

## البحث الأول

### مبادئ عامة في الكيمياء العضوية

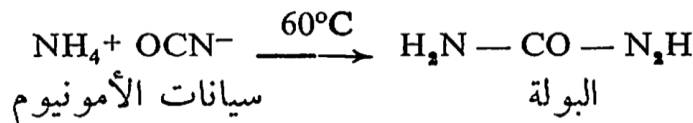
مبادئ الكيمياء العضوية – المجموعات الوظيفية – الروابط والبنية الجزيئية – الطين

#### ٥ مبادئ الكيمياء العضوية

**تعريف الكيمياء العضوية:** هي كيمياء مركبات الكربون ودراسة صيغها وخواصها وتفاعلاتها. أو هي كيمياء المركبات الحاوية على الرابطة كربون - كربون.

كان يعتقد أن المركبات العضوية تتواجد في الكائنات الحية فقط (لذلك دعيت بالعضوية Organic) وكانت تشمل المركبات المشتقة من أجسام حية مثل: الخشب، الفحم، الزيوت، العطور، الأصبغة، الأدوية ... بقي الاعتقاد سائداً بأن المركبات المستخلصة من النباتات كالسكر والصمغ والزيت ... ومن الحيوانات كالدم والبول والدهون والشحوم، لا يمكن ان تنتج إلا من الطبيعة بمساعدة قوة خفية (قوة الحياة Vital Force) وأنه لا يمكن تحضير هذه المركبات في المختبر.

ظل هذا الاعتقاد حتى عام 1828 عندما قام العالم الألماني فوهرل Wohler بتسخين سيانات الأمونيوم (المحضرة من تفاعل سيانات الفضة مع كلوريد الأمونيوم) فنشكلت معه بالصدفة بلورات بيضاء مطابقة لمركب البولة الطبيعي.



#### – لماذا هناك العديد من المركبات العضوية؟

لأن الرابطة بين ذرات الكربون هي رابطة مشتركة وقوية نسبياً، فتستطيع ذرات الكربون تشكيل سلاسل طويلة وحلقات، ويمكن أن تتفرع، ويمكن لذرة الكربون أن ترتبط مع جميع عناصر الجدول الدوري تقريباً.

#### – بماذا تتميز معظم المركبات العضوية؟

معظم المركبات العضوية والتي تحوي على روابط مشتركة على الأغلب، تتميز بـ

1. درجات انصهار وجليان منخفضة نسبياً، وقابلة للتطاير.
2. تذوب في المحلات العضوية ولا تذوب في الماء.
3. قابلة للاحتراق وغير ثابتة بالحرارة، غالباً ما تتأكسد وتتفكك في درجة حرارة أعلى من 700°C.
4. تنتظم خواص المركبات العضوية تبعاً للمجموعات الوظيفية في المركب العضوي، لكل طائفة صفات كيميائية وفيزيائية متشابهة.
5. تفاعلات هذه المركبات بطيئة وعكوسة ومعقدة وتحتاج غالباً لدرجات حرارة عالية و/أو وسائط وتعطي مزيج من النواتج (نواتج رئيسية وثنائية).
6. توجد العديد من المركبات العضوية بأشكال معقدة كالبروتينات والسكريات لأنها تستطيع تشكيل سلاسل طويلة وحلقات، ويمكن لها أن تتفرع.

#### – قارن بين المركبات العضوية واللاعضوية

على العكس من ذلك في المركبات اللاعضوية والتي تحوي على روابط شاردية على الأغلب، تتميز بـ

- درجات انصهار وغليان مرتفعة نسبياً ولذلك فهي غير متطايرة.
- تذوب في الماء ولا تذوب في المحلات العضوية.
- غير قابلة للاحتراق.
- تفاعلات هذه المركبات سريعة وبسيطة وبتجاه واحد.
- تتسم المركبات اللاعضوية بالبساطة والروابط بين العناصر الواحد نادرة.

## المجموعات الوظيفية

ارتباط ذرة الكربون بذرات أخرى (مثل N و O و S والهالوجينات) ضمن بنية المركب العضوي تدعى بالمجموعة الوظيفية **Functional groups** وهي مهمة لأسباب عديدة منها: - تقسم المركبات العضوية إلى اصناف - جميع المركبات العضوية الحاوية على نفس المجموعة الوظيفية تخضع لنفس النوع من التفاعلات الكيميائية - تسمى المركبات العضوية تبعاً لمجموعتها الوظيفية. سنهتم حالياً بالتعرف على أنواع أهم المجموعات الوظيفية فقط وسيتم شرح كل مجموعة وظيفية في ابحاث لاحقة.

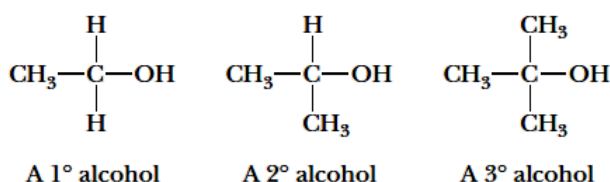
### (A) الكحولات (الأغوال) Alcohols

المجموعة الوظيفية للكحول هي الهيدروكسيل **hydroxyl (-OH)** مرتبطة بذرة كربون رباعية وجوه (كربون له أربع روابط احادية). يمكن تمثيل صيغ الكحول وفق صيغ مختصرة. كما في الشكل التالي:



المجموعة الوظيفية (كحول) Ethanol (كحول) صيغ مختصرة للإيثانول

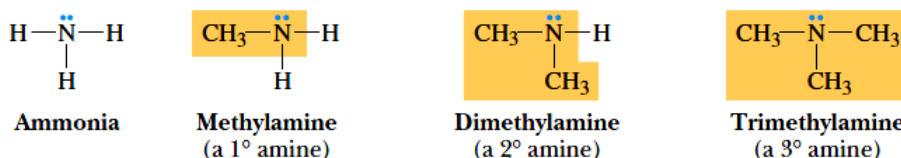
تصنف الكحولات إلى أولية ( $1^\circ$ ) **primary** أو ثانوية ( $2^\circ$ ) **secondary** أو ثالثة ( $3^\circ$ ) **tertiary** وذلك حسب عدد ذرات الكربون المرتبطة بذرة الكربون المجاورة للمجموعة الوظيفية (C-OH).



**تمرين:** ارسم صيغ تفصيلية ومختصرة لجزيئات الكحول  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  و  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  وفق جميع الاحتمالات، ثم صنف هذه الجزيئات إلى كحولات أولية أو ثانوية أو ثالثة.

### (B) الأمينات Amines

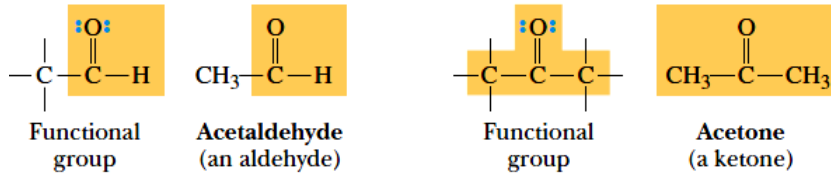
المجموعة الوظيفية للأمينات هي مجموعة الأمينو **amino** وهي ذرة نتروجين مرتبطة بذرة كربون واحدة أو اثنتين أو ثلاث، في الأمينات الأولية ( $1^\circ$ ) ذرة النتروجين مرتبطة بذرة كربون واحدة، بينما في الأمينات الثانوية ( $2^\circ$ ) ذرة النتروجين مرتبطة بذرتي كربون والأمينات الثالثة ( $3^\circ$ ) تكون مرتبطة بثلاث، كما في الأمثلة التالية:



**تمرين:** ارسم صيغتين مختصرتين لجزيئات الأمين  $C_3H_9N$  وفق أمينات أولية.

### (C) الأدهيدات والكتونات Aldehydes and Ketones

المجموعة الوظيفية لكل من الأدهيدات والكتونات هي  $(C=O)$  مجموعة الكربونيل **carbonyl**. مركب الفورم أدهيد هو أبسط الأدهيدات فترتبط مجموعة الكربونيل فيه بذرتي هيدروجين  $CH_2O$ ، بينما باقي الالدهيدات ترتبط فيها بذرة هيدروجين واحدة، يمكن كتابة الأدهيدات كصيغة مختصرة كـ  $-CH=O$  أو  $-CHO$ . الكيتونات ترتبط مجموعة الكربونيل فيه بذرتي كربون.



**تمرين:** ارسم صيغتين مختصرتين لأدهيدين لهما الصيغة المجملية  $C_4H_8O$ .

**تمرين:** ارسم صيغتين مختصرتين لكيتونين لهما الصيغة المجملية  $C_5H_{10}O$ .

### (D) الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Acids

المجموعة الوظيفية للحموض الكربوكسيلية هي  $(-COOH)$  الكربوكسيل = كربونيل + هيدروكسيل

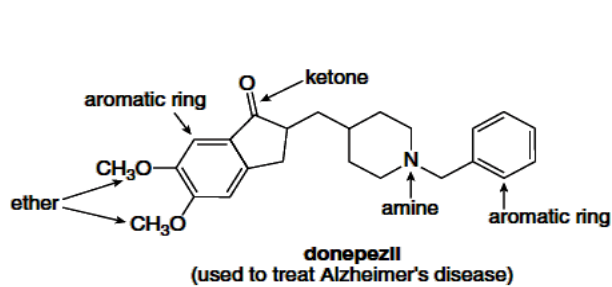
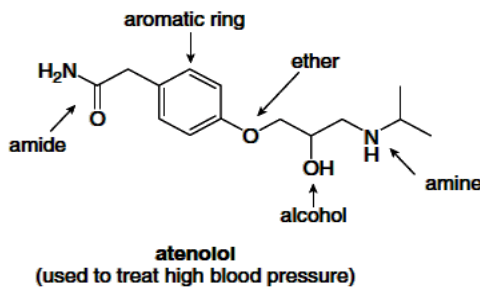
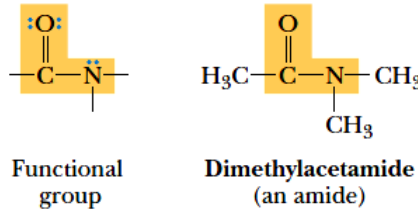
### (E) الأسترات Esters

الأسترات مشتقة من الحموض الكربوكسيلية استبدل فيها ذرة الهيدروجين بذرة كربون  $(-COO-)$



### (F) الأميدات Amides

الأميدات مشتقة من الحموض الكربوكسيلية استبدل فيها الهيدروكسيل  $-OH$  بالأمين  $(-CON-)$

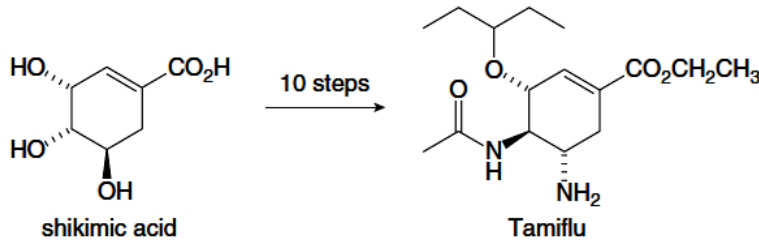


أمثلة:

**تمرين:** ارسم صيغة مختصرة لحمض كربوكسيلي له الصيغة المجملية  $C_3H_6O_2$  والصيغة  $C_4H_8O_2$ .

**تمرين:** ارسم صيغة مختصرة لأستر له الصيغة المجملية  $C_4H_8O_2$ .

**تمرين:** مركب Tamiflu من أكثر الأدوية المضادة للفيروسات استخداماً. يتم تحضيره انطلاقاً من shikimic acid. حدد المجموعات الوظيفية في كل من Tamiflu و shikimic acid.



## U البنية الحزئية

تهتم الكيمياء العضوية بعدد كبير من المركبات التي تتكون من عدد محدد من العناصر كالكربون والهيدروجين والأكسجين والهالوجينات والكبريت..... ويكون الكربون حجر الأساس لتلك المركبات.

لماذا يتركز هذا النوع من المركبات على عنصر واحد هو الكربون من بين العناصر المعروفة؟

1. التركيب الإلكتروني الفريد للكربون فهو يمتلك أربعة إلكترونات سطحية، وحتى يشكل رابطة شاردية يجب أن يخسر أو يكسب أربعة إلكترونات، لكن ذلك يتطلب لطاقة عالية جداً، لذلك فإن إلكتروناته تفضل تشكيل رابطة مشتركة وهي روابط قوية وثابتة.

2. صغر حجم ذرة الكربون تعطي مركبات فيها الرابطة كربون - كربون ثابتة، في حين تكون هذه الروابط أقل ثباتاً في مركبات عناصر أخرى كالسيليكون والفسفور.

## – الكهرسلبية Electronegativity

الكهرسلبية هي قدرة ذرة ما لجذب الإلكترونات نحوها في الرابطة الكيميائية. تزداد الكهرسلبية في الصف الواحد من صفوف الجدول الدوري بازدياد الشحنة النووية الفعالة (ازدياد عدد البروتونات). تنقص الكهرسلبية في العمود الواحد بازدياد قطر الذرة ويعد الفلور أشد العناصر كهرسلبية.

1A											
H											
2.2	2A						3A	4A	5A	6A	7A
Li	Be						B	C	N	O	F
1.0	1.6						1.8	2.5	3.0	3.4	4.0
Na	Mg						Si	P	S	Cl	
0.9	1.3						1.9	2.2	2.6	3.2	
K										Br	
0.8										3.0	
										I	
										2.7	

(أرقام الكهرسلبية في الشكل ليست للحفظ فقط مواقع الذرات بعضها لبعض).

**تمرين:** رتب كل مجموعة من العناصر التالية تصاعدياً حسب الكهرسلبية:

S, O, F                      |||                      N, O, C                      |||                      Na, Cl, S

## – الرابطة الكيميائية Bonding

الربط الكيميائي هو ربط ذرتين مع بعضهما البعض بترتيب ثابت مؤدياً لتشكيل المركب الكيميائي.

فالعناصر تميل للاتحاد بطريقة ما مع عناصر أخرى لتبلغ التركيب الإلكتروني لأقرب غاز خامل، ويتحقق ذلك إما بفقد أو اكتساب أو مشاركة إلكتروناتها السطحية، تقوم الذرات بمليء المدار الخارجي بالإلكترونات التكافؤ محققة الثمانية الإلكترونية (أو بنية أقرب غاز خامل).

تفضل الذرات الارتباط لأنه يفضي إلى حالة طاقة أخفض مع زيادة في الثباتية. نوع الرابطة المتشكلة يحدده موقع العناصر المرتبطة في الجدول الدوري (الكهرسلبية).

**الرابطة الشاردية:** هي الرابطة الناتجة عن انتقال كلي للإلكترون أو أكثر من ذرة إلى أخرى وتترافق عملية الانتقال بتشكيل أقطاب أو شوارد كهربائية موجبة (كاتيونات) وسالبة (أنيونات) والتي تخضع لقوة جذب كهربائي تربط بين هذه الشوارد مشكلة الجزيء المعتدل كهربائياً.

**الرابطة المشتركة:** تتشكل بمساهمة كلتا الذرتين المرتبطتين مع بعضهما البعض بحيث تقدم كل ذرة إلكترونًا، والزوج الإلكتروني الذي يربط هاتين الذرتين يمثل الرابطة المشتركة. هناك نوعين للرابطة المشتركة: **الرابطة المشتركة الصرفة (غير القطبية):** وتتشكل نتيجة المشاركة بالإلكترونات بين الذرات التي من نفس النوع مثل في الهيدروجين  $H_2$  والكلور  $Cl_2$  والأوكسجين  $O_2$ . أو حتى في روابط المركبات العضوية  $C-H$  و  $C-C$  المقاربة بالكهرسلبية (فرق الكهرسلبية  $> 0.5$ ).

**الرابطة المشتركة القطبية:** تتشكل نتيجة مشاركة الإلكترونات بين ذرتين مختلفتين بالكهرسلبية (فرق الكهرسلبية  $0.5 - 1.9$ ) وبالتالي فإن الزوج الإلكتروني المشكل للرابطة سيجذب نحو الذرة الأكثر كهرسلبية مما يشكل أقطاب جزئية. كما هو الحال في الجزيئات  $H_2O$ ،  $NH_3$ ،  $HCl$ . حيث تحمل الذرة الأشد كهرسلبية شحنة جزئية سالبة  $\delta^-$ ، بينما الذرة الأقل كهرسلبية شحنة جزئية موجبة  $\delta^+$ .

يمكن التمييز بين أنواع الروابط عن طريق الفرق في الكهرسلبية بين ذرتي الرابطة.

الفرق في الكهرسلبية بين ذرتي الرابطة	طبيعة الرابطة
أقل من 0.5	الرابطة المشتركة الصرفة
من 0.5 إلى 1.9	الرابطة المشتركة القطبية
أكبر من 1.9	رابطة شاردية

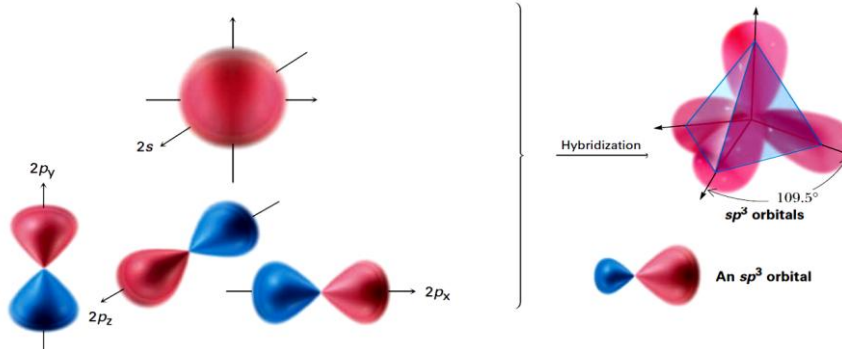
تمرين: حدد الشحنة الجزئية على الروابط المشتركة القطبية التالية:  $H-F$ ,  $B-C$ ,  $C-Li$ ,  $C-Cl$   
تمرين: ماهو نوع الرابطة الموجودة في المركبات التالية:  $F_2$ ,  $CH_4$ ,  $LiBr$ ,  $NaNH_2$ ,  $CH_3CH_3$

### – تهجين المدارات Hybridization Orbitals

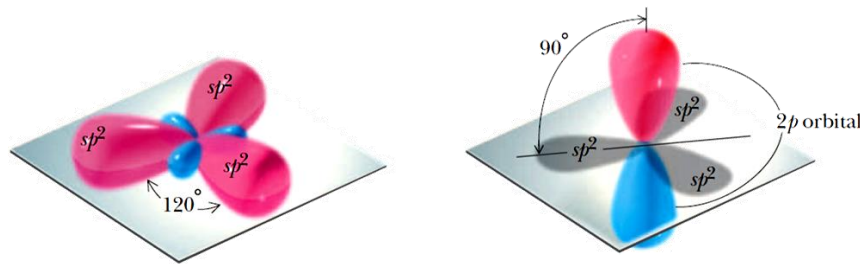
ثبت تجريبياً أن الروابط الأربعة التي تشكلها ذرة الكربون تكون متساوية (كما في  $CH_4$ )، فكيف يمكن تفسير ذلك بالرغم من أن الكربون يحوي على ثلاث مدارات p ومدار s مختلفة طاقياً؟ إن تشابه الروابط الأربعة يعود إلى امتزاج المدارات الثلاثة 2p مع المدار 2s لاعطاء أربعة مدارات هجينة.

**التهجين:** هو عملية اندماج المدارات الذرية في الطبقة التكافؤية لنفس الذرة لتشكيل مدارات جديدة متشابهة ومتكافئة فيما بينها، وعددها يساوي عدد المدارات الذرية المندمجة.

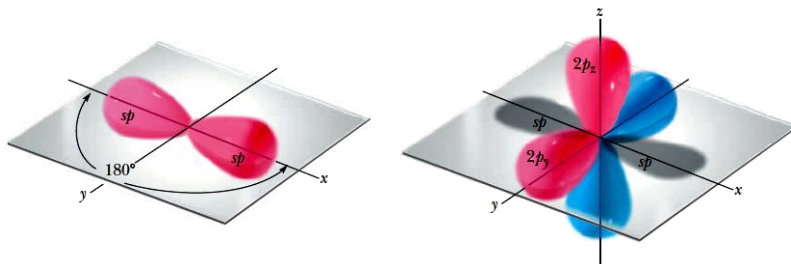
- عندما تمتزج المدارات الثلاثة (2p) مع المدار (2s) لإعطاء المدارات الأربعة الهجينة  $sp^3$ ، تتوضع المدارات حول النواة متجهة نحو رؤوس رباعي الوجوه Tetrahedron بحيث تكون المدارات متباعدة عن بعضها في الفراغ أكثر ما يمكن وتشكل زوايا قدرها  $109.5^\circ$  فيما بينها، لذا يسمى هذا النوع من التهجين الرباعي الوجوه



- قد يتفاعل مداران فقط (2p) مع مدار (2s) لإعطاء ثلاث مدارات هجينة متناظرة يرمز لها بـ  $sp^2$  تقع في مستوى واحد (مستوي مثلث) وبزوايا متبادلة  $120^\circ$ ، ويبقى مدار واحد من النوع 2p لا يشترك بالتهجين ويكون عمودياً على المدارات الثلاثة المهجنة.



- وقد يتفاعل مدار واحد فقط (2p) مع مدار (2s) لإعطاء مدارين هجينين متناظرين يرمز لها بـ  $sp$ ، تقع على استقامة واحدة (شكل خطي) وتتعامد مع المدارين الباقيين (2p) الحرين اللذين لم يشتركا في التهجين، وتكون الزاوية بين المدارين الهجينين  $180^\circ$ .

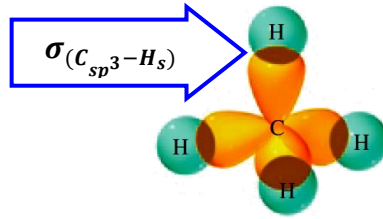


### – بنية الجزيء

يتألف الجزيء من ارتباط ذرتين أو أكثر في نظام هندسي معين، وجزيئات المركبات ذات الرابطة المشتركة تكون غالباً على شكل وحدة مستقلة مثل  $C_2H_4$ ،  $C_2H_6$ ،  $CH_4$  على عكس المركبات الشاردية.

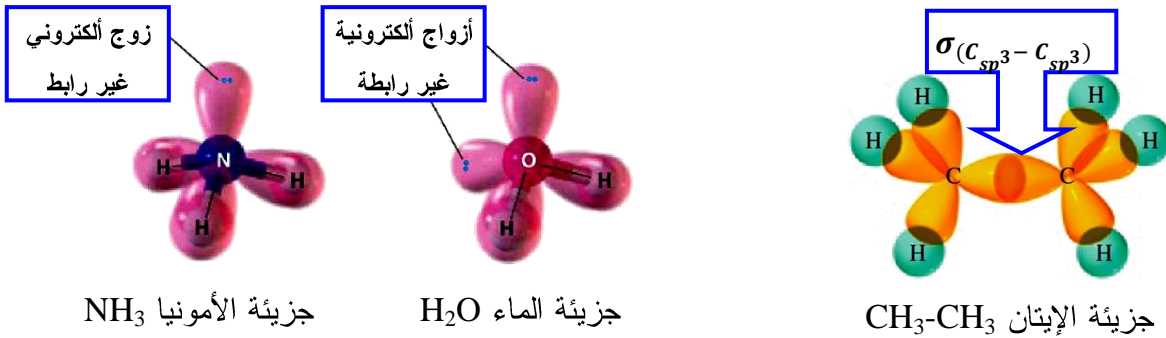
#### • تشكل الرابطة البسيطة $\sigma$ (الميثان Methane)

– تكون جزيئة الميثان على شكل رباعي وجوه منتظم تقع في مركزه ذرة الكربون وتتوضع المدارات الهجينة الأربعة  $sp^3$  باتجاه رؤوس رباعي الوجوه، وهكذا تشكل ذرات الهيدروجين رؤوس رباعي الوجوه مشكلة أربع روابط من نوع  $\sigma$  متساوية  $\sigma_{(C_{sp^3}-H_s)}$  كما الشكل التالي:



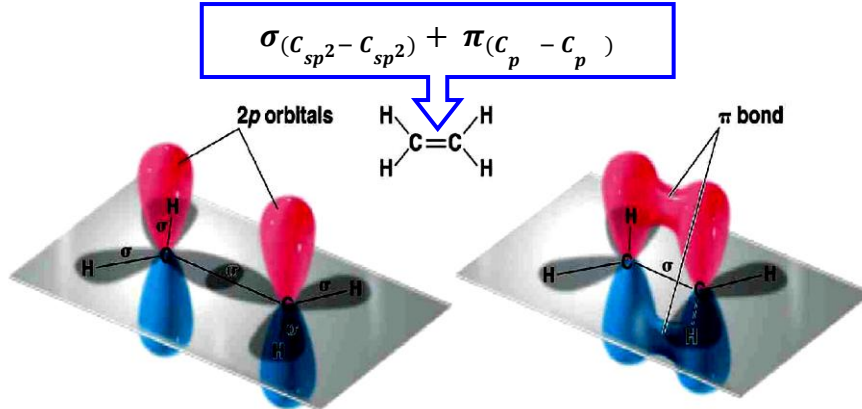
– (الإيثان Ethane) فيه يتشكل مدار جزئي من نوع  $\sigma$  بين مدارين ذريين من النوع  $sp^3$  لذرتي كربون حيث ترتبط ذرتا الكربون برابطة  $\sigma$  نتيجة تداخل مدارين من نوع  $sp^3$  بشكل رأسي  $\sigma(C_{sp^3}-C_{sp^3})$ .

– الماء والأمونيا: قد تملأ المدارات  $sp^3$  بأزواج إلكترونات غير رابطة كما في جزيئات  $H_2O$  و  $NH_3$ .

جزيئة الأمونيا  $NH_3$ جزيئة الماء  $H_2O$ جزيئة الإيثان  $CH_3-CH_3$ 

### • تشكل الرابطة $\pi$ (الإيثين Ethylene)

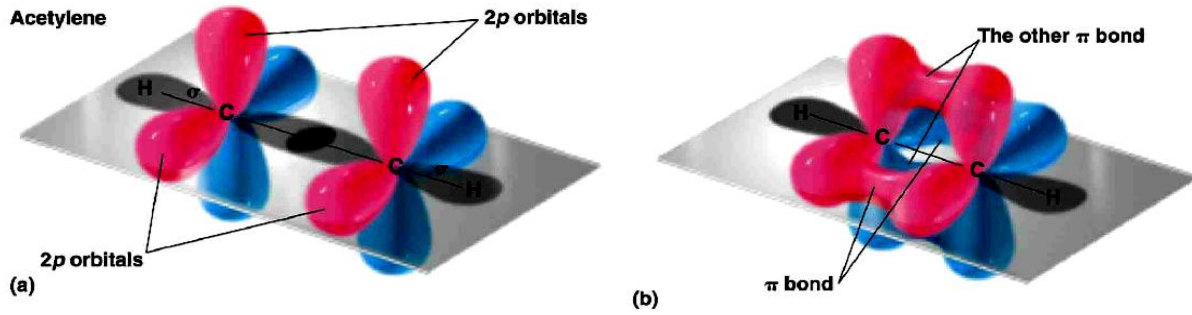
– مركب الإيثين الحاي رابطة ثنائية تملك كل ذرة كربون فيه ثلاثة مدارات من نوع  $sp^2$  في حين يبقى مدار غير هجين من نوع  $p$ . يشترك مدار من النوع  $sp^2$  لتشكيل رابطة  $\sigma$  بين ذرتي الكربون كما يشكل المداران الهجينان المتبقيان روابط  $\sigma$  مع الهيدروجين، وتقع الروابط الخمسة في مستوي واحد. أما المداران غير الهجينين من نوع  $p$  يتداخلان جانبياً وتتسأ بينهما رابطة  $\pi$  (أي أن الروابط  $\pi$  لا تدخل في التهجين) كما يظهر من الشكل:



الرابطة  $\pi$  لا تقتصر على الروابط الثنائية بين ذرتي الكربون، بل أن جميع الروابط الثنائية بين عناصر الدور الأول في الجدول الدوري مثل  $C=C$  أو  $C=O$  أو  $N=N$  تتشكل حسب نفس الطريقة.

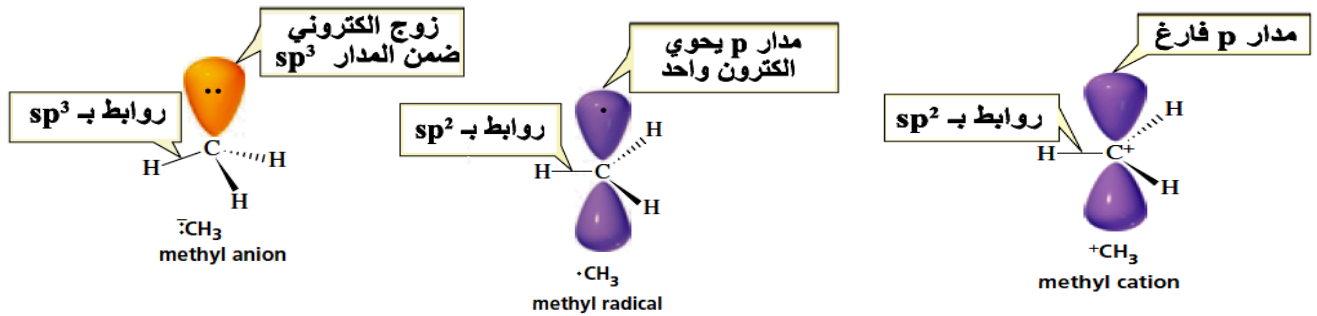
### • تشكل الرابطة الثلاثية في الاستيلين Acetylene, $H-C\equiv C-H$

الرابطة في الاستيلين ، تتشكل من خلال ربط ذرتي الكربون بالمدار  $sp$  وتتشكل الرابطة  $\sigma$  ( $\sigma(C_{sp}-C_{sp})$ ) ، وتشكل كل من ذرتي الكربون رابطة  $\sigma$  مع الهيدروجين على نفس الامتداد (زاوية  $180^\circ$ ). أما المدارات  $p$  فتتداخل جانبياً مع بعضها. فلكل ذرة كربون مدارين متعامدين  $p$  يشكلان رابطتين من النوع  $\pi$  ( $2\pi(C_p-C_p)$ ).



تتكون المدارات الجزيئية في الروابط الثلاثية بين الذرات مثل  $C\equiv N$  أو  $N\equiv N$  بشكل مشابه لما في الأستلين

• أحياناً تشكل ذرة الكربون فقط ثلاثة روابط حيث تأخذ ذرة الكربون شحنة سالبة أو موجبة كما يأتي:



متيل أنيون (كاربانيون)

متيل راديكال

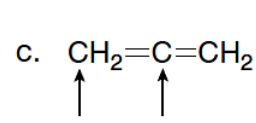
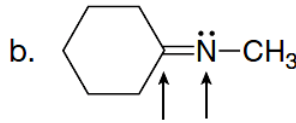
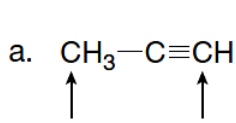
متيل كاتيون (كاربوكاتيون)

نوع تهجين أي ذرة وبالتالي شكل الجزيء يتعلق بعدد الأزواج الإلكترونية. فالأزواج الإلكترونية تتنافر مع بعضها وهي لذلك تتجه في الفراغ حول الذرة بحيث تكون أبعد ما يمكن عن بعضها ويكون التنافر في نهايته الصغرى، وذلك سواء كان الزوج الإلكتروني رابطة ( $\sigma$ ) أو غير رابطة (أزواج إلكترونية حرة) بينما الروابط  $\pi$  لا تدخل في التهجين. أي أن نمط التهجين يمكن معرفته عن طريق القاعدة التالية:

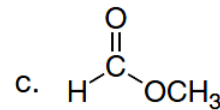
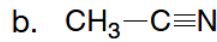
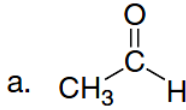
$$\text{عدد المجموعات حول الذرة} = (\text{عدد الذرات أو الروابط } \sigma) + (\text{عدد الأزواج الإلكترونية الحرة}) \leftarrow \text{نمط التهجين}$$

عدد المجموعات	نمط التهجين	زاوية الرابطة	الشكل الفراغي	مثال	صنف الرابطة
4	$sp^3$	109.5	رباعي وجوه	$CH_3CH_3$ ethane	<p>one <math>\sigma</math> bond</p> <p><math>C_{sp^3}-C_{sp^3}</math></p>
3	$sp^2$	120	مستوي مثلث	$CH_2=CH_2$ ethylene	<p>one <math>\sigma</math> bond + one <math>\pi</math> bond</p> <p><math>C_{sp^2}-C_{sp^2}</math>    <math>C_{2p}-C_{2p}</math></p>
2	$sp$	180	خطي	$HC\equiv CH$ acetylene	<p>one <math>\sigma</math> bond + two <math>\pi</math> bonds</p> <p><math>C_{sp}-C_{sp}</math>    <math>C_{2p}-C_{2p}</math> <math>C_{2p}-C_{2p}</math></p>

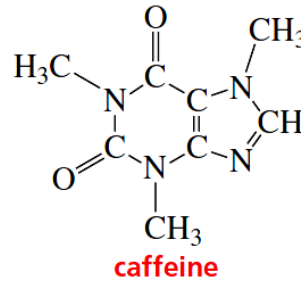
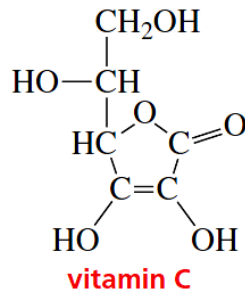
• تمرين: حدد نوع تهجين الذرات المشار إليها بالشكل:



• تمرين: صنف كل الروابط في الجزيئات التالية سيغما  $\sigma$  أم بي  $\pi$



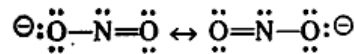
• تمرين: ماهو تهجين كل ذرة كربون من ذرات الكربون في المركبات التالية:



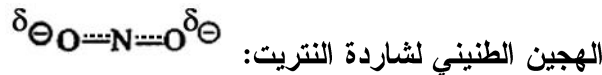
## Resonance الهجين

في جميع مناقشاتنا حتى الآن، كنا نفترض وجود تركيب كيميائي واحد ثابت للجزيء أو الشاردة، حيث إن جميع الذرات لها مدار خارجي مكتمل، ولكن يحدث أن يكون بالامكان كتابة العديد من البنى الملائمة والمحتملة للجزيئة أو الشاردة الواحدة فيقال عنها بأنها هجين طنيني لتلك البنى المحتملة.

هناك بعض الجزيئات أو الشوارد التي لا يمكن وضع صيغة إلكترونية محددة لها كشاردة النتريت  $\text{NO}_2^\ominus$  :

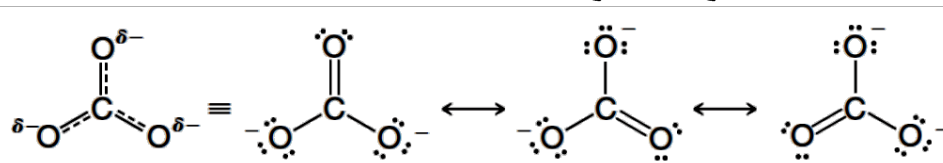


والحقيقة أن كلتا الصيغتين لا تمثل تمثيلاً حقيقياً شاردة النتريت السالبة، إنما مركب وسطي يجمع بين الصيغتين وتنتشر فيه الشحنة السالبة ما بين ذرتي الأوكسجين والروابط بين الأوكسجين والنتروجين هي من ثم ليست احادية أو ثنائية إنما وسط بينهما. لذلك فإننا مضطرون لكتابة صيغة النتريت على شكل صيغتين طنينيتين لأن صيغة النتريت وفق الهجين الطنيني التالي مع أنها تمثل الواقع لكنها تحوي على نصف رابطة ونصف شحنة سالبة.



وكذلك الأمر بالنسبة لشاردة الكربونات السالبة  $\text{CO}_3^{2\ominus}$  حيث تدل الدراسات أن الروابط C-O متساوية

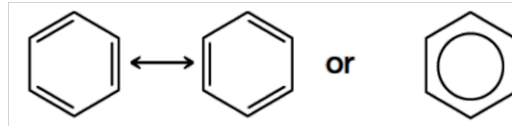
الطول، ويمكن التعبير عن ذلك بوضع عدة صيغ طنينية.



الهجين الطنيني  $\equiv$

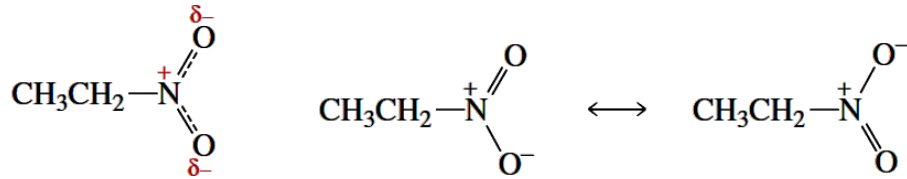
الصيغ الطنينية لشاردة الكربونات

كما أكدت الدراسات الفيزيائية للبنزن الطبيعية الطينية المتناظرة له، فبينت أن أطوال الروابط C-C متساوية وهي في حالة وسطية تقريباً بين طول الرابطة الأحادية والثنائية وهذا يعني أن الرابطة C-C في البنزن تمتاز جزئياً بخواص كل من الرابطة الثنائية والأحادية، ولا يمكن التعبير بصيغة معينة للبنزن إنما بصيغ طينية متعددة.



الصيغ الطينية للبنزن  $\equiv$  الهجين الطيني للبنزن

مثلاً تمثل مركب نيترومتان Nitroethane وفق الصيغ التالية فتتوضع شحنة جزئية سالبة على كلا ذرتي الأوكسجين.



الهجين الطيني

الصيغ الطينية للنيترومتان

إن الأوضاع المختلفة التي تمثل الحالات التي تتوضع فيها الإلكترونات أو الشحنات ضمن الجزيئة الواحدة تدعى بالطين (Resonance). ويرمز عادة بسهم ذي رأسين ( $\longleftrightarrow$ ) للإشارة الطينية الحاصلة بين تلك الأشكال. الأشكال الطينية ليست لمركبات متعددة وإنما هي رسم لنفس المركب لتوضيح أماكن توضع الإلكترونات، وكل من الأشكال الطينية مفردة لا تمثل الصيغة الصحيحة للمركب وإنما جميع الصيغ الطينية تمثل صيغة المركب. الصيغ الطينية موجودة فقط على الورق لكنها تشرح البنى المحتملة للجزيئة أو الشاردة، وهناك قواعد لرسم الصيغة الطينية تتلخص بالنقاط التالية:

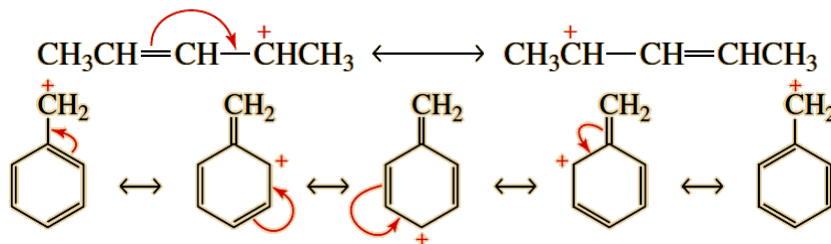
- فقط الإلكترونات تتحرك في الصيغ الطينية بينما أنوية الذرات لا تتحرك وتبقى في موضعها.
- الإلكترونات التي تستطيع التحرك هي الكترونات الرابطة  $\pi$ ، والأزواج الإلكترونية الحرة.
- العدد الكلي للإلكترونات يجب أن لا يتغير، كما أن عدد الأزواج الإلكترونية يجب أن لا يتغير.
- يمكن أن تتحرك الإلكترونات عن طريق احدى الطرق التالية:

– تحرك الكترونات الرابطة  $\pi$  باتجاه شحنة موجبة أو باتجاه رابطة  $\pi$  أخرى.

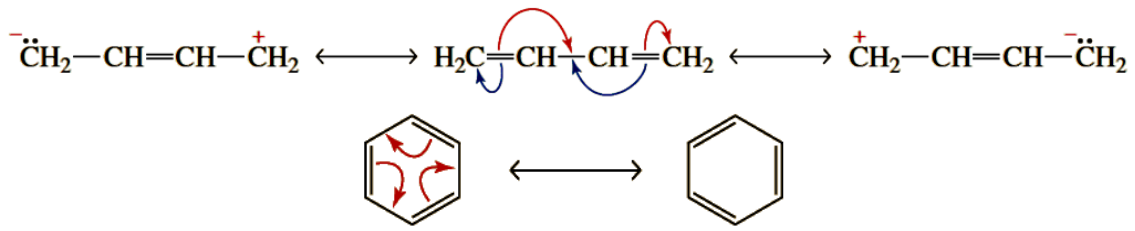
– تحرك الأزواج الإلكترونية غير الرابطة باتجاه الرابطة  $\pi$ .

– تحرك الكترون غير رابط واحد (راديكال) باتجاه الرابطة  $\pi$

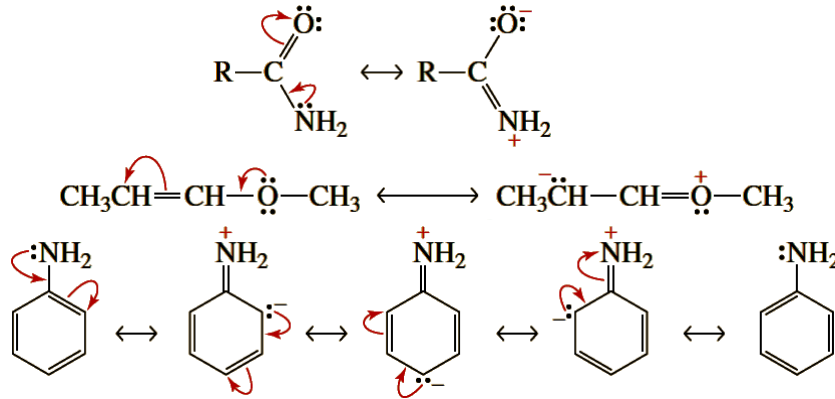
– أمثلة عن تحرك الكترونات الرابطة  $\pi$  باتجاه شحنة موجبة



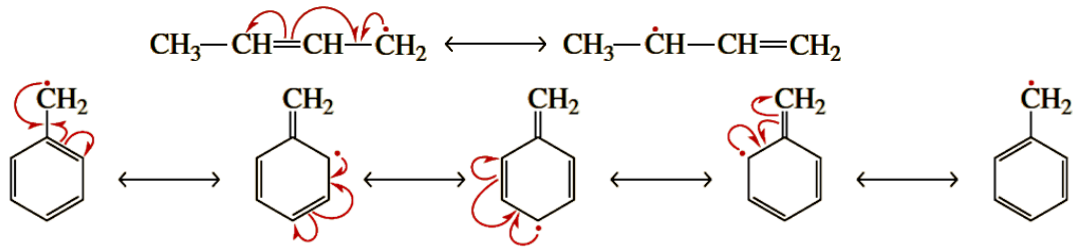
— أمثلة عن تحرك الكترولونات الرابطة  $\pi$  باتجاه رابطة  $\pi$  أخرى.



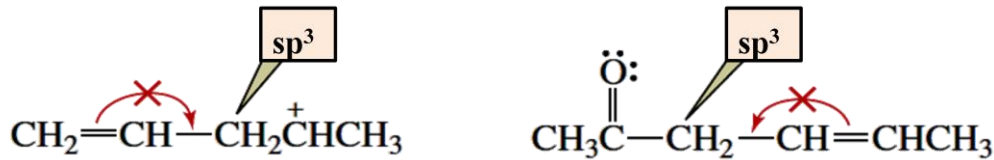
— أمثلة عن تحرك الأزواج الالكترونية غير الرابطة باتجاه الرابطة  $\pi$ .



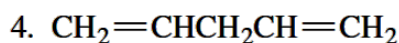
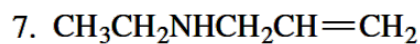
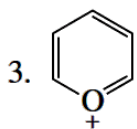
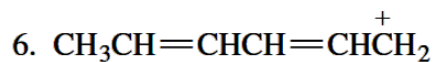
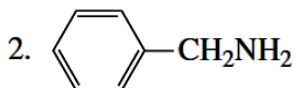
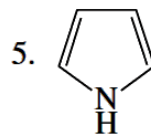
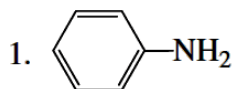
— أمثلة عن تحرك الكترولون غير رابط واحد (راديكال) باتجاه الرابطة  $\pi$ .



ملاحظة هامة: ذرات الكربون ذات التهجين  $sp^3$  لا يمكن أن تدخل في الصيغ الطنينية،



تمرين: ارسم الصيغ الطنينية للمركبات التالية:



## البحث الثاني

### Alkanes & Cycloalkanes الألكانات والألكانات الحلقية

#### ١ مقدمة

هناك العديد من المركبات العضوية التي تحتوي على عنصري الكربون والهيدروجين فقط وتدعى بالفحوم الهيدروجينية (الهيدروكربونات Hydrocarbons). وهي تقسم من حيث تركيبها إلى صنفين رئيسيين فحوم هيدروجينية أليفاتية Aliphatic وفحوم هيدروجينية عطرية (أروماتية) Aromatic. تقسم الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية كما في الجدول التالي:

الفحوم الهيدروجينية Hydrocarbons			
فحوم هيدروجينية عطرية Aromatic	فحوم هيدروجينية أليفاتية Aliphatic		
	ألكينات (أستيلينات) Alkynes	ألكينات (أوليفينات) Alkenes	ألكانات (بارافينات) Alkanes

الألكانات هي فحوم هيدروجينية لها الصيغة العامة  $C_nH_{2n+2}$  وتحتوي على ذرات كربون لها التهجين  $sp^3$  فقط وهي تدخل في تركيب معظم المشتقات النفطية (البتروولية) والعديد من المواد الكيميائية، وتفاعلاتها محدودة، وتعتبر تسمية الألكانات الأساس في تسمية المركبات العضوية.

#### ١ وجود الألكانات في الطبيعة

يعتبر الغاز الطبيعي أحد المصادر الأساسية للألكانات في الطبيعة (الغاز الطبيعي وسطياً هو 75% ميثان و 15% إيثان و 5% بروبان ونسبة قليلة من ألكانات أعلى) المصدر الآخر للألكانات هو الفحم الحجري، إذ يمكن الحصول على الألكانات البسيطة من تقطير الفحم الحجري، إلا أن نسبتها تعتبر قليلة.

