

جامعة الانبار
كلية الزراعة
قسم علوم الاغذية

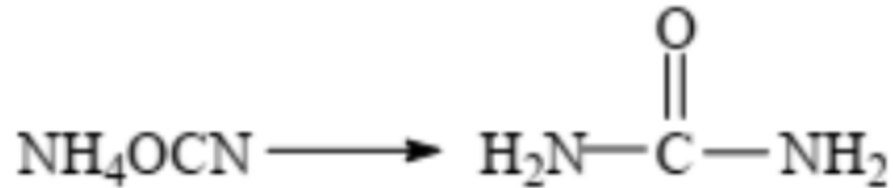
الكيمياء العضوية

لطلبة كلية الزراعة

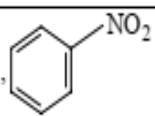
د.ماهر احمد عبد الجنابي

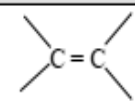
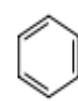
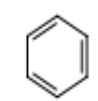
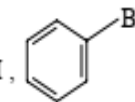
المحاضرة الأولى (مقدمة)

الكيمياء العضوية : يمكن تعريفها ببساطة بأنها كيمياء مركبات الكربون والهيدروجين وكلمة عضوية معناها كون المركبات من مصدر عضوي نباتي او حيواني. وهذا الاعتقاد بقي سائدا حتى عام 1828 حيث تم الحصول على مادة عضوية (اليوريا) من مصدر غير عضوي وذلك بتسخين سيانيد الامونيوم .

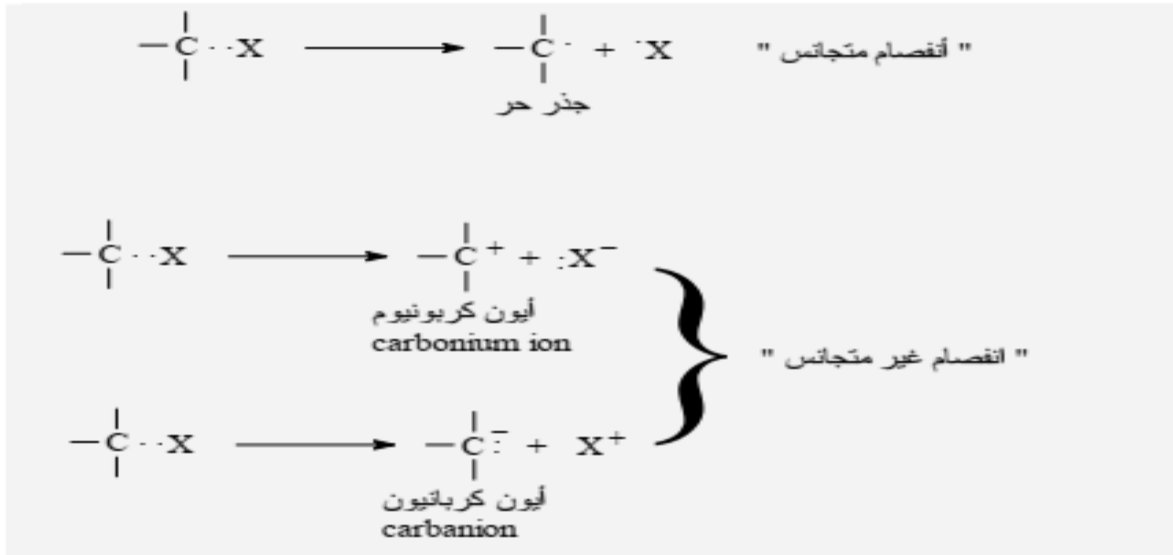


هنالك الكثير من التصنيفات عند دراسة المركبات العضوية ومن بين هذه التصنيفات هو التصنيف على اساس المجموعة الفعالة والتي يقصد بها ذرة او مجموعة ذرات تحدد فعالية المركب العضوي فمثلاً مجموعة الهيدروكسيك (OH) هي المجموعة الفعالة في الكحولات ومجموعة الكربونيل (CO) هي المجموعة الفعالة في الالدهايدات والكيونات ومجموعة الكربوكسيل (COOH) هي المجموعة الفعالة في الحوامض الكربوكسيلية . الجدول ادناه يبين كل مجموعة فعالة واسمها ومثال لمركب كيميائي يحوي هذي المجاميع الفعالة .

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	الإثيرات	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$	الألدهيدات	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	الكيتونات	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	الحموض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{Y} \\ (Y = \text{Cl}, \text{OR}, \text{NR}_2, \dots) \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CH}_3\text{NH} \end{array}$	الأمينات	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \end{array}$
CH_3CN	النيتريلات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \end{array}$
CH_3NO_2 , 	مركبات نيترو	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}-\text{O}- \\ \end{array}$
CH_3SH	الثيولات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{SH} \\ \end{array}$

أمثلة	اسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	الألكينات	
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	الألكاينات	$-\text{C}\equiv\text{C}-$
CH_3I , 	الهاليدات العضوية	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$ (X = I, Br, Cl, F)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	الكحولات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$

تفاعلات المواد العضوية : ان تفاعلات المواد العضوية هي عملية انفصام او تكسير يشمل كسر اواصر وتكوين اواصر جديدة وهذا الانشطار او الانفصام يكون اما متجانس او غير متجانس وبما ان طبيعة الاصرة في المركبات العضوية هي تساهمية حيث تتكون من مشاركة ذرتين بالكترون من كل واحدة فان الانشطار المتجانس ينتج عنه جذور حرة والانشطار غير المتجانس ينتج عنه ايون كربونيون و ايون كربونيوم وكما في الشكل



يمكن تصنيف التفاعلات في المركبات العضوية الى ثلاثة اقسام رئيسية :

1- تفاعلات الاستبدال Substitution :



2- تفاعلات الاضافة Addition :



3- تفاعلات الحذف Elimination :



المحاضرة الثانية (الهيدروكربونات)

الهيدروكربونات : يطلق اسم الهيدروكربونات على المركبات التي تحوي على الكربون والهيدروجين فقط وتقسم الى :

- 1- الهيدروكربونات الالفاتية : وهي عبارة عن مركبات تحوي على سلاسل من ذرات الكربون وتكون مستقيمة او متفرعة او حلقيه مشبعة (تحوي على اواصر كربون مفردة) او غير مشبعة (تحوي اواصر كربون ثنائية و ثلاثية) .
- 2- الهايدروكربونات الاروماتية : وهي مركبات حلقيه تحوي على اواصر مزدوجة متبادلة وتنطبق عليها شروط معينة ومن امثلتها البنزين ومشتقاته.

الالكانات Alkanes: هي مركبات عضوية الفاتية تحوي على الكربون والهيدروجين فقط والصيغة العامة لمركباتها هي $C_nH_{(2n+2)}$ ايسط افرادها غاز الميثان CH_4 المصاحب لعمليات استخراج النفط . ويطلق عليها احياناً اسم البارافينات . الجدول التالي يبين الصيغة الكيميائية الاول عشرة مركبات منها.

n	اسم المركب	الصيغة
1	methane	ميثان CH_4
2	ethane	ايثان CH_3CH_3
3	propane	بروبان $CH_3CH_2CH_3$
4	butane	بيوتان $CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	pentane	پنتان $CH_3(CH_2)_3CH_3$
6	hexane	هكسان $CH_3(CH_2)_4CH_3$
7	heptane	هبتان $CH_3(CH_2)_5CH_3$
8	octane	اوكتان $CH_3(CH_2)_6CH_3$
9	nonane	نونان $CH_3(CH_2)_7CH_3$
10	decane	ديكان $CH_3(CH_2)_8CH_3$

الخواص الفيزيائية للالكانات :

- مركبات غير قطبية تتميز بانخفاض درجة غليانها

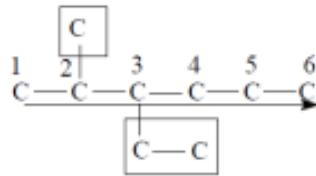
- الالكانات من C1-C4 غازات عند درجة الحرارة الاعتيادية ومن C5-C17 تكون سائلة والتي يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن 18 تكون صلبة

- لا تذوب في الماء وتذوب في المذيبات الغير قطبية كالبنزين والايثر ورابع كلوريد الكربون

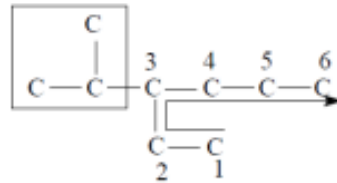
- اقل كثافة من الماء

قواعد تسمية الالكانات :

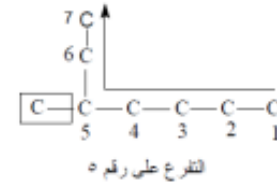
- 1- ابحث عن أكبر سلسلة كربونية ، مع التنبه إلى أنها قد لا تكون مكتوبة بصورة مستقيمة
- 2- أعط الاسم المناسب لهذه السلسلة وهو أسم الألكان الذي يحتوي على هذا العدد من الذرات
- 3- لاحظ الفروع التي تتصل بالسلسلة الأم ، وأعط ذرات السلسلة أرقاماً تبدأ من إحدى نهايتيها ، شريطة أن تستخدم مجموعة من أدنى الأرقام للدلالة على مواقع الفروع .
- 4- ضع رقم كل فرع أمامه وافصلهما بشرطة ، وضع الفروع بأرقامها أمام الاسم الأساسي الذي اختير في قاعدة 2 مع ترتيب الفروع هجائياً
- 5- إذا تكرر البديل المتصل بالسلسلة فإننا نستخدم البادئات التالية (ثنائي ، ثلاثي ، رباعي) وكل بديل يجب أن يسمى ويرقم قبل الاسم الأساسي



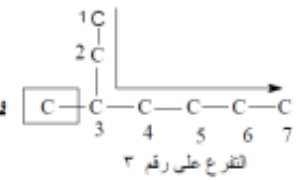
فيها فرعين على ٢ و ٣



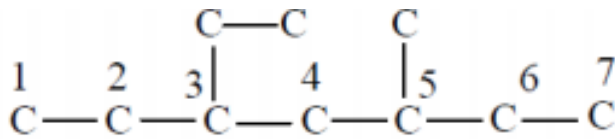
فيها فرع واحد على 3



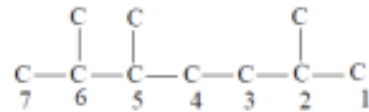
الفرع على رقم ٥



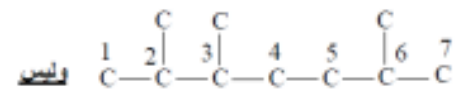
الفرع على رقم ٣



3-Ethyl -5-methyl- heptane

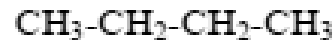


ثلاثي ميثيل هيكسان (6,5,2)

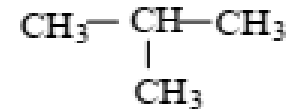


ثلاثي ميثيل هيكسان (6,3,2)

المثال الأول : Butane C₄H₁₀

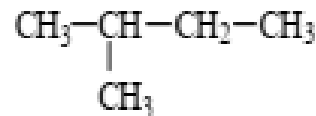


n-Butane بيوتان عادي



Isobutane أيزو - بيوتان

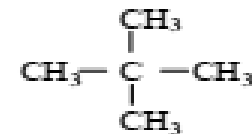
المثال الثاني : Pentane C₅H₁₂



بنتان - أيزو
Isopentane



بنتان - عادي
N-pentane



بنتان - نيو
Neopentane

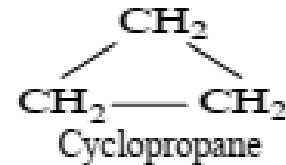
تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes

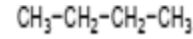
وتسمى بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة :



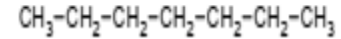
بروبان حلقي

أو



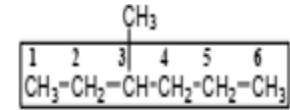


n-Butane



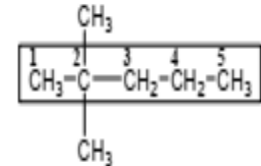
n-Heptane

السلسلة الرئيسية - داخل المستطيل - تعطي الاسم الأساسي وأي مجموعة خارجة تكون مجموعة مستبدلة (مجموعة الكول)



