

جامعة تكريت
كلية علوم وتكنولوجيا الاغذية
الشرقاط

الكيمياء العضوية

المرحلة الاولى



الأستاذ المساعد الدكتور عبدالواحد عبدالستار طلوح

المحاضرة الاولى

Compounds and Metals

العناصر والمركبات

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

Metal or Atom

العنصر او الذرة

تتكون الذرة من النواة المحتوية على البروتونات الموجبة الشحنة والبروتونات المتعادلة الشحنة وبذلك تكون النواة حاملة للشحنة الموجبة وهذه تتعادل بالالكترونات المتواجدة في الاغلفة الالكترونية المحيطة بها (المحيطة بالنواة) والتي لها انصاف اقطار محددة وترقم الاغلفة الالكترونية هذه بدءاً من النواة بـ (1,2,3.... الخ) او تعطى الرموز (M,L,K) فعندما يتساوى عدد الالكترونات مع عدد النيوترونات تكون الذرة متعادلة الشحنة (Neutral Atom) اما اذا كان عدد الالكترونات اكبر من عدد البروتونات فان الذرة تسمى بالأيون Ion وتسمى بذلك بالأيون السالب (Negative Ion) ان سبب الشحنة السالبة الظاهرة على الايون يعود الى ان عدد الالكترونات السالبة التي تحتويها الذرة اكبر من عدد البروتونات المتواجدة داخل النواة وبذلك تظهر الشحنة السالبة ، اما اذا كان عدد الالكترونات اقل من عدد البروتونات المتواجدة داخل نواة الذرة فبهذه الحالة تسمى الذرة بالأيون الموجب (Positive Ion) .

تصنف العناصر ضمن الجدول الدوري بتسلسل افقي يدعى بالدورات وعمودي يدعى بالزمرة 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 الكربون الذي عدده الذري 6 .

تتواجد الالكترونات في حيز من الفراغ ضمن الغلاف الالكتروني المحدد للذرة يدعى بالاوربتال (Orbital) 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 ثمانية الكترونات

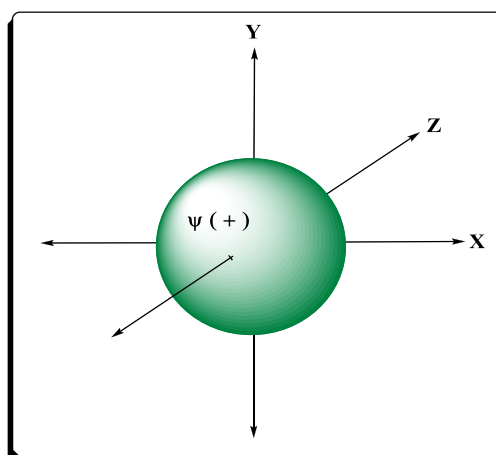
الاوربتالات الذرية للعناصر الاساسية في المركبات العضوية

Atomic Orbitals for Principal Elements in Organic Compounds

يحتل كل الكترون في الذرة حيز حول النواة يعرف بالاوربتال ولا يمكن للاوربتال ان يستوعب اكثر من الكترونين كحد اقصى وهناك انواع مختلفة من الاوربتالات مثل (s , p , d , f) ويهمننا في دراسة الكيمياء العضوية لهذه المرحلة دراسة اوربتالات (s , p) فقط .

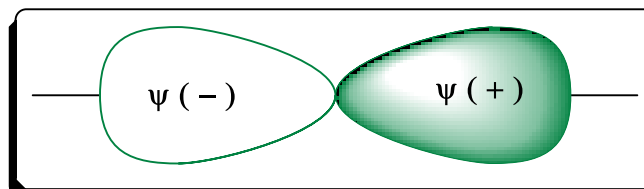
اوربتال S (S) Orbital :

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

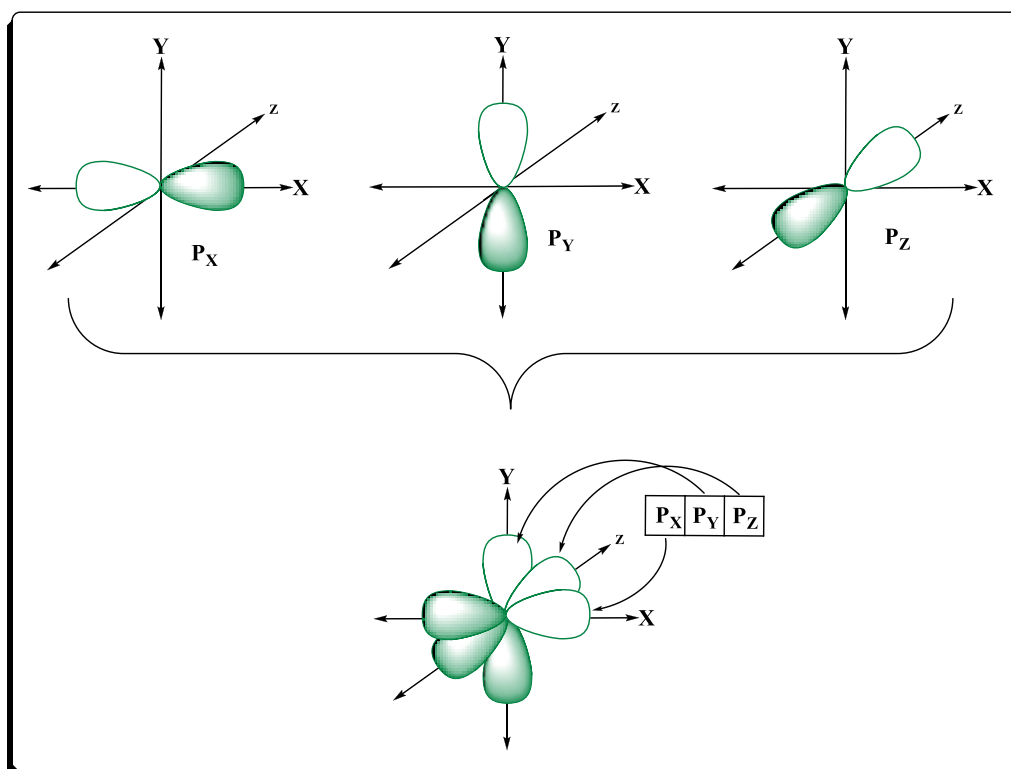


اوربتال P (P) Orbital :

يتكون كل اوربتال من اوربتالات P من فصين متماسة على طول محوريهما وتقسم كل اوربتالات P الى ثلاثة اقسام وكالتالي P_x , P_y , P_z حيث يقع الاوربتال P_x على المحور الاحداثي X والاوربتال P_y على المحور الاحداثي Y والاوربتال P_z على المحور الاحداثي Z و التالي يوضح الشكل العام للاوربتال P ذو الفصين



اما الشكل التالي فيوضح مواقع اوربتالات P المتفرقة والمجمعة على المحاور الاحداثية .



Carbon position in periodic Table

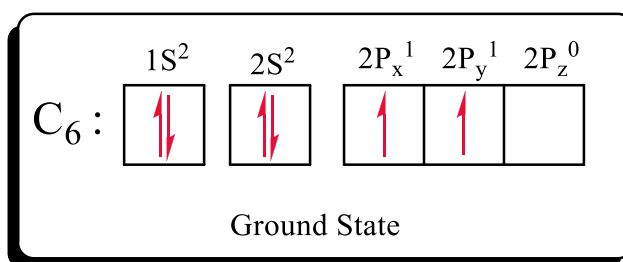
موقع الكربون من الجدول الدوري

قبل البدء بمناقشة الكربون ومركباته لنتمعن بالجدول الدوري المختصر التالي لتكون المناقشة واضحة

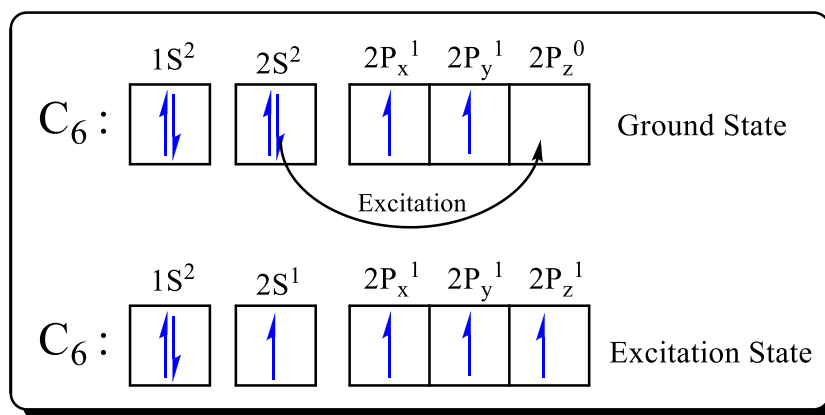
العناصر النبيلة	اكتساب الالكترونات	مساهمة بالالكترونات	فقدان الالكترونات
--------------------	--------------------	------------------------	-------------------

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	العناصر الانتقالية			Se	Br	Kr

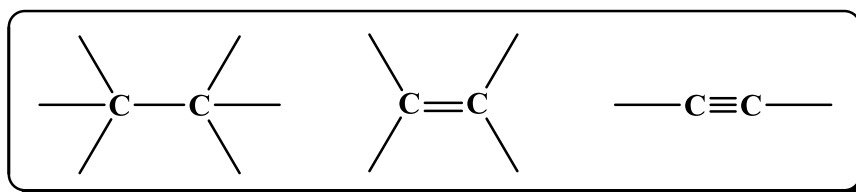
عناصر الزمرة الاولى والثانية والثالثة تميل لفقدان الالكترونات متحولة بذلك الى ايونات موجبة احادية وثنائية وثلاثية على التوالي اما عناصر الزمرة الخامسة والسادسة والسابعة فتميل لاكتساب الالكترونات مكونة بذلك ايونات سالبة الشحنة ثلاثية وثنائية واحادية على التوالي اما عناصر الزمرة الرابعة والتي تعتبر نقطة الانقلاب بالجدول الدوري فلا يميل الكربون فيها لفقدان او اكتساب الالكترونات الاربعة في غلافه التكافؤي (اثنان في الاوربتال $2s^2$ واثنان في الاوربتال $2p^2$) للوصول الى الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة بسبب عدم توفر الطاقة العالية اللازمة التي تتطلبها عملية الفقدان او الاكتساب والترتيب الالكتروني التالي يوضح توزيع الالكترونات في الحالة الهامدة (Ground State) لذرة الكربون



عند النظر الى الترتيب الالكتروني لذرة الكربون اعلاه نتوقع ان الكربون ثنائي الارتباط بسبب وجود الكترونين منفردة في الاوربتال P لكن الحقيقة ان الكربون بإمكانه تكوين اربعة اواصر من خلال حدوث عملية اثاره لاحد الكتروني الاوربتال $2s$ في الحالة الهامدة (Ground State) الى الاوربتال $2p_z$ وبهذه الحالة سيكون الترتيب الالكتروني لذرة الكربون في الحالة المثارة (Excited State) $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ حيث هناك اربعة الكترونات منفردة يستخدمها الكربون في تكوين اربعة اواصر يساهم الكربون في كل اصرة منها بالكترون واحد وتسمى هذه الاصرة بالآصرة التساهمية والترتيب الالكتروني التالي يوضح ذلك .



والامثلة التالية توضح لنا امكانية ذرة الكربون من تكوين اربعة اواصر رغم اختلاف تهجينها

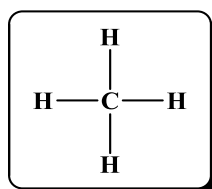


المحاضرة الثانية

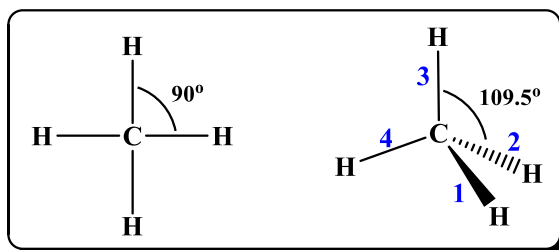
الشكل ثلاثي البعد للكربون (رباعي السطوح)

Three Dimension of Carbon (Tetrahedral)

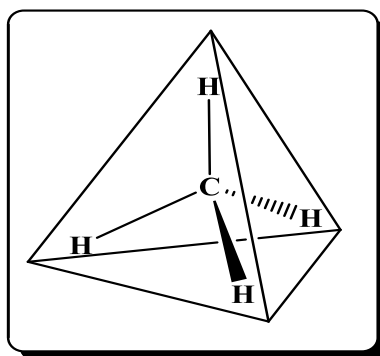
ان الشكل ثلاثي البعد لذرة الكربون عندما ترتبط بأربعة اواصر من نوع sp^3 ليس مستوي (للسهولة تكتب بشكل مستوي) كما هو مرسوم لجزيئة الميثان ادناه



في الحقيقة توجد ذرة الكربون بشكل تكون فيه الاواصر او الاوربتالات المكونة للأواصر ابعد ما يكون عن بعضها وذلك لتقليل التنافر بين هذه الاوربتالات فالزاوية بين كل أصرتين في الشكل المستوي لذرة الكربون (90°) وهذه القيمة بعيدة عن القيمة الحقيقية للزاوية البالغة (109.5°) للشكل ثلاثي البعد ، حيث كلما زادت قيمة الزاوية بين الاواصر كلما قلت طاقة الجزيئة (زادة استقراريتها) .



حيث يشير شكل الاصرة رقم 1 الى ان اتجاه هذه الاصرة شبه عمودي على مستوى الورقة والاصرة رقم 2 تشير على ان اتجاهها شبه عمودي على ظهر الورقة اما الاواصر 3 , 4 فتقع على مستوى الورقة وعند امرار مستوى وهمي بين ذرات الهيدروجين الاربعة ينتج شكل هندسي يدعى رباعي السطوح Tetrahedral وكما موضح بالشكل ادناه .



Chemical Bonds

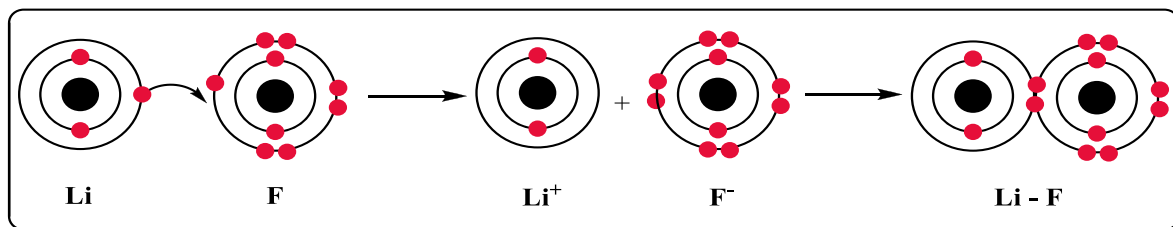
الاواصر الكيميائية

وضعت اولى الافكار عن طبيعة التآصر الكيميائي من قبل العالم لويس Lewis وكوسال Kossal سنة 1916 حيث اقترحا نوعين رئيسيين للأواصر الكيميائية

Ionic Bond

الاصرة الايونية

هي قوة تجاذب بين ذرتين مختلفتين في الشحنة ويحدث هذا التجاذب نتيجة اختلاف السالبية الكهربائية للذرتين المتحدتين حيث تفقد الذرة ذات السالبية الكهربائية القليلة الكترونا واحدا من غلافها التكافؤي متحولة بذلك الى ايون موجب وتكتسب الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية الكترونا واحدا متحولة الى ايون سالب ومن خلال التجاذب الحاصل بين الايونين المختلفين في الشحنة تتكون الاصرة الايونية كما في مثال فلوريد الليثيوم التالي .

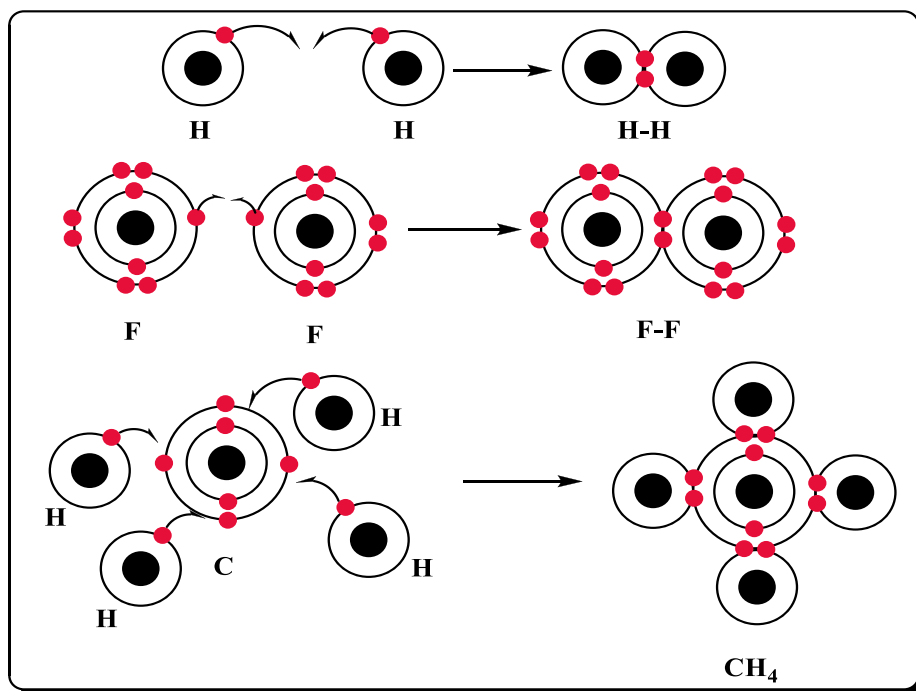


السالبية الكهربائية Electronegativity : هي قابلية ذرة في جزيئة على جذب الكترونات الاصرة نحوها وتزداد في الدورة الواحدة بزيادة العدد الذري وتقل في الزمرة بزيادة العدد الذري .

Covalent Bond

الاصرة التساهمية

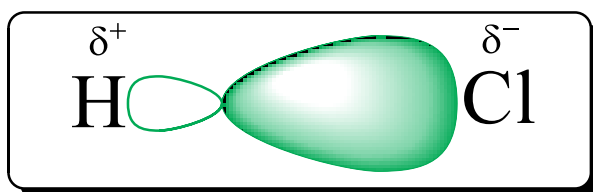
يتم تكوين الاصرة التساهمية من اتحاد ذرتين متشابهتين بالسالبية الكهربائية حيث لا يحصل فقدان او اكتساب عند تكوينها كما لوحظ عند تكوين الاصرة الايونية ولكن تساهم كل ذرة بالكترون مفرد لتصل الذرتين الى الترتيب الالكتروني لاقرب غاز نبيل حيث تلاحظ هذه الاصرة في اغلب المركبات العضوية غير المستقطبة كما هو الحال عند تكوين جزيئة الفلور ، والهيدروجين ، والميثان .



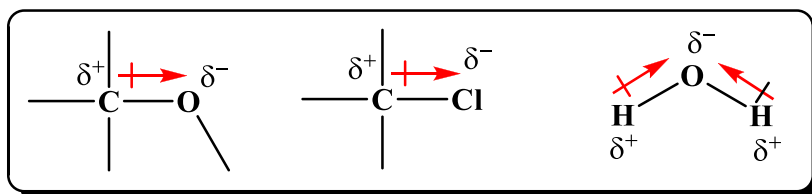
Polar Covalent Bond

الاصرة التساهمية المستقطبة

تتكون الاصرة التساهمية المستقطبة عند اتحاد ذرتين مختلفتين قليلا في ساليبيتها الكهربائية مثل الكلور والكربون او الكلور والهيدروجين ، وتتصف هذه الاصرة بامتلاكها بعض الصفة الايونية الجزئية بسبب الفرق في السالبية الكهربائية حيث ان الكتروني الاصرة لا تتمركز بين الذرتين المرتبطة بها وانما سيكون هناك انحراف عن المركز باتجاه الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية وبذلك ستظهر شحنة سالبة جزئية على الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية وشحنة موجبة جزئية على الذرة ذات السالبية الكهربائية القليلة (يرمز للشحنة الجزئية الظاهرة على الذرة بالرمز اللاتيني دلتا δ) ولتحليل ذلك نفرض ان لدينا مغناطيسين الاول قوي والثاني ضعيف ووضعنا برادة الحديد بينهما فان المغناطيس القوي سيجذب كمية اكبر من البرادة مقارنةً بالمغناطيس الضعيف وهذا تقريبا مطابق لما يحدث بالكتروني الاصرة التساهمية المستقطبة والشكل التالي يوضح جزيئة كلوريد الهيدروجين واصرتها التساهمية المستقطبة



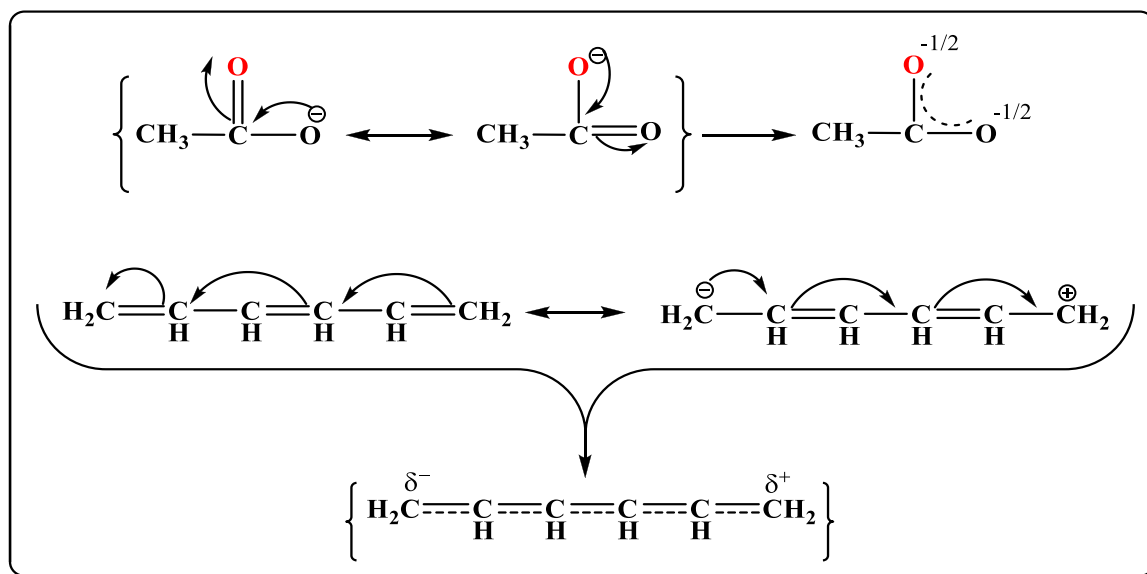
توضح حركة او انحراف الكترونات الاصرة بسهم حيث يشير راس السهم الى الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية والحاملة للإشارة السالبة الجزئية ، وقد تحتوي الجزيئة على اكثر من اصرة قطبية وتكون محصلة العزوم في مثل هذه الجزيئات انتاج جزيئة ثنائية القطب ، تقاس قطبية الجزيئة بوحدة الديباي Debye .



Resonance

الرنين

الرنين هو حركة الالكترونات في الجزيئات غير المشبعة حيث ان صفة الاصرة في الجزيئات التي تحتوي على رنين تكون اقل مما هو معروف عنها وتكون الجزيئة التي تحتوي على رنين اكثر استقراراً من غير الحاوية على رنين ، ينتج الرنين عن وجود عدم تشبع في الجزيئة مثل الاواصر المزدوجة المتعاقبة او ارتباط مجاميع ساحبة او دافعة للالكترونات مباشرةً بالحلقات الاروماتية او دخول الاشارة السالبة لايون الذرة مع اوربتالات الاواصر غير المشبعة المجاورة ، كما ان الايونات العضوية الحاوية على رنين تكون اثبت من التراكيب الجزيئية غير المحتوية على رنين ويستخدم السهم ذو الراسين بين الاشكال الرنينية للدلالة على حركة الالكترونات في الجزيئة وعدم تمرکزها وكما موضح في ادناه .



المحاضرة الثالثة

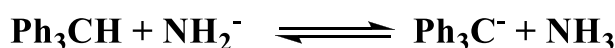
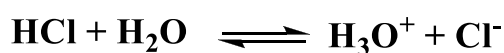
Acid and Bases

الحوامض والقواعد

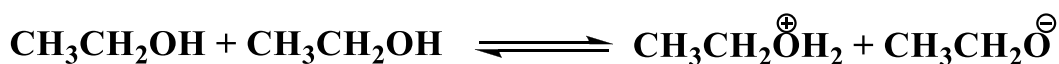
وضعت عدة تعاريف للحامض والقاعدة منها ما يلي

تعريف ارينوس (1884) حيث عرّف الحامض بأنه المادة التي تتأين في المحاليل المائية لتنتج ايونات الهيدروجين اما القاعدة فعرفها بأنها المادة التي تتأين في المحاليل المائية لتنتج ايونات الهيدروكسيل .

تعريف برونشتد - لوري (1923) عرّفا الحامض بأنه المادة او المركب الذي يهب بروتون والقاعدة بأنها المادة او المركب الذي يستقبل البروتون



كما يمكن للماء ان يسلك سلوك حامض وقاعدة بنفس الوقت وتسمى هذه الحالة بالحالة الامفوتيرية للماء ويمكنه ان يتأين ذاتيا وتسمى هذه الحالة (Autoprotolysis) ، كما يمكن لعدد من المركبات العضوية ان تعاني تأيئاً ذاتيا مثل الكحولات .



Intermolecular Force

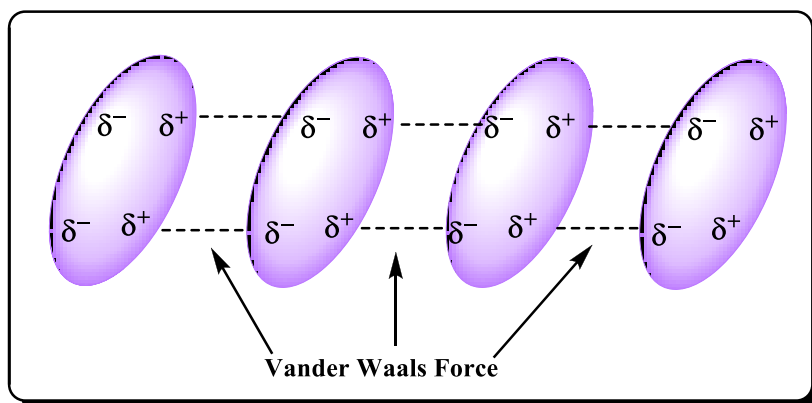
القوى ما بين الجزيئات

توجد اكثر من قوة تربط الجزيئات بعضها ببعض ومنها

Vander Waals Force

قوى فاندرفالز

تنشأ قوى التجاذب الضعيفة هذه ما بين الجزيئات غير المستقطبة مثل الميثان من خلال حدوث استقطاب جزئي في الجزيئة نتيجة حدوث خلل في توزيع الكثافة الالكترونية في الجزيئة وهذا الخلل يحدث الجزيئات المجاورة على ان تأخذ نفس الاتجاه مما يؤدي الى تجاذب هذه الجزيئات كما تسمى هذه القوى بعض الاحيان بقوى لندن London force والشكل التالي يوضح تجاذب بعض الجزيئات بقوى فاندرفالز.



تعتمد قوى فاندرفالز على المساحة السطحية للجزيئة والوزن الجزيئي لها فكلما كانت المساحة السطحية كبيرة زادت هذه القوى وتزداد أيضا بزيادة العدد الذري والامثلة التالية توضح ذلك .

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
n-Pentane	Isopentane	neopentane
B.p.=36.1 C°	B.p.=27.9 C°	B.p.=9.5 C°

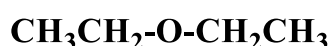
ان سبب ارتفاع درجة غليان المركب n-Pentane يعود الى كبر المساحة السطحية للجزيئة وان كبر المساحة هذه يؤدي الى زيادة قوى فاندرفالز بين الجزيئات وبالتالي تتطلب هذه القوى الى طاقة عالية مقارنةً ببقية المركبات اعلاه ليتحول الى الحالة الغازية وان سبب كبر المساحة السطحية يعود الى خطية الجزيئة (جزيئة غير متفرعة) اما عند وجود تفرع في احدى ذرات كاربون الجزيئة فان درجة غليان المركب تقل وهذا ما توضحه درجة غليان المركب Isopentane والمركب Neopentane .

Hydrogen Bonds

الاوراير الهيدروجينية

تعرف بانها قوة جذب بين ذرة الهيدروجين المرتبطة مع ذرات صغيرة ذات سالبية كهربائية عالية (N , O , F) من جهة وبين زوج الالكترونات غير المشترك على مثل هذه الذرات من جهة اخرى وتعد الاصرة الهيدروجينية اضعف من الاصرة التساهمية كما ان طولها يساوي تقريبا ضعف الاصرة التساهمية .

تتأثر قوة الاصرة الهيدروجينية بالسالبية الكهربائية للذرة المرتبطة بذرة الهيدروجين مباشرة فكلما زادت السالبية كلما كانت الاصرة المتكونة اقوى وبالتالي تنعكس هذه القوى على درجة الغليان على سبيل المثال للمركبات العضوية وهذا ما توضحه درجات الغليان للمركبات التالية .



B.p.=34.5 C°



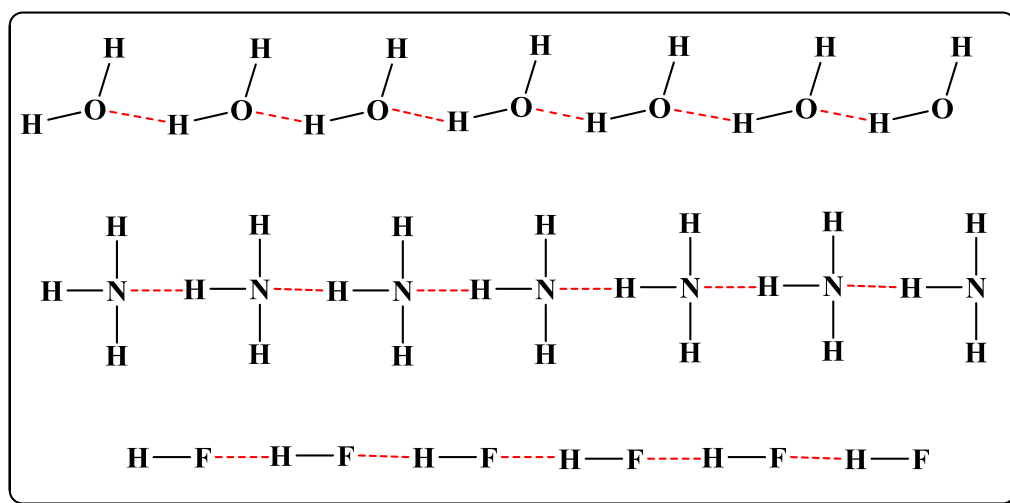
B.p.=77.8 C°



B.p.=117.3 C°

ان الصفة المشتركة بين جميع المركبات اعلاه هو احتوائها على اربعة ذرات كاربون مع الاختلاف بالطائفة العضوية فدرجة غليان المركب Diethyl ether الواطئة تشير الى عدم وجود الاصرة الهيدروجينية بين جزيئاته بسبب عدم توفر الهيدروجين المرتبط بذرات ذات سالبية عالية (N , O , F) لذلك لا تتطلب عملية الغليان الا الى حرارة واطئة C° 34.5 ، اما مركب 1-butyl amine فدرجة غليانه C° 77.8 اعلا من مركب الايثر واقل من الكحول 1-Butanol الذي درجة غليانه C° 117.3 وهذا يعود الى السالبية الواطئة لذرة النتروجين اما سبب ارتفاع درجة غليان الكحول فيعود الى السالبية العالية لذرة الاوكسجين التي تعمل على تكوين اوراير هيدروجينية قوية بين جزيئات الكحول وبالتالي تتطلب عملية تكسير هذه الاورير الى طاقة عالية

لذلك يلاحظ ارتفاع درجة غليان الكحولات ، والتراكيب التالية توضح الاواصر الهيدروجينية المتكونة بين بعض الجزيئات .



المحاضرة الرابعة

Type of Bonding

التآصر وأنواعه

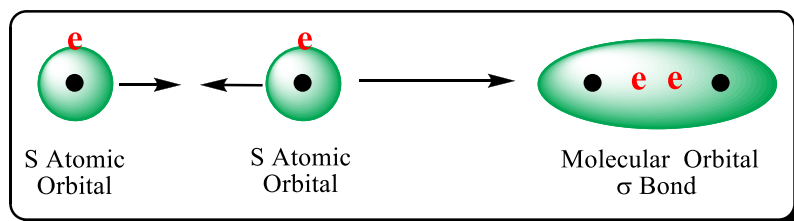
وضعت عدة نظريات لتفسير كيفية تكوين الاواصر التي تربط الذرات في الجزيئة الواحدة ومنها نظرية الاوربتال الجزيئي Molecular Orbital theory والتي تقتض تداخل الاوربتالات الذرية للذرات لتكوين الاوربتالات الجزيئية وتعتمد هذه النظرية في تفسير هذه التداخلات على الحسابات الرياضية وهي ليس مجال دراستنا حالياً لكن الذي يهمنا هو كيفية تكوين اصرة سگما (σ Sigma) واصرة پاي (π pi) فقط .

Sigma Bond (σ)

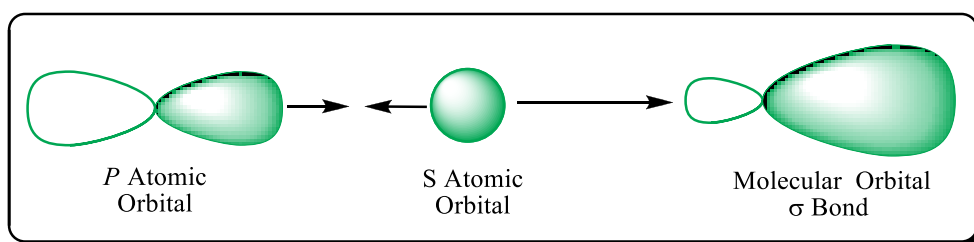
اولا : اصرة سگما

تحتوي اغلب المركبات العضوية على اصرة سگما (جميع الاواصر التساهمية المفردة تعتبر اصرة سگما) كما ان احدى الاصرتين المزدوجة هي ايضا اصرة سگما ويمكن تكوين هذه الاصرة بما يلي :

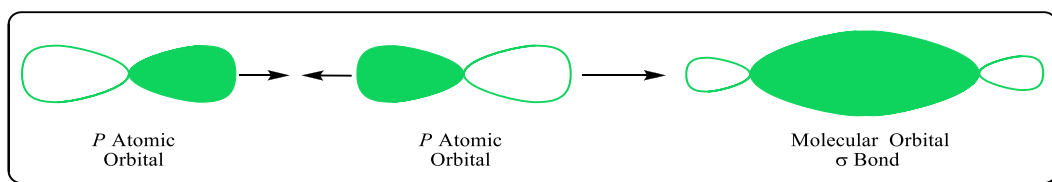
تداخل اوربتالين من نوع S : تتداخل اوربتالات S الذرية فيما بينها لتكوين اوربتال سگما الجزيئي مثال ذلك تداخل اوربتالات S لذرات الهيدروجين لتكوين جزيئة الهيدروجين حيث يكون المزدوج الالكتروني المكون لاصرة سگما واقع بمركز المسافة بين نواتي الذرتين المشتركة في تكوين اصرة سگما .



تداخل اوربتال S مع اوربتال P : يمكن ان يتداخل كل من اوربتال S مع اوربتال P على طول محور اوربتال P لتنتج اصرة σ مثل تداخل اوربتال S لذرة الهيدروجين مع اوربتال P لذرة الكربون لتكوين الاصرة (C-H) .



تداخل اوربتالين من نوع P راسياً : تتداخل اوربتالين من نوع P راسياً (اوربتالات P_x) على طول محور الاوربتال لتكوين اصرة σ مثل تداخل اوربتالي P لذرتي الكربون لتكوين اصرة σ (C-C) .

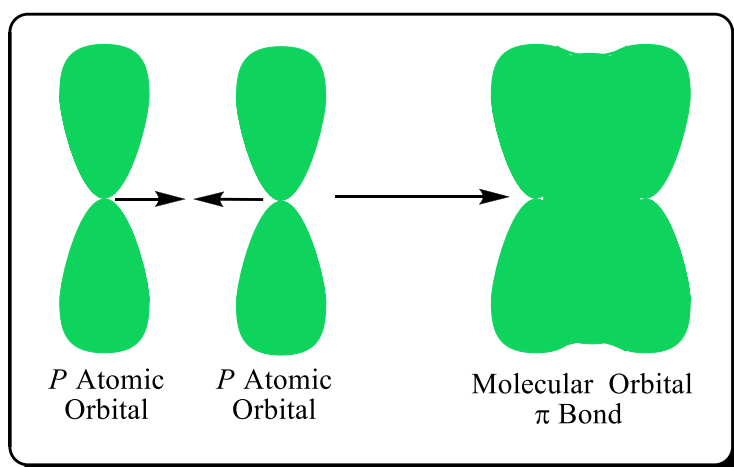


Pi Bond

ثانيا : اصرة پاي (π)

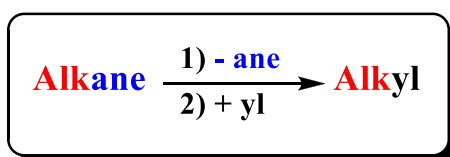
تنتج اصرة پاي من التداخل الجانبي لاوربتالات P (P_z , P_y) فقط ، اي ان اصرة پاي تشترط ان تكون الاوربتالات متوازية او قريبة جدا من وضع التوازي وتختلف الاواصر باحتوائها على اصرة پاي فالأصرة

المزدوجة تحتوي على اصرة باي واصرة سگما اما الاصرة الثلاثية فتحتوي على اصرتين من نوع باي واصرة من نوع سگما .



مجاميع الالكيل والرمز R :

يستعمل الرمز R للدلالة على وجود جذر الالكيل والذي يوصف بانه مركب الكان مطروحاً منه ذرة هيدروجين بغض النظر عن اشارته ، ويمكن تسميته من خلال حذف المقطع (ane) من نهاية اسم الالكان الذي يحمل نفس عدد ذرات الكربون واطافة المقطع (yl) اليه لينتج الاسم Alkyl وكما يلي :



والجدول التالي يوضح بعض اسماء الالكانات وجذور الالكيل المقابلة المشتقة منها .

عدد ذرات	Alkane	الكان	Alkyl	الالكيل
----------	--------	-------	-------	---------

الكاربون	الصيغة التركيبية	الاسم	الصيغة التركيبية	الاسم
1C	CH ₄	Methane	CH ₃ -	Methyl
2C	CH ₃ -CH ₃	Ethane	CH ₃ -CH ₂ -	Ethyl
3C	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Propyl
4C	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Butane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Butyl
5C	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ -	Pentyl
6C	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ -	Hexyl
7C	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	Heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ -	Heptyl
8C	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ -	Octyl
9C	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₂ -	Nonyl
10C	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ -	Decyl
11C	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₂ -	Undecyl
12C	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ -	Dodecyl
13C	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₂ -	Tridecyl
14C	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂ -	Tetradecyl
15C	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₂ -	Pentadecyl
16C	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ -	Hexadecyl
17C	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₂ -	Heptadecyl
18C	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	Octadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₂ -	Octadecyl
19C	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	Nonadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₂ -	Nonadecyl
20C	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	Eicosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₂ -	Eicosyl

ملاحظة : ان اي مقطع في تسمية المركب العضوي ينتهي بالأحرف (yl) يعتبر مجموعة معوضه على المركب الاصلي .

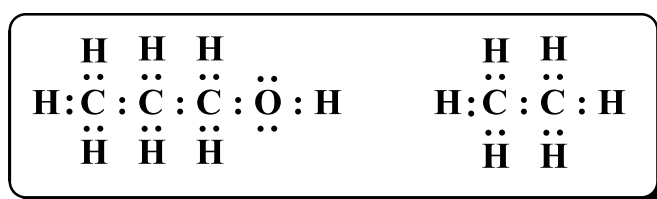
طرق كتابة المركبات العضوية

توجد اكثر من طريقة للتعبير عن المركبات العضوية منها مايلي

Dot Structure

صيغة التراكيب النقطية

تتضمن هذه الطريقة وضع جميع الالكترونات التكافؤ حول كل الذرات كما يتم التعبير بهذه الطريقة عن الاصرة بوضع الكترونين تربط الذرتين ، ان استخدام هذه الطريقة نادر لانها طريقة مزعجة وبطيئة ويتطلب استخدامها وقت طويل .



Condensed Formula

الصيغة المكثفة

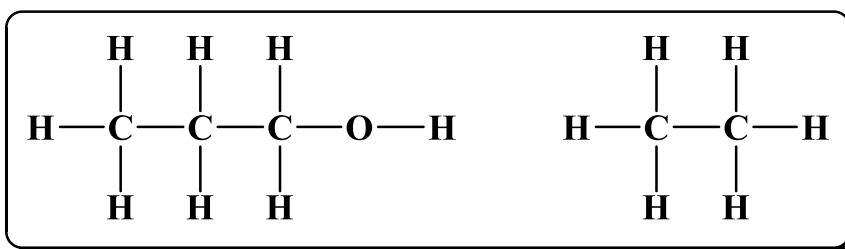
تعتبر هذه الطريقة اكثر الطرق المستخدمة للتعبير عن صيغ المركبات العضوية وتتميز ببساطتها وسرعة كتابة التراكيب العضوية حيث يتم كتابة ذرة الكربون ثم ذرات الهيدروجين متبوعاً بعددها بدون اواصر او نقاط تشير الى الاواصر او الالكترونات التكافؤ .



Kekule Formula

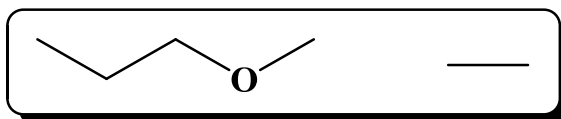
تراكيب كيكوليه (صيغ كيكوليه)

تتضمن هذه الطريقة كتابة الذرات المكونة للمركب وكتابة الاواصر التي تربط هذه الذرات على شكل خطوط .



الصيغة الخطية linear Formula

تعتبر هذه الطريقة ابسط واسرع الطرق المستخدمة في كتابة الصيغ التركيبية حيث توضح الهيكل الكربوني للجزيئة فقط وتحذف ذرات الهيدروجين والاواصر التي تربطها بذرات الكربون لكنها تعتبر موجودة اما الذرات الاخرى غير الكربون والهيدروجين مثل (N , O , Cl , S , P) فإنها تكتب ، في بعض ميكانيكية التفاعلات نحتاج الى وضع بعض ذرات الهيدروجين او المزدوجات الالكترونية الحرة للذرات لتوضيح كيفية سير التفاعلات ففي هذه الحالة لا مانع من وضعها بعد التأكد من موقعها بدقة .



المحاضرة الخامسة

مقاطع التعبير عن المضاعفات

تتكرر بعض المجاميع المعوضة والذرات على الجزيئة الاصلية للمركب وهذا يتطلب ذكر عدد التكرار الذي تتواجد به هذه المجاميع والذرات بكلمة تشير الى عددها اضافة الى ارقام ذرات الكربون المرتبطة بها مباشرة فلو تم تعويض ذرة الكلور على جزيئة ما ثلاث مرات فبهذه الحالة يجب تسمية المركب دون تكرار تسمية ذرة الكلور مسبقة بكلمة تشير الى عددها ، في هذه الحالة نحدد ارقام ذرات الكربون المرتبطة بذرات الكلور ثم تسبق كلمة الكلور بكلمة (Tri) والتي تعني ثلاثي ، والجدول التالي يوضح السوابق التي تشير الى اعداد التكرار للمجاميع المعوضة .

عدد التكرار	السوابق	عدد التكرار	السوابق
سداسي	Hexa	احادي	Mono
سباعي	Hepta	ثنائي	Di
ثماني	Octa	ثلاثي	Tri
تساعي	Nona	رباعي	Tetra
عشاري	Deca	خماسي	Penta

بعض العناصر الشائعة في المركبات العضوية وعدد اواصرها

في بعض الاحيان يحصل التباس لدى الطالب عن عدد الاواصر التي بإمكان الذرات تكوينها والجدول التالي يوضح بعض الذرات الشائعة الاستخدام في مجال الكيمياء العضوية واعداد تكافؤها .

Atom	Valence	Atom	Valence
-H	Mono		Di
-K	Mono		Tri

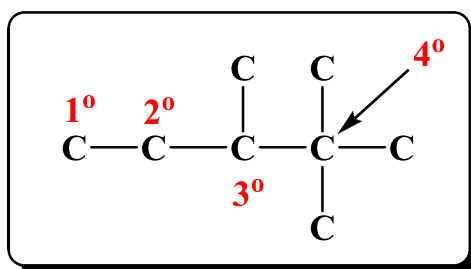
-Na	Mono	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	Trtra
$\begin{array}{c} \diagup \\ S \\ \diagdown \end{array}$	Di	$\begin{array}{c} \diagup \\ P \\ \diagdown \end{array}$	Penta

بعض المجاميع المعوضة والمستخدمه بتسمية المركبات العضوية واسماؤها

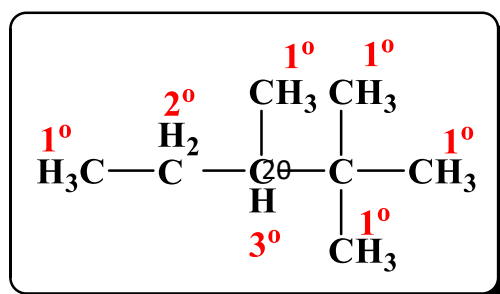
Group	Name	Group	Name
CH ₃ CO-	Acetyl	-F	Fluoro
-NH ₂	Amino	-OH	Hydroxyl
-Br	Bromo	-I	Iodo
-Cl	Chloro	CH ₃ O-	Methoxy
-CN	Cyano	-NO ₂	Nitro
CH ₃ CH ₂ O-	Ethoxy	-ph	Phenyl

تصنيف ذرات الكربون والهيدروجين في المركبات العضوية

يعتمد تصنيف ذرات الكربون في المركبات العضوية على عدد ذرات الكربون المرتبطة بذرة الكربون المراد معرفة تصنيفها فعند ارتباطها بذرة كربون واحدة فإنها ذرة كربون اولية Primary ويرمز لها بالرمز (1°) اما الثانوية Secondary (2°) فإنها ترتبط بذرتي كربون و الثالثة Tertiary (3°) ترتبط بثلاثة ذرات كربون اما الرابعة Quaternary (4°) فترتبط بأربعة ذرات كربون



كما تصنف ذرات الهيدروجين بالاعتماد على ذرات الكربون فذرة الهيدروجين تأخذ تصنيف ذرة الكربون التي ترتبط بها مباشرة (عدا الرابعة فلا توجد ذرة هيدروجين رابعة لماذا؟؟)



المحاضرة السادسة

الفصل الثاني

الالكانات (البرافينات) Alkanes

مركبات هيدروكربونية مشبعة تتكون من الكربون والهيدروجين وسمية بالبرافينات لخمولها امام الحوامض القوية مثل HCl , HNO_3 والقواعد القوية مثل $NaOH$, KOH ، تتواجد هذه المركبات في الطبيعة وبشكل خاص في النفط الخام تهجين ذرات الكربون فيها من نوع SP^3 وتحتوي جميع مركباتها على اواصر مفردة تساهمية وصيغتها العامة $R-H$ (جذر الكيل مرتبط بذرة هيدروجين) وتتبع القانون العام C_nH_{2n+2} .

Physical Properties

الخواص الفيزيائية

الالكانات المحتوية على 1-4 ذرة كربون غازات في الظروف الاعتيادية والمتكونة من 5-17 سائل اما المتكونة من اكثر من 18 ذرة كربون فتتواجد على شكل مواد صلبة اي ان الزيادة في نسبة الكربون يرافقها تغير مناسب في درجة الغليان والانصهار والكثافة واللزوجة .

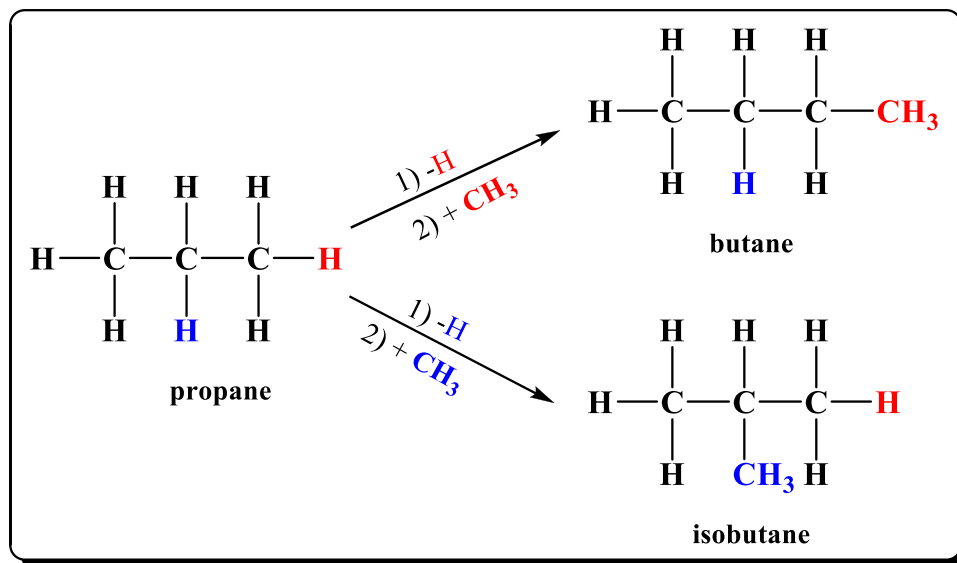
تعتبر الالكانات جزيئات غير قطبية لعدم احتوائها على اواصر تساهمية مستقطبة بسبب احتوائها على ذرات الكربون والهيدروجين فقط ، ترتبط جزيئات الالكانات فيما بينها بقوى فاندر فالز الضعيفة $vander Waals$ Force .

Alkanes Isomers

تراكيب الاشباه الجزيئية (الايزومرات) في الالكانات

يؤدي استبدال ذرة هيدروجين في الميثان بمجموعة مثيل الى تكوّن الايثان كما ان استبدال ذرة هيدروجين بالالكانات التي تحتوي على ثلاث ذرات كربون او اكثر بمجموعة مثيل يؤدي الى تكوين اكثر من تركيب مميز فعند استبدال الهيدروجين الطرفي للبروبان يعطي البيوتان اما استبدال الهيدروجين الوسطي فيعطي الايزوبيوتان للذان يختلفان بالخواص الكيميائية والفيزيائية رغم ان لهما نفس الوزن الجزيئي وصيغتهما الجزيئية C_4H_{10}

لذلك يمكن تعريف الازومرات بانها مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية والوزن الجزيئي وتختلف عن بعضها بالصيغة البنائية والخواص الفيزيائية والكيميائية .

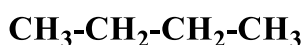


Alkanes nomenclature

تسمية الالكانات

توجد اكثر من طريقة لتسمية الالكانات منها

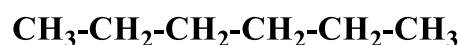
اولا : استعمال السوابق (Iso , Neo , n) قبل اسم المركب حيث تشير هذه السوابق الى الهيئة البنائية لذرات الكربون المكونة للمركب العضوي فالحرف n من كلمة Normal يشير الى ان الهيئة البنائية للمركب خطية غير متفرعة تنتج من اتصال ذرات الكربون ببعضها مكونة سلسلة مستقيمة ، حيث يذكر المقطع ثم اسم المركب الذي يدل على عدد ذرات الكربون في المركب .



n-Butane



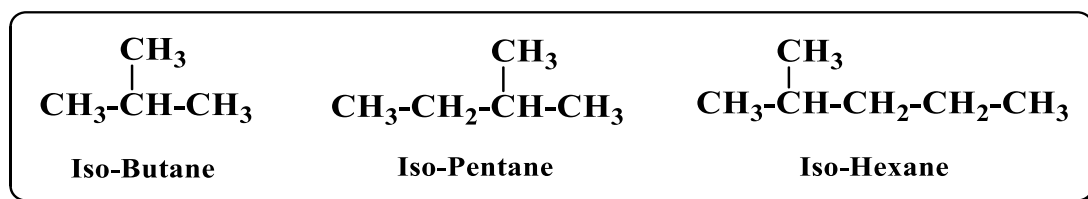
n-Pentane



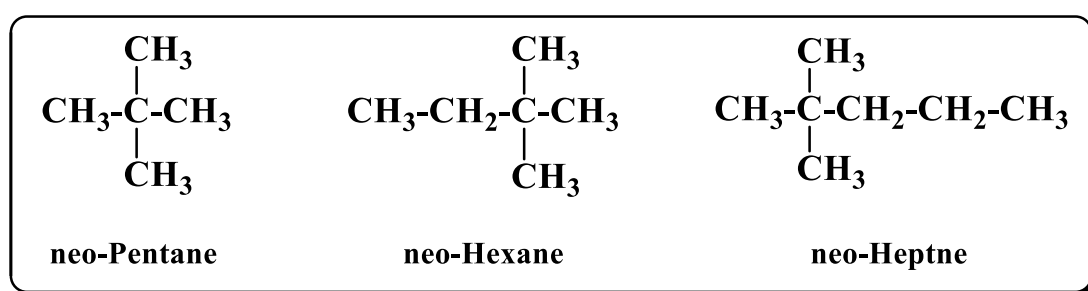
n-Hexane

اما المقطع Iso فيستخدم للتعبير عندما يكون المركب متفرع ويشترط ان يكون التفرع عند ذرة الكربون الثانية (ذرة كربون ثانوية) فقط من احد طرفي السلسلة للمركب اما اذا كان التفرع عند ذرة الكربون الثالثة او الرابعة

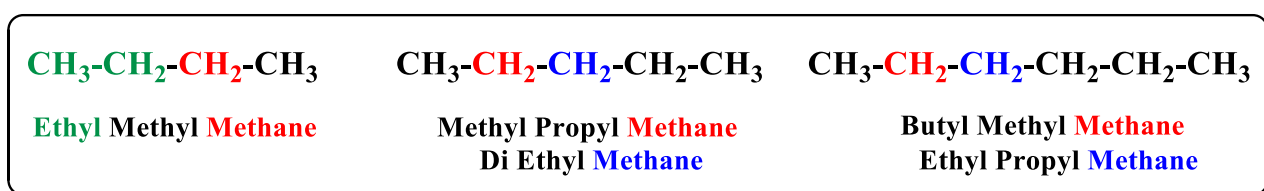
فلا يمكن استخدام هذا المقطع وبهذه الحالة يجب اللجوء الى تسمية ثانية ، حيث يذكر المقطع ثم اسم المركب الذي يدل على عدد ذرات الكربون في المركب .



كما ان المقطع Neo يشير الى وجود ذرة كربون رابعة (4°) ويشترط بذرة الكربون الرابعة هذه ان يكون تسلسلها الثانية في السلسلة الهيدروكربونية ويطبق هذا المقطع في المركبات الحاوية على خمس ذرات كربون فما فوق ، حيث يذكر المقطع ثم اسم المركب الذي يدل على عدد ذرات الكربون في المركب .

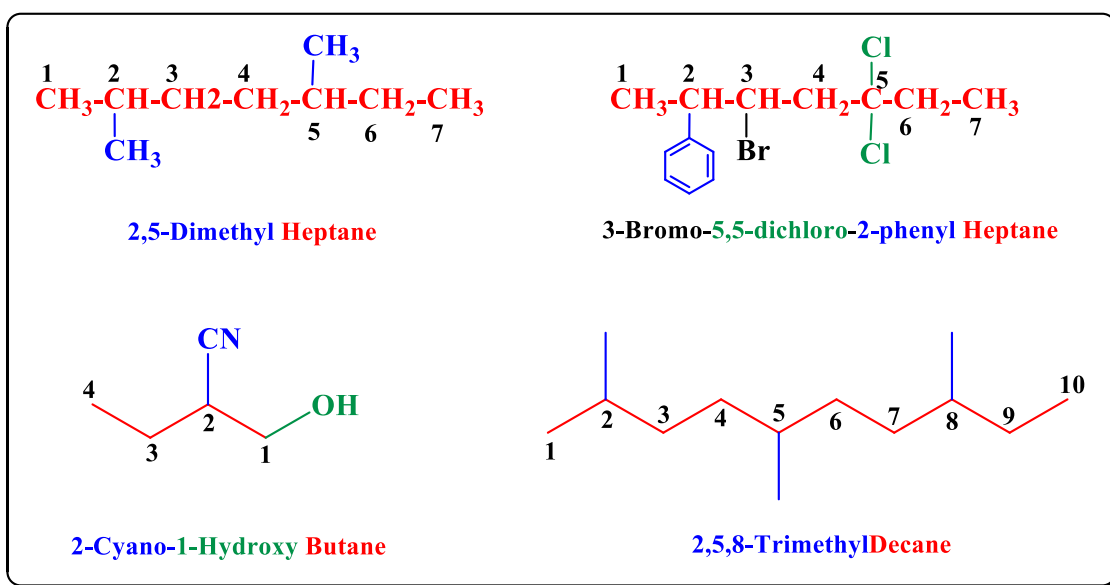


ثانياً : اعتبار المركب كمشتق للميثان بعد حذف ذرتي هيدروجين منه وتعويضه بجذري الكيل حيث يسمى المركب بذكر اسماء جذور الالكيل حسب تسلسلها الابجدي متبوعاً بكلمة ميثان ، تزداد الصعوبة باستخدام هذه الطريقة في التسمية بزيادة الوزن الجزيئي للمركب وفي بعض الاحيان تفشل في تسمية المركب وبهذه الحالة يتحتم اللجوء الى طريقة ثانية للتسمية .



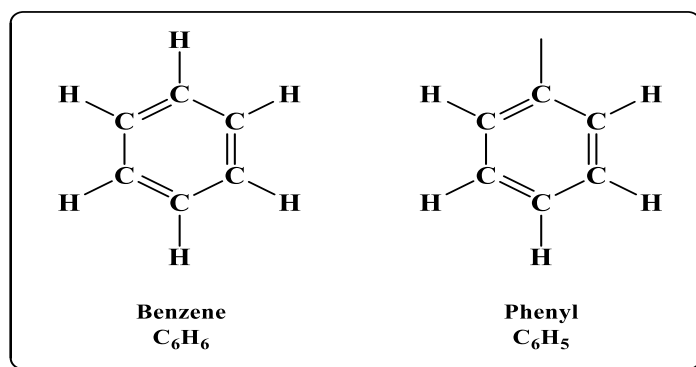
ثالثاً : استخدام طريقة (**IUPAC**) التي وضعت من قبل الاتحاد العالمي للكيمياء الصرفة والتطبيقية **International Union of Pure and Applied Chemistry** وتعتبر هذه الطريقة الاكثر استخداما في تسمية المركبات العضوية على مستوى العالم وتعتمد في التسمية على ترقيم ذرات كاربون السلسلة ثم ذكر المجاميع المعوضة وحسب القواعد المدرجة ادناه

- 1- تنتخب اطول سلسلة مستمرة من ذرات الكاربون وتعطى اسم الالكان المقابل .
- 2- ترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المعوضة او الفروع اصغر الارقام .
- 3- تعطى المجاميع المعوضة اسمائها وتعيّن مواقعها برقم ذرة الكاربون التي تحملها على السلسلة
- 4- تستعمل المقاطع Tri , di (ص 16) قبل اسم المجموعة المعوضة اذا كانت هذه المجموعة مكررة اكثر من مرة .



