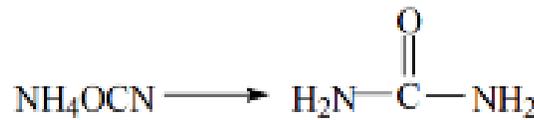


المقدمة:

الكيمياء العضوية من الممكن أن تعرف ببساطة بأنها كيمياء مركبات الكربون. وكلمة عضوية Organic ناشئة من كون المركبات العضوية يمكن الحصول عليها فقط من مصادر نباتية وحيوانية، أي أنها تستمد من الكائنات الحية، وكان يعتقد أيضا، بأنها لا بد من وجود ما يسمى بالقوة الحية، التي توجد فقط في أجسام الكائنات الحية، نباتية كانت أو حيوانية، لتصنيع المركبات العضوية. وبقي هذا الاعتقاد سائدا حتى تمكن العالم فولر Wohler 1828 من الحصول على مادة اليوريا (وهي مادة عضوية وإحدى مكونات البول) من مواد غير عضوية وذلك بتسخين سيانات الأمونيوم، كما في المعادلة التالية:



وبعد تلك التجربة، أصبح واضحاً، أنه يمكن الحصول على المركبات العضوية من مصادر غير حية، كما أنه يمكن تصنيعها في المختبر.

إن عدد المركبات العضوية المعروفة حتى الآن تزيد على ثلاثة ملايين مركب، وهذا العدد يفوق بمرات كثيرة عدد المركبات غير العضوية. كما أن الآلاف من المركبات العضوية الجديدة يكتشف كل عام. ويرجع السبب في ذلك أن المركبات العضوية تتكون بشكل رئيس من عنصر الكربون والذي له القدرة على عمل روابط مع نفسه ومع غيره من العناصر.

ودراسة الكيمياء العضوية مهمة جداً في كثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان وسعادته. فهي كيمياء المكونات الأساسية للنباتات والحيوانات، كالتبروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والمواد الدهنية والإنزيمات والهرمونات وغيرها، كما أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس التي نلبسها، والوقود الذي نستعمله في المصانع، ولتحريك السيارات والطائرات والسفن، كما تدخل الكيمياء العضوية في صناعة الأدوية والعقاقير، كما تدخل في صناعة الورق والمطاط واليلاستيك، والمبيدات الحشرية والأسمدة، والمتنجزات وغيرها.

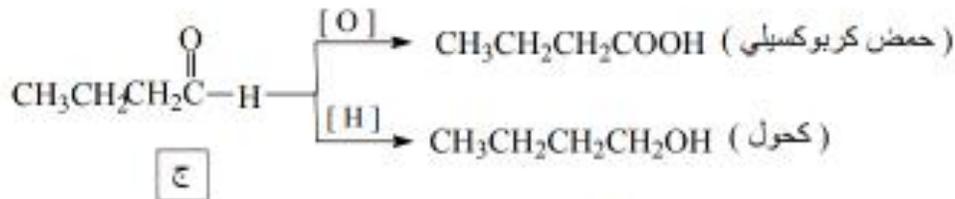
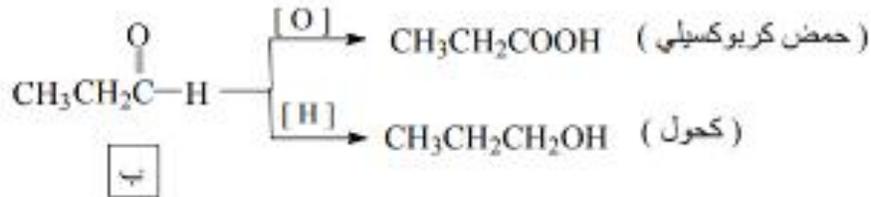
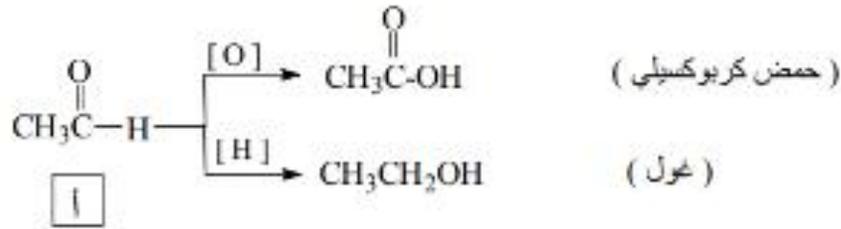
وبعد البترول والغاز الطبيعي والتفحم من أهم المصادر التي نحصل منها على الكثير من المركبات العضوية.

ولتسهيل دراسة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية، فقد قسمت تلك المركبات إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية. وقد بني هذا التقسيم على مفهوم

المجموعات الوظيفية Functional Groups، والمجموعة الوظيفية، هي الجزء الفعال من المركب العضوي، الذي تجري عليه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركب. فالمجموعة الوظيفية التي تشير إلى الأغوال على سبيل المثال، هي مجموعة الهيدروكسيل (OH-) مرتبطة برابطة مفردة مع ذرة كربون مهجنة من نوع sp^3 . وسنحاول في هذا الفصل إعطاء لمحة موجزة عن المجموعات الوظيفية المهمة، والتعرض بشكل مبسط للتسمية والخواص الفيزيائية والخواص الكيميائية، أما التفاصيل فستترك لمقررات متخصصة ومتقدمة في الكيمياء العضوية.

١-٢ المجموعة الفعالة Functional Group:

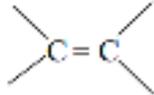
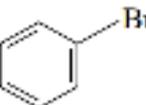
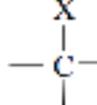
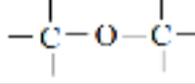
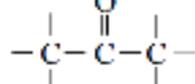
يطلق لفظ المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب. فعلى سبيل المثال فإن كلا من المركبات أ، ب، ج يحتوي مجموعة —C(=O)H المميزة للألدهيدات. لهذه المركبات الثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي:



وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاثة إلا أنها جميعا تعطي نواتج متشابهة نظرا لوجود مجموعة الألدهيد (CHO-) المشتركة في تركيبها بغض

النظر عن بقية الجزئي . وعليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزئي المركب العضوي، ووفقا لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة. وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعات فعالة معينة، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية و كذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذا المركب. ويبين جدول (١ - ١) أهم المجموعات الفعالة.

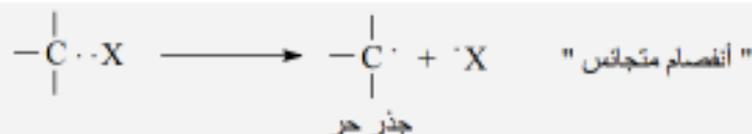
جدول (١ - ١) : المجموعات الفعالة

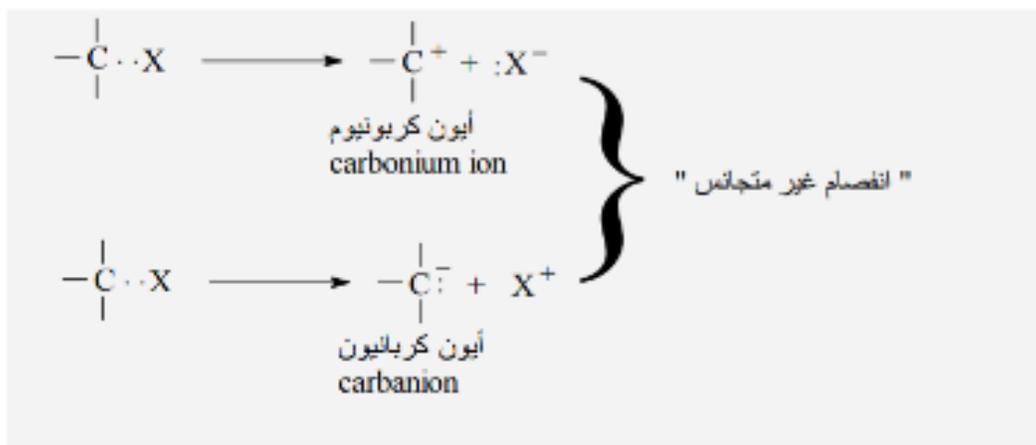
أمثلة	اسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$H_2C=CH_2$	الألكينات	
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$H-C\equiv C-H$	الألكاينات	$-C\equiv C-$
CH_3I , 	الهاليدات العضوية	 (X = I, Br, Cl, F)
CH_3CH_2OH	الكحولات	
CH_3-O-CH_3	الإثيرات	
$CH_3-C(=O)-H$	الألدهيدات	
$CH_3-C(=O)-CH_3$	الكيتونات	
$H-C(=O)-OH$	الحموض الكربوكسيلية	

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Y} \\ (\text{Y} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{NR}_2, \dots) \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CH}_3\text{NH} \\ \text{CH}_3\text{CN} \end{array}$	الأمينات النيتريلات	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \\ \\ -\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \end{array}$
$\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	مركبات نيترو	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}-\text{O}- \\ \end{array}$
CH_3SH	الثيولات	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{SH} \\ \end{array}$

١- ٣ تفاعلات المواد العضوية:

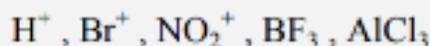
إن تفاعلات المواد العضوية ليست سوى انفصام (فك) روابط وتكون روابط أخرى جديدة. والروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية تمثل الواحدة منها بإلكترونين بين الذرتين المرتبطتين. وقد يحدث انفصام بشكل متجانس "homolytic" حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بالإلكترون، أو بشكل غير متجانس "heterolytic" حيث تحتفظ إحدى الذرتين بالإلكترون الرابطة. ولتوضيح ذلك دعنا نلق نظرة على الاحتمالات المتوقعة من انفصام الرابطة بين ذرة X وذرة كربون.





ويحتاج انفصام الرابطة إلى طاقة، كما أن تكوينها ينتج عنه طاقة. وطاقة التفاعلات من أهم الأمور التي يتعامل معها دارس الكيمياء عند دراسة التفاعلات الكيميائية. هذا وتختلف كمية طاقة انفصام الرابطة باختلاف الروابط وكذا تختلف كمية الطاقة الذي تنتج عن تكوين الروابط.

ويحدد نوع الانفصام وفقاً للسالبية الكهربائية للذرات المرتبطة، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربية مقاربة لنظيرها في الكربون، عندئذ نتوقع أن يحدث انفصام متجانس. أما لو كانت السالبية الكهربية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانفصام المتوقع هو غير متجانس وتتكون الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X أقل سالبية كهربية من الكربون. وتشأ الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت قابلية ذرة الكربون لجذب الإلكترونات أقل من ذرة X. وعن مدى قطبية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة. وحيث إن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة. هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذورا حرة (انفصام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة، ويطلق عليها كواشف إلكتروفيلية Electrophiles (E⁺) وكواشف نيكلوفيلية Nucleophiles (Nu⁻) على التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الإلكتروني بأنه الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الإلكترونات (يفتقر للشحنة السالبة) أي أنه حمض لويس، ويمكن أن يكون موجبا أو متعادلا مثل:



أما الكاشف النيكلوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء الإلكترونات (غني بالإلكترونات) أي أنه قاعدة لويس. ويمكن أن يكون سالبا أو متعادلا مثل:



إن تصنيف التفاعلات العضوية يوضح التغييرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث

عندها التفاعل ، ووفقاً لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاث أقسام رئيسية :

- ١- تفاعلات الإبدال أو الإحلال **substitution**، حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى .



(تفاعل استبدال)

- ٢- تفاعلات الإضافة **addition**: يشتمل هذا النوع من التفاعلات على زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء مشبعاً.



(تفاعل إضافة)

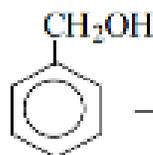
- ٣- تفاعلات الانتزاع (الحذف) **elimination**، ويشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزيء).



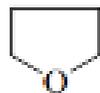
(تفاعل انتزاع)

أسئلة

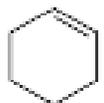
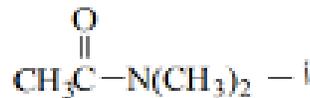
س ١: اذكر اسم المجموعة الضعالة في المركبات التالية:



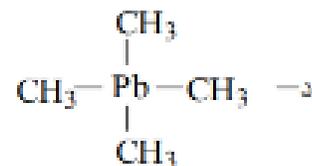
- ج -



- ب -



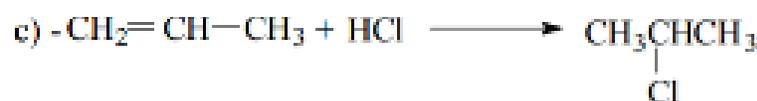
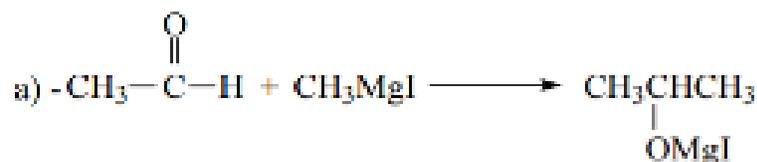
- ه -



س ٢: أي الكواشف التالية يعتبر إلكتروفيلي وأيها يعتبر نيكليوفيلي. ولماذا ؟



س ٣: ما نوع كل من التفاعلات التالية:



٢- المقدمة:

هي مركبات تحتوي على كربون وهيدروجين فقط ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات مبدئياً إلى صنفين رئيسيين:

أولاً- هيدروكربونات اليفاتية:

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات اليفاتية إلى مجموعتين، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون - الكربون التي تتضمنها. وهاتان المجموعتان هما:

أ. الهيدروكربونات المشبعة saturated، وتحتوي على روابط كربون - كربون مفردة فقط وتسمى

الكانات alkanes مثل $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ Ethane

ب. الهيدروكربونات غير مشبعة unsaturated، وتحتوي على روابط كربون- كربون متعددة، وتشمل:

١- الألكينات alkenes، التي تحتوي على روابط كربون - كربون مزدوجة (C=C)،

والألكاينات alkynes التي تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية (C≡C)،
والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعدد، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقياً.