3-Methyl hexane

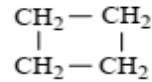
تكرار الرقم لمجموعتي الميثيل على نفس ذرة الكربون لتحديد موقعهما واستخدام الهاندة di لتدل على عددهما (قاعدة 10)



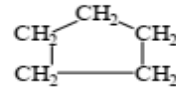
2,2-Dimethyl pentane



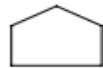
بيوتان حلقي



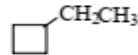
Cyclobutane



Cyclopentane

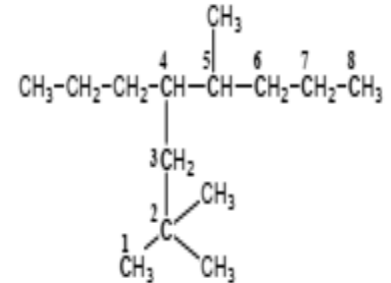


بيوتان حلقي



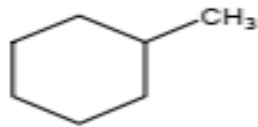
Ethylcyclopropane

اختيار السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من المستبدلات (قاعدة 4 و 10)

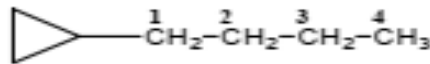


2,2,5-Trimethyl-4-propyl octane

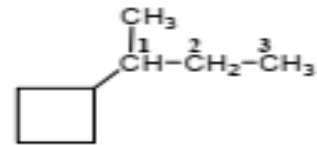
15-2 اسم المركبات التالية حسب قواعد IUPAC ؟



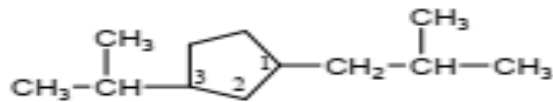
Methyl cyclohexane



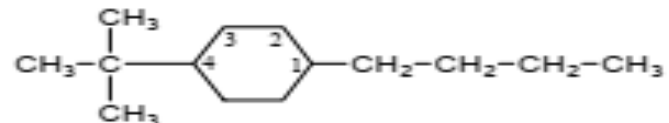
1-Cyclopropyl butane



(1-Methyl propyl) cyclobutane
or sec-Butyl cyclobutane



1-Isobutyl-3-isopropyl cyclopentane

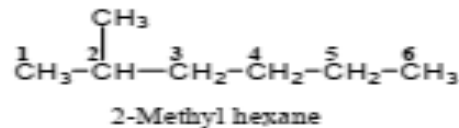


1-n-Butyl-4-tert-butyl cyclohexane

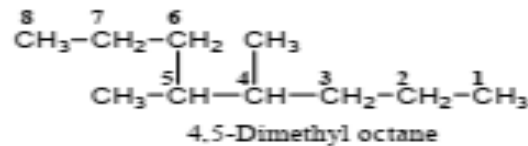
16-2 صوب الخطأ في تسمية المركبات التالية مع كتابة الأسماء النظامية الصحيحة ؟

- (a) 1,1-Dimethyl pentane (b) 3-Methyl-2-propyl hexane
(c) 4,4-Dimethyl-3-ethyl pentane (d) 5-Ethyl-4-methyl hexane

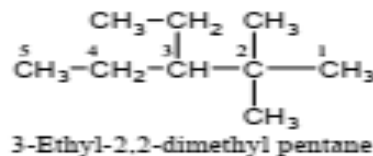
للإجابة على هذا السؤال يجب رسم التركيب البنائي كما في السؤال ثم إعادة تسمية المركب وفقا لنظام الإيوباك .



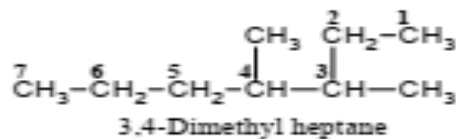
(a) يجب اختيار أطول سلسلة



(b) اختيار أطول سلسلة



(c) الترقيم من أقرب تفرع



(d) اختيار أطول سلسلة

تفاعلات الألكانات :

• الأوكسدة أو الأحتراق : تتأكسد الألكانات فى وفرة من الأوكسجين مكونة كربون دايوكسيد و ماء . و هذا التفاعل طارد للحرارة و تستخدم الحرارة الناتجة فى الطبخ و التدفئة و تحريك السيارات و الآلات الأخرى لتوليد أنواع أخرى من الطاقة مثل الكهرباء و غيرها.



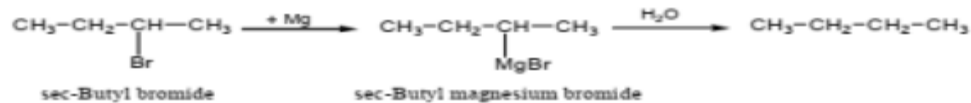
• الهلجنة Halogenation : عند تشيع خليط من ألكان و هالوجين مثل الكلور يحدث أستبدال لذرات الهيدوجين بذرات كلور . و يتم هذا التفاعل بميكانيكية الشقوق الحرة وتشمل مراحل هى (1) مرحلة البدء (2) مرحلة التسلسل (3) مرحلة النهاية:



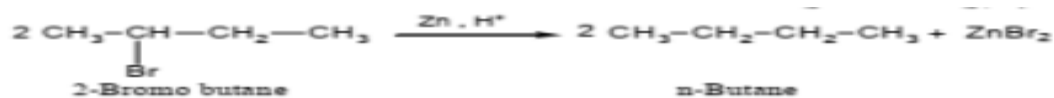
تحضير الالكانات :

هناك عدة طرق لتحضير الالكانات ومنها :

1- هدرجة الالكينات



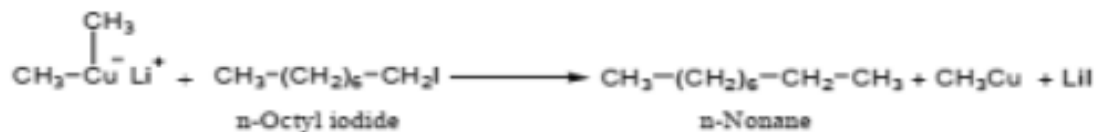
2- اضافة الماء الى كاشف كرنيارد



3- اختزال هاليدات الالكيل



4- طريقة كوري - هاوس



المحاضرة الثالثة (الالكينات والاكينات)

الالكينات Alkanes

هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على اصرة مزدوجة او ثنائية وتسمى اوليفينات وصيغتها العامة هي C_nH_{2n} وهي نفس صيغة الالكانات الحلقية، فإنه يمكن وصف الاصرة المزدوجة بكيفية التداخل الحادث بين المدارات الذرية، فيما عدا أنه بعكس الاصرة الأحادية والتي تتكون من رابطة سيكما واحدة(، فإن الاصرة المزدوجة بين الكربون تتكون من اصرة سيكما واصرة باي .

الخواص الفيزيائية للالكينات

الألكينات بصفة عامة مركبات ثابتة، ولكنها أنشط من الألكانات.

أ- الذوبان: لا تذوب الألكينات في الماء ولكنها تذوب في المذيبات الغير قطبية مثل البنزين.

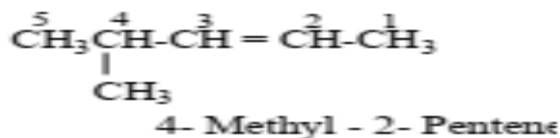
ب- الكثافة: الألكينات عموماً لها كثافة اقل من كثافة الماء.

ج- درجة الغليان: تزداد درجة غليان الألكينات مع زيادة عدد ذرات الكربون والتشعب

يقلل درجة الغليان.

تسمية الألكينات :

يتم استبدال المقطع أن **ane** بالمقطع ين **ene** في الألكانات تتبع القواعد السابقة في التسمية هذه المركبات طبعاً هنا يكون الترقيم لذرات الكربون من الطرف الأقرب إلى الأصرة المزدوجة .



أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة :



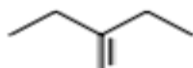
Ethene



Propene



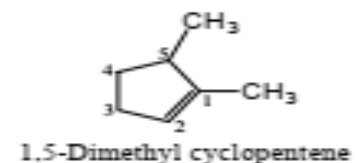
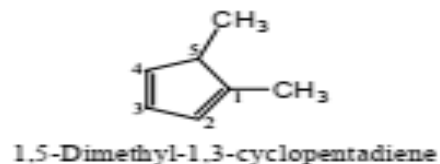
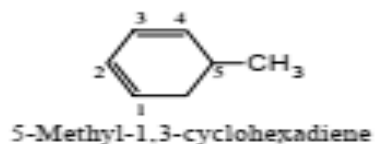
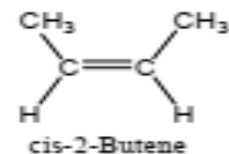
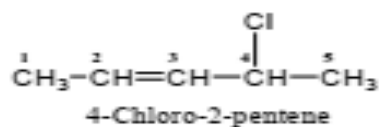
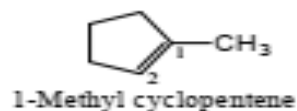
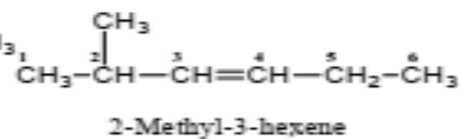
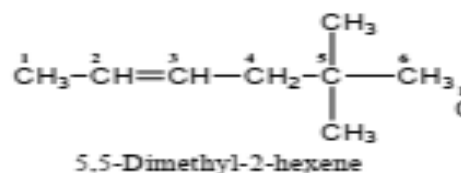
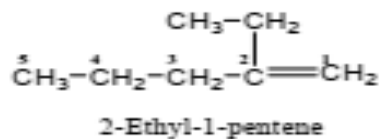
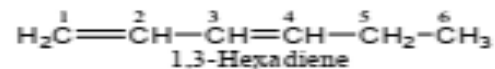
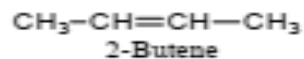
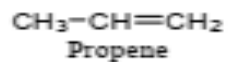
1-Butene



2-Ethyl-1-Butene



3-Chloro -1- Propene



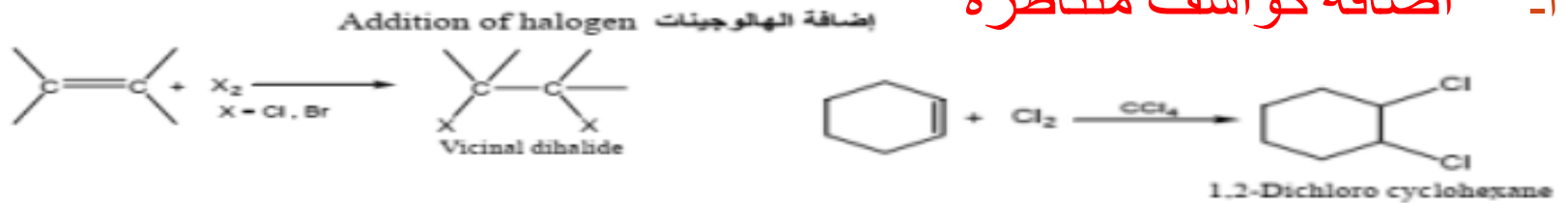
تفاعلات الألكينات

تشمل تفاعلات الألكينات على :

1- تفاعلات الاحتراق

2- تفاعلات الاضافة والتي تشمل على :

أ- اضافة كواشف متناظرة



ب- اضافة كواشف غير متناظرة



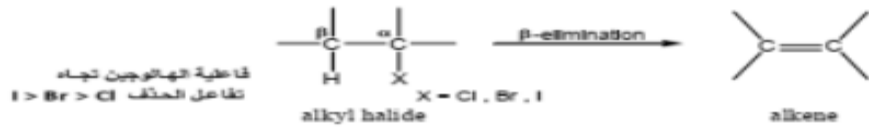
إضافة هاليد الهيدروجين : عند إضافة هاليد الهيدروجين في وجود البيروكسيد فإن الإضافة تتم عكس قاعدة ماركونيكوف .



