#### الألدهيدات والكيتونات:

#### ۲- ۱مقدمة:

تحتوي الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل C=0 كمجموعة وظيفية. والصيغة 0 العامة للألدهيدات هي: 0 R(Ar) حيث R مجموعة ألكيل أو ذرة هيدروجين، و R(Ar) مجموعة أروماتية . بينما تأخذ الكيتونات الصيغة العامة : R = R = R = R مجموعتا ألكيل أو أدبا...

#### ٧- ٢ تسمية الألدهيدات والكيتونات:

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

#### الطريقة الشائعة:

#### أولاً- الألدميدات:

يشتق اسم الألدهيد الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين ic acid-(الموجودة بآخر اسم الحمض) بلفظ ألدهيد aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات المسطة.

Acetaldehyde

هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاثينية للإشارة إلى ذرات الكربون ( c—c—c—c = o )

فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة البديلة يسبق هذه المجموعة كما يتضح من المثال التالي:

#### الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

م. نعمان فاروق الهيتي

α,β -Dimethyl Valeraldehyde

# ثانياً- الكيتونات:

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

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

#### التسمية النظامية:

## أولاً- الألدهيدات:

يتم استبدال الحرف ٥- في اسم الألكان المقابل بالمقطع al- للدلالة على المجموعة الألدهيدية ،
وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألدهيدية وتذكر المجاميع البديلة أولاً.. ومرتبتة أبجدياً بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها ، ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعاً لها هذه المركبات من
الأمثلة التالية:

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

p-tolualdehyde

## ثانياً – الكتيونات:

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 - في اسم المركب الألكاني. هذا ويراعي أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب المجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع نفس التسمية المتبعة في تسمية TUPAC حيث تذكر أسماء المجاميع البديلة ويشار إلى مواضعها على السلسلة الكربونية.

#### ٧- ٣ الخواص الفيزيائية للألدهيدات و الكيتونات:

الألدهيدات والكتيونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية

ُ لذلك فدرجات غليان الألدهيدات و الكيتونات أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المائلة لها في الوزن الجزيئي، إلا أن درجات غليان الألدهيدات والكيتونات أقل من درجات غليان الكحولات المائلة لها في الوزن الجزيئي، بسبب عدم قدرة الألدهيدات والكيتونات على عمل روابط هيدروجينية

#### م. نعمان فاروق الهيتي

## الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

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

روابط هيدروجينية

#### الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات والكيتونات:

من الألدهيدات المهمة الفورمالدهيد، الذي يحضر على شكل محلول مائي يسمى Formalin من الألدهيد)، وهو الذي في المستشفيات يستعمل كمادة معقمة ومطهرة وحافظة. أما الأستيالدهيد فيستعمل في تحضير حمض الأستيك ومواد أخرى. ومن الكيتونات المهمة والواسعة الانتشار، الأسيتون، وهو سائل يغلي عند 56م، ويذوب في الماء بجميع النسب، كما يستعمل مذيباً قطبياً جيداً لكثير من المركبات العضوية.

## ٧- ٤ طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات:

# أولاً – طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات في المختبر:

### أ. من أكسدة الكحولات:

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

#### ب. أسيلة فريدل كرافت لتكوين الكيتونات:

تتكون الكيتونات الأروماتية من تفاعل كلوريدات أوبلاماءات الحموض العضوية مع المركبات الأروماتية ( التي لاتحتوي على مجموعات ساحبة للإ لكترونات) وتتم عملية استبدال الكتروفيلي على الحلقة الأروماتية بوجود حمض لويس كعامل مساعد وفقاً للمعادلة التالية:

$$\bigcirc + CH_3CH_2C - CI \xrightarrow{AICI_3} \bigcirc - C - CH_2CH_3 + HCI$$

Ethyl phenyl ketone

وهذه الطريقة تعتبر أفضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيتونات الأرومانية في المختبر.

## ثانياً - طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات في الصناعة:

#### 1. تحضير الألدهيدات في الصناعة:

يستخدم الميثانول أو الإيثيلين كمواد أولية لإنتاج كل من الفورمالدهيد والأسيتالدهيد كما يتضح من المعادلات التالية:

$$2CH_{3}OH + O_{2} \xrightarrow{C_{0}O \cdot A_{g}} 2H \longrightarrow C \longrightarrow H + 2H_{2}O$$
(1

$$CH_2 = CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{PdCl_2} CH_3 - C - H$$
 (2)

#### تحضير الكيتونات في الصناعة:

بواسطة إمرار بخار 2-propanol على النحاس عند درجة حرارة 500 C<sup>0</sup> يتم تحضير الأسيتون.

#### ٧- ٥ تفاعلات الألدهيدات والكيتونات:

نتم معظم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل، إذ أنها مجموعة فعالة أو نشيطة كميائياً بسبب قطبيتها العالية. والتفاعل المهيز لمجموعة الكربونيل هـو تفاعل الإضافة النيوكليوفيلية ، حيث يضاف النيوكليوفيل ( مادة غنية بالإلكترونات ) إلى ذرة كربون الكربونيل ومن التفاعلات المهمة في هذا المجال ما يلى:

## . إضافة سيانيد الهيدروجين HCN لإعطاء سيانوهيدرين. (Cyanohydrine)

$$\begin{array}{c|cccc}
O & OH \\
\hline
CH_3 - C - H & + HCN & \xrightarrow{CN} & CH_3 - C - H \\
\hline
CN & CN
\end{array}$$