٢- الهيدروكربونات الأروماتية العطرية Aromatic Hydrocarbons وتشمل البنزين ومشتقاته، و

الهيدروكربونات المتعددة الحلقة كالثفالن C_{10}H_8 وغيرها.

٢- الألكانات Alkanes:

الألكانات مركبات هيدروكربونية مشبعة، أي تحتوي على ذرات الكربون والهيدروجين، وتوجد في الغاز الطبيعي والبتترول، وأول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحلل المواد النباتية في قاع البرك حيث لا يوجد هواء وهو يعرف بغاز المستنقعات، ويطلق على الألكانات أحياناً البرافينات.

الصيغة الجزيئية العامة

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ حيث n عدد صحيح موجب (n = 1, 2, 3, 4, إلخ) ويدل (n) على عدد ذرات الكربون. وتبين الصيغة الجزيئية هذه

أن هذه المركبات مشبعة، ترتبط كل ذرة فيها بأربع روابط فردية، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين أو أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون.

٢-٢-١ تسمية الألكانات:

إن جميع الألكانات تنتهي دائما بالمقطع (-ane)، الألكانات الأربعة الأولى لها أسماء خاصة أما ما يليها فلها أسماء مشتقة من ذرات الكربون (باللغة الإغريقية) التي في الجزيء، وتنتهي بالمقطع (-ane)، وفيما يلي جدول (٢-١) يوضح ذلك

جدول (٢-١) تسمية الألكينات

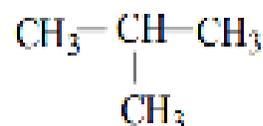
n	الصيغة	اسم المركب
1	methane	ميثان
2	ethane	إيثان
3	propane	بروبان
4	butane	بيوتان
5	pentane	بنتان
6	hexane	هكسان
7	heptane	هبتان
8	octane	أوكتان
9	nonane	نونان
10	decane	ديكان

واضح أن كل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH_2 وتسمى مثل هذه المجموعة ميثيلين Methylene، ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابه كما يتضح من الأمثلة التالية:

المثال الأول: Butane C_4H_{10}

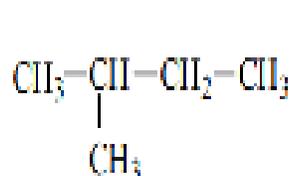


n-Butane بيوتان عادي

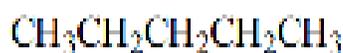


Isobutane - بيوتان أيزو

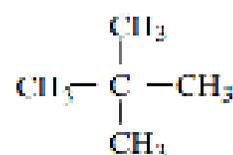
المثال الثاني؛ Pentane C_5H_{12}



بنتان - أيزو
Isopentane



بنتان - عادي
N-pentane



بنتان - نيو
Neopentane

مجموعة الألكيل (R-) Alkyl Group :

مجموعة الألكيل (R-) عبارة عن الكيان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة methyl CH_3 ميثيل ، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة اثيل (CH_3CH_2) Ethyl . ويبين الجدول (2-2) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية

الجدول رقم ٢ - ١٠ أسماء مجموعات الألكيل الشائعة .

اسم مجموعة الألكيل	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	الألكان
Methyl	CH ₃ -	Methane CH ₄
Ethyl	CH ₃ CH ₂ -	Ethane CH ₃ CH ₃
N-Propyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Propane CH ₃ CH ₂ CH ₃
Isopropyl n-Butyl sec- Butyl	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array}$	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ n-Butane
Isobutyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \text{CH}_3 \end{array}$
Tert-butyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutane

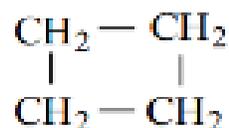
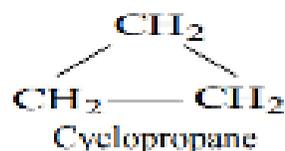
تسمية الألكانات الحلقية : Cycloalkanes :

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



بيرويان حلقي

أو



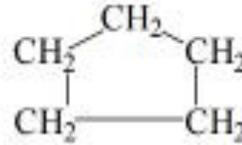
بنتان حلقي

أو

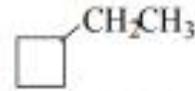
Cyclobutane



بيوتان حلقي



Cyclopentane



Ethylcyclobutane

الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC :

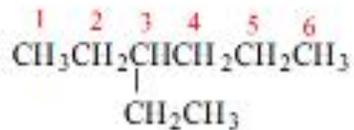
تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة باتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي

للكيمياء البحتة و التطبيقية ، التي تعرف بقواعد IUPAC :

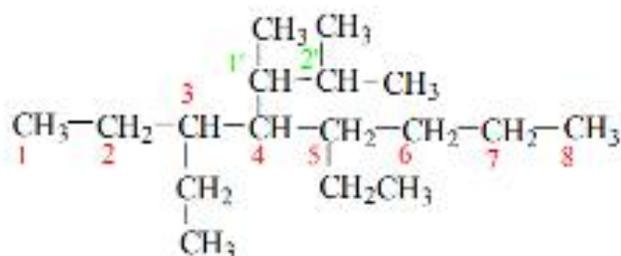
International Union of Pure and Applied Chemistry.

وهذه القواعد هي :

- (١) تُعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (الأم) أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فروعاً أو بدائل.
- (٢) ترقم السلسلة الرئيسية من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع اقل عدد من الأرقام. ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعاً بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) وأخيراً اسم المركب الأساسي ، ويختتم الاسم بالمقطع anc ليدل على أن المركب مشبع أما الفروع الألكيلية فضل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي :



إذا كان البديل (أو الفرع) سلسلة الكيالية ذات فروع أخرى متشعبة فإنه تتم تسميتها كما لو كانت مركبا قائما بذاته، إلا أنه ينتهي بالمقطع (yl) بدل من المقطع (ane)، كما أنه يتم ترقيمه ابتداء من ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الأم مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح من المثال التالي:

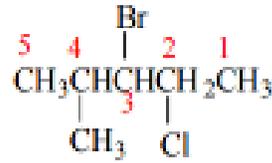


3-Ethyl-4(1',2',Dimethylpropyl) nonane

إذا وجدت بدائل أخرى على السلسلة الأم غير مجموعات الألكيل مجاميع البدائل (المجموعة) على تلك السلسلة يتم ترتيبها عن طريقة الحروف الأبجدية. ويوضح الجدول التالي أسماء لبعض البدائل (المجموعة) غير الألكيلية:

F: Fluoro	NO ₂ : Nitro
Cl: Chloro	NH ₂ : Amino
Br: Bromo	CN: Cyano
I: Iodo	

مثال :



3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجدر ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كأساس لترتيب المجموعة فإن البادئة iso- وكذلك البادئة neo- تؤخذ أحرفها الأولى بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية عند التسمية ، أما الحروف أو البوادي tert- و sec- وكذلك di و tri فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية .

٢-٢-٢ الخواص الفيزيائية للألكانات:

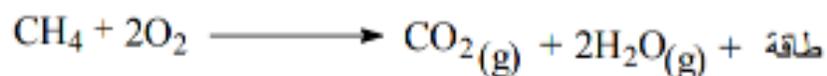
الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar ، تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى ، فالألكانات من C₁ إلى C₄ غازات عند درجات الحرارة العادية، أما الألكانات من C₅ إلى C₁₇ فتكون سائلة، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على 18 تكون في الحالة الصلبة. أما فيما يتعلق في الذائبية، فإن الألكانات لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية، كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن (المثل يذيب المثل) والألكانات أقل كثافة من الماء، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها.

٢-٢-٢ الخواص الكيميائية للألكانات:

تعد الألكانات مواد خاملة كيميائياً، لذلك يطلق عليها أحيانا لفظ البراهينات للدلالة على خمولها الكيميائي أما تفاعلاتها الرئيسية فهي:

١- الاحتراق combustion :

تتفاعل الألكانات شأنها في ذلك شأن معظم المركبات العضوية - مع كمية كافية من الأكسجين لإعطاء ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء. إضافة إلى كمية من الطاقة.



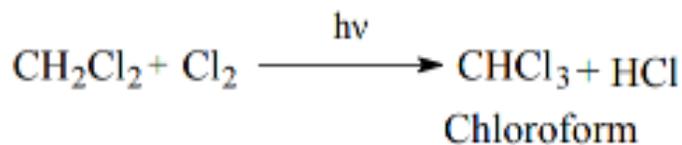
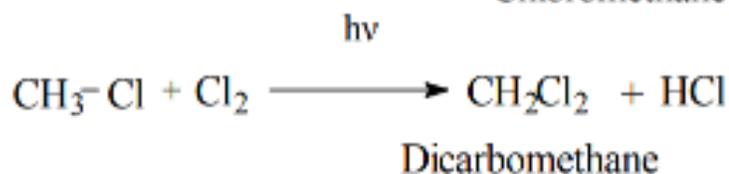
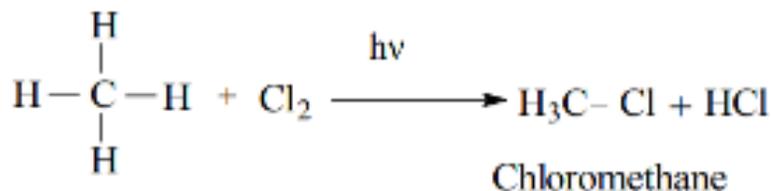
-٢ الهلجنة Halogenation:

تتفاعل الألكانات (والألكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br_2 بوجود أشعة الشمس، أو بالتسخين لإعطاء هاليدات الألكيل، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بكلور أو بروم، كما في الأمثلة التالية:

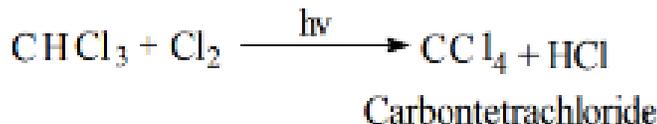
مثال (١):



مثال (٢):



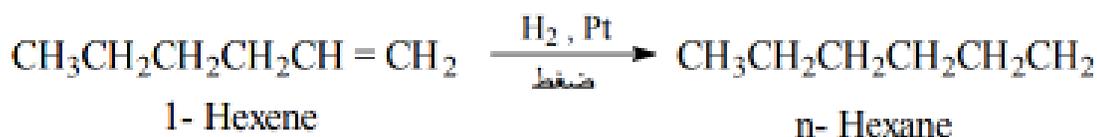
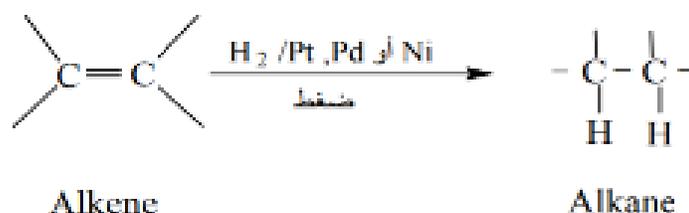
$h\nu$



ومن الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها ، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها:

أ. اختزال (هدرجة) الألكينات.

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البالاديوم لتعطي الكانات.

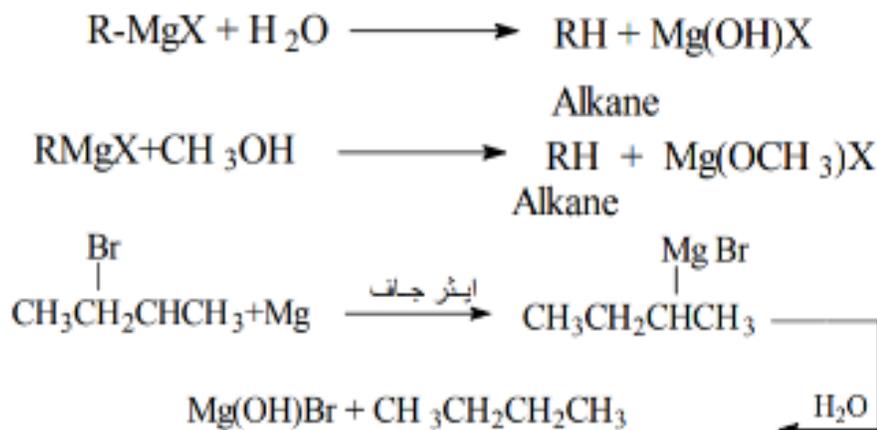


ب. تفاعل جرينارد:

يتفاعل معدن الماغنسيوم مع هاليدات الألكيل، في وجود الإيثر الجاف كمذيب، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents. تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية.

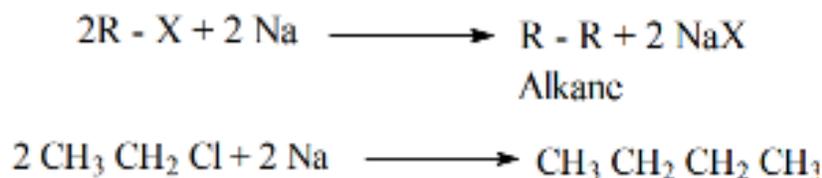


يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل.



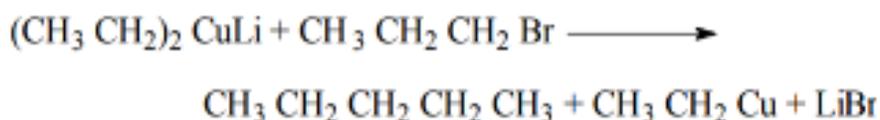
ج. تفاعل هورتز:

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متماثلة متناظرة.

