

الكيمياء العضوية





منشورات جامعة حلب

كلية الهندسة الزراعية

الكيمياء العضوية

الجزء النظري

الدكتورة

UNIVERSITY
OF
ALEPPO

أمل أشقر

مدرس في قسم العلوم الأساسية

الدكتور

حسن عبد الله

أستاذ مساعد في قسم العلوم الأساسية

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية

٢٠٢٢ / ١٤٤٤ هـ م

طلاب السنة الأولى



الفهرس

7	المقدمة
	الفصل الأول: أساسيات الكيمياء العضوية
9	1-1- نشوء الكيمياء العضوية
10	2-1- المفهوم الحديث للكيمياء العضوية
11	3-1- أنواع الروابط في المركبات العضوية
12	4-1- التفاعلات الرئيسية في الكيمياء العضوية
15	5-1- الصيغ الجزيئية والصيغ البنائية
15	6-1- التماكب
16	7-1- تصنيف المركبات العضوية
	الفصل الثاني: الهيدروكربونات المشبعة: الألكانات
17	1-2- الألكانات
17	2-2- المصدر الطبيعي للألكانات واستخداماتها
18	3-2- الخصائص الفيزيائية للألكانات
19	4-2- التسمية النظامية للألكانات
23	5-2- الطرق العامة لتحضير الألكانات
24	6-2- الخصائص الكيميائية للألكانات
25	7-2- الميثان
	الفصل الثالث: الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة: الألكينات والألكاينات
27	1-3- الألكينات
34	2-3- الألكاينات
	الفصل الرابع: الهيدروكربونات الحلقية
37	1-4- الخصائص الفيزيائية
37	2-4- التسمية
	الفصل الخامس: هاليدات الألكيل
39	1-5- الخصائص الفيزيائية لهاليدات الألكيل
40	2-5- تسمية هاليدات الألكيل

42	3-5 طرق تحضير هاليدات الألكيل
43	4-5 الخصائص الكيميائية لهاليدات الألكيل
	الفصل السادس: الفحوم الهيدروجينية العطرية
45	1-6 تعريف العطرية
47	2-6 البنزين
50	3-6 تسمية مشتقات البنزين
53	4-6 طرق الحصول على البنزين
54	5-6 الخصائص الكيميائية للبنزين
	الفصل السابع: الكحولات والفينولات والإيترات
61	1-7 الكحولات
69	2-7 الفينولات
74	3-7 الإيترات
	الفصل الثامن: الأدهيدات والكيونات
77	1-8 الخصائص الفيزيائية للأدهيدات والكيونات
79	2-8 التسمية
82	3-8 طرق تحضير الأدهيدات والكيونات
84	4-8 الخصائص الكيميائية للأدهيدات والكيونات
	الفصل التاسع: الحموض الكربوكسيلية
91	1-9 التسمية
93	2-9 تصنيف الأحماض الكربوكسيلية
95	3-9 تحضير الحموض الكربوكسيلية
96	4-9 الخواص الفيزيائية
96	5-9 الخواص الكيميائية
98	6-9 الحموض الاحادية الزمرة الكربوكسيلية
100	7-9 الحموض الثنائية الزمرة الكربوكسيلية
102	8-9 الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية
102	9-9 حمض البنزويك
103	10-9 طريقة تحضير حمض البنزويك

103 11-9- الخواص الفيزيائية للأحماض الأروماتية

104 12-9- الخواص الكيميائية

الفصل العاشر: مشتقات الحموض الكربوكسيلية

105 1-10- التسمية

106 2-10- الخصائص الفيزيائية لكلوريدات الأحماض

106 3-10- تحضير هاليدات الأسيل

106 4-10- الخواص الكيميائية لكلوريدات الأحماض

107 5-10- تحضير بلاماءات الأحماض

108 6-10- تفاعلات بلاماءات الأحماض

109 7-10- تسمية الاسترات

110 8-10- الخواص الفيزيائية للاسترات

110 9-10- تحضير الاسترات

112 10-10- الخواص الكيميائية للاسترات

114 11-10- تصنيف الأميدات

114 12-10- تسمية الأميدات

116 13-10- الخواص الفيزيائية للأميدات

117 14-10- تحضير الأميدات

118 15-10- الخواص الكيميائية للأميدات

119 16-10- البوريا أو البولة

الفصل الحادي عشر: الأمينات والثيولات

121 أولاً – الامينات

121 1-11- تسمية الأمينات

122 2-11- تصنيف الأمينات

123 3-11- الخواص الفيزيائية للأمينات

124 4-11- طرق تحضير الأمينات

125 5-11- الخواص الكيميائية للأمينات

127 ثانياً – الثيولات

128 1-11- التسمية

129	2-11- الخواص الفيزيائية للثيولات
130	3-11- طرق تحضير الثيولات
130	4-11- الخصائص الكيميائية للثيولات
131	5-11- ثيواترات
132	6-11- طرق تحضير السلفيدات

الفصل الثامن عشر: التماكب

135	أولاً - التماكب البنوي
135	1-12- التماكبات السلسلية
136	2-12- التماكبات الموضعية
137	3-12- تماكب وظيفي
137	4-12- تماكب ميتاميري
137	5-12- تماكب توتاميري
138	ثانياً - التماكب الفراغي
138	1-12- التماكب الضوئي
142	2-12- التماكب الهندسي
144	المراجع العلمية



مقدمة

اشتغل الإنسان منذ القدم بعلوم الكيمياء، وفرع الكيمياء العضوية كان معروفا ومتداولاً، وان لم يكن يحمل هذا الاسم. ولما كانت المركبات العضوية المعروفة آنذاك ذات أصل عضوي (حيواني او نباتي) لذلك كان الاعتقاد السائد هو انه لابد لتكوين المواد العضوية من وجود عامل القوة الحياتية VITAL FORCE، في عام 1808 كان برزيليوس يؤمن بفكرة ان تشكل المواد العضوية في الاجسام الحية مشروطا بوجود قوة خفية اسماها القوة الحياتية والتي هدمها فوهلر في عام 1828 عندما حضر البولة (اليوريا) مخبريا عن طريق اتحاد مادتين من اصل معدني هما سيانات البوتاسيوم وكلويد الامونيوم بالتسخين.

لاحظ لافوازييه أن المركبات العضوية تتكون بصورة أساسية من الكربون والهيدروجين والأكسجين، ونتيجة لتحليل عدد ضخم من المركبات وجد ان عنصر الكربون عامل مشترك في غالبيتها مما دعا العالم كيكوليه لتسميتها بكيمياء الكربون، سواء اكانت من أصل طبيعياً أم محضرة صناعياً. وقد وجد أيضاً ان الهيدروجين هو أحد العناصر المشتركة مع الكربون في تركيب المركبات العضوية، وقد تستبدل فيها ذرات أخرى بذرة أو أكثر من ذرات الهيدرجين، ومن هنا اقترح شولمر عام 1889 أن الكيمياء العضوية هي كيمياء الفحوم الهيدروجينية ومشتقاتها. وقد توصل كيلوله عام 1858 - 1861 لأهم فكرة في الكيمياء العضوية وهي نظرية البناء.

وهكذا تطورت الكيمياء العضوية لتكون حقلاً خاصاً بها، له طرق نوعية في التفكير، وتملك طرق عمل وتحليل وتركيب بعيدة كل البعد عن مثيلاتها بالكيمياء اللاعضوية.

في بداية الحياة كانت معظم ذرات الكربون موجودة بصورة غاز الميثان، هذا الجزيء العضوي البسيط بالإضافة إلى الماء والامونيا والهيدروجين، كانت المكونات الأساسية للهواء. تشتت وتحطمت هذه المكونات نتيجة للإشعاع الشمسي، وأعطت جزيئات أبسط، ثم أعادت ترتيبها لتوليد مركبات أكثر تعقيداً مثل الحموض الأمينية.

جرفت هذه الجزيئات الى البحار عن طريق الأمطار، ومع تقدم الزمن أصبحت البحار مستودعات غنية بالجزيئات العضوية.

تتحد الحموض الأمينية لتوليد البروتينات وتتحول للألدهيدات الى سكريات، وتتحد بعض السكريات مع البيرين والبيريدين لتوليد الـ DNA المركب المهم من وجهة النظر الوراثية، تتحد هذه الجزيئات الضخمة مع بعضها لتوليد الخلية الحية وبالتالي يمكن القول بأن الكيمياء العضوية هي كيمياء مركبات الكربون.

وقد يكون من المفروغ منه حقاً، ألا يقدر أي كاتب أو مؤلف أن يحيط إحاطة تامة بمنجزات الكيمياء العضوية بل أن يغوض وراء دررها، ثم ينجو بعد ذلك من اللوم والتقريع، فالكيمياء العضوية في عرف الجميع بحر عميق الأغوار، بعيد الشيطان يخاله الجاهل سهل المنال، وما هو بذلك حتماً، ولذلك فإن من حق الكيمياء العضوية على قارئها ألا يقنع بكتاب محدود الصفحات، لأن أي كتاب يؤلف لن يستطيع أن يسكب بين دفتيه عصارة الحضارة البشرية ومنجزات القرن العشرين في استنباط المركبات العضوية. ومن ثم كان لزاماً على القارئ أن يتوجه بمعارفه نحو آفاق الكيمياء العضوية في إطارها الرحب الواسع.

سنقدم لطلابنا في متن هذا الكتاب بعض الأسس التي ارتكزت عليها الكيمياء العضوية، كي يفهم منها مفاتيح المركبات المختلفة، وما تستجر وراءها من اشتقاقات وتصنيفات وتداخلات، وسنحاول التوثيق بين ما هو أساسي لفهم الكيمياء العضوية وما هو أني سريع التجدد وسنعرض أيضاً كيفية الاشتقاق في المركبات العضوية، حتى يلم الطالب بالمبادئ العامة التي يعتمدها الباحثون في عمليات التكوين والاشتقاق للمركبات العضوية، مع التمسك بضرورة تطبيق الطرق الحديثة في تسمية هذه المركبات، إضافة الى ضرورة الاحتفاظ بالأسماء المستخدمة صناعياً وزراعياً وطبيعياً لما لها من شيوع في الأوساط التجارية. إضافة الى تبيان الأوضاع الفراغية لبعض المركبات العضوية.

ونسأل الله أن نكون قد قاربنا الصواب، وحالفنا التوفيق في عرضنا المتواضع عن هذا الصرح الشامخ من صروح الكيمياء.

والحمد لله رب العالمين

الفصل الأول

أساسيات الكيمياء العضوية

1-1- نشوء الكيمياء العضوية:

تعد الكيمياء العضوية كيمياء المكونات الأساسية للنباتات والحيوانات مثل: البروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والدهون والهرمونات والأنزيمات، كما انها تدخل في العديد من الصناعات الضرورية في حياتنا مثل النسيج والأدوية والأسمدة والمبيدات الحشرية والدهان والمنظفات والطور و مواد التجميل واللدائن. عرف الإنسان منذ القديم الكثير من المركبات العضوية والتي استخلصت من النباتات أو الحيوانات مثل السكر والشحوم والدهون والخل والكحولات والطور والأصباغ والمواد الصيدلانية.

تم التعرف على المركبات العضوية لأول مرة في الخلية الحية عام 1808م عن طريق العالم السويدي Berzelius بريزيليوس الذي أطلق مصطلح الكيمياء العضوية (Organic Chemistry) على المركبات الموجودة في الطبيعة دلالة على أن أصل المركبات العضوية يعود إلى الكائنات الحية نباتية كانت أو حيوانية.

قام بريزيليوس بتقسيم المركبات الكيميائية الى نوعين:

- مركبات غير عضوية: تأتي من مصادر معدنية في الأرض.

- مركبات عضوية: تستخلص من أصل نباتي أو حيواني.

وفي عام 1815م أطلق بريزيليوس نظرية القوة الحياتية Vital force theory

والتي تنص على ما يلي:

1- المصدر الوحيد للمركبات العضوية هو الكائنات الحية.

2- لا يمكن تصنيع المركبات العضوية في المختبر.

3- هناك قوة حياتية داخل أنسجة الكائنات الحية تقوم بتصنيع المركبات العضوية.

ومن ثم وفقا لهذه النظرية لا يمكن تصنيع المركبات العضوية خارج جسم الكائن الحي، وهذا أدى الى توقف تطور وتقدم الكيمياء العضوية حتى العام 1828م عندما قام

عالم ألماني يدعى Wohler بهدم هذه النظرية وأثبت فشلها وذلك عندما قام بإجراء تجربة مخبرية حول فيها مركب سيانات الأمونيوم (وهو مركب غير عضوي) إلى مركب اليوريا (وهو مركب عضوي معروف).



Ammonium cyanate (inorganic) Urea (organic)

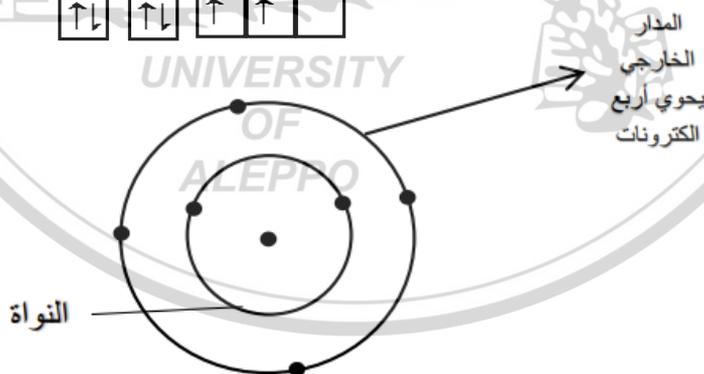
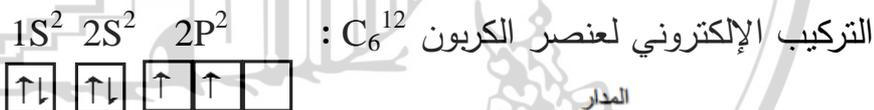
وبعد هذه التجربة الهامة تمكن العلماء من تحضير العديد من المركبات العضوية داخل المخبر.

1-2-1- المفهوم الحديث للكيمياء العضوية:

تعرف الكيمياء العضوية حديثاً بأنها كيمياء مركبات الكربون وذلك لأن عنصر الكربون هو المكون الأساسي للمركبات العضوية ويعتبر النفط والفحم الحجري أهم مصادر المركبات العضوية.

1-2-1- أهمية عنصر الكربون:

يقع الكربون في المجموعة 4A من الجدول الدوري، وهو يمتلك ستة إلكترونات تقع أربع منها في المدار الخارجي.

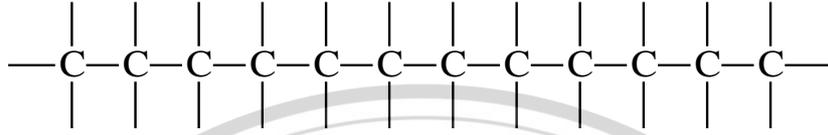


ذرة كربون

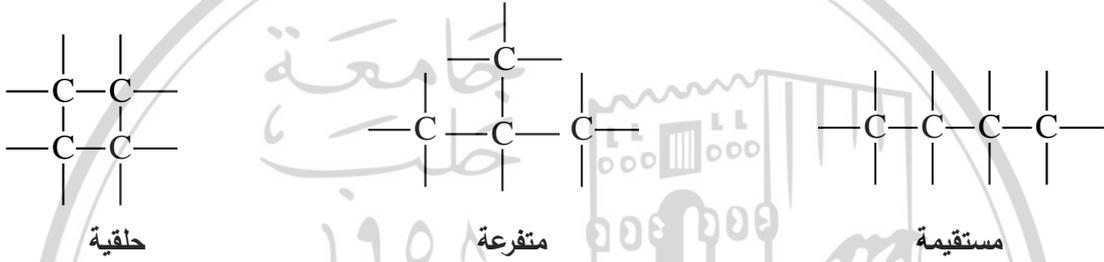
ولكي تصبح طبقاته الخارجية ممثلة بالإلكترونات فإنه يحتاج إلى أربعة إلكترونات وبالتالي يقوم بتشكيل أربع روابط مشتركة الكربون أو مع العناصر الأخرى. وهذه الروابط يمكن أن تكون أحادية C-C أو ثنائية C=C أو ثلاثية C≡C، وبسبب قدرة الكربون

الفريدة هذه على الارتباط بنفسه أو مع ذرات العناصر الأخرى فإنه ينتج الملايين من المركبات العضوية.

تتربط ذرات الكربون مع بعضها بروابط قوية مكونة سلاسل طويلة وهذه الروابط لا تضعف مهما طالت السلسلة الكربونية



تتخذ هذه السلاسل الكربونية أشكالاً مختلفة: مستقيمة، متفرعة، حلقية



3-1- أنواع الروابط في المركبات العضوية:

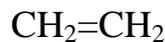
1-3-1- روابط مشتركة أحادية: في هذه الرابطة تساهم ذرة الكربون بإلكترون مع إلكترون آخر من ذرة كربون أخرى أو أي ذرة كربون، وتكون الرابطة من نوع سيغما σ ، مثال عليها مركب الميثان CH_4 .



وتتميز هذه الرابطة بالخمول الكيميائي ويكون طول الرابطة C-C هو 1.54 \AA .

2-3-1- روابط مشتركة ثنائية:

في هذه الرابطة تساهم ذرة الكربون بإلكترونين مع إلكترونين من ذرة كربون أخرى، وتكون إحدى الرابطين من النوع سيغما σ أما الرابطة الأخرى باي π ، مثال عليها مركب الإيثيلين C_2H_4 .

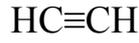


وتتميز هذه الرابطة بأنها أكثر نشاطاً من الناحية الكيميائية، وبسبب الجذب

الإضافي الناتج من الرابطة π فإن المسافة بين ذرتي الكربون تقصر وتصبح 1.34 \AA .

1-3-3- روابط مشتركة ثلاثية:

في هذه الرابطة تساهم ذرة الكربون بثلاثة إلكترونات مع ثلاثة إلكترونات أخرى من ذرة كربون أخرى، وتكون رابطتين من نوع π ورابطة من نوع سيغما σ ، مثال عليها مركب الاستيلين C_2H_2 .



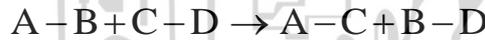
وتتميز هذه الرابطة بأنها نشيطة كيميائياً وبسبب شدة الجذب تقصر الرابطة لتصبح 1.205 \AA .

1-4- التفاعلات الرئيسية في الكيمياء العضوية:

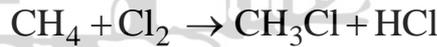
غالباً ما تقع التفاعلات الكيميائية العضوية تحت واحد من الأنواع التالية:

1-4-1- تفاعل الاستبدال:

في هذا التفاعل يتم إحلال ذرة أو مجموعة وظيفية محل ذرة هيدروجين أو مجموعة وظيفية أخرى في المركب العضوي.

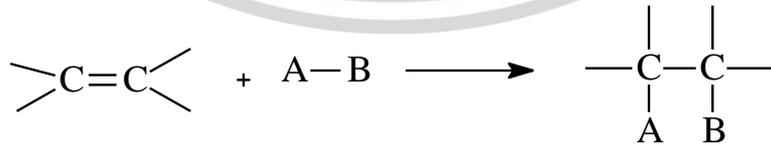


مثال:



1-4-2- تفاعلات الضم (الإضافة):

تحدث هذه التفاعلات في الجزيئات العضوية الحاوية على روابط غير مشبعة، ويتم في هذه التفاعلات تحطم الرابطة π وتشكيل رابطة سيغما σ بديلاً عنها أي إشباع الروابط وتشكيل جزيء جديد



ألكين

ألكان



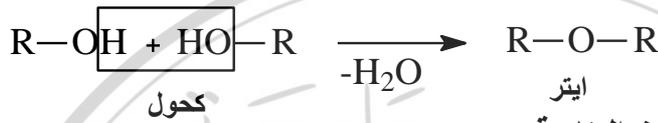
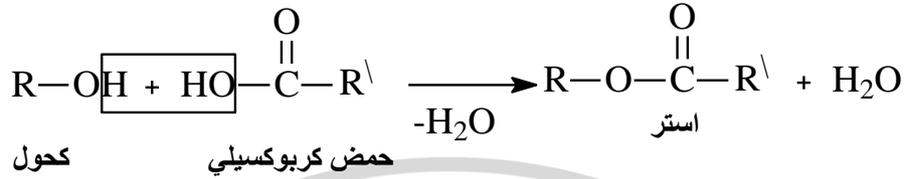
إيثيلين

بروميد الهيدروجين

برومو إيثان

5-4-1- تفاعلات التكاثف: يتم في هذه التفاعلات الاتحاد بين مركبين مع حذف مركب ذو وزن جزيء صغير مثل الماء أو النشادر ويتشكل جزيء جديد.

مثال:



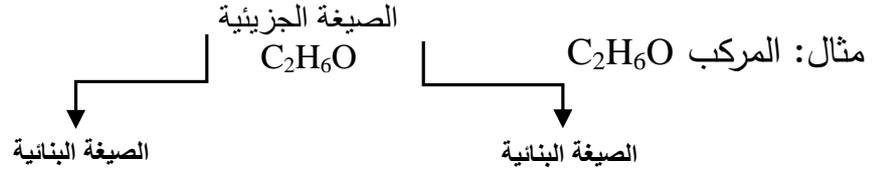
5-1- الصيغ الجزيئية والصيغ البنائية:

الصيغ الجزيئية تحدد لنا فقط نوع العناصر الداخلة في تركيب المادة وعدد ذراتها، ولا توضح طريقة الارتباط. أما الصيغ البنائية فتضيف لنا إلى جانب نوع الذرات وعددها، طريقة ارتباط ذرات العناصر ببعضها البعض في الجزيء، أي أنها توضح بنية الجزيء. وفيما يلي بعض الأمثلة:

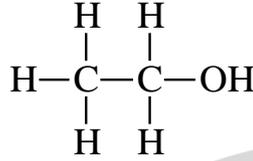
الصيغة البنائية	الصيغة الجزيئية	المركب
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	C_2H_6	ايتان
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_3CHO	أسيت الدهيد
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	C_2H_4	ايتلين

6-1- التماكب Isomerism:

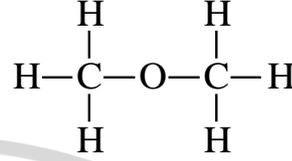
وهي من أهم صفات مركبات الكربون، وهي ظاهرة اشتراك أكثر من مركب عضوي في صيغة جزيئية واحدة واختلافهما في الصيغة البنائية مما يؤدي إلى مركبين مختلفين في الخواص الفيزيائية والكيميائية.



ايتانول



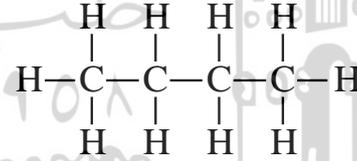
ثنائي ميثيل اثير



تمرين: اكتب صيغتين بنائيتين للصيغة الجزيئية C_4H_{10}

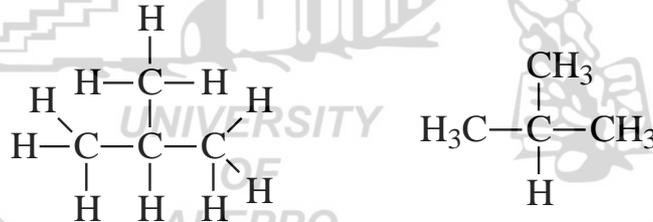
نكتب ذرات الكربون الأربع في سلسلة واحدة ثم نكمل الروابط بكتابة ذرات

الهيدروجين



الصيغة البنائية الأولى (n- بيوتان)

للحصول على الصيغة البنائية الثانية نقوم بعملية تفرع حيث ننقل ذرة كربون طرفية ونصلها مع ذرة الكربون الوسطية.



الصيغة البنائية الثانية

2- ميثيل بروبان

7-1- تصنيف المركبات العضوية:

نظرا لكثرة المركبات العضوية وتسهيلا لدراستها فقد تم تصنيف المركبات العضوية إلى عائلات تجمع أفراد كل عائلة صفات مشتركة، وتم هذا التصنيف اعتماداً على ما يعرف بالمجموعة الوظيفية.

تعرف المجموعة الوظيفية على أنها الجزء النشط أو الفعال في جزيء المركب العضوي الذي تتركز فيه معظم تفاعلاته. والجدول التالي يبين أهم هذه المجموعات:

اسم العائلة	المجموعة الوظيفية	مثال
الألكانات	$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$	ايتان CH_3CH_3
الألكينات	$\begin{array}{c} \diagdown & \diagup \\ C & =C \\ \diagup & \diagdown \end{array}$	ايتلين $CH_2=CH_2$
الألكاينات	$-C \equiv C-$	استيلين $HC \equiv CH$
هاليدات الألكيل	$\begin{array}{c} \\ -C-X \\ \end{array}$	يوريد الميثيل CH_3I
الكحولات	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$	ايتانول CH_3CH_2OH
الفينولات	$Ar-OH$	فينول 
الايترات	$\begin{array}{c} & \\ -C & -O-C- \\ & \end{array}$	ثنائي ايتيل ايتير $C_2H_5-O-C_2H_5$
الألدهيدات	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$	اسيت الدهيد $CH_3-C(=O)-H$
الكيتونات	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-R \end{array}$	أسيتون $CH_3-C(=O)-CH_3$
الحموض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	حمض الأسيتيك $CH_3-C(=O)-OH$
مشتقات الحمض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-X \\ X=Cl,OR \end{array}$	كلوريد الأسيتيل $CH_3-C(=O)-Cl$
الأمينات	$\begin{array}{c} & \\ -C & -N- \\ & \end{array}$	ميتيل أمين CH_3NH_2
النتريلات	$-C \equiv N$	أسيتونتريل CH_3CN
الثيولات	$\begin{array}{c} \\ -C-SH \\ \end{array}$	ميتيل ثيول CH_3SH

الفصل الثاني

الهيدروكربونات المشبعة: الألكانات

يطلق اسم الهيدروكربونات على المركبات التي تتألف من ذرات الكربون والهيدروجين فقط، أما كلمة مشبعة فتعني أن الروابط بين ذرات الكربون روابط أحادية.

1-2- الألكانات:

هي هيدروكربونات مشبعة توجد في الغاز الطبيعي والبتترول يطلق عليها اسم بارافينات وهي كلمة مشتقة من اللاتينية وتعني الفعالية المنخفضة. صيغتها العامة C_nH_{2n+2} حيث n عدد صحيح ويبدل على عدد ذرات الكربون.

تشتق أسماء هذه المركبات من الأعداد اللاتينية الدالة على عدد ذرات الكربون الموجودة في الجزيء ثم يضاف المقطع ane (ان). وفيما يلي أسماء وصيغ الأفراد العشرة الأولى منها:

عدد ذرات الكربون	البادئة اللاتينية الدالة على العدد	اسم الألكان بعد إضافة ane	الصيغة الجزيئية	الصيغة البنائية
1	Meth	Methane	CH_4	CH_4
2	Eth	Ethane	C_2H_6	CH_3CH_3
3	Prop	Propane	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$
4	But	Butane	C_4H_{10}	$CH_3(CH_2)_2CH_3$
5	Pent	Pentane	C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
6	Hex	Hexane	C_6H_{14}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
7	Hept	Heptane	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
8	Oct	Octane	C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
9	Non	Nonane	C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
10	Dec	Decane	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$

2-2- المصدر الطبيعي للألكانات واستخداماتها:

تم الحصول على الألكانات من النفط الخام وذلك باستخدام التقطير التجزيئي حيث يتم فصل مكونات النفط اعتماداً على اختلاف درجات غليان هذه المكونات.

ويبين الجدول التالي نواتج تكرير النفط ومجال استخدام هذه المكونات المفصلة.

نواتج تكرير النفط	درجة الغليان	عدد ذرات الكربون	مجال الاستخدام
غازات	أقل من 30	C ₁ -C ₄	غاز الطبخ والتدفئة
الغازولين	180-30	C ₄ -C ₉	وقود المحركات
الكيروسين	230-160	C ₈ -C ₁₆	وقود طائرات - تدفئة
الديزل	230-200	C ₁₀ -C ₁₈	وقود محركات
الزيت الثقيل	450-300	C ₁₆ -C ₃₀	زيوت تشحيم وتسخين
القطران	صلب	35<	تزييت الشوارع (اسفلت)

3-2- الخصائص الفيزيائية للألكانات:

1- تتناسب درجة الغليان والانصهار للألكانات تناسباً طردياً مع عدد ذرات الكربون فيها وذلك نتيجة ازدياد الوزن الجزيئي للمركب والذي يعمل على تقوية الروابط المشتركة بين الذرات.

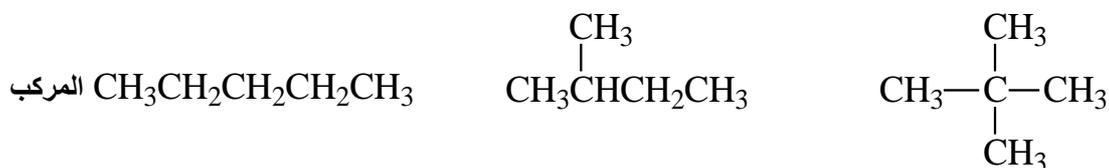
المركب	CH ₄	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₃
درجة الغليان	-162 C°	- 88C° 88	- 42 C°
	ازدياد درجة الغليان		

2- إن الألكانات الأربعة الأولى C₁-C₄ عبارة عن غازات حيث يكون الميثان والإيثان C₁-C₂ عبارة عن غازات يصعب تحويلها إلى سائل لذلك تستخدم كغاز مضغوط.

أما البروبان والبيوتان C₃-C₄ فهي يمكن أن تضغط بسهولة وتحول إلى سائل وتعبأ في أسطوانات للاستخدام المنزلي، ويلاحظ في المناطق الباردة أن الأسطوانات تعبأ بنسبة أكثر من البروبان (أكثر تطايراً)، أما في المناطق الحارة فتعبأ بنسبة أكبر من البيوتان (أقل تطايراً).

3- تزداد الألكانات صلابة بازدياد عدد ذرات الكربون، حيث إن الأفراد الأربعة الأولى تكون غازية والأفراد من C₅-C₁₈ تكون سائلة، وابتداءً من C₁₈ تصبح أكثر لزوجة وتزداد صلابة بعد الـC₃₅.

4- كلما زادت عدد التفرعات في الألكان قلت درجة غليانه، لأن التفرعات تضعف الروابط المشتركة بين جزيئات المركب.



درجة الغليان 36 C°	28 C°	9.5 C°
		
تتناقص درجة الغليان		

5- لا تذوب الألكانات في الماء لأنها غير قطبية بينما تذوب في المذيبات غير القطبية مثل رباعي كلوريد الكربون CCl_4 والبنزين.

6- تعتبر الألكانات مذيباً جيداً للعديد من المواد مثل البروتينات والدهون.

4-2- التسمية النظامية للألكانات:

تسمى الألكانات وفق قواعد IUPAC (International union of pure and Applied chemistry) وهذه القواعد هي:

1- يتم اختيار أطول سلسلة وترقم ذرات الكربون وتسمى السلسلة باسم الألكان المقابل في عدد ذرات الكربون.



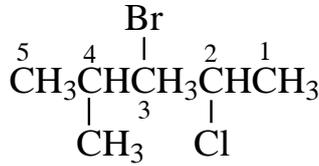
-n بنتان

2- عند وجود مجموعة مستبدلة متفرعة يتم ترقيم السلسلة من الطرف الأقرب لمكان التفرع، وتبدأ التسمية بكتابة رقم ذرة الكربون التي توجد عليها المجموعة المستبدلة ثم اسم المجموعة ثم اسم الألكان الموافق لعدد ذرات الكربون في السلسلة.



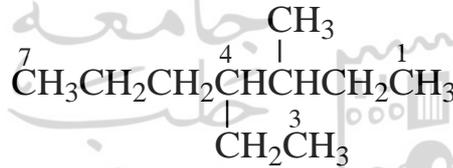
2- ميثيل بنتان

3- يمكن أن تكون المجموعات المتفرعة ليست جذور الكيالية وإنما عبارة مركبات أخرى مثل الهالوجينات (Cl كلور، Br بروم، F فلور)، أو النترو NO₂ أو السيانو CN.



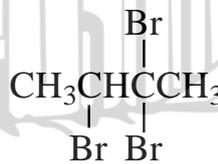
3- برومو - 2 - كلورو - 4 - متيل بنتان

4- عند وجود مجموعتين مختلفتين مستبدلتين على السلسلة فيتم كتابة أسماء المجموعات وفق التسلسل الأبجدي، مع مراعاة أن يكون الترقيم من أقرب تفرع.



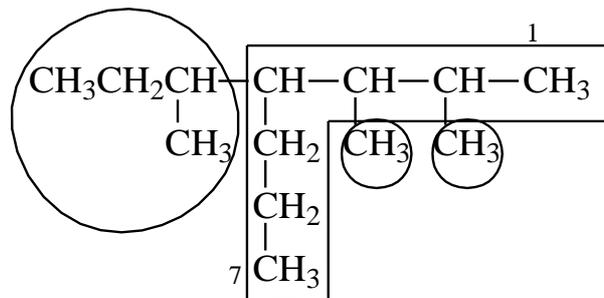
4-ايتيل - 3- متيل هبتان

5- عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة من نفس النوع فإنها تسبق ببادئة توضح عدد هذه المجموعات مثل di - ثنائي، Tri - ثلاثي، Tetra - رباعي...وهكذا.



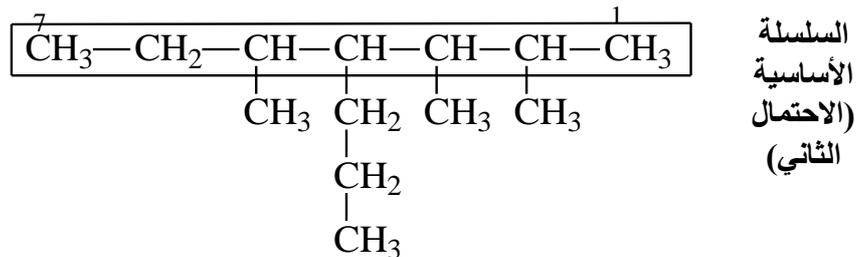
3,2,2- ثلاثي برومو بوتان

6- عند وجود أكثر من سلسلة وبنفس الطول فإننا نختار السلسلة التي تحوي عدد أكبر من المجموعات المستبدلة.



السلسلة الأساسية
(الاحتمال الأول)

3,2- ثنائي ميتيل - 4 - ثانوي بوتيل هبتان



5,3,2- ثلاثي ميتيل - 4 - بروبييل هبتان

وهذا الاحتمال هو الاحتمال الأصح لان السلسلة تحوي 4 مجموعات مستبدلة

7- يستخدم المقطع (n) أو نظامي قبل الاسم للدلالة على أن الألكان عبارة عن سلسلة مستقيمة وبدون تفرعات.

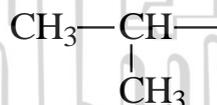


n-Hexane

نظامي الهكسان

8- تدخل بعض التسميات الشائعة عند تسمية بعض المركبات مثل ايزو أو نيو.

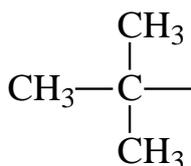
حيث يدخل المقطع ايزو على المركب الذي ينتهي طرفه بالشكل:



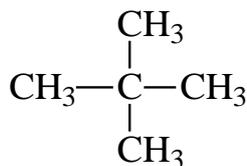
مثال:



بينما يدخل المقطع نيو على المركب الذي ينتهي طرفه بالشكل:



مثال:



نيو بنتان

1-4-2- أنواع ذرة الكربون:

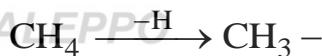
- 1- ذرة كربون أولية 1° (Primary): وهي ذرة الكربون التي ترتبط بذرة كربون واحدة.
- 2- ذرة كربون ثانوية 2° (secondary): وهي ذرة الكربون التي ترتبط بذرتي كربون.
- 3- ذرة كربون ثالثة 3° (Tertiary): وهي ذرة الكربون التي ترتبط بثلاث ذرات كربون.



2-4-2- الجذور الألكيلية:

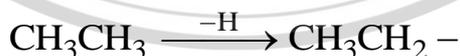
تشتق هذه الجذور من الألكان المقابل بنزع ذرة هيدروجين واحدة ولها الصيغة $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ويرمز لها بالرمز R، ويشق اسم مجموعة الألكيل من اسم الألكان المقابل باستبدال المقطع ane بالمقطع yl.

ونبين فيما يلي أهم المجموعات الألكيلية:



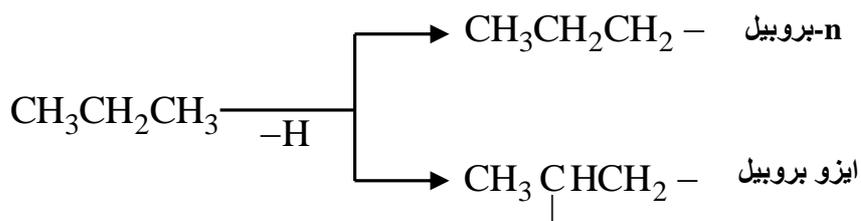
ميثان

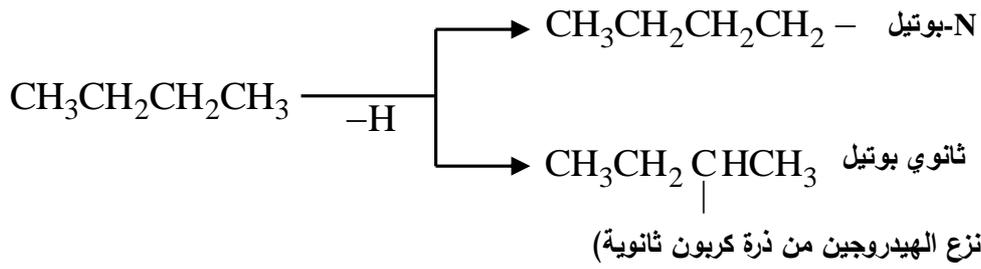
ميثيل



إيثان

إيثيل

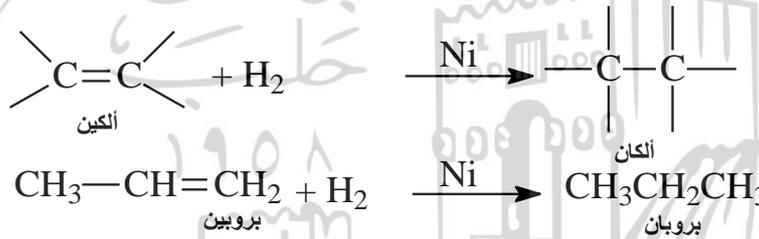




5-2- الطرق العامة لتحضير الألكانات:

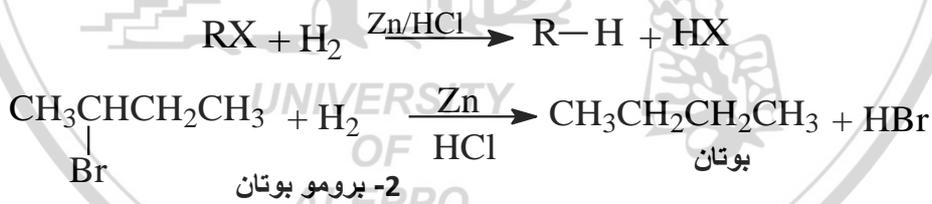
1- إرجاع الألكينات:

يتم إرجاع الألكينات بواسطة الهيدروجين وبوجود وسيط مثل النيكل Ni أو البلاتين Pt أو البالاديوم Pd.



