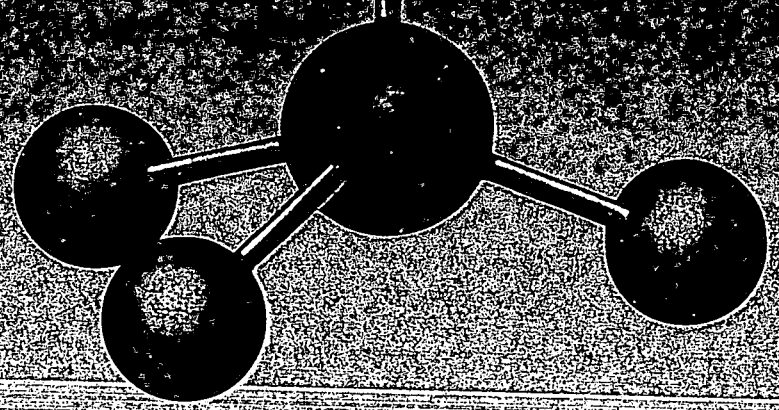
الكيمياء العضوية



الدكتور حسن بن محمد الحازمي الدكتور محمد بن ابراهيم الحسن

الناشر
دار الخريجي للنشر والتوزيع

الكيمياء العضوية

الدكتور حسن بن محمد الحازمي
أستاذ الكيمياء بجامعة الملك سعود

الدكتور محمد بن ابراهيم الحسن
أستاذ الكيمياء بجامعة الملك سعود

الطبعة الرابعة
١٤٢١هـ / ٢٠٠٠م

ح دار الخريجي للنشر والتوزيع ، ١٤٢١هـ

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر
الحازمي ، حسن محمد
الكيمياء العضوية / حسن محمد الحازمي ، محمد إبراهيم الحسن .- ط٤. - الرياض.
... ص، ... سم
ردمك ٥-١١-٨٥٧-٩٩٦٠
١- الكيمياء العضوية أ- الحسن ، محمد إبراهيم (م. مشارك)
ب -العنوان
ديوي ٥٤٧ ٢١/٢٨٣١

رقم الايداع : ٢١/٢٨٣١
ردمك ٥-١١-٨٥٧-٩٩٦٠

تحذير

حقوق الطبع محفوظة للناشر، ولا يجوز تصوير أو نشر أو اقتباس أي جزء من هذا الكتاب إلا بموافقة كتابية من الناشر، وكل من يخالف ذلك يتعرض للمساءلة القانونية من جانب الناشر.

الناشر
دار الخريجي للنشر والتوزيع

الرياض - العليا - طريق مكة المكرمة - المملكة العربية السعودية
تلفون : ٤٦٤٦٢٥٨ - ٤٦٤٤٣٨٤ - فاكس: ٤٦٤٩٩٢٨
قسم الجملة - شارع الامام فيصل بن تركي (الخزان سابقا)
ت / ف ٤٠٩١١٣٣ - ٤٠٩١١٢٢
الديرة - شارع العطايف - تلفون : ٤١٣٠٢٨٢
ص.ب ١٧٧٣٢ - الرياض ١١٤٩٤
البريد الالكتروني: E-mail: alkheraiji@zajil.net

جدة : شارع الأمير ماجد - تلفون : ٦٧٦٠٠٦٨ - ٦٧٠١٥٥٥ - ٦٧٠١٨٨٨
فاكس : ٦٧٦٠٠٥١ - ص.ب ٥٠٦١٣ - جدة ٢١٥٣٣
البريد الالكتروني: kheraijy@icc.com.sa

بسم الله الرحمن الرحيم

«يسهل فهم المركبات العضوية طالما أننا نعرف أن الكربون رباعي التكافؤ»

مقدمة

من أبرز المشاكل التي تواجه طلاب الجامعات في العالم العربي هي عدم توفر المراجع الكافية باللغة العربية في مجالات العلوم المختلفة. لذلك يجد الطالب نفسه أمام مشكلتين، **الأولى**: محاولة فهم المعضلات العلمية **والثانية**: الحاجز الكبير الناتج عن صعوبة فهم اللغات الأجنبية للكتب العلمية، خاصة وأن بعض الطلاب ينقصهم الإلمام الكافي بتلك اللغات. ولحسن الحظ فقد انتبه أعضاء هيئة التدريس بالجامعات العربية لمثل هذه المشكلة وقد بدأوا بتعريب العلوم الحديثة، ولا نزال بأمس الحاجة إلى المزيد من المؤلفات باللغة العربية في مجالات العلوم الحديثة خصوصاً وأن تلك العلوم تتجدد مع الزمن. لذلك فإنه مساهمة منا في رفع مستوى التعليم في العالم العربي وانطلاقاً من الرغبة الجادة في إثراء المكتبة العربية فقد قمنا بتأليف هذا الكتاب كمقدمة في الكيمياء العضوية التي تعتبر من أسرع العلوم تجدداً وتطوراً.

لقد حرصنا في هذا الكتاب أن يشمل معظم المبادىء الأساسية للكيمياء العضوية إلا أننا رأينا اختصار بعض المواضيع والإسهاب في مواضيع أخرى وقد حاولنا بقدر الإمكان أن يشمل هذا الكتاب على أحدث المواضيع التي تصلح أن تكون أساساً للكيمياء العضوية،ونذكر هنا كأمثلة لا على سبيل الحصر — معالجة المدارات الجزيئية والروابط الكيميائية بطريقة حديثة وكذلك التعرف على المركبات العضوية باستخدام الطرق الحديثة. كما وقد حرصنا أن نفسر معظم التفاعلات بتوضيح الميكانيات المختلفة. كذلك حرصنا على تفسير التصرفات الفيزيائية للمركبات العضوية على أساس مدى قطبيتها والتي يمكن التعرف عليها بسهولة من معرفة السالبية الكهربية للذرات المكونة لها. إلا أننا لا ندعي أن هذا الكتاب

يشمل جميع أسس الكيمياء العضوية أو أنه بديل للمراجع الأخرى ولكنه مساهمة منا في تذليل بعض الصعاب التي تواجه دارس الكيمياء العضوية، ومحاولة جمع أكبر قدر ممكن من أسس الكيمياء العضوية في كتاب واحد. فربما يكون هذا الكتاب مرجعاً مفيداً لأي طالب يدرس الكيمياء العضوية سواء كان متخصصاً في الكيمياء أو يدرسها لتخدم تخصصات أخرى مثل: الصيدلة، والطب، والعلوم الزراعية، والهندسية وغيرها. ونرجو من الله أن نكون قد وفقنا إلى إخراج هذا الكتاب بحيث يكون مرجعاً مفيداً، ونرحب بآراء ومقترحات الاخوة الزملاء التي تعمل على تطويره آملين أن لا يبخلو بها ولهم الشكر سلفاً.

ويسرنا الآن أن نقدم الطبعة الثالثة من هذا الكتاب بعد تصحيح الأخطاء المطبعية الواردة في الطبعةالثانية (١٤١١هـ) وإجراء بعض التعديلات والإضافات والأخذ بإقتراحات الزملاء .

وأخيراً نرجو من الله أن يوفق جميع علماء العرب بأن يقدموا كل جديد في مجالات العلوم المختلفة بلغتهم الزاخرة بالمفردات والمصطلحات العلمية والتي كانت في وقت فات هي لغة التأليف في العالم. كما نأمل أن يوفق الله طلاب العلم في عالمنا العربي والإسلامي إلى سبل التقدم والنجاح.

المؤلفـــان

١٤١٧هـ / ١٩٩٧م

فهرس الكتاب

الموضوع	الصفحة
مقدمة	ت
الفصل الأول	
الروابط والخواص للمركبات العضوية	
مقدمة	١
المدارات الذرية	٣
الروابط الكيميائية	٨
أشكال الجزيئات العضوية (تهجين المدارات الذرية على ذرة الكربون)	١١
أزواج الالكترونات الحرة (غير المشتركة)	١٤
القطبية في الجزيئات العضوية	١٦
الشحنة التقديرية	١٩
التأثير التحريضي	٢١
التأرجح	٢٣
التحليل والتعرف على المركبات العضوية	٢٣
(أ) تنقية المركب وفصله	٢٤
(ب) التحليل الكيفي للعناصر	٢٤
(جـ) التحليل الكمي للعناصر والصيغ الجزيئية	٢٦

أولاً : الصيغة البنائية ٢٦
ثانياً : الصيغة الجزيئية ٢٧
الحمضية والقاعدية ٢٨
نظرية برونستد ــ لوري ٢٨
نظرية لويس ٣٠
المجموعات الفعالة ٣١
تفاعلات المواد العضوية ٣٤
أسئلة عامة ٣٧

الفصل الثاني
الألكانـــات

مقدمة ٣٩
التشابه (التماكب) التركيبي ٤١
تسمية الالكانات ٤٢
التسمية النظامية ٤٥
تركيب جزىء الايثان ٤٧
الهيئة الفراغية للالكانات ٤٩
الخواص الفيزيائية للالكانات ٥١
المصدر الصناعي للالكانات ٥٢
طرق تحضير الالكانات ٥٤
تفاعلات الالكانات ٥٧
هلجنة الألكانات ٥٧
أكسدة الألكانات ٦١
نترتة الألكانات ٦٤
الألكانات الحلقية (المغلقة) ٦٤
التوتر في الألكانات الحلقية ٦٦
التأثير التحريضي في المركبات الهيدروكربونية ٦٨
أسئلة عامة ٦٩

الفصل الثالث
الألكينات والألكاينات

مقدمة ٧١
التسمية ٧١
تهجين المدارات الذرية على ذرة كربون الرابطة المضاعفة والثلاثية ٧٥
الخواص الفيزيائية ٧٩
طرق تحضير الألكينات ٨١
طرق تحضير الألكاينات ٨٥
التشابه الهندسي ٨٦
حمضية الأستيلينات الطرفية وثبات أيون الكربانيون ٩٠
تفاعلات الالكينات والألكاينات ٩٢
الهلجنة ٩٣
إضافة هاليد الهيدروجين (قاعدة ماركونيكوف) ٩٥
إضافة الماء ١٠٠
إضافة حمض الكبريتيك ١٠١
تكون الهالوهيدرين ١٠٢
إضافة البورون إلى الرابطة المضاعفة ١٠٣
إضافة الزئبق ١٠٤
الهدرجة ١٠٤
الإضافة إلى نظام الروابط المضاعفة المتبادلة ١٠٦
إستبدال الهالوجين ١٠٨
إضافة هاليد الهيدورجين في وجود فوق الأكسيد ١٠٩
أكسدة الأوليفينات ١١٠
البلمرة ١١٣
التعرف على الألكينات والألكاينات ١١٧
أسئلة عامة ١١٨

الفصل الرابع
المركبات الأروماتية

مقدمة ١٢١
تركيب جزىء البنزين ١٢٢
اقتراح ككيولي ١٢٢
التأرجح في حلقة البنزين ١٢٣
المدارات الجزيئية ١٢٤
طاقة التأرجح للبنزين ١٢٥
الخاصية الأروماتية ١٢٨
الخواص الفيزيائية ١٣٠
تسمية مشتقات البنزين ١٣٠
مصدر المركبات الأروماتية ١٣٤
الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي ١٣٤
هلجنة حلقة البنزين ١٣٦
سلفنة حلقة البنزين ١٣٧
نترتة حلقة البنزين ١٣٨
ألكلة حلقة البنزين ١٤٠
أسيلة حلقة البنزين ١٤٤
تفاعلات ألكيلات البنزين ١٤٦
الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين ١٤٩
المركبات الأروماتية عديدة الحلقة ١٥٩
تسمية المركبات الأروماتية عديدة الحلقة ١٦٢
طرق تحضير المركبات الأروماتية عديدة الحلقة ١٦٣
تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية ١٦٥
أسئلة عامة ١٧١

الفصل الخامس
التشابه الفراغي

مقدمة ١٧٣
التشابه الضوئي ١٧٦
المادة النشطة (الفعالة) ضوئياً ١٧٦
قوة التدوير النوعية ١٧٨
ذرة الكربون غير المتماثلة ١٧٩
خواص المتضادات الضوئية ١٨١
الهيئة الفراغية النسبية والمطلقة للمتضادات الضوئية ١٨٢
المركبات التي تحوى أكثر من ذرة كربون غير متماثلة ١٨٥
شكل ميزو ١٨٨
الأشكال الراسيمية ١٨٨
فصل الأشكال الراسيمية ١٨٩
التشابه الفراغي في الألكانات الحلقية ١٩١
التغيرات الكيميائية في الهيئة الفراغية ١٩٤
الاضافة الالكتروفيلية للرابطة المضاعفة ١٩٥
النشاط الضوئي في المركبات التي ليس بها ذرة كربون غير متماثلة ١٩٦
أسئلة عامة ١٩٩

الفصل السادس
الهاليدات العضوية

مقدمة ٢٠٣
الخواص الفيزيائية ٢٠٥
طرق تحضير الهاليدات العضوية ٢٠٦
أولاً : الهاليدات الألكيلية ٢٠٦
ثانياً : الهاليدات الأروماتية ٢٠٧
تفاعلات الهاليدات العضوية ٢٠٨

تكوين كاشف جرينارد ٢٠٨
الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي ٢٠٨
الإستبدال النيكليوفيلي ٢٠٩
تفاعلات الانتزاع ٢١٥
الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي ٢١٦
العوامل المؤثرة على تفاعلات الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي ٢٢٢
تحضير هاليدات الألكيل من الكحولات ٢٢٥
تفاعلات الانتزاع ٢٢٨
التنافس بين تفاعلات الإستبدال والانتزاع ٢٣٤
أسئلة عامة ٢٣٦

الفصل السابع
أطياف المركبات العضوية

الاشعاع الكهرومغناطيسي ٢٣٩
أطياف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية ٢٤١
أطياف الأشعة تحت الحمراء ٢٤٩
المركبات الهيدروكربونية ٢٥٣
الكحولات والايثرات ٢٥٤
أطياف الطنين النووى المغناطيسي ٢٥٨
مواقع امتصاص البروتونات ٢٦٠
انشطار الحزم الطيفية وثوابت الازدواج ٢٦٩
طيف الكتلة ٢٧٤
أطياف المركبات الهيدروكربونية ٢٨٠
أسئلة عامة ٢٨٧

الفصل الثامن
الكحـــولات

مقدمـة ٢٨٩

تسمية الكحولات ٢٩٠
الخواص الفيزيائية ٢٩١
طرق تحضير الكحولات ٢٩٣
تفاعلات الكحولات ٢٩٧
حمضية الكحولات ٢٩٧
تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين ٢٩٩
تفاعل الكحولات مع PX_3 ، $SOCl_2$ ٣٠٢
انتزاع الماء من الكحول ٣٠٢
تكوين الاسترات ٣٠٤
تكوين الايثرات ٣٠٦
أكسدة الكحولات ٣٠٧
أسئلة عامة ٣٠٩

الفصل التاسع
الايثرات والايبوكسيدات

الايثرات ٣١١
الخواص الفيزيائية للايثرات ٣١٢
طرق تحضير الايثرات ٣١٣
تفاعلات الايثرات ٣١٦
الايبوكسيدات ٣١٧
طرق تحضير الايبوكسيدات ٣١٧
تفاعلات الايبوكسيدات ٣١٩
تفاعلها مع الحموض ٣١٩
تفاعلها مع القواعد ٣١٩
التفاعل مع مركبات جرينارد ٣٢٠
أسئلة عامة ٣٢١

الفصل العاشر
الفينـــولات

مقدمـة ٣٢٣
تسمية الفينولات ٣٢٣
طرق التحضير ٣٢٤
الخواص الفيزيائية للفينولات ٣٢٦
تفاعلات الفينولات ٣٢٩
حمضية الفينولات ٣٢٩
تكوين الايثرات الفينولية ٣٣٢
تكوين الاسترات الفينولية ٣٣٣
استبدال مجموعة الهيدروكسيل ٣٣٤
تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي ٣٣٤
أكسدة الفينولات ٣٤٠
التعرف على الفينولات ٣٤٢
أسئلة عامة ٣٤٧

الفصل الحادي عشر
الألدهيدات والكيتونات

مقدمة ٣٤٩
تسمية الالدهيدات والكيتونات ٣٥٠
الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات ٣٥٤
طرق تحضير الالدهيدات والكيتونات ٣٥٥
الالدهيدات ٣٥٥
الكيتونات ٣٥٩
تفاعلات الالدهيدات والكيتونات ٣٦١
شكل كيتو واينول ٣٦٢
تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية ٣٦٥

ميكانية التفاعل ٣٦٥
فعالية الالدهيدات والكيتونات تجاه الإضافة النيكلوفيلية ٣٦٧
مع بيكبريتيت الصوديوم ٣٦٨
مع سيانيد الهيدروجين ٣٧٠
تكوين هيدرات الكربونيل ٣٧١
تكوين اسيتال وكيتال ٣٧٢
مع مركبات النيتروجين القاعدية ٣٧٥
مع كاشف جرينارد ٣٨٠
تفاعل فيتج ٣٨١
تفاعلات التكاثف ٣٨١
الألدول ٣٨١
تكاثف بيركن ٣٨٦
اضافة مايكل ٣٨٧
ألكلة مركبات الكربونيل عن طريق أين أمينات ٣٨٩
تفاعل مانيخ ٣٩١
هلجنة الألدهيدات والكيتونات ٣٩٢
الأكسدة والاختزال ٣٩٥
تفاعل كانيزارو ٤٠٠
التعرف على الالدهيدات والكيتونات ٤٠٢
أسئلة عامة ٤٠٦

الفصل الثاني عشر
الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

مقدمـة ٤٠٩
تسمية الحموض الكربوكسيلية ٤٠٩
الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية ٤١٢
ثابت الحموضة ٤١٣
طرق تحضير الحموض الكربوكسيلية ٤١٧
تفاعلات الحموض الكربوكسيلية ٤٢٠

تكوين الأملاح ٤٢١
تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية ٤٢٤
هلجنة ذرة كربون ألفا في الحموض الكربوكسيلية ٤٢٩
اختزال الحموض الكربوكسيلية ٤٣١
نزع ثاني أكسيد الكربون ٤٣١
البلمرة ٤٣٢
تفاعلات الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة ٤٣٣
تفاعلات الاستبدال الأروماتية ٤٣٥
مشتقات الحموض الكربوكسيلية، التسمية ٤٣٦
الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية ٤٣٨
تفاعلات مشتقات الحموض الكربوكسيلية ٤٤١
التحلل المائي لمشتقات الحموض ٤٤٤
اختزال مشتقات الحموض ٤٤٨
طرق التحضير ٤٤٩
أولاً : هاليدات الحموض ٤٤٩
ثانياً : بلاماءات الحموض ٤٥٠
ثالثاً : استرات الحموض ٤٥٠
رابعاً : الأميدات ٤٥٣
التحليل الطيفي للحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها ٤٥٤
أسئلة عامة ٤٥٨

الفصل الثالث عشر
الأمينـــات

مقدمـة ٤٦١
التسمية ٤٦٢
الخواص الفيزيائية للأمينات ٤٦٥
طرق تحضير الأمينات ٤٦٥
تفاعلات الأمينات ٤٧٣
قاعدية الامينات ٤٧٣
مع هاليدات الألكيل ٤٧٦
مع كلوريدات الحموض ٤٧٦
أكسدة الأمينات الأروماتية ٤٧٩
الاستبدال الالكتروفيلي في الأمينات الأروماتية ٤٧٩
تفاعلات الأمينات مع حمض النيتروز ٤٨٢
أملاح الديازونيوم ٤٨٣
تفاعلات استبدال ٤٨٥
تفاعلات الازدواج ٤٨٧
تطبيقات على استخدامات أملاح الديازونيوم ٤٩١
أسئلة عامة ٤٩٦

الفصل الرابع عشر
المركبات العضومعدنية

مقدمـة ٤٩٩
خواص المركبات العضو معدنية ٥٠٠
مركبات المغنسيوم العضوية ٥٠٢
تفاعلات كواشف جرينارد ٥٠٣
مع المركبات المحتوية على هيدروجين نشط ٥٠٣
مع ثاني أكسيد الكربون ٥٠٤
مع مركبات الكربونيل ومشتقات الحموض ٥٠٦
مع النيتريلات ٥٠٩
مع الأكسجين أو الكبريت ٥١١
الاحتياطات الواجب توفرها عند تحضير كواشف جرينارد ٥١١
مركبات عضومعدنية أخرى ٥١٤
التحضير ٥١٤
مركبات الليثيوم والصوديوم ٥١٦
مركبات الزنك العضوية ــ تفاعل رفورماتسكي ٥١٩

مركبات الكادميوم العضوية ٥٢٠
تطبيقات على استخدامات المركبات العضومعدنية في تحضير أوليفينات ذات نشاط حيوى ٥٢٢
أسئلة عامة ٥٢٦

الفصل الخامس عشر
المركبات الحلقية غير المتجانسة

مقدمة ٥٢٧
التسمية ٥٢٨
مركبات حلقية غير متجانسة خماسية الأضلاع ذات ذرة واحدة ٥٣٣
أولاً : بيرول وفيوران وثيوفين ٥٣٣
طرق التحضير ٥٣٤
خواص البيرول ٥٣٧
تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البيرول ٥٤٠
تكاثف الحلقة الخماسية مع الألدهيدات ٥٤٣
ألكلة وأسيلة ذرة النيتروجين ٥٤٧
ثانياً : الاندول وأقرانه ٥٤٨
طرق التحضير ٥٤٩
خواص مركب الاندول ٥٥١
تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية لمركب الاندول وأقرانه ٥٥٢
المركبات الحلقية سداسية الأضلاع ذات ذرة واحدة ٥٥٦
أولاً : البيريدين وأقرانه ٥٥٦
طرق التحضير ٥٥٦
خواص حلقة البيريدين ٥٥٨
هدرجة وأكسدة البيريدين ٥٦٠
تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية والنيكلوفيلية لحلقة البيريدين ٥٦٢
تفاعلات السلسلة الجانبية في حلقة البيريدين ٥٦٥

ثانياً : الكينولين والأيزوكينولين ٥٧١
طرق التحضير ٥٧١
خواص وتفاعلات الكينولين ٥٧٤
مركبات حلقية غير متجانسة تحوى أكثر من ذرة مغايرة ٥٧٦
أولاً : الأزولات ٥٧٦
طرق التحضير ٥٧٧
خواص الأزولات ٥٧٩
تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية ٥٨١
أهمية البيرازول والايميدازول ٥٨٦
ثانياً : حلقة بيورين ٥٨٨
التحليل الطيفي للمركبات الحلقية غير المتجانسة ٥٩٣
أسئلة عامة ٥٩٧

الفصل السادس عشر
كيمياء المنتجات الطبيعية

مقدمة ٦٠١
التربينات ٦٠٣
التربينات الأحادية ٦٠٣
سيسكو تيربينات ٦٠٥
التربينات الثنائية ٦٠٦
التربينات الثلاثية ٦٠٨
استخلاص التربينات من النباتات ٦١٠
الستيرويدات ٦١٠
أشباه القلويات (القلويدات) ٦١٤
مجموعة فنيل اثيل أمين ٦١٦
مجموعة بيريدين ٦١٧
مجموعة كينولين ٦١٩
مجموعة ايزوكينولين ٦٢٠

مجموعة بيبيريدين ٦٢٢
مجموعة تروبين ٦٢٣
أشباه القلويدات الستيرويدية ٦٢٤
مجموعة إندول ٦٢٥
الانثوسيانينات والفلافونات ٦٢٥
المضادات الحيوية ٦٢٩
الكاردينوليدات والبوفادينوليدات ٦٣٧
الإصطناع الحيوي للمنتجات الطبيعية ٦٣٨
المنتجات الطبيعية العطرية ٦٤٠
التربينات ٦٤٢
أشباه القلويات ٦٤٤
أسئلة عامة ٦٥٠

الفصل السابع عشر
الحموض الأمينية والبروتينات

مقدمة ٦٥٣
خواص الحموض الأمينية ٦٥٦
تحضير الحموض الأمينية ٦٥٩
تفاعلات الحموض الأمينية ٦٦٠
تفاعلات تقع على مجموعة الأمين ٦٦٠
تفاعلات تقع على المجموعة الكربوكسيلية ٦٦٢
تفاعلات تقع على كل من المجموعة الأمينية والمجموعة الكربوكسيلية ٦٦٢
البروتينات ٦٦٤
أسئلة عامة ٦٦٨

الفصل الثامن عشر
الكربوهيدرات

مقدمة ٦٦٩

تصنيف الكربوهيدرات ٦٧٠
الكربوهيدرات أحادية التسكر ٦٧٠
الهيئة الفراغية للكربوهيدرات أحادية التسكر ٦٧١
التركيب الحلقي للجلوكوز ٦٧٣
التمثيل الحلقي الفراغي للسكريات ٦٧٦
الخواص الفيزيائية لأحادية التسكر ٦٧٧
تفاعلات الكربوهيدرات أحادية التسكر ٦٧٧
الاختزال ٦٧٧
الأكسدة ٦٧٨
التفاعل مع فنيل – هيدرازين ٦٨١
تحضير كيلياني وفيشر ٦٨٣
تحضير رف وفوهل ٦٨٤
تخمر الكربوهيدرات أحادية التسكر ٦٨٦
حمض أسكوربيك ٦٨٦
الكربوهيدرات الأمينية ٦٨٧
دي أكسي الكربوهيدرات ٦٨٩
الكربوهيدرات قليلة التسكر ٦٨٩
المالتـــوز ٦٩٠
السكـــروز ٦٩٣
اللاكـــتوز ٦٩٤
السيلوبيوز ٦٩٥
الكربوهيدرات عديدة التسكر ٦٩٦
تكنولوجيا السليلوز ومشتقاتها ٦٩٩
نترات السيليلوز ٦٩٩
خيوط الرايون – السيلوفان ٧٠٠
أسترات السيليلوز العضوية ٧٠١
ايثرات السيليلوز ٧٠١
أسئلة عامة ٧٠٣

الفصل التاسع عشر
الليبيدات

مقدمة ٧٠٥
تصنيف الليبيدات ٧٠٥
الليبيدات البسيطة ٧٠٦
الليبيدات المركبة ٧٠٧
الليبيدات المشتقة ٧١٠
الدهون والزيوت ٧١٢
طرق تحضير الجليسريدات ٧١٤
خواص وتفاعلات الزيوت والدهون ٧١٥
تزنخ الزيوت والدهون ٧١٥
الأكسدة التلقائية ٧١٥
الهدرجة ٧١٦
الأسترة المتضادة للدهون ٧١٦
التحلل المائي ٧١٧
الصابون والمنظفات ٧١٨
أسئلة عامة ٧٢٢

الفصل العشرون
الصناعات البتروكيميائية

مقدمة ٧٢٣
المواد الخام للصناعات البتروكيميائية ٧٢٦
المنتجات البتروكيميائية ٧٣٢
غاز التصنيع ٧٣٢
الميثانول ٧٣٣
الأمونيا واليوريا ٧٣٣
الايثلين ٧٣٤

الكحول الايثلي ٧٣٥
كلوريد الفاينل ٧٣٦
ستايرين ٧٣٦
مركبات الفلوروكلوروميثان ٧٣٧
ميثل ثالثي بيوتيل إيثر ٧٣٨
جليكول إيثلين ٧٣٩
تصنيع البوليمرات ٧٣٩
مستقبل الصناعات البتروكيميائية في المملكة ٧٤٧
أسئلة عامة ٧٥٣

الفصل الحادي والعشرون
تفاعلات الإضافة الحلقية

مقدمة ٧٥٥
تصنيف تفاعلات الإضافة الحلقية ٧٥٦
تضاعف الكيتينات ٧٥٧
تفاعل ديلز - ألدر ٧٥٩
تفاعل روبنسن ٧٦٥
أسئلة عامة ٧٦٦

إجابات الأسئلة العامة ٧٦٧
ملحق (١) : حساب الإنزياح الكيميائي لبروتونات مجاميع مختلفة ٧٩١
ملحق (٢) : الكتلة المضبوطة وكذلك نسبة الوفرة الطبيعية لبعض نظائر العناصر ٧٩٤
ملحق (٣) : المجلات العلمية للكيمياء وخاصة الكيمياء العضوية ... ٧٩٦
ملحق (٤) : العوامل المؤكسدة والمختزلة الشائعة الإستخدام في الكيمياء العضوية ٧٩٧
ملحق (٥) : الخواص الكيميائية لبعض أنواع اللدائن التجارية ٧٩٨
ملحق (٦) : قيمة pK_a لبعض الحموض غير العضوية ٧٩٩

ملحق (٧) : قيمة pK_a لبعض المركبات العضوية ٨٠٠
ملحق (٨) : الرموز المستخدمة ٨٠٤
ملحق (٩) : كشاف المصطلحات العلمية والأسماء ٨٠٧
قائمة بأسماء المراجع العامة ٨٣١
قائمة بأسماء المراجع الخاصة ٨٣٣
الجدول الدوري للعناصر ٨٣٨

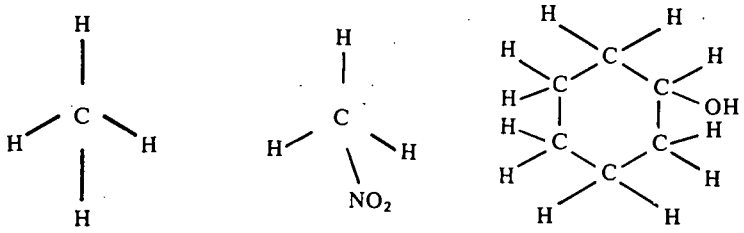
١ الفصل الأول : الروابط والخواص للمركبات العضوية

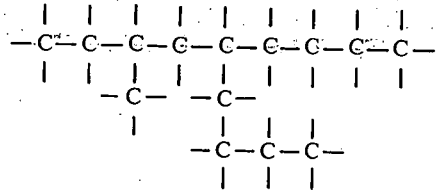
مقدمة :

علم الكيمياء العضوية هو ذلك الفرع من الكيمياء الذي يهتم بدراسة مركبات الكربون (الفحم)، إلاَّ أنه يوجد مواد أرضية أو صخرية تحتوي على عنصر الكربون تصنف عادة كمركبات غير عضوية مثل الكربونات والكربيدات والسيانيدات وهي تختلف في خواصها وتركيبها عن مركبات الكربون العضوية. فهي مواد لا تحترق ولا تتفحم وتقاوم الحرارة نسبياً مقارنة بالمواد العضوية. والمركبات العضوية هي المكونات الأساسية للنبات والحيوان، وبمعنى آخر الأغذية بشكل عام، مثل البروتينات والفيتامينات والكربوهيدرات والدهنيات التي تحتوي عليها الأغذية، كما أن المركبات العضوية تدخل في تكوين العديد من المنتجات الصناعية التي نستخدمها مثل مكونات البترول (النفط)، الغاز الطبيعي، الفحم الحجري، الورق، البلاستيك، المطاط، الألياف التي تصنع منها الملابس، الأصباغ، الأدوية، المبيدات الحشرية، ومبيدات الأعشاب والمتفجرات وغيرها من المنتجات المختلفة. هذا ويعتبر كل من البترول والغاز الطبيعي والفحم من أهم المصادر الطبيعية الرئيسية للحصول على المركبات العضوية.

وقد وضعت الكيمياء العضوية في فرع مستقل لكثرة عدد مركباتها حيث تفوق المليون مركب. كما أن هذا العدد يزداد في كل عام بعشرات الألوف من

المركبات عن طريق الحصول عليها من المصادر الطبيعية أو عن طريق تحضيرها في المختبر. وللمقارنة فإن عدد المركبات غير العضوية لا يتجاوز المائة ألف. ويرجع سبب كثرة المركبات العضوية إلى مقدرة ذرات الكربون على الارتباط ببعضها البعض إلى مدى غير محدود على شكل سلاسل مستقيمة أو متفرعة أو حلقية، كما أن ذرة الكربون لديها المقدرة على الارتباط مع العناصر الأخرى وتكون أشكال بنائية مختلفة من المركبات.

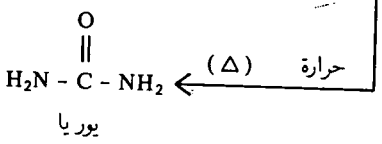




لقد تمكن العلماء من التمييز بين المركبات العضوية وغير العضوية منذ قرنين من الزمن حيث ميزت المركبات العضوية آنذاك بأنها تلك المركبات التي تستمد من الكائنات الحية، في حين تستمد المركبات غير العضوية من مصادر غير عضوية. وفي عام ١٨٢٨م تمكن العالم الألماني فريدريك فولر Friedrich Wöhler من تحضير مادة اليوريا العضوية (أحد مكونات البول) من تسخين سيانات الأمونيوم (مادة مستمدة من مصدر غير عضوي). وفي الحقيقة كان هدف فولر أن يحضر سيانات الأمونيوم من تسخين الملحين المعدنيين سيانات البوتاسيوم وكلوريد الأمونيوم كما يتضح من المعادلة التالية :

$$KOCN + NH_4Cl \longrightarrow NH_4OCN + KCl$$

سيانات البوتاسيوم — كلوريد الأمونيوم — سيانات الأمونيوم



يوريا

وبالرغم من هذا الاكتشاف إلا أنه لم يؤبه له آنذاك ولم تضمحل النظرية الحيوية إلا بعد عام ١٨٥٠م، وقد ساعد هذا الاضمحلال في بداية ازدهار علم الكيمياء العضوية. وبصورة عامة يمكن التمييز بين المواد العضوية والمواد غير العضوية بفوارق عامة، منها أن المواد العضوية تحترق وتتفحم (تتحول إلى الكربون) بينما لا يحدث ذلك للمواد غير العضوية. وقد تكون المواد العضوية سوائل أو مواد صلبة لها درجات انصهار أقل من ٣٠٠°م بينما تقاوم المواد غير العضوية الحرارة المنخفضة نسبياً.

المدارات الذريـة :

تتكون الذرة من نواة موجبة محاطة بالكترونات ذات شحنات سالبة. كما أن مجموع الشحنات السالبة مساوى لعدد الشحنات الموجبة في النواة. هذا ويسمى عدد الشحنات الموجبة بالعدد الذري Atomic number.

تبين الدراسات الطيفية أن الالكترونات موزعة حول النواة فى أغلفة متعاقبة (مستويات طاقة) يرمز لها برموز وأرقام، تسمى أعداد الكم الرئيسية. يرمز للغلاف الأول (المستوى الأول) بالرمز K، كما أن عدد الكم الرئيسي (n) يساوي واحد (n = 1). كما يرمز للغلاف الثاني بالرمز L، وعدد الكم الرئيسي يساوي ٢ (n = 2). هذا الغلاف الاخير يحتوي على مقدار من الطاقة اعلى من المدار الأول وهكذا.

عدد الالكترونات التي يمكن أن توجد في الغلاف الواحد تساوى $2n^2$. لذلك فإن الغلاف K (n = 1) يحتوي على الكترونين كحد أقصى ($2[1]^2=2$). أما بالنسبة للغلاف L (n = 2) فيحتوى على ثمانية الكترونات كحد أقصى ($2[2]^2=8$). وهكذا بالنسبة للأغلفة الأخرى الموضحة في جدول ١ — ١.

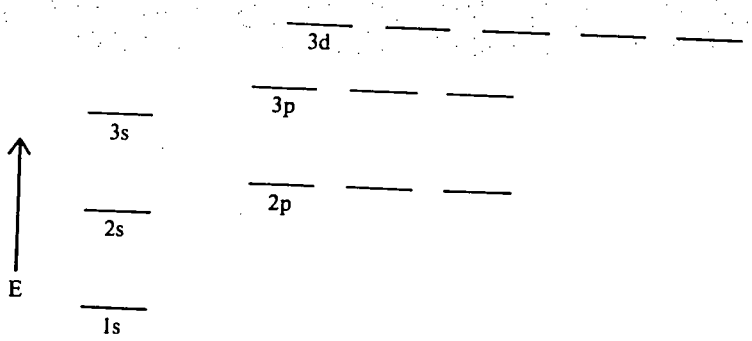
جـدول ١ — ١: رموز وأعداد الكم الرئيسية للأغلفة الإلكترونية

رمز الغلاف	عدد الكم الرئيسي (n)
K	1
L	2
M	3
N	4
O	5
P	6
Q	7

يزداد محتوى الطاقة ↓ E

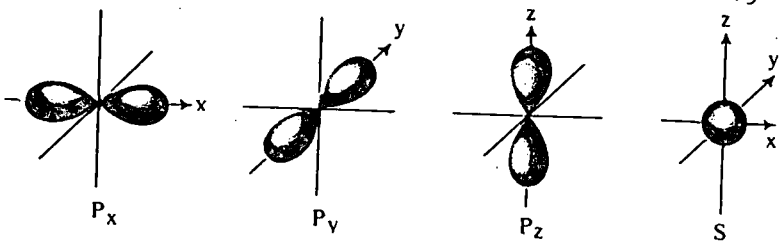
كل غلاف من الأغلفة السابقة يحتوي على الكترونات موزعة في مدارات (غليفات) وهذه المدارات تمثل المناطق في الفراغ والتي يحتمل أن يوجد فيها الالكترون. يرمز لتلك المدارات بالرموز s, p, d, f وهكذا. عدد المدارات في أي غلاف يساوي مربع عدد الكم الرئيسي (n^2). يحتوي الغلاف K (عدد الكم الرئيسي يساوي واحد) على مدار واحد فقط هو مدار (1s) أما الغلاف L (عدد الكم الرئيسي يساوي اثنين) فإنه يحتوي على أربعة مدارات، عبارة عن مدار واحد (2s) وثلاثة مدارات (2p) كما أن الغلاف M (عدد الكم الرئيسي يساوي ثلاثة) يحتوي على تسعة مدارات، عبارة عن مدار واحد (3s)، وثلاثة مدارات (3p)، وخمسة مدارات (3d).

ويبين الشكل ١ — ١ مستويات الطاقة لكل من مدارات s ومدارات p ومدارات d المختلفة في الأغلفة الثلاثة الأولى (K, L, M) المحيطة بالنواة حيث يتضح أن أقل هذه المدارات طاقة هو 1s الذى يقع في الغلاف K.



شكل ١ — ١: مستويات الطاقة في الأغلفة الثلاثة الأولى

وتأخذ السحابة الالكترونية الشكل الكروي في جميع مدارات s. أما بالنسبة لمدارات p فيتكون من ثلاث مدارات متعامدة، تقع على المحاور الاحداثية الثلاثة، يتكون المدار من فصين متقابلين يفصل بينهما مستوى يسمى بالمستوى العقدي nodel plane ولا يحتمل أن يوجد الالكترون على هذا المستوى (شكل ١ — ٢) أما الشكل الذى تأخذه السحابة الالكترونية في d فيتكون من خمسة مدارات كما أن f يتكون من سبعة، ولن نتطرق لدراستها لأنه قَلَّمَا نحتاج لمعرفتها في دراسة المركبات العضوية.



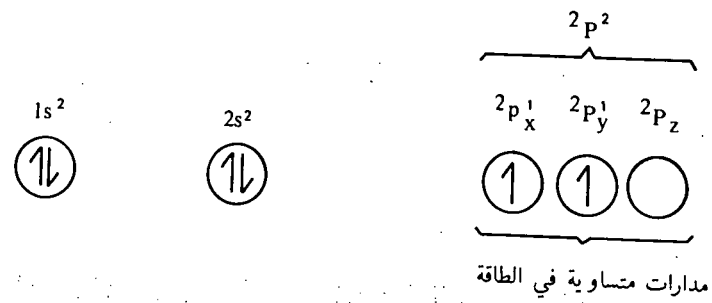
شكل ١ — ٢: شكل مدار S ومدارات P

وتجدر الإشارة هنا إلى أن أي مدار من (المدارات الذرية) مدارات s ومدارات p الثلاثة، ومدارات d الخمسة، ومدارات f السبعة لا يتسع لأكثر من الكترونين على أن يختلفا في لفهما المغزلي كما تنص عليه قاعدة الإستبعاد لبولي Paul's exclusion principle. ويمكن الرمز لدوران الالكترون حول نفسه (اللف

المغزلي) بسهم. بحيث نرمز للالكترونين المتعاكسين في اللف المغزلي هكذا ⇅

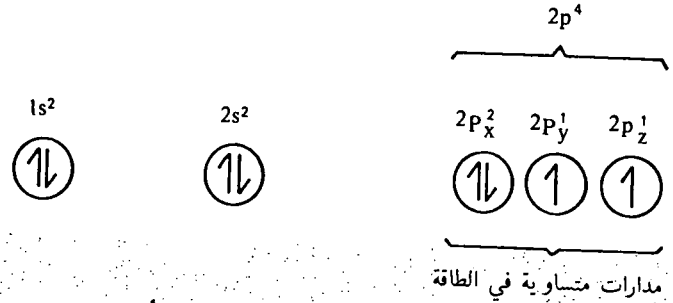
أما قاعدة هند Hund's rule فتبين كيفية توزيع الالكترونات في مدارات p الثلاثة والمتساوية في الطاقة. حيث أن نتائج هذه القاعدة تبين أنه لايمكن لالكترونين أن يتواجدا في مدار ما حتى يحصل كل مدار من المدارات المتساوية في الطاقة على الكترون واحد على الأقل.

لذلك يمكن ترتيب الالكترونات في ذرة الكربون والتي تحتوي على ستة الكترونات كما يلي:



شكل ١ ــ ٣: الترتيب الالكتروني Electronic configuration لذرة الكربون.

أما بالنسبة لذرة الأكسجين والتى تحتوى على ثمانية إلكترونات، فيمكن ترتيب إلكتروناتها على النحو التالى (شكل ١ ــ ٤).



شكل ١ ــ ٤ : الترتيب الالكتروني لذرة الأكسجين

ويبين جدول ١ ــ ٢ الترتيب الالكتروني لذرات العناصر الموجودة في الدورة الأولى والثانية في الجدول الدوري.

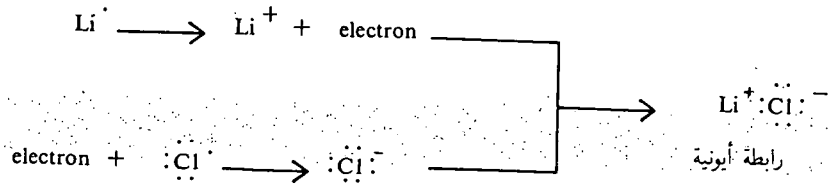
جدول ١ ــ ٢: الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر الموجودة في الدورة الأولى والثانية في الجدول الدورى

	الدورة الأولى		الدورة الثانية							
	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	1s	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$
2s			2s	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$
$2p_x$					$2p_x$	$2p_x$	$2p_x$	$2p_x^2$	$2p_x^2$	$2p_x^2$
$2p_y$						$2p_y$	$2p_y$	$2p_y$	$2p_y^2$	$2p_y^2$
$2p_z$							$2p_z$	$2p_z$	$2p_z$	$2p_z^2$

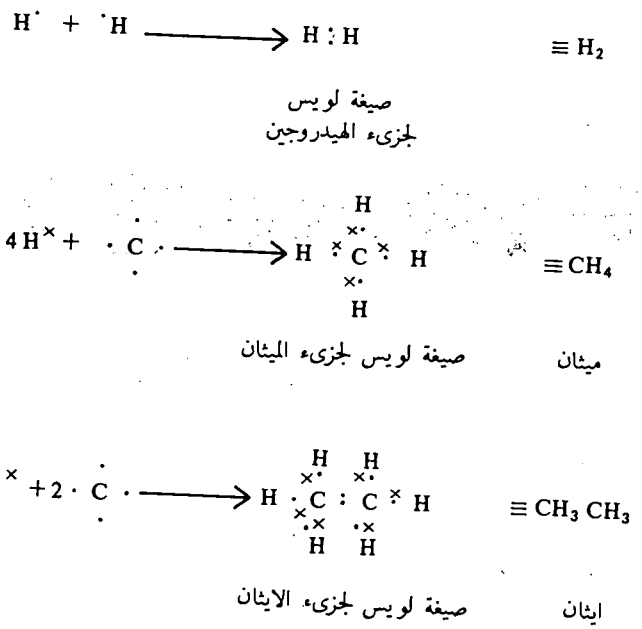
ويدعى الغلاف الخارجي من الالكترونات لكل ذرة بغلاف التكافؤ Valence shell. والترتيب الالكتروني لكل ذرة في الغلاف السابق لغلاف التكافؤ يقابل الترتيب الالكتروني للغاز الخامل "rare gas" السابق لهذه الذرة في الدورة الواحدة من الجدول الدوري. فكما يلاحظ من جدول ١ ــ ٢ أن الترتيب الالكتروني للنيون Ne يطابق السعه الكلية لمدار التكافؤ في ذرات عناصر الدورة الثانية. وجميع الغازات الخاملة تجمعها صفة واحدة وهي وجود ثمانية الكترونات في الغلاف الخارجي باستثناء غاز الهليوم (الكترونين فقط).

الروابط الكيميائية :

لكي نفهم تركيب الجزيئات يجب أن ندرس المفهوم القديم للروابط الكيميائية. حيث تحصل ذرة عنصر ما على الترتيب الالكتروني للغاز الخامل، الوضع الأكثر استقرارا، عن طريق دخولها في نوعين من الروابط الكيميائية، النوع الأول هو الرابطة الأيونية Ionic bond في حين أن النوع الآخر هو الرابطة التساهمية. وتتم الرابطة الأيونية بانتقال الكترون أو أكثر انتقالا كاملا من عنصر إلى عنصر آخر وبذلك يصبح الأول أيوناً موجباً والآخر أيوناً سالباً. وتحدث تلك الرابطة بين ذرات العناصر ذات الفرق الكبير في السالبية الكهربية Electronegativity (ميل ذرة العنصر لجذب الالكترونات) وكما هو معروف فإن السالبية الكهربية تكون أكبر ما يمكن في العناصر التي تقع أعلى ويمين الجدول الدوري (عنصر الفلور وبشكل عام الهالوجينات) بينما تكون أقل ما يمكن في أسفل ويسار الجدول الدوري (عنصر البوتاسيوم وبشكل عام المعادن). لذلك نتوقع أن يتم اتحاد بين ذرات المعادن والهالوجينات لتكوين الأملاح عن طريق روابط أيونية وهذا النوع من الروابط له خاصية قطبية عالية جداً (عبارة عن أيونات موجبة وأيونات سالبة). وبشكل عام إذا كان موقع العنصر في يسار الجدول الدوري فإن ذراته تحوي الكترونات قليلة في مدار التكافؤ (واحد أو اثنين)، ومثل هذه الذرة تميل لإعطاء الالكترونات إلى ذرات أخرى وتكتسب شحنة موجبة. وإذا ما اتجهنا إلى يمين الجدول الدوري فإن عدد الكترونات التكافؤ للعناصر يزداد وعليه تكون خصائص ذرات هذه العناصر هو ميلها لتقبل الالكترونات من ذرات أخرى وتكتسب شحنة سالبة (حتى تصل لتركيب الغاز الخامل)، وتوصف هذه العناصر بأنها عناصر تتصف بالسالبية الكهربية. وكمثال على ذلك اتحاد عنصر الليثيوم مع الكلور لتكوين كلوريد الليثيوم.

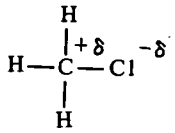


أما الرابطة التساهمية فتحدث نتيجة للمشاركة الالكترونية المتكافئة بين الذرات كما تنص عليه قاعدة لويس Lewis (عام ١٩١٦). وكمثال على ذلك اتحاد ذرتي هيدروجين لتكوين جزيء هيدروجين حيث تمثل الالكترونات بنقط أو بعلامة × وفقاً لقاعدة لويس للترتيب الالكتروني. ومن ناحية أخرى فإن ذرة الكربون لها أربعة الكترونات في مدار التكافؤ، ومثلها مثل العناصر الأخرى تميل لملء مدار التكافؤ بثمانية الكترونات لكي تصل لتركيب الغاز الخامل. فمثلاً تتحد ذرة كربون مع أربع ذرات هيدروجين لتكوين الميثان (أبسط مركب عضوي) وبذلك يصل كل من ذرة الكربون وذرات الهيدروجين في جزيء الميثان إلى تركيب الغاز الخامل. كما يمكن أن تحدث المشاركة المتكافئة بين ذرتي كربون أو أكثر في حالة جزيء الايثان.



والرابطة التساهمية بين ذرتي كربون مركب الايثان هي رابطة تساهمية غير قطبية لأنها بين ذرتين من نفس النوع. وكذلك فإن الرابطة بين الكربون والهيدروجين

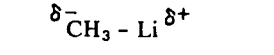
في مركب الميثان أو مركب الايثان لا تتصف بالخاصية القطبية لأن قيمة السالبية الكهربية لكل من الهيدروجين والكربون متقاربة. أما إذا ارتبطت ذرة الكربون بعنصر آخر له ميل كبير لجذب الالكترونات مقارنة بالكربون أو الهيدروجين (أي له سالبية كهربية عالية) مثل الكلور فإن الرابطة بين الكربون والكلور في هذه الحالة تكون رابطة تساهمية قطبية شحنتها السالبة جزئيا تقع على الكلور (ويرمز لها بالرمز δ^-) وشحنتها الموجبة جزئياً تقع على ذرة الكربون (ويرمز لها بالرمز δ^+) كما في حالة كلوريد الميثل. وكذلك تكون الرابطة بين الكلور والهيدروجين في جزىء كلوريد الهيدروجين هي رابطة تساهمية قطبية.



كلوريد الميثل

كلوريد الهيدروجين

أما في حالة مركب ميثل ليثيوم فإن الرابطة قطبية ولكن تأخذ ذرة الكربون الشحنة السالبة الجزئية (أي أن السحابة الالكترونية تتجه نحو الكربون) وذلك لأن ذرة الكربون لها سالبية كهربية أعلى من ذرة معدن الليثيوم.



كما تجدر الإشارة إلى أنه كلما زاد الفرق في السالبية الكهربية بين الذرتين المرتبطتين كلما زادت قطبية الرابطة.

إن أكثر العناصر سالبية كهربية هي تلك الموجودة في الجزء الأيمن من الجدول الدوري. وفيما يلي ترتيب تنازلي للسالبية الكهربية للعناصر التي سوف نتعامل معها أكثر من غيرها في الكيمياء العضوية.

$F > O > Cl, N > Br > C, H > M$ (ترمز M للمعادن مثل Li, Na وغيرها)

تقل السالبية الكهربائية بإتجاه السهم ⟵

نجد أنه لمعرفة مدى قطبية الروابط أو عدمها أهمية كبيرة في معرفة الخواص الكيميائية والفيزيائية للجزيئات العضوية حيث أن قطبية الروابط يحدد مكان ونوع التفاعل على الرابطة، كما أن النشاط الكيميائي للمركبات القطبية أكثر من نظيره في المركبات غير القطبية.

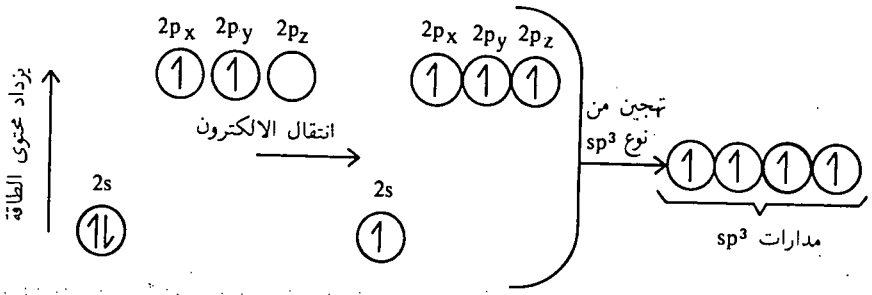
أشكال الجزيئات العضوية :

(تهجين المدارات الذرية على ذرة الكربون) :

على الرغم من أن المفهوم القديم للروابط الكيميائية (صيغة لويس الالكترونية) أعطتنا فكرة عن الروابط، إلا أنها لم تناقش وضع الجزىء الفراغي (شكل الجزىء). لذلك كان لابد من توضيح الجزىء عن طريق معرفة المدارات الذرية وتهجينها والتداخل بين تلك المدارات الهجينة والذرية لتكون الروابط. يبين الترتيب الالكتروني السابق لذرة الكربون بأن الكربون له تكافؤ ثنائي. وذلك لأنه إذا كان المدار يحتوى على الكترون واحد، فإنه بإمكانه أن يرتبط مع الكترون آخر من ذرة أخرى ويكون بذلك رابطة كيميائية.

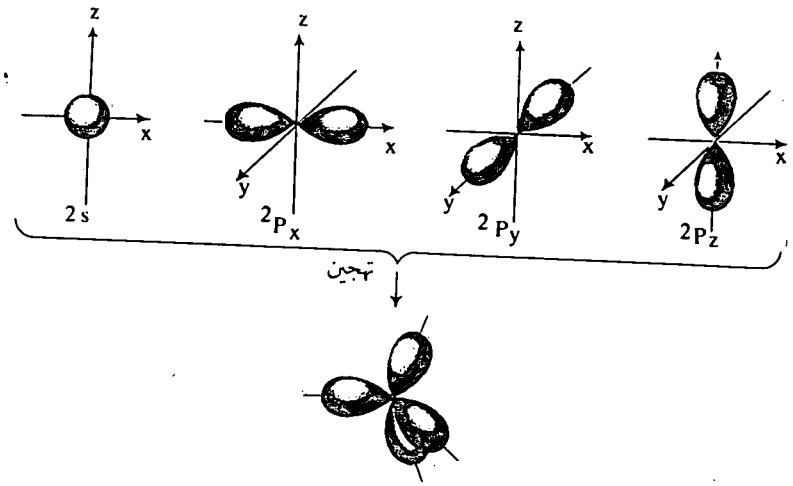
ولكن الواقع يبين أن ذرة الكربون ذات تكافؤ رباعي، أى ترتبط بأربع روابط، ولكي نفسر ذلك لابد من القول بأن احدى الكترونات المدار 2s قد ارتفع إلى المدار $2p_z$ أي تحول من الوضع الأول $1s^2 2s^2 2p^2$ إلى الوضع في حالة التهيج والاستعداد للاتحاد وهو الوضع $1s^2 2s^1 2p^3$ وبما أن المدار $2p_z$ لديه طاقة أعلى من المدار 2s، فإنه يلزم طاقة لحدوث ذلك الانتقال الالكتروني، وتساوى طاقة التهيج هذه ٩٦ كيلو سعر -حراري/مول. هذا الوضع الأخير لذرة الكربون يفسر القيمة التكافؤية الرباعية للكربون. إن ذرة الكربون المتهيجة لديها أربعة الكترونات منفردة (غير مزدوجة) أي يوجد أربعة تكافؤات وبالتالي بإمكانها أن ترتبط بأربعة الكترونات من ذرات أخرى (سواء ذرات هيدروجين أو كربون أو غيرها) لكي تكون أربع روابط إلا أن هذا التفسير الأخير يبين أن هذه الروابط الأربع غير متساوية في الطاقة. وذلك لأن مدارات 2p لديها طاقة أعلى من مدار 2s. بمعنى آخر أنه يوجد نوعان من الروابط نوع يمثل الكترونات 2s والنوع الآخر يمثل الكترونات 2p. ولكنه من المعروف جيداً أن التكافؤات الأربعة لذرة الكربون في الهيدروكربونات المشبعة متساوية في الطاقة إذ أن القياسات التجريبية على جزىء الميثان والجزيئات العضوية

المشابهة تبين أنه يوجد نوع واحد فقط من الروابط. فقد وجد أن أطوال وطاقة الروابط، بين ذرات الهيدروجين وذرة الكربون في جزيء الميثان (أبسط جزيء عضوي)، متساوية، إذ يبلغ طول الرابطة ١ر١ أنجسترم. ويتطلب استعمال ذرة الكربون لمدار s ومدارات p الثلاثة للترابط مع ذرات الهيدروجين أن تكون بعض الزوايا H – C – H مساوية للزوايا بين P_X وP_Y وP_Z أي ٩٠°، في حين أنه وجد عملياً أن زوايا الروابط متساوية وتساوي زاوية هرم رباعي السطوح Tetrahedral أي ٥ر١٠٩°. وبذلك جاءت روابط الكربون والهيدروجين الأربع تشكل فيما بينها هرماً رباعي السطوح، تقع ذرات الهيدروجين على أركانه وذرة الكربون في مركزه. وهذا الترتيب يجعل التداخل يصل إلى أقصى حد ممكن وبذلك تكون الروابط أقوى مايمكن. ولتفسير هذه الظاهرة (تساوي الروابط في الطاقة وتساوي الزوايا) فإنه يمكن القول بأنه يحصل عملية تهجين Hybridization (مزج أو تداخل) بين مدار 2s، ومدارات 2p مشكلة أربعة مدارات هجينية متساوية في الطاقة يرمز لها بالرمز sp^3 وبذلك فإنه يتكون أربع روابط متساوية في الطاقة، بين ذرة الكربون وأربع ذرات هيدروجين لتكون جزيء الميثان، يساهم في كل منها الكترون من مدار 1s من إحدى ذرات الهيدروجين الأربع والكترون من إحدى مدارات sp^3 الأربعة للكربون. وفيما يلي شكل توضيحي يبين عملية انتقال الالكترون والتهجين في ذرة الكربون (شكل ١ — ٥).



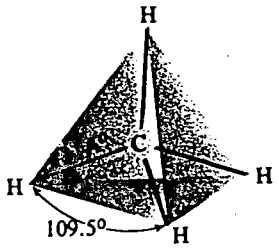
شكل ١ — ٥: يبين انتقال الالكترون والتهجين (sp^3) في ذرة الكربون

الشكل ١ — ٦ يبين شكل مدارات sp^3 المتكافئة الناتجة من عملية التهجين بين مدار 2s ومدارات 2p.



شكل ١ — ٦ : مدارات sp^3 المتكافئة الناتجة من عملية التهجين بين مدار 2s ومدارات 2p

أما الشكل ١ — ٧ فيبين جزيء الميثان على شكل رباعي السطوح.



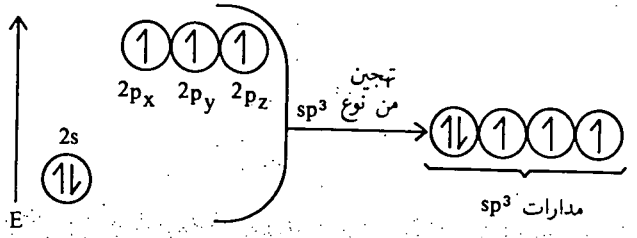
شكل ١ — ٧: جزيء الميثان على شكل رباعي السطوح

وتجدر الإشارة إلى أن الرابطة بين الكربون والهيدروجين تسمى رابطة سيجما، (يرمز لها بالحرف اليوناني س) وهي أبسط الروابط الكيميائية (سوف ندرس فيما بعد رابطة الباي) ولها شكل أسطواني متماثل حول محور الارتباط بين نواتي الذرتين. وتتكون هذه الرابطة إما من الكترونين من مدارات (s) كما في حالة تكوين جزيء الهيدروجين. وإما بالكترون (s) والكترون من مدار p. وقد تتكون من الكترون من مدار (s) وآخر من مدار sp^3 كما هو الحال في جزيء الميثان. أو من الكترونين من مداري sp^3 كما هو الحال في جزيء الايثان (الرابطة بين C – C، سوف نتحدث عنها في الفصل القادم).

هذا وبإمكان ذرة الكربون أن تكون هجين من نوع sp^2 ، sp كما في حالة الهيدروكربونات غير المشبعة (الالكينات والألكاينات على التوالي). أضف إلى ذلك أن ذرات أخرى غير الكربون يمكن أن تكون هجين sp^3 ، sp^2 ، sp مثل النيتروجين في جزيء الأمونيا (NH_3)، البورون في جزيء فلوريد البورون (BF_3) والبريليوم في جزيء كلوريد البريليوم ($BeCl_2$) على التوالي.

ازواج الالكترونات الحرة (غير المشتركة) :

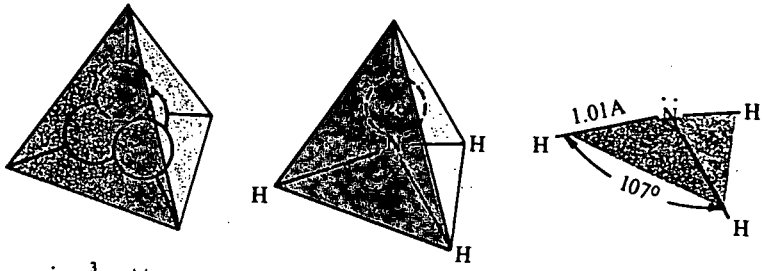
إن نيتروجين جزيء الأمونيا (النشادر) في حالة تكافؤ تشبه تلك الموضحة بالنسبة للكربون في جزيء الميثان، بمعنى أن هناك أربعة مدارات هجينة من نوع sp^3 موجهة إلى أركان رباعي السطوح. حيث أن للنيتروجين ثلاثة الكترونات فردية (غير متزاوجة) تحتل ثلاثة مدارات sp^3، بينما يحتوى مدار sp^3 الرابع على زوج من الالكترونات الحرة (غير المشتركة) الموجودة على ذرة النيتروجين. الشكل ١ — ٨ يبين عملية التهجين في ذرة النيتروجين.



شكل ١ — ٨: عملية التهجين في ذرة النيتروجين

يشبه جزيء النشادر شكل الهرم، ذرة النيتروجين في قمته بينما تحتل ذرات الهيدروجين قاعدته المثلثة. وعلى هذا يجب أن تكون زاوية الروابط هي زاوية رباعي السطوح ولكن وجد بالتجربة أن الزاوية تساوي ١٠٧°، وقد اقترح أن زوج الالكترونات الحرة يشغل مكان أكبر من ذلك الذي يشغله أي من ذرات الهيدروجين وبالتالي يميل إلى أن يضغط على زوايا الروابط قليلاً.

الأشكال الآتية تبين شكل الروابط في جزيء الأمونيا (شكل ١ — ٩).



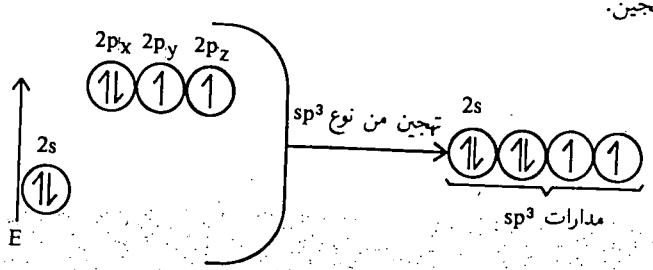
شكل الهرم الذي يتخذه جزيء الأمونيا

وضع زوج الالكترونات الحرة.

مدارات sp^3 في رباعي السطوح.

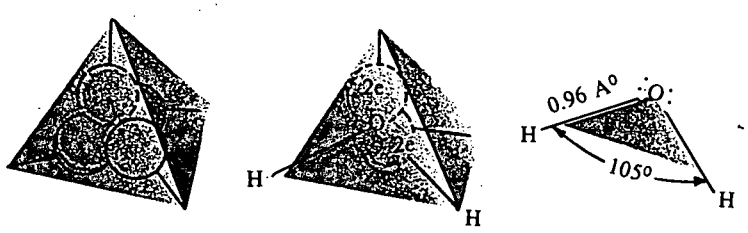
شكل ١ — ٩ : يبين شكل الروابط في جزيء الأمونيا

وفي حالة الماء نجد أن الوضع مشابه للأمونيا أيضاً ماعدا أن للأكسجين زوجين من الالكترونات الحرة. وبالتالي فإن ذرة الأكسجين في الماء ترتبط فقط بذرتي هيدروجين تحتلان ركنين من أركان رباعي السطوح. ويحتل الركنين الآخرين زوجا الالكترونات الحرة. ويبين الشكل ١ — ١٠، عملية التهجين في ذرة الأكسجين.



شكل ١ — ١٠: عملية التهجين في ذرة الأكسجين

أما الأشكال الآتية فتبين شكل الروابط في جزيء الماء (شكل ١ — ١١):



شكل جزيء الماء | وضع زوجي الالكترونات الحرة | مدارات sp^3 في رباعي السطوح في حالة جزيء الماء

شكل ١ — ١١ : يبين شكل الروابط في جزيء الماء

القطبية في الجزيئات العضوية :

يؤدي معرفة قطبية الروابط المكونة للجزيء إلى معرفة قطبية الجزيئات المشتملة على هذه الروابط. ويوصف الجزيء بأنه قطبي إذا كان مركز الشحنة السالبة لا ينطبق على مركز الشحنة الموجبة، ومثل هذه الجزيئات تكون ثنائية القطب Dipole (شحنتان متساويتان ومتعاكستان مفصولتان في الفراغ). ويشار لثنائي القطب بالرمز ⟵+ حيث يتجه السهم من الموجب إلى السالب. والعزم القطبي (μ) يساوي حاصل ضرب قيمة الشحنة في المسافة (d) بين مركزي الشحنتين.

$$\mu = e \times d$$

Debye, D e.s.u. cm

ويبين جدول (١ — ٣) العزم القطبي لبعض الجزيئات، حيث أن العزم القطبي يدل على القطبية النسبية للجزيئات المختلفة.

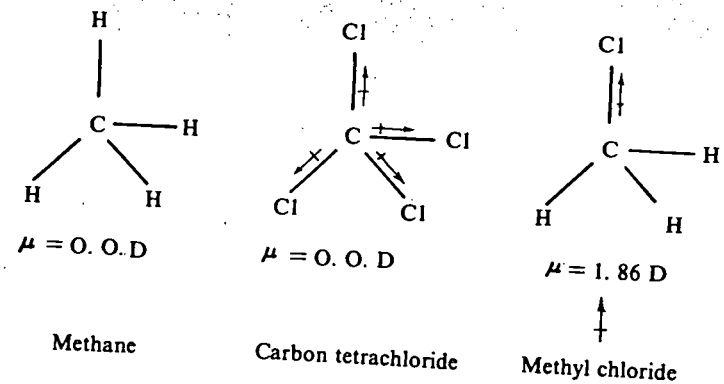
جدول ١ — ٣ : العزم القطبي Dipole Moment , D لبعض الجزيئات

H_2	0.0	HF	1.75	CH_4	0.0
O_2	0.0	H_2O	1.84	CH_3Cl	1.86
N_2	0.0	NH_3	1.46	CCl_4	0.0
Cl_2	0.0	NF_3	0.24	CO_2	0.0
Br_2	0.0	BF_3	0.0		

نجد أن جزيئات H_2، O_2، N_2، Cl_2، وكذلك Br_2 ليس لها عزم قطبي أي أنها جزيئات غير قطبية، وذلك لتماثل الذرتين في كل جزيء من الجزيئات السابقة، أي أن الرابطة غير قطبية، حيث تشارك الالكترونات بالتساوي وبالتالي يكون العزم القطبي معدوماً (يساوي صفر).

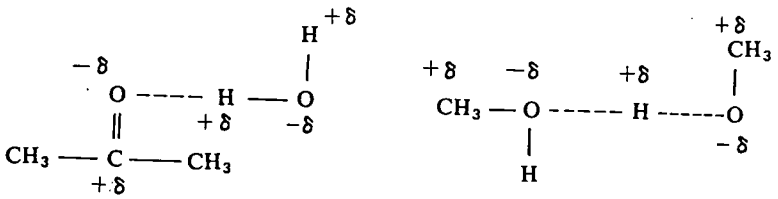
أما جزيء HF فإن له عزماً قطبياً كبيراً نظراً للفارق الكبير في السالبية الكهربية بين الفلور والهيدروجين، أي أن ذرة الفلور تجذب السحابة الالكترونية بقوة تجاهها. وبالرغم من أن جزيء فلوريد الهيدروجين صغير أي أن المسافة بين مراكز الشحنات (d) صغيرة إلا أن الشحنة (e) كبيرة ولذلك فإن العزم القطبي يكون كبيراً.

ان جزيء الميثان (CH_4) ورابع كلوريد الكربون (CCl_4) ليس لهما عزم قطبي بالرغم من أننا نتوقع على الأقل أن جزيء CCl_4 قطبي لأن روابطه قطبية إلا أن تماثل الجزيء يؤدى إلى إلغاء قطبية الروابط (أي أن محصلة قطبية الروابط تساوي صفر). أما في جزيء كلوريد الميثل (CH_3Cl) فإن قطبية الرابطة بين الكربون — والكلور لا يلتغي، وبذلك يكون الجزيء قطبياً وقد وجد أن عزمه القطبي يساوى 1.86 D. لذلك فإن قطبية الجزيء لا تعتمد فقط على قطبية الروابط ولكنها تعتمد أيضاً على الشكل الذي يتخذه الجزيء. وتجدر الإشارة هنا إلى أنه يوجد قوى ضعيفة بين الجزيئات غير القطبية (مثل الميثان)، تسمى قوى فان ديرفال Van der Waals Forces، تنتج من الفعل المتبادل بين السحب الإلكترونية في الجزيئات فتحدث إزاحات لحظية تؤدي إلى قطبية ضعيفة مؤقتة وهذه تؤدي إلى تجاذب ضعيف جداً بين الجزيئات غير القطبية.



إن وجود ظاهرة القطبية في الجزيئات أو عدمها يدلنا على الخواص الفيزيائية للجزيء مثل معرفة درجة الانصهار والغليان والذوبانية، حيث أنه كلما زادت القطبية كلما زادت درجات الغليان والانصهار للجزيئات وذلك للتجاذب الكبير بين الأقطاب مختلفة الشحنة في الجزيء. فمثلاً نجد أن درجة غليان الهيدروكربونات المشبعة (جزيئات غير قطبية مثل الميثان) منخفضة نسبياً مقارنة بدرجة غليان الجزيئات العضوية القطبية مثل الكحولات والكيتونات. كما أن الجزيئات غير القطبية تذوب في المذيبات غير القطبية (المثل يذوب المثل) على سبيل المثال نجد أن الميثان يذوب في رابع كلوريد الكربون. ولكن الميثان (غير قطبي) لا يذوب في الماء (مذيب قطبي)، لأن التجاذب ضعيف جداً بين الجزيء غير القطبي (الميثان) وجزيئات المذيب القطبية (الماء). ومن جهة أخرى فإن الميثانول (جزيء عضوي عالي القطبية) يذوب في الماء بسهولة. وتجدر الإشارة إلى أن هناك عاملاً آخر بالإضافة للقطبية لتفسير الذوبانية وارتفاع درجة الانصهار والغليان وهو قدرة الجزيئات المختلفة على تكوين روابط هيدروجينية، وسوف نتحدث عنها بمزيد من التفصيل في الفصول القادمة إلا أننا سنشير هنا إلى شرط تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين وهو وجود ذرة الهيدروجين مرتبطة بذرة لها سالبية كهربية عالية مثل الأكسجين والنيتروجين والهالوجين (F, Cl, Br, I) في أحد الجزيئات على الأقل وأن يوجد في الجزيء الثاني ذرات لها سالبية كهربية عالية (بمعنى آخر أن الرابطة الهيدروجينية ناشئة بسبب القطبية بين الجزيئات) كما في حالة الماء والميثانول أو الماء والأسيتون. كما يمكن أن تحدث الروابط الهيدروجينية بين

جزيئات المركب الواحد نفسه إذا توفرت الشروط السابقة كما في حالة الكحولات (على سبيل المثال جزيئات الميثانول) وبذلك تزداد درجة انصهار وغليان تلك المواد للتجاذب الكبير بين هذه الجزيئات بسبب الروابط الهيدروجينية.



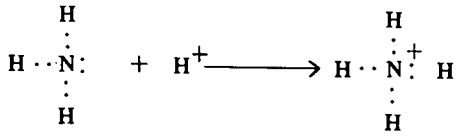
«رابطة هيدروجينية بين جزيئين ميثانول، تزيد درجة غليانه لتجاذب الجزيئين مع بعضهما بسبب الرابطة الهيدروجينية بالاضافة إلى التجاذب الحاصل بسبب القطبية».

«رابطة هيدروجينية بين جزيء ماء وجزيء أسيتون بالاضافة إلى قطبية كل من الجزئين مما يسهل عملية ذوبان الأسيتون في الماء».

الشحنة التقديرية Formal charge :

سوف ندرس في الفصول القادمة بعض الأيونات مثل أيون الأمونيوم، والذي ترتبط الذرات فيه بروابط تساهمية إلا أنه من الضروري الآن أن نعرف كيفية حساب شحنة الأيون.

يتم حساب شحنة الأيون بعدة طرق سوف نقتصر على طريقتين أحدهما معرفة المعادلة الكيميائية لتكون الأيون.

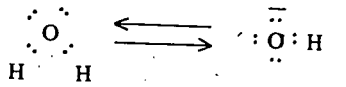


أيون موجب = أيون موجب + جزيء متعادل

الشحنة = +١ الشحنة = +١ الشحنة = صفر

حيث يتضح أن أيون الأمونيوم موجب ويحمل شحنة موجبة على النيتروجين وذلك لأن ذرة النيتروجين فقدت إحدى الكتروناتها الحرة غير المشتركة لترتبط بالبروتون الذي لا يحمل الكترونات. أو بمعنى آخر ممكن أن نعتمد على حقيقة المعادلة الموزونة حيث أن :

موجب + متعادل يعطي موجب، أمّا: موجب + سالب يعطي متعادل: وهكذا. وفي حالة أيون الهيدروكسيد يمكن كتابة المعادلة كالتالي :



بروتون أيون هيدروكسيد ماء

أيون موجب + أيون سالب = جزيء متعادل

الشحنة = +١ الشحنة = −١ الشحنة = صفر

حيث يتضح أن أيون الهيدروكسيد سالب ويحمل شحنة سالبة على الأكسجين وذلك لأن ذرة الأكسجين كسبت الالكترون الخاص بذرة الهيدروجين وانفصل الهيدروجين على شكل بروتون (لا يحمل الكترون). أو بمعنى آخر ممكن أن نعتمد على حقيقة المعادلة الموزونة حيث أن: موجب + سالب يعطي متعادل.

أما الطريقة الثانية لحساب شحنة الأيون فهي تعتمد على قانون الشحنة التقديرية لكل ذرة ثم نحسب المجموع الكلي لجميع الشحنات التقديرية للذرات المكونة للأيون وبالتالي يكون هذا المجموع هو شحنة الأيون.

الشحنة التقديرية = رقم المجموعة في الجدول الدوري − [$\frac{1}{2}$ (عدد الالكترونات المشتركة) + (عدد الالكترونات غير المشتركة)].

فمثلاً في حالة أيون الأمونيوم :

الشحنة التقديرية لذرة الهيدروجين = ١ − [$\frac{1}{2}$ (٢) + صفر] = صفر.

الشحنة التقديرية لجميع ذرات الهيدروجين = صفر × ٤ = صفر.

الشحنة التقديرية لذرة النيتروجين = ٥ − [$\frac{1}{2}$ (٨) + صفر] = +١.

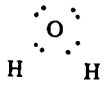
∴ شحنة أيون الأمونيوم = صفر + (+ ١) = + ١.

وفي حالة أيون الهيدروكسيد :

الشحنة التقديرية لذرة الهيدروجين = ١ − [$\frac{1}{2}$ (٢) + صفر] = صفر.

الشحنة التقديرية لذرة الأكسجين = ٦ − [$\frac{1}{2}$ (٢) + ٦] = − ١.

∴ شحنة أيون الهيدروكسيد = صفر + (− ١) = − ١.

أما بالنسبة لجزيء الماء  فيمكن حسابها كالتالي:

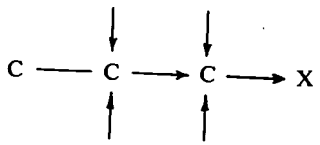
الشحنة التقديرية لذرة الهيدروجين = ١ — [$\frac{1}{2}$ (٢) + صفر] = صفر.

الشحنة التقديرية لجميع ذرات الهيدورجين = صفر × ٢ = صفر.

الشحنة التقديرية للأكسجين = ٦ — [$\frac{1}{2}$ (٤) + ٤] = صفر.

∴ شحنة جزيء الماء = صفر + صفر = صفر(أي أنه متعادل).

التأثير التحريضي (الحاث) Inductive effect: سبق وأن عرفنا أن وجود ذرة أكثر سالبية كهربية من الكربون أو الهيدروجين مرتبطة بذرة كربون يؤدي إلى أن تكون الرابطة قطبية $X \overset{-\delta}{\text{——}} C^{+\delta}$ ونتيجة لذلك فإن الكترونات ذرة الكربون تنحاز نحو الذرة الساحبة وتحاول ذرة الكربون تعويض النقص، من الذرات المجاورة لها :



ويعرف مثل هذا التأثير بالتأثير التحريضي السالب، وسرعان مايتلاشي أثناء سريانه خلال روابط سيجما. أما لو كانت المجموعة البديلة أقل سالبية كهربية من الكربون أو الهيدروجين (نرمز لها بـY) تكون القطبية على النحو التالي :

$$C \overset{+\delta}{\text{——}} Y^{-\delta}$$

فالشحنة السالبة الجزئية على ذرة الكربون تميل لتنفير الكترونات روابط سيجما المجاورة محدثة فعلاً تحريضياً (موجب) معاكساً لما يحصل في المجموعة أو الذرة الساحبة.

وتصنف الأفعال التحريضية للمجموعات المختلفة إلى نوع X أو نوع Y كما هو أعلاه تبعاً لجذبها أو تنفيرها للالكترونات (أكثر سالبية من الهيدروجين أو أقل سالبية من الهيدروجين).

وهنا نقوم بسرد بعض العناصر أو المجموعات وتأثيرها التحريضي في الجزيئات سواء كان إيجابياً (مجاميع Y) أو سالباً (مجاميع X) وأيهما أقوى من الأخرى.

مجاميع من النوع X (التأثير التحريضي السالب -I effeet)

$$-\overset{+}{N}R_3 > -NO_2 > -C{\equiv}N > -F > -Cl > -Br > -I >$$

$$-COOR > -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R > -OH > -NH_2 > -H$$

مجاميع من النوع Y (التأثير التحريضي الموجب +I effect)

$$K > Na > Li > H$$

هذا وسوف نتعرف في فصل الالكانات على أن المجموعات الألكيلية لها تأثير تحريضي موجب. ويمكن ترتيبها على النحو التالي :

$$H < -CH_3 < -CH_2CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3$$

التأرجح (الطنين) Resonance: هناك ظاهرة يطلق عليها ظاهرة التأرجح أو الطنين، مثلها مثل التأثير التحريضي إذ يعزى إليه تفسير كثير من الظواهر الكيميائية، وسندرسها بشيء من التفصيل عند دراسة الطوائف العضوية المختلفة. وهنا سنكتفي بالتعريف عنها، ودعنا نأخذ ثاني أكسيد الكربون كمثال لتعريف هذه الظاهرة. إن التركيب الالكتروني لثاني أكسيد الكربون يمكن تمثيله بالتراكيب الالكترونية التالية :

$$:\ddot{O}:\overset{-}{}\ \overset{+}{C}::\ddot{O} \longleftrightarrow \ddot{O}::\overset{+}{C}:\ddot{O}:\overset{-}{} \longleftrightarrow \ddot{O}::C::\ddot{O}$$

(٣) (٢) (١)

فالتراكيب الالكترونية ٢و٣ متماثلة على الرغم من أن التركيب رقم ٢ به ذرة الأكسجين السالبة هي التي على اليمين في حين أن ذرة الأكسجين السالبة في التركيب رقم ٣ تكون على اليسار أي أن التركيبين لا يختلفان عن بعضهما البعض إلا في الترتيب الالكتروني. وعليه توصف مثل هذه التراكيب أنها متأرجحة. وتحدث مثل هذه الظاهرة في الجزيئات التي تحتوي على الكترونات باي π electrons، وتعرف ظاهرة التأرجح بأنها امكانية كتابة مركب معين بأشكال مختلفة تختلف عن بعضها في الترتيب الالكتروني دون المساس بهيكل المجموعة. وتنسب هذه الأشكال إلى بعضها بوضع سهم ذي رأسين (⟷) بينها للدلالة على التأرجح.

التحليل والتعرف على المركبات العضوية :

يعرف، في الوقت الحاضر ما يربو على مليوني مركب عضوي، ويضاف العشرات يومياً إلى قائمة هذه المركبات. ونظراً لتزايد العدد وضخامته فإنه ليس من السهل دراسة هذه المركبات كل على حده. ولك أن تتصور أيضاً أن الكيميائي يبذل جهداً كبيراً في سبيل الوصول إلى التعرف على بنية المركب العضوي الواحد الذي قد يصادفه سواء حصل عليه من مصدر طبيعي أو من تفاعل كيميائي يجريه في مختبره ويكون في حد ذاته أحد النواتج الثانوية وليس الناتج الرئيسي المتوقع الذي يكون في الغالب لديه التصور عن تركيبه البنائي. وللتعرف على مركب عضوي ما فإنه لابد من اتباع الخطوات التالية :

(أ) تنقية المركب وفصله :

يجب أن يكون المركب نقيا قبل أن يتم الشروع في دراسة خواصه والتعرف على بنيته التركيبية. والطرق المألوف اتباعها في تنقية المركبات العضوية هي :

١ ــ تقطير المركبات السائلة تحت الضغط الجوى أو عند ضغط منخفض. والتقطير البخاري طريقة مناسبة لتنقية المركبات السائلة المتطايرة.

٢ ــ التسامي Sublimation. وهي طريقة لتنقية المركبات العضوية الصلبة التي تتحول من حالتها الصلبة إلى الحالة البخارية ومن ثم تكثف مرة أخرى على سطح بارد.

٣ ــ طرق الفصل اللوني Chromatography. وتعتمد هذه على مدى قدرة توزيع وانتشار الخليط من المركبات «بين صنفين» أحدهما ثابت والآخر متحرك. وبالرغم من تنوع طرق الفصل اللوني (طريقة العمود، طريقة الطبقة الرفيعة، طريقة الورق) إلا أن مبدأها واحد. يذاب الخليط في المذيب المناسب (الصنف المتحرك) ويمرر على الصنف الثابت قد يكون عموداً أو شريطاً من الورق أو غيره. والصنف المتحرك قد يكون مادة سائلة أو غاز. وعندما يكون الصنف الثابت مادة صلبة مثل الألومينا أو السليكا فإنه يطلق على هذه العملية بالادمصاص. والمركبات المدمصة يمكن تحريكها على الصنف الثابت بواسطة مذيبات مختلفة، ويكون التدرج في العادة من مذيبات غير قطبية أولاً ثم مذيبات قطبية.

٤ ــ البلورة: تستخدم لتنقية المركبات العضوية الصلبة حيث يتم اختيار المذيب المناسب ثم تذوب كل من المادة والشوائب عند درجة حرارة مرتفعة. وعند التبريد تترسب المادة مخلفة الشوائب وراءها في المحلول.

وإذا ماتمت عملية الفصل بإحدى الطرق آنفة الذكر فإنه يمكن التأكد من نقاوة المادة إذا كانت صلبة بإجراء درجة انصهارها.

هذا ويمكن التأكد من نقاوة المواد بشكل عام الصلبة والسائلة باستخدام الأجهزة الحديثة مثل أجهزة الفصل اللوني وأجهزة الطيف بالإضافة إلى الطرق المألوفة السابقة.

(ب) التحليل الكيفي للعناصر :

إلى جانب عنصر الكربون الموجود بالطبع في التركيب البنائي لكل مركب

عضوي فإن العناصر الموجودة — في الغالب — في المركب العضوي هي النيتروجين والكبريت والهيدروجين والأكسجين والفوسفور والهالوجينات. وللكشف عن الكربون والهيدروجين تؤكسد المادة العضوية حيث يتحول الكربون إلى CO_2 الذي يمكن التعرف عليه بسهولة عند امراره في محلول هيدروكسيد الكالسيوم. ويتأكسد الهيدروجين، إن وجد، إلى ماء يتكثف على جدار الأنبوبة التي تجري فيها هذه التجربة (الأكسدة).

أما الهالوجينات والنيتروجين والكبريت فيمكن التعرف عليها وفقا لكشف لاسين Lassaigne إذ يصهر المركب مع الصوديوم فيتحول النيتروجين إلى سيانيد الصوديوم والكبريت إلى كبريتيد الصوديوم والهالوجين إلى هاليد الصوديوم.

$$\text{Organic compound(X, S, N)} \xrightarrow[\Delta]{Na} Na^+ : X^-, S^{--}, CN^-$$

وجميع أملاح الصوديوم هذه يمكن التعرف عليها بواسطة طرق التحليل غير العضوية.

$$Ag^+ + X^- \longrightarrow AgX \text{ (solid صلب)}$$

$$S^{--} \xrightarrow{H^+} H_2S \text{ (gas)} \xrightarrow{Pb^{++}} PbS \text{ (black solid مادة صلبة سوداء)}$$

$$CN^- \xrightarrow{Fe^{++}} Fe(CN)_6^{-4} \xrightarrow{Fe^{+++}} Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

(أزرق داكن Prussian blue)

وليس هناك كشف محدد للأكسجين بيد أن وجوده يمكن الاستدلال عليه من الصفات الكيميائية للمركب. وإذا ما أحتوى المركب العضوي على معدن فإنه يتخلف بعد تسخين هذا المركب (يحترق الجزء العضوي) راسب هو في الغالب أكسيد المعدن. وفي بعض الحالات قد يكون المعدن حراً.

(جـ) التحليل الكمي للعناصر والصيغ الجزيئية :

أولاً: الصيغة الأولية: تدل هذه الصيغة على العلاقة النسبية بين ذرات الجزىء المختلفة، فالصيغة الأولية CH مثلاً قد تطابق العديد من المركبات وعليه تكتب $(CH)_n$. ولإيجاد الصيغة الكيميائية الأولية لمركب، لابد أولا من معرفة النسب المئوية للذرات المختلفة في الجزىء والتي يمكن العثور على كيفية حسابها من أي مرجع. زد على ذلك أن هناك أجهزة آلية في الوقت الحاضر تقوم بحساب النسب المئوية الذرية لأي مركب عضوى في بضع دقائق. ومن ثم يتم حساب الصيغة الأولية باتباع الخطوات التالية :

١ ــ إذا كان مجموع النسب المئوية لذرات العناصر المختلفة في الجزىء أقل من ١٠٠ دل على أن المادة تشتمل على الأكسجين والفارق هو نسبة الأكسجين المئوية.

٢ ــ تقسيم النسبة المئوية لكل عنصر على وزنه الذرى.

٣ ــ لإيجاد النسب الذرية للمركب، وهو ما يعبر عنه بالصيغة الأولية، تقسم الأعداد الناتجة من العملية السابقة على أصغرها.

ويمكن أن يتضح لنا تطبيق الخطوات السابقة عند سرد المثال التالي: مركب عضوي يحوى ٣٣ر٦٪ كربون و٥ر٦٪ هيدروجين و٤٩ر٦٪ كلور، ويفترض أن يكون المتبقي من النسبة هو كمية الأكسجين حيث لا يمكن قياسه بطريقة مباشرة.

النسبة المئوية	حساب النسب الذرية للمركب
٣٣ر٦	$\frac{٣٣ر٦}{١٢} = ٢ر٨$ ، $\frac{٢ر٨}{ـر٧} = ٤$
٥ر٦	$\frac{٥ر٦}{١ر} = ٥ر٦$ ، $\frac{٥ر٦}{ـر٧} = ٨$
٤٩ر٦	$\frac{٤٩ر٦}{٣٥ر٥} = ١ر٤$ ، $\frac{١ر٤}{ـر٧} = ٢$
١١ر٢	$\frac{١١ر٢}{١٦} = ـر٧$ ، $\frac{ـر٧}{ـر٧} = ١$
٪١٠٠	∴ الصيغة الأولية هي: $C_4H_8Cl_2O$

ثانياً: الصيغة الجزيئية : وتوضح هذه الصيغة النسب بين الذرات المختلفة، وكذلك العدد الحقيقي لهذه الذرات. ويتبع التالي لحساب الصيغة الجزيئية :

١ ــ يعين الوزن الجزيئي للصيغة الأولية (أوزان الذرات المختلفة الداخلة في تكوين هذه الصيغة).

٢ ــ يعين الوزن الجزيئي الحقيقي للمادة العضوية، وذلك باتباع الخطوات الفيزيائية المألوفة مثل طريقة كثافة البخار وطريقة انخفاض درجة التجمد وغيرها. ولعل أفضل طريقة فيزيائية حديثة وأكثر دقة من الطرق آنفة الذكر هي طريقة طيف الكتلة التي سنتطرق لدراستها في الفصل السابع.

٣ ــ بقسمة الوزن الجزيئي الحقيقي على مجموع أوزان ذرات العناصر الموجودة بالصيغة الأولية ينتج عدد مرات احتواء الصيغة الجزيئية من الصيغة الأولية.

ومعرفة الصيغة الجزيئية لمركب عضوي لا تعني شيئاً بالنسبة لصيغته البنائية التي تعتبر من الأهمية بحيث يتحتم كشف النقاب عنها بدراسة الخواص الكيميائية للمركب حيث أن هناك كثيراً من المركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في خواصها الفيزيائية والكيميائية مما يؤكد وجود خلافات في كيفية اتصال الذرات ــ الموجودة في جزىء كل منها ــ وعليه يمكن القول بأن الصيغة البنائية لمركب عضوي تبين بوضوح طريقة ارتباط الذرات بعضها مع بعض داخل الجزىء وذلك من خواصه الكيميائية الأمر الذي سيتضح لنا مستقبلاً عند دراسة تفاعلات المركبات العضوية المختلفة. ودعنا نوضح الفكرة بالمثال التالي: يمكن كتابة عدد من الصيغ البنائية للصيغة الجزيئية $C_3H_6O_2$.

إذا تصورنا وجود مجموعة COOH- ..... CH_3CH_2COOH

إذا تصورنا وجود مجموعة COOR- (استر) ..... CH_3COOCH_3

إذا تصورنا وجود مجموعة كربونيل ومجموعة هيدروكسيل ..... $HOCH_2COCH_3$

إذا تصورنا وجود مجموعة الدهيدية ومجموعة هيدروكسيل ... $HOCH_2CH_2CHO$

وهكذا يمكن وضع العديد من الصيغ البنائية لصيغة جزيئية واحدة. ولكن إذا ما أخذ بعين الاعتبار النشاط الكيميائي للمركب فإنه يمكن تحديد الصيغة

البنائية المناسبة. وعند هذه المرحلة فإن دارس الكيمياء لا يستغني عن طرق التحليل الطيفي للمركب (الفصل السابع) إذ تستخدم هذه الطرق كوسيلة مجدية للبيان عن البنية التركيبية للمركبات العضوية.

الحمضية والقاعدية :

هناك أكثر من تعريف للحموض والقواعد أقدمها كان تعريف أرهينيوس Arrhenius (١٨٨٤م) حيث يطلق على المركبات التي لها القدرة على التأين في المحلول المائي معطية أيونات هيدروجين اسم حموض بينما يطلق على المركب قاعدة عندما يكون له القدرة على التأين ويعطي أيون هيدروكسيد. ولكن تعريفات الحموض والقواعد التي تلت هذا التعريف كانت أشمل.

نظرية برونستد ــ لوري Bronsted-Lowry: يعرف الحمض طبقا لنظرية برونستد ــ لوري بأنه المركب الذي له القدرة على إعطاء البروتون، في حين تعرف القاعدة بأنها المركب الذى له القدرة على تقبل البروتون.

$$\underset{\text{acid}}{HX} + \underset{\text{Base}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{conjugate base}}{X^-} + \underset{\text{conjugate acid}}{HB^+}$$

قاعدة حمض — القاعدة المرافقة — الحمض المرافق

في المعادلة السابقة لابد وأن ينظر إلى التفاعل بالاتجاه العكسي (إلى اليسار) لأنه عند الاتزان، يسير كلا الاتجاهين للتفاعل (إلى اليمين وإلى اليسار) بسرعة متساوية. وفي الاتجاه الأيسر فإن HB^+ تمثل الآن الحمض في حين يمثل X^- القاعدة، أي أن القاعدة الأصلية أصبحت تمثل حمضا والحمض الأصلي أصبح يمثل القاعدة. وحتى يتم تمييز الحمض والقاعدة في كلا الحالتين (كفتي المعادلة) فإن الحمض والقاعدة التي إلى الكفة اليمنى من المعادلة يطلق عليهما الحمض المرافق والقاعدة المرافقة. وعليه فإن X^- هو القاعدة المرافقة لـ HX و Cl^- القاعدة المرافقة لـ HCl و HSO_4^- القاعدة المرافقة لـ H_2SO_4 و CN^- القاعدة المرافقة لـ HCN. وهكذا لأن كلاً من هذه المواد تكونت عند فقد البروتون من الحمض

الأصلي ولها القدرة على أن تتقبل البروتون كي يتكون الحمض الأصلي في الاتجاه العكسي.

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$

وفي تفاعلات الحموض والقواعد في المحاليل المائية فإنه من معادلات اتزان الحمض ــ القاعدة يمكن حساب ثابت الحمضية Ka من العلاقة التالية :

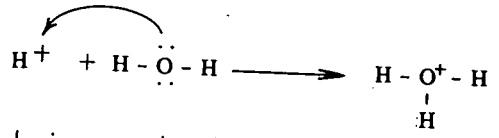
$$\underset{\text{حمض}}{HA} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-, \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\underset{\text{قاعدة}}{B} + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-, \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

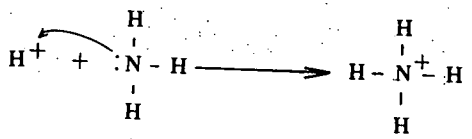
ومن التقدير الكمي لثابت الحموضة (K_a) فإنه يمكن تقدير جهة اتزان التفاعل وهذا بدوره يؤدي إلى استنباط ما إذا كان الحمض قوياً أو ضعيفاً. فثابت الحموضة هذا هو مقياس الحموضة أي أنه كلما كان صغيراً كلما كان الحمض

ضعيفاً أي أن الاتزان جهة اليسار. وعليه يمكن مقارنة قوة الحموضة لحموض مختلفة وذلك من مقارنة ثوابت حموضة هذه الحموض. هذا وتختلف درجة تأين الحموض باختلاف المذيبات. وما ذكر أعلاه عن K_a وعلاقته لقوة الحموضة أو ضعفها يمكن تطبيقه على K_b وعلاقته بقوة القاعدية أو ضعفها.

نظرية لويس Lewis (1938): وفقاً لنظرية لويس فإن أي مادة (جزيئات أو أيونات) لها القدرة على تقبل زوج الكتروني فإن لها صفة حمضية. أما المادة التي لها القدرة على إعطاء زوج الكتروني فإن لها صفة قاعدية كما يتضح من الأمثلة التالية:

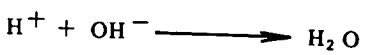


قاعدة لويس حمض لويس



قاعدة لويس حمض لويس

قاعدة لويس حمض لويس



فحموض لويس هي تلك المفتقرة للالكترونات وقد تكون متعادلة أو ذات شحنة موجبة. أما قواعد لويس فهي تلك الغنية بالالكترونات ويجب أن تحوى زوجاً الكترونياً حراً واحداً على الأقل وقد تكون متعادلة أو ذات شحنة سالبة.

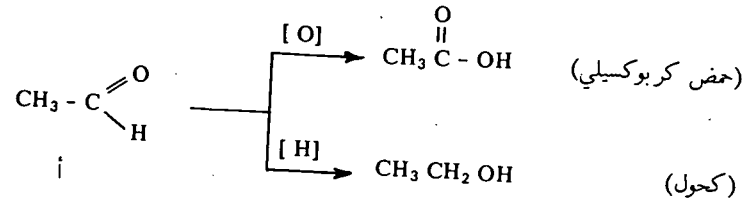
حموض لويس H^+ , R^+ (carbonium ion), BF_3 ,$AlCl_3$,$ZnCl_2$,....

قواعد لويس $H_2\ddot{O}:$,NH_3 ,$:\ddot{F}:^-$,$:\ddot{O}H^-$, $R:^-$ (carbanion), $C_2H_5\ddot{O}H$,....

لا تختلف نظرية لويس عن نظرية برونستد لورى فيما يتعلق بالمركبات القاعدية، فأي مادة لها القدرة على إعطاء زوج الكتروني (قاعدة لويس)، لها القدرة على إعطاء هذا الزوج الالكتروني إلى البروتون (قاعدة برونستد لورى). فأيون الهيدروكسيد مثلاً يمثل قاعدة لويس أو قاعدة برونستد لورى. ومع ذلك فكثير من حموض لويس لا تنطبق وتعريف برونستد لورى للحموض من بين ذلك هاليد البورون وهاليدات الحديد والألومنيوم، فالمعادن في جميع هذه الهاليدات يوجد بمدارها الخارجي ستة الكترونات فقط وعليه فإن لها القدرة على تقبل الالكترونات.

المجموعات الفعالة Functional Groups :

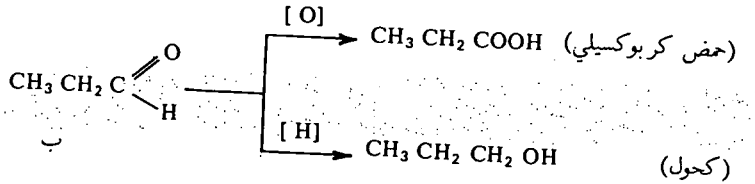
يطلق لفظ المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب. فعلى سبيل المثال فإن كلاً من المركبات أ، ب، جـ يحوى مجموعة $-C\begin{matrix}H\\ \parallel O\end{matrix}$ المميزة للألدهيدات. لهذه المركبات الثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي :



(حمض كربوكسيلي)

(كحول)

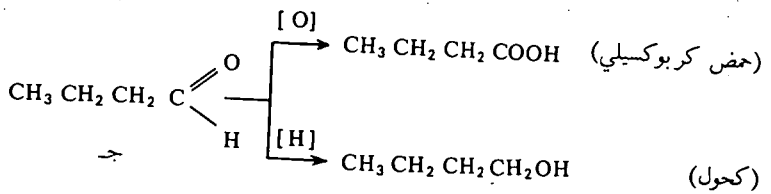
أ



(حمض كربوكسيلي)

(كحول)

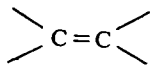
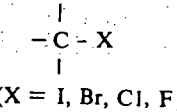
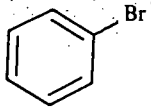
ب



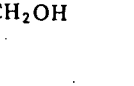
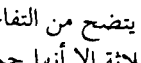
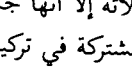
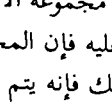
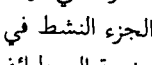
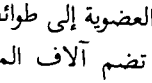
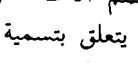
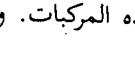
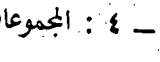
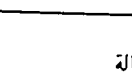
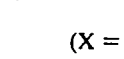
جـ

وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاثة إلا أنها جميعاً تعطي نواتج متشابهة نظراً لوجود مجموعة الألدهيد (- CHO) المشتركة في تركيبها بغض النظر عن بقية الجزىء. وعليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزىء المركب العضوي، ووفقاً لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة. وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعة فعالة معينة، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية وكذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذه المركبات. ويبين جدول (١ ــ ٤) أهم المجموعات الفعالة.

جدول ١ ــ ٤ : المجموعات الفعالة

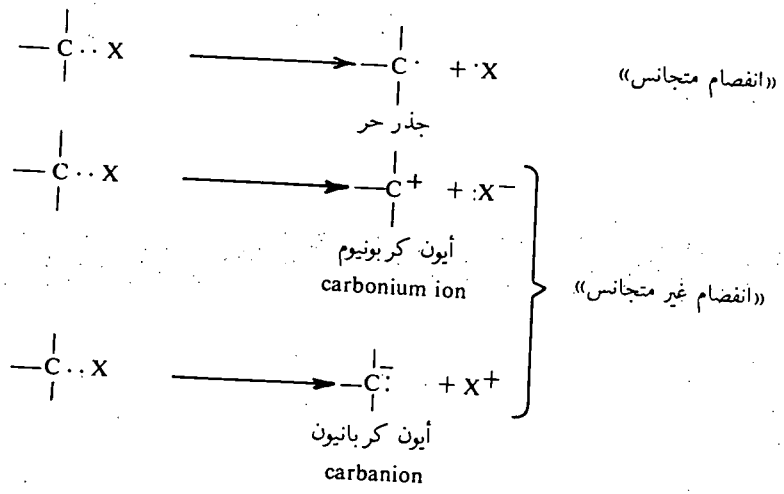
المجموعة الفعالة	المركبات التي تحتوى على المجموعة الفعالة	أمثلة
	الألكينات	$H_2C = CH_2$
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$-C \equiv C-$	الألكاينات	$H - C \equiv C - H$
	الهاليدات العضوية	$CH_3 I$, 

تابع جدول ١ ــ ٤

المجموعة الفعالة	المركبات التي تحتوى على المجموعة الفعالة	أمثلة
	الكحولات	$CH_3 CH_2 OH$
	ثيولات (مركابتان)	CH_3SH
	الايثرات	$CH_3 - O - CH_3$
	ثيوايثر (سلفيد)	$CH_3 S CH_3$
	فينولات	
	الألدهيدات	
	الكيتونات	
	الحموض الكربوكسيلية	
	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	
	الأمينات	
	النيتريلات (السيانيدات)	
	مركبات نيترو	
	مركبات عضو معدنية	

تفاعلات المواد العضوية :

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



ويحتاج انفصام الرابطة إلى طاقة، كما أن تكوينها ينتج عنه طاقة. وطاقة التفاعلات من أهم الأمور التي يتعامل معها دارس الكيمياء عند دراسة التفاعلات الكيميائية. هذا وتختلف كمية طاقة انفصام الرابطة باختلاف الروابط (لاحظ جدول ٢ — ٤) وكذا تختلف كمية الطاقة التي تنتج عن تكوين الروابط.

ويتحدد نوع الانفصام وفقاً للسالبية الكهربية للذرات المرتبطة، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربية مقاربة لنظيرها في الكربون، عندئذ نتوقع

أن يحدث انفصام متجانس. أما لو كانت السالبية الكهربية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانفصام المتوقع هو غير متجانس وتتكون الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X أقل سالبية كهربية من الكربون. وتنشأ الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت قابلية ذرة الكربون لجذب الالكترونات أقل من ذرة X. ومن مدى قطبية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة. وحيث أن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة. هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذوراً حرة (انفصام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة، ويطلق عليها كواشف الكتروفيلية Electrophiles (E^+) وكواشف نيكلوفيلية Nucleophiles (Nu^-) على التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الالكتروفيلي بأنه الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الالكترونات (يفتقر للشحنة السالبة) أي أنه حمض لويس. ويمكن أن يكون موجباً أو متعادلاً مثل :

$$H^+,\ Br^+,\ NO_2^+,\ BF_3,\ AlCl_3$$

أما الكاشف النيكلوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء الالكترونات (غني بالالكترونات) أي أنه قاعدة لويس. ويمكن أن يكون سالباً أو متعادلاً مثل :

$$\ddot{H}\ddot{O}:^-,\ R\ddot{O}:^-,\ R\ddot{S}:^-,\ :C\equiv N:^-,\ H_2\ddot{O}:,\ R_2\ddot{N}:$$

إن تصنيف التفاعلات العضوية يوضح التغيرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث عندها التفاعل، ووفقاً لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

١ — تفاعلات الاستبدال أو الإحلال substitution، حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى.

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

(تفاعل إستبدال)

٢ ـ تفاعلات الإضافة addition: يشتمل هذا النوع من التفاعلات علي زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزىء مشبعاً.

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2\,Br\,CH_2\,Br$$
(تفاعل اضافه)

٣ ـ تفاعلات الإنتزاع (الحذف) elimination، ويشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزىء غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزىء).

$$CH_3\,CH_2\,Br + NaOH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O + NaBr$$
(تفاعل إنتزاع)

أسئلة عامة :

س ١ : وضح الترتيب الالكتروني للذرات والأيونات التالية :

F^- , O^{-2} , Na^+ , Ne , Mg^{+2}

س ٢ : ارسم صيغة لويس لكل من الجزيئات والأيونات الآتية :

C_2H_2 , CH_3OH , CH_3NH_2 , CH_3Cl, CO_2 , HNO_2 , $\bar{O}H$, $\bar{N}O_2$

س ٣ : ارسم الأشكال التأرجحية الممكنة لكل من الجزيئات والأيونات التالية :

$\ddot{O}=C=\ddot{O}$, $\bar{\ddot{O}}-\ddot{N}=\ddot{O}$, $CH_3-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-\ddot{O}:^-$

س ٤ : افترض أن جزىء الماء يوجد على شكل خطي أي أن الزاوية بين ذراته الثلاث ١٨٠°، هل تتوقع أن يكون الجزىء قطبياً؟

س ٥ : رتب درجات غليان المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً ولماذا؟

$CH_3\,CH_2\,CH_3$, $CH_3\,CH_2\,OH$, $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

١ ٢ ٣

س ٦ : أي المركبات الآتية يذوب في الماء. ولماذا؟

$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3$, $CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2Cl$, $CH_3\,CH_2\,C-OH$ (O فوق C بـ ||)

س ٧ : مانوع التهجين في ذرات المركبات التالية:

١ — $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-CH_3$ ٢ — CH_3OH

٣ — $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-NH_2$ ٤ — $CH_3C\equiv N$

س ٨ : بين أي من ذرات الجزيئات التالية يحتوي على أزواج الكترونية حرة، وكم عددها؟

CH_3I, $(CH_3)_3P$, $(CH_3)_2S$, $(CH_3)_4Si$, $(CH_3)_4C$

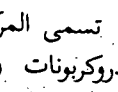
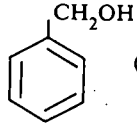
س ٩ : وضح الصيغة الأولية (الجزيئية) للمركبات التالية الموضحة فيها النسب المئوية للذرات المختلفة.

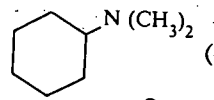
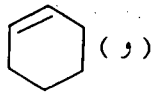
أ — بيرول : ٧١,٦٪ كربون، ٧,٥٪ هيدروجين، ٢٠,٩٪ نيتروجين.

ب — مورفين : ٧١,٦٪ كربون، ٦,٧٪ هيدروجين، ٤,٩٪ نيتروجين.

جـ — كلوريد فاينل : ٣٨,٣٪ كربون، ٤,٨٪ هيدروجين، ٥٦,٨٪ كلور.

س ١٠ :اذكر اسم المجموعة الفعالة في المركبات التالية :

(أ) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N(CH_3)_2$ (ب)  (جـ) 

(د) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Pb}}-CH_3$، (هـ)  (و) 

(ز) CH_3CH_2F (ح) $CH_3O\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}H_2CH$

س ١١ :أي الكواشف التالية يعتبر الكتروفيلي وأيها يعتبر نيكليوفيلي ولماذا؟

CH_3NH_2، CH_3SH، CH_3OH، $CH_3\bar{C}H_2$، F^-، $ZnCl_2$، $CH_3\overset{+}{C}H_2$.

س ١٢ :ما نوع كل من التفاعلات التالية:

(أ) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + CH_3MgI \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OMgI}{|}}{CH}-CH_3$

(ب) $CH_3CH_2-I + NaSH \longrightarrow CH_3CH_2SH + NaI$

(جـ) $CH_2=CH-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$

٢ الفصل الثاني : الألكانات

مقدمة :

تسمى المركبات التي تحتوى على عنصر الكربون والهيدروجين فقط بالهيدروكربونات (الفحوم الهيدروجينية). وتقسم بناء على تركيبها وخواصها الكيميائية إلى ثلاثة أقسام :

١ — الهيدروكربونات المشبعة: وتعرف بالألكانات Alkanes (الاسم القديم بارافينات Paraffins) وهي التي ترتبط بروابط أحادية فقط، أي أن ذرات الكربون ترتبط بأربع ذرات أخرى سواء ذرات هيدروجين أو ذرات كربون. وتنقسم إلى قسمين :

(أ) مركبات هيدروكربونية مشبعة مفتوحة (ألكانات مفتوحة): لهذه المركبات الصيغة العامة C_nH_{2n+2}، وأبسط هذه المركبات هو الميثان.

(ب) مركبات هيدروكربونية مشبعة حلقية (ألكانات حلقية)، وتأخذ الصيغة العامة C_nH_{2n}.

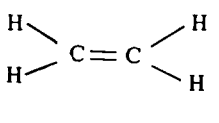
٢ — الهيدروكربونات غير المشبعة: وهي التي يكون فيها روابط ثنائية أو ثلاثية بين ذرات الكربون. وتنقسم إلى قسمين :

(أ) الألكينات Alkenes، وهي التي توجد فيها رابطة مضاعفة (ثنائية) بين ذرتي كربون.

(ب) الألكاينات Alkynes، وتحوي رابطة ثلاثية بين ذرتي كربون.

كما تجدر الإشارة إلى أن النوع الأول والثاني (الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة) تسمى مركبات أليفاتية. وقد تكون مركبات مفتوحة أو حلقية (مغلقة).

٣ — الهيدروكربونات الأروماتية (العطرية) : هي مركبات هيدروكربونية غير مشبعة. ولكنها تختلف عن النوع الثاني في كونها مركبات حلقية ذات روابط ثنائية متبادلة، ولها صفات مختلفة عن صفات مركبات القسم الثاني.

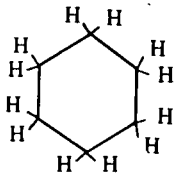


ايثلين

Ethylene

هيدروكربون غير مشبع

(الكين)



هكسان حلقي

Cyclohexane

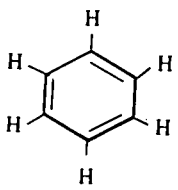
هيدروكربون مشبع حلقي

$CH_3\ CH_2\ CH_3$

بروبان

Propane

هيدروكربون مشبع مفتوح



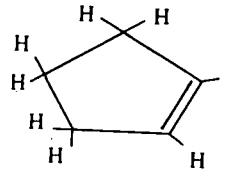
بنزين

Benzene

هيدروكربون أروماتي

(لاحظ الروابط

المضاعفة متبادلة)



بنتين حلقي

Cyclopentene

هيدروكربون غير مشبع حلقي

(ألكين حلقي)

$H-C\equiv C-H$

استيلين

Acetylene

هيدروكربون غير مشبع

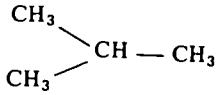
(ألكاين)

وسوف تقتصر دراستنا في هذا الفصل على الألكانات، وسنقوم بالدراسة التفصيلية لمركبات القسمين الآخرين في الفصول القادمة.

التشابه (التماكب) التركيبي :

تسمى المركبات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة وذات الصيغة البنائية المختلفة بالمتشابهات التركيبية Isomers. فهي تحتوي على نفس العدد ونفس النوع من الذرات والتي ترتبط ببعضها البعض بطرق مختلفة، أي أن الصيغة البنائية مختلفة. وينتج عن ذلك اختلاف في الخواص الكيميائية والفيزيائية.

فمثلا جزيء البيوتان النظامي(العادي)n-Butane وايزوبيوتان Isobutane لهما صيغة جزيئية واحدة C_4H_{10} ولكن الصيغة البنائية مختلفة.



Isobutane

$CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_3$

n - Butane

لذلك نجد أن خواصهما مختلفة لاختلاف الصيغة البنائية. فمثلاً البيوتان النظامي يغلي عند الصفر المئوي. بينما أيزوبيوتان درجة غليانه — ١٢°م. يطلق على هذا التشابه بالتشابه الهيكلي حيث أنه ناتج عن الاختلاف في اتصال ذرات الكربون ببعضها.

هناك نوع آخر من التشابه يمكن أن نسمية التشابه الوظيفي مثل الكحول الايثيلي وثنائي ميثل ايثر. كلاهما له نفس الصيغة الجزئية C_2H_6O ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية.

$CH_3\ CH_2-O-H$

Ethyl alcohol

CH_3-O-CH_3

Dimethyl ether

لذلك نجد أن خواصهما الكيميائية والفيزيائية مختلفة لاختلاف الصيغة البنائية. فمثلاً الكحول الايثيلي يتفاعل مع معدن الصوديوم مطلقاً غاز الهيدروجين. بينما لا يتفاعل ثنائي ميثل ايثر مع الصوديوم.

تسمية الألكانات :

لقد عرفنا أن الصيغة العامة للألكانات المفتوحة هي C_nH_{2n+2} حيث أن (n) يكون عدداً صحيحاً. وأبسط هذه المركبات هو الميثان (n = 1)، يليه الايثان (n = 2) ثم البروبان (n = 3) وهكذا كما يتضح من جدول ٢ — ١. حيث نجد أنه باستثناء المركبات الأربعة الأولى، فإن أسماء المركبات الأخرى مشتقة من الأرقام اليونانية.

جدول ٢ — ١: تسمية الألكانات

n	اسم المركب	الصيغة
1 methane	ميثان	CH_4
2 ethane	إيثان	CH_3CH_3
3 propane	بروبان	$CH_3CH_2CH_3$
4 butane	بيوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5 pentane	بنتان	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
6 hexane	هكسان	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
7 heptane	هبتان	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
8 octane	أوكتان	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
9 nonane	نونان	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
10 decane	ديكان	$CH_3(CH_2)_8CH_3$
11 undecane	أن ديكان	$CH_3(CH_2)_9CH_3$
12 dodecane	دوديكان	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
13 tridecane	تراى ديكان	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$
14 tetradecane	تترادیكان	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
15 pentadecane	بنتاديكان	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
20 eicosane	إيكوسان	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$
21 heneicosane	هين إيكوسان	$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$
22 doeicosane	دوإيكوسان	$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$
30 triacontane	تراى أكونتان	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$
40 tetracontane	ترا أكونتان	$CH_3(CH_2)_{38}CH_3$

فكما يتضح من جدول ٢ — ١، أن كل مركب يزيد مجموعة ميثيلين Methylene (-CH_2-) عن المركب الذي قبله مباشرة. وبذلك تسمى سلاسل الأقران Homologous series.

تكون هذه المركبات سلاسل طويلة، قد تكون مستقيمة أو متفرعة وبذلك يحصل ماسبق وأن تحدثنا عنه وهو التشابه التركيبي الهيكلي (السلسلي). حيث أن هذه المتشابهات (مماكبات) لها صيغة جزيئية واحدة ولكن الصيغة البنائية مختلفة. نجد أن مركبات الميثان والايثان والبروبان لا تتوفر امكانية التفرع فيها وبالتالى ليس لها متشابهات. ولكن التفرع يبدأ من مركب البيوتان، ذي الصيغة الجزيئية العامة C_4H_{10}، حيث نجد أن لمركب البيوتان متشابهين أحدهما متفرع والآخر مستقيم. أما جزىء البنتان (C_5H_{12}) فله ثلاث متشابهات وجزىء الهكسان (C_6H_{14}) له خمس متشابهات وهكذا يزداد عدد المتشابهات كلما زاد عدد ذرات الكربون للسلسلة. يصل عدد المتشابهات إلى ٣٦٦٣١٩ متشابها في المركب الالكاني ذي الصيغة العامة $C_{20}H_{42}$. وتجدر الإشارة إلى أن تلك المتشابهات تختلف في خواصها الكيميائية والفيزيائية حيث نجد أن درجة الغليان مثلاً تقل كلما زاد التفرع.

$CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_3$

البيوتان النظامي أو العادى

عـ — بيوتان

n - Butane

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

أيزو بيوتان

Isobutane

$CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_3$

عـ — بنتان

n-Pentane

$CH_3\ CH(CH_3)\ CH_2CH_3$

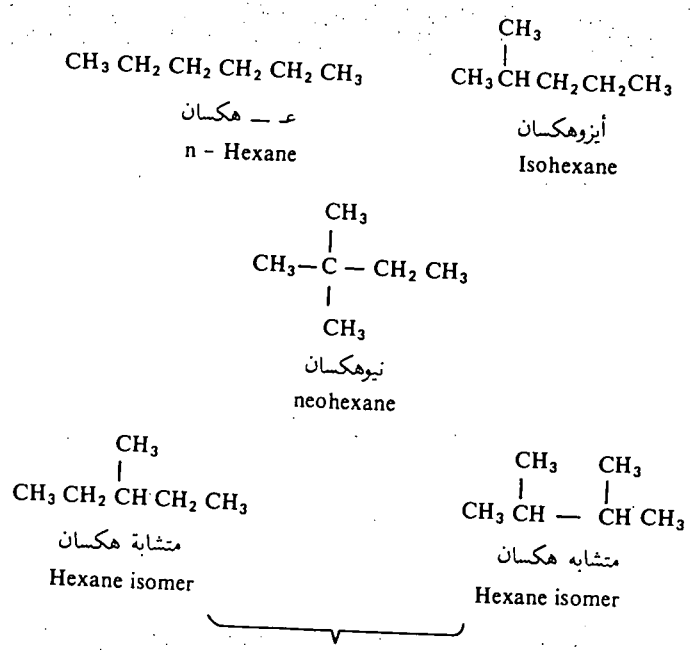
أيزو بنتان

isopentane

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

نيو بنتان

neopentane



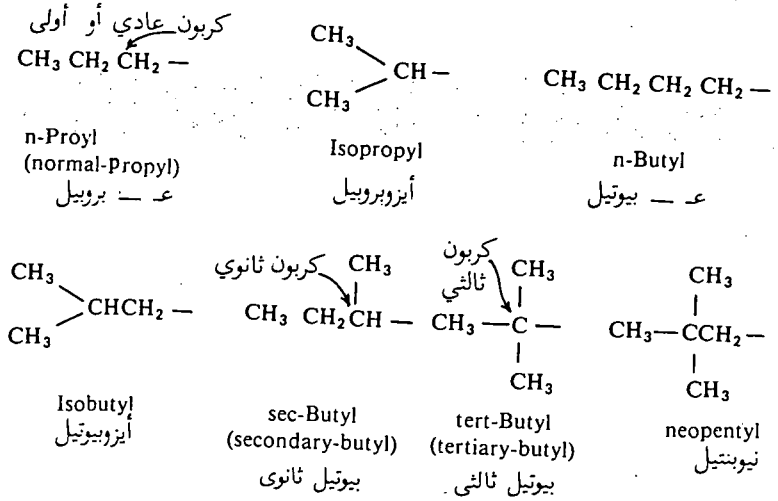
(يتم تسمية هذين المتشابهين بطريقة IUPAC كما سنرى فيما بعد).

نجد في أسماء المركبات السابقة أن الرمز n (اختصار لكلمة normal) يستخدم إذا كان المركب غير متفرع مثل البيوتان النظامي. ويضاف قبل الإسم مقطع أيزو -Iso إذا كان المركب متفرعاً وترتبط ذرة الكربون الطرفية بمجموعتي ميثل CH_3- مثل أيزوبيوتان. بينما يضاف قبل الإسم لفظ نيو neo إذا كان المركب متفرع وترتبط ذرة الكربون الطرفية بثلاث مجموعات ميثل كما في حالة نيوبنتان إلا أن زيادة التفرع في الهيدروكربونات يؤدى إلى صعوبات في تسميتها وفقاً لهذه التسمية. ولكن ذللت هذه الصعاب بعد مؤتمرات كثيرة أقامها علماء الكيمياء وخصوصاً في مؤتمر جنيف للاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية(*)، وبذلك سميت تلك الضوابط الجديدة لتسمية المركبات العضوية بطريقة جنيف أو طريقة IUPAC، ومن هنا لنا أن نطلق عليها التسمية النظامية.

★ The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

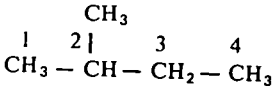
طريقة IUPAC (التسمية النظامية) :

يمكن تلخيص هذه الطريقة بالآتي: تكون أطول سلسلة هي المركب الأساسي(الأم)،وما تفرع منها من مجموعات ألكيلية(**)تعتبر فروعاً، وترقم السلسلة إبتداء من طرف السلسة الأقرب لأول تفرع. وإذا وجدت عدة مجموعات ألكيلية بالسلسلة الأساسية فإن تلك المجموعات تذكر بترتيب معين حسب الزيادة في الحجم أي أن مجموعة الميثل تذكر قبل مجموعة الايثل وهكذا، ومن الممكن أيضاً أن ترتب حسب الحروف الأبجدية. أما إذا كانت المجموعات البديلة هالوجينات ومجموعات ألكيلية فترتب الهالوجينات أولاً حسب الحروف الأبجدية. وإذا كان الفرع نفسه متكرراً فيسبق اسم الفرع بالأرقام اليونانية (Di- تعني متكرر مرتين، Tri ثلاث مرات، Tetra أربع مرات وهكذا). يختم اسم المركب الأم بالمقطع (ane) مما يدل على أن المركب مشبع (ألكان) أما الفروع الألكيلية فتختتم بالمقطع (yl) كما في Ethyl, Methyl. وتجدر الإشارة هنا إلى أن بعض المجموعات الألكيلية تأخذ أسماء شائعة وتشمل الآتي:



(**) المجموعة الألكيلية هي ألكان ينقصه ذرة هيدروجين.

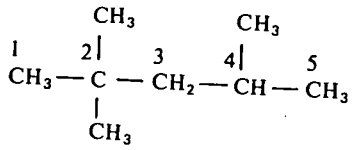
وفيما يلي أمثلة على استخدام الضوابط السابقة للتسمية النظامية (طريقة جنيف).



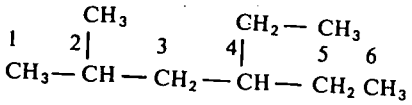
2-Methylbutane

وليس

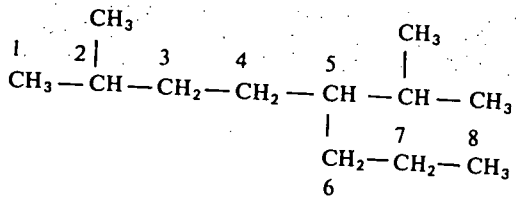
3-Methylbutane



2,2,4-Trimethylpentane

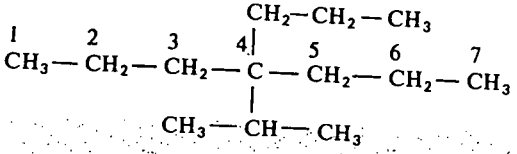


2-Methyl-4-ethylhexane

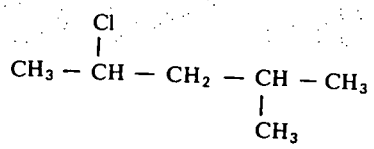


2-Methyl-5-isopropyloctane

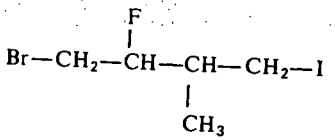
2,6-Dimethyl-3-Propylheptane وليس



4-Propyl-4-isopropylheptane

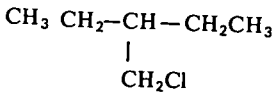


2-Chloro-4-methylpentane

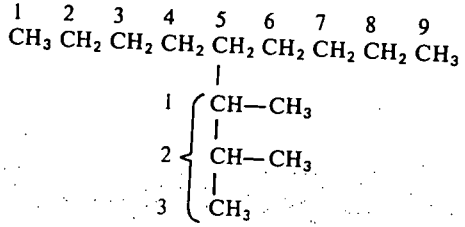


1-Bromo-2- fluoro-4-iodo-
3-methylbutane

وفي بعض المركبات نجد أن السلسلة الأساسية تحمل فرعاً مشبعاً ليس له اسم شائع محدد، لذلك نضع اسم الفرع ضمن قوسين ونسميه وكأنه السلسلة الأساسية إلا أنه لابد أن نختم الإسم بالمقطع yl على اعتبار أنه فرع الكيلي.



3-(Chloromethyl) Pentane



5-(1,2-Dimethylpropyl) nonane

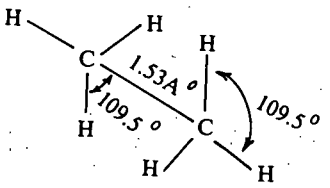
تركيب جزىء الايثان :

درسنا في الفصل الأول بشيء من التفصيل كيفية تركيب جزىء الميثان وأنه يأخذ شكل رباعي السطوح (هرم رباعي) تقع ذرات الهيدروجين على أركانه. كما أن زوايا الروابط متساوية وتساوي زاوية رباعي السطوح أي ١٠٩٫٥° وأن أطوال الروابط بين ذرة الكربون وذرة الهيدروجين متساوية، إذ يبلغ طول الرابطة ١٫٠٩ أنجستروم.

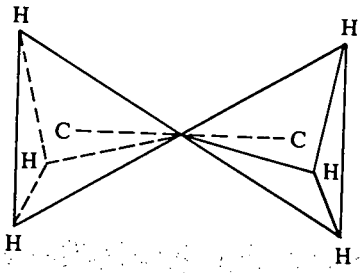
في الألكانات العليا (الأعلى من الميثان) عندما تستبدل ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة كربون فإن طريقة الارتباط السابق (الهرم الرباعي) تكون متشابهة حيث

يبقى هرماً رباعياً لا تختلف أبعاده وزواياه عما هي في جزيء الميثان. فمثلاً جزيء الايثان، كل ذرة كربون فيه مرتبطة بثلاث ذرات هيدروجين وذرة كربون أخرى. وكما في حالة الميثان، الروابط بين الكربون والهيدروجين تنتج من تداخل مدارات (sp^3) للكربون ومدارات (s) لذرات الهيدروجين. أما الرابطة بين الكربون والكربون فتنتج من تداخل مداراي sp^3 لذرتي الكربون. وبذلك يتخذ جزيء الايثان شكل هرمين يلتقيان برأس كل منهما. يطلق على الرابطة بين الكربون والهيدروجين والرابطة بين الكربون والكربون اسم رابطة سيجما (يرمز لها بـσ) وهي أبسط الروابط الكيميائية وهي اسطوانية متماثلة حول محور الارتباط بين الذرتين، وهكذا بالنسبة للألكانات الأخرى.

وتبين الأشكال (٢ ــ ١، ٢ ــ ٢) تركيب جزيء الايثان.



شكل ٢ ــ ١: شكل وحجم جزيء الايثان

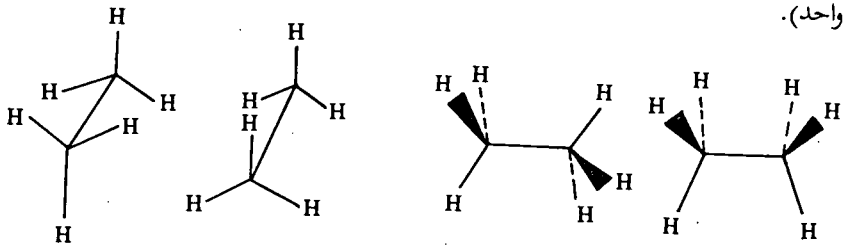


شكل ٢ ــ ٢: جزيء الايثان على شكل هرمين يلتقيان برأس كل منهما

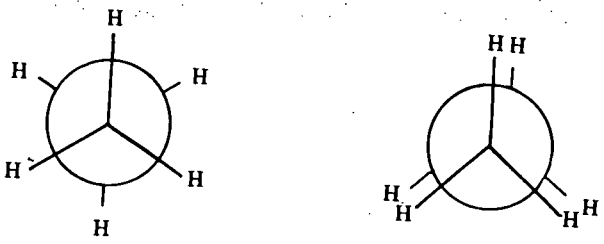
الهيئة الفراغية للألكانات Conformation of Alkanes

(الدوران الحر حول الرابطة الأحادية بين الكربون ــ والكربون) :

تتميز الذرات التي ترتبط برابطة أحادية بقدرتها على الدوران حول الرابطة الأحادية. وبالتالي يتخذ الجزيء أشكالاً مختلفة بسبب تلك الظاهرة، وسندرس كلا من جزيء الايثان وجزيء البيوتان لتوضيح هذه الفكرة. يمكن أن يتخذ جزيء الايثان والبيوتان عدة أوضاع فراغية نتيجة للدوران الحر حول الرابطة الأحادية بين ذرتي الكربون، وبإمكاننا تحديد وضعين لجزيء الايثان وثلاثة أوضاع لجزيء البيوتان. وتجدر الإشارة هنا أنه لا يمكن فصل هذه الأوضاع عن بعضها البعض لأنها تحتاج إلى جزء بسيط من الطاقة للتحول من وضع لآخر أي أنها في حالة دوران مستمر (ولهذا فإنها لا تشكل متشابهات «متماكبات»). فمثلا في جزيء الايثان يمكن تحديد وضعين متميزين هما الوضع المتعاقب staggered conformation والوضع الظلي eclipsed conformation. ويمكن توضيح هذين الوضعين بعدة طرق أهمها طريقة ساوهورس Sawhorse أو طريقة نيومان Newman (ينظر إلى الجزيء من الأمام بحيث نتصور إحدى ذرات الكربون وتختفي ذرة الكربون الأخرى محلف ذرة الكربون الأمامية)، أو طريقة الخطوط المنقطة (حيث تبين ذرات الهيدروجين الخلفية على شكل نقاط، والأمامية على شكل خطوط عريضة، وذرات الهيدروجين التي تقع على مستوى الصفحة على شكل خطوط عادية. تذكر أن الجزيء يأخذ شكل هرم رباعي أى أن ذراته لا تقع على مستوى واحد).

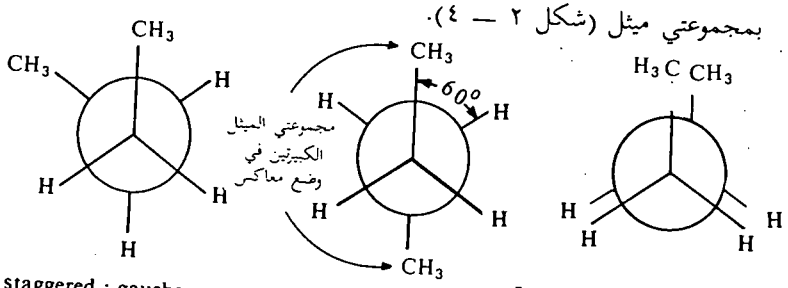


شكل ٢ ــ ٣: الاوضاع الفراغية المختلفة لجزيء الايثان



تابع شكل ٢ ــ ٣

يتضح من الشكل (٢ ــ ٣) أن الوضع الظلي أقل استقراراً (أغنى طاقة) من الوضع المتعاقب وذلك للتنافر بين ذرات الهيدروجين (الفعل الفراغي بين الذرات أو التنافر الناتج من الالكترونات المحيطة بتلك الذرات) ويتضح ذلك بصورة أكثر عندما نستبدل ذرة الهيدروجين الصغيرة بمجموعة أكبر منها مثل مجموعة الميثل كما في جزيء البروبان. وقد بينت الدراسات أن فارق الطاقة بين الوضع الظلي والوضع المتعاقب في جزيء الايثان هو ٣ كيلو سعر/مول بينما تزيد تلك الطاقة في جزيء البروبان، إلى ٣٫٣ كيلو سعر/مول. وتصل تلك الطاقة إلى ٣٫٨٩ كيلو سعر/مول في جزيء البيوتان النظامي حيث تستبدل ذرتا هيدروجين بمجموعتي ميثل (شكل ٢ ــ ٤).



شكل ٢ ــ ٤: طريقة نيومان لتوضيح الأوضاع الفراغية المختلفة لجزيء البيوتان

وتجدر الإشارة إلى أن الفرق بين طاقتي الوضعين المستقرين المعاكس Anti والمائل Gauche يجعل نسبة وجودهما ٨٠٪ من الزمن للوضع المعاكس anti، ٢٠٪ من الزمن يأخذه الوضع المائل Gauche (١٠٪ عندما تكون مجموعة CH_3 نحو اليمين، ١٠٪ عندما تكون مجموعة CH_3 نحو اليسار بالنسبة لمجموعة الميثل المثبتة، حيث أنه عند دوران الجزيء، نفترض دوران إحدى مجموعتي الميثل مع ثبات الأخرى).

الخواص الفيزيائية للألكانات :

تعتبر الألكانات مركبات غير قطبية حيث أنها تتكون من الكربون والهيدروجين فقط. لذلك نتوقع من تلك المركبات أنها لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء. كما نتوقع أن تكون درجة غليانها وانصهارها منخفضة. وقد وجد بالفعل أن الألكانات الأولى التي تتكون من ذرة إلى أربع ذرات كربون عبارة عن غازات أما الألكانات المكونة من خمس إلى سبع عشرة ذرة كربون فهي سائلة. والمركبات العليا (أعلى من C_{17}) مواد صلبة. وتجدر الإشارة إلى أن درجة الغليان والانصهار تزداد كلما زاد عدد ذرات الكربون (جدول ٢ ــ ٢) وتقل كلما زاد التفرع في السلسلة الأساسية لذرات الكربون. تمتاز الألكانات بانخفاض كثافتها. وبالرغم من أن الكثافة تزداد بزيادة عدد ذرات الكربون إلا أنها تبقى دائماً أقل من الواحد وبالتالي فإنها جميعاً أقل كثافة من الماء.

جدول ٢ ــ ٢ : الثوابت الفيزيائية للألكانات

اسم المركب		الصيغة	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
ميثان	methane	CH_4	ــ ١٨٣	ــ ١٦٢
إيثان	ethane	CH_3CH_3	ــ ١٧٢	ــ ٨٨٫٥
بروبان	propane	$CH_3CH_2CH_3$	ــ ١٨٧	ــ ٤٢
ع ــ بيوتان	n-butane	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	ــ ١٣٨	صفر
ع ــ بنتان	n-pentane	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	ــ ١٣٠	٣٦
ع ــ هكسان	n-hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	ــ ٩٥	٦٩
ع ــ هبتان	n-heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	ــ ٩٠٫٥	٦٨

تابع جدول ٢ ــ ٢

اسم المركب		الصيغة	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
n-octane	ع ــ أوكتان	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	ــ ٥٧	١٢٦
n-nonane	ع ــ نونان	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	ــ ٥٤	١٥١
n-decane	ع ــ ديكان	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	ــ ٣٠	١٧٤
n-undecene	ع ــ ان ديكان	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	ــ ٢٦	١٩٦
n-dodecane	ع ــ دوديكان	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	ــ ١٠	٢١٦
n-tridecane	ع ــ تراى ديكان	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	ــ ٦	٢٣٤
n-tetradecane	ع ــ ترا ديكان	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	٥°م	٢٥٢
n-pentadecane	ع ــ بنتاديكان	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	١٠	٢٦٦
n-hexadecane	ع ــ هكساديكان	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	١٨	٢٨٠
n-heptadecane	ع ــ هبتاديكان	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	٢٢	٢٩٢
n-octadecane	ع ــ أوكتاديكان	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	٢٨	٣٠٨
n-nonadecane	ع ــ نونادكان	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$	٣٢	٣٢٠
isobutane	ايزوبيوتان	$(CH_3)_2CHCH_3$	ــ ١٥٩	ــ ١٢
isopentane	ايزوبنتان	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	ــ ١٦٠	٢٨
neopentane	نيوبنتان	$(CH_3)_4C$	ــ ١٧	٩٫٥
isohexane	ايزوهكسان	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3$	ــ ١٥٤	٦٠
3- methylpentane	٣ ــ ميثل بنتان	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	ــ ١١٨	٦٣
2,2-dimethylbutane	٢،٢ــ ثنائي ميثل بيوتان	$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	ــ ٩٨	٥٠
2,3-dimethylbutane	٢،٣ــ ثنائي ميثل بيوتان	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	ــ ١٢٩	٥٨

المصدر الصناعي للألكانات :

يعتبر البترول (النفط) والغاز الطبيعي من أهم مصادر الألكانات. كما ويعتبر الفحم المصدر الثاني لهذه المركبات من ناحية الأهمية. يتكون الغاز الطبيعي من الألكانات التي لها درجات غليان منخفضة (الألكانات المتطايرة) حيث يوجد الميثان بشكل رئيسي يليه الايثان والبروبان والبيوتان بشكل أقل. وتتغير نسبة وجود

تلك المركبات في الغاز الطبيعي من حقل إلى آخر ويمكن فصل هذه الغازات بالتبريد وتحويل بعضها إلى الحالة السائلة نظراً للاختلاف الكبير في درجة غليانها. أما البترول فيمكن فصله إلى أجزاء بواسطة التقطير المجزأ. هذه الأجزاء مكونة من خليط معقد من الألكانات يصعب فصلها لتقارب درجات الغليان، ويوضح جدول ٢ ــ ٣ عدد ذرات الكربون المكونة لكل جزء. وتجدر الإشارة إلى أن البترول يحتوي على مكونات الغاز الطبيعي مذابة فيه داخل مكامنه وفي هذه الحالة يطلق على هذه الغازات بالغاز المرافق associated gas بينما الغاز الطبيعي توجد مكوناته على شكل غازات جافة غير مختلطة بالبترول.

جدول ٢ ــ ٣ : مكونات البترول

الجـزء	درجة الغليان للخليط (°م)	عدد ذرات كربون خليط الألكانات
غازات مرافقة	أقل من ٢٠°م	$C_1 - C_4$
ايثر البترول	٢٠ ــ ٦٠°	$C_5 - C_6$
نفثا (ليجروين)	٦٠ ــ ١٠٠°	$C_6 - C_7$
بنزين	٤٠ ــ ٢٠٠°	$C_5 - C_{10}$
كيروسين	١٧٥ ــ ٣٢٥°	$C_{12} - C_{18}$
زيت خفيف	٣٠٠ ــ ٥٠٠°	$C_{15} - C_{40}$
زيوت تشحيم وازفلت	أعلى من ٤٠٠°	$C_{15} - C_{40}$

هذا ويعتبر الجزء البنزيني أهم نواتج البترول إذ يشكل حوالي ٥ ــ ٢٠٪ من البترول، لذلك كان لابد من تطوير طرق جديدة للحصول على مزيد من هذا الناتج. وقد تم بالفعل عمل هذا بطرق مختلفة أهمها طريقة تكسير البترول Cracking، ويتم وفقاً لهذه الطريقة تحويل الألكانات العليا إلى ألكانات وألكينات Alkenes أصغر (ذات أوزان جزيئية منخفضة).

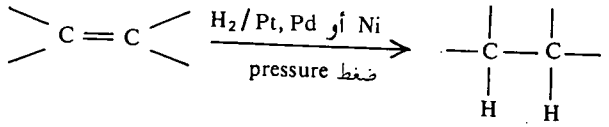
$$\text{Alkane} \xrightarrow{400\text{-}600^{\circ}} H_2 + \text{smaller alkanes} + \text{alkenes}$$

طرق تحضير الألكانات :

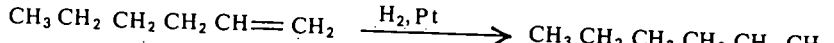
يمكن الحصول على الألكانات الأولى ($C_1 - C_3$) بسهولة وفي صورة نقية من التقطير المجزأ للبترول والغاز الطبيعي. إلا أن الألكانات العليا يصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها :

١ ــ اختزال (هدرجة) الألكينات :

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتعطي ألكانات.



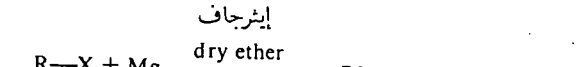
Alkene — Alkane



1-Hexene — n-Hexane

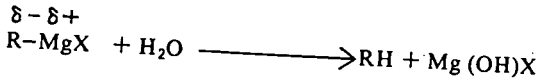
٢ ــ تفاعل جرينارد :

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

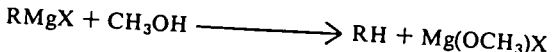


Alkyl halide (R = Alkyl group; X = Halide) — Alkyl magnesium halide (Grignard reagents)

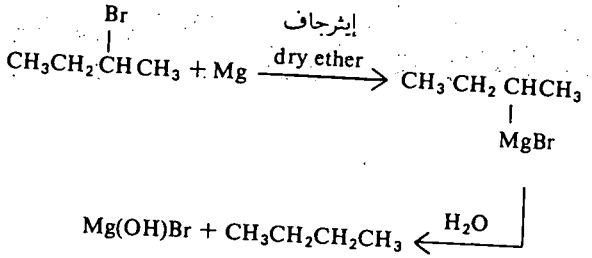
كاشف جرينارد الناتج يعتبر مركباً عضوياً معدنياً لاحتوائه على جزء عضوي (مجموعة ألكيلية ,R)، وجزء معدني (عنصر المغنيسيوم) ولذلك يكون قطبيا بالشكل الآتي : $R - \overset{\delta+}{Mg}\overset{\delta-}{X}:$ (راجع الفصل الأول) حيث تكون الرابطة بين الكربون والمغنيسيوم رابطة تساهمية قطبية. أما الرابطة بين المغنيسيوم والهالوجين فهي رابطة أيونية. يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو مع أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل.



Alkane

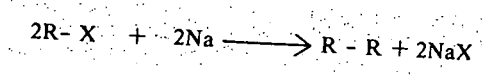


Methyl alcohol — Alkane



٣ ــ تفاعل فورتز Wurtz reaction :

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي ألكانات متماثلة (متناظرة).



Alkane

ويتم هذا التفاعل في خطوتين :

1. $R - X + 2Na \longrightarrow R - Na + NaX$

2. $R - Na + R - X \longrightarrow R - R + NaX$

ويعتبر تفاعل فورتز عديم الجدوى إذا أردنا تحضير ألكانات غير متماثلة ($R - \bar{R}$ بحيث $R \neq \bar{R}$) لأن خلط نوعين من هاليد الألكيل في وجود الصوديوم يؤدي إلى خليط من المركبات يصعب فصلها.

إلا أنه حديثاً أمكن تحضير ألكانات غير متماثلة بتفاعل اقتران (إزدواج) Coupling بين ثنائي ألكيل ليثيوم ونحاس مع هاليد الألكيل.

$$R_2CuLi + R^1 - X \xrightarrow{ether} R - R^1 + R - Cu + LiX$$

Lithium dialkyl copper — Alkane

يمكن تحضير R_2CuLi بمعاملة هاليد الألكيل بالليثيوم، يلي ذلك معاملة الناتج بهاليد النحاس.

$$2CH_3-CH_2-Cl + Li \longrightarrow 2CH_3CH_2-Li \xrightarrow{CuI} (CH_3CH_2)_2\ CuLi$$

Lithium diethyl copper

$$(CH_3CH_2)_2\ CuLi + CH_3CH_2CH_2-Br \longrightarrow CH_3CH_2-CH_2CH_2CH_3$$

n-Pentane

$$2CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow{Li} \xrightarrow{CuI} (CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-)_2\ CuLi$$

tert-Butyl chloride

$$\downarrow\ CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$$

n-Pentyl bromide

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

2,2-Dimethylheptane

تفاعلات الألكانات :

سبق وأن أشرنا في الفصل الأول إلى أن الألكانات مركبات غير قطبية وبذلك نتوقع أن تكون غير نشطة كيميائياً أي أنها تدخل في عدد محدود من التفاعلات الكيميائية أهمها :

١ ــ هلجنة الألكانات (تفاعل الألكانات مع الهالوجين) : Halogenation

يتفاعل البروم والكلور في وجود الضوء أو الحرارة مع الألكانات ليعطي بروميد أو كلوريد الألكيل على التوالي. أما الفلور فهو نشيط جداً لدرجة أنه يخرب الألكان. واليود عنصر خامل حيث أنه لا يتفاعل مع الألكان حتى عند درجات الحرارة العالية.

هذا، وأن كلورة الألكانات أكثر أهمية من برومتها وتحصل الكلورة عادة تحت ظروف أسهل من البرومة. إلا أن كلورة الألكانات تعطي خليطاً من كلوريدات الألكيل. فمثلا كلورة الميثان تعطي خليط من المركبات كما هو موضح بالمعادلات الآتية وذلك لأن التفاعل لا يتوقف عند تكوين كلوريد الميثل وإنما يحل محل هيدروجين كلوريد الميثل ليعطي ثنائي كلوريد الميثين وهكذا.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء أو } \Delta} CH_3\text{-}Cl + HCl\uparrow$$

Methyl chloride

$$\downarrow Cl_2 / \Delta \text{ ضوء أو}$$

$$CH_2Cl_2 + HCl\uparrow$$

Dichloromethane

$$\downarrow Cl_2 / \Delta \text{ ضوء أو}$$

$$CCl_4 + HCl\uparrow \xleftarrow[\text{ضوء أو } \Delta]{Cl_2} CHCl_3 + HCl\uparrow$$

Carbon tetrachloride — Chloroform

يمكن فصل هذه النواتج بواسطة التقطير المجزأ وذلك لاختلاف درجة غليان تلك النواتج. كما يمكن الحصول على الناتج الأول فقط (كلوريد الميثل) بمعاملة كمية كبيرة من الميثان مع كمية قليلة جداً من الكلور وبذلك لا يجد الكلور فرصة لإعطاء النواتج الأخرى.

تتم عملية برومة وكلورة الألكانات عن طريقة الاستبدال بالجذور (الشقوق) الحرة Free radicals substitution. ويمكن تعريف الجذر الحر بأنه أي ذرة أو مجموعة تحمل الكتروناً منفرداً (غير متزاوج). تتم ميكانية mechanism التفاعل بثلاث خطوات. وتجدر الإشارة إلى أن ميكانية التفاعل تعني الكيفية التي يتم بها التفاعل والمراحل الوسطية التي يمر عليها التفاعل حتى يصل إلى الناتج النهائي. هذه الخطوات الثلاث موضحة كالتالى :

١ — مرحلة بداية التفاعل أو التنشيط Initiation step :

تتم هذه الخطوة بشطر جزىء الكلور إلى ذرتين حرتين بواسطة الضوء أو الحرارة.

$$1)\quad Cl - Cl \xrightarrow{\text{ضوء أو } \Delta} 2Cl\cdot$$

٢ — مرحلة نمو التفاعل Propagation step

يتم في هذه الخطوة شطر الرابطة بين الكربون والهيدروجين بواسطة ذرة الكلور الحرة النشيطة لتكوين جذر ألكيلي حر وكلوريد الهيدروجين.

$$2a)\quad CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl$$

يلي ذلك تفاعل الجذر الألكيلي الحر النشيط مع الكلور ليعطي كلوريد الألكيل وذرة كلور حرة.

$$2b)\quad \cdot CH_3 + Cl - Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

وتتكرر الخطوتان السابقتان حتي يكتمل التفاعل (حيث يتفاعل الكلور الحر الناتج من خطوة 2b مع الميثان ليعطي التفاعل 2a ثم يتفاعل الألكيل الحر الناتج من خطوة 2a مع الكلور ليعطي التفاعل 2b وهكذا).

٣ — مرحلة نهاية التفاعل Termination step

يكتمل هذا التفاعل عندما يتحد جذران متماثلان أو مختلفان كما يلي:

$$3)\quad \cdot CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3Cl$$

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl - Cl$$

$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$

تختلف الألكانات العليا في مدى نشاطها تجاه الهالوجينات. فالألكانات النظامية أقل نشاطاً من الثانوية وهذه أقل من الثالثية، حيث أن الطاقة اللازمة لشطر ذرة هيدروجين من ألكان نظامي أكبر من الثانوي وهذه أكبر من الثالثي. وبذلك يكون جذر الألكيل النظامي أعلى طاقة (أقل استقرار) من الثانوي وهذا بدوره أعلى طاقة من الثالثى.

normal alkyl radical > secondary alkyl radical> tertiary alkyl redical

على سبيل المثال، كلورة البيوتان النظامي تعطي ٢٨٪ كلوريد بيوتيل نظامي، ٧٢٪ بروميد بيوتيل ثانوي. كما أن برومة البيوتان تعطي ٢٪ و٩٨٪ من بورميد بيوتيل نظامي وبروميد بيوتيل ثانوي على التوالي، أما برومة الايزوبيوتان فتعطي أكثر من ٩٩٪ من بروميد بيوتيل ثالثي.

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{ضوء ، }25^\circ]{Cl_2} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + CH_3CH_2\underset{Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

n-Butane

1 - Chlorobutane (n-Butyl chloride) (28%)

2 - Chlorobutane (sec-Butyl chloride) (72%)

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{ضوء, }127^\circ]{Br_2} CH_3CH_2CH_2CH_2Br + CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

2% 98%

$$\underset{\text{Isobutane}}{CH_3CH(CH_3)_2} \xrightarrow[\text{ضوء ، }127^\circ]{Br_2} \underset{\text{Isobutyl bromide}}{CH_3CH(CH_3)CH_2Br} + \underset{\text{tert-Butyl bromide}}{CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{C}}(CH_3)-CH_3}$$

<1% >99%

٢ ــ أكسدة الألكانات (احتراق الألكانات) :

تتفاعل الألكانات مع كمية زائدة من الأكسجين ويتكون ثاني أكسيد الكربون والماء وكمية كبيرة من الطاقة (حرارة الاحتراق ΔH). لذلك تستخدم الألكانات كوقود. ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة العامة التالية :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + \text{heat (حرارة)}$$

وفيما يلي معادلة الاحتراق الكامل لكل من الميثان والبروبان.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 212.8 \text{ K cal.}$$

$$\therefore \Delta H = -212.8 \text{ Kcal/mole}$$

$$CH_3CH_2CH_3 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 530.6 \text{ K cal.}$$

$$\therefore \Delta H = -530.6 \text{ K cal./mole}$$

والتفاعلات الكيميائية إما أن تكون محررة للطاقة (الطاقة الناتجة عن تكوين الروابط في نواتج التفاعل تزيد عن الطاقة اللازمة لفك الروابط في المواد الداخلة في التفاعل) أو أنها تمتص طاقة (الطاقة اللازمة لفك الروابط تزيد عن طاقة تكون الروابط الجديدة). وتعطي قيم ΔH إشارة سالبة إذا كان التفاعل منتجاً أو محرراً للطاقة ويطلق عليه تفاعل طارد للحرارة Exothermic reaction. هذا، وتأخذ قيمة ΔH الإشارة الموجبة عندما يكون التفاعل ماصاً للحرارة Endothermic reaction. وتقاس طاقة التفاعل (الحرارة) مباشرة من التجربة. هذا ويمكن حسابها إذا ما قورنت طاقة الروابط التي يتم تفككها بتلك التي يتم تكوينها (جدول ٢ ــ ٤). فطاقة الرابطة اللازمة لفصل ذرتين مرتبطتين هي نفس الطاقة التي تنتج عندما تتكون

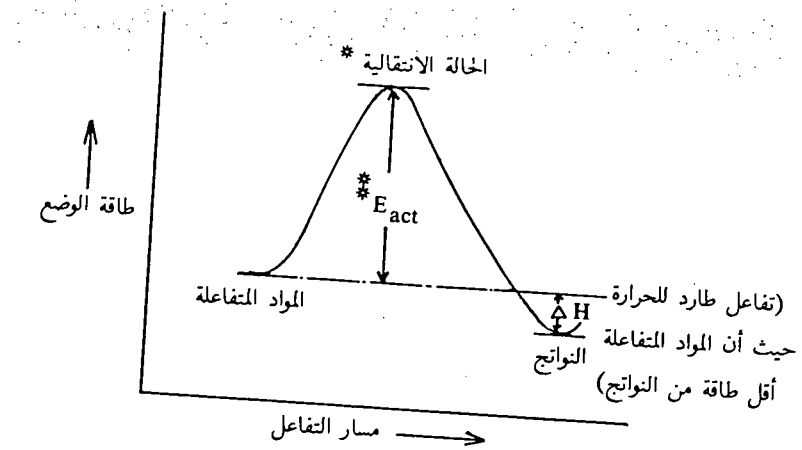
الرابطة بين الذرتين. (الشكلين ٢ ــ ٥، ٢ ــ ٦ يوضحان مسار التفاعل الكيميائي ومخطط طاقة الوضع عندما يكون التفاعل طارد وماص للحرارة على التوالي).

جدول ٢ ــ ٤: طاقة تفكك الروابط (كيلو سعر/ مول) عند درجة ٢٥م

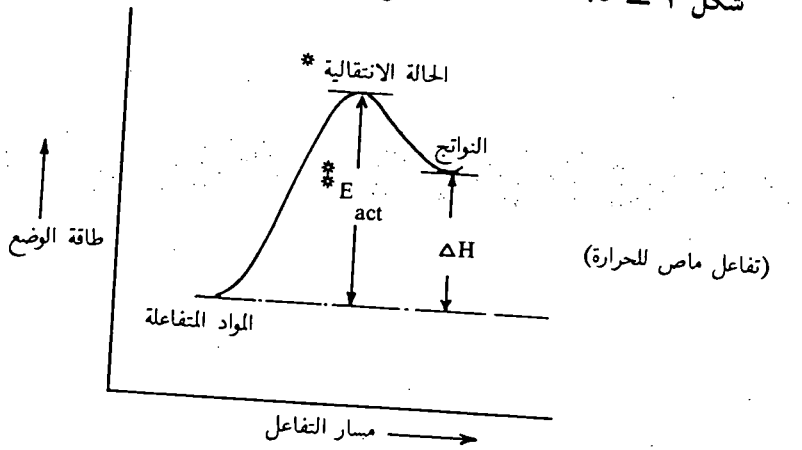
نوع الرابطة	طاقة تفكك الرابطة	نوع الرابطة	طاقة تفكك الرابطة
H – H	١٠٤ر٢	F – F	٣٧ر٥
O = O	١١٨ر٩	Cl – Cl	٥٨ر١
N ≡ N	٢٢٦ر٨	Br – Br	٤٦ر٤
ــــــ	ــــــ	ــــــ	ــــــ
C* – H	٩٨ر٧	N – H	٩٣ر٤
C – C	٨٢ر٦	O – H	١١٠ر٦
		S – H	٨٣ر٠
C = C	١٤٥ر٨	C – F	١١٦ر٠
C ≡ C	١٩٩ر٦	C – Cl	٨١ر٠
C – N	٧٢ر٨	C – Br	٦٨
C ≡ N	٢١٢ر٦	N – O	٥٣
C – O	٨٥ر٥	O – O	٣٥
C = O	١٧٩ر٠ كيتونات		
C = O**	١٧٦ر٠ الدهيدات		
C = O	١٩٢ر٠ ثاني أكسيد الكربون		

* هذه هي القيمة المتوسطة إلاَّ أن القيمة الحقيقية تختلف من مركب إلى آخر فمثلاً في الميثان تساوى ١٠٤ وفي الايثان تساوى ٩٨ وهكذا.

** بالنسبة للفورمالدهيد هي ١٦٦ر٠



شكل ٢ ــ ٥: مخطط طاقة الوضع للتفاعل الطارد للحرارة.



شكل ٢ ــ ٦: مخطط طاقة الوضع للتفاعل الماص للحرارة.

* الحالة الانتقالية Transition state : بناء انتقالي شبيه بالمواد المتفاعلة والنواتج إلا أنه أعلى طاقة وأقل ثبات من أى منهما.

** طاقة التنشيط Energy of activation (E_{act}) : الطاقة اللازمة للانتقال من المواد المتفاعلة إلى الحالة الانتقالية. وكلما قلت قيمة طاقة التنشيط كلما كان التفاعل أسرع.

٣ ــ نترتة الألكانات Nitration of alkanes :

يمكن تحويل الألكانات إلى نيترو ــ ألكان بمعاملتها بحمض النيتريك عند درجات حرارة عالية.

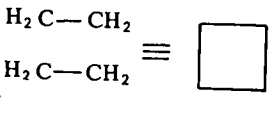
$$R - H + HNO_3 \xrightarrow{400^0} R - NO_2 + H_2O$$

Alkane — nitroalkane

الألكانات الحلقية (المغلقة) Cycloalkanes :

هذه عبارة عن هيدروكربونات مشبعة ترتبط ذراتها بشكل حلقي. وتأخذ الصيغة العامة C_nH_{2n}. وهي تشبة الألكانات المفتوحة من حيث الخواص الفيزيائية. أما بالنسبة للخواص الكيميائية فإنها تشبه الألكانات المفتوحة في عدم نشاطها فيما عدا الألكانات الحلقية التي تتكون من ثلاث ذرات كربون أو أربع ذرات كربون فإنها نشيطة كيميائياً وهذا يرجع إلى توتر الزاوية لهذين المركبين.

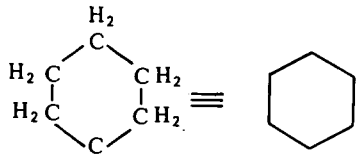
يمكن تسمية الألكانات الحلقية كما في حالة الألكانات المفتوحة ولكن بإضافة المقطع حلقي (سايكلو) Cyclo قبل اسم الألكان.



cyclobutane

بيوتان حلقى

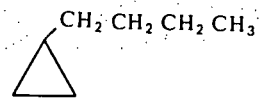
(سيكلو بيوتان)



cyclohexane

سيكلو هكسان (هكسان حلقى)

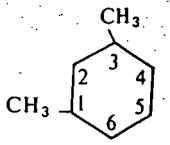
ويتم تسمية الألكانات الحلقية التي تحتوي على مجموعات بديلة باعتبار تلك المجموعات مشتقات ألكيل للألكانات الحلقية. وإذا كان هناك أكثر من مجموعة بديلة فإننا نرقم الحلقة مبتدئين بإحدى المجموعات بحيث تكون أرقام البدل أصغر مايمكن. أما إذا كانت المجموعة البديلة التي على الحلقة تتكون من عدد من ذرات الكربون يفوق عددها في الحلقة، نعتبر الحلقة هي المجموعة الألكيلية البديلة.



1-Cyclopropylbutane

وليس

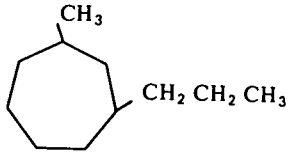
Butyl cyclopropane



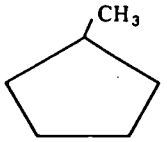
1,3-Dimethylcylohexane

وليس

1, 5-Dimethylcyclohexane

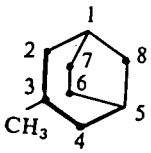


1-Propyl- 3- methylcycloheptane

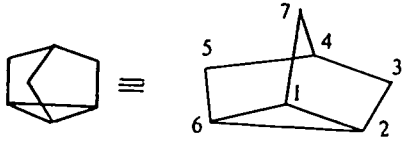


Methylcyclopentane

أماً المركبات ثنائية الحلقة فيمكن تسميتها بإضافة المقطع «حلقى ثنائي» Bicyclo أو «حلقي ثلاثي» Tricyclo قبل اسم الالكان وذلك حسب عدد الحلقات يلي ذلك ذكر عدد ذرات الكربون المؤلفة لكل جسر مع إعتبار ذرات الكربون في نقاط الالتقاء بين الجسور ويتم ترقيم ذرات الكربون حيث نبدأ من أحد نقاط الالتقاء بين الجسور ونستمر في ترقيم أطول جسر ثم يلي ذلك ترقيم الجسر الأقصر وهكذا.



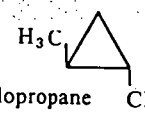
3-methylbicyclo (3.2.1) Octane



Tricyclo (2.2.1.$0^{2,6}$) heptane

وعلى عكس الألكانات المفتوحة، نجد أن الرابطة بين الكربون ــ والكربون للألكانات الحلقية لا تملك حرية الدوران بسبب كون الجزىء حلقي لذلك فإنه ينشأ متشابهات (مماكبات) هندسية في حالة الألكانات الحلقية التي تحتوي على مجموعتين بديلتين فما فوق. إذا كانت المجموعتان البديلتان في جهة واحدة بالنسبة لمستوى الحلقة يسمى المركب سيس cis أما إذا كانت المجموعتان في جهتين مختلفتين فيسمى المركب ترانس trans.

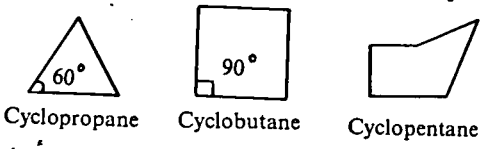
cis-1,2-Dimethylcyclopropane



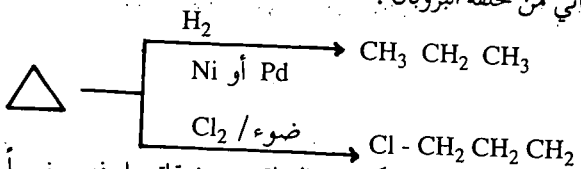
trans-1,2-Dimethylcyclopropane

التوتر في الألكانات الحلقية :

تعتبر مركبات البروبان والبيوتان الحلقية ومشتقاتهما ذات نشاط كميائي كبير (ذات طاقة عالية أو بمعنى آخر قليلة الاستقرار) بسبب التوتر الزاوي لهذين المركبين ومشتقاتهما. ومنشأ ذلك التوتر هو كون الزاوية بين الروابط في تلك المركبات أقل من زاوية الهرم الرباعي (٥ر١٠٩°) كما في الألكانات المفتوحة كما بينه العالم باير في نظريته.