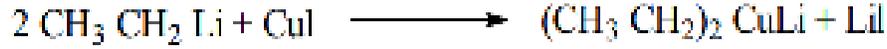


د. استخدام مركبات النحاس والليثيوم:

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراث اتحاد سلسلتين الكيليتين متماثلتين أو مختلفتين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثنائي الكيل النحاس، Lithium dialkyl copper (R₂CuLi) كما يتضح من خلال التفاعلات التالية :



هذا ويحضر ليثيوم ثنائي الكيل النحاس وفقا للمعادلة التالية:

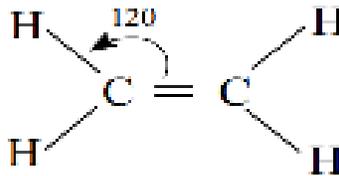


٢-٢-٤ مصادر الألكانات وطرق تحضيرها:

يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسيين للألكانات، والهيدروكربونات بشكل عام. إذ يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪ من الغاز الطبيعي، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان. أما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة، وتشكل الهيدروكربونات معظمها. ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التكسير Refining. إلا أن الألكانات العليا يصعب ذلك.

٢-٢-٣ الألكينات alkenes:

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون مزدوجة (C=C)، وتسمى أحيانا بالأوليفينات olefins، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n} ، وللألكينات الحلقية C_nH_{2n} وأبسط عضو في عائلة الألكينات هو الإثيلين C_2H_4 .



٢-٢-١ تسمية الألكينات:

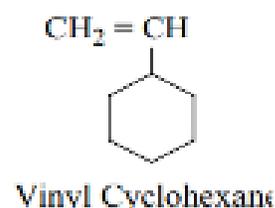
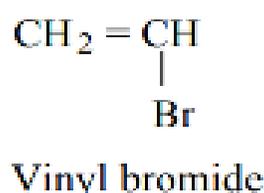
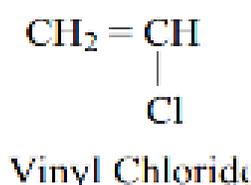
أ. التسمية الشائعة:

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وذلك باستبدال المقطع -ane الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني alkane بالمقطع -ylene ليصبح المركب الكيلين، كما هو موضح في الجدول التالي:

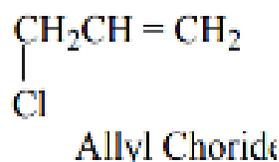
جدول (1-3-2) يوضح طريقة تسمية الألكينات الشائعة.

الإلكين Alkene		الألكان Alkane	
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethane	CH_3CH_3
Propylene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
Butylene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		
2-Butylene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$		
Isobutylene	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	n-Butane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
		Isobutane	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الأيثيلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة - $\text{CH}=\text{CH}_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي:



أما المجموعة المشتقة من البروبيلين $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ فتسمى مجموعة الليل (allyl group) مثال:



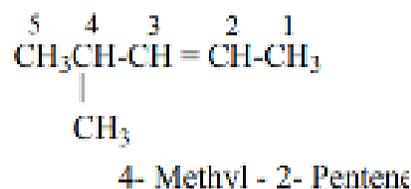
ب- التسمية النظامية IUPAC:

عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعاً لذلك صعوبة تسميتها، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام أيوباك للتسمية IUPAC (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات، ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية:

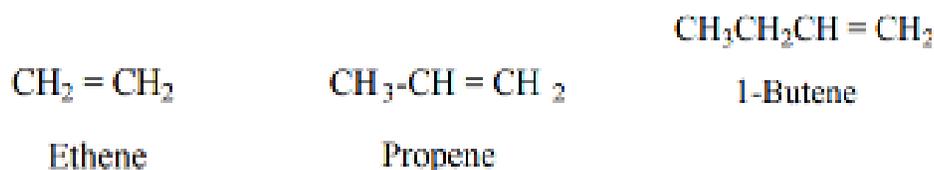
٣) نختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).
٤) لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية -ane الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية -ene.

٥) ترقيم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواضعها.

حيث إن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين، فإنه يتم اختيار أقل الرقمين عدداً ليبدل على مكان الرابطة، كما يتضح من المثال التالي:

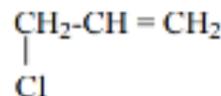


أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة:



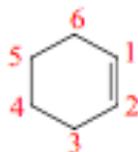
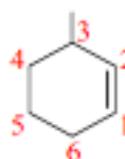


2-Ethyl-1-Butene

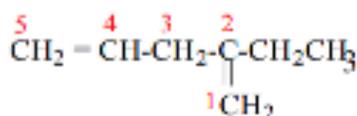


3-Chloro -1- Propene

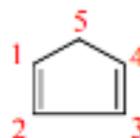
تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الروابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين بصفة دائمة، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم. وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموعة البديلة أصغر الأرقام.

Cyclohexene
(وليس 1-Cyclohexene)3-Methylcyclohexene
(وليس 6-Methylcyclohexene)

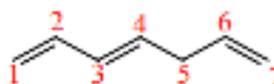
تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع -ene مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة.



2-Ethyl,1,4-Pentadiene



1,3-Cyclopentadiene



1,3,6-Heptatriene

إضافة إلى ظاهرة التشكل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في 1-butene و 2-butene) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة

التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-butene وهما :



فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا الميثيل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه، يسمى المركب (cis - سيس)، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans . والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية، فدرجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ م° ودرجة غليان trans-2-butene ٠.٩ م° .

٢-٢-٢ الخواص الفيزيائية للألكينات:

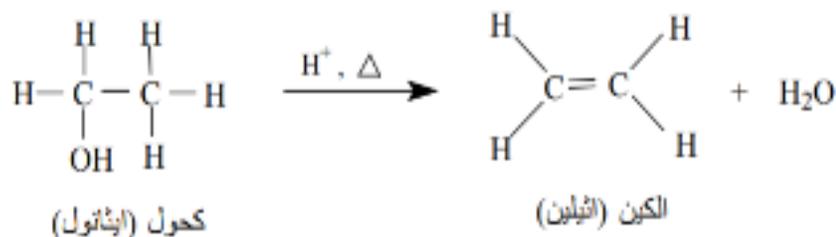
لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي، في درجات غليانها وذائبيتها، فهي كالألكانات لا تذوب في الماء، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين والأثير ورابع كالثوريد الكربون، وهناك اختلاف بين الألكينات و الألكانات، وهو أن الألكينات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما لا تذوب الألكانات في هذا الحمض.

٢-٢-٢ طرق تحضير الألكينات:

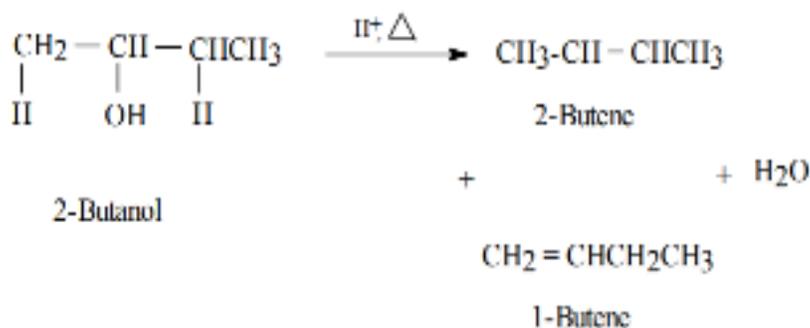
تحضر الألكينات بطريقتين رئيسيتين في المختبر وهما:

(٦) انتزاع الماء من الكحول:

عند تسخين الأخير، بوجود كمية قليلة من حمض H^+ ، وأكثر الحموض استعمالا في هذا المضمار هي حمض الكبريت H_2SO_4 وحمض الفسفور H_3PO_4 .

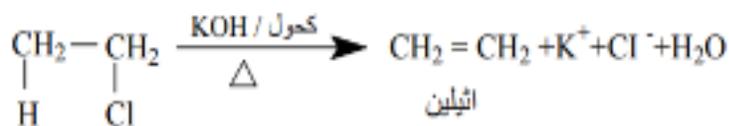


وعندما يؤدي انتزاع الماء إلى تكوين ناتجين مختلفين، فإن الإلكين الأكثر استبدالاً (الإلكين الذي تحمل فيه ذرتا كربون الرابطة المزدوجة أكبر عدد من مجموعة الألكيل) هو الناتج الرئيس، كما المثال التالي:



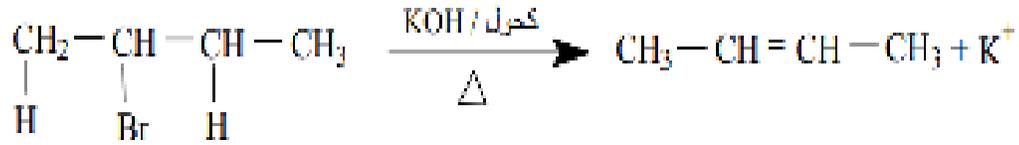
(٧) انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الإلكيل:

يتم نزع جزيء HX (I, Br, Cl = X) من هاليد الألكيل عند تسخينه مع الكحول في وجود KOH .



كلورو إيثان

وإذا أدى انتزاع هاليد الهيدروجين إلى تكوين ناتجين، فإن الإلكين الأكثر استبدالاً بمجموعات الألكيل هو الناتج الرئيس، كما في الكحولات، والمثال التالي يوضح ذلك:



-٢ برومو بيوتان

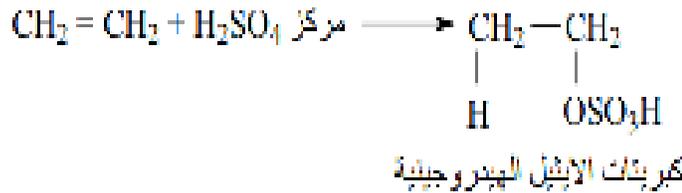
-٢ بيوتين (ناتج رئيسي)



-١ بيوتين (ناتج فرعي)

١. إضافة حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 البارد:

يضاف الحمض لإعطاء كبريتات الألكيل الهيدروجينية، بينما لا تتفاعل الألكانات مع هذا الحمض، ويستعمل هذا التفاعل في التفريق بين الألكانات والإلكينات. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف.



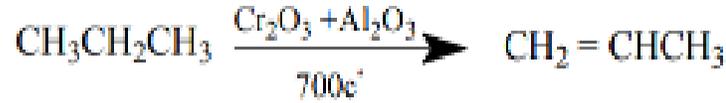
٢. البلمرة Polymerization:

تضاف جزيئات الإلكين إلى بعض - وتحت ظروف معينة - لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عال تسمى بلمرات polymers. وللمبلمرات استعمالات كثيرة جدا لا يتسع المجال للتحدث عنها، إذ يستطیع الطالب الرجوع إلى كتب متخصصة في هذا المجال.

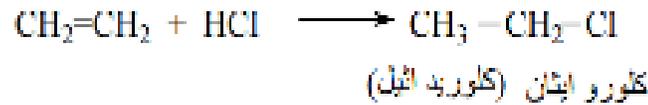
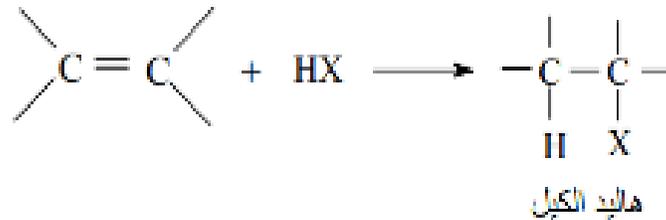
ثانياً: تحضير الألكينات في الصناعة:

يحضر الأيثيلين في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء النفط Naphtha fraction الناتجة من تقطير البترول، وهذا الجزء يحتوي على الكانات مستقيمة السلسلة تحتوي على ٤ - ١٠ ذرات كربون ويمرر هذا بواسطة البخار في الأنابيب مسخنة حتى درجة حرارة ٧٠٠ - ٩٠٠ م°، والأيثيلين الناتج يتقى بواسطة التقطير التجزيئي.

يحضر الايثيلين في المصانع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية.
يحضر البروبين من البروبان بواسطة الحرارة العالية ووجود $(Cr_2O_3 + Al_2O_3)$ كعامل مساعد، وكذلك من التقطير البترولي.



إضافة هاليد الهيدروجين HX (X = Cl, Br, I):



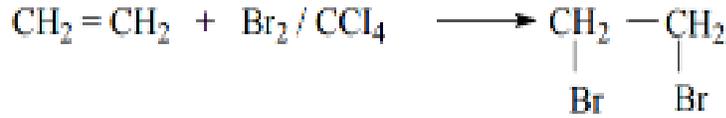
وفي حالة إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الكين غير متماثل، فإن ذرة الهيدروجين تضاف إلى كربون الرابطة المزدوجة، التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين، وهو ما يعرف بقاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov's Rule نسبة إلى العالم الروسي ماركوفنيكوف.



بروبين

٢- كلوروبروبان

إضافة الماء Hydration :

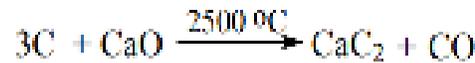


ويستعمل تفاعل البروم مع الإلكين للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة (والرابطة الثلاثية) ، ويختفي لون البروم الأحمر عند إضافته إلى الكين .

٢- الألكاينات Alkynes :

الألكاينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية (- $\text{C} \equiv \text{C}$). والصيغة الجزيئية للألكانات هي $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ، وأبسط الألكاينات المعروفة هو غاز الأسيتلين C_2H_2 ، الشكل الهندسي للجزيء خطي ، بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجنة ، أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم . ويحترق غاز الأسيتلين مع الأكسجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى ٣٠٠٠ م° ، ولهذا السبب يستعمل غاز الأسيتلين في أعمال اللحام.

يتم تحضير الأسيتلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaC_2 الناتج بالماء.