ملاحظات :

- 1- يجب ان يكون اسم الالكان منتهي بالمقطع (ane) .
- 2- كثير ما يحدث ارباك لدى الطالب عند تسمية حلقة الفينيل Phenyl فقد يطلق عليها اسم البنزين وهذه خطأ حيث ان حلقة البنزين لها الصيغة الجزيئية C_6H_6 اما حلقة الفينيل فلها الصيغة الجزيئية C_6H_5 اي ان الحلقة فقدت ذرة هيدروجين لتوفر اوربتال للارتباط كما يمكن ان يرمز لحلقة الفينيل بالرمز φ او Ph .



المحاضرة السادسة

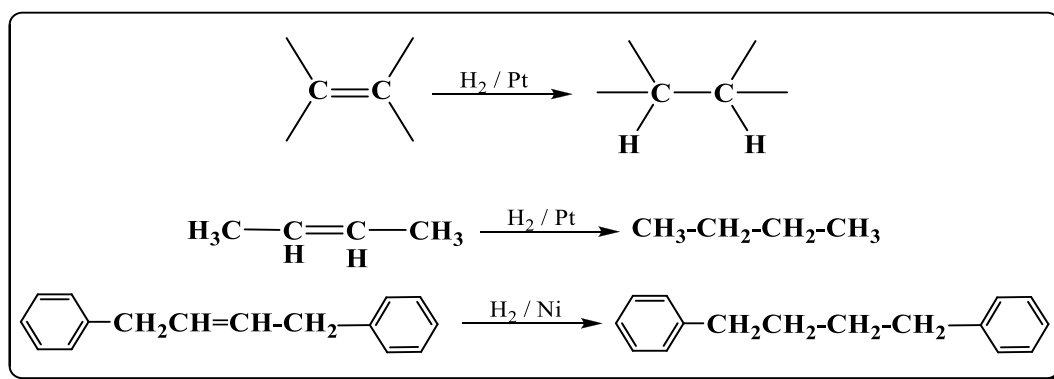
Preparation of Alkanes

تحضير الالكانات

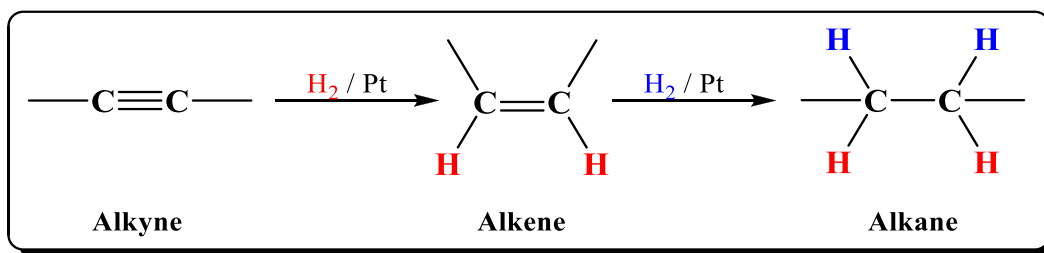
Alkene Hydrogenation

1- هدرجة الالكينات

يؤدي اختزال الالكينات بمول واحد من غاز الهيدروجين وبوجود عامل مساعد مثل فلز النيكل او البلاتين او البلاديوم الى انتاج الالكانات حيث تجري عملية الاختزال بأذابة الالكين أولاً بمذيب مناسب ثم اضافة العامل المساعد وامرار تيار من غاز الهيدروجين في هذا الخليط في جهاز محكم وتحت ضغط ، يستخدم هذا التفاعل في عملية هدرجة الزيوت (اختزالها) النباتية لمنح تزنجها (تاكسدها بالاكسجين الجوي) لاحتوائها على حوامض دهنية طويلة السلسلة محتوية على اواصر مزدوجة .

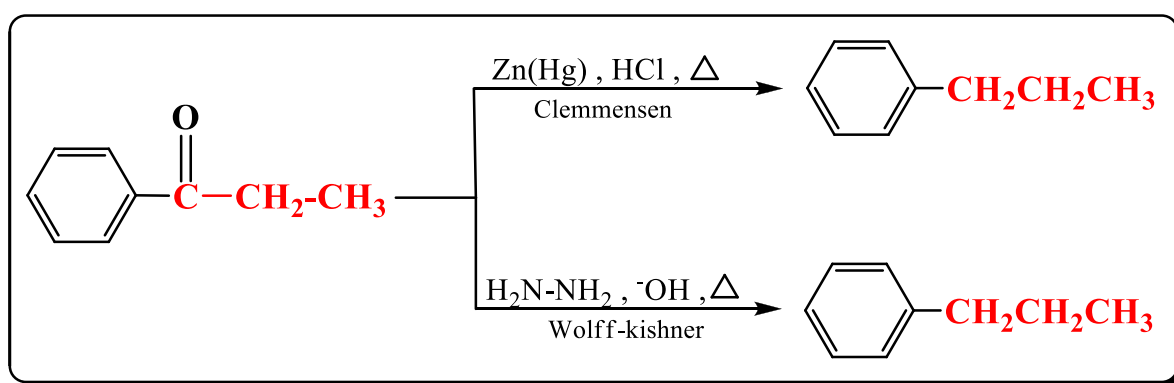


كما يمكن اختزال الالكينات بنفس الطريقة ولكن باستخدام مولين من غاز الهيدروجين الى انتاج الالكان حيث يتم انتاج الالكين كخطوة اولى ثم انتاج الالكان .

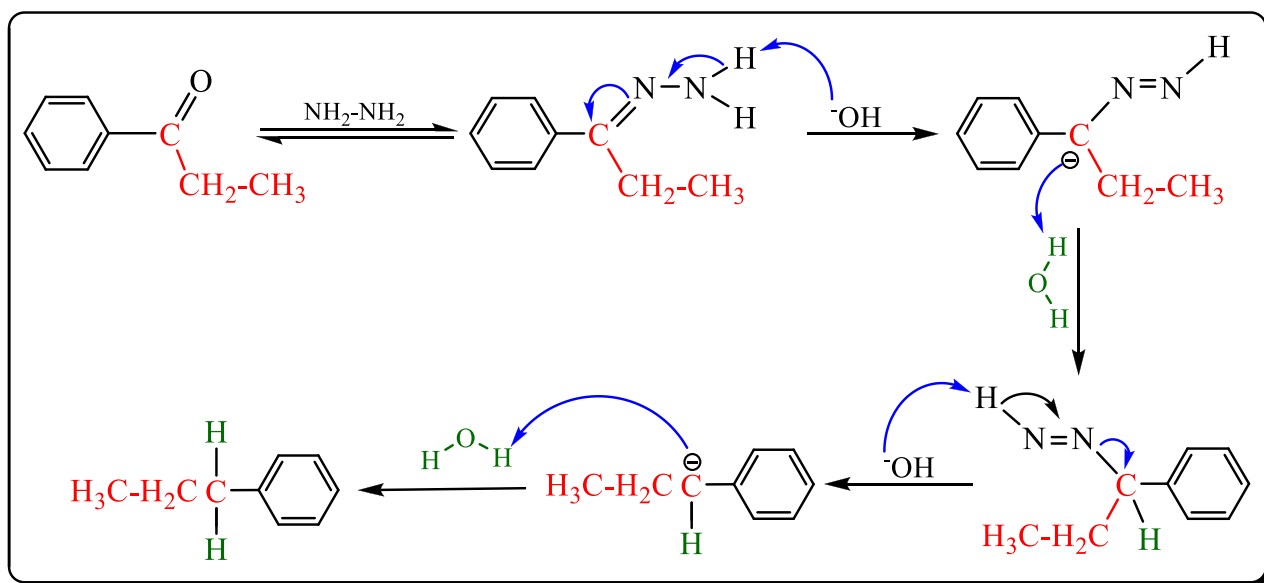


اما عند وجود اصرة مزدوجة وثلاثية بنفس الجزيئة فان عملية الاختزال ستتم على الاصرة المزدوجة اولا لان الاصرة الثلاثية تقاوم عملية الاختزال بسبب القصر في طولها ، كما ان للعامل المختزل دور مهم في تحديد اي من الاواصر (المزدوجة والثلاثية) سيتم اختزالها .

ويمكن تحضير الالكانات الحاوية على حلقة اروماتية بواسطة اختزال مركبات الكربونيل (الالديهايدات والكينونات) عن طريق اختزال وولف كشنر Wolff-kishner reduction او بواسطة اختزال كلمنسن Clemmensen reduction حيث تتضمن هذه التفاعلات تحويل مجموعة الكربونيل (C=O) الى مجموعة مثيلين (-CH₂-) ويدعى هذا التحويل بـ (Deoxygenation) بمعنى ازالة او فقدان الاوكسجين .



ويمكن توضيح ميكانيكية تفاعل Wolff-kishner reduction بالخطوات التالية :



ولد العالم كلمنسن في الدنمارك وحصل على شهادة الدكتوراه من جامعة كوبنهاغن اما العالم وولف فهو الماني الجنسية حصل على شهادة الدكتوراه من جامعة ستراسبورغ كما ان العالم كشنر ولد في موسكو وحصل على شهادة الدكتوراه من جامعة موسكو وبأشراف العالم ماركونيكوف

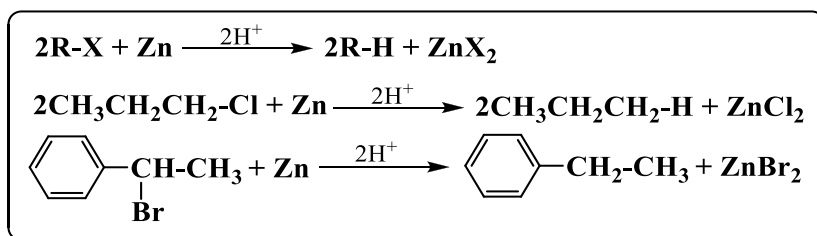
Reduction of Alkyl halides

2-اختزال هاليدات الالكيل

تسمى التفاعلات التي تؤدي الى فقدان ذرة الهالوجين من هاليدات الالكيل بـ (Dehalogenation) ويمكن ان تتم بإحدى الطرق التالية :

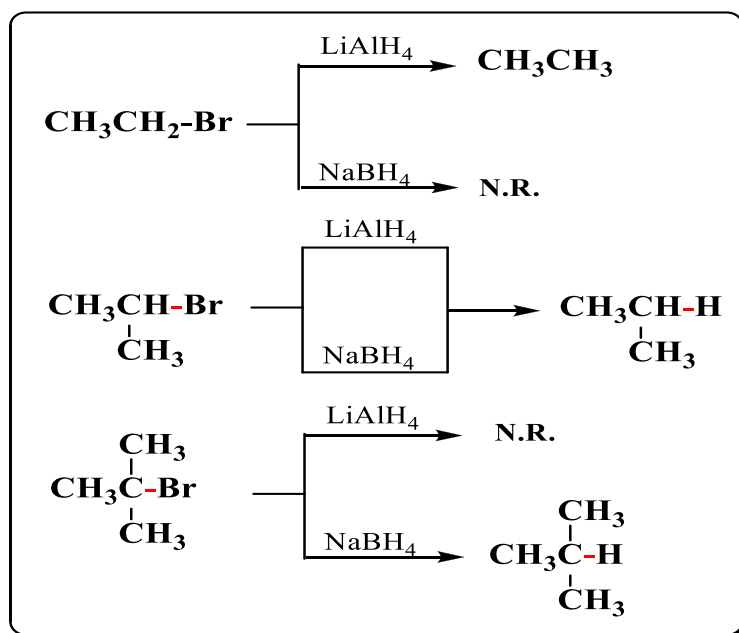
أ-الاختزال بواسطة الزنك وحامض معدني

تتفاعل معظم هاليدات الالكيل مع الزنك في محلول حامضي لتنتج الالكان المقابل حيث تحل ذرة هيدروجين محل ذرة الهاليد .



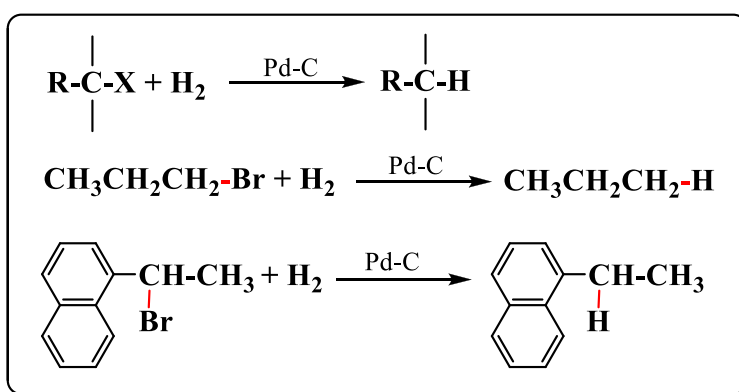
ب-الاختزال بواسطة هيدريدات الفلزات

تختزل هاليدات الالكيل الاولى والثانوية بسهولة الى الالكانات المقابلة بواسطة هيدريد الليثيوم الالمنيوم LiAlH_4 اما بوروهيدريد الصوديوم NaBH_4 فيختزل الهاليدات الثانوية والثالثية ولا يختزل الاولى .



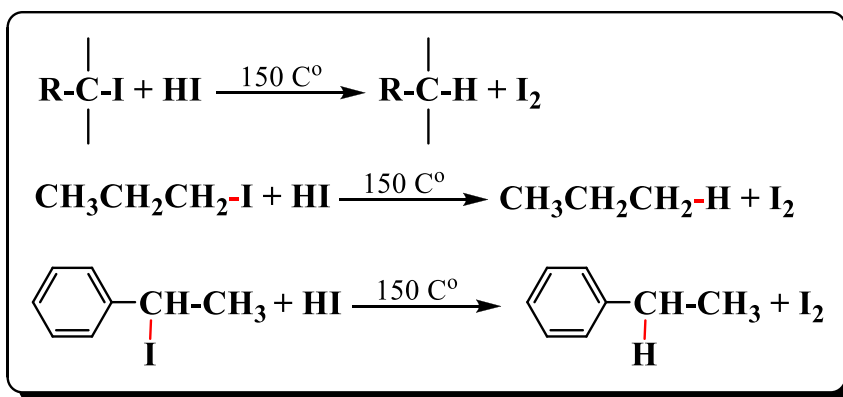
ج - اختزال هاليدات الالكيل بواسطة البلاديوم - الفحم

يتم هدرجة هاليدات الالكيل بواسطة غاز الهيدروجين بوجود العامل المساعد المسمى ريني نيكل (Rany-Nickel) المكون من البلاديوم - الفحم .



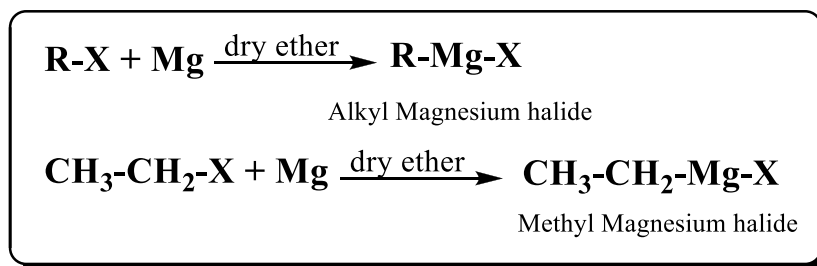
د -الاختزال بواسطة اليود - حامض الهيدروبيوديك

يستخدم هذا التفاعل بشكل خاص في الهاليدات الحاوية على اليود حيث يختزل الهاليد عند تسخينه مع حامض الهيدروبيوديك وبدرجة حرارة (150°C) .

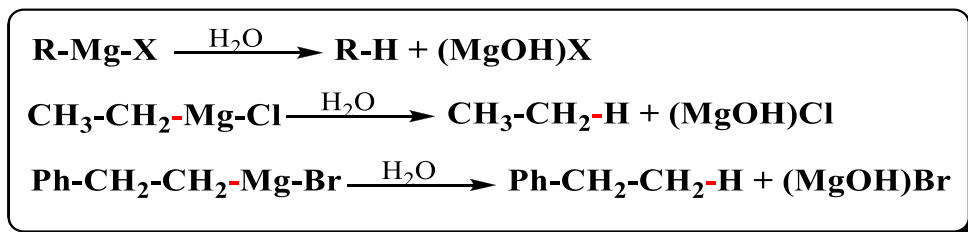


هـ- استعمال كواشف كرنيارد

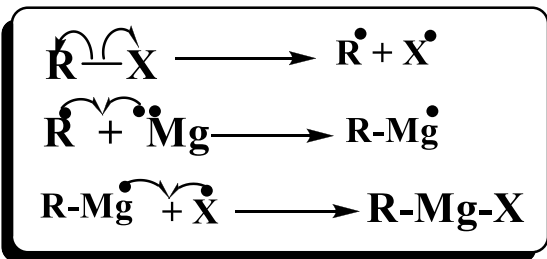
الصيغة العامة لكاشف كرنيارد RMgX وهذا يحضر عن طريق معاملة هاليد الالكيل R-X مع فلز المغنسيوم بوجود الايثر الجاف ، يحضر كاشف كرنيارد بميكانيكية انتقال الالكترون المفرد (SET) Single Electron Transfer .



وتتضمن طريقة تحضير الالكان من كاشف كرنيارد بمعاملته مع الماء او محلول حامض مخفف ليتحول الى الالكان .

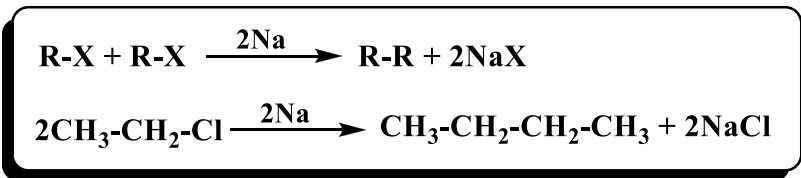


ويمكن توضيح ميكانيكية SET بالخطوات التالية :



و-تفاعل فورترز Wurtz Reaction

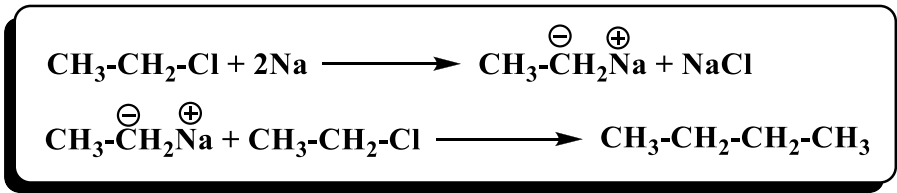
تتفاعل هاليدات الالكيل (وتفضل البروميدات او اليوديدات) مع فلز الصوديوم في الايثر لتكوّن الالكان ومما يميز هذا التفاعل ان الالكان الناتج يحتوي ذرات كاربون ضعف عددها في هاليد الالكيل .



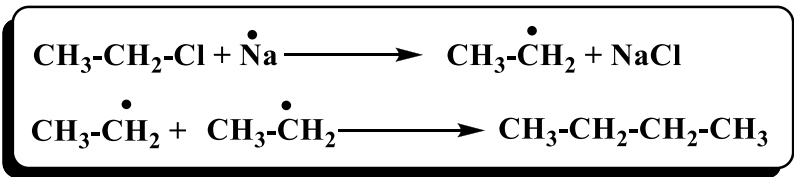
يمكن استخدام هاليدين مختلفين بنفس التفاعل ولكن ستكون النواتج عبارة عن خليط معقد من النواتج اضافة الى مواد جانبية اخرى .

اقترحت ميكانيكيتين لهذا التفاعل وهي :

ميكانيكية ايونية :

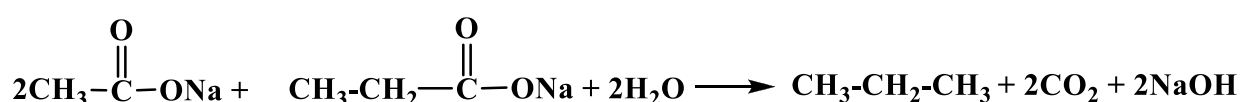
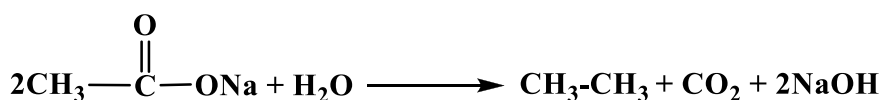


ميكانيكية جذور حرة :



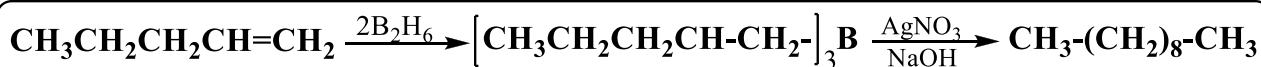
ز-طريقة كولب (التحلل الكهربائي) :

تتحلل املاح الصوديوم او البوتاسيوم للحوامض الكربوكسيلية لنتج الالكان ، كما يمكن استخدام ملحين لحامضين كربوكسيلية مختلفة .



ح-ازدواج بورانات الالكيل

تستخدم هذه الطريقة في تحضير الالكانات ذات السلاسل الطويلة وتتضمن اضافة جزيئين ثنائي البوران B_2H_6 ومن ثم معاملة ناتج الاضافة مع محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الصوديوم في درجة حرارة الغرفة .



المحاضرة السابعة

الخواص الكيميائية للالكانات وتفاعلاتها

الالكانات مركبات خاملة تجاه الكثير من الحوامض والقواعد كما انها لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة مثل برمنغنات البوتاسيوم والعوامل المختزلة مثل هيدريد الليثيوم الالمنيوم LiAlH_4 وان سبب المقاومة هذه يعود الى عدم قطبية الاواصر في الالكانات وعدم احتوائها على ذرات تمتلك مزدوجات الكترونية حرة مثل الاوكسجين او النتروجين ، ان صفة المقاومة هذه جعلت لها استخدامات واسعة ومذيبات جيدة .

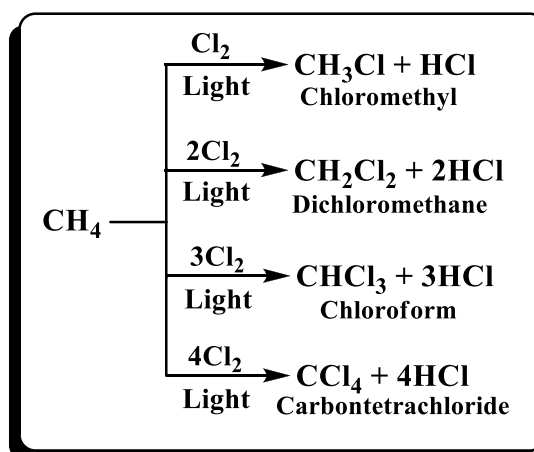
ان عدم قطبية الاواصر (C-C) يؤدي الى انكسارها بشكل متجانس عند اكتسابها طاقة تنشيط كافية لكسرها لذلك تتفاعل هذه المركبات عند تسخينها الى درجات حرارة عالية ، كما تتفاعل مع الاوكسجين والكلور والبروم

بدرجات حرارة عالية ايضاً او بوجود الضوء وتتضمن هذه التفاعلات انشطار الاصرة بصورة متجانسة وتكوين جذور حرة كما تحترق الالكانات بوجود الاوكسجين الجوي منتجة ذلك الطاقة وثنائي اوكسيد الكربون والماء وحسب المعادلة التالية .

Halogenation

تفاعل الالكانات مع الهالوجينات

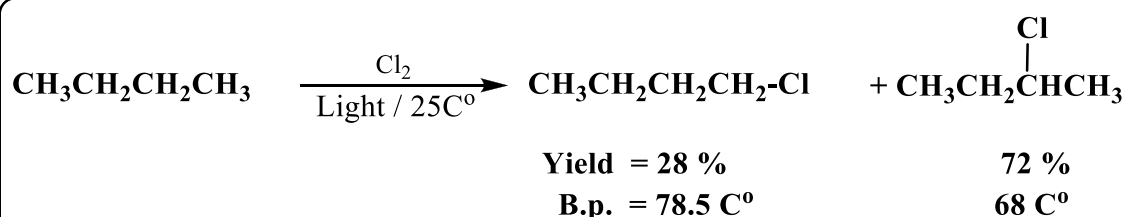
تتفاعل الالكانات مع الكلور او البروم بدرجات الحرارة العالية او بوجود الضوء او عامل مساعد وتعتمد نسبة الهلجنة على كمية الهالوجين المستعمل فعند كلورة الميثان فان احتمال استبدال جميع ذرات الهيدروجين بذرات الكلور يعتمد على نسبة الكلور فعند استخدام مول واحد من الكلور الى مول واحد من الميثان نحصل على كلوريد الميثيل اما عند استخدام مولين كلور الى مول واحد ميثان يكون الناتج ثنائي كلوريد الميثيل وهكذا والمعادلات التالية توضح ذلك .



ان تفاعل هلجنة الالكانات مثل هلجنة الميثان او الايثان يكون بسيط ويمكننا التنبؤ بطبيعة الناتج المتكون اما عند زيادة الوزن الجزيئي لالكان فان هذا التفاعل يزداد تعقيدا بسبب زيادة ذرات الكربون والهيدروجين القابلة للهلجنة وبهذه الحالة ستتكون نواتج عديدة (ايزومرات) وبهذه الحالة سيتحتم علينا فصل هذه النواتج عن بعضها ، تختلف هذه الايزومرات باختلاف المركب والهالوجين فالمركب المحتوي على ذرات هيدروجين ثالثة يتفاعل اسرع من الثانوية وحسب الترتيب التالي

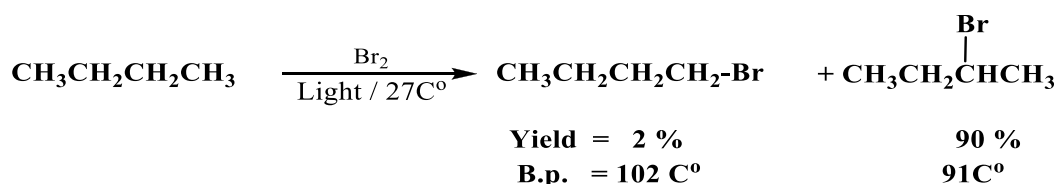


فعند هلجنة البيوتان بالكلور (Chloronation) اي تفاعل كلورة تنتج ايزومرين وبنسب مختلفة وكما يلي



ان سبب النسبة العاليي لنتاج المركب 2-Chlorobutane يعود الى ان ذرة الهيدروجين الثانوية اسرع في التفاعل بسبب استقرارية الوسط المتكون اما الاختلاف في الغليان فيعود الى قوى فاندر فالز التي تم شرحها في الفصل الاول .

اما هلجنة البيوتان بالبروم (Bromonation) فكانت نسب النواتج للايزومرات المتكونة كما يلي



عند مقارنة نواتج تفاعلات الهلجنة اعلاه (البرومة والكلورة) يلاحظ ان نسبة الناتج 2-Bromobutane اعلى من نسبة ناتج المركب 2-Chlorobutane وهذا يعود الى ان السالبية الكهربائية للبروم اقل من الكلور وبالتالي سيكون البروم اكثر انتقائية (Selectivity) بتفاعل الهلجنة من الكلور .

Mechanism of Halogenation Reaction

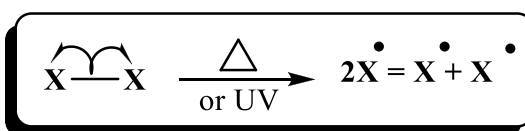
ميكانيكية تفاعل الهلجنة

يشير مصطلح الميكانيكية الى الخطوات التي تمر بها المواد المتفاعلة مروراً بالمواد الوسيطة وصولاً الى النواتج ويشترط بالميكانيكية ان تتفق مع النتائج العملية والنظرية لذلك التفاعل ، تمر ميكانيكية هلجنة الالكانات بأكثر من خطوة يمكن توضيحها بالمثال التالي .

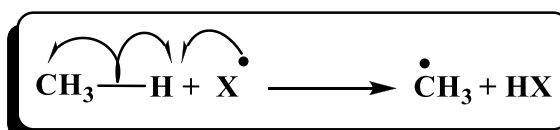
ان الميثان CH_4 لا يتفاعل مع الهالوجين X_2 بدرجة حرارة الغرفة لذلك يثار التفاعل بواسطة الحرارة العالية او الضوء (الاشعة فوق البنفسجية Ultra Violet = U.V.) ويفضل اثاره التفاعل باستخدام الضوء لكفائته العالية مقارنة بالحرارة .

خطوات الميكانيكية :

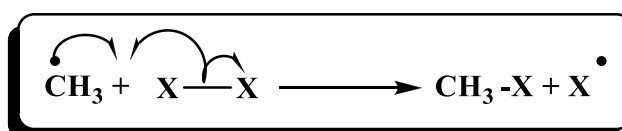
1-انشطار اصرة جزيئة الهالوجين ($Cl_2, Br_2 = X_2$) بتاثير الحرارة ($250-400\text{ C}^\circ$) او الضوء (UV) بشكل متجانس وتكوين جذري هالوجين حرة .



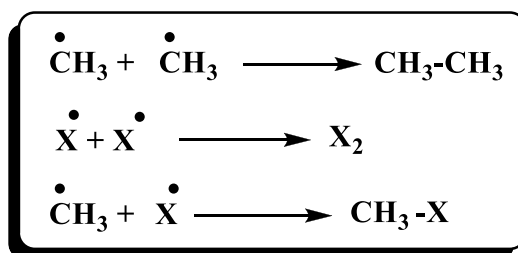
2-يكون جذر الهالوجين الحر فعال جداً ويقوم بمهاجمة جزيئة الميثان مستخلصاً منها ذرة الهيدروجين ومخلفاً جذر المثيل الحر .



3-يهاجم جذر المثيل $\dot{C}H_3$ جزيئة هالوجين ثانية ويسحب منها ذرة هالوجين مكوناً CH_3-X وجذر $X^\bullet$.



4-تتضمن هذه الخطوة ايقاف التفاعل لنفاد المواد المتفاعلة ويتم التوقف باتحاد الجذور المتواجدة في اثناء التفاعل مثل اتحاد جذري المثيل لتكوين جزيئة الايثان او اتحاد جذري الهالوجين لتكوين جزيئة الهالوجين او اتحاد جذر المثيل مع جذر الهالوجين لتكوين جزيئة هاليد المثيل .



تدعى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات المتسلسلة لان الناتج النهائي لا يتكون بخطوة واحدة بل من عدة خطوات وتصنف خطوات تفاعل الهلجنة الى الخطوات ادناه

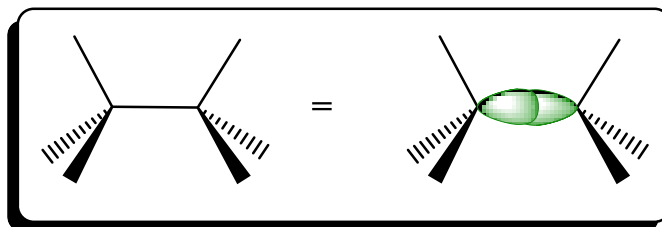
1- خطوة البدء Initiation Step

2- خطوة الانتشار Propagation Step

3- خطوة الانتهاء Termination Step

الوضعيات الدورانية لالكانات

تتكون الاصرة المفردة بين ذرتي الكربون نتيجة تداخل احد اوربتالات SP^3 لاحدى الذرات مع احد اوربتالات SP^3 للذرة الاخرى راسياً مكونةً بذلك اصرة سكما σ المفردة التي تسمح بالدوران حول محورها من غير ان يؤثر هذا الدوران في كمية التداخل بين هذه الاوربتالات .



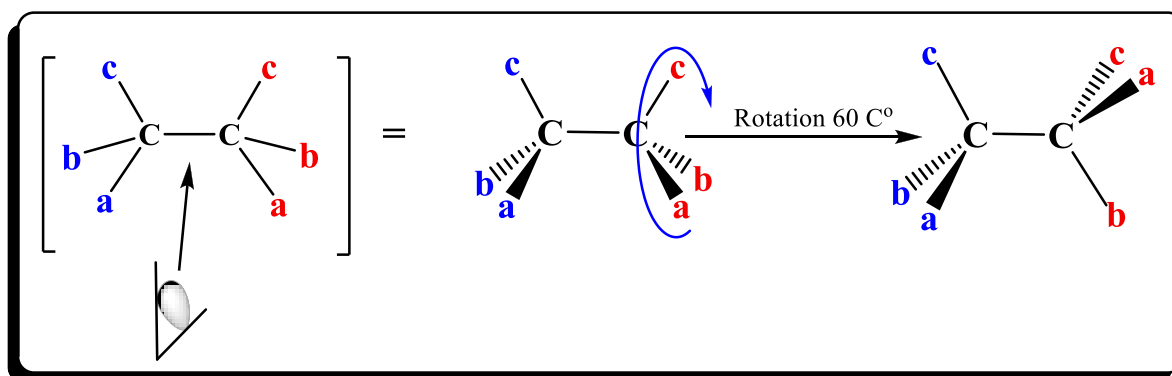
تنتج من الدوران الحر حول الاصرة المزدوجة وضعيات فراغية مختلفة تدعى (Conformations) ولكل وضعية من هذه الوضعيات طاقة معينة تعتمد على اتجاه المجاميع والذرات المرتبطة بذرتي الكربون على طرفي اصرة سكما σ .

لا تبدو هذه الوضعيات واضحة بجزئية الايثان لكنها تتوضح في الجزئيات الاكبر (الحاوية على اكثر من ذرة كربون) فعند اخذ جزئية الايثان وتصورنا ان احدى مجموعتي المثلث ثابتة والثانية تدور حول محور الاصرة (C-C) لكان الناتج الرئيسي لهذا الدوران هو وضعية فراغية اقل طاقة (اكثر استقرارا) تدعى بوضعية الانفراج (Staggered) والتي تكون فيها ذرات الهيدروجين على مجموعتي المثلث ابعد ما يمكن اما الوضعية الثانية الاكثر طاقة (اقل استقرارا) فتدعى بوضعية الخسوف (Eclipsed) وفيها تكون ذرات الهيدروجين الواقعة على مجموعتي المثلث اقرب ما يمكن (متوازية) اضافة الى هذه الوضعيات الرئيسية توجد هناك وضعيات ما لانهاية تقع بين الوضعيتين الرئيسيتين اعلاه .

كما لاحظنا في الفصل الاول وجود اكثر من طريقة للتعبير عن الصيغة التركيبية للمركبات العضوية هنا سنلاحظ وجود اكثر من طريقة للتعبير عن الوضعيات الفراغية للمركبات العضوية وهي :

1- طريقة الخط المتقطع والاسفين Wedge and Dash

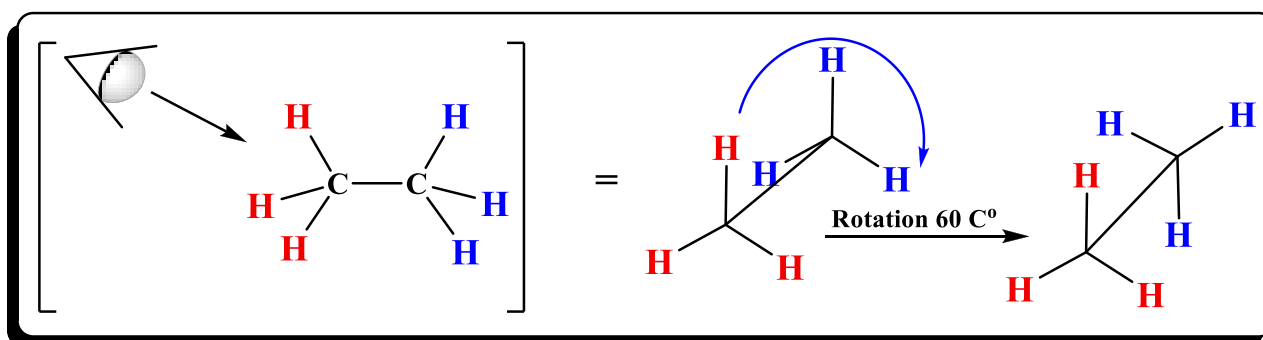
تتضمن هذه الطريقة النظر على طول محور الاصرة (C-C) بشكل عمودي على مستوى محور الاصرة ويتم رسم الاواصر حسب اتجاهها فالاصرة العمودية على مستوى الورقة ومتجهة الى القارئ ترسم بشكل اسفين غامق () اما الاصرة العمودية والمتجهة خلف الورقة فترسم على شكل خط متقطع (.....) كما ترسم الاصرة الواقعة على مستوى الورقة بشكل خط متصل اعتيادي (—) .



الأواصر المؤشرة بالحرف (a) تكون عامودية على مستوى الورقة و متجهة نحو القارئ والأواصر المؤشرة بالحرف (b) تكون أيضا عامودية على مستوى الورقة لكن تتجه خلف الورقة (بعكس اتجاه القارئ) أما الأواصر المؤشرة بالحرف (c) فمتطابقة على مستوى الورقة .

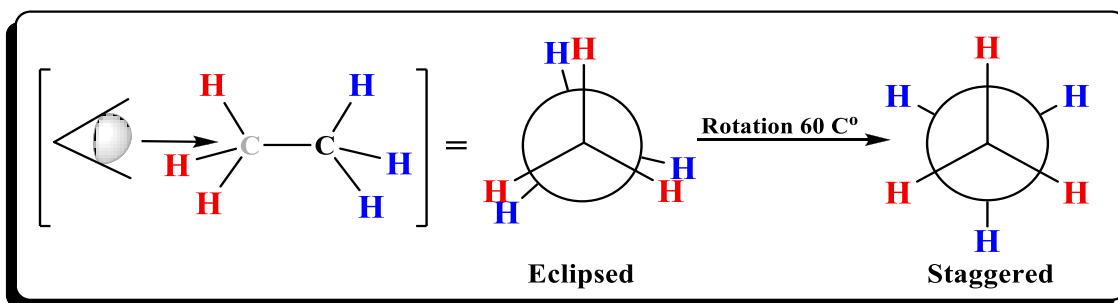
2- مساقط الحصان الخشبي Saw Horse Projection

تتضمن هذه الطريقة رسم الجزيئة وكأننا ننظر الى محور الاصرة (C-C) بشكل مائل حيث تمثل ذرات الكربون بشكل نقاط وليس بحرف (C) كما لوحظ بالطريقة السابقة .

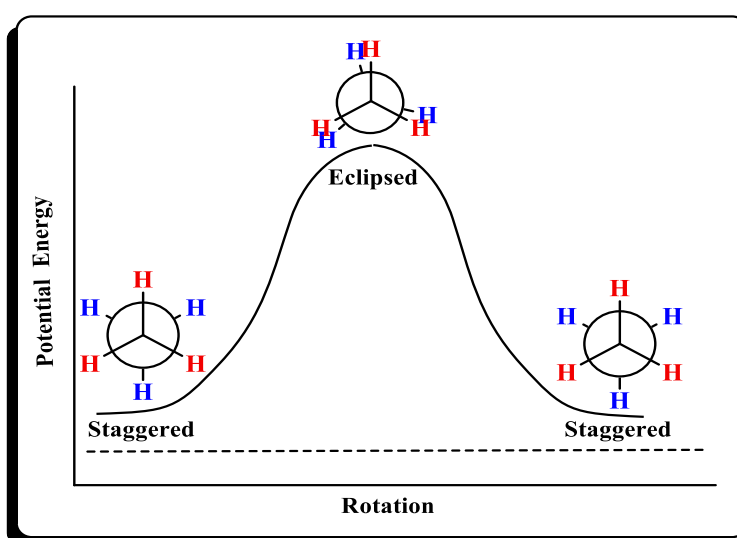


3- مساقط نيومان Newman Projection

اكثر الطرق استخداماً وتتضمن رسم الجزيئة وكأن القارئ ينظر باتجاه محور الاصرة (C-C) حيث يكون مستوى نظر القارئ موازي لمستوى محور الاصرة وتمثل ذرة الكربون القريبة من العين بشكل نقطة تتصل بثلاث ذرات ، أما ذرة الكربون البعيدة فتُمثل بشكل دائرة كبيرة وتتصل بثلاث ذرات ايضا مثال ذلك جزيئة الايثان الموضحة بالشكل التالي .

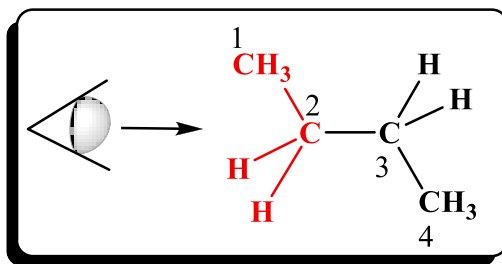


حيث تكون وضعية الانفراج (Staggered) اقل طاقة من وضعية الخسوف (Eclipsed) وكما موضح بمخطط الطاقة التالي .

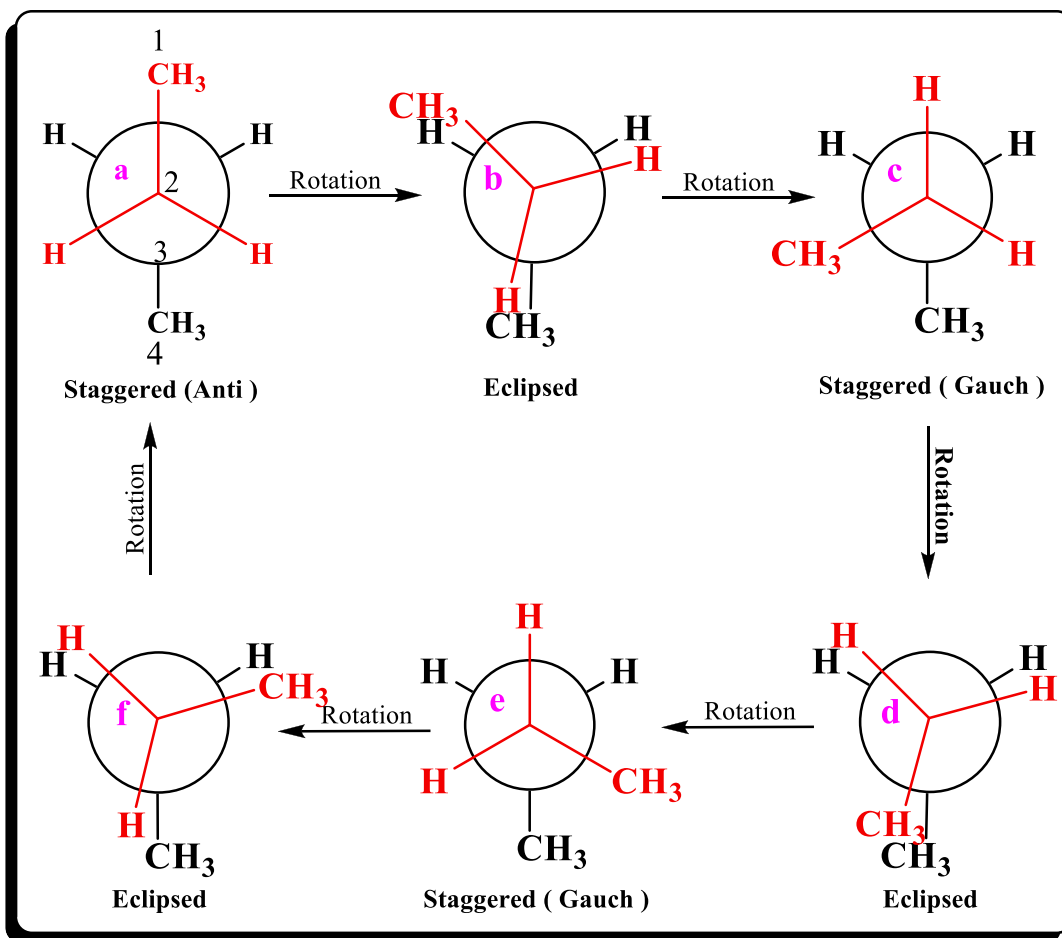


هذا بالنسبة لجزيئة الايثان اما عند استبدال احدى ذرات الهيدروجين بمجموعة مثيل (CH_3) فان الناتج يكون جزيئة بروبان وبهذه الحالة ستزداد الطاقة الكامنة للجزيئة ، كما ان استبدال ذرة هيدروجين ثانية بمجموعة مثيل من احدى مجاميع المثل الطرفية يؤدي الى الحصول على البيوتان الذي له طاقة كامنة اعلى من المركبات المذكورة سابقاً وخاصة اذا كان الدوران حول محور الاصرة المفردة التي تربط ذرة الكربون الثانية بذرة الكربون الثالثة .

عند رسم وضعيات نيومان لجزيئة البيوتان الاعتيادي من خلال النظر الى محور الاصرة التي تربط ذرتي الكربون الثانية والثالثة ($\text{C}_2\text{-C}_3$) والموضحة ادناه

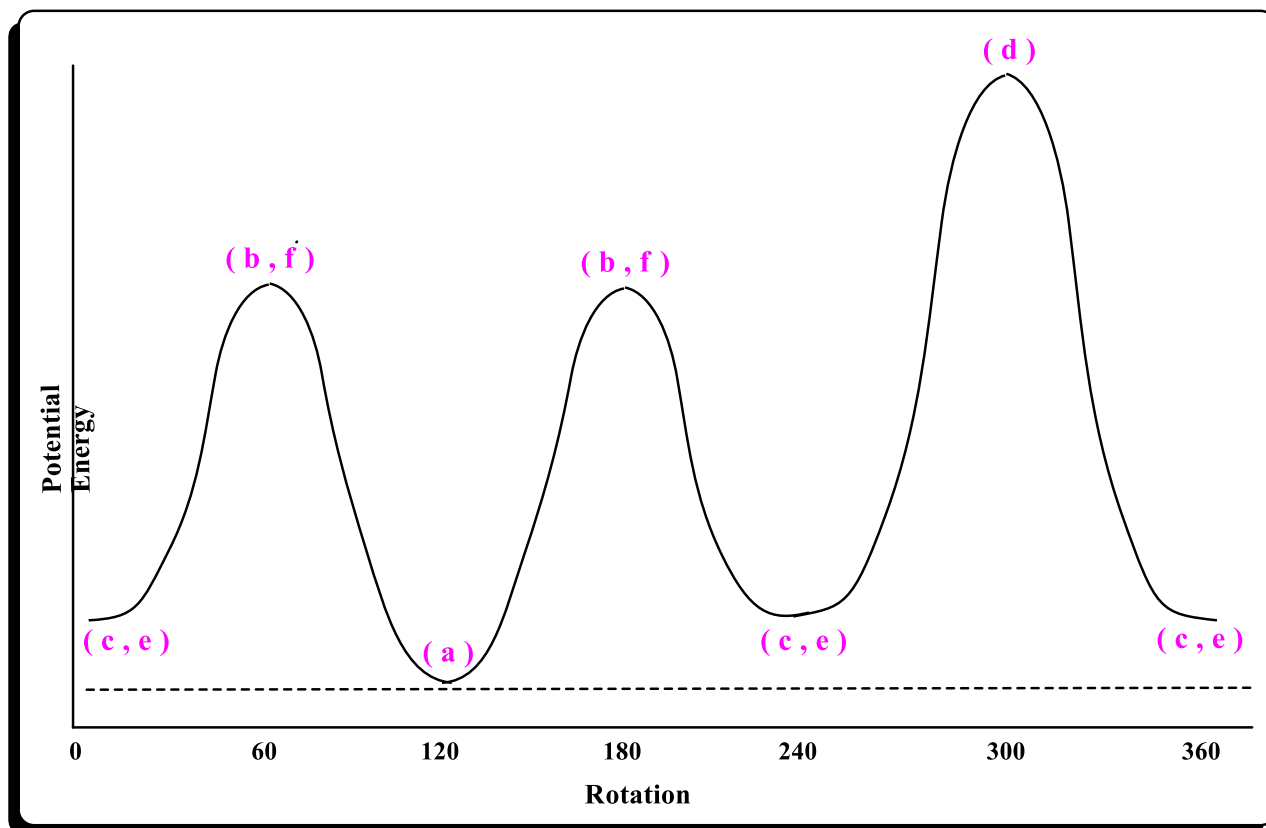


نحصل على عدة وضعيات ولكل وضعية منها طاقة تختلف عن الاخرى .



من الوضعيات اعلاه يلاحظ وجود ثلاث وضعيات انفراج Staggered والمؤشرة بالاحرف (e , c , a) حيث تسمى الوضعية (a) بـ Anti وتعني ان مجموعتي المثل تكون بوضع متعاكس ولا يوجد بينها اي تنافر ، اما الوضعيات (e , c) تسمى (Gauch) واصل هذه الكلمة فرنسي وتعني (Left) اي يسار وفي هذه الوضعية ستكون ذرات الهيدروجين منفرجة ولا يوجد بينهما اي تداخل اما مجموعتي المثل فيوجد بينهما تداخل وبذلك تكون وضعية (Gauch) اعلى طاقة من وضعية (Anti) بحوالي (0.8 Kcal/mole) كما ان الوضعيات (f , d , b) بصورة عامة تكون اعلى طاقة من غيرها واكثر هذه الوضعيات طاقة هي (d)

بسبب تداخل مجموعتي المثل مع بعضها علاوة على تداخل ذرات الهيدروجين ومخطط الطاقة التالي يوضح ذلك .



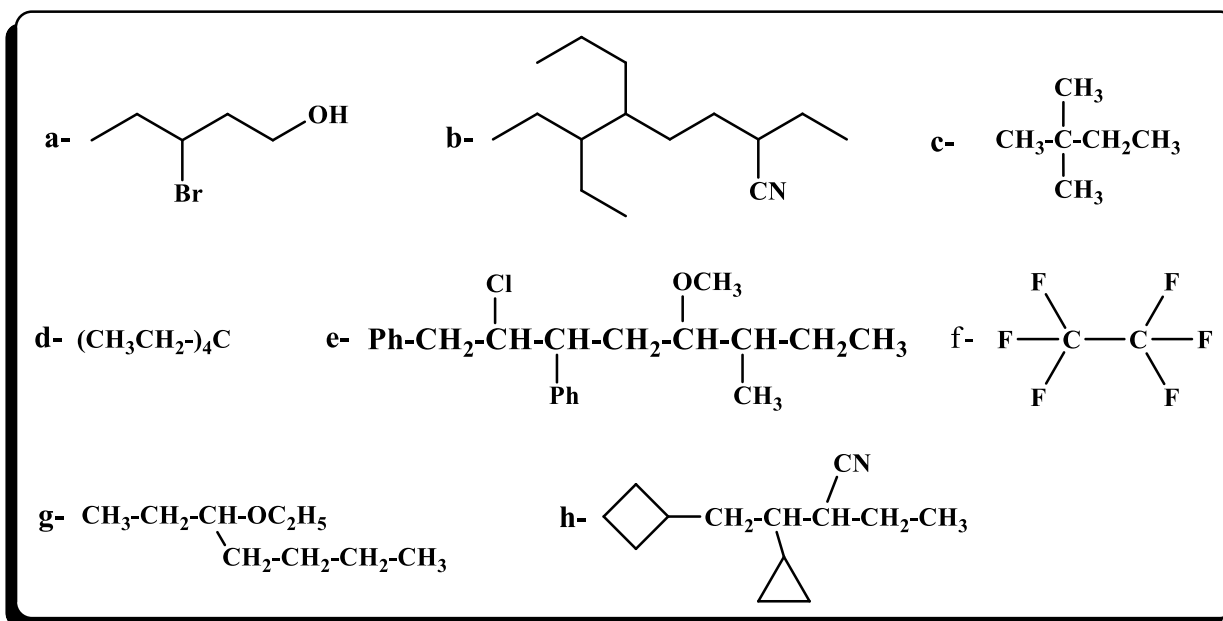
من خلال ما تقدم يتبين ام المركبات الحاوية على اربعة ذرات كاربون فما فوق تدخل فيها وضعيات جديدة تشتق من الوضعيات الاصلية فوضعية Anti التي تكون فيها المجاميع متعاكسة تشتق من وضعية Staggered اما وضعية Gauch التي تكون فيها المجاميع متجاورة فتشتق من وضعية Eclipsed .

اسئلة الفصل الثاني

س1/ اعط الصيغة التركيبية لكل اسم من اسماء المركبات التالية :

- a-** Isoheptyl , **b-** Neopentyl bromide , **c-** 4,5-di isopropyl nonane , **d-** 4-tert-butyl heptane , **e-** 5,5,dibromo-2-methyl octane , **f-** 3-ethoxy-2-methyl octane , **g-** 5-(1,2-dimethyl propyl) nonane , **h-** 3,4-dimethyl octane .

س2/ اعط الاسم النظامي (IUPAC) لكل من المركبات التالية :



س3/ ارسم جميع الايزومرات المحتملة للصيغة الجزيئية C_5H_{12} ثم

- 1- اعط الاسم النظامي (IUPAC) لكل ايزومر .
- 2- اعط الاسم الشائع (التسميات القديمة) لكل ايزومر .
- 3- احسب عدد ذرات الكربون الاولى والثانوية والثالثية والرابعة في كل ايزومر .
- 4- اي من الايزومرات له درجة غليان اعلى ولماذا .

س4/ ارسم الاشكال الفراغية لجزيئة الهكسان الاعتيادي لذرات الكربون (C_4-C_3) باستخدام جميع الطرق مع بيان اي ترتيب هذه الوضعيات من الاعلى طاقة الى الاقل .

المحاضرة الثامنة

الفصل الثالث

الالكانات الحلقية Cycloalkanes

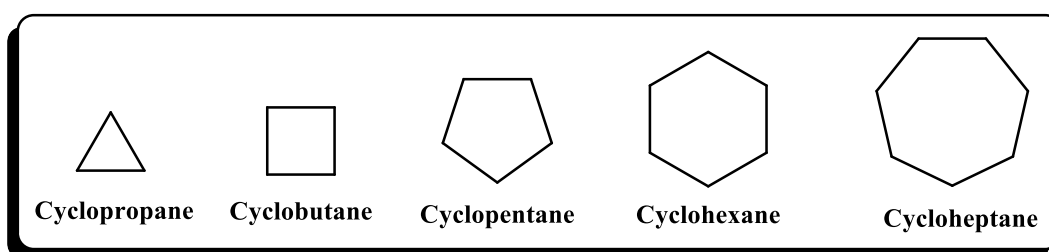
يمكن ادراك العلاقة بين الالكانات الحلقية والمفتوحة اذا عرفنا بان الحلقية تتكون من المفتوحة بعد حذف ذرتي هيدروجين من نهايتي السلسلة وربطهما معاً لتكوين الحلقة .

ان القانون العام لهذه المركبات مشابه لقانون الالكينات C_nH_{2n} وان تفاعلها مشابه لتفاعلات الالكانات المفتوحة ما عدا الجزيئات المكونة من عدد صغير جداً من ذرات الكربون ، 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 كربون هذه المركبات .

تسمية الالكانات الحلقية

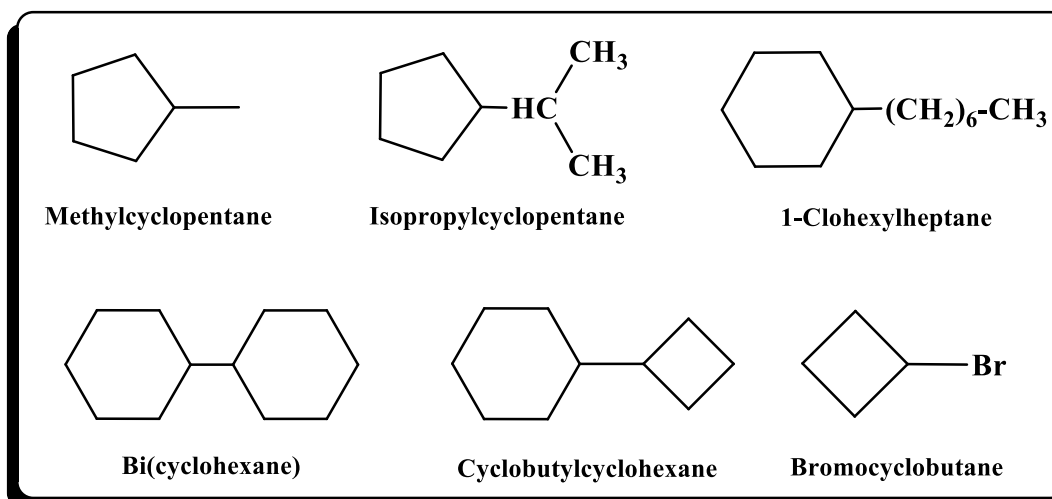
تعتمد تسمية المركبات الحلقية على طبيعة الحلقة وما تمتلكه من معوضات او ذرات كربون مشتركة وستوضح كل هذه التفاصيل في ما يلي :

اولاً- في حالة عدم وجود مجاميع الكيل على الحلقة تسمى بإعطاء اسم الالكان الاعتيادي الدال على عدد ذرات الكربون مسبقاً بكلمة Cyclo .

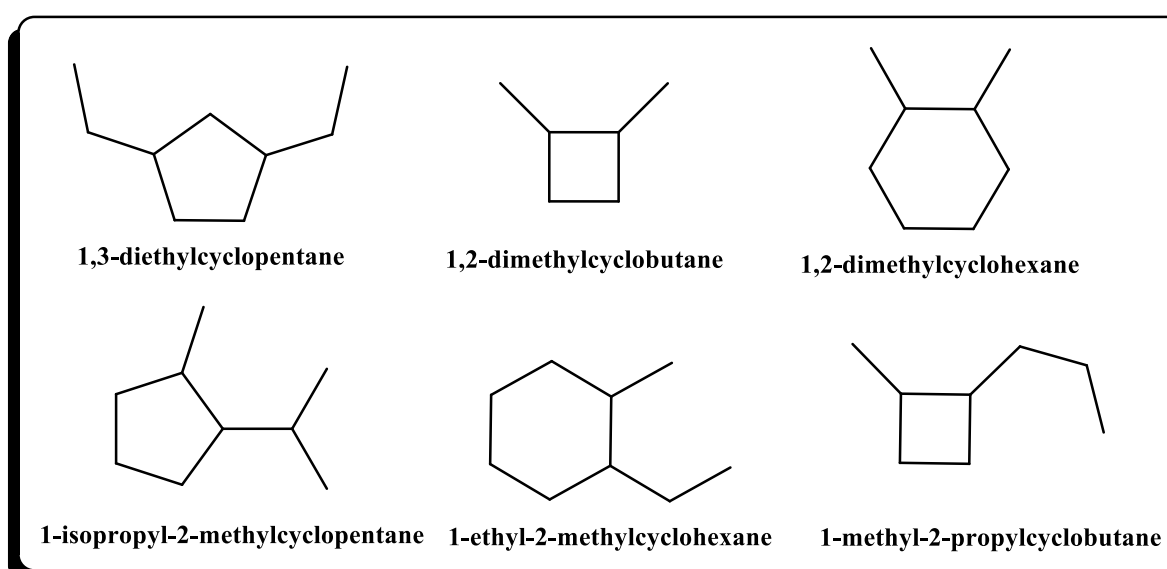


ثانياً- في حال احتواء الحلقة على مجاميع الكيل معوضه ففي هذه الحالة توجد عدة نقاط .

