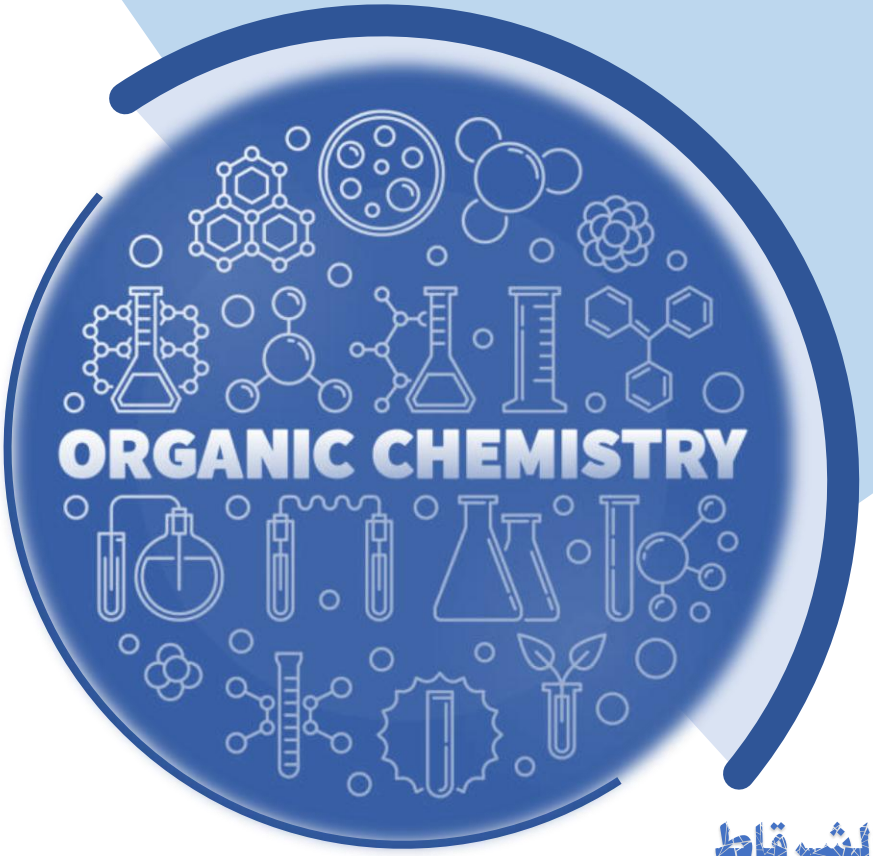


جامعة تكريت

كلية علوم الاغذية/ الشرقاط

قسم تكنولوجيا الاغذية

المرحلة / الاولى

الكيمياء العضوية

اعداد

م.د مهند مهدي جمعه

الكيمياء العضوية

الكيمياء العضوية هي إحدى فروع علم الكيمياء، ويدرس بنية وخواص وتفاعلات المركبات والمواد العضوية، أي المواد التي تحتوي على عنصر الكربون. وهي تهتم بالتفاعلات والمواد الداخلة في تكوين الكائنات الحية أو الناتجة من كائن حي، ولهذا سميت بالعضوية.

العناصر والمركبات Compounds and Metals

تحتوي المركبات العضوية على الكاربون والهيدروجين والاوكسجين بصورة رئيسية بالإضافة الى بعض العناصر الاخرى كالنتروجين والهالوجين والكبريت والفسفور وهناك مجموعة من المركبات العضوية الخاصة التي تسمى بالمركبات العضوية الفلزية وهذه تحتوي على عنصر فلزي في تركيبها.

العنصر او الذرة Metal or Atom

الذرة بالإنجليزية (Atom):هي أصغر وحدةٍ في المادة، تحتوي على جميع العناصر الكيميائية للعنصر، وهي تتألف الذرة من نواة بروتونات مشحونة بشحنة إيجابية، ونيوترونات معتدلة الشحنة، وإلكترونات سالبة الشحنة، وجميعها تدور حول النواة، ويعتمد حجم الذرة على عدد البروتونات والنيوترونات التي تتكون منها، وما إن كانت تحتوي على إلكترونات، ويبلغ حجم الذرة النموذجية حوالي 0.1 نانومتر، ومعظم حجمها عبارة عن مساحة فارغة، وهي مكان تواجد الإلكترونات، وعادةً تكون الذرات الصغيرة متماثلة في الشكل، بحيث تكون بشكلٍ كروي.

تصنف العناصر ضمن الجدول الدوري بتسلسل افقي يدعى بالدورات وعامودي يدعى بالزمر تم ترتيبه من قبل العالم الروسي مندليف حسب الزيادة في العدد الذري، فالعنصر ينتج من اضافة الكترون واحد وبروتون واحد للعنصر الذي يسبقه فالنتروجين عدده الذري 7 ينتج من اضافة الكترون واحد وبروتون واحد لذرة الكاربون الذي عدده الذري 6. تتواجد الالكترونات في حيز من الفراغ ضمن الغلاف الالكتروني المحدد للذرة يدعى بالاوربتال وكل اوربتال يحتوي على الكترونين، وعدد الاوربتالات هذه يساوي مربع رقم الغلاف الالكتروني وحسب العلاقة التالية:

$$\text{No.of Orbitals} = (\text{ No.of shell })^2$$

فالغلاف الاول يحتوي على اوربتال واحد حسب العلاقة اعلاه وبذلك يستوعب الكترونين اما الغلاف او المدار الثاني فيحتوي على اربعة اوربتالات حسب العلاقة اعلاه ويستوعب ثماني الكترونات.

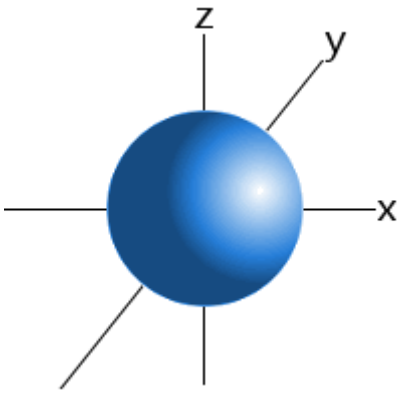
الاوربتالات الذرية للعناصر الاساسية في المركبات العضوية

Atomic Orbitals for Principal Elements in Organic Compounds

يحتل كل الكترون في الذرة حيز حول النواة يعرف الاوربيتال ولا يمكن للاوربتال ان يستوعب اكثر من الكترونين كحد اقصى وهناك انواع مختلفة من الاوربتالات مثل (s , p , d , f).

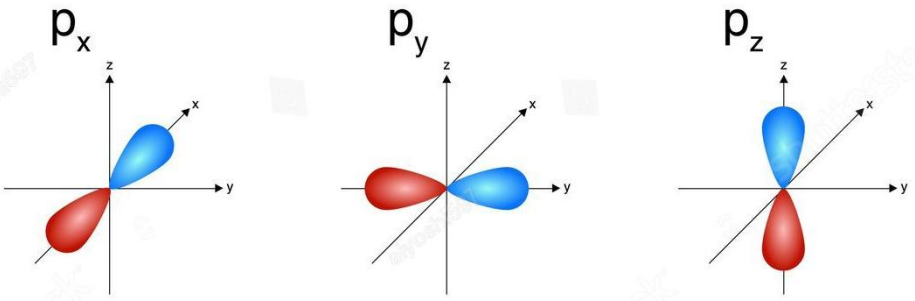
الاوربيتال S Orbital (S):

يكون شكل الاوربيتال **S** كروي ويقع على جميع محاور الاحداثيات (X , Y , Z) وله الشكل التالي:

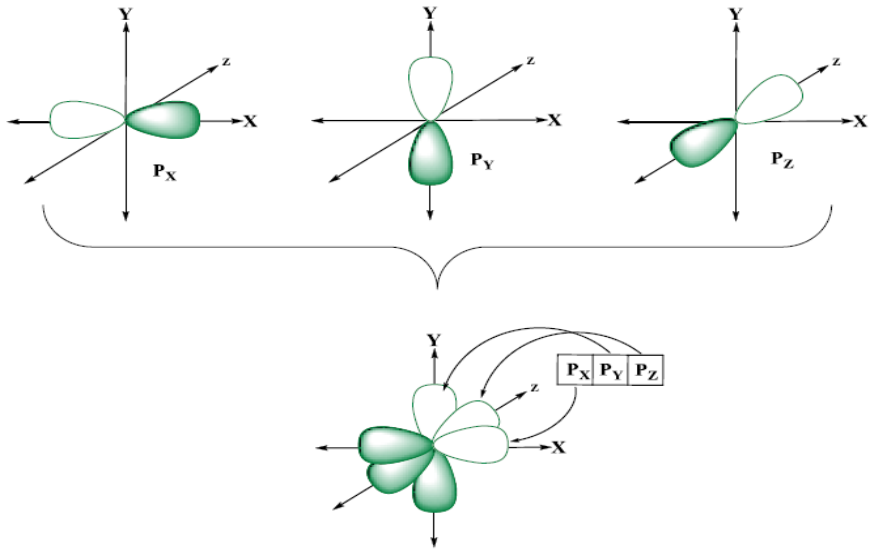


اوربتالP Orbital (P) :

يتكون كل اوربتال من اوربتالات P من فصين متماسة على طول محوريهما وتقسم كل اوربتالات P الى ثلاثة اقسام وكالتالي Px , Py , Pz حيث يقع الاوربتال Px على المحور الاحداثي X والاوربتال Py على المحور الاحداثي Y والاوربتال Pz على المحور الاحداثي Z

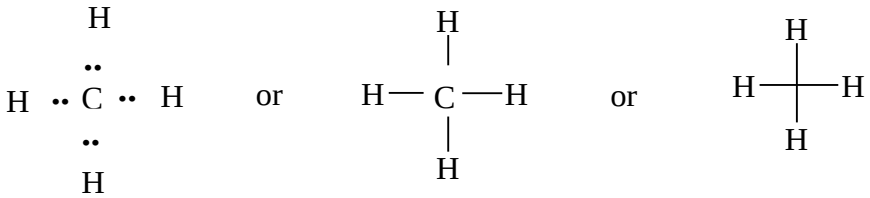


اما شكل التالي يوضح موقع الاوربيتال p عندما تكون متجمعة على المحاور الثلاثة



ذرة الكربون

لذرات الكربون القدرة على تكوين سلاسل مختلفة بسبب الأواصر بين ذرات الكربون بالإضافة إلى ذلك هناك إمكانية كل ذرة من ذرات الكربون في السلسلة أن ترتبط مع ذرات أخرى مثل الهيدروجين ، النتروجين ، الكبريت ، الأوكسجين والهالوجينات .ويحتوي الكربون على ستة إلكترونات ($1S^2,2S^2,2p^2$)، اثنان منها تشبعان المدار الأول بينما تحتل الإلكترونات الأربعة الباقية المدارات الأخرى ولكي يصل الكربون إلى حالة الاستقرار يحتاج إلى ثمانية إلكترونات مما يحصل ذلك الكربون رباعي التكافؤ مما يشجع ذرة الكربون أن تشارك مع ذرات أخرى لتكوين أربع أواصر تساهمين أو لها القدرة على المشاركة مع ذرات أخرى لتكوين أربع أواصر تساهمية أو لها القدرة على المشاركة مع نفسها لتكوين سلاسل كربونية طويلة مما يساهم ذلك في تكوين أعداد كبيرة من المركبات العضوية. أن لذرة الكربون القدرة على المشاركة الكتروناتها الأربعة مع ذرات أخرى.



الاواصر الكيميائية **Chemical Bonds**

1. **الآصرة الأيونية ionic bond** : تتكون الآصرة الأيونية بين عنصرين مختلفين بالسالبية الكهربائية مما يؤدي ذلك إلى انتقال إلكترون واحد من ذرة العنصر الذي ستصبح موجبة الشحنة cation إلى ذرة العنصر الآخر الذي ستصبح سالبة الشحنة anion مما تكون آصرة أيونية وهي نقل كامل للإلكترونات بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية لتكوين الأيونات.

2. **الآصرة التساهمية covalent bond:** تتكون من مشاركة متبادلة لزوج من الإلكترونات بين ذرتين متشابهتين في السالبية الكهربائية وبسبب التشابه في السالبية الكهربائية لا يمكن لأي ذرة أن تعطي إلكترونات غلافها الخارجي للأخرى لذلك تكون نواة كل ذرة منجذبة كهربائيا إلى زوج الإلكترونات المشاركة ويمكن أن تتحد ذرتان من الهيدروجين لتكون جزيئه الهيدروجين ففي جزئ المثيان توجد أربع أواصر تساهمية .

السالبية الكهربائية electronegativity

السالبية الكهربائية أو ما يطلق عليها الجاذبية للإلكترونات هي تجاذب الذرة لإلكترونات الغلاف الخارجي وتزداد السالبية الكهربائية من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري أي أن العناصر الموجودة على الجهة اليمنى من الجدول الدوري تكون ذات سالبيه كهربائية أكثر من تلك العناصر الموجودة عند الجهة اليسرى من الجدول الدوري وتقل السالبية الكهربائية من الأعلى إلى الأسفل في المجموعة من الجدول الدوري.

طول الآصرة:

هي المسافة بين نواتي ذرتين مرتبطتين بآصرة تساهمية أي المسافات بين الذرات المتآصرة وتعتمد على الذرات المتآصرة وعلى طبيعة الآصرة، ويمكن بيان أطوال بعض الأواصر للهيدروجين– هيدروجين، كربون– كربون، كربون– هيدروجين، كربون– كلور، كربون– أوكسجين، كربون– نتروجين هي 0,75 ؛ 1,54 ؛ 1,09 ؛ 1,78 ؛ 1,43 و1,47 انكستروم على التوالي.

طاقة تفكك الآصرة Bond dissociation energy

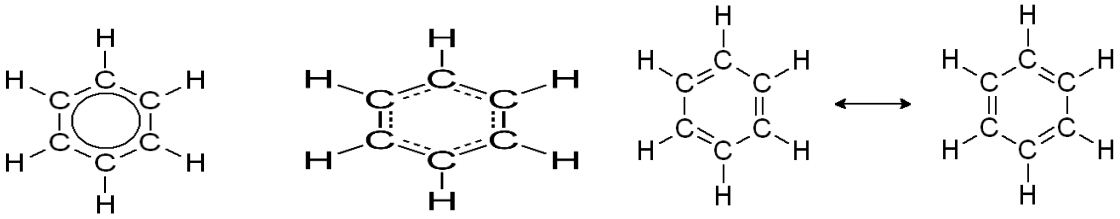
هي كمية الطاقة المكتسبة أو المفقودة عند كسر أو تكوين آصرة أي انه عند اندماج الذرات مع بعضها لتكوين جزيئه يحصل تحرير أو فقد للطاقة في حين كسر أو تفكك الجزيئة إلى ذرات فأنها تكتسب كمية مكافئة من الطاقة اللازمة لتكوين الجزيئة فعلى سبيل المثال عند كسر أربع أواصر كربون – هيدروجين بالتسلسل في المثيان، نجد أن هناك أربع مستويات من الطاقة لكسر جزيئة الميثان هي:

CH_4	$CH_3- + H^+$	104 Kcal / 1 mole
CH_3-	$-CH_2- + H^+$	105 Kcal / 1 mole
$-CH_2-$	$-\overset{\vert}{C}H- + H^+$	108 Kcal / 1 mole
$-\overset{\vert}{C}H-$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}- + H^+$	84 Kcal / 1 mole

وعلية تكون الطاقة اللازمة لتفكك الآصرة بين الهيدروجين – هيدروجين، كربون – هيدروجين، أوكسجين – هيدروجين، نتروجين – هيدروجين، كربون – كربون، كبريت – كربون، نتروجين – كربون هي 104 ، 100 ، 110 ، 93 ، 84 ، 82 و70 كيلو سعره \ مول.

الرنين **Resonance**

الرنين في الكيمياء، هي ظاهرة أن الروابط بين ذرات في جزيء أو في أيون متعدد الذرات لا يمكن وصفها بصيغة واحدة فقط وإنما في صيغ عديدة، حيث يتغير نوع الرابطات بصفة مستمرة، رنينية. أي أنه في حالات الرابطات المتغيرة رنينيا لا يمكن وصف توزيع الإلكترونات في الجزيء وصفا دقيقا.



الهيدروكربونات Hydrocarbons:

الهيدروكربونات هي مركبات عضوية تحتوي على الهيدروجين والكربون فقط ومصدرها الرئيسي هو النفط والى حد ما الفحم وتتكون معظمها من تحلل النباتات والحيوانات البحرية وتستعمل الهيدروكربونات كغاز طبيعي وكازولين ووقود مكائن الديزل والوقود لإنتاج الطاقة. وتعتبر الهيدروكربونات أساسا لبناء العديد من المركبات العضوية المعقدة اعتمادا على الهيكل الكربوني للهيدروكربونات مضافا لها مجاميع الكيل أو هيدروكسيل أو نتروجين وتعتبر مواد أساسية لبناء العديد من المركبات العضوية ويمكن تقسيمها على أساس المجموعة الوظيفية أو الصيغة التركيبية أو على أساس التشبع للأواصر بين الكربون – الكربون إلى الأقسام التالية:

التقسيم على أساس التركيب

أ- الهيدروكربونات الاليفاتية وتشمل الالكانات، الالكينات والالكاينات والمركبات الحلقية.

ب- الهيدروكربونات العطرية وتشمل البنزين ومشتقاته.

التقسيم على أساس التشبع

أ- الهيدروكربونات المشبعة: وهي مركبات عضوية تتكون فيها جميع الأواصر بين ذرات الكربون – كربون أو هيدروجين – كربون تكون ذات أواصر تساهمية منفردة وهي مركبات عضوية مفتوحة السلسلة أو حلقية وهي تشمل الالكانات Alkanes والالكانات الحلقية Cycloalkanes .

ب- الهيدروكربونات غير المشبعة: وهي مركبات عضوية فيها الجريئة تملك على الأقل على آصرة كربون- كربون مزدوجة واحدة أو ثلاث أواصر أو أكثر وتشمل الالكاينات Alkenes وثنائية الآصرة المزدوجة Diene الذي تكون متجمعة ، مقترنة ومنفصلة أو ثلاثية الآصرة trienes مثل الالكاينات Alkynes أو عطرية مثل البنزين ومشتقاته الحاوية على ثلاث أواصر مزدوجة في التركيب الحلقي السداسي الذي تتأرجح في موقعها للتركيب الحلقي.

أولا: الالكانات Alkanes

وهي مركبات عضوية هيدروكربونية مشبعة الذي تكون فيها جميع ذرات الكربون – كربون ، كربون–هيدروجين مرتبطة مع بعضها البعض الآخر بواسطة أواصر تساهمية منفردة وقوية وذات صيغة عامه هي C_nH_{2n+2} حيث أن n تمثل عدد ذرات الكربون في الجزيء والذي يكون عددا صحيحا يساوي 1 ،2 ،3 ....الخ ومن ابسط الالكانات في الطبيعة هو الميثان الذي يتكون من ذرة كربون مركزية تتصل بها أربع ذرات هيدروجين

بشكل هرم رباعي السطوح وبزاوية مقدارها 109.5 درجة .يطلق عليها البارافينات Paraffins ويمكن تقسيم الالكانات حسب الحالة الفيزياوية إلى المجاميع التالية :

1. الالكانات الغازية: وتشمل الميثان، الإيثان، البروبان والبيوتان.
2. الالكانات السائلة: مثل البنتان، الهكسان، الهبتان، الاوكتان والنونان.
3. الالكانات الصلبة: وتشمل الالكانات التي تزيد فيها عدد ذرات الكربون عن 18 ذرة كربون

جدول يوضح عدد ذرات الكربون واسم الالكان والصيغة الجزيئية

عدد ذرات الكربون	البادئة	اسم الألكان	الصيغة الجُزيئيّة	الصيغة البنائية
1	ميث	Methane ميثان	CH_4	CH_4
2	ايث	Ethane إيثان	C_2H_6	CH_3CH_3
3	بروب	Propane بروبان	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$
4	بيوت	Butane بيوتان	C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	بنت	Pentane بنتان	C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
6	هكس	Hexane هكسان	C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
7	هبت	Heptane هبتان	C_7H_{16}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
8	أوكت	Octane أوكتان	C_8H_{18}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
9	نون	Nonane نونان	C_9H_{20}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\ CH_2CH_3$
10	ديك	Decane ديكان	$C_{10}H_{22}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

هناك ثلاثة أنواع مختلفة من الالكانات هي:

أ- الالكانات ذو السلسلة المستقيمة أو المستمرة: وهي هيدروكربونات تتكون من الهيدروجين والكربون فقط بشكل سلسلة مستقيمة أو مستمرة خالية من التفرع الجانبي والذي فيها جميع الأواصر بين ذرات الكربون– كربون منفردة واسم هذه المركبات هو الأساس في تسمية المركبات العضوية بصورة عامة.

ب-الالكانات ذات السلسلة المتفرعة: وهي هيدروكربونات فيها السلاسل الكربونية القصيرة تتصل أو ترتبط إلى السلسلة المستقيمة يطلق عليها مجموعة الالكيل Alkyl group.

ت-الالكانات الحلقية Cycloalkanes : وهي هيدروكربونات مشبعة تملك تركيب حلقي الذي يقل ذرتي هيدروجين عن الهيدروكربونات المشبعة المفتوحة لكل حلقة عن مثيلاتها غير الحلقية وهي ذات صيغة جزيئيه C_3H_6 أو صيغة عامه CnH_2n فالمركبات الحلقية التي تحتوي من5-7 ذرات كربون يشير لها بالحلقات الشائعة common rings والذي تحتوي من8-11ذرة كربون والذي

يطلق عليها الحلقات الوسطية medium rings والذي يحتوي12ذرة كربون أو أكثر تسمى الحلقات الكبيرة large or macro rings والذي تحتوي 3– 4 ذرات كربون يطلق عليها الحلقات الصغيرة small rings.

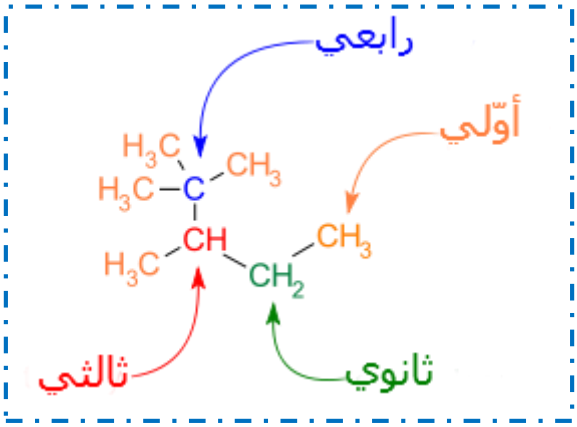
مجاميع الالكيل Alkyl groups

هي مركبات الالكان الذي حذفت منها ذرة هيدروجين والتي تظهر كوحدات تركيبيه في العديد من المركبات العضوية ذات السلاسل المتفرعة، فعلى سبيل المثال عند حذف ذرة هيدروجين من الميثان، الإيثان، البروبان، البيوتان، البنتان والهكسان تسمى المركبات الناتجة مثيل، اثيل، بروبيل، بيوتيل، بنتيل، هكسيل وذلك بتغير اسم مركبات الالكانات إلى ألكيل أي تحويل المقطع ane الذي يشير غالى الالكان إلى المقطع yl الذي يشير إلى الالكيل.

أصناف ذرات الكربون في الهيدروكربونات

يمكن تصنيف كل ذرة كربون في الالكانات بالنسبة إلى عدد ذرات الكربون المرتبطة بها إلى:

1. ذرات الكربون الأولية primary carbon atoms : وهي ذرات الكربون التي تتصل فقط بذرة كربون واحدة فقط وثلاث ذرات هيدروجين بواسطة أواصر تساهمية.
2. ذرات الكربون الثانوية secondary carbon atoms : وهي ذرات الكربون الذي ترتبط بذرتي كربون أخرى مع ذرتي هيدروجين .
3. ذرات الكربون الثلاثية tertiary carbon atoms : وهي ذرات الكربون الذي تتصل بها ثلاث ذرات كربون أخرى مع ذرة هيدروجين واحد فقط.
4. ذرات الكربون الرباعية quaternary carbon atoms : وهي ذرات الكربون الذي ترتبط بأربع ذرات كربون أخرى وهي ذرة الكربون المركزية مثل النيوبنتان .



أنواع الذرّات في الروابط كربون–كربون في 2،2،3–ثلاثي ميثيل البنتان.