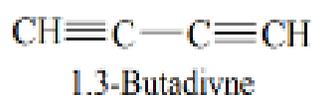
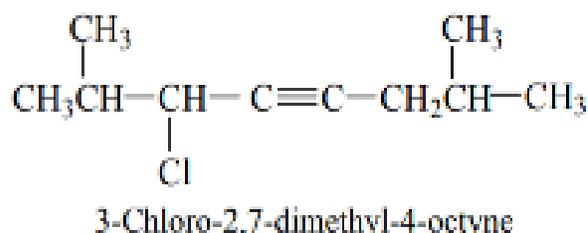
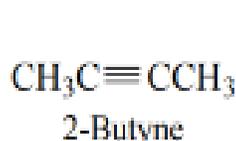
٢-٤- تسمية الألكاينات:

يمكن تسمية الألكاينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية (اي نظام IUPAC) فصي التسمية الشائعة يستخدم الأسيتلين كمرجع لبعضها ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة ، و الأسيتلين هو اسم شائع لأصغر جزيء ألكايني ، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للألكاينات إلا أن النهاية -yne تحل محل النهاية -ene كما يتضح من الأمثلة التالية:



Acetylene	Methyl acetylene	Ethyl acetylene	تسمية شائعة
Ethyne	Propyne	1- Butyne	تسمية نظامية

أمثلة على التسمية النظامية IUPAC:



وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين، فإن الرابطة الثنائية تأخذ أقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي -yne مسبقة برقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية، وهذا يأتي مسبقاً بالاسم الدال على وجود alkene.



1-Penten-4-yne

وفي حالة تفاوت بعد الرابطتين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطتين وينتهي الاسم بالقطع -yne بصفة دائمة.

٢-٤-٢ الخواص الفيزيائية للألكينات:

الألكينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون. وهي تشبه الألكانات في درجة غليانها، فمثلاً تجد أن المركبات من

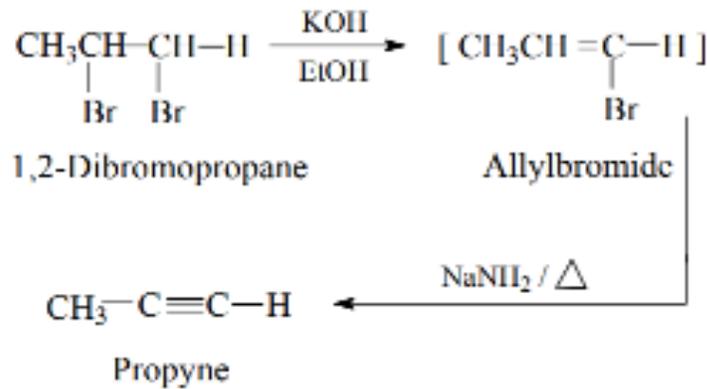
C₂ إلى C₄ عبارة عن غازات، والمركبات من C₄ إلى C₁₆ عبارة عن سوائل وأعلى من C₁₇ تكون مواد صلبة.

٢-٤-٢ تحضير الألكاينات :

تحضر الألكاينات مخبريا بعدة طرق من هذه الطرق تحضيرها من هاليدات الألكيل الثنائية وتحضيرها من استيليدات الصوديوم كما يلي:

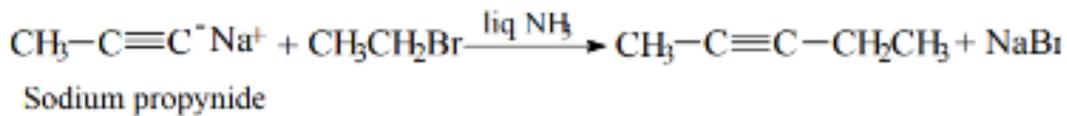
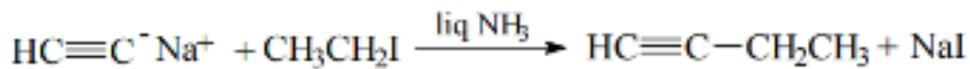
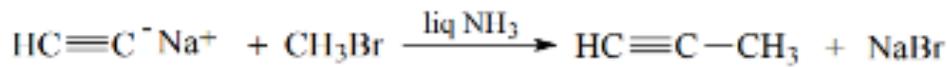
١. نزع الهيدروجين والهالوجين من الألكيل ثنائي الهاليد: Dehydrohalogenation

يتم نزع ذرتي هيدروجين وذرتي هالوجين من ذرتي كربون متجاورتين على مرحلتين كما يلي :



٢. من أستيليدات الصوديوم ومشتقاتها:

يتفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل الأولية لبناء سلاسل هيدروكربونية طويلة كما يلي :



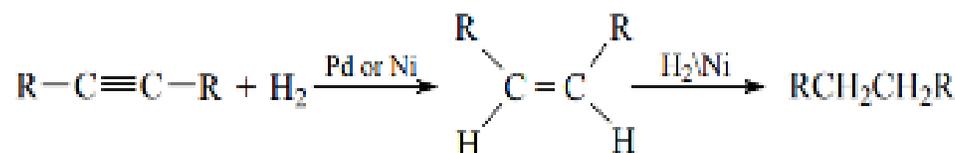
٢-٤ - تفاعلات الألكاينات:

تتم تفاعلات الاضافة على الرابطة الثلاثية في مرحلتين:

في المرحلة الأولى تتكون الألكينات، وفي المرحلة الثانية تتكون مركبات مشبعة هي الألكانات. هذا وتأكسد الألكاينات بالعوامل المؤكسدة المختلفة كما يبين من خلال التفاعلات التالية:

١. إضافة الهيدروجين:

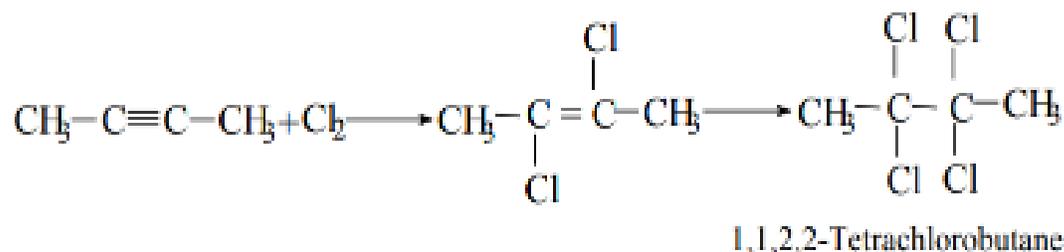
عند تمرير مولين من الهيدروجين على الألكينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين او البلاتيوم او النيكل، فإنه يتكون الألكان المطابق.



وللحصول على ألكين فقط، فإنه يستوجب استخدام عامل مساعد صمم لتفاعل مثل النيكل يورايد-Ni وللحصول على البلاتيوم مع أسيتات الرصاص، أو عامل ليندler Linders catalyst (Pd + Pb(OAc)₂ أو عامل ليندler Linders catalyst (Pd/CaCO₃).

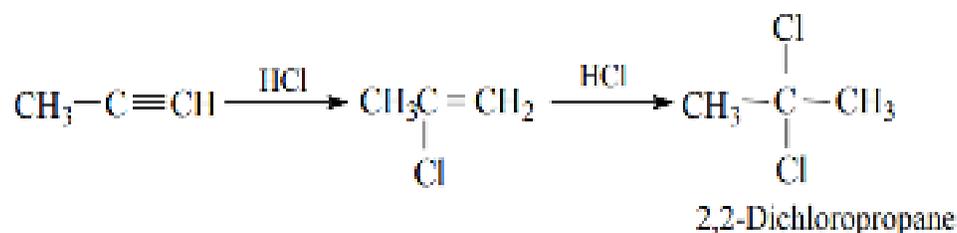
٢. اضافة الهالوجين:

تتفاعل الألكاينات مع الهالوجينات بسهولة معطية في البداية الكينات ثنائية وباستمرار التفاعل فإنه ينتج الكانات رباعية الهاليد كما يلي :



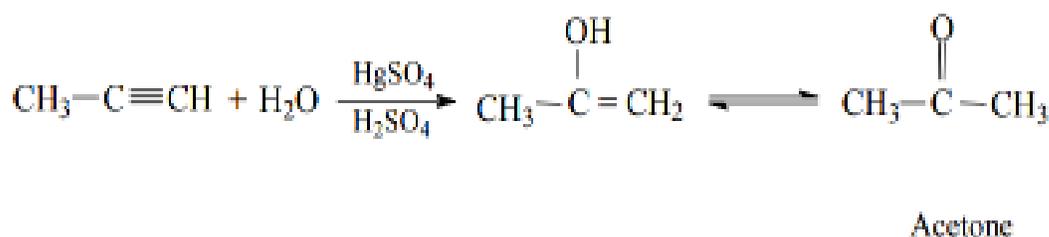
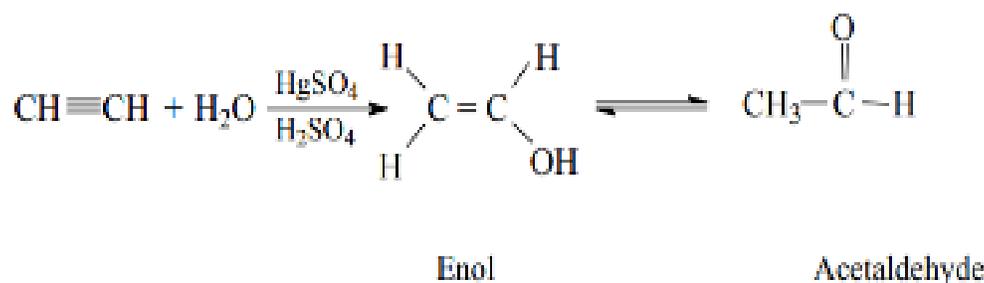
٣. إضافة هاليدات الهيدروجين:

تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين تفاعلات إضافة وتتبع الإضافة في هذه الحالة قاعدة ماركونيكوف، فمثلا عند تفاعل مولين من هاليدات الهيدروجين مع الألكاين يتكون في البداية هاليد الإلكين وباستمرار التفاعل يتكون الكان يحتوي على ذرتي هيدروجين تقعا على ذرة كربون واحدة.



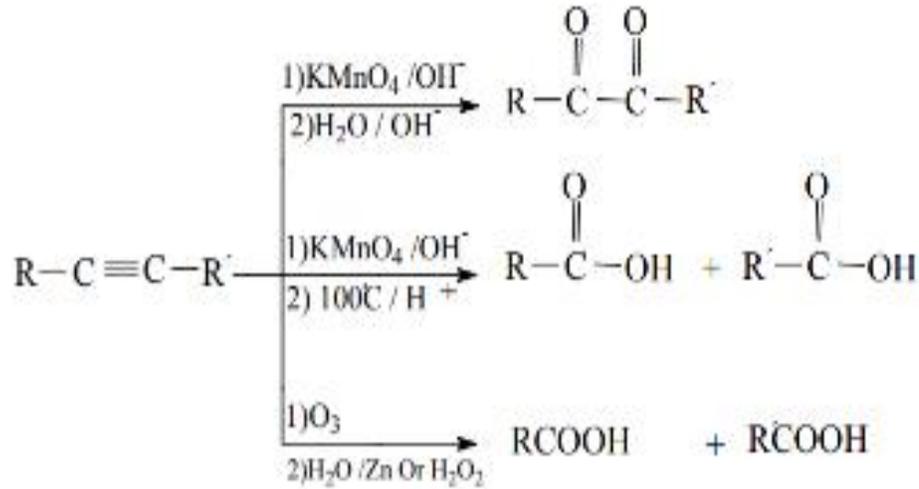
٤. إضافة الماء:

يضاف جزيء الماء إلى الألكاين حسب قاعدة ماركونيكوف ويستخدم حمض الكبريت المخفف وكبريتات الزئبق mercuric sulfate كعامل مساعد، وعند الإضافة يتكون إنول غير ثابت لا يلبث أن يتحول إلى مركب ثابت هو الكيتون أو الألدريد.



٥. أكسدة الألكاينات:

تتأكسد الألكاينات بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو الأوزون أو غيرها من المؤكسدات القوية لتعطي مركبات مختلفة كما تبين من المعادلات التالية:

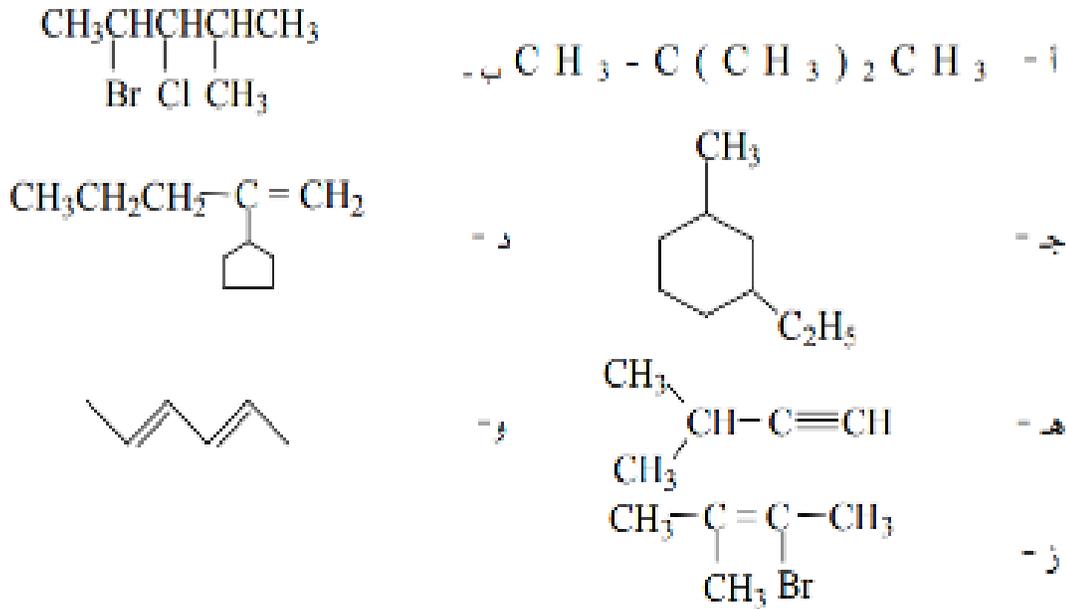


٢-٤-٦ أهمية المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية

تعتبر المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية على درجة كبيرة من الأهمية الصناعية والطبية. فمثلاً تدخل بعض المركبات ذات الروابط الثنائية في إنتاج مواد بلاستيكية عديدة كالبولي إيثيلين والبولي بروبيلين وبولي فاينيل كلورايد (PVC) وفي صناعة المطاط كالبولي إيزوبرين كما توجد الروابط الثنائية ضمن تركيب بعض الفيتامينات مثل فيتامين A والعقاقير الطبية كالتاموكسيفين المضاد لسرطان الثدي.