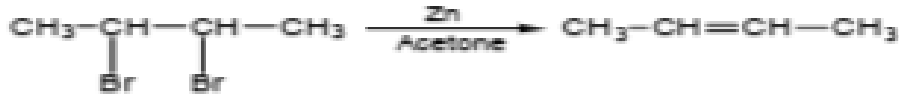
تحضير الالكينات



1- من اكسدة الالكانات



2- من نزع HX من هاليد الالكيل



3- من هاليدات الالكيل المتجاورة



4- سحب جزيئة ماء من الكحولات



5- من هدرجة الالكينات

الألكاينات

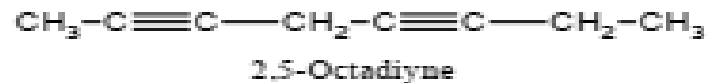
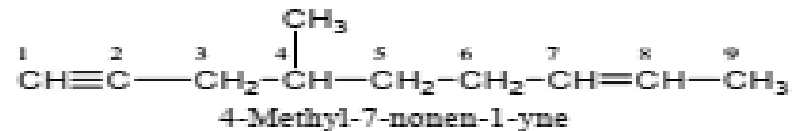
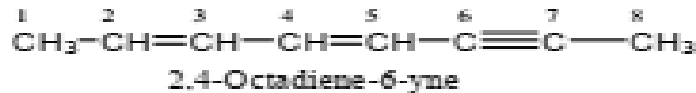
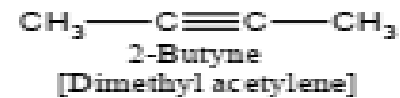
الألكاينات Alkynes: هي مركبات هيدروكربونية تحتوي جزيئاتها على روابط ثلاثية $C\equiv C$ ويطلق عليها أستلينات Acetylenes نسبة للاسم الشائع لأول وأبسط ألكاين وهو Acetylene الأستيلين.

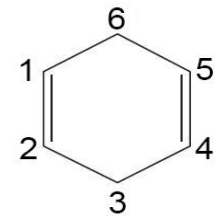
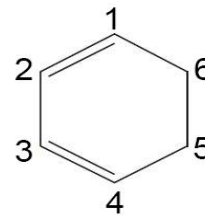
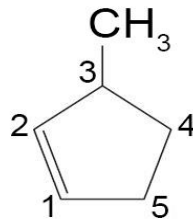
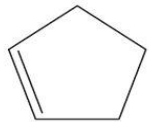
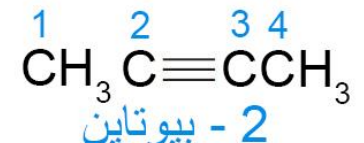
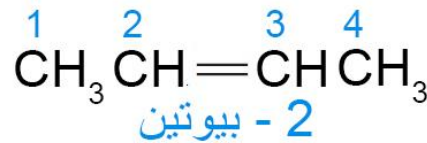
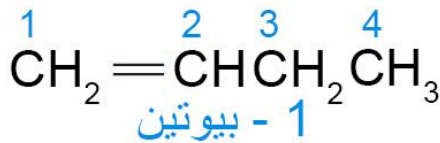
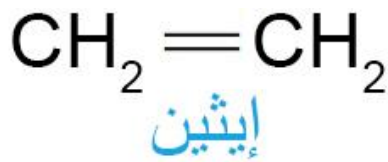
الخواص الفيزيائية: بعكس الألكانات والألكينات فإن الألكاينات تكون غير ثابتة ونشيطة للغاية. وهذا سبب زيادة الحرارة الخارجة من الأستيلين أثناء عمليات اللحام

تسمية الألكاينات:

في التسمية يتم استبدال المقطع ane في الألكان بالمقطع yne في الكاين واتباع القواعد السابقة في موضوع التسمية الألكانات بالإضافة الى انه يمكن تسميتها بالاعتماد على الاستلين .

أمثلة





بنتين حلقي

لا حاجة لذكر الترقيم، لأنه هناك احتمال واحد للتركيب أو للبنية.

3 - ميثيل بنتين حلقي

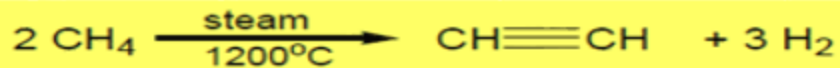
إبدأ بالترقيم من ذرة الكربون الأولى المتصلة بالرابطة الثنائية بحيث تحمل المجموعة البديلة أقل رقم.

3،1 - هكساداين حلقي

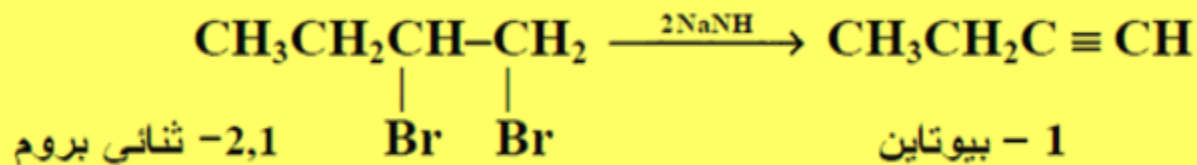
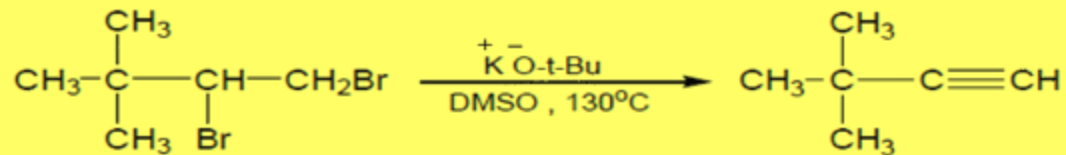
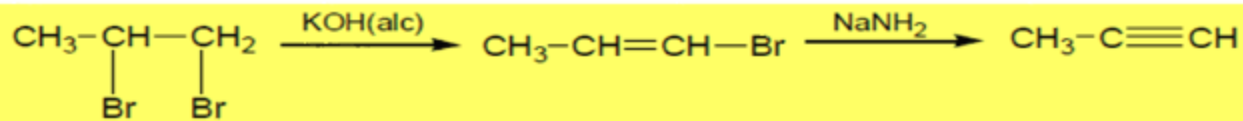
4،1 - هكساداين حلقي

تحضير الالكينات

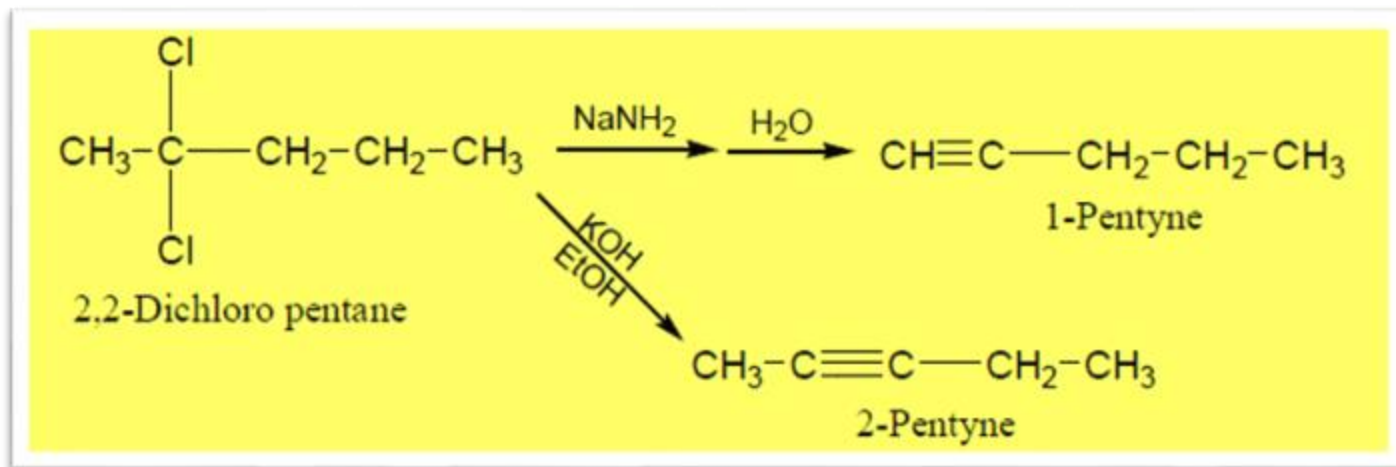
1- تحضير الاستلين



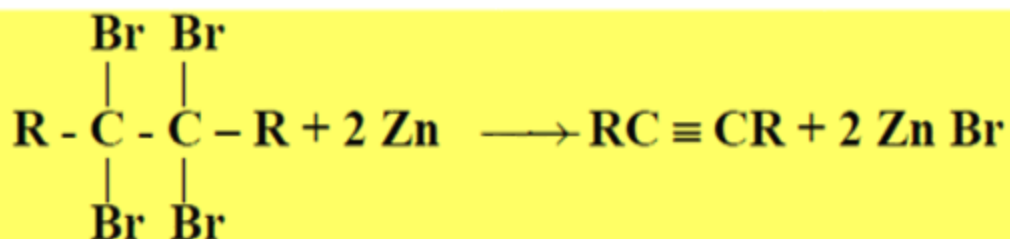
2- نزع هاليد الهيدروجين من المركبات ثنائية الهيدروجين



3- من المركبات ثنائية الهاليد التوأمية Geminal dihalides

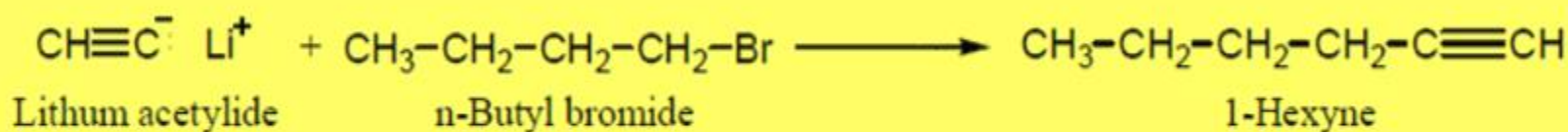
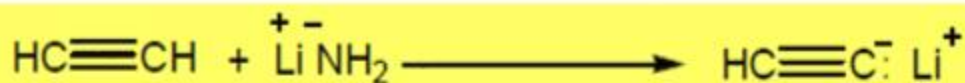


4- من الهاليدات الرباعية Tetrahalides

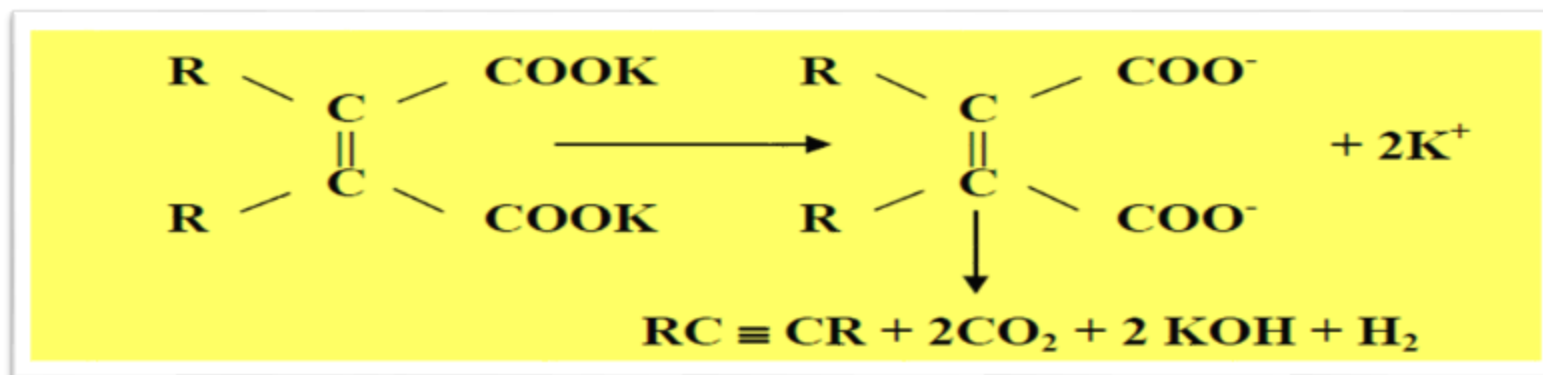


5- من الألكاينات الأخرى (يسمى هذا التفاعل بتفاعل الاستطالة)