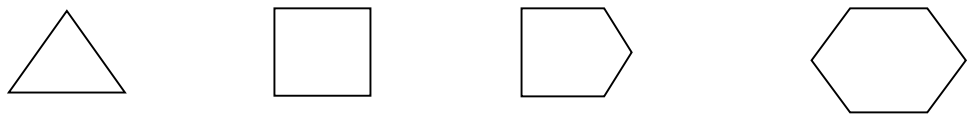
تسمية الالكانات Nomenclature of Alkanes

أ- التسمية الشائعة أو التجارية Common, trial Nomenclature : تسمى الالكانات بالاعتماد على الأعداد اللاتينية لبيان عدد ذرات الكربون مثلا خمسة pent ، ستة hex ، سبعة hept، ثمانية oct، تسعة non ، عشرة dec مع إضافة المقطع آن ane إلى نهايتها لتصبح بنتان pentane، هكسان hexane، هبتان heptane، اوكتان octane، نونانnonane، ديكانdecane ويستعمل المصطلح اعتيادي normal أو الحرف n في نظام التسمية الشائعة الالكانات ذات السلسلة المستقيمة مثل

$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
n-propane	n-butane	n-pentane	n-hexane	n-heptane	n-octane

ب- التسمية حسب نظام ايوناك : أن الزيادة الكبيرة في عدد المركبات العضوية المتشابهة في الطبيعة من حيث المصدر أو الطعم أو الرائحة أو اللون أو الحصول عليها من نفس المصدر جعل من الصعب جدا الاعتماد على تلك التسمية مما اضطر الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية من وضع نظام تسمية عام عرف باسم **IUPAC** أو International Union of Pure and Applied Chemistry من وضع نظام تسمية عام عرف باسم **أيوباك** الذي يشمل مجموعة من القوانين لتنظيم تسمية العدد الهائل من المركبات العضوية وفق نظام كامل ومتسلسل حيث يستخدم نظام أيوباك لتسمية جميع الالكانات العضوية المختلفة سواء كانت بسيطة أو معقدة، حيث تتم التسمية وفق القواعد المتكاملة والمتسلسلة .

1- تسمية الالكانات المستقيمة أو غير المتفرعة: تتكون من ذرات كربون وهيدروجين فقط بشكل سلسلة مستقيمة حيث ترتبط ذرات الكربون بواسطة أواصر كربون – كربون منفردة وتسميتها مشتقة من الأعداد الإغريقية لذرات الكربون من أربعة فما فوق الذي تتبع بالمقطع ane الذي يشير إلى الالكانات وعندما تكون حلقية تسبق بالمقطع cyclo.



Cyclopropane cyclobutan cyclopentane cyclohexane

2- الالكانات المتفرعة: هي المركبات العضوية الهيدروكربونية الذي فيها سلاسل الكربون القصيرة (المجاميع المعوضة) ترتبط إلى الهيكل الكربوني الطويل السلسلة حيث تتم التسمية طبقا للقواعد التالية:

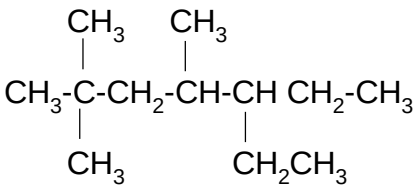
A. إيجاد أطول سلسلة كربون مستمرة من ذرات الكربون في الجزيئة وإعطائها اسم مركب الالكان طبقا إلى عدد ذرات الكربون والذي تعتبر السلسلة ألام.

B. تحديد أسماء مجاميع الالكيل في التفرعات الجانبية للسلسلة ألام أو ما يطلق عليها المجاميع المعوضة ففي حالة وجود مجموعتين معوضتين متشابهتين يمكن تحديدها بالمقطع di وإذا كانت هناك ثلاثة tri وأربعة tetra وخمسةpenta

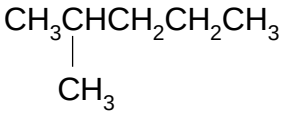
C. ترقيم ذرات الكربون في السلسلة ألام ابتداءً من الطرف القريب إلى التفرع أي يتم الترقيم من الطرف الذي يعطي المجموعة المعوضة اقل رقم ممكن أي أصغر رقم ممكن وعند وجود سلسلتين متساوية في الطول يتم اختيار السلسلة التي تملك أكثر تفرعات.

D. تحديد مواقع المجاميع المعوضة على السلسلة ألام بحيث تعطى رقم ذرة الكربون في السلسلة ألام أي أن رقم المجموعة المعوضة هو نفس رقم ذرة الكربون المرتبطة بها واسم المجموعة المعوضة مشتق من اسم المركب المشبع مع نفس عدد ذرات الكربون مع تغير نهاية اسم المركب من ane إلى yl ثم ترتيب المجاميع المعوضة حسب تسلسل الحروف الأبجدية الإنكليزية.

E. يكون اسم المركب بعد ترتيب المجاميع المعوضة حسب تسلسلها في الحروف الأبجدية بحيث تفصل أسماء المجاميع المعوضة حسب مواقع ترقيمها بعلامات وصل (-) ثم ترتيب المجاميع المعوضة عند تكرارها أكثر من مرة على السلسلة الجانبية حيث يتم فصل الأرقام التي تشير إلى مواقع المجاميع المعوضة بواسطة فوارز (،).



5-ethyl-2,2,4-trimethyl heptane



2-methyl pentane

الخواص الفيزياوية للالكانات

✓ تزداد درجة الغليان ودرجة الانصهار مع زيادة عدد ذرات الكربون أي زيادة الوزن الجزيئي بسبب ازدياد المساحة السطحية للجريئة مما تزيد من قوى فاندر فالس Vander Waals Forces بين الجزيئات مما يتطلب ذلك طاقة اكبر للتغلب على تلك القوى قبل أن يغلي أو ينصهر.

- ✓ فالالكانات المتفرعة تملك درجات غليان اقل من الالكانات الاعتيادية (غير المتفرعة) أي انه كلما ازداد التفرع كلما قلت درجة الغليان فعلى سبيل المثال فان البنتان الاعتيادي يغلي في درجة 36 م وينصهر بدرجة –130 م في حين يغلي الايزوبنتان بدرجة 28 م وينصهر بدرجة –160 م
- ✓ الالكانات هي جزيئات غير قطبية، لذلك لا تذوب في الماء، بل تذوب في المذيبات غير القطبية لأنها اقل كثافة من الماء، لذلك تطفو فوق سطح الماء وهي تذوب أو تمتزج مع العديد من السوائل العضوية مثل الكحولات، الايثرات، الكيتونات، الأحماض الكربوكسيلية.

تحضير الالكانات

1. هدرجة الألكينات Hydrogenation of alkenes

هي إضافة الهيدروجين إلى الالكينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين أو البلاديوم أو النيكل. ويعبر عنها بالمعادلة كما يلي:

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R + H_2 \xrightarrow{Ni\ ,Pd\ ,\ Pt} R\text{-}CH_2CH_2\text{-}R$$

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni\ ,Pd\ ,Pt} CH_3\,(CH_2)_5\,CH_3$$

2. اختزال هاليد الألكيل Reduction of alkyl halides

يتم اختزال هاليد الألكيل في وجود الفلز الخارصين Zn (Zinc) ومحلول حامضي حيث يحل الهيدروجين الأقل كهروسالبية محل الهالوجين الأعلى كهروسالبية لذا يعتبر تفاعل اختزال. ويعبر عنها بالمعادلات كما يلي:

$$2CH_3CH_2CH_2Cl + H^+ + Zn \longrightarrow 2CH_3CH_2CH_3 + ZnCl_2$$

3. تفاعل كرينارد : تتفاعل هاليدات الالكيل CH_3CH_2I مع فلز المغنيسيوم بوجود الايثر الجاف ويعبر عنها بالتفاعلات الاتية:

$$R{-}X + Mg \longrightarrow R{:}\overset{+}{M}g{:}\overset{-}{X}{:}$$

R = 1°, 2° , 3° alkyl , aryl , or alkenyl & X = Cl , Br or I

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \xrightarrow{+\,Mg} CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

sec-Butyl bromide — sec-Butyl magnesium bromide

تفاعلات الالكانات

1- الهلجنة Halogenation : تتضمن تفاعل الالكانات مع الكلورين أو البرومين بوجود الضوء أو الحرارة لإنتاج الكانات الكلوريد أو الكانات البروميد حيث يحصل استبدال ذرة الهيدروجين بواسطة الكلورين أو البروميد لتكوين هاليد الالكيل وهاليد الهيدروجين HCl ,HBrRBr,RCl .

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + X_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-X + HX$$

a) إضافة الكلور إلى الميثان chlorination of methane : هلجنة الالكانات من الطرق الصناعية المهمة وعند خلط الميثان الرباعي ذرات الهيدروجين مع الكلورين بمعدل 1 : 1 يؤدي إلى تكوين كلوروميثان الذي يتنافس مع الميثان حول الكلورين المتبقي حيث يحصل تحويل بعض الكلوروميثان إلى ثنائي كلورو ميثان الذي يتفاعل مع بعض الكلورين لتكوين ثلاثي كلوروميثان (كلوروفورم) ثم تفاعلة مع الكلورين لتكوين رابع كلوريد الكربون ويحصل تفاعل كل الكلورين ويحتوي إناء التفاعل على $CCl_4, CHCl_3, CH_2Cl_2, CH_3Cl$ مع وجود 1 مول من حامض الهيدروكلوريك وبعض الميثان غير متفاعل.

$$CCl_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4 + HCl$$

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CL + HCl \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

$$\downarrow Cl_2$$

$$HCl + CCl_4 \leftarrow CHCl_3 + HCl$$

b) إضافة البروم إلى الميثان : بنفس الطريقة السابقة تتم الإضافة والاستبدال لذرات الهيدروجين

2 – النترتة Nitration : يحصل استبدال ذرة هيدروجين بواسطة مجموعة النترو عند تفاعل الالكان مع حامض النتريك المركز وتحت ضغط عالي.

$$CH_3CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{500^oC} \underset{\text{nitroethane}}{CH_3CH_2NO_2} + H_2O$$

عند تفاعل البروبان مع حامض النتريك المركز يحصل تفكك أواصر كربون – كربون أو كربون – هيدروجين لتكوين عدد من المركبات الهيدروكربونية.

$$CH_3CH_2CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{500^oC} \underset{\text{1-nitropropane}}{CH_3CH_2CH_2NO_2} + \underset{\text{2-nitropropane}}{CH_3CH(NO_2)CH_3}$$

3- الاحتراق

أ- الاحتراق بدرجة حرارة عالية: الحرارة العالية تؤدي إلى الأكسدة التامة أو الاحتراق التام للالكانات إلى ثاني اوكسيد الكربون والماء.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

وعندما لا يتوفر الأوكسجين الكافي لعملية الاحتراق (الأكسدة) يؤدي ذلك إلى الأكسدة الجزئية مما تعطي غاز أول اوكسيد الكربون السام أو عنصر الكربون

ب- الاحتراق بدرجة الحرارة الواطئة: وبوجود أملاح المنغنيز كعامل مساعد في التفاعل تحدث أكسدة الالكانات مما يؤدي ذلك إلى تكوين بيروكسيد مع خليط من الأحماض المشبعة والأحماض الكربوكسيلية.

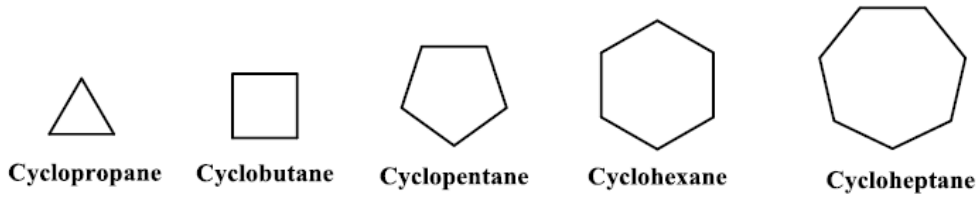
الالكانات الحلقية Cycloalkanes

ان القانون العام لهذ المركبات مشابه لقانون الالكينات CnH_2n وان تفاعلها مشابه لتفاعلات الالكانات المفتوحة ما عدا الجزيئات المكونة من عدد صغير جدا من ذرات الكاربون، تتواجد المركبات الحلقية بصورة واسعة في الطبيعة وخاصة الحلقات الخماسية والسداسية اما الرباعية والثلاثية فتتواجد بصورة اقل بسبب قلة استقراريتها والذي يعزى الى الشد الزاوي لذرات كاربون هذه المركبات.

تسمية الالكانات الحلقية

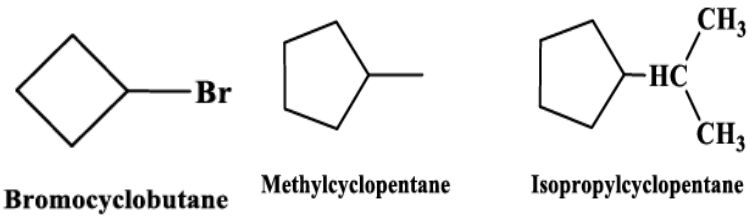
تعتمد تسمية المركبات الحلقية على طبيعة الحلقة وما تمتلكه من معوضات او ذرات كاربون مشتركة وستوضح كل هذه التفاصيل فيما يلي:

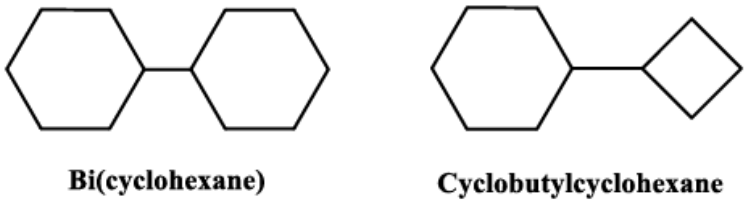
1) في حالة عدم وجود مجاميع الكيل على الحلقة تسمى بإعطاء اسم الالكان الاعتيادي الدال على عدد ذرات الكاربون مسبوقاً بكلمة Cyclo



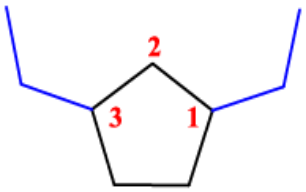
2) في حال احتواء الحلقة على مجاميع الكيل معوضه ففي هذه الحالة توجد عدة نقاط

أ- عند وجود مجموعة الكيل معوضه على الحلقة: فاذا كانت ذرات كاربون المجموعة المعوضة أكبر من ذرات الحلقة فيسمى المركب على اساس ان الحلقة مجموعة معوضه على المركب، اما إذا كانت عدد ذرات المجموعة المعوضة أصغر من عدد ذرات كاربون الحلقة فتعتبر الحلقة هي المركب الام:

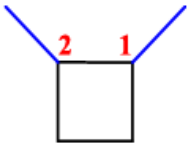




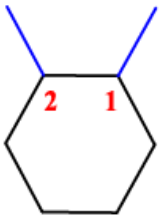
ب- إذا احتوت الحلقة على مجموعتين معوضه فاذا كانت هذه المجاميع متشابهة فترقم الحلقة من اي من هذه المجاميع بالاتجاه الذي يعطي هذه المجاميع أصغر الارقام اما إذا كانت مختلفة فترقم الحلقة حسب تسلسل الحروف الابجدية للمجموعتين.



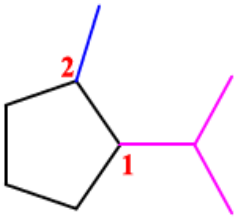
1,3-diethylcyclopentane



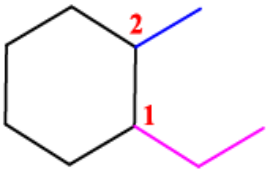
1,2-dimethylcyclobutane



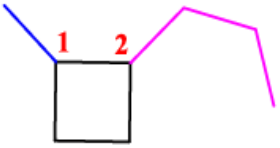
1,2-dimethylcyclohexane



1-isopropyl-2-methylcyclopentane

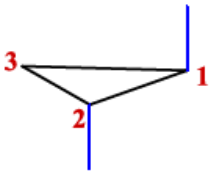


1-ethyl-2-methylcyclohexane

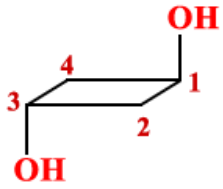


1-methyl-2-propylcyclobutane

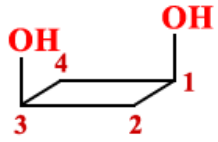
ت- لا تتمتع الحلقات الاليفاتية بالدوران الحر حول الاصرة C–C بصورة تامة مثلما لاحظنا ذلك في الالكانات الاعتيادية لذلك يتوجب عند تسميتها وخاصة الحاوية على مجموعتين معوضه ذكر اتجاه هذه المجاميع عن طريق استخدام المقاطع Trans والتي تعني تقابل (المجاميع المعوضة متعاكسة في الاتجاه) والمقطع Cis تعني تجاور (المجاميع المعوضة بنفس الاتجاه).



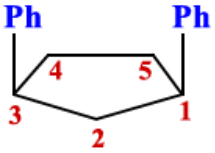
Trans-1,2-dimethylcyclopropane



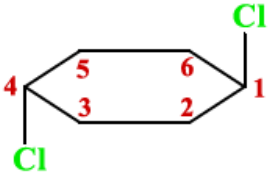
Trans-1,3-dihydroxycyclobutane



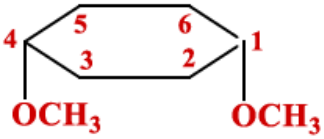
Cis-1,3-dihydroxycyclobutane



Cis-1,3-diphenylcyclopentane

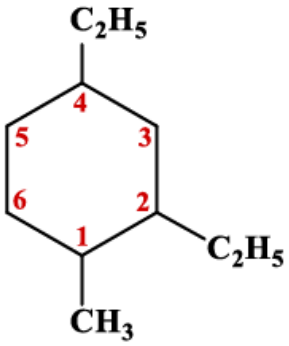


Trans-1,4-dichlorocyclohexane

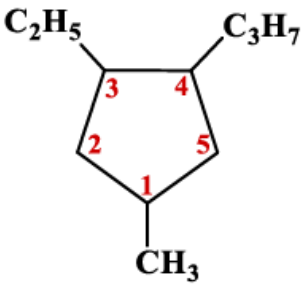


Cis-1,4-dimethoxycyclohexane

3) اذا احتوت الحلقة على اكثر من مجموعتين معوضه فأن الترقيم يبدأ من المجموعة التي لها اقل ذرات كاربون وبالاتجاه الذي يعطيها اصغر الأرقام



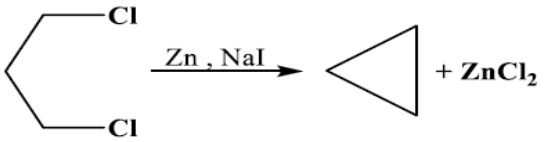
2,4-diethyl-1-methylcyclohexane

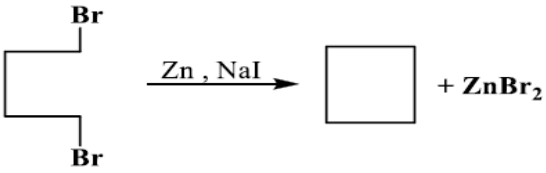


1-methyl-3-ethyl-4-propylcyclopentane

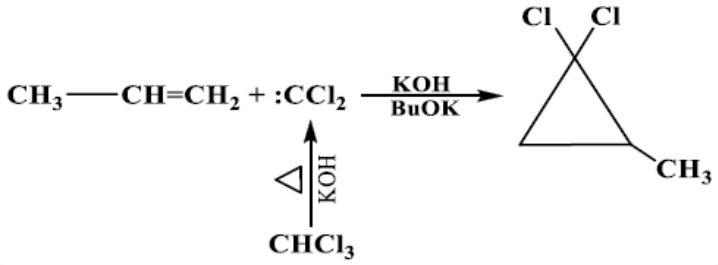
طرق تحضير الالكانات الحلقية Preparation of Cyclicalkanes

1. من تفاعل المركبات ثنائية الهاليد مع الزنك ويوديد الصوديوم

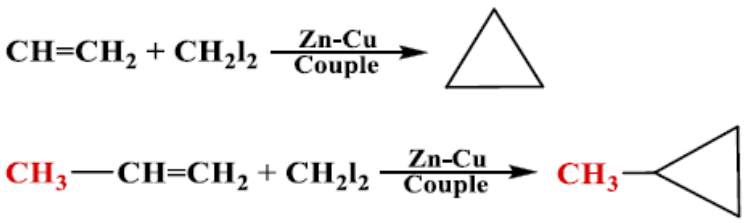




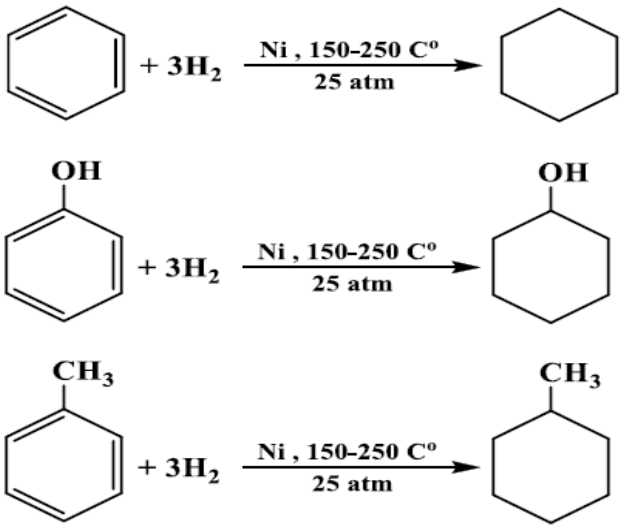
2. من تفاعل الالكينات مع الكلوروفورم بوجود قاعدة مثل KOH حيث يسير التفاعل عن طريق تكوين وسطي الكاربين.



كما يحضر السايكلوبروبان عن طريق تفاعل سايمنز سميث من خلال تفاعل يوديد المثيلين $CH2I_2$ مع الالكين بوجود مزدوج الخارصين والنحاس كعامل مساعد تحت ظروف لطيفة 20 درجة مئوية في الايثر.

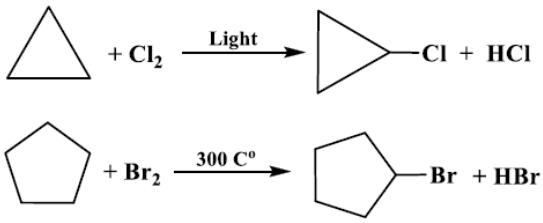


ايضاً يحضر الهكسان الحلقي او مشتقاته من هدرجة البنزين او مشتقاته بالهيدروجين 25 atm بوجود النيكل وعند حرارة 150–250 C^o.

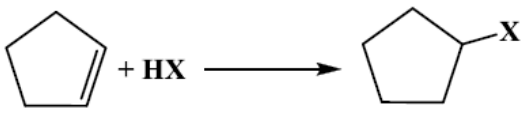


تفاعلات الالكينات الحلقية

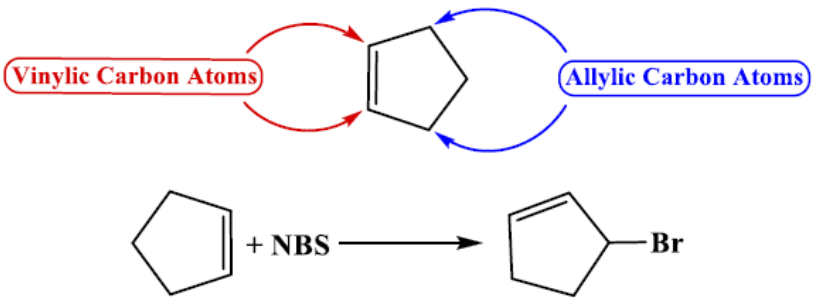
تعاني الالكانات الحلقية ما تعانيه الالكانات مفتوحة السلسلة من تفاعلات حيث تعاني من تفاعلات الاستبدال عن طريق الجذور الحرة.



كما تعاني المركبات الحلقية المحتوية على اصرة مزدوجة من تفاعلات الاضافة للكواشف مثل HX حيث تخضع هذه التفاعلات لقاعدة ماركونيكوف في الإضافة



ايضا يمكن المحافظة على الاصرة المزدوجة في واج ا رء تفاعل التعويض على ذرة الكاربون الاليلية من خلال استخدام الكاشف (NBS) N–Bromosuccinamide

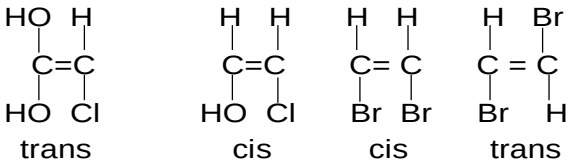


الالكينات Alkenes

الالكينات أو ما تسمى الاوليفينات olefins هي مركبات عضوية هيدروكربونية اليفاتية غير مشبعة تحتوي على آصرة كربون– كربون مزدوجة واحدة أو أكثر وهي المجموعة الفعالة أو المجموعة الوظيفية الالكينات فالصيغة العامة لها CnH_2n وهي تقل ذرتي هيدروجين عن الالكانات. ابسط الكين في الطبيعة هو الاثيلين C_2H_4 وهي المركبات الذي لها القدرة على إضافة ذرة أو جزيئه إلى المركب لتكوين الالكان المقابل فالآصرة المزدوجة مسؤوله عن معظم تفاعلات الالكينات.

التناظر الهندسي الالكينات:

عندما تكون الذرتان أو المجموعتان المرتبطتان بذرتي الكربون للآصرة المزدوجة متشابهتين يؤدي ذلك إلى تكوين نظيرين أو شبيهين هما النظير سز Cis على جانب واحد والنظير ترانز Trans على جانبين مما يطلق على هذه الصفة بالتناظر وإذا وقعت المجموعتان أو الذرتان المتشابهتان على نفس الجانب من الآصرة المزدوجة يسمى الشـبيه Cis وإذا وقعت المجموعتان أو الذرتان المتشابهتان على جوانب مختلفة أو متقابلة أو متقاطعة من الخاصرة المزدوجة يسمى الشبيه Trans وهذه الظاهرة تعرف تناظر سز – ترانز Trans –Cis isomerism كما مبين أدناه.