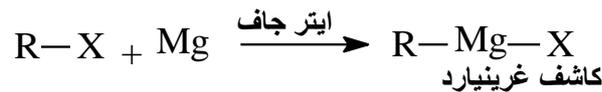
2- إرجاع هاليدات الألكيل:

يتم إرجاع الألكيل بواسطة الهيدروجين الوليد الذي يتم الحصول عليه من تفاعل معدن الزنك Zn مع حمض كلور الماء.

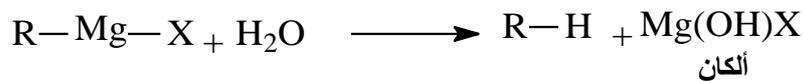


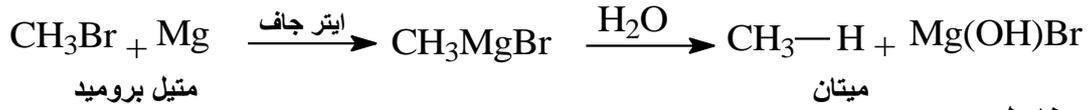
2- تفاعل غرينيارد:

تتشكل كواشف غرينيارد من تفاعل المغنيزيوم مع هاليدات الألكيل بوجود الإيتر الجاف لتعطي مركب ألكيل مغنيزيوم هاليد (كاشف غرينيارد).



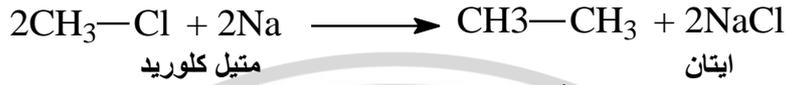
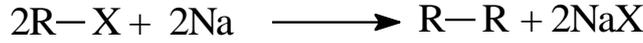
ثم يتفاعل كاشف غرينيارد مع الماء لإعطاء الألكان الموافق.





2- تفاعل وورترز:

يتفاعل معدن الصوديوم مع جزيئين من هاليد الألكيل لإعطاء ألكانات متناظرة.



6-2- الخصائص الكيميائية للألكانات:

تعد الألكانات مركبات منخفضة الفعالية لأن الروابط فيها من النوع سيغما σ ، وهي روابط قوية يصعب كسرها. ولهذا السبب فإن الألكانات في الظروف العادية لا تتفاعل مع الحموض المركزة مثل حمض الأزوت HNO_3 وحمض الكبريت H_2SO_4 ، ولا تتفاعل أيضاً مع القواعد القوية مثل NaOH ولا مع العوامل المؤكسدة KMnO_4 . ولكن في ظروف أقوى، أي عند توافر الطاقة الضرورية فتستطيع الألكانات أن تدخل بعض التفاعلات مثل الاحتراق والهلجنة.

1- تفاعل الاحتراق:

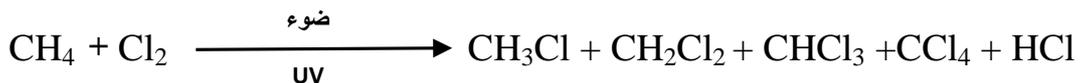
تحترق الألكانات بوجود الأوكسجين لتعطي ماء وثنائي أوكسيد الكربون وكمية كبيرة من الحرارة.



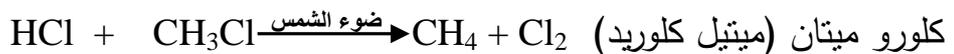
2- تفاعلات الهلجنة:

تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات وينتج هاليد الألكيل.

مثال: يتفاعل الميتان مع الكلور لتشكيل مزيج من كلورو ميتان وثنائي وثلثي ورباعي كلورو الميتان



ويتم هذا التفاعل بشكل متسلسل كمايلي:

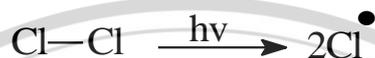




ويكون هذا التفاعل سلسلياً ذاتي الاستمرار ولا يمكن فيه التحكم بنواتج التفاعل.

تمر آلية التفاعل المتسلسل بثلاث مراحل: "تفاعلات الجذور الحرة"

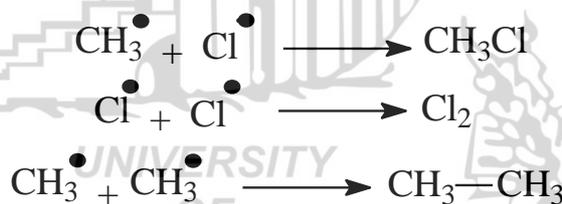
أ- مرحلة البدء: يتم فيها توليد المركب الوسطي النشط



ب- مرحلة الانتشار (مرحلة تطور السلسلة): يتفاعل المركب الوسطي النشط مع الجزيء لإنتاج جزيء وسيطي نشيط آخر، وتستمر هذه العملية حتى استهلاك جميع المواد المتفاعلة أو تخرب الجزيء الوسطي النشط.



ج- مرحلة انتهاء التفاعل: تحدث تفاعلات جانبية تدمر الجزيء الوسطي النشط ويتوقف التفاعل.



7-2- الميثان CH_4 :

يشكل 70% من الغاز الطبيعي وهو أبسط مركب في عائلة الألكانات، ويوجد في أماكن عديدة منها:

أ- النفط حيث يشكل 70-90% من الغاز الطبيعي.

ب- يوجد في مناجم الفحم حيث يؤدي لخطر الانفجار إذا اشتعل.

ج- يكون ضمن غاز المستنقعات، وهو الغاز الذي يظهر بشكل فقاعات تخرج من قاع المستنقع.

يستخدم كوقود لتسخين المباني ولتوليد الكهرباء، وكمادة أولية في تحضير الأسمدة.

ويحضر من:

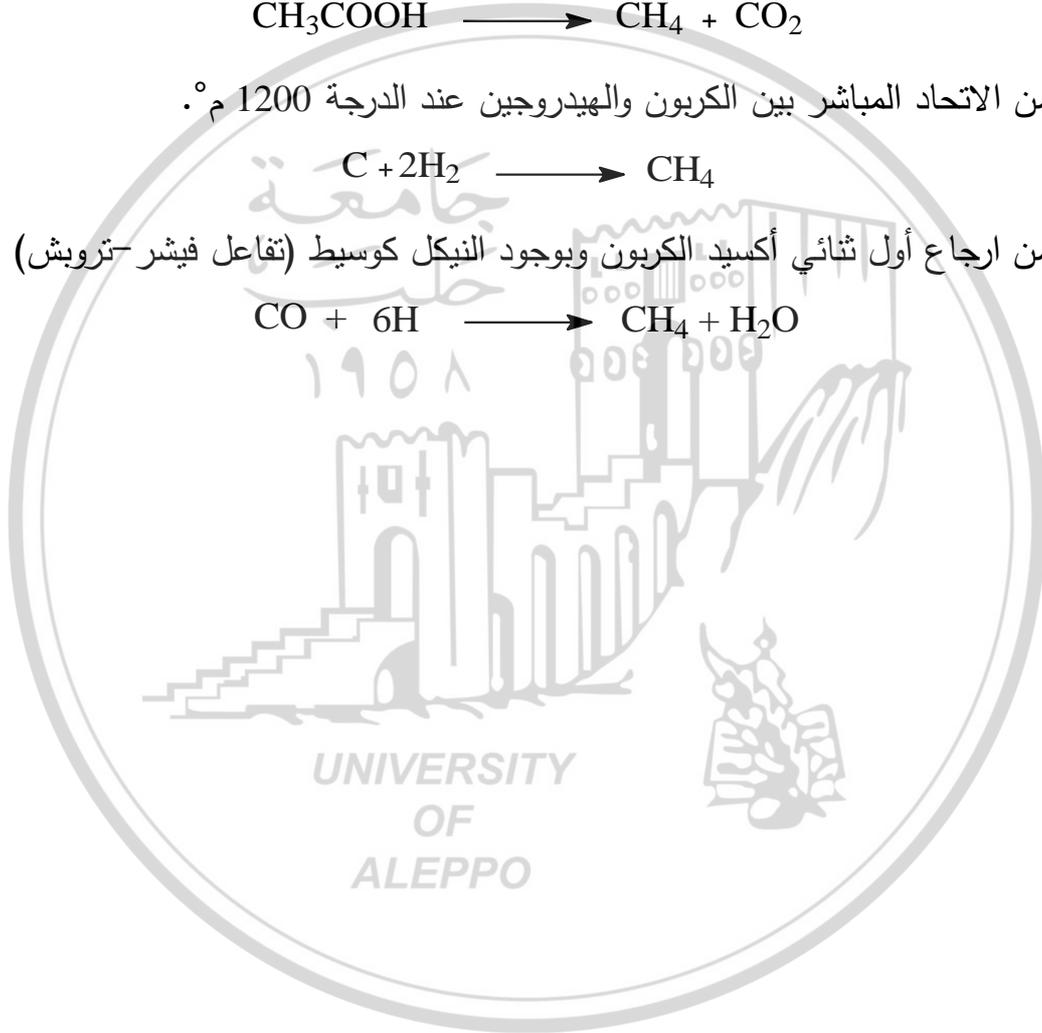
1- حمض الخل وذلك عند درجات حرارة عالية (او عند درجات حرارة عالية بوجود انزيمات)



2- من الاتحاد المباشر بين الكربون والهيدروجين عند الدرجة 1200 م°.



3- من ارجاع أول ثنائي أكسيد الكربون وبوجود النيكل كوسيط (تفاعل فيشر-تروبش)



الفصل الثالث

الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة: الألكينات والألكينات

أولاً- الألكينات

1-3- الألكينات: هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة ثنائية C=C وتعرف باسم الأوليفينات ولها الصيغة العامة C_nH_{2n} .

1-1-3- الخصائص الفيزيائية للألكينات:

1- المركبات من C_4-C_1 عبارة عن غازات، ومن C_5-C_{15} عبارة عن سوائل أما المركبات التي يكون فيها ذرات الكربون $C_{15} <$ فهي صلبة.

2- الألكينات مركبات ضعيفة القطبية لذلك لا تذوب في الماء بينما تذوب في المذيبات غير العضوية مثل CCl_4 .

3- تزداد رجة الغليان بازدياد الوزن الجزيئي وتقل بزيادة التفرع.

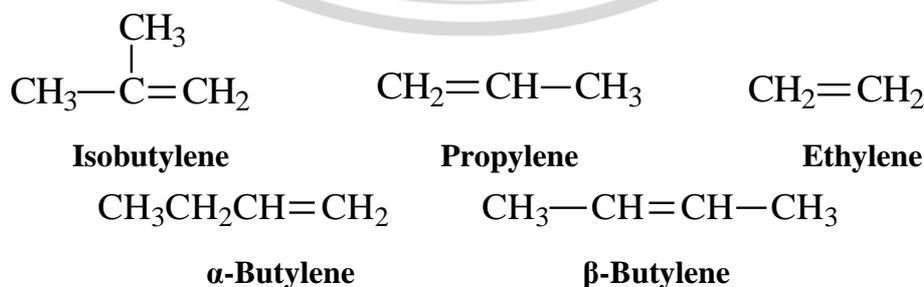


2-1-3- تسمية الألكينات:

1-2-1-3- التسمية الشائعة:

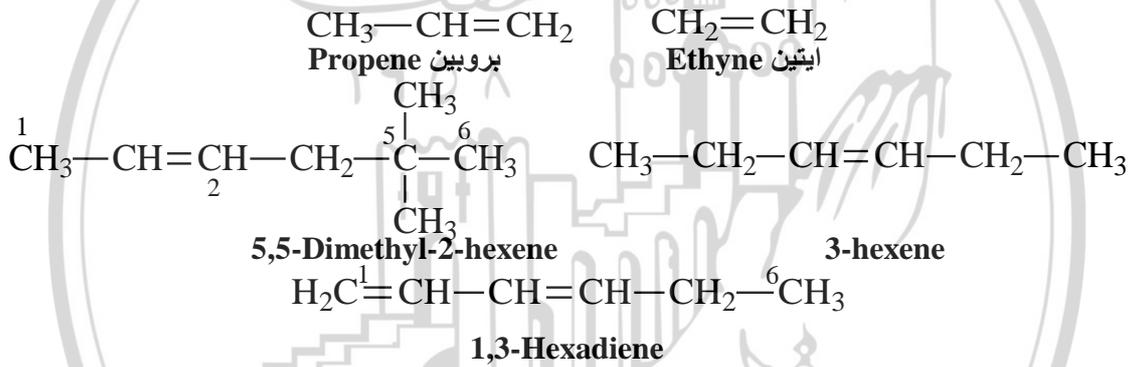
هناك أسماء شائعة تطلق على بعض الألكينات وتنتهي بالجزر ylene.

أمثلة:



3-2-1-2- التسمية النظامية وفق نظام الـ IUPAC :

- 1- يتم اختيار أطول سلسلة تحوي الرابطة المضاعفة وتسمى باسم الألكان المقابل مع استبدال النهاية (ane) ان بالنهاية ين (ene).
 - 2- ترقيم السلسلة من الطرف القريب للرابطة المضاعفة، ويتم تحديد موقع الرابطة المضاعفة بكتابة رقم أول ذرة كربون مكونة لها.
 - 3- عند وجود مجموعة مستبدلة ورابطة مضاعفة فإن أولوية الترقيم تكون للرابطة المضاعفة.
 - 4- عند وجود أكثر من رابطة مضاعفة يتم استخدام المقاطع di، Tri... لتحديد عددها.
- أمثلة:

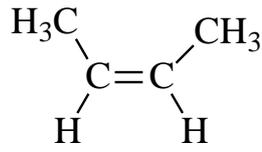


5- هناك بعض الجذور ذات الأسماء الشائعة مثل:



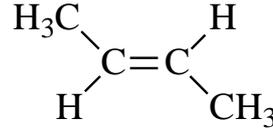
3-2-1-3- الأيزوميرين سيس (Cis) وترانس (Trans):

- نتيجة لأن الرابطة الثنائية تمنع دوران الذرات حولها فإن المجموعات المتصلة بهذه الرابطة مثبتة في مكانها وهنا نجد إمكانية لوضعين:
- الوضع Cis:** وفيه تكون المجموعتان المتمثلتان في اتجاه واحد.
- الوضع Trans:** وفيه تكون المجموعتان المتمثلتان في اتجاهين مختلفين.



Cis -2-Butene

سيس -2-بوتين



Trans -2-Butene

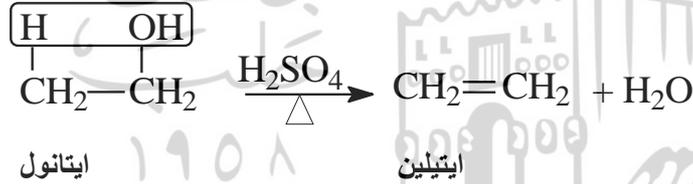
ترانس-2-بوتين

3-1-3 طرق الحصول على الألكينات:

1- نزع الماء من الكحولات:

تحضر الألكينات من الكحولات وذلك بسحب جزيئة ماء بوجود وسط من حمض

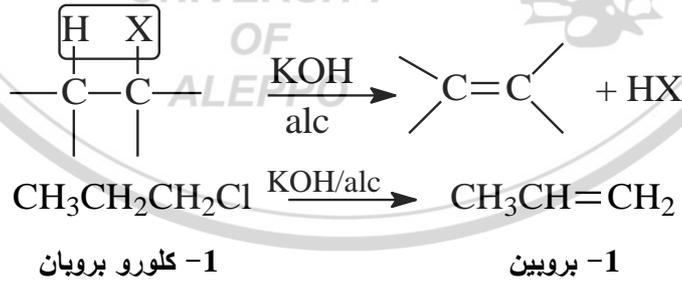
الكبريت



حيث بنزع الماء من الكحولات ينتج الاتيلين وهو عبارة عن غاز وهرمون نباتي مهم في تحفيز التزهير وإنضاج الفواكه.

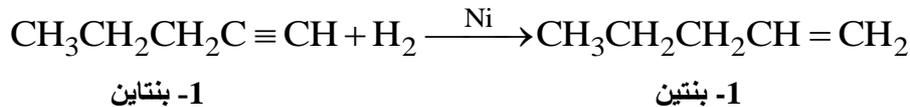
2- من هاليدات الألكيل:

تحضر هاليدات الألكيل وذلك بحذف جزيئة هاليد الهيدروجين HX بوجود محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي.



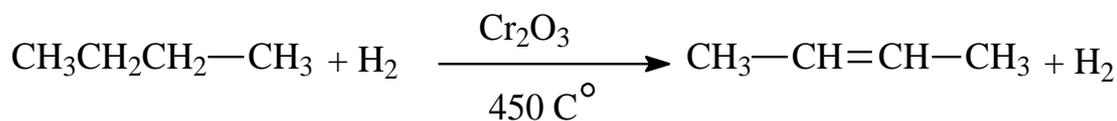
3- إرجاع الألكينات:

يتم إرجاع الالكينات بواسطة الهيدروجين وباستخدام وسيط البلاتين Pt او البلاديوم Pd او النيكل Ni.



4- نزع الهيدروجين من الألكانات:

يتم نزع الهيدروجين من ذرتي كربون متجاورتين في الألكانات فنحصل على الألكينات.



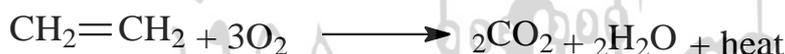
n-بيوتان

2- بيوتين

3-1-4- الخصائص الكيميائية للألكينات:

1- الاحتراق:

تحترق الألكينات وتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وماء بالإضافة لكمية كبيرة من الحرارة.



2- تفاعلات الإضافة:

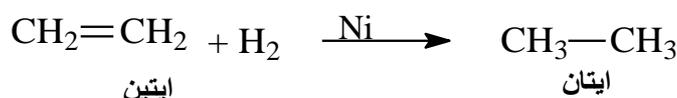
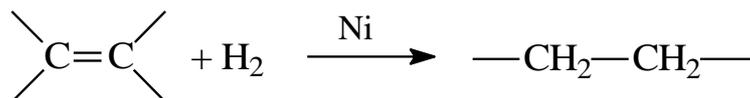
تعد الرابطة الثنائية C=C هي الجزء الفعال في الألكينات حيث تخضع هذه الرابطة لتفاعلات الإضافة وتتحطم الرابطة الضعيفة π وتتشكل رابطتين قويتين σ .

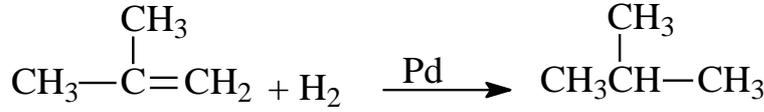
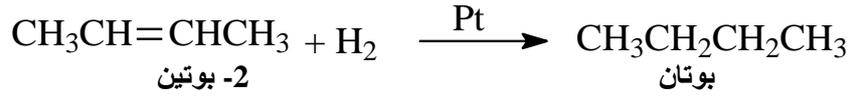


من أهم هذه التفاعلات:

أ- إضافة الهيدروجين (هدرجة):

يتم إضافة الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة بوجود وسيط من النيكل أو البلاتين أو البلاديوم لتعطي الألكانات المقابلة.

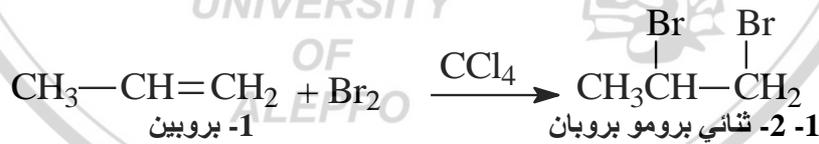
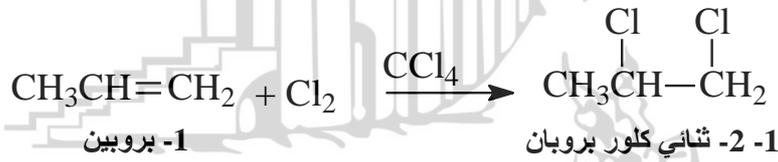
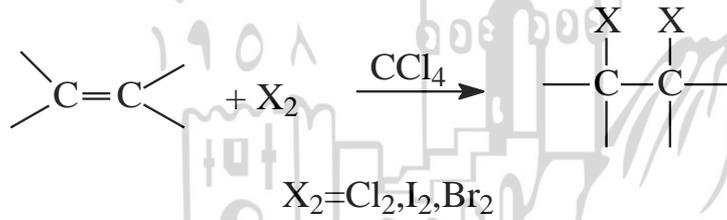




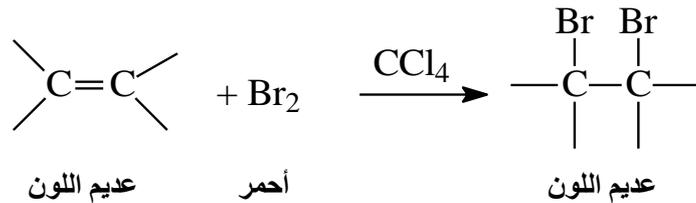
يستخدم تفاعل إضافة الهيدروجين إلى الألكينات في تحويل الزيوت السائلة (المستخرجة من مصادر حيوانية أو نباتية) والتي تكون غير مستساغة الطعم الى دهون صلبة مستساغة الطعم.

ب- إضافة الهالوجينات:

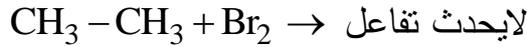
يتم إضافة الهالوجين إلى الرابطة المضاعفة بوجود مذيب من رباعي كلوريد الكربون لإعطاء مركبات ثنائي الهاليد المتجاورة.



يستفاد من التفاعل السابق في الكشف عن الرابطة المضاعفة في المركب العضوي حيث إن لون محلول البروم هو أحمر أما المركب الناتج فهو عديم اللون وبالتالي فإن زوال اللون الأحمر دليل على وجود الرابطة المضاعفة.



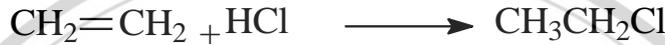
بينما لا يزول لون البروم عند إضافة البروم للألكانات لأنها لا تتفاعل معه



وبالتالي تستخدم هذه الطريقة للتمييز بين الألكانات والألكينات.

ج- إضافة هاليدات الهيدروجين HX:

تمت إضافة هاليدات الهيدروجين HX إلى الرابطة المضاعفة لإعطاء هاليدات الألكيل.



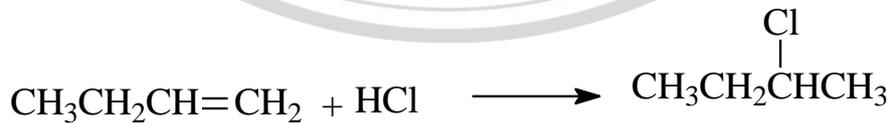
كلورو إيتان إيتان

نلاحظ في المثال السابق أن الألكين متماثل أي إن طرفي الرابطة المضاعفة متناظرين وبالتالي لا يوجد فرق عند إضافة الشقين غير المتماثلين HX إلى طرفي الرابطة المضاعفة.

أما عندما يكون الألكين غير متماثل فإن إضافة الشقين غير المتماثلين إلى الرابطة المضاعفة تتم وفق قاعدة تسمى قاعدة ماركونيكوف.

قاعدة ماركونيكوف: عند إضافة كاشف غير متماثل مثل HX إلى ألكين غير متماثل فإن الشق الموجب من الكاشف (الهيدروجين) يضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة بها أكبر من عدد ذرات الهيدروجين، أما الشق السالب فيضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة بعدد ذرات الهيدروجين الأقل.

مثال:

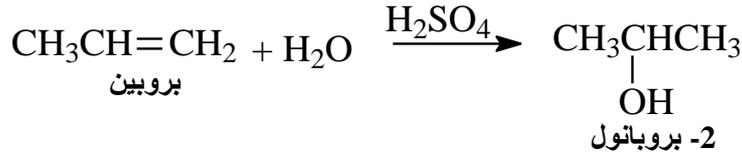


1- بوتين

2- كلورو بوتان

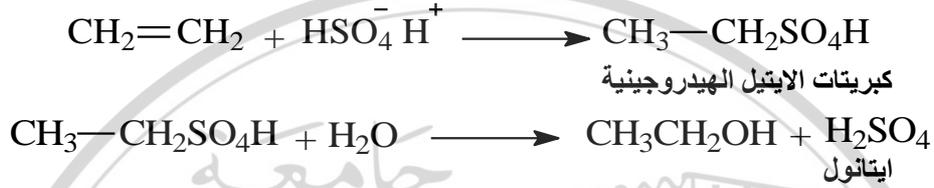
د- إضافة الماء:

يضاف الماء إلى الألكينات بوجود وسط حمضي (وفق قاعدة ماركونيكوف في حال كون الألكين غير متماثل) لإعطاء الكحولات المقابلة.



هـ - إضافة حمض الكبريت:

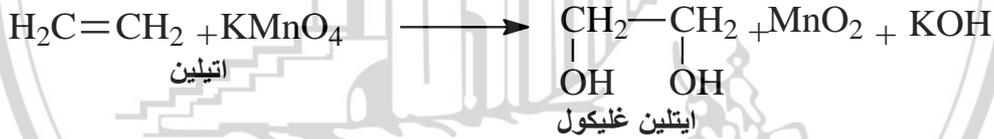
تتفاعل الألكينات مع حمض الكبريت المركز على البارد وتتشكل كبريتات الألكيل الهيدروجينية التي تفكك بالماء لتعطي الكحول الموافق.



3- تفاعل الأكسدة بواسطة برمنغنات البوتاسيوم (تفاعل باير):

تتأكسد الألكينات ببرمنغنات البوتاسيوم لتعطي مركبات ثنائية الوظيفة الهيدروكسيلية تدعى غليكولات.

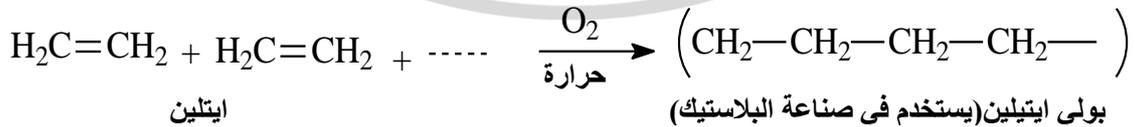
ويسمى هذه التفاعل تفاعل باير ويستخدم للكشف عن الألكينات حيث يزول لون البرمنغنات البنفسجي ويتشكل راسب بني من ثنائي أكسيد المنغنيز.



4- تفاعل البلمرة:

هو ربط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة (والتي تسمى مونومير) مع بعضها لتكوين جزيء ضخم ذو وزن جزيئي كبير له نفس الصيغة الأولية يسمى بوليمير.

مثال:



وفيما يلي بعض الأمثلة عن البوليمرات واستخداماتها في الصناعة.

اسم البوليمير	صيغته	مجال الاستخدام
بولي بروبين	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	صناعة السجاد والمفارش
بولي فينيل كلوريد	$\left(\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$	تمديدات المياه والخراطيم
تفلون	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	صناعة الخيوط الجراحية وتبطين أواني الطهي

ثانياً- الألكينات الألكينات (الاستيلينات)

2-3- الألكينات:

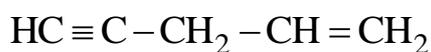
يطلق عليها اسم الاستيلينات وهي هيدروكربونات غير مشبعة تحوي روابط ثلاثية $C \equiv C$ مؤلفة من رابطة قوية سيغما ورابطتين ضعيفتين π ولها الصيغة العامة C_nH_{2n-2} . وأبسط مركباتها هو الاستيلين $HC \equiv CH$ ومنه اشتق اسم الاستيلينات.

1-2-3- الخصائص الفيزيائية للألكينات:

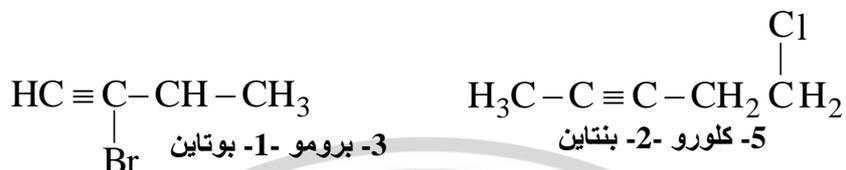
- 1- مركبات ضعيفة القطبية لذلك لا تذوب في الماء وإنما في المذيبات القطبية.
- 2- درجة غليانها أعلى من الألكانات والالكنات لأن قطبيتها أعلى بسبب وجود الروابط الثلاثية، وتزداد درجة الغليان بازدياد عدد ذرات الكربون.

2-2-3- التسمية:

- 1- يتم اختيار أطول سلسلة تحوي الرابطة الثلاثية وتسمى باسم الأكان المقابل مع استبدال النهاية (ane) بالنهاية (yne).
- 2- ترقم السلسلة من الطرف القريب للرابطة الثلاثية.
- 3- عند وجود رابطة ثلاثية وأخرى مضاعفة في السلسلة فإن السلسلة ترقم من أقرب كربون للرابطة المضاعفة.

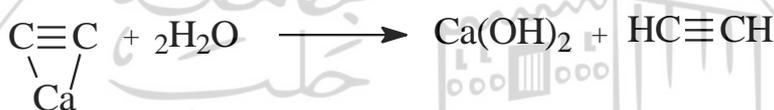


1- بنتين -4- اين

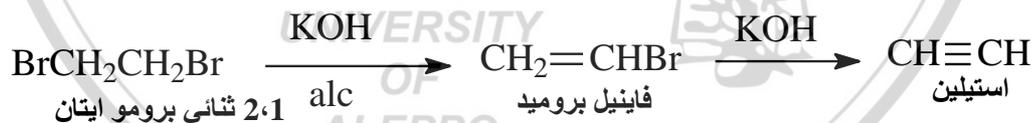
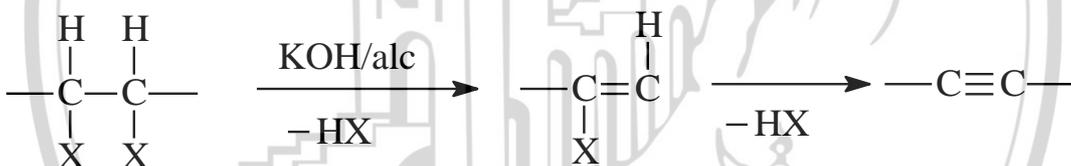


3-2-3 طرق تحضير الالكينات:

1- من تفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء:



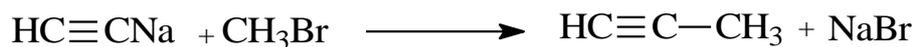
2- حذف جزيء هاليد الهيدروجين HX من ثنائيات الهاليد المتجاورة بوجود محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي.



3- من استيليدات الصوديوم ومشتقاتها:

يتفاعل استيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل الأولية لبناء سلاسل هيدروكربونية

طويلة كما يلي:



استيليد الصوديوم

بروباين

الفصل الرابع

الهيدروكربونات الحلقية

هي عبارة عن هيدروكربونات تتصل فيها أطراف السلسلة الكربونية ببعض لتشكّل حلقة، ويمكن أن تكون مشبعة (ألكانات حلقية) ولها الصيغة العامة C_nH_{2n} أو غير مشبعة (ألكينات حلقية) ولها الصيغة العامة C_nH_{2n-2} .

1-4- الخصائص الفيزيائية:

1- للهيدروكربونات الحلقية درجات انصهار أعلى من الهيدروكربونات غير الحلقية المقابلة لها في الوزن الجزيئي.

2- لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء بسبب ضعف قطبيتها، وإنما تذوب في المذيبات ذات القطبية المنخفضة مثل البنزين ورباعي كلوريد الكربون.

2-4- التسمية:

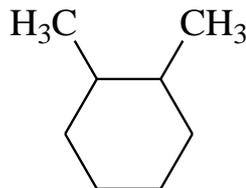
1- تسمى بإضافة المقطع سيكلو أو حلقي قبل اسم المركب الموافق لعدد ذرات الكربون.

2- عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة يتم تحديد مواقعها بحيث تأخذ أصغر رقم ممكن مع مراعات التسلسل الأبجدي.

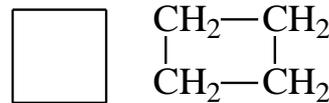
3- عند ارتباط الحلقة بسلسلة جانبية مفتوحة فيعطى الاسم الأساسي كما يلي:

أ- إذا كان عدد ذرات الكربون في السلسلة الجانبية أقل أو يساوي لعددها في الحلقة فتصبح الحلقة هي أساس التسمية وتعتبر السلسلة كمجموعة مستبدلة.

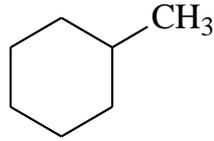
ب- إذا كان عدد ذرات الكربون في السلسلة أكثر من عددها في الحلقة فتصبح السلسلة الجانبية هي أساس التسمية وتعتبر الحلقة كمجموعة مستبدلة.



1,2-ثنائي ميثيل سيكلو هكسان



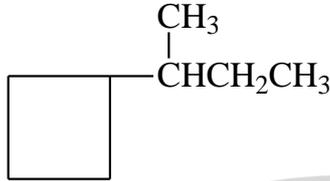
سيكلو بوتان أو بوتان حلقي



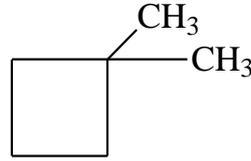
ميثيل سيكلو هكسان



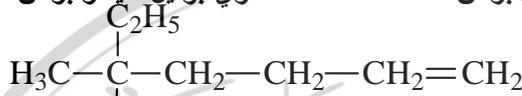
1-سيكلو بروبييل بوتان



ثانوي بوتيل سيكلو بوتان



1,1- ثنائي ميثيل سيكلو بوتان



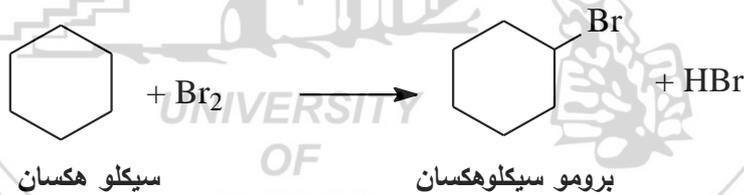
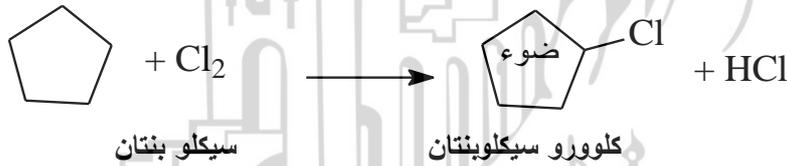
5- سيكلو بنتيل -5- ايتيل -1- هبتين



سيكلو بنتين

3-4- الخصائص الكيميائية:

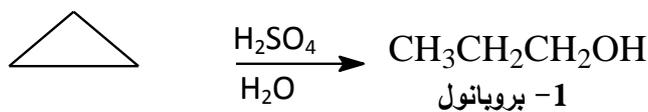
1- الهلجنة:



2- تفاعل فتح الحلقة:

يتم فتح الحلقة بالانشطار غير المتجانس للرابطة الأحادية σ.

مثال تتفتح حلقة البروبان بسبب الإجهاد في الحلقة الذي يضعف الرابطة C-C.



الفصل الخامس

هاليدات الألكيل

تسمى الفحوم الهيدروجينية التي استبدلت فيها ذرة الهيدروجين أو أكثر بذرة هالوجين أو أكثر بهاليدات الألكيل ويرمز لها بالرمز R-X حيث تدل R على الجذر الألكيلي بينما تدل X على الهالوجين.

وتعد من أهم المركبات العضوية وذلك لدورها المهم في تحضير معظم المركبات العضوية، كما انها تدخل في الكثير من مجالات الحياة وفيما يلي بعض الأمثلة عن أهم هاليدات الألكيل ومجال استخدامها.

اسم هاليد الألكيل	صيغته	مجال الاستخدام
الكلوروفورم	CHCl ₃	مخدر ومذيب
رباعي كلوريد الكربون	CCl ₄	الإطفاء
بولي فينيل كلوريد	(—CH ₂ —CH ₂ Cl—) _n	صناعة الانابيب
تافلون	(—CF ₂ —CF ₂ —) _n	طلاء أواني الطبخ من اجل منع الالتصاق
الفيرون	CCl ₂ F ₂	عامل تبريد في الثلاجات والمكيفات
هالوثان	CHFCICHFCI	التخدير

1-5- الخصائص الفيزيائية لهاليدات الألكيل:

- 1- درجة غليان هاليدات الألكيل أكبر من درجة غليان الألكانات المقابلة وذلك بسبب قطبية جزيء الهاليد وبالتالي يحدث تجاذب بين الجزيئات وترتفع درجة غليانها.
- 2- كلما ارتفع الوزن الذري للهالوجين الداخل في تركيب هاليد الألكيل كلما ارتفعت درجة الغليان.

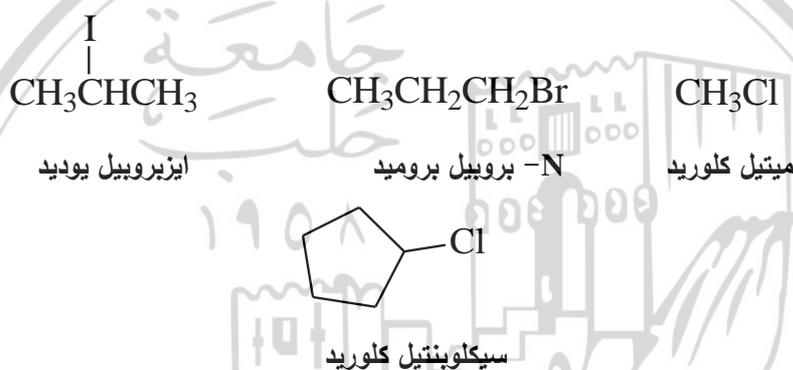
المركب	CH ₃ I	CH ₃ Cl
درجة الغليان	42.6 C°	24 C°
الوزن الذري للهالوجين	127	24 C°

← ازدياد درجة الغليان

2-5- تسمية هاليدات الألكيل:

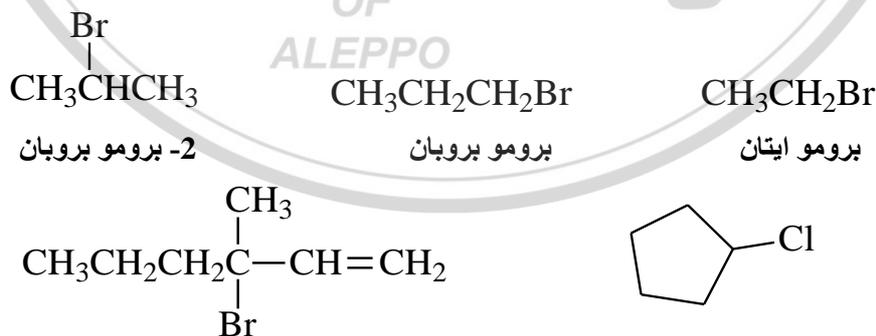
1-2-5- التسمية الشائعة:

يكتب اسم الألكيل متبوعاً باسم الهاليد:

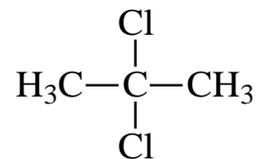


2-2-5- التسمية النظامية:

1- تسمى هاليدات الألكيل كمشتقات للألكانات وفق القواعد IUPAC، وبالتالي لتسمية المركب نختار أطول سلسلة ونضع اسم الألكان المقابل ثم نسبقه باسم الهالوجين ورقم ذرة الكربون المرتبط بها.



2- إذا احتوى المركب عن أكثر من هالوجين فتوضع بادئة تدل على عدد الذرات مثل مثل di - ثنائي، tri - ثلاثي، tetra - رباعي.... مسبوقة بأرقام تدل على موقعها في السلسلة.



3-1- ثنائي كلورو بروبان

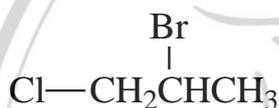
ثلاثي كلورو ميثان

2.2 - ثنائي كلورو بروبان



رباعي كلورو ميثان

3- في حال وجود أكثر من ذرة هالوجين فيتم ترتيبها وفق الأحرف الابجدية.