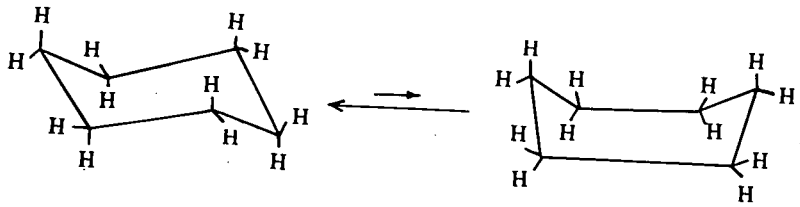
ففي البروبان الحلقي، الزاوية الداخلية ٦٠° وذلك لكون الجزيء يأخذ الشكل المثلث. وفي البيوتان الحلقي فإن الزاوية الداخلية ٩٠° وذلك لكون الجزيء يأخذ الشكل المربع. هذا الانضغاط المفروض على الزاوية في كل من البروبان والبيوتان الحلقي يؤدي إلى إجهاد وعدم ثبات المركب ويسمى بالاجهاد أو توتر الزاوية . وعليه فإنه تنفتح الحلقة في مركبات البروبان الحلقي عند هدرجتها أو هلجنتها أو معاملتها بهاليدات الهيدروجين . كذلك الأمر بالنسبة لحلقة البيوتان إلاّ أنها أقل نشاط كيميائي من حلقة البروبان .



أما بالنسبة للبنتان الحلقي والهكسان الحلقي ومشتقاتهما فهي نسبياً مركبات ثابتة، وذراتهما لا تقع على مستوى واحد، وذلك بسبب قلة أو انعدام توتر الزاوية الذي يغير الوضع المستوى إلى وضع غير مستوى أكثر ثباتاً (أقل طاقة).

ففي البنتان الحلقي تكون الزاوية الداخلية ١٠٨°، أي قريبة من زاوية الهرم الرباعي (٥ر١٠٩°) وبذلك يكون اجهاد الزاوية ضئيلاً. وحتى يقل الاجهاد في البنتان الحلقي فإن أحد ذراته تقع في مستوى مختلف عن الذرات الأربع الأخرى. وذلك حتى تكون بعض ذرات الهيدروجين في وضع متبادل وبالتالي يقل التنافر الحاصل بسبب السحابة الالكترونية الموجودة على ذرات الهيدروجين.

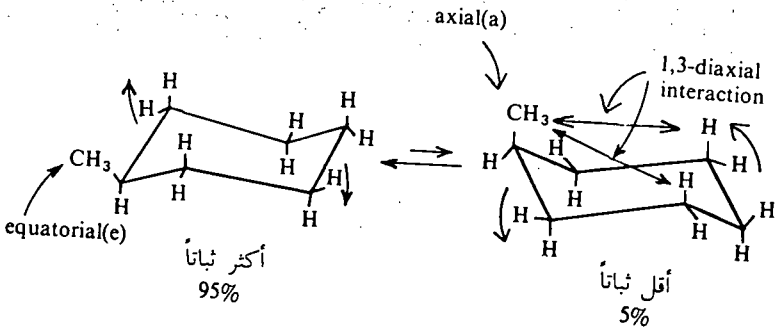
أما جزيء الهكسان الحلقي فلا تقع ذراته في مستوى واحد. وذلك لأن زاويته سوف تكون ١٢٠° لو كانت ذراته في مستوى واحد. ولكي تكون زاويته ٥ر١٠٩° أي زاوية الهرم الرباعي ويخلو من أي إجهاد زاوية ويصل إلى أقصى درجة استقرار فإن ذراته يجب أن لا تقع في مستوى واحد وأن يتخذ أحد وضعين إما وضع الكرسي Chair conformation أو وضع القارب Boat conformation. وقد وجد بالتجربة أن وضع الكرسي ووضع القارب في حالة اتزان ولكن وضع الكرسي أكثر ثباتاً بكثير حيث يمثل أكثر من ٩٩٪ من حالة الاتزان، وذلك لأن التنافر الحاصل بسبب ذرات الهيدروجين يكون أقل في حالة وضع الكرسي منه في وضع القارب حيث أن ذرات الهيدروجين تكون في وضع متبادل وليس متقابل.



أكثر من ٩٩٪
وضع الكرسي

أقل من ١٪
وضع القارب

وقد بينت الدراسات التجريبية أن ذرات الهيدروجين في جزيء الهكسان الحلقي في وضع الكرسي يمكن أن تأخذ وضعين. فكل ذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين إحداهما تكون في وضع أفقي (e) equatorial والأخرى تكون في وضع رأسي (عمودي) (a) axial. وعندما تستبدل إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة بديلة، فإن هذا البديل إما أن يأخذ وضعاً أفقياً أو رأسياً وقد وجد بالفعل أن الوضعين في حالة اتزان ولكن وجد أيضاً أن الوضع الأفقي دائماً أكثر ثباتاً من الوضع الرأسي وذلك بسبب التنافر الذي يحصل بين السحابة الالكترونية على تلك المجموعة عندما تكون في الوضع الرأسي وبين ذرات الهيدروجين في الوضع الرأسي وهذا ما يعرف بالتنافر بين الوضعين ١، ٣ الرأسيين. 1,3 - Diaxial interaction.



التأثير التحريضي في المركبات الهيدروكربونية :

تمثل المجموعات الألكيلية مجموعات قادرة على تنفير الالكترونات أكثر مما تعمل ذرة الهيدروجين. ولفهم تنفير الالكترونات هذا المتسبب من ذرة الكربون الهجينة sp^3 فإنه ربما ندرك ذلك من مقارنة أشكال المدارات الداخلة في الارتباط لكل ذرة. فنحن نفهم تماماً أن مدار s يأخذ شكلاً كروياً وهذا يعني أن مركز الشحنة في هذا المدار ينطبق مع مركز الشحنة الموجبة لنواة الذرة، وأيضاً فإن الشكل غير المتماثل لمدار sp^3 يدل على أن مركز الشحنة لهذا المدار في وضع بحيث ينتشر باتجاه الذرة المرتبطة بها. وحيث أن مدار التهجين غير متماثل والسحابة الالكترونية الناجمة عن ذلك في اتجاه الذرة المرتبطة بها فإن ذرة كربون أى مجموعة ألكيلية ستكون أكثر إيجابية من الهيدروجين. وبناء على ذلك فإن أي مجموعة ألكيلية قادرة على تنفير (إعطاء) الالكترونات، أكثر من الهيدروجين، ومنه فإن أي ذرة مرتبطة بهذه المجموعة ستكون متخمة بالالكترونات أكثر منها فيما لو كانت مرتبطة مع الهيدورجين، وأي بروتون مرتبط بهذه الذرة سيكون من الصعب ازاحته أي بمعنى آخر أن أي مجموعة قادرة على إعطاء الالكترونات ستكون عاملاً ذا تأثير على ضعف حمضية المركب، وبالطبع ستكون ذات تأثير على زيادة القاعدية. وسندرس في المستقبل العديد من الأمثلة التي توضح هذا التأثير التحريضي لذرة كربون sp^3 إلا أننا نورد الأمثلة البسيطة هنا لاستدارك الفكرة على التوالي :

CH_3OH, $K_a = 10^{-16}$

CH_3NH_2, $K_b = 4.06 \times 10^{-4}$

HOH, $K_a = 10^{-14}$

NH_3, $K_b = 1.78 \times 10^{-5}$

أسئلة عامة :

س ١ : أكتب أسماء المركبات الآتية:

(أ) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_2CH_3)CH_3$

(ب) $CH_3CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$

(جـ) $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ (cyclopentane)

(د) H_3C, CH_3, CH_2CH_3 (cyclohexane)

(هـ) $CH_3CH_2CH_2CH(Br)C(Cl)(CH_3)CH_2CH_3$

س ٢ : ارسم الصيغة التركيبية لكل من المركبات الآتية:

(أ) سيس — ٢،١ ثنائي ميثل سايكلو بيوتان.

(ب) ٢ — برومو — ٢، ٤، ٦ ثلاثي ميثل هبتان.

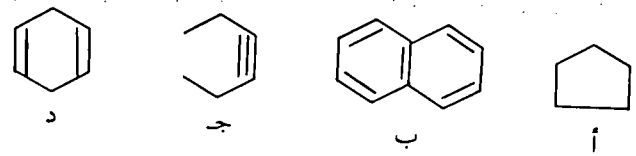
س ٣ : أكتب أسماء ستة متشابهات فقط لـ C_7H_{16} مع توضيح الصيغ التركيبية.

س ٤ : ارسم هيئة الكرسي لكل من سيس وترانس لـ ٣،١ ثنائي ميثل سايكلوهكسان.

س ٥ : وجد أن الفرق في الطاقة بين الوضع المتعاقب من النوع المعاكس anti والنوع المائل gauche في جزيء البيوتان يساوي ٨ر٠ كيلو كالورى لكل مول بين لماذا؟ وأي الوضعين أكثر استقراراً؟.

س ٦ : أكتب معادلات تفاعل كل من الايثان والبروبان مع مكافيء واحد من الكلور في وجود الضوء.

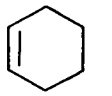
س ٧ : صنف الهيدروكربونات التالية :



أ ب جـ د

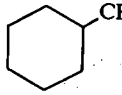
س ٨ : أيهما أعلى درجة غليان، أيزوهكسان أو عـ ــ هكسان؟ ولماذا؟

س ٩ : أكمل المعادلات التالية :

(أ)  $\xrightarrow{H_2/Pd}$

(ب) $CH_3CH_2MgCl \xrightarrow{NH_3}$

(جـ) $(CH_3)_2\,CuLi + CH_2 = CHCH_2Br \longrightarrow$

(د)  $\xrightarrow[\text{ضوء / }\Delta]{Br_2}$

٣ الفصل الثالث : الألكينات والألكاينات

مقدمة :

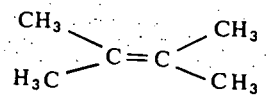
الألكينات والالكاينات مركبات هيدروكربونية تحتوي جزيئاتها على مجموعة وظيفية هي خاصية عدم التشبع بين الكربون والكربون. وخاصية عدم التشبع قد تكون على هيئة رابطة ثنائية في الألكينات (تسمى قديماً أوليفينات) أو على هيئة رابطة ثلاثية في الألكاينات (اسمها الشائع أستيلينات).

$>C=C<$	$-C\equiv C-$
ألكين (أوليفين)	ألكاين(أستيلين)
alkene	alkyne

والصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n} بينما ينقص المحتوى الهيدورجيني في الألكاينات بمقدار ٢ أي أن الصيغة العامة للألكاينات (C_nH_{2n-2}).

التسمية :

تأخذ الألكينات البسيطة أسماءً شائعة، فالأيثيلين يطلق على أبسط مركب يحوى رابطة ثنائية $(CH_2 = CH_2)$ وتسمى مشتقاته بنفس الاسم مثل :



رباعي ميثل ايثيلين

Tetramethylethylene

وباتباع نفس النمط يطلق على المركبات التي تحوى ثلاث ذرات كربون وأربع ذرات حيث تسمى بروبيلين وبيوتيلين على التوالي. كما ويطلق على أبسط مركب ألكايني (HC ≡ CH) اسم أستيلين، وتسمى المركبات الالكاينية البسيطة كما لو كانت مشتقات للأستيلين.

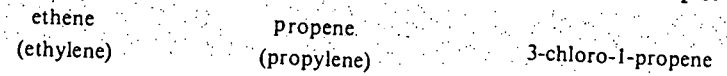
التسمية النظامية: يتبع في تسمية الألكينات والألكاينات نفس الضوابط المستخدمة في تسمية الألكانات، بالإضافة إلى ما يدل على وجود الروابط الثنائية أو الثلاثية حيث:

١ — تختار أطول سلسلة مستقيمة تحوى الرابطة الثنائية، وتمثل هذه السلسلة المركب الأم ومن ثم يذكر اسم المركب الألكاني المطابق مع استبدال المقطع ane - فيه بالمقطع ene- (أو بالمقطع yne) على أن يسبق هذا المقطع برقم ذرة كربون الرابطة الثنائية أو الرابطة الثلاثية على التوالي.

٢ — ترقم السلسلة من الطرف القريب للرابطة الثنائية (أو الرابطة الثلاثية) بغض النظر عن التفرع للمجموعات المختلفة ويشار إلى موضع الرابطة الثنائية (أو الرابطة الثلاثية) باستخدام رقم ذرة الكربون الأولى.

٣ — تسمى المجموعات الألكيلية (أو البديلة) كالمعتاد ويشار إلى مواضعها بأرقام ذرات الكربون التي تتصل بها تلك المجموعات، وتذكر أولاً مع مراعاة ترتيبها ترتيباً أبجدياً. كما يمكن ترتيبها حسب حجم المجموعة كما سبق في تسمية الألكانات.

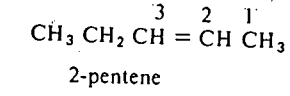
وبالنظر إلى الأمثلة التالية يتضح لنا كيفية استخدام ضوابط التسمية النظامية للمركبات الألكينية.



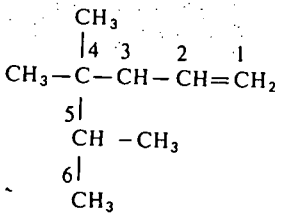
ethene (ethylene)

propene (propylene)

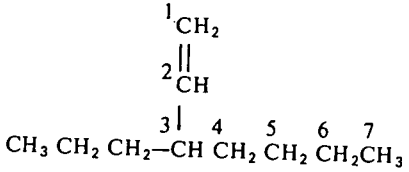
3-chloro-1-propene



2-pentene

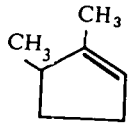


4,4,5-trimethyl-l-hexene



3-propyl-l-heptene

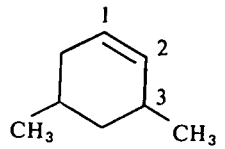
٤ — تسمى الألكينات الحلقيه وفقاً للضوابط السابقة حيث يعطي رقمي ١، ٢ لذرتي كربون الرابطة الثنائية والاستمرار في الترقيم بشكل يؤدي إلى إعطاء المجموعة البديلة الأقرب للرابطة الثنائية أصغر الأرقام. هذا وليس من الضرورة أن يعين، في الاسم، موقع الرابطة الثنائية حيث أنها ستكون دائماً على ذرة الكربون رقم ١.



1,5- dimethylcyclo-pentene

وليس

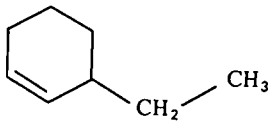
2,3-dimethyl cyclopentene



3,5-dimethyl cyclohexene

وليس

4,6-dimethyl cyclohexene



3-ethylcyclohexene

٥ ــ تستخدم المقاطع اللاتينية tetra, tri, di، وهلم جرا للدلالة على عدد الروابط الثنائية وتذكر هذه المقاطع قبل المقطع ene ــ مباشرة، وعدا ذلك تتبع نفس الضوابط السابقة كما يتضح من الأمثلة التالية.

1,4-cyclohexadiene

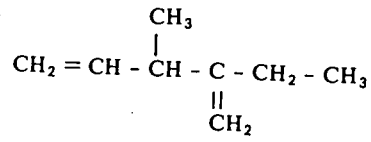
$CH_2 = C=CH-CH_3$

1,2 - butadiene

أو (buta-1,2-diene)

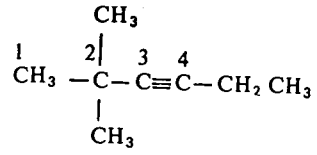
$CH_2=C=CH-CH=CH_2$

1,2,4-pentatriene



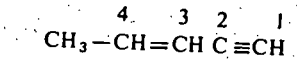
2-ethyl-3-methyl-1,4-pentadiene

٦ ــ تسمى الألكاينات بطريقة مشابهة لتسمية الألكينات حيث ترقم السلسلة الأم ابتداء من الطرف القريب للرابطة الثلاثية كي يستخدم الرقم الأصغر لتحديد موقع هذه الرابطة. ويشار إلى الرابطة الثلاثية بالمقطع yne-، على سبيل المثال :



2,2-dimethyl-3-hexyne

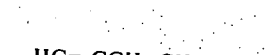
وإذا وجد في جزىء المركب غير المشبع كل من الرابطتين الثنائية والثلاثية فإن الأولوية تكون للرابطة الثنائية إذا ماكانت الرابطتان على نفس البعد من طرفي السلسلة. أما لو كانت الرابطة الثلاثية أقرب إلى طرف السلسله فإن المركب يسمى كما لو كان مركباً الكاينياً كما يتضح من الأمثلة التالية :



3-penten-1.yne

وليس

2-penten-4-yne



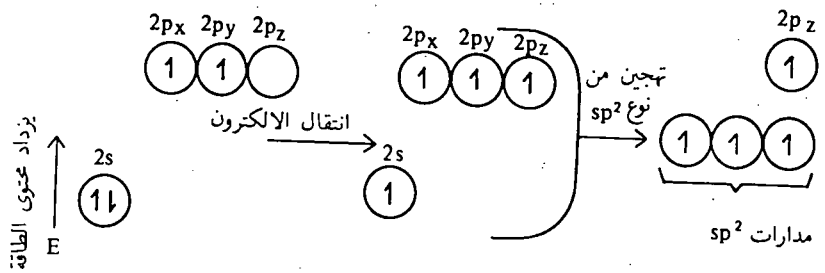
1-penten-4-yne

وليس

4-penten-1-yne

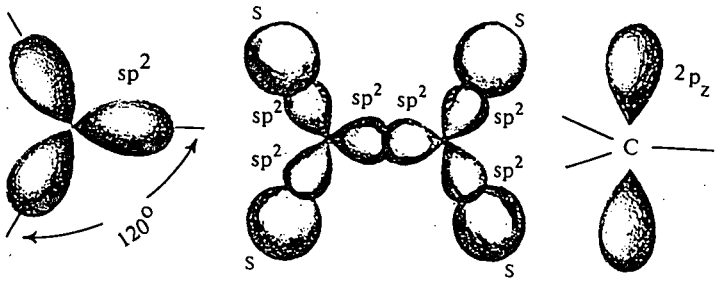
تهجين المدارات الذرية على ذرة كربون الرابطة الثنائية والثلاثية:

في حالة جزىء الايثيلين ethylene (كمثال على الألكينات)، نجد أن ذرة الكربون ترتبط مع ثلاث ذرات أخرى. كما أن القياسات التجريبية أثبتت أن تلك الذرات تقع في مستوى واحد وأن الزوايا بين الروابط الثلاث متساوية وتبلغ في جزىء الايثيلين ١٢٠° تقريباً. يمكن تفسير تلك الظواهر بنوع آخر من التهجين لذرة الكربون يدعى sp^2. حيث يتم تهيج ثم تهجين كما في حالة جزىء الميثان إلا أنه في هذه المرة يحصل تهجين بين مدار (2s) ومدارين فقط من مدارات (2p) (شكل ٣ ــ ١) وينتج عن ذلك ثلاث مدارات متكافئة من sp^2 ومدار مختلف غير مهجن هو مدار $2p_z$، وهذا المدار الأخير ($2p_z$) يعامد المستوى الذي يحوى المدارات الهجينية الثلاث (sp^2) التي تقع في مستوى واحد وتتوجه نحو بعضها بزاوية تساوي ١٢٠° (شكل ٣ ــ ٢).



شكل ٣ ــ ١: يبين انتقال الالكترون والتهجين (sp^2) في ذرة الكربون

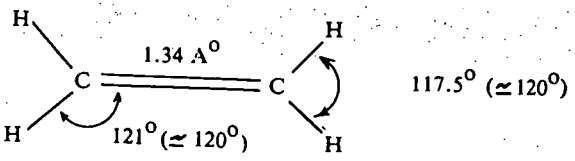
لذلك نجد في جزيء الايثيلين والذي يتكون من ست ذرات بأن تلك الذرات تكون خمس روابط (σ) بين ذرتي الكربون، وذرتي الكربون وأربع ذرات هيدروجين. توجد تلك الروابط الخمس (روابط σ) في مستوى واحد. ويتداخل مدارى $2p_z$ على ذرتي الكربون فيكون رابطة جديدة تسمى رابطة باى π-bond وهي متعامدة على مستوى روابط σ الآنفة الذكر، بمعنى آخر أن روابط الباى هذه متعامدة على مستوى جزيء الايثيلين. وبذلك فإن جزيء الايثيلين يحتوى على نوعين من الروابط بين ذرتي الكربون أحدهما من النوع σ،والثانية من النوع π. هذا وإن طاقة الرابطة π (٦٤ كيلو كالوري لكل مول) أصغر من طاقة الرابطة σ(٨٢ كيلو كالوري لكل مول)،كما تبلغ الطاقة الكلية للرابطة الثنائية (σوπ) ١٤٦ كيلو كالورى لكل مول. يتضح من ذلك أن المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة لها نشاط كيميائي أكثر من المشبعة وذلك لقدرة رابطة π على التفاعل وثبات أقل بالمقارنة برابطة σ. وقد وجد بالقياسات أن طول الرابطة الثنائية بين ذرتي الكربون تساوي ١،٣٤ أنجستروم، بمعنى أنها أقصر من الرابطة الأحادية (١،٥٤ أنجستروم) بين ذرتي الكربون وهذا شيء طبيعي لأن الرابطة الثنائية لها طاقة أكبر من الرابطة الأحادية (الشكل ٣ — ٢ يبين روابط σ، π في الرابطة المضاعفة). وتجدر الإشارة إلى أن طاقة الرابطة هي الطاقة اللازمة لتكوين الرابطة (الفصل الثاني).



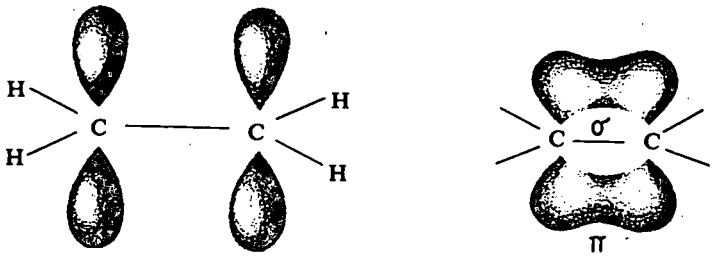
مدار $2p_z$ حيث يقع عمودي على مدارات sp^2

تداخل مدارات sp^2 من الكربون و s من الهيدروجين لتكوين روابط سيجما

مدارات sp^2 الثلاثة المتكافئة



شكل جزيء الايثلين وحجمه



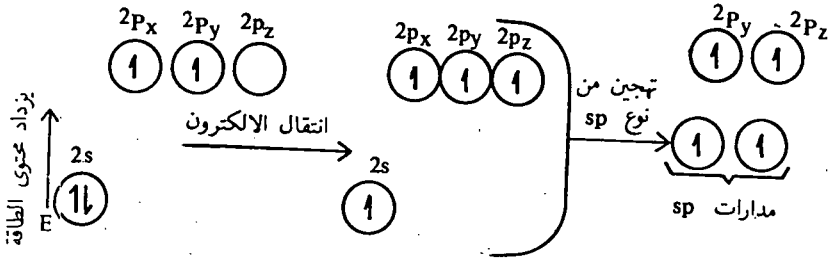
روابط σ ومدارات $2p_z$ غير متداخلة

تداخل مدارات $2p_z$ لتكون رابطة π فوق وأسفل مستوى الذرات

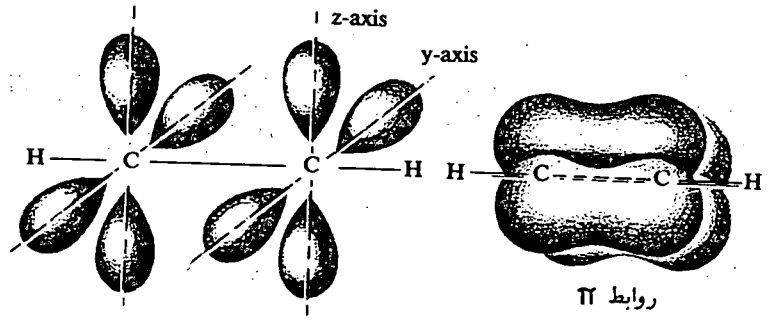
شكل ٣ — ٢: يبين روابط σ ، π في الرابطة المضاعفة

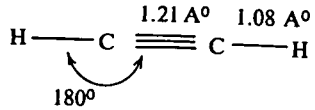
أما بالنسبة لجزيء الأسيتيلين acetylene (كمثال على الالكاينات)، نجد أن ذرة الكربون ترتبط مع ذرتين أحدهما ذرة هيدروجين والأخرى ذرة كربون. كما أن القياسات التجريبية أثبتت أن تلك الذرات تقع على خط واحد وأن زاوية الرابطة (H - C - C - H) تساوى ١٨٠°. يمكن تفسير ذلك بنوع آخر من التهجين لذرة الكربون يدعى sp. حيث يتم تهيج ثم تهجين كما في حالة جزيء الميثان إلا أنه في هذه المرة يحصل تهجين بين مدار (2s) ومدار فقط من مدارات (2p) (شكل ٣ — ٣) وينتج عن ذلك مدارين متكافئين من sp ومدارين غير داخلة في المدارات الهجينية، هما $2p_z$، $2p_y$ متعامدين على بعضهما البعض. لذلك نجد في جزيء الأسيتيلين الذي يتكون من أربع ذرات بأن تلك الذرات تكون ثلاث روابط (σ) بين ذرتي الكربون، وذرتي الكربون وذرتين هيدروجين. وتقع تلك الروابط الثلاث على خط واحد. ويتداخل مداري $2p_z$ على ذرتي الكربون ليكون رابطة باى π-bond،

كما يتداخل مداري $2p_y$ على ذرتي الكربون ليكون رابطة باي أخرى وتكون تلك الرابطتين متعامدتين على بعضهما البعض. هذا وتبلغ الطاقة الكلية للرابطة الثلاثية (رابطة σ ، ورابطتين π) ٢٠٠ كيلو كالورى لكل مول (شكل ٣ — ٤).



شكل ٣ — ٣: يبين انتقال الالكترون والتهجين (sp) في ذرة الكربون.





شكل وحجم جزيء الأسيتيلين

شكل ٣ — ٤: يبين روابط σ ، π للأستيلين

الخواص الفيزيائية :

تتشابه الخواص الفيزيائية للألكينات مع نظيرتها الألكانات وذلك لكونها مثل الألكانات مركبات غير قطبية فهي مركبات غير ذوابة في الماء ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية (مثل البنزين والكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون والألكانات). كما أن لها درجات غليان مقاربة للألكانات المطابقة. وتزداد درجة غليان المركب الألكيني بازدياد الوزن الجزيئي (جدول ٣ — ٢) وذلك بمعدل ٢٠ إلى ٣٠ درجة لكل زيادة مجموعة CH_2-. وفي العادة فإن متشابه ترانس أكثر ثباتاً من متشابه سيس، (انظر التشابه الهندسي في الالكينات ص ٨٦)، ويعزى ذلك إلى العائق الفراغي. هذا ويزداد ثبات المركب الألكيني مع انخفاض حرارة احتراقه. فكما يرى من الأمثلة التالية فإن متشابه ترانس يحرر طاقة أقل من تلك التي تتحرر من متشابه سيس (جدول ٣ — ١).

جدول ٣ — ١:- حرارة الإحتراق للمتشابه سيس مقارنة بترانس.

اسم المركب	صيغة المركب	درجة الإنصهار	درجة الغليان	حرارة الاحتراق كيلو سعر/مول
سيس — ٢ — بيوتين	$CH_3CH=CHCH_3$	— ١٣٩	٣ر٧	— ٦٠٦ر٤
ترانس — ٢ — بيوتين		— ١٠٦	٠ر٩	— ٦٠٥ر٤
سيس — ٢ — بنتين	$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	— ١٥٠	٣٧ر٧	— ٧٥٢ر٥
ترانس — ٢ — بنتين		— ١٤٠	٣٦ر٤	— ٧٥١ر٧

وللألكايانات درجات انصهار وغليان منخفضة مثل الألكينات والألكانات المقاربة في الوزن الجزيئي (جدول ٣ — ٣) إلاّ أنه بشكل عام فإن درجة غليان الألكايانات أعلى قليلاً من درجة غليان الألكينات وأقل قليلاً من درجة غليان الألكانات. وتذوب الألكايانات في المذيبات غير القطبية أو ذات القطبية المنخفضة ولا تذوب في الماء إلا أن ذوبانها أعلى من ذوبان الألكينات والألكانات.

جدول ٣ ــ ٢: الخواص الفيزيائية لبعض الألكينات

المركب	الصيغة	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°
الاثيلين	$CH_2 = CH_2$	ــ ١٦٩	ــ ١٠٢
البروبيلين	$CH_2 = CH\text{-}CH_3$	ــ ١٨٥	ــ ٤٨
١ ــ بيوتين	$CH_2 = CH\text{-}CH_2CH_3$	ــ	ــ ٦٫٥
١ ــ بنتين	$CH_2 = CHCH_2CH_2CH_3$	ــ	٣٠
١ ــ هكسين	$CH_2 = CH(CH_2)_3CH_3$	١٣٨	٦٣٫٥
١ ــ هبتين	$CH_2 = CH(CH_2)_4CH_3$	١١٩	٩٣
١ ــ أوكتين	$CH_2 = CH(CH_2)_5CH_3$	١٠٤	١٢٢٫٥
سيس ــ ٢ ــ بيوتين	$cis\text{-}CH_3\text{-}CH = CHCH_3$	ــ ١٣٩	٤
ترانس ــ ٢ ــ بيوتين	$trans\text{-}CH_3\text{-}CH = CH\text{-}CH_3$	ــ ١٠٦	١
ايزوبيوتيلين	$CH_2 = C(CH_3)_2$	ــ ١٤١	ــ ٧
سيس ــ ٢ ــ بنتين	$cis\text{-}CH_3CH = CH\text{-}CH_2CH_3$	ــ ١٥١	٣٧
ترانس ــ ٢ ــ بنتين	$trans\text{-}CH_3CH = CHCH_2CH_3$	ــ	٣٦
٣ ــ ميثل ــ ١ ــ بيوتين	$CH_2 = CHCH(CH_3)_2$	ــ ١٣٥	٢٥
٢ ــ ميثل ــ ٢ ــ بيوتين	$CH_3CH = C\text{-}(CH_3)_2$	ــ ١٢٣	٣٩

جدول ٣ ــ ٣: الخواص الفيزيائية لبعض الألكاينات

المركب	الصيغة	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°
الاستيلين	$CH \equiv CH$	ــ ٨٢°	ــ ٧٥
البروباين	$CH \equiv C\text{-}CH_3$	ــ ١٠١٫٥	ــ ٢٣
١ ــ بيوتاين	$CH \equiv C\text{-}CH_2CH_3$	ــ ١٢٢	٩
٢ ــ بيوتاين	$CH_3C \equiv C\text{-}CH_3$	ــ ٢٤	٢٧
١ ــ بنتاين	$CH \equiv C\text{-}CH_2CH_2CH_3$	ــ ٩٨	٤٠

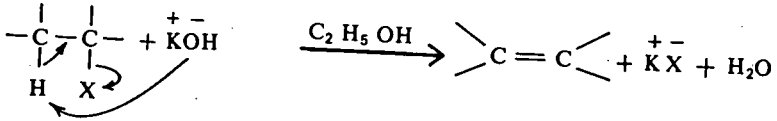
تابع جدول ٣ ــ ٣.

المركب	الصيغة	درجة الانصهار	درجة الغليان
١ ــ هكساين	$CH \equiv C\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_3$	ــ ١٢٤	٧٢
١ ــ هبتاين	$CH \equiv C\text{-}(CH_2)_4CH_3$	ــ ٨٠	١٠٠
٢ ــ بنتاين	$CH_3C \equiv C\text{-}CH_2CH_3$	ــ ١٠١	٥٥
٢ ــ هكساين	$CH_3C \equiv C\text{-}CH_2CH_2CH_3$	ــ ٩٢	٨٤
٣ ــ هكساين	$CH_3CH_2C \equiv C\text{-}CH_2CH_3$	ــ ٥١	٨١

طرق تحضير الألكينات :

١ ــ إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل dehydrohalogenation

يمكن أن يتم إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الألكيل إذا ما عومل الأخير بقاعدة مناسبة، وأكثر القواعد استخداماً هي هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في الكحول الأثيلي...



فكما يظهر من التفاعل أعلاه أن أيون البوتاسيوم لا يلعب دوراً فيه حيث يبقى كما هو وعليه فاستخدام قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أمر ممكن ولكن ميزة هيدروكسيد البوتاسيوم أنها أكثر ذوباناً في الكحول من قاعدة هيدروكسيد الصوديوم. كما ويعتبر الكحول في هذا التفاعل من أحسن المذيبات لكل من القاعدة وهاليد الألكيل المستخدم. ويمكن تطبيق هذه الطريقة التحضيرية على جميع الهاليدات

الألكيلية بيد أن فلوريدات الألكيل مركبات لا تحضر بسهولة لذا فهي نادرا ما تستخدم. كذلك فإن يوديدات الألكيل مركبات باهظة الثمن، وعليه يقتصر تطبيق طريقة تحضير الألكينات هذه على البروميدات والكلوريدات بشكل عام.

يمكن الحصول على ناتج الكيني واحد من هاليدات الألكيل الأولية (ذرة الهالوجين طرفيه) كما يتضح من الأمثلة التالية :

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_3\,CH{=}CH_2$$

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,Cl \xrightarrow[\text{ethanol}]{KOH} CH_3\,CH_2\,CH{=}CH_2$$

١ ــ بيوتين I-butene

هذا ويمكن الحصول أيضاً على ناتج واحد فقط من هاليدات الألكيل الثانوية المتناظرة، على سبيل المثال :

$$CH_3\,\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\,CH_3 \xrightarrow[\text{ethanol}]{KOH} CH_2{=}CH{-}CH_3$$

وهناك احتمال تكون ناتجين من الألكينات إذا ماكان هاليد الألكيل المستخدم ثانوياً غير متناظراً أو ثالثياً.

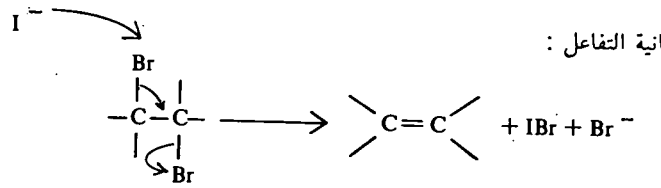
$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{alcohol}]{KOH} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + CH_3\,CH_2\,CH{=}CH_2$$

أما ميكانية إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل فقد وردت بالتفصيل في الفصل السادس.

٢ ــ من ثنائي الهاليد المتجاور. تفقد المركبات ثنائية البروميد المتجاورة (ذرتا البروم على ذرتي كربون متجاورتين) جزيئا من البروم إذا ما عوملت بمحلول يوديد الصوديوم في الأسيتون أو بمسحوق الزنك في حمض الخل.

$$-\underset{|}{\overset{Br}{C}}-\underset{|}{\overset{Br}{C}}- + 2NaI \longrightarrow \rangle C{=}C\langle + I_2 + 2NaBr$$

ميكانية التفاعل :



$$-\underset{|}{\overset{Br}{C}}-\underset{|}{\overset{Br}{C}}- + Zn \xrightarrow[\text{Acetic acid}]{\text{حمض الخل}} \rangle C{=}C\langle + ZnBr_2$$

وهذه الطريقة لتحضير الألكينات ذات فائدة قليلة وذلك لأن مركب ثنائي البروميد المتجاور يحضر عادة من الألكين. ولكن التفاعل في حد ذاته لايزال مهماً لدارسي الكيمياء العضوية وذلك في فصل بعض المركبات الهيدروكربونية، عن بعضها، تلك التي يصعب فصلها باستخدام طرق الفصل الأولية كما سنرى بعض الأمثلة عند مناقشة تفاعلات الألكينات.

٣ ــ طريقة التكسر الحراري. الاثيلين مادة تستخدم على نطاق واسع وبكميات كبيرة لتحضير بعض عديدات الأجزاء (البوليمرات) Polymers المهمة أو كمادة أساسية في تحضير الكثير من المركبات الكيميائية، لذا فالطريقة الصناعية لتحضيره هي التكسر الحراري لمكونات البترول

الهيدروكربونية. هذا ويمكن أن يتكسر أي مركب هيدروكربوني على نفس النمط.

$$CH_3\,CH_3 \xrightarrow[1\ atm.]{700-850^o} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

(١ ضغط جوى)

وتتم عملية التكسر الحراري بإمرار بخار المركب الهيدروكربوني في وجود عامل مساعد مثل أكسيد السلينيوم أو أكسيد الألومنيوم عند درجة حرارة لا تقل عن ٥٠٠°م وتحت ضغط. وبدون شك فإن التحلل الحراري للمركبات الألكانية ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة يؤدي إلى تكون نواتج مختلفة ولكن أكثر هذه النواتج حصيلة هو مركب الايثيلين.

$$CH_3\,CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{500^o\text{-}700^o} CH_3\,CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_4 + H_2$$

ويتـــم هذا التفاعل من خلال ميكانية تكوين جذور حرة نتيجة كسر الرابطة بين الكربون والكربون أو بين الكربون والهيدروجين.

$$CH_3\,CH_2\,CH_3 \longrightarrow CH_3\,CH_2\,\dot{C}H_2 + H\cdot$$

أو

$$CH_3\,\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3$$

ويلي تكون الجذور الحرة خطوة استمرارية التفاعل بتكوين جذور حرة جديدة ومنه تتكون المركبات الهيدروكربونية المشبعة أو غير المشبعة.

٤ ــ انتزاع الماء من الكحولات. من إحدى الطرق المخبرية الشائعة لتحضير الألكينات هي انتزاع جزيء الماء من الكحول إذا ما عومل الأخير بحمض قوي. وسنأتي على ذكر هذه الطريقة تفصيلاً عند دراسة الكحولات (أنظر الفصل الثامن).

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_3 \xrightarrow[85^o]{aq.\ H_2SO_4} CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

طرق تحضير الألكاينات :

أبسط مركب يمثل الألكاينات هو الأستيلين (ايثاين) وهو مركب له أهميته الصناعية بالإضافة إلى أنه مادة مهمة لتحضير الكثير من المركبات العضوية. ويحضر صناعيا بتأثير الماء على كربيد الكالسيوم وفقاً للمعادلة التالية :

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{أستيلين}}{H - C{\equiv}C - H} + Ca^{++} + 2OH^-$$

ينتزع أيون الكربيد (من كربيد الكالسيوم) البروتونات من الماء ويتكون الأستيلين.

$$\overset{\curvearrowleft}{OH{-}H} + \bar{C}{\equiv}\bar{C}\ \ Ca^{++} + \overset{\curvearrowright}{H{-}OH} \longrightarrow CH{\equiv}CH + 2\bar{O}H\ + Ca^{++}$$

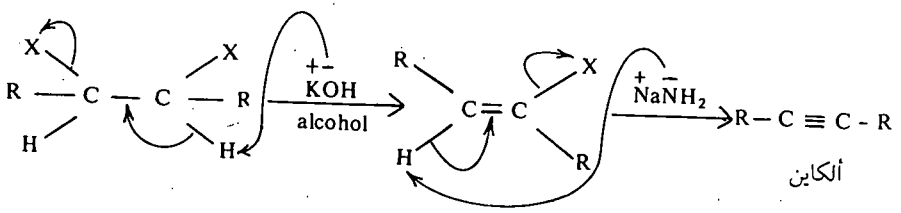
وتنبع اقتصادية هذه الطريقة من كون الحصول على كربيد الكالسيوم من مواد رخيصة الثمن، كربونات الكالسيوم والفحم.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{2000^o} CaC_2 + CO$$

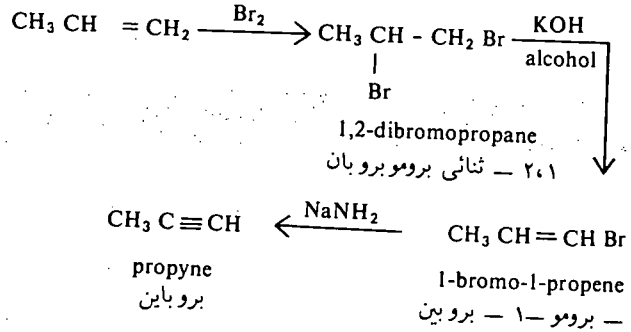
يمكن أن تحضر الألكاينات من ثنائي الهاليدات المتجاورة وهي من الطرق المستخدمة على نطاق واسع في المختبر لتحضير هذه المركبات. فإذا ما عومل

المركب الهاليدي بقاعدة قوية فإنه ينشأ المركب الألكايني على خطوتين وفقا للمعادلة التالية:



ألكاين

ولعل أهمية هذه الطريقة ترجع إلى سهولة الحصول على ثنائي الهاليدات عن طريق هلجنة الألكينات كما سنرى فيما بعد.



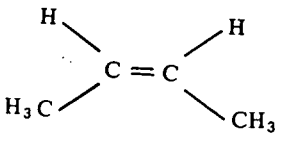
التشابه (التماكب) الهندسي Geometric isomerism

هناك إمكانية وجود نوع من التشابه في الألكينات يطلق عليه التشابه الهندسي. ولفهم هذا النوع من التشابه نأخذ على سبيل المثال المتشابهات التركيبية المحتمل وجودها لمركب بيوتين.

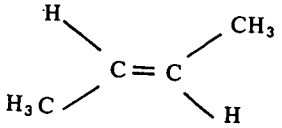
$CH_3 - C(CH_3) = CH_2$ ، $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ ، $CH_3 - CH = CH - CH_3$

ميثل بروبين ١ — بيوتين ٢ — بيوتين

فكما يظهر لنا من التراكيب البنائية المحتمل وجودها لمركب بيوتين أنها ثلاثة إلا أن الدراسات قد أظهرت وجود أربعة متشابهات بدرجات غليان مختلفة. وبالإضافة إلى ذلك أمكن التعرف على أن اثنين من هذه المتشابهات هما من نوع ٢ — بيوتين أي أن موضع الرابطة المزدوجة على ذرة الكربون رقم ٢. ولما كان لكل من هذين المركبين خواص مختلفة فإنهما لابد وأن يختلفا من الناحية البنائية في الطريقة التي تتوزع بها الذرات أو المجموعات في الفراغ وفقاً للتركيبين البنائيين I وII حيث تكون مجموعتا الميثل في جهة واحدة للرابطة المضاعفة في المركب ذي الصيغة I ويسمى سيس "cis"، بينما يحمل المركب الآخر مجموعتي الميثل على جانبي الرابطة المضاعفة ويطلق عليه ترانس "trans".



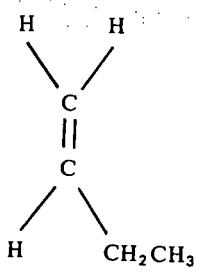
cis-2-butene
(I)



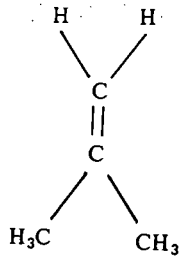
trans-2-butene
(II)

ويعزى وجود تشابه سيس وترانس إلى عدم حرية الدوران restricted rotation حول الرابطة المزدوجة. ولا ينقلب متشابه سيس إلى متشابه ترانس (أو العكس) في الظروف العادية فهي مركبات ثابتة في درجة حرارة الغرفة. ويمكن أن يحدث مثل هذا الانقلاب عند تسخين المركب أو تسليط الأشعة فوق البنفسجية عليه حيث تنكسر الرابطة المزدوجة بهذا المركب ويعاد ترتيب المجموعات عن طريق الدوران، فقد أصبح غير مقيد، بعد كسر رابطة باي وينشأ أثر ذلك خليط من هذا المركب ومتشابهة.

ومما تجدر الإشارة إليه أن هناك مركبات تحوى رابطة مضاعفة (ليس هناك إمكانية دوران) ولكنها لاتبدى تشابهاً هندسياً وأقرب مثل على ذلك هومتشابهات مركب ٢ — بيوتين: ميثل بروبين وكذلك ١ — بيوتين.

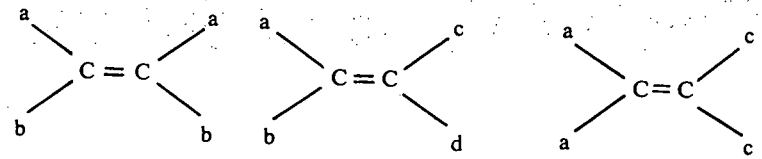


١ ــ بيوتين

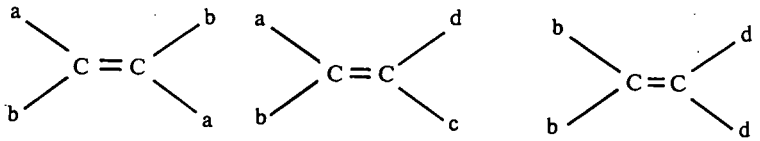


ميثل بروبين

وإذا أمعنا النظر في التركيب البنائي لهذين المركبين لوجدنا الاختلاف هو وجود ذرتي هيدروجين (ذرتين متشابهتين) على ذرة كربون واحدة من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة. وعليه فإنه لا يتحقق وجود المتشابهات الهندسية إلا إذا وجد ذرتان (أو مجموعتان) مختلفتان على كل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفه ويمكن أن يتضح ذلك من التراكيب البنائية التالية حيث أن كلاً من a، b، c، d مجموعات مختلفة.



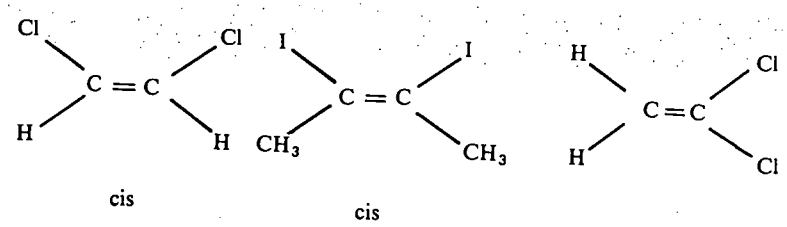
لايوجد تشابه هندسي



متشابهات هندسية

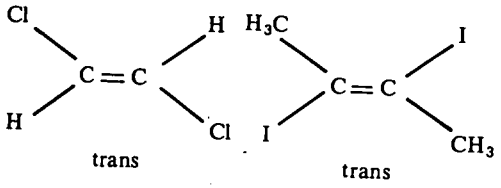
متشابهات هندسية

وبعد أن اتضح لنا شرط وجود التشابه الهندسي وهو عدم وجود ذرتين أو مجموعتين متشابهتين على ذرة واحدة من ذرتي كربون الرابطة المضاعفه فإننا نورد الأمثلة التالية على المتشابهات الهندسية لبعض مشتقات الأوليفينات.

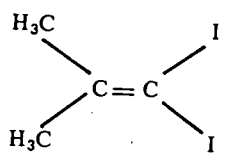


cis

cis



trans

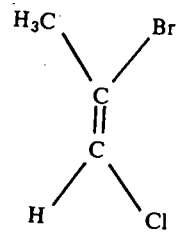


trans

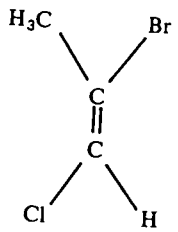
لايوجد تشابه هندسي

١، ٢ــ ثنائي كلوروايثين ٢، ٣ــ ثنائي أيودوبيوتين

يعني لفظ كل من «سيس» و«ترانس» لتمييز المتشابهات الهندسية لمركب مافي الأمثلة التي مرت علينا، وهذه الأمثلة مقتصرة على مركبات أوليفينية ثنائية الاستبدال. ولكن ياترى كيف سيكون الموقف في استخدام هذه الألفاظ لتمييز المتشابهات الهندسية في المركبات الأوليفينية ثلاثية أو رباعية الاستبدال. لنأخذ مثلاً المركب التالي :



١



٢

٢ ــ برومو ــ ١ ــ كلورو بروبين

ففي مركب ٢ ــ برومو ــ ١ ــ كلوروبروبين أي المتشابهين نطلق عليه سيس وأيهما نطلق عليه ترانس. فإذا أسمينا المتشابه رقم ١ سيس، فهل نعني

بذلك تقابل ذرة البروم مع ذرة الكلور أو نعني تقابل مجموعة الميثل مع الهيدروجين. ويمكن أن ينشأ هذا التساؤل فيما لو أسمينا هذا المتشابه ترانس أو حاولنا تطبيق هذا النقاش على المتشابه رقم ٢. وعليه فإن استخدام لفظي سيس وترانس لا يؤدي الغرض المنشود وهو تمييز متشابهي ٢ — برومو — ١ — كلورو بروبين. ولحل هذا اللبس فقد تم استبدال لفظي سيس وترانس بحرفي Z وE. وقد بني استخدام هذه الحروف على قواعد التسلسل والترتيب الموضوعة من قبل كاهن — إنجولد — بريلوج Cahn-Ingold-Prelog حيث يؤخذ في الاعتبار المجموعة التي لها الأولوية على كل ذرة كربون من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة (أنظر الفصل الخامس)، وفي مثالنا هما ذرتي البروم والكلور. ففي حالة وجودهما على نفس الجانب من الرابطة المضاعفة فيرمز للمتشابه بالحرف Z (zusammen تعني بالألمانية معا). هذا ويرمز للمتشابه بالحرف E (entgegen تعني بالألمانية العكس) إذا كان ترتيب الذرتين متعاكساً. وعليه فإن متشابه 1 لمركب ٢ — برومو — ١ — كلورو بروبين هو Z، بينما المماكب الآخر هو E.

حمضية الأستيلينات الطرفية وثبات أيون الكربانيون (أنيون الكربون):

تتصف ذرة هيدروجين الأستيلين أو الأستيلينات الطرفية بحمضية عالية إذا ماقورنت بذرة هيدروجين الاثيلين والتي بدورها أكثر حمضية من ذرة هيدروجين الألكانات. ويفسر ذلك وفقاً لحالة تهجين ذرة الكربون، فالسالبية الكهربية العالية لذرة الكربون غير المشبعة تجعل ذرة الهيدروجين المرتبطة بها تتصف بالصفة الحمضية إذا ما قورنت بذرة هيدروجين مرتبطة إلى ذرة كربون مشبعة (sp^3) كما هو الحال في الألكانات حيث أن مدارات هجين هذه الذرة تحوى نسبة ٢٥٪ من صفات s، بينما تحوى مدارات هجين sp^2 في الألكينات على نسبة ٣٣٫٣٪ من صفات s، وتحوى مدارات هجين sp في الأستيلينات على نسبة ٥٠٪ من صفات s. وإذا احتوى مدار هجين على نسبة أعلى من s فهذا يعني أن الالكترونات ستكون أقرب للنواة. وهذا التدرج للصفة الحمضية في هذه المركبات يتفق تماماً مع ثبات الكربانيون (الأنيون) المتخلف عن نزع البروتون أي أن الكربانيون المتخلف عن نزع بروتون المركب الأستيليني أكثر ثباتاً (ذرة كربون sp أكثر سالبية كهربية وهذا يعني أنها أكثر قدرة على استيعاب أو تحمل الزوج الألكتروني) من الكربانيون الناتج من المركب الألكيني والذي بدوره أكثر ثباتاً من الكربانيون الناتج

من المركب الألكاني (ذرة كربون sp^3 أقل سالبية كهربية من ذرة الكربون غير المشبعة وهذا يعني أنها أقل قدرة على استيعاب الزوج الالكتروني).

ازدياد ثبات الكربانيون

$$CH\equiv C^- \quad > \quad CH_2=CH^- \quad > \quad CH_3CH_2^-$$

ازدياد قاعدية الكربانيون

وأقل أيونات الكربانيون هذه ثباتاً هو الأكثر قاعدية بينما أكثرها ثباتاً هو الأقل قاعدية أي أن ترتيب قاعديتها معاكس لترتيب ثباتها.

وخاصية الحمضية القوية لذرة هيدروجين الألكاينات الطرفية تساعد كثيراً في تمييز هذه المركبات وعلى الأخص في تمييزها عن الألكاينات غير الطرفية. فالمحاليل القاعدية لبعض المعادن تعطي رواسب من أملاح الالكاينات الطرفية (استيليدات).

$$CH_3CH_2C\equiv CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^+\bar{N}O_3} CH_3CH_2C\equiv \bar{C}\,\overset{+}{Cu}\downarrow$$

راسب

$$C_6H_5C\equiv CH \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+\bar{N}O_3} C_6H_5C\equiv \bar{C}\overset{+}{A}g\downarrow$$

Phenyl ethyne — راسب

$$CH_3C\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} CH_3C\equiv \bar{C}\,\overset{+}{Na}$$

يذوب في وسط التفاعل

$$CH_3C\equiv CH_3 \xrightarrow{Ag^+}$$

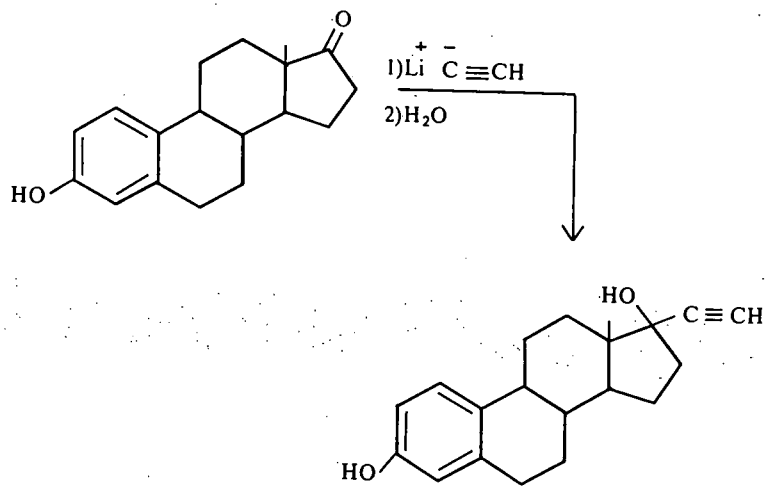
لايحدث تفاعل

وهناك ميزة أخرى للألكاينات الطرفية نظراً للحمضية القوية لذرة هيدروجينها وهي استخدام الأنيونات المتكونة من هذه الألكاينات في كثير من التفاعلات

المفيدة وعلى الأخص تحضير بعض الألكاينات عن طريق ألكلة هذا الكربانيون، كما يتبين من الأمثلة التالية:

$$CH_3(CH_2)_3C\equiv C^- Na^+ + CH_3(CH_2)_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3(CH_2)_3C\equiv C(CH_2)_3CH_3 + NaCl$$

٥ ــ ديكاين 5-decyne



تفاعلات الألكينات والألكاينات :

سبق وأن عرفنا، عند دراسة تهجين ذرة الكربون، أنه بالإضافة إلى رابطة سيجما(σ) في حالة الأوليفينات هناك رابطة باى (π) أو رابطتين من نوع باى في حالة الألكاينات، ووجود روابط باي في مركبات هاتين الطائفتين دلالة على خاصية عدم التشبع. والمدار الجزيئي لروابط باي هذه بعكس روابط سيجما، فهي تمتد على هيئة سحابة الكترونية فوق وتحت مستوى ذرات رابطة الجزيء في حين يتركز المدار الجزيئي لرابطة سيجما في المنطقة بين الذرات الرابطة مع بعضها. وعليه

فإن الكترونات مدارات باي أكثر عرضة للهجوم، بواسطة الكواشف التي تبحث عن الكترونات (كواشف الكتروفيلية وجذور حرة)، إذا ما قورنت بالكترونات روابط سيجما في المركبات المشبعة اي أن تفاعلات الألكينات (الأوليفينات) والألكاينات المميزة هي تفاعلات اضافة الكتروفيلية أو تفاعلات اضافة عن طريق الجذور الحرة. ونظراً للتشابه القائم بين الألكينات والألكاينات فإننا سنقوم بدراسة تفاعلاتها جنباً إلى جنب.

١ ــ الهلجنة Halogenation. تخضع أفراد هاتين الطائفتين لتفاعلات إضافة الكلور أو البروم وتسمى هذه العملية بالكلورة أو البرومة على التوالي. فإضافة البروم إلى مركب غير مشبع يؤدي دائماً إلى اختفاء لون البروم نتيجة إضافته وكذلك ناتج التفاعل عديم اللون. ونواتج الكلورة أو البرومة هي إضافة الكلور أو البروم على ذرتي كربون الرابطة المزدوجة.

$$CH_3CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2-CHBr\,CH_2\,Br$$

1-butene
١ ــ بيوتين

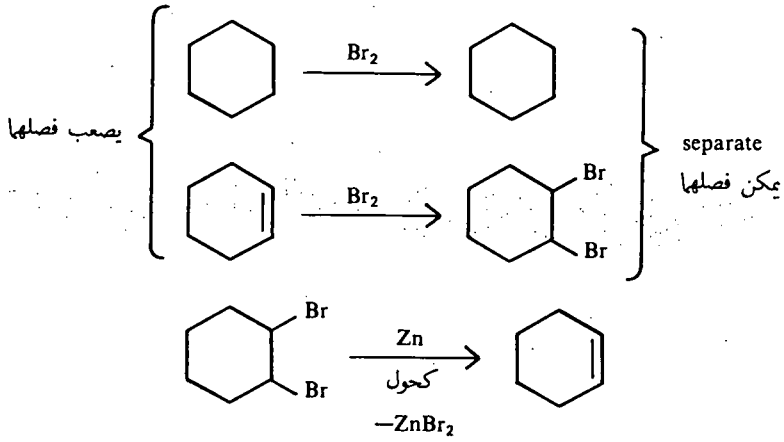
1,2-dibromobutane
١،٢-ثنائي بروموبيوتان

$$CH\equiv CH \xrightarrow{Cl_2} \underset{Cl}{\overset{H}{}}C=C\underset{H}{\overset{Cl}{}} \xrightarrow{Cl_2} HC\,Cl_2CHCl_2$$

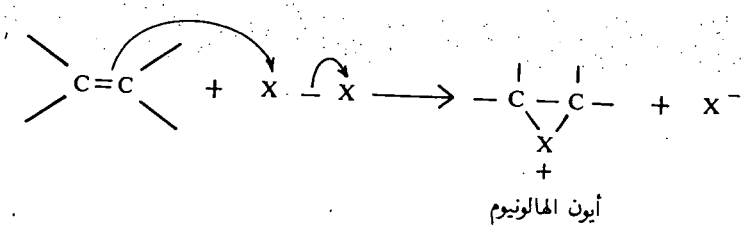
هذا ولا تتم فلورة (إضافة الفلور) هذه المركبات نظراً للدور التخريبي للفلور نتيجة لنشاطه العالي حيث يعمل على كسر روابط الجزيء المتفاعل. كما أن اليود يفشل في إعطاء نواتج ايجابية مع الرابطة المضاعفة.

قد يواجه دارس الكيمياء العضوية أحياناً بعض العوائق لفصل خليط من المركبات العضوية سيما لو كانت الأخيرة ذات خواص فيزيائية متشابهة، وفي مثل هذه الحالات فإنه يلجأ إلى الطريقة الكيميائية عن

طريق إجراء تفاعل أو أكثر. نأخذ مثلا سيكلوهكسان وسيكلوهكسين لهما درجات غليان تساوى ٥ر٨١°م و٨٣° على التوالي، الأمر الذي يتعذر معه فصلهما بواسطة التقطير إذا ما وجدا في خليط. واستغلال الفارق الكبير بين فاعلية كل منهما يُمكِّنُ من فصلهما كل على حدة وذلك من تفاعل خليطهما مع البروم، فالسيكلوهكسين يتفاعل عند الظروف العادية مؤدياً إلى تكون ناتج له درجة غليان مرتفعة، يمكن فصله عن المركب المشبع عندئذ بواسطة التقطير، ومن ثم إرجاعه إلى المركب الأوليفيني الأصلي.



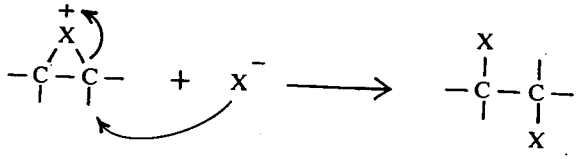
الميكانية المقترحة لإضافة الهالوجينات إلى الألكينات هي ميكانية أيونية وتشتمل على خطوتين أولاهما إضافة أيون الهالوجين الموجب إلى الرابطة المضاعفة ويتكون إثر ذلك أيون الهالونيوم. بمعنى آخر أن المركب الألكيني يمد الكترونات (π) إلى ذرة الهالوجين (في جزيء الهالوجين) في تفاعل إستبدال قاعدي، وتمثل ذرة الهالوجين الأخرى في جزيء الهالوجين مجموعة مغادرة.



أيون الهالونيوم

يحدث استقطاب كل من المركب الألكيني وجزيء الهالوجين بصورة متكافئة عند اقترابهما من بعض بحيث يبدأ المركب الألكيني بامداد الكتروناته إلى جزيء الهالوجين ويبدأ الهالوجين في نفس الوقت باستقبال الكترونات الرابطة المضاعفة. وباستمرار اقتراب المواد المتفاعلة بعضها إلى بعض فإن ذرة الهالوجين الأخرى في جزيء الهالوجين تتهيأ لأن تغادر ومعها الزوج الالكتروني الرابط بينها وبين الذرة الهالوجينية الأخرى وهذا يسمح بأن تكون هذه الذرة الأخيرة أكثر تقبلاً للألكترونات وتتكون رابطة قوية بين ذرة الهالوجين وذرة الكربون. ومما ذكر أعلاه فإنه يمكن أن يقال أن الأوليفين يقوم بالهجوم النيكلوفيلي على جزيء الهالوجين. وبصورة مغايرة يمكن أن يقال أن الهالوجين يقوم بهجوم الكتروفيلي على الأوليفين وكلا التعبيرين صحيح. ونظراً لأن دارس الكيمياء العضوية يهتم بدراسة المركبات العضوية فإننا نطلق على مثل هذا التفاعل «هجوم الكتروفيلي على الأوليفين».

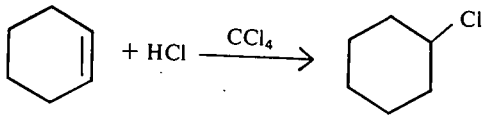
وفي الخطوة الثانية، يتحد أيون الهالونيوم مع أيون الهالوجين السالب.



٢ — إضافة هاليد الهيدروجين Hydrohalogenation. إن إضافة الهالوجين إلى الرابطة المضاعفة بسيط نسبياً لكون تشابه عنصرى الإضافة حيث لايعمل ذلك أي اختلاف يتعلق بتركيب المركب الناتج من الإضافة سواء كان

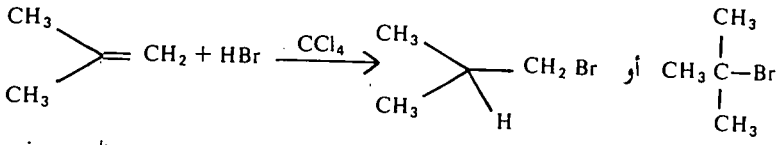
المركب غير المشبع متناظرا أو غير متناظر. وتختلف إضافة هاليد الهيدروجين في نواتجها، فإذا كان المركب غير المشبع متناظراً فليس هناك إشكال حيث ينتج ناتج واحد فقط.

$$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow[CCl_4]{HCl} CH_3CH_2CH_2\underset{Cl}{C}HCH_2CH_3$$



chlorocyclohexane
كلورو سيكلوهكسان

أما لو كان المركب الألكيني غير متناظر فإن احتمال تعدد المتشابهات يزداد ولا يؤدى التفاعل إلى ناتج واحد.



ميثل بروبين

ويسلك تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين نفس المسار المحتمل لإضافة جزيء البروم. فالتفاعل أيوني حيث يهاجم العامل الالكتروفيلي الباحث عن الالكترونات (H^+) رابطة باى في الرابطة المزدوجة للألكين ويتكون إثر ذلك أيون كربونيوم (كاتيون موجب) فعال جداً يتصف بعدم الثبات ويمثل بدوره كاشف الكتروفيلي حيث يتفاعل مع أيون الهاليد الغني بالالكترونات. وكما رأينا أن تفاعل المركب الالكيني غير المتناظر (ميثل بروبين) مع بروميد الهيدروجين يؤدي إلى ناتجين، وقد تتعدد

النواتج في بعض الأمثلة أو على الأقل يمكن أن تتكون بطريقة عكس مانتوقع كما هو الحال في المثال المدروس. وعلينا الآن أن نبحث عن تفسير لذلك وقد يتأتى لنا هذا التفسير إذا ماأخذ في الاعتبار خواص أيون الكربونيوم الناتج في الخطوة الأولى من تفاعل الإضافة الالكتروفيلية، فلربما:

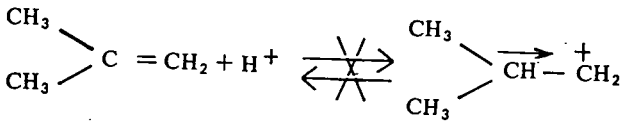
(أ) تحدث إعادة ترتيب لأيون الكربونيوم إلى أيون الكربونيوم الأكثر ثباتاً.

(ب) يفقد بروتونا ويتكون الألكين ثانية.

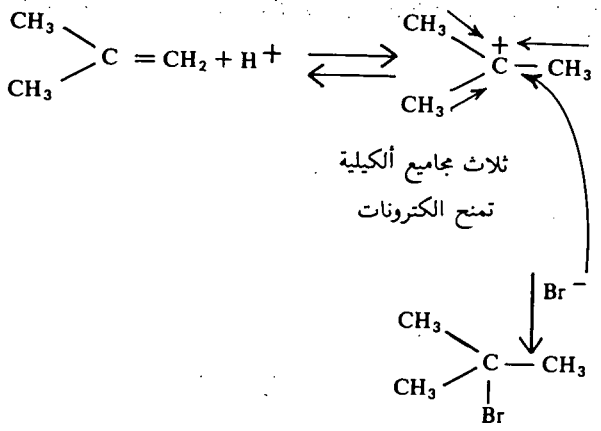
(جـ) يتفاعل مع الكواشف النيكلوفيلية الغنية بالالكترونات.

دعنا نعد ثانية إلى التفاعل السابق وهو إضافة بروميد الهيدروجين إلى ميثل بروبين، فقد يضاف البروتون فيه بإحدى طريقتين إذ يؤدى إلى تكون أيون الكربونيوم الأولى [$(CH_3)_2\overset{+}{C}HCH_2$] أو إلى أيون الكربونيوم الثالثي الأكثر ثباتاً [$(CH_3)\overset{+}{C}CH_3$] . ولما كان ثبات كاتيونات الكربون يتدرج على النحو التالي:

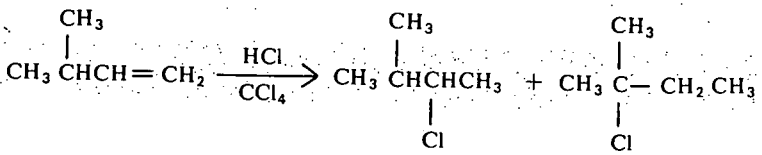
أيون الكربونيوم الثالثي أكثر ثباتاً من الثانوي أكثر ثباتاً من الأولي، فإن الإضافة التي تؤدي إلى تكون أيون الكربونيوم الثالثي هي الأكثر احتمالاً، وعليه يتفاعل مع أيون البروميد ويتكون الناتج. ويرجع ثبات أيون الكربونيوم الثالثي مقارنة بالثانوى والأولي إلى أن المجموعات الألكيلية من خاصيتها أنها تمنح الكترونات عن طريق التأثير التحريضي (الفصل الثاني) وبالتالي تعمل على جعل أيون الكربونيوم أقرب إلى التعادل، أو بمعنى آخر أكثر ثباتاً حيث أنه كقاعدة عامة الجزيء المتعادل أكثر ثباتاً من الأيون سواء السالب أو الموجب.



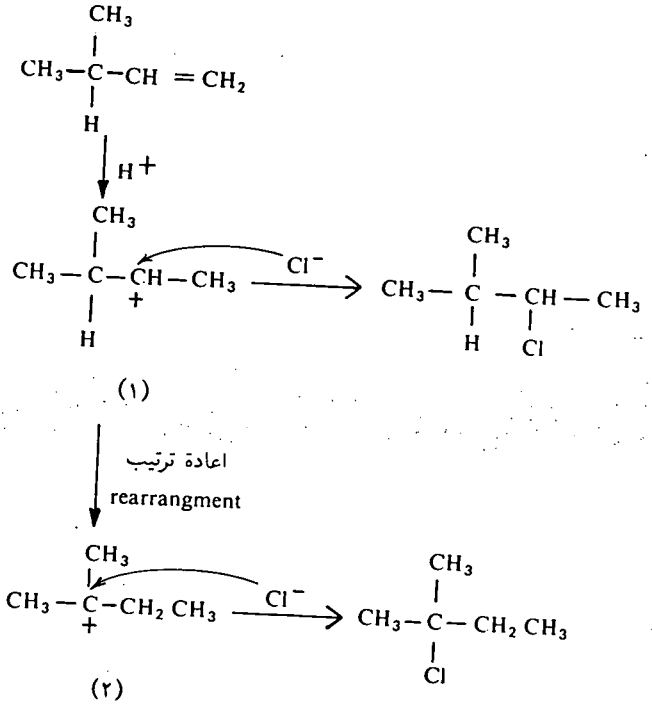
مجموعة ألكيلية واحدة
تمنح الكترونات



هناك قاعدة وضعها ماركونيكوف (١٩٠٥م) تخص تفاعل الأضافة إلى المركب الألكيني غير المتناظر، وقد بنيت أساساً على بعض تفاعلات معروفة للألكينات. وتنص هذه القاعدة على أن يضاف العنصر الموجب، من عنصري الإضافة، إلى ذرة الكربون التي تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين بينما يضاف العنصر السالب إلى ذرة الكربون الأخرى من الرابطة المضاعفة أي ذرة الكربون المرتبطة بمجاميع بديلة أكثر استبدالاً. والكثير من تفاعلات الإضافة للمركبات الأوليفينية تخضع لهذه القاعدة كما سنرى من الأمثلة الأخرى على تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية لهذه المركبات. لكي نتنبأ بالناتج النهائي لتفاعلات الإضافة الالكتروفيلية للرابطة المضاعفة يجب أن نعرف، بالإضافة إلى قاعدة ماركونيكوف، ظاهرة أخرى تسمى إعادة الترتيب لأيون الكربونيوم أو التحول الموضعي Rearrangement كما يتبين من المثال التالي :



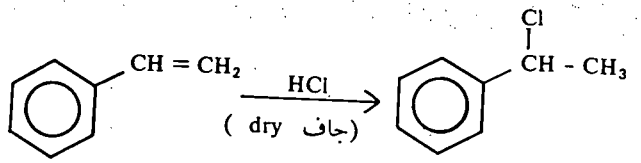
قاعدة ماركونيكوف لا تأخذ بالاعتبار إعادة الترتيب الجزيئي التي يمكن عن طريقها تفسير نتيجة التجربة العملية في التفاعل السابق حيث ينشأ الكربونيوم (١) الذي بإمكانه أن يتفاعل مع أيون الكلوريد وينشأ أحد الناتجين أو أن يحدث له إعادة ترتيب إلى الكربونيوم الأكثر ثباتاً (٢) والذي بدوره يتفاعل مع أيون الكلوريد لينشأ الناتج الآخر.



(١)

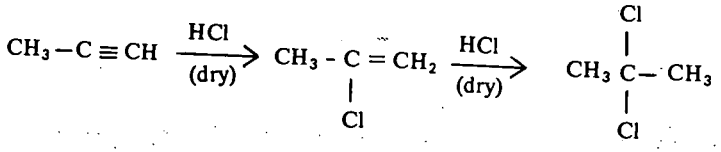
(٢)

ويجب أن يتم تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين في غياب المركبات القاعدية حيث أن وجودها يقلل حمضية هاليد الهيدروجين لدرجة أنه لا يتفاعل مع الرابطة الثنائية أو الثلاثية (قواعد ضعيفة). كما أن استعمال حمض هاليد الهيدروجين المائي لا يجدي لسير هذا التفاعل نظراً لأن الماء أكثر قاعدية من الأوليفين.

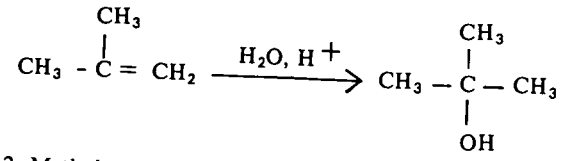


١ ــ كلورو ــ ١ ــ فنيل ايثان

هذا ويتم تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين إلى الاستيلينات بصورة مشابهة لإضافته إلى الألكينات بيد أن الإضافة تتم في خطوتين وكلاهما يتم وفقاً لقاعدة ماركونيكوف إذا ماكان المركب الأستيليني البادىء في التفاعل غير متناظر.



٣ ــ إضافة الماء Hydration. يمكن أن يضاف جزىء الماء إلى المركب الألكيني في وجود الحموض المخففة، وتعرف هذه الإضافة بالهيدرة hydration. ولا تحدث هذه الإضافة إلا في وجود الحمض المخفف أي أن وجود الحمض أمر لابد منه لإتمام الإضافة الالكتروفيلية لجزىء الماء.



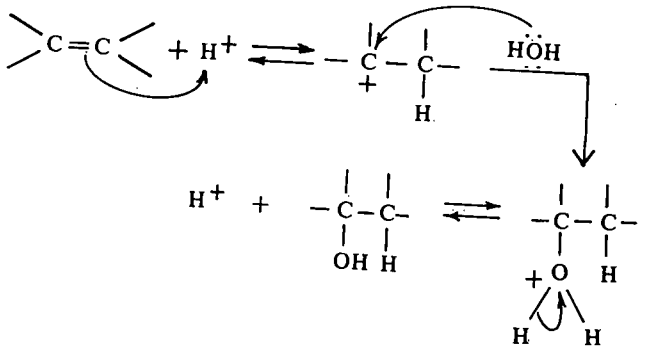
2- Methyl propene

٢ ــ ميثل بروبين
(أيزوبيوتيلن)

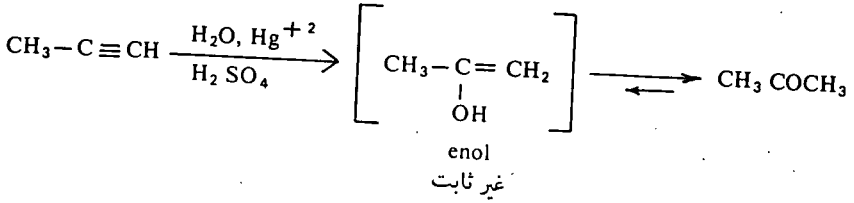
tert-Butyl alcohol

كحول بيوتيل ثالثى

هذا ويجب ملاحظة أن الإضافة الآنفة الذكر تخضع لقاعدة ماركونيكوف للألكينات غير المتناظرة. وميكانية هذا التفاعل مشابهة تماماً لميكانية إضافة هاليد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة غير أن الهجوم هنا يتم بواسطة بروتون الحمض الحفزى المستخدم وذلك وفقاً للمعادلات التالية :



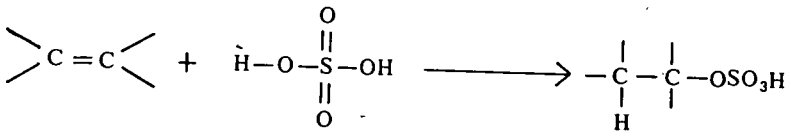
يضاف الماء بطريقة مشابهة إلى الرابطة الثلاثية بالأستيلين إلا أن التفاعل يحتاج إلى عامل مساعد آخر هو أيون الزئبق فلايتم التفاعل إلا بوجوده وأول ناتج إضافة هو الإنول المطابق والذي يحدث له «نزوج بروتوني» Tautamerism إلى الألدهيد أو الكيتون المطابق. وتخضع أيضاً هذه الإضافة لقاعدة ماركونيكوف بالنسبة للأستيلينات غير المتناظرة.



enol
غير ثابت

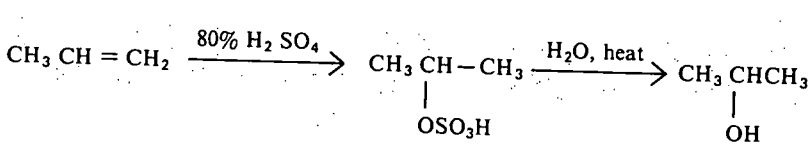
٤ ــ إضافة حمض الكبريتيك. تتفاعل الألكينات مع حمض الكبريتيك المركز وتنتج مركبات يطلق عليها كبريتات الهيدروجين الألكيلية لها الصيغة

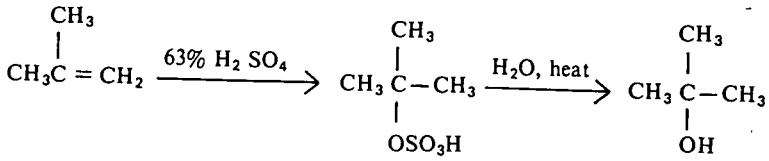
العامة $ROSO_3H$. وتتم إضافة عنصري حمض الكبريتيك H^+ وHSO_4^- بصورة مشابهة للإضافة الالكتروفيلية للألكينات. وتخضع هذه الإضافة لقاعدة ماركونيكوف.



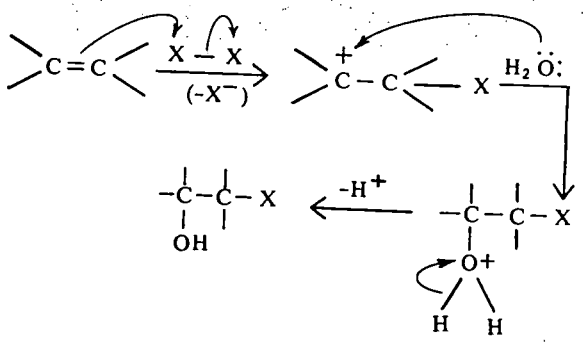
كبريتات الهيدروجين الألكيليه
alkyl hydrogen sulphate

وتتحللُ مائياً كبريتات الهيدروجين الألكيلية لتعطي الكحولات المطابقة وعليه فإن تفاعل المركبات الألكينية مع حمض الكبريتيك تمثل طريقة نافعة لتحضير بعض المركبات الكحولية.



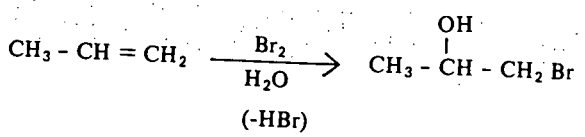


٥ — تكون الهالوهيدرين Halohydrin formation. إن إضافة المحلول المائي للهالوجين إلى الأوليفين ينتج عنه إضافة عناصر حمض هيبوهالوز Hypohalous (HO – X) إلى الرابطة المضاعفة ويتكون عنه مايعرف بالهالوهيدرين. وتتلخص ميكانية هذا التفاعل كالتالي :

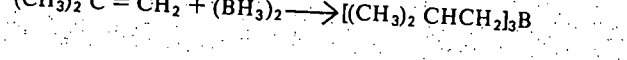


oxonium ion
أيون اكسونيوم

يتكون أيون الكربونيوم ويتفاعل مع الماء (يوجد بتركيز مرتفع) وليس مع الهاليد (X^-)، وتنطبق قاعدة ماركونيكوف حيث يلعب الهالوجين دور العامل الالكتروفيلي ويتجه إلى ذرة الكربون المرتبطة بمجاميع بديلة أقل.



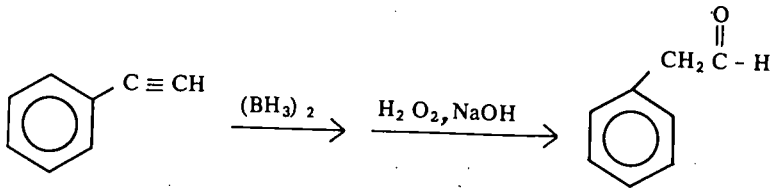
٦ — إضافة البورون إلى الرابطة المضاعفة Hydroboration. إن تفاعل BH_3 (يوجد في الحالة الغازية كثنائي dimer) إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية يؤدى إلى إضافة الهيدروجين إلي ذرة كربون الرابطة المضاعفة وإضافة البورون إلى ذرة الكربون الأخرى لهذه الرابطة. وتتم الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف. هذا التفاعل مفيد جداً لتحضير بعض المركبات العضوية.



ثلاثي أيزو بيوتيل بوران

والمركب الناتج من هذا التفاعل يمكن أكسدته بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في المحلول القاعدي ويتكون الكحول المطابق.

$$CH_3\,CH=CH_2 \xrightarrow{(BH_3)_2} \xrightarrow{H_2O_2\,,\,NaOH} CH_3\,CH_2\,CH_2\,OH$$



٧ — إضافة الزئبق. تتفاعل الألكينات مع خلات الزئبق في وجود الماء لتعطي نواتج يمكن اختزالها بواسطة صوديوم بوروهيدريد إلى الكحولات المطابقة.

$$CH_3\,CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{Hg(OCOCH_3)_2} CH_3\,\underset{\displaystyle HgOCOCH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}H\,CH_2 \xrightarrow{NaBH_4} CH_3\,\underset{}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}H\,CH_3$$

وبمقارنة الكحول الناتج من تفاعل مركبات البورون مع الكحول الناتج عن تفاعل الأوليفينات مع مركبات الزئبق، نجد أن الأول يعطي كحولاً أولياً (أي أن الكحول يتكون على عكس قاعدة ماركونيكوف) بينما الثاني (مركبات الزئبق) تعطي كحولاً ثانوياً (أي أن الكحول يتكون تبعاً لقاعدة ماركونيكوف) وهذا ماسنبحثه في فصل الكحولات.

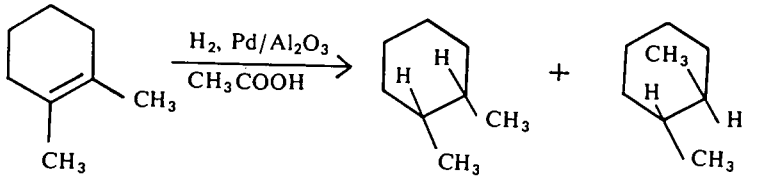
٨ — الهدرجة. تتطلب إضافة الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية وجود عامل مساعد غالباً مايكون النيكل أو البلاديوم أو البلاتينوم.

$$\underset{\text{٢ — بيوتين}}{CH_3\,CH=CHCH_3} \xrightarrow{H_2/Pt} \underset{\text{بيوتان}}{CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_3}$$

وميكانية هذه الإضافة معقدة وغير مفهومة ولكن كل مايعرف أن جزىء الهيدروجين يمكن أن يمتص ثم يتحلل إلى ذرات تمتص بدورها على سطح المعدن.

والبلاديوم المستخدم لهذا الغرض هو في العادة أكسيد ويعرف بعامل مساعد أدم ''Adam s'catalyst'' والذي يحضر بنسب مختلفة مع الفحم ليتناسب مع الأغراض التجارية. ويطلق على النيكل الذي يستخدم كعامل مساعد يطلق عليه رينى نيكل ''Raney Nickel'' ويمكن تحضيره في المختبر أثناء استخدامه من معاملة سبيكة النيكل والألومنيوم بهيدروكسيد الصوديوم المخفف حتى يذوب الألومنيوم في القاعدة مخلفاً وراءه النيكل في المحلول.

ومن أهم مميزات الهدرجة الحفزية هو ميل إضافة ذرتي الهيدروجين إلى نفس الجانب من الرابطة المضاعفة أي «إضافة سيس» وذلك وفقاً لما تكشفه التجربة. وعلى الرغم من أن «إضافة سيس» هي السائدة إلا أنه يمكن مشاهدة «إضافة ترانس» أحياناً. على عكس الإضافة الالكتروفيلية بواسطة الهالوجينات للرابطة المضاعفة التي غالباً ماتكون إضافة من النوع ترانس.



cis-1-2-dimethyl cyclohexane (73%).

trans-1,2-dimethyl cyclohexane (27%)

هذا ويمكن ضبط هدرجة المركب الأستيليني لدرجة تكون الأوليفين المطابق الأمر الذى يعتمد على ظروف التفاعل. فاستعمال نوعية

من البلاديوم ذات فعالية معتدلة لدرجة تسمح معها بتوقف الهدرجة عند تكون الألكين المطابق ولا تحدث هدرجة تامة.

$$CH_3CH_2C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{H_2/Pd-C} CH_3CH_2CH=CHCH_3$$

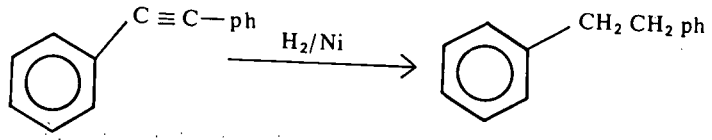
٢ ــ بنتاين ٢ ــ بنتين

وتحت الظروف السابقة لهدرجة المركب الأستيليني فإن الناتج الأوليفيني السائد هو المتشابه سيس. هذا ويسود المتشابه ترانس في هذه الإضافة إذا ماتم اختزال الرابطة الثلاثية بواسطة الصوديوم أو الليثيوم في الأمونيا السائلة. وميكانية هذا التفاعل غير معروفة ولكن من المحتمل أن تتم خلال انتقال الكترون عن طريق جذور حرة وسطيه ينتج عنه أكسدة الصوديوم أو الليثيوم ثم اختزال المركب الألكيني.

$$CH_3CH_2C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[\text{Liquid } NH_3]{\text{Na or Li}} \underset{H}{\overset{CH_3CH_2}{}}C=C\underset{CH_3}{\overset{H}{}}$$

ترانس ــ ٢ ــ بنتين

وتحدث الهدرجة التامة ــ أي يتكون الألكان المطابق ــ إذا ما أستخدم عامل مساعد أكثر نشاطاً.



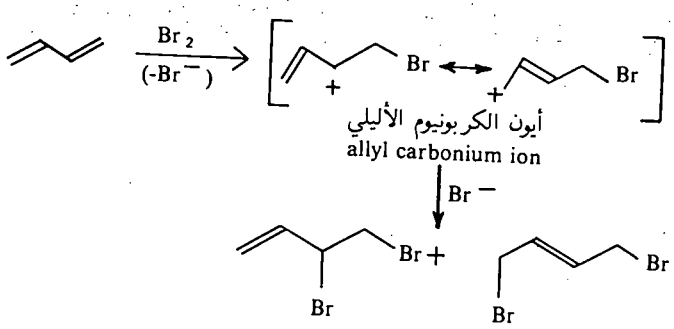
٩ ــ الإضافة إلى نظام الروابط المضاعفة المتبادلة conjugated. تعطي إضافة الكواشف الالكتروفيلية إلى الدايئينات المتبادلة نواتج مختلفة عن نواتج

إضافة هذه الكواشف إلى الأوليفينات أو الأستيلينات المحتوية على رابطة مضاعفة واحدة. فالدايئينات المتبادلة تخضع لإضافة عبر النظام المتبادل وتنشأ نواتج إضافة (١، ٤) أي تضاف عنصرا الإضافة للكاشف إلى موضعي ١ و٤. على سبيل المثال :

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} BrCH_2CH=CHCH_2Br + BrCH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH=CH_2$$

(1,4.addition) إضافة (١، ٤) (1,2-addition) إضافة (١، ٢)

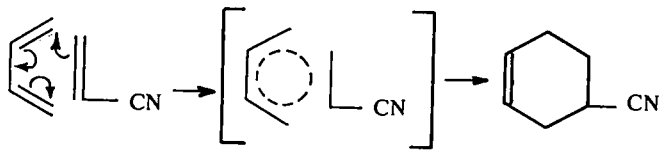
ويتضح احتمالية حدوث إضافة (١، ٤) عند التفتيش على أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) الناتج من الهجوم الالكتروفيلي في بادىء الأمر على أحد الرابطتين المضاعفة. فأيون الكربونيوم الأليلي هو عبارة عن هجين طنيني حيث تتوزع الشحنة الموجبة على ذرتي كربون كلاهما قابل للهجوم النيكلوفيلي. وفي العادة فإن الناتج السائد عند درجات الحرارة العادية هو الإضافة على الموضع الطرفي.



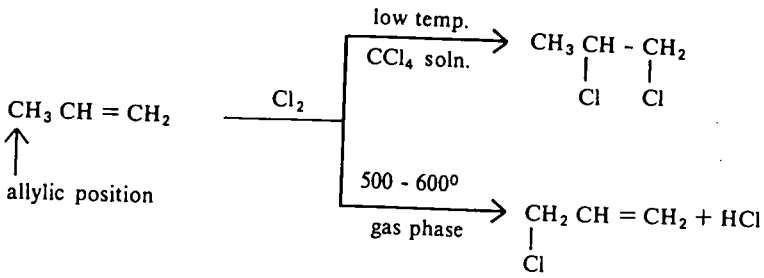
ومما تجدر الاشارة إليه أن ناتج الإضافة (١، ٢) يصبح سائداً إذا ماتمت هذه الإضافة عند درجات حرارة منخفضة.

هناك تفاعلات مهمة في التحضير المخبري لدارس الكيمياء العضوية تعرف بتفاعلات ديلز ــ ألدر Diels-Alder وهي تفاعلات إضافة

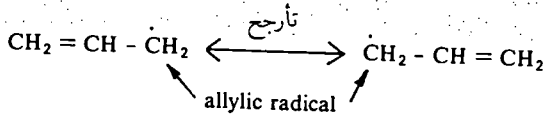
نواتجها مركبات حلقية حيث تستخدم فيها مادتان أوليفينية أحدهما مركب دايئيني متبادل والآخر أحادي الرابطة الثنائية. ويخضع المركب الدايئيني إلى إضافة (١، ٤) في حين يخضع الأوليفين الآخر إلى إضافة (١، ٢) وتنتج مركبات سداسية الحلقة كما يتضح من المثال التالي :



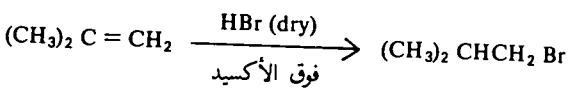
١٠ ــ استبدال بالهالوجين. سبق وأن عرفنا أن الهالوجين (Br_2,Cl_2) يمكن أن يضاف إلى الرابطة المضاعفة في الظلام وعند درجات حرارة منخفضة عن طريق إضافة الكتروفيلية. إلا أن الهالوجين قد يحل محل ذرة الهيدروجين الموجودة في الموقع الأليلي allylic hydrogen، وذلك عند إجراء التفاعل في وجود الضوء والحرارة كما يحصل في الألكانات المشعبة عن طريق تكوين شقوق حرة.



الاستبدال كما ذكرنا يحدث على الموقع الأليلي وذلك راجع إلى ثبات الجذر الحر عند هذا الموقع بسبب إمكانية حدوث تأرجح مع الرابطة المضاعفة.

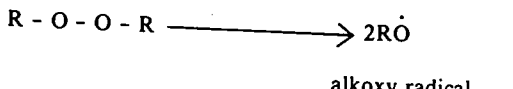


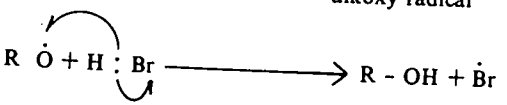
١١ ــ إضافة هاليد الهيدورجين في وجود فوق الأكسيد. كما سبق وأن رأينا فإن إضافة هاليد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة يتم وفقاً لقاعدة ماركونيكوف، أما في وجود فوق الأكسيد فتتم هذه الإضافة عكس ماتقضي به قاعدة ماركونيكوف.

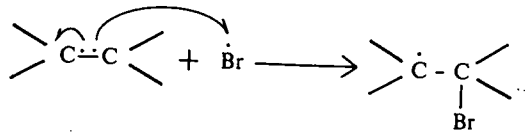


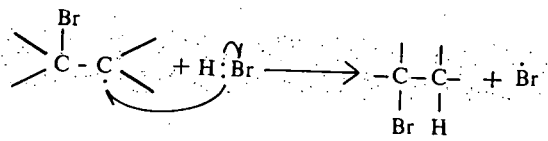
١ ــ برومو ــ ٢ ــ ميثل بروبان

ويتم هذا التفاعل بميكانية جذرية أى أن التفاعل هو تفاعل إضافة جذور حرة. تتكسر مادة فوق الأكسيد (-O-O-) وتعطي جذوراً حرة بدورها تحرر ذرة البروم من بروميد الهيدروجين وهذه خطوات بدء التفاعل ثم يستمر التفاعل وفقاً للمعادلات التالية :





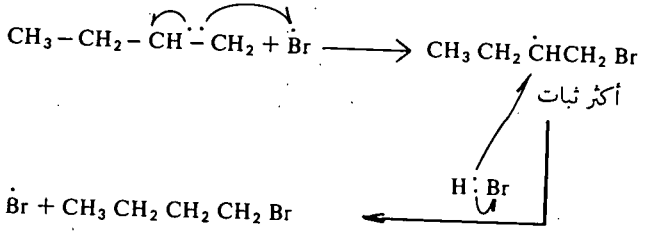


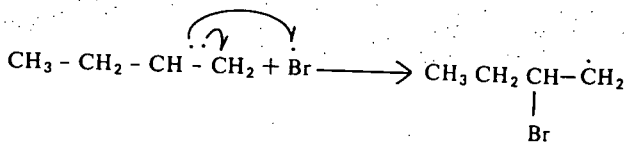


وحتى يمكن فهم مبدأ التوجيه لعنصري الإضافة (عكس قاعدة ماركونيكوف) لابد وأن نتذكر أن ثبات الجذور الحرة يتدرج وفقاً لما يلي:

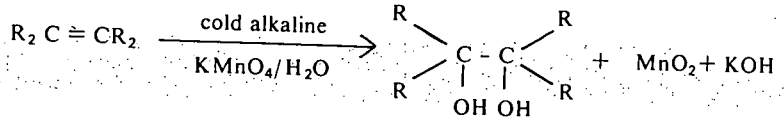
$$3^{o} > 2^{o} > 1^{o}$$

فعند إضافة ذرة البروم إلى الرابطة المضاعفة فإن الإضافة تحدث بالطريقة التي تؤدى إلى تكون جذر الكربون الحر الأكثر ثباتاً.





١٢ ــ أكسدة الأوليفينات. هناك بعض المواد المؤكسدة بإمكانها تحويل المركب الأوليفيني إلى جليكولات (كحولات ثنائية المجموعة الهيدروكسيلية). ومن أكثر هذه المواد المؤكسدة استخداماً لهذا الغرض هي برمنجنات البوتاسيوم في الوسط القاعدي.

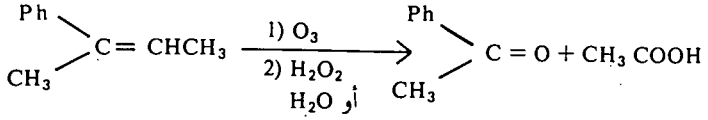


وتستخدم برمنجنات البوتاسيوم على نطاق واسع في المختبر بغرض تحضير الجليكولات حيث تعتبر طريقة أكسدة الأوليفينات هذه من أهم الطرق لتحضير الجليكولات. زد على ذلك أن هذه الطريقة تعتبر من الأهمية بمكان للكشف عن الألكينات حيث أنه يمكن التأكد من وجود ظاهرة عدم التشبع في مركب ما بإضافة محلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم فيتلاشى لون البرمنجنات البنفسجي نتيجة الأكسدة ويتكون راسب بني من ثنائي أكسيد المنجنيز. وتجدر الإشارة إلى أن زياده تركيز برمنجنات البوتاسيوم وإجراء التفاعل عند ظروف أقوى قد تؤدي إلى أكسدة الجليكولات الناتجة إلى حموض كربوكسيلية. يمكن أكسدة الرابطة المضاعفة إلى ايبوكسيد بواسطة فوق أكاسيد الحموض وسوف نبحث ذلك في فصل الايثرات.

هذا وإذا ما استخدمت مادة مؤكسدة قوية مثل الأوزون فإن ذلك يؤدى إلى انفصام الرابطة المضاعفه بالأوليفينات، وتختلف نواتج هذه الأكسدة باختلاف المركب الألكيني. تؤدى أكسدة الأوليفينات رباعية الاستبدال إلى نشوء جزيئين من الكيتون المطابق.

$$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} (CH_3)_2C=O + O=C(CH_3)_2$$

أما الأوليفينات المرتبطة بمجاميع بديلة أقل تؤدي إلى نواتج معقدة أثر أكسدتها لأن مركب الألدهيد الناتج قد يتعرض في حد ذاته إلى الأكسدة بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين المضاف أو الناتج من إضافة الماء إلى ناتج الأكسدة بواسطة الأوزون.



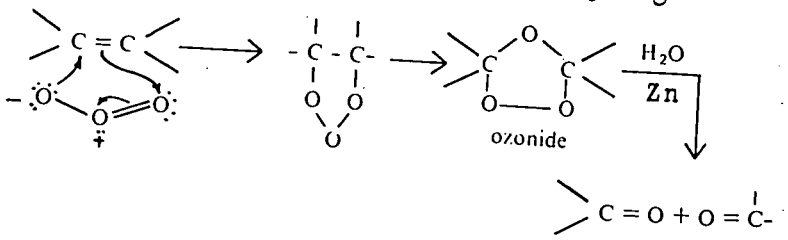
هذا وتأكسد الأوليفينات المتناظرة ثنائية الاستبدال إلى جزيئين من الحمض المطابق في حين أن ثنائية الاستبدال غير المتناظرة تعطي كيتون وثاني أكسيد الكربون عند أكسدتها.

$$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow[2)\ H_2O_2\ \text{أو}\ H_2O]{1)\ O_3} 2CH_3CH_2COOH$$

$$\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O_2\ \text{أو}\ H_2O]{1)\ O_3} \begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>\!C=O + CO_2$$

وبالإمكان أن تُمْنَعْ خطوة تأكسد المركب الألدهيدي وذلك بعد إتمام إضافة الأوزون حيث تضاف مادة مختزلة مثل Zn/CH_3COOH لاختزال المادة المؤكسدة الفائضة وإزالتها من محتوى التفاعل. أما إضافة H_2O_2 فإنه عامل مؤكسد إضافي يضاف بتعمد وذلك لأكسدة الألدهيدات إلى الحموض المطابقة أو إلى ثاني أكسيد الكربون. ويطلق على عملية تحويل الألكينات إلى الدهيدات وكيتونات بفعل الأوزون اسم التحلل الأوزوني "ozonolysis".

والطريقة العملية للأكسدة باستخدام الأوزون هي إمرار غاز الأوزون في محلول المركب الأوليفيني في مذيب خامل مثل رباعي كلوريد الكربون، ويبخر المذيب بعد إتمام عملية الأكسدة لتتخلف مادة الأزونيد ozonide زيتية القوام لا تتصف بالثبات ولها خواص انفجارية، لذا فهي تعامل مباشرة، بدون تنقية، بالماء في وجود مادة مختزلة.



$$C=O + O=\overset{|}{C}-$$

تتأكسد الألكاينات بواسطة البرمنجنات المخففة وينتج أثر ذلك ٢،١ ـــ ثنائي كيتونات . هذا وقد يحدث انفصام للرابطة الثلاثية عند ظروف أكسدة أقوى.

$$CH_3(CH_2)_7C\equiv C(CH_2)_7COOH \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} CH_3(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_7COOH$$

$$CH_3CH_2C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[100^0]{\text{aq. } KMnO_4} CH_3CH_2COOH + CH_3COOH$$

١٣ ـــ البلمرة Polymerization. من أهم التفاعلات التي تخضع لها الألكينات هي تحولها إلى مركبات ذات أوزان جزيئية مرتفعة ماهي إلا مركبات مكونة من سلاسل طويلة يطلق عليها عديدات الأجزاء أو البوليميرات. ويمكن أن تتبلمر الألكينات بميكانية أنيونية أو كتيونية أو جذرية. وفي كل حالة، تتضمن العملية إضافة جزيئات المركب الألكيني إلى بعضها البعض.

تبدأ عملية البلمرة الأنيونية بإضافة كاشف نيكلوفيلي (أنيون) إلى المركب الألكيني حيث يضاف هذا الكاشف إلى أحد ذرتي كربون الرابطة المضاعفة بينما يتحرر أنيون جديد على ذرة الكربون الثانية لهذه الرابطة. وتتكرر العملية بهجوم هذا الأنيون الجديد على جزيء آخر من الألكين، وهكذا يستمر تحرير الأنيونات القادرة على مهاجمة جزيئات أخرى من المركب الألكيني لينشأ أنيونات ذات أوزان جزيئية مرتفعة. ويمكن انهاء هذه العملية بطريقة أو أخرى تؤدي إلى تحويل الأنيون، الذي على ذرة الكربون الطرفية للسلسلة ذات الوزن الجزيئي المرتفع، إلى جزيء متعادل.

$$X^- + CH_2=CH_2 \longrightarrow X-CH_2-CH_2^- \xrightarrow{nCH_2=CH_2}$$

carbanion
كربانيون

$$X-CH_2CH_2-\!\!\left(CH_2CH_2\right)_{n-1}\!\!-CH_2CH_2^- \xrightarrow{H^+} X\,CH_2CH_2-\!\!\left(CH_2CH_2\right)_{n-1}\!\!-CH_2CH_3$$

وتجدر الإشارة إلى أن عملية البلمرة الأنيونية لا تحدث بسهولة. وتزداد سهولة حدوث مثل هذه العملية إذا ما وجدت المركبات الألكينية المستبدلة بمجموعات ساحبة للالكترونات. تتبلمر الألكاينات (الأستيلينات) تحت نفس ظروف تبلمر الألكينات بالطريقة الأنيونية إلا أن مثل هذه البوليميرات الناتجة من الألكاينات لا تحظى بالتطبيقات التي تحظى بها نواتج بلمرة الألكينات، وربما يكون أهم تعليل لمثل عدم هذه الأهمية هو كون بوليميرات الألكاينات لا تزال قابلة للتفاعل بسبب وجود الرابطة المضاعفة.

$$nCH \equiv CH \xrightarrow{X^-} X\text{-}CH=CH\text{-}(\text{-}CH=CH\text{-})_{n-2}\text{-}CH=CH_2$$

عديد الأستيلين (مركب غير ثابت)

تتبلمر الألكينات تحت الظروف الحمضية حيث يضاف بروتون الحمض إلى المركب الألكيني وينتج أيون الكربونيوم (الكاتيون المطابق) الذي بدوره يستمر في الإضافة إلى جزيئات أخرى من الألكين. ولا يتبلمر مركب الايثلين تحت هذه الظروف نظراً لعدم احتواء جزيئه على مجموعات معطية للإلكترونات والتي تساعد هي الأخرى على تكوين الكاتيون. وعليه فإن مركب ٢ ــ ميثل بروبين يتبلمر في الحال بطريقة البلمرة الكاتيونية. ومن الحموض المستخدمة عند تبلمر هذا المركب هي حمض الكبريتيك أو حمض الهيدروفلوريك. ويتم إنهاء تفاعل البلمرة الكاتيونية بفقد بروتون.

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{HF} CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\text{-}(\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\text{-})_{n-2}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

أما بلمرة الايثيلين ومشتقاته بالصورة الجذرية فإنها تتم في وجود عوامل مساعدة مثل البيرأكسيدات، فعلى سبيل المثال، يتبلمر كلوريد الفاينل إلى عديد كلوريد الفاينل.

$$n\,CH_2=CHCl \xrightarrow{\text{peroxides}} \sim CH_2\,\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}HCH_2\,\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}HCH_2\,\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}H \sim$$

Vinyl chloride

poly vinyl chloride
(PVC)

$$\sim\!\left[CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}H\right]_n\!\sim$$

تتبلمر الكثير من مشتقات الايثلين وتعطي البلاستيك بأنواعه وتتم البلمرة تحت ظروف مختلفة بغية الحصول على مواد مختلفة بخواص مختلفة لها استعمالات مختلفة أيضاً.

$$n\,CH_2=CH\text{-}CN \longrightarrow \sim\!\left[CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\overset{|}{C}}H\right]_n\!\sim$$

Orlon
أورلون

$$n\begin{matrix}F\\F\end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix}F\\F\end{matrix} \longrightarrow \sim\!\left[\underset{\displaystyle F}{\overset{|}{\underset{\displaystyle F}{\overset{|}{C}}}}\text{-}\underset{\displaystyle F}{\overset{|}{\underset{\displaystyle F}{\overset{|}{C}}}}\right]_n\!\sim$$

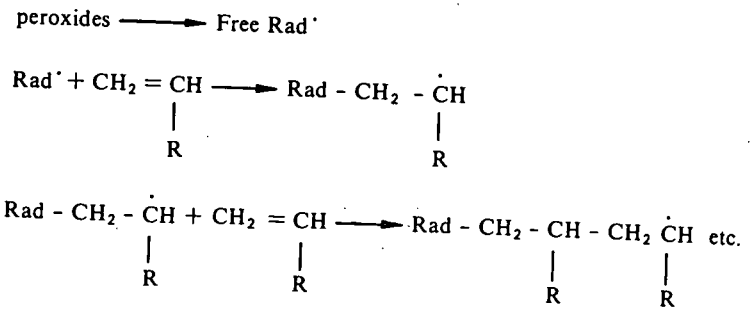
Teflon
تيفلون

$$n\,CH_2=HCCl \longrightarrow \sim\!\left[CH_2\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}H\right]_n\!\sim$$

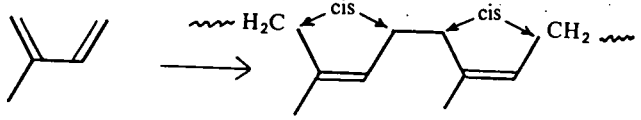
Saran
(PVC)
(بي في سي)

تحتاج بلمرة الايثلين أو مشتقاته إلى وجود كمية قليلة من مادة لازمة لبدأ التفاعل أكثرها شيوعاً هي مواد فوق الأكسيد (البيرأكسيدات) والتي تعطي عند تكسرها جذوراً حرة. تضاف هذه الجذور إلى الرابطة المضاعفة في جزىء الألكين

معطية جذور حرة جديدة، ومن ثم يضاف الجذر الحر الجديد إلى جزيء آخر من الألكين لإعطاء جذر حر أطول سلسلة يضاف هو الأخير إلى جزيء الكيني جديد.. وهكذا، وأخيراً يمكن إنهاء التفاعل باتحاد جذرين حرين أي إيقاف تكوين الجذور الحرة.



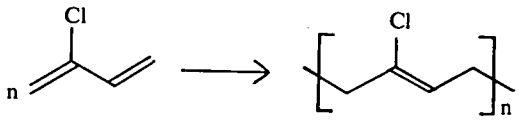
وعلى نفس النمط تتبلمر مركبات الدايئينات المتبادلة conjugated dienes تحت ظروف حفزية، مماثلة، لبلمرة الايثلين أو مشتقاته. على سبيل المثال المطاط الطبيعي ماهو إلا عديد أجزاء من مركب ٢ ــ ميثل ــ ١،٣ ــ بيوتادايئين (أيزوبرين isoprene)، والوضع الهندسي للرابطة المضاعفة في المطاط الطبيعي هي «سيس».



cis.polyisoprene

هذا ولقد توفرت العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تحضير مطاط صناعي يمكن أن يحل محل المطاط الطبيعي. ولعل أقدم مطاط صناعي هو مايعرف بـ "buna-s" الذي يتألف من ٣ أجزاء بيوتادايئين وجزء من ستيرين styrene. وهناك نوع آخر من المطاط الصناعي يسمي نيوبرين neoprene والذي

يستخدم على نطاق واسع في وقتنا الحاضر ومن أهم مميزاته أنه يقاوم الزيوت (المطاط الطبيعي يفسد تدريجياً مع ملامسته للزيوت). ومطاط نيوبرين ماهو إلا عديد أجزاء من ٢ ــ كلورو ــ ١،٣ ــ بيوتادايئين.

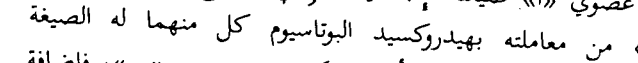


التعرف على الألكينات والألكايانات :

يمكن تمييز المركب الألكيني بواسطة الاختفاء الفوري للون البروم أو بواسطة إختفاء لون البرمنجنات علماً بأن كشف البرمنجنات قد تخضع له الالكايانات والألدهيدات. أما الألكاينات التي تحتوي ذرة هيدروجين طرفية، فيمكن تمييزها بواسطة تحويلها إلى استيليدات الفضة والنحاس وقد سبق شرح ذلك. وعلى أي حال فإن أفضل الطرق الفيزيائية لتمييز هذه المركبات هي أطياف الأشعة تحت الحمراء وسيتم دراسة ذلك في الفصل السابع.

أسئلة عامة :

س ١ : حدد الكواشف وكذلك ظروف التفاعل اللازمة كي يتم كل تفاعل من التفاعلات التالية:



(أ) ١، ٣ ــ بيوتادايئين إلى

(ب) سيكلوهكسان إلى سيكلوهكسين.

(جـ) ٢ ــ كلوروبيوتان إلى ٢ ــ بيوتين.

(د) ١ ــ بنتين إلى ١ ــ بنتاين.

(هـ) بروبان إلى بروبين.

(و) بروبين إلى ١، ٢، ٣ ــ ثلاثي بروموبروبان.

(ز) أستيلين و ١ ــ بروموبروبان إلى ١ ــ بنتاين.

(ح) ١ ــ بنتين إلى $CH_3CH_2CH_2CHO + HCHO$

س ٢ : ارسم الصيغ البنائية للمركبات الناتجة من تفاعل كل من ٣ ــ ميثل ــ ١ ــ بنتين و١ ــ بيوتاين مع الكواشف التالية :

$HI, Br_2, HBr(peroxide), Br_2/H_2O, H_2SO_4, KMnO_4, H_2O/H^+$

س ٣ : اذكر اختباراً كيميائياً بسيطاً للتمييز بين كل مركبين مما يلي:

١ ــ هكسين وبروميد أليل Allyl bromide

٢ ــ بيوتان و ١ ــ بيوتاين.

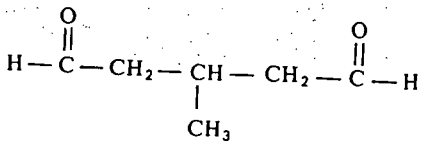
٣ ــ أستيلين و٢ ــ بنتين.

٤ ــ ٢ ــ بنتين و٢ ــ بنتاين.

٥ ــ ١ ــ بنتاين و٢ ــ بنتاين.

٦ ــ بروبين وبروباين.

س ٤ : مركب ألكيني أ صيغته الإجمالية C_6H_{10}، عند هدرجته يأخذ مولاً واحداً من الهيدروجين فقط. كما يتحول بالتحلل الأوزوني إلى مركب واحد فقط له الصيغة التالية :



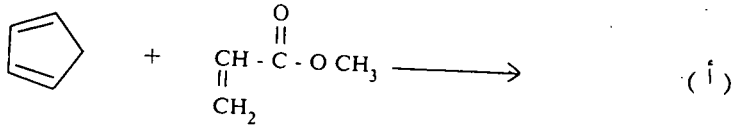
ارسم الصيغة البنائية للمركب أ.

س ٥ : مركب عضوي «أ» صيغته الإجمالية C_4H_9Br، ينتج متشابهان «ب» و«جـ» من معاملته بهيدروكسيد البوتاسيوم كل منهما له الصيغة الإجمالية C_4H_8 وعند إضافة الأوزون، لكل من «ب» و«جـ»، فإضافة الماء فإن «ب» يعطي ناتجاً واحداً هو CH_3CHO بينما يعطي «جـ» ناتجين مختلفين.

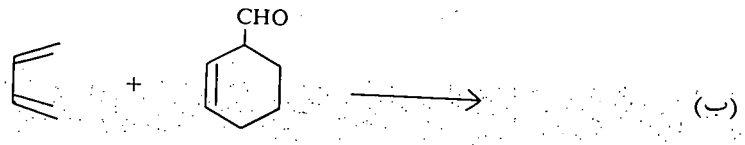
ارسم الصيغ البنائية للمركبات «أ» و«ب» و«جـ».

س ٦ : تحتوي مركبات الكربونيل على رابطة مضاعفة بين الكربون والأكسجين $\diagdown C=O \diagup$ ورابطتين أحاديتين بين ذرة الكربون وذرات أخرى، وضح كيف تتم عملية التهجين وارسم المدارات الجزئية لهذه المجموعة.

س ٧ : يلزم تفاعل ديلز ــ ألدر إلى وجود دايئين ودايئنوفيل. أكمل المعادلتين التاليتين مع توضيح الدايئين والديئنوفيل.



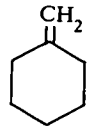
(أ)



(ب)

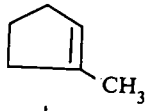
س ٨ : أكمل المعادلات التالية :

(أ)



$$\xrightarrow[CH_3\,CH_2\,OH]{1)\ Hg(O\,C\,CH_3)_2} \qquad 2)\ Na\,BH_4$$

(ب)



$$+\ HCl \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[2.\ Zn/H_2O]{1.\ O_3}$$

(جـ)

$$CH_3\,CH_2\,CH = CH\,CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+}$$

س ٩ : ما نوع التهجين على ذرات الكربون في المركبات التالية:

$$H - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - H,\ CH_3\,OH,\ HC \equiv N,\ CH_3\,NH_2,\ CH_3\,CH_2\,Cl$$

س ١٠ :أي الكاتيونات التالية أكثر ثباتاً؟ فسر ذلك؟

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{}^{+},\ CH_3\,\overset{+}{C}H_2,\ \overset{+}{C}H_3,\ CH_3-\underset{CH_3}{\overset{+}{C}}H,\ CH_3\,\underset{CH_3}{\overset{+}{C}}H-CH_2$$

٤ الفصل الرابع : المركبات الأروماتية

مقدمة :

كان يطلق على البنزين ومركبات أخرى متشابهة اسم المركبات الأروماتية «المركبات العطرية» لأن تلك المركبات لها روائح عطرية مميزة ولكن معنى تلك التسمية لم يعد ساري المفعول وأصبحت المركبات الأورماتية (العطرية) تضم كل المركبات الحلقية الأخرى التي تشارك البنزين في خواصه الكيميائية وخاصة فيما يتعلق بالثبات الكيميائي غير العادى لتلك المركبات الأروماتيه مقارنة بالأوليفينات.

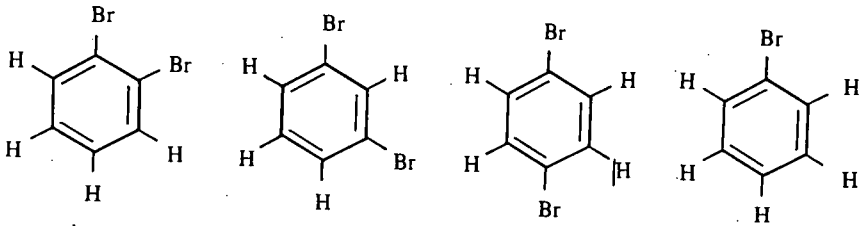
يتضح من مقارنة الصيغة الكيميائية العامة للبنزين (C_nH_{2n-6}) بالصيغة الكيميائية العامة للأوليفينات (C_nH_{2n}) أن البنزين يفوق الأوليفينات في خاصية عدم التشبع، حيث يحتوي على ثلاث روابط ثنائية (مضاعفة)، ومع ذلك لا يتفاعل بالإضافة كما في حالة الأوليفينات، حيث أنه لايزيل لون البروم ولا لون برمنجنات البوتاسيوم، وإنما يتفاعل عن طريق الاستبدال بدل الإضافة إذ يعزى ذلك إلى ثبات الروابط الثنائية في البنزين كما سيتضح فيما بعد.

تركيب جزىء البنزين :

١ — اقتراح ككيولي :

لقد اقترح العالم ككيولي (١٨٦٥م) أن البنزين عبارة عن حلقة سداسية الأضلاع تتكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين كل واحدة من ذرات الهيدروجين متصلة بذرة كربون، واقترح كذلك أن البنزين يحتوى على ثلاث روابط مضاعفة لكي تنطبق القاعدة التي تنص على أن الكربون رباعي التكافؤ، وأن تلك الروابط المضاعفة تتحرك إلى الأمام وإلى الخلف بشكل سريع كي تكون الأشكال الآتية التي لايمكن فصلها.

هذا الاقتراح يفسر الحقيقة التي تنص على وجود مركب واحد فقط لبرومو بنزين أي أنه لايوجد متشابهات أخرى كما أنه يوجد ثلاثة متشابهات فقط لثنائي برومو بنزين وهذا دليل على أن جميع ذرات الهيدروجين الستة متكافئة.



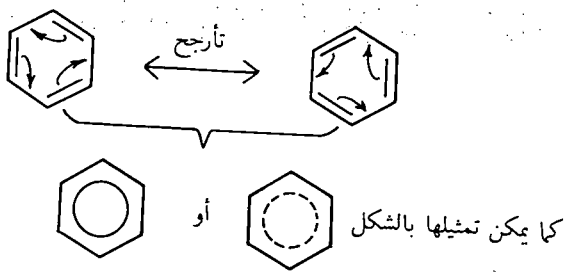
برومو بنزين
Bromobenzene

ثنائى برومو بنزين
Dibromobenzene

بالرغم من أن اقتراح ككيولي منسجم مع كثير من نتائج التجارب الخاصة بالبنزين إلا أنه لم يحل المشكلة بشكل نهائي فيما يتعلق بالثبات الكيميائي غير العادي للبنزين مقارنة بالأوليفينات. فإذا كان البنزين يحتوي على ثلاث روابط مضاعفة، كما اقترح ككيولي، فإنه يجب أن يتفاعل مع البروم (Br_2) كما لو كان أوليفين ولكن في الواقع نجد أن البنزين إلى حد ما خامل تجاه البروم. لذلك فإن البنزين لا يمكن أن يكون لديه ثلاث روابط مضاعفة كما هو مقترح.

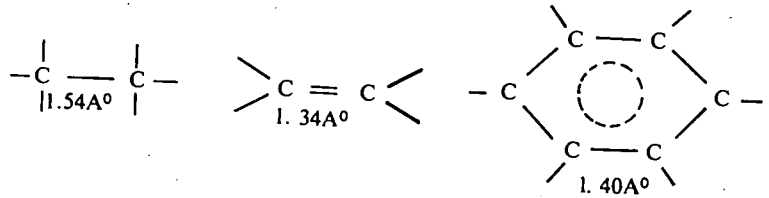
٢ — التأرجح (الطنين) في حلقة البنزين :

تنص نظرية التأرجح على أنه «كلما أمكن تمثيل مادة بشكلين (أو اكثر) متكافئين أو قريبين للتكافؤ في التركيب ومختلفين فقط في موقع الكترونات التكافؤ دون المساس بهيكل المجموعة، فإن الجزىء الأصلي لا يمثل أياً منهما، ولكن عبارة عن هجين تأرجحي لجميع الأشكال التأرجحية».



وبالرجوع إلى جزىء البنزين فإن الشكلين السابقين لجزىء البنزين لا يمثلان الجزىء ولكن الشكل الحقيقي لجزىء البنزين عبارة عن هجين تأرجحي من هذين الشكلين. وبناء على أنه هجين فإن الروابط في كلا الشكلين تكون متساوية. ولقد ثبت من القياسات الفيزيائية أن طول كل رابطة هو ١٫٤٠ أنجستروم وهذه قيمة عددية متوسطة بين القيمة العددية

التي تخص الرابطة الأحادية (١٫٥٤ أنجستروم) وبين القيمة التي تخص الرابطة الثنائية (١٫٣٤ أنجستروم).



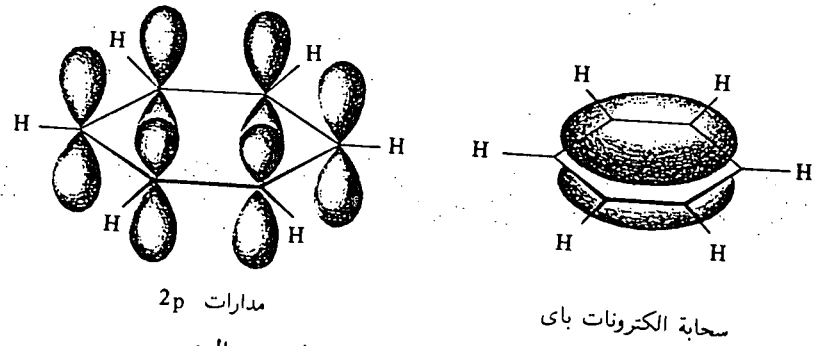
نجد أن الشكل التأرجحي السابق أكثر استقراراً من أشكال ككيولي السابقة، بمعنى آخر أن الثبات الناشيء من التأرجح كبير لدرجة أن روابط الباي π -bonds (الروابط الثنائية) للجزيء تقاوم الكسر على عكس ماهو موجود في الأوليفينات.

يجب أن لا يفوتنا أن شرط حدوث التأرجح في أي جزيء هو وجود روابط ثنائية في حالة متناوبة، بمعنى آخر وجود رابطة ثنائية يليها رابطة أحادية ورابطة ثنائية وهكذا كما هو الحال في جزيء البنزين.

٣ — المدارات الجزيئية :

المدارات الجزئية لجزيء البنزين تعطي صورة أوضح للرابطة المضاعفة في جزيء البنزين. نجد أن ذرات حلقة البنزين تقع في مستوى واحد وأنها مرتبطة مع بعضها على هيئة مسدس متساوى الأضلاع (زوايا ١٢٠°) بها كل الروابط الست بين ذرات الكربون بنفس الطول (١٫٤٠ أنجستروم) وكل ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين، ولمثل هذا النوع من الروابط، كل ذرة كربون يكون لديها مدارات من نوع sp^2. ذرات الكربون الست مرتبطة مع بعضها البعض بشكل سداسي بروابط أحادية تتكون بتداخل مدارات من نوع sp^2 وكل ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين برابطة سيجما Sigma bond ناتجة من التداخل بين مدارات 1s وsp^2. بالإضافة إلى ذلك كل ذرة كربون تحتوي على مدار 2p يحتوي

على الكترون واحد. التداخل بين مدارات 2p الستة يكون ثلاث روابط باى. وبسبب تماثل الجزيء، فإن كلا من مدارات 2p يمكن أن يكون رابطة مع أى مدارات 2p في ذرتي الكربون المتجاورتين، أي أن مدارات باى تكون لا موضعية، وبالتالي فإن كثافة الكترونات باى π -electrons تكون تماماً متماثلة حول حلقة البنزين مكونة سحابة الكترونية تمتد فوق وأسفل الحلقة وتؤدي إلى ثبات الجزيء واستقرار الحلقة، وبناء على ذلك فإن الروابط بين ذرات الكربون لاتأخذ أبعاد أطوال الرابطة الأحادية أو الثنائية وإنما تكون أبعاد أطوال وسطية بين القيمة التي تخص الرابطة الأحادية والثنائية كما سبق وأن أوردنا. والشكل ٤ — ١ يوضح مدارات 2p وسحابة الكترونات باى لحلقة البنزين.



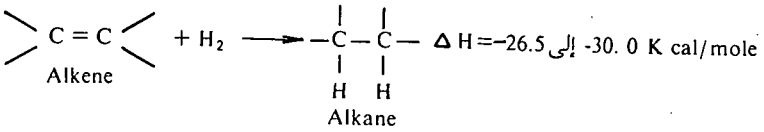
مدارات 2p سحابة الكترونات باى

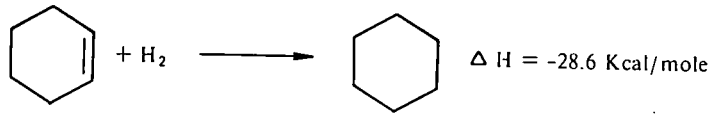
شكل ٤ — ١: روابط σ ، π لجزيء البنزين

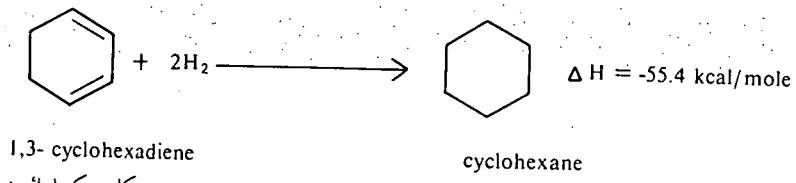
طاقة التأرجح للبنزين :

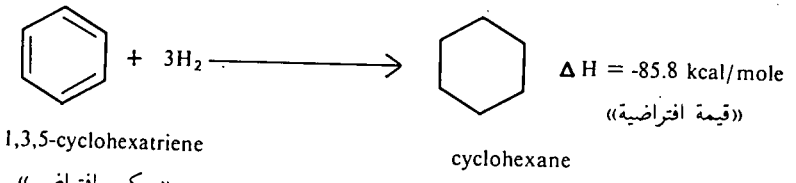
يخضع البنزين والمركبات الأروماتية الأخرى لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة نظراً لثبات الروابط الثنائية بسبب الكترونات باى اللاموضعية أو بمعنى آخر بسبب التأرجح. ولكي نوضح تلك الحقيقة نقارن بين الحرارة المتوقع انبعاثها لجزيء البنزين وفقاً لمباديء قياس كمية الحرارة وبين كمية الحرارة المنبعثة فعلاً بالتجربة والناتجة عن هدرجة جزيء البنزين. ومن المعروف أن هدرجة

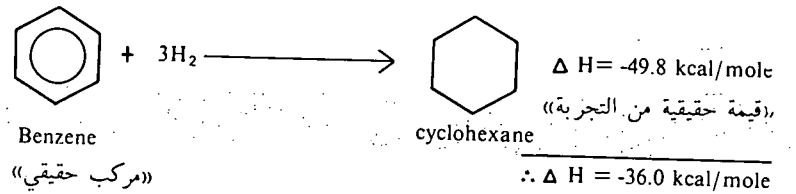
رابطة ثنائية معزولة في مركب ما مفتوح تؤدى إلى انبعاث حرارة قيمتها من ٢٦٫٥ إلى ٣٠ كيلو سعر حراري لكل مول. وتفيد التجربة أن مقدار الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسين هي ٢٨٫٦ كيلو سعر حراري لكل مول، في حين أن الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسادايئين هي ٥٥٫٤ كيلو سعر حراري لكل مول وهذه قيمة مضاعفة لتلك القيمة الناتجة من الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسين. ومن البديهي أن نتوقع أن حرارة هدرجة البنزين تساوي ثلاثة أمثال حرارة هدرجة السيكلوهكسين طالما أن حرارة هدرجة أي رابطة ثنائية تساوي ٢٨٫٦ كيلو سعر حراري لكل مول، بمعنى آخر أن تكون الحرارة المنبعثة عند هدرجة البنزين تساوي ٨٥٫٨ كيلو سعر حراري لكل مول، ولكن كمية حرارة هدرجة البنزين الناتجة من التجربة هي ٤٩٫٨ كيلو سعر حراري لكل مول، أي أن هناك فارقاً كبيراً بين حرارة هدرجة مركب له ثلاث روابط ثنائية ، كما هو الحال في المركب الافتراضي سيكلوهكساترايئين ، وبين حرارة هدرجة البنزين يساوي ٣٦ كيلو سعر حراري لكل مول، أي أن البنزين أقل طاقة بمقدار ٣٦ كيلو سعر حراري لكل مول. وفارق الطاقة هذا هو المسئول عن ثبات حلقة البنزين. ولما كان هذا الثبات ناشئاً عن ظاهرة التأرجح على حلقة البنزين فإن فارق الطاقة يعرف بطاقة التأرجح.



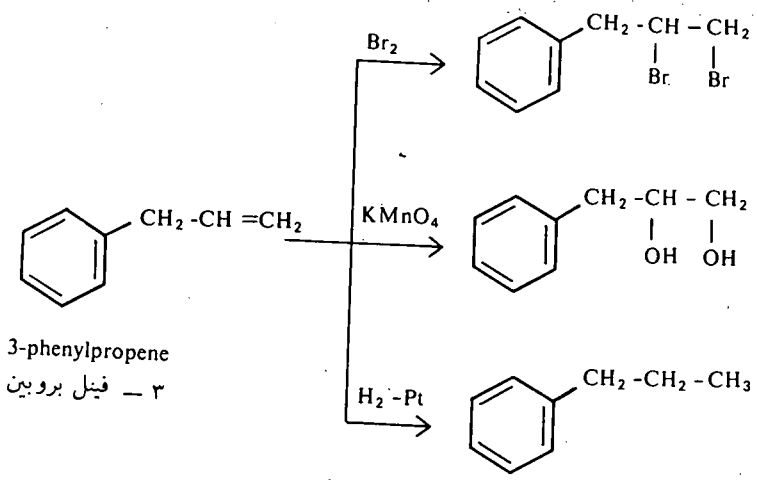








وبالتالى فإن الحلقة ذات الصيغة الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال حيث تحل مجموعة أو أكثر محل ذرة هيدروجين أو أكثر في الحلقة وليس كما هو الحال في الأوليفينات والتي تخضع لتفاعلات الإضافة لأن تفاعلات الإضافة إن حدثت على حلقة البنزين تؤدى إلى تخريب الحلقة الأروماتية وبالتالي فقد طاقة التأرجح التي تؤدي إلى استقرار البنزين. فمثلاً لو فاعلنا جزىء ٣ — فينل بروبين، والذي يحتوي على كل من جزىء البنزين وعلى أوليفين، مع البروم أو برمنجنات البوتاسيوم المخففة أو مع الهيدروجين والبلاتين عند درجات حرارة عادية نجد أن الإضافة تحدث فقط على جزىء الأوليفين دون المساس بحلقة البنزين مما يؤكد ثبات حلقة البنزين.



3-phenylpropene
٣ ــ فينل بروبين

الخاصية الأروماتية :

هناك خواص جامعة لكل من المركبات الأروماتية وهي كما يلي :

١ ــ أن يحتوي المركب الأروماتي على شكل حلقي يحتوي على سحابة في مسار دائري من الكترونات باى اللاموضعية فوق وتحت مستوى الحلقة ناتجة عن تداخل بين الالكترونات الموجودة في مدارات P المتجاورة. بمعنى آخر لكي نحصل على سحابة الكترونية في مسار دائري يجب أن لا تكون الذرات في الحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.

٢ ــ لكي يحصل أقصى تداخل بين مدارات P يجب أن تقع ذرات المركب الأروماتي على مستوى واحد.

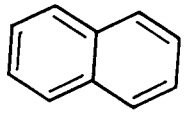
٣ ــ تؤدى هذه السحابة من الكترونات باى اللاموضعية إلى ثبات الحلقة الأروماتية وبالتالي فإن الحلقة ذات الصفة الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة التي بدورها تؤدي إلى تخريب الصفة الأروماتية.

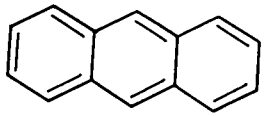
٤ ــ يجب أن تحتوي السحابة الالكترونية على مجموع (2 + 4n) من

الكترونات باي حيث n = صفر، ١، ٢، ٣، ٤ .... الخ.

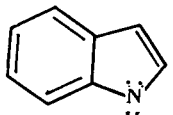
أي أنه يجب أن تحتوي على أعداد خاصة من هذه الالكترونات مثل ٢، ٦، ١٠ وهكذا، حتى يكون المركب أروماتيا، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة هوكل Huckel نسبة إلى مكتشفها وهي تعتمد على ميكانيكا الكم.

ففي حالة جزىء البنزين مثلاً نعتبر n تساوي واحد وبالتالي يصبح القانون 4(1) + 2 = 6 وهذا ينطبق على عدد الكترونات باي في حلقة البنزين حيث أنه يوجد ستة الكترونات باى. ويمكن تطبيق هذه القاعدة على المركبات الأروماتية التي تشمل أكثر من حلقة بنزين كالنفثالين (عشرة الكترونات باى) والانثراسين (أربعة عشر الكترون باى). وكذلك فإن المركبات غير المتجانسة مثل البيرول والأندول وغيرها تعتبر أروماتية مثلها مثل البنزين في خواصه. كما أن قاعدة هوكل تنطبق عليها حيث أن البيرول مثلاً يحتوى على سته الكترونات باى أربعة منها على مدارات 2p لذرات الكربون الأربعة واثنان على مدار 2p للذرة غير المتجانسة. كما أن هناك أيونات تتمتع بثبات خاص وذلك لكونها مركبات أروماتية حيث تنطبق عليها قاعدة هوكل.


Naphthalene
نفثالين
4(2) + 2 = 10 π en's


Anthracene
أنثراسين
4(3) + 2 = 14 π en's

بيرول pyrrole
4(l) + 2 = 6 π en's

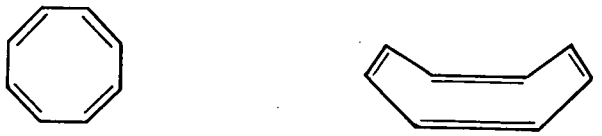


أندول Indole
4(2) + 2 = 10 π en's

أنيون سايكلوبنتادايينيل
Cylclopentadienyl anion
4(1) + 2 = 6 π en's

كاتيون سايكلوبروبينيل
Cyclopropenyl cation
4(0)+2 = 2 π en's

من جهة أخرى نجد أن مركب السيكلـــو أوكتاترائين cyclooctatetraene الذي يحتوى على ثمانية الكترونات باى يعتبر مركباً غير أروماتي لأن قاعدة هوكل لاتنطبق عليه حيث أنه لايوجد عدد صحيح يمكن تعويضه على الرمز n لكي نحصل على العدد ثمانية طبقاً للقاعدة $4n + 2$. لذلك نجد أن جزىء السيكلو أو كتاترائين يتفاعل مع البروم وبرمنجنات البوتاسيوم بالإضافة كما في حالة الأوليفينات. وقد بينت الأشعة السينية أن ذراته لا تقع على مستوى واحد وكما نعرف أنه شرط أساسي للمركبات الأروماتية أن تقع ذراتها على مستوى واحد.



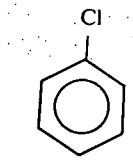
Cyclooctatetraene
سيكلو أكتاترائين
(ذراته لا تقع في مستوى واحد)

الخواص الفيزيائية للبنزين :

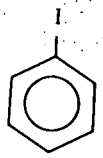
البنزين سائل عديم اللون، ذو رائحة عطرية مميزة، يغلي عند ٨٠°م وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند ٥ر٤°م، وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث أنه يعتبر جزيئاً غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبياً أعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على الكترونات الباى.

تسمية مشتقات البنزين :

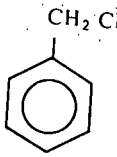
قد تحمل حلقة البنزين مجموعة بديلة أو أكثر. فعند استبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة، فقد جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين.



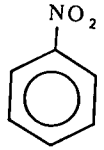
Chlorobenzene



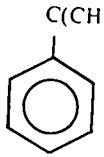
Iodobenzene



Ethylbenzene

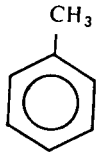


Nitrobenzene

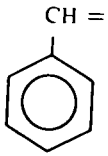


t-Butylbenzene

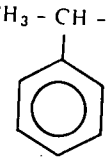
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل :



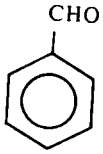
Toluene



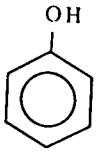
Styrene



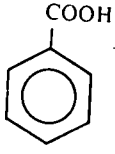
Cumene



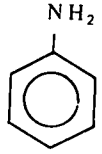
Benzaldehyde



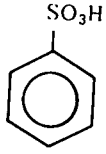
Phenol



Benzoic acid

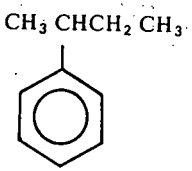


Aniline

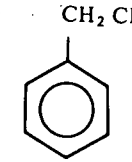


Benzenesulfonic acid

وفي بعض الأحيان يستحسن أن نعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة وتأخذ الاسم فينل وذلك عندما يصعب تسمية الفرع المتصل بحلقة البنزين بسبب تفرعه.

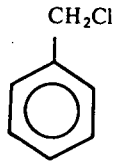


2-Phenylbutane

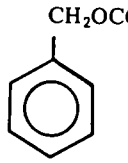


2-Phenylethanol

أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثل التولوئين فتسمى تلك المجموعة بنزايل.

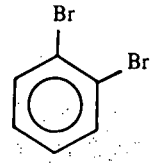


Benzylchloride

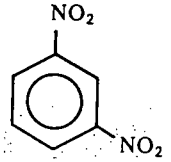


Benzylacetate

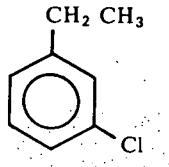
وعندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعاً لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أرثو ortho (o) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع ميتا meta (m)،أما المجموعتين المتقابلتين فيطلق عليهما المقطع بارا para (p). وعندما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



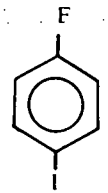
o-Dibrombenzene



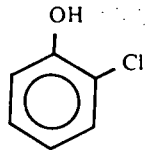
m-Dinitrobenzene



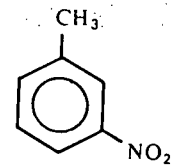
m-Chloroethylbenzene



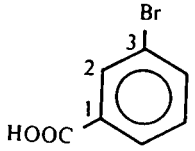
p-Fluoroiodobenzene



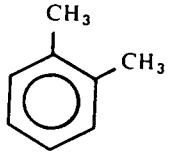
o-Chlorophenol



m-Nitrotoluene

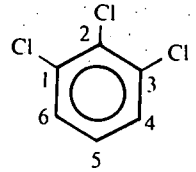


m-Bromobenzoic acid
(3- Bromobenzoic acid)

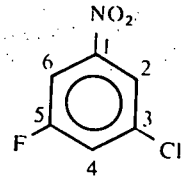


o-Xylene
«الاسم الشائع»

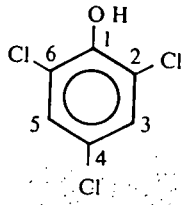
هذا ويمكن استخدام الترقيم بدلاً من المقاطع p,m,o كما في المثال أعلاه.
أما إذا كانت هناك ثلاث مجاميع بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين كما يلي:



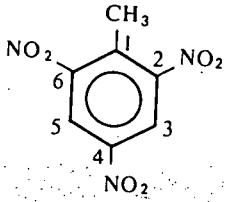
1,2,3-Trichlorobenzene
(وليس 1,2,6-Trichlorobenzene)



3-Chlor-5-fluoronitrobenzene
(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)



2,4,6-Trichlorophenol
(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

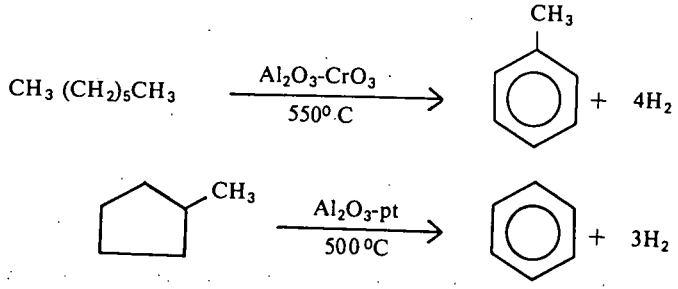


2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)
(مجموعة الميثل يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

مصدر المركبات الأروماتية :

يوجد البنزين، مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوئين والزيلين والفينول وغيرها، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الاتلافي للفحم الحجري.

كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب الأليفاتي إلى مركب أروماتي وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.

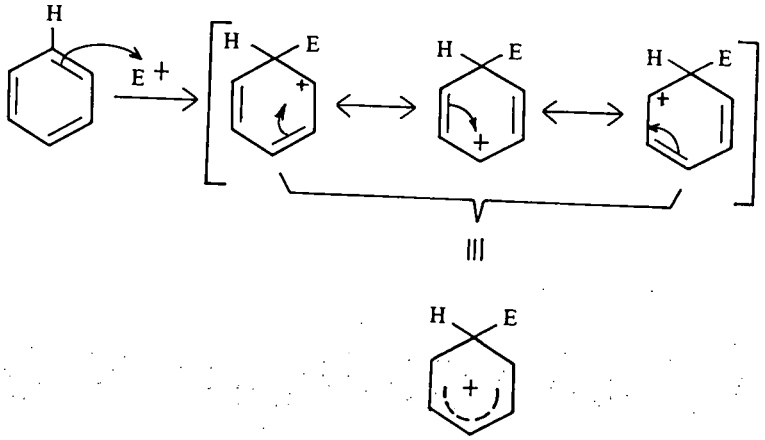


الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي :

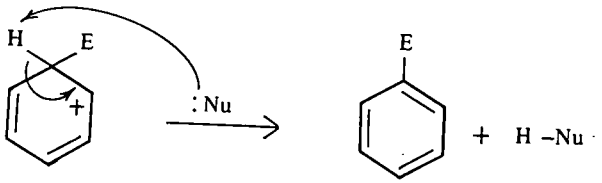
من أهم خواص المركبات الأروماتية خضوعها لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة. فوجود سحابة من الكترونات باى اللاموضعية على حلقة البنزين تجعل هذه الحلقة غنية بالالكترونات، وعليه نتوقع أن تتفاعل حلقة البنزين مع المركبات التي لديها نقص في الالكترونات والتي تسمى الكتروفيلات (محبة للالكترونات) Electrophiles. لذلك فإن المركبات الأروماتية تخضع لتفاعلات استبدال الكتروفيلية. وأهم هذه التفاعلات الهلجنة والسلفنة والنترتة والألكلة والأسيلة.

ميكانية التفاعل متشابهة في التفاعلات المختلفة للاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي حيث تشمل الخطوة الأولى معاملة الالكتروفيل بعامل مساعد ليزيد الخاصية الالكتروفيلية حيث يعمل العامل المساعد على استقطاب الالكتروفيل

وبالتالي يصبح قوياً لدرجة أنه يستطيع أن يتفاعل مع الحلقة الأروماتية الثابتة نسبياً مقارنة بالأوليفينات. أما الخطوة الثانية فتشمل اقتراب الالكتروفيل المستقطب من السحابة الالكترونية الموجودة على الحلقة الأروماتية، وتكوين رابطة مع الكربون، وهذا يؤدى إلى نشوء شحنة موجبة على الحلقة. كما أن أيون الكربونيوم الناتج يمكن رسم ثلاث صيغ تأرجحية له والتي تؤدي إلى انتشار الشحنة الموجبة على ذرات الكربون المكونه لحلقة البنزين.



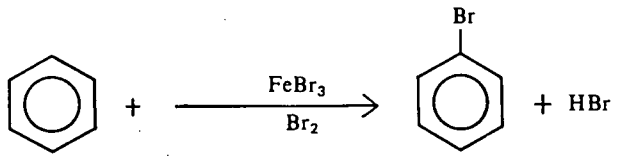
الخطوة الثالثة والأخيرة هي عملية انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل لكي نحصل على الناتج النهائي وتعود الصفة الاروماتية مرة أخرى.

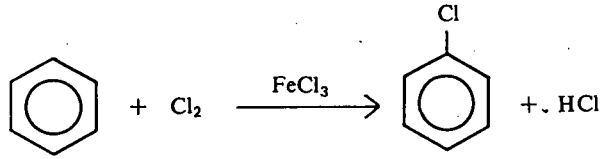


وبشيء من التفصيل سنقوم بدراسة أهم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البنزين.

١ ــ هلجنة الحلقة الأروماتية :

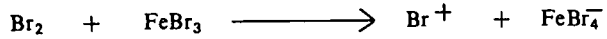
يتفاعل البروم والكلور مع حلقة البنزين في وجود عامل مساعد مثل هاليد الحديديك ليعطي برومو بنزين وكلورو بنزين على التوالي.



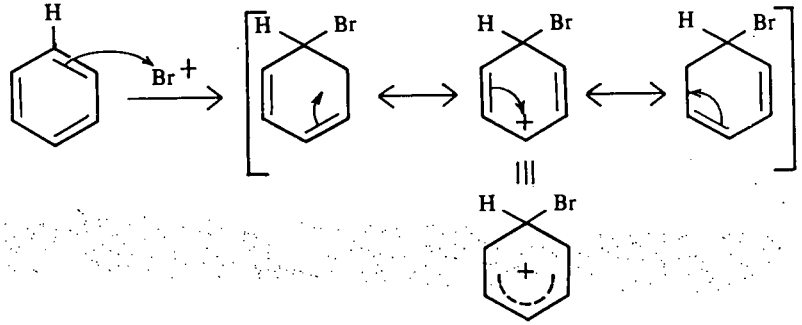


يمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالآتي :

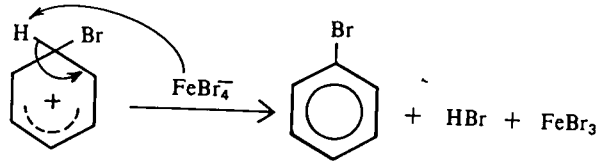
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.



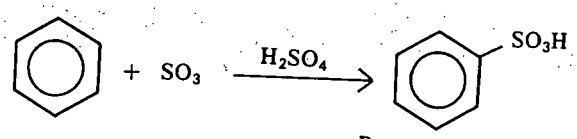
(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل، ليعطي الناتج النهائي:



وتجدر الإشارة إلى أن مركب فلوروبنزين وأيودو بنزين لايمكن تحضيرهما بالطريقة السابقة ولكن يمكن تحضيرهما بطرق أخرى سوف نتعرض لها في الفصول القادمة.

٢ ــ سلفنة حلقة البنزين :

يتفاعل البنزين مع حمض الكبريتيك المركز الغني بثالث أكسيد الكبريت ليعطي حمض بنزين سلفونيك.

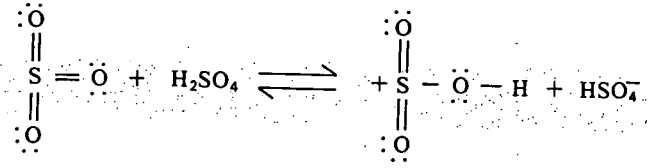


Benzenesulfonic acid

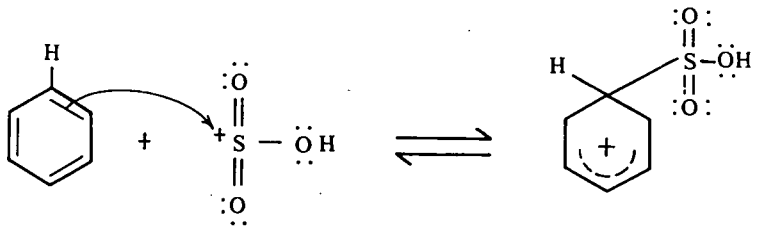
حمض بنزين سلفونيك

أما الكاشف الالكتروفيلي في السلفنة فهو إما SO_3 أو $^+SO_3H$، ويمكن تلخيص ميكانية هذا التفاعل كالآتي :

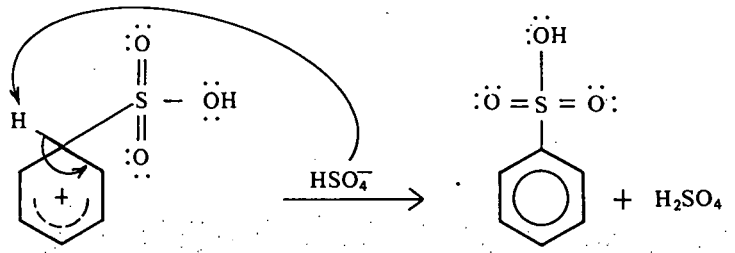
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



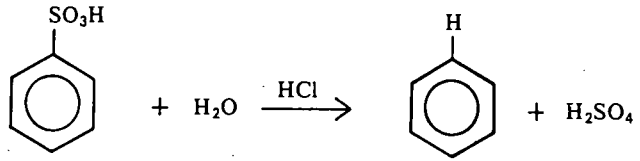
(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين :



(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.

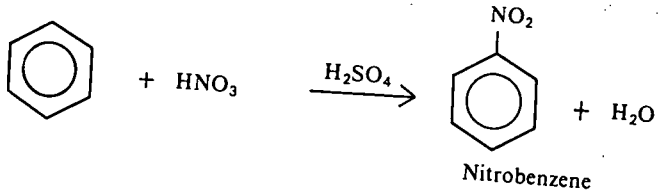


كما هو واضح في ميكانية تفاعل السلفنة أنه تفاعل عكسي، لذلك يمكن إزاحة مجموعة السلفون بواسطة الحموض المخففة. هذا يعتبر أيضاً تفاعل استبدال أروماتي الكتروفيلي حيث استبدلت هذه المرة مجموعة السلفون بواسطة البروتون.



٣ ــ نترتة حلقة البنزين :

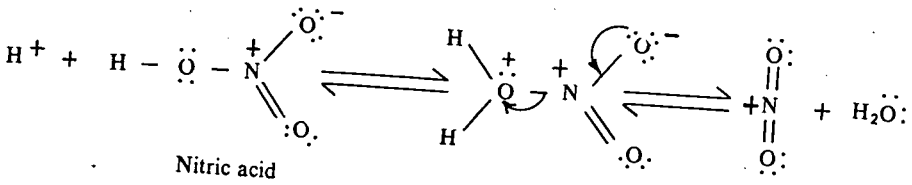
يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك في وجود حمض الكبريتيك كعامل مساعد ليعطي نيتروبنزين.



Nitrobenzene

لاتختلف ميكانية تفاعل النترتة عن ميكانية تفاعل الهلجنة أو السلفنة ويمكن تلخيصها كالتالي :

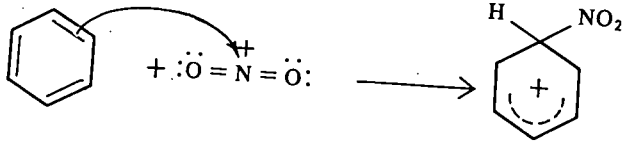
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



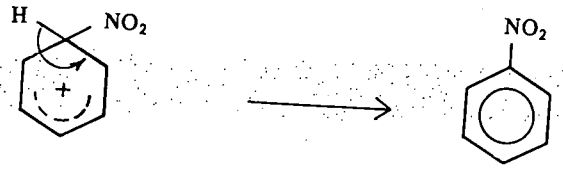
Nitric acid

Nitronium ion

(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.

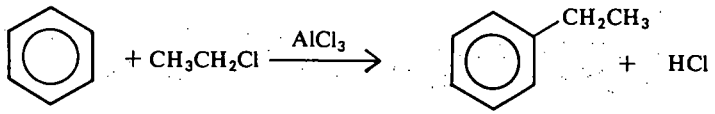


(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.



٤ ـــ ألكلة حلقة البنزين (تفاعل فريدل ـــ كرافتس) :

يتفاعل هاليد الألكيل مع البنزين في وجود كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد ليعطي ألكيلات البنزين. ويستعمل كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد لأن المدار الخارجي للألومنيوم يحتوي على ستة الكترونات وبالتالي يحصل على زوج من الالكترونات من ذرة هالوجين هاليد الألكيل وهذا يعني أن كلوريد الألومنيوم يزيد من الخاصية الالكتروفيلية لذرة كربون المجموعة الألكيلية في هاليد الألكيل وبالتالي يستطيع مهاجمة حلقة البنزين. وقد سمي هذا التفاعل باسم عالمين كشف كل منهما، على حدة، هذا التفاعل في نفس العام (١٨٧٧م)، وهما العالمان فريدل الفرنسي وكرافتس الأمريكي.

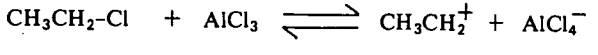


Ethyl chloride — كلور يد إيثل

Ethylbenzene — إيثل بنز ين

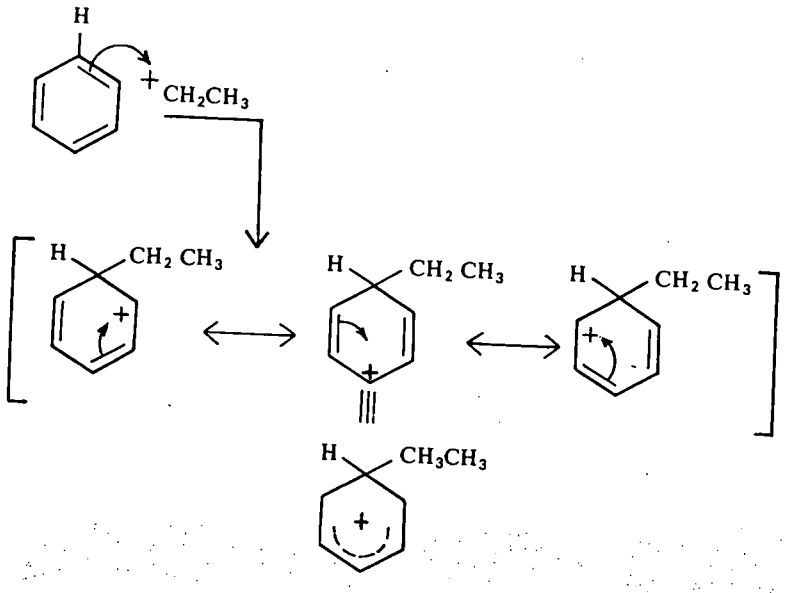
ويمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالآتي :

(أ) تنشيط الالكتروفيل.

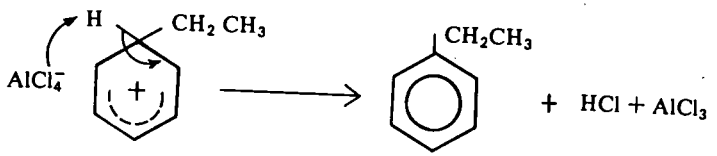


Electrophile — إلكتروفيل

(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.

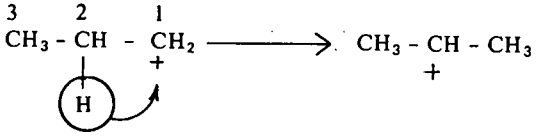


(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.

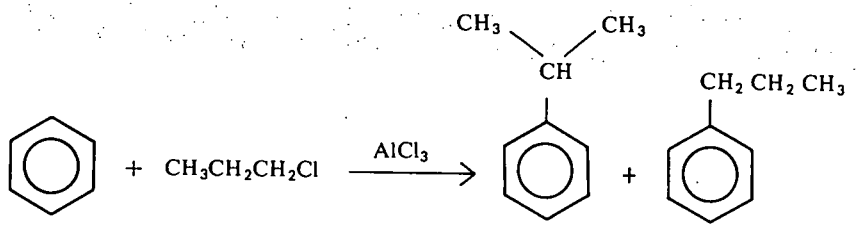


نجد أن الالكتروفيل في التفاعل السابق هو أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) وكما هو معلوم أن أيونات الكربونيوم هي أيونات غير ثابتة لذلك فإنها معرضة لعملية تحول موضعي لكي تصل إلى حالة أكثر ثبات، حيث أنه يزداد ثبات أيونات الكربونيوم كلما ازداد عدد المجاميع الألكيلية المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة. وقد وجد

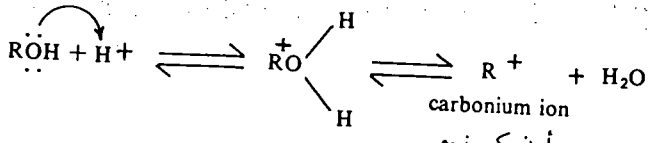
بالفعل أنه قد تحدث عملية تحول موضعي في تفاعلات ألكلة فريدل ــ كرافتس وهذا مما يحد من استعمالها مع المجموعات القابلة لعملية التحول الموضعي. وكمثال على ذلك فإن ألكلة البنزين بواسطة كلوريد البرويبل النظامي في وجود كلوريد الألومنيوم تعطي خليطاً من برويبل البنزين النظامي وأيزوبرويبل البنزين ويمكن تفسير ذلك التفاعل بأن كاتيون البرويبل النظامي يحصل له تحول موضعي إلى كاتيون الأيزوبرويبل الأكثر ثباتاً، حيث تهاجر ذرة الهيدروجين مع الكتروناتها من ذرة الكربون رقم (٢) إلى ذرة الكربون رقم (١).

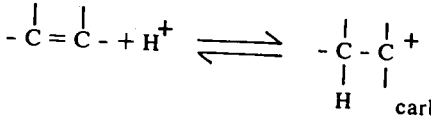


وبذلك يكون الالكتروفيل الجديد هو كاتيون الأيزوبرويبل الذي يهاجم حلقة البنزين كما سبق في ميكانية الألكلة بواسطة كلوريد الأثيل.

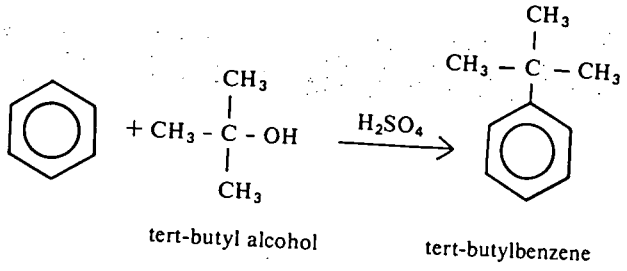


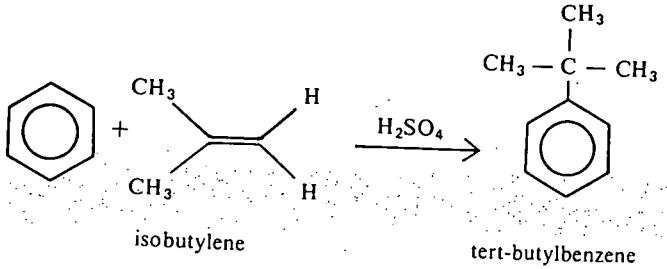
ولكن لايزال بالإمكان تحضير المركبات التي يحصل على كاتيوناتها تحول موضعي مثل برويبل البنزين النظامي بواسطة أسيلة فريدل ــ كرافتس ثم اختزال الناتج كما سنرى فيما بعد. وتجدر الإشارة إلى أنه بالإمكان الحصول على أيون الكربونيوم بالحموض بطرق أخرى، مثل معاملة الكحولات أو الألكينات بالحموض.

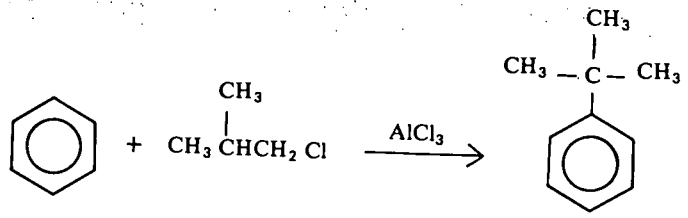




وبالرجوع إلى ميكانية الألكلة السابقة يتضح أن الكحولات والألكينات في وجود الحموض، تتفاعل مع حلقة البنزين لتعطي نواتج مشابهة لألكلة فريدل ــ كرافتس.

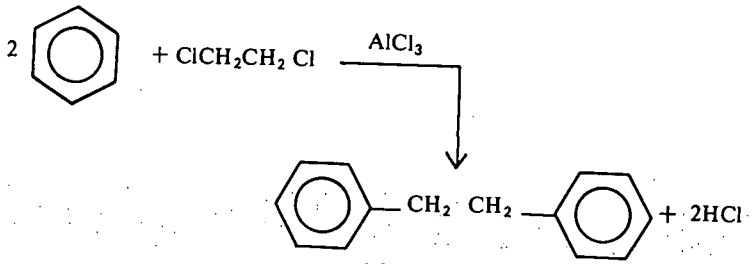






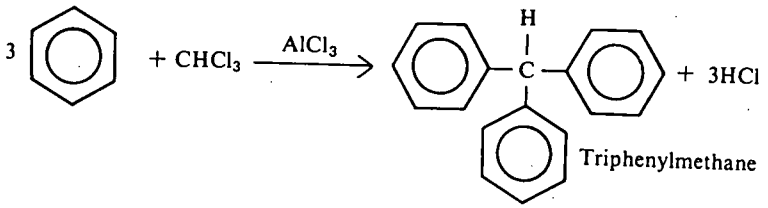
tert-butylbenzene

وأخيراً يمكن عن طريق ألكلة فريدل ــ كرافتس تحضير مركبات تحتوى على أكثر من حلقة بنزين كما يتضح من الأمثلة الآتية:



1,2-Diphenylethane

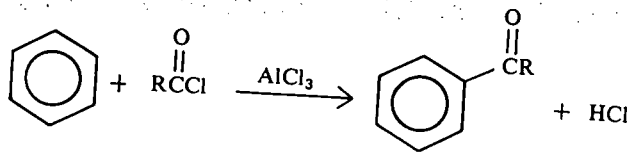
٢،١ ــ ثنائى فينل إيثان



Triphenylmethane

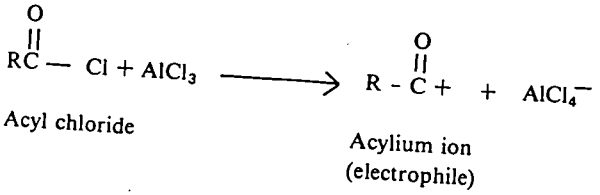
٥ ــ أسيلة حلقة البنزين (تفاعل فريدل ــ كرافتس) :

الأسيلة عبارة عن تفاعل البنزين مع هاليد الأسيل بدلاً من هاليد الألكيل للحصول على كيتون.