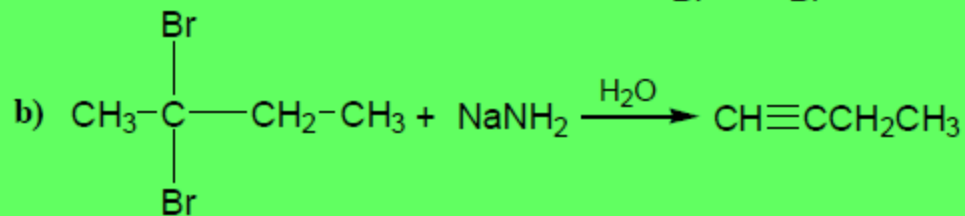
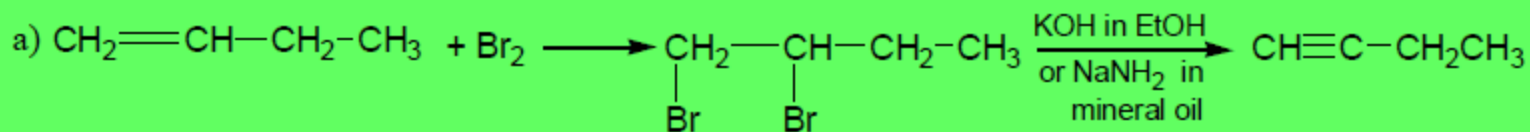
من الطرق المهمة لتحضير الألكاينات استخدام ملح صوديومي للألكاين طرفي وتفاعله مع هاليد ألكيل أولي ويحضر الملح بتفاعل ألكاين طرفي مع قاعدة قوية مثل أميد الصوديوم أو البوتاسيوم الأستيلينية حيث يتحول الألكاين إلى مشتق أحادي الصوديوم Acetylide Anions



6- تفاعل كولب للألكاينات Kolb reaction for alkynes

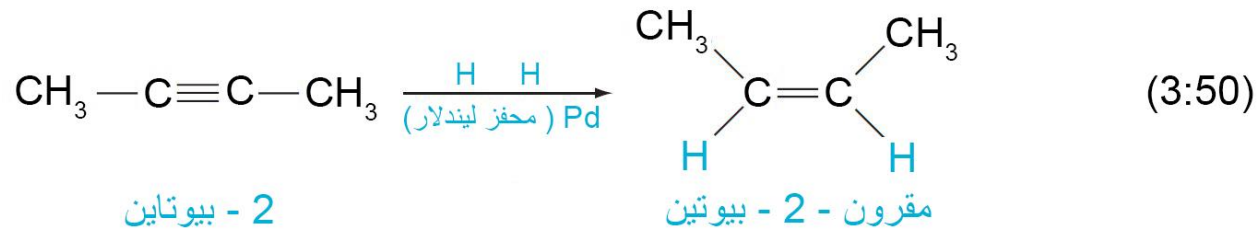


تمرين: اكتب المعادلات الكيميائية المستخدمة في تحضير 1-butyne من المركبات الآتية: a) 1-butene b) 2,2-dibromo butane

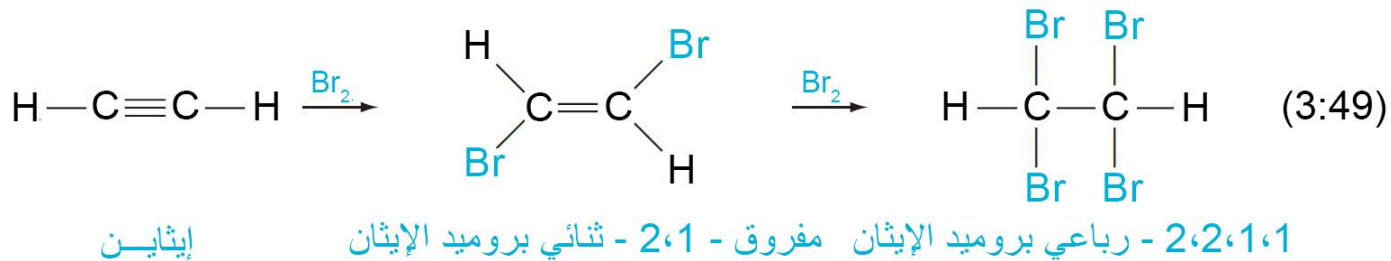


تفاعلات الألكاينات

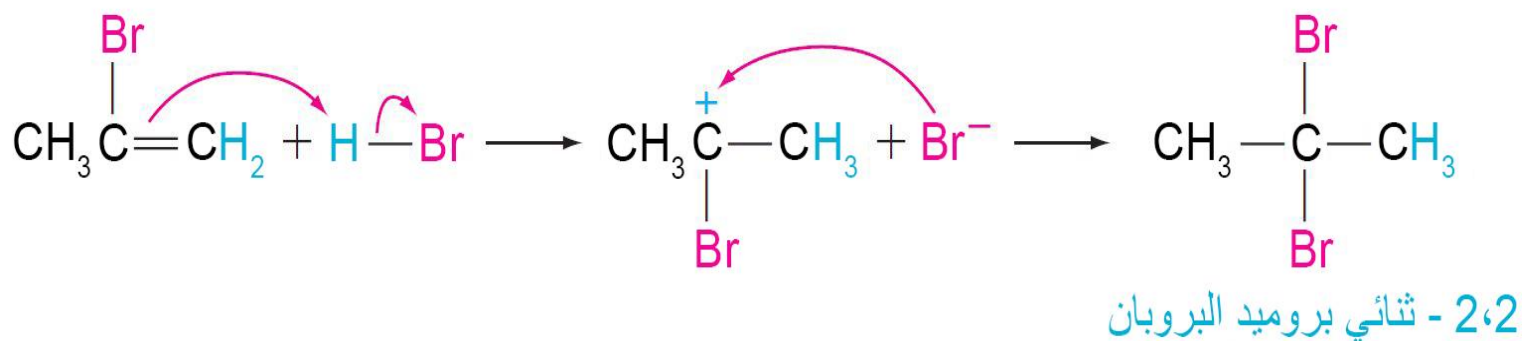
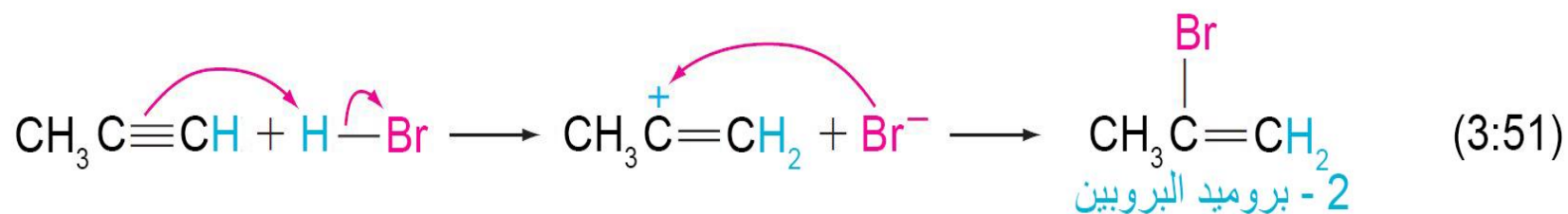
1. إضافة الهيدروجين H_2 (الهدرجة أو الاختزال):



2. إضافة الهالوجينات X_2 (الهلجنة):



3- إضافة الكواشف غير المتناظرة

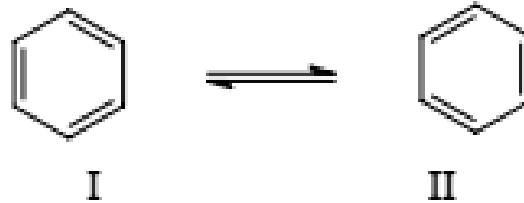


المحاضرة الرابعة (المركبات الاروماتية)

3 - مقدمة :

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

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



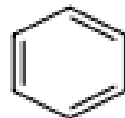
3-3 الخاصية الأروماتية :

تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية :

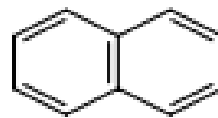
1. أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل دارات P بشكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر .
2. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة .
3. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة .
4. أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة أو المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية $(4n+2)$ حيث $(n = 0, 1, 2, 3, \dots)$ فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة لثلاث روابط π) تتمشى مع القانون حيث انه بالتعويض عن قيمة n بـ (1) نجد أن العدد الناتج مساويا (6) كما يلي :

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

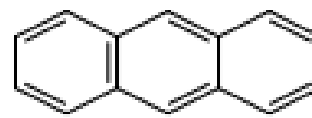
لذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة) لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :



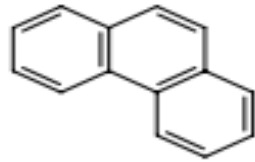
Benzen
n =1



Naphthalene
n =2



Anthracene
n =3



Phenanthrene

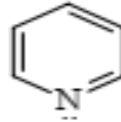
$$n=3$$

$$4(3)+2=14 \pi \text{es}$$



$$n=0$$

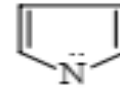
$$4(0)+2=2 \pi \text{es}$$



Pyridine

$$n=1$$

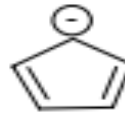
$$4(1)+2=6 \pi \text{es}$$



Pyrrole

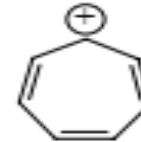
$$n=1$$

$$4(1)+2=6 \pi \text{es}$$



$$n=1$$

$$4(1)+2=6 \pi \text{es}$$



$$n=1$$

$$4(1)+2=6 \pi \text{es}$$

ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية :



3- 4 الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل عديم اللون ، ذو رائحة عطرية مميزة . يغلي عند 80°C وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تتصهر عند 5.5°C وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه يعتبر جزيئًا غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبيًا أعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π .

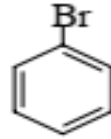
3-4 تسمية مشتقات البنزين :

مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية

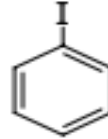
هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي :

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

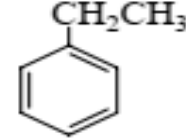
جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين :



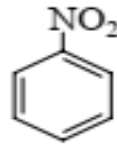
Bromobenzene



Iodobenzene

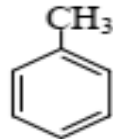


Ethylbenzene

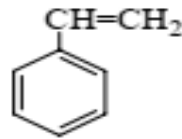


Nitrobenzene

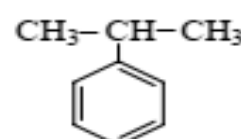
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل :



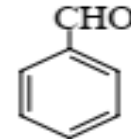
Toluene



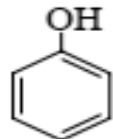
Styrene



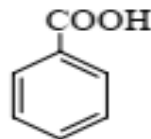
Cumene



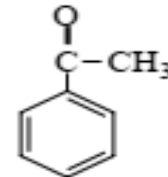
Benzaldehyde



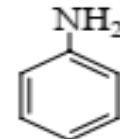
Phenol



Benzoic acid

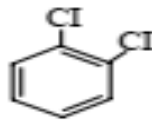


Acetophenone

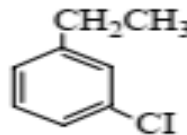


Aniline

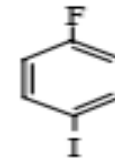
٢. عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة . ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (O) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع meta (m) أما المجموعتان



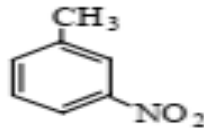
O-dichlorobenzene



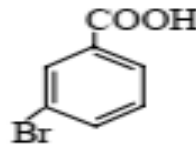
m-chloroethylbenzene



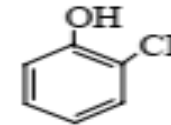
p-fluoroiodobenzene



m-nitrotoluene

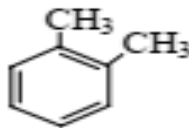


m-bromobenzoic acid

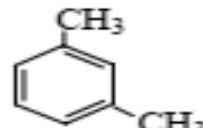


o-chlorophenol

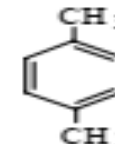
وفي حالة وجود مجموعتي -CH₃ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي :



o-xylene

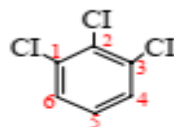


m-xylene



p-xylene

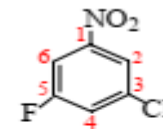
أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين



1,2,3-trichlorobenzene

وليس

(1,2,6-trichlorobenzene)



3-chloro-5-fluoronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة

الكربون رقم ١)

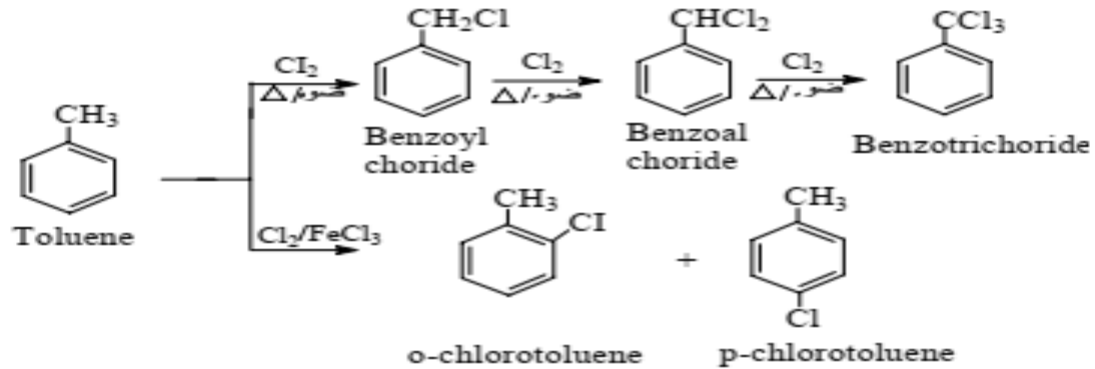
٧- ٢ تفاعلات المركبات الأروماتية :

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

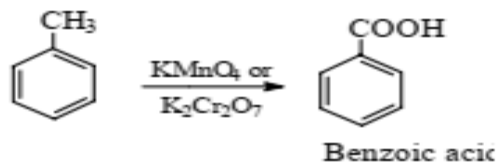
١ . تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين :

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

أ. تفاعلات الهلجنة Halogenation :



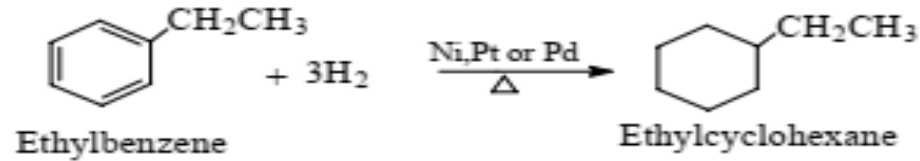
ب. أكسدة السلسلة الجانبية :



١ . تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

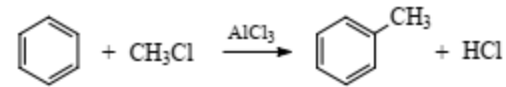
أ- هدرجة الكيالات البنزين :

يمكن هدرجة الكيالات البنزين كما هو الحال في البنزين ، وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ، ليعطي الكيل سيكلوهكسان . فمثلا يمكن هدرجة Ethylbenzene إلى Cyclohexane .

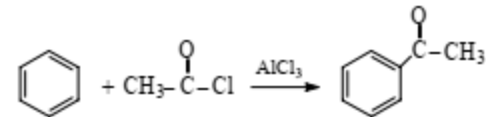


الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي :

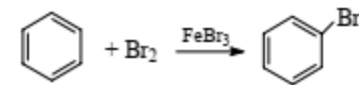
١ - الكلة (فريدل - كرافت) Alkylation



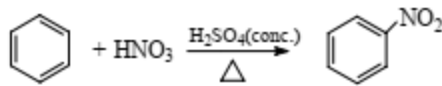
٢ - أسيلة (فريدل - كرافت) Acylation



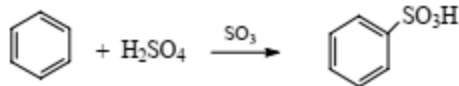
٣ - الهجنة Halogenation



٤ - النيترة Nitroation

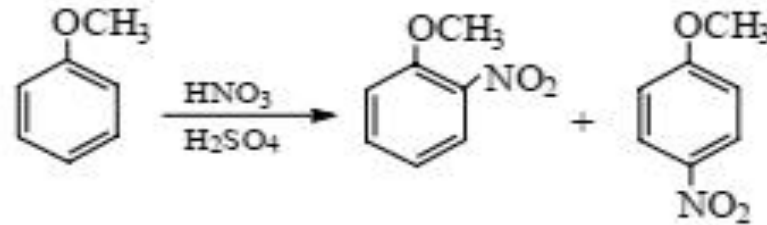


٥ - السلفنة Sulfonation

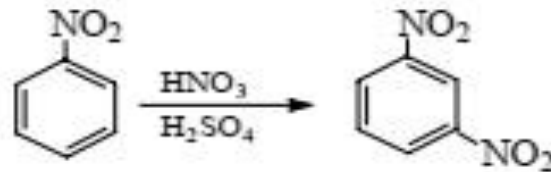


٨- ٢- الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي على حلقة البنزين ، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة . وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي ، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها . فمثلا يمكن نيترة Anisole باستعمال خليط من حامض النتريك والكبريتيك المركز ليتكون خليط من أورثووبارا nitroanizole . كما أن نيترة الأنيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين .



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



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

١ . مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروليفيات للموضعين أورثو - وبارا وتشمل كلاً من

المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط الفاعل :



حيث إن (R) عبارة عن مجموعة الكيلية .

٢ . مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروليفيات للموضعين أورثو - وبارا وتشمل الهالوجينات .



٣ . مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروليفيات للموضع ميتا . وتشمل كلاً من المجاميع الآتية :

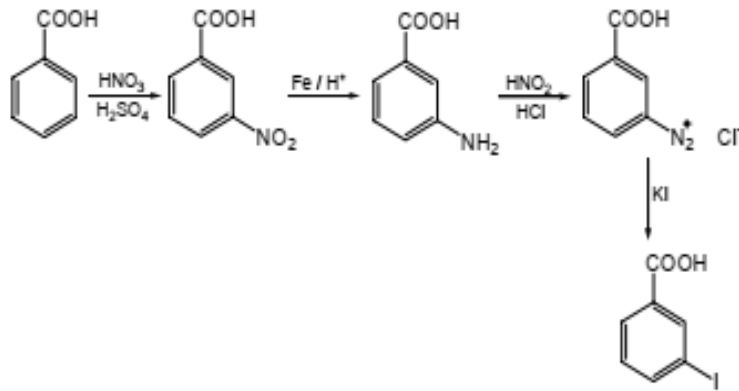


ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي مع مشتقات البنزين مايلي :

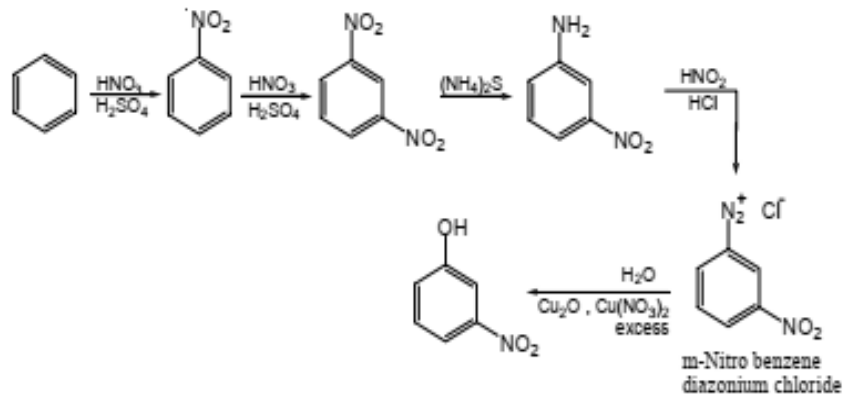
يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريقة هلجنة النيتروبنزين ، كما يمكن تحضير الأورثو

والبارا برومونيتروبنزين عن طريقة نيترة البرومونيتروبنزين .

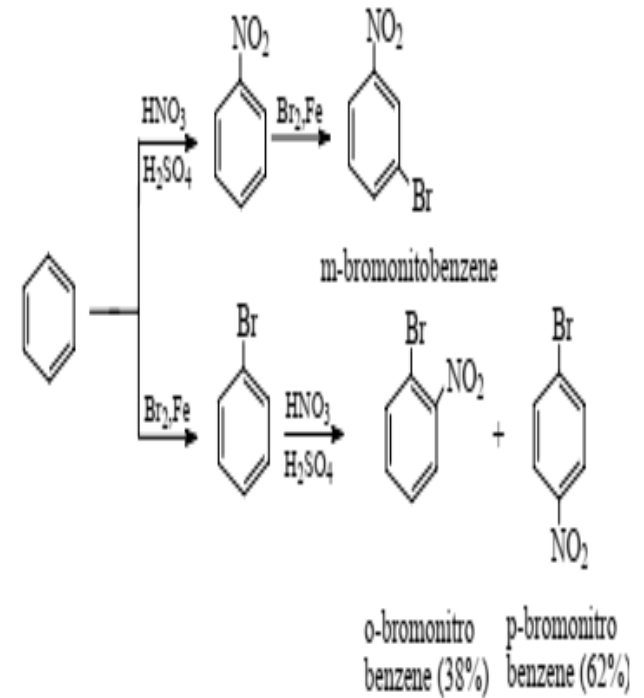
a) Benzoic acid → m-Iodo benzoic acid



b) Benzene → m-Nitro phenol



c) Aniline → 1,3,5-Tribromo benzene



المحاضرة الخامسة (الكحولات والفينولات)

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيل OH - يأخذ الكحول الصيغة العامة ROH ، ويأخذ الفينول الصيغة ArOH ، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين إما بمجموعة R أو Ar ، وتعتبر R عن مجموعة الكيالية وتعتبر Ar عن مجموعة أريلية، أي أنه في حالة الكحولات تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة مباشرة بذرة كربون مشبعة SP^3 ، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعة SP^2 . لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة ، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل مركباتها ضمن مركبات الكحولات . هذا وقد تحتوي المجموعة الألكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أو مجموعات أخرى . ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة .

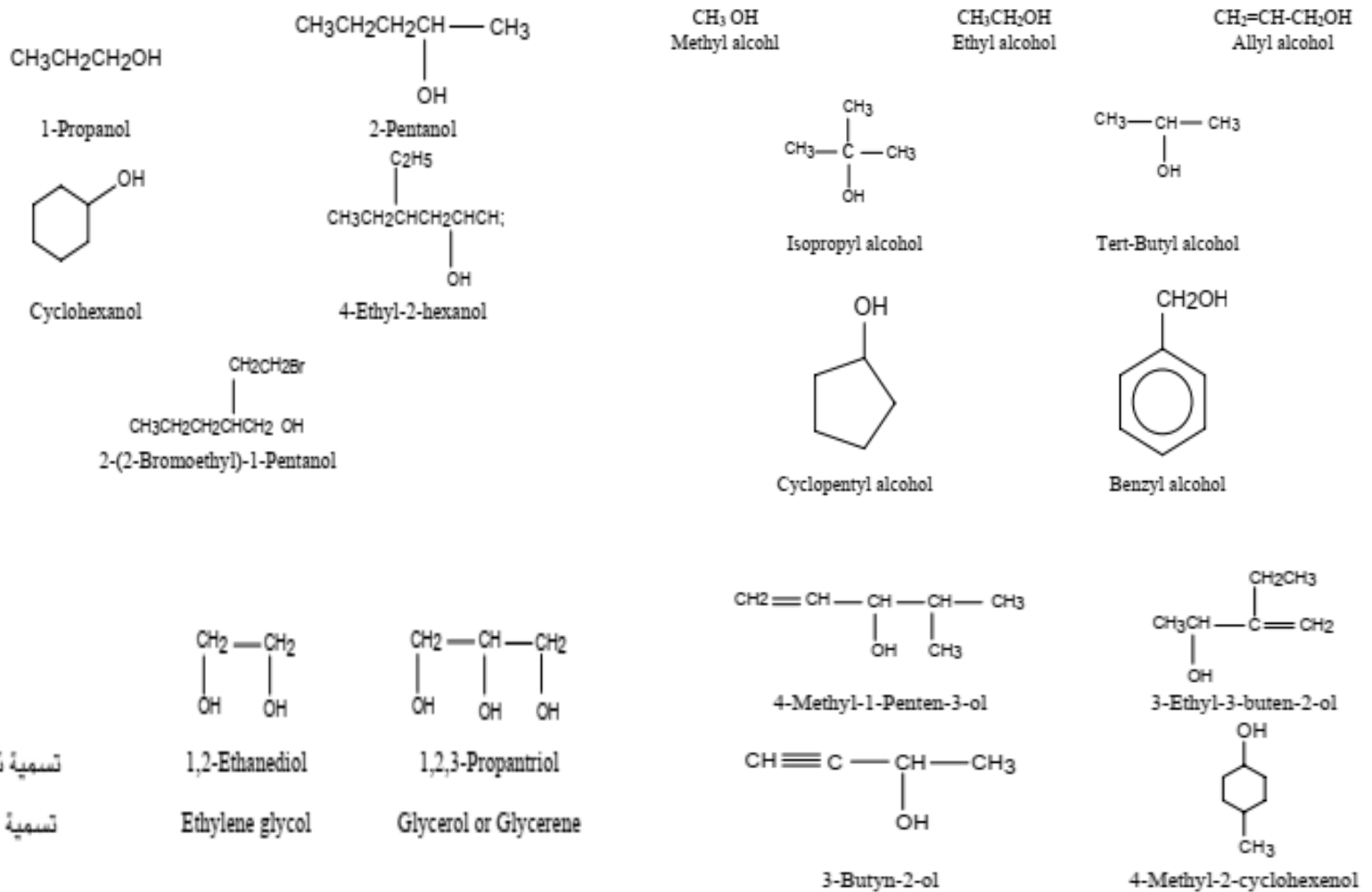
2- 5- تصنيف الكحولات :