2-برومو -1- كلورو بروبان

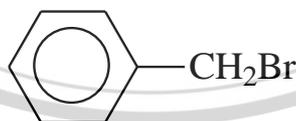
1-برومو -2- كلورو بروبان

4- تسمى المركبات التي ترتبط فيها ذرة الهالوجين بالجذر الأليلي بهاليدات الأليل .Allylic halides



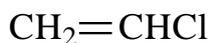
أليل كلوريد

5- تسمى المركبات التي ترتبط فيها ذرة الهالوجين بالجذر البنزيلي ب هاليدات البنزيلي .Benzylic halides



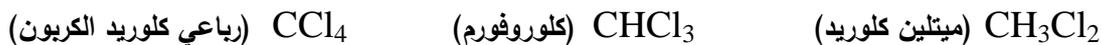
بنزيل بروميد

6- تسمى المركبات التي ترتبط فيها ذرة الهالوجين بالجذر الفينيلي ب هاليدات الفينيل .Vinyl halides



فينيل كلوريد

7- لبعض المركبات أسماء شائعة مثل:



3-5- طرق تحضير هاليدات الألكيل:

1- من هلجنة الألكانات:

تتم هلجنة الألكانات وتستبدل ذرة الهيدروجين بالهالوجين ويتشكل هاليد الألكيل:



2- من إضافة الهالوجين إلى الألكينات:

تتم إضافة البروم أو الكلور إلى الألكينات بوجود مذيب خامل مثل CCl_4



3- من إضافة هاليد الهيدروجين إلى الألكينات:

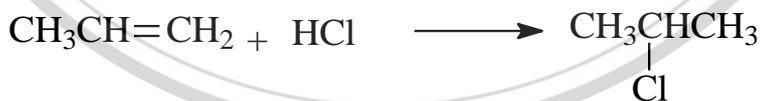
تتم إضافة هاليد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الألكينات وفق قاعدة

ماركونيكوف



ايتلين

كلورو ايتان

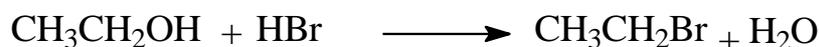


بروبين

2-كلورو بروبان

4- من الكحولات:

تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين لتعطي هاليدات الألكيل



ايتانول

برومو ايتان

4-5- الخصائص الكيميائية لهاليدات الألكيل:

1- تفاعل الحذف:

يتم حذف جزيئة هاليد الهيدروجين بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي وتنتج ألكينات.



برومو ايتان

ايتلين

2- تفاعل الاستبدال:

تكتسب ذرة الكربون المرتبطة بذرة الهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شحنة جزيئة موجبة $\text{R}^{\text{S}+}-\text{X}^{\text{S}-}$ وبالتالي فهي عرضة للهجوم من قبل أي شاردة سالبة أو مجموعة غنية بالإلكترونات، ونتيجة لذلك يحصل تفاعل استبدال حيث تغادر شاردة الهاليد X وتحل محلها شاردة أو مجموعة أخرى. ويعتبر هذا التفاعل مهم جداً لأن له تطبيقات كثيرة في اصطناع العديد من المركبات. وفيما يلي بعض الأمثلة عن أهم التفاعلات.

أ- تفاعل وورترز:

تتفاعل هاليدات الألكيل مع معدن الصوديوم في وسط من الايتر الجاف لتعطي الألكانات.



يودو ايتان

بوتان

ب- التفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم:

تتفاعل هاليدات الألكيل مع هيدروكسيد البوتاسيوم لإعطاء الكحولات

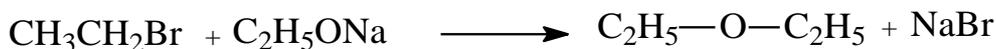


كلورو ايتان

ايتانول

ج- تفاعل وليامسون:

تفاعل هاليدات الألكيل مع ايتوكسيد الصوديوم لإعطاء الايترات



برومو ايتان

ثنائي ايتيل ايتير



الفصل السادس

الفحوم الهيدروجينية العطرية

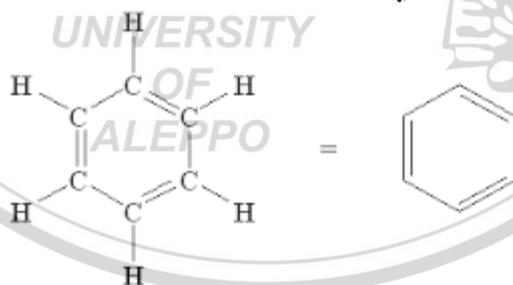
الفحوم الهيدروجينية العطرية هي هيدروكربونات تحوي حلقة واحدة على الأقل مؤلفة من ست ذرات كربون تحوي روابط ثنائية مترافقة (روابط زوجية واحادية متعاقبة) والتي تدعى بنزين.

ظهر مصطلح المركبات العطرية أثناء تقطير بعض المواد ذات الرائحة العطرية، غير أن هذا الوصف غير دقيق لأن العديد من المركبات العطرية ليس له رائحة، وإنما أصبحت كلمة عطرية تدل على مجموعة من الخواص المميزة التي اذا وجدت في المركب تطلق عليه صفة العطرية.

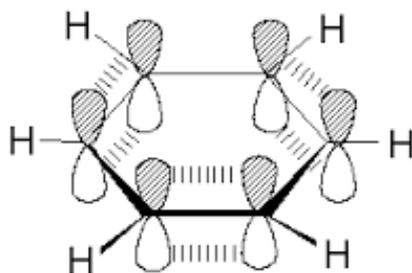
1-6- تعريف العطرية:

لكي نطلق على مركب اسم عطري Aromatic يجب أن تتوافر فيه الشروط التالية:

1- أن يحتوي المركب على حلقة بها روابط ثنائية مترافقة بحيث تحتوي الحلقة على سحابة الكترونية في مسار دائري من الالكترونات π فوق وتحت مستوي الحلقة.



2- أن يكون المركب مسطح وفي مستوي واحد لكي يحصل أقصى تداخل بين مدارات P.



3- لا يخضع لتفاعلات الاضافة بسهولة بسبب الثبات العالي للحلقة العطرية.
حيث إن حلقي الهكسين يتفاعل مع الهالوجينات وخاصة البروم عن طريق تفاعل
الإضافة بينما لا يحدث هذا التفاعل مع البنزين.



4- لا تخضع لتفاعلات الأكسدة بواسطة برمنغنات البوتاسيوم بينما تحدث مع سيكلو
هكسين.



5- يخضع لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي.

6- يجب أن تنطبق عليه قاعدة هيوكل Huckel.

1-1-6 - قاعدة هيوكل:

وضع العالم الألماني عام 1931 قاعدة للمركبات العطرية تعتمد على عدد هيوكل
ويساوي: $[4(n)+2]$ حيث n عدد صحيح، وعند التعويض بـ n تنتج أعداد هيوكل
للعطرية.

ولكي تنطبق القاعدة على المركب يجب أن يتساوى عدد الكترونات π (المكونة
للرابطة المضاعفة) أو الأزواج الالكترونية الحرة في المركب مع أعداد هيوكل المحسوبة
نظرياً.

N	0	1	2	3
عدد هيوكل $(4n+2)$	2	6	10	14

أمثلة:

سيكلو بوتادايئين: عدد الكترونات π يساوي 4 (رابطتين مضاعفتين) وبالتالي لايتطابق مع أعداد هيوكل فهو مركب غير عطري بالرغم من وجود حلقة تحوي روابط زوجية واحادية متعاقبة.

بنزين: عدد الكترونات π يساوي 6 وبالتالي يتطابق مع أعداد هيوكل والمركب عطري.

سيكلو اوكتانترايين: يحوي 8 الكترونات π ولا تنطبق عليه قاعدة هيوكل والمركب غير عطري.

سيكلو بروبين: الروابط غير مترافقة والمركب غير عطري

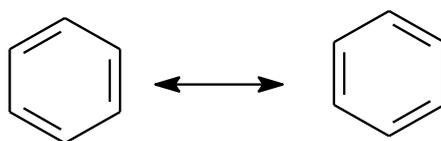
2-6- البنزين:

وهو أهم وأول أفراد طائفة الهيدروكربونات العطرية، اكتشفه لأول مرة العالم فاراداي في زيت كان يستخدم للانارة. وفي عام 1834 حددت صيغته المجملية بالصيغة C_6H_6 وسمي بنزين، ثم بدأت الصعوبات والتي تمثلت بوضع التركيب البنائي له (الصيغة التفصيلية)، حيث إنه يفترض بالمركب الذي صيغته C_6H_6 أن يكون على درجة عالية من عدم الاشباع فتم اقتراح عدة تركيب مختلفة منها

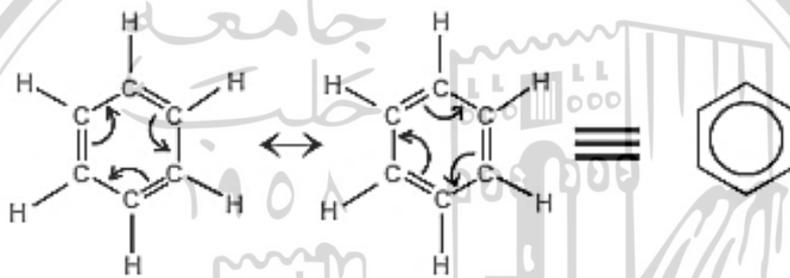


ولكن تم استبعاد هذه التركيب لأنها تخضع لتفاعلات بالإضافة بينما أثبتت التجارب أن البنزين لا يخضع لتفاعلات الاضافة.

وفي عام 1865 اقترح العالم كيكوليه Kekule صيغة مكونة من حلقة سداسية تحتوي على ثلاث روابط ثنائية وافترض أن البنزين يوجد في حالة توازن بين المركبين التاليين:

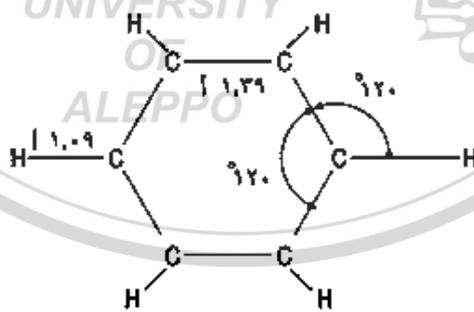


ولكن الدراسات الحديثة بأشعة X بينت أن جميع روابط C-C في البنزين متساوية الطول وتساوي 1.39 \AA ، وهذا متعارض مع تركيب كيكوليه لأنه لو كان المركبين بحالة توازن لكان طول الرابطة C-C هو 1.54 \AA كما هو في الألكانات وطول الرابطة C=C هو 1.34 \AA كما هو في الألكينات. وهكذا تم التوصل أخيراً إلى أن الروابط الثنائية غير متمركزة داخل الحلقة بل هي في تبادل مستمر مع الروابط الأحادية نتيجة للظنين Resonance الذي يسبب الثبات العالي لحلقة البنزين ومقاومتها بالتالي لتفاعلات الإضافة، وأصبح البنزين يمثل بدائرة داخل الحلقة إلا أنه حتى الآن تستخدم صيغ كيكوليه للبنزين.



صيغ ظنينية (صيغ كيكوليه)

وهكذا فإن البنزين عبارة عن حلقة سداسية تكون فيها أطوال الرابطة C-C متساوية الطول وتساوي 1.39 \AA والزوايا بين الذرات متساوية وتساوي 120° وهي زاوية مسدس منتظم.



1-2-6- ثبات البنزين:

أشرنا سابقاً أن البنزين يتفاعل عن طريق الاستبدال وليس الإضافة بسبب ثباته الشديد الناتج من عدم تموضع الإلكترونات (الظنين)، ولكن ما هو الدليل الحسي على ثبات البنزين.

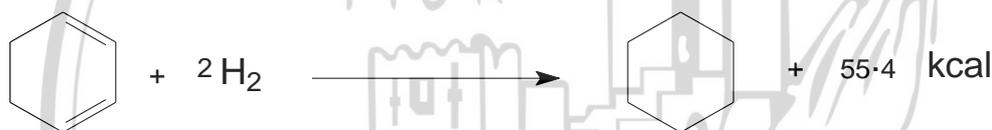
إن هدرجة المركبات غير المشبعة هو تفاعل ناشر للحرارة وكمية الحرارة المتحررة تسمى حرارة الهدرجة (ΔH (Heat of Hydrogenation)).

حيث إن حرارة الهدرجة لألكين يحتوي على رابطة مضاعفة واحدة تتراوح ما بين 26.5-30 kcal/mol. وعند هدرجة أكثر من رابطة مضاعفة فيتوقع أن تبلغ درجة حرارة الهدرجة حرارة هدرجة الرابطة المضاعفة الواحدة مضروبة بعدد الروابط. وقد تبين بالتجربة أن:

1- عند هدرجة مول واحد من سيكلوهكسين إلى سيكلو هكسان تتحرر طاقة مقدارها 28.8 kcal/mol.



2- بينما هدرجة 3,1- سيكلوهكساديينين تساوي ضعف القيمة تقريباً أي 55.4 kcal/mol.



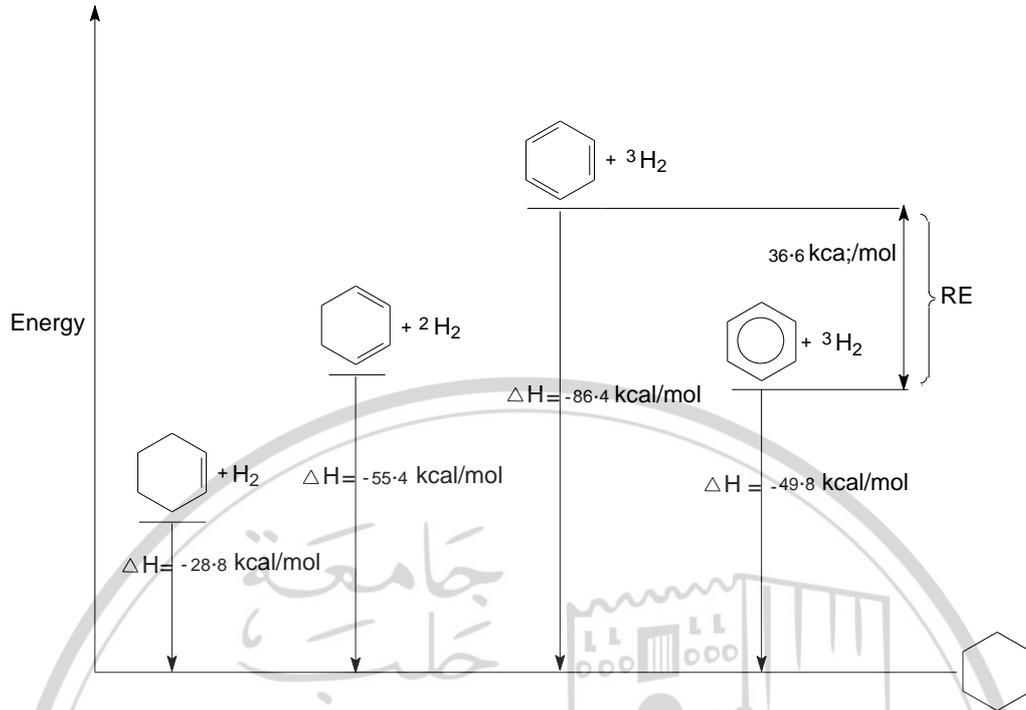
3- أما حرارة الهدرجة النظرية لمركب 5,3,1 سيكلو هكساترايينين (البنزين) فيجب أن تبلغ $28.6 \times 3 = 86.4 \text{ kcal/mol}$



أي إنه لو كان للبنزين ثلاث روابط مضاعفة متموضعة لوجب أن يطلق لدى هدرجه إلى سيكلو هكسان 86.4 kcal/mol، ولكن حرارة هدرجة البنزين التي تم قياسها وفق التجارب بلغت 49.8 kcal/mol أي إنها أقل من الكمية المتوقعة بـ 36.6 kcal/mol.



وهذا يعني أن البنزين أكثر ثباتاً من المركب 5,3,1 سيكلو هكساترايينين (متوقع نظرياً) بـ 36.6 kcal/mol وفسر عدا الفرق بما يسمى طاقة طنين البنزين Resonance energy (RE)، أي الطاقة التي تستخدم لتأمين دورانية الروابط المضاعفة في البنزين.



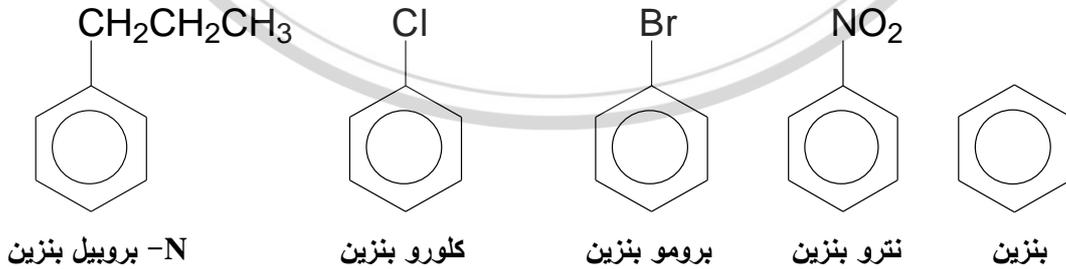
2-2-6- الخصائص الفيزيائية للبنزين:

- 1- سائل شفاف لا يمتزج بالماء وله رائحة مميزة
- 2- يمتزج مع معظم المذيبات العضوية
- 3- مذيب جيد للكثير من المركبات العضوية

3-6- تسمية مشتقات البنزين:

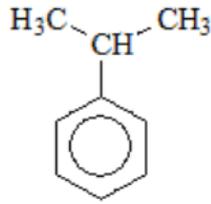
1-3-6- الطريقة الأولى:

وفيها تسمى المركبات العطرية كمشتقات للبنزين ويضاف اسم المجموعة المستبدلة (التي حلت محل ذرة الهيدروجين في البنزين) بجانب كلمة بنزين.

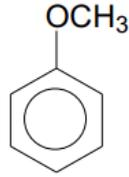


2-3-6- الطريقة الثانية:

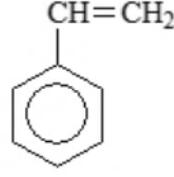
في هذه الطريقة تعطى حلقة البنزين مع المجموعة المستبدلة اسماً شائعاً يستخدم كأساس في التسمية.



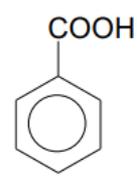
كيومين



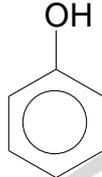
أنيسول



ستايرين



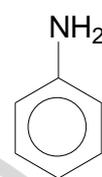
حمض البنزويك



فينول



تولوين



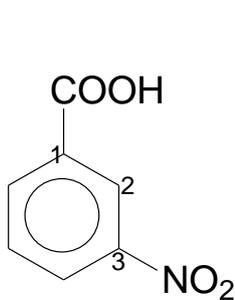
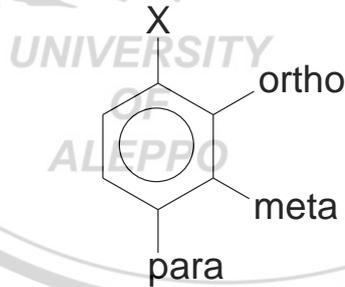
أنيلين

3-3-6- قواعد التسمية:

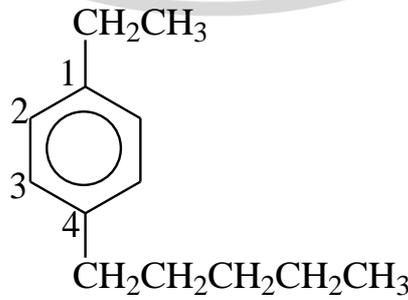
1- عند وجود مجموعتين مستبدلتين على حلقة البنزين نستخدم الترقيم بحيث تأخذ ذرة الكربون التي تتصل بالمجموعة التي لها أولوية التسمية الرقم 1 ويكون اتجاه الترقيم لأقرب مجموعة مستبدلة

أو تستخدم المقاطع التالية لتدل على موقع المجموعتين بالنسبة لبعضهما كما يلي:

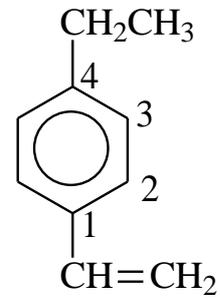
- أورثو (O) ortho: تدل على أن المجموعتين على ذرتي كربون متجاورتين (1,2).
- ميتا (m) meta: تدل على أن المجموعتين تفصل بينهما ذرة كربون واحدة (1,3).
- بارا (p) para: تدل على أن المجموعتين في وضع متقابل على الحلقة (1,4).



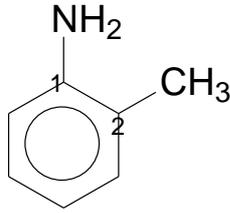
3-نترو حمض البنزويك
ميتا- نetro حمض البنزويك



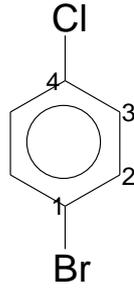
1-ايتيل -4- بنتيل بنزين
بارا ايتيل بنتيل بنزين



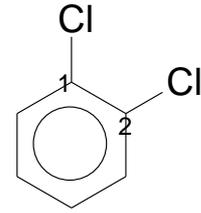
4- ايتيل ستايرين
بارا ايتيل ستايرين



2- متيل أنيلين
اورثو ميتيل أنيلين



1-برومو-4-كلورو بنزين
بارا برومو كلورو بنزين

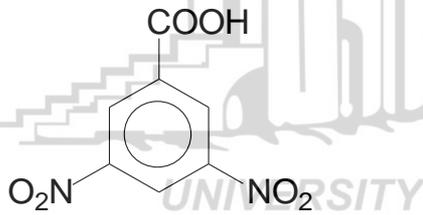


2,1- ثنائي كلورو بنزين
اورثو- ثنائي كلورو بنزين

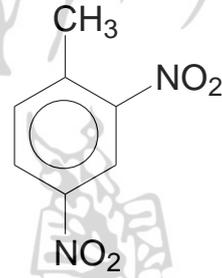
2- عند وجود أكثر من مجموعتين مستبدلتين على الحلقة تستخدم الأرقام لتحديد مواقعها بحيث تعطى المجموعات أقل أرقام ممكنة، وعندما يكون أحد المتبادلات مجموعة مميزة فيعطى الرقم 1 لذرة الكربون الحاملة لهذه المجموعة. وأفضلية هذه المجموعات بالنسبة لبعضها كالتالي:



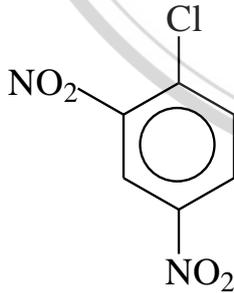
مع تطبيق قاعدة أن المجموعات التي تأتي أولاً في الترتيب الأبجدي تأخذ الرقم الأقل.



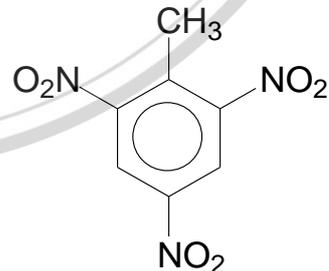
5,3- ثنائي نيترو حمض البنزويك



4,2- ثنائي نيترو تولوين

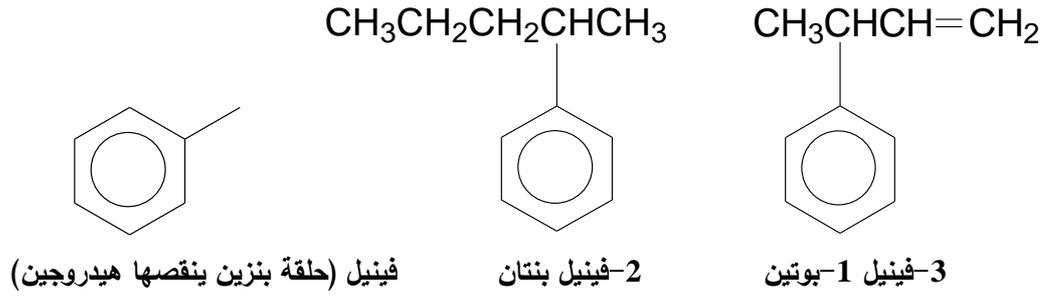


1-كلورو 4,2- ثنائي نيترو بنزين



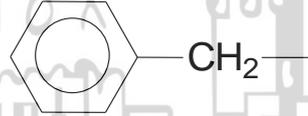
6,4,2- ثلاثي نيترو تولوين (T.N.T) مادة متفجرة

3- عندما تكون السلسلة الجانبية مكونة من أكثر من 6 ذرات كربون أو تحوي على مجموعة وظيفية فعندها تعتبر حلقة البنزين مجموعة مستبدلة ويطلق عليها اسم فينيل ويرمز لها بالرمز: $(-\text{C}_6\text{H}_5)$



1-فينيل ايتانول

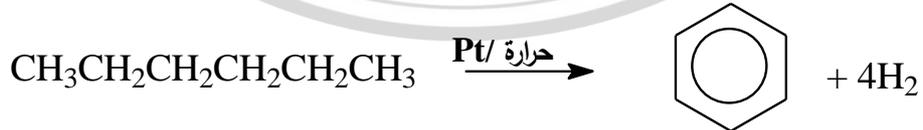
وإذا كانت حلقة البنزين مرتبطة بـ CH_2 فيطلق عليها اسم بنزيل Benzyl ويرمز لها بالرمز:



4-6 طرق الحصول على البنزين:

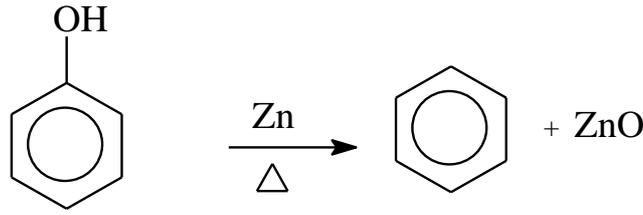
1- من قطران الفحم: عند إجراء التقطير للفحم الحجري يتفكك إلى غازات وسوائل أهمها مادة سوداء ثقيلة تدعى قطران الفحم. يعالج هذا القطران بواسطة التقطير الجزيئي ليعطي قطفات عديدة تختلف باختلاف درجة الغليان، وتحتوي كل قطفة على مجموعة من المركبات العطرية مثل البنزين والتولوين والفينول والنفثالين.

2- من الهكسان: يمرر الهكسان على وسيط من البلاتين عند درجة حرارة عالية فيتم نزع ذرات الهيدروجين وتتشكل حلقة البنزين.



3- من الفينول:

يمرر بخار الفينول على مسحوق الزنك الساخن فتحدث عملية ارجاع للفينول



4- من تسخين بنزوات الصوديوم مع الجير الصودي



5-6- الخصائص الكيميائية للبنزين:

لا يسلك البنزين سلوك الألكينات بالرغم من وجود 3 روابط مضاعفة حيث إن وجود الروابط المترافقة (ظاهرة الطنين) يمنح الثبات لحلقة البنزين وبالتالي فإنه يخضع بسهولة لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي وبصعوبة جداً لتفاعلات الإضافة.

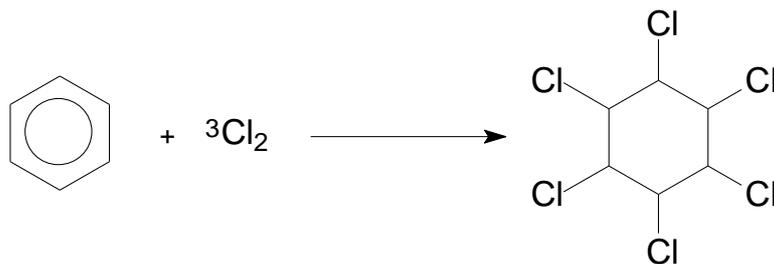
1-5-6- تفاعلات الإضافة: وهي تفاعلات صعبة وتحتاج إلى شروط خاصة، وأهم هذه التفاعلات:

1- إضافة الهيدروجين: يتفاعل البنزين مع الهيدروجين تحت شروط خاصة من الضغط والحرارة وبوجود وسيط من النيكل أو البلاتين وينتج مركب سيكلوهكسان



2- تفاعل الهلجنة: يتفاعل البنزين مع الهالوجينات في ضوء الشمس وتتشكل هاليدات سيكلوهكسان.

مثال: يتفاعل البنزين مع الكلور بوجود ضوء الشمس ويعطي سداسي كلورو سيكلوهكسان وهو مبيد حشري يعرف باسم الجامكسان.

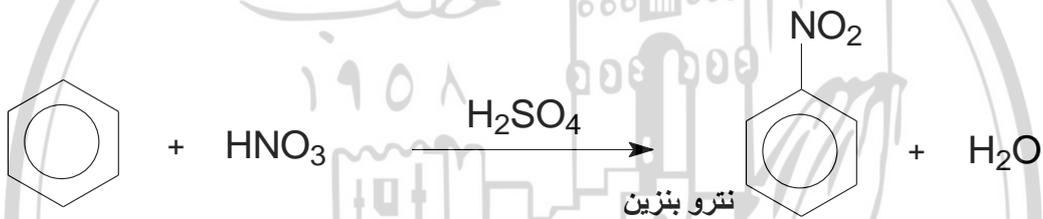


2-5-6- تفاعل الاستبدال الالكتروني:

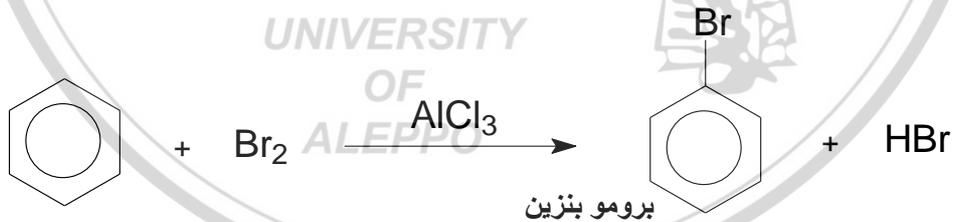
يتم في هذا التفاعل استبدال البروتون في الحلقة العطرية بالكتروفيل مناسب (الالكتروفيل هو عبارة عن شاردة موجبة أو ذرة فقيرة بالالكترونات) وذلك بوجود وسط حمضي وفق التفاعل التالي:



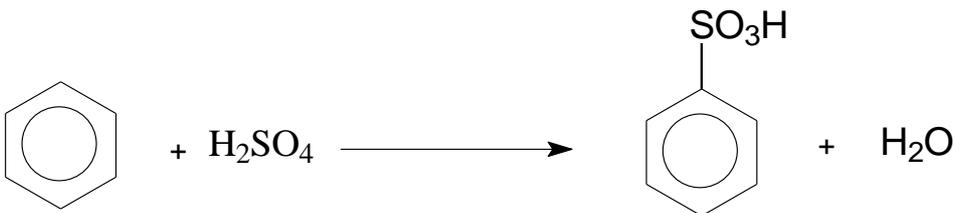
1- **تفاعل النترة:** يتم في هذا التفاعل استبدال ذرة هيدروجين بزمرة نيترو NO_2 . يتم هذا التفاعل باستخدام مزيج مؤلف من حمض الكبريت المركز وحمض الآزوت المركز بالنسبة (1:1) ويدعى بالمزيج المنتج وينتج عن التفاعل مركب نيتروبنزين.



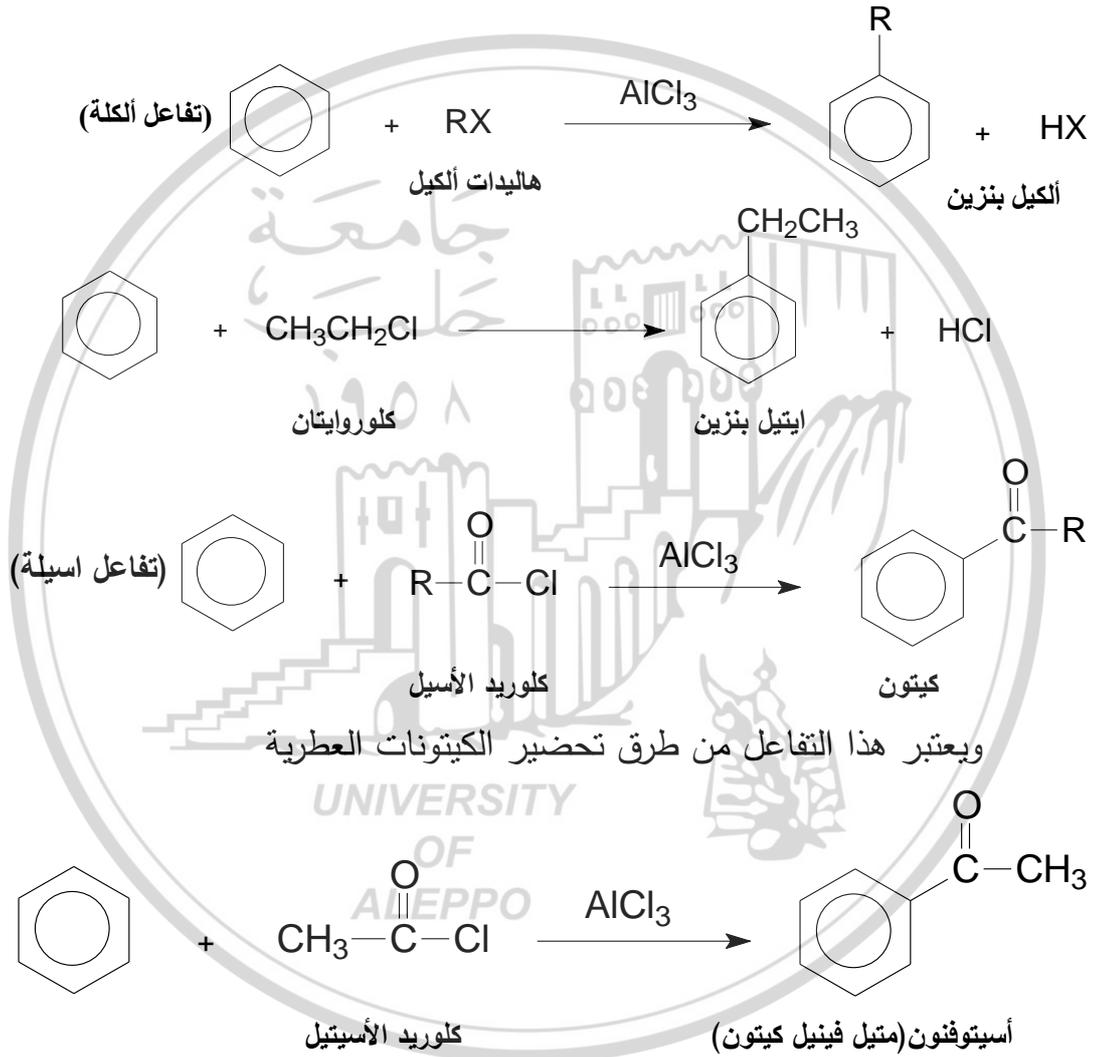
2- **تفاعل الهلجنة:** يتم في هذا التفاعل استبدال ذرة هيدروجين بذرة هالوجين. حيث يتفاعل البنزين مع الكلور أو البروم بوجود وسيط من كلوريد الألمنيوم اللامائي (حمض لويس) ليعطي مركب هالوبنزين.



3- **تفاعل السلفنة:** يتم في هذا التفاعل استبدال ذرة هيدروجين بزمرة سلفو SO_3H باستخدام حمض الكبريت المركز وعند درجة حرارة عالية ليعطي مركب بنزين حمض السلفونيك.



4- ألكلة وأسيلة فريدل كرافت: تفاعل فريدل كرافت هو تفاعل استبدال إلكتروفيلي عطري يتم فيه إدخال زمرة الألكيل R (بواسطة هاليدات الألكيل) أو الأسيل RC=O (بواسطة هاليدات الأسيل) إلى حلقة البنزين بوجود وسيط من كلوريد الألمنيوم اللامائي (حمض لويس) وينتج عن تفاعل الألكلة مركب ألكيل بنزين، وعن تفاعل الأسيلة مركب فينيل كيتون.



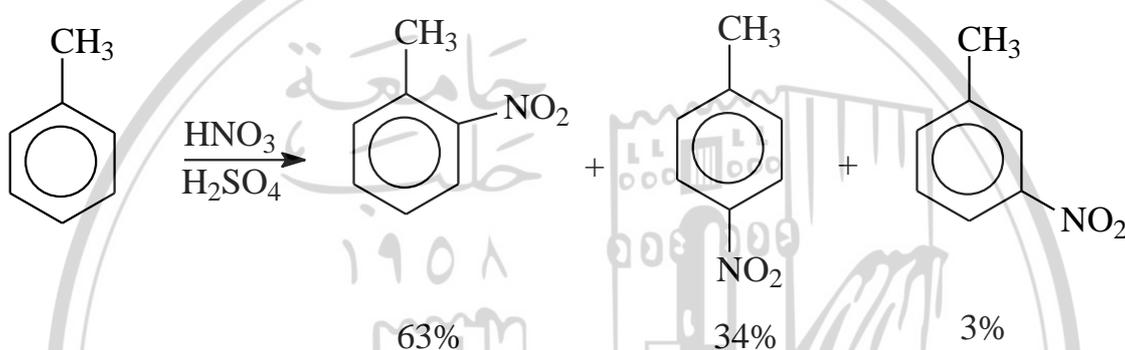
6-5-2-1- التوجيه في تفاعلات الاستبدال الإلكتروني:

تتأثر فعالية الحلقة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروني بطبيعة المجموعة المرتبطة بها، وبشكل عام يمكن تصنيف المجموعات المختلفة المرتبطة مباشرة مع الحلقة العطرية حسب كونها منشطة أو مخملة للحلقة العطرية وهي على الشكل التالي:

1- مجموعات منشطة للحلقة العطرية ذات تأثير تحريضي دافع للإلكترونات وموجهة للمواقع أورثو وبارا مثل: $-NH_2$ ، $-OH$ ، $-R$ ، $-NHCOR \dots$ وتتميز هذه المجموعات (باستثناء مجموعة الألكيل R) بوجود زوج الكتروني حر على الذرة المرتبطة بالحلقة العطرية.

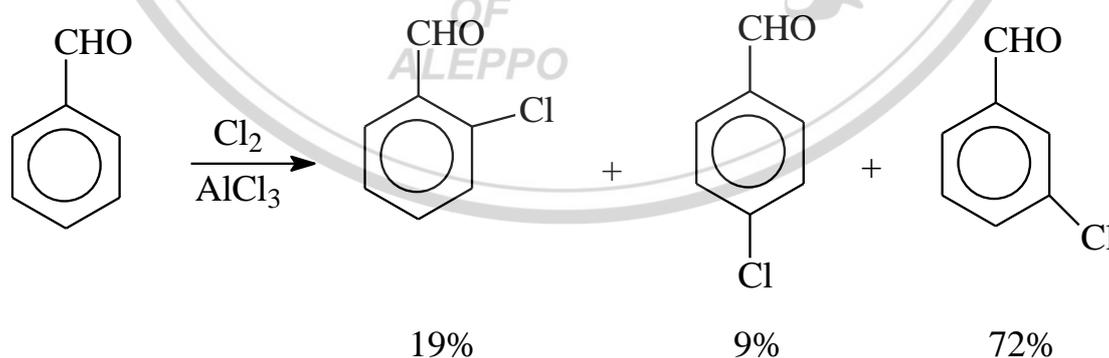
مثال:

إن زمرة CH_3 زمرة دافعة للإلكترونات وبالتالي توجه للموقع أورثو وبارا ويكون هذا التفاعل أسرع ب 25 مرة من سرعة تفاعل نترجة البنزين لأن زمرة الميثيل تنشط الحلقة.