Acetaldehyde cyanohydrine

$$CH_3 - C - CH_3 + HCN \xrightarrow{CN} CH_3 - C - CH_3$$

Acetone cyanohydrine

# التفاعل مع مشتقات الأمونيا:

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع عدد من الكواشف التي تحتوي على مجموعة الأمين وهذه يمكن تمثيلها بالصيغة G-NH2 حيث إن :

$$0$$
  $\parallel$   $-NHAr$   $0$   $= G$   $-NHAr$   $0$   $= G$ 

أي أن الكاشف إما أن يكون أمونيا أو هيدروكسيل أمين أو هيدرازين أو سمي كربازايد على التوالي. وتكون نتيجة التفاعل نواتج أو مشتقات مختلفة يستعمل بعضها في المختبرات كطريقة للتعرف على الألدهيدات والكيتونات. ويحفز التفاعل عادة بالحموض في وسط معتدل حيث ينضم البروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربوئيل فيجعل ذرة كربون مجموعة الكربوئيل ذات طبيعة الكثروفيلية (محب للنويات السالبة) بصورة أكبر كما يتضح من تفاعل فينيل الهيدرازين مع الأستيون.

$$a_{13} = c - a_{13} + c - NIINI_2 \xrightarrow{i} a_{13} c = N - NH - c$$

Acctone Phenylhydrazene

## م. نعمان فاروق الهيتي

الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

٣. الاختزال Reduction:

تختزل الألدهيدات والكيتونات إلى الكحولات الأولية والثانوية باستعمال عوامل مختزلة مختلفة أهمها الهدروجين المحفز أو باستخدام الهدريدات الفلزية مثل بورهيدريد الصوديوم NaBH .

#### 2-Propanol

#### ت. الأكسدة Oxidation:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة أما الكيتونات فلا تتأكسد تحت الظروف نفسها.

#### : A- / A - A

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

#### ٨- ٢ تسمية الحموض الكربوكسيلية:

# اولاً - 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).

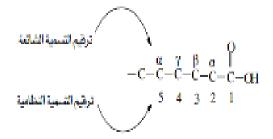
(جدول (1-8) بعض الأسهاء الشائعة للحموض المشتقة من أصول التينية):

المسدر	الصيغة	الأسم الشائع	
من كلمة Formic ، والتي	НСООН	Formic acid	
تعني باللاتيني النمل.	neoon	حمض النمل	
من كلمة Acetum	CH <sub>2</sub> COOH	Acetic acid	
والتي تعني الخل ، اذ أن			
حمض الخل هو الطعم	chicoon	حمض الخل	
اللاذع للخل.			
من كلمةButyrum ،	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Butyric acid	
والتي تعني الزبدة الفاسدة.		حمض الزيدة.	

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

#### م نعمان فاروق الهيتي

#### الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

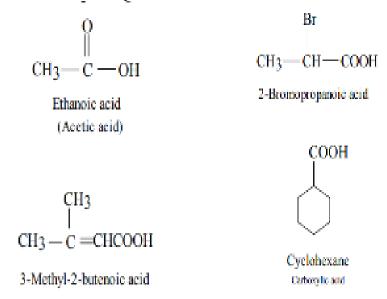


مثال:

СН3 СН3	
снз—сн—соон	
2,3-Dimethylbutanoic acid	تسمية نظامية
α. β -Dimethylbutyric acid	تسمية شائعة

# ثانياً: التسمية النظامية TUPAC:

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



## ثالثاً: حالات خاصة:

الحموض الأرومانية فهي مشتقات نحمض البنزويك ومن الحموض الأرومانية المهمة:

#### م. نعمان فاروق الهيتي

## الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

P-Toluic acid

وكل هذه أسماء شائعة.

احماض ثنائية الكريوكسيل وهذه غالباً ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك
 ما يلى :

Oxalic acid Malonic acid Succinic acid Adipic acid Phthalic acid

". الحموض الدهنية Fatty acids ، وتحتوي هذه الحموض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 12 و 26 ذرة ، وتوجد هذه الحموض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات ، على شكل إسترات الجلسرين ومن هذه الحموض ما يلي:

CH3 (CH2)14 COOH CH3 (CH2)16 COOH

Palmitic acid Stearic acid

#### ٨- ٢ الخواص الفيزيائية للأحماض الكريوكسيلية:

الحموض الكربوكسيلية مركبات ذات قطبية عالية، ودرجة غليانها أعلى من درجات غليان معظم المركبات العضوية المقارية 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 يتضع من المثانين التائيين:

$$^{O}_{\circ}$$
 00 الذي وزنه الجزيثي $^{\circ}$  46 جم/مول، يغلي عند 100 م $^{O}_{\circ}$  HCOOH Formic acid الذي وزنه الجزيئي $^{\circ}$  جم/مول، يغلى عند 78م $^{O}_{\circ}$  Ethanol

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

$$R - C = \hat{O} - \hat{H} - O C - R$$

$$\hat{O} - \hat{H} - \hat{O}$$

( يوثل الخط المنقط رابطة هيدروجينية )

#### ٨- ٤ قوة الحموض الكربوكسيلية:

وبمقارنة الحموض الكريوكسيلية بالحموض المعدنية نجد أن الحموض المعدنية حموض قوية بسبب اكتمال تأينها في المحاليل.

HCl 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
 H<sub>3</sub>O + Cl

أما الحموض الكربوكسيلية فهي حموض ضعيفة لعدم اكتمال تأينها في المحاليل المائية، لذا فهي توجد على هيئة توازن مع أيوناتها في المحاليل.