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

كحول أولي Primary 1 ^o	كحول ثانوي Secondary 2 ^o	كحول ثالثي Tertiary 3 ^o
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - تحتوي على ذرتي هيدروجين ومجموعة الكيل R.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - تحتوي على ذرة هيدروجين ومجموعتي الكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات الكيل.

3- 5 تسمية الكحولات :

هناك طريقتان للتسمية وهما، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC . والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة .



تسمية الفينولات:

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



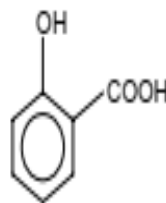
Phenol



m-Bromophenol



p-Aminophenol



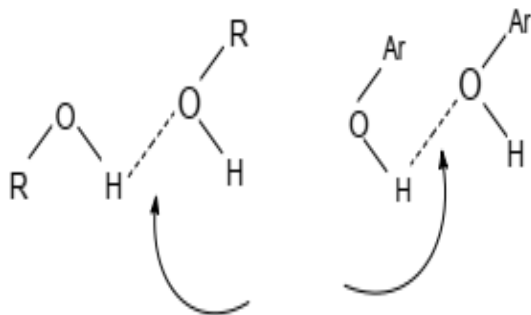
o-Hydroxybenzoic acid (Salicylic acid)



Hydroquinone

4- 5- الخواص الفيزيائية للكحولات والفينولات :

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



روابط هيدروجينية

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

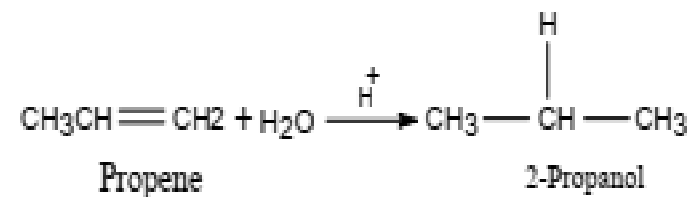
Ethanol	Propane	الوزن الجزيئي
٤٦ جم/مول	٧٨ م	
٤٤ جم/مول	٤٢ م	درجة الغليان

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

5- 5 تحضير الكحولات والفينولات :

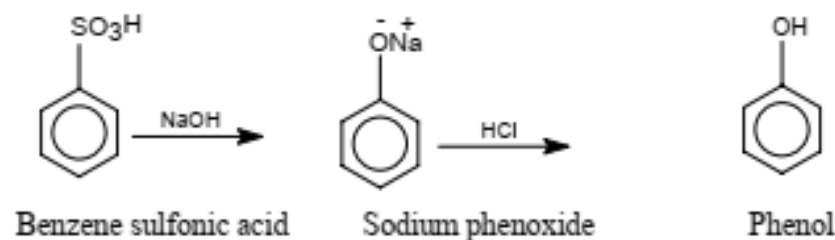
أ. تحضير الكحولات :

تحضير الكحولات في المختبر بشكل عام بإضافة الماء المحمض إلى الألكينات ، وتتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف .



ج. تحضير الفينولات :

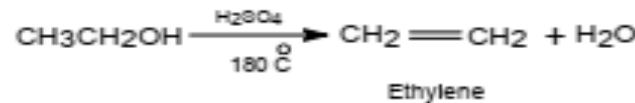
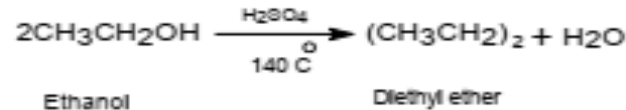
يتم الحصول على الفينولات في المختبر عن طريق صهر هيدروكسيد الصوديوم مع حمض بنزين السلفونيك ومعالجة الفينوكسيد الناتج بحمض الهيدروكلوريك .



من أهم تفاعلات الكحولات والفينولات ما يلي :

1- انتزاع الماء من الكحول لإعطاء الإلكين والإيثر:

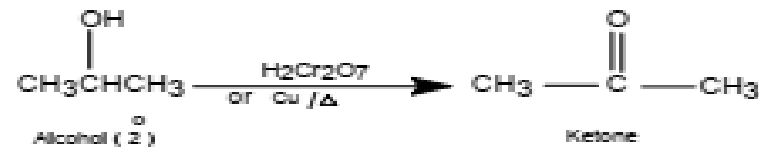
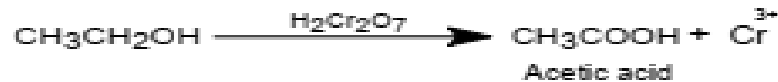
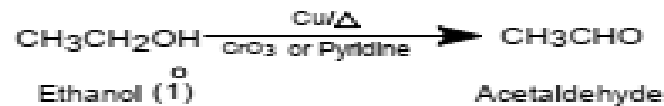
فإذا سخن الكحول مع حمض الكبريتيك لدرجة حرارة متوسطة ، فإن ذلك يؤدي إلى الحصول على الإيثر ، بينما يعطي الكين إذا سخن الكحول لدرجة حرارة عالية .



أما الكحولات الثانوية والثالثية فتعطي الكينات عند تسخينها مع الحمض .

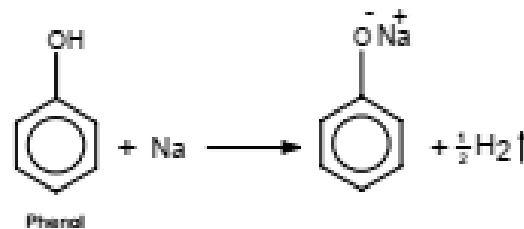
التأكسد Oxidation :

تتأكسد الكحولات الأولية (1°) إلى الألدهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة ، أو إلى الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية . أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى الكيتونات ، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية :



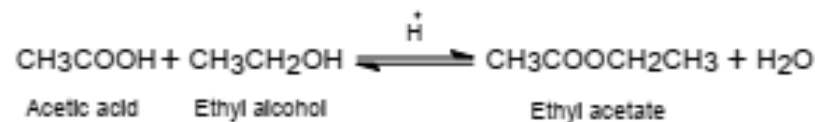
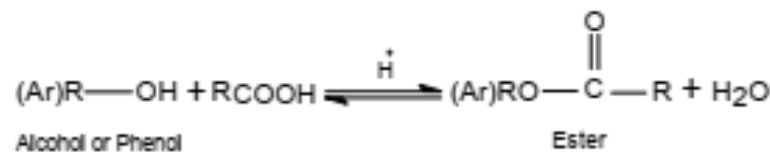
٢- التفاعل مع الصوديوم :

تتفاعل الكحولات والفينولات مع العناصر الفعالة كميائياً كالصوديوم لإعطاء مركبات تشبه هيدروكسيد الصوديوم تسمى ألكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم ، ويتصاعد غاز الهيدروجين .



٣- تكوين الإسترات :

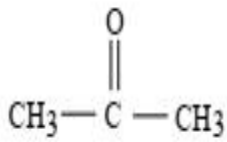
تتفاعل الكحولات والفينولات مع الحموض الكربوكسيلية لإعطاء الإسترات . ويتم التفاعل بوجود حمض H^+ عاملاً حفازاً .



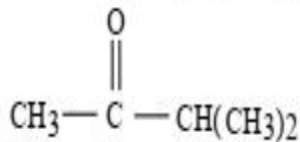
المحاضرة السادسة (الالدهيدات والكيونات)

ثانياً - الكيونات:

أما الشائع في الكيونات فنذكر أولاً أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة ketone :

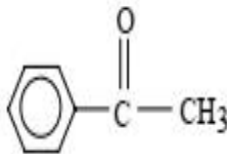


Dimethyl ketone
(acetone)

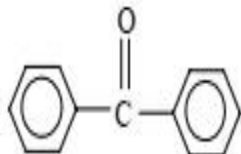


Methyl isopropyl ketone

هذا ويظهر لفظ phenone في آخر أسماء بعض الكيونات التي تحوي على مجموعة الفينيل Phenyl ويتم ذلك بإسقاط -ic acid (أو -oic acid) من اسم الحمض المطابق كما يتضح من الأمثلة التالية:



Acetophenone



Benzophenone

تحتوي الالدهيدات والكيونات على مجموعة الكربونيل $\text{C}=\text{O}$ كمجموعة وظيفية. والصيغة

العامة للالدهيدات هي: $\text{R}(\text{Ar})-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{H}$ حيث R مجموعة الكيل أو ذرة هيدروجين، و (Ar) مجموعة

أروماتية. بينما تأخذ الكيونات الصيغة العامة: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{R}'$ حيث R, R' مجموعتا الكيل أو أريل.

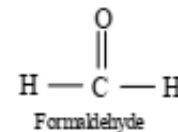
2-7 تسمية الالدهيدات والكيونات:

تتم تسمية الالدهيدات والكيونات بطريقتين، هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC.

الطريقة الشائعة:

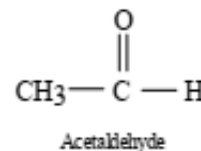
أولاً - الالدهيدات:

يشق اسم الالدهيد الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين ic acid - (الموجودة بأخر اسم الحمض) بلفظ الالدهيد aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الالدهيدات البسيطة.



الحمض المطابق

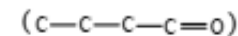
Formic acid



الحمض المطابق

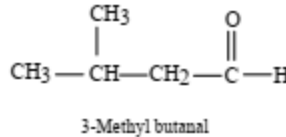
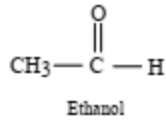
Acetic acid

هذا وتسمى الالدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون

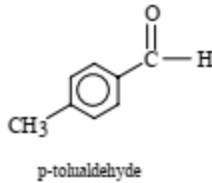
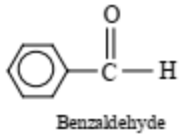


التسمية النظامية:

أولاً - الألدهيدات :

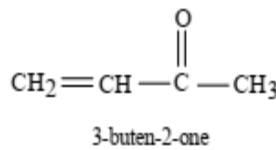
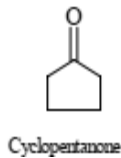
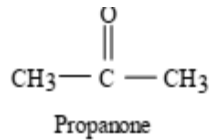


يتم استبدال الحرف e - في اسم الألكان المقابل بالمقطع al - للدلالة على المجموعة الألدهيدية ، وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألدهيدية وتذكر المجاميع البديلة أولاً .. ومرتبة أبجدياً - بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها . ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعاً لها هذه المركبات من الأمثلة التالية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



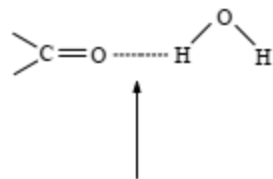
ثانياً - الكيتونات:

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



3- 7 الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات :

الألدهيدات والكيتونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية



روابط هيدروجينية

لذلك فدرجات غليان الألدهيدات و الكيتونات أعلى من درجات غليان الألدهيدات المماثلة لها في الوزن الجزيئي ، إلا أن درجات غليان الألدهيدات و الكيتونات أقل من درجات غليان الكحولات المماثلة لها في الوزن الجزيئي ، بسبب عدم قدرة الألدهيدات و الكيتونات على عمل روابط هيدروجينية فيما بينها وتذوب الألدهيدات و الكيتونات الصغيرة الحجم في الماء بسبب قدرتها على عمل روابط هيدروجينية مع الماء.