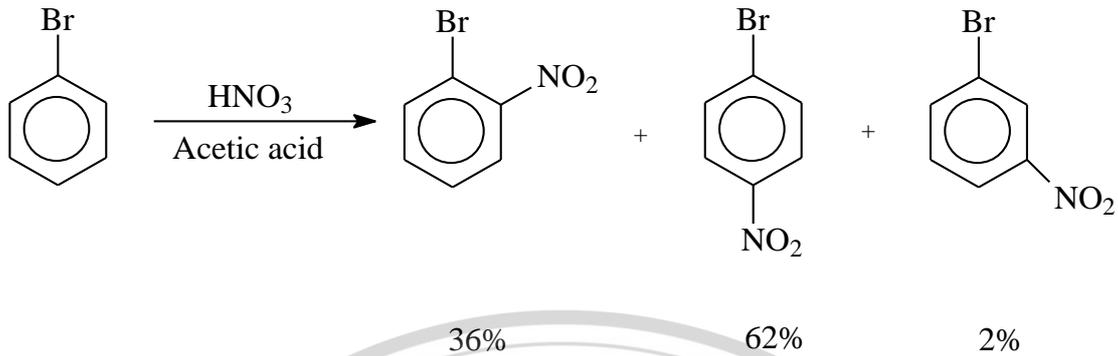
2- مجموعات مخملة ذات تأثير تحريضي ساحب للإلكترونات وموجهة للموقع ميتا مثل: $-CHO$ ، $-COR$ ، $-COOH$ ، $-CN$ ، $-NO_2$ ، $-SO_3H$. وتتميز هذه المجموعات بوجود شحنة موجبة كلية أو جزئية وفي كثير من الأحيان تكون الذرة المرتبطة بالحلقة العطرية مرتبطة بنفس الوقت برابطة مضاعفة مع ذرات أخرى ذات كهربية عالية.

مثال:



3- مجموعات مخملة ذات تأثير تحريضي ساحب للإلكترونات ولكنها توجه للمواقع أورثو وبارا لأنها تسهم بأزواجها الالكترونية في التأثير الطيني الموجه للمواقع أورثو وبارا وهي مجموعة الهالوجينات.

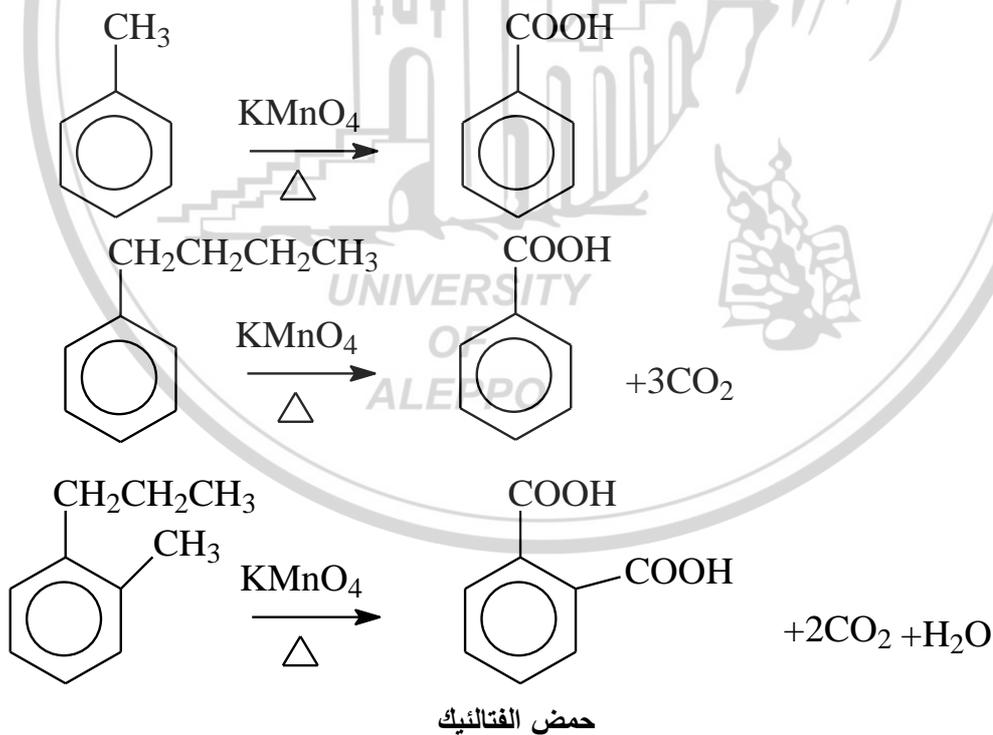
مثال:



3-5-6- تفاعلات السلسلة الجانبية في البنزين:

1- الأكسدة:

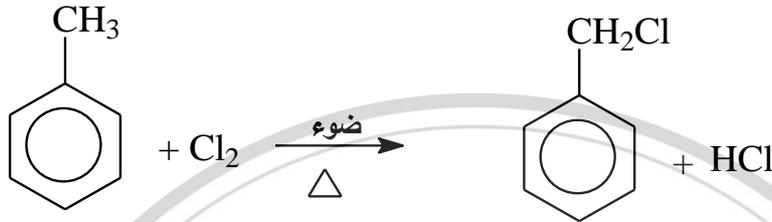
تتأكسد مجموعة الألكيل المرتبطة مباشرة مع الحلقة العطرية باستخدام محلول حار من برمنغنات البوتاسيوم لتعطي (بعض النظر عن طول السلسلة الكربونية) مجموعة كربوكسيلية، أما ذرات الكربون الأخرى فتتحول إلى ثاني أكسيد الكربون. وإذا تعددت مجموعات الألكيل المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتحول إلى مجموعة كربوكسيلية.



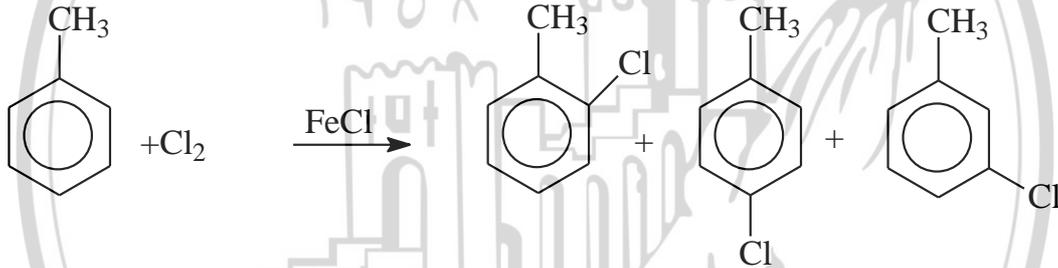
ويستفاد من هذا التفاعل في تحضير الحموض الكربوكسيلية العطرية.

2- الهلجنة:

يمكن السيطرة على مكان حدوث تفاعل الهلجنة في الحلقة العطرية بواسطة التحكم بشروط التفاعل. فإذا تفاعل الكلور مع التولوين الساخن بوجود الضوء فإن عملية الكلورة تحدث على السلسلة الجانبية ويتشكل مركب بنزيل كلوريد.



أما في غياب الضوء وبوجود كلوريد الحديد (حمض لويس) فإن الاستبدال يحدث على حلقة البنزين ويتشكل مزيج من أورثو وبارا كلورو تولوين وآثار من ميتا كلوروتولوين.



UNIVERSITY
OF
ALEPPO



الفصل السابع

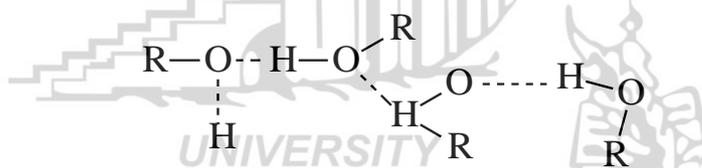
الكحولات والفينولات والايترات

أولاً- الكحولات

1-7- الكحولات: هي مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة الهيدروكسيل OH- في جزيئاتها ولها الصيغة العامة R-OH.

1-1-7- الخصائص الفيزيائية للكحولات:

- 1- مواد متعادلة عديمة اللون.
- 2- الكحولات الأولى خفيفة تمتزج بالماء امتزاجاً تاماً، أما الكحولات المتوسطة فهي سوائل زيتية، والكحولات العالية مواد صلبة ذات قوام شمعي.
- 3- يزداد ذوبان الكحولات في الماء وترتفع درجة غليانها بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل.
- 4- درجات غليان الكحولات مرتفعة مقارنة بدرجات غليان الألكانات المقابلة لها وذلك بسبب تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.



5- تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وتقل بزيادة التفرع.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
بروبانول	بنتانول	هبتانول
97 C°	138 C°	176 C°

ازدياد درجة الغليان بازدياد الوزن الجزيئي

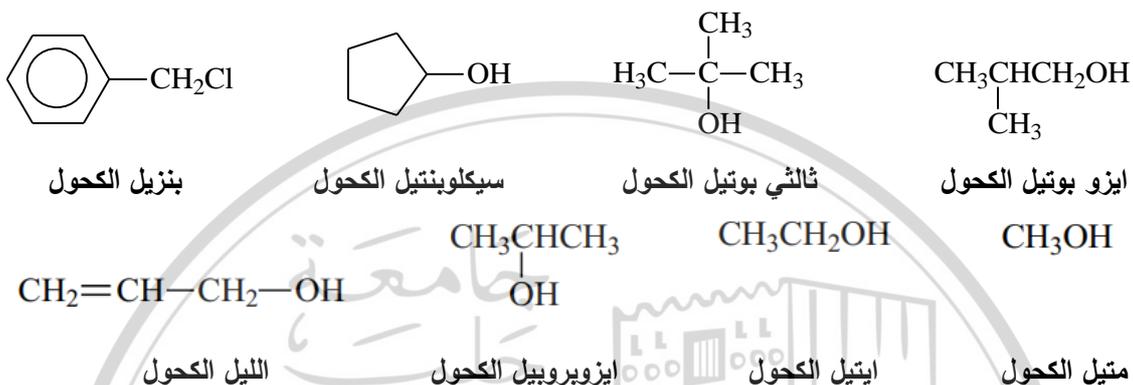
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
بوتانول	ايزوبوتانول	ثالثي بوتيل الكحول
118 C°	108 C°	83 C°

انخفاض درجة الغليان بازدياد التفرع

2-1-7- تسمية الكحولات:

1-2-1-7- التسمية الشائعة:

يتم اللجوء الى هذه التسمية في حالة الكحولات البسيطة حيث يتم ذكر مجموعة الألكيل مضافاً إليها كلمة كحول.



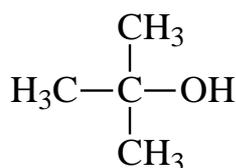
يعد الكحول الإيتيلي من أهم أنواع الكحولات لأن له أهمية كبيرة جداً في الصناعة حيث يستخدم في:

- التعقيم.
- مذيب عضوي.
- صناعة العطور والأدوية والدهانات.
- صناعة مقاييس الحرارة الكحولية التي تستخدم في قياس درجات الحرارة المنخفضة.

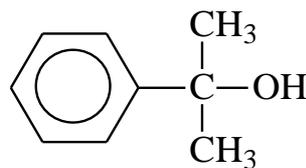
2-2-1-7- اعتبار الكحولات كمشتقات للكاريينول:

تدعى أبسط أنواع الكحولات وهي الكحول الميتيلي بالكاريينول carbinol حيث يطلق على الزمرة -C-OH اسم كاريينول وبالتالي تسمى الكحولات كمشتقات للكحول الميتيلي.

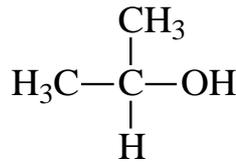
حيث نسمي المجموعات المرتبطة بذرة الكربون الحاملة للزمرة -OH ثم نضيف المقطع كاريينول



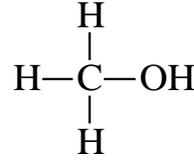
ثلاثي متيل كاريينول



ثنائي متيل فينيل كاريينول



ثاني متيل كاربينول



كاربينول

7-1-2-3- التسمية النظامية وفق قاعدة IUPAC:

1- يتم اختيار أطول سلسلة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتسمى باسم الألكان المقابل مع حذف النهاية (e) واستبدالها بالنهاية (ol).

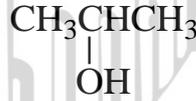
2- ترقم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل أصغر رقم.

3- إذا وجد في المركب روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط، وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها أفضلية على الرابطة الثنائية والثلاثية.

4- إذا تعددت المجموعات الهيدروكسيلية توضع المقاطع ثنائي، ثلاثي، رباعي، قبل المقطع (ول) للإشارة لعدد تلك المجموعات.



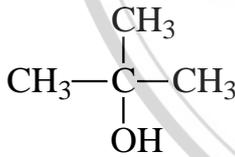
1- بروبانول



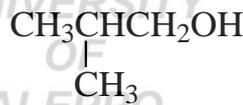
2- بروبانول



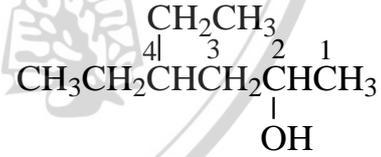
إيثانول



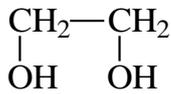
2- 2- متيل -2- بروبانول



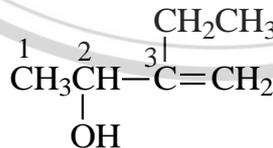
2- 1- بروبانول



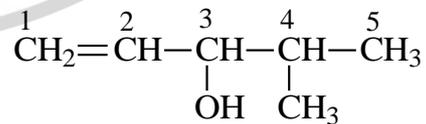
4- إيثيل -2- هكسانول



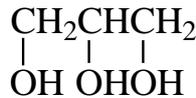
2،1-إيثان ديول



3- إيثيل-3- بوتين -2- ول



4- متيل -1- بنتين -3- ول



3،2،1- بروبان تريول

3-1-7- تصنيف الكحولات:

1-3-1-7- التصنيف وفق ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل:

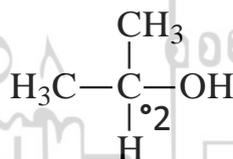
1- **كحولات أولية:** وهي التي تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون أولية، وصيغتها العامة RCH_2OH .



ايتانول

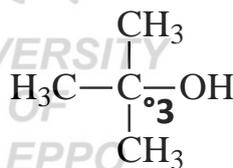
ميتانول

2- **كحولات ثانوية:** هي التي تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون ثانوية وصيغتها العامة R_2CHOH .



كحول ايزوبروبيلي

3- **كحولات ثالثة:** وهي التي تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون ثالثة وصيغتها العامة R_3COH .



2-ميتل -2- بروبانول

(ثالثي بوتيل الكحول)

(ثلاثي ميتل كاربينول)

2-3-1-7- التصنيف وفق عدد مجموعات الهيدروكسيل الموجودة في المركب:

1- **كحولات أحادية الوظيفة الهيدروكسيلية:**



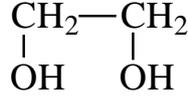
ميتانول

ايزو بروبيل الكحول

2- **كحولات ثنائية الوظيفة الهيدروكسيلية:** وتعرف بالاسم الشائع غليكول ونظاميا ديول.



بروبيلين غليكول (2،1-بروبان ديول) رباعي متيل ايتلين غليكول (بيناكول)

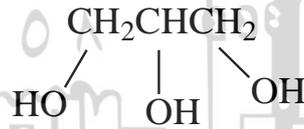


ايتلين غليكول (2،1-ايتان ديول)

يستخدم ايتلين غليكول كمادة مانعة للتجمد في السيارات في المناطق الباردة.

3- كحولات ثلاثية الوظيفة الهيدروكسيلية: وتسمى ب التريولات Triols.

أهم هذه المركبات مركب الغليسيرين (الجليسيرول)، وهو عبارة عن مشتق للبروبان استبدلت فيه ثلاث ذرات هيدروجين بثلاث زمر هيدروكسيل.



3،2،1-بروبان تريول

يستخدم كمادة مرطبة للجلد، وفي تصنيع مركب نثرو غليسيرين وهو دواء مهم جدا لتوسيع الشرايين في الأزمات القلبية.

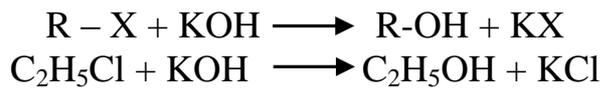
4- كحولات متعددة الوظيفة الهيدروكسيلية:

مثل: السكريات

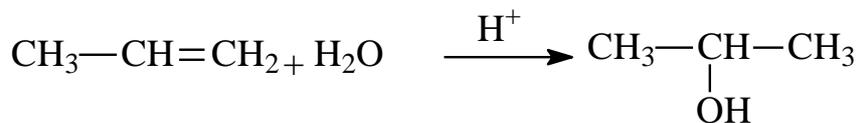


4-1-7- تحضير الكحولات

1- معالجة هاليدات الاكيل بهيدروكسيد البوتاسيوم.

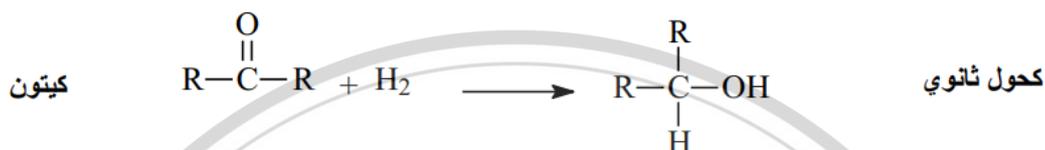
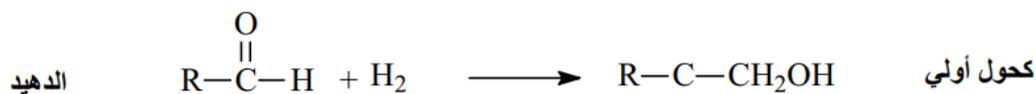


2- إمالة الالكينات: تتم إضافة الماء للألكين في وسط حمضي وفق قاعدة ماركونيكوف.

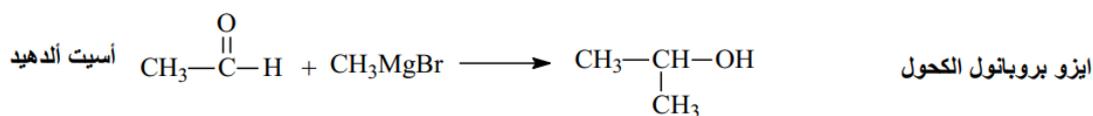
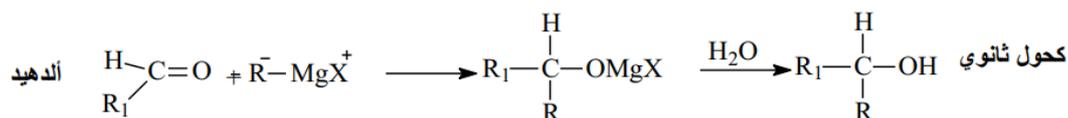
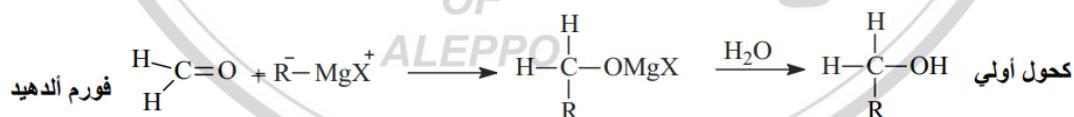


3- إرجاع الالدهيدات والكيتونات:

يضاف الهدرجين الى مجموعة الكربونيل مشكلاً كحولات أولية وثنائية وفق المركب المستخدم.

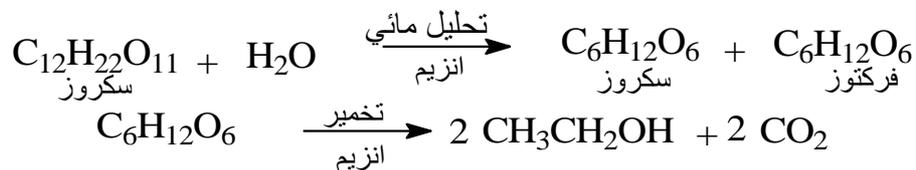


4- من تفاعلات مركبات الكربونيل مع كواشف غرينيارد: يتفاعل كاشف غرينيارد R- Mg-X مع مركبات الكربونيل لاعطاء كحولات أولية أو ثانوية أو ثالثة حسب نوع المركب الكربونيلي:



5- تحضير ايتانول بالتخمير الكحولي:

يحضر من المولاس (بقايا قصب السكر بعد تصنيع السكر)، وتتم عملية التخمير بإضافة الخميرة الى المولاس (السكروز) فيتكون الايتانول وثاني أكسيد الكربون.



5-1-7- الخصائص الكيميائية للكحولات:

1-5-1-7- تفاعل الأسترة:

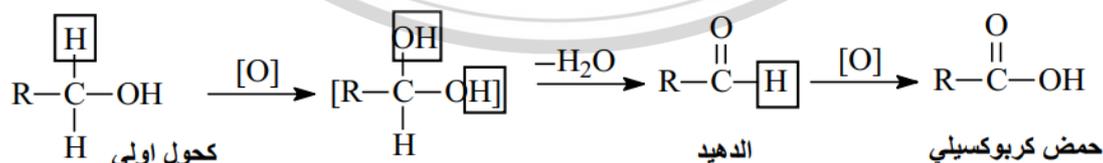
تتفاعل الكحولات مع الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها لتعطي الأسترات الموافقة والماء، ويسمى هذا التفاعل تفاعل الأسترة، ويتم بوجود حمض الكبريت المركز الذي يعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي.



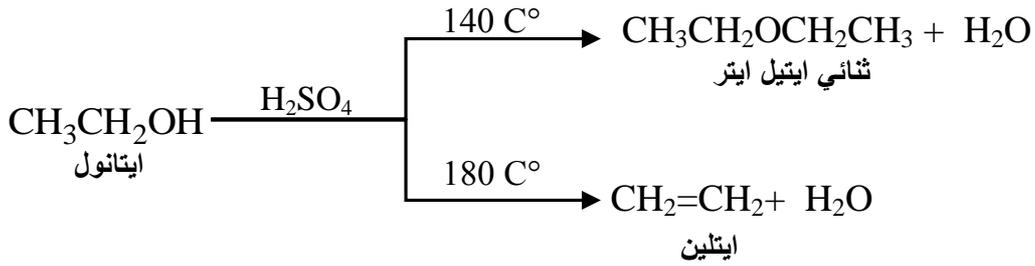
2-5-1-7- تفاعل الأكسدة:

تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسد مثل ثنائي كرومات البوتاسيوم أو برمنغنات البوتاسيوم لتعطي الدهيدات أو الكيتونات أو حموض كربوكسيلية ويتوقف نوع المركب الناتج على نوع الكحول أولي أم ثانوي أم ثالثي كما يلي:

أ-الكحولات الأولية: تتأكسد على مرحلتين حيث تعطي أدهيدات أولاً ثم تتأكسد الى الحمض الكربوكسيلي.



ملاحظة: لا تتواجد مجموعتي هيدروكسيل على نفس ذرة الكربون لأن المركب يصبح غير ثابت ولذلك فإنه عند أكسدة الأدهيد يتشكل مركب وسطي غير ثابت لا يلبث أن ينزع منه جزيء ماء وتتشكل مجموعة كربونيل.



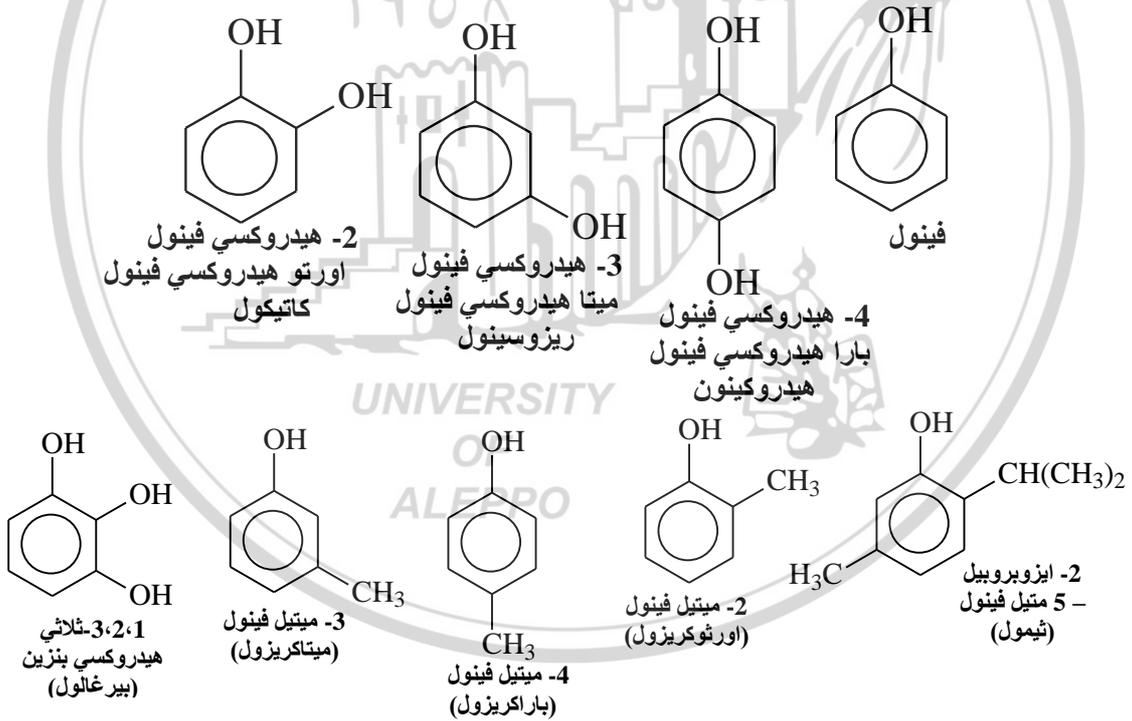
ثانياً - الفينولات

2-7- الفينولات:

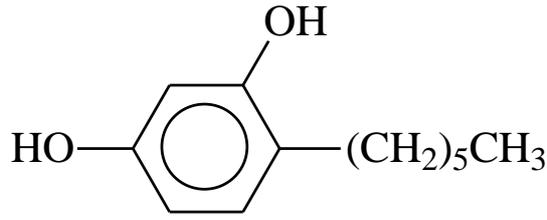
هي مركبات عضوية تحوي حلقة عطرية متصلة بمجموعة هيدروكسيلية ولها الصيغة العامة $\text{Ar} - \text{OH}$ ، ويعتبر الفينول $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$ أبسط أفراد هذه الطائفة.

1-2-7- تسمية الفينولات:

تسمى الفينولات كمشتقات الفينول كما أن للعديد منها أسماء شائعة.



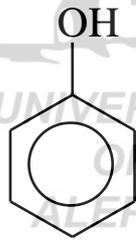
تتواجد المركبات الفينولية بكثرة في النباتات، وهي المسؤولة عن الخصائص المضاد للأكسدة في النبات ولها أهمية كبيرة لاستخدامها في صناعة البوليميرات والأصبغة والأدوية مثل الأسبيرين، وتستعمل كمحاليل مطهرة مثل مركب هيكسيل ريزوسينول الذي يستخدم كمادة مطهرة للجراثيم في الفم.



N- هكسيل ريزوسينول

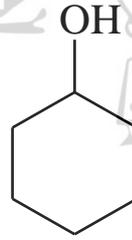
7-2-2- الخصائص الفيزيائية للفينولات:

- 1- الفينول مركب صلب كاو ومخرش للجلد.
- 2- له رائحة مميزة.
- 3- قليل الذوبان في الماء وتزداد الذوبانية بازياد درجة الحرارة وبازدياد مجموعات الهيدروكسيل.
- 4- درجة غليان الفينولات مرتفعة بسبب قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها، وهي أعلى درجة من درجة غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي بسبب طنين حلقة البنزين والذي يقوم بسحب الكثافة الالكترونية من الرابطة O-H وبالتالي يزيد الاستقطاب وتتشكل روابط هيدروجينية قوية أقوى من مثيلاتها في الكحولات.



فينول

182 C°

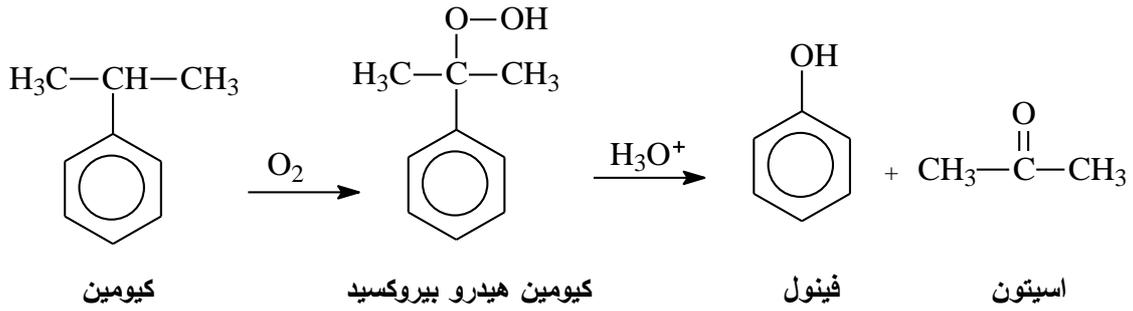


سيكلوهكسانول

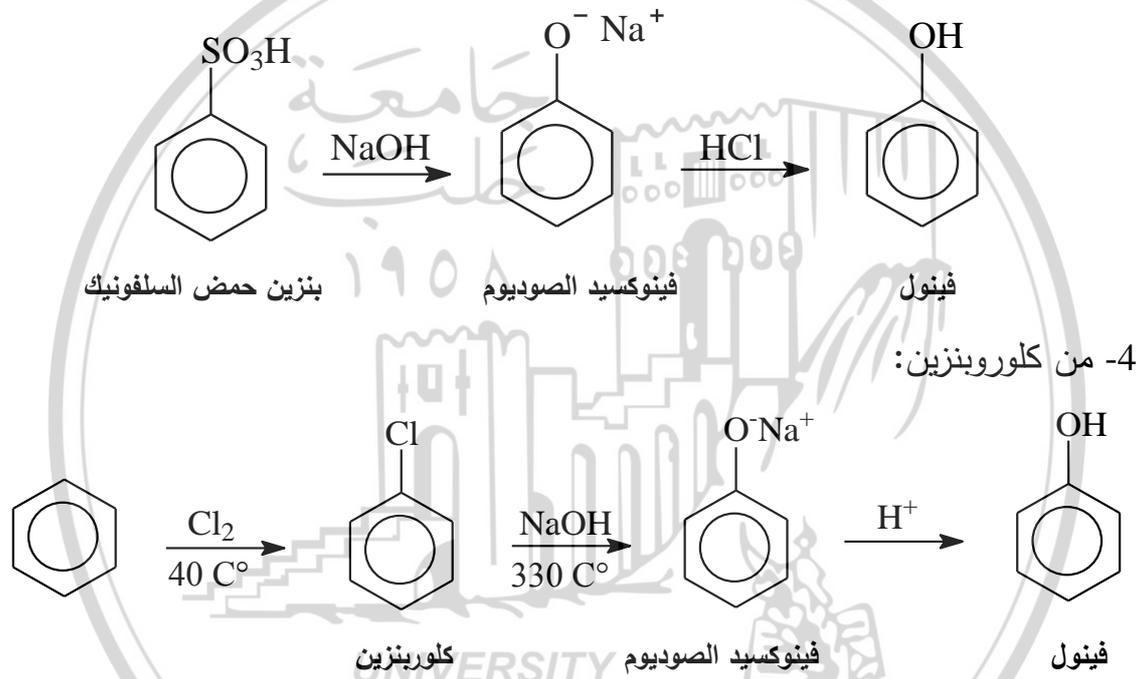
161 C°

7-2-3- تحضير الفينولات:

- 1- من التقطير الجزيئي لقطران الفحم.
- 2- من الكيومين: يحضر الفينول من الكيومين حيث يمرر عليه الهواء.



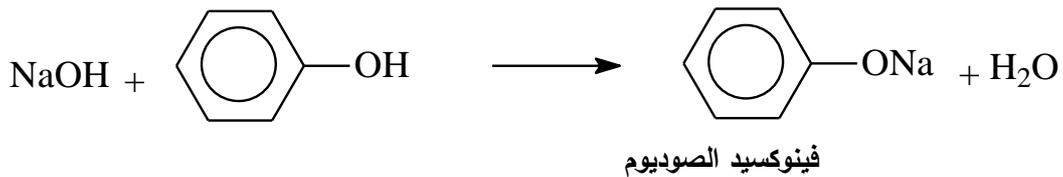
3- من صهر هيدروكسيد الصوديوم مع حمض السلفونيك ومعالجة الفينوكسيد الناتج بحمض كلور الماء.



4-2-7- الخصائص الكيميائية للفينولات:

1- حموضة الفينولات:

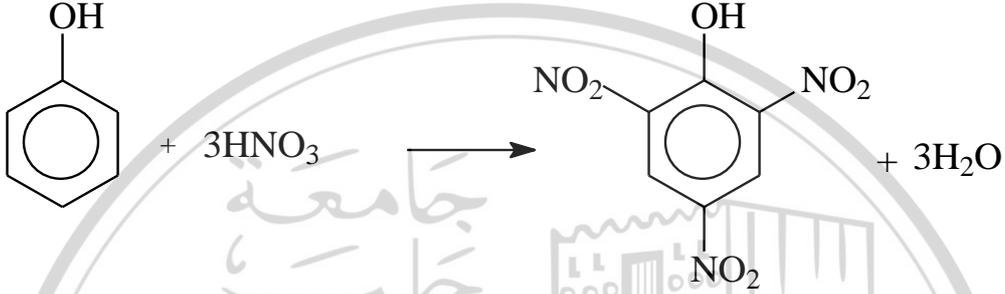
تعد الفينولات ضعيفة الحموضة ولكنها أكثر حمضية من الكحولات حيث إن الكحولات لا تتفاعل مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم بينما تتفاعل الفينولات بسهولة وتشكل ملح الفينوكسيد.



ويعزى الاختلاف في الحموضة بين الكحولات والفينولات إلى الثبات الكبير الذي تتمتع به شاردة الفينوكسيد بسبب طنين الحلقة العطرية.

2- نترجة الفينول:

يتفاعل الفينول مع مزيج H_2SO_4 و HNO_3 ليعطي حمض البيكريك (2.4.6- ثلاثي نتروفينول) وهو يستخدم لعلاج الحروق.

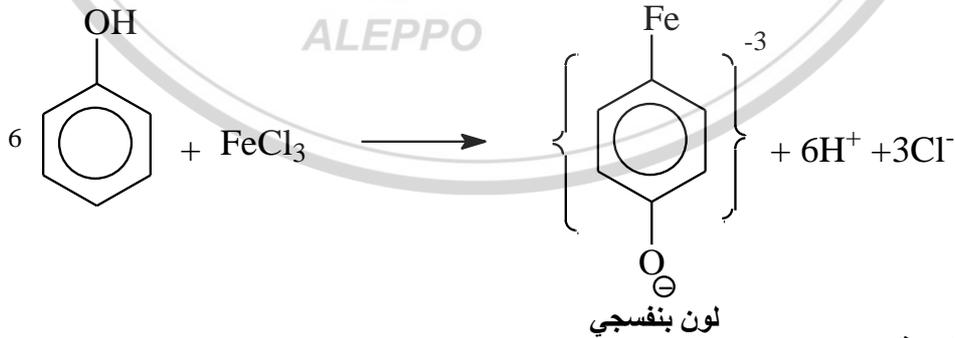


3- مع الفورم الدهيد:

يشكل الفينول مع الفورم الدهيد بوليمر البيكالييت الذي يتحمل درجة حرارة عالية ولذلك يستخدم في صناعة طفايات السجائر كما أنه عازل للكهرباء ولذلك يستعمل في صناعة الأدوات الكهربائية.

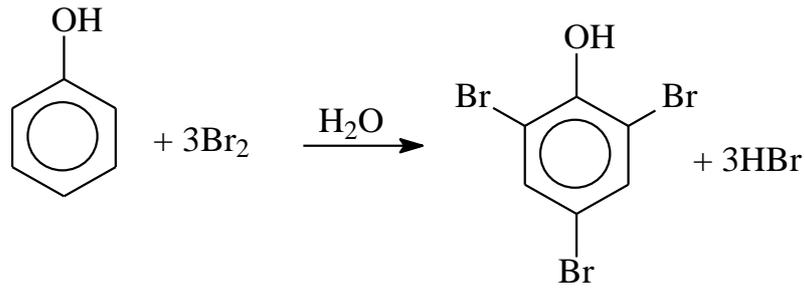
4- التفاعل مع كلوريد الحديد:

يستخدم هذا التفاعل للكشف عن الفينولات لأن الفينولات تعطي ألوان مميزة مع كلوريد الحديد.



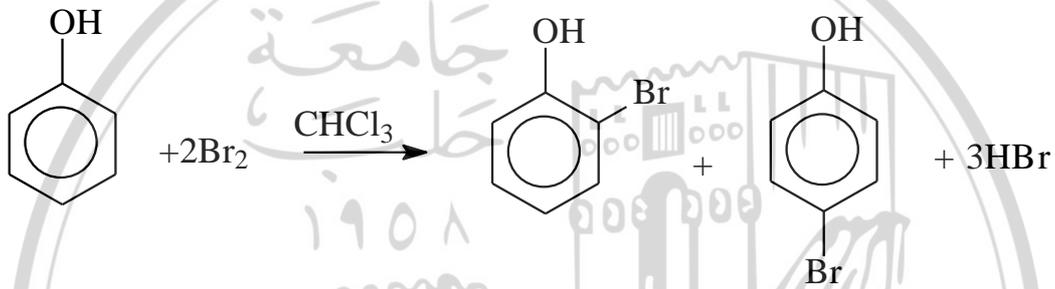
5- الهلجنة:

يتفاعل الفينول مع البروم ويعطي نواتج تختلف باختلاف شروط التفاعل. فعند تفاعل الفينول مع البروم في وسط مائي ينتج فينول ثلاثي الاستبدال.



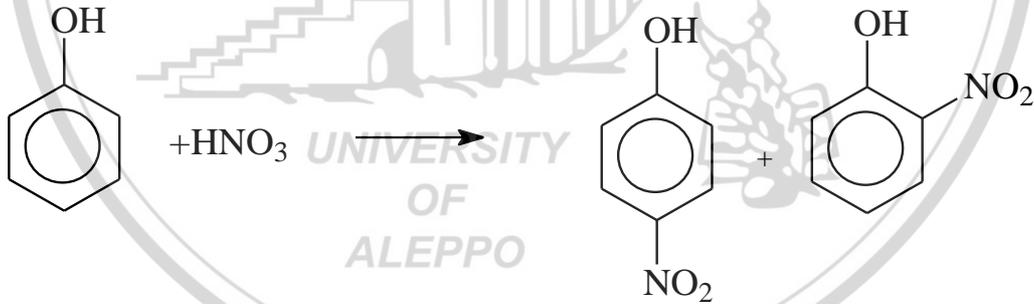
6,4,2- ثلاثي بروموفينول

أما عند اجراء التفاعل في مذيب غير قطبي مثل الكلوروفورم فيتشكل مزيج من اورثو وبارا برومو فينول.