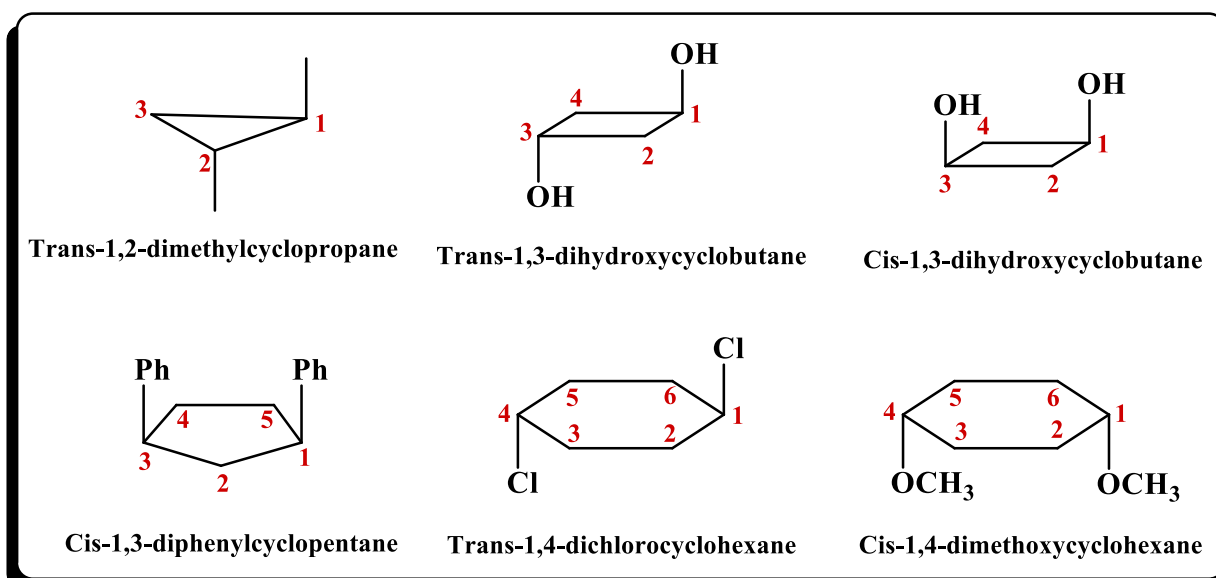
1- عند وجود مجموعة الكيل معوضه على الحلقة : فاذا كانت ذرات كاربون المجموعة المعوضة اكبر من ذرات الحلقة فيسمى المركب على اساس ان الحلقة مجموعة معوضه على المركب ، اما اذا كانت عدد ذرات المجموعة المعوضة اصغر من عدد ذرات كاربون الحلقة فتعتبر الحلقة هي المركب الام :



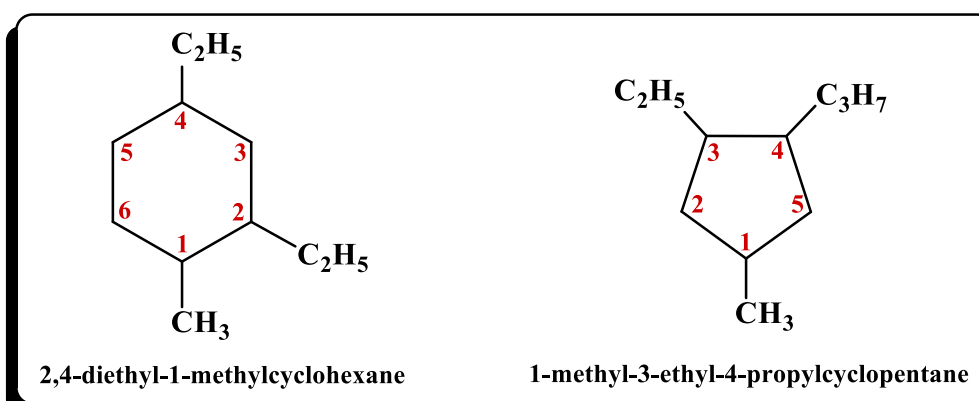
2- اذا احتوت الحلقة على مجموعتين معوضه فاذا كانت هذه المجاميع متشابهة فترقم الحلقة من اي من هذه المجاميع بالاتجاه الذي يعطي هذه المجاميع اصغر الارقام اما اذا كانت مختلفة فترقم الحلقة حسب تسلسل الحروف الابجدية للمجموعتين .



3- لا تتمتع الحلقات الليفاتية 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) ويعني تجاور (المجاميع المعوضة بنفس الاتجاه) حيث يتم ذكر المقطع الذي يدل على الاتجاه ثم ذكر اسم المركب الاعتيادي .



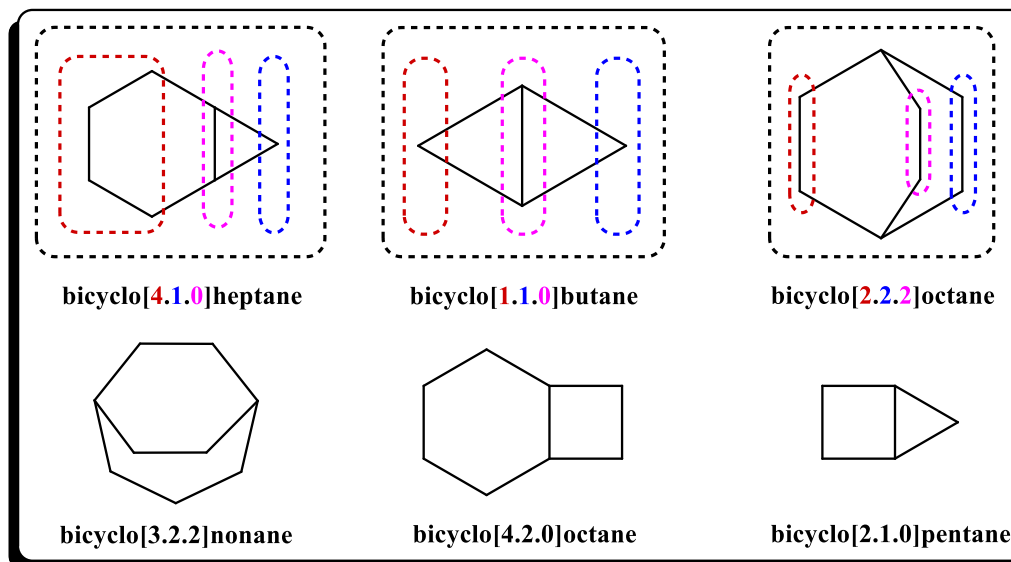
ثالثاً- اذا احتوت الحلقة على اكثر من مجموعتين معوضه فأن الترقيم يبدأ من المجموعة التي لها اقل ذرات كاربون وبالاتجاه الذي يعطيها اصغر الارقام .



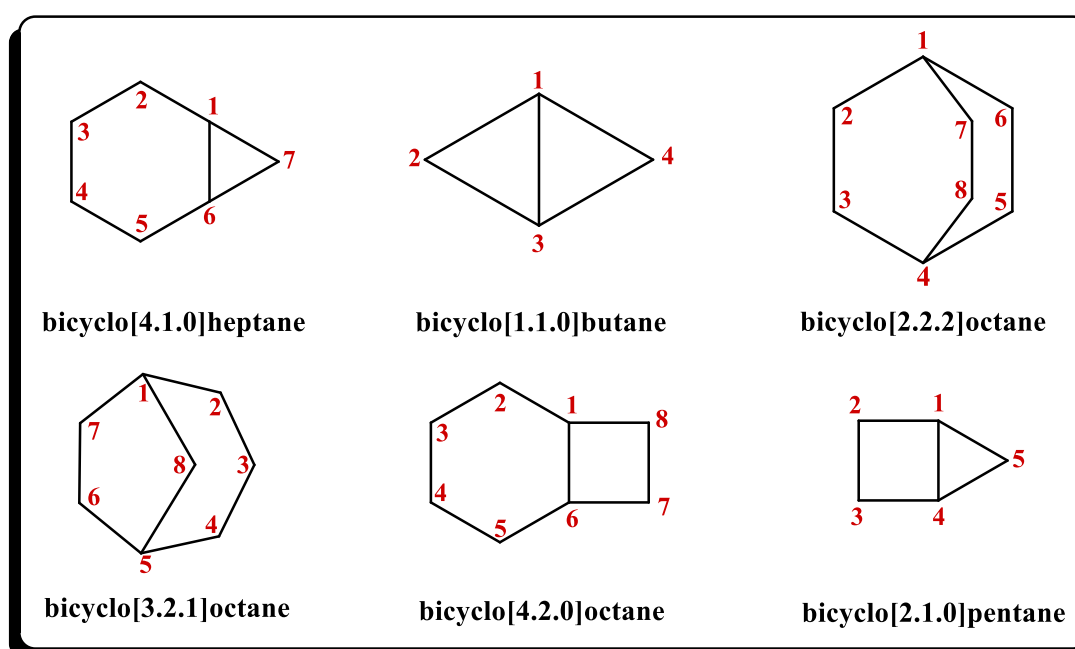
تسمية المركبات ثنائية الحلقة

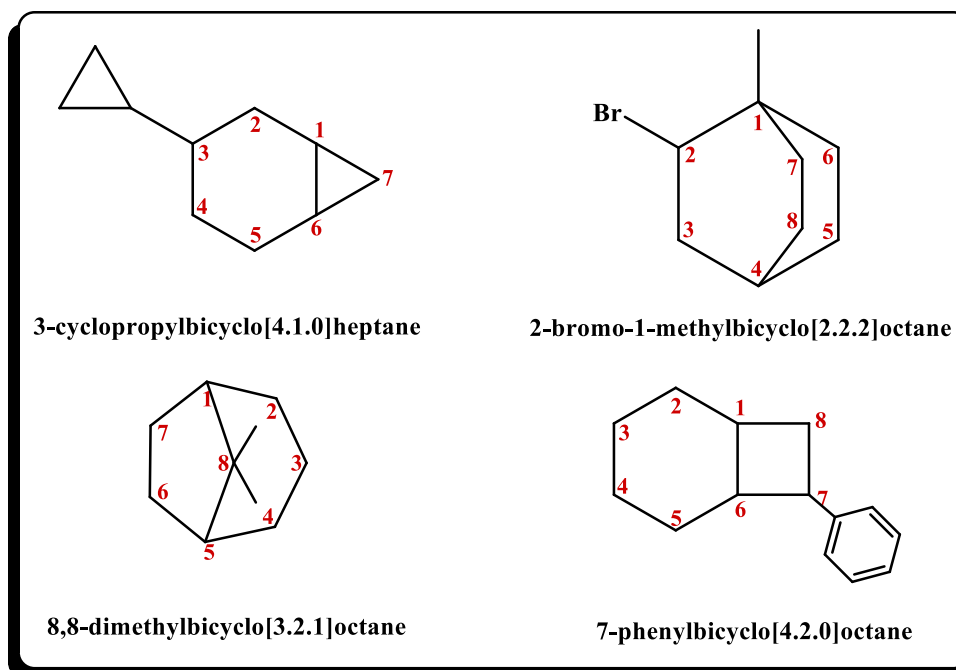
تسمية مركبات **Bicyclo** : تصنف هذه المركبات ضمن المركبات الحلقية الاليفاتية المكونة من حلقتين متصلتين ببعضها عن طريق ذرتي كاربون ، تسمى هذه المركبات بذكر المقطع Bicyclo وتتبع بعدد ذرات الكاربون في كل جسر ومن ثم اسم الالكان الذي يدل على عدد ذرات الكاربون الكلية المكونة للمركب .

Alkane [ذرات كاربون الجسر الرابط . ذرات كاربون الجسر الصغير . ذرات كاربون الجسر الكبير] Bicyclo



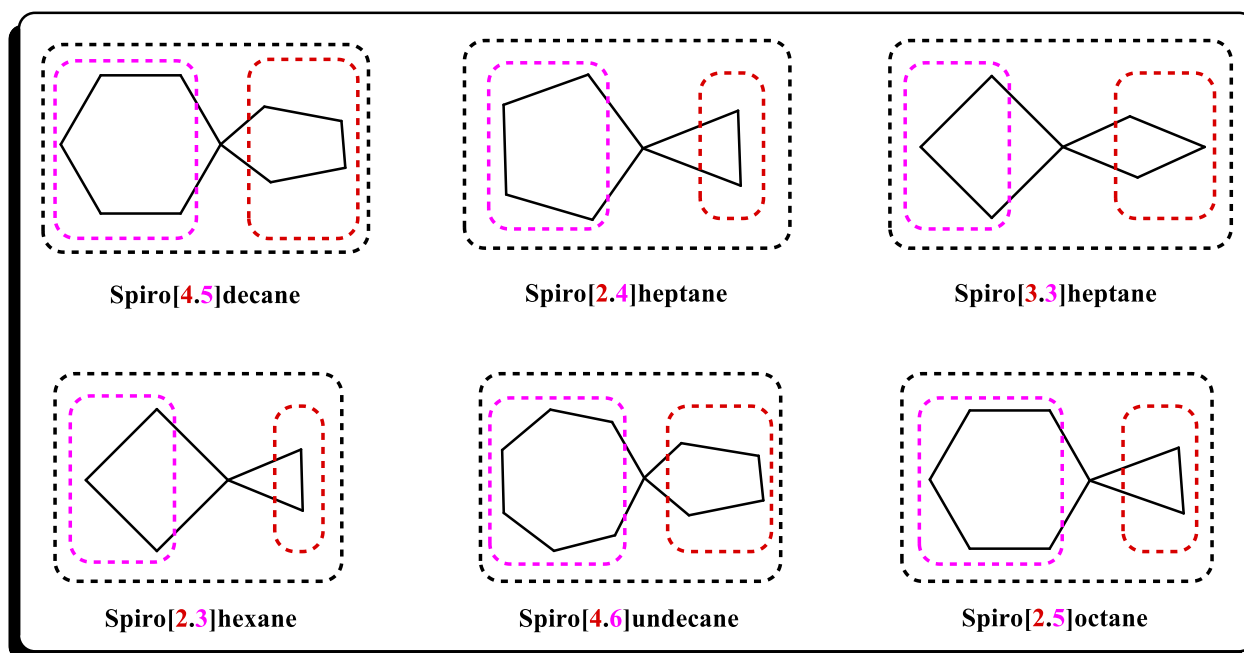
اما عند الحاجة الى الترقيم بسبب وجود المعوضات على هذه المركبات فان ذرة الكاربون المشتركة بين الحلقات تأخذ الرقم (1) ويستمر الترقيم للحلقة الاكبر ثم الحلقة الاصغر وتأخذ ذرة كاربون راس الجسر اكبر الارقام .



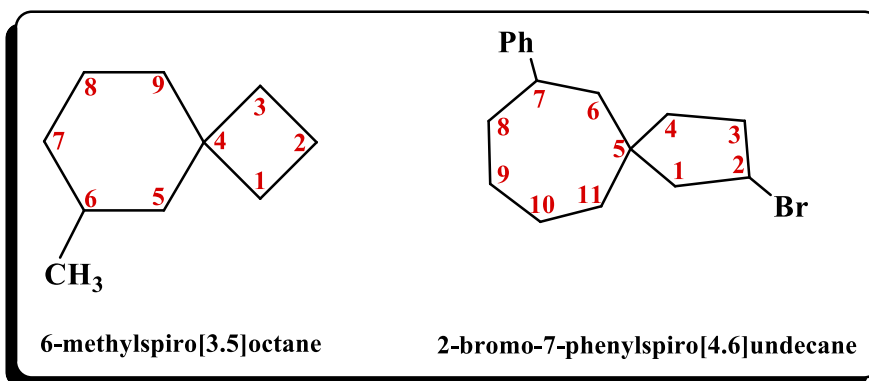


تسمية مركبات Spiro : مركبات حلقيه اليفاتية مكونة من حلقتين مشتركة بذرة كاربون واحدة وتدعى مركبات هذا النظام بالسبيران Spiran System ، ويمكن تسميتها بذكر المقطع Spiro ثم عدد ذرات الحلقة الصغيرة تليها عدد ذرات الحلقة الكبيرة واخيرا اسم الالكان الذي يدل على عدد ذرات الكاربون الكلية المكونة للمركب .

Alkane [ذرات كاربون الحلقة الكبيرة . ذرات كاربون الحلقة الصغيرة] Spiro



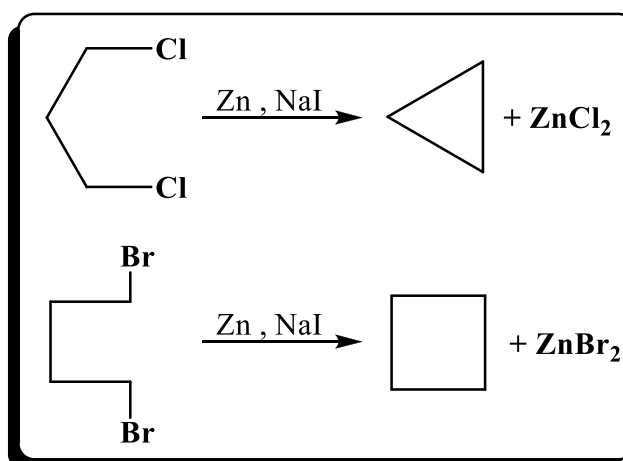
اما عند وجود مجاميع معوضه على هذه المركبات فإنها ترقيم من خلال اعطاء الرقم (1) لذرة الكربون المجاورة للذرة المشتركة والواقعة بالحلقة الصغيرة ويفضل ان يتم الترقيم بحيث تعطى المجاميع المعوضة اصغر الارقام ويستمر الترقيم باتجاه الحلقة الكبيرة .



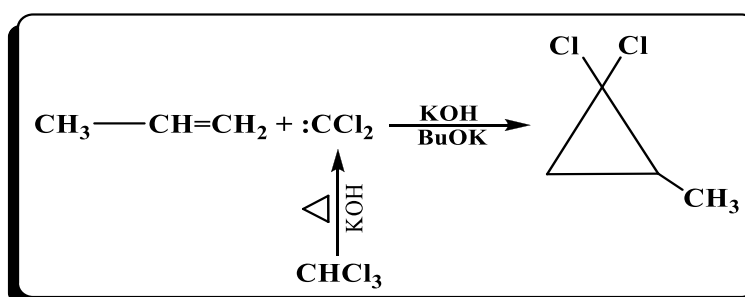
Preparation of Cyclicalkanes

طرق تحضير الالكانات الحلقية

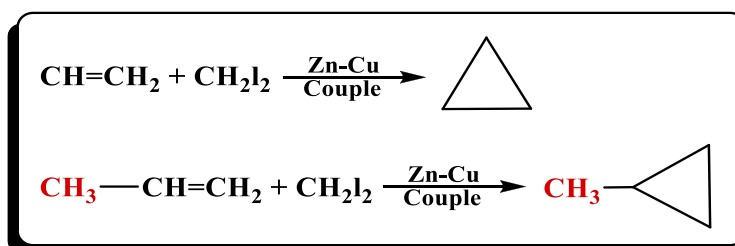
1-من تفاعل المركبات ثنائية الهاليد مع الزنك ويوديد الصوديوم .



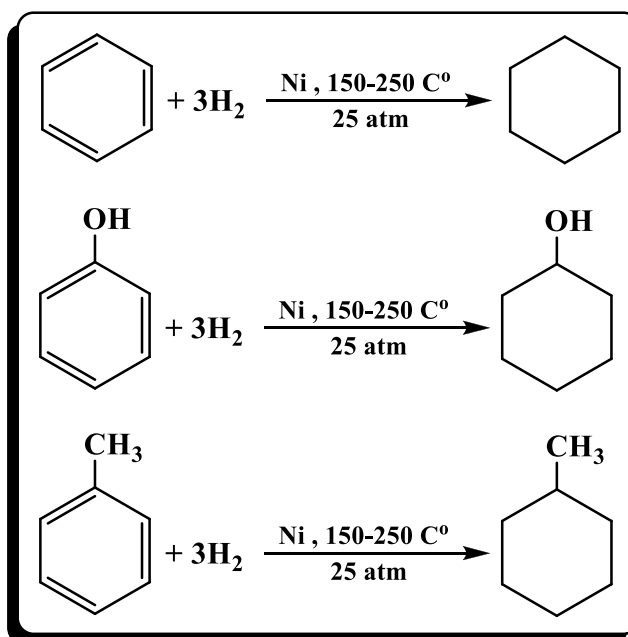
2-من تفاعل الالكينات مع الكلوروفورم بوجود قاعدة مثل KOH حيث يسير التفاعل عن طريق تكوين وسطي الكاربين .



كما يحضر السايكلوبروبان عن طريق تفاعل سايمنز سميث من خلال تفاعل يوديد المثيلين (CH_2I_2) مع الالكين بوجود مزدوج الخارصين والنحاس كعامل مساعد تحت ظروف لطيفة (20°C) في الايثر .



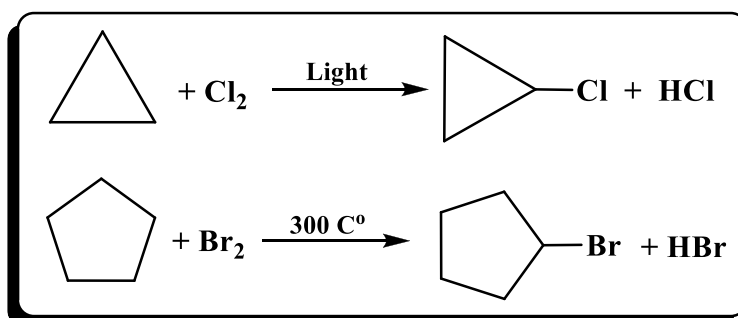
ايضاً يحضر الهكسان الحلقي او مشتقاته من هدرجة البنزين او مشتقاته بالهيدروجين (25 atm) بوجود النيكل وعند حرارة ($150-250^\circ\text{C}$) .



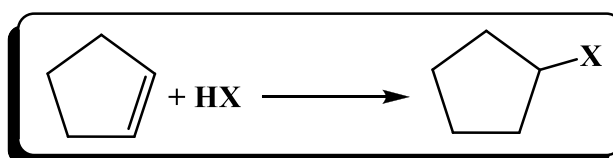
المحاضرة التاسعة

تفاعلات الاكينات الحلقية

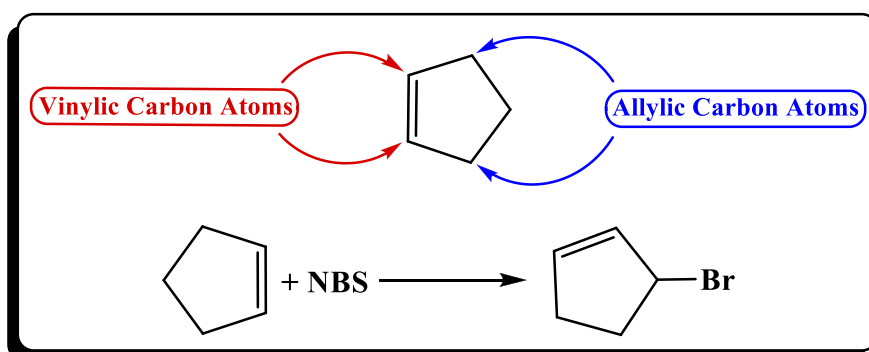
تعاني الاكانات الحلقية ما تعانيه الاكانات مفتوحة السلسلة من تفاعلات حيث تعاني من تفاعلات الاستبدال عن طريق الجذور الحرة .



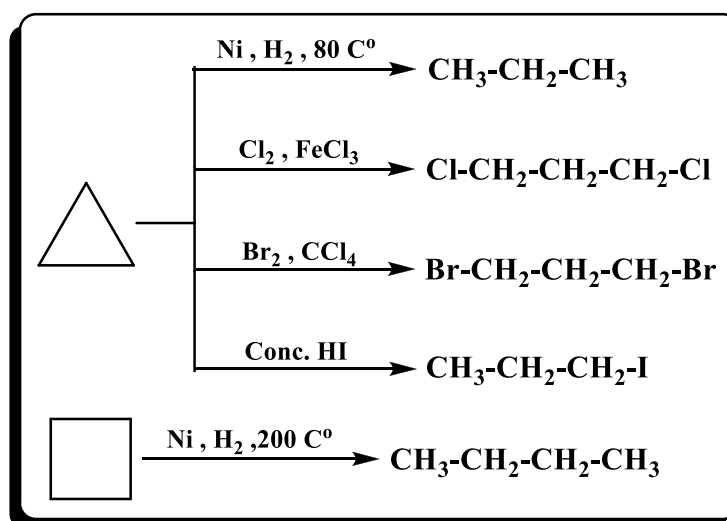
كما تعاني المركبات الحلقية المحتوية على اصرة مزدوجة من تفاعلات الاضافة للكواشف مثل HX حيث تخضع هذه التفاعلات لقاعدة ماركونيكوف في الاضافة .



ايضا يمكن المحافظة على الاصرة المزدوجة في واجراء تفاعل التعويض على ذرة الكربون الاليلية من خلال استخدام الكاشف (NBS) N-Bromosuccinamide .



اضافة الى تفاعلات التعويض عن طريق الجذور الحرة فان البروبان والبيوتان الحلقي تعاني من تفاعلات الاضافة التي تؤدي الى فتح الحلقة و تعتبر هذه التفاعلات مميزة للحلقة الثلاثية والرابعة بسبب التوتر الاصرة بين ذرات (C-C) لهذه المركبات (زاوية الاصرة فيها اقل من 109.5°) .



Conformations of Cycloalkanes

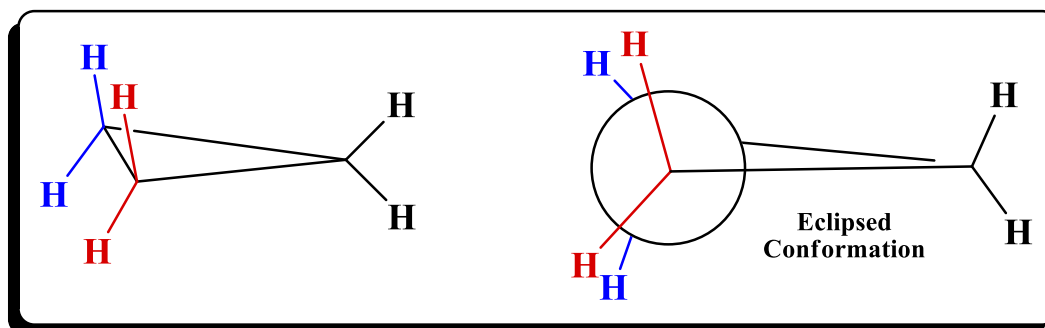
الوضعيات الفراغية للالكانات الحلقية

تسمى الاشكال ثلاثية البعد التي تتخذها الجزيئات بالوضعية الفراغية وتنتج هذه الوضعيات لمحاولة كل ذرة في المركب من الوصول الى القيمة الحقيقية لزوايا الاصرة ، كما ان لكل مركب حلقي وضعية فراغية معينة يفضلها على غيرها من الوضعيات .

Cyclopropane

1-البروبان الحلقي

اصغر مركب حلقي يمكن الحصول عليه وان الشكل الهندسي لذرات الكربون الثلاثة تقع في مستوي واحد اما ذرات الهيدروجين الستة فتقع بمستويين ثلاثة منها فوق مستوى الحلقة والثلاثة الاخرى تقع اسفل مستوى الحلقة . ان الزاوية (C-C-C) في حلقة البروبان تساوي (60°) اي اقل من القيمة الطبيعية للزاوية بـ (49.5°) وهذا يؤدي الى نشوء ضغط على زاوية الاصرة من داخل الحلقة باتجاه الخارج لمحاولة اواصر ذرات الكربون من الوصول الى القيمة الطبيعية ، ان ذرات الهيدروجين الواقعة فوق واسفل مستوى الحلقة تكون بوضعية الخسوف Eclipsed وهذا يؤدي الى زيادة طاقة الجزيئة وبالتالي يجعل جزيئة البروبان الحلقي فعالة تجاه تفاعلات فتح الحلقة والتحول الى الصيغة المفتوحة .



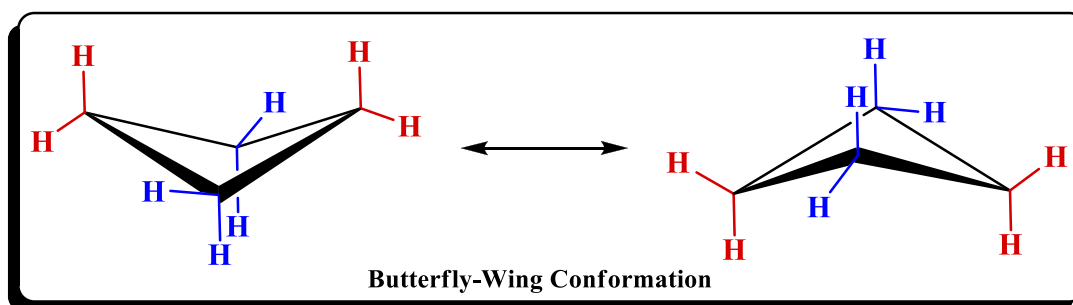
Cyclobutane

2-البيوتان الحلقي

ينحرف الشكل الفراغي لجزيئة البيوتان الحلقي عن الوضعية المستوية حيث تتخذ شكل فراغي مفضل يدعى بوضعية جناحي الفراشة Butterfly-Wing Conformation ، ان السبب الذي يجعل جزيئة البيوتان تتخذ هذا الشكل هو لمحاولتها من الوصول الى القيمة الطبيعية للزاوية ذرات الكربون اضافة الى جعل ذرات

الهيدروجين الى بعضها بوضعية Staggered ، فلو كانت حلقة البيوتان الحلقي مستوية لكانت الزاوية بين ذرات الكربون (90°) اضافة الى ان ذرات الهيدروجين ستكون بوضعية Eclipsed .

ان وضعية جناحي الفراشة تؤدي بالنتيجة الى الاقتراب من زاوية الاصرة حيث تصل قيمة زاوية الاصرة للبيوتان الى (88°) وبهذه الحالة تتخلص الجزيئة من الطاقة التي تنتج من تنافر ذرات الهيدروجين التي تكون بوضعية Eclipsed .

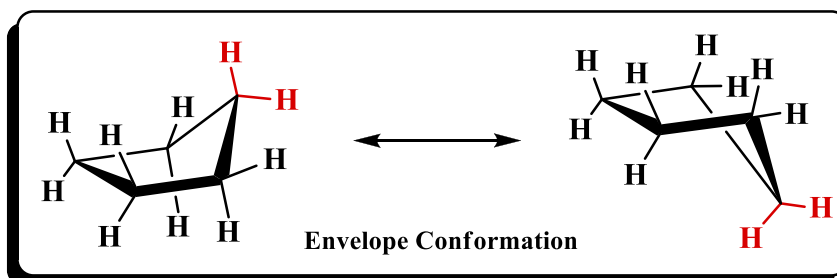


Cyclopentane

3-البنتان الحلقي

تمتلك جزيئة البنتان الحلقي طاقة اقل من طاقة المركبات الحلقية السابقة الذكر وهي بلك اكثر استقراراً منها واكثر مقاومة للتفاعلات التي تؤدي الى فتح الحلقة ، كما ان الزاوية في البنتان الحلقي (108°) وهذه القيمة قريبة جداً من قيمة زاوية اصرة الكربون الطبيعية البالغة (109.5°) .

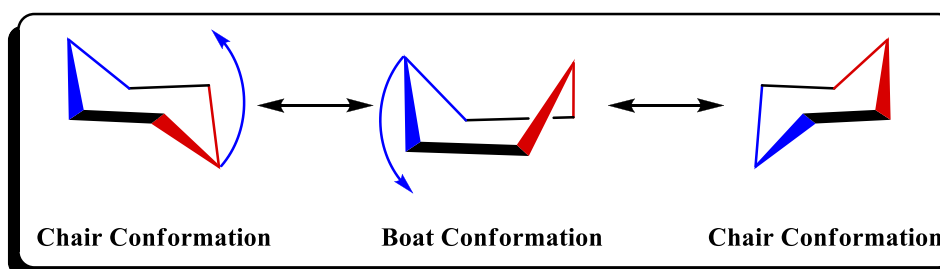
تأخذ جزيئة البنتان الحلقي وضعية فراغية تدعى بوضعية الظرف المفتوح Envelope Conformation حيث تقع اربعة من ذرات الكربون بمستوي واحد اما ذرة الكربون الخامسة فتقع خارج هذا المستوى .



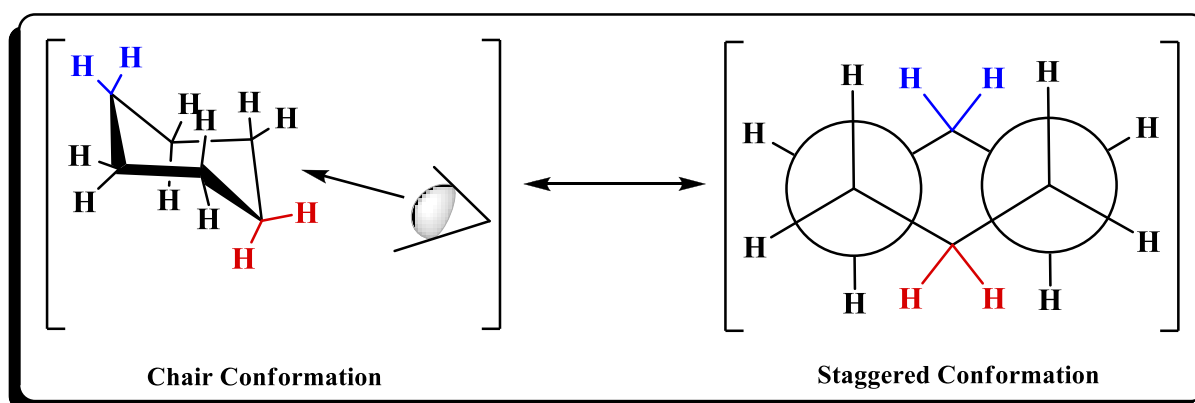
Cyclohexane

4-الهكسان الحلقي

ان حلقة الهكسان ليست مستوية بل منبعجة وبحكم الترتيب الهرمي الرباعي لاواصر الكربون تأخذ الجزيئة وضعيتين فراغية الاولى والاكثر استقراراً تدعى بوضعية الكرسي Chair Conformation اما الثانية الاكثر طاقة والاقل استقراراً فتدعى بوضعية القارب Boat Conformation .

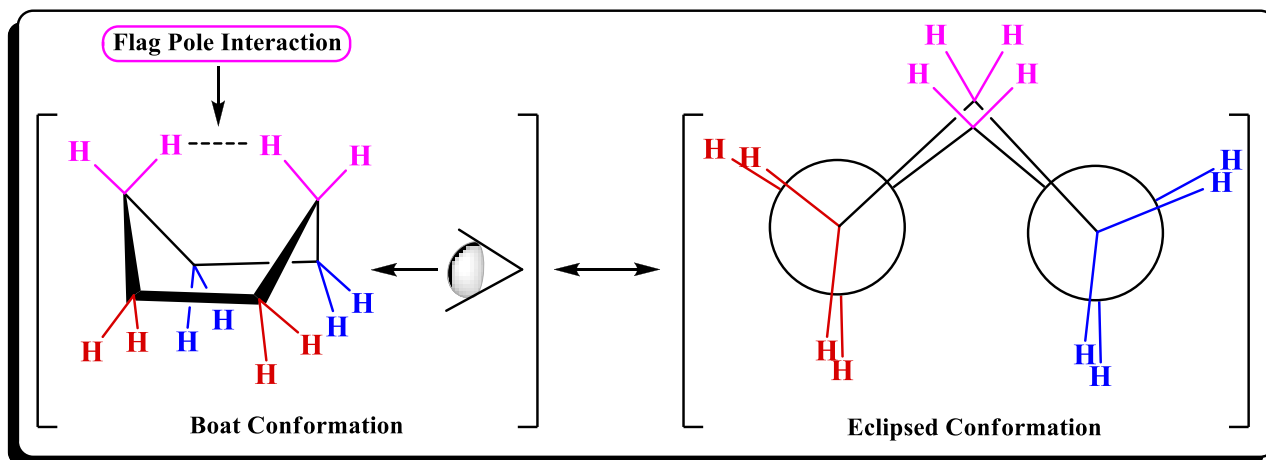


ان زوايا اواصر الكربون في وضعية الكرسي تبلغ (109.5°) ولا تعاني من شد الزوايا وخالية من شد اللوي ايضاً وعند النظر خلال محور اي اصرة C-C نجد ان جميع ذرات الهيدروجين بوضع انفراج Staggered وهذا يعني استقرارية وضعية الكرسي .



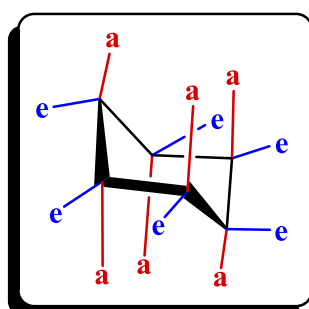
وبحصول دوران بسيط لاواصر C-C الحلقة تتحول وضعية الكرسي الى وضعية القارب وبهذا الدوران لا يحصل تغير لزوايا اواصر C-C (تبقى محافظة على قيمة الزاوية البالغة 109.5°) وان الطاقة العالية لهذه الوضعية وقلة استقراريتها يكون بسبب تحول وضعية ذرات الهيدروجين من الانفراج الى وضعية الخسوف وهذه

واضح عند النظر من خلال محاور الاواصر C_2-C_3 , C_5-C_6 اما ذرات الكربون C_1-C_4 فان ذرات الهيدروجين فيها تعمل تداخل يدعى بتداخل السارية Flag Pole Interaction .

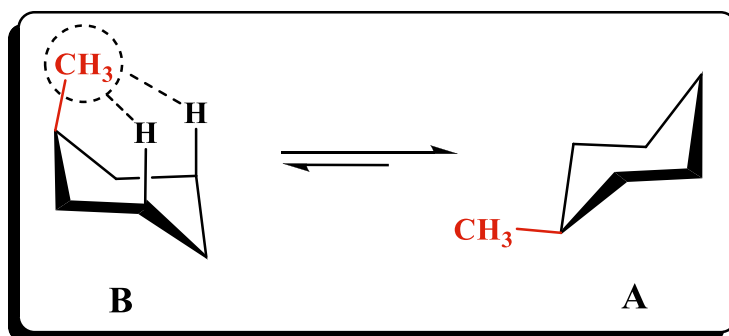


وضعية الهكسان الحلقي المعوض

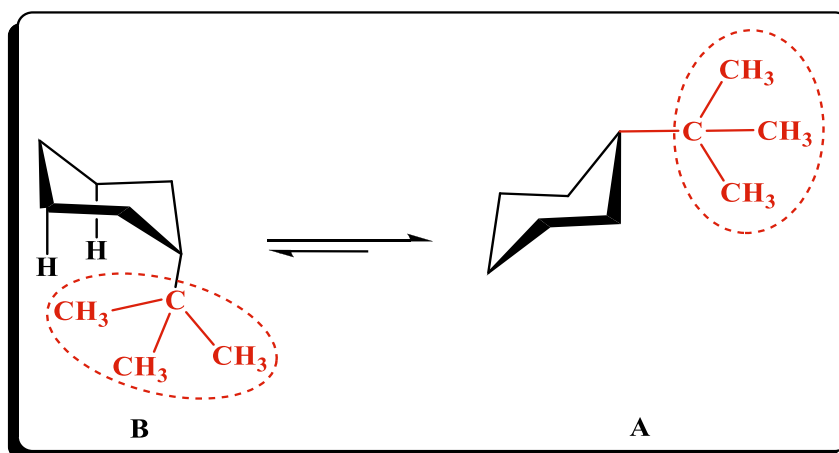
عند الامعان بصورة ادق الى الترتيب الفراغي لوضعية الكرسي للهكسان الحلقي نلاحظ وجود نوعين من اواصر C-H حيث توجد ستة اواصر تمتد افقياً تعرف بالأواصر الاستوائية Equatorial ويرمز لها بالرمز (e) وستة اواصر عمودية على مستوى الحلقة ثلاثة فوق مستوى الحلقة وثلاثة اسفل مستوى الحلقة وتسمى هذه الاواصر بالأواصر المحورية (Axial) ويرمز لها بالرمز (a) .



فكلما كانت المجموعة المعوضه على الهكسان الحلقي بالاتجاه الاستوائي (e) كانت الجزيئة اكثر استقرارا مما لو كانت بالاتجاه المحوري (a) ففي المركب Methylcyclohexane يمكن ان تحتل مجموعة المثل اصرة استوائية (e) او محورية (a)

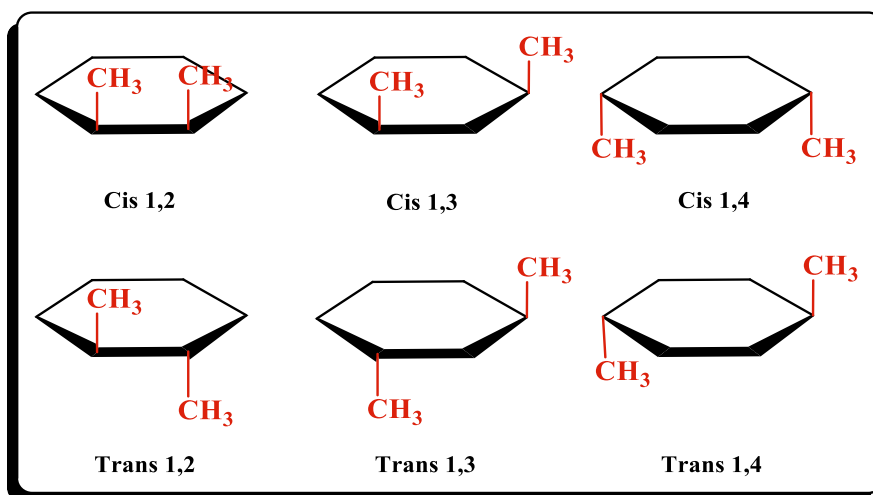


ان فرق الطاقة بين الوضعيتين (A , B) ليس كبيرا لكن التوازن يفضل الوضعية (A) التي تحتل فيها مجموعة المثل اصرة استوائية (e) بعكس الوضعية (B) التي تحتل فيها مجموعة المثل اصرة محورية (a) (وان اتجاه هذه الاصرة يخلق تداخل بين ذرات الهيدروجين ومجموعة المثل مما يجعل الوضعية (B) اكثر طاقة من الوضعية (A) بحوالي 1.6 K.Cal/mole ويتضح ان التنافر هذا يبدو واضحاً جداً عند استبدال مجموعة المثل بمجموعة تشغل حيزا اكبر كمجموعة البيوتيل الثالثي ففي هذه الحالة سوف يفضل التوازن الوضعية (A) التي تحتل فيها مجموعة البيوتيل الثالثي اصرة استوائية (e) وان فرق الطاقة بين الوضعيتين يقدر بحوالي 5 K.Cal/mole .

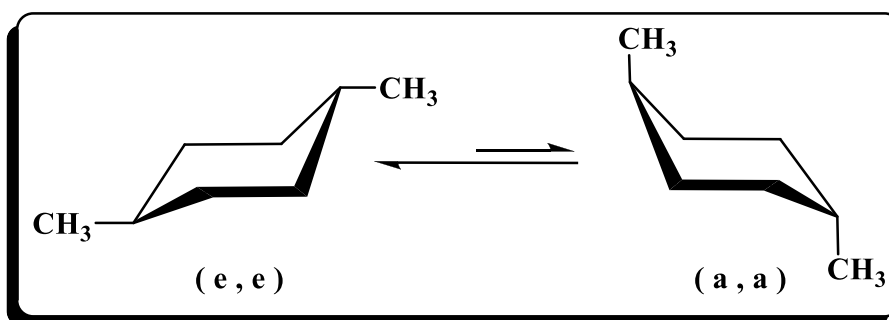


وضعيات الهكسان الحلقي ثنائي التعويض

قبل البدء بمناقشة الترتيب الفراغي لمشتقات الهكسان الحلقي ثنائي التعويض لنستعرض أولاً احتمالات المواقع التي يمكن أن تحتلها المجموعتين المعوضتين فالنماذج المسطحة (المستوية) لثنائي مثيل هكسان الحلقي تدل على أن هناك ثلاث احتمالات نسبة لمواقع المجموعتين وهي (2,1) ، (3,1) ، (4,1) كما يوجد كل احتمال من هذه الاحتمالات على شكل ايزومرين هندسيين وهما (Trans , Cis) .



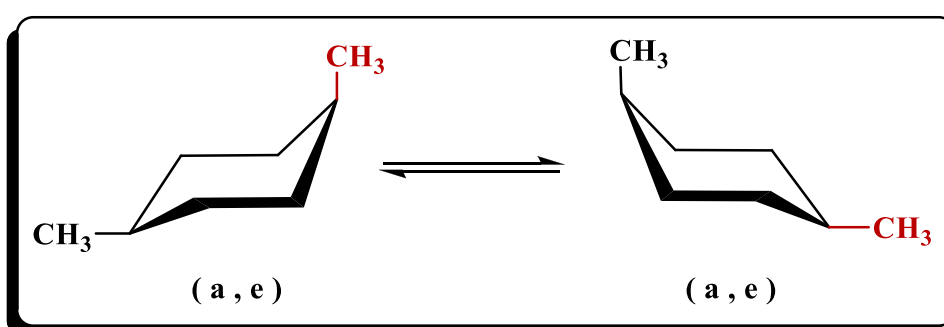
اما عند اخذ الشكل الفراغي لكل ايزومر يصبح تركيب الجزيئة اكثر تعقيدا فالايزومر Trans-1,4-dimethyl cyclohexane يمكن لمجموعتي المثل فيه ان تحتل اصرتين محورية (a , a) او مدارية (e , e) او ان تحتل احدى المجاميع اصرة مدارية والاخرى محورية (a , e) .



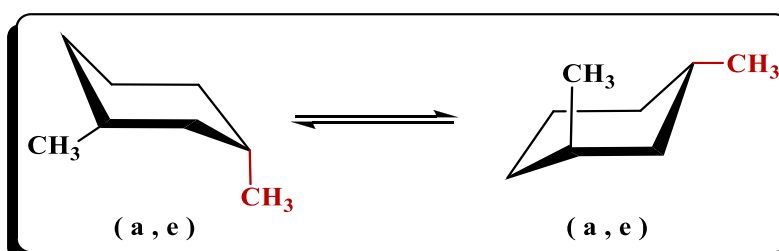
حيث تكون الوضعية الفراغية التي تحتل فيها مجموعتي المثل اصرتين استوائية (e , e) اكثر ثباتا واقل طاقة من الوضعية التي تحتل فيها مجموعتي المثل اصرتين مدارية (a , a) وان سبب ذلك يعود الى ان مجموعتي

المثيل التي تحتل اصرتين مدارية (a , a) ستتأفر مع ذرتي الهيدروجين الواقعة على نفس الجانب وبذلك سيفضل التوازن الوضعية الفراغية التي تحتل فيها مجموعتي المثيل اصرتين استوائية (e , e) .

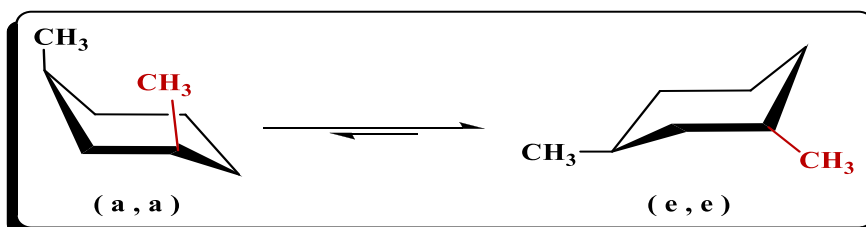
اما في حالة المركب Cis-1,4-dimethyl cyclohexane فتكون احدى مجموعتي المثيل استوائية (e) والاخرى مدارية (a) لذلك لا توجد وضعية مفضلة بسبب تكافؤ كل الوضعيات المحتملة وعليه سيتم ملاحظة التوازن التالي .



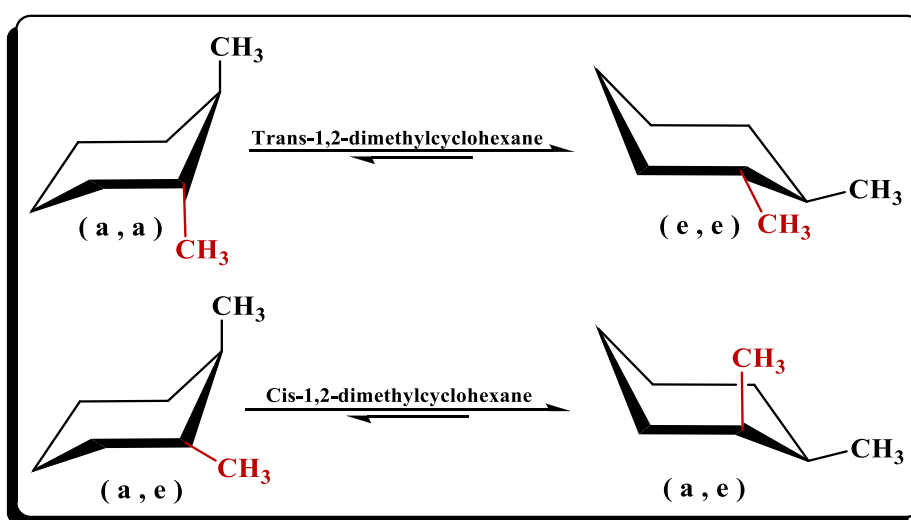
كما يمكن ملاحظة نفس السلوك اعلاه في الايزومر Trans-1,3-dimethyl cyclohexane



اما في حالة الايزومر Cis-1,3-dimethyl cyclohexane فان مجموعتي المثيل اما ان تكون محورية او استوائية وبهذه الحالة سيفضل التوازن الوضعية التي تكون بها مجموعتي المثيل استوائية (e , e) .



وبنفس الطريقة يمكن توضيح الترتيب الفراغي للمركب 1,2-dimethyl cyclohexane ففي حالة الايزومر Trans فان التوازن يزاح بالاتجاه الذي تكون فيه مجموعتي المثل استوائية (e , e) اما في حالة الايزومر Cis فلا توجد وضعية مفضلة بسبب تواجد احدى مجموعتي المثل على اصرة استوائية والثانية محورية .



مما تقدم يمكن استنتاج بان الوضعيات التي تحتل فيها المجاميع اواصر استوائية هي اثبت من الوضعيات التي تحتل بها اواصر محوري وكما موضح بالترتيب التالي

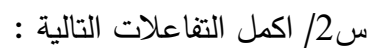
$$ee > ae = ea > aa$$

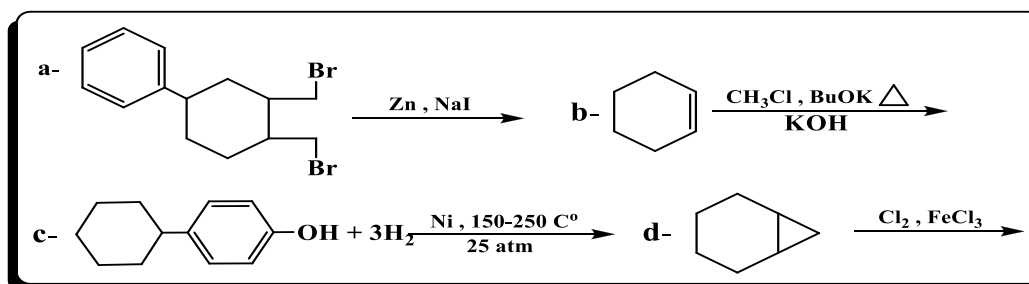
كما ان الوضعيات التي تتواجد بحالة توازن او بهيئات متكافئة هي

Cis-1,2-dimethyl cyclohexane , Trans-1,3-dimethyl cyclohexane ,

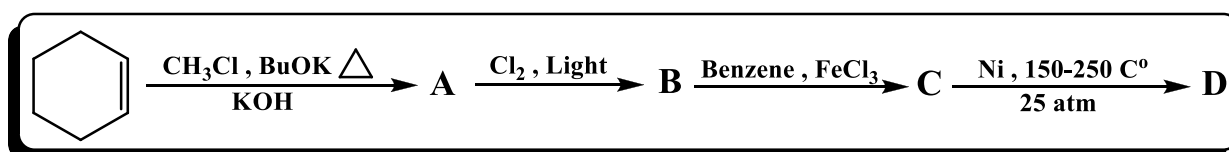
Cis-1,4-dimethyl cyclohexane

س1/ اعط الاسم النظامي (IUPAC) لكل من المركبات التالية :





س3/ اكمل التفاعل المتسلسل التالي بإعطاء صيغ النواتج (A-D) :



س4/ ارسم وضعيات نيومان لكل من المركبات التالية :

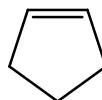
- 1) 1,4-dimethoxycyclohexane.
- 2) 1,1-dimethoxycyclohexane.
- 3) 1,4-dimethylcyclobutane.
- 4) 1,3-dimethylcyclobutane.
- 5) 1,1-dimethylcyclobutane.
- 6) 1,4-diphenylcyclohexane.

المحاضرة العاشرة

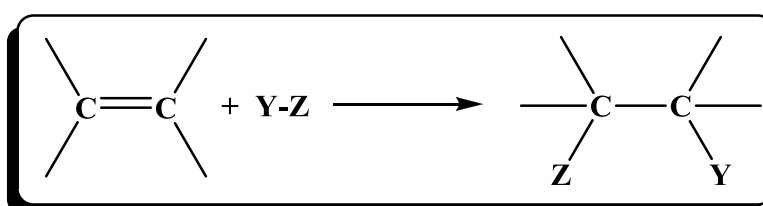
الفصل الرابع

الالكينات ALKENES

مركبات هيدروكربونية غير مشبعة تحتوي على اصرة كاربون - كاربون المزدوجة (واحدة على الاقل) القانون العام للالكينات غير الحلقية C_nH_{2n} اما الحلقية فلها القانون $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ، تتكون الاصرة المزدوجة فيها من اصرة سكما القوية اضافة الى اصرة باي .



وبما انها مركبات غير مشبعة لذلك فإنها تعاني من تفاعلات اضافة حيث تؤدي هذه التفاعلات الى فتح الاصرة المزدوجة (اصرة باي الضعيفة) وتكوين مركبات مشبعة .



Nomenclature of Alkenes

تسمية الالكينات

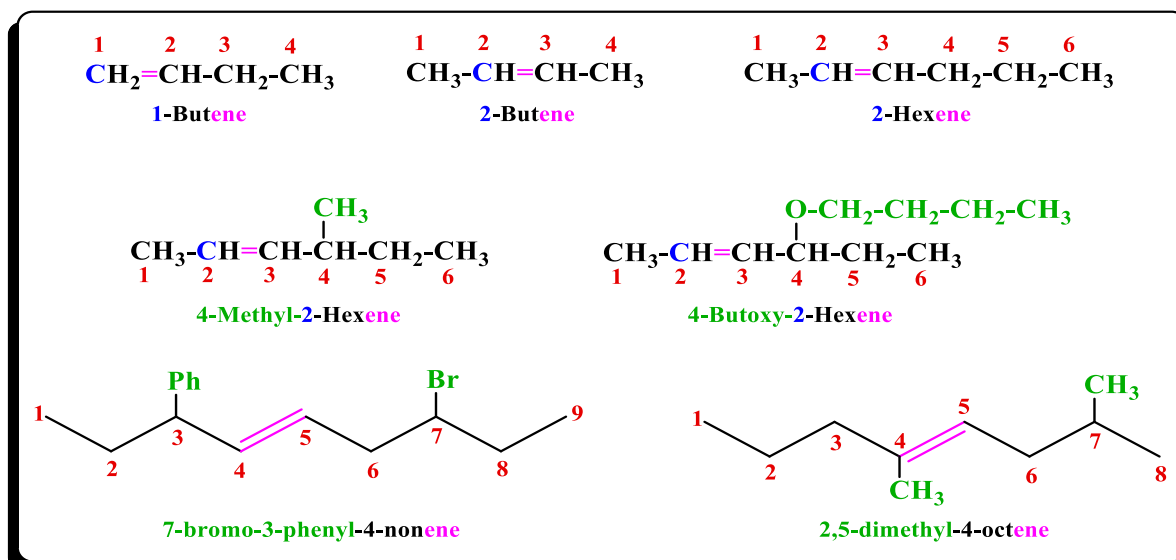
يتم تسمية الالكينات باستخدام قواعد الاتحاد العالمي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (**IUPAC**) **International Union of Pure and Applied Chemistry** الأكثر استخداماً لتسمية المركبات العضوية وكما يلي :

1- تنتخب اطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون تضم ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة وتعطى اسم الالكان المقابل .

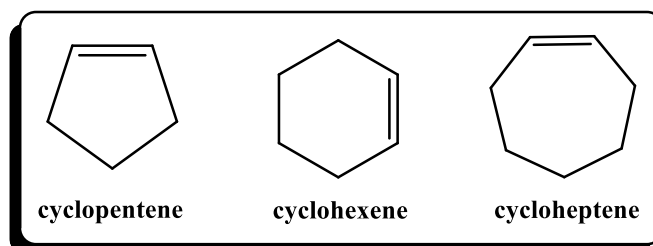
2- يحذف المقطع (ane) من اسم الالكان ويضاف المقطع (ene) بدله.

3- ترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرتي الاصرة المزدوجة اصغر الارقام .

4- تكتب اسماء المجاميع المعوضه مسبوقة بأرقام ذرات الكربون التي تحملها ويفضل ذكرها (المجاميع المعوضه) حسب تسلسلها الابجدي ومن ثم اعطاء اسم الالكين مسبقاً برقم يدل على موقع الاصرة المزدوجة .

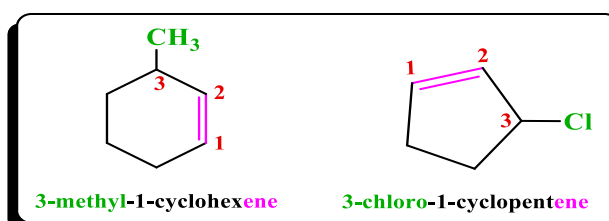


اما الالكينات الحلقية فتسمى بوضع المقطع (Cyclo) قبل اسم المركب مع استبدال المقطع (ane) بالمقطع (ene) .