تختلف الخواص الفيزيوكيمياوية مثل درجة الغليان ودرجة الانصهار والكثافة وقابلية الذوبان والخواص الكيمياوية للمتشابهات Cis وTrans مما يسهل ذلك من تشخيصهم والتميز بينهما فالمناظر Trans أكثر ثبات من المناظر Cis لان المجموعتين في المناظر trans تكون متباعدتين عن بعضهما البعض الآخر وان التداخل المشترك بينهما اقل ما يمكن مما يعرقل أو يخفض الإعاقة الفراغية بينهما.

تسمية الالكاينات **Nomenclature of Alkenes**

أ– التسمية الشائعة أو الاعتيادية : التسمية الشائعة مبنية على أساس إضافة المقطع ene إلى اسم الجذر المقابل الهيدروكربون المشبع الالكان مثل الاثيلين ethylene، البروبيلين propylene ، البيوتيلين butylene، البنتيلين pentylene ، الهكسيلين hexylene عندما ترتبط مجموعة المثيلين $CH_2=$ إلى الكربون الحلقي ، فان المركب يسمى كمشتق للمثيلين والجذر الذي يحتوي على آصرة مزدوجة للاثين هو فينيل vinyl الذي صيغته التركيبية هي $CH_2=CH-$ أو ethenyl عندما تفقد ذرة هيدروجين من الاثيلين أو

آصرة البروبيلين يسمى اليل allyl أو propenyl ويلاحظ أن الأفراد الأولى من الالكينات تسمى بواسطة أسمائها الشائعة وهي جذور مشتقة من اسم المركب المشبع المقابل مثل الاثيلين $CH_2=CH_2$ والبروبيلين $CH_3CH=CH_2$ والايزوبيوتيلين وتسمى الالكينات أحادية التعويض بمركبات الفينايل vinyl كما وتسمى المشتقات الوظيفية للكربون المشبع في البروين بمركبات الاليل ولعدم شمولية وصعوبة التسميات الشائعة وابسط فرد في الالكينات هو رباعي مثيل اثيلين tetramethyl ethylene الذي صيغته الجزيئية C_6H_{12} الجذور الذي تحتوي آصرة مزدوجة تسمى الفينايل vinyl أو ايثينايل ethenyl $CH_2=CH-$ أو فينيل ثنائي الآصرة المزدوجة $CH_2=C=$ vinyl Dienes والاليل $CH_2=CH-CH_2-$ أو بروبينايل propenyl CH_3- CH=CH- .

$CH_2=CH-$ vinyl

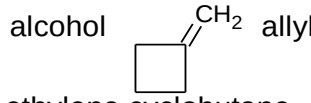
$CH_2=CHCH_2OH$ allyl alcohol

$CH_2=CHCH_2NH_2$ allyl amine

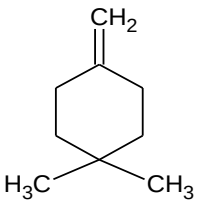
$(CH_2=CHCH_2)_2NH$ diallyl amine

$CH_2=CHCH_2Br$ allyl bromide

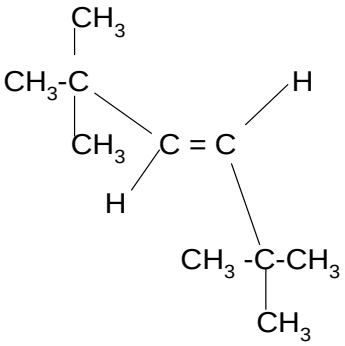
$CH_2=CHCH_2-$ allyl



ethylene cyclobutane

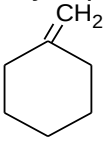


4,4-dimethyl-1-methylene cyclohexane

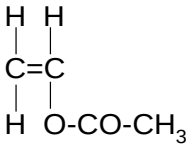


trans-1,2-di ter.-butylethylene

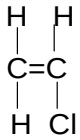
ethylene cyclopropane



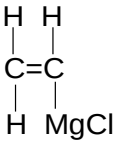
ethylene cyclohexane



vinyl acetate
ethenyl acetate



vinyl chloride
chloroethene



vinyl magnesium chloride

ب- التسمية حسب نظام ايوباك : أفضل طريقة لتسمية الالكينات مرتفعة الوزن الجزيئي هي استخدام نظام ايوباك وفق القواعد التالية :

1- نختار أطول سلسلة كربون مستقيمة أو مستمرة تحتوي الآصرة المزدوجة وتعطى الاسم ألام المشتق حسب عدد ذرات الكربون مع تغير النهاية ane بالنهاية ene مثل الايثين ، البروبين ، للبيوتين ، الاوكتين من الإيثان ، البروبان ، البيوتان والاوكتان .

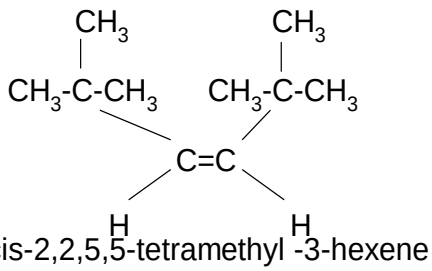
2- يستبدل المقطع ane بواسطة المقطع ene الذي يشير إلى مركبات الالكين أي يدل على وجود الآصرة المزدوجة لتحويل الالكان مثل الإيثان ، البروبان ، البيوتان ، الهكسان والاوكتان إلى الايثين ، البروبين ، البيوتين ، الهكسين والاوكتين على التوالي .

3- ترقيم سلسلة الكربون من النهاية القريبة من الخاصرة المزدوجة ويشار إلى موقع الآصرة المزدوجة بواسطة رقم بحيث تحمل الآصرة المزدوجة اصغر رقم ممكن.

4- يشار إلى اسم وعدد أنواع المجاميع ومواقع ارتباطاتها إلى السلسلة ألام أي تحديد مواقع لمجاميع المرتبطة إلى السلسلة ألام برقم ذرة الكربون المرتبطة بها.

5- تحديد نوع المناظر الهندسي ثم يضاف المقطع Cis و Trans قبل اسم المركب

6- في حالة المركبات الحلقية يضاف المقطع cyclo أمام اسم مركب الالكين وبعض الالكينات تسمى كمشتقات للاثيلين عن طريق تسمية المجاميع أو الذرات عدا الهيدروجين المرتبطة إلى الآصرة المزدوجة لذرات كربون- كربون



cis-2,2,5,5-tetramethyl -3-hexene

cyclobutene

$Cl_2C=CCl_2$

tetrachloroethene

$F_2C=CF_2$

tetrafloroethylene

$CHCHCH_3$

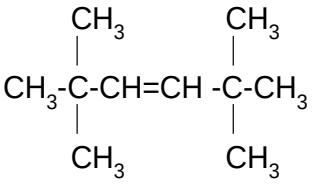
1-propene(propylene)

$CH_2=CH_2$

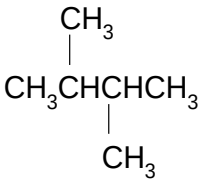
ethylene

$CH_3CH=CBrCH_3$

2-bromo-2-butene



1,2-di ter.butyl ethylene



2,3-dimethyl-2-butene

الخواص الفيزياوية للالكينات

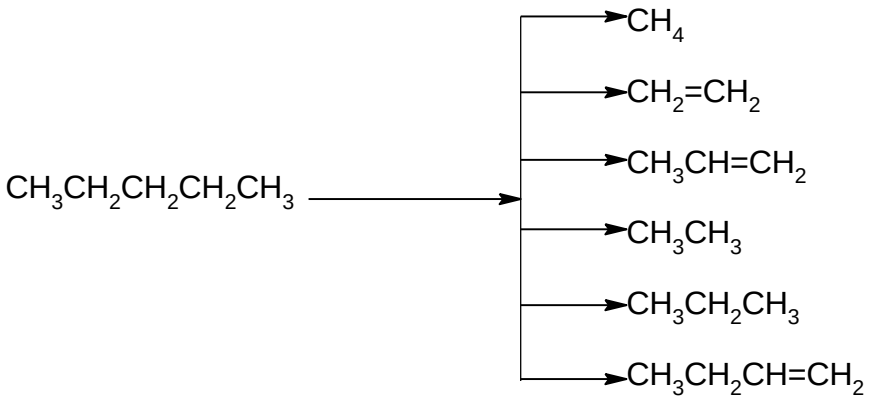
الالكينات لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية مثل البنزين والايثر والكلوروفورم وبالرغم من أن الالكانات هي مركبات غير قطبيه إلا أن بعض الالكينات تبين صفات قطبية ضعيفة وهي اقل قطبية من المركبات الحاوية هاليدات والكحولات فمثلا البروبين الذي فيه الآصرة المرتبطة مع مجموعة مثيل إلى الآصرة المزدوجة تكون قليلة القطبية مما يخلق مركب ثنائي القطبية dipole التي تملك نهاية سالبة إلى جهة الآصرة المزدوجة ونهاية موجبة إلى جهة مجمعة الالكيل كما تكون اقل كثافة من الماء لذلك تطفو فوق سطح الماء وتتراوح كثافة الالكينات ما بين 0,6 -0,8 غم \ سم3 كما أن درجة غليانها تزداد مع زيادة عدد ذرات الكربون وهي تغلي في درجة حرارة اقل من الالكانات التي تملك نفس العدد من ذرات الكربون وان وجود التفرع في سلسلة الكربون يسبب انخفاض درجة الغليان حيث أن قابلية الذوبان والخواص الأخرى تشابه جدا إلى

المركبات التي لها نفس الهيكل الكربوني من الالكانات والالكانات الهالوجينية كما تملك رائحة نفاذة غير مقبولة.

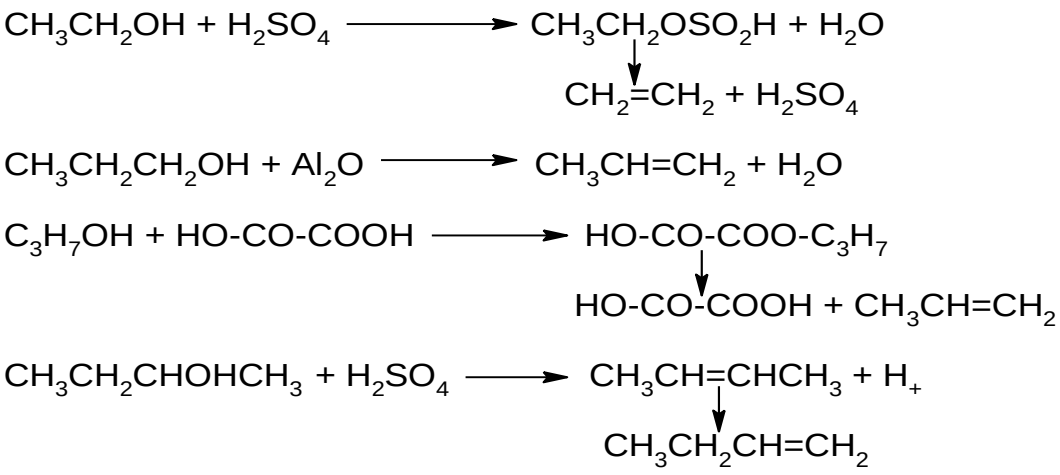
تحضير الالكينات preparation of Alkanes

تحضر الالكينات بإدخال أصرة مزدوجة في الجزيئات المشبعة بواسطة إزالة أو حذف ذرتين أو مجموعتين من ذرتي كربون متجاورتين عند انفصال جزئ يحمل زوجا من الإلكترونات فان زوج الإلكترونات المتبقي في الجزئ سيكون آصرة تساهمية إضافية بين ذرتي الكربون وعندما تنفصل الذرتان من الجزئ ستكون جزيئه ماء أو هاليد الهيدروجين أو حامض الهيدروكلوريك أو جزيئه هالوجين ومن طرق تحضير الالكينات هي:

1. السحق الحراري: تحضر الالكينات ذات الوزن الجزيئي الواطئ بالسحق الحراري للنفط الأبيض.



2. نزع جزيئه الماء من الكحولات: تتحول الكحولات الأولية والثانوية والثلاثية الى الالكينات عندما يتم حذف جزيئة ماء عند تسخينها في وسط حامضي قوي مثل حامض الكبريتيك أو الأحماض الكربوكسيلية غير الطيارة حيث يحصل تكوين الالكينات عن طريق تكوين الاستر.



3. إزالة هاليد الهيدروجين: عند إزالة الهيدروجين والهاليد من ذرتي كربون متجاورتين في هاليد الالكيل عند تسخينها مع محلول كحولي لقاعدة قوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم.

$CH_3CH_2CHClCH_2CH_3 + KOH + R\text{-}OH \longrightarrow CH_3CH_2CH=CHCH_3 + KCl + H_2$

$CH_3(CH_2)_3Br + KOH + R\text{-}OH \longrightarrow CH_3CH_2CH=CH_2$

1-butene

$CH_3CH_2CHBrCH_3 + KOH + R\text{-}OH \longrightarrow CH_3CH=CHCH_3 + CH_3CH_2CH=CH_2$

80% 2-butene 20% 1-butene

تفاعلات الإضافة Reaction of addition

1. الهدرجة hydrogenation: الهدرجة أو إضافة الهيدروجين إلى الالكين بوجود عامل مساعد فعال من البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتكوين الالكان المقابل.

$$R\text{-}CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni\ ,Pd,Pt} RCH_2CH_3$$

حيث يضاف الهيدروجين إلى الآصرة المزدوجة للالكين مما يتحول إلى الكان مقابل.

$$\underset{\text{1-butene}}{CH_3CH_2CH=CH_2} \xrightarrow{Ni,Pd\ ,Pt} \underset{\text{n-butane}}{CH_3CH_2CH_2CH_3}$$

2. إضافة الهالوجين: إضافة الهالوجين أو ما يطلق علية الهلجنة halogenation تتضمن إضافة الكلوريد البروميد إلى الالكينات لتكوين هاليدات مقابلة مما يحصل تحويل الالكينات إلى هيدروكربونات مشبعة ثنائية الهاليد المتجاور ويتم ذلك باستعمال رابع كلوريد الكربون.

$R\text{-}CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow R\text{-}CHBrCHBr$

$CH_3\text{-}CH=CH_2 + Br_2 + CCl_4 \longrightarrow CH_3CHBr\text{-}CH_2Br$

الالكاينات Alkynes

هي مركبات عضوية هيدروكربونية غير مشبعة تحتوي على اصرة كربون– كربون ثلاثية -C≡ C- وهي المجموعة الفعالة في الالكاينات التي صيغتها C_nH_{2n-2} وتعزى الفعالية الكيمياوية الى المجموعة الفعالة ومن ابسط مركبات الالكينات هو الاستيلين ذو الصيغة العامة الاستيلين $HC\equiv CH$ وتسمى بالاستيلينات acetylenes نسبة الى المركب الاول في هذه المجموعة.

تسمية الالكاينات Nomenclature of alkynes

أ– نظام التسمية الشائعة: تسمى الالكاينات حسب النظام الاعتيادي على اساس انها مشتقات الاستيلين حيث يستبدل احدى او كلتا ذرتي الهيدروجين بمجاميع الكيل وهي تتضمن إضافة كلمة استيلين بعد اسم الجذر مثل:

$CH_3-C\equiv C-H$ Methyl acetylene	$H-C\equiv C-Br$ bromoacetylene
$CH_3-C\equiv C-CH_3$ dimethyl acetylene	$(CH_3)_2CH-C\equiv C-H$ isopropyl acetylene
$CH_3CH_2CH(CH_3)-C\equiv C-C(CH_3)_3$ 5–butyl–t–butyl–acetylene	

ب–التسمية النظامية: تتم التسمية النظامية باتباع الخطوات التالية:

– انتخاب أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون التي تحتوي اصرة كربون – كربون ثلاثية ثم تعطى اسم مركب الالكان.

– عند وجود الاصرة الثلاثية يتم تحويل المقطع ane الذي يشير الى الالكان الى المقطع yne الذي يشير الى الالكاينات أي المركب الحاوي على اصرة كربون – كربون ثلاثية .

– يتم ترقيم سلسلة الكربون من الطرف الذي يجعل الاصرة الثلاثية تحمل اقل رقم ممكن حيث يعين موقع الاصرة الثلاثية باصغر الارقام الذي يوضع امام اسم مركب الالكاين .

– تحديد نوع المجاميع المعوضة ثم تسميتها وتعين موقعها على سلسلة الكربون ثم ترتيبها حسب تسلسل الحروف الابجدية الانكليزية وفيما يلي بعض الامثلة

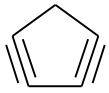
$$CH_3\ CH_2\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\ CH_2\ C\equiv C\ CH_2\ CH_3$$

–هناك ثمانية ذرات كربون في السلسلة المستمرة الطويلة وهي Oct .

–يشار الى الاصرة الثلاثية بالمقطع yne مما يصبح المركب octyne .

– يتم ترقيم أطول سلسلة مستمرة بحيث تعطى الاصرة الثلاثية اقل رقم ممكن أي الترقيم من اليمين الى اليسار مما يصبح موقع الاصرة الثلاثية 3–octyne

– تسمية المجموعة المثيلية المتفرعة بالمقطع مثيل ثم تحديد موقع المجموعة المعوضة على ذرة الكربون السادسة مما يصبح اسم المركب 6–methyl–3–octyne .



–هناك خمسة ذرات كربون في الحلقة لذلك يشار لها –cyclopent .

– هناك اصرتين ثلاثية يشار لها diyne مما يصبح المركب cyclopentdiyne .

– ترقيم المركب الخماسي الحلقي بحيث تملك الأواصر الثلاثية اقل رقم ممكن مما يصبح المركب 1,3– cyclopentdiyne .

$$H–C\equiv C–CH=CH_2$$

– نختار أطول سلسلة مستمرة تتكون من أربع ذرات كربون مما تعطى اسم –but .

– يشار الى الاصرة المزدوجة بالمقطع ene والاصرة الثلاثية بالمقطع yne

– ترقيم السلسلة المستمرة من الجهة الذي تعطي الاصرة المزدوجة اقل رقم ممكن مما يصبح اسم المركب هو but–1–en–3–yne or 1–buten–3–yne فالمركب الذي يملك ثمانية ذرات كربون يسمى cyclooctyne وذو سبعة ذرات كربون يسمى cycloheptyne وذو ستة ذرات كربون هو cyclohexyne وعندما الالكاينات تحتوي مجاميع وظيفية أخرى فأنها تسمى كالاتي :

$H–C\equiv C–CH_2OH$ 2–propyn–1–ol	$HO–CH_2–C\equiv C–CH_2OH$ 2–butyn–1,4–diol	$H–C\equiv C–Br$ bromoacetyle
$H–C\equiv C–CH=CH$ 1–buten–3–yne	$CH_3–C\equiv C–CH_3$ 2–butyne	$CH_3–C\equiv C–CH_3$ 2–butyne
$H–C\equiv C–CH_2OH$ 2–propyn–1–ol	$Br–C\equiv C–Br$ 1,2–dibromo ethyne	$H–C\equiv C–H$ ethyne
$CH_3–C(CH_3)_2–C\equiv C–C(CH_3)_2–C(CH_3)_2CH_3$ 2,2,5,5,6,6–hexamethyl–3–heptyne		

الخواص الفيزياوية والكيمياوية للالكاينات

درجات الغليان ودرجات الانصهار والوزن النوعي والكثافة لبعض الالكاينات أكثر بقليل من الالكانات والالكينات المماثلة في عدد ذرات الكربون وذلك بسبب وجود الاصرة الثلاثية لأنها تكون متراصة مما تكون قريبة من بعضها البعض الآخر عندما تكون بحالة صلبة أو سائلة مما تجعل قوى تجاذب فان در فال القوية بين الجزيئات. الالكاينات تملك اقل قطبية ولا تذوب في الماء، بل تذوب في المذيبات منخفضة القطبية مثل

الايثر والبنزين ورابع كلوريد الكربون. الالكاينات اقل كثافة من الماء وتتراوح كثافتها من 0.6-0.8 غم \ سم3 تزداد درجة الغليان مع زيادة عدد ذرات الكربون وتقل مع زيادة عدد التفرعات الجانبية . الالكاينات الأربعة الأولى (الاستيلين، البروباين، البيوتايين والبنتايين) هي غازات في درجة حرارة الغرفة بينما البقية سائلة.

تحضير الالكاينات Preparation of alkynes

تحضير الاستيلين: ينتج الاستيلين على نطاق تجاري بالطرق التالية:

1- المصدر الرئيسي للاستيلين هو كاربيد الكالسيوم الذي يحصل علية من تسخين خليط من coke ,quick lime في فرن حرق كهربائي لدرجة حرارة 2500 م.

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

يحضر الاستيلين عند تحلل كاربيد الكالسيوم مائيا.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H-C\equiv C-H$$

يستعمل الاستيلين المنتج بهذه الطريقة في اللحام المعدني ومن مساوئ هذه الطريقة هي استهلاك طاقة عالية

ويحضر الاستيلين بواسطة التحلل الحراري pyrolysis للهيدروكربونات وخاصة الميثان إلى درجة حرارة 1400 م.

$$2CH_4 \longrightarrow H-C\equiv C-H + 3H_2$$

يحضر الاستيلين من العناصر من خلال مرورها خلال قطب كربون في جو من الهيدروجين

تفاعلات الالكاينات

اولا: تفاعلات الاضافة: تفاعلات الاصرة الثلاثية تشبه الاصرة المزدوجة في فعاليتها وتتميز بتفاعلات الإضافة والذي تحدث في مرحلتين لتكوين الاصرة الثلاثية ومن تفاعلات الإضافة هي:

1- إضافة الهيدروجين: يعمل غاز الهيدروجين بوجود عامل مساعد فعال هو النيكل والبلاتين على اختزال الالكاينات الى الكانات .

$$R_1-C\equiv C-R_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} R_1-CH_2CH_2-R_2$$

في المرحلة الاولى من التفاعل هي اختزال الالكاينات إلى الكينات.

$$R_1-C\equiv C-R_2 \xrightarrow{Ni\ ,Pt} R_1-CH=CH-R_2$$

2- إضافة الهالوجين: يحصل تكوين 1,2-dichloroethene (ClCH=CHCl) بوجود زيادة من الكلوريد حيث يحصل تكوين 1,1,2,2-tetra chloro ethene

3- إضافة هاليد الهيدروجين: تتم الإضافة في مرحلتين تتضمن إضافة حامض الهيدروكلوريك إلى الاستيلين في المرحلة الأولى ثم إضافة حامض الهيدروكلوريك طبقا لقاعدة مايكرنوكوف لتكوين مركب ethylidiene أو ما يطلق علية 1,1-dichloroethane halide

$$ClCH{=}CHCl + HCl \longrightarrow CH_3CHCl_2$$

4-إضافة الماء إلى الاستيلين: تتم إضافة الماء إلى الاستيلين بوجود عامل مساعد هو أيون الزئبقيك طبقا لقاعدة مايكرينوكوف مما يكون استيالديهايد.

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2O \xrightarrow{Hg^{+2}} CH_3CHO$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + H_2O \xrightarrow{Hg+2} RCOCH_2$$

التفاعل الاول ينتج اسيتالديهايد الذي يتحول الى حامض الخليك وايثانول.

5- تفاعل الاستيلين مع حامض الخليك : يحصل تفاعل الاستيلين مع حامض الخليك بوجود عامل مساعد من حامض الفوسفوريك او B_2O_3 مما يؤدي ذلك الى تكوين vinyl ester-vinyl acetate .

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + CH_3{-}COOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3$$

ثانيا: تفاعلات الاستبدال او التعويض لذرات الهيدروجين في الاستيلين

1- تداخل الاستيلين مع المحاليل الامونياكية لاوكسيد الفضة او كلوريد النحاسوز لتكوين راسب من acetylidesغير الذائب واستيليد الفضة عديـــم اللون $Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag$ واستيليد النحاس الملون $Cu{-}C{\equiv}C{-}$, Cuترتبط ذرات الهيدروجين في الاستيلين الى ذرة الكربون للاصرة الثلاثية الذي تكون بشكل H^+ .

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2[Ag(NH_3)_2]^+ OH \longrightarrow Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag + 4NH_3 + H_2O$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + 2[Cu(NH_3)_2]^+OH \longrightarrow Cu{-}C{\equiv}C{-}Cu + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + [Ag(NH_3)_2]^+OH \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}Ag + 2NH_3 + H_2O$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + [Cu(NH_3)_2]^+OH \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}Cu + 2NH_3 + H_2O$$

2- تفاعل الاستيلين مع كاشف كرينيارد لتكوين الكان حيث تستبدل ذرة الهيدروجين بواسطة هاليد المغنيسيوم.

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2CH_3MgI \longrightarrow IMg{-}C{\equiv}C{-}MgI + 2CH_4$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + CH_3MgI \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}MgI + CH_4$$

يتم استبدال ذرة الهيدروجين بشكل ايون الهيدروجين الذي يرتبط مع جذر الالكيل مكونا بذلك الكان ثم استبدال ذرة الهيدروجين بواسطة MgI .