وهذا ويعتبر أيون الكربوكسيل الناتج أثناء التأين هو الذي يساعد على سهولة تأين تلك الحموض مقارنة بالمركبات العضوية الأخرى كالكحول. ويرجع ثيات أيون الكربوكسيل الى انتشار الشحنة السالية على ذرتى أكسجين مجموعة الكربوكسيل كما يلى:

#### م. نعمان فاروق الهيتي

$$R - C \longrightarrow R - C \bigcirc \equiv R - C \bigcirc$$

#### تأثير المجموعات أو الذرات البديلة على فوة الحموضة:

### أ. المجموعات الساحية للإلكترونات Electron-withdrawing group:

شزداد قوة الحمض بوجود البدائل الساحبة للإلكترونات التي تساعد على ثبات أيون الكريوكسيل الناتج . ومن الأمثلة على تلك البدائل المرتبطة بصورة مباشرة أو غير مباشرة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ما يلى:

لـذا تجـد ان p-Nitro Benzoic acid أعلى حموضة من Benzoic acidوذلك يسبب وجود مجموعة NO<sub>2</sub>-الساحية للإلكتروثات في الموقع Para .

#### إلى المجموعة المانحة للإلكترونات Electron-donating group:

هذه المجموعات البديلة المانحة للإلكترونات تعمل على التقليل من هوة الحمض، إذ أن زيادة الكثافة الإلكترونية على مجموعة الكريوكسيل يجعل تمسكها بالبروتون هوياً، ومن أمثلتها:

لذا نجد أن بارا ميثل حمض البنزويك أقل حموضة من حمض البنزويك وذلك بسبب وجود مجموعة الميثل -CH - المائحة للإلكترونات في المركب بارا ميثل حمض البنزويك.

مما يجدر ذكره أن ذرة الكلور التي لها صفة سعب الإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجما من ( تأثير إيجابي Inductetive effect) هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل فمثلاً قوة الحموضة (pKa) للكلور حمض الزيدة (Chlorobutyrie) هو كما بلي:

هذا وتحسب قوة الحموضة عن طريق حساب ثابت الحموضة Ka أو لوغاريتم ثابت الحموضة ويرمز له بالرمز pKa الذي ينتج من العلاقة التالية :

$$-\log Ka = pKa$$

وفيما يلى العلاقة بين Ka و pKa وقوة الحموضة.

ويوضح العلاقة السابقة الجدول التالي:

الحموضة	زيادة	pKa	نقصان	Ka	الحامض
♦ نقصان	Ψ	3.74	Ψ	$1.77*10^{-4}$	НСООН
Ψ	Ψ	4.47	Ψ	1.76*10 <sup>-5</sup>	CH₃COOH
Ψ.	Ψ	4.85	Ψ	$1.43*10^{-5}$	CH3CH2COOH

## ٨- ٥ تحضير العموض الكربوكسيلية:

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

## أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات:

## ۲. تمیه النیتریلات:

الشيتريلات مركبات عضوية صيفتها الجزيئية.Ar)R-CN)تحضر الشيتريلات الأليفائية مـن هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم.

## الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

تعطى النيتريلات الحموض الكربوكسيلية عند تميثها.

RCN 
$$\xrightarrow{\text{H}_30^+, \triangle}$$
 RCOOH + NH<sub>4</sub>

## أكسدة الكيلات البنزين :

# ٨- ١ تفاعلات الجموض الكربوكسللة:

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

# التفاعل مع القواعد لتكوين أملاح الحمض الكربوكسيلي:

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

## ٨- ٧ مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

تنشأ مشتقات الحموض الكربوكسيلية نتيجة لاستبدال مجموعة الهيدروكسيل (OH-) في مجموعة الكربوكسيل بمجموعة أو ذرة أخرى مثل OR- و RCOO و Cl' و RCOO- فيتكون مشتق الحمض المطابق كما في الإستروبلا ماء الحمض أو كلوريد الحمض أو الأميد على التوالي ومن مشتقات الحموض الكربوكسيلية أيضاً الأملاح العضوية التي تنشأ من تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القواعد المختلفة كما يتضح من الأمثلة التالية:

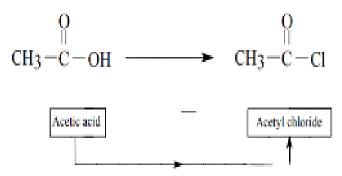
مثال وصيغته الكيميائية	نوع المشتق وصيغته الكيميائية	
O    CH3-C-Cl Acetyl chloride	هاليد الحمض	$\begin{array}{c} O \\ I \\ R-C-X \end{array}$
O    CH3-C-OC2H5 Ethyl acetate	إستر	O          
O   C - NH2   Benzamide	أميد الحمض	O II R-C-NH2
O O O CH3-C-O-CH3 Acetanhydride	بلا ماء الحمض	O O          R-C-O-C-R
O    - CH3-C-ONa Sodium acetate	ملح الحمض	O    - + R-C-O M

#### الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

## ٨- ٧- ١٠ تسمية مشتقات الحموض الكربوكسيلية

# أولاً: تسمية الباليدات Acid halides:

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



# ثانياً : تسمية الإسترات Esters:

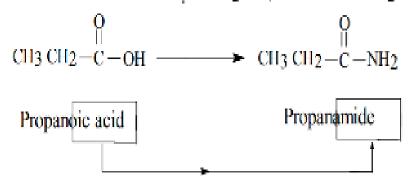
يستبدل المقطع ic acid - يخ الاسم الشائع أو النظامي بالمقطع ate-، ويبدأ اسم الاستر بذكر اسم المجموعة الألكيلية التي أنت أصلاً من الكحول ( أي المرتبطة بذرة الأكسجين ). مثال:

$$CH_3-C-OH$$
  $\longrightarrow$   $CH_3-C-OC_2H_5$ 

Acetic acid Ethyl acetate

# ثالثاً: الأميدات Amides:

يستبدل المقطع oic Acid - في الاسم الشائع والنظامي بلفظ amide. مثال:



# رابعاً: بلا ماءات الحمض Acid anhydrides:

يستبدل المقطع acid بلفظ Anhydride

## الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة م. نعمان فاروق الهيتي

Benzoic acid

# خامساً: أملاح الحموضAcid salts:

تتبع الإسترات في طريقة التسمية، على أن يذكر اسم المعدن أولاً بدلاً من مجموعة الألكيل الموجودة في الاسترات.

#### ٨- ٧- ٢ الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية:

Benzoic anhydride

تتصف الإسترات وبلا ماءات الحموض وهاليدات الحموض الكربوكسيلية بأنها مركبات قطبية إلا أنها لاتمتلك خاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزئياتها ، لذا فإن درجات غليانها أقل من نظيراتها للحموض الكربوكسيلية أو الكحولات المتقاربة في الوزن الجزيئي ، كما أنها أقل ذوبانية في الماء. أما الأميدات ( ماعدا الثالثية ) فهي تمتاز بدرجات غليان أعلى بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزئياتها ولهذا فإن معظم الأميدات صلبة عند درجة حرارة الغرفة.

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

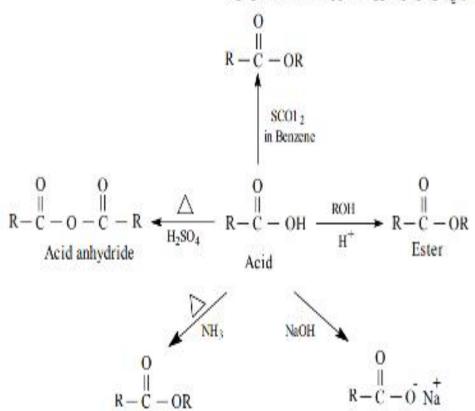
ونتيجة للتأثير السابق يكون الـزوج الإلكترونـي الحـر الموجـود علـى ذرة النتروجين غـير متـوفر للتفاعل مع بروتون الحمض مقارنة بالأمينات.

## ٨- ٧- ٣ تحضير مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

فيما يلي موجزعن طرق تحضير مشتقات الحموض.

Acid

Acidsalt



Amide

#### 

الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين ( أو أكثر ) قد تكون الكيلية (أمينات أليفائية ) أو أربلية (أمينات أرومائية ). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النتروجين والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة ( غير مشاركة ) . وتأخذ الأمينات عموماً الصيغ العامة الثالية R3N , R2NH , RNH , RNH عن مجموعة الكيلية أو أربلية .

تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية إذ تدخل تلك المجموعات الأمينية في تركيب الجويثات المسؤونة عن الخصائص الوراثية للكائنات الحيوية (الأدوية ) إلا أن الأمينات 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.

## ٨- ٢ تصنيف الأمينات وتسبيتها:

### ٨- ٢- ١ التصنيف:

تنفسم الأمينات إلى ثلاثة أفسام كما هو موضح في الجدول التالي :

-			
$3^0$ أمينات ثانثية	أمينات ثانوية <sup>2</sup> 0	أمينات أولية 10	
عندما ترثبط ذرة	عندما تحرثبط ذرة	عندما ترتبط ذرة النتروجين	الثعريف
المنتروجين بمثلاث	السنتروجين بسذرتي	بذرة كريون واحدة فقط.	
ذرات كربون.	ڪربون.		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	CH3NH2	مثال
Triethylamine	Dimethylamine	Methylamine Methylamine	أليفائي
N	NHCH3	⟨◯⟩— NH2	مثـــال اروماتی
 Pyridine	N-Methyl aniline	Aniline	ر د د چې

الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

A- Y- ۲ التسمية:

أولاً: الأمينات اليسيطة:

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

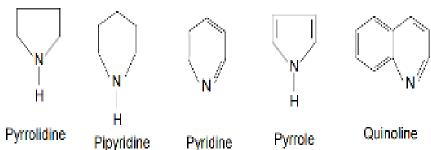
أما الأمينات الأرومانية فتسمى كمشتقات للأنيلين كما يتضح من الأمثلة التالية :

هـذا وتعطـي بعـض المركبـات الأمينيــة أسمــاء خاصــة كمــا هــو الحــال في تســمية الأمينوتولــوين

. P- Toluidine الذي يسمى Toluidine مثل باراتولويدين Aminotoluene

هناك بعض المركبات التي تكون فيها ذرة النتروجين جزءاً من حلقة ، ويعتبر في هذه الحالة أمين حلقى غير متجانس كما يتضح من الأمثلة التالية :

#### م. نعمان فاروق الهيتي الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

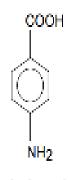


## ثانباً: الأمينات المقدة:

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

2-Amino-4-phenylpentane HoN CHo CHo CHo COOH CH3 CH -- NH -- CH2 CH3 CH2CH2CH2CH3

2-(N-Ethyl amino)hexane



4-Aminobutanoic acid

P-Aminobenzoic acid

# ثالثاً: أملاح الأمينات:

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

Tetramethylammonium

Anilinium bromide

### ٨- ٣ الخواص الفيزيائية للأمينات:

الأمينات مركبات قطبية وتتميز المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء (C2H3)2NH, (CH3)2NH, (CH3)2NH, CH3NH2) اما اللون تذوب في الماء (مكونة معاليل قاعدية ) مثل: الكربون فقد تكون سائلة (٤- ١١ ذرة كربون)أو الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون فقد تكون سائلة (٤- ١١ ذرة كربون)أو تكون صلبة (أكثر من 11ذرة كربون)وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الكحولات والإبثرات والبنزين.