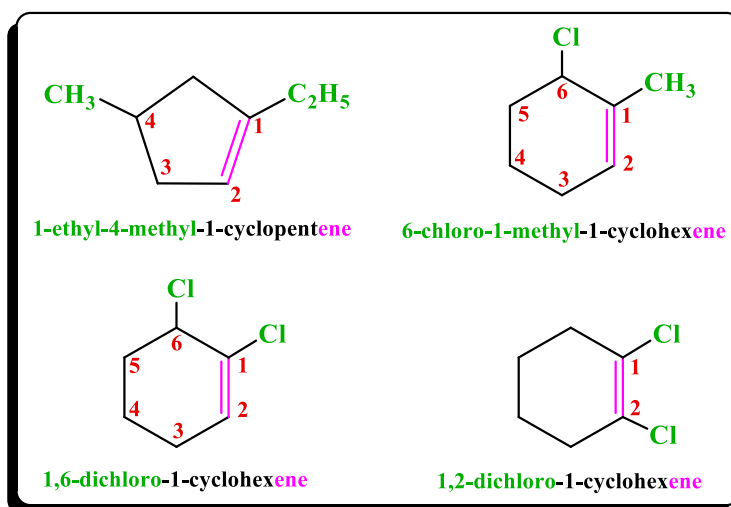


اما اذا كانت حلقة الالكين معوضه فهناك حالتين :

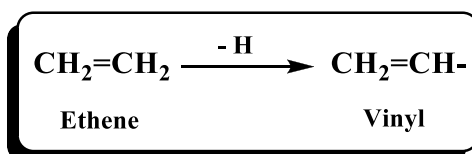
الاولى : عدم ارتباط المجموعة المعوضه بإحدى ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة وفي هذه الحالة تأخذ ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة الرقمين (1 , 2) ويستمر الترقيم بالاتجاه الذي يعطي المجاميع المعوضه اصغر الارقام



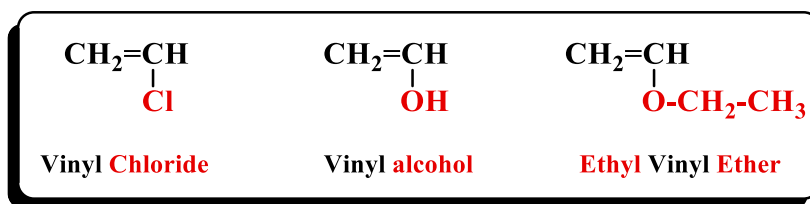
الثانية : ارتباط المجموعة المعوضه بإحدى ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة وفي هذه الحالة يعطى الرقم (1) للذرة الحاملة للمجموعة المعوضه ويستمر الترقيم بالاتجاه الذي يعطي الذرة الثانية الرقم (2) .



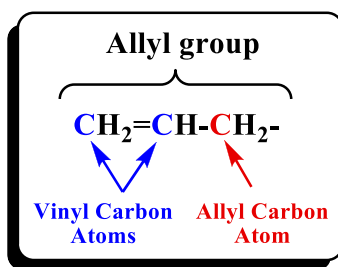
ملاحظة : تدعى المجموعة المشتقة من الايثين بعد حذف ذرة هيدروجين منها بالفينيل (Vinyl)



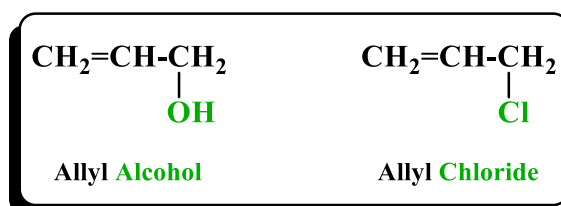
اما المركبات التي تنتج من تعويض الفينيل ببعض المجماميع فتدعى بمركبات الفينيل .



اما اذا تم سحب ذرة هيدروجين من البروبين تنتج مجموعة الايل Allyl التي تحتوي على ذرة كاربون اليلية وذرتي كاربون فاينيلية .



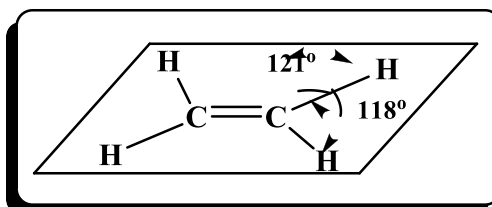
اما المركبات التي تنتج من تعويض مجموعة الاثيل ببعض المجاميع فتدعى بمركبات الاثيل .



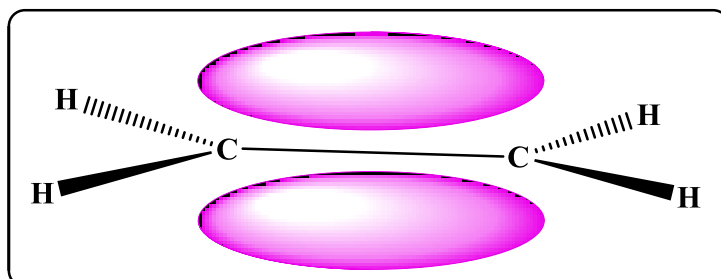
الخواص الفيزيائية للالكينات والشكل الفراغي للاصرة $\text{C}=\text{C}$

الالكينات المحتوية على اقل من خمسة ذرات كاربون غازات اما الاعلى من خمس ذرات كاربون فهي سوائل طيارة كما تعتبر هذه المركبات غير قطبية نسبياً ولا تذوب في الماء لكن تذوب في المذيبات واطئة القطبية .

تحتوي هذه المركبات على الاصرة المزدوجة والمتكونة من اصرة سكما التي تنتج من التداخل الراسي لاوربتالات P ، واصرة باي π المتكونة من التداخل الجانبي لاوربتالات P حيث يكون تهجين ذرتي الكاربون الاوليفينية SP^2 اما الشكل الهندسي للآصرة المزدوجة فيكون مستوي والزوايا بين ذرات الهيدروجين الواقعة على نفس ذرة الكاربون تساوي 118° اما الزوايا المحصورة بين الاصرة المزدوجة واصرة C-H فتبلغ 121° .



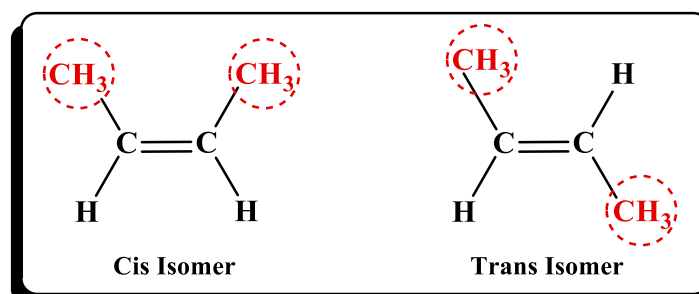
تقع الكثافة الالكترونية لاوربتال باي اعلى واسفل الجزيئة وتكون على شكل غيمة الكترونية اما بقية الاواصر فتكون واقعة بنفس مستوى الجزيئة .



Geometric Isomers

الايزومرات الهندسية

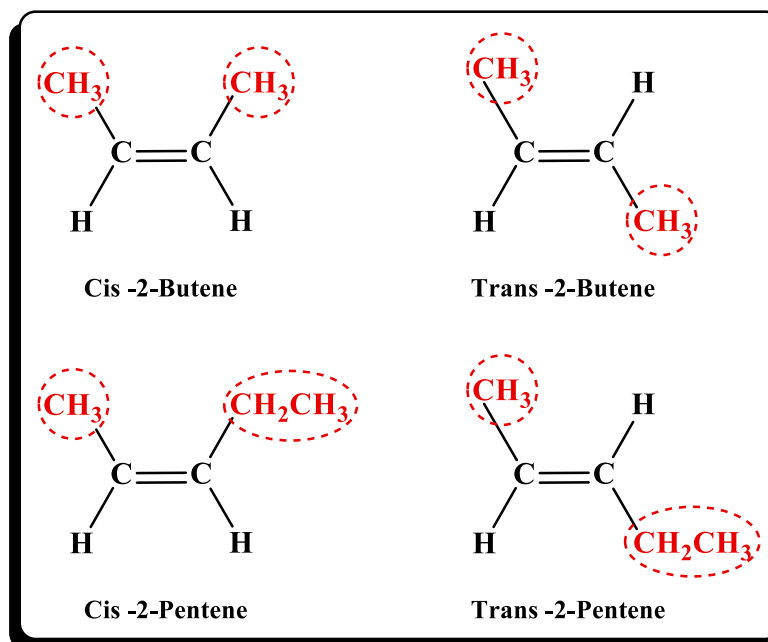
ينتج من عدم الدوران الحر حول الاصرة المزدوجة ترتيبين فراغيين (هندسيين) للمركبات الحاوية على هذه الاصرة وتختلف هذه المركبات في خواصها الفيزيائية ومعظم خواصها الكيميائية رغم امتلاكها الصيغة الجزيئية نفسها ومثال على ذلك المركب 2-Butene .



ان الايزومرين اعلاه لهما نفس التركيب الجزيئي ولكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي للذرات ويطلق عليها بالايزومرات الفراغية ويوجد نوعان من الايزومرات الفراغية وهي

اولاً الايزومرات الضوئية : ويقصد بها قابلية المركب على تدوير مستوى الضوء المستقطب ويستخدم لهذا الغرض جهاز يسمى بالمقطاب Polar meter .

ثانياً الايزومرات الهندسية : ويقصد بها تواجد المركب الذي يمتلك نفس الصيغة الجزيئية ويتواجد بهيئات فراغية مختلفة وتنتج هذه الهيئات الفراغية نتيجة الاختلاف بتوزيع المجاميع على ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة ، فعند تواجد المجاميع على جانب واحد من الاصرة المزدوجة يتكون الايزومر Cis اما اذا تواجدت المجموعتين كل واحدة على جانب فبهذه الحالة يتكون الايزومر Trans لذلك تسمية المركب اعلاه 2-Butene غير دقيقة بسبب عدم تحديد الاتجاه الذي تتواجد به مجموعتي المثل بالنسبة للاصرة المزدوجة .

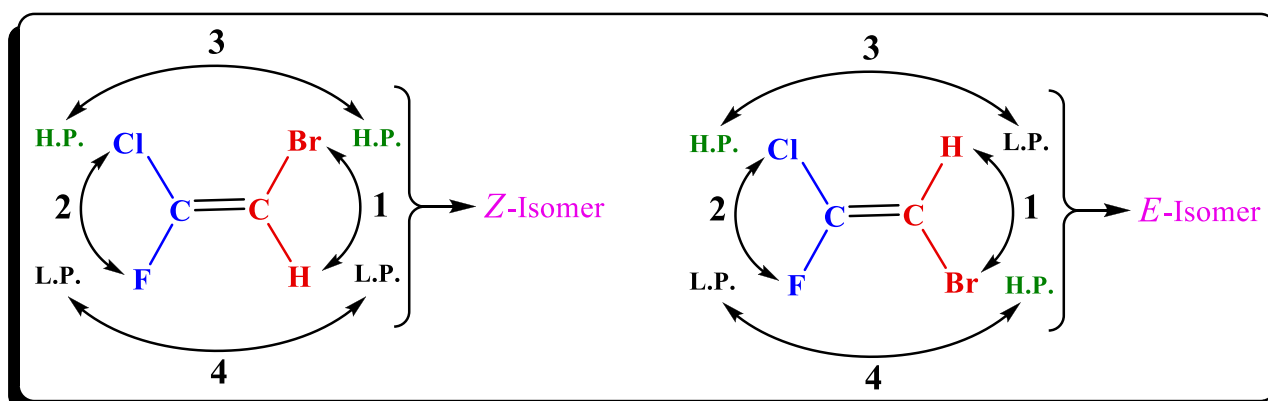


هذه بالنسبة اذا كانت ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة محتوية على ذرتي هيدروجين ومجموعتين معوضه ، اما اذا كانت ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة محتوي على ثلاثة مجاميع مختلفة او متشابهة وذرة هيدروجين واحدة او اربعة مجاميع مختلفة او متشابهة وغير محتوية على ذرة هيدروجين ففي هذه الحالة لا يمكن استخدام نظام Cis , Trans في تسميتها ويجب استخدام نظام اولوية المجاميع Priority of Groups وبهذه الحالة يستخدم الحرف E من الكلمة الالمانية Entgegen والتي تعني معاكس والحرف Z من الكلمة الالمانية Zusammen والتي تعني معاً او بنفس الاتجاه .

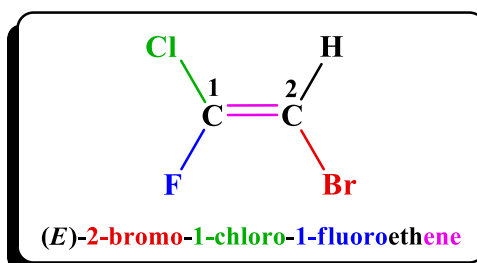
يتم تسمية المركبات حسب هذا النظام من خلال مقارنة المجاميع على ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة كل على حدة (اي تؤخذ ذرة كاربون الاصرة المزدوجة اليمين على سبيل المثال وتقارن المجاميع المرتبطة بها ثم تؤخذ الكاربون اليسرى وتقارن مجاميعها) وتحديد اولوية المجاميع وهذه تحدد من خلال الوزن الجزيئي لها او العدد الذري فالمجموعة التي لها اعلى اولوية تؤثر بـ (H.P.) من (High Priority) والاقول اولوية تؤثر بـ ()

(L.P.) من (Low Priority) بعد الانتهاء من مقارنة الاولوية يتم مقارنة التأشيريات فاذا كان الناتج متشابه على نفس الجهة من الاصرة المزدوجة (H.P. مع H.P.) و (L.P. مع L.P.) يكون الايزومر نوع (Z) اما اذا كانت متعاكسة فيكون الايزومر من نوع (E) ويجب كتابة الحرف الدال على نوع الايزومر بشكل مائل

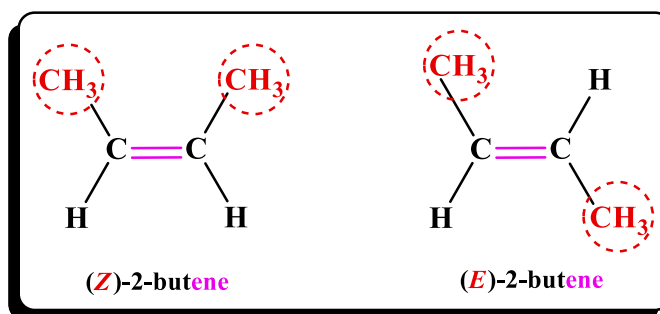
مثال تحديد نوع الايزومر التالي



لنأخذ الايزومر **E** **الخطوة الاولى** يتم مقارنة اولوية ذرتي البروم والهيدروجين المتصلة بذرة الكربون المعلمة باللون الاحمر (سهم رقم 1) في هذه الحالة سيكون للبروم اولوية اكبر من الهيدروجين لكبر عدده الذري ، **الخطوة الثانية** يتم مقارنة اولوية ذرتي الكلور والفلور المتصلة بذرة الكربون المعلمة باللون الازرق (سهم رقم 2) في هذه الحالة سيكون للكلور اولوية اكبر من الفلور لكبر عدده الذري ، الخطوة الثالثة مقارنة نتائج الاولوية على جهتي الاصرة المزدوجة (الاسهم 3 , 4) ويلاحظ ان الاولوية متعاكسة على جهتي الجزيئة وبذلك يكون الايزومر من نوع **E** وبذلك سيكون اسم المركب **(E)-2-bromo-1-chloro-1-fluoroethene** .



يمكن ان يطبق هذا النظام على جميع المركبات المحتوية على اصرة مزدوجة وبضمنها المركبات التي يمكن تسميتها بنظام (Trans , Cis) .



Synthesis of Alkenes

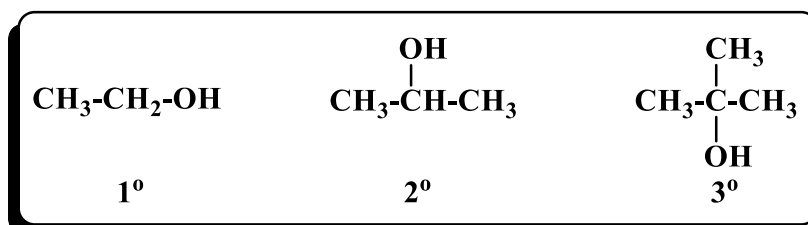
تحضير الالكينات

تحضر الالكينات بطرق عديدة منها

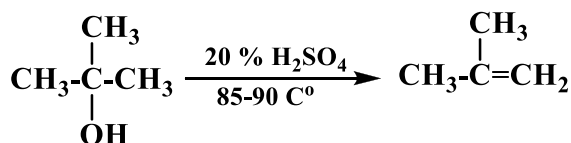
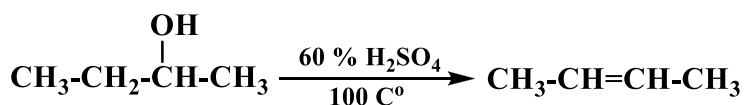
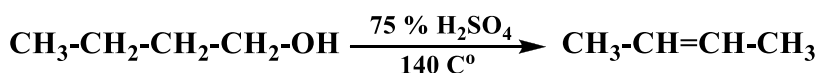
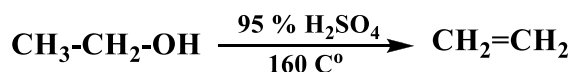
Dehydration of Alcohols

1- سحب جزيئة ماء من الكحولات

الكحولات مركبات عضوية تتميز باحتوائها مجموعة الهيدروكسيل وتصنف حسب طبيعة ذرة الكربون التي ترتبط بمجموعة الهيدروكسيل الى اولية وثانوية وثالثية .



يتم سحب جزيئة ماء من الكحولات لتكوين الاصرة المزدوجة في الجزيئة (كسر اصرتين سكما وتكوين اصرة باي) وتتم عملية سحب جزيئة الماء بوجود حامض الكبريتيك او الفسفوريك وبدرجة حرارة تعتمد على نوع الكحول المستخدم .



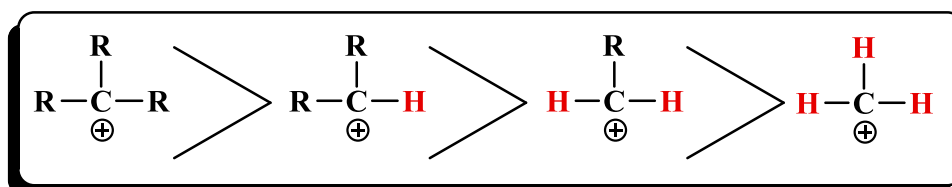
يلاحظ من المعادلات اعلاه ان الكحول الثالثي يعطي ناتج الالكين بظروف الطف من الثانوي والثانوي اقل قساوة من الكحول الاولي والسبب في ذلك يعود الى استقرارية ايون الكربونيوم C^+ الموجب .

$$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$$

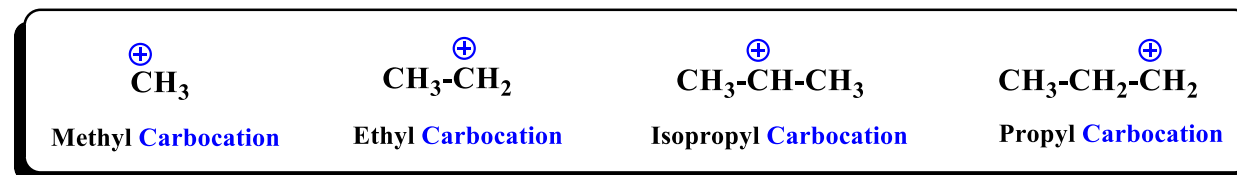
Carbocation Theory

نظرية ايون الكربونيوم

ذرة كاربون ناقصة الكترونياً موجبة الشحنة ويصنف الى اولي وثانوي وثالثي بالاعتماد على عدد مجاميع الالكيل R التي ترتبط به ، تزداد استقراريته كلما كان مرتبطاً بمجاميع الكيل اكثر (مجاميع دافعة للالكترونات) اي ان المجاميع الدافعة للالكترونات تدفع الالكترونات السالبة الشحنة باتجاه ذرة الكاربون الموجبة وبذلك تقل كثافة الشحنة الموجبة وتزداد استقرارية ايون الكربونيوم اما المجاميع الساحبة للالكترونات فسيكون تأثيرها معاكس للمجاميع الدافعة .

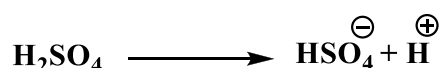


تسمى المركبات الحاوية على ايون الكربونيوم بذكر اسم جذر الالكيل ويتبع بكلمة Carbocation

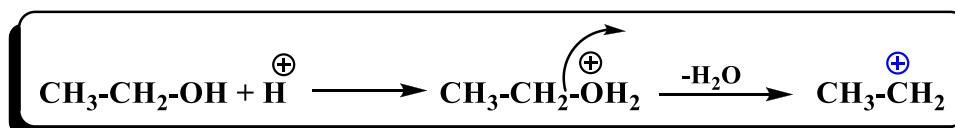


ميكانيكية سحب جزيئة ماء من الكحول :

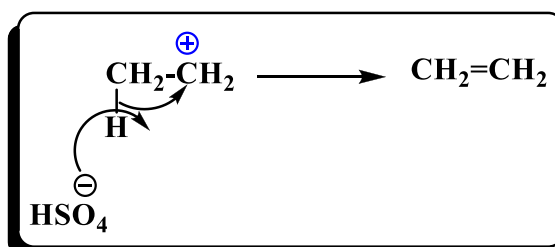
تتضمن الخطوة الاولى من الميكانيكية تايين الحامض المستخدم كعامل مساعد مثل H_2SO_4 او H_3PO_4 .



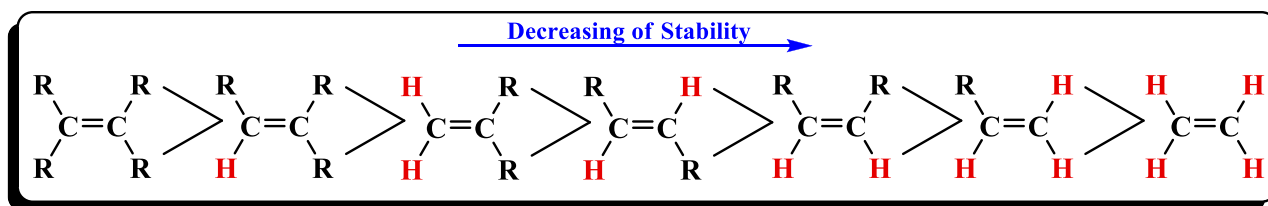
اما الخطوة الثانية فتتضمن برتنة (Protonation) مجموعة هيدروكسيل الكحول عن طريق استخدام المزيج الالكتروني الحر الموجود على ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل وبروتون الهيدروجين الناتج من الخطوة الاولى محول بذلك اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل الى ايون موجب وهذا يؤدي الى اضعاف الاصرة التي تربط الاوكسجين بالكربون (C-O) وبالتالي كسرها وتكوين ايون الكربونيوم .



اما الخطوة الثالثة من الميكانيكية فتتضمن سحب بروتون الهيدروجين من ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون ايون الكربونيوم بواسطة الايون HSO_4^- ودخول الاصرة على كربون الكربونيوم وتكوين الاصرة المزدوجة .

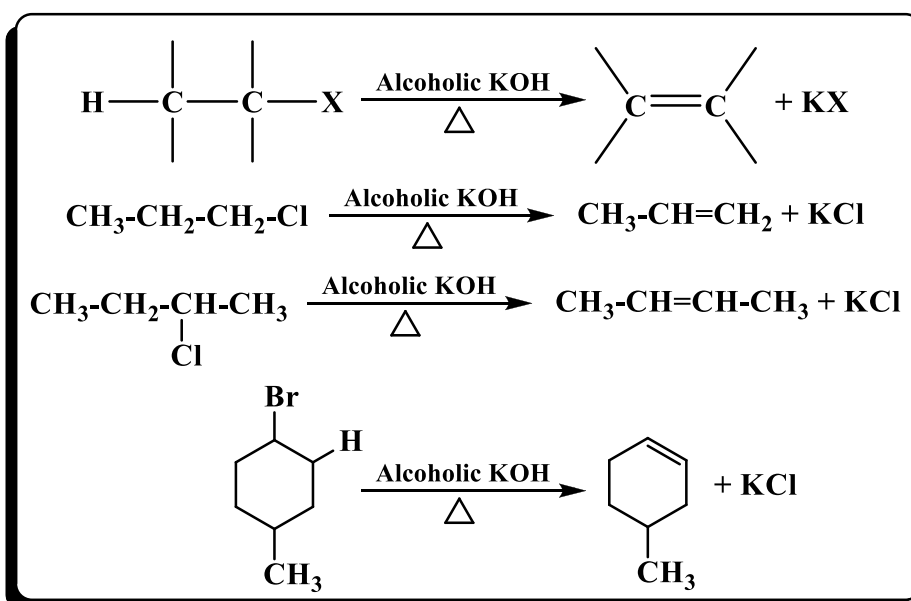
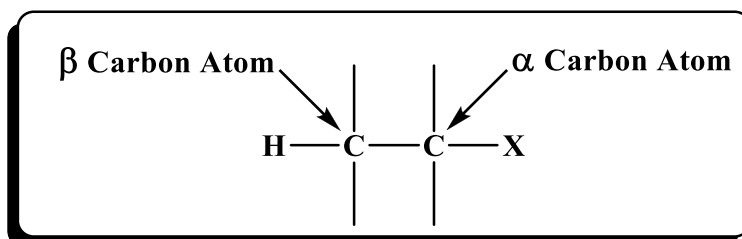


كلما كان الالكين اكثر تعويضاً بمجاميع الالكيل R كان اكثر استقرارا والسبب يعود الى استقرارية الحالة الوسطية التي تؤدي الى تكوين الالكين والترتيب التالي يوضح ذلك .

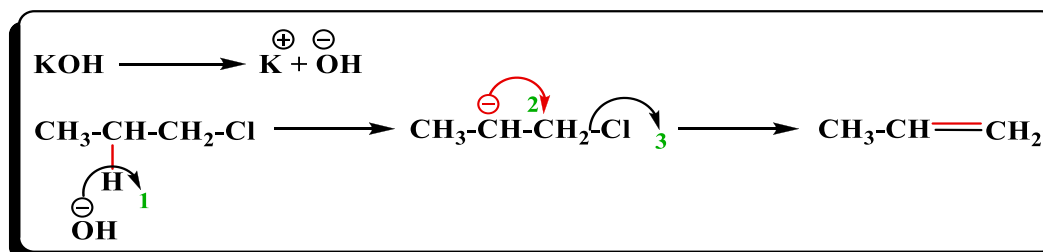


2- انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليدات الالكيل Dehydrohalogenation of Alkyl Halides

تتحول هاليدات الالكيل الى الالكينات بسحب جزيئة هاليد الهيدروجين منها وذلك بتسخين الهاليد مع المحلول الكحولي لقادة قوية مثل KOH ويشترط لحدوث هذا التفاعل وجود ذرة هيدروجين على الموقع بيتا (β) بالنسبة لذرة الكربون الحاملة لذرة الهالوجين حيث يعتمد هذا التفاعل على تركيب جزيئة هاليد الالكيل المستخدم ونوع القاعدة المستخدمة ويتم التفاعل عن طريق ميكانيكية (E_1 او E_2 ويعني الحذف من كلمة Elimination) ولا يتسع المجال للخوض بتفاصيلها حالياً .

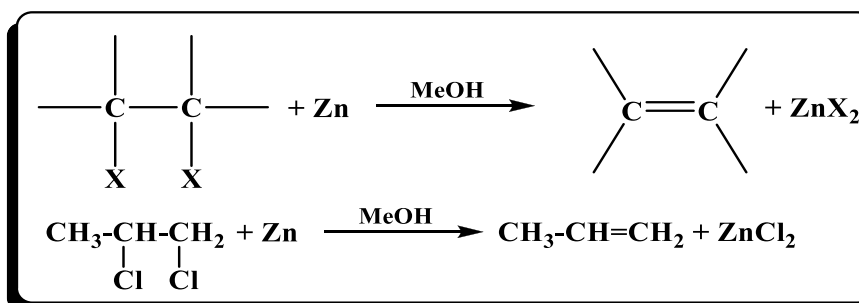


يدعى هذا التفاعل بتفاعل الحذف وتتضمن ميكانيكته كخطوة اولى عملية سحب ذرة الهيدروجين بيتا وتكوين ايون الكربون السالب (Carbanion) الذي يسلك كنيوكليوفيل يهاجم ذرة الكربون الفا والحاملة لذرة الهالوجين مؤدياً الى ازاحة ذرة الهاليد وتكوين الاصرة المزدوجة .

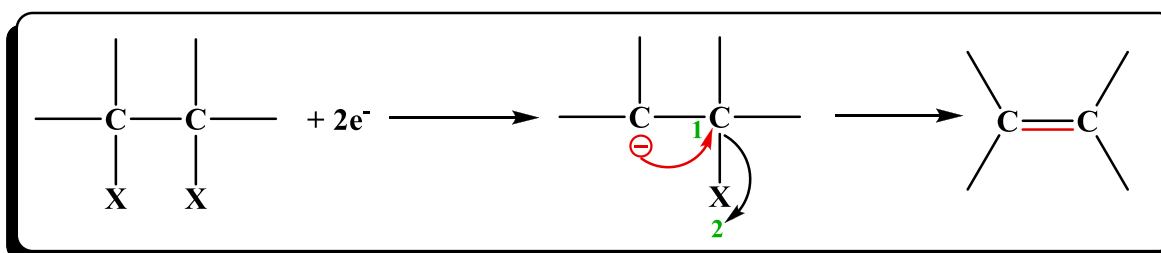


3- حذف جزيئة هالوجين من ثنائي الهاليد المتجاور Dehalogenation of Vicinal dihalides

يؤدي حذف جزيئة هالوجين من المركبات ثنائية الهالوجين المتجاورة بواسطة غبار الزنك في الكحول الميثيلي (CH₃OH = MeOH) الى تكوين الالكين .



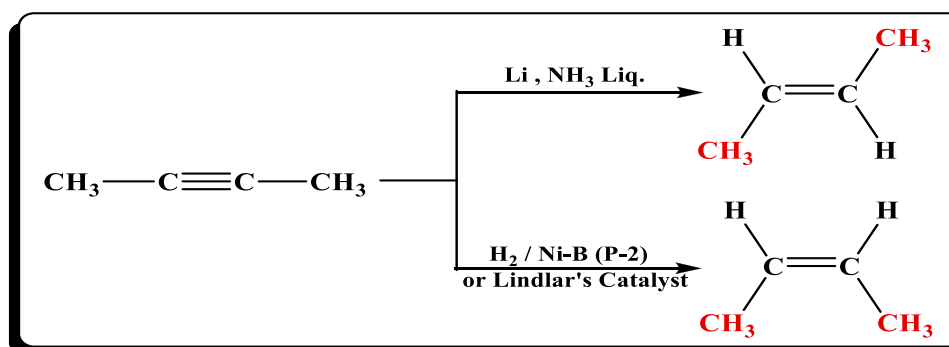
ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية :



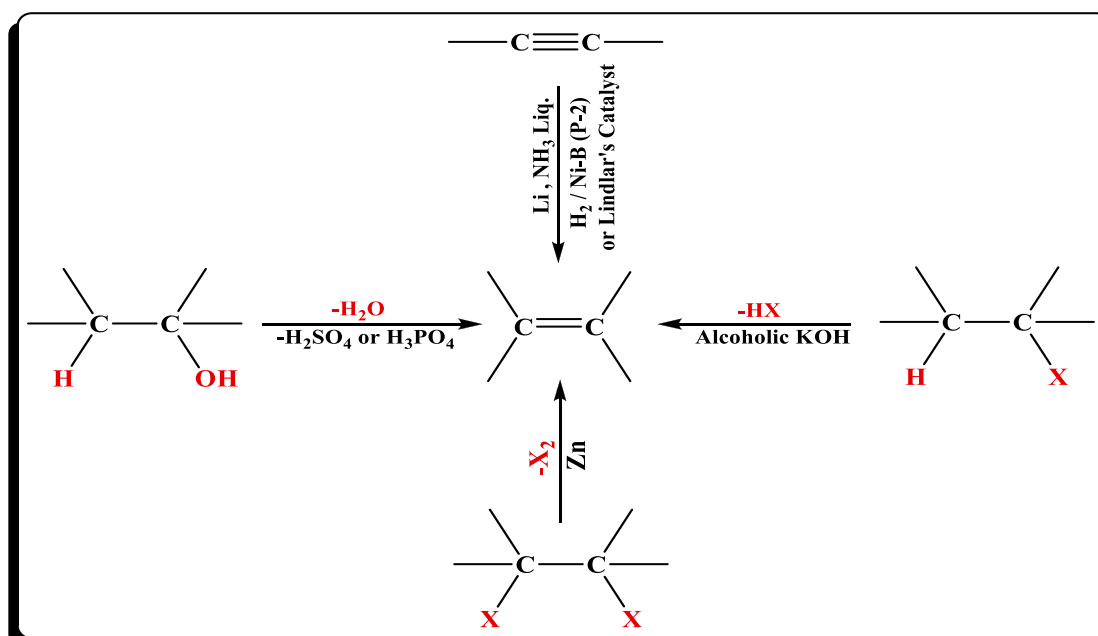
Reduction of Alkyne

4- اختزال الالكينات

تعتمد عملية اختزال الالكينات الى مرحلة الالكين على نوع العامل المساعد المستخدم فلا يمكن السيطرة على عملية الاختزال لمرحلة الالكين عند استخدام الهيدروجين بوجود العوامل المساعدة المعروفة مثل البلاتين او البلاتيوم لذلك تستخدم عوامل مساعدة اخرى لهذا الغرض ومنها كاشف لندلر Lindlar's Catalyst (يحضر كاشف لندلر من ترسيب البلاتيوم على كاربونات الكالسيوم ثم معاملتها مع خلات الصوديوم والكوينولين) وكاشف بوريد النيكل Ni-B (يرمز له بالرمز P-2) التي تعطي الايزومر Cis اما عملية الاختزال بواسطة الليثيوم او الصوديوم في الامونيا السائلة فتعطي الايزومر Trans .



ملخص طرق تحضير الالكينات

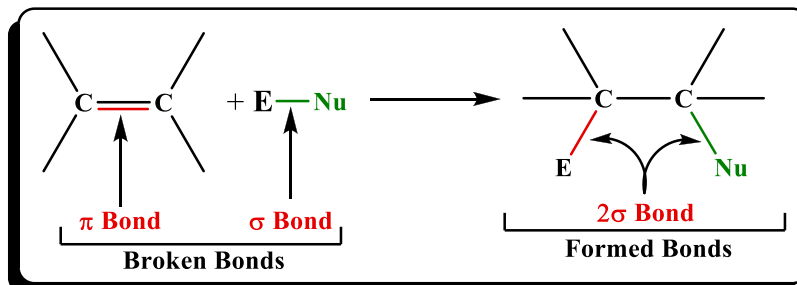


المحاضرة الحادية عشر

Reaction of Alkenes

تفاعلات الالكينات

تحتوي الالكينات على الاصرة المزدوجة المكونة من اصرة سكما واصرة باي الضعيفة لذلك ستعاني هذه المركبات من انكسار اصرة باي وتكوين اصرتين من نوع سكما اي ان الالكينات تعاني تفاعلات اضافة Addition Reaction ، ان السبب الذي يجعل اصرة باي معرضة للتفاعل مع عدد من الكواشف هو ان الغيمة الالكترونية المكونة لها تنتشر فوق واسفل الجزيئة (صفحة 60) وبذلك ستكون الالكترونات المكونة لهذه الاصرة اقل ارتباطاً بنواتي ذرتي الكربون حيث تكون الجزيئة بهذه الحالة محتوية على كثافة الكترونية تحتاج الى فصائل معاكسة لها في الشحنة وتدعى مثل هذه الفصائل بالالكتروليفيل Electrophile التي يرمز لها E^+ (كلمة الكتروليفيل مشتقة من الكلمة الاغريقية والتي تعني المحب للالكترونات Electrons-Loving) اما الفصائل التي تحمل الشحنة السالبة فتدعى بالنيوكليوفيل Nucleophile ويرمز لها Nu^- (كلمة نيوكليوفيل مشتقة من الكلمة الاغريقية والتي تعني المحب للنواة Nucleo-Loving) .



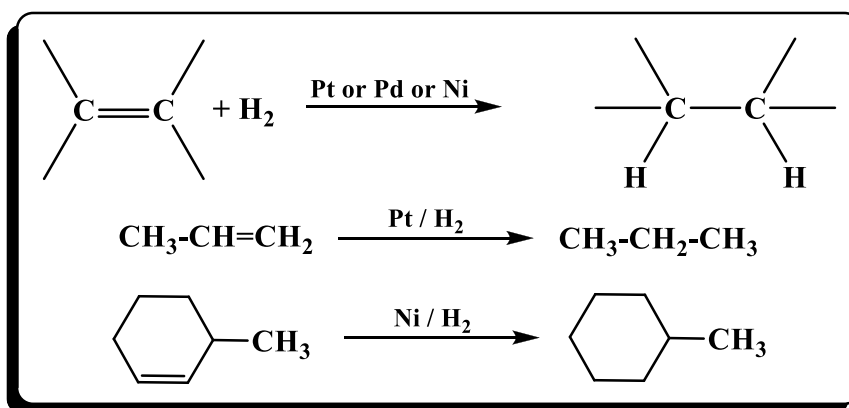
فعندما يسلك الالكين سلوك نيوكليوفيل فانه يبحث عن الفصائل الموجبة الشحنة E^+ وبهذه الحالة ستدعى هذه التفاعلات بتفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للالكينات Alkenes Electrophilic Addition Reaction والتي تعتبر اكثر تفاعلات الالكينات شيوعاً من النوع الثاني الذي يسلك فيه الالكين الكتروليفيل يُهاجم من قبل النيوكليوفيل وهذه التفاعلات صعبة ولتسهيل حدوثها يجب ان تكون جزيئة الالكين معوضه بمجاميع ساحبة للالكترونات .

ان الكاشف الذي يتفاعل مع الالكين سيعاني من انشطار غير متجانس للاصرة مكوناً بذلك جزئين بشحنات مختلفة الاول والحامل للشحنة الموجبة E^+ يُهاجم من قبل الكثافة الالكترونية للاصرة المزدوجة مؤدياً الى تكوين ايون الكربونيوم الموجب الذي يُهاجم من قبل الشق الثاني للكاشف الذي يحمل شحنة سالبة Nu^- .

Hydrogenation of Alkenes

1- هدرجة الالكينات

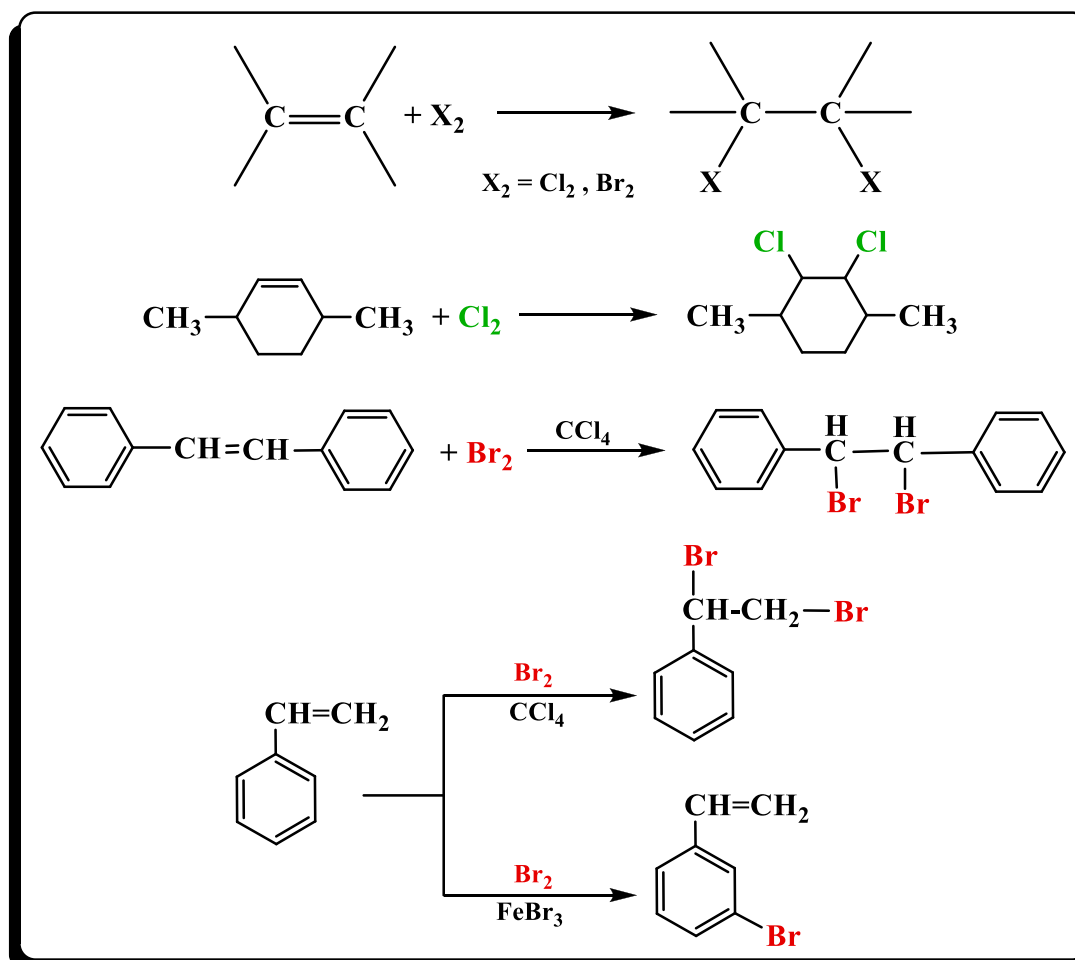
تتحول الالكينات الى الالكانات عند معاملتها مع غاز الهيدروجين بوجود عامل مساعد- فلز خامل مثل دقائق البلاتين او الباديوم او النيكل حيث تكون عملية اضافة غاز الهيدروجين الى الاواصر المزدوجة الطرفية اسرع مما لو كانت في وسط الجزيئة وهذا يعود الى قلة استقرارية الالكين الطرفي (صفحة 65).



Halogenation of Alkenes

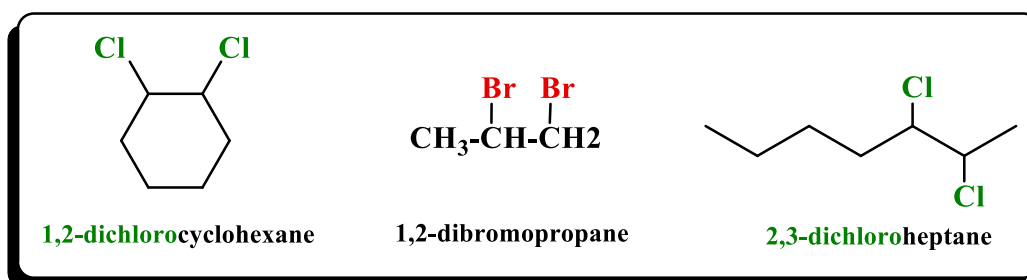
2- اضافة الهالوجين

تتحول الالكينات عند معاملتها بالكور او البروم (تفاعل اليود مع الالكينات يفشل في اعطاء ناتج الاضافة) مباشرة الى مركبات مشبعة تحتوي على ذرتي هالوجين مرتبطة بذرتي كاربون متجاورة تدعى بمركبات ثنائي الهاليد المتجاور .

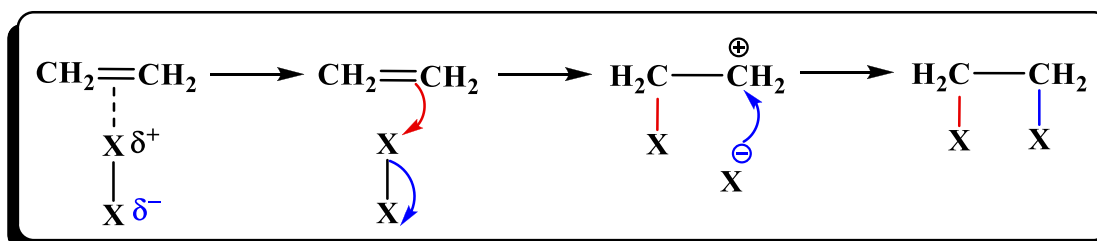


يعتبر تفاعل البروم مع المركبات الحاوية على الاصرة $\text{C}=\text{C}$ من الكشوفات المهمة للتعرف على وجود الاواصر المزدوجة في المركبات العضوية من خلال اذابة البروم في رباعي كلوريد الكربون فعند اختفاء اللون الاحمر للمحلول دليل قاطع على احتواء المركب على اصرة مزدوجة .

تسمى المركبات الناتجة من اضافة الهالوجين لالكتين حسب نظام IUPAC بذكر ارقام ذرتي الكربون الحاملة للهالوجين ومن ثم تتبع باسم الالكان الذي يمثل عدد ذرات الكربون في المركب .



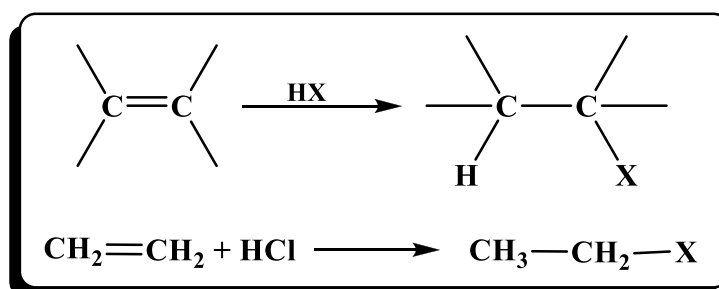
تتضمن الخطوة الاولى من ميكانيكية التفاعل استقطاب جزئي لجزيئة الهاليد عن طريق اقترابها من الكثافة الالكترونية للأصرة المزدوجة ثم مهاجمة جزيئة الهاليد من قبل اصرة باي π بالاتجاه الذي يعطي ايون كاربونيوم اكثر استقراراً والذي يُهاجم من قبل ايون الهاليد السالب معطياً المركب ثنائي ذرة الهاليد المتجاورة .



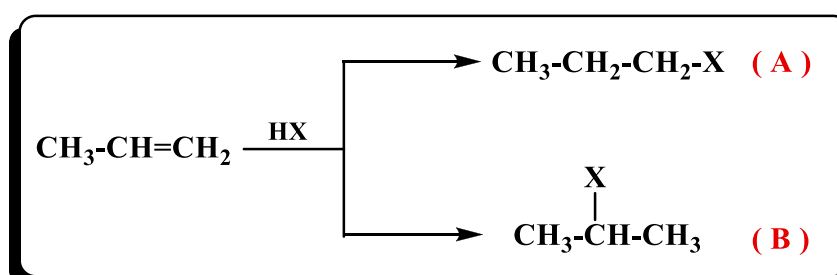
Addition of Hydrogen Halides

3- اضافة هاليد الهيدروجين

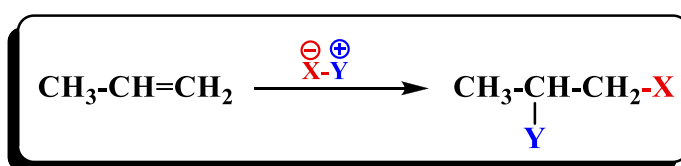
تتفاعل الالكينات مع كلوريد الهيدروجين HCl وبروميد الهيدروجين HBr ويوديد الهيدروجين HI متحولة بذلك الى هاليد الالكيل المقابل ويجري التفاعل بامرار غاز كلوريد الهيدروجين الجاف مباشرة في الالكين الذائب في مذيب خامل ، اما المحاليل المائية لهاليدات الهيدروجين بصورة عامة فلا تستعمل تجنباً لإضافة الماء الى الالكين .



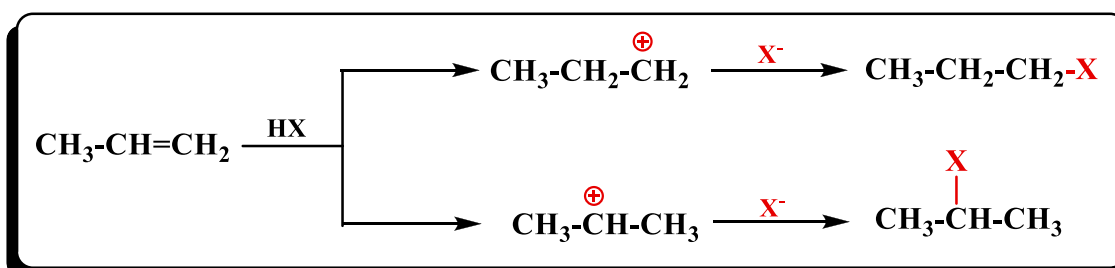
اما اضافة هاليد الهيدروجين الى البروبين فننتوقع ان يعطي ناتجين الاول 1-halopropane (A) والناتج الثاني Isopropylhalide (B) .



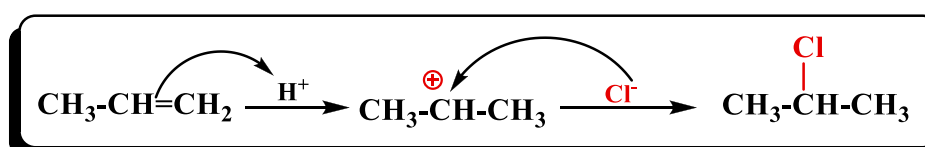
ان السبب في اختلاف طبيعة النواتج يعود الى اختلاف اتجاه الاضافة فوجد من خلال الدراسة بان الناتج (B) هو الرئيسي حيث توصل العالم الروسي ماركونيكوف من وضع قاعدة لتفسير اضافة هاليد الهيدروجين الى الالكينات والتي تنص على ان اضافة الكاشف الايوني (X-Y) الى الالكين غير المتناظر يضاف الجزء الموجب منه الى ذرة الكربون التي تحمل اكبر عدد من ذرات الهيدروجين اما الجزء السالب فيضاف الى ذرة الكربون التي تحمل اقل عدد من ذرات الهيدروجين .



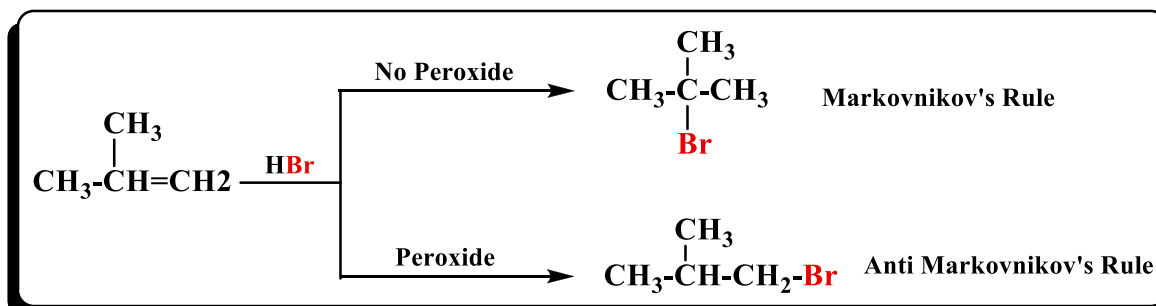
ان سبب اضافة الجزء الموجب من الكاشف الى ذرة كربون الالكين التي تحمل اكبر عدد من ذرات الهيدروجين يعود الى استقرارية ايون الكربونيوم بعد عملية اضافته (الجزء الموجب من الكاشف) اما اذا تم اضافته الى ذرة الكربون التي تحمل اقل عدد من ذرات الهيدروجين فان ايون الكربونيوم الناتج سيكون اقل استقراراً .



تتضمن ميكانيكية اضافة هاليد الهيدروجين اضافة الجزء الموجب حسب قاعدة ماركانيكوف كخطوة اولية ثم تليها اضافة الجزء السالب الى ايون الكربونيوم المتكون في الخطوة الاولى .

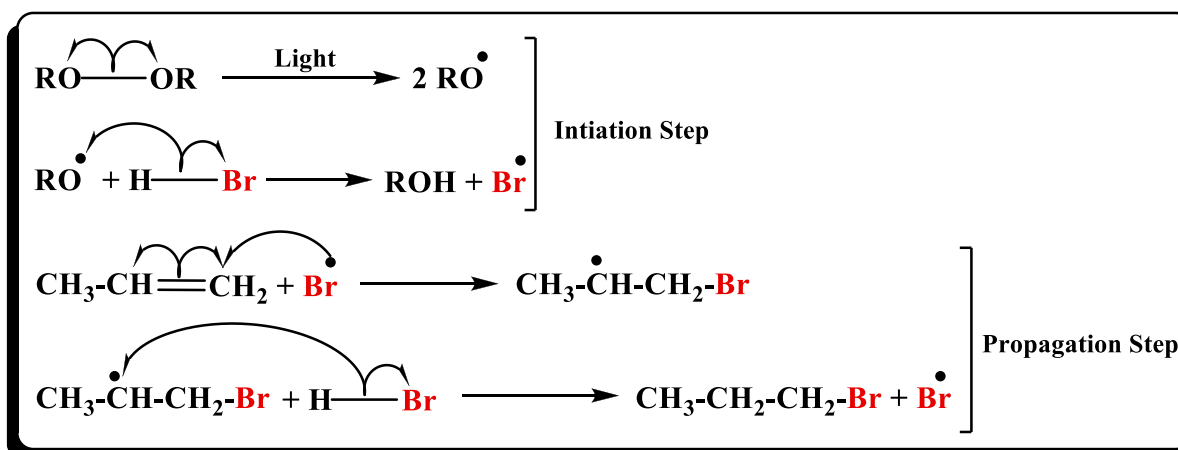


ان وجود بعض المواد في مزيج التفاعل مثل البيروكسيدات تحدث اضافة بروميد الهيدروجين فقط عكس قاعدة ماركونيكوف اما بغياب البيروكسيدات فان الاضافة تحدث طبقاً للقاعدة .

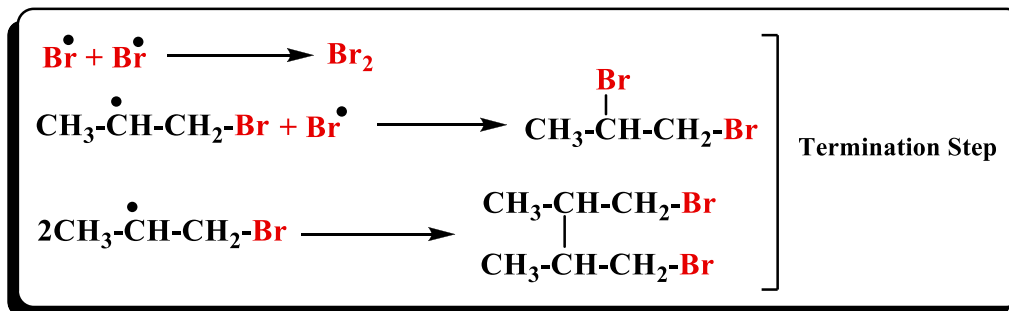


ان ميكانيكية تفاعل اضافة هاليد الهيدروجين بصورة عامة تتم عن طريق تكوين وسطيات ايونية مثل ايون الكربونيوم الاكثر استقراراً اما في حالة وجود البيروكسيدات (عند اضافة HBr فقط) فان ميكانيكية التفاعل لا تتضمن تكوين وسطيات ايونية ولكن تتضمن جذور حرة Free Radical .

الصيغة العامة للبيروكسيدات هي R-O-O-R وهذه المركبات بإمكانها ان تنتشر عند تعرضها للضوء بصورة متجانسة مكونة الجذور الحرة ويمكن توضيح ميكانيكية اضافة HBr بوجود البيروكسيدات بالخطوات التالية .



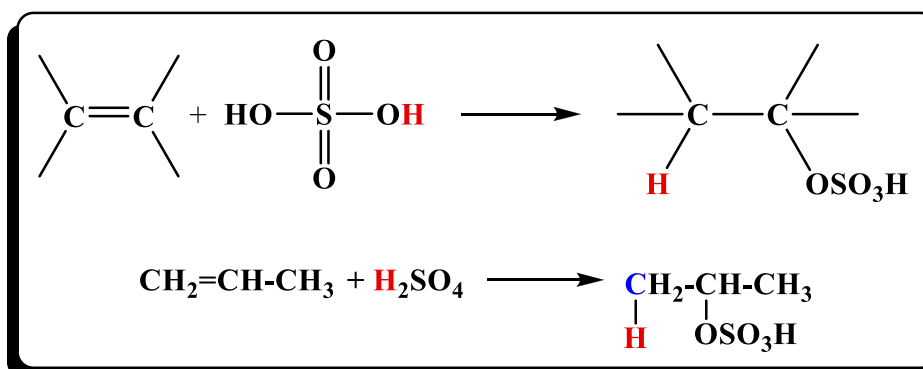
اما الخطوة الاخيرة من التفاعل فتتضمن تفاعل الجذور الحرة المتبقية في محيط التفاعل فيما بينها لإنهاءه.



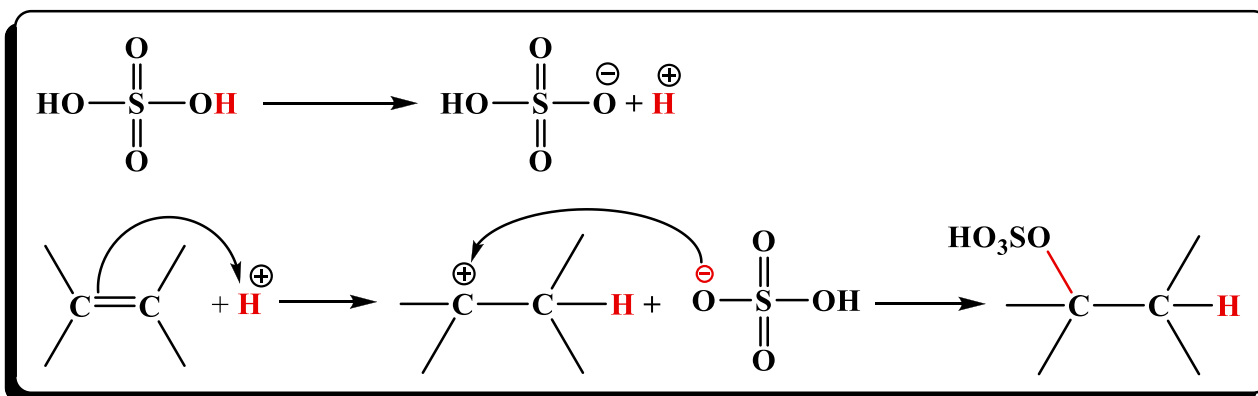
Addition of Sulfuric Acid

4- اضافة حامض الكبريتيك

تتفاعل الالكينات مع حامض الكبريتيك البارد لتعطي كبريتات الهيدروجين الكيل ROSO_3H وتتم عملية الاضافة وفقاً لقاعدة ماركونيكوف .