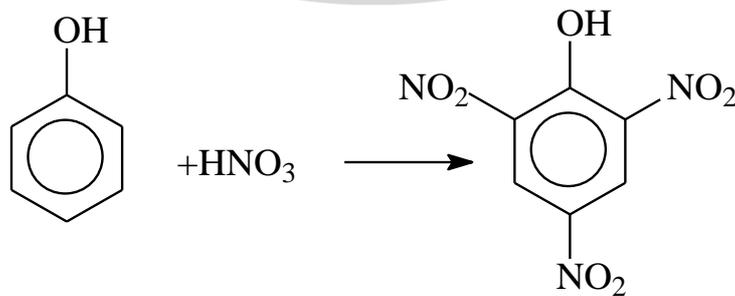


6- النتجة:

يتفاعل الفينول مع حمض الآزوت الممدد ويتشكل مزيج من اورثو وبارا نيتروفينول.



أما عندما يتفاعل مع حمض الآزوت المركز فيتشكل حمض البكريك.



ثالثاً- الايترات

3-7- الايترات:

هي مركبات تملك الصيغة العامة R-O-R.

1-3-7- الخصائص الفيزيائية للايترات:

- 1- تمتاز بالقطبية ومع ذلك فإن درجات غليانها أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة في الوزن الجزيئي وذلك لعدم وجود روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.
- 2- لها درجات غليان منخفضة وهي أعلى من الألكانات المقابلة لها في الوزن الجزيئي بسبب قطبية جزيئاتها.



-23.7 C°

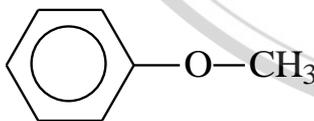


- 42.1 C°

- 3- تقل درجة الغليان كلما زاد طول السلسلة بسبب انخفاض القطبية.
- 4- تذوب بشكل ضعيف في الماء بسبب ضعف الروابط الهيدروجينية التي تشكلها مع الماء وذلك بسبب إعاقة الزمر الألكيلية لتشكل الروابط الهيدروجينية.
- 5- تستخدم كمذيبات وكمخدر.

2-3-7- تسمية الايترات:

تسمى الايترات البسيطة عن طريق تسمية مجموعتي الألكيل المتصلتين بذرة الأوكسجين متبوعة بكلمة ايتر.



متيل فينيل ايتر

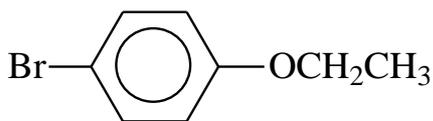


ثنائي ايتيل ايتر

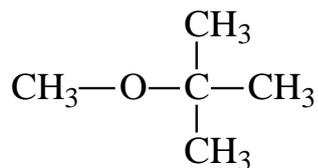


ايتيل متيل ايتر

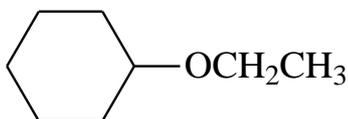
أما في حال كون المركب معقد فتتم التسمية كمشتق ألكوكسي ألكان حيث يسمى الجذر RO بجذر ألكوكسي.



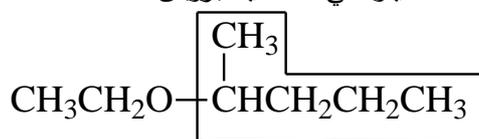
بارا برومو فينوكسي ايتان



2-ميتوكسي-2-متيل بروبان



ايتوكسي سيكلو هكسان



2- ايتوكسي بنتان

هناك تسمية خاصة للايترات الحلقية

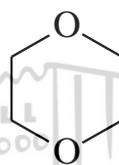


اوكسيدان

(أوكسيد الايتلين)



تتراهيدروفوران



1،4- ديوكسان

3-3-7- تحضير الايترات:

1- نزع الماء من الكحولات:

تحضر الايترات بنزع الماء من جزيئي كحول بواسطة عامل نزع للماء مثل حمض الكبريت المركز.

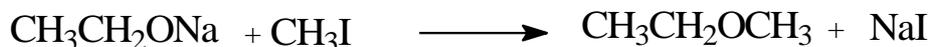
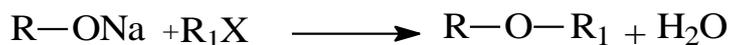


وتعد هذه الطريقة من طرق تحضير الايترات المتماثلة.



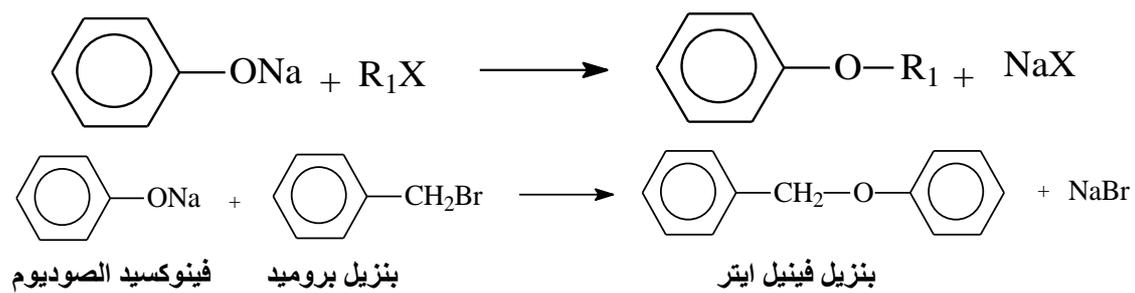
2- اصطناع وليامسون:

تعد هذه الطريقة من أهم الطرق لتحضير الايترات المختلفة وذلك بتفاعل هاليدات الألكيل الأولية مع ألكوكسيد الصوديوم أو فينوكسيد الصوديوم.



ايتوكسيد الصوديوم يوديد متيل

ميتيل ايتيل ايتير



الفصل الثامن

الألدهيدات والكيونات

هي مركبات عضوية تحوي مجموعة الكربونيل والتي هي عبارة عن ذرة أوكسجين مرتبطة مع الكربون برابطة مضاعفة $\text{C}=\text{O}$.

يمكن لمجموعة الكربونيل أن تكون مرتبطة بذرة هيدروجين من طرف، وذرة هيدروجين أو زمرة ألكيل أو زمرة أريل من الطرف الآخر، وتسمى عندها بالألدهيدات ولها الصيغة العامة:



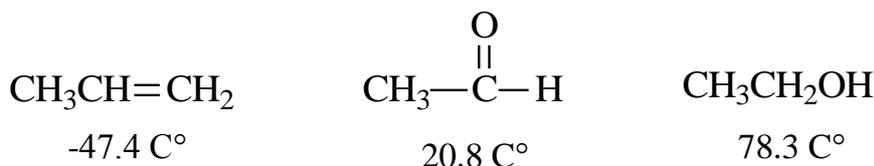
حيث R: جذر ألكيلي أو ذرة هيدروجين أو حلقة عطرية
أما إذا ارتبطت مجموعة الكربونيل بزمرة ألكيل أو زمرة أريل أو زمرة ألكيل وزمرة أريل فتسمى عندها كيونات ولها الصيغة العامة:



حيث R: جذر ألكيلي أو حلقة عطرية.

1-8- الخصائص الفيزيائية للألدهيدات والكيونات:

1- تتميز الألدهيدات والكيونات بأنها قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل المستقطبة $\text{C}=\text{O}$ لها أعلى مثيلاتها في الهيدروكربونات ولكنها أقل من مثيلاتها في الكحولات.



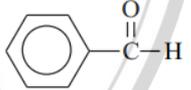
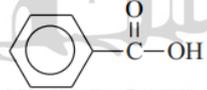
1- تذوب في الماء بسبب قطبية جزيئاتها، وبسبب قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء.

2-8 - التسمية:

1-2-8 - التسمية الشائعة:

1-1-2-8 - الألدهيدات:

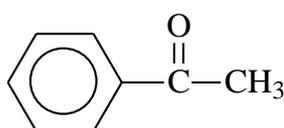
تشتق الأسماء الشائعة من اسم الحمض الكربوكسيلي الناتج من تأكسدها وذلك بحذف المقطع ic acid واستبداله بكلمة aldehyde. ويبين الجدول التالي الأسماء الشائعة لأهم الألدهيدات.

صيغة الألدهيد	الاسم النظامي	صيغة الحمض الكربوكسيلي الموافق	الاسم الشائع للحمض	الاسم الشائع للألدهيد
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Methanal	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Formic acid	formaldehyde
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Ethanal	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Acetic acid	Acetaldehyde
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Propanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Propionic acid	Propionaldehyde
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Butanal	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Butyric acid	Butyraldehyde
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Pentanal	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Valeric acid	Valeraldehyde
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Hexanal	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Caproic acid	Caproaldehyde
	Benzaldehyde		Benzoic acid	Benzaldehyde

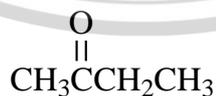
2-1-2-8 - الكيتونات:

تتم تسمية المجموعتين المرتبطتين بالمجموعة الكربونيلية متبوعة بكلمة كيتون.

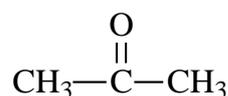
أمثلة:



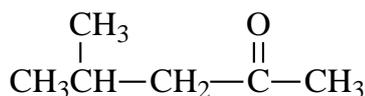
متيل فنييل كيتون



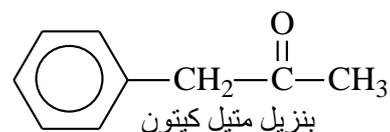
إيثيل متيل كيتون



ثنائي متيل كيتون



إيزو بوتيل متيل كيتون

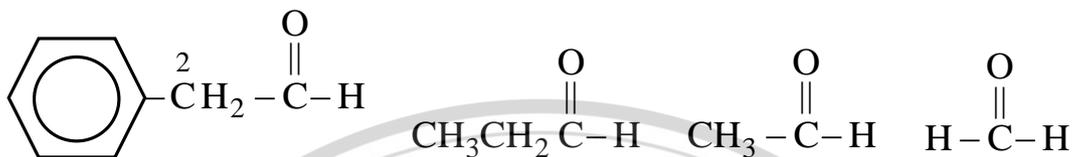


بنزيل متيل كيتون

2-2-8- التسمية النظامية:

1-2-2-8- الألدهيدات:

1- يتم اختيار أطول سلسلة حاوية على مجموعة ألدهيد وتسمى باسم الألكان الموافق مع حذف النهاية (e) واستبدالها بالنهاية (al)، ويتم الترقيم اعتباراً من الزمرة الألدهيدية.

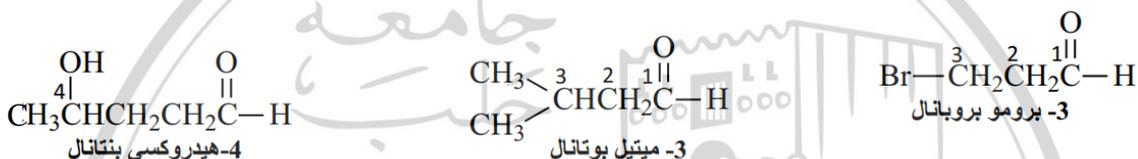


2- فينيل إيتانال

بروبانال

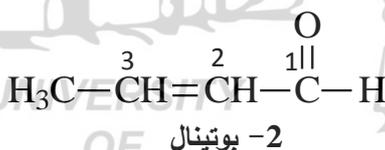
إيتانال

ميثانال

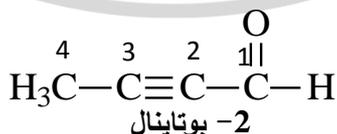


1,6-هكسان ديال

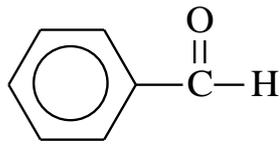
2- في حال احتواء السلسلة على رابطة ثنائية فيتم ذكر اسم الألكين ويستبدل الحرف (e) بالمقطع (al).



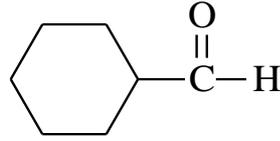
3- في حال احتواء السلسلة على رابطة ثلاثية فيتم ذكر اسم الألكاين ويستبدل الحرف (e) بالمقطع (al).



4- في حال ارتباط زمرة الألدهيد بحلقة فإنها تسمى بتسمية الحلقة متبوعة بكلمة Carb aldehyde كارب ألدهيد.



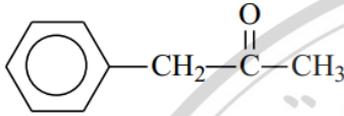
بنزين كارب ألدهيد



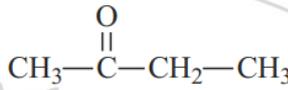
سيكلو هكسان كارب ألدهيد

8-2-2-2 الكيتونات:

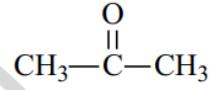
1- يتم اختيار أطول سلسلة تحوي مجموعة الكاربونيل وتسمى باسم الألكان المقابل مع حذف النهاية (e) واستبدالها بالمقطع (one).



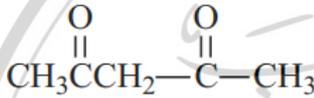
1- فينيل -2- بروبانون



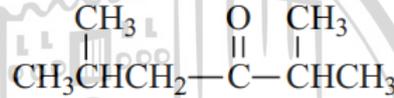
2- بوتانون



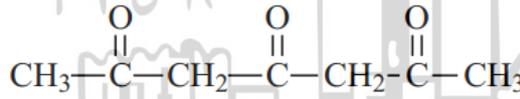
بروبانون



4،2- ثنائي بنتان ديون

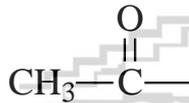


5،2- ثنائي متيل -3- هكسانون



6،4،2- هبتان تريون

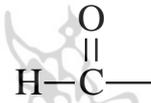
2- تسمى بعض مجموعات الكاربونيل كمستبدلات كما يلي:



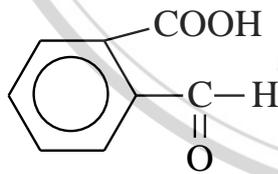
مجموعة الاستيل



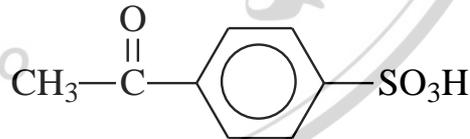
مجموعة الاسيل



مجموعة الفورميل

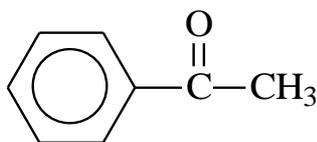


اورثو فورميل حمض البنزويك

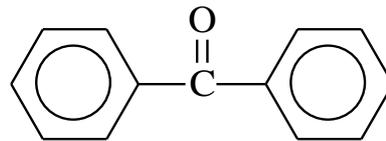


بارا - اسيتيل بنزين سلفونيك اسيد

3- يظهر لفظ (Phenon) في آخر أسماء بعض الكيتونات التي تحوي مجموعة الفينيل مثل:



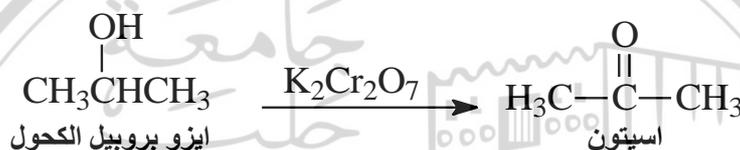
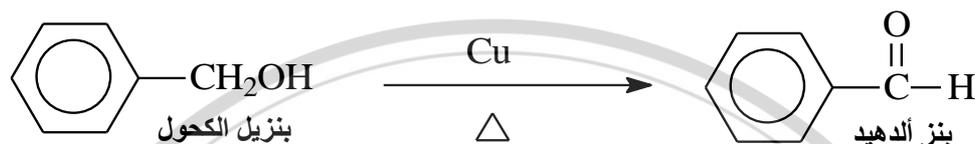
اسيتوفنون



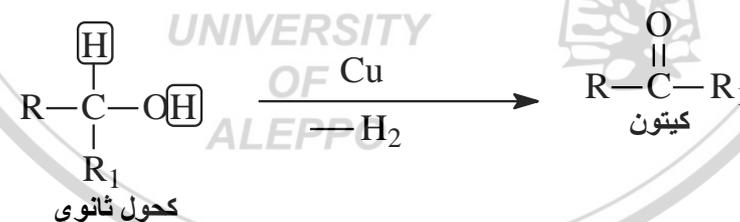
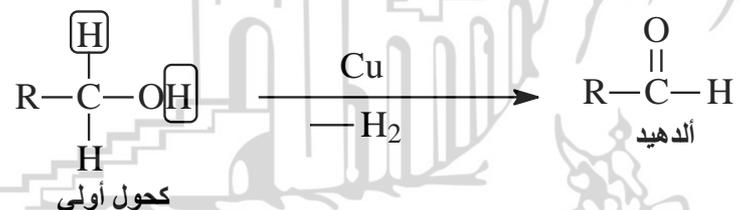
بنزوفنون

3-8- طرق تحضير الالدهيدات والكي-tonات:

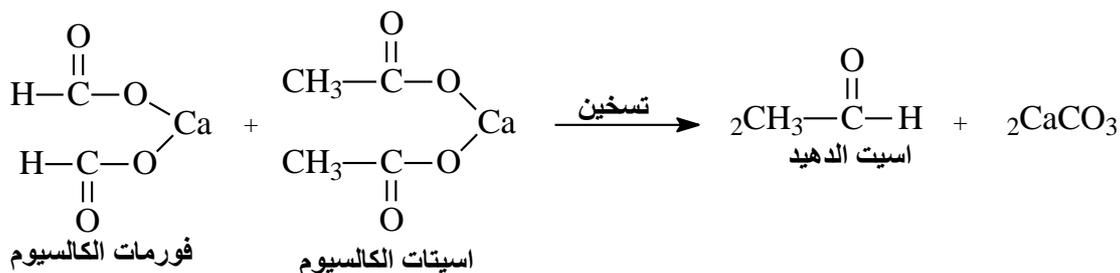
1- أكسدة الكحولات: تتأكسد الكحولات الأولية لتعطي الألدهيدات بينما تتأكسد الكحولات الثانوية لتعطي الكي-tonات. وتتم عملية الأكسدة إما باستخدام عوامل مؤكسدة معتدلة مثل ثلاثي أوكسيد الكروم، أو باستخدام النحاس عند درجات حرارة عالية $200 - 300\text{ C}^\circ$ أو باستخدام عوامل مؤكسدة قوية مثل ثنائي كرومات البوتاسيوم.



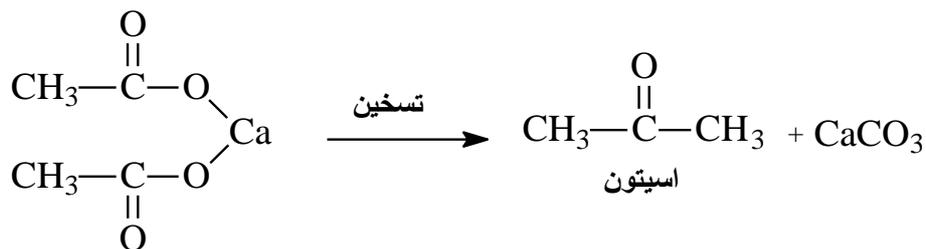
2- نزع الهيدروجين من الكحولات: يتم امرار بخار الكحول على معدن النحاس المسخن فيفقد الكحول الهيدروجين ويتحول إلى ألدهيد في حالة الكحول الأولي وإلى كي-ton في حالة الكحول الثانوي.



3- من تسخين أملاح الكالسيوم للحموض الكربوكسيلية: عند تسخين ملح الكالسيوم لحمض الفورميك مع ملح الكالسيوم لحمض آخر ينتج ألدهيد.

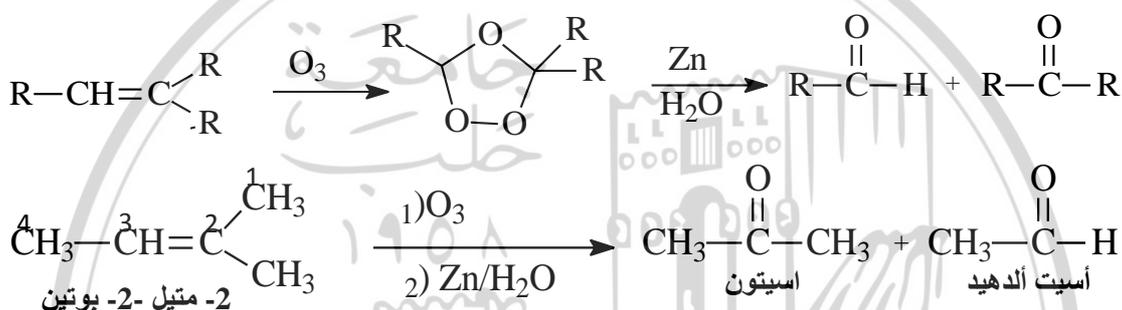


وعند تسخين ملح الكالسيوم للحمض الكربوكسيلي ينتج كيتون.



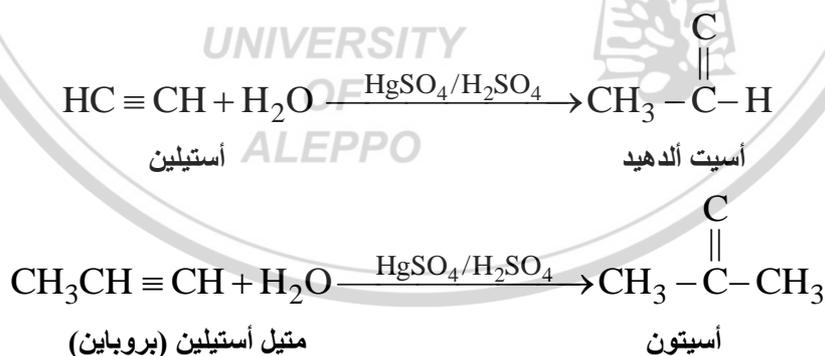
4- التحلل الاوزوني للألكينات:

عند التحلل الاوزوني للألكينات ينتج ألدهيد وكيتون وحسب الألكيل المستخدم.



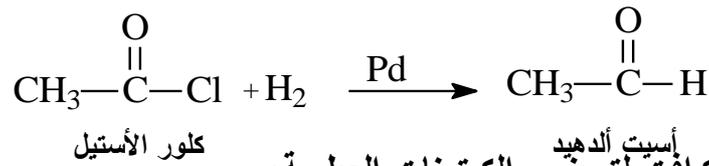
5- إضافة الماء للألكينات:

تتم إضافة الماء إلى الأستيلينات بوجود حمض الكبريت الممدد وعوامل مساعدة مثل كبريتات الزئبق حيث يعطي الأستيلين مركب أسيت ألدهيد أما باقي الأستيلينات فتعطي كيتونات.



6- من ارجاع كلوريدات الحمض (تفاعل روزنموند):

يتم ارجاع كلوريدات الحمض بواسطة الهيدروجين بوجود وسيط من البلاديوم لتعطي ألدهيدات.



7- أسيلة فريدل كرافت لتحضير الكيتونات العطرية:

وهي من أفضل الطرق المستخدمة لتحضير الكيتونات العطرية.

يتفاعل البنزين مع كلوريد الاستيل بوجود كلوريد الألمنيوم اللامائي لإعطاء مركب

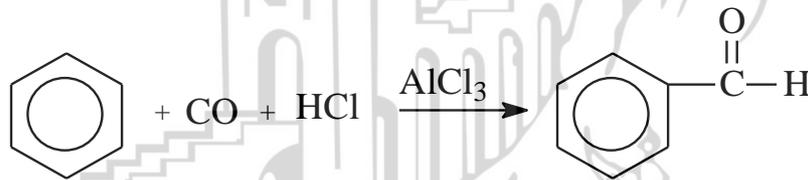
متيل فينيل كيتون (اسيتوفنون).



8- اصطناع البنز أدهيد بتفاعل غاترمان - كوخ Gatterman - Koch:

يمكن تحضير بنز الأدهيد من تفاعل أحادي أوكسيد الكربون مع البنزن وبوجود

حمض كلور الماء.



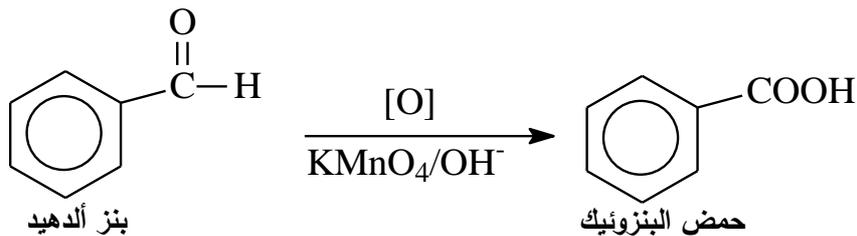
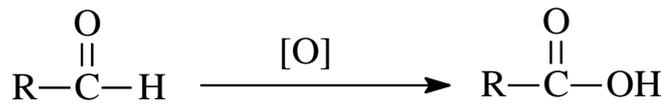
4-8- الخصائص الكيميائية للألدهيدات والكيتونات: تتشابه تفاعلات الألدهيدات

والكيتونات إلى حد كبير بسبب وجود مجموعة الكربونيل فيها.

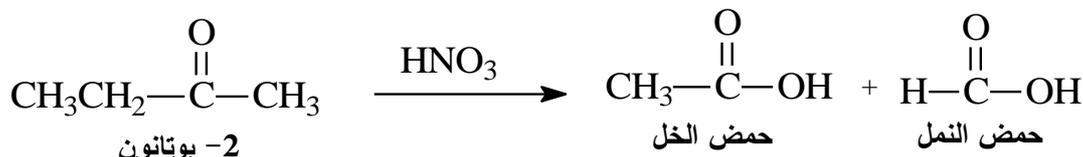
1-4-8- تفاعلات الأكسدة: ان وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكربونيل يسهل

أكسدة الألدهيدات حيث تعطي الحموض الكربوكسيلية، بينما تصعب أكسدة الكيتونات

لعدم وجود هذا الهيدروجين.



يمكن أن تتأكسد الكيتونات بواسطة عوامل مؤكسدة قوية مثل برمنغنات البوتاسيوم أو حمض الآزوت المركز لتعطي أحماض كربوكسيلية تحتوي على ذرات كربون ذات عدد أقل من عدد ذرات الكربون في الكيتون.



1-1-4-8 - كاشف تولين:

يتكون هذا الكاشف من نترات الفضة النشارية $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$ ، حيث يؤكسد زمرة الألدheid فتتحول إلى الزمرة الكربوكسيلية، وترجع شوارد الفضة الأحادية Ag^+ إلى معدن الفضة الذي يترسب على جدران أنبوب الاختبار فتتشكل مرآة فضية.



لا تعطي الكيتونات نتيجة إيجابية مع هذا الاختبار لأنها لا تتأكسد وبالتالي يستخدم هذا الاختبار للتمييز بين الألدheids والكيتونات.

2-1-4-8 - كاشف فهلغ:

يتكون هذا الكاشف من مزيج متساوي الحجم من:

- محلول فهلغ I: كبريتات النحاس
- محلول فهلغ II: محلول طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم ومحلول هيدروكسيد الصوديوم.

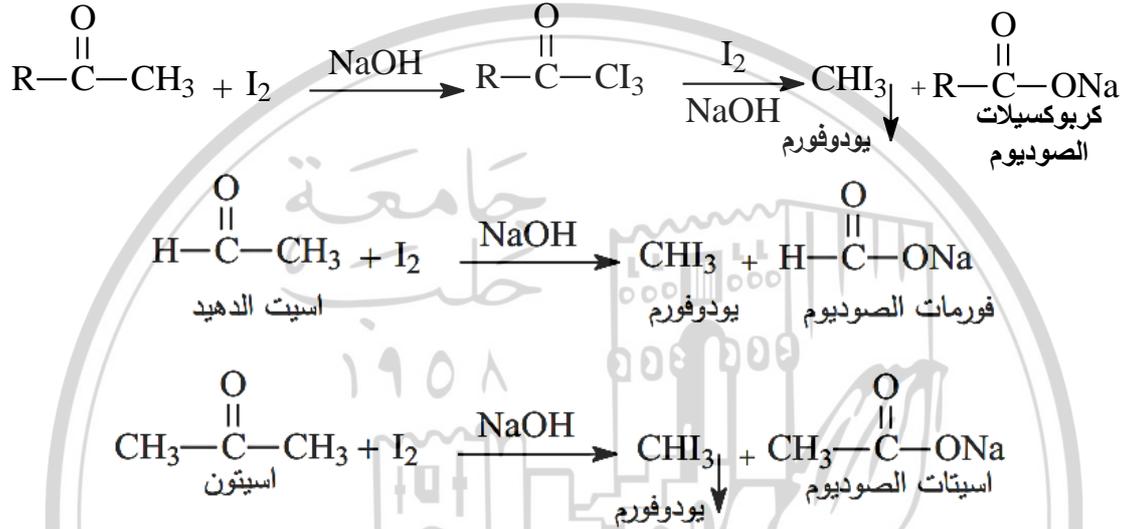
عند مزج المحلولين يتشكل معقد يحوي شاردة النحاس ذات اللون الأزرق Cu^{+2} . يؤكسد هذا الكاشف الزمرة الألدheidية إلى الزمرة الكربوكسيلية، بينما ترجع شوارد النحاس Cu^{+2} إلى شوارد النحاسي Cu^+ ويختفي اللون الأزرق ويتشكل راسب أحمر أجري من أكسيد النحاسي Cu_2O .



ولا تعطي الكيتونات نتيجة إيجابية مع هذا الكاشف وبالتالي يمكن استخدام هذا الاختبار للتمييز بين الأدهيدات والكيتونات.

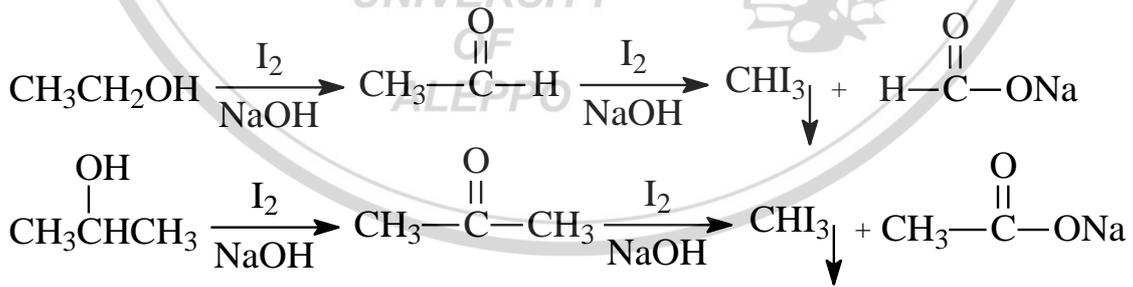
3-1-4-8- تفاعل اليودوفورم:

عند معالجة مركبات متيل كيتون $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ مع اليود في وسط قلوي يتشكل راسب أصفر من اليودوفورم بالإضافة الى شاردة الكربوكسييلات.



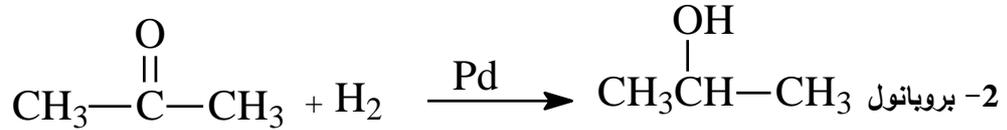
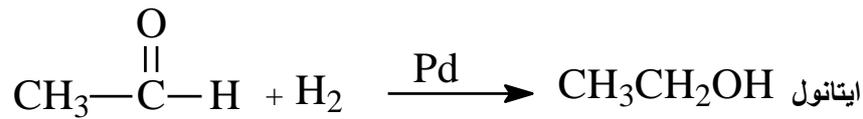
باعتبار اليود مادة مؤكسدة وبالتالي فإن أي مركب يمكن أن يتأكسد إلى مركب متيل كيتون بإمكانه أن يعطي راسب اليودوفورم.

مثال:

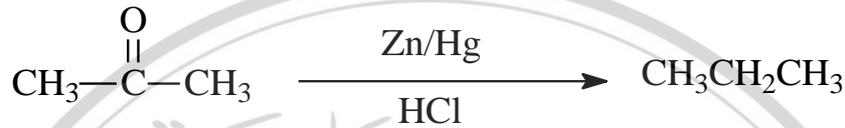


2-4-8- تفاعلات الارجاع:

أ- يتم إرجاع مجموعة الكربونيل في كل الأدهيدات والكيتونات إلى الكحولات الموافقة باستخدام الهيدروجين بوجود وسيط من البلاتين أو لابلاديوم أو النيكل.

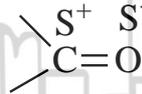


ب- يتم إرجاع الألدهيدات والكتيونات إلى الألكانات وفق تفاعل كليمنسن.

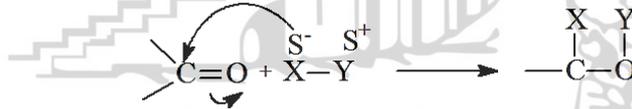


3-4-8- تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية:

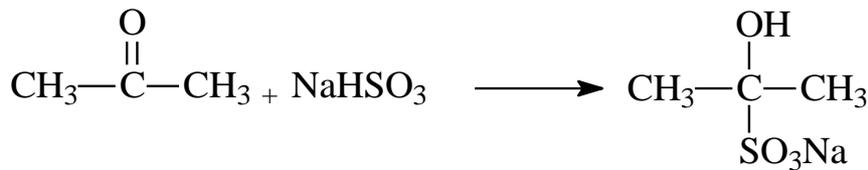
تتميز مجموعة الكربونيل بأنها مستقطبة حيث تتشكل شحنة جزئية موجبة على الكربون، وشحنة جزئية سالبة على الأوكسجين:



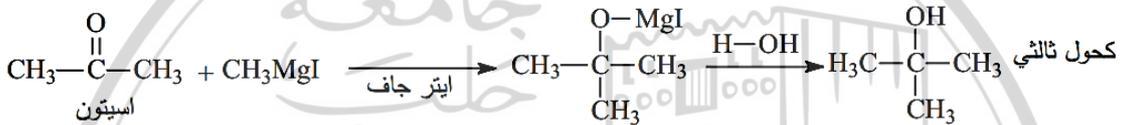
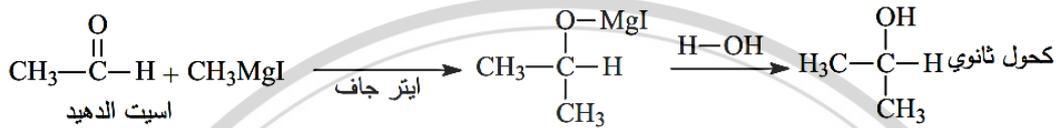
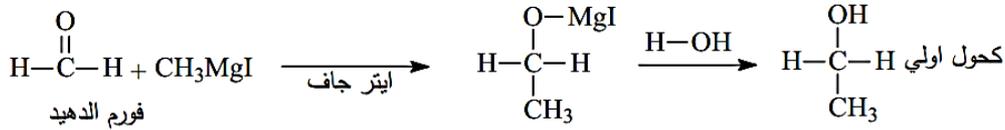
وبالتالي يقوم النيكلوفيل (الجزء الغني بالالكترونات) بمهاجمة ذرة الكربون وتحدث إضافة نيكلوفيلية.



1- إضافة كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية: تتفاعل مركبات متيل كيتون $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ مع محلول كبريت الصوديوم الهيدروجيني NaHSO_3 لتتكون املاح صلبة متبلورة، وتستخدم هذه الطريقة لتنقية الألدهيدات والكتيونات من الشوائب، حيث عند إضافة الحمض يتشكل المركب الكربونيلي مرة أخرى.



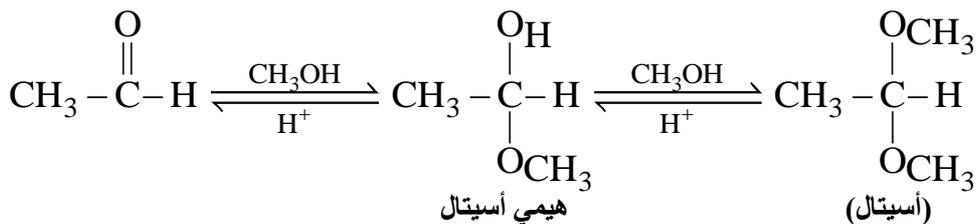
2- إضافة كواشف غرينيارد: تتفاعل كواشف غرينيارد مع المجموعة الكربونيلية ويتشكل معقد يتحلل بواسطة الماء وبوجود حمض ليعطي كحولات أولية أو ثانوية أو ثالثية حسب المركب الكربونيلي المتفاعل.



3- إضافة سيانيد الهيدروجين: يتفاعل سيانيد الهيدروجين مع مركبات الكربونيل لإعطاء مركبات سيانوهدرين (وهي عبارة عن مركبات تحوي زمرة سيانو وزمرة هيدروكسيل على نفس ذرة الكربون).



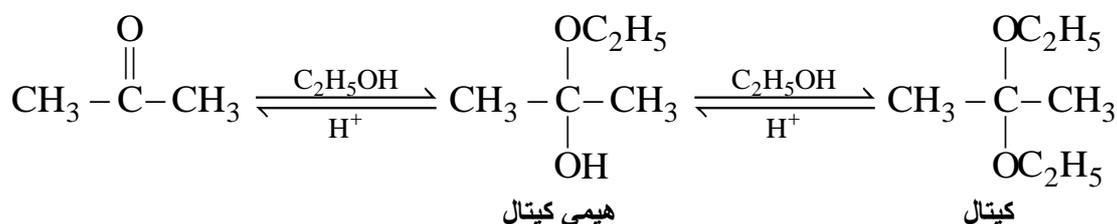
4- إضافة الكحولات: عند إضافة الكحولات للألدهيدات تتشكل مركبات تسمى هيمي أستيتال، وفي حال وجود زيادة من الكحول يتحول مركب هيمي أستيتال الى أستيتال.



1- ميتوكسي إيتان

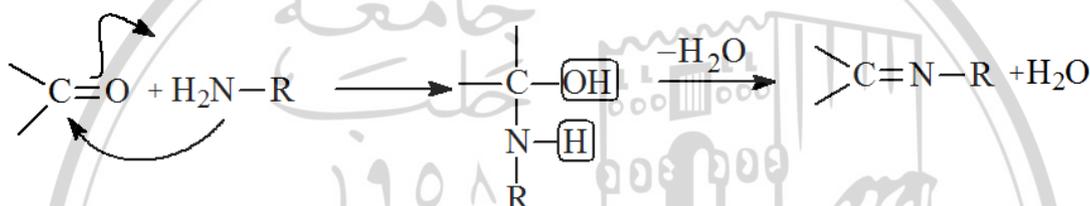
1,1- ثنائي ميتوكسي إيتان

وعند إضافة الكحول للكيتون تتشكل مركبات تسمى هيمي كيتال، وفي حال وجود زيادة من الكحول يتحول مركب هيمي كيتال إلى كيتال.