تدخل الروابط الثلاثية في تركيب كثير من العقاقير الطبية مثل حبوب منع الحمل أو العقاقير المختلفة لضغط الدم مثل باراقلين Payragyline.

س ١ - اذكر اسم المركبات التالية حسب طريقة أيوباك IUPAC للتسمية:



س ٢ - اكتب الشكل البنائي لكل من المركبات التالية:

2-bromo-2-methyloctane ب 2, 3 - dimethylbutane - ا

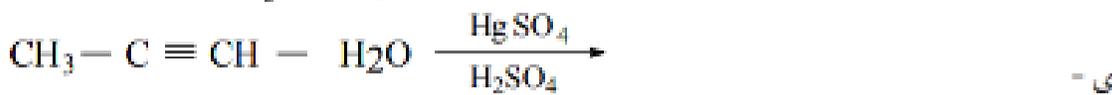
2-chloro-3-methyl-2-pentene - د 1, 1-dimethylcyclohexane - ج

2, 2-Dibromo-3-hexyne - و 2,3Dimethyl-1,4-cyclohexadiene - ه

س ٣ - اكتب معادلة تفاعل متوازنة تبين فيها احتراق المركب C_6H_{14} بفائض من الأكسجين ؟

س ٤ - لماذا الألكانات و الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء ؟

س ٥ - أكمل المعادلات التالية:



س٦ - مبتدأ بالإيثانول ، كيف يمكن أن تحضر ما يلي :



س٧ - اكتب الصيغة البنائية للمركبات الناتجة من تفاعل كل من:



مع الكواشف التالية:



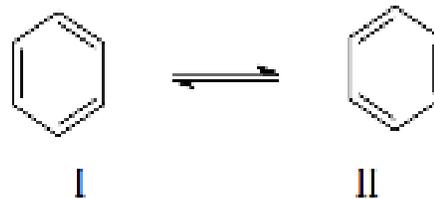
٢- مقدمة:

يطلق لفظ المركبات الأروماتية عموماً 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 و الهيدروجين مثل الأكسجين و النيتروجين والكبريت.

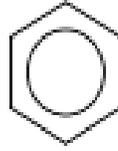
يستعمل المصطلح الروماني (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل $-OCH_3$ ، $-COOH$ ، $-COOCH_3$ ، - - - إلخ متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزيئية $-C_6H_5$ - إلا أنه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوي على الحلقة نفسها $-C_6H_5$ ، وهذه إما 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.

٢-٢ تركيب البنزين:

بعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة. والبنزين جزيء مستوي، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد ، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة. وجميع روابط كربون - كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ $(139^\circ A)$ ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة $C=C$ $(122^\circ A)$ ، وأقصر من الرابطة المفردة $C-C$ $(154^\circ A)$. وأما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكوليه Kekule كما يلي:



منتظم ويمثل الشكلان I ، II بنائي رنين . والبناء الحقيقي للبنزين هو مزيج Hybrid من البنزين I ، II . لذلك يمثل البنزين بشكل سداسي وبداخله حلقة للدلالة على أن الإلكترونات غير متركزة أو منتشرة Delocalized



٢-٢ الخاصية الأروماتية :

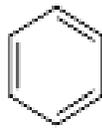
تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية:

١. أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل دارات P بشكل أشمل ويسمح بالظنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر.
٢. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة.
٣. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.
٤. أن يطبق عليها قانون هيركل (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 أنه بالتعويض عن قيمة n بـ (١) نجد أن العدد الناتج مساويا (٦) كما يلي :

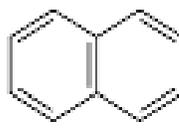
$$(4 \times 1 + 2) = 6$$

لذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة)

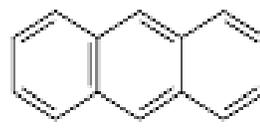
لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :



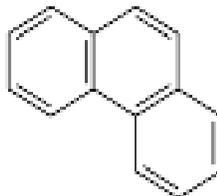
Benzen
n = 1



Naphthalene
n = 2



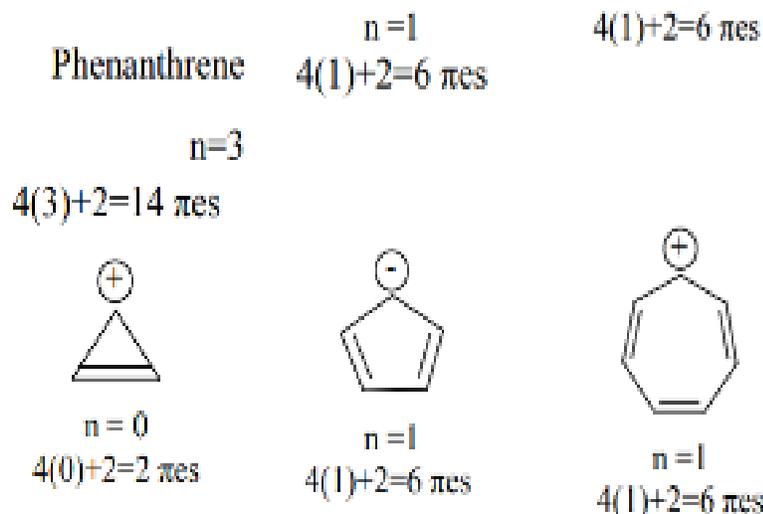
Anthracene
n = 3



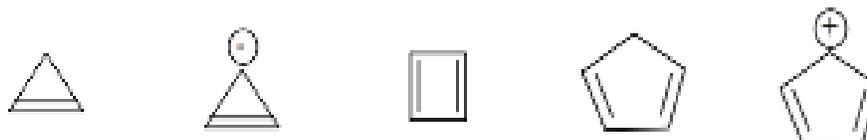
Pyridine



Pyrrole
n = 1



ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية:



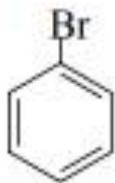
٢- ٤ الخواص الفيزيائية للبنزين:

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

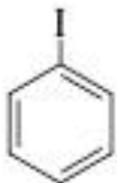
٢- ٥ تسمية مشتقات البنزين:

مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي:

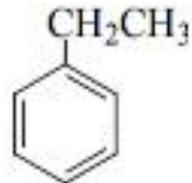
١. عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي:
 جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين:



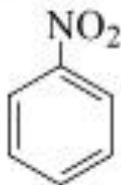
Bromobenzene



Iodobenzene

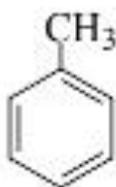


Ethylbenzene

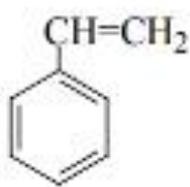


Nitrobenzene

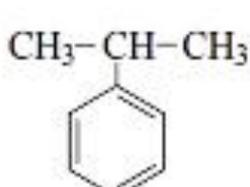
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل:



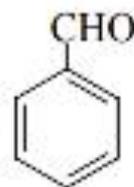
Toluene



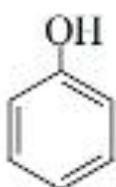
Styrene



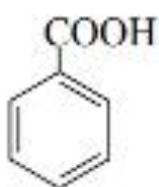
Cumene



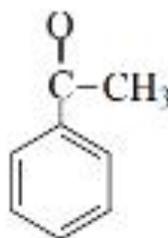
Benzaldehyde



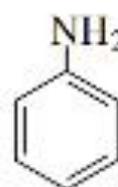
Phenol



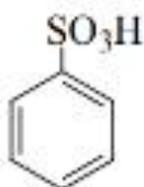
Benzoic acid



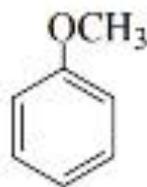
Acetophenone



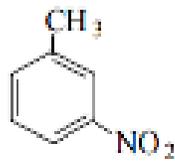
Aniline



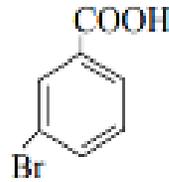
Benzenesulfonic acid



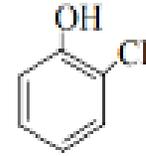
Anisole



m-nitrotoluene

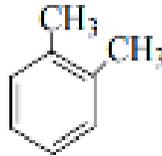


m-bromobenzoic acid

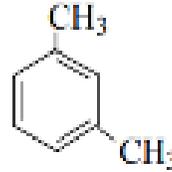


o-chlorophenol

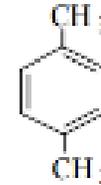
وفي حالة وجود مجموعتي -CH₃ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي:



o-xylene

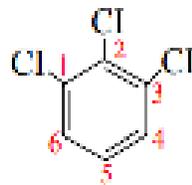


m-xylene



p-xylene

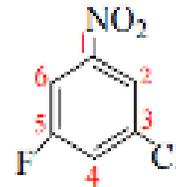
أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين



1,2,3-trichlorobenzene

وليس

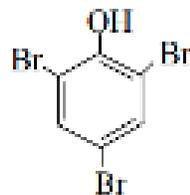
(1,2,6-trichlorobenzene)



3-chloro-5-fluoronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة

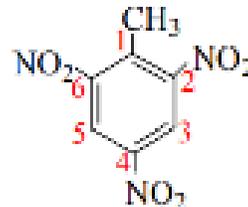
الكربون رقم ١)



2,4,6-tribromophenol

(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة

الكربون رقم ١)

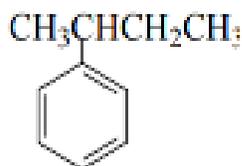


2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

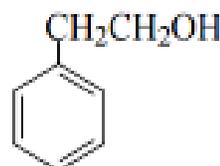
(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على ذرة

الكربون رقم ١)

وفي بعض الأحيان يستحسن أن تعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة، وتأخذ الاسم فينيل phenyl خاصة إذا كانت المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط.

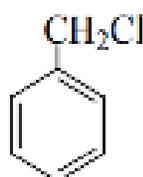


2-Phenylbutane

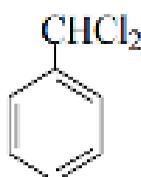


2-Phenylethanol

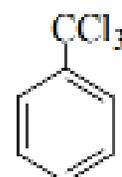
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التولوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal، أما حين استبدال ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride

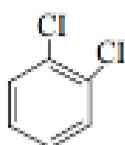


Benzalchloride

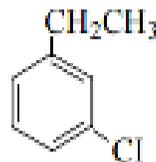


Benzotrichloride

٢. عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعاً لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (O) ortho وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع meta (m) أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليها المقطع بارا (p) para. وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية. ثم يختتم الاسم بكلمة Benzene أو قد تذكر مجموعة واحدة، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين، كما في الأمثلة التالية:



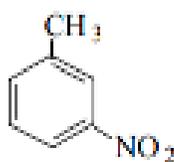
O-dichlorobenzene



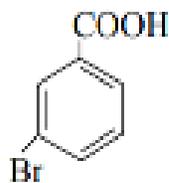
m-chloroethylbenzene



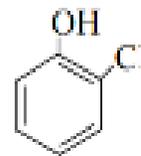
p-fluoroiodobenzene



m-nitrotoluene

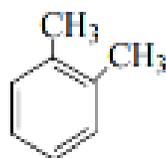


m-bromobenzoic acid

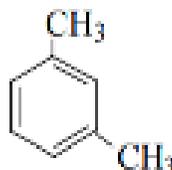


o-chlorophenol

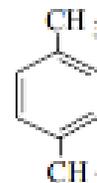
وفي حالة وجود مجموعتي -CH₃ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي:



o-xylene

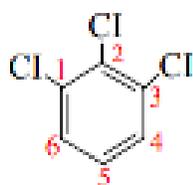


m-xylene



p-xylene

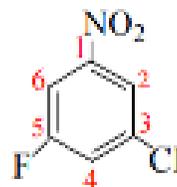
أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين



1,2,3-trichlorobenzene

وليس

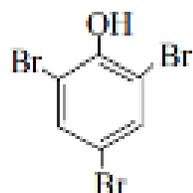
(1,2,6-trichlorobenzene)



3-chloro-5-fluoronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة

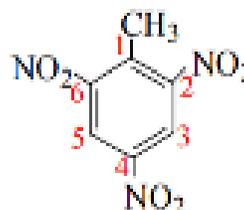
الكربون رقم 1)



2,4,6-tribromophenol

(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة

الكربون رقم 1)



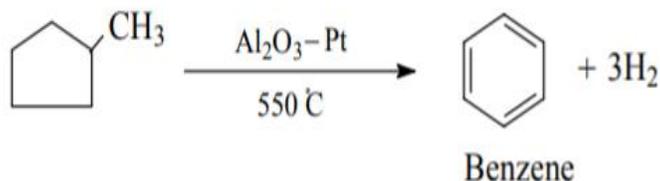
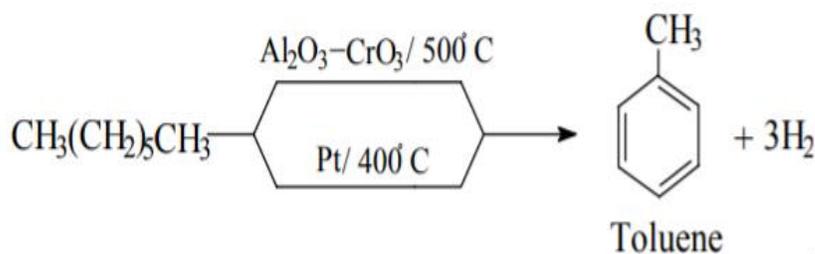
2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على ذرة

الكربون رقم 1)

٢- ٦ مصدر المركبات الأروماتية:

يوجد البنزين، مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري. وقطران الفحم الناتج من تكثيف بعض الأجزاء المتطايرة عند التقطير الإتلافي للفحم في عدم وجود أكسجين في الهواء كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب ألافاتي إلى مركب أروماتي، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.