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

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

الذوبانية في الماء	درجة الغليان	الوزن الجزيئي		
لايذوب	- 42	44	Propane	CH3CH2CH2
يذوب	17	45	Ethylamine	CH3CH2NH2
پذوب	7.5	45	Dimethylamine	CH3NHCH3
پذوب	78	46	Ethyl alcohol	СН3СН2ОН
يذوب	100.5	46	Formic acid	НСООН

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

#### ٨- ٤ قاعدية الأمينات:

الأمينات مركبات قاعدية ، ويعود ذلك إلى وجود الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين ، إلا أن قاعديتها ضعيفة مقارنة يهيدروكسيد الصوديوم وهي أكثر قاعدية من الماء و الكحولات و ينتج من تفاعلاتها مع الحموض أملاحاً تذوب في الماء .

والأمينات الأروماتية أقبل قاعدية من الأمينات الأليفاتية ، ويعود السبب في ذلك إلى دخول الـزوج الإلكتروني الحر الموجود على النتروجين في أوضاع طنينية مع الكترونات الرابطة الثنائية π في حلقة البنزين ، مما يقلل من كثافة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين كما يتضح من الأشكال التأرجحية الثالية:

$$\begin{bmatrix} NII_2 \\ N$$

Resonance structures of aniline

( التركيب الطنيني لجزيء الأنيلين)

هذا وتقل القاعدية في المركبات الأرومانية بصورة أكبر إذا ما وجد على حلقة البنزين مجموعات ساحية للإلكترونات مثل مجموعة النيترو NO<sub>2</sub>-أو مجموعة السلفون SO<sub>3</sub>H-أو الهاليد.

وإذا استبدلت المجموعة الساحبة للإلكترونـات بمجموعـات معطيـة للإلكترونـات مثـل مجموعـة الميثوكسي وإذا استبدلت المجموعة الأمـين أو مجموعة الألكيل، فإن كثافة الـزوج الإلكترونـي على ذرة النتروجين ستزداد نسبياً وبذلك تزداد قاعدية الأمين الأروماني كما يتضح من الأمثلة التالية

$$\bigcirc$$
 NH2 NH2 NH2 OCH3 NO2

➤ نقل القاعدية باتجاه السهم ومن الجدير بالذكر أن زيادة المجموعات الألكيلية المرتبطة بذرة النتروجين يزيد في قاعدية الأمين نتيجة للتأثير التحريضي الموجب للمجموعات الألكيلية المتصلة بذرة النتروجين ، ومنه نستنتج أن الأمين الأليفاتي الأولي قاعدة ضعيفة ، إلا أن قاعدية الأمين الثالثي تعتبر أقل من الأمين الأولي والثانوي ، وذلك يعود إلى الإعاقة الفراغية حيث تعيق المجموعات الألكيلية الثلاث وصول البروتون بسهولة إلى الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين هذا وتقاس قوة القاعدية للمركبات الأمينية بواسطة ثابت القاعدية للمركبات الأمينية بواسطة ثابت القاعدية للم

$$R \, NH_2 \ + \ H_2O \ = \ \begin{array}{c} + \\ \hline R \, NH_3 \ + \ OH \end{array}$$
 Alkylammonium ion 
$$K_b = \frac{\begin{bmatrix} R - NH_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} O\overline{H} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} R - NH_2 \end{bmatrix}}$$

فكلما كانت فية K<sub>b</sub> كبيرة كلما كانت قاعدية الأمين قوية..كما بمكن قياس قوة القاعدية باللوغاريتم السائب لثابت القاعدية K<sub>b</sub> ويرمز له بالرمز pK<sub>b</sub> ويقاهذه الحالة فإنه كلما كانت قيمة pK<sub>b</sub> كبيرة كلما كانت قاعدية الأمين ضعيفة كما يتضح من الأشكال التالية:

م. نعمان فاروق الهيتي

الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة ٨- وتعفير الأمينات:

هناك ثلاث طرق لتحضير الأمينات:

أولاً:التحضير بواسطة تضاعلات الاستبدال التيكلوفيلي ومثال على ذلك تضاعل الهاليدات العضوية مع الأمونيا أو الأمن:

أ- تفاعل هاليدالألكيل مع الأمونيا ليعطى أمين أولى:

$$H_3N + R - X \longrightarrow R \stackrel{+}{N}H_3 \stackrel{-}{X} \stackrel{OH}{\longrightarrow} R NH_2 + H_2O + \stackrel{-}{X}$$
Alkyl halide

Primaryamine 1

ب- تفاعل هاليد الألكيل مع الأمين الأولى ليعطى أمين ثانوي:

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

 أ. اختزال مركبات النيترو الأليفائية والأرومائية. يتم تحضير الأمينات أيضاً باختزال مركبات النيترو الأليفائية والأرومائية باستخدام العامل المختزل ليثيوم الومنيوم هيدريد LIAIHa في وسط إيثر أو استخدام الهيدروجين بوجود عامل مساعد.