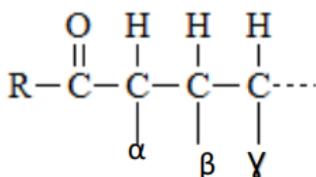
2,2- ثنائي ميتوكسي بروبان 2- ايتوكسي -2- بروبانول

5- إضافة الأمونيا ومشتقاتها: تتفاعل الألديدات والكيتونات مع الأمونيا ومشتقاتها لإعطاء مركبات مختلفة وفق التفاعل التالي:

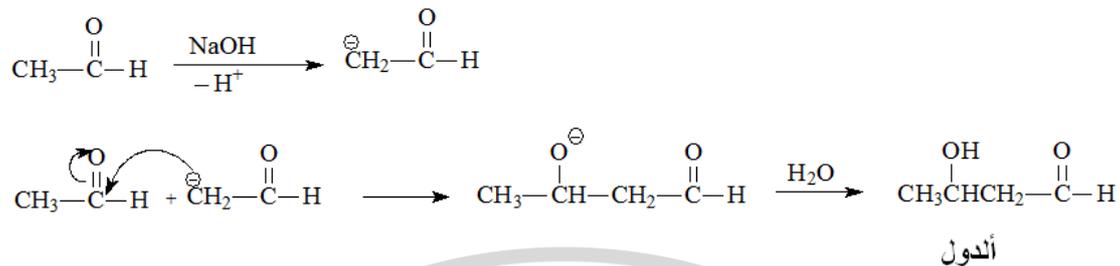


4-4-8- تفاعلات التكاثف الألدولي:

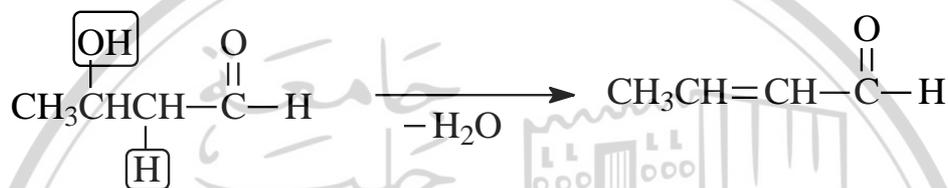
يحدث التكاثف الألدولي بين جزيئي ألدهيد أو جزيئي كيتون تحوي هيدروجين α ، حيث تتميز ذرة الهيدروجين الواقعة على ذرة الكربون α بأن لها صفة حمضية وتنفصل بسهولة.



ويحوي المركب الناتج عن التكاثف مجموعة هيدروكسيلية ومجموعة ألدهيد لذلك يطلق عليه اسم ألدول.



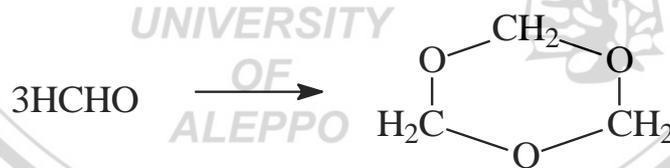
ويمكن أن تتم عملية نزع جزيء ماء من مركب الألدول لإعطاء ألكين.



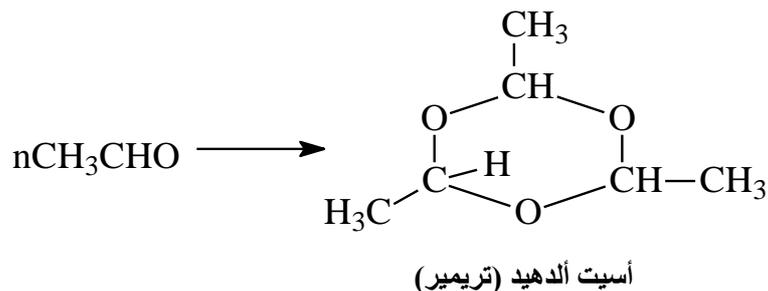
5-4-8- تفاعلات البلمرة: يتبلر الفورم ألدهيد في محلوله المائي (الفورمالين) ليعطي بوليمير صلب يدعى بارافورم ألدهيد



وعندما يسخن في وسط حمضي ينتج تريمر صلب يدعى تري أوكسي ميثالين والذي يستخدم لتعقيم التربة وكمبيد حشري.



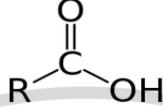
يتكاثف الفورم ألدهيد مع الفينول في وسط قلوي لتكوين مادة لدنة تسمى البكالييت، كما يتبلر الاسيت ألدهيد لإعطاء اسيت ألدهيد تريمر الذي يستخدم كمادة منومة.



الفصل التاسع

الحموض الكربوكسيلية

Acides Carboxyliques



تعد الحموض الكربوكسيلية من المركبات العضوية التي تظهر درجة كبيرة من الأهمية وتظهر درجة معقولة من الحموضة. إن العديد من هذه الحموض يتكون في الطبيعة، أما بصورة حرة أو مرتبطاً مع مركبات عضوية أخرى. الأحماض الكربوكسيلية مرافقة للكحولات في الطعم والرائحة، وفي الزيوت والدهون النباتية والحيوانية.

وتحتوي هذه المركبات على الزمرة الوظيفية الكربوكسيلية (-COOH) أي هي مجموع الزمرتين (-C=O) الكربونيلية و(-OH) الهيدروكسيلية، كما أنها تتدرج تحت تصنيف العالمين (برونستد ولوري) للأحماض، حيث تقوم بمنح البروتون وصيغتها العامة هي R-COOH، حيث تكون هذه الزمرة مرتبطة بذرة هيدروجين (H-COOH) أو بمجموعة الكيلية (R-COOH) أو بمجموعة أربيلية (Ar-COOH).

(1-9): التسمية

آ- التسمية الشائعة إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها كونها معروفة من قديم الزمان، فكانت تسمى بأسماء تشير إلى مصدرها، أكثر مما تشير إلى تركيبها الكيميائي "البنائي" لها أسماء شائعة بعضها يسمى بالحموض الدهنية، لأنه يمكن الحصول عليها بسهولة من الدهون الطبيعية، وكثير منها يملك أسماء شائعة مشتقة من اللغة اللاتينية والتي تشير إلى المصدر الطبيعي لهذه الأحماض. مثلاً حمض النمل مشتق من كلمة لاتينية (نملة = Formica) لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض الخل من اللاتينية (خل = Acetum) وحمض البوتانويك الناتج عن تفسخ الزبدة (زبدة = butyrum) وحمض Valeric acid

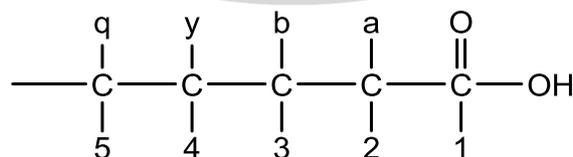
(Valere تعني زهرة الناردين) وفي حمض Caproic acid كلمة Caper تعني الماعز ولا تزال هذه الأسماء الشائعة مستعملة حتى يومنا الحاضر .

جدول رقم (1) يبين الاسم الشائع والتسمية العلمية لعدد من الأحماض العضوية

الصيغة	الاسم حسب I.U.P.A.C	الاسم الشائع	N
HCOOH	حمض الميتانويك	حمض النمل	0
CH ₃ COOH	حمض الايتانويك	حمض الخل	1
CH ₃ CH ₂ COOH	حمض البروبانويك	حمض البروبيونيك	2
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	حمض البوتانويك	حمض الزبدة (البيوتريك)	3
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	حمض البنتانويك	حمض الفاليريك (زهرة الناردين)	4
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	حمض الهكسانويك	حمض الكابرونيك (الماعز)	6
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	حمض الدودكانويك	حمض الغار (اللوريك)	11
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	حمض الهكزادكانويك	حمض النخيل (البالميتيك)	15
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	حمض الاوكتادكانويك	حمض الشحم (الستياريك)	17

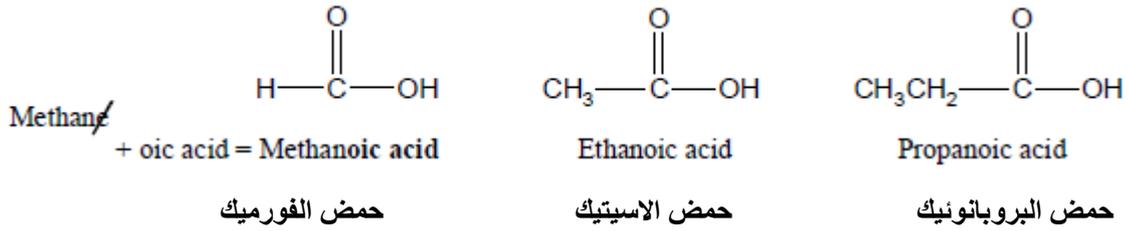
ب- التسمية النظامية للأحماض الكربوكسيلية (IUPAC)

يشترك اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف (e) من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع (oic) ثم تتبع بكلمة (acid) عند وجود ذرات أو مجموعات تفرع على السلسلة الكربونية فيشار إليها وإلى مواقعها باستخدام الأرقام ابتداءً بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل أو باستخدام الحروف اليونانية (ألفا وبيتا وجاما) α , β , γ في تحديد مواقع المستبدلات ابتداءً من ذرة كربون رقم 2 أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل كما يلي:



* تستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل تؤخذ أطول سلسلة كربونية تحوي المجموعة الكربوكسيلية،

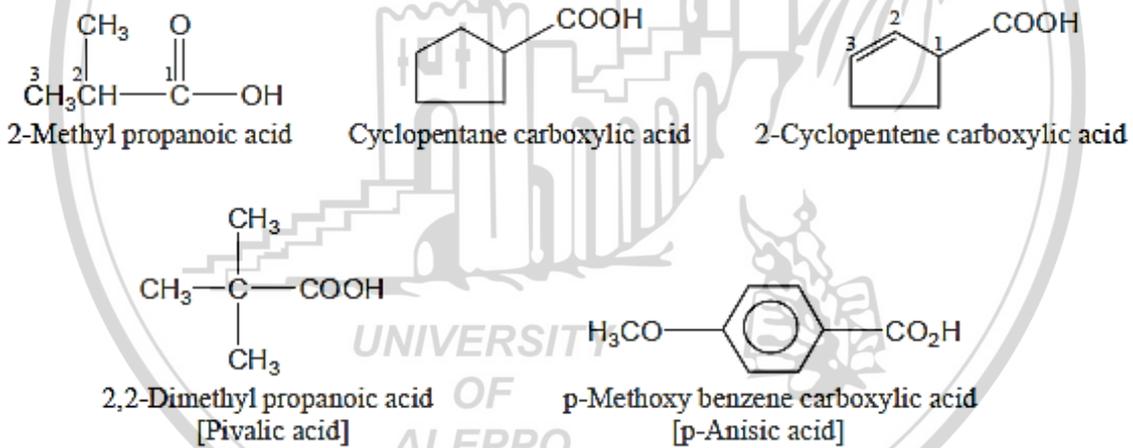
وتعتبر السلسلة الأم. تسمى باسم الفحم الهيدروجيني الموافق مسبقاً بكلمة حمض في معظم الأحيان، ومتبوعاً باللاحقة أوثيك Oique.



• يمكن في بعض الحالات اعتبار المجموعة الكربوكسيلية متبادلة فنشير إليها حينئذ بكلمة كربوكسي Carboxy.

COOH
|
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ كربوكسي-2 البوتان

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



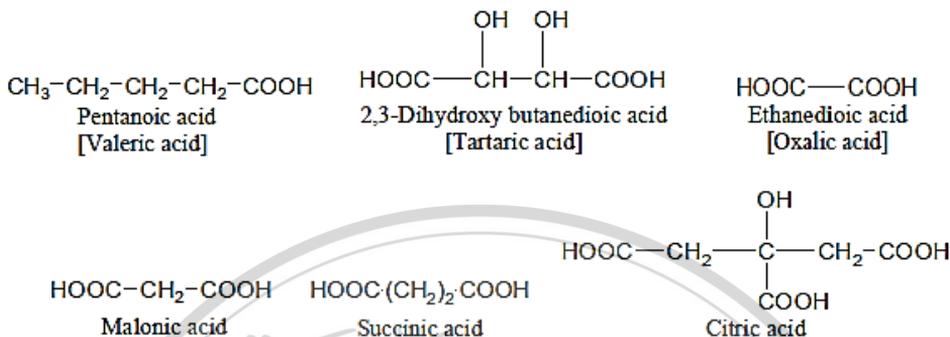
(2-9) تصنيف الأحماض الكربوكسيلية Classification

تصنف الاحماض الكربوكسيلية على عدة أسس وهي:

أولاً: تصنيف يعتمد على عدد مجموعات الكربوكسيل الموجودة في جزيئاتها إلى:

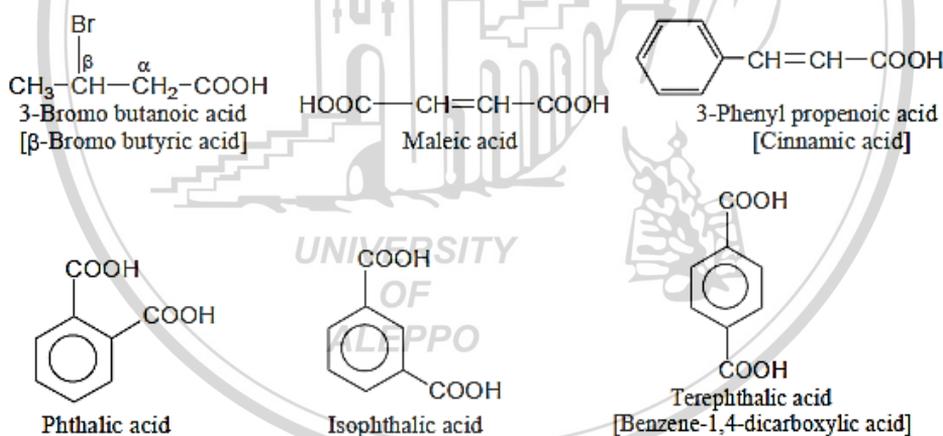
- 1- أحماض أحادية الكربوكسيل Monocarboxylic acid: وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية.
- 2- أحماض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acid: وهي التي تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية.

3- أحماض ثلاثية الكربوكسيل Tricarboxylic acid: وهي التي تحتوي على ثلاث مجموعات كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية.



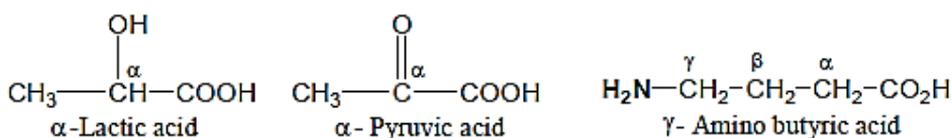
ثانياً: تصنيف يعتمد على نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل.

- 1- أحماض كربوكسيلية أليفاتية (مشبعة وغير مشبعة)
 - 2- أحماض كربوكسيلية أروماتية $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ حمض البنزويك
- أمثلة:



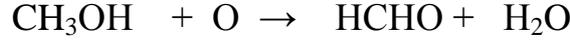
ثالثاً: حسب نوع المجموعات الوظيفية الموجودة في جزيئاتها

- 1- أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين.
- 2- أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون.



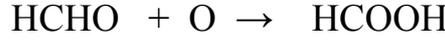
(9-3): تحضير الحموض الكربوكسيلية بإحدى الطرق التالية:

1- تحضر من أكسدة الكحولات البسيطة إلى الدهيدات أولاً ثم إلى الحموض المقابلة.



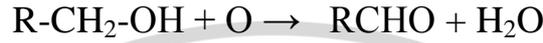
كحول ميثيلي

فورم الدهيد



فورم الدهيد

حمض الفورميك

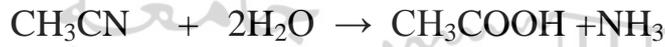


وبشكل عام:



ثم:

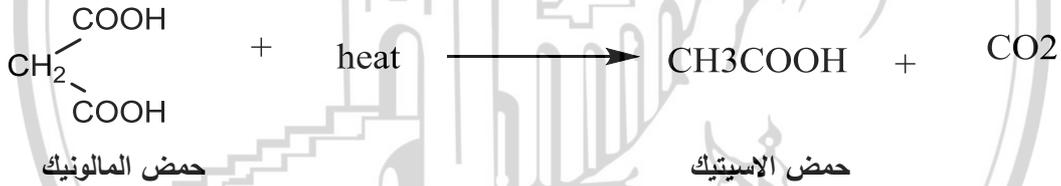
2- إمالة السيانيد أو النتريلات تؤدي إلى الحمض المقابل.



ميثيل سيانيد

حمض الاسيتيك

3- تسخين الحموض الكربوكسيلية الثنائية الوظيفة والتي تكون فيها الوظيفتان مرتبطتين بذرة كربون واحدة فإنها تتحول إلى حموض كربوكسيلية أحادية الوظيفة. حمض المالونيك بالتسخين يتحول إلى حمض الاسيتيك.



4- كربنة عناصر غرينارد: المقصود تفاعل غرينارد مع CO_2 لتكوين أملاح تتقلب إلى احماض كربوكسيلية في وسط حمضي (HCl).



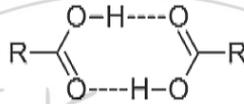
بهذه الطريقة يمكن زيادة طول سلسلة الكربون، حيث إن الحمض الناتج يحوي على (n+1) ذرة كربون في حين هاليد الالكيل الذي منه تم تحضير عناصر غرينارد يحتوي على (n) ذرة كربون.

* عادة تستعمل طريقة أكسدة الكحولات لتحضير الحموض الكربوكسيلية، لكن تتبع طريقة عناصر غرينارد لتطويل السلسلة الكربونية، لكنها غير مستعملة على نطاق واسع تجارياً.

(4-9): الخواص الفيزيائية:

الأحماض العضوية الكربوكسيلية هي مركبات قطبية وبالتالي بإمكانها تكوين روابط هيدروجينية بين الجزيئات. وهذا ما يبرر ارتفاع نقطة الغليان للحموض الكربوكسيلية وذلك بالمقارنة مع أوزانها الجزيئية.

* في درجات الحرارة المرتفعة، تتواجد الأحماض الكربوكسيلية على شكل مركب مزدوج الصيغة الجزيئية. Dimeric pairs ثنائيات الوحدات في الأحماض الكربوكسيلية .



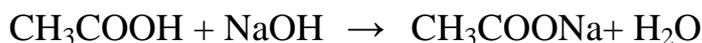
* الاحماض ذات التي تحتوي على (1-5) ذرات كربون قابلة للذوبان في الماء فهي مركبات سائلة رائحتها واخذة وغير مرغوبة. أما الأحماض التي تحتوي من (6-10) ذرات كربون فهي زيتية القوام وتقل قابليتها للذوبان في الماء، كلما كبر الجزيء حتى تصبح عديمة الانحلال في الماء إلا أنها ذوابة في الإيتر. أما الاحماض التي تحتوي على أكثر من 10 ذرات كربون فهي صلبة شمعية القوام. جميع الحموض ذات صفة حمضية. أكثر الأفراد حموضة هي تلك ذات العدد القليل من ذرات الكربون. الحموض الأليفاتية الأولى لها رائحة واخذة والحموض الذي عدد ذرات كربوناتها هو بين (4 و7) رائحتها غير مقبولة شنيعة فرائحة عرق الانسان ناشئة من وجود حمض البيوتريك النظامي وحمض الفاليريك. تستعمل الأحماض الكربوكسيلية كواد كيميائية وكمذيبات قوية وفي تحضير المواد الصيدلانية والأدوية، اللدائن (البلاستيك) والدهانات والخيوط الصناعية. فمثلاً يدخل حمض الفتاليك في صناعة الداكرون وحمض الاديبيك في صناعة النايلون، وحمض الساليسيليك في صناعة الاسبيرين، حمض البنزويك كمادة حافظة للأطعمة.

* إن الحموض الثنائية المجموعة الكربوكسيلية والاحماض الأروماتية عبارة عن مواد صلبة متبلورة.

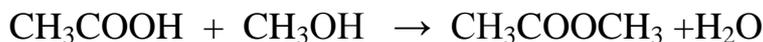
(5-9): الخواص الكيميائية

بسبب وجود الوظيفة الحمضية تستطيع الحموض الكربوكسيلية ان تقوم بتفاعلات كيميائية عديدة تدخل فيها الزمرة كما يلي:

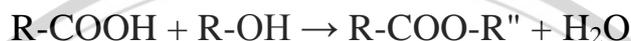
1- تتفاعل مع القلوبات مشكلة أملاحاً لهذه الحموض.



2- تتفاعل مع الكحول لتشكل الاسترات العضوية.

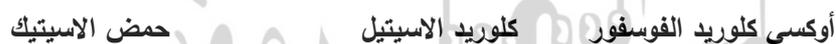


وبشكل عام:



3- تتفاعل مع خامس كلوريد الفوسفور فتدخل ذرة من الكلور في الوظيفة الكربوكسيلية

مشكلة كلوريد الحمض أي هالوجينات الحموض Acid chloride.

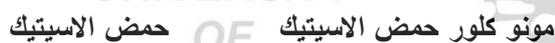


وبشكل عام:



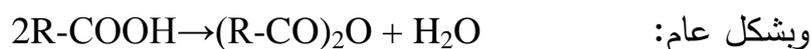
4- تفاعل الكلور مع الحمض مباشرة بدلاً من خامس كلوريد الفوسفور فإن الكلور سيدخل

في السلسلة وليس في الوظيفة الكربوكسيلية وبشكل عندئذ حمض كلوري أي حمض هالوجيني

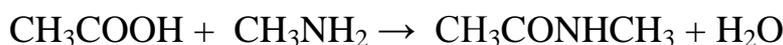


5- يمكن لمادة نازعة للماء أن تأخذ جزئ ماء من جزئ حمض مشكلة بلا ماء الحمض

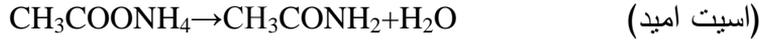
أو انهادريد الحمض.



6- تتفاعل مع الأمينات لتعطي الأميدات.



7- يتفاعل الحمض مع الأمونيا ليعطي ملح أمونياكياً أو نشادري وهذا بتسخينه يعطي أميداً Amide وإذا نزعت منه جزء آخر من الماء فإنه ينتج نتريلاً Nitrile كما هو موضح في المعادلات التالية:



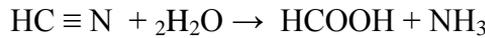
(6-9): الحموض الأحادية الزمرة الكربوكسيلية

أحماض كربوكسيلية ألفايتيه التي تحتوي على مجموعة كربوكسيلية واحدة ومن أهمها:

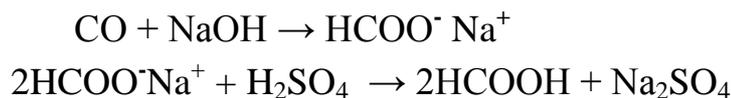
(6-9: 1): حمض الفورميك أو حمض النمل

يسمى نظامياً بحمض الميثانويك، هو أول أفراد متتالية الأحماض الكربوكسيلية حيث أنه يحتوي على ذرة كربون واحدة، الصيغة الكيميائية HCOOH . وهو مرجع قوي لوضوح الزمرة الالدهيدية فيه ويعرف هذا بحمض الفورميك لأن كلمة «formicum» اللاتينية تعني النمل نسبة إلى النمل فكما هو معروف أن النملة تفرز هذا الحمض لتتبع أثرها في طريقها إلى جحرها كما أنها تفرز هذا الحمض بكثرة عند إحساسها بالخطر أو تعرضها له. في الطبيعة يوجد عدة مصادر لحمض الفورميك مثل أنواع مختلفة من الحشرات كالنمل والنحل أو أوراق بعض النباتات خاصة من الفصيلة القراصية. يكون حمض الفورميك في الحالة السائلة في درجة الحرارة الاعتيادية وهو سائل عديم اللون ذو رائحة واخذه مميزة قابل للامتزاج مع الماء والإيثانول، الأسيتون والإيثر وهو حمض ضعيف يتأين جزئياً ليعطي أيون الفورمات HCOO^- وأيون الهيدروجين H^+ .
يحضر حمض الفورميك حسب:

1- التحلل المائي لسيانيد الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة.



2- يحضر في الصناعة عن طريق تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع غاز أول أكسيد الكربون ومعالجة الملح الناتج فورمات الصوديوم بحمض الكبريتيك أو عن طريق الإماهة المحفزة Catalytic hydration لغاز أول أكسيد الكربون.



بسبب صفاته الحمضية والمرجعة يستخدم هذا الحمض في المجال الصناعي يدخل في صناعة (الصبغات- المبيدات الحشرية - العطور - العقاقير البلاستيك) وكذلك في حفظ اللحوم وحماية الجلود من التلف.

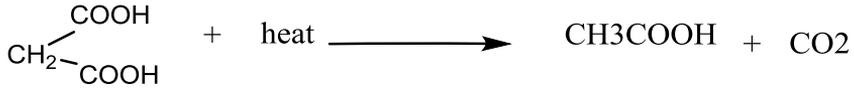
(9-6:2): حمض الاسيتيك (حمض الخل)

يعتبر حمض الخليك أو حمض الأسيتيك (بالإنجليزية: Acetic acid)، المعروف أيضا باسم حمض الإيتانويك، وصيغته CH_3COOH ، أقوى حمض عضوي وأضعف من الحموض المعدنية. حمض الخل هو مادة أكالة، ويوجد بشكل كبير في جسم الإنسان، حيث يُشكل حوالي 70% من العرق والبول، ولعلّ أهم ما يميزه هو رائحته القويّة النفاذة، وطعمه، الحامض والحادق، وبخاره يسبب التهيج للعيون، وجفاف وحرق الأنف، واحتقان الحلق والرئتين. ويُفضل عدم تعريض بخاره إلى العيون بشكل مباشر؛ لأنّه يؤدي إلى تهيج واحمرار في العين.

حمض الخل النقي سائل يسمى بـحمض الخل الجليدي لأنه يتجمد إذا انخفضت درجة حرارة الجو عن 17°C على هيئة بلورات شفافة تشبه الثلج لذا يسمى حمض الخليك (الثلجي) الحمض المخفف 4% هو الخل الذي يستخدم في المنازل.

تحضير حمض الخليك Ethanoic acid:

- 1- التقطير الإتلافي للخشب.
 - 2- أما عند استخراج كميات كبيرة منه فإنه يصنع من البترول عن طريق الأسيتيلين إذ يحول إلى الاست الدهيد أولاً ثم إلى حمض الخل.
 - 3- الأكسدة الجرثومية للسوائل الكحولية: تخمر السوائل الكحولية في وفرة من الهواء وبفعل الخميرة الهوائية يتأكسد الإيتانول إلى حمض الخليك.
- $$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$$
- 4- بتسخين الحموض الكربوكسيلية ثنائية الوظيفة شريطة أن تكون هاتان الوظيفتان الحمضيتان مرتبطتين بذرة الكربون نفسها.



5- كما يمكن الحصول عليه من التفاح والعنب منزلياً.

الاستخدام: مادة أولية مهمة في تحضير الكثير من المركبات العضوية مثل (الحرير الصناعي - الصبغات - المبيدات الحشرية - الإضافات الغذائية).

(7-9): الحموض الثنائية الزمرة الكربوكسيلية:

الأحماض الأليفاتية ثنائية المجموعة الكربوكسيلية لها نوعان من الأسماء الاسم الشائع والاسم المقترح من قبل I.U.P.A.C. والجدول التالي يبين أهم هذه الحموض الثنائية الزمرة الكربوكسيلية.

جدول رقم(2): يبين الأحماض العضوية ثنائية المجموعة الكربوكسيلية

الصيغة الهيكلية	الصيغة الكيميائية	اسم I.U.P.A.C.	الاسم الشائع
	HOOC-COOH	ethanedioic acid	حمض الأوكساليك
	HOOC-(CH ₂)-COOH	propanedioic acid	حمض المالونيك
	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	butanedioic acid	حمض السوكسينيك
	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	pentanedioic acid	حمض الجلوتاريك
	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	hexanedioic acid	حمض الأديبيك
	HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	heptanedioic acid	حمض البيمليك
	HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	octanedioic acid	حمض السوبريك
	HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	nonanedioic acid	حمض الأزيليك

يلاحظ حسب التسمية I.U.P.A.C أخذنا اسم الألكان الموافق وأضفنا اليه المقطع dioic وذلك لوجود مجموعتي (-COOH)، جميع هذه الأحماض صلبة وإن الأفراد

الأولى من متتالية هذه الأحماض (تتراوح ما بين C₆ و C₇) تذوب في الماء بشكل نسبي بينما قليلة الذوبان في المذيبات العضوية.

(9-7:1): حمض الأوكزاليك (حمض الحماض) HOOC-COOH

يتألف من زمرتين كربوكسيلييتين متصلتين مع بعضهما HOOC-COOH وهو أول حمض ثنائي الوظيفة بالرغم من أنه غير مشتق من فحم هيدروجيني، يوجد حمض الأوكزاليك بكميات لا تضر في نباتات عديدة على صورة حمض، أو أحد أملاحه العديدة ويعتبر تناول حمض الأوكزاليك من خلال ملامسة الجلد أو الفم أمر خطير، ويوجد في عدة أنواع من الخضراوات والنباتات الأخرى. وهو يوجد بكثرة على هيئة ملح البوتاسيوم، في عصارة نبات الحميض، وفي نباتات أخرى من مجموعة نبات الحميض البري ونبات الروميكس. كذلك يوجد في المانجو على شكل أملاح وهو موجود أيضاً في السبانخ والروند والطماطم والعنب والبطاطا الحلوة. على شكل أملاح اوكزالات الكالسيوم. كما يوجد حراً في أوراق الشوندر.

تستخدم المصانع حمض الأوكزاليك في تصنيع الأقمشة وتبييض قبعات القش وإزالة الدهان والطلاء. ويستعمل هذا الحمض في الكيمياء بكثرة ككاشف تحليلي. ويكون حمض الأوكزاليك مركبات معقدة مع عدة فلزات وخاصة الحديد، ولهذا السبب فهو يستخدم أيضاً كمزيل للصدأ والترسبات الكلسية. ويمكن تحضير هذا الحمض تجارياً عن طريق تسخين فورمات الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم، أو عن طريق إمرار فقاعات غاز أول أكسيد الكربون على سائل هيدروكسيد الصوديوم المركز.



فورمات الصوديوم

اوكزالات الصوديوم

حمض الاوكزاليك

يوجد حمض الأوكزاليك على هيئة بلورات شفافة عديمة اللون وقابلة للذوبان في الماء، وهي سامة جداً إذا ما ابتلعت. وصيغتها الكيميائية هي $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. وهي تذوب في درجة حرارة 101°م. وهذه الصيغة هي الصيغة ثنائية الهيدرات، كما هو مبين في ذرتي الماء. وعندما تسخن عند درجة حرارة 100°م تفقد البلورات الماء، وتصبح الصيغة $(\text{COOH})_2$.

(9-7-2) حمض المالنوك: HOOC-(CH₂)-COOH

هو حمض عضوي ثنائي الكربوكسيل تنتجه جميع الكائنات الحية هذا كما أنه يكون على شكل بلورات، عديمة اللون، وهوسهل الذوبان في الماء، وفي المذيبات العضوية يتواجد في الشوندر السكري وفي العنب والنبيذ بتركيز يصل إلى 5 غ/لتر.

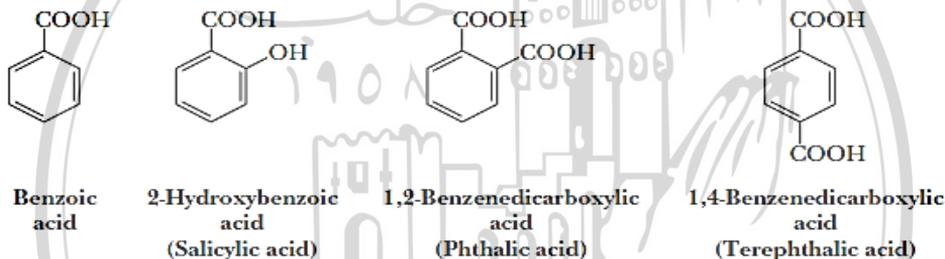
(9-8): الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية

هي مركبات تحتوي على مجموعة كربوكسيل أو أكثر متصلة مباشرة بحلقة بنزين.

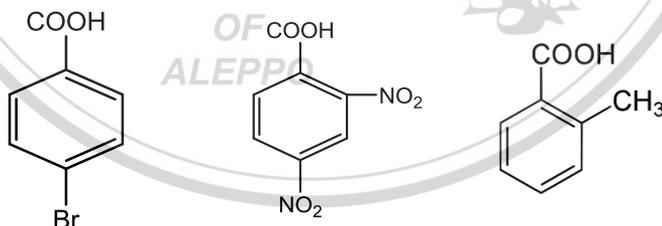
1- أحماض أروماتية أحادية الكربوكسيل (أحادية القاعدية) مثل حمض البنزويك.

2- أحماض أروماتية ثنائية الكربوكسيل (ثنائية القاعدية) مثل حمض الفيثاليك.

أمثلة:



فيما يتعلق بالحموض الأروماتية (Ar-COOH)، فقد اعتبر الحمض الأساس هو حمض البنزويك C₆H₅COOH، في حين أن المركب ميثيل بنزويك أعطي اسماً خاصاً هو حمض التولويك Toluic acid



m- حمض التولويك 4:2 داي نترو حمض البنزويك p- برومو حمض البنزويك

(9-9) حمض البنزويك (benzene carboxylic acid (Benzoic acid))

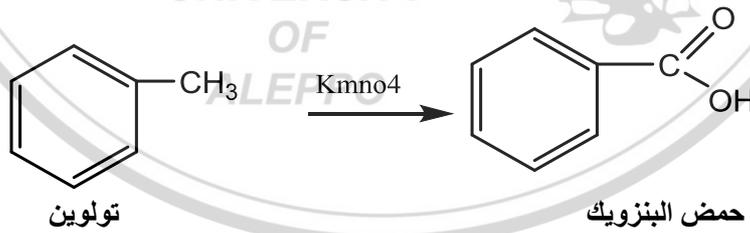
حمض البنزويك حمض أروماتي اعتبر الحمض الأساس. يتمتع بالخواص الحمضية وهو مركب عضوي له الصيغة الكيميائية C₆H₅COOH، وهو أبسط الأحماض الكربوكسيلية العطرية وهو مادة متبلورة ذوابة في الماء الساخن وغير ذوابة بالماء البارد،

يستعمل كمادة معقمة يضاف للمعلبات لحفظ الخضار والفاكهة تضاف بنزوات الصوديوم 0.1% للأغذية المحفوظة كمادة حافظة (علل) لمنع نمو الفطريات على هذه الأغذية ويستعمل طبيياً كمادة طاردة للبلغم. يستخدم بشكل واسع في المستحضرات التجميلية والأغذية والأشكال الصيدلانية كمادة حافظة، واستخدم كذلك من أمد بعيد كمضاد فطري في المستحضرات موضعية التطبيق.

يذوب في الكحول والكلوروفورم والأثير والدهون والزيوت. ويمكن الحصول عليه من هيدروكربون قطران الفحم الحجري أو التولين. وهو عبارة عن بلورات إبرية أو ورقية بيضاء اللون لامعة ، تنصهر على درجة حرارة 122م ، وتتراوح درجة انحلاليته في الماء 0.34غرام / 100غرام ماء، بينما ينحل 1-2 غرام من حمض البنزويك في 100غرام زيت، وفي المقابل يتراوح الوزن الجزيئي لبنزوات الصوديوم 144.11 وتتراوح انحلاليته 63غرام / 100غرام ماء. من المعروف أن هذا الحمض يوجد بشكل طبيعي في بعض الأغذية كالتوت البري، كما يمكن استخدامه على صورة أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم أو الكالسيوم.

(9-10): طريقة تحضير حمض البنزويك

يتم إنتاج معظم حمض البنزويك التجاري من خلال تفاعل التولين مع الأكسجين في درجة حرارة حوالي 200 درجة مئوية في الحالة السائلة بوجود الكوبالت وأملاح المنغنيز وخامس أكسيد الفانديوم V_2O_5 كمادة محفزة



(9-11): الخواص الفيزيائية للأحماض الأروماتية

وهي أقوى من الأحماض الأليفاتية ويتم ترتيب المواد تنازلياً حسب قوة الحمضية حمض معدني ثم حمض أروماتي ثم حمض أليفاتي ثم حمض الكربونيك ثم الفينول ثم الكحول. وأقل ذوباناً في الماء من الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية وأقل تطايراً، ضعيف

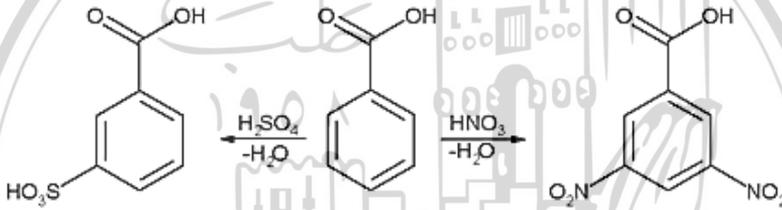
الذوبان في الماء لذا يحول إلى ملحه الصوديومي أو البوتاسيومي (علل) ليكون قابلاً للذوبان في الماء ويسهل امتصاصه بالجسم، (أعلى في درجة الغليان = أكثر ثباتاً).

(9-12): الخواص الكيميائية

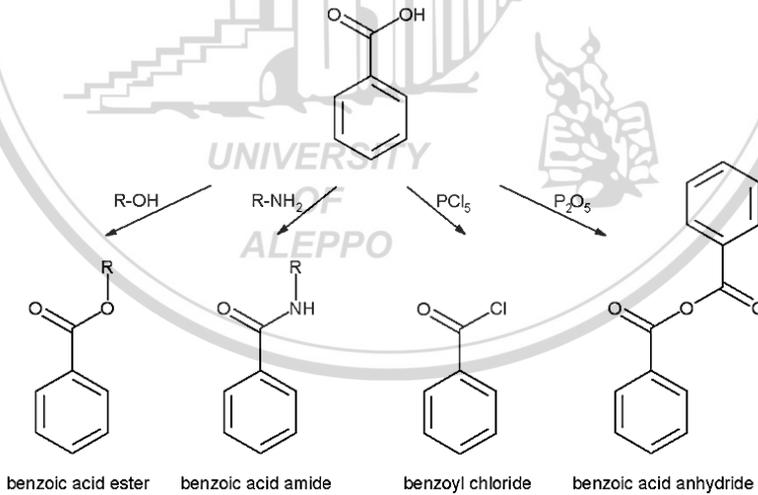
تفاعلات مجموعة الكربوكسيل تشبه تلك الموجودة في الأحماض الأليفاتية ويتمثل ذلك في تكوين أملاح مع الفلزات أو هيدروكسيداتنا أو كربوناتنا وتكوين إسترات مع



تفاعلات حمض البنزويك يمكن أن تحدث إما عند حلقة عطرية أو عند مجموعة كربوكسيل. 1- يتفاعل حمض البنزويك مع حمض الكبريت وحمض الآزوت عند الحلقة البنزينية.



2- تفاعلات حمض البنزويك: يمكن أن تحدث عند مجموعة كربوكسيل:



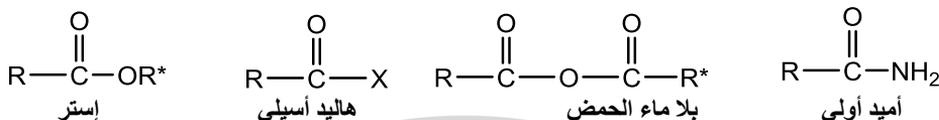
علل: يختلف حمض البنزويك عن حمض الأسيتيك في بعض التفاعلات؟

ج: لأن حمض البنزويك له خواص أروماتية حيث يتفاعل بالهلجنة أو السلفنة أو النيترة ويتم الاستبدال في الموضع ميتا

الفصل العاشر

مشتقات الحموض الكربوكسيلية

Carboxylic Acid Derivatives

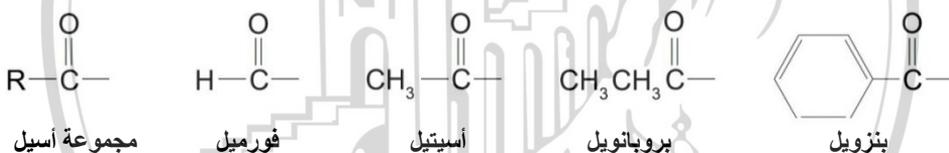


هناك مجموعة عائلات كيميائية تشتق من الحموض الكربوكسيلية نذكر منها:
 الأميدات، بلا ماءات الاحماض، هاليدات الأسيل، الأسترات. في هذه المشتقات تمت
 عملية استبدال (-OH) من المجموعة الكربوكسيلية بـ (OR -X -OOCR- NH₂) على
 التوالي.