يتم التفاعل عن طريق الميكانيكية التالية :

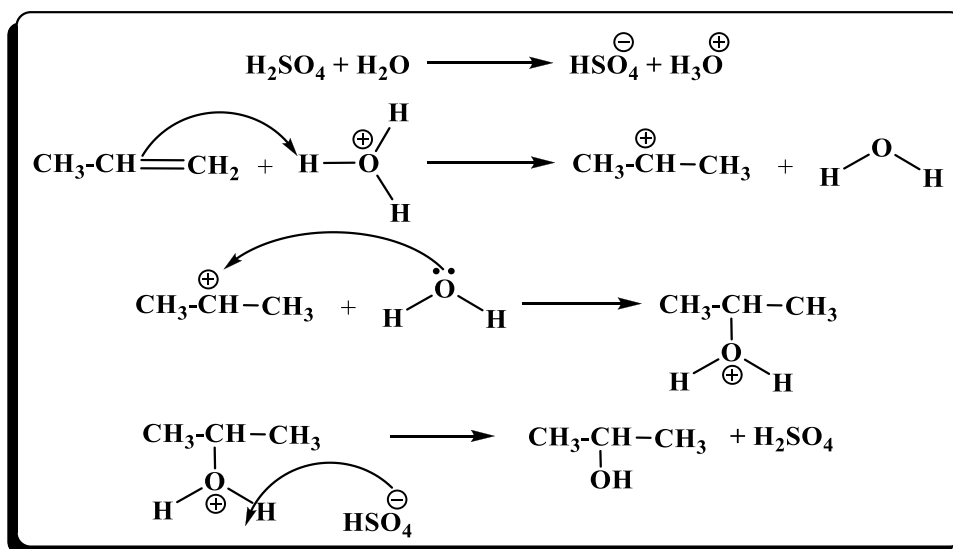


$$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{98\% \text{ H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OSO}_3\text{H} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O} / \Delta} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{80\% \text{ H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OSO}_3\text{H}}{\text{CH}}\text{-CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O} / \Delta} \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{63\% \text{ H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OSO}_3\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O} / \Delta} \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

Hydration of Alkenes

$$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{N.R.} \\ \\ \text{C}=\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{---C---C---} \\ | \quad | \end{array} \\ \\ \text{Cyclohexene} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cyclohexanol} \end{array}$$

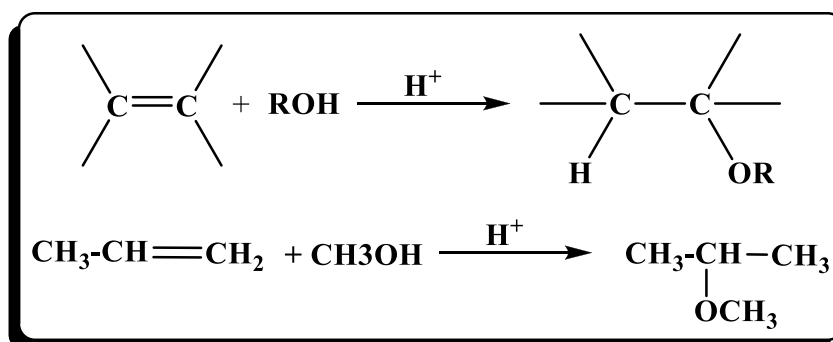
ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية



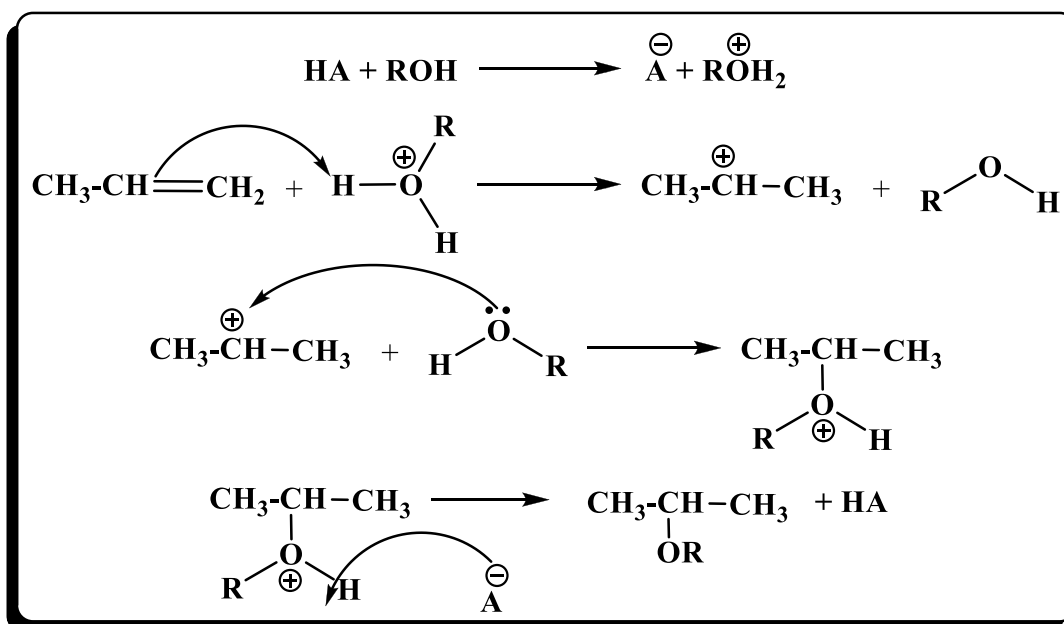
Addition of Alcohol

6-اضافة الكحولات الى الالكينات

تضاف الكحولات الى الالكينات بنفس اسلوب اضافة الماء حيث يضاف الكحول بوجود الحامض كعامل مساعد ليؤدي الى تكوين الايثر .

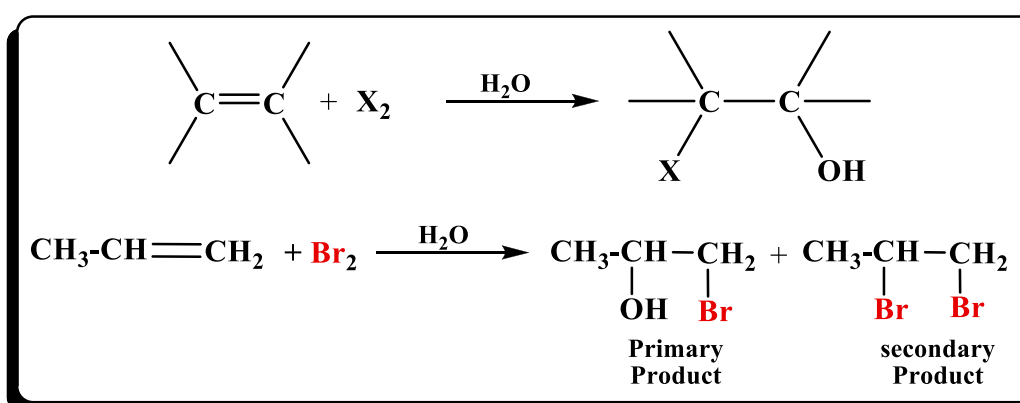


ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية

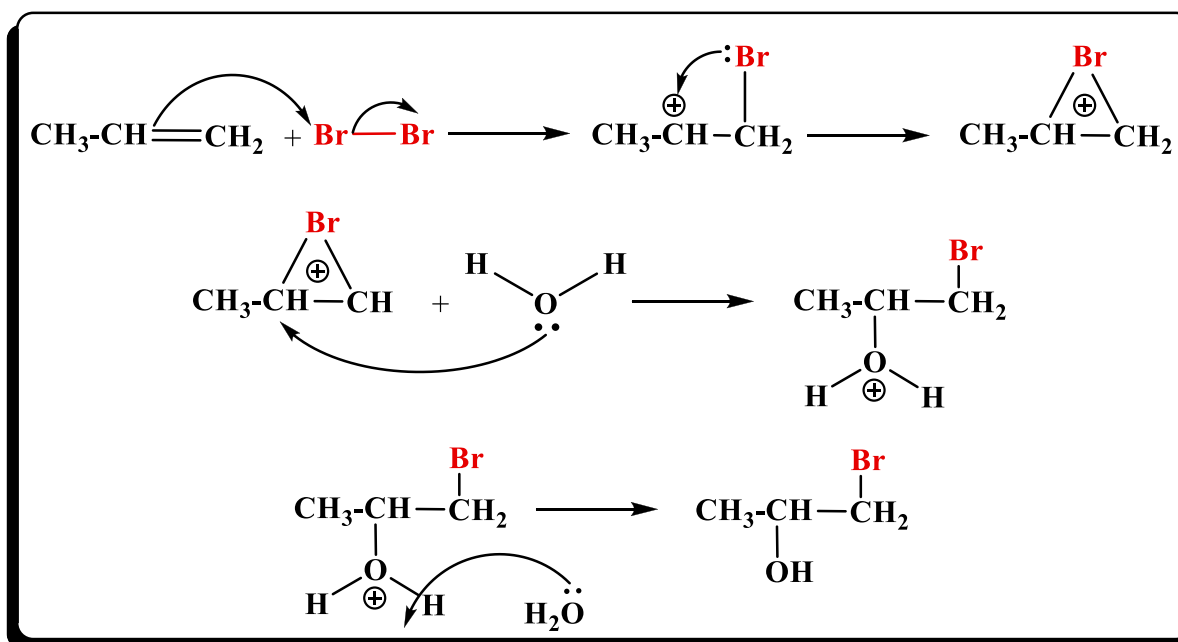


7-إضافة الهالوجين الى الالكينات بوجود الماء كمذيب

تضيف الالكينات الهالوجين بوجود CCl_4 كمذيب لتعطي مركبات مشبعة ثنائية الهاليد المتجاور لكن عند استخدام الماء كمذيب فان الناتج الرئيسي سيكون اضافة ذرة هالوجين على احدى ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة واطافة مجموعة هيدروكسيل على ذرة الكاربون الثانية وتدعى مثل هذه المركبات بالهالوهيدرين Halohydrine .

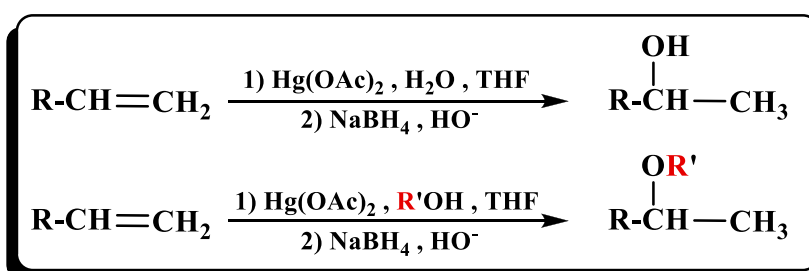


ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية

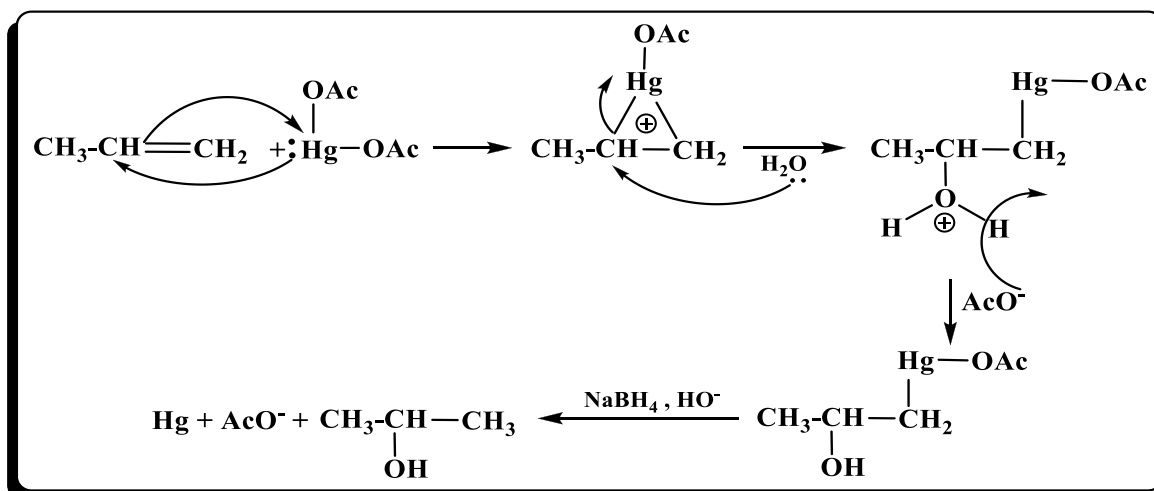


8- اضافة الماء والكحول بوجود الزئبق

تضيف الالكينات الماء والكحول بوجود خلاات الزئبق بعملية Oxymercuration – Demercuration لتعطي الكحول في حال استخدام الماء او الايثر في حال استخدام الكحول ، ان الفائدة من هذا التفاعل هو ضمان عدم حصول اعادة ترتيب في الجزيئة ولا يتطلب هذا التفاعل استخدام الحامض كعامل مساعد (لان بعض الجزيئات تتأثر باستخدام الحوامض) .

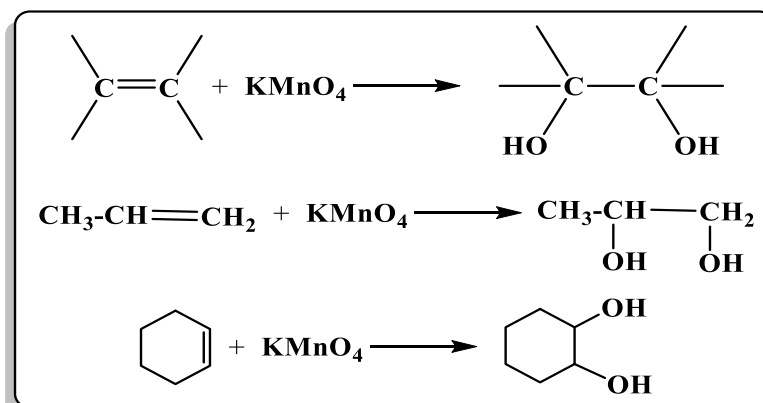


ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية

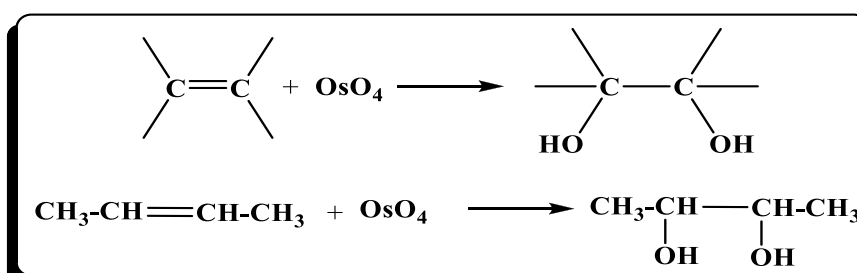


9-إضافات اخرى للالكينات

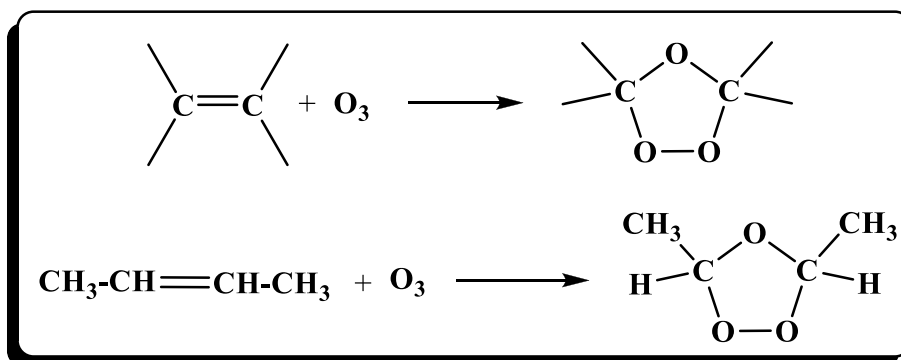
تتفاعل الالكينات مع محلول برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 البارد مؤدية الى تكوين مركبات ثنائية مجموعة الهيدروكسيل المتجاورة تدعى بالكلايكولات .



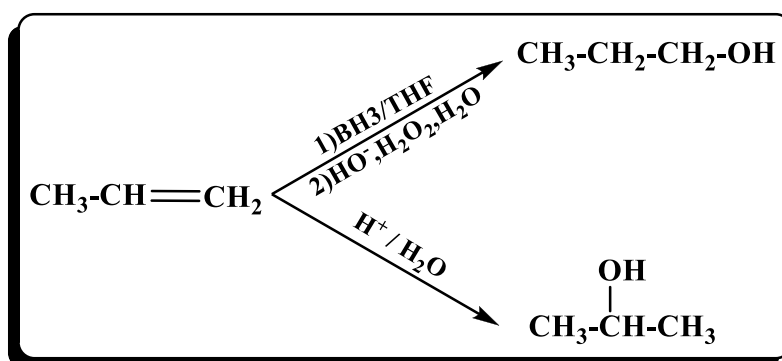
كما يمكن الحصول على الكلايكولات من تفاعل الالكينات مع رباعي اوكسيد الاوزميوم OsO_4 حيث تعتبر هذه الطريقة غير مفضلة بسبب سمية وغلاء رباعي اوكسيد الاوزميوم .



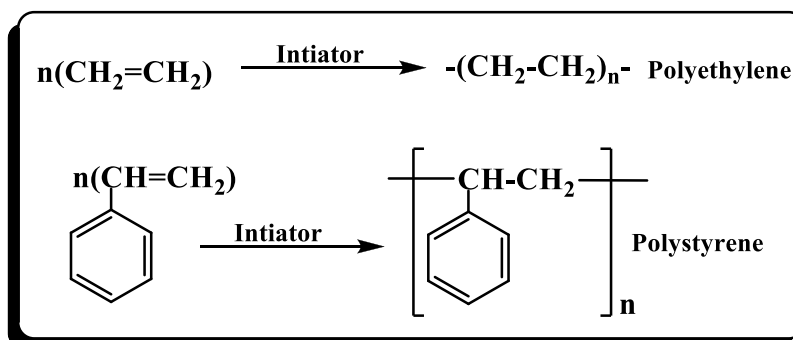
أيضا تتفاعل الالكينات مع غاز الازون مكونة مركبات تدعى بالاوزوناييد



كما تتفاعل الالكينات مع BH_3 بعملية Hydroboration Oxidation منتجة الكحولات بعملية اضافة معاكسة لقاعدة ماركونيكوف



ايضا تتفاعل الالكينات مع نفسها بوجود بعض المواد التي تسمى بالبائى لتنتج جزيئات ذات اوزان جزيئية عالية تدعى بالبولىمرات والعملية التي تنتجها تدعى بالبلمرة Polymerization .



اسئلة الفصل الرابع

س1/ اعط الصيغة التركيبية للهيدروكربون المحتوي على ستة ذرات كاربون و

1-يحتوي على ثلاث ذرات هيدروجين فاينيلية وذرتين هيدروجين الليلية

2- يحتوي على ثلاث ذرات هيدروجين فاينيلية وذرة هيدروجين الليلية

3- يحتوي على ثلاث ذرات هيدروجين فاينيلية ولا يحتوي على ذرة هيدروجين الليلية.

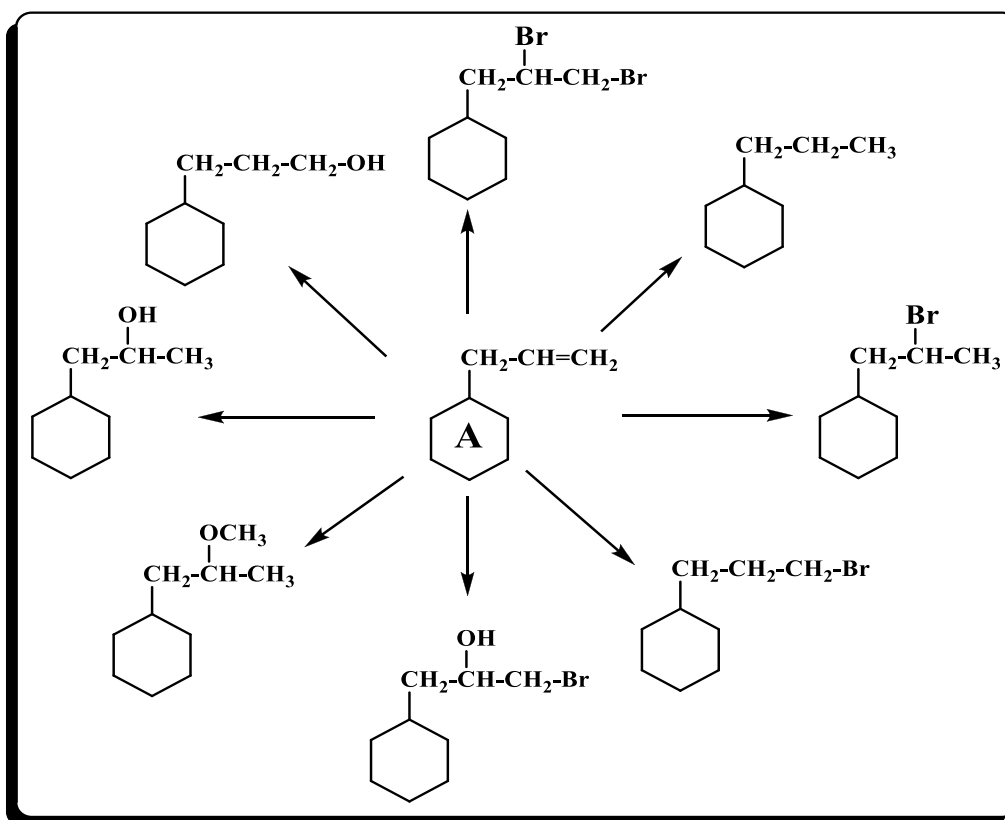
س2/ اعط الصيغة التركيبية لكل من اسماء المركبات التالية :

a-(Z)-1,3,5-tribromo-2-pentane .

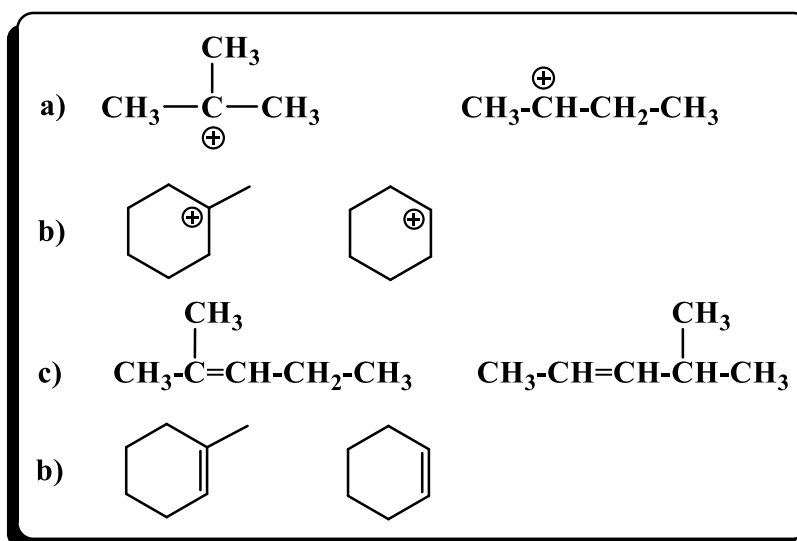
b-(E)-1,2-dichloro-3-isopropyl-2-hexene .

c-(Z)-3-methyl-2-heptene .

س3/ اكتب جميع الكواشف (العوامل المساعدة) اللازمة لتحويل المركب A الى النواتج المقابلة .



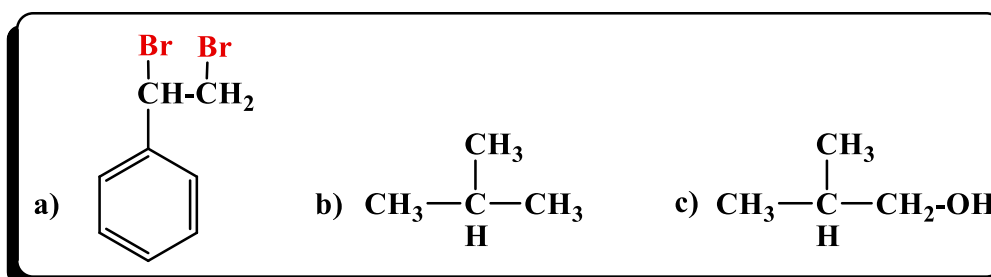
س4/ اي من ازواج المركبات التالية اكثر استقرارا ؟



س5/ اعط نواتج تفاعل البروبين Propene مع الكواشف التالية

(KMnO_4) , ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$) , (HBr) , (H_2O) , ($\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$) , ($\text{Hg}(\text{OAc})_2 / \text{H}_2\text{O}$) , ($\text{NaBH}_4/\text{HO}^-$) , (H_2SO_4) , (H_2/Pt) , (OsO_4) , ($\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$) , (Cl_2) , (O_3) , ($\text{BH}_3/\text{THF}/\text{HO}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)

س6/ اقترح طريقة مناسبة لتحضير كل من المركبات التالية اذا اعطيت كل ما تحتاجه من مواد



س7/ اقترح ميكانيكية مناسبة لكل تفاعل من تفاعلات السؤال الثالث بعد معرفة جميع الكواشف .

المحاضرة الثانية عشر

الفصل الخامس

الدائينات Dienes

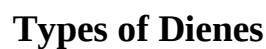
تحتوي بعض المركبات على اكثر من مجموعة فعالة في نفس الجزيئة وهذه المجاميع اما ان تكون معزولة عن بعضها بصورة كافية بحيث تمارس كل مجموعة فعالة تفاعلاتها الخاصة بصورة مستقلة عن المجموعة الثانية ، او ان تكون المجموعتين متقاربة بحيث يحصل لاموقعية للالكترونات Delocalization وفي هذه الحالة سيتأثر تفاعل (فعالية) كل مجموعة بوجود المجموعة الثانية . فالهيدروكربونات التي تحتوي على اصرتين مزدوجة تدعى بالدائينات اما المحتوية على ثلاثة اواصر مزدوجة فتدعى بالترابينات وهكذا ، اي ان اسم هذا النوع من المركبات والحاوي على اكثر من اصرة مزدوجة يشتق من خلال ذكر السوابق التي تدل على تعددية الاواصر المزدوجة ثم يلحق بالمقطع (ene) وعلى هذا الاساس المركبات الحاوية على اصرتين تسمى Diene والحاوية على ثلاثة Triene وهكذا . للدائينات القانون العام التالي C_nH_{2n-2} .

Dienes Nomenclature

تسمية الدائينات

تسمى الدائينات وحسب نظام IUPAC كما يلي :

- 1- اختيار اطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون تحتوي على الاواصر المزدوجة .
- 2- ترقيم السلسلة بالاتجاه الذي يعطي الاواصر المزدوجة اصغر الارقام .
- 3- تعطى ارقام واسماء المجاميع المعوضة ويفضل ذكر اسماء المجاميع المعوضة حسب تسلسل حروفها الابجدية .
- 4- ذكر الارقام التي تدل على مواقع الاواصر المزدوجة ويكون موضعها اما قبل ذكر اسم المركب الام او قبل المقطع diene اما اسم المركب الكامل فيشتق من خلال حذف الاحرف (ne) من اسم الالكان ويعوض بالمقطع diene والامثلة التالية توضح ذلك .



تقسم الدايينات حسب ترتيب الاواصر المزدوجة فى السلسلة الهيدروكاربونية الى ثلاثة اصناف :

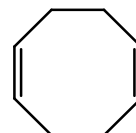
Conjugated dienes 1-الدايينات المتعاقبة

وفي هذا الصنف تكون الاواصر المزدوجة متبادلة (متعاقبة) مع الاواصر المفردة اي تكون كل اصرتين مزدوجة مفصولة باصرة مفردة .



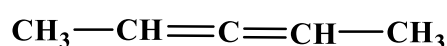
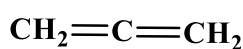
2- الدايينات المنعزلة Isolated Dienes

في هذا الصنف من الدايينات تكون الاصرتين المزدوجة مفصولة عن بعضها البعض بأكثر من اصرة مفردة وتتصرف هذه الاواصر بصورة مستقلة عن بعضها وكانها متواجدة في مركبين منفصلين .

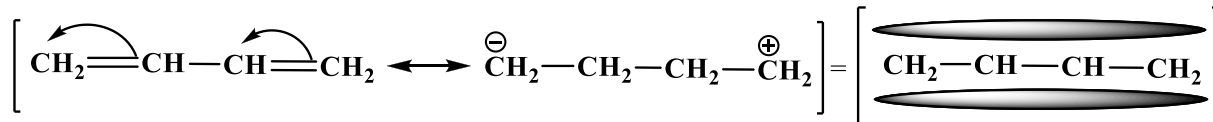


3- الدايينات المتجمعة Cumulated Dienes

في هذا النوع من الدايينات تكون الاصرتين المزدوجة مشتركة بذرة كاربون واحدة .



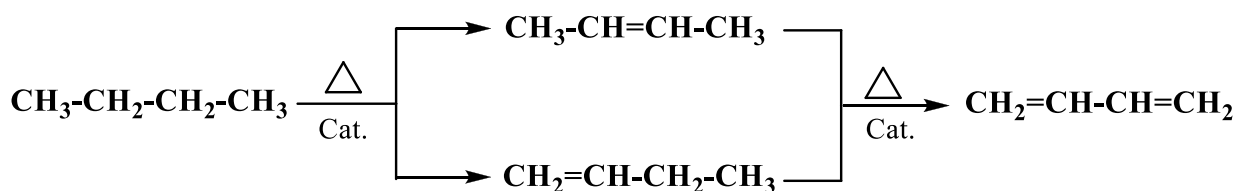
تعتبر الدايينات المتعاقبة اكثر انواع الدايينات ثباتاً وهذا يعود الى عملية الرنين التي تحصل في نظام الدايين (اواصر π)



Synthesis of Dienes

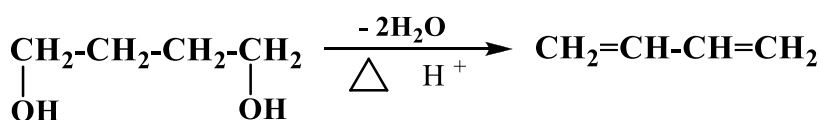
تحضير الدايينات

1- التحطيم الحراري : تعاني الالكانات من التحطيم الحراري بوجود العوامل المساعدة لتتحول في المرحلة الاولى الى الالكينات ومن ثم الى الدايينات .



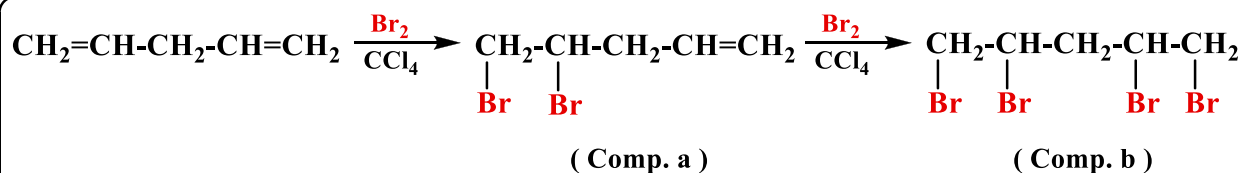
2- سحب جزيئي ماء من جزيئة محتوية على مجموعتي هيدروكسيل طرفية :

تتم العملية باستعمال حامض الكبريتيك او الفسفوريك وبميكانيكية مشابهة لميكانيكية سحب جزيئة ماء من الكحولات لتحضير الالكينات غير ان الاختلاف هنا هو مضاعفة عدد مولات الكواشف مقابل مول للمادة المتفاعلة ثنائية الهيدروكسيل .



تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للدايينات المنعزلة :

يتفاعل المركب 1,4-Pentadiene مع البروم تحت الظروف التي يفضل بها ناتج ثنائي الهاليد ويتم الحصول على الناتج المتوقع 4,5-dibromo-1-Pentene (المركب a) وعند معاملة الناتج a مع كمية اضافية من البروم ينتج المركب 1,2,4,5-Tetrabromopentane (المركب b)

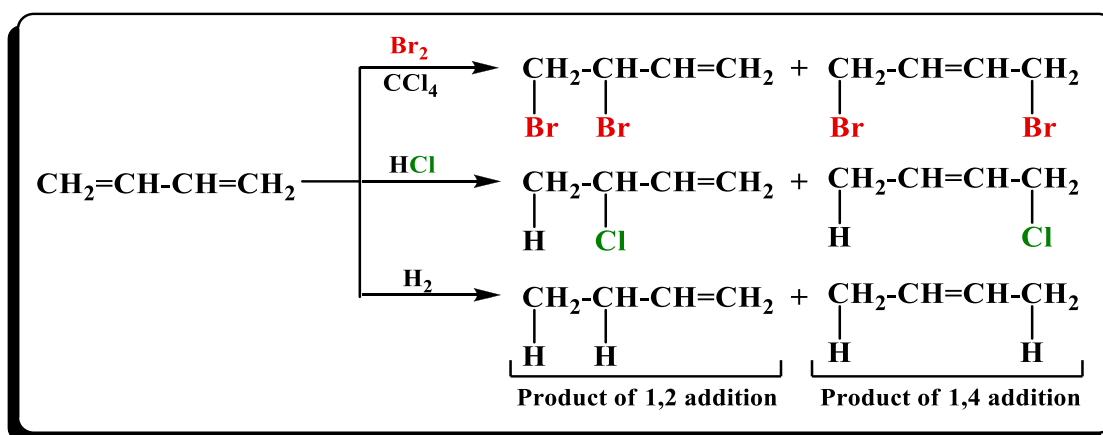


حيث تسلك الاضافة الالكتروفيلية في الدايينات المعزولة نفس خطوات ميكانيكية اضافة البروم الى الالكينات والموضحة سابقا (ميكانيكية ايون البرومونيوم) حيث تتصرف كل اصرة مزدوجة في جزيئة الداين المعزول

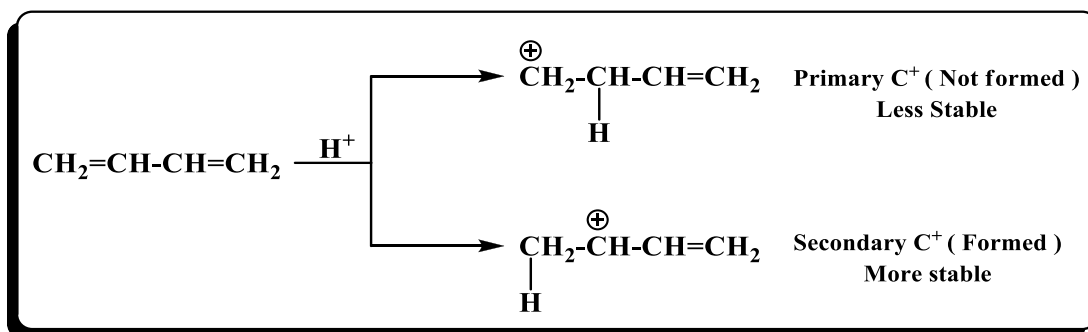
وكأنها متواجدة لوحدها في الجزيئة فلا تأثير يذكر للاصرة المزدوجة الثانية على الاولى بعكس الداينيات المتعاقبة التي تتأثر الاواصر المزدوجة الواحدة بالثانية في حالة تفاعلها مع الكواشف .

تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للداينيات المتعاقبة

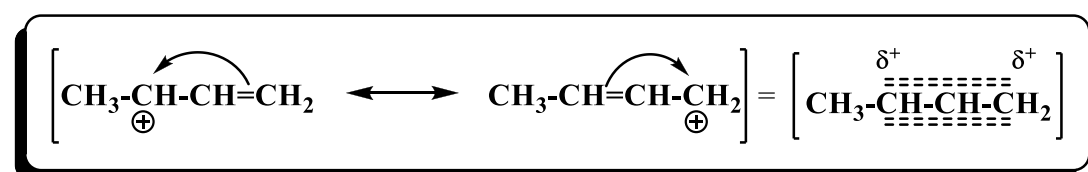
ان تفاعل المركب 1,3-Butadiene مع كمية محدودة من الكاشف الالكتروفيلي يؤدي الى تكوين ناتجين للاضافة وليس ناتج واحد كما مر معنا في حالة الاضافة الى الداينيات المعزولة وهذا السلوك يعزى الى وجود الاواصر المزدوجة في جزيئة الداينين بصورة متعاقبة ويدعى هذا السلوك بناتج الاضافة (1,4) و (1,2) حيث تدعى الاضافة (1,2) بالاضافة المباشرة اما (1,4) فتدعى بالاضافة المتعاقبة .



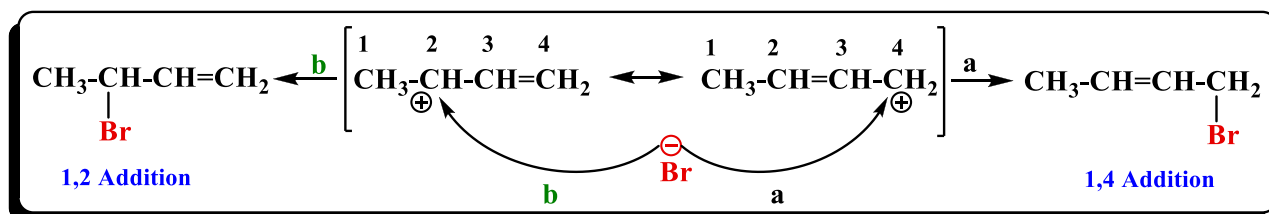
ولفهم سبب حصول ناتجين عند اضافة كمية محدودة من الكاشف الى الداينيات المتعاقبة علينا استعراض ميكانيكية التفاعل (نأخذ اضافة HBr الى 1,3-butadiene كمثال) حيث تتضمن الخطوة الاولى اضافة البروتون الى ذرة الكربون رقم 1 وتكوين ايون الكربونيوم الاليلي (Allylic Carbocation) ولا يضاف البروتون الى ذرة الكربون رقم 2 لان هذه الاضافة تؤدي الى تكوين ايون كربونيوم اولي اقل استقراراً وكما يلي



ان ايون الكربونيوم الاليلي يمتلك شكلين رزناتية (اشكال واهبة رنينية) اي ان الاشارة الموجبة لا تتمركز على ذرة الكربون 2 وانما تنتقل بين الكربون 2 والكربون 4 (بسبب جوارها للاصرة المزدوجة) .

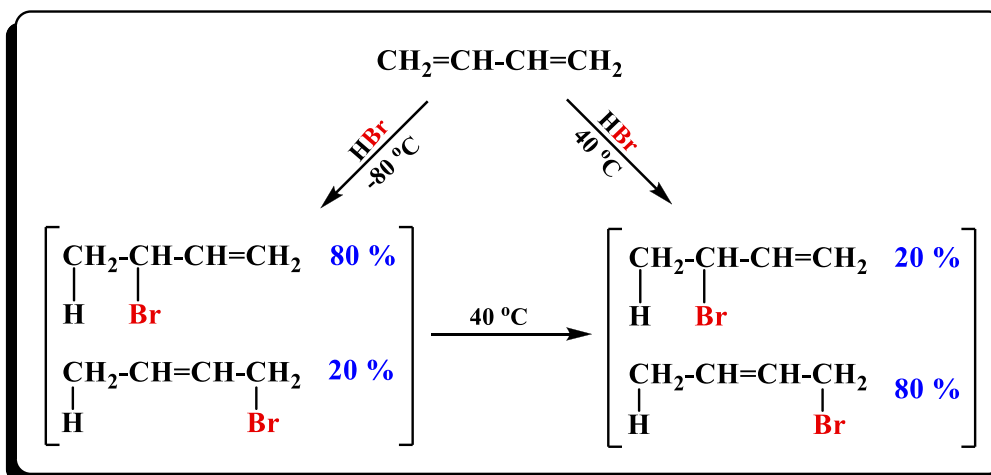


والخطوة الثانية من الميكانيكية تتضمن ما يلي :



الاضافة 1,2 ضد الاضافة 1,4

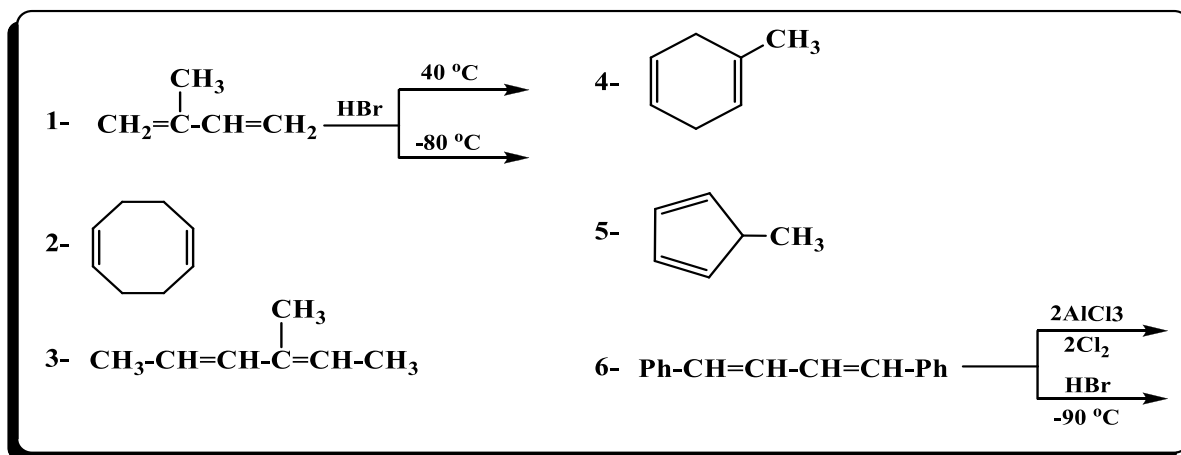
لا يمكن السيطرة او تحديد نوع الناتج المطلوب عند اضافة الكواشف الالكتروفيلية الى الداينينات المتعاقبة بصورة تامة ولكن يمكن زيادة نسبة ناتج واحد على حساب نسبة الناتج الاخر وهذه السيطرة تتم عن طريق التحكم في درجة حرارة التفاعل فعند اجراء التفاعل بدرجات حرارية منخفضة فأن ناتج الاضافة 1,2 يكون هو السائد اما عند رفع درجة الحرارة فأن ناتج الاضافة 1,4 يكون هو السائد وكما يلي



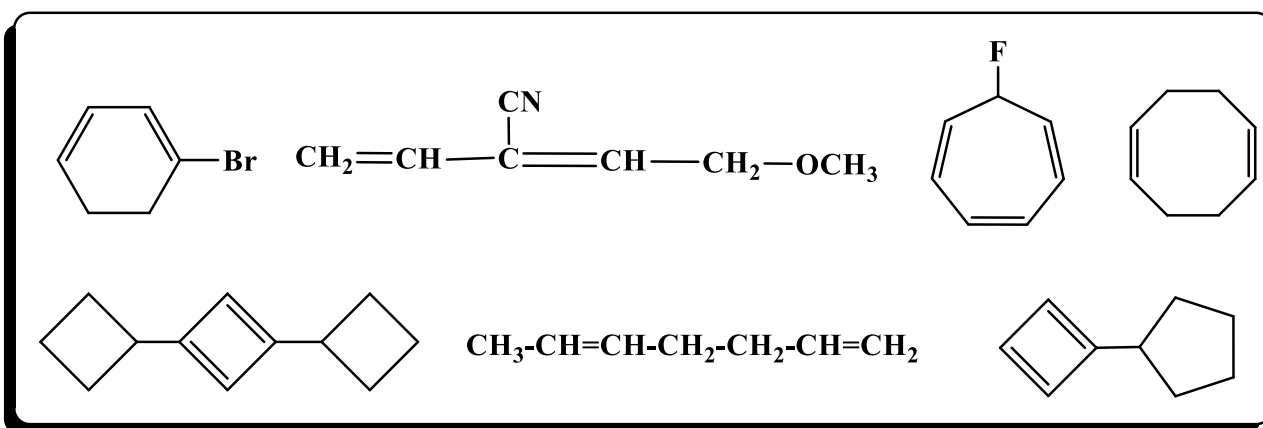
ان زيادة درجة حرارة التفاعل تؤدي الى زيادة حركة الالكترونات المكونة لاصرة باي π الثانية في جزيئة الداينين وبذلك يزداد عدم تمركزها وتدخل برنين مع ايون الكاربونيوم الايلي المتكون وبالتالي تزداد نسبة الاضافة 1,4 ، اما عند انخفاض درجة الحرارة الى مادون الصفر المئوي فأن حركة الالكترونات تقل مما يزيد تمركز الاشارة الموجبة العائدة للكاربونيوم على ذرة الكاربون C2 اكثر من الكاربون C4 وبالتالي زيادة نسبة ناتج الاضافة 1,2

اسئلة الفصل

س/ اعط ناتج كل من التفاعلات التالية (الناتج الرئيسي فقط) .



س/ اعط الاسم النظامي لكل من المركبات التالية :



المحاضرة الثالثة عشر

الفصل السادس

الالكينات Alkyne

هيدروكربونات تحتوي على اصرة كاربون - كاربون الثلاثية لها الصيغة العامة التالية :



قانونها العام $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ وتسمى الاصرة الثلاثية في هذه المركبات بالاصرة الاستيلينية والالكينات بالاستيلينات نسبةً لأبسط عضو فيها وهو الاستيلين المكون من ذرتي كاربون تضم بينها الاصرة الثلاثية ولكل من ذرات الكاربون هذه تهجين SP . تقسم الالكينات حسب تركيبها الى صنفين :

الالكينات الطرفية : تكون الاصرة الثلاثية في هذا الصنف واقعة على احد طرفي الجزيئة ومحتوية على ذرة هيدروجين حامضية (كما المركب a اعلاه) . اما النوع الثاني فتسمى بالاستيلينات غير الطرفية وفيها تكون الاصرة الثلاثية واقعة في اي مكان من الجزيئة عدا الاطراف وهذا النوع لا يحتوي على هيدروجين حامضية (كما المركب b اعلاه) .

Alkyne Nomenclature

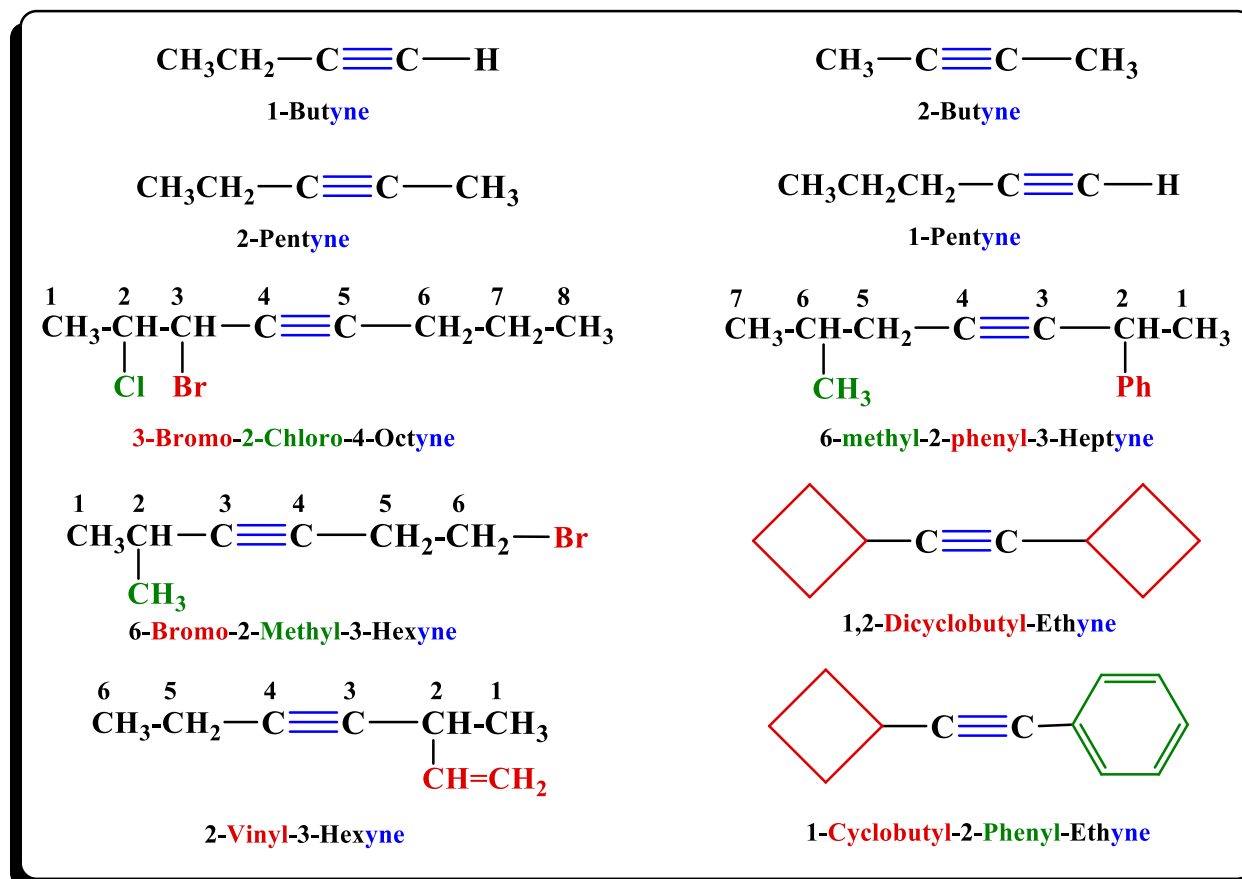
تسمية الالكينات

تسمى الالكينات حسب قواعد IUPAC كما يلي :

- 1- اختيار اطول سلسلة مستمرة من ذرات الكاربون تظم الاصرة الثلاثية .
- 2- ترقيم السلسلة من الطرف الذي يعطي للاصرة الثلاثية اصغر الارقام (من الطرف القريب للاصرة الثلاثية) اما اذا كان موقع الاصرة الثلاثية في وسط الجزيئة فأن الترقيم يكون بالاتجاه الذي يعطي المعوضات اصغر الارقام .

3- تعطى ارقام واسماء المجاميع المعوضة على السلسلة .

4- يعطى اسم الالكاين بعد حذف المقطع (ane) من الالكان ويعوض بالمقطع (yne) مع تحديد موقع الاصرة الثلاثية برقم يتم ذكره قبل اسم المركب الاساسي او بعد المقطع الذي يمثل عدد ذرات الكربون وقبل المقطع الذي يدل على ان المركب الكاين .

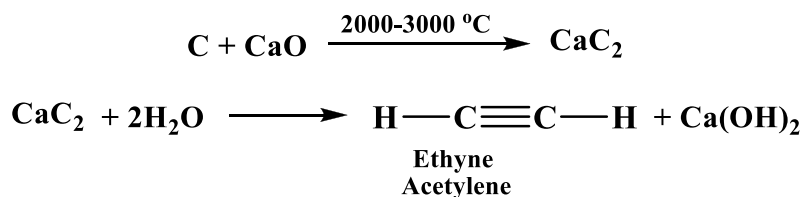


ملاحظة : ان المجموعة المناظرة لمجموعة الاليل ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$) والمحتوية على اصرة ثلاثية تدعى بمجموعة البروبارجيل (Propargyl group) والتي لها الصيغة العامة التالية ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$) .

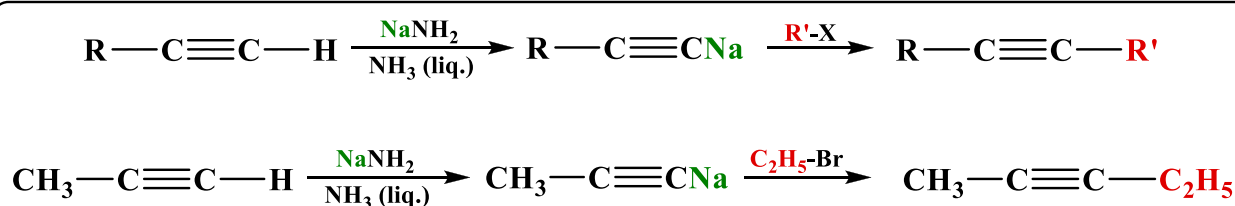
Synthesis of Alkynes

تحضير الالكاينات

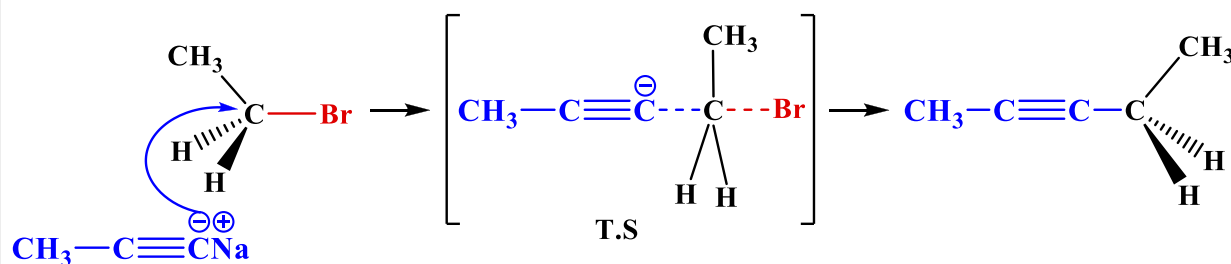
1- تحضير الاستيلين صناعياً : يسخن فحم الكوك مع اوكسيد الكالسيوم في فرن كهربائي للحصول على كاربيد الكالسيوم الذي يعامل مع الماء لينتج الاستيلين



2- من الالكينات الطرفية : تتفاعل الالكينات الطرفية عن طريق تفاعلات التعويض الباحث عن النواة مع هاليدات الالكيل الاولى بوجود اميد الصوديوم والامونيا السائلة لتكوين الكينات اخرى .

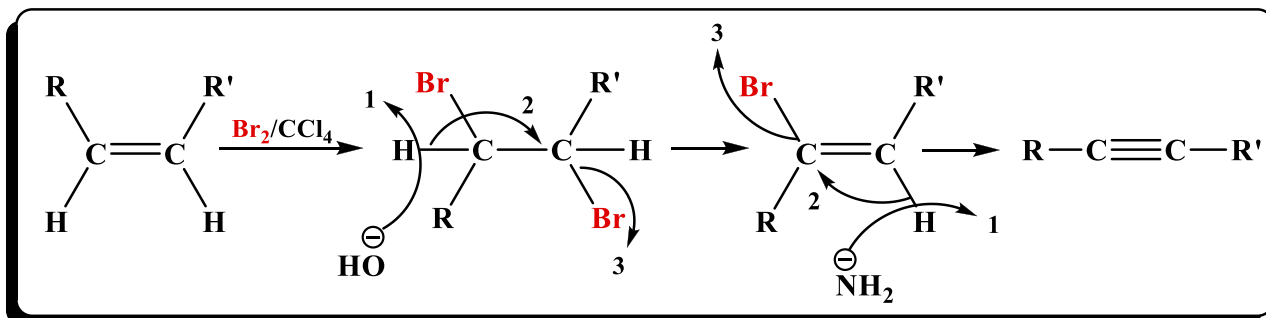


وتتضمن ميكانيكية التفاعل عملية سحب البروتون الحامضي في الالكين الطرفي بواسطة القاعدة (NH_2^-) وتكوين ايون الالكنايد (الذي يسلك سلوك كاشف باحث عن النواة) الذي يهاجم ذرة الكربون المشبعة في هاليد الالكيل الاولى عن طريق ميكانيكية ($\text{S}_{\text{N}}2$) التي تصاحب بانقلاب في التوزيع الفراغي لذرة الكربون المشبعة والحاملة للهاليد والمعادلات التالية توضح ذلك .



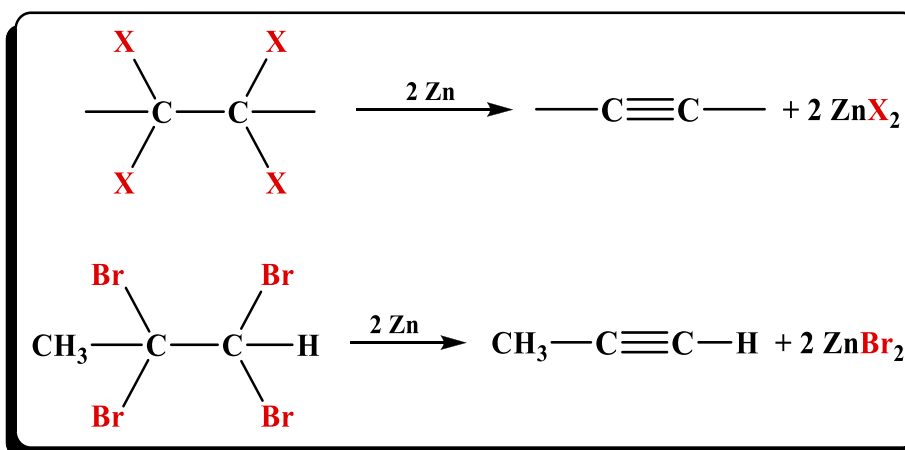
وسيتم التطرق لتفاصيل اكثر عن ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$ و $\text{S}_{\text{N}}2$ في دراسات قادمة ان شاء الله .

3- من الالكينات : يمكن الحصول على الالكينات من خلال معاملة الالكين مع البروم للحصول على مركبات ثنائي البروم المتجاور ومن ثم يعامل هذا الناتج (ثنائي البروم) مع قاعدة قوية لحذف جزيئتين من بروميد الهيدروجين ويتم التفاعل عن طريق تفاعل اضافة في الخطوة الاولى اما الخطوة الثانية فتتضمن تفاعل حذف وكما يلي :



4- سحب جزيئتي هالوجين من المركبات رباعية الهاليد :

تتكون الاصرة الثلاثية بهذه الطريقة من خلال حذف جزيئتي هالوجين من ذرتي كاربون متجاورة (كما في حالة حذف جزيئة هالوجين لتكوين الالكين) حيث يستعمل مول واحد من الزنك ، لذلك لحذف جزيئتي هاليد يستعمل مولين من الزنك .

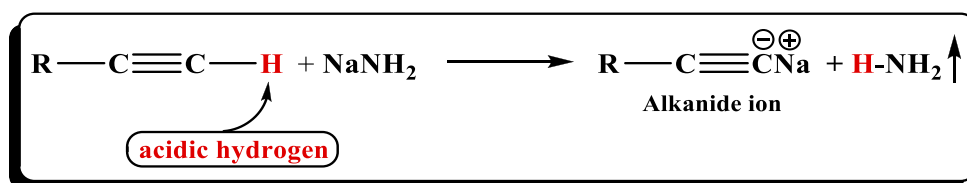


Reactions of Alkyne

تفاعلات الالكينات

تتمثل تفاعلات الالكينات بتفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للاصرة الثلاثية حيث تتفاعل الكترولونات باي π مع الالكتروفيلات مكونة اصرة سكما σ جديدة ، تعتبر الالكينات اقل فعالية من الالكينات تجاه الالكتروفيلات (الفصائل الناقصة الكترونيا) بينما الالكينات اكثر فعالية من الالكينات تجاه الكواشف الغنية بالالكترولونات .

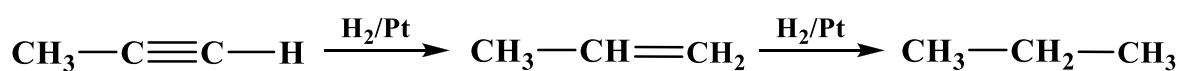
تتميز الالكينات الطرفية بتفاعل مهم بالاضافة الى تفاعل الاصرة الثلاثية والمتمثل بتفاعل ذرة الهيدروجين الطرفية حيث تتفاعل الالكينات الطرفية مع بعض القواعد القوية مثل اميد الصوديوم NaNH_2 مكونة بذلك ايون الالكانيد الذي يستخدم ككاشف نيوكليوفيلي يدخل في تحضير الالكينات الاخرى .