لاتختلف ميكانية أسيلة البنزين عن ميكانية تفاعلات الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي السابقة :

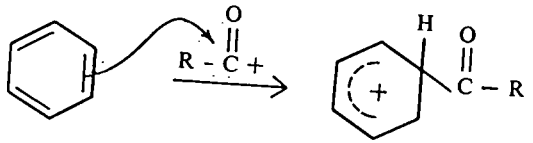
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



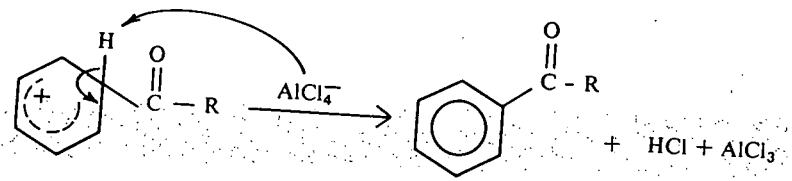
Acyl chloride

Acylium ion
(electrophile)

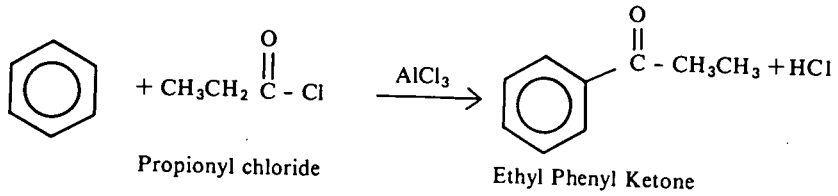
(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.



(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.

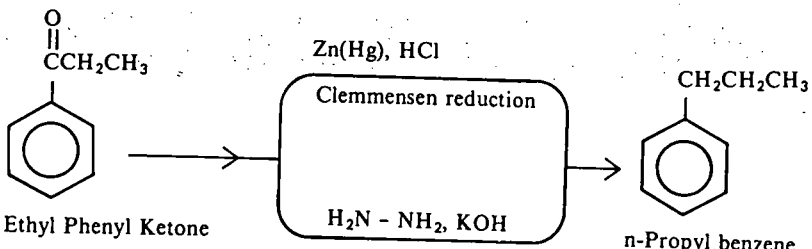


نجد أن تفاعلات أسيلة فريدل ــ كرافتس لها فائدة كبيرة لأن أيون اسيليوم لايحصل له في العادة تحول موضعي كما هو الحال في أيون الكربونيوم الناتج في تفاعل الألكلة السابق.



Propionyl chloride — Ethyl Phenyl Ketone

هذا ويمكن اختزال الكيتون الناتج إلى هيدروكربون عن طريق اختزال كلمنسن أو اختزال وولف كيشنر. وبذلك يمكن بهذه الطريقة تحضير ألكيلات البنزين التي يصعب تحضيرها عن طريق الألكلة المباشرة.



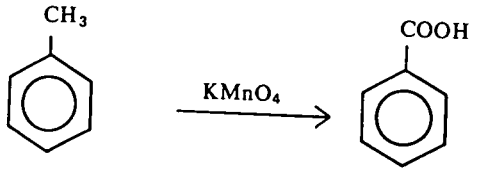
Ethyl Phenyl Ketone — Wolff-Kishner reduction — n-Propyl benzene

تفاعلات ألكيلات البنزين :

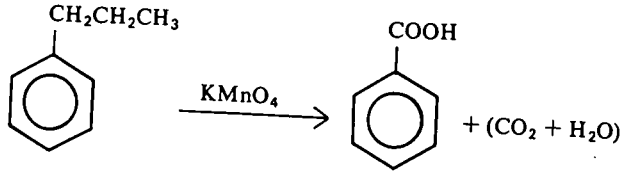
أولاً : تفاعل السلسلة الجانبية :

(أ) أكسدة السلسلة الجانبية: بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين

تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك.

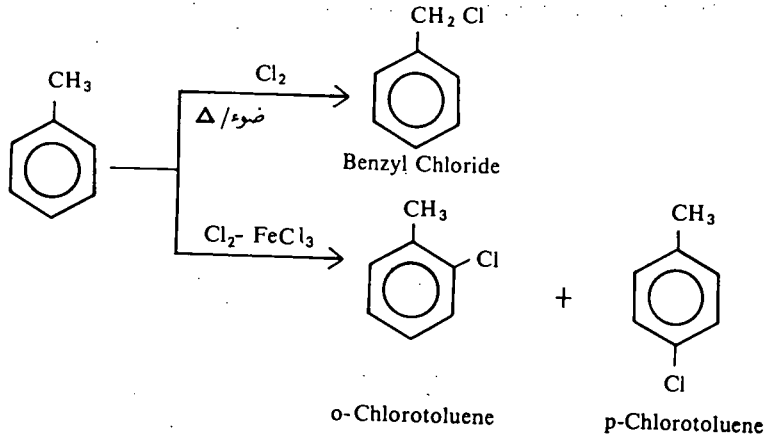


Benzoic acid
حمض بنزويك



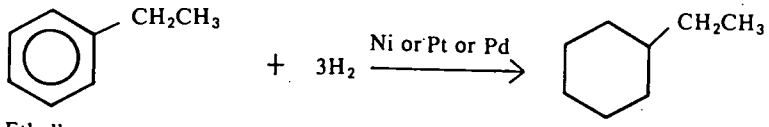
Benzoic acid
حمض بنزويك

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



ثانياً : تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

(أ) هدرجة ألكيلات البنزين: يمكن هدرجة ألكيلات البنزين كما هو الحال في البنزين وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ليعطي ألكيل سيكلوهكسان. فمثلا يمكن هدرجة إيثل بنزين إلى إيثل سيكلوهكسان.



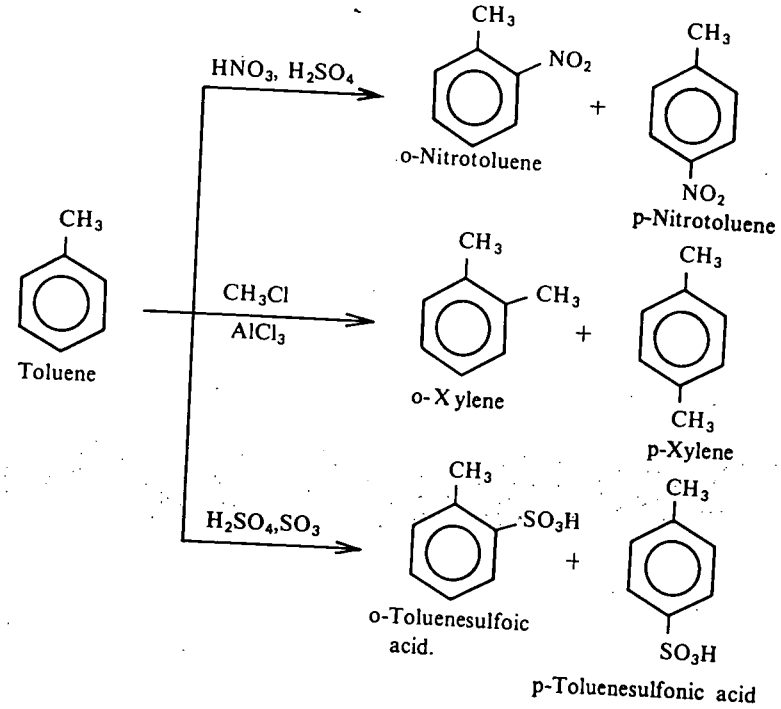
Ethylbenzene
إيثل بنزين

Ethylcyclohexane
إيثل سيكلوهكسان

(ب) الاستبدال الأروماتي الألكتروفيلي :

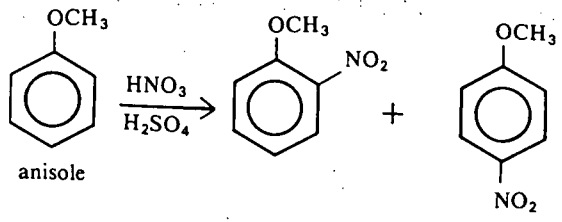
نجد أن ألكيلات البنزين تخضع لكل تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية التي تحدث مع البنزين مثل هلجنة الحلقة كما في المثال السابق وكذلك نترتة وسلفنة وألكلة الحلقة كما هو الحال في البنزين، إلا أن هذه التفاعلات تتم بسهولة أكثر في حالة ألكيلات البنزين عنها في البنزين. زد على ذلك فإن مجموعة

الألكيل توجه الالكتروفيلات إلى المواضع أرثو وبارا وسبب ذلك هو وجود مجموعة الألكيل التي تتميز بدفعها للسحابة الالكترونية للحلقة كما سيتضح لنا في الموضوع القادم.

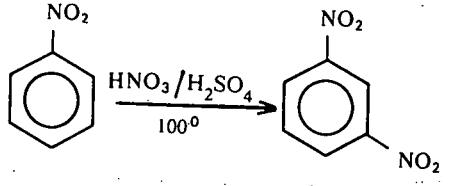


الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

سبق وأن درسنا تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البنزين حيث يتم إدخال مجموعة بديلة واحدة على الحلقة وتنتج مشتقات البنزين الأحادية. ودون أدنى شك فإن حلقة البنزين في هذه المشتقات الأحادية تخضع لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية الأروماتية. فمثلاً يمكن نترتة الأنيزول باستعمال خليط من حمض الكبريتيك والنيتريك المركزين ويتكون خليط من مركبي أرثو وبارا نيترو أنيزول. كما أن نترتة الأنيزول تتم بصورة أسرع من نترتة البنزين نفسه.



ومن ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع حمضي الكبريتيك والنتريك المركزين ويتكون مشتق ميتا. كما أن نترتة مركب نيتروبنزين تتم بصورة أبطأ من نترتة حلقة البنزين.



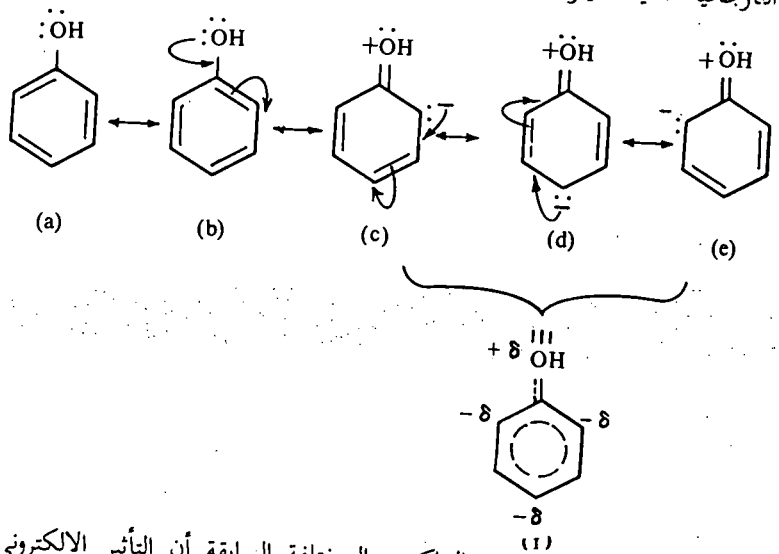
يتضح لنا من المثالين السابقين أنه عند مهاجمة الكواشف الالكتروفيلية لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسئولة فحسب عن سرعة التفاعل ولكنها تحدد أيضاً الموقع الذي يتم عليه استبدال المجموعة البديلة الجديدة. ويمكن تقسيم المجموعات البديلة من ناحية توجيه وتنشيط (أو تثبيط) تفاعلات الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام.

١ ــ مجموعات منشطة وتعمل على توجيه المجموعة الالكتروفيلية الجديدة إلى الموضعين أرثو وبارا مثل مجموعة OH-، ومجموعة NH_2-. وهناك الكثير من المجموعات التي تسلك هذا السلوك (جدول ٤ ــ ١).

٢ ــ مجموعات مثبطة وتعمل على توجيه المجموعة الالكتروفيلية إلى الموضع ميتا مثل مجموعة نيترو (جدول ٤ ــ ١).

٣ ــ الهالوجينات وهي مثبطة للحلقة الأروماتية ولكنها توجه المجموعة البديلة إلى موضعي أرثو وبارا.

ويمكن تفسير ظاهرة الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين بالنظر إلى طبيعة المجموعة البديلة المتصلة بحلقة البنزين فيما لو كانت تزيد أو تقلل الكثافة الالكترونية على الحلقة سواء بالتأثير التأرجحي أو بالتأثير التحريضي. فالمجموعات التي تعطي الكترونات عن طريق التأثير التأرجحي تحوي زوجاً أو أكثر من الالكترونات الحرة (غير المشاركة) على الذرة المتصلة مباشرة بحلقة البنزين، وتوجه هذه المجموعات المجموعة البديلة إلى موضعي أرثو وبارا كما يتضح من الأشكال التأرجحية التالية للفينول:



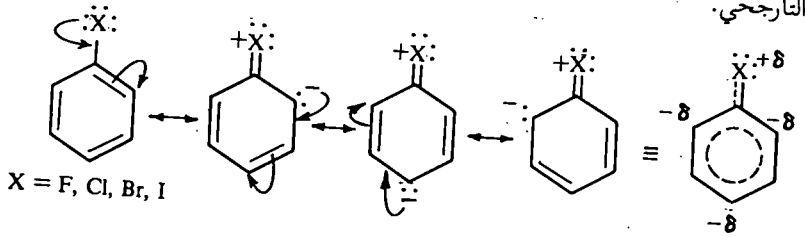
فنلاحظ من مساهمة التراكيب المختلفة السابقة أن التأثير الالكتروني أصبح متمركزاً في مواضع الأرثو ــ والبارا نتيجة التأرجح مع الزوج الالكتروني الحر للبديل الموجود أصلاً في حلقة البنزين. فعندما يهاجم الكاشف الالكتروفيلي مشتق البنزين المعطى للالكترونات فسيوجة الالكتروفيل إلى الموضعين أرثو وبارا حيث أنهما هما الموضعان المتخمان بالالكترونات. كما تؤدى زيادة الكثافة الالكترونية على حلقة البنزين إلى سرعة معدل تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي. لذلك نجد أن سرعة معدل الاستبدال في الفينول أسرع منها في حالة البنزين. فبرومة الفينول لا تحتاج إلى وجود عامل مساعد بل وقد يستلزم التخفيف بالماء للحد من عنف

التفاعل ويتم الاستبدال بسهولة نظراً للكثافة الالكترونية العالية على الحلقة. هناك مجاميع أخرى تتصرف مثل مجموعة هيدروكسيل الفينول في كونها مانحة

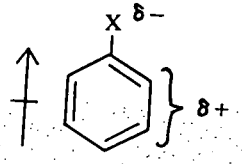
جدول ٤ ــ ١: أهم المجموعات البديلة على الحلقة الأروماتية وترتيبها وفقاً لتأثيرها في نقصان الكثافة الإلكترونية على الحلقة.

نوع المجموعة البديلة	تأثير المجموعة البديله
$-\ddot{O}:^-$	مجموعات منشطة للحلقة وموجهة للوضعين أرثو و بارا
$-\ddot{N}R_2$	
$-\ddot{N}HR$	
$-\ddot{N}H_2$	
$-\ddot{O}R$	
$-\ddot{O}H$	
$-\ddot{O}C-R$, $-\ddot{N}HC-R$	
$-ph$	
$-R$, $-CH=CH_2$	
$-\ddot{I}:$, $-\ddot{B}r:$, $-\ddot{C}l:$	مجموعات مثبطة وموجهة لأرثو و بارا
$-C-R$, $-C-H$	
$-S-OH$	
$-C-OR$, $-C-OH$	
$-C\equiv N$	
$+$ $-NR_3$	مجموعة مثبطة للحلقة وموجهة للوضع ميتا
$-N$	

للالكترونات وتوجه الالكتروفيلات إلى موضعي الأرثو والبارا ويتم فيها الاستبدال بمعدل أسرع مما هو في حالة البنزين نفسه وتختلف هذه المجاميع في تأثيرها لقوة التوجيه باختلاف طبيعتها مثل مجموعة الأيثر والأمين. ويستثنى من ذلك الهالوجينات فهي توجه أيضاً للمواضع أرثو وبارا ولكن سرعة التفاعل الالكتروفيلي أقل مما هي في البنزين، أي تعمل على تثبيط حلقة البنزين، وسبب ذلك أن الهالوجينات تعمل على جذب الالكترونات خارج حلقة البنزين نتيجة للسالبية الكهربية العالية للهالوجينات، وهذا مايعرف بالفعل التحريضي السالب. نجد أن الفعل التحريضي السالب للهالوجينات يعمل على تكثيف الشحنة الموجبة على أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم الالكتروفيلي على الحلقة لذلك يجعل أيون الكربونيوم أقل ثباتاً وبالتالي يعمل الهالوجين على إبطاء التفاعل. ولكن الهالوجين في نفس الوقت يعطي الكترونات للحلقة نتيجة التأثير التأرجحي وبذلك يوجه الالكتروفيلات إلى المواقع أرثو وبارا. ويمكن تلخيص ذلك في أن الهالوجين يثبط حلقة البنزين تجاه الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي نتيجة التأثير التحريضي السالب، كما يعمل على توجيه الالكتروفيلات للموضع أرثو وبارا نتيجة التأثير التأرجحي.



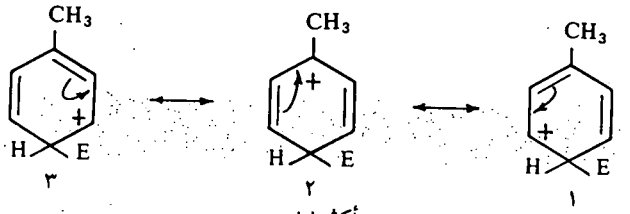
«التأثير التأرجحي للهالوجينات»



«التأثير التحريضي السالب للهالوجينات»

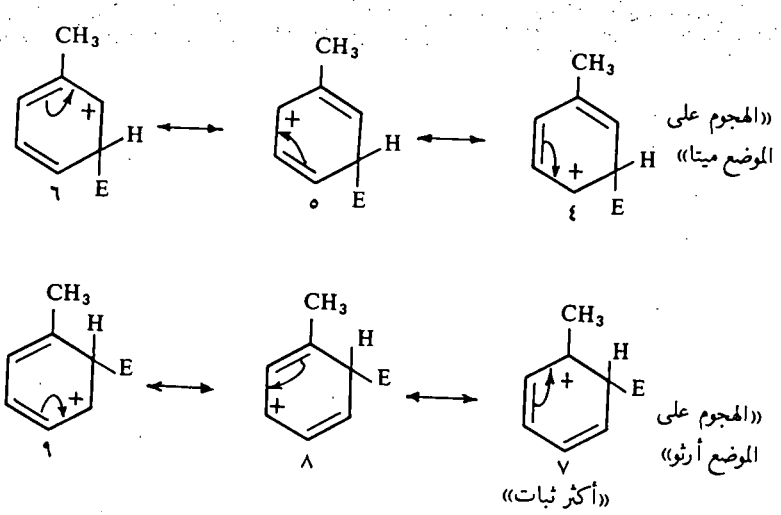
أما بالنسبة لمجموعة الميثل أو أي مجموعة ألكيلية أخرى متصلة بالحلقة فهي كما نعرف تنشط حلقة البنزين تجاه الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي وتوجه الالكتروفيلات إلى الموقع أرثو وبارا نتيجة التأثير التحريضي الموجب للمجموعة الألكيلية. حيث أنها تعطي الكترونات للحلقة. كما أن هناك نوعاً آخر من التأرجح يسمى فوق الازدواج Hyperconjugation والذي لن نتحدث عنه في هذا البحث ولكن دعنا نكتفي بالقول أنه يكثف السحابة الالكترونية على الموقع أرثو وبارا، وبالتالي يتم توجيه الالكتروفيلات إلى تلك المواضع.

كما يمكن تفسير سرعة وتوجيه التفاعل الأروماتي الالكتروفيلي على مشتقات البنزين بطريقة أخرى حيث نقارن بين أيون الكربونيوم المتكون عند مهاجمة الموضعين بارا وأرثو أو الموضع ميتا في تلك المشتقات. فمثلاً في حالة التولوئين، نجد أن الهجوم على الموضع بارا يمكن تمثيله بالهجين للتراكيب من (١ ــ ٣) وبالنسبة للموضع ميتا هجين للتراكيب من (٤ ــ ٦). أما في حالة موضع الأرثو يمكن التمثيل عنه بالهجين للتراكيب من (٧ ــ ٩) كما في حالة البارا. نجد أن التركيبين ٢، ٧ هما اللذان توجد بهما شحنة موجبة على ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الميثل. وبالرغم من أن مجموعة الميثل ($-CH_3$) تمنح الالكترونات إلى جميع المواضع في الحلقة إلا أنها تعمل على منح الالكترونات بكمية أكبر إلى ذرة الكربون المجاورة لها وبالتالي يكون التركيبان ٢، ٧ أكثر ثباتاً من التراكيب التأرجحيه الأخرى. لذلك يمكن القول أن هجين أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم على الموضع بارا وأرثو يكون أثبت من أيون الكربونيوم الناتج عن الهجوم على الموضع ميتا. ونتيجة لذلك فإن الإستبدال في المواضع بارا وأرثو يكون أسرع من الإستبدال في الموضع ميتا.



«الهجوم على الموضع بارا»

«أكثر ثبات»

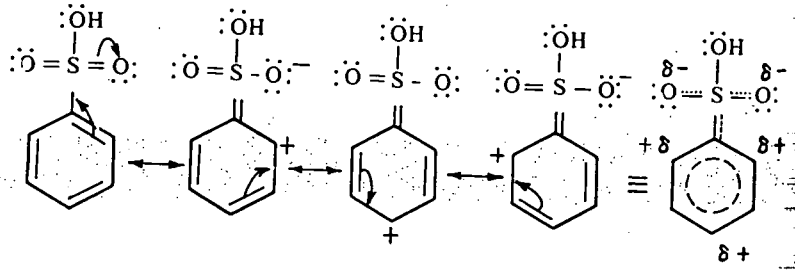


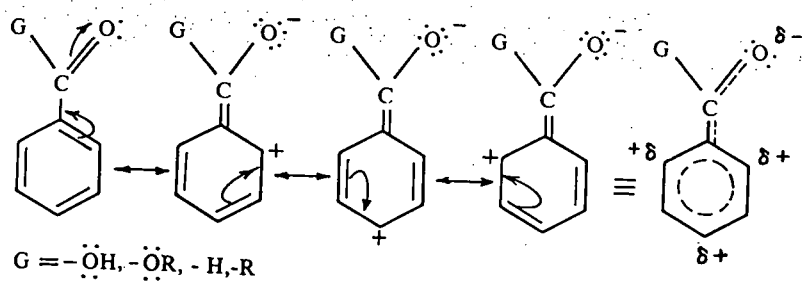
«الهجوم على الموضع ميتا»

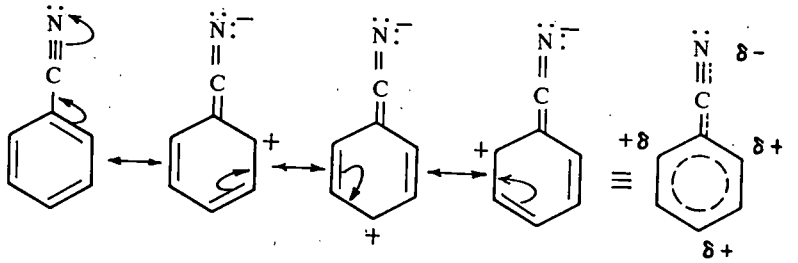
«الهجوم على الموضع أرثو»

«أكثر ثبات»

أما القسم الثالث فيضم تلك المجاميع التي لا تحمل زوجاً من الالكترونات الحرة على الذرة المتصلة مباشرة بحلقة البنزين، لذلك فإن تلك الذرات لايمكن أن تعطي الحلقة زوجاً من الالكترونات نتيجة التأرجح. بالإضافة إلى ذلك فإن تلك الذرات المتصلة بالبنزين لديها نقص في المحتوى الالكتروني (تتصف بصفة موجبة) لذلك تميل تلك الذرات إلى سحب الكترونات من الحلقة. كما أن تلك المجاميع تشتمل على رابطة مضاعفة بصورة متبادلة مع حلقة البنزين وبذلك فإن هذه المجاميع تنشط حلقة البنزين من طريق التأثير التحريضي السالب (سحب الكترونات من الحلقة) ونتيجة للتأثير التأرجحي أيضاً. وتوجه الالكتروفيلات إلى الموقع ميتا كما يتضح من الأشكال التأرجحية الآتية :





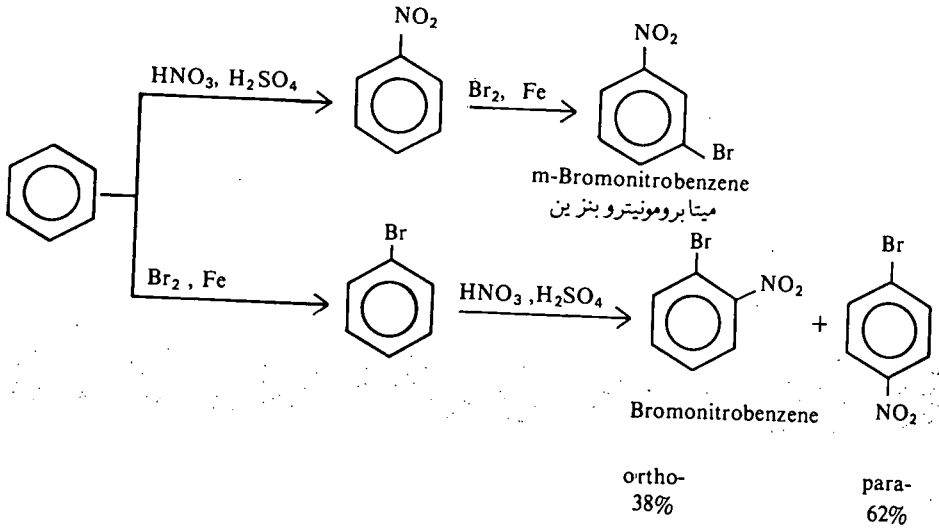


نلاحظ في مساهمة التراكيب المختلفة السابقة أن حلقة البنزين في تلك المشتقات يكون لديها نقص في الالكترونات كما أن أماكن الأرثو والبارا تكتسب شحنة موجبة وهذا حتماً يقلل من قابلية مهاجمة الكاشف الإلكتروفيلي لهذه المواقع ويعنى ذلك أن أماكن الميتا هي التي لم تتأثر نسبياً وستكون قابليتها لمهاجمة أي كاشف الكتروفيلي أكثر منها من مهاجمته للموضعين أرثو وبارا وعليه فإن مجاميع هذا القسم موجهة للموضع ميتا. ونظراً لانخفاض الكثافة الالكترونية على الحلقة في تلك المشتقات فإنه يمكن القول بأن معدل الإستبدال في هذه المشتقات أبطأ مما هو عليه في البنزين.

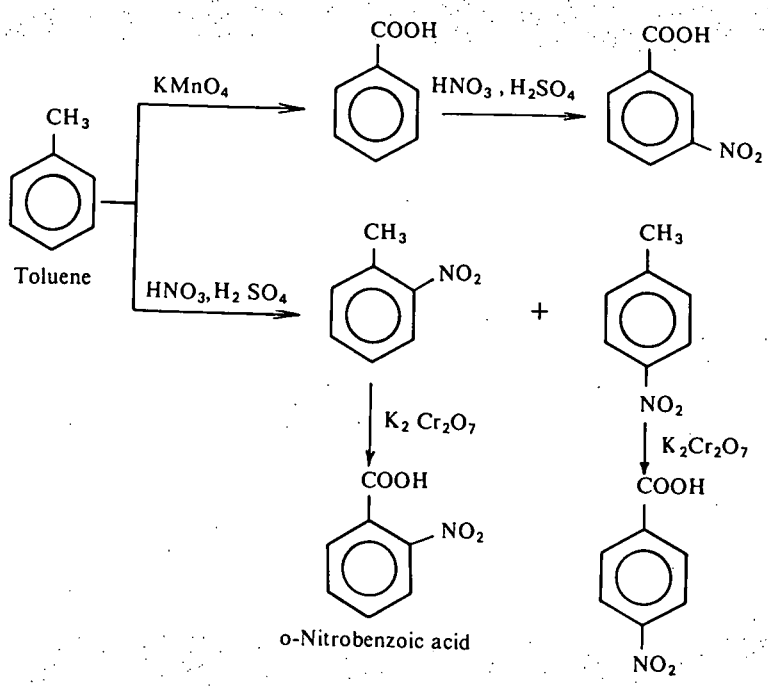
كما يمكن تفسير سرعة وتوجيه التفاعل الأروماتي الالكتروفيلي على تلك المشتقات بطريقة أخرى حيث نقارن بين أيون الكربونيوم المتكون عند مهاجمة المواضع بارا وأرثو وميتا في تلك المشتقات كما هو الحال في حالة التولوين السابقة.

ومن الأمثلة على تفاعلات الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي مع مشتقات البنزين مايلي :

يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريق هلجنة النيتروبنزين كما يمكن تحضير الأرثو والبارا برومونيتروبنزين عن طريق نترتة البروموبنزين.



كما أن الناتج النهائي لتحضير حمض نيترو بنزويك مع التولوئين يعتمد على نترتة التولوئين أولاً ثم أكسدته أو العكس. حيث يعطي التفاعل الأول البارا والأرثو بينما نحصل على ميتا حمض نيتروبنزويك عند أكسدة التولوئين أولاً يلي ذلك نترتة الناتج. كما يجب التنويه على أنه يمكن فصل الأرثو عن البارا في معظم الحالات بطرق الفصل المختلفة مثل التقطير التجزيئي وإعادة البلورة وغيرها.



ارثو نيترو حمض بنزو يك

بارانيترو حمض بنزو يك

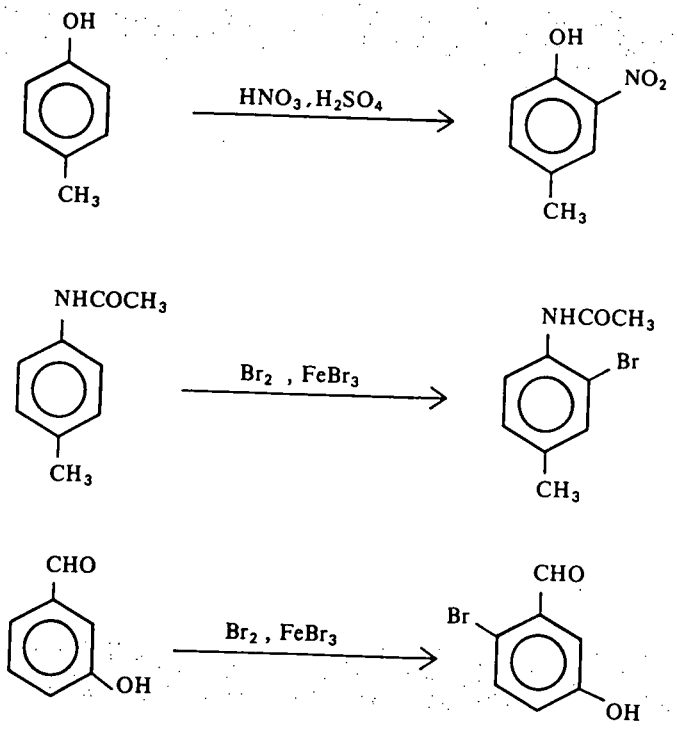
أما في حالة البنزين ثنائي المجاميع البديلة فنجد أن المجاميع شديدة التنشيط (مثل -OH و$-NH_2$) هي دائماً التي تحدد موضع الهجوم الالكتروفيلي مقارنة بالمجاميع المثبطة (مثل $-NO_2$) وكذلك المجاميع ضعيفة التنشيط (مثل $-CH_3$).

حيث أن الفرق في قوة المجاميع الموجهة تخضع للترتيب الآتي:

$$-NH_2 \text{ و } -OH > -OCH_3 \text{ و } -NHCOCH_3 > -C_6H_5 \text{ و } -CH_3 > X\ (F, Cl, Br, I)$$

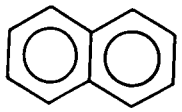
$$> -C\equiv N ,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR ,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R ,\ -NO_2 ,\ -SO_3H$$

ويمكن توضيح ذلك كما يلي :



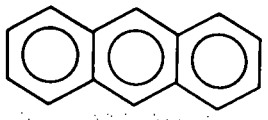
المركبات الأروماتية عديدة الحلقة Polynuclear Aromatic Compounds

من أبسط المركبات الأروماتية المحتوية على أكثر من حلقة هي تلك المركبات التي يدخل في جزيئاتها حلقة البنزين مثل النفثالين، الأنثراسين، الفننثرين، والبيرين. وتصنف هذه المركبات بالمركبات الأروماتية البنزينية benzenoid aromatic compounds.



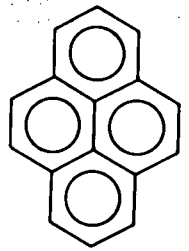
Naphthalene

نفثالين

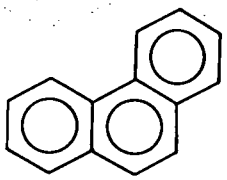


Anthracene

انثراسين

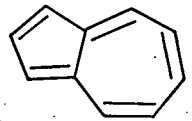


Pyrene
بيرين



Phenanthrene
فننثرين

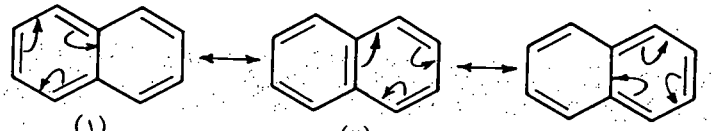
هذا، وهناك الكثير من المركبات عديدة الحلقة تتميز بالخاصية الأروماتية بالرغم من أنها لا تأخذ طابع الحلقة البنزينية (مثل أزولين azuline) وتصنف بالمركبات الأروماتية غير البنزينية nonbenzenoid aromatic compounds.



Azuline
أزولين

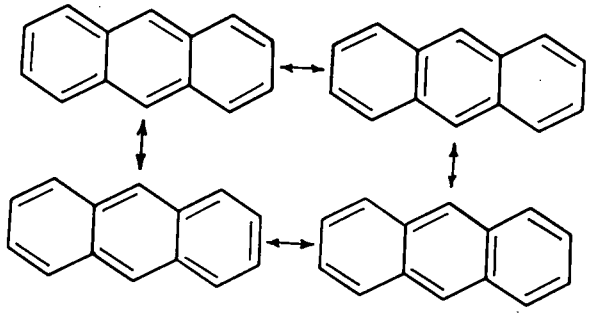
ومما يجدر ذكره أنه قد يقع تحت هذا العنوان الكثير من المركبات عديدة الحلقة والتي يدخل في تركيبها ذرات مغايرة مثل الأكسجين أو النيتروجين أو الكبريت، ولكن سنتطرق هنا إلى بحث المركبات الهيدروكربونية الأروماتية ذات طابع الحلقة البنزينية مثل النفثالين وأقرانه فقط.

يعتبر النفثالين هجين تأرجحي للصيغ ١، ٢، ٣ وطاقة التأرجح تساوي ٦١ كيلو سعر/مول. وهذا النقص في الطاقة تكسب الجزىء درجة عالية من الثبات.

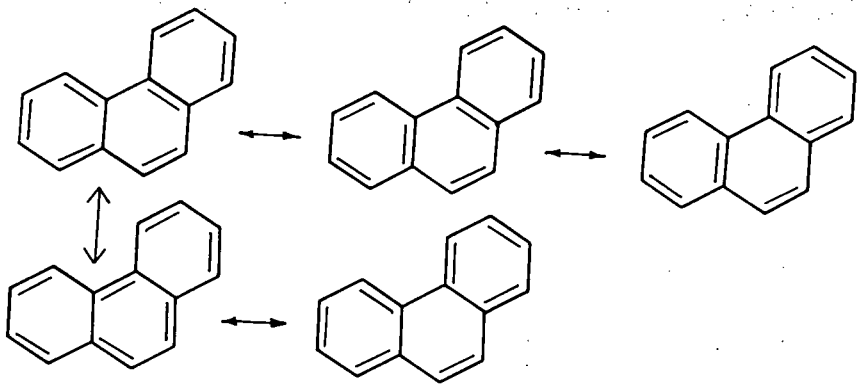


(١) (٢) (٣)

يحوى كلاً من الانثراسين والفننثرين على ١٤ الكترون من الكترونات باى π electrons . فهما من الناحية النظرية مركبان أروماتيان إذ تنطبق عليهما قاعدة هوكل (عدد هوكل هو: ٣). تساوي طاقة التأرجح للانثراسين ٨٤ كيلو سعر/مول بينما تساوي هذه الطاقة للفننثرين ٩٢ كيلو سعر/مول، هذا ويعتبر الانثراسين هجين تأرجحي لأربع صيغ، أما الفننثرين فله خمس صيغ تأرجحية كالتالي:



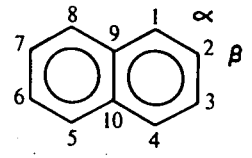
الصيغ التأرجحية للانثراسين



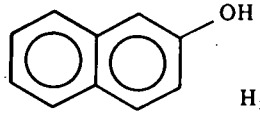
الصيغ التأرجحية للفننثرين

تسمية المركبات الأروماتية عديدة الحلقة :

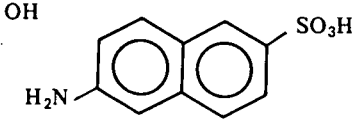
كي نتمكن من تعيين مكان مجموعة ما، فإن الحلقة ترقم على النحو التالي :



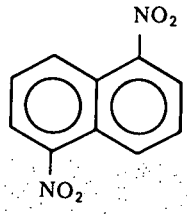
ويلاحظ أن المواضع ١، ٤، ٥، ٨ متشابهة في حين أن المواضع ٢، ٣، ٦، ٧ متشابهة، أي أن هناك متشابهين عند وجود مجموعة واحدة على حلقة بنزين هذا المركب. كما وتستخدم الحروف اليونانية ∝ و β عند وجود مجموعة بديلة واحدة. أما عند تعدد المجموعات البديلة على حلقة النفثالين فإن الأرقام فقط هي التي تستخدم للدلالة على موضع الاستبدال كما يتبين من الأمثلة التالية :



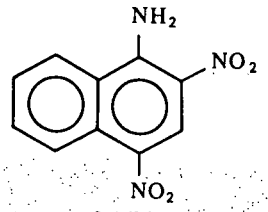
2-Naphthol
(β-Naphthol)



6-Amino-2-naphthalene sulphonic acid

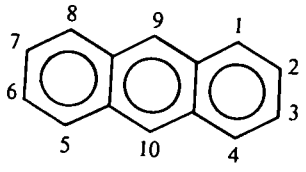


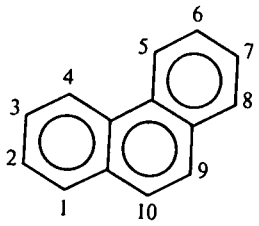
1,5 -Dinitronapthalene



2,4-Dinitro-1-naphthylamine

أما بالنسبة للأنثراسين والفننثرين فإنه يتعذر استخدام الحروف اليونانية إذ أن هناك ثلاث متشابهات هما ألفا وبيتا وعندما تكون المجموعة في موضع ٩، ١٠. لذلك فإن تسميتها يعتمد على ترقيمها على النحو التالي :

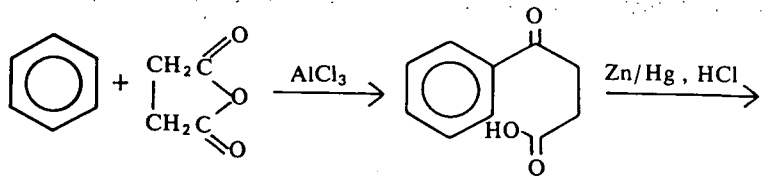




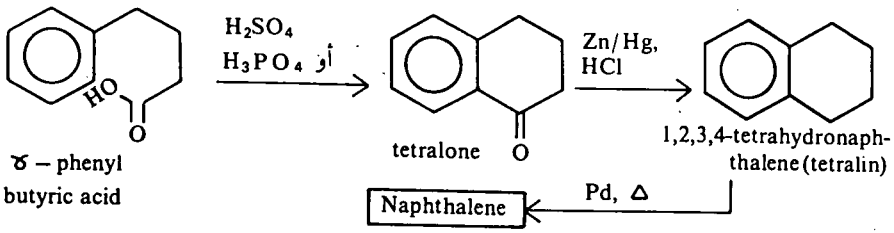
طرق تحضير المركبات الأروماتية عديدة الحلقة :

يعتبر قطران الفحم المصدر الرئيسي للحصول على معظم المركبات الهيدروكربونية الأروماتية مثل النفثالين والانثراسين والفننثرين وغيرها. وتبلغ نسبة النفثالين حوالي ٦٪ من مكونات قطران الفحم. هذا وقد تزايد الطلب لكثير من هذه المركبات وخصوصاً بعد الحرب العالمية الثانية نظراً لتعدد استعمالاتها في أغراض كثيرة مثل المبيدات الحشرية والمنظفات والأصباغ وغيرها. وهذا التزايد يحتم بالطبع تواجد مصادر أخرى، فالكثير من مشتقات البنزين والنفثالين وغيرها يمكن الحصول عليها صناعياً من المركبات المشبعة المكونة للبترول. فالنفثالين وألكيلات النفثالين مثلا يمكن الحصول عليها بامرار قطارة البترول على عامل مساعد مثل النحاس، وعند درجة حرارة ٦٨٠°م تحت الضغط.

أما في المختبر فيمكن تحضير النفثالين وفقاً لطريقة هورث Haworth synthesis من البنزين وبلاماء حمض سكسينيك succinic anhydride وفقاً للمعادلات التالية :



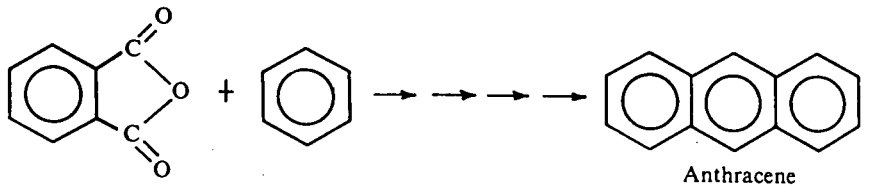
β- benzoyl
Propionic acid



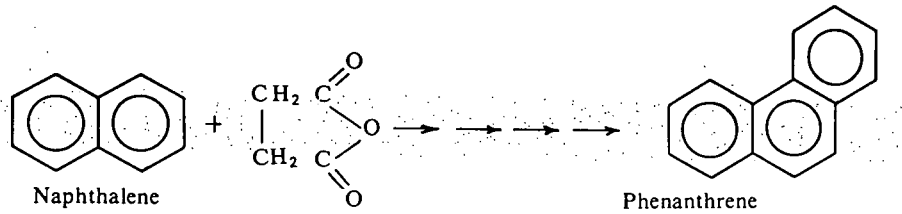
δ – phenyl
butyric acid

1,2,3,4-tetrahydronaph-
thalene(tetralin)

ويتم تحضير الانثراسين وفقاً لطريقة هورث أيضاً من تفاعل البنزين مع بلاماء حمض الفثاليك. بينما يتم تحضير الفننثرين حسب هذه الطريقة وذلك من تفاعل النفثالين وبلاماء حمض سكسينيك.



Anthracene



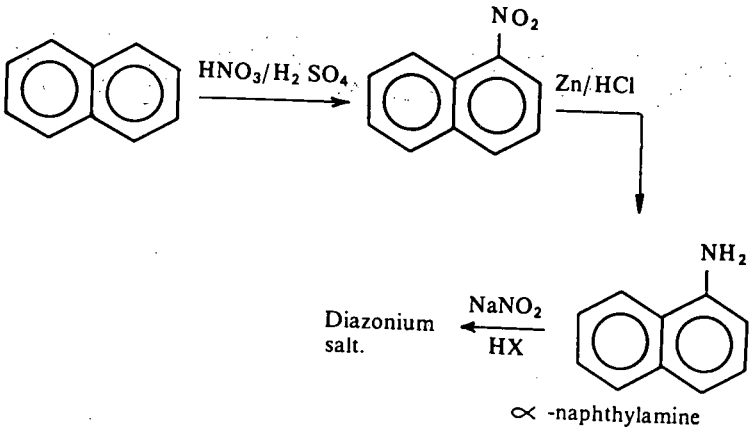
Naphthalene

Phenanthrene

تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية :

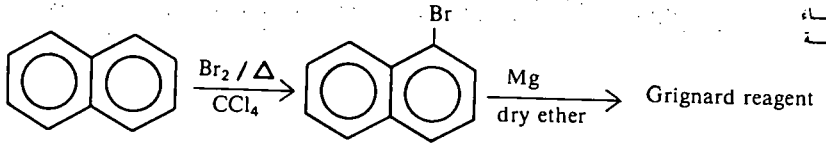
إن تفاعلات النفثالين الرئيسية هي تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية والتي يتم فيها استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر في الحلقة بمجموعة أو مجموعات أخرى حيث يتم استبدال الهيدروجين على هيئة أيون موجب (بروتون) ليبقى النفثالين محتفظاً بنظامه الأروماتي. هذا وتدخل المجموعة البديلة، في الغالب، بموضع رقم ١ (أي موضع ألفا) باستثناء حالتين هما السلفنة عند درجة حرارة عالية وأسيلة فريدل — كرافتس الذي يعتمد الناتج الرئيسي فيها على نوع المذيب المستخدم.

يتفاعل النفثالين مع حمض النيتريك (HNO_3) عند درجة حرارة الغرفة وينشأ ١ — نيترو نفثالين. كما ويتكون خليط من مركبات ثنائي نيترو إذا ما تم التفاعل عند درجة حرارة مرتفعة. وتقوم مركبات نيترو هذه بنفس التفاعلات التي تقوم بها مركبات نيتروبنزين (الفصل الثالث عشر).



∝ -naphthylamine

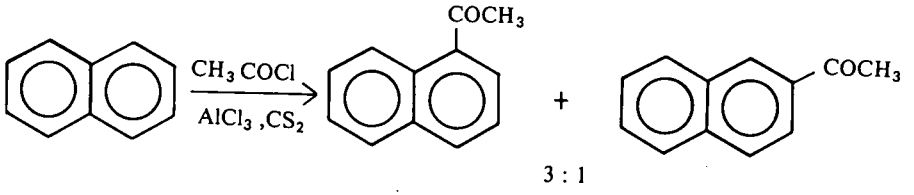
يهلجن النفثالين بسهولة ودون استخدام حمض لويس. فبرومة أو كلورة النفثالين في محلول رباعي كلوريد الكربون الساخن يؤدى إلى حصيلة جيدة (٧٠ — ٧٥٪) من مشتق أحادى الهالوجين المستبدل في الموضع ألفا.



هذا وتؤدي الهلجنة عند درجات حرارة أعلى إلى مشتق ثنائي الهالوجين المستبدل في الموضعين ١، ٤ كناتج رئيسي. كما ويمكن تحضير المشتقات الهالوجينية للنفثالين باتباع تفاعل ساندماير وذلك عن طريق تكوين أملاح الديازونيوم (الفصل الثالث عشر).

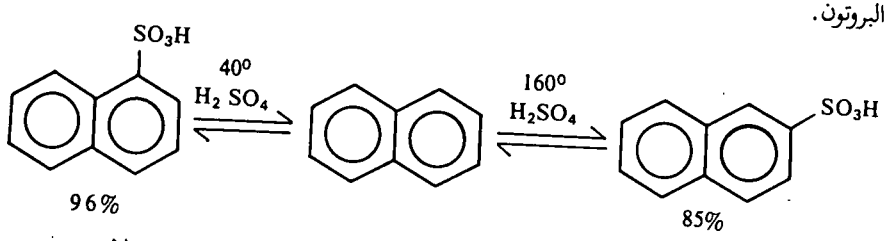
ومما يجدر ذكره أن هذه المشتقات الهالوجينية للنفثالين أقوى فعالية من مشتقات البنزين الهالوجينية.

يتفاعل النفثالين مع يوديد الميثل ويتكون من ١- ميثل النفثالين و٢- ميثل النفثالين. وهكذا بالنسبة للأسيلة بواسطة كلوريد الأستيل في وجود كلوريد الالومنيوم فإن الناتج هو خليط أيضاً كما يتضح من المعادلة التالية:

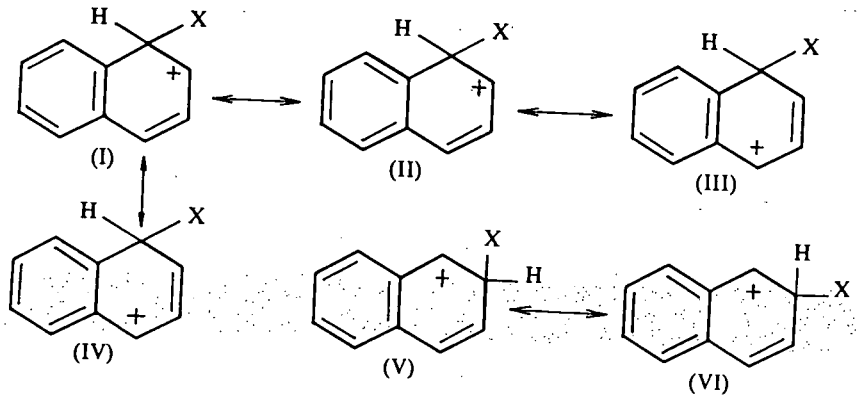


ويعتمد كمية مردود كل من مكونات الخليط على طبيعة المذيب المستخدم، فاستخدام ثاني كبريتيد الكربون يؤدى إلى تكون خليط بنسبة ٣ إلى ١ من المشتق ١ و٢ على التوالي. أما عند استخدام نيتروبنزين فإنه يكون معقد مع كلوريد الحمض وكلوريد الألومنيوم وبذلك فإن الهجوم يتم بصورة رئيسية على الموقع ٢ الأقل ازدحاماً وذلك بسبب الحجم الكبير لهذا المعقد.

يتفاعل النفثالين مع حمض الكبريتيك عند درجة حرارة ٤٠° وينتج ١ — نفثالين حمض السلفون 1-naphthalene sulphonic acid. أما إذا ارتفعت درجة الحرارة إلى ١٦٠° فإن الناتج الرئيسي هو المتشابه ٢. ويرجع السبب إلى أن إزاحة مجموعة السلفون يتم عند درجة حرارة أعلى بصورة أسرع كما يتم على الموقع ١ بصورة أيسر بينما مجموعة السلفون على الموقع ٢ تقاوم الإزاحة بواسطة البروتون.



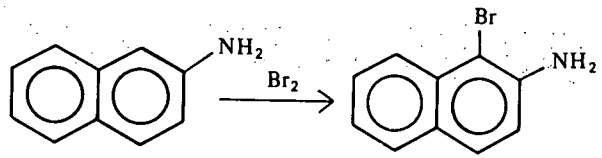
تدخل المجموعة البديلة في الموضع رقم ١ لمعظم تفاعلات النفثالين، ولا تدخل في الموضع رقم ٢ إلا في حالات استثنائية كما رأينا من التفاعلات السابقة. ولعل فهم مثل هذه الأفضلية لتوجيه المجموعة البديلة إلى هذا الموضع يصبح واضحاً عند التفتيش عن ثبات أيون الكربونيوم المتكون أثناء الهجوم الالكتروفيلي. فالهجوم الالكتروفيلي على ذرة الكربون رقم ١ يؤدى إلى تكون أيون الكربونيوم الذى يعتبر هجينا للصيغ I، II، III، IV، في حين أن مثل هذا الهجوم عند الموضع رقم ٢ يعطي شكلين تأرجحين فقط (VI, V).



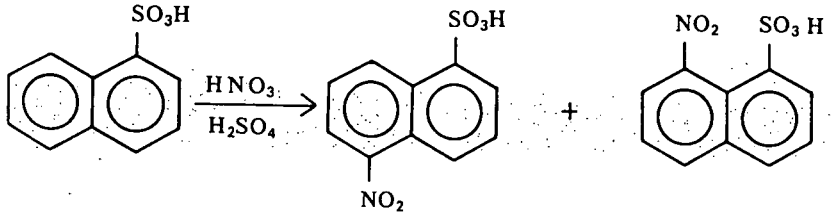
فاحتمال وجود عدد أكبر من صيغ أيون الكربونيوم يزيد من ثباته ويجعل الفرصة أكبر لحدوث تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية على الموضع رقم ١ دون الموضع رقم ٢. هذا وتتحكم الطبيعة الالكترونية للمجموعة الموجودة أصلاً على حلقة النفثالين في توجيه المجموعة البديلة للثانية. ونتيجة التجربة فإنه قد تم التوصل إلى بعض النقاط العامة المتعلقة بالموضع التي تدخل فيه المجموعة البديلة الثانية :

١ ــ إذا كان الموضع رقم ١ مشغولاً بأحد المجموعات Cl- ،Br- ،OH- ،CH_3- ،NHR-، فإن الاستبدال يتم في نفس الحلقة وفي الموضع رقم ٤ (أحياناً في الموضع رقم ٢).

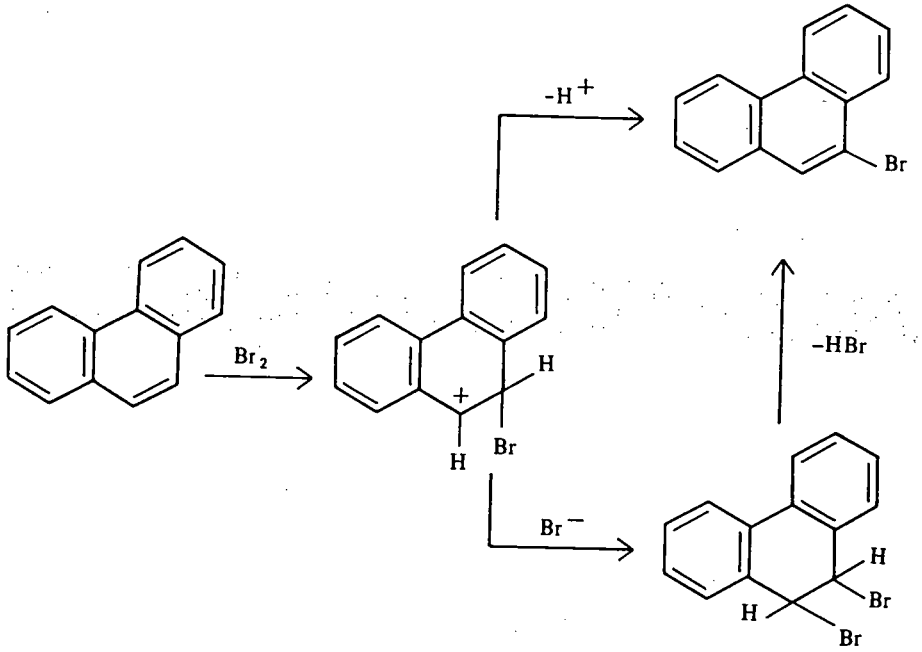
٢ ــ إذا كان الموضع رقم ٢ مشغولاً بأحد المجموعات، OH-، CH_3-، NHR-، فإن الاستبدال يتم في نفس الحلقة وفي الموضع رقم ١.



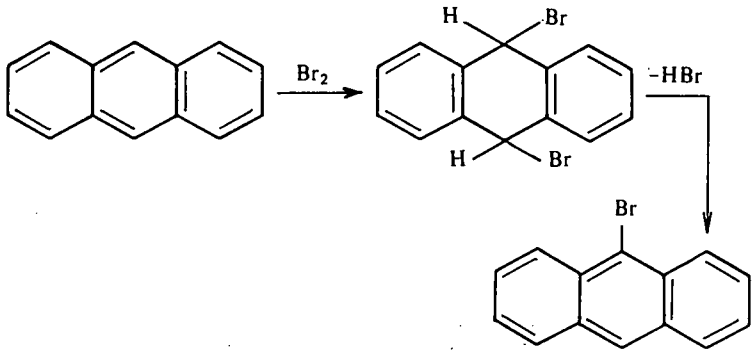
٣ ــ إذا كان الموضع رقم ١ أو الموضع رقم ٢ مشغولاً بمجموعة ساحبة لالكترونات مثل NO_2- أو SO_3H- فيتم الاستبدال في الحلقة الأخرى وغالباً في الموضع رقم ٥ أو ٨.



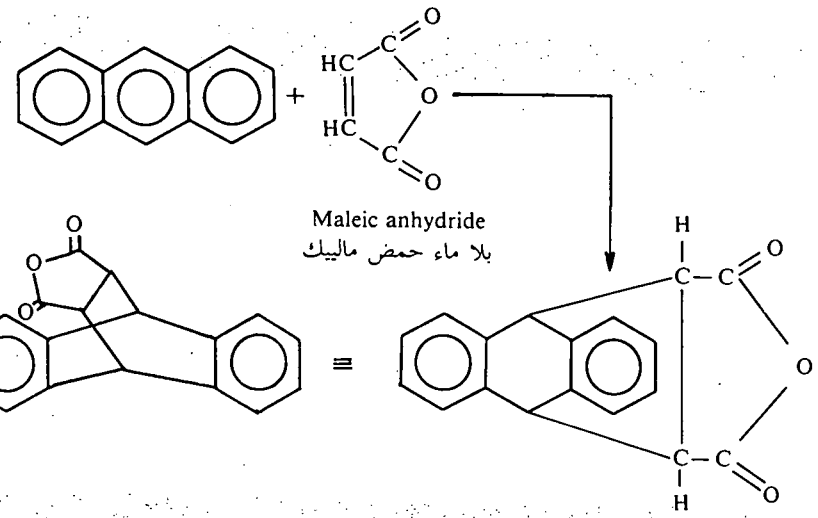
فيما يتعلق بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية للمركبات الأروماتية المؤلفة من أكثر من حلقتين فهي أكثر تعقيداً من النفثالين. فعلى سبيل المثال فإن الفننثرين يمكن نترته وسلفنته مؤدياً إلى خليط من المركبات في المواضع ١، ٢، ٣، ٤، ٩. ولكن رابطة موضعي ٩ و١٠ في هذا المركب أكثر فعالية وتشبه في فعاليتها فعالية الرابطة الثنائية في الألكينات.



والانثراسين أكثر فعالية من الفننثرين حيث يميل لتفاعل إضافة عند موضعي ٩ و١٠ أكثر من ميله لتفاعل إستبدال. ومع ذلك فإن النواتج الإضافية للنترتة والهلجنة والسلفنة تخضع للإنتزاع لتعطي ناتج إستبدال عند هذين الموضعين كما يتضح من المثال التالي:



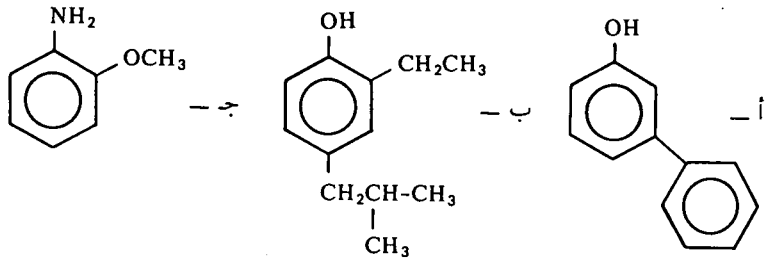
هذا وبالرغم من أن البنزين والنفثالين لا يخضعان لتفاعل ديلز ــ الدر عند تفاعلهما مع دايثنوفيل مع التسخين البسيط. لكن الانثراسين يخضع لهذا التفاعل عند موضعي ٩ و١٠. ولا يقوم الفننثرين بهذا التفاعل.



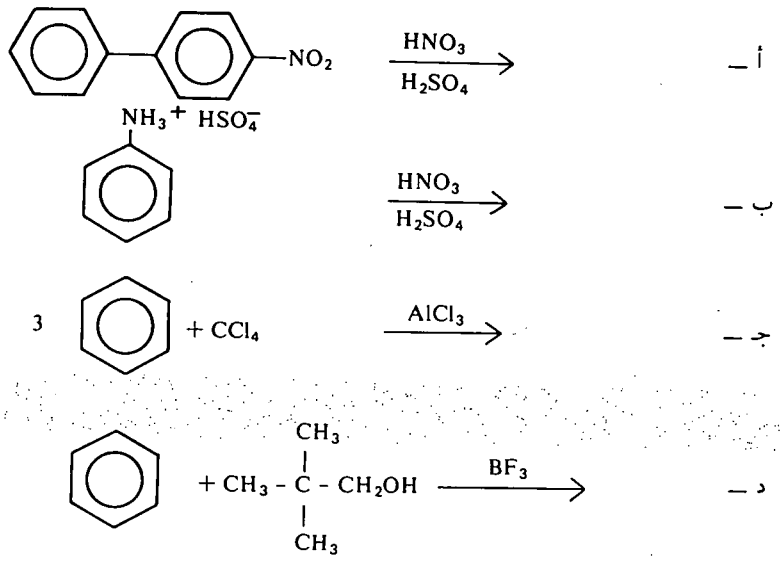
تتعقد الأمور في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لمشتقات الانثراسين والفننثرين أحادية المجموعة البديلة نظراً لتعدد المتشابهات المحتملة حيث يكون هناك ١٥ متشابهاً عندما تكون المجموعتان البديلتان متشابهتان، ويزداد عدد المتشابهات إذا كانت المجموعتان مختلفتين.

أسئلة عامة :

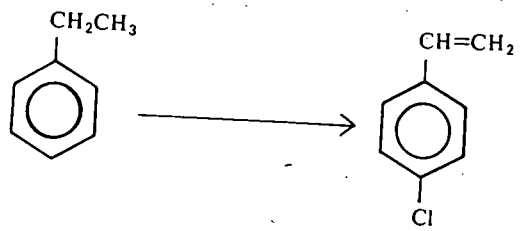
س ١ : أذكر أسماء المركبات الآتية:



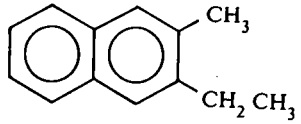
س ٢ : أكمل المعادلات الآتية:



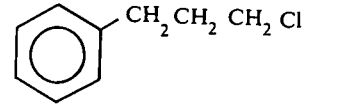
هـ —



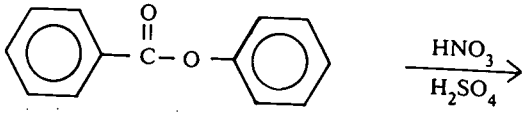
و —



ز —



ح —



س ٣ : كيف يمكن تحضير المركبات الآتية :

(أ) مركب 4-nitro-2,6-dibromoanisole من مركب الأنيزول.

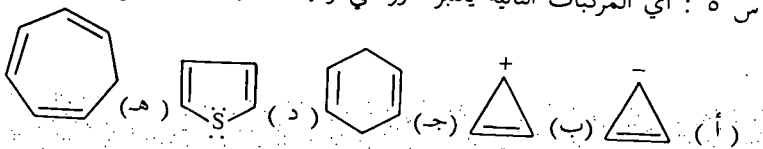
(ب) 3,5-dinitrobenzoic acid من التولوين.

(جـ) p-bromobenzylbromide من التولوين.

س ٤ : ارسم التراكيب البنائية المحتملة لنواتج النترتة أحادية الإستبدال لكل من (أ) أرثو — ثنائي بروموبنزين، (ب) ميتا — ثنائي برومو بنزين.

(جـ) بارا — ثنائي بروموبنزين.

س ٥ : أي المركبات التالية يعتبر أروماتي وأيها يعتبر غير أروماتي؟ ولماذا؟.



(أ) (ب) (جـ) (د) (هـ)

س ٦ : أي المجاميع التالية ينشط الحلقة الأروماتية وأيها يثبط الحلقة؟ ولماذا؟

$-SH, -PR_2, -F, -O^-, -C \equiv N, SR$

س ٧ : وضح سحابة ألكترونات باي لجزيء النفثالين.

٥ الفصل الخامس : التشابه الفراغي

مقدمة :

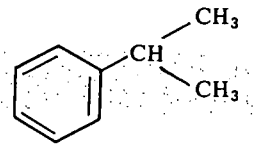
يطلق لفظ متشابهات (متشكلات أو متماكبات) "isomers" على المركبات التي لها صيغ جزيئية واحدة ولكنها مختلفة في التركيب أي أنها تحتوي على أعداد من ذرات أو مجموعات تختلف بعضها عن بعض في الترتيبات الموجودة بداخل جزيئاتها. وأبسط أنواع هذه المتشابهات هي المتشابهات التركيبية structural isomers (الفصل الثاني). وتصنف المتشابهات التركيبية إلى :

(أ) المتشابهات الهيكلية Skeletal isomers

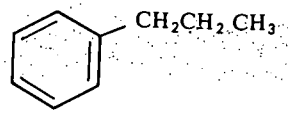
(ب) المتشابهات الموضعية Positional isomers

(جـ) المتشابهات ذات المجموعات الفعالة Functional isomers

تشمل المتشابهات الهيكلية تلك المواد التي تختلف فيما بينها في ترتيب ذرات الكربون المكونة لسلسلة الجزيء مثل :



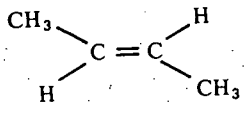
Isopropyl benzene



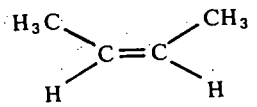
n-Propyl benzene

أما المتشابهات الموضعية فهي تلك المتشابهات التركيبية التي تختلف عن بعضها في موضع المجموعة البديلة أو المجموعة الفعالة مثل ٢ — بنتانول و٣ — بنتانول، وكذلك أرثونتروفينول وبارانتروفينول. وتختلف متشابهات المجموعات الفعالة حيث يميز كل متشابه مجموعة فعاله تختلف عن المجموعة الفعاله في المتشابه الآخر مثل ثنائي ميثل ايثر والكحول الايثلي وكذلك الاستر الميثلي لحمض فورميك HCO_2CH_3 وحمض الخل CH_3COOH. وعموماً فإن حقيقة الاختلافات في تركيب الذرات أو المجموعات بالهياكل الجزيئية التركيبية تتضح وضوحاً تاماً في اختلافاتها في الخواص.

هناك نوع آخر من التشابه هو التشابه الفراغي، ويختص هذا التشابه في جزيء مابالترتيب الفراغي لذرات أو مجموعات هذا الجزيء فمثلاً: أن سيس وترانس للبيوتين ماهما إلا متشابهين فراغيين متماثلين identical في التركيب ولكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي للذرات (الفصل الثالث).



ترانس ٢ — بيوتين
trans-2-Butene

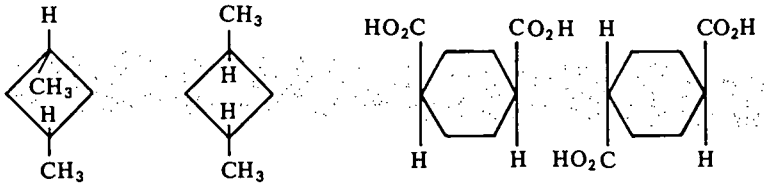


سيس ٢ — بيوتين
cis-2-Butene

أي متشابهين فراغيين لابد وأن يختلفا في الهيئة الفراغية وليس في التركيب structure. وبالطبع فإنه من معرفة الأشكال الفراغية فإنه يمكن أن ندرك أن المتشابهات الفراغية يمكن فصلها وعزلها عن بعض وبذلك يسهل التعرف على كل منها، الشيء الذي لا يتم عندما يوجد جزيء به تحول سريع للترتيب الفراغي لذراته أو مجموعاته وعليه فإنه لا يظهر (لايبدى) خاصية تشابه فراغي. وإذا وجد أنه بالإمكان فصل متشابهين لمركب ما كل على حدة فهذا يعني أن كيفية الربط بين الذرات لتلك الأشكال يجب أن تكون مختلفة تماماً بحيث يوجد حاجز طاقة

كبير يلزم لتغيير الهيئة الفراغية في الجزيء. ولعل أهم هذه العوامل لحدوث مثل حاجز الطاقة المذكور هو وجود عائق للدوران a hinderance to rotation أي أنه لا يمكن فصل المتشابهين الفراغيين لمركب ماعن بعضهما إلا إذا كانت الطاقة اللازمة لدوران ذرات الكربون والمجموعات المرتبطة بها حول بقية الجزيء كبيرة إلى حد ما، وهكذا تكون هي الحالة في المركبات المحتوية على رابطة مضاعفة بين ذرتي كربون. كما سبق وأن عرفنا (الفصل الثالث) أنه لا يمكن التمييز بين متشابهين فراغيين لمركب أوليفيني إلا إذا كانت كل ذرة كربون من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة مرتبطة بمجموعتين مختلفتين لأنه لو كانت كلتا المجموعتين على أحد ذرتي كربون الرابطة المضاعفة متشابهتين فإن الدوران حول C=C عندئذ لا يشكل أي تغيير في الجزيء وعليه لا توجد ظاهرة التشابه. أما السبب الذي يجعل الرابطة المضاعفة تقاوم دوران إحدى ذرتي كربونها حول محور الرابطة هو لكي يجعل أقصى تداخل بين مدارات الـ P المؤلفة لرابطة باى π. فلو كانت ذرات الكربون الأخيرة لها حرية الدوران بالنسبة لبعضها فلاشك أن هذه الظاهرة تؤدى إلى التقليل من شأن التداخل المذكور آنفاً وهذا بدوره يؤثر على قوة الرابطة (تقل القوة) وتبعاً لذلك فإن ثبات الجزيء يقل بمقدار يساوى كمية فقدان طاقة التداخل overlap energy. فعند درجة مقدارها ٩٠° تنعدم رابطة π في الجزيء الشيء الذي يؤدي إلى عدم ثباته بالمقارنة للشكل المستوى planar form لقوة رابطة π ونتيجة لذلك تكون متشابهات السيس والترانس للأوليفينات لها درجة عالية من الثبات في أغلب الحالات.

هذا وان مثل هذا التشابه في المركبات غير المشبعة يلاحظ أيضاً في الألكانات الحلقية ثنائية الاستبدال كما يتضح من الأمثلة التالية:



فمثلها مثل الأوليفينات إما أن تكون كلتا المجموعتين فوق أو تحت مستوى الحلقة (cis) وإما أن تكون واحدة منهما فوق مستوى الحلقة والأخرى تحت مستوى الحلقة (trans) ولا يمكن تحول هذه المتشابهات إلى بعضها لأن ارتباط الذرات ببعضها في الشكل الحلقي يمنع حدوث مثل هذا التحول بالدوران حولَ الروابط الأحادية.

كل هذه الأمثلة السابقة على التشابه الفراغي تؤلف قسماً كبيراً منه حيث أنه قد جرت العادة بتقسيمه إلى قسمين كبيرين هما:

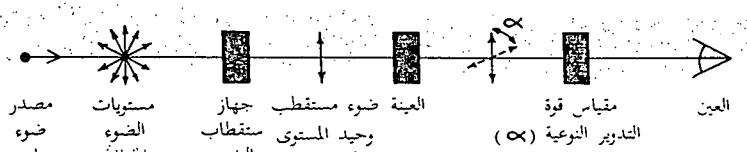
١ ــ التشابه الهندسي. ويتمثل في تشابه سيس وترانس الذي سبق لنا التعرف عليه.

٢ ــ التشابه الضوئي.

ويعتمد هذا التقسيم على التأثير الذي تقوم به بعض المتشابهات على تغيير مسار مستوى الضوء المستقطب.

التشابه الضوئي Optical isomerism :

تشمل المتشابهات الضوئية تلك المركبات غير المتماثلة التي لها القدرة على تغيير مسار (تدوير) مستوى الضوء المستقطب وحيد المستوى. وهو ضوء تسير موجاته في مستوى واحد على عكس الضوء العادي الذي يسير في مستويات مختلفة. إن البلورات غير المتماثلة لبعض المعادن مثل التورمالين والكوارتز لها القدرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب وتنعدم قدرة هذه البلورات على هذا العمل (تدوير مستوى الضوء المستقطب) عند صهرها أو إذابتها أي أن عدم التماثل في هذه الحالات ينصب على الشكل البلوري فقط، ولكن مركبات الكربون تقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب وهي على هيئة محاليل وحتى في الحالة الغازية. ففي مثل هذه الحالة يكون النشاط الضوئي خاصية من خواص الجزيئات نفسها. هناك جهاز ضوئي يعرف بالبولاريمتر Polarimeter يمكن بواسطته قياس مدى قدرة هذه الجزيئات على تدوير مستوى الضوء المستقطب بل والتعرف على مثل هذه المواد الفعالة ضوئياً.



المادة النشطة (الفعالة) ضوئياً Optically active substance :

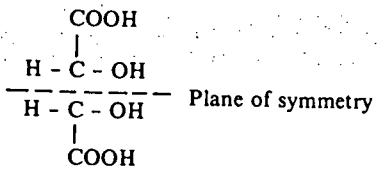
توصف المادة بأنها نشطة ضوئياً (أو فعالة ضوئياً) عندما تكون لها القدرة على تغيير مسار (تدوير) مستوى الضوء المستقطب. أما إن عجزت عن ذلك فهي غير نشطة ضوئياً optically inactive. وقد يدور مستوى الضوء المستقطب (التعرف على ذلك بواسطة التدريج في جهاز البولاريمتر) بوجود مادة نشطة ضوئياً إلى اليمين (clockwise) وعليه فإن المادة توصف بأنها مادة ذات نشاط يميني dextrorotatory وعلى العكس من ذلك فإن بعض المواد النشطة ضوئياً تقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب إلى اليسار counterclockwise وتوصف المادة عندئذ بأنها ذات نشاط يسارى levorotatory وتستخدم الاشارتان +، – للدلالة على الدوران ناحية اليمين أو اليسار على التوالي.

يعتبر المركب فعالا ضوئياً إذا كان عديم التماثل أى يجب أن يتوفر فيه الشروط الآتية :

١ ــ يجب أن لا ينطبق على صورته في المرآة Not superimposable.

٢ ــ يجب أن لايحتوى المركب العضوي على مركز تماثل. أي يجب أن يحتوى المركب العضوي على ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة Assymetric carbon atom وذرة الكربون غير المتماثلة هي التي تتصل بها أربع ذرات أو مجموعات مختلفة.

٣ ــ يجب أن لا يحتوي الجزىء على مستوى تماثل Plane of symmetry. ومستوى التماثل هو ذلك المستوى الذى يقسم الجزىء إلى نصفين بحيث يكون أحد النصفين صورة النصف الآخر في المرآة كما في حالة ميزو حمض الطرطريك meso tartaric acid فهو غير فعال ضوئياً على الرغم من أنه يحتوي على ذرتي كربون غير متماثلتين وذلك لاحتوائه على مستوى تماثل. مثل هذا النوع من المركبات يسمى مركب ميزو meso compound. هذا وسوف نتحدث عن مثل هذه المركبات بشيء من التفصيل في نهاية هذا الفصل.



meso tartaric acid

(مركب غير فعال ضوئيا)

قوة التدوير النوعية (∝) Specific Rotation :

يمكن تعريف قوة التدوير النوعية عند طول موجة معينة لمركب مابأنها عدد درجات الدوران التي يدورها مستوى الضوء المستقطب عند مروره خلال أنبوبة طولها ١٠ سم (١ ديسيمتر) مملوءة بمحلول يحتوي على جرام واحد من المادة المذابة في كل ١ سم^{٣} من المحلول. إلا أن تركيز مثل هذا المحلول يعوق ماتسمح به درجة ذوبان معظم المواد ولذا فإن قوة التدوير النوعية (∝) تحسب عادة من العلاقة التالية :

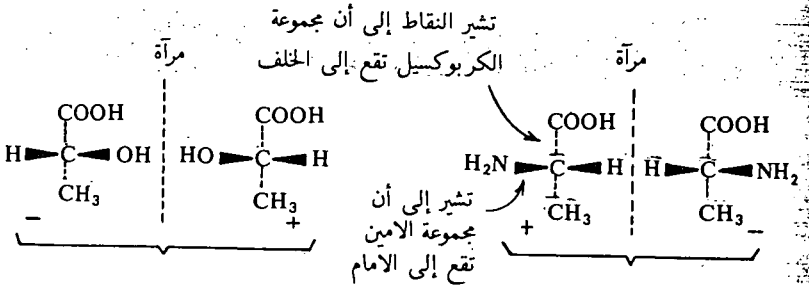
$$\text{للمحاليل } (\propto) = \frac{\text{الدوران المقروء}}{\text{ت} \times \text{ل}} \qquad \text{للسوائل النقية} = \frac{\text{الدوران المقروء}}{\text{الكثافة النوعية} \times \text{ل}}$$

ل ترمز طول الأنبوبة المحتوية على المحلول بالديسمترات، ت ترمز لوزن المادة المذابة في ١ سم^{٣} من المحلول. أما في حالة السوائل النقية فتستبدل درجة تركيز المحلول بالكثافة النوعية للسائل. وللمعلومية فإنه تختلف قوة مركب ماعلى تدوير الضوء باختلاف طول موجة الضوء الذي ينفذ خلال المحلول ولذا يكون ضرورياً استخدام مصدر ضوء ذي موجة واحدة وغالباً مايستخدم لهذا الغرض الخط D (D-Line) في الطيف الشمسي وهو ضوء الصوديوم الأصفر (٥٨٩٫٣ نانومتر)، كما أن قوة مادة ما على تدوير مستوى الضوء المستقطب تختلف اختلافاً بيناً في المذيبات المختلفة. هذا وتجدر الإشارة إلى أنه يفضل قياس قدرة المواد على تدوير مستوى الضوء المستقطب تحت ظروف

موحدة مما يجعله من السهل مقارنة مدى قدرة المواد المختلفة على تدوير الضوء المستقطب، كما أنه يساعد على التعرف على المواد النشطة ضوئياً.

ذرة الكربون غير المتماثلة :

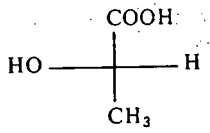
تتميز الكثير من بللورات المعادن بأنها عديمة التماثل ولهذا السبب فهي نشطة ضوئياً أي أن لها القدرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب ولم يكن هذا هو بحثنا وإنما سينصب اهتمامنا على الجزيئات العضوية التي لها هذه القدرة وهي تلك الجزيئات المحتوية على ذرة كربون غير متماثلة (غير متناظرة) واحدة أو أكثر. وتوصف ذرة الكربون بأنها غير متماثلة عندما ترتبط بأربع ذرات أو مجموعات مختلفة ويصبح النشاط الضوئي عندئذ خاصية من خواص هذه الجزيئات ويتشكل نتيجة وجود ذرة الكربون غير المتماثلة جزيئات غير متماثلة كما يتضح من الأمثلة التالية:



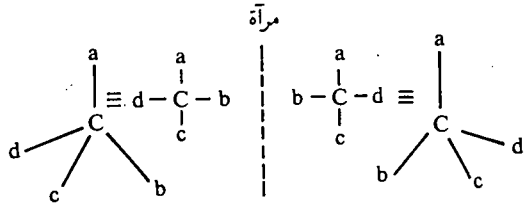
Lactic acid حمض لاكتيك

Alanine ألانين

هذا ويمكن تمثيل الجزيئات السابقة بصيغة فيشر Fisher projection للسهولة بحيث يكون الجزيء على شكل صليب تقع ذرة الكربون غير المتماثلة في مركزه ويكون شكل الروابط المختلفة على هيئة خطوط عادية. وكمثال على ذلك جزيء حمض لاكتيك حيث يكون الخط الرأسي يمثل روابط مع مجموعات تقع إلى الخلف بينما الخط الأفقي يمثل روابط مع مجموعات تقع إلى الأمام.

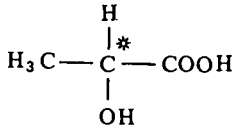


وكما يلاحظ من الأمثلة السابقة أن التركيب لكل متشابهين فراغين شبيه ببعضهما وذلك في كيفية ارتباط الذرات والمجاميع بذرة الكربون في كليهما، وإنما يختلفان فقط في الترتيب الفراغي لذرات الجزىء Configuration. إن أي من المتشابهات الفراغية السابقة كل منها صورة الآخر في المرآة mirror image ولكن لا ينطبق على صورته (أى أن المتشابهين الضوئيين لا ينطبقان على بعضهما البعض not superimposable)، وتسمى مثل هذه المتشابهات بالمتضادات الضوئية enantiomers وتعرف الظاهرة في حد ذاتها بالتضاد الضوئي enantiomerism، ولعل حقيقة وجود النشاط الضوئي للمركبات العضوية ناجم عن النظرية المبكرة لفانت هوف ولوبل (Van't Hoff and Le Bel, 1871) عندما اقترحا تمثيل ذرة الكربون بأنها رباعية الهرم tetrahedral، ولقد لقي هذا الاقتراح التدعيم الكامل في الوقت الحاضر بأدلة كثيرة موضية بأساس صحته.

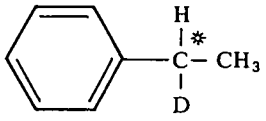


ويتضح من الصيغتين الهرميتين السابقتين أن المركب Cabcd يوجد على شكل متشابهين فراغيين أي عبارة عن صورتين مرآويتين. ولا تقتصر الفعالية الضوئية في مركب يتمثل في الصيغة Cabcd على الصورة المرآوية فحسب وإنما يجب أن تكون هاتان الصورتان غير متطابقتين not superimposable على بعضهما وذلك عند تدوير أي منهما. وتعرف هذه الجزيئات ذات النشاط الضوئي بالجزيئات غير

المتماثلة "Chiral molecules". وبناء على ذلك فإن مايسمى بالكايرالتى (عدم التماثل) Chirality في جزىء مايكون من الضرورة بمكان لوجود المتضادات الضوئية (أو المتخايلات الضوئية)، بمعنى آخر، أن أي مركب لا توجد بجزيئاته خاصية «عدم التماثل» فهو أكيرال achiral وعليه فلا يمكن تمييز متشابهين ضوئين. فالجزيئات الكيرالية (غير المتماثلة) Chiral هي تلك الجزيئات التى بها ذرة كربون (C*) تحمل أربع مجموعات مختلفة مثل :



Lactic acid
حمض لاكتيك



∝ – Deuterioethylbenzene

وذرة الكربون المرتبطة بأربع مجاميع مختلفة تسمى بمركز عدم التماثل Chiral center ولتحديد النوعية تسمى غالباً ذرة كربون كيرالية Chiral carbon خصوصاً عندما تستدعي الحاجة إلى تمييزها عن الذرات الأخرى غير المتماثلة مثل ذرة النيتروجين الكيرالية Chiral nitrogen وكثير من الجزيئات التي تحتوي ذرات كربون غير متماثلة تكون جزيئات غير متماثلة إلا أنه قد يوجد أحياناً في جزىء ذرات كربون غير متماثلة ولكن هذا الجزىء يتصف بأنه أكيرال achiral كما في حالة ميزو حمض الطرطريك، وبالرغم من ذلك فستكون بؤرة اهتمامنا هي تلك الجزيئات التي بها ذرات كربون غير متماثلة وفي حد ذاتها هي جزيئات غير متماثلة.

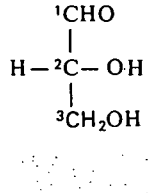
خواص المتضادات الضوئية :

وحيث أن تركيب المتضادات الضوئية متشابه فإن أي متضادين ضوئيين لهما نفس الخواص الطبيعية والكيميائية ـ لهما نفس درجة الغليان، درجة الانصهار ودرجة الذوبان كما أن لهما نفس الفعالية (على أن تقاس مثل هذه الخواص تحت ظروف موحدة)، ولا يختلفان إلا في اتجاه تدوير مستوى الضوء

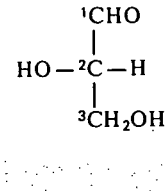
المستقطب (إما إلى اليمين وإما إلى اليسار) ولكن القيمة العددية لقوة التدوير النوعية واحدة في كلا الحالتين. ولعل الاختلاف في متضادين ضوئيين يكمن، في أغلب الأحيان، في الخواص البيولوجية لهما فمثلاً هناك نوع من البكتريا يسبب تخمر المتشابه اليميني لمركب ما في حين أنها لا تؤثر على المتشابه اليساري لهذا المركب.

الهيئة الفراغية النسبية والمطلقة للمتضادات الضوئية :

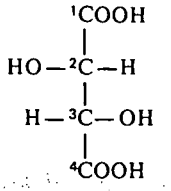
حتى الآن، نحن نعرف فقط الأشكال التي تحرف الضوء إلى اليمين أو التي تعاكسها في الإشارة أي تحرف الضوء ناحية اليسار ولكن لم نتعرض إلى معرفة كيفية ترتيب المجموعات أو الذرات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيباً فراغياً. هناك مبدأين يمكن أن يستعملا لمعرفة أو أداء هذا الغرض: أبسطها وأقدمهما هو استخدام جليسرالدهيد Glyceraldehyde كمادة قياسية standard لمقارنة تلك المواد النشطة ضوئياً. فالمتضاد الضوئي الذي تكون به المجموعة الهيدروكسيلية، التي ترتبط بذرة الكربون غير المتماثلة، ناحية اليمين في حين أن مجموعة الألدهيد تعين على الناحية العلوية عند كتابة صيغة الجزيء، يرمز تركيبه عندئذ بـ D أما لوكانت مجموعة الهيدروكسيل على الناحية اليسرى للقارىء فإنه يرمز له بـ L، هذا المبدأ وضع عن طريق الافتراض من زمن طويل قبل معرفة الأشكال الصحيحة للجزيئات بيد أنه، من عجيب الصدف، كان صحيحاً ولا يزال يستعمل في كثير من الأحيان حتى وقتنا الحاضر في حقل التسمية الضوئية ومن الأمثلة على ذلك مايلي:



D(+)glyceraldehyde

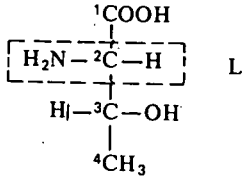


L(-)glyceraldehyde



D(-)tartaric acid

ويسرى مبدأ استخدام الجليسرالدهيد في فعاليته للمركبات التي تحوي أكثر من ذرة كربون غير متماثله على أن يؤخذ منها بعين الاعتبار المجموعات المرتبطة بذرة الكربون التي تأخذ رقماً أعلى (لاحظ D(-) tartaric acid) باستثناء الحموض الأمينية التي من نوع ألفا حيث نعتبر موقع مجموعة أمين ($-NH_2$) الحمض الأميني.



L

هذا ويجب ملاحظة: أن المقاطع D,L ليست بينها وبين الإشارات (−، +) التى تشير إلى اتجاه الدوران أي علاقة، بمعنى آخر بالاعتماد على طبيعة المجموعات الموجودة وكيفية ترتيبها في الفراغ — نجد على سبيل المثال متشابهات النوع D قد تكون مركبات تحرف الضوء ناحية اليمين وقد تكون مركبات تحرف الضوء ناحية اليسار.

ان ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ وفقاً لهذه الطريقة تعرف بالترتيب النسبى relative configuration. ويسري مبدأ استخدام جليسر الدهيد، كمادة قياسية، في تطبيقه حيثما وجدت المركبات الشبيهة التركيب لألدهيد الجليسرول، ويبوء بالفشل عندما توجد مركبات لا تمت بصلة في كيفية تشابه تركيبها مع الجليسر الدهيد مثل كلوروبروموأيود وميثان حيث لا يوجد هنا أي مبرر منطقي لمقارنة هذا المركب بالجليسرالدهيد. وهناك يمكن اتباع طريقة أخرى مبنية على أساس الأولوية في ترتيب الذرات أو المجموعات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيبا تنازلياً حسب العدد الذري، ويستخدم في هذه الطريقة الرموز R و S.

باديء ذي بدء ترتب المجموعات حسب الأولوية وفقاً لقواعد التسلسل والترتيب المقترحة من قبل كاهن — إنجولد — بريلوج Chan-Ingold-Prelog حيث ترتب الذرات الأربعة المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيباً تنازلياً حسب العدد

الذري فكلما كان أكبر كلما كانت الذرة لها الأولوية. وهنا يؤخذ بعين الاعتبار نظائر الذرة الواحدة حيث ترتب تنازلياً تبعاً لنقصان الكتلة. وإذا كانت الذرات الأولى من مجموعتين أو أكثر، من المجموعات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة، لها نفس العدد الذري فإنه يتم ترتيب هذه المجموعات بالنظر إلى الذرات الثانية (التي تلي الذرات الأولى) في هذه المجموعات لنقارن أعدادها الذرية. وإن كانت هذه الذرات لها نفس العدد الذري أيضاً فإنه يتبع نفس النمط السابق أي بالنظر إلى الذرات التي بعدها حتى يتم الوقوف على تفضيل بين هذه الذرات حيث تحدد الأولوية عند أول نقطة اختلاف. فعلى سبيل المثال، المجموعتين $-CH_2I$ و $-CH_2CH_3$، الذرة الأولى فيهما هي نفس الذرة وتحمل أيضاً نفس العدد من ذرات الهيدروجين، وعليه ننظر إلى I- و $-CH_3$. وحيث أن I- لها الأولوية على ذرة الكربون في مجموعة $-CH_3$، فإن مجموعة $-CH_2I$ لها الأولوية على مجموعة الإيثل وهكذا. هذا وتعامل الروابط المضاعفة لغرض الترتيب كما لو كانت روابط أحادية فمثلاً في مجموعة CHO- تعتبر كما لو كانت ذرة هيدروجين وذرتي أكسجين وهكذا. ويمكن تلخيص ماذكر أعلاه بصدد ترتيب بعض الذرات والمجموعات وفقاً للآتي:

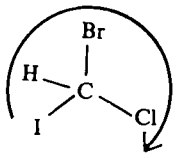
	أولوية أقل	أولوية أكبر
	Lowest priority	Highest priority
الذرات :	I, Br, Cl, S, P, F, O, N, C, D, H	
المجموعات : (أ)	$-C(CH_3)_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_3$, $-CH_3$	
(ب)	-COOR, -COOH ,$-CONH_2$, $-COCH_3$, -CHO	
(جـ)	$-C\equiv N$, $-C_6H_5$, $-C\equiv CH$, $-CH = CH_2$	

وبعد معرفة ترتيب المجموعات وفقاً لقواعد التسلسل والترتيب فإنه يتم عندئذ تحديد هوية المركب هل هو R أو S. توجه مجاميع جزيء المركب بحيث تكون المجموعة الصغرى بعيداً عن المشاهد (إلى خلف الجزيء) ثم نرى كيف يتجه مسار المجموعات الثلاث الأخرى:

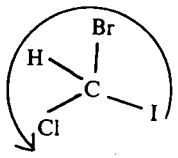
— فإذا كان ترتيب هذه المجموعات الثلاث بدأ بالمجموعة التي لها الأولوية (الكبرى) ثم التي تليها فالثالثة بحيث تكون باتجاه عقارب الساعة بالنسبة للمشاهد، يطلق عندئذ على هذا النوع من الترتيب الفراغي "R" (Latin: rectus = right)

— وإذا كان ترتيب هذه المجموعات بدأ بالمجموعة التي لها الأولوية (الكبرى) بحيث تكون عكس اتجاه عقارب الساعة بالنسبة للمشاهد. يدعى هذا النوع من الترتيب "S" (Latin: sinister = left).

ويتضح ذلك من المثال التالي حيث يتحدد كل من R و S لمركب بروموكلورو أيودوميثان.



R-Bromochloro iodomethane



S-Bromochloroiodomethane

حديثا، لقد اقترح مبدأ آخر يتعلق بتسمية هذه المركبات ذات الفعالية الضوئية ولا يتطلب في حد ذاته ضرورة وجود أي مادة قياسية، ويعتمد هذا المبدأ على الحقيقة المنكشفة من طريقة الانحراف بأشعة اكس (X-ray diffraction method) ولقد وجد أنه بالإمكان تعيين التوجيه الحقيقي للمجموعات المرتبطة بأحد ذرتي الكربون غير المتماثلة في مشتقات حمض الطرطريك. لقد وفر معرفة ذلك عن طريق أشعة اكس، وفر لنا معرفة الترتيب الفراغي للمجاميع أو الذرات في كثير من المركبات وذلك بعلاقتها مع المنتج بواسطة التجربة لحمض الطرطريك عن طريق تفاعلات لا تمس الترتيب الفراغي لذرات الكربون غير المتماثلة في المركب عند إجراءها.

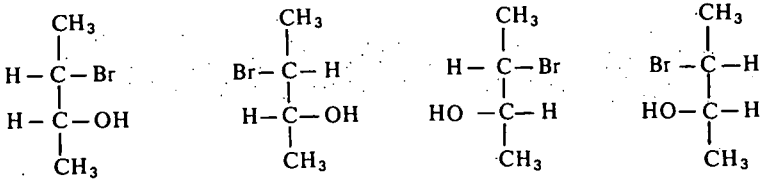
المركبات التي تحوي أكثر من ذرة كربون غير متماثلة :

لقد اتضح لنا حتى الآن أنه عند وجود ذرة كربون غير متماثلة واحدة في

جزيء ما فإن هذا يؤدي إلى تشكل متشابهين ضوئيين هما المتضادان الضوئيان (الصورة المرآوية لبعضهما)، أما عند وجود أكثر من ذرة كربون غير متماثلة واحدة في جزيء مافإن هذا يقود إلى تشكل العديد من المتشابهات الضوئية، فكل مركز عدم تماثل يوجد على هيئة شكلين متشابهين، وعلى هذا فربما تحسب عدد المتشابهات الضوئية المحتملة لجزيء مايتألف من أكثر من ذرة كربون غير متماثلة بالعلاقة 2^n حيث n عدد ذرات الكربون غير المتماثلة فإذا كان عدد ذرات الكربون غير المتماثلة يساوي اثنين، فإن من تطبيق القانون السابق يتضح أن عدد المتشابهات الضوئية كحد أقصى يكون $2^2 = 4$، حيث أنه في بعض المركبات يكون عدد المتشابهات الضوئية أقل من 2^n كما سيتضح فيما بعد. لنأخذ على سبيل المثال مركب البروموهيدرين التالي والمشتق من 2-butene. له ذرتان كربون

$$CH_3\overset{*}{C}HBr\overset{*}{C}HOHCH_3$$

غير متماثلتين، فلو أردنا رسم الأشكال المحتملة لوجدنا أنه بالإمكان رسم الأربعة الأشكال المختلفة، الشيء الذي يتفق مع العلاقة المذكورة آنفا :

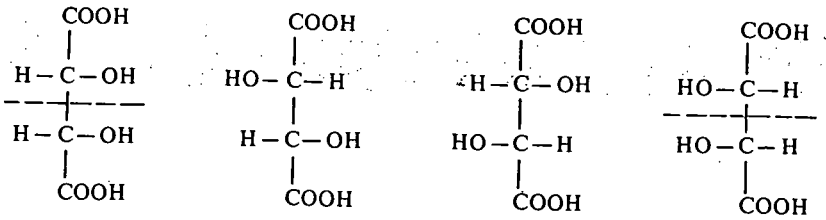


(I) (II) (III) (IV)

فكل المتشابهات المتوقعة السابقة لم تكن جميعها صور مرآوية لبعضها البعض وإنما البعض منها ينطبق عليه هذا القول وهي الأشكال الأول والرابع — وكذلك الثاني والثالث كل منهما صورة الآخر في المرآة وبناء على ذلك فهي متضادات ضوئية. خذ على سبيل المثال الأشكال الأول والثاني فهما ليسا صورة مرآوية لبعضهما البعض بالرغم من أنهما متشابهان ضوئيان ومثل هذين الشكلين تسمى دياستيريوأيزومرات Diastereoisomers (أي أن الدياستيريوأيزومرات هي تلك المتشابهات الضوئية والتي لايكون أحدهما صورة الآخر في المرآة)، وبناء على هذا التعريف فإننا نستنتج أن الأشكال الدياستيريوأيزوميريه للبروموهيدرين السابق هي:—

الأول والثاني، الأول والرابع —،— الرابع والثاني —،— الثالث والرابع —. وحيث أن شكلي الدياستيريوأيزومرات ليسا صورة مرآوية لبعضهما البعض فقد نتوخى من ذلك أنهما لابد وأن يختلفا في الخواص. وقد وجد أنهما فعلا يختلفان في الخواص الفيزيائية، أي أن درجة غليانهما وانصهارهما وذوبانيتهما مختلفة وبذلك يمكن فصلهما. إلا أن خواصهما الكيميائية متشابهة.

إذا تشابهت ذرات الكربون غير المتماثلة في جزيء ما فإن عدد المتشابهات الضوئية المتوقعة تكون أقل من العدد الذي نحصل عليه من العلاقة 2^n، ونعني بتشابه ذرات الكربون غير المتماثلة هي تلك الذرات التي ترتبط بنفس الأربعة المجموعات المختلفة ولعل أبسط مثال على ذلك هو حمض الطرطريك، ففي هذا الحمض ذرتا كربون غير متماثلتين وكل منها مرتبطة بالمجاميع الآتية: -OH, -COOH -H و HOOCCH (OH) ودعنا الآن نلقي نظرة على المتشابهات التي يحتمل توقعها لهذا الحمض :

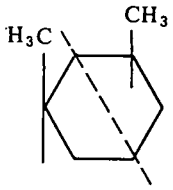


(I) (II) (III) (IV)=(I)

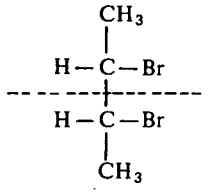
فلو أمعنت النظر في الأشكال السابقة لحمض الطرطريك لوجدت أن الشكل الأول يكافيء تماماً الشكل الرابع، فعندما يدار الشكل التركيبي IV زاوية مقدارها ١٨٠° على مستوى الورقة نجد أنه ينطبق تماماً على الشكل الأول، وعليه فإنه توجد فقط ثلاثة متشابهات فراغية فقط لحمض الطرطريك، أي أن الأشكال I وIV صورتان مرآويتان كما رسما ولكن يمكن انطباقهما superimposable ويسمى الشكل المنطبق على الآخر بشكل ميزو ولا يتصف بظاهرة النشاط الضوئي. وبذلك يكون عدد المتشابهات الضوئية اثنين فقط هما الشكل II، III أما الشكلان I، IV فهما كما أشرنا عبارة عن مركب واحد غير فعال ضوئيا.

شكل ميزو :

يشير المقطع ميزو Meso إلى المتشابه الفراغي الذي يكون غير فعال ضوئياً ــ لمركب مايمكن أن يوجد على هيئة متشابهات فراغية أخرى نشطة ضوئياً أو يمكن تعريف مركب الميزو على أنه المركب غير الفعال ضوئياً على الرغم من أن لديه أكثر من ذرة كربون غير متماثلة. ويمكن تمييز شكل ميزو بسهولة حيث أنه يتصف بنقطة أو مستوى تماثل plane of symmetry. فشكل الميزو لحمض الطرطريك له مستوى التماثل المذكور حيث أن النصف العلوي صورة منعكسة للنصف السفلي كما أشير إليه في الرسوم السابقة لحمض الطرطريك في الشكلين الأول والرابع بالخط المتقطع. وعموماً فإن أي مركب له مستوى تماثل «أو نقطة تماثل» فإنه سيكون منطبقاً على صورته المرآوية ونتيجة ذلك سيكون غير نشط ضوئياً بالرغم من أنه متشابه فراغي لمتشابهات أخرى نشطة ضوئياً. أما الأشكال II و III لحمض الطرطريك فهما متشابهان نشطان ضوئياً أحدهما يميني والآخر يساري. هناك الكثير من المركبات التى لها ذرتا كربون غيرمتماثلتين وغير نشطة ضوئياً مثلها مثل شكل ميزو لحمض الطرطريك ولنفس السبب أيْ وجود مستوى تماثل :



.Racemates



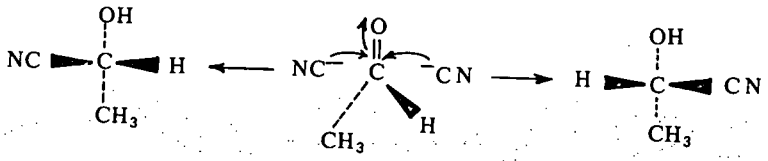
2,3 Dibromobutane

الخليط الراسيمي Racemates

إن المواد التي لها خاصية النشاط الضوئي قد تنتج في عمليات التحضير المعملي بصورة غير نشطة ضوئياً أي أنها لاتقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب

إلى اليمين أو اليسار وسبب ذلك هو فرصة تكون نسبة ٥٠٪ من كل من المتشابهين الضوئيين للمادة ونتيجة لهذه الفرصة فإن مثل هذا الخليط من المتشابهين الضوئيين يتصف بأنه غير نشط ضوئياً أي أن وجود الكمية المتساوية من كل منهما تقوم بإلغاء عمل الآخر (التدوير إلى اليمين أو اليسار) ومثل هذا الخليط من المتضادين الضوئيين (٥٠٪ إلى ٥٠٪) يسمى بالخليط الراسيمي: dl-mixture أو racemic أو Racemate

ولعل أبسط مثال من التحضير المعملي والذي تكون فيه نواتج التفاعل ماهي إلا خليط راسيمي، هو تكوين السيانوهيدرين من الأسيتالدهيد. فاقتراب أيون السيانيد إلى مجموعة الكربونيل يحدث بصورة متكافئة من كلا الجانبين، الشيء الذي يؤدى إلى فرصة تكوين كلا المتشابهين الضوئيين بكميات متساوية في صورة خليط (هو الخليط الراسيمى):



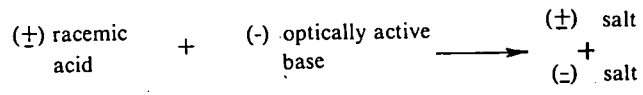
بالمقارنة لما يحدث أثناء التجربة، فإن تلك المركبات التي توجد في الطبيعة قد توجد على الهيئة النشطة ضوئياً. فمعظم التفاعلات التي تحدث في الخلايا الحية غالباً ماتحدث تحت تأثير الأنزيمات البروتينية والتي تعمل كعوامل مساعدة للتفاعلات البيولوجية. هذه الأنزيمات هي مواد نشطة ضوئياً وقادرة على العمل الحفزي في اتجاه تكوين أحد المتضادات الضوئية دون الآخر. ومن المواد النشطة والتي تكسب هذه الخاصية، تلك المركبات المألوفة التي نحصل عليها من عمليات البناء metabolic processes وهي الكربوهيدرات، البروتينيات، الحموض النووية والستيرويدات steroids وكذلك المضادات الحيوية antibiotics مثل البنسلين والأروميسين.

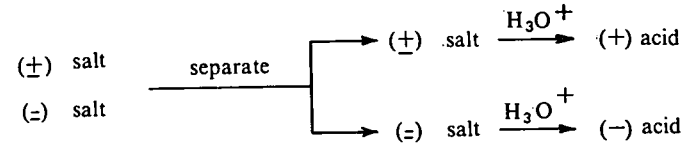
فصل الأشكال الراسيمية Resolution of racemates :

هي العملية التي يتم فيها فصل الخليط الراسيمى إلى شكليه الفعالين

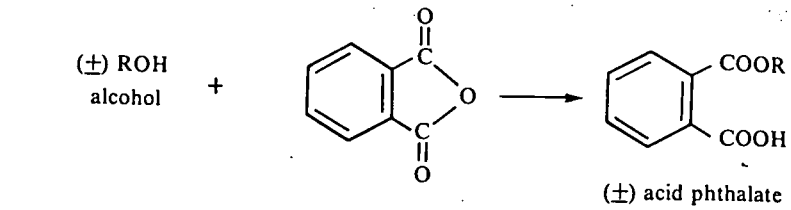
ضوئياً، توجد بعض الطرق لأداء هذا الغرض ولعل الفضل يرجع، في استنباط أسسها إلى العالم لويس باستر Lowis Pasteur ونذكر منها:

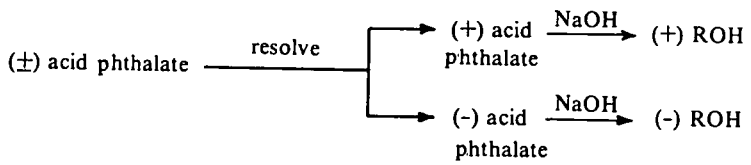
الفصل الكيميائي عن طريق تكوين الأملاح: غالباً ماتكون نتيجة تحول الخليط الراسيمي بواسطة تكوين أملاح هي الدياستيريوأيزومرات، فمثلاً إذا كان المراد فصل حمض راسيمي (ليكن حمض الطرطريك مثلاً) فإنه تضاف قاعدة ما نشطة ضوئياً (مصدر الحصول على الأمين الفعال ضوئياً هو النباتات) حيث يتكون عندئذ خليط من ملحين دياستيريوا أيزومرات (غير متطابقين ولايشكل أحدهما صورة مرآوية للآخر) ومن ثم يمكن فصل هذه الملحين عن طريق الاختلاف في درجة ذوبانها أو عن طريق البللورة التجزيئية ومتى ماتم ذلك يضاف حمض معدني إلى الأملاح كل على حدة للحصول على متشابهي الحمض.





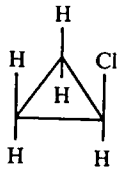
ويتم العكس عندما يراد فصل قاعدة راسيمية حيث يستخدم حمض نشط ضوئياً. في الغالب يستخدم حمض الطرطريك الفعال ضوئياً والذي يمكن الحصول عليه من المصادر الطبيعية أو يستخدم حمض (+) كمفور — ١٠ — حمض السلفون Camphor-10-sulphonic acid (+). أما إذا لم يكن الخليط الراسيمي حمضاً أو قاعدة فإنه يمكن فصله إلى المتشابهين الفعالين ضوئياً عن طريق تحويل هذا الخليط إلى مشتق حمضي والذي بدوره يعالج بنفس الطريقة التي شرحناها آنفاً لفصل الحمض الراسيمي. ولعل هذا يتضح من المثال التالي لو كان الخليط الراسيمي هو كحول:





التشابه الفراغي في الالكانات الحلقية :

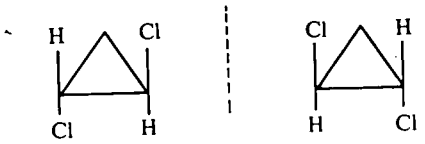
سبق وأن عرفنا أن الالكانات الحلقية توجد على هيئة أشكال سيس وترانس. وإذا مانظرنا إلى هذه المركبات فنجد أن التشابه الفراغي فيها يكون أكثر أهمية عندما يحوي المركب منها ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة. لنأخذ باديئ ذي بدء مشتق سيكلوبروبان وليكن كلوروسيكلوبروبان، فهذا المركب لايحوي ذرة كربون غير متماثلة وله مستوى تماثل وعليه لا يبدي أي نشاط ضوئي.



كلورو سيكلوبروبان

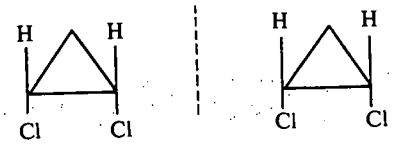
وإذا مانظرنا إلى مركب ثنائي كلوروسيكلوبروبان الذي يمكن أن يوجد على هيئة شكلين سيس وترانس ويحوي ذرتي كربون غير متماثلتين ولكنهما متشابهتين.

ننظر لكل شكل على حدة وإمكانية وجود متضادات ضوئية (صورة مرآوية وغير متطابقين). نأخذ أولاً شكل ترانس حيث أن هناك إمكانية وجود متضادين ضوئيين هما صورة مرآوية لبعضهما ولا ينطبقان على بعض إذا ما أدير أحدهما.



ترانس — ١، ٢ — ثنائي كلورو بروبان

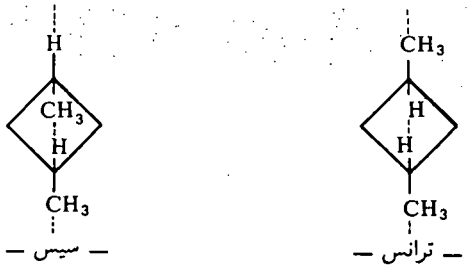
أما شكل سيس فنحصل على متشابهين كل منهما صورة مرآوية للآخر ينطبقان على بعض أي أنهما يعتبران مركب واحد ولذلك لا يعتبران متضادان ضوئيان.



سيس — ٢،١ — ثنائى كلوروبروبان

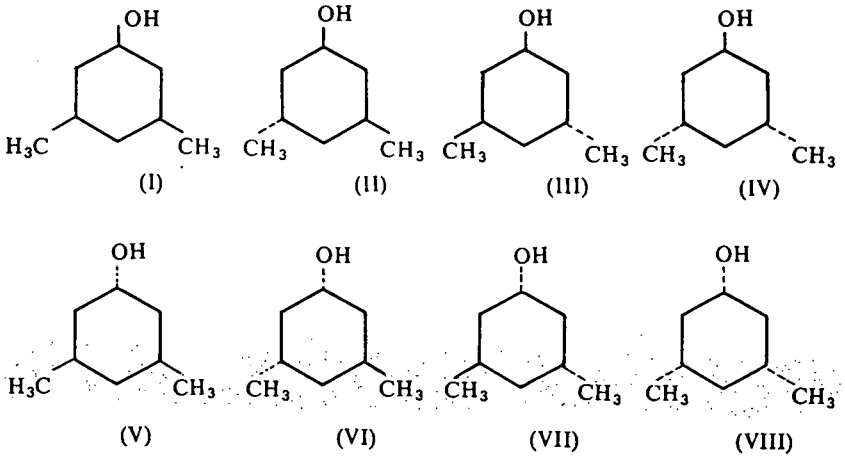
وبالرغم من وجود ذرتي كربون غير متماثلتين في سيس إلا أنه غير نشط ضوئياً وهذا يمكن توقعه نظراً لأن هذا المركب (سيس) له مستوى تماثل وعليه فهو شكل ميزو ٢،١ — ثنائي كلورو بروبان كما أنه يعتبر دياستيريوأيزومر لكل من المتضادين الضوئيين في ترانس ١، ٢ — ثنائي كلورو بروبان.

وبالمقارنة إلى مشتقات سيكلو بروبان فإنه بالإمكان رسم المتشابهات لمركبات سيكلوبيوتان ثنائة الاستبدال وهنا لابد أن تتذكر أن هذه الحلقات مثلها مثل البروبان الحلقي فهي حلقات مسطحة تقريباً. فمثلاً المركب ١، ٣ — ثنائي ميثل سيكلوبيوتان يوجد على شكلي ترانس وسيس.



ويتضح الآن من أن كلاً من شكلي ترانس وسيس ١، ٣ — ثنائي ميثل سيكلوبيوتان له مستوى تماثل وعليه فإن كلاً منهما مركب ميزو أي غير نشط ضوئياً. وحيث أنهما لا يتصفان بالفعالية الضوئية فإنهما يوصفان بأنهما متشابهات هندسية.

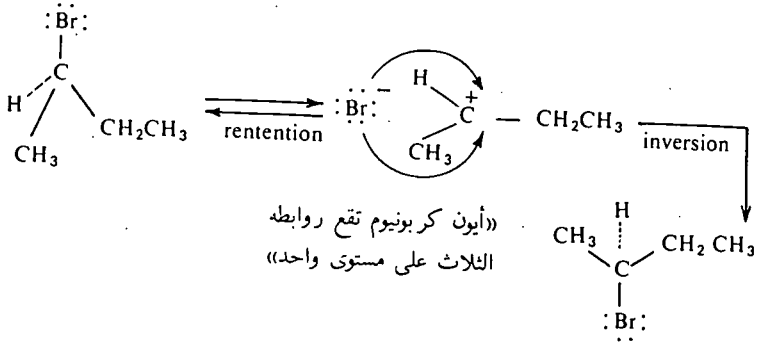
أما مشتقات سيكلوهكسان سبق وأن عرفنا أنها توجد على هيئة أوضاع مختلفة (الكرسي والقارب)، زد على ذلك أنها تظهر تشابهاً هندسياً (سيس وترانس). فإذا ماأردنا نقاش التشابه الفراغي وإمكانية النشاط الضوئي في هذه المشتقات فإننا نعمد إلى رسم أشكال مسطحة لسهولة إدراك ذلك. نأخذ على سبيل المثال مركب ٣، ٥ — ثنائي ميثل سيكلوهكسانول حيث توجد ثلاثة ذرات كربون غير متماثلة ويمكن رسم المتشابهات التالية:



فالمركبين I و VIII وكذلك المركبين IV و V لكل منهما مستوى تماثل وعليه فهي مركبات غير نشطة ضوئياً أي أنها مركبات ميزو. أما المركبين II و III وكذلك المركبين VI، VII فهما في الحقيقة متضادان ضوئيان فكل منهما صورة مرآوية للآخر ولا ينطبق على الآخر. والنتيجة النهائية أنه توجد أربعة متشابهات ضوئية وليست ثمانية (نظراً لوجود ثلاث ذرات كربون غير متماثلة) وذلك بسبب تشابه المجموعتين البديلة في كل من موضعي ٣ و٥.

التغيرات الكيميائية في الهيئة الفراغية :

كي تتحول ذرة كربون غير متماثلة في متضاد ضوئي (متخايل ضوئي) إلى المتضاد الآخر فإنه من الضرورة كسر روابط وتكوين روابط. ويمكن أن يتم ذلك بكسر رابطة واحدة في حين أن الثلاث الأخرى تصبح مستوية (تصبح كربون sp^2). أما المجموعة التي غادرت (التي تم كسر رابطتها) فإنها قد تستبدل من الجانب المعاكس لينشأ المتضاد الضوئي الآخر، ويطلق على مثل هذه الحالة، الانعكاس (الانقلاب) Inversion. أما إذا استعيدت المجموعة المغادرة من نفس الجانب التي غادرت منه فيطلق على الحالة الفراغية هذه، الانطباق Retention. ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل الكيميائي التالي لمركب ٢ — بروموبيوتان.



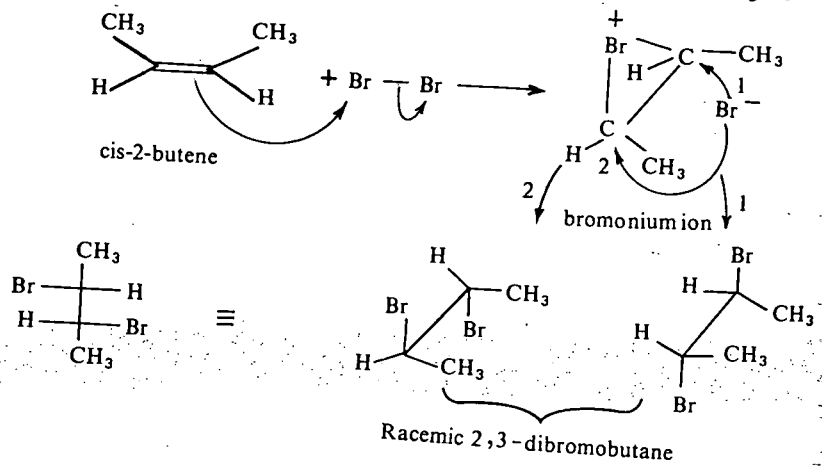
وحيث أن أيون الكربونيوم الوسطي المتناظر يمكن أن يقوم بالربط من كلا الجانبين بالتساوي فإن ناتج الجزيئات التي تكون فيها ذرة الكربون التي يتم عليها التفاعل غير متماثلة هو خليط راسيمي. ويطلق على تحول متضاد ضوئي ما إلى

خليطه الراسيمي بالرسمزة racemization. وإذا ما وجدت أكثر من ذرة كربون غير متماثلة ولكن إحداهما هي التي تدخل في التفاعل فإنه يطلق على العملية بالإيبى مرزه "epimerization" حيث يتحول جزيء فعال ضوئياً إلى الإبيمر epimer له، هو الأخير فعال ضوئياً. وحيث أن بقية الجزيء لازال محتوياً على ذرة كربون (أو أكثر) غير متماثلة لم يحدث لها تغيير خلال التفاعل فإن هذا ربما يؤثر على الإيبى مرزة "epimerization" ليجعل أحد الجانبين أكثر سيادة عند تكوين الرابطة (إما إنعكاس أو انطباق).

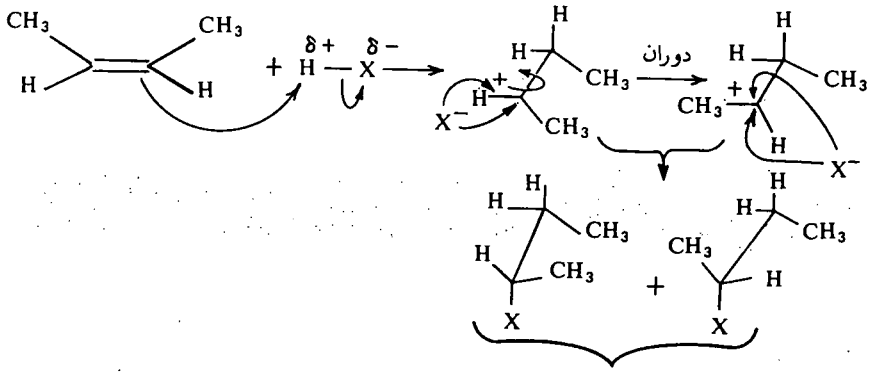
الإضافة الالكتروفيلية للرابطة المضاعفة :

نظراً لأن الإضافة الالكتروفيلية للرابطة المضاعفة ذات المجاميع البديلة يؤدي إلى ظهور ذرات كربون غير متماثلة فإننا سندرس تلك التغيرات من وجهة الهيئة الفراغية للمركبات الناتجة.

فعند إضافة البرومين مثلاً إلى سيس — ٢ — بيوتين فإنه يعطي ٢، ٣ — ثنائي بروموبيوتان على شكل خليط راسيمي من متضادين ضوئيين حيث أن إضافة ذرتي البروم تتم في وضع متعاكس anti addition. ولأن التفاعل يتم معظمه في وضع متعاكس (anti) فإنه من وجهة الكيمياء الفراغية Stereochemistry يعتبر انتقائي فراغي stereoselective أما لو كان التفاعل تم ١٠٠٪ في جهة واحدة فإنه يعتبر خصوصي فراغي stereospecific.



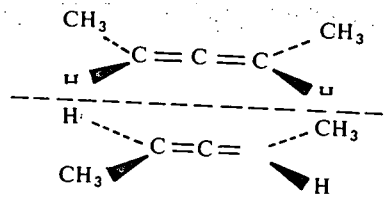
أما إضافة هاليدات الهيدروجين إلى سيس — ٢ — بيوتين فإنه يعطي ٢ — هالوبيوتان وكما يتضح من الناتج فإنه ينشأ من هذا التفاعل ذرة كربون غير متماثلة واحدة فقط على عكس التفاعل الأول الذي يؤدي إلى نشوء ذرتي كربون متماثلتين. وتجدر الإشارة إلى أن هذا التفاعل الأخير تتم فيه الإضافة بشكل غير انتقائي فراغي أو خصوصي فراغي حيث أن ميكانية التفاعل تشمل تكوين أيون الكربونيوم أولاً، الذي لديه حرية الدوران على عكس أيون البرومونيوم المثبت بواسطة أيون البروم، لذلك فإن أيون الهاليد في التفاعل الأخير قد يهاجم من جهة معاكسة anti addition لإضافة البروتون أو من نفس جهة syn addition إضافة البروتون.



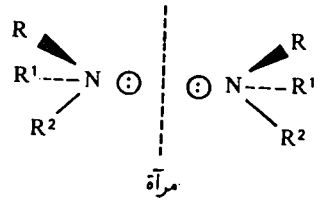
Racemic - 2 - halobutane

النشاط الضوئي في المركبات التي ليس بها ذرة كربون غير متماثلة :

هناك كثير من المركبات من طوائف عضوية مختلفة لها خاصية التشابه الضوئي بالرغم من عدم احتوائها على ذرات كربون مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة، ولعل أبرز مثال على ذلك هي بعض مشتقات الألينات Allenes (XHC = C = CHY) والتي بها X تختلف عن Y فهي لها بناء غير متماثل.

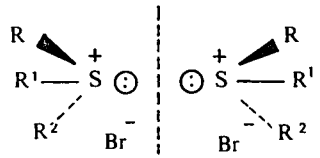


فالصيغتين السابقتين للمشتق الأللينى ماهما إلا صورتين مرآويتان لبعضهما وغير متطابقتين not superimposable. وعموماً فإن خاصية النشاط الضوئي لمركب ما يرجع إلى عدم التماثل (التناظر) وهذا لايقتصر على ذرات الكربون فقط بل يتعداه إلى المركبات التي بها ذرات عناصر أخرى ويمكن لهذه الذرات أن تقوم مقام ذرة الكربون غير المتماثلة أي أن هناك كثير من المركبات التي يعود عدم التماثل بها إلى وجود ذرات عناصر أخرى مثل النيتروجين والكبريت وسبب ذلك كما ذكر آنفاً هو بناء المركبات غير المتماثلة. فالأمينات مثلاً لها جزيئات غير متماثلة ويمكن أن يتضح ذلك من جزيء المركب الأميني التالي حيث أنه يمكن رسم صيغتين كل منها صورة مرآوية للآخر وليس منطبقة على الأخرى.



ولكن عملياً لا يمكن فصل هذين المتضادتين ويعزى ذلك، إلى التحول (الانقلاب) السريع لكل من هاتين الصيغتين إلى الأخرى لدرجة أنه لا يسمح بفصل المتضادتين والتعرف على كل منها على حدة. ولكن إذا ماوجدت ذرة النيتروجين في نظام حلقي أو على هيئة ملح أمونيومي فإن مثل هذا التحول يصبح مستحيلاً أو على الأقل بطيء جداً في درجة حرارة الغرفة الأمر الذي يمكن معه ملاحظة المتضادات الضوئية للمركب الأميني. وفي جزيئات مركبات الفوسفور وكذلك جزيئات مركبات الكبريت التي تحمل فيها ذرة الكبريت ثلاث مجموعات

مختلفة، فإنه أمكن تفريق الكثير منها، أي ملاحظة المتضادات فيها، فهذه الجزيئات لايحدث فيها انقلاب سريع في درجات الحرارة العادية كما في الأمينات.

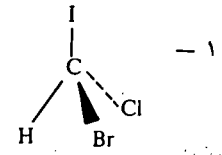


أسئلة عامة :

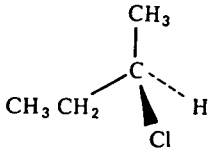
س ١ : عرف المصطلحات التالية :—

١ — الفعالية الضوئية.
٢ — المتضادات الضوئية.
٣ — ذرة كربون غير متماثلة.
٤ — الهيئة الفراغية.
٥ — خليط راسيمي.
٦ — مركب ميزو.
٧ — جزيء كيرالي.
٨ — مستوى التماثل.
٩ — الدوران النوعي.

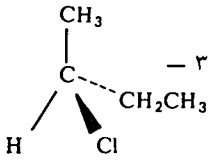
س ٢ : أعط تصنيف R وS لكل من المركبات التالية :



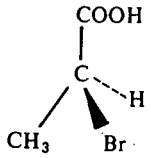
— ١



— ٢



— ٣

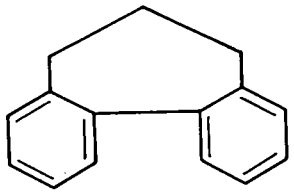


— ٤

س ٣ : ارسم صيغ المتشابهات الفراغية المحتملة لكل مركب من المركبات التالية، ثم صنف كل نوع من هذا التشابه.

١ — الجليسر الدهيد.
٢ — ٢ — بنتانول.
٣ — ٢، ٥ — أكتادايئين.
٤ — ٢، ٥ — ثنائي بروموهكسان.
٥ — ٢، ٣، ٥ — هكسان ترايول.
٦ — ٢ — بروموبروبيونيك أميد.
٧ — فينل الآنين (٣ — فينل — ٢ — أمينو حمض بروبيونيك).

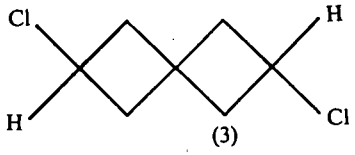
س ٤ : أي المركبات التالية تعتقد أن لها فعالية ضوئية.



(1)

$CH_3CH=C=CHCH_3$

(2)



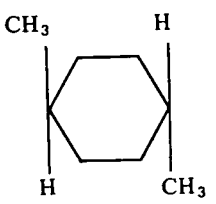
(3)

$CH_3CH=C=CH_2$

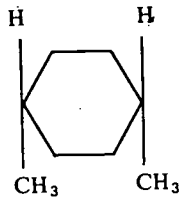
(4)

س ٥ : انظر إلى كل زوج من المركبات التالية وتعرف على العلاقة بينهما هل هما متضادان ضوئيان أو دياستيريوميران أو متشابهان هندسيان..

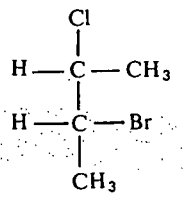
أ)



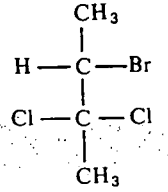
و



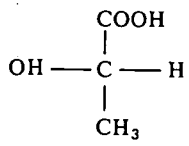
ب)



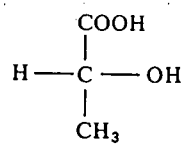
و



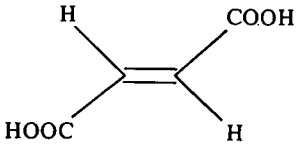
جـ)



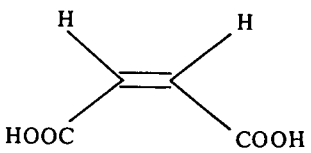
و



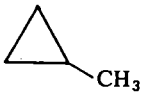
د)



و

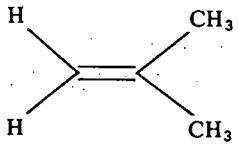


هـ)

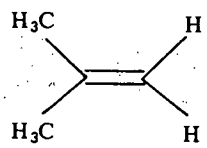


و

و)



و



٦ الفصل السادس : الهاليدات العضوية

مقدمة :

الهاليدات العضوية مركبات تتصل ذرة كربون فيها أو أكثر بذرة هالوجين أو أكثر. وقد تكون هاليدات ألكيلية عندما تتصل ذرة الهالوجين بمجموعة ألكيلية كما أنها تصنف كهاليدات أروماتية عندما تتصل ذرة الهالوجين بمجموعة أريلية. هذا وتجدر الإشارة إلى أن الهاليدات الأروماتية تختلف عن الهاليدات الألكيلية من ناحية طرق التحضير والتفاعلات خصوصاً فيما يتعلق بالنشاط الكيميائي حيث أن الهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً بكثير عن الهاليدات الألكيلية تجاه التفاعلات المختلفة.

هذا وسبق وأن تطرقنا لتسمية الهاليدات العضوية إلا أننا نعيد إلى الأذهان أن الهاليدات الألكيلية البسيطة يمكن تسميتها باعتبار الهالوجين أصلاً والسلسلة الألكيلية فرعاً. أما بالنسبة للهاليدات الألكيلية المعقدة فإننا نتبع طريقة جنيف حيث يعتبر الهالوجين فرعاً وأطول سلسلة ألكيلية أصلاً كما في حالة تسمية الألكانات. هذا وقد تطرقنا لطرق تسمية الهاليدات الأروماتية في الفصل الرابع.

$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$

n-Butyl Chloride

1-Chlorobutane

$CH_3CH_2CH(CH_3)-Br$

sec-Butyl bromide

2-Bromobutane

$(CH_3)_3C-I$

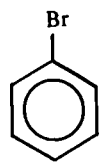
tert-Butyl iodide

2-Iodo-2-methylpopane

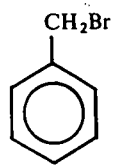
$H_2C=CH-CH_2-F$

3- Flouro -1-Propene

Allyl floride



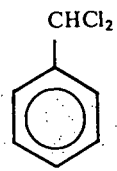
Bromobenzene



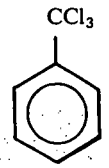
Benzyl bromide

$CH_2=CHCl$

Vinyl chloride



Benzalchloride



Benzotrichloride

للهاليدات العضوية استخدامات عديدة فمثلاً يستخدم ثنائي كلوروميثان (CH_2Cl_2) كمذيب في عدد كبير من التفاعلات العضوية. كما تستخدم بعض مركبات الفلوروكلوروكربون كسوائل تبريد (غاز الفريون) والذي يمكن تحضيرها بمعاملة مركبات الكلوروكربون بحمض الهيدروفلوريك.

$$CCl_4 + HF \longrightarrow CFCl_3 + HCl$$

Freon 11

$$CCl_4 + 2HF \longrightarrow CF_2Cl_2 + 2HCl$$

Freon 12

الخواص الفيزيائية :

الصفات الفيزيائية للهاليدات العضوية تتشابه سواء كانت أروماتية أو أليفاتية، وبسبب الوزن الجزيئي العالي للهالوجينات تجد أن درجة الغليان لها أعلى من الهيدروكربونات المماثلة لها من ناحية عدد ذرات الكربون. كما أن درجة الغليان تزداد بزيادة الوزن الذري للهاليد وذلك في حالة الهاليدات المتماثلة في المجموعة الألكيلية أو الأريلية حيث أن أيوديد الايثل يغلي عند ٧٢°م بينما يغلي بروميد الايثل عند ٣٨°م. وبالرغم من أن الهاليدات العضوية تعتبر مركبات قطبية، بسبب الفرق في السالبية الكهربائية بين الكربون والهالوجين، إلا أنها لا تذوب في الماء، ربما يعزى ذلك إلى عدم قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء، إلا أنها تذوب في المذيبات العضوية.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\delta+\ \ \delta-}{X}$$

قطبية الرابطة بين الهالوجين والكربون

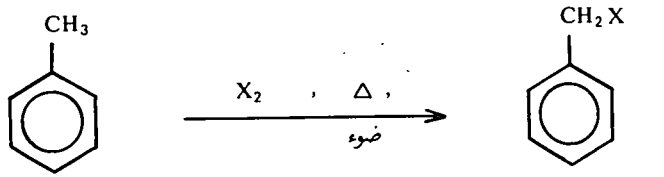
وتتميز الهاليدات العضوية خاصة التي فيها الهالوجين عبارة عن بروم أو يود أو عديد الكلور بأن لها كثافة أعلى من الماء.

طرق تحضير الهاليدات العضوية :

سبق وأن تطرقنا لبعض طرق تحضير الهاليدات العضوية وسوف نشرح الطرق الأخرى في الفصول القادمة، لذلك سوف نكتفي بتلخيص طرق التحضير كمايلي:

أولاً : الهاليدات الألكيلية :

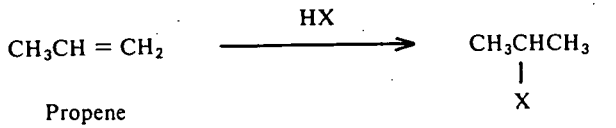
١ ــ هلجنة الهيدروكربونات (الفصل الثاني)



Toluene

Benzyl halide
X = Cl, Br

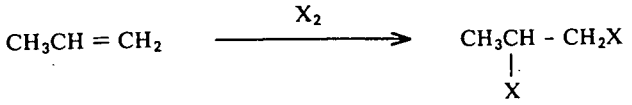
٢ ــ إضافة هاليدات الهيدروجين للألكينات (الفصل الثالث).



Propene

2-Halopropane
X = Cl , Br , I

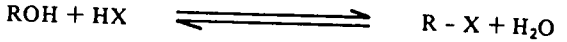
٣ ــ إضافة الهالوجينات للألكينات (الفصل الثالث).



1,2-Dihalopropane
X = Cl , Br

٤ ــ من الكحولات :

يمكن أن يحل الهالوجين محل مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات إما بمعاملة الكحولات بواسطة هاليد الهيدروجين أوهاليد الفسفور أو كلوريد ثيونيل.

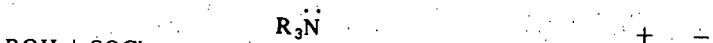


X = Cl , Br , I

حيث ترتب فعالية هاليد الهيدروجين على النحو التالي:
HCl < HBr < HI أما بالنسبة لـ HF فيعتبر غير فعال بشكل عام.

R = 1° أو 2°

X = Br , I

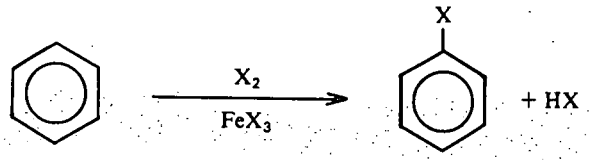


R = 1° أو 2°

هذا وسوف نتعرف على تفاصيل هذه الطرق في نهاية الفصل وذلك بعد دراسة ميكانية الإستبدال النيكلوفيلي.

ثانياً : الهاليدات الأروماتية :

١ ــ الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي (الفصل الرابع).



X= Cl , Br

٢ ــ عن طريق أملاح الديازونيوم: وهي طريقة مهمة لتحضير العديد من الهاليدات الأروماتية، وسندرس تفاصيل هذه الطريقة في بحث الأمينات (الفصل الثالث عشر).

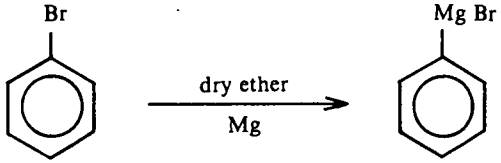
تفاعلات الهاليدات العضوية :

١ ــ تكوين كاشف جرينارد Grignard Reagent: تتفاعل الهاليدات العضوية سواء الأليفاتية أو الأروماتية مع المغنسيوم في وجود الايثر الجاف لتعطي كاشف جرينارد إلا أن الهاليدات الأليفاتية تتفاعل بشكل أنشط مع المغنسيوم. ولمركبات جرينارد هذه أهمية كبيرة في تحضير العديد من المركبات العضوية وقد سبق وأن أوضحنا استخدامها في تحضير الألكانات، وسيتضح لنا المزيد من ذلك في الفصول القادمة إذ أنها تشغل حيزاً كبيراً في المختبر لتحضير العديد من المركبات العضوية مثل الكحولات والحموض الكربوكسيلية.

$$RCH_2 - X \xrightarrow[Mg]{\text{إيثرجاف}\ \text{dry ether}} RCH_2MgX$$

Grignard reagent

كاشف جرينارد



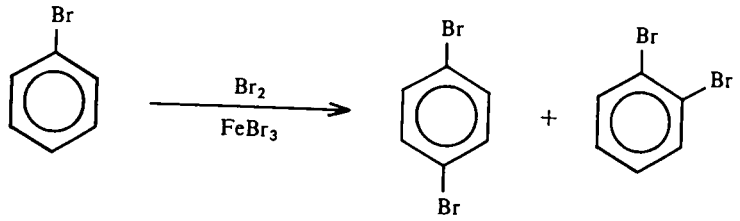
Phenylmagnesium bromide

Grignard reagent

٢ ــ الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي :

هذا النوع من التفاعلات يخص الهاليدات الأروماتية وقد سبق وأن

أشرنا في الفصل الرابع إلى هذا النوع من التفاعلات وكيف أن الهالوجين عندما يكون مرتبطاً بالحلقة الأروماتية يثبط تفاعل الإستبدال الالكتروفيلي ويوجه المجموعة الالكتروفيلية إلى المواضع أرثو وبارا على الحلقة الأروماتية.



p-dibromobenzene 87%

o- 13%

٣ ــ الإستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic Substitution :

يعتبر أيون الهاليد قاعدة ضعيفة (أي أيون مستقر) وبالتالي فإن القواعد الأكثر قوة (أقل استقراراً، أو بمعنى آخر أكثر نشاطاً) يمكن أن تحل محل أيون الهاليد. هذه القواعد تحمل زوجاً الكترونياً حراً (غير مشترك) وتبحث عن موقع موجب. تسمى تلك القواعد الغنية بالالكترونات بالكواشف النيكليوفيلية Nucleophilic reagents أي الكواشف المحبة للنواة، وبالتالي فإن هذه التفاعلات تسمى إستبدال (إحلال) نيكلوفيلي حيث تحل تلك القواعد (النيكلوفيلات) محل أيون الهاليد.

$$R : X + : \bar{N}u \longrightarrow R : Nu + :X^-$$

الهاليد العضوي (المادة الأم) — كاشف نيكليوفيلي — الناتج — أيون الهاليد (مجموعة مزاحه أو مغادره)

ويمكن ترتيب نشاط الهاليدات الألكيلية تجاه الاستبدال النيكلوفيلي على النحو التالي :

$$R-I > R-Br > R-Cl > R-F$$

وهذا يعود إلى قوة الرابطة بين الهالوجين والكربون وعلى مدى ثبات أيون الهاليد الناتج (المجموعة المزاحة) حيث تأخذ الترتيب التالي :

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

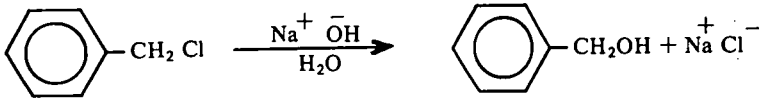
أقل ثبات (أقوى قاعدية) — أكثر ثبات (أضعف قاعدية)

هذا وتتفاعل الهاليدات الألكيلية مع عدد كبير من الكواشف النيكليوفيلية لتعطي نواتج مختلفة ذات أهمية كبيرة. ويمكن تقسيم العوامل النيكليوفيلية إلى نوعين :

(أ) نيكلوفيلات تحمل شحنة سالبة على هيئة أيون: مثل أيون الهيدروكسيد ($\ddot{O}H^-$) وأيون الألكوكسيد ($R\ddot{O}:^-$) وأيون السيانيد ($\bar{C} \equiv N$) وأيون الهاليد ($:\ddot{X}:^-$) وغيرها.

(ب) نيكلوفيلات متعادلة ولكن تحمل زوجاً الكترونياً حراً: مثل الماء ($H_2\ddot{O}:$) والأمونيا ($\ddot{N}H_3$) والكحول ($R\ddot{O}H$) وغيرها.

وفيما يلي أمثلة على تفاعلات الإستبدال النيكليوفيلية للهاليدات الألكيلية والتي سوف ندرس المزيد منها في الفصول القادمة.



Benzyl chloride — Benzyl alcohol

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{CH_3CH_2O^-Na^+} CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3 + Na^+Br^-$$

Ethylpropyl ether

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{(CH_3CH_2)_2\,CuLi} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

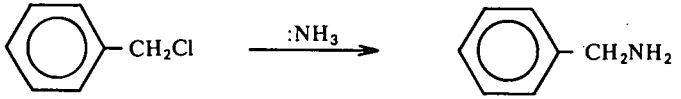
n-Hexane

$$CH_3CH_2CH_2\,Br \xrightarrow{KC \equiv N} CH_3CH_2CH_2C \equiv N + KBr$$

n-Propyl cyanide

$$CH_3\,CH_2\,CH_2{-}Br \xrightarrow{KF} CH_3\,CH_2\,CH_2\text{-}F + KBr$$

n-Propyl flouride



Benzylamine

$$CH_3\,CH_2{-}Cl \xrightarrow{CH_3\,SNa} CH_3\,CH_2{-}S{-}CH_3$$

Methylethyl sulfide (thioether)

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{Na^+\,SH} CH_3CH_2CH_2SH + NaBr$$

n-Propanethiol (n-Propyl mercaptan)

$$CH_3\,CH_2\,Br \xrightarrow{(CH_3)_2\,P\,Na} CH_3\,CH_2\,P(CH_3)_2$$

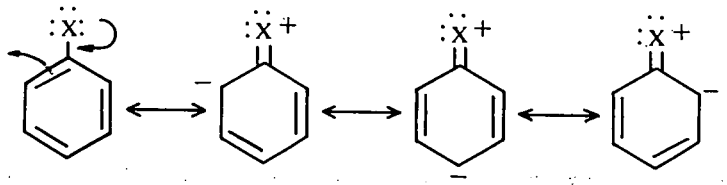
Dimethylethyl phosphine

يتم الإستبدال النيكليوفيلي على مجموعات فعالة أخرى بالإضافة إلى الهاليدات الألكيلية مثل الكحولات وغيرها لذلك سندرس هذا النوع من التفاعلات في نهاية هذا الفصل بشيء من التفصيل.

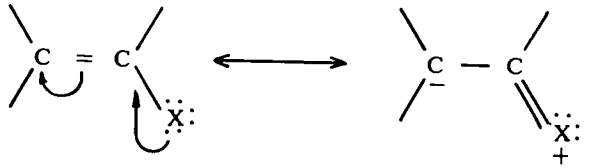
وتجدر الإشارة إلى أن الإستبدال النيكليوفيلي يتم بصعوبة كبيرة جداً في حالة الهاليدات الأروماتية وكذلك هاليدات الفاينل Vinyl halides (والتي فيها ذرة الهالوجين مرتبطة مباشرة بذرة كربون الرابطة المضاعفة). فمثلاً نجد أنه يمكن التعرف على الهاليدات الألكيلية بترسب هاليد الفضة عديم الذوبان وذلك عند تدفئة هذه الهاليدات مع كاشف نترات الفضة الكحولية. ولكن لايتم هذا التفاعل مع الهاليدات الأروماتية أو مع هاليدات الفاينل.

$$R - X + Ag^+ \longrightarrow R^+ + Ag^+X^- \downarrow$$

ويرجع السبب إلى أن الرابطة بين الهالوجين والكربون في الهاليدات الأروماتية أو هاليدات الفاينل أقوى منها في حالة الهاليدات الألكيلية. يرجع سبب قوة الرابطة إلى إمكانية حدوث تأرجح بين أزواج الالكترونات الحرة في الهالوجين والكترونات باى في الحلقة الأروماتية أو الرابطة المضاعفة. هذا التأرجح يجعل الرابطة بين الهالوجين والكربون في تلك الهاليدات تأخذ صفة الرابطة المضاعفة والتي هي أقوى من الرابطة الأحادية. كما أن الهالوجين في تلك الهاليدات مرتبط بذرة كربون ذات الهجين sp^2 وهذا يعني أن الرابطة بينهما أقصر وأقوى مما هو عليه الحال في هاليدات الألكيل حيث أن الهالوجين في الأخيرة مرتبط بذرة كربون ذات هجين sp^3 .

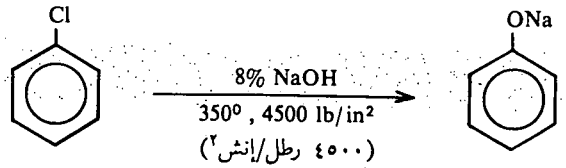


الأشكال التأرجحية للهاليدات الأروماتية

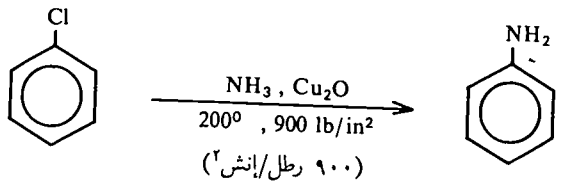


الأشكال التأرجحية لهاليد الفاينل

لذلك نجد أنه لكي يتفاعل كلوروبنزين مع هيدروكسيد الصوديوم يجب أن نرفع درجة حرارة التفاعل إلى ٣٥٠°م تحت ضغط عالي جداً (٤٥٠٠ رطل/إنش٢)

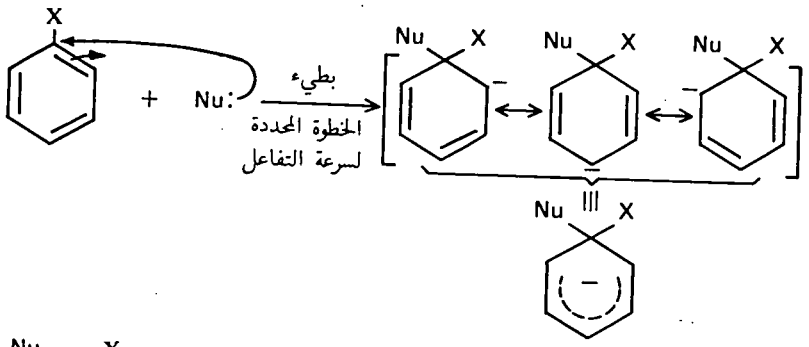


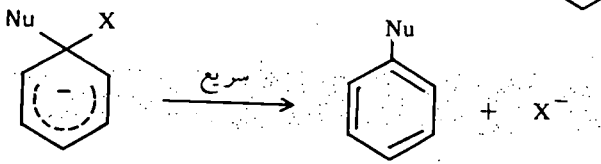
وكذلك يتفاعل كلوروبنزين مع الأمونيا ولكن تحت ظروف قاسية ليعطي الأنيلين.



وفي حالة وجود مجموعات ساحبة للالكترونات على الحلقة الأروماتية فإن ذلك ينشط تلك الهاليدات تجاه الإستبدال النيكليوفيلي ويمكن فهم ذلك من دراسة ميكانية التفاعل.

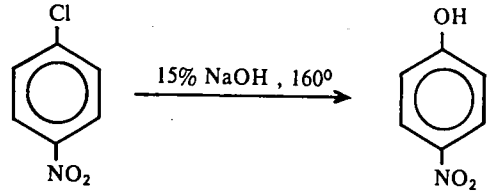
تتم ميكانية التفاعل في خطوتين، الأولى هجوم نيكليوفيلي على الحلقة لتكوين أيون كربانيون (أنيون الكربون)، والثانية انتزاع أيون الهاليد ليعطي الناتج. الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة وبالتالي هي المحددة لسرعة التفاعل.



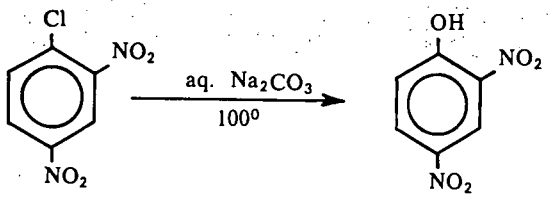


لذلك فإن وجود مجموعات ساحبة للالكترونات (مثل مجموعة $-NO_2$)، وبالذات في موضعي أرثو وبارا، سوف تزيد من ثبات الحالة الانتقالية المؤدية إلى أيون الكربانيون وهذا يؤدي إلى تنشيط التفاعل.

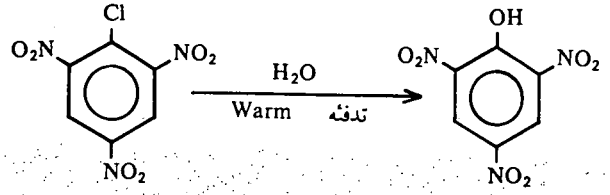
لذلك نجد أن التفاعلين السابقين يجدثان تحت ظروف أسهل في حالة وجود مجموعات النيترو على المواقع أرثو وبارا على الحلقة الأروماتية كما يتضح من المعادلات الآتية :



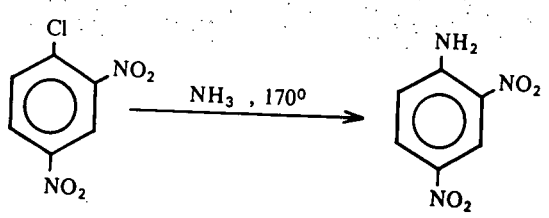
p-Chloronitrobenzene — p-Nitrophenol



2,4-Dinitrochlorobenzene — 2,4-Dinitrophenol



2,4,6-Trinitrophenol
(Picric acid)

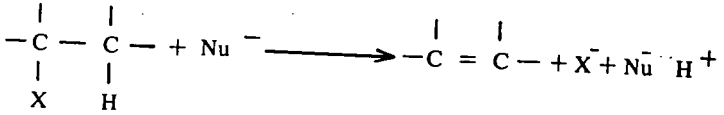


2,4-Dinitroaniline

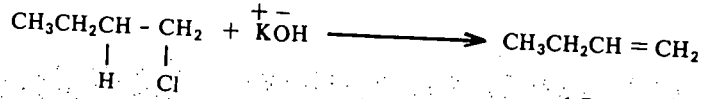
٤ — تفاعلات الانتزاع Elimination :

تخضع الهاليدات الألكيلية لتفاعلات الانتزاع. حيث يتم انتزاع الهالوجين والبروتون الذي يرتبط بذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون التي يرتبط بها الهالوجين مما يؤدي إلى الحصول على الألكين.

تحدث تفاعلات الانتزاع وكذلك تفاعلات الإستبدال النيكليوفيلي على الهاليدات الألكيلية بواسطة كواشف قاعدية لذلك فإنه من المتوقع حصول منافسة بين تفاعلات الإستبدال والانتزاع تعتمد على عدة عوامل مثل نوع الكاشف القاعدي والتركيب البنائي لهاليد الألكيل وغيرها كما سنرى فيما بعد. كما وتحدث تفاعلات الانتزاع هذه، مثلها مثل تفاعلات الإستبدال النيكليوفيلي، مع مجموعات فعالة أخرى مثل الكحولات وغيرها كما سيتضح لنا في نهاية هذا الفصل حيث سنقوم بدراستها.



Alkyl halide — Nucleophile — Alkene



n-Butyl chloride — 1-Butene

الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي :

سبق وأن أشرنا إلى أن الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي قد يحدث مع هاليدات الألكيل وكذلك مع مجموعات فعالة أخرى. وبالرجوع إلى المعادلة العامة للإستبدال النيكيوفيلي:

$$R - X + Nu^- \longrightarrow R - Nu + X^-$$

نجد أن المجموعة المزاحة (X) يمكن أن تكون إحدى المجموعات الفعالة الموضحة بالمعادلات الآتية :

$$R - Cl + I^- \rightleftharpoons RI + Cl^-$$

Alkyl chloride

$$R - Br + \bar{O}H \longrightarrow R - OH + Br^-$$

Alkyl bromide

$$R - I + \bar{O}H \longrightarrow ROH + I^-$$

Alkyl iodide

$$R - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - OR + CH_3O^- \longrightarrow ROCH_3 + \bar{O} - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} OR$$

Dialkyl sulfate

$$R - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - C_6H_5 + H_2O \longrightarrow ROH + HO - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - C_6H_5$$

Benzenesulfonate ester

$$R - OH + HCl \longrightarrow RCl + H_2O$$

Alcohol

$$R - OR' + HBr \longrightarrow RBr + R'OH$$

Ether

$$R - \overset{+}{N}R'_3 + \bar{O}H \longrightarrow ROH + NR'_3$$

Ammonium ion

$$R - \overset{+}{N} \equiv N + H_2O \longrightarrow ROH + \overset{+}{H} + N_2\uparrow$$

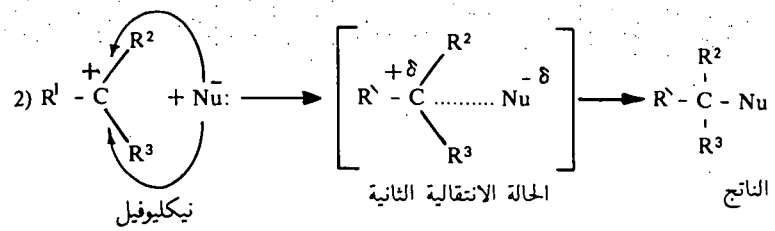
Diazonium ion

تحدث تفاعلات الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلية عن طرق إحدى ميكانيتين وذلك ناتج عن اختلاف الزمن الذي يستغرقه كسر الروابط مقارنة بتكوينها. تتم الميكانية الأولى عن طريق خطوتين، الخطوة الأولى عبارة عن خطوة بطيئة slow وعكسية يتم فيها كسر الرابطة بين المجموعة المزاحة (OH, I, Br, Cl الخ) وذرة الكربون في المادة الأم وينتج عن ذلك تكوين أيون الكربونيوم وأيون المجموعة المزاحة (المجموعة الفعالة) مروراً بالحالة الانتقالية الأولى التى يبدأ فيها انفصال المجموعة المزاحة من ذرة الكربون المركزية لتكوين أيون الكربونيوم. وتتم الخطوة الثانية بشكل سريع fast بين أيون الكربونيوم والنيكليوفيل لتعطي الناتج النهائي مروراً بالحالة الانتقالية الثانية.

الميكانية الأولى (S_N1):

$$1)\ R^1 - \overset{\overset{R^2}{|}}{\underset{\underset{R^3}{|}}{C}} - X \underset{\text{بطيء}}{\rightleftharpoons} \left[R^1 - \overset{\overset{R^2}{|}}{\underset{\underset{R^3}{|}}{C^{+\delta}}} \cdots X^{-\delta} \right] \longrightarrow R^1 - \overset{\overset{R^2}{|}}{\underset{\underset{R^3}{|}}{C^+}} + X^-$$

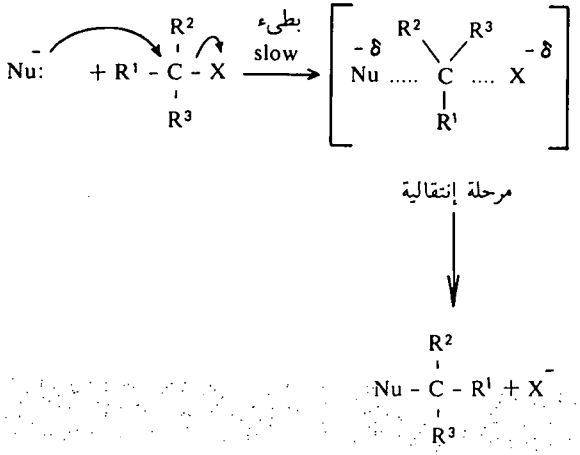
المادة الأم — الحالة الانتقالية الاولى — أيون كربونيوم — المجموعة المزاحة

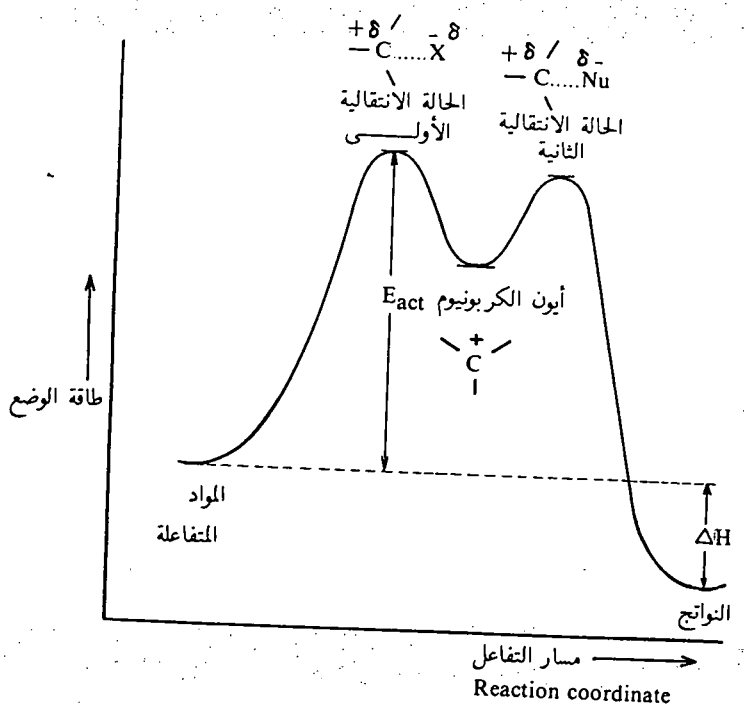


R^1، R^2، R^3 قد تكون ذرات هيدروجين أو مجموعات الكيلية.

أما الميكانية الأخرى المحتملة هي أن التفاعل يحدث في خطوة واحدة، حيث يهاجم الكاشف النيكليوفيلي ذرة الكربون التي تحمل المجموعة المزاحة ويصاحب ذلك انفصال المجموعة المزاحة في آن واحد. بمعنى أن الرابطة بين النيكليوفيل وذرة الكربون تتكون في نفس الوقت الذي يتم فيه انكسار الرابطة بين المجموعة المزاحة وذرة الكربون.

الميكانية الثانية (S_N2)





شكل ٦ ــ ١ مخطط طاقة الوضع لميكانية S_N1

وكما هو معرف من قوانين الكيمياء الحركية، فإن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي الخطوة البطيئة وبالتالي فإن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز المواد الداخلة في الخطوة البطيئة. وهذا يعني أن معدل سرعة تكوين الناتج في الميكانية الأولى سوف يعتمد فقط على تركيز المادة الأم، أما تركيز النيكليوفيل فهو غير مهم وغير داخل في تحديد سرعة التفاعل، لأن النيكليوفيل يتفاعل مع أيون الكربونيوم في خطوة ثانوية سريعة.

$$\text{معدّل سرعة التفاعل} \quad \text{rate} = \frac{d[R^1 - \overset{\overset{R^2}{|}}{C} - X]}{dt} = k\,[R^1 - \overset{\overset{R^2}{|}}{C} - X]$$

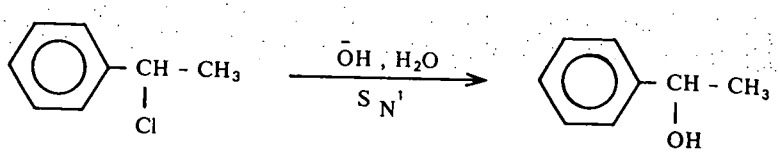
وهذه تعتبر من الدرجة الأولى ويصنف هذا النوع على أنه إستبدال نيكليوفيلي أحادى الجزيئية ويرمز له بالرمز (S_N1) حيث أن (S_N) تعني إستبدال نيكليوفيلي Nucleophilic substitution. أما الرقم 1 فيشير إلى أن التفاعل درجة أولى (أحادي الجزيئية). وعلى العكس نجد أن معدل سرعة التفاعل في الميكانية الثانية يتطلب تركيز النيكليوفيل والمادة الأم لأن كلا المادتين تتفاعل مع بعض بصورة بطيئة.

$$\text{rate} = \frac{d\,[R^1 - \overset{R^2}{\underset{R^3}{C}} - X]\,[\bar{N}u:]}{dt} = k\,[R^1 - \overset{R^2}{\underset{R^3}{C}} - X]\,[\bar{N}u:]$$

معدّل سرعة التفاعل

لذلك تعتبر من الدرجة الثانية ويصنف هذا النوع على أنه إستبدال نيكليوفيلي ثنائي الجزئية ويرمز له بالرمز (S_N2)حيث يشير الرقم 2 إلى أن التفاعل درجة ثانية (ثنائي الجزيئية).

يتضح من شكل أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) في الميكانية الأولى أن الوضع الفراغي له يأخذ شكل مثلث حيث تقع R^1, R^2, R^3 على أركانه وهي تقع في مستوى واحد وتقع ذرة الكربون الموجبة في مركز المثلث. أى أن الترتيب الفراغي تحول من هرم رباعي السطوح، ذي الهجين sp^3، إلى مثلث تأخذ فيه ذرة الكربون المركزية الهجين sp^2. وقد أثبتت الدراسات أن الكاشف النيكليوفيلي يهاجم أيون الكربونيوم من جهتين متعاكستين وبنسبة واحدة في الغالب ويتضح ذلك عندما تكون المادة الأم ذات نشاط ضوئي (ترتبط ذرة الكربون المركزية فيها بأربع مجموعات مختلفة)، إذ أن نواتج المواد الفعالة ضوئياً والتي تخضع لتفاعل الإستبدال S_N1 تمتاز بأنها خليط راسيمي أي أن ٥٠٪ تقريباً تحرف الضوء المستقطب إلى اليمين بينما الـ ٥٠٪ الأخرى تحرف الضوء ناحية اليسار وعليه فإن المحصلة هو أن الخليط لا يحرف الضوء المستقطب (الفصل الخامس)، وبذلك يعتبر الناتج ٥٠٪ متطابقاً مع المواد المتفاعلة retention و٥٠٪ معاكسا inversion. هذا في الحالة المثالية لـ S_N1، ولو أنه في معظم الحالات تزيد نسبة الحاصل المعاكس نتيجة لأن تفاعل S_N1 لايكون ١٠٠٪ وإنما يكون مصحوباً بـ S_N2.



$[\alpha] = -34^0$

(علماً بأن قيمة α لهذا المركب عندما يكون في الحالة النقية هي — ١٠٩°)

$[\alpha] = +1.7^0$

(علماً بأن قيمة α لهذا المركب عندما يكون في الحالة النقية هي + ٤٢٫٣°)

$$\therefore \text{Optical Purity} = \frac{-34}{-109} \times 100 = 31\%$$

النقاوة الضوئية

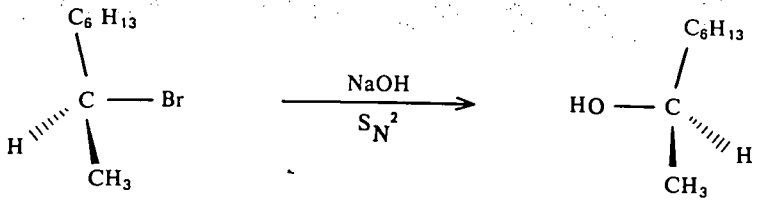
$$\therefore \text{Optical purity} = \frac{+1.7}{+42.3} \times 100 = 4\%$$

النقاوة الضوئية

$$\therefore \frac{4}{31} \times 100 = 12.9 \quad (\simeq 13\% \text{ inversion})$$

وبالتالي فإن التفاعل أعلاه يكون ٨٧٪ خليط راسيمي و١٣٪ عبارة عن ناتج معاكس inversion. حيث أنه لكي يكون الناتج ١٠٠٪ خليط راسيمي فإنه لابد من أن تكون قيمة α له تساوى صفر.