يبقى النفط مصدراً مهماً للألكانات حيث يحتوي على نسبة من الألكانات تختلف باختلاف مصدره. ويقطر النفط تقطيراً مجزئاً إلى قطرات (في المصافي) من خلال التقطير التجزيئي للنفط، تعزل المركبات الأخف والأكثر تطايراً عن باقي مركبات النفط من أعلى برج التقطير، بينما المركبات الأثقل والأقل تطايراً تعزل من أسفل برج التقطير، فنحصل على الغازولين Gasoline (البنزين) والكيروسين Kerosene والديزل Diesel (المازوت) والفيول Fuel oil وزيت التزليق Lubricants oil ومن أسفل برج التقطير نحصل على الزفت Asphalt. والجدول التالي يوضح أهم المشتقات النفطية والمجال الحراري لتقطيرها:

مجال التقطير °C	التركيب (عدد ذرات الكربون)	القطرات
< 20	$C_1-C_4$	Natural Gas
20-200	$C_5-C_8$	Gasoline
175-275	$C_{10}-C_{16}$	Kerosene
250-400	$C_{15}-C_{20}$	Fuel or Diesel oil
> 300	$C_{18}-C_{22}$	Lubricants oil
Nonvolatile	$C_{20} <$	Asphalt

## التماكب Isomerism

تتميز المركبات العضوية بكثرة مركباتها، وكثير من هذه المركبات صيغ مجملة متشابهة وبنى تفصيلية مختلفة، **المماكبات Isomers**: هي المركبات التي لها صيغ مجملة متطابقة وبنى تفصيلية مختلفة وبالتالي خواص مختلفة. تبعاً لذلك التركيب يمكن أن نميز نوعين رئيسيين من التماكب:

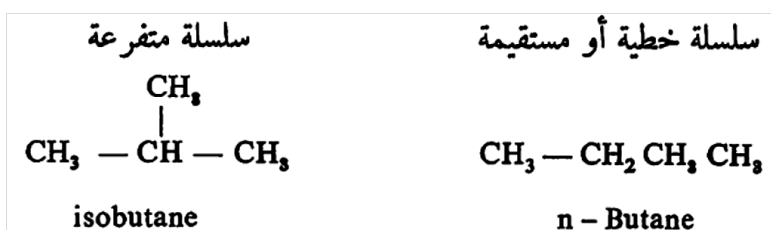
(i) **التماكب البنوي Constitutional isomerism** وينشأ عن الفرق في ترتيب الذرات ضمن الجزيئة مما ينتج عنه مركبات مختلفة في خواصها.

(ii) **التماكب الفراغي Stereoisomerism** عندما يكون للجزيئة نفس الصيغة البنوية من حيث ارتباط ذراتها ولكنها تختلف عن بعضها في ترتيب تلك الذرات في الفراغ.

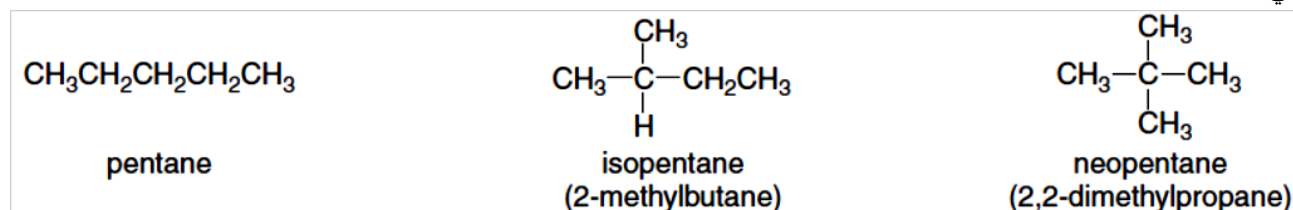
سوف نستعرض التماكب الفراغي في بحث لاحق. بينما يعتمد التماكب البنوي على طبيعة ارتباط الذرات في الجزيئة مما ينشأ عنه أنواع مختلفة: (A) تماكب هيكلي، (B) تماكب موضعي، (C) تماكب وظيفي.

### (A) التماكب الهيكلي (السلسلي) Skeletal Isomers

في هذا التماكب تكون فيه طبيعة السلسلة مختلفة من مماكب لآخر، أبسط مثال على هذا التماكب هو الفحم الهيدروجيني الحاوي على أربعة ذرات من الكربون (البوتان  $C_4H_{10}$ ) حيث يوجد مركبان يمتلكان نفس الصيغة المجملة:

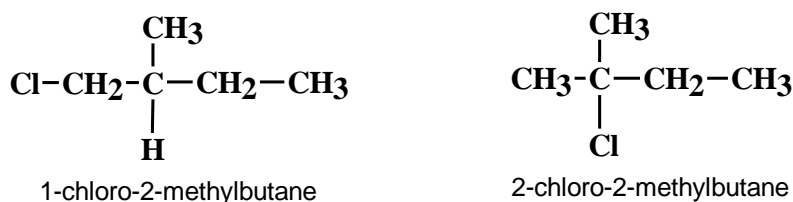


وكذلك الأمر بالنسبة للبنتان  $C_5H_{12}$  حيث يوجد له ثلاثة مماكبات هيكلية تتوضع فيها ذرات الكربون الخمسة في أشكال مختلفة، ويزداد عدد المماكبات الهيكلية بازدياد عدد ذرات الكربون.

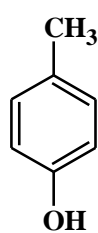
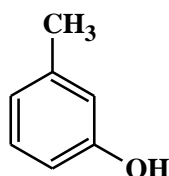
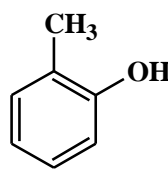


### (B) التماكب الموضعي Position Isomers

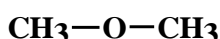
يكون للمتماكبات في هذه الحالة سلاسل كربونية متشابهة ولكن تختلف في الموقع الذي تحتله ذرة أو مجموعة على تلك السلسلة، فمثلاً تمثل الصيغة  $C_5H_{11}Cl$  المماكبات التالية:



لمركبات البنزن ثنائية التبادل مماكبات موضعية مختلفة تبعاً لموقع تلك المجموعات الوظيفية بعضها لبعض فمركب كريزول Cresol (هيدروكسي متيل بنزن) يمكن كتابته وفق احتمالات ثلاثة:

*p*-cresol*m*-cresol*o*-cresol**(C) التماكب الوظيفي Functional Isomers**

تختلف المماكبات في هذه الحالة بعضها عن بعض باختلاف المجموعة الوظيفية، وتبعاً لذلك فغن تلك المماكبات خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة. فمثلاً يمتلك الكحول الإيثيلي وثنائي ميثيل إثير الصيغة الجملية  $(C_2H_6O)$  ولكن لكل منهما صيغة تفصيلية ومجموعة فعالة مختلفة.

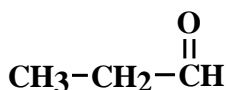


dimethyl ether

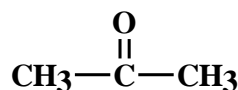


ethanol

كذلك فإن للأسيتون والبروبانال نفس الصيغة الجملية  $(C_3H_6O)$  ولكن لكل منهما مجموعة وظيفية مختلفة.



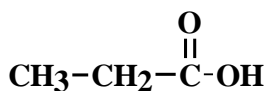
propanal



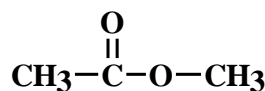
acetone

كما أن لحمض البروبيونيك ولـمـثـيل اسيتات نفس الصيغة الجملية  $(C_2H_6O_2)$  لكن المركب الأول هو حمض

كربوكسيللي بينما المركب الثاني أستر (خلات الميثيل)



propionic acid



methyl acetate

**تمرين:** ارسم بنية خمسة مماكبات هيكلية للصيغة الجملية  $C_6H_{14}$

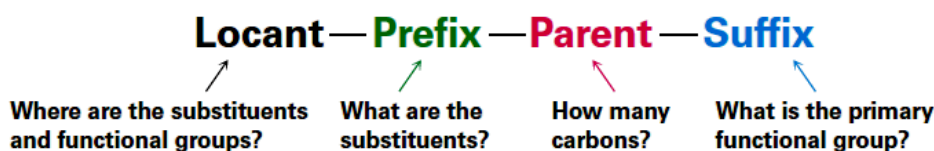
**تمرين:** ارسم بنية مـمـاـكـبـين لـاسـتـر ذـو الصيغة الجملية  $C_5H_{10}O_2$

**تمرين:** ارسم بنية مماكبات لكحولات ذات الصيغة الجملية  $C_3H_8O$

**٥ تسمية الألكانات Nomenclature**

إن العدد المتزايد من المركبات العضوية أظهر ضرورة ملحة في وضع قواعد لتسمية تلك المركبات. وضعت قواعد تسمية المركبات الكيميائية من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) International Union of Pure and Applied Chemistry منذ عام 1957 وعدلت من خلال مؤتمرات هذا الاتحاد. وتحدد هذه القواعد بنية المركب وتدل على بنية جزيئة واحدة منه.

يقسم اسم المركب العضوي إلى ثلاث أقسام هي البادئة prefix الاسم الأم parent name واللاحقة suffix يدل الاسم الأم لعدد ذرات الكربون لأطول سلسلة كربونية في المركب، بينما تدل اللاحقة لنوع المجموعة الوظيفية في هذا المركب، بينما البادئة تدل على نوع وموضع وعدد المتبادلات أو المرتبطات على السلسلة الكربونية.



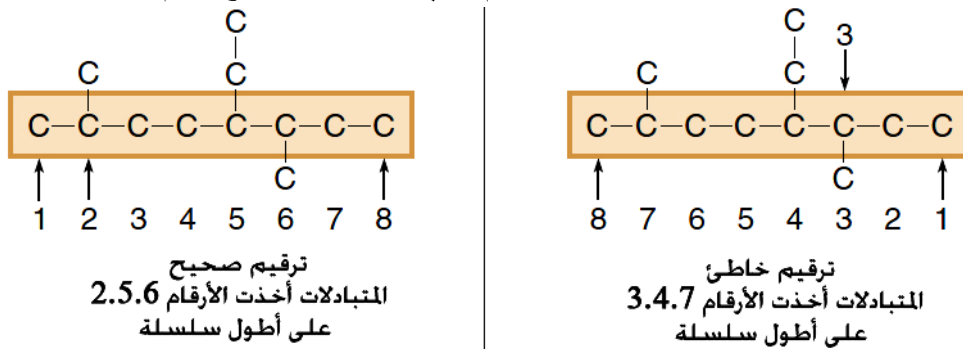
لتسمية الألكانات نستخدم قواعد التسمية الدولية التالية وفق التسلسل التالي:

- (1) تنتقى السلسلة الكربونية الأطول وتعتبر أساساً في التسمية (الاسم الأم) وتسمى الألكانات باسم يشير في مقطعة الأول إلى عدد ذرات الكربون يتضمن اللاحقة (-ane - أن).

Number of carbons (n)	Name	Formula (C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> )	Number of carbons (n)	Name	Formula (C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> )
1	Methane	CH <sub>4</sub>	9	Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
2	Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10	Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
3	Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11	Undecane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
4	Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	12	Dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
5	Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	13	Tridecane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
6	Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	20	Icosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
7	Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	30	triacontane	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>
8	Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>			

(2) ترقم السلسلة الأطول بحيث تأخذ المجموعات المرتبطة بالسلسلة أرقاماً أصغر تبعاً لموقعها.

بمعنى آخر عندما يكون للمركب اسمان محتملان فإننا نختار الاسم الذي يكون فيه مجموع أرقام المتبادلات أصغرياً.

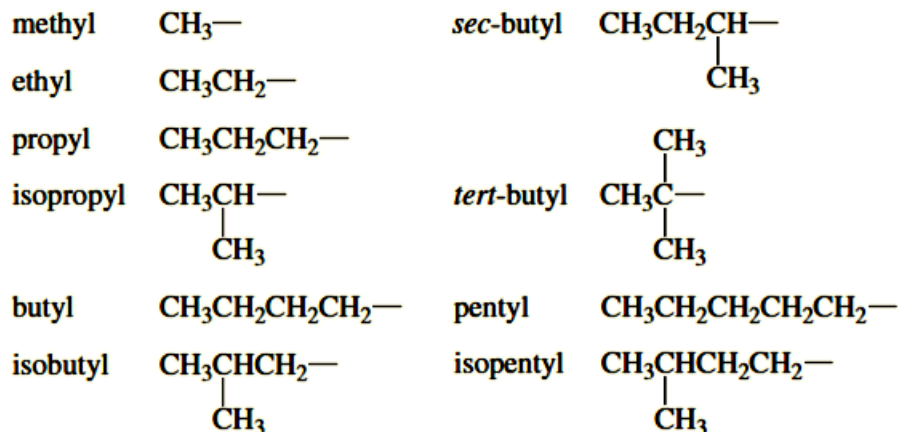


(3) تسمى المتبادلات الكربونية باسم المجموعات الألكيلية Alkyl Group، ويرمز لها بـ R وتشتق

اسمائها من الألكانات المطابقة باستبدال اللاحقة (-ane - أن) بالنهاية (-yl - يل).

فعند ارتباط متبادل -CH<sub>3</sub> بالسلسلة الكربونية يدعى هذا المتبادل بالمثيل methyl (مشتق من methane) وهكذا...

وفيما يلي بعض المجموعات الألكيلية الشائعة وصيغتها:

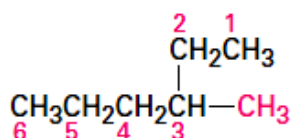


(4) إذا وقع متبادلان متماثلان عند نفس ذرة الكربون فإنهما يحملان نفس الرقم ويذكر في التسمية مقطع في السابقة يشير لعدد المجموعات المكررة ونوعها.

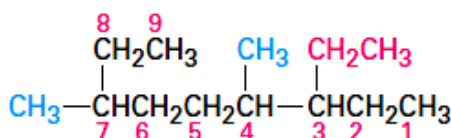
فمثلاً: — تدل (di-) على مجموعتين أو ثنائي. — تدل (tri-) على ثلاث مجموعات أو ثلاثي. — تدل

(tetra-) على أربع مجموعات أو رباعي. — تدل (penta-) على خمس مجموعات أو خماسي وهكذا.....

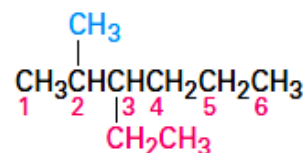
في حال وجود جذور ألكيلية مختلفة ترتب في التسمية حسب الترتيب الهجائي باللغة اللاتينية. أمثلة:



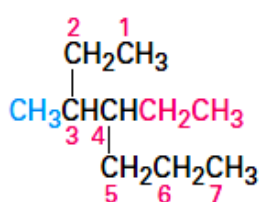
3-Methylhexane



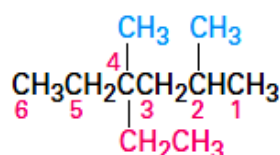
3-Ethyl-4,7-dimethylnonane



3-Ethyl-2-methylhexane



4-Ethyl-3-methylheptane



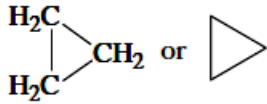
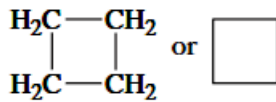
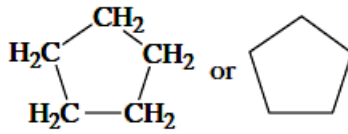
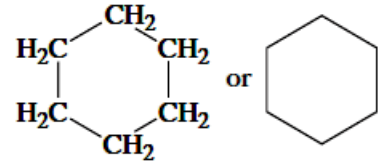
4-Ethyl-2,4-dimethylhexane

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array}$ <p><b>2-Methylpropane</b></p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \end{array}$ <p><b>2-Methylpentane</b></p>	
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>3-Ethyl-5-methylheptane</b></p>	$\begin{array}{c} 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>2,4-Dimethylhexane</b></p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array}$ <p><b>2-Methylpropane</b></p>
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>4-Ethyl-2,2-dimethylhexane</b></p>	$\begin{array}{c} 6 \quad 7 \\   \quad   \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array}$ <p><b>2-Methyl-4-(1-methylethyl)heptane or 4-Isopropyl-2-methylheptane</b></p>	

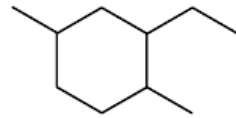
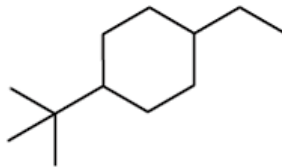
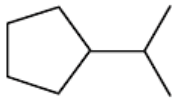
## ٥ الألكانات الحلقية Cycloalkanes

الألكانات الحلقية هي فحوم هيدروجينية تكون فيها سلاسل الكربون على شكل حلقات، الحلقات الخماسية

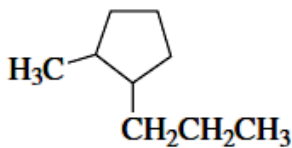
(cyclopentanes) والحلقات السداسية (cyclohexanes) الأكثر تواجداً في الطبيعة.

Cyclopropane  
 $\text{C}_3\text{H}_6$ Cyclobutane  
 $\text{C}_4\text{H}_8$ Cyclopentane  
 $\text{C}_5\text{H}_{10}$ Cyclohexane  
 $\text{C}_6\text{H}_{12}$ 

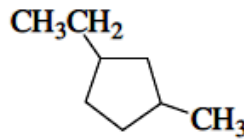
لتسمية الألكانات الحلقية cycloalkane توضع سابقة cyclo- أمام عدد ذرات كربون الحلقة، إذا حوى المركب على متبادلات فإنها ترقم على الحلقة بحيث تأخذ أرقاماً أصغرية، في حال وجود متبادلات مختلفة ترتب في التسمية حسب الترتيب الهجائي باللغة اللاتينية.

isopropylcyclopentane    1-*tert*butyl-4-ethylcyclohexane    2-ethyl-1,4-dimethylcyclohexane

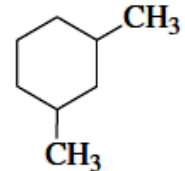
نقوم بإعطاء أصغر رقم لموقع المتبادل الثاني، في حال وجود مستبدلين يعطى الرقم الأصغر للمستبدلات بحسب الأحرف الأبجدية، في حال كان عدد ذرات الكربون في الحلقة أكثر فالمركب حلقي. أما إذا كان عدد ذرات الكربون في السلسلة أكثر فتسمى الحلقة على أنها متبادل.



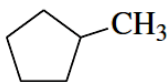
1-methyl-2-propylcyclopentane



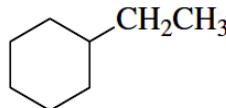
1-ethyl-3-methylcyclopentane



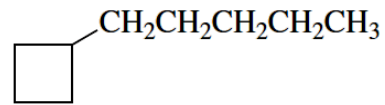
1,3-dimethylcyclohexane



methylcyclopentane

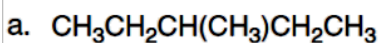


ethylcyclohexane

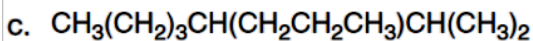
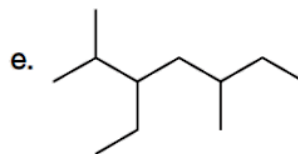
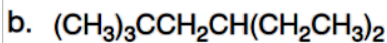


1-cyclobutylpentane

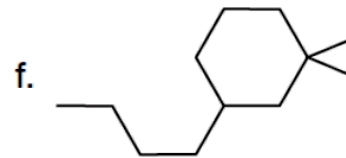
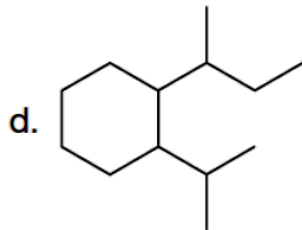
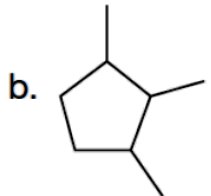
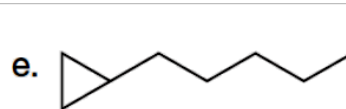
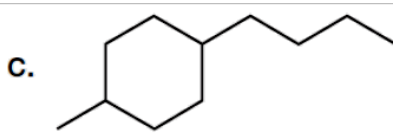
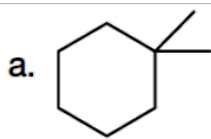
تمرين: أعط تسمية نظامية حسب IUPAC للمركبات التالية:



f.



تمرين: أعط تسمية نظامية حسب IUPAC للمركبات التالية:



تمرين: ارسم بنية كل من المركبات التالية:

a. 3-methylhexane

c. 3,5,5-trimethyloctane

e. 3-ethyl-5-isobutylnonane

b. 3,3-dimethylpentane

d. 3-ethyl-4-methylhexane

تمرين: ارسم بنية كل من الألكانات الحلقية التالية:

a. 1,2-dimethylcyclobutane

d. 1-sec-butyl-3-isopropylcyclopentane

b. 1,1,2-trimethylcyclopropane

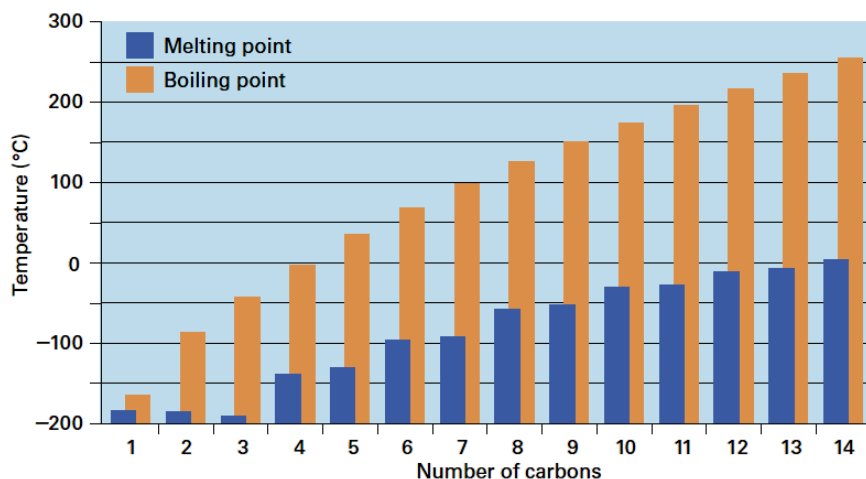
e. 1,1,2,3,4-pentamethylcycloheptane

c. 4-ethyl-1,2-dimethylcyclohexane

تمرين: ارسم خمس مراكبات بنيوية (هيكلية) للصيغة الجزيئية التالية ( $C_6H_{14}$ ) ثم اعط تسمية لكل من هذه المراكبات حسب IUPAC .

## الخواص الفيزيائية Physical Properties

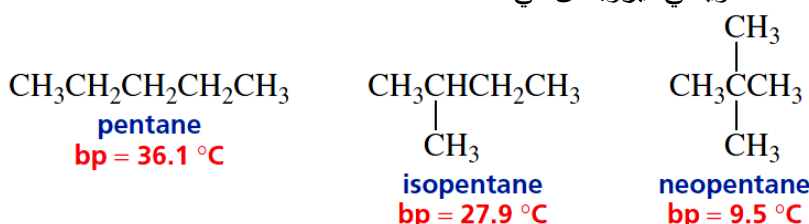
فرق الكهرسلبية بين ذرة الكربون وذرة الهيدروجين صغير، لذلك تصنف الرابطة C-H كرابطة مشتركة غير قطبية (صرفة)، أي أن الألكانات والألكانات الحلقية مركبات غير قطبية، والقوى البينية بين الجزيئات ضعيفة. القوى البينية (Intermolecular Forces) هي قوى تجاذب بين الجزيئات تؤثر بشكل واضح على الخواص الفيزيائية لهذه الجزيئات مثل درجات الغليان والانصهار والذوبان في المحلات، على سبيل المثال، كلما كانت هذه القوى أقوى كلما احتاجت الجزيئة لدرجة حرارة أعلى حتى تنفصل عن باقي الجزيئات المحيطة بها وتتبخر. تتجاذب جزيئات الألكانات بقوى تدعى القوى التشتتية (Dispersion Forces) وهي قوى تجاذب كهربائي ساكن بين ثنائيات القطب المؤقتة الناتجة عن تشتت توزيع الإلكترونات في الجزيئات غير القطبية (قوى فاندرفالس).



كلما ازداد عدد ذرات الكربون في الألكان (ازدياد طول السلسلة)، كلما ازداد احتمال وجود قوى تشتتية بين الجزيئات وبالتالي تزداد درجة غليان وانصهار الألكان.

الألكانات الأربعة الأولى (الميثان، الإيثان، البروبان، البوتان) هي غازات ونتيجة لازدياد درجة الغليان أو الانصهار بازدياد طول السلسلة فإن الألكانات من  $C_5 - C_{17}$  عبارة عن سوائل. أما الألكانات من  $C_{18}$  فما فوق فهي مواد صلبة في الدرجة العادية من الحرارة. والمخطط السابق يوضح درجات الانصهار والغليان لبعض الألكانات. شمع البارافين، هو مزيج من ألكانات عالية الوزن الجزيئي، تستخدم في شموع الإنارة وفي شحوم التزليق وكطبقة لحفظ الأطعمة.

مماكبات الألكانات الهيكلية هي مركبات مختلفة عن بعضها ولها خواص فيزيائية مختلفة. المتماكبات المتفرعة لها درجات غليان أقل من مثيلاتها من السلاسل النظامية، وكلما ازداد التفرع كلما انخفضت درجة الغليان، فمثلاً يغلي n-pentane في الدرجة  $36^\circ C$  ويغلي ايزوبنتان في  $28^\circ C$ .



ولعل ذلك يعود إلى أن شكل الجزيئة المتفرعة له مساحة سطحية أقل من مساحة سطح نفس المتماكبات النظامية، مما يؤدي إلى إضعاف القوى البينية التي يمكن التغلب عليها بدرجة حرارة أقل.

تعتبر الألكانات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في المذيبات القطبية كالماء مثلاً، كما أن الألكانات بدورها مذيبات رديئة لمعظم المركبات العضوية القطبية المألوفة. كثافة جميع الألكانات أقل من كثافة الماء لذلك فهي تطفو على سطحه ولا تترج فيه وتزداد كثافتها بازدياد عدد ذرات الكربون. والألكانات عديمة الرائحة إذا كانت نقية لذلك تضاف بعض المواد ذات الرائحة المميزة كالمركبتانات مثلاً التي تضاف للغاز الطبيعي المستعمل في المنازل لكي تنبه عن تسرب الغاز.

تمرين: رتب كل مجموعة من الألكانات التالية بحسب ازدياد درجة الغليان

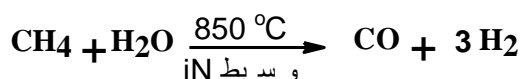
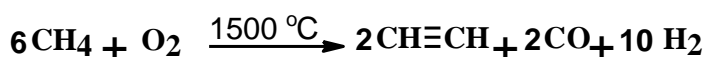
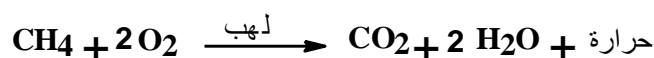
- (a) Butane // decane // hexane  
 (b) 2-Methylheptane // octane // 2,2,4-trimethylpentane  
 (c) 2-Methylbutane // 2,2-dimethylpropane // pentane  
 (d) 3,3-Dimethylheptane // 2,2,4-trimethylhexane // nonane

## ٥ تفاعل الألكانات Reaction of Alkanes

تسمى الألكانات أحياناً بالبارافينات Paraffin وهي كلمة مشتقة من كلمتين لاتينيتين (Parum affinis) ومعناها (قلة الفعالية). فالألكانات خاملة تجاه الحموض القوية كـ HCl و  $H_2SO_4$  وتجاه الأسس كـ NaOH و KOH وتجاه العوامل المؤكسدة كبرمنغنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم وتجاه العوامل المرجعة كمعدن الصوديوم أو كلوريد القصدير، لكن تحت ظروف شديدة يمكن أن تتم عملية الأكسدة. ومن أهم تفاعلاتها:

**(A) الأوكسدة Oxidation**

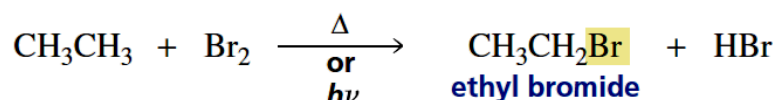
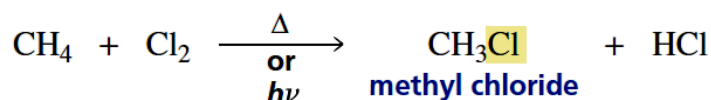
تتأكسد البارفينات بواسطة الأوكسجين أو الهواء إلى نواتج احتراق تتوقف على كمية الأوكسجين، ودرجة الحرارة، والعامل المساعد إن وجد. فمثلاً يتأكسد الميثان وفق شروط مختلفة ليعطي نواتج تختلف باختلاف الشروط:



الاستخدام الأساسي لتفاعل أكسدة الفحم الهيدروجينية المشبعة هو كمصدر لتوليد الحرارة (الغاز الطبيعي، زيت الفيول) وكمصدر لتوليد الطاقة (البنزين، وقود الديزل، فيول الطائرات)

**(B) هلجنة الألكانات Halogenation of Alkanes**

تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات بشكل عام لتعطي مشتقات عضوية هالوجينية. تتم الهلجنة بفعل الضوء أو الحرارة أو بوجود عامل مساعد (وسيط). فمثلاً مزيج من الميثان والكلور يتفاعل بشدة تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية أو في درجات حرارة عالية من الحرارة (250°-400°) معطياً كلوريد الهيدروجين HCl وكلوريد الميثيل CH<sub>3</sub>Cl ويدعى عندها التفاعل بالكلورة Chlorination وعند استعمال البروم يدعى عندها التفاعل بتفاعل البرومة Bromination وتصنف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال.



يمكن أن تستمر الكلورة (أو البرومة) لتعطي ثنائي كلور الميثان (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) والكلوروفورم (CHCl<sub>3</sub>) ورباعي كلوريد الكربون (CCl<sub>4</sub>) بالإضافة لكلوريد الميثيل، وهكذا يتشكل مزيج من المركبات السابقة. آلية تفاعل الهلجنة تتم وفق الجذور الحرة Radicals حيث تتشكل جذور حرة للكلور Cl<sub>2</sub> بانفصام الرابطة Cl-Cl وينتقل إلكترون واحد مع كل ذرة لتعطي جذور حرة من الكلور Cl· وهي ذات فعالية عالية جداً سوف تصطدم في وسط التفاعل مع جزيئة الميثان أو أي جزيئات أخرى لاعطاء نواتج التفاعل وجذور حرة أخرى.

## البحث الثالث

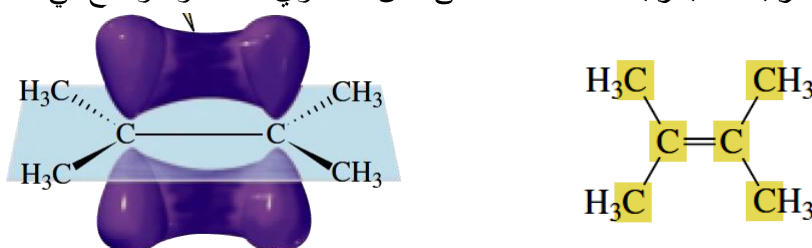
### الألكينات والألكينات Alkenes and Alkynes

#### ١ مقدمة

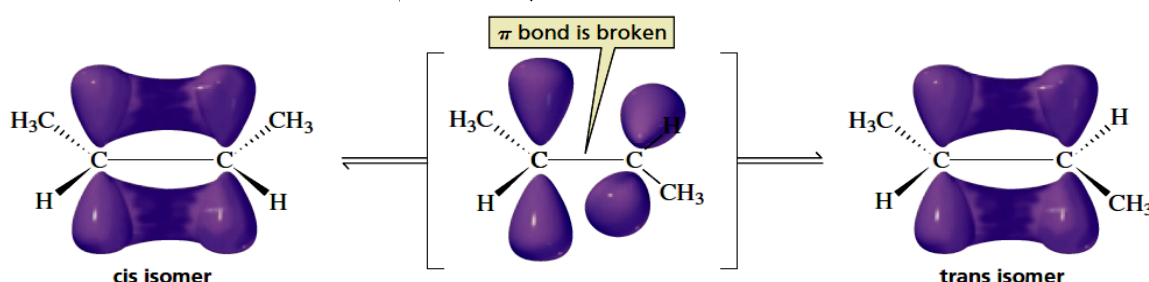
تدعى المركبات العضوية الحاوية على رابطة ثنائية أو ثلاثية بالمركبات غير المشبعة Unsaturated والمركبات الحاوية على رابطة ثنائية C=C بالألكينات Alkenes أو الأوليفينات Olefins. أما المركبات الحاوية على رابطة ثلاثية C≡C بالألكينات Alkynes أو الأستيلينات Acetylenes. الرابطة من النوع  $\pi$  أضعف من النوع  $\sigma$  لذلك فإن التفاعل مع الأوليفينات أو الأستيلينات يتم في الغالب بهجوم الكاشف المناسب على الرابطة  $\pi$ . ولما كانت الرابطة المضاعفة  $\pi$  مجموع غنية بالالكترونات فإن معظم تفاعلات الألكينات تتضمن هجوم كواشف فقيرة بالالكترونات (إلكتروفيل  $E^+$ ) تلعب فيها الرابطة  $\pi$  دور مجموعة غنية بالالكترونات (كما سنرى لاحقاً).

#### بنية الألكينات The Structure of Alkenes

شرحنا سابقاً بنية الروابط المضاعفة وبأن تهجينها  $sp^2$  وهي ذات بنية مستوية والزوايا بين الروابط هي  $120^\circ$ . تتكون الرابطة سيجما  $\sigma$  بين ذرتي كربون - كربون فيها من اندماج مدارات  $sp^2$  ( $\sigma_{Csp^2-Csp^2}$ ) وهذه الرابطة محاطة بالرابطة المضاعفة من نوع  $\pi$  المتكونة من اندماج مدارات  $p$  ( $\pi_{Cp-Cp}$ ). وحتى تتشكل الرابطة  $\pi$  يجب أن تكون جميع المرتبطات بالرابطة المضاعفة على نفس المستوي، كما هو موضح في الشكل التالي:



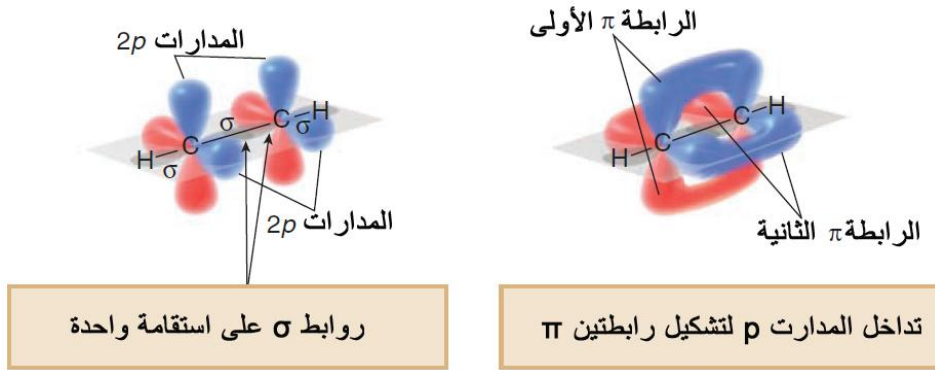
لا يمكن للرابطة المضاعفة C=C أن تدور حول نفسها (كما في مسقط نيومان) وإذا حصل هذا الدوران حول الرابطة المضاعفة فإن المدارات  $p$  لن تكون متداخلة وسيؤدي ذلك لتحتطم الرابطة المضاعفة  $\pi$ .



#### بنية الألكينات The Structure of Alkynes

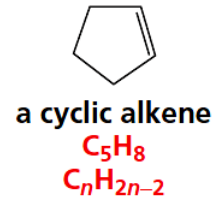
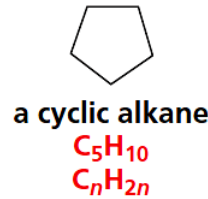
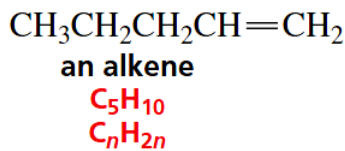
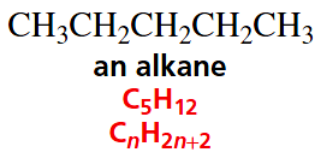
تعرضنا سابقاً لطبيعة الروابط في الأستلين  $C_2H_2$  (أبسط أفراد الألكينات) ذو التهجين  $sp$  وشكل الجزيئة مستقيمة ترتبط الذرات الأربع H-C-C-H بروابط  $\sigma$  على استقامة واحدة، أما المداران  $p$  الآخران غير المستعملين بالتهجين في كل ذرة من ذرات الكربون فيمكن أن يتداخل مداران  $p$  المتعامدان من كل ذرة كربون مع المدارين

الأخرين في ذرة الكربون المجاورة بحيث تتكون رابطة  $\pi$  فوق الخط الواصل بين ذرتي الكربون وتحت رابطة  $\pi$  أخرى أمام وخلف هذا الخط.



## ٥ تحديد درجة عدم الأشباع Calculating Degree of Unsaturation

الالكينات لها الصيغة العامة  $(C_nH_{2n})$  والأكينات لها الصيغة العامة  $(C_nH_{2n-2})$  وهي مركبات غير مشبعة تحتوائها على عدد من ذرات الهيدروجين أقل من العدد الأعظمي لكل ذرة كربون والذي يحويه الألكان  $(C_nH_{2n+2})$ ، كما يعد وجود الألكانات الحلقية Cyclic درجة من درجات عدم الأشباع كما هو واضح من الأشكال التالية:



لحساب درجة عدم الأشباع نطرح عدد ذرات الهيدروجين الموجودة فعلاً من عدد ذرات الهيدروجين الأعظمية الممكن وجودها مع الكربون.

مثال: حدد درجة عدم أشباع لمركب صيغته العامة  $C_4H_6$

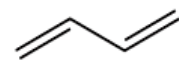
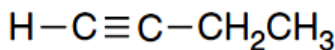
- نحدد عدد ذرات H الأعظمية من العلاقة:  $2n+2 = 2(4)+2 = 10$

- نطرح هذا العدد من عدد ذرات الهيدروجين الموجودة فعلاً  $10-6=4$

- أي لدينا أربع ذرات H أقل من العدد الأعظمي وبالتالي درجة عدم الأشباع هي  $4/2=2$

- أي نتوقع وجود جزيئة تحوي أربع ذرات كربون تحوي:

رابطتين مضاعفات أو رابطة مضاعفة وحلقة أو حلقتين أو رابطة ثلاثية كما في الأمثلة التالية:



يمكن استخدام العلاقة التالية لحساب درجة عدم الأشباع مباشرة:

حيث n عدد ذرات الكربون في الصيغة المدروسة

H عدد ذرات الهيدروجين في الصيغة المدروسة

$$\text{درجة عدم الأشباع} = \frac{(2n+2) - H}{2}$$

- في حال وجود ذرة أوكسجين في الصيغة فإنها تهمل من الحساب.

مثال: نعتبر الصيغة  $C_5H_8O$  كأنها الصيغة  $C_5H_8$  ثم نكمل الحساب  $[(2 \times 5) + 2] - 8 / 2 = 2$

أي درجة عدم الأشباع هي أثنان

– في حال وجود هالوجين فإنه يضاف إلى عدد ذرات الهيدروجين الفعلية.

مثال: تصبح الصيغة  $C_6H_{11}Cl$  بالشكل التالي  $C_6H_{12}$  ثم نكمل الحساب  $[(2 \times 6) + 2] - 12 / 2 = 1$

أي درجة عدم الأشباع هي الواحد

– في حال وجود آزوت فإنه يطرح من عدد ذرات الهيدروجين الفعلية.

مثال: تصبح الصيغة  $C_8H_9N$  بالشكل التالي  $C_8H_8$  ثم نكمل الحساب  $[(2 \times 8) + 2] - 8 / 2 = 5$

أي درجة عدم الأشباع هي خمسة.

تمرين: حدد درجة عدم الأشباع في المركبات التالية، ثم أعط مثلاً كصيغة تفصيلية للمركبات السابقة.

- |              |                  |                |
|--------------|------------------|----------------|
| a. $C_2H_2$  | b. $C_6H_6$      | c. $C_8H_{18}$ |
| d. $C_7H_8O$ | e. $C_7H_{11}Br$ | f. $C_5H_9N$   |

## تسمية الألكينات والألكينات Nomenclature

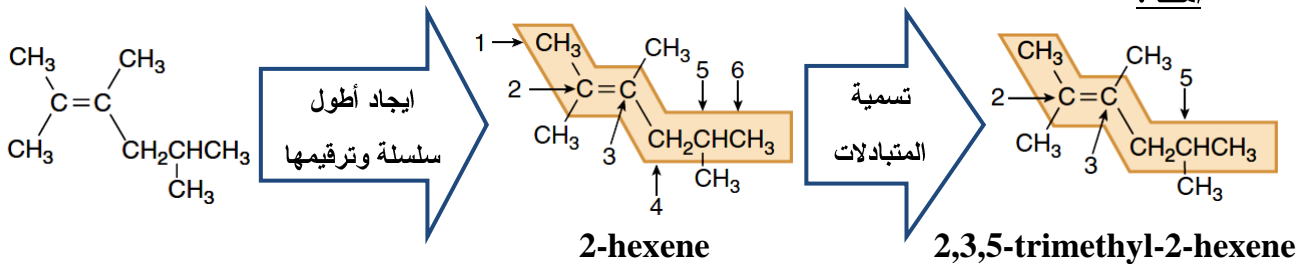
### تسمية الألكينات

– وفق قواعد الـ IUPAC تتم التسمية باختيار السلسلة الأطول الحاوية على الرابطة المضاعفة، وترقيم

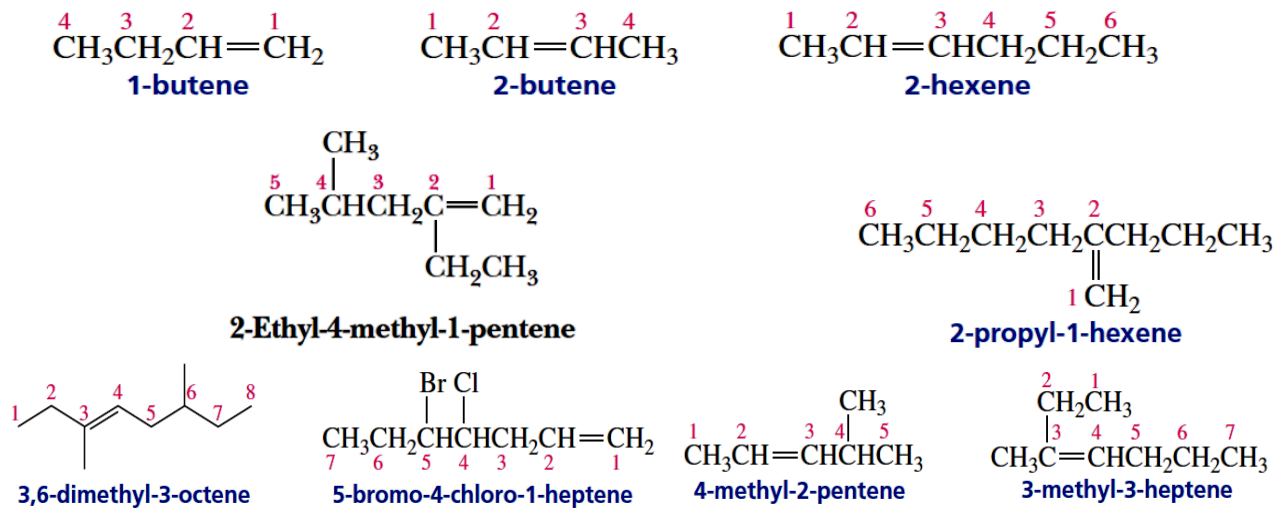
ذرات الكربون بحيث تأخذ الرابطة المضاعفة الرقم الأصغري. وتسمى السلسلة كما في الألكانات ولكن باستبدال

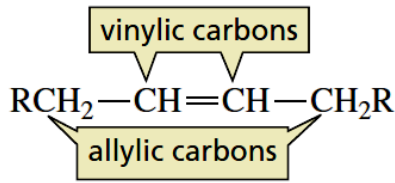
اللاحقة -ane – بالنهاية -ene. في حال وجود مرتبطات متعددة ترتب خلال التسمية بحسب الأحرف الأبجدية.

### أمثلة:



### أمثلة:

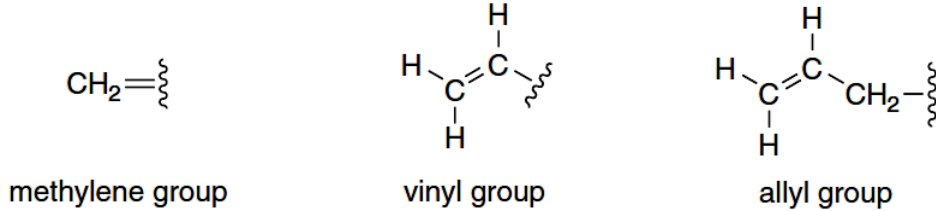




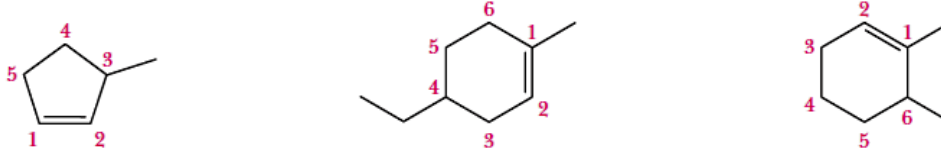
— تسميات شائعة: تدعى ذرات الكربون في الرابطة المضاعفة

ذات التهجين  $sp^2$  بالكربون الفينيلي Vinylic ، وذرات الكربون المرتبطة بالرابطة المضاعفة ذات التهجين  $sp^3$  بالكربون الأليلي Allylic.

