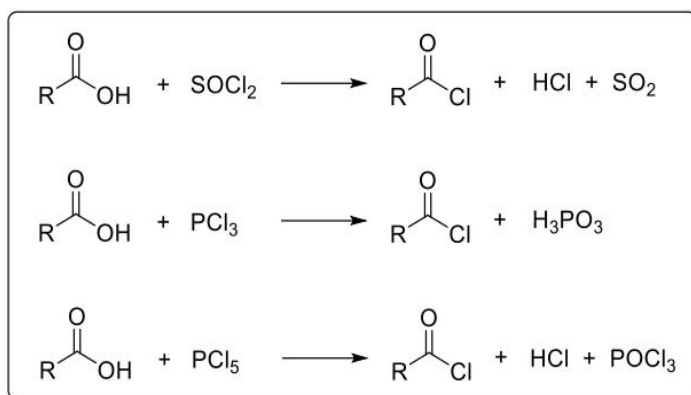


يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الأحماض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء أيضاً وذلك لأن الفينولات لا تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم (معدا Nitrophenol) والكحولات التي لا تذوب في الماء لا تتفاعل مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم. ولأملاح الأحماض الكربوكسيلية أهمية كبيرة حيث يمكن تحضير الألكان المقابل بتسخينها مع الجير الصودي (NaOH/CaO).

3- تفاعلات الإستبدال

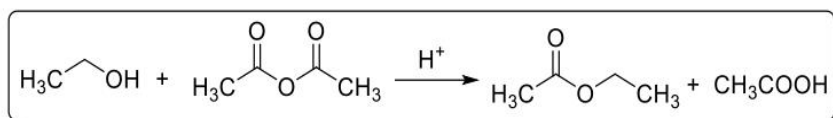
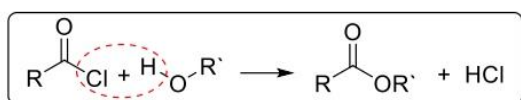
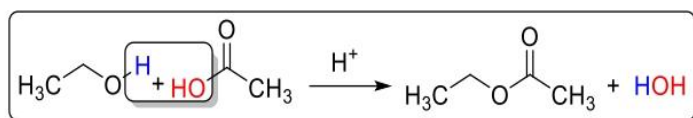
• تكوين كلوريدات الحمض: وذلك بتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع

عدة كواشف مثل SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5



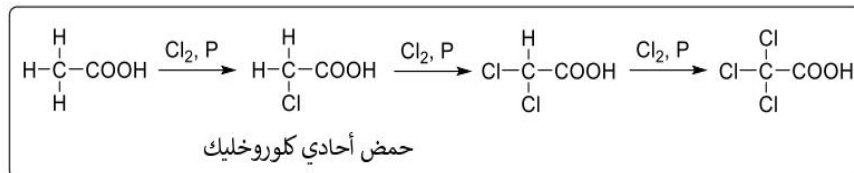
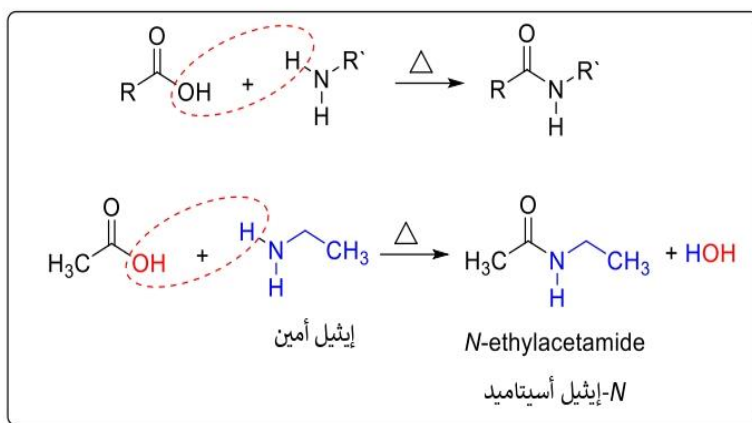
وعادة ما يفضل استخدام Thionyl Chloride SOCl_2 لسهولة التخلص من النواتج الجانبية الغازية مثل HCl , SO_2

- **تكوين الإسترات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو HCl الغازي لتعطي أسترات، والأسترات هي مركبات أغلبها روائح محببة وعادة ما تستخدم كمنكهات في كثير من أنواع العصائر المختلفة.



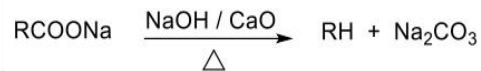
وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك أو سحب الإستر المتكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات.

- **تكوين الأميدات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأمينات Reaction with Ammonia or Amines حيث تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع النشادر لتعطي أملاح امونيوم في المرحلة الأولى التي تعطي اميدات عند تسخينها.



4- تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل:

- نزع مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض: بتسخينها مع الجير الصودي تم شرحها سابقا في تحضير الألكانات.

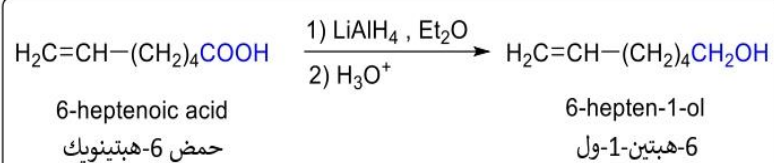


- التحليل الكهربائي - تفاعل كولب: تتحلل أملاح الأحماض الكربوكسيلية تحللاً كهربياً لتعطي الكانات بهيكل كربوني أكبر.



5- إختزال مجموعة الكربوكسيل

يتم إختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام LiAlH_4 ولا يستخدم NaBH_4 لأنه أقل حمضية من LiAlH_4 وذلك لأن الرابطة Al-H تكون أكثر قطبية من الرابطة B-H



Sources and References

133

- 1- HighBeam Encyclopedia: aromatic compound
- 2- Armit, James Wilkins; Robinson, Robert (1925). "Polynuclear heterocyclic aromatic types. Part II. Some anhydronium bases". *J. Chem. Soc. Trans.* 127: 1604-1618
- 3- Jensen, William B. (April 2009). "The circle symbol for aromaticity" (PDF). *J. Chem. Educ.* 86 (4): 423–424
Bibcode:2009JChEd..86..423J. doi:10.1021/ed086p423.
- 4- March, Jerry (1985), *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (3rd ed.), New York: Wiley, ISBN 0-471- 85472-7
- 5- "Chemical Reactivity". www2.chemistry.msu.edu. Retrieved 2015-12-25.
- 6- Rocke, A. J. (2015). "It Began with a Daydream: The 150th Anniversary of the Kekulé Benzene Structure". *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (1): 46–50.
doi:10.1002/anie.201408034. PMID 25257125.
- 7- McMurry, John (2007). *Organic Chemistry* (7th ed.). Brooks-Cole. pp. 515. ISBN 978-0-495-11258-7