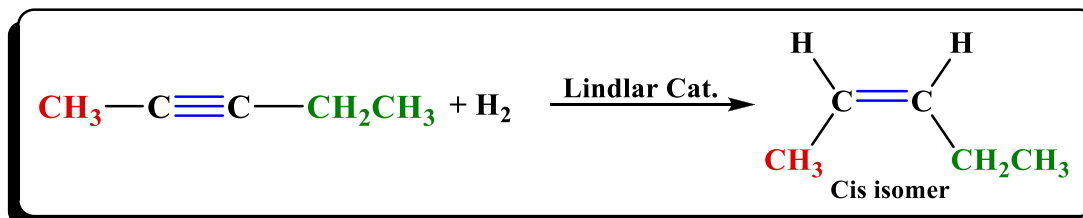
ومن تفاعلات الالكينات ما يلي :

1- اضافة الهيدروجين Addition of Hydrogen

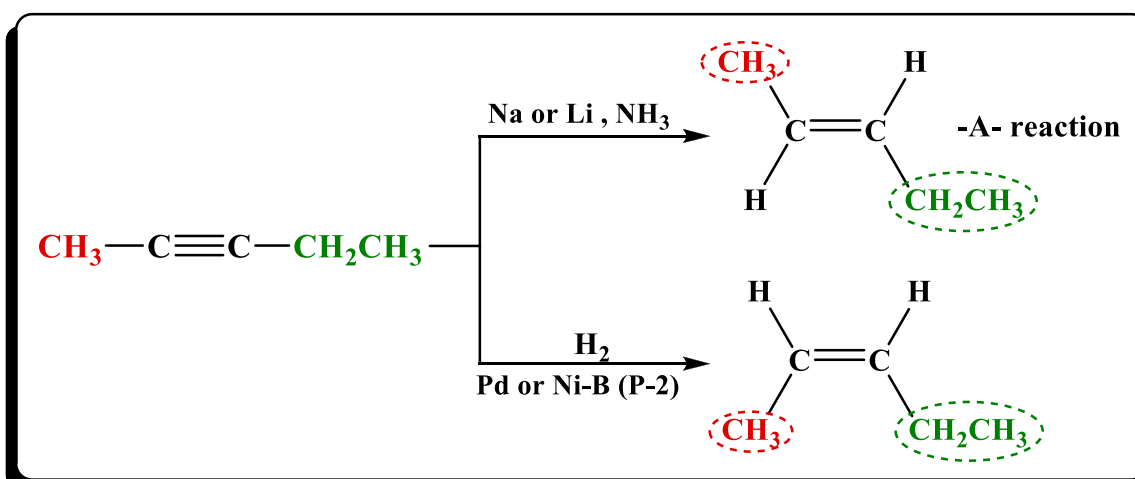
يضاف الهيدروجين الى الالكينات بوجود بعض المعادن كعوامل مساعدة مثل البلاديوم والبلاتين او النيكل وبنفس طريقة اضافة الهيدروجين الى الالكينات ، ولا يمكن ايقاف التفاعل عند مرحلة الالكين تحت ظروف الهدرجة الاعتيادية لذلك يتكون الالكان المقابل .



يمكن السيطرة على تفاعل الهدرجة وايقاف التفاعل عند مرحلة تكوين الالكين باستخدام بعض العوامل المساعدة الخاصة مثل العامل المساعد المسمى بـ لندلر Lindlar's Catalyst ويحضر هذا العامل المساعد من ترسيب البلاديوم على كاربونات الكالسيوم ويعامل مع خلات الرصاص والكوينولين ، ان وظيفة هذا العامل المساعد هي تنشيط الاضافة الى الاصرة الثلاثية فقط ويعطي الالكين على شكل ايزومر السس Cis isomer .

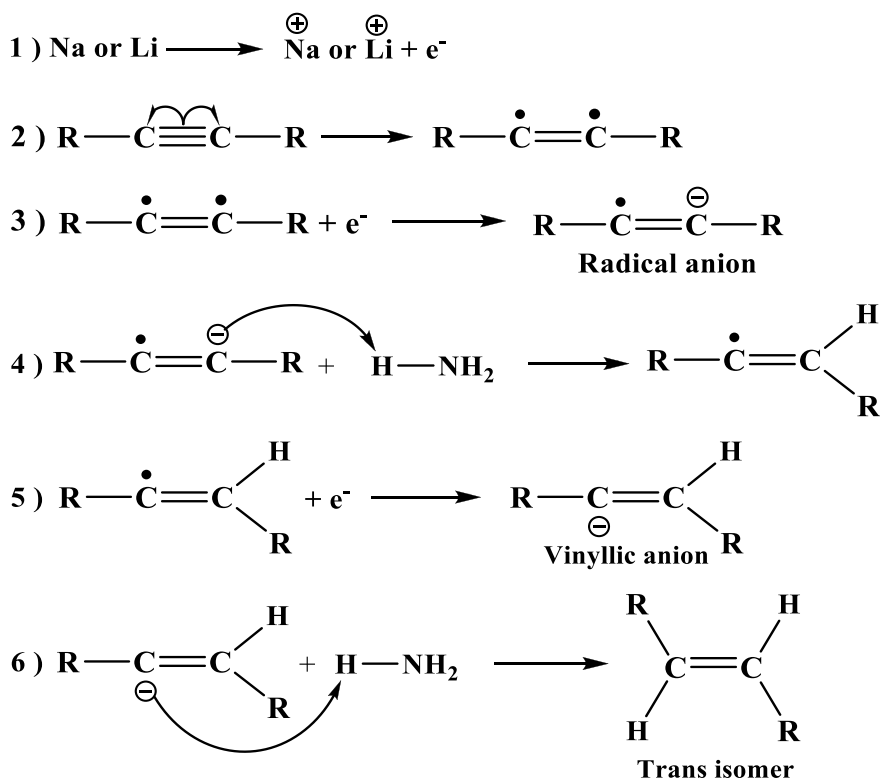


اما عند استخدام الصوديوم او الليثيوم في الامونيا السائلة فإن الهدرجة تقف عند مرحلة الالكين وتعطي ناتج الايزومر ترانس Trans كما ان معاملة الالكين مع بوريد النيكل Ni-B يعطي الايزومر الهندسي سس Cis



ولد العالم لندلر Herbert H.M.Lindlar في سويسرا عام 1909 وحصل على شهادة الدكتوراه من جامعة بيرن عمل في مختبرات هوفمان في سويسرا وحصل على عدد من براءات الاختراع .

يحتوي العامل المساعد في التفاعل A السابق على الصوديوم او الليثيوم التي لها استعداد عالي على فقدان الالكترون المفرد في غلافها الخارجي متحولة بذلك الى ايون موجب ويضاف الالكترون الى الاصرة الثلاثية مكوناً بذلك الجذر الحر الانينيوني Radical anion والميكانيكية التالية توضح ذلك .

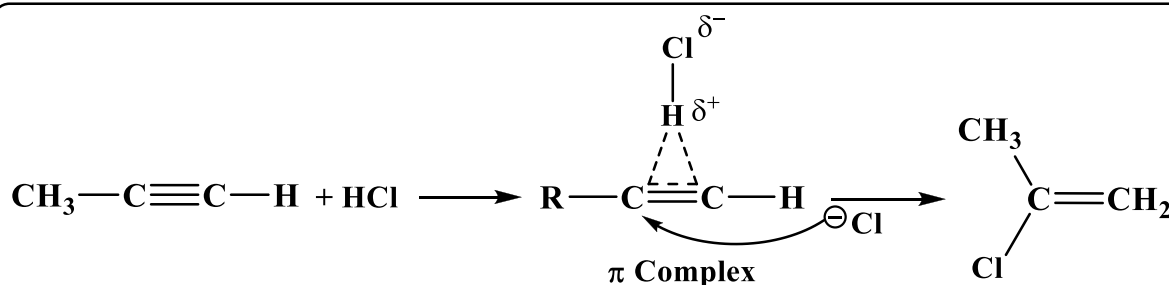


ان الانيون الفاينيلي يكون مستعد لتكوين ايزومر السس والترانس ويكونان في حالة توازن وان هذا التوازن يفضل تكوين ايزومر الترانس الاكثر استقراراً .

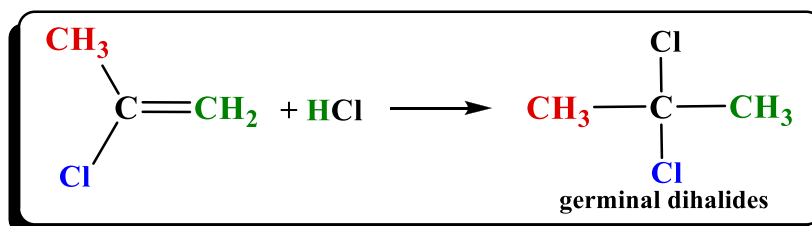
Addition of hydrogen halide

2- اضافة هاليد الهيدروجين

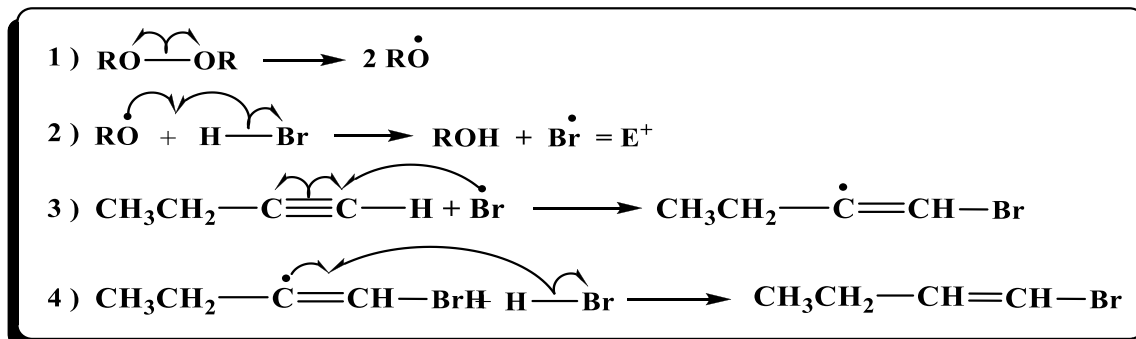
يضاف هاليد الهيدروجين الى الالكينات الطرفية حسب قاعدة ماركونيكوف لان الالكتروفيل في معقد باي π يرتبط بقوة مع ذرة الكربون ذات التهجين SP



تتوقف عملية الاضافة لـ HX عند مرحلة الالكين عندما لا تتوفر زيادة من HX ويعود سبب هذا الى ان اضافة HX الى الالكين اسرع من اضافة HX الى الالكين المعوض بالهالوجين . اما عند وجود زيادة من HX في محيط التفاعل فأن عملية اضافة ثانية تحدث وفقاً لقاعدة ماركونيكوف ويكون ناتج الاضافة محتوي على ذرة كاربون مرتبطة بذرتي هالوجين وتدعى مثل هذه المركبات بالهاليدات التوأمية geminal dihalides حيث تأتي كلمة geminal من اللغة اللاتينية (geminus) والتي تعني Twin بمعنى توأم او مثيل .



اما عند اضافة HBr بوجود البيروكسيدات فأن اتجاه الاضافة في هذه الحالة يكون بعكس قاعدة ماركونيكوف لان $\text{Br}^\cdot$ يكون الكتروفييل بدل H^+ وتحدث الاضافة عن طريق الجذور الحرة وكما يلي :



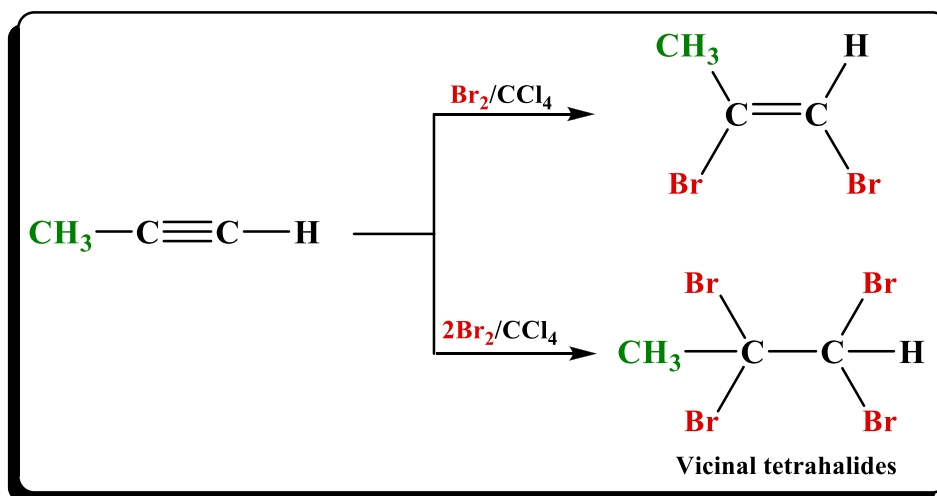
وتنتهي عملية الاضافة بتفاعل الفصائل المتبقية مع بعضها البعض من خلال اعادة الخطوات 3 , 4 لحين اتمام التفاعل .

Addition of halogen

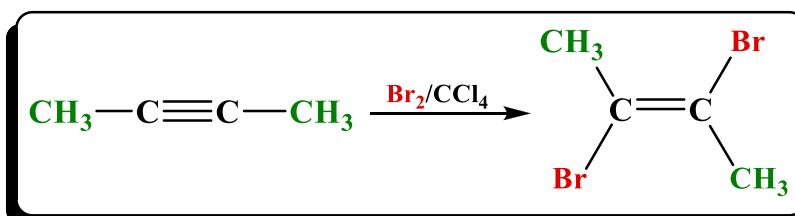
3- اضافة الهالوجين

تضاف الهالوجينات الى الاصرة الثلاثية في الالكينات بنفس اسلوب اضافة الهالوجين الى الالكينات عدا انه يمكن اضافة جزيئة واحدة او جزيئتين من الهالوجين الى الالكين ففي حالة وجود كمية مكافئة واحدة من

الهالوجين فأن الاضافة تقف عند مرحلة الالكين المعوض بالهالوجين ، اما عند وجود مكافئين من الهالوجين فأن الاضافة تؤدي الى الحصول على الكان يحتوي على رباعي الهاليد المتجاور .



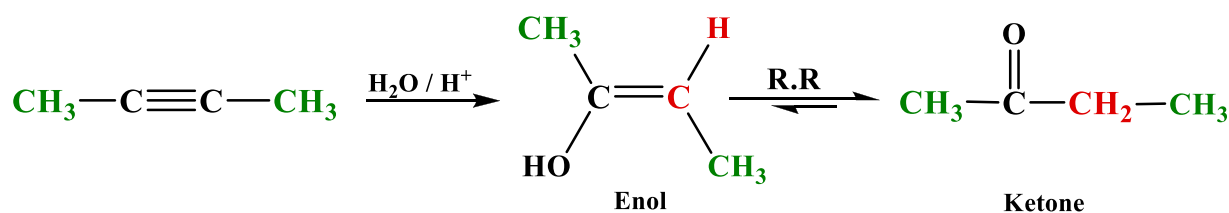
حيث يضاف الهالوجين في المرحلة الاولى وتعطي ناتج الايزومر الهندسي Trans لأنها تتضمن مرحلة وسطية حلقية (ميكانيكية ايون البرومونيوم) .



Addition of Water to Alkynes

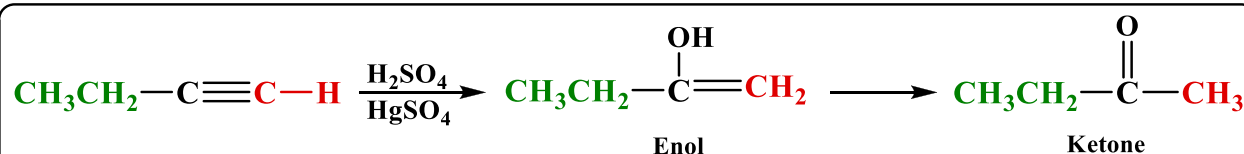
4- اضافة الماء الى الالكينات

لاحظنا في الفصل الرابع ان الالكينات تضيف الماء بوجود الحامض كعامل مساعد لتعطي الكحولات وسنتناول هنا اضافة الماء الى الالكينات بوجود الحامض لتعطي مركب وسطي يدعى بالايينول enol وهذه الكلمة مكونة من مقطعين الاول en والثاني ol فيعني الاول وجود اصرة مزدوجة اما الثاني فيشير الى وجود مجموعة هيدروكسيل (OH) وعند كتابة المقطعين معاً يحذف الحرف e من المقطع الدال على وجود الاصرة المزدوجة ، ان تركيب الايينول غير مستقر سرعان ما يحصل له اعادة ترتيب ليعطي الكيتونات التي لها الصيغة العامة R-CO-R في حالة الالكينات الداخلية .

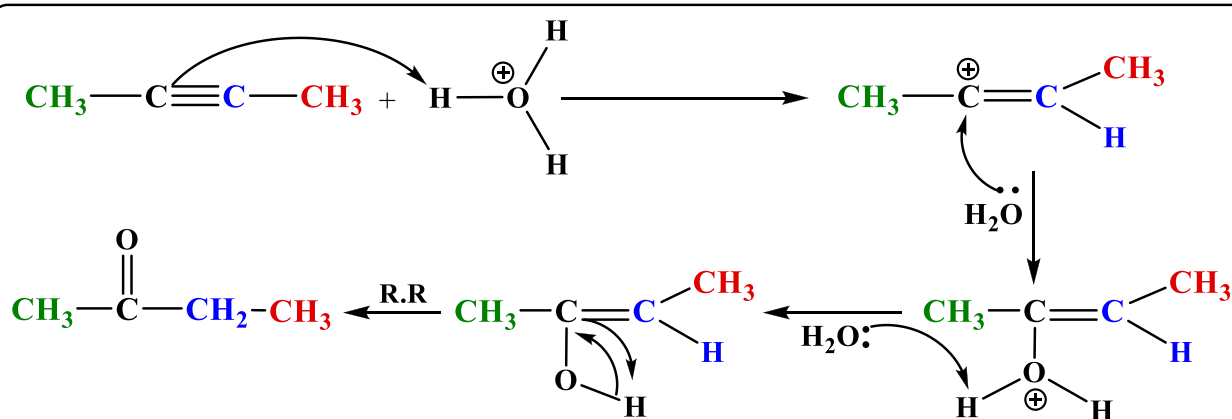


حيث تتحول الاصرة المزدوجة من بين ذرتي الكربون الى ذرتي الكربون والاكسجين مكونة مجموعة فعالة جديدة تدعى بمجموعة الكربونيل (C=O) بعملية تسمى اعادة الترتيب (R.R) .

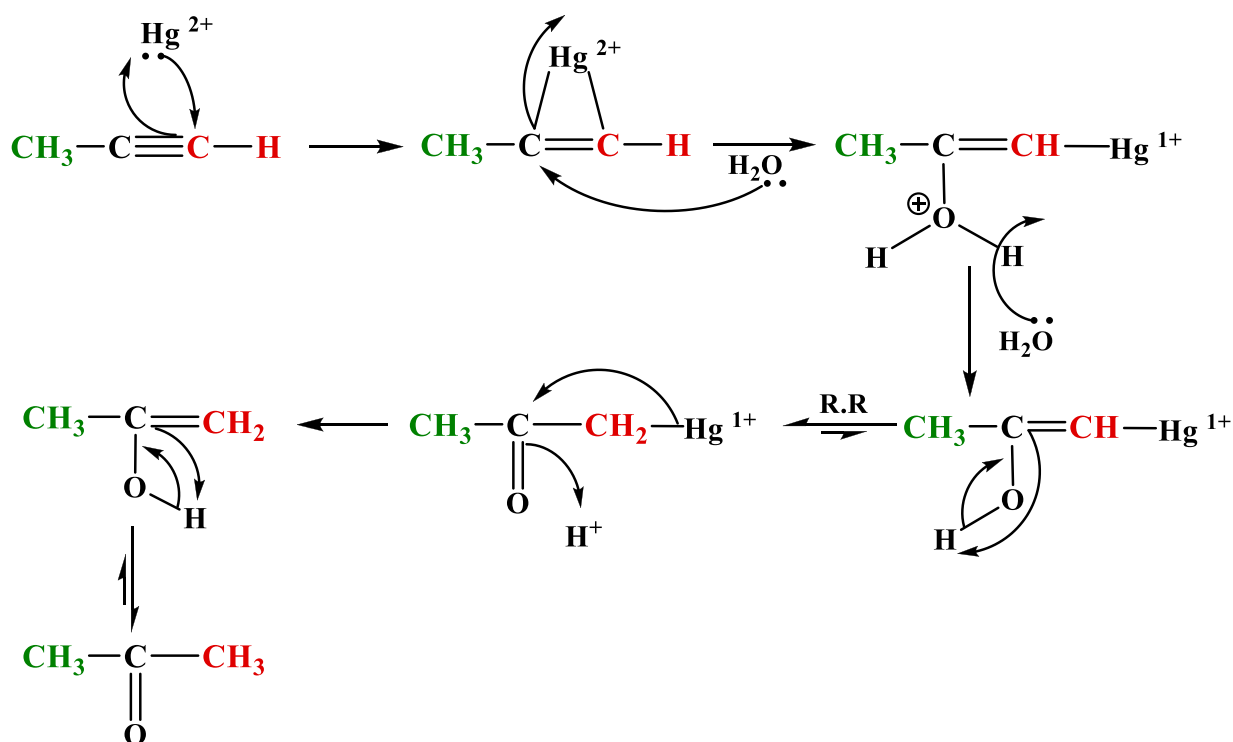
اما الالكينات الطرفية فأنها اقل فعالية تجاه اضافة الماء لذلك تحفز عملية اضافة الماء لها باستعمال الحوامض القوية واملاح الزئبقيك المائية حيث يعمل ايون الزئبق Hg^{2+} كعامل مساعد يزيد من سرعة تفاعل الاضافة .



والميكانيكية التالية توضح اضافة الماء الى الالكين الداخلي بوجود الحامض فقط .



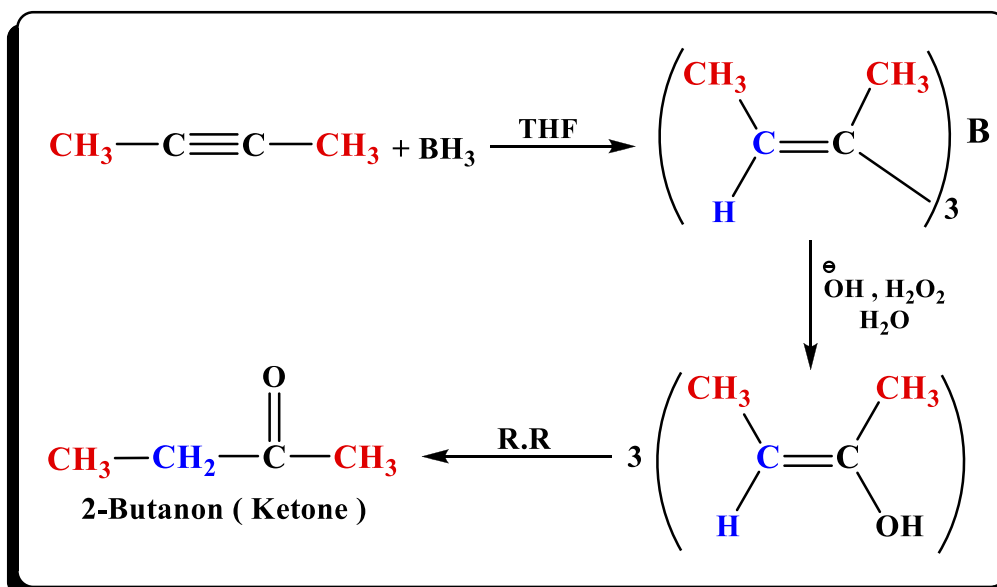
اما ميكانيكية اضافة الماء للالكينات الطرفية بوجود املاح الزئبقيك فيمكن توضيحها كما يلي :



Addition of Borane

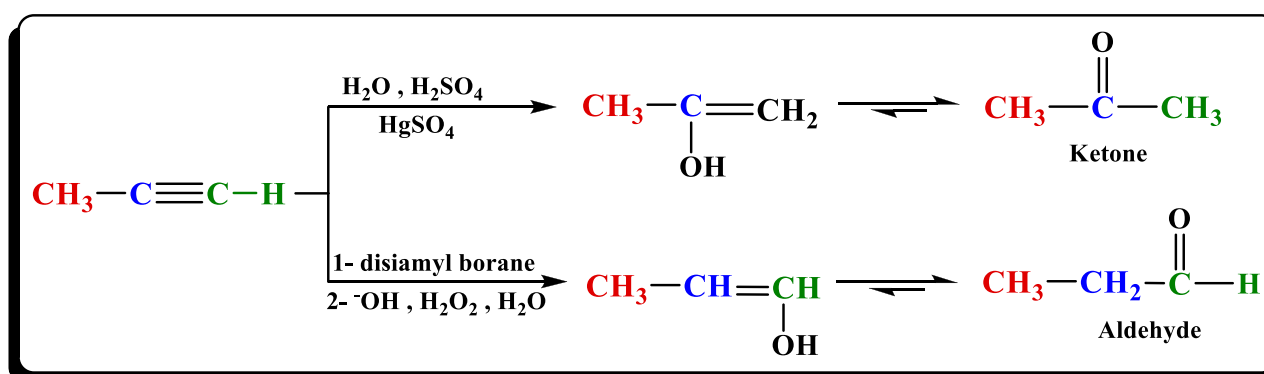
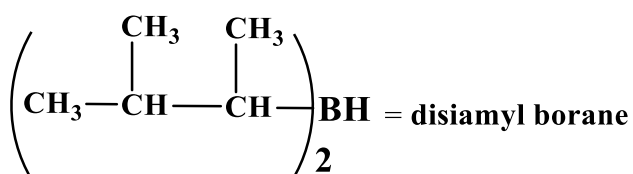
5- إضافة البوران الى الالكينات

يضاف البوران الى الالكينات بنفس طريقة اضافته الى الالكينات حيث تضاف ثلاث جزيئات من الالكين الى جزيئة واحدة من BH_3 لتكوين البوران المعوض بالالكين الذي عند اضافة هيدروكسيد الصوديوم المائي له وببروكسيد الهيدروجين يحدث استبدال البوران بمجموعة الهيدروكسيل وينتج الاينول Enol الذي يعاد ترتيبه ليعطي في النهاية مركب الكيتون .



تدعى عملية اضافة البوران الى الالكينات بـ Hydroboration Oxidation اي اضافة الماء ثم الاكسدة .

اما عند استعمال المركب (العامل المساعد) disiamyl borane الذي اسمه العلمي bis(1,2-dimethyl propyl) borane فان عملية اضافة الماء تفضل الالكينات الطرفية ويكون ناتج التفاعل الديهايد .



المحاضرة الرابعة عشر

الخاصية الحامضية للهيدروجين المرتبط بالكربون ذو التهجين SP

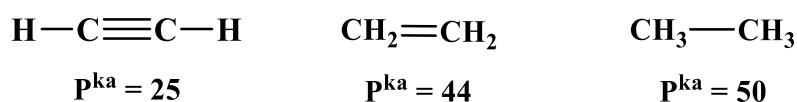
يكون الكربون اصرة تساهمية قوية مع الهيدروجين بسبب تقارب السالبية الكهربائية للكربون والهيدروجين حيث يكون المزدوج الالكتروني المكون للاصرة متشارك بالتساوي مع الذرتين وهذا لاينطبق على جميع اواصر الكربون - هيدروجين لانها ليست دائما متشابهة في السالبية الكهربائية حيث ان C_{sp} اكثر سالبية من C_{sp}^2 وهذا اكثر سالبية من C_{sp}^3



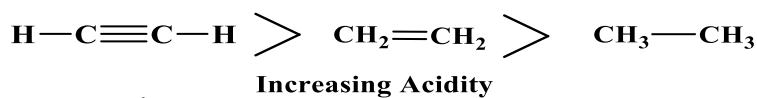
اي ان الكربون الذي له تهجين SP تكون ساليته الكهربائية عالية وهذا يؤدي بالمزدوج الالكتروني المكون للاصرة ان يكون اقرب لذرة الكربون منه الى الهيدروجين . ان سبب زيادة ساليته C_{sp} يعود الى ان الاوربتال المهجن يحتوي على 50% من صفة الاوربتال S الذي يكون واقع تحت تأثير جذب النواة لذرة الكربون . وبهذا تقل قوة الاصرة وبالتالي تزداد قابلية المركب على فقدان البروتون (مركب حامضي) وهذا ما يلاحظ في الاستلينات الطرفية حيث لها القابلية على فقدان البروتون الحامضي عند تفاعلها مع القواعد القوية .



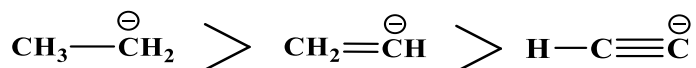
تقاس قوة الحامضية في الاوساط المائية عن طريق ثابت قوة الحامضية الذي يرمز له بـ P^{ka} حيث كلما ازدادت القيمة العددية لهذا الثابت كلما كان الحامض اضعف ، اي ان الحامضية تتناسب عكسياً مع ثابتها .



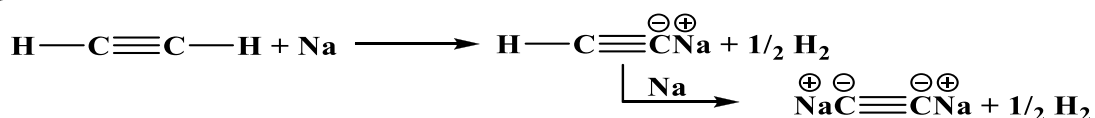
وبذلك سيكون ترتيب الحامضية للمركبات اعلاه بالاعتماد على قيمة الثابت P^{ka} كما يلي :



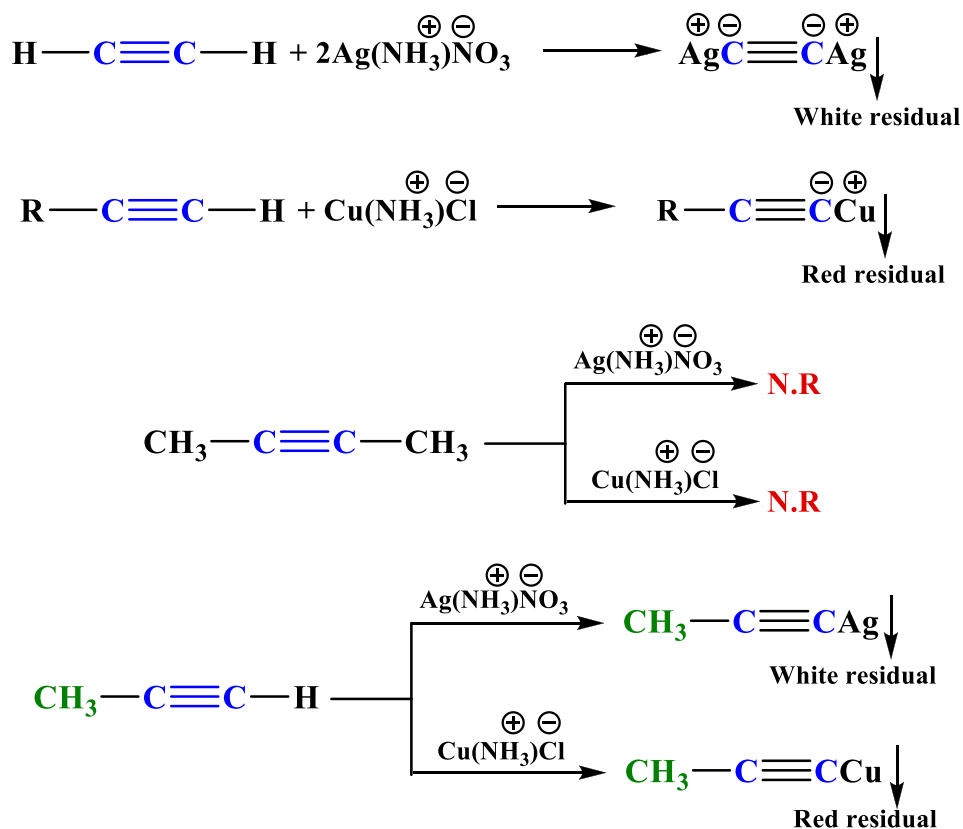
ان عملية فقدان البروتون من المركب تؤدي الى تكوين الانيون السالب وغالباً يدعى بالقاعدة القرينة للحامض حيث تكون قوة قاعدية القاعدة القرينة متناسبة عكسياً مع قوة الحامضية وطردياً مع قيمة P^{ka} فالمركب الذي تكون حامضيته ضعيفة تكون قاعدته القرينة اقوى وكما يلي .



ان حامضية الهيدروجين في الالكينات الطرفية مكنتها من تكوين مشتقات فلزية عند تفاعلها مع فلز الصوديوم مثلاً



يمكن استغلال الخاصية الحامضية للالكينات الطرفية للتمييز بين صنفين الالكينات بنوعيتها الطرفية وغير الطرفية عن طريق تفاعل الاثنين مع محلول كلوريد النحاسوز الامونياكي او نترات الفضة الامونياكية حيث تعطي الالكينات الطرفية راسب احمر مع محلول كلوريد النحاسوز الامونياكي وراسب ابيض مع محلول نترات الفضة الامونياكية اما غير الطرفية فلا تتفاعل مع الكواشف المذكورة اعلاه وكما يلي :

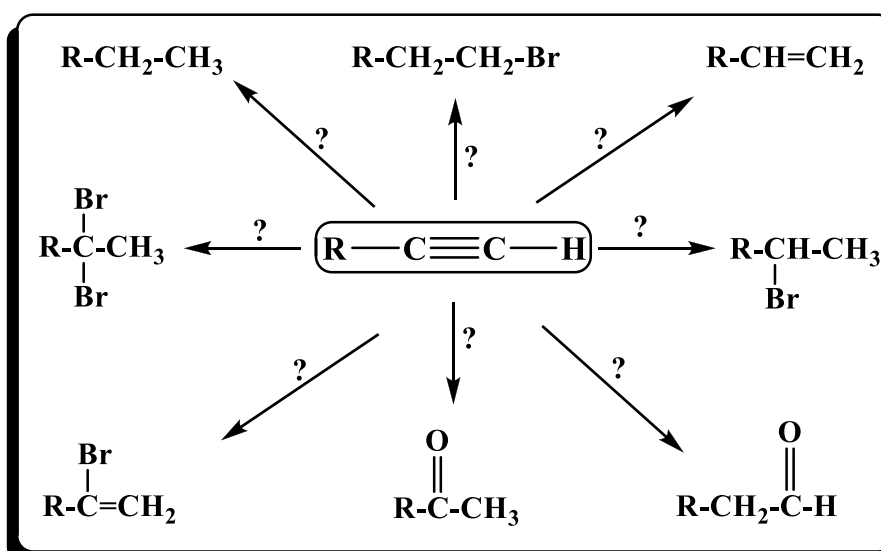


اسئلة الفصل

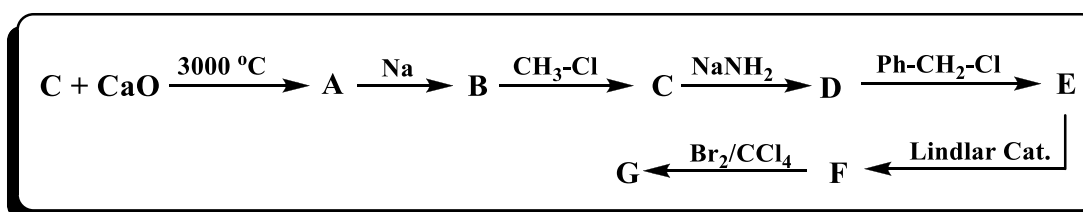
س1/ اعط الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية :

- 1) 2-Hexyne , 2) 5-ethyl-3-Octyne , 3) Methylacetylene , 4) Vinylacetylene ,
5) Allylacetylene , 6) Methoxyethyne , 7) 1-Bromo-1-Pentyne ,
8) di-tert-Butylacetylene , 9) 5,6-diphenyl-2-heptyne , 10) 5-Cyclopropyl-3-Octyne

س2/ اعط الكواشف (العوامل المساعدة) التي تحتاجها لإتمام التفاعل التالي .



س3/ اكمل التفاعل المتسلسل التالي باعطاء الصيغ التركيبية لكل من A الى G .

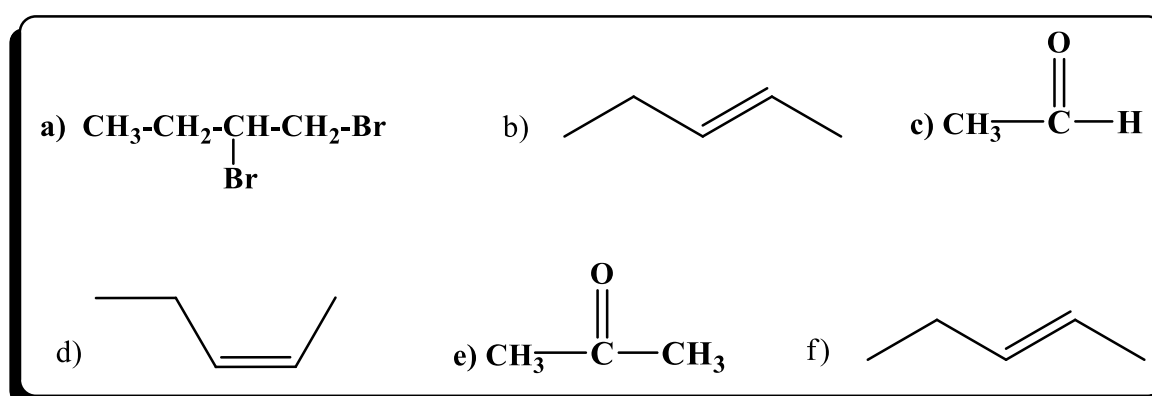


س4/ اعط ناتج تفاعل المركب E في السؤال السابق مع كل مما يأتي :

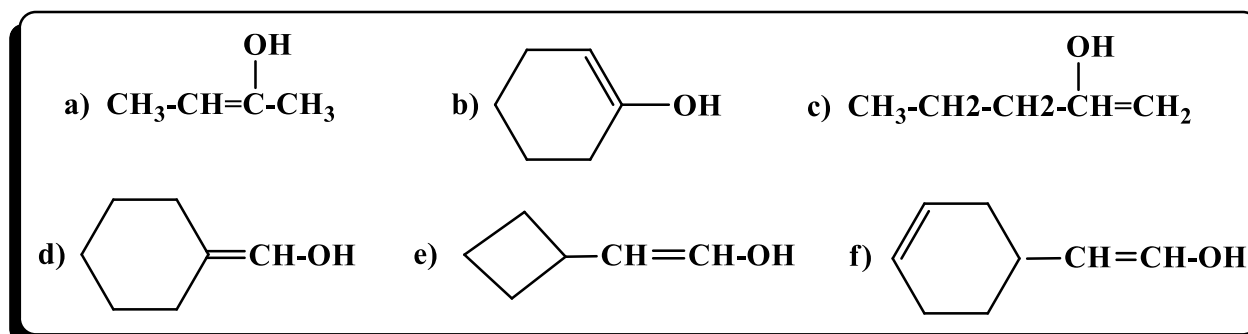
1) HBr (1mol) , 2) HBr (2mol) , 3) Br₂/CCl₄ (1mol) , 4) Br₂/CCl₄ (2mol) , 5) aqueous H₂SO₄ , HgSO₄ , 6) Excess H₂ / Pt , 7) Sodium in Liquid ammonia , 8) NaNH₂ , 9) disimylborane and H₂O₂/OH .

س5/ من Isopropylacetone كيف يمكنك تحضير الكحول التالي 4-methyl-2-pentanol ؟

س6/ باستعمال الاستيلين كمادة اولية كيف يمكنك تحضير المركبات التالية .



س7/ ما هي النواتج المتوقعة بعد حصول اعادة ترتيب للينولات التالية ؟

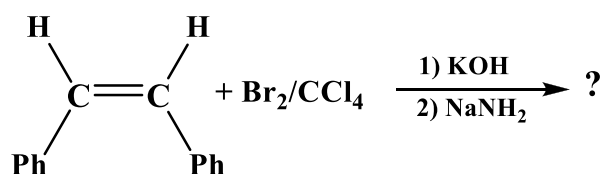


س8/ رتب المركبات التالية من الاعلى الى الاقل حامضية بعد تحويل الاسماء الى صيغ تركيبية :

Ethane $P^{ka}=50$, Hydroflouric acid $P^{ka}=3.2$, Ethene $P^{ka}=44$, Water $P^{ka}=15.7$, Ammonia $P^{ka}=36$, Ethyne $P^{ka}=25$.

س9/ رتب المركبات المذكورة في السؤال السابق من الاعلى الى الاقل قوة للقاعدة الاقترانية للحامض ؟

س10/ اعط ناتج وميكانيكية التفاعل التالي

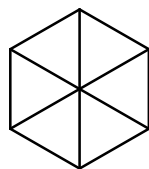


الفصل السابع

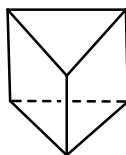
المركبات الاروماتية Aromatic Compounds

تقسم المركبات العضوية الى مجموعتين رئيسية الاولى تسمى بالمركبات الاليفاتية لعلاقتها بالدهون وتشمل الالكانات و الالكينات و الالكينات او احد مشتقاتها اما المجموعة الثانية فتسمى بالمركبات الاروماتية وتتصف هذه المركبات باحتوائها على الاواصر المزدوجة المترتبة في نظام حلقي خاص .

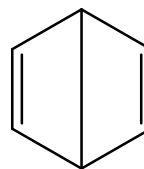
ان اول تشخيص للمركبات الاروماتية كان من نصيب العالم كيكوليه بعد ان تم اكتشافه من قبل فردي سنة 1825 وتم تحديد عناصره (الصيغة الجزيئية للبنزين C_6H_6) غير ان صيغته التركيبية لم تحدد في ذلك الوقت حيث تم اقتراح عدة تراكيب للبنزين من قبل عدد من العلماء مثل ديوار ، لانبرغ وكلاوس غير ان جميع التراكيب المقترحة لم تتوافق مع النتائج العملية التي تم الحصول عليها وفي ذات ليلة كان كيكوليه امام كتبه وحين شعر بالتعب من التفكير بتركيب البنزين دار كرسيه باتجاه المدفئة ، حينها اخذته سهوة بسيطة واثناء هذه السهوة كان قد رأى ان افعى تدور حول نفسها وتحاول قضم ذيلها بفمها وقد ساعد هذا المنام كيكوليه على اقتراح الصيغة التركيبية للبنزين وكان ذلك في سنة 1865 والتراكيب التالية توضح اقتراحات العلماء للصيغة التركيبية للبنزين .



Glau's Formula



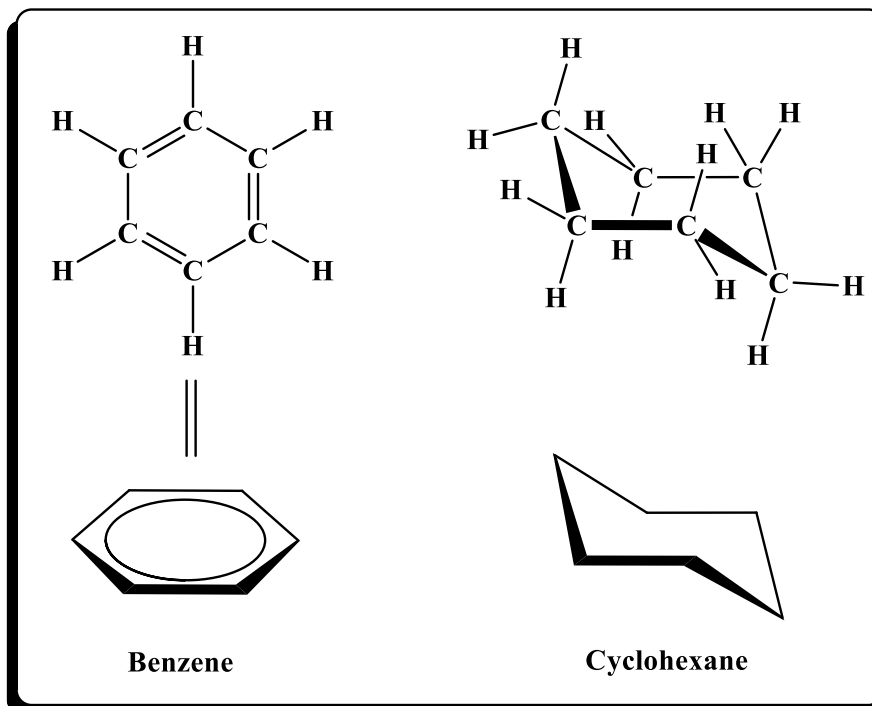
Lanbargh Formula



Dewar Formula

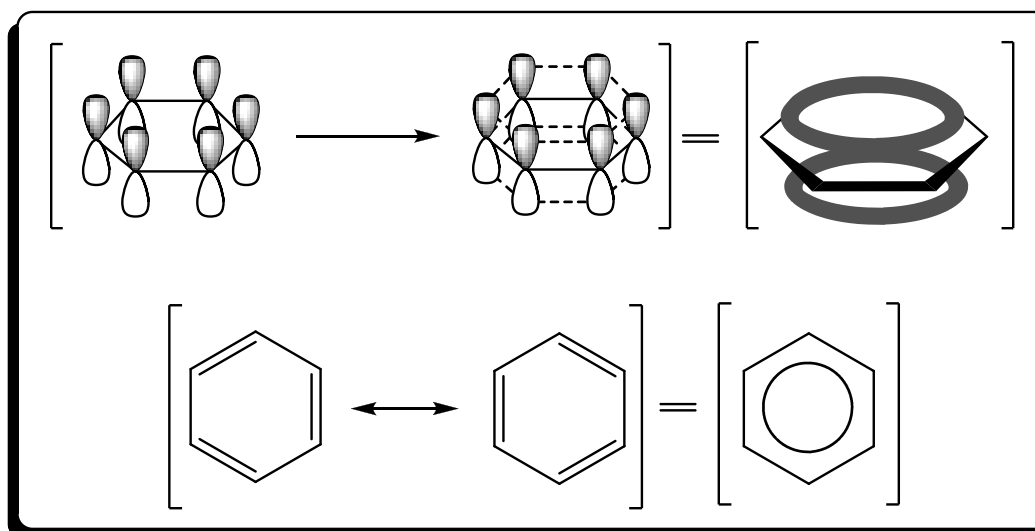
تركيب البنزين :

يحتوي البنزين على ستة ذرات كاربون وستة ذرات هيدروجين صيغته C_6H_6 ، لجزيئة البنزين شكل مسطح ومحتوية على نظام متعاقب من اواصر باي (نظام اروماتي) يختلف الهكسان الحلقي (صيغته الجزيئية C_6H_{12}) عن البنزين بكون جزيئته غير مسطحة ولها شكل منبعج ولا تحتوي على نظام اروماتي .



ففي جزيئة البنزين ترتبط كل ذرة كاربون بذرة هيدروجين واحدة وجرت العادة على كتابة الصيغة التركيبية للبنزين على شكل حلقة سداسية بدون كتابة ذرات الهيدروجين اما المجاميع الاخرى غير الهيدروجين فيجب كتابتها .

ترتبط ذرات كاربون الحلقة الاروماتية فيما بينها بأواصر سكما وترتبط ذرات الكاربون مع ستة ذرات هيدروجين عن طريق اواصر سكما ايضا وتبقى ستة الكترونات في الاوربتالات $2P_z$ لذرات كاربون الحلقة الاروماتية وتكون هذه الاوربتالات عمودية على مستوى الحلقة ومتوازية مع بعضها لذلك تتداخل فيما بينها جانبيا لتكون ثلاثة اواصر من نوع باي π وتتصف هذه الاواصر بلاموقعيتها التي تعطي البنزين استقرارية عالية .



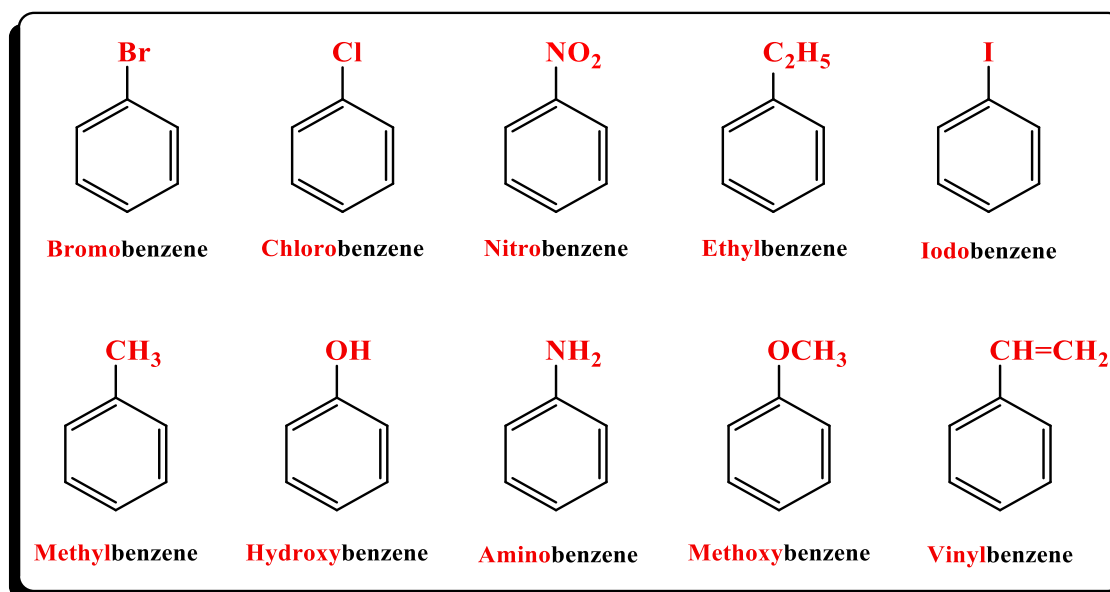
Nomenclature of Aromatic Compounds

تسمية المركبات الاروماتية

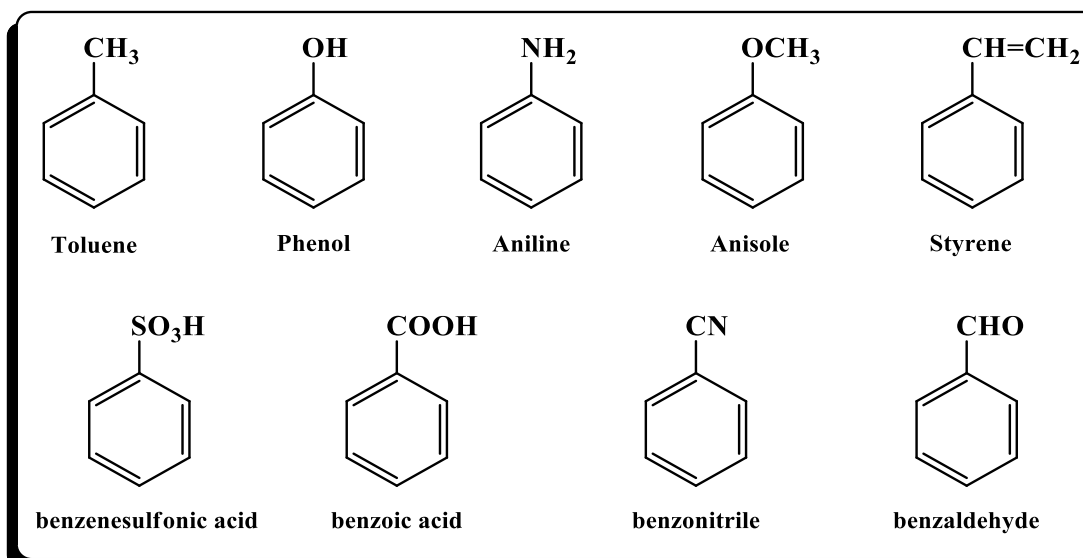
Mono Substituted Benzene

اولا-البنزين احادي التعويض

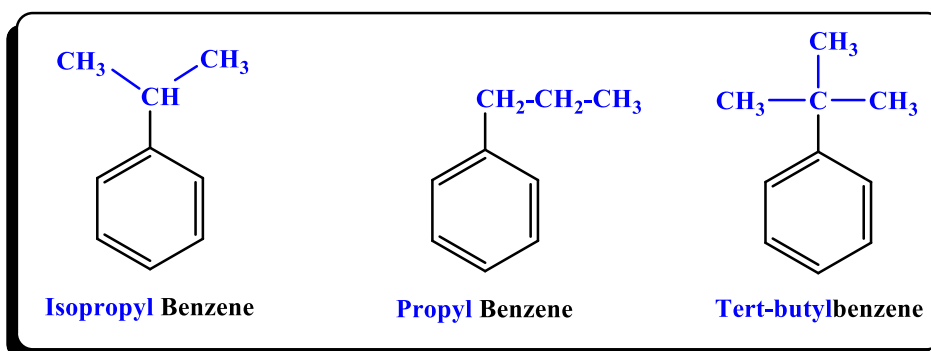
تسمى مركبات البنزين احادي التعويض بذكر اسم المجموعة المعوضة متبوعاً بكلمة بنزين وكما يلي :



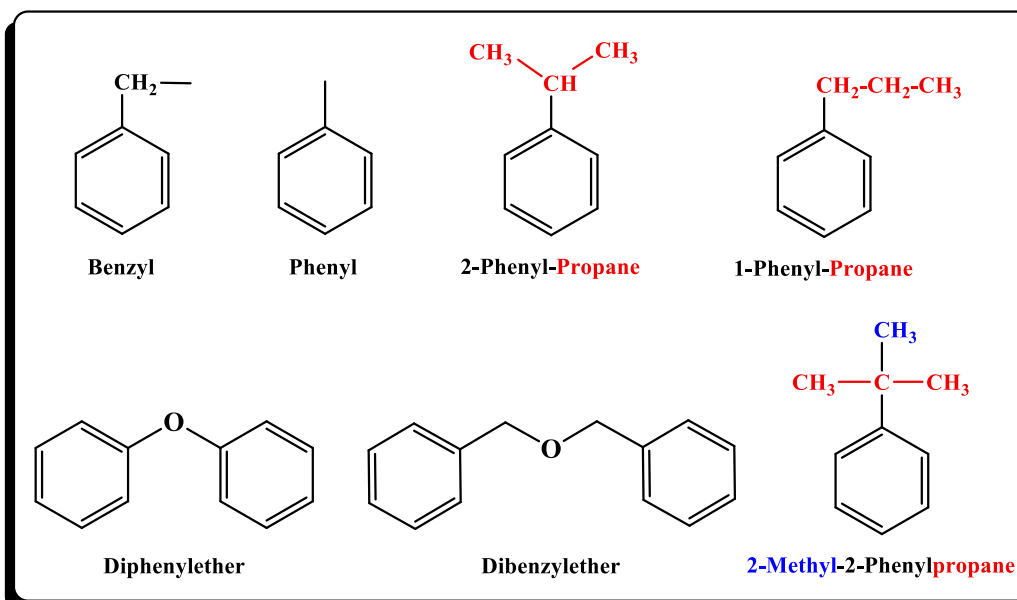
كما توجد بعض معوضات البنزين الاحادية لها اسم نظامي واسم شائع حيث ان الاسم الشائع يدمج المجموعة المعوضة والحلقة باسم واحد ولسوء الحظ على الطالب حفظ هذه الاسماء وتراكيبها .



باستثناء التلوين تسمى المركبات الاروماتية المعوضة بمجموعة الكيل (تدعى بالارينات Arenes) بذكر اسم السلسلة الالكيلية (يجب ان ينتهي اسم السلسلة بالمقطع yl للدلالة على انها مجموعة معوضه) ثم كلمة بنزين



كما يمكن تسمية المركبات الاروماتية المعوضة بسلسلة اليقاتية معقدة على اساس ان المركب كان معوض بمجموعة فنيل Phenyl (تسمى الحلقة المعوضة على مركب ثاني بمجموعة فنيل ويرمز لها بالرمز Ph او ϕ اما الحلقة المرتبطة بمجموعة مثيلين Ph-CH₂- فتدعى بالبنزيل Benzyl) .



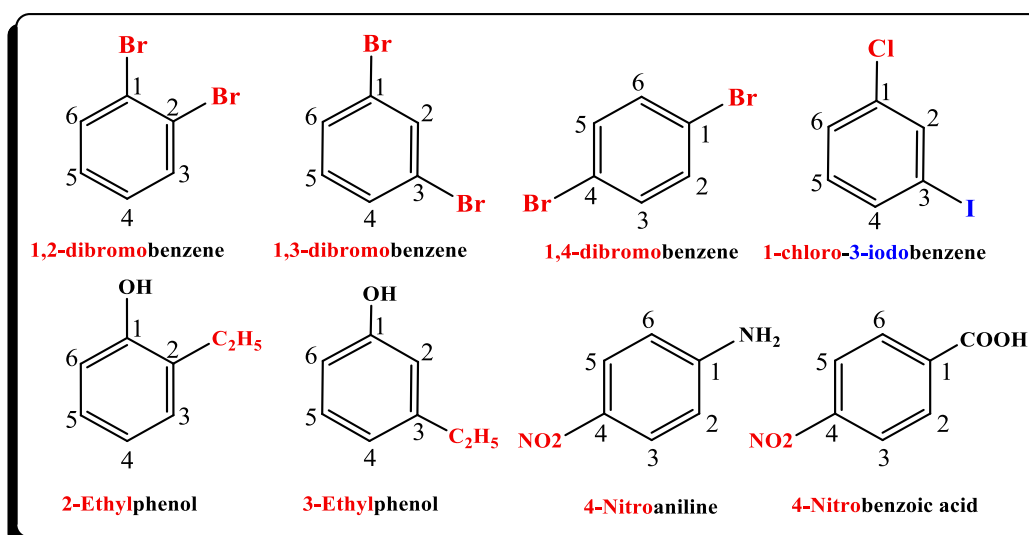
Di Substituted Benzene

ثانياً-تسمية البنزين ثنائي التعويض

تسمى مركبات البنزين ثنائية التعويض بطريقة توضح المواقع النسبية للمجاميع المعوضة وبهذه الحالة يجب ان

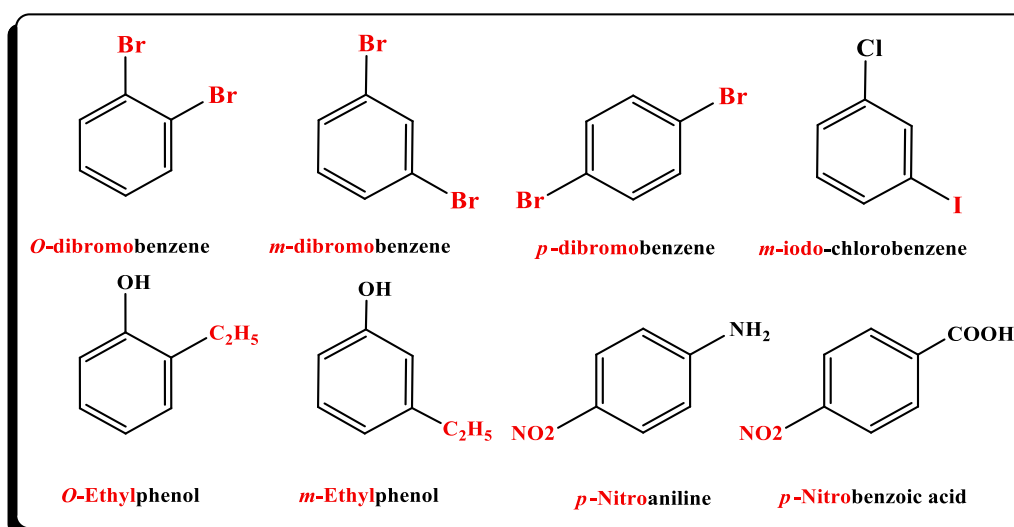
ترقم ذرات كاربون الحلقة بالاتجاه الذي يعطي المجاميع المعوضة اصغر الارقام ويسمى المركب بذكر ارقام

واسماء المجاميع المعوضة ويذكر بعدها كلمة بنزين .