ب. اختزال المركبات النيتريلية الأروماتية والأليفائية.

تختزل مركبات النيتريل بواسطة الهيدروجين وبوجود عامل مساعد كالنيكل، ويمكن اختزاله كذلك بواسطة LIAIH4 في الهيدروجين الفعال ويهدرج مجموعة النيتريل.

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> C 
$$\equiv$$
 N  $\xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pd} \text{ or}}$  CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>

$$C \equiv N \xrightarrow{H_2/Pd} CH_2 NH_2$$

ثالثاً : بواسطة تكسير أو خسف هوهمان Hofman degradation تتحول الأميدات إلى أمينات وذلك بنزع مجموعة الكريونيل عن طريق معاملة الأميدات بعامل مؤكسد مثل هيبوبروميت الصوديوم NaOBr (الذي ينتج عادة من تفاعل البروم مع هيدروكسيد الصوديوم ) كما يتضح من خلال التفاعل النالي :

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> C NH<sub>2</sub> + Br<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{\text{4NaOH}}$$
 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> NH<sub>2</sub> + By Products

وجميع الطرق السابقة تعتبر طريق تحضير مختبريه، أما في الصناعة فإن الأمينات الأليفاتية الأولية فيتم تصنيعها بعدة طرق أهمها:

- ا تفاعل هاليدات الألكيل مع الأمونيا.
- Nitroalkanes اختزال مركبات نيتروالكان
- ٣- تفاعل الكحول مع الأمونيا تحت ضغط والكوبالت كعامل مساعد أما أمين الفينيل Phenylamine فيتم تحضيره بالصناعة بواسطة اختزال نيتروبنزين Nitrobenzene بواسطة الحديد وحمض الهيدروكلوريك أو الهيدروجين فوق عامل مساعد في الطور الغازى.

#### ٨- ١ تفاعلات الأسنات:

من التفاعلات المهمة للأمينات ما يلي :

التفاعل مع الحموض المعدنية مثل HCl لتكوين أملاح الأمونيوم:

- التفاعل مع حمض النيتروز Nitrous acid:
- أ- تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأروماتية الأولية الذي يحضر بمزج نيتريت الصوديوم NaNO2 حمض الهيدروكاوريك عند درجات حرارة منخفضة (صفر "٥٥) لإعطاء أملاح الديازونيوم Diazonium salts المهمة في تحضير كثير من المركبات العضوية. ولا يتسبع المجال هنا للتفصيل في هذا الموضوع، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى كتب الكيمياء العضوية المتخصصة.

Ph NH<sub>2</sub> + HNO<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{0-5}$$
  $\stackrel{\circ}{C}$  Ph  $\stackrel{+}{N_2}$ 

#### Diazonium ion

ب- تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأليفاتية الأولية يضاف حمض النتروز ( الناتج من تفاعل HCl مع NaNO<sub>2</sub> ) إلى الأمينات للتمييز بين الأمينات الأثيفاتية الثالثية والثانوية والأولية، فنجد أن الأمينات الثالثية لا تتفاعل مع الحمض بينما تعطي الأمينات الثانوية مركب نيتروزو أمين Nitrosoamine ( بقع زيتية ).

أما الأمينات الأولية فإنها تعطي ملحاً غير ثابت يتكسر إلى خليط من المركبات ويتصاعد النيتروجين على شكل فقاعات كما يتضح من المعادلات التالية:

#### م نعمان فاروق الهيتي

#### الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

(CH3 CH2)3 N HNO2 No reactions.

٣- \_ تفاعلات الاستبدال الإنكتروفيلية في الأمينات الأروماتية تشمل هذه التفاعلات كل من :

أ- البلجنة ب- النيترة ج- السلفنة

هلجنة الأمينات الأروماتية :

نتيجة لتتشيط مجموعة الأمين لحلقة البنزين فإن الأمينات الأرومانية تتفاعل بسهولة مع البروم بدون عامل مساعد نيعطى ثلاثى بروم أنيلين .

Aniline 2,4,6-Tribromoaniline

كما يمكن تحضير أحادي برومو أنيلين عن طريق تقليل التنشيط الناتج عن مجموعة الأمين بتحويلها إلى أميد، يلي ذلك برومة الأميد التاتج ثم تحويل الأميد الناتج إلى أمين مرة أخرى بمعاملته بحمض مخفف .

Aniline

Acetanilide

p-Bromoacetanilide

p-Bromoaniline

٢. نيترة الأمينات الأرومائية:

عند نيترة الأمينات الأروماتية يفضل تحويلها إلى أميدات وذلك لحماية مجموعة الأمين إذ أن مجموعة الأمين إذ أن مجموعة الأمين بدون حمايتها قد تتحول إلى أيون الأنيلنيوم وWit – الذي يوجه انتفاعل ناحية ميشا ويحماية مجموعة الأمين في الأنيلين بمكن الحصول على مشتقات أخرى للأنبلين مثل مركب P- Nitroaniline وفقاً للمعادلات التالية:

## الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة معمان فاروق الهيتي

#### ٣. سلفنة الأمينات الأرومانية:

تتم سلفنة الأنيلين بتسخينه عند درجة حرارة عالية نسبياً مع حمض الكبريتيك المركز ليعطى بارا – حمض سلفانيليك كناتج رئيسي.