أما بالنسبة لميكانية الدرجة الثانية S_N2 فيتضح أنه خلال الخطوة البطيئة ينشأ حالة انتقالية (انظر الشكل ٦ — ٢) تكون المجموعة المزاحة (X) وذرة الكربون المركزية والكاشف النيكليوفيلي على استقامة واحدة (أنظر الشكل ٦ — ٢) وأن الكاشف النيكليوفيلي يهاجم ذرة الكربون المركزية من الجهة المعاكسة للمجموعة المزاحة لذلك فإن الوضع الفراغي للمركب الناتج هو انعكاس (انقلاب) في الشكل يسمى انقلاب فالدن Walden-Inversion. يتضح هذا الانقلاب عندما تكون المادة الأم فعالة ضوئياً، فإذا كان تأثير المادة الأم وكذلك الناتج على الضوء المستقطب معروفاً نستطيع أن نعرف فيما لو كان التفاعل تم بطريقة الإنعكاس أو الانطباق retention.



(-) -2-Bromooctane

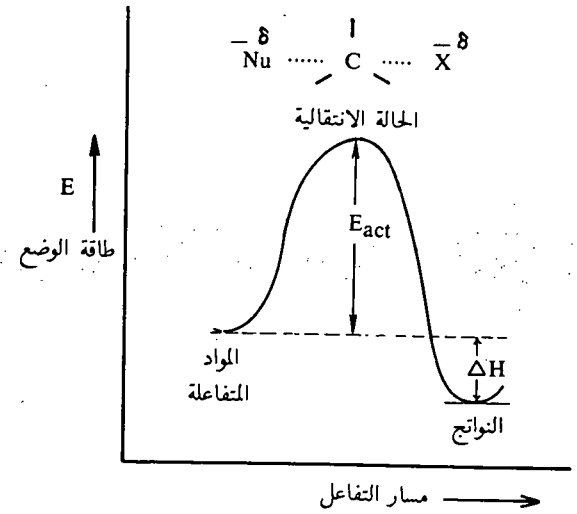
$[\alpha] = -34.6^{0}$

Optical Purity 100%

(+)-2-Octanol

$[\alpha] = +9.9^{0}$

Optical Purity 100%



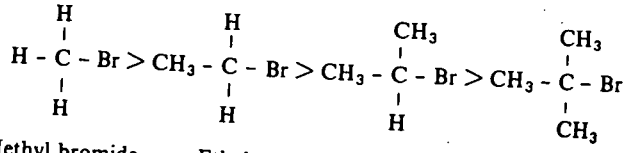
شكل ٦ ــ ٢: مخطط طاقة الوضع لميكانية S_N2

العوامل المؤثرة على تفاعلات الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي S_N:

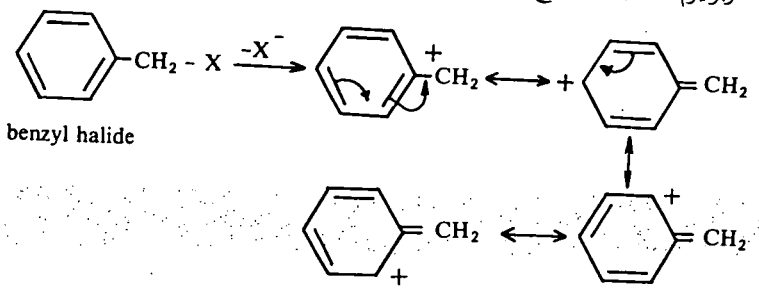
هناك عوامل عدة تؤثر على تفاعلات الإستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي مثل المذيب والكاشف النيكليوفيلي والتركيب البنائي للمادة الأم، وبالتالي يمكن ترجيح ميكانية S_N1 على S_N2 أو العكس عند تغير ظروف التفاعل. وتجدر الإشارة إلى أن

ميكانية التفاعل S_N1، S_N2 يندر أن توجدان في حالتهما المثالية حيث أن ميكانية S_N1 يصحبها S_N2 والعكس صحيح.

بالنظر إلى الحالة الانتقالية لميكانية S_N2 نجد أن الذرة المركزية ترتبط بخمس مجموعات، لذلك فإن المجموعات البديلة الكبيرة على الذرة المركزية سوف لن تكون لصالح S_N2، أو بمعنى آخر سوف تعيق وصول الكاشف النيكليوفيلي إلى الذرة المركزية. فمثلاً عند تفاعل أيون اليوديد (I^-) مع بروميد الألكيل نجد أن سرعة التفاعل تقل كلما زاد حجم المجموعة البديلة على الذرة المركزية وذلك عند إجراء التفاعل تحت ظروف S_N2.



وبالرجوع إلى الحالة الانتقالية في الخطوة الأولى (الخطوة البطيئة، المحددة لسرعة التفاعل) في ميكانية S_N1 نجد أنه يبدأ تكون كاتيون الكربون، لذلك فإن المجموعات البديلة التي تزيد من ثبات أيون الكربونيوم سوف تعزز تفاعل S_N1. وحيث أن زيادة البدل الألكيلية على الذرة المركزية تؤدى إلى ثبات أيون الكربونيوم، نتيجة لخاصية المجموعات الألكيلية في إعطاء الالكترونات، فإنها تعزز تفاعل S_N1. كذلك مجموعة البنزيل benzyl ومجموعة الأليل allyl تزيد من ثبات أيون الكربونيوم بسبب التأرجح وعليه فإنهما تزيد من سرعة تفاعل S_N1.

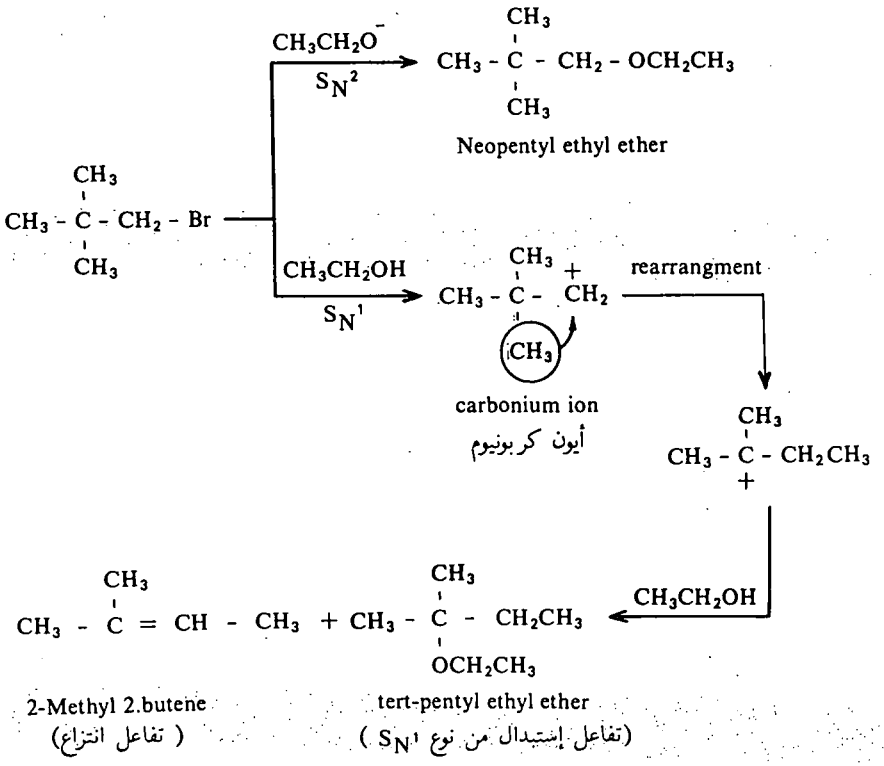


ويمكن ترتيب النشاط لـ R – X تجاه S_N1 على النحو التالي:

Benzyl, allyl > tertiary (3^o) > secondary (2^o)>

primary (1^o) > methyl (CH_3 - X)

ونظراً لأن ميكانية S_N1 تتم خلال تكوين أيون الكربونيوم فإنه من المتوقع أن يحصل تحول موضعي (إعادة ترتيب) rearrangement كي يتكون أيون الكربونيوم الأكثر ثباتاً (الفصل الرابع، تفاعل الألكلة). أما في حالة ميكانية S_N2 فإننا نجد أن التحول الموضعي لا يحدث لأن أيون المجموعة المزاحة لاينفصل حتى يتصل الكاشف النيكليوفيلي بالذرة المركزية.



بالإضافة إلى أهمية المثال السابق لتوضيح التحول الموضعي، فهو يبين تأثير طبيعة الكاشف النيكليوفيلي حيث أن النيكليوفيل الأقوى (الأقوى قاعدية)، وهو في هذه الحالة أيون الايثوكسيد ($CH_3CH_2O^-$)، يعزز S_N2 لأنه يعمل على دفع المجموعة المزاحة من الذرة المركزية، بينما الكاشف النيكليوفيلي الأضعف (الأضعف قاعدية)، وهو في هذه الحالة جزيء الايثانول (CH_3CH_2OH) يعزز S_N1 لأنه لا يستطيع دفع المجموعة المزاحة من الذرة المركزية، وإنما يتفاعل مع المادة الأم بعد انفصال المجموعة المزاحة.

تلعب قطبية المذيب دوراً هاماً في توجيه ميكانية التفاعل، فالمذيب الأكثر قطبية يوجه التفاعل إلى S_N1 وذلك لأنه يثبت الحالة الانتقالية في الخطوة البطيئة، بتكوين هالة من جزيئات المذيب حول الأيونات solvation، حيث أن الحالة الانتقالية أكثر قطبية من المواد المتفاعلة. ومن جهة أخرى فإن المذيبات الأقل قطبية تثبط تفاعل S_N2 وذلك لأن المواد المتفاعلة أكثر قطبية من الحالة الانتقالية، وبالتالي فإن جزيئات المذيب القطبي تحيط بأيونات النيكليوفيل وتمنعه من التفاعل في حالة S_N2. لذلك فإن استخدام مذيبات أكثر قطبية مثل الماء أو الايثانول يساعد على انفصال المجموعة المزاحة عن الذرة المركزية وبالتالي يعزز S_N1 بينما استخدام مذيبات أقل قطبية مثل الايثر يعزز S_N2.

تحضير هاليدات الألكيل من الكحولات :

سبق وأن عرفنا أنه يمكن أن نحصل على هاليد الألكيل من تفاعل الكحولات مع HX أو PX_3 أو $SOCl_2$. والآن وبعد معرفة ميكانية كل من تفاعل S_N1 وتفاعل S_N2 فإننا سنقوم بدراسة ميكانية تفاعل الكحولات هذه كل على حدة.

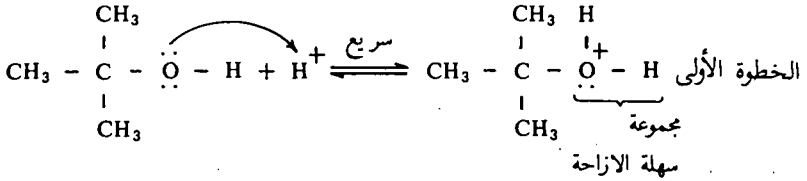
(أ) مع HX.

$$R - OH + HX \longrightarrow R - X + H_2O$$

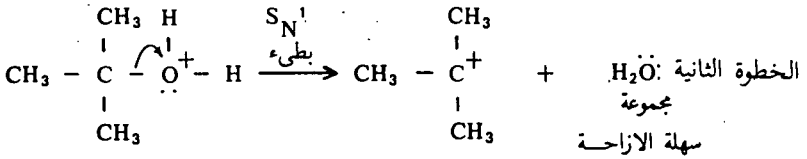
تتفاعل الكحولات ماعدا الأولية (ويكون ترتيب نشاطها تجاه التفاعل على النحو التالي $1^o > 2^o > 3^o >$ (Benzyl, Allyl) عن طريق ميكانية S_N1 وذلك بعد أضافة البروتون إلى الكحول ليسهل إزاحة المجموعة المزاحة (تصبح H_2O بدل OH^-)، لأنه كلما كانت المجموعة المزاحة أكثر ثباتاً كلما سهل إزاحتها، ونجد

أن جزيء H_2O، وهو متعادل، أكثر ثباتاً بكثير من OH^- الذى يكون على شكل أنيون. ولنأخذ تفاعل كحول بيوتيل الثالثي مع HCl كمثال لتوضيح ميكانية هذا النوع من التفاعلات.

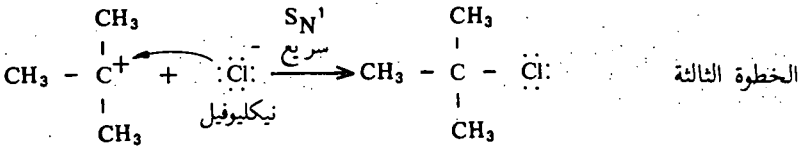
الخطوة الأولى



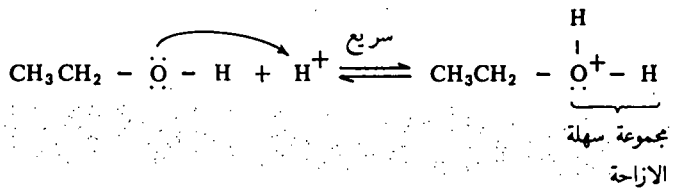
الخطوة الثانية

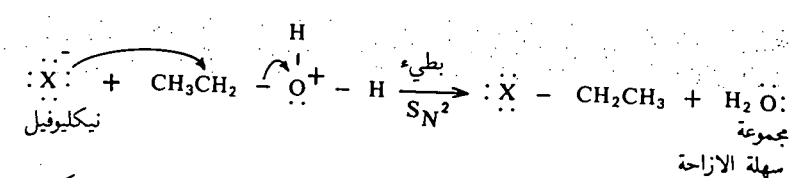


الخطوة الثالثة



أما بالنسبة للكحولات الأولية فتتفاعل عن طريق S_N2. حيث أن الحمض في هذه الحالة يعمل على إضعاف الرابطة بين الكربون والأكسجين بحيث يسهل المهمة على أيون الهاليد أن يزيح جزيء الماء (والماء كما أشرنا مجموعة مزاحة أسهل من OH^-).

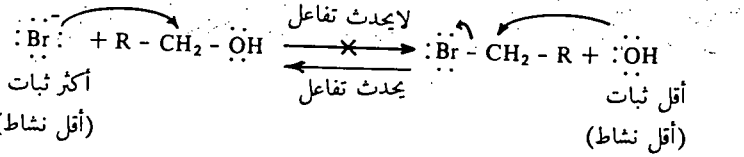




لذلك فإن الكحولات الأولية لاتخضع في هذا التفاعل لتحول موضعي على عكس الكحولات الثانوية والثالثية التي يتم تفاعلها عن طريق تكوين أيون الكربونيوم (S_N1).

ولكي يستطيع الكاشف النيكليوفيلي أن يزيح المجموعة المزاحة يجب أن يكون أقوى منها، بمعنى آخر يجب أن يكون النيكليوفيل أكثر نشاطاً (أقل ثباتاً) من المجموعة المزاحة، وكقاعدة عامة كلما زاد حجم الأيون وكلما زادت سالبيته الكهربية كلما زاد ثباته. كما أن النيكليوفيل أو المجموعة المزاحة المتعادلة (مثل الماء) أكثر ثباتاً من التي تكون على شكل أيون (مثل OH^- أو X^-).

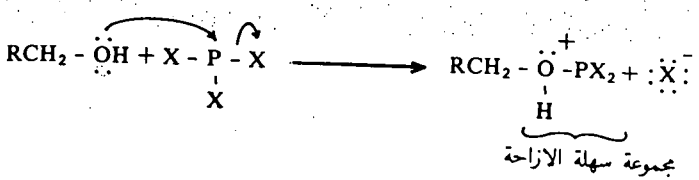
لذلك نجد أن أيون الهاليد أكثر ثباتاً من أيون الهيدروكسيد وبذلك لايمكن أن يحل محله إلا أنه عند تحويل أيون الهيدروكسيد إلى جزيء ماء حيث يسهل عندئذ إزاحته بواسطة أيون الهاليد. أما أيون الهيدروكسيد فإنه باستطاعته أن يحل محل أيون الهاليد.

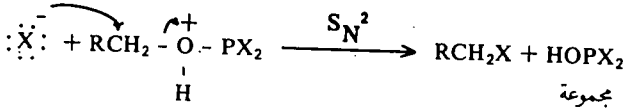


(ب) مع PX_3 :

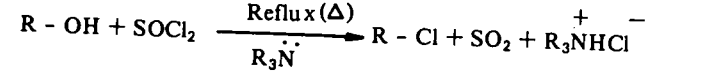
$$3R - OH + PX_3 \longrightarrow 3R - X + H_3PO_3$$
$$(R = 1^o \text{ أو } 2^o) \quad (X = Br, I)$$

يخضع هذا التفاعل لميكانية S_N2، حيث أنه لايتكون أيون الكربونيوم كما في حالة S_N1 ولذلك لا يحدث تحول موضعي ويتفاعل الكحول في الخطوة الأولى مع PX_3 ليكون مجموعة مزاحة سهلة ومن ثم يتمكن أيون الهاليد من إزاحتها وبالتالي تكوين هاليد الألكيل.



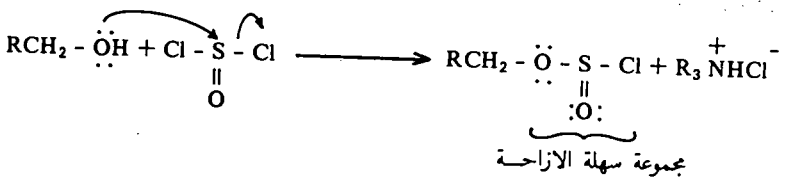


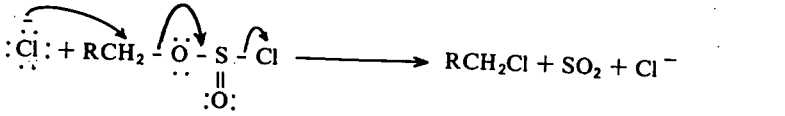
(جـ) مع $SOCl_2$:



$(R = 1^0$ أو $2^0)$

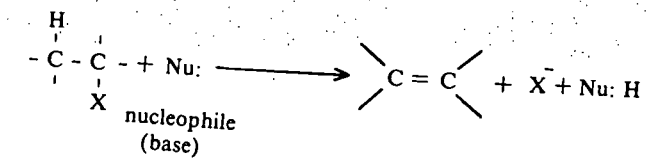
يخضع التفاعل لميكانية S_N2 كما يتضح من المثال التالي :

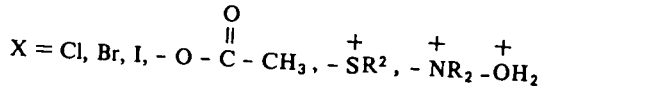




تفاعلات الانتزاع :

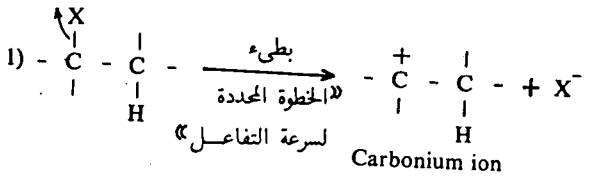
تفاعلات الانتزاع مثلها مثل تفاعلات الإستبدال النيكليوفيلي تحدث مع مجموعات فعالة أخرى بالإضافة إلى هاليدات الألكيل.

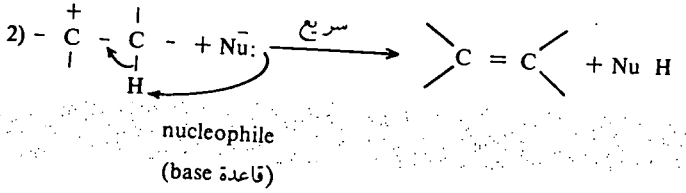


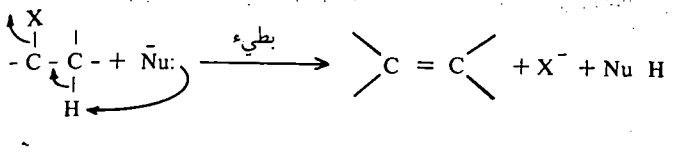


وتخضع تفاعلات الانتزاع — مثلها مثل تفاعلات الإستبدال النيكليوفيلي — لميكانيتين مختلفتين، انتزاع أحادي الجزيئية ويرمز له E^1، وانتزاع ثنائي الجزيئية ويرمز له بالرمز E^2. كما أن العوامل المؤثرة على توجيه التفاعل إلى E^1 أو E^2 هي تقريباً نفس العوامل المؤثر على توجيه التفاعل إلى S_N1، S_N2 فمثلاً نجد أن E^1 تتم مع الهاليدات الثالثية في محاليل ذات تركيز قاعدي ضعيف. ويجب أن لايغيب عن البال أن تفاعلات الانتزاع وكذلك تفاعلات الإستبدال النيكليوفيلي تتم بواسطة كواشف قاعدية لذلك فإن هناك منافسة بين تفاعلات الإستبدال والانتزاع تعتمد على عدة عوامل مثل قوة الكاشف القاعدي (النيكليوفيلي) وظروف التفاعل.

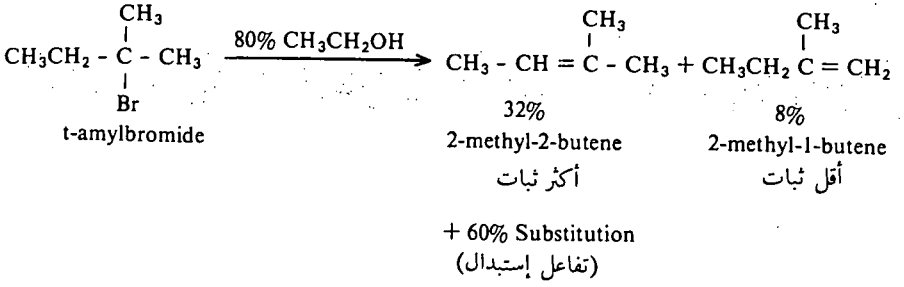
الميكانية الأولى (E^1)



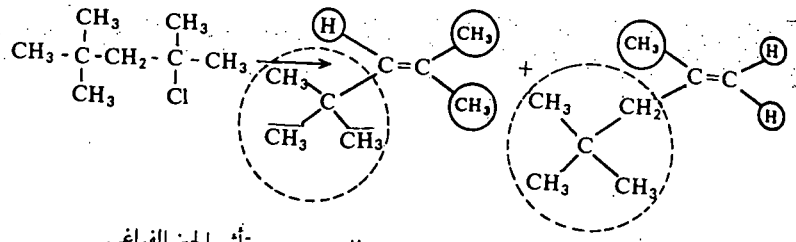




وتجدر الإشارة إلى أنه قد ينشأ أكثر من مركب أوليفيني إذا كانت المجموعات الألكيلية، المتصلة بذرة الكربون المركزية، غير متماثلة. ويعتمد نوع الأوليفين على مدى ثبات الحالة الانتقالية المؤدية إلى ذلك الأوليفين. فمثلا وجد أن نسبة الأوليفين، الذي يتوفر على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة فيه أكبر عدد من مجموعات ألكيلية، تكون هي الأكبر في الغالب، وذلك لأن هذا الأوليفين أكثر ثباتاً من الأوليفين الذي يتوفر على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة فيه أقل عدد من المجموعات الألكيلية. وبذلك يكون الناتج وفقاً لقاعدة زايتسف Saytzeff نسبة إلى العالم الذي لاحظ هذه النتيجة.

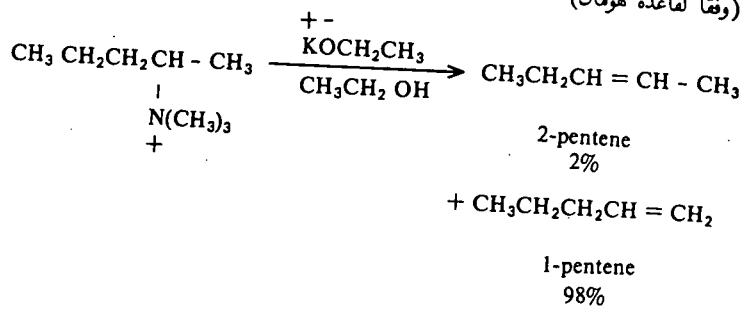


إلا أنه أحياناً نتيجةً لعوامل فراغية (صعوبة وصول القاعدة إلى البروتون القابل للانتزاع) أو عوامل الكترونية (يعتمد على الصفة الالكترونية للحالة الانتقالية) فإنه تتكون نسب أعلى من الأوليفين الذي يتوفر على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة فيه أقل عدد من المجموعات الألكيلية وهذا يتبع قاعدة هوفمان Hofmann نسبة إلى العالم الذي لاحظ هذه النتيجة وسوف لن نتطرق هنا لشرح هذه العوامل وسنكتفي بذكر المثالين التاليين :



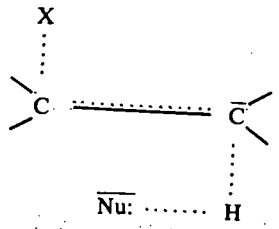
ناتج رئيسي بسبب تأثير الحيز الفراغي
(وفقا لقاعدة هوفان)

ناتج ثانوى بسبب تأثير الحيز الفراغي
(وفقا لقاعدة زايتسف)



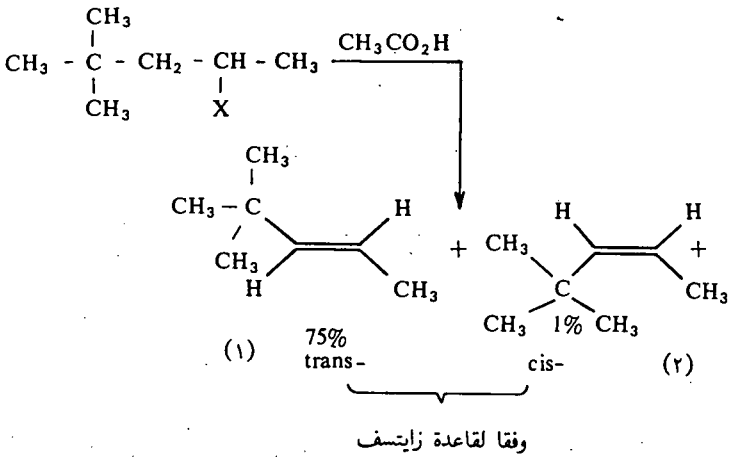
(وفقا لهوفان بسبب التأثير الالكتروني)
(الحالة الانتقالية لديها صفة الكربانيون أكبر من أيون الكربونيوم)

أخيراً نجد أن الانتزاع من نوع E^2 يكون في معظم الحالات من النوع المتعاكس anti-elimination بمعنى آخر يحدث بشكل أيسر إذا كان البديلان المراد انتزاعهما (X^-، H^+) في المركب في وضع متعاكس، وسبب ذلك أن الحالة الانتقالية لـ E^2 في الوضع المتعاكس anti أكثر ثباتاً من الحالة الانتقالية في الوضع المتطابق syn.

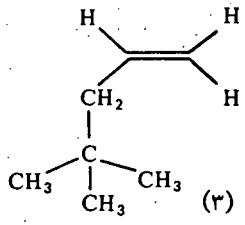


الحالة الانتقالية في الوضع المتعاكس (anti)

أما بالنسبة لـ E^1 فهي تمر بالحالة الانتقالية التي تؤدي إلى تكوين أيون الكربونيوم إذ يمكن أن يحصل فيه الانتزاع إذا كان المركب في وضع متعاكس أو متطابق. بمعنى آخر أنه ليس لحادثة الانتزاع E^1 خاصية فراغية معينة وإنما يعتمد الناتج على مدى ثبات الحالة الانتقالية للخطوة الثانية المؤدية للأوليفين.



وفقا لقاعدة زايتسف

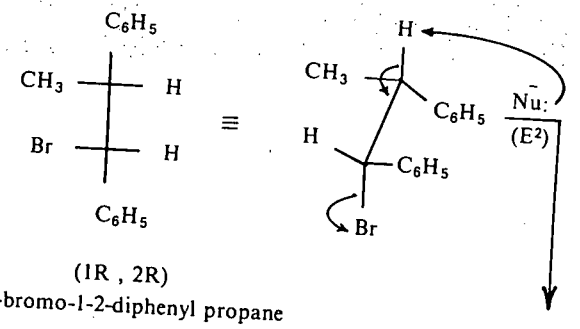


24%

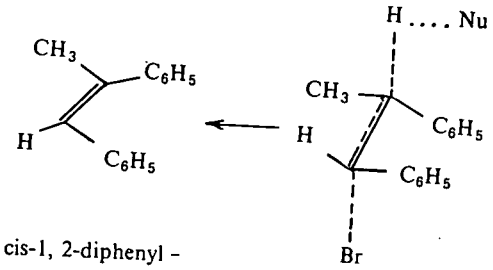
وفقا لقاعدة هوفمان

نجد أننا نحصل على كمية أكبر من الناتج (١) وذلك لأن الوضع ترانس أكثر ثباتاً من الوضع سيس (٢). ويظهر الأثر الفراغي بوضوح على المركبات المفتوحة التي فيها كل من ذرتي الكربون، الحاملة للبديلين المراد انتزاعهما، تتصل بأربع مجموعات مختلفة، بمعنى آخر في المركبات الفعالة ضوئياً والتي تكون

ديستريومرات diastereomers كما يتضح من المثال التالي :



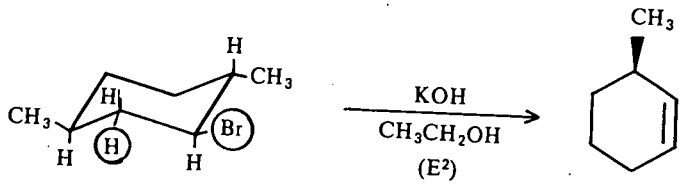
(1R , 2R)
1-bromo-1-2-diphenyl propane



cis-1, 2-diphenyl -
1-propene

(الحالة الانتقالية
في وضع متعاكس)

ويتضح الأثر الفراغي بشكل واضح على المركبات الحلقية المشبعة حيث يتعذر دوران الرابطة الأحادية.



anti-elimination

التنافس بين تفاعلات الإستبدال (S_N) والانتزاع (E) :

سبق وأن أشرنا أن هناك تنافساً دائماً بين تفاعل الإستبدال وتفاعل الانتزاع. إلا أنه بتغيير تركيب المادة الأم وتغيير ظروف التفاعل نستطيع تفضيل تفاعل الإستبدال على الانتزاع أو العكس. فمثلاً نجد أن تفاعل الانتزاع يكون أكبر كلما زاد تفرع المجموعات الألكيلية على ذرة الكربون المركزية، ويرجع ذلك إلى ثبات الأوليفين الناتج حيث يزداد ثبات الأوليفين كلما زاد عدد المجموعات الألكيلية البديلة على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة. وبالتالي يمكن ترتيب الهاليدات الألكيلية حسب نشاطها تجاه الإستبدال والانتزاع على النحو التالي :

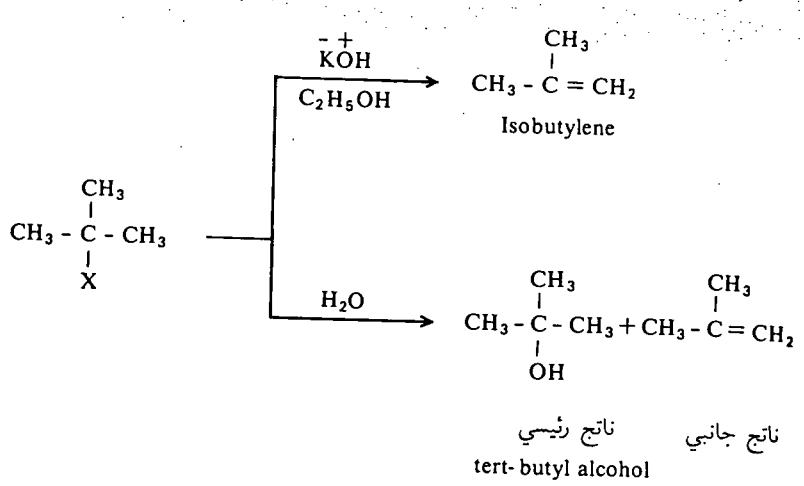
تزداد نسبة الإستبدال (S_N2) ←

$R - X =$ 1^o 2^o 3^o

تزداد نسبة الانتزاع (E^2, E^1) →

تخضع الهاليدات الألكيلية الثالثية (3^o) لتفاعلات الإستبدال النيكليوفيلي أحادي الجزئية (S_N1) بشكل سريع. فمثلا إذا كانت المادة الأم هاليد البيوتيل الثالثي فإننا نستطيع توجيه التفاعل إلى انتزاع عند استخدام قاعدة قوية مثل أيون الهيدروكسيد، حيث أن هذا الأيون قاعدة قوية لها القدرة على انتزاع البروتون وبالتالي ينتج أوليفين. كما ونستطيع توجيه التفاعل إلى إستبدال بشكل أكبر عندما نستخدم قاعدة ضعيفة مثل الماء (H_2O) والتي لا يكون باستطاعتها سحب البروتون كما يفعل أيون الهيدروكسيد.

كذلك يجب أن نعرف أن زيادة قطبية المذيب تكون لصالح الإحلال، لذلك فإن استخدام مذيب قطبي مثل الماء يعمل كمذيب وكنيكليوفيل فإنه سيوجه التفاعل إلى إستبدال. بينما استخدام مذيب أقل قطبية مثل ايثانول أو الايثر سيوجه التفاعل إلى انتزاع. كما أن لدرجة حرارة التفاعل دوراً هاماً في هذه التفاعلات حيث أنه كلما زادت درجة حرارة التفاعل كلما ساعد على تطاول الرابطة بين الكربون والهيدروجين وبالتالي كسرها وهذا يؤدي إلى زيادة حاصلات الانتزاع.



أسئلة عامة :

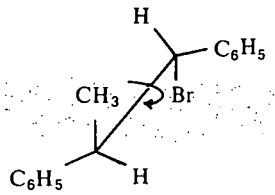
س ١ : أذكر فقط تأثير العوامل الآتية على سرعة تفاعلات S_N1، S_N2 بالقول،يزيد أو يقلل أو لا يؤثر وذلك في الفراغ المناسب.

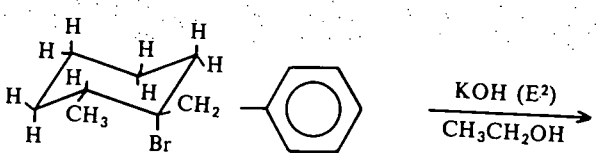
	S_N1	S_N2
١ ــ زيادة قوة الكاشف النيكليوفيلي	.....	.....
٢ ــ وجود مجموعة سهلة الإزاحة	.....	.....
٣ ــ زيادة حجم الهاليد النيكليوفيلي	.....	.....
٤ ــ استخدام مذيب قطبي الكتروفيلي نيكليوفيلي	.....	.....
٥ ــ زيادة عدد المجموعات البديلة على الذرة المركزية	.....	.....

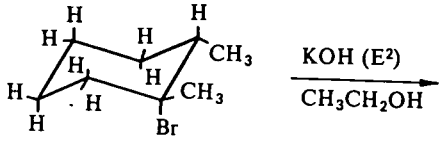
س ٢ : أكمل المعادلات الآتية :

1. $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-Br \xrightarrow[CH_3CH_2OH]{CH_3CH_2O^-}$

2. $CH_3-CH_2-\underset{\underset{N(CH_3)_3^+}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{Ag_2O}$

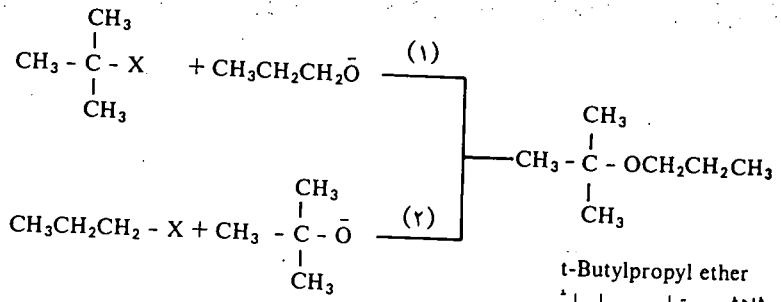
3. 

4. 

5. 

6. $CH_3CH_2\underset{\underset{I}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[(E^2)]{CH_3CH_2\bar{O}Na^+}$

س ٣ : أي الطريقتين الآتيتين يمكن استخدامها لتحضير ثلاثي بيوتيل بروبيل ايثر ولماذا؟



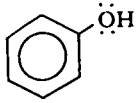
t-Butylpropyl ether

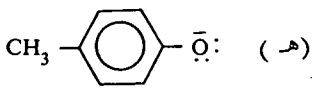
ثلاثي بيوتيل بروبيل إيثر

س ٤ : كيف تفسر التفاعل الآتي :

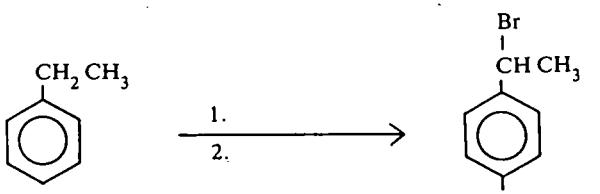
$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-CHCH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}CH_2CH_3$$

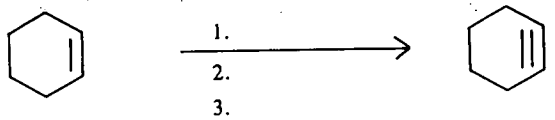
س ٥ : افترض أن كلاً من الأيونات والجزيئات الآتية يمكن أن تكون عوامل نيكلوفيلية أو مجاميع مزاحة. رتبها ترتيباً تصاعدياً حسب نشاطها النيكلوفيلي وكذلك حسب تزايد قابليتها للإستبدال.

(أ) $CH_3\bar{C}H_2$ (ب) $CH_3CH_2-\bar{O}:$ (جـ) 

(د)  (هـ)

س ٦ : وضح أسماء الكواشف لإجراء التحويلات التالية:

(أ) 

(ب) 

(جـ) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH_2 \xrightarrow[2.]{1.} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CHCH_3$

س ٧ : لماذا يعتبر أيون اليود (I^-) عامل نيكلوفيلي قوي في وجود مذيب الكتروفيلي أونيكلوفيلي، وفي نفس الوقت يعتبر مجموعة مزاحة جيدة مقارنة بأيونات الهالوجينات الأخرى؟

٧ الفصل السابع : أطياف المركبات العضوية

الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic radiation :

يعبر في العادة عن الإشعاع الكهرومغناطيسي إما بتردد موجاته ν (عددها في الثانية أو بطول الموجة λ (المسافة بين الموجات)، ويرتبطان ببعض إلى سرعة الضوء (c)، وفقاً للعلاقة التالية :

$$\lambda \nu = c$$

هذا ويتألف الإشعاع الضوئي من وحدات صغيرة من الطاقة (E) تسمى كل وحدة كوانتم quantum وقد تسمى فوتونا photon. تتناسب طاقة الكوانتم تناسباً طردياً مع التردد الذي يعبر عنه بوحدات سايكل / ثانية أو هرتز Hz، وعكسياً مع طول الموجة وتقاس في العادة بالميكرون μ أو المليميكرون $m\mu$ (يكافيء نانومتر nm).

حيث h = ثابت بلانك، ν = التردد، c = سرعة الضوء و λ طول الموجة.

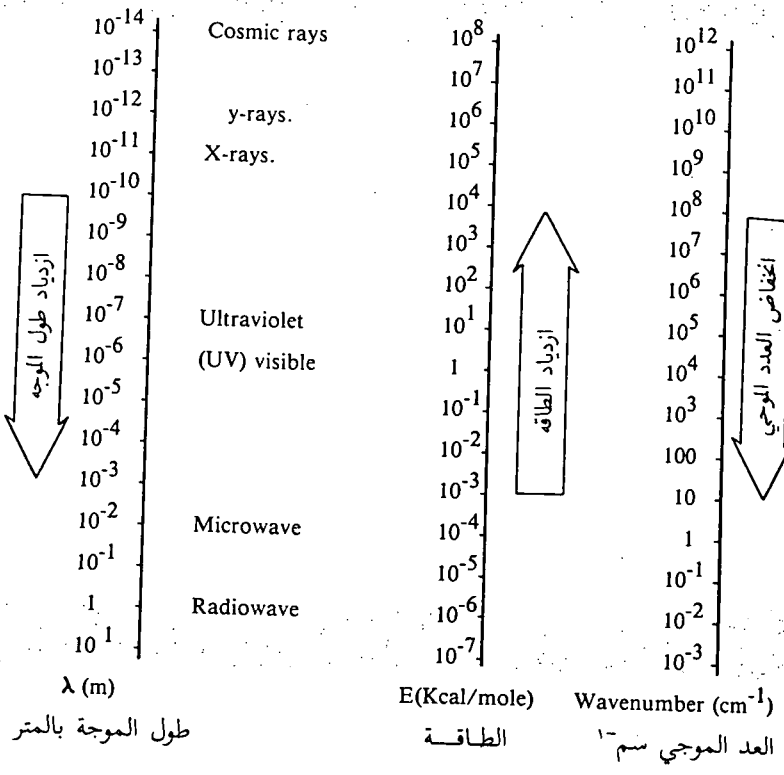
$$E(Kcals/mole) = \frac{28.6}{\lambda(\mu)} = \frac{28.6 \times 1000}{\lambda\,(nm)}$$

أو

$$E(KJ/mole) = \frac{119.7}{\lambda(\mu)} = \frac{119.7 \times 1000}{\lambda\,(nm)}$$

ربما يمتص جزء من إشعاع ضوئي لطاقة معينة بواسطة جزيء مركب ماإذا كان هذا الجزيء له القدرة عند امتصاصه أن يمر من الحالة المستقرة (حالة السكون) إلى الحالة المتهيجة. وامتصاص الطاقة بواسطة هذه الجزيئات قد يؤدي إلى خضوع الالكترونات إلى حالة التهيج (تنحصر الطاقة اللازمة لترقية الالكترونات إلى الحالة المتهيجة من ٣٥ إلى ١٥٠ كيلو كالوري/ مول، ويتم ذلك بواسطة الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية الذي يقع مجالها بين طول الموجة ٢٠٠ نانومتر وطول الموجة ٨٠٠ نانومتر. أو إلى زيادة في اهتزازات ودوران ذرات الجزيء (يتطلب ذلك طاقة تتراوح من ١ إلى ١٥ كيلو كالوري/ مول، ويتم ذلك بواسطة الأشعة تحت الحمراء الذي يقع مجالها بين الموجة التي طولها 2μ والموجة التي طولها 25μ.

إن امتصاص موجة معينة يكون دلالة على وجود طابع جزيئي معين، وهذا يمكن ملاحظته آلياً بسهولة عند إمرار الضوء خلال العينة وقياس شدة الضوء قبل وبعد إمراره خلال العينة. ووفقاً لهذه العملية فإنه يتم تسجيل الموجات الضوئية التي يحدث عندها الامتصاص، ويطلق على كمية الضوء الممتص بواسطة العينة مقابل طول موجته (طيف الامتصاص absorption spectrum). وتوجد عدة مناطق للإشعاع الكهرومغناطيسي (شكل ٧ ــ ١) والذي يمكن أن يوصف بأنه عبارة عن طيف واحد مستمر. ويستفيد دارس الكيمياء من تطبيقات أطياف الامتصاص لبعض مناطق هذا الإشعاع في التعرف على بنية المركبات وعلى نطاق واسع للمواد العضوية حيث أن جزيئات هذه المواد يمكن أن تمتص موجات ذات أطوال مختلفة تترجم آلياً على هيئة حزم طيفية تختلف في أماكنها وأشكالها تبعاً لاختلاف كل من المنطقة الضوئية والمركب المدروس. هذا، وتتغير وحدات قياس طول موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي باختلاف المنطقة الضوئية. فاستخدام الانجستروم مثلاً أمر شائع في قياس طول موجات الأشعة الكونية وأشعة أكس X-ray، في حين أنه تستخدم وحدة الميلميكرون أو ما يعادلها من النانومترات nanometer (nm) عند قياس طول موجة الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية.



شكل ٧ ــ ١: طيف الإشعاع الكهرومغناطيسي

أولاً : أطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV) والأشعة المرئية :

تنحصر منطقة الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية بين طول موجة ٢٠٠ نانومتر وطول موجة ٨٠٠ نانومتر علماً بأن منطقة الإشعاع الكهرومغناطيسي التي بطول موجة أقل من ٢٠٠ نانومتر (وإلى ١٠ نانومتر) تسمى منطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة وهي عديمة الجدوى في التعرف على البنية التركيبية للجزيئات العضوية. عندما تسلط الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية على جزيء المركب العضوي فإن المركب يمتص جزءاً من هذا الإشعاع، ويعتمد مقدار الجزء الممتص

على بنية المركب وعلى طول الموجة. وامتصاص المركبات العضوية للطاقة الضوئية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية يتوقف على إمكانية انتقال الكترونات روابط سيجما (σ)وباى (π) وكذا إمكانية انتقال الالكترونات غير الرابطة (n) من المدارات المستقرة bonding orbitals إلى أوضاع تمتاز بالطاقة العالية أي المدارات غير المستقرة nonbonding orbitals. هذه المدارات ذات الطاقة العالية لابد وأن تكون تابعة لالكترونات سيجما وباي ويرمز لهما σ^* و π^* ، في حين ينعدم وجود مدارات غير مستقرة تابعة للالكترونات غير الرابطة. وعليه يمكن تمييز الحالات الانتقالية الالكترونية التالية:

$$\sigma - \sigma^*, \quad n - \sigma^*, \quad \pi - \pi^*, \quad n - \pi^*$$

والحالة الانتقالية $n - \pi^*$ هي أقل هذه الحالات متطلباً للطاقة في حين أن الحالة الانتقالية $\sigma - \sigma^*$ أكثرها متطلباً للطاقة. ولما كان يعقب امتصاص الضوء فوق البنفسجي أو المرئي تهيج الكترونات جزىء المركب من مستويات طاقة دنيا إلى مستويات طاقة عليا فإن الأطياف المرئية وفوق البنفسجية تسمى أحياناً بالأطياف الالكترونية.

المطياف اللازم لقياس كمية الضوء الممتص عند كل طول موجي في منطقتي الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية مزود في العادة بمساري شعاع أحدهما يمر خلال عينة المادة المذابة في المذيب المناسب، الموضوع محلولها في خلية مصنوعة من السليكا أو الكوارتز (لا تستعمل الخلايا المصنوعة من الزجاج حيث يمتص الزجاج في منقطة ٣٠٠ نانومتر تقريباً وعليه يسبب تداخلاً في الامتصاص). أما المسار الآخر من مساري شعاع المطياف فيوجه خلال خلية مماثلة تحتوي على المذيب المستخدم فقط. ويجب أن يتم اختيار المذيب المناسب بحيث يكون شفافاً (لايمتص) في منطقة الطيف المستخدمة. ومن المذيبات المثالية التي تستخدم في أخذ أطياف الأشعة فوق البنفسجية هي الايثانول والميثانول والهكسان والماء. ويعرف الامتصاص A عند أي طول موجي بموجب المعادلة:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \, cl$$

حيث ترمز I_0، I لشدة الضوء الساقط ولشدة الضوء النافذ على التوالي، وفي العادة يكون المطياف اللازم لتسجيل أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية مصمماً بحيث يقيس العلاقة $\log \frac{I_0}{I}$ مباشرة.

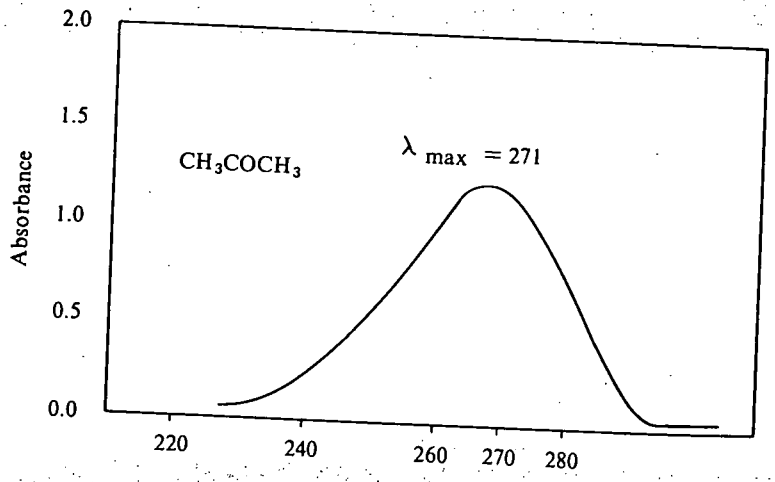
c ترمز للتركيز بالمولات في اللتر.

l ترمز لسمك طبقة المادة التي يمر خلالها الشعاع (مسار الخلية المحتوية على المحلول) بالسنتيمترات.

ε ترمز لمعامل الامتصاص الجزيئي Molar extinction coefficient.

ويظهر الامتصاص على هيئة حزم (لاحظ شكل ٧ ــ ٢) حيث تبلغ ذروة الامتصاص لمركب الأسيتون عند طول موجي ٢٧١ نانومتر، ونجد أن معامل الامتصاص الجزيئي لهذا المركب عند طول الموجة المذكورة هو ٨٠ وتدون هذه المعلومات في المنشورات الكيميائية كما يلي :

$$\lambda_{max} = 271 \text{ nm } (80)$$



شكل ٧ ــ ٢: طيف UV لمركب الأسيتون في الميثانول

ومما تجدر الإشارة إليه أن معظم أطياف الامتصاص في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية عريضة ذلك لأن كل مستوى طاقة الكتروني يكون مصحوباً بمستويات تذبذبية ودورانية vibrational and rotational levels.

تفيد الأطياف الالكترونية في التعرف على جزيئات المركبات العضوية التي تحوي مجموعة فعالة محتوية في حد ذاتها على الكترونات حرة غير رابطه أو تلك الجزيئات التي تحوي روابط مضاعفة وعلى الأخص في حالة متناوبة (مزدوجة) conjugated double bond ولكنها لا تضيف أية معلومات تذكر حول البنية التركيبية للمركبات المشبعة. فالطاقة اللازمة لإمكانية تأين روابط سيجما (في الغالب ١٨٥ كيلو كالوري/ مول) تقع في مجال الأشعة فوق البنفسجية البعيدة. كما أنها لا تفيد كثيراً حتى في دراسة المركبات التي تحوي جزيئاتها روابط مزدوجة غير متناوبة حيث تمتص هذه المركبات الشعاع فوق البنفسجي البعيد نتيجة للحالة الانتقالية $\pi^* - \pi$. ويزاح الامتصاص ناحية موجة أطول إذا ما توفر النظام المتبادل (روابط مزدوجة متناوبة أي رابطة مضاعفة يليها رابطة أحادية يليها رابطة مضاعفة وهكذا) في المركب حيث تصبح هذه الأطياف ذات أهمية عظمى في تحليل مثل هذه المركبات، ويمكن أن يتضح مثل هذا الانزياح من الأمثلة التالية :

$$H-(HC=CH)_n-H$$

n:	2	3	4	
λ_{max}:	217	258	286	nm

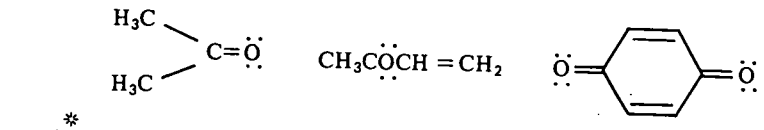
$$ph-(HC=CH)_n-H$$

n:	4	5	6	
λ_{max}:	384	403	420	nm

تتصف النظم المتبادلة للالكترونات باى بالثبات نظراً للتأرجح ولكن هذا الثبات يكون أعظم في الحالة المتهيجة منها في الحالة المستقرة، وعليه فإن تعدد الروابط المزدوجة في هذه النظم يصاحبه زيادة في طول الموجة الممتصة بواسطة

المركب الذي يحتويها (أي أن فارق الطاقة بين الحالتين يقل). فمركبات الألكينات المحتوية على ثلاث روابط تمتص عند أطوال موجية أعلى من تلك التي تمتص عندها ثنائية الرابطة المزدوجة وهكذا حتى نجد أن الألكينات التي تحوى ٦ روابط مزدوجة متناوبة فأكثر تمتص الضوء في المنطقة المرئية من الطيف.

تتميز الأطياف الالكترونية لجميع مركبات الكربونيل (C=O) بوجود حزمتي امتصاص، أحدهما ضعيفة عند طول موجة أعلى تعزى إلى الحالة الانتقالية $n - \pi^*$ إذ أن هذه الحالة تتطلب طاقة أقل، في حين تقع الحزمة الأخرى (تعزى إلى $\pi - \pi^*$) عند طول موجة أقصر وهي كثيفة. وبالطبع، يتغير مكان امتصاص هاتين الحزمتين تبعاً لتغير التركيب البنائي للمركب العضوي المحتوى على مجموعة الكربونيل وكذلك باختلاف المذيبات التي تجري فيها الأطياف.



$n - \pi^*$	λ_{max} : 270 nm	λ_{max} : 324 nm	λ_{max} : 434, 281 nm
$\pi - \pi^*$	λ_{max} : 187 nm	λ_{max} : 219 nm	λ_{max} : 242 nm

تظهر حزمتان طيفيتان في الطيف الالكتروني لمركب البنزين أحدهما عند طول موجة ٢٠٣ نانومتر وهي الكثيفة والأخرى عند حوالي ٢٥٤ نانومتر. وتتشابه الأطياف الالكترونية للمركبات الأروماتية عديدة الحلقات مثل النفثالين والأنثراسين في أشكالها مع الطيف المماثل للبنزين بيد أنه تنزاح حزم الامتصاص إلى موجة أطول مع ازدياد عدد الحلقات الأروماتية. وكذا الحال بالنسبة لمشتقات البنزين الأحادية فإن أطيافها تظهر نفس الطابع ولكن يزداد كل من طول الموجة وكثافة حزمة الامتصاص. وفي الغالب فإن حزمة الامتصاص التي عند طول موجة أقصر في طيف البنزين هي التي تنزاح بصورة أسرع من الأخرى في أطياف مشتقات البنزين المحتوية على مجاميع بديلة ذات نظام متبادل.

لقد أدت دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية للعديد من المركبات العضوية معروفة البنية التركيبية إلى استنباط بعض القواعد الافتراضية لحساب طول الموجة التي تمتص عندها مركبات بعض الطوائف العضوية وعلى الأخص المركبات ذات الروابط المزدوجة المتناوبة والمركبات الكربونيلية غير المشبعة ذات الأنظمة المتناوبة. ومما يجدر ذكره أن هذه الافتراضات تساعد كثيراً في حل الكثير من المشاكل المتعلقة بالتركيبات البنائية للمركبات العضوية على الرغم من أنه يخفق تطبيقها إذا كان عدد الروابط المضاعفة أكثر من أربع مع الأخذ في الاعتبار أنها تتحقق إذا كان فارق القيمة العددية بين طول الموجة التي يمتص عندها المركب (التجربة) وبين طول الموجة المحسوبة هو خمسة نانومتر. والمتبع في استخدام هذه القواعد هو البدء بطول موجة معين للمركب الأم كأساس ومن ثم تضاف الزيادة المقابلة لكل مجموعة بديلة تتوفر بجزيء هذا المركب. وتتلخص أسس هذه القواعد في جدول ٧ ــ ١. هذا ويجب التنويه إلى أن هذه الافتراضات قد بنيت أساساً على أن الأطياف الالكترونية للمركبات الكربونيلية تجري بالمحاليل الكحولية. فإذا ماتوفرت معلومات عن طول الموجة التي يمتص عندها مركب كربونيلي على أن المذيب كان مذيباً آخر غير الكحول فإنه لابد من تقدير الفرق المحتمل بين الطيف المقدر في هذا المذيب وبين الطيف المقدر بمحلول كحولي. وقد تم تقدير الفارق للعديد من المذيبات بالمقارنة للمحاليل الكحولية. فمثلاً إذا ما كان طول الموجة التي يمتص عندها مركب كربونيلي غير مشبع هو ٢٤٧ نانومتر وذلك عندما يوخذ طيفه في الهكسان، وأردنا تطبيق هذه الافتراضات (جدول ٧ ــ ١) فإننا نتوقع أن يمتص حول طول الموجه ٢٣٦ نانومتر أي بفارق ١١ نانومتر، ذلك لأن هذا الفارق هو الفرق المقدر لمذيب الهكسان. وتختلف قيمة هذا الفارق باختلاف المذيب.

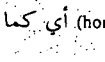
هذا وتجدر الإشارة إلى أن الافتراضات المدونة اسسها في جدول ٧ ــ ١ تعرف بافتراضات وودويرد-فيزر Woodward-Fieser حيث وضعهما في الأصل وودويرد، وطورها بعد ذلك فيزر ومعاونوه.

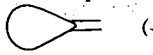
جدول ٧ ــ ١: الأسس المتبعة لحساب أطوال موجات الأشعة فوق البنفسجية التي تمتص عندها بعض المركبات العضوية

المركب الأم (الأساسي)	Dienes 215 nm *	Enones 215 nm, Z = acyclic or 6-ring 202 ,Z = 5-ring 207 ,Z = H	Aromatic carbonyl 250 nm,Z = H 246 ,Z = C 232 ,Z = OH, OR
مجاميع البدل: رابطة مضاعفة متبادلة	30	30	
** رابطة مضاعفة متصالبة	5	5	
مجموعة ألكيلية	5	10 ∝ 12 β 18 γ , δ	3 o,m 7 P
ذرة كلور	5	15 ∝ 12 β	0.0 o,m 10 P
ذرة بروم	5	25 ∝ 30 β	2 o,m 15 P

تابع جدول ٧ — ١.

مجموعة هيدروكسيل أو ألكوكسيل	5	35 ∝ 30 β 50 γ	7 o,m 25 P
مجموعة اسيتوكسيلية	0.0	6 ∝ , β , γ	
ثيوالكيل	30	85 β	
-NHAC			20 o,m 45 P
$-NH_2$		95 β	13 o,m 58 P
-NHMe		95 β	73 P
$-NR_2$	60	95 β	20 o,m 85 P
$-O^-$		75 β	15 o,m 80 P
Homodiene		39	

(*) نفس القيمة العددية عندما تكون الرابطتين المضاعفتين في حلقتين مختلفتين كما في النظام ( )، ولكن هذه القيمة تصبح 253 إذا ماوجدت الرابطتين في حلقة وباحدة (homodiene) أي كما في النظام  .

(**) 

ثانياً : أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) :

سبق وأن عرفنا أن الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية تمتلك طاقة كافية لتهيج الالكترونات من المدارات ذات الطاقة الدنيا إلى المدارات ذات الطاقة العالية عندما تسلط هذه الأشعة على جزيئات المركبات العضوية. هذا ولاتمتلك الأشعة تحت الحمراء الطاقة الكافية لتهيج الالكترونات ولكن هذه الطاقة لها القدرة على أن تجعل الذرات أو المجموعات تهتز أو تتذبذب حول الروابط، ونحن الآن بصدد تطبيق هذه الفكرة على التعرف على بنية المركبات العضوية. منطقة الأشعة تحت الحمراء هي المنطقة التي تلي منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في الطيف الكهرومغناطيسي وتنحصر بين طولي الموجة ٨ر ميكرون إلى ١٠٠٠ ميكرون إلا أن الجزء بين طولي الموجة ٢ر٥ إلى ١٥ر٤ ميكرون هو الجزء الذي يتعامل معه دارس الكيمياء العضوية ويجد فيه كفايته من المعلومات الدالة على بنية المركبات العضوية.

مطياف الأشعة تحت الحمراء يعمل على مبدأ مشابه لمبدأ عمل مطياف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية حيث تمرر الأشعة تحت الحمراء خلال العينة (قد تكون في الحالة الغازية أو على هيئة محلول أو في حالتها الصلبة) ويقارن باستمرار مع شعاع المرجع. ويقوم المطياف بتسجيل النتائج، على ورق خاص سبقت معايرته، معبراً عنها بالامتصاص مقابل التردد الذي يعبر عنه عند دراسة الأشعة تحت الحمراء بالعدد الموجي Wavenumber أي أن مكان حزمة الامتصاص في طيف IR يحدد بالعدد الموجي — عدد الموجات في كل سم واحد من الطيف — ووحداته سم$^{-1}$.

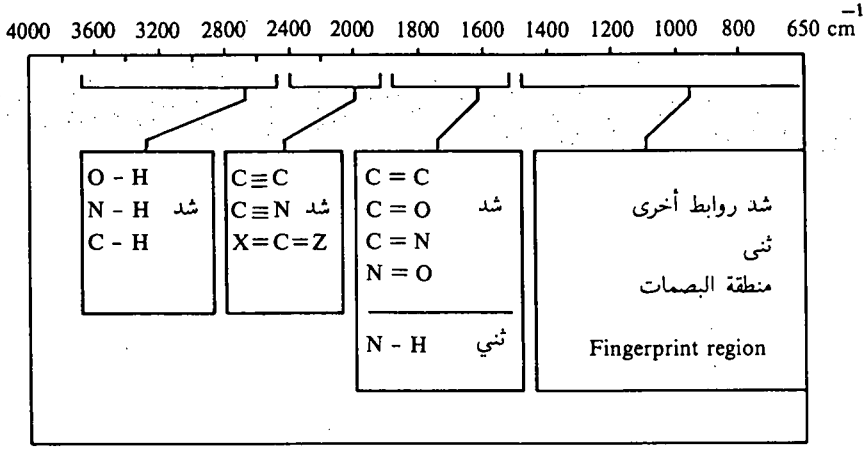
$$\text{wavenumber } (cm^{-1})\ \nu = \frac{1}{\lambda} \text{ طول الموجة بالسنتيمترات}$$

$$= \frac{1000}{\lambda} \text{ طول الموجه بالميكرون}$$

إذا ماقارنا اهتزاز الرابطة بين ذرتين بسلك حلزوني صغير يصل بين كرتين لو شد لزم أن يصرف له طاقة أعلى من الطاقة اللازمة لثنيه، فإذا اهتزت فإنها تفعل

ذلك عندما تمتص طاقة ذات ترددات معينة. وهناك أشكال كثيرة من الاهتزازات أهمها اهتزازات الشد Stretching واهتزازات الثني Bending، وتحدث اثارة المركب من مستوى اهتزازى إلى مستوى آخر عندما يمتص هذا المركب شعاع تحت أحمر له طاقة معينة (أى له تردد وطول موجي معينين).

يعتمد موقع الحزمة الطيفية، في أطياف IR، الناشئة عن تردد اهتزاز شد رابطة على عاملين هما الأوزان الذرية للذرات والقوة النسبية للرابطة. فكلما ازداد الوزن الذري للذرات الداخلة في تكون الرابطة كلما أدى إلى امتصاص هذه الرابطة عند عدد موجي أقل. والعكس، يظهر امتصاص الرابطة عند عدد موجي أعلى بانخفاض الوزن الذري للذرات. كما وتظهر الحزم الطيفية للرابطة الثلاثية عند تردد أعلى من تردد الرابطة الثنائية، أي أن موقع حزمة الطيف للرابطة يتناسب طرداً مع قوتها. وبالنظر إلى شكل ٧ ــ ٣ يتضح مواقع حزم امتصاص المجموعات الفعالة الشائعة.



شكل ٧ ــ ٣: مواقع حزم الإمتصاص (IR) للمجموعات الفعالة الشائعة

يلاحظ من شكل ٧ ــ ٣ أن اهتزازات ثني الروابط بصورة عامة تظهر عند تردد أقل من الترددات التي تظهر عندها اهتزازات شد الروابط نفسها، إذ تظهر حزم

الامتصاص الناجمة عن اهتزازات الثني في منطقة تعرف بمنطقة البصمات Fingerprint region باستثناء اهتزاز N - H- التي تظهر عند حوالي ١٦٠٠ سم$^{-1}$. وللمنطقة البصمات هذه أهمية عظمى في تمييز مركب عن آخر فاحتمال أن يكون لمركبين نفس طيف IR احتمال ضعيف جداً.

جدول ٧ ــ ٢ : مواقع حزم الامتصاص (IR) المميزة للمجموعات الفعاله الشائعة

الرابطة	الطائفة العضوية	خطة امتصاص الحزمة الطيفية	كثافة الحزمة	نوع الاهتزاز
C – H	الالكانات*	2960-2850	قوية	شد
		1470-1340		ثني
	الألكينات	3090-3010	متوسطة	شد
		1000-675	قوية	ثني
	الألكاينات	3300-3200	قوية	شد
	المركبات الأروماتية	3100-3010	متوسطة	شد
		900-690	قوية	ثني
C – C	الألكانات	1300-1100	ضعيفة	شد
C = C	الالكينات	1680-1620	متغيرة الشدة	شد
	المركبات الأروماتية**	1600-1500	متغيرة الشدة	شد
C ≡ C	الالكاينات R-C≡C-H	2140-2100	متغيرة الشدة	شد
	R-C≡C-R	2260-2180	ضعيفة جداً	شد
C – F		1350-1000	قوية جداً	شد
C – Cl		850-750	قوية	شد
C – Br		680-500	قوية	شد
C – I		500-200	قوية	شد

تابع جدول ٧ ــ ٢.

الرابطة	الطائفة العضوية	خطة امتصاص الحزمة الطيفية	كثافة الحزمة	نوع الاهتزاز
C – N	الأمينات، الأميدات	1360-1180	متغيرة الشدة	شد
C – N	الاكسيمات، قواعد شيف	1690-1630	متغيرة الشد	شد
C ≡ N	النتريلات	2280-2210	قوية	شد
N – H	الأمينات، الأميدات	3500-3300	متوسطة	شد
O – H	الكحولات والفينولات (غياب الروابط الهيدروجينية)	3650-3600	متغيرة الشدة	شد
	الكحولات والفينولات (روابط هيدروجينية)	3600-3200	متغيرة الشدة وعريضة	شد
	الحموض الكربوكسيلية	3300-2500	عريضة	شد
C – O	الكحولات،الايثرات،الاسترات، الحموض الكربوكسيلية وبلاماءاتها	1300-1050	قوية	شد
C = O	ألدهيدات، كيتونات، الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها	1800-1685***	قوية	شد
NO_2	مركبات نترو	1570-1500	قوية	شد
		1370-1345	قوية	شد
N=C=O	ايزوسيانات****	2275-2240	ضعيفة	شد

* تمتص رابطة C-deutrium في هذه المركبات عند ٢٢٠٠سم$^{-1}$،حزم قوية.

** في الغالب حزمتان طيفيتان أحدهما عند ١٥٢٠ والأخرى عند حوالي ١٦٠٠سم$^{-1}$.

*** قد تعطي بعض بلاماءات الحموض حزمة طيفية أخرى في المنطقة ١٨٠٠ إلى ١٨٥٠ سم$^{-1}$.

**** تمتص مجموعة أيزوثيوسيانات في المنطقة ١٩٠٠ إلى ٢١٤٠ سم$^{-1}$.

ومما تجدر الإشارة إليه أن طيف IR لمركب ما يحوي العديد من الحزم الطيفية إذ يمكن معرفة عدد الاهتزازات لجزيء هذا المركب من استخدام القاعدة 3n-6، وتنشأ حزمة طيفية مستقلة لكل اهتزازه. وهذا يعني أنه من الناحية النظرية أن يكون لمركب ما يحوي عشر ذرات كربون أربع وعشرون خطاً طيفياً ولكن لا تؤدى كل هذه الاهتزازات الجزيئية إلى امتصاص الطاقة وعليه يظهر من الناحية العملية عدد أقل من الحزم الطيفية للمركب بالمقارنة إلى مايمكن توقعه وفقاً للقاعدة السابقة. ويعزى ذلك إلى عوامل عدة أهمها وجود حزم طيفية ضعيفة يصعب تمييزها،وقد تمتص بعض الاهتزازات تردداً واحداً مما ينشأ عنه تراكب الحزم الطيفية لهذه الاهتزازات. هذا ولايكون من السهل على الدارس تفسير جميع حزم أطياف IR إلا أن هذه الأطياف لا تزال تقدم ثروة هائلة من المعلومات عن بنية المركبات العضوية إذا كان الدارس ممن يتقن تفسيرها فلكل مجموعة فعالة منطقة امتصاص مميزة. ويحوى جدول ٧ ــ ٢ مواقع امتصاص الأشعة تحت الحمراء لأهم المجموعات الوظيفية. وسوف لا نتعرض هنا إلى الناحية التفصيلية التي تهدف إلى تفسير أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية بل سنكتفي باستعراض كيفية تطبيق المعلومات الواردة بجدول ٧ ــ ٢، لتفسير أطياف IR للمركبات العضوية التي قمنا بدراستها في هذا الكتاب وهي المركبات الهيدروكربونية والكحولات والأمينات. زد على ذلك أننا سنقوم بدراسة أطياف مركبات الطوائف العضوية التي لم يسبق لنا دراستها في الفصول السابقة وذلك في حينه.

المركبات الهيدروكربونية :

تقع حزم امتصاص شد رابطة C-H في جميع المركبات الهيدروكربونية مابين ٢٨٥٠ إلى ٣٣٠٠ سم$^{-1}$. ويعتمد مكان حزمة امتصاص شد هذه الرابطة على حالة تهجين ذرة الكربون التي تحمل ذرة الهيدروجين، فحزمة امتصاص شد رابطة C - H في المركبات الهيدروكربونية المشبعة تظهر عند تردد منخفض (عدد موجي أقل) كما يلاحظ من جدول ٧ ــ ٢، في حين أن حزمة امتصاص هذه الرابطة في المركبات الأوليفينية والمركبات الأروماتية (sp^2) عند عدد موجي أعلى، يتراوح في الغالب من ٣٠١٠ إلى ٣٠٩٥ سم$^{-1}$. هذا ويظهر امتصاص شد روابط C-H- التي

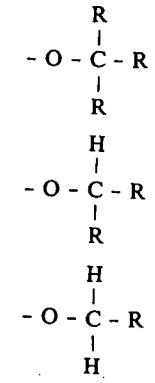
يكون تهجين ذرة الكربون فيها sp (روابط أقوى) عند ترددات أعلى فمثلا تعطي مجموعة C ≡ H – امتصاصاً عند حوالي ٣٣٠٠ سم$^{-1}$. أما حزم امتصاص ثني رابطة C–H في المركبات الهيدروكربونية، المشبعة منها، وغير المشبعة بما فيها المركبات الأروماتية، فتختلف في موقعها تبعاً لاختلاف البنية التركيبية للمركب. هذا ويمكن الاعتماد على حزم طيف ثني هذه الرابطة للتعرف على المركبات الأروماتية والذي تقع عند عدد موجي أقل من ٩٠٠ سم$^{-1}$ (لاحظ جدول ٧ ــ ٢).

يمكن من دراسة أطياف IR، التمييز بين مركب هيدروكربوني مشبع وبين مركب هيدروكربوني غير مشبع وذلك من خلال فحص حزم امتصاص شد الرابطة بين الكربون والكربون في هذه المركبات حيث تمتص رابطة C = C في الألكينات بالمنطقة ١٦٢٠ إلى ١٦٨٠ سم$^{-1}$ بينما تمتص الرابطة الثلاثية في المنطقة ٢١٠٠ إلى ٢١٤٠ سم$^{-1}$. وكلا منطقتي الامتصاص للرابطتين المذكورتين تكاد تكون خالية من الحزم الطيفية الأخرى ويتضح ذلك من أطياف IR في الشكلين ٧ــ ٤ و٧ ــ ٥. أما حزم شد رابطة C – C في المركبات الهيدروكربونية المشبعة فتقع عند عدد موجي أقل من ١٢٠٠ سم$^{-1}$ وهي في الغالب حزم ضعيفة، هذا بالإضافة إلى أن هذه المنطقة مليئة بالحزم الطيفية الناشئة من الاهتزازات الأخرى بجزيء المركب المدروس. كما ويضم جدول ٧ ــ ٢ مكان حزم الامتصاص الناشئة عن الرابطة بين الكربون والهالوجين في المركبات الهيدروكربونية المهلجنة. وفضلاً عن ذلك فإنه لا يعتمد على أطياف IR لهذه المركبات في التعرف عليها نظراً لأن حزم طيف الرابطة بين الكربون والهالوجين (كما يظهر من جدول ٧ ــ ٢) تقع في منطقة البصمات التي لا تخلو من تعدد الحزم الطيفية لدرجة يتعذر معها أن نقرر هل تخص اهتزازات الرابطة بين الكربون والهالوجين أو ناجمة عن اهتزازات ثني الروابط الأخرى.

الكحولات والايثرات والأمينات والأميدات:

تعتبر حزم شد رابطة C - O في أطياف IR للكحولات والايثرات من الحزم الطيفية المميزة لهذه المركبات، وتظهر في معظم الحالات في المنطقة من ١٠٥٠

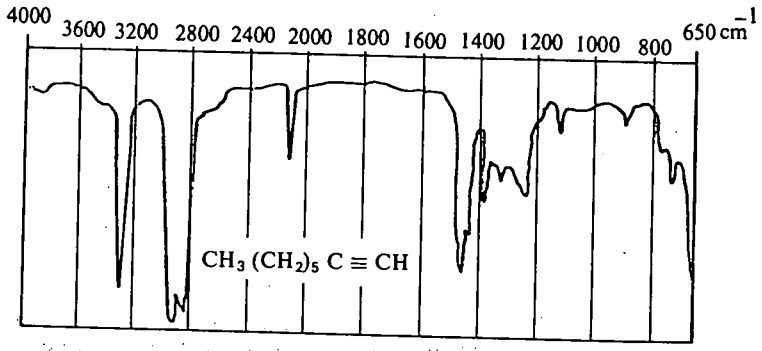
إلى ١٢٠٠ سم$^{-1}$. وعلى الرغم من أن هذه المنطقة من طيف IR مليئة بالحزم الطيفية إلا أنه من السهل تمييز حزمة امتصاص C - O فهي دائماً كثيفة وحادة (أنظر شكل ٧ ــ ٦). ويعتمد موقع هذه الحزمة على نوعية التفرع على ذرة الكربون المرتبطة بالأكسجين حيث يتناسب مقدار العدد الموجي، الذي تظهر عنده، طرداً مع ازدياد التفرع.



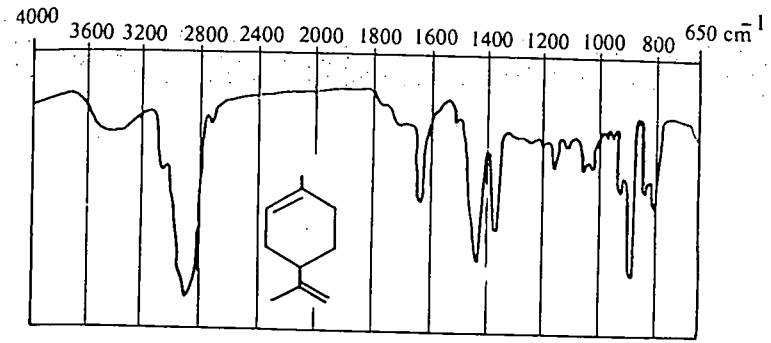
عند حوالي ١٢٠٠ سم$^{-1}$

عند حوالي ١١٢٠ سم$^{-1}$

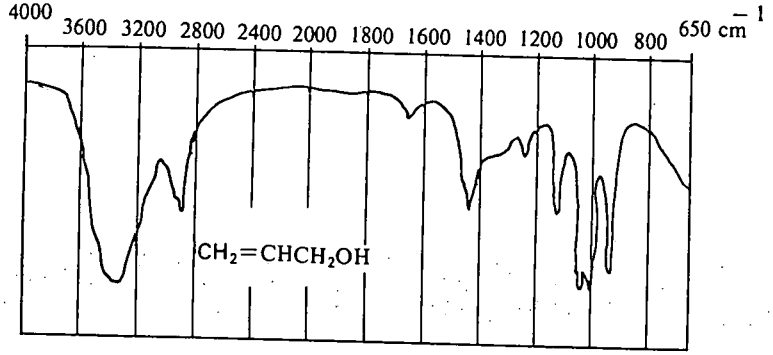
عند حوالي حوالي ١٠٥٠ سم$^{-1}$



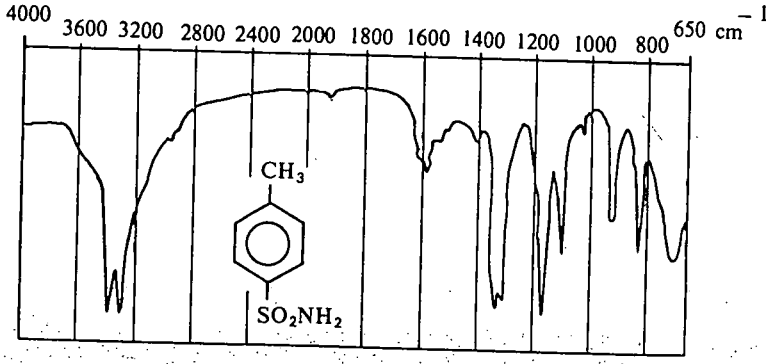
شكل ٧ ــ ٤ : يوضح طيف IR للرابطة الثلاثية



شكل ٧ ــ ٥: يوضح طيف IR للرابطة الثنائية

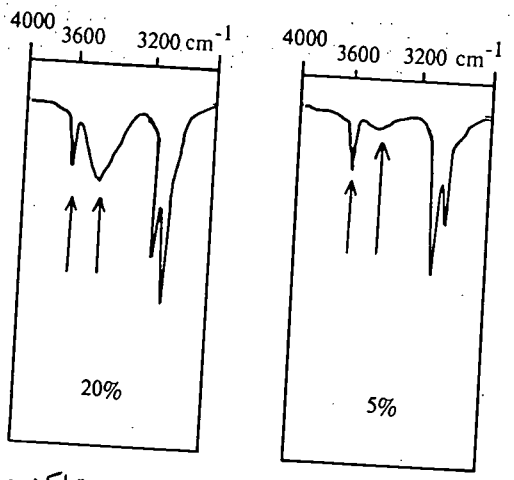


شكل ٧ ــ ٦: طيف IR لمجموعة OH ــ.



شكل ٧ ــ ٧: طيف IR لمجموعة $-NH_2$.

ومجموعة هيدروكسيل الكحولات (أو في الفينولات) من المجموعات التي يسهل إدراكها في أطياف IR لهذه المركبات حيث تمتص هذه المجموعة في المنطقة ٣٢٠٠ إلى ٣٦٠٠ سم$^{-1}$ وعلى هيئة حزمة عريضة (أنظر شكل ٧ ــ ٦) وتجدر الإشارة أن حزم شد مجموعة NH_2- تقع في نفس المنطقة التي تقع فيها حزم شد مجموعة OH- ولكنها ليست عريضة (شكل ٧ ــ ٧). وتختلف مواقع حزم شد رابطة O – H باختلاف بنية المركب الذي يحوي هذه المجموعة، ويتوقف هذا الاختلاف على عوامل عدة أهمها التأثيرات الالكترونية إذ تؤدى إلى انخفاض العدد الموجي الذي تظهر عنده هذه الحزمة، وكذلك الروابط الهيدروجينية حيث تؤثر تأثيراً واضحاً على مواقع وأشكال هذه الحزم. فارتباط مجموعة OH- بروابط هيدروجينية من شأنه زيادة طول الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين، وكلما زاد طول الرابطة أصبح عملية شدها ميسوراً وعليه تقع حزم طيفها عند عدد موجي منخفض وتكون عريضة. هذا وعند ارتباط هذه المجموعة بروابط هيدروجينية ضعيفة فإن حزم طيفها تبدو أقل عرضاً وتظهر عند عدد موجي أعلى نسبياً. ويتضح ماذكر أعلاه في طيف IR لمركب كحول بيوتيل ثالثي عند تراكيز مختلفة (شكل ٧ ــ ٨).

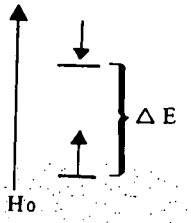


شكل ٧ ــ ٨: طيف IR لمجموعة OH- عند تراكيز مختلفة.

ثالثاً : أطياف الطنين النووي المغناطيسي (NMR):

سبق وأن رأينا أن طيف الأشعة تحت الحمراء كفيل بالتعرف على المجموعات الفعالة من المركبات العضوية، ونفس المعلومات يمكن الحصول عليها من أطياف UV لبعض المجموعات الفعالة. وعليه كان لزاماً أن نذكر في هذا الفصل وسيلة فيزيائية أخرى تعطي معلومات أوفر عن البنية التركيبية للجزيئات العضوية، وعلى الأخص عن الهيكل البنائي للمركب، هذه الوسيلة الفيزيائية هي مطيافية الطنين النووي المغناطيسي.

لنواة ذرة الهيدروجين (البروتون، ^1H) خواص مغناطيسية، فإذا ماوضعت في مجال مغناطيسي خارجي فإن هذه النواة ستأخذ اتجاهين طبقاً لحسابات ميكانيك الكم، إما أن يكون موازياً لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجي أو أن يكون معاكساً لاتجاه المجال المغناطيسي. ويمثل الاتجاه الأول الحالة التي يكون فيها المستوى الطاقي أقل وعليه فهي أكثر ثباتاً في حين يمثل الاتجاه الثاني (المعاكس) الطاقة الأعلى وهي الحالة الأقل ثباتاً. وفارق الطاقة بين الحالتين (Δ E) إما أن يمتص absorbed أو أن ينبعث emitted إذا ماتم قلب "Flip" هذه النواة من اتجاه إلى آخر. ويتناسب هذا المستوى الطاقي مع كل من شدة المجال المغناطيسي المستخدم (H_o) ومع التردد (ν) [ΔE يقع في منطقة تذبذب الراديو]. فكلما كان المجال المغناطيسي قوياً كانت النواة أكثر ميلاً لأن تكون في الحالة الموازية لاتجاه هذا المجال (الحالة الأكثر ثباتاً) وهذا بالطبع يتطلب ترددا كبيراً من الإشعاع اللازم لقلب النواة إلى الحالة المعاكسة (الأقل ثباتاً) كي يحدث الطنين



إتجاهات البروتون في مجال مغناطيسي

$$\Delta E = \frac{\gamma h H_o}{2\pi} = h\nu = \frac{\gamma H_o}{2\pi}$$

حيث أن : γ هو ثابت يسمى جايرومغناطيسي Gyromagnetic constant ويساوي ٢٦٧٥٢ لنواة ذرة الهيدروجين.

و h هو ثابت بلانك.

يستخدم جهاز يدعى مطياف الطنين النووي المغناطيسي بحيث يمكن الكيميائي من قياس الطاقة الممتصة، وهناك أنواع مختلفة من هذا الجهاز إلا أنها جميعاً تستخدم مغناطيسات قوية. ولأخذ طيف NMR فإن العينة المذابة توضع في أنبوبة خاصة، ومن ثم توضع هذه الأنبوبة في مجال مغناطيسي قوي ويلاحظ التردد الذي تمتص عنده النوى. ولما كان التردد يتناسب طرداً مع شدة المجال المغناطيسي فإن الطريقة المتبعة لإجراء الطيف في جهاز NMR هو أن يصمم بحيث تسلط على العينة المدروسة شعاعاً ذا تردد ثابت مع تغيير شدة المجال المغناطيسي، وإذا ماوصلت شدة هذا المجال إلى القيم المناسبة فإن النوى تمتص الطاقة ويحدث الطنين وتلاحظ الخطوط الطيفية ويدعى مثل هذا الطيف «طيف الطنين النووي المغناطيسي». هذا وفي مجال مغناطيسي قوته ١٤٠٠٠ غوص تقريباً فإن إشعاعاً كهرومغناطيسياً تردده يقدر بحوالي ٦٠ ميجا هرتز (٦٠ مليون سايكل في الثانية) يقدم الطاقة المناسبة للبروتونات (نوى الهيدروجين).

هناك العديد من نوى الذرات لها خواص مغناطيسية ويمكن دراستها بواسطة ظاهرة الطنين النووي المغناطيسي. ومن بين هذه النوى الكربون ذو الوزن الذري ثلاثة عشر ^{13}C والفلور ^{19}F والفوسفور ^{31}P، وتتوفر هذه النوى في الطبيعة بنسبة ١٠٠٪ على وجه التقريب عدا الكربون (^{13}C) الذي يتوفر في الطبيعة بنسبة ١٫١١. هذا وسنركز في هذا الفصل على دراسة أطياف الطنين النووي المغناطيسي

للبروتونات (^{1}HNMR) نظراً لكثرة استعمالها كوسيلة لتقديم معلومات تفصيلية عن بنية المركبات العضوية. ومن الأمور التي جعلت استخدام أطياف NMR للبروتونات على نطاق شامل هو أن نوى الهيدروجين في الغالب، تلازم ذرات الكربون في الجزيئات العضوية. ومما تجدر الإشارة إليه هو أن كلا من الكربون العادي (^{12}C) الذي لا يخلو منه أي مركب عضوي، وكذلك الأكسجين (^{16}O) الذي يدخل في التركيب البنائي لكثير من المركبات العضوية، وكذلك النيتروجين (^{14}N)، لا تتمتع بالخاصية المغناطيسية وهذا مما يسهل أيضاً التعرف على أطياف الطنين النووي المغناطيسي حيث لا تؤثر نوى هذه الذرات على طيف البروتون. هذا وليس لنظير الهيدروجين «الديوتريوم ^{2}H» أي تأثير على طيف البروتون. وعدم وجود مثل هذا التداخل يجعل بالإمكان توفر الميزتين التاليتين :

١ ــ استعمال مذيبات يستبدل فيها الهيدروجين بالديوتريوم، فلا تسبب أي خطوط طيفية تتداخل مع الخطوط الطيفية في أطياف ^{1}HNMR.

٢ ــ استبدال ذرة هيدروجين (أوذرات) في جزيء المركب، تحت البحث، بالديوتريوم يؤدي إلى اختفاء الخطوط الطيفية الخاصة بهذا البروتون (أو البروتونات) وهذا بدوره يؤدي إلى تعيين مكان ذرة الهيدروجين هذه بالجزيء من مقارنة طيف المركب قبل وبعد إدخال الديوتريوم.

مواقع امتصاص البروتونات :

تعرف الأبعاد الكائنة بين أماكن طنين (مواقع الخطوط الطيفية) النوى الموجودة في بيئات مختلفة بالانزياح الكيميائي Chemical shift. وحيث أن التردد يتناسب تناسباً طردياً مع شدة (قوة) المجال المغناطيسي المستخدم ($\nu = \gamma H_o / 2\pi$) فإنه يعبر عن مواقع خطوط الطيف بوحدات التردد (السايكل في الثانية أو الهرتز). وعليه فإن موقع أي خط طيفي لبروتون عينة ماسيحدد موقعه التردد بين تردد امتصاصه وتردد امتصاص مادة تستخدم كمرجع (أي $\Delta\nu$)، وغالباً ماتكون هذه المادة هي رباعي مثيل السليكون $(CH_3)_4Si$ (TMS) التي تمتاز عن غيرها بأن لها درجة غليان منخفضة بالإضافة إلى أن جميع نوى هيدروجينها تعطي خطاً طيفياً واحداً نظراً لتكافؤ النوى من الناحية البنائية. ونظراً لتوفر أنواع مختلفة

من أجهزة الطنين النووي المغناطيسي لها ترددات مختلفة (٦٠و١٠٠و٢٢٠ ميجا هرتز) فإن طريقة التعبير عن مواقع خطوط الطيف بوحدات التردد غير مرغوب فيها على الإطلاق لأن القيمة التي ستدون في مصدر ما للخطوط الطيفية لمادة أجرى طيفها على جهاز تردده ٦٠ ميجا هرتز ستختلف عن القيمة العددية التي ستدون لنفس الخطوط إذا ماأجرى الطيف على جهاز طنين نووي مغناطيسي تردده ١٠٠ ميجاهرتز، وهكذا. وعليه فإنه يفضل استخدام طريقة مستقلة تماماً عن وحدات التردد، وأكثر هذه الوحدات استخداماً في أطياف NMR هي وحدة دلتا (δ)ووحدة تو (τ).

$$\text{دلتا } (\delta) = \frac{\nu - \nu_s}{\nu_o}$$

حيث ν : تردد امتصاص البروتون بالسايكل في الثانية (أوهرتز).

ν_s : تردد امتصاص الدليل (TMS) بالهرتز.

ν_o : تردد الجهاز المستخدم بالميجاهرتز.

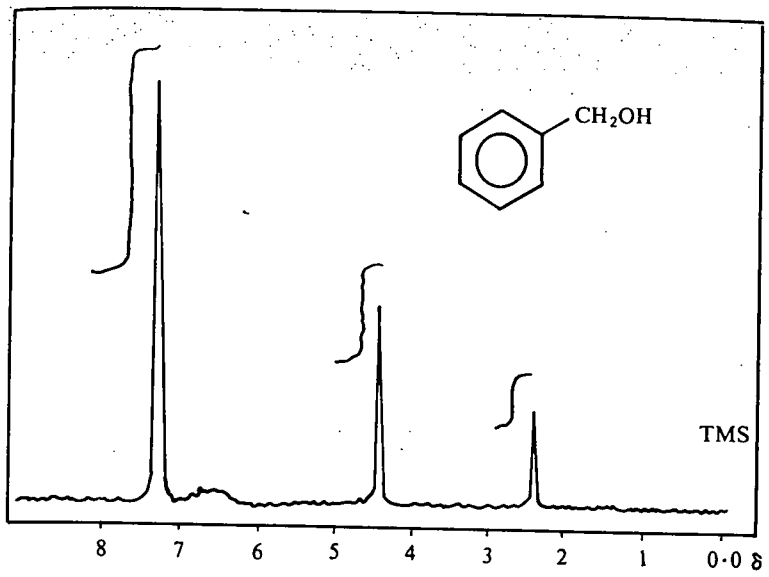
وعليه :

$$\text{دلتا} = \frac{\Delta\nu \text{ ، موقع خط الطيف للعينة (بالهرتز)}}{\nu_o \text{، تردد الجهاز المستخدم (ميجاهرتز)}} = \text{أجزاء من المليون(ppm)}$$

وترتبط وحدة دلتا بوحدة تو (Tau) بالعلاقة التالية :

$\tau = 10 -$ دلتا.

ويعبر عن كثافة الحزمة الطيفية (أي المساحة التي تحصرها هذه الحزمة) بتكامل خطوط الطيف Integration. ومن معرفة تكامل حزمة طيفية في مركب ما ونسبته إلى تكامل بقية الحزم الطيفية بهذا الطيف فإنه يمكن الاستدلال على عدد البروتونات التي تمثلها الحزمة الطيفية في أغلب الأحيان (شكل ٧ ــ ٩).



شكل ٧ ــ ٩: طيف NMR لمركب الكحول البنزيلي.

وتعطي الجداول ٧ ــ ٣ و٧ ــ ٤ و٧ ــ ٥ المعلومات الأساسية لتصنيف مناطق الامتصاص التقريبية لمختلف أنواع البروتونات في المركبات العضوية، وينحصر امتصاص هذه البروتونات ضمن مجال محدود يمتد من صفر إلى ١٥ دلتا. وقيمة دلتا المدونة بهذه الأشكال تختلف اختلافاً بسيطاً باختلاف المذيب المستخدم وتركيز المادة المدروسة، وعليه فإنه لا يتم الاستغناء عن الرجوع إلى الجداول الأكثر تفصيلاً والموجودة في مصادر تخصصية. هذا ويمكن الإيجاز عن العوامل التي تتحكم في مواقع امتصاص البروتونات في الجزيئات العضوية بالنقاط الأساسية التالية:

١ ــ قيمة دلتا لامتصاص مجموعة CH_3 دائماً أقل من قيمة امتصاص مجموعة CH_2 وهذه بدورها تمتص عند قيمة دلتا أقل من القيمة لامتصاص

مجموعة CH. ويسري هذا الترتيب للمجموعات المذكورة مهما اختلفت البنية التركيبية حول كل منها شريطة أن تكون المقارنة بين المجموعات المتشابهة.

٢ ــ عند وجود ذرة ساحبة للالكترونات (W) مرتبطة مباشرة إلى ذرة كربون تحمل ذرة هيدروجين أو أكثر ($W - \overset{|}{C} - H$) فإنه يحصل إزاحة لحزم امتصاص نوى الهيدروجين إلى اليسار Deshielding (أي إلى قيمة عددية أعلى من دلتا). ويختلف مقدار هذه الإزاحة باختلاف السالبية الكهربية للذرة الساحبة حيث تزداد قيمة دلتا مع ازديادها. ولهذه الذرات الساحبة نفس التأثير على نوى الهيدروجين من النوع $H - \overset{|}{C} - \overset{|}{C} - W$ ولكنه أقل من تأثيرها في الحالة الأولى، وفي مثل هذه الحالة، لا تتعدى الإزاحة مقدار ١ر- دلتا مهما كانت السالبية الكهربية للذرة. على سبيل المثال للحالة الأولى، يمتص بروتون $H - \overset{|}{C} - F$ إلى اليسار من امتصاص بروتون المجموعة $H - \overset{|}{C} - O -$ في حين يمتص بروتون المجموعة $H - \overset{|}{C} - N$ إلى اليمين من امتصاص بروتونات المجموعتين آنفه الذكر (أي قيمة عددية أقل من دلتا). ويزداد إزاحة موقع الخط الطيفي للبروتون إلى اليسار عند تعدد المجموعات الساحبة، فمثلاً يمتص بروتون المجموعة المثينية CH_3CHBr_2 عند قيمة عددية أعلى من دلتا مقارنة بمكان امتصاص بروتون المجموعة $(CH_3)_2CHBr$ (أنظر جدول ٧ ــ ٣).

٣ ــ يؤدى حجم الحلقة في المركبات الهيدروكربونية الحلقية إلى إزاحة حزم امتصاص بروتوناتها إلى اليمين مقارنة بمجموعات CH_2 الأليفاتية المفتوحة.

جدول ٧ ــ ٣ : مواقع امتصاص بروتونات مجموعة الميثل (CH_3) ومجموعة الميثلين (CH_2) ومجموعة الميثن (CH).

R = Alkyl, R = Aryl	CH_3	CH_2	CH
Cyclopropane		0.22	
CH – C –	0.9	1.4	1.5
CH – C – N	1.1	1.4	1.6
CH – C – C = (C=C)	1.0	1.7	1.8
CH – C – Ar (C=O)	1.2	1.5	1.7
CH – C – S –	1.35	1.6	1.7
CH – C – C = N	1.4	1.7	1.9
CH – C – O –	1.4	1.9	2.0
CH – C – NO_2	1.6	2.1	2.1
CH – C = C –	1.6	2.3	2.6
CH – NH_2(NR_2)	2.1	2.5	2.9
CH – C ≡ C	2.0	2.2	
CH – $CONR_2$	2.0	2.2	2.6
CH – C ≡ N	2.0		2.2
CH – COOH (COOR)	2.1	2.35	2.6
CH – SH (SR)	2.1	2.4	3.2
CH – COH(COR)	1.9-2.3	2.3-2.5	2.6
CH – Ar	2.3	2.7	3.0
CH		2.6	3.1
CH – N – Ar	2.9	3.3	4.1
CH – NCOR	2.9	3.2	4.0
CH_3 – N≦	3.3*		
CH_3 – OCOR	3.7		
CH – OH (OR)	3.3-3.4	3.3-3.6	3.8-3.9
CH – OAr	3.8	4.3	4.3-4.5
O – CH_2 – O		5.9	
CH – C – Br (Cl, I)	1.5-1.9	1.7-1.9	1.5-1.9
CH – I	2.2	3.1	4.2
CH – Br	2.7	3.5	4.3
CH – Cl	3.0	3.6	4.0
CH_2Br_2		5.0	

جدول ٧ ــ ٣.

R = Alkyl, R = Aryl	CH_3	CH_2	CH
CH_2Cl_2		5.3	
$CHBr_3$			6.9
$CHCl_3$			7.3

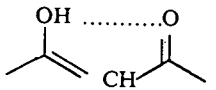
* CH_3 N◯ = 3.6-3.7.

وتزداد الإزاحة إلى اليمين حتى تصل أقصاها في سيكلوبروبان (جدول ٧ ــ ٣) حيث تكون قيمة دلتا أقل مايمكن. وتتفق هذه الإزاحة مع العلاقة الخطية للتوتر في هذه الحلقات حيث تزداد الإزاحة إلى اليمين بازدياد التوتر.

٤ ــ البروتونات المرتبطة مباشرة بذرة مغايرة (ذرة غير ذرة الكربون) مثل SH-، NH-، OH-، ليس لها موقع محدد للامتصاص حيث يتأثر بتغير درجة الحرارة وبالمذيب والتركيز (جدول ٧ ــ ٤). فبروتون مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات يمتص ضمن المجال ٤ إلى ٥ر٥ دلتا، وذلك إذا ما توفرت الشروط النظامية من تركيز (حوالي ٣ر مول) ودرجة حرارة واستعمال مذيب ليس له القدرة على تكوين روابط هيدروجينية جسرية. أما مكان طنين بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الفينولات فيقع عند قيمة دلتا أعلى بعض الشيء مقارنة بمكان امتصاص بروتون مجموعة هيدروكسيل الكحولات (أنظر جدول ٧ ــ ٤). وتزداد قيمة دلتا لبروتون مجموعة هيدروكسيل الفينولات إذا ماتوفرت روابط هيدروجينية جسرية داخل الجزيء نفسه. وبالمثل فإن مكان امتصاص مجموعة هيدروكسيل الحموض الكربوكسيلية هو تقريباً مكان امتصاص مجموعة هيدروكسيل الفينولات ذات الروابط الهيدروجينية الجسرية في نفس الجزيء. هذا وتمتص البروتونات المرتبطة بذرة النيتروجين ضمن المجال من ١ إلى ٦ دلتا كما يتضح من جدول ٧ ــ ٤. وعموماً يسهل التمييز بين خطوط

طيف مجموعة الهيدروكسيل وخطوط طيف الهيدروجين المرتبط بذرة النيتروجين حيث أن خطوط مجموعة الهيدروكسيل دقيقة وحادة بينما خطوط طيف بروتونات المجموعة الأمينية عريضة في الغالب. وتجدر الإشارة أن البروتونات المرتبطة بذرة النتروجين في الأمينات الأليفاتية تعطي خطوطاً طيفية حادة مقارنة بخطوط طيف مجموعة NH_2- في الأمينات الأروماتية نظراً لأن التبادل الكيميائي Chemical exchange، بين بروتونات المجموعة الأمينية في الأمينات الأليفاتية أسرع منه في الأمينات الأروماتية. زد على ذلك أن هذه البروتونات تمتص في أغلب الحالات على هيئة حزم طيفية عريضة قد لا يمكن مشاهدتها أحياناً.

جدول (٧ ــ ٤): مواقع امتصاص البروتونات المرتبطة بذرة مغايرة (–SH, –OH, –NH)

المجموعات الفعالة		مواقع إمتصاص البروتونات (δ)
الأمينات الأليفاتية	$RNH_2(RNHR')$	1.0 - 5.0
الأمينات الأروماتية	$ArNH_2(ArNHR')$	3.0 - 6.0
الكحولات	R – OH	2.0 - 6.0
الثيوفينولات	Ar – SH	2.8 - 3.5
الفينولات	Ar – OH	4.0 - 7.0
		8.0 - 13.0*
الأميدات	$RCONH_2(RCONHR')$	5.0 - 8.0
مركبات اليوريا	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{\|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	9.0 - 12.0
الأكسيمات	$>C=NOH$	9.5 - 12.0
الحموض الكربوكسيلية	Ar-COOH(R-COOH)	9.0 - 13.0
الإنولات		11.0 - 16.0

* Intramolecular hydrogen bonding. روابط هيدروجينية في نفس الجزيء

تمتص البروتونات المرتبطة بذرة كربون غير مشبعة عند قيمة دلتا عالية مقارنة بالبروتونات المرتبطة بذرة كربون مشبعة sp^3. ويستثنى من ذلك الألكاينات حيث تمتص عند ٢٫٩ دلتا، في حين تمتص البروتونات الأوليفينية البسيطة عند ٤٫٥ إلى ٨٫٥ دلتا، ويعزى ذلك إلى أن جزيء الألكاين جزيء خطي (مستقيم) والرابطة الثلاثية فيه متناظرة حول المحور. هذا وتفيد النتائج العملية (جدول ٧ ــ ٥) أنه يحدث ازاحة ناحية اليسار ــ أى قيمة دلتا أعلى ــ للخطوط الخاصة ببروتونات الحلقة الأروماتية إذا ماقورنت بتلك الخطوط الخاصة بالبروتونات الأوليفينية للرابطة المضاعفة المعزولة. ويرجع سبب ذلك إلى مايعرف بالتيار الحلقي ring current الذى ينشأ من دوران الكترونات باى حول الحواف الخارجية للحلقة الأروماتية. فإذا ما وضعت النواة الأروماتية في مجال مغناطيسي خارجي فإنه ينتج مجالاً ثانوياً من شأنه أن يعزز المجال المغناطيسي الخارجي في منطقة البروتونات الأروماتية ومن ثم يتسبب ذلك في إزاحة الخطوط الطيفية الخاصة بهذه البروتونات ناحية اليسار. كما وتتسبب أيضاً تأثيرات التيار الحلقي في إزاحة امتصاص بروتونات أي مجموعة، تقع في مستوى الحلقة الأروماتية، إلى اليسار.

وكلما كان التيار الحلقي كبيراً (يتحدد بحجم الحلقة الأروماتية) كلما كانت إزاحة خطوط طيف بروتونات المجموعة الموجودة في مستوى الحلقة كبيراً كما يتضح من قيم دلتا (جدول ٧ ــ ٥) لامتصاص بروتونات كل من البنزين والنفثالين. وبالمقابل تنشأ إزاحة عكسية أي ناحية اليمين (قيم دلتا أقل) لبروتونات أي مجموعة توجد فوق أو تحت مستوى الحلقة الاروماتية. هذا وتمتص بروتونات البنزين الستة عند ٧٫٢٣ دلتا، وتزداد هذه القيمة أو تنقص إذا ماوجد على الحلقة الأروماتية مجموعة ساحبة للالكترونات أو مانحة للالكترونات على التوالي. وبالطبع فإن تعدد هذه المجاميع له أثر على قوى الإزاحة. هذا ويضم جدول ٧ ــ ٥ مواقع امتصاص البروتونات المرتبطة بذرة كربون غير مشبعة أيا كان نوعها في مركب أروماتي أو أوليفيني أو ألكايني وماإلى ذلك.

جدول ٧ ــ ٥: مواقع امتصاص البروتونات المرتبطة بذرة كربون غير مشبعة.

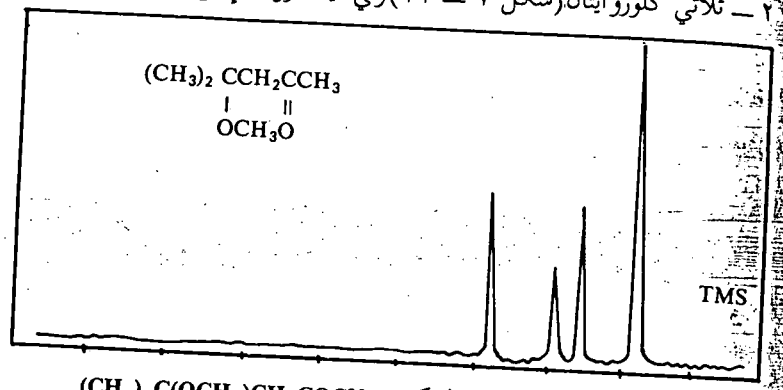
المجموعات الفعالة R = Alkyl أو Hydrogen, Ar = Aryl, Y = مجموعة شائعة	مواقع إمتصاص البروتونات (δ)
الاستيلينات $CH \equiv C$	2.4 - 3.2
الاوليفينات $-\overset{a}{C}H = \overset{b}{C}H - R$	4.5 - 5.3 ** (a)
	5.5 - 6.0 ** (b)
$-\overset{a}{C}H = \overset{b}{C}H - CO -$	6.5 - 7.5 (a)
	5.7 - 6.2 (b)
$-\overset{a}{C}H = \overset{b}{C}H - O -$	4.0 - 5.0 (a)
	6.0 - 8.0 (b)
$-\overset{a}{C}H = \overset{b}{C}H - N<$	3.6 - 5.0 (a)
	5.5 - 8.0 (b)
المركبات الاروماتيه $C = CH_2$	4.4 - 4.7
benzene	7.27
naphthalene	7.5 (β), 7.8 (∝)
R, OH, OR, NR_2	6.5 - 7.4
$C = O$, NO_2	7.4 - 8.5
المركبات الحلقية غير المتجانسة	6.3, 7.4 / 6.1, 6.5 / 7.1, 7.2
X = O, NH	6.0 - 8.0
X= O, NH	7.0 - 8.5
	7.4, 7.0, 8.5 / 6.5 - 7.0
	6-5-7.0
	7.8-8.8
	6.3, 6.5
	8.0, 7.3, 8.8
	6.2 - 6.5
	7.6 - 7.9 (a)
$R - C(=O)H$	9.5 - 10.0
$Ar - C(=O)H$	

* Conjugated and non-conjugated. متناوبه وغير متناوبة

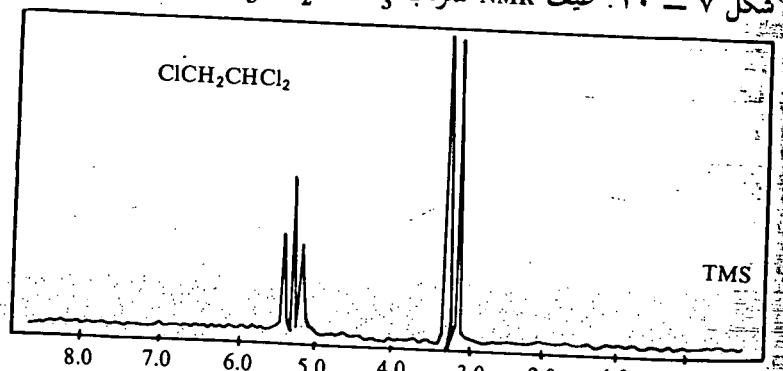
** including cycloalkene protons. هذا يشمل بروتونات السيكلوالكين

انشطار الحزم الطيفية وثوابت الازدواج :

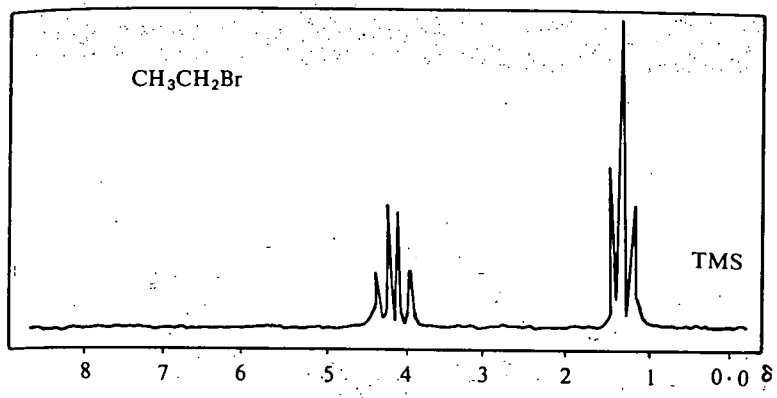
سبق وأن عرفنا أن طيف NMR لبروتونات مركب ما، هو عبارة عن مجموعة خطوط طيفية تخص أنواع البروتونات المختلفة الموجودة بجزيء هذا المركب كما يتضح من طيف الكحول البنزيلي (شكل ٧ ــ ٩). ونأخذ مثالا آخر هو طيف ^1HNMR لمركب $(CH_3)_2C(OCH_3)CH_2COCH_3$ إذ يحوى أربعة خطوط طيفية (شكل ٧ ــ ١٠) تمثل أربعة أنواع من البروتونات والموجودة في بيئات الكترونية مختلفة، وكل خط منها يبدو على هيئة حزمة طيفية أحادية. ولاتبدو أطياف NMR في معظم الحالات، بالسهولة التي نراها في طيف هذا المركب (شكل ٧ ــ ١٠)، فهي تظهر على هيئة حزم طيفية معقدة ومنشطرة كما هو الحال في طيف ١، ١، ٢ ــ ثلاثي كلورو ايثان (شكل ٧ ــ ١١) وفي طيف بروميد الإيثل (شكل ٧ ــ ١٢).



شكل ٧ ــ ١٠: طيف NMR لمركب $(CH_3)_2C(OCH_3)CH_2COCH_3$

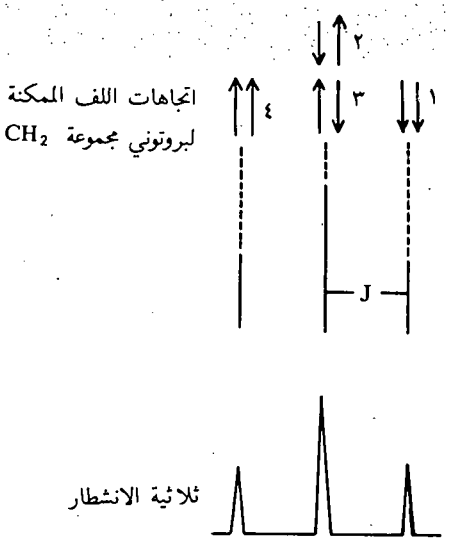


شكل ٧ ــ ١١: طيف NMR لمركب $ClCH_2CHCl_2$.



شكل ٧ ــ ١٢ : طيف NMR لمركب CH_3CH_2Br

فكما يتبين من طيف ٢،١،١ ــ ثلاثي كلورو إيثان أنه يحوى نوعين من البروتونات ويظهر امتصاصها على هيئة حزمتين طيفيتين تقع إحداهما عند ٣٫٩ دلتا (ثنائية الانشطار doublet) وتمثل بروتوني مجموعة CH_2، بينما يقع امتصاص بروتون مجموعة CH عند ٥٫٨ دلتا وتكون ثلاثية الانشطار triplet. ومن طيف هذا المركب فإننا نتساءل ماذا يعني هذا الانشطار (تعدد الحزم الطيفية) وكيف ينشأ ثم ماذا يقدمه لنا من معلومات عن بنية المركب العضوي. ينشأ إنشطار الحزم الطيفية من ظاهرة تدعى ازدواج Coupling البروتونات مع بعضها. فكل بروتون يلف يمكن أن يسلك أحد اتجاهين ولذلك فإن المجال المغناطيسي لهذا البروتون يمكن أن يؤثر على البيئة المغناطيسية لبروتون آخر على الذرة المجاورة. وعليه فالمجال المغناطيسي لبروتون مجموعة CH في مركب ١، ١، ٢ ــ ثلاثي كلورو إيثان يمكن أن يؤثر على البيئة المغناطيسية لبروتونات مجموعة CH_2 فيظهر طيفها على هيئة حزمة ثنائية الانشطار كثافة خطيها متساوية. هذا وتظهر الحزمة الطيفية الناشئة عن بروتون مجموعة CH منشطرة إلى حزمة ثلاثية بسبب تأثير البروتونين المتكافئين في مجموعة CH_2 حيث يوجد أربعة اتجاهات ممكنة من اللف (شكل ٧ ــ ١٣)، ونظراً لتكافؤ الحالتين الناجمتين (رقم ٢ و٣) إذ تصبح ثلاثية الانشطار، وكثافة خطوطها بنسبة ١: ٢: ١.



شكل ٧ ــ ١٣ : يوضح حزمة ثلاثية الإنشطار في طيف NMR

ويحدث هذا الازدواج بين البروتونات عبر الكترونات الروابط الكيميائية وبتلاشي إذا ماكانت البروتونات مفصولة عن بعضها بما يزيد عن رابطتين. لذلك يمكن ملاحظة انشطار الحزم الطيفية بوضوح لنوعين من البروتونات مفصولة برابطة منجما واحدة (HC – CH) ولا يمكن ملاحظة انشطار الحزم الطيفية الخاصة بالبروتونات المفصولة بأكثر من رابطتين.

تدعى المسافة الفاصلة بين كل خطين، من الخطوط المنشطرة لكل حزمة طيفية، تدعى ثابت الازدواج ويرمز له بـ J وهي تعتمد على عدد الروابط الفاصلة بين البروتونات المزدوجة، وتقدر ثوابت الازدواج بالهرتز. هذا ولا تعتمد ثوابت الازدواج على شدة المجال المغناطيسي الخارجي، فالثوابت التي تقاس على جهاز ٦٠ ميجاهرتز هي نفسها التي يحصل عليها بالقياس على جهاز ٩٠ ميجاهرتز. وتكون قيمة ثوابت الازدواج أكبر مايمكن عندما تكون البروتونات المزدوجة على ذرة كربون واحدة (ازدواج توأمي geminal) أو ذرتين متجاورتين (ازدواج متجاور vicinal) ولا يتعدى مقدار ٢٠ هرتز في جميع الحالات (جدول ٧ ــ ٦)، ولثوابت الازدواج

أهمية كبيرة في تفسير الأطياف. ويتلاشى قيمة ثابت الازدواج بعد أربع روابط وربما بعد ثلاث روابط أي تصبح قيمته صفر. ولا يشاهد مثل هذا الازدواج أي الذي يحدث خلال أكثر من ثلاث روابط إلا في المركبات العطرية أو المركبات المفتوحة غير المشبعة وتكون قيمته صغيرة (جدول ٧ — ٦).

هناك بعض الضوابط التي وضعت لتعيين عدد الخطوط الطيفية لكل نوع من البروتونات وتستخدم إذا كان الفارق بين مواقع خطوط الطيف أكبر بكثير من قيمة ثابت الازدواج $\Delta\nu/J \geqslant 6$، ويطلق على الأطياف التي من هذا النوع بأطياف طابع درجة أولى First order. وهذه الضوابط التي تميز أطياف هذا الطابع هي :

١ — البروتونات المتكافئة تسبب انشطار لحزم طيفها.

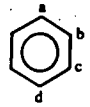
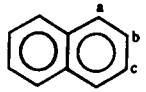
٢ — لا تتغير قيمة ثابت الازدواج بين الخطوط الطيفية المنشطرة لبروتون يقوم بازدواج مع بروتونات متكافئة، أي تأخذ نفس القيمة. فمثلا في طيف المركب ١، ١، ٢ — ثلاثي كلورو ايثان (شكل ٧ — ١١) فإن الحزمة الطيفية ثلاثية الانشطار تكون قيم ثوابت ازدواجها متساوية.

٣ — يتحدد عدد الخطوط الطيفية لكل حزمة منشطرة بواسطة عدد البروتونات المتجاورة، ويمكن معرفة هذه الخطوط من القاعدة (n + 1) حيث تعني n عدد البروتونات المجاورة. وتعبر نقطة المنتصف للخطوط الطيفية لكل حزمة عن قيمة دلتا لهذه الحزمة.

مثال آخر، طيف الطنين النووي المغناطيسي لمركب بروموايثان الذي يشتمل على حزمتين منشطرتين (شكل ٧ — ١٢) الشيء الذي يتفق مع ضوابط طابع درجة أولى عند تطبيق n+1. فالخط الطيفي للبروتونين المتكافئين في مجموعة CH_2 في هذا المركب تظهر رباعية quartet (١ : ٣ : ٣ : ١) بينما تظهر بروتونات مجموعة CH_3 على هيئة حزم ثلاثية الانشطار (١ : ٢ : ١) بسبب تأثير بروتوني مجموعة CH_2 المجاورة.

هذا وفيما يتعلق بالحزم الطيفية لبروتونات من نوع $\overset{c}{C}H_3\overset{b}{C}H_2\overset{a}{C}H_2\text{-}X$، فهناك ثلاثة أنواع من البروتونات تظهر بروتونات CH_2

جدول ٧ — ٦ : ثوابت ازدواج البروتون مع البروتون في بعض المركبات العضويه

نوع البروتون	قيمة ثابت الإزدواج
$-\overset{H}{\underset{|}{C}}-H'$	10 - 18
$>C=\overset{H}{\underset{|}{C}}-H'$	2 - 4
$-\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{C}}-H'$	5 - 8 *
$>C=\overset{H}{\underset{|}{C}}-CH'$	5 - 9
$>C=\overset{H}{\underset{|}{C}}-CH'=C<$	10 - 13
$>CH-CH'O$	~ 2
$>C=CH-CH'O$	6 - 8
$-CH=CH'-$	7 - 11 (cis) 12 - 16 (trans)
$>CH-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}H'$	0.0 - 1
$-CH=\underset{|}{C}-\overset{|}{C}H'$	1 - 2
$>CH-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CH'$	~ 1
$>CH-C\equiv CH'$	2 - 3
	6 - 9 $J_{H_aH_b}$ 2 $J_{H_aH_c}$
	0.0 - 1 $J_{H_aH_d}$ 8.1 $J_{H_aH_b}$ 6.4 $J_{H_bH_c}$
	X=O X= NH 2.0 2.6 $J_{H_aH_b}$ 0.9 1.4 $J_{H_aH_c}$ 1.6 2.1 $J_{H_aH_d}$ 3.5 3.5 $J_{H_bH_c}$
	5 $J_{H_aH_b}$ 1.8 $J_{H_aH_c}$ 1.0 $J_{H_aH_d}$ 7.5 $J_{H_bH_c}$

* في العادة أقل من ١٠ هرتز في الالكانات الحلقية التي تعاني توترا.

(a) وبروتونات CH_3 على هيئة حزمة ثلاثية وذلك وفقاً لضوابط أطياف طابع درجة أولى. والسؤال الآن ماذا عن امتصاص بروتوني مجموعة CH_2 (b) فهي في ازدواج مع ثلاثة بروتونات (c) ومع بروتوني في (a). بالطبع بروتونات (a) لا تكافيء بروتونات (c) أي أن قيمة ثابت الازدواج J_{ab} تختلف عن قيمة ثابت الازدواج J_{bc}. وإذا كان هذا الاختلاف كبيراً فإننا نتوقع أن تعطي بروتونات (b) ١٢ خطاً، أي أن الحزمة الطيفية لبروتونات b تنشطر إلى رباعية بتأثير بروتونات a ((٢+١) × (٣+١)). ولا نحصل من الناحية العملية على ١٢ خطا. وهذا يشير إلى أن قيمة ثوابت الازدواج متقاربة لدرجة أن بعض هذه الخطوط يقع فوق بعض. وتظهر بروتونات مجموعة CH_2 (b) في الطيف الفعلي على هيئة حزمة منشطرة إلى ٦ خطوط رئيسية تبدو على كل منها آثار بسيطة لانشطار إضافي وذلك يحدث مهما كان نوع المجموعة البديلة X. وعليه فإن ضوابط أطياف درجة أولى لا تزال تنطبق وأطياف هذه المركبات. أما أطياف NMR الذي تكون فيها مواقع خطوط الطيف متقاربة أي أن العلاقة $\Delta\nu/J$ تنقص في قيمتها العددية فإنها تكون معقدة ومتباينة في درجة تعقيدها وذلك بازدياد أعداد الخطوط وتغير كثافتها عما هو متوقع في أطياف الدرجة الأولى، ولن نبحث مثل هذه النماذج من الأطياف في هذا الكتاب.

رابعاً : طيف الكتلة :

يعتبر طيف الكتلة من الوسائل الفيزيائية الجيدة التي تقدم الكثير من المعلومات عن بنية المركبات العضوية حيث يتمكن دارس الكيمياء العضوية من تقدير الأوزان الجزيئية للمواد العضوية وفقاً لهذه الطريقة. ويتم ذلك آلياً بواسطة جهاز يدعى مطياف الكتلة Mass spectrometer، وبواسطة هذا المطياف يمكن قياس طيف الكتلة لمادة عضوية في بضع دقائق وبصورة دقيقة يتم تقدير الوزن الجزيئي لهذه المادة مقارنة بالطرق الفيزيائية الأخرى لتقدير الأوزان الجزيئية.

الفكرة في الحصول على الطيف هي تسخين المادة المدروسة حتى تتحول جزيئاتها إلى الحالة الغازية. وتختلف درجة حرارة تسخين المواد العضوية وفقاً لتباين

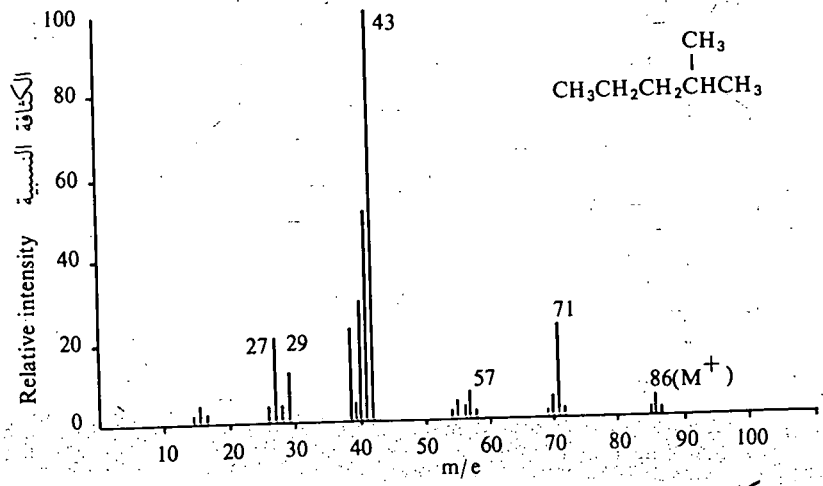
تطايرها حيث تزيد في بعض الحالات عن ٣٠٠ درجة مئوية وذلك عندما تكون المادة غير متطايرة. تعرض بعد ذلك الجزيئات الغازية للمادة — تحت ضغط منخفض — لشعاع الكتروني تبلغ طاقته عادة ٧٠ الكترون — فولت. وهذه الطاقة كافية لإزاحة الكترون من جزيء المادة حيث يتكون أيونا موجباً يدعى الأيون الجزيئي Molecular ion.

$$M + e^- \longrightarrow M_{\cdot}^+ + 2e^-$$

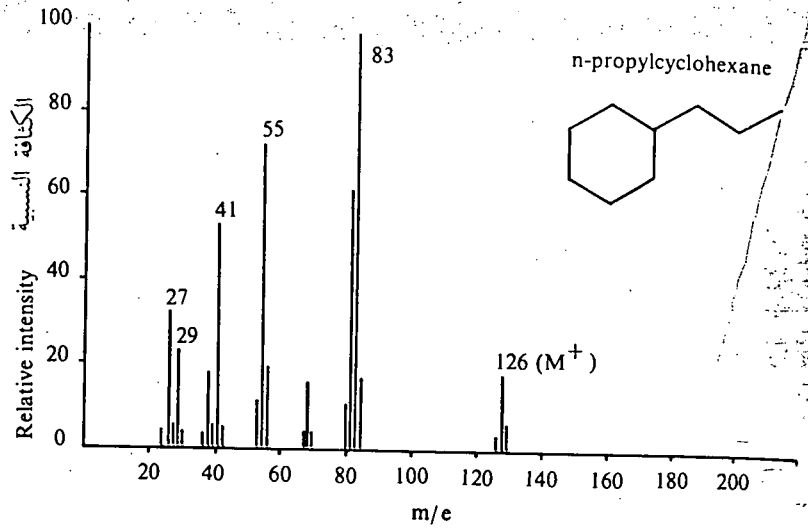
والأيون الجزيئي (أو الأيون الأم) هو جذر حر بالإضافة إلى أنه كاتيون، لذلك فهو ينتمي إلى الكاتيونات الجذرية Radical cations. وهذا الأيون في حد ذاته قد يكون عرضة في معظم الحالات لأن تحدث فيه تغيرات حيث يتشظى إلى شظايا Fragments (جزيئات صغيرة) وذلك بعدة طرق. كما أن هذه الشظايا يمكن أن تعاني المزيد من التشظي إلى جزيئات أصغر مشحونة شحنة موجبة في الغالب. ويقوم المطياف عن طريق ما يعرف بالمحلل (أحد أجزائه) بفرز (أو فصل) الأيونات طبقاً للعلاقة m/e^*، إذ يتم ذلك بدفع هذه الأيونات عن طريق جهد ايجابي منخفض من داخل غرفة في الجهاز — تعرف بغرفة التأين — لأن تمرر بعيداً في مسار منحن واقع تحت تأثير مجال مغناطيسي والذي بدوره يؤثر على الأيونات بشكل يعتمد على كل من شدته وعلى مقدار نسبة m/e... هذا وقد نتصور أن تتحد الشظايا المشحونة (الأيونات) مع بعضها لتعطي جزيئات غريبة غير موجودة بجزيئات المادة المدروسة، ولكن هذا يمكن تجنبه باستخدام ضغط يساوي 10^{-6} مم زئبق حيث يقلل عدد التصادمات بين الشظايا الأمر الذي يمنع تكون الجزيئات الغريبة المذكورة. بمعنى آخر أن التفاعلات التي تحدث في المطياف تكون في العادة أحادية الجزيء Unimolecular. وتجدر الإشارة هنا إلى أنه قد يتم فرز الأيونات باستخدام مجال كهربائي بدلاً من المجال المغناطيسي. ويعرف المطياف الذي يستخدم كلا المجالين بجهاز طيف الكتلة مزدوج الوضوح Double focussing mass spectrometer وهو أكثر كفاءة في التحليل حيث يستخدم هذا النوع في التقدير الدقيق لكتل الأيونات. وتظهر النتائج آلياً وعلى هيئة سلسلة من الخطوط الطيفية مختلفة الكثافة يقابل كل خط منها أيونات بقيمة معينة لـ m/e. وتؤلف هذه الخطوط الطيفية في مجملها مايعرف بطيف الكتلة.

* حيث أن m عبارة عن كتلة الايون، e هي شحنة الايون التي غالباً ما تكون قيمتها تساوى (١).

يبدو طيف الكتلة على هيئة مجموعة خطوط كما يتضح لنا من طيف ٢ — ميثل بنتان (شكل ٧ — ١٤) وطيف مركب بروبيل سيكلوهكسان (شكل ٧ — ١٥)، وهو عبارة عن صورة رسم بياني فيه تمثل العلاقة m/e عكس الخطوط الطيفية للكتل. وقد جرت العادة بأن يأخذ الخط الأساسي Base peak (أكثر الخطوط الطيفية كثافة) نسبة ١٠٠٪، وتنسب إليه كثافة الخطوط الأخرى في نفس الطيف. فكما يلاحظ من طيف ٢ — مثيل بنتان (شكل ٧ — ١٤) أن الخط الأساسي عند m/e = ٤٣، والأيون الجزيئي عند m/e = ٨٦. ويتطلب طيف الكتلة إلماماً شاملاً بمعرفة صفاته، الأمر الذي يُمَكِّنُ من جمع المعلومات المفيدة عن الصيغة الجزيئية للمركب العضوي. وإذا ماأمعنا النظر في طيف الكتلة لمركب ما (على سبيل المثال شكل ٧ — ١٥) فإنه يتبين لنا أن الصفات الأساسية للطيف هي ظهور الخطوط الطيفية عند كتل مختلفة. وكما أسلفنا فإن هذه الخطوط ناتجة عن الأيون الجزيئي (الأيون الأم) وعن الشظايا (الجزيئات الصغيرة) الناتجة عن تشظي الأيون الجزيئي. وهناك الكثير من العوامل التي تتحكم في نوعية التشظي لا يتسع لنا المجال هنا للنظر بصورة تفصيلية بصدد ذلك. ولكن وفرة شظية ما، أي الوجود النسبي لأيون ما، كما تقيسه كثافة الخط الطيفي، ينطبق مع مانعرفه من المبادئ عن الثبات النسبي للكاتيونات والجذور الحرة.



شكل ٧ — ١٤: طيف الكتلة لمركب ميثل بنتان.



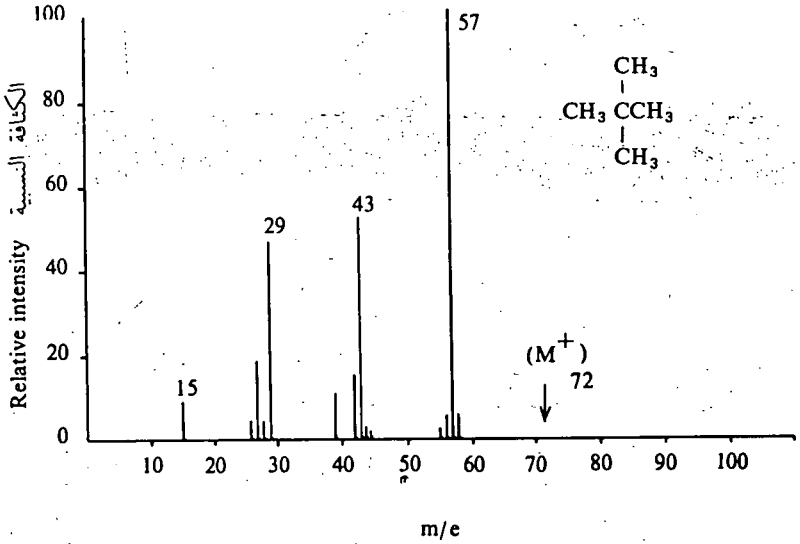
شكل ٧ — ١٥: طيف الكتلة لمركب ع — بروبيل سيكلوهكسان

فالأيون الجزيئي تختلف وفرته (كثافة خطه) باختلاف المركبات العضوية الأمر الذي يعتمد على درجة ثباته، وهذا بدوره يعتمد على التركيب الجزيئي للمركب المدروس. فكلما كان الأيون الجزيئي أكثر ثباتاً كلما برز بوضوح. وعند ملاحظة هذا الأيون على الطيف فإن علاقة m/e لخط طيف تدل على الوزن الجزيئي للمركب. وتجدر الإشارة هنا أن الخط الطيفي عند قيمة عالية من m/e لا يمثل خط طيف الأيون الجزيئي في كثير من الحالات. نأخذ على سبيل المثال طيف الكتلة لمركب ٢، ٢ — ثنائي ميثل بروبان (شكل ٧ — ١٦) حيث أن فقد جذر الميثل من الأيون الجزيئي لهذا المركب يؤدي إلى نشوء كاتيون كربون ثالثي وهذا يحدث بسهولة لدرجة أن الأيون الجزيئي لا يعيش فترة كافية تكفي للكشف عنه بدليل أنه لا يظهر خط طيفي له.

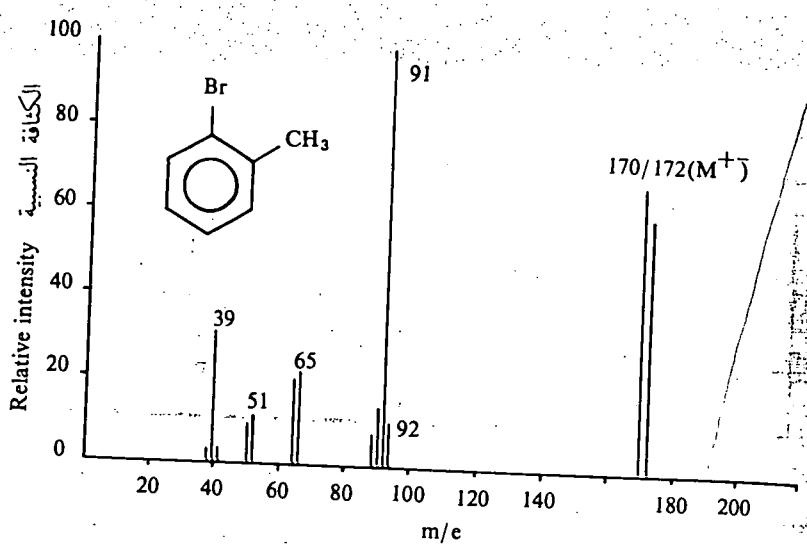
ومن الصفات الأخرى المهمة لطيف الكتلة نستطيع أن ندركها إذا ما دققنا النظر في طيف الكتلة لمركب ما (مثلا شكل ٧ — ١٥) حيث يمكن ملاحظة خطوط كثافتها صغيرة تزيد عن خط الأيون الجزيئي بوحدة كتلة أي $M^+ + 1$، وعن خطوط الشظايا الأخرى. ويعزى مثل هذه الخطوط إلى النظائر الرئيسية الأثقل

بوجدة كتلة. ويظهر خط نظير عند $M^{+} + 2$ إذا ماوجدت بجزىء المركب عناصر الأكسجين والكبريت والبروم والكلور حيث أن هناك فرقاً معدلهُ وحدتا كتلة بين النظير الرئيسي (الأكثر وفرة في الطبيعة) وبين العنصر الأثقل كتلة. ويضم جدول ٧ ــ٧ بعض نظائر العناصر الأكثر شيوعاً في معظم الجزيئات العضوية.

وبقدر ما يتوفر نظير العنصر الأثقل في الطبيعة مقارنة بنظيره الرئيسي (متوفر دائماً بنسبة عالية) فإن هذا يساعد كثيراً في تفسير خطوط طيف الكتلة. ولتوضيح ذلك نأخذ مثلا طيف مركب أرثوبروموتولوئين (شكل ٧ ــ ١٧) حيث تظهر كثافة خط طيف M^{+} مساوية تقريباً لكثافة خط طيف $M^{+} + 2$ نظرا لتوفر كل من نظير البروم ^{79}Br والبروم ^{81}Br في الطبيعة بنسبة متقاربة (جدول ٧ ــ ٧).



شكل ٧ ــ ١٦: طيف الكتلة لمركب نيوبنتان



شكل ٧ ــ ١٧: طيف الكتلة لمركب أورثو ــ بروموتولوئين.

جدول ٧ ــ ٧: الوفره الطبيعية لبعض نظائر العناصر

العنصر	الوزن الذري	الوفرة الطبيعية (٪)
^{1}H	١ر٠٠٧٨	٩٩ر٩٨٥
^{2}H	٢ر٠١٤١	٠ر٠١٥
^{12}C	١٢ر٠٠٠٠	٩٨ر٩
^{13}C	١٣ر٠٠٣٣	١ر١
^{14}N	١٤ر٠٠٣٠	٩٩ر٦٤
^{15}N	١٥ر٠٠٠١	٠ر٣٦
^{16}O	١٥ر٩٩٤٩	٩٩ر٨
^{17}O	١٦ر٩٩٩١	٠ر٠٤
^{18}O	١٧ر٩٩٩١	٠ر٢
^{32}S	٣١ر٩٧٢٠	٩٥ر٠

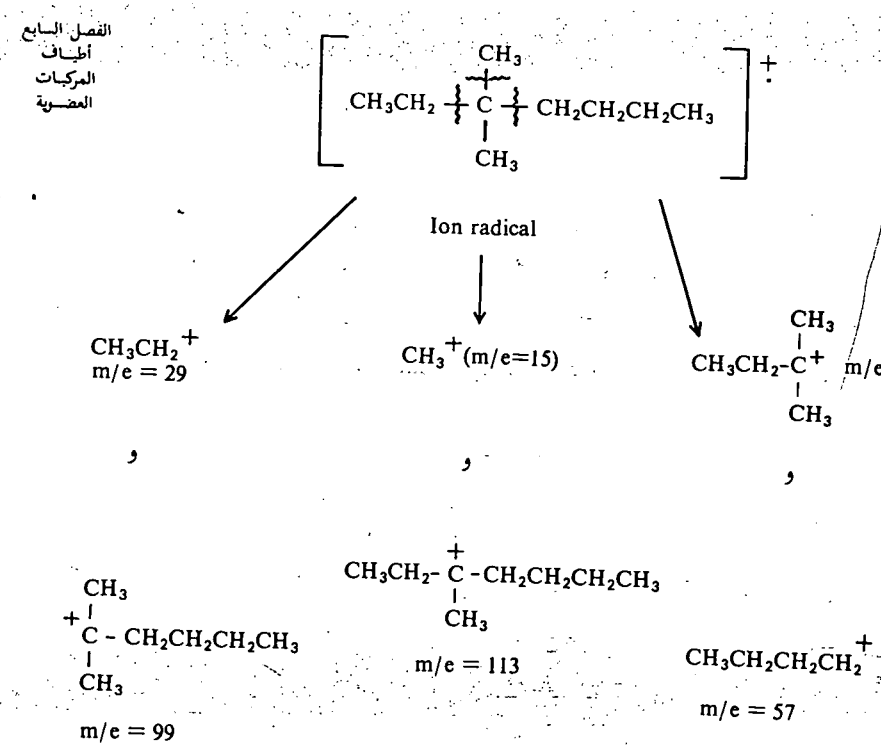
تابع جدول ٧ ــ ٧.

العنصر	الوزن الذري	الوفرة الطبيعية (٪)
^{34}S	٣٣٫٩٦٧٨	٤٫٢
^{35}Cl	٣٤٫٩٦٨٨	٧٥٫٨
^{37}Cl	٣٦٫٩٦٥٨	٢٤٫٢
^{79}Br	٧٨٫٩١٨٣	٥٠٫٥
^{81}Br	٨٠٫٩١٦٣	٤٩٫٥

أطياف المركبات الهيدروكربونية :

الغرض من إضافة هذا الموضوع في كتابنا هو التنويه عن المبادئ الأساسية عن أطياف الكتلة وكذلك إعطاء فكرة عن نوع المعلومات التي يمكن استنباطها من هذه الأطياف. لذا سنقوم بسرد بعض الأمثلة على أطياف المركبات الهيدروكربونية، ومع ذلك فإنه سيذكر المزيد عن أطياف الكتلة عند دراسة المجموعات الفعالة المختلفة خلال الفصول القادمة من الكتاب.

إذا مانظرنا إلى طيف الكتلة لمركب ٣،٣ ــ ثنائي ميثل هبتان (شكل ٧ ــ ١٨) فإننا نرى أن الأيون الجزيئي (m/e = ١٢٨) غير موجود، وهذا دلالة على التشظي السريع لجذر الأيون الجزيئي فور تكونه. فالتشظي يحدث لهذا الأيون بسرعة حيث ينشأ كاتيون الكربون الثالثي الأكثر ثباتاً من كاتيونات الكربونات الأخرى. ويمكن التعرف على الأيون الجزيئي من معرفة خطوط طيف الشظايا الأخرى التي عند كتل أقل. فالأيون الجزيئي لمركب ٣،٣ ــ ثنائي ميثل هبتان يعطي عند تشظيه شظايا مختلفة نظراً لفقد جذور ألكيلية مختلفة كما يتضح من الآتي :



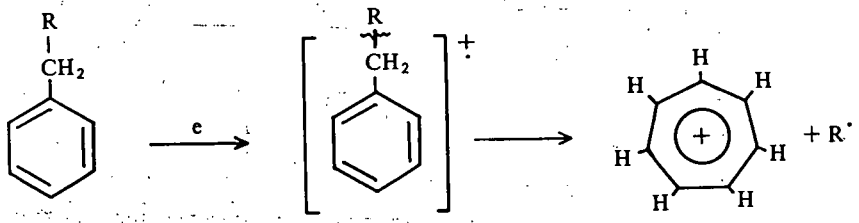
ويلاحظ من طيف الكتلة (شكل ٧ ــ ١٨) وأطياف الكتلة الأخرى أن الخطوط الطيفية الكثيفة تحاط في العادة بخطوط طيفية كثافتها أقل، فالكثير منها وعلى الأخص بزيادة كتلة واحدة لكتلة الخط الطيفي الكثيف تعزى، كما أسلفنا، إلى وجود النظائر أي مايطلق عليها $M^{+}+1$. هذا ويعزى البعض من هذه الخطوط الطيفية ذات الكثافة القليلة والأقل بوحدتي كتلة، إلى كاتيونات الألكينيل والتي فقدت ذرات الهيدروجين (لاحظ جدول ٧ ــ ٨). وعلى الرغم من أن أيونات الكربون الثالثية الأكثر تكوناً إلا أنه يجب أن لا يغيب عن البال أن أيونات الكربون الأولية والثانوية والثالثية عادة يتحول بعضها إلى بعض. ويضم جدول ٧ ــ ٨ التشظي المحتمل لبعض أيونات الكربون الأكثر شيوعاً.

جدول ٧ ــ ٨: تشظي أيونات الكربون المشبعة

الأيون	نواتج التشظي	m/e
$C_2H_5^+$	$C_2H_3^+ + H_2$	٢٧ ــ ٢٩
$C_3H_7^+$	$C_3H_5^+ + H_2$	٤١ ــ ٤٣
$C_4H_9^+$	$C_3H_5^+ + CH_4$	٤١ ــ ٥٧
$C_5H_{11}^+$	$C_3H_7^+ + C_2H_4$	٤٣ ــ ٧١
$C_7H_{15}^+$	$C_4H_9^+ + C_3H_6$	٥٧ ــ ٩٩

وتكون كثافة الأيون الجزيئي واضحة في أطياف الكتلة للمركبات الهيدروكربونية الحلقية المشبعة كما يتضح من طيف بروبيل سيكلوهكسان (شكل ٧ ــ ١٥)، وتقل كثافة الأيون في هذه المركبات إذا ماكانت المجموعة الفرعية على الحلقة، كبيرة.

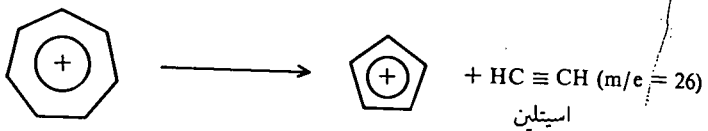
على النقيض من أطياف الكتلة للمركبات الهيدروكربونية المشبعة، فإنه يلاحظ في أطياف المركبات الأروماتية أن الأيونات الجزيئية لهذه المركبات كثيراً ما تتوفر بصورة جيدة. زد على ذلك فإنه يمكن ملاحظة خطوط طيف M-1 وM-2 بوضوح. ويحدث التجزؤ (التشظي) في المركبات الألكيلية على الرابطة البنزيلية Benzylic bond حيث ينشأ كاتيون البنزيل الذي سرعان مايتحول إلى أيون التروبليوم الأكثر ثباتاً والذي يعطي خطاً طيفياً مميزاً (m/e = ٩١) وفقاً للآتي :



Ion radical

Tropylium cation
m/e = 91

ويمكن ملاحظة ذلك من النظر إلى طيف الكتلة لمركب تولوين (شكل ٧ ــ ١٩). هذا ويلاحظ ظهور خط طيفي آخر تساوى العلاقة m/e فيه ٦٥، والذي يعزى إلى فقد جزىء أسيتلين (C_2H_2) من كاتيون التروبليوم حيث ينشأ الكاتيون $C_5H_5^+$.

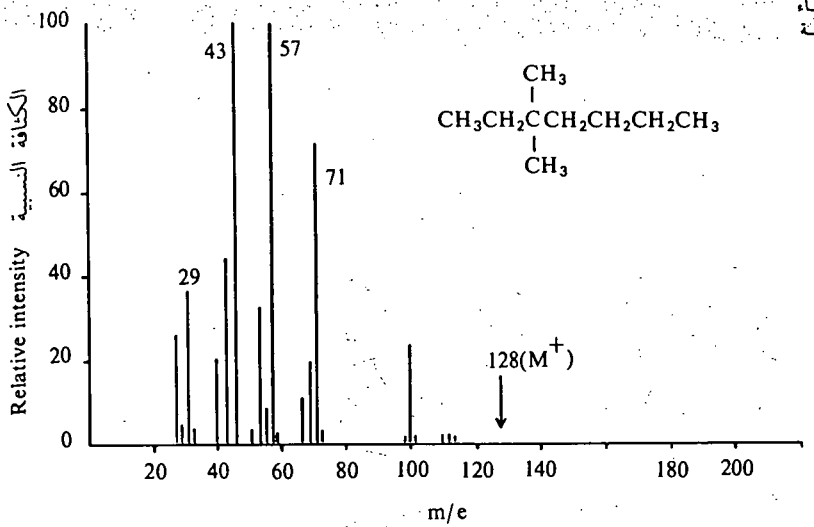


m/e = 91

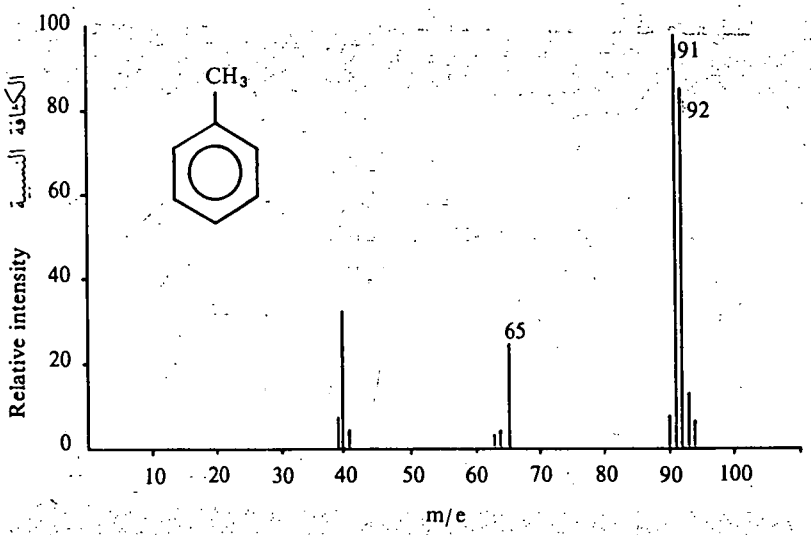
Cyclopentadi -
enyl cation
m/e = 65

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن الاستدلال على النظام الأروماتي من واقع أطياف الكتلة حيث تظهر سلسلة من خطوط الطيف تساوي العلاقة m/e فيها ٣٩، ٥٢، ٦٥، ٧٨ والتي تطابق الصيغة C_nH_n وهذه تنتج بعد فقد جزىء أسيتلين على التوالي. وتفقد مشتقات البنزين أحياناً المجموعة البديلة لتعطي كاتيون فينل عند m/e = ٧٧. وبصورة عامة فإن تشظي مشتقات البنزين الأحادية يحدث بفقد شظايا متعادلة من الأيون الجزيئي وفقاً لما يوجد في جدول ٧ ــ ٩. ويحوى هذا الجدول طابع التجزؤ لبعض مشتقات البنزين الأحادية والأكثر شيوعاً وهي مرتبة حسب سهولة فقد شظاياها المتعادلة من الأعلى إلى الأسفل وذلك وفقاً لازدياد الطاقة حيث يسهل فقد الشظية كلما كان متطلب الطاقة أقل، وازدياد الطاقة اللازمة يعرقل فقدها بالمقارنة.

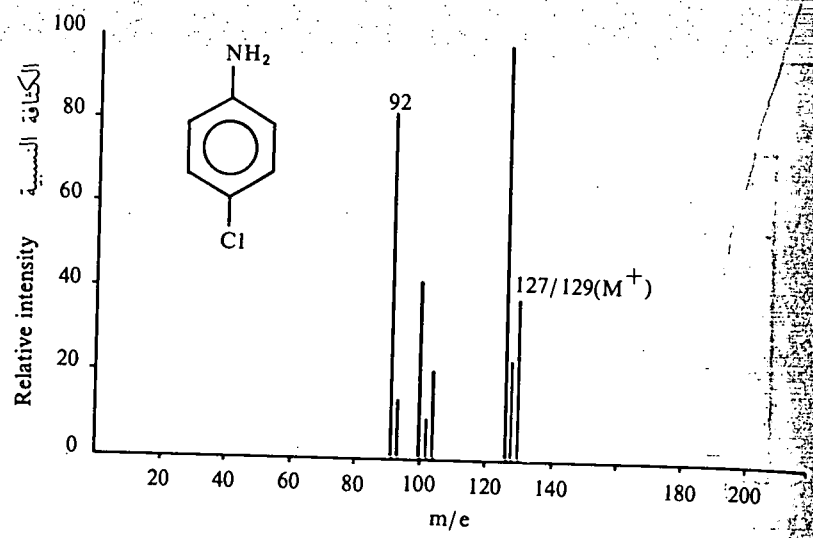
أما طابع التجزؤ في أطياف الكتلة لمعظم مشتقات البنزين ثنائية الاستبدال فإنه في الغالب يحدث وفقاً للترتيب الذي ورد في جدول ٧ ــ ٩ ويمكن أن يتضح ذلك من طيف الكتلة لمركب بارا كلورو أنيلين (شكل ٧ ــ ٢٠).



شكل ٧ ــ ١٨: طيف الكتلة لمركب ٣، ٣ ــ ثنائي هبتان.



شكل ٧ ــ ١٩: طيف الكتلة لمركب تولوئين



شكل ٧ ــ ٢٠: طيف الكتلة لمركب بارا ــ كلوروأنيلين

جدول ٧ ــ ٩ : يبين ترتيب سهولة فقد الشظايا المختلفة من مشتقات البنزين

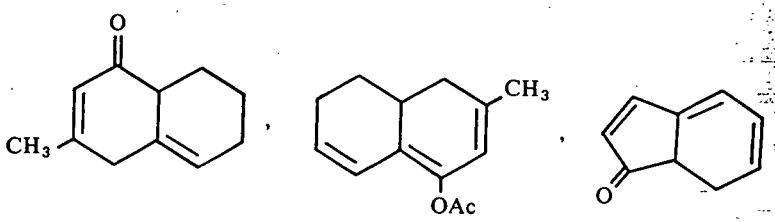
المجموعة Y	الشظية المتعادلة المفقوده من M^+
$COCH_3$	CH_3
$C(CH_3)_3$	CH_3
$CH(CH_3)_2$	CH_3
$COOCH_3$	OCH_3
CHO	H
CH_2CH_3	CH_3
OCH_3	CH_2O, CH_3
OH	CO
CH_3	H
Br	Br

تابع جدول ٧ ــ ٩.

المجموعة Y	الشظية المتعادلة المفقوده من M^+
NO_2	NO_2 ,NO
NH_2	HCN
Cl	Cl
CN	HCN
H	C_2H_2

أسئلة عامة :

س ١ : أحسب طول الموجة التقريبي ($\lambda_{max.}$) الذي يمكن أن تمتص عنده المركبات التالية :



س ٢ : إذا ماأجرى طيف UV لمركب أرثو أمينو تولوئين في مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكربون، وأجرى مرة أخرى في محلول مخفف من HCl، فأي الطيفين تتوقع أن يكون فيه امتصاص هذا المركب عند طول موجي أعلى معللا لما تقول.

س ٣ : هل تعتقد أنه بإمكانك التميز بين المركبين العضويين التاليين من واقع أطياف IR، وعلل لما تقول؟

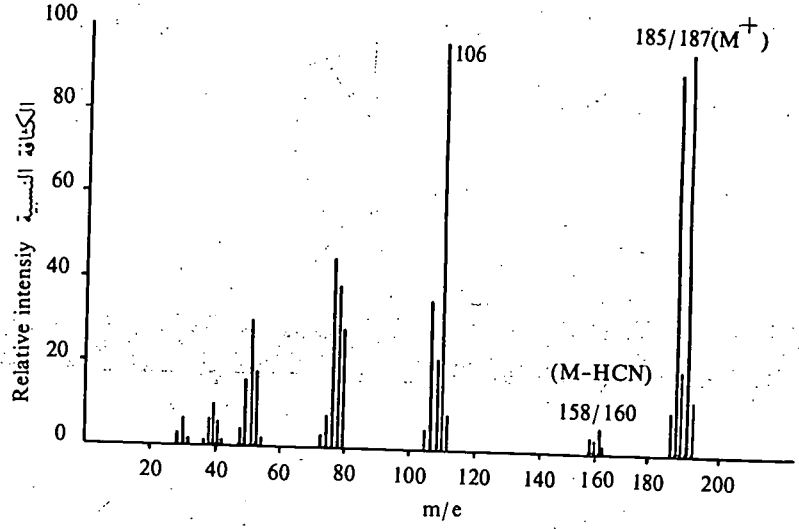
س ٤ : مركب عضوي صيغته الإجمالية C_8H_{10}، يتميز طيف ^1HNMR له الحزم الطيفية التالية :

ثلاثية	عند ٢ر١ دلتا
رباعية	عند ٧ر٣ دلتا
أحادية (5H)	عند ٢٥ر٧ دلتا

اقترح صيغة بنائية لهذا المركب؟

س ٥ : أحد متشابهات خماسي كلوروبروبان يتميز طيف ^{1}HNMR له بوجود حزمة طيفية عند ٦٫٠٧ دلتا (ثلاثية) وأخرى عند ٢٫٥٢ دلتا وبنسبة ١ إلى ٢ على التوالي. أكتب الصيغة البنائية لهذا المركب؟

س ٦ : مركب أروماتي صيغته الاجمالية C_7H_8NBr ، يتميز طيف IR بوجود الحزم الطيفية التالية ٣٣٥٠ سم$^{-1}$ و٣٤٠٠ سم$^{-1}$. هذا ويظهر في طيف ^{1}HNMR له ٣ بروتونات أروماتية. أما طيف الكتلة لهذا المركب فيتمثل في شكل ٧ ــ ٢١. اقترح صيغة بنائية لهذا المركب.



شكل ٧ ــ ٢١: طيف الكتلة للمركب C_7H_8NBr

٨ الفصل الثامن : الكحولات

مقدمة :

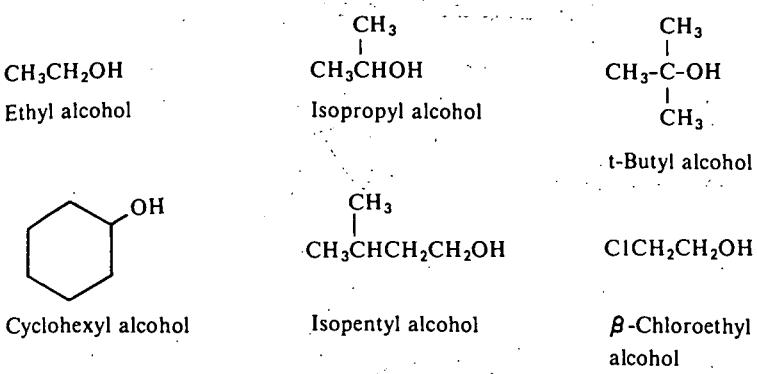
تأخذ الكحولات الصيغة العامة R-OH حيث تكون مجموعة (OH-) مرتبطة بذرة كربون مشبعة (sp^3). كما أن R قد تحوى رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أو مجموعات أخرى. ومجموعة (OH-) هي التي تحدد الخواص المشتركة في جميع أفراد هذه الطائفة، في حين أن اختلاف البنية التركيبية في R قد تؤدى إلى اختلاف بسيط في الخواص. وعندما تكون مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مباشرة إلى حلقة أروماتية، عندئذ تنشأ صفات أخرى لهذا المركب تختلف عن صفات مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بمجموعة ألكيلية. ويطلق على هذا المركب وأمثاله فينولات، وسنقوم بدراستها في فصل مستقل.

وتصنف الكحولات، وفقاً لعدد ذرات الكربون المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل، إلى كحولات أولية وكحولات ثانوية وكحولات ثالثية.

كحول ثالثي	كحول ثانوي	كحول أولي
$R-\overset{R''}{\underset{R'}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$	$R-\overset{R'}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$	$R-CH_2OH$

تسمية الكحولات :

(أ) التسمية الشائعة. هناك أسماء شائعة لبعض الكحولات، حيث يتبع هنا ذكر اسم مجموعة الألكيل المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل ويختم الاسم بعدئذ بلفظ كحول. وتقتصر هذه التسمية على الكحولات البسيطة حيث تتحدد بتوفر الاسم الشائع لمجموعة الألكيل.



وأحياناً يتم تسمية الكحولات بطريقة أخرى حيث يتم تسمية المجموعات المرتبطة بالكربون المتصل بمجموعة OH ثم ننهي الأسم بكلمة كاربينول.

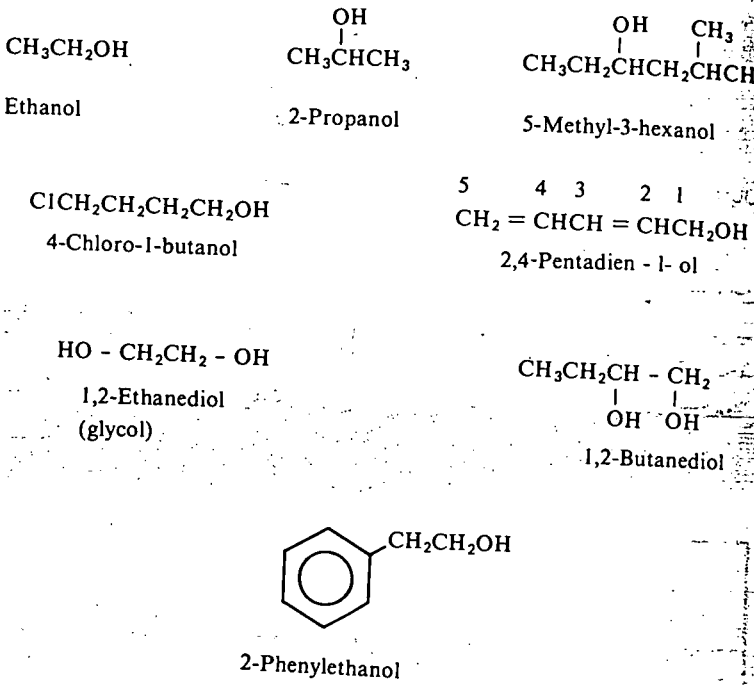
(ب) التسمية النظامية IUPAC. ضوابط تسمية IUPAC للكحولات هي كما يلي :

١ — تختار أطول سلسلة كربونية مرتبطة بها مجموعة الهيدروكسيل كمركب ألكاني أساس، ويحذف الحرف e في اسم هذا الألكان ويستبدل بالمقطع ol-.

٢ — ترقم السلسلة الكربونية بحيث تأخذ ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل أصغر رقم ممكن. وتجدر الملاحظة إلى أن مجموعة الهيدروكسيل تأخذ الزعامة على الروابط الثنائية والثلاثية.

٣ — تبين مواقع المجموعات البديلة الأخرى بالطريقة المعتادة.

٤ — إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل، يستخدم المقاطع اللاتينية Di، Tri، .... للإشارة إلى عددها. وتذكر هذه المقاطع مباشرة قبل المقطع الدال على الكحول (ol). وتوضح الأمثلة التالية تطبيق هذه الضوابط.

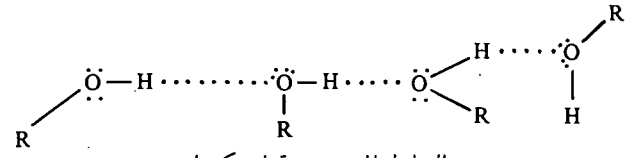


الخواص الفيزيائية للكحولات :

تتميز الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل بالقطبية ($-O^{\delta-} - H^{\delta+}-$). وتنعكس قطبية هذه الرابطة على الخواص الفيزيائية لأفراد طائفة الكحولات. فعندما نقارن درجات غليان الكحولات مع درجات غليان الهيدروكربونات المقاربة لها تقريباً،في الأوزان الجزيئية، نجد أن الكحولات تغلي عند درجات أعلى بكثير. على سبيل المثال يغلي ١ — بروبانول (وزنه الجزيئي، ٦٠)

عند درجة ٩٧°م بينما نجد أن البيوتان النظامي (وزنه الجزيئي، ٥٨) يغلي عند درجة الصفر المئوى.

لجزيئات الكحولات القدرة على انشاء روابط هيدروجينية مع بعضها البعض إذ تتجمع وفقاً للآتي :



الروابط الهيدروجينية في كحول

وهذا الترابط الهيدروجيني هو السبب المباشر في ارتفاع درجات غليان الكحولات.