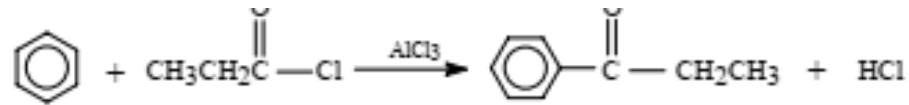
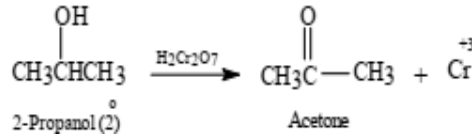
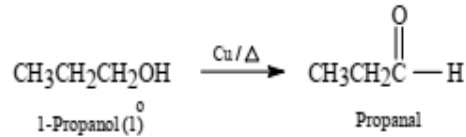
طرق تحضير الألدهيدات والكيثونات :

أولاً - طرق تحضير الألدهيدات والكيثونات في المختبر:

أ. من أكسدة الكحولات:

تحضير الألدهيدات بأكسدة الكحولات الأولية بعوامل مؤكسدة معتدلة ، كما مر معنا في الكحولات . بينما تحضر الكيثونات بأكسدة الكحولات الثانوية

ب. أسيلة فريدل كرافت لتكوين الكيثونات:

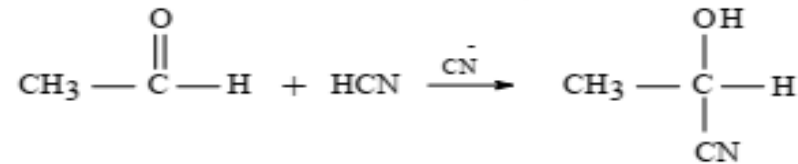


Ethyl phenyl ketone

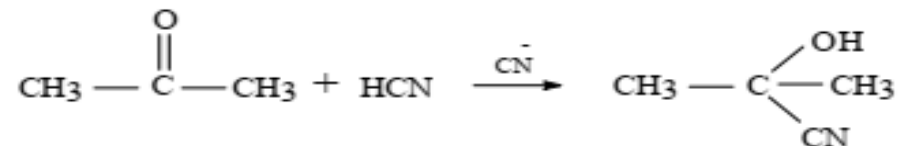
وهذه الطريقة تعتبر أفضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيثونات الأروماتية في المختبر .

تفاعلات الألدهيدات والكيثونات :

١. إضافة سيانيد الهيدروجين HCN لإصطاء سيانوهدرين (Cyanohydrine).



Acetaldehyde cyanohydrine

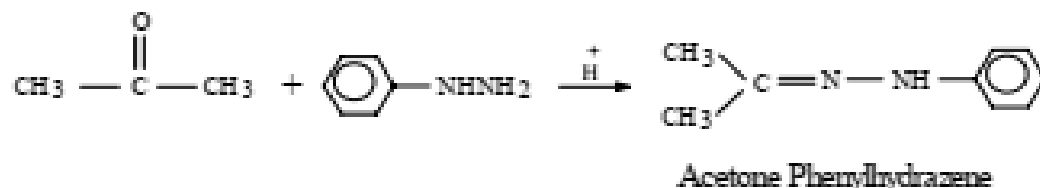


Acetone cyanohydrine

٢. التفاعل مع مشتقات الأمونيا :

تتفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع عدد من الكواشف التي تحتوي على مجموعة الأمين وهذه يمكن

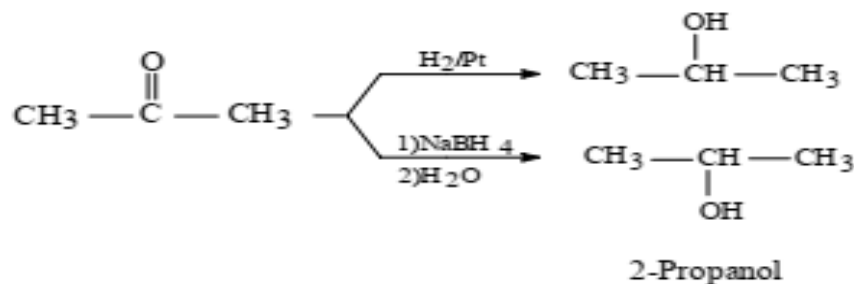
تمثيلها بالصيغة G-NH₂ حيث إن :



٣. الاختزال Reduction :

تختزل الألدهيدات والكي-tonات إلى الكحولات الأولية والثانوية باستعمال عوامل مختزلة مختلفة

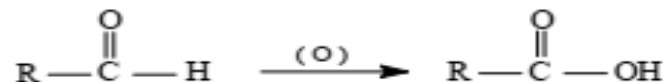
أهمها الهيدروجين المحفز أو باستخدام الهيدريدات الفلزية مثل بورهيدريد الصوديوم NaBH₄ .



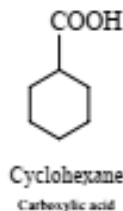
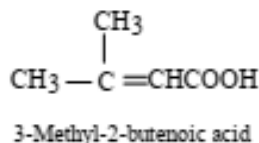
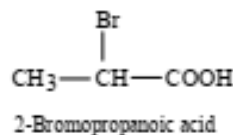
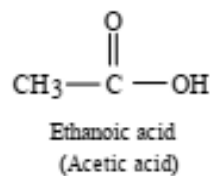
٤. الأكسدة Oxidation :

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة أما الكي-tonات فلا تتأكسد

تحت الظروف نفسها .



المحاضرة السابعة (الاحماض الكربوكسيلية)



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

2- 8 تسمية الحموض الكربوكسيلية:

أولاً - التسمية الشائعة:

تستعمل في هذه الطريقة أسماء اكتسبتها الحموض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والأسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية كما هو موضح في الجدول التالي: (1- 8).

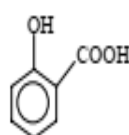
(جدول 1- 8) بعض الأسماء الشائعة للحموض المشتقة من أصول لاتينية:

المصدر	الصيغة	الأسم الشائع
من كلمة Formic، والتي تعني باللاتيني النمل.	HCOOH	Formic acid حمض النمل
من كلمة Acetum والتي تعني الخل، إذ أن حمض الخل هو الطعم اللاذع للخل.	CH ₃ COOH	Acetic acid حمض الخل
من كلمة Butyrum، والتي تعني الزبدة الفاسدة.	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butyric acid حمض الزبدة.

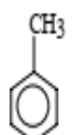
١. الحموض الأروماتية فهي مشتقات لحمض البنزويك ومن الحموض الأروماتية المهمة:



Benzoic acid



Salicylic acid

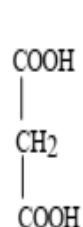


P-Toluic acid

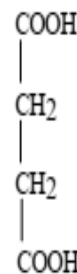
٢. أحماض ثنائية الكربوكسيل وهذه غالباً ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:



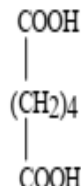
Oxalic acid



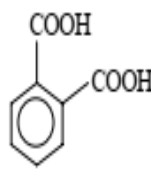
Malonic acid



Succinic acid



Adipic acid



Phthalic acid

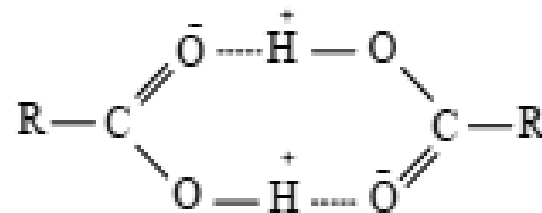
3- 18 الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية :

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

HCOOH Formic acid الذي وزنه الجزيئي = 46 جم/مول، يغلي عند 100 م⁰.

C₂H₅OH Ethanol الذي وزنه الجزيئي = 46 جم/مول، يغلي عند 78 م⁰.

كما تستطيع الحموض الكربوكسيلية عمل روابط هيدروجينية مع الماء وهذا يفسر ذاتيبتها العالية في هذا المذيب القطبي ، إذ تمتزج الحموض الكربوكسيلية البسيطة كحامض الفورميك والخليك ، في الماء امتزاجاً تاماً وبكل النسب ، وتقل الذائبية بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب .

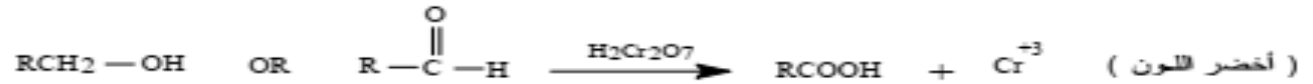


(يمثل الخط المنقط رابطة هيدروجينية)

5-8 تحضير الحموض الكربوكسيلية :

أهم المصادر الطبيعية للحموض الكربوكسيلية هي الدهون النباتية والحيوانية حيث تحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية ، أما المصادر الأخرى للحموض الكربوكسيلية فهي :

١ . أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات:

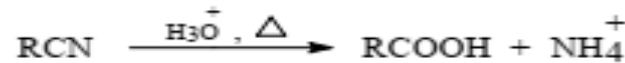


٢ . تسمية النيتريلات :

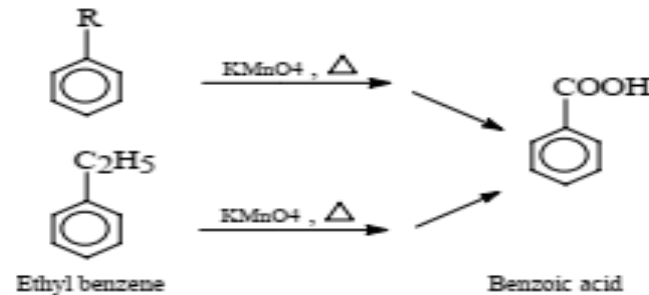
النيتريلات مركبات عضوية صيغتها الجزيئية $(\text{Ar})\text{R}-\text{CN}$. تحضر النيتريلات الأليفاتية من هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم .



تعطي النيتريلات الحموض الكربوكسيلية عند تميئها .



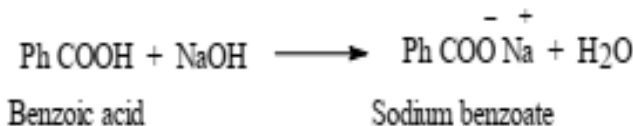
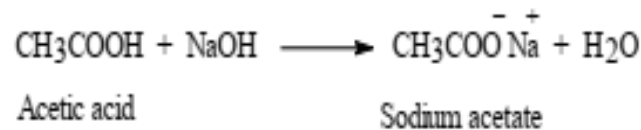
٣ . أكسدة الكيالات البنزين :



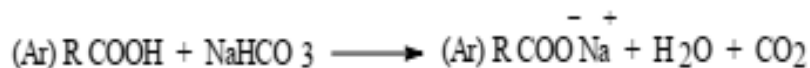
6- 8 تفاعلات الحموض الكربوكسيلية :

تعد مجموعة الكربوكسيل من المجموعات النشيطة كيميائياً . وفيما يلي أهم التفاعلات الكيميائية لهذه المجموعة .

١. التفاعل مع القواعد لتكوين أملاح الحمض الكربوكسيلي :



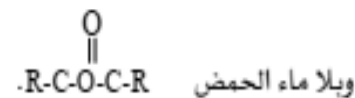
كما تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع بيكربونات الصوديوم مطلقة غاز ثاني أكسيد الكربون، كما في المعادلة التالية :

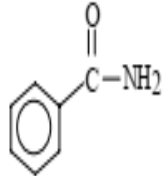


وتذوب أملاح الحمض الكربوكسيلي في الماء ، إذ إنها مواد أيونية .