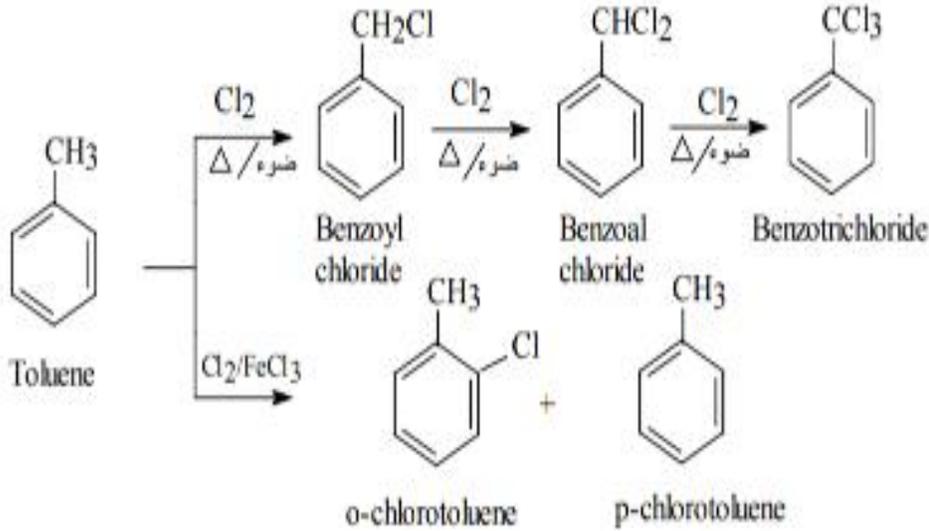
٢- ٧ تفاعلات المركبات الأروماتية:

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. **تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين:**

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

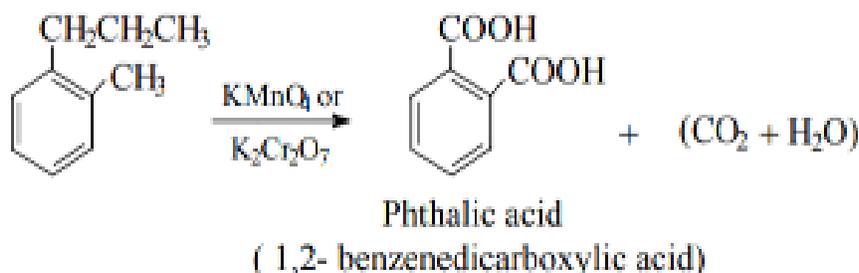
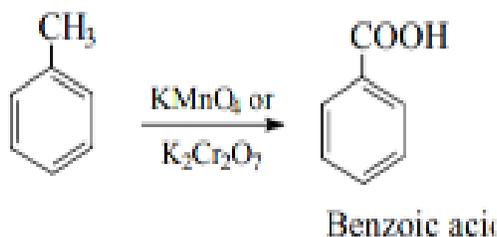
أ. تفاعلات الهلجنة Halogenation:

بما أن الكيالات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي، فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الجانبية الألكيلية) لتفاعلات استبدال جذور حرة، وهي التفاعلات المميزة للالكانات، وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين)، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروني، كما في حالة البنزين وذلك في وجود حموض لويس كعوامل مساعدة. وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة، فمثلاً عند إمرار غاز الكلور في التولوين المغلي في وجود الضوء يتم الإحلال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديد كعامل مساعد يتم الإحلال على حلقة البنزين.



ب. أكسدة السلسلة الجانبية:

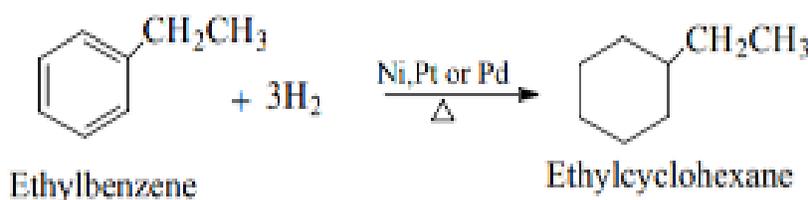
بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تعددت المجموعات الألكيلية المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية.



١. تفاعلات تقع على حلقة البنزين:

أ- هدرجة ألكيلات البنزين:

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



ب- الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي:

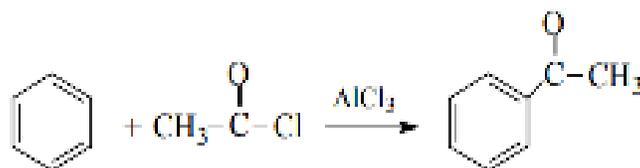
جزء البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الثنائية، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الأكسدة، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل حفز، إلا أن أياً من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين ويعزى ذلك إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين نتيجة للتأرجح، ولكن بشيء من التعديل في ظروف التفاعلات يحدث نوع من التفاعلات تسمى تفاعلات الاستبدال أو الإحلال، وهذه لا

تتم إلا بوجود عامل حفز له القدرة على استقطاب أو تحرير العامل الإلكتروفيلي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية، هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي:

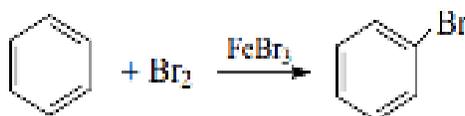
١- ألكلة (فريدل - كرافت) Alkylation



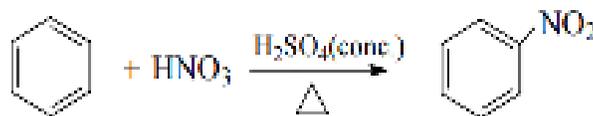
٢- أسيلة (فريدل - كرافت) Acylation



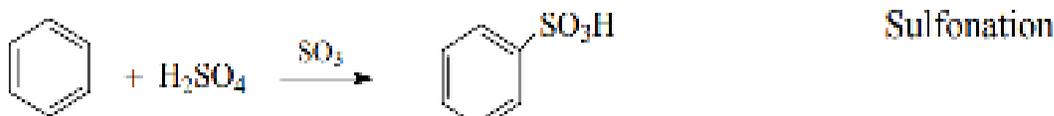
٣- الهلجنة Halogenation



٤- النيترة Nitration

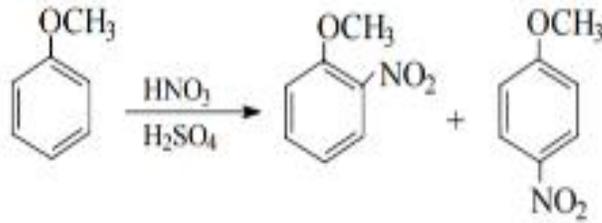


٥- السلفنة

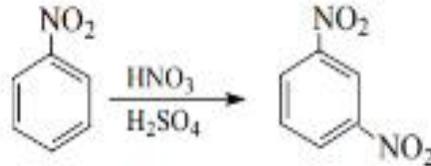


٢-٨ الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

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



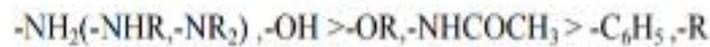
من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النتريك والكبريتيك المركز مكونا ميتا - ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.



من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل R^+ ، O^+ ، CH_3C^+ ، NO_2^+ ، Br^+ ، H^+) 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 توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام :

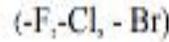
١. مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو - وبارا وتشمل كلاً من

المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط التفاعل:

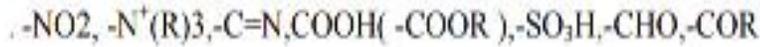


حيث إن (R) عبارة عن مجموعة الكيلية.

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



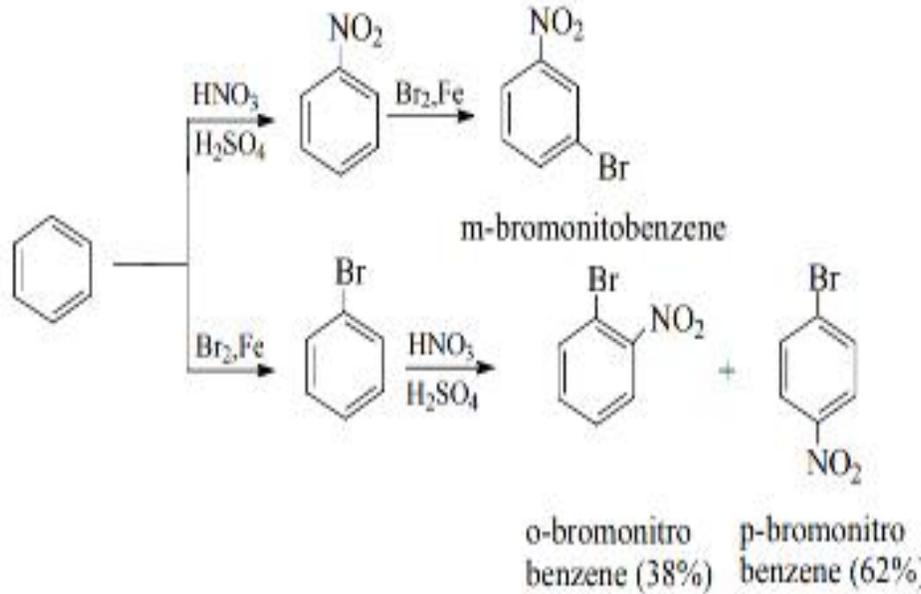
٣. مجاميع مثبتة وتعمل على توجيه الإلكترونات للموضع ميتا. وتشمل ككلا من المجاميع الآتية:



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

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

والبارا برومونيتروبنزين عن طريقة نيترة البروموبنزين.



٢-٩ التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية:

تستخدم المركبات الأروماتية كمواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية. وكمثال على ذلك فإن البنزين يمكن تحويله إلى ستايرين ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك)، كما يمكن تحويل البنزين إلى الكيل بنزين، ثم إلى منظف صناعي وهكذا. هذا ويمكن تحويل التولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات). أما بارازايلين فيمكن تحويله إلى حمض تيرفثاليك، ثم إلى ألياف بولي إستر. هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الأسبرين والمواد البلاستيكية، كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها.

٥- مقدمة:

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، وتُعبّر عن مجموعة الكيلية وتُعبّر Ar عن مجموعة أربيلية، أي أنه في حالة الكحولات تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة 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.

٥- ٢ تصنيف الكحولات:

تُصنف 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:

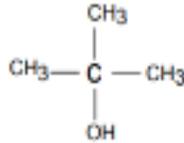
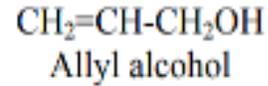
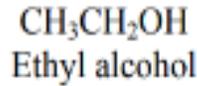
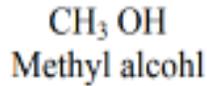
كحول أولي	كحول ثانوي	كحول ثالثي
Primary 1°	Secondary 2°	Tertiary 3°
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$
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.

٥- ٢ تسمية الكحولات:

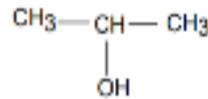
هناك طريقتان للتسمية وهما، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC. والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة.

١. التسمية بالطريقة الشائعة:

ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول:



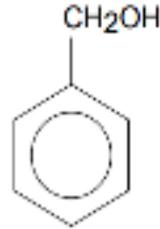
Isopropyl alcohol



Tert-Butyl alcohol



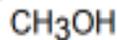
Cyclopentyl alcohol



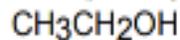
Benzyl alcohol

٢. التسمية النظامية: (حسب قواعد أيوباك):

١. يتم اختيار أطول سلسلة كربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل -OH كمركب الكاني أساسي وتحذف من اسم هذا الألكان النهائي (e) وتستبدل بالمقطع



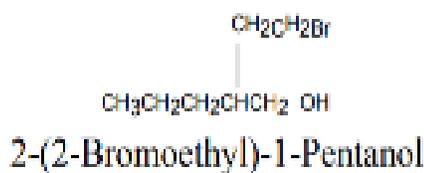
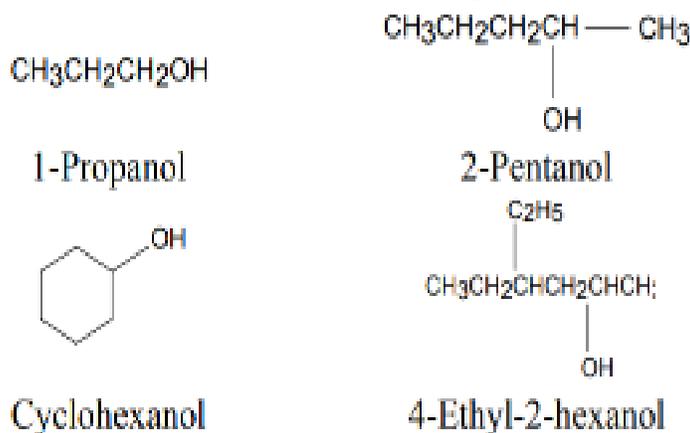
Methanol



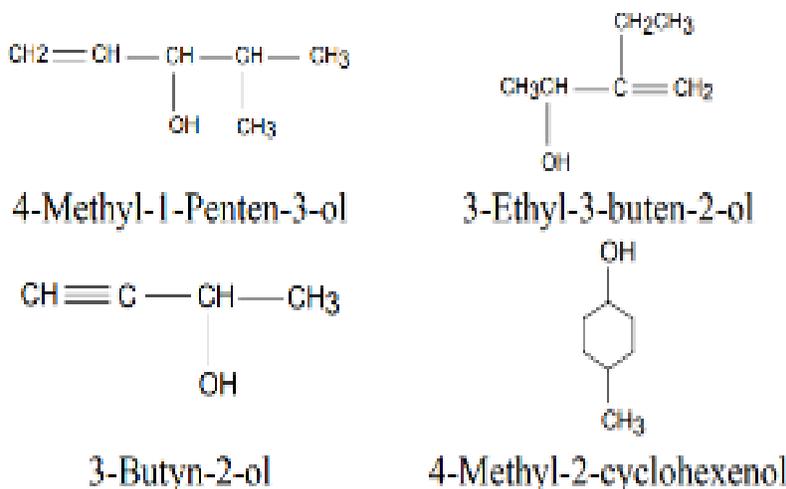
Ethanol

-ol . مثال :

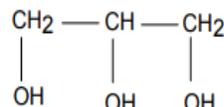
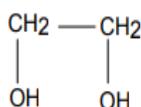
٢. ترقيم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل -OH أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطى الرقم (١) بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية:



٣. إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى ولو لم تكن المجموعات واضحة على أطول سلسلة. هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية.