لذلك تسمى المجموعات الوظيفية الحاوية على روابط مضاعفة بأسماء خاصة شائعة (يجب معرفتها) مثال ذلك:



— تسمية السيكلينات: تسمى كما في السيكلينات مع استبدال اللاحقة بـ -ene على الاسم الأم



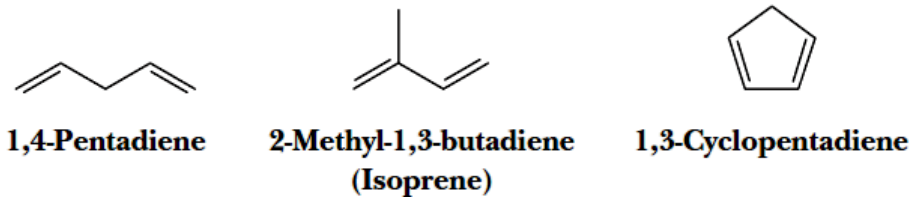
3-Methylcyclopentene

4-Ethyl-1-methylcyclohexene

1,6-Dimethylcyclohexene

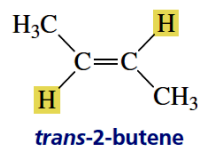
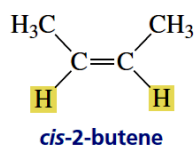
— الديينات والتريينات: إذا حوى المركب رابطتين ثنائيتين دعي ألكايدين Alkadiene أو ثلاث روابط

ثنائية دعي Alkatriene ودائماً في تسمية المركبات نختار أطول سلسلة تحوي كلا الرابطتين المضاعفتين. أمثلة:



— المماكبات سيس وترانس Cis-Trans Isomerism

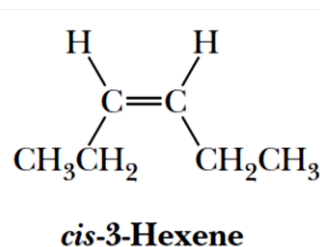
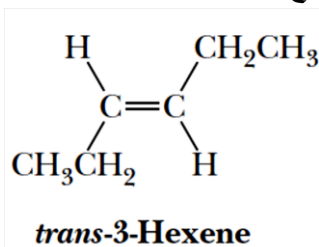
بسبب عدم امكانية دوران الرابطة  $C=C$  لذلك هناك مماكبين للمركب



في احدهما بنفس الطرف من الرابطة المضاعفة (مقرون — سيس) أو بطرفين متعاكسين في المماكب الآخر (مفروق — ترانس).

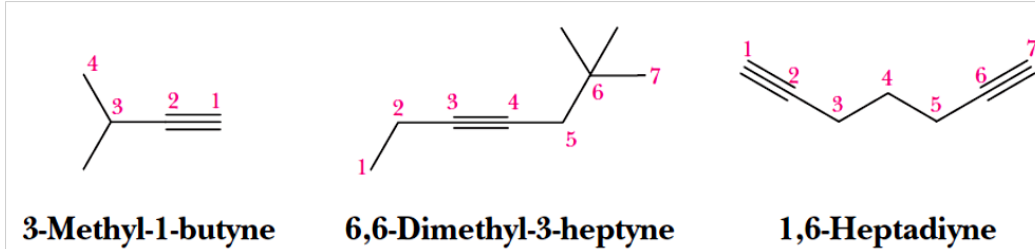
أي أن اصطلاح سيس cis وترانس trans يستعمل في تسمية الألكينات للدلالة على التوزع الفراغي حول

الرابطة المضاعفة، ونختار السلسلة الأطول الحاوية الرابطة المضاعفة فإذا كانت عناصر السلسلة في وضع سيس احدهما للآخر فإن كلمة سيس cis- تصبح جزءاً من تسمية المركب. وبالعكس في وضع ترانس.



تسمية الألكينات

تستعمل نفس قواعد تسمية الألكينات حيث تنتقى السلسلة الأطول الحاوية على الرابطة الثلاثية، وترقم ذرات الكربون بحيث تأخذ الرابطة الثلاثية الرقم الأصغري. وتسمى السلسلة كما في الألكانات ولكن باستبدال اللاحقة -ane بالنهاية -yne. في حال وجود مرتببات متعددة ترتب خلال التسمية بحسب الأحرف الأبجدية. في حال وجود أكثر من رابطة ثلاثية تستخدم اللاحقة -adiyne أو -atriyne بحسب عدد الروابط الثلاثية.



**تمرين:** أعط تسمية نظامية للمركبات التالية:

a.  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$       c.      d.      e.

**تمرين:** ارسم صيغ المركبات التالية:

d) 3-methylcyclooctyne      a) *cis*-5,6-dimethyl-2-octene  
e) *trans*-3-hexene      b) 3-methylcycloheptene  
c) 4-*tert*-butyl-5-decyne

الخواص الفيزيائية للألكينات Physical Properties of Alkenes

الألكينات عديمة اللون والرائحة عندما تكون نقية. تذوب الألكينات في المحلات العضوية ولا تذوب في الماء

وهي أخف من الماء.

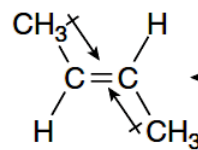
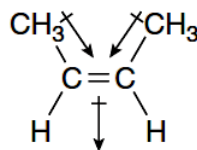
تشبه الألكينات في خواصها الفيزيائية الألكانات، الأفراد الثلاثة الأولى منها (الأنيلين، البروبين، البوتن) غازية، والأفراد التالية سائلة تتدرج درجات غليانها بالارتفاع بازدياد عدد ذرات الكربون حتى  $\text{C}_{18}$  أما الأفراد العليا صلبة. وذلك بسبب ازدياد المساحة السطحية للمركب وبالتالي ازدياد قوى فاندرفالس. والألكينات المنفرعة لها درجة غليان أو انصهار أخفض من مماكباتها النظامية وذلك بسبب تناقص المساحة السطحية وتناقص قوى فاندرفالس.

في حال المماكبات سيس وترانس هناك بعض الفروق البسيطة في القطبية، ودرجات الغليان والانصهار ....

- المماكبات ترانس درجة غليانها أخفض لأنها عديمة القطبية وعزم ثنائي القطب يساوي الصفر.

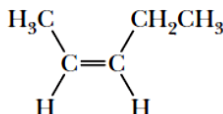
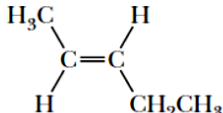
- المماكبات سيس درجة غليانها أعلى لأنها ذات قطبية ضعيفة.

المماكبات سيس  
ذات درجة غليان أعلى  
b.p. +4



المماكبات ترانس  
ذات درجة غليان أخفض  
b.p. +1

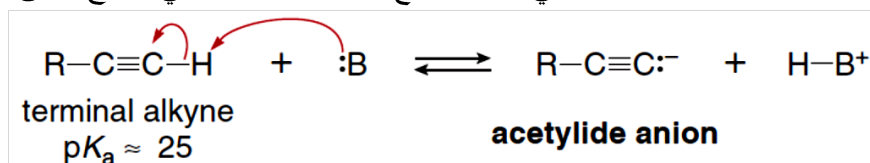
والجدول التالي يوضح بعض الخواص الفيزيائية لبعض الألكينات:

Name	Structural Formula	mp (°C)	bp (°C)
Ethylene	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-169	-104
Propylene	CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-185	-47
1-Butene	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-185	-6
1-Pentene	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-138	30
<i>cis</i> -2-Pentene		-151	37
<i>trans</i> -2-Pentene		-156	36

**الألكينات** ذات صفات فيزيائية تشبه الألكانات والألكينات، فتتدرج درجات غليانها بالارتفاع بازدياد عدد ذرات الكربون، وهي ذات قطبية ضعيفة جداً فهي غير منحلة في الماء والمحالل القطبية، لكنها منحلة في المحاللات العضوية عديمة القطبية، وهي أخف من الماء.

### الصفة الحمضية للألكينات

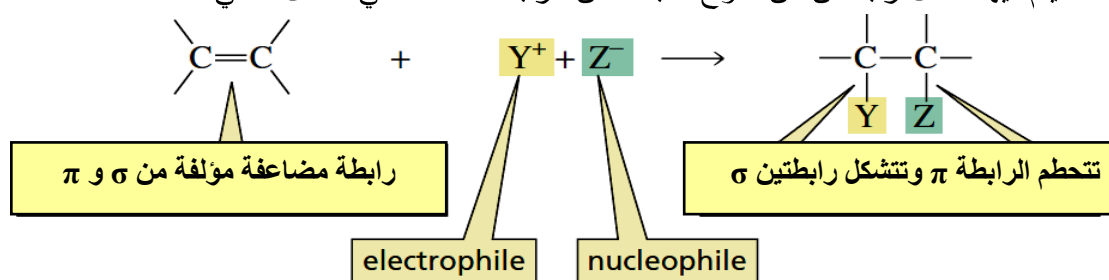
أحد أهم الاختلافات بين الألكينات والألكانات (أو الألكينات) هو أن الهيدروجين المرتبط بذرة كربون الرابطة الثلاثية للألكين الطرفي يسلك سلوك حمض ضعيف في تفاعلاته مع الأسس القوية لتعطي أملاح تدعى بالأسيتيليدات:



أما الألكانات والألكينات فلا تملك صفات حمضية كافية للتعطي أملاح

## ٥ تفاعلات الألكينات والألكينات Reactions of Alkenes and Alkynes

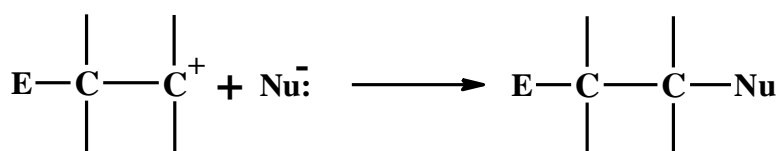
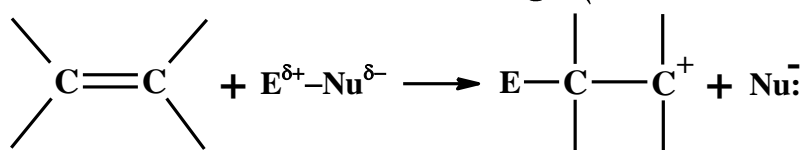
إن الصفة المميزة لتركيب الألكينات والألكينات هي وجود الرابطة المضاعفة. تعرف عادةً المجموعة أو الذرة التي تحدد خواص المركب العضوي بالمجموعة الوظيفية **Functional Group**، ففي الأغوال مثلاً (R-OH) تعتبر مجموعة الهيدروكسي المجموعة الفعالة وفي الحموض الكربوكسيلية (R-COOH) تعتبر مجموعة الكربوكسي المجموعة الفعالة..... وهكذا. يتميز كل صنف من المركبات العضوية بتفاعلات المجموعة الوظيفية فيه وخواصها. إذا عدنا إلى طبيعة الرابطة المضاعفة فقد وجدنا أنها تتألف من رابطة قوية من نوع  $\sigma$  ورابطة أخرى أضعف من نوع  $\pi$  لذلك نتوقع أن تتم معظم التفاعلات على الألكينات والألكينات بكسر الرابطة  $\pi$  الأضعف خلال تفاعلات إضافة يتم فيها تشكل رابطتان من النوع  $\sigma$  بدلاً عن الرابطة  $\pi$ . كما في الشكل التالي:



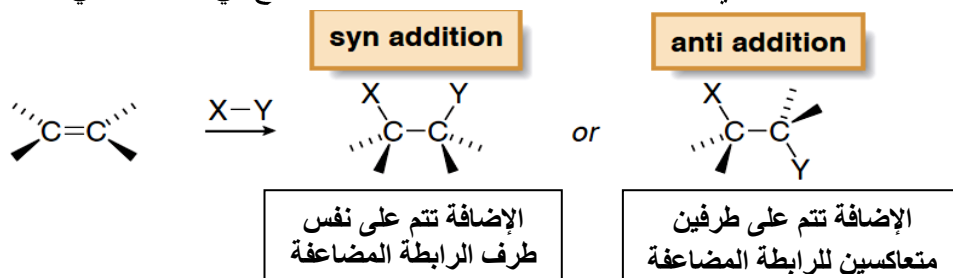
يضاف الكاشف في تفاعلات الإضافة إلى المادة المتفاعلة لتكوين جزيئة واحدة وهذه التفاعلات تنحصر في المركبات الحاوية على روابط مضاعفة. الرابطة المضاعفة في الألكينات والألكينات غنية بالإلكترونات، لذلك هي عرضة لهجوم الكاشف الألكتروفيلي Electrophile الفقير بالإلكترونات. وبالتالي فإن التفاعلات الأكثر احتمالاً للألكينات والألكينات هي تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية **Electrophilic Addition**. بالإضافة لهذه التفاعلات قد تتفاعل الألكينات مع الجذور الحرة لكن سوف نناقش فيما يلي تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية فقط.

### الإضافة الإلكتروفيلية للألكينات Electrophilic Addition

إن العديد من تفاعلات الإضافة للرابطة المضاعفة تبدأ بهجوم الإلكتروفيل  $E^{\delta+}$  (الشحنة الموجبة أو النهائية الموجبة للرابطة المستقطبة) على الإلكترونات  $\pi$  في الرابطة المضاعفة. وهذه التفاعلات تنتهي بهجوم النيكلوفيل  $Nu^{\delta-}$  (الجزء الغني بالإلكترونات من الكاشف) على شاردة الكربوكاتيون المتشكلة.



إن معرفة الشكل الفراغي للإضافة مهم وخاصة عند دراسة آلية التفاعلات. إن الشكل الفراغي لذرات الكربون المشكلة للرابطة المضاعفة هو مستوي مثلث ( $sp^2$ ) لذلك فإن للكاشف XY أحد احتمالين فراغيين للإضافة إما أن يضاف من طرف واحد للمستوي أو من طرفين متعاكسين. كما هو موضح في الشكل التالي:



تسمى الإضافة التي تتم على نفس طرف الرابطة المضاعفة بالإضافة سيس **syn-addition** أما الإضافة التي تتم على طرفين متعاكسين للرابطة المضاعفة بالإضافة ترانس **anti-addition** لا يمكن في كثير من الأحيان التمييز بين الإضافة سيس أو ترانس وخاصة عندما يكون عائق الدوران صغير، لكن في حالة السيكلانات (الألكانات الحلقية) يمكن التمييز بين أنواع الإضافة بسبب عدم إمكانية دوران الرابطة. سوف نشرح بعض تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية للألكينات:

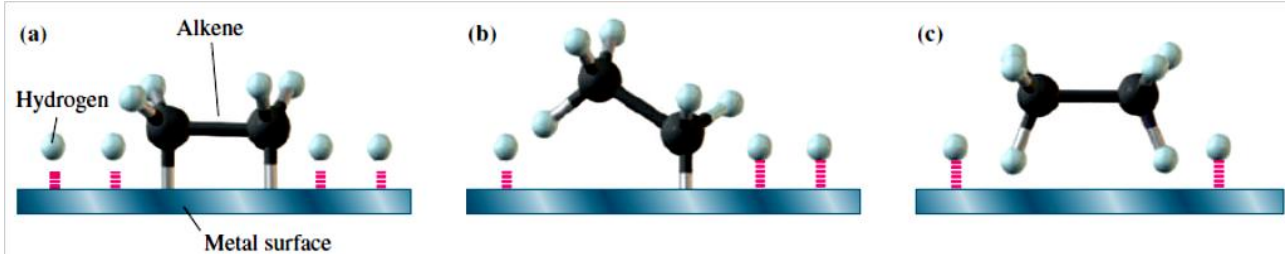
### (1) إرجاع الرابطة المضاعفة - الهدرجة بواسطة غير متجانسة Hydrogenation

الألكينات لا تتفاعل بسرعة مع غاز الهيدروجين لأن ذلك يتطلب طاقة تنشيطية عالية لحدوث التفاعل، وتتضمن الهدرجة كسر الرابطة  $\pi$  والرابطة H-H وتكوين رابطتين جديدتين C-H.

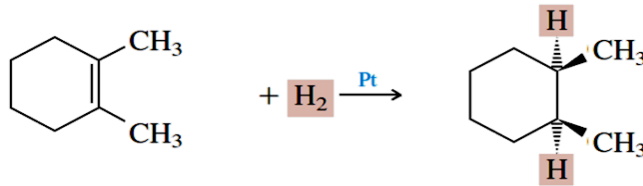
(a) لتخفيض طاقة التنشيط المطلوبة لحدوث التفاعل يستعمل عادةً عامل مساعد أو وسيط، يستخدم عادةً معادن انتقالية مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd والنيكل Ni، والتي تقوم بدور وسط للتفاعل حيث يمتاز الألكن وغاز الهيدروجين على سطح الوسيط المعدني والذي يقوم باضعاف الرابطة  $\pi$  في  $C=C$  والرابطة  $\sigma$  في  $H-H$ .

(b) تتكون رابطتين  $\sigma$  جديدتين بين  $C-H$ . (c) بعد تشكل الروابط الجديدة يبتعد (مج) الألكان المشكل.

كما هو موضح في الشكل التالي:



تفسر الآلية السابقة لتفاعل الهدرجة السبب في أن تفاعل إضافة الهيدروجين للرابطة المضاعفة هو تفاعل إضافة Syn-addition وذلك لأن جزيئات الهيدروجين لايمكنها الاقتراب من الألكن إلا من جهة واحدة، وخلال الإضافة فإن كلتا ذرتي الهيدروجين تنضم إلى الألكن ومن جهة واحدة. مثال ارجاع 2,1- ثنائي متيل سيكلوهكسين بوجود وسيط من معدن البلاتين Pt يعطي سيس 2,1- ثنائي متيل سيكلوهكسان.

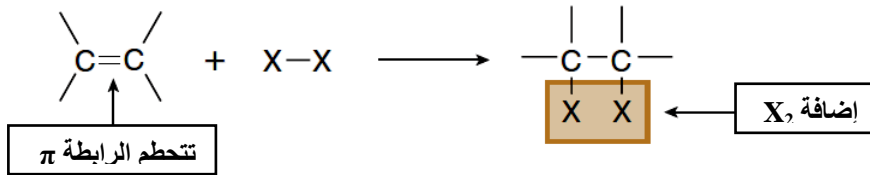


1,2-Dimethyl cyclohexene

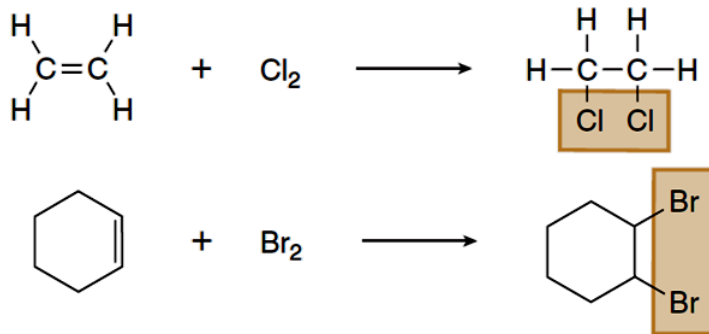
cis-1,2-Dimethyl cyclohexane (100%)

## (2) تفاعل إضافة الهالوجين على الرابطة المضاعفة (الهجنة) (Halogenation of Alkenes)

تتفاعل الألكينات مع محلول من ماء البروم  $Br_2$  أو الكلور  $Cl_2$  ( $I_2$  أقل فعالية) في محلول خامل من رباعي كلور الكربون  $CCl_4$  أو  $CH_2Cl_2$  لتعطي مركبات ثنائية الهاليد، وذلك حسب التفاعل العام التالي:



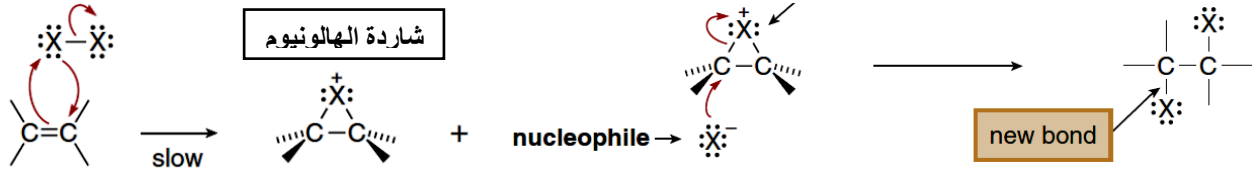
مثال ذلك التفاعلات التالية:



يستخدم ماء البروم  $Br_2$  وتفاعل البرومة Bromination كطريقة بسيطة للكشف عن وجود الرابطة المضاعفة

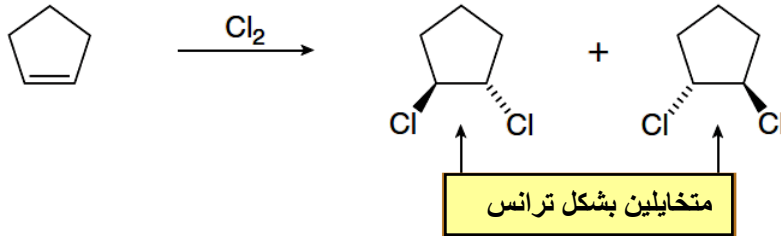
في عينة مجهولة. ماء البروم ذو لون برتقالي محمر فإذا أضيف للعينة وزال لونه دل ذلك على وجود رابط  $\pi$ .

**آلية إضافة الهالوجين (الهجنة) على الرابطة المضاعفة:** تتم على مرحلتين: تبدأ جزيئة الهالوجين بالاستقطاب ذلك لدى اقترابها من الرابطة المضاعفة الغنية بالالكترونات، وينتج مركب حلقي تكون الشحنة الموجبة فيه متوضعة على الهالوجين (شاردة الهالونيوم **halonium ion**). يهاجم النيكلوفيل  $X^-$  شاردة الهالونيوم الحلقية وذلك على إحدى ذرتي الكربون المشكلة للحلقة الثلاثية من الطرف المعاكس لوجود المركب الحلقي الوسيط.



### الانتقائية الفراغية لتفاعل الهجنة Stereochemistry of Halogenation

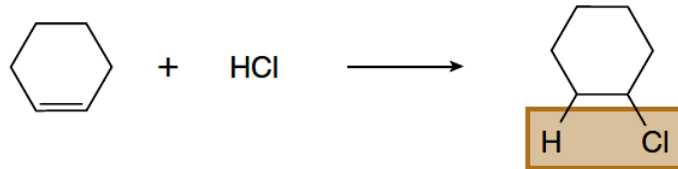
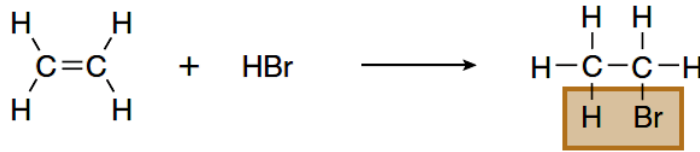
من خلال آلية التفاعل السابقة نجد أن نواتج التفاعل تتم بشكل متعاكس (**Anti-addition**). فمثلاً يتوجه تفاعل الهجنة (الكلورة) على سيكلوبنتن لانتاج مماكبات فراغية (متخايلين) وناتج اضافة ترانس فقط كما يلي:



<p><b>تمرين:</b> ماهي نواتج هدرجة كل من المركبات التالية</p>		
(a)	(b)	
(c)		
<p><b>تمرين:</b> أكمل التفاعلات التالية مع رسم الناتج بشكل فراغي:</p>		
(a)	(b)	
(a)	(b)	
<p><b>تمرين:</b> أكمل التفاعلات التالية مع رسم الناتج بشكل فراغي:</p>		
a.	b.	c.

**(3) تفاعل إضافة هاليدات الهيدروجين على الرابطة المضاعفة (Hydrohalogenation)**

تضاف الحموض الهالوجينية HX إلى الألكينات معطية المشتقات الهالوجينية الموافقة أو ألكيل هاليد ومثال ذلك:

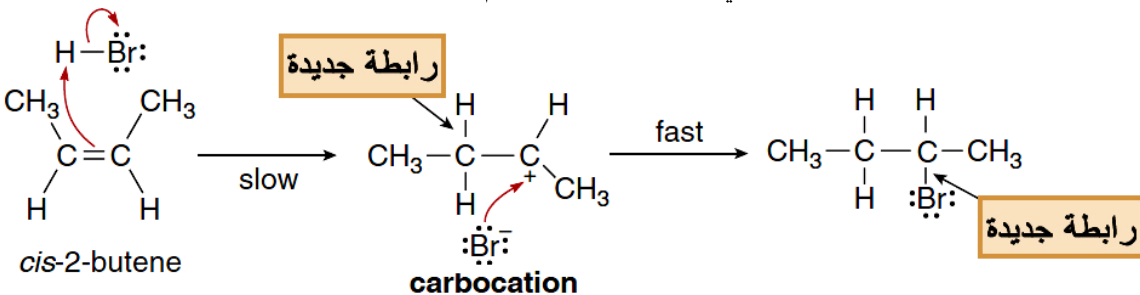


تتدرج الحموض الهالوجينية HX في فعاليتها تجاه الألكينات تبعاً لسرعة مهاجمة البروتون للرابطة المضاعفة

في التفاعل، إذ يعتبر HI أكثرها فعالية في حين يعتبر HF أقلها فعالية. (ازدياد الفعالية  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ )

**آلية إضافة هاليدات الهيدروجين على الرابطة المضاعفة:**

تتم بشكل مشابه لآلية إضافة الهالوجين على مرحلتين: في المرحلة الأولى تتم إضافة بروتون الحمض إلى

**الانتقائية الفراغية لإضافة هاليد الهيدروجين Stereoselectivity**

من خلال آلية التفاعل السابقة نجد أن إضافة شاردة الهالوجين  $\text{X}^-$  على شاردة الكربوكاتيون تتم وفق

احتمالين إما من الأعلى أو الأسفل وبالتالي شكل إضافة هاليدات الهيدروجين مزيج من كلا الشكلين **Syn-** و **Anti-**

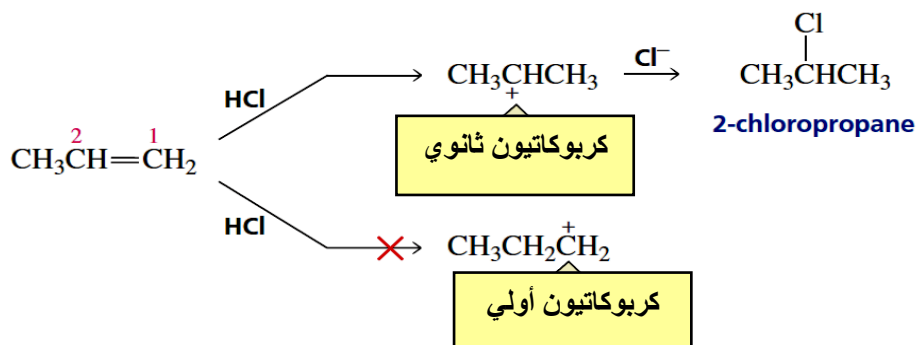
**توجيه تفاعلات الإضافة Regioselective (قاعدة ماركوفايكونوف Markovnikov's Rule)**

إذا تمت عملية الإضافة إلى الكين غير متناظر مثل البروبين فإن هناك احتمالاً لتشكيل مركبين مختلفين، ذلك

وفق قاعدة العالم الروسي ماركوفايكونوف والتي تنص: عند إضافة الحمض الهالوجيني إلى الألكين غير المتناظر فإن

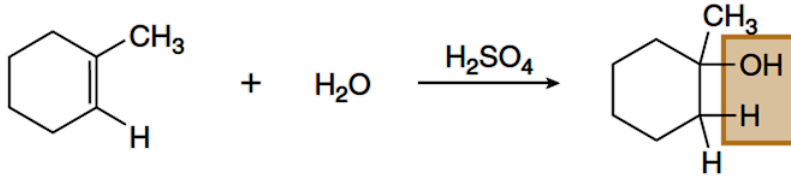
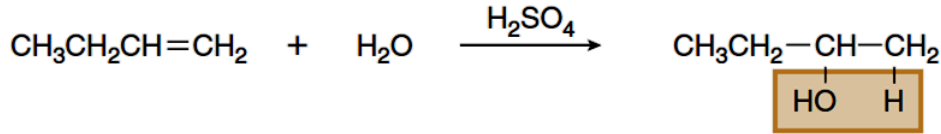
التفاعل يتم بحيث يضاف البروتون إلى ذرة الكربون الحاملة لأكثر عدد من الهيدروجينات. وذلك لأن البروتون

يضاف إلى الألكين ليعطي شاردة كربوكاتيون أثبت. كما في المثال التالي:

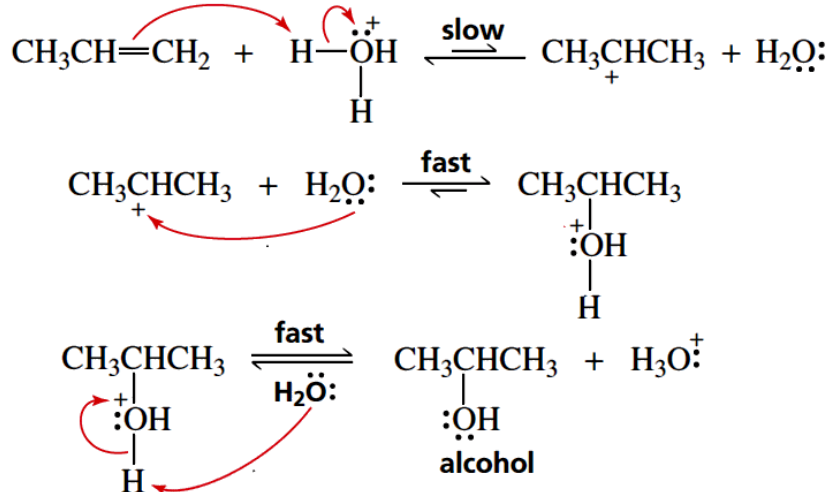


**(4) تفاعل إضافة الماء على الرابطة المضاعفة (الحمهة Hydration)**

معالجة الألكين بمحلول ممدد لحمض ماء، الناتج الرئيسي لهذا التفاعل هو الكحول الموافق، مثال ذلك:

**آلية تفاعل إضافة الماء (الحمهة) على الرابطة المضاعفة**

تتم المرحلة الأولى لآلية التفاعل بإضافة بروتون عن طريق  $\text{H}_3\text{O}^+$  إلى الألكن لتشكيل كربوكاتيون وبشكل مشابه لتفاعل إضافة  $\text{HX}$ . في المرحلة الثانية يهاجم الماء شاردة الكربوكاتيون لتعطي كحول مبرتن. أخيراً في المرحلة الثالثة ينتزع البروتون من الكحول بواسطة جزيئة أخرى من الماء.

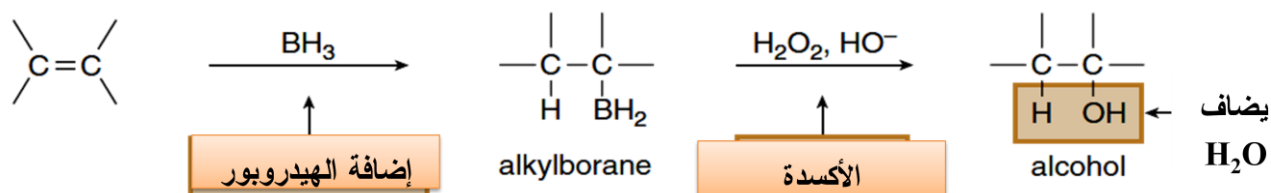


من الآلية السابقى نستنتج أن الانتقائية الفراغية لتفاعل إضافة الماء تعطي مزيج من كلا الشكلين Syn- و Anti- بينما توجيه تفاعلات إضافة الماء يتم وفق قاعدة ماركوفنيكوف

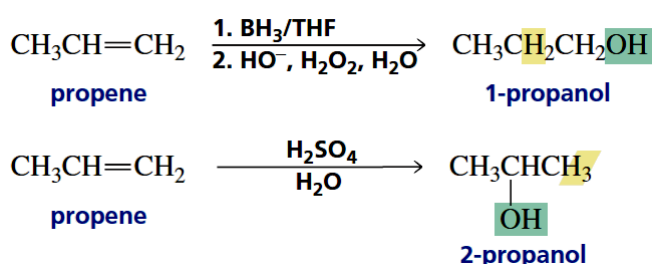
تمرين: ماهو الناتج الرئيسي لإضافة HBr إلى كل من المركبات التالية:		
a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	c.	e.
b. $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_3$	d. $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	f. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
تمرين: ماهو الناتج الرئيسي للحمهة الحمضية لكل من المركبات التالية:		
a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	
b.	d.	

**5) تفاعل إضافة الهيدروبور – الأكسدة Hydroboration–Oxidation**

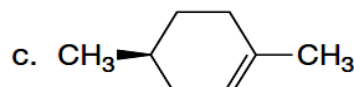
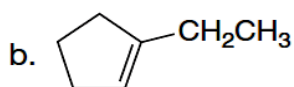
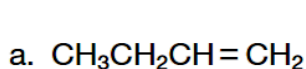
تفاعل متلاحق على الرابطة المضاعفة يتم بمرحلتين (1) في البداية يضاف الهيدروبور  $BH_3$  على الرابطة المضاعفة (2) ثم تتم أكسدة الناتج بالماء الأكسجيني  $H_2O_2$  في وسط قلوي.



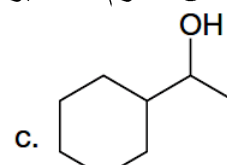
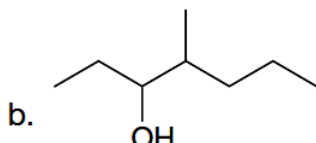
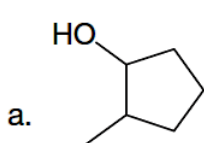
يشبه هذا التفاعل تفاعل إضافة الماء (الحلمهة الحمضية) فينتج عن كلا التفاعلين كحول لكن الفرق بينهما هو: **الانتقائية الفراغية تعطي فقط الشكل Syn-** كما أن توجيه تفاعلات هيدروبوررة / أكسدة يتم وفق عكس قاعدة ماركونيكوف كما في التفاعلات التالية:



**تمرين:** ماهو ناتج إضافة  $BH_3$  متبوعاً بالأكسدة  $H_2O_2$  لكل من المركبات التالية:



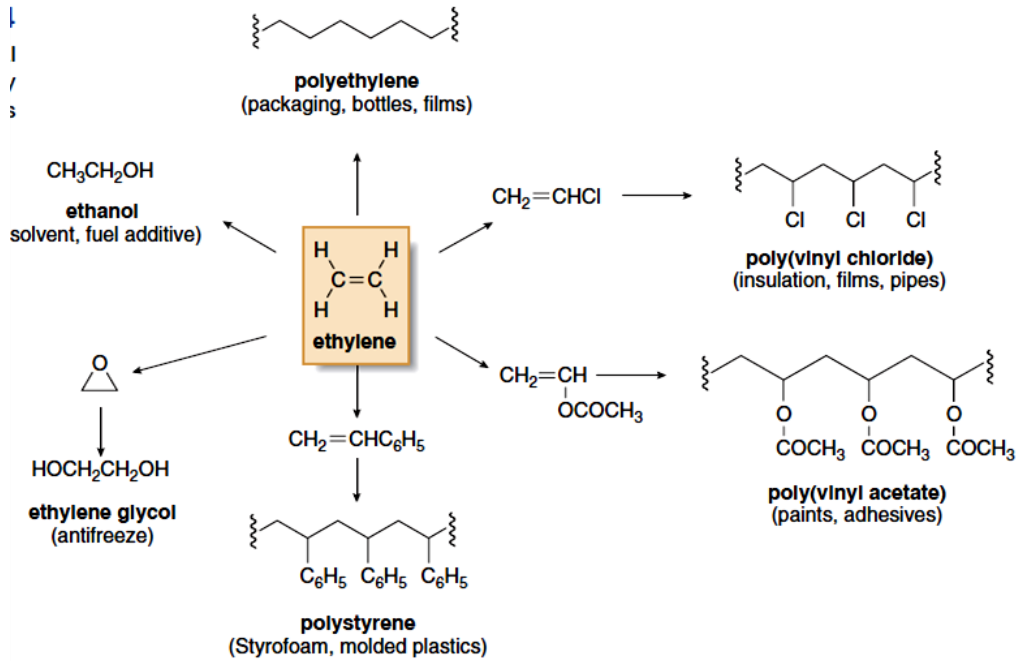
**تمرين:** ماهو الألكن اللازم لتحضير كل من المركبات التالية بواسطة تفاعل إضافة هيدروبور – الأكسدة:

**بلمرة الألكينات Polymerization of Alkenes**

**البوليمير** هو جزيء عضوي كبير يتألف من تكرار وحدات تسمى مونوميرات monomers والتي ترتبط مع بعضها بروابط مشتركة. تتواجد البوليميرات في الطبيعة كما في السكريات والبروتينات، كما يمكن تصنيعها في المخبر وهي منتشرة على نطاق واسع مثل أكياس النايلون وأقمشة البوليستر والعبوات البلاستيكية وغيرها.

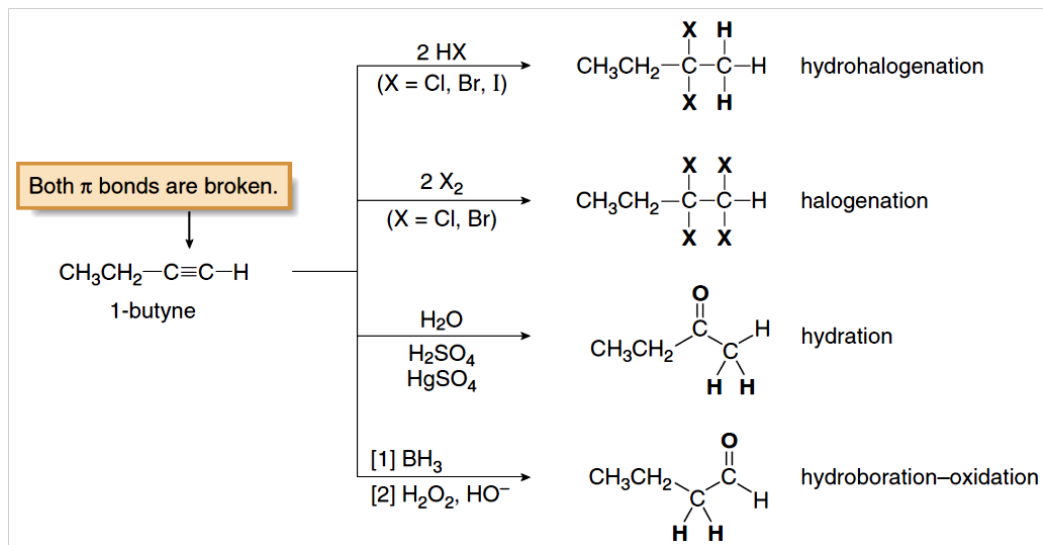
إذا كانت جميع المونوميرات متشابهة فإن جميع الوحدات المكررة ستكون نفسها وعندها يدعى بالبوليمير المتجانس Homopolymer، أما البوليمير المتشكل نتيجة بلمرة مونوميرين اثنين مختلفين يدعى بوليمير مشترك Copolymer أو بوليمير غير متجانس Heteropolymer.

تتشكل البوليميرات بطريقة مبسطة بتفاعل إضافة الألكينات تتبلر نتيجة انقسام الرابطة  $\pi$  فتتحد جزيئات المونومير مع بعضها لتشكل سلاسل طويلة، يستخدم الأثيلين Ethylene مثلاً كمونومير لتصنيع بولي إيثيلين polyethylene، كما يمكن تحضير مونوميرات أخرى من الأثيلين بالإضافة للعديد من المركبات العضوية المفيدة. كما هو موضح في الشكل التالي:

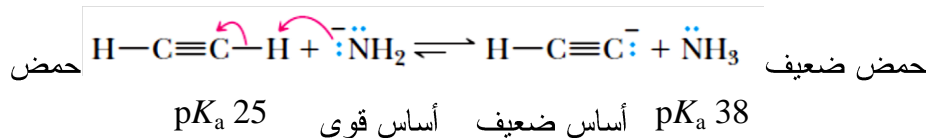


### تفاعلات الألكينات Reactions of Alkynes

تحدث تفاعلات الألكينات إما على الرابطة  $\pi$  الضعيفة أو على الهيدروجين الحمضي للألكينات الطرفية. — تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية تتم على الألكينات كما مع الألكينات ويحدث تفاعلين متلاحقين وتتشكل أربع روابط جديدة.



— تتفاعل الألكينات الطرفية كحموض وينتزع البروتون منها باستخدام أسس قوية لتشكيل شاردة الأستيليدات. يتفاعل الأستلين مع الأسس القوي ( $\text{NH}_2^-$ ) لأنه مرافق لحمض ( $\text{NH}_3$ ) أضعف من الأستلين لأن له  $pK_a$  أكبر (كلما كان  $pK_a$  أكبر كان الحمض أضعف). تتجه تفاعلات حمض — أساس دائماً من الحمض القوي إلى الحمض الضعيف.



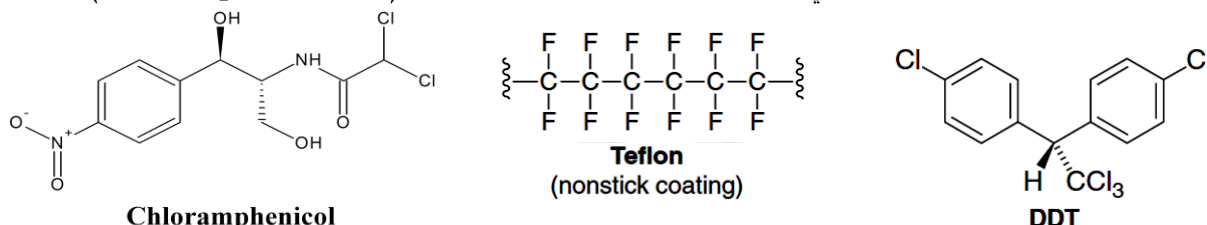
تمرين: لماذا لا يتفاعل الأستلين  $pK_a$  25 مع الهيدروكسيل  $\text{OH}^-$  (حيث  $pK_a$  للماء 15.7)

## البحث الرابع

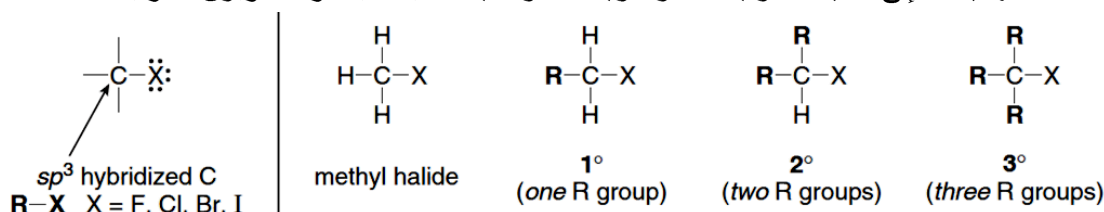
### هاليدات الألكيل Haloalkanes

#### ١ مقدمة

هاليدات الألكيل أو الهاليدات العضوية هي فحوم هيدروجينية استبدلت فيها ذرة هيدروجين أو أكثر بنفس العدد من ذرات الهالوجين (فلور، كلور، بروج، يود). وأحياناً تستبدل جميع ذرات الهيدروجين في الفحم الهيدروجيني بذرات الهالوجين. يرمز عادةً إلى هاليدات الألكيل بـ R-X أما الهاليدات العطرية فيرمز لها بـ Ar-X يندر وجود الهاليدات العضوية في الطبيعة، لكنها مركبات واسعة الانتشار وكثيرة الاستخدام في الوقت الحاضر. فهي تستخدم كمحاليل مثل الكلوروفورم CHCl<sub>3</sub> ورباعي كلوريد الكربون CCl<sub>4</sub> أو كمبيدات حشرية مثل DDT، وتستخدم مادة النفلون كمادة عازلة نظراً لثباتها الكيميائي الكبير، ومادة الفريون (freon CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) في التبريد، كما تدخل الهاليدات العضوية في تركيب العديد من المركبات الدوائية (مثل Chloramphenicol).



تصنف الهاليدات إلى هاليدات أولية 1<sup>o</sup> أو ثانوية 2<sup>o</sup> أو ثالثية 3<sup>o</sup> بحسب ذرة الكربون المرتبطة



#### ١ تسمية هاليدات الألكيل Nomenclature

وفق قواعد الـ IUPAC تتم التسمية باختيار السلسلة الأطول وتسمى كما في الألكانات (أو الألكينات). ترقيم ذرات الكربون بحيث تأخذ المتبادلات أرقام أصغرية سواء كانت متبادلات هالوجينية أو غيرها. تسمى المتبادلات الهالوجينية باسم هالو halo (مثلاً chlorine → chloro).

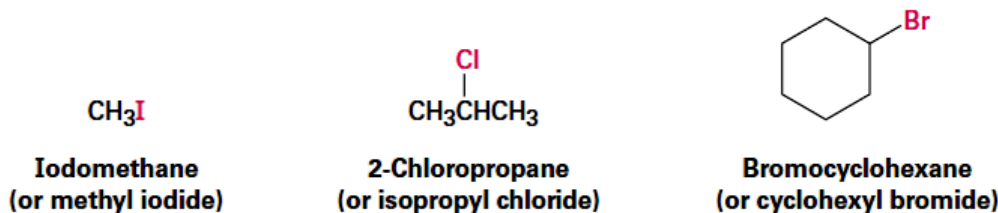


5-Bromo-2,4-dimethylheptane

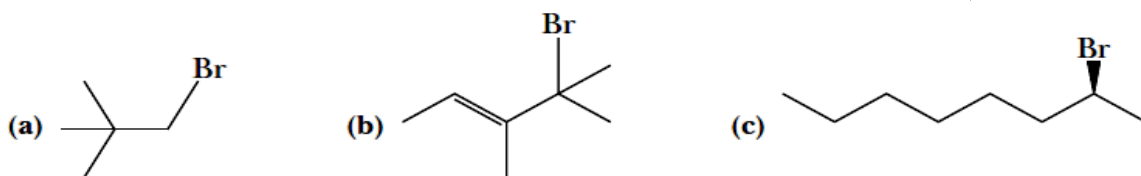
2-Bromo-4,5-dimethylheptane

إذا احتوى المركب على أكثر من هالوجين فيشار في مقدمة تسميته بالمقطع: ثنائي أو di-، ثلاثي أو tri-، رباعي أو tetra-..... لعدد ذرات الهالوجين المتماثلة مسبوقة بأرقام تدل على موقعها. في حال وجود متبادلات مختلفة ترتب في التسمية حسب الترتيب الهجائي باللغة اللاتينية.

أحياناً تسمى الهاليدات باسماء شائعة مثل يوديد الميثيل methyl iodide أو كلوريد ايزوبروبيل.....



**تمرين محلول:** اكتب اسم المركبات التالية حسب تسمية IUPAC :



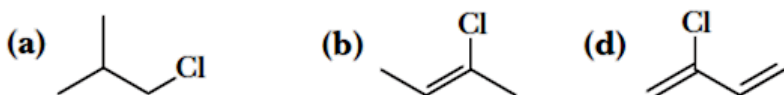
(a) 1-Bromo-2,2-dimethylpropane.

(b) 4-Bromo-3,4-dimethyl-2-pentene.

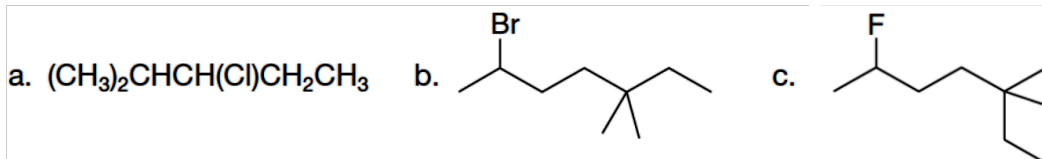
(c) 2-Bromooctane.