#### ٨- ٧ دراسة بعض الأمينات المهمة:

هنساك أمينسات مهمسة كسثيرة، بسل إن بعضسها يعتسبر ذا أهميسة صسناعية كسبيرة ولمنساك أمينسات مهمسة كسثيرة، بسل إن بعضسها يعتسبر ذا أهميسة صسناعة خيسوط النسايلون،  $H_2N^-(CH_2)_6-H_2N^-1,6$ -hexamethylenediamine كما يسمى وهنساك مركب آخر يحمل أربع مجموعات أمينية يسمى  $C_6H_{12}N_4$  وهو جسم صلب ينصهر عند درجة حرارة "٢٧٠ مع تفكك . يحضر بمعاملة الدهيد النمل (formaldehyde ) بالنشادر ، على أن يؤخذ محلول ماثي من الأول (٣٠٠) ومحلول من النشادر (٣٧٠) ويعاملان مع بعض عند درجة حرارة "٩٥ م"

يستعمل هذا المركب كمنبع لتحضير ألدهيد النمل، والنشادر عند صناعة راتنج الباكليت ولتحضير المفرقعات hexogen وال octogen كذلك يستعمل الأوروتروبين لتلافي التآكل ولحفظ الأغذية وحفظ الأصبغة وغيرها. من الأمينات العطرية المهمة في المختبر والصناعة الأنيلين C6H5-NH2 aniline بل يعتبر من أهم المركبات العطرية الأولية، فلقد كان خلال النصف الثاني من القرن الميلادي الماضي وحتى نهاية الحرب العالمية الأولى، المادة الرئيسية لصناعة المواد الصباغية جميعاً، حيث لم يستعمل إلا لهذا الغرض،

# م. نعمان فاروق الهيتي

## الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

إلا أنه دخل بين الحربين العالميتين مجال صناعة الأدوية والمفرقعات وصناعة التصوير، متمثلاً هنا في تحضير هيدروكينون (hydroquinone) منه، وفي الوقت الحاضر يستعمل بكثرة لتحضير الإيزوسيانات المهمة في حقل اللدائن ( البلاستيك).

ويعتبر اختزال مجموعة نتروبنزين إلى أنيلين أهم طريقة صناعية في تحضيره، ذلك أن المادة الأولية نتروبنزين، مادة رخيصة بالنسبة لغيرها.

## 3- 1 natas:

الهاليدات العضوية هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على ذرة هالوجين واحدة أو أكثر، وهي مشتقة من الألكانات أو من المركبات الأرومانية، وتأخذ الصيغة العامة R - R ، حيث تعبر R عن مجموعة الكيل أو أريل ، وتعبر X عن ذرة هالوجين ، والهاليدات الأرومانية أقل نشاطاً من الهاليدات الألكيلية فقط.

## ٢ تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية:

تنقسم الهاليدات الألكيل الأولية وهاليدات الألكيل الثانوية وهاليدات الألكيل الثالثية. هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل الثالثية. هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل هذه بإحدى طريقتين هما: الطريقة الشائعة والطريقة النظامية. فالتسمية بالطريقة الشائعة يكتب اسم الألكيل الألكيل متبوعاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين ( وهذه التسمية سترد بين قوسين ) ، أما التسمية بالطريقة النظامية BUPAC فيعتبر الهالوجين فرعاً ( بديلاً ) على السلسلة الأصلية كما يتضح من الأمثلة التالية :

هذا ونتم تسمية بعض من البالبدات العضوية بأسماء خاصة كما بلي:

$$CH_2 = CH - CH_2$$
 $X$ 
 $X$ 

Allylhalide

 $CH_2 = CH$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 

Benzylhalide

عند تعدد ذرات الهالوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :

### ٤- ٢ الخواس الفيزيانية:

تتصف الهاليدات العضوية الألكيلية بدرجات غليان عالية بسبب قطبية هذه الجزئيات، وتزداد درجات الغليان في هاليدات الألكيل المتماثلة بزيادة الوزن الذري لعنصر الهاليدات، والهاليدات العضوية لا تذوب في الماء على الرغم من كونها مركبات قطبية، ويعود السبب في ذلك إلى عدم تكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وجزيئات الماء. هذا وتتميز مركبات البروم واليود (وكذلك الحال في المركبات التي تحمل أكثر من ذرة طور أو أكثر من ذرة كلور) بأن لها كثافة أعلى من الماء.

#### ٤- ٤ تعضير هاليدات الألكيل العضوية:

يتم تحضير هاليدات الألكيل بطرق عديدة تم التعرف على الكثير منها في الفصول السابقة وهذه بمكن تلخيصها كما يلى:

#### البلجنة الماشرة لسلاسل الكربون البيدروجينية الشبعة (تفاعلات استبدال)

تتم هلجنة ذرات الكربون المشبعة بالكلور أو البروم تحت الظروف المناسبة حيث تُستبدل ذرة الهيدروجين ويتكون الهاليد العضوي.

$$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2 - CH = CH_2 + HBr$$

$$Br$$

## إضافة هاليدات الهدروجين إلى الألكينات والألكاينات

تتم إضافة هاليدات الهيدروجين مثل كلوريد أو بروميد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الألكينات حسب قاعدة ماركونيكوف وفقاً للمعادلة التالية:

$$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_3$$

وللحصول على ناتج بعكس قاعدة ماركنيكوف يضاف البيروكسيد إلى وسط التفاعل كما يتضح من المعادلة التالية :

$$CH_3$$
- $CH = CH_2 \xrightarrow{R-O-O-R} CH_3CH_2CH_2$ 
 $R-O-O-R \xrightarrow{R-O-O-R} CH_3CH_2CH_2$ 