٤. إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل عندها توضع المقاطع tetra , tri , di قبل المقطع -ol للإشارة إلى عدد تلك المجموعات. وبعضها له أسماء شائعة.



تسمية نظامية

1,2-Ethandiol

1,2,3-Propantriol

تسمية شائعة

Ethylene glycol

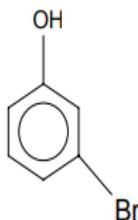
Glycerol or Glycerene

تسمية الفينولات:

تتم تسمية مشتقات الفينول بانتمائها 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:



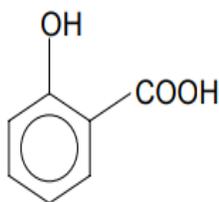
Phenol



m-Bromophenol



p-Aminophenol



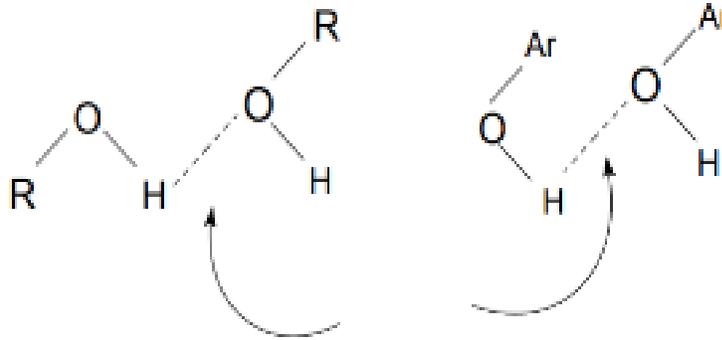
o-Hydroxybenzoic acid (Salicylic acid)



Hydroquinone

٥- الخواص الفيزيائية للكحولات والفينولات:

ترتبط جزيئات الكحول أو الفينول بعضها ببعض بروابط هيدروجينية، وتنشأ 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.

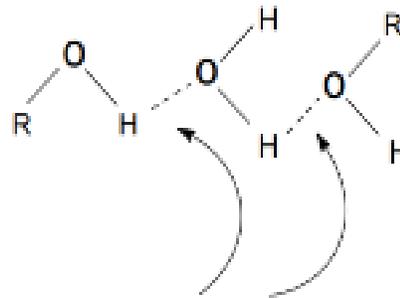


روابط هيدروجينية

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

Ethanol	Propane	
٤٦ جم/مول	٧٨ م	الوزن الجزيئي
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 .

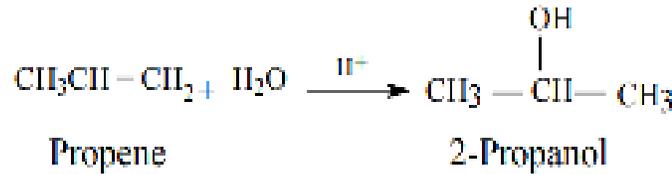


روابط هيدروجينية

5- تحضير الكحولات والفينولات :

أ. تحضير الكحولات :

تحضير الكحولات في المختبر بشكل عام بإضافة الماء الحمض إلى الألكينات، وتبوع الإضافة قاعدة ماركونيكوف.

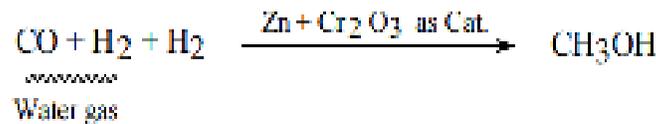


أما في الصناعة فسنذكر تحضير الميثانول Methanol والإيثانول Ethanol، ففي حالة الميثانول هناك طريقتان:

أ. من الفحم: يمرر البخار على الفحم الساخن ليتكون غاز الماء water gas (خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين).

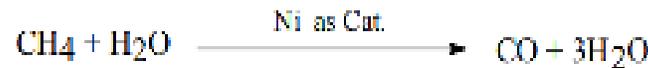


ثم يخلط Water gas مع نصف حجمه هيدروجين ثم يمرر على خليط من أكاسيد الزنك والكروم الثلاثي عند درجة حرارة 300°C تحت ضغط جوي 300 atm.

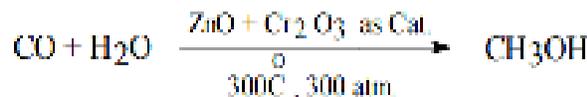


ب. من الغاز الطبيعي Natural gas :

في هذه الطريقة يمرر الميثان الناتج من الغاز الطبيعي مع البخار على النيكل عند درجة حرارة 900°C تقريباً وتحت ضغط.



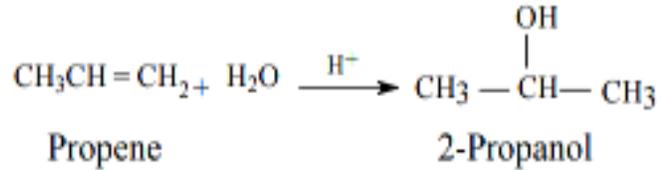
خليط الغازات الناتج يسمى Synthesis ويتم تحويله إلى الميثانول حسب الطريقة السابقة.



٥-٥ تحضير الكحولات والفينولات:

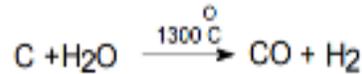
أ. تحضير الكحولات:

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

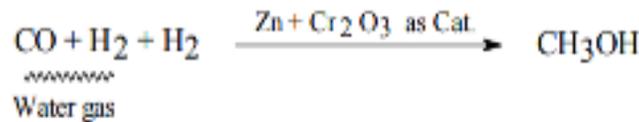


أما في الصناعة فسنذكر تحضير الميثانول Methanol والإيثانول Ethanol، ففي حالة الميثانول هناك طريقتان:

أ. من الفحم: يمرر البخار على الفحم الساخن لينتكون غاز الماء water gas (خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين).

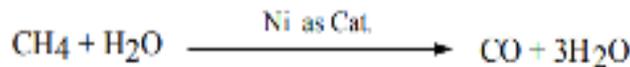


ثم يخلط Water gas مع نصف حجمه هيدروجين ثم يمرر على خليط من أكاسيد الزنك والكروم الثلاثي عند درجة حرارة 300°C تحت ضغط جوي 300 atm.

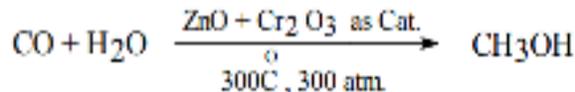


ب. من الغاز الطبيعي Natural gas:

في هذه الطريقة يمرر الميثان الناتج من الغاز الطبيعي مع البخار على النيكل عند درجة حرارة 900 C^o تقريباً وتحت ضغط.



خليط الغازات الناتج يسمى Synthesis ويتم تحويله إلى الميثانول حسب الطريقة السابقة.



أما تحضير الإيثانول في الصناعة فهناك طريقتان:

أ. يمرر الإيثيلين تحت ضغط على حمض كبريتيك مركز عند درجة حرارة $80^{\circ}C$ لتكوين Ethyl hydrogen sulphate :



ثم يخفف الخليط بالماء ويقطر ليعطي محلول مائي للإيثانول .

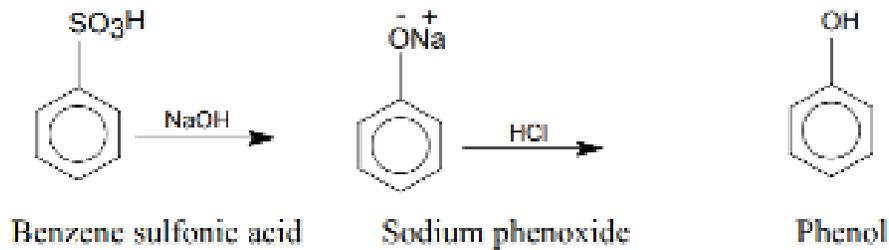


ب. أما الطريقة الأحدث فهي إماهة الإيثيلين بواسطة إمرار خليط الإيثيلين والبخار فوق حامض صلب كعامل مساعد (مثل Phosphoric acid on silica حمض الفسفوريك على السليكا) عند درجة حرارة $300^{\circ}C$ وضغط 70 atm تقريباً .

ج. تحضير الفينولات:

يتم الحصول على الفينولات في المختبر عن طريق صهر هيدروكسيد الصوديوم مع حمض

بنزين السلفونيك ومعالجة الفينوكسيد الناتج بحمض الهيدروكلوريك.



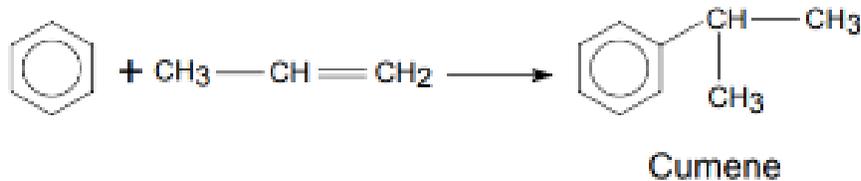
أما تحضير الفينول في الصناعة فهناك طريقتان:

(1) من الكيومين Cumene ، يتم أولاً الكلة البنزين بواسطة البروبين Propene ، إما

في الحالة السائلة باستخدام كلوريد الألومنيوم $AlCl_3$ كعامل مساعد أو في

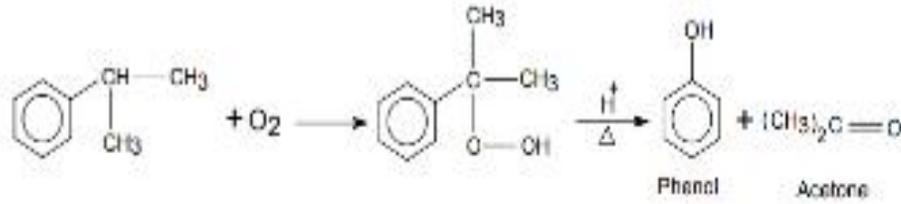
الحالة الغازية.

باستخدام حمض الفسفوريك مع مادة صلبة خاملة كعامل مساعد.



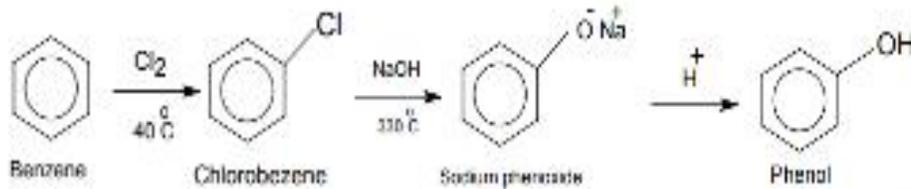
...

ثم يمرر الهواء على الكيومين لينتج الهيدروبيروكسيد Hydroperoxide والذي يتحلل بواسطة حمض الكبريتيك المخفف والحرارة المنخفضة.



ولهذه الطريقة أهمية كبيرة لأن الأسيتون يتم الحصول عليه مع الفينول .

٢) تحضير الفينول من الكلوروبنزين:

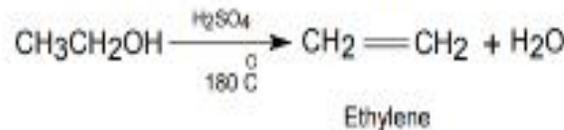
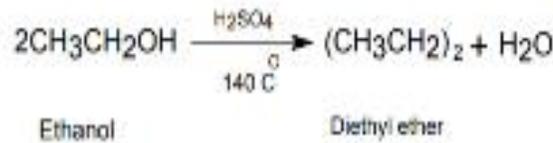


٥- ٦ تفاعلات الكحولات والفينولات:

من أهم تفاعلات الكحولات والفينولات ما يلي:

١- 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.