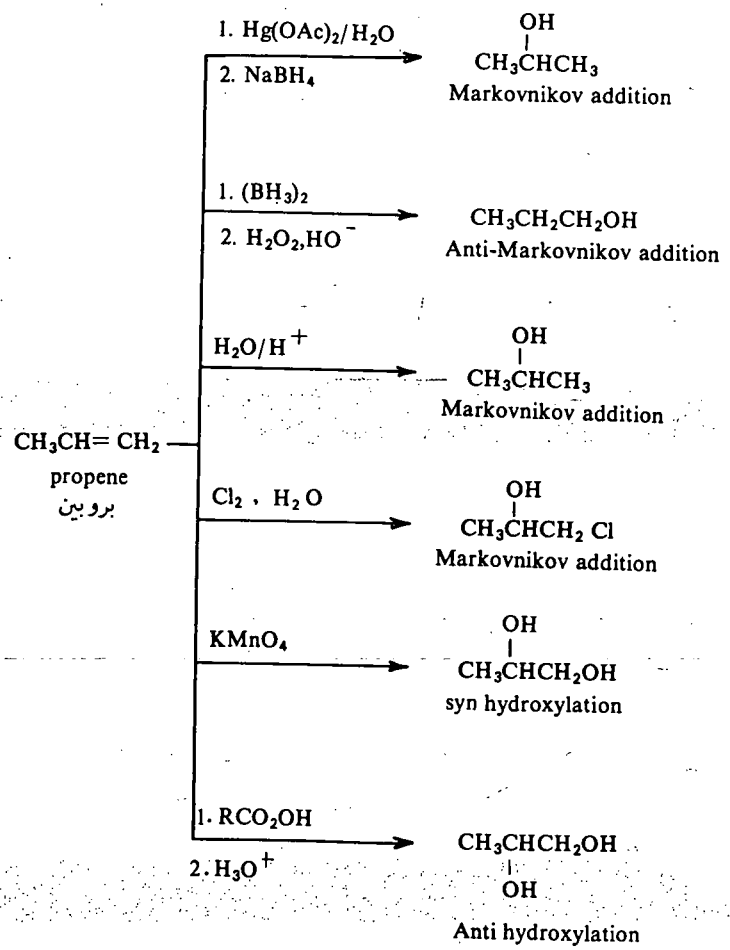
تذوب الكحولات البسيطة فى الماء بأي نسبة (جدول ٨ ــ ١). وابتداء من الفرد الرابع غير المتفرع فإن الذوبانية في الماء تقل تدريجياً بازدياد عدد ذرات الكربون في جزيء الكحول. فالكحولات ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة نجد أنها أكثر شبهاً بالهيدروكربونات. ويبين الجدول ٨ ــ ١ الخواص الفيزيائية لبعض الكحولات.

جدول ٨ ــ ١: الخواص الفيزيائية لبعض الكحولات

الكحول	الصيغة	درجة الانصهار (°م)	درجة الغليان (°م)	الذوبانية في الماء (٦٠ جرام/ ١٠٠ جرام H_2O)
ميثانول	CH_3OH	ــ ٩٧	٦٤٫٧	يذوب بجميع النسب
ايثانول	CH_3CH_2OH	ــ ١١٤	٧٨٫٣	يذوب بجميع النسب
١ ــ بروبانول	$CH_3CH_2CH_2OH$	ــ ١٢٦	٩٧٫٢	يذوب بجميع النسب
٢ ــ بروبانول	$CH_3CH(OH)CH_3$	ــ ٨٨	٨٢٫٣	يذوب بجميع النسب
١ ــ بيوتانول	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	ــ ٩٠	١١٧٫٧	٧٫٨ جرام
كحول بيوتيل ثالثي	$(CH_3)_3C-OH$	٢٥	٨٢٫٥	يذوب بجميع النسب
١ ــ هكسانول	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	ــ ٥٢	١٥٥٫٨	٠٫٦ جرام
١ ــ هبتانول	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	ــ ٣٤	١٧٦	٠٫٢ جرام
١ ــ اكتانول	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	ــ ١٦	١٩٤	٠٫٠٥٣ جرام
١ ــ ديكانول	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	٦	٢٣٣	ــــ
جليسرول	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	١٨	٢٩٠	يذوب بجميع النسب

طرق تحضير الكحولات :

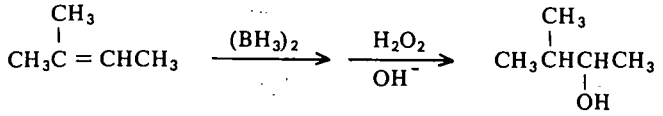
١ ــ من الألكينات: هناك بعض الطرق والتي يمكن اتباعها لتحضير بعض الكحولات مثل إضافة البورون إلى الألكينات وكذلك أكسدتها بواسطة البرمنجنات أو بواسطة إضافة مركبات الزئبق وانتزاعها، وإضافة عناصر الماء إليها، وهذه طرق سبق وأن عرفناها تحت بحث الألكينات (الفصل الثالث).



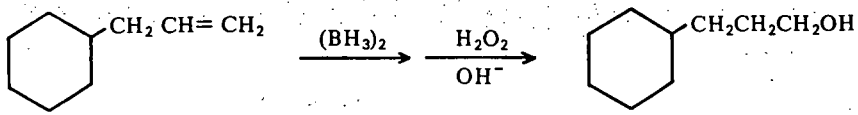
يضاف ثنائي البوران(*) إلى الألكينات ليتكون إثر ذلك مركبات ثلاثي ألكيل بوران. وهذا التفاعل له أهميته المخبرية حيث يعتبر ركيزة جيدة كي يتبناه دارس الكيمياء العضوية كتفاعل شائع لتحضير الكحولات. فإذا ماعومل ناتج إضافة ثنائي البوران إلى الألكينات (ثلاثي ألكيل بوران) بفوق أكسيد الهيدروجين في الوسط القلوي ينشأ عندئذ الكحول، على سبيل المثال :

$$CH_2 = CH_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_3\,B \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} CH_3CH_2OH + B(OH)_3$$

وكما يظهر من التفاعل أعلاه أنه يتم على خطوتين، والنتيجة النهائية هي إضافة عناصر الماء على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة. ويشار إلى مثل هذا التفاعل ككل: Hydroxylation-Oxidation. ونورد الآن المزيد من الأمثلة لتحضير الكحولات وفقاً لهذه الطريقة.



3-Methyl-2-butanol



3-Cyclohexylpropan-1-ol

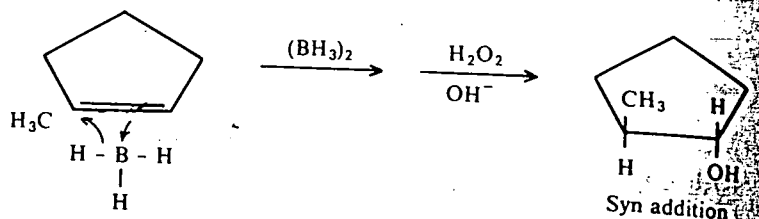
وتجدر الإشارة إلى أن هذه الإضافة على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة ــ كما يظهر من المثالين السابقين ــ تحدث عكس قاعدة ماركونيكوف. ولا تحدث إعادة ترتيب في إضافة البورون إلى الألكين، وعليه فإن ذلك يجعل لهذه الطريقة ميزة جيدة على تفاعلات الإضافة الأخرى والتي تكون في العادة مصحوبة ببعض النواتج غير المرغوب فيها. أما فيما يتعلق بالكيمياء الفراغية لتفاعل إضافة البورون

(*) يحضر ثنائي البوران من تفاعل بوروهيدريد الصوديوم مع BF_3 وفقاً للمعادلة التالية :

$$3NaBH_4 + 4BF_3 \xrightarrow{\text{ether}} 2(BH_3)_2 + 3NaBF_4$$

أضف إلى ذلك فإن ثنائي البوران يمكن الحصول عليه تجارياً.

والأكسدة فيمكن إدراكه من التفاعل التالي حيث تتم الإضافة على نفس الجانب "Syn addition".



Syn addition

٢ ــ من هاليدات الألكيل: تتحلل هاليدات الألكيل بالماء إلى الكحولات المطابقة، ولكن تطبيق هذه الطريقة في المختبر لتحضير الكحولات محدود نظراً لأن هاليدات الألكيل باهظة الثمن. أضف إلى ذلك أن أفضل الطرق لتحضير هاليدات الألكيل هي من الكحولات. وقد تم عرض هذه الطريقة في الفصل السادس. وتتمثل هذه الطريقة لتحضير الكحولات بالمعادلات العامة التالية:

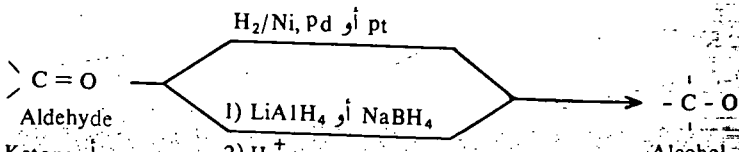
$$RCH_2X \xrightarrow{OH^-/H_2O} RCH_2OH \qquad S_N2$$

$$R_2CHX \xrightarrow{OH^-/H_2O} R_2CHOH$$

$$R_3CX \xrightarrow{H_2O} R_3COH \qquad S_N1$$

٣ ــ من مركبات الكربونيل والكربوكسيل:

(أ) اختزال الألدهيدات والكيتونات (الفصل الحادي عشر).



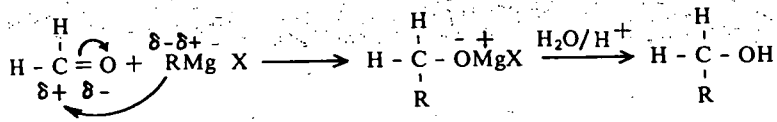
(ب) اختزال الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها (الفصل الثاني عشر).

$$RCOOH \xrightarrow[2.H^+]{1.\ LiAlH_4} \underset{1^o\ alcohol}{RCH_2OH}$$

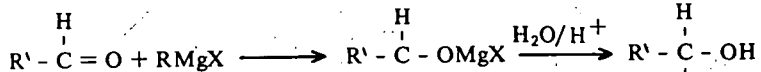
$$\underset{Ester}{RCOOR'} \xrightarrow[2.H^+]{1.LiAlH_4} RCH_2OH + R'OH$$

٤ ـــ بإستخدام كاشف جرينارد :

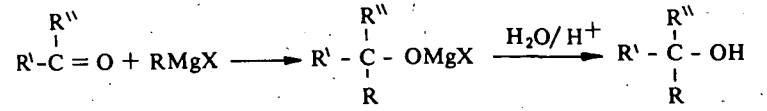
إن تفاعل كاشف جرينارد مع الألدهيدات والكيتونات والاسترات والايبوكسيدات من أكثر الطرق شيوعاً في المختبر لتحضير الكحولات. ويعتمد نوع الكحول الذي يمكن تحضيره وفقاً لهذه الطريقة على نوع المركب الكربونيلي الذي يتفاعل مع كاشف جرينيارد. فالكحولات الأولية تنشأ من الفورمالدهيد، في حين أن الألدهيدات الأخرى تتفاعل مع الكاشف لتعطي كحولات ثانوية. أما الكحولات الثالثية فتتكون من الكيتونات أو الاسترات، هذا ويتفاعل كاشف جرينارد مع الايبوكسيد ليعطي كحول أولي كما يتبين من المعادلات التالية :



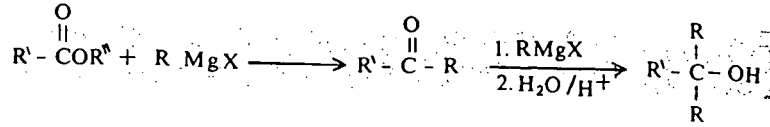
كحول أولى



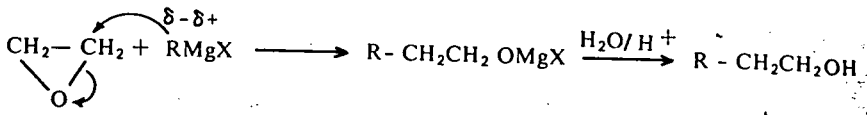
كحول ثانوى



كحول ثالثي



كحول ثالثي



كحول أولى

وسوف يرد عرض هذه الطريقة بصورة تفصيلية في الفصل الرابع عشر.

تفاعلات الكحولات :

تقوم الكحولات بتفاعلات تشتمل على كسر الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل وأخرى تشمل كسر الرابطة بين الأكسجين وذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل وسنأخذ أمثلة توضح هذين النوعين من التفاعلات.

١ ـــ حمضية الكحولات (تكوين الأملاح) :

نحن نعرف أن الماء يتمتع بصفة حمضية ضعيفة، ويتفاعل مع معادن المجموعة الأولى والثانية في الجدول الدوري. فعلى سبيل المثال يتفاعل مع الصوديوم بشدة وينتج غاز الهيدروجين.

$$2H_2O + Na \longrightarrow \underset{\text{Hydroxide ion}}{2Na^+ + 2OH^-} + H_2\uparrow$$

وإذا مارجعنا إلى التركيب البنائي للكحول والمشابه لتركيب الماء، ولكن باستبدال ذرة هيدروجين في الأخير بمجموعة ألكيلية، فإننا نتوقع أن تتفاعل الكحولات مع عناصر المجموعة الأولى والثانية في الجدول الدوري. وهذا حقاً ما

تثبته التجربة. فالكحولات تتفاعل مع هذه المعادن ومع عناصر معينة في المجموعة الثالثة أيضاً ولكن بسرعة أبطأ من تفاعل الماء.

$$ROH + Metal \longrightarrow R\bar{O}\overset{+}{M} + H_2\uparrow$$

كحول — معدن — أيون الكوكسيد (Alkoxide ion)

وهذا التفاعل ماهو إلا تفاعل أكسدة واختزال حيث يتأكسد المعدن (يفقد الكترونات ويكتسب شحنة موجبة) ويختزل البروتون إلى الهيدروجين ($2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$). ومن الأمثلة على تفاعلات الكحولات مع المعادن مايلي :

$$CH_3CH_2O - H + Na \longrightarrow CH_3CH_2\bar{O}\ Na^+ + H_2\uparrow$$

$$CH_3C(CH_3)_2 - O - H + K \longrightarrow CH_3C(CH_3)_2\bar{O}\ K^+ + H_2\uparrow$$

$$CH_3 - O - H + Mg \longrightarrow (CH_3O^-)_2\ Mg^{+2} + H_2\uparrow$$

Magnesium methoxide

وتتدرج حموضة الكحولات وفقاً للترتيب التالي :

$$CH_3OH > RCH_2OH > RCHOH > R - \overset{R'}{\underset{R''}{C}} - OH$$

تتناقص الحمضية باتجاه السهم.

وتتناسب حموضة هذه المركبات طرداً مع ثبات أيون الالكوكسيد، فأيون الميثوكسيد أكثر ثباتاً من الألكوكسيدات الأخرى ويعزى ذلك إلى تأثير مجموعات الألكيل المانحة حيث أنه من شأنها زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة الأكسجين التي تحمل الشحنة السالبة في أيون الألكوكسيد أثناء تكونه وهذا يجعل أيون الكوكسيد الذي يحمل مجاميع ألكيلية كثيرة (3^o) أقل ثباتاً من أيون الميثوكسيد لذلك فإن الكحول الميثيلي أقوى حموضة من أقرانه، لذا فإنه يتفاعل مع الصوديوم مثلا بسرعة فائقة مقارنة بكحول بيوتيل الثالثي.

سبق وأن عرفنا أن الكحولات لها حمضية أضعف من الماء، وعليه فإن القاعدة المرافقة (أيون الالكوكسيد) قاعدة أقوى من أيون الهيدروكسيد (أقل ثباتاً من أيون الهيدروكسيد) وهذا يعني أنه عند إضافة الكحول إلى محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم فإن حالة الاتزان (حمض ــ قاعدة) تميل نحو الكحول وأيون الهيدروكسيد ولا يحتوي هذا المحلول على قدر يذكر من أيون الالكوكسيد.

$$ROH + Na^+OH^- \rightleftharpoons RO^-Na^+ + H_2O$$

أيون الكوكسيد	أيون الهيدروكسيد
(قاعدة أقوى)	(قاعدة أضعف)
(أقل ثبات)	(أكثر ثبات)

ولما كانت الألكوكسيدات أقوى قاعدية من الهيدروكسيدات فإنها تستخدم كثيراً في التحضير المخبري كقواعد. وتحضر في العادة بإذابة المعدن في الكحول اللامائي حيث ينشأ الألكوكسيد مذابا في الكحول.

٢ ــ تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين :

تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين وتتكون إثر ذلك هاليدات الألكيل. وكما أشرنا سابقاً فإن هذا التفاعل له أهميته في تحضير الهاليدات الألكيلية أي يتم في هذا التفاعل استبدال مجموعة الهيدروكسيل بذرة الهالوجين. ويحفز هذا التفاعل بالحمض ولا يسير بمعدل ملموس مالم يوجد حمض قوي قد يكون هاليد الحمض المستخدم أو قد يكون حامضاً قوياً مثل حمض الكبريتيك.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow[(-H_2O)]{Br^-} CH_3CH_2Br$$

بروموايثان أيون اثيل اكسونيوم

ولايتم استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحول نفسه لأن مثل هذا الاستبدال يتطلب استبدال أيون الهيدروكسيد وهو قاعدة قوية حيث أن القواعد الضعيفة في العادة هي التي تمثل مجموعات سهلة الإزاحة (مغادرة جيدة). وترتيب فعالية الكحولات تجاه هاليدات الهيدروجين هو:

$$\text{Benzyl,allyl} > 3^0 > 2^0 > 1^0 \text{ alcohol}$$

الكحولات الثالثية أقوى من الكحولات الثانوية وهذه بدورها أقوى من الكحولات الأولية. فالكحول الثالثي يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المخفف dilute HCl وعند درجة حرارة الغرفة إذ يتكون كلوريد الألكيل المطابق.

$$(CH_3)_3C-OH \xrightarrow[\text{room temp.}]{\text{مخفف}\ \text{dilute HCl}} (CH_3)_3C-Cl$$

درجة حرارة الغرفة (٢٥°م)

أما كلوريد الألكيل الناشيء من الكحول الأولي فلا يتم إلا بالتسخين ومع حمض الهيدروكلوريك المركز conc. HCl.

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{مركز}\ \text{conc. HCl}/\Delta} CH_3CH_2CH_2Cl$$

ففي الكحول الأولي يحدث استبدال ثنائي الجزيئية S_N2 من الجهة الخلفية لذرة الكربون الأولية أي يحدث تغير في الكيمياء الفراغية لها وهو انقلاب Inversion.

$$Cl^- \quad CH_2-\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{(-H_2O)} R-CH_2-Cl$$

ومن ناحية أخرى فإن أيون الأكسونيوم الناتج من الكحول الثالثي يميل للتأين (تفاعل أحادي الجزيئية للحمض المرافق) حيث ينشأ أيون الكربونيوم الثالثي الأكثر ثباتاً من أيون الكربونيوم الأولية والثانوية. وفور تكون أيون الكربونيوم الثالثي ذي الخاصية الالكتروفيلية القوية فإنه يتفاعل مع الكاشف النيكلوفيلي وهو أيون الكلوريد.

$$R-\overset{R}{\underset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{(-H_2O)} R-\overset{R}{\underset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{}^{+} \xrightarrow{Cl^-} R-\overset{R}{\underset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Cl$$

أما الكحول الثانوي فيقوم بهذا التفاعل ولكن تحت ظروف وسطية بين تلك الظروف التي يتم عندها تفاعل الكحولات الأولية وبين تلك الظروف التي يتم عندها تفاعلات الكحولات الثالثية ولكنه يخضع في الغالب لميكانية S_N1.

هناك كشف وصفي يدعى كشف لوكس يستخدم في المختبر على نطاق واسع لتمييز الكحولات الذائبة في الماء إذا ماكانت أولية أو ثانوية أو ثالثية. ويستخدم هذا الكشف (كاشف لوكس عبارة عن حمض الهيدروكلوريك المركز مذاباً فيه $ZnCl_2$. وفي العادة يجري التفاعل عند درجة حرارة الغرفة) للتمييز بين الكحولات وذلك وفقاً للسرعة التي يتم بها تكوين كلوريد الألكيل. فالكحولات الثالثية تتفاعل في الحال مع حمض الهيدروكلوريك المركز حيث يتعكر المحلول في مدة وجيزة، وهذا التعكر يدل على تكوين كلوريد الألكيل المطابق. هذا ومع مرور الوقت فقد ينفصل كلوريد الألكيل على هيئة طبقة زيت أما في حالة الكحول الثانوي فيتأخر التعكر (يظهر كلوريد الألكيل مؤخراً على هيئة طبقة لا تمتزج مع الكاشف) يظهر في زمن من ٥ إلى ١٠ دقائق وذلك في درجة حرارة الغرفة.

أما الكحولات الأولية فتبقى ذائبة في الكاشف على هيئة ملح أكسونيوم وعليه لا تنفصل طبقة في المحلول.

وإذا كانت مجموعة الألكيل ثالثية أو مجموعة تميل لأن تعطي أيون كربونيوم يتصف بالثبات مثل أيون كربونيوم البنزيل أو الأللیل، فهذه الأيونات

كواشف الكتروفيلية قوية تتفاعل مع أيون الكلوريد في الحال ويتعكر المحلول أو تنفصل طبقة هاليد الألكيل (غير ذواب في الماء).

٣ ــ تفاعل الكحولات مع PX_3، $SOCl_2$:

سبق وأن أشرنا في الفصل السادس بأن الكحولات تتفاعل مع PX_3 أو $SOCl_2$ لتعطي هاليدات الألكيل.

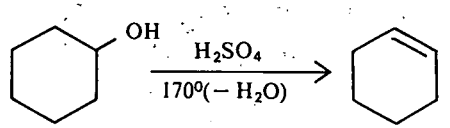
$$RCH_2OH + PX_3 \longrightarrow RCH_2X$$

(X = Cl أو Br)

$$RCH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow RCH_2Cl$$

٤ ــ انتزاع الماء من الكحول :

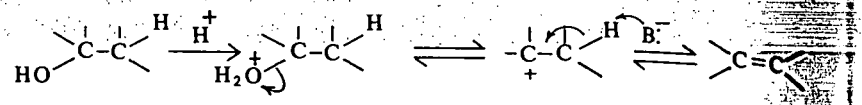
تخضع الكحولات إلى حادثة انتزاع جزيء الماء "dehydration" إذ يتكون إثر ذلك المركبات الأوليفنية المطابقة، وذلك عند درجات حرارة عالية وتركيز عال من الحمض. والحموض المستخدمة في هذه التفاعلات هي تلك الحموض التي لها استرات درجات غليانها مرتفعة، مثل حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك. هذا وقد تستخدم حموض لويس مثل أكسيد الألومنيوم.



سيكلو هكسانول
Cyclohexanol

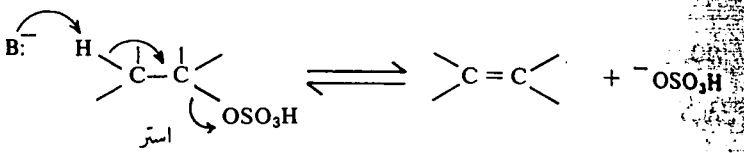
سيكلو هكسين
Cyclohexene

يتحول الكحول في الوسط الحمضي إلى أيون الأوكسونيوم، ويؤدى ظهور الشحنة الموجبة على ذرة الأكسجين في هذا الأيون إلى إضعاف الرابطة بين الأكسجين والكربون حيث تنكسر هذه الرابطة وتصبح المجموعة المزاحة جزيء ماء كي ينشأ الألكين.



أيون أكسونيوم

هذا وقد تكون المجموعة المغادرة هي أنيون الحمض المعدني (B:) من الاستر كما يتبين من المعادلة التالية :



وتترتب الكحولات من حيث سهولة فقد جزيء الماء على النحو التالي : الكحول الثالثي أسهل فقداً لجزيء الماء من الكحول الثانوي هو بدوره أسهل من الكحول الأولي. فالكحولات الأولية تحتاج لدرجة حرارة أعلى وتركيز حمضي أعلى :

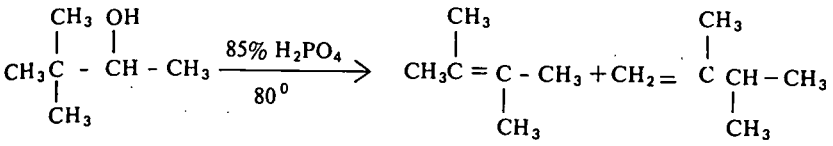
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[180^0]{\text{حمض مركز}\ \text{conc. } H_2SO_4} CH_2 = CH_2$$

أما الكحولات الثالثية فهي تفقد جزيء الماء بسهولة فمثلاً يكفي استخدام حمض كبريتيك تركيزه ٢٠٪ وعند درجة حرارة ٨٥°م في حالة كحول بيوتيل الثالثي.

$$CH_3C(CH_3)_2OH \xrightarrow[85^0]{20\%H_2SO_4} CH_3 - C(CH_3) = CH_2$$

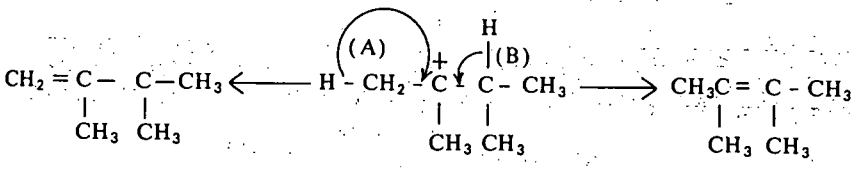
في أمثلتنا السابقة على تفاعلات انتزاع الماء من الكحولات هناك احتمال لتكون مركب أوليفيني واحد، بيد أنه في بعض الكحولات الأولية والثانوية تتعدد

المركبات الأوليفينية الناتجة عند انتزاع جزيء الماء حيث يحدث تحول موضعي (إعادة الترتيب)، على سبيل المثال :



(I) (II)

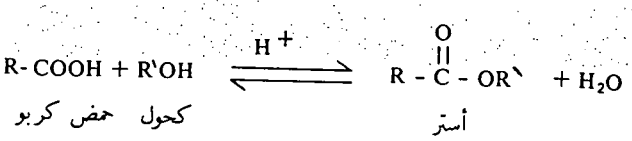
ويعزى حدوث إعادة الترتيب إلى مانعرفه عن الثبات النسبي لأيونات الكربونيوم حيث يحدث تحول موضعي لأيون الكربونيوم الثانوي فور تكونه إلى أيون الكربونيوم الثالثي الأكثر ثباتاً ومن ثم يحدث فقد بروتون من الكاتيون الجديد ويتكون الألكين عن طريق احتمالين:



والمركب (I) في التجربة السابقة هو المركب السائد (الناتج الرئيسي) وهذا يعني أن الطريق (B) هو المفضل حيث يتكون الألكين رباعي الاستبدال والأكثر ثباتاً.

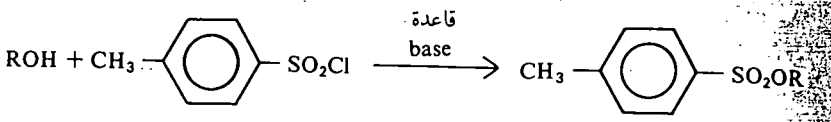
٥ ــ تكوين الاسترات :

تتفاعل الكحولات مع الحموض الكربوكسيلية أو بعض مشتقاتها وتنشأ مركبات تعرف بالاسترات Esters. وهذا التفاعل سوف يدرس بصورة تفصيلية (الفصل الثاني عشر) إلا أنه يمثل بالمعادلة العامة التالية :



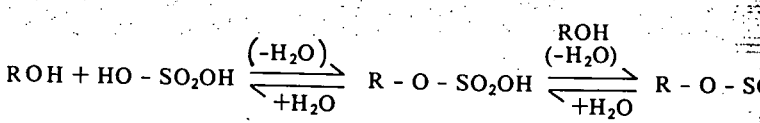
كحول حمض كربو كسيلي — أستر

كما أن الكحولات تعطي استرات مع حمض السلفون ومشتقاته كما يلي :



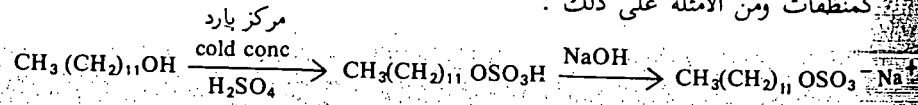
Tosyl chloride — Alkyl tosylate

وبالمثل فإن الكحولات تعطي استرات مع الحموض المعدنية مثل حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك وحمض النتريك. يتفاعل حمض الكبريتيك عند درجة الحرارة المنخفضة نسبياً مع الكحول ليعطي كبريتات الألكيل الهيدروجينية، ومع الزيادة من الكحول تتكون كبريتات ثنائي الألكيل :



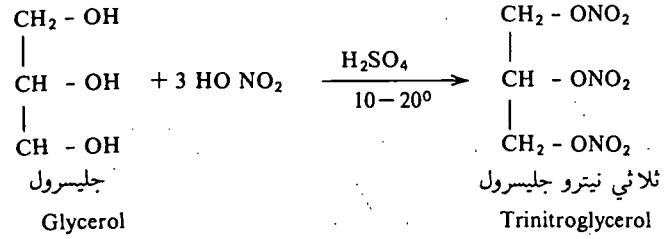
كبريتات الالكيل الهيدروجينية — كبريتات ثنائية الالكيل

ولهذا التفاعل أهميته من الناحية التجارية حيث أن الكثير من استرات حمض الكبريتيك تستخدم كمنظفات. يتفاعل هذا الحمض عند درجة الحرارة المنخفضة نسبياً مع بعض الكحولات ليعطي الاسترات المطابقة والتي تعطي عند معادلتها بهيدروكسيد الصوديوم الأملاح المطابقة هي الأخيرة يمكن تداولها تجارياً كمنظفات ومن الأمثلة على ذلك :



Dodecyl alcohol — Sod. dodecyl sulphate

ومن الاسترات غير العضوية الأخرى ثلاثي نيتروجليسرول والتي تتصف بالخاصية الانفجارية القوية. وتنشأ هذه المادة من تفاعل حمض النتريك مع كحول ثلاثي المجموعة الهيدروكسيلية هو الجليسرول وتعرف تجارياً بنتروجليسرول.

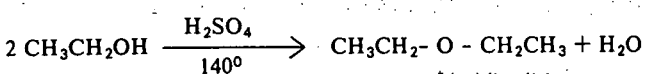


جليسرول — Glycerol

ثلاثي نيترو جليسرول — Trinitroglycerol

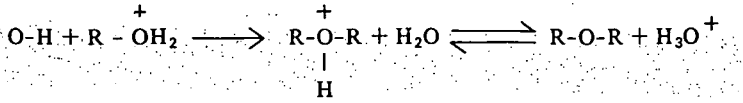
٦ ــ تكوين الايثرات :

تنشأ الايثرات من إزالة أو انتزاع جزىء ماء من جزيئين من الكحول، ويتم ذلك بوجود الحمض (يستخدم في العادة حمض الكبريتيك) وعند درجة حرارة عالية كما يتضح من المثال التالي :



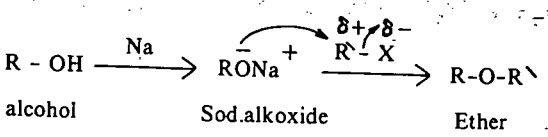
ثنائى اثيل ايثر

ويجري هذا التفاعل باستخدام أقل من مكافيء من الحمض المعدني (H_2SO_4)، وهذا يعني أن جزءاً فقط من الكحول هو الذي يتحول إلى أيون الأوكسونيوم في حين يمثل الجزء الآخر من الكحول كاشفاً نيكلوفيلياً يستبدل جزىء الماء من أيون الأوكسونيوم كي ينتج الحمض المرافق للايثر الذي بدوره هو الأخير قادر على إعطاء بروتون كي ينتج الايثر الحر كما يتضح من المعادلة العامة التالية :



سبق وأن رأينا أن الكحولات في وجود حمض الكبريتيك يمكن أن تتحول إلى أوليفينات، وهنا اتضح لنا أن الايثرات يمكن أن تتكون أيضاً من الكحولات في وجود حمض الكبريتيك (نفس التفاعل). وعلينا أن ندرك الفارق في ظروف التجربتين، ففي تفاعل تكوين الأوليفين من الكحول يستخدم تركيز أعلى من الحمض، وفي هذه الظروف فإن الكحول يتحول كلية إلى أيون الأوكسونيوم فلم يعد هناك وجود للكحول الحر الذي يمثل كاشفاً نيكلوفيلياً في تفاعل تكوين الايثر. زد على ذلك أن تفاعل تكوين الأوليفين يجري عند درجات حرارة أعلى نسبياً من درجات الحرارة في تفاعل تكوين الايثرات من الكحولات.

يقتصر هذا التفاعل في المختبر على تحضير الايثرات المتماثلة (المتناظرة) تلك التي لها أوزان جزيئية منخفضة أي أنه يمكن تقطيرها من وسط التفاعل فهي في الغالب ذات درجات غليان منخفضة مقارنة بدرجات غليان النواتج الأخرى. أما الايثرات غير المتماثلة فلا يصح تحضيرها وفقاً لهذه الطريقة لأن استخدام كحولين مختلفين يؤدي إلى تكون خليط من أربعة مركبات ايثرية. وتحضر الايثرات غير المتماثلة في المختبر وفقاً لطريقة وليمسون حيث يحل أيون الكوكسيد محل الهاليد في هاليد الألكيل، هذا وسنناقش هذه الطريقة بالتفصيل في الفصل التاسع.



alcohol — Sod.alkoxide — Ether

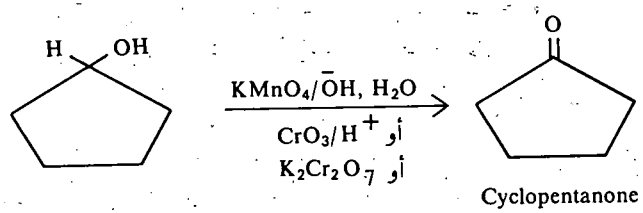
٧ ــ أكسدة الكحولات :

تتأكسد الكحولات الأولية إلى ألدهيدات أو حموض كربوكسيلية، بينما تتأكسد الكحولات الثانوية إلى كيتونات. وقد تتم عملية الأكسدة في كلا الحالتين بوجود عامل مساعد حيث يتكون إثر ذلك الألدهيدات أو الكيتونات. هذا ويمكن أن تتم عملية الأكسدة باستخدام عوامل مؤكسدة كيميائية مثل حمض الكروميك الذي يؤكسد الكحولات الأولية والثانوية إلى ألدهيدات أو كيتونات على التوالي. أما البرمنجنات فتؤكسد الكحولات الأولية إلى حموض كربوكسيلية أما الثانوية فتتأكسد إلى كيتونات.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cu/200\text{-}300^0} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}} - H$$

أسيتا لدهيد

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH_2COOH$$



Cyclopentanone

هذا ويمكن إنجاز أكسدة الكحولات الأولية والثانوية باستخدام البرمنجنات في وسط قاعدي أو حمضي. يحدث في الوسط القاعدي توازن بين الكحول وأيون الهيدروكسيد معطياً أيون الكوكسيد :

$$CH_3 - \underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - OH \xrightarrow{OH^-} CH_3 - \underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - O^- + H_2O$$

ويعتقد أن ميكانية هذا التفاعل تتم وفقاً لانتقال أيون هيدريد إلى البرمنجنات كما يتضح من المعادلة التالية :

$$CH_3 - \underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - \ddot{O}^- + MnO_4^- \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3 + HMnO_4^{-2}$$

أما الكحولات الثالثية فلا تتفاعل مع المواد المؤكسدة في الأوساط القاعدية، وقد تخضع لتفاعلات نزع في الأوساط الحمضية إذ تنشأ الأوليفينات.

أسئلة عامة :

س ١ : أعط أسماء نظامية للكحولات التالية ثم رتب هذه الكحولات طبقاً لزيادة فعاليتها تجاه كاشف لوكاس.

$CH_3(CH_2)_5OH$, $(CH_3)_2CHOH$, $(CH_3)_3COH$, $CH_3CH_2CHOHCH_3$

س ٢ : اكتب الصيغ البنائية للمركبات الكحولية التالية :

١ — 2,4-Dimethyl-2-octanol

٢ — Cyclopentane-1,4-diol

٣ — 2,2,2-Trichloroethanol

٤ — 2-Butene-1.4-diol

٥ — 3-Bromo-2-nonanol

س ٣ : للمركبات العضوية التالية (أ — جـ) نفس الوزن الجزيئي تقريباً.

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\,CH_3$ (أ)

$CH_3CHOHCH_2CH_2CH_3$ (ب)

$$CH_3CH_2- \underset{OH}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_3$$

(جـ)

— أي هذه المركبات يتفاعل مع كاشف لوكس في الحال واكتب الصيغة البنائية للمركب الناتج ثم الاسم النظامي له.

— أي هذه المركبات لا يتفاعل مع كاشف لوكس ولماذا؟

— أي هذه المركبات تتوقع أن يغلي عند درجة حرارة عالية، وأيها يغلي عند درجة حرارة منخفضة، وعلل لما تقول.

س ٤ : اكتب الصيغ البنائية للمركبات الناتجة في التفاعلات التالية :

a. 2-Chloroethanol + HNO_3 ⟶ $A(C_2H_3O_2Cl)$

b. $A + H_2O \longrightarrow B(C_2H_4O_3)$

c. 2-Pentanol $\xrightarrow{KMnO_4}$ $C(C_5H_{10}O)$

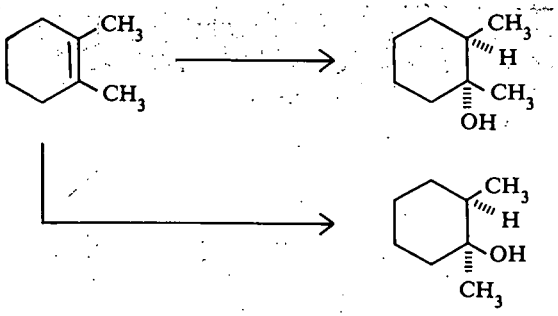
d. Ethanol $\xrightarrow{H_2SO_4/170^0}$ D

e. $D + Br_2$ (aq.) $\longrightarrow$ E (C_2H_5OBr)

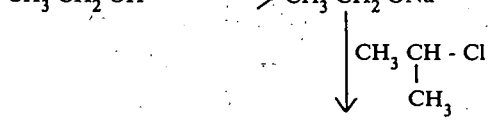
س ٥ : مركب عضوي «أ» صيغته الإجمالية $C_6H_{14}O$، يتصاعد منه الهيدروجين إذا ما عومل بالصوديوم وتنفصل طبقة عضوية في الحال عند إجراء كشف لوكس على هذا المركب. كما ويخضع لإزاحة جزيء ماء في الحال ويتكون مركب أوليفيني عند أكسدته، هو الأخير ينتج مادة متعادلة C_4H_8O بالإضافة إلى حمض الخل. اكتب الصيغة البنائية لمركب «أ» واذكر الاسم النظامي لهذا المركب.

س ٦ : أكمل المعادلات التالية :

(أ)



(ب)



٩ الفصل التاسع : الايثرات والايبوكسيدات

الايثرات :

تأخذ الايثرات الصيغة العامة R – O – R` حيث أن R، R` قد تكون مجموعات ألكيلية (أليفاتية) أو أريلية (أروماتية) كما قد تكون R، R` متشابهتين أو مختلفتين.

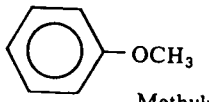
يغلب استخدام التسمية الشائعة للايثرات البسيطة حيث تسمى المجموعتان المتصلتان بالأكسجين ثم يختم الاسم بكلمة ايثر.

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$

Diethyl ether

$CH_3OC(CH_3)_3$

t-Butyl methyl ether

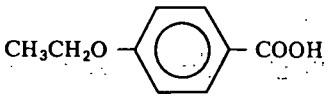


Methylphenyl ether (anisole)

أما بالنسبة للايثرات التي تتكون من سلاسل هيدروكربونية متفرعة (ايثرات معقدة) فتستخدم في تسميتها طريقة جنيف (IUPAC) حيث نختار أطول سلسلة هيدروكربونية كأساس ثم نسمي المجموعة (OR) ألكوكسي alkoxy.

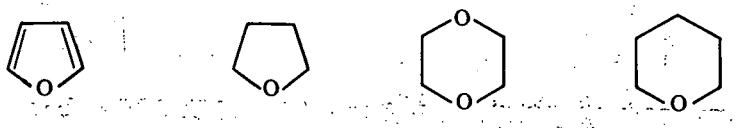
2-Ethoxy pentane

2-Methoxy ethanol



p-Ethoxybenzoic acid

هناك بعض الايثرات الحلقية التي لها أهمية كمذيبات عضوية فهي تأخذ أسماءً شائعة مثل :



Furan

Tetrahydrofuran (THF)

Dioxane

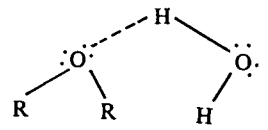
Tetrahydropyran

الخواص الفيزيائية للايثرات :

الايثرات مركبات تتصف بالخاصية القطبية الضعيفة، كما أنها لا تستطيع الارتباط ببعضها البعض بواسطة روابط هيدروجينية، لذلك من المتوقع أن تكون درجة غليانها أقل بكثير من الكحولات وقريبة جداً من الألكانات المماثلة لها في الأوزان الجزئية. وهذا حقاً ما تكشفه التجربة فدرجة غليان كل من البنتان النظامي وثنائي إيثل ايثر هي ٣٦°م و٣٥°م على التوالي، بينما يغلي البيوتانول النظامي عند ١١٧°م.

تذوب الايثرات جزئياً في الماء خاصة تلك التي تتكون جزيئاتها من ذرات كربون قليلة، ويرجع ذلك إلى إمكانية تكوين رابطة هيدروجينية بين هيدروجين الماء

وأكسجين الايثر. كما أنها تذوب في معظم المركبات العضوية، ويعتبر كل من ثنائي ايثل ايثر ورباعي هيدروفيوران (THF) من أكثر المذيبات الأيثرية العضوية استخداماً في المختبرات.



الرابطة الهيدروجينية بين جزيء ايثر وجزيء ماء

طرق تحضير الايثرات :

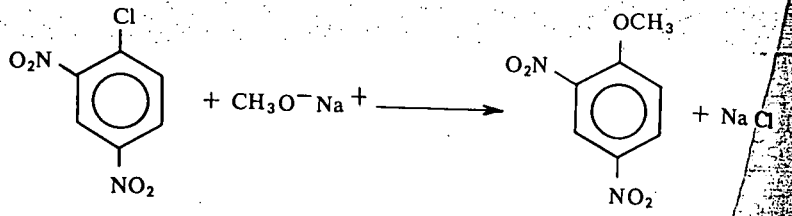
١ ــ انتزاع الماء من الكحولات :

تتم هذه الطريقة عند معاملة الكحولات بحمض الكبريتيك المركز عند درجات حرارة عالية نسبياً. هذه الطريقة جيدة وتستخدم في كل من المختبر وفي الصناعة لتحضير الايثرات المتماثلة غير المتفرعة.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[140^o]{H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O + H_2SO_4$$

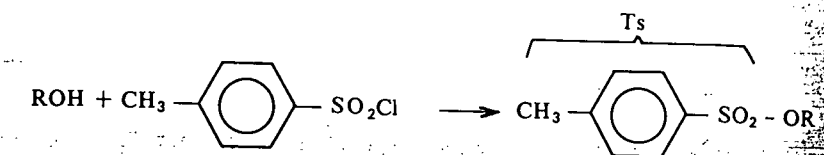
٢ ــ تحضير وليمسون Williamson's synthesis :

يتم وفقاً لهذه الطريقة تحضير الايثرات المتماثلة وغير المتماثلة وذلك من معاملة الملح الصوديومي للكحولات (أيون الكوكسيد alkoxide ion)، أو الملح الصوديومي للفينولات، بهاليد الألكيل عن طريق إستبدال نيكليوفيلي من الدرجة الثانية(S_N2). يمكن الحصول على الملح الصوديومي للكحولات بمعاملة الكحول بمعدن الصوديوم. أما الملح الصوديومي للفينولات فيتم الحصول عليه بمعاملة الفينول بهيدروكسيد الصوديوم وذلك لأن الفينولات أكثر حمضية من الكحولات (الفصل العاشر). هذا ويمكن استخدام كبريتات ثنائي ألكيل بدلاً من هاليدات الألكيل فهذه الاسترات لها فعالية شديدة. وتجدر الإشارة إلى أن كبريتات ثنائي الميثل تستخدم على نطاق واسع في الكيمياء العضوية كعامل مثيله (إدخال



2,4-Dinitroanisole

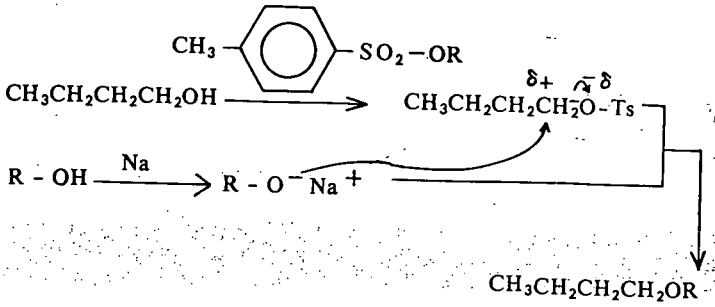
ومما تجدر الإشارة إليه أنه يمكن استخدام مركبات تعرف بالتوسيليتات بدلاً من هاليدات الألكيل في تفاعل وليمسون لتنتج الايثرات. نحضر هذه المركبات بسهولة في المختبر من تفاعل بارا — تولوئين سلفونيل كلوريد مع الكحول في وجود قاعدة ضعيفة وفقاً للمعادلة التالية :



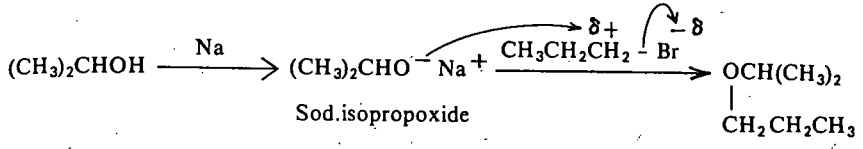
Alcohol P-Toluene sulphonyl chloride

Alkyl p-toluenesulphonate (R - OTs)

وباستخدام مركبات التوسيليتات يمكن أن تحضر الايثرات المتماثلة أو غير المتماثلة كما يتضح من المعادلة التالية :

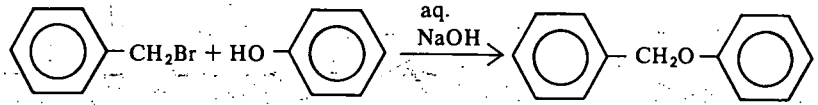


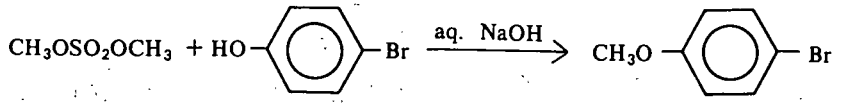
مجموعة ميثل) إلى مركب آخر بدلاً من هاليدات الميثل الباهظة الثمن، كذلك فإن أيون الكوكسيد (الملح الصوديومي للكحولات) يمكن أن يكون مشتقاً من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي، بينما هاليد الألكيل لابد وأن يكون أولياً لأن كلا من هاليد الألكيل الثانوي أو الثالثي يخضع لحادثة الإنتزاع (E^2) بدلاً من الإستبدال النيكليوفيلي (S_N2).



Sod.isopropoxide

n-Propyl isopr -opyl ether





Dimethyl sulphate

p-Bromo anisole

ولا يمكن استخدام هاليدات الأريل في هذا التفاعل نظراً لخمولها الكيميائي تجاه الإستبدال النيكلوفيلي، إلا أنه يمكن استخدام هاليد أريل به مجموعات مثبطة على الحلقة الأروماتية الأمر الذي يزيد من فعالية ذرة الهالوجين في هذا المركب، على سبيل المثال:

واستخدام مركبات التوسيليتات في تحضير الايثرات بطريقة وليمسون بدلاً من هاليد الألكيل له الميزات التالية :

١ ــ يمكن تحضيرها بسهولة وبحصيلة جيدة.

٢ ــ أنها أكثر فعالية من بروميدات الألكيل تجاه الإستبدال النيكلوفيلي وعليه تقل حادثة الانتزاع مع أيون الألكوكسيد مقارنة بهاليدات الألكيل.

تفاعلات الايثرات :

الايثرات مركبات قليلة النشاط الكيميائي فهي ثابتة تجاه معظم الكواشف الكيميائية، إلا أنها تتفاعل مع الحموض المعدنية القوية المركزة (خاصة HI، HBr) عند درجات حرارة عالية نسبياً.

يتم التفاعل عن طريق إستبدال نيكليوفيلي (S_N) بواسطة أيون البروميد على أيون الايثر الحامل للبروتون (أيون الأكسونيوم Oxonium ion).

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + HBr \rightleftharpoons \underset{\underset{H}{|}}{CH_3CH_2O^{+}}-CH_2CH_3 + Br^{-}$$

Protonated ether (oxonium ion)

$$CH_3CH_2OH + CH_3CH_2Br$$

$$CH_3CH_2OH + HBr \rightleftharpoons CH_3CH_2-\overset{+}{O}H_2 + Br^{-} \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

وتحت الظروف السابقة لانفصام الرابطة الايثرية فإن الكحول بمجرد مايتكون فإنه يتحول إلى الحمض المرافق والذي يتحول بعملية إستبدال نيكلوفيلي مشابهة إلى جزيء آخر من هاليد الألكيل. وعليه فإن الايثرات الأليفاتية تعطي جزيئين من هاليد الألكيل كما يتضح من المعادلة التالية :

$$R-O-R + 2HI \longrightarrow 2RI + H_2O$$

أما انفصام الرابطة الايثرية في الايثرات غير المتماثلة أحدهما مجموعة أروماتية فتعطي نتيجة مختلفة. فإذا ماعومل الايثر المختلط بيوديد الهيدروجين فإن

الناتج يوديد الألكيل ومركب فينولي.

$$Ar-O-R + HI \longrightarrow ArOH + RI$$

وهذه النتيجة متوقعة حيث أن الإستبدال النيكلوفيلي على ذرة كربون أروماتية لا يتم بالسهولة التي يتم عندها الإستبدال النيكلوفيلي على ذرة الكربون المشبعة نتيجة لقوة الرابطة بين الأكسجين وذرة الكربون الأروماتية. كما أن الايثرات حساسة للأكسجين حيث تتفاعل مع الأكسجين الموجود في الجو لتكون فوق الأكسيد peroxide وهذا تفاعل غير مرغوب فيه ويتم التخلص من فوق الأكسيد بطرق مختلفة مثل تقطيره في وجود الصوديوم وبنزوفينون Benzophenone.

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}OCH_2CH_3$$

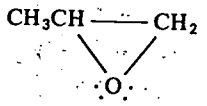
Hydroperoxide

$$CH_3CH_2O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OCH_2CH_3 \xleftarrow{CH_3CH_2OCH_2CH_3}$$

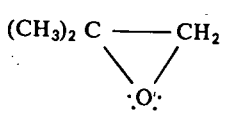
Peroxide

الايبوكسيدات (الأوكسيرينات) Epoxides (Oxiranes) :

هي ايثرات حلقية ثلاثية. تسمى هذه المركبات ايبوكسيدات Epoxides إلا أنها تسمى بطريقة جنيف (IUPAC) أوكسيرينات Oxiranes.



Propylene oxide
(2-Methyl oxirane)

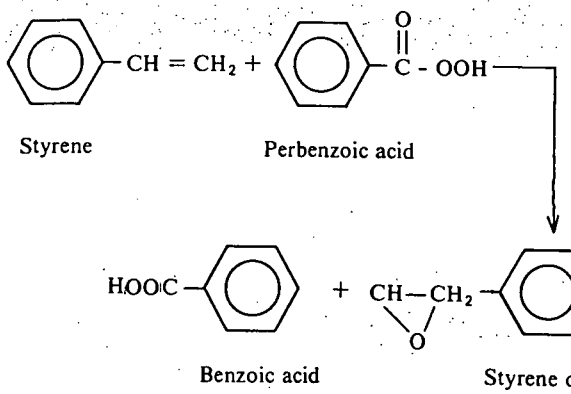


Isobutylene oxide
(2,2-Dimethyl oxirane)

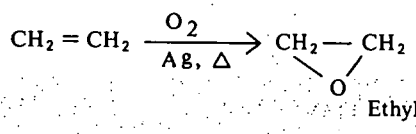
طرق التحضير :

١ ــ أكسدة الرابطة المضاعفة :

يمكن الحصول على الايبوكسيد عن طريق أكسدة الرابطة المضاعفة بواسطة فوق أكاسيد الحموض مثل فوق أوكسيد حمض البنزويك Perbenzoic acid.

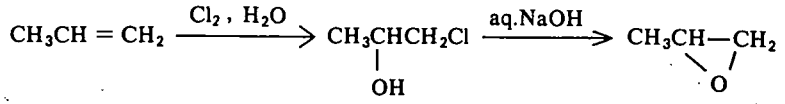


أما في الصناعة فيمكن تحضير بعض الايبوكسيدات مثل أكسيد الايثيلين عن طريق الأكسدة بواسطة أكسجين الهواء الجوي في وجود عامل مساعد.



٢ ــ تحويل الهالوهيدرين إلى ايبوكسيد :

يمكن تحضير الهالوهيدرين من تفاعل الرابطة المضاعفة مع الماء والهالوجين (الكلور أو البروم) كما سبق وأن أوضحنا ذلك في تفاعلات الألكينات. يمكن تحويل الهالوهيدرين الناتج، في وجود القاعدة، إلى ايبوكسيد عن طريق إستبدال نيكليوفيلي داخلي (S_N2) وهذا شبيه بتحضير وليمسون السابق للايثرات.

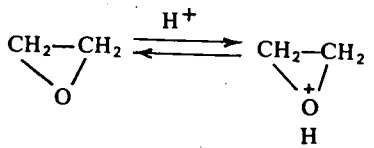


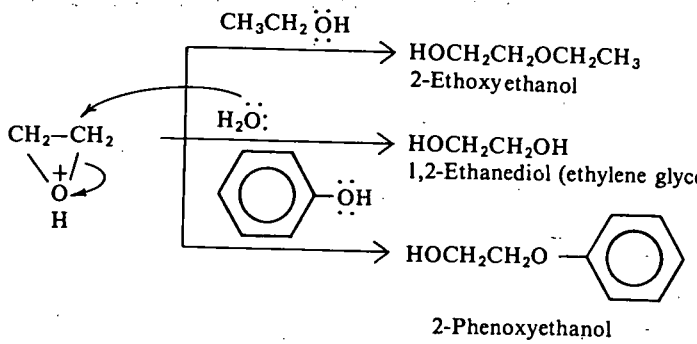
تفاعلات الايبوكسيد :

تتميز الايبوكسيدات بنشاط كيميائي مقارنة بالايثرات الأخرى وذلك لسهولة فتح الحلقة الثلاثية ذات الجهد الزاوي (راجع الألكانات الحلقية). فالايبوكسيدات تتفاعل بسهولة مع الحموض وكذلك مع القواعد على عكس الايثرات.

١ ــ تفاعلها مع الحموض :

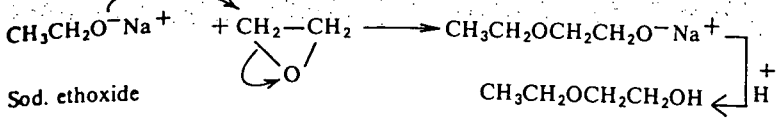
يتم تحويل الايبوكسيد إلى أيون الأكسونيوم Oxonium ion كما في حالة الايثرات. يتفاعل أيون الأكسونيوم الناتج مع عدد كبير من النيكليوفيلات مثل الماء والكحول والفينول وغيرها.



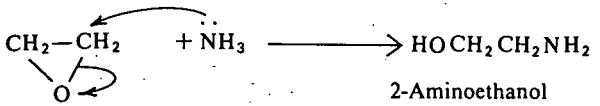


٢ ــ تفاعلها مع القواعد :

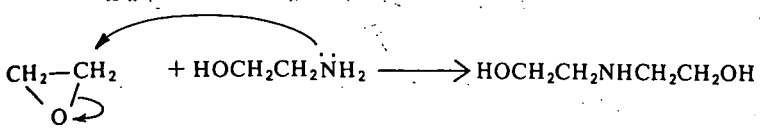
تتفاعل الايبوكسيدات مع القواعد المختلفة مثل الأمونيا والأمينات وأيون الألكوكسيد والفينوكسيد عن طريق هجوم نيكليوفيلي.



Sod. ethoxide

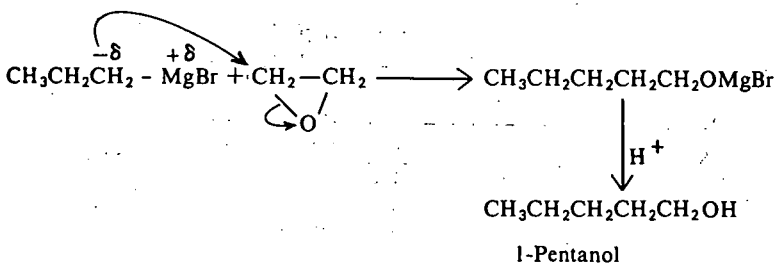


2-Aminoethanol
(ethanolamine)



٣ ــ التفاعل مع مركبات جرينارد :

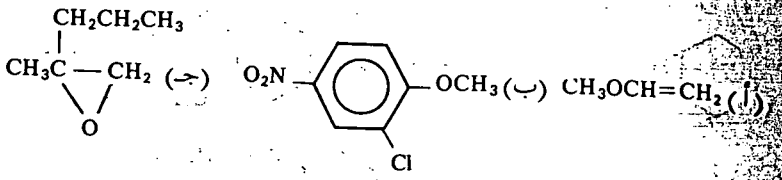
تتفاعل مركبات جرينارد مع الايبوكسيدات، خاصة مع أكسيد الايثلين، لتعطي كحولات. هذا التفاعل يتم عن طريق هجوم نيكليوفيلي بواسطة مركبات جرينارد على الايبوكسيد.



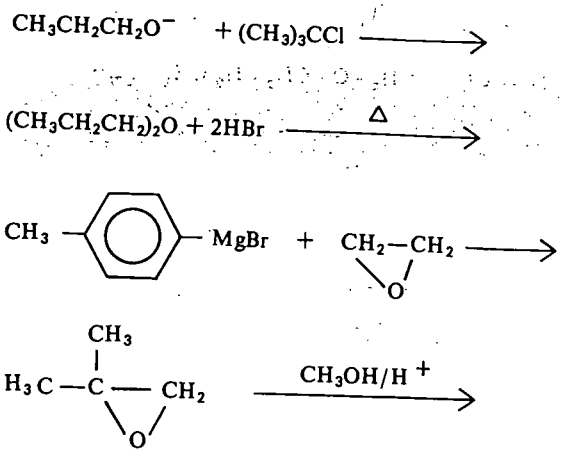
1-Pentanol

أسئلة عامة :

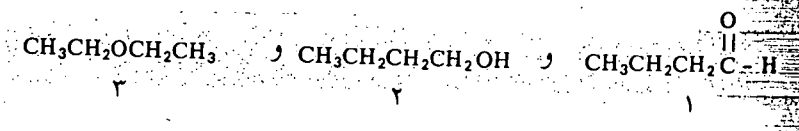
س ١ : أذكر أسماء المركبات الآتية :



س ٢ : أكمل المعادلات الآتية :

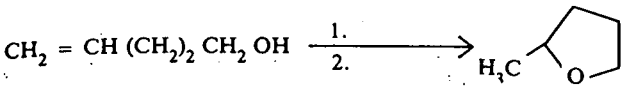


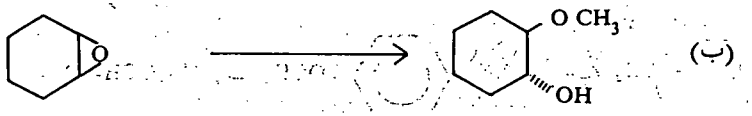
س ٣ : رتب درجات غليان المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً ولماذا؟

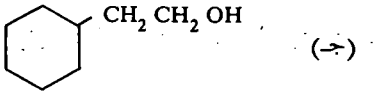


س ٤ : لماذا لا يمكن تحضير الإيثرات بطريقة وليمسون من معاملة أيون الألكوكسيد مع هاليد ألكيل ثالثي؟.

س ٥ : اكتب صيغ الكواشف اللازمة لإجراء التحويلات التالية:

(أ) $CH_2 = CH(CH_2)_2CH_2OH \xrightarrow[2.]{1.}$ 

(ب) 

(جـ) $CH_2 = CH_2 \xrightarrow[2.]{1.}$ 

س ٦ : اذكر كشفاً كيميائياً بسيطاً للتمييز بين كل زوج من المركبات التالية:

(أ) الأنيسول والكحول البنزيلي anisole and benzyl alcohol

(ب) $CH_3 - O - CH_2CH_2CH_3$ و $CH_2 = CH - O - CH = CH_2$

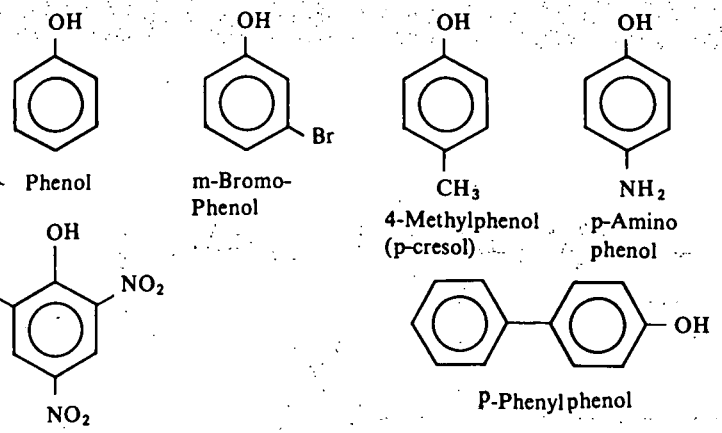
١٠ الفصل العاشر: الفينولات

مقدمة :

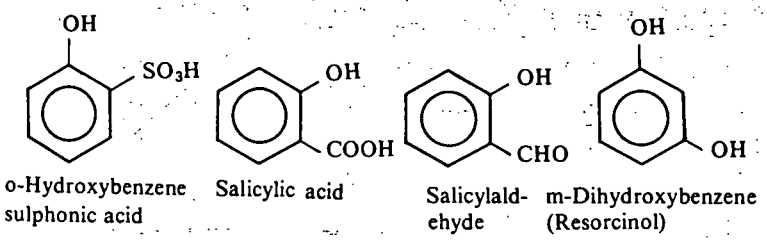
تتميز الفينولات بوجود مجموعة هيدروكسيل OH-، مثلها مثل الكحولات، ولكن هذه المجموعة في حالة الفينولات مرتبطة مباشرة إلى الحلقة الأروماتية. ويعزى إلى هذه المجموعة فعالية كل من الكحولات والفينولات. هناك أمران يوضحان فعالية مجموعة OH- أولهما هو الخاصية القطبية التي تتمتع بها الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين في هذه المجموعة حيث أن هذا يعطيها الصفة الحمضية، وثانيهما هو توفر الزوج الالكتروني الحر على ذرة الأكسجين حيث أنه يعطيها صفة قاعدية وعليه تتمتع مجموعة الهيدروكسيل بالخاصية النيكلوفيلية.

تسمية الفينولات :

تأخذ الكثير من الفينولات أسماءً شائعة، والبعض منها يسمى كما لو كان مشتقاً للفينول نفسه حيث تسمى المجموعة البديلة أولا ثم يختم الاسم بكلمة فينول.

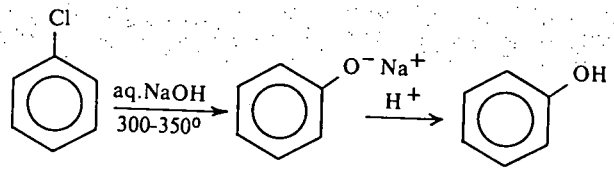


هذا وقد تكون مجموعة الهيدروكسيل مجموعة فرعية حيث تذكر أولاً، أي تسمى كمركبات هيدروكسي، كما يتضح من الأمثلة التالية :

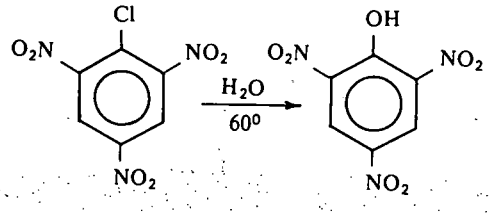


طرق التحضير :

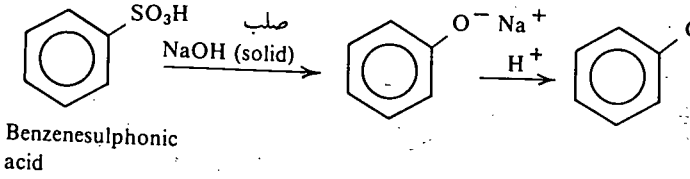
١ ـ من هاليدات الأريل وحموض السلفون. من الطرق الصناعية القديمة لتحضير الفينول هي تفاعل كلورو بنزين مع هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة عالية وضغط عال وفقاً للمعادلات التالية :



وقد تم التعرف على ميكانية هذه الطريقة عند مناقشة تفاعلات الإستبدال النيكلوفيلي الأروماتي في الفصل السادس. وتجدر الإشارة إلى أن ظروف هذه التجربة تصبح معتدلة بعض الشيء إذا ماوجدت مجموعات ساحبة على الحلقة الأروماتية لهاليد الأريل كما يتضح من التفاعل التالي :



هذا ومن الطرق المستخدمة في تحضير الفينول هي صهر حمض السلفون الأروماتي مع هيدروكسيد الصوديوم الصلب إذ يتكون الملح الصوديومي للفينول ومن ثم يعامل بحمض لينشأ الفينول نفسه.



Benzenesulphonic acid

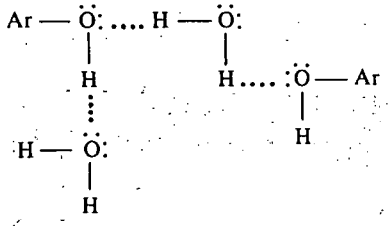
وأيضاً يمكن تحوير هذه الطريقة لتحضير مشتقات الفينول.

٢ ــ من أملاح الديازونيوم. من الطرق التي يعتمد عليها في المختبر لتحضير الفينولات هي التحلل المائي لأملاح الديازونيوم كما سنرى في المستقبل القريب (الفصل الثالث عشر).

الخواص الفيزيائية للفينولات :

الفينولات البسيطة وعلى الأخص تلك التي تحوى مجموعات ألكيلية، مواد صلبة ذات درجات انصهار منخفضة ولا لون لها في حالتها النقية ولكن الفينول يظهر بلون وردي نظراً لسهولة أكسدته إلى مواد عضوية ملونة وكذا خاصية مشتقاته.

الفينول مركب ذواب في الماء ويعزى ذلك إلى الرابطة الهيدروجينية بين مجموعة هيدروكسيل الفينول وبين الماء.

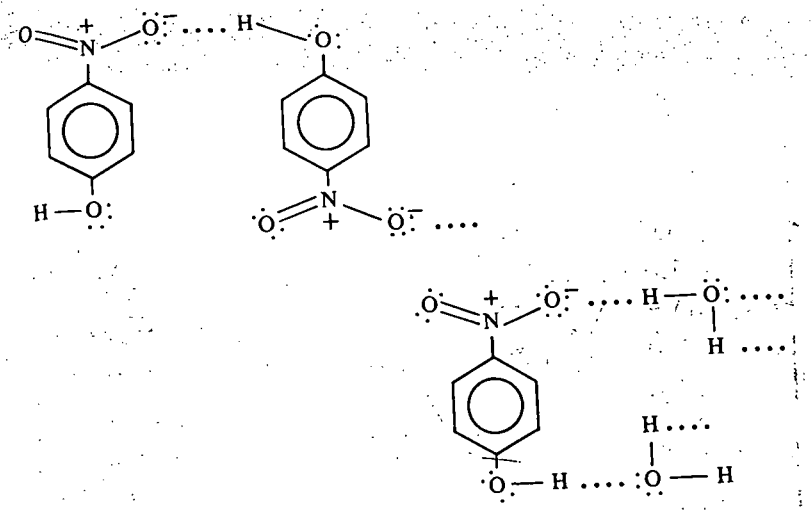


فالفينولات مثلها مثل الكحولات في تكوين الروابط الهيدروجينية مع الماء والمذيبات القطبية الأخرى وكذلك تستطيع أن تكون روابط هيدروجينية مع نفسها ولكنها أقوى عند الفينولات منها في الكحولات بسبب الحمضية العالية نسبياً للفينولات، وهذا من شأنه أن يؤدى إلى ارتفاع درجات غليانها بالإضافة إلى زيادة درجة ذوبانيتها في المذيبات القطبية. فكما يرى من جدول ١٠ ــ ١ أن كحول سيكلوهكسانول يذوب في الماء بمعدل ٣٫٦ جرام لكل ١٠٠ جرام من الماء بينما يذوب الفينول بمعدل أكبر (٩٫٦جم/ ١٠٠ جم ماء). وتزداد درجة ذوبانية الفينولات بازدياد عدد مجموعات الهيدروكسيل كما يتضح من جدول ١٠ ــ ١.

جدول ١٠ ــ ١: الخواص الفيزيائية لبعض الفينولات

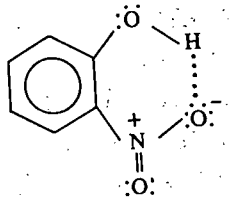
	درجة الانصهار (°م)	درجة الغليان (°م)	الذوبانية في الماء عند ٢٥°م (H_2O) جم/١٠٠جم
سيكلوهكسانول	٢٥٫٥	١٦١	٣٫٦
فينول	٤٣	١٨١	٩٫٣
أرثو كريزول	٣٠	١٩١	٢٫٥
بارا ــ كلوروفينول	٣٧	٢١٧	٢٫٨
أرثو نتروفينول	٤٤٫٥	٢١٤	٠٫٢
ميتا نتروفينول	٩٦	—	١٫٤
بارا نتروفينول	١١٤	—	١٫٧
ميتا أمينوفينول	١٢٣	—	٢٫٦
كاتيكول $1,2(OH)_2C_6H_4$	١٠٥	٢٤٥	٤٥٫٠
ريزورسينول $1,3(OH)_2C_6H_4$	١١٠	٢٨١	١٢٣٫٠
هيدروكينون $1,4(OH)_2C_6H_4$	١٧٠	٢٨٦	٨٫٠

تلعب الروابط الهيدروجينية دورها في سهولة فصل متشابهات نتروفينولات أو مشتقات الفينولات الأخرى التي تحوى مجموعة لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع مجموعة هيدروكسيل الفينول مثل الحموض الفينولية والألدهيدات الفينولية وغيرها كثير. ومتشابه أرثو لهذه المركبات دائماً أكثر تطايراً من المتشابهات الأخرى (لاحظ جدول ١٠ ــ ١) ويسهل فصله عن المتشابهات الأخرى بواسطة التقطير البخاري. وسبب ذلك أن المتشابه بارا (أو ميتا) قادر على تكوين روابط هيدروجينية جسرية بين جزيئاته حيث تترابط مجموعتا نترو والهيدروكسيل، وينتج عن ذلك ارتفاع في درجة غليانه، أو قد تترابط هاتان المجموعتان مع جزيئات الماء ويطلق على هذا النوع ترابط هيدروجيني بين الجزيئات Intermolecular hydrogen bonding.



ترابط هيدروجيني بين الجزيئات

أما المتشابه أرثو ففيه ترتبط مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة نيترو برابطة هيدروجينية في الجزىء نفسه، ويطلق على هذا النوع من الترابط بترابط هيدروجيني في نفس الجزىء intramolecular hydrogen bonding، وهذا هو سبب انخفاض درجة غليان المركب (أو درجة الانصهار) وكذلك انخفاض درجة ذوبانيته في الماء أو أي مذيب آخر نظراً لقلة احتمال تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الفينول أو بين الفينول والماء.



كلابه Chelation أو ترابط هيدروجيني في نفس الجزىء

وكما ذكر آنفاً فإن هذا القول يمكن أن ينطبق على المركبات الفينولية المتشابهة لمركبات نتروفينولات.

تفاعلات الفينولات :

تقوم الفينولات بتفاعلات تخص الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل، كما تقوم بتفاعلات تخص الرابطة بين ذرة أكسجين مجموعة OH- وبين ذرة الكربون، هذا بالإضافة إلى تفاعلات الاستبدال الأروماتي وسوف نتعرض لأمثلة مختلفة توضح جميع أنواع هذه التفاعلات.

١ ــ حمضية الفينولات :

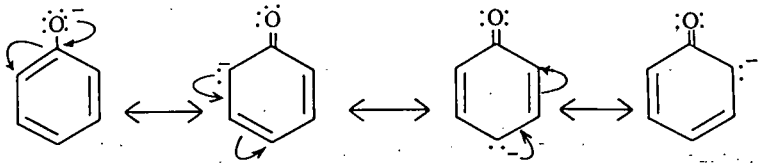
يتميز كل من الفينولات والكحولات بوجود مجموعة هيدروكسيل، وقد رأينا أن الكحولات تدخل في تفاعلات تتضمن انفصام الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل ولكنها تتصف بحمضية ضعيفة. وبالمثل فإن الفينولات تتصف بالحمضية ولكنها أقوى من حموضة الكحولات. فالمحلول المائي للفينول حقاً حمضي تجاه ورقة عباد الشمس، وتذوب الفينولات في محلول هيدروكسيد الصوديوم وتكون أملاحاً تعرف بالفينوكسيدات. وتعزى زيادة الحموضة عند الفينولات، مقارنة بالكحولات، إلى عاملين هما التأثير التحريضي والتأثير التأرجحي.

ترتبط مجموعة هيدروكسيل الكحول بذرة كربون sp^3 في حين أن مجموعة هيدروكسيل الفينول مرتبطة بذرة كربون sp^2. ولما كانت ذرة كربون sp^2 أكثر سالبية كهربية من ذرة كربون sp^3 فإن ذلك من شأنه زيادة الحموضة عند الفينولات نتيجة التأثير التحريضي حيث أن ذلك يؤدى إلى زيادة ثبات القاعدة المرافقة (أيون ــ الفينوكسيد). بمعنى آخر فإن أي ذرة مرتبطة بالمجموعة الألكيلية ستكون متخمة بالالكترونات فأي بروتون مرتبط بهذه الذرة سيكون من الصعب إزاحته، وعليه فالمجموعة الألكيلية في الكحولات ستكون عاملاً ذو تأثير على ضعف حمضية الكحول وفي نفس الوقت ستكون ذو تأثير على زيادة قاعديته :

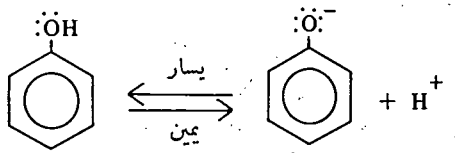
$CH_3\text{-}OH,\ K_a = 10^{-16}$ $\qquad$ $Phenol,\ K_a = 1.3 \times 10^{-10}$

وإذا مانظرنا إلى الأشكال التأرجحية في جزىء الفينول أو أيون الفينوكسيد

(الفصل الرابع) فإنه يتضح لنا عدم تمركز الشحنة السالبة حيث تتوزع على ذرات كربون الحلقة الأروماتية.

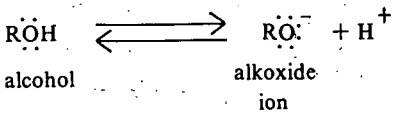


وهذه الأشكال التأرجحية تؤدي إلى ثبات أيون الفينوكسيد (القاعدة المرافقة للفينول) وعليه فهو قاعدة ضعيفة، مقارنة بالألكوكسيد (في الكحولات) حيث أنه في أيون الألكوكسيد فإن الشحنة السالبة متمركزة على ذرة الأكسجين.



Phenoxide ion

«أكثر ثبات»، لذلك الاتزان يكون ناحية اليمين مما يزيد من حمضية الفينول.



alcohol — alkoxide ion

«أقل ثبات» لذلك الاتزان يكون أقل ناحية اليمين من السابق مما يقلل من حمضية الكحول مقارنة بالفينول.

تزداد حموضة مشتقات الفينول ــ مقارنة بالفينول نفسه ــ عند وجود مجموعات ساحبة للالكترونات على الحلقة الأروماتية إذ تعمل هذه المجموعات على ثبات أيون الفينوكسيد. وعلى العكس من ذلك فإن وجود مجموعة معطية

للالكترونات على الحلقة يؤدي إلى عدم ثبات أيون الفينوكسيد الذي يترتب عليه ضعف حموضة مشتق الفينول. ويتضح ذلك من جدول ١٠ ــ ٢ الذي يبين K_a لبعض الفينولات.

جدول ١٠ ــ ٢: ثابت الحموضة لبعض الفينولات

المركب الفينولي	ثابت الحموضة K_a
فينول	١٠ × ١ر٢ $^{-١٠}$
أرثو كريزول	١٠ × ٠ر٦٥ $^{-١٠}$
ميتا كريزول	١٠ × ٠ر٩٨ $^{-١٠}$
أرثو كلورو فينول	١٠ × ٧٧ $^{-١٠}$
ميتا كلورو فينول	١٠ × ١٧ $^{-١٠}$
بارا كلورو فينول	١٠ × ٦ر٥ $^{-١٠}$
بارا برومو فينول	١٠ × ٥ر٦ $^{-١٠}$
بارا أيودو فينول	١٠ × ٦ر٣ $^{-١٠}$
أرثو أمينو فينول	١٠ × ٥ر٠ $^{-١٠}$
ميتا أمينو فينول	١٠ × ٦٩ $^{-١٠}$
بارا أمينو فينول	١٠ × ٧ $^{-١٠}$
أرثو نيترو فينول	١٠ × ٦٠٠ $^{-١٠}$
ميتا نيترو فينول	١٠ × ٥٠ $^{-١٠}$
٢ر٤ ــ ثنائي نيترو فينول	١٠ × ١٠٠ $^{-١٠}$
حمض بيكريك	كبير جدا

تذوب الفينولات في هيدروكسيد الصوديوم وتتحول إلى أملاح الصوديوم الذوابة في الماء.

$$Ar - OH \underset{H^+}{\overset{\bar{O}H}{\rightleftharpoons}} Ar\text{-}O^- + H_2O$$

مركب فينولى — ملح الفينوكسيد «ذواب الماء»

وهذا التفاعل عكسي، فإضافة الزيادة من الحمض يرجع الملح إلى الفينول المطابق. ولاتذوب الفينولات في القواعد الضعيفة مثل بيكربونات الصوديوم إلا الفينولات التي تحوي أكثر من مجموعة ساحبة مثل ثنائي نيتروفينولات فهذه فينولات لها صفة حمضية تقارن بالخاصية الحمضية للحموض الكربوكسيلية. وعموماً فإن إمكانية ذوبان الفينولات في المحاليل المائية للقواعد القوية يوفر أسلوباً جيداً لدارس الكيمياء العضوية لفصل الفينولات فيما لو وجدت في خليط مع كثير من المركبات العضوية. فعلى سبيل المثال لو وجد خليط من الفينول وكلورو بنزين فإنه يمكن فصلهما عن بعض باستخدام محلول مائي من قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم حيث ينفصل الأول على هيئة ملح في الطبقة المائية. وتجري هذه التجربة في المختبر بإذابة الخليط في مذيب عضوي لا يمتزج مع الماء مثل الايثر أو ثنائي كلورو ميثان ومن ثم يتم استخلاص الفينول بإضافة المحلول المائي للقاعدة حيث يذوب الفينول ويتحول إلى ملح الفينوكسيد الذائب في الطبقة المائية بينما يبقى كلورو بنزين في الطبقة العضوية.

٢ ــ تكوين الايثرات الفينولية :

سبق وأن رأينا أنه يمكن أن تتكون الايثرات الفينولية من تفاعل الفينولات في الوسط القاعدي مع هاليدات الألكيل أو كبريتات ثنائي الميثل (تفاعل وليمسون).

$$Ar\text{-}OH \xrightarrow{OH^-} Ar\text{-}O^- \xrightarrow{R\text{-}X} Ar\text{-}OR$$

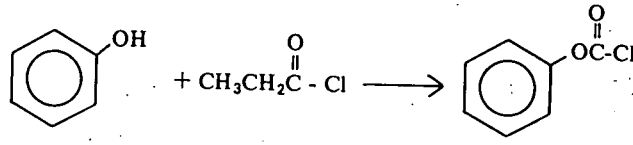
مركب فينولى

$$Ar\text{-}O^- \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} ArOCH_3$$

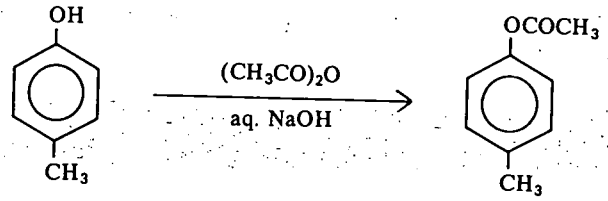
ايثرات فينولية

٣ ــ تكوين الاسترات الفينولية :

تفاعل الكحولات مع الحموض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتعطي استرات، فالمثل فإن الفينولات تتفاعل مع كلوريدات الحموض أو بلاماءاتها لتعطي استرات غير أن هذه التفاعلات مع الفينولات أقل سرعة من مثيلتها مع الكحولات، ويتم التفاعل في الأوساط الحمضية أو القاعدية.

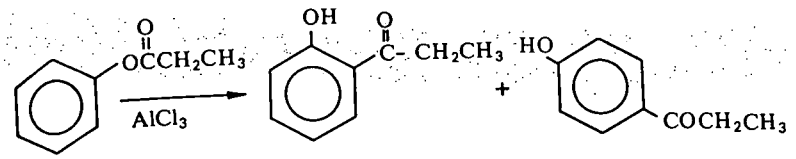


Phenyl Propionate



P-Tolyl acetate

أما قلة الفعالية عند الفينولات فهذا أمر سبق لنا شرحه حيث أن الخاصية النيكلوفيلية لذرة أكسجين المركب الفينولي تقل ــ مقارنة بنظيرها لذرة أكسجين المركب الكحولي ــ نظراً لانشغال الزوج الالكتروني الحر على ذرة الأكسجين في المساهمة في الأشكال التأرجحية للحلقة الأروماتية. هذا وتخضع الاسترات الفينولية لتحول موضعي إذ تهاجر مجموعة الأسيل (R – CO –) من ذرة أكسجين الفينول إلى موضع أرثو أو موضع بارا في الحلقة ويتشكل عندئذ الكيتونات الفينولية. والجدير بالذكر أن هذا التفاعل يطلق عليه تحول فرايز Fries rearrangement كما يتضح من المثال التالي :

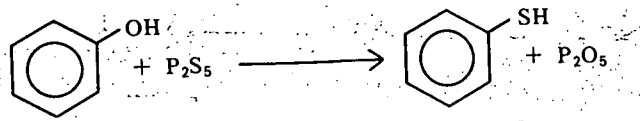


حصيلة مرتفعة عند درجة حرارة أعلى من ٦٠°م

حصيلة مرتفعة عند ٦٠°م أو أقل

٤ ــ استبدال مجموعة الهيدروكسيل :

من التفاعلات التي تشير إلى أن الرابطة بين الأكسجين والكربون في الفينولات أقوى من مثيلتها في الكحولات هو عدم تكون برومو فينول عند تسخين الفينول مع حمض بروميد الهيدروجين المركز وذلك خلافاً لما هو عليه الحال مع الكحولات إذ يتكون برومو ألكان من الكحولات تحت الظروف السابقة. إلا أنه يتحول الفينول إذا ماعولج بخامس كبريتيد الفوسفور، إلى مركب ثيوفينول.



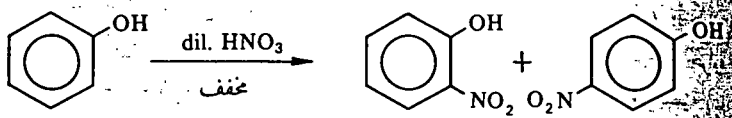
ثيوفينول
Thiophenol

٥ ــ تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي :

مجموعة OH- في الفينولات منشطة للحلقة الأروماتية مثلها مثل المجموعة الأمينية، لذا تخضع الفينولات لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية وتتوجه المجموعات البديلة الجديدة إلى موضعي أرثو وبارا فهي المواضع الغنية بالالكترونات مقارنة بالموضع ميتا (أنظر الأشكال التأرجحية للفينول، الفصل الرابع).

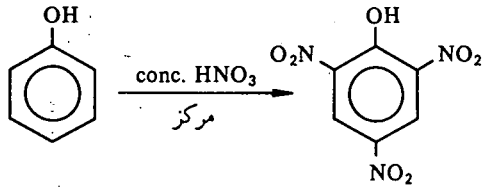
(أ) النترتة: تحدث نترتة الفينول بسهولة بواسطة حمض النتريك المخفف وعند درجة حرارة الغرفة، وينتج عن هذا التفاعل تكون مزيج من أرثو وبارا

نيتروفينول. ويمكن فصل المتشابهين عن بعضهما بواسطة التقطير البخاري إذ أن المتشابه أرثو أكثر تطايراً، وقد سبق لنا الحديث عن ذلك في هذا الفصل.



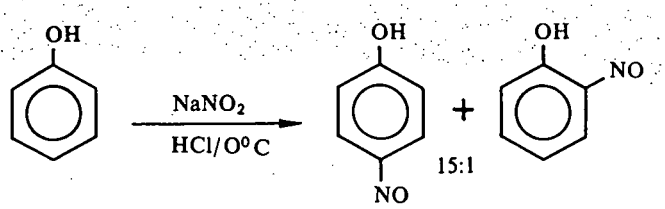
30-40% 15%

أما استخدام حمض النتريك المركز كعامل نترتة فيؤدى إلى نشوء ثلاثي نيترو فينول (حمض بيكريك) ــ وبمردود ضعيف ــ بالإضافة إلى مواد ثانوية غير معروفة البنية التركيبية نظراً لسهولة أكسدة الحلقة الأروماتية بواسطة حمض النتريك.

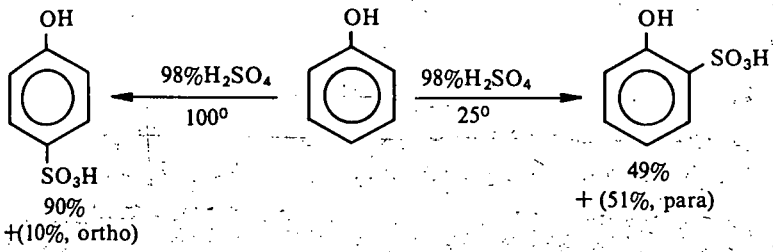


ــ حصيلة منخفضة ــ

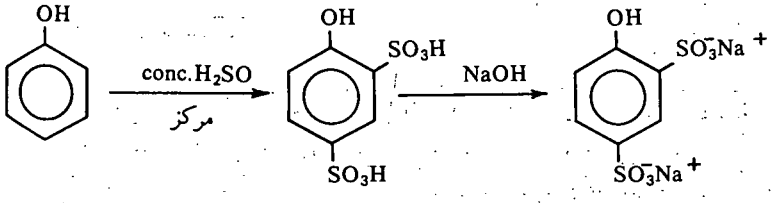
(ب) النترزه Nitrosation. تتفاعل الفينولات مع حمض النيتروز وتنشأ حصيلة جيدة من بارا نيتروزوفينول وآثار بسيطة من أرثو نيتروزو فينول. وتحدث النترزه بسهولة على الرغم من أن أيون النيتروزونيوم nitrosonium عامل الكتروفيلي ضعيف الأمر الذي يشير إلى الفعالية الشديدة للحلقة في مركب الفينول أو مشتقاته.



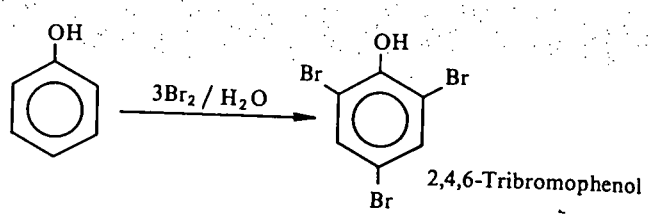
(جـ) السلفنة: يتفاعل الفينول مع حمض الكبريتيك المركز (٩٨٪) ويتكون خليط بنسب متساوية من مشتق أرثو ومشتق بارا إذا ماكانت درجة حرارة التفاعل ٢٥°م، في حين أن حصيلة المشتق بارا هي الحصيلة الرئيسية إذا ماأجرى التفاعل عند درجة حرارة ١٠٠°م.



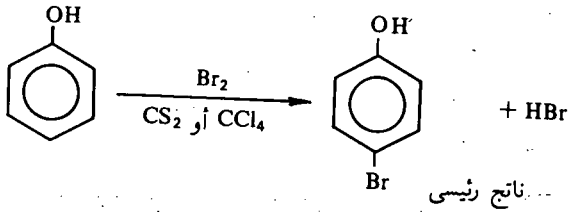
كذلك فإن استخدام حمض الكبريتيك المركز قد يعطي حصيلة جيدة من حموض ثنائي السلفون والتي يمكن عزلها على هيئة الملح الصوديومي ويمكن استخدامها في تحضيرات مخبرية.



(د) الهلجنة: تؤدى معاملة الفينول بالكلور أو ماء البروم إلى تكون راسب في الحال من مشتق عديد الهالوجين.

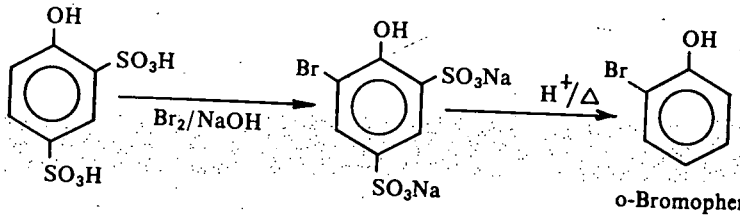


هذا ويمكن ضبط الظروف الملائمة لإدخال ذرة هالوجين أو أكثر في مواضع الأرثو والبارا المتوفرة في الفينولات المختلفة. فإذا مأريد الحصول على مركب أحادي البروم للفينول فيستخدم ثاني كبريتيد الكربون كمذيب بدلاً من الماء.



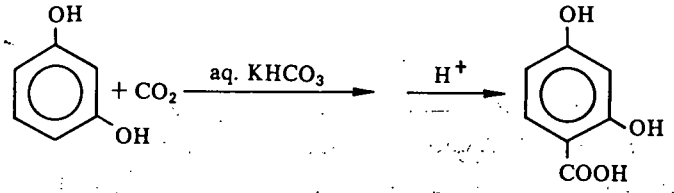
ناتج رئيسي

ويعزى الاختلاف في نواتج هذا التفاعل عند تغير المذيب إلى أن العامل النيكلوفيلي في حالة استخدام الماء كمذيب هو أيون الفينوكسيد الناتج من تأين الفينول في الماء والذي يهاجم من قبل الكاشف الالكتروفيلي (البروم) حيث أن أيون الفينوكسيد أنشط من الفينول تجاه الكواشف الالكتروفيلية في الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي. أما المماكب أرثو فيمكن تحضيره وذلك بحماية أحد موضعي الأرثو بالسلفنة المباشرة ثم البرومة، وأخيراً يتم نزع مجموعة السلفون من الحلقة الأروماتية.

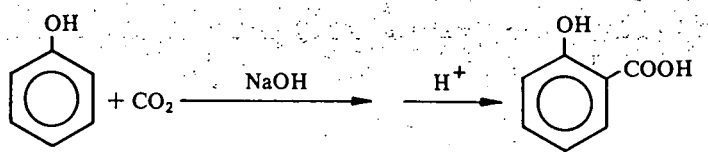


o-Bromophenol

(هـ) تفاعل كولب Kolbe reaction . إن تفاعل أنيون الكربون مع ثاني أكسيد الكربون ليعطي الحموض الكربوكسيلية له أهميته في تفاعلات الفينولات.



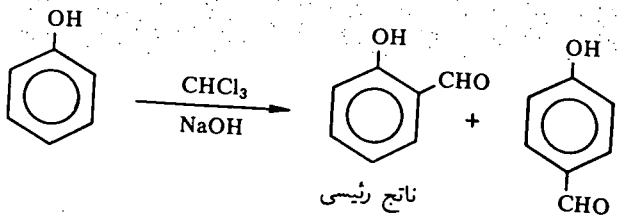
ويعرف تفاعل الملح الصوديومي للفينول نفسه مع ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة ١٣٠ ــ ١٤٠°م بتفاعل كولب، وينشأ تحت هذه الظروف حمض ساليسيليك Salcylic. وتجدر الإشارة إلى أن هذه الطريقة هي الطريقة الصناعية لتحضير حمض ساليسيليك.



حمض ساليسيليك

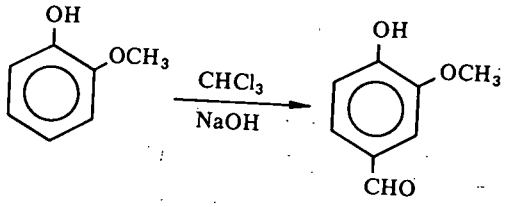
هذا وقد يحدث الاستبدال في الوضع بارا إذا ما ارتفعت درجة حرارة هذا التفاعل إلى ٢٥٠°م.

(و) تفاعل ريمر ــ تيمان Reimer Teiman. تفاعل ريمر ــ تيمان هو تفاعل الفينول مع الكلوروفورم في الوسط القاعدي، وينتج مركب ٢ ــ هيدروكسي بنزالدهيد (ناتج رئيسي) إذا ماسخن خليط التفاعل عند درجة حرارة ٦٠°م.



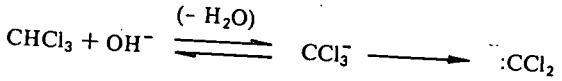
ناتج رئيسي

وإذا كان أحد موضعي أرثو مشغولاً فإن الاستبدال يحدث في الموضع بارا كما يتضح من المثال التالي :



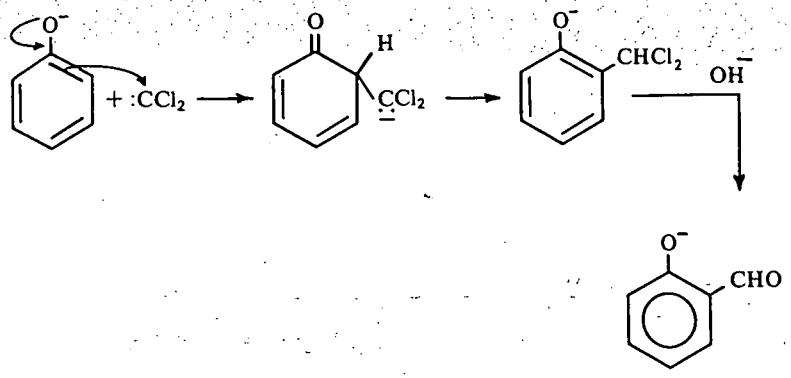
Vaniline

أما فيما يتعلق بالنسبة المئوية للمردود فإنها تختلف باختلاف مشتق الفينول الداخل في التفاعل، وقد وجد أنها تتراوح من ٥ إلى ٣٥٪ بشكل عام. وتشتمل ميكانية هذا التفاعل على نشوء ثنائي كلورو كربين من تفاعل الكلوروفورم مع القلوى:



Dichlorocarbene
ثنائي كلورو كربين

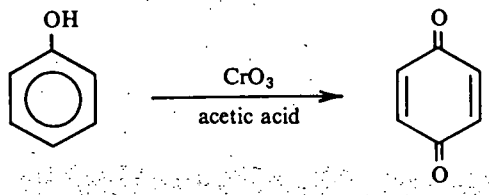
يهاجم بعد ذلك ثنائي كلورو كربين أيون الفينوكسيد ليعطي مركب وسطي لا يلبث أن يتحلل مائياً كما يتبين من التالي:



(ز) ازدواج (اقتران) الفينولات. تزدوج الفينولات في الوسط القاعدي مع أملاح الديازونيوم لتكون مركبات آزو ذات أهمية صناعية في الأصباغ. وهذا التفاعل هو تفاعل استبدال الكتروفيلي على الحلقة بواسطة كاشف الكتروفيلي ضعيف هو أيون الديازونيوم. وسنأخذ العديد من الأمثلة لتوضيح هذا الازدواج وذلك في حينه، عند الحديث عن أملاح الديازونيوم (الفصل الثالث عشر).

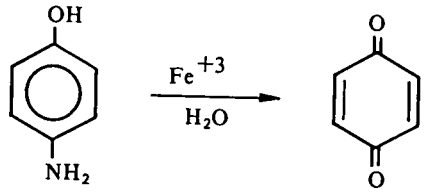
٦ ــ أكسدة الفينولات :

الفينول وبعض مشتقاته تتأكسد بسهولة ويكون الناتج عادة هو ١، ٤ ــ بنزوكينون أو مشتقاته. فالفينول يتأكسد بواسطة ثالث أكسيد الكروم عند درجة الصفر وفقاً للمعادلة التالية :

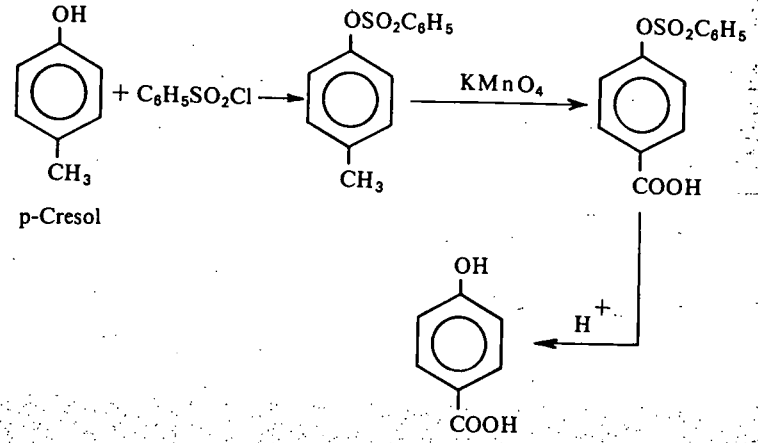


Benzoquinone

وكما أشرنا سابقاً، فإن الفينول يمكن أن يتأكسد حتى بالهواء الجوي وعلى الأخص إذا ماكان ساخناً. هذا وإذا ماوجدت مجموعات معطية للالكترونات على الحلقة الأروماتية في الفينول فإنها تجعل الأكسدة تتم بصورة أسرع. فمثلاً، يتحول بارا ــ أمينو فينول إلى البنزوكينون بواسطة عامل أكسدة معتدل مثل أيونات الحديديك (Fe^{+3}).



ونظراً لسهولة أكسدة مشتقات الفينول فإن ١، ٤ ــ بنزوكينون يلازم هذه المشتقات كشوائب نتيجة الأكسدة. وتؤدي أكسدة الفينول بواسطة عامل أكسدة قوي، مثل برمنجنات البوتاسيوم، إلى تحطم الحلقة الأروماتية، وينطبق هذا القول على معظم الفينولات. كما ويمكن أكسدة مشتقات الفينول الألكيلية إلى الحموض الفينولية المطابقة ولكن يشترط حماية مجموعة الهيدروكسيل عن طريق ألكلتها أو أسيلتها كما يتضح من المثال التالي :



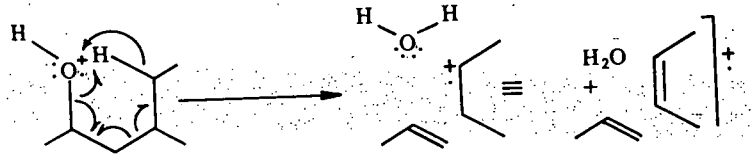
p-Cresol

p-Hydroxybenzoic acid

والايثرات الألكيلية عند عدد موجي أقل (١٠٥٠ إلى ١١٨٠ سم$^{-١}$). ويقع امتصاص شد مجموعة C – O في الاسترات والايثرات الفينولية عند عدد موجي أعلى نسبياً من موقع امتصاصها في المركب الفينولي بالإضافة إلى ظهور حزمة طيفية حادة عند عدد موجي أقل (١٠٢٠ إلى ١٠٧٠ سم$^{-١}$) ولكنها ليست كثيفة. وتتميز حزمة امتصاص مجموعة C – O في كل من الفينولات والكحولات والايثرات بكونها حزمة عريضة وكثيفة.

أطياف الطنين النووي المغناطيسي. يعتمد مكان امتصاص بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات والفينولات على قوة الرابطة الهيدروجينية وأيضاً على حمضية هذه المجموعة. ويتراوح طنين هذا البروتون في الكحولات النقية (بدون مذيب) ضمن المجال ٤ إلى ٥ دلتا بينما يمتص بروتون مجموعة هيدروكسيل الفينولات ضمن المجال ٤٫٥ إلى ٧٫٥ دلتا. أما في المحاليل المخففة فإن امتصاص هذا البروتون ينزاح إلى قيمة دلتا أعلى. وبصورة عامة كلما كان الكحول أو الفينول أكثر حمضية كلما كان امتصاص بروتون مجموعة OH- عند قيمة دلتا أعلى من قيمة دلتا المذكورة أعلاه. وتزداد هذه القيمة إلى حوالي ١٢ دلتا (أو ربما أعلى) عند وجود روابط هيدروجينية جسرية داخل الجزيء نفسه كما في حالة امتصاص بروتون OH- في أرثو فينول. أما البروتونات المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- يتأثر مكان امتصاصها نظراً لمجاورتها لذرة الأكسجين ذات السالبية الكهربية العالية ولها موقع محدد في كل من الكحول (أو الايثر)، أو الفينول (جدول ٧ — ٤).

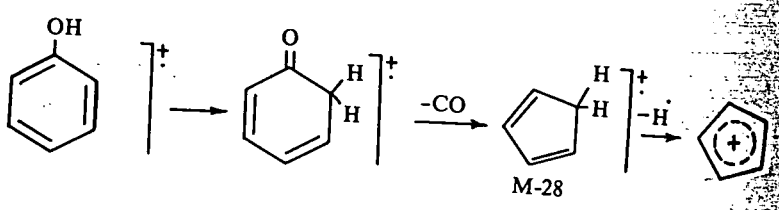
أطياف الكتلة. أهم أنواع التجزؤ (التشظي) الذي يحدث في الكحولات هو انفصام رابطة بيتا بالنسبة للأكسجين. وفي الغالب لا يلاحظ الأيون الجزيئي في الكحولات الثالثية في حين أن هذا الأيون ضعيف الكثافة في حالة الكحولات الأولية والثانوية. كما أن الكحولات التي لها أكثر من أربع ذرات كربون فإنها تفقد عند تجزؤها جزيء ماء وكذلك جزيء ألكين.



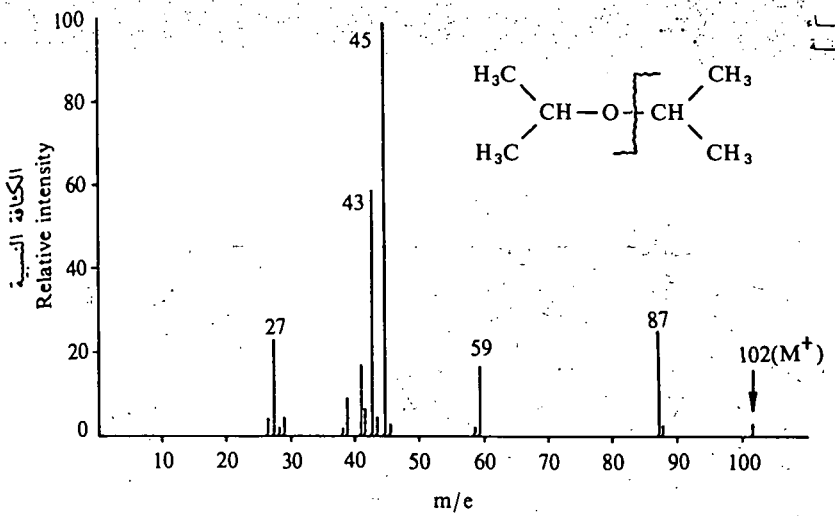
في العادة، تتجزأ الكحولات الثانوية والثالثية وتفقد الجذور الألكيلية الحرة، ويزداد سهولة فقد الجذر الألكيلي بازدياد حجمه وتفرع السلسلة الكربونية :

هذا ويلاحظ غالباً ظهور خطوط طيفية تقابل العلاقة M-1، M-2، M-3، وذلك بسبب الفقدان المتوالي من جذور الهيدروجين. أطياف الكتلة للايثرات تشابه إلى حد ما أطياف الكتلة للكحولات حيث أن التشظي الذي يحدث في الايثرات هو بصورة رئيسية انفصام الرابطة بيتا، وبعد ذلك الرابطة ألفا، كما يتضح من طيف ثنائي ايزوبروبيل ايثر (شكل ١٠ — ١).

الفينولات البسيطة تتميز دائماً بظهور أيون جزيئي ذو كثافة عالية، والتجزؤ الشائع فيها هو فقدان مجموعة CO أو مجموعة CHO (أي M-28 أو M-29 على التوالي).



أما الفينولات التي بها مجموعة جانبية ألكيلية فإنها تخضع للتجزؤ البنزيلي الذي سبق وأن عرفناه (الفصل السابع).



شكل ١٠ ــ ١: طيف الكتلة لمركب ثنائي أيزوبروبيل إيثر.

أسئلة عامة :

س ١ : أكتب الصيغ البنائية للمركبات الفينولية التالية :

resorcinol, 4-methylcatechol, picric acid, p-cresol, 2,4-dichorophenol, p-hydroxybenzyl alcohol.

س ٢ : رتب الفينولات التالية وفقاً لقوة الحموضة.

m-cresol, m-bromophenol, phenol, p-aminophenol, m-nitrophenol.

س ٣ : اذكر اختباراً كيميائياً بسيطاً يمكن اجراؤه للتمييز بين كل زوج من هذه المركبات، ثم اذكر الطرق الكيميائية البسيطة التي يمكن استخدامها لفصل كل زوج من هذه المركبات.

١) phenol , p-xylene

٢) phenol , cylohexanol

٣) m-nitrophenol , m-nitrobenzoic acid

٤) anisole و o-cresol

٥) phenol و p-hydroxybenzyl alcohol

س ٤ : اكتب معادلات التفاعل اللازمة لتحضير المركبات التالية مبتدئاً من البنزين أو التولوين ومستخدماً ماأردت من الكواشف.

1) 3-bromo-4-methylphenol

2) p-iodophenol

3) 2,4-dinitrophenol

4) o-methoxybenzyl alcohol

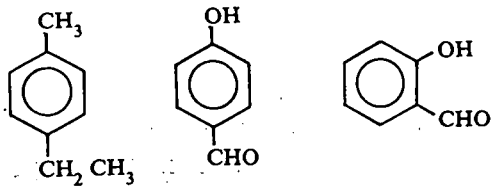
5) o-hydroybenzyl alcohol

6) p-bromophenol

7) 2,4,6-trinitrophenol

س ٥ : مركب عضوي صيغته الإجمالية C_7H_8O لا يذوب في الماء أو حمض HCl المخفف أو بيكربونات الصوديوم ويذوب في NaOH المخفف. إذا ماعومل هذا المركب بماء البروم فإنه يتحول مباشرة إلى مركب صيغته $C_7H_5OBr_3$ اقترح صيغة بنائية لهذا المركب.

س ٦ : هل يمكن فصل كل من المركبات ١، ٢، ٣ عن بعضها البعض بواسطة التقطير البخاري للخليط؟

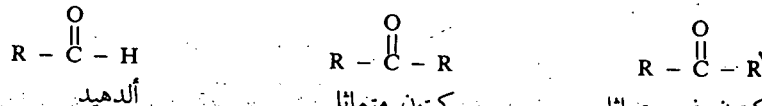


١ ٢ ٣

١١ الفصل الحادي عشر: الألدهيدات والكيتونات

مقدمة :

يتميز التركيب البنائي لكل من الألدهيد والكيتون بوجود مجموعة كربونيل $>C=O$، وترتبط ذرة كربون هذه المجموعة في الألدهيدات بذرة كربون أو ذرة هيدروجين من جهة وبذرة هيدروجين من جهة أخرى في حين أن مجموعة كربونيل الكيتونات ترتبط بذرتي كربون. وإذا ماارتبطت ذرة كربون مجموعة الكربونيل في المركب الألدهيدي بمجموعة أليفاتية فإن الألدهيد يعتبر أليفاتي، في حين يوصف الألدهيد بأنه أروماتي عندما تكون ذرة كربون المجموعة الألدهيدية مرتبطة مباشرة بحلقة أروماتية. وبالمثل فإن الكيتون الأروماتي هو المركب الذي ترتبط فيه مجموعة أروماتيه على الأقل بذرة كربون مجموعة الكربونيل. هذا ويوصف الكيتون بأنه كيتون متماثل إذا كانت المجموعتان متماثلتين، وغير متماثل إذا اختلفت المجموعتان.



ألدهيد كيتون متماثل كيتون غير متماثل

(R, R' قد تكون مجموعة أليفاتية أو مجموعة أروماتية).

تسمية الألدهيدات والكيتونات :

كالمتبع في تسمية المركبات العضوية بمختلف طوائفها فإن هناك طريقتين لتسمية الألدهيدات والكيتونات هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC.

الطريقة الشائعة :

يشتق اسم الألدهيد الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين حمض، يك ic acid- (الموجودة بآخر اسم الحمض) بلفظ ألدهيد aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات البسيطة التالية :

الحمض المطابق formic acid

$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

formaldehylde

الحمض المطابق acetic acid

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

acetaldehyde

الحمض المطابق propionic acid

$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

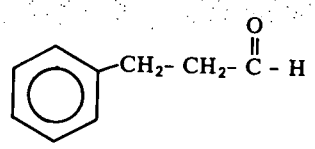
propionaldehyde

الحمض المطابق valeric acid

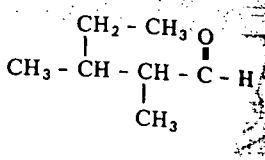
$CH_3-(CH_2)_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

valeraldehyde

هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون (O = C – C – C – C –).فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة البديلة يسبق هذه المجموعة كما يتضح من المثالين التاليين :

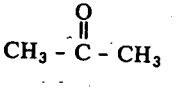


β -Phenylpropionaldehyde

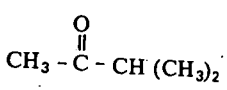


α, β -Dimethylvaleraldehyde

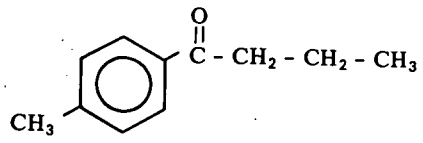
أما الشائع في تسمية الكيتونات فتذكر أولاً أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة كيتون مثل :



dimethylketone
(acetone)

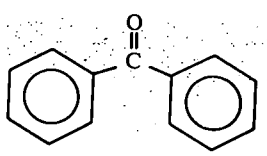


methyl isoproryl-
ketone

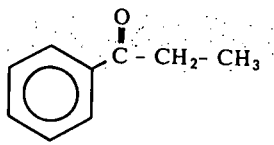


n-propyl-p-tolylketone

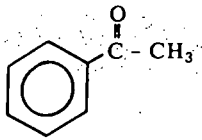
هذا ويظهر لفظ فينون "phenone" في آخر أسماء بعض الكيتونات التي تحوي على مجموعة الفينيل phenyl ويتم ذلك بإسقاط المقطع ic acid- (أو oic- acid) من اسم الحمض المطابق كما يتضح من الأمثلة التالية :



بنزوفينون
benzophenone



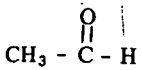
برو بيوفينون
propiophenone



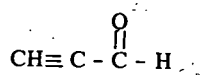
أسيتوفينون
acetophenone

الطريقة النظامية (طريقة IUPAC) :

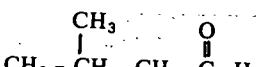
عند تسمية الألدهيدات وفقاً لهذه الطريقة فإنه يستبدل الحرف e- في اسم الألكان المطابق بالمقطع al- للدلالة على المجموعة الألدهيدية، وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألدهيدية، وتذكر المجاميع البديلة أولاً.. ومرتبة أبجدياً ــ بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها. ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعاً لها هذه المركبات من تتبع الأمثلة التالية :



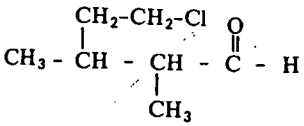
ethanal



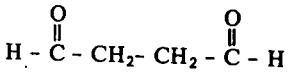
Propynal



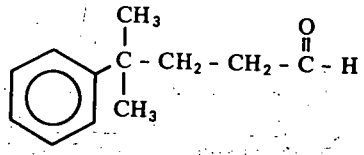
3-methylbutanal



5-chloro-2,3-dimethylpentanal

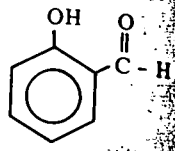


butan-1,4-dial

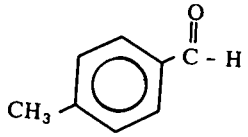


4-methyl-4-phenylpentanal

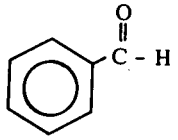
وعندما تكون مجموعة الكربونيل متصلة بحلقة أروماتية فإننا نسمي المركب مستخدمين اسمي بنز الدهيد وتولو ألدهيد وغيرها كأساس للاسم.



أورثو- هيدروكسي بنزالدهيد
(ساليسألدهيد)

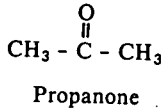


بارا ــ تولو ألدهيد
p-tolualdehyde

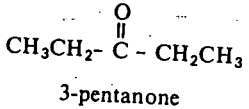


بنزالدهيد
benzaldehyde

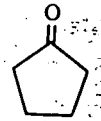
لا تختلف تسمية الكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدهيدات حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحوى مجموعة الكربونيل، ويستخدم المقطع -one (بدلاً من al-) محل الحرف e- في اسم المركب الألكاني. هذا ويراعى أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب لمجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع نفس الأسس المتبعة في تسمية IUPAC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



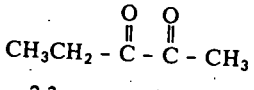
Propanone



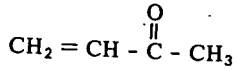
3-pentanone



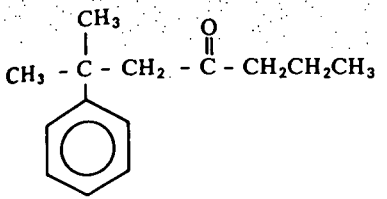
cyclopentanone



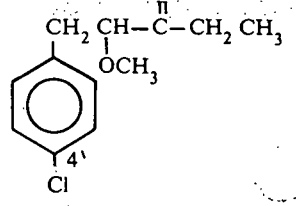
2,3-pentanedione



3-buten-2-one

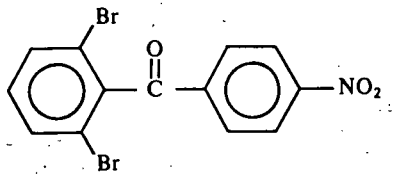


2-methyl- 2-phenyl-4-heptanone



2-methoxy-1-(4'-chlorophenyl)-3-pentanone

وفيما يتعلق بمشتقات بنزوفينون فإنه ترقم الحلقتان الأروماتيتان كما يتضح من المثال التالي :



2,6-dibromo-4'-nitrobenzophenone

الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات :

تتمتع مجموعة الكربونيل بالصفة القطبية، ولذا فإن درجات غليان الأفراد الدنيا من الألدهيدات والكيتونات أعلى من درجات غليان المركبات الهيدروكربونية المماثلة في الوزن الجزيئي، ولكنها لا تزال أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة نظراً لعدم قدرة الألدهيدات والكيتونات على تكوين روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها. والأمثلة التالية توضح ذلك:

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

Propanal

درجة الغليان ٤٩ م°

الوزن الجزيئي = ٥٨

$CH_3CH_2CH_2CH_3$

butane

درجة الغليان ٠٫٥ م°

الوزن الجزيئي = ٥٨

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

propanone (acetone)

درجة الغليان ٥٦ م°

الوزن الجزيئي = ٥٨

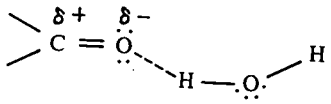
$CH_3CH_2CH_2OH$

1-propanol

درجة الغليان ٩٧ م°

الوزن الجزيئي = ٦٠

تذوب الألدهيدات والكيتونات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة في الماء، وهذا مايمكن أن نتوقعه من مركبات كربونيلية نظراً للرابطة الهيدروجينية التي تنشأ بين ذرة هيدروجين الماء وذرة أكسجين مجموعة الكربونيل.



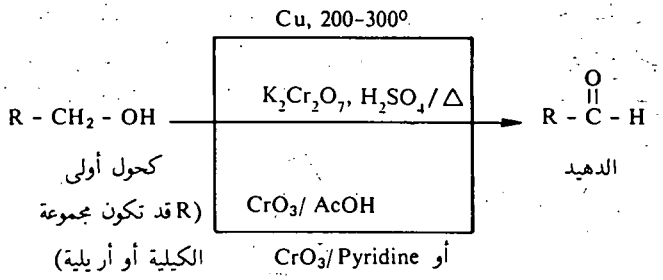
طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات :

تتعدد الطرق المستخدمة لتحضير الألدهيدات والكيتونات وقد سبق وأن تعرفنا على الكثير منها عند دراسة بعض الطوائف العضوية مثل التحلل الأوزوني للمركبات الأوليفينية، وتحول الألكاينات إلى كيتونات بإضافة الماء في وجود أيونات الزئبق، وغيرها. من هذه الطرق مايكون عاماً لتحضير أفراد هاتين الطائفتين ومنها مايقتصر على تحضير الدهيدات أو الكيتونات معينة.

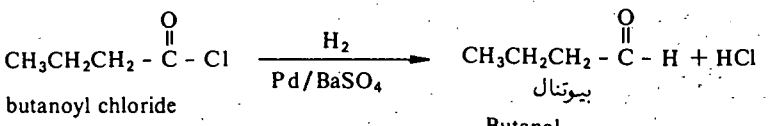
الألدهيـدات :

١ — أكسدة الكحولات الأولية: من الطرق المخبرية الشائعة الاستخدام لتحضير الألدهيدات هي أكسدة الكحولات الأولية. فكما سبق وأن عرفنا أنه قد يتم انتزاع الهيدروجين dehydrogenation من الكحول الأولي بوجود عامل مساعد، ويتكون إثر ذلك الألدهيد المطابق. هذا ويمكن أن تتم الأكسدة بواسطة عوامل مؤكسدة كيميائية أكثرها شيوعاً هي الأكسدة بواسطة حمض الكروميك. ولما كان الألدهيد سهل الأكسدة في حد

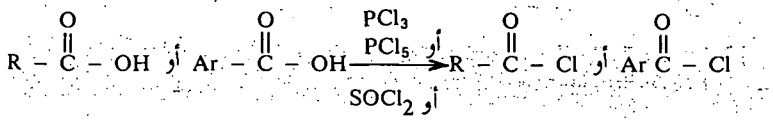
ذاته فإنه لابد من التحكم في ظروف الأكسدة حتى تتوقف عند مرحلة تكوين الألدهيد. فمثلاً عند أكسدة الكحول الأولى بواسطة ثنائي كرومات البوتاسيوم يجب أن نستخلص الألدهيد فور تكونه حتى نتفادى أكسدته إلى حمض كربوكسيلي. وهذه الطريقة يمكن استخدامها لتحضير الألدهيدات الأليفاتية والأروماتية.

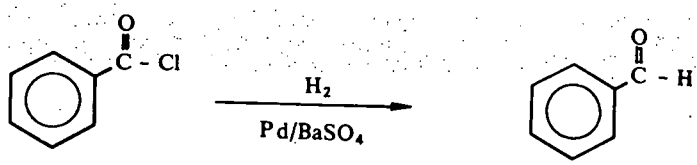


٢ ــ اختزال كلوريدات الحموض: من الطرق الأخرى المستخدمة، على نطاق واسع في المختبر، لتحضير الألدهيدات هي اختزال كلوريدات الحموض الكربوكسيلية (الهيدروجين في وجود عامل مساعد)، والتي بدورها يمكن الحصول عليها بسهولة من الحموض الكربوكسيلية(*). وتعرف هذه الطريقة باختزال روزن موند Rosenmund reduction وميكانية هذا التفاعل غير معروفة.



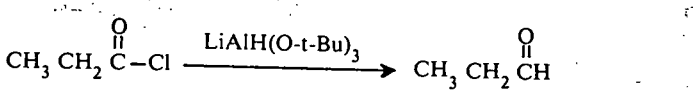
* يمكن الحصول على كلوريدات الحموض الكربوكسيلية وفقاً للمعادلة التالية :





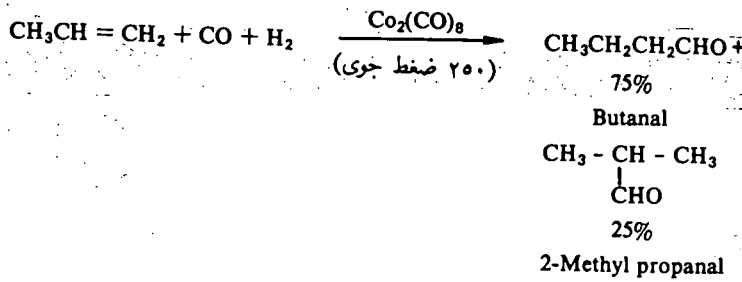
benzoyl choride

كما يمكن إختزال كلوريدات الحموض إلى الألدهيدات المطابقة بواسطة $LiAlH(O\text{-}t\text{-}Bu)_3$



٣ ــ من الألكينـــات :

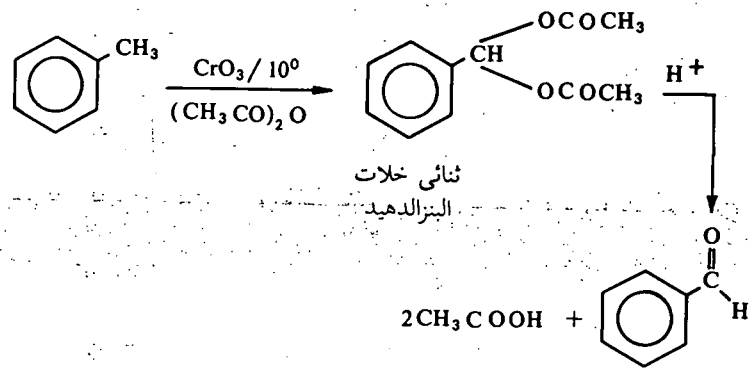
من أحد الطرق الصناعية لتحضير الألدهيدات هي إضافة أول أكسيد الكربون والهيدروجين إلى الألكينات، في وجود عامل مساعد هو الكوبلت. ومن الأمثلة على ذلك، اصطناع البيوتنال من البروبين كما يتضح من المعادلة التالية :



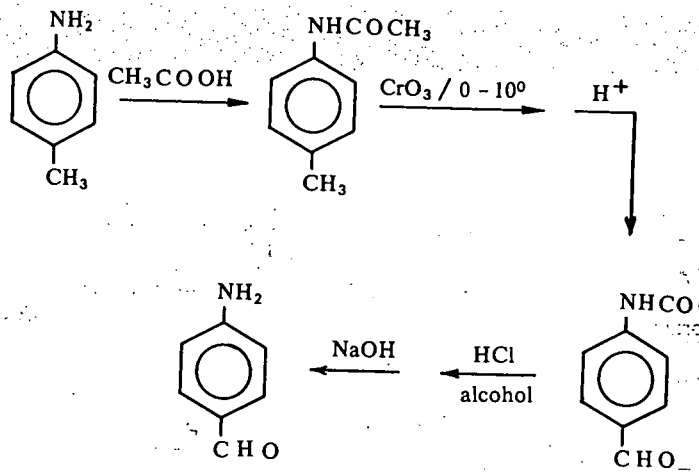
ويطلق على هذا التفاعل مصطلح هيدروفورمليشن "Hydroformylation" نظراً لأن عنصري الإضافة إلى ذرة كربون الرابطة المضاعفة هو المجموعة الألدهيدية والهيدرايد. هذا وتجدر الإشارة إلى أن المصطلح القديم الذي يطلق على هذا التفاعل هو تفاعل أكسو "Oxo-reaction" والذي لا يزال شائع الاستخدام في وقتنا الحاضر. وتفاعل أكسو مهم صناعياً إذ يعتبر من أهم الطرق الصناعية لتحضير الكحولات التي تحمل في هيكلها البنائي أربع ذرات إلى ثمان ذرات كربون وذلك عن طريق الهدرجة للمركبات الألدهيدية الناتجة بواسطة عملية الأكسو هذه.

أكسدة مركبات ميثل البنزين :

يتأكسد التولوئين بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز وحمض الكبريتيك إلى بنزالدهيد، ويتم التأكسد تحت شروط معينة كي لا يتأكسد الألدهيد الناتج إلى الحمض المطابق. ولعل أفضل طريقة مخبرية لتحضير البنز الدهيد هي الأكسدة بوساطة ثالث أكسيد الكروم وبلاماء حمض الخل إذ يتكون ثنائي خلات البنز الدهيد الذي يتصف بثباته تجاه العامل المؤكسد الأمر الذي يسهل فصله وتنقيته ومن ثم يحلل مائياً في الوسط الحمضي وفقاً للمعادلة التالية:

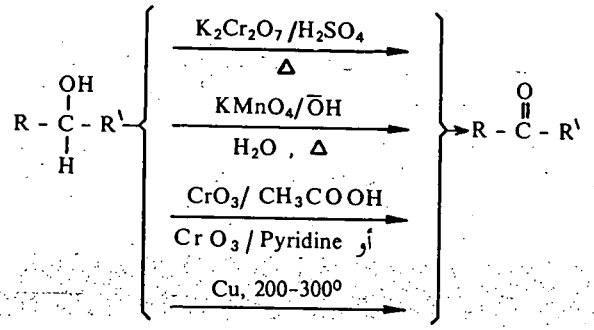


وعلى غرار هذه التجربة يمكن تحضير الكثير من مشتقات البنز-الدهيد ولكن يراعى عند إجراءها عدم تأثر المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة على الحلقة الأروماتية بالعوامل المؤكسدة مثل مجموعة الأمين أو الهيدروكسيل حيث يتم حمايتها قبل إجراء التفاعل.

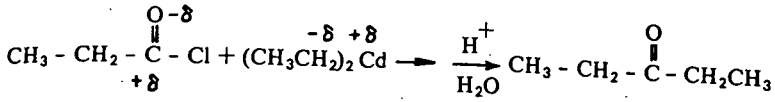


الكيتـــونات :

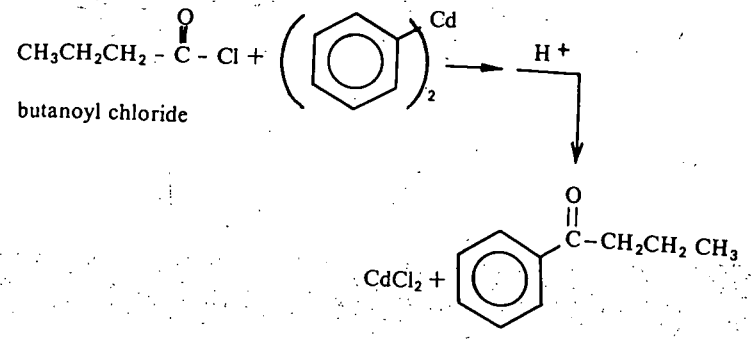
١ ـ أكسدة الكحولات الثانوية: تتأكسد الكحولات الثانوية إلى الكيتونات المطابقة وتحت نفس الظروف اللازمة لتحويل الكحولات الأولية إلى ألدهيدات.



٢ ــ من كلوريدات الحموض الكربوكسيلية: يمكن الحصول على الكيتونات ــ الأليفاتية أو الأروماتية ــ من تفاعل مركبات الكادميوم العضوية مع كلوريدات الحموض، وفيما يلي بعض الأمثلة لهذا التفاعل :



Propanoyl chloride — ثنائي إيثل كادميوم — 3-pentanone + $CdCl_2$

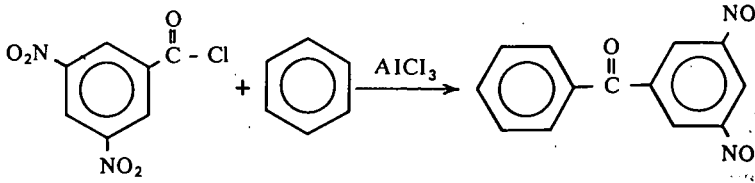


butanoyl chloride

1-Phenyl-1-butanone
(n-Propyl phenyl ketone)

٣ ــ أسيلة فريدل ــ كرافتس: من أفضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيتونات الأروماتية هي تفاعل أسيلة فريدل ــ كرافتس، وقد سبق وأن عرفنا ميكانية هذا التفاعل عند دراسة تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البنزين. يحضر كل من الأسيتوفينون والبنزوفينون وكذلك الكثير من مشتقاتهما وفقاً لهذه الطريقة. ويجب أن نتذكر أن تفاعل الأسيلة لا يعطي مردوداً جيداً عندما تكون هناك مجموعة ساحبة للالكترونات على الحلقة الأروماتية التي يتم عليها الاستبدال الالكتروفيلي (ينعدم هذا

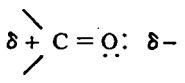
المردود إذا ماوجدت أكثر من مجموعة ساحبة)، ولكن الكيتونات التي تحوي مثل هذه المجموعات يمكن تحضيرها كما يتضح من التالي:



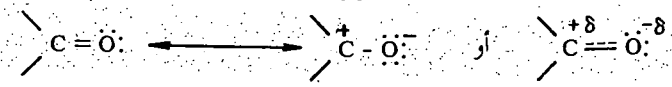
3,5-dinitrobenzophenone

تفاعلات الألدهيدات والكيتونات :

ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات مهجنة بطريقة sp^2، أي أنها تقع مع الذرات الثلاث المرتبطة بها، في مستوى واحد بزوايا ١٢٠° تقريباً وذلك مايمكن توقعه من تركيب بنائي مسطح على هيئة مثلث. تحمل ذرة كربون مجموعة الكربونيل شحنة ايجابية جزئية بينما تحمل ذرة أكسجين هذه المجموعة شحنة سالبة جزئية.



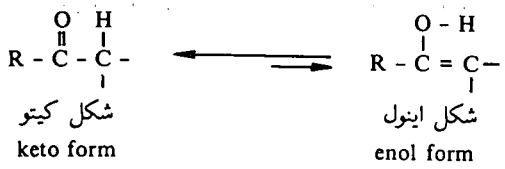
يعزى نشوء هذه الشحنات إلى التأثير التحريضي لذرة الأكسجين ذات السالبية الكهربية العالية وإلى ظاهرة التأرجح التي تظهرها مجموعة الكربونيل حيث يمكن كتابة البنية التركيبية لها بأكثر من صيغة.



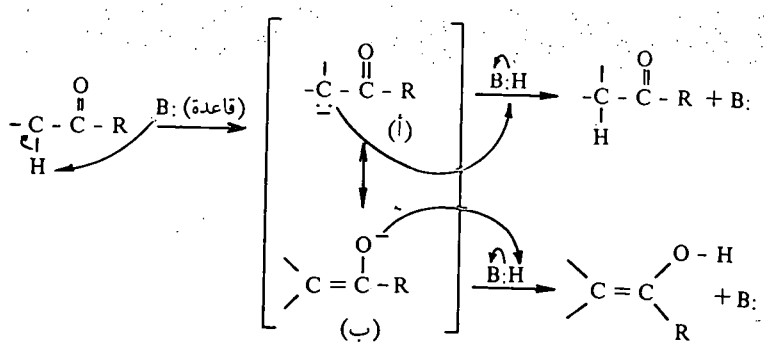
ونتيجة للشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكربون فإن ذلك يعني أن ذرة الكربون هذه مهيأه (عرضة) للهجوم النيكلوفيلي. وبالفعل فإن من أهم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات هي تفاعلات إضافه نيكلوفيلية كما سنرى. إلا أن هناك تفاعلات أخرى، مثل تكاثف الدول وغيرها، يعتمد على الخاصية الحمضية لذرة هيدروجين ألفا في الألدهيدات والكيتونات أو مايعرف بشكل كيتو— إنول.

شكل كيتو وإنول Keto-enol :

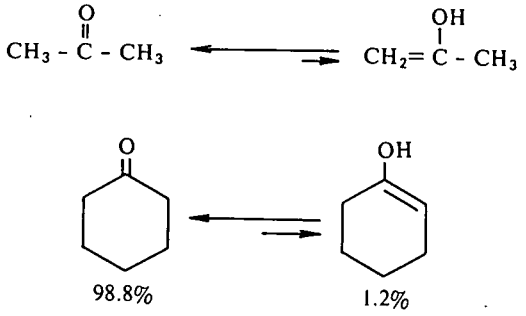
توجد الألدهيدات والكيتونات في محاليلها على هيئة شكل كيتو "Keto" وشكل إنول "enol". وتوضح المعادلة التالية التغيرات البنائية التي تحدث في المركب الألدهيدي أو الكيتوني الذي يحوي ذرة هيدروجين ألفا. تدعى ذرة الهيدروجين الواقعة على ذرة كربون مجاورة لمجموعة الكربونيل، ذرة هيدروجين ألفا، وتدعى ذرة الكربون التي تحملها، ذرة كربون ألفا، وتتصف ذرة الهيدروجين هذه بالحمضية.



شكل كيتو في العادة أكثر ثباتاً لكثير من مركبات الكربونيل وعليه فإن الاتزان يكون ناحية اليسار. فذرة هيدروجين ألفا تنتزع بواسطة القاعدة ويتكون الأنيون (يسمى أيون الأنوليت enolate ion) الذي بإمكانه أن يتفاعل بإحدى طريقتين. إما بإضافة البروتون على ذرة كربون ألفا لاستعادة مركب الكربونيل الأصلي، وإما بإضافة البروتون على ذرة الأكسجين حيث يتكون الإنول.



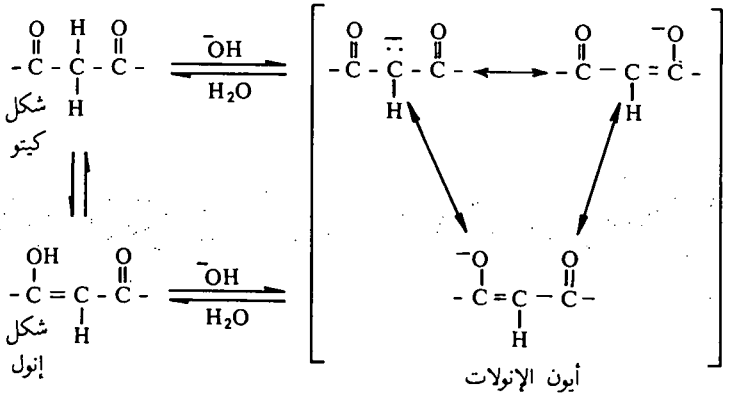
ومع أن كلا الشكلين التأرجحيين أ،ب يسهم في الهجين إلا أنه من المتوقع اسهاماً أكبر للشكل التأرجحي ب لأن الأكسجين هو الأكثر سالبية كهربية وعليه فهو أقدر على استضافة البروتون. وعلى الرغم من ذلك فإنه يفضل الشكل التأرجحي أ بسبب القوة العالية للرابطة المزدوجة بين الأكسجين والكربون مقارنة بالرابطة المزدوجة بين ذرتي الكربون في ب. وهكذا فإن مركبات الكربونيل البسيطة تكون كمية الإنول فيها صغيرة جداً.



يشار إلى هذا النوع من التشابه isomerism حيث يكون الاختلاف بين المتشابهات فقط في مكان البروتون وموضع الرابطة المضاعفة، يشار إليه بالنزوح

البروتوني tautamerism. ويسمى المتشابهان توتومران tautamers، ويتحول كل منهما للآخر بسهولة في وجود آثار من الحامض أو القاعدة. ولقد أشرنا سابقاً على أن الأغلبية العظمى لجزيئات المركب الكربونيلي تكون موجودة على هيئة شكل كيتو إلا أن الكمية البسيطة من شكل إنول تظهر بشكل جلي في الكثير من تفاعلات الألدهيدات والكيتونات.

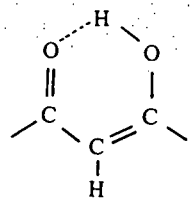
ومما تجدر الإشارة إليه أن مركبات الكربونيل التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي كربونيل تفصلهما ذرة كربون مشبعة β - dicarbonyl، فإن كمية الإنول أكبر بكثير من وجودها في مركبات الكربونيل البسيطة.



يعتمد الاتزان بين شكلي كيتو وإنول على الثبات النسبي لهما في حالة وجودهما في المحلول. ففي مثالنا السابق، يسود الشكل الإنولي لإنه أكثر ثباتاً ويعـزى ذلك لسببين :

(أ) توفر النظام المتناوب بشكل الانول.

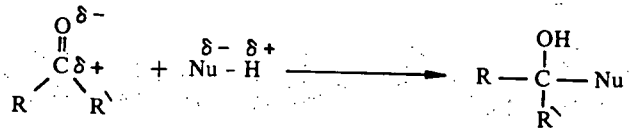
(ب) توفر الربط الهيدروجيني الجسري في الجزيء بين ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل الانولية وبين ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل.



إن الخاصية القطبية التي تتمتع بها مجموعة الكربونيل بالإضافة إلى الخاصية الحمضية لذرة هيدروجين ألفا في مركبات الكربونيل هما مفتاح التفاعلات التي تخضع لها الألدهيدات والكيتونات وسنقوم بدراسة التفاعلات الرئيسية لهذه المركبات.

١ ــ تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية :

من تفاعلات الألدهيدات والكيتونات المميزة الإضافة النيكلوفيلية.



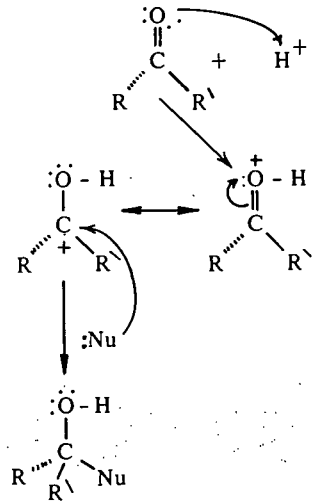
اضافة نيكلوفيلية

وتكون نواتج الإضافة النيكلوفيلية هذه مركبات ثابتة يمكن فصلها والتعرف عليها وقد تكون نواتج غير ثابتة أي أن التفاعل يستمر في خطوة أخرى وينشأ أثر ذلك نواتج أكثر ثباتاً من نواتج الخطوة الأولى. وقبل أن نسرد الأمثلة المختلفة للإضافة النيكلوفيلية التي توضح لنا هذين الأمرين فإننا سنقوم بدراسة ميكانية هذا التفاعل، وتباين الفعالية لهذه المركبات تجاه الكواشف النيكلوفيلية.

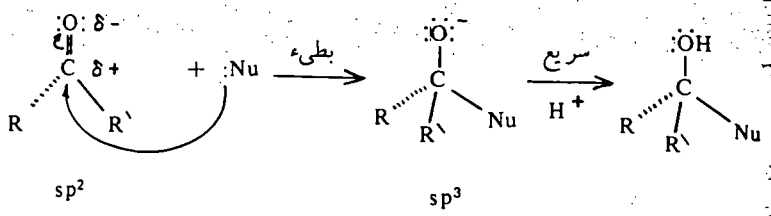
ميكانية التفاعل Reaction Mechanism :

تتم هذه الإضافة النيكلوفيلية لذرة كربون مجموعة الكربونيل في الأوساط الحمضية والقاعدية.

الوسط الحمضي: في العادة تبدأ الإضافة في الأوساط الحمضية بإضافة بروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل. وإضافة مثل هذا البروتون يجعل ذرة الأكسجين ذات طبيعة ساحبة للالكترونات بصورة أكبر من السابق مما يجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل ذات شحنة موجبة أكثر، أي أن هذه الذرة تصبح عرضة للإضافة النيكلوفيلية بصورة ميسورة.



الوسط القاعدي أو المتعادل: كخطوة أولى، يهاجم الكاشف النيكلوفيلي ذرة كربون مجموعة الكربونيل، وعند حدوث ذلك فإن الكترونات باي تنزاح نحو ذرة الأكسجين ويصاحب ذلك تغير تهجين ذرة الكربون من sp^2 إلى sp^3. أما في الخطوة الثانية فيرتبط الأكسجين مع كاشف الكتروفيلي (عادة بروتون)، ويسهل، حدوث ذلك لأن الأكسجين قد اكتسبت شحنة سالبة في الخطوة الأولى. وهذا هو الفارق الرئيسي بين الحالتين حيث تحدث إضافة البروتون (من المذيب إذا كان له القدرة على تحريره أو من إضافة محلول مائي حمضي) في الأوساط القاعدية بعد الإضافة النيكلوفيلية بعكس ماهو عليه الحال في الأوساط الحمضية حيث يتم إضافة بروتون الحمض قبل الإضافة النيكلوفيلية.



فعالية الألدهيدات والكيتونات تجاه الاضافة النيكلوفيلية :

تختلف فعالية الألدهيدات والكيتونات المختلفة في سرعة تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية حيث يمكن ترتيب الفعالية وفقاً للآتي :

١ ــ الألدهيدات بصورة عامة أكثر فعالية من الكيتونات.

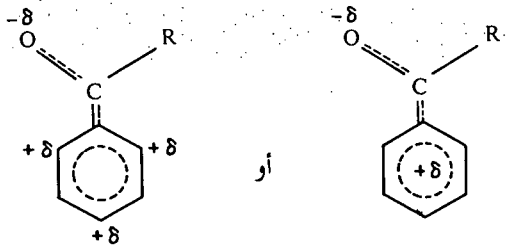
٢ ــ الألدهيدات والكيتونات التي بها مجاميع كبيرة ــ مجاميع إعاقة ــ قليلة مرتبطة بمجموعة الكربونيل لا تزال أكثر فعالية من نظيرها التي توجد بها مجاميع كبيرة أكثر.

٣ ــ الكيتونات الحلقية أكثر فعالية من نظيرها غير الحلقية.

٤ ــ الألدهيدات والكيتونات الأروماتية أقل فعالية من الألدهيدات والكيتونات الأليفاتية.

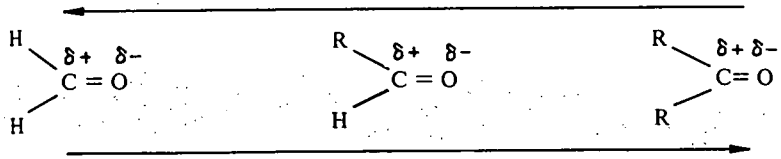
ويعزى هذا الاختلاف في الفعالية إلى التأثيرات الفراغية والتأثيرات الالكترونية فكلما كانت المجاميع المرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربونيل كبيرة كلما قلت فعالية هذه الذرة نتيجة أسباب فراغية حيث يصعب وصول العامل النيكلوفيلي لذرة كربون الكربونيل. ومنه يتضح لماذا أن الألدهيدات أكثر فعالية من الكيتونات نظراً لأن أحد المجاميع المرتبطة بذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيدات هي ذرة هيدروجين. وفيما يتعلق بالفعالية الشديدة للكيتونات الحلقية مقارنة بالكيتونات غير الحلقية فإنه يمكن تفسيره بناء على ماذكر أعلاه.

ومن العوامل الأخرى التي تتحكم في فعالية مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات، التأثيرات الالكترونية. فمركبات الكربونيل الأروماتية أقل فعالية من نظيرها الأليفاتية تجاه الإضافة النيكلوفيلية نظراً لثبات المادة المتفاعلة بواسطة «التأرجح» الذي يثبط ذرة كربون مجموعة الكربونيل تجاه هذه الإضافة.



وتغير مقدار الشحنة الموجبة على ذرة كربون مجموعة الكربونيل يصاحبه أيضاً تغير في مقدار جذبها (تقبلها) للكاشف النيكلوفيلي. فمجاميع الألكيل مجاميع مانحة للالكترونات وعليه فإن زيادة مثل هذه المجاميع المرتبطة بذرة كربون الكربونيل يؤدى إلى نقصان الشحنة الموجبة على هذه الذرة، أي تقل فعاليتها تجاه العوامل النيكلوفيلية، وانطلاقاً من هذا التأثير التحريضي فإنه يمكن تعليل كون فعالية الألدهيدات أقوى نسبياً من الكيتونات.

تزداد خاصية الشحنة الموجبة على ذرة الكربون

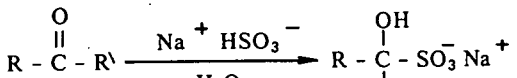


تقل الفاعلية تجاه الكاشف النيكلوفيلي

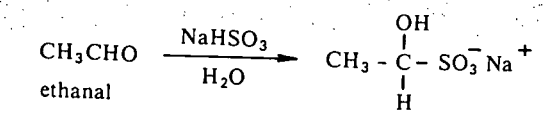
وفيما يلي أهم تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية للألدهيدات والكيتونات :

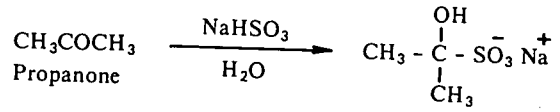
(أ) مع بيكبريتيت الصوديوم.

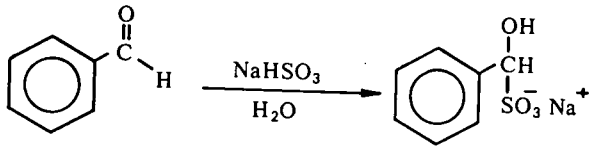
تنشأ مواد متبلورة صلبة من إضافة بيكبريتيت الصوديوم إلى معظم الألدهيدات وإلى الكيتونات البسيطة (الكيتونات الميثلية والكيتونات الحلقية) وفقا للمعادلة التالية :



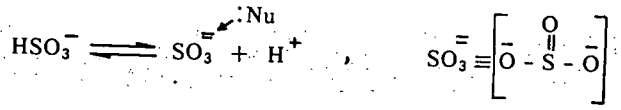
المركب الناتج من الاضافة

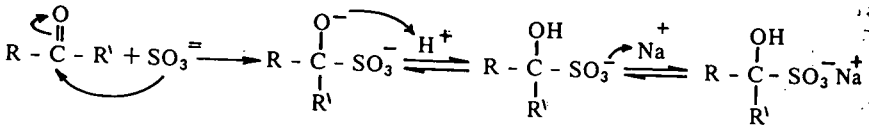




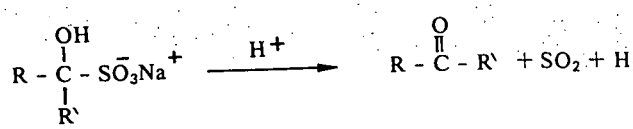


و يتم هذا التفاعل وفقا للميكانية التالية :





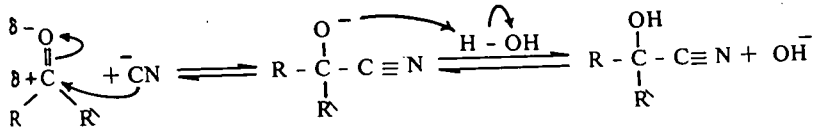
وفي الغالب تكون نواتج إضافة بيكبريتيت الصوديوم مواد متبلورة ذوابة في الماء، ويستخدم مثل هذا التفاعل عندما يراد تنقية الألدهيدات (والكيتونات التي تعطي نواتج إضافة) من المواد التي لا تتفاعل مع بيكبريتيت الصوديوم. ويمكن الحصول على الألدهيد بالصورة الحرة، عند معاملة ناتج الإضافة بحمض أو قاعدة.



وهناك الكثير من الألدهيدات الأروماتية لا تعطي مركبات إضافة مع بيكبريتيت الصوديوم. كما وتعجز الكيتونات الأروماتية عن تكوين مثل هذا المركب الإضافي.

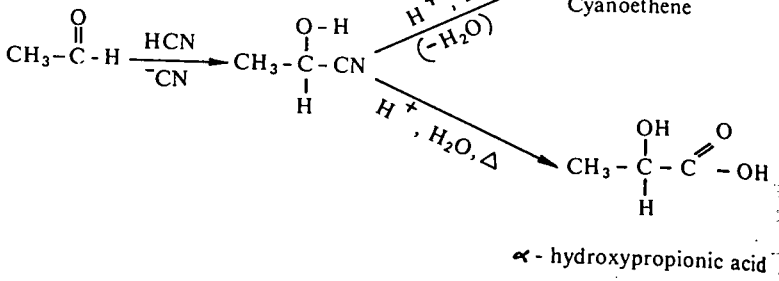
(ب) مع سيانيد الهيدروجين:

يضاف حمض سيانيد الهيدروجين (HCN) إلى مجموعة كربونيل معظم الألدهيدات والكثير من الكيتونات بمثل الطريقة التي يضاف بها بيكبريتيت الصوديوم، وتنشأ نتيجة هذه الإضافة مركبات تعرف بـ «سيانوهيدرينات» المتميزة بوجود مجموعة السيانيد ومجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون واحدة. يؤدي أيون السيانيد دور العامل النيكلوفيلي الذي يهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل، ومن ثم تعمل ذرة أكسجين هذه المجموعة على اكتساب البروتون كي يتكون ناتج التفاعل.



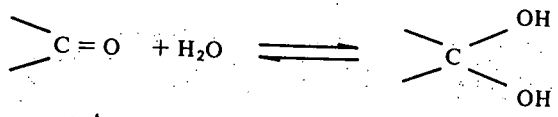
ويحفز هذا التفاعل بواسطة القاعدة، فأيون الهيدروكسيل المتحرر أثناء تكون سيانو هيدرين يتفاعل مع حمض سيانيد الهيدروجين الذي لم يتفاعل وينتج أيون السيانيد باستمرار.

تتحلل مركبات سيانوهيدرين مائياً في الوسط الحمضي لتعطي حموض ألفا — هيدروكسيل، ويمكنها فقد جزيء ماء وتتكون مركبات النتريلات غير المشبعة التي تستخدم على نطاق واسع في تفاعلات البلمرة.



(جـ) تكوين هيدرات الكربونيل :

على الرغم من أن تفاعل الألدهيدات والكيتونات مع الماء غير مهم من الناحية التحضيرية في المختبر إلا أنه يعطي الكثير من المعلومات عن تفاعلات مجموعة كربونيل هذه المركبات.

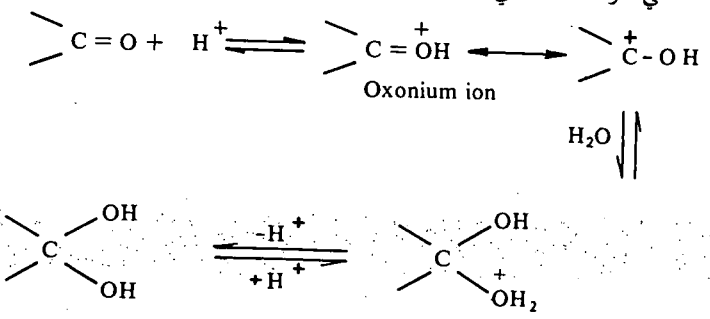


الدهيد أو كيتون في الوسط الحمض

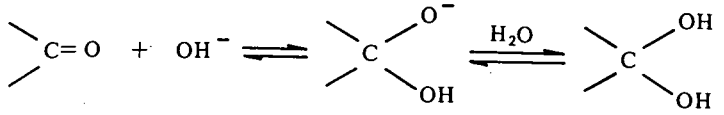
هيدرات الدهيد أوكيتون

ويحفز هذا التفاعل بواسطة الحموض والقواعد :

في الوسط الحمضي :



في الوسط القاعدي :

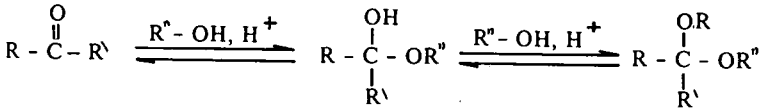


هذا ولقد وجد عملياً أن الألدهيدات تكون هيدرات أسرع من الكيتونات حيث يعزى ذلك إلى التأثير التحريضي الموجب لمجموعة الألكيل في الكيتونات. وتزداد درجة ثبات الهيدرات الناتجة من إضافة الماء إلى مجموعة الكربونيل إذا ما وجدت مجاميع ساحبة على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل المضاف إليها جزيء الماء. كمثال على ذلك كلورال هيدرات فهي مادة متبلورة لا يمكن تحويلها إلى الألدهيد المطابق إلا في ظروف نازعة للماء.

(د) تكوين أسيتال وكيتال :

تضاف الكحولات إلى الألدهيدات، بطريقة مشابهة لتفاعلها مع الماء، تحت ظروف حمضية أو قاعدية، وتختلف النواتج باختلاف الوسط.

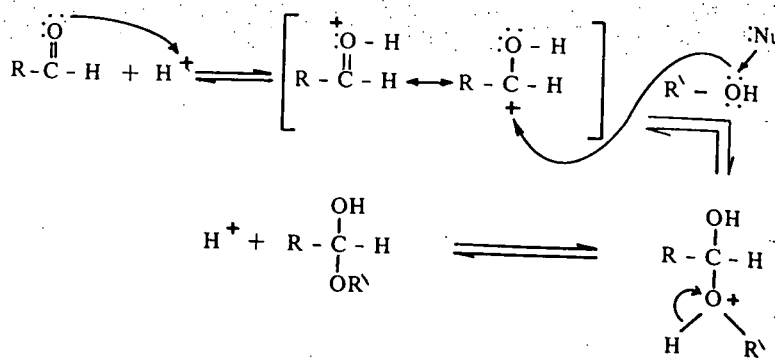
الوسط الحمضي: يتكون مايعرف بالهيمي أسيتال إذا ما تم إضافة الألدهيد إلى جزيء من الكحول. ويتكون مايعرف بالأسيتال من إضافة الزيادة من الكحول إلى الهيمي أسيتال. هذا ويعرف ناتج الإضافة بالهيمي كيتال أو الكيتال من إضافة جزيء أو جزيئين من الكحول إلى الكيتون على التوالي.



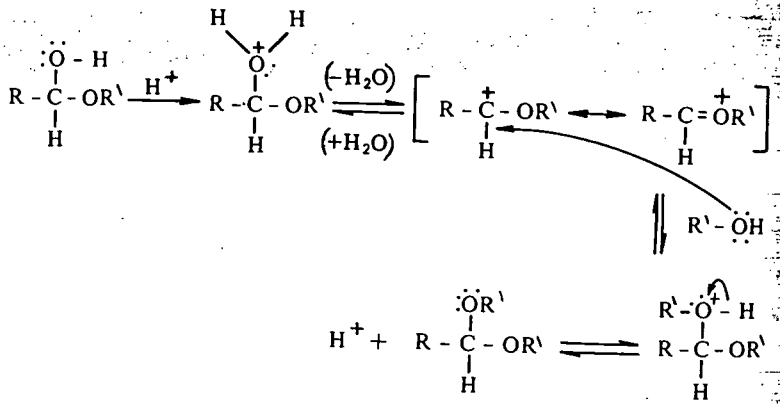
أسيتال ($R' =$ هيدروجين) — هيمي أسيتال ($R' =$ هيدروجين)

كيتال ($R' =$ مجموعة هيدروكربونية) — هيمي كيتال ($R' =$ مجموعة هيدروكربونيه)

يتكون أيون الأكسونيوم عند إضافة بروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل، ومن ثم يتم الهجوم النيكلوفيلي على ذرة كربون الأكسونيوم، وفي الخطوة الأخيرة يتكون الهيمي أسيتال كما يتضح من التالي :

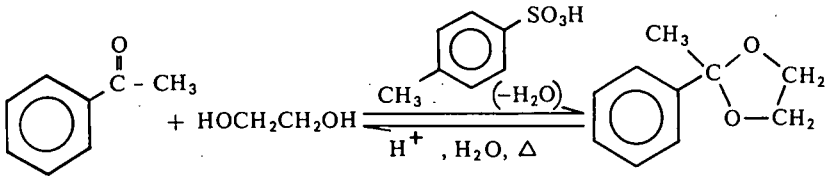


كما أشرنا سابقاً، فإن الاسيتال يمكن أن يتكون من تفاعل الألدهيد مع الزيادة من الكحول في وجود الحفز الحمضي — غالباً مايكون غاز كلوريد الهيدروجين وكبريتات الماغنسيوم الجافة — لنزع الماء من وسط التفاعل أولاً بأول. وميكانية تكون الأسيتال تشتمل على إزاحة الماء من الهيمي أسيتال المحفزة بالحامض يليها إضافة الكحول.



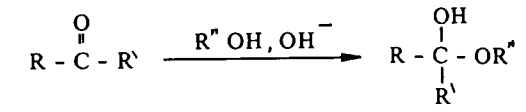
هذا ويمكن أن تتم إزاحة الماء من وسط التفاعل في مثل هذه التفاعلات بتصميم جهاز التفاعل بطريقة تسمح بإزاحة الماء بواسطة التقطير الأزوتروبي. وزيادة الكحول وإزاحة الماء في هذا التفاعل تجعل الفرصة مواتية بصورة أكبر لسير

التفاعل باتجاه اليمين (أي جهة تكوين الأسيتال). وعلى العكس فإن إذابة الأسيتال في الماء وإضافة قليل من الحامض يجعل الاتزان يميل جهة اليسار أي نحو تكوين الألدهيد (يتميأ الأسيتال). وميكانية هذا التحلل المائي للأسيتال هو الطريق العكسي تماماً لميكانية تكونه. وفي الغالب يتكون الأسيتال من الكحولات البسيطة مع الألدهيدات، في حين أن الكيتال نادراً ما يتكون من هذه الكحولات (قد يتكون بمردود ضعيف جداً) ولكن يتكون من تفاعل الجليكولات (الكحولات ثنائية مجموعة الهيدروكسيل) مع الكيتونات.

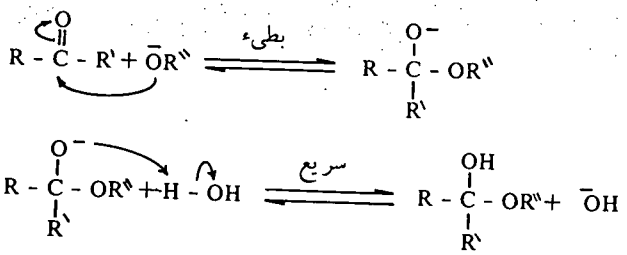


ومما تجدر الإشارة إليه أن معظم السكريات توجد بصورة رئيسية على هيئة هيمي أسيتال أو هيمي كيتال حيث أن جزيء السكر يحوي مجاميع هيدروكسيل عديدة ومجموعة كربونيل في نفس الجزيء.

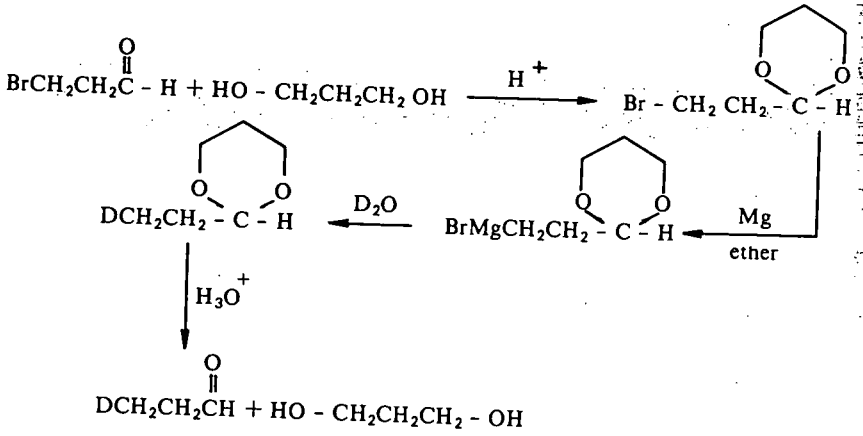
الوسط القاعدي. يمكن أن يتكون الهيمي أسيتال أو الهيمي كيتال في الوسط القاعدي.



وميكانية هذا التفاعل مشابهة تماماً للإضافة النيكلوفيلية لسيانيد الهيدروجين إلى مركبات الكربونيل.

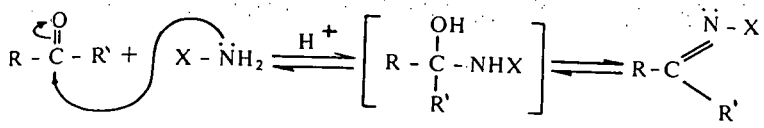


على الرغم من أن الأسيتالات والكيتالات تتميأ إلى الدهيدات وكيتونات في الأوساط الحامضية المائية إلا أنها ثابتة في الأوساط القاعدية المائية. وبسبب هذه الخاصية الأخيرة فإن الاسيتالات والكيتالات تقدم وسيلة جيدة لحماية مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات من تفاعلات لا نرغب في حدوثها فيحول الألدهيد أو الكيتون إلى أسيتال أو كيتال ويجرى عندئذ التفاعل وأخيراً يمكن تميؤ الأسيتال أو الكيتال لاستعادة مجموعة الكربونيل.