**الحل:**

**تمرين:** اكتب اسم المركبات التالية حسب تسمية IUPAC :



**تمرين:** اكتب اسم المركبات التالية حسب تسمية IUPAC :



## o الخواص الفيزيائية للهاليدات Physical Properties

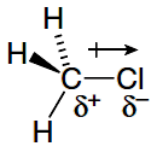
هاليدات الألكيل ذات قطبية ضعيفة، لذلك لايمكنها تشكيل روابط هيدروجينية فيما بينها. وبسبب قطبيتها فإن لهاليدات الألكيل درجات غليان وانصهار أعلى من الألكانات الموافقة ولنفس السبب لهاليدات الألكيل درجات غليان وانصهار أقل من الأغوال الموافقة. تزداد درجات غليان وانصهار هاليدات الألكيل بازدياد حجم الألكيل المرتبط بسبب ازدياد المساحة السطحية وبالتالي ازدياد قوى فاندرفالس.

لا تتحلل الهاليدات العضوية في الماء في حين تتحلل في المذيبات العضوية، وهي أقل قابلية للاشتعال. لذلك: — تكون الهاليدات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة على شكل غازات في درجة حرارة الغرفة. وبدءاً من فلوريد البوتيل وكلوريد البروبيل وبروميد الاثيل ويوديد الميثيل تصبح هاليدات الألكيل سائلة في درجة حرارة الغرفة. — تستخدم كمذيبات للدهون والزيوت وفي عمليات التنظيف الجاف.

**تمرين:** رتب المركبات التالية حسب ازدياد درجة الغليان، علل اجابتك.

- |   |
|---|
| a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ |
| b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$                  |

## ١. تفاعلات هاليدات الألكيل Reactions of Alkyl Halides

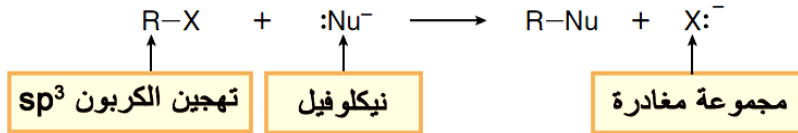


تمتلك معظم هاليدات الألكيل عزم ثنائي قطب ناجم عن سحب الإلكترونات تجاه ذرة الهالوجين والتي تتمتع بكهرسلبية عالية مقارنة مع ذرة الكربون، لذلك تنشأ شحنة جزئية سالبة على ذرة الهالوجين وشحنة جزئية موجبة على ذرة الكربون.

تصبح ذرة الكربون المرتبطة بذرة الهالوجين مركز لجذب النيكلوفيلات، لذلك فهي تخضع إلى تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي و/أو تفاعلات الحذف.

### 1. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي Substitution Reaction

تتمتع ذرة الكربون  $sp^3$  المرتبطة بالهالوجين في هاليدات الألكيل بشحنة جزئية موجبة  $C^{\delta+}$  لذلك يتفاعل هاليد الألكيل الحاوي على هذا الكربون الإلكتروليفي مع نيكلوفيل أي مع ذرة غنية إلكترونياً (أساس لويس). ونتيجة لذلك يحصل تفاعل استبدال، حيث تحل ذرة أو مجموعة محل أخرى.

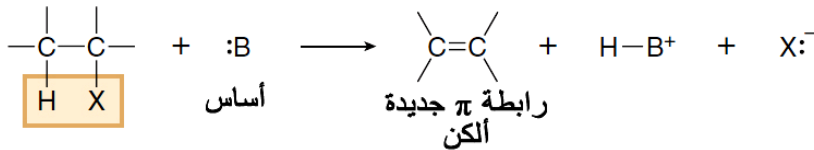


تدعى شاردة الهاليد  $X^{\ominus}$  بالمجموعة المغادرة **Leaving group** في تفاعلات الاستبدال على هاليدات الألكيل. بشكل عام كلما ازدادت أساسية المجموعة المغادرة كانت مجموعة مغادرة سيئة، وكلما قلت أساسية المجموعة المغادرة كانت مجموعة مغادرة جيدة. تعتبر شوارد الهاليد مجموعات مغادرة جيدة لأنها أسس ضعيفة مرافقة لحموض قوية لها قيمة  $pK_a$  صغيرة.

تدعى الذرة أو المجموعة المهاجمة لهاليد الألكيل **نيكلوفيل Nucleophil** وهي غنية بالإلكترونات تهاجم الموقع الموجب الفقير بالإلكترونات وتمنحه الإلكترونات.

### 2. تفاعلات الحذف Elimination Reaction

إن معالجة هاليد الألكيل مع أساس قوي (أساس برونشتد) يحصل تفاعل حذف ويتحول بنتيجته إلى ألكين حيث يحذف H و X وتتشكل رابطة مضاعفة.



### 3. تفاعلات التنافس

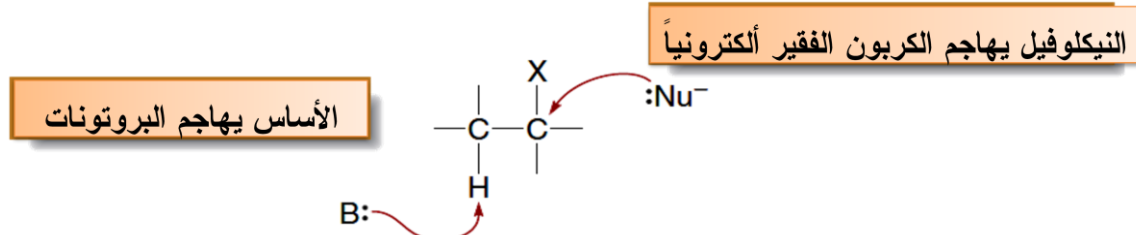
يمكن لشاردة الهيدروكسيد  $OH^{\ominus}$  أو الألكوكسيد  $OR^{\ominus}$  أن تتفاعل كنيكلوفيل في تفاعلات الاستبدال، أو كأساس في تفاعلات الحذف.



حصول أي من التفاعلين يعتمد على عدة عوامل مثل طبيعة هاليد الألكيل ( $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ ) أو قوة الأساس أو طبيعة المحلول أو درجة الحرارة. فهاليد الألكيل الأولي يميل لتفاعلات الاستبدال، في حين تخدل هاليدات الألكيل الثانية في تفاعلات الحذف بشكل رئيسي، أما هاليدات الألكيل الثانوية فهي وسط بينهما، فهي تدخل في تفاعلات الاستبدال والحذف معاً وتعتمد نسبة كلاً من الناتجين على الشروط التي يتم فيها التفاعل.

### النكليوفيلية والأساسية Nucleophilicity and basicity

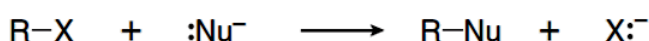
للنيكوفيل والأساس بنية واحدة فكلاهما يحوي على زوج إلكتروني غير رابط أو رابطة  $\pi$ . لكن الأساس **B:** (أساس برونشتد) يهاجم البروتون بينما النيكوفيل  $\text{Nu}^-$ : يهاجم أي ذرة فقيرة إلكترونياً (أساس لويس).



في الظروف العادية تسلك جميع الأسس سلوك النيكوفيلات وبالعكس، فالأساسية هي قابلية الكاشف لقبول بروتون في تفاعل حمض أساس (أساس برونشتد). بينما النكليوفيلية هي قابلية الكاشف لإحداث تفاعل استبدال (أساس لويس).

## تفاعلات الاستبدال النيكوفيلي Substitution Reactions

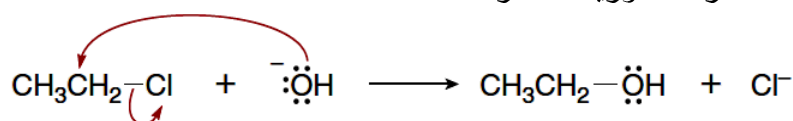
كما ذكرنا بأن النيكوفيل Nucleophil وهي الذرة أو المجموعة المهاجمة وهي غنية بالألكترونات تهاجم الموقع الموجب الفقير بالألكترونات وتمنحه الألكترونات وبالتالي فالنيكوفيل هو أساس لويس. فيما يلي بعض الأمثلة للمركبات التي يمكن تصنيعها انطلاقاً من تفاعل الهاليدات مع النيكوفيلات وفق تفاعلات الاستبدال النيكوفيلي:



ناتج الاستبدال R-Nu	النيكوفيل Nu: <sup>-</sup>	المجموعة الوظيفية	نوع المركب
R-OH	<sup>-</sup> OH	كحول	المركبات الأوكسجينية
R-OR'	<sup>-</sup> OR'	إيتر	
R-O-C(=O)-R'	<sup>-</sup> O-C(=O)-R'	أستر	
R-CN	<sup>-</sup> CN	نتريل	المركبات الكربونية
R-C≡C-H	<sup>-</sup> C≡C-H	ألكين	
R-N <sub>3</sub>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	أزيد	المركبات الآزوتية
R-NH <sub>2</sub>	:NH <sub>3</sub>	أمين	
R-SH	<sup>-</sup> SH	ثيول	المركبات الكبريتية
R-SR'	<sup>-</sup> SR'	سلفيد	

**(A) تفاعل الاستبدال النيكلوفيلي S<sub>N</sub>2**

إن تفاعل كلوريد الاثيل مع شاردة الهيدروكسيد يعطي الايتانول حيث تحل شاردة الهيدروكسيد المهاجمة كنيكلوفيل في هذا التفاعل محل شاردة الكلوريد المغادرة.

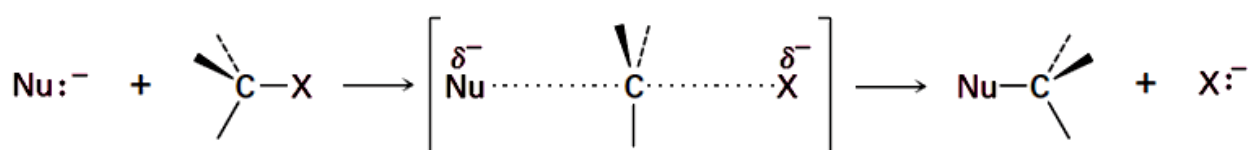


تتناسب **سرعة**  $v$  هذا التفاعل مع تركيز كل من شاردة الهيدروكسيد وكلوريد الاثيل المتفاعلين ويعبر عن ذلك بالعلاقة:  $v = k [\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]$  حيث  $k$  ثابت سرعة التفاعل.

لأن سرعة التفاعل تتعلق بتركيز كلا المادتين المتفاعلتين فإننا ندعو هذا التفاعل بتفاعل استبدال نيكلوفيلي ثنائي الجزيء ونرمز له S<sub>N</sub>2 .

**آلية الاستبدال النيكلوفيلي S<sub>N</sub>2**

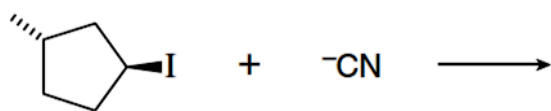
يتم هجوم الكاشف النيكلوفيلي على ذرة الكربون الفعالة المرتبطة مباشرة بالهالوجين من الجهة المعاكسة لإرتباط الهالوجين. عندما يقترب النيكلوفيل من ذرة الكربون الفعالة ذات التهجين  $sp^3$  المرتبطة بالهالوجين  $\text{C}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$  فإنه يحدث بالوقت ذاته، بدء تشكل رابطة جديدة Nu-C مع بدء انقسام الرابطة C-X، ويتم ذلك **بخطوة واحدة** وبالوقت ذاته.



تنتقل ذرة الكربون التي يتم عليها الاستبدال من التهجين  $sp^3$  إلى  $sp^2$  ثم مرة أخرى إلى  $sp^3$ . وتمتلك في الحالة الوسطية ثلاث روابط مستوية إلى جانب نصفي رابطة يمثلان المدار p ويرمز لهما بخط منقط. وعند حصول الاستبدال ينقلب التكوين حول ذرة الكربون كما تنقلب المظلة بالهواء ويعود التهجين  $sp^3$  من جديد وهو ما يدعى بانقلاب التكوين **Inversion**.

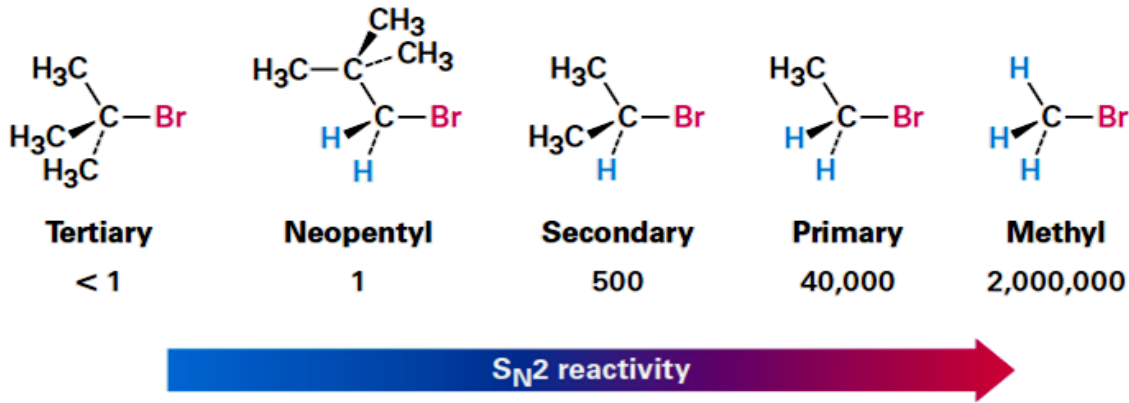
سرعة التفاعل تتعلق بعدة عوامل كدرجة الحرارة وطبيعة المذيب وتركيز المواد المتفاعلة وطبيعة ذرة الكربون الفعالة، وطبيعة المجموعة المغادرة والنيكلوفيل المهاجم.

**تمرين:** ارسم نواتج التفاعل التالي وفق الآلية S<sub>N</sub>2 محددًا التكوين الفراغي لكل من النواتج والمواد المتفاعلة:

**أهم العوامل المؤثرة على الاستبدال النيكلوفيلي S<sub>N</sub>2**

تمثل الهاليد يتفاعل وفق S<sub>N</sub>2 بسرعة كبيرة جداً في حين يكون التفاعل أبطأ مع الهاليد الأولي وبطيء جداً مع الهاليد الثانوي، ولا يحدث تفاعل إطلاقاً مع الهاليد الثالثي.

أي أن ازدياد سرعة التفاعل وفق S<sub>N</sub>2 تكون وفق الترتيب:  $3^\circ \text{RX} \ll 2^\circ \text{RX} < 1^\circ \text{RX} \ll \text{CH}_3\text{X}$



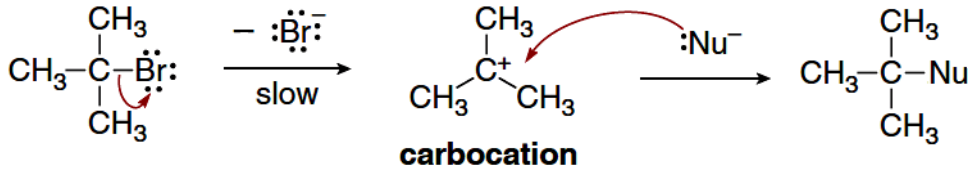
وبشكل عام كلما كانت ذرة الكربون التي سيتم عليها الهجوم محاطة بمجموعات أكبر كلما ازداد عامل المنع

الفراغي، الذي يعيق حدوث التفاعل وفق S<sub>N</sub>2.

### (B) تفاعل الاستبدال النيكلوفيلي S<sub>N</sub>1

في هذا التفاعل يتشكل معقد فعال هو المهم والمحدد لسرعة التفاعل. والمادة الأولية فقط هي التي تشترك في

إعطاء هذا المعقد الفعال، لذلك يدعى التفاعل بتفاعل استبدال نيكلوفيلي وحيد الجزيء S<sub>N</sub>1.



تتفصل في الخطوة الأولى الرابطة C<sup>δ+</sup>-Br<sup>δ-</sup> وتتسرد المادة الأولية لتعطي شاردة الكاربوكاتيون وهي

المرحلة الأصعب وتتم ببطء وهي المحددة لسرعة التفاعل. أي سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المادة الأولية من هاليد الألكيل فقط. أي أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المادة الأولية من هاليد الألكيل فقط ويعبر عن ذلك

بالعلاقة:  $v = k [(CH_3)_2C - Br]$  حيث  $k$  ثابت سرعة التفاعل.

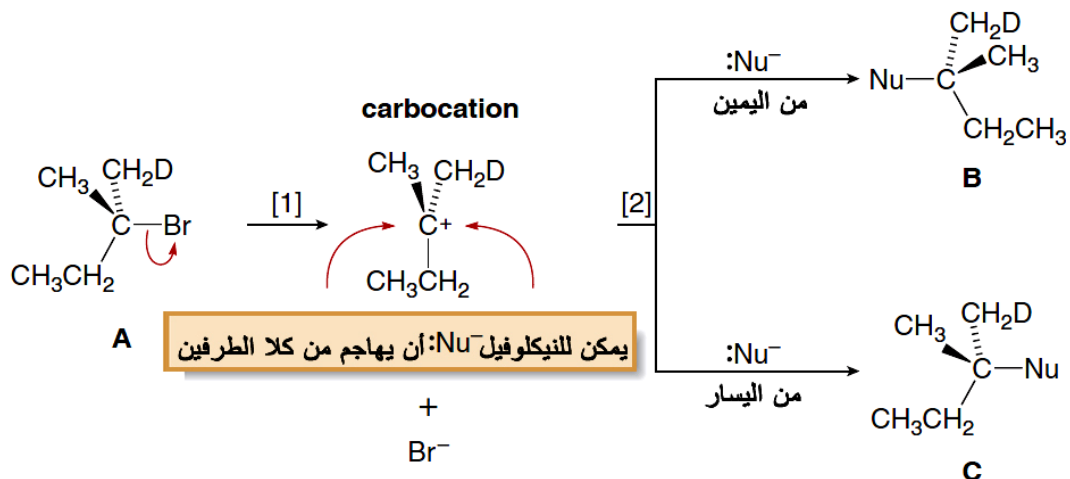
### آلية الاستبدال النيكلوفيلي S<sub>N</sub>1

تتفصل في الخطوة الأولى [1] الرابطة C<sup>δ+</sup>-X<sup>δ-</sup> وتتسرد المادة الأولية A لتعطي شاردة الكاربوكاتيون.

تكون شاردة الكاربوكاتيون في هذه المرحلة الوسيطة من التهجين sp<sup>2</sup> بشكل مستوي مثلث ويتم الهجوم النيكلوفيلي

من كلا الجانبين في الخطوة الثانية [2]، مما يعطي نصف النواتج B مقلوبة التكوين والنصف الآخر C لها نفس

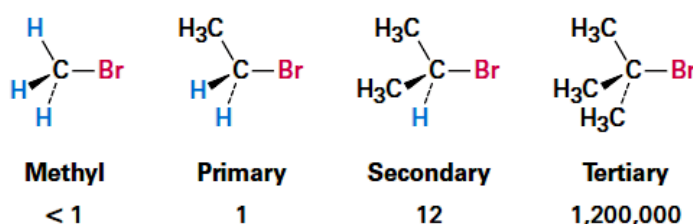
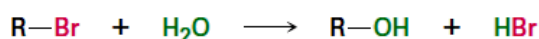
تكوين المادة الأولية.




إذا كانت ذرة الكربون التي يتم عليها التفاعل غير متناظرة (تحتوي أربعة متبادلات مختلفة) ولها فعالية ضوئية معينة فإن الناتج سيكون عبارة عن مزيج راسمي عديم الفعالية الضوئية (50% مقلوب التكوين و 50% غير مقلوب). قد يتأثر التفاعل بعوامل مختلفة كطبيعة المحلول ليعطي نسبة أعلى من الناتج المقلوب التكوين مثلاً.

### أهم العوامل المؤثرة على الاستبدال النيكلوفيلي $S_N1$

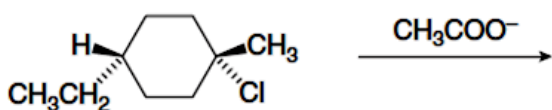
تتفاعل هاليدات الألكيل الثالثية وفق  $S_N1$  بسهولة أكبر ويعود ذلك للثبات الأكبر الذي تتمتع به شاردة الكربوكاتيون الثالثية في المرحلة الوسطية. ويمكن ترتيب هاليدات الألكيل حسب سهولة تفاعلها وفق  $S_N1$  كما يلي:



Reactivity 

سبق وذكرنا إلى أن شاردة الكربوكاتيون تثبت بالفعل التحريضي الدافع للالكترونات (كمجموعات الألكيل مثلاً) وتصبح أقل ثباتاً كلما كانت هذه المجموعات ساحبة للالكترونات (كالهالوجينات مثلاً)

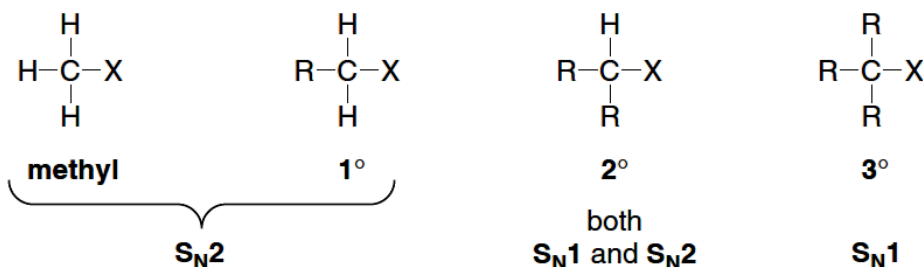
تمرين: أرسم نواتج التفاعلات التالية وفق الآلية  $S_N1$  محدداً التكوين الفراغي لكل من النواتج والمواد المتفاعلة:



متى تكون آلية التفاعل  $S_N1$  أو  $S_N2$ : هنالك أربعة عوامل أساسية تحدد نوع آلية التفاعل:

#### (a) نوع هاليد الألكيل المتفاعل:

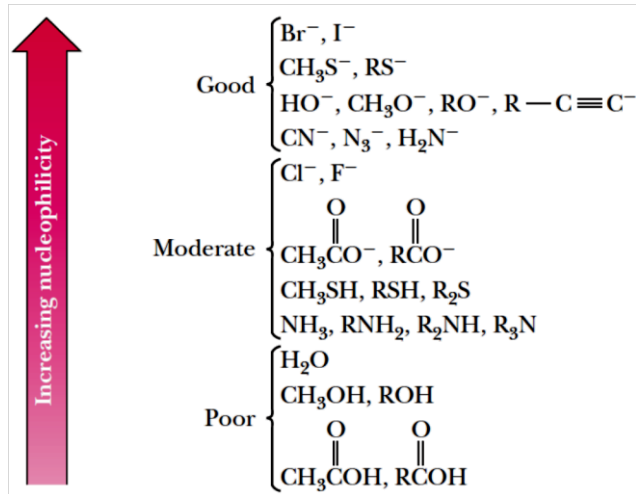
يعتبر أكثر العوامل أهمية فكلما ازداد عدد مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة الكربون C-X كلما كان الاستبدال النيكلوفيلي المفضل هو  $S_N1$  وبالعكس. أي هاليدات الألكيل الثالثية  $3^\circ$  تخضع للآلية  $S_N1$  بينما هاليدات الألكيل الأولية  $1^\circ$  تخضع للآلية  $S_N2$ . بينما قد تخضع هاليدات الألكيل الثانوية لأي من الآليتين  $S_N1$  أو  $S_N2$  تبعاً للعوامل الأخرى (نوعية النيكلوفيل).



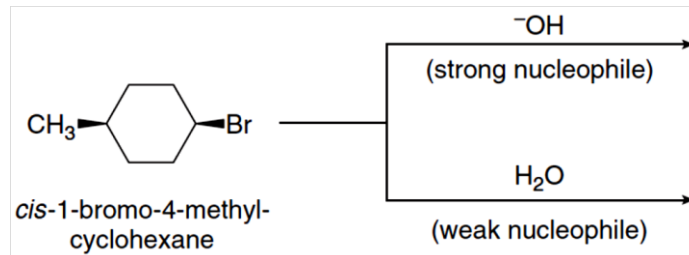
#### (b) نوع النيكلوفيل المهاجم

تفاعلات  $S_N1$  لاتتأثر بنوعية النيكلوفيل لأن النيكلوفيل لا يظهر في معادلة سرعة التفاعل  $v = k[R-X]$  بينما النيكلوفيل مهم في تفاعلات  $S_N2$  لأنه يظهر في معادلة سرعة التفاعل  $v = k[:Nu-][R-X]$ . لذلك

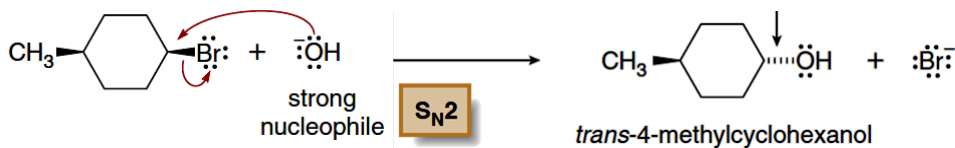
استخدام نيكلوفيل قوي بتركيز عالي يؤدي لحصول استبدال نيكلوفيلي  $S_N2$  أي أن النيكلوفيلات المستخدمة عادة في تفاعلات  $S_N2$  تحوي على أزواج إلكترونات مع شحنة سالبة مثل  $HO^-$  و  $RO^-$  (نيكلوفيلات مرتبطة برابطة شاردية). بينما النيكلوفيلات الأكثر استخداماً في  $S_N1$  هي نيكلوفيلات ضعيفة مثل الماء  $H_2O$  أو الكحول  $ROH$ .



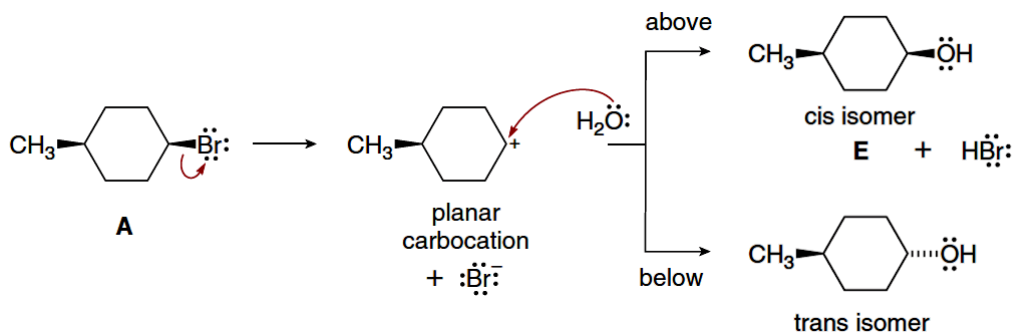
تظهر أهمية نوعية النيكلوفيل خاصة عند تحديد نوعية آلية التفاعل باستخدام الهاليدات الثانوية  $2^\circ$  كمادة أولية مثلاً إجراء تفاعل استبدال نيكلوفيلي على المركب (*cis*-1-bromo-4-methylcyclohexane) ولأن هذا المركب هو هاليد ثانوي فيمكن أن يخضع لكلا الآليتين أي يتم التفاعل بإحدى الطرق التالية، إما باستخدام نيكلوفيل قوي  $OH^-$  أو باستخدام نيكلوفيل ضعيف  $H_2O$ .



إذا استخدم  $OH^-$  كنيكلوفيل قوي يتم التفاعل وفق  $S_N2$  ويتم هجوم النيكلوفيل من الجهة المعاكسة للهاليد ويحصل انقلاب في التكوين (لأن  $Br$  أمام المستوي فالنتاج وحيد والنيكلوفيل الناتج خلف المستوي ↓):

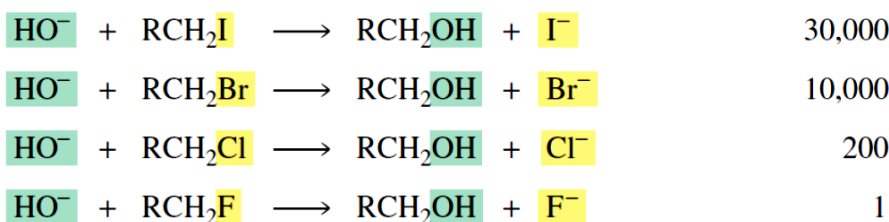


أما إذا استخدم الماء  $H_2O$  كنيكلوفيل ضعيف يتم التفاعل وفق  $S_N1$  ويتم هجوم النيكلوفيل من أحد الطرفين إما من أمام المستوي أو خلفه وسنحصل على مزيج من مركبين (في هذه الحالة نحصل على دياسترين).



**(c) المجموعة المغادرة**

تفاعل كل من يوديد الألكيل أو بروميد الألكيل أو كلوريد الألكيل أو فلوريد الألكيل (كل منهم يحوي نفس الألكيل) مع نفس النيكلوفيل في نفس الشروط سنجد أن يوديد الألكيل هو الأكثر فعالية بينما فلوريد الألكيل هو الأقل.



وذلك لأنه كلما ازدادت أساسية المجموعة المغادرة كلما كانت مجموعة مغادرة سيئة، بينما إذا قلت أساسية المجموعة المغادرة فإنها مجموعة مغادرة جيدة.

جميع المجموعات المغادرة الجيدة هي أسس ضعيفة مرافقة لحموض قوية لها قيمة  $pK_a$  صغيرة، لأن الأسس الضعيفة تشكل روابط ضعيفة بينما الأسس القوية تشكل روابط قوية.

$pK_a = 3.2$	$pK_a = -7$	$pK_a = -9$	$pK_a = -10$	قيم $pK_a$ للحموض الهالوجينية:
H-F	H-Cl	H-Br	H-I	
$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	المجموعة المغادرة:

ازدياد قابلية المجموعة للمغادرة وازدياد نسبة كلا الآليتين  $S_N1$  و  $S_N2$

**(d) محلات التفاعل**

**المحلات القطبية البروتونية** جيدة لتفاعلات  $S_N1$  لأنها تقوم باستحلال كل من الكربوكاتيون والمجموعة المغادرة عن طريق الروابط الهيدروجينية مما يثبت المرحلة الانتقالية.

**المحلات القطبية اللابروتونية** جيدة لتفاعلات  $S_N2$  لأنها لا تنشأ روابط هيدروجينية ولا تقوم باستحلال الشوارد السالبة مما يزيد من نيكلوفيلية الكاشف المهاجم لأنه غير محجوب بمحل.

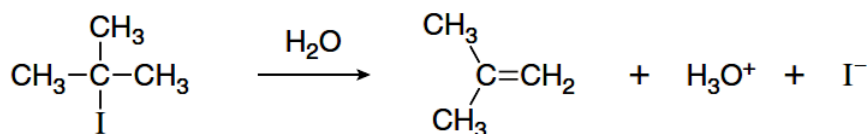
• **مقارنة بين تفاعلات الاستبدال  $S_N1$ ,  $S_N2$** 

$S_N1$	$S_N2$	الخاصية
المرتبة الأولى	المرتبة الثانية	الحركية
وفق مرحلتين	مرحلة واحدة	الآلية
تفضل الهاليد الثالثي	تفضل الهاليد الأولي	نوع الهاليد
تتم مع النيكلوفيلات الضعيفة	تفضل النيكلوفيلات القوية	النيكلوفيل
تفضل الزمر المغادرة الجيدة	تفضل الزمر المغادرة الجيدة	الزمرة المغادرة
تفضل المحل القطبي البروتوني	تفضل المحل القطبي اللابروتوني	المحل

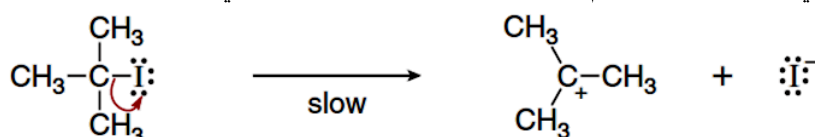
## ٥ تفاعلات الحذف Elimination Reactions

### (A) تفاعل الحذف E1

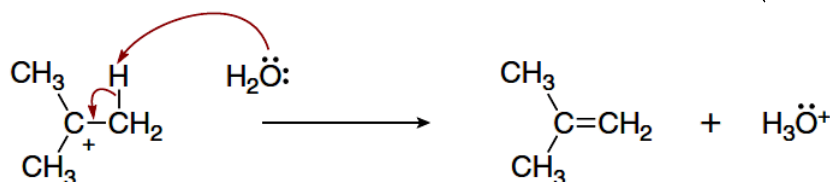
يرافق تفاعلات  $S_N1$  تفاعلات حذف E1 أحياناً، فقد يقوم النيكلو فيل بدور أساس فيسهم في سحب بروتون من ذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون الفعالة وينتج عن ذلك تشكل رابطة مضاعفة.



آلية التفاعل E1 في مرحلته الأولى يتم على نحو مماثل لـ  $S_N1$  ويعطي الكربوكاتيون.

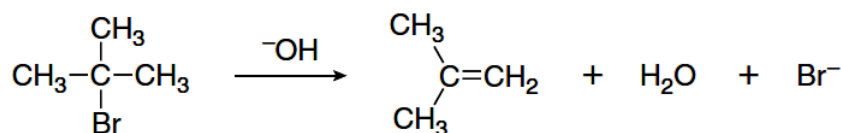


أما الخطوة الثانية والتي تتم بسرعة يقوم فيها الأساس (الماء) وينتزع بروتوناً من مجموعة المتيل المجاورة لشاردة الكربوكاتيون (كربون  $\beta$ ) وتتشكل رابطة مضاعفة.

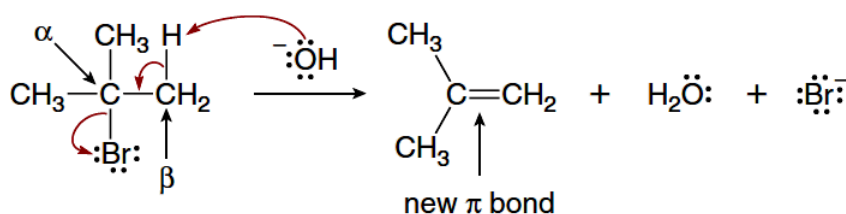


### (B) تفاعل الحذف E2

إن تفاعلات الحذف الأكثر أهمية مع هاليدات الألكيل هي تفاعلات E2، والتي تتم غالباً بوجود أساس قوي مثل  $\text{OH}^-$  أو  $\text{OR}^-$  وبدرجة عالية من الحرارة. وغالباً ما يتم هذا التفاعل بوجود هيدروكسيد معدني (NaOH, KOH) في محل كالايتانول.



آلية التفاعل E2 لاتعطي في مرحلتها الانتقالية شاردة الكربوكاتيون وإنما يتم كما في تفاعل  $S_N2$  خروج الهاليد من الكربون  $\alpha$  وبالوقت ذاته وبخطوة واحدة ينتزع الأساس بروتون من الكربون  $\beta$  وتتشكل الرابطة  $\pi$ ، وبالتالي فهو يعتمد على تركيز وطبيعة كل من الأساس المستعمل والمادة المتفاعلة من هاليد الألكيل.



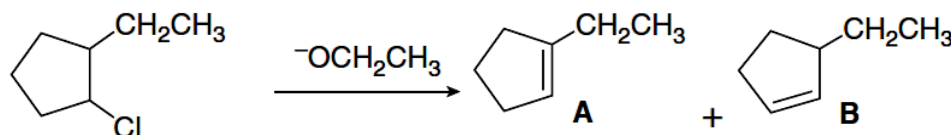
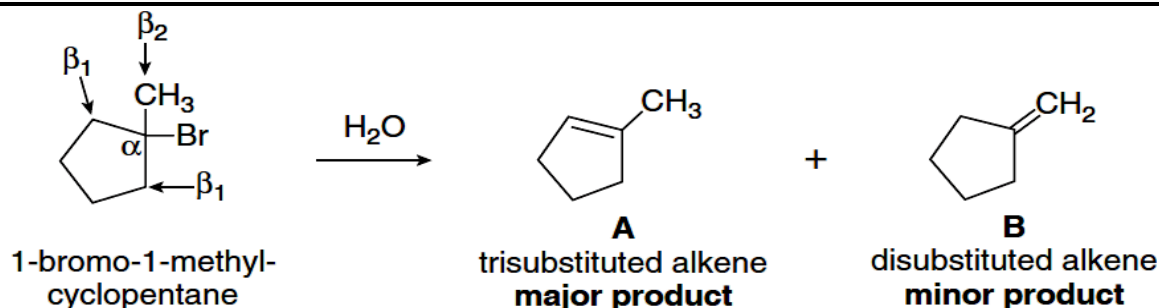
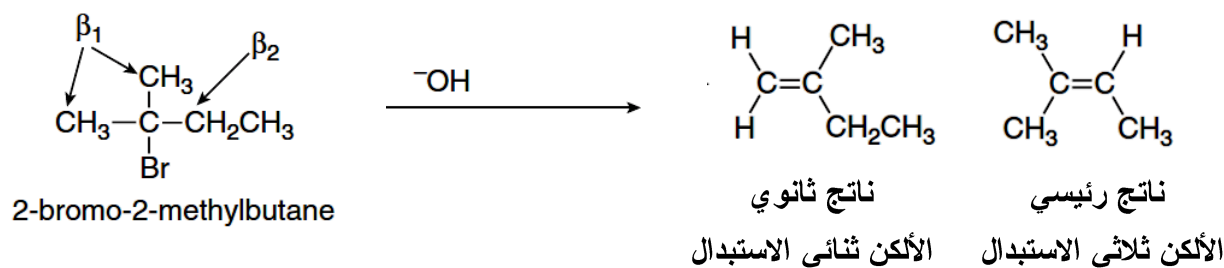
## • مقارنة بين تفاعلات الحذف E1 و E2

E1	E2	الخاصية
المرتبة الأولى	المرتبة الثانية	الحركية
وفق مرحلتين	مرحلة واحدة	الآلية
تفضل الهاليد الثالثي $R_3CX > R_2CHX > R_1CH_2X$	تفضل الهاليد الثالثي $R_3CX > R_2CHX > R_1CH_2X$	نوع الهاليد
تتم مع الأسس الضعيفة مثل الماء $H_2O$ والكحول $ROH$	تفضل الأسس القوية مثل $OH^-$ و $OR^-$	الأساس (العامل الأساسي)
تفضل الزمر المغادرة الجيدة	تفضل الزمر المغادرة الجيدة	الزمرة المغادرة
تفضل المحل القطبي البروتوني	تفضل المحل القطبي اللابروتوني	المحل
تترافق دائماً مع $S_N1$ لذلك هي غير مفيدة لا تتم مع الهاليدات الأولية أبداً	أكثر فائدة في الاصطناع تتم غالباً مع الهاليدات الثالثية.	الأهمية

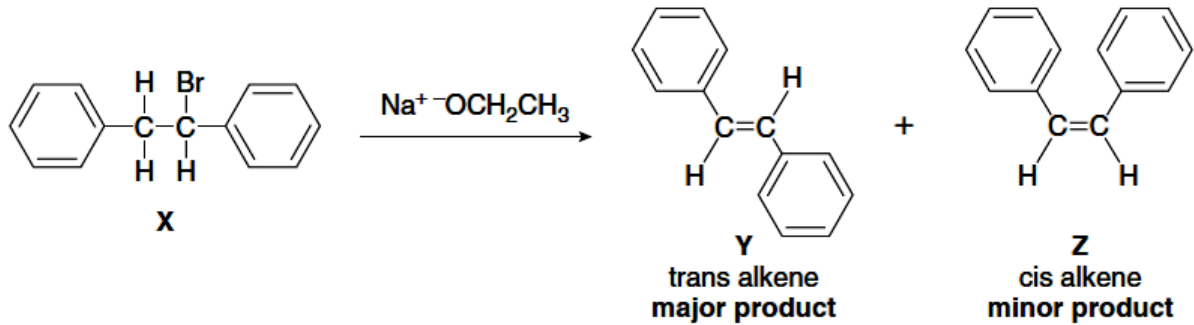
## قاعدة زايستف Zaitsev rule

يتم تفاعل الحذف بحيث يخرج الهيدروجين من ذرة الكربون المجاورة الأكثر استبدالاً ويكون الناتج الرئيسي هو الألكن الأكثر استبدالاً على الرابطة المضاعفة

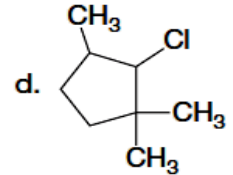
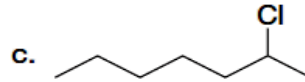
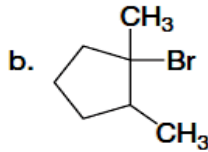
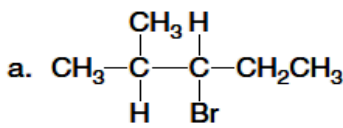
مثال: تفاعل حذف HBr من الهاليد 2-bromo-2-methylbutane يعطي ناتجان فعند حذف H من احدى ذرتي الكربون  $\beta_1$  (الأقل استبدالاً) نحصل على ناتج ثانوي وبكمية قليلة وهو الألكن الأقل استبدالاً، بينما عند حذف H من ذرة الكربون  $\beta_2$  (الأكثر استبدالاً) نحصل على ناتج رئيسي وبكمية كبيرة وهو الألكن الأكثر استبدالاً والأثبت.



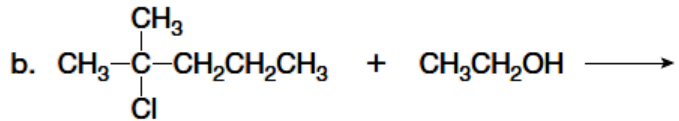
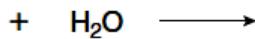
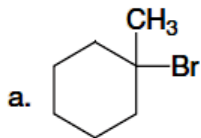
الناتج الرئيسي في تفاعل الحذف هو الألكن الأكثر استقراراً أي الأكثر استبدالاً ما أمكن حصول ذلك. يكون الألكن الرئيسي الناتج هو الشكل ترانس عندما يكون هناك احتمال حصول نواتج فراغية.



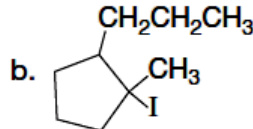
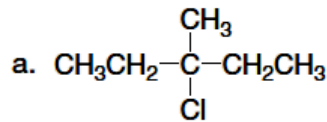
تمرين: ماهي نواتج الحذف E2 لكل من المركبات التالية (الرئيسي والثانوي)



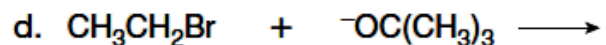
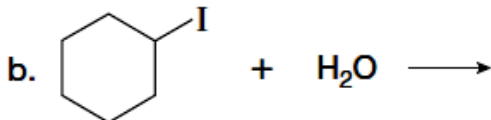
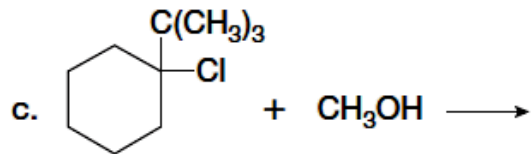
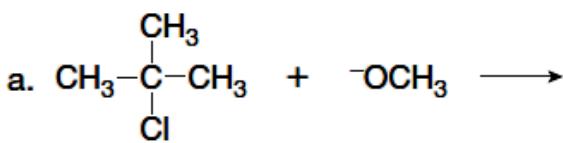
تمرين: اكتب نواتج الاستبدال النيكولوفيلي S<sub>N</sub>1 ونواتج الحذف E1 لكل من التفاعلات التالية:



تمرين: اكتب صيغة الألكن الناتج عن تفاعل الحذف E1 على كل من المركبات التالية (الرئيسي والثانوي)



تمرين: أكمل تفاعلات الحذف التالية وحدد نوعها E1 أم E2 ولماذا؟



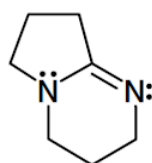
## متى تكون الآلية: $E2$ ، $E1$ ، $S_N2$ ، $S_N1$

قمنا بدراسة تفاعلين مختلفين لهاليدات الألكيل هما الاستبدال والحذف وفق أربع آليات  $S_N1$  و  $S_N2$  و  $E1$  و  $E2$ ، لكن غالباً لا يحصل التفاعل وفق آلية واحدة فقط باستخدام النيكلوفيل أو الأساس وإنما نحصل على مزيج من المركبات. بالإضافة لنوع الهاليد المستخدم هناك عاملين أساسيين آخرين يؤثران على نواتج التفاعل:

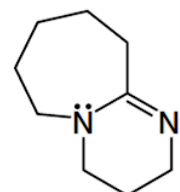
1. النيكلوفيلات القوية أو الأسس القوية تفضل آليات التفاعل ذات المرحلة الواحدة.



2. الأسس المعاقة فراغياً ذات الحجم الضخم لا تستطيع الدخول في تفاعلات الاستبدال وتقوم بتفاعلات الحذف.