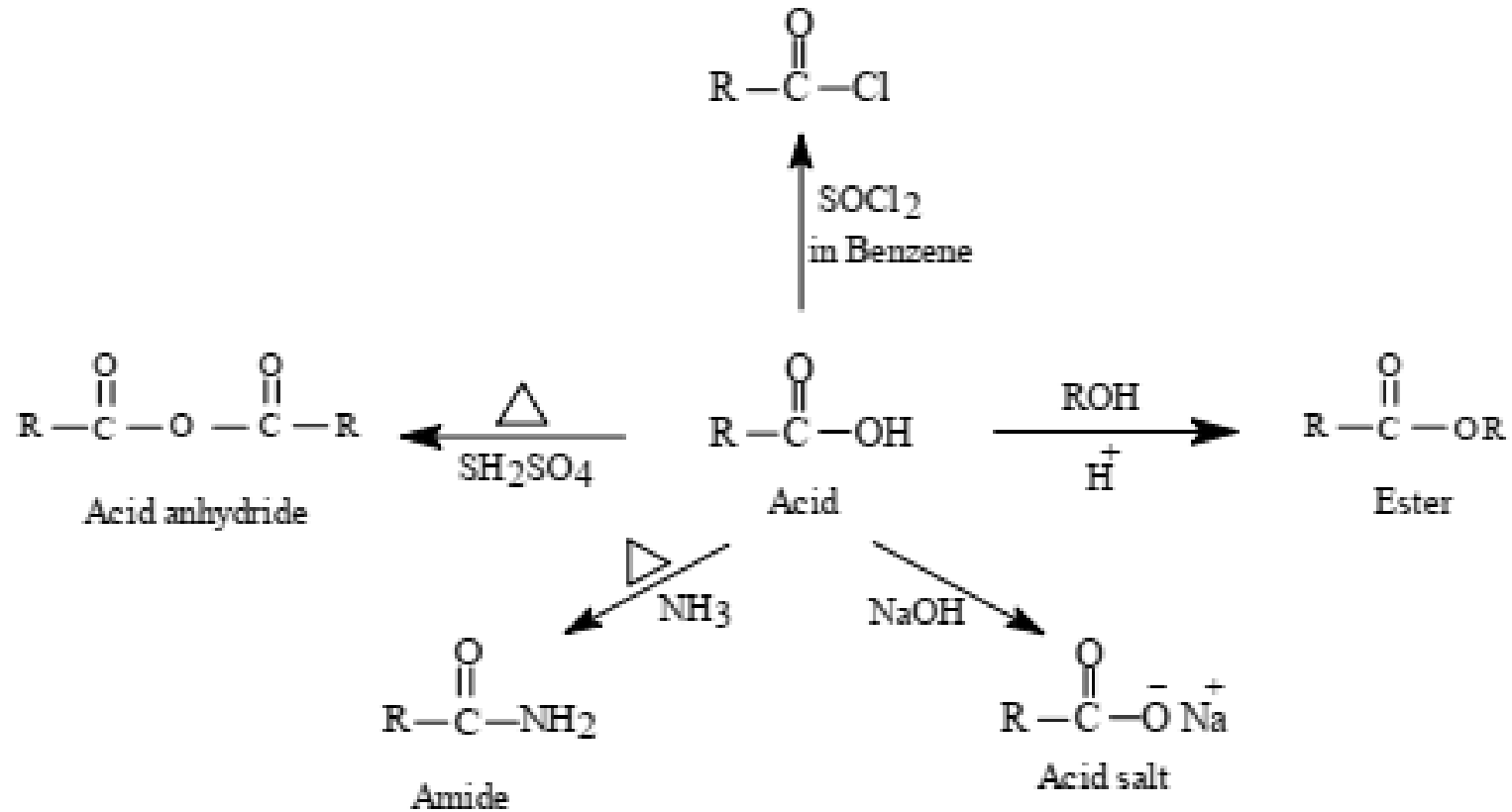
٢. تكوين مشتقات الحموض المختلفة ، ومن أهمها :

كلوريدات الحموض RCOCl والإسترات RCOOR والأميدات



نوع المشتق وصيغته الكيميائية	مثال وصيغته الكيميائية
هاليد الحمض $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ Acetyl chloride
إستر $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ Ethyl acetate
أميد الحمض $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	 Benzamide
بلا ماء الحمض $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ Acetanhydride
ملح الحمض $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{M}^+$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{Na}^+$ Sodium acetate

فيما يلي موجز عن طرق تحضير مشتقات الحموض.



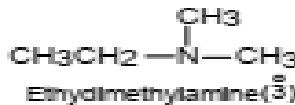
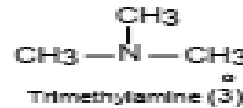
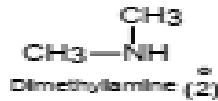
المحاضرة الثامنة (الامينات)

8-2-2 التسمية :

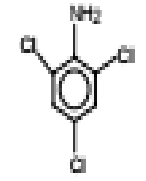
أولاً : الأمينات البسيطة :

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

الأمثلة التالية :



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

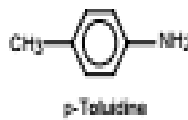


O-Nitroaniline

2,4,6-Trichloroaniline

N-Methylaniline

هذا وتغطي بعض المركبات الأمينية أسماء خاصة كما هو الحال في تسمية الأميناتوليونين



Aminotoluene الذي يسمى Toluidine مثل باراتوليونين p-Toluidine .

هناك بعض المركبات التي تتكون فيها ذرة النتروجين جزءاً من حلقة، ويعتبر في هذه الحالة أمين

حلقي غير متجانس كما يتضح من الأمثلة التالية :

الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) قد تكون

الكيلية (أمينات أليفاتية) أو أربيلية (أمينات أروماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لا تحتوي على ذرة

النتروجين والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة). وتأخذ الأمينات عموماً الصيغ

العامة التالية R_3N , R_2NH , RNH_2 حيث R تعبر عن مجموعة الكيلية أو أربيلية.

تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية إذ تدخل تلك المجموعات الأمينية في

تركيب الحموض الأمينية المكونة للبروتينات وتدخل في تركيب الجزيئات المسؤولة عن الخصائص

الوراثية للكائنات الحية كما تدخل في تركيب عدد كبير من العقاقير الطبية (الأدوية) إلا أن الأمينات

الأروماتية تعتبر مركبات سامة إذ يمكن أن تمتص عن طريق الجلد مؤدية إلى عواقب وخيمة.

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

أمينات أولية 1°	أمينات ثانوية 2°	أمينات ثالثية 3°	التعريف
عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرة كربون واحدة فقط.	عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرتي كربون.	عندما ترتبط ذرة النتروجين بثلاث ذرات كربون.	
مثال أليفاتي CH_3NH_2 Methylamine	مثال أليفاتي $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Dimethylamine	مثال أليفاتي $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ Triethylamine	
مثال أروماتي $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Aniline	مثال أروماتي $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ N-Methyl aniline	مثال حلقي غير متجانس $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ Pyridine	

3- الخواص الفيزيائية للأمينات:

الأمينات مركبات قطبية وتتميز المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء (مكونة محاليل قاعدية) مثل: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.
 CH_3NH_2 أما الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون فقد تكون سائلة (1 - 11 ذرة كربون) أو تكون صلبة (أكثر من 11 ذرة كربون) وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الكحولات والإثيرات والبنزين.

تتميز الأمينات الأولية والأمينات الثانوية بأن لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها، أما الأمينات الثالثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها لعدم ارتباط النيتروجين فيها بذرة هيدروجين. هذا وتعتبر درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية (الهيدروكربونية المطابقة) بسبب وجود القطبية والرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولكنها أقل من الكحولات أو الحموض الكربوكسيلية التي لها الوزن الجزيئي نفسه فكما يتبين من الجدول (8-1).

الجدول (8-1) يبين الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية.

الذوبانية في الماء	درجة الغليان	الوزن الجزيئي		
لا تذوب	42 -	44	Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
تذوب	17	45	Ethylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
تذوب	7.5	45	Dimethylamine	CH_3NHCH_3
تذوب	78	46	Ethyl alcohol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
تذوب	100.5	46	Formic acid	HCOOH

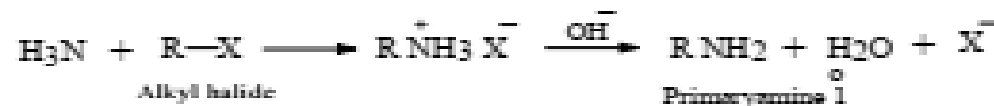
والأمينات البسيطة التركيب رائحة تشبه رائحة الأمونيا بينما تشبه رائحة الأمينات الأكثر حجماً رائحة السمك الميت. أما محاليل الأمينات في الماء فقاعدية، إذ تغير لون تباغ الشمس الأحمر إلى الأزرق.

8-5 تحضير الأمينات:

هناك ثلاث طرق لتحضير الأمينات:

أولاً: التحضير بواسطة تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي ومثال على ذلك تفاعل الهاليدات العضوية مع الأمونيا أو الأمين:

↑ - تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا يعطي أمين أولي:



٢ - تفاعل هاليد الألكيل مع الأمين الأولي يعطي أمين ثانوي:

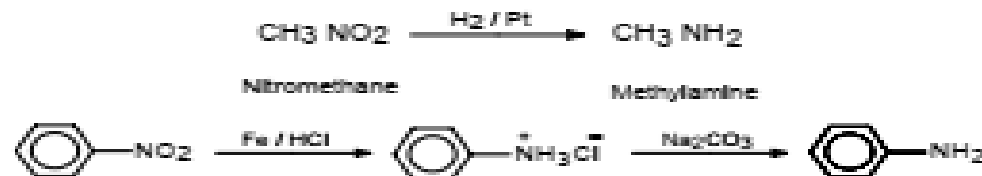


أمين أولي
(1)

أمين ثانوي
(2)

وبنفس الطريقة نستطيع الحصول على أمين ثالثي من تفاعل الأمين الأولي مع الأمين الثانوي
ثانياً - التحضير بواسطة الاختزال:

١- اختزال مركبات النيترو الأليفاتية والأروماتية - يتم تحضير الأمينات أيضاً باختزال مركبات النيترو الأليفاتية والأروماتية باستخدام العامل المختزل ليثيوم ألومنيوم هيدريد LiAlH_4 في وسط إيثر أو استخدام الهيدروجين بوجود عامل مساعد.



٢- اختزال المركبات النيتروية الأروماتية والأليفاتية .

تختزل مركبات النيتريل بواسطة الهيدروجين وبوجود عامل مساعد كالكاتيكول ، ويمكن اختزاله كذلك بواسطة LiAlH_4 في الإيثر بواسطة السوديوم مع الإيثانول حيث ينطلق الهيدروجين الفعّال ويخرج مجموعة النيتريل.

6-8 تفاعلات الأمينات :

من التفاعلات المهمة للأمينات ما يلي :

1 - التفاعل مع الحموض المعدنية مثل HCl لتكوين أملاح الأمونيوم:



2 - التفاعل مع حمض النيتروز Nitrous acid :

3 - تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأروماتية الأولية - الذي يحضر بمزج نيتريت

الصوديوم NaNO_2 مع حمض الهيدروكلوريك عند درجات حرارة منخفضة (صفر -

0°C) لإعطاء أملاح الديازونيوم Diazonium salts المهمة في تحضير كثير من المركبات

المعضوية . ولا يتسع المجال هنا للتفصيل في هذا الموضوع ، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى

كتاب الكيمياء العضوية المتخصصة.



Diazonium ion

4 - تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأليفاتية الأولية يضاف حمض النيتروز (الناتج من

تفاعل HCl مع NaNO_2) إلى الأمينات للتمييز بين الأمينات الأليفاتية الثلاثية والثانوية

والأولية ، فتجد أن الأمينات الثلاثية لا تتفاعل مع الحمض بينما تعطي الأمينات الثانوية

مركب نيتروزو أمين Nitrosoamine (يقع زيتية) .

أما الأمينات الأولية فإنها تعطي ملحاً غير ثابت يتكسر إلى خليط من المركبات ويتصاعد النيتروجين

على شكل فقاعات كلما يتضخ من المعالوات التالية :