(هـ) مع مركبات النيتروجين القاعدية :

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع الأمونيا والعديد من مشتقاتها ($X - NH_2$)، وتتكون مركبات وسطية تتصف بعدم الثبات لا تلبث أن تفقد جزيء الماء ليتكون المركب الأكثر ثباتاً.



amino alcohol

عديم الثبات

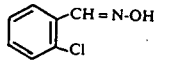
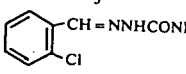
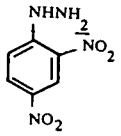
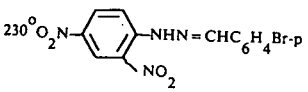
الأمونيا أو مشتقها	اسم المشتق المتكون من التفاعل مع المركب الكربونيلي
X = H − (أمونيا)	قواعد شيف
= OH − (هيدروكسيل أمين)	أكسيم
= NHAr − (هيدرازين)	هيدرازون
= $NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$ − (سيمي كربزايد)	سيمي كربازون

ومعظم هذه المشتقات متبلورة لها درجات انصهار عالية، وعلى الأخص مشتقات الهيدرازونات والأكسيمات، لذلك فهي مهمة من الناحية المخبرية في التعرف على الألدهيدات والكيتونات.

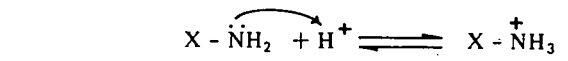
جدول ١١ ــ ١ : صيغ ودرجات إنصهار مشتقات الكربونيل

الألدهيد أو الكيتون	مركب النتروجين القاعدي	رمز المشتق واسمه	درجة انصهار المشتق
بنز الدهيد benzaldehyde	$H_2N\text{-}OH$ (هيدروكسيل أمين)	$C_6H_5CH = N\text{-}OH$ أكسيم البنزالدهيد	35°
أسيتوفينون acetophenone	$H_2N\text{-}OH$	$C_6H_5\overset{CH_3}{\overset{\|}{C}} = N\text{-}OH$	59°

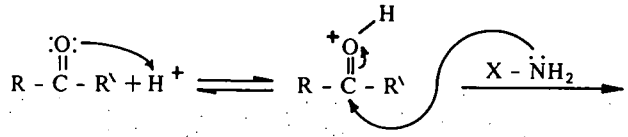
تابع جدول ١١ ــ ١ .

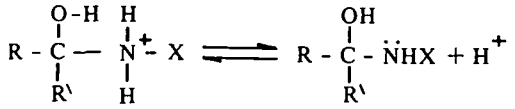
الألدهيد أو الكيتون	مركب النتروجين القاعدي	رمز المشتق واسمه	درجة انصهار المشتق
بارابرومو أسيتوفينون p-bromoacetophenone	$H_2N\text{-}OH$	$p\text{-}BrC_6H_4\overset{CH_3}{\overset{\|}{C}} = N\text{-}OH$	128°
أورثوكلوروبنز الدهيد o-chlorobenzaldehyde	$H_2N\text{-}OH$		75°
بارامثوكسي بنزالدهيد p-methoxybenzaldehyde	$H_2NNHCONH_2$ (سيمي كربازايد)	$p\text{-}OMeC_6H_4CH = NNHCONH_2$ سيمي كربازون	210°
أسيتوفينون	$H_2NNHCONH_2$	$C_6H_5\overset{CH_3}{\overset{\|}{C}} = NNHCONH_2$	198°
أرثوكلوروبنزالدهيد	$H_2NNHCONH_2$		222°
أسيتوفيون	$H_2NNHC_6H_5$ (فينل هيدرازين)	$C_6H_5\overset{CH_3}{\overset{\|}{C}} = NNHC_6H_5$	105°
بنزالدهيد	$H_2NNHC_6H_5$	$C_6H_5CH = NNHC_6H_5$	158°
أرثوكلوروبنزالدهيد	$H_2NNHC_6H_5$	$o\text{-}ClC_6H_4CH = NNHC_6H_5$	86°
بارابروموأسيتوفينون	$H_2NNHC_6H_5$	$p\text{-}BrC_6H_4\overset{CH_3}{\overset{\|}{C}} = NNHC_6H_5$	126°
بارابروموأسيتوفينون	 ٤،٢ ــ ثنائي نيترو فينل هيدرازين	 ٤،٢ ــ ثنائي نيترو فينل هيدرازون	230°
بنزالدهيد	$(O_2N)_2C_6H_3NHNH_2$	$(O_2N)_2C_6H_3NHN = CHC_6H_5$	237°
أرثوكلوروبنزالدهيد	$(O_2N)_2C_6H_3NHNH_2$	$(O_2N)_2C_6H_3NHN = CHC_6H_4Cl\text{-}o$	207°
بارامثوكسي بنزالدهيد	$(O_2N)_2C_6H_3NHNH_2$	$(O_2N)_2C_6H_3NHN = CHC_6H_4OMe\text{-}p$	254°
أسيتوفينون	$(O_2N)_2C_6H_3NHNH_2$	$(O_2N)_2C_6H_3NHN = \overset{CH_3}{\overset{\|}{C}}\text{-}C_6H_5$	250°

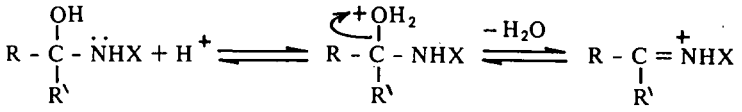
ويحفز تفاعل الإضافة النيكلوفيلي للأمونيا ومشتقاتها إلى الألدهيدات والكيتونات بوساطة الحموض، حيث يتم إضافة البروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل. ويجب أن تكون حمضية وسط التفاعل معتدلة لأن الوسط الذي تكون حموضته عالية — على الرغم من أنه يجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل أكثر عرضة للهجوم النيكلوفيلي — يؤدي إلى تقييد العامل النيكلوفيلي وهذا يضعف هجومه لذرة كربون مجموعة الكربونيل.

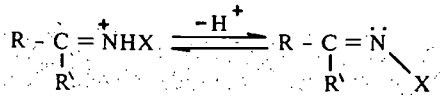


ويتحكم كل من مدى قاعدية مركب النتروجين القاعدي وكذلك مدى فعالية مجموعة الكربونيل في شروط التفاعل. وتوضح المعادلات التالية ميكانية هذه الإضافة.

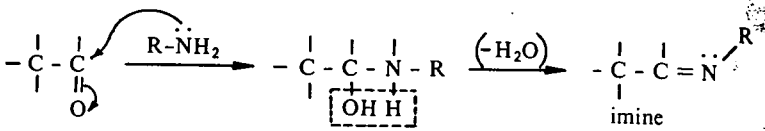




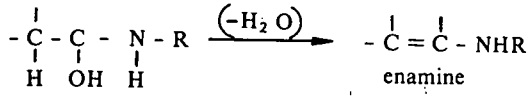




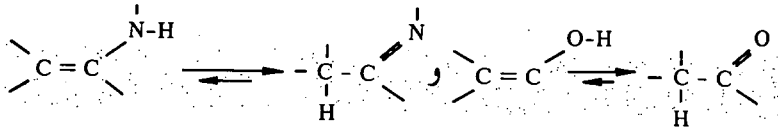
كما يبدو من صيغ النواتج النهائية لتفاعل المركب الكربونيلي مع الأمونيا ومشتقاتها، أنها تتميز بوجود رابطة مضاعفة بين ذرتي الكربون والنيتروجين، ولكن تختلف أسماءها باختلاف مشتق الأمونيا المستخدم. فمثلاً يطلق قواعد شيف على النواتج عندما يكون التفاعل مع الأمونيا، بينما يطلق مركبات هيدرازونات على نواتج تفاعل المركب الكربونيلي مع مركبات الهيدرازينات وهكذا. هذا وتتفاعل الأمينات الأولية مع مركبات الكربونيل، وتتكون نواتج نهائية تتميز أيضاً بوجود رابطة مضاعفة بين الكربون والنتروجين وتسمى إيمينات.



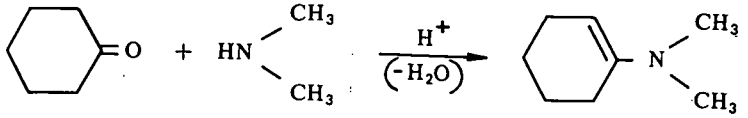
هناك احتمال نشوء مركب اين أمين enamine إذا كانت ذرة كربون ألفا لمجموعة الكربونيل تحمل ذرة هيدروجين.



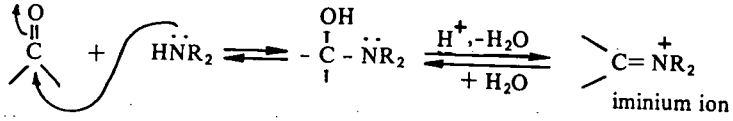
ومن الناحية العملية فإن الناتج السائد في حالة الأمين الأولي هو مركب الإيمين المطابق حتى ولو وجدت ذرة هيدروجين ألفا، حيث يحدث نزوح بروتوني لناتج اين أمين إلى الايمين الأكثر ثباتاً، الأمر مشابه تماماً للنزوح البروتوني في حالة الانولات.



هذا وتضاف الأمينات الثانوية إلى مجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات على نفس نمط إضافة الأمينات الأولية إلى مجموعة كربونيل المركبات آنفة الذكر. وينشأ نفس الناتج الأولي الذي ينشأ في حالة تفاعل أمين أولي مع مركب الكربونيل، إلا أنه في حالة ناتج الأمين الثانوي لا يوجد ذرة هيدروجين على ذرة النيتروجين. فإذا ماحدث انتزاع الماء من هذا الناتج فإنه يحدث عن طريق انتزاع ذرة هيدروجين ألفا حيث تنشأ رابطة مضاعفة بين ذرتي كربون ليتكون مركب اين أمين. ويسمى مركب اين أمين بهذا الإسم نظراً لوجود رابطة ثنائية بين ذرتي كربون (ene) وكذلك مجموعة أمين (amine)

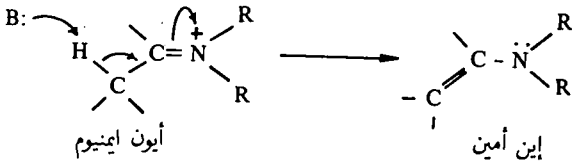


أما ميكانية التفاعل فتتم وفقاً للآتي :



أيون إيمنيوم iminium ion

هذا ويتحول أيون الايمنيوم إلى اين أمين المتعادل وذلك بفقد ذرة هيدروجين والتي قد توجد على ذرة الكربون الفا (في وجود القاعدة).



أيون ايمنيوم — إين أمين

وتفاعل تكوين مركب اين أمين مثله مثل تفاعلات الإضافة الأخرى إلى مجموعة الكربونيل هو تفاعلاً عكسياً، أي أنه يمكن إرجاعه إلى مركب الكربونيل بواسطة التحلل المائي في الأوساط الحمضية. وعليه يمكن الحصول على حصيلة جيدة من هذه المركبات إذا ماتم تقطير الماء أولاً بأول من التفاعل.

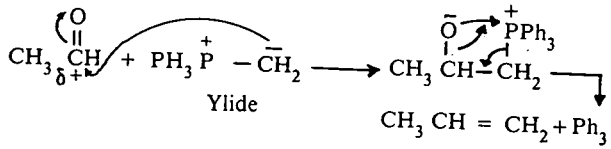
(و) مع كاشف جرينارد.

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع كاشف جرينارد وتتكون إثر ذلك

الكحولات، ويحظى هذا التفاعل بأهمية عظمى في تحضير هذه المركبات وقد سبق شرحه تحت بحث الكحولات.

(ز) تفاعل فيتج:

تتحول الألدهيدات والكيتونات إلى الكينات، وذلك عن طريق إضافة نيكليوفيلية بواسطة اليلايد Ylide على مجموعة الكربونيل يلي ذلك انتزاع أكسيد ثلاثي فينل فوسفين.

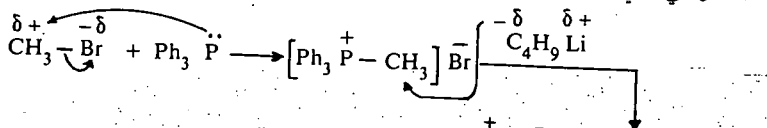


Ylide

$CH_3CH = CH_2 + Ph_3PO$

أكسيد ثلاثي فينل فوسفين

يمكن تحضير اليلايد اللازم — لتفاعل فيتج من خطوتين يتم أولاً إستبدال نيكليوفيلي يلي ذلك تفاعل انتزاع.



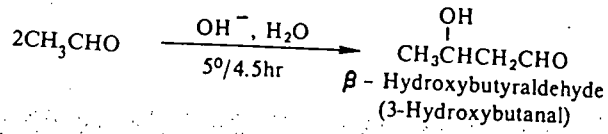
Ylide

$Ph_3P=CH_2 \longleftrightarrow Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}H_2 + LiBr + C_4H_{10}$

٢ — تفاعلات التكاثف :

(أ) الألدول :

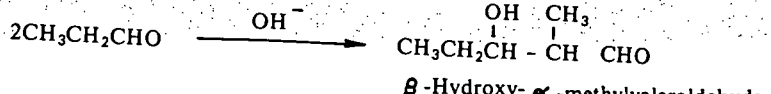
عندما يتفاعل الألدهيد الذي يحوى ذرة هيدروجين ألفا مع هيدروكسيد الصوديوم المخفف في درجة حرارة الغرفة أو أقل فإنه يتضاعف ويعطي بيتا — هيدروكسي ألدهيد β - hydroxyaldehyde، على سبيل المثال :



CH_3CHCH_2CHO

β - Hydroxybutyraldehyde

(3-Hydroxybutanal)

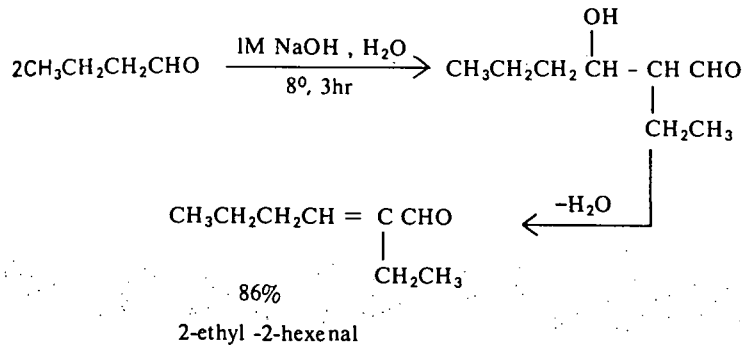


β -Hydroxy- α -methylvaleraldehyde

(3-Hydroxy-2- methylpentanal)

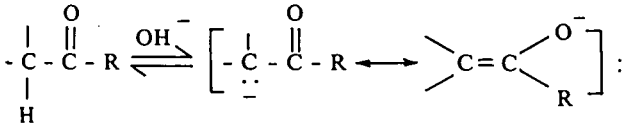
وهذا التفاعل عام لجميع الألدهيدات التي لها ذرة هيدروجين ألفا - C - (CHO) التي تتمتع بالصفة الحمضية كما أشرنا سابقاً ويعرف هذا التفاعل بتكثف الألدول. وقد استخدم له هذا الاسم (الدول aldol) لأن الناتج يحوي مجموعة الدهيدية (-ald) ومجموعة كحولية (-ol) في نفس الوقت.

هذا ويتم انتزاع جزيء الماء من ناتج الألدول ليتكون ألفا،بيتا ـ ألدهيد غير مشبع (α,β-unsaturated aldehyde)باستخدام تركيز أقوى من القاعدة أو في وجود حمض معدني مخفف وعند درجة حرارة مرتفعة نسبياً كما يتضح من المثال التالي:

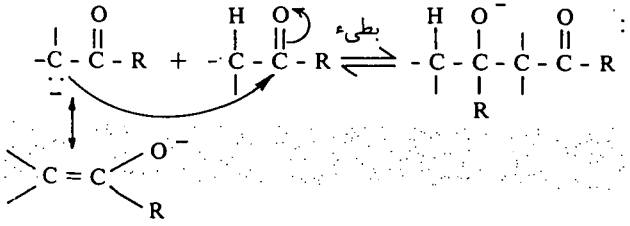


وقد يسير هذا التفاعل وفقاً لما توضحه المعادلات التالية :

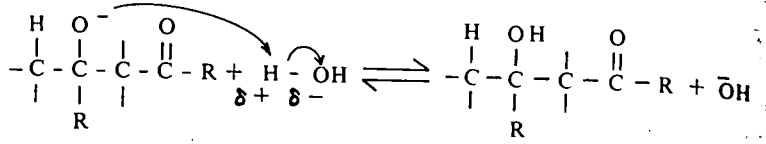
الخطوة الأولى :



الخطوة الثانية :

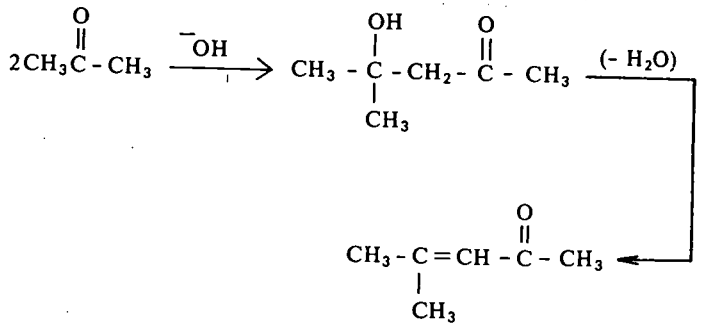


الخطوة الأخيرة :



كما يبدو من المعادلات أعلاه أن هذا التفاعل ماهو إلا تفاعل إضافة نيكلوفيلي على ذرة كربون مجموعة الكربونيل (الخطوة الثانية)، حيث يؤدي دور النيكلوفيلي أيون الانولات الذي نشأ من انتزاع ذرة هيدروجين ألفا في جزيء الألدهيد (الخطوة الأولى). وفي الإنولات الخطوة الأخيرة فإن أيون الكوكسيد الناتج في الخطوة الثانية ينتزع بروتونا من الماء ويتكون الألدول.

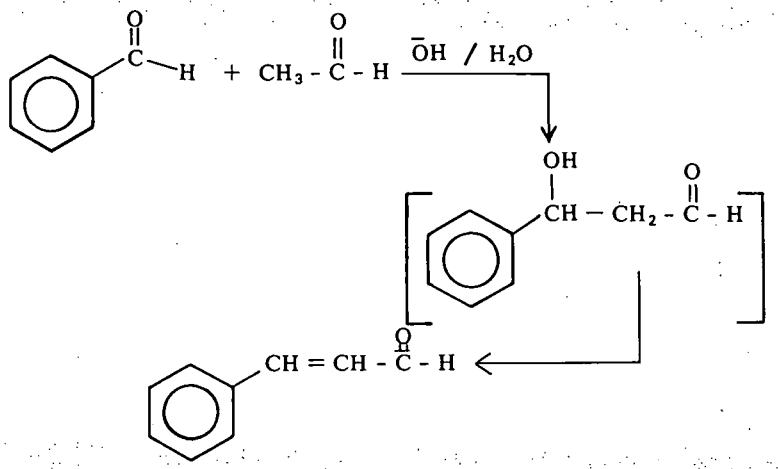
وبالمثل فإن الكيتونات التي لها ذرات هيدروجين ألفا تخضع لتكثف الألدول تحت نفس الظروف السابقة، ويعلل ميكانية هذا التكثف بالنسبة للكيتونات وفقاً للنمط الذي يسير عليه تكثف الألدول من الألدهيدات.



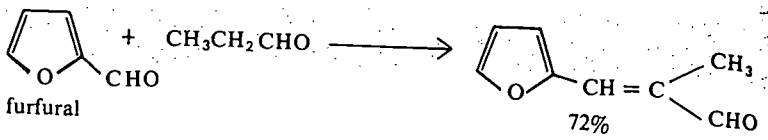
إذا ما عومل خليط من ألدهيدين مختلفين لكل منهما ذرة هيدروجين ألفا فإنه من المتوقع أن نحصل على أربعة نواتج ألدول على الأقل.

$$RCH_2CHO + R'CH_2CHO \longrightarrow \begin{cases} RCH_2\underset{OH}{CH}-\underset{R}{CHCHO} \\ RCH_2\underset{OH}{CH}-\underset{R'}{CHCHO} \\ R'CH_2\underset{OH}{CH}-\underset{R}{CHCHO} \\ R'CH_2\underset{OH}{CH}-\underset{R'}{CHCHO} \end{cases}$$

ويعرف هذا التفاعل، بتفاعل الألدول المتصالب Crossed aldol condensation وليس له قيمة في التحضيرات المخبرية لأنه يؤدي إلى خليط معقد من النواتج. ومع ذلك فإن هذا التفاعل يصبح ذا أهمية عملية إذا كان أحد الألدهيدين خالياً من ذرة هيدروجين ألفا أي أنه يعجز عن التكاثف مع نفسه، بمعنى آخر أنه يعطي أيون الإنولات في الوسط القاعدي.

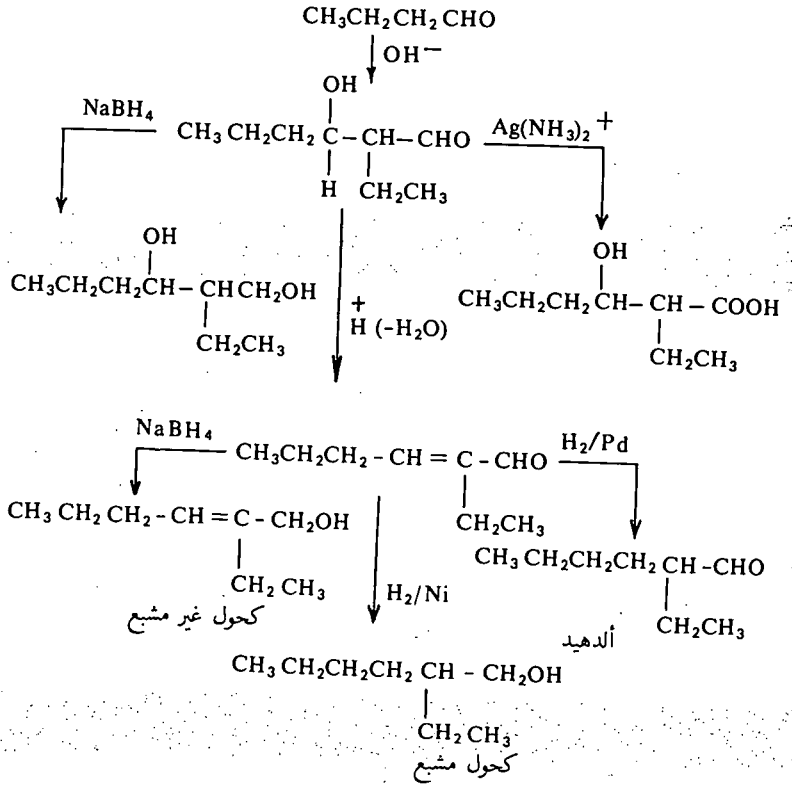


3-Phenylpropenal
(cinnamaldehyde)

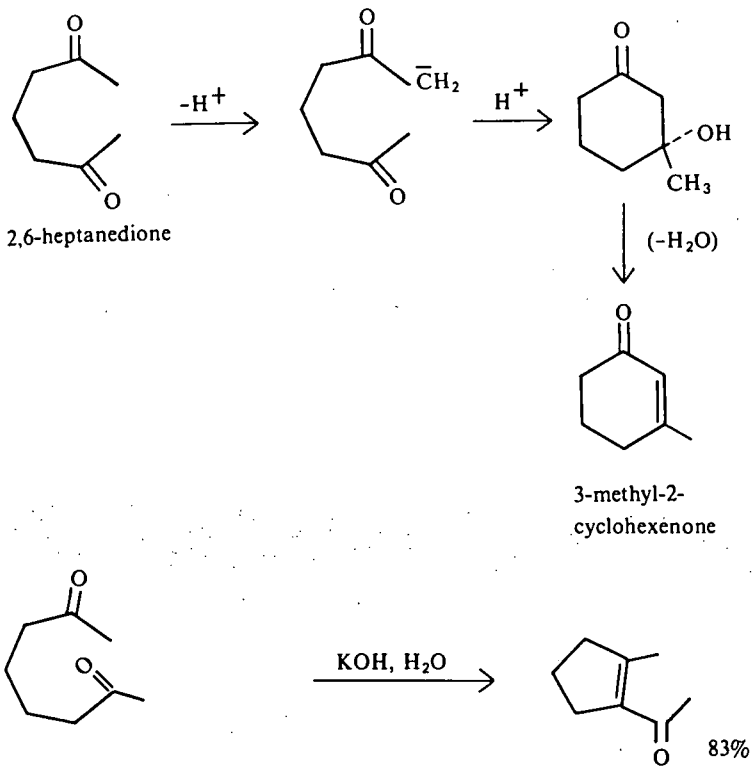


وقد يحدث تفاعل الألدهيد المتصالب مع كيتون وألدهيد كلاهما له ذرة هيدروجين ألفا، ويعرف هذا التفاعل بتفاعل كِلَيْزن — شميدت.

لتفاعل تكاثف ألدول أهمية في الاصطناع المخبري سواء لنواتج الألدول التي تتكون في الخطوة الأولى أو تلك المتكونة بعد انتزاع الماء كما يتضح من التحولات التالية :



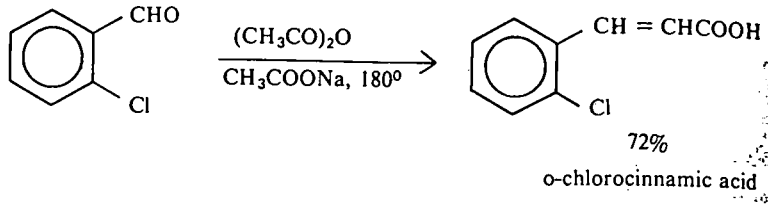
هذا ويمكن تكون نواتج حلقية من إضافة الألدول إذا ما توفر كل من العامل النيكلوفيلي ومجموعة الكربونيل في نفس الجزىء، على سبيل المثال :



(ب) تكاثف بيركن Perkin condensation :

تتفاعل الألدهيدات الأروماتية مع بلاماءات الحموض الأليفاتية (أنهيدريدات)، في وجود القاعدة، بطريقة مشابهة لتكثف الألدول غير أن القاعدة المستخدمة في هذا التفاعل غالباً ماتكون الملح الصوديومي للحامض الأليفاتي

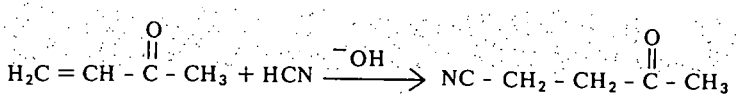
المطابق في بلا ماء الحمض، وينتج حمض غير مشبع، ويحدث هذا التفاعل مع الألدهيدات الأروماتية فقط حيث أن الألدهيد الأروماتي لا يحوي ذرة هيدروجين ألفا.



ويعرف هذا التفاعل بتكاثف بيركن، ويشتمل على إضافة ذرة كربون ألفا بلاماء الحمض إلى ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيد الأروماتي، وميكانية هذه الإضافة تتم على نفس النمط التي تتم بها ميكانية تكثف الألدول. هذا ويراعى أن الظروف التي يتم عندها تكثف بيركن قاسية (درجة الحرارة مرتفعة) مقارنة بتلك التي ينجز عندها تكثف الألدول وربما يعلل ذلك إلى ضعف الخاصية القاعدية لدى أيون الكربوكسيليت في تكاثف بيركن مقارنة بالخاصية القاعدية لأيون الهيدروكسيد. ونظراً لعدم ثبات ناتج الإضافة المتكون في الخطوة الأولى فإنه لايمكن عزله أو فصله مطلقاً حيث يفقد جزىء الماء تلقائياً.

٣ ــ إضافة مايكل Micheal Addition

تتعدد تفاعلات الإضافة لمركبات ألفا ــ بيتا ــ كيتونات وألدهيدات غير مشبعة، وبصورة مشابهة لتفاعلات الإضافة لمجموعة كربونيل الألدهيدات والكيتونات التي ألفناها من قبل. وهناك تفاعلات إضافة أخرى تقوم بها هذه المركبات حيث تتم الإضافة على الرابطة المضاعفة بين الكربون والكربون (C = C) فعلى سبيل المثال فإن سيانيد الهيدروجين يضاف إلى الرابطة المضاعفة بين الكربون والكربون في مركب ٣ ــ بيوتين ــ ٢ ــ أون 3-butene-2-one:

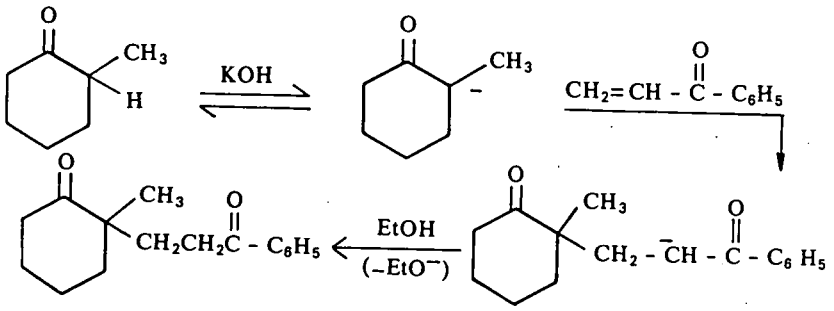


وإلى مجموعة الكربونيل في مركب ٢ ــ بيوتينال 2-butenal:

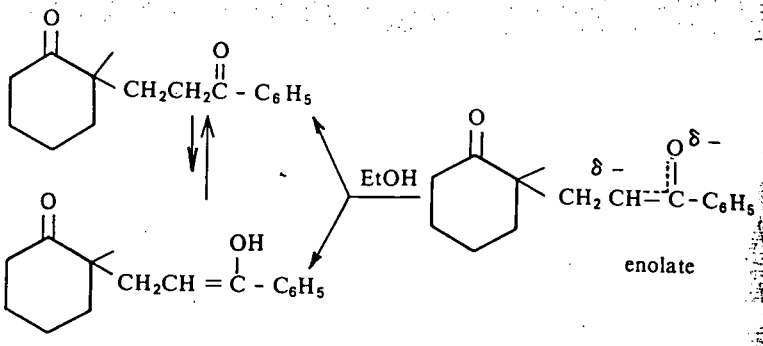
$$CH_3CH=CH-CHO + HCN \xrightarrow{^-OH} CH_3CH=CH-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H$$

في العادة لا تهاجم الكواشف النيكلوفيلية، الرابطة المضاعفة بين الكربون والكربون، ولكن مجاورة مجموعة الكربونيل لهذه الرابطة تعزز فعاليتها تجاه هذه الكواشف. وتسمى مثل هذه التفاعلات التي يحدث فيها الإضافة على الرابطة المضاعفة بين الكربون والكربون بإضافة 1,4 (1,4-addition). وعندما يكون العامل النيكلوفيلي هو أيون الكربانيون carbanion فإنه يطلق على التفاعل «إضافة مايكل».

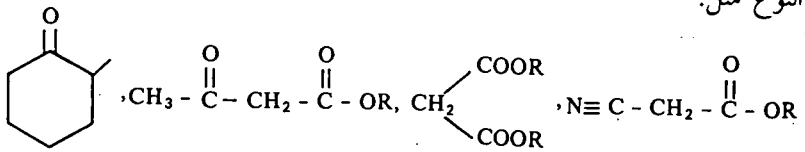
تحفز إضافة مايكل بالقاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم أو ايثوكسيد الصوديوم أو بعض الأمينات مثل بيبيريدين Piperidine. ولتفاعلات الإضافة المتبادلة من هذا النوع أهمية في التحضير المخبري إذ تخدم لتكوين روابط بين الكربون والكربون كما يتضح من المثال التالي:



في مثل هذه التفاعلات قد ينتج نوعان من النواتج وذلك حسب إضافة البروتون، إما إلى ذرة الكربون أو ذرة الأكسجين في أنيون الإنولات.



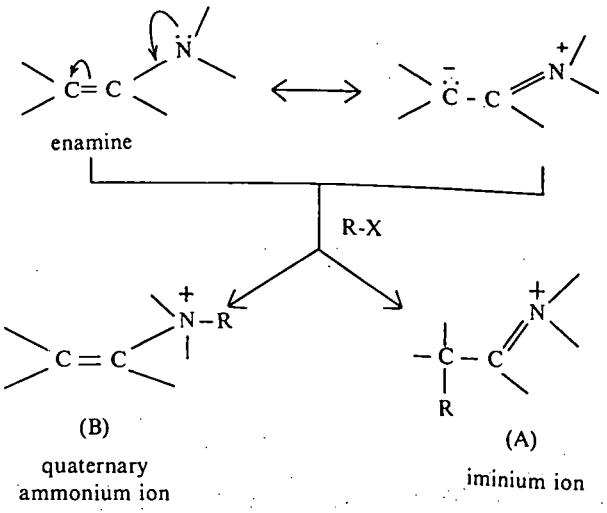
ولكن كما يلاحظ من المعادلة السابقة أن شكل كيتو هو الناتج السائد (يضاف البروتون إلى ذرة الكربون) وهذا أمر متوقع لأنه لو تم إضافة البروتون إلى ذرة الأكسجين سيتكون شكل إنول الذي يتصف بعدم الثبات ويحدث له نزوح بروتوني إلى شكل كيتو. أما دور القاعدة في إضافة مايكل فهي انتزاع أيون الهيدروجين (من المركب الذي يحوي ذرات هيدروجين ذات صفة حمضية) حيث ينشأ أيون الكربانيون المطابق الذي يهاجم بدوره ذرة كربون بيتا. وعليه فإن إضافة مايكل هي تفاعل إضافة نيكلوفيلية مثلها مثل تكثف الألدول إلا أن هجوم الكاشف النيكلوفيلي في تكثف الألدول يتم على ذرة كربون مجموعة الكربونيل. وكما أشير أعلاه فإن المركب الذي يتحرر منه الأنيون بواسطة القاعدة لابد وأن يتصف بالحمضية. والمركب من هذا النوع هو المركب الذي يحوي في بناءه - CH - أو $-CH_2-$ مرتبطة بمجموعة ساحبة للالكترونات أو مجموعتين من هذا النوع مثل:



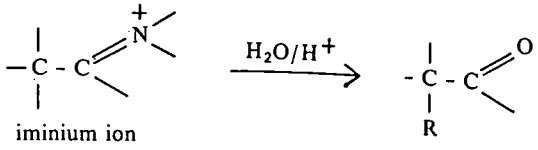
٤ ــ ألكلة مركبات الكربونيل عن طريق اين أمينات :

تعتبر اين أمينات (أنظر تفاعل الكيتونات والألدهيدات مع مركبات النتروجين القاعدية) مركبات وسطية نافعة في التحضيرات المخبرية وذلك في

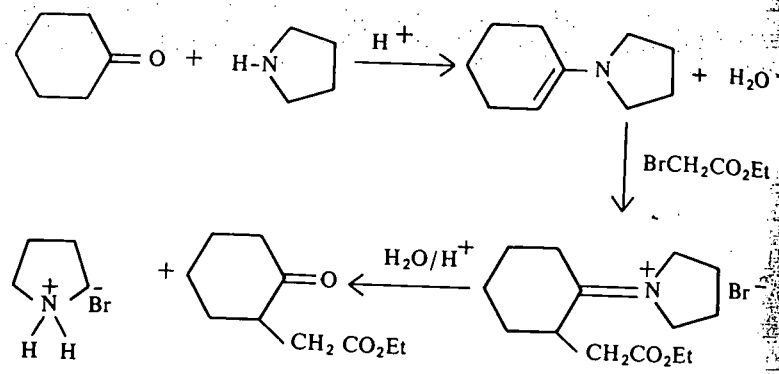
تكوين رابطة جديدة بين ذرتي كربون (C – C)، مثلها مثل تفاعل مايكل آنف الذكر. لمركب اين أمين موضعي فعالية — مثل أنيون الإنول —، فهو يخضع لحادثة الألكلة أو الأسيلة على ذرة النتروجين أو ذرة الكربون.



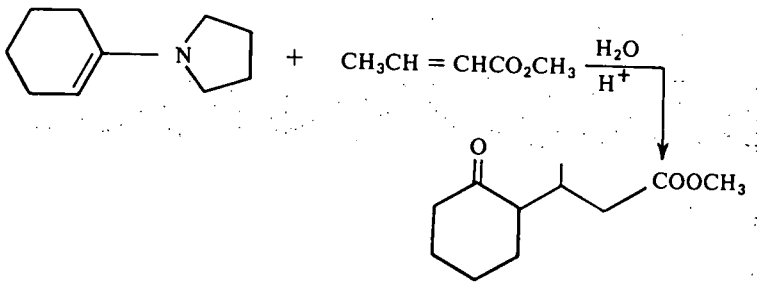
ويمكن أن يتكون كلا الناتجين، لكنه بالإمكان فصلهما عن بعضهما حيث أن ناتج الألكلة على ذرة الكربون (أي ناتج A) يتحلل مائياً، عند معاملته بحمض مخفف، إلى الكيتون المطابق.



ونورد المثال التالي الذي يوضح مدى نفع مركبات اين أمينات لألكلة الكيتونات.



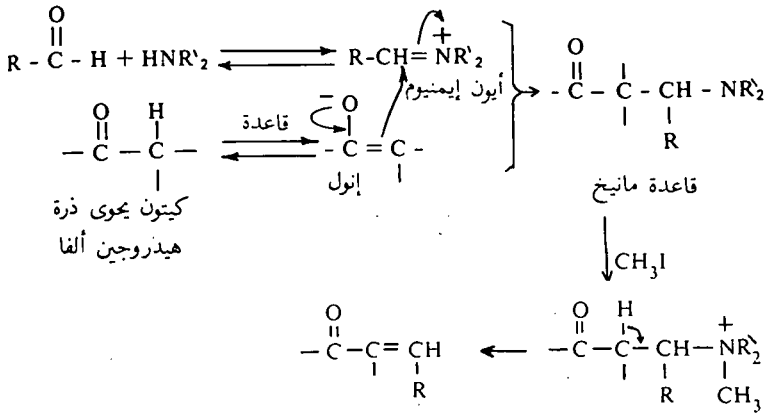
كما وتخضع اين أمينات للإضافة عبر النظام المتناوب كما يتضح من المثال التالي :



٥ ــ تفاعل مانيخ "Mannich" :

كما رأينا فإن أيونات الإيمينيوم يمكن أن تنشأ من تفاعل المركبات الكربونيلية مع الأمينات، وتخضع هذه الأيونات لتفاعلات إضافة بصورة مشابهة لما يحدث للإضافة إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل (أنظر تفاعلات مركبات الكربونيل مع مركبات النتروجين القاعدية). هذا ويطلق اسم قاعدة مانيخ على المركب الناتج من تفاعل ألدهيد (يستخدم الفورمالدهيد بصورة شائعة) مع مركب

أميني إلى جانب كيتون يحوى ذرة هيدروجين ألفا. ويتكثف في بادىء الأمر، الفورمالدهيد مع الأمين ليعطي الايمينيوم الذي يخضع للإضافة بواسطة الإنول الناتج من الكيتون الذي يحوي ذرة هيدروجين ألفا (لاحظ هنا، أنه يستخدم الأمين بزيادة تركيز كي ينتج الإنول من الكيتون). ويمكن أن يتضح ماذكر أعلاه من المعادلة العامة التالية:

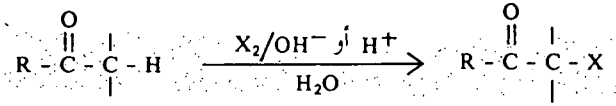


α,β -Unsaturated carbonyl

ولتفاعل مانيخ تطبيقات واسعة في عمليات التحضير المخبري، والمركبات الناتجة في حد ذاتها مشابهة لتلك المركبات الناتجة من ألكلة مركبات الكربونيل عن طريق تكوين اين أمين إلا أنه في تفاعل مانيخ يمكن الاحتفاظ بالمجموعة الأمينية إذا كان المرغوب فيه هو تحضير أمينوكيتون. كما يمكن أن يحدث إنتزاع هوفمان لمجموعة الأمين وذرة هيدروجين ألفا أخرى ليتكون ألفا، بيتا ــ كيتونات أو الدهيدات غير مشبعة.

٦ ــ هلجنة الألدهيدات والكيتونات :

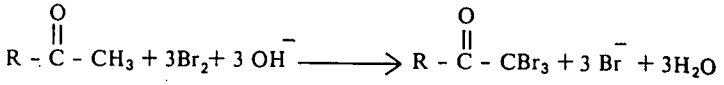
تهلجن الألدهيدات والكيتونات تحت الظروف الحمضية أو القاعدية حيث تحل ذرة الهالوجين محل ذرة هيدروجين ألفا.



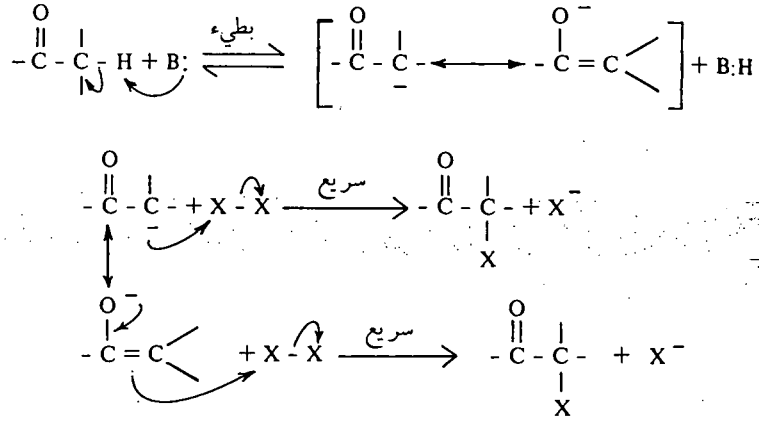
R = هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو مجموعة أروماتية.

X = كلور أو بروم أو يود.

وإذا ماوجدت أكثر من ذرة هيدروجين ألفا فإن التفاعل يستمر حتى تستبدل جميع ذرات الهيدروجين هذه بالهالوجين.



في الوسط القاعدي يتكون أيون الإنولات والذي يتم ببطء ــ كما أثبتت الدراسات الحركية للتفاعل ــ ثم يعقبه تفاعل سريع بين الأيون والهالوجين وذلك وفقاً للمعادلات التالية :



وتعتمد سرعة الهلجنة على كل من تركيز القاعدة وتركيز الألدهيد أو الكيتون. ولا تعتمد هذه السرعة على تركيز الهالوجين أو على نوعيته فكل من الكلور أو البروم أو اليود تتفاعل بنفس السرعة للتركيز المعطى من المركب الكربونيلي أو القاعدة وهذا يتضح من ميكانية التفاعل إذ أن الخطوة البطيئة (الخطوة المحددة لسرعة التفاعل) هي الخطوة الأولى أي خطوة انتزاع بروتون ألفا.

ومن أهم التطبيقات المخبرية لتفاعل هلجنة الألدهيدات والكيتونات في الأوساط القاعدية هو مايحدث عند معاملة مركبات الكربونيل التي تحوي مجموعة

مثيل مرتبطة مباشرة إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل ($-CO-CH_3$) بالزيادة من الهالوجين والقاعدة، إذ يسير التفاعل وفقاً للمعادلة التالية:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{X_2,\ OH^-} \left[R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CX_3\right] \xrightarrow[H_2O]{OH^-} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + CHX_3$$

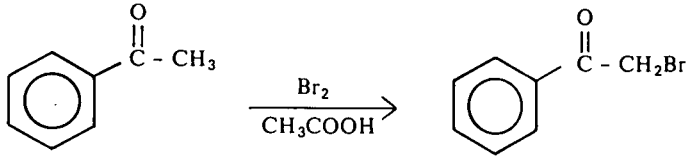
Haloform

R = هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو مجموعة أروماتية.

X = كلور أو بروم أو يود.

ويطلق على هذا التفاعل «كشف هالوفورم» ويعتبر من أهم الكشوفات الوصفية للتعرف على مركبات الكربونيل التي تحوي مجموعة $-CO-CH_3$. ويعتمد إجراء هذا التفاعل في المختبر على استخدام اليود حيث يتكون يودفورم الذي يسهل التعرف عليه عن طريق درجة الانصهار ولونه وكذلك رائحته المميزة.

هذا وتخضع الألدهيدات والكيتونات التي تحوى ذرات هيدروجين ألفا للهلجنة في الأوساط الحمضية وبصورة مشابهة إلى حد بعيد لنفس التفاعل في الأوساط القلوية، ومن الأمثلة على ذلك:

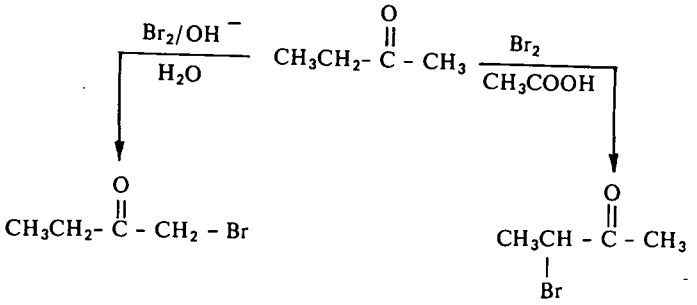


Acetophenone

∝ -Bromoacetophenone

وتتم هلجنة الكيتونات غير المتماثلة (التي يكون بها احتمال وجود ذرتي كربون ألفا لحدوث التفاعل) في الأوساط الحمضية على ذرة كربون ألفا التي تحمل عدداً أقل من ذرات الهيدروجين. وتجدر الإشارة هنا إلى أن هلجنة مثل هذه الكيتونات في الأوساط القلوية يتم على نمط معاكس أى تحدث الهلجنة

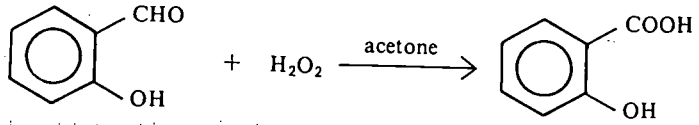
على ذرة كربون ألفا التي تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين كما يتضح من التالي:



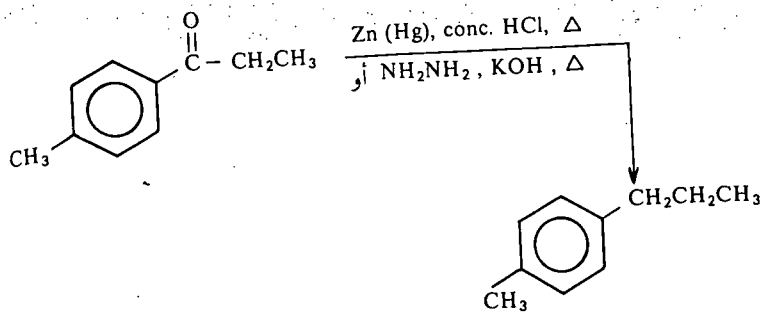
٧ ــ الأكسدة والاختزال :

(أ) الأكسدة: تتأكسد الألدهيدات بسهولة وتتحول إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة في حين أن الكيتونات لا تتأكسد تحت نفس الظروف التي تتم عندها أكسدة الألدهيدات. ومن المواد المؤكسدة التي تستخدم لهذا الغرض، البرمنجنات والكرومات وفوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين أو فوق أكسيد حمض الخل.

$$RCHO \xrightarrow[K_2Cr_2O_7 \text{ أو}]{KMnO_4} RCOOH$$



ونظراً لسهولة أكسدة الألدهيدات فإنه يمكن أكسدتها في وجود مواد مؤكسدة أضعف قوة من المواد المؤكسدة سابقة الذكر مثل كاشف

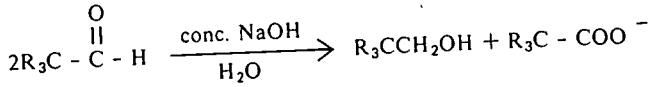


p- (1-propyl) toluene

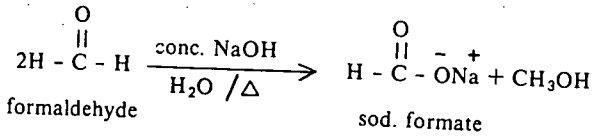
فإذا ماأريد تحضير ألكيل بنزين مثل بارا (١ ــ بروبيل) تولوئين من الألكلة المباشرة للبنزين فإن الناتج يكون خليطاً من ألكيلات البنزين (راجع بحث تفاعلات الاستبدال الكتروفيلية).

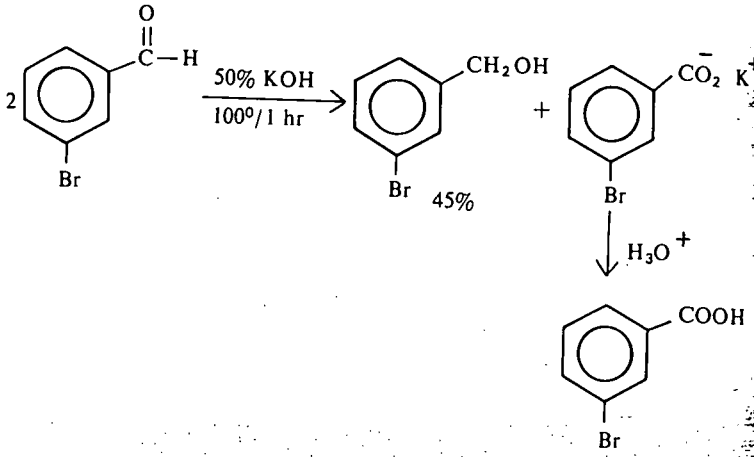
٨ ــ تفاعل كانيزارو :

من المتوقع أن يكون الألدهيد الذي يفتقر لذرة هيدروجين ألفا، غير فعال تجاه القواعد في غياب أي كاشف آخر، إلا أنه وجد أن مثل هذا الألدهيد يتكاثف في محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم ويتكون خليط من الكحول المطابق والحمض الكربوكسيلي المطابق أي أن هذا التفاعل هو تفاعل أكسدة واختزال في آن واحد ويعرف بتفاعل، كانيزارو Cannizaro reaction.

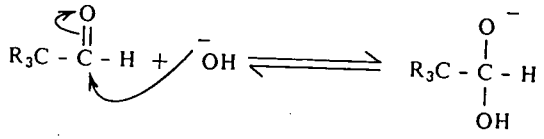


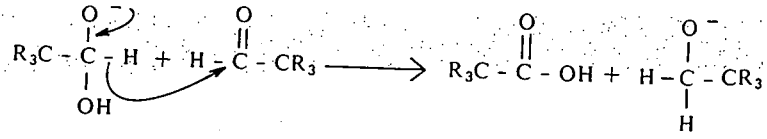
ألدهيد لايحوى ذرة هيدروجين ألفا — كحول أولى — ملح حمض الكربوكسيلي





وتشمل ميكانية تفاعل كانيزارو هجوماً نيكلوفيلياً على ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيد ثم انتقال أيون هيدريد (hydride ion, H^-) كالتالي :





التعرف على الألدهيدات والكيتونات :

(أ) الاختبارات الكيميائية :

١ ــ تفاعل الألدهيدات والكيتونات مع مشتقات الأمونيا مثل سيمي كربازيد و٢،٤ ــ ثنائي نيتروفينيل هيدرازين، وتتكون مشتقات صلبة يعتمد على درجات انصهار هذه المشتقات لتحديد نوعية الألدهيد أو الكيتون.

٢ ــ كاشف توليز. تأكسد الألدهيدات بواسطة كاشف توليز حيث يختزل أيون الفضة إلى الفضة المعدنية أي تنفصل على هيئة مرآة.

$$R\text{-}CHO + [Ag(NH_3)_2]^+ \bar{O}H \longrightarrow RCOO^- + Ag\downarrow + NH_3 + H_2O$$

مرآة ملح الحمض
الفضة الكربوكسيلي

ويتم تحضير محلول توليز من إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم على محلول نترات الفضة ثم يضاف على المحلول الناتج محلول أمونيا مخفف حتى يذوب المترسب من أكسيد الفضة.

٣ ــ محلول فهلنج. من التفاعلات التي يمكن استخدامها للكشف عن المجموعة الألدهيدية هو تفاعلها مع محلول فهلنج حيث تتأكسد بواسطة هذا الكاشف ويختزل أيون النحاس الثنائي إلى أحادي متحولاً إلى راسب أكسيد النحاسوز ذي اللون الأحمر المائل إلى البني.

$$R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}H + 2\,Cu^{++} + OH^- \longrightarrow RCOO^- + Cu_2O\downarrow + H_2$$

ولا تتأكسد الكيتونات بواسطة هذا الكاشف سوى الكيتونات التي تحوي مجموعتي كربونيل متجاورة حيث تنفك الرابطة بين هاتين المجموعتين إثر الأكسدة.

ويتم تحضير محلول فهلنج من إضافة كبريتات النحاس المائية على طرطرات البوتاسيوم والصوديوم (ملح روشل) ثم يضاف على المحلول الناتج محلول هيدروكسيد الصوديوم.

٤ ــ كشف هالوفورم: ويمكن استخدامه للتعرف على مركبات الكيتونات التي تحوي مجموعة $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$. أما بالنسبة للألدهيدات فلا تخضع لهذا

الكشف عدا الأسيت ألدهيد، فهو الألدهيد الوحيد الذي يحوي مجموعة $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$.

(ب) التحليل الطيفي :

١ ــ طيف IR. يمكن إدراك وجود مجموعة الكربونيل بسهولة وذلك باستخدام أطياف IR إذ يتراوح امتصاصها في المنطقة من ١٦٩٠ ــ ١٧٣٠ سم$^{-1}$ في معظم الألدهيدات والكيتونات غير الحلقية وذوات الحلقات السداسية، وهذا الامتصاص نتيجة اهتزازات شد الرابطة بين الكربون والأكسجين ($\rangle C = O$). وباستخدام هذه الوسيلة الطيفية يمكن التمييز بين المركب الألدهيدي والمركب الكيتوني حيث تتميز الألدهيدات بوجود حزمة طيفية في المنطقة ١٧٢٠ ــ ١٨٢٠ سم$^{-1}$ ناشئة عن شد رابطة C – H في المجموعة الألدهيدية.

تمتص معظم الكيتونات ذوات السلاسل المفتوحة وكذلك ذوات الحلقات السداسية فأعلى، في المنطقة ١٧٠٠ سم$^{-1}$ في حين تمتص الكيتونات ذات الحلقات الصغيرة عند عدد موجي أعلى. وعليه يستفيد دارس الكيمياء العضوية من تحديد حجم الحلقة في الكيتونات الحلقية الخماسية فأصغر باستخدام هذه الوسيلة الطيفية.

سيكلوبروبانون	١٨١٥ سم$^{-1}$
سيكلو بيوتانون	١٧٧٥ سم$^{-1}$
سيكلو بنتانون	١٧٤٥ سم$^{-1}$

وعندما يتوفر النظام المتناوب كما في ألفا ــ بيتا ــ كيتونات وألدهيدات غير مشبعة فإن الامتصاص يحدث عند عدد موجي أقل :

١٦٨٥سم$^{-1}$

١٦٧٥سم$^{-1}$

شادري) $[Ag(NH_3)_2]^+ \bar{O}H$ حيث
دنية.

دات والكيتونات يمكن اختزالها إلى
نوالي. وقد يتم الاختزال بوساطة
(البلاتين أو البلاديوم أو النيكل) أو
LiAlH. للعامل المساعد أهميته في
ع نوع معين من الروابط دون تأثر
لة للاختزال معاً في الجزيء وذلك
م، على سبيل المثال:

H_2 , 1 mole
Pt

C
1-

$CH_3CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3$

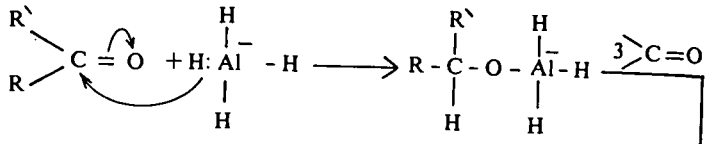
2-butanone

ميائية لاختزال مجموعة الكربونيل
ختبرات هما $LiAlH_4$ و$NaBH_4$.

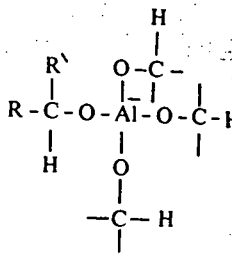
$R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - R'$ LiA
NaB

ألدهيد أو كيتون

وتمثل كل من مادة $LiAlH_4$ ومادة $NaBH_4$ مصدراً لأيون الهيدريد ($H:^-$) الذي يهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل (تفاعل إضافة نيكلوفيلية) لينتج ناتج الإضافة (١) الذي لا يزال في حد ذاته يحوي ثلاث أيونات هيدريد مرتبطة بذرة الألومنيوم وعليه فإن الأمر يحتاج إلى ٣ مولات أخرى من المركب الكربونيلي ليتكون ناتج الإضافة (٢)، بمعنى آخر تتفاعل أربعة مولات من المركب الكربونيلي مع مول واحد من $LiAlH_4$.

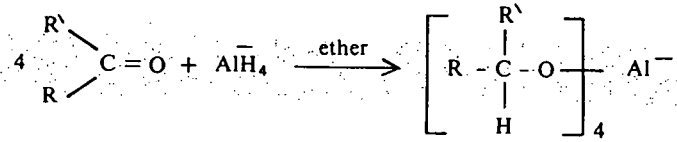


(١)

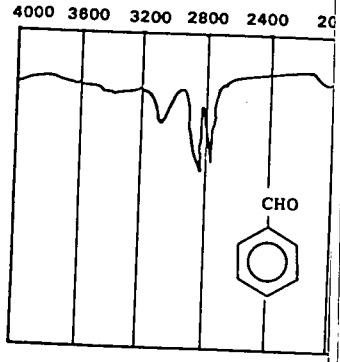


(٢)

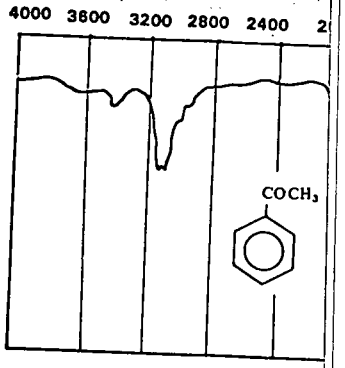
وللتبسيط تكتب المعادلة السابقة وفقاً للآتي :



(٢)



كب البنزالدهيد



IR للأسيتوفينون

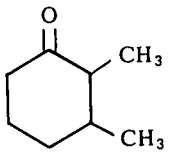
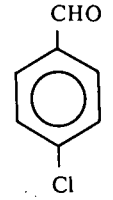
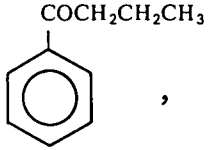
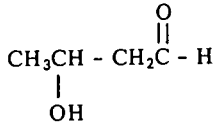
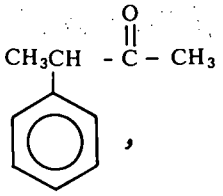
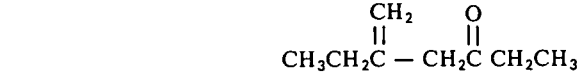
أسئلة عامة :

س ١ : عرف المصطلحات التالية :

(أ) كيتال. (ب) هيمي أسيتال. (جـ) مجموعة واقية.

(د) تكثف ألدول. (هـ) تفاعل كانيزارو. (ز) سيانوهيدرين.

س ٢ : أعط أسماء مناسبة للمركبات العضوية التالية:

س ٣ : أكتب الصيغ البنائية لنواتج تفاعل فينل أسيتالدهيد مع:

(أ) $NaHSO_3$

(ب) cold dil. $KMnO_4$

(جـ) $LiAlH_4$

(د) $^{-}CN, H^{+}$

(هـ) فينل هيدرازين.

(و) كلوريد أيزوبروبيل ماغنسيوم، ماء.

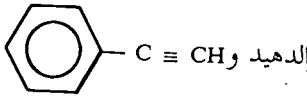
س ٤ : أذكر اختباراً كيميائياً بسيطاً للتمييز بين كل زوج من المركبات العضوية التالية:

(أ) ٢ ــ بنتانون و٣ ــ بنتانون.

(ب) كحول بنزيل وفينل أسيتالدهيد.

(جـ) بنزالدهيد وبروبانال.

(د) أسيتون وأسيتالدهيد.

(هـ) بنزالدهيد و 

(و) ٢ ــ بنتانون و٢ ــ بنتانول.

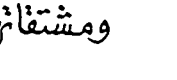
س ٥ : مبتدئا من البنزين أو التولوئين، أكتب المعادلات المناسبة لتحضير المركبات التالية:

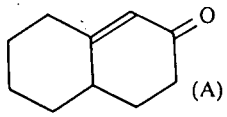
بيوتيل بنزين، بارا ــ نيتروفينل حمض الخل، ميتا ــ أمينو بنزالدهيد، بارا ــ هيدروكسى أسيتوفينون، بنزالدهيد، بنزوفينون، بارا ــ نيترو حمض بنزويك.

س ٦ : أكتب المعادلات اللازمة لتحويل المركبات العضوية التالية إلى النواتج مع كتابة الصيغ البنائية في كل حالة وكتابة الكواشف عندما يتم التحويل في أكثر من خطوة.

1. 2-Butanone ⟶ 1-Propanol
2. Benzaldehyde ⟶ 1-Phenylbutane
3. Ethanol ⟶ 2-Butanone

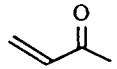
4. Ethyne ⟶ 2-Butanone
5. 2-Propanone ⟶ 1-Bromopropane
6. Benzene ⟶ Propiophenone
7. Benzaldehyde ⟶ 1-Methyl-1-Phenylethanol
8. 2-Propanol ⟶ 2-Methyl-2-Pentanol

س ٧ : باستخدام إضافة مايكل ومن ثم تفاعل الألدول، بيّن بالمعادلات إمكانية تحول خليط من سيكلوهكسانون و  إلى مركب A .

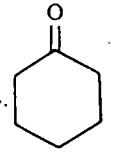
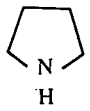

(A)

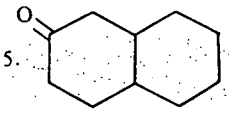
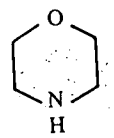
س ٨ : أكمل المعادلات التالية :

1. $HO-H_2C-CH_2-OH + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H^+}$

2.  $+ CH_2(COOR)_2 \xrightarrow{C_2H_5O^-}$

3. $CH_2 = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - COOC_2H_5 + NC - CH_2COOEt \xrightarrow{base}$

4.  $+$  $\xrightarrow{-H_2O}$ A $\xrightarrow{CH_2 = CHCH_2Cl}$ B $\xrightarrow{H_2O/H^+}$ C

5.  $+$  $\longrightarrow$ A $\xrightarrow{BrCH_2COOEt}$ $\xrightarrow{H_2O/H^+}$ B

Morpholine

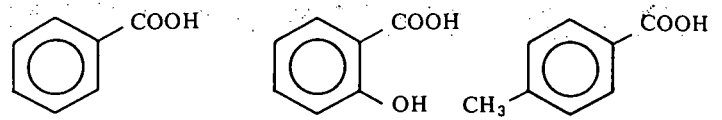
١٢ الفصل الثاني عشر : الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

مقدمة :

الحموض الكربوكسيلية مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة أو أكثر من COOH- المكونة في حد ذاتها من مجموعة الكربونيل ومجموعة الهيدروكسيل. من هذه الحموض ماهو أليفاتي حيث تكون مجموعة الكربوكسيل مرتبطة إلى مجموعة أليفاتية ومنها ماهو أروماتي حيث ترتبط مجموعة الكربوكسيل مباشرة إلى الحلقة الأروماتية أو قد يكون ارتباطها إلى الحلقة بواسطة سلسلة جانبية.

تسمية الحموض الكربوكسيلية :

التسمية الشائعة. يغلب استعمال الأسماء الشائعة لكثير من الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية وهي تلك الأسماء المشتقة من أصل لاتيني. فمثلاً حمض فورميك (النمل) formic acid (الاسم اللاتيني للنملة formica)، حمض أسيتيك (الخل) acetic acid (الخل باللاتينية هو acetum)، حمض بيوتيريك (الزبدة) butyric acid (الزبدة باللاتينية هي butyrum)، وهكذا. هذا وهناك الكثير من الحموض الأروماتية لها أسماء شائعة.



حمض بارا ـ تولويك
P-Toluic acid

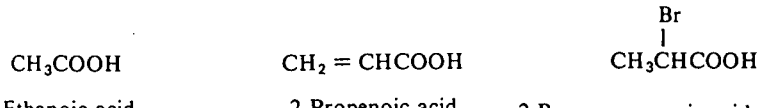
حمض ساليسيليك
(حمض الصفصاف)
Salicylic acid

حمض بنزويك
(حمض الجاوى)
Benzoic acid

التسمية النظامية :

لا تختلف تسمية الحموض الأليفاتية عن تلك التسمية المستخدمة سابقاً لتسمية الطوائف العضوية. ووفقاً لهذه التسمية فإن مجموعة الكربوكسيل تأخذ الزعامة على معظم المجموعات الفعالة الأخرى الموجودة بصيغة الحمض وبذلك تعتبر هي الأصل والباقي فروع، وتتبع الضوابط التالية لتسمية هذه المركبات.

ترقم أطول سلسلة هيدروكربونية مستقيمة ابتداءً من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل، ويسمى الحمض عندئذ باستبدال الحرف e في اسم المركب الهيدروكربوني المطابق (مشبع أو غير مشبع) بالمقطع oic acid-. هذا وتذكر المجموعات البديلة أولاً ومرتبة ترتيباً أبجدياً بحيث يسبق كل مجموعة رقم ذرة الكربون التي ترتبط بها.



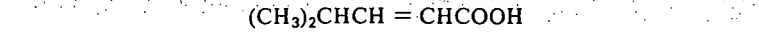
2-Bromopropanoic acid

2-Propenoic acid
(acrylic acid)

Ethanoic acid
(acetic acid)

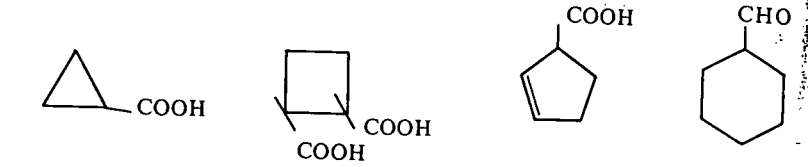
3-Chloro-2-methyl
butanoic acid

2-Aminopropanoic acid
(alanine)



4-Methyl-2-Pentenoic acid

ترقم الحموض الكربوكسيلية الحلقية ابتداء من ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الكربوكسيل إلى أقرب مسار للتفرع أو إلى أقرب مسار لمجموعة فعالة أخرى بالجزيء مثل الرابطة المضاعفة، وحيث أن ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل لا تدخل في الترقيم في مثل هذه المركبات الحلقية فإنه يستخدم المقطع carboxylic acid بدلا من ic acid ويتبع نفس النمط تسمية الألدهيدات الأروماتية وكذلك مشتقات الحموض الأروماتية كما يتضح من الأمثلة التالية:



Cyclopropane
carboxylic acid

cis-1,2-Cyclobutane
dicarboxylic acid

2-Cyclopentene
carboxylic acid

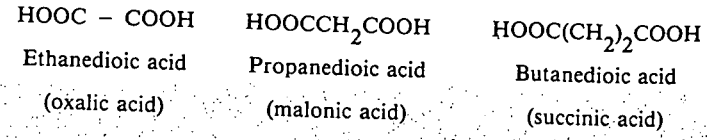
Cyclohexane
carboxaldehyde

أما الحموض الكربوكسيلية التي تحمل مجموعتي كربوكسيل فتختار أطول سلسلة تحوي المجموعتين، ويستخدم المقطع اللاتيني Di (والذى يدل على ثنائي) قبل المقطع الدال على مجموعة الكربوكسيل.

$HOOC(CH_2)_4COOH$

Hexanedioic acid (Adipic acid)

وتستخدم في الغالب، الأسماء الشائعة للحموض ثنائية المجموعة الكربوكسيلية، فالاسم الشائع للحمض السابق هو حمض أدبيك Adipic acid. وفيما يلي بعض الحموض الكربوكسيلية ثنائية المجموعة الكربوكسيلية وقد وضعت أسماءها الشائعة بين الأقواس.



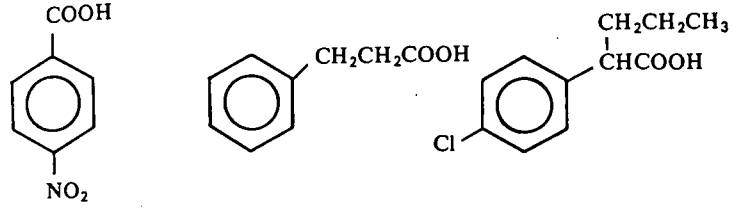
Ethanedioic acid
(oxalic acid)

Propanedioic acid
(malonic acid)

Butanedioic acid
(succinic acid)

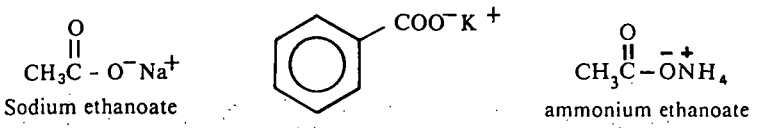
تسمى الحموض الأروماتية كما لو كانت مشتقة من حمض بنزويك Benzoic acid علماً بأن الكثير من هذه المشتقات لها أسماء شائعة مستقلة. وتتبع

التسمية النظامية في الحموض التي تكون فيها مجموعة الكربوكسيل غير مرتبطة بالحلقة الأروماتية مباشرة. ويتضح ماذكر أعلاه من الأمثلة التالية :

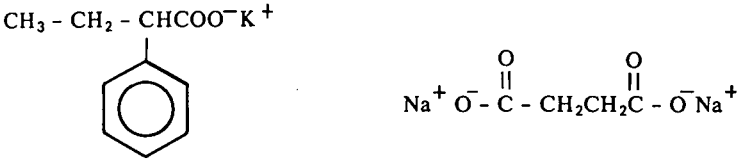


p-Nitrobenzoic acid — 3-Phenylpropanoic acid — 2-(p-Chlorophenyl) pentanoic acid

هذا، وتسمى أملاح الحموض الكربوكسيلية باستبدال المقطع -oic acid بالمقطع -oate كما يتضح من الأمثلة التالية :



Sodium ethanoate (Sodium acetate) — Potassium benzoate — ammonium ethanoate (Ammonium acetate)

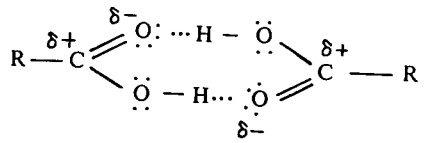


Potassium 2-phenylbutanoate. — Sodium butanedioate

الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية :

الحموض الأليفاتية الدنيا مواد سائلة لا لون لها أو لها درجات انصهار منخفضة ولكنها لا تزال أعلى من درجات غليان معظم المركبات العضوية ذات الأوزان الجزيئية المقاربة. فدرجة غليان الحمض الكربوكسيلي أعلى بكثير من درجة غليان المركب الألكاني أو هاليد الألكيل التي تقابلها في الأوزان الجزيئية. تشبه الكحولات في قلة قابليتها للتطاير إلا أن لها درجات غليان أعلى بسبب ظاهرة

التجمع الجزيئي عن طريق الروابط الهيدروجينية الجسرية التي تحدث بترابط مجموعة كربوكسيل مع مجموعة كربوكسيلية بجزيء آخر.



تذوب الحموض الأليفاتية البسيطة في الماء نظراً للقطبية العالية التي تتمتع بها مجموعة الكربوكسيل. وتقل خاصية الذوبان هذه بارتفاع الوزن الجزيئي. أما الحموض الأروماتية فهي قليلة الذوبان في الماء البارد، فمثلاً يذوب حمض بنزويك في الماء الساخن إلى حد ما، وهذه الخاصية صفة مميزة لكثير من الحموض الأروماتية فهي معتدلة الذوبان عادة في الماء الساخن. ويوضح جدول ١٢ — ١ الخواص الفيزيائية لبعض الحموض الكربوكسيلية.

ثابت الحموضة :

توجد الحموض الكربوكسيلية في حالة اتزان مع أيون الكربوكسيلات (القاعدة المرافقة) وأيون الهيدروجين (البروتون H^+) في المحاليل المائية.

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

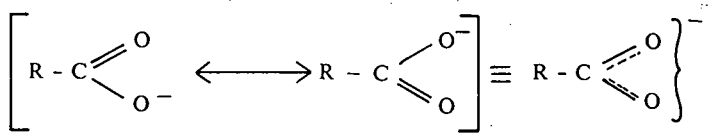
ويمكن حساب ثابت الحموضة (K_a) من العلاقة التالية:

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

ولكل حمض كربوكسيلي ثابت حموضة K_a مميز يقيس قوة حموضته حيث أنه كلما زادت قيمة K_a لمركب ماكلما زادت حمضيته. والحموض الكربوكسيلية حموض ضعيفة إلا أنها أقوى حموضة من الكحولات والفينولات نظراً لثبات التأرجح الخاص بأيون الكربوكسيلات (القاعدة المرافقة).

جدول ١٢ ــ ١: الخواص الفيزيائية لبعض الحموض الكربوكسيلية

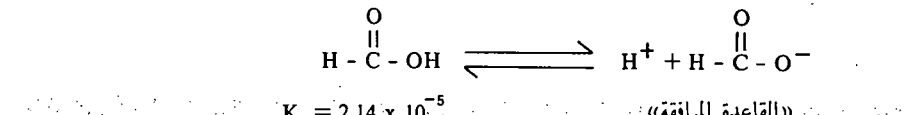
اسم الحمض الكربوكسيلي	الصيغة	درجة الانصهار	درجة الغليان	ثابت الحموضة	الذوبانية في الماء
		م°	م° ١٠٠ر٥	$K_a (H_2O)$ at 25°	g/ 100 gH$_2$O
Methanoic acid (formic) حمض فورميك	HCOOH	٨	١٠٠ر٥	١٠ × ١ر٧٧ $^{-٤}$	يذوب بجميع النسب
Ethanoic acid (aceitic) حمض الخل	CH_3COOH	١٦ر٥	١١٨	١٠ × ١ر٧٥ $^{-٥}$	
Chloroethanoic acid (chloroacetic)	$ClCH_2COOH$	٦٤	٣٩٠	١٠ × ١ر٤ $^{-٣}$	
Dichloroethanoic acid	$Cl_2CHCOOH$	١١	١٩٢	١٠ × ٣ر٣ $^{-٢}$	ذواب في الماء
Propanoic acid(Propionic)	CH_3CH_2COOH	٢٢ــ	١٤١	١٠ × ١ر٣ $^{-٥}$	يذوب بجميع النسب
Butanoic acid(butyric) حمض بيوتيريك	$CH_3(CH_2)_2COOH$	٦ــ	١٦٤	١٠ × ١ر٥ $^{-٥}$	
Pentanoic acid(valeric)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	٣٤ــ	١٨٧	١٠ × ١ر٦ $^{-٥}$	٣ر٧
Hexanoic acid(caproic)	$CH_3(CH_2)_4COOH$	٣ــ	٢٠٥	١٠ × ١ر٣ $^{-٥}$	١
Octanoic acid(caprylic)	$CH_3(CH_2)_6COOH$	١٦	٢٣٩	١٠ × ١ر٢٨ $^{-٥}$	٠ر٧
Decanoic acid(capric)	$CH_3(CH_2)_8COOH$	٣١	٢٦٩	١٠ × ١ر٣٤ $^{-٥}$	٠ر٢
Hexadecanoic acid(palmitic) حمض هكسادبكانويك	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	٦٤	٣٩٠		غير ذواب
Benzioic acid حمض بنزويك	C_6H_5COOH	١٢٢	٢٤٩	١٠ × ٦ر٥ $^{-٥}$	١٨٠ر٢٧
Phenylethanoic acid(Phenylacetic)	$C_6H_5CH_2COOH$	٧٦ر٧	٢٦٥	١٠ × ٥ر٦ $^{-٥}$	٢٠٠ر٦٦



القاعدة المرافقة

فانتشار الشحنة على ذرتي الأكسجين يزيد من ثبات القاعدة المرافقة وهذا يسهل فقدان أيون الهيدروجين من مجموعة الكربوكسيل. وكلا شكلي التأرجح أعلاه لهما طاقة متساوية ويؤديان إلى إسهام متساو من هجين التأرجح أي أن الشحنة السالبة لا موضعية delocalized بين كلتي ذرتي الأكسجين وتخص كل ذرة أكسجين شحنة جزئية سالبة.

سبق وأن رأينا أن المجموعات الألكيلية هي سبب الاختلاف البسيط في حمضية كل من الماء والكحولات، وعلى ضوء ذلك فإن تنوع المجموعات البديلة في الخمض حتماً سيغير من حمضية المادة. إن أبسط حمض كربوكسيلي هو حمض فورميك، الذي فيه ذرة هيدروجين مرتبطة مباشرة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل، والفرد الثاني من هذه الطائفة هو حمض الخل (حمض أسيتيك) وفيه مجموعة الميثل مرتبطة بالمجموعة الكربوكسيلية ومجموعة الميثل هي مجموعة مانحة للالكترونات بالمقارنة لذرة الهيدروجين. وتأثير تنفير الالكترونات لهذه المجموعة يضعف حمضية حمض الخل، ويرجع ذلك إلى أن المجموعات الألكيلية (مجموعات مانحة) سوف تقلل من ثبات القاعدة المرافقة مما يقلل تركيزها وبالتالي يكون تركيز البروتون قليلا وهذا يعني أن المركب أقل حمضية.



$K_a = 2.14 \times 10^{-5}$

«القاعدة المرافقة»

أكثر ثبات

(أكثر تركيزاً، وهذا يعنى أن تركيز H^+ أكثر)

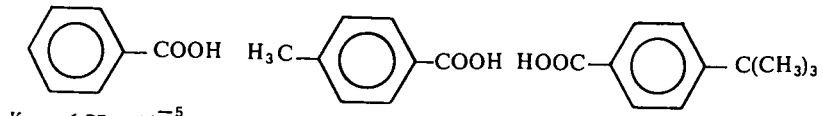
$$CH_3C(=O)-OH \rightleftharpoons H^+ + CH_3C(=O)-O^-$$

$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

«القاعدة المرافقة»

أقل ثبات (بسبب مجموعة CH_3 المانحة الكترونات للأيون المتخم بالالكترونات) «أقل تركيز» (وهذا يعني أن تركيز H^+ أقل).

ولكن حلقة البنزين أكثر سالبية كهربية من مجموعة الألكيل لأنها تتألف من ذرات كربون من النوع sp^2 ولهذا فإن حمض بنزويك أقوى حموضة من حمض الخل بسبب التأثير التحريضي لمجموعة الفينل الساحبة. كما أن استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر من حلقة البنزين بمجموعة مانحة للالكترونات يؤدي إلى ضعف الحموضة في المركبات الناتجة من هذا الاستبدال، ويعزى ذلك لنفس الأسباب السابقة وهو مدى ثبات القاعدة المرافقة، كما يتضح من الأمثلة التالية :

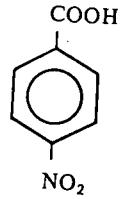


$K_a = 6.77 \times 10^{-5}$

$K_a = 4.57 \times 10^{-5}$

$K_a = 3.98 \times 10^{-5}$

والعكس فإن إدخال مجموعات ساحبة للالكترونات بدلاً من المجموعات الألكيلية فإن هذا يؤدي إلى ازدياد في قوة الحموضة للمركبات الناتجة بسبب التأثير التحريضي لهذه المجموعات، وبقدر مايزداد عدد هذه المجموعات فإن صدى هذا التأثير يكون أقوى كما يتضح من الأمثلة التالية :



$Ka = 37 \times 10^{-5}$

$ClCH_2COOH$

$K_a = 1.38 \times 10^{-3}$

$Cl_2CHCOOH$

$K_a = 5.02 \times 10^{-2}$

Cl_3CCOOH

$K_a = 2.24 \times 10^{-1}$

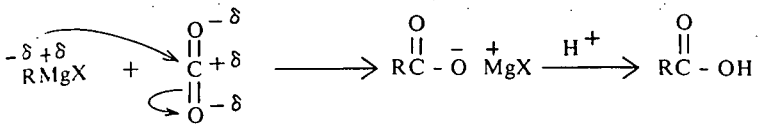
طرق تحضير الحموض الكربوكسيلية :

تعتبر الدهون النباتية والحيوانية (الفصل التاسع عشر) أهم المصادر للحصول على الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية إذ تتحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية بدرجة كبيرة من النقاوة. ويمكن الحصول على حمض الخل، الذي يعتبر مثالاً نموذجياً للحموض الأليفاتية أحادية المجموعة الكربوكسيلية من أكسدة الأسيتالدهيد، الذي ينشأ من إضافة الماء إلى الأستيلين.

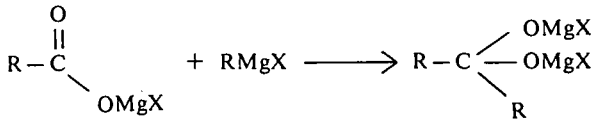
$$HC\equiv CH \xrightarrow{H_2O/H_2SO_4/HgSO_4} CH_3C(=O)H \xrightarrow{KMnO_4/OH^-} CH_3C(=O)OH$$

هذا وقد سبق لنا استعراض بعض الطرق لتحضير الحموض الكربوكسيلية مثل أكسدة الأوليفينات أو أكسدة الألدهيدات والكحولات الأولية. ومن أفضل الطرق المتبعة لتحضير الحموض الأروماتية هي أكسدة الكيلات البنزين وقد مر علينا دراسة هذه الطريقة تفصيلاً. وعدا ذلك فإن أهم الطرق المخبرية الشائعة لتحضير الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية هي الطرق التالية :

(أ) تفاعل كاشف جرينارد مع ثاني أكسيد الكربون. يتفاعل كاشف جرينارد مع CO_2 ويتكون أيون الكربوكسيليت، ومن ثم الحمض الكربوكسيلي الحر عند معاملة هذا الأيون بحمض معدني وذلك وفقاً للمعادلة العامة التالية :

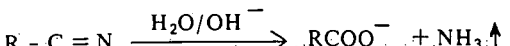


وتعتبر هذه الطريقة عامة لتحضير الحموض الكربوكسيلية شريطة أن يكون الهاليد، الذي يحضر منه كاشف جرينيارد، لا يحوي مجموعة فعالة أخرى تتفاعل مع كاشف جرينارد . هذا وقد يخطر بالبال أن ملح الحمض المتكون في التفاعل السابق قد يتفاعل في خطوة أخرى مع الكاشف نظراً لاحتوائه على مجموعة الكربونيل على النحو التالي :

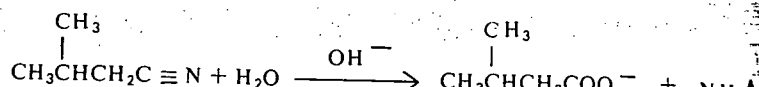


ولكن وجد عملياً أن الخطوة السابقة لا تحدث حتى لو حدث التفاعل في درجة حرارة الغرفة. وفضلاً عن ذلك فإن المتبع في المختبر لتحضير الحموض الكربوكسيلية وفقاً لهذه الطريقة هو إضافة كاشف جرينيارد إلى CO_2 الصلب (dry ice) أي عند درجات حرارة منخفضة.

(ب) من النتريلات تتحلل النتريلات مائياً في الأوساط القلوية، إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة كما يتضح من المعادلة التالية:

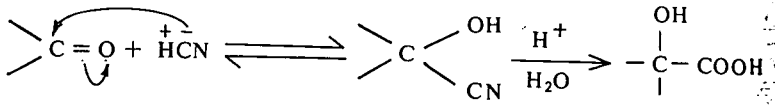


مركب نيتريلي

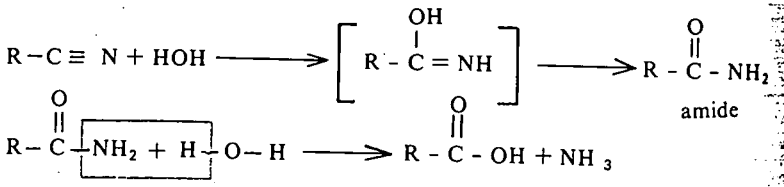


2-Methylpropanenitrile

ويستخدم هذا التفاعل على نطاق واسع لتحضير «ألفا — هيدروكسي الحموض» وذلك من التحلل المائي لمركبات سيانوهيدرين التي تنشأ بدورها من معاملة الكيتونات أو الألدهيدات بسيانيد الهيدروجين وكذلك من معاملة هاليدات الألكيل بسيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم.

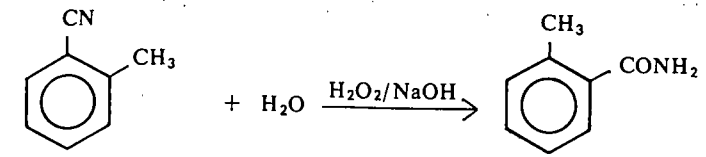


وتتحلل النتريلات على خطوتين :



amide

كما أن التحلل المائي المعتدل يؤدي إلى تكون الأميد المطابق، فمثلاً إضافة فوق أكسيد الهيدروجين إلى التحلل النتريلي هذا يفي بالغرض :



2-Methylbenzonitrile — 2-Methylbenzamide(92%)

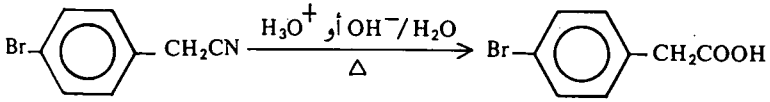
هذا وتتحلل النتريلات مائياً في وسط حمضي، مثل حمض الهيدروكلوريك أو حمض الكبريتيك، إذ يتكون في هذه الحالة الملح الأمونيومي للحمض غير العضوي المستخدم بالإضافة إلى الحمض الكربوكسيلي.

$$R - C \equiv N \xrightarrow[\Delta]{H^+ / H_2O} R\,COOH + \overset{+}{N}H_4$$

$$CH_3CH_2CN \xrightarrow[\Delta]{H_2O/HCl} CH_3\,CH_2COOH + \overset{+}{N}H_4\,Cl^-$$

$$NCCH_2CH_2CN \xrightarrow[\Delta]{H_3O^+} HOOCCH_2CH_2COOH$$

Ethanedinitrile — Succinic acid

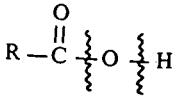


p-Bromophenylacetonitrile — p-Bromophenylacetic acid

تفاعلات الحموض الكربوكسيلية :

من النظر إلى المجموعة الفعالة المميزة للحموض الكربوكسيلية وهي

مجموعة الكربوكسيل COOH-، فإن هناك احتمالين لكسر الروابط في هذه المجموعة.



وعليه فإن التفاعلات التي تتميز بها الحموض الكربوكسيلية هي تفاعلات تنفصم فيها الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين وتفاعلات تنفصم فيها الرابطة بين الأكسجين وذرة كربون مجموعة الكربونيل. هذا بالإضافة إلى أن هناك تفاعلات أخرى معينة للحموض الكربوكسيلية لا تنطبق ونوعي التفاعلات المذكورة أعلاه، وسندرس الآن بعض النماذج لجميع هذه التفاعلات.

١ ــ تكوين الأملاح :

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع المحاليل المائية من هيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم أو النشادر وتعطي أملاحاً ذوابة (أملاح المعادن الثقيلة في العادة غير ذوابة).

$$R - C(=O) - \ddot{O}: H + NaOH \longrightarrow R - C(=O) - \ddot{O}:^- Na^+ + H_2O$$

$$R - C(=O) - \ddot{O}: H + NaHCO_3 \longrightarrow R - C(=O) - \ddot{O}:^- Na^+ + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$R - C(=O) - \ddot{O}: H + NH_3 \longrightarrow R - C(=O) - \ddot{O}:^- \overset{+}{N}H_4$$

Ammonium carboxylate salt

ويعتمد على هذا التفاعل للتمييز بين الحموض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء من جهة وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء من جهة أخرى إذ تذوب الحموض الكربوكسيلية في المحاليل المائية لكل من هيدروكسيد الصوديوم والبيكربونات والنشادر. أما الخاصية الحمضية في الفينولات فضعيفة لدرجة أن ليس لها القدرة على أن تحرر CO_2 من البيكربونات وذلك على الرغم من أنها ذوابة في القاعدة القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم. أما الكحولات غير الذوابة في الماء فلا تذوب في المحاليل القاعدية القوية منها أو الضعيفة.

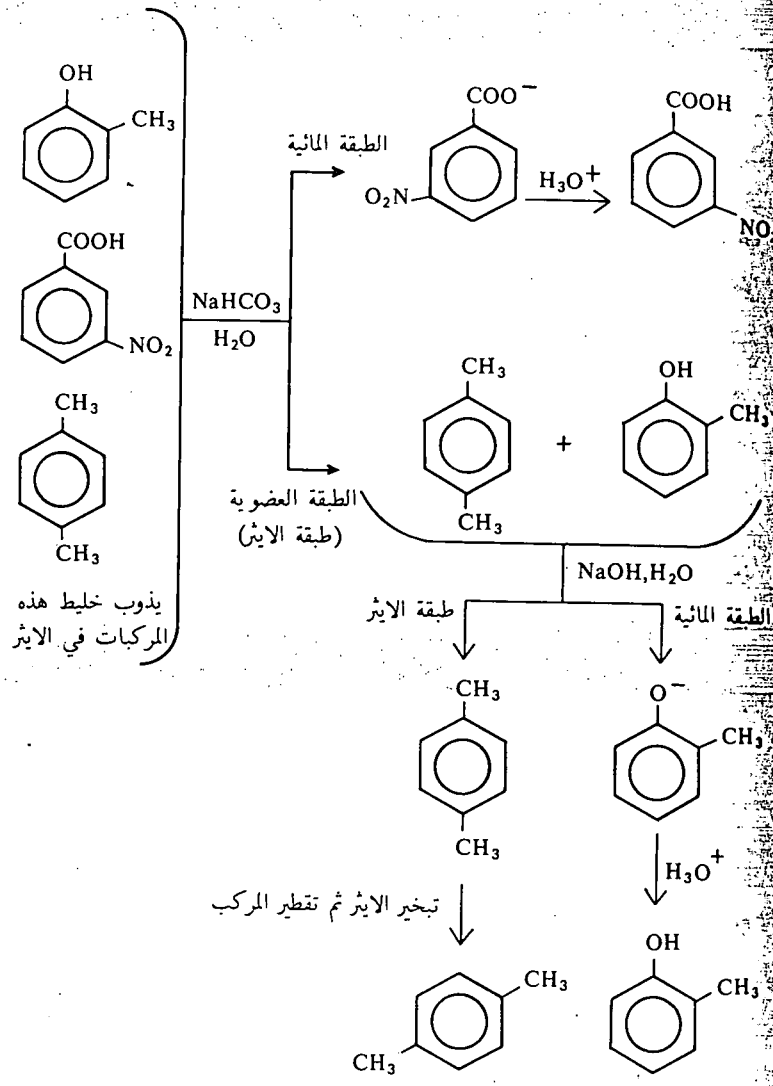
هذا ويمكن إرجاع أملاح الحموض الكربوكسيلية إلى الحموض الحرة عند معادلتها بمحاليل الحموض المعدنية.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \underset{H^+}{\overset{OH^-,\ NH_3 \text{ أو } HCO_3^-}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{O}:^-$$

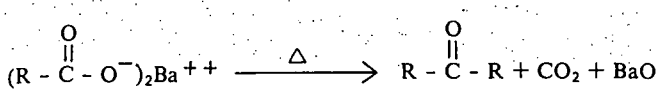
Carboxylate anion

وميزة تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القاعدة وكذلك إرجاع أملاحها إلى حموض حرة، هي تسهيل عملية فصل الحموض عن المركبات العضوية الأخرى.

لنأخذ مثلا فصل المركبات الثلاثة التالية والتي تشمل كل من الفينول والحمض الكربوكسيلي والهيدروكربون الأروماتي. عند معاملة خليط المركبات الثلاثة بمحلول بيكربونات الصوديوم (قاعدة ضعيفة) فإن الحمض الكربوكسيلي يعطي ملحاً يذوب في الماء تاركاً الفينول والهيدركربون الأروماتي في المذيب العضوي (طبقة الايثر) وعند معاملة طبقة الايثر بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) فإن الفينول يعطي ملحاً يذوب في الماء تاركاً الهيدروكربون الأروماتي في المذيب العضوي. يمكن إعادة تكوين الحمض الكربوكسلي من ملحه وكذلك اعادة الفينول من ملحه بمعاملة الملح بحمض معدني.

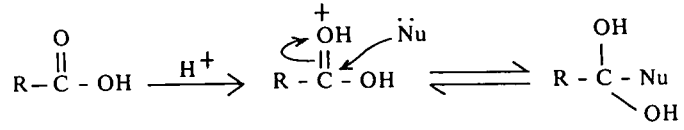


يؤدي التحلل الحراري لأملاح الحموض الكربوكسيلية إلى فقدان CO_2 ونشوء المركب الكيتوني المتناظر أي يحمل مجموعتي هيدروكربون الحمض الكربوكسيلي المستخدم.

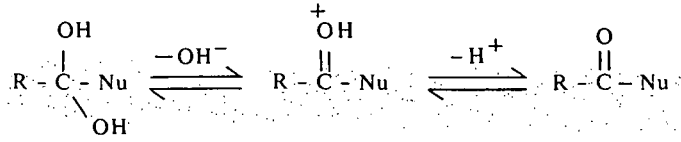


ويعتبر هذا التفاعل من التفاعلات المخبرية الشائعة لتحضير الكيتونات المتناظرة، ولكنه يصبح غير عملي لتحضير الكيتونات إذا ماكان الحمض العضوي ذا وزن جزيئي كبير وذلك نظراً لقلة المردود أو انعدامه تماماً. وتجدر الإشارة هنا إلى أن الطريقة الصناعية لتحضير الأسيتون تعتمد على هذا التفاعل إذ ترتكز على إمرار حمض الخل في أنابيب ساخنة تحوي أكسيد المنجنيز (MnO).

٢ ــ تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية هي أهم التفاعلات التي تقوم بها الحموض الكربوكسيلية. وفي هذه التفاعلات يهاجم الكاشف النيكلوفيلي ذرة كربون مجموعة الكربونيل التي تأخذ شحنة موجبة جزئية ($\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{O}$) نظراً لفارق السالبية الكهربية بين ذرة الكربون وذرة الأكسجين. ويتم هذا الهجوم في وجود الحموض المعدنية كعوامل مساعدة لأن إضافة بروتون الحمض يؤدي إلى تكوين رابطة هيدروجينية على ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل، وهذا يزيد من قابلية ذرة كربون هذه المجموعة للهجوم النيكلوفيلي.

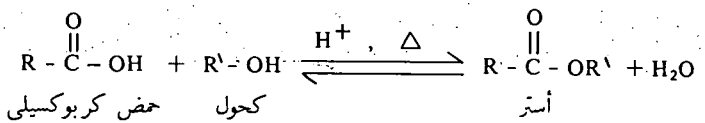


ويتبع ذلك انفصام رابطة C – O وفقدان بروتون، ومن ثم يتكون ناتج الهجوم النيكلوفيلي.

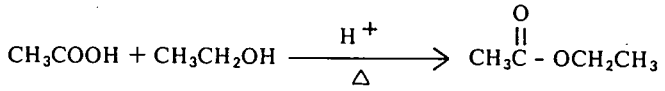


وتعرف مجموعة $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ بمجموعة الأسيل (acyl). وإذا ماكان Nu مجموعة الكوكسي (OR) أو ذرة هالوجين أو مجموعة أمينية أو مجموعة كربوكسيليت (RCOO) فإن هذه المشتقات تعرف في مجموعها بمشتقات الحموض الكربوكسيلية. وتشترك هذه المشتقات مع الحموض في وجود مجموعة الأسيل، وعليه فإنها تقوم بتفاعلات مشابهة. ونورد الآن أمثلة على تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية للحموض الكربوكسيلية إلا أنها ستناقش بشيء من التفصيل عند دراسة مشتقات الحموض الكربوكسيلية في نهاية هذا الفصل.

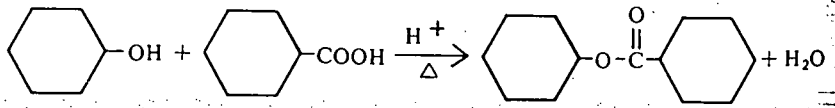
(أ) تكوين الأسترات. تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الكحولات ويتكون مركبات الأسترات esters. وتعرف العملية في حد ذاتها بالأسترة esterification. ويحفز تفاعل الأسترة هذا بالحموض المعدنية القوية ويتم أيضاً في غياب الحموض ولكن ببطء.



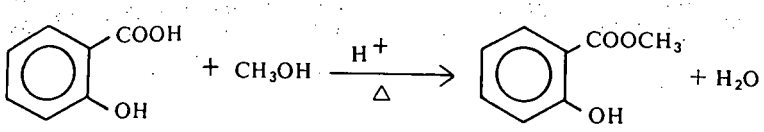
حمض كربوكسيلي كحول أستر



Ethyl acetate



Cyclohexanol Cyclohexane carboxylic acid



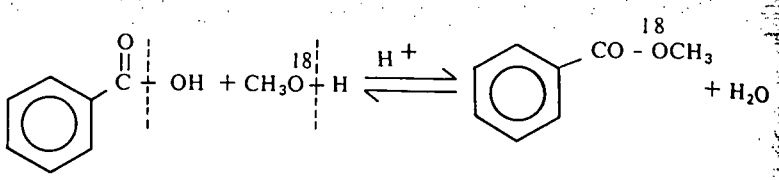
وتفاعل تكوين الأستر تفاعل عكسي أي أن الأستر يتحلل مائياً إلى الحمض. ومن الأدلة التي تشير إلى الطبيعة العكسية لهذا التفاعل هو إجراء التفاعل بتراكيز مختلفة من المواد المتفاعلة. فعلى سبيل المثال، إذا مااستخدم ٥ مولات من كحول الايثل ومول واحد من حمض الخل فإن مردود الاستر هو ٩٦٪ مقارنة بمردود من هذا الاستر لا يتجاوز ٦٥٪ إذا ماأجريت التجربة باستخدام مول واحد من الكحول والحمض. ونتيجة التجربة هذه تنطبق ومبدأ لوشاتليه الذي يقضي بتأثير التركيز على الاتزان. وعليه فإن هذا التفاعل يتم في وجود الزيادة من الكحول، فضلاً عن ذلك أنه يخدم كمذيب في التفاعل.

هناك تساؤل عن النوعية التي يتم بها تكسير الروابط في كل من الحمض والكحول حيث يوجد احتمالان :

كسر رابطة أكسجين مجموعة الألكيل

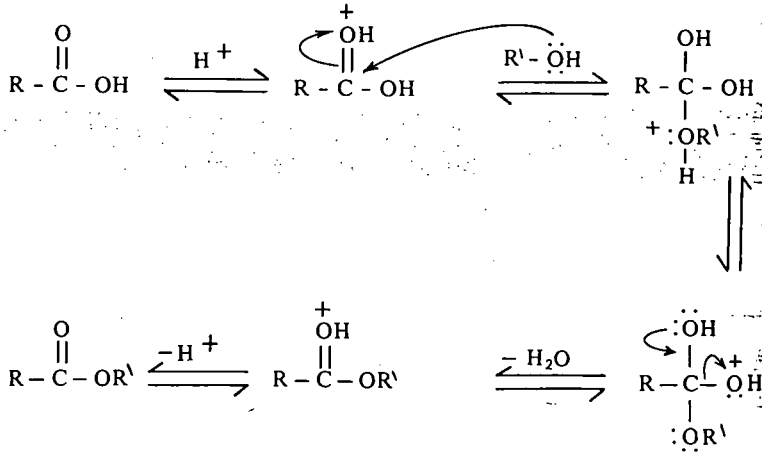
كسر رابطة أكسجين مجموعة الأسيل

ولقد بقيت الإجابة على هذا التساؤل غير معروفة لفترة من الزمن حتى أصبح استخدام نظائر الأكسجين لدى الكيميائي أمراً ميسوراً. فكما ثبت من التجربة أن تشكل الاستر المثيلي لحمض بنزويك يحدث وفقاً لتكسير الروابط كما هو موضح بالمعادلة التالية :



حيث ثبت عملياً أنه في تفاعل حمض بنزويك من الكحول الميثلي المرقم بالأكسجين ذي الوزن الذري ١٨ (^{18}O) تظهر ذرة الأكسجين المرقمة في الاستر المتكون من التفاعل.

ويتم تفاعل الأسترة وفقاً للميكانية التالية :

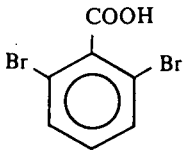


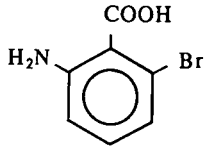
وتلعب العوائق الفراغية دوراً هاماً في عملية الأسترة إذ تتم ببطء، ويمكن أن يتضح ذلك من السرعة النسبية لعملية الأسترة المثيلية للحموض الثلاثة التالية:

معدل سرعة التفاعل

CH_3COOH	1.0
$(CH_3)_3CCOOH$	3.7×10^{-2}
$[(CH_3)_2CH]_2CHCOOH$	بطيء جداً لدرجة أنه يصعب قياسه

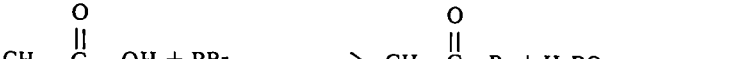
هذا وقد لا تتم الأسترة إطلاقاً في بعض الأحيان عند وجود مجموعات كبيرة حول مركز التفاعل، فمثلاً لا يمكن أسترة الحمضين التاليين عند معاملة أيهما بالكحول في وسط حمضي.

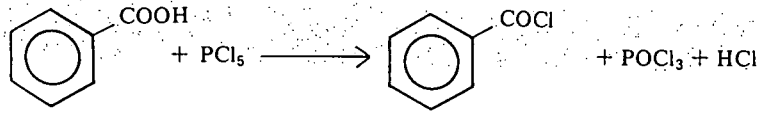




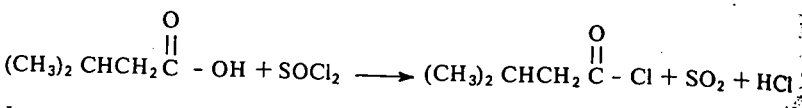
ولنفس الأسباب (العوائق الفراغية) فإن الأستر الميثلي أو الأيثلي لأي من الحمضين السابقين لا يتحلل بمحاليل الحموض المائية إلى الحمض الكربوكسيلي المطابق وعليه لابد من إتباع طرق خاصة في كلتى الحالتين.

(ب) تكوين هاليدات الحموض. تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع هاليدات الفوسفور، بنفس الطريقة التي تتفاعل بها مع الكحولات. وتحل ذرة الهاليد محل مجموعة OH- ويتكون هاليد الحمض.



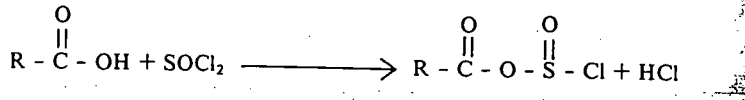


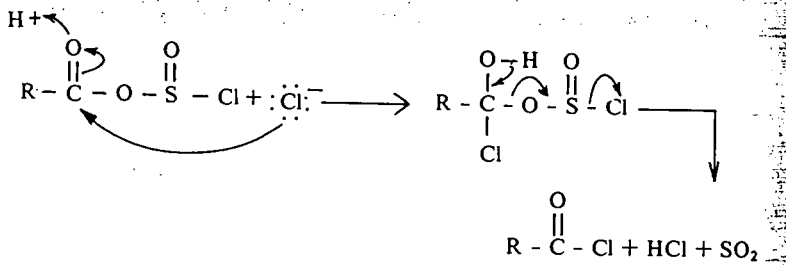
هذا ويمكن الحصول على كلوريد الحمض الكربوكسيلي من تفاعل الحمض مع كلوريد ثيونيل كما يتضح من المعادلة التالية :



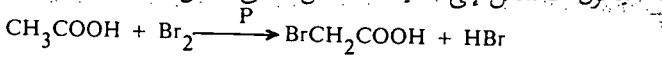
Isovaleric acid — Isovaleryl chloride

وهذه الطريقة هي الأكثر شيوعاً في تحضير كلوريدات الحموض، فهي بدون شك تؤدي إلى كلوريد حمض على درجة كبيرة من النقاوة لأن النواتج الأخرى هي غازات. أما ميكانية هذا التفاعل فغير معروفة إلا أن أحد الاحتمالات المعقولة هو الذي يتم وفقاً للمعادلتين التاليتين :





٣ ــ هلجنة ذرة كربون ألفا في الحموض الأليفاتية تفاعل هيل ــ فولهارد ــ زيلينسكي Hell-Volhard-Zelinsky reaction. تتم هلجنة ذرة كربون ألفا الحموض الكربوكسيلية بواسطة البروم أو الكلور في وجود الفوسفور، بكمية قليلة ليحول الحمض إلى هاليد الحمض، على سبيل المثال:



في هذا التفاعل يعامل خليط الحمض الكربوكسيلي والفوسفور بالبروم الذي يضاف ببطء في بدء التجربة ثم بسرعة، ومن ثم يسخن الخليط على حمام مائي لدرجة ٨٠°م إذ يتفاعل البروم مع الفوسفور ويتكون ثالث بروميد الفوسفور ثم بروميد الحمض في خطوة أخرى، ويحدث استبدال في الخطوة الأخيرة كما يتبين من التالي :

$$3Br_2 + 2P \longrightarrow 2PBr_3$$

$$R - CH_2COOH \xrightarrow{PBr_3} R - CH_2COBr + H_3PO_3$$

$$R - CH_2COBr \xrightarrow[(-HBr)]{Br_2} R - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COBr$$

$$RCH_2COOH + R - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COBr \rightleftharpoons R - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COOH + R - CH_2COBr$$

ويعامل الخليط بعد ذلك بالماء كي يمكن الحصول على الحمض الكربوكسيلي الحر.

$$R - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COBr \xrightarrow{H_2O} R - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COOH + HBr$$

تخضع هذه الحموض الكربوكسيلية المهلجنة إلى تفاعلات استبدال الهالوجين بمجموعة نيكلوفيلية مثل المجموعة الأمينية أو المجموعة الهيدروكسيلية.

$$R - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COOH \xrightarrow[2.H_3O^+]{1.\ OH^-} R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

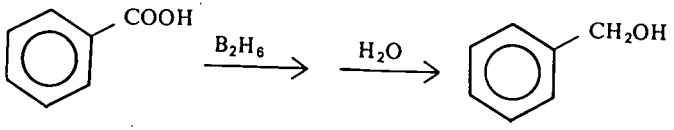
حمض ألفا ــ هيدروكسي

$$R - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NH_3} R - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

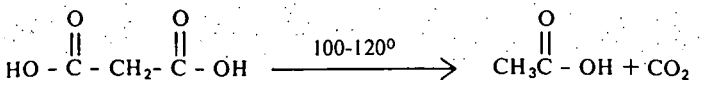
حمض ألفا ــ أمينو

٤ ــ اختزال الحموض الكربوكسيلية. تختزل الحموض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية. ويتم الاختزال بسهولة في وجود ليثيوم ألومنيوم هيدريد أو ثنائي البوران.

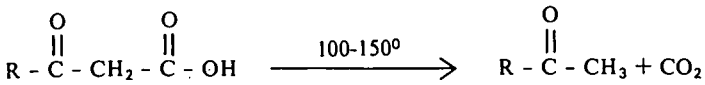
$$R - COOH \xrightarrow{LiAlH_4} R - CH_2OH$$



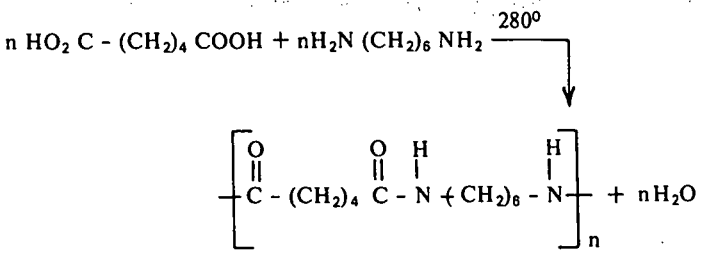
٥ ــ نزع ثاني أكسيد الكربون. يطلق مصطلح "decarboxylation" على تفاعل فقد CO_2 من جزيء الحمض الكربوكسيلي. ويتطلب بعض الحموض ظروفاً شديدة مثل تفاعل أملاحها الصوديومية مع جير الصودا (خليط من هيدروكسيد الصوديوم وأكسيد الكالسيوم) وذلك مثل الحموض الأروماتية. وبنفس الطريقة تتفاعل الحموض الأليفاتية ولكن تحت ظروف أقوى مما يؤدي إلى تحلل النواتج. وعليه فإن هذا التفاعل لا يستخدم لأغراض التحضير. هذا ويسهل فقد CO_2 في الحموض الكربوكسيلية التي تكون فيها ذرة كربون ألفا مرتبطة بمجموعة ساحبة للالكترونات مثل وجود مجموعة كربوكسيلية أخرى، كما يتضح من الأمثلة التالية :



Malonic acid



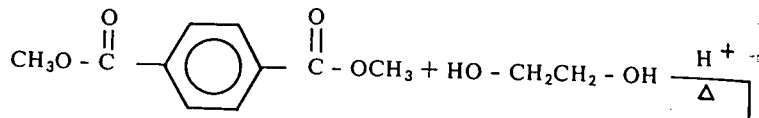
٦ ــ البلمرة . تستخدم الحموض الكربوكسيلية ثنائية مجموعة الكربوكسيل في الاصطناع المخبري على نطاق واسع. كما وتعتبر وحدات أساسية في تركيب بعض عديدات الأجزاء التي لها أهميتها في الحياة البشرية مثل خيوط النايلون والداكرون وغيرها. فخيوط النايلون ما هي إلا مركبات أميدية (تحوي العديد من الروابط الأميدية -NH-CO-) يتم تحضيرها من مركب أميني وحمض كربوكسيلي ثنائي مجموعة الكربوكسيل. ومن أهم هذه الأميدات تلك التي تنتج من تفاعل هكسا ميثلين ثنائي أمين وحمض أديبيك ليكون النايلون.



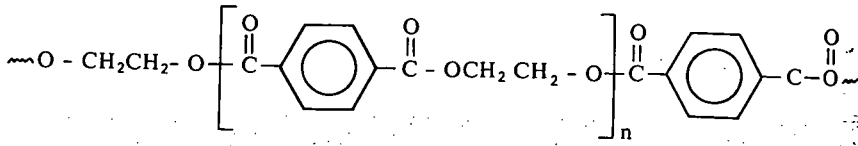
Nylon

ويعتبر النايلون المحضر من المواد آنفة الذكر من أشهر أنواع النايلون، ويطلق عليه اسم نايلون ــ ٦٦ نظراً لأن منشأه من مركب أميني يحوي ست ذرات كربون وكذلك حمض أديبيك الذي يحوي في بنائه ست ذرات كربون أيضاً.

هذا ويمكن الحصول على خيوط الداكرون من معاملة الاستر المثيلي لحمض ٤،١ ــ فثاليك (المعروف بحمض تري فثاليك terephthalic acid) بالجلايكول حيث تحدث إعادة أسترة، ينتج عندئذ عديد الاستر المعروف بالداكرون. وتجدر الإشارة إلى أن الأسترة المباشرة لحمض ٤،١ ــ فثاليك مع الجلايكول غير مناسبة نظراً لصعوبة ذوبانية هذا الحمض في وسط التفاعل.



Terepthalic acid



Dacron

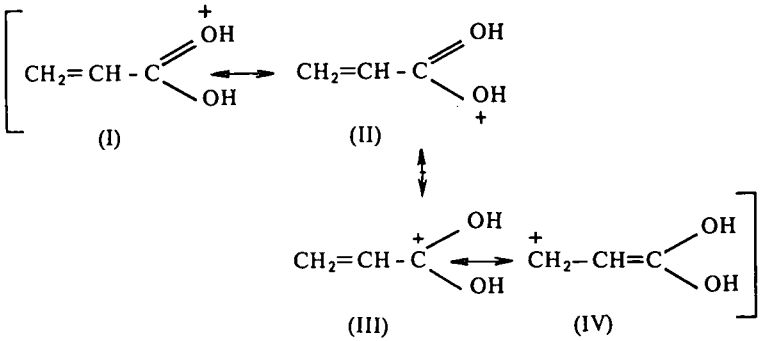
٧ ــ تفاعلات الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة. تقوم مجموعة كربوكسيل هذه الحموض بنفس التفاعلات التي ذكرت تحت بحث الحموض الكربوكسيلية مثل الأسترة ونزع ثاني أكسيد الكربون واختزال هذه المجموعة. هذا وتؤدي الرابطة المضاعفة الموجودة في بناء الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة نفس تفاعلات الأوليفينات المألوفة مثل إضافة الماء وإضافة هاليد الهيدروجين وإضافة البروم وما إلى ذلك. وفي الغالب تكون تفاعلات الإضافة هذه، للحموض الكربوكسيلية غير المشبعة من نوع ألفا، بيتا ــ (الرابطة المضاعفة في حالة متناوبة مع الرابطة المزدوجة بين الكربون والأكسجين) بطيئة مقارنة بنفس تفاعلات الرابطة المضاعفة في كل من الأوليفينات والحموض الكربوكسيلية غير المشبعة التي تكون فيها الرابطة المضاعفة غير متناوبة مع رابطة مجموعة الكربونيل. كما وتتم الإضافة إلى ذرتي كربون الرابطة المضاعفة في الحموض الكربوكسيلية ألفا، بيتا ــ غير

المشبعة عكس قاعدة ماركونيكوف إذا كان عنصرى الإضافة مختلفين، أي يضاف العنصر السالب إلى ذرة كربون بيتا بينما يضاف الهيدروجين إلى ذرة كربون ألفا كما يتضح من الآني :

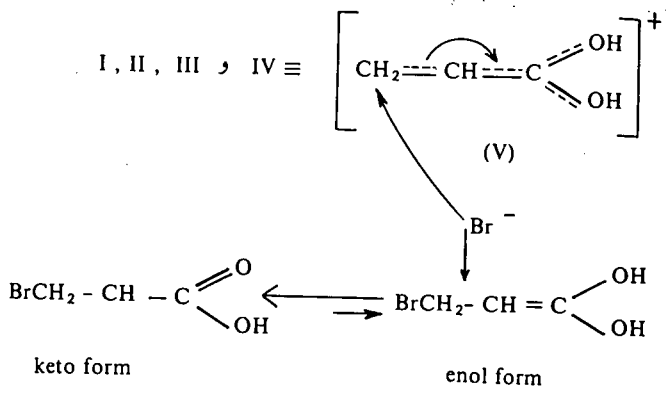
$$HO\text{-}CH_2CH_2COOH \xleftarrow[H^+]{H_2O} CH_2=CHCOOH \xrightarrow{HBr} BrCH_2CH_2COOH$$

3-Hydroxypropanoic acid Propenoic acid 3-Bromopropanoic acid

لا تختلف تفاعلات الإضافة هذه عن إضافة البروم إلى الدايئينات المتناوبة (أنظر الفصل الثالث). يضاف البروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة كربونيل الحمض حيث ينشأ الحمض المرافق الذي يمكن أن تكتب له الصيغ التأرجحية I إلى IV.



يهاجم عندئذ الكاشف النيكلوفيلي (مثل Br^-) ذرة الكربون المفتقرة للالكترونات في الهجين V.



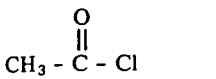
هذا ويحتمل أن يتم هجوم الكاشف النيكلوفيلي على ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ولكن الناتج لا يتصف بالثبات. أما الهجوم على ذرة كربون بيتا فإنه يؤدي إلى تكون شكل إنول الذي يتحول إلى شكل كيتو الأكثر ثباتاً. وعموماً فإن هذا النوع من تفاعلات الإضافة تقوم به جميع مركبات الكربونيل ألفا، بيتا — غير المشبعة $>C=C-CO-$ كما وتخضع الحموض الكربوكسيلية من نوع الفا، بيتا — غير المشبعة إلى إضافة مايكل الذي سبق التحدث عنها تحت بحث الألدهيدات والكيتونات. هذا وتعطي بعض الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة في الأوساط الحمضية أسترات حلقية تعرف باللاكتونات lactones، وسنأتي على ذكرها في حينه وذلك عند دراسة تحضير استرات الحموض الكربوكسيلية.

٨ — تفاعلات الاستبدال الأروماتية. لقد عرفنا سابقاً عند دراسة تفاعلات الاستبدال الأروماتي لحلقة البنزين، أن مجموعة الكربوكسيل مجموعة موجهة للوضع ميتا، وعليه فإنه يمكن كلورة أو نترتة أو سلفنة حمض بنزويك وتتشكل عندئذ حموض مستبدلة في الموضع ميتا. هذا ويجب ملاحظة أنه إذا ما وجدت مجموعة سهلة الأكسدة إلى جانب المجموعة الكربوكسيلية فإنه يجب حماية هذه المجموعة أولاً قبل إجراء تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي للحمض الأروماتي وعلى الأخص عند إجراء النترتة.

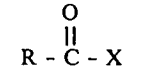
مشتقات الحموض الكربوكسيلية

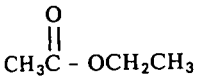
مقدمـــة :

سبق وأن عرفنا أنه عند استبدال مجموعة OH- في مجموعة كربوكسيل الحمض بمجموعة أخرى فإنه ينشأ مايعرف بمشتق الحمض. فإذا ماستبدلت مجموعة OH- بإحدى المجموعات: ذرة هالوجين، OR-، $-NH_2$، RCOO-، فإنه يتكون هاليد الحمض أو استر أو أميد الحمض أو بلاماء الحمض على التوالي كما يتضح من الأمثلة التالية :

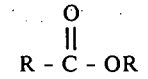


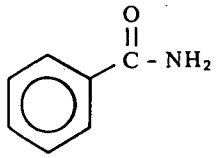
هاليد الحمض مثل



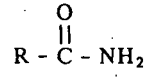


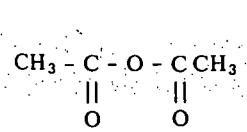
استر مثل



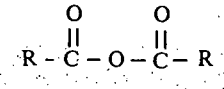


أميد الحمض مثل





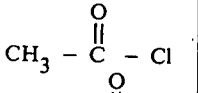
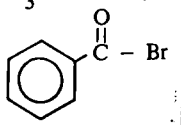
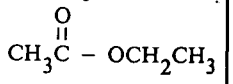
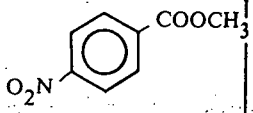
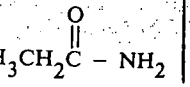
بلاماء الحمض مثل



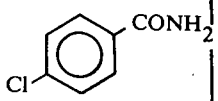
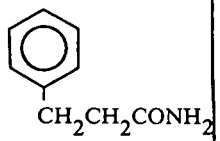
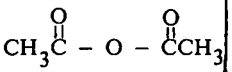
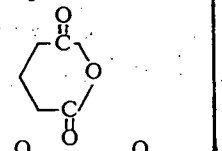
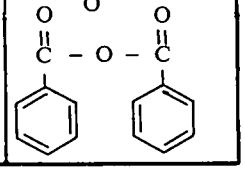
تسمية مشتقات الحموض :

تشتق أسماء جميع هذه المشتقات من أسماء الحموض المطابقة. تسمى الهاليدات والاسترات باستبدال المقطع ic- acid في الاسم الشائع أو النظامي للحمض، بالمقطع yl- halide أو المقطع ate- على التوالي. ويبدأ اسم الاستر بذكر اسم المجموعة الألكيلية التي أتت أصلاً من الكحول. هذا وتسمى الأميدات باستبدال المقطع ic- acid في الاسم الشائع أو المقطع oic- acid في الاسم النظامي بلفظ amide. أما بلاماءات الحموض فتسمى باستبدال لفظ acid بلفظ anhydride كما يتضح من الأمثلة المختلفة في جدول ١٢ — ٢.

جدول ١٢ — ٢ : نظام تسمية مشتقات الحموض الكربوكسيلية

صيغة مشتق الحمض الكربوكسيلي	اسم المركب (من الاسم الشائع)	اسم المركب (من الاسم النظامي)
	Acetyl chloride	Ethanoyl chloride
		Benzoyl bromide
	Ethyl acetate	Ethyl ethanoate
		Methyl-4-nitro benzoate
	Propionamide	Propanamide

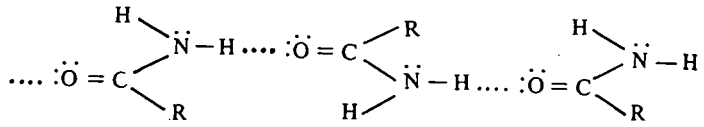
تابع جدول ١٢ ــ ٢.

صيغة مشتق الحمض الكربوكسيلي	اسم المركب (من الاسم الشائع)	اسم المركب (من الاسم النظامي)
		p-Chlorobenzamide (4-Chlorobenzamide)
		3-Phenyl propanamide
	Acetic anhydride	Ethanoic anhydride
		Pentanedioic anhydride
		Benzoic anhydride

الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية :

تتصف مشتقات الحموض بالخاصية القطبية إذ يعزى ذلك إلى مجموعة الكربونيل في مجموعة اسيل هذه المشتقات. فدرجات غليان كل من استرات وكلوريدات الحموض وبلاماءاتها مقاربة لدرجات غليان الكيتونات والألدهيدات التي لها أوزان جزيئية متقاربة، ولكنها أقل من درجات غليان الحموض الكربوكسيلية

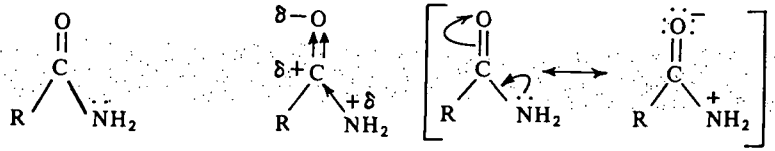
المطابقة نظراً لأن هذه المشتقات لا تحوي مجموعة هيدروكسيل وعليه لا يتوفر وجود روابط هيدروجينية والمسئولة عن ارتفاع درجة غليان الحموض المطابقة (جدول ١٢ ــ ٣). أما الأميدات فمعظمها مواد صلبة عند درجة حرارة الغرفة، ولها درجات غليان عالية وذلك نظراً لإمكانية تكون الرابطة الهيدروجينية الجسرية القوية بين جزيئاتها.



ولا توجد الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأميدات التي تستبدل فيها ذرات الهيدروجين بمجموعتي الكيل (الأميدات الثالثية)، لذا فلها درجات غليان منخفضة. وللاسترات درجات غليان منخفضة مقارنة بدرجات غليان الكحولات المقاربة في الوزن الجزيئي لنفس السبب الذي يجعل درجات غلياتها أقل من درجات غليان الحموض وهو عدم قدرة الاستر على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسه. وللاستر القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء إلا أنها تكون بشكل أضعف منه في حالة الحموض الكربوكسيلية مع الماء. وهذا يؤدي إلى الاستنباط أن ذوبانيتها في الماء أقل من ذوبانية الحموض الكربوكسيلية والكحولات. وللاسترات المتطايرة رائحة مقبولة وكثير منها له رائحة عطرية وعليه فهي كثيراً ماتستخدم في العطورات.

قاعدية وحمضية الأميدات:

لا تتصف الأميدات بالصفة القاعدية، فمحاليلها المائية متعادلة وربما يمكن فهم ذلك من تداخل مجموعة الأمين مع مجموعة الكربونيل.



أميد

تأثير تحريضي

تأثير التأرجح

ونتيجة لوجود ظاهرتي التأرجح والتأثير التحريضي فإن الزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين يكون غير متوفر للربط مع بروتون الحمض مقارنة بالمركب الأميني أي أن الأمينات مركبات قاعدية بينما الأميدات مركبات غير قاعدية. وعدم توفر الزوج الالكتروني على ذرة نتروجين الأميدات يعني أنها ليست ذات خاصية نيكلوفيلية الأمر الذي تكشفه التجربة حيث أن أسيلة الأمينات تتوقف بعد إدخال مجموعة أسيلية واحدة.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + R'NH_2 \xrightarrow{(-HCl)} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-R'$$

جدول ١٢ ــ ٣ : يبين درجات غليان وانصهار مشتقات بعض الحموض الكربوكسيلية.

الحمض Acid	هاليد الحمض bp,C°	هاليد الحمض mp,C°	الاستر bp,C°	الأميد bp,C°	الأميد mp,C°	بلاماء الحمض bp,C°	بلاماء الحمض mp,C°
حمض الخل Ethanoic (acetic)	٥٢	ــ١١٢	٥٧	٢٢٢	٨٢	١٤٠	ــ٧٣
حمض بروبانويك Propanoic	٨٠	ــ٩٤	٧٩	٢١٣	٨٥	١٦٨	ــ٤٥
حمض بيوتانويك Butanoic	١٠٢	ــ٨٩	١٠٢	٢١٦	١١٦	١٩٨	ــ٧٥
حمض بنزويك Benzoic	١٩٧	ــ١		٢٩٠	١٣٠	٣٦٠	٤٢
حمض أرثوتولويك o-Toluic	٢١٣				١٤٧		

تابع جدول ١٢ ــ ٣.

الحمض Acid	هاليد الحمض* bp,C°	هاليد الحمض* mp,C°	الاستر bp,C°	الأميد bp,C°	الأميد mp,C°	بلاماء الحمض bp,C°	بلاماء الحمض mp,C°
حمض ميتا تولويك m-Toluic	٢١٨	ــ٢٥		٩٧		٧٠	

* كلوريد الحمض

تفاعلات مشتقات الحموض الكربوكسيلية :

إن مجموعة الكربونيل في مجموعة أسيل هذه المشتقات قابلة للهجوم النيكلوفيلي مثلها مثل نظيرها في الحموض الكربوكسيلية. وتعبر المعادلات التالية عن ميكانية الاستبدال النيكلوفيلي لمجموعة الأسيل في الحموض ومشتقاتها.

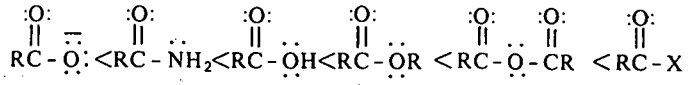
$$R-\overset{\overset{O:^{-\delta}}{\|}}{\underset{X}{C^{+\delta}}} + :Nu \underset{\text{بطيء slow}}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{O:^{-}}{|}}{\underset{X}{C}}-Nu$$

$$\overset{\text{سريع}}{\underset{\text{fast}}{\rightleftharpoons}}$$

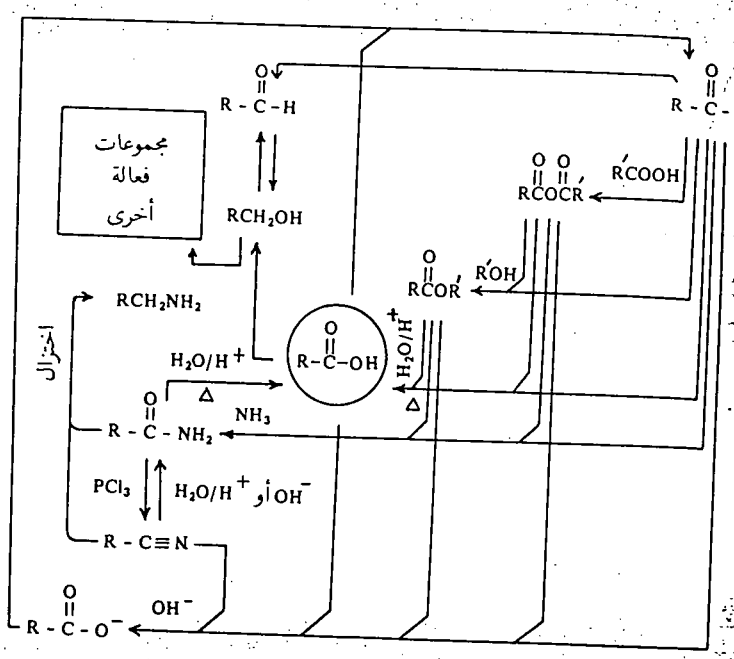
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Nu + X:^{-}$$

الناتج النهائي

فكما يلاحظ من المعادلات أعلاه فإن ميكانية الاستبدال النيكلوفيلي مشابهة تماماً لنفس ميكانية الإضافة النيكلوفيلية إلى ذرة كربون مجموعة كربونيل الالدهيدات والكيتونات. وتتفاوت مشتقات الحموض بعض الشيء في فعاليتها تجاه الهجوم النيكلوفيلي على ذرة كربون الكربونيل، فهاليدات الحموض أقوى هذه المشتقات فعالية تجاه الكواشف النيكلوفيلية. وتأخذ هذه المشتقات الترتيب التالي في الفعالية حيث أن أقلها فعالية هي الأميدات. أما أملاح الحموض فهي بشكل عام أقلهم فعالية.

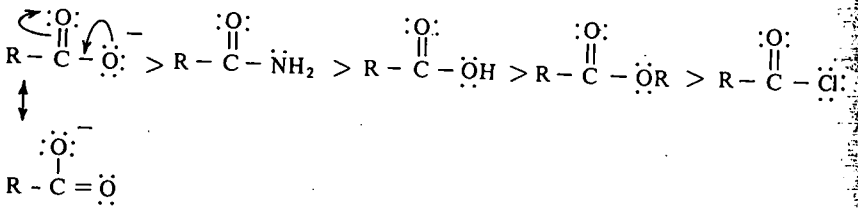


ويعزى هذا الترتيب إلى سببين،الأول هو التأثير التحريضي للمجموعات المرتبطة بذرة كربون مجموعة الأسيل في هذه المشتقات. فذرة الهالوجين في هاليدات الحموض تتمتع بسالبية كهربية عالية ــ إذا ماقورنت بذرة نتروجين الأميدات أو ذرة الأكسجين في الاسترات وبلاماءات الحموض ــ حيث تجذب الألكترونات ناحيتها وعليه تصبح ذرة كربون مجموعة كربونيل هاليد الحمض أكثر إيجابية من نفس الذرة لمشتقات الحموض الأخرى وعليه فهي أكثر قابلية للهجوم النيكلوفيلي. وعلى نفس النمط فإنه يمكن تعليل فعالية مشتقات الحموض، فكلما قل التأثير التحريضي على مجموعة الكربونيل كلما قلت الفعالية تجاه الكواشف النيكلوفيلية،أي أن الأميدات أقل فعالية من الاسترات وبلاماءات الحموض. أما السبب الثاني فهو التأثير التأرجحي للزوج الالكتروني لمجموعات مشتقات الحموض (X) مع مجموعة الكربونيل. هذا التأثير يؤدي إلى زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة كربون الكربونيل



شكل ١٢ ــ ١: يوضح تدرج الفعالية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية.

(تصبح أقل ايجابية) وبالتالي فهي أقل قابلية للهجوم النيكليوفيلي. ويمكن ترتيب التأثير التأرجحي على النحو التالي :



حيث نجد أن التأثير التأرجحي يبدو بشكل أوضح في أملاح الحموض مما يقلل من فعاليتها ولذلك نجدها لاتقوم بتفاعلات مجموعة الكربونيل وبالرجوع

إلى الترتيب السابق في فعالية مشتقات الحموض فإنه يتضح لنا أن بالإمكان تحويل مشتق حمض كربوكسيلي إلى مشتق آخر أقل فعالية منه. فكل مايلزم هو أن يخلط مشتق الحمض الأقوى فعالية مع الكاشف النيكلوفيلي: فمثلاً يحضر الاستر من تفاعل كلوريد الحمض والكحول، ويحضر الأميد من تفاعل الاستر أو بلاماء الحمض أو هاليد الحمض، مع الأمين أو النشادر، وهكذا الأمر الذى يتضح لنا في المستقبل القريب عند دراسة تحضير هذه المشتقات. هذا وقد ضمنت هذه التحويلات للحمض الكربوكسيلي ومشتقاته في الشكل ١٢ ــ ١، وقد تم ترتيب هذه المشتقات في الشكل حسب قوة الفعالية لها حيث يكون المشتق الأقوى فعالية من أعلى الشكل على يمين القارىء وأقلها فعالية على يسار الشكل من الأسفل.

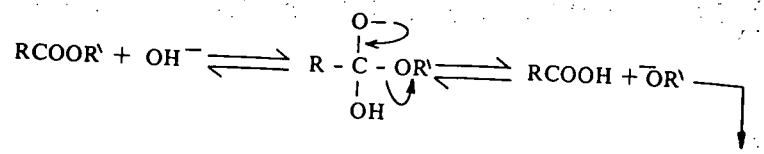
١ ــ التحلل المائي لمشتقات الحموض :

إذا ماعوملت مشتقات الحموض بالمحاليل المائية للهيدروكسيدات القلوية فإنها تتحلل مائياً متحولة إلى أملاح الحموض المطابقة. ويشتمل هذا التحلل على استبدال نيكلوفيلي تحل فيه مجموعة OH- محل المجموعة المرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربونيل في هذه المشتقات. وتختلف ظروف هذا التحلل تبعاً لفعالية مشتق الحمض. فهاليدات الحموض وبلاماءاتها تتفاعل مع أيون الهيدروكسيد بعنف وعليه فإن تحلل هذه المشتقات يمكن أن يتم بواسطة الماء وينتج الحمض الكربوكسيلي.

$$RCOBr + H_2O \longrightarrow RCOOH + HBr$$

$$RCO\text{-}O\text{-}COR + H_2O \longrightarrow 2RCOOH$$

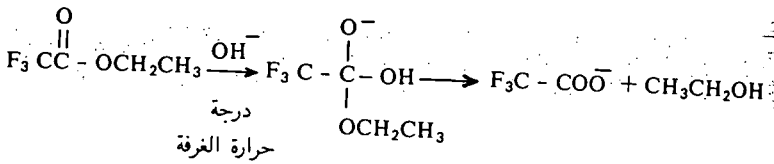
أما الأستر فيتحلل إلى المواد التي تكون منها إذا ماعومل بالمحلول المائي لهيدروكسيد القلوي. وهذا التفاعل بطيء عند درجة حرارة الغرفة، لذا فإن تسخين خليط التفاعل يساعد على زيادة سرعة التفاعل.



$$RCOOR' + OH^- \rightleftharpoons R\text{-}C(O^-)(OH)(OR') \rightleftharpoons RCOOH + {}^-OR' \longrightarrow RCOO^- + R'OH$$

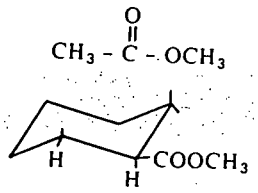
$$CH_3CH_2COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{30\%NaOH} CH_3CH_2COO^-Na^+ + CH_3OH$$

وتقل فعالية الاسترات ذات الروابط المضاعفة المتناوبة conjugated esters عن نظيرتها المشبعة. هذا ويتأثر التحلل المائي للاسترات في الأوساط القاعدية، عند وجود مجموعات قطبية حيث تصبح الاسترات التي تحوي مجموعات قطبية أكثر سهولة في تحللها المائي، على سبيل المثال :



$$F_3CC(=O)\text{-}OCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{درجة حرارة الغرفة}]{OH^-} F_3C\text{-}C(O^-)(OCH_2CH_3)\text{-}OH \longrightarrow F_3C\text{-}COO^- + CH_3CH_2OH$$

سبق وأن عرفنا عند دراسة أسترة الحموض، أن العوائق الفراغية تلعب دوراً في أعاقة الأسترة وقد لاتحدث في بعض الأحيان. وتلعب هذه العوائق نفس الدور في عملية التحلل المائي للأسترة حيث أن التحلل يحدث ببطء إذا ماكانت مجموعة كربونيل الاستر محاطة بمجموعات كبيرة.



سرعة التحلل
1.0
بطيئة لدرجة لايمكن قياسها

ويطلق مصطلح التصبن "saponification" على عملية تحلل الأستر بواسطة القلويات. ولما كانت الزيوت والدهون المستخلصة من أصل حيواني أو نباتي ماهي إلا استرات لحموض كربوكسيلية ذات سلسلة هيدروكربونية طويلة مع كحول ثلاثي المجموعة الهيدروكسيلية هو الجليسرول. وحتى يمكن الحصول على الصابون من هذه الاسترات الطبيعية فإنها تعامل بمحلول هيدروكيسيد الصوديوم المائي الساخن إذ ينشأ الصابون «ملح الحمض الكربوكسيلي»، ومن هنا نشأ مصطلح التصبن، والذي أصبح مستخدماً للدلالة على التحلل المائي للاستر بواسطة القلويات سواء كان الاستر هو استر جليسرول أو أي كحول آخر (أنظر الفصل التاسع عشر).

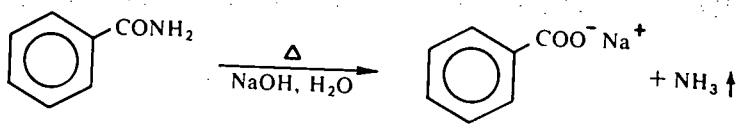
$$\begin{array}{l} CH_2O - CO(CH_2)_{16}CH_3 \\ CH-O - CO(CH_2)_{16}CH_3 + 3NaOH \\ CH_2O - CO(CH_2)_{16}CH_3 \end{array} \xrightarrow{\Delta} \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH + 3CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+ \\ CH_2OH \end{array}$$

هذا ويمكن تحلل الاسترات مائياً بواسطة الحموض أيضاً إلا أن هذا التحلل يكون تفاعلاً عكسياً وقد تعرضنا لذلك عند دراسة تفاعلات الحموض الكربوكسيلية.

$$RCOOR' + H_2O \underset{H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} RCOOH + R'OH$$

ونظراً لقلة فعالية الأميدات والنتريلات فإن تحللها مائياً في الأوساط القاعدية يحتاج إلى ظروف قاسية حيث تغلي هذه المركبات مع القلوي لمدة أطول فيتكون الملح الصوديومي للحمض المطابق ويتصاعد النشادر في حالة النتريلات (راجع تحضير الحموض الكربوكسيلية)، وكذلك في حالة الأميدات الأولية.

$$CH_3CH_2CONH_2 + H_2O + NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2COO^-Na^+ + NH_3\uparrow$$



هذا ويتحلل الأميد الثانوي والثالثي ليعطي الأمين الأولي أو الثانوي على التوالي وذلك وفقاً للمعادلات التالية:

$$RCONHR' + aq.NaOH \xrightarrow{\Delta} RCOO^-Na^+ + R'NH_2$$

$$RCONR'_2 + aq.\ NaOH \xrightarrow{\Delta} RCOO^-Na^+ + R'_2NH$$

ومما تجد الإشارة إليه أن الأميدات تتحلل عند تسخينها مع حمض الكبريتيك المائي لفترة طويلة وينشأ الحمض الكربوكسيلي.

$$RCONH_2 + H_3O^+ \xrightarrow{\Delta} RCOOH + NH_4^+$$

وبالمثل تتحلل النتريلات تحت هذه الظروف لتعطي ناتجاً نهائياً هو الحمض المطابق.

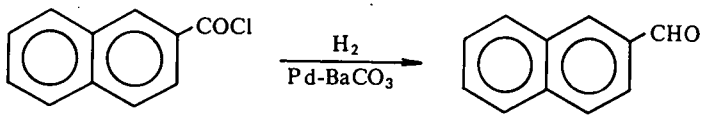
$$R - C \equiv N \xrightarrow[H^+]{H_2O} R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - NH_2 \xrightarrow{H_3O^+} RCOOH + NH_4^+$$

فالتفاعل هو إضافة عنصري الماء hydration إلى الرابطة الثلاثية ويتكون الأميد المطابق الذي يتحلل بدوره إلى الحمض الكربوكسيلي. وانتزاع جزيء الماء من مركب أميدي يؤدي إلى نشوء النتريل ثانية، وتتم هذه العملية باستخدام كواشف تتصف بقوة نزعها للماء. وأغلب مايستخدم في مثل هذه الظروف هو خماسي أكسيد الفوسفور أو اكسي كلوريد الفوسفور أو خماسي كلوريد الفوسفور.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{POCl_3} R-C\equiv N$$

٢ ــ اختزال مشتقات الحموض :

لقد مر علينا عند ذكر تفاعل روزنموند أن كلوريدات الحموض يمكن أن تختزل بواسطة الهيدروجين، في وجود عامل مساعد، إلى الألدهيدات المطابقة مثل:



β-Naphthaldehyde

والألدهيدات في حد ذاتها تختزل، وتختفي مجموعة كربونيلها وتتحول إلى كحولات أولية ولكن هذا لايحدث تحت ظروف روزنموند. هذا وتختزل الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها بواسطة ليثيوم ألومنيوم هيدريد وتستبدل مجموعة كربونيل هذه المركبات بمجموعة ميثلين (CH_2) حيث يكون الناتج كحولات أولية إذا كان مشتق الحمض لا يحتوي ذرة نيتروجين.

$$\left.\begin{matrix} RCOCl \\ (RCO)_2O \\ RCOOR' \end{matrix}\right\} \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2OH$$

وإذا ماإحتوى مشتق الحمض على ذرة نيتروجين، فإن نواتج الاختزال هي الأمينات المطابقة كما يتضح من المعادلات التالية :

$$RCONR'_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2NR'_2$$

$$R-C\equiv N \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2NH_2$$

وتعتبر طريقة اختزال الأميدات هذه طريقة مثالية لتحضير الأمينات. وتجدر الإشارة أنه لا يتم اختزال الحموض أو مشتقاتها بواسطة صوديوم بوروهيدريد، باستثناء كلوريدات الحموض التي تختزل إلى الكحولات الأولية المطابقة بواسطة هذا العامل المختزل.

طرق التحضير :

سبق وأن ذكرنا بعض الطرق المتبعة لتحضير هاليدات الحموض واستراتها. وسنتطرق هنا بشيء من التفصيل لذكر بعض طرق تحضير مشتقات الحموض الكربوكسيلية.

أولاً : هاليدات الحموض

يمكن تحضير كلوريدات الحموض من تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع كلوريد الأكساليل Oxalyl chloride، وذلك وفقاً للمعادلة التالية :

$$RCOOH + \begin{matrix} COCl \\ | \\ COCl \end{matrix} \longrightarrow RCOCl + CO + CO_2 + HCl$$

وتضاهي هذه الطريقة، طريقة كلوريد ثيونيل من حيثية الحصول على كلوريد الحمض على درجة كبيرة من النقاوة نظراً لأن نواتج هذا التفاعل هي غازات تتطاير بسهولة وتخلف وراءها كلوريد الحمض بصورة نقية. هذا وتحضر الهاليدات الأخرى للحموض من تفاعل كلوريدات الحموض مع هاليدات الهيدروجين كما يتضح من المعادلة الغامة التالية :

$$RCOCl + HX \longrightarrow RCOX + HCl$$

(X = Br, I, F)

ثانياً : بلاماءات الحموض :

من الطرق المستخدمة لتحضير بلاماءات الحموض المتماثلة هي نزع جزيء ماء من جزيئين من الحمض الكربوكسيلي، وأكثر المفاعلات استخداماً لنزع الماء هو بلاماء حمض الخل.

$$2RCOOH + (CH_3CO)_2O \underset{}{\overset{\Delta}{\rightleftharpoons}} (RCO)_2O + 2CH_3COOH$$

وهذه طريقة جيدة حيث يمكن التخلص من حمض الخل بالتقطير أثناء سير التفاعل.

كما وتنشأ بلاماءات الحموض من تفاعل الحموض الكربوكسيلية أو أملاحها مع كلوريدات الحموض.

$$RCOOH + R'COCl \longrightarrow RCO - O - COR' + HCl$$

$$RCOO^-Na^+ + R'COCl \longrightarrow RCO - O - COR' + NaCl$$

وهذه هي الطريقة المخبرية العامة لتحضير بلاماءات الحموض المتماثلة منها وغير المتماثلة.

ثالثاً : استرات الحموض :

يمكن الحصول على الاسترات من بعضها البعض حيث يعامل الاستر بالكحول، وتسمى عملية تحول الاستر إلى استر آخر بالاسترة المتضادة transesterification.

$$RCO - OR' + R''OH \rightleftharpoons RCO - OR'' + R'OH$$

ويكون مردود هذا التفاعل جيداً إذا كان كحول الاستر البادىء في التفاعل متطايرا حيث يسهل التخلص منه بواسطة التقطير اثناء سير التفاعل. وميكانية هذا التفاعل مشابهة تماماً لميكانية تفاعل الاستر العادية في الوسط الحمضي. وتجدر الإشارة هنا أن لهذا التفاعل أهميته الصناعية حيث يستخدم في صناعة خيوط الداكرون (عديد الاستر).

وتحضر الاسترات من تفاعل بلاماءات الحموض مع الكحولات. وتقتصر هذه الطريقة على تحضير استرات حمض الخل.

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}} - O - \overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}} - OCH_2CH_3 + CH_3COOH$$

هذا وتتفاعل كلوريدات الحموض مع الكحولات لتعطي استرات. ولما كان كلوريد الحمض الأروماتي أقل فعالية تجاه الكواشف النيكلوفيلية، من نظيره الأليفاتي، فإن كلوريدات الحموض الأروماتية تزداد فعاليتها تجاه الكواشف آنفة الذكر إذا أضيفت كميات بسيطة من قلوي قوي إلى مثل هذه التفاعلات. ويعرف تفاعل كلوريد الحمض الأروماتي مع الكحول في وجود القلوي، بتفاعل شوتن — باومان Schotten-Baumann. وأكثر مايستخدم هذا التفاعل لتحضير استرات الحموض الأروماتية المعاقة فراغياً إذ تحدث الأسترة بسهولة.

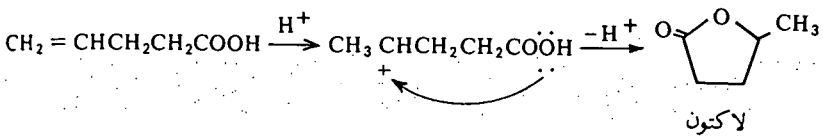
يتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع مركب ديازوميثان Diazomethane وفقاً للمعادلة التالية :

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

ديازوميثان — استر مثيلي

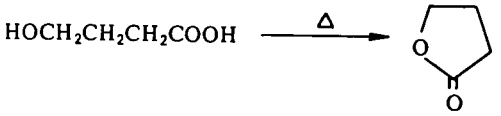
وتقتصر هذه الطريقة على تكوين استرات ميثلية، ولكن بحصيلة جيدة وعلى درجة كبيرة من النقاوة. وتصلح لاستبدال طريقة الاسترة العادية (كحول الميثل مع الحمض الكربوكسيلي في الأوساط الحمضية) إذا دعت الحاجة لذلك كأن يتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الحمض غير المعدني المستخدم كعامل مساعد في التفاعل. هذا ويجب الحذر عند التعامل مع ديازوميثان فهو مادة شديدة الفعالية والسمية.

هناك بعض الحموض الكربوكسيلية تلك التي بجزيئاتها رابطة مضاعفة يفصلها ذرتا كربون، عن مجموعة الكربوكسيل فإن الرابطة المضاعفة تتفاعل مع مجموعة كربوكسيل الجزيء نفسه في الأوساط الحمضية وينشأ نتيجة لذلك استر حلقي يعرف باللاكتون Lactone.



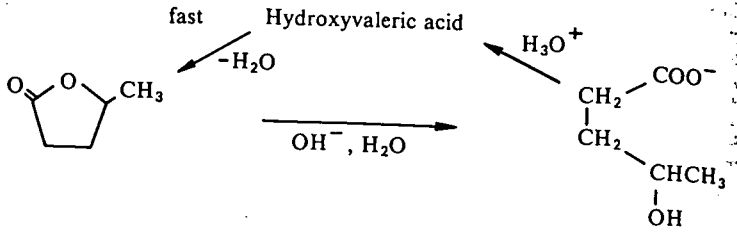
لاكتون

وتتكون مركبات اللاكتونات أيضاً من تسخين مركبات هيدروكسي الحموض (استرة الجزيء ذاته) التي تفصل ذرة كربون مجموعة الكربونيل فيها، من مجموعة الهيدروكسيل، ثلاث ذرات كربون على الأقل.



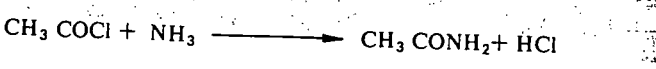
أما مركبات ألفا هيدروكسي الحموض (R – CH – COOH) فتخضع، عند تسخينها للأسترة الثنائية لتعطي مايعرف بثنائي اللاكتون Dilactone على هيئة حلقة سداسية. وتنفك حلقة اللاكتون إذا ما عوملت بكواشف نيكلوفيلية مثل الأمونيا أو

الكحولات. فمركبات هيدروكسي الحموض يمكن أن تتحرر إذا ماعوملت اللاكتونات بالقواعد حيث تنشأ الحموض، ويتكون اللاكتون ثانية عند تحميض ملح الحمض كما يتضح من المثال التالي:

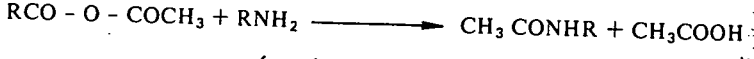


رابعاً : الأميدات :

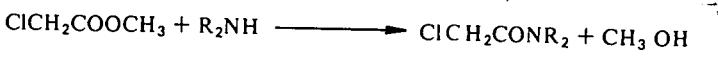
تتفاعل هاليدات الحموض وبلاماءاتها واستراتها مع الأمونيا أو الأمينات لتعطي الأميدات بأنواعها (أولية أو ثانوية أو ثالثية) كما يتبين من الأمثلة التالية :



أسيت أميد (أميد أولي).



أمين أولي — أميد ثانوي

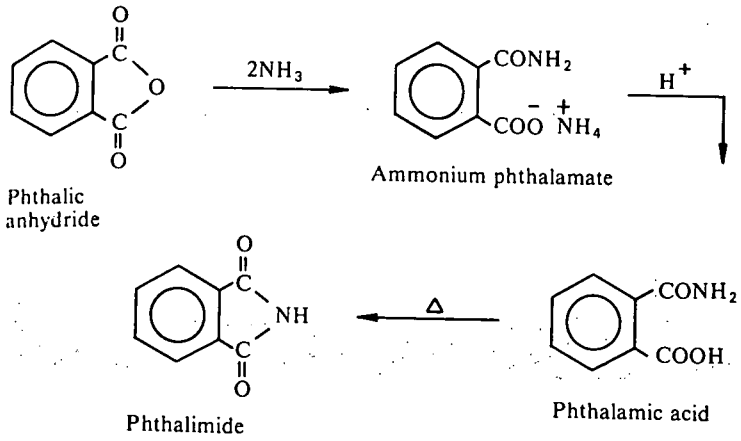


أمين ثانوي — أميد ثالثي

ويزاح الناتج الحمضي في تفاعلات هاليدات الحموض أو بلاماءاتها بإضافة مادة قاعدية إلى وسط التفاعل كي يساعد ذلك في الحصول على مردود جيد من الأميد

$$RCOCl + R'_2NH \longrightarrow RCO\overset{+}{N}HR'_2\ Cl^- \xrightarrow{\text{قاعدة (B)}} RCONR'_2 + B\overset{+}{H}\ Cl^-$$

ولا تتفاعل الأمينات الثالثية مع مشتقات الحموض لعدم احتواء ذرة نيتروجينها على ذرة هيدروجين. هذا وتتفاعل بلاماءات الحموض الحلقية مع الأمونيا في وجود الحرارة لتعطي أيميدات Imides.



التحليل الطيفي للحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها :

أطياف UV: تتميز أطياف UV للمركبات الأسيلية بوجود حزمتي طيف ناشئة عن الحالات الانتقالية $\pi^* \leftarrow n$ و $\pi^* \leftarrow \pi^*$ مثلها مثل أطياف UV للألدهيدات والكيتونات حيث تكون الحزمة الطيفية التي عند طول موجي أعلى هي الناشئة عن $\pi^* \leftarrow n$ وتكون ضعيفة. ولكن هذه الحزمة الأخيرة في حالة مركبات الأسيل، تقع ضمن المجال ٢١٠ إلى ٢٥٠ نانومتر.

أطياف الأشعة تحت الحمراء IR: تعتبر أطياف IR من أبرز الوسائل الفيزيائية للتعرف على الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها، حيث يقع امتصاص شد

مجموعة $C=O$ عند عدد موجي يختلف باختلاف المركب المدروس (جدول ١٢ ــ ٤) وهي حزمة حادة.

جدول ١٢ ــ ٤: طيف IR لمجموعة الكربونيل في مشتقات الحموض

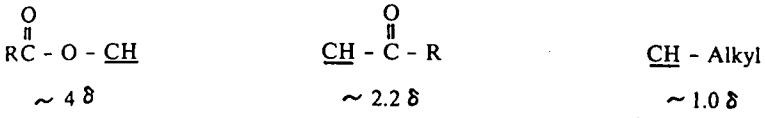
مشتقات الحموض	العدد الموجي (سم$^{-1}$) (شد C=O)
الحمض	١٧٢٠ ــ ١٦٩٠
بلاماء الحمض	١٧٩٠ ــ ١٧٤٠
	١٨٥٠ ــ ١٧٨٠
هاليد الحمض	١٨٥٠ ــ ١٧٨٠
أميد الحمض	١٦٩٠ ــ ١٦٣٠
الاستر واللاكتون سداسي الحلقة	١٧٥٠ ــ ١٧٢٠
اللاكتون خماسي الحلقة	١٧٨٠ ــ ١٧٦٠

وإذا ماوجد نظام الروابط المزدوجة المتناوبة كما في مشتقات ألفا ــ بيتا غير المشبعة أو تلك المشتقات التي ترتبط فيها مجموعة الأسيل بحلقة أروماتية فإن الامتصاص يظهر عند عدد موجي أقل ولكن ضمن المجال المدون في جدول ١٢ ــ ٤.

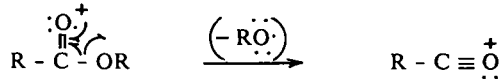
هذا وتتميز أطياف IR للحموض الكربوكسيلية عن مشتقاتها بظهور حزمة طيفية عريضة ناتجة عن امتصاص مجموعة OH-، تقع في الغالب ضمن المجال ٢٥٠٠ ــ ٢٧٠٠ سم$^{-1}$. كما وتتميز أميدات الحموض بظهور حزمة طيفية تتراوح من ٣١٠٠ إلى ٣٥٠٠ سم$^{-1}$ نتيجة امتصاص NH- والتي يظهر امتصاصها على هيئة حزمة واحدة في الأميدات الثانوية أو على هيئة حزمتين ملتحمتين معاً عند الطرف في حالة الأميدات الأولية.

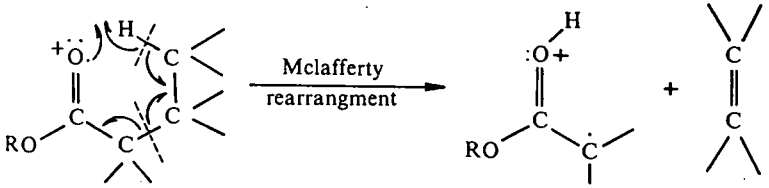
كما وتتميز أطياف IR للنتريلات بوجود حزمة طيفية ضمن المجال ٢٢١٠ إلى ٢٢٨٠ سم$^{-1}$ ناشئة عن شد الرابطة الثلاثية بين النيتروجين والكربون لهذه المركبات.

أطياف الطنين النووي المغناطيسي NMR. يقع مكان طنين بروتون المجموعة الهيدروكسيلية في الحمض الكربوكسيلي ضمن المجال ٩ إلى ١٢ دلتا إذا قيس في الشروط النظامية. أما البروتونات المرتبطة بذرة النيتروجين في الأميدات فهي تظهر ضمن المجال ٥ إلى ٨ دلتا وتكون في الغالب على هيئة حزمة عريضة. هذا وتظهر المجموعة الهيدروكربونية الأسترية عند مجال منخفض مقارنة بالبروتونات المرتبطة بذرة كربون مجموعة الأسيل أو تلك المرتبطة بذرة كربون مشبعة كما يتضح من الأمثلة التالية :



أطياف الكتلة. يكون الأيون الجزيئي للحموض الكربوكسيلية ذا وفرة قليلة، ويحدث التشظي في كل من الحموض والاسترات وفقاً لما يلي :



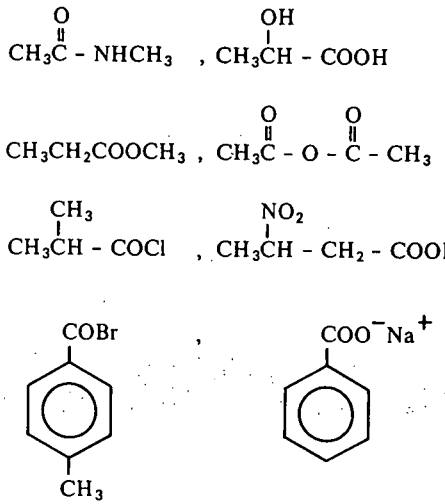


حيث R عبارة عن H (حمض كربوكسيلي) أو مجموعة هيدروكربونية (أي أن المركب عبارة عن استر).

وللمقارنة فإن الاسترات تظهر في أطياف الكتلة أيونات جزيئية أكثر وفرة من نظيرها للحموض الكربوكسيلية.

أسئلة عامة :

س ١ : سم المركبات التالية وفقاً للتسمية النظامية



س ٢ : بين كيف يمكن التمييز بين كل زوج من المركبات التالية :

١ ــ كلوريد أسيتيل وألفا كلوروحمض الخل.

٢ ــ بنزونتريل وبنزأميد.

٣ ــ حمض بروبيونيك وخلات (أسيتات) الميثل.

٤ ــ بلاماء حمض الخل وكحول البيوتيل النظامي.

٥ ــ بروبيونات الأمونيوم وبروبيون أميد.

س ٣ : حدد الكواشف وكذلك ظروف التفاعل اللازمة كي يتم كل تفاعل من التفاعلات التالية :

(أ) بنزأميد إلى بنزيل أمين.

(ب) حمض الخل إلى كلوريد أسيتيل.

(جـ) حمض ساليسيليك إلى الاستر المثيلي لهذا الحمض.

(د) كحول بيوتانول إلى حمض بيوتانويك.

(هـ) بروميد اثيل إلى حمض بروبيونيك.

(و) بروميد اثيل إلى حمض بيوتيريك.

س ٤ : أي حمض أقوى حموضة في كل زوج من المركبات التالية ولماذا؟

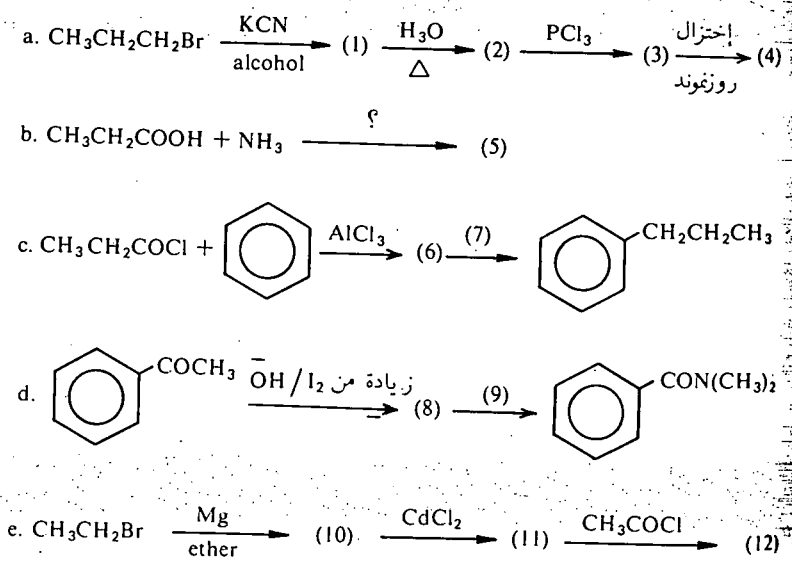
١ ــ حمض فورميك وحمض الخل.

٢ ــ فلوروحمض الخل وبرومو حمض الخل.

٣ ــ حمض بنزويك وحمض الخل.

٤ ــ حمض بارانيتروبنزويك وحمض سالسيليك.

س ٥ : ارسم صيغ المركبات الناتجة في التفاعلات التالية وكذلك الكواشف المفقودة في بعض هذه التفاعلات.