3- استبدال هيدروجين الاستيلين بواسطة ذرة الصوديوم بوجود هاليد الالكيل المغنيسيوم في محلول فلز الصوديوم في سائل الامونيا.

$H-C\equiv C-H + Na(NH_3) \longrightarrow H-C\equiv C-Na + NH_3 + \frac{1}{2}H_2$

$H-C\equiv C-H + 2Na(NH_3) \longrightarrow Na-C\equiv C-Na + 2NH_3 + \frac{1}{2}H_2$

$R-C\equiv C-H + Na(NH_3) \longrightarrow R-C\equiv C-Na + NH_3 + \frac{1}{2}H_2$

يتم استبدال الهيدروجين المتحرك في الاستيلين في المحاليل للصوديوم في الامونيا السائلة بواسطة ذرة الصوديوم الذي تستخدم على نطاق واسع في التخليق العضوي والذي تسلك كاشف كرينيارد ويستفاد من زيادة حركة ذرة الهيدروجين في العديد من تفاعلات التكثيف الذي تكون مهمة في التخليقات المختبرية والصناعية .

4- تفاعل الاستيلين مع الكيتونات بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم .

5- تفاعل الاستيلين مع الالديهايدات بوجود استيليد .

$R-CHO + H-C\equiv C-H + Cu_2C_2 \rightarrow R-CHOH-C\equiv C-CHOH-R$

6- تفاعل الاستيلين مع الفورمالديهايـــد لتكوين propargyl alcohol او 3-butynol .

$H-C\equiv C-H + 2HCHO + Cu_2C_2 \longrightarrow HOCH_2C\equiv CCH_2OH$

1,4-butynediol

7-تفاعل الاستيلين مع فلز الصوديوم لتغير موقع الاصرة المزدوجة.

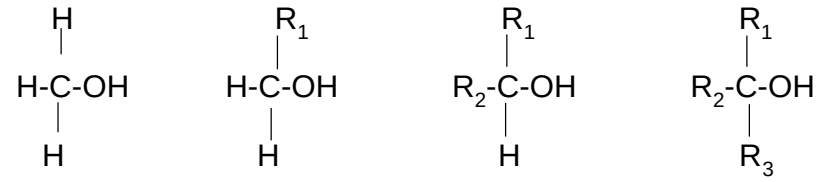
$R-C\equiv C-CH_3 + Na \longrightarrow R-CH_2-C\equiv C-H$

والمركب الناتج فيما لو سخن مع القلوي يحصل انتقال الاصرة الى المركز.

$RO-CH_2C\equiv C-H + C_2H_5ONa \longrightarrow R-C\equiv C-CH_3$

الكحولات

الكحولات: هي مجموعة من المركبات العضوية الذي ابسط كحول فيها هو الميثانول أو ما يسمىcarbinol ويمكن تصنيف الكحولات إلى كحولات أوليـــــة، كحولات ثانوية وكحولات ثلاثية طبقا لعدد مجاميع الالكيل المتصـــلة مع ذرة الكربون الذي تحمل مجموعة الهيدروكســيل ولتصـــنيف الكحولات أهمية كبيرة في ســرعة وطبيعة التفاعلات الكيمياوية لها وتختلف أصـناف الكحولات المختلفة في سـرعة وآلية التفاعل. فعلى سـبيل المثال تتأكســد الكحولات الأولية والكحولات الثانوية ولا تتأكســد الكحولات الثلاثية لعدم وجود ذرة هيدروجين على ذرة الكربون التي تحمل مجموعة هيدروكسيل.



alcohol primary alcohol secondary alcohol tertiary alcohol

يحصـل ارتباط مجموعة الهيدروكسـيل إلى ذرة الكربون في الالكان وتسـمى المركبات العضـوية التي تحتوي على مجموعة هيدروكســيل واحدة أو أكثر مرتبطة مباشــرة مع ذرة الكربون بالكحولات والصــيغة العامة لها ROH حيث أن Rهي مجموعة الكيل اليفاتية مشبعة أو غير مشبعة مفتوحة أو مغلقة ومن الأمثلة عليها هي

CH_3CH_2OH $CH_2Cl–CH_2OH$ $CH_3–C(CH_3)_2–OH$

Ethanol 2–chloroethanol t–butanol

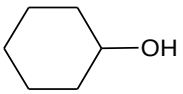
تتميز الكحولات بوجود مجموعة الهيدروكســـيل OH–التي تحدد الصـــفات المميزة للكحولات فأي تغير في تركيب مجموعة الالكيل لها تأثير على سرعة تفاعل الكحولات.

تسمية الكحولات

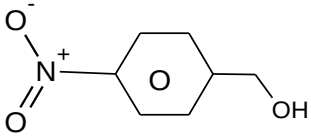
تتبع تسمية الكحولات الأنظمة التالية:

1– نظام التســمية الشــائعة: يتبع نظام التســمية الاعتيادية أو الشــائعة أو التجارية في الكحولات البســيطة بإضافة كلمة كحول إلى اسم مجموعة الالكيل الذي تحمل مجموعة الهيدروكسيل ومن الأمثلة عليها هي

$CH_3(CH_2)_3OH$ butyl alcohol
$CH_3CH_2C(CH_3,OH)CH_3$ t-bentyl alcohol
CH_3-$C(CH_3,OH)CH_3$ t-butyl alcohol
$CH_3CH_2CHOHCH_3$ sec.-butyl alcohol
CH_3OH methyl alcohol
$CH_3CH_2CH_2OH$ propyl alcohol
CH_3CH_2OH ethyl alcohol
$CH_3CHOHCH_3$ isopropyl alcohol
$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$ isobutyl alcohol



cyclohexyl alcohol

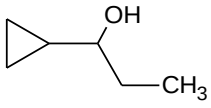


p-nitrobenzyl alcohol

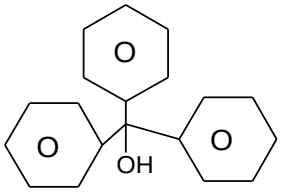
2- نظام الكاربينول: يعتمد هذا النظام على اشتقاق الكحولات من الكحول ألمثيلي وذلك بواسطة استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة أو أكثر من مجاميع الالكيل وتتم التسمية بذكر أسم مجموعة الالكيل المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل مجموعة هيدروكسيل ثم إتباعها بالمقطع كاربينول carbinol

$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$
Sec.butyl carbinol

$(CH_3CH_2)_3C$-OH
triethyl carbinol



1-cyclopropyl ethyl carbinol



triphenyl carbinol

3- التسمية حسب نظام ايوباك: قد يصعب تسمية الكحولات المعقدة والحاوية على عدد كبير من ذرات الكربون حسب النظامين السابقين مما نلجأ إلى تسمية تلك المركبات وفقا للخطوات التالية:

-انتخاب أطول سلسلة من ذرات الكربون الحاوية على مجموعة هيدروكسيل ويعطى لها اسم مركب الالكان المقابل.

- ترقيم السلسلة الهيدروكربونية بحيث تعطي مجموعة الهيدروكسيل اقل رقم ممكن أما المجاميع المعوضة (الاستبدالية) تسمى بأسمائها المقابلة وتحديد مواقعها بأرقام ذرات الكربون التي تحملها على السلسلة.

- يحذف الحرف e في نهاية الهيدروكربون ويستبدل بالمقطع ol ويشار إلى موقع مجموعة الهيدروكسيل حيث يدل المقطع ol على الخاصية الكحولية.

CH_3CH_2OH Ethanol
$CH_3(CH_2)_5OH$ hexanol

-المركبات التي تحتوي أكثر من مجموعة هيدروكسيل يطلق عليها glycol عندما تملك مجموعتي هيدروكسيل diol و triol عندما تملك ثلاث مجاميع هيدروكسيل و tetraol عندما تملك أربع مجاميع هيدروكسيل .

$CH_3CHOHCH_3$ 2-propanol
$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ 1,2,3-propanetriol
CH_2OH-CH_2OH ethylene glycol

$CH_3-C(CH_3)_2\ OH$ $CH_2OHCH(CH_3)-CH(CH_3)CH_2OH$

2-methyl-2-propanol 2,3-dimethyl-1,4-butanediol

-عند وجود آصـــرة مزدوجة أو ثلاثية، فان المقطع ane في الهيدروكربون ألام يتحول إلى ene في حالة الآصرة المزدوجة والى yne في حالة الآصرة الثلاثية.

$CH_3CH=CHCH_2OH$ $H-C\equiv C-CH_2CH_2OH$

2-butenol 3-butyne-1-ol

- في حالة وجود الهالوجين أو مجموعة الكيل مرتبطة إلى أطول سلسلة في الهيدروكربونات فإنها توضع قبل اسم الكحول بعد ترقيم السلسلة لتعطى اسم الكحول.

$CH_3-C(CH_3)_2CH_2-CHOH-CH_2CH_3$

5,5-dimethyl-3-hexanol

$CH_3CH_2CHOHCHBrCH_3$

2-bromo-3-pentanol

$CH_2=CHCH_2CHOHCH(CH_3)CH_3$

2-methyl-5-hexen-3-ol

$H-C\equiv C-CH(CH_3)-C\equiv C-CHOH-CH_2OH$

5-methyl-3,6-heptdiyn-1,2-diol

الخواص الفيزيائية والكيميائية للكحولات

1) **درجة الغليان:** ترتفع درجة غليان الكحولات بارتفاع عدد ذرات الكربون الموجودة في تركيبها، كما تمتلك الكحولات درجة غليان أعلى بكثير من غيرها من المركبات الأخرى مثل مجموعة الألكانات .
2) **روابط الهيدروجين:** ترتبط ذرات الهيدروجين الموجبة مع ذرات الأكسـجين السـالبة مكونةً بذلك ذرات قوية جداً تحتاج إلى طاقة هائلة لكسرها، يعود السبب في ذلك لارتفاع درجة غليان الكحولات .
3) **الذوبان في الماء:** تقل نسـبة ذائبية الكحول بزيادة عدد ذرات الكربون في تركيبها، ويظهر ذلك جليّاً عند وجود أربع ذرات كربون في سلسلة الهيدروكربون المكونة للكحول .
4) **الحمضية والقاعدية:** تعتبر الكحولات من القواعد والأحماض الضعيفة .

تحضير الكحولات

1- تحليل مشتقات الهالوجين : يحصل تحلل مائي لهاليدات الالكيل أو تحلل بواسطة القواعد المخففة وذلك من خلال تعويض ذرة الهالوجين بواسطة مجموعة هيدروكسيل لتكوين الكحولات

$$RX + H_2O \longrightarrow ROH + HX$$

$$2RX + Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2ROH + 2AgX$$

$$RX + NaOH \longrightarrow ROH + NaX$$

$$RX + NaSH \longrightarrow RSH + NaX$$

$$2RX + Na_2S \longrightarrow R_2S + 2NaX$$

$$RX + 2NH_2 \longrightarrow RNH_2 + NH_4X$$

1- إضافة جزيئه ماء إلى الالكاينات: يمكن إضافة جزيئه ماء إلى الالكاينات عند إضافة حامض الكبريتيك المركز لتكوين كبريتات الالكيل الهيدروجينية ثم تحللها مائيا ولا يمكن بهذه الطريقة تحضير الكحولات بأنواعها المختلفة .

3- تفاعل كاشف كرينارد مع مركبات الكربونيل لتكوين الكحولات: تحضر الكحولات من تفاعل كاشف كرينارد RMgX مع الالديهايدات أو الكيتونات لتكوين مشتقات كاشف كرينارد الذي يتحلل مائيا لتكوين الكحولات المقابلة لها .

4- اختزال الالديهايدات والكيتونات : تحضر الكحولات بواسطة اختزال الالديهايدات والكيتونات أما بواسطة استخدام الهيدروجين بوجود عامل مساعد من النيكل ، البلاتين والبلاديوم أو استخدام كواشف كيمياوية مثل الهيدريد ، اللثيوم ، الألمنيوم ، $LiAlH_4$ أو هيدريد الصوديوم البورون $NaBH_4$.

$$H-CHO + H_2 \xrightarrow{Pt\ ,Ni\ ,Pd} CH_3OH$$

$$H-CHO + LiAlH_4 + H^+ \longrightarrow CH_3OH$$

5- إضافة الهيدروجين إلى أول اوكسيد الكربون : يمكن تحضير الكحول ألمثيلي (الميثانول) أو خليط من الكحولات الاثيلية عند درجة حرارة 400 م وضغط 200 كغم \ سم3 بوجود عامل مساعد هو اوكسيد الكروم والزنك وعند إنتاج synthol يستعمل عامل مساعد هو خليط من الحديد والكوبالت تحت الضغط الجوي ودرجة حرارة معينه .

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

6-اختزال الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها : يمكن اختزال الاسترات للأحماض الكربوكسيلية بوجود الصوديوم في كحول ساخن .

$$R-COO-C_2H_5 + 4Na + 3C_2H_5OH \longrightarrow R-CH_2OH + 4C_2H_5ONa$$

7- تخمر السكريات : يحصل تحلل السكريات مثل الكلوكوز والفركتوز والمالتوز عندما يحصل تخمرها بواسطة الخمائر مما تتحول إلى ايثانول وثاني اوكسيد الكربون

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

تفاعلات الكحولات

8- اختزال الالديهايدات والكيتونات : تختزل الالديهايدات والكيتونات باستعمال الهيدروجين بوجود عامل مساعد من النيكل والبلاتين حيث تعطي الالديهايدات كحولات أولية والكيتونات كحولات ثانوية .

$$R{-}CHO + 2H_2 \longrightarrow R{-}CH_2OH$$

$$R_1{-}CO{-}R_2 + 2H_2 \longrightarrow R_1{-}CHOH{-}R_2$$

تفاعلات الكحولات

1- تفاعلات الكحولات مع هاليدات الهيدروجين : يحصل استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات بواسطة هالوجين عند تفاعلها مع هاليدات الهيدروجين وهو عكس التحلل المائي لهاليدات الالكيل لتكوين الكحولات وتتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين لإنتاج هاليدات الالكيل بواسطة تفاعلات الاستبدال .

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

حيث أن HX هي HI, HBr, HCl .

2- أكسدة الكحولات : تؤدي أكسدة الكحولات الأولية إلى تكوين الديهايدات بينما أكسدة الكحولات الثانوية إلى كيتونات حيث يستخدم حامض الكروميك كعامل مؤكسد في أكسدة الكحولات الأولية وتحويلها إلى الديهايدات ويمكن أكسدة الكحول الناتج إلى حامض كربو كسيلي إذا بقي بتماس مع العامل المؤكسد لفترة من الوقت وعند وجود البرمنكنات تتم أكسدة الكحولات إلى أحماض كربوكسيلية .

$$R{-}CH_2OH + KMnO_4 \longrightarrow R{-}COOH$$

$$R{-}CH_2O + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow R{-}CHO \longrightarrow R{-}COOH$$

وتتأكسد الكحولات الثانوية إلى كيتونات بوجود برمنكنات البوتاسيوم أو حامض الكروميك .

$$R{-}CH{-}OH + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow R{-}CO{-}R$$

لا تتأكسد الكحولات الثانوية لأنها لا تحتوي على ذرات هيدروجين على ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل .

3- تكوين الاسترات (استر فشر): عند تفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية بوجود حامض قوي يؤدي ذلك إلى تكوين الاسترات .

$$R{-}OH + CH_3COOH \longrightarrow RO{-}CO{-}CH_3 + H_2O$$

حامض ألخليك　　خلات الكيل

$$ROH + CH_3COCl \longrightarrow RO{-}CO{-}CH_3 + HCl$$

4- سـحب جزيئه الماء من الكحولات : جميع الكحولات ما عدا الميثانول تفقد جزيئه ماء مما تكون الكين عند مرور بخار فوق اوكسيد الألمنيوم عند التسخين بدرجة حرارة 375 م .

$$CH_3CH_2OH + Al_2O_3 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

يمكن سحب الماء بسرعة من الكحولات الثلاثية ويمكن تكوين الالكاينات عند تسخين الكحولات مع الحوامض مثل حامض الاوكزاليك ، حامض الفثاليك أو الكبريتيك مما تكون أسـترات الذي تتحلل إلى الكين وحامض عند التسخين بدرجة حرارة عالية .

الايثرات

تعرف المركبات العضـوية التي تحتوي في تركيبها البنائي على الكربون والهيدروجين والأوكسـجين وتخضـع للقانـــون العام R–O–R أو Ar–O–Ar أو R–O–Ar بالايثرات وممكن أن تكون المجموعتان R أو Ar المرتبطتان بذرة الأوكســـجين متشـــابهتين أو مختلفتين اليفاتية أو عطرية أو كليهما .الايثرات مركبات عضوية غير فعالة كيماويا لذا لا تستعمل كمواد متفاعلة في التفاعلات الكيمياوية العضوية وغالبا ما تستعمل كمذيبات في هذه التفاعلات ومن الايثرات المهمة هي اثيـــل أيثر وهو مذيب جيد لكثير من المواد العضوية ولذلك يستعمل لاستخلاصـها بسبب قابليته العالية لإذابة المواد وسـهولة إزالته منها لانخفاض درجة غليانه 35 م وهي ناتجة عن استبدال هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات بواسطة هيدروكربون إذا كانت المجموعتين المرتبطتين إلى ذرة الأوكســجين من نفس النوع تســمى الايثرات البســيطة وإذا اختلفت تســمى الايثرات المختلطة .

خواص الايثرات

لا تؤثر قطبية الايثرات الضعيفة على درجة الغليان ، فدرجة الغليان للايثرات مقاربــة إلى حد كبير للالكانات التي لها نفس الوزن الجزيئي ولكنها اقل بكثير من الكحولات المشــابه لصــيغتها الجزيئية مما يؤثر ذلك على الآصــرة الهيدروجينية في الكحولات فان درجة غليان الهبتان الاعتيادي هي 98 م ودرجة غليان مثيل فنيل الايثر هي 100 م بينما الهكسانول الاعتيادي له درجة غليان هي 157 م وان ثنائي مثيل أيثر أو اثيل مثيل أيثر هي غازات بدرجة حـــرارة الغرفة بينما ثنائي اثيل أيثر والأفراد الأعلى في سلسلة الايثرات الاليفاتية هي سوائل في حين أن الكثير من الايثرات المختلطة والعطرية هي مواد صلبة .الايثرات شحيحة الذوبان في الماء وتنفصـل عنه مكونه طبقة فوق سـطح الماء .الايثرات شـديدة الاشـتعال جدا لذلك يجب الحذر الشـديد عند تداولـــها. كما إنها سهلة التأكسد بالهواء مكونه بيرو كسيدات غير طيارة قابلة للانفجار لذا تحفظ في قناني معتمة. تمتلك الايثرات درجات غليان متســـاوية لتلك التي للهيدروكربونات ذات الأوزان الجزيئية المقاربة لها وبما ان الايثرات لا تســـتطيع ان تكون أواصـــر هيدروجينية مع بعضـــها فإنها يمكن ان تكون أواصـــر هيدروجينية مع جزيئات الماء ، فهي تذوب في الماء بصـــورة ملحوظة .ان عدد من الايثرات مثل رباعي هيدروفيـــــوران ومركب 1,2–dimethoxyethane تمتزج مع الماء تماما بينما diethyl ether يذوب لحد 8 غم \ 100 مل بدرجة 16 م .بما أن زاويـة آصرة الكربون – الأوكسجين– كربون ليست 180 م، فان عزمي آصـرتي الأوكســـــجين– كربون لا يلغي أحدهما الأخر ونتيجة لذلك تملك الايثرات عزم ذي قطبين صـــغير جدا . إن القطبية الضـــعيفة للايثرات لا توثر في درجات غليانها التي تقترب من درجات غليان الالكانات التي لـــها نفس الوزن الجزيئي ولكنها أوطأ من درجات الكحولات الايزوميرية .لاحظ أن الارتباط الهيدروجيني الذي يربط جزيئات الكحول مع بعضـــها البعض الأخر غير ممكن في حالة الايثرات لان ذرات الهيدروجين فيها مرتبطة بالكاربون فقط. ومن ناحية أخرى تظهر الايثرات قابليـــة الذوبـان في الماء يمكن مقارنتها مع قابلية ذوبان الكحولات. فان قابلية ذوبان كل من اثيل الايثر والبيوتانول في الماء هي 8 غم \

100 مل وتعزى قابلية الذوبان للأفراد الأعلى من الكحولات في الماء إلى الارتباط الهيدروجيني مع جزيئات الماء وجزيئات الكحول .

تسمية الايثرات

هناك نظامين لتسمية الايثرات هي:

1- نظام التسمية الاعتيادي أو الشائع Common system : في هذا النظام يذكر اسم كل من مجموعتي الالكيل أو الاريل ثم تتبع بكلمة أيثر بصورة مستقلة فإذا كانت المجموعتان متشابهتان فلا يكرر اسم مجموعة الالكيل أو الاريل بل يكتفي فقط بذكر المجموعة المعوضة يتبع بكلمة أيثر وعندما تكون المجموعتان المعوضتان المرتبطتان بذرة الأوكسجين مختلفتان تكتب المجاميع المعوضة بشكل منفصل ثم تتبع بكلمة أيثر مفصولة أيضا والذي تسمى بالايثرات المختلطة أو غير المتناظرة فإذا كانت المجموعتان المعوضتان المرتبطتان بذرة الأوكسجين متشابهتين تسمى الايثرات البسيطة أو المتناظرة مثل ثنائي اثيل أيثر تدعى الايثرات الناتجة بالايثرات البسيطة أو المتناظرة مثل ثنائي اثيل أيثر .

$CH_3-O-CH_2CH_3$ $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$

Ethyl methyl ether ethyl ether

$CH_3CH_2-OCH_2CH=CH_2$

Allyl ethyl ether

$CH_3-O-CH_2CH_3$ CH_3-O-CH_3 $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$

Ethyl methyl ether methyl ether ethyl ether

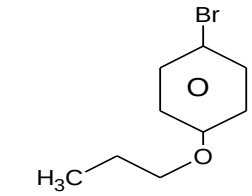
2- التسمية حسب نظام ايوباك : عندما لا يمكن تسمية أحد المجاميع تسمية بسيطة يتبع نظام ايوباك حيث تسمى الايثرات كمشتقات للالكوكسيد alkoxide وتسمى مجموعة RO- الكوكسيل ومجموعة CH_3- O-ميثوكسيل methoxide .

CH_3-O-CH_2CH_3 methoxy ethane

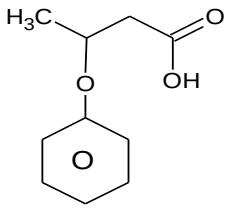
CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 ethoxy ethane

CH_2=CH-O-CH=CH_2 vinoxy ethane

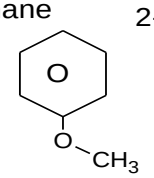
$(CH_3)_2CH$-O-CH_2CH_3 2-ethoxy ethane



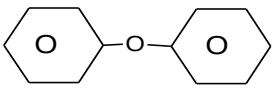
p-bromopropoxy benzene



3-phenoxybutanoic acid



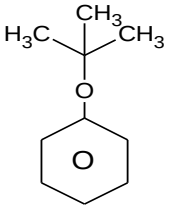
methoxy benzene



phenoxy phenol

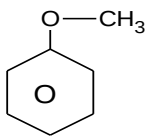
$CH_3CH(CH_3)$-O-CH_2CH_3

2-ethoxy propane



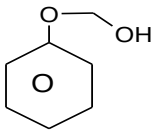
t-butoxy benzene

phenoxy t-butane



phenoxy methane

anisole



phenoxy methanol

تحضير الايثرات

1- تحضير وليمسون: يمكن تحضير مختلف الايثرات بصورة نقية بطريقة تحضير وليمسون والذي تتضمن تفاعل هاليدات أو كبريتـــات الالكيل وملح الصوديوم الكحولي او ملح الصوديوم الفينولي أو ما يطلق علية فينو كسيد الصوديوم .

$$R_1X + R_2ONa \longrightarrow R_1{-}O{-}R_2 + NaX$$

$$RX + Ar{-}ONa \longrightarrow R{-}O{-}Ar + NaX$$

$$CH_3CH_2Cl + Na{-}O{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3CH_2{-}O{-}C(CH_3)_3$$

Sodium t-butoxide — ethyl-t-butyl ether

2- تحضير الايثرات : يتفاعل الايثانول مع حامض الكبريتيك ، حيث يتكون اثيل حامض السلفونيك الذي عند التســـخين إلى درجة حرارة 140 م وبوجود الايثانول يتحول إلى أيثر الذي ينفصـــل عن خليط التفاعل بالتقطير .