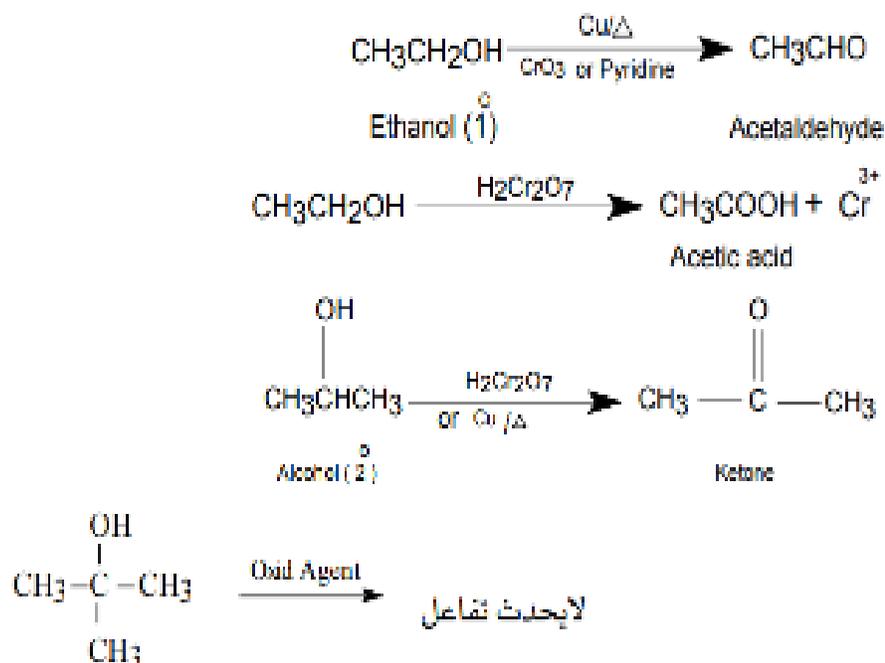
أما الكحولات الثانوية والثالثية فتعطي الكينات عند تسخينها مع الحمض.

التأكسد Oxidation:

تتأكسد الكحولات الأولية (I) إلى الألدهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة، أو إلى

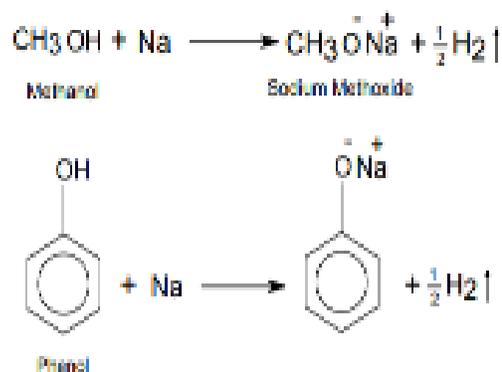
الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية. أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى

الكيتونات، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية:



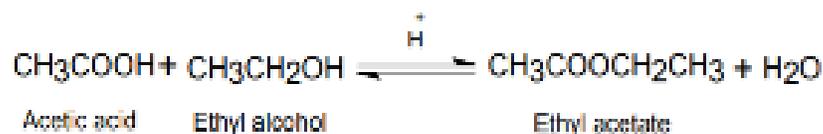
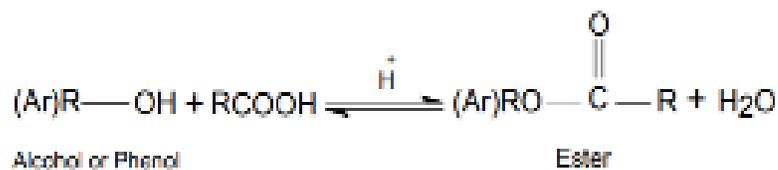
٢- التفاعل مع الصوديوم:

تتفاعل الكحولات والفينولات مع العناصر الفعالة كيميائياً 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.

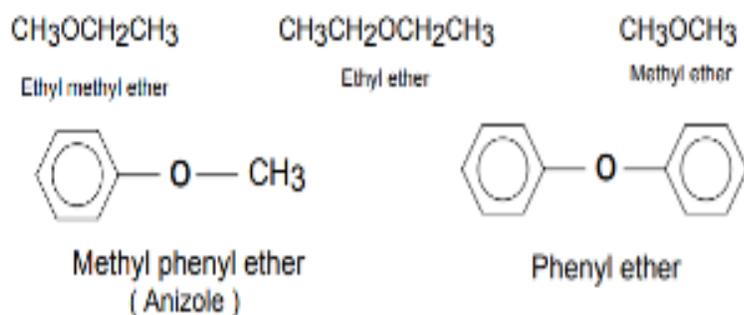


٦- مقدمة:

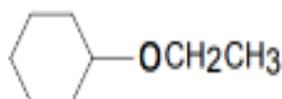
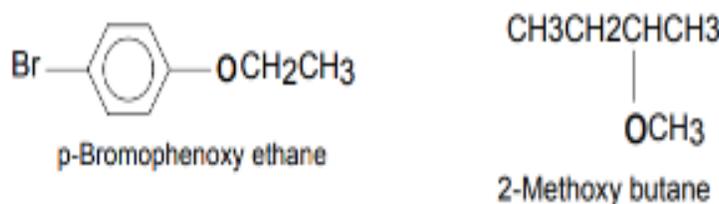
تأخذ الإيثرات الصيغة العامة $R-O-R'$ حيث تعبر R و R' عن مجموعتي الكيل أو مجموعة أريل أو عن مجموعة ألكيلية ومجموعة أربلية. وتنقسم إلى قسمين:
إيثرات متماثلة عندما تكون المجموعة R مماثلة للمجموعة R' ، والقسم الآخر إيثرات غير متماثلة وهذه تنشأ عندما تكون المجموعتان مختلفتين.

٦-٢ تسمية الإيثرات:

في تسمية الإيثرات حسب الطريقة الشائعة يتم ذكر المجموعات حسب ترتيبها الأبجدي ثم تضاف كلمة إيثر Ether، أما إذا كان الإيثر متماثلاً أي المجموعتان متشابهتان فإنه يكفي تسمية مجموعة واحدة.

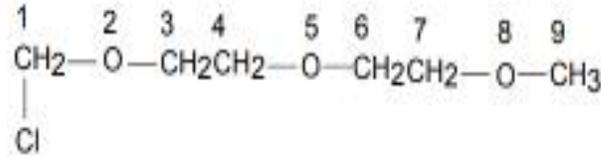


أما الإيثرات الأكثر تعقيداً فتسمى حسب نظام أيوباك IUPAC للتسمية، وذلك باعتبار $O-R$ مجموعة بديلة تعطى إما لفظ الكوكسي (Alkoxy) عندما تكون R مجموعة الكيلية، أو لفظ أرايل وكسي (Aryloxy) عندما تكون R مجموعة أربلية كما يتضح من الأمثلة التالية:



Ethoxy cyclohexane

هذا ويستخدم لفظ oxa لأوكسيجين الرابطة الإيثرية في نظام أيوباك للتغلب على بعض مشكلات التسمية. وترقم السلسلة الأطول بما فيها ذرات الأوكسجين كما يتضح مما يلي:



1-Chloro-2,5,8 -trioxanonane

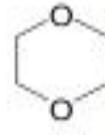
وهناك تسميات نظامية خاصة بالإثيرات الحلقية من أمثلتها ما يلي:



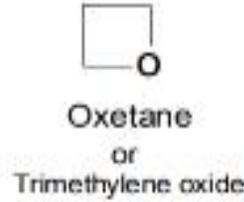
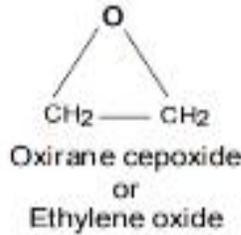
Oxlane
or
Tetrahydrofuran
(THF)



Oxane
or
Tetrahydropyran



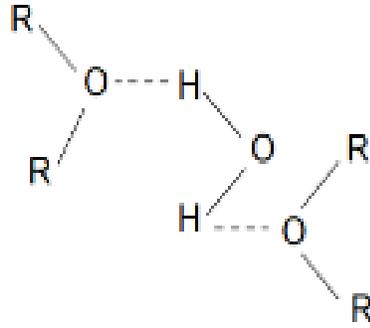
1,4-Dioxane
or
1,4-Dioxacyclohexane



الخواص الفيزيائية للإثيرات:

تمتاز الإثيرات بالقطبية، وبالرغم من ذلك فإن درجات غليان الإثيرات أدنى بكثير من درجات غليان الكحولات، التي تقاربها في الوزن الجزيئي، وذلك لعدم وجود الروابط الهيدروجينية في الإثيرات. بينما تتقارب درجات غليان بعض الإثيرات ودرجات غليان المركبات الألكانية التي تقاربها في الوزن الجزيئي.

والإثيرات شحيحة الذوبان في الماء، لكنها تذوب في الكحولات، وفي كل المذيبات غير القطبية. وإذا قدر لبعض الإثيرات الذوبان، أن تذوب بعض الشيء في الماء، فلأن هيدروجين الماء يرتبط بالزوج الإلكتروني الحر الذي على أكسجين الإثير وذلك برابطة هيدروجينية جسرية على النحو التالي:



وفيما يلي جدول يوضح مقارنة بين الكحولات والإثيرات والألكانات من حيث درجة الغليان والذوبانية:

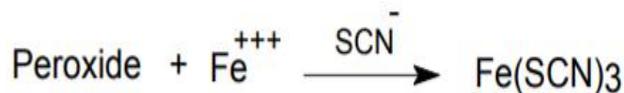
الذوبانية	درجة الغليان	الوزن الجزيئي	الاسم	التركيب
يدوب	78°م	46	Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
يدوب جزئياً	$24^{\circ}\text{م} -$	46	Methylether	CH_3OCH_3
لايدوب	$42^{\circ}\text{م} -$	44	Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

٦- ٢ استعمالات الإثيرات وأخطارها:

تستعمل الإثيرات لأغراض عديدة فهي إما أن تستخدم كمذيبات (خاصة في استخلاص المركبات العضوية من المحاليل المائية) أو كمخدر أو كمواد مبردة أو ملطفة لحرارة الجسم، وكذلك تستخدم كمادة تضيف إلى غيرها نكهة معينة.

ومع أن الإثيرات مركبات ثابتة كيميائياً إلا أنه يجب الحذر عند تداولها لأن تعرضها للهواء لمدة طويلة (خاصة الإثيرات الأليفاتية) يتسبب في تفاعلها ببطء مكونة مادة فوق الأوكسيد (Peroxide) التي تفجر بسهولة.

ويمكن الكشف عن وجود فوق الأوكسيد بإضافة كمية قليلة من كبريتات الحديد الثنائي FeSO_4 إلى الإيثر الذي يعتقد احتوائه على فوق الأوكسيد، حيث يعطي أيون الحديد الثلاثي Fe^{+++} ، ومن خصائص هذا الأيون أنه يكون معقداً ذو لون أحمر عند إضافة أيون الثيوسيانات إليه كما يلي:



معقد ذو لون أحمر

هذا ويتم تجفيف الإيثر من آثار الماء والكحول وفوق الأكسيد بطرق مختلفة منها:

١. تقطيره بوجود الصوديوم والبنزوفينون (إذ أن مجرد تقطير الإيثر بدون تجفيف

إلى نهايته يؤدي إلى الانفجار بسبب وجود فوق الأكسيد).

٢. استخدام فلز الصوديوم كمجفف فقط.

٣. استخدام حمض الكبريت المركز في درجة حرارة منخفضة نسبياً.

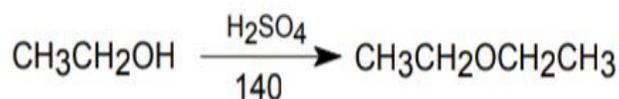
٦- ٤ طرق تحضير الإيثرات:

أولاً: طرق تحضير الإيثرات في المختبر:

١. انتزاع الماء من الكحولات: تتم هذه الطريقة عند معاملة الكحولات بحمض الكبريتيك

المركز عند درجات حرارة عالية نسبياً. هذه الطريقة جيدة وتستخدم لتحضير الإيثرات

المتماثلة غير المتفرعة.

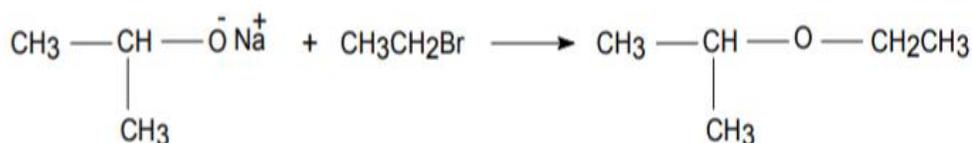


٢. تحضير وليمسون:

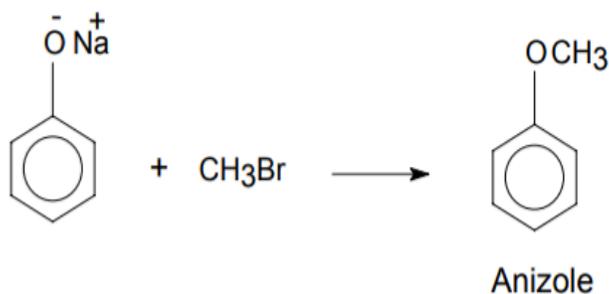
يتم وفقاً لهذه الطريقة تحضير الإيثرات المتماثلة وغير المتماثلة وذلك من معاملة الملح

الصوديومي للكحولات (أيون الكوكسيد alkoxide ion)، أو الملح الصوديومي للفينولات (

أيون الفينوكسيد phenoxide ion) بهاليد الألكيل عن طريق استبدال نيكلوفيلي.



Ethyl isopropyl ether



ثانياً : طرق تحضير الإيثرات في الصناعة :

١. انتزاع الماء من الكحولات:

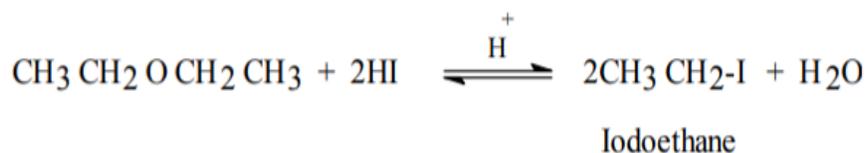
سبق دراستها عند الحديث عن طريق التحضير في المختبر .

٢. طريقة تحضير Diethyl ether في الصناعة:

يتم الحصول عليه في الصناعة كنواتج ثانوي عند تحضير الإيثانول من الإيثيلين وحمض الكبريتيك المركز.

٦- ٥ تفاعلات الإيثرات:

الإيثرات تتميز بخصولها الكيمياءئي، فهي لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة القوية ولا بالقواعد القوية، إلا أنها تشطر عند تسخينها مع الحموض القوية وخاصة هاليدات الهيدروجين.



المصادر

* أساسيات الكيمياء العضوية