س ٦ : مركب صيغته الإجمالية $C_4H_8O_2$ يتميز طيف IR له بوجود حزمة طيفية كثيفة عند ١٧١٠ سم$^{-1}$ وحزمة أخرى كثيفة أيضاً عند ١٢٣٩ سم$^{-1}$ علماً بأن طيف ^{1}HNMR لهذا المركب يتميز بوجود ثلاث حزم طيفية:

رباعية (2H) عند ١ر٤ دلتا.

أحادية (3H) عند ١٥ر٢ دلتا.

ثلاثية (3H) عند ٢ر١ دلتا.

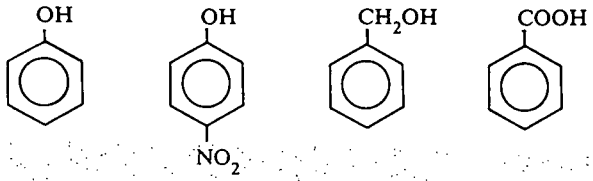
اقترح صيغة بنائية لهذا المركب.

س ٧ : مركب عضوي أ تم تحضيره بواسطة ألكلة فريدل ــ كرافتس للبنزين. يتفاعل مركب أ مع البرمنجنات على الساخن ليعطي مركب ب صيغته الإجمالية $C_7H_6O_2$ والذي بدوره يتفاعل مع كلوريد ثيونيل وينتج مركب جـ (C_7H_5OCl). يتفاعل مركب جـ مع ثنائي ميثل كادميوم ليعطي مركب د (C_7H_8O). أكتب الصيغ البنائية للمركبات أ إلى د وأذكر أسماء مناسبة لها.

س ٨ : يتفاعل الفورمالدهيد مع الاستر الايثيلي لحمض مالونيك وذلك في وجود أيون الايثوكسيد، وينشأ مركب صيغته $C_8H_{12}O_4$ (A).
أكتب الصيغة البنائية لمركب A.

س ٩ : إذا ما عرض المركب التالي $(Et\ O_2C)_2\ CH\ CH_2\ CH_2\ CH\ (CO_2\ Et)_2$ للتحلل المائي hydrolysis ثم تحميض الناتج وتسخينه، فما الصيغة البنائية للمركب الناتج تحت هذه الظروف؟

س ١٠ :رتب قوة حمضية المركبات التالية:



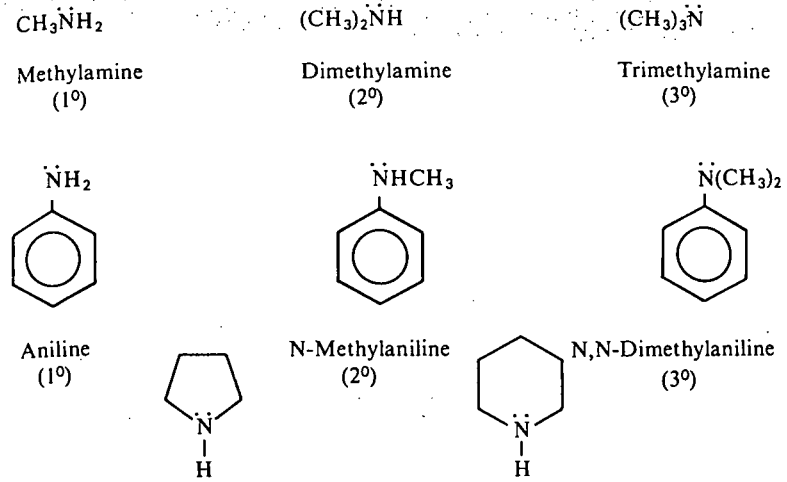
١ ٢ ٣ ٤

١٣ الفصل الثالث عشر : الأمينات

مقدمه :

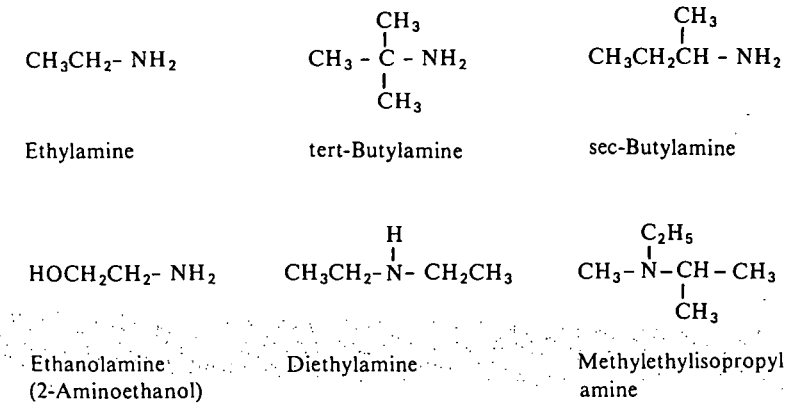
الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) بمجموعة (أو أكثر) قد تكون ألكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أورماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين والتي تحمل زوجاً من الالكترونات الحرة (غير مشاركة).

تقسم الأمينات إلى أمينات أولية primary amines وثانوية secondary وثالثية tertiary بناء على عدد ذرات الكربون المرتبطة مباشرة بذرة النيتروجين. حيث أن الأمين الأولي (1^o) يحتوي على ذرة كربون واحدة مرتبطة بذرة النيتروجين، بينما ترتبط ذرة نيتروجين الأمين الثانوي (2^o) بذرتي كربون. ويحتوي الأمين الثالثي (3^o) على ثلاث ذرات كربون مرتبطة بذرة النيتروجين، وعندما تكون ذرة النيتروجين هي إحدى الذرات المكونة للحلقة في المركب الحلقي فإن الأمين عندئذ يسمى أمين حلقي غير متجانس مثل مركب البيبريدين والبيروليدين اللذان يتصرفان مثل تصرف الأمينات الثانوية الأليفاتية.

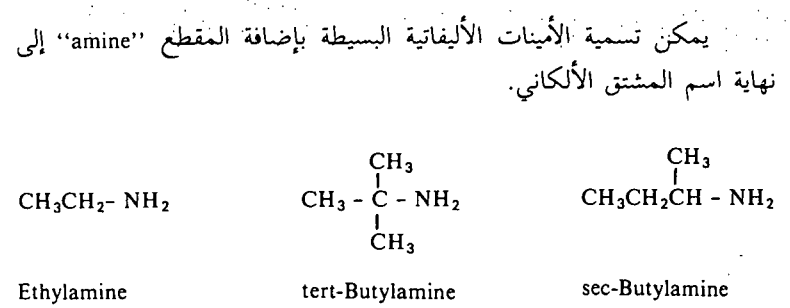


التسـمية :

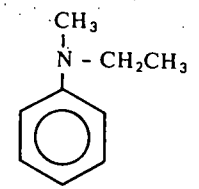
يمكن تسمية الأمينات الأليفاتية البسيطة بإضافة المقطع "amine" إلى نهاية اسم المشتق الألكاني.



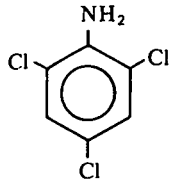
أما إذا كان المركب معقداً فعندئذ تطبق طريقة جنيف، حيث تعامل المجموعة الأمينية وكأنها فرع وتذكر تحت اسم "amino". وإذا كان على ذرة النيتروجين مجموعات ألكيلية بدلاً من الهيدروجين ذكرت أسماء هذه المجموعات مسبوقة بالحرف N وملحقة بالمقطع "amino" على أن يذكر اسم المجموعة الصغرى فالأكبر ثم الأكبر.



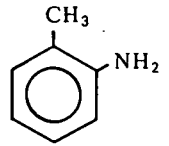
كما تسمى الأمينات الأروماتية كمشتقات لأبسط الأمينات الأروماتية وهو الأنيلين مع ذكر المجموعات الموجودة على الحلقة كما في حالة تسمية مشتقات البنزين. أما إذا كانت أحد المجموعات عبارة عن مجموعة ميثل فإن تلك المركبات تأخذ اسما خاصاً يعرف بالتولويدين كما يلي :



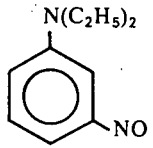
N-Methyl-N-ethylaniline



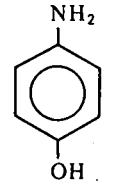
2,4,6-Trichloroaniline



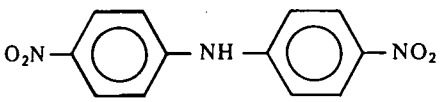
o-Toluidine



m-Nitroso-N, N-diethylaniline

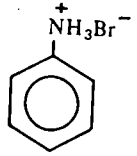


p-Hydroxyaniline
(p-Aminophenol)

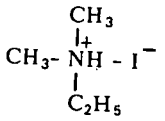


4,4'-Dinitrodiphenylamine

أما أملاح الأمينات الأروماتية فيستبدل المقطع أنيلين بالمقطع أنيليوم "anilinium" ثم إضافة اسم الأنيون، وأملاح الأمينات الأليفاتية يستبدل فيها المقطع أمين بالمقطع أمونيوم ثم يضاف الأنيون.



Anilinium bromide



Dimethylethylammonium iodide

الخواص الفيزيائية للأمينات :

الأمينات مركبات قطبية، كما أن الأمينات الأولية والثانوية لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها. أما الأمينات الثالثية فيتعذر وجود روابط هيدروجينية فيها وذلك لعدم احتواء ذرة نيتروجينها (الذرة التي لها سالبية كهربية عالية نسبياً) على ذرة هيدروجين. لذلك فالأمينات الثالثية لها درجة غليان أقل من الأمينات الأولية والثانوية المماثلة لها في الوزن الجزئي. والأمينات بشكل عام لها درجة غليان عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية والتي لها أوزان جزيئية متقاربة، ولكن في نفس الوقت لها درجة غليان أقل من الكحولات والفينولات والحموض الكربوكسيلية. وجميع الأمينات لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء ومع ذلك فإن الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون مثل الأنيلين لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكحولات والايثرات.

طرق تحضير الأمينات :

١ ــ تفاعل الهاليدات العضوية مع الأمونيا أو الأمين :

يمكن تحويل كثير من الهاليدات العضوية إلى أمينات وذلك بمعاملتها بالأمونيا. ولكن الناتج النهائي يكون في العادة خليطاً من الأمينات الأولية والثانوية والثالثية وأملاح الأمونيوم الرباعية. وسبب ذلك أن الأمينات الأولية في بداية التفاعل تعطي أمينات ثانوية وهذه الأخيرة تعطي بدورها ثالثية وهكذا في وجود هاليد الألكيل. وللتقليل من نسبة هذه النواتج الجانبية يضاف هاليد الألكيل إلى زيادة من محول النشادر الكحولي أو المائي ببطء.

$$NH_3 \xrightarrow{RX} RNH_2 \xrightarrow{RX} R_2NH \xrightarrow{RX} R_3N$$

1°amine — 2°amine — 3°amine

$$R_3N \xrightarrow{RX} R_4N^+X^-$$

4°quaternary ammonium salt

هذا التفاعل عبارة عن إستبدال نيوكليوفيلي من الدرجة الثانية (S_N2) حيث يحل الأمونيا أو الأمين محل الهاليد عن طريق تكوين أملاح الأمونيوم كمركب وسطي، يلي ذلك تحويله إلى أمين بمعاملته بقاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم. علماً بأنه يحصل إتزان بين ملح الأمين المتكون والأمونيا ليعطي ملح أمونيوم وأمين حر، إلاّ ان هذا الإتزان لا يكفي لتحرير جميع الأمين لذلك لابد من إضافة هيدروكسيد الصوديوم.

$$\overset{\curvearrowright}{NH_3} + CH_3 \overset{\curvearrowleft}{-} Cl \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3\,Cl^- \xrightarrow{NaOH} CH_3\text{-}NH_2$$

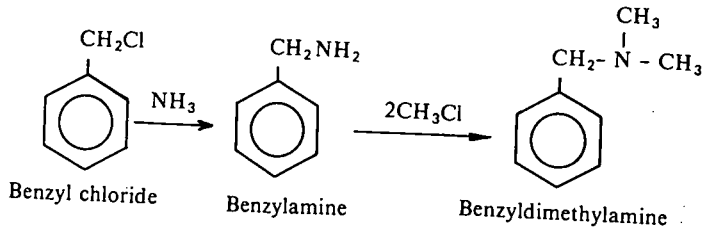
Ammonia — Methyl chloride — Methyl ammonium chloride — Methylamine

وتجدر الإشارة هنا أن هذا الاستبدال النيكليوفيلي يكون مصحوباً بتفاعل انتزاع، وتزداد نسب الإنتزاع كلما زاد التفرع على هاليد الألكيل (أنظر الفصل السادس).

تستخدم الطريقة السابقة لتحضير الأمينات الثانوية والثالثية الألكيلية، وذلك بمعاملة الأمينات الأولية مع جزيء أو جزيئين على التوالي من هاليد الألكيل ولكن هذا يؤدي إلى الحصول على خليط من الأمينات الأمر الذي يستلزم البحث عن طرق ملائمة لفصلها عن بعضها.

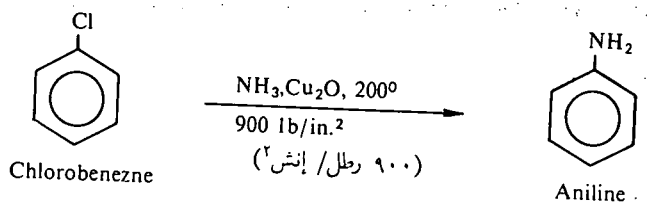
$$CH_3COOH \xrightarrow[P]{Cl_2} CH_2(Cl)COOH \xrightarrow{NH_3} CH_2(NH_2)COO^-\,\overset{+}{N}H_4 \xrightarrow{H^+} CH_2(NH_2)COOH$$

Acetic acid — Chloroacetic acid — Aminoacetic acid(Glycine)

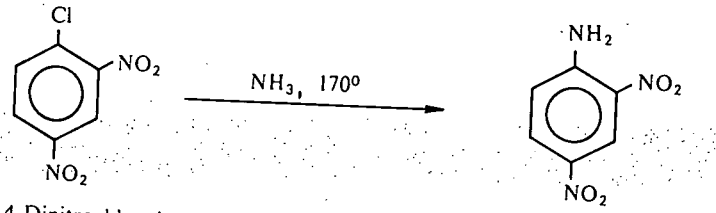


Benzyl chloride — Benzylamine — Benzyldimethylamine

ونتيجة لضعف فعالية الهاليدات العطرية مقارنة بالهاليدات الألكيلية فإنه يلزم حرارة عالية وضغط عالي نسبياً في وجود عامل مساعد لتحضير الأنيلين من كلوروبنزين عن طريق الإستبدال الأروماتي النيوكليوفيلي. ولكن وجود مجموعات ساحبة للالكترونات مثل مجموعة النيترو على الحلقة الأروماتية في موضعي أورثو وبارا للهالوجين تزيد من نشاط الهاليدات الأروماتية تجاه الإستبدال الأروماتي النيكليوفيلي وبالتالي يمكن الحصول على الأمين المطابق في حالة التسخين مع الأمونيا.



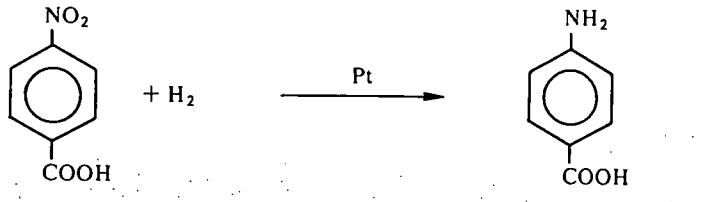
Chlorobenezne — Aniline



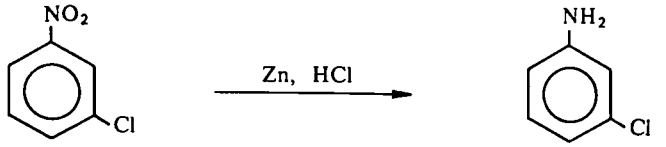
2,4-Dinitrochlorobenzene — 2,4-Dinitroaniline

٢ ــ اختزال مركبات النيترو :

لعل أهم الطرق المختبرية لتحضير الأمينات الأروماتيه الأولية هو اختزال مركبات النيترو المطابقة ويتم ذلك إما بالهدرجة المباشرة في وجود عامل مساعد مثل النيكل أو البلاتينيوم أو باستخدام المعادن كالحديد أو القصدير أو الخارصين في وجود حمض. وينتج عن ذلك مركب الأمين، في الوسط الحمضي على شكل ملح ومنه يتحرر الأمين بإضافة قاعدة. وتجدر الإشارة هنا أن الطريقة الأخيرة أفضل من الهدرجة المباشرة في حالة وجود مجموعات أخرى سهلة الهدرجة ومرتبطة بالحلقة الأروماتية مثل الرابطة المضاعفة.

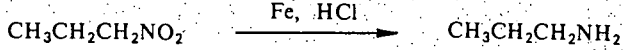


P-Aminobenzoic acid



m-Chloroaniline

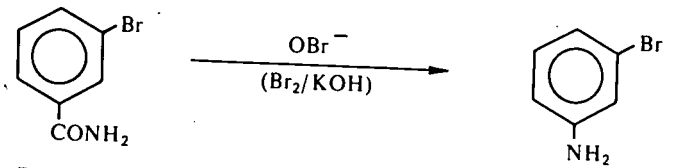
هذا ويمكن تحضير الأمينات الأليفاتية بهذه الطريقة ولكن قلما تستخدم حيث أن مركبات النيترو الأليفاتية لا يمكن الحصول عليها بسهولة.



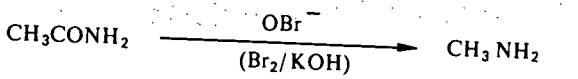
l-nitropropane — n-Propylamine

٣ ــ تكسير هوفمان للأميدات :

يتفاعل الأميد مع أيون هيبو بروميت (OBr^-) ليتحول إلى أمين ينقصه ذرة كربون واحدة عن عدد ذرات الكربون في الأميد البادىء في التفاعل. حيث أن المجموعة الأريلية أو الألكيلية تهاجر من ذرة كربون مجموعة الكربونيل في الأميد إلى ذرة النيتروجين المجاورة.

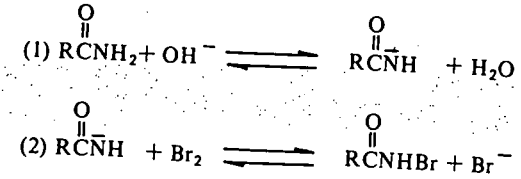


m-Bromobenzamide — m-Bromoaniline



Acetamide — Methylamine

هذا ومن المعتقد أن ميكانية التفاعل تتم عن طريق برومة انيون الأميد. ثم انتزاع أيون الهيدروجين بواسطة أيون الهيدروكسيد، يلى ذلك تحول موضعي يؤدي إلى نزع أيون البروم ونشوء الأيزوسيانات، هذا الأخير يحصل له تميؤ ليعطي الأمين الأولي.



(3) $RCNHBr + OH^- \rightleftharpoons RC\dot{N}Br + H_2O$

(4) $RCNBr \rightleftharpoons RC - \dot{N} + Br^-$

acyl nitrene

(5) $R - C - \dot{N}: \longrightarrow R - \dot{N} = C = O$

alkyl isocyanate

(6) $R - N = C = O + H_2O \longrightarrow RNHCOH$

alkyl isocyanate — carbamic acid

غير ثابت

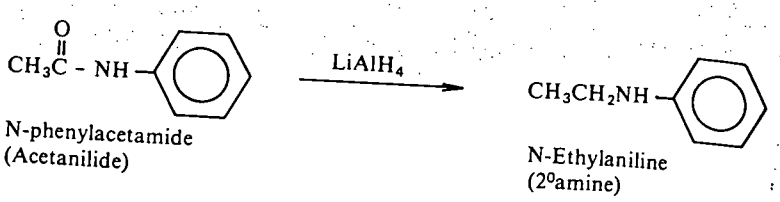
(7) $RNHCOH \longrightarrow RNH_2 + CO_2$

أمين أولى

٤ ــ اختزال الأميدات :

يعتبر اختزال الأميدات بواسطة ليثيوم الومنيوم هيدريد من أفضل الطرق لتحضير الأمينات الأولية والثنائية والثلاثية.

Benzamide — Benzylamine (1^o amine)



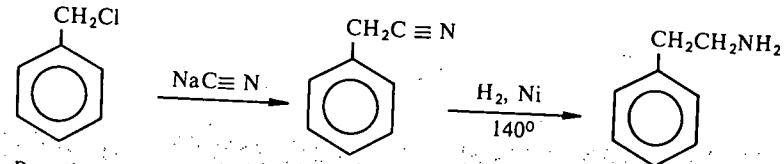
N-phenylacetamide (Acetanilide) — N-Ethylaniline (2^oamine)

(2^oamine)

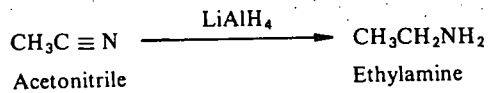
N,N - Dimethylbenzamide — N,N-Dimethylbenzylamine (3^oamine)

٥ ــ اختزال النيتريلات :

يمكن اختزال النيتريلات إلى أمينات أولية بواسطة الهدرجة في وجود عامل مساعد أو بواسطة ليثيوم ألومنيوم هيدريد. وتقتصر هذه الطريقة على تحضير الأمينات الأولية، وتعتبر من أكثر الطرق شيوعاً لتحضيرها لأن النيتريلات المطابقة يمكن الحصول عليها بسهولة عن طريق إستبدال نيوكليوفيلي لأيون السينايد على هاليد الألكيل.

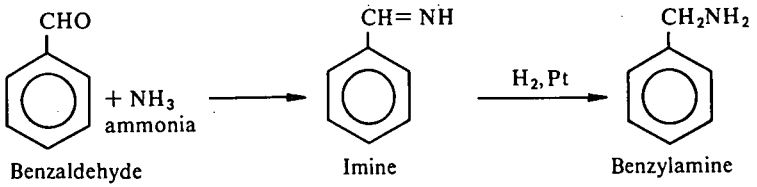


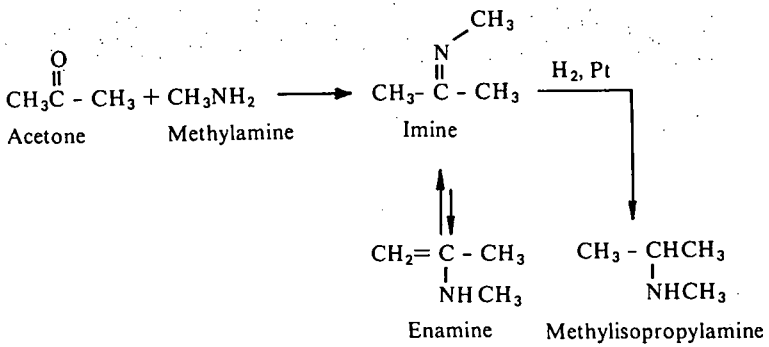
Benzyl chloride — Benzyl cyanide (Phenylactonitrile) — β-Phenylethylamine



٦ ــ اختزال الايمينات :

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع الأمونيا والأمينات الأولية لتعطي أيمينات وهذه يمكن اختزالها في وجود الهيدروجين وعامل مساعد مثل النيكل والبلاتين لتعطي أمينات أولية وثانوية.

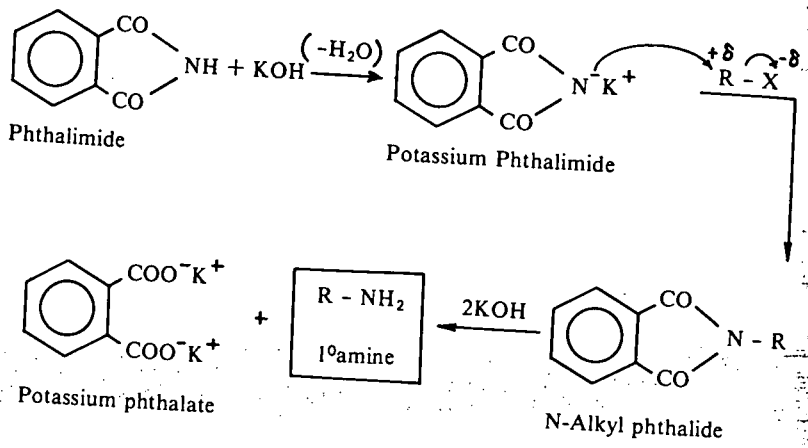




٧ ــ تحضير جبريل Gabriel synthesis (الألكلة غير المباشرة) :

تستخدم هذه الطريقة لتحضير الأمينات الأولية. حيث يحصل إستبدال نيكليوفيلي لذرة الهالوجين في هاليد الألكيل بواسطة الملح البوتاسيومي لفثال ايميد. يتم تحضير هذا الأخير بمعاملة فثال ايميد بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم،

وذلك لكون ذرة هيدروجين الأيميد حمضية لمجاورتها لمجموعة الكربونيل. وعند تسخين هذا الملح البوتاسيومي مع هاليد الألكيل، تعطي المشتق الألكيلي عن طريق إستبدال نيوكليوفيلي. ويتحلل هذا الأخير مائياً بتسخينه مع محلول قلوي ليعطي أمين أولي.



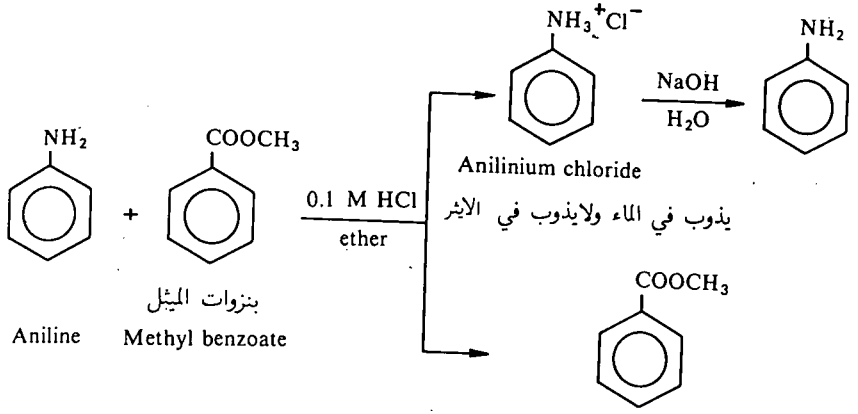
تفاعلات الأمينات :

تخضع الأمينات لعدد من التفاعلات الكيميائية أهمها:

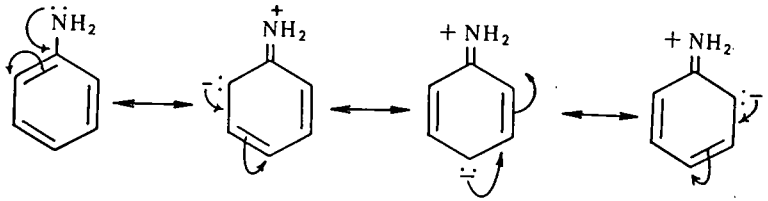
١ ــ قاعدية الأمينات (تكوين الأملاح) :

الأمينات الأروماتية وكذلك الأليفاتية تعتبر مركبات قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين التي تحمل زوجاً حراً من الالكترونات. وبالرغم من أنها قواعد ضعيفة مقارنة بهيدروكسيد الصوديوم مثلاً وهيدروكسيدات المعادن الأخرى، إلا أنها قواعد أقوى من الكحولات والماء. حيث أن جميع الأمينات سواء الذي يذوب منها والذي لا يذوب في الماء، سوف تتفاعل مع الحموض المعدنية لتعطي أملاحاً تذوب في

الماء. هذه الخاصية تجعل من الممكن فصل الأمينات عن المركبات العضوية الأخرى القاعدية التي لا تذوب في الماء، وكمثال على ذلك فصل الأنيلين من بنزوات الميثل.

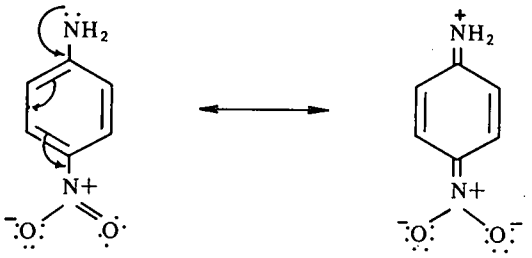


تتصف الأمينات الأروماتية بالقاعدية الضعيفة مقارنة بالأمينات الأليفاتية والأمونيا، وذلك نتيجة لدخول الزوج الالكتروني الحر الموجود على النيتروجين في أوضاع تأرجحية مع الكترونات باى في حلقة البنزين، بينما يتعذر وجود مثل هذه الأشكال التأرجحية في حالة الأمينات الأليفاتية.



كما أن وجود مجاميع ساحبة للالكترونات (مثل مجموعة النيترو) تعمل على تقليل قاعدية الأمين الأروماتي، لأن تلك المجاميع تعمل على زيادة كثافة

الشحنة الموجبة على أيون الأنيلينيم. أما وجود مجاميع معطية للالكترونات فإنها تزيد من قاعدية الأمين الأروماتي لأن تلك المجاميع تعمل على تثبيت الشحنة الموجبة على أيون الأنيلينيم وبالتالي تزيد من أستقراره. أو بمعنى آخر فإن المجاميع المعطية للالكترونات تزيد من الكثافة الالكترونية على ذرة النيتروجين وهذا يزيد من قاعدية الأمين الأروماتي.



كذلك الأمر بالنسبة للأمينات الأليفاتية فإنه نتيجة للتأثير التحريضي للمجاميع الألكيلية المتصلة بالنيتروجين فإن الأمينات الثالثية أعلى قاعدية من الثانوية وهذه بدورها أعلى من الأولية وذلك في الحالة الغازية. ولكن هذا الترتيب يختلف في المحلول المائي حيث أن الأمونيوم الناتج من الأمينات الثانوية والثالثية مثبت بجزيئات المذيب أكثر من أيون الأمونيوم الناتج من الأمينات الثالثية، لذلك الأمينات الثالثية أقل قاعدية في المحلول المائي من الأمينات الثانوية المطابقة. يمكن التعبير عن قوة القاعدية بواسطة ثابت القاعدية Equilibrium constant(K_b) والذي يمكن حسابه من قانون فعل الكتلة بنفس طريقة حساب ثابت الحمضية (K_a) في حالة الحموض. حيث أن الأمين يعطي مع الماء محلولاً قاعدياً كما يلي:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons \overset{+}{R}NH_3 + OH^-$$

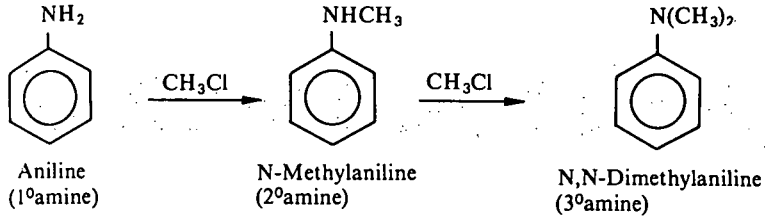
$$K_b = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][^-OH]}{[R-NH_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

وبالتالي كلما كان K_b كبيراً كلما كانت قاعدية الأمين قوية والعكس صحيح. أو كلما كان pK_b كبيراً كلما كانت قاعدية الأمين ضعيفة والعكس صحيح. وذلك لأن pK_b عبارة عن اللغاريتم السالب لثابت القاعدية K_b. فمثلاً ثنائي ميثل أمين له ثابت قاعدية مساوى ١ر٥ × ١٠$^{-٤}$ (وبالتالي فإن pK_b يساوي ٣ر٢٩) بينما تقل قاعدية الأنيلين عن قاعدية ثنائي ميثل أمين حيث أن له ثابت قاعدية يساوي ٤ر٢ × ١٠$^{-١٠}$ (وبالتالي فإن pK_b يساوي ٩ر٣٨).

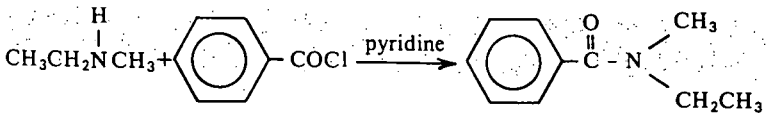
٢ ــ مع هاليدات الألكيل :

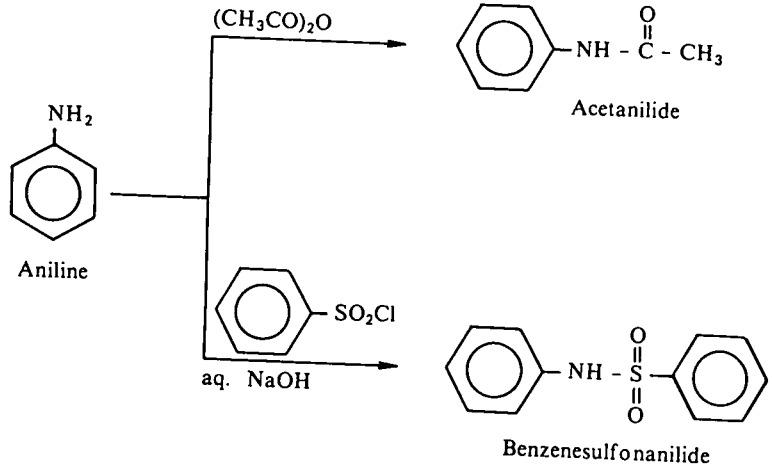
تتفاعل الأمينات الأولية مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثانوية والتي بدورها تتفاعل مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثالثية، وقد سبق وأن أشرنا لهذا عند معالجة طرق تحضير الأمينات.



٣ ــ مع كلوريدات الحموض (تحويلها إلى أميد):

تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع حمض الخل أو بلاماء حمض الخل أو كلوريدات الحموض لتعطي الأميدات المطابقة كما يتضح من المعادلات التالية :

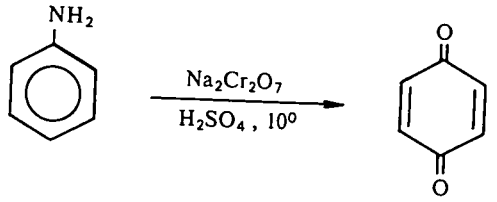




وتجدر الإشارة إلى أن تفاعل كلوريد حمض السلفون مع الأمينات الأولية والثنائية الأليفاتية والأروماتية وعدم تفاعلها مع الأمينات الثلاثية يستخدم للتعرف على الأمينات ويسمى بتفاعل هاينزبرغ Hinsberg reaction. حيث أن السلفواميد الناتج من تفاعل الأمينات الأولية مع كلوريد حمض السلفون يترسب في المحلول الحمضي ويذوب في المحلول القاعدي على شكل ملح وذلك لأن الأميد يحتوي على ذرة هيدروجين لها صفة حمضية نظراً لإرتباطها بذرة نيتروجين أميدية، بينما يترسب السلفواميد الناتج من تفاعل الأمينات الثانوية في المحلول الحمضي ولا يذوب في المحلول القاعدي وذلك لأنه لا يحتوي على ذرة هيدروجين حمضية يمكن تفاعلها مع القلوي لتكون ملح ذائب. أما الأمينات الثالثية فلا تتفاعل أساساً مع كلوريد حمض السلفون وبذلك لا تكون راسباً في الوسط الحمضي لهذا تشكل هذه التفاعلات طريقة جيدة لفصل الأمينات بعضها عن بعض والتعرف عليها.

٤ ــ أكسدة الأمينات الأروماتية :

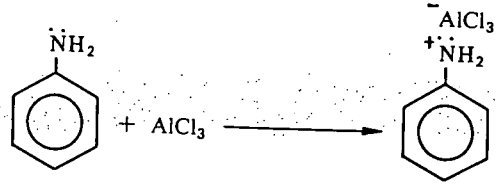
يتأكسد الأنيلين بواسطة ثنائي كرومات الصوديوم في وجود حمض الكبريتيك ليعطي البنزوكينون.

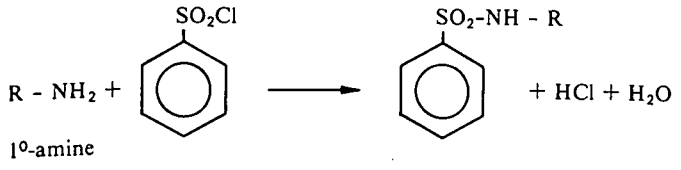


1,4-Benzoquinone

٥ ــ الاستبدال الالكتروفيلي في الأمينات الأروماتية :

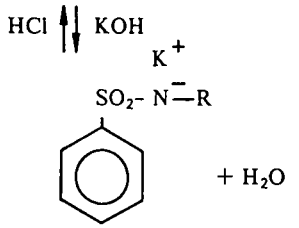
كما أشرنا سابقاً فإن الأمينات الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتية بشكل أسرع مما هو في حالة البنزين، كما أن مجموعة الأمين توجه المجموعة البديلة إلى المواضع أورثو وبارا لأن مجموعة الأمين مجموعة مانحة للالكترونات. إلا أنه تجدر الإشارة إلى أن ألكلة وأسيلة فريدل ــ كرافتس لا تتم في حالة الأمينات الأروماتية، ويرجع ذلك إلى قاعدية النيتروجين العالية نتيجة لوجود الزوج الالكتروني الحر على النيتروجين الذي يؤدي إلى الاتحاد مع حمض لويس اللازم للتفاعل.



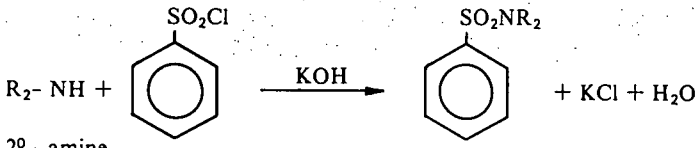


1°-amine

لايذوب في الماء



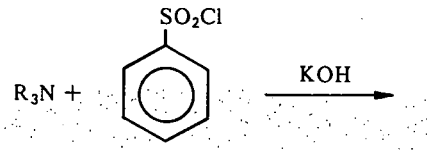
ملح يذوب في الماء



2° - amine

لايذوب في الماء

لايحدث تفاعل
لايذوب في الماء

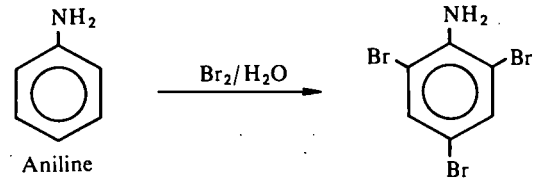


3°- amine

وفيما يلي أمثلة على الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي :

(أ) هلجنة الأمينات الأروماتية :

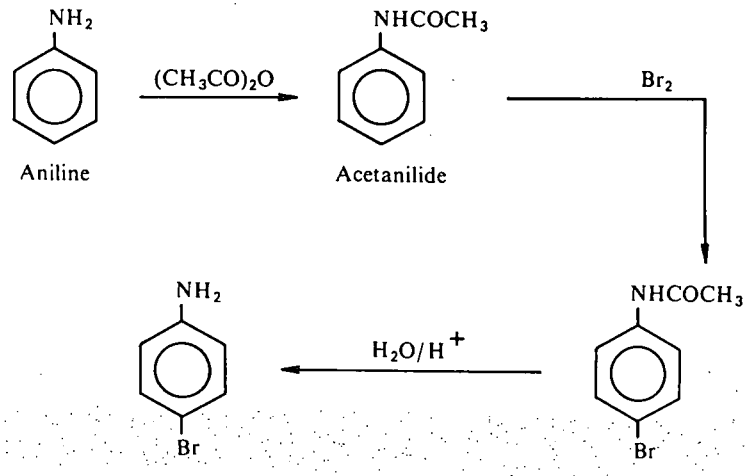
نتيجة لتنشيط مجموعة الأمين لحلقة البنزين فإن الأمينات الأروماتية تتفاعل بسهولة مع البروم بدون عامل مساعد ليعطي ثلاثي برومو أنيلين.



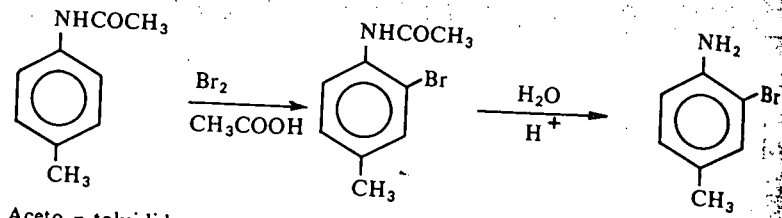
Aniline

2,4,6-Tribromoaniline

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



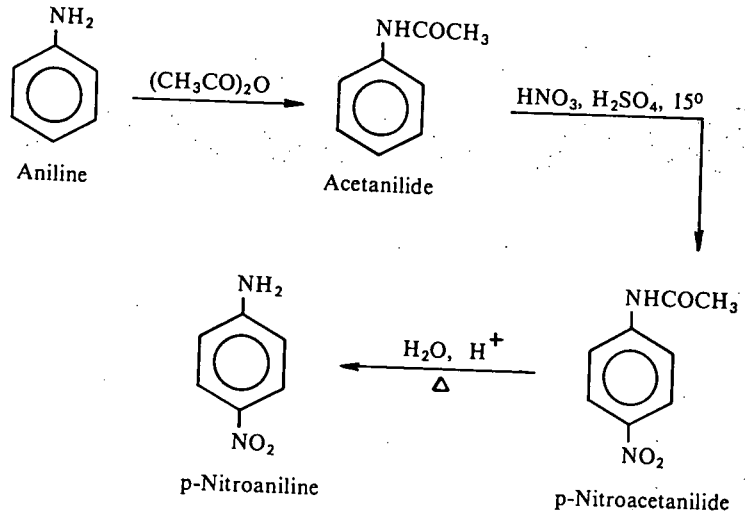
Aniline — Acetanilide



Aceto-p-toluidide — 3-Bromo-4-aminotoluene

(ب) نترتة الأمينات الأروماتية :

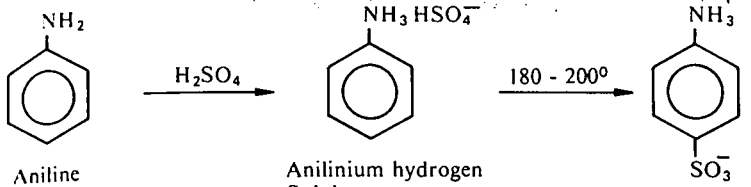
عند نيترة الأمينات الأروماتية يفضل تحويلها إلى أميدات وذلك لحساسية مجموعة الأمين لحمض النيتريك حيث أنه يؤكسد مجموعة الأمين.



Aniline — Acetanilide — p-Nitroacetanilide — p-Nitroaniline

(جـ) سلفنة الأمينات الأروماتية :

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



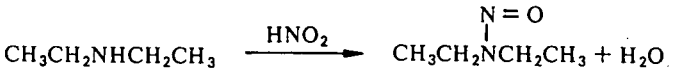
Aniline — Anilinium hydrogen Sulphate — Sulphanilic acid

٦ ــ تفاعلات الأمينات مع حمض النيتروز :

تتفاعل الأمينات الأليفاتية الأولية مع حمض النيتروز لتعطي النيتروجين ومركبات أخرى. وبذلك فإن تصاعد النيتروجين دلالة على وجود أمين أليفاتي أولي.

Ethylamine

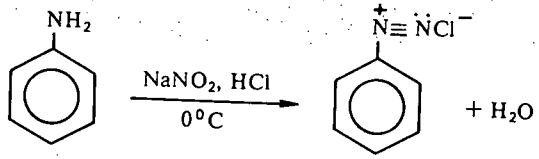
وتتفاعل الأمينات الأليفاتية الثانوية لتعطي N- نيتروزو أمين.



Diethylamine — N-Nitrosodiethylamine

أما الأمينات الثالثية الأليفاتية فلا تتفاعل مع حمض النيتروز.

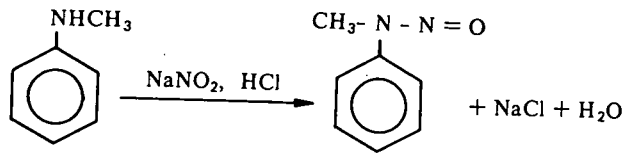
هذا وتتفاعل الأمينات الأروماتية الأولية مع حمض النيتروز لتعطي أملاح الديازونيوم والتي لها أهمية كبيرة في تحضير عدد من المركبات الأروماتية.



1°Aromatic amine — Benzene diazonium chloride (Diazonium salt ملح الديازونيوم)

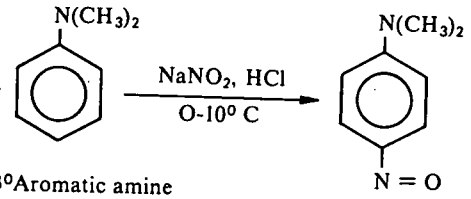
يلاحظ في هذا التفاعل أنه يتم إنتاج حمض النيتروز (HNO_2) غير الثابت من معاملة نيتريت الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك.

وتتفاعل الأمينات الأروماتية الثانوية مكونة نيتروز ألكيل أنيلين.



2°Aromatic amine — N-Nitroso-N-methylaniline

أما الأمينات الأروماتية الثالثية فإنها تخضع لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية على حلقة الأمين الأروماتي لتعطي البارا نيتروزو المطابق.



3°Aromatic amine — P-Nitroso-N, N-dimethylaniline

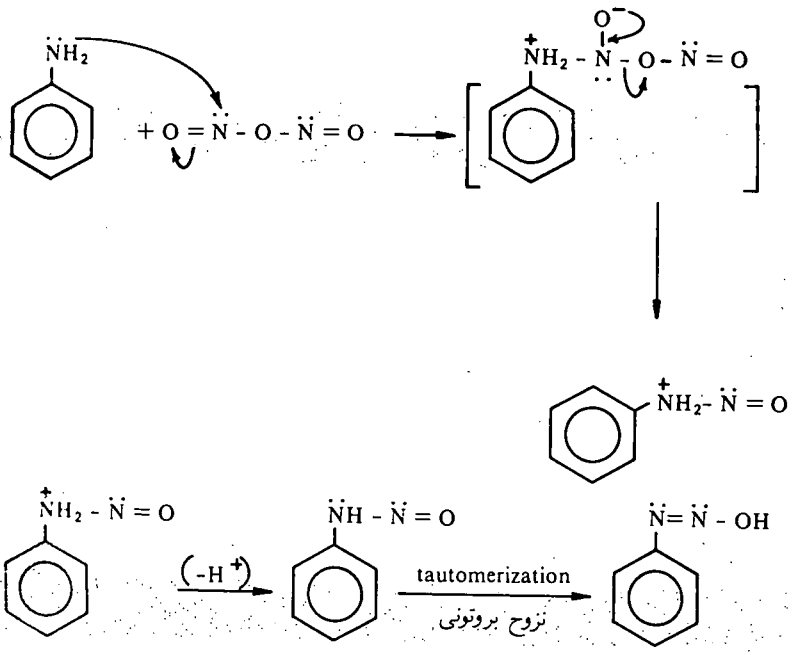
أملاح الديازونيوم :

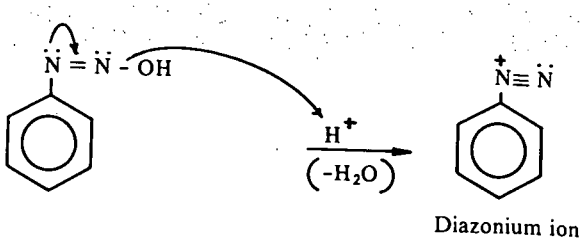
سبق وأن أشرنا إلى أن أملاح الديازونيوم تتكون من تفاعلات الأمينات الأولية مع حمض النيتروز. وبالرغم من أن أملاح الديازونيوم الأليفاتية مركبات غير ثابتة إلا

أن أملاح الديازونيوم الأروماتية أكثر ثباتاً، ومع ذلك فهي تتفكك ببطء حتى عند درجة الصفر المئوي لذلك فإن ملح الديازونيوم الناتج يستخدم مباشرة لتحضير مركبات أخرى بدون فصله من المحلول. وتجدر الإشارة إلى أن حمض النيتروز مركب غير ثابت لذلك يحضر في وجود الأمين وذلك بمعاملة نتريت الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك أو حمض الكبريتيك. وتتم ميكانية تفاعل حمض النيتروز مع الأمين كما يلي :

$$2HNO_2 \longrightarrow O=N-O-N=O + H_2O$$

Dinitrogen trioxide





Diazonium ion

وتخضع أملاح الديازونيوم لتفاعلات عديدة يمكن تقسيمها إلى قسمين :

١ ــ تفاعلات إستبدال: وفيها يتصاعد النيتروجين وتحل مجموعة مختلفة محل مجموعة الديازونيوم.

يتفاعل ملح الديازونيوم مع العديد من الكواشف لينتج العديد من المركبات مع تصاعد النيتروجين. ومن أهم هذه التفاعلات تفاعل محلول ملح الديازونيوم عن طريق التسخين مع الماء في وسط حمضي لينتج الفينول. ويتم التفاعل في وسط حمضي لتفادي الازدواج بين الفينول وملح الديازونيوم كما سنرى في تفاعلات الازدواج. أما الثيوفينول فيمكن الحصول عليه من معاملة ملح الديازونيوم مع زنثات الايثل. كما أنه يمكن إستبدال أيون اليود محل مجموعة الديازونيوم في وجود يوديد البوتاسيوم ليعطي مركب اليود الأروماتي.

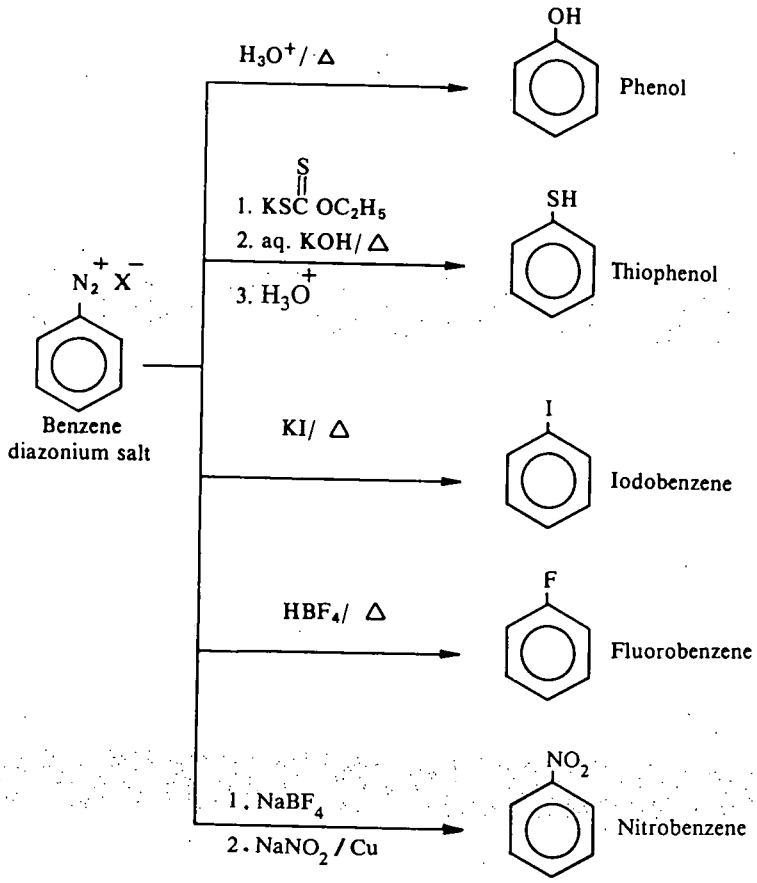
كما يمكن تحضير مركبات الفلور الأروماتية بمعاملة محلول ملح الديازونيوم بحامض الفلوروبوريك ثم تسخين ملح الديازونيوم فلوروبورات الناتج ليتحلل ويعطي مركب الفلور الأروماتي مع تصاعد ثالث فلور البورون وغاز النيتروجين. هذا التفاعل يسمى تفعل شيمان Schiemann reaction نسبة إلى مكتشفه. أما إذا عومل ملح الديازونيوم فلوروبورات بنتريت الصوديوم في وجود النحاس فإنه ينتج نيتروبنزين.

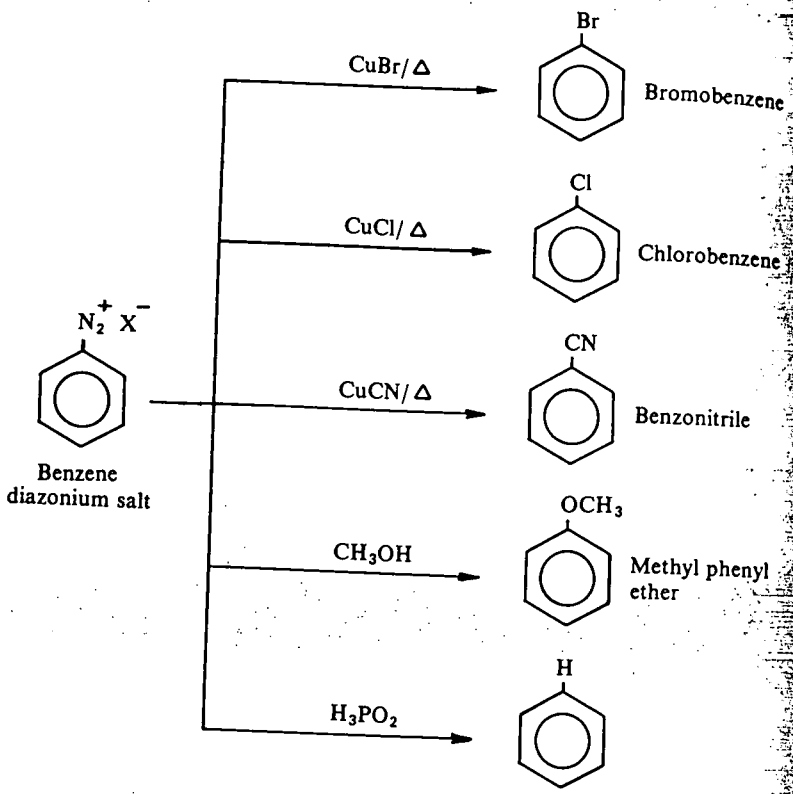
أما إستبدال أيون البروم والكلور محل مجموعة الديازونيوم فيتم بمعاملة محلول ملح الديازونيوم حديث التحضير مع بروميد النحاسوز أو مع كلوريد النحاسوز على التوالي عند درجة حرارة الغرفة. تعرف هذه الطريقة بتفاعل ساند ميز Sandmeyer reaction نسبة إلى مكتشفه.

كما أنه يمكن تحضير الحموض الكربوكسيلية الأروماتية عن طريق معاملة

محلول ملح الديازونيوم مع سيانيد النحاسوز لينتج سيانيد الفينل، الذي يمكن تحلله مائياً ليعطي الحمض الكربوكسيلي الأروماتي وذلك بمعاملته بحمض مخفف. ويتحول ملح الديازونيوم إلى ميثوكسي أريل بمعاملة محلوله بالميثانول.

هذا ويمكن إستبدال الهيدروجين محل مجموعة الديازونيوم وذلك بتفاعل محلول ملح الديازونيوم مع حمض الهيبوفسفور. هذه الطريقة الأخيرة تستخدم بكثرة للتخلص من مجموعة الأمين وذلك بتحويلها إلى ملح الديازونيوم ثم معاملة الأخير بحمض الهيبوفسفور.

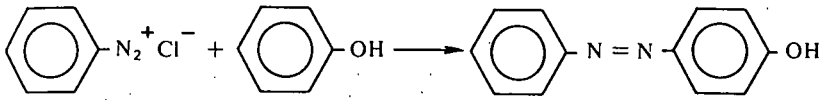




٢ ــ تفاعلات الازدواج :

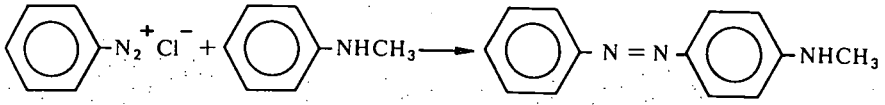
تتفاعل أملاح الديازونيوم مع الفينولات والأمينات الأروماتية في وسط قلوي عن طريق الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي لتعطي مركبات تسمى مركبات الآزو، وفيها تحتفظ هذه الأملاح بالنيتروجين على عكس تفاعلات الإستبدال السابقة. ويسمى هذا التفاعل بتفاعل الإزدواج. وتحصل تفاعلات الازدواج في حالة وجود مجاميع مانحة للالكترونات على الحلقة، بمعنى آخر وجود مجاميع ساحبة

للالكترونات (مجاميع مشبطة) تمنع حدوث التفاعل. وشرط وجود مجموعة منشطة على الحلقة الأروماتية، مثل مجموعة الفينول أو الأمين، دليل على أن تفاعلات الازدواج عبارة عن تفاعلات استبدال الكتروفيلية والتي فيها أيون الديازونيوم هو الكاشف الالكتروفيلي. وتجدر الإشارة بأن تفاعل الازدواج يحدث على الموضع بارا بالنسبة لمجموعة الفينول أو الأمين، وفي حالة كون هذا الموضع مشغول فإن التفاعل يحدث على الموضع أورثو.



Benzenediazonium chloride — Phenol — (له لون برتقالي)

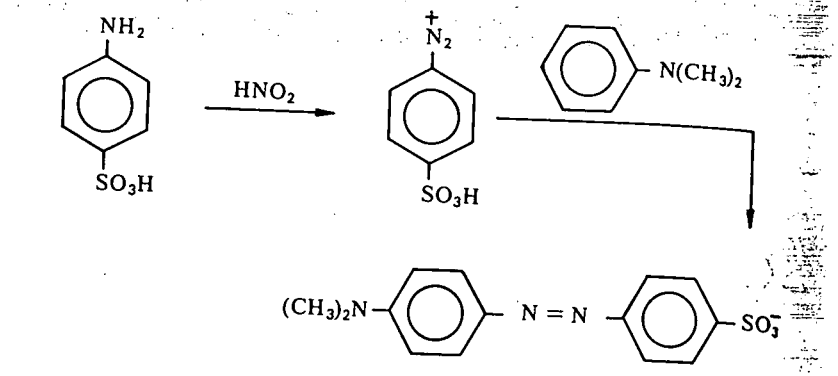
4-Hydroxyazobenzene



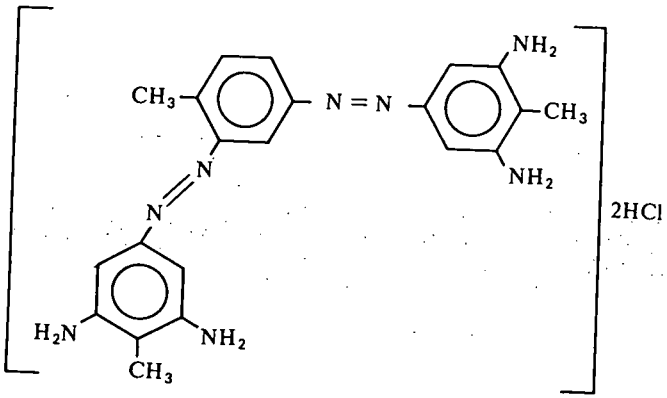
(له لون أصفر)

N-Methylaniline — 4-N-Methyl aminoazobenzene

جميع مركبات الآزو ملونة، وكثيراً منها تستخدم كأصباغ وكأدلة في معايرة الأحماض والقواعد. فمثلاً يحصل ازدواج بين ثنائي ميثل أنيلين مع حمض السلفانيليك المدستر (يتكون ملح الديازونيوم من تفاعل الأمين مع حمض النيتروزو) ليكون الميثل البرتقالي. وهناك أمثلة كثيرة على استخدام مركبات الآزو كأصباغ، فعلى سبيل المثال صبغة بسمارك براون Bismark Brown R التي تستخدم كصبغة للصوف والجلود.

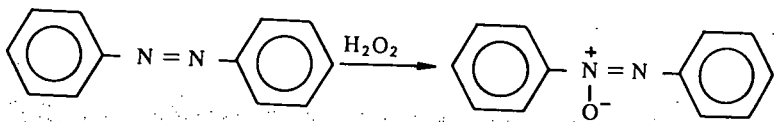


Methyl orange



Bismark Brown R

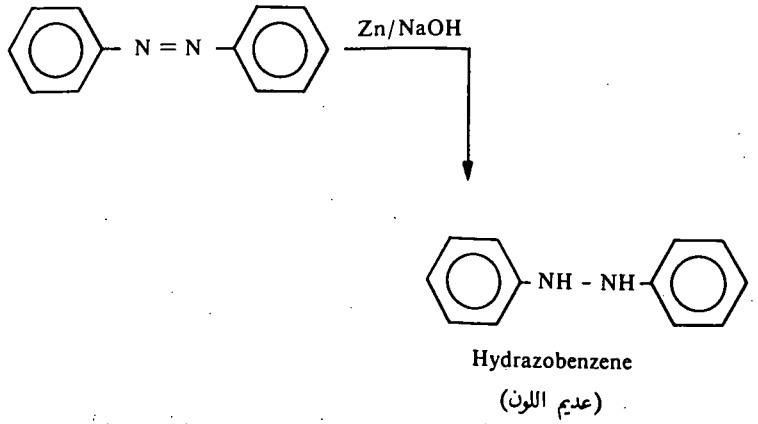
وتجدر الإشارة إلى أن مركبات الآزو تتأكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين إلى مركبات الأزوكسي.



Azobenzene (أحمر — برتقالي)

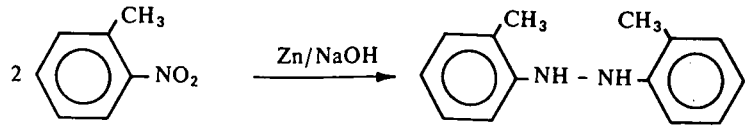
Azoxybenzene (أصفر)

كما يمكن اختزالها في وجود الزنك وهيدروكسيد الصوديوم إلى مركبات الهيدرازو. وهذه الأخيرة مركبات غير ملونة لذلك فهي أقل أهمية من مركبات الآزو السابقة.



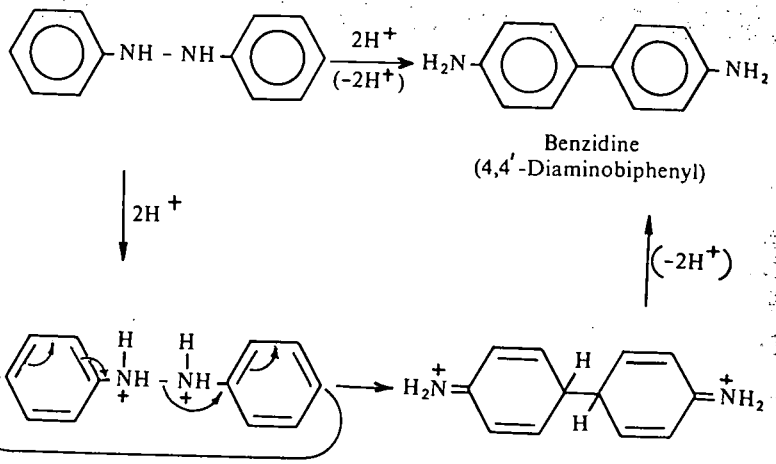
Hydrazobenzene
(عديم اللون)

يمكن تحضير مركبات الهيدرازو المتماثلة بطريقة أخرى وذلك باختزال مركبات النيتروبنزين بواسطة الزنك وهيدروكسيد الصوديوم.



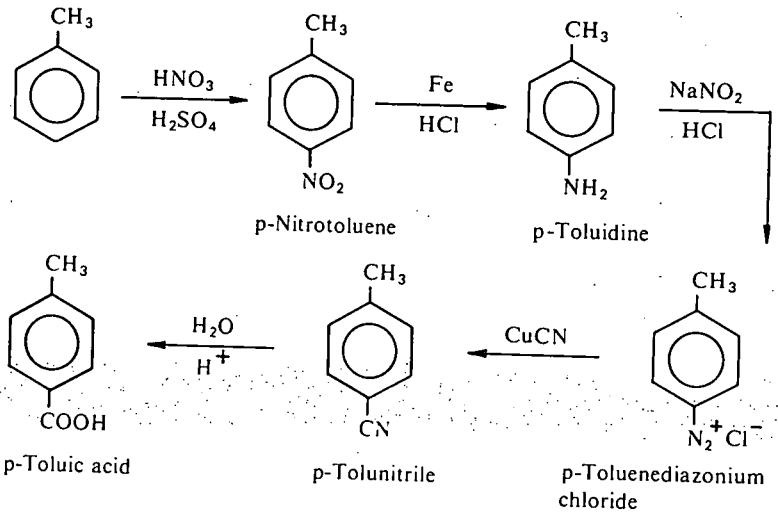
o-Nitrotoluene — o-Hydrazotoluene

تتحول مركبات الهيدرازو بواسطة حمض معدني إلى بنزيدين عن طريق إعادة ترتيب الجزيء وهذا مايسمى بإعادة ترتيب البنزيدين Benzidine rearrangment.



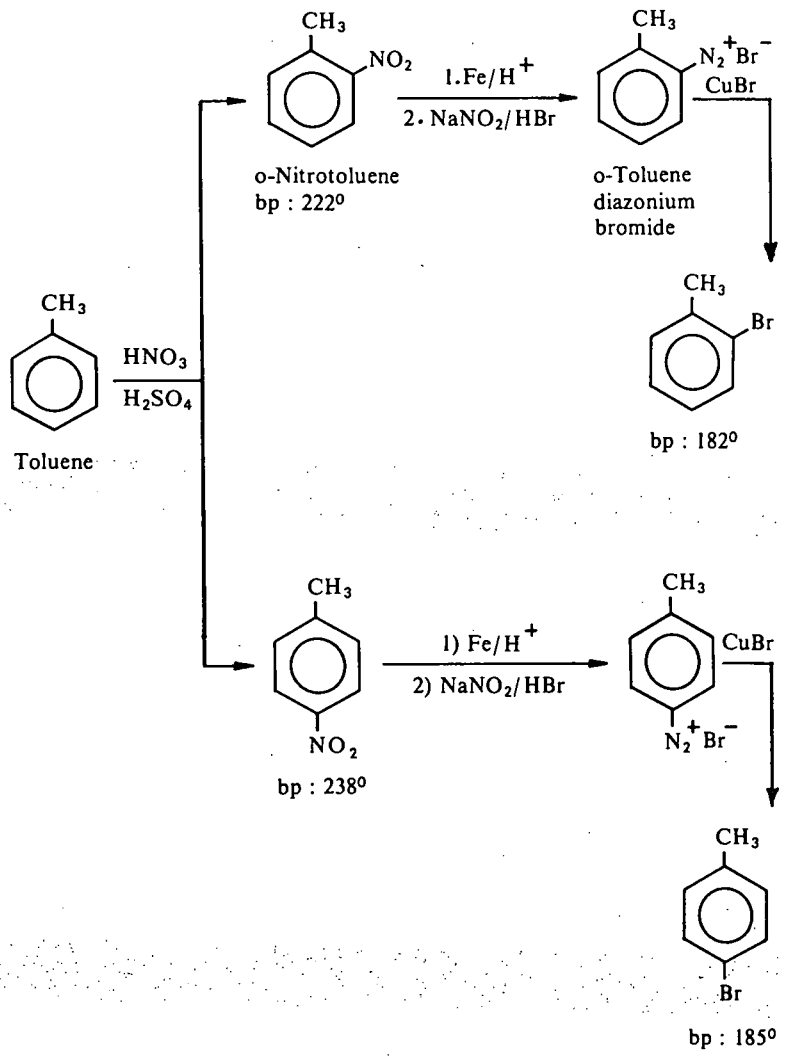
تطبيقات على استخدامات أملاح الديازونيوم :

سبق وأن أوضحنا أهمية تفاعلات إستبدال مجموعات مختلفة محل مجموعة الديازونيوم، وفيما يلي نبين كيف يمكن تطبيق التفاعلات السابقة في تحضير العديد من مشتقات البنزين. فمثلاً يمكن تحضير بارا حمض تولويك ابتداء من التولوئين كما يلي:



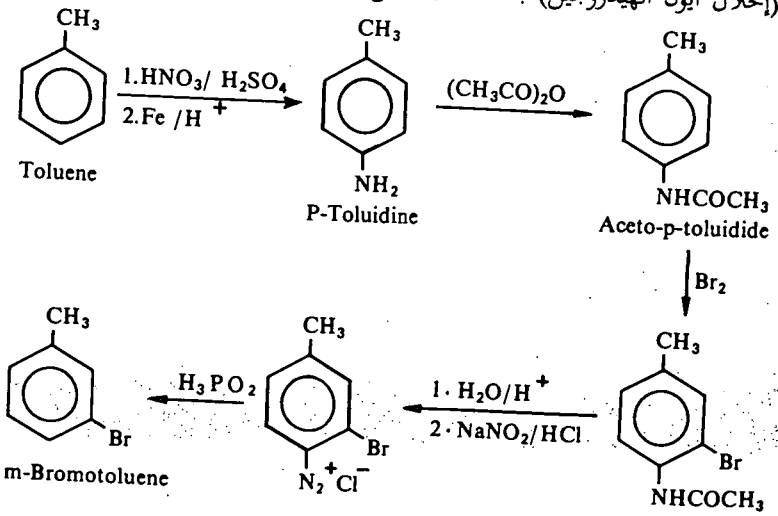
p-Nitrotoluene — p-Toluidine — p-Toluenediazonium chloride — p-Tolunitrile — p-Toluic acid

كما يمكن تحضير أورثو وبارا بروموتولوئين من النيترو تولوئين المقابل عن طريق تحويله إلى ملح ديازونيوم كما يلي:

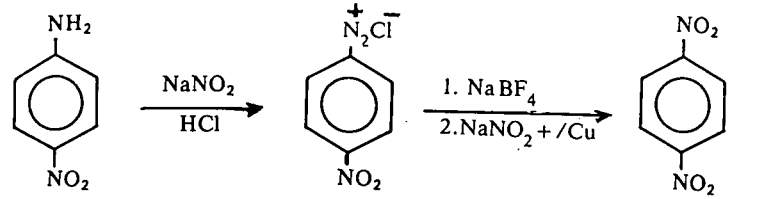


تتميز هذه الطريقة عن طريقة البرومة المباشرة للتولوئين في أننا نحصل على كل من الأورثو والبارا بروموتولوئين بصورة نقية، ومن جهة أخرى وجد أنه لايمكن فصل الأورثو والبارا بروموتولوئين الذي يحضر عن طريق البرومة المباشرة وذلك لتقارب درجة غليانهما.

أما ميتا بورمو تولوئين فهو يحتوى على مجموعتين (مجموعة الميثل ومجموعة البروم) كلاهما موجهة للأورثو والبارا وكلاهما توجد في الوضع ميتا، لذلك من المستحيل الحصول على ميتا بورمو تولوئين من برومة التولوئين أو من ألكلة البروموبنزين كما أنه لا يمكن ألكلة نيترو بنزين لأن مجموعة النيترو مجموعة مثبطة وفي وجودها لايمكن إجراء تفاعل ألكلة فريدل — كرافتس. لذلك فإن أفضل طريقة لتحضير ميتا — بورمو تولوئين هو تحضير البارا — تولويدين أولاً ثم تحويل مجموعة الأمين إلى أميد يلي ذلك برومة الناتج حيث يتجه البروم إلى الموضع أورثو لمجموعة الأميد والذي يعتبر ميتا بالنسبة لمجموعة الميثل وسبب ذلك هو أن مجموعة الأميد تنشط الحلقة الأروماتية أكثر من مجموعة الميثل وبالتالي فهي التي تحدد موضع أيون البروم. وبعد أن عملت مجموعة الأميد الغرض المطلوب يمكن تحللها مائياً إلى أمين وتحويل الناتج إلى ملح الديازونيوم الذي يمكن التخلص منه (إحلال أيون الهيدروجين) بمعاملته بحمض الهيبوفسفور كما يلي :

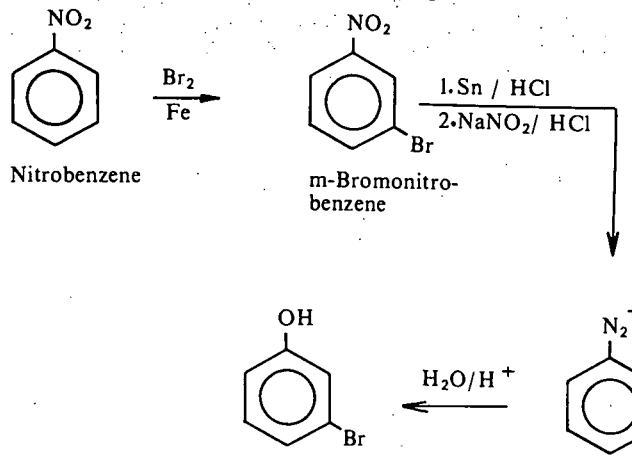


هذا ويمكن تحضير بارا ــ ثنائي نيترو بنزين وذلك بتحويل الأمين المطابق (ص ٤٨١) إلى ملح الديازونيوم الذي يمكن تحويله بسهولة إلى المركب المطلوب.



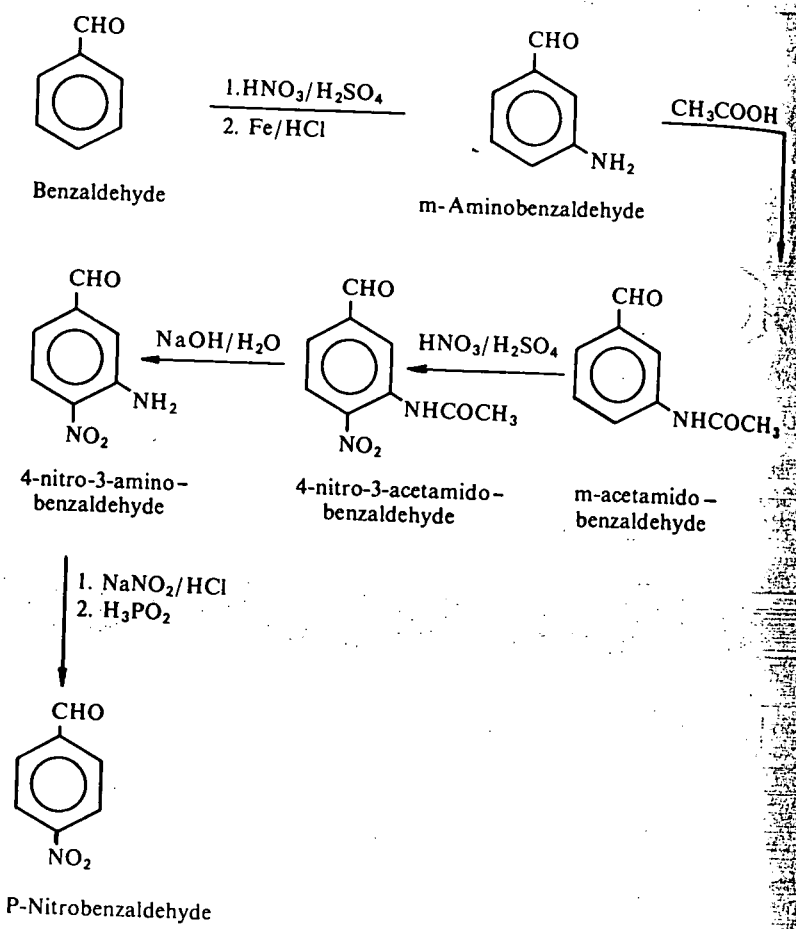
p-Nitroaniline — p-Dinitrobenzene

كما يمكن تحضير ميتا ــ برومو فينول عن طريق برومة النيترو بنزين ثم تحويل الناتج إلى أمين وبالتالي ملح ديازونيوم، الذي يمكن تحويله بسهولة إلى فينول. كما تجدر الإشارة بأنه لايمكن الابتداء ببرومو بنزين أو بفينول لأن كلا المجموعتين توجه إلى الأورثو والبارا، لذلك لابد من البدء بمجموعة توجه إلى الوضع ميتا بحيث يمكن تحويل تلك المجموعة إلى مجموعة فينولية وأفضل طريقة هي البدء بنيترو بنزين كما يلي :



Nitrobenzene — m-Bromonitro-benzene — m-Bromophenol

أخيراً يمكن تحضير بارا ــ نيترو بنزالدهيد ابتداء من البنزالدهيد وذلك باستخدام مركبات الديازونيوم كما يلي:

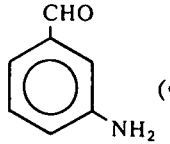


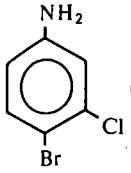
Benzaldehyde — m-Aminobenzaldehyde — m-acetamido-benzaldehyde — 4-nitro-3-acetamido-benzaldehyde — 4-nitro-3-amino-benzaldehyde — P-Nitrobenzaldehyde

أسئلة عامة :

س ١ : اذكر أسماء المركبات الآتية :

(أ) $CH_3CH(OH)-CH(NH_2)CH_3$

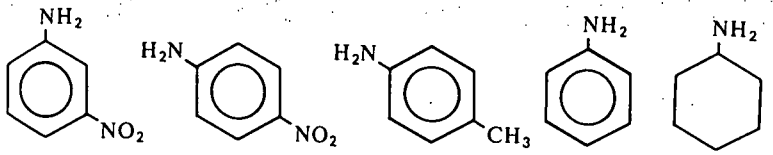
(ب) 

(جـ) 

(د) $(CH_3)_2NCH_2CH_3$

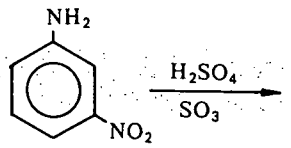
(هـ) $(CH_3CH_2)_4\overset{+}{N}Cl^-$

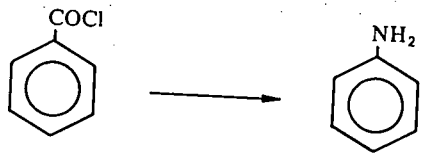
س ٢ : رتب المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً حسب قوة القاعدة.

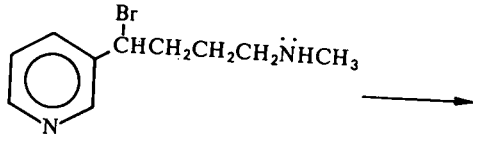


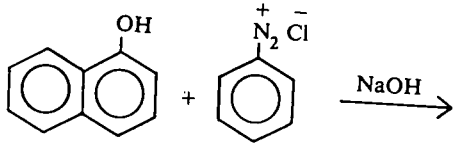
١ ٢ ٣ ٤ ٥

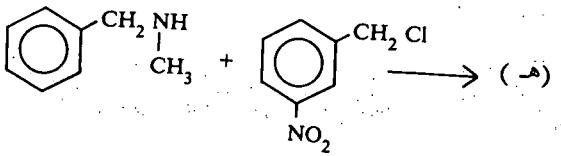
س ٣ : أكمل المعادلات الآتية :

(أ) 

(ب) 

(جـ) 

(د) 

(هـ) 

س ٤ : كيف يمكن تحضير المركبات الآتية من البنزين أو التولوئين:

(أ) ميتا — كلورو أنيلين m-Chloroaniline

(ب) ٢، ٤، ٦ — ثلاثي كلوروفينول 2,4,6- Trichlorophenol

(جـ) ميتا— بروموفينول m-Bromophenol

(د) بارا — حمض تولوئيك p-Toluic acid.

س ٥ : كيف يمكن تحضير ١، ٢، ٣ — ثلاثي بروموبنزين من بارا نيتروأنيلين؟

س ٦ : اكتب صيغ نواتج النترتة أحادية الإستبدال للمركبات التالية.

١ — ارثو — نيتروتولوئين.

٢ — ميتا — ثنائي بروموبنزين.

٣ — أرثو — كريزول.

٤ — بارا — زايلين

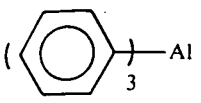
١٤ الفصل الرابع عشر: المركبات العضومَعدنية

مقـدمـة :

يمكن تعريف المركبات العضومعدنية بأنها المركبات التي تحتوي على رابطة بين الكربون والمعدن (C-M bond). وبذلك فإن ميثوكسيد الصوديوم ($NaOCH_3$) مثلا لا يعتبر مركب عضومعدني وذلك لكون الرابطة فيه بين المعدن (الفلز) والأكسجين وليس بين المعدن والكربون. من أمثلة المعادن التي يمكن أن ترتبط بالكربون لتكون مركب عضو معدني كل من معادن المجموعة الأولى في الجدول الدوري مثل الليثيوم، الصوديوم، والبوتاسيوم والتي تسمى المعادن القلوية. كذلك معادن المجموعة الثانية مثل المغنسيوم والكالسيوم والتي تسمى المعادن القلوية الأرضية. كذلك معادن المجموعة الثالثة مثل الألومنيوم ومعادن المجموعة الرابعة مثل الرصاص. بالإضافة إلى ذلك المعادن الانتقالية مثل الحديد والنيكل والنحاس وغيرها. ومن الأمثلة على هذه المركبات العضومعدنية مايلي:

$CH_3CH_2CH_2Li$
n-propyllithium

CH_3CH_2MgBr
ethylmagnesium bromide



triphenylaluminium

$(CH_3CH_2)_4Pb$

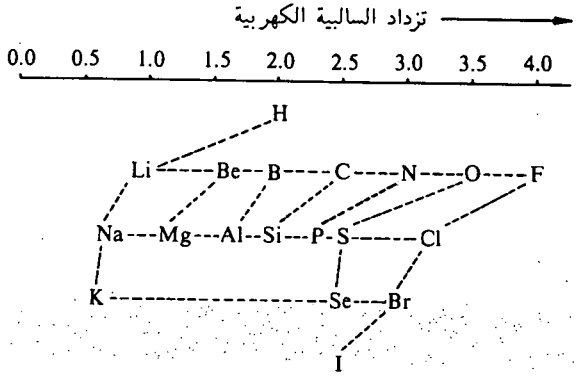
tetraethyl lead

CH_3CH_2ZnCl

ethylzinc chloride

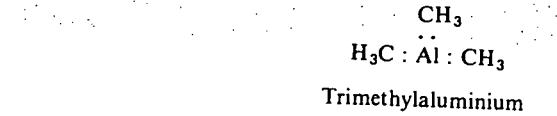
خواص المركبات العضومعدنية :

تختلف الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات العضومعدنية على أساس مدى قطبية الرابطة بين الكربون والمعدن. حيث أنها قد تكون رابطة عالية القطبية (قريبة من الأيونية) كما في حالة ايثل الصوديوم ($CH_3\overset{\delta-}{C}H_2\overset{\delta+}{Na}$) وقد تكون تساهمية ضعيفة القطبية كما في رباعي ايثل الرصاص. وكلما زاد فرق السالبية الكهربية بين الكربون والمعدن كلما زادت قطبية الرابطة (أصبحت أكثر أيونية) وبالتالي يكون المركب العضومعدني أكثر نشاطاً (أقل إستقراراً) وبذلك فإنه يمكن استخدام مخطط السالبية الكهربية الآتي لمعرفة مدى قطبية الرابطة بين الكربون والمعدن في المركبات العضومعدنية. أو بمعنى آخر كلما زادت كهروايجابية المعدن كلما زادت قطبية الرابطة بين الكربون والمعدن. وجدير بالذكر أن الكربون يأخذ القطب السالب والمعدن يأخذ القطب الموجب ($\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{M}$) وذلك لكون الكربون له سالبية كهربية أعلى من المعدن وبذلك تميل السحابة الالكترونية تجاه الكربون.



السالبية الكهربية electronegativity لبعض العناصر

وعليه فإن فعالية المركبات العضومعدنية تكمن في الخاصية المميزة لصفة الربط بين الكربون والمعدن فهي تزداد فعالية كلما كانت هذه الرابطة أيونية وبناء على ذلك فلم يكن غريباً عندما نقول أن مركبات الصوديوم والبوتاسيوم العضوية تعتبر في أول القائمة بالنسبة لفعالية مركبات هذه الطائفة فهي مركبات تتفاعل مع الماء بشدة وتتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون، كما أنها مركبات غير متطايرة — مثلها مثل الأملاح في هذه الخاصية — ويدعم هذا القول عدم ذوبانها في المذيبات غير القطبية. وبالمقارنة لمركبات الصوديوم والبوتاسيوم العضوية، نجد أن أملاح الزئبق العضوية (مثل $(CH_3)_2Hg$) تتخذ صفاتاً تختلف عن نظيرها في مركبات الصوديوم المطابقة فهي ضعيفة الفعالية وأكثر ثباتاً عند تعرضها للجو كما أنها أكثر تطايراً وتذوب في المذيبات غير القطبية. هناك بعض المركبات التابعة لهذه الطائفة تكون بها الرابطة بين ذرة الكربون والعنصر هي «رابطة تساهمية جزئية» بمعنى آخر أن ذرة هذا العنصر لا يكتمل مدارها التكافئي بالعدد اللازم من الالكترونات مثل:

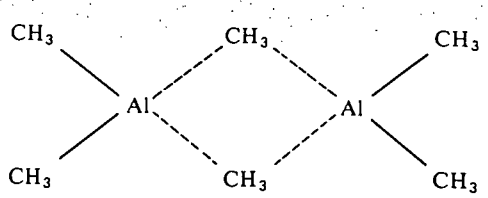


Trimethylaluminium

ثلاثي ميثل ألومنيوم

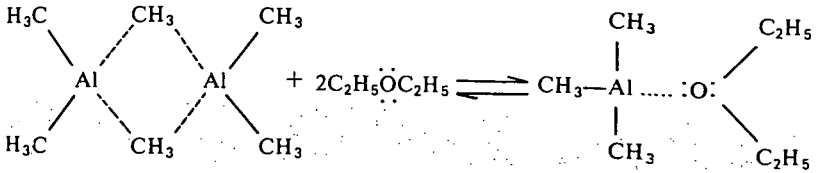
حيث أن ذرة الألومنيوم في ثلاثي ميثل الألومنيوم لها ستة الكترونات فقط في مدارها التكافئي الخارجي.

هناك أيضاً القليل من هذه المركبات توجد على هيئة متضاعفة dimer كما يتضح لنا من تضاعف ثلاثي ميثل الألومنيوم :



Trimethylaluminium dimer

ويتصف ثلاثي ميثل الألومنيوم المتضاعف (وحتى المركبات المشابهة) بتكسره في محاليل المذيبات التي توجد بها أزواج من الالكترونات الحرة (غير المشتركة) مثل الأيثر وذلك بالربط الآتي مع هذه الالكترونات كما يتضح من الآتي .



مركبات الماغنسيوم العضوية Organomagnesium Compounds

إن أهم مركبات المغنسيوم العضوية هي هاليدات المغنسيوم العضوية أو ما تسمى بكواشف جرينارد Grignard reagents. بالطبع أن كواشف جرينارد لم تكن جديدة علينا فلا شك أننا قد تطرقنا لها عدة مرات خلال دراستنا السابقة بالكيمياء العضوية وبالرغم من ذلك فإننا سنعالج هذا الموضوع مرة أخرى وبصورة تفصيلية أكثر والذي يحتم علينا هذا الشيء هو الأهمية البالغة لهذه الكواشف في عمليات اصطناع المركبات العضوية المختلفة. الصيغة العامة لكاشف جرينارد (يسمى نسبة إلى مكتشفه فيكتور جرينارد) هي RMgX حيث

ترمز X للهالوجين وأما R فقد تكون مجموعة ألكيلية (سلسلة كربونية مفتوحة، مشبعة أو غير مشبعة) أو قد تكون مجموعة أريلية Aryl group.

يحضر كاشف جرينارد من تفاعل الهاليد العضوي مع حبيبات الماغنسيوم في وجود الأيثر الجاف وتختلف الهاليدات العضوية اختلافاً بيناً في سرعة اتحادها مع المغنسيوم — فقد تتفاعل هاليدات الألكيل مع الماغنسيوم في الأيثر الجاف بسرعة أكبر من تفاعل الهاليدات الأروماتية .

$$CH_3I + Mg \xrightarrow[\text{THF أو}]{\text{ether}} CH_3MgI \qquad 95\%\ \text{Yield}$$

THF = Tetrahydrofuran,

وقد يكون التفاعل عنيفاً في بدايته ولذا فإنه يلزم التبريد من آن إلى آخر أثناء فترة التحضير حتى يمكن الحفاظ على الكمية اللازمة من الايثر (يغلي عند درجة ٣٥°م)، وباستمرار التفاعل يختفي معدن الماغنسيوم ويعرف حينئذ المحلول الناتج بكاشف جرينارد — وفعالية هذا الكاشف RMgX تنشأ من الفرق الكبير في السالبية الكهربية للماغنسيوم بمقارنته بذرة الكربون الرابطة معه ($R : \overset{\delta-}{Mg} - \overset{\delta+}{X}$)

تفاعلات كواشف جرينارد :

١ — مع المركبات المحتوية على هيدروجين نشط Active Hydrogen Compounds تتفاعل الحموض الكربوكسيلية، الماء، الكحولات، الفينولات، الأمونيا، الأمينات الأحادية والثنائية، تتفاعل كل هذه المواد (كحموض) مع كواشف جرينارد ويسفر هذا التفاعل عن تكوين الهيدروكربون المشتق من المجموعة الألكيلية أو الأريلية لكاشف جرينارد المستعمل بالإضافة إلى تكوين ملح الماغنسيوم الهالوجيني Halomagnesium Salt للمادة الحمضية المتفاعلة مع مركب جرينارد.

$$RMgX + R'COOH \longrightarrow RH + R'COOMgX$$

$$RMgX + R'OH \longrightarrow RH + R'OMgX$$

$$RMgX + R'_2NH \longrightarrow RH + R'_2NMgX$$

R : قد تكون مجموعة ألكيلية أو أريلية.

R': قد تكون مجموعة ألكيلية أو أريلية أيضاً.

وحيث أن مركب جرينارد شديد الفعالية مع المواد ذات الصفة الحمضية الآنفة الذكر فإن الوسط التي تحضر منه كواشف جرينارد يجب أن يكون خالياً تماماً من تلك المواد الحمضية فمثلاً إن الايثر الذي يستعمل كمذيب في تفاعلات جرينارد يجب أن يجفف تماماً لإزالة الكميات البسيطة جداً من الماء أو الكحول والتي تكون عادة موجودة في الايثر، فلو وجدت آثار الماء أو الكحول في الايثر فإن هذا يعيق تكون كاشف جرينارد. أن تكوين كاشف جرينارد يوصف بأنه محفز ذاتي Autocatalytic أي عندما تتكون الكمية البسيطة منه فهي تعمل حفزياً لتكوين كمية أكثر وأكثر ففي حالة وجود الماء في المحلول فهو يتفاعل مع الكمية البسيطة من الكاشف المتكون في بادىء الأمر، مما يؤدي إلى إزالته من المحلول وبهذا يتوقف العمل الحفزى لتكوين كمية أخرى منه.

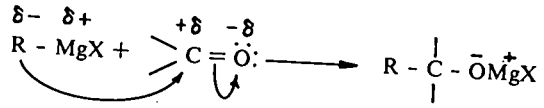
قد يكون التحلل المائي لكاشف جرينارد في كثير من الأحيان ذا منفعة خاصة كوسيلة لاختزال الهاليدات العضوية كما يتضح من المثال التالي .

Cyclobutylbromide — Cyclobutane

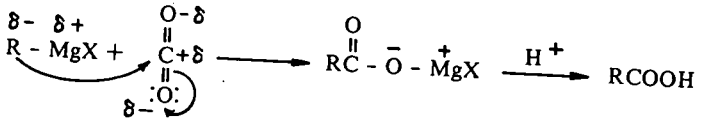
٢ ــ مع ثاني أكسيد الكربون :

إن الطبيعة النيكلوفيلية لمجموعة الألكيل أو الأريل في كاشف جرينارد هي

المسئولة عن أهم وأغلب تفاعلات هذه الكواشف، فالهجوم النيكلوفيلي من هذه المجموعة على ذرة الكربون القابلة لذلك (التي تحمل جزئياً شحنة موجبة)، يسفر عن تكوين رابطة جديدة بين ذرتي كربون C – C. تتأين الرابطه المضاعفة لمجموعة الكربونيل تأيناً جزئياً، الشيء الذى يجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل مجموعة قابلة للهجوم النيكلوفيلي من المجموعة الهيدروكربونية في كاشف جرينارد ويتم نتيجة لذلك إحلال زوج الكتروني على ذرة الأكسجين .



وربما يكون المثال المباشر من تفاعلات كاشف جرينارد «والتي ينشأ فيها تكوين رابطة بين ذرتي كربون» هو تفاعله مع ثاني أكسيد الكربون. فذرة كربون ثاني أكسيد الكربون مشحونة شحنة إيجابية جزئية بسبب السالبية الكهربية لذرات الأكسجين وعلى هذا فإن الهجوم النيكلوفيلي على ذرة الكربون يسفر عن إستبدال زوج الكتروني على ذرة أكسجين جزىء ثاني أكسيد الكربون ويتشكل عندئذ أيون الكربوكسيليت carboxylate ion ومن ثم الحصول على الحمض الحر Free acid بواسطة الحموض المعدنية .

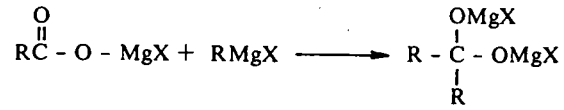


الحمض الكربوكسيلي

قد يكون أليفاتي

أو أروماتي

ولقد يخطر بالبال أن ملح الحمض المتكون ــ السابق ــ قد يتفاعل في خطوة أخرى مع الكاشف وذلك لاحتوائه على مجموعة كربونيلية في حد ذاته .



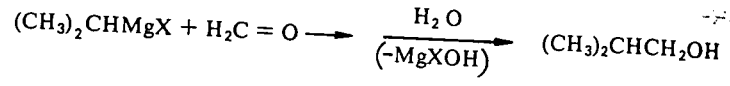
ولكن لقد وجد عملياً أن الخطوة السابقة لاتتم حتى عند درجة حرارة الغرفة فضلاً عن ذلك أن الطريقة العملية لتحضير الحموض الكربوكسيلية من كواشف جرينارد تتم عند درجات حرارة منخفضة وذلك بإضافة محلول كاشف جرينارد إلى ثاني أكسيد الكربون الصلب والمسحوق جيداً Dry Ice.

عموماً فإن تفاعل كواشف جرينارد مع ثاني أكسيد الكربون هي طريقة عامة للحصول على الحموض الكربوكسيلية سواء أليفاتية أو أروماتية، فعندما يتهيأ لنا الحصول على الهاليد العضوي المناسب (يجب أن يكون جزيء الهاليد العضوي لا يحتوي على مجموعة فعالة تتفاعل مع كاشف جرينارد)، تأتي عندئذ تحضير كاشف جرينارد ثم الحصول على الحمض الكربوكسيلي المطابق والذي يزيد ذرة كربون واحدة من عدد ذرات كربون المجموعة الهيدروكربونية للهاليد العضوي المستعمل.

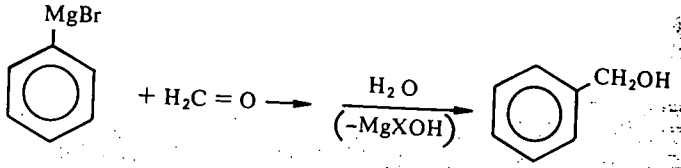
٣ ــ مع مركبات الكربونيل ومشتقات الحموض :

لقد رأينا قبل قليل أن مركب جرينارد يمكنه أن يتفاعل مع أي مركب يحتوي على مجموعة كربونيلية ويسفر عن ذلك تكون رابطة جديدة بين ذرتي كربون، ففي حالة الألدهيدات والكيتونات فإن التفاعل يتم وفقاً لما ذكر آنفا ويتكون إثر ذلك ملح المغنسيوم الهالوجيني المطابق ومن هذا المركب الأخير يمكن الحصول على الكحول الحر Free Alcohol عند تحلله تحللاً مائياً.

يمكن بواسطة كاشف جرينارد تحضير الكحولات الأحادية والثانوية والثالثية وذلك عند تفاعله مع الألدهيد أو الكيتون المطابق. أن اصطناع الكثير من الكحولات وفقاً لهذه الطريقة يتوقف على المركب الكربونيلي المتفاعل مع كاشف جرينارد وعليه فإن الكحولات الأولية تحضر من معاملة الفورمالدهيد فقط مع كاشف جرينارد لأن الفورمالدهيد هو المركب الكربونيلي الوحيد الذي به ذرة كربون مجموعة الكربونيل مرتبطة بذرتي هيدروجين ويتضح ماذكرناه سابقاً بتتبع المعادلات الآتية.

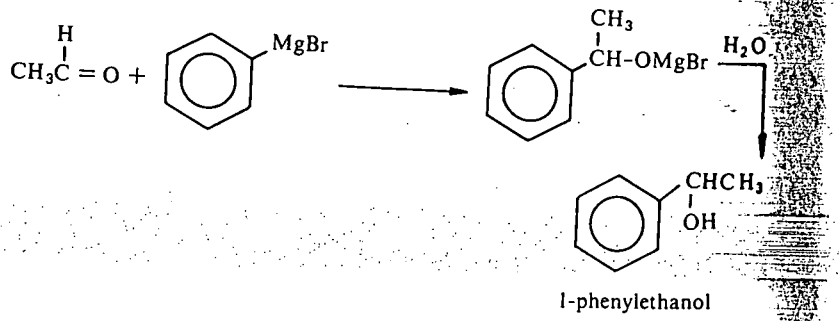


isobutyl alcohol

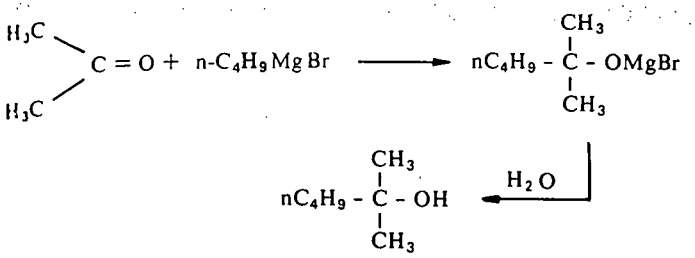


Benzyl alcohol

أما الكحولات الثانوية والثالثية فتحضر من تفاعل جرينارد مع الألدهيدات والكيتونات على التوالي كما يتضح من الأمثلة التالية .

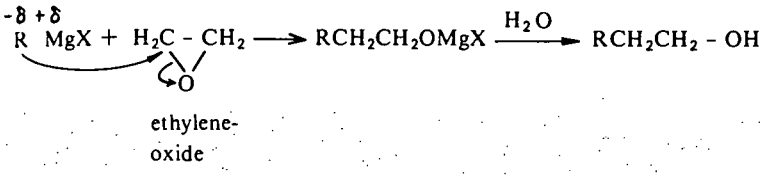


1-phenylethanol



2-Methyl-2-hexanol

ويمكن أن تحضر الكحولات الأولية والتي تزيد ذرتي كربون في هياكلها الكربونية عن المجموعة الهيدروكربونية لكاشف جرينارد وذلك نتيجة لتفاعل هذا الكاشف مع أكسيد الأثيلين .

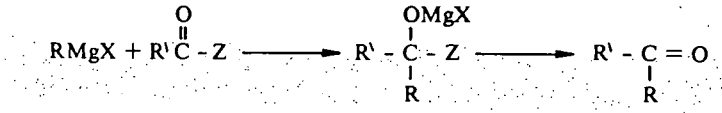


ethylene-oxide

R = مجموعة أليفاتية أو أروماتية

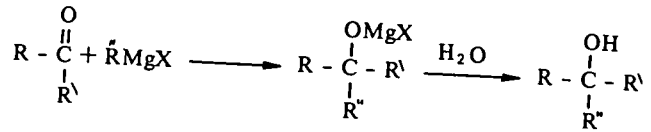
نظراً لتوتر الحلقة الثلاثية في أكسيد الاثيلين فإنه يتفاعل مع كاشف جرينارد وذلك بكسر رابطة سيجما بين ذرتي الكربون والأكسجين.

أما في حالة مشتقات الحموض كالاسترات وكلوريدات الحموض فإنه عادة تتحد مع جزئين من كاشف جرينارد ويتشكل إثر ذلك كحول ثالثي . ففي الخطوة الأولى من هذا التفاعل تتشكل مادة وسيطة، ناتجة من إضافة كاشف جرينارد إلى الاستر أو كلوريد الحمض لاتلبث أن تتحول إلى كيتون .



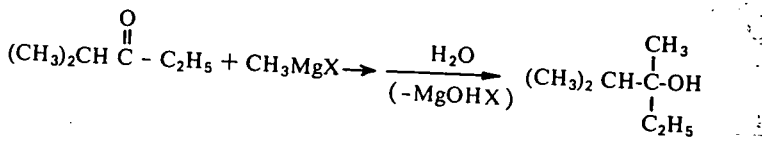
Z = -OR, - OAr أو chloride

ربما نلتمس من هذا التفاعل أعلاه (تفاعل جزيء من كاشف جرينارد مع الاسترات أو كلوريدات الحموض) طريقة للحصول على الكيتونات. حقاً أنه يتشكل كيتون كما في المعادلة السابقة ولكن هذه طريقة غير عملية لاصطناع الكيتونات لاسيما وقد اتضح لنا أنه قد تتشكل الكحولات من إضافة مركب جرينارد إلى المركبات المحتوية على مجاميع كربونيلية، وبناء على ذلك فإن الكيتون المتكون من إضافة جزيء من كاشف جرينارد إلى استر الحمض أو كلوريده سيتفاعل في خطوة أخرى مع الزيادة من مركب جرينارد ويتشكل الكحول الثالثي .



tert-alcohol

وبالرغم من أنها طريقة قد تكون عامة للحصول على الكثير من الكحولات الثالثية إلا أنه يجب أن نتذكر أنه لم يكن بإمكاننا استخدامها للحصول على كحولات ثالثية تحوي ثلاث مجاميع هيدروكربونية مختلفة، ولكن هذه المركبات الأخيرة ولاشك يمكن أن تحضر من إضافة مركب جرينارد إلى كيتون غير متماثل (به مجموعتين هيدروكربونية مختلفة) وبالطبع لابد وأن تكون المجموعة الهيدروكربونية في كاشف جرينارد المستخدم تختلف عن المجموعتين المؤلفة للكيتون المتفاعل معه مثل .



2,3-dimethyl-3-pentanol

٤ ـ تفاعل كاشف جرينارد مع النيتريلات :

حيث أن ذرة النيتروجين أكثر سالبية كهربية من ذرة الكربون (لاحظ جدول السالبية الكهربية السابق) عندئذ فإن مجموعة النيتريل تتأين على النحو التالي .

$$\overset{\delta+\ \delta-}{-C \equiv N}$$

ولهذا السبب فإن كواشف جرينارد تضاف إلى هذه المجموعة بنفس الطريقة التي تضاف بها إلى مجموعة الكربونيل . .

$$R - \overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{N} + R' - \overset{\delta-}{Mg}X \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C = NMgX \\ \diagup \\ R \end{matrix}$$

يتحلل المركب الناتج من الإضافة السابقة إلى كيتيمين Ketimine هو الأخير يتصف بأنه عديم الثبات تحت ظروف التفاعل ولهذا السبب فإنه يتحلل مائياً إلى مركب الكيتون المطابق.

$$\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C = N\text{-}MgX \\ \diagup \\ R \end{matrix} \xrightarrow{H^+, H_2O} \left[\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C = NH \\ \diagup \\ R \end{matrix} \right] \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C = O + NH_3 \\ \diagup \\ R \end{matrix}$$

Ketimine

يستفاد من الطريقة السابقة في الحصول على الكيتونات ولكن لاتطبق لتحضير الكيتونات عندما تكون كل من R و R' مجاميع هيدروكربونية حيث أن هناك طرق عدة وسهلة للحصول على الكيتونات ولكن فائدة هذه الطريقة أعلاه نجمت عن تطبيقها الواسع في الحصول على حموض بيتا كيتو β-keto- acids وأستراتها ونورد المثل التالي للتوضيح .

$$C_2H_5\text{-}MgI + NC\text{-}CH_2CO_2CH_3 \longrightarrow C_2H_5 - \underset{\underset{NMgI}{\|}}{C} - CH_2CO_2CH_3 \xrightarrow{H^+/\ H_2O} \underset{\text{methyl-3-oxopentanoate}}{C_2H_5 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_2CO_2CH_3}$$

٥ ــ كاشف جرينارد مع الأكسجين أو الكبريت :

عند إمرار الأكسجين في محلول الايثر لمركب جرينارد ثم إضافة حمض مخفف. فإن هذا يؤدي إلى تكون كحول أو فينول تبعاً للمجموعة الهيدروكربونية الموجودة أصلاً في كاشف جرينارد. وبنفس الطريقة يتفاعل الكبريت وينشأ ثيوكحول أو ثيوفينول.

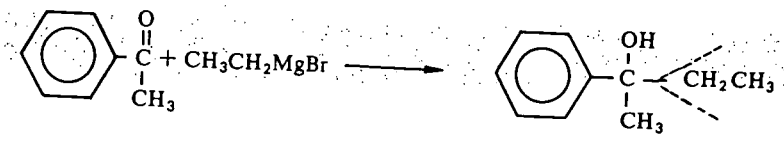
$$RMgX + O_2 \xrightarrow{\text{ether}} R - O - MgX \xrightarrow{H^+} R - OH$$

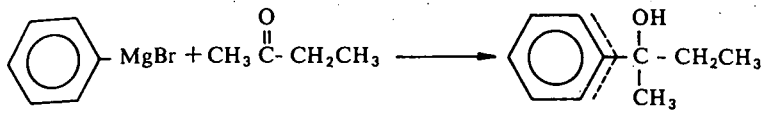
$$R - MgX + S \longrightarrow R - S - MgX \xrightarrow{H^+} R - SH$$

R = Alkyl أو Aryl

الاحتياطات اللازم توفرها عند تحضير واستعمال كواشف جرينارد :

لاحظنا حتى الآن التفاعلات العديدة لهذا الكاشف واستخدامه في التحضير المعملي لكثير من المركبات العضوية إلا أن الأمر يلزمنا أن نوجز عن بعض الأسباب التي تعوق هذا الكاشف في كثير من الأحيان عن أداء هذا الغرض. أولاً، يجب دراسة واختيار المواد التي سنبدأ بها في عمليات التحضير، فعندما نريد تحضير كحول مثلا، وليكن ٢ ــ فينل ــ ٢ ــ بيوتانول، فيلزم لنا كما رأينا، توفر كل من كاشف جرينارد والكيتون المطابقين وبدون شك فإن كاشف جرينارد يحضر من الهاليد العضوي المطابق فننظر إذاً بعين الاعتبار إلى كل من المادتين وهي الكيتون والهاليد العضوي وهل هما متوفرين أو أن الهاليد العضوي غير متوفر أو الكيتون كذلك وحتى يمكننا، إن تعذر ذلك، تدبر الأمر للحصول على طريق أيسر من تحضير ٢ ــ فينل ــ ٢ ــ بيوتانول 2-phenyl-2-butanol تبعاً للآتي .





2-phenyl-2-butanol.

وبالطبع لقد رأينا أن كاشف جرينارد يتفاعل مع المواد المحتوية على هيدروجين مرتبطة بذرة أكسجين، نيتروجين، كبريت، كما أنه يضاف إلى مجموعة الكربونيل والسيانيد فيجب أن نتذكر أن مثل هذه المجامع لو وجدت في الهاليد العضوي الذي يراد تحضير كاشف جرينارد منه، فإنه عندئذ لايتسنى لنا الحصول على كاشف جرينارد.

$HO - CH_2 - CH_2Br \xrightarrow[ether]{Mg} \not{X}$ لايعطى كاشف جرينارد

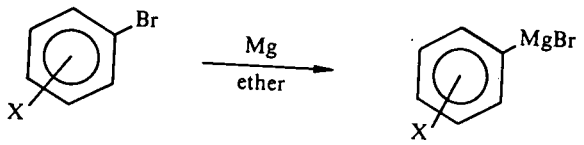
$CH_3C(=O) - CH_2CH_2Br \xrightarrow[ether]{Mg} \not{X}$ " "

$Br - CH_2 - CO_2R \xrightarrow[ether]{Mg} \not{X}$ " "

فلم يكن بإمكاننا الحصول على كاشف جرينارد من الهاليدات العضوية السابقة الذكر، لأنه بمجرد تكوين الكميات البسيطة منه ستتفاعل مع المجموعة الفعالة الأخرى الموجودة في جزيء الهاليد العضوي أصلاً (مجموعة الهيدروكسيل، الكربونيل، مجموعة الاستر على التوالي). أحياناً ربما يسهل التغلب على مثل هذه المشكلة وذلك بحماية وصيانة المجموعة الفعالة ففي الهاليد العضوي الذي يحوي مجموعة كربونيل يمكن حمايتها بتكوين مشتق الأسيتال لها ثم يتهيأ لنا بعد ذلك الحصول على كاشف جرينارد، نستمر في عملية التحضير ويمكن التخلص في النهاية من مجموعة الأسيتال acetal لإستعادة مجموعة الكربونيل. وحيث أنه لايمكن تحضير كاشف جرينارد من الهاليدات العضوية التي بها مجامع فعالة

يمكنه التفاعل معها وحتى إن مثل هذه المركبات التي يتفاعل معها لا تصلح لأن تكون مذيبات أثناء إجراء تفاعلاته فالكميات البسيطة من وجود هذه المواد تؤدي إلى إعاقة مثل هذه التفاعلات وأحياناً إلى توقفها فالايثر الذي يستعمل أصلاً كمذيب — لتحضير الكاشف من الهاليد العضوي وفلز الماغنسيوم — يجب أن يجفف تماماً فلو وجدت أى كمية بسيطة من تلك المواد يمنع تكون الكاشف على الإطلاق.

أيضاً لا يمكن الحصول على كاشف جرينارد من هاليدات الأريل التي بها الحلقة الأروماتيه تحمل مجاميع بديلة كتلك المجاميع التي تتفاعل مع كاشف جرينارد ولها القدرة على تحلله :

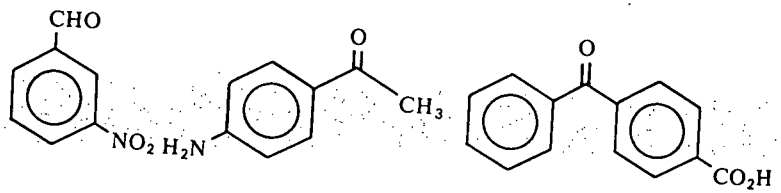


لايحدث تفاعل عندما تكون :

$X = -CO_2H, -\overset{|}{C}=O, -OH, -CO_2R, -NH_2, -CN, -SO_3H, -NO_2$

يحدث تفاعل عندما تكون : $X = R, -OR, Ar\ (Aryl)$

والجدير بالذكر أن مجموعة النيترو تعمل على أكسدة كاشف جرينارد مما يؤدى إلى تحلله. ولنفس السبب يعلل عدم إضافة كاشف جرينارد إلى مجاميع الكربونيل في المركبات الآتية .



يجب أن تدرس مثل الاحتياطات السابقة قبل بدء التجربة وذلك بإمكانية إدراك الحالات التي ربما يتيسر حدوثها كما هو الحال في أي نوع آخر من أغراض التحضير المعملية الأخرى.

مركبات عضومعدنية أخرى :

التحضـــير :

المعادن (الفلزات) مع الهاليدات العضوية: يمكن تحضير الكثير من المركبات العضومعدنية بنفس الطريقة التي يحضر بها مركب جرينارد أي من تفاعل المعدن مع الهاليد العضوي وهي طريقة مريحة جداً لتحضير المركبات العضومعدنية المشتقة من معادن معتدلة الفعالية مثل المغنسيوم (مركب جرينارد)، والليثيوم، كما ويعتبر أنسب مذيب هو الايثر كما هو الحال لتحضير مركبات جرينارد .

$$CH_3I + 2Li \xrightarrow{\text{إيثر}} CH_3Li + LiI$$

methyllithium

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{إيثر}} CH_3CH_2MgBr$$

$$2C_6H_5Br + Hg(Na) \longrightarrow (C_6H_5)_2Hg + 2NaBr$$

هذا ويمكن ترتيب الهاليدات العضوية حسب نشاطها تجاه المعادن كالآتي:

$$I > Br > Cl$$

لا تحضر مركبات الصوديوم العضوية وفقاً للطريقة السابقة بسبب الفعالية الشديدة لهذه المركبات تجاه كل من المذيب (الايثر) وكذلك الهاليد العضوي، فتفاعل الصوديوم مع الايثر يعكس عدم نفعه لأداء الغرض. الشيء الذي يحتم استعمال مذيب آخر وربما تستعمل بعض المركبات الهيدروكربونية كمذيبات مثل

البنزين أو التولوئين وبالرغم من ذلك فإنه بمجرد تكوين مركبات الصوديوم العضوية — تبعاً لهذه الطريقة — فإنها تتفاعل مع الهاليد العضوي المستعمل مما يؤدي إلى تفاعل ازدواج coupling (تفاعل فورتز) على الشكل الآتي :

$$CH_3CH_2\overset{-\delta}{-}Na^{+\delta} + CH_3CH_2\overset{+\delta}{-}Br^{-\delta} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

وهناك طرق أخرى متعددة لتحضير المركبات العضومعدنية منها إستبدال معدن في مركبه العضوي بمعدن آخر أكثر فعالية من الأول مثل :

$$(CH_3)_2Hg + 2Na \longrightarrow 2CH_3Na + Hg$$

كما أن هناك طريقة تعتمد على تفاعل هاليدات المعادن الأقل نشاطاً مع المركبات العضومعدنية الأكثر نشاط، وأكثر المركبات العضومعدنية شيوعاً لهذا الغرض هي مركبات المغنسيوم العضوية (مركبات جرينارد) أو مركبات الليثيوم العضوية. تجرى هذه التفاعلات بحيث يكون الملح الناتج مكون من المعدن الأكثر إيجابية كهربية وبذلك تكون الرابطة بين ذلك المعدن والهالوجين رابطة أيونية قوية وعليه فإن الملح الناتج سوف يكون ثابت ولن يتفاعل مرة ثانية مع المركب العضومعدني الناتج ليعطي تفاعل عكسي.

$$4\,RMgX + SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn + 4\,MgClX$$

$$2\,RMgX + HgCl_2 \longrightarrow R_2Hg + 2\,MgClX$$

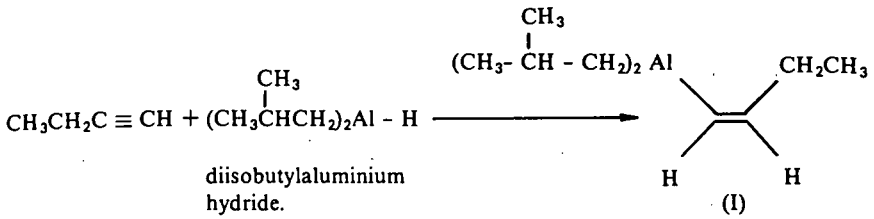
$$4\,C_2H_5MgI + 2PbCl_2 \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + 4\,MgClI + Pb$$

$$RM^{I} + M^{II}X \longrightarrow RM^{II} + M^{I}X \quad \text{وبصورة عامة}$$

$$2\,\bigcirc\!-Li + ZnCl_2 \longrightarrow (\bigcirc\!-)_2Zn + 2LiCl$$

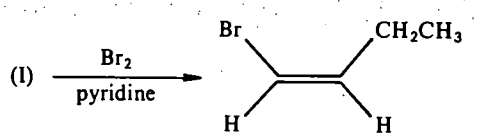
$$3CH_3CH_2Li + AlCl_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_3Al + 3LiCl$$

هذا ويمكن تحضير بعض المركبات العضومعدنية بإضافتها إلى الرابطة المضاعفه كإضافة BH_3 أو إضافة خلات الزئبق إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية كما سبق في بحث الالكينات (الفصل الثالث). كما يمكن إضافة مركبات الألومنيوم العضوية التي تحتوي على ذرة هيدروجين مرتبطة بالألمنيوم إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية بطريقة مشابهة لإضافة مركبات البورون.



diisobutylaluminium hydride.

هذا وتتفاعل مركبات الألومنيوم الناتجة (I) مع كثير من الألكتروفيلات لتنتج مركبات عضوية مختلفة مثل بروميد الفاينل.



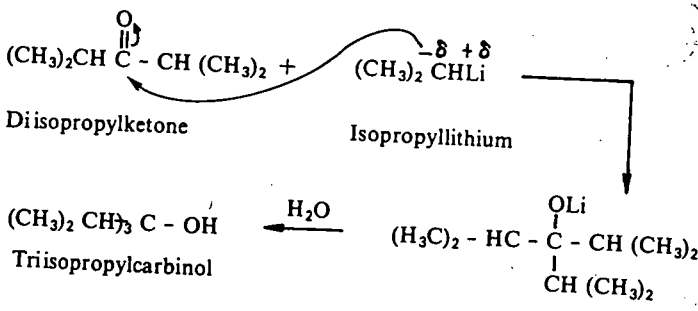
vinyl bromide
1-bromo-1-butene

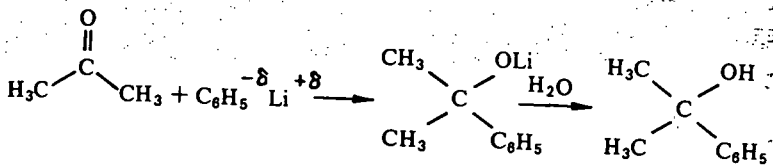
مركبات الليثيوم والصوديوم :

Organo-lithium and Organo-sodium Compounds

إن هذه المركبات تسلك في تفاعلاتها نفس سلوك مركبات جرينارد، إلا أنها أكثر فاعلية من المركبات الأخيرة، فهي مركبات حساسة جداً لأكسجين الهواء والرطوبة كما أنها تتفاعل مع الأيثرات والهاليدات العضوية ومع مركبات الكربونيل، ومركبات النيتريلات. لسهولة تحضير مركبات الليثيوم العضوية وكذلك سهولة ذوبانها

في الكثير من المذيبات العضوية فإنها أنفع المركبات المعدنية لعناصر المجموعة الأولى في الجدول الدوري في أغراض التحضير في الكيمياء العضوية. وكما ذكرنا آنفاً أنها أكثر فاعلية من مركبات جرينارد وهذه الفعالية الشديدة تجاه مجموعة الكربونيل ومجموعة النيتريل تؤدي إلى نشوء محاصيل جيدة من نواتج هذه التفاعلات بالمقارنة إلى نفس التفاعلات المشابهة باستخدام مركبات جرينارد. نأخذ على سبيل المثال :

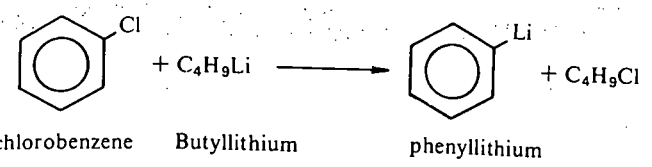




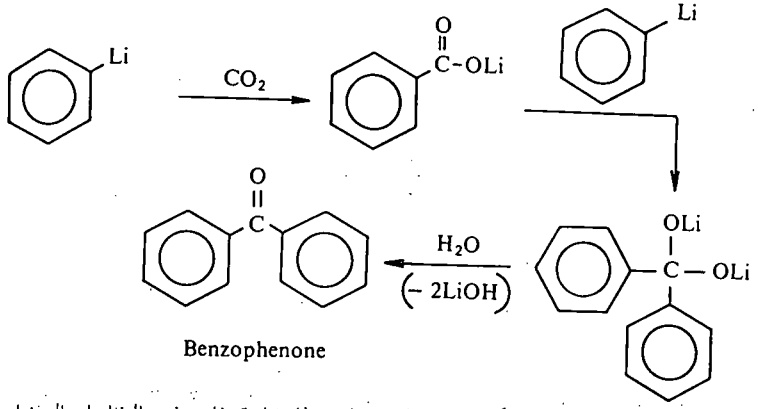
Dimethyl phenyl carbinol

فالكحول السابق لا يمكن أن يحضر باستخدام كاشف جرينارد المطابق وربما يرجع ذلك إلى الحجم الكبير لهذا الكاشف مما يمنع وصوله إلى (مهاجمة) مجموعة كربونيل الكيتون المعاق فراغياً Sterically hindered.

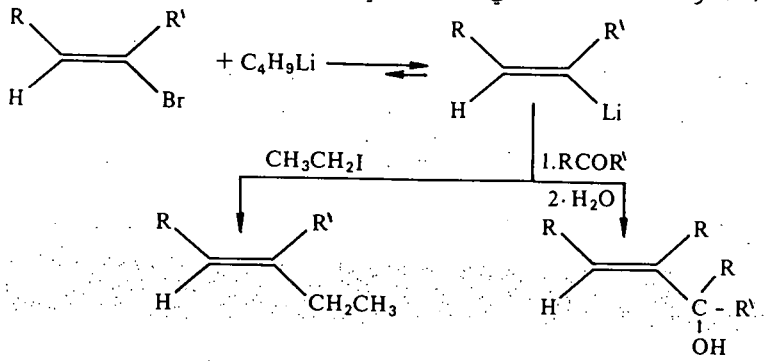
أيضاً تتفاعل مركبات الليثيوم مع هاليدات الأريل أو هاليدات الألكينايل alkenyl halide في حين أن مركبات جرينارد لا تتفاعل معها بسهولة وبالطبع فإن هذا التفاعل له القيمة الكبرى لاسيما في حالة وجود الكلوريدات فقط وعدم توفر الهاليدات الأريلية المطابقة الأخرى :



كما وتتفاعل مركبات الليثيوم العضوية مع ثاني أكسيد الكربون :



وفيه نحصل على الكيتونات المتماثلة، وللمقارنة فإنه في التفاعل المشابه لمركب جرينارد سيتفاعل جزيء واحد منه مع CO_2 مما يشير إلى الفعالية الشديدة لمركب الليثيوم العضوي حيث يدخل جزيئين منه في تفاعله مع CO_2. كما يتفاعل ليثيوم ألكين مع يوديد الألكيل أو مع مركبات الكربونيل لتكوين ألكينات مستبدلة بمجموعات مختلفة كما في المثال الآتي :

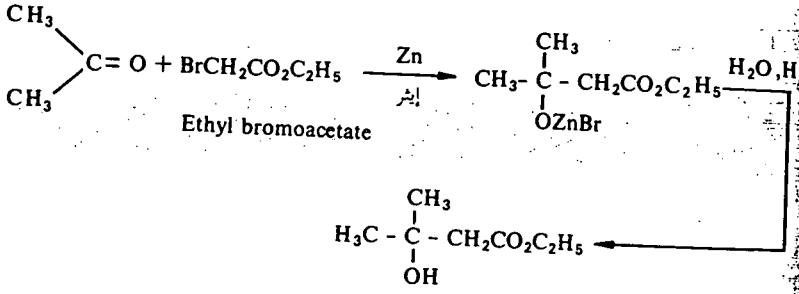


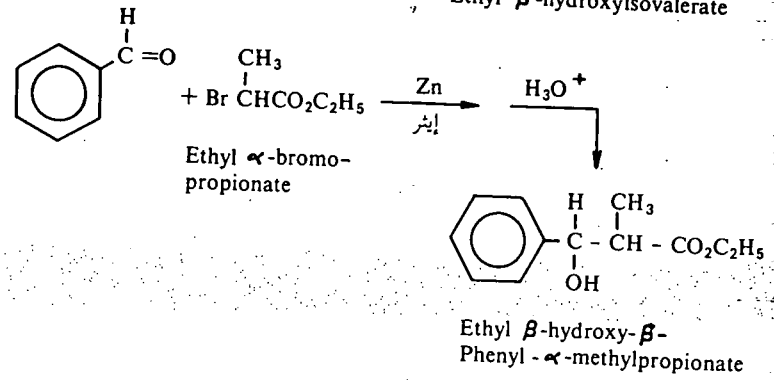
مركبات الزنك العضوية : Organo Zinc Compounds :

هي أول من عرفت من المركبات العضوية الفلزية في عام ١٨٤٩م بواسطة فرانك لاند Frankland في محاولته لتحضير جذر الإيثل C_2H_5 من تسخين يوديد الإيثل مع الزنك. ثنائي ألكيل الزنك سوائل ملتهبة سهلة التطاير وهي أقل فاعلية من كواشف جرينيارد.

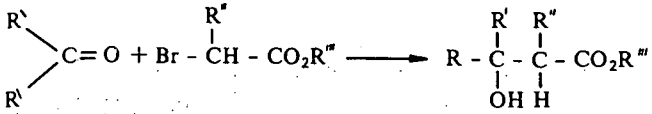
تفاعل رفورماتسكي : Reformatsky reaction :

سنعيد إلى الذاكرة تفاعل رفورماتسكي كمثال لتفاعلات مركبات الزنك العضوية. عند معاملة ألفا بروموا استر بحبيبات الزنك في وجود كيتون ما أو ألدهيد ماسواء كان أروماتيا أو أليفاتيا فإنه يتكون نتيجة هذا التفاعل بيتا هيدروكسي استر.





ففي الأمثلة السابقة الذكر فإن الألفا برومو استر يتفاعل مع الزنك في الايثر (كمذيب) حيث يتكون مركب الزنك العضوي المطابق والذي بدوره يهاجم مجموعة الكربونيل في الألدهيد أو الكيتون، فكل من تكوين وتفاعل الزنك شبيه جداً بتكوين وتفاعل مركبات جرينارد بيد أن استعمال الزنك بدل الماغنسيوم يؤدي إلى تكوين مركبات عضومعدنية أقل فاعلية من مركبات جرينارد ويتضح هذا من الأمثلة الآنفة الذكر حيث أن مركب الزنك العضوى عندما يتكون يهاجم مجموعة الكربونيل، ولا يتفاعل مع مجموعة الاستر ولهذا السبب تعتبر مركبات الزنك العضوية من أبرع الطرق لتحضير بيتا هيدروكسي استرات β-hydroxyesters. والجدير بالذكر أن تفاعل رفورماتسكي لا يتم إلا مع الاسترات المحتوية على بروم في الموضع ألفا الشيء الذي يجعله من الضرورة بمكان أن تكون نواتجه هي مركبات البيتا هيدروكسي استرات.

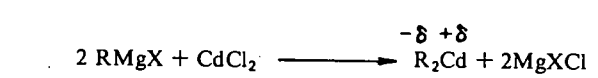


$R''' =$ ester group مجموعة أستر

يمكن أن تكون R, R', R'' ذرات هيدروجين أو مجموعات ألكيل أو أريل

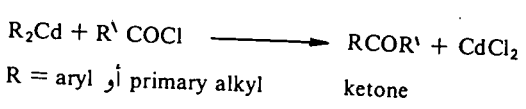
مركبات الكادميوم العضوية Organo-cadmium compounds

يمكن الحصول على هذه المركبات من تفاعل كلوريد الكادميوم مع كاشف جرينارد:

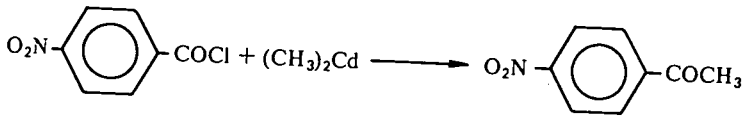


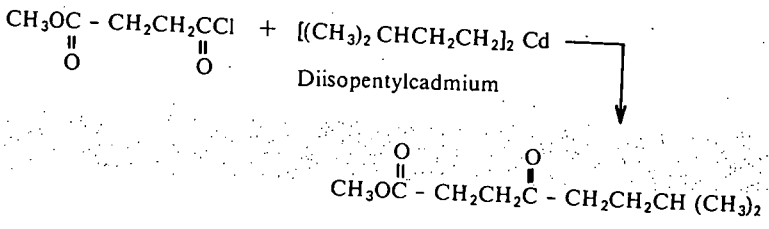
والجدير بالذكر أنه يمكن الحصول على مركب الكادميوم العضوي بالصورة السابقة عندما تكون R مجموعة ألكيلية أو أريلية لأن هذه المركبات المحتوية على

المجاميع السابقة أكثر ثباتاً من مركبات الكادميوم الأخرى التي تشمل مجاميع ألكيلية غير مشبعة. بالرغم من أن مركبات الكادميوم تقوم بنفس تفاعلات جرينارد إلا أنها أقل فاعلية من الكواشف الأخيرة، ولعل هذا يتضح من تفاعل مركب الكادميوم مع كلوريدات الحموض حيث ينتج من جراء ذلك المركب الكيتوني المطابق دون أية كمية محسوسة من الكحول الثالثي — بعكس تفاعلات مركبات جرينارد المشابهة — ويرجع ذلك إلى نقصان الفعالية عند مركبات الكادميوم بالمقارنة لمركبات جرينارد:



وهي طريقة لا بأس بها لتحضير الكيتونات سواء أروماتية أو أليفاتية وعندما تكون R أليفاتية و R' أروماتية أو العكس. كما أن فائدة قلة الفعالية عند مركبات الكادميوم عن كواشف جرينارد لا يقتصر فقط على إمكانية تحضير الكيتونات (الشيء الذي لم يتوفر عند استخدام مركبات جرينارد) بل ويتعداه إلا أنها لا تتفاعل مع بعض المجاميع الفعالة التي تتفاعل مع كاشف جرينارد مثل مجموعة النيترو ومجموعة الكربونيل وبهذا يسهل علينا عملية التحضير باستبدال مركبات جرينارد بمركبات الكادميوم كما يتضح من الأمثلة التالية :





تطبيقات على استخدامات المركبات العضومعدنية في تحضير أوليفينات ذات نشاط حيوي :

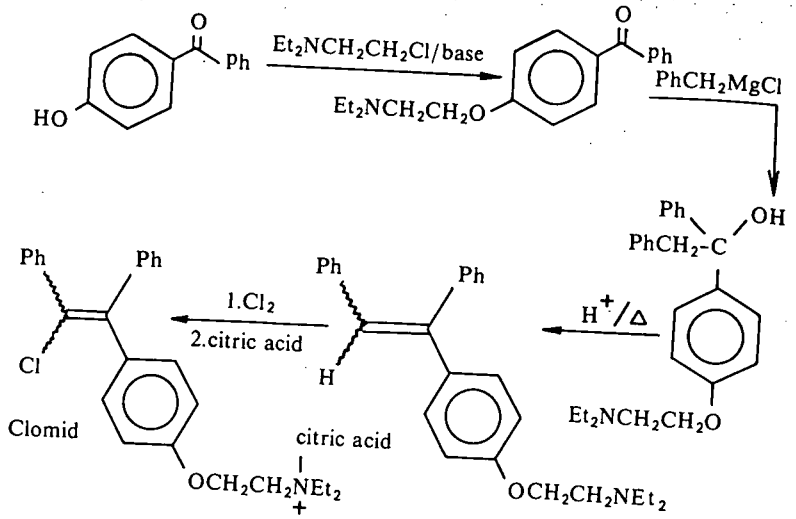
هناك العديد من الاستخدامات المختلفة للمركبات العضو معدنية في تطوير طرق جديدة لتحضير العديد من المركبات، إلا أننا سوف نقتصر على ذكر بعض هذه التطبيقات في تحضير الأوليفينات ذات النشاط الحيوي والمستبدلة بأربع مجاميع بديلة، وذلك نظراً لأهمية هذه المركبات في مجال الطب. لعل أبرز هذه الأوليفينات هي كل من كلوميد(*) (يستخدم ضد العقم)، تاموكسفين(*) (يستخدم ضد العقم وكذلك مضاد لسرطان الثدي)، وبروباروسترول(*) (يستخدم في علاج بعض الأمراض الجلدية). سبق وأن تم تحضير هذه المركبات باستخدام تفاعلات مركبات جرينارد مع الكيتونات إلا أنه حديثاً تم تطوير طرق جديدة لتحضير هذه المركبات باستخدام مركبات الألومنيوم العضوية.

أولاً : تحضير كلوميد :

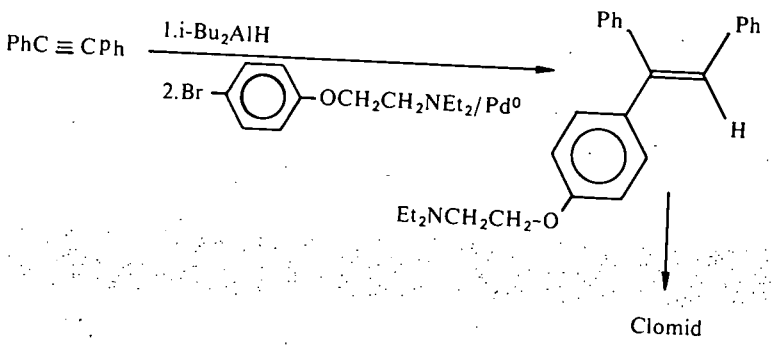
يمكن تحضير كلوميد عن طريق تفاعل مركب جرينارد مع مشتق البنزوفينون يلي ذلك انتزاع الماء ثم كلورة الأوليفين الناتج ليعطي كلوموفين والذي يعامل بحمض الستريك ليعطي كلوميد (ملح كلوموفين).

(*) المذكور عبارة عن الأسماء التجارية لهذه المركبات ولمعرفة المزيد عن استخداماتها وطرق تحضيرها يرجع إلى ابحاث محمد الحسن في المجلات العلمية التالية:

1. J.Organometal. Chem, 321, 119(1987); ibid oo(1990).
2. Synthetic Commun. 17, 1247(1987); ibid 17, 1787(1987); ibid 19,1677(1989); ibid 19,1619(1989).
3. Synthesis, 815(1987); ibid 816(1987).
4. J.Coll Sci., KSU, 19,137 (1988).

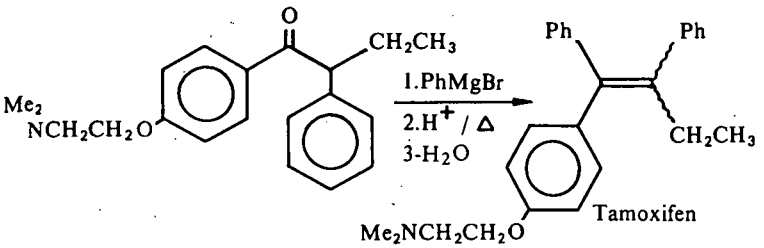


إلا أنه حديثاً تم تطوير طريقة جديدة لتحضير كلوميد عن طريق إضافة الهيدريد والألومنيوم إلى ثنائي فينل أسيتلين يلي ذلك استبدال الألومنيوم بواسطة ٤ — [٢ — (ثنائي ايثل أمينو) ايثوكسي] فينل بروميد عن طريق استخدام البلاديوم كعامل مساعد. المركب الناتج يعامل بالكلور ثم بحمض الستريك كما سبق.



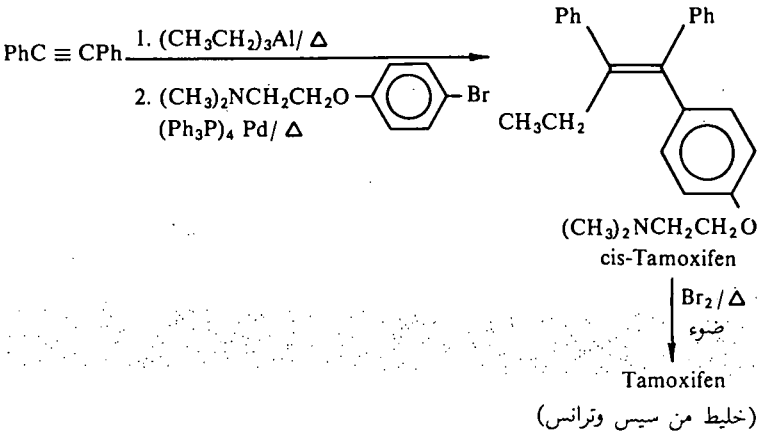
ثانياً : تحضير تاموكسفين :

يمكن تحضيره عن طريق تفاعل مركب جرينارد مع مجموعة الكربونيل للمركب الموضح بالمعادلة التالية :



(خليط من سيس وترانس)

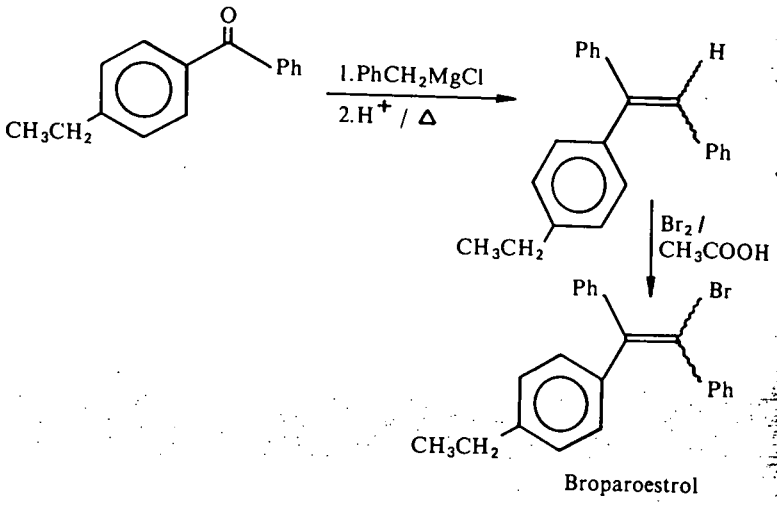
وقد تم تطوير طريقة جديدة لتحضير تاموكسفين عن طريق إضافة الألومنيوم والكربون إلى ثنائي فينل أسيتيلين يلي ذلك استبدال الألومنيوم بواسطة ٤ ــ [٢ ــ (ثنائي ميثل أمينو) ايثوكسي] فينل بروميد عن طريق استخدام البلاديوم كعامل مساعد. يمكن تحويل سيس ــ تاموكسفين الناتج (ليس له نشاط حيوي) إلى ترانس ــ تاموكسفين (مركب فعّال حيوياً) بعدة طرق مثل معاملة سيس ــ تاموكسفين بكمية قليلة جداً من البروم في وجود الضوء والحرارة.



(خليط من سيس وترانس)

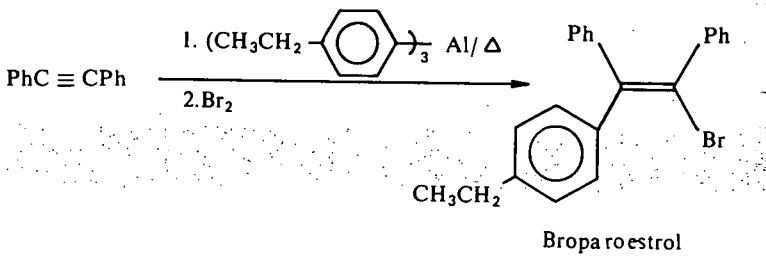
ثالثاً : تحضير بروباروستيرول :

يمكن تحضيره عن طريق تفاعل مركب جرينارد مع مشتق البنزوفينون يلي ذلك انتزاع الماء ثم برومة الأوليفين الناتج ليعطي بروبارستيرول.



(خليط من سيس وترانس)

هذا، وقد أمكن تطوير طريقة جديدة لتحضيره عن طريق إضافة الكربون والألومنيوم إلى ثنائي فينل أستيلين يلي ذلك استبدال الألومنيوم بواسطة البروم.



أسئلة عامة :

س ١ : رتب المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً بالنسبة لنشاطها تجاه التفاعلات الكيميائية.

$(CH_3CH_2)_2Zn$ (١) و $(CH_3CH_2)_3Al$ (٢) و CH_3CH_2Li (٣) و CH_3CH_2Na (٤) و $(CH_3CH_2)_2Hg$ (٥)

س ٢ : بين النواتج المتوقعة من تفاعل CH_3MgI مع كل من الكواشف الآتية :

(أ) D_2O (ب) CH_3CH_2CHO (جـ) CH_3COCH_3 (د) CH_3OH

س ٣ : أكمل المعادلات الآتية :

(أ) $I\ CH_3CH_2MgBr + I\ HOCH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C} - H \longrightarrow$

(ب) $(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ Cl \longrightarrow (CH_3)_2\ CH\ CH_2\ \underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$

(جـ) $CH_3CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3 \longrightarrow (CH_3CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H)_4Sn$

(د) $CH_3\ CH = CHBr \longrightarrow CH_3\ CH = CH\ \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$

س ٤ : كيف يمكن تحضير كل من الكحولات الآتية باستخدام كاشف جرينارد.

(أ) $CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}H\ CH_2OH$ (ب) $CH_3CH_2C \equiv C\underset{\underset{OH}{|}}{C}(CH_3)_2$

س ٥ : مركب مجهول عومل بالليثيوم، ثم عومل الناتج بالماء لينتج سايكلو هكسان. اكتب صيغة المركب المجهول.

١٥ الفصل الخامس عشر: المركبات الحلقية غير المتجانسة

مقدمة :

لقد قمنا بدراسة تفصيلية لقسمين كبيرين من المركبات العضوية هما المركبات الأليفاتية والمركبات الأروماتية. أما الآن فإن الفرصة مهيأة لنا لدراسة طائفة أخرى من المركبات العضوية وهي المركبات الحلقية غير المتجانسة. تنعكس أهمية هذه المركبات من توفرها في المنتجات النباتية والحيوانية بالإضافة إلى إمكانية تحضير الكثير منها، سواء الطبيعية أو غير الطبيعية، بالوسائل التحضيرية. ويدخل في تركيب حلقات هذه المركبات — إلى جانب الكربون والهيدروجين — ذرات أخرى وغالباً ماتكون هذه الذرات هي أكسجين أو نيتروجين أو كبريت وربما دخلت عناصر أخرى في تركيبها. كما وقد يدخل في تكوين الحلقة أكثر من ذرة واحدة من هذه الذرات قد تكون من نفس النوع أو مختلفة. أما فيما يتعلق بحجم حلقات هذه المركبات فهي تتشابه وحجم تلك الحلقات المؤلفة للمركبات الحلقية المتجانسة أي أن أصغر حلقة فيها تتألف من ثلاث ذرات فأربع فأكثر. كما أنها قد توجد على هيئة حلقات مشبعة أو غير مشبعة، وسنهتم هنا بالجزء الأروماتي منها أي تلك المركبات غير المشبعة نظراً لما تظهر من سلوك خاص بالمقارنة لنظيرها من المركبات المشبعة مثلا اللاكتونات والايثرات الحلقية والتي

تسلك هي الأخيرة كنظيرها من المركبات الأليفاتية. والجدير بالذكر فإن الكثير من المركبات الحلقية المشبعة سيرد ذكرها في أماكن متفرقة بين صفحات هذا الكتاب، ولذا ستقتصر مناقشتنا في هذا الباب على أهم المركبات الحلقية غير المشبعة وذلك بعد أن نتطرق لمناقشة الطريقة المتبعة لتسمية هذه المركبات سواء المشبع منها أو غير المشبع.

التسمية :

لقد اقترح العلماء أن يراعى مايلى بخصوص تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة.

١ ــ حجم الحلقة وهذا يتحدد بعدد أضلاعها.

٢ ــ الذرة أو الذرات المغايرة المشتركة في تركيب الحلقة ــ إلى جانب الكربون والهيدروجين.

٣ ــ نوعية هذه الذرة أو الذرات ثم موضعها بالنسبة للحلقة.

٤ ــ درجة تشبع الحلقة.

يأخذ المركب الحلقي غير المتجانس المشبع مقطعاً في آخر الاسم يختلف عما يأخذه وهو غير مشبع بغض النظر عن الذرة المغايرة ''heteroatom'' المشتركة في تكوين المركب في الحالتين. ويختلف المقطع الأخير في اسم المركب الحلقي غير المتجانس عندما تكون الذرة المغايرة ذرة أخرى غير ذرة النيتروجين في حالة التشبع بالنسبة لحلقة المركب (جدول ١٥ ــ ١).

جدول ١٥ ــ ١: يبين المقاطع المستخدمة في تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسه

حجم الحلقة	المركبات التي تحوي نيتروجين		المركبات التي تحوي ذرات أخرى	
	الحلقة غير مشبعة	الحلقة مشبعة	الحلقة غير مشبعة	الحلقة مشبعة
٣	-irine	-iridine	-irene	-irane
٤	-ete	-etidine	-ete	-etane
٥	-ole	-olidine	-ole	-olane
٦	-ine	+	-in	-ane
٧	-epine	+	-epin	-epane
٨	-ocine	+	-ocin	-ocane
٩	-onine	+	-onin	-onane
١٠	-ecine	+	-ecin	-ecane

+ يعبر عن درجة التشبع بالمقطع بيرهيدرو ''perhydro'' في حين أنه لا يختلف باقي الاسم عما هو عليه الحال فيما لو كان المركب غير مشبع وسيظهر ذلك جلياً عند استيعاب جميع قواعد التسمية المقترحة لهذه المركبات.

للدلالة على الذرة المغايرة في المركب تستخدم المقاطع التالية :

أكسجين	Oxa
كبريت	Thia
نيتروجين	Aza
فوسفور	Phospha

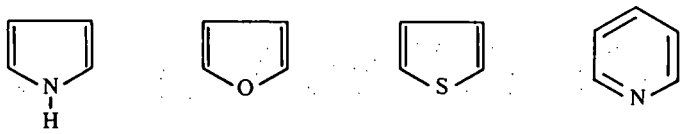
وعندما يوجد ذرتين من نفس النوع فيعبر عنها بالمقاطع التالية :

diaza	dithia,	dioxa,
ثنائي نيتروجين	ثنائي كبريت	ثنائي أكسجين

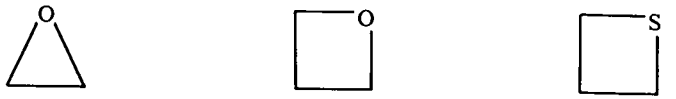
وذلك للتعبير عن الأكسجين، الكبريت، والنيتروجين. أما عند وجود ذرتين مختلفتين «ليستا متشابهة» بمركب حلقي غير متجانس فإنه يذكر المقاطع السابقة وعلى الأولوية حسب الترتيب السابق أي الأكسجين ثم الكبريت ثم النيتروجين وبناء على ذلك تذكر المقاطع التالية :

مركب به ذرتين أكسجين ونيتروجين	oxaza
مركب به ذرتين كبريت ونيتروجين	thiaza.
مركب به ذرتين أكسجين وكبريت	oxthia

كما ويبدأ الترقيم في مثل هذه الحالة من الذرة التي لها الأولوية ثم الاتجاه لأقرب مسار نحو الذرة الأخرى. ولغرض الاستفادة في استيعاب ماسبق ذكره بخصوص تسمية هذه المركبات سنقوم بسرد أسماء المركبات الحلقية غير المتجانسة التالية.

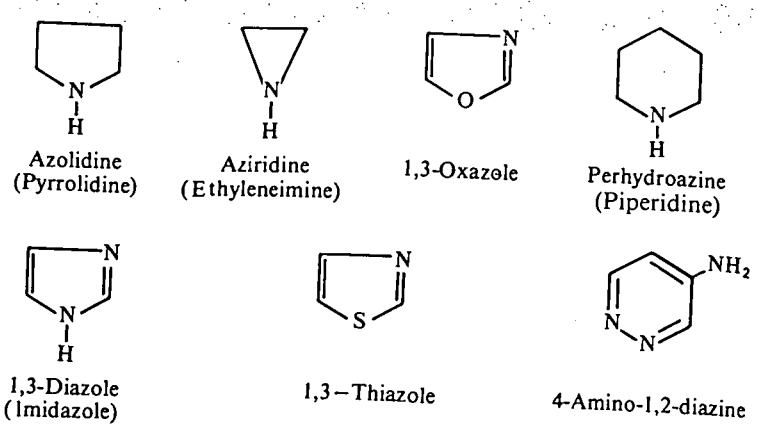


Azole (Pyrrole) — Oxole (Furan) — Thiole (Thiophene) — Azine (Pyridine)



Oxirane (ethyleneoxide) — Oxetane — Thietane

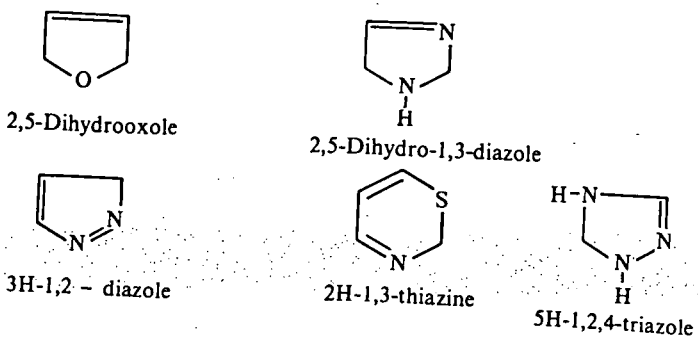
Oxolane — Oxane



Azolidine (Pyrrolidine) — Aziridine (Ethyleneimine) — 1,3-Oxazole — Perhydroazine (Piperidine)

1,3-Diazole (Imidazole) — 1,3 – Thiazole — 4-Amino-1,2-diazine

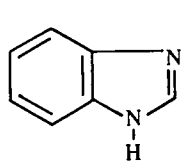
تستخدم المقاطع ثنائي هيدرو ورباعي هيدرو dihydro، tetrahydro وذلك عندما تكون الحلقة في المركب الحلقي غير المتجانس مشبعة جزئياً، ومن ثم يختم الاسم باسم المركب الحلقي غير المشبع المطابق. وربما يستعاض عن هذه المقاطع للدلالة على درجة الاشباع في الحلقة بوضع الرمز "H" مصاحباً للعدد الذي يشير إلى موضع تشبع الحلقة ثم يذيل باسم المركب الحلقي غير المشبع المطابق كما يتضح من الأمثلة التالية :



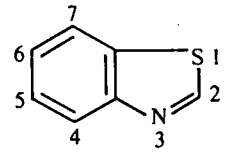
2,5-Dihydrooxole — 2,5-Dihydro-1,3-diazole

3H-1,2 – diazole — 2H-1,3-thiazine — 5H-1,2,4-triazole

تنطبق كل قواعد التسمية السابقة فيما لو كان المركب الحلقي غير المتجانس أحادي الحلقة وبدون أي اشكال يواجهنا ولكن الأمر يصبح بدرجة من التعقيد بعض الشيء عندما يكون المركب الحلقي مؤلفاً من أكثر من حلقة واحدة، وعليه فإن التسمية تأخذ قواعداً خاصة ومختلفة عن القواعد السابقة. فعندما يتألف المركب الحلقي من حلقتين فما فوق فإنه يسمى عندئذ باعتباره مشتقاً للحلقة التي بها ذرة مغايرة مع ذكر إسم الحلقة المرتبطة بها كمقطع في بداية اسم هذا المركب كما في الأمثلة التالية :

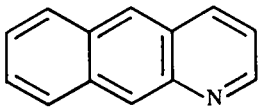


Benzo-1,3-diazole

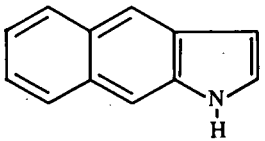


Benzo-1,3-thiazole

كما ويؤخذ بعين الاعتبار أن تكون الأفضلية لأكبر حلقة غير متجانسة موجودة كجزء في تركيب المركب المراد تسميته إذا كان الأخير يتألف من حلقتين فما فوق :



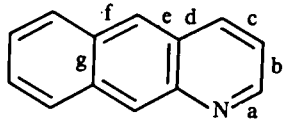
Benzoquinoline



Benzoindole

ويجب أن نلفت الانتباه إلى أن تسمية المركبين السابقين لم تكن كافية تماماً فعندما سمينا المركب الأول بنزوكينولين "benzoquinoline" بهذا الاسم فإنه لابد وأن نقتنع أن هذه التسمية لاتدل تماماً على انطباقها للصيغة المكتوبة أعلاه

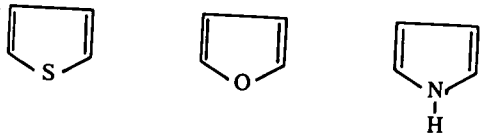
فقد تكون اسماً لأحد متشابهات هذا المركب وعليه فإنه يجب أن نعين موضع التحام الحلقة البنزينية بحلقة الكينولين حتى تكون التسمية صحيحة، ولعمل ذلك فقد رأى المجتمعون بمؤتمرهم، بهذا الصدد، أن ترقم أضلع الحلقة المراد تسمية المركب الحلقي كمشتق لها — وهي حلقة الكينولين في هذا المثال — بالأحرف d, c, b, a,.... وهلم جرا ابتداء من الضلع بين الرقمين ١، ٢ وعندئذ يصبح اسم هذا المركب هو:



Benzo(g) quinoline

مركبات حلقية غير متجانسة خماسية الأضلاع ذات ذرة واحدة

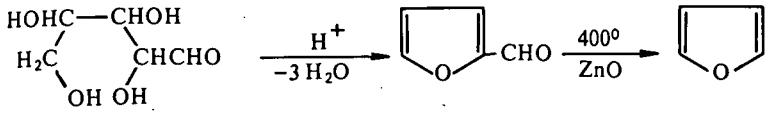
أولا : بيرول وفيوران وثيوفين



أهم وأبرز هذه الطائفة من الناحية البيولوجية هو البيرول لما له من صلة ببعض أشباه القلويات (مثل النيكوتين)، الأصباغ الصفراوية في الثدييات، هيمين الدم وكذلك كلوروفيل النبات (اليخضور) المادة المسئولة عن عملية التمثيل الضوئي في النباتات. كما أن بعض الحموض الأمينية التي يمكن الحصول عليها من البروتينات ماهي إلا مشتقات من رباعي هيدروبيرول.

طرق التحضير :

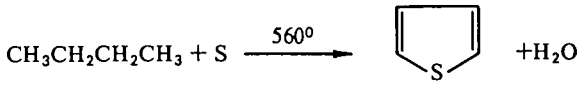
ترتكز الطريقة التجارية لتحضير الفيوران على معاملة نخالة الأرز أو نخالة الذرة بحمض كلوريد الهيدروجين الساخن حيث يتحول السكر الخماسي ــ بانتزاع الماء ــ إلى الدهيد فورفورال الذي يمكن الحصول عندئذ على مركب الفيوران منه.



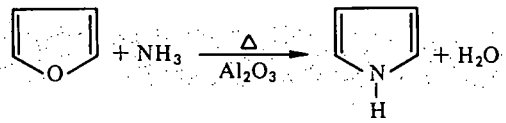
سكر خماسي — Aldopentose

١٠٠٪ فورفورال — Furfural

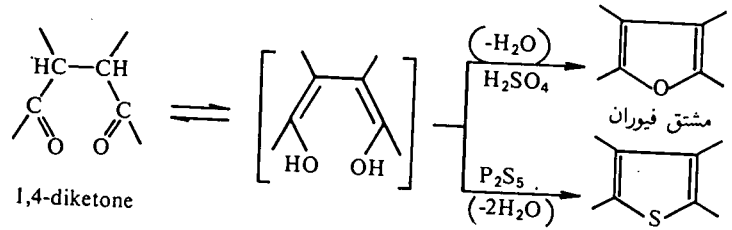
أما الطريقة المتبعة في الصناعة لتحضير ثيوفين فهي تفاعل البيوتان النظامي مع الكبريت عند درجة حرارة مرتفعة.



هذا ويحضر البيرول في الصناعة من معاملة مركب فيوران بالنشادر عند درجة حرارة مرتفعة وفي وجود أكسيد الألومنيوم :



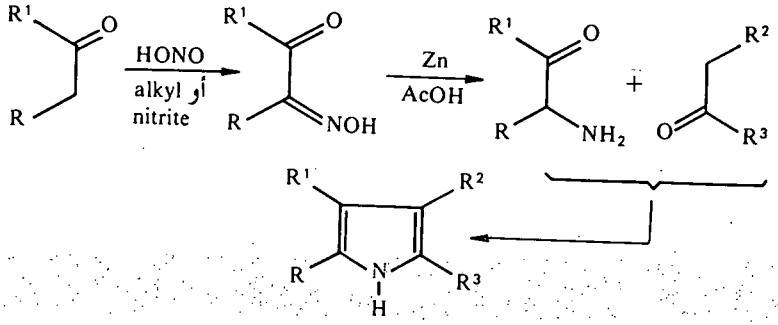
ومن أكثر الطرق المخبرية استخداماً لتحضير مشتقات كل من الفيوران والثيوفين هي معاملة ١، ٤ ــ ثنائي كيتونات المطابقة بمادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك أو بخماسي كبريتيد الفوسفور على التوالي :



ومما تجدر الإشارة إليه هنا أنه يمكن الحصول على مشتقات البيرول وفقاً لهذه الطريقة وذلك من تسخين ١، ٤ ــ ثنائي كيتونات مع كربونات الأمونيوم.

طريقة نور لتحضير البيرول ومشتقاته :

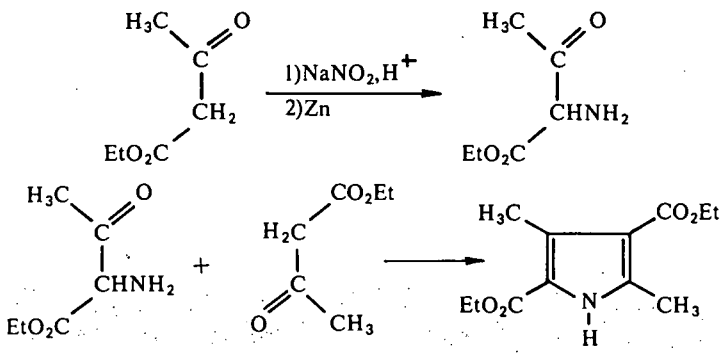
تتلخص طريقة نور (Knorr's pyrrole synthesis) في تكثف ألفا-أمينو كيتون مع كيتون آخر له مجموعة مثيلين نشطة في وجود حمض الخل. ودائماً فإن ألفا أمينوكيتون يحضر أثناء إجراء التفاعل وذلك باختزال الأكسيم المطابق بواسطة الزنك.



«معادلة طريقة نور لتحضير البيرولات»

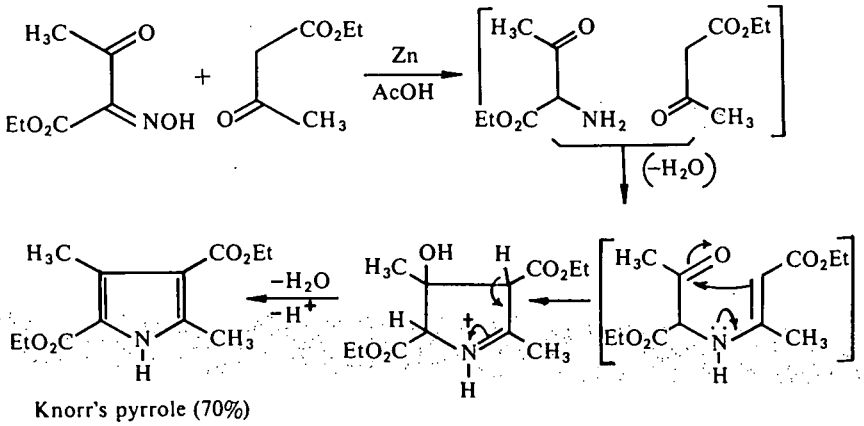
وحتى يتم تفاعل نور يجب أن تكون مجموعة المثيلين ($^*CH_2$) نشطة، ويتوفر ذلك عند ارتباطها بمجموعة ساحبة للالكترونات أي أن R^2 تكون مجموعة أسيلية أو مجموعة استرية وهلم جرا. أما لو كانت R^2 مجموعة ألكيلية فإنه لا يتم هذا التفاعل ويكون مساره هو تكثف ألفا ــ أمينو كيتون مع نفسه وينتج جراء ذلك مشتق بيرازين pyrazine derivative.

لنأخذ الآن على سبيل المثال تكثف ألفا أمينو الاستر الايثيلي لأسيتو حمض الخل مع الاستر الايثيلي لأسيتو حمض الخل.



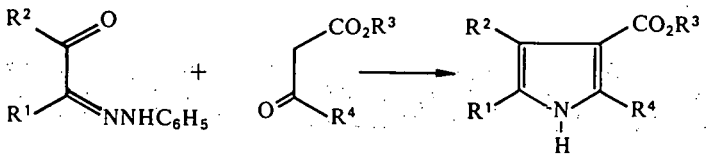
Knorr's pyrrole

ميكانية التفاعل :



Knorr's pyrrole (70%)

بالرغم من أن اصطناع نور لقى التطبيق الواسع لتحضير الكثير من مشتقات البيرول إلا أن الحصيلة المتكونة في كثير من البيرولات تكون منخفضة إلى حد ما، وللسبب الأخير فإن اصطناع نور للبيرولات الآن وجد الكثير من التحويرات الناجحة لتكون محاصيل جيدة من البيرولات المراد تحضيرها. ومما لاشك فيه أن أهم سبب في اتجاه أنظار الكثير من الباحثين لهذه التحويرات بطريقة نور لاصطناع البيرولات هو أهمية هذه المركبات الأخيرة كما نوهنا سابقاً. هذا ولم يكن بالإمكان هنا حصر كل التحويرات الخاصة بهذه الطريقة إلا أننا نذكر أحدثها وهي طريقة شيفودوف والعاملين معه حيث تقوم على أساس معاملة الكيتون الذي به مجموعة مثيلين نشطة (كما في طريقة نور) مع مشتق الفينل هيدرازون لمركب ثنائي الكيتون بدلاً من ألفا ــ أمينو كيتون المستخدمة في طريقة نور.