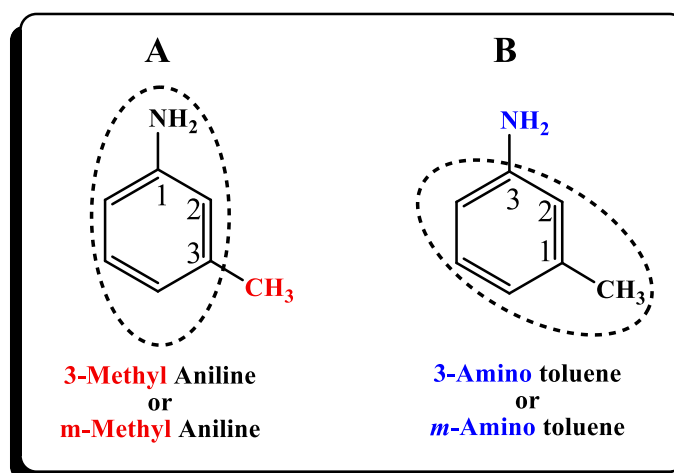


اما الطريقة الثانية لتسمية مركبات البنزين ثنائي التعويض فنتضمن استخدام السوابق أورثو (O) ، ميتا (m) و بارا (p) ، فالمقطع Ortho (O) يدل على ان المجموعتين المعوضتين واقعة على

ذرتين متجاورة والسابقة (*m*) Meta تدل على ان المجموعتين مفصولة عن بعضها بذرة كاربون اما المقطع Para (*p*) فيدل على المجموعتين المعوضة مفصولة عن بعضها بذرتي كاربون .

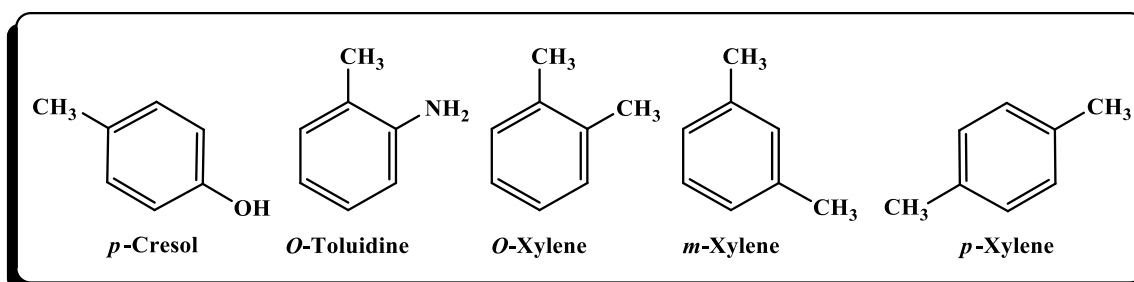


كما يمكن تسمية المركبات ثنائية التعويض عن طريق اختيار الاسم الشائع لإحدى المجاميع المعوضة مع الحلقة وذكر المعوض الثاني .



فيمكن اعتبار المركب على انه انيلين معوض بمجموعة مثيل (المركب A اعلاه) او تلوين معوض بمجموعة امين (المركب B اعلاه)

كما يوجد عدد قليل من مركبات البنزين ثنائية التعويض لها اسماء شائعة تشمل المجموعتين المعوضة والحلقة وكما يلي :

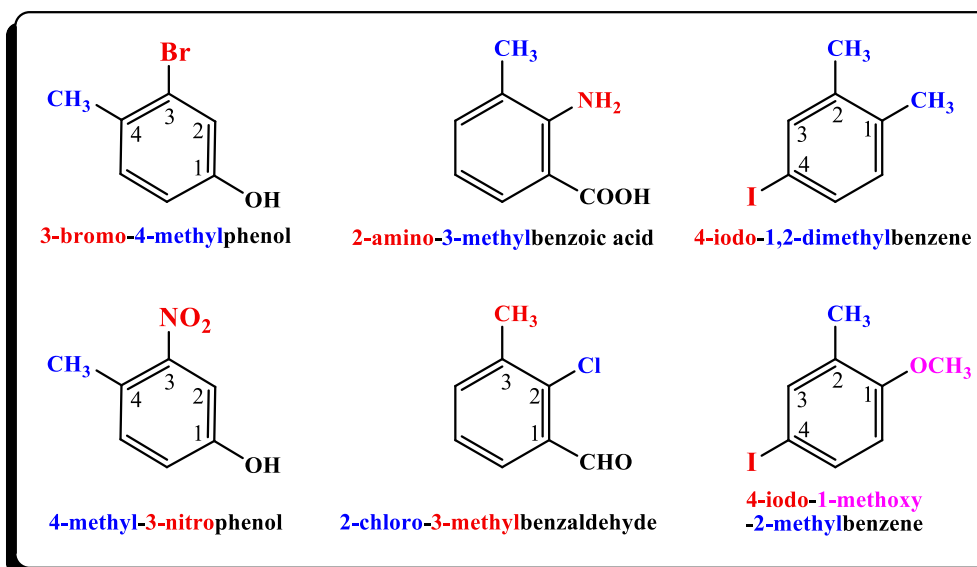


المحاضرة الخامسة عشر

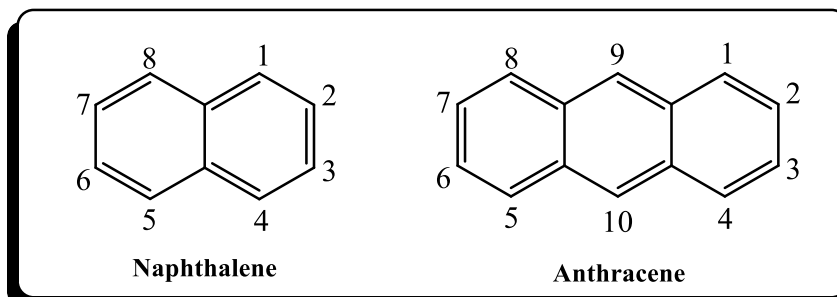
Multi Substituted Benzene

ثالثاً - تسمية البنزين متعدد التعويض

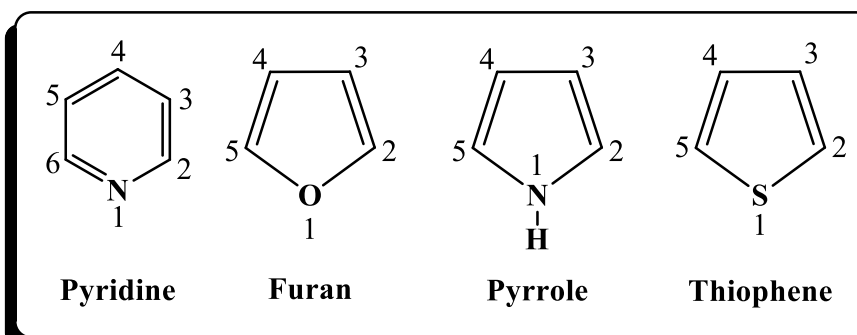
إذا كانت الحلقة تحتوي على أكثر من مجموعتين فتسمى عن طريق ترقيم ذرات كاربون الحلقة بالاتجاه الذي يعطي المعوضات اقل الارقام وتذكر المجاميع المعوضة حسب تسلسلها الابجدي (يفضل ذلك) مع ذكر رقم ذرة الكاربون العائدة للحلقة المرتبطة بتلك المجموعة وكما يلي :



توجد مركبات أروماتية أخرى كثيرة غير البنزين مثل النفثالين أو الانثراسين ولا يمكن استخدام السوابق أورثو ، ميتا و بارا لتسمية مثل هذه المركبات لان هذه السوابق خاصة بالبنزين فقط لذلك تسمى عن طريق ترقيمها كما يلي :



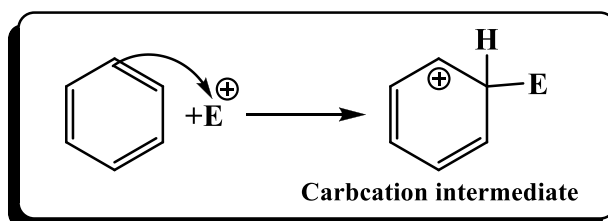
كما توجد أنظمة أروماتية خاصة تحتوي على ذرة غير الكربون تدعى بالمركبات الأروماتية غير المتجانسة حيث تأخذ الذرة غير المتجانسة الرقم (1) ويستمر الترقيم بالاتجاه الذي يعطي المجاميع المعوضة أصغر الأرقام .



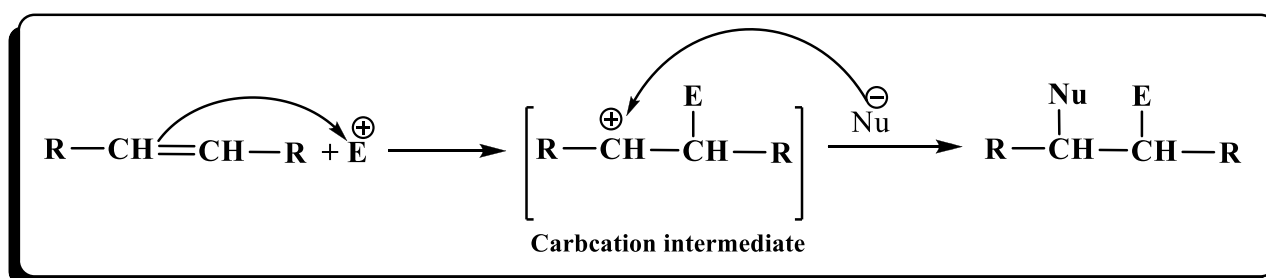
Aromatic Reactions

التفاعلات الأروماتية

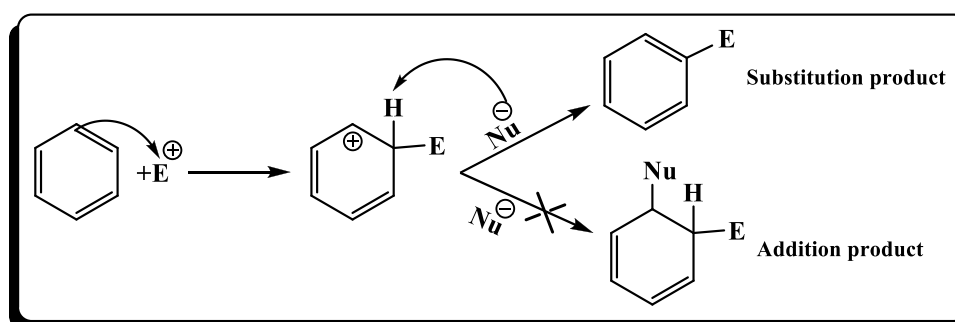
تتصف جزيئة البنزين بأنها مسطحة وتحتوي على كثافة إلكترونية (غيمة الإلكترونية) أعلى وأسفل الحلقة وسبب هذه الكثافة هي الإلكترونات باي π ، لهذا السبب يعتبر البنزين نيوكليوفيل (Nu^-) وينجذب بقوة نحو الإلكتروفيلات (E^+) بوجود حوامض لويس . لذلك عند ارتباط الإلكتروفيل بحلقة أروماتية يتكون وسيطي أيون الكربونيوم .



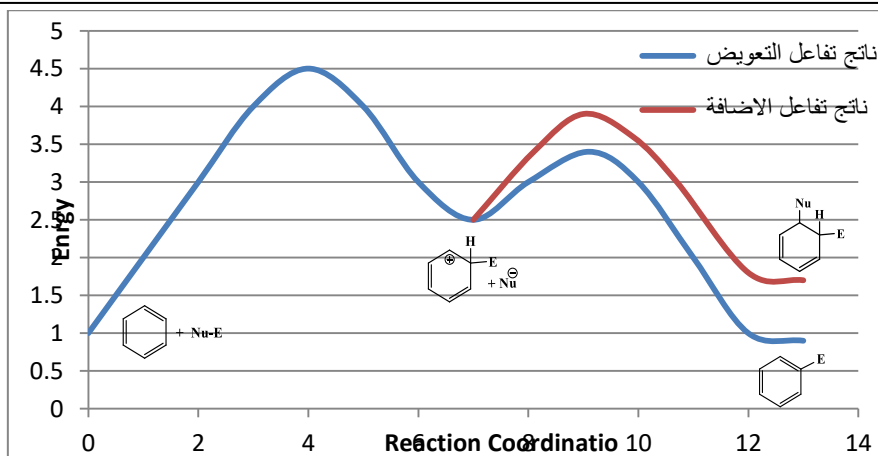
كذلك عند تفاعل الألكينات مع الإلكتروفيلات E^+ يتكون أيون الكربونيوم كمرحلة وسطية .



أما في الخطوة الثانية للتفاعلات الأروماتية فلا يضاف النيوكليوفيل إلى أيون الكربونيوم وإنما يقوم بسحب بروتون من ذرة كربون الحلقة التي تم عليها التعويض



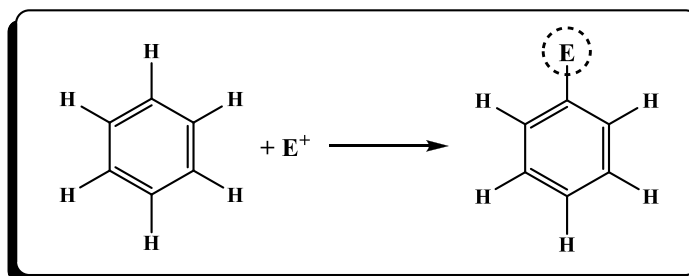
أن سبب تفضيل ناتج التعويض على الإضافة للحلقات الأروماتية يعود إلى أن طاقة ناتج الاستبدال أقل من طاقة ناتج الإضافة .



يوضح مخطط الطاقة اعلاه ان طاقة ناتج تفاعل التعويض اقل من ناتج تفاعل الاضافة وبذلك سيكون التعويض مفضل على الاضافة بالنسبة للتفاعلات الاروماتية .

تفاعلات التعويض (الاستبدال) الالكتروفيلي الاروماتي Aromatic Substitution Reactions

يتضمن تفاعل التعويض الالكتروفيلي الاروماتي استبدال احدى ذرات الهيدروجين الموجودة على الحلقة بالكتروفيل .



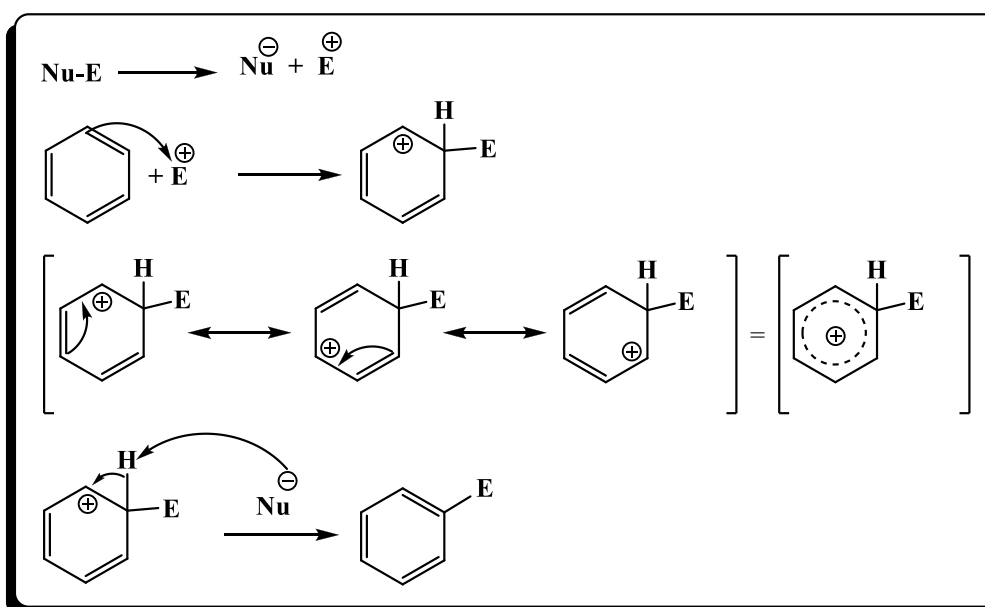
توجد خمسة تفاعلات الكتروفيلية رئيسية تدخلها المركبات الاروماتية وهي كما يلي

- 1- تفاعل الهلجنة Halogenation Reaction : تعويض ذرة هالوجين بدل الهيدروجين
- 2- تفاعل النيترة Nitration Reaction : تعويض مجموعة نايترو بدل الهيدروجين
- 3- تفاعل السلفنة Sulfonation Reaction : تعويض مجموعة سلفونيل بدل الهيدروجين
- 4- اسيلة فريدل-كرافتس Friedel – Crafts Acylation : تعويض مجموعة اسيل بدل الهيدروجين
- 5- الكلة فريدل كرافتس Friedel – Crafts Alkylation : تعويض مجموعة الكيل بدل الهيدروجين

وتتضمن ميكانيكية جميع التفاعلات الخمسة السابقة الذكر خطوتين :

الاولى : هجوم الكثافة الالكترونية للحلقة الاروماتية (احدى اواصر باي π) على الالكترونوفيل وتكوين ايون الكربونيوم الذي تكون له ثلاث اشكال رنينية (يسمى هذا الوسطي بوسطي ويلاند) .

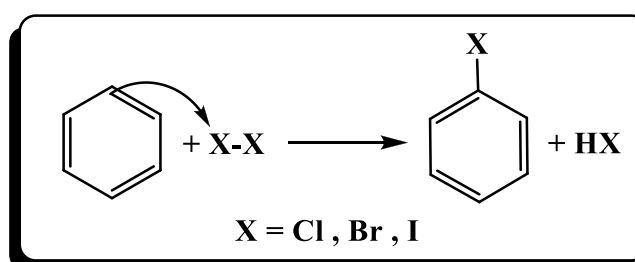
الثانية : وتتضمن سحب بروتون الهيدروجين من وسطي ايون الكربونيوم (بدون الكتروني الاصرة) ودخول المزدوج الذي كان يربط بروتون الهيدروجين بالحلقة الى داخل الحلقة على شكل اصرة مزدوجة تعيد النظام الاروماتي واعطاء الناتج النهائي .



Halogenation Reaction

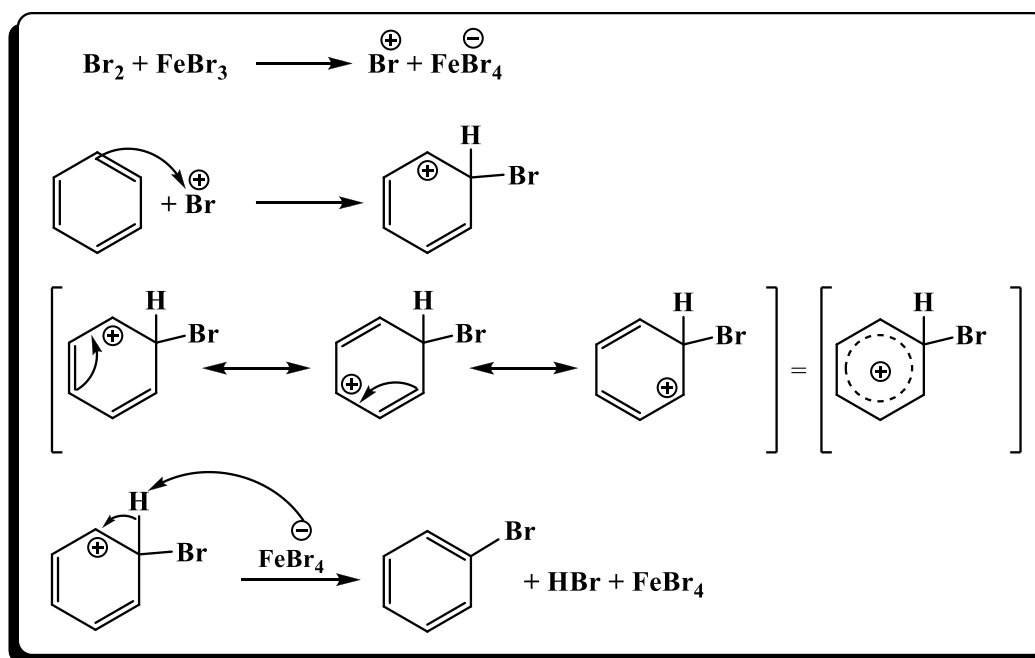
1- تفاعل الهلجنة

ويتضمن هذا التفاعل تعويض او استبدال ذرة هالوجين بذرة هيدروجين لإعطاء مركب الهالوبنزين .

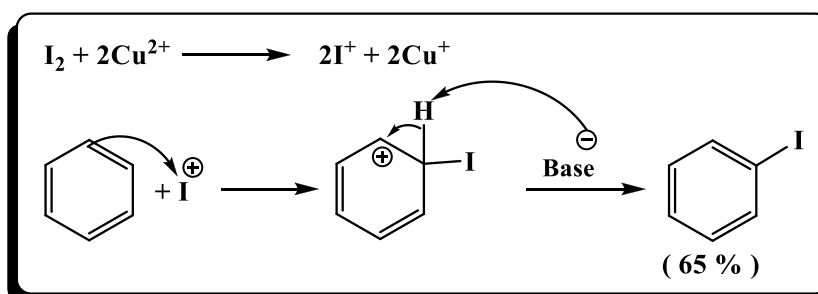


يتطلب تفاعل الهلجنة استعمال حوامض لويس مثل (FeBr_3 , FeCl_3 , AlCl_3) وتتميز هذه المركبات باحتوائها على اوربتال فارغ بإمكانه تقبل مزدوج الكتروني من جزيئة الهالوجين وان هذا العطاء الالكتروني يساعد على اضعاف الاصرة X-X واعطاء الالكترونوفيل اللازم لإتمام تفاعل التعويض الالكتروني. .

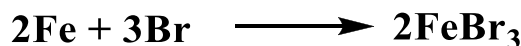
ويمكن توضيح ميكانيكية تفاعل الهلجنة بالبروم مثلاً كما يلي :



كما تأخذ ميكانيكية الكلورة واليودنة نفس خطوات البرمنة Bromonation مع الاخذ بنظر الاعتبار اختلاف العوامل المساعدة ، ومما تجدر الاشارة اليه ان اليود حامل تجاه الحلقة الاروماتية يتفاعل اليودنة iodination ولإتمام تفاعل اليودنة يجب اضافة عوامل مؤكسدة مثل بيروكسيد الهيدروجين او املاح النحاس مثل CuCl_2 حيث تعجل هذه المواد تفاعل اليودنة عن طريق اكسدة I_2 الى الكتروفيل (I^+) اكثر طاقة بإمكانه التفاعل مع الحلقة الاروماتية .



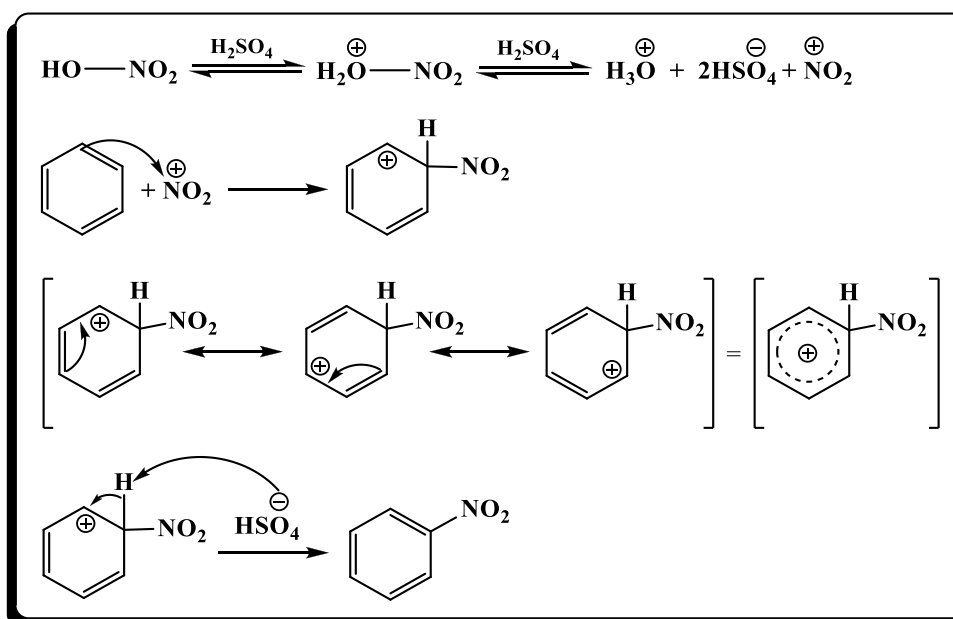
يفضل عدم استعمال FeBr_3 , FeCl_3 بتفاعل الهلجنة بسبب تفاعلها مع الرطوبة الموجودة في الهواء الجوي لذلك تحضر انياً في اناء التفاعل وكما يلي .



Nitration Reaction

2- تفاعل النيترة

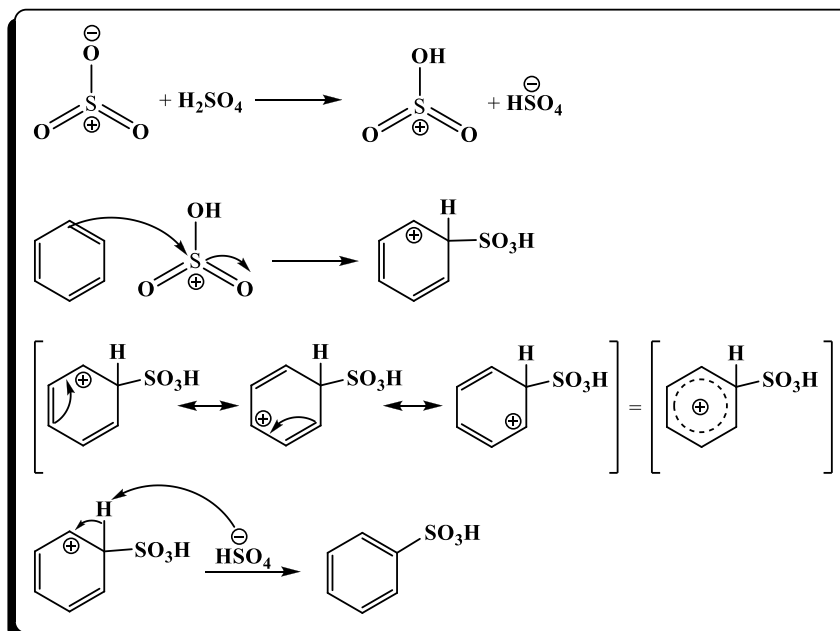
تتم نيترة البنزين باستعمال خليط حامضي الكبريتيك والنتريك كعوامل مساعدة حيث يكتسب حامض النتريك بروتون من حامض الكبريتيك بعدها يفقد جزيئة الماء ليكون ايون النيترونوم NO_2^+ وان وجود القاعدة القرينة لحامض الكبريتيك HSO_4^- او الماء في مزيج التفاعل يساعد على سحب البروتون من وسطي ايون الكاربونيوم في الخطوة الثانية واعادة النظام الاروماتي للحلقة .



Sulfonation Reaction

3-تفاعل السلفنة

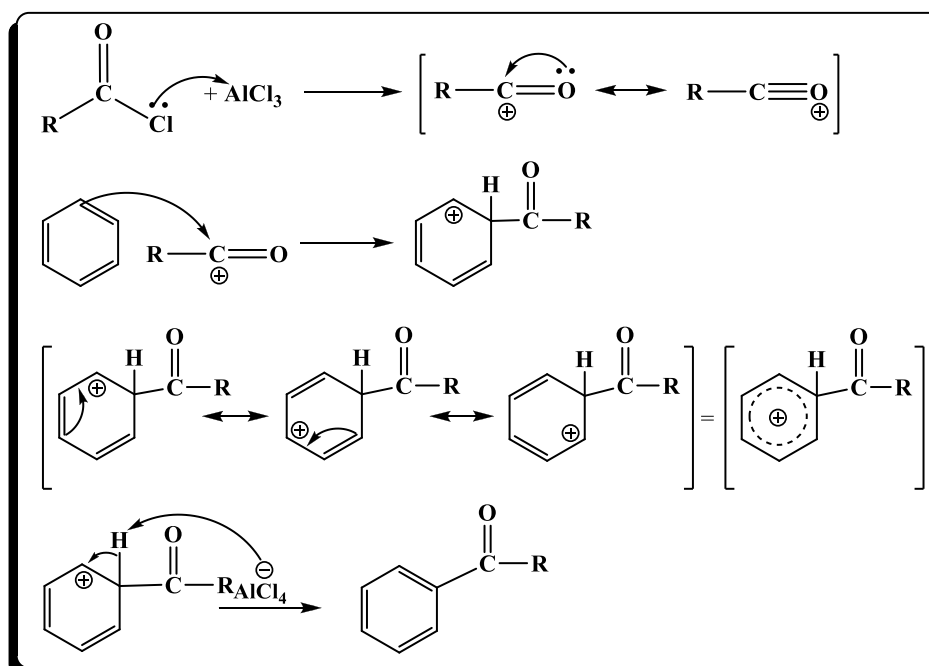
يستعمل حامض الكبريتيك الداخن (محلول SO_3 في H_2SO_4) لسلفنة الحلقة الاروماتية حيث يعتبر HSO_3^+ او SO_3 المتعادل هو الالكتروفيل وهذا يعتمد على ظروف التفاعل وتتضمن ميكانيكية التفاعل خطوتين ايضاً وكما يلي :



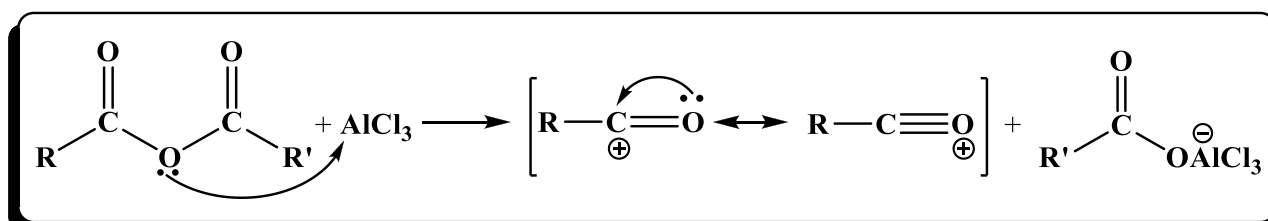
Friedel – Crafts Acylation

4- اسيلة فريدل – كرافتس

يحمل هذا التفاعل اسماء مكتشفيه James Craft & Charles Friedel ويستعمل لادخال مجموعة اسيل على الحلقة الاروماتية للحصول على الكيتونات ، يتم التفاعل عن طريق تفاعل هاليد الحامض الكربوكسيلي RCOX او انهيدريد الحامض الكربوكسيلي $(\text{RCO})_2\text{O}$ مع البنزين بوجود AlCl_3 كعامل مساعد (حامض لويس) ، تتطلب عملية الاسيلة توليد ايون الاسيليوم (يعتبر الكتروفيل) $\text{RC}^+=\text{O}$ ويتم ذلك عن طريق تفاعل هاليد الحامض او الانهيدريد مع AlCl_3 والميكانيكية التالية توضح ذلك .



اما لو تم استعمال الانهيدريد فان تكوين ايون الاسيليوم يكون كما يلي

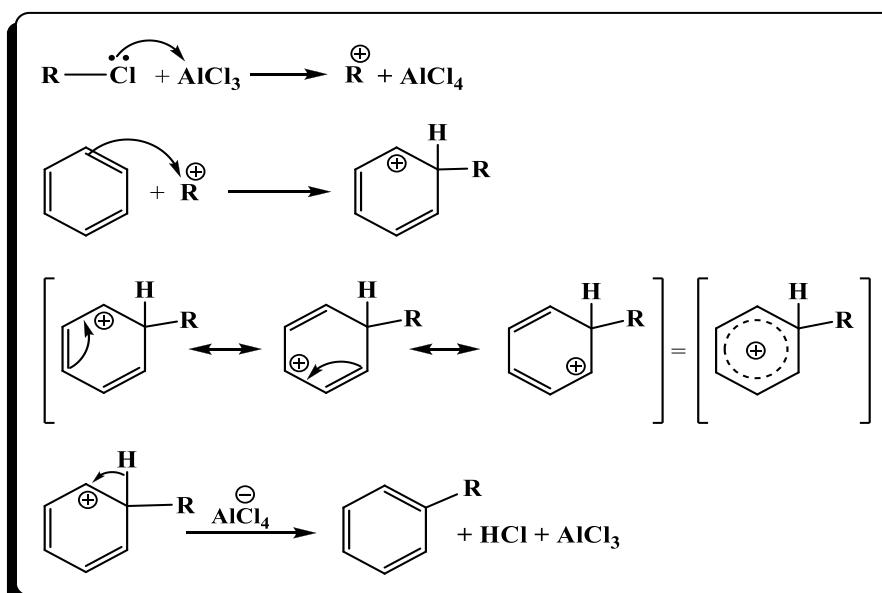


Friedel – Crafts Alkylation

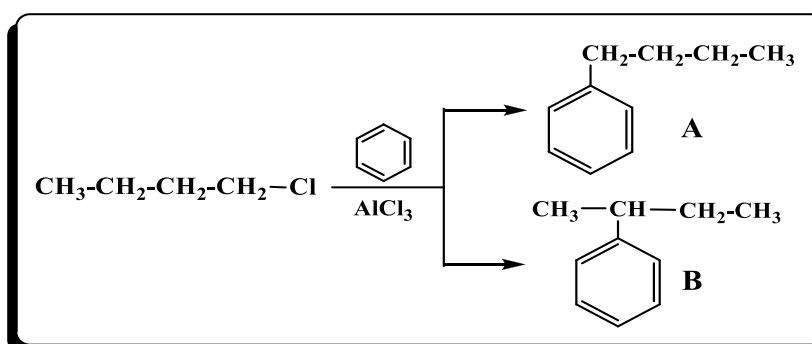
5- الكلة فريدل كرافتس

يستعمل هذا التفاعل لادخال مجموعة الكيل R على الحلقة الاروماتية عن طريق تفاعل البنزين مع هاليد الالكيل مثل (R-I , R-Br , R-Cl) بوجود $AlCl_3$ كعامل مساعد .

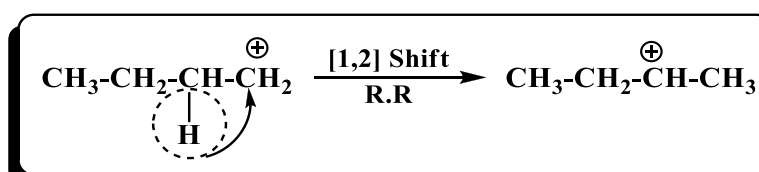
تتضمن الميكانيكية تكوين وسطي ايون الكاربونيوم (الالكتروفيل E^+) من هاليد الالكيل المستعمل وبمساعدة $AlCl_3$ ثم مهاجمة هذا الايون من قبل الحلقة فيؤدي الى تكوين ايون كاربونيوم على احدى ذرات الحلقة بعدها يتم سحب بروتون الهيدروجين من الوسيط المتكون بواسطة $AlCl_4^-$ او اي قاعدة متواجدة في خليط التفاعل ليعود النظام الاروماتي للحلقة واعطاء الناتج والميكانيكية التالية توضح ذلك :



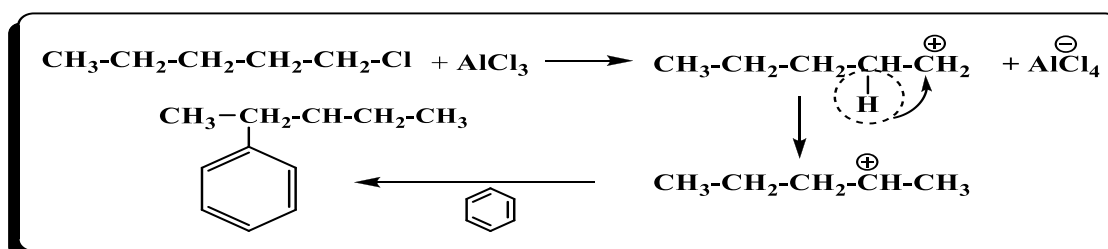
بما ان الالكتروفيل في هذا التفاعل هو ايون كاربونيوم فإن بعض هاليدات الالكيل المستخدمة تعاني من اعادة ترتيب بعد تكوينها لايون الكاربونيوم حيث يتحول ايون الكاربونيوم الاولي الى ثانوي والثانوي الى ثالثي وان ما يدفع الى هذا الترتيب هو استقرارية الايون ففي بعض التفاعلات يتم توقع ناتج معين ولكن لا يتكون بل يتكون بدله ناتج ثان وسبب هذا هو حصول اعادة ترتيب (R.R) Rearrangement وكما يلي :



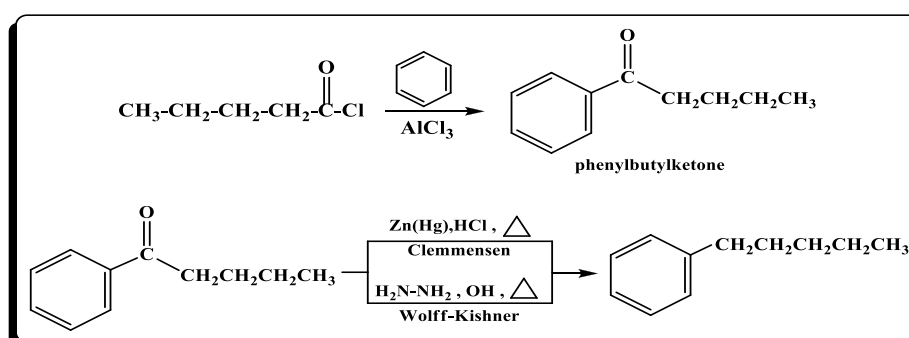
فالناتج A متوقع ولكن غير متكون اما الناتج B فغير متوقع متكون وان سبب حصول ذلك يعود الى عملية اعادة الترتيب الحاصلة لايون الكاربونيوم والموضحة في ادناه :



في بعض الاحيان يتطلب تحضير الكيل بنزين ذو سلسلة طويلة غير متفرعة وهذا غير ممكن كما لاحظنا ذلك في اعلاه ولحل هذا الاشكال نلجأ الى طرق بديلة من هذه الطرق استخدام اسيلة فريدل - كرافتس للحصول على كيتون اروماتي ذو سلسلة طويلة بعدها يتم اختزال مجموعة كاربونيل الكيتون عن طريق اختزال وولف كشنر Wolff-Kishner او اختزال كلمنسن Clemmensen للحصول على الناتج المطلوب وان اختيار تفاعل الاسيلة للحصول على R طويلة يعود الى ان ايون الاسيليوم لا يعاني من اعادة ترتيب مثلما في ايون الكاربونيوم ، فلو طلب منا تحضير المركب 1-Pentyl benzene فان عملية تحضير هذا المركب من خلال تفاعل البنزين و1-كلوروبنتان بالكلية فريدل - كرافتس تعطي المركب 2-pentylbenzene وهذا المركب يختلف عن المركب المطلوب زكما يلي .



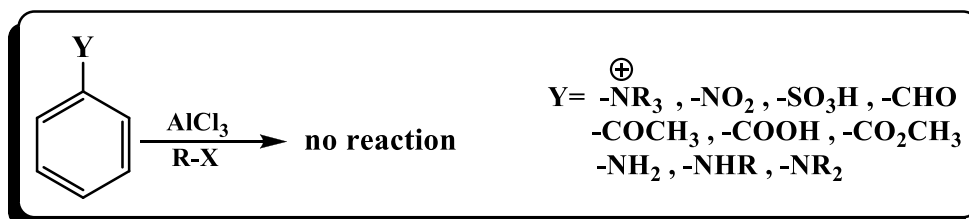
يحضر المركب المطلوب من خلال تفاعل اسيلة فريدل - كرافتس بتفاعل المركب Pentanoyl chloride مع البنزين لتحضير الكيتون Phenyl butyl ketone ومن ثم اختزال هذا الناتج باستعمال ظروف تفاعل اختزال كلمنسن او وولف كشنر للحصول على 1-Pentyl benzene وكما يلي :



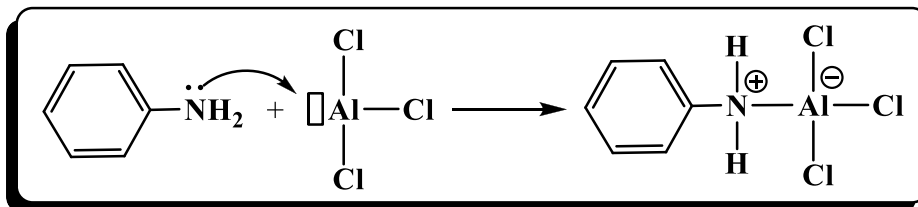
تحديدات الكلة فريدل كرافتس

1- لا يمكن استعمال هاليدات الاريل $Ar-X$ او هاليد الفاينيل $R-CH=CH-X$ لإجراء هذا التفاعل لان عملية تكوين ايون الكربونيوم من هذه الهاليدات تحتاج الى طاقة عالية .

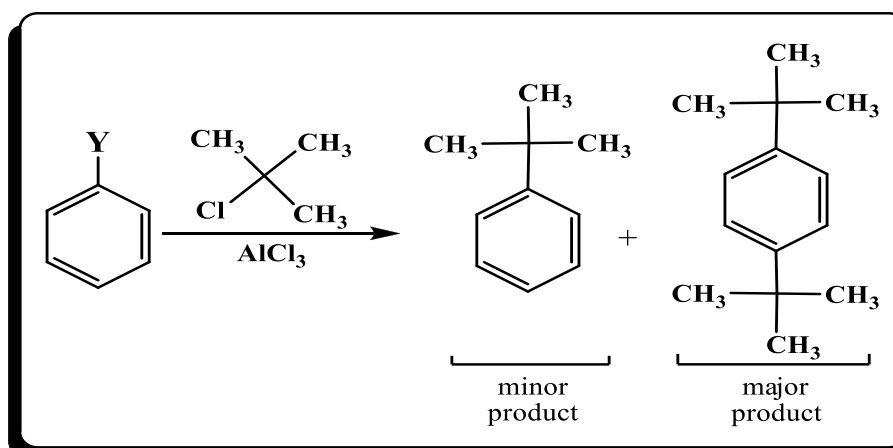
2- لا يمكن اجراء التفاعل في حال احتواء الحلقة على مجموعة ساحبة قوية .



ان سبب عدم حدوث تفاعل الالكلة للحلقات المحتوية على مجموعة الامين او احد معوضاتها يعود الى ان هذه المجموعة تكوّن معقد بين المزدوج الالكتروني الحر لمجموعة الامين والاوربتال الفارغ لحامض لويس $AlCl_3$



3- لا يمكن إيقاف تفاعل الالكلة عند مرحلة التعويض الاحادي لان المرحلة الثانية ستكون اسهل



المحاضرة السادسة عشر

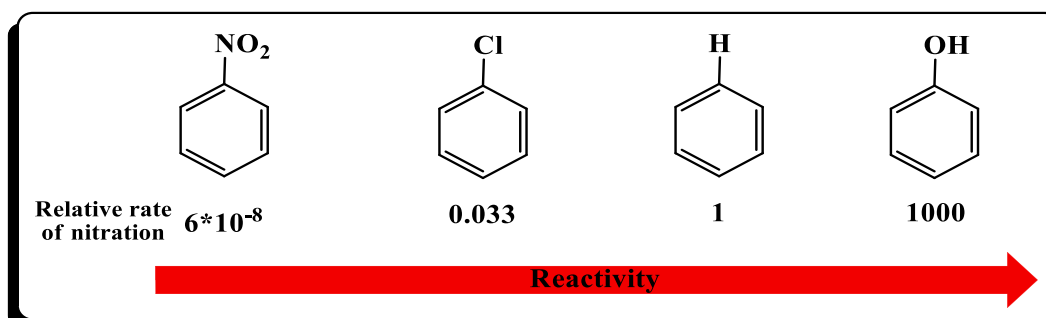
تأثير المجاميع المعوضة على الفعالية والتوجيه

Effect of Substituent groups on reactivity and orientation

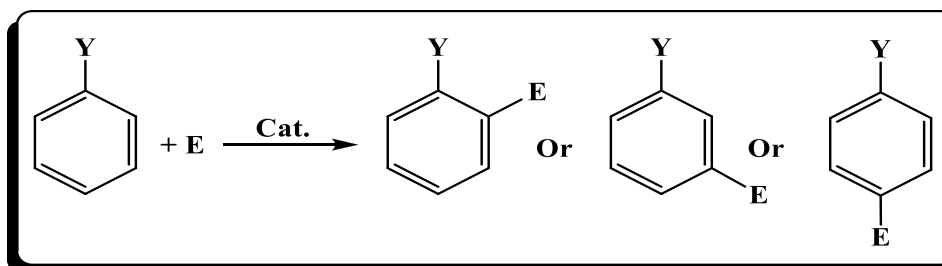
عند تفاعل البنزين مع الكترولفيل معين يتكون ناتج واحد ، لكن ماذا يحدث عند تفاعل حلقة اروماتية محتوية على مجموعة ما (مجموعة مثل Y) ؟

ان للمجموعة المعوضة Y تأثيرين

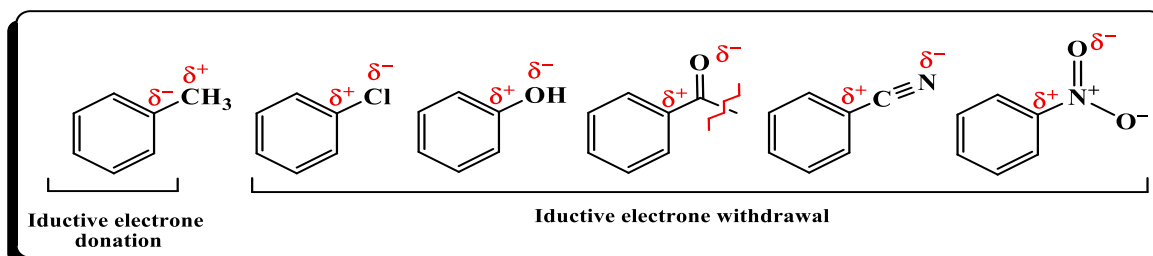
الاول : تأثير المجموعة Y على فعالية الحلقة : فبعض المجاميع تؤدي الى تنشيط الحلقة وتجعلها اكثر فعالية من البنزين والبعض الاخر يثبط فعالية الحلقة ويجعلها اقل نشاطاً من البنزين ، فتفاعل النيترة لحلقة اروماتية محتوية على مجموعة هيدروكسيل (OH) اسرع من نيترة البنزين بـ 1000 مرة ومجموعة النايتره تخفض فعالية الحلقة تجاه تفاعل النيترة عشرة ملايين مرة .



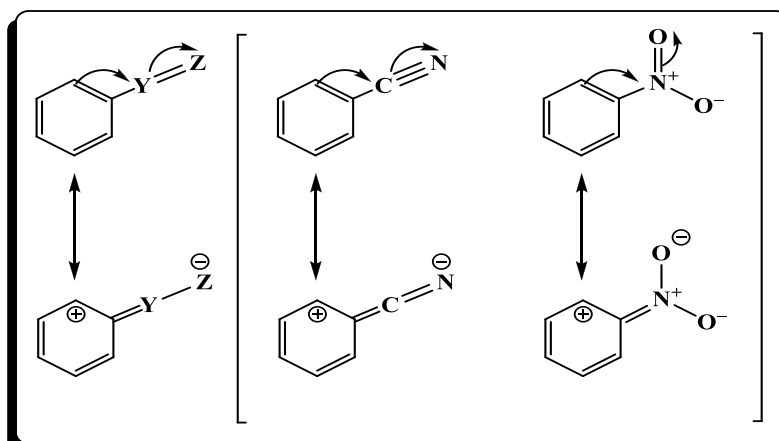
الثاني : تأثير المجموعة المعوضة على موقع ارتباط الالكترولفيل ، يمكن ان تتكون ثلاث معوضات (اورثو ، ميتا ، بارا) ولكن ليس بكميات متساوية ، فطبيعة المجموعة المعوضة Y هي التي تحدد موقع ارتباط الالكترولفيل .



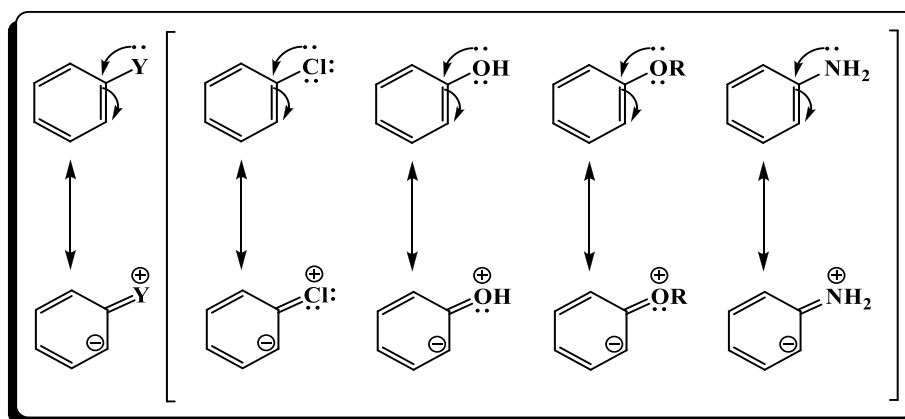
ان الفعالية والتوجيه في تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي مسيطر عليها بواسطة التأثير الحثي المتبادل وتأثير الرنين فتأثير الحث يتضمن سحب او دفع الالكترونات بواسطة المجموعة المعوضة ومن خلال اصرة سكما ، وهذا يعتمد على السالبية الكهربائية فالهالوجينات والهيدروكسيل والكاربونيل والسيانو والنايترو جميعها ساحبة للالكترونات خلال اصرة سكما التي تربط المجموعة المعوضة مع الحلقة ويتوضح هذا التأثير في مركبات الهالوبنزين والفينولات لان الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية تتصل مباشرةً بالحلقة . اما في مركبات الكاربونيل والنتريلات والنايترو فان الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية لاتتصل مباشرةً بالحلقة ، من جهة اخرى تصنف مجاميع الالكيل بانها مجاميع واهبة للالكترونات بواسطة الحث اضافة الى ظاهرة فوق التعاقب hyperconjugation التي تؤدي الى استقرارية الالكينات وايونات الكاربونيوم C^+



اما تأثير الرنين للمجاميع الساحبة والدافعة للالكترونات فينتقل عن طريق اواصر باي π بتداخل اوربتال P للمجموعة المعوضة مع اوربتال P للحلقة الاروماتية وهذا يلاحظ في مركبات الناييترو والسيانو الاروماتية فالالكترونات π تتدفق من داخل الحلقة الاروماتية الى المجموعة المعوضة تاركةً اشارة موجبة داخل الحلقة الاروماتية . ومن الجدير بالملاحظة ان المجاميع المعوضة التي تشترك برنين مع الحلقة الاروماتية تكون محتوية على اصرة مزدوجة متعاقبة مع الحلقة وبصورة عامة لها التركيب $-Y=Z$ وتكون السالبية الكهربائية لـ Z اكبر من Y .



اما معوضات الامين والالكوكسي والهيدروكسي والكلوريدات فتذهب الالكترونات الى الحلقة الاروماتية حيث تهاجر الالكترونات π الحرة غير المشتركة من المجموعة الى الحلقة الاروماتية وتؤدي الى ظهور اشارة سالبة في الحلقة الاروماتية ، وان الصفة المشتركة بين المجاميع التي تسلك هذا السلوك هي احتواء الذرة التي ترتبط مباشرةً بالحلقة على مزدوج الكتروني حر غير مشترك .

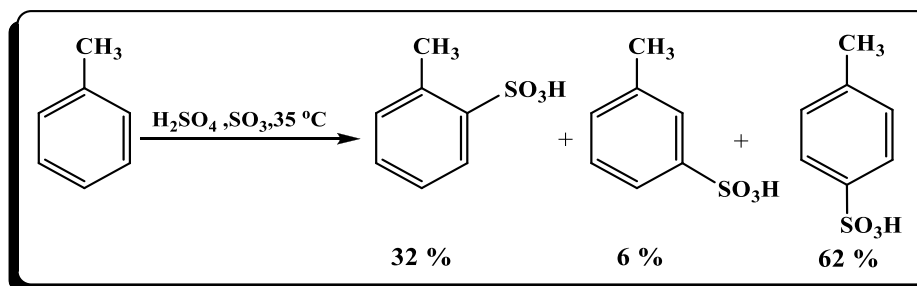


يمكن للمجموعة المعوضة على الحلقة ان تمتلك تأثير الحث والرنين بنفس الوقت فمجاميع الهيدروكسي والالكوكسي والامين والهالوجينات لها تأثير حثي ساحب للالكترونات بسبب السالبية الكهربائية العالية لذرات النتروجين والاكسجين والهالوجين المرتبطة بالحلقة كما لها تأثير واهب للالكترونات بواسطة تأثير الرنين لامتلاكها مزدوجات الكترونية حرة على الذرات المذكورة اعلاه وبهذه الحالة سيعمل التأثيران بشكل متعاكس ويكون التأثير الاقوى هو السائد . يمكن تقسيم المجاميع المرتبطة بالحلقة الاروماتية الى قسمين رئيسية وهي مجاميع موجهة نحو الاورثو والبارا ومجاميع موجهة نحو الميتا .

اولا : المجاميع المنشطة للحلقة وموجهة نحو الاورثو والبارا وتقسم كما في الجدول التالي

ت	نوع التنشيط والتوجيه	المجاميع
1	منشطة قوية وموجهة نحو الاورثو والبارا	$-\text{NH}_2 > -\text{NHR} > -\text{NR}_2 > -\text{OH} > -\text{OR}$
2	منشطة معتدلة وموجهة نحو الاورثو والبارا	$-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-\text{R} > -\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{R}$
3	منشطة ضعيفة وموجهة نحو الاورثو والبارا	$-\text{R} > -\text{Ar} > -\text{CH}=\text{CR}_2 > -\text{H}$
4	مثبطة ضعيفة وموجهة نحو الاورثو والبارا	$-\text{I} > -\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{F}$

ان المجاميع المذكورة في الجدول اعلاه عدا النقطة 4 تزيد من سرعة تفاعل الحلقة الاروماتية الحاملة لواحدة من هذه المجاميع مع الالكتروفيلات مقارنةً مع البنزين غير المعوض فلو تفاعل الانيلين والبنزين مع الكتروفيل معين لثم ملاحظة ان سرعة تفاعل الانيلين مع الالكتروفيل اسرع من تفاعل البنزين مع نفس الالكتروفيل وهذا بسبب ارتباط الانيلين بالمجموعة $-NH_2$ التي تصنف ضمن المجاميع المنشطة للحلقة وان ارتباط الالكتروفيل بالانيلين سيكون بموقعي الاورثو والبارا وتعتمد نسبة ناتج الموقعين على طبيعة الالكتروفيل وحجمه وظروف التفاعل .



فلو تم ادخال المركب Ph-X لتفاعل نيترة Nitration لثم الحصول على النتائج الموضحة بالجدول التالي

X	ناتج الـ Ortho	ناتج الـ Para	Ortho + Para	ناتج الـ meta
$-NO_2$	55	45	100	trace
$-N^+(CH_3)_3$	19	79	98	2
$-CH_3$	58	38	96	4
$-F$	12	88	100	trace
$-Cl$	30	70	100	trace
$-Br$	37	62	99	2
$-I$	38	60	98	2

ثانياً : المجاميع المثبطة للحلقة وموجهة نحو الميتا وتقسم كما في الجدول التالي

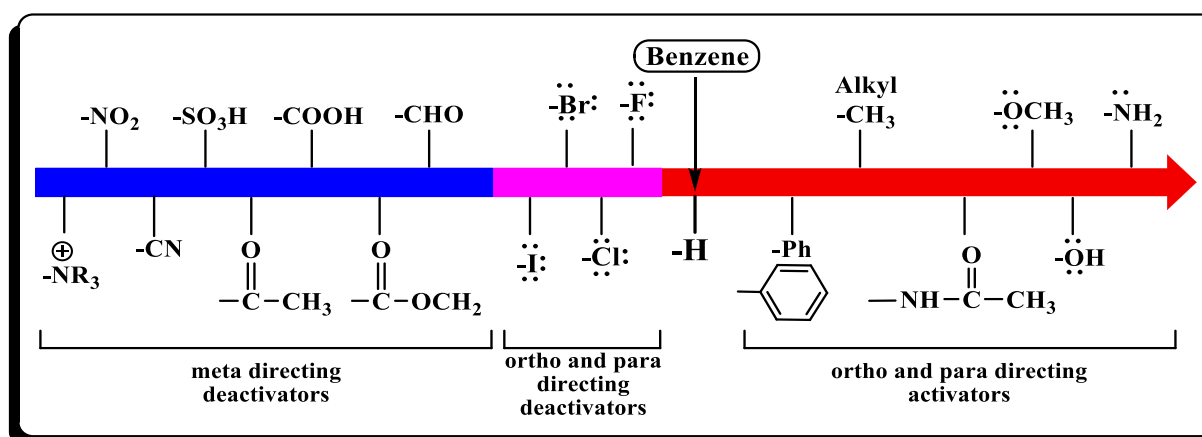
ت	نوع التثبيط والتوجيه	المجاميع
1	تثبيط معتدل توجه نحو m	$-(C=O)-Cl > -(C=O)-OH > -(C=O)-OR > -(C=O)-R > -(C=O)-H$
2	تثبيط قوي توجه نحو m	$-NO_2 > -NR_3^+ > -NH_2R^+ > -NH_3^+ > -SO_3H > -CN$

ان المجاميع المعروضة في الجدول اعلاه تقلل من سرعة تفاعل الحلقة الاروماتية الحاملة لواحدة من هذه المجاميع فلو تفاعل النايثرو بنزين ، والبنزين مع الالكتروفيل E^+ لكنت سرعة تفاعل البنزين مع الالكتروفيل E^+ اكبر من سرعة تفاعل النايثرو بنزين مع E^+ وذلك لان الاخير مرتبط بمجموعة ساحبة مثبطة للحلقة .