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2OSO_3H + H_2O$$

Ethyl sulphuric acid

$$CH_3(CH_2)_2{-}O{-}SO_3H + CH_3CH_2OH \xrightarrow{-H2SO4} CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

Diethyl ether

وعند إضافة الميثانول في المرحلة الثانية من التفاعل يمكن الحصول على أيثر مختلط.

$$CH_3CH_2O{-}SO_3H + CH_3OH \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + H_2SO_4$$

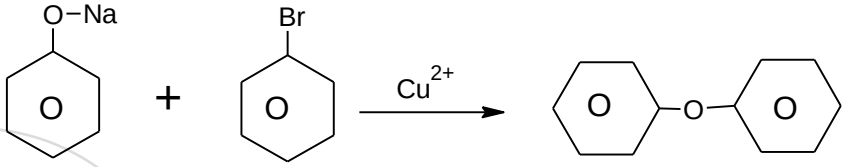
3-عند مرور الايثانول فوق اوكســيد الألمنيوم بدرجة حرارة 375 م يتكون اثيلين وماء إلا انه بدرجة 300 م يحصل سحب جزيئه ماء عند وجود اوكسيد الألمنيوم مما يحصل تكوين أيثر.

$$2CH_3CH_2OH + Al_2O_3 \xrightarrow{300o\ C} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

4- تحضـير الايثرات من إضـافة الكحولات إلى الاوليفينات حيث يمكن إنتاج diisopropyl ether صناعيا بواسطة إضافة Sec.-propyl alcohol إلى البروبيلين بوجود بورون ثلاثي الفلوريد BF_4 .

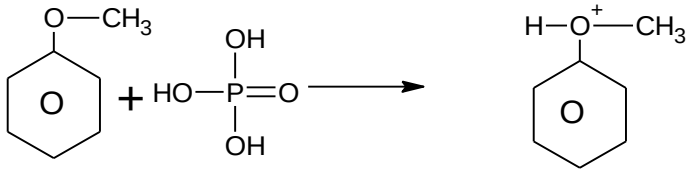
$$(CH_3)_2CH{-}OH + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{BF4} (CH_3)_2CH{-}O{-}CH(CH_3)_2$$

5- تحضـير ثنائي فنيل أيثر: يحضـر بطريقة Ullmann بواسـطة تسـخين البروموبنزين وفينوكسـيد الصوديوم بوجود ايون النحاس أو النحاس بدرجة 200 م.



تفاعلات الايثرات

الايثرات مركبات عضـــوية غير فعاله نســـبيا لذلك لا يتأثر بالحوامض أو القواعد المخففة ولا بالكواشـــف المؤكســـدة او المختزلة ومن أهم التفاعلات هي الانشـــقاق بالأحماض المعدنية فالأحماض المعدنية القوية تحول الايثرات إلى ايون الاوكزونيوم



أيون الاوكزونيوم

يمكن استرجاع الايثر بسهولة من المحلول بواسطة تخفيف أو معادلة الحامض

$$R_1{-}O{-}R_2 + 2HX \longrightarrow R_1X + R_2X + H_2O$$

$$CH_3{-}O{-}CH_2CH_3 + 2HCl \longrightarrow CH_3Cl + CH_3CH_2Cl + H_2O$$

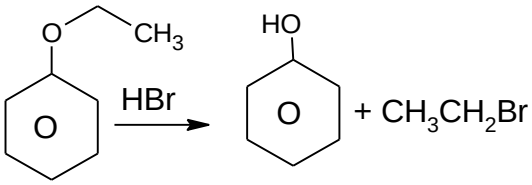
هذا النوع من التفاعل يحدث في خطوتين منفصلتين

$$CH_3{-}O{-}CH_2CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3OH + CH_3CH_2Cl$$

$$CH_3OH + HCl \longrightarrow CH_3Cl + H_2O$$

ففي الخطوة الأولى يحصل تشقق مجموعة الايثر ، فالتشقق لا ينتج فقط جزيئه واحدة من RCl فحسب ، بل تحرير جزيئه واحدة من الكحول ROH وجود حامض الهيدروكلوريك المركز الساخن يحول الكحول إلى الجزيئة الثانية من RCl وماء في الخطوة الثانية ويحصل تشقق R–O–Ar بواسطة الحامض الهالوجيني المركز HX إلى هاليد الالكيل والفينول .

$$R{-}O{-}Ar + HX \longrightarrow RX + Ar{-}OH$$



يتم التفاعل في خطوة واحدة فقط حيث يحصـــل تشـــقق الجزء الالكيلي من مجموة الايثر . الجزء الفينولي الناتج من التفاعل لا يتفاعل مع HX الســـاخن مرة أخرى. وحلقة البنزين في R–O–Ar تســـاهم في كل تفاعلات التعويض العطرية لان مجموعة –OR منشـــط قوي . الايثرات الحلقية تتشـــقق بواســـطة حامض الهيدروكلوريك بوجود كلوريـــد الزنك لتكوين 1,4–dichlorobutane .

مركبات الكربونيل Carbonyl compounds

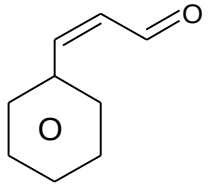
هي مركبات عضوية اليفاتية أو عطرية تمتلك آصرة كربون – أوكسجين مزدوجة –CO– وهي المجموعة الفعالة في تلك المركبات والذي توجد في البروتينات والأحماض الكربوكسيلية والكيتونات والالديهايدات والامايـدات وأسيل الديهايد وفي مركبات النكهة والطعم والهرمونات والبروستاكلاندينات والهرمونات الجنسية .ويمكن تميز المركبات اعتمادا على طبيعـة مجاميع الالكيل R ومجاميع الاريل Ar المرتبطة إلى ذرة الكربون في الكربونيل أو وجود الهيدروجين والذي تمتاز بوجود المجموعة الفعالة المميزة المعروفة بمجموعـة الكربونيل –CO– .

الالديهايدات

معظم الالديهايدات سـوائل بدرجة حرارة الغرفة ، الإفراد الأولى منها ذات رائحة نفاذه ، تزداد الرائحة العطرية لها مع زيادة عدد ذرات الكربون وتستعمل الإفراد ذات الأوزان الجزيئية العالية كعطور بسبب رائحتها المقبولة والالديهايدات الذي تحتوي على خمس ذرات كربون أو اقل تذوب في الماء بسبب تكوين أواصـر هيدروجينية بين جزيئات الماء والأوكسـجين لمجموعة الكربونيل وبسـبب مجموعة الكربونيل القطبية الذي تحتوي تجاذب كهـرومغناطيسي بين الجزيئات في السائل ، فان درجة الغليان تكون أعلى من الالكانات والايثرات واقل من الكحولات المسـاوية لها في الوزن الجزيئي أي أن درجة غليان الالديهايدات اقل مما هي علية في الحوامض ولكنها أعلى مما هي علية في الهيدروكربونـات المماثلـة لها في الوزن الجزيئي ويمكن للالديهايدات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة أن تمتزج مع الماء بسـبب تكوين الأواصـر الهيدروجينية بين جزيئات الماء والأوكسجين لمجموعة الكربونيل .

استعمال الالديهايدات

من الالديهايدات المهمة هي السـينامالديهايدcinnamaldehyde وهو المركب المسـؤول عن رائحة القرفة (الدارسـين) cinnamon والموسـكون muscone وهو عطر شـائع الاسـتعمال يسـتخرج من مسـك الأيل والساليسيليت (زيت سايكندا) الذي يستعمل في المراهم ويحتوي الفورمالديهايد من 5–8% ميثانول ويستعمل كعامل مؤكسد للميثانول وهو ذو سمية عالية لكل الأحياء المجهرية ويستعمل بشكل مخفف كمبيد أو مطهر للجراثيم .



Cinnamaldehyde

تسمية الالديهايدات

ولتسمية الالديهايدات نتبع القواعد التالية:

1– نختار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون.

2- عند وجود آصرة مزدوجة في السلسلة المستمرة يستبدل المقطع ane بالمقطع ene وإذا كانت ثلاثية بالمقطع yne .

3- تسمية المجاميع الوظيفية المهمة حيث أن الالديهايدات قبل الكيتونات والذي تأتي قبل الكحولات.

4- ترقيم سلسلة الكربون وإعطاء المجموعة الوظيفية اقل رقم ممكن ثم تحديد موقع المجموعة المعوضة برقم إمام اسم المركب ألام .

5- تسمية المجاميع الوظيفية وترتيبها حسب الأولوية .

1- تسمية الالديهايدات الاعتيادية :- تشتق الالديهايدات أسمائها من أسماء الأحماض الكربوكسيلية المقابلة لها وذلك باستبدال المقطع ic acid من اسم الحامض الكربوكسيلي الشائع بالمقطع الديهايد aldehyde .وتستعمل الحروف الإغريقية اللاتينية ألفا α ، بيتا β ، كاما γ، سكما δ ، دلتا ε ، ابسيلون ζ في تعين موقع المجاميع المعوضة حيث ترقم من ذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون الكربونيلية

H-CHO
formaldehyde
methanal

CH_3CH_2CHO
propionaldehyde
propanal

CH_3CHO
acetaldehyde
ethanal

$CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$
α– methyl butryaldehyde
2-methyl butanal

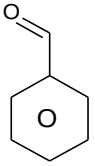
$CH_3(CH_2)_3CHO$
veraldehyde

$H\text{-}CO\text{-}CH_2CHO$
malondialdehyde

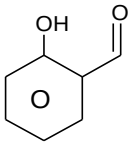
CH_3COCHO
pyrotataraldehyde

$HOOC\text{-}CH_2CH_2CHO$
β–formyl propionic acid

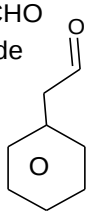
$H\text{-}CO\text{-}CH_2CH_2CHO$
succinaldehyde
butandial



benzaldehyde
phenyl methanal



α–hydroxy benzaldehyde
o-hydroxy benza;



phenyl acetaldehyde
phenyl ethanal

2- التسمية النظامية

أ- التسمية البسيطة : تسمى الالديهايدات البسيطة على أساس اختيار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون حيث يتم حذف الحرف e من الهيدروكربون الأم ويستبدل بالمقطع al الذي يشير إلى مركب الالديهايد .تقع المجموعة الالديهايدية دائما في نهاية أو طرف السلسلة لذلك تأخذ الرقم واحد دائما لذلك ليس من الضروري أن تحدد موقعها عند التسمية وفي حالة وجود مجاميع وظيفية على سلسلة الهيدروكربون إلام ترقم السلسلة من ذرة الكربون الكربونيلية .

$CH_3–CH_2CH_2CHO$
Butanal

CH_3CH_2CHO
propanal

$CH_3CH_2CH_2CH_2\ CHO$
pentanal

H–CHO
Methanal

$CH_3–CHO$
ethanal

$CH_3–CH_2–CH=CH–CHO$
2–pentenal

H–CO–CO–H
ethandial

$CH_3CH_2CH_2CH=CH–CHO$
2–hexenal

$CH_3–CH(CH_3)\ –CH(OH)–CHO$

2-hydroxy-3-methyl-butanal

ب- التسمية المعقدة : المركبات الحاوية اثنان من المجاميع الوظيفية الالديهايدية تسمى بالمقطع dial إما في حالة وجود مجموعة هيدروكسيل أو هاليد أو أمين أو فنيل أو اثيل أو كاربوكسيل في نفس المركب ففي هذه الحالة يعتمد على مجموعة واحدة في تسمية المركب بينكما البقية تستعمل كمجاميع معوضة توضع قبل اسم المركب فالالديهايد عندما يكون مجموعة معوضة يطلق علية carboxaldo .

$H-CO-CH_2CH_2CH_2-CHO$ $CH_3-O-CH_2CH_2-CHO$

1,5-pentandial 4-keto pentane

$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CBr-CH_2-CHO$

2-bromo-4-hydroxy-3-pentanal

$H-C\equiv C-CH(OH)-CH(NH_2)-CH(COOH)-CH(Br)-CHO$

4-amino-2-bromo-3-carboxy-5-hydroxy heptane-6-ynal

تحضير الالديهايدات

1- أكسدة الكحولات الأولية : يمكن تحضير الالديهايدات من أكسدة الكحولات الأولية بوجود عامل مساعد هو حامض الكروميك في وسط حامضي أو برمنكنات البوتاسيوم أو بوجود النحاس بدرجة حرارة عالية .

$$R-CH_2OH \longrightarrow R-CHO$$

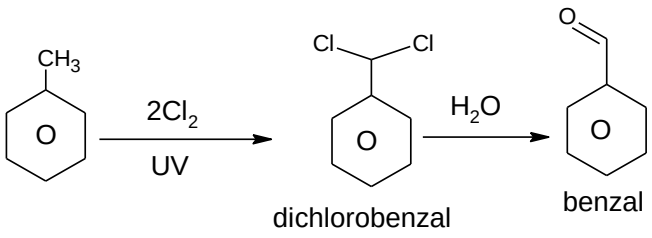
2- إضافة الماء إلى الاستيلين : يمكن تحضير الالديهايدات من إضافة الماء إلى الالكاينات (الاستيلين) بوجود حامض الكبريتيك المخفف وكبريتات ألزئبقيك كعامل محفز لإضافة الماء إلى الآصرة الثلاثية .

$$H-C\equiv C-H+H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,HgSO_4} CH_2=C(OH)-H \longleftrightarrow CH_3-CHO$$

3- التحلل المائي لهاليد الالكيل الذي يحتوي ذرتي هالوجين : يمكن تحضير الالديهايدات من التحلل المائي للهاليدات الثنائية في وسط قاعدي للمركبات الذي تحتوي ذرتي هالوجين على نفس ذرة الكربون .

$$CH_3CH_2Cl_2+NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)-Cl \xrightarrow{HCl} CH_3CHO$$

يستخدم هذا التفاعل في تحضير الالديهايدات العطرية مثل تحضير البنزالديهايد من التلوين بواسطة هلجنة مجموعة المثيل ثم تحلل مائي للهاليد الناتج في وسط قاعدي



dichlorobenzal benzal

4- التحلل الاوزوني ozonolysis: يمكن تشقق الأواصر المزدوجة بسهولة بوجود الأوزون O_3 ثم يليه تحلل مائي بوجود عامل مختزل هو الزنك لتكوين الديهايد وكيتون

H_2O ,Zn

$$CH_2=CH_2 + O_3 \longrightarrow H-CHO + H-CHO$$

الكيتونات

معظم الكيتونات ســـائلة بدرجة حرارة الغرفة .الكيتونات الحاوية على خمس ذرات كربون أو اقل تذوب في الماء بسبب تكوين الأواصر الهيدروجينيـــــــــة بين جزيئات الماء والأوكسجين لمجموعة الكربونيل وبسبب مجموعة الكربونيل القطبية الذي تسـبب تجاذب كهرومغناطيسـي بين الجزيئات في السـائل .فان درجة غليان الكيتونات أعلى من الالكانات والايثرات واقل من الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي أي أن درجة غليان الكيتونات اقل من مما في الحوامض وبما انه ليس للكيتونات ذرات هيدروجين مرتبطة في كربون الكربونيل لذلك ليس بمقدورها تكوين أواصـــر هيدروجينية بين جزيئاتها ولكن بســبب قطبيتها العالية يوجد هناك تجاذب بين إطراف الأقطاب المختلفة لجزيئاتها مما يفســـر ذلك كون درجات الغليان لها أعلى مما للهيدروكربونات والايثرات التي لها نفس الوزن الجزيئي تقريبا .

استعمالات الكيتونات

يستعمل الأسيتون الذي ينتج صناعيا مع الفينـــــــــول في تخليق حامض ميتاكريليك methacrylic acid واســترات المثيل وينتج الكيتين من الكيتون الذي يتفاعل مع حامض ألخليك للحصـــول على انهيدريد حامض ألخليك ومشـــتقات حامض ألخليك الأخرى ويســـتعمل مثيل اثيل كيتون كمذيب وفي صـــناعة ثنائي الاســـتيل والاوكسيم oxime بينما ثنائي الاستيل الذي يكون مركب مهم في طعم المارجرين والميوســـــكون muscone المســـتخلص من غدة عطرية في الغزال يعتبر من المواد العطرية الغالية الثمن و camphor الذي يحصـــل علية من خشب camphor في فيتنام واليابان والصين يستعمل للأغراض الطبية وليس له أي قيمـــــة علاجية ماعدا كونه يحسن رائحة المواد الطبية .

تسمية الكيتونات Ketones

أ- التسمية الشائعة : تسمية الكيتونات البسيطة مبني على أساس اختيار المجاميع المعوضة ثم ترتيبها حسب تسلسل الحروف الأبجدية ثم تتبع بكلمة كيتون أي أن تسمية الكيتونات مشتقة من مجموعة الالكيل أو الاريل المرتبطة إليها مجموعة الكربونيل .

CH_3COCH_3
methyl ketone
acetone

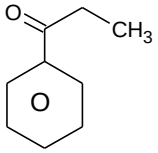
$CH_3CH_2COCH_3$
ethyl methyl ketone

$CH_3CH_2COCH_2CH_3$
diethyl ketone

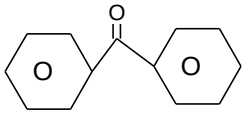
$CH_3CH_2CH_2COCH_2CH_3$
ethyl propyl ketone

$CH_2=CHCOCH_3$
methyl vinyl ketone

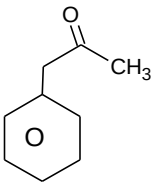
$CH_3CH(CH_3)COCH_3$
methyl isopropyl ketone



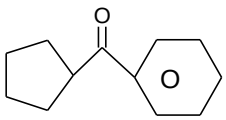
ethyl phenyl ketone



diphenyl ketone



methyl benzyl ketone



cyclopentyl phenyl ketone

التسمية النظامية (حسب نظام ايوباك)

1- تسمية الكيتونات البسيطة simple ketones : تسميتها مبنيه على أساس اختيار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون حيث يتم حذف الحرف e من الهيدروكربون ألام ويستبدل بالمقطع one الذي يشير إلى الكيتونات وتقع المجموعة الكيتونية في داخل الجريئة ولا تقع طرفية كما هو الحال في الالديهايدات وتعطى اقل رقم ممكن حيث يشار إلى الموقع الكيتوني أمام اسم المركب عندما يكون الكان ويوضع الرقم أمام كلمة one عندما يكون الكين أو الكان ففي حالة وجود مجموعتين كيتونيتين يوضع dione وعند وجود آصرة مزدوجة يعين موقعها بأصغر رقم ممكن حيث يوضع الرقم الدال على موقع الآصرة المزدوجة قبل اسم المركب الأم .

$CH_3CO(CH_3)_3CH_3$ — 2-hexanone

CH_3COCH_3 — propanone

$CH_3-CH_2CO(CH_2)_2CH_3$ — 3-hexanone

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ — 5,5-dimethyl -3-hexanone

$CH_3-CH=CH-CH_2-CO-CH_3$ — 4-hexen-2-one

$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CO-CH_3$ — 4-heptyn-2-one

$CH_3CO-CH_2-CO-CH_3$ — 3,4-pentandione

$CH_3-CO-CH_3$ — 2-propanone

$CH_3-CH_2-CO-CH_3$ — 2-butanone

$CH_3CH_2-CO-CO-CH_3$ — 2,3-pentandione

$CH_2=CH-CO-CH_3$ — 3-buten-2-one

$CH_3-C(CH_3)_2-CO-CH_3$ — 3,3-dimethyl -2-butanone

2- تسمية الكيتونات متعددة المجاميع الوظيفية : المركبات الحاوية اثنان من المجاميع الكيتونية تسمى بوضع المقطع dione بدلا من الحرف e في الهيدروكربون ألام أما في حالة وجود مجموعه الديهايدية والكيتونية وكحولية في نفس الجزئ ففي هذه الحالة تعتمد مجموعة واحدة فقط في التسمية والبقية تستعمل كمجاميع معوضة حيث توضع قبل اسم المركب ، فالكيتونات عندما تكون مجموعة معوضة يعبر عنها أما keto أو oxo والكحولات هيدروكسي بينما الالديهايدات يعبر عنها carboxaldo وعند وجود مجموعتين معوضة عطرية تسمى بإضافة المقطع phenone او o-phenone إلى الجزء المتبقي من اسم الحامض المقابل بعد حذف المقطع ic acid .

$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ — 2,4-pentandione

$CH_3-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3$ — 4-hydroxy -2-pentanone

لتسمية الكيتونات متعددة الوظيفة وغير المشبعة يجب اتباع الخطوات التالية:

مثال(1) $H-C\equiv C-CH(OH)-CH_2-CO-CH_2-CH_2Br$

1- يتكون الهيدروكربون ألام من سبع ذرات كربون لذا يطلق علية hepta .

2- يحتوي المركب على آصرة ثلاثية بين ذرتي الكربون السادسة والسابعة مما يصبح 6-hepta

3- للكيتون الأولوية بالنسبة للكحول لذلك يوضع المقطع one في نهاية اسم المركب ليدل على كون heptynone.

4- ترقيم سلسلة الكربون لتعطي مجموعة الكيتون اقل رقم ممكن وتحديد موقعها على السلسلة ألام مما يصبح 6-hepty-3-one .

5- تسمية جميع المجاميع المعوضة ووضعها أمام اسم المركب ثم ترقيمها ووضع +

6-الرقم الذي يحدد موقعها على السلسلة أمامها .المجاميع المعوضة bromo في ذرة الكربون واحد وهيدروكسيل في ذرة الكربون الخامسة وبما أن الحرف b يسبق h حسب الحروف الأبجدية فانه يأخذ الأولوية مما يصبح المركب 1-bromo-5-hydroxy-6-heptyn-3-one

تحضير الكيتونات

1-أكسدة الكحولات الثانوية : تحضر الكيتونات من الكحولات الثانوية بسبب التشابه في التركيب البنائي بينهما لذلك تتم أكسدة الكحولات الثانوية بوجود عامل مساعد هو النحاس أو حامض الكروميك في محلول حامضي أو برمنكنات البوتاسيوم .

$$R\text{-}CHOH\text{-}R + Cu \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}R + H_2$$

ويمكن حدوث الأكسدة بواسطة الأوكسجين الجوي بوجود النحاس وهذه الطريقة تستعمل على نطاق تجاري لإنتاج كميات كبيرة من الأسيتون .

$$R\text{-}CHOH\text{-}R + O_2 + Cu \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}R + H_2O$$

يمكن للأكسدة أن تتم بطريقة رطبة باستعمال عامل مؤكسد من ثاني كرومات البوتاسيوم مع حامض الكبريتيك .

$$R_1\text{-}CHOH\text{-}R_2 + O \longrightarrow R_1\text{-}CO\text{-}R_2 + H_2O$$

عندما يتأستر حامض الكروميك مع الكحول فان استر الحامض الناتج عن أكسدة الكحول وحامض الكروميك تطرأ علية تفاعل أكسدة واختزال بوجود الماء كقابل للبروتون .

$$HO\text{-}Cr(O_2)\text{-}O^- H^+ \quad (CH_3)_2CHOH$$

$$\downarrow H_2O$$

$$(CH_3)_2CH\text{-}O\text{-}Cr(O_2)OH$$

$$\downarrow H_2O$$

$$Cr(O_2)\text{-}OH + (CH_3)C{=}O$$

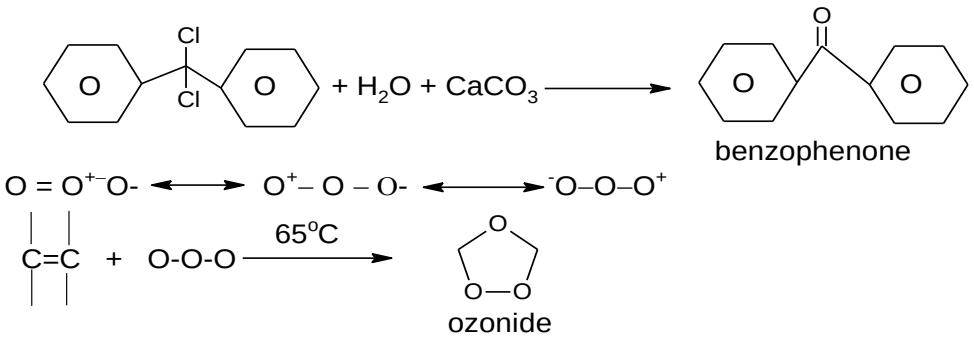
2- إضافة الماء إلى الالكاينات عدا الاستيلين : يمكن إضافة الماء إلى الالكاينات عدا الاستيلين بوجود أملاح ألزئبقيك مما تتحول إلى مركبات كربونيلية ويستخدم حامض الكبريتيك المخفف وكبريتات ألزئبقيك كعامل محفز لإضافة الماء إلى الآصرة الثلاثية .

$$R\text{-}C \equiv C\text{-}R + H_2SO_4 \xrightarrow[H_2SO_4\ ,HgSO_4]{Hg^{+2}} R\text{-}CO\text{-}R$$

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3+H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CO{-}CH_3$$

3- التحلل الاوزوني ozonolysis: يحضر الكيتون من تفاعل الالكاينات والأوزون بدرجة حرارة منخفضة الذي تعمل على تشقق الآصرة المزدوجة لتكوين ozonide اعتيادي (الشكل – 13) وتتم عملية الاوزنة في عدة خطوات ففي الخطوة الأولى أن الإضافة الالكتروفيلية للأوزون يعطي مركب حلقي غير ثابت هو molozobnide الذي فيه الآصرة ياي في الالكين يتم استبدالها بواسطة آصرتي C–O– ثم تحلل molozonideإلى جزيئتين الذي يمكن أن يحصل ارتباطها لتعطي ozonide .

4- حذف ذرتي هالوجين من هاليد الالكيل في وسط الجزيئة : تحضر الكيتونات من التحلل المائي لهاليدات الالكيل في وسط قاعدي عندما تكون الهالوجينات تقع على



الشكل (13) التحلل الأوزوني .