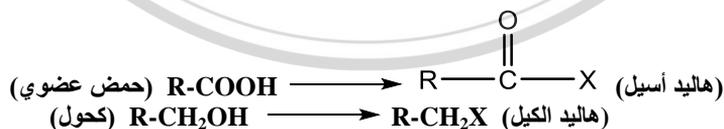
R: يمكن ان تكون جذر الكيل أو أريل.

جميع هذه المشتقات تحوي مجموعة الاسيل R-C=O والتفاعل الذي يعمد إلى

ادخال مجموعة الاسيل في المركب يدعى بتفاعل الاسيلة Acylation



أولاً- هاليدات الأحماض: هاليد أسيل Acyl halides
 تشتق هاليدات الأحماض من الأحماض الكربوكسيلية باستبدال مجموعة (-OH)
 من المجموعة الكربوكسيلية بذرة هالوجين ويلاحظ أن علاقة هاليدات الاسيل
 بالأحماض، هي العلاقة نفسها الموجودة بين هاليدات الألكيل والكحولات.



(1-10): التسمية

تسمى هاليدات الأحماض بضم جذر الاسم العام للحمض الكربوكسيلي مع المقطع

النهائي (أيل -Yl-)، أو (أويل -Oyl-) ثم إضافة اسم ذرة الهالوجين كما هو مبين في الامثلة
 التالية:



(2-10): الخصائص الفيزيائية لكلوريدات الأحماض

وجود مجموعة الكربونيل (C = O) يجعل مشتقات الحموض عبارة عن مركبات قطبية. معظم كلوريدات الأحماض سوائل، درجة غليانها تعادل درجات غليان الألددهيدات والكيوتونات المعادلة لها بالوزن الجزيئي، ذات رائحة نفاذة، تذوب في المذيبات العضوية.

(3-10): تحضير هاليدات الأسيل:

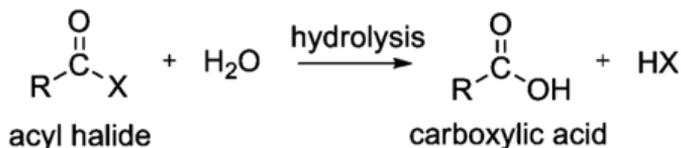
الطريقة الشائعة مخبرياً لتصنيع هاليد الأسيل تتضمن تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع كاشف مثل كلوريد الثيونيل SOCl₂ أو خماسي كلوريد الفوسفور PCI₅ لإنتاج كلوريد الأسيل، أو ثالث كلوريد الفوسفور PCI₃ أو خماسي بروميد الفوسفور لإنتاج بروميد الأسيل، أو فلوريد السيانوريك لإنتاج فلوريد الأسيل وفق التفاعلات التالية:



يعتبر كلوريد الثيونيل عاملاً مناسباً لتحضير كلوريدات الأحماض، لأن النواتج الثانوية الناتجة عن تفاعله مع الأحماض العضوية هي HCl و SO₂ تتصاعد كغازات.

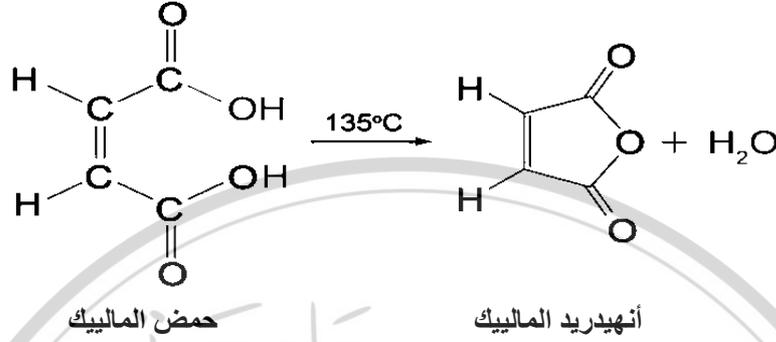
(4-10): الخواص الكيميائية لكلوريدات الأحماض:

1- هاليدات الأسيل مركبات فعالة نوعاً ما، وتصنع غالباً لتستخدم كوسيط في تصنيع مركبات عضوية أخرى. فعلى سبيل المثال يتفاعل أسيل هاليد مع الماء (تحلل مائي) لتكوين حمض كربوكسيلي وهو أكثر التفاعلات المستخدمة للأسيل هاليد حيث يحدث هذا التفاعل خلال عملية تصنيع حمض الخليك.



2- تتفاعل هاليدات الأسيل مع الكحولات لتكوين استر

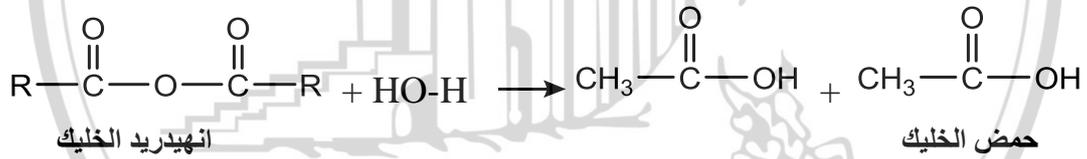
تحضير بلا ماء حمض المالبيك: أما الحموض ثنائية مجموعة الكربوكسيل حيث المسافة بين مجموعتي الكربوكسيل كافية، فهي تفقد جزيء الماء لتشكل مركبات حلقة خماسية أو سداسية منزوعة الماء (أنهيدراتية)



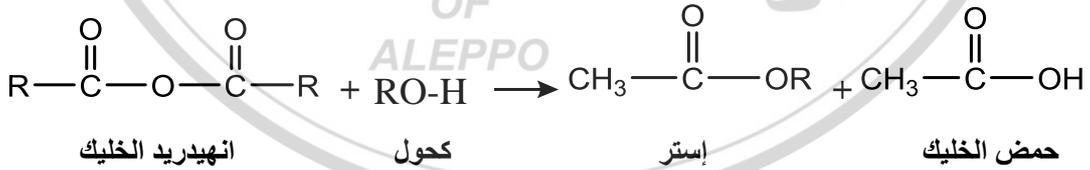
(6-10): تفاعلات بلا ماءات الأحماض:

تشبه بلا ماءات الأحماض هاليدات الاحماض في كونها عوامل أسيلة. أهم اختلاف بين نشاط هذين النوعين من المركبات كعوامل أسيلة هو أن بلا ماءات الأحماض أقل نشاطاً في تفاعلاتها الكيميائية من هاليدات الأحماض.

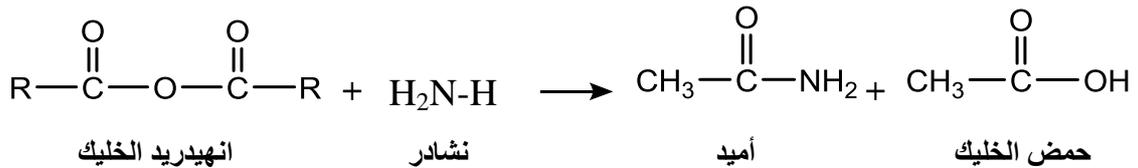
1- تفاعل بلا ماء حمض الخليك مع الماء: Hydrolysis ليشكل حمض الخليك



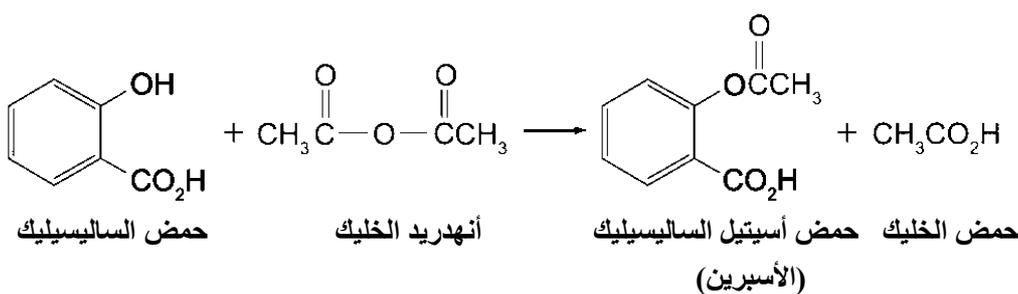
2- تفاعل بلا ماء حمض الخليك مع الكحول: Alcoholysis ليشكل استرات



3- تفاعل بلا ماء حمض الخل مع الأمونيا: Ammonolysis ليشكل الأميدات



4- تفاعل بلا ماء حمض الخليك مع حمض الساليسيليك: Salicylic Acid ليشكل الأسبرين



ثالثاً: الاسترات Esters

تفاعل الاستر: هو التفاعل الكيميائي الذي يؤدي إلى تشكيل الأستر، والذي يحدث من تفاعل كحول مع حمض، حيث يتشكل الأستر الموافق، بالإضافة إلى الماء. عادةً ما يحدث تفاعل الأسترة في الأحماض الكربوكسيلية، وهو تفاعل غير ناشر للحرارة، بالمقابل، يمكن أن يحدث تفاعل أسترة مع أحماض لا عضوية، مثل حمض الفوسفوريك وحمض السلفونيك وحمض الكبريتيك، لتتشكل الأسترات اللاعضوية الموافقة. الصيغة العامة للاسترات $R'COOR$ ، حيث R و R' مجموعتا ألكيل.

يصنف تفاعل الأسترة كيميائياً ضمن تفاعلات التكايف، وهو تفاعل متوازن يحدث بين الكحولات أو الفينولات مع الأحماض (الكربوكسيلية غالباً).

يحدث تفاعل الأسترة العضوي في الكحولات الأولية والثانوية، أما في الكحولات الثالثية فتتفصل مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) في الكحول الثالثي بشكل كامل ولا تتشكل الاسترات ...

(7-10): تسمية الاسترات:

تسمى الاسترات بذكر اسم مجموعة الألكيل الناتجة من الجزء الكحولي في الاستر واسم الحمض مع استبدال المقطع النهائي (يك - ic) بالمقطع (آت-ate) ويلاحظ أن اسم مجموعة الألكيل يكتب أولاً، يليه اسم الحمض الذي استبدلت فيه ذرة هيدروجين بمجموعة الكيل.

Methyl formate	ميثيل فورمات	$HCOOCH_3$
Ethyl formate	إيثيل فورمات	$HCOOC_2H_5$
Methyl acetate	ميثيل أسيتات	CH_3COOCH_3
Ethyl acetate	إيثيل أسيتات	$CH_3COOC_2H_5$
Methyl propionate	ميثيل بربونات	$CH_3CH_2COOCH_3$
Ethyl propionate	إيثيل بربونات	$CH_3CH_2COOC_2H_5$

(8-10): الخواص الفيزيائية للإسترات

1- للإسترات صفة قطبية بسبب وجود رابطة قطبية بين الكربون والأكسجين في مجموعة الكربونيل. وهي أقل قطبية من الحمض العضوي بسبب تعدد الروابط القطبية في الحمض.

2- درجة غليان الإسترات أقل من درجة غليان الأحماض العضوية بسبب تعدد الروابط القطبية ووجود الروابط الهيدروجينية في الحمض العضوي بينما الإسترات لا تحتوي على روابط هيدروجينية بين جزيئاتها لعدم وجود هيدروجين حمضي (أي هيدروجين متصل بأكسجين). تقل درجة غليانها عن درجات غليان الأحماض أو الكحولات المتساوية معها في الوزن الجزيئي وذلك لعدم احتوائها على مجموعة الهيدروكسيل القطبية الموجودة

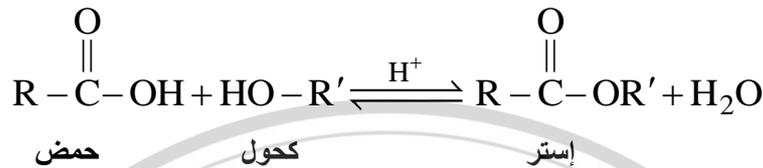
3- إسترات الحموض العضوية تكون في العادة عديمة اللون، الإسترات ذات الوزن الجزيئي المنخفض سوائل طيارة، لا لون لها. أما الإسترات ذات الوزن الجزيئي المرتفع فأجسام صلبة متبلورة. معظمها سوائل تذوب في الماء بسبب وجود الصفة القطبية ووجود روابط هيدروجينية بينها وبين جزيئات الماء بينما تقل ذائبية الإسترات بزيادة الكتلة الجزيئية بسبب زيادة الجزء الهيدروكربوني غير القطبي.

4- للعديد من الإسترات رائحة الفواكه وهي تحضر صناعياً وعلى نطاق واسع لتستخدم تجارياً كمنكهات بطعم الفواكه وكمكونات للطور. فمعظم الدسم والزيوت الطبيعية هي إسترات للجليسرول. تستخدم الإسترات ذات الوزن الجزيئي المنخفض كأرائح توجد في الزيوت العطرية والفيرومونات، الكثير من الإسترات تمتاز بقدرتها على التطاير، ذات رائحة زكية توجد في كثير من الفواكه والزهور. أما الروائح العطرية المحضرة صناعياً فهي عبارة عن مخلوط من الإسترات.

(9-10): تحضير الإسترات

إسترات الحموض العضوية: تشتق إسترات الحموض العضوية من الحموض الكربوكسيلية باستبدال جذر ألكيل بالهيدروجين الكربوكسيلي.

1- أسترة فيشر Preparation of Esters; Fischer Esterification: في أسترة فيشر يتم تسخين الحمض الكربوكسيلي والكحول في وجود الحمض كمادة محفزة (عادة HCl أو H₂SO₄) - تعمل على نزع الماء وينتج عن ذلك إستر وماء المعادلة العامة لهذا التفاعل كالتالي:

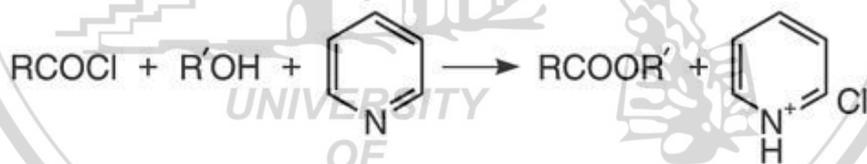


تفاعل حمض الأستيك مع الكحول الإيثيلي

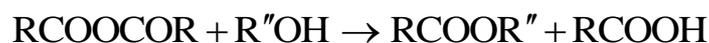


لذلك نلاحظ كسر الرابطة C-OH في الحمض الكربوكسيلي وليس في الكحول الذي تتكسر فيه الرابطة O-H.

2- عن طريق تفاعل كلوريد الحموض العضوية الكربوكسيلية مع الكحولات لتنتج الإستر المطابق في وجود البيريدين الذي يتفاعل مع كلوريد الهيدروجين المتكون في نهاية التفاعل كما يلي:



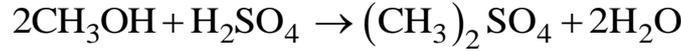
3- تفاعل بلاماء الحمض الكربوكسيلي مع كحول بوجود وسيط قلوي (بيريدين) أو حمضي (حمض الكبريت).



إسترات الحموض اللاعضوية:

يمكن للكحولات أن تتفاعل مع الحموض اللاعضوية لتشكيل إسترات:

1- يتفاعل الكحول الميثيلي مع حمض الكبريت، وينتج كبريتات ثنائية الميثيل



2- يتفاعل الكحول الايثيلي مع حمض الكبريت، وينتج كبريتات الإثيل:



3- يتفاعل الكحول الايثيلي مع حمض الآزوت وينتج نترات الإثيل:



(10-10): الخواص الكيميائية للإسترات

تدخل الإسترات في مجموعة تفاعلات مهمة في الاصطناع العضوي، إذ يمكن بالانطلاق منها تحضير الكحولات والأميدات، ويمكن حلمتها الحمضية أو القلوية (تصبيها) أو تفكيها حرارياً.

1 - تتفاعل الإسترات مع كواشف غرينيار بنسبة مولية 1 إلى 2، فتعطي الكحولات الثالثة بعد المعالجة بالماء.



2- التحلل المائي: تتحلل الإسترات في الأوساط الحمضية والقلوية لإعطاء منتجات مختلفة.

الحلمة الحمضية ويمكن إتمام هذا التحلل باستخدام حامض معدني مخفف كعامل مساعد ويسمى التحلل المائي يعطي الكحول والحمض الكربوكسيلي.



الحلمة القلوية وكذلك يمكن إجراء التحلل المائي بالتسخين مع قلوي مائي حيث يتكون الكحول وملح الحامض ويسمى التحلل المائي القاعدي أو التصبن (حيث أن الصابون هو أملاح الصوديوم لأحماض كربوكسيلية عالية تفاعل غير عكوس، وغالباً ما تستخدم في الطرق التحضيرية مثل التصبن).

(11-10) تصنيف الأميدات: يمكن اعتبار الاميدات مشتقة من الامونيا باستبدال ذرة

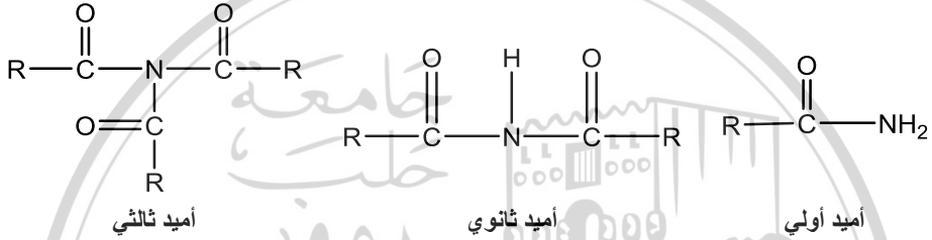
هيدروجين واحدة أو أكثر بجذر الكيلي وبالاعتماد على ذلك يمكن تصنيف الاميدات إلى:

1- أميدات أولية وصيغتها العامة هي: $R-CO-NH_2$

2- أميدات ثانوية وصيغتها العامة هي: $R-CO-NH-R$

3- أميدات ثالثة وصيغتها العامة هي: $R-CO-N-R-R''$

حيث تمثل R و R'' سلاسل كربونية.



أنواع الأميدات: يوجد نوعان رئيسان للاميدات الأليفاتية والأروماتية وبأصنافها المختلفة (الأولوية والثانوية والثالثة) وتعتبر الاميدات الالفاتية أكثر فاعلية من الاميدات الأروماتية (الحلقية) وذلك بسبب شكل الرابطة بين ذرة الهيدروجين ومجموعة الكاربونيل.

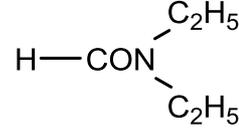
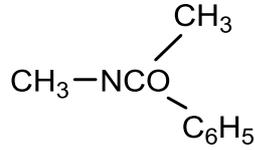
(12-10): تسمية الأميدات

تمتلك الأميدات الأولية في نطاق الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC وظائف ثلاثية التكافؤ مشتقة من الفحم الهيدروجيني الموافق، فتسمى باسم الفحم الهيدروجيني متبوعاً بكلمة أميد، وهكذا CH_3CONH_2 يدعى الإيتان أميد، وقد شاع له اسم الأسيت أميد. أما الأميدات المؤكدة أو المؤرلة (التي أدخل فيها جذر أريل (aryle) على الأزوت فتسمى باسم الأميد غير المؤكدة مسبقاً باسم الجذر أو الجذور الألكيلية أو الأريلية المتبادلة على الأزوت. وهكذا يدعى الأميد باسم مثيل . إيتل الإيتان أميد.



وتربط التسمية الشائعة الأميد الأولي بالحضض الموافق، فالأسيت أميد (من حمض الخليك)، والبنز أميد (من حمض البنزويك).

وهناك تسمية «مختلطة» تتيح تسمية الأميدات -N المتبادلة، كثنائي إيثيل الفورم
أميد $H-CON(C_2H_5)_2$ ومثيل . فنيل الأست أميد



كما تسمى ثنائيات الأميد وثلاثيات الأميد ثنائيات الأسيل أميد وثلاثيات الأسيل
أميد. والجدول التالي يوضح التسميات.

أولاً: التسمية النظامية: يشتق اسم الأميد من اسم الحمض الشائع باستبدال المقطع (يك)
في الحمض بالمقطع (أميد)

اسم الأميد	الصيغة البنائية للأميد
اسيتاميد	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}_2$
بروبيوناميد	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$
بيوتانواميد	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$

ثانياً: تسمى باسم الفحم الهيدروجيني متبوعاً بكلمة أميد.

اسم الأميد	الصيغة البنائية للأميد
ايتاناميد	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}_2$
بروباناميد	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$
بيوتاناميد	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$
هكساناميد	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}_2$

ثالثاً: أسماء خاصة لبعض الأميدات الهامة (الشائعة):

اسم الأميد	الصيغة البنائية للأميد
يوريا	$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$
بنزاميد	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$
نيكوتيناميد (حلقة غير متجانسة)	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CONH}_2$
اسيتانيليد أو (N - فينيل - أسيتاميد)	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$

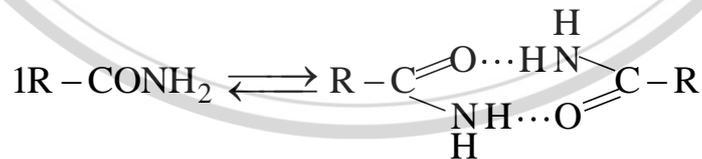
تسمية الأميدات أحادية وثنائية الإستبدال: نكتب N- ثم اسم الألكيل المتفرعة ثم اسم الأميد (N-الكيل الكاناميد).

اسم الأميد	الصيغة البنائية للأميد
N-ميثيل - إيثاناميد	CH ₃ -C-NH-CH ₃
N-إيثيل إيثاناميد	CH ₃ -C-NH-C ₂ H ₅
N,N-ثنائي ميثيل بنزاميد	C ₆ H ₅ -CO-N(CH ₃) ₂
N-إيثيل -N-ميثيل بروباناميد	CH ₃ -CH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃
N-فينيل بنتاناميد	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CO-NH-C ₆ H ₅

(10-13) الخواص الفيزيائية للأميدات

تعتبر الاميدات من المركبات القطبية أي ان الرابطة التشاركية فيها قطبية ويترتب على ذلك أن أغلب الاميدات من نوعية المواد الصلبة الصعبة الانصهار وحتى تصل إلى نقطة الانصهار فهي تحتاج إلى التعرض إلى درجات حرارة عالية، ويمكن أن تذوب بدرجة معينة من الحرارة.

وتُعزى نقطة الانصهار المرتفعة هذه إلى التجمع الجزيئي association القوي متبادل يشبه تجمع الحموض:



وهذا التجمع يفسر نقطة الغليان المرتفعة أيضاً، إذ يغلي الأميد الأولي في درجة حرارة أعلى من درجة غليان الحمض الموافق.

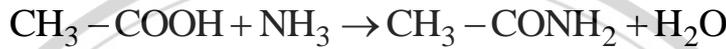
أما الأميدات N- المتبادلة فهي في الغالب سوائل، وإذا كان R₁ و R₂ جذرين قصيرين فهي تغلي في درجة حرارة أخفض من درجة غليان الحمض الموافق، أما ثنائيات

الأميد وثلاثيات الأميد فهي دائماً أجسام صلبة في درجة الحرارة العادية. تتحلل الحدود الأولى من الأميدات بشدة في الماء، وهي قليلة الانحلال في المذيبات غير الأكسجينية.

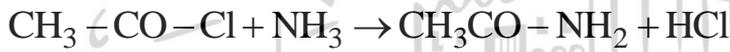
(14-10) تحضير الأميدات

1- تحضر الأميدات من تفاعل الحموض العضوية أو مشتقاتها: مع الأمونيا أو الأمين الأولي أو الثانوي.

تفاعل حمض الأسيتيك مع الأمونيا.

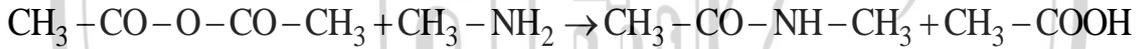


تفاعل كلوريد اسيتيل مع الأمونيا.



2- تحضير أميد أحادي الإستبدال: هو الذي ترتبط فيه ذرة النتروجين بذرة كربون واحدة ومجموعة الكيل واحدة.

تفاعل بلا ماء حمض الاسيتيك مع ميثيل أمين.



تفاعل بلا ماء حمض الأسيتيك مع الأنيلين.



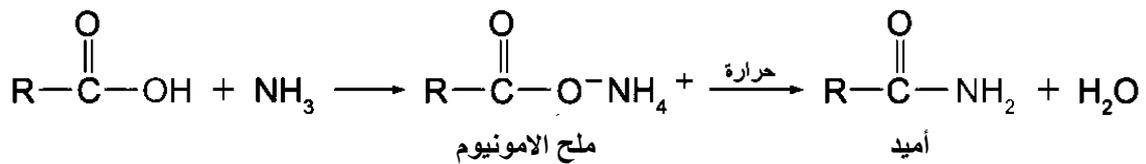
3 - تفاعل الاستر مع محلول مائي من الأمونيا: يعطي أميد وكحول



4- اعتباراً من النتريال بالتحلل المائي:



5- يمكن تحضير الأميدات أيضاً بتسخين أملاح الأمونيوم للأحماض:



(10-15) الخواص الكيميائية للأميدات

1- الحموضة والقلوية: تعتبر الاميدات مركبات امفوتيرية (مذبذبة) كونها تتألف من زمريتين هما زمرة الامين وزمرة كربونيل الحمض مما يجعلها تصلح قواعد أو أحماض ضعيفة بسبب ان كلا من الامين والكربونيل يعادل تأثير الآخر.. فهي تكوّن مع الأسس القوية أو مع أكسيد الزئبق أملاحاً غير ثابتة تتحلل بالماء أيضاً.

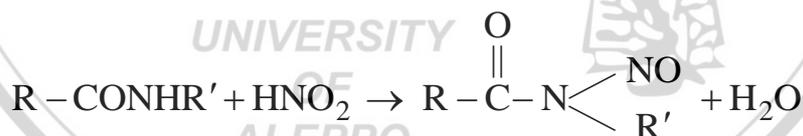
2- التحلل المائي للاميدات: تتحلل الأميدات بالماء ببطء شديد، إلا أن التحلل بالماء يتسارع بحضور الحموض القوية (معطياً الحمض وملح الأمونيوم للحمض القوي)، كما تتحلل بحضور الأسس القوية (لتعطي الملح المعدني للحمض وتطلق النشادر أو الأمين). ويطلق على هذا التحلل بالماء تعبير «تصبن الأميد». أما تحلل الأميدات بالكحول إلى إستر وأمين فتفاعل صعب ومحدود.



3- تفاعل الأميدات مع حمض النيتروز: تتفاعل الأميدات غير المتفرعة مع حمض النيتروز ليتكون حمض كربوكسيلي وتساعد غاز النيتروجين:



ويُحوّل حمض الأزوتي الأميدات -N أحادية التبادل إلى نيتروز أميدات ثابتة:



4- نزع الماء من الاميدات الأولية: تنفرد الأميدات الأولية بقابلية نزع الماء وتشكيل النتريلات بالوساطة (ألومين) في الطور الغازي أو بفعل بلا حمض الفسفور أو خماسي كلور الفسفور.



5- هلجنة الأميدات الأولية (تعديل هوفمان): تتميز الأميدات الأولية (RCONH₂) عن الثانوية (RCONHR') والثالثية (RCONR₂) بأنها تتفاعل مع الهالوجينات

(Cl₂, Br₂) في وجود هيدروكسيد الصوديوم وتعطي الأمينات المقابلة التي تحتوي كل منها على ذرة كربون أقل من الأמיד الأولي المستخدم.

يستعمل هذا التفاعل لتحويل الاميدات الاولية إلى امينات تقل بذرة كربون واحدة عن الاميد الاصيلي باستعمال البروم او الكلور في وسط قلوي.



حيث تتضمن ميكانيكية التفاعل على إعادة ترتيب الذرات والتي تهجر فيها مجموعة الكربونيل ذرة الكربون إلى ذرة الازوت. ولأهمية هذا التفاعل في إصطناع الأمينات الأليفاتية والأروماتية سمي باسم مكتشفه وهو الكيميائي الألماني هوفمان ويعرف باسم تعديل هوفمان.

6- التفاعل مع خامس اوكسيد الفوسفور:

عند تسخين الأميدات الأولية سواء كانت أليفاتية أو اروماتية مع خامس اوكسيد الفوسفور فإنها تفقد جزيء ماء وتتشكل النتريلات المقابلة



(16-10): اليوريا أو البولة (urea)

يطلق عليها الكرياميد (بالإنجليزية: carbamide) هي مركب عضوي صيغته الكيميائية. NH₂-CO-NH₂ وقد أصبح الآن يستخدم في الأوساط الطبية ككرياميد 2 ويستخدم في تبييض الأسنان وتنتج هذه المادة لدى الكثير من الحيوانات، كمركب نهائي لعملية استقلاب المركبات الأزوتية (كالحموض الأمينية مثلاً) في دورة الكرياميد التي تحدث في الكبد، وتُطرد من الجسم عن طريق البول والعرق.

وفي الصناعة الكيميائية، يستخدم على نطاق واسع كسماد كيماوي لتزويد النيتروجين إلى التربة، وإطعام الماشية، كمادة خام لإنتاج البلاستيك والمواد الصيدلانية، والأدوية المهدئة وكمثبت متفجر وتعتبر طاهرة، تذوب بسهولة في الماء. وهي أحد الكيماويات التي يكثر إنتاجها. وتستخدم اليوريا في صناعة السماد الصناعي المحتوي على الأزوت (النتروجين)، واليوريا مادة أولية للصناعات الكيماوية حيث تستخدم في تصنيع الراتنج، واللواصق، والعوازل الكهربائية.



الفصل العاوي عشر

الأمينات والشيولات

أولاً: الأمينات Amines

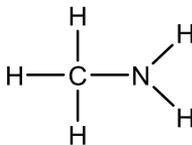
الأمين (من أمونيا "النشادر") مركب عضوي نتروجيني (أزوتي) ينتج عن استبدال جذر أو جذرين أو ثلاثة جذور هيدروكربونية مكان ذرات الهيدروجين في جزيء الأمونياك. المجموعة الوظيفية في الأمينات هي مجموعة الأمينو، وهي عبارة عن مجموعة الكيل أو أريل متصلة بذرة نيتروجين قد تكون ألكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريالية (أمينات أروماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة). تقسم الأمينات إلى أمينات أولية وثانوية وثالثية بناء على عدد ذرات الكربون المرتبطة مباشرة بذرة النيتروجين. حيث أن الأمين الأولي يحتوي على ذرة كربون واحدة مرتبطة بذرة النيتروجين، بينما ترتبط ذرة نيتروجين الأمين الثانوي بذرتي كربون، ويحتوي الأمين الثالثي على ثلاث ذرات كربون مرتبطة بذرة نيتروجين، وعندما تكون ذرة النيتروجين هي إحدى الذرات المكونة للحلقة في المركب الحلقي فإن الأمين عندئذٍ يسمى أمين حلقي غير متجانس مثل مركب البيريدين والبيروليدين اللذان يتصرفان مثل تصرف الأمينات الثانوية الأليفاتية.

ورائحة الثوم داي الليل سلفايد ورائحة الثوم داي الليل سلفايد

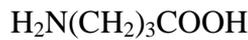


(1-11): تسمية الأمينات

عند تسمية الأمينات تضاف كلمة (أمين) إلى اسم شق الألكيل أو مجموعة الأريل المتصل بالمجموعة الوظيفية.



Methyl amine CH_3NH_2



4-Amino butyric acid



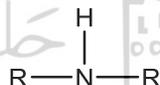
2-Amino ethanol

الموجودة عليها. وجود مجموعة الأمين يزيد من قدرة الحلقة العطرية على التفاعل (يزيد تفاعليتها) بسبب وجود تأثير مانح للإلكترونات. ولذلك تنظم الأمينات ضمن أربع تصنيفات فرعية:

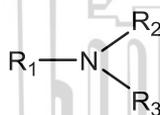
- أمينات أولية: RNH_2 primary amines تحوي زمرة أمينية مرتبطة بجذر ألكيلي واحد، ومعادلتها العامة من الشكل:



- أمينات ثانوية: R_2NH Secondary amines تحوي زمرة أمينية مرتبطة بجذرين ألكيلين. ومعادلتها العامة من الشكل:



- أمينات ثالثة: R_3N Tertiary amines تحوي زمرة أمينية مرتبطة بثلاث جذور ألكيلية. ومعادلتها العامة من الشكل:



- أمينات حلقيّة: وهي إما أمينات أولية أو ثانوية أو ثالثة.



(3-11): الخواص الفيزيائية للأمينات

الحدود الأولى من الأمينات الأليفاتية غازات في الدرجة العادية من الحرارة، وهي خلافاً للنشادر قابلة للاشتعال، والحدود التالية سوائل أو مواد صلبة أخف من الماء، ولها جميعاً رائحة كريهة مميزة، أما الأمينات العطرية فسوائل عديمة اللون أو مركبات صلبة تتأكسد بسهولة في الهواء متلونة بألوان عاتمة، ولها روائح كريهة جداً، وهي شديدة

السمية. وتتميز الأمينات الأولية والثانوية بقدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية بعضها مع بعض ومع الماء، أي قابلة للذوبان في الماء وتقل بالتدرج درجة الذوبان حتى تصبح شبه معدومة عندما يكون عدد ذرات الكربون في الأمين يساوي ستة. أما الأمينات الثالثية فغير قادرة على التجمع بروابط هيدروجينية بعضها مع بعض ولا مع الماء. ولذلك فهي تغلي في درجات حرارة أخفض بكثير من درجات غليان الأمينات الأولية والثانوية الموافقة لها في الكتل الجزيئية.

الأمينات من المركبات القطبية، وذلك يعود إلى ارتفاع الكهروسلبية للنيتروجين. ونظراً إلى أن الكهروسلبية للنيتروجين أقل منها للأكسجين، لذلك تكون قوة الرابطة الهيدروجينية في الأمينات أضعف منها في كل من الكحولات والأحماض، ويترتب على ذلك:

- 1- انخفاض درجة غليان الأمينات الأولية مثل ميثيل أمين CH_3NH_2 عن درجة غليان الكحولات والأحماض المقابلة لها مثل الكحول الميثيلي وحمض الفورميك. فمثلاً ميثيل أمين غاز بينما الكحول الميثيلي وحمض الفورميك سائل.
- 2- قابلية ذوبان الأمينات الأولية في الماء أقل منها لكل من الكحولات والأحماض المقابلة لها، حيث تكون قوة جذب أقطاب الماء لجزيئات الأمين أقل بسبب ضعف الخاصية القطبية للأمين.
- 3- رائحة الأمينات غير مقبولة، فهي تشبه رائحة السمك الفاسد، وهي المسؤولة عن الرائحة الكريهة المنبعثة من تحلل الجثث. وبعض الأمينات الأروماتية سامة، وتتكون مثل هذه الأمينات في اللحم والسمك الفاسدين، ولذا فإن تناول الإنسان لهما يشكل خطورة على صحته.

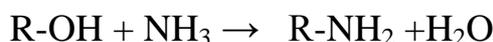
4- الأمينات لها خواص قاعدية وذلك بسبب وجود زوج إلكتروني حر على ذرة النيتروجين وبالتالي فإن محلولها المائي يتسبب في تغير لون ورقة عباد الشمس لتأخذ اللون الأزرق.

(11-4): طرق تحضير الأمينات

تحضر الأمينات بعدة طرق منها :

1 - تفاعل الأمونيا مع الكحولات:

عند إمرار بخار الكحول والأمونيا تحت ضغط في أنابيب بها عامل حفاز ساخن، تنتج الأمينات كما في المعادلة التالية:



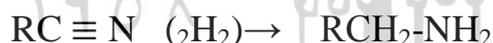
يُلاحظ تكون الأمين الأولي في البداية ثم بزيادة الكحول ينتج الأمين الثانوي ثم الثالثي، وتُفصل الأمينات عن بعضها بالتقطير التجزيئي بعد فصل الماء أولاً.

2- تفاعل هوفمان الأول: بتفاعل هاليدات الألكيل مع الأمونيا عند درجة حرارة (100م°)

في الوسط الكحولي مشكلاً إيتيل أمين حسب المعادلة التالية:



3 - اختزال النيتريلات: يمكن الحصول على الأمينات عن طريق إرجاع النيتريلات بوجود عوامل مساعدة حسب المعادلة التالية:



4- تفاعل هوفمان الثاني إرجاع الاميدات: كما تنتج الأمينات الأولية بتدرك

degradation الأميدات الأولية بتفاعل هوفمان الثاني وذلك بمعالجتها بالبروم ثم

بالبوتاس

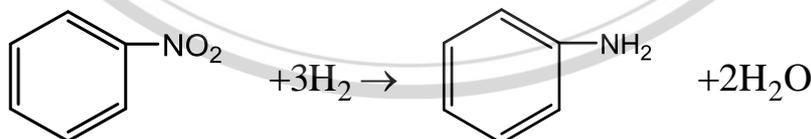


5- تفاعل تكسير هوفمان: تفاعل البروم مع محلول قلوي لأמיד حمضي كربوكسيلي،

تعتبر من أفضل الطرق الهامة في تحضير الأمينات الأولية النقية.



6- ارجاع نيترو بنزين: بوجود وسيط للحصول على الانيلين حسب المعادلة التالية:



نتروبنزين

انيلين

(11-5): الخواص الكيميائية للأمينات

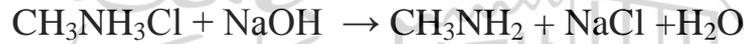
العامل الأساسي في تفاعلات الأمينات هو وجود زوج الإلكترونات الحر على ذرة النتروجين وهو أساس تفاعلات الأمينات وسبب قاعديتها واللذان يكونان رابطة مع أي مستقبل فقير بالإلكترونات.

إن وجود زوج إلكتروني حُر على ذرة النيتروجين يجعل الأمينات قواعد عضوية ضعيفة وذلك لوجود زوج من الإلكترونات الحر على ذرة النيتروجين غير مساهم في رابطة كيميائية، وبالتالي فمحاليلها المائية تغير لون ورقة عباد الشمس الحمراء إلى اللون الأزرق.

1- **تفاعل الأمينات مع الأحماض:** تتفاعل الأمينات مع الأحماض مكونة ملح أمونيوم. تفاعل ميثيل أمين مع حمض HCl.



2- **تفاعل الأمينات مع القلويات:** وكذلك يمكن الحصول على الأمين الحر من ملحه في الوسط القلوي حسب المعادلة التالية:



3- **تفاعل الأمينات الأولية مع حمض النيتروز (HNO₂) أو HONO:** يستخدم هذا الاختبار للتمييز بين الأمينات الأليفاتية الأولية والثانوية والثالثية.

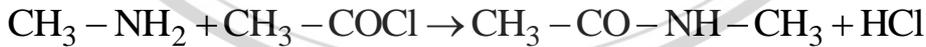
تتفاعل الأمينات الأولية مع حمض النيتروز مكونة الكحول المناظر ويتصاعد غاز النيتروجين وتحل مجموعة (-OH) محل مجموعة الأمينو (-NH₂)
مثال:



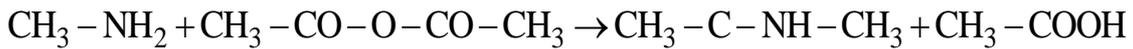
4- **تفاعل الأمينات مع الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها:**

تتفاعل الأمينات مع الحموض أو مشتقاتها (كلوريدات وانهيدريدات الحموض) مكونة أميدات.

تفاعل ميثيل أمين مع كلوريد أسيتيل



تفاعل ميثيل أمين مع أنهيدريد حمض الأسيتيك



استخدامات الأمينات:

صناعة النيلون، ويستخدم في المبيدات الحشرية، وتستخدم في صناعة الأصباغ مثل الصبغة البرتقالية التي تُحضر من الأنيلين، تستخدم في صناعة البلاستيك والمطاط وكذلك يدخل في إنتاج الأدوية كالمسكنات.