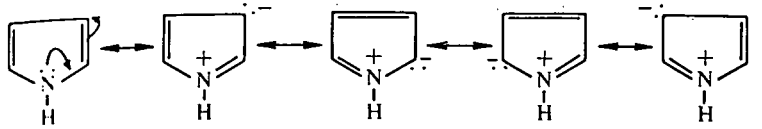


R^1 = ester أو $-COCH_3$

R^2, R^3, R^4= alkyl groups مجموعات ألكيل

خواص البيرول :

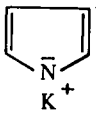
يتصف البيرول بالخاصية الأروماتية والتي يكون منشأها هو لا موضعية الزوجين من الكترونات π بالإضافة إلى الزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين في مدار جزيئي حلقي فوق وتحت مستوى الحلقة مثل هذه الحلقة مثل حلقة البنزين.



«التراكيب التأرجحية لحلقة البيرول»

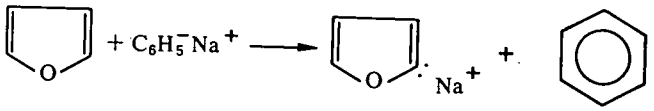
وعلى الرغم أن الصيغ التأرجحية السابقة تؤكد الصفة الأروماتية للبيرول (وأقرانه) إلا أن البرهان القاطع الذي يدعم هذه الصيغ لحلقة البيرول قد أتى من القياسات لكل من أبعاد روابط هذه الحلقة، والعزم القطبي وكذلك حرارة الاحتراق. فلقد ثبت أن حلقة البيرول مستوية ''planar'' ذات أبعاد بقيم عددية بين كل من تلك التي تخص الروابط الأحادية والروابط الثنائية. أما طاقة ثبات البيرول الناتجة من التجربة والمحسوبة من حرارة الاحتراق لا تساوى إلا نصف القيمة العددية لطاقة ثبات البنزين. ونصيب ذرة الكربون من الشحنة السالبة في جزىء البيرول أكثر منه في جزىء البنزين ولهذا السبب تعزى شدة فعالية حلقة البيرول تجاه العوامل الالكتروفيلية بالمقارنة مع فعالية حلقة البنزين تجاه هذه العوامل كما سنرى مستقبلاً.

إن الزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين في المركبات المحتوية على نيتروجين هو المسئول عن الصفة القاعدية لهذه المركبات ولكن مثل هذا الزوج الالكتروني هنا في حلقة البيرول يشترك مع الزوجين الآخرين في السحابة الالكترونية على هذه الحلقة، وبالتالي يكون غير متوفر لاستقبال بروتون حمض ما، الشيء الذي يشير إلى أن إضافة مثل هذا البروتون سيقلل طاقة ثبات الالكترونات π بهذه الحلقة، ونتيجة لذلك فإن البيرول سيكون قاعدة ضعيفة بالمقارنة لمعظم الأمينات. حقاً فإن البيرولات لا تتصف بالصفة القاعدية اطلاقاً تجاه الحموض المخففة. ومن ناحية أخرى فإن البيرول يتصف أيضاً بالصفة الحمضية الضعيفة وقد تبرز هذه الخاصية إذا ماعومل بقاعدة قوية أو بمعدن البوتاسيوم حيث يتكون ملح إثر ذلك.

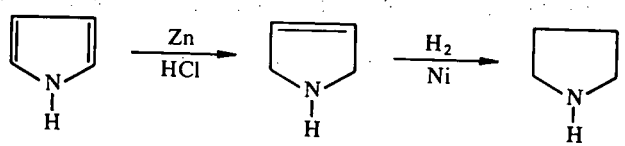


Pyrrylpotassium

وبالمثل يمكن أن تحضر أملاح المعادن القلوية السابقة للفيوران والثيوفين وذلك بتأثير القواعد القوية كما يظهر من المثال التالي :



يتهدرج مشتق البيرول إلى المركب الحلقي المطابق، فالبيرول نفسه يختزل بواسطة الهيدروجين إلى بيروليدين، مثله مثل المركبات الأروماتية. ويتم اختزال البيرول على مرحلتين، فإذا ماعولج بحمض مخفف مع الزنك فإنه يتفاعل بإضافة ذرتي هيدروجين في المرحلة الأولى ليتكون ٢، ٥ ــ ثنائي هيدروابيرول (المعروف بيروليـن pyrroline). أما في المرحلة الثانية فيتكون البيروليدين وتتم عملية الهدرجة في وجود عامل مساعد أو بفعل الصوديوم مع الكحول.



بيروليدين بيرولين

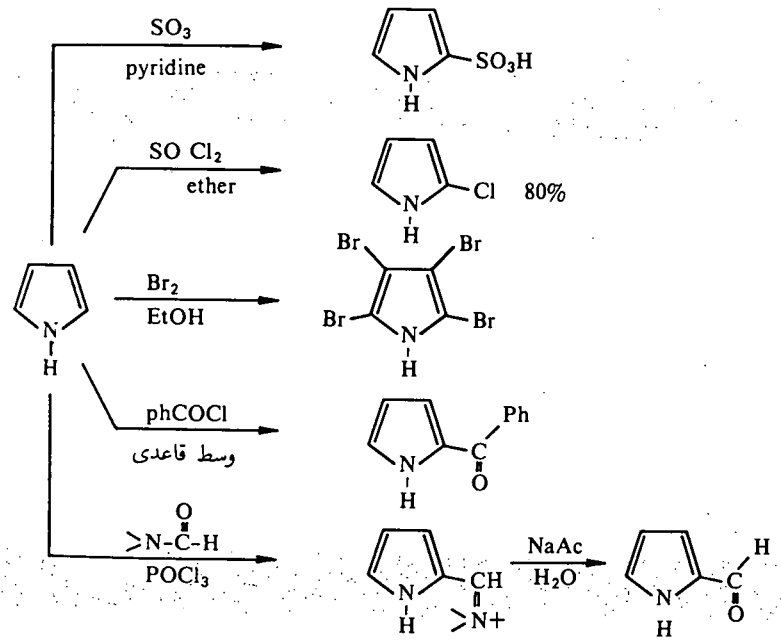
هذا ويتهدرج الفيوران إلى المركب الحلقى المشبع المطابق إلا أنه تتعذر الهدرجة المباشرة، في وجود عامل مساعد، لمركب ثيوفين نظراً لتسمم العامل المساعد.

إن تشبع حلقة البيرول يؤدي إلى فقدان الخاصية الأروماتية، وقد يظهر ذلك جلياً من الصفة القاعدية للبيروليدين المتكون إذا ماقورنت بالصفة القاعدية للبيرول نفسه، فالزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين في البيروليدين قادرا الآن على الربط مع بروتون الحمض أي أن الزوج الالكتروني الحر الداخل في التراكيب التأرجحية لحلقة البيرول أصبح متوفراً لفقدان التأرجح في هذه الحلقة بعد عملية

الاختزال وبذلك فالبيروليدين له خاصية قاعدية ($K_b \sim 10^{-3}$) مشابهة لقاعدية الأمين الأليفاتي.

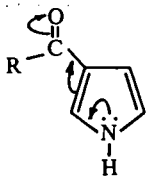
تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البيرول :

يخضع البيرول لكل من حادثة النترتة، السلفنة، أسيلة وألكلة فريدل-كرافتس وكذلك الهلجنة مثله مثل البنزين في هذه الخواص إلا أنه أكثر فاعلية من المركب الأخير، وشدة فعاليته تشبه شدة فعالية مشتقات البنزين الفعالة مثل الأنيلين والفينول. بالرجوع مرة أخرى للصيغ التأرجحية لحلقة البيرول فإنه يتبين السبب في شدة فعاليتها إذا ماقورنت بفعالية حلقة البنزين حيث أن نصيب ذرات الكربون من الشحنة السالبة في حلقة البيرول أكثر منه في جزىء البنزين مما يجعلها أكثر ميلاً للكواشف الالكتروفيلية (الشحنة الموجبة).

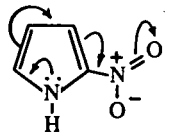


ولعل أهم نقطتين يمكن ملاحظتها على تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البيرول هي:

١ — إن حادثة الاستبدال بالنسبة للبيرول لا تكون مباشرة كما يتضح من سلفنته ونترتته، فكل من السلفنة والنترته لا تتم إلا في غياب الحموض المركزة المطابقة إذ أن حلقة البيرول تتضاعف (تتبلمر) في وجود مثل هذه الحموض. وبدون شك فإن استعمال كواشف معتدلة الفعالية عند إجراء هذه التفاعلات توضح الفعالية الشديدة لحلقة البيرول مقارنة بالبنزين في تفاعلاته المطابقة. كما أن وجود المجاميع البديلة المانحة للالكترونات بحلقة البيرول تجعل مشتق البيرول أكثر فاعلية من البيرول نفسه مما يجعل مثل هذه المشتقات عديمة الثبات، وحقاً أنه لا يعرف إلا القليل منها. وعلى النقيض من ذلك فإن المجاميع البديلة الساحبة للالكترونات تعمل على تثبيط الحلقة مما يجعل مثل هذه المشتقات أكثر ثباتاً من البيرول نفسه لنفس السبب في مشتقات البنزين المطابقة وهو الإمداد الالكتروني من الحلقة إلى هذه المجاميع البديلة المفتقرة للالكترونات.



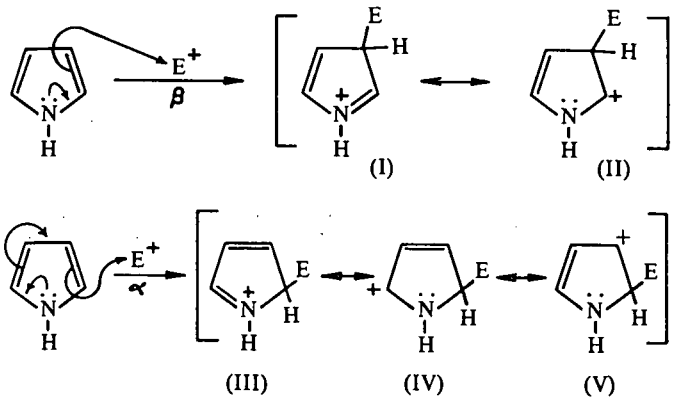
البديل في الموضع β



البديل في الموضع α

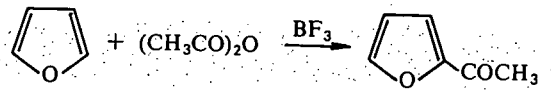
٢ — كل المجاميع البديلة تدخل عند ذرة الكربون رقم ٢ (موضع ألفا)، أما لو كان هذا الموضع مشغولاً بمجموعة بديلة أخرى فإن الهجوم الالكتروفيلي عندئذ قد يحدث عند ذرة الكربون رقم ٣ (الموضع بيتا)، والهجوم الالكتروفيلي عند الموضع الأخير يؤدي إلى تكوين أيون

الكربونيوم الذي يعتبر هجيناً للتراكيب I، II في حين أن مثل هذا الهجوم عند الموضع ألفا لا يؤدي فقط إلى التراكيب III، IV (المقابلة للتراكيب I، II) ولكنه أيضاً يؤدي إلى الصيغة التأرجحية رقم V.

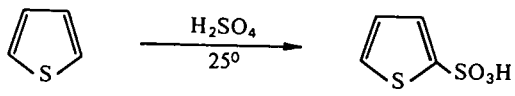


ومن الصيغ التأرجحية السابقة فإنه يبدو تماماً كون الأفضلية لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية في حلقة البيرول بأن تحدث عند ذرة الكربون رقم ٢.

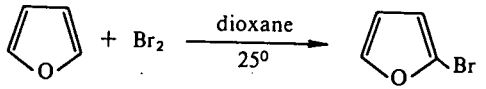
كل من الثيوفين والفيوران أكثر فعالية من البنزين نفسه لنفس السبب الذي يجعل البيرول أكثر فعالية من حلقة البنزين وهو أن نصيب ذرة الكربون في الصيغ التأرجحية لهذه المركبات غير المتجانسة من الشحنة السالبة أكثر منها للبنزين ولكن لا تزال هذه المركبات أقل فعالية من البيرول. وتتوجه مجاميع الاستبدال الالكتروفيلية في الفيوران والثيوفين إلى المواضع ألفا. أما إذا كانت هذه المواضع مشغولة فيتم عندئذ توجه هذه المجاميع إلى المواضع بيتا.



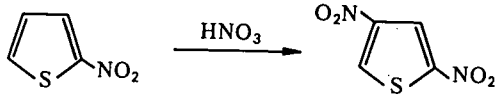
2-Acetylfuran



Thiophene-2-sulphonic acid

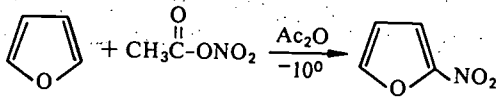


2-Bromofuran



85%

هذا ولا تتم السلفنة والنترتة المباشرة للفيوران نتيجة تفكك هذا المركب في الوسط الحمضي، لذا فيلجأ في نترته أو سلفنته إلى استعمال كواشف معتدلة الفعالية كما حصل بالنسبة للبيرول.



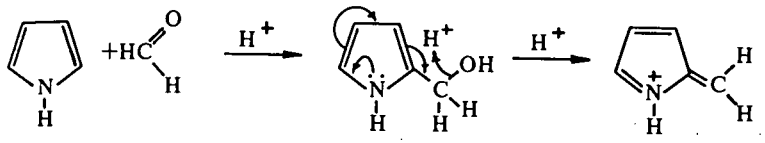
2-Nitrofuran

وإذا ماوجدت مجاميع ساحبة للالكترونات في حلقة الفيوران أو حلقة الثيوفين فإنها تجعل هذه الحلقات أكثر ثباتاً، هي نفس الخاصية للبيرول وكذلك لنفس السبب.

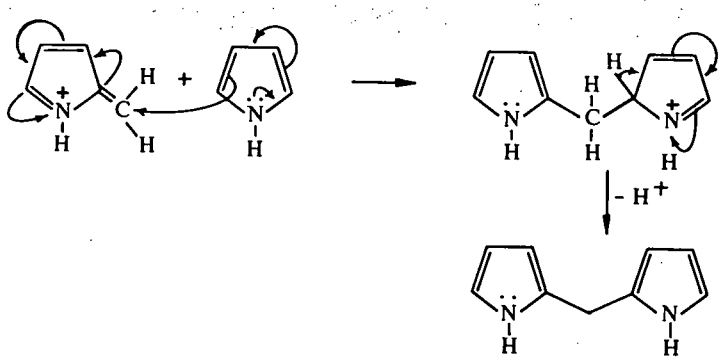
تكاثف الحلقة الخماسية مع الألدهيدات :

تتكثف الألدهيدات مع البيرول عند الوضع ألفا لهذه الحلقة في تفاعل مشابه تماماً لأسيلة هذه الحلقة لتعطي مركبات تسمى ثنائي بيريل ميثان Dipyrrylmethanes ولا يتوقف التفاعل عند مرحلة تكوين هذه المركبات بل ويستمر هذا النوع من التكاثف حيث يعطي في النهاية تراكيب حلقية تتألف من

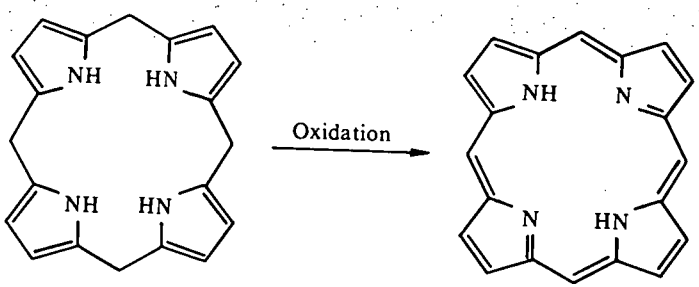
أربع حلقات بيرولية مرتبطة ببعضها البعض بقناطر ميثين methine bridges تسمى بالبورفيرينات porphyrins، ويتم تكوين مثل هذه المركبات وفقاً للميكانية التالية :



ففي مادة الكحول الوسيطة بالخطوة السابقة، تفقد المجموعة الهيدروكسيلية لتعطي كاشف الكتروفيلي جديد (بدلاً من كربونيل الألدهيد) يقوم بمهاجمة حلقة بيرولية لم تدخل في التفاعل بعد حيث يتكون مشتق ثنائي بيريل ميثان كما يتضح من المعادلة التالية :



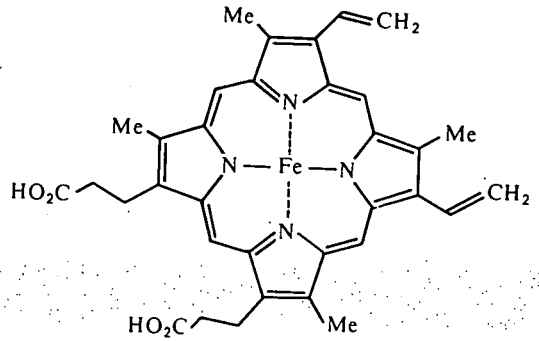
وبميكانية تفاعل مشابه لما سبق يتحول مركب ثنائي بيريل ميثان المتكون إلى التراكيب الحلقية التي يدخل في تركيبها أربع حلقات بيرولية :



بورفير ينوجين
Porphyrinogen

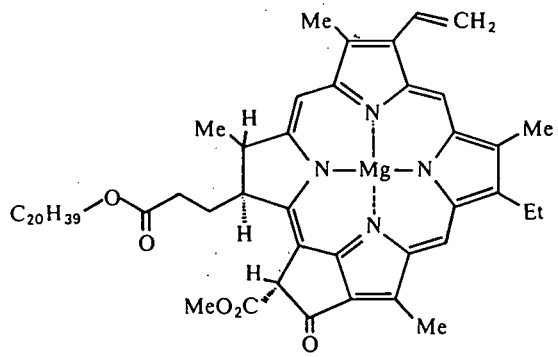
حلقة البورفير ين
Porphyrin ring

وبالرغم من أن حلقة البورفيرين السابقة لا توجد فى الطبيعة بالصورة المنفردة إلا أنها تعتبر الحلقة الأم لعديد من المنتجات الطبيعية مثل هيمين الدم وكلورفيل النبات، فالهيمين، أو المركبات المشابهة في التركيب، توجد على هيئة مجاميع واقية "prosthetic" لكثير من البروتينات الهيمية Hemoproteins وأهمها في الحيوان هو الهيموجلوبين Hemoglobin. يشكل الهيموجلوبين جزءاً من كرات الدم الحمراء والمسئول في حد ذاته عن نقل الأكسجين من الرئة خلال الشرايين والأوعية الشعرية إلى أنسجة الجسم، كما ويعمل عمل المساعد في نقل ثاني أكسيد الكربون بالطريق العكسي أي من الأنسجة إلى الرئة .



هيم haem

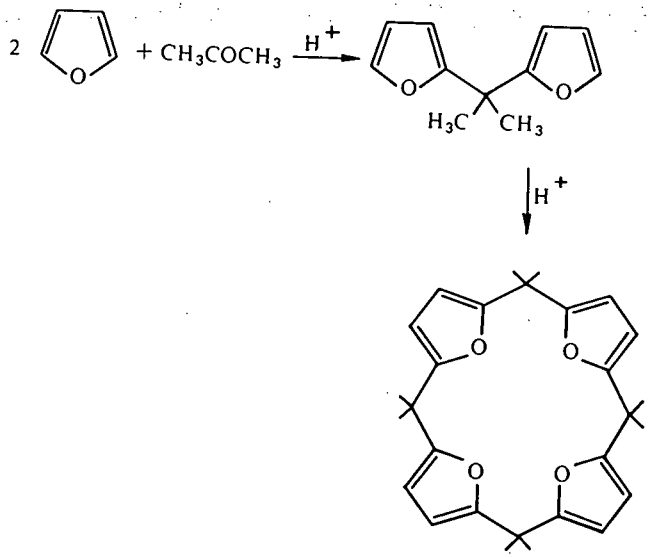
الكلوروفيل، المادة المسئولة عن عملية التمثيل الضوئي بعالم النبات، ماهو إلا مركب عضومعدني للماغنسيوم كما يظهر من صيغته التالية :



كلوروفيل ــ أ
chlorophyll-a

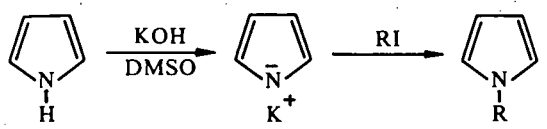
فكل من الهيمين والكلوروفيل تجمعهم وجود صيغة البورفيرين بهما غير أن حلقة البورفيرين في الكلوروفيل تكون مختزلة فى إحدى حلقاتها البيرولية كما يظهر من الصيغ السابقة لهما. ومما تجدر الإشارة إليه هنا أن البحوث الكيميائية قد توصلت إلى أن عمليات الإصطناع الحيوي لكل من الهيمين والكلوروفيل، تأخذ نفس المسار إلى حد ما، في كل من عالم الحيوان والنبات على التوالي.

ويتكثف الفيوران مع الألدهيدات أو الكيتونات، بنفس نمط تكثف البيرول مع الألدهيدات، ويعطي الحلقة الرباعية الشبيهة بالبورفيرين.



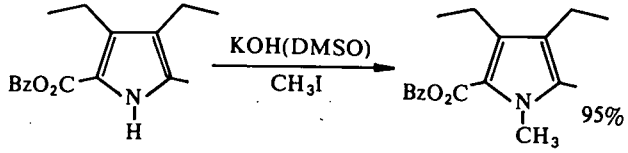
ألكلة وأسيلة ذرة نيتروجين البيرول :

ربما تدخل المجموعة الألكيلية على ذرة النيتروجين من الألكلة المباشرة بهاليدات الألكيل أو الأريل، لهاليد بيروليل الماغنسيوم الناشيء في حد ذاته من تفاعل كاشف جرينارد مع المركب البيرولي. تؤدي طريقة الألكلة هذه إلى خليط من المشتقات البيرولية، فقد تدخل المجموعة الألكيلية أو الأريلية في الموضع رقم ٢ أو الموضع رقم ٣ أو على ذرة النيتروجين إذا لم يكن مشتق البيرول المراد ألكلته محتوياً على مجاميع بديلة في المواضع المذكورة. وعليه فإنه ينشأ عندئذ مردود ضعيف جداً من مشتقات البيرول المستبدلة بها ذرة النيتروجين بمجموعة هيدروكربونية. ولقد ابتكرت طريقة حديثة للحصول على هذه المركبات حيث ترتكز على معاملة ملح البوتاسيوم في ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) بالهاليد العضوي وعند درجة حرارة الغرفة. وتؤدي هذه الطريقة إلى تكون محاصيل جيدة من مشتقات البيرول التى تحمل مجاميع بديلة على ذرة النيتروجين مقارنة بالطرق الأخرى.

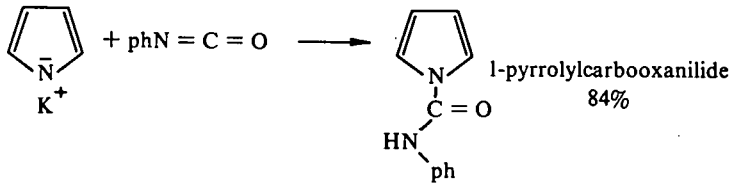


R = methyl, 95%

R = ethyl, 85%



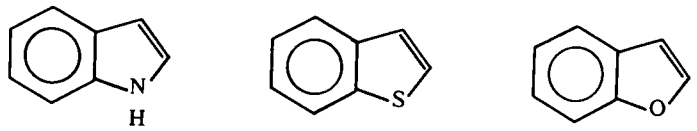
أما أسيلة هاليد بيروليل الماغنسيوم في وجود مذيبات مختلفة وباستعمال كواشف مختلفة فهي تؤدي إلى محاصيل مختلفة من مركبات بيرولية تدخل بها مجموعة الأسيل على ذرة نيتروجين الحلقة وعلى ذرة كربونها، إلا أنه غالباً ماتؤدي إلى أسيلة ملح الصوديوم البيرولي أو ملح البوتاسيوم إلى المشتق الأسيلي للبيرول المستبدل على ذرة النتروجين فقط كما يتضح من المثال التالي :



ثانيا : الأندول وأقرانه :

إن أبسط الحلقات التي يمكن تصورها أنها ارتبطت أو تكاثفت بحلقة خماسية، إنما هي حلقة البنزين. ولما كانت الحلقة الخماسية الممثلة في البيرول والفيوران والثيوفين إنما هي حلقة بينها وبين حلقة البنزين وجه شبه كبير، لذا فإن

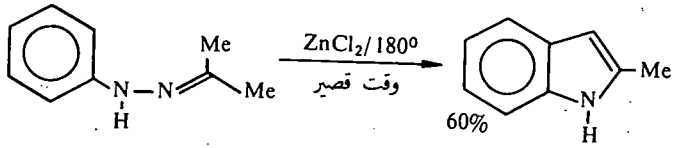
أول مايتبادر إلى الذهن أن تنشأ حلقتان لهما خواص تشبه خواص النفثالين. حقاً فإن خواص وصفات المركبات الثلاثة الناشئة من تكثف حلقة بنزينية في الموضعين ٢، ٣ لكل من المركبات الحلقية الخماسية الآنفة الذكر، تشبه إلى حد كبير خواص وصفات مركب النفثالين. ويعتبر الأندول أهم هذه المركبات وأكثرها انتشاراً في الطبيعة، وفي مجال الصناعة الطبية منها والصباغية ولذا فإننا سنسهب في دراسته إلى حد ما وسيكون نموذجاً لكل هذه المركبات ومشتقاتها.

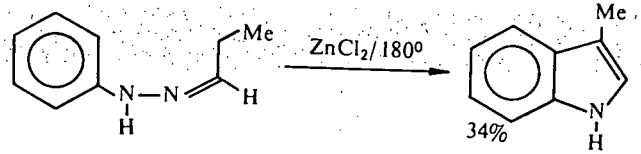


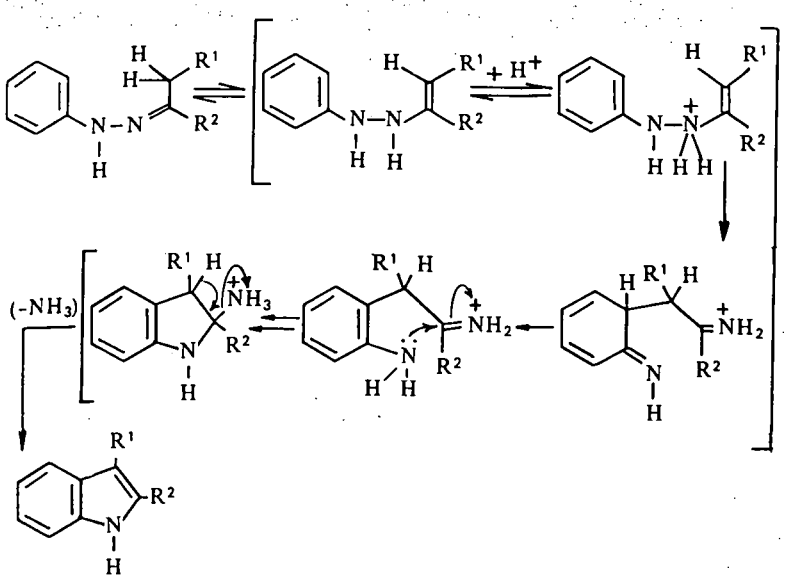
الا ندول　　بنزوثيوفين　　بنزوفيوران

طرق التحضير :

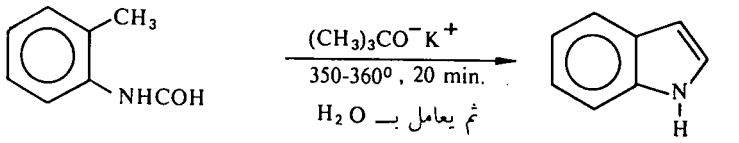
١ — طريقة فيشر. يرجع تكوين الأندول وفقاً لهذه الطريقة إلى كون الألدهيدات والكيتونات تكون مع فينل هيدرازين مركباً هو فينل هيدرازون الدهيد أو فينل هيدرازون كيتون. وإذا سخن بوجود وسيط مثل كلوريد التوتياء أو حمض الفوسفور فإنه يخضع لحادثة تحول موضعي وينتج عن ذلك مركبات بينية (وسطية) لا تلبث أن تفقد في المرحلة الأخيرة جزىء نشادر ويتكون الأندول كما يتضح من معادلات ميكانية التفاعل :



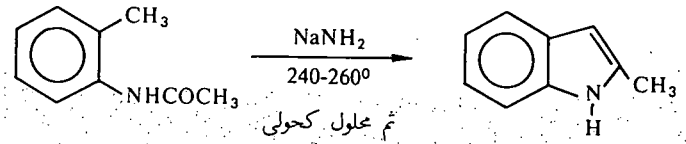




٢ ــ طريقة مادلنغ Madelung. إذا سخن أرثو ــ فورميل أمينو تولوئين o-formylaminotoluene أو أرثو ــ أسيتيل أمينو تولوئين o-acetylaminotoluene إلى درجة حرارة عالية وبوجود قاعدة قوية فإنه ينشأ الأندول أو مشتق الأندول.



إندول Indole(79%)



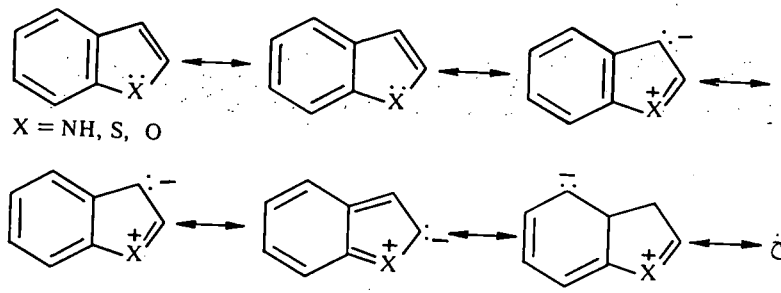
(80-83%)

لم تعرف ميكانية هذه الطريقة بعد، وكل مايعرف أن مردودها يقل كثيراً إذا ماكان على ذرة النيتروجين مجموعة بديلية غير ذرة الهيدروجين.

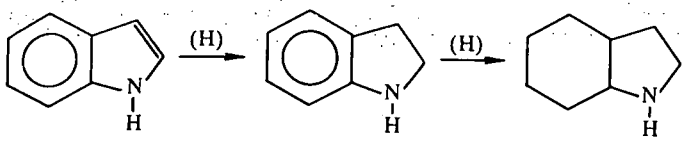
أما الطرق المتبعة في تحضير البنزوفيوران والبنزوثيوفين فقليلة لقلة أهمية هذين المركبين، فالبنزوفيوران نحصل عليه وفقاً للطريقة القديمة من الكومارين في حين يحضر البنزوثيوفين من معاملة ستايرين Styrene بكبريتيد الهيدروجين (H_2S) في حالتهما الغازية عند درجة حرارة عالية وفي وجود وسيط مناسب، وهناك طرق أخرى لا داعي للخوض فيها.

خواص مركب الإندول :

تخضع صيغة مركب الإندول وكذا صيغ أقرانه إلى حادثة التأرجح حيث تأخذ الصيغ التأرجحية التالية :



تكسب ذرة هيدروجين النيتروجين في حلقة الإندول حلقة هذا المركب خاصية حمضية ضعيفة، كما هو الحال بالنسبة للبيرول، إذ يمكن أن يحل محلها عنصر معدني كالصوديوم والبوتاسيوم سيما إذا ماعومل الإندول بهيدروكسيدات هذه المعادن عند درجة حرارة ١٣٠م. كما يتكون ملح جرينارد إذا ماعومل هذا المركب بكاشف جرينارد. وتختزل حلقة الأندول بواسطة الزنك أو القصدير في وسط حمض الهيدروكلوريك إلى ٢، ٣ ــ ثنائي هيدرو أندول المعروف بأندولين، بل قد تستمر الهدرجة حتى يتكون ثُمَانِيْ هيدروإندول Octahydroindole.

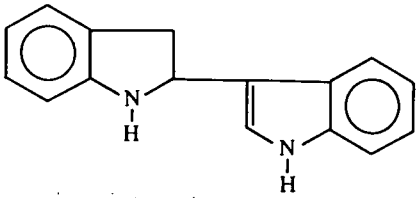


أوكتاهيدروأندول　　الإندولين

وبدون شك فإن ثماني هيدروأندول يتصف بالخاصية القاعدية التي تقارن تقريباً بالقوة القاعدية للأمينات الأليفاتية نظراً لتوفر الزوج الألكتروني الحر عند فقدان التأرجح.

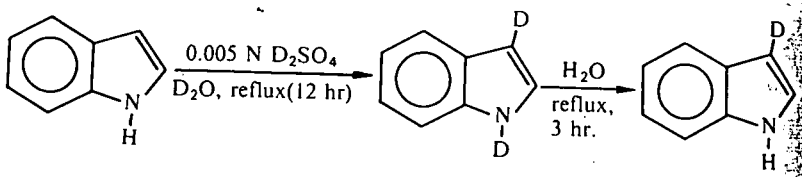
تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لمركب الأندول وأقرانه :

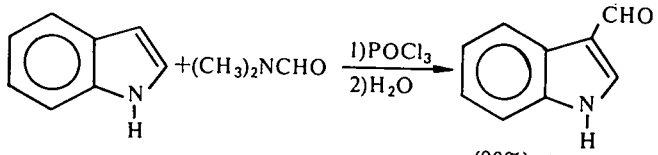
لم تحظى تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية لهذه المركبات بالدراسة الكافية نظراً لما تتطلبه من ظروف قاسية. وفضلاً عن ذلك فإن ميكانية الكثير منها غير معروفة ولهذا سنضرب صفحاً عن هذا النوع من التفاعلات وسينصب اهتمامنا على تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية. عموماً، إن فعالية حلقة الأندول تجاه العوامل الالكتروفيلية تقل عما لحلقة البيرول تجاه هذه العوامل ولكنها تتشابه تماماً في هذه الخاصية مع أقرانه، البنزوفيوران والبنزوثيوفين، اللذان بدورهما أقل فعالية من الفيوران والثيوفين على التوالي. لاتصمد هذه المركبات إزاء الوسط الحمضى إذ تتغير، فالبنزوفيوران يكون مركباً راتنجيا إذا ما عومل بحمض الكبريتيك أو بكلوريد الألومنيوم، بينما يتضاعف الأندول في الوسط الحمضي (يتكون ثنائي الأندول).



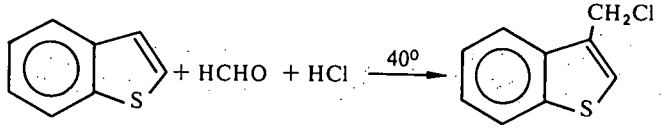
ثنائي الأندول
Indole dimer

وفيما يلي بعض التفاعلات الألكتروفيلية التي تخضع لها مركبات هذه الزمرة.

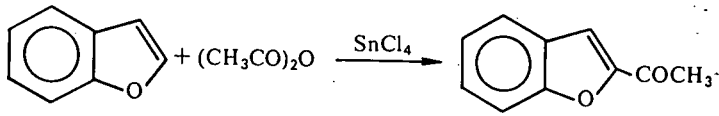




(90%)



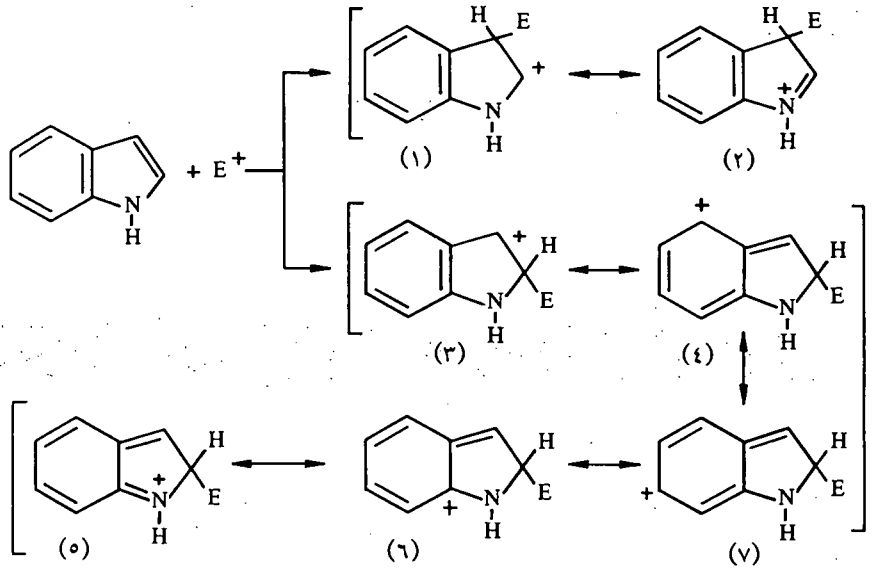
(56%)



(40%)

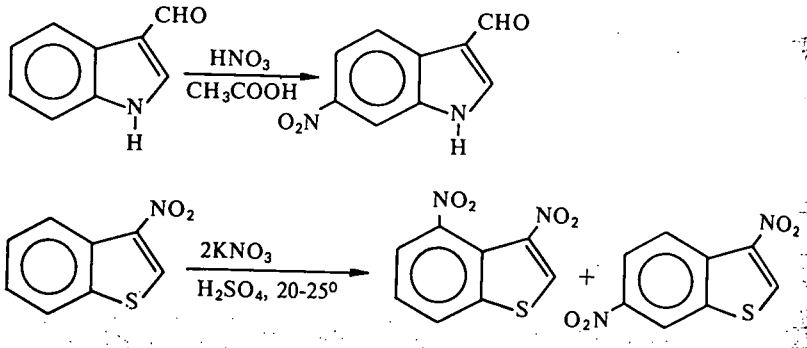
يلاحظ من الأمثلة السابقة أن المجموعة البديلة تدخل عند الموضع رقم ٣ في مركب الأندول. ويتبع البنزوثيوفين الأندول في هذه الظاهرة بيد أن البنزوفيوران يشذ عنهما حيث تدخل المجموعة البديلة عندئذ في الموضع رقم ٢. وقد يعلل هذا الشذوذ جزئياً إلى الاختلاف النسبي بين السالبية الكهربية لذرة الأكسجين في

المركب الأخير وبين السالبية الكهربية لكل من النيتروجين والكبريت في أقرانه. أما فيما يتعلق بتوجيه المجموعة البديلة إلى الموضع رقم ٣ فإنه يمكن فهمه عند التأمل في الصيغ التأرجحية للتراكيب الناتجة من الهجوم الالكتروفيلي. يؤدي الهجوم الالكتروفيلي عند الموضع رقم ٢ إلى أيون الكربونيوم الذي يعتبر هجيناً للتراكيب التأرجحية ٣، ٤، ٥، ٦، ٧ إذ تظهر، في بعض هذه التراكيب، الشحنة الموجبة على الحلقة البنزينية وكذلك على الذرة المغايرة. ويلاحظ أن أهم هذه

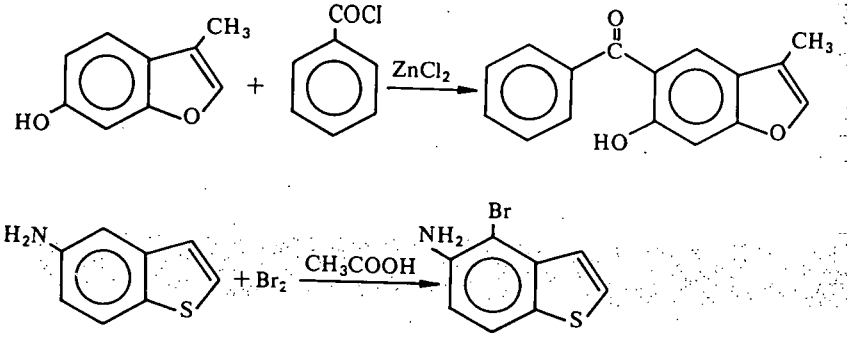


الأشكال التأرجحية من ناحية زيادة الاستقرار هو ٣ حيث أن الأشكال ٤، ٥، ٦، ٧ أدت إلى فقدان الخاصية الأروماتية في حلقة البنزين. وعلى النقيض من ذلك فإن الهجوم الالكتروفيلي على ذرة الكربون رقم ٣ يؤدي إلى تكون أيون الكربونيوم الذي يعتبر هجيناً للتركيبين ١، ٢ ولا يزال كل من التركيبين يحتفظ بالنظام البنزينى (الأروماتي)،ونستنتج من هذا أن الهجوم الالكتروفيلي على الموضع ٣ سوف يؤدي إلى نشوء أيون كربونيوم أكثر ثباتاً من الهجوم على الموضع ٢.

إذا كان الموضع رقم ٣ مشغولاً بمجموعة بديلة فإن المجموعة البديلة الجديدة ستكون من نصيب الموضع رقم ٢ شريطة أن تكون المجموعة الموجودة في الموضع رقم ٣ مجموعة مانحة للالكترونات. أما وجود مجموعة ساحبة للالكترونات في الموضع رقم ٣ فسيؤدى إلى خمول الحلقة غير المتجانسة في هذه المركبات وتتم حادثة الاستبدال عندئذ على حلقة البنزين كما يظهر من المثالين التاليين.



ومما يجدر ذكره بهذا الصدد أن وجود مجموعة $-NH_2$ أو OH- على نواة البنزين في مركب الإندول، يوجه المجموعة البديلة الجديدة إلى حلقة البنزين كما يظهر من الأمثلة التالية :

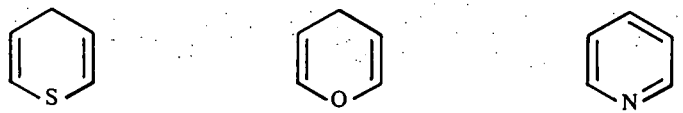


وقد يحدث مثل هذا النوع من الاستبدال على حلقة البنزين في المركبات الحلقية الآنفة الذكر عندما يكون كلا الموضعين في الحلقة الخماسية غير المتجانسة مشغولة بمجاميع بديلة سواء مانحة للالكترونات أو ساحبة للالكترونات أو كليهما.

المركبات الحلقية سداسية الأضلاع
ذات ذرة مغايرة واحدة

أولاً : البيريدين وأقرانه :

يعتبر البيريدين ومن ثم البيران Pyrane- γ والثيوبيران Thiopyrane- γ من أهم مركبات هذه الطائفة. أما البيريدين فهو أهمها على الإطلاق لكثرة انتشار هذه الحلقة البيريدينية في الطبيعة.



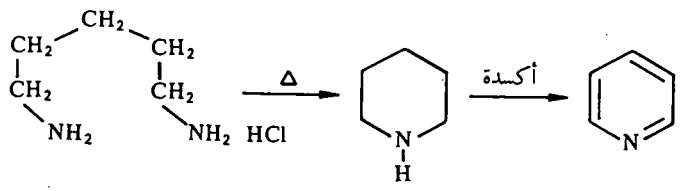
γ -Thiopyrane　　γ -Pyrane　　Pyridine

البيريدين

طرق التحضير :

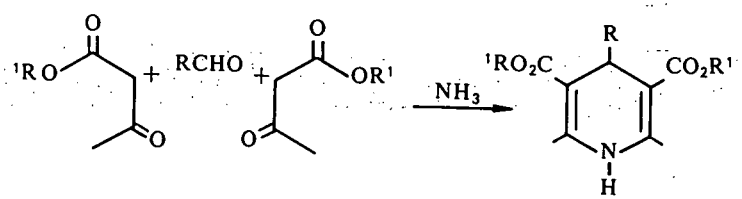
يوجد البيريدين وكذلك بعض مشتقاته وخصوصاً المشتقات الألكيلية، في قطران الفحم الحجري حيث يؤلف ١ر٠٪ منه. لعل وجود البيريدين وبعض مشتقاته بهذه النسبة في قطران الفحم الحجري يجعل الحصول عليه من السهولة بمكان نظراً لعدم توفر العديد من التجارب لتحضيره سيما بالكميات الكبيرة، وفضلاً عن ذلك فإن بعض الشركات قد تمكنت من تحضيره حديثاً من الأسيتلين والنشادر إلا أن شروط وتفاصيل طريقة التحضير لاتزال مجهولة. يمكن الحصول

على البيريدين من أكسدة البيبيريدين (المركب الحلقي المشبع المطابق) والذي بدوره يمكن توفره من فعل الحرارة على هيدروكلوريد خماسي ميثلين — ثنائي أمين.



Piperidine
بيبيريدين

أما مشتقات البيريدين، فأكثر الطرق استخداماً لتحضيرها هي الطريقة التالية:

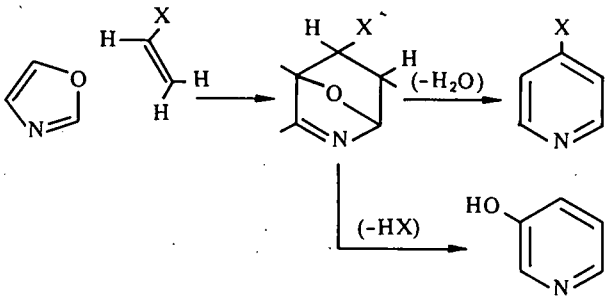


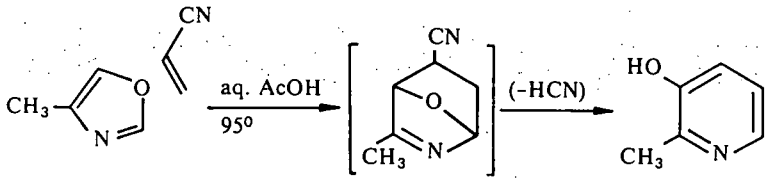
ثنائي هيدرو مشتق البيريدين

ومن ثم يتأكسد ثنائي هيدروبيريدين المتكون بسهولة ليعطي مشتق البيريدين المطابق. كما يمكن اصطناع الكثير من مشتقات البيريدين بإجراء بعض التفاعلات على السلاسل الجانبية الموجودة على حلقة البيريدين كما سنرى في المستقبل القريب.

هذا ومن أهم الطرق الحديثة المستخدمة في تحضير مشتقات البيريدين، نظراً لسهولة الظروف التي يتم عندها التفاعل ونظراً للمحصول الجيد الذي يمكن الحصول عليه طريقة إضافة أكسازول (يمثل الدايئين diene في تفاعل ديلز —

ألدر) مع دايئنوفيل قوي ليعطي مركب وسطي يتحول إلى المركب الأروماتي المطابق إما بفقد جزيء ماء أو بفقد HX وفقاً للمعادلة التالية:



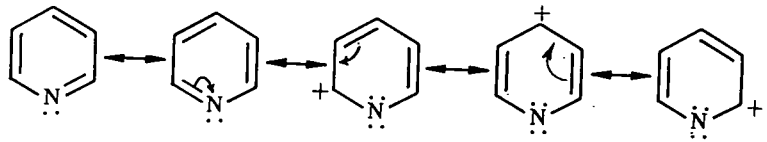


~ 70%

خواص حلقة البيريدين :

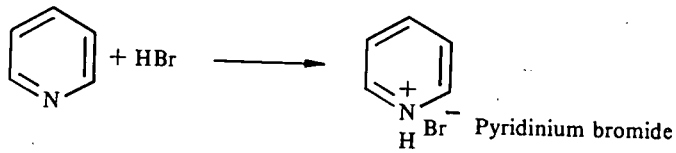
سائل عديم اللون ذو رائحة كريهة، يذوب في الماء وكذلك معظم المذيبات العضوية ولذا فإنه يستعمل كمذيب لكثير من المواد العضوية. يقاوم مركب البيريدين تفاعلات الإضافة ويخضع لتفاعلات الاستبدال، مثله مثل مركب البنزين، ولقد ثبت من الدراسات الفيزيائية أن ذرات حلقته تقع في مستوى واحد planar ring بروابط بين ذرات الكربون وكذلك الرابطتين بين الكربون والنيتروجين لها نفس الأبعاد، واعتماداً على هذه الصفات فإن البيريدين يصنف ضمن المركبات

الأروماتية. وفضلاً عن ذلك فإن مايشترك في تحقيق قاعدة هوكل بخصوص الخاصية الأروماتية هو لا موضعية الكترونات π الستة الموجودة بحلقة البيريدين كما يظهر من الصيغ التأرجحية التالية :



إن التوزيع الألكتروني في الصيغ التأرجحية السابقة يكشف لنا كون ذرة نيتروجين حلقة البيريدين تختلف عن ذرة نيتروجين حلقة البيرول، حيث يوجد زوجاً من الالكترونات الحرة على ذرة نيتروجين البيريدين في حين أن الزوج الالكتروني لذرة نيتروجين حلقة البيرول قد دخل في تأرجح مع الحلقة الأروماتية. وعلى أي حال فإن توفر الزوج الالكتروني الحر على ذرة نيتروجين البيريدين لا يجعله فقط أكثر قاعدية من البيرول بل سيؤثر بالطبع على فعالية الحلقة كما سنرى قريباً.

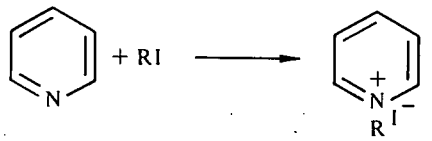
لحلقة البيريدين القدرة على الربط مع الحموض (بروتون H^+) فهو يكون أملاحاً مع الحموض المعدنية تعرف بأملاح البيريدينيوم Pyridinium salts :



Pyridinium bromide

ولذا فإنه كثيراً مايستفاد من البيريدين كمذيب قاعدي في التفاعلات التي ينتج عنها خروج HCl، HBr..، من المواد المتفاعلة وذلك لإزاحة مثل هذه الحموض من وسط التفاعل حيث يكون أملاحاً معها. وبالرغم من أن البيريدين أقوى قاعدية من البيرول إلا أنه أقل بكثير في قاعديته من الأمينات الاليفاتية ولعل

السبب في ذلك هو نفس السبب في كون أنيونات anions الايثيلين والاسيتيلين أضعف قاعدية من أنيونات الهيدروكربونات المشبعة ($sp > sp^2 > sp^3$)، فذرة النيتروجين في البيريدين ذات هجين sp^2 بينما في حالة الأمينات تكون sp^3. يكون البيريدين أيضاً، أملاح الأمونيوم الرباعية عند تفاعله مع هاليدات الألكيل ومن هنا تبرز قاعديته أكثر وضوحاً بالمقارنة بمشتقات البيرول :

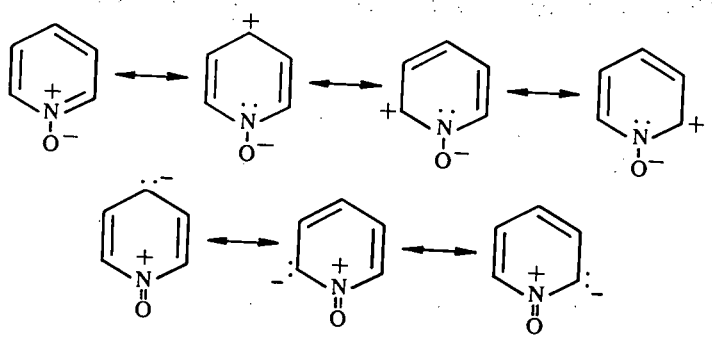


N-Alkyl Pyridinium iodide

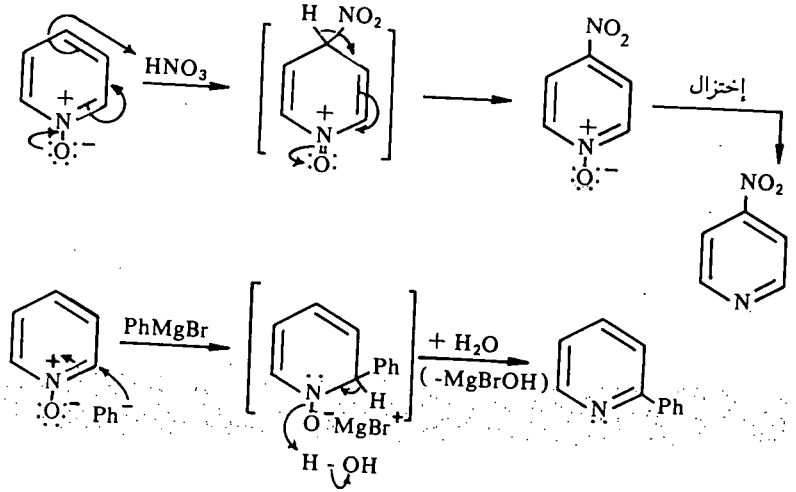
ونظراً لخاصية البيريدين القاعدية هذه فإنه يستعمل كعامل مساعد (عامل حفز) قاعدي لكثير من تفاعلات الكيمياء العضوية والمحتاجة في حد ذاتها إلى عوامل مساعدة قاعدية مثل تكوين الأسترات والأميدات من كلوريدات الحموض وكذلك في تفاعلات التكاثف مثل تفاعل كليزن.

هدرجة وأكسدة البيريدين :

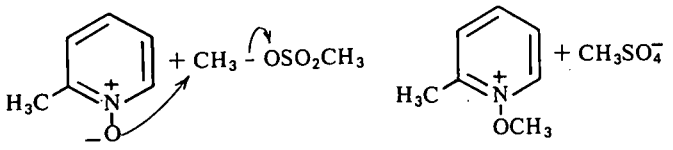
يتهدرج البيريدين إلى المركب الحلقي المشبع المطابق وهو البيبيريدين Piperidine مثله في هذه الخاصية، مثل المركبات غير المتجانسة السابقة وكذلك مثل المركبات الأروماتية بصورة عامة. كما أن مركب البيريدين، وكذلك مشتقاته، يمكن أن تتأكسد، عند معاملة أى منهم بواسطة فوق الأكسيد، إلى أكسيد البيريدين Pyridine N-oxide. لأكسيد البيريدين القدرة على زيادة الكثافة الالكترونية على المواضع المختلفة في حلقته. بل ويختص أيضاً بنقصان الكثافة الالكترونية على حلقته ولعل كلا الخاصتين تظهر بوضوح من الصيغ التأرجحية التالية :



ولعل زيادة أو نقصان الكثافة الالكترونية على حلقة أكسيد البيريدين في الصيغ التأرجحية السابقة يؤكد لنا قابلية هذه الحلقة على أن تهاجم بكواشف الكتروفيلية وكواشف نيكلوفيلية. كما وقد يكون الإستبدال الالكتروفيلي والنيكلوفيلي عند المواضع ٤ و ٢ في كلا الحالتين كما يظهر من المعادلتين التاليتين :



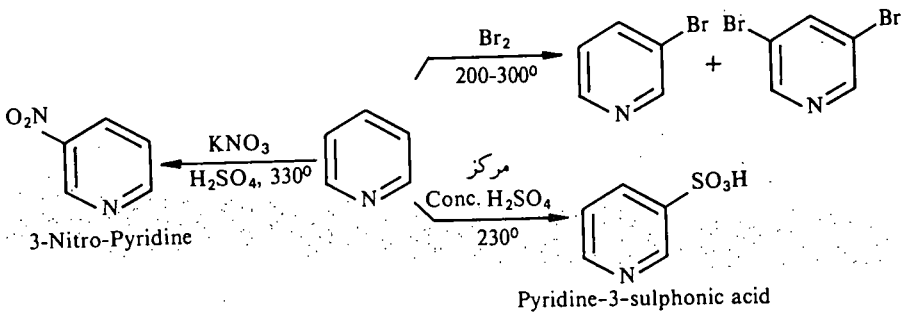
والجدير بالذكر أن ذرة الأكسجين لأكسيد البيريدين لها القدرة التامة على أن تعمل ككاشف نيكلوفيلي كما يتضح من المثال التالي :



100% Yield

تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية والنيكلوفيلية لحلقة البيريدين :

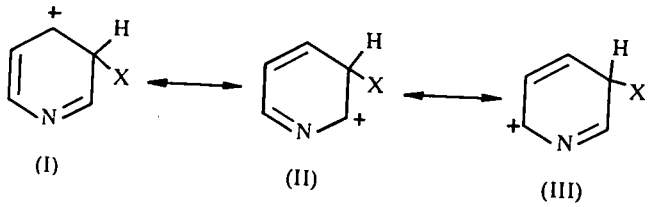
إن ذرة النيتروجين في حلقة البيريدين تؤدي إلى خمول هذه الحلقة بسبب التأثير التحريضي لذرة النيتروجين سواء في مركب البيريدين نفسه أو في مشتقاته مما يجعل من الصعب حدوث تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لهذه الحلقة، مثل مركب البيريدين تجاه العوامل الالكتروفيلية هو مثل مركبات البنزين التي بها مجاميع بديلة ساحبة للالكترونات. فضلاً عن ذلك، فإن خمول حلقة البيريدين يزداد وعلى الأخص في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية التي تتم تحت الظروف الحمضية كما في السلفنة والنترتة، حيث يكون سبب ذلك هو تكوين أيون البيريدنيوم Pyridinium ion الذى يقلل الكثافة الإلكترونية على حلقة البيريدين. وبالرغم من الأسباب الآنفة الذكر، إلا أن مركب البيريدين لا يزال يخضع للنترتة والسلفنة والهلجنة ولكن تحت ظروف قاسية.



3-Nitro-Pyridine

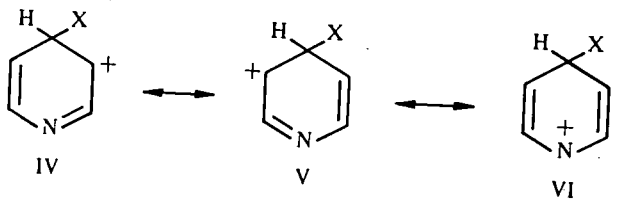
Pyridine-3-sulphonic acid

وفيما يتعلق بموضع الاستبدال على حلقة البيريدين فإنه قد يحدث في الموضع رقم ٣ كما يظهر من معادلات تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية السابقة. ولعل فهم مثل هذه الأفضلية، لتوجيه المجاميع البديلة إلى هذا الموضع دون غيره، يصبح واضحاً عند التفتيش عن ثبات أيون الكربونيوم المتكون أثناء الهجوم الالكتروفيلي، فالهجوم الالكتروفيلي على ذرة الكربون رقم ٣ يؤدي إلى تكوين أيون الكربونيوم الذي يعتبر هجيناً للصيغ التالية (I، II، III) :



(I) (II) (III)

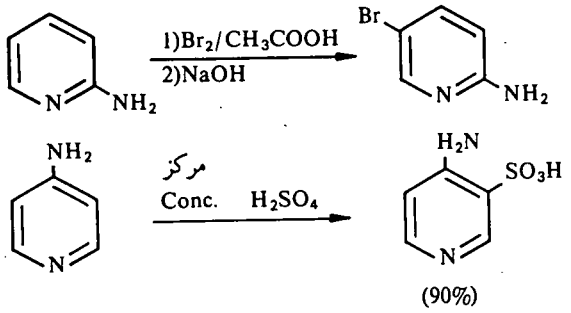
في حين أن الهجوم الالكتروفيلي عند الموضع رقم ٤ (الحالة مشابهة لما يحدث عند الموضع رقم ٢) يؤدي إلى تكوين أيون الكربونيوم الذي يعتبر هجينا للصيغ الثلاث IV, V, VI، إلا أن الصيغة VI أقل ثباتاً حيث أن ذرة النيتروجين ذات السالبية الكهربية العالية لا يخصها الا ستة الكترونات :



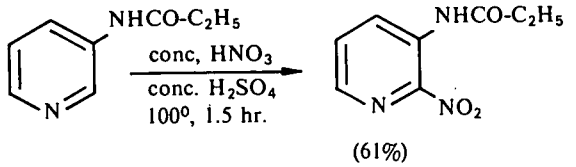
IV V VI

فاحتمال وجود عدد أكبر من تراكيب أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) الأكثر ثباتاً يجعل فرصة حدوث تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية للبيريدين عند الموضع رقم ٣ دون المواضع الأخرى.

ومما تجدر الإشارة إليه هنا أنه قد تتغير الظروف التي تتم عندها تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية على نواة البيريدين، حيث تصبح ظروفاً معتدلة، وذلك عندما تتوفر على النواة مجموعة أمينية عند الموضع ٢ أو الموضع ٤ ومن ثم يحصل الاستبدال على موضع ٥ وإلا فموضع ٣ كما يتضح من المثال التالي لمتشابهات أمينو بيريدين:



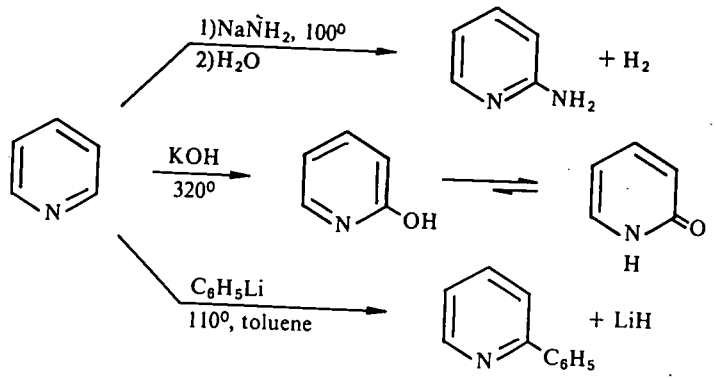
وتوجه مجموعة الأمين المجموعة البديلة الجديدة إلى موضع ٢، فيما لو كانت هي أو مشتق لها، على الموضع ٣ كما يظهر من التفاعل التالي :



ولمجموعة الألكوكسيل أو مجموعة الهيدروكسيل الفعل نفسه الذي لمجموعة الأمين.

من ناحية أخرى، فإن حلقة البيريدين تخضع بصعوبة لتفاعلات الاستبدال

النيكلوفيلية، إلاّ أن الأمر أيسر في حالة البيريدين عنه في حالة البنزين كما يتضح من التفاعلات التالية :



2-Phenylpyridine

سبق وأن ذكرنا أن ذرة نيتروجين حلقة البيريدين تؤدي إلى خمولها تجاه العوامل الالكتروفيلية، الأمر الذي يؤدي إلى الاستنباط أن ذرة النيتروجين ستلعب دوراً هاماً في تنشيط هذه الحلقة تجاه العوامل النيكلوفيلية. ومما يؤكد لنا ذلك بوضوح هو أن البنزين نفسه لا يخضع للتفاعلات النيكلوفيلية السابقة أو قد يكون من الصعب جداً أن تتم به مثل هذه التفاعلات. أما فيما يتعلق بتوجيه المجاميع البديلة في هذه التفاعلات بالنسبة للبيريدين فإنها تتوجه إلى المواضع ٢، ٤ ولا تدخل عند الموضع رقم ٣.

تفاعلات السلسلة الجانبية في حلقة البيريدين:

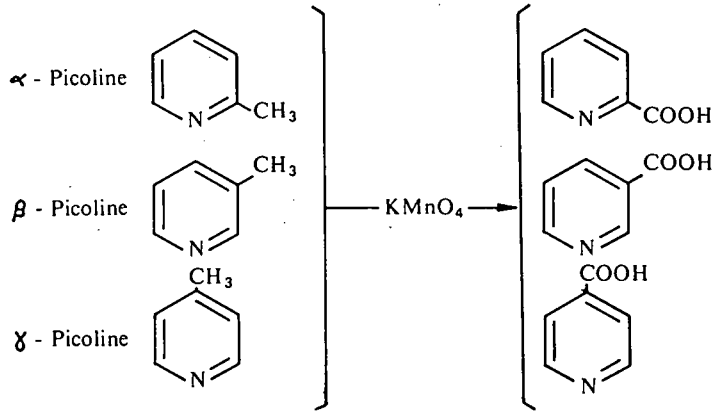
تعرف مركبات ميثل البيريدين بالبيكولينات Picolines حيث توجد منها ثلاثة متشابهات :

إذا كانت المجموعة الميثلية في الموضع ٢ يعرف المتشابه بألفا-بيكولين ∝-picoline

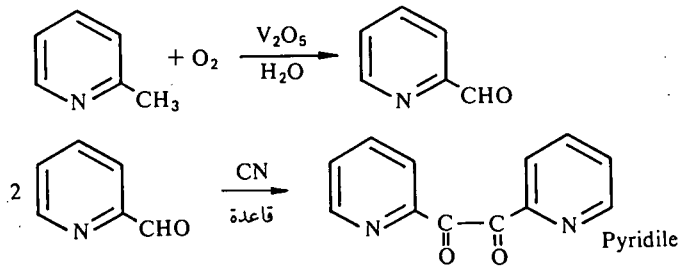
إذا كانت المجموعة الميثلية في الموضع ٣ يعرف المتشابه ببيتا-بيكولين β-picoline

إذا كانت المجموعة الميثلية في الموضع ٤ يعرف المتشابه بجاما-بيكولين γ-picoline

تتأكسد مشتقات البيريدين الألكيلية هذه إلى حموض البيريدين باستخدام العديد من المواد المؤكسدة القوية، حيث تكون الحالة مشابهة تماماً لما هو عليه الحال من تأكسد مشتقات البنزين الألكيلية مثل التولوئين.

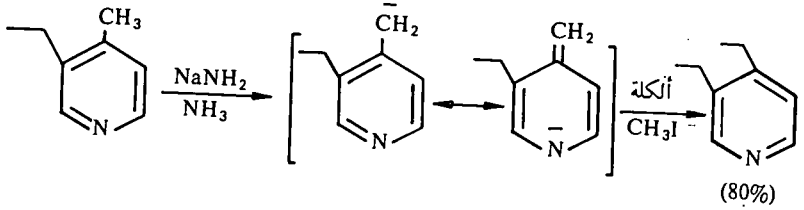


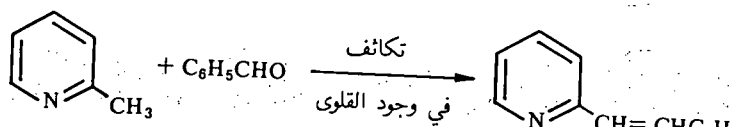
كما أن ألفا-بيكولين يمكن أن يتأكسد بأكسجين الهواء وبوجود V_2O_5 بسهولة إذ ينشأ من ذلك Pyridinealdehyde هو الآخر يخضع لحادثة تكاثف على نمط البنزالدهيد.

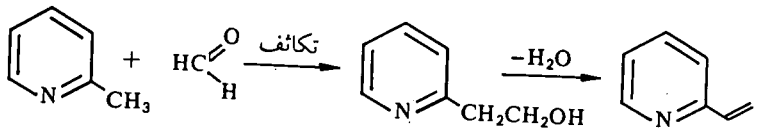


إن مجموعة الميثل في البيكولينات Picolines أكثر حمضية من نفس المجموعة في مركب التولوئين، لذلك فإن أنيوناتها لها خاصية نيكلوفيلية قوية حيث

تشابه الخاصية النيكلوفيلية للأنيونات الانولية enolate anions. بديهي أن يكون سبب القوة النيكلوفيلية للأنيونات المتحررة من نزع هيدروجين مجموعة الميثل بالبيكولينات هو ناجم عن التأثير التحريضي والتأثير التأرجحي بسبب ذرة نيتروجين حلقة البيريدين. تخضع هذه الأنيونات المتحررة — بواسطة القواعد القوية — لتفاعلات التكاثف المميزة لأيون الكربانيون Carbanion بصورة عامة كما يتضح من الأمثلة التالية :



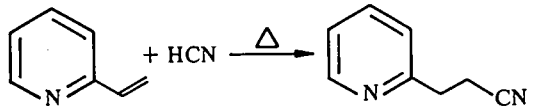




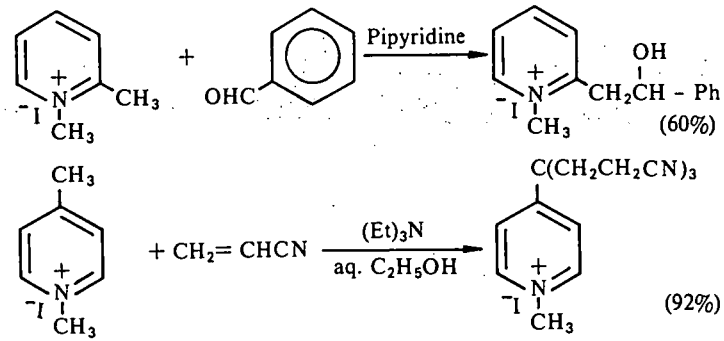
2-Vinylpyridine

لمركب ٢ — فاينل بيريدين 2-Vinylpyridine أهميته الصناعية حيث يستعمل مع البيوتادايئين في البلمرة، إذ ينتج لدائن مطاطية تلتصق بنسيج النايلون، كما تستعمل في البلمرة مع أكريلونيترايل Acrylonitryl لصناعة الألياف الممكن صباغتها.

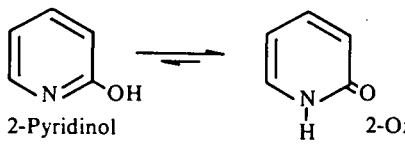
ومما يجدر ذكره، هو أن تفاعلات الإضافة لمجموعة فاينل Vinyl الموجودة على حلقة البيريدين سواء على الموضع رقم ٢ أو الموضع رقم ٤ هي من أسهل التفاعلات التي تحدث لمشتقات البيريدين هذه.



إن فعالية المجاميع الألكيلية على حلقة البيريدين تزداد عند تحويل مثل هذه المركبات إلى أكاسيدها أو أملاح البيريدينيوم المطابقة كما يتضح من الظروف اللازمة لإجراء التجارب التالية حيث تستخدم قواعد معتدلة الفعالية لإجراء تفاعلات التكاثف.

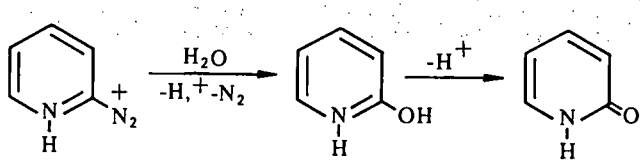


ولنفس الأسباب التي تجعل المجموعة الميثلية في المواضع ٢ و٤ في حلقة البيريدين أكثر حمضية من المجموعة الميثلية في التولوئين فإنه يمكن تفسير وجود مركبات البيريدين الهيدروكسيلية (٢ و٤ — بيريدينولات 2 and 4 pyridinols) في حالة اتزان مع مركبات الأكسو المطابقة (٢ و٤ — أكسوبيريدينات 2 and 4-Oxopyridines)، أي أن مركبات البيريدين الهيدروكسيلية تظهر ظاهرة النزوح البروتوني Tautomerism.



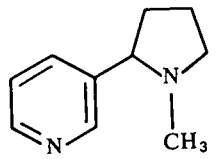
2-Pyridinol 2-Oxopyridine (2-Pyridone)

وبالرغم من توفر ٢ و٤ — أمينوبيريدينات 2, 4 amino pyridines في الشكل الأميني بصورة رئيسية إلا أن هذه المركبات تبدي ظاهرة النزوح البروتوني أيضاً، بسبب التأثيرات الالكترونية على ذرتي الكربون في المواضع ٢، ٤. وعليه فإن الخواص الكيميائية لهذه الأمينات تختلف عن خواص الأنيلين وخواص ٣ — أمينوبيريدين، هو الأخير يسلك مسلك الأنيلين في تفاعلاته. لذلك فإن محاولة دسترة Diasotissation ٢ أو ٤ أمينو بيريدينات تؤدي إلى تكوين البيريدونات المطابقة وليست أملاح الديازونيوم المطابقة (أملاح عديمة الثبات) كما يتضح من المثال التالي :



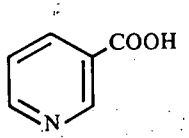
ويمكن دسترة جميع متشابهات الأمينو بيريدينات في أكاسيدها حيث تخضع عندئذ أملاح الديازونيوم الناتجة، لتفاعلات الازدواج، ويعزى ثبات أملاح الديازونيوم هذه لوجود ذرة الأكسجين في هذه الأكاسيد هي الأخرى تعمل على زيادة الكثافة الالكترونية في الموضع ٢ والموضع ٤.

يعتبر النيكوتين Nicotine من المنتجات الطبيعية التي يشترك البيريدين في بنائه، حيث يوجد بأوراق شجر التنباك والذي قد يتكون من حمض نيكوتينيك كما أثبتت دراسات الإصطناع الحيوي لمادة نيكوتين. حمض نيكوتينيك (نياسين) هو أهم حموض البيريدين من الناحية البيولوجية حيث أن له مشتقات مهمة في



نيكوتين

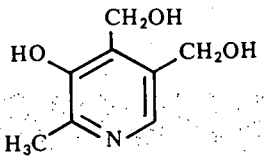
حقل الطب والكيمياء الحيوية كمركب الكورامين Coramine الذي يستعمل لمعالجة عجز التنفس وكذلك أميد هذا الحمض الذي يشترك في التركيب الكيميائي لبعض النيكلوتيدات Nucleotides التي تعمل بالجسم الحيوي كأنزيمات حاملة للهيدروجين.



نياسين

Niacin(nicotinic acid)

مركب البيريدوكسين Pyridoxine من مشتقات البيريدين المهمة، وكذلك المركبات التي لها علاقة بتركيبه الكيميائي وتقوم أيضاً بأداء غرض البيريدوكسين مثل مركب فوسفات بيريدوكس أمين Pyridoxamine phosphate الذي يعتبر أكثر نشاطاً من البيريدوكسين نفسه.

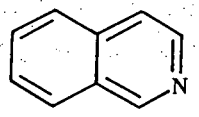


بيرودوكسين Pyridoxine

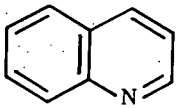
كلتا المادتين الآنفة الذكر تدخل في تركيب فيتامين ب ٦،وتلعب دوراً هاماً في التفاعلات البيولوجية لنزع ثاني أكسيد الكربون في كل من عالم الثدييات وعالم الطيور.

ثانياً : الكينولين والأيزوكينولين :

تدخل كل من حلقة الكينولين والأيزوكينولين في التركيب البنائي لكثير من أشباه القلويات المستخلصة من النباتات. وترتبط أهمية حلقة الكينولين بالكثير من العقاقير الطبية المستخدمة في علاج الملاريا وكذلك الأميبا حيث تكون حلقة الكينولين جزءاً من التركيب البنائي لهذه العقاقير.



أيزوكينولين

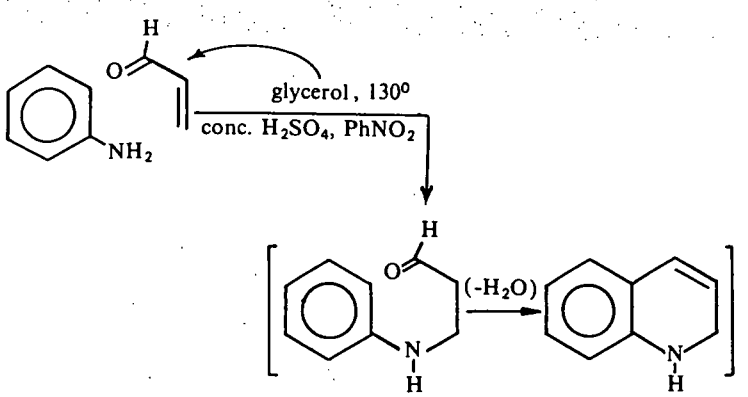


كينولين

طرق التحضير :

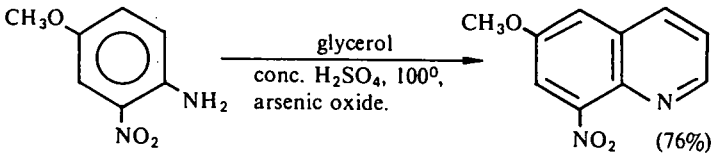
يمكن تحضير الكينولين ومشتقاته من الأمينات الأروماتية وفقاً لأشهر طريقتين:

(أ) تحضير سكراب Skraup. إذا ماعومل الأنيلين بالجليسرول في وجود حمض الكبريتيك المركز ومادة مؤكسدة معتدلة، فإنه يمكن الحصول على نسبة جيدة من مركب كينولين وترتكز هذه الطريقة على إضافة المركب الأميني مع ألفا، بيتا ــ مركب كربونيلي غير مشبع. ويمكن تعميم هذه الطريقة للحصول على مشتقات الكينولين كما يتضح من الأمثلة التالية :

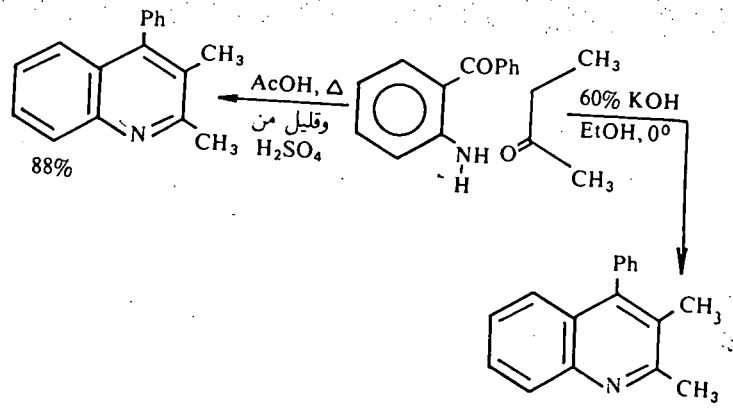


(Skraup Synthesis)

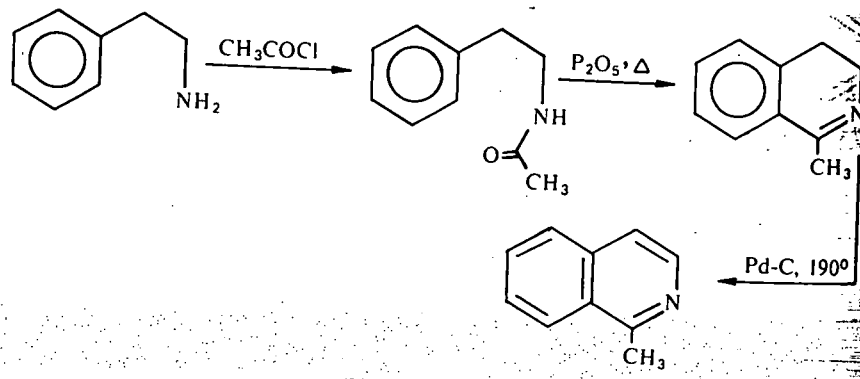
(تحضير سكراب)



(ب) تتكثف مركبات أرثو أسيلات أنيلين مع الألدهيدات أو الكيتونات التي يتوفر فيها مجموعة مثيلين نشطة وفي الأوساط القاعدية أو الحمضية كما يتضح من المثال التالي:



ولعل أشهر طريقة لتحضير مركب أيزوكينولين هي طريقة نابيرال سكاي حيث ترتكز هذه الطريقة على معاملة فينل ايثل أمين بحمض كربوكسيلي أو كلوريده فيتكون في بادىء الأمر الأميد المطابق الذي يتحلق عند فقده جزيئاً من الماء.

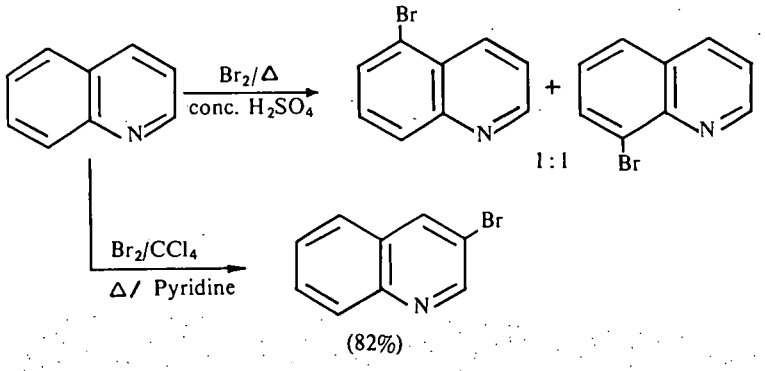


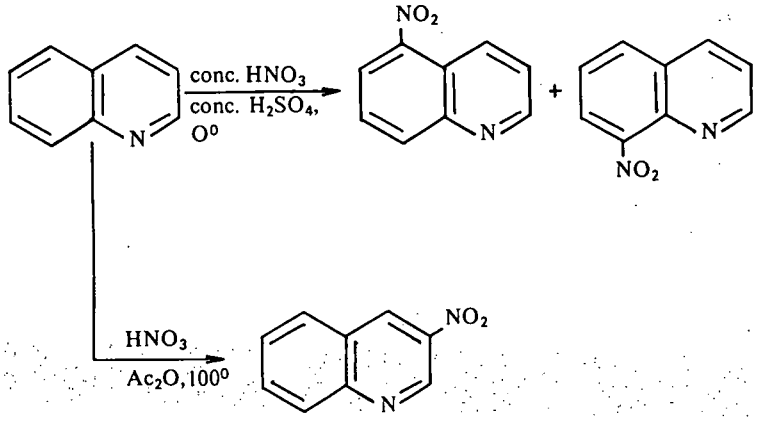
(Napieralski Synthesis)

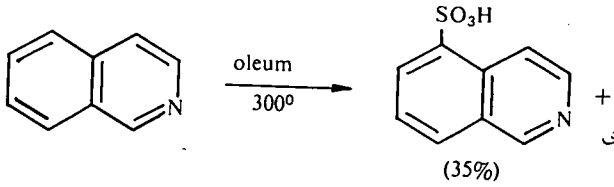
(تحضير نابيرال سكاي)

خواص وتفاعلات الكينولين :

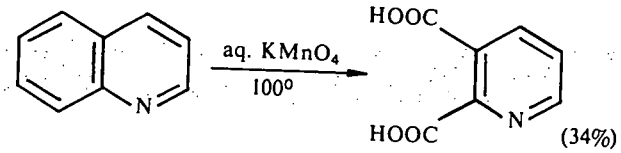
تسلك هذه الحلقة تجاه التفاعلات الالكتروفيلية نفس سلوك حلقة البيريدين تجاه هذه التفاعلات، ويحدث الاستبدال على الحلقة غير المتجانسة أو على الحلقة البنزينية. وتحدث هذه التفاعلات في مركب أيزوكينولين عند ظروف معتدلة.

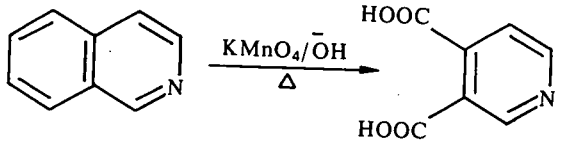






هذا وتقاوم حلقة الكينولين الكواشف المؤكسدة المعتدلة. وفي وجود مواد مؤكسدة قوية مثل البرمنجنات فإن الحلقة البنزينية تتأكسد. والحالة مشابهة تماماً في مركب أيزوكينولين عند استخدام البرمنجنات في الوسط القاعدي، ولكن تتأكسد الحلقة غير المتجانسة في ايزوكينولين بواسطة البرمنجنات في الوسط المتعادل وينتج فثاليميد Phthalimide.

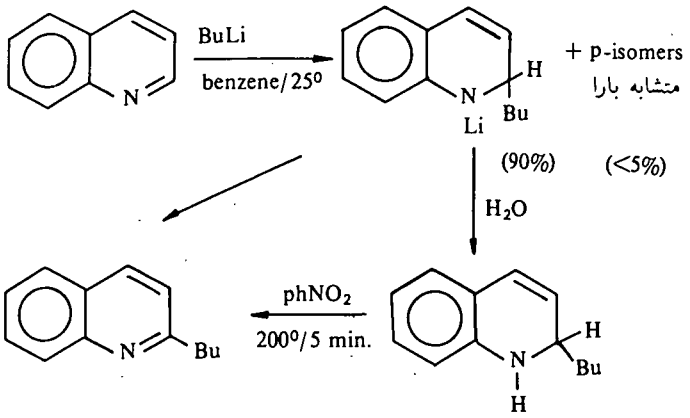


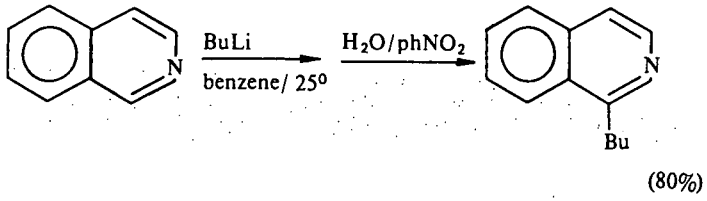


Pyridine 3,4-dicarboxylic acid

أما أكسدة الكينولين أو الأيزوكينولين بواسطة فوق أكاسيد الحموض فتؤدي إلى تكون مشتقات N ــ أكسيد N-oxide التي تقوم بتفاعلات مشابهة تماماً لتفاعلات N ــ أكسيد بيريدين Pyridine N-oxide التي سبق لنا دراستها.

وتحدث تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية في الكينولين عند الموضع ٢ بصورة رئيسية.



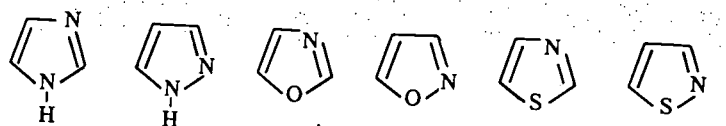


(80%)

مركبات حلقية غير متجانسة تحوي أكثر من ذرة مغايرة

أولاً : الأزولات :

الأزولات مركبات عضوية حلقية خماسية الأضلاع غير مشبعة تحمل ذرتين غير ذرات الكربون والهيدروجين، هما النيتروجين، أو النيتروجين والأكسجين، أو النيتروجين والكبريت، أي أن النتروجين مشترك فيها جميعاً. قد تكون هاتان الذرتان متجاورتين أو متتابعتين، وفي كل ترتيب ينشأ مركب له خواصه وصفاته، وعليه فإنه من المتوقع وجود ستة مركبات تأخذ الصيغ التالية:

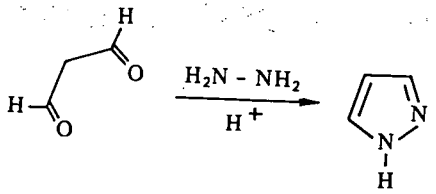


الأيزو ثيازول	الثيازول	الايزواكسازول	الأكسازول	البيرازول	الايميدازول
isothiazole	thiazole	isoxazole	oxazole	pyrazole	imidazole

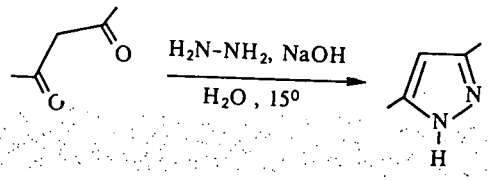
تتصف هذه المركبات الحلقية بأنها أكثر ثباتاً من البيرول والفيوران والثيوفين، رأي أن إدخال ذرة مغايرة بدل CH- يزيد من ثبات مركب البيرول أو الفيوران أو الثيوفين، فهذه الأزولات لا تتبلمر في وسط حمضي إذ تصمد إزاء الحموض عند درجات الحرارة العادية بل هي أقل فعالية من البيرول وأقرانه.

طرق التحضير :

يمكن تحضير البيرازول في المختبر من معاملة ثنائي ألدهيدالمالون Malondialdehyde بالهيدرازين وفي وجود حمض معدني فيتفاعلان وفقاً للمعادلة التالية :



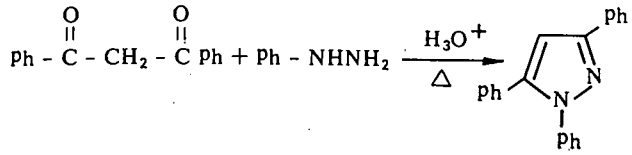
ويمكن تبني الطريقة السابقة لتحضير مشتقات البيرازول وذلك من معاملة ١، ٣ ــ ثنائي الكربونيل مع الهيدرازين.



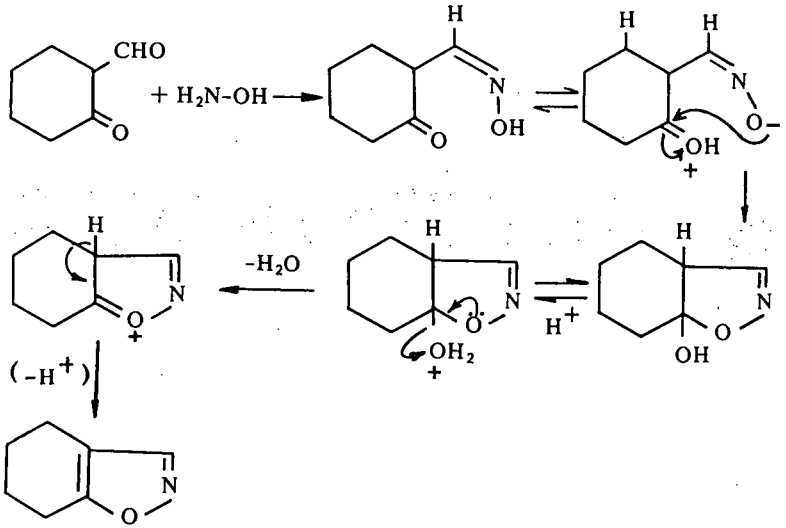
(70%)

3,5-Dimethylpyrazole

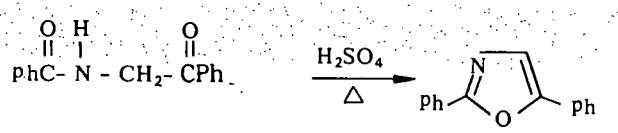
وإذا مااستخدم مشتق الهيدرازين في الطريقة السابقة فإن مشتق البيرازول الناتج يحمل المجموعة البديلة على ذرة نيتروجينة كما يتضح من المثال التالي:

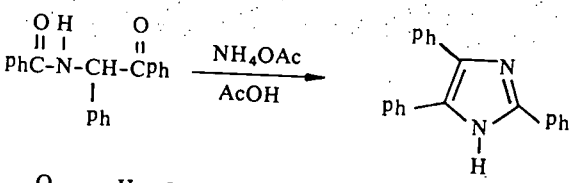


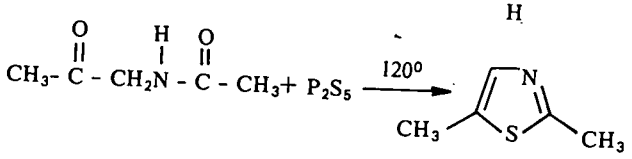
هذا وينتج مشتق الأيزو أكسازول إذا ماعوملت مركبات ١، ٣ ــ ثنائي الكربونيل بهيدروكسيل أمين، مثلاً:



وهناك طريقة عامة لتحضير مشتقات الايميدازول وأقرانه. وترتكز هذه الطريقة على انتزاع الماء من مركبات ١، ٤ ــ ثنائي الكربونيل.

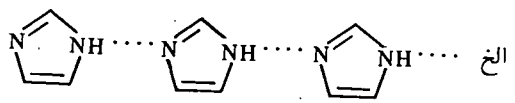




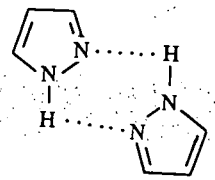


خواص الأزولات :

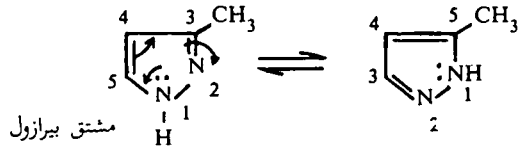
البيرازول والايميدازول مواد صلبة لا لون لهما، درجة انصهار الأول ٧٠°م والثاني ٩٠°م ويذوبان في الماء ولكنهما لا يذوبان في ايثر البترول. تنتقل ذرة الهيدروجين فيهما بين ذرتي النتروجين. ولذا كان لكل مركب متشابهان نتيجة لظاهرة النزوح البروتوني. إن سبب الاختلاف بين درجتي غليان وانصهار كل من البيرازول (يغلي عند ١٨٧°م) والايميدازول (يغلي عند ٢٥٦°م) عند بعضهما هو ماتظهره الدراسات الفيزيائية إذ أن جزيئات الايميدازول تترابط فيما بينها بروابط هيدروجينية وتشكل سلسلة يصل عدد الجزيئات المشتركة فيها نحو ٢٠ جزيئاً فأكثر كما بينت دراسة انخفاض درجة تجمد محلول الايميدازول. هذا ولقد افترض شكل هذا التجمع على النحو التالي :



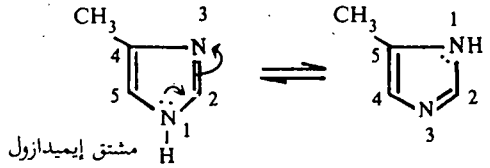
أما عند البيرازول فلا يقوم بهذا الدور إلا جزيئان فقط إذ لا يمكن تشكل جزيئات أكثر من ذلك كما يتضح من التالي :



للبيرازول صيغتين توتاميريتين (تختلفان في موقع ذرة الهيدروجين المرتبطة بالنيتروجين) متطابقتين ولكنهما مختلفتين في حالة مشتقات البيرازول، وكذا الحالة بالنسبة لمركب الايميدازول ومشتقاته.

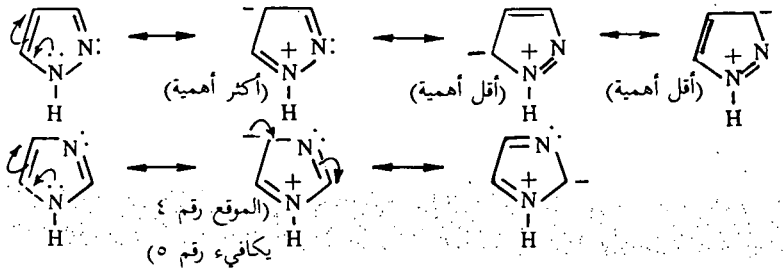


(الموقع رقم ٣ في البيرازول يكافيء الموقع رقم ٥ وبذلك يصبح اسم المركب 3(5)methylpyrazole)

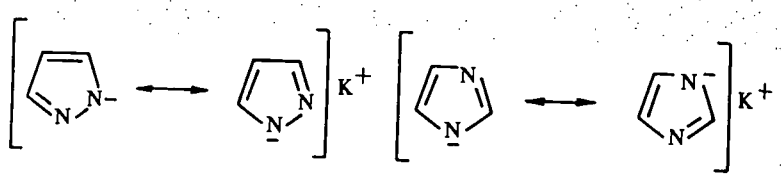


(الموقع رقم ٤ في الإيميدازول يكافيء الموقع رقم ٥ وبذلك يصبح اسم المركب 4(5)methylimidazole)

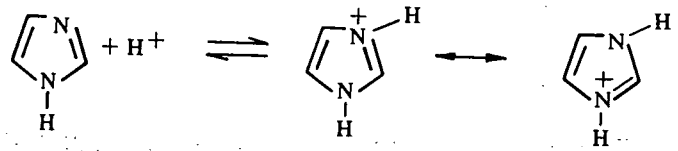
ومما يجدر ذكره هنا أنه تبين أن للبيرازول صيغة تأرجحية واحدة ذات أهمية كما أوضحت التفاعلات الالكتروفيلية وكذلك دراسة الكثافة الالكترونية على ذرات البيرازول، وأن هذه الكثافة أشد ما تكون على ذرات الكربون رقم ٤. أما عن الايميدازول فله صيغتين تأرجحيتين كما ظهر من التفاعلات الالكتروفيلية، أي أن هناك مركزين في الايميدازول تتمركز عليهما الكثافة الالكترونية أكثر ما يمكن ولكنها تتمركز على الموقع ٤ (يكافى ٥) بشكل أكبر.



للبيرازول والايميدازول صفة حمضية، فهما يكونان مع البوتاسيوم أملاحاً كما يتضح من الشكل التالي :

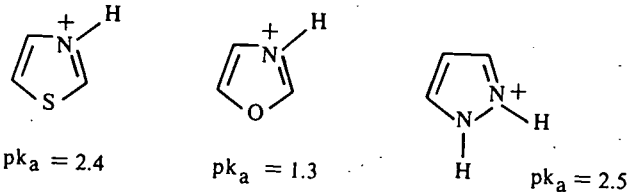


أي أن الشحنة السالبة تتأرجح بين ذرتي النيتروجين في كل منهما ولهذا وضع سهم التأرجح بين صيغتين تأرجحيتين لكل مركب على حدة. يتصف البيرازول والايميدازول بالصفة القاعدية إلا أنها عند الايميدازول أقوى بكثير من نظيرها في البيرازول، وربما يعزى ذلك إلى الثبات التأرجحي للحمض المرافق.



$pk_a = 7.0$

وعموماً فإن قاعدية الأزولات ضعيفة حيث تقل قاعدية الزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين بوجود الذرة المغايرة الأخرى.



$pk_a = 2.4$ $pk_a = 1.3$ $pk_a = 2.5$

تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية :

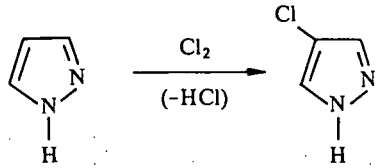
الأزولات أقل فعالية تجاه العوامل الالكتروفيلية من البيرول وأقرانه، ويعزى

نقصان هذه الفعالية إلى الذرة المغايرة الثانية في هذه المركبات. وتتدرج الفعالية وفقاً للترتيب التالي :

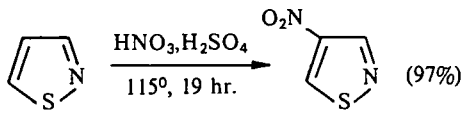
1,2-diazoles > 1,2-thiazoles > 1,2-oxazoles

1,3-diazoles > 1,3-thiazoles > 1,3-oxazoles

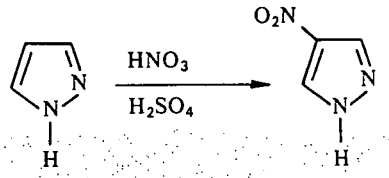
وتتم حادثة الاستبدال الالكتروفيلي على ذرة الكربون رقم ٤ (مكافئة لذرة رقم ٥ في ١، ٣ ــ أزولات) نظراً لتوفر الكثافة الالكترونية عليها أكثر من ذرات الكربون الأخرى. وإذا ماكان كل من ذرتي كربون ٤، ٥ مشغولة فإن حادثة الاستبدال تتم عند ذرة الكربون رقم ٢.



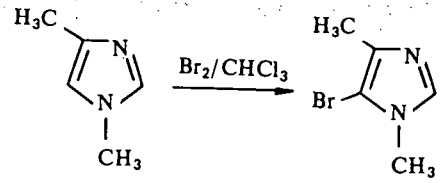
٤ ــ كلورو بيرازول



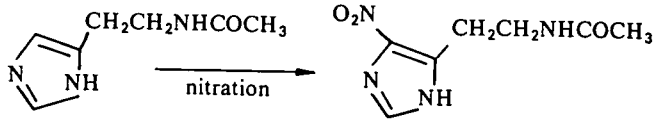
٤ ــ نيتروايزوثيازول



٤ ــ نيترو بيرازول

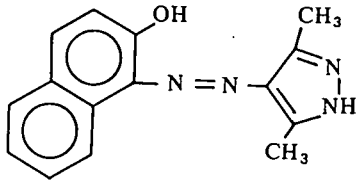


٥ ــ برومو ــ ١،٤ ــ ثنائي ميثيل إيميدازول

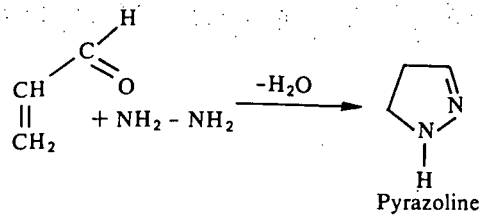


∝-N-Acetyl-4-nitrohistamine

يمكن اختزال مجموعة نيترو إذا ماوجدت، وتحويلها إلى مجموعة أمينية، هي الأخرى يمكن أن تتحول إلى ملح الديازونيوم الذي يقوم بدور حادثة الإزدواج المألوفة وينشأ مركبات ذات أهمية صباغية كالمركب التالي:

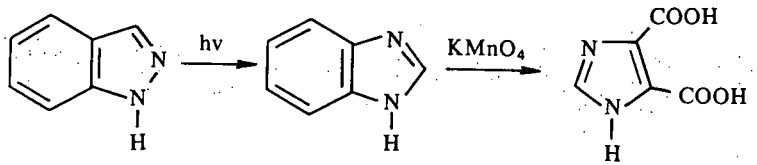


ولايمكن اختزال البيرازول بسهولة إلى البيرازولين، وإن تم ذلك فيتم ببطء شديد وبواسطة الهيدروجين الوليد (النشط). وعلى الرغم من ذلك فإنه يمكن تحضير البيرازولين من تفاعل الأكرولئين والهيدرازين على النحو التالي :



Pyrazoline

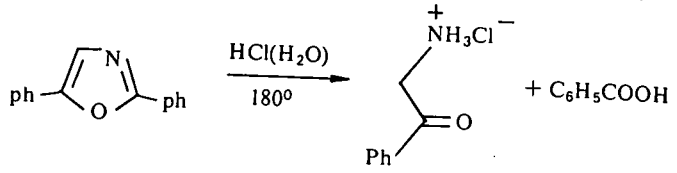
والمركب الأخير سهل الأكسدة ولعل أقرب دليل على ذلك هو النطاق الواسع لاستعماله كمظهر ضوئي في أغراض التصوير إلى جانب الهيدروكينون حيث يمكن انتزاع الهيدروجين منه بواسطة البروم ويتحول إلى البيرازول. يتحول البيرازول بتأثير الأشعة الضوئية ذات الطاقة العالية جزئياً إلى ايميدازول، فلقد وجد أن ٣٠٪ من الاندازول تتحول إلى بنز إيميدازول فيما لو سلطت عليه الأشعة فترة ما. ويمكن الاستدلال على ذلك لدى أكسدة المركب الأخير بواسطة البرمنجنات حيث ينشأ حمض إيميدازول — ٤، ٥ — ثنائي حمض الكربوكسيل Imidazole-4,5 -dicarboxylic acid كما يتضح من المعادلات التالية :



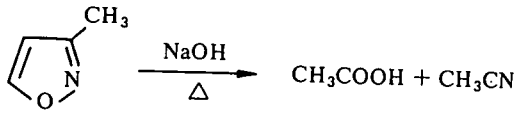
Indazole — Benzimidazole — Imidazole-4,5-dicarboxylic acid

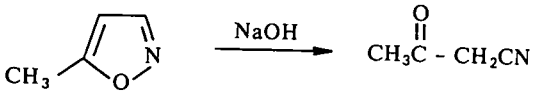
ومما تجدر الإشارة إليه أنه لا تؤثر العوامل المؤكسدة في الثيازول، في شروط عادية، بينما تتأثر حلقته وتنفتح تحت تأثير برمنجنات البوتاسيوم مثلا. كذلك فإن الثيازول لا يتأثر بالعوامل المختزلة، إلا أن الحلقة تنفتح لدى حادثة الهدرجة دون أن يتهدرج. أما إذا أريد هدرجته فيلجأ إلى تفاعلات التكاثف كما ذكرت هذه الظاهرة في بحث البيرازول وعندها ينشأ ثيازولين Thiazoline وثيازوليدين Thiazolidine.

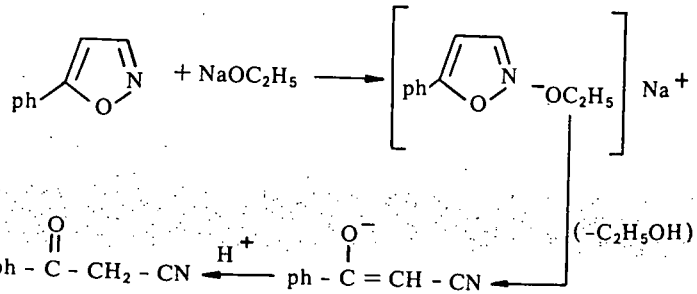
فيما يلي يتبين من التفاعل التالي كيف أن حلقة الأكسازول تنفتح لدى هدرجتها بوجود حمض معدني :



ويختلف الحال في الوسط القاعدي، حيث لا تنفتح حلقة الاكسازول، في حين تنفتح حلقة الايزوأكسازول بسهولة في هذا الوسط ولاسيما إذا توفر على حلقته مجموعة بديلة في وضع ملائم حيث تسهم في ذلك كما يظهر ذلك من الأمثلة التالية :

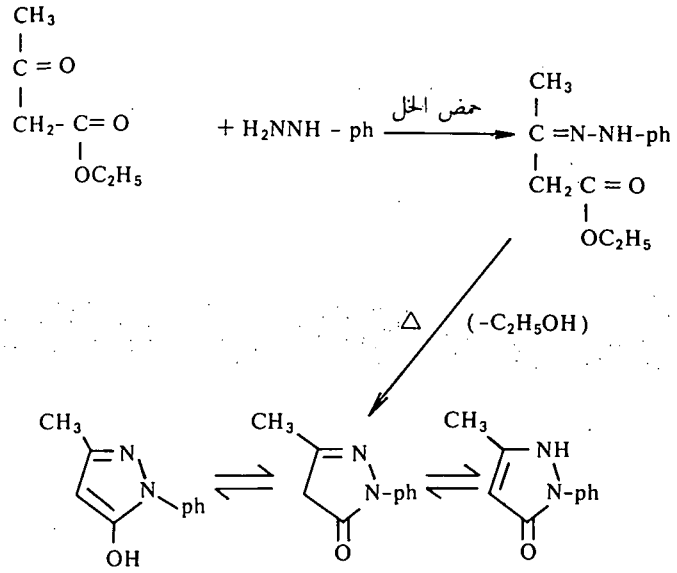






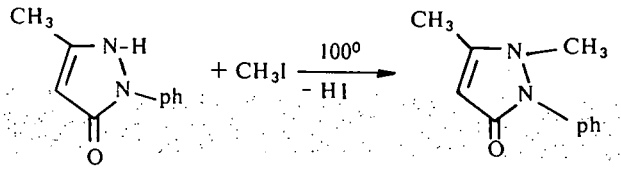
أهمية البيرازول والأيميدازول :

للبيرازول مشتقات مهمة في مجال المواد الطبية نذكر منها مركب أنتيبايرين Antipyrin الذي يحضر بمعاملة إستر أسيتوأسيتات Acetoacetic ester بالفنيل هيدرازين في وسط حمض الخل حيث يتكون في باديء الأمر مشتق الهيدرازون الذي يتحول بالتسخين إلى حلقة البيرازول المطابقة بأشكال ثلاثة كما يظهر من المعادلات التالية :



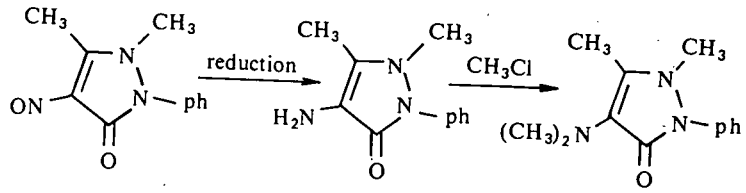
1-Phenyl- 3- methylpyrazol (5)one

مثيله مشتق البيرازول يؤدي إلى المركب المعروف أنتيبايرين Antipyrin :



(Antipyrin)

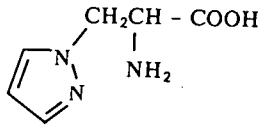
هذا المركب عبارة عن مركب صلب يذوب في الماء والكحول، وله طعم مر، يأخذ محلوله المائي اللون الأحمر البني عند معاملته بكلوريد الحديديك $FeCl_3$. درجة انصهاره ١١٣°م، يتفاعل مع حمض النيتروز حيث يتكون مركب ٤ — نيتروزو — أنتيبايرين 4-Nitroso-antipyrin الذي يختزل بسهولة إلى الأمين المطابق، هو الأخير إذا ماعومل بكلوريد المثيل فإنه ينتج المركب المعروف باسم باميراميدون Pyramidon كما يلي :



4-Nitroso-antypyrin

4-Dimethylamino antipyrin
(Pyramidon)

إن لكل من أنتيبايرين وبايراميدون وPyramidon مركبات أخرى شبيهة لهما في البنية التركيبية، مركبات تستخدم كعقاقير لتخفيف الحمى وعلاج الاضطرابات العصبية وعلاج الروماتزم. والجدير بالذكر أن هناك مشتق آخر للبيرازول متوفر في بذور ثمار البطيخ يساعد على النوم وله الصيغة التالية :



β -[Pyrazolyl-(1)] alanine

إن حلقة الايميدازول لا تقل شأناً عن مشتقات البيرازول وعلى الأخص من الناحية البيولوجية. إن حلقة الايميدازول هي جزء من تركيب قاعدة حلقية غير متجانسة لها أهميتها البيولوجية وتعرف بحلقة البيورين Purine. هذا وتلعب قاعدة

الايميدازول دوراً هاماً في العمليات البيولوجية حيث توجد هذه الحلقة في الحمض الأميني هيستيدين الذي يعمل كمتقبل للبروتون في الأنزيمات.

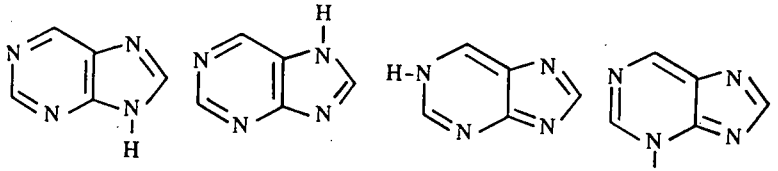
ثانياً : حلقة بيورين :

تتألف حلقة بيورين من حلقتين هما حلقة ايميدازول وحلقة بيريميدين.

أيميدازول

بيريميدين
Pyrimidine

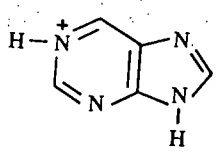
وهناك احتمال وجود أربعة تراكيب بنائية لحلقة بيورين إلا أن السائد من هذه التراكيب هما صيغتي ١ و٢.



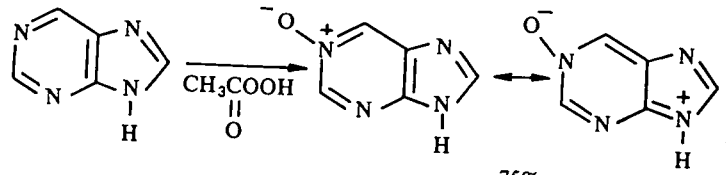
١ ٢ ٣ ٤

9H-Purine 7H-Purine 1H-Purine 3H-Purine

حلقة بيورين قاعدة ضعيفة ($pK_a = 2.5$)، وتتحطم إذا ماسخن هذا المركب في محلول عياري من حمض الكبريتيك لمدة ساعة بنسبة ١٠٪. كما أن موقع إضافة البروتون غير مؤكد إلا أن بعض الدراسات تشير إلى أن هذه الإضافة تتم عند ذرة النيتروجين رقم ١، بصورة رئيسية.

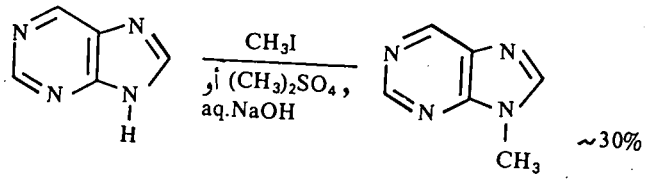


تتأكسد حلقة البيورين بواسطة فوق أكسيد حمض الخل وينتج مشتق أكسيد البيورين N-oxide، في حين أنها تقاوم الهدرجة، وإن حدثت فإن النواتج غير معروفة.



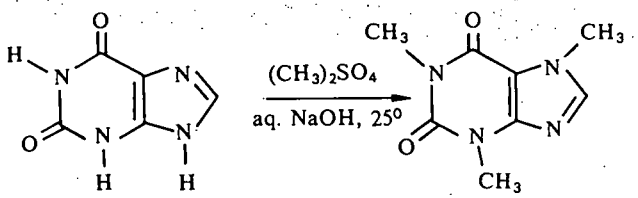
~ 75%

هذا ويمكن ألكلة ذرة نيتروجين بيورين بواسطة يوديد الميثل أو ثنائي الميثل سلفيت، وتدخل المجموعة الألكيلية على ذرة نيتروجين رقم ٩ بنسبة كبيرة. أما تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية على ذرة الكربون لهذه الحلقة فغير معروفة، ولا تعرف أيضاً مثل هذه التفاعلات مع ألكيلات بيورين.



~30%

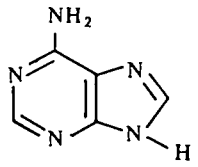
هذا وتتصف حلقة البيورين بثباتها في محلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن وذلك بعكس المشتقات الألكيلية لها والتي تحمل المجموعات الألكيلية على ذرات النيتروجين. كما أن مشتقات أكسي أو أمينوبيورين أكثر سهولة في ألكلتها على ذرة النيتروجين من حلقة البيورين كما يتضح من المثال التالي:



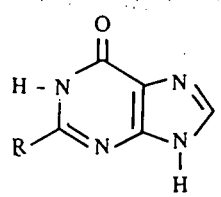
Caffeine
كافئين

وتجدر الإشارة هنا إلى أن مشتقات أكسي ــ بيورين ومشتقات أمينو ــ بيورين مركبات لها أهمية بيولوجية. فكثير من هذه المشتقات وعلى الأخص الأدنين والجوانين هما من أهم الأجزاء الأساسية في البنية التركيبية للحموض النووية DNA وRNA. والحموض النووية هي الجزيئات التي تختزن المعلومات الوراثية وتقوم بنسخها في الخلية. فالخلية تحتوي على كروموسومات في نواتها ويوجد على هذه الكروموسومات الجينات التي تتحكم في وظائف الخلية. والجينات ماهي إلاّ قطع دائرية من جزيئات DNA تقع على نفس شريط DNA الذي يبلغ طوله المتر في كل خلية بشرية. تصدر الجينات الأوامر في شكل إشارات كيميائية عن طريق نظام لنقل المعلومات بإستخدام ناقلات. ويعتبر الحمض النووي دي أوكسي رايبوز DNA هو المرسل الكيميائي، أما الحمض النووي الرايبوزي RNA فهو الرسول الكيميائي. ويضمن هذا النظام في داخل الخلية بناء البروتين حيث يتم تكوين بروتينات جديدة من عناصر كيميائية أبسط .

كما أن أشرطة الـ DNA هذه تقوم بدور الحافظ للصفات الوراثية التي تنتقل عن الأباء. والـ DNA مغزلي في بنيته يتخذ شكل لولب مزدوج يلتف أحد شريطيه على الآخر وعندما تنقسم الخلية فإن اللولب المزدوج ينقسم ويقوم كل لولب منهما بدور القالب لإنتاج لولب مكمل، وآنذاك نحصل على صورتين متطابقتين للأصل.



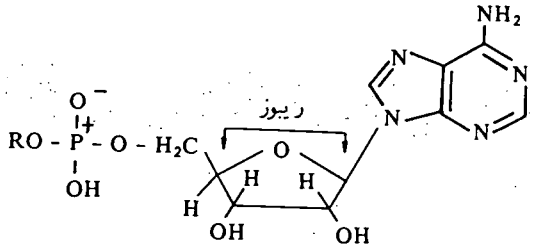
Adenine أدنين



جوانين $R = NH_2$, Guanine

هيبوزانثين $R = H$, Hypoxanthine

والحموض النووية ماهي إلا عديد النيكليوتيدات Nucleotides. وتتألف وحدة نيكليوتيد من قاعدة نيتروجينية حلقية ووحدة سكر (ريبوز أو دي اكسي ريبوز)و حمض الفوسفور يرتبط هو الأخير برابطة استرية مع السكر . وتسمى وحدة نيكلوزيد Nucleoside إذا ارتبطت أحد القواعد النتروجينية الحلقية مع وحدة السكر .



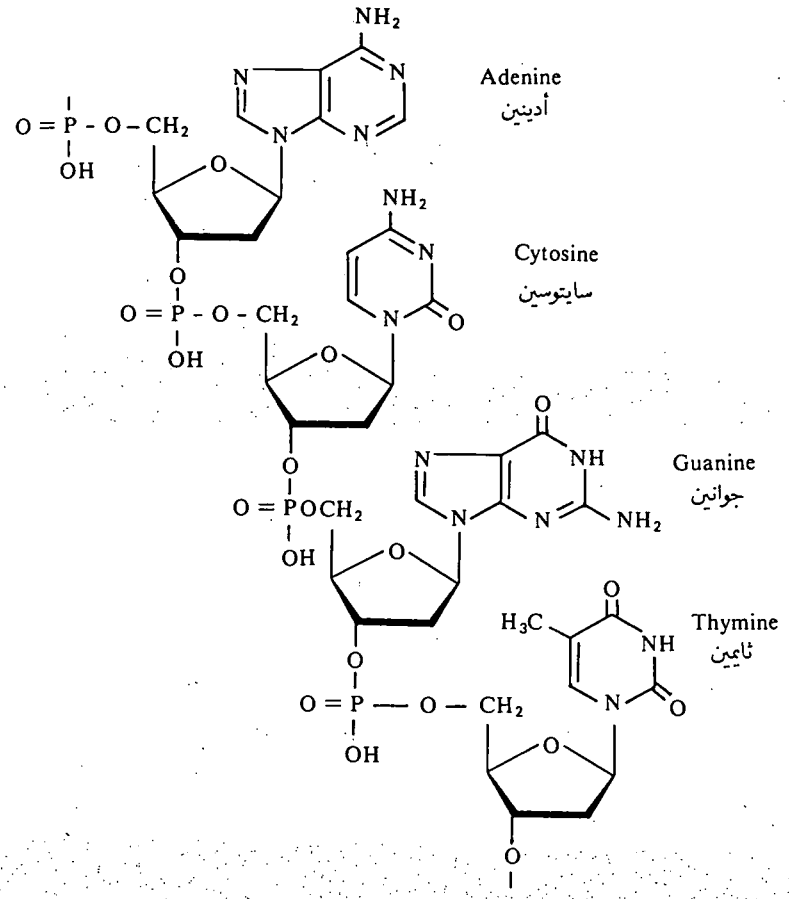
"nucleotide"

Adenonsine-5 -monophosphate, $R = H$

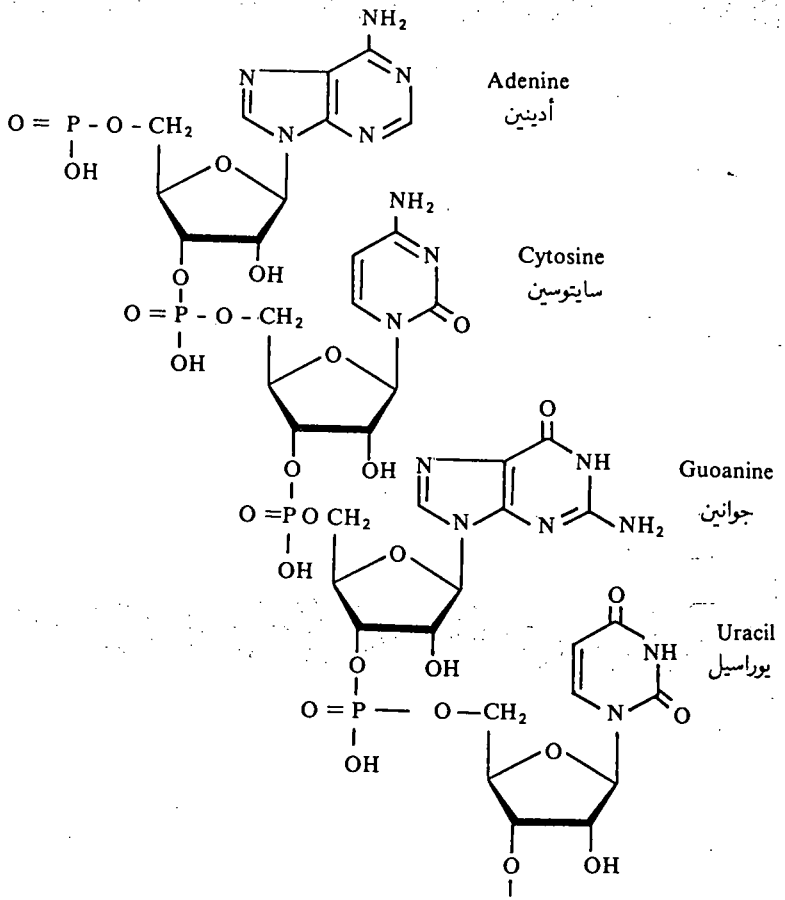
Adenosine diphosphate (ADP), $R = HO-P(=O)(OH)-O^-$

Adenosine triphosphate (ATP), $R = HO-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-O^-$

ويختلف نوعي الحموض النووية باختلاف الوحدة السكرية الموجودة في النيكليوتيد. فالسكر دي أوكسي رايبوز (هو رايبوز فاقد ذرة أكسجين في الموقع ٢) هو المكون للحمض النووي دي أوكسي رايبوز Deoxyribonucleic acid (DNA) (شكل ١٥ ــ ١) أما السكر المكون للحمض النووي الرايبوزي Ribonucleic acid (RNA) فهو الرايبوز (شكل ١٥ ــ ٢).



شكل ١٥ ــ ١: جزء من سلسلة Deoxyribonucleic acid (DNA)



شكل ١٥ ــ ٢: جزء من سلسلة Ribonucleic ocid (RNA)

التحليل الطيفي للمركبات الحلقية غير المتجانسة :

كل من الأطياف الألكترونية وأطياف IR وأطياف NMR للمركبات الحلقية غير المتجانسة البسيطة تنطبق والخواص الأروماتية لها. وكما هو الحال في التحليل

الطيفي للمركبات العضوية فإن أطياف IR لهذه المركبات الحلقية، سواء البسيطة منها أو المعقدة، تسمح بالتعرف على المجموعات الفعالة الموجودة بجزيئاتها.

الأطياف الالكترونية :

تبدو الأطياف الالكترونية للمركبات الحلقية الخماسية البسيطة غير معقدة، وفي العادة تظهر بها حزمة طيفية واحدة متوسطة الكثافة وينعدم في أطيافها وجود الشكل الدقيق الموجود في طيف UV لمركب البنزين. وتحدث إزاحة ملحوظة في الأطياف إذا وجدت مجموعات بديلة على الحلقة. هذا ويزداد عدد الحزم الطيفية في المركبات الحلقية الخماسية المتكاثفة مع حلقات أخرى (جدول ١٥ ــ ٢).

جدول ١٥ ــ ٢: الأطياف الإلكترونية لبعض المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية.

إسم المركب	λ max. (nm)	ε
بيرول	210	5100
٢ ــ اسيتل بيرول	287, 250	15900, 4370
فورفورال	272, 227	13180, 2228
فيــوران	200	10000
٢ ــ اسيتيل فيوران	269, 225	13500, 2400
ايميد ازول	205	3900
ثيوفين	235	4300
ثيازول	235	3000
اندول	288, 261, 219	4900, 6300, 25000

هذا وتتميز الأطياف الالكترونية للأزينات azines غير المستبدلة بوجود حزم طيفية بين الطول الموجي ٢٠٠ نانومتر و ٣٧٠ نانومتر. وينزاح الامتصاص إلى طول موجي أعلى عند وجود مجموعات بديلة على الحلقة. ومعظم هذه المركبات تعطي حزمة طيفية في المدى ٢٤٠ ــ ٢٦٥ نانومتر (لها طابع الشكل الدقيق الموجود في الطيف المماثل لمركب البنزين)، وتعزى إلى الحالة الانتقالية $\pi^* \leftarrow \pi$. ويظهر

في أطياف هذه المركبات الحلقية، إلى جانب الحزمة الطيفية آنفة الذكر، حزمة أخرى ضعيفة ناجمة عن الحالة الانتقالية $n \leftarrow \pi^*$ وعند طول موجي أعلى يقع ضمن المجال ٢٧٠ نانومتر في الأزينات البسيطة مثل البيريدين وإلى ٣٥٠ نانومتر كما هو الحال في الأزينات التي تحوى أكثر من ذرة مغايرة (جدول ١٥ ــ ٣). وتزداد هذه الأطياف تعقيداً في المركبات ثنائية الحلقة مثل الكينولين حيث تتراكب الحزم الطيفية الناجمة عن الحالات الانتقالية $\pi^* \leftarrow \pi$ و $\pi^* \leftarrow n$ (جدول ١٥ ــ ٤). وتزداد كثافة.

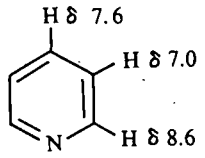
جدول ١٥ ــ ٣: الأطياف الالكترونيه للبيريدين وبعض الحلقات السداسية غير المتجانسة.

إسم المركب	$n \rightarrow \pi^*$ λ max.(nm)	ε	$\pi \rightarrow \pi^*$ λ max.(nm)	ε
بيريدين (هكسان)	270	450	251, 195	7500	2000, 2700
بيريدين (ايثانول)			257		5600
بيرازين (هكسان)	328	1040	260		2030
بيريميدين (هكسان)	298	326	243		3210
بيريميدين (ماء)	271	420	243		5500
بيريدينوم (H_3O^+)			242		200,
بنزين			254, 202	7400	

جدول ١٥ ــ ٤: الأطياف الالكترونيه للكينولين وأيزوكينولين

	λ max.(nm)	ε
كينولين	226, 270, 313	35500, 3880, 2360
كينولينيوم	233, 313	34700, 6350
ايزوكينولين	217, 266, 317	37000, 4030, 3100
نفثالين	220, 275, 312	100000, 5600, 250

أطياف NMR كما هو متوقع من الخواص الأروماتية لهذه المركبات فإن مكان حزم امتصاص بروتوناتها يقع مكان الامتصاص المألوف لبروتونات الحلقات الأروماتية المتجانسة، وقد مر علينا أمثلة لذلك عند دراسة التحليل الطيفي للمركبات العضوية (الفصل السابع). وعموماً كلما قلت الكثافة الالكترونية حول البروتون كلما حدث امتصاصه عند قيمة دلتا أكبر، وأقرب مثل لتوضيح الفكرة هو طيف NMR لحلقة البيريدين.



أسئلة عامة :

س ١ : رتب المركبات العضوية التالية حسب قوة القاعدية.

ايثل أمين، بيريدين، بيرول، بيروليدين، أنيلين، ايميدازول.

س ٢ : أي المركبات التالية أقوى فعالية تجاه العوامل الالكتروفيلية، البيريدين أم البنزين أم الفينول وأيها أضعف. وهل هناك فارق في قوة فعالية كل من البنزين والبيريدين تجاه العوامل الالكتروفيلية. علل لما تقول.

س ٣ : عند تسخين كل من ايثل أسيتو أسيتات وفورمالدهيد وهيدروكسيل أمين في معزل عن الهواء فإنه يمكن عزل أحد مشتقات البيريدين في حصيلة جيدة، ارسم الصيغة البنائية لهذا المركب.

س ٤ : ينتج مركب عضوي صيغته الإجمالية $C_8H_{10}O_3$ من أسيلة مشتق مركب فيوران، يتميز طيف ^1H NMR للمركب الأخير بالحزم الطيفية التالية:

ثنائية (1H) عند ١ر٧ دلتا (J = 5 Hz).

ثنائية (1H) عند ٣ر٦ دلتا (J = 5 Hz).

رباعية (2H) عند ٨ر٤ دلتا.

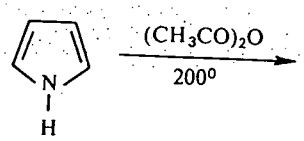
أحادية(3H) عند ٤ر٢ دلتا.

ثلاثية (3H) عند ٤ر١ دلتا.

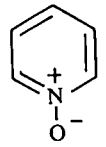
اقترح صيغة بنائية لهذا المركب.

س ٥ : أين تدخل المجموعة الالكتروفيلية البديلة في المركب الحلقي الخماسي أحادي الذرة المغايرة Heteroatom ، ولماذا؟

س ٦ : أكمل التفاعلات التالية وأعط أسماءً مناسبة للمركبات الداخلة في هذه التفاعلات والناتجة منها :

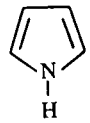
١. 

2.

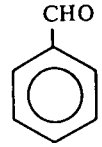


Br_2 / EtOH

3. 4

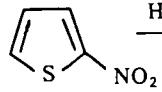


+



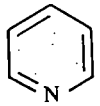
1.H^+
2. oxidation

4.



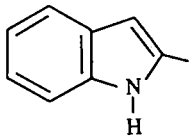
$HCHO/(CH_3)_2NH$

5.



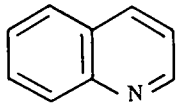
$CH_3CH_2CH_2CH_2Li$
benzene

6.



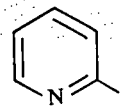
HNO_3/H_2SO_4
درجة حرارة الغرفة

7.



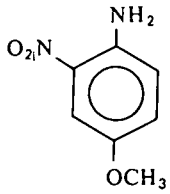
$KMnO_4$

8.



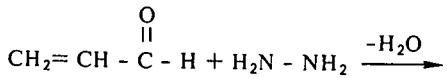
CH_3CHO
base

9.

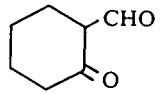


1. glycerol/H_3O^+
2. oxidation

10.

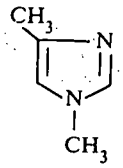


11.



+ NH_2OH

12.



+ Br_2

س ٧ : أي المركبين التاليين تعتقد أن يكون له درجة غليان أعلى؟ علل لما تقول.

س ٨ : ارسم الصيغ التأرجحية لمركب أيزوكينولين؟

س ٩ : لماذا لا يتم الإحلال الالكتروفيلي على ذرة الكربون رقم ٤ في مركب البيريدين؟

١٦ الفصل السادس عشر: كيمياء المنتجات الطبيعية

مقدمة :

يعرف العامل في حقل الكيمياء العضوية المنتجات الطبيعية على أنها المركبات التي تنتج بواسطة الكائن الحي. يشمل هذا التعريف العديد من المركبات التي تنتمي إلى طوائف مختلفة منها ماسنلخصه، في هذا الكتاب مثل الحموض الأمينية والبروتينات ومنها ماسنقوم بدراسته بصورة تفصيلية في فصل مستقل وهي الكربوهيدرات، ومنها مامر علينا عرضاً، وجميعها يلعب دوراً هاماً في التفاعلات الأيضية Metabolic reactions. ومع ذلك فإن أكثرها لفتاً للانتباه عند دارس الكيمياء العضوية المواد التي يتم فصلها من النباتات أو من الكائنات الحية الدقيقة. وبغض النظر عن منفعتها للمصدر الطبيعي إلا أن أهميتها بالنسبة للإنسان في مجالات متعددة مثل العقاقير (الأعشاب) والأصباغ وما إلى ذلك لا تقدر بثمن.

ليس هناك من طريقة واحدة يمكن اتباعها في تصنيف هذه المنتجات إذ ربما تصنف في مكان ما وفقاً لتركيبها البنائي، أو قد تصنف في مكان آخر وفقاً للمصدر الطبيعي التي تنتج منه. هذا وقد تصنف في مصدر آخر وفقاً لتأثيراتها الفسيولوجية المختلفة إذ يستخدم البعض منها كمضادات حيوية وبعضها مضادات جرثومية والبعض الآخر مسكنات للآلام.

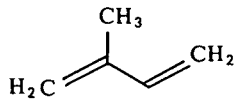
يدفع حب التطلع دارس الكيمياء إلى البحث عن هذه المنتجات الطبيعية وعن الفوائد الناجمة عنها. وحتى يتحقق ذلك فإنه لابد من فصل هذه المركبات من مصدرها الطبيعي، والعملية المألوفة في الحصول عليها هي تجفيف، فسحق أجزاء المادة النباتية ومن ثم الاستخلاص باستخدام مذيب مناسب مثل الكلوروفورم أو الكحول. وإذا مابخر المذيب بعد ذلك تتخلف مادة صمغية أو زيتية القوام مكونة من عدد من المركبات تفصل عن بعضها بطريقة أو بأخرى. وغالباً ماتستخدم طريقة الفصل اللوني التي تعد أفضل الوسائل على الرغم من أن المادة الصمغية تحوي العشرات من المركبات. ولكن يمكن أن تبسط هذه الأعداد الكبيرة إلى مجموعات بواسطة طرق الفصل هذه، أضف إلى ذلك أن الكثير من هذه المكونات قد تكون مركبات مألوفة أو مركبات تركيبها الكيميائي غير معقد. وإذا ماتم فصل المركب الطبيعي من مصدره، يشرع في تعيين تركيبه البنائي وهذا أمر لا يمكن إنجازه بسهولة ففيه مافيه من طول الدرج والتعويق. ففي كثير من الأحيان قد يكون تركيز المركب الطبيعي ضئيلاً جداً في مصدره (بضع ميكروجرامات) الأمر الذي يتطلب درجة عالية من التقنية سواء في عملية الفصل أو في التفاعلات التي تجري عليه بهدف تعيين البنية التركيبية. ووجود الكثير من هذه المركبات بتراكيز منخفضة يقيد الكيميائي أحياناً إزاء إجراء تجارب محدودة ليس إلا. من بين التجارب المهمة التي يجريها الكيميائي بغية التعرف على المركب الطبيعي عملية تكسيره إلى جزيئات صغيرة يمكن التعرف عليها بسهولة وهذه التجربة قد يتعذر إجراءها عندما لا يتوفر المركب الطبيعي بكميات كافية. وهنا يتسع باب البحث فيلجأ الكيميائي إلى تشييد المركب من جزيئات صغيرة ومن ثم تقارن خواص هذا المركب مع نظيرها للمركب الطبيعي المغاير من حيث التركيب بواسطة طرق التقنية الحديثة التي استطاع الكيميائى أن يوفرها لنفسه في عصرنا الحاضر وهي طرق التحليل الطيفي. ويجب أن لا يغيب عن البال أن مثل هذا التشييد في المختبر للمنتجات الطبيعية مفيد جداً فهو يقدم الطرق المبتكرة ويتيح فرصة الحصول على المركب الطبيعي بكميات وافرة ربما كان لها استخدام مهم في وقت من الأوقات.

هناك جانب دراسي مهم في كيمياء المنتجات الطبيعية وهي الطريقة التي يتكون بواسطتها المركب الطبيعي في مصدره (الإصطناع الحيوي) biosynthesis. وقد أقحم الكيميائي نفسه في خوض هذا المجال الدراسي كثير التعقيد وهذا أمر

يؤدى به إلى جمع معلومات جمة حول هذا الموضوع ربما تفتح آفاقاً مفيدة ونافعة للإنسان في يوم من الأيام . وتقسم المنتجات الطبيعية إلى قسمين حيث يحوي القسم الأول المركبات الداخله في التفاعلات الأولية التي تنتج عنها حموض كربوكسيليه بسيطه وحموض أمينية وسكريات ودهون وغيرها . وتعتبر مركبات هذا القسم ، المواد الأساسيه لمركبات الأيض الثانوية التي تمثل القسم الثاني وهي موضوع بحثنا في هذا الفصل . أما معظم مركبات الأيض الأساسية فقد نوقشت في هذا الكتاب في فصول مستقلة .

التربينات :

إن الكثير من مكونات الزيوت الطيارة في النباتات العطرية تحوي مركبات ذات صيغ كيميائية يدخل في هياكلها مضاعفات من خمس ذرات كربون أي مضاعفات وحدة الايزوبرين.



أيزوبرين isoprene

ويطلق على مثل هذه المركبات التي تحوي عدداً من ذرات الكربون ١٠ أو ١٥ أو ٢٠ وهلم جرا بالتربينات Terpenes. وتقسم التربينات تبعاً لعدد ذرات الكربون الداخل في تركيبها إلى:

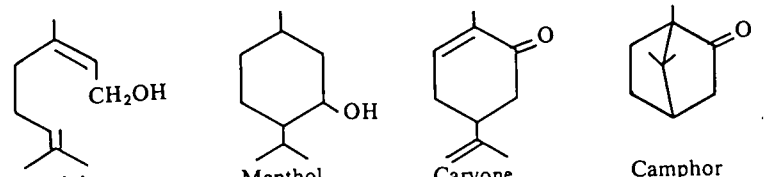
تربينات أحادية	Monoterpenes	(وحدتين من الأيزوبرين)
سسكويتربينات	Sesquiterpenes	(ثلاث وحدات ايزوبرين)
تربينات ثنائية	Diterpenes	(أربع وحدات ايزوبرين)
تربينات ثلاثية	Triterpenes	(٦ وحدات ايزوبرين)
تربينات رباعية	Tetraterpenes	(٨ وحدات ايزوبرين)

وتعتبر أبسط هذه التربينات هي (C_{10} وC_{15}) وهى المكونات الأساسية للزيوت الطيارة المفصولة من الأجزاء المختلفة لكثير من النباتات.

التربينات الأحادية (C_{10}) :

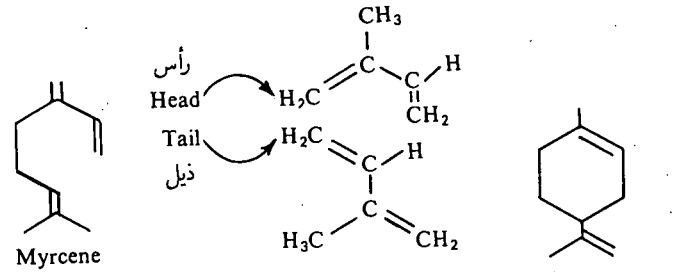
هذه التربينات مركبات طيارة وهي التي يعزى إليها الرائحة الزكية التي يتميز بها الكثير من النباتات. ويستخدم البعض من هذه المركبات تجارياً في العطورات،

كما ويستخدم البعض منها في الطب أو في أغراض أخرى. التربينات الأحادية الطبيعية منها ماهو حلقي ومنها المركبات المفتوحة كما يظهر من صيغ بعض هذه المركبات.



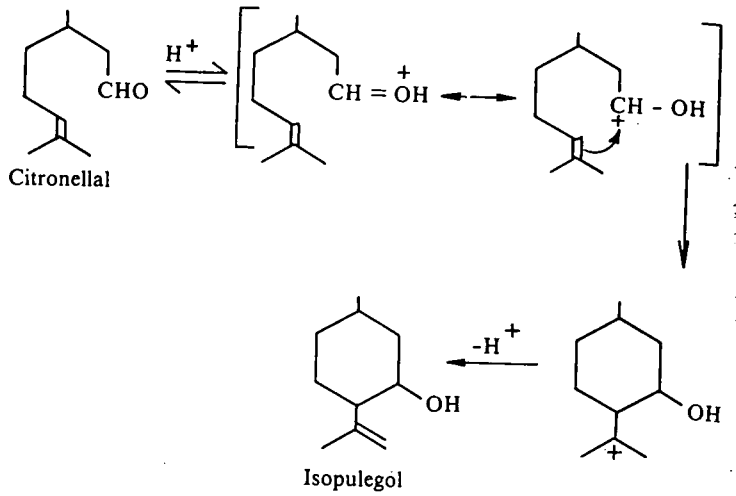
Geraniol (geranium oil) — Menthol (mentha) — Carvone (caraway oil) — Camphor (camphor tree)

وترتبط وحدات الأيزوبرين ببعضها لتكوين التربينات الأحادية، باتحاد أحد طرفي وحدة أيزوبرين (الرأس Head) إلى الطرف الآخر (الذيل Tail) في الوحدة الأخرى كما يتضح من تكون التربينات الأحادية البسيطة التالية :



Myrcene (bayberry) — Limonene (lemon, orange)

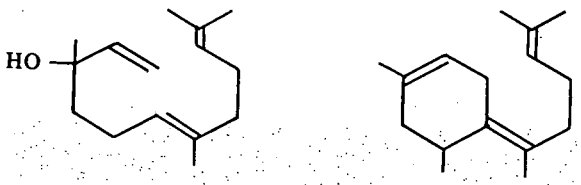
هناك العديد من التربينات الأحادية المفتوحة لها القدرة على التحلق عند تسخينها في الأوساط الحمضية، وينتج عندئذ تربينات أخرى، كما يتضح من المثال التالي :



Citronellal — Isopulegol

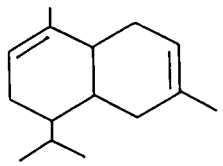
سيسكو يتربينات (C_{15}) :

تربينات تنتشر في الطبيعة على نطاق واسع ويدخل في هيكلها خمس عشرة ذرة كربون أي ثلاث وحدات أيزوبرين. وتتحد هذه الوحدات مع بعضها بطرق مختلفة وينتج عن هذا الاتحاد سيسكويتربينات مختلفة قد تكون مركبات مفتوحة أو أحادية الحلقة أو ثنائية الحلقة أو ثلاثية الحلقة كما يظهر من الأمثلة التالية :

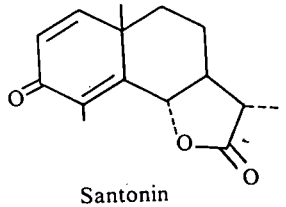


Nerolidol (neroli oil)

Zingiberene (ginger oil)



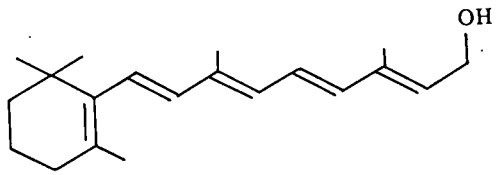
Cadinene
(oil of cade)



Santonin
(species of Artemisia)

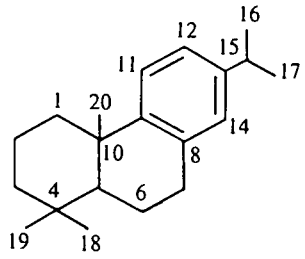
التربينات الثنائية (C_{20}).

التربينات الثنائية الطبيعية (٤ وحدات ايزوبرين) قد تكون مركبات حلقية أو غير حلقية. ومن أبرز الأمثلة على هذه التربينات هو مركب فيتامين أ الذي يتوفر في زيت الأسماك وعلى الأخص في زيت كبد سمك القرش. يحوي فيتامين أ في صيغته البنائية حلقة وسلسلة جانبية وهو مركب ذواب في الدهن ومهم جداً للرؤيا في الليل.

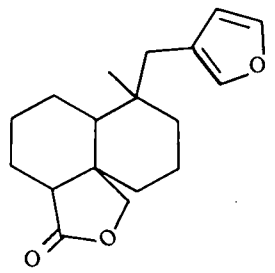


فيتامين أ Vitamin A

تنتشر هذه التربينات بصورة رئيسية في المملكة النباتية وتختلف في تركيبها البنائي وذلك باختلاف المصدر الطبيعي. ويعرف حتى الآن أكثر من خمس عشرة نواة في التربينات الثنائية، أكثرها انتشاراً في الكثير من العائلات النباتية هي نواة أبيتان abietane (1) ونواة كليرودان clerodane (2).

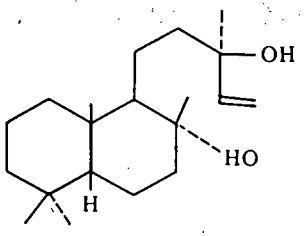


(1)

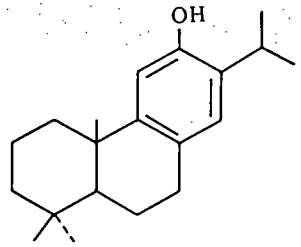


(2)

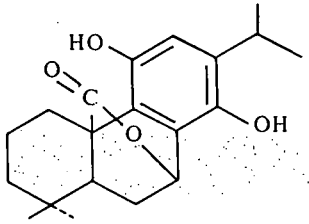
ويضم شكل ١٦ — ١ بعض الأمثلة على التربينات الثنائية التي تم فصلها من أنواع مختلفة من عائلات نباتية مختلفة أيضاً. وتجدر الإشارة إلى أن وجود المركب التربيني الواحد سواء أحادي أو ثنائي أو غير ذلك يتكرر في أنواع العائلة النباتية الواحدة وقد يتكرر وجوده في عائلات نباتية مختلفة.



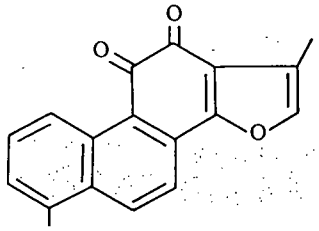
Sclareol



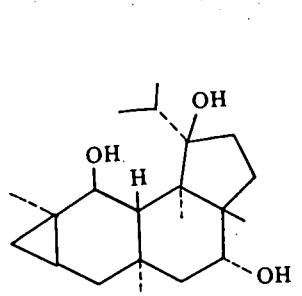
Ferruginol



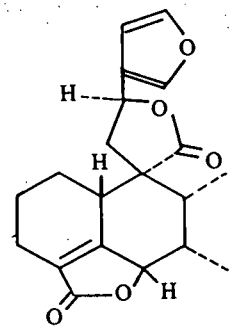
Isocarnosol



Tanshinone-I



2β,9α,13β-Trihydroxy-verrucosane

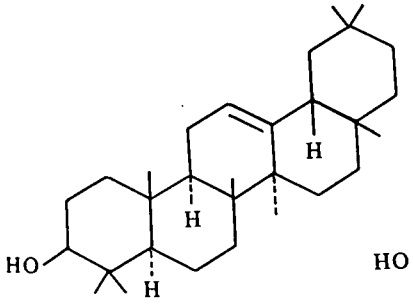


Teucvin

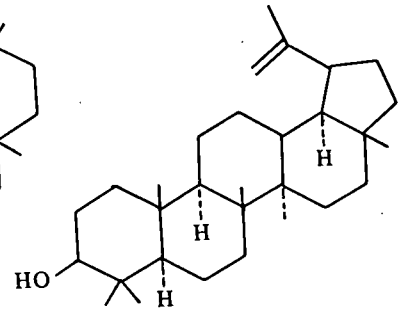
شكل ١٦ ــ ١: بعض أنواع التربينات الثنائية

التربينات الثلاثية (C_{30}) :

أكثر التربينات انتشاراً في النباتات هي التربينات الثلاثية، ويدخل في الغالب في تركيبها البنائي خمس حلقات Pentacyclic وهي مواد صلبة مثل أميرين ولوبيل.

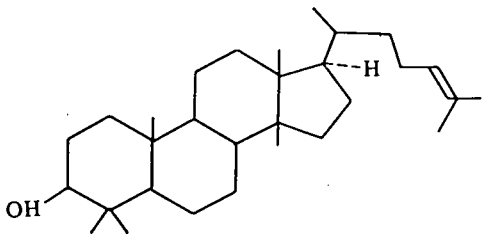


بيتا ــ أميرين β'-Amyrin



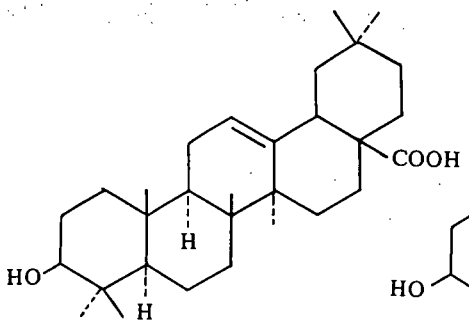
لوبيول Lupeol

أما مركب لانوستيرول فهو التربين الثلاثي الشائع من أصل حيواني ويمثل المصدر الطبيعي للستيرويدات.

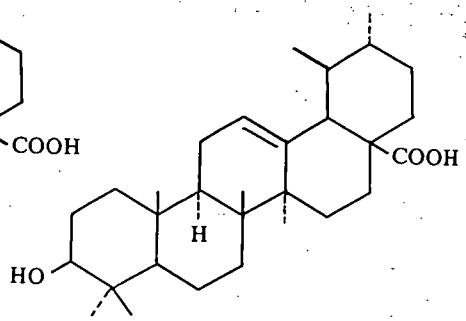


لانوستيرول Lanosterol

تنتشر التربينات في الطبيعة في الصورة الحرة أو على هيئة سابونينات Saponins. ويعرف حتى الوقت الحاضر ٢٤ نواة نموذجية يتألف منها التركيب البنائي لجميع التربينات الثلاثية المعروفة، وأكثرها توفراً في الطبيعة هي نواة أولينين Oleanane (مثل حمض أوليونوليك) ونواة يورسين Ursane مثل حمض يورسوليك.



Oleanolic acid



Ursolic acid

ولبعض التربينات الثلاثية نشاط ضد الميكروبات والبعض منها له تأثير على بعض الحشرات. كما أن بعضها له أهمية بيولوجية فمثلاً أظهرت التجربة أن مشتقات حمض يورسوليك تعمل على نقصان كل من كوليستيرول الدم (مركب ستيرويدي) وتركيز الليبيدات الفوسفورية.

استخلاص التربينات من النباتات :

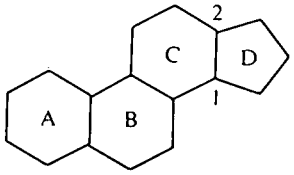
تنتشر التربينات في المملكة النباتية علماً بأنه قد تم عزل القليل منها من مصادر طبيعية أخرى. وهناك عدة طرق متبعة لاستخلاص التربينات من المصدر النباتي منها :

١ ــ التقطير بالبخار.
٢ ــ الاستخلاص بواسطة مذيبات متطايرة (درجات غليانها منخفضة).
٣ ــ الادمصاص على سطح مركب.

وتعتبر الطريقة الأولى (التقطير بالبخار) أكثر هذه الطرق استخداماً حيث يسحق الجزء النباتي جيداً ومن ثم يقطر بالبخار. وإذا كان من خصائص مركب تربيني معين التكسر تحت ظروف هذه الطريقة فإن الباحث يلجأ عندئذ للطريقة الثانية حيث يستخدم ايثر البترول للاستخلاص وعند درجة حرارة منخفضة (٥٠°م) ولمدة كافية أي كفيلة باستخلاص جميع المركبات التربينية أو على الأقل معظم الكمية الموجودة من هذه المكونات، ومن ثم يتم تقطير الايثر عند ضغط منخفض. وفي الغالب فإن الزيوت الطيارة التي يتم فصلها بواسطة هذه الطرق تتألف من العديد من المركبات التربينية التي يمكن فصلها عن بعضها البعض بواسطة التقطير التجزئي حيث تتقطر التربينات الهيدروكربونية أولاً ومن ثم تتقطر التربينات الأكسجينية (سيسكويتربينات). هذا وفي الوقت الحاضر تستخدم وسيلة الفصل اللوني لفصل التربينات بعضها عن بعض. وتعتبر هذه الطريقة من أفضل الطرق المستخدمة لفصل التربينات الثلاثية وعلى الأخص الفصل بواسطة العمود، وذلك بعد استخلاصها من المصدر النباتي بواسطة المذيبات معتدلة القطبية.

الستيرويدات :

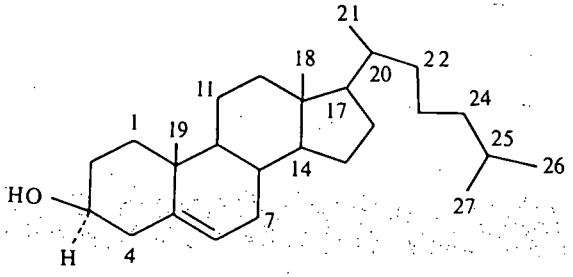
تنتشر أفراد هذه الطائفة على نطاق واسع في كل من المملكة النباتية والمملكة الحيوانية. وتتميز الستيرويدات Steroids في تركيبها البنائي بأربع حلقات، جميعها يتصف بوجود النواة التالية.



Perhydro-1,2-cyclopentanophenanthrene ring.

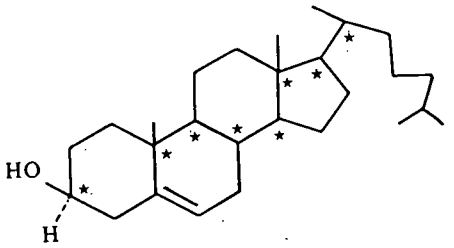
ومن هنا يأتي وجه الشبه من الناحية الكيميائية بين التربينات الثلاثية والستيرويدات حيث تتعدد الحلقات بالإضافة إلى تعدد مجموعات الميثل في الستيرويدات مثلها مثل التربينات الثلاثية. وعلى الرغم من هذا الشبه إلا أنه يندر وجود مركب ستيرويدي يحوي في تركيبه البنائي ٣٠ ذرة كربون. ويسقط تحت عنوان الستيرويدات الكثير من الطوائف أو المجموعات مثل الستيرولات Sterols والحموض الصفراوية Bile acids والهرمونات الجنسية Sex hormones.

أكثر الستيرويدات شيوعاً هو الكولستيرول، ويوجد في جميع أنسجة الحيوان وعلى الأخص في الدماغ والحبل الشوكي والحصوات الصفراوية. يحوي جسم الانسان حوالي نصف رطل من الكولستيرول، كما أن ترسب مشتقات هذا المركب في شرايين الجسم يسبب ارتفاعاً في ضغط الدم وتصلباً لهذه الشرايين.



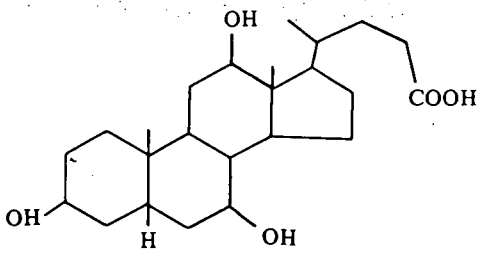
كولسترول Cholesterol

للكولسترول ٨ ذرات غير متماثلة وعليه فهو أحد ٢٥٦ متشابهاً فراغياً محتمل وجودها وفقاً للقاعدة 2^n السابقة الذكر.



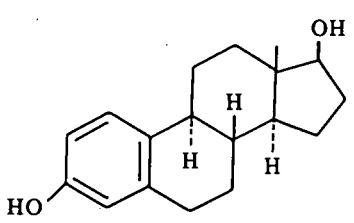
معظم الستيرويدات لها نفس الهيئة الفراغية لجزىء الكولستيرول، وربما أكثر الفروق شيوعاً في هذه المركبات عند ذرة الكربون رقم ٥ في الستيرويدات المشبعة وكذلك في الترتيب الفراغي لمجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة الكربون رقم ٣. ويرمز للمجموعات البديلة الموجودة على الحواف الخارجية لنواة الستيرويدات بـ ∝ و β وذلك حسب وضعها إما أن تكون أفقية equatorial أو عمودية axial بالنسبة لمستوى الحلقة على التوالي. فكل من مجموعة الهيدروكسيل (على ذرة الكربون ٣) والمجموعة الجانبية (على ذرة الكربون ١٧) في الكولسترول مجموعات β (وضع أفقي).

وكما ذكرنا آنفاً فإن أحد مجموعات الستيرويدات هي الحموض الصفراوية. والصفراء تلعب دوراً هاماً في الثدييات حيث تساعد على امتصاص الدهون والليبيدات الأخرى في سوائل الدم. والتركيب الكيميائي للصفراء ماهو إلا خليط من أميدات مشتقة من الحموض الصفراوية والحموض الأمينية، جلايسين وتورين Taurine. وتتميز جميع حموض الصفراوية بوجود مجموعة كربوكسيل في السلسلة الجانبية المرتبطة بذرة الكربون رقم ١٧ في نواة الستيرويد، ومجموعات هيدروكسيل في المواضع ٣ و٧ و١٢ على هذه النواة. وتختلف هذه الحموض في عدد مجموعات الهيدروكسيل وكذلك وضع هذه المجموعات سواء كانت عمودية axial أو أفقية equatorial. ومن الأمثلة على حموض الصفراء حمض كوليك.

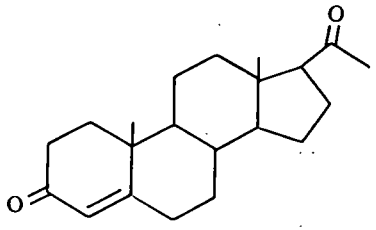


حمض كوليك
Cholic acid

الهرمونات الجنسية المسئولة عن الصفات الجنسية في كل من ذكور وإناث الثدييات ماهي إلا ستيرويدات تفرز من الأعضاء الجنسية (المبايض والخصى). ويطلق على الهرمونات الانثوية الاستروجينات estrogens بينما تدعى الهرمونات الذكرية الأندروجينات androgens. الهرمون الأساسي في الاستروجينات هو استراديول ويليه هرمون بروجسترون. ويتميز هرمون استراديول عن غيره من الاستروجينات بأن حلقة A تكون أروماتية كما يتضح من صيغته.



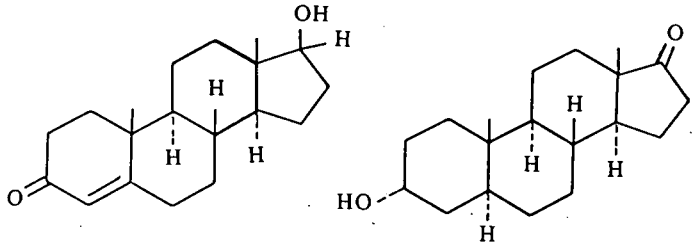
استراديول Estradiol



بروجسترون Progestrone

للأندروجينات (الهرمونات الذكرية) تركيب كيميائي مشابه لتركيب هرمون البروجسترون. والهرمون الأساسي في الأندروجينات هو تستوستيرون الذي ينتج في

داخل الخصية. وينتج من هذا الهرمون هرمون آخر هو أندروستيرون ويفرز في البول.

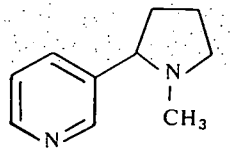


أندروستيرون Androsterone　　تستوستيرون Testosterone

أشباه القلويات (القلويدات) :

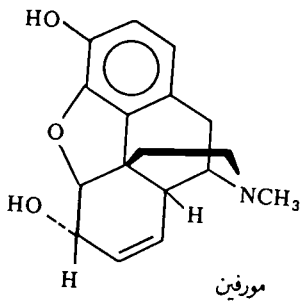
يطلق مصطلح القلويدات أو أشباه القلويات Alkaloids على تلك المنتجات الطبيعية المنحدرة من أصل نباتي وتحوي عنصر النيتروجين في تركيبها البنائي، كما أن ذرة النيتروجين في معظمها هي ذرة نيتروجين ثالثية. وفي حالات كثيرة يدخل الأكسجين في تركيبها بالإضافة إلى النيتروجين، وكثير مايحوي في تركيبه حلقة غير متجانسة أو أكثر. هناك مايربو على ثلاثة آلاف مركب شبه قلوي تم فصله والتعرف على بنيته التركيبية من نباتات مختلفة، بعضها تم فصله على شكل قواعد حرة بينما عزل البعض منها على هيئة أملاح.

معظم أشباه القلويات مركبات بللورية عديمة الذوبان في الماء، وبعضها سائل ذواب في الماء مثل شبه القلوي نيكوتين.

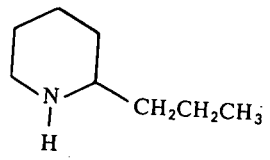


نيكوتين

تتصف أشباه القلويات بمرارة الطعم، كما أنها شديدة السمية إلا أنها ذات أهمية فسيولوجية إذ تستخدم كعقارات طبية ولكن بكميات قليلة جداً. بعض أشباه القلويات له تركيب بنائي بسيط مثل كونين، والبعض الآخر معقد التركيب مثل المورفين.



مورفين



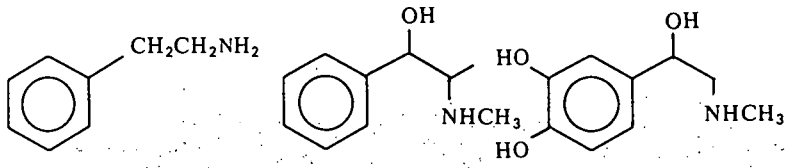
كونين

المورفين من أقدم أشباه القلويات التي تم عزلها في صورة نقية (١٨٠٥م). يتوفر في عصارة ثمار الخشخاش. ويستخدم المورفين في الطب، كمسكن للآلام ومخدر، ولكن تحت إرشادات طبية. كما أن شبه القلوي هيروين Heroin وثيق الصلة في تركيبه البنائي للمورفين فهو عبارة عن ثنائي أستيل مورفين.

هذا ويتم استخلاص أشباه القلويات بأن تحول أجزاء النبات إلى مسحوق ناعم (دقيق)، ومن ثم يستخلص هذا المسحوق بمذيب عضوي غالباً مايكون الايثانول أو الكلوروفورم. يقطر المذيب ويعامل المتبقي بحمض معدني مخفف، إذ تتحول أشباه القلويات إلى أملاح ذائبة، ويعامل هذا المحلول المائي بمذيب عضوي مثل الكلوروفورم