نفس ذرة الكربون في وســـط الجزيئة لتكوين الكيتونات لأنه عندما تكون الهالوجينات في طرف الجزيئة تنتج الديهايدات .

$$CH_3{-}CCl_2{-}CH_3+H_2O \xrightarrow{NaOH} CH_3CClOHCH_3 \xrightarrow{HCl} CH_3COCH_3$$

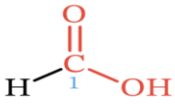
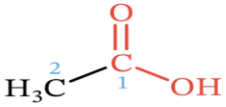
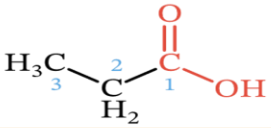
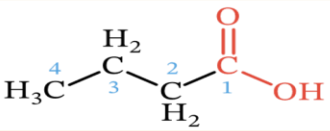
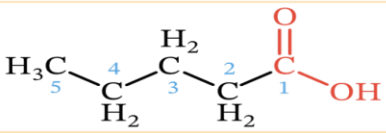
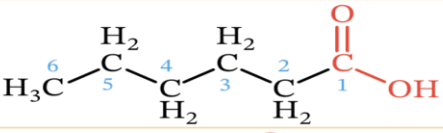
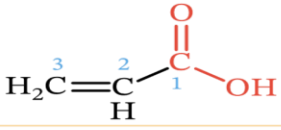
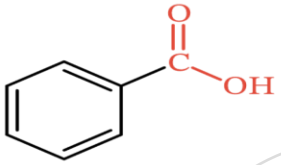
5- تفاعل الفلزات العضوية مع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها

الأحماض الكربوكسيلية هي مركبات هيدروكربونية عضوية تملك مجموعة كربونيل فعالة مرتبطة مع مجموعة هيدروكسيل(كحول) من طرف ومجموعة الكيل أو أريل من الطرف الآخر وتعتبر المجموعة الوظيفية الفعالة في الأحماض الكربوكسيلية والتي تعتبر أهم طائفة في الأحماض العضوية وقد تكون إما اليفاتية أو عطرية وهي أحماض ضعيفة وقليلة التأين في المحاليل وهي مركبات لها صفات حامضية وتتميز بوجود المجموعة الوظيفية الفعالة الذي يطلق عليها مجموعة الكربوكسيل وتستخدم إحدى الصيغ الآتية للتعبير عن مجموعة الكربوكسيل COOH , $-CO_2H$,$-CO-OH$ وهي تكون أما اليفاتية أو عطريه R–COOH , Ar–COOHوتختلف الأحماض الكربوكسيلية في تفاعلاتها عن الكحولات والكيتونات .

تسمية الحموض الكربوكسيلية:

اولا: التسمية الشائعة: تغلب التسمية الشائعة على الكثير من الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية، مثل:

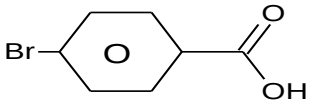
البنية الجزيئية	الاسم الشائع	اسم الأيوباك	الصيغة الجزيئية
	حمض الفورميك	حمض الميثانويك	HCOOH
	حمض الأسيتيك	حمض الإيثانويك	CH_3COOH
	حمض البروبيونيك	حمض البروبانويك	CH_3CH_2COOH
	حمض البيوتيريك	حمض البيوتانويك	$CH_3CH_2CH_2COOH$
	حمض الفاليريك	حمض البنتانويك	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$
	حمض الكابرويك	حمض الهكسانويك	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$
	حمض الأكريليك	حمض البروبينويك	C_2H_3COOH
	حمض البنزويك	حمض البنزين الكربوكسيلي	C_6H_5COOH

ثانيا: حسب نظام التسمية IUPAC

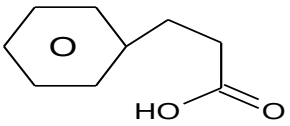
أ- الأحماض الكربوكسيلية البسيطة: نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تضم ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل وتعطى اسم مركب الالكان المقابل ويستبدل الحرف e في نهاية اسم مركب الالكان بالمقطع oic متبوع بكلمة حامض acid ثم ترقيم السلسلة من جهة مجموعة الكربوكسيل وتأخذ ذرة الكربون الكربوكسيلية رقم واحد دائما عند الترقيم أما المجاميع المعوضة على سلسلة الحامض تعطى أسمائها المقابلة وتأخذ أرقام ذرات الكربون التي تحملها على السلسلة .

CH_3COOH $HOOC(CH_2)_4COOH$ $CLCH_2CH_2COOH$

Ethanoic acid 1,6-hexandioic acid 3-chloropropanoic acid



p-bromobenzoic acid



3-phenyl-propionic acid

ب-الأحماض الكربوكسيلية متعددة الوظيفة : عند وجود مجاميع إضافة بالإضافة إلى مجموعة الكربوكسيل مثل مجموعة الالديهايد ، الكيتون ، الكحول ، الآمين ، الهيدروكسيل ، الهالوجين ، النتروزو ، النترو ولتسمية تلك المركبات تؤخذ مجموعة الكربوكسيل كأساس للتسمية، حيث يستبدل الحرف e بالمقطع oic acid ثم تحول مجموعة الالديهايد إلى carboxyaldo والكيتونية إلى keto أو oxo والكحولية إلى هيدروكسي الأمينية إلى amino حيث توضع قبل اسم المركب ألام وتأخذ ذرة الكربون الكربوكسيلية رقم واحد دائما عند ترقيم الحامض الكربوكسيلي أو المجاميع المعوضة على سلسلة الحامض الذي تعطى أسمائها المقابلة والذي تأخذ الأرقام لذرة الكربون التي تحملها على السلسلة ويسمى ملح الحامض الكربوكسيلي من اسم الايون الموجب مثل الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم متبوعا باسم الحامض بعد حذف المقطع ic acid والاستعانة عنه بالمقطع ate إلى نهاية اسم الحامض

$CH_3-CH(NH_2)COOH$ $CH_3-CO-CH_2COOH$ $CH_2=CHCOOH$

2-aminopropanoic acid 3-ketobutanoic acid acrylic acid

$CH_2OHCOCHOHCOOH$ $HO-CO-C\equiv CCOCH_2CH=CHCOOH$

2,4-dihydroxy -3-keto butanoic acid 5-oxo-2-octen-6-yn-1,8-dioic acid

تحضير الأحماض الكربوكسيلية

1- طرق التحضير المبنية على أساس الأكسدة : تتضمن تفاعلات الالكانات مع الأوكسجين بدرجة 100 م وبوجود أملاح المنغنيز كعامل مساعد مما تؤدي إلى تكوين خليط من الأحماض الكربوكسيلية نتيجة تشقق السلسلة بواسطة أكسدة الروابط المثيلية المختلفة ويمكن أكسدة الالديهايدات بواسطة محلول اوكسيد الفضة الامونياكي أو المركبات المعقدة من النحاسيك في الوسط القلوي

$$R-CHO + O \longrightarrow R-COOH$$

آو أكسـدة الكحولات الأولية إلى أحماض كربوكسـيلية عن طريق تكوين مركبات وسـطية من الالديهايدات الذي تملك نفس العدد من ذرات الكربون حيث تتم أكسدة الايثانول بواسطة الأوكسجين الجوي وهذه الطريقة مهمة في تحضـير المشـروبات الكحولية وتتأثر أكسـدة الكحولات الأولية إلى أحماض كربوكسـيلية بواسـطة العوامل المؤكسدة مثل حامض الكروميك .

$$RCHO \longrightarrow RCOOH \longrightarrow R{-}CH_2OH$$

$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$

2−methyl −1−butanol

$\downarrow KMnO_4$

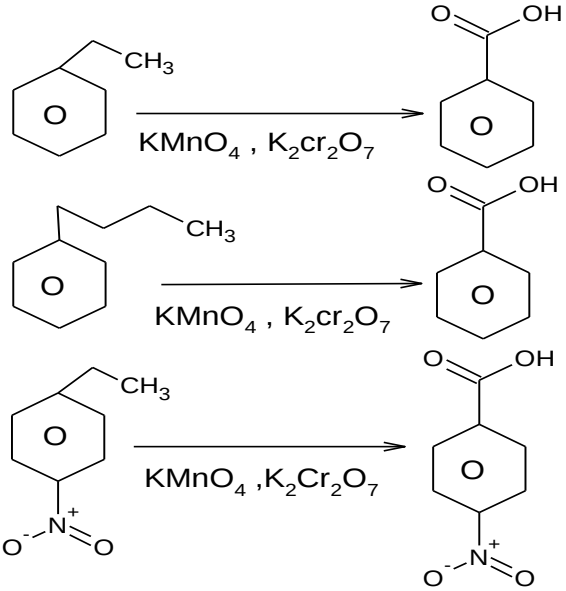
$CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$

2−methyl butanoic acid

$$CH_3CH(CH_3)CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH(CH_3)COOH$$

Isobutyl alcohol — isobutanoic acid

تؤدي الأكسـدة القوية للالكانات في حلقة البنزين إلى تكوين حامض البنزويك حيث تتحول السـلسـلة الاليفاتية إلى مجموعة كربوكسـيل وأكسـدة النافثالين naphthalene بواسـطة الأوكسـجين الجوي بوجود خامس اوكسـيد الفاناديوم بدرجة 450 م إلى حامض الفثاليك .



2− الطرق المبنية على اساس التحلل المائي : يحصل تحـــــــــــــلل مائي للمركبات R−CO−X ,R− C(Y,Z)−X حيث أن Z,Y,X هي هالوجينات ، كســـجين أو نتروجين ، حيث أن الأوكســـجين أو النتروجين ترتبط إلى الهيدروجين أو إلى مجموعة من الذرات مما تكون حامض عند التحلل المائي .

$$RCCl_3 + H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow R{-}COOH + 3HCl$$

$$RC{\equiv}N + 2H_2O + H^+/OH^- \longrightarrow R{-}COOH + NH_3$$

$$R{-}C(OCH_3)_3 + 2H_2O + H^+ \longrightarrow RCOOH + 3CH_3OH$$

$$R{-}CO{-}Cl + H_2O \longrightarrow RCOOH + HCl$$

3- الطرق المبنية على أساس توسع سلسلة الكربون : يحصل تداخل أول اوكسيد الكربون تحت ضغط 6-8 كغم \ سـم2 وبدرجة حرارة من 120 -130 م مع الصـودا الكاوية أو الكوكسـيدات المعدنية alkoxideلتكوين ملح حامض الفورميك في المرحلة الأولى ومماثلاته في المرحلة الثانية .

$$HONa + CO \longrightarrow H-COONa$$

$$RONa + CO \longrightarrow R-COONa$$

تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية

1- تكوين الملح : عندما يحصل تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع القاعدة العضوية وغير العضوية يؤدي ذلك إلى تكوين ملح الحامض العضوي .

$$R-COOH + CH_3CH_2N(CH_2CH_3)_2 \downarrow$$

$$CH_3CH_2-NH^+(CH_2CH_3)_2 + RCOO^-$$

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOO^- + Na^+ + H_2O$$

$$RCOOH + CH_2N_2 \longrightarrow RCOOCH_3 + N_2$$

$$RCOOH + CH_2^+N\equiv N \rightarrow RCOO^- + CH_3^+N\equiv N \rightarrow RCOOCH_3 + N\equiv N$$

2-تكوين مشـتقات الحامض : يمكن تفاعل الأحماض الكربوكسـيلية مع كلوريد الثايونيل أو المركبات الكبريتية ثم طرد كلوريد الهيدروجين لتكوين مشتق الحامض .

$$RCOOH + Cl-SO-Cl \longrightarrow RCOO-SO-Cl + HCl$$

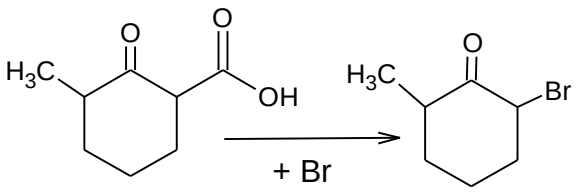
$$\downarrow$$

$$R-CO-Cl + SO_3$$

$$3R-COOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCO-Cl + H_3PO_3$$

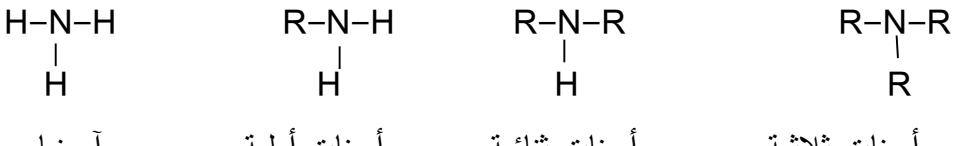
$$R-COOH + PCl_5 \longrightarrow RCO-Cl + HCl$$

4- إزالة مجموعة الكربوكسـيل : مجموعة الكربوكسـيل غير ثابتة بدرجة 200 م ، حيث تفقد مجموعة الكربوكسيل بدرجة 100-200 م .

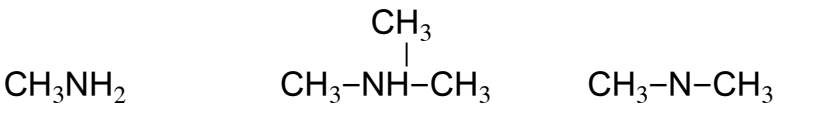


الأمينات Amines

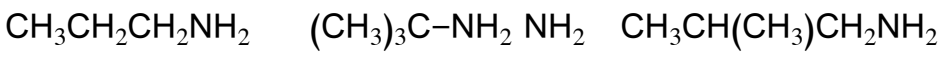
الأمينات Amines: هي مركبات عضـوية تتصـل فيها مجموعة الكيل أو أريل أو أكثر إلى ذرة النتروجين وهي مشـتقات عضـوية للامونيا وتوجد الأمينات بصـورة شـائعة في النباتات والحيوانات وان العديد منها له فعالية فسـيولوجية مثل النيكوتين والمورفين والكافئين ويمكن تصـنيف الأمينات إلى أمينات أولية primary amines وثانوية secondary amines وثلاثية tertiary amines طبقا لعدد مجاميع الالكيل أو الاريل المرتبطة إلى ذرة النتروجين .



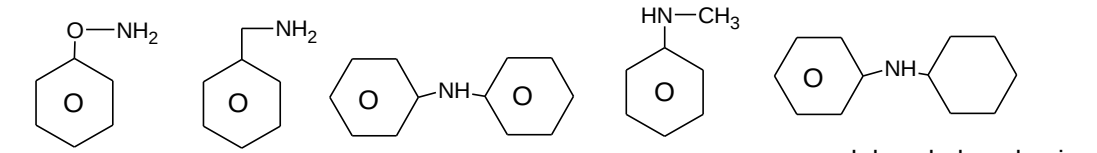
آمونيا أمينات أولية أمينات ثنائية أمينات ثلاثية



Methyl amine dimethyl amine trimethylamine



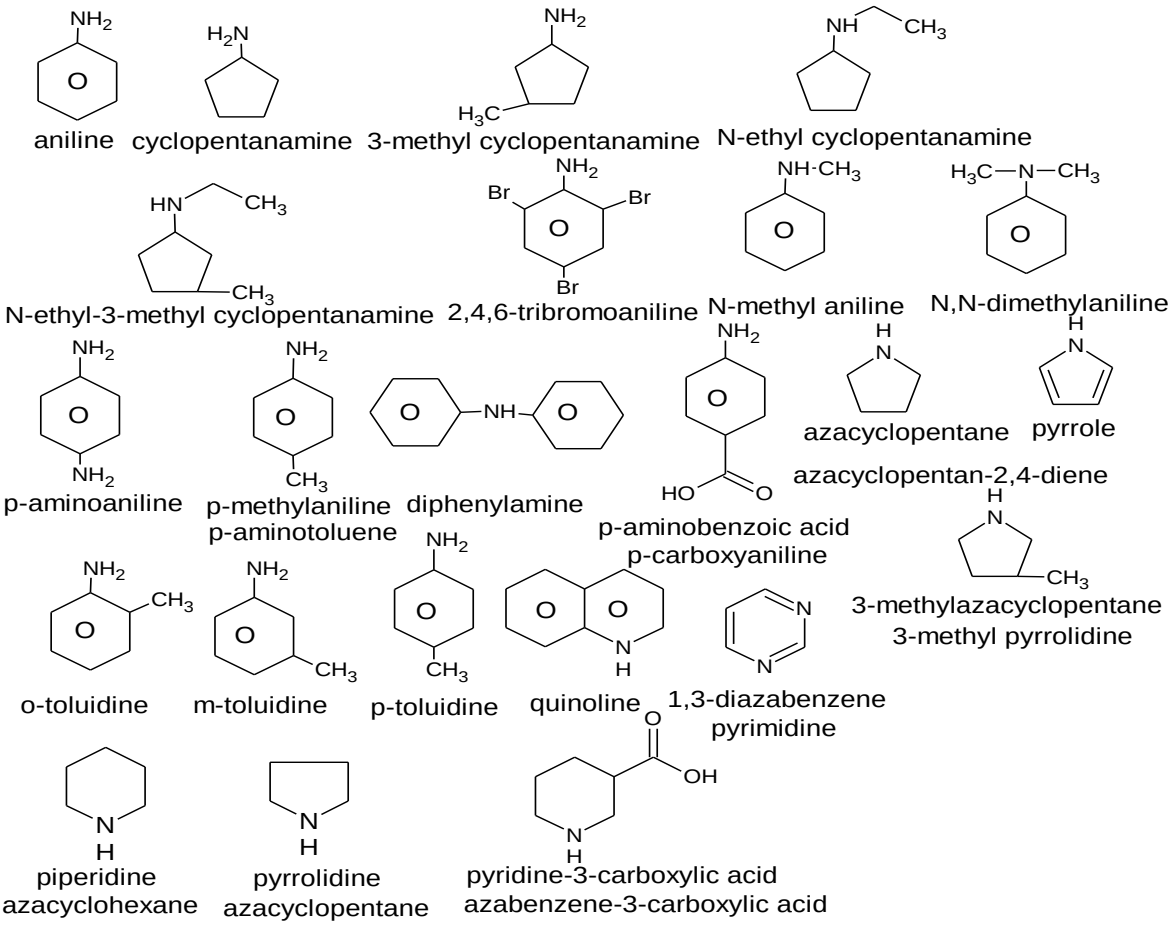
propylamine t–butylamine sec butylamine



phenylamine phenylamine diphenylamine methyl phenylamine cyclohexyl phenylamine

تسمية الأمينات

1–التسمية الاعتيادية : الأمينات الذي تتصل فيها حلقة عطرية تسمى aniline أما الامينو تلوين يسمى تولويدينtoluidine ويستخدم الحرف N للدلالة على أن المجموعة الوظيفية المعوضة التي تليه متصـلة مع النتروجين وبعض الأمينات تكون مركبات حلقية غير متجانسـة مع النتروجين أما في الحلقة الاليفاتية أو العطريـة فأنها تسمى quinoline وفي التسمية النظامية يطلق عليها aza ومعناه azote أي نتروجين وعلى هذا الأسـاس يطلق على البيريدين اسـم azabenzene . الأسـماء الشـائعة القديمة لحلقة النتروجين غير المتجانسـة مثل quinoline . فالمقطع aza ومعناه نتروجين وهي ذرة النتروجين الذي تحل محل ذرة الكربون في الهيكـل الجزيئي فان azabenzene معناه pyridine وذرة النتروجين في الأمينات الحلقية غير المتجانسة تحدد بالرقم واحد فقط.



$CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$ $CH_3(CH_2)_2NH_2$ CH_3NH_2

2−butaamine propylamine methylamine

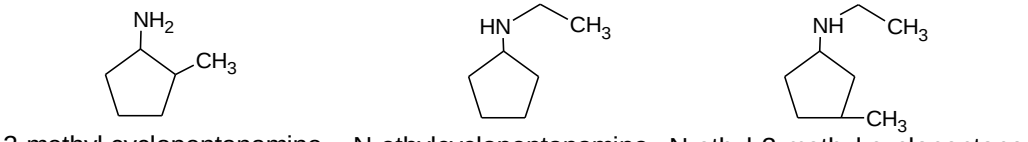
2−التسمية النظامية حسب نظام ايوباك

أ− تسمية الأمينات البسيطة : تسمى الأمينات الاليفاتية بإضافـــــة المقطع amine إلى اسم أطول سلسلة كربون مستمرة وذلك بحذف الحرف e واستبداله بالمقطع amine ومن ابسط الأمينات الاليفاتية هو المثيلين أمين وابسط الأمينات العطرية هو الانيلين .

CH_3NH_2 $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$

Methanamine butanamine 2−butanamine

ب− تســمية الأمينات المعوضــة : يجب تحديد اســم وموقع المجموعة الأمينية المعوضــة على ســلســلة الهيدروكربون ألام ثم ترقيمها بوضـع رقم أمام مجموعة amino وعندما تكون المجاميع معوضـة فانه يوضـع أمامها حرف N ويمكن توضيح ذلك بالأمثلة التالية .



ج- تسمية الأمينات متعددة الوظيفة: من المجاميع الوظيفية المهمة التي تملك الأسبقية هي الأحماض الكربوكسيلية تليها الالديهايدات ثم الكيتونات ثم الكحولات ثم الأمينات.

$CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$

2-amino-3-hydroxypropanoic acid

$CH_3-NH-(CH_2)_3-CO-CH_3$

5-N-methylamine-2-pentanone

تحضير الأمينات

1- الكلة الامونيا \ الكلة هوفمان Hofmann alkylation : تفاعل الامونيا أو الأمينات مع هاليدات الالكيل لتكوين ملح الكيل الأمونيوم حيث يحصل إحلال زوج الإلكترونات غير المشارك على ذرة النتروجين محل أيون الهاليد في هاليدات الالكيل باستثناء أملاح الأمونيوم الرباعية الذي تنتج أمين حر عند معاملتها بالقاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم.

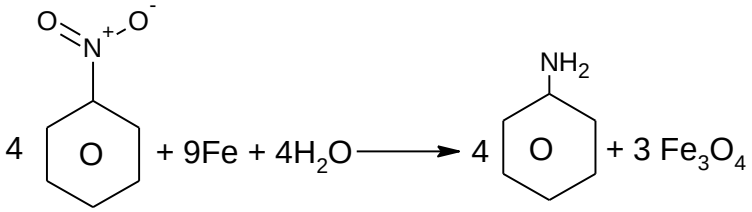
$$NH_3 + RX \longrightarrow RNH_3^+ \xrightarrow{NaOH} RNH_2 + H_2O + NaX$$

2- الاختزال: يمكن اختزال العديد من المركبات العضوية الحاوية على نتروجين غير مشبع مما تعطي أمينات عند الاختزال.

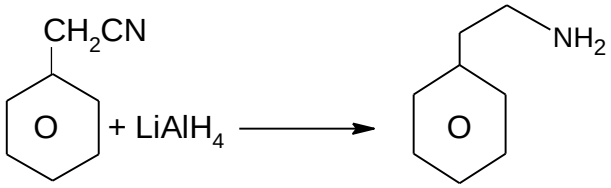
أ-اختزال مركبات النترو مع حامض النتروز : اختزال مجموعة النترو إلى مجموعة أمينيه تتضمن اختزال ذرة النتروجين من حالتها التاكسدية العالية إلى حالة تاكسدية اقل حيث يحصل اختزال مركبات النترو عند غياب الحامض القوي ويمكن فصل نواتج الاختزال فإذا كانت مركبات النترو عطرية يتم اختزالها إلى أمينات عطرية حيث تتم في الخطوة الأولى نترتته مباشرة للمركبات العطرية ثم اختزالها إلى أمينات .

$$R-NO_2 \xrightarrow{Pt\ ,\ H_2\ ,Fe\ /\ HCl} R-NH_2$$

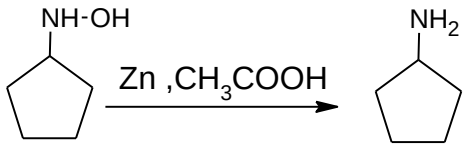
أو يمكن اختزال مركبات النترو مع الحديد بوجود كمية قليلة من حامض الهيدروكلوريك.

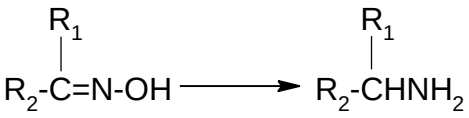


ب- اختزال النتريلات : يمكن اختزال النتريلات بواسطة $LiAlH_4$ إلى أمينات أولية .



ج- اختزال الاوكزيمات Oximes : يمكن اختزال الاوكزيم إلى أمين أولي باستعمال أنواع مختلفة من العوامل المختزلة مثل الهيدروجين أو الزنك وحامض الخليك أو $LiAlH_4$.





$$(CH_3)_2C=N\text{-}OH + LiAlH_4 \longrightarrow (CH_3)_2CHNH_2$$

د- اختزال الامايدات : يمكن اختزال الامايدات إلى أمينات بوجود عامل مختزل هو $LiAlH_4$.

$$CH_3CONH_2 + LiAlH_4 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2$$

3-هدم هوفمان Hoffmann degradation : معاملة الامايد ألحامضي بواسطة NaOBr ,NaOCl حيث يتم استبدال ذرة هيدروجين واحدة من مجموعة الأمين بواسطة هالوجين وعند معاملته بالقلوي يتم نزع هاليد الهالوجين من النتروجين .

$$RCONH_2 + NaOCl \xrightarrow{NaOH} RCONHCl \longrightarrow R{-}CO{-}N{-} + NaCl + H_2O$$

4- إضافة الامونيا إلى الالكاينات: تتم أكسدة الالكاينات بواسطة الأوكسجين بوجود الامونيا وعامل مساعد من أملاح الفوسفولبيدات كبديل للبزموث والقصدير مما يؤدي ذلك إلى تكوين النتريلات حيث أن البروبيلين يؤدي إلى تكوين acylonitrile .

$$CH_3CH{=}CH_2 + NH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN + 3H_2O$$

تفاعلات الأمينات

أولا: تفاعلات الأمينات الاليفاتية

1- تحويل الأمينات إلى امايدات : تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها بطريقة مشابه لتفاعل الامونيا لتكوين امايدات فيها مجموعة واحدة أو مجموعتي الكيل متصلة مع ذرة النتروجين أو تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع هاليدات الحامض لتكوين الامايدات وتتم إضافة نتروجين نيوكلوفيلي في الأمين إلى ذرة الكربون الكربونيلية مما يحصل استبعاد هاليد الهيدروجين كما تكون الأمينات الأولية والثانوية امايدات مع مركبات أخرى من الأحماض كما هو الحال في تفاعل كلوريدات السلفونيك والفوسفوتيل لتكوين سلفونيد وفوسفونواميد على التوالي .

$$R_1{-}NH_2 + R_2{-}COCl \longrightarrow R_2{-}CONH{-}R_1$$

amide

$$R{-}NH_2 + Ar{-}SO_2Cl \longrightarrow Ar{-}SO_2{-}NH{-}R$$

Sulphonamide

$$R_2{-}\underset{\displaystyle R_3}{N}{-}H + R_1{-}COCl \longrightarrow R_1{-}CO{-}\underset{\displaystyle R_3}{N}{-}R_2$$

Amide

$$R_1{-}\underset{\displaystyle R_2}{N}{-}H + Ar{-}SO_2Cl \longrightarrow Ar{-}SO_2{-}\underset{\displaystyle R_2}{N}{-}R_1$$

Sulphonamide

$$R_1{-}\underset{\displaystyle R_2}{N}{-}R_3 + R_4{-}COCl \longrightarrow \text{No reactions}$$

$$R_1{-}\underset{\displaystyle R_2}{N}{-}R_3 + Ar{-}SO_2{-}Cl \longrightarrow \text{No reactions}$$

$$CH_3NH_2 + CH_3COOCOCH_3 \longrightarrow CH_3CONHCH_3 + CH_3COOH$$

Methylamine acetic acid anhydride N−methyl acetamide

2- كاشـــف هنزبيرج Hinsberg reagent : هو ما يطلق علية الســـلفنه وهو تفاعل كلوريدات حامض السـلفونيك مع الأمينات الأولية والثانوية لتكوين سـلفوناميد وهو الأسـاس لاختبار Hinsberg الذي يسـتخدم للتميز بين الأمينات الأولية والثانوية والثلاثية اعتمادا على تفاعلها مع كلوريد الســـلفونيل بنزين فالأمينات الأولية تعطي ســـلفونااميدات ذائبة في القلوي بينما تعطي الأمينات الثانوية ســـلفونااميدات لا تذوب في الماء وتتفاعل الأمينات الثلاثية مع كلوريد السلفونيل مما لا تكون امايدات لأنها لا تملك ذرات هيدروجين لها قابلية الاستبدال .

$$RNH_2 + C_6H_5SO_2Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5SO_2NHR \rightarrow C_6H_5SO_2NRNa$$

$$C_6H_5SO_2NR + H^+ + H_2O \longrightarrow C_6H_5SO_2NHR$$

$$R_2NH + C_6H_5SO_2Cl + NaOH + H_2O \longrightarrow C_6H_5SO_2NR_2$$

$$R_3N + C_6H_5SO_2Cl + NaOH + H_2O \longrightarrow \text{No reaction}$$

3- تفاعل الأمينات مع حامض النتروز Nitrous acid : وهو ما يطلق عليه النترتة وهو تتفاعل الأمينات الاليفاتية مع حامض النتروز بوجود نترات الصـــوديوم لتعطي نواتج تعتمد على نوع الأمين المتفاعل والذي يسـتعمل للتميز بين الأمينات المختلفة وان تفاعل الامينات الأولية مع حامض النتروز يعطي ملح الديازونيوم الالكيلي الـذي يتفكـك ليعطي الكحول والكين مع تحرير نتروجين ويكون حـامض النتروز ثـابـت فقط في

المحاليل منخفضة درجة الحرارة وتتم نترتة الأمينات بإضافة محلول نتريت الصوديوم إلى المحلول السائل البارد للامين في حامض معدني مخفف حيث يولد حامض النتروز أيونات النتريتيوم ^{+}NO .

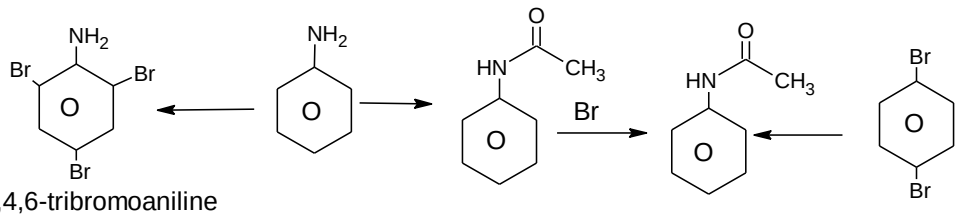
$$HNO_2+HCl \longrightarrow HONO +NaCl$$

$$HNO_2 + H^{+} \longrightarrow H_2NO_2^{+} \longrightarrow H_2O + {}^{+}NO$$

$$RNH_2 +NO^{+} \longrightarrow R{-}NN \longrightarrow N_2$$

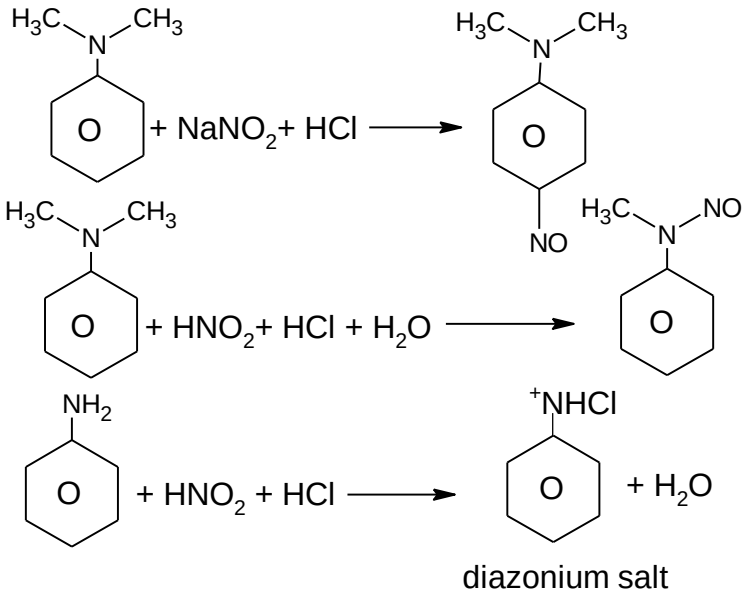
ثانيا : تفاعلات الأمينات العطرية

1- تحويل الأمينات العطرية إلى امايدات : تعتبر مجاميع NH_2 , $-NHR$, $-NR_2$ منشطة قوية لحلقة البنزين تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية ، فهي ذات تأثير توجيهي إلى مواقع اورثو ، بارا كما أن مجموعة الالكيل امايد $-NHCO-R$ مجموعة منشطة للحلقة العطرية وبدرجة حرارة اقل في مجموعة الأمين الحرة بسبب ذرة الأوكسجين في مجموعة الكربونيل الساحبة للإلكترونات والتي تقلل وجود الإلكترونات على ذرة النتروجين المساهمة في حلقة البنزين.



2- كاشف هينزبرج Hinsberg reagent : يمكن استخدام كشف هينزبرج للتميز بين الأمينات العطرية الأولية والثانوية والثلاثية الذي يعتمد تفاعلها على كلوريد سلفونيل البنزين أو تفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الأمينات العطرية .

3- تفاعل الأمينات العطرية مع حامض النتروز : تتفاعل الأمينات العطرية مع حامض النتروز الذي يحضر طازجا من تفاعل نتريت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك ليعطي نواتج تعتمد على نوع الأمينات العطرية الأولية ، الثانوية والثلاثية .



الامايدات Amide

هي مركبات عضوية فيها مجموعة الكربونيل ومجموعة أمين مرتبطتين معا والذي تتكون من تفاعل الامونيا أو الأمينات الأولية أو الثانوية مع الاسترات أو هاليدات الحامض أو الانهيدريدات حيث تحل مجموعة أمين محل مجموعة الهيدروكسيل في الحامض المقابل وهي توجد في اللبيدات والبروتينات كما توجد في النيكوتيناميد واليوريا وحامض اليوريك والكافين. اليوريا هي ثنائي الأمين وحامض الكربونيك وهو من النواتج الهدمية للبروتينات في الإنسان ومعظم اللبائن. أما في الطيور يفرز بشكل حامض اليوريك بدلا من اليوريا كما تحتوي المضادات الحيوية مثل البنسلين على مجموعة أمين. يمكن تقسيم الامايدات إلى ثلاث أنواع طبقا لعدد المجاميع المعوضة على ذرة النتروجين وهي الاولية $RCONH_2$ وثانويــة RCONHR وثلاثية $RCON(R_2,R_3)$

تسمية الامايدات

تسمى الأميدات باستبدال المقطع oic acid أو ic acid من اسم الحامض الكربوكسيلي بالمقطع amide ويشار إلى المجاميع المعوضة على النتروجين بالحرف N قبل اسم المجموعة المعوضة.وتسمى الامايدات الحلقية lactam وتسميتها من اللاكتون lactone أما الايميدات imides تملك مجموعتي أسيل مرتبطة إلى نفس ذرة النتروجين

$CH_3(CH_2)_2CO-NH_2$ CH_3CO-NH_2 $CH_3CH_2CO-NH_2$

Butamide ethanamide propanam

Acetamide propionamide

$H-CO-NH_2$ $H-CO-N(CH_3)_2$

Formamide N,N-dimethyl formamide

$CH_3CH_2CHCLCO-N(CH_3)_2$ $CH_3(CH_2)_3CONH-CH_3$

N, N-dimethyl-2-chlorobutanamide N-methyl pentamide

$CH_3(CH_2)_3CO-NH_2$

Pentanamide

تحضير الامايدات

1- تحضيرها من انهيدريد الحامض: تتفاعل الانهيدريدات مع الأمينات الأولية والثانوية والامونيا.

$RCOOCOR + 2NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + RCONH_4$

$RCOOCOR + 2NHR_2 \longrightarrow RCONHR_2 + RCOO^-$

2- تحضـيرها من هاليد الحامض: يمكن تحضـير الامايدات من اسـتله هاليد الحامض مع الأمينات الأولية والثانوية والامونيا.

$RCOCl + 2CH_3NH_2 \longrightarrow RCONHCH_3 + CH_3NH_3Cl$

$RCOCl + 2(CH_3)_2NH \longrightarrow R-CO-N(CH_3)_2 + (CH_3)_2NH_2Cl$

$RCOCl + 2NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + NH_4Cl$

3- تحضيرها من الحوامض الكربوكسيلية: يمكن تحضيرها من تفاعل الاحماض الكربوكسيلية مع الامونيا وأملاح الأمونيوم وهو من الطرق الصناعية لتحضير الامايدات.

$$RCOOH + NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + H_2O$$

$$RCOOH + NH_4^+ \longrightarrow RCONH_2 + H_2O$$

4- تحضيرها من الاسترات: يمكن استله الاسترات مع الامونيا لإنتاج الامايدات ، هذا التفاعل يسمى التحلل ألامونى aminolysis .

$$RCOOR + NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + CH_3OH$$

5- تحضيرها من الكيتين: عند إضافة الكيتين إلى الامونيا ينتج امايدات.

$$CH_3CH=C=O \xrightarrow{+NH_3} CH_3CONH_2$$

6- تحضيرها من الامونيا: تحضر من تفاعل الامونيا مع أول اوكسيد الكربون بوجود الكوكسيد الصوديوم لتكوين الفورمايد .

$$CO + NH_3 \longrightarrow H-CONH_2$$

تفاعلات الامايدات

1- التفاعل مع هيدريدات الألمنيوم: يحصل اختزال الامايدات بواسطة هيدريد الألمنيوم اللثيوم إلى الأمينات.

$$CH_3CONH_2 + LiAlH_4 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2$$

2 – التفاعل مع الماء: تتفاعل الامايدات مع الماء لتكوين الحامض الام فقط بوجود حامض قوي أو قاعدة قوية.

$$CH_3CONH_2 + H_2O + H^+ \longrightarrow CH_3COOH + NH_4^+$$

$$CH_3CONH_2 + H_2O + OH^- \longrightarrow CH_3COOH + NH_3$$

3- التفاعل مع حامض النتروز : تفاعل pivalamide مع حامض النتروز ليعطي pivalic acid .

$$(CH_3)_2CONH_2 + HNO_2 \longrightarrow (CH_3)_2C-COOH$$

$$H_2N-CO-NH_2 + 2HNO_2 \longrightarrow 2N_2 + HO-COOH + 2H_2O$$

4-الهلجنة: كل أنواع الامايدات الذي تملك هيدروجين على ذرة النتروجين الأحادية تتفاعل مع الهايبوهاليت لتكوين خليط من الهالوجين والقاعدة.

5- التفاعل مع الهاليدات غير المعدنية: يمكن سحب جزيئة ماء من carboxamide لتكوين نتريل عندما يسخن مع خامس كلوريد الفسفور او

$$RCONH_2 + SOCl_2 \xrightarrow{POCl3,SOCl2} RCN + SO_2 + 2HCl$$

6- تفاعل Von Broen : وهو تحويل الامايدات إلى نتريلات أو هاليدات الالكيل عندما يسخن مع خامس كلوريد الفسفور أو خامس فلوريد الفسفور وهو يتضمن استبدال ذرة نتروجين بواسطة مجموعة هالوجينية .

الاسترات esters

الاسـترات esters: هي مركبات عضـوية ناتجة عن تفاعل الأحماض الكربوكسـيلية مع الكحولات الأولية أو الثانوية بوجود كمية قليلة من الأحماض المعدنية مثل الهيدروكلوريك أو الكبريتيك. الصيغة العامـــة لها AR–COO–R , Ar–COO–Ar وهناك بعض الاسـترات لا يمكن تحضـيرها بصـورة مباشـرة بل تستخدم طرق خاصة لتحضيرها

$$R_1–COO–R_2 + H_2O \longrightarrow R_1–COOH + R_2–OH$$

تسمية الاسترات

تسمى الاسترات بذكر اسم مجوعة الالكيل المشتقة من الكحولات أو مجموعة الاريل المشتقة من الفينول ثم ذكر اسم الحامض مطروحـــــا منه المقطع ic acid ثم إضافة المقطع ate في التسمية النظامية أو ذكر مجموعة الالكيل او الاريل ثم تتبع بكلمة استر في التسمية النظامية ويتكون اسم ملح الحامض الكربوكسيلي من اسم الأيـــون الموجب (صوديوم ، بوتاسيوم ، أمونيوم) متبوعا باسم الحامض بعد حذف المقطع oic acid أو ic acid والاســـتعـاضـــــة عنـه بـالمقطع ate إلى نهـايـة اســـم الحـامض .

CH_3COOCH_3
methyl acetate

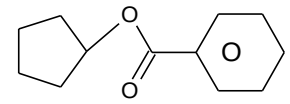
$HOOC-CH_2CH_2COOCH_3$
methyl hydrogen succinate
methyl methanoate

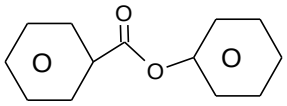
$H-COONH_4$
ammonium formate

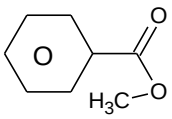
$CH_3CH(CH_3)COOCH_3$
methyl isobutyrate
methyl isobutanoate

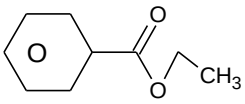
$CH_2Br\ CHBrCOOK$
potasium -2,3-dibromo ethanoate

$CH_3CH_2COOCH_3$
methyl propanoate


cyclopentyl benzoate

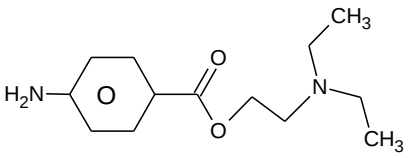

phenyl benzoate
diphenyl ester


phenyl acetate
phenyl ethanoate

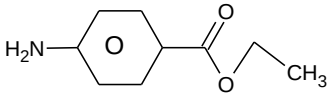

ethyl benzoate
ethyl phenyl ester

استعمالات الاسترات

الاسـترات مواد لها نكهة زكيه وهي المسـؤولة عن طعم ورائحة الكثير من الفواكه والزهور. بعض الاسـترات الشائعة مثل فورمات الاثيل (طعم الكروم أو ما يسمى العنب) وخلات البنتـيل (طعم الموز) وخلات الاوكتيل (طعم البرتقال) . توجد المجاميع الوظيفية الاسترات في العديـد من الجزيئات الكبيرة. معظـــم الاسترات هي مركبات طيارة وزكيه في الفواكه والنباتات الأخرى مثل ايزوبنتيل الخلات (خلات الأســـيل) الذي توجد في العديد من الفواكه وخاصـة الموز الناضـج وهي من الفيرمونات المنبهة لنحل العسـل. توجد خلات الاثيل في العديد من الفواكه منها الأناناس والنبيذ وتسـتعمل خلات الاثيل وخلات الايزوبنتيل واسـترات الخلات الأخرى كمذيبات في الأصباغ والبلاستيك والسمنت.



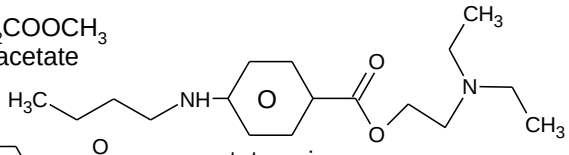
procaine(neocaine / nevocaine



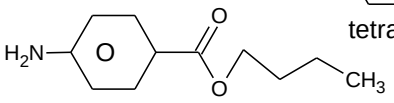
benzocaine / aresthesin

$CH_3CH_2COOCH_2CH=CH_2$
allyl propionate

$CH_3CH_2COOCH_3$
ethyl acetate



tetracaine



butanibin / butesin

$ClCH_2COOCH=CH_2$
vinyl chloroacetate

$CH_3CH_2COOCH_2CH_3$
ethyl propionate

$(CH_3)_2COOCH_3$
methyl-2-methyl propanoate
methyl isobutyrate

$CH_3COOCH(CH_3)_2$
isopropyl acetate

$CH_3CH_2COOCH_3$
methyl propionate

$CH_2=CHCOO(CH_3)_3$
t-butyl acrylate

تحضير الاسترات

1- تحضير مختبري: يمكن تحضير الاسترات البسيطة في المختبر من خلال خلط الحامض الكربوكسيلي مع الكحول بوجود حامض معدني وهو ما يشار له استرة فشر Fischer estrification .

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_3 + H_2O$$

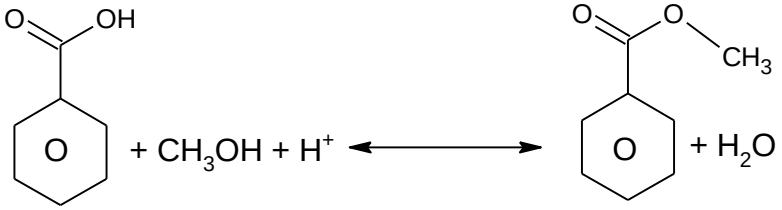
هناك عدة طرق لتحضير الاسترات من تفاعل مشتقات الحامض الكربوكسيلي مع الكحول.

$$R\text{-}COOH + CH_3NH_2 \longrightarrow R\text{-}COOCH_3 + N_2$$

$$R_1\text{-}C{=}C{=}O + R_2\text{-}OH \longrightarrow R_1\text{-}CH_2COO\text{-}R_2$$

$$R_1\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R_2 + R_3\text{-}OH \longrightarrow R_1\text{-}COO\text{-}R_2 + R_3\text{-}COOH$$

$$CH_3COO\text{-}R + CH_3OH \longrightarrow R\text{-}COOCH_2CH_3 + CH_3OH$$



2- تفاعل هاليد الحامض مع الكحول: تفاعل هاليد الأسيل مع الكحول يعطي استر

$$CH_3COCl + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + HCl$$

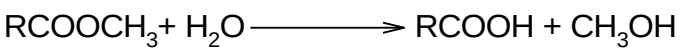
3- تفاعل انهيدريدات الحامض مع الكحولات: يمكن استله الكحولات مع الانهيدريدات لتكوين الاستر.

$$R_1\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R_2 + R_3\text{-}OH \longrightarrow R_1\text{-}COO\text{-}R_3 + R_2\text{-}COOH$$

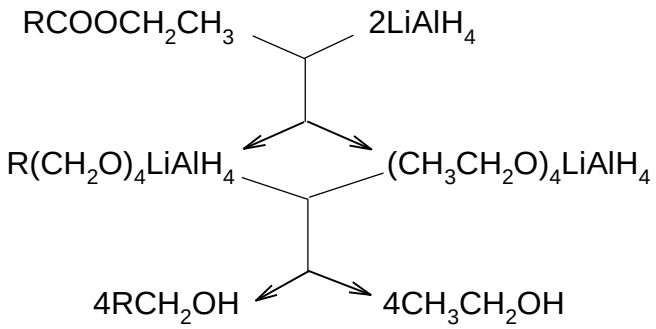
4- تحضير أسترات المالونيك : يمكن تحويل α-chloric acid كلورو حامض ألخليك وايون السيانيد إلى سيانو حامض ألخليك الذي يتحول إلى ثنائي اثيل مالونيت (مالونيك استر) ويمكن استعمال اثيل كلورو حامض الخليق بدلا من حامض الكربوكسيليك لتكوين استر سيانو حامض ألخليك ويمكن تحويل هاليد الالكيل إلى RCH_2COOH .

تفاعلات الاسترات

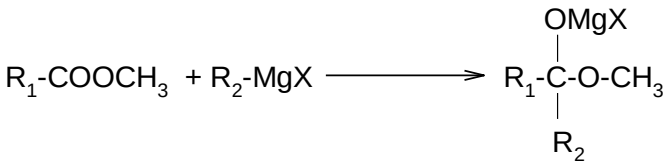
1- تفاعلات الاستر مع الماء: يحصل تحلل مائي لاسترات الأحماض الكربوكسيلية لتكوين حامض كربو كسيلي بوجود حامض أو قاعدة معدنية.



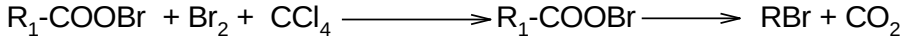
2- الاختزال: يتم اختزال أسترات الحامض الكربوكسيلي بواسطة هيدريد الالمنيوم اللثيوم إلى كحولات.



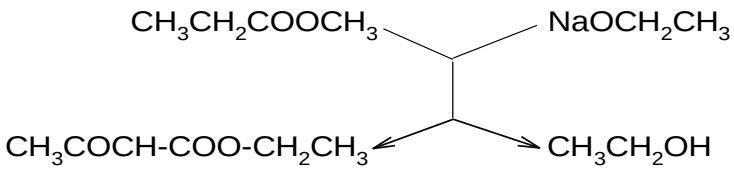
3- تفاعل الاسترات مع كاشف كرينارد : يمكن تفاعل كاشف كرينارد مع الاستر لتكوين اصرة مزدوجة من كربون – كربون بطريقة مشابه للكيتونات.



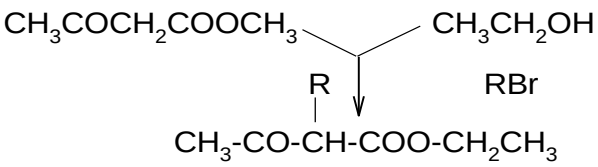
4- نزع مجموعة الكربوكسيل: يمكن نزع مجموعة الكربوكسيل من الاستر بوجود البروم ورابع كلوريد الكربون أو الكلوروفورم.



5- تكثيف Claisen : يمكن تفاعل خلات الاثيل مع ميثوكسيد الصوديوم لتكوين ملح الصوديوم.