علل لما يأتي:

1- ما هو العامل الأساسي في تفاعلات الأمينات ؟

ج: العامل الأساسي هو وجود زوج الإلكترونات الحر على ذرة النتروجين وهو أساس تفاعلات الأمينات وسبب قاعدتها واللذان يكونان رابطة مع أي مستقبل فقير بالإلكترونات.

2- درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية أعلى من درجة غليان الأمينات الثالثية.

ج: وذلك لقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.

مثال: درجة غليان (بروبيل أمين) 45°C أكبر من درجة غليان (ثلاثي ميثيل أمين) 3°C

3- الأمينات الثالثية ليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية فيما بينها.

ج: لعدم وجود ذرة هيدروجين H مرتبطة بذرة النتروجين.

4- محاليل الأمينات تزرق لون أوراق عباد الشمس. مثل إيثيل أمين.

ج: لأن الأمينات قواعد عضوية بسبب وجود زوج الإلكترونات الحر على ذرة النتروجين.

5- تختلف الأمينات في الخواص الفيزيائية وتتشابه في الخواص الكيميائية.

6- تعتبر الأمينات قواعد عضوية ضعيفة.

ج: وذلك لوجود زوج من الإلكترونات الحر على ذرة النتروجين غير مساهم في رابطة كيميائية.

ثانياً - الثيولات:

(بالإنجليزية: Thiol) في الكيمياء عبارة عن مجموعة وظيفية تتألف من ارتباط

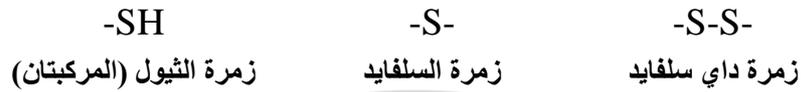
الكبريت مع الهيدروجين برابطة بسيطة (-SH) تسمى مجموعة الثيول (-SH) والمركبات التي تحتوي على هذه المجموعة تسمى الثيولات لهذه المركبات تسمية قديمة لا تزال مستعملة وهي مركباتان (المفرد: مركبتان).

وهي بالتالي تشابه مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (-OH). وكأنها مشتقة

من كبريتيد الهيدروجين أو هيدروجين سلفايد SH_2 . فاذا استبدلت ذرة هيدروجين فيه بالكيل

حصلنا على ثيول اليفاتي أو مركبتان. أما إذا استبدل هيدروجين فيه بأريل فأننا نحصل على ثيول أروماتي أو مركبتان عطري..

وإذا استبدلت ذرتا الهيدروجين في كبريتيد الهيدروجين H_2S فإننا نحصل على السلفيدات وتكون إما أليفاتية أو اروماتية (عطرية).



(1-11): التسمية Nomenclature

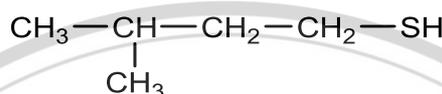
تسمية الثيولات "المركبتان" سهلة إذ يستعمل اسم الألكيل أو الأريل في البدء ثم يلحق باسم ثيول أو مركبتان. أو أن يستعمل اسم الفحم الهيدروجيني على أن يلحق بالمقطع ثيول.

يمكن اعتبار الثيولات ككحولات مكبرتة (تدخل ذرة الكبريت عوضاً عن ذرة الأوكسجين) والجدول التالي يبين المقارنة من حيث الصيغة والتسمية ما بين مجموعة الثيولات ومجموعة الكحولات..

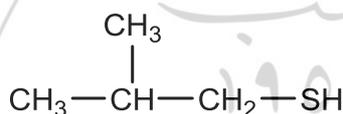
$R-CH_2SH$	ثيول أحادي
$R-CH_2-OH$	كحول أحادي
$\begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ CH-SH \\ \diagup \\ R' \end{array}$	ثيول ثانوي
$\begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ CH-OH \\ \diagup \\ R' \end{array}$	كحول ثانوي
$\begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ R''-C-SH \\ \diagup \\ R' \end{array}$	ثيول ثالثي

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$	كحول ثالثي
---	------------

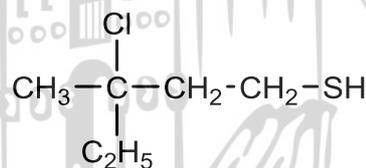
أمثلة:



3 - ميثيل -1- بوتان ثيول (ايزو بنتيل مركبتان)



ايزوبيوتيل مركبتان



3- كلورو-3- ايتيل بوتان ثيول

أما في حال وجود حمض السلفونيك فيستعمل اسم الفحم الهيدروجيني أولاً، ثم يتبع المقطع "حمض السلفونيك" مع رقم يدل على مكان الوظيفة للفحم الهيدروجيني.



بيوتان -2- حمض السلفونيك

بنتان -3- حمض السلفونيك



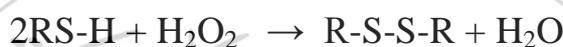
(11-2): الخواص الفيزيائية للثيولات

توجد الثيولات في الحالة الطبيعية بصورة "سائل الدفاع" لبعض الحيوانات. ان معظم الثيولات تتواجد في البترول الخام وكذلك تتواجد بكمية أكبر في نواتج عمليات التكرير . توجد في بعض البروتينات والملفوف والفجل، مركبات الكبريت بصورة عامة، والثيولات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة بصورة خاصة ذات روائح غير مقبولة ومميزة. بالإضافة إلى هذه الخاصية التي تميز الكحولات عن الثيولات، يعود الاختلاف بين هاتين العائلتين إلى:

1- إن ذرة الكبريت أكثر استقطابية من ذرة الأكسجين، وهكذا فإن المركبات المحتوية على مجموعة {-SH} تعتبر أكثر حامضية من مثيلاتها المحتوية على المجموعة {-OH}.

2- إن الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة {S-H} حوالي 80 ك.ك /مول في الثيولات أضعف من تلك اللازمة لتحطيم {O-H} في الكحولات (حوالي 110 ك.ك/مول)

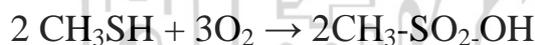
3- نتيجة لضعف الرابطة {S-H} يسمح للثيولات بالدخول في تفاعلات الأكسدة ويكون الناتج داي سلفيد.



ثيول

داي سلفيد

في حين أن الكحولات لا تقوم بمثل هذا التفاعل، وحيث إنه في حالة الكحولات المعاملة بعناصر مؤكسدة تحدث عملية الأكسدة في مكان الرابطة الضعيفة {C-H} " حوالي 85 ك.ك /مول" وليس في مكان الرابطة القوية {O-H}. القسم الأول من الثيولات غازي ثم تصبح سائلة عديمة الذوبان في الماء وتتأكسد إلى حمض السلفون



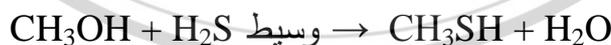
4- تعتبر الثيولات أسرع تطايراً من المركبات الأوكسجينية المقابلة، وذلك بسبب ضعف الروابط الهيدروجينية الموجودة في الثيولات.

(3-11): طرق تحضير الثيولات

1- تفاعل خامس كبريت الفوسفور مع الكحول كوسيط



2- تفاعل غاز كبريت الهيدروجين مع الكحولات الأحادية بوجود وسيط

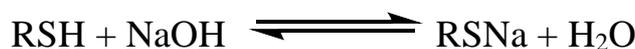


3- تفاعل غاز كبريت الهيدروجين مع الاولييفينات

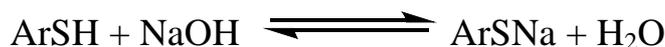


(4-11): الخصائص الكيميائية للثيولات

1- الحموضة: الثيولات مركبات حامضية لاذعة حموضتها أعلى من حموضة الكحولات المقابلة.

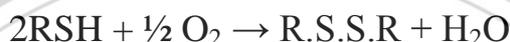


ان ثيولات المجموعة العطرية (ثيوفينول) أكثر حامضية من الثيولات الأليفاتية.

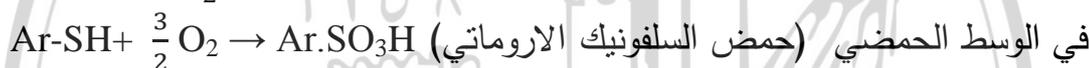


2- تعتبر الثيولات كمواضع مرجعة حساسة جداً للعناصر المؤكسدة وخصوصاً الثيولات الأحادية، تتأكسد بسهولة إلى ثنائي الكبريتيدات وهي مركبات تحتوي على رابطة S-S من خلال عامل مؤكسد معتدل مثل فوق أكسيد الهيدروجين واليود. لطبيعة المواد المؤكسدة تأثير على نواتج التفاعل.

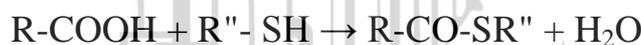
A- تأثير المواد المؤكسدة الضعيفة مثل الأوكسجين واليود والكبريت في الوسط القلوي



B- تأثير المواد المؤكسدة القوية مثل برمنغنات البوتاسيوم، أو حمض الازوت



3- تشكيل الاسترات: تتفاعل الثيولات مع الأحماض الكربوكسيلية لتشكل الاسترات كما هو الحال في الكحولات.



4- التفاعل مع الكحولات: بوجود عوامل مساعدة درجة حرارة 300م وفي طور غازي.



UNIVERSITY

5- التفاعل مع الأوليفينات.

A- تفاعل أيوني في وسط حمضي (ماركوفينكوف)



(ثيو ايتر)

B- تفاعل Kharasch



(5-11): ثيو ايترات R-S-R'' Thioeters

السلفيدات سوائيل عديمة اللون معتدلة في تفاعلاتها ذات رائحة غير لطيفة وثابتة كيميائياً كالايترات. توجد في الطبيعة بشكل روائح منها رائحة البصل وهي أليل بروبييل بي سلفايد.

الفصل الثاني عشر

التماكب

Isomerism

إنَّ ظاهرة التماكب منتشرة بين المركبات العضوية، ونادرة في المركبات غير العضوية وبالتالي الصيغة الكيميائية لها غير كافية للدلالة على طبيعة المادة العضوية. بالرغم من وجود عدة مركبات عضوية لها نفس الصيغة الجزيئية، ولكن تختلف في طريقة ترتيب وترابط الذرات بالنسبة لبعضها البعض بأنها متماثلة التركيب Structural Isomers.

فمثلاً لو أخذنا الصيغة الكيميائية التالية C_2H_6O فإنها تدل على مركب أو أكثر يحتوي على ذرتي كربون وست ذرات هيدروجين وذرة واحدة أو كسجين. ويمكن ترتيب هذه الذرات بأكثر من طريقة لينتج أكثر من مركب كما يلي:

1- يمكن ترتيبها بحيث تكون ذرة الأوكسجين بين ذرتي الكربون لينتج عن ذلك المركب ثنائي ميثيل الإيثر Dimethyl Ether CH_3-O-CH_3 .

وكذلك يمكن ترتيب الذرات بحيث تكون ذرة الأوكسجين على طرف المركب بالنسبة لذرة الكربون كالاتي: CH_3-CH_2-OH لينتج عن ذلك المركب الكحولي المعروف بالكحول الإيثيلي. وفي كلا الحالتين فإن كل ذرة قد اكتمل مدارها الأخير بالعدد المناسب من الإلكترونات وبذلك أصبحت مستقرة وكل مركب على حدة مستقر تماماً. ولكن يختلف هذان المركبان اختلافاً كبيراً في خواصهما الفيزيائية والكيميائية، فالكحول مثلاً سائل قطبي على حين الإيثر أقل قطبية منه، وكل منهما له القدرة على إذابة مركبات عضوية بدرجات مختلفة، كذلك فإن درجة غليان الكحول (78 م) على حين درجة غليان ثنائي ميثيل الإيثر (-24 م).

أما من ناحية الخواص الكيميائية فإن الإيثر خامل إلى درجة كبيرة على حين يمكن للكحول أن يتفاعل مع أحماض كربوكسيلية لتكوين الاسترات.

وبالتالي المتماكبات هي مركبات عضوية ذات صفات فيزيائية وكيميائية مختلفة على الرغم من ان الصيغة الجزيئية العامة لها واحدة. والتي تملك نفس النتائج في التحليل الوصفي والتحليل الكمي، كما ان الوزن الجزيئي لها واحد. يزداد عدد المتماكبات للمركبات العضوية بزيادة عدد ذرات الكربون المكونة للجزيء، ويعود سبب وجود رقم ضخم من المركبات العضوية (أكثر من 10 مليون مركب) إلى خاصية التماكب. والجدول التالي يبين عدد المتماكبات الممثلة له.

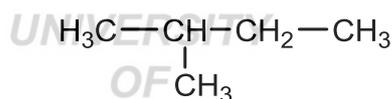
عدد ذرات الكربون	عدد المتماكبات	عدد ذرات الكربون	عدد المتماكبات
3	0	10	75
4	2	11	159
5	3	12	355
6	5	13	802
7	9	14	1858
8	18	15	4317
9	35	20	333319

أمثلة:

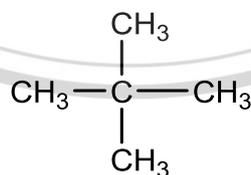
* للبنتان C_5H_{12} : ثلاثة متماكبات

1- البنتان النظامي n-pentane : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

2- ايزو بنتان Isopentane

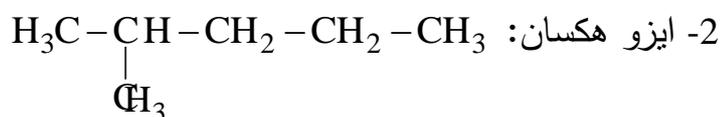


3- نيو بنتان New-pentane

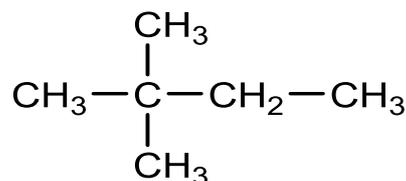


* للهكسان C_6H_{14} : خمسة متماكبات

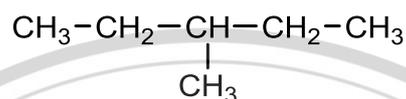
1- الهكسان النظامي : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$



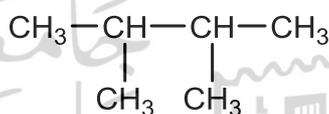
3- نيوهكسان:



4- (3- ميثيل بنتان)



5- (2,3- داي ميثيل بوتان)



كل الدراسات السابقة تشير إلى ارتباط ذرات الجزيئات ببعضها ولفهم وتفسير الكثير من خصائص المركبات العضوية لابد من دراسة نظام توزيع الذرات في الفراغ. يمكن تقسيم المتماكبات إلى مجموعتين: متماكبات بنيوية (بنائية) ومتماكبات فراغية. سوف نحاول توضيح الفرق بين أنواع المتماكبات المختلفة وأهميتها في حياتنا.

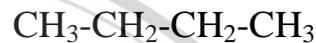
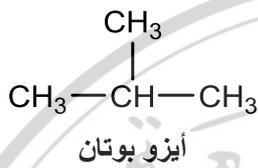
أولاً: التماكب البنوي Structural Isomerism

في هذا النوع من التماكب يكون للمركبات نفس الصيغة الجزيئية، لكنها تختلف في تركيبها البنائي، وهي تنقسم أيضاً إلى ثلاث مجموعات رئيسية: متماكبات سلسلية، متماكبات موضعية، ومتماكبات الزمر الوظيفية، يمكن للمتماكب البنوي أن يحصل بسرعة من ناحية عدد المتماكبات المحتملة، البوتان (يملك 4 ذرات كربون) له متماكبان محتملان، الديكان (10 ذرات كربون) يملك 75 متماكب، ويملك هيدروكربون بسيط يحوي على 40 ذرة كربون، عدد من المتماكبات يقدر بـ 62.000.000.000 تماكب بنيوي. وفيه يكون طبيعة ونظام الروابط بين المتماكبات مختلف، وتختلف فيما بينها في نظام ترتيب ذرات الكربون في الجزيء الذي يشتمل على:

(1-12) : المتماكبات السلسلية Chain Isomers

المتماكبات السلسلية هي جزيئات لها نفس الصيغة العامة، لكن تختلف بتوزع ذرات الكربون "الهيكلي الأساسي". تتركز الجزيئات العضوية على سلاسل من ذرات

الكربون، ومن أجل العديد من الجزيئات يمكن أن تترتب هذه السلسلة بأشكال مختلفة: إما ضمن سلسلة واحدة، سلسلة مستمرة، أو بسلسلة واحدة مع زمر من ذرات الكربون المتفرعة من الأطراف. يمكن أن يتغير اسم الجزيء لعكس ذلك. من الواضح أنه هناك أكثر من طريقة لتفرع الزمر الكربونية من السلسلة الرئيسية، والتي تقود إلى عدد كبير من المتماكبات الممكنة طالما هناك تزايد في عدد ذرات الكربون ضمن الجزيء، يعود إلى هيكل السلسلة كالتماكب بين الألكانات:

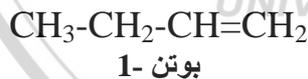


ن- بوتان

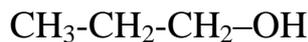
ن- بوتان بسلسلة مستقيمة، وإيزو بوتان بسلسلة متفرعة، إنهما متماكبان سلسليان.

(12-2): المتماكبات الموضعية Position Isomers

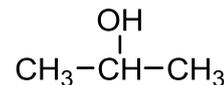
ترتكز المتماكبات الموضعية على حركة "الزمرة الوظيفية functional group" ضمن الجزيء. الزمرة الوظيفية في الكيمياء العضوية هي جزء من الجزيء والذي يكسبه الفعالية. هناك مجال واسع من مختلف الزمر الوظيفية، ولا يوجد تغيرات أخرى في الجزيء، ببساطة فقط موضع الزمرة الوظيفية، مع تغير صغير في تسمية الجزيء للدلالة على موضع الزمرة ضمن الجزيء. أي يكمن الاختلاف بتوضع مجموعة أو ذرة في الجزيء، وبالتالي ستغير المجموعة مكانها من تماكب إلى آخر.



لاحظ الاختلاف في موضع الرابطة المضاعفة. وكذلك يشمل المركبات التي لها نفس الوزن الجزيئي ونفس الوظيفة الفعالة، ولكنهما يختلفان بموقع هذه الوظيفة فقط، ونلاحظ ذلك لدى N-بروبانول (كحول أولي) والايزوبروبانول (كحول ثانوي):



كحول بروبيلي النظامي N-Propanol



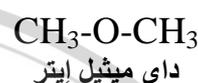
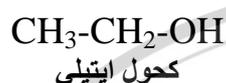
كحول الايزو بروبيلي

لاحظ الاختلاف في موضع الوظيفة الكحولية، أي أن هذه المركبات لها نفس الرمز الأولي والوزن الجزيئي والخواص الكيميائية ولكنها تختلف في الخواص الوظيفية.

(12-3): تماكب وظيفي: Functional Isomerism

يكمن الاختلاف في طبيعة المجموعة الوظيفية، هناك تماكبات بحيث تبقى الصيغة الجزيئية نفسها، لكن يتغير نوع الزمرة الوظيفية. هذه الظاهرة ممكنة بإعادة ترتيب الذرات ضمن الجزيء لذا يمكن أن ترتبط الذرات ببعضها بأشكال مختلفة. يتضمن المركبات التي لها نفس الصيغة الجميلة، ولكنها مختلفة في الوظائف الفعالة ومن الأمثلة

على ذلك داي ميثيل إيثر والكحول الإيثيلي، الصيغة الجميلة: C_2H_6O



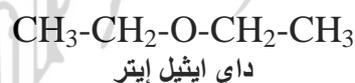
- في الاحماض والاسترات: الصيغة العامة $C_3H_6O_2$



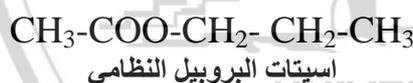
(12-4): تماكب ميتاميري: Metamerism

يوجد هذا النوع من التماكب في المركبات التي تحتوي على الزمر الوظيفية المتعلقة بالايثيرات والاسترات والامينات.

بالنسبة للايثيرات: إذا كان لدينا الصيغة $C_4H_{10}O$ نجد التماكبات التالية لها:

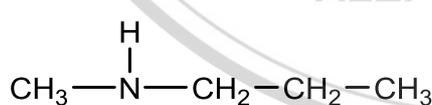


بالنسبة للاسترات: إذا كان لدينا الصيغة $C_5H_{10}O_2$ نجد التماكبات التالية لها:

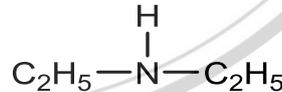


بروبيونات الايثير

بالنسبة للأمينات: إذا كان لدينا الصيغة $C_4H_{11}N$ نجد التماكبات التالية لها:



ميثيل ن بروبييل أمين



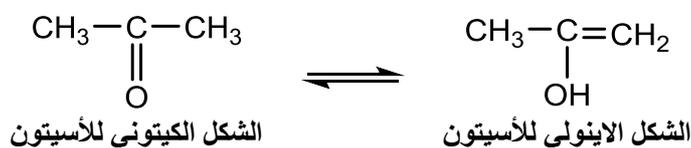
ثنائي إيثيل أمين

(12-5): تماكب توتاميري Tautomerism أو التماكب الحركي

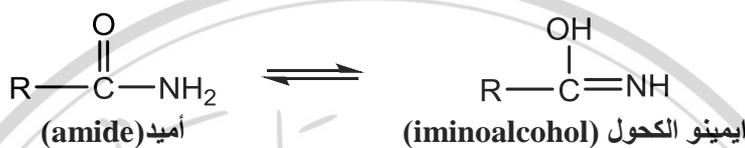
يعتبر حالة خاصة من التماكب الوظيفي عندما يحتوي مركب على صيغتين متطورتين مختلفتين توافقان لمعادلتين أو صيغتين بينهما توازن حركي أو انزياحي يقال

أنه يوجد تماكب توتاميري. $A \rightleftharpoons B$

يلاحظ ان الانتقال من صيغة إلى أخرى يتم عن طريق انتقال ذرة هيدروجين قادرة على تغيير مكانها في الجزيئة، بتأثير الشروط الخارجية من أكثر التوتاميري شيوعاً هو كيتون - اينول.



مثال آخر:



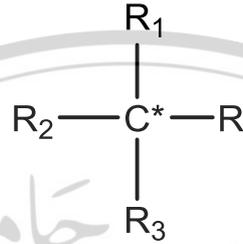
ثانياً: التماكب الفراغي Sterio Isomerism

المنطلق الاساسي في فهم الكيمياء العضوية هو إدراك العلاقة الوثيقة الموجودة بين بنية الجزيئات والخواص الفيزيائية والكيميائية. وتدعى الكيمياء التي تدرس التوضع الفراغي للبنات بالكيمياء الفراغية. وأهم ما تبحثه هو التماكب الفراغي. يختلف المتماكبان الفراغيان عن بعضهما فقط بتوضع الذرات للمركبات الموجودة في الطبيعة في الفراغ. حيث ترتبط ذراتها مع بعضها البعض بنفس الترتيب وان الروابط فيها تكون متجانسة تماماً ولا يتميز أحدها عن الاخر إلا بتوزيع هذه الذرات في الفراغ وله نوعان: التماكب الهندسي، والتماكب الضوئي. هذه المتماكبات أكثر تعقيداً من أن تقارنها بالمتماكبات السلسلية.

(1-12): التماكب الضوئي Optical Isomerism

تعود هذه التسمية بالمتماكبات الضوئية بفضل خواصها المؤثرة على الضوء المستقطب ضمن المستوي، حيث تكون هذه المتماكبات متزاوجة. عادة تكون حاوية على مركز لا تناظري، والتي تكون ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات مختلفة (أو مجموعات ذرية). يمكن لهذه الذرات أو المجموعات أن تترتب بأشكال مختلفة حول ذرة الكربون غير المتناظرة، في هذه الحالة لا يمكن للجزيئة أن تدور بحيث يصبح الترتيبان متحاذيين. طالما بأنه لا يمكن لترتيب واحد أن يصطف لكي يصبح تماماً كالآخر، يمكننا أن نشير إليهم كصور في المرآة، واحد من المتماكبات هو صورة عن خيال المرآة للآخر. فكر بهذه الفكرة كالأيدي، لا يمكنك أن تطابق يد على الأخرى، كون الإبهامين ممدودين

ضمن اتجاهين متعاكسين. أي يعتبر التماكب الضوئي أحد أنواع التماكب الفراغي، وينشأ من امكانية وجود بنية فراغية غير متطابقة مع خيالها في المرآة. يطلق اسم Enantiomeres على المركبات المحتوية على ذرة كربون غير متناظرة ويقصد بذرة كربون غير متناظرة هو وجود أربع جذور أو ذرات، أو وجود جذور وذرات غير متساوية مرتبطة بذرة الكربون ويرمز لها بـ C^* وهكذا.



إذا كان $R \neq R_1 \neq R_2 \neq R_3$

عندما يحوي مركب على ذرة كربون غير متماثلة C^* تكون ذات نشاط ضوئي، يوجد هناك مركبان متماكبان لهما نفس الخواص الفيزيائية والكيميائية، ويملكان نفس التركيب، ويختلفان بصفة واحدة فقط من حيث تدويرهما للضوء المستقطب بزواوية دوران واحدة بالقيمة المطلقة أحدهما يقوم بتدوير أو حرف الضوء المستقطب إلى اليمين بينما المتماكب الثاني يديره بنفس المقدار (بنفس الزاوية) إلى اليسار. تسمى هذه المركبات إنانتيومرات Enantiomeres. لكن ما هو هذا الضوء المستقطب؟

الضوء المستقطب وخواصه: يتألف الضوء من دقائق (فوتونات) ذات طبيعة موجبة تقوم بذبذابات كهرومغناطيسية باتجاهات لا محدودة من مستوى متعامد مع اتجاه الضوء المار من خلاله أي يعتبر الضوء ظاهرة كهرومغناطيسية، حيث أن حزمة ضوئية تتكون من حقلين اهتزازين متعامدين: الأول حقل الاهتزاز الكهربائي والثاني حقل الاهتزاز المغناطيسي، كما أن سطوح الاهتزاز هذه عمودية على اتجاه الحزمة الضوئية. إن اهتزاز شعاع الضوء العادي تحدث في الفراغ في جميع المستويات الممكنة، وبصورة عمودية على اتجاه انتشار الضوء.

لقد وجد أن بعض المعادن مثل التورمالين تتصف بقدرتها على قطع جميع الاهتزازات ما عدا اهتزاز في اتجاه واحد فقط، يدعى هذا الضوء بالضوء المستقطب Polarised Light.

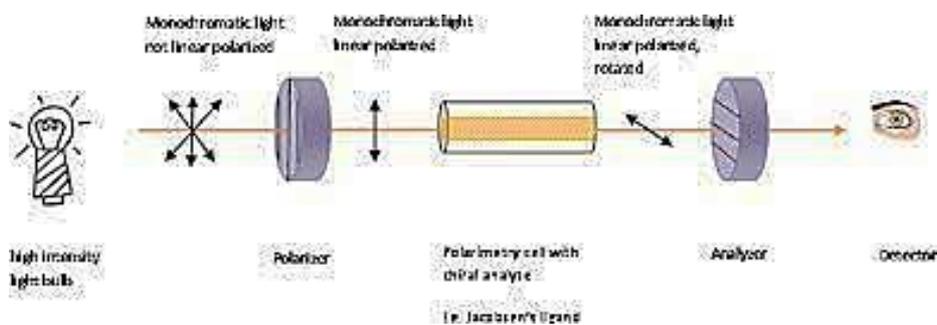
كما يسمى المستوى الذي يهتز فيه هذا الضوء بمستوى الاستقطاب Plane of polarization. يمكننا الحصول على الضوء المستقطب باستخدام موشر نيكول (عبارة عن بلورة من الكلسيت $CaCO_3$ مهئية بشكل معين تشكل ما ندعوه بموشر نيكول). عندما يمر شعاع الضوء العادي في موشر نيكول (المقطب)، فإنه يخرج من الطرف الآخر مستقطباً، ولو وجه هذا الضوء المستقطب إلى موشر نيكول آخر، عامودي على الموشر الأول، فإننا نحصل على ظلام إذا تركنا الموشرين في هذا الوضع المتعامد ووضعنا بينهما (في طريق الضوء) محلول عضوي فعال ضوئياً، فإننا نلاحظ مرور ضوء من جديد، ولكي نحصل على حالة الظلام مرة أخرى، وجب علينا تدوير الموشر الثاني بزواوية ما، مساوية لدوران مستوى الضوء المستقطب، بمعنى أن المادة العضوية الفعالة ضوئياً كان لها القدرة على تدوير مستوى الاستقطاب. وقد وجد أن بعض المواد تدير مستوى الاستقطاب نحو اليمين، في حين أن بعضها الآخر يديره نحو اليسار. تعتبر المواد التي تدير الضوء نحو اليمين ونحو اليسار بنفس الزاوية متماكبات.

قياس الفعالية الضوئية مقياس الاستقطاب - البولاريمتر Polarimeter:

مقياس الاستقطاب أو المقطاب (بالإنجليزية: Polarimeter) هو أداة علمية تستخدم لقياس مقدار دوران مستوى الضوء المستقطب عند مروره خلال عينة من المركب الذي به نشاط ضوئي. ويتكون من الأقسام التالية: 1- منبع ضوئي وحيد اللون. 2- الموشر (المقطب) الحزمة الضوئية.

4- المحلل Analyser (مقطب آخر)

5- مقياس مدرج يمكن بواسطته معرفة عدد الدرجات التي دارها مستوى الاستقطاب



طريقة العمل:

1- إذا كانت الأنبوبة فارغة أو تحوي على مادة غير فعالة ضوئياً، فإن الشعاع المستقطب يمر من خلال الأنبوبة دون أن يعاني تغييراً في اتجاه مستوى استقطابه. وكذلك يمر من المحلل كاملاً لتوازي محور الضوء المستقطب ومحور المحلل، ويؤشر المؤشر على الصفر، كما يلاحظ المراقب أعلى إنارة.

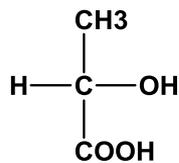
2- أما إذا احتوت الأنبوبة على مادة فعالة ضوئياً، فإن مستوى الاستقطاب سيدور خلال اجتيازه لهذه الأنبوبة، ولكي يستطيع المراقب الحصول على أعظم إنارة وجب عليه تدوير المحلل (إما باتجاه أو بعكس اتجاه عقارب الساعة) زاوية تساوي الزاوية التي كان قد دارها مستوى الاستقطاب بفعل المادة المدروسة.

3- فقد وجد إن بعض الاجسام لها القدرة على تدوير مستوى الاستقطاب باتجاه اليمين، أي باتجاه عقارب الساعة (+) dextrogyre، وبعضها الآخر تسبب دوران المستوى نحو اليسار، أي في عكس اتجاه عقارب الساعة (-) Levogyre. وهكذا تظهر خاصية النشاط الضوئي في المركبات العضوية التي تحتوي جزيئاتها على ذرة واحدة من ذرات الكربون غير المتناظرة على الأقل، تلك الذرة التي ترتبط بأربع ذرات أو مجموعات مختلفة.

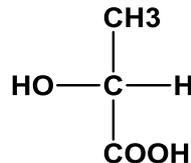
4- إن الكثير من المواد الطبيعية ومنها: الكربوهيدرات، البروتينات، الفيتامينات، الهرمونات وغيرها تظهر تماكب ضوئي، ربما يؤثر في سلوكها الفيزيولوجي.

5- عند خلط كميات متساوية من التماكبات الضوئية المختلفة من جهة تدويرها للضوء المستقطب، ينتج صورة ثالثة، ليس لها أي نشاط ضوئي، يعرف بالصورة الراسيمية. وهو عبارة عن مزيج متساوي الأجزاء من التماكبين (متخاليين) الضوئيين، وهو غير فعال ضوئياً وذلك لأن الدوران الذي تستدعيه جزيئة غير متناظرة من تماكب معادل ومعاكس بالإشارة لدوران تسببه الجزيئة اللا متناظرة واللا مطابقة من التماكب الآخر. ويعبر عنه بـ (+).

مثال: حمض اللاكتيك



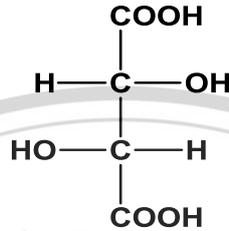
حمض L لاكتيك



حمض D لاكتيك

حمض اللاكتيك (D) وحمض اللاكتيك (L) هما صورتا مرآة لبعضهما البعض ولكن لا يمكن تراكبهما.

يزداد عدد المتماكبات الضوئية بازدياد عدد ذرات الكربون غير المتناظرة في الجزيء، فمثلاً في حالة حمض الطرطريك المحتوي على ذرتين كربون غير متناظرتين.



نجد بالإضافة للصور الثلاث (D-L-راسيمي) صورة رابعة، ليس لها أي نشاط ضوئي، نتيجة لوجود ذرتي الكربون غير المتناظرتين. حيث أن كلا منهما يدير مستوى الضوء المستقطب بنفس المقدار، ولكن في اتجاهين مختلفين، تسمى هذه الصورة ميزو، وهو مركب تنطبق جزيئاته على الجزيئات المخالفة لها، رغم أنها تملك ذرات كربون لا متناظرة إلا أنها غير فعالة ضوئياً لأن التدوير الذي تسببه جزيئة يفنى تحت تأثير تدوير معاكس بالإشارة لجزيئة ثانية هي خيال للأولى وتنطبق عليها.

(12-2): التماكب الهندسي: Geometric Isomerism

تدعى المتماكبات الفراغية التي ليست متخايلات لبعضها متماكبات هندسية (دياستيرية) فهي تملك خواص كيميائية متشابهة، وقد يكون هناك اختلاف بقابلية التفاعل وسرعته. لكنها تختلف بالخواص الفيزيائية، كدرجة الانصهار والغليان والانحلال والكثافة لذلك يمكن فصلها بالتقطير المجزأ، بالبلورة، بالكروموتوغرافيا...إلخ. في معظم الأحيان، يوجد في هذا النوع من المتماكبات وجود رابطة ثنائية بين ذرتي كربون. يكون الدوران حول هذه الرابطة مقيداً، مقارنة بالدوران حول الرابطة الأحادية، بحيث تستطيع الذرات الدوران بحرية حول هذه الرابطة. ويعني ذلك وجود ذرتين مختلفتين، أو مجموعتين مختلفتين من الذرات، كل مجموعة مرتبطة بذرة من ذرتي الرابطة الثنائية، يمكن ترتيبها بطرق مختلفة بحيث تعطي جزيئات مختلفة. يكون لهذه الذرات أو المجموعات الأولوية، بحيث تعطى الأولوية للذرات ذات الأعداد الذرية الأعلى. في حال كانت المجموعات ذات الأولوية الأعلى لكل ذرة كربون على نفس الطرف، يدل على الجزيئة بالتماكب cis

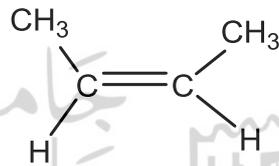
أو Z، بينما عندما تتواجد المجموعة بموضعين متعاكسين، يدل على الجزئية بالتماكب trans أو E. أي ان التماكب الهندسي يطلق عليه التماكب Cis - Trans مشتقة من اللاتيني (Cis في نفس الاتجاه Trans تضاد). ويشترط لحدوث هذا التركيب:

1- وجود رابطة ثنائية بالجزء

2- اختلاف في طبيعة المجموعات المتصلة بذرتي الكربون.

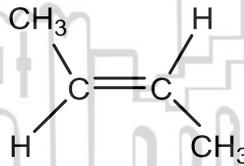
وهكذا عندما تكون المجموعات الاوائل بنفس الاتجاه يكون المركب Cis أو Z

وعندما تكون المجموعات الاوائل في اتجاهين متعاكسين يكون المركب Trans أو E.



لما كانت مجموعتا الميثيل تقعان في نفس الاتجاه بالنسبة للمحور المار بالرابطة

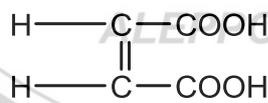
المزدوجة فتكون تسمية هذا المركب بيوتين -2 "Cis" Z



لما كانت مجموعتا الميثيل تقعان في اتجاهين مختلفين بالنسبة للمحور المار

بالرابطة المزدوجة فتكون تسمية هذا المركب بيوتين -2 E أو "Trans".

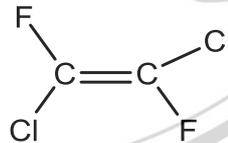
أمثلة أخرى:



1، 2- داي فلورو

1، 2- داي كلورو

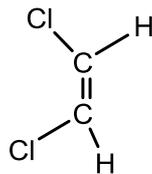
ايتين Cis



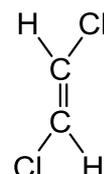
1، 2- داي فلورو

1، 2- داي كلورو

ايتين Trans

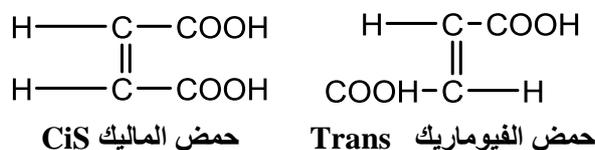


1، 2- داي كلورو ايتين Cis



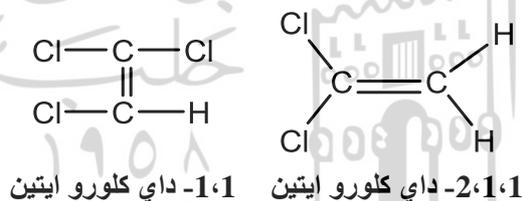
1، 2- داي كلورو ايتين Trans

إن حمض المالك وحمض الفيوماريك، المتفقان في الصيغة الجزيئية، لهما خصائص فيزيائية مختلفة



نقطة الانصهار لحمض المالك 130م بينما لحمض الفيوماريك 287م معدل الذوبان في الماء لحمض المالك 79غ لكل 100مل ماء بينما معدل ذوبان حمض الفيوماريك 0.7 في 100مل ماء عند درجة حرارة المختبر 25م

في حين أن المعادلات البنائية التالية لا يظهر فيها التماكب الهندسي



المراجع References

- 1- الكيمياء العضوية (1) . ابراهيم دعبول، منشورات جامعة حلب، كلية العلوم، 1991
- 2- الكيمياء العضوية. محمد خلدون درمش، منشورات جامعة حلب، كلية الزراعة، 1990.
- 3- أسس الكيمياء العضوية. سالم سليم الخياب، جامعة الملك سعود، الرياض، 1996.
- 4- أساسيات الكيمياء العضوية. المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، المملكة العربية السعودية، 2006.
- 5- أسس الكيمياء العضوية. غالب محمد وائل، محمد السعيطي وليد، الجماهيرية الليبية، 2008.
1. Organic Chemistry " A Short Course " .David J. Hart, Christopher M. Hadad, Lesli E. Craine, Harold Hart , (13eth edition) , 2010 , USA .
2. Organic Chemistry / Graham Solomons , Craig Fryhle . (Seventh edition) , 2000,
3. John Wiley & Sons .
4. Organic Chemistry / John McMurry . (Fifth edition) , 2000 , .USA
5. Organic Chemistry / Morrison , Boyd . (Sixth edtion) , 2000 , مترجم للعربية
6. Organic Chemistry . Wade Jr. L.G. . (eight edition) , 2013.

المدقق العلمي: د. أحمد نعان، د. عزيزة عجوري، د. نوره حسون
المدقق اللغوي: د. سيرين سيرجية

حقوق الطبع والنشر والترجمة محفوظة
لمديرية الكتب والمطبوعات الجامعية