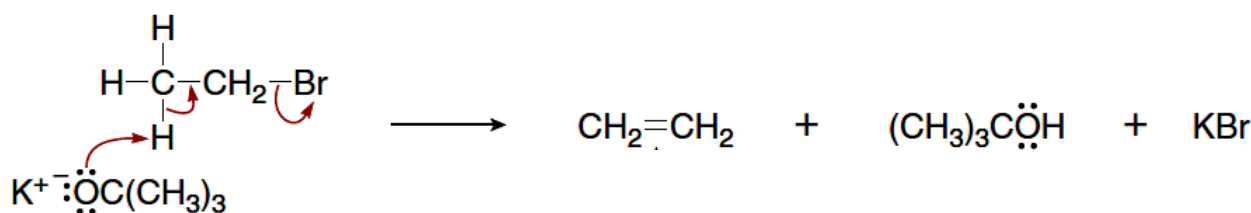
DBN



DBU

DBN: 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene      DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

كما في التفاعل التالي بين الهاليد الأولي  $CH_3CH_2Br$  مع الأسس الضخم  $KOC(CH_3)_3$  لاعطاء ألكن:

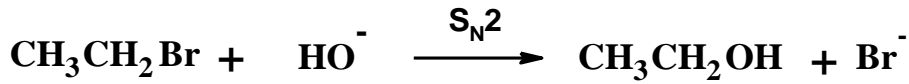


• لمعرفة الآلية التي سيخضع لها التفاعل نحدد ما يلي:

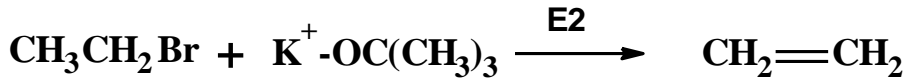
1. نوع الهاليد أولي أم ثانوي أم ثالثي.
  2. نوع النيكلوفيل أو الأساس هل هو قوي أم ضعيف أم ضخم.
- ومن خلال الجدول التالي يمكن معرفة أي الآليات

الآلية	نوع النيكلوفيل أو الأساس	نوع الهاليد
$S_N2$	نيكلوفيل قوي	هاليد أولي $R_1CH_2X$
$E2$	أساس ضخم	
$S_N2 + E2$	أساس أو نيكلوفيل قوي	
$E2$	أساس ضخم	هاليد ثانوي $R_2CHX$
$S_N1 + E1$	أساس أو نيكلوفيل ضعيف	
$S_N1 + E1$	أساس أو نيكلوفيل ضعيف	هاليد ثالثي $R_3CX$
$E2$	أساس قوي	

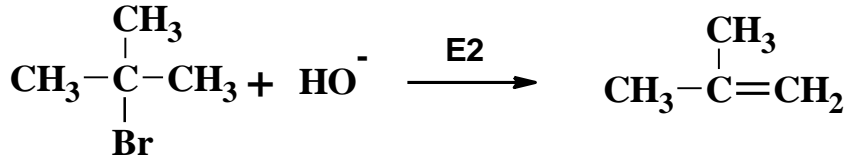
أمثلة



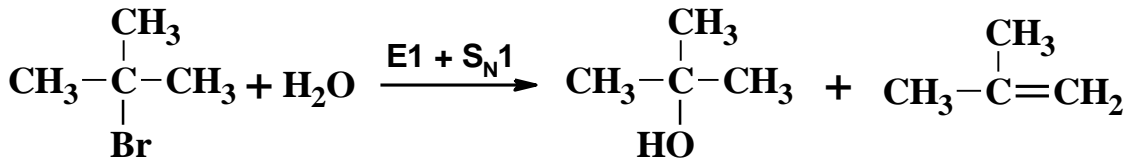
ناتج استبدال فقط → نيكلوفيل قوي + هاليد أولي



ناتج حذف فقط → أساس ضخيم + هاليد أولي

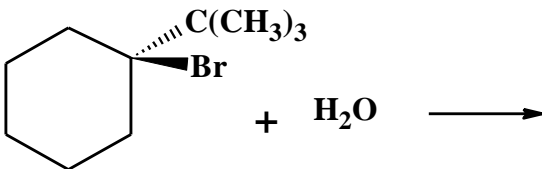


ناتج حذف فقط → أساس قوي + هاليد ثالثي



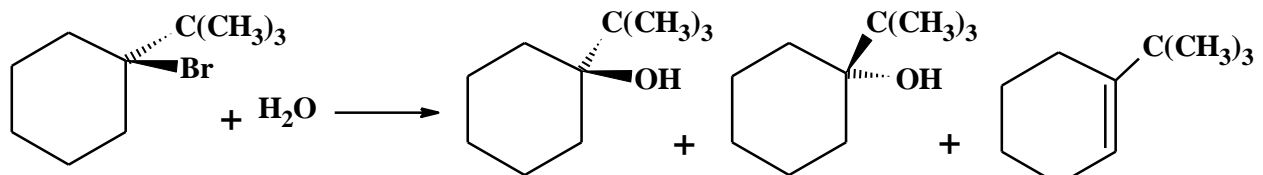
ناتج حذف + ناتج استبدال → أساس أو نيكلوفيل ضعيف + هاليد ثالثي

تمرين محلول: حدد ماهي آلية التفاعل التالي ولماذا؟ ثم اكتب نواتج التفاعل.



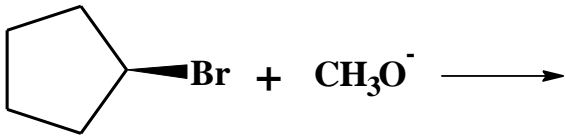
الحل:

- الهاليد ثالثي وهو يفضل تشكيل كاربوكاتيون بالآية وفق مرحلتين.
- الكاشف هو الماء وهو أساس أو نيكلوفيل ضعيف
- آلية التفاعل سوف تتم وفق إحدى الآليتين  $\text{S}_\text{N}1$  أو  $\text{E1}$



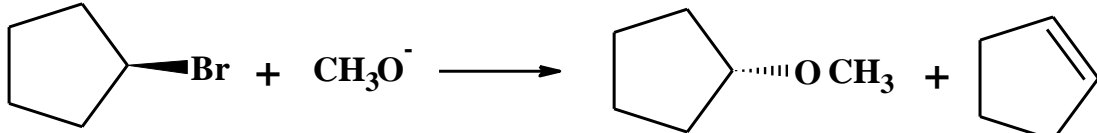
ناتج استبدال  $\text{S}_\text{N}1$  (مزيج راسيمي) + ناتج حذف  $\text{E1}$

تمرين محلول: حدد ماهي آلية التفاعل التالي ولماذا؟ ثم اكتب نواتج التفاعل.



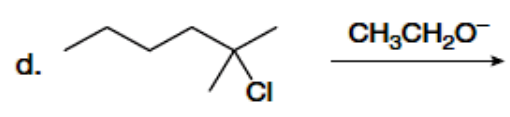
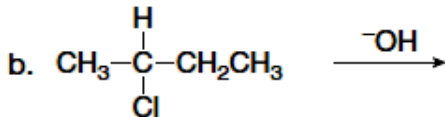
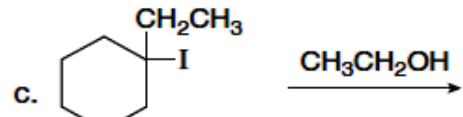
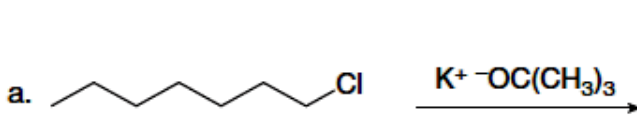
الحل:

- الهاليد ثانوي يمكن أن يدخل بأي من الآليتين (مرحلة واحدة أو مرحلتين).
- الكاشف هو الميتوكسيد  $\text{CH}_3\text{O}^-$  وهو نيكلوفيل أو أساس قوي والآلية المفضلة وفق مرحلة واحدة.
- آلية التفاعل سوف تتم وفق إحدى الآليتين  $\text{S}_{\text{N}}2$  أو  $\text{E}2$

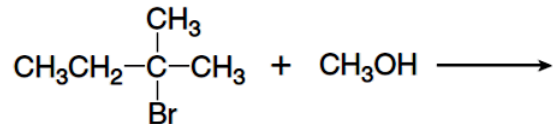
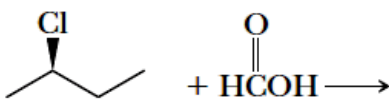
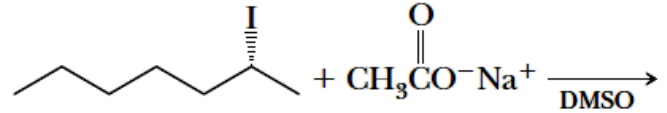
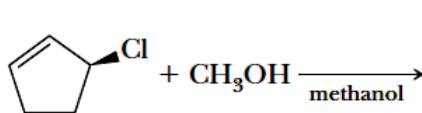


نتائج حذف  $\text{E}2$  + نتائج استبدال  $\text{S}_{\text{N}}2$  (انقلاب في التكوين)

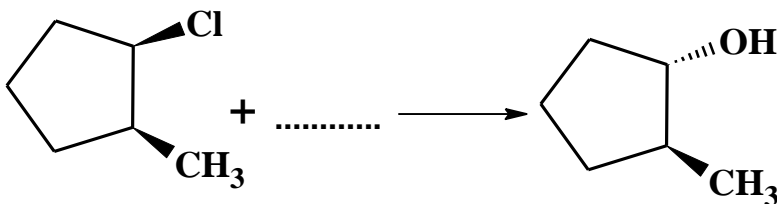
تمرين: حدد ماهي آلية التفاعلات التالية ولماذا؟ ثم اكتب نواتج هذه التفاعلات الرئيسية والثانوية إن وجدت.



تمرين: حدد ماهي آلية التفاعلات التالية ولماذا؟ ثم اكتب نواتج هذه التفاعلات الرئيسية والثانوية إن وجدت.



• تمرين: ماهو الكاشف اللازم استخدامه لاكمال التفاعلات التالية:

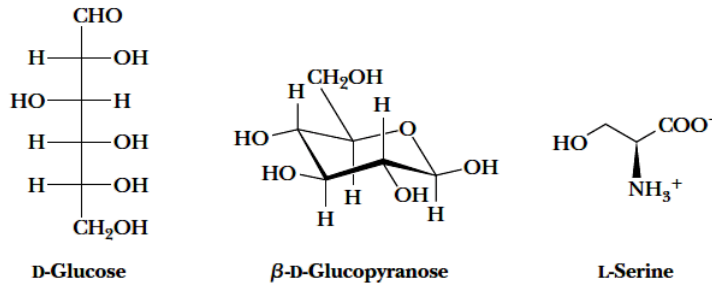


## البحث الخامس

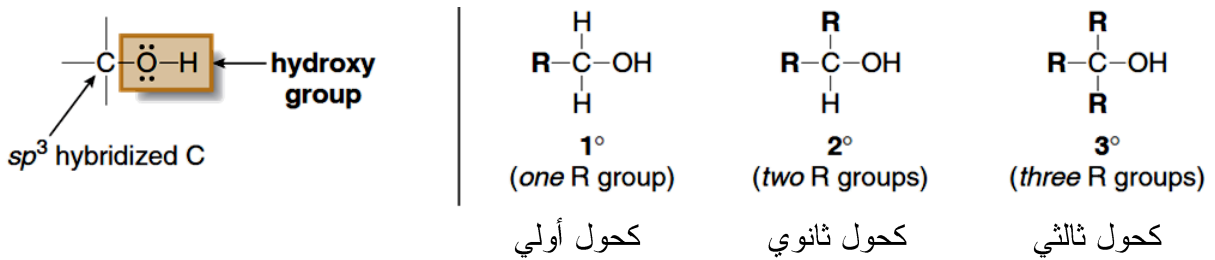
### الكحولات Alcohols

#### ١ مقدمة

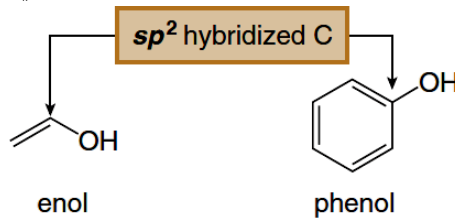
الكحولات Alcohols صنف من المركبات العضوية الحاوية على مجموعة هيدروكسيل -OH (hydroxyl) مرتبطة بذرة كربون ذات تهجين  $sp^3$ . الكحولات مركبات هامة بسبب امكانية تحويلها إلى أنواع عديدة من المركبات مثل الألكانات أو هاليدات الألكيل أو الألدهيدات أو الكيتونات أو الحموض الكربوكسيلية أو الأسترات. يمكن أن توجد مجموعة الهيدروكسيل في الكربوهيدرات أو أنواع معينة من الحموض الأمينية.



تصنف إلى كحولات أولية أو ثانوية أو ثالثة بحسب عدد ذرات الكربون المجاورة لذرة الكربون المرتبطة بـ -OH-

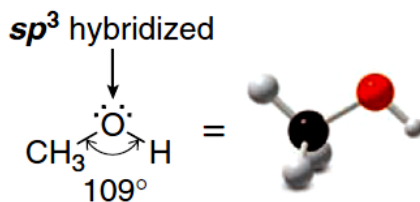


عندما ترتبط -OH- بذرة كربون  $sp^2$  تدعى حينها بالفينول أو الإينول وهي ستدرس في بحث لاحق.



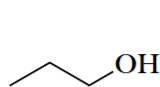
#### ٢ البنية والروابط Structure and Bonding

ذرة الأوكسجين في الكحولات ذات تهجين  $sp^3$ . مدارين مهجنين من  $sp^3$  للأوكسجين يشكلان روابط  $\sigma$  مع ذرتي كربون و هيدروجين، بينما المدارين الباقيين من  $sp^3$  يحوي كل منهما على زوجين الكترونيين غير رابطيين. الزاوية بين الروابط  $\sigma$  قريبة من الزاوية  $109.5^\circ$  للهرم رباعي الوجوه في التهجين  $sp^3$ .



## التسمية Nomenclature

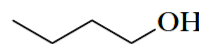
– تنتقى السلسلة الكربونية الأطول وتسمى بإضافة اللاحقة -ol إلى اسم الألكان وبحيث تأخذ -OH رقم أصغري – للكحولات الأفضلية في التسمية على الألكن والهاليدات العضوية – في حال وجود مجموعتين هيدروكسيل تسمى عندها بـ diol وثلاث مجموعات بـ triol. كما في الأمثلة التالية:



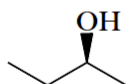
**1-Propanol**  
(Propyl alcohol)



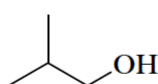
**2-Propanol**  
(Isopropyl alcohol)



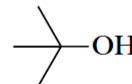
**1-Butanol**  
(Butyl alcohol)



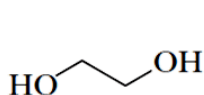
**(S)-2-Butanol**  
(*S*-sec-Butyl alcohol)



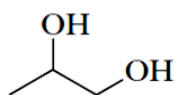
**2-Methyl-1-propanol**  
(Isobutyl alcohol)



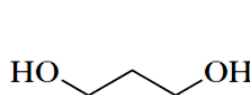
**2-Methyl-2-propanol**  
(*tert*-Butyl alcohol)



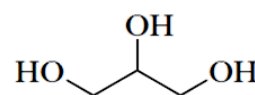
**1,2-Ethandiol**  
(Ethylene glycol)



**1,2-Propanediol**  
(Propylene glycol)

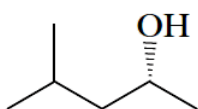


**1,3-Propanediol**

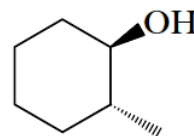


**1,2,3-Propanetriol**  
(Glycerol, glycerine)

ترقم الكحولات الحلقية بدءاً من الكربون المرتبط بـ -OH، وليس من داعي لاعطاء رقم 1 لموقعها.



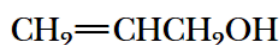
**4-Methyl-2-pentanol**



**2-Methylcyclohexanol**

تدعى المركبات الحاوية على -OH و C=C بالكحولات غير المشبعة ويجب أظهار أرقام لمواقع كل من -

OH و C=C. ترقم سلسلة الألكان الأطول الحاوية بحيث تأخذ مجموعة -OH الرقم الأصغري.

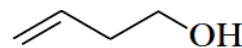
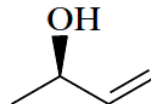
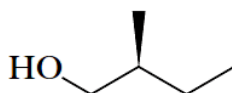
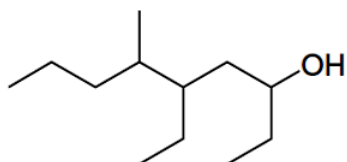


**2-Propen-1-ol**  
(Allyl alcohol)

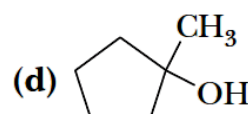
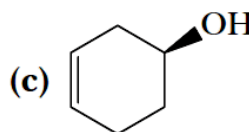
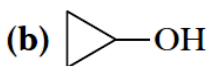


**(2E)-2-Hexen-1-ol**  
(*trans*-2-Hexen-1-ol)

تمرين: أعط تسمية نظامية للمركبات التالية:



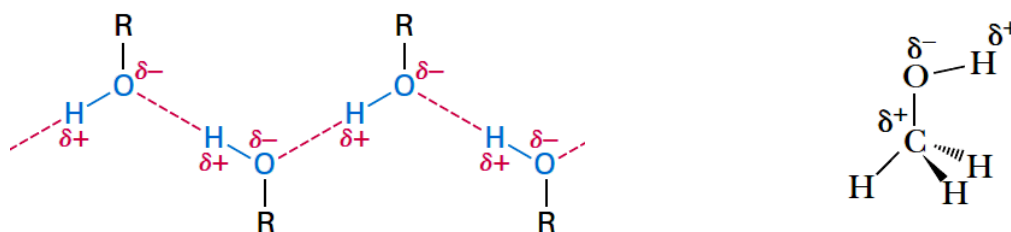
تمرين: أعط تسمية نظامية للمركبات التالية ثم صنفها كأولية أو ثانوية أو ثالثية:



## الخواص الفيزيائية Physical Properties

تتصف الكحولات **بالقطبية** (لها عزم ثنائي قطب) لأن بنيتها منحنية وروابطها مشتركة قطبية  $C^{\delta+}-O^{\delta-}$ . كما

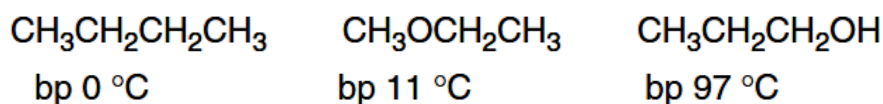
تستطيع الكحولات تشكيل **روابط هيدروجينية** بسبب احتوائها على ذرة H مرتبطة بـ O



يتطلب وجود الرابطة الهيدروجينية طاقة اضافية لعزل الجزيئات عن بعضها البعض وبالتالي فإن للكحولات

درجات غليان وانصهار مرتفعة نسبياً، فكلما ازدادت القوى البينية كلما ازدادت درجة الغليان والانصهار، كما في

درجة غليان المركبات التالية:



تزداد درجة غليان الكحولات بازدياد وزنها الجزيئي وذلك بسبب ازدياد القوى التشتتية (قوى فاندرفالس) بين

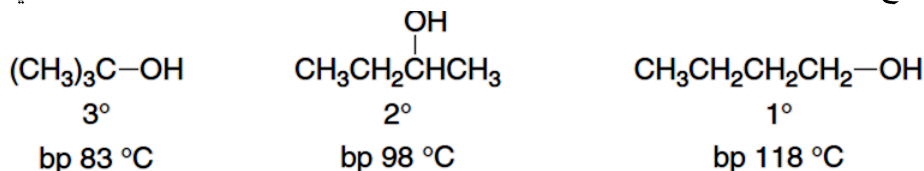
السلاسل الألكيلية الأكبر. بشكل عام؛ الكحولات ذات عدد ذرات  $C > 5$  ذوابة في الماء على عكس الألكانات وهي

قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء. بينما الكحولات ذات عدد ذرات  $C < 5$  غير ذوابة في الماء والسلسلة

الألكيلية أكبر من أن تذوب بالماء.

كلما ازداد تفرع الكحولات كلما نقصت درجة الغليان بسبب تناقص المساحة السطحية. كما في درجة غليان

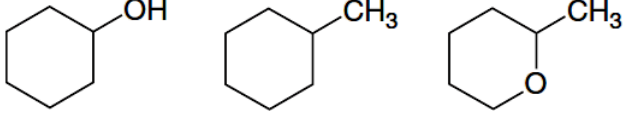
المركبات التالية:

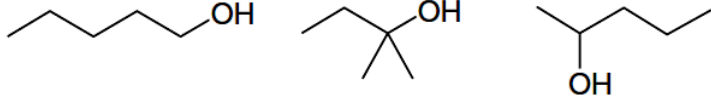


فيمايلي مقارنة بين عدد من الكحولات والألكانات الموافقة من حيث الذوبان بالماء ودرجة الغليان:

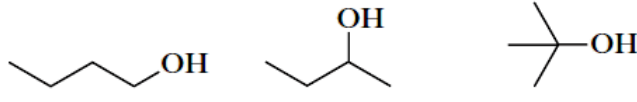
Structural Formula	Name	Molecular Weight (g/mol)	Boiling Point (°C)	Solubility in Water
$CH_3OH$	Methanol	32	65	Infinite
$CH_3CH_3$	Ethane	30	-89	Insoluble
$CH_3CH_2OH$	Ethanol	46	78	Infinite
$CH_3CH_2CH_3$	Propane	44	-42	Insoluble
$CH_3CH_2CH_2OH$	1-Propanol	60	97	Infinite
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butane	58	0	Insoluble
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1-Butanol	74	117	8 g/100 g
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentane	72	36	Insoluble
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	1,4-Butanediol	90	230	Infinite
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	1-Pentanol	88	138	2.3 g/100 g
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexane	86	69	Insoluble

**تمرين:** رتب المركبات التالية بحسب ازدياد درجة غليانها

a. 

b. 

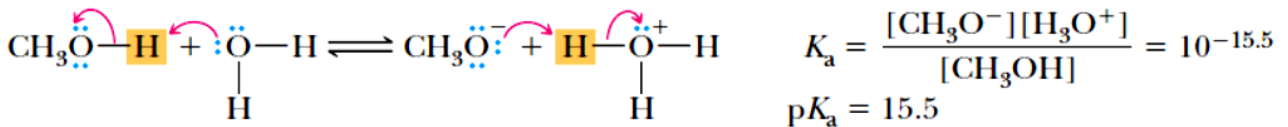
**تمرين:** ضع كل من درجات الغليان التالية: 82.3°C, 99.5°C, 117°C والمناسبة لكل من الكحولات التالية:



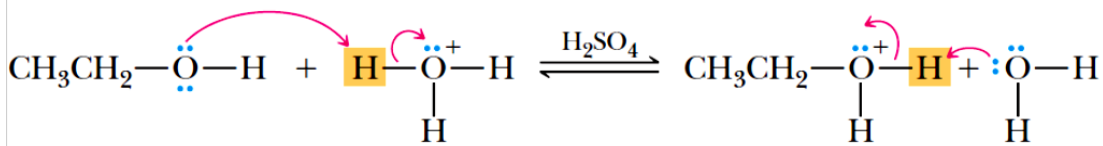
1-Butanol      2-Butanol      2-Methyl-2-propanol

**— حمضية وأساسية الكحولات:** قد تتصف الكحولات بصفة حمضية ضعيفة (معطي للبروتونات  $H^+$ ) وبصفة أساسية ضعيفة (يتقبل البروتونات). كلما زادت قوة الحمض تزداد قيمة  $K_a$  ، لسهولة التعامل مع هذه الأرقام يستخدم لوغارتيم هذا الثابت أو  $pK_a$  وهو  $pK_a = -\log K_a$ . تعتبر جميع الكحولات حموض ضعيفة لها قيمة  $5 < pK_a$  وتمنح الكحولات بروتون لتشكيل شاردة ألكوكسيد (ميتوكسيد  $CH_3O^-$ ).

كلما صغرت قيمة الثابت  $pK_a$  كلما كان الحمض أقوى



حمضية الكحولات غير كافية لتتفاعل مع الأسس الضعيفة مثل كربونات وبيكربونات الصوديوم. تتصف ذرة الأوكسجين في الكحولات بصفة أساسية، لذلك تتفاعل مع الحموض القوية وتتقبل بروتون لتشكيل كحول مبرتن.



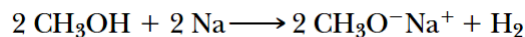
## ٥ تفاعلات الكحولات Reactions of Alcohols

### (1) تفاعلات الكحولات مع المعادن القلوية

تتفاعل الكحولات مع المعادن القلوية مثل Li و Na و K وغيرها من المعادن الفعالة وتحرر غاز

الهيدروجين ويتشكل ألكوكسيد المعدن.

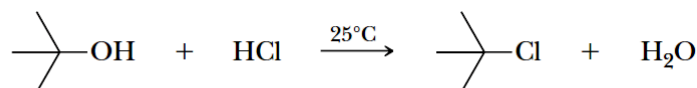
**Sodium methoxide**  
( $MeO^-Na^+$ )



### (2) تحويل الكحولات إلى هاليدات الألكيل

• **التفاعل مع HX (HI, HBr, HCl)**

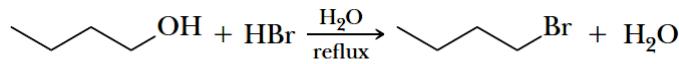
— يتفاعل الكحول الثالثي بسرعة وبدرجة حرارة منخفضة مع HX



2-Methyl-2-propanol

2-Chloro-2-methylpropane

— تتحول الكحولات الأولية والثانوية إلى هاليدات الألكيل بتفاعلها مع HX لكن بدرجات حرارة مرتفعة

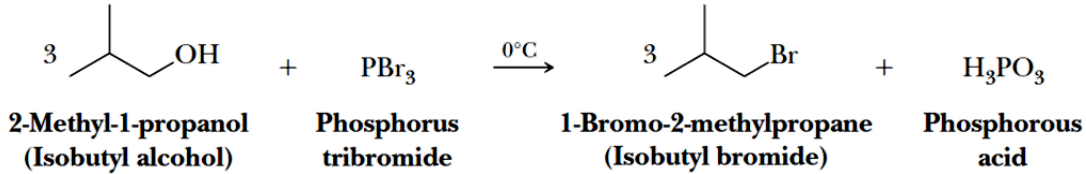


1-Butanol

1-Bromobutane

• **التفاعل مع ثلاثي بروميد الفوسفور  $\text{PBr}_3$  لاصطناع بروموألكان من الكحولات**

الأولية والثانوية يستخدم مركب phosphorous tribromide ( $\text{PBr}_3$ ) وذلك في درجة حرارة منخفضة.



2-Methyl-1-propanol  
(Isobutyl alcohol)

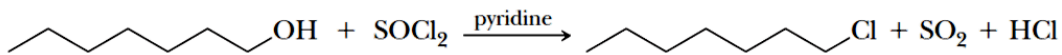
Phosphorus  
tribromide

1-Bromo-2-methylpropane  
(Isobutyl bromide)

Phosphorous  
acid

• **التفاعل مع كلوريد الثيونيل  $\text{SOCl}_2$**

لتحويل الكحولات الأولية والثانوية بشكل سهل إلى كلوريد الألكيل يستخدم  $\text{SOCl}_2$



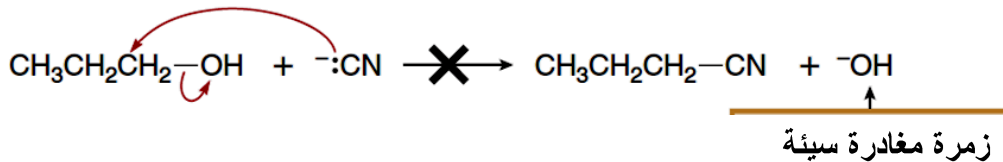
1-Heptanol

Thionyl  
chloride

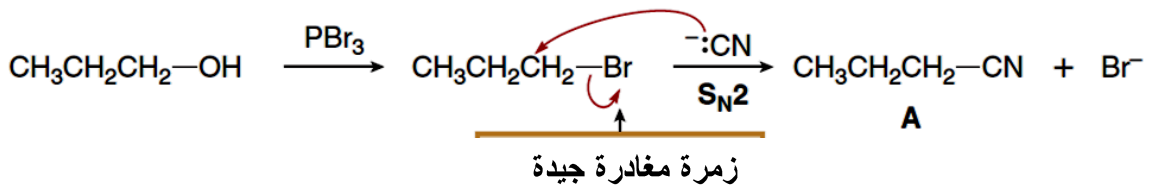
1-Chloroheptane

**أهمية تحويل الكحولات إلى هاليدات الألكيل**

تستخدم الكحولات كمادة أولية في الاصطناع العضوي بسبب توفرها، لكن زمرة الهيدروكسيل زمرة مغادرة سيئة لا يمكن دائماً استبدالها باستخدام النيكلوفيلات لذلك يستخدم تفاعل تحويلها إلى هاليدات الألكيل وبالتالي تصبح زمرة مغادرة جيدة.



لإجراء تفاعل الاستبدال السابق يجب إجراء هذا التفاعل بخطوتين وذلك بتحويل -OH إلى -Br مثلاً .



المحصلة النهائية استبدال -OH بالنيكلوفيل -CN

**تمرين: أكمل التفاعلات التالية :**

a.

b.

c.

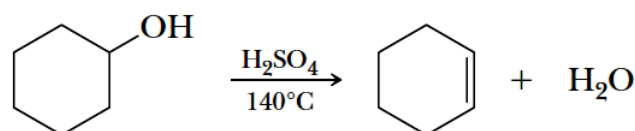
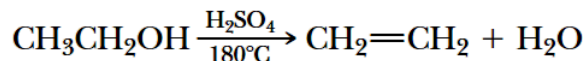
a.

b.

c.

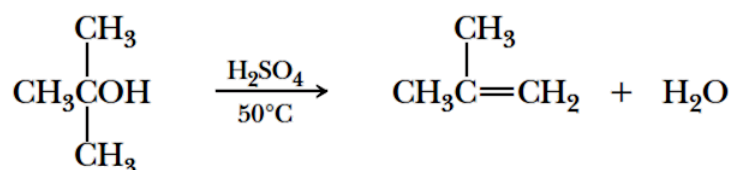
**(3) حذف الماء من الكحولات (البلهة) باستخدام وسيط حمضي**

– تخضع الكحولات كهاليدات الألكيل لتفاعلات الحذف لتعطي الألكينات، وبما أن التفاعل يتم بفقد جزيئة ماء فإنه يدعى نزع الماء Dehydration. يتم حذف الماء من الكحولات بتسخينها إلى درجات حرارة مرتفعة مع حمض كبريت مركز.



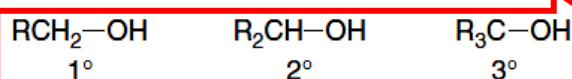
Cyclohexanol

Cyclohexene



2-Methyl-2-propanol

2-Methylpropene

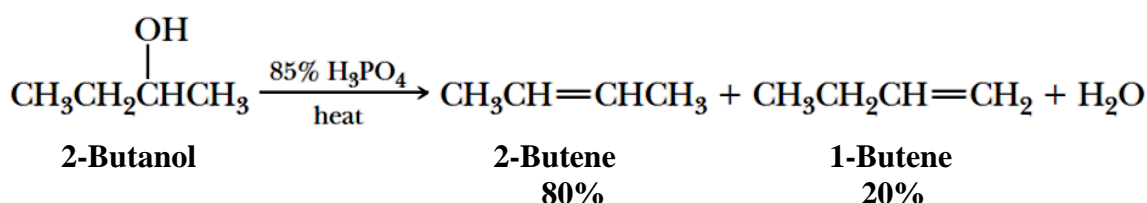


يلاحظ من التفاعلات السابقة أن سهولة

حذف الماء تختلف بحسب طبيعة الكحول ويمكن أن

يتدرج حسب الترتيب التالي:

يتم الحصول على أكثر من مماكب للألكن الناتج عن تفاعل حذف الماء للكحولات، الألكن الأكثر استبدالاً على الرابطة المضاعفة هو الألكن الأكثر ثباتاً وهو الناتج الرئيسي عن التفاعل (قاعدة زايتسف).

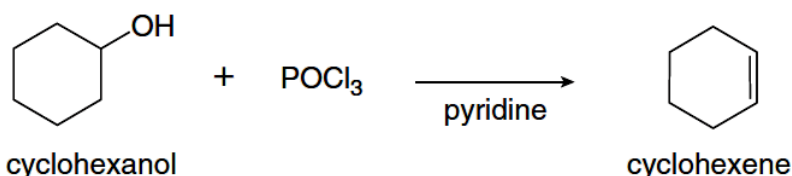


2-Butanol

2-Butene  
80%1-Butene  
20%

– يستخدم أحياناً فوسفور أو أكسي كلوريد (phosphorus oxychloride) POCl<sub>3</sub> مع البيردين لإجراء

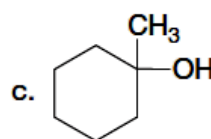
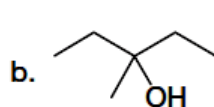
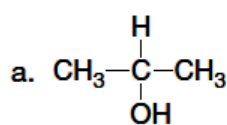
تفاعل حذف الماء من الكحولات لأن بعض المواد العضوية تتخرب أو تتأثر بوجود الحموضة الشديدة.



cyclohexanol

cyclohexene

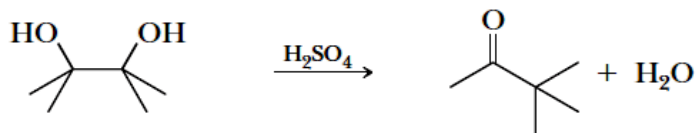
**تمرين:** ماهي نواتج حذف الماء من المركبات التالية وحدد الناتج الرئيسي والثانوي عليها.



**تمرين:** ارسم بنية الألكينات الناتجة عن تفاعلات حذف الماء للكحولات التالية مبيناً النواتج الرئيسية الثانوية.

- (a) 2-Methyl-2-butanol  
(b) 3-Methyl-2-butanol  
(c) 1-Methylcyclopentanol  
(d) 2-Methylcyclopentanol

تفاعل حمض قوي مع 1,2-diol (المركبات التي تحوي زميرتين -OH متجاورتين) لاينتج ألكن كما هو



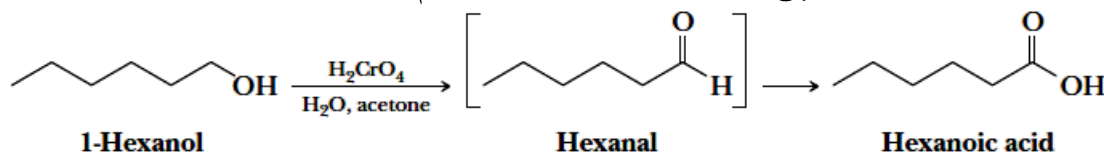
**2,3-Dimethyl-2,3-butanediol  
(Pinacol)**

**3,3-Dimethyl-2-butanone  
(Pinacolone)**

متوقع ولكن يتشكل مركب كربونيلي (مركب يحوي C=O) ويتم إعادة ترتيب للجزيئة وهذا مايدعى بإعادة الترتيب البيناكولي كما هو مبين في التفاعل التالي:

#### (4) أكسدة الكحولات (Oxidation of Alcohols)

تعرف الأكسدة بشكل عام على أنها فقد للإلكترونات، في حين يعرف الارجاع بأنه كسب للإلكترونات بواسطة ذرة ما، في التفاعلات العضوية ليس من السهولة دوماً تحديد ذرة الكربون التي فقدت أو اكتسبت إلكترون أو أكثر، لذلك فإن الجزيئة التي تكتسب ذرة أو كسجين أو تفقد هيدروجين يقال عنها بأنها تأكسدت، وبالعكس نقول عن الجزيئة التي خسرت أو كسجين أو كسبت هيدروجين بأنها أرجعت. تتأكسد الكحولات الأولية إلى ألدهيدات ثم تتأكسد بعد ذلك إلى حموض كربوكسيلية بحسب شروط التفاعل. والكحولات الثانوية تتأكسد إلى كيتونات، بينما الكحولات الثالثية لا تتأكسد. يستخدم حمض الكروم ( $H_2CrO_4$ ) الناتج عن تفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم  $K_2CrO_4$  مع حمض الكبريت كمؤكسد قوي لتحويل الكحولات الأولية إلى حموض كربوكسيلية، أو يستخدم محلول البرمنغنات.

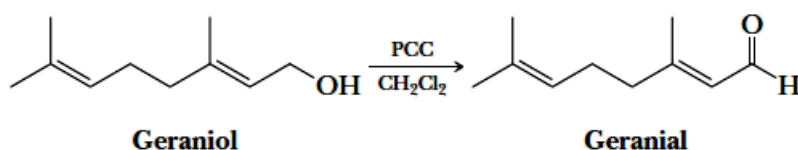


**1-Hexanol**

**Hexanal**

**Hexanoic acid**

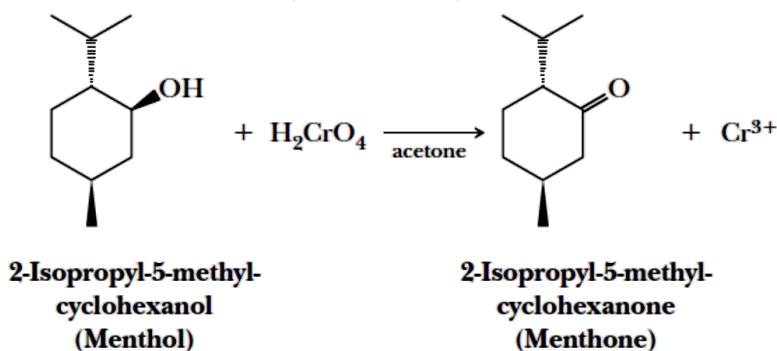
يستخدم PCC (Pyridinium chlorochromate) كمؤكسد لطيف لأكسدة الكحولات الأولية إلى ألدهيدات:



**Geraniol**

**Geranial**

تتأكسد الكحولات الثانوية إلى الكيتونات باستخدام حمض الكروم:



**2-Isopropyl-5-methyl-  
cyclohexanol  
(Menthol)**

**2-Isopropyl-5-methyl-  
cyclohexanone  
(Menthone)**

**تمرين:** اكتب صيغ نواتج أكسدة المركبات التالية باستخدام حمض الكروم أو PCC

- (a) 1-Hexanol      (b) 2-Hexanol      (c) Cyclohexanol

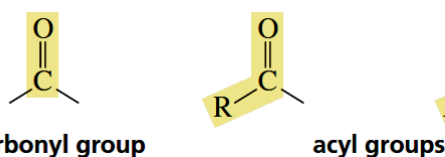
## البحث السادس

### مركبات الكربونيل (I) Carbonyl Compounds

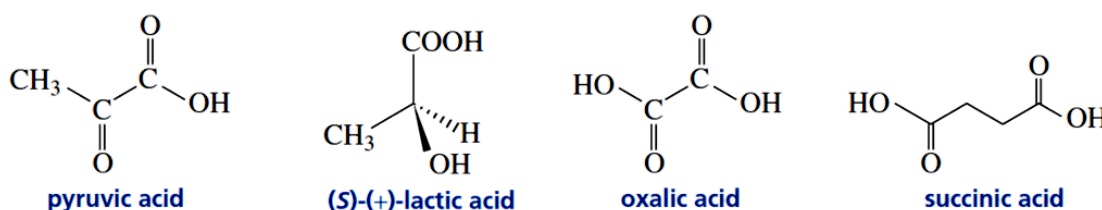
#### الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها Carboxylic Acid and its Derivatives

#### ١ مقدمة

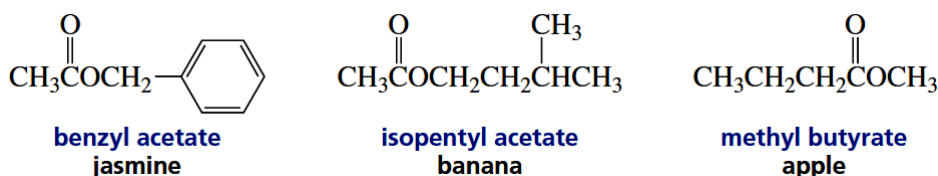
مجموعة الكربونيل (المكونة من ارتباط الكربون برابطة مزدوجة مع الأكسجين C=O) هي من أهم المجموعات الوظيفية في المركبات العضوية. تتكون مجموعة الأسيل من مجموعة الكربونيل مرتبطة بألكيل.



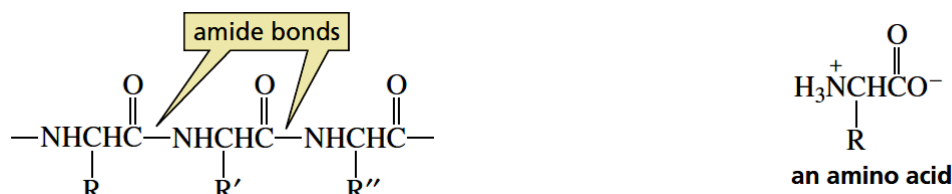
المركبات التي تحتوي على مجموعة الكربونيل وفيرة في الطبيعة، ولها دور هام في العديد من العمليات البيولوجية الحيوية. الهرمونات والفيتامينات والأحماض الأمينية، والمخدرات، والمنكهات هي مجرد عدد قليل من مركبات الكربونيل التي نتعامل معها يومياً. فمثلاً توجد الحموض الكربوكسيلية في مستقلبات الجسم مثل:



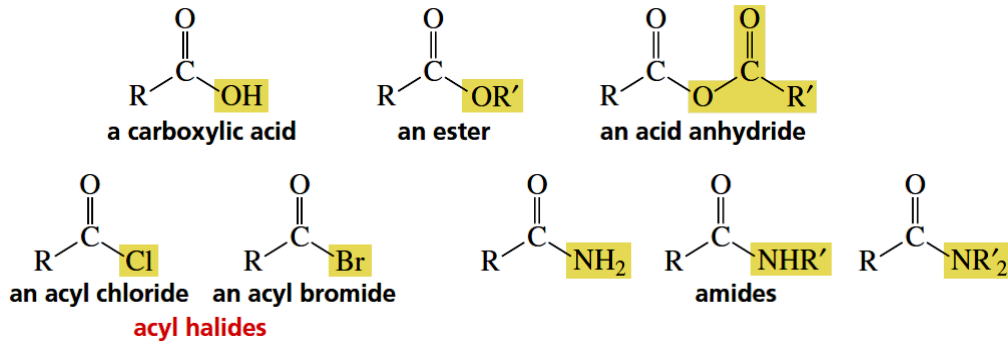
العديد من الروائح والأطعمة هي عبارة عن استرات للحموض الكربوكسيلية.



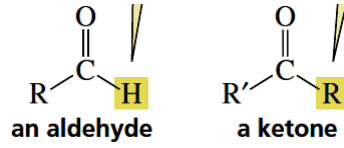
الحموض الكربوكسيلية الحاوية على أمينات عند ذرة الكربون  $\alpha$ - ترتبط فيما بينها برابطة أميدية لتشكيل البروتينات



تؤثر المستبدلات المرتبطة بمجموعة أسيل بشكل كبير على تفاعلات المركبات الكربونيلية. يمكن تقسيم المركبات الكربونيلية إلى فئتين: **الفئة الأولى (I)** مركبات الكربونيل التي ترتبط فيها مجموعة الأسيل بذرة أو مجموعة والتي يمكن أن تستبدل بمجموعة أخرى. تنتمي إلى هذه الفئة مجموعات وظيفية مثل الأحماض الكربوكسيلية، هاليدات الأسيل، بلاماء الحمض، والاسترات، والأميدات. وتسمى كلها مشتقات الحمض الكربوكسيلي لأنها تختلف عن الحمض الكربوكسيلي فقط في طبيعة المجموعة التي حلت محل مجموعة -OH من الحمض الكربوكسيلي.



**الفئة الثانية (II)** من مركبات الكربونيل هي تلك التي يتم فيها ارتباط مجموعة أسيل إلى مجموعة لا يمكن استبدالها بسهولة من قبل مجموعة أخرى. تنتمي إلى هذه الفئة كل من الأدهيدات والكيونات. الهيدروجين في الأدهيدات أو مجموعة الألكيل في الكيونات لا يمكن أن يحل محلها نيوكليوفيل.



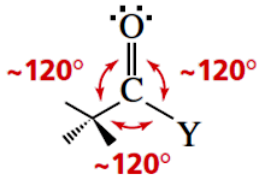
كلما كانت المجموعة المرتبطة بمجموعة الأسيل ذات أساسية ضعيفة كلما كان الحمض المرافق لها ذو حمضية أكبر ( $pK_a$  صغير)، وبالتالي يمكن لهذه المجموعة أن تغادر وتستبدل بسهولة. جميع عناصر الفئة الأولى (مشتقات الحمض الكربوكسيلي) لها مجموعات مغادرة جيدة  $pK_a$  صغير كما هو مبين في الجدول التالي:

	المركب الكربونيلي	المجموعة المغادرة	الحمض المرافق للمجموعة المرتبطة	$pK_a$	
<b>الفئة الأولى (I)</b>	هاليدات الأسيل	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Br}$	$\text{Br}^-$	HBr	-9
	بلاماء الحمض	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	$\text{Cl}^-$	HCl	-7
	الاسترات	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	-3-5
	الحموض الكربوكسيلية	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$-\text{OH}$	$\text{R}'\text{OH}$	-15-16
	الأميدات	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$-\text{NH}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	15.7
				$\text{NH}_3$	36
<b>الفئة الثانية (II)</b>	الأدهيدات	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$\text{H}^-$	$\text{H}_2$	~40
	الكيونات	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	$\text{R}^-$	$\text{RH}$	~50

كلما كانت أساسية الزمرة المغادرة أقل كلما كانت الزمرة المغادرة جيدة

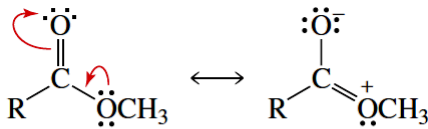
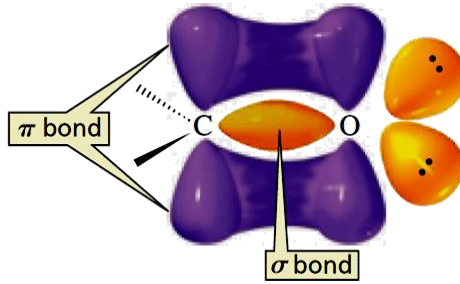
كلما كانت القوية أكبر كلما كان الحمض المرافق لها ذو حمضية أقل

## البنية والروابط Structure and Bonding

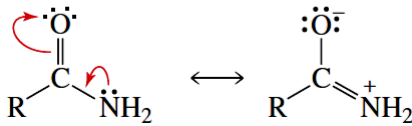
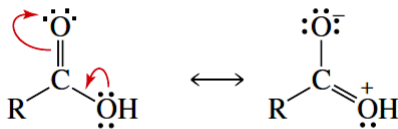


تهجين ذرة كربون الكربونيل في الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها  $sp^2$ . والذرات الثلاثة المرتبطة بكربون الكربونيل تكون في نفس المستوي والزوايا بينها تقريباً  $120^\circ$ .

كما يكون تهجين ذرة أوكسجين الكربونيل  $sp^2$  والتي ترتبط مع ذرة الكربون بمدار مشكلة رابطة ( $\sigma$ ) ويبقى مدارين يحويان زوجين من الألكترونات. ترتبط ذرة الأوكسجين مع ذرة الكربون في الكربونيل برابطة أخرى هي ( $\pi$ ) من اندماج مدارات p في كل من الذرتين.



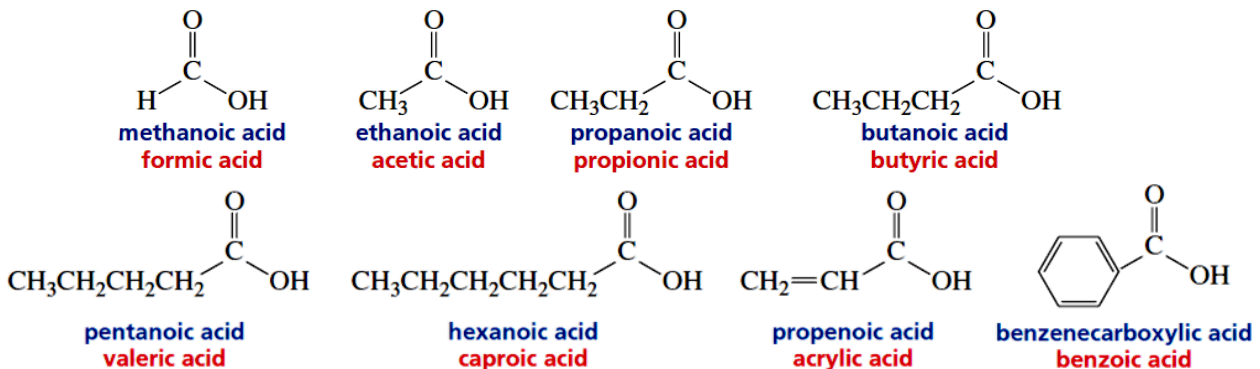
للأسترات والحموض الكربوكسيلية والأميدات صيغ طنينية وهذه الصيغ تؤثر على خواص هذه المركبات وخاصة في الأميدات.