وعند إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية في الألكاينات فإنه يتكون ثنائي الهاليد كما يلى:

$$CH = CH \xrightarrow{HC1} CH_2 = CH \xrightarrow{HC1} CH_3CHCl_2$$

$$Cl$$

#### استبدال مجموعة البيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحضر هاليدات الأكليل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكبريت مثل SOCl<sub>2</sub> أو هاليدات الفوسفور (PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>) , وفقاً للمعادلات التالية :

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3}(\text{CH}_{2})_{5} \text{ CH}_{2}\text{OH} & \xrightarrow{\text{HCl}} & \text{CH}_{3}(\text{CH}_{2})_{5} \text{ CH}_{2} + \text{H}_{2}\text{O} \\ & \text{Cl} \\ \text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{OH} + \text{SOCl}_{2} & \xrightarrow{\text{NR}_{3}} & \text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{Cl} + \text{SO}_{2} + \text{HCl} \\ \\ \text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{OH} + \text{PBr}_{3} & \xrightarrow{\text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{Br}} + \text{P (OH)}_{3} \end{array}$$

#### ٤- ٥ تفاعلات هاليدات الأكليل:

تخضع هاليدات الألكيل لعدد من التفاعلات مثل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي وتفاعلات الإزالة (الحذف). وهذان التفاعلان يتأثران بعوامل عديدة كنوع هاليدات الألكيل ونوع المذيب ونوع النيكلوفيل (أو القاعدة). كما أن هناك تفاعلات أخرى ينتج عنها مركبات عضو معدنية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم والصوديوم... إلخ .

## ١. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic substitution reactions

تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شعنة جزئية موجبة تُسنَهُل تفاعلها مع الجزئيات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيكلوفيلية) حتى ولو كانت متعادلة كالأمينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيكلوفيلية، ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية كما بتبين من المعادلة التالية:

$$R_3C^{\delta+}\chi^{\delta-}$$
  $\longrightarrow$   $R_3C-Nu + \chi^-$ 

ومن المجموعات النيكلوفيلية التي تحل محل الهالوجين ما يلي:

م. نعمان فاروق الهيتي

$$\ddot{S}R$$
,  $\ddot{S}H$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $NH_3$ ,  $-O-C-R$ ,  $\ddot{O}R$ ,  $\ddot{O}H$   
 $\ddot{N}$  ( $CH_3$ )<sub>3</sub>,  $HN$  ( $CH_3$ )<sub>2</sub>,  $CN^-$ ,  $R-C=C^-$ 

وتعتبر تضاعلات الاستبدال هذه من أهم التضاعلات العضوية، إذ يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعًالة مختلفة ومن الأمثلة على ذلك ما يلى:

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{KOH} CH_3CH_2CH_2OH$$

# Y. فاعلات الحذف (الانتزاع) (Elemination reactions (E

تتفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية ذات التركيز العالي في وسط قطبي ضعيف نسبيًّا وتحت درجة حرارة عالية (تساعد على كسر الرابطة بين الهيدروجين والكربون) وينتج الإلكين المطابق.

$$\begin{array}{ccc} CH_3CH & -CH_3 & \xrightarrow{KOH (Or) \ CH_3CH_2O \ \ Na} & CH_3 - CH = CH_2 \\ \hline Br & & \end{array}$$

## تفاعلات تكوين المركبات العضو معدنية4-

### 1. تکوین مرکب جرینارد Grignard formation

تتكون مركبات جرينارد من جرًّاء تفاعل هاليدات الألكيل مع معدن المغنسيوم في وسط من الإثير .

تبرز أهمية مركبات جرينارد في تفاعلاتها مع عدد كبير من المركبات الكيميائية مثل الإبوكسيدات والألدهيدات والكيتونات وغيرها ، وذلك لتكوين مركبات أخرى أكبر حجماً .

# الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

#### ب. تكوين مركبات الليثيوم

تتكون مركبات الليثيوم وفقاً للمعادلة التالية :

هذه المركبات لها أهمية كبيرة في التحضيرات العضوية كما ورد في تحضير سلاسل الألكانات .

#### ١- ١ أهمية الهاليدات العضوبة:

تستعمل مركبات الهالوجين العضوية في كثير من مجالات الحياة العملية فهي تستخدم كمبيدات للحشرات مثل .D.D.T .

DDT

وتستخدم كمواد عازلية: مثل CF2-CF2] Teflon إلى يستعمل كطيلاه في أواني الطبخ المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران – [H2-CCl2] – المستخدمة كاغطية للمقاعد ولفائف المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران – [CH2 – CH2] – المستخدمة في صنع الأنابيب والعوازل، ومادة الطعام . ومادة بي في سي PVC – وحدالك الهالوايثان مثل CCl2F2 ومادة الفريون CCl2F2 و CCl2F2 ومادة الفريون CCl2F2 و المستخدمة كعامل تبريد في الثلاجات والمكيفات، كما تستعمل كغازات دفع في علب رش المبيدات الحشرية ومصففات الشعر ومعاجين الحلاقة. كما يدخل الهالوجين في تركيب الهرمونات والمركبات الكيميائية المستخدمة كمضادات حيوية Antifiungus ومضادات للفطريات المشطريات المستخدمة كمضادات حيوية عليه المستخدمة المستخدم المستخدمة المستخدمة المستخدمة المستخدمة المستخدمة المستخدمة المستخدمة ال

الكيمياء العضوية / المرحلة الثالثة

المصادر:

• أساسيات الكيمياء العضوية