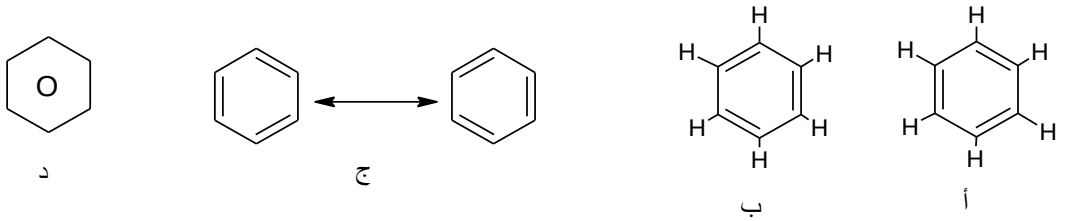


6-الكلة أســـترات بيتا كيتو: يمكن الكلة خلات حامض ألخليك لإنتاج مركبات كيتونية أو أحماض كربوكسيلية.



الهيدروكربونات العطرية

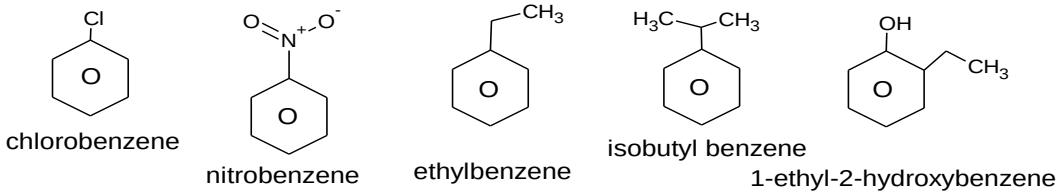
الهيدروكربونات العطرية أو ما تسمى الهيدروكربونات الاروماتية الذي تتضمن البنزين ومشتقاته والمركبات الشبيهة له من الناحية التركيبية البنائية والفعالية الكيماوية وفي السلوك الكيماوي وهي مركبات عضوية ذات صيغة عامة هي C_nH_{2n-6} والمركبات التي تتميز بميلها لتفاعلات التعويض ألايونيه ionic substitution والذي تكون ذات روائح عطرية لذلك أطلق عليها اسم الهيدروكربونات العطرية أو الاروماتية ويعتبر البنزين من ابسط المركبات العطرية والذي يتألف من ست ذرات كربون مرتبط بها ست ذرات هيدروجين وترتبط ذرات الكربون بعضها مع البعض الأخر على شكل حلقة سداسية والذي ترتبط بالتناوب بواسطة اصرة منفردة وأخرى مزدوجة ، حيث أن الأواصر المزدوجة تتذبذب بين تركيبين متكافئين يمثلان الصيغتين (أ) و(ب) وان الأواصر في الصيغتين تتبادلان الأماكن بسرعة كبيرة بحث أن الأواصر المزدوجة تكون متناوبة بحث تجعل الآصرة بين كل ذرتي كربون لا أحادية (منفردة) ولا مزدوجة إلا انه وسط بين الاثنين وتسمى الصيغتان بمفردها بصيغتي التكافؤ أي صيغة كيكول Kekule .



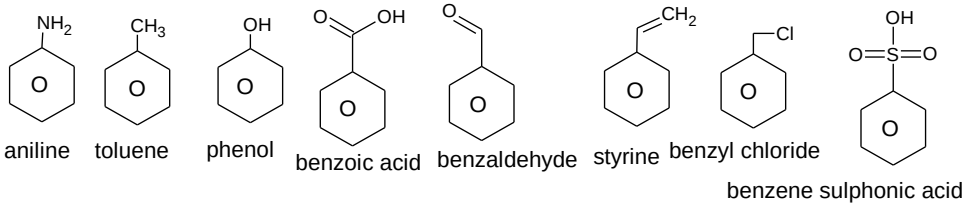
تسمية مشتقات البنزين

هناك كثير من الأسماء الاعتيادية أو التجارية مازالت تستعمل على نطاق واسع حيث تسمى مجموعة الهيدروكربونات العطرية Aryl وحلقة البنزين عندما تفقد ذرة الهيدروجين تسمى مجموعة الفنيل phenyl ويرمز لمجموعة الاريل Ar للدلالة على مجموعة الفنيل وتتم تسمية البنزين ومشتقاته كالآتي :

– إذا احتوت حلقة البنزين على مجموعة معوضة او مستبدله واحدة، ففي هذه الحاله تتم تسمية المجموعة المستبدله ثم تتبع بكلمة بنزين وتسمى نواتج الاستبدال على انها مشتقات للبنزين.

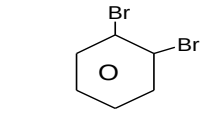


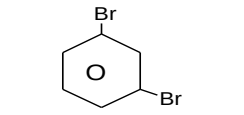
– بعض الاحيان تعتبر حلقة البنزين والمجموعة المعوضة او المستبدلة وحدة كاملة.

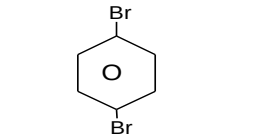


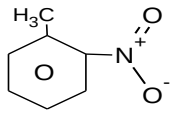
– عندما تحتوي حلقة البنزين على مجموعتين معوضتين فانه توجد هناك ثلاث تراكيب متناظرة يمكن تميزها عن بعضها البعض الاخر بواسطة المقطع ortho,meta , para الذي توضع قبل اسماء المركبات أي انه

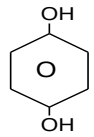
يحصل استبدال ذرتي هيدروجين متجاورتين يضاف المقطع ortho او o امام اسم المركب فاذا كانت المجموعتين متبادلتين يطلق عليه meta او m واذا كانت متقابلتين يطلق عليها para او p .

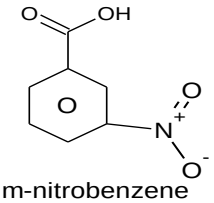

o-dibromobenzene
1,2-dibromobenzene

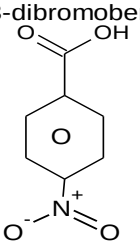

m-dibromobenzine
1,3-dibromobenzine

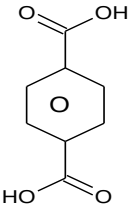

p-dibromobenzene
1,4-dibromobenzene

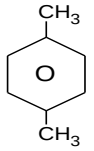

o-nitrotoluene

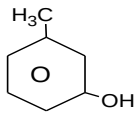

p-dihydroxybenzene

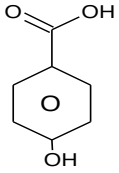

m-nitrobenzene


p-nitrobenzene

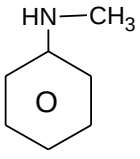

p-carboxybenzoic acid

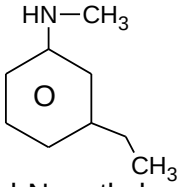

p-xylene

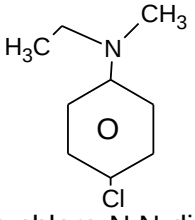

m-cresol


p-hydroxybenzoic acid

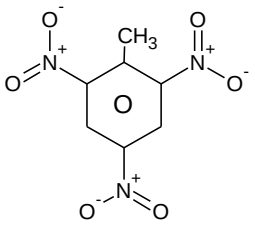
عندما تقع المجموعة المعوضة على نتروجين الانيلين يشار لها بالحرف N .

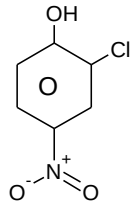

N-methyl aniline

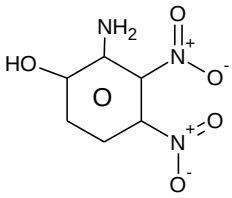

3-ethyl-N-methyl aniline

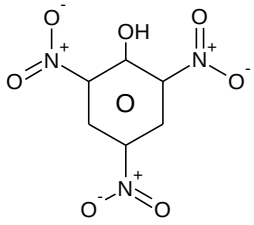

p-chloro-N,N-diethyl aniline

-عندما ترتبط بحلقة البنزين اكثر من مجموعتين معوضتين تستخدم الارقام لتحديد موقع المجاميع المستبدلة.

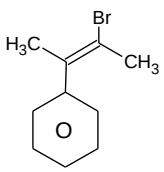

2,4,6-trinitrotoluene(TNT)

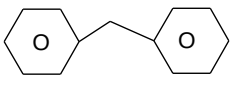

2-chloro-4-nitro-phenol

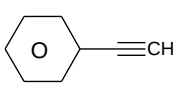

6-hydroxy-2,3-dinitro aniline

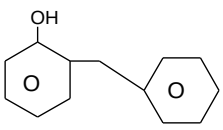

2,4,6-trinitro phenol(picric acid)

- عندما ترتبط حلقة البنزين في سلسلة اليفاتية فان الحلقة تصبح مجموعة معوضة على سلسلة يطلق عليها phenyl .

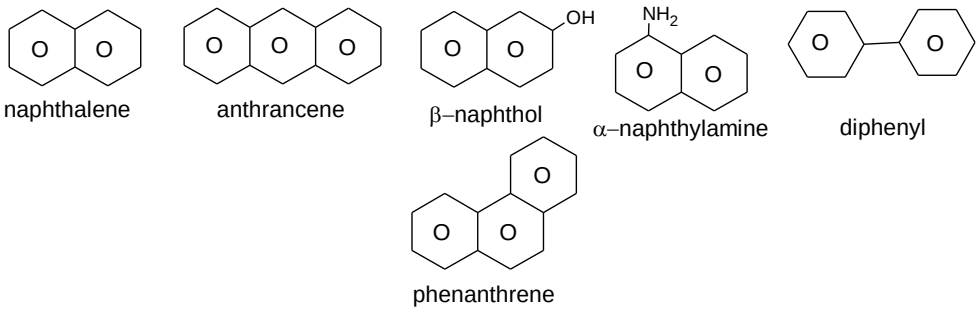

2-bromo-3-phenyl-2-butene


diphenyl methane


phenyl ethyne


o-benzyl phenol

–قد يحدث ارتباط العديد من الحلقات سداسية ذرات الكربون مع بعضها البعض الاخر لتكوينمركبات تملك نفس الصفات التركيبية الا انها تختلف في طبيعة الارتباطات .



تحضير الهيدروكربونات العطرية

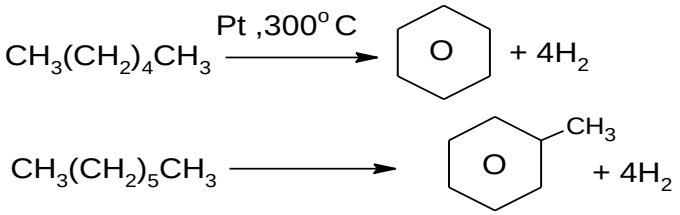
يعتبر تحضير البنزين ومشتقاته من الهيدروكربونات الاليفاتية والعطرية من الطرق الصناعية المهمة لتحضير الهيدروكربونات العطرية هي اضافة المجموعة العطرية إلى البارافينات وسحب الهيدروجين من الهكسانات الحلقية ومن طرق التحضير هي:

1– يمكن الحصول على كميات قليلة من البنزين عند مرور شحنه كهربائية خلال الاستيلين بدرجة حرارة450–500 م فوق فحم حيواني منشط مما يتحول الاستيلين إلى خليط من الهيدروكربونات العطرية الحاوية بنزين.

$$3H{-}C{\equiv}C{-}H \longrightarrow \text{benzene}$$

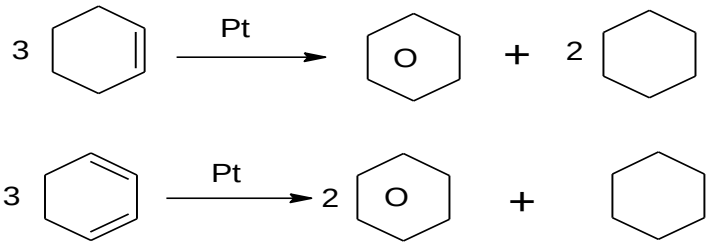
2– عند تفاعل الأسيتون مع حامض الكبريتيك المركز يكون احد مشتقات البنزين المسمى mesitylene (1,3,5–trimethyl benzene)حيث يحصل تكثيف ثلاث جزيئات من الأسيتون

3– عند مرور البارافينات مثل الهكسان الاعتيادي ، الهبتان الاعتيادي والبارافينات الأخرى الذي تملك سلسلة كربون لا تقل عن ست ذرات كربون فوق البلاتين بدرجة حرارة 300 م فانه يتكون البنزين في الحالة الأولى والتلوين في الحالة الثانية ونفس التأثير يحدث لو استخدم اوكسيد الكروميوم واوكسيد الالمنيوم بدرجة حرارة 400 م .



4– عند مرور بخار الهكسان الحلقي فوق البلاتينيوم او البلاديوم بدرجة حرارة 300 م يتحول كميا الى بنزين كما يمكن تحويل الهكسان الحلقي عند سحب الهيدروجين بالتسخين مع الكبريت الى درجة حرارة 400 م او مع السيلينيوم لدرجة حرارة من 500 إلى 600م.

5– يمكن تحويل الهكسين الحلقي او الهكسين ثنائي الاصرة المزدوجة الحلقي cyclohexadiene بوجود البلاتينيوم او البلاديوم الى بنزين او هكسان حلقي بدرجة حرارة الغرفة .

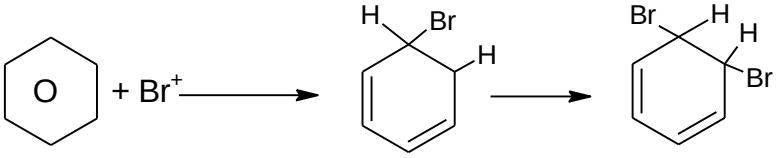


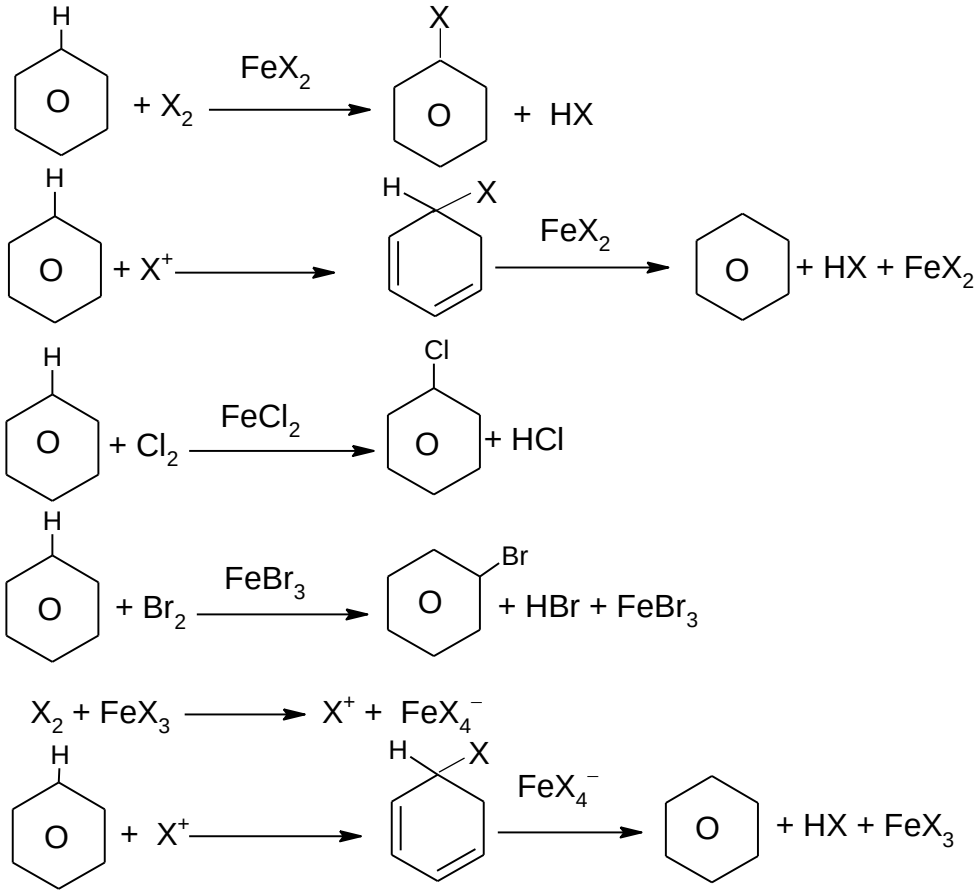
تفاعلات الهيدروكربونات العطرية

أ – تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في البنزين

1- الهلجنة Halogenation: تحصل الهلجنة (اضافة البروم ، الكلور ، الفلور اواليود) عند معاملة البنزين مع الهالوجين وحامض لويس وهي استبدال هيدروجين حلقة البنزين بالهالوجين حيث ان الالكتروفيل المهاجم هو ايون الهالونيوم X^+ .

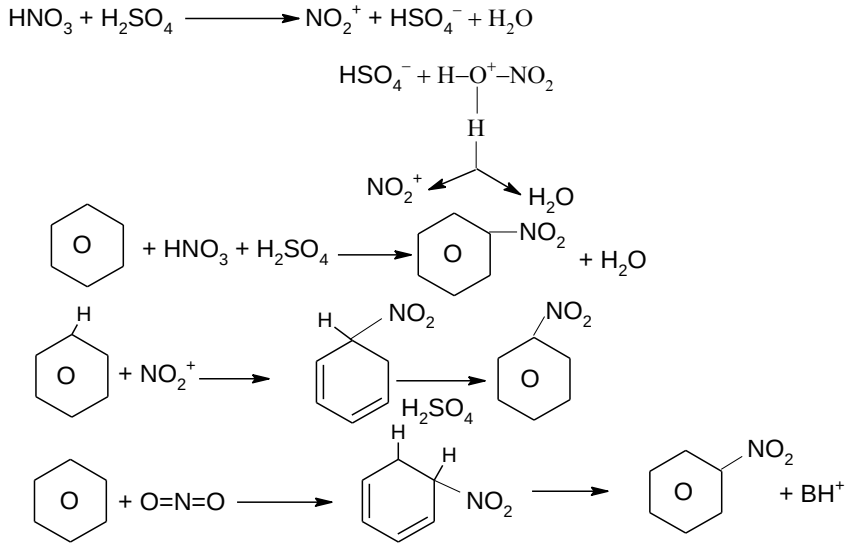
لاحظ بان جزيئة Br_2 تنتج جزيئة واحدة فقط من بروموبنزين بينما ذرة البروم الثانيـــــــة من Br_2 ترتبط مع الهيدروجين المزاح من حلقة البنزين لتكوين جزيئة من HBr ولا



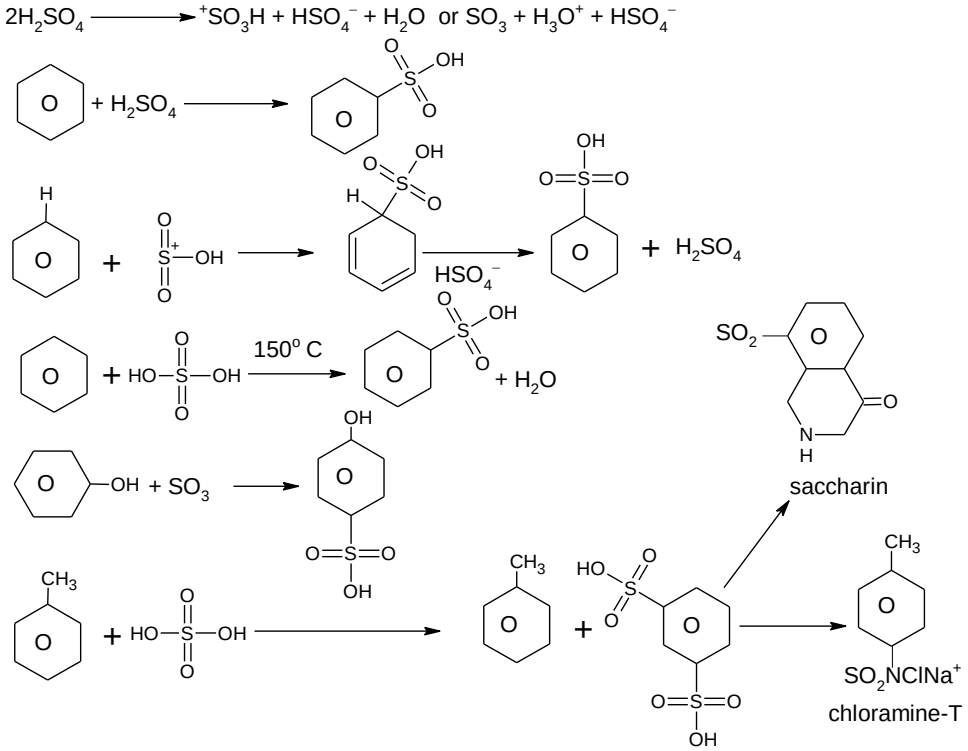


الشكل يوضح تفاعلات الهلجنة .

2- النترته : تحصـــل النترته عند مزج البنزين مع حامض النتريك والكبريتيك المركزين لتكوين مركب نتروبنزين أي يحصل اســـتبدال هيدروجين حلقة البنزين مع مجموعة نتروجين يكون الالكتروفيل المهاجم هو ايون النترونيوم NO_2 حيث يكون المسؤول الرئيسي عن النترته .

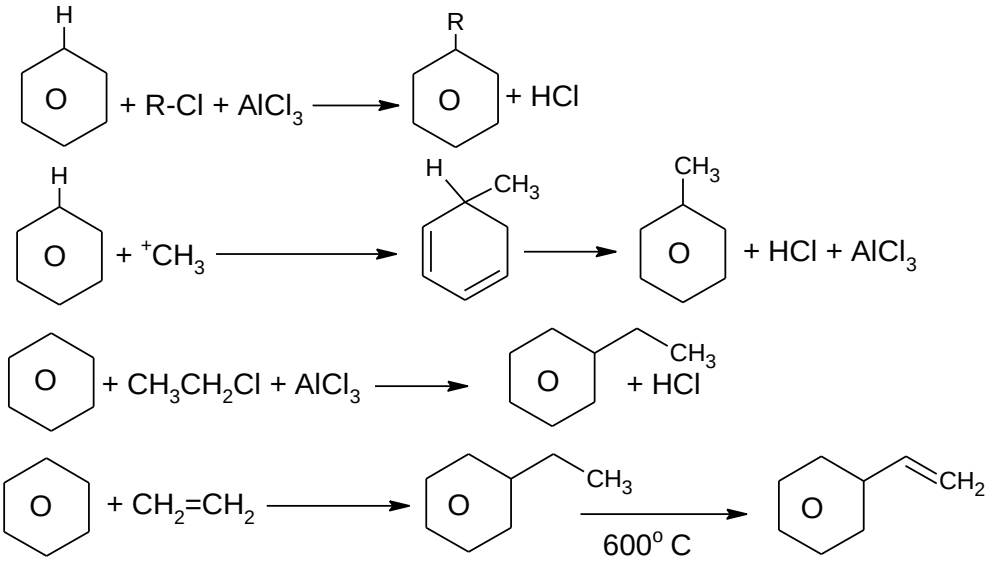


3- السـلفنة Sulfonation : هي اســتبدال ذرة هيدروجين في المركب العطري بواســطة مجموعة SO_3Hالناتجة عن حامض الكبريتيك المدخن عند التسخين .



ب- تفاعل فريدل – كرافس Friedel – Grafts Reaction

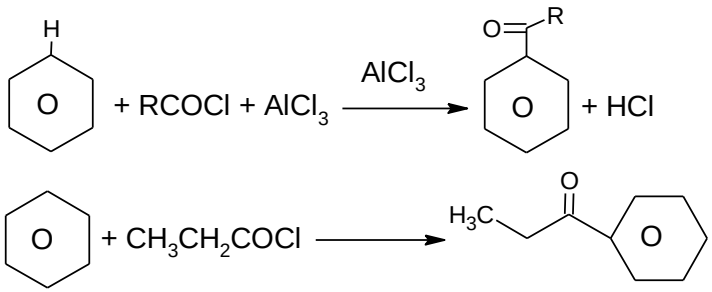
1- الالكلة Alkylation: هي تعويض ذرة هيدروجين في حلقة البنزين بمجموعة الكيل حيث أن الالكتروفيل المهاجم هو ايون الكاربونيوم R^- حيث يتولد من التفاعل هاليد الالكيل مع كلوريد الألمنيوم وهو ما يطلق علية الكلة وممكن أن تحصل الالكلة للبنزين باستعمال هاليد الالكيل أو الالكين وحامض لويس .



الشكل(8) تفاعلات فريدل – كرافس

2- الأسيلة Acylation: تفاعل البنزين مع هاليد الأسيل أو انهيدريد وحامض لويس فان الالكتروفيل هو ايون الاسيليوم $R-{}^{+}C=O$ أو معقدا من هاليد الأسيل أو انهيدريد مع كلوريد الألمنيوم.

$$R\text{-}CO\text{-}CL + AlCl_3 \longrightarrow R\text{-}COCL\text{-}AlCl_3 \longrightarrow R\text{-}C{=}O + AlCl_4^-$$



$$RCOCl + AlCl_3 \longleftrightarrow R\text{-}{}^{+}C{=}O \longleftrightarrow R\text{-}CO^{+} + AlCl_3$$

3- تفاعلات السلسلة الجانبية لالكيلات البنزين : يمكن حدوث تفاعلات الكتروفيلية لحلقة البنزين ، فان الكيلات البنزين التي فيها مجموعة الكيل الابتدائية أو الثنائية المرتبطة مع الحلقة العطرية مما يجعل تأكسد البرمنكنات القاعدية إلى مثيلاتها من الأحماض الكربوكسيلية .