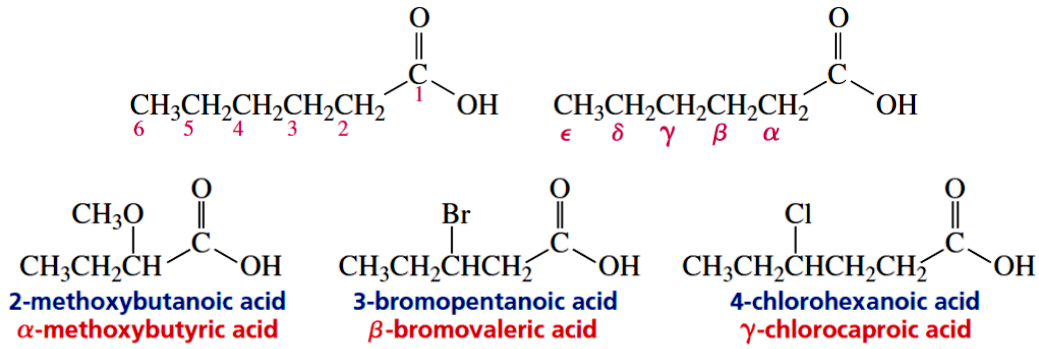
## التسمية Nomenclature

### الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Acids

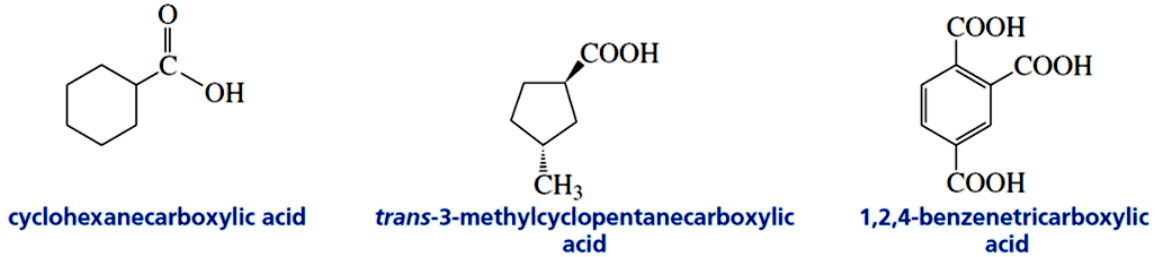
تسمى باستبدال النهاية (e) في الألكانات بالنهاية (oic acid) وذلك لأطول سلسلة كربونية. لبعض الحموض الكربوكسيلية الأقل من ست ذرات كربون تسمية شائعة تصف مصدر هذه الحموض، أمثلة:



يعطى للمستبدلات في التسمية النظامية رقم يدل على موقعها بحيث ترقم ذرة الكربون في الكربونيل لأطول سلسلة كربونية برقم C1. بينما يعطى للمستبدلات في التسمية الشائعة أحرف يونانية للدلالة على موقعها وبحيث نبدأ بالأحرف من ذرة الكربون المجاورة للكربونيل (لا يعطى للكربونيل حرف).

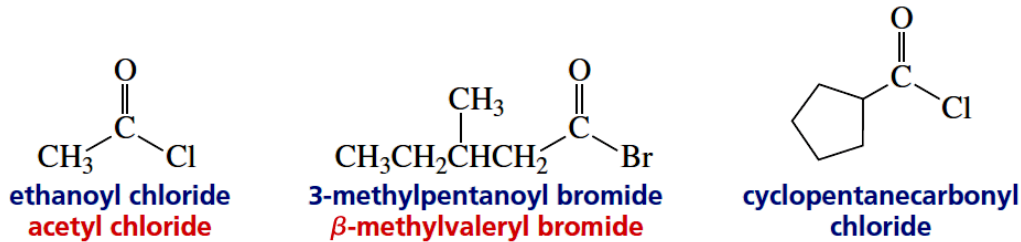


تسمى مجموعة الكربوكسيل عندما ترتبط بحلقة بإضافة "carboxylic acid" بعد اسم الحلقة.



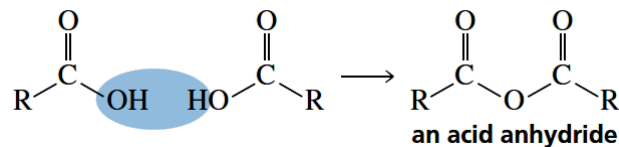
### • هاليدات الأسيل Acyl Halides

تستبدل فيها زمرة الـ OH بالهاليد وأكثرها انتشاراً هي بروميد الأسيل وكلوريد الأسيل. تسمى كتسمية الحموض الكربوكسيلية لكن باستبدال النهاية (oic acid) بالنهاية (oyl bromide) أو (oyl chloride). والمركبات التي تحتوي على اللاحقة carboxylic acid تستبدل بـ carbonyl chloride. أمثلة:

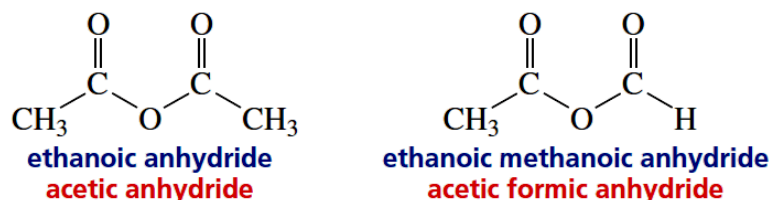


### • بلاماء الحموض الكربوكسيلية Acid Anhydrides

تنتج بلاماء الحموض عن حذف الماء من الحموض الكربوكسيلية كما في التفاعل العام التالي:

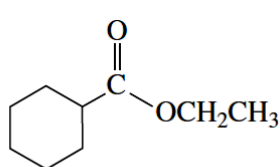


تسمى كتسمية الحمض ولكن بحذف اللاحقة acid- وإضافة اللاحقة anhydride- إذا كان بلاماء الحمض متجانس أي مكون من نفس الحمض الكربوكسيلي. أما إذا كان بلاماء الحمض مكون من مزيج لحمضين كربوكسيليين مختلفين عندها تضاف أسماء الحموض الكربوكسيلية (بحسب الأحرف الأبجدية) مع استبدال لاحقاتها بـ anhydride، كما في الأمثلة التالية:

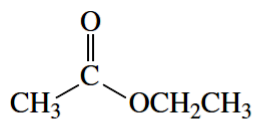
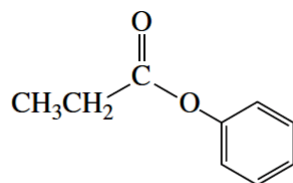
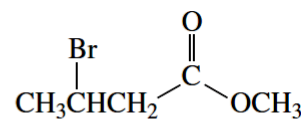


• الأسترات Esters

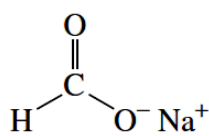
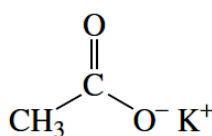
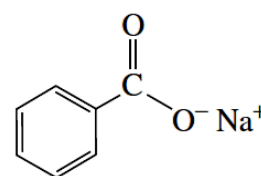
تنتج عن استبدال الـ-OH في الحمض الكربوكسيلي بزمرة ألكوكسيد 'OR'. تسمى كتسمية الحموض الكربوكسيلية لكن نبدأ باسم R' المرتبطة بالاستر في البداية ثم يتبعها اسم الحمض الكربوكسيلي لكن باستبدال النهاية (-oic acid) بالنهاية (-oate) ، كما في الأمثلة التالية:



ethyl cyclohexanecarboxylate

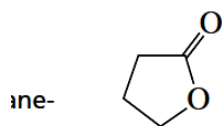
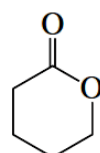
ethyl ethanoate  
ethyl acetatephenyl propanoate  
phenyl propionatemethyl 3-bromobutanoate  
methyl β-bromobutyrate

أملاح الحموض الكربوكسيلية تسمى بنفس طريقة تسمية الأسترات لكن بذكر اسم الكاتيون (الشرجبة) في البداية.

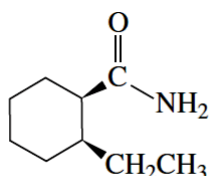
sodium methanoate  
sodium formatepotassium ethanoate  
potassium acetatesodium benzenecarboxylate  
sodium benzoate

الاسترات الحلقية تسمى كتسمية نظامية مثل السيكلانات الحلقية والمحتوية على ذرة غير متجانسة بإضافة

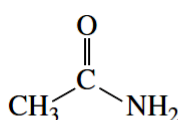
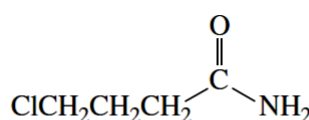
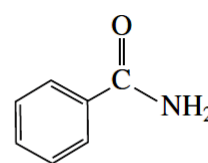
السابقة oxa ورقم للدلالة على موقع ذرة الأوكسجين في الحلقة. (بينما في التسمية الشائعة فهي تدعى بـ لاكتون).

2-oxacyclopentanone  
γ-butyrolactone2-oxacyclohexanone  
δ-valerolactone• الأميدات Amides

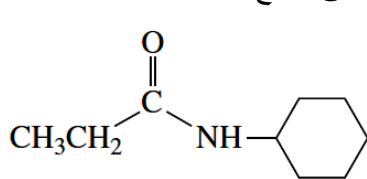
تنتج عن استبدال الـ-OH في الحمض الكربوكسيلي بزمرة أمين -NH<sub>2</sub> أو -NHR أو -NR<sub>2</sub>. تسمى كتسمية الحموض الكربوكسيلية لكن باستبدال النهاية (-oic acid) بالنهاية (-amide). والمركبات التي تحتوي على اللاحقة carboxylic acid تستبدل بـ carboxamide ، كما في الأمثلة التالية:



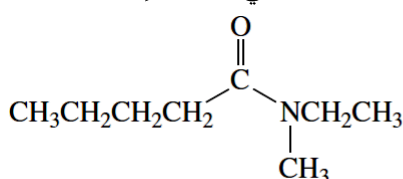
cis-2-ethylcyclohexanecarboxamide

ethanamide  
acetamide4-chlorobutanamide  
γ-chlorobutyramidebenzenecarboxamide  
benzamide

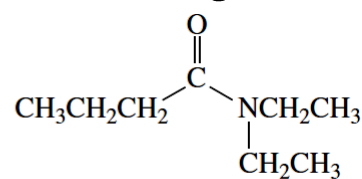
تسمى المستبدلات المرتبطة بذرة الأزوت في الأميد بإضافة حرف N للدلالة على موقع المستبدل قبل اسمه.



**N-cyclohexylpropanamide**



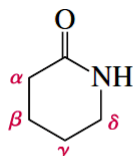
**N-ethyl-N-methylpentanamide**



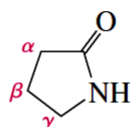
**N,N-diethylbutanamide**

الأميدات الحلقية تسمى كتسمية نظامية مثل السيكلانات الحلقية والمحتوية على ذرة غير متجانسة بإضافة

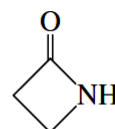
السابقة aza ورقم للدلالة على موقع ذرة الأزوت في الحلقة. (بينما في التسمية الشائعة فهي تدعى بـ لاكتام)



**2-azacyclohexanone**  
 **$\delta$ -valerolactam**



**2-azacyclopentanone**  
 **$\gamma$ -butyrolactam**



**2-azacyclobutanone**  
 **$\beta$ -propiolactam**

### • النتريلات Nitriles

المركبات الحاوية على المجموعة الوظيفية CN (أو  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) تدعى بالنتريلات، وهي تعتبر من مشتقات

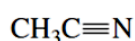
الحموض الكربوكسيلية لأنها تدخل في نفس تفاعلات الفئة الأولى I (الاستبدال على الأسيل).

– التسمية النظامية: تسمى بإضافة اللاحقة nitrile إلى اسم الألكان لأطول سلسلة كربونية. مع ملاحظة

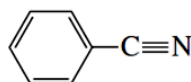
دخول كربون النتريل في مجموع ذرات الكربون لأطول سلسلة كربونية.

– التسمية الشائعة: تسمى باعتباره حمض كربوكسيلي مستبدل حيث تستبدل اللاحقة (oic acid) باللاحقة

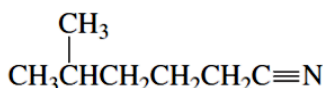
(onitrile). وأحياناً تسمى كسيانيد cyanide.



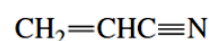
**ethanenitrile**  
**acetonitrile**  
**methyl cyanide**



**benzenecarbonitrile**  
**benzonitrile**  
**phenyl cyanide**

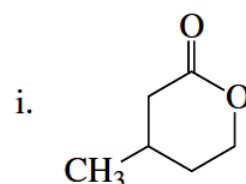
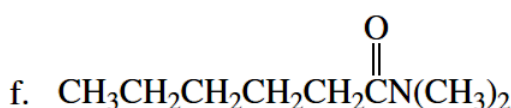
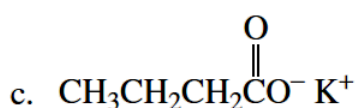
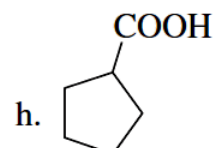
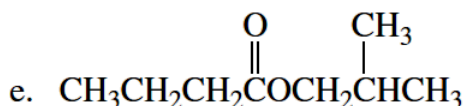
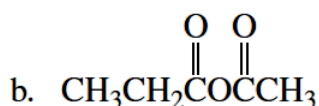
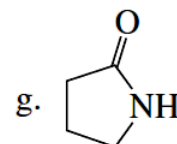
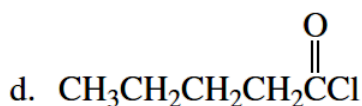
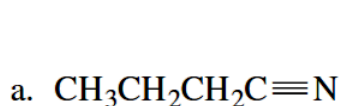


**5-methylhexanenitrile**  
 **$\delta$ -methylcapronitrile**  
**isohexyl cyanide**



**propenenitrile**  
**acrylonitrile**

تمرين: أعط تسمية نظامية وشائعة للمركبات التالية:

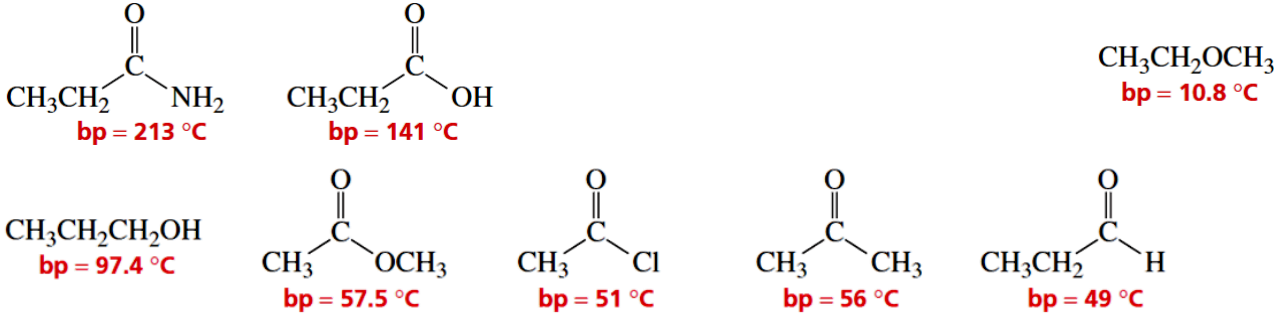


## الخواص الفيزيائية Physical Properties

• تترتب درجات غليان المركبات الكربونيلية وفق التسلسل التالي:

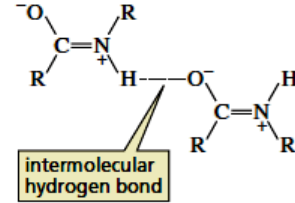
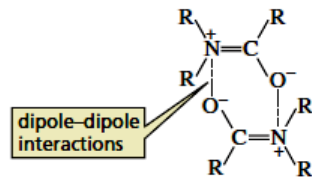
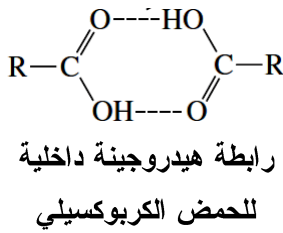
**Amide > carboxylic acid > nitrile >> ester ~ acyl chloride ~ aldehyde ~ ketone**

فيما يلي مقارنة بين درجات غليان بعض المركبات الكربونيلية ومع الكحول والأثير:



نلاحظ أن درجة غليان الاسترات وكلوريد الحمض والكيتونات والألدهيدات متقاربة وهي أقل من درجة غليان الكحولات لأن هذه المركبات لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين بعضها على عكس الكحول، بينما درجات غليان هذه المركبات الكربونيلية أعلى من الأثيرات بسبب قطبيتها الأعلى.

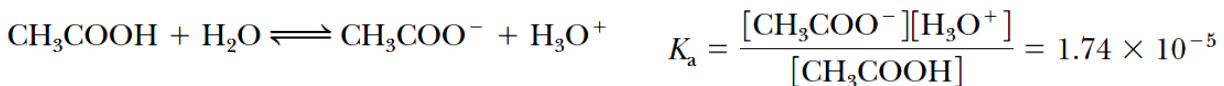
نجد كذلك أن للحموض الكربوكسيلية درجات غليان عالية فبالإضافة لقطبيتها وامكانية تشكيلها للروابط الهيدروجينية فإنها قادرة على تشكيل رابطة هيدروجينية داخلية كما في الشكل التالي، في حين للأميدات أعلى درجات الغليان بسبب تجاذب الشحن بين الأقطاب في الصيغة الطنينية بالإضافة لوجود روابط هيدروجينية كما في الشكل:



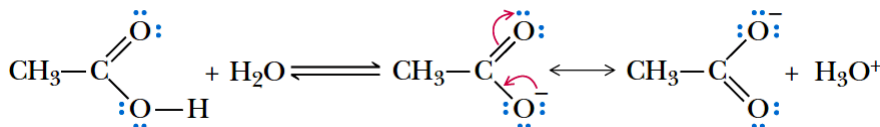
رابطه هيدروجينية في الأמיד ↑ تجاذب الشحن ↑ بين الأقطاب في الصيغة الطنينية

• تنحل أغلب المركبات الكربونيلية في الماء بسبب تشكيلها روابط هيدروجينية إما بواسطة مجموعة الكربونيل C=O أو من خلال مجموعة -OH أو -NH- في الحموض الكربوكسيلية والأميدات، وبشكل عام تتناقص انحلالية هذه المركبات بازدياد اوزانها الجزيئية.

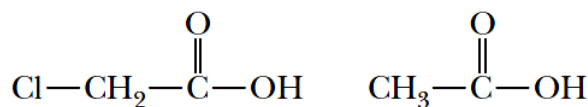
• الحموض الكربوكسيلية هي حموض ضعيفة، قيمة ثابت تشرد  $K_a$  معظم هذه الحموض يتراوح بين  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$ ، فمثلاً قيمة ثابت تشرد حمض الخل (acetic acid) هي:  $1.74 \times 10^{-5}$  أي أن  $pK_a = 4.76$



الحموض الكربوكسيلية ( $pK_a$  4-5) أكثر حمضية من الكحولات ( $pK_a$  16-18) بسبب ثبات شاردة الكربوكسيلات الناتج عن الطنين الحاصل لزمرة الكربونيل.



تصبح الحموض الكربوكسيلية أكثر حمضية عند وجود ذرات أو مجموعات على ذرة الكربون  $\alpha$  ذات كهرسلبية أكثر من الكربون بسبب التأثير التحريضي الساحب للالكترونات، كما في Chloroacetic acid:

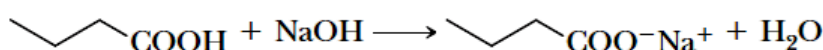


Chloroacetic acid

Acetic acid

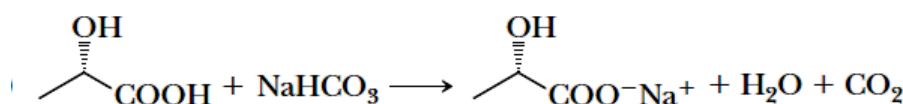
 $pK_a$  2.86 $pK_a$  4.76

الحموض الكربوكسيلية الذوابة في الماء أو الغير ذوابة في الماء عند تفاعلها مع الأسس القوية (القلويات) NaOH أو KOH تشكل أملاح ذوابة في الماء، كما أنها تستطيع التفاعل مع الأسس الضعيفة مثل الأمونيا وبيكربونات وكربونات الصوديوم، كما في الأمثلة التالية:



Butanoic acid

Sodium butanoate



(S)-Lactic acid

Sodium (S)-lactate

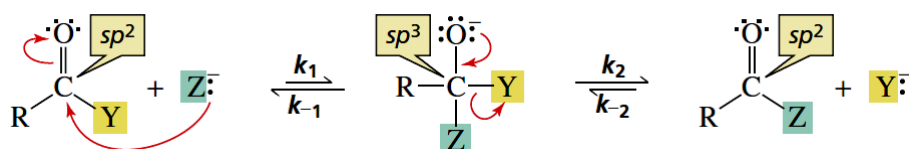
## ٥ تفاعلات مركبات الكربونيل (I) Reactions of Carbonyl Compounds (I)

### • تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي على الأسيل

تدخل الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها في تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي على الأسيل، شريطة أن تكون المجموعة المضافة أكثر أساسية (أو ذات أساسية قريبة) من المجموعة الموجودة أصلاً على الأسيل الخاضع للتفاعل.

#### آلية التفاعل:

عندما يهاجم النيكلوفيل  $Z^-$  (أساس المجموعة المضافة) ذرة الكربون في كربونيل  $C=O$  مشتقات الحموض الكربوكسيلية، تتحطم الرابطة  $\pi$  في  $C=O$  ويتشكل مركب مرحلي انتقالي، ويتحول تهجين الكربون من  $sp^2$  إلى  $sp^3$  في المرحلة الانتقالية. الزوج الألكتروني الحر للأوكسجين في المركب الانتقالي يعيد تشكيل الرابطة  $\pi$  وتتفصل إما المجموعة  $Y^-$  ( $k_{-1}$ ) أو المجموعة  $Z^-$  ( $k_2$ ).

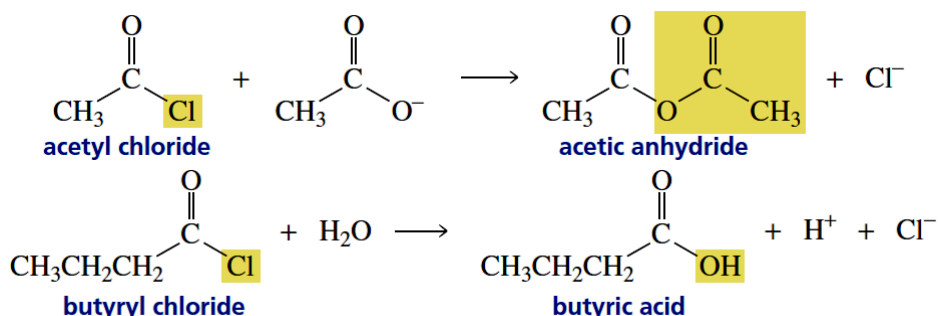


يعتمد انفصال الزمرة  $Y^-$  أو الزمرة  $Z^-$  على أساسيتهما النسبية. الأسس القوية لاتحبذ فقدان إلكتروناتها على عكس الأسس الضعيفة، فالأسس الضعيفة تشكل روابط ضعيفة من السهل تحطيمها.

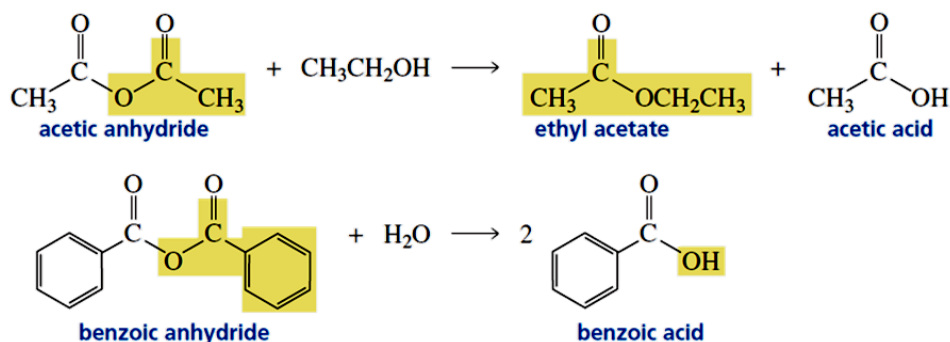
- إذا كانت  $Z^-$  أقل أساسية فإن  $k_2 \gg k_{-1}$  وسوف تعود لتتفصل الزمرة المضافة  $Z^-$  ولن تتشكل نواتج التفاعل.
- إذا كانت  $Y^-$  أقل أساسية فإن  $k_2 \ll k_{-1}$  وسوف تتفصل الزمرة  $Y^-$  ونحصل على نواتج لتفاعل إضافة  $Y^-$ .
- إذا كان كل من  $Z^-$  و  $Y^-$  ذات أساسية متشابهة، فإن  $k_2 \approx k_{-1}$  وهناك احتمال لانفصال كل من  $Z^-$  و  $Y^-$  بنفس

الوقت، ونحصل على كميات من نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة، ويكون التفاعل متوازن.

تتفاعل هاليدات الأسيل مع كل من شاردة الكربوكسيلات  $\text{RCOO}^-$  والكحولات  $\text{ROH}$  والماء والأمينات  $\text{RNH}_2$ . حيث تعتبر الهاليدات زمر مغادرة جيدة في تفاعلات الاستبدال النيكوفيلي على الأسيل بعكس النيكوفيلات المهاجمة والتي تعتبر ذات أساسية أكبر من الهاليدات.

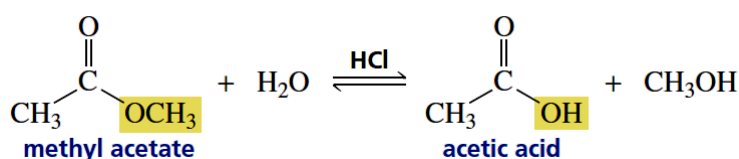


لا تتفاعل بلاماء الحموض الكربوكسيلية مع شاردة الهاليد ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) لأن هذه الشاردة هي أساس أضعف من المجموعة المغادرة (شاردة الكربوكسيلات). تتفاعل بلاماء الحموض الكربوكسيلية مع كل من الكحولات والماء والأمينات.

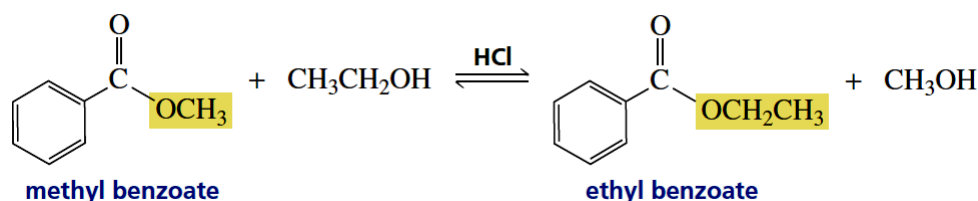


لا تتفاعل الإسترات مع شاردة الهاليدات و شاردة الكربوكسيلات لأن هذه الشوارد أسس أضعف من المجموعة المغادرة (شاردة الألكوكسيد  $\text{RO}^-$ ).

تتفاعل الإسترات مع الماء لإعطاء الحمض الكربوكسيلي وكحول بما يدعى بتفاعل **الحلمه hydrolysis**.

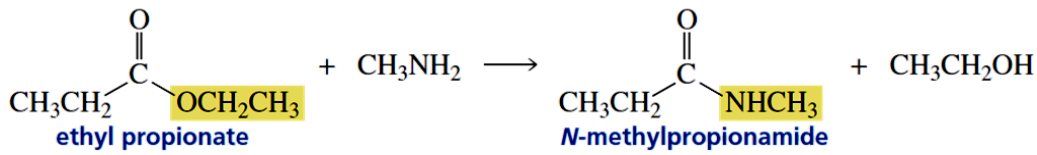


تتفاعل الإسترات مع الكحولات لتعطي أسترات أخرى فيما يدعى بتفاعل **التفكك الكحولي alcoholysis**



كل من تفاعل الحلمه والتفكك الكحولي للأسترات تفاعلات بطيئة وتحتاج لوسائط لأن الماء والكحول أسس قوية والمجموعة المغادرة لها أساسية قوية (مجموعة مغادرة سيئة)، وأساسية كلا المجموعتين قريبة من بعضها. تجرى تفاعلات الحلمه والتفكك الكحولي للأسترات بوجود وسائط حمضية.

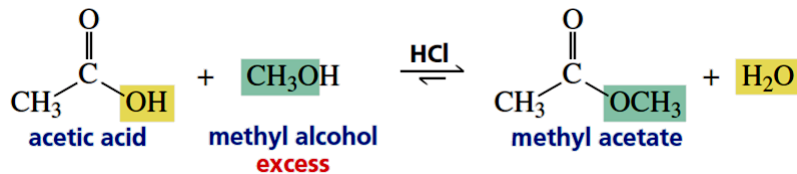
تتفاعل الأسترات مع الأمينات لتشكيل الأميدات بشكل مباشر. (يدعى كذلك التفكك الأميني (aminolysis))



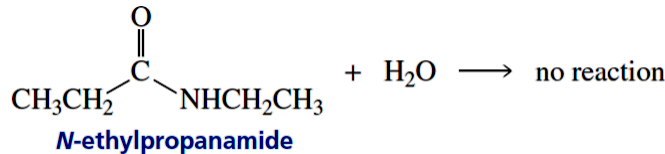
فعالية الحموض الكربوكسيلية نفس فعالية الأسترات، والمجموعة المغادرة  $\text{HO}^-$  في الحموض الكربوكسيلية لها أساسية مشابهة لأساسية  $\text{RO}^-$  في الأسترات، لذلك فإن الحموض الكربوكسيلية مثل الأسترات لا تتفاعل مع شاردة الهاليد أو مع شاردة الكربوكسيلات.

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الكحولات، التفاعل يجب أن يتم في وسط حمضي، يتم هذا التفاعل بشكل عكوس ولزيادة مردود التفاعل يجب استخدام فائض من الكحول وسحب الماء من وسط التفاعل، تستخدم كثير من

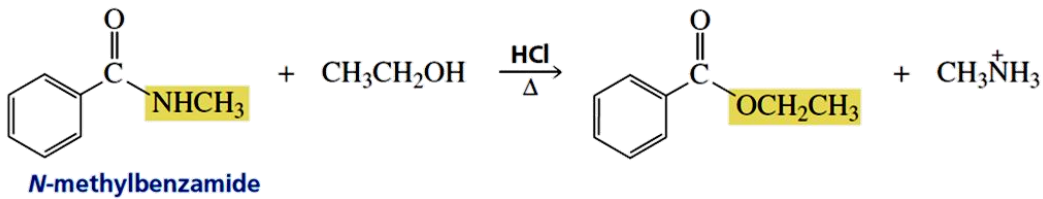
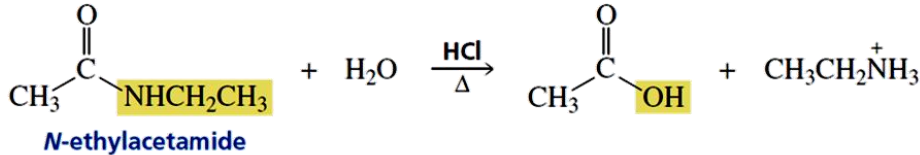
الاسترات كمطعمات ومنكهات (يدعى هذا التفاعل بأسترة فيشر (Fischer esterification))



فعالية الأميدات قليلة جداً، ولانتفاعل الأميدات مع شاردة الهاليد والكربوكسيلات والكحولات والماء. لأن الأمين ذو أساسية أكبر من هذه المجموعات الوظيفية.

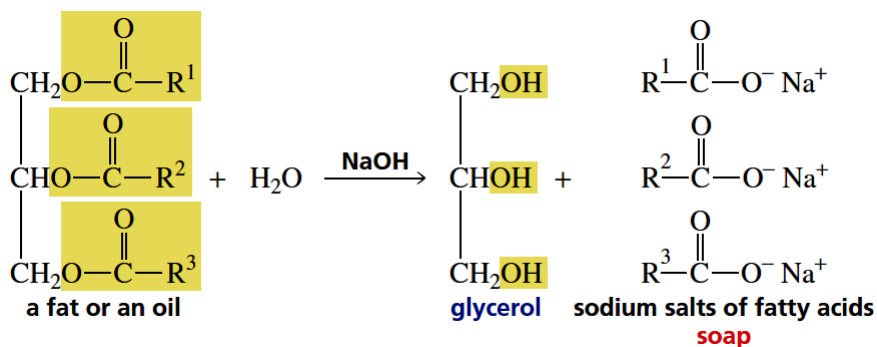


يمكن أن تتفاعل الأميدات مع الماء أو الكحول إذا رفعت درجة حرارة المزيج بوجود وسيط حمضي.

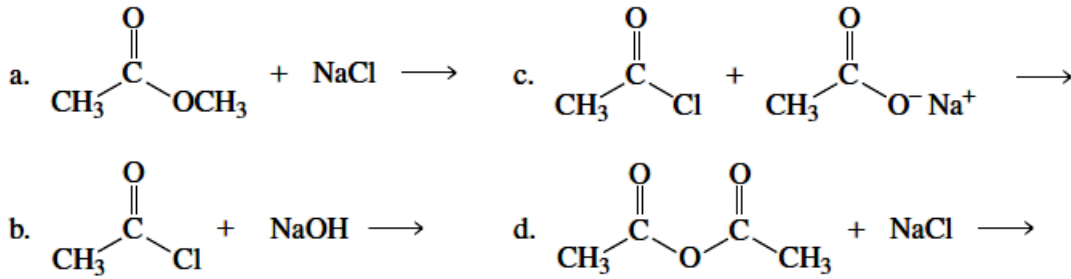


الصوابين هي أملاح الصوديوم والبوتاسيوم للحموض الدسمة. ويتم الحصول على الصوابين من تفاعل

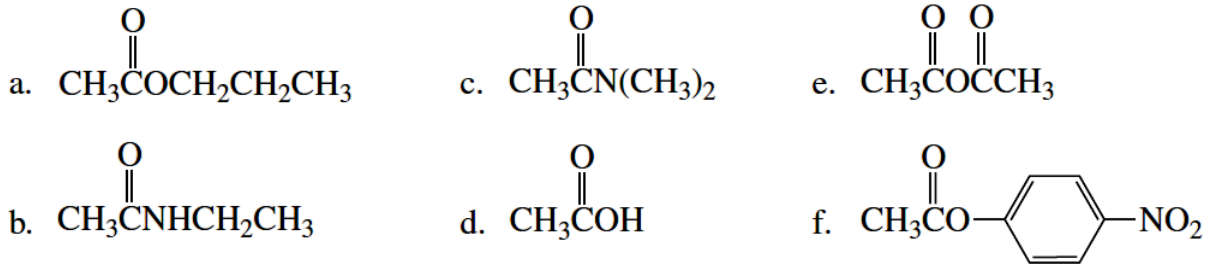
الحمه للزيوت oil (شحوم ثلاثية). (يدعى هذا التفاعل بالتصبن (saponification)).



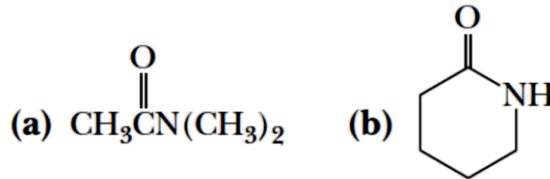
• تمرين: استخدم قيم  $pK_a$  في الجدول السابق لتوقع نواتج التفاعلات التالية:



• تمرين: انطلاقاً من كلوريد الأستيل  $\text{CH}_3\text{-CO-Cl}$ ، اكتب صيغة النيكلوفيل (الأساس) اللازم لاصطناع كل من المركبات التالية:

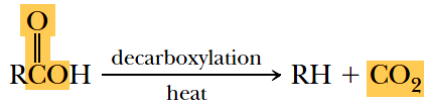


• تمرين: اكتب تفاعل حلمه الأميدات التالية عند درجة حرارة عالية وبوجود حمض كلور الماء المركز

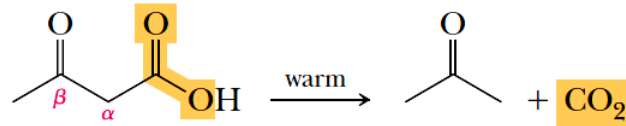


### • نزع الكربوكسيل Decarboxylation

تفاعل نزع الكربوكسيل هو فقدان  $\text{CO}_2$  من المجموعة الكربوكسيلية، يتم هذا التفاعل غالباً على جميع الحموض الكربوكسيلية باستخدام درجات حرارة عالية.



يمكن نزع الكربوكسيل من الحموض الحاوية على وظيفة كربونيلية في الموقع  $\beta$  ( $\beta$ -ketoacid) باستخدام درجات حرارة معتدلة. هذا التفاعل مهم لمشتقات حمض المالونيك malonic acid.

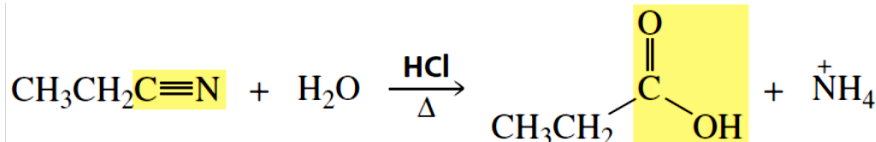


3-Oxobutanoic acid

Acetone

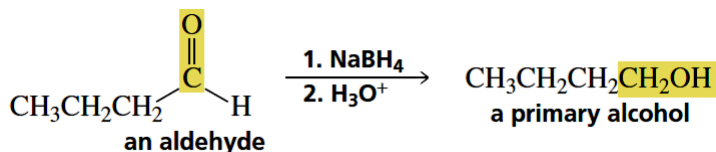
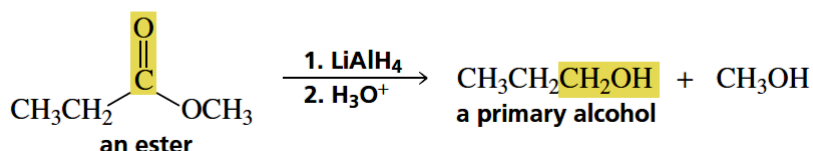
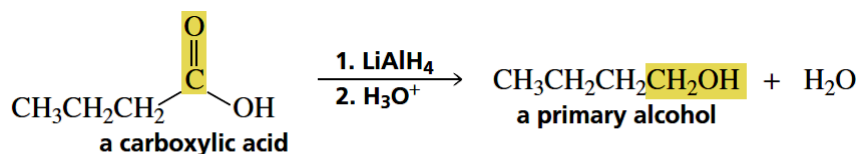
### • تفاعلات النتريلات

تتحلل النتريلات في الوسط المائي بوجود وسيط حمضي أو قلوي إلى الأמיד أولاً، ثم إلى الحمض الكربوكسيلي أو ملحه، ويمكن إيقاف التفاعل عند مرحلة تشكل الأמיד.

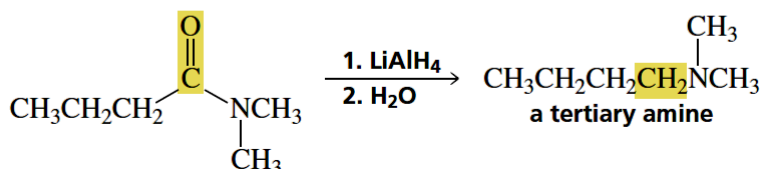
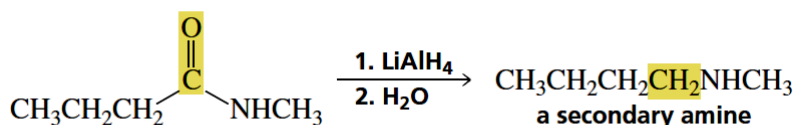
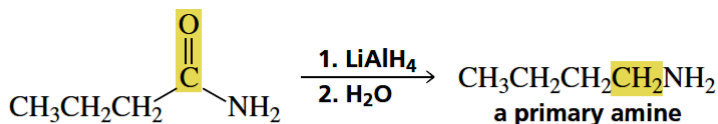


• تفاعلات الإرجاع (التفاعل مع الهيدريد  $H^-$ )

ذكرنا سابقاً بأن الأرجاع هو خسارة ذرة أكسجين أو اكتساب ذرة هيدروجين خلال تفاعل أي جزيئة عضوية. تستخدم كواشف مرجعة لأرجاع الزمرة الكربونيلية إلى كحول وهذه الكواشف هي: بوروهيدريد الصوديوم  $NaBH_4$  وهيدريد الليثيوم والألمنيوم  $LiAlH_4$  وهي تعد مصدر للهيدريد (الشاردة السالبة للهيدروجين  $H^-$ ). الكاشف هيدريد الليثيوم والألمنيوم  $LiAlH_4$  أكثر فعالية من بوروهيدريد الصوديوم  $NaBH_4$  وذلك بسبب الحجم الكبير لذرة الألمنيوم بالنسبة لذرة البور وبالتالي الرابطة  $Al-H$  أضعف من الرابطة  $B-H$  وبالتالي أكثر فعالية. يتم إرجاع الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها بواسطة  $LiAlH_4$  هيدريد الليثيوم والألمنيوم فقط ويكون ناتج الإرجاع كحول أولي (عدا الأميدات)، بينما يمكن إرجاع هاليد الأسيل باستخدام بوروهيدريد الصوديوم أو هيدريد الليثيوم والألمنيوم. كما في الأمثلة:



يتم إرجاع الأميدات بواسطة  $LiAlH_4$  هيدريد الليثيوم والألمنيوم ويكون ناتج الإرجاع أمين، كما في الأمثلة:



• تمرين: اكتب صيغة المركبات الناتجة عن إرجاع المركبات التالية باستخدام هيدريد الليثيوم والألمنيوم

- Benzoic acid
- ethyl ethanoate
- N*-ethyl-*N*-methylpentan amide
- Cyclopentanecarbonyl chloride

## البحث السابع

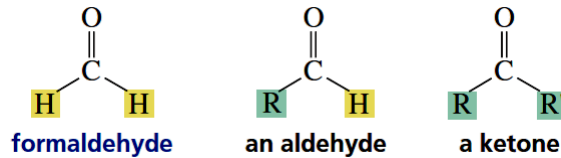
## مركبات الكربونيل (II) Carbonyl Compounds

## الألدهيدات والكيوتونات Aldehydes and Ketones

## ١ مقدمة

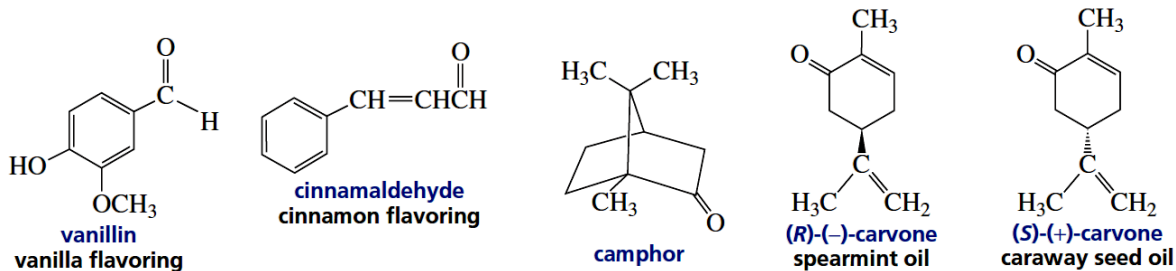
كما ذكرنا سابقاً يمكن تقسيم المركبات الكربونيلية إلى فئتين:

- الفئة الأولى (I) مركبات الكربونيل التي ترتبط فيها مجموعة الأسيل بذرة أو بمجموعة يمكن أن تستبدل بمجموعة أخرى.
- الفئة الثانية (II) مركبات الكربونيل التي ترتبط فيها مجموعة الأسيل بذرة أو بمجموعة لا يمكن استبدالها بسهولة من قبل مجموعة أخرى.

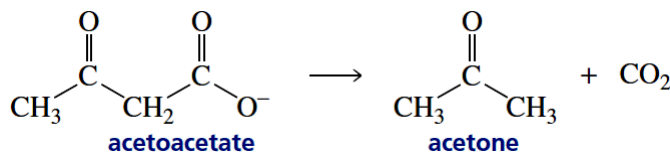


تنتمي إلى الفئة الثانية كل من الألدهيدات والكيوتونات. أبسط الألدهيدات هو الفورم ألدهيد (formaldehyde) ترتبط فيه مجموعة الكربونيل بذرتي هيدروجين، باقي الألدهيدات ترتبط مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين واحدة وبمجموعة ألكيل R. بينما في الكيوتونات ترتبط مجموعة الكربونيل بمجموعتين ألكيليتين. لا يمكن أن يحل نيوكليوفيل (أساس) محل الهيدروجين في الألدهيدات أو محل مجموعة الألكيل في الكيوتونات والألدهيدات. لأن كل من الهيدريد (H<sup>-</sup>) أو شاردة الكاربانيون (R<sup>-</sup>) ذات أساسية شديدة لا يمكن استبدالها بنيكلو فيلات أخرى في ظروف عادية.

توجد العديد من مركبات الألدهيدات والكيوتونات في المنتجات الطبيعية، عادةً لمركبات الألدهيدات رائحة لاذعة بينما لمركبات الكيوتونات رائحة حلوة.



عند مرضى السكري ينتج جسم الإنسان أستر أسيتواسيتات أكثر مما يستقبله الجسم والذي يتفكك إلى الأسيتون. فتلاحظ رائحته في تنفس هؤلاء الأشخاص.

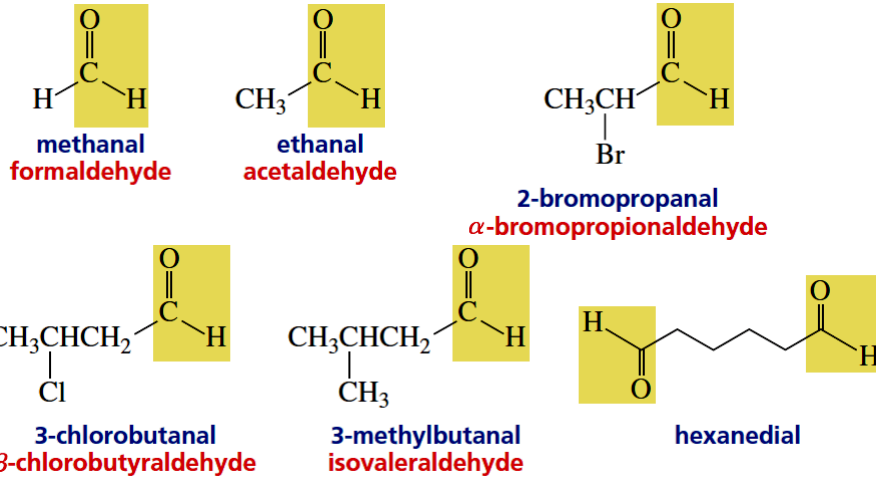


الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيوتونات تم ذكرها في بحث سابق حيث لمركباتها درجات الغليان منخفضة.

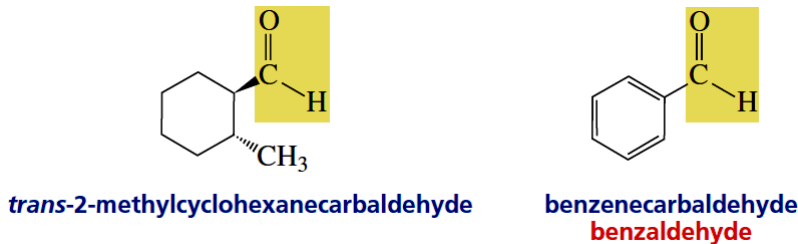
## Nomenclature التسمية

### الألدهيدات Aldehydes

تسمى باستبدال النهاية (-e) في الألكانات بالنهاية (-al) وذلك في أطول سلسلة كربونية. لا داعي لإضافة رقم يحدد موقع المجموعة الألدهيدية لأنها دائماً على طرف السلسلة. التسمية الشائعة للألدهيدات هي نفسها للمحوض الكربوكسيلية ولكن باستبدال اللاحقة (-ic acid) باللاحقة (-aldehyde).



عندما ترتبط مجموعة الألدهيد بالحلقة تسمى بإضافة "carbaldehyde" بعد اسم الحلقة.

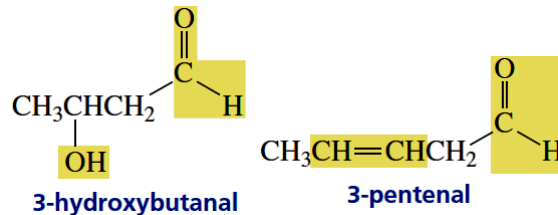


إن مجموعة الكربونيل لها الأولوية في التسمية عن الكحولات أو الأمينات أو الألكانات وغيرها من المجموعات. فيما يلي ترتيب الأولويات في تسمية المجموعات الوظيفية ومنها مجموعة الكربونيل نفسها وكالتالي:

حمض كربوكسيلي < أستر < أميد < نتريل < ألدهيد < كيتون

ثم < كحول < أمين < ألكن < ألكين < ألكان < أيتير

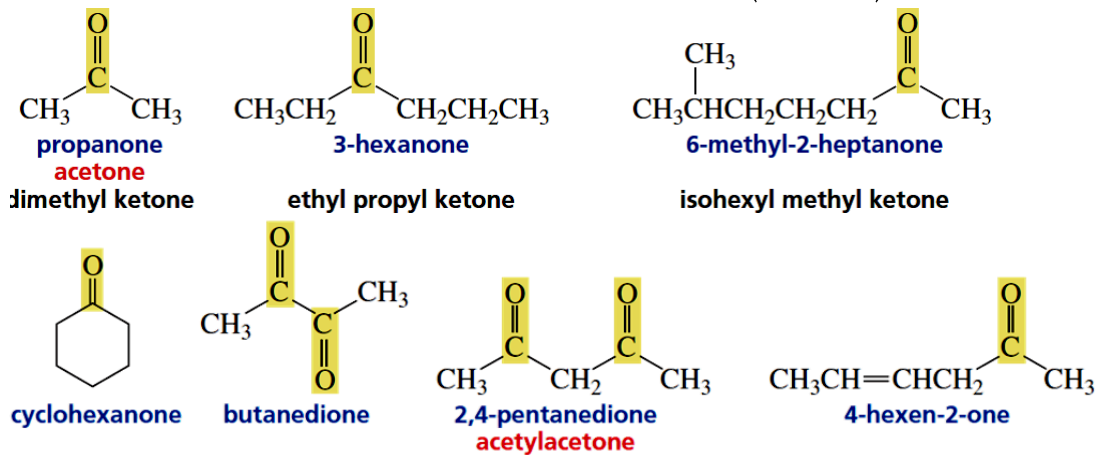
فمثلاً عند تسمية مركب يحوي مجموعتين ألدهيد وكحول فتكون الأولوية للألدهيد في الاسم وتظهر اللاحقة -al في الاسم الأم بينما يكتب الكحول كمرتبطة في البادئة (3-hydroxybutanal). وكذلك الأمر عند تسمية مركب يحوي مجموعة ألدهيد وألكن C=C فالأولوية للاسم والترقيم للألدهيد (3-pental).... وهكذا



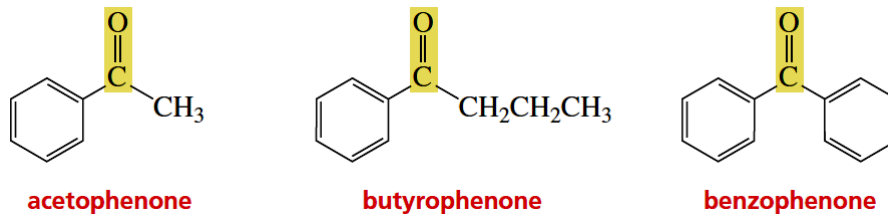
### الكيتونات Ketones

تسمى باستبدال النهاية (-e) في الألكانات بالنهاية (-one) وذلك في أطول سلسلة كربونية. ترقيم السلسلة الكربونية بحيث يأخذ الكيتون أصغر رقم. في الحلقات السيكلانية لاداعي لذكر الترقيم لأن الكيتون سيأخذ الرقم 1.

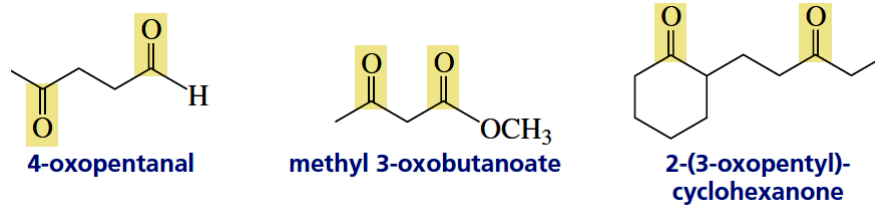
هناك تسمية أخرى (غير شائعة) تذكر أسماء المرتبطات بالكيتون.



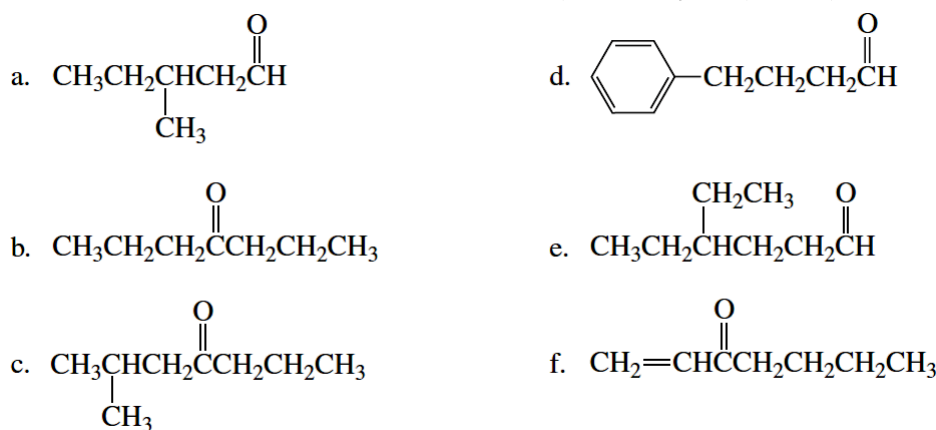
الكيتونات ليس لها أسماء شائعة كثيرة. لكن في حال ارتباطها بحلقة البنزن عادةً نستخدم الأسماء الشائعة عوضاً عن النظامية.



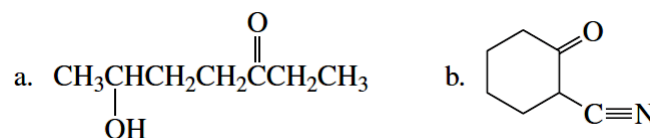
الحاق الكيتون (أو الألدريد) بمجموعة وظيفية لها الأولوية في التسمية عندها يدعى بـ (OXO)



• تمرين: أعط تسمية نظامية للمركبات التالية:



• تمرين: أعط تسمية نظامية للمركبات التالية:



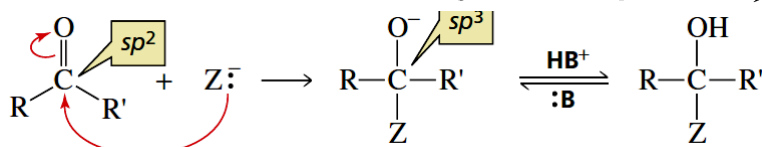
## ٥ تفاعلات مركبات الكربونيل (II) Reactions of Carbonyl Compounds (II)

### (A) الإضافة النيكلوفيلية على الأدهيدات والكيونات

وجدنا في بحث سابق أن مشتقات الحموض الكربوكسيلية تدخل في تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي على الأسيل وكلما كانت أساسية الزمرة المغادرة أقل كلما كانت الزمرة المغادرة جيدة. بالمقابل، يرتبط الكربونيل في الأدهيدات والكيونات بمجموعة ذات أساسية شديدة ( $H^-, R^-$ ) لا يمكن استبدالها في ظروف طبيعية. نتيجة لذلك تدخل الأدهيدات والكيونات في تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية بينما تدخل الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها في تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي على الأسيل.

#### آلية التفاعل:

إذا كان النيكلوفيل ( $Z^-$ ) هيدريد  $H^-$  أو كربونيون  $C^-$  عندها يكون المركب الانتقالي  $sp^3$  ثابت. والذي يتبرتن إما بمحل التفاعل أو بإضافة حمض، لاعطاء كحول.

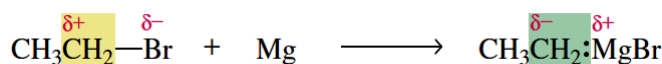


إن فعالية مجموعة الكربونيل تكمن في قطبية الرابطة  $C^{\delta+}=O^{\delta-}$ ، وكهرسلبية ذرة الأوكسجين أكبر من الكربون، لذلك تتوضع شحنة جزئية موجبة على ذرة الكربون والتي ستخضع للهجوم النيكلوفيلي. الأدهيدات أكثر فعالية تجاه الهجوم النيكلوفيلي من الكيونات لأن لها شحنة موجبة على كربون الكربونيل أكبر منها في الكيونات كما يؤثر العامل الفراغي على فعالية الكيونات ويجعل الأدهيدات ذات فعالية أكبر. فعالية الأدهيدات والكيونات تجاه الأضافة النيكلوفيلية تتوسط فعالية مشتقات الحموض الكربوكسيلية. إلا أنها لا تتفاعل بنفس طريقة مشتقات الحموض الكربوكسيلية.

الكربوكسيلات > أميد > حمض كربوكسيلي ~ أسترون > كيتون > أدهيد > بلاماء الحمض > هاليدات الأسيل  
 $R-CO-Cl > R-CO-O-CO-R' > R-CHO > R-CO-R' > R-CO-O-R' \sim R-CO-OH > R-CO-NH_2$

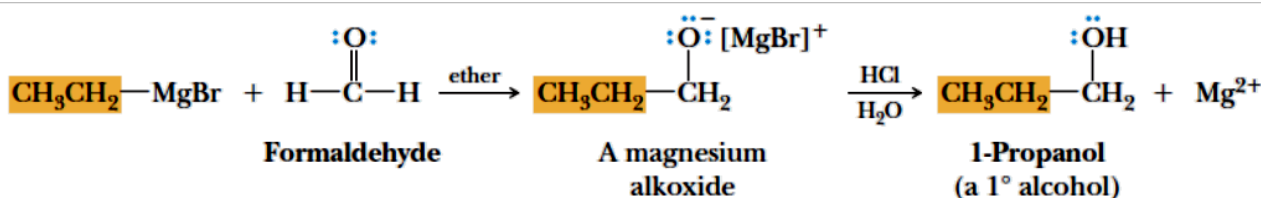
### (1) التفاعل مع كواشف غرينارد Grignard Reagents

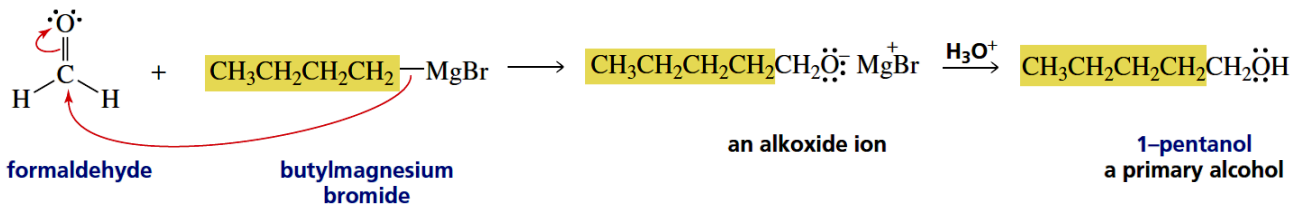
تشكل تفاعلات قليلة في الكيمياء العضوية رابطة كربون - كربون جديدة وهي تفاعلات هامة جداً، تفاعلات مركبات الكربونيل مع كواشف غرينارد هي إحدى هذه التفاعلات. لهذه الكواشف الصيغة العامة  $R^-Mg^+-X$  حيث  $R^-$  شحنة سالبة على عكس جميع المركبات العضوية  $R^+-X^-$  وذلك لأن  $R^-Mg^+-X^-$ .



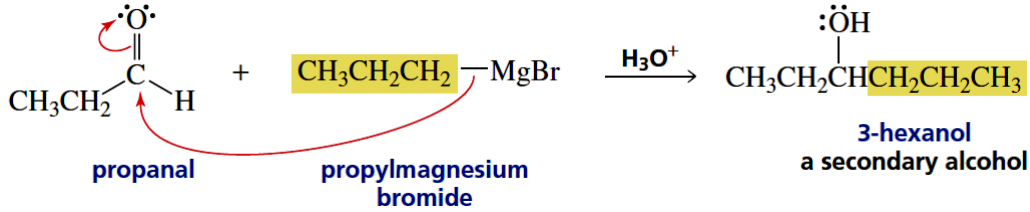
يمكن تحضير كواشف غرينارد بمعالجة هاليدات الألكيل مع معدن المغنيزيوم في وسط من إيثير جاف. تدخل كواشف غرينارد في تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية إلى المركبات الكربونيلية وتعطي كحولات مع الأدهيدات والكيونات.

— تتفاعل كواشف غرينارد مع الفورم أدهيد لتعطي كحول أولي، كما في الأمثلة:

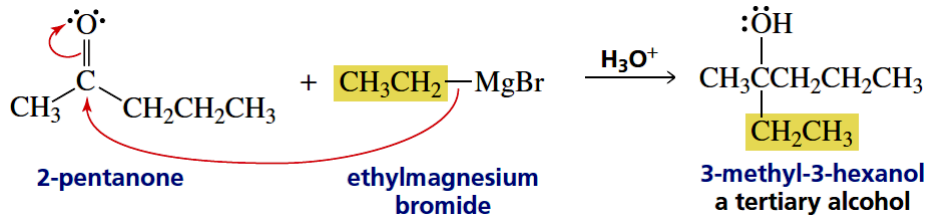




— تتفاعل كواشف غرينيارد مع الألدهيدات لتعطي كحول ثانوي، كما في المثال:

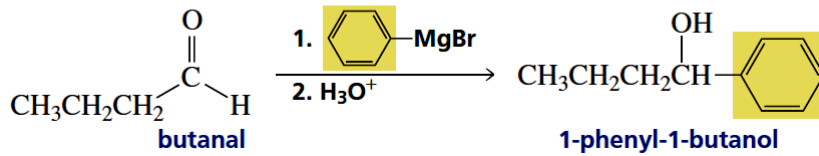
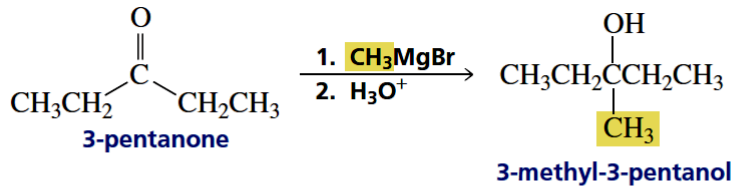


— تتفاعل كواشف غرينيارد مع الكيتونات لتعطي كحول ثالثي كما في المثال:

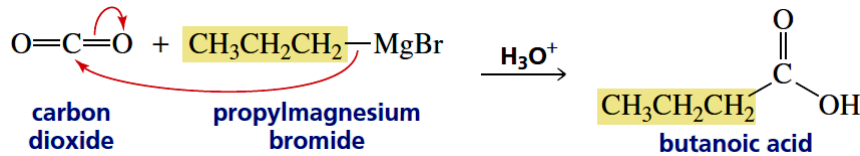


يجب الانتباه إلى أن ترتيب إضافة الماء مهم بعد إضافة كاشف غرينيارد وإلا فإن كاشف غرينيارد سيتفكك

في وسط مائي أو حمضي كما يلي:  $\text{RMgX} \rightarrow \text{RH}$ . أمثلة:



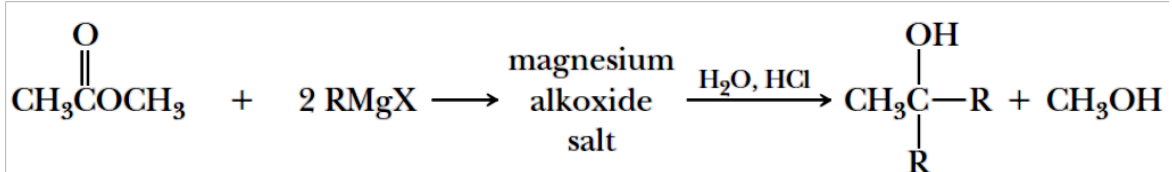
— يتفاعل كاشف غرينيارد مع غاز  $\text{CO}_2$  ليعطي حمض كربوكسيلي يزيد بذرة كربون واحدة عن الألكان.



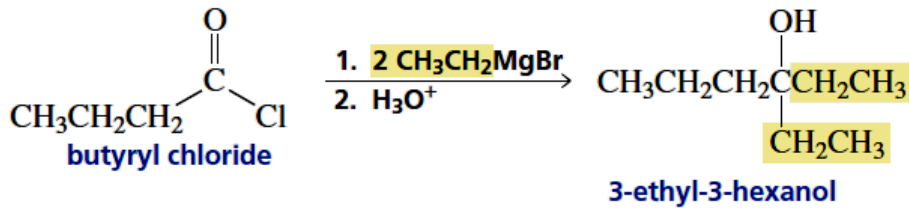
— تفاعل كواشف غرينيارد مع مركبات الكربونيل الفئة I أيضاً . فعلى سبيل المثال تتفاعل مع الأسترات في

البداية وفق تفاعل استبدال نيكوليفيلي على الأسيل وتستبدل  $\text{OR}$  - بألكيل  $\text{R}$  - ونحصل على كيتون. لكن التفاعل لا يقف

عند هذه المرحلة وإنما يتابع كاشف غرينيارد تفاعله مع الكيتون ليعطي كحول ثالثي.

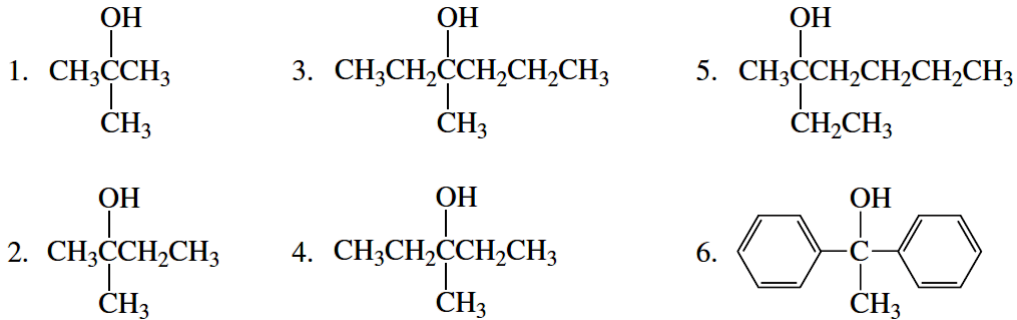


ومثلاً يتفاعل كاشف غرنيارد مع هاليدات الأسييل ليعطي كذلك كحول ثالثي.

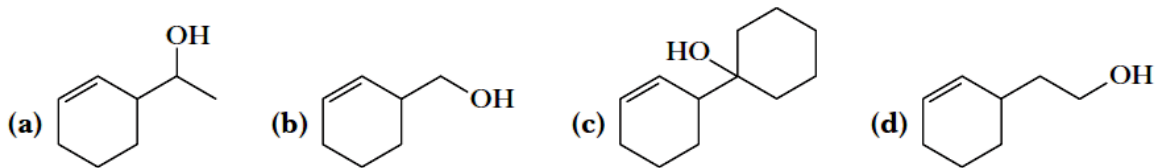


دائماً بتفاعل كواشف غرنيارد مع مركبات الكربونيل الفئة I تعطي كحولات ثالثة فيها زمرتي ألكيل متطابقتين

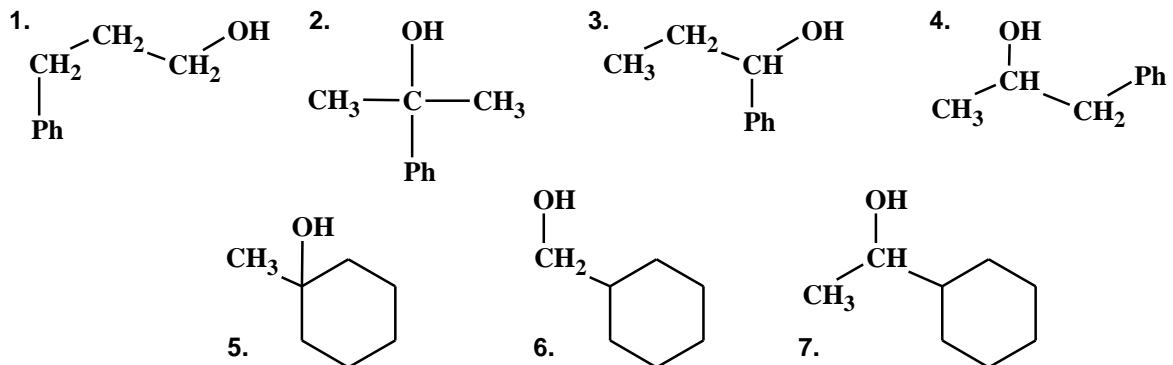
**تمرين:** أي من الكحولات التالية لا يمكن تحضيرها انطلاقاً من تفاعل أستر مع كواشف غرنيارد.



**تمرين:** وضح كيف يمكن تحضير المركبات التالية باستخدام كاشف غرنيارد نفسه.

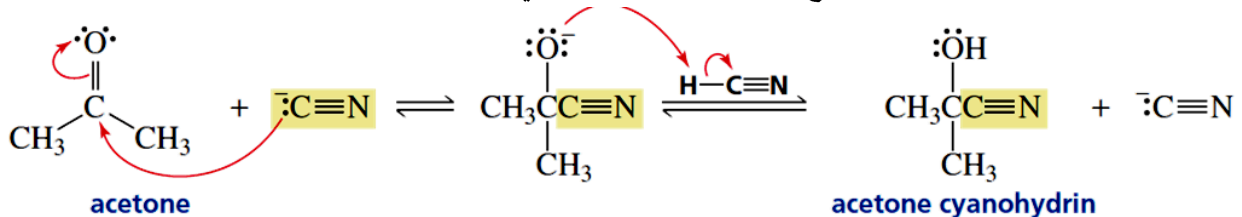


**تمرين:** ارسم بنية كاشف غرنيارد وبينه الألدريد أو الكيتون أو الأستر والتي يمكن أن تتفاعل لتنتج كلاً من الكحولات التالية: (قد يكون هناك أكثر من احتمال)



## (2) التفاعل مع السيانيد HCN

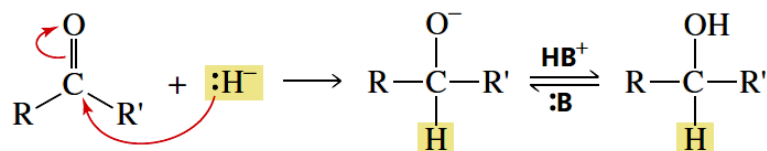
تتفاعل الكيتونات والألديدات مع سيانيد الهيدروجين لتعطي مركبات تدعى بالسيانووهيدرينات.



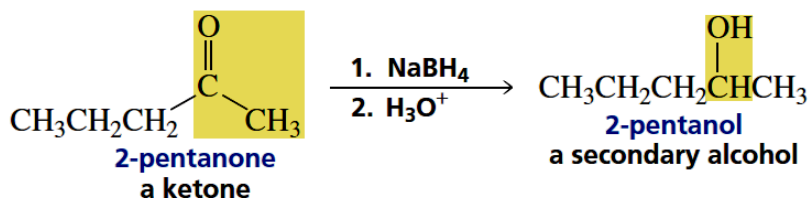
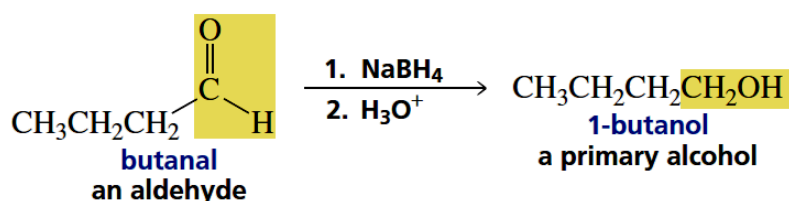
لا تتفاعل شاردة السيانيد مع الأسترات لأنها تعتبر أساس ضعيف وستفصل في المرحلة الانتقالية.

## (3) تفاعلات مركبات الكربونيل مع الهيدريد (تفاعل الارجاع)

الكواشف المرجعة ترجع الزمرة الكربونيلية إلى كحولات وهذه الكواشف هي: بوروهيدريد الصوديوم  $\text{NaBH}_4$  وهيدريد الليثيوم والألمنيوم  $\text{LiAlH}_4$  وهي تعد مصدر للهيدريد والكاشف  $\text{LiAlH}_4$  أكثر فعالية من  $\text{NaBH}_4$ . يتم التفاعل العام وفق آلية الاضافة النيكلوفيلية كما يلي:



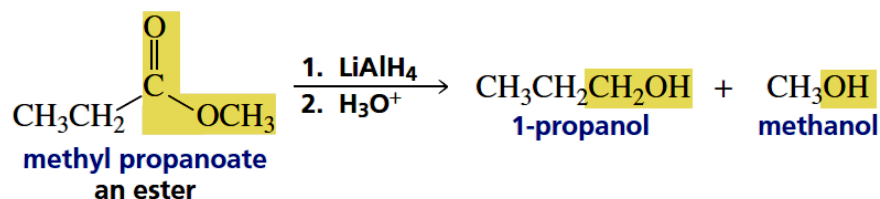
– بوروهيدريد الصوديوم  $\text{NaBH}_4$  يرجع الألديدات إلى كحول أولي بينما يرجع الكيتونات إلى كحول ثانوي.



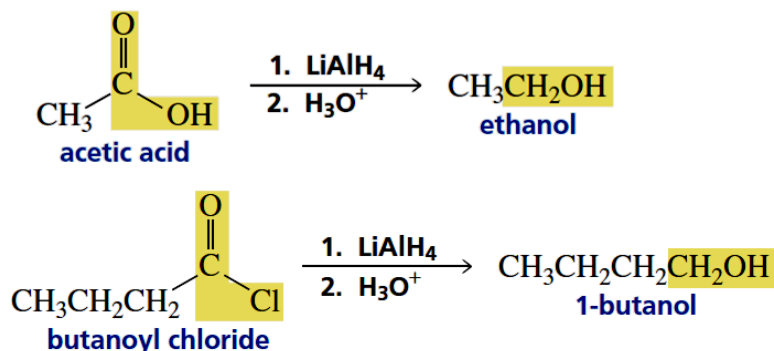
يجب الانتباه إلى أن ترتيب إضافة الماء أو الحمض مهم بعد بوروهيدريد الصوديوم وإلا فإن بوروهيدريد الصوديوم سيتفكك في وسط مائي أو حمضي.

لا يستطيع بوروهيدريد الصوديوم  $\text{NaBH}_4$  أن يرجع مركبات الكربونيل الفئة I لأن فعاليته قليلة. بينما يستطيع هيدريد الليثيوم والألمنيوم  $\text{LiAlH}_4$  أن يتفاعل مع الألديدات والكيتونات ومع مركبات الكربونيل الفئة I وبفعالية ويرجع الأسترات والحموض الكربوكسيلية والأميدات.

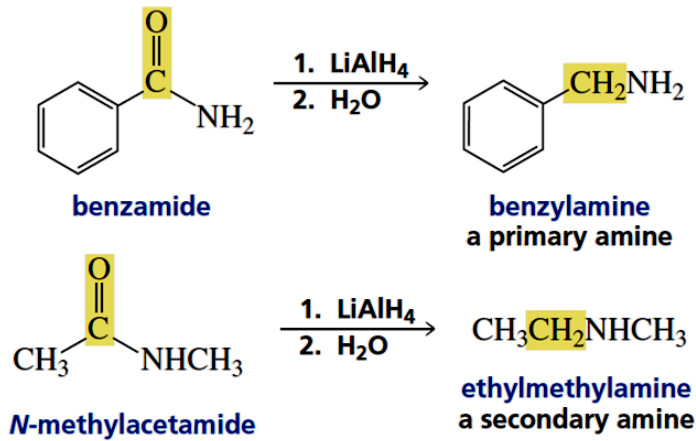
– يرجع هيدريد الليثيوم والألمنيوم الأسترات إلى كحولين أوليين



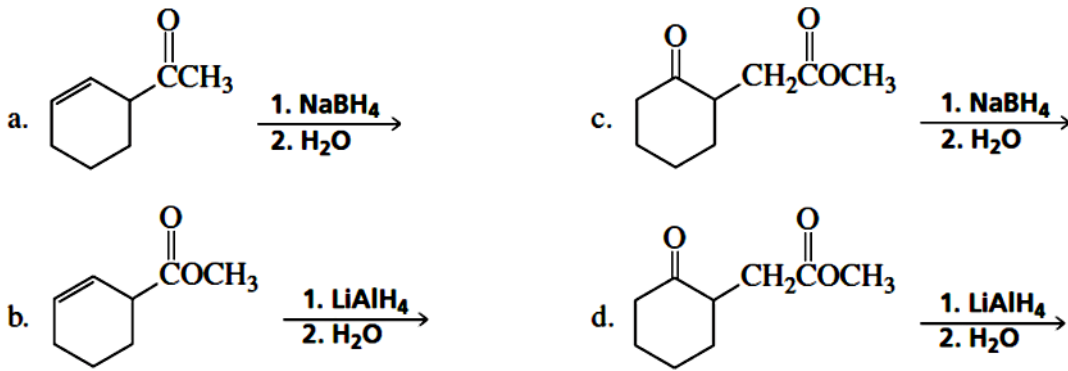
– يرجع هيدريد الليثيوم والألمنيوم الحموض الكربوكسيلية وكلوريدات الحمض إلى كحولات أولية



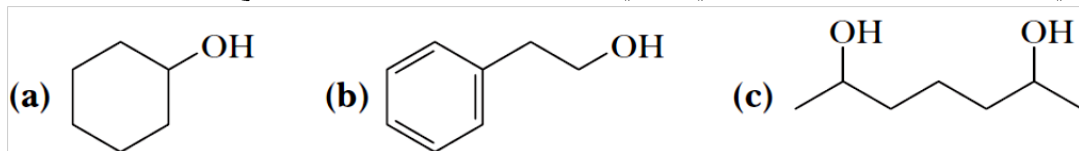
— يرجع هيدريد الليثيوم والألمنيوم الأميدات إلى أمينات.



تمرين: أكمل التفاعلات التالية:

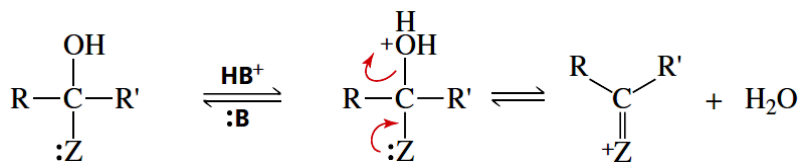


تمرين: ماهي صيغة الأدهيد أو الكيتون والتي تعطي الكحولات التالية نتيجة التفاعل مع  $\text{NaBH}_4$



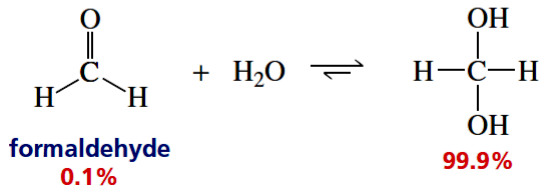
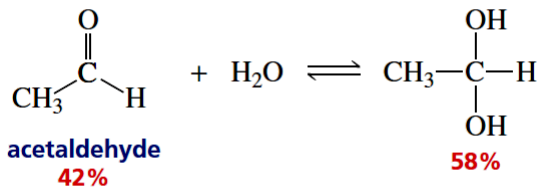
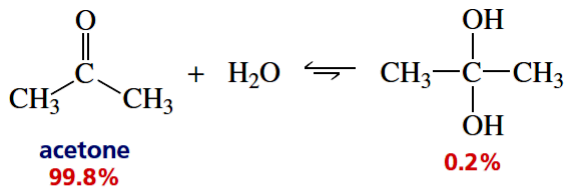
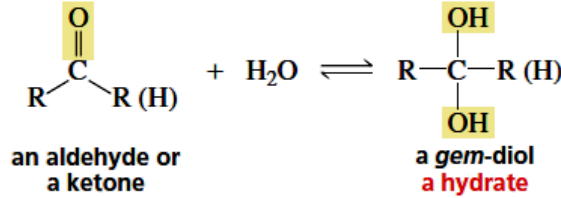
### (B) تفاعل إضافة – حذف على الأدهيدات والكيتونات:

تفاعل الكربونيل في الأدهيدات والكيتونات بمجموعة ذات أساسية شديدة تحوي ذرة ذات كهروسلبية عالية (مثل N أو O) فيحصل عندها تفاعل إضافة – حذف ليتشكل من جديد رابطة مضاعفة مع النيكلوفيل المهاجم. آلية التفاعل تتفاعل الأدهيدات والكيتونات مع نيكلوفيلات قوية ( $\text{Z}^-$ ) تحوي ذرة ذات كهروسلبية (مثل N أو O) فبعد تفاعل الإضافة وتشكيل المركب الانتقالي  $\text{sp}^3$  لن يكون هذا المركب ثابت، وسوف تتحذف جزيئة ماء منه، ليعود تهجين المرحلة الانتقالية إلى  $\text{sp}^2$  وتتشكل رابطة مضاعفة مع النيكلوفيل المهاجم ضمن تفاعل عكوس.



**(1) تفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع الماء**

يحصل تفاعل إضافة الماء إلى الألدهيدات والكي-tonات لتشكيل مركبات الهيدرات وهي مركبات تحوي زمرتي هيدروكسيل على نفس ذرة الكربون (gemdiol ديولات توأمية). هذه المركبات غير ثابتة ويحصل عليها تفاعل حذف وتعود لصيغة الألدهيدات والكي-tonات.



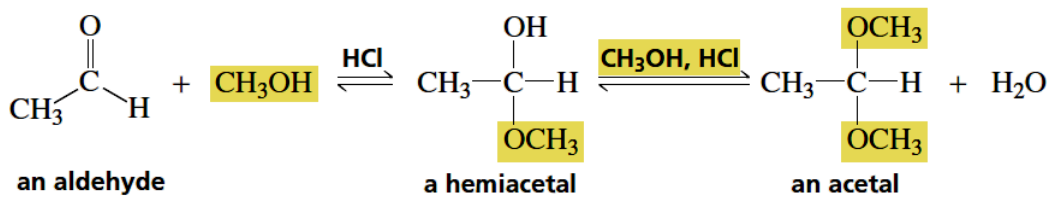
تعتمد نسبة حلمه الألدهيدات والكي-tonات (أو نسبة التفاعل العكوس) على الثبات النسبي بين المركبات المتفاعلة والنتيجة.

الألدهيدات أكثر فعالية من الكي-tonات وبالتالي الكي-tonات أثبتت من الألدهيدات وأثبتت من الفورم ألدهيد. بينما ارتباط كربون الديولات التوأمية بمجموعات ألكيل أكثر يؤدي لتقليل ثباتها بسبب التأثير الإلكتروني الدافع.

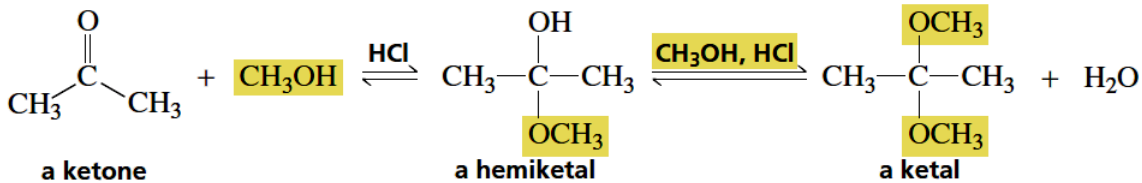
الماء نيكولوفيل ضعيف وتفاعله بطيء ويمكن تسريع تفاعله باستخدام وسيط حمضي لكن الوسيط الحمضي يسرع كلا التفاعلين المباشر والعكسي.

**(2) تفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع الكحولات**

إضافة الكحولات إلى الألدهيدات يعطي الـ هيمي الأسييتال hemiacetal ثم الأسييتال acetal.



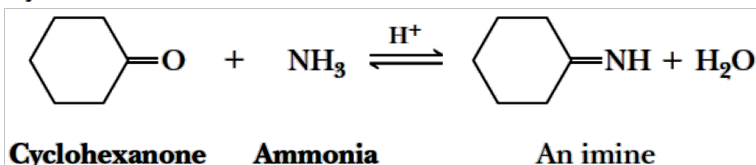
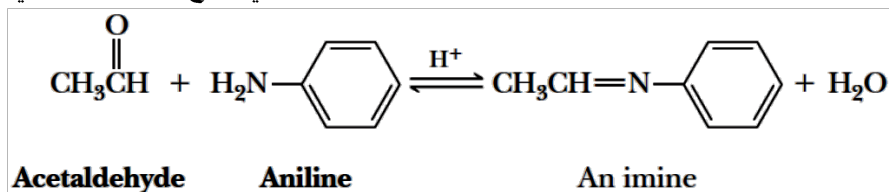
إضافة الكحولات إلى الكي-tonات يعطي الـ هيمي كي-tonal hemiketal ثم الكي-tonal ketal.



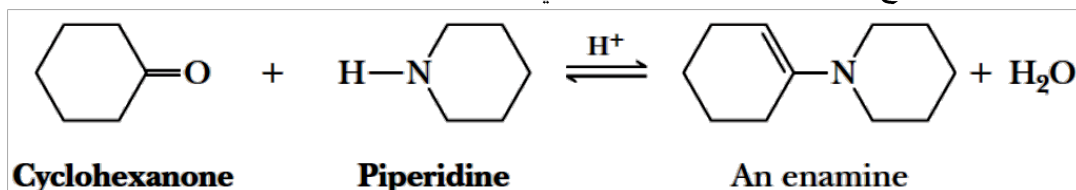
الكحول أيضاً نيكولوفيل ضعيف وتفاعله بطيء ويمكن تسريع تفاعله باستخدام وسيط حمضي لكن الوسيط الحمضي يسرع كلا التفاعلين المباشر والعكسي، ويجب التخلص من الماء المتشكل لكي نمنع التفاعل العكسي.

**(3) تفاعل الألدهيدات والكيونات مع الأمينات**

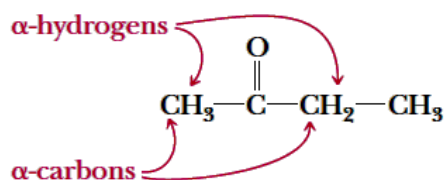
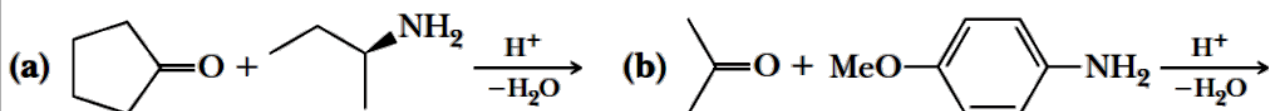
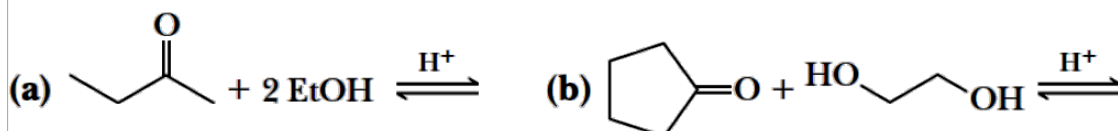
تتفاعل الألدهيدات والكيونات مع الأمينات الأولية لتعطي imine يحوي على رابطة مضاعفة C=N، يجب استخدام وسيط حمضي لأجراء هذا التفاعل ويجب التخلص من الماء المتشكل لكي تمنع التفاعل العكسي.



تتفاعل الألدهيدات والكيونات أيضاً مع الأمينات الثانوية لتعطي enamine وهو أمين ثالثي يحوي على رابطة مضاعفة في المواقع  $\alpha$ - و  $\beta$ - بالنسبة للأزوت (الاسم enamine مشتق من ene + amine) كذلك يحتاج التفاعل لوجود وسيط وهو يسرع كلا التفاعلين المباشر والعكسي.



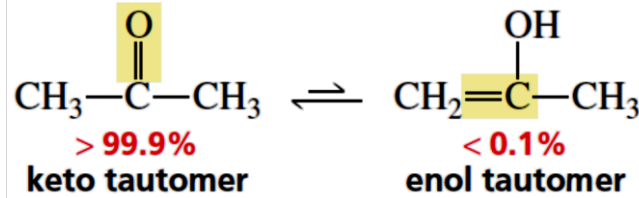
تمرين: أكمل التفاعلات التالية:

**(C) التوازن كيتو - انولي Keto-Enol Tautomerism**

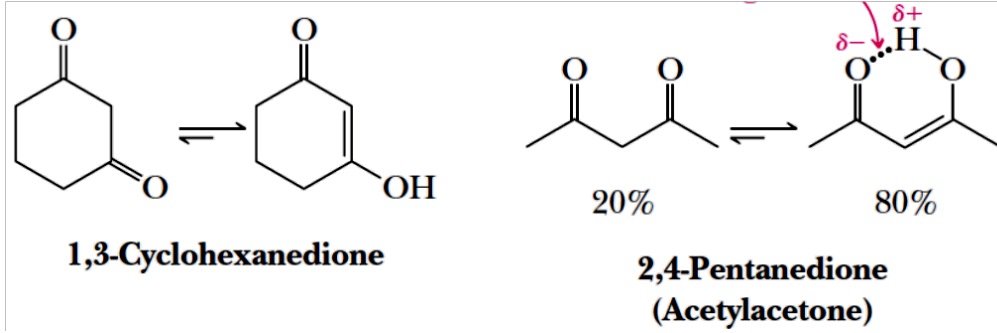
تدعى ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل بالكربون ألفا  $\alpha$ -carbon وذرات الهيدروجين المرتبطة بهذا الكربون تدعى بالهيدروجين ألفا  $\alpha$ -hydrogens كما هو موضح في الشكل:

تبدى ذرة الهيدروجين عادةً في المركبات العضوية والمرتبطة بالكربون خواص حمضية ضعيفة جداً، فهيدروجين  $\alpha$  - أكثر حمضية من الأستلين  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  وهيدروجين الألكان، لكنه أقل حمضية من هيدروجين  $\text{OH}$ - في الكحولات.

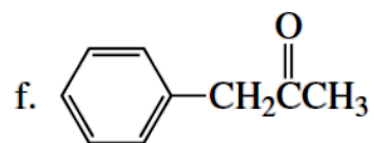
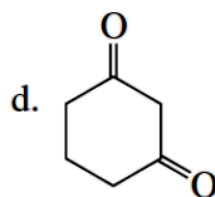
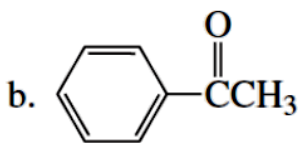
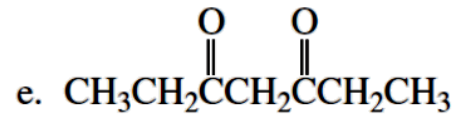
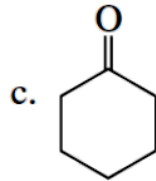
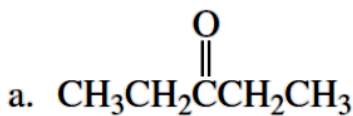
ازدياد حمضية هيدروجين  $\alpha$  يعود لوجود التوازن الكيتو – إنولي، حيث يمكن أن يتحول المركب الكربونيلي بين شكلين متمكبين يدعيان Tautomers أحدهما كيتوني (يحتوي مجموعة الكربونيل) والآخر إنولي (يحتوي قنيل الكحول ene+ol) وينتجان عن انتقال هيدروجين  $\alpha$  إلى أوكسجين الكربونيل أو بالعكس. كما في الأسيون مثلاً:



إن معظم الألدهيدات والكيتونات البسيطة توجد في الشكل الكيتوني الأكثر ثباتاً، ومع ذلك لوحظ أن بعض المركبات الكربونيلية (مثل 2,4-Pentanedione) يوجد بنسبة 80% بالشكل الإنولي ويعود ذلك إما لوجود ترافق بين الرابطة المضاعفة ومجموعة كربونيل أخرى أو لوجود رابطة هيدروجينية داخلية تساعد في ثبات الشكل الإنول.



**تمرين:** اكتب صيغ المماكبات الانولية للمركبات التالية، لكل مركب له أكثر من صيغة انول توقع أيها الأنبت.



## البحث الثامن

### Benzene and the Concept of Aromaticity العنبرية ومفهوم العنبرية

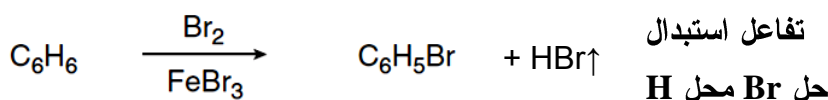
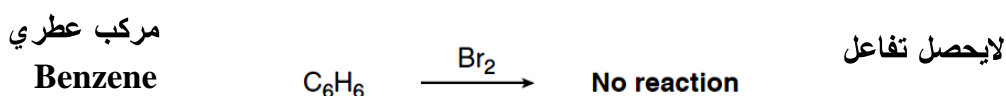
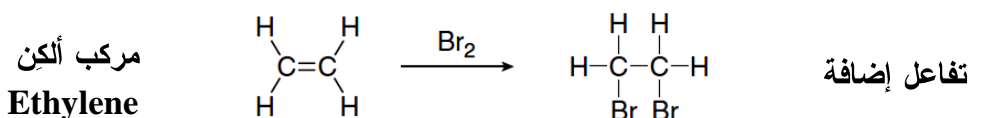
#### ١ مقدمة

ذكرنا أن الفحوم الهيدروجينية (الهيدروكربونات Hydrocarbons) تقسم من حيث تركيبها إلى صنفين رئيسيين فحوم هيدروجينية أليفاتية Aliphatic وفحوم هيدروجينية عطرية (أروماتية) Aromatic. تعبير العنبرية aromatic استخدم بالاساس لتصنيف البنزن ومشتقاته لأن أغلبها له روائح عطرية. حالياً يستخدم تعبير العنبرية للدلالة على المركبات غير المشبعة بشكل كبير والتي تتمتع بثبات تجاه الكواشف على عكس الألكانات كما لها خواص فيزيائية وكيميائية مميزة، أبسط هذه المركبات هو البنزن Benzene. يستعمل مصطلح أرين arene للدلالة على المركبات العنبرية، وعند ارتباط الحلقات العنبرية كمجموعة وظيفية تدعى عندها مجموعة أريل aryl group ويرمز لها (Ar-) بينما مجموعات الألكيل alkyl group كما وجدنا يرمز لها (R-)

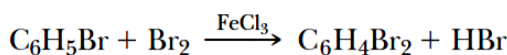
#### ٢ البنية والروابط Structure and Bonding

##### – صيغ كالكولية Kekulé structure

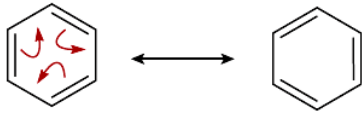
اكتشف البنزن عام 1825 لكن صيغته ظلت مجهولة لسنوات، فمن صيغته المجدلة  $C_6H_6$  عرف عنه بأنه مركب غير مشبع (4 درجات عدم اشباع) لذلك كان من المتوقع أن يبدي فعالية تجاه تفاعلات الألكينات كتفاعلات الإضافة، إلا أنه كان يبدي ثبات تجاه هذه التفاعلات فهو بذلك يشبه الألكانات. فمثلاً الأتثن Ethylene يتفاعل مع ماء البروم  $Br_2$  وفق تفاعل إضافة بينما البنزن  $C_6H_6$  لا يتفاعل مع البروم ولا يحصل تفاعل إلا بوجود وسيط من  $FeBr_3$  وينتج عن التفاعل استبدال ذرة H بذرة Br وفق تفاعل استبدال، كما هو مبين بالعادلات التالية:



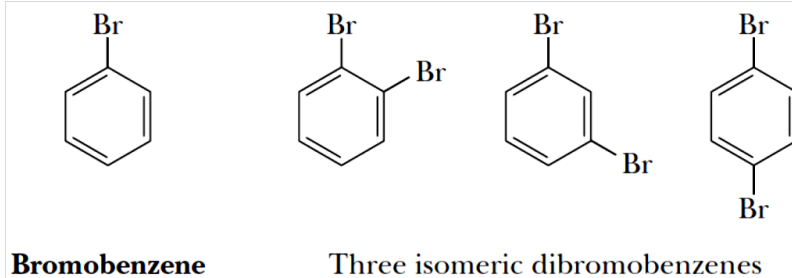
استنتج الكيميائيون عندها أن جميع ذرات الهيدروجين في البنزن متكافئة وذلك بسبب حصولهم على مركب واحد هو بروموبنزن  $C_6H_5Br$ ، ومع استمرار مفاعلة بروموبنزن مع ماء البروم مع وجود وسيط حصلوا على ثلاث مراكبات مختلفة من  $C_6H_4Br_2$  ثنائي بروموبنزن.



Bromobenzene      Three isomeric dibromobenzenes



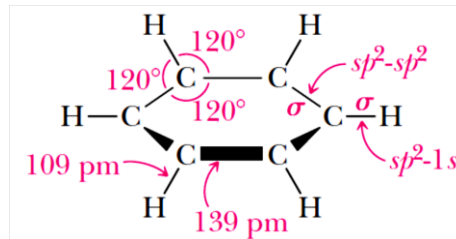
أول صيغة اقترحت تاريخياً للبنزن كانت من قبل العالم كاكوليه Kekule ، فاقترح بأن البنزن يتألف من حلقة سداسية لذرات الكربون ترتبط كل منها بـ ذرة هيدروجين، كما اقترح أن للبنزن توازن سريع وعكوس ما بين صيغتين تتزاح فيهما الروابط الثنائية بحيث لا نستطيع عزل هاتين الصيغتين المقترحتين (صيغ كالكوليه Kekulé structure). كما اقترح كالكوليه صيغ لكل من بروموبنزن وثنائي بروموبنزن.



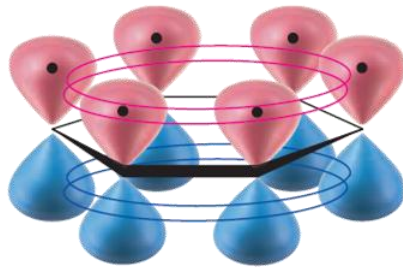
ظهرت نظرية الطنين بعد انقضاء اعوام طويلة على صيغ كالكوليه، والتي بينت أنه يمكن اقتراح أكثر من صيغة للمركب الواحد بحيث تختلف هذه الصيغ عن بعضها بترتيب الكترونات التكافؤية، وتكون الصيغة الحقيقية للمركب عبارة عن مجموع للصيغ المقترحة.

### — المدارات الجزيئية للبنزن The Molecular Orbital of Benzene

تكون ذرات الكربون الست ذات تهجين  $sp^2$  بمعنى أنها مستوية ولكل منها ثلاث روابط من النوع  $\sigma$  اثنتان مع ذرتي الكربون المتجاورتين والثالثة مع الهيدروجين. يمكن تمثيل الحلقة بالشكل التالي:



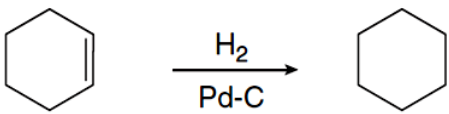
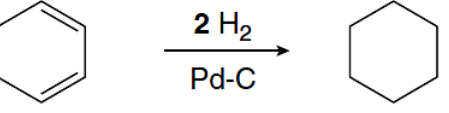
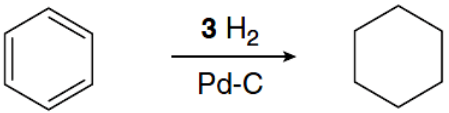
تحتوي كل ذرة كربون على مدار من النوع p يكون عمودياً على مستوي الحلقة، وتتداخل المدارات p الستة المتجاورة والمتوازية مع بعضها لتشكيل ثلاث روابط  $\pi$  فوق وتحت مستوي الحلقة، وفي الحقيقة تتداخل المدارات p ما بين كل ذرة من ذرات الكربون والذرتين المجاورتين نظراً للابعاد المتساوية ما بين جميع الروابط كربون - كربون مؤدياً لتكوين غمامتين الكترونيتين احدهما فوق سطح حلقة البنزن السداسية والأخرى تحتها، كما يلاحظ من الشكل التالي:



تداخل المدارات p مع بعضها البعض واشتراك الالكترون الواحد في أكثر من رابطة يتلاءم مع فكرة الأشكال الطنينية للبنزن الذي لا يتشابهة مع أي من صيغ كالكوليه بل هو حالة وسط بينهم، مما يجعل الالكترونات غير متموضعة Delocalization في مكان واحد، مما يضيف للبنزن ثبات كبير.

**– ثبات البنزن Benzene's Unusual Stability**

علمنا أن البنزن يقوم بتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة بسبب ثباته. لكن ما هو البرهان التجريبي بأن ثبات البنزن ناتج عن عدم تموضع الإلكترونات  $\pi$  (الطنين). يمكن دراسة ذلك عن طريق تفاعلات الهدرجة، فتفاعلات هدرجة المركبات غير المشبعة هي تفاعل ناشر للحرارة، وكمية الحرارة المنتشرة تدعى بحرارة الهدرجة. دراسة كمية الحرارة المنتشرة لعدد من المركبات غير المشبعة المبينة في الجدول التالي:

	كمية الحرارة المتحررة	كمية الحرارة المتوقعة
[1]  cyclohexene	-120 kJ/mol	
[2]  1,3-cyclohexadiene	-231kJ/mol	2 x (-120)= -240 kJ/mol
[3]  benzene	-208kJ/mol	3 x (-120)=-360 kJ/mol

جميع المركبات المدروسة هي مركبات حلقيّة تحوي رابطة مضاعفة، المركب الأول يحوي رابطة مضاعفة واحدة تحررت منه طاقة تساوي -120kJ/mol بينما المركب الثاني يحوي رابطتين مضاعفتين تحررت طاقة منه قدرها -230kJ/mol وهي ضعف الحرارة المتحررة من المركب الأول كما هو متوقع، لكن عند دراسة الحرارة المتحررة من البنزن -208kJ/mol نجدها أقل مما هو متوقع لمركب يحوي ثلاث روابط مضاعفة، الفرق بين الحرارة المتحررة والمتوقعة هو (-360-(-208))=-152 kJ/mol. هذا يعني أن البنزن أكثر ثباتاً مما هو متوقع نظرياً بـ 152kJ/mol وهذه القيمة تدعى بطاقة الطنين Resonance energy ، حتى أنه ثابت أكثر من المركبات الحاوية على روابط مترافقة.

**٥ الصفة العطرية وقاعدة هيوكل Aromaticity and the Huckel Rule**

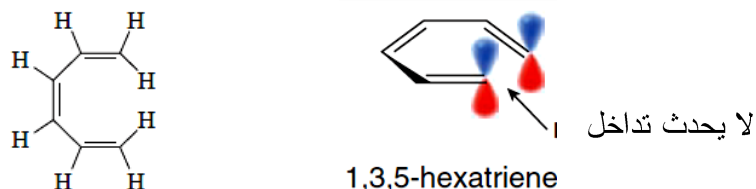
إن الثبات الكيميائي الذي يتمتع به البنزن تجاه معظم الكواشف الخاصة بالرابطة المضاعفة ودخوله في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، إضافة إلى الثبات الطنيني، تضيف عليه خاصية تدعى بالصفة العطرية **Aromaticity**. لا تقتصر الخاصية العطرية على المركبات السداسية الحلقة كالببنزن أو الحلقات البنزينية المتكاثفة، بل تتعداها إلى الكثير من الحلقات التي تتمتع فيها الإلكترونات  $\pi$  بعدم التموضع، حتى يصبح المركب عطرياً يجب أن يحقق أربع شروط هي:

1. أن يكون مركب حلقي.
2. ذو بنية مستوية.
3. أن تحوي كل ذرة من ذرات الحلقة على مدار p يحوي إلكترون (روابطة المضاعفة مترافقة).
4. أن يحقق قاعدة هيوكل (يملك عدد محدد من الكترونات  $\pi$ ).

لنناقش هذه الشروط كل على حدا:

1. أن يكون المركب حلقي: حتى يكون المركب عطرياً يجب أن يتداخل كل مدار p مع مدار p لكل ذرتين متجاورتين.

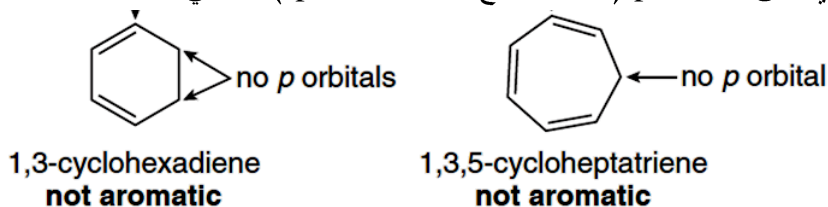
مثلاً مركب 1,3,5-hexatriene يحوي مدارات p في جميع ذرات الكربون لكن لا يحدث تداخل بين مدارات p الطرفية.



2. مركب مستوي: مدارات p المتجاورة يجب أن تتداخل بحيث تسمح للكثافة الإلكترونية  $\pi$  بعدم التموضع. مثلاً المركب 1,3,5,7-Cyclooctatetraene



3. جميع الروابط المضاعفة مترافقة بشكل كامل ضمن الحلقة: أي يجب على كل الذرات المشكلة للحلقة العطرية أن تحوي على مدارات p (تهجين جميع ذرات الحلقة  $sp^2$ ) كما في المركبات التالية:

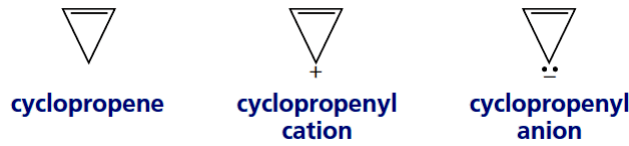


4. يجب أن يحقق قاعدة هيوكل: تنبأ العالم هيوكل بأن الحلقات الحاوية  $(4n + 2)$  الكتلون من الكتلونات  $\pi$  غير المتوضعة (حيث n عدد صحيح) تدعى بالحلقات العطرية وتمتاز بثبات خاص وقد دعيت الأعداد  $\pi(4n + 2) = 2, 6, 10, 14, 18, \dots$  حيث n عدد صحيح :  $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  بأعداد هيوكل أي قاعدة هيوكل هي طريقة حسابية للقول بأن المركبات العطرية يجب أن تحوي على عدد فردي من الروابط المضاعفة أو عدد فردي من أزواج إلكترونات  $\pi$ .

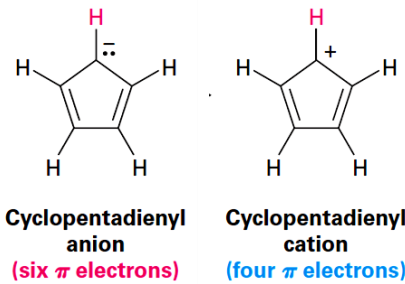
بينما تبين أن الحلقات المؤلفة من  $4n$  الكتلون من الكتلونات  $\pi$  غير المتوضعة أقل ثباتاً وتسمى بالحلقات المضادة للعطرية **Antiaromaticity** أي أنها مركبات تحقق قواعد العطرية كلها عدا أنها تحتوي على عدد زوجي من روابط  $\pi$  ، والحلقات المضادة للعطرية أقل ثباتاً من المركبات الغير مشبعة والمترافقة.

المركبات الحلقية المستوية وجميع ذرات الحلقة تحوي مدارات p والتي تملك إلكترونات  $\pi$  بإحدى الأرقام التالية  $(2\pi + 4n) = 2, 6, 10, 14, \dots$  أو تملك عدد فردي من الروابط المضاعفة المترافقة بشكل كامل هي مركبات عطرية.

## أمثلة عن الصفة عطرية (الشوارد العطرية)



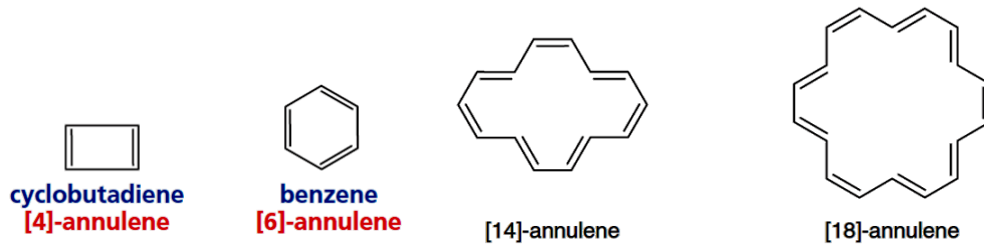
المركبات السابقة هي حلقات تحوي ثلاث ذرات كربون ورابطة مضاعفة، المركب Cyclopropene غير عطري بسبب عدم تداخل إلكترونات p بين جميع ذرات الحلقة، أو لأن إحدى ذرات الحلقة لها التهجين  $sp^3$ . بينما شاردة Cyclopropenyl cation مركب عطري بسبب تداخل مدارات p بين جميع ذرات الحلقة وهو مركب مستوي ويحقق قاعدة هيوكل لأنها تحتوي على 2 من إلكترونات  $\pi$ . شاردة Cyclopropenyl anion مركب مضاد للعطرية لأنه يحتوي على 4 من إلكترونات  $\pi$ .



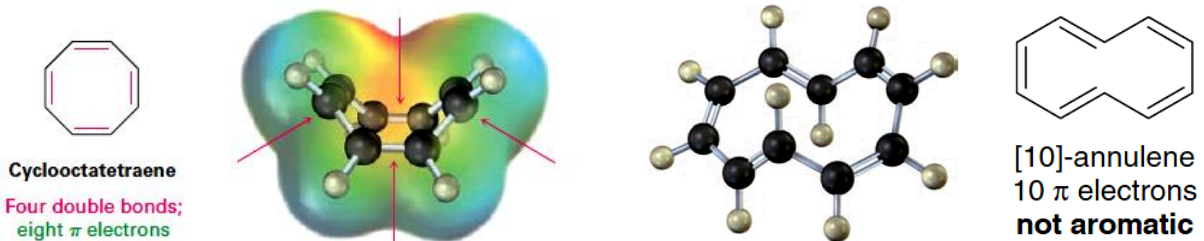
قد يكون المركب 1,3-cyclopentadiene وفق شكلين شارديين: - إما على شكل شرسبة anion - أو على شكل شرسبة cation. فقط واحد من هذه المركبات الناتجة يحقق قاعدة هيوكل، وهو مركب عطري ثابت يمكن تحضيره بسهولة، على عكس المركب الآخر وهو شديد الفعالية وغير ثابت.

## أمثلة عن الصفة عطرية (الأنولات)

الأنولات هي فحوم هيدروجينية مكونة من حلقة أحادية وروابط مضاعفة مترافقة. المركب Cyclobutadiene أو ([4]-annulene) يملك بنية حلقاتية مستوية والروابط المضاعفة مترافقة إلا أنه غير عطري لأنه لم يحقق قاعدة هيوكل، بينما بعض الأنولات تحقق الصفة العطرية وقاعدة هيوكل مثل ([14]-annulene)، ([18]-annulene).

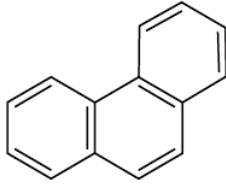


بعض الأنولات لا تحقق الصفة العطرية فمثلاً المركب [10]Annulene مركب غير عطري لأنه غير مستوي مع أنه يحقق قاعدة هيوكل. كذلك الأمر بالنسبة للمركب [8]Annulene فهو غير مستوي ومضاد للعطرية.

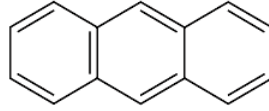


## أمثلة عن الصفة عطرية (الحلقات المتعددة)

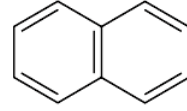
يمكن أن تتداخل حلقتان سداسيتان أو أكثر لتشكيل الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات. كذلك تتداخل ثلاث حلقات مع بعضها بطريقتين مختلفتين مشكلة كل من الأنتراسين والفينانترين.



phenanthrene  
14  $\pi$  electrons



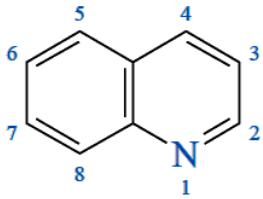
anthracene  
14  $\pi$  electrons



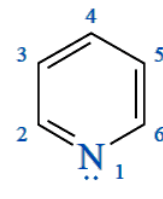
naphthalene  
10  $\pi$  electrons

## أمثلة عن الصفة عطرية (الحلقات غير المتجانسة)

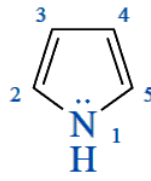
تدخل ذرة غير متجانسة أو أكثر ضمن الحلقة مثل الأزوت أو الأوكسجين أو الكبريت بدلاً من ذرة الكربون وهذه الحلقات تتمتع بخاصة عطرية. حيث يسهم زوج الكتروني من الذرة غير المتجانسة في إعطاء الصفة العطرية للحلقة ويكون تهجين الذرة غير المتجانسة  $sp^2$  وبالتالي الحلقة مستوية والمدار p عمودي على مستوى الحلقة، ويحوي زوج إلكتروني حر واحد (..) يمكن أن يشترك في عدم التموضع لإعطاء الصفة العطرية. كما في الأمثلة:



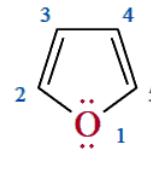
Quinoline



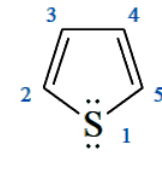
Pyridine



Pyrrole

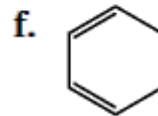
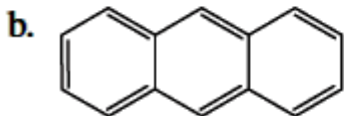
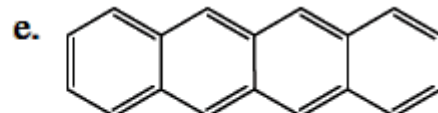
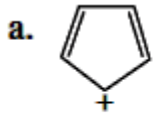


Furan



Thiophene

• **تمرين:** أي من المركبات التالية هي مركبات عطرية ولماذا؟:



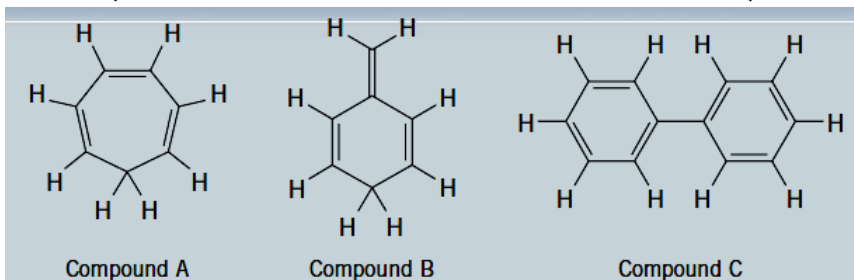
c. cycloheptatrienyl cation

g. cyclononatetraenyl anion

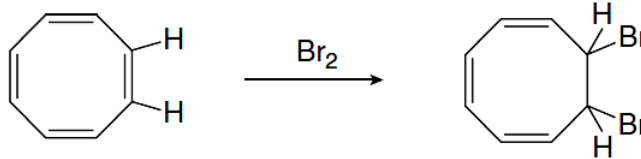


h.  $CH_2=CHCH=CHCH=CH_2$

تمرين: المركبات A و B تحوي 6 إلكترونات  $\pi$  ولكنها غير عطرية بينما المركب C يحوي 12 إلكترون  $\pi$  ولكنه عطري



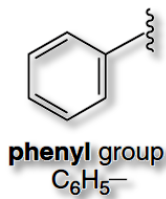
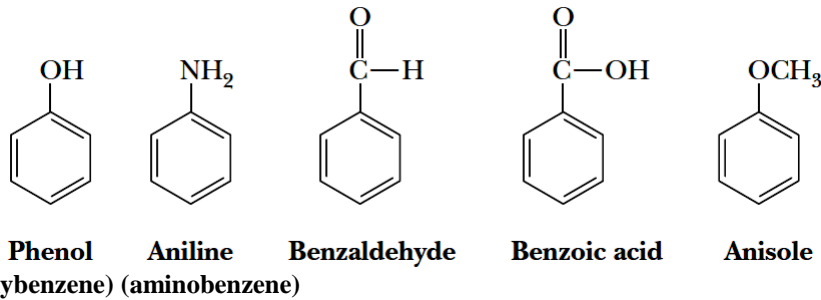
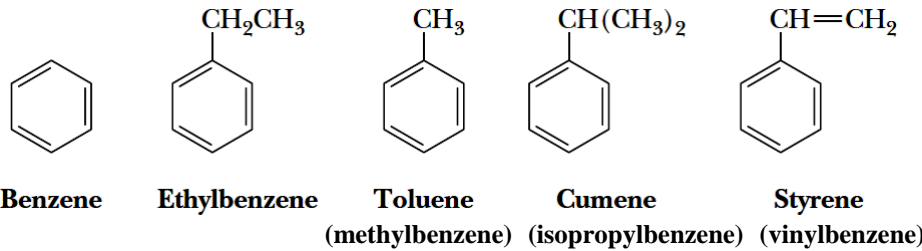
تمرين: يخضع cyclooctatetraene إلى تفاعلات الإضافة (مثل بقية الالكينات) بدلاً من تفاعلات الاستبدال مثل المركبات العطرية. علل ذلك؟



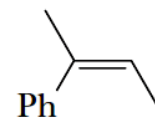
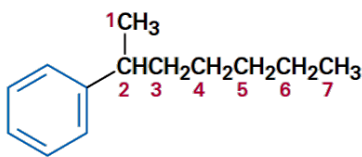
## التسمية Nomenclature

### (أ) تسمية المركبات العطرية البسيطة (أحادية الاستبدال) حسب IUPAC

نذكر اسم المتبادل مضافاً له بنزن. لأغلب عذع المركبات اسم شائع تستخدمه الـ IUPAC ويجب معرفته.



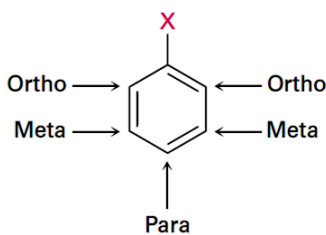
يمكن تسمية الحلقة البنزينية كمتبادل عندما تكون جزءاً من مركب أكثر تعقيداً. تتشكل المجموعة  $C_6H_5^-$  من حذف ذرة H من البنزن  $C_6H_6$  وتدعى بمجموعة الفينيل Phenyl ويرمز لها بـ Ph. مثلاً يرمز للفينول Phenol السابق بـ  $C_6H_5-OH = Ph-OH$  ويرمز للأنلين Aniline بـ  $Ph-NH_2$  .. وهكذا.



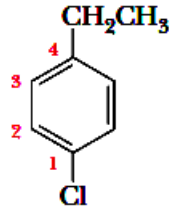
### (ب) تسمية الحلقات البنزينية ثنائية الاستبدال

ترقم ذرات الكربون في الحلقة البنزينية بدءاً من الذرة المرتبطة بأحد المتبادلين وبحيث تحصل ذرة الكربون

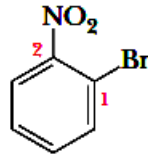
المرتبطة بالمتبادل الثاني أصغر رقم ، ونبدء بالمرتبطة بحسب الأحرف الأبجدية، كما تستخدم رموز للتعبير عنها:



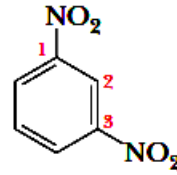
- إذا كان ثنائي الاستبدال هو 1,2- يدعى بـ أورثو **ortho** أو بالرمز **o-**
- إذا كان ثنائي الاستبدال هو 1,3- يدعى بـ ميتا **meta** أو بالرمز **m-**
- إذا كان ثنائي الاستبدال هو 1,4- يدعى بـ بارا **para** أو بالرمز **p-**



**1-Chloro-4-ethylbenzene**  
(*p*-Chloroethylbenzene)

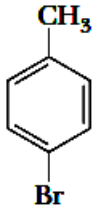
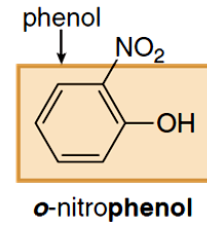
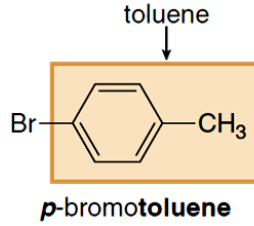


**1-Bromo-2-nitrobenzene**  
(*o*-Bromonitrobenzene)

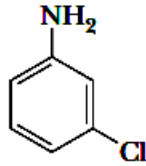


**1,3-Dinitrobenzene**  
(*m*-Dinitrobenzene)

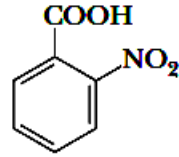
في حال كان لأحد المتبادلات اسم شائع، عندها يجب تسمية الجزء كمشترك أحادي الاستبدال للاسم الشائع.



**4-Bromotoluene**  
(*p*-Bromotoluene)



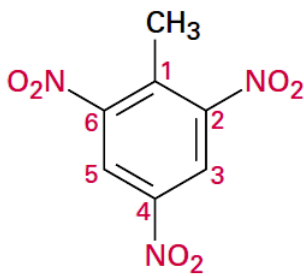
**3-Chloroaniline**  
(*m*-Chloroaniline)



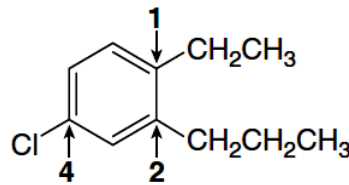
**2-Nitrobenzoic acid**  
(*o*-Nitrobenzoic acid)

### ج) تسمية الحلقات البنزينية ثلاثية الاستبدال

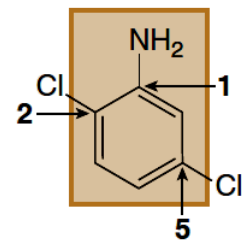
ترقم الحلقة المستبدلة بثلاث متبادلات بحيث يكون مجموع أرقام المتبادلات أصغرياً. ثم ترتب المتبادلات حسب الحروف الابجدية. في حال كانت لأحد المتبادلات اسم شائع، فيعطى الرقم 1 لذرة الكربون الحاملة لهذا المتبادل. كما في الأمثلة التالية:



**2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)**



**4-chloro-1-ethyl-2-propylbenzene**

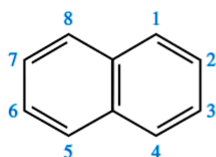


**2,5-dichloroaniline**

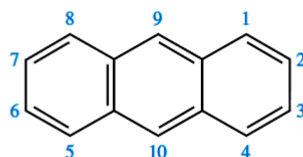
### د) تسمية الحلقات البنزينية المتعددة

عند اشتراك حلقتين متجاورتين في ذرتي كربون أو أكثر تدعى حينها بالحلقات الملتحمة أو المتعددة

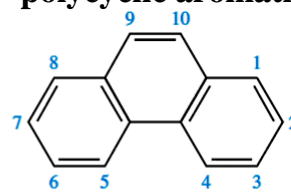
### polycyclic aromatic hydrocarbons



Naphthalene

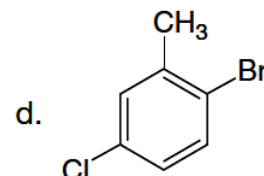
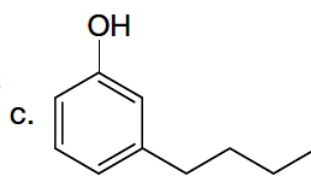
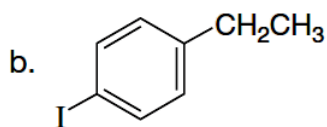


Anthracene



Phenanthrene

تمرين: سم المركبات التالية حسب IUPAC

a.  $\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$ 

الحل:

- a) Isopropylbenzene (Cumene)  
 b) 1-ethyl-4-iodobenzene  
 c) 3-butylphenol  
 d) 1-bromo-4-chloro-2-toluene

تمرين: ارسم وسم جميع مماكبات ثلاثي كلوروبنزن ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ ) trichlorobenzenes

تمرين: ارسم الصيغة الموافقة لكل مركب من المركبات التالية:

- a) isobutylbenzene  
 b) *o*-dichlorobenzene  
 c) *cis*-1,2-diphenylcyclohexane  
 d) *m*-bromoaniline  
 e) 4-chloro-1,2-diethylbenzene  
 f) 3-*tert*-butyl-2-ethyltoluene

تمرين: ارسم الصيغة الموافقة لكل مركب من المركبات التالية:

- a) *o*-Ethylanisole  
 b) *p*-Nitroaniline  
 c) *m*-Chlorostyrene  
 d) 2,5-dinitrobenzaldehyde  
 e) *o*-xylene  
 f) *para*-toluidine  
 g) 2-bromo-4-iodophenol

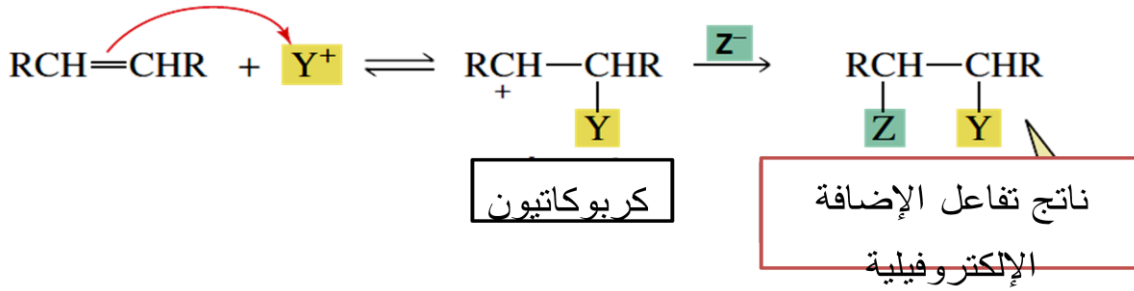
## ٥ تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في المركبات العطرية

إن تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي هي الطريقة الأهم لتحويل البنزن إلى مشتقاته، سوف نناقش الآلية العامة لهذا التفاعل مستعملين الرمز  $E^+$  للدلالة عن الكاشف الالكتروفيلي بشكله العام.

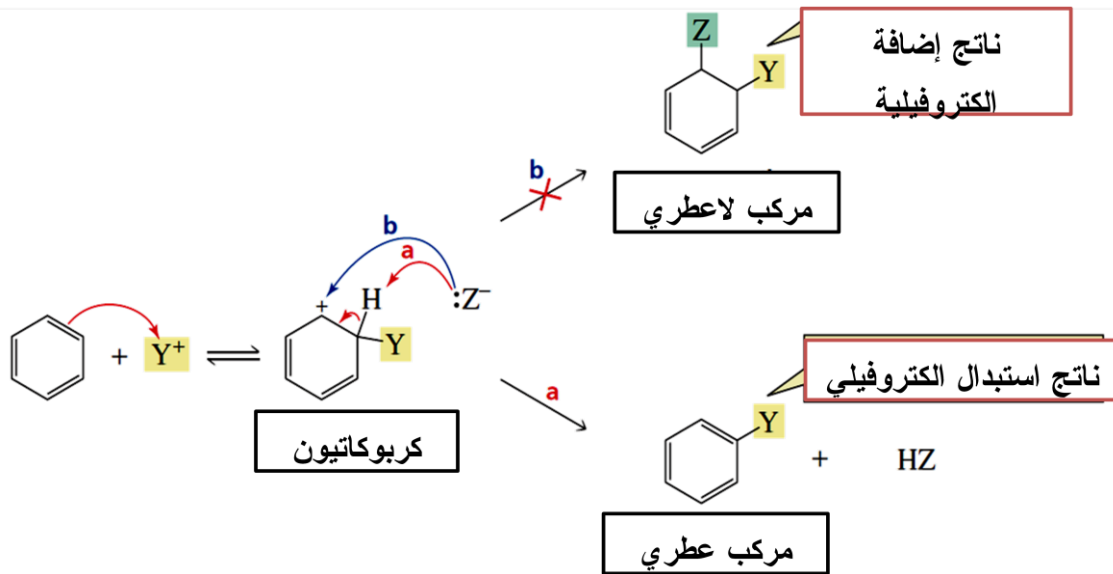
الجملة الالكترونية  $\pi$  في الحلقات العطرية هي جملة مترافقة تتمتع بثبات خاص يميزها عن الرابطة المضاعفة العادية، ونتيجة لذلك لا تتأثر الالكترونات  $\pi$  العطرية بهجوم ألكتروفيلي ضعيف بنفس الطريقة التي تتم بها على الالكترونات  $\pi$  في الألكن.

– الاختلاف بين تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية على الألكينات وبين تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي على حلقة البنزن.

يقوم الألكن ( $C=C$ ) في تفاعل الإضافة الالكتروفيلية (الذي يلعب دور النيكلوفيلي الغني بالالكترونات) بمهاجمة الالكتروفيل  $E^+$  ويتشكل نتيجة لذلك كربوكاتيون، ثم في المرحلة الثانية يتفاعل الكربوكاتيون مع النيكلوفيل  $Z^-$  لاعطاء ناتج الاضافة.

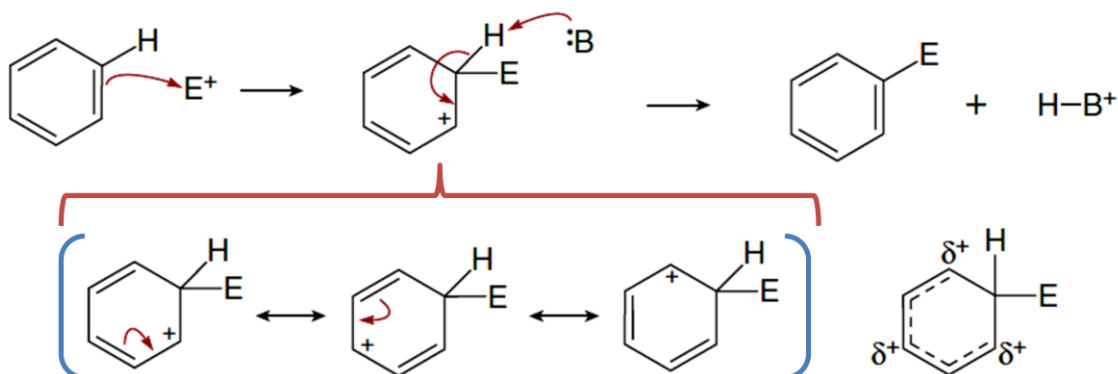


أما في حلقة البنزن نحصل في المرحلة الأولى أيضاً على الكربوكاتيون نتيجة هجوم الحلقة العطرية على الإلكتروفيل  $\text{E}^+$ ، لكن في المرحلة الثانية فبدلاً من أن يهاجم النيكلوفيل  $\text{Z}^-$  الكربوكاتيون المتشكل (التفاعل b)، فإن  $\text{Z}^-$  يهاجم الهيدروجين (التفاعل a). ونحصل على ناتج استبدال الكتروفيلي بدلاً من ناتج إضافة الكتروفيلية وذلك لأن الناتج العطري أكثر ثباتاً من الناتج اللاعطري.



### آلية التفاعل

يتطلب الهجوم الألكتروفيلي على المركبات العطرية ألكتروفياً أشد فعالية مما يتطلبه الهجوم على الألكن، مما يدعونا إلى استخدام وسطاء حمضية للقيام بهذه الوظيفة إذ يتفاعل الوسيط مع الكاشف ويولد ألكتروفياً شديداً الفاعلية قادر على مهاجمة الحلقة العطرية، ويتشكل الكربوكاتيون يتبع ذلك فقد بروتون من الحلقة العطرية في وقت تعاد فيه العطرية للحلقة. وتكون النتيجة العامة استبدال الالكتروفيل محل البروتون في الحلقة العطرية وفق التفاعل العام التالي:



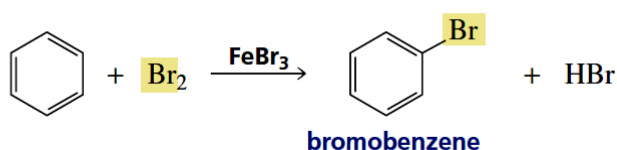
أهم تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي التي يمكن أن تحدث على الحلقة هي:

- (a) تفاعل الهلجنة: استبدال الهيدروجين وادخال الكلور -Cl أو البروم -Br أو اليود -I  
 (b) تفاعل النترجة: استبدال الهيدروجين وادخال زمرة النتر -NO<sub>2</sub> على الحلقة.  
 (c) تفاعل السلفنة: استبدال الهيدروجين وادخال زمرة السلفو -SO<sub>3</sub>H على الحلقة.  
 (d) تفاعل أسيلة فريدل كرافت: ادخال زمرة الأسيل -CO-R على الحلقة.  
 (e) تفاعل ألكلة فريدل كرافت: ادخال زمرة الألكيل -R على الحلقة بدل الهيدروجين.

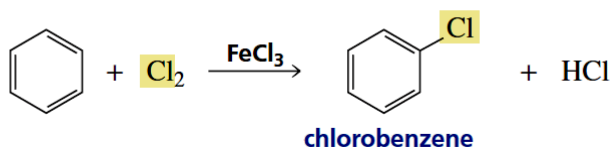
### (a) تفاعل هلجنة البنزن

يتفاعل البنزن مع الكلور أو البروم بوجود وسيط موافق من FeCl<sub>3</sub> أو FeBr<sub>3</sub> ليعطي الناتج موافق من هالو بنزن.

#### bromination

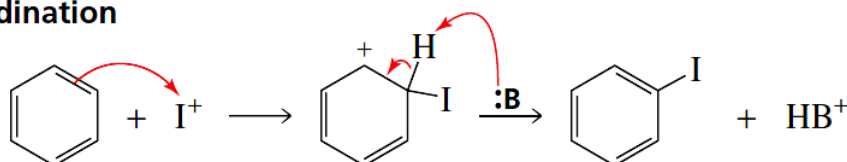


#### chlorination



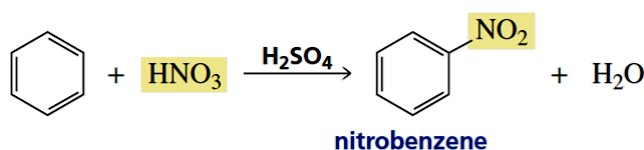
نحتاج في حالة اليود لعامل مؤكسد (مثل حمض الآزوت) لأكسدة اليود إلى I<sup>+</sup>، ثم تتم عملية يوددة البنزن.

#### iodination



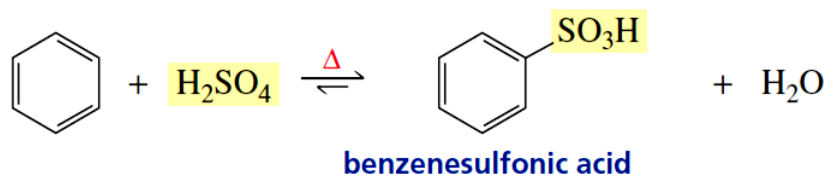
### (b) تفاعل نترجة البنزن

تتم نترجة حلقة البنزن بوجود مزيج (2:1) من حمض الآزوت المركز وحمض الكبريت المركز وفق التفاعل التالي:



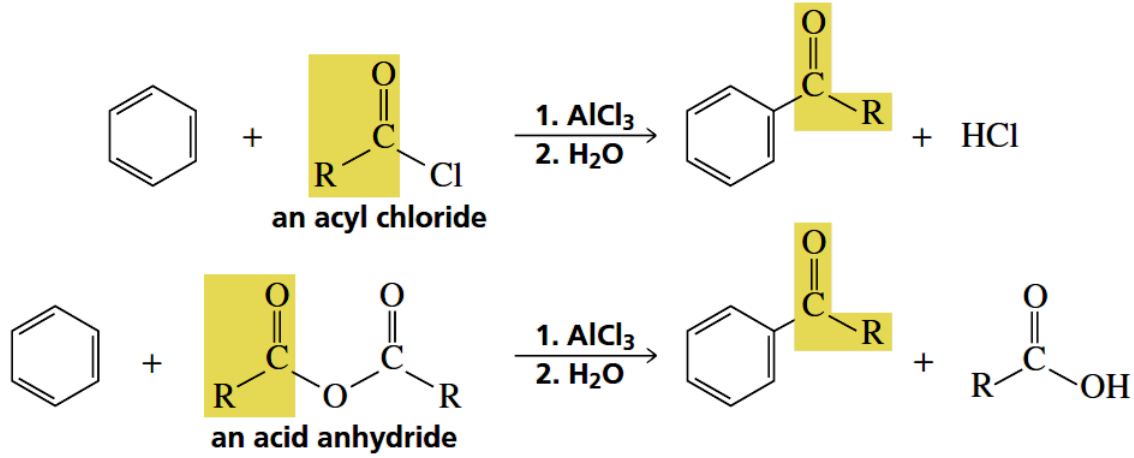
### (c) تفاعل سلفنة البنزن

يتفاعل حمض الكبريت المدخن (Fuming) (الحمض المركز والحاوي على كمية زائدة من ثلاثي أوكسد الكبريت SO<sub>3</sub>) مع البنزن دون الحاجة لوسيط بوجود الحرارة، ويعد SO<sub>3</sub> ألكتروفيل قوي يمكن أن يشكل رابطة مباشرة مع كربون الحلقة العطرية ويتم التفاعل كما يلي:

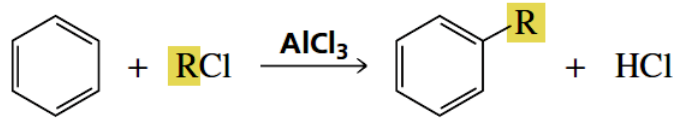


**(d) أسيلة فريدل - كرافت للبنزن**

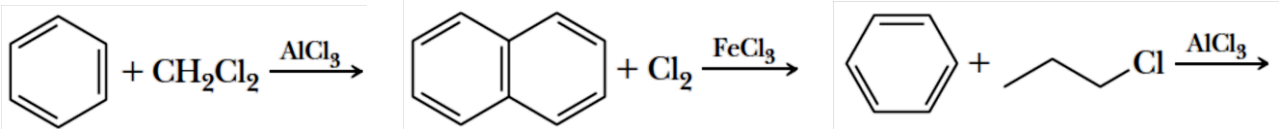
هو تفاعل الاستبدال الاكتروفيلي والذي يستبدل هيدروجين حلقة البنزن بزمرة الأسيل، إما باستخدام كلوريد الحمض أو باستخدام بلاماء الحمض. بوجود كلوريد الألمنيوم كوسيط.

**(e) ألكلة فريدل - كرافت للبنزن**

هو تفاعل الاستبدال الاكتروفيلي الذي يستبدل هيدروجين حلقة البنزن بزمرة ألكيل. بوجود كلوريد الألمنيوم كوسيط.



تمرين: أكمل التفاعلات التالية:



تمرين: ماهو ناتج تفاعل كل مما يلي مع البنزن بوجود وسيط  $\text{AlCl}_3$