فلو تم ادخال المركب Ph-X لتفاعل نيترة Nitration لثم الحصول على النتائج الموضحة بالجدول التالي

X	ناتج الـ Ortho	ناتج الـ Para	Ortho + Para	ناتج الـ meta
-NO ₂	6.4	0.3	6.7	93.3
-N ⁺ (CH ₃) ₃	0	11	11	89
-CN	-	-	19	81
-COOH	19	1	20	80
-SO ₃ H	21	7	28	72
-CHO	-	-	28	72

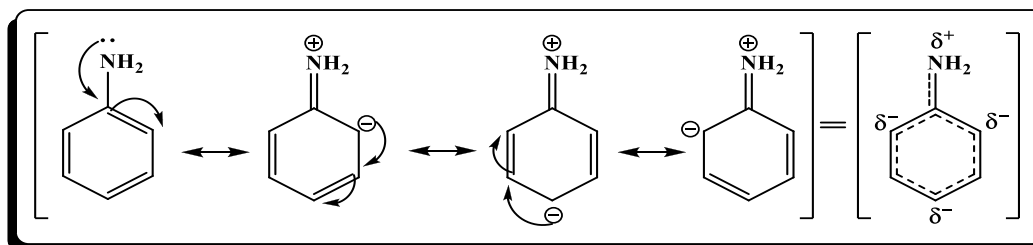
والمخطط التالي يشتمل على تقسيم المعوضات الى ثلاثة اصناف الموجهة نحو الميتا ومثبطة للحلقة ، والموجهة نحو الاورثو والبارا ومثبطة للحلقة ، والموجهة نحو الاورثو والبارا ومثبطة للحلقة .



شرح التوجيه استناداً الى توزيع الشحنة :

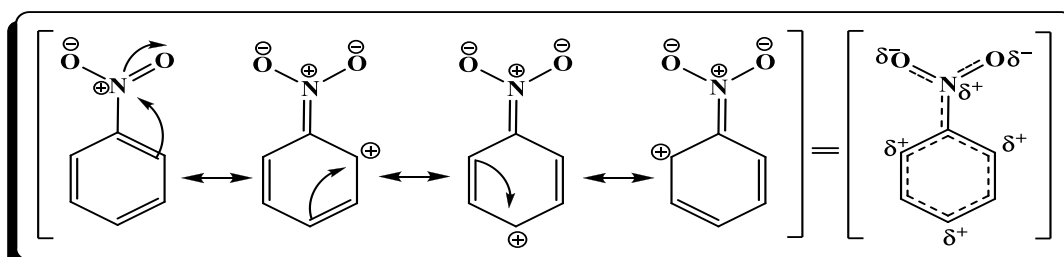
يعتمد توزيع الشحنة في مشتقات البنزين على تأثير قطبية المجموعة المعوضة فعندما تكون المجموعة الموجودة فعلا على الحلقة هي $-OH$, $-OR$, $-NHR$ فإن الكاشف الباحث عن الالكترونات E^+ يرتبط بالموقع (p,o) بالنسبة للمجموعة المعوضة اصلا على الحلقة الاروماتية .

ان الصفة المشتركة بين هذه المجاميع هو ان الذرة المرتبطة بالحلقة مباشرة تحمل على الاقل مزدوج الكتروني حر يشترك برنين مع الحلقة الاروماتية مما يؤدي الى زيادة الكثافة الالكترونية في الموقعين (p,o) وكما موضح في المثال التالي



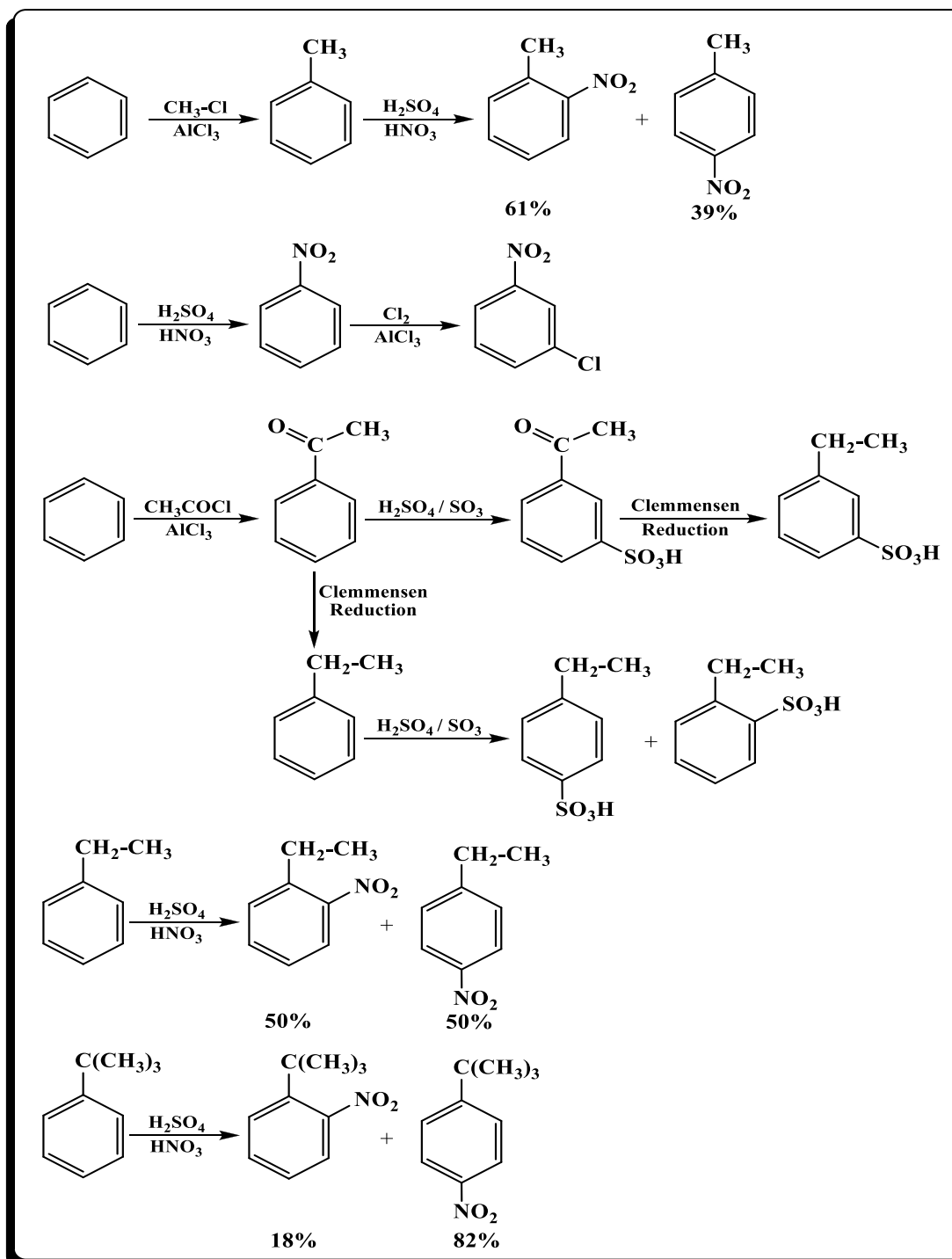
توضح التراكيب اعلاه ان اعلى تركيز الشحنة السالبة يكون في موقعي (p,o) نتيجة الدفع الالكتروني لمجموعة الامين المرتبطة مباشرةً بالحلقة ، لذا فإن الكاشف الباحث عن الالكترونات سيرتبط بواحد من هذه المواقع اي (p,o) او الاثنين معاً .

اما المجاميع الساحبة للالكترونات (المثبطة) والموجهة نحو موقع (m) مثل $(-CHO, -SO_3H, -NO_2)$ والتي تتميز بان الذرة المرتبطة مباشرةً بالحلقة تكون ذات سالبية كهربائية عالية او ان تكون مرتبطة بذرة ثانية عن طريق اصرة مزدوجة وهذه الصفة تؤدي الى سحب الكثافة الالكترونية من الحلقة عن طريق التأثير الحاث او عن طريق الرنين ، وبذلك تقل الكثافة الالكترونية في موقعي (p,o) وبالتالي تزداد بموقع (m) والتراكيب الرنينية التالية توضح ذلك

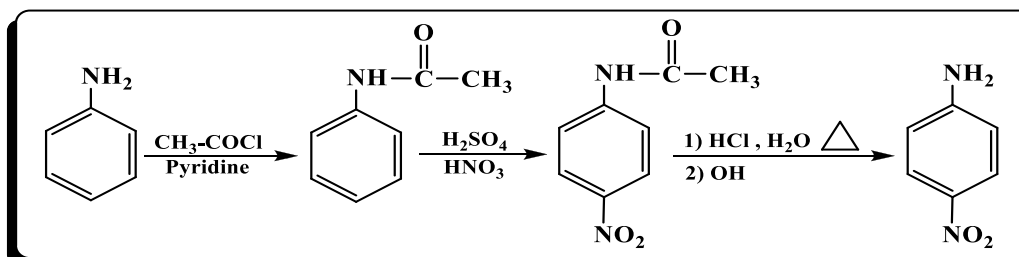


يلاحظ في التراكيب الرنينية اعلاه ان الشحنة الموجبة تتمركز بموقعي (p,o) وبذلك سيكون موقع (m) اكثر شحنة سالبة وهذا يؤدي الى ارتباط الفصائل الموجبة الشحنة (الالكتروفيلات) بموقع (m) بدلاً من موقعي (p,o).

امثلة محلولة :

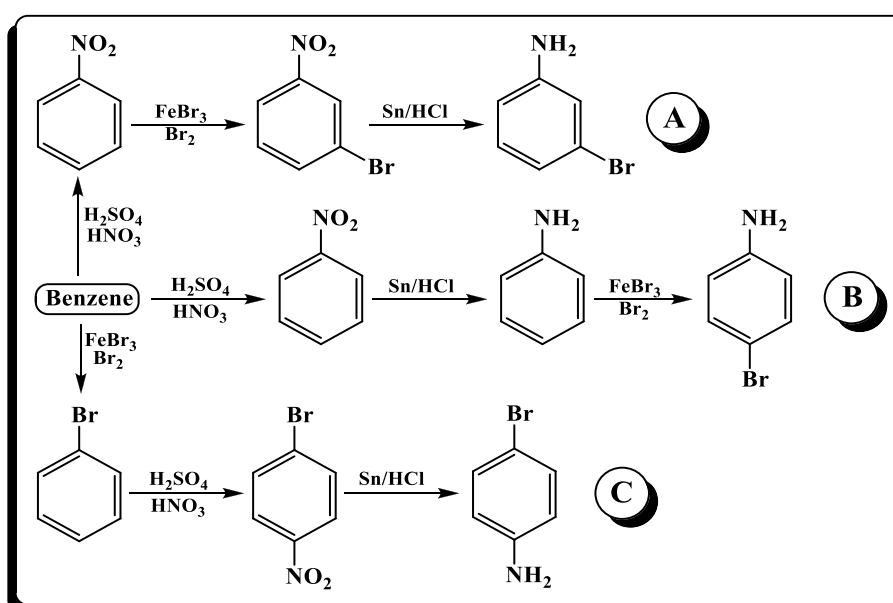


لا يمكن نيترة الانيلين بظروف النيترة المعروفة لان حامض النتريك عامل مؤكسد ويؤدي الى تكوين مزيج متفجر لذلك يجب حماية مجموعة الامين قبل تفاعل النيترة ويمكن حمايتها بتحويلها الى اميد من خلال تفاعلها مع هاليد حامض كربوكسيلي مناسب (عادةً يستعمل كلوريد الاستيل لهذا الغرض) .



تحضير البنزين ثنائي التعويض

عند تحضير البنزين ثنائي التعويض يجب الانتباه الى المجاميع المعوضة فيما اذا كانت منشطة او مثبطة للحلقة والانتباه ايضا الى توجيه هذه المجاميع ، لذلك عند تحضير مثل هذه المركبات يجب ان تسبق عملية التحضير دراسة لآلية التحضير ففي بعض الاحيان تكون ظروف تفاعل المجموعة الثانية للحلقة مدمرة للمجموعة الاولى او ان تكون المجموعة الاولى لها توجيه معاكس او غير صحيح للموقع المطلوب دخول المجموعة الثانية فيه ، فلتحضير المركب *p*-bromoaniline يوجد اكثر من طريق للوصول الى هذا الناتج وكما موضح في ادناه :



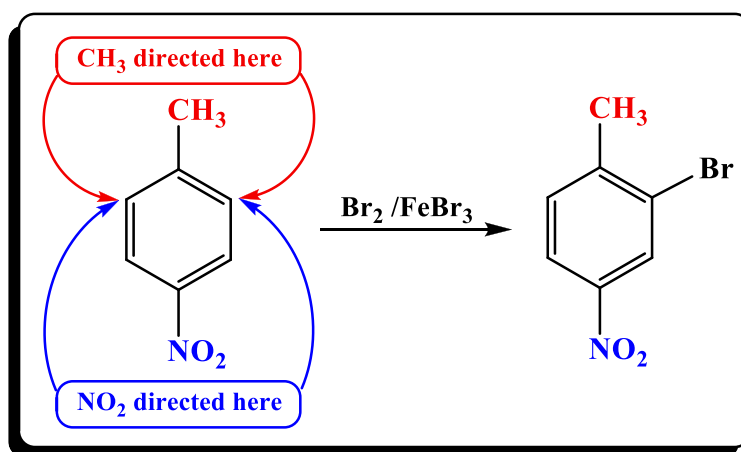
من ملاحظة مخطط التفاعل السابق يتبين ان هناك مسارين للوصول الى الناتج المطلوب الاول وهو المسار B وهذا المسار مفضل لان مجموعة الامين تنشط الحلقة تجاه تفاعل ادخال ذرة البروم ، اما المسار الثاني C فغير مفضل لان البروم يؤدي الى تثبيط فعالية الحلقة تجاه ادخال مجموعة النايترو ، اما المسار A فلا يؤدي الى الناتج المطلوب .

Synthesis of tri substituted benzene

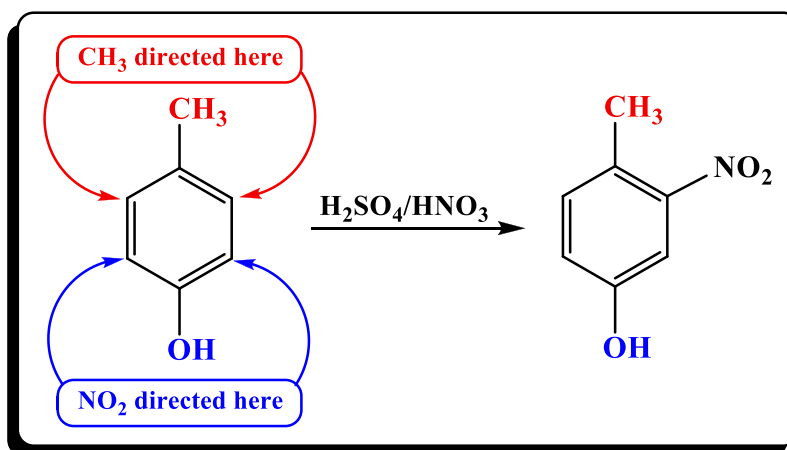
تحضير البنزين ثلاثي التعويض

يتحكم كل من عامل الحث والرنين بتفاعلات التعويض الالكتروفيلي للحلقات ثنائية التعويض ايضاً والمهم هنا اخذ التأثير الجمعي Additive effects للمجموعتين المعوضة وهناك ثلاثة نقاط كافية لذلك وكما يلي :

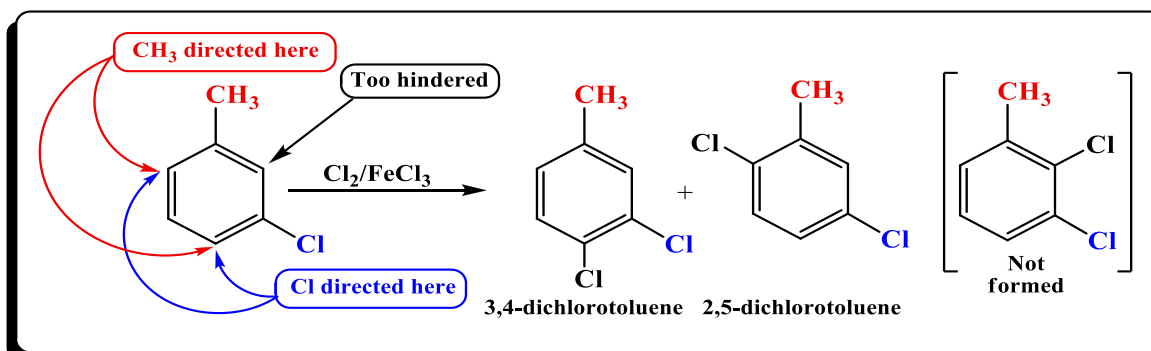
1- اذا كان تأثير التوجيه للمجموعتين المعوضة الواحد يعزز الاخر ففي هذه الحالة سيكون موقع التعويض واضح مثال ذلك برومة Bromonation المركب *p*-nitrotoluene وكلا مجموعتي المثل والميثيل والنايترو توجه نحو موقع واحد (اورثو بالنسبة لمجموعة المثل ، ميتا بالنسبة لمجموعة النايترو) وبهذه الحالة سيتم الحصول على ناتج تعويض الكتروليفيلي واحد .



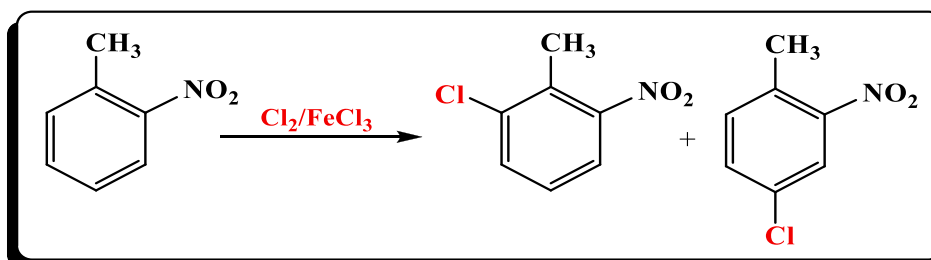
2- اذا كان تأثير التوجيه للمجموعتين المعوضة مختلف ففي هذه الحالة سيسود توجيه المجموعة التي تؤدي الى تنشيط الحلقة اكثر ويتم احياناً الحصول على مزيج من النواتج مثال ذلك نيترة nitration المركب *p*-methylphenol ينتج 2-nitro-4-methylphenol بصورة رئيسية لان مجموعة -OH اكثر قدرة على تنشيط الحلقة من مجموعة المثل -CH₃.



3- في المركبات ثنائية التعويض بموقع الميتا لا يحصل تعويض الكتروفيلي في الموقع الوحيد والمحصور بين المجاميع المعوضة وذلك لان هذا الموقع يكون معاق فراغياً لذلك سيتم تعويض الالكتروفيل على المواقع الثلاثة المتبقية في الحلقة .

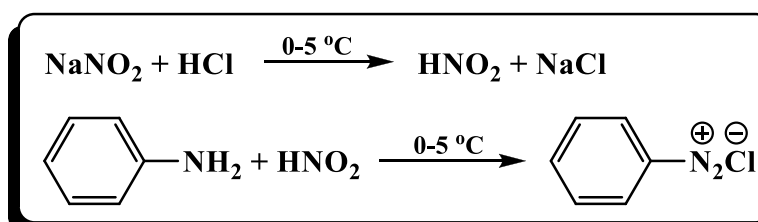


لتحضير حلقة تحتوي على ثلاثة مجاميع متجاورة تستعمل المركبات ثنائية التعويض بموقع الاورثو كمادة اولية وكما يلي :



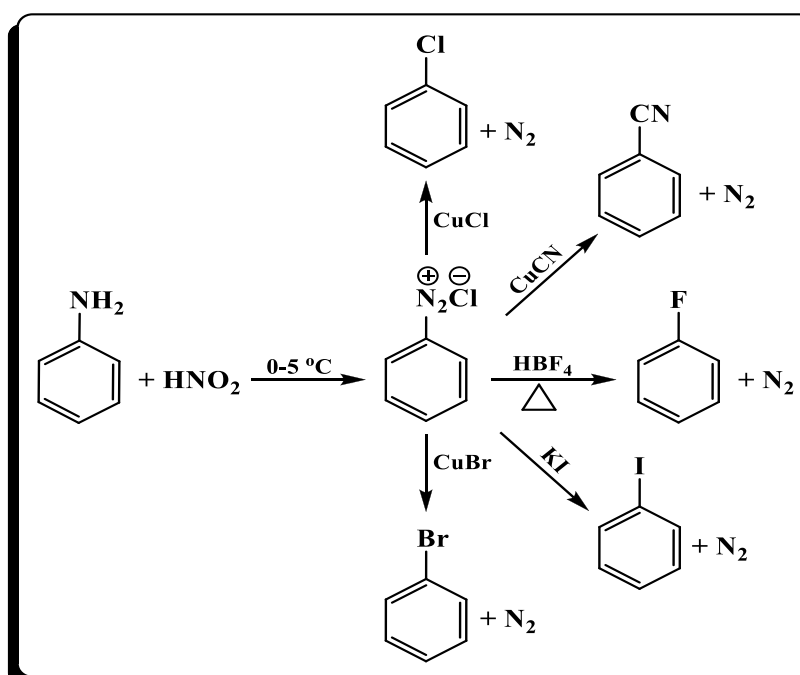
تحضير معوضات البنزين عن طريق املاح الدايزونيوم

يمكن تحضير معوضات البنزين عن طريق املاح الدايزونيوم حيث تحضر هذه الاملاح من تفاعل الامينات الاولى مع حامض النتروز HNO_2 وهذا يحضر من تفاعل نترتيت الصوديوم NaNO_2 مع حامض معدني مثل HCl .



ان حامض النتروز غير مستقر ويحضر انياً في اثناء التفاعل وبدرجة حرارة لا تزيد على خمسة مئوية .

ان املاح الدايزونيوم تمتلك مجموعة مغادرة جيدة ومستقرة وهي جزيئة النتروجين (N_2) التي يمكن ازلتها عن طريق نيوكليوفيلات مختلفة ، وتتم ميكانيكية التفاعل بتكوين الايون الموجب للفنيل (phenyl cation) او الجذور الحرة ، والمخطط التالي يوضح تفاعلات املاح الدايزونيوم لتكوين مشتقات البنزين .



الخاصية الاروماتية

يفشل البنزين في اعطاء الكشوفات الخاصة بالاصرة المزدوجة الاثيلينية فهو لا يزيل محلول البرمنغنات $KMnO_4$ المخفف ولا يتفاعل مع ماء البروم في رابع كلوريد الكربون وان تفاعله مع البروم يؤدي الى تكوين HBr بوجود حامض لويس ويدل على ان ذرة البروم حلت محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين .

ان الثبات العالي لنظام البنزين الاروماتي تجاه الكواشف الخاصة بالاضافة الى الاصرة المزدوجة الاوليفينية ودخوله تفاعلات استبدال تؤلفان معاً الخاصية الاروماتية التي تنشأ من الاوربتال غير الموضعي الدائري الذي يحتوي على ستة الكترونات باي π وان وجود الاوربتال الدائري لا يؤدي الى الثبات النسبي للجزيئة فقط ولكن يشترط ان يوجد بعدد مناسب من الكترونات باي π (2 , 6 , 10) او $4n+2 = \pi e$ حيث تعرف العلاقة الاخيرة بقاعدة هوكل Huckel .

ويمكن ايجاز شروط الاروماتية بالنقاط التالية :

1- ان يكون المركب حلقي Ring

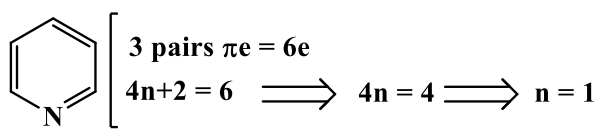
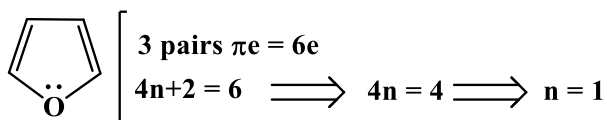
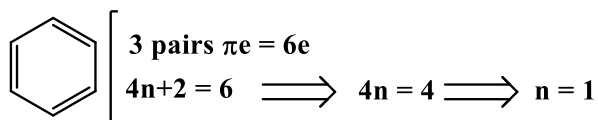
2- ان يكون شكل الجزيئة مسطح Planner

3- ان تحتوي الجزيئة على اوربتالات π لا موقعية πe Delocalization

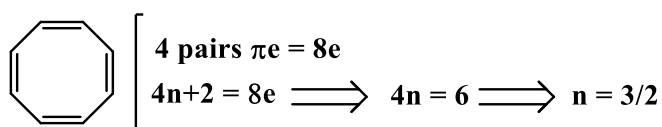
4- ان يحقق معادلة هوكل Huckel

ويجب ان تكون قيمة n عدد صحيح (0 , 1 , 2 , 3 , 4 ...) اما π فيجب ان تكون اعداد فردية (5 , 7 ...) (1 , 3 اي ان عدد الاواصر المزدوجة مفرد .

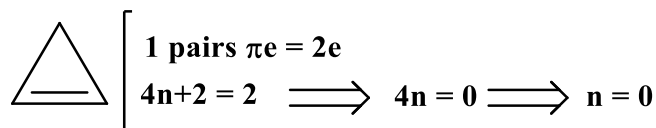
امثلة :



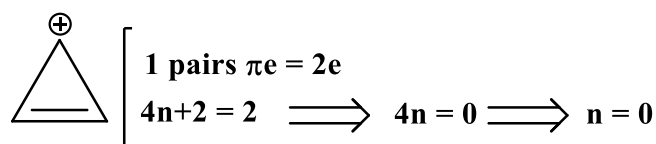
جميع قيم n للمركبات اعلاه تساوي عدد صحيح وتحقق شروط الاروماتية لذلك جميعها اروماتية .



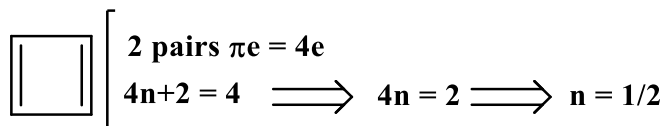
قيمة n للمركب السابق عبارة عن عدد كسري لا تنتمي لقيم n لذلك المركب غير اروماتي .



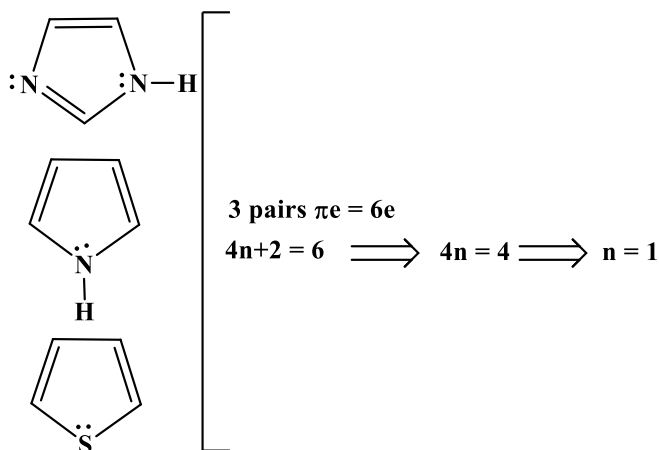
المركب غير اروماتي بالرغم من ان قيمة n عدد صحيح وان سبب عدم الاروماتية ان الجزيئة لا تحتوي على اوربتالات π لا موقعية .



قيمة n للمركب اعلاه تساوي عدد صحيح ويحقق شروط الاروماتية لذلك المركب اروماتي .



قيمة n للمركب السابق عبارة عن عدد كسري لا تنتمي لقيم n لذلك المركب غير اروماتي .

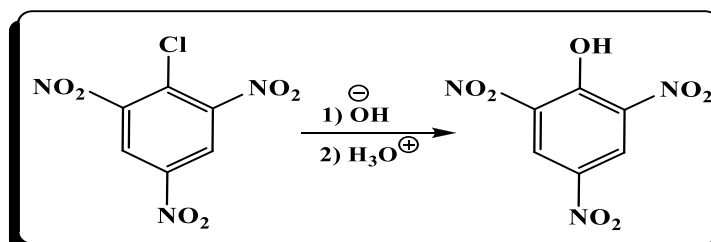


جميع قيم n للمركبات اعلاه تساوي عدد صحيح وتحقق شروط الاروماتية لذلك جميعها اروماتية .

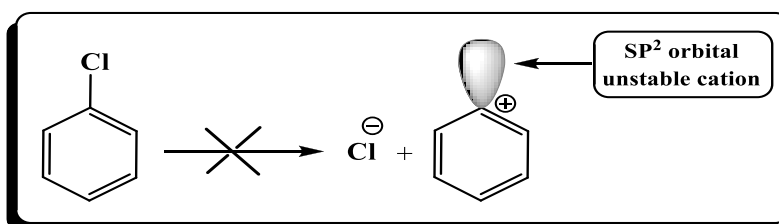
التعويض النيوكلئوفيلي الاروماتي

Nucleophilic Aromatic Substitution

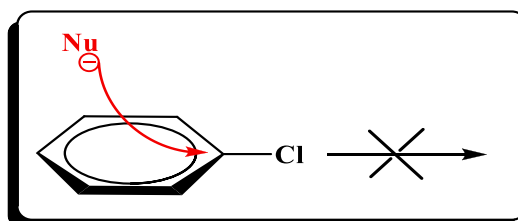
يعتبر التعويض النيوكلئوفيلي الاروماتي اقل شيوعاً من التعويض الالكتروفيلي الاروماتي ، فهاليدات الاريل الحاملة لمجموعة ساحبة للالكترونات تعاني تعويض نيوكلئوفيلي اوماتي فالمركب 2,4,6-trinitrochlorobenzene يتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بدرجة حرارة الغرفة ليعطي المركب 2,4,6-trinitrophenol حيث يتضمن التفاعل تعويض النيوكلئوفيل OH بدل ذرة الكلور .



يبدو للوهلة الاولى ان التفاعل مشابه لميكانيكية التعويض النيوكلئوفيلي لهاليدات الالكيل ($\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{S}_{\text{N}}1$) لكن الحقيقة تؤكد ان هناك اختلاف في ميكانيكية هذا التفاعل عن التعويض النيوكلئوفيلي لهاليدات الالكيل المعروفة من حيث ان هاليدات الاريل خاملة تحت ظروف ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$ و $\text{S}_{\text{N}}1$ كما ان ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$ لا يمكن ان تحدث لهاليدات الاريل لان عملية تفكك الهاليد وتكوين ايون الكربونيوم C^+ الاريلي غير مفضل طاقياً (غير مستقر)



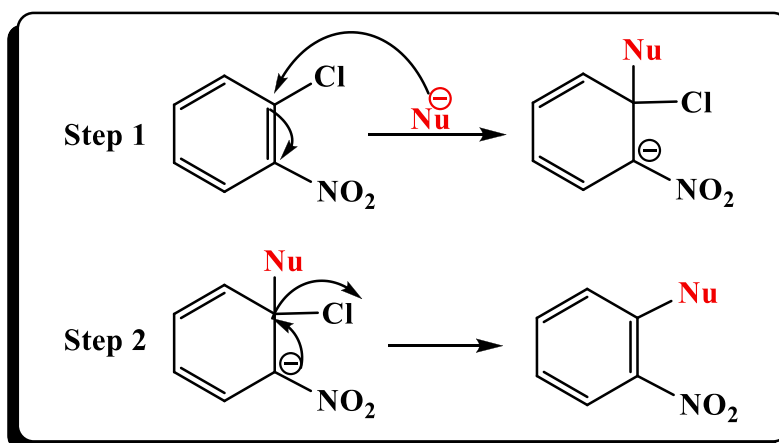
هاليدات الاريل لا يمكن ان تعاني تفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ لان الجهة الخلفية لذرة الكربون الحاملة للمجموعة المغادرة محجوبة فراغياً .



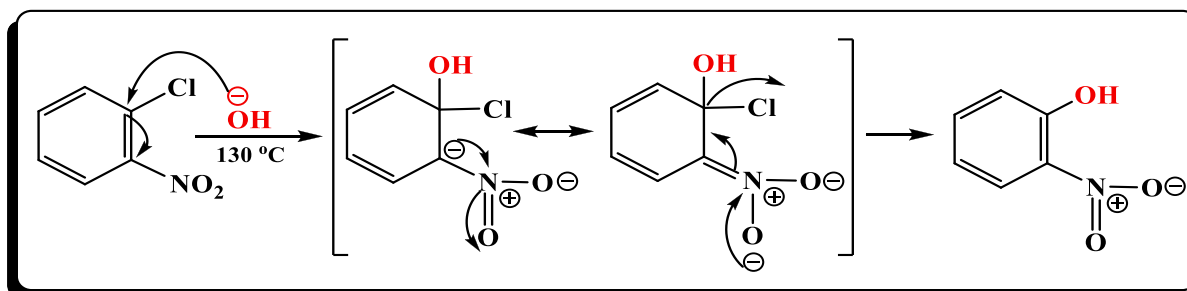
لذلك تتضمن ميكانيكية التعويض النيوكلئوفيلي الاروماتي خطوتين :

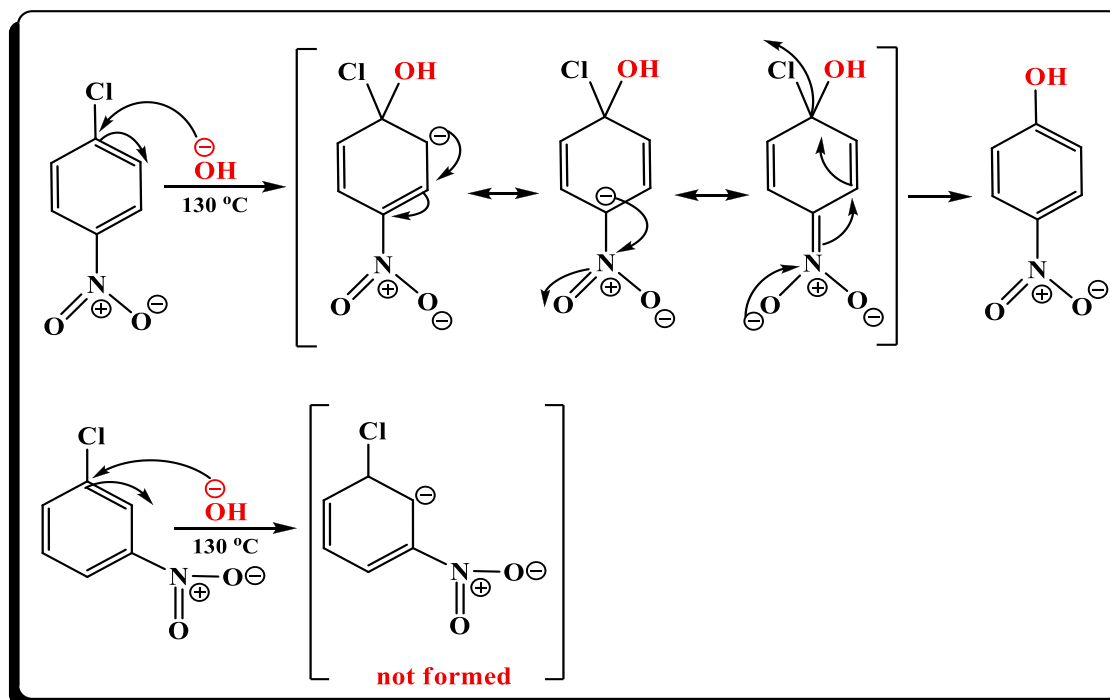
الخطوة الاولى : اضافة النيوكلئوفيل الى الحلقة الاروماتية الناقصة للالكترونات وتكوين وسطي سالب مستقر بالرنين يسمى بمعقد مايزنهايمر Meisenheimer Complex .

الخطوة الثانية : يعاني الوسيط المتكون في الخطوة الاولى من عملية حذف ايون الكلوريد ليعطي ناتج التعويض .



تفضل تفاعلات التعويض النيوكلئوفيلي الاروماتي وجود معوضات ساحبة للالكترونات معوضة على الحلقة بموقعي الاورثو والبارا بالنسبة للمجموعة المغادرة حيث كلما ازداد عدد المجاميع الساحبة كلما ازدادت سرعة التفاعل ، ان وجود مثل هذه المعوضات يؤدي الى استقرارية الايون الوسيط السالب المتكون من خلال عامل الرنين فالمركبين *p*-chloronitrobenzene و *o*-chloronitrobenzene تتفاعل مع ايون الهيدروكسيد بدرجة حرارة 130 °C لتعطي *p*-hydroxynitrobenzene و *o*-hydroxynitrobenzene على التوالي اما المركب *m*-chloronitrobenzene خامل لا يتفاعل مع OH .





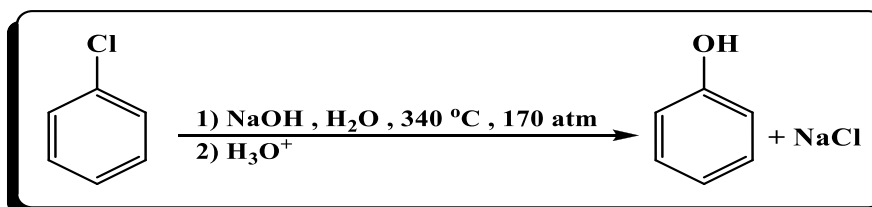
فالتعويض الالكتروفيلي يفضل المعوضات الواهبة للالكترونات لانها تؤدي الى استقرارية وسطي ايون الكربونيوم بينما التعويض النيوكلوفيلي يفضل المجاميع الساحبة للالكترونات لانها تؤدي الى استقرارية الايون السالب كما وتنشط الحلقة تجاه التعويض النيوكلوفيلي وتنشط تفاعلات التعويض الالكتروفيلي ، وتوجه التفاعل الالكتروفيلي نحو موقع الميتا والتفاعل النيوكلوفيلي نحو الاورثو والبارا ، تفاعل التعويض الالكتروفيلي يستبدل الهيدروجين بالكتروفيل بينما التفاعل النيوكلوفيلي يستبدل المجموعة المغادرة وعادةً تكون هاليد بنيوكلوفيل .

المحاضرة السابعة عشر

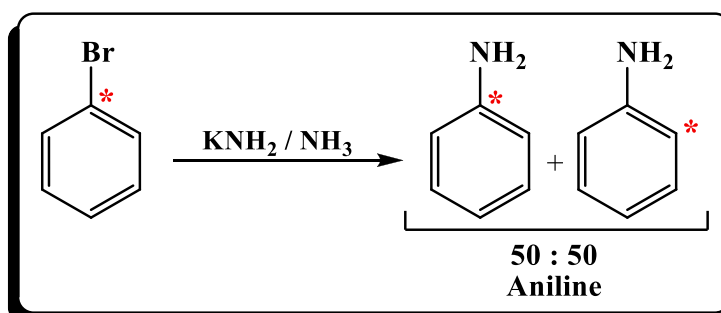
Benzyne

البنزين

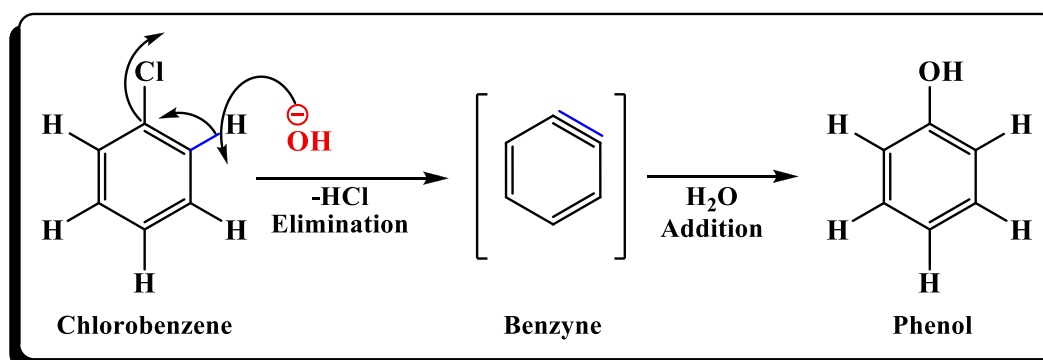
لا تتفاعل مركبات الهالو بنزين غير المعوض بمجاميع ساحبة للالكترونات مع النيوكلوفيلات في اغلب الظروف لكن بالضغط ودرجات الحرارة العاليين يمكن ان تتفاعل ، فالكيميائيين في شركة دوو Dow في سنة 1928 اكتشفوا ان الفينول يمكن ان يحضر بكميات كبيرة عن طريق تفاعل الكلوروبنزين مع محلول هيدروكسيد الصوديوم وبدرجة حرارة 340 °C وضغط 170 جو .



كما ان تعويضات مشابهة تحدث عند استعمال القواعد القوية مثل اميد البوتاسيوم KNH_2 التي تتفاعل مع البرومو بنزين في الامونيا لتعطي الانيلين ، وتم متابعة التفاعل عن طريق نظير الكربون ^{14}C للذرة الحاملة للبروم والعائدة للحلقة حيث كان الناتج عبارة عن كميات متساوية محتوية على نظير الكربون ^{14}C على ذرتي C1 و C2 وهذا يدل على احتواء التفاعل على وسطي متناظر .

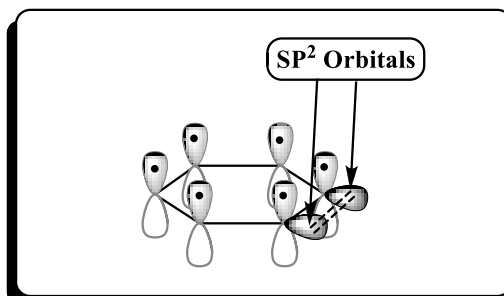


من الاثباتات على تكون وسطي البنزين انه يعطي ناتج تفاعل دلز - الدر بوجود دايين مثل الفيوران وتكون الفينول في حال وجود الماء .



يعتبر البنزين من الوسيطيات الفعالة ولا يمكن عزله كمركب نقي ، يشير التوزيع الالكتروني للبنزين بأنه صنف مشوه جدا للالكينات ، فالاصرة الثلاثية في الالكينات تستعمل ذرات كربون لها تهجين SP بينما الاصرة

الثلاثية في البنزين تستعمل ذرات كاربون لها تهجين SP^2 كما ان الالكينات الاعتيادية لها اصرتي π متعامدة تتشكل من تداخل اوربتالي P-P اما الاصرة الثلاثية للبنزين لها اصرة π واحدة تتشكل من تداخل اوربتالي P-P واخرى (اي اصرة π) تتشكل بواسطة تداخل اوربتالي $SP^2 - SP^2$ وتكون واقعة بمستوى الحلقة وضعيفة جداً .



Arenes

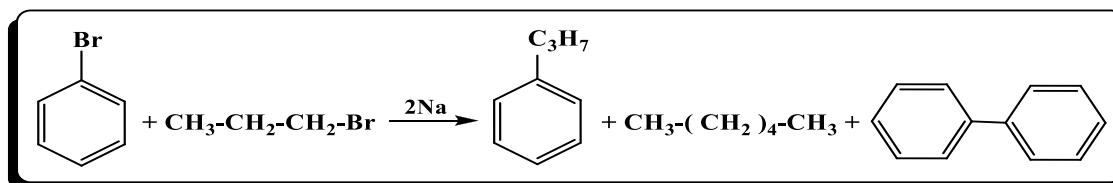
الارينات

مركبات تحتوي على مجموعة الكيل ترتبط مباشرةً بالحلقة الاروماتية مثل التلوين (مثل بنزين) ، تظهر هذه المركبات خواص الهيدروكربونات الاروماتية والاليفاتية ومع ذلك فإن خواص مجموعة الالكيل تتأثر بوجود مجموعة الاريل وبالعكس .

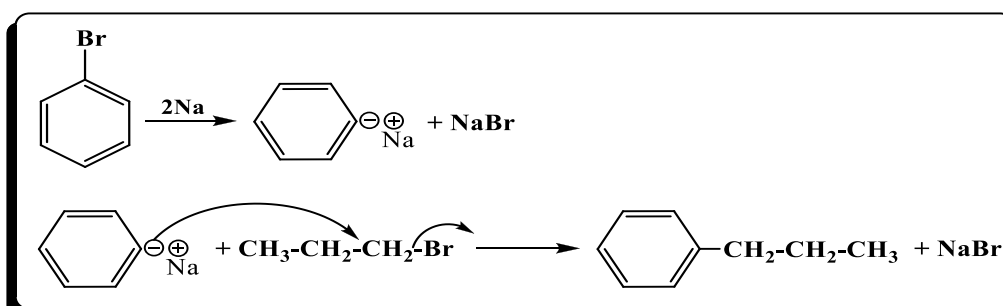
ولإجراء التفاعل على الحلقة الاروماتية يتم اختيار الظروف الخاصة لإجراء تفاعل التعويض كما يمكن اختيار الظروف الخاصة لإجراء التفاعل على السلسلة مثل اختيار الكواشف المولدة للجذور الحرة .

تحضير الارينات

- 1- من تفاعل الكلة فريدل كرافتس (تم مناقشة هذا الموضوع في بداية الفصل)
- 2- من تفاعل اسيلة فريدل كرافتس (تم مناقشة هذا الموضوع في بداية الفصل)
- 3- من تفاعل فورترز-فتيج : ويتضمن هذا التفاعل ادخال مجموعة الكيل على الحلقة الاروماتية من خلال تفاعل هاليد اروماتي (هاليد اريل) مع هاليد الكيل بوجود الصوديوم في الايثر الجاف .

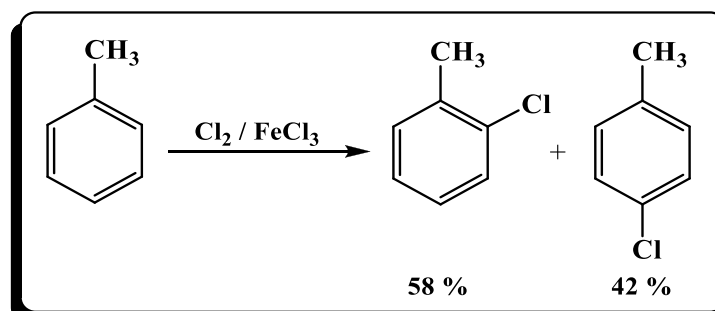


يكون ناتج الارين اكبر من بقية النواتج بسبب استقرارية ابون الكربون السالب Carbanion الوسطي الخاص بهذا التفاعل وتتضمن ميكانيكية هذا التفاعل سحب ذرة الهالوجين من الحلقة وتكوين الكربون السالب (الذي سيسلك سلوك نيوكليوفيل) ومن ثم مهاجمة ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين بجزيئة هاليد الالكيل كما في الميكانيكية التالية .

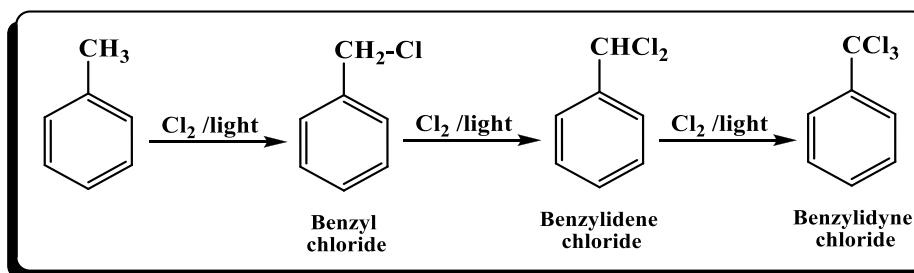


الخواص الكيميائية وتفاعلات الارينات :

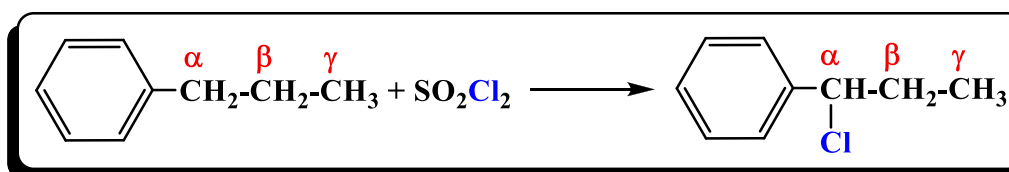
تتفاعل الارينات مع الهالوجينات في الظلام وبوجود عامل مساعد لتعطي ناتج تعويض على الحلقة .



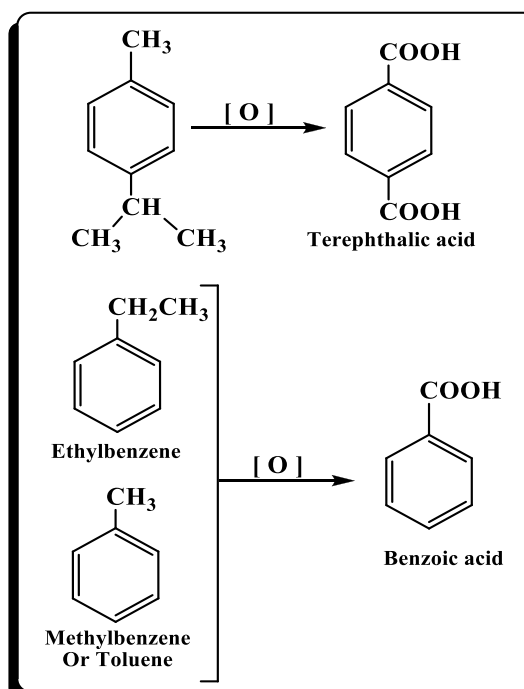
ان الغرض الاساسي من اجراء التفاعل في الظلام لمنع تكوّن الجذور الحرة التي تؤدي الى حصول هلجنة على السلسلة الالكيلية لان اجراء تفاعل الهلجنة بغياب العامل المساعد وتحت تأثير الضوء يؤدي الى حرف التفاعل وحصول تعويض على السلسلة الالكيلية المرتبطة بالحلقة



وتحدث عملية الهلجنة على ذرة الكربون الفا للسلسلة عند استعمال كلوريد السلفونيل SO_2Cl_2 بوجود البيروكسيد

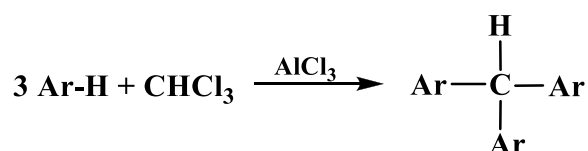


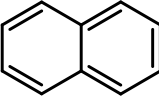
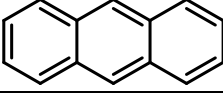
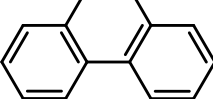
تقاوم الهيدروكربونات الاروماتية الاكسدة كما تقاومها الاليفاتية ولكن يمكن اكسدة السلسلة R في الارينات بواسطة العوامل المؤكسدة القوية مثل KMnO_4 و $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ حيث تتحول السلسلة الالكيلية مهما كان عدد ذرات الكربون المكون لها ونوعها الى مجموعة كربوكسيل .



الكشف عن الهيدروكربونات الاروماتية

توجد عدة طرق للكشف عن الهيدروكربونات الاروماتية مثل كشف الحرق حيث تشتعل المركبات الاروماتية بلهب مصحوب بدخان اسود (لماذا ؟) ، و يوجد اختبار بالشتاين الذي يتضمن حرق المركب المحتوي على الهالوجين مع النحاس وتكون النتيجة موجبة في حال كان لون اللهب اخضر مزرق ، كما يوجد كشف فريدل كرافتس المتضمن تفاعل المركب الاروماتي مع الكلوروفورم CHCl_3 بوجود AlCl_3 الجاف ، فالبنزين يعطي لون احمر برتقالي والنفثالين يعطي لون ازرق والفنانثرين لون قرمزي اما الانثراسين فيعطي لون اخضر .



Ar		Color
Name	Structure	
Benzene		احمر برتقالي
Naphthalene		ازرق
Anthracene		اخضر
Phenanthrene		قرمزي

اسئلة الفصل

س1/ بين النواتج المتكونة من تفاعل الستايرين مع كل من الكواشف التالية مشيراً بـ N.R في حالة عدم التفاعل

- a) HCl , b) NaOH , c) Cold KMnO₄ , d) Hot KMnO₄ , e) Br₂ / CCl₄ ,
f) Br₂ / FeBr₃ , g) 2Na , h) H₂ / Pt , i) Cl₂ / NaOH

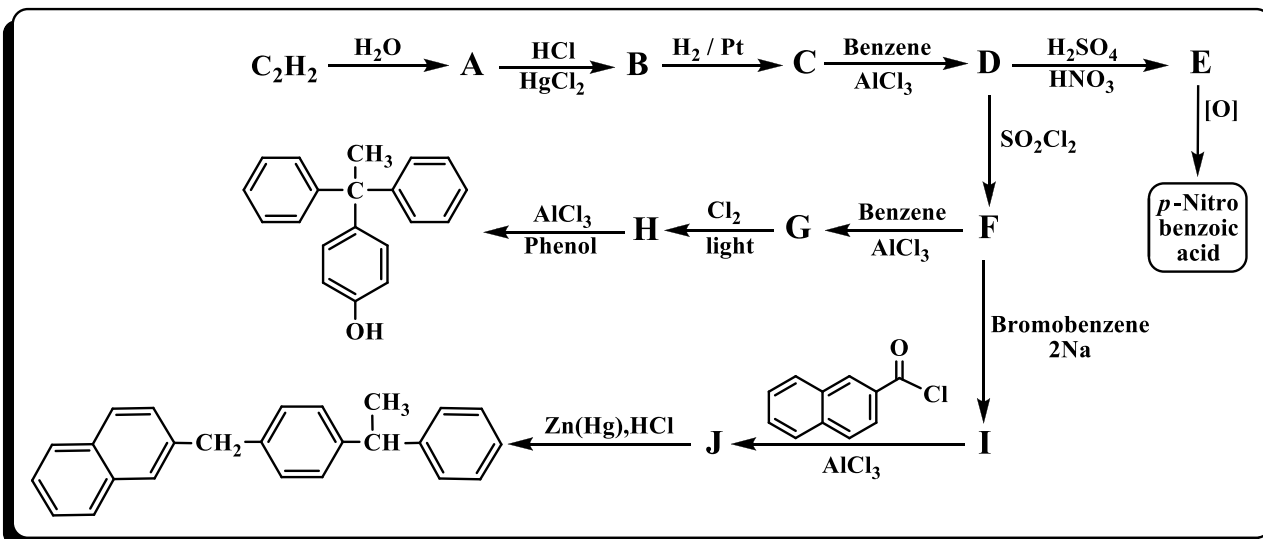
س2/ من البنزين وما تحتاج اليه من مواد اولية حضر المركبات التالية على فرض امكانية فصل الايزومرات

- a) *o*-Bromotoluene
b) 4-Chloronitrobenzene
c) *m*-Nitrobenzoic acid
d) Phthalic acid
e) *P*-Bromobenzyl chloride
f) *P*-Iodobenzoic acid

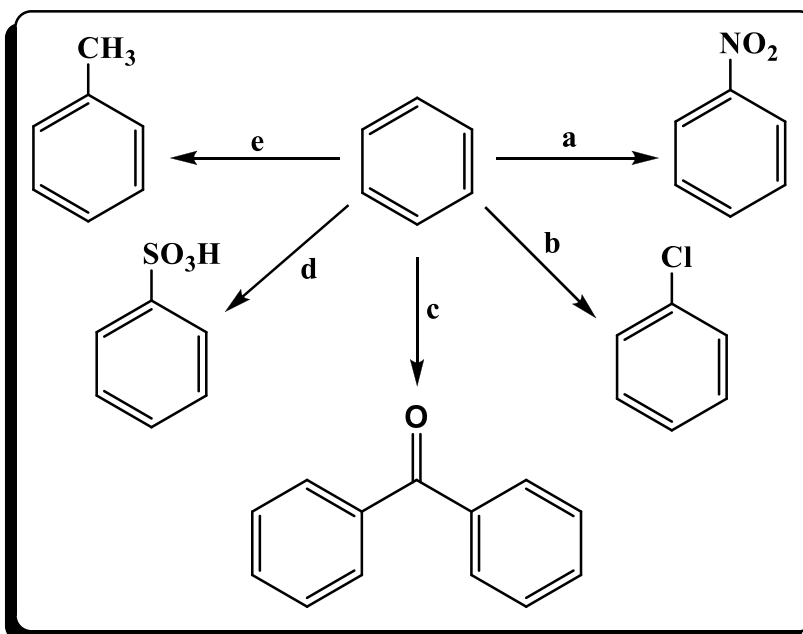
س3/ رتب المركبات التالية حسب تناقص فعاليتها تجاه الهلجنة بالبروم بعد تحويل الاسماء الى صيغ تركيبية .

- a) Bromobenzene .
b) Aniline .
c) Benzene .
d) Nitrobenzene .

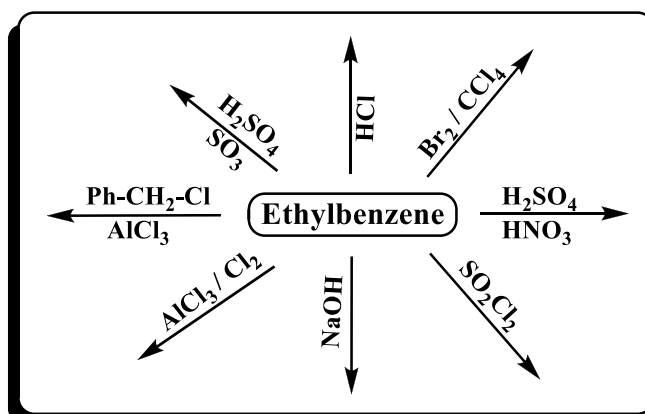
س4/ اكمل التفاعل المتسلسل التالي .



س5/ اعط العوامل المساعدة (e - a) واسم التفاعل المؤدي الى النواتج .



س6/ اعط نواتج التفاعلات التالية



س7/ اعط الناتج الرئيسي لتفاعل نيترة Nitration كل من المركبات التالية

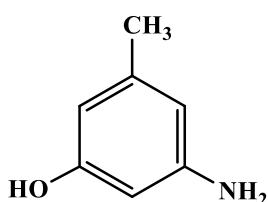
- a) Bromobenzene , b) Benzoic acid , c) Benzonitril , d) Nitrobenzene ,
e) Benzenesulfonic acid , f) Methoxybenzene .

س8/ اعط ميكانيزم التفاعلات (f , c , a) في السؤال السابق .

س9/ اعط الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية :

- 1) *m*-Toluidine , 2) *p*-Toluidine , 3) *o*-Cresole , 4) *m*-Cresole .

س10/ المركب التالي له اكثر من ستة تسميات ما هي ؟



س11/ ارسم الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية

- a) *m*-dichlorobenzene , b) *p*-bromophenol , c) *o*-Nitroaniline , d) 2-phenylhexane ,
e) 2-bromo-4-iodo-1-nitrobenzene , f) 3-(benzyl)-hexane , g) *m*-chloro toluene .

س12/ صحح اسماء المركبات التالية

- a) 2,4,4-tribromobenzene .
b) 5-hydroxynitrobenzene .
c) 1,6-dichlorobenzene .

س13/ باستعمال شروط الاروماتية بين اي من المركبات التالية اروماتي وايهما غير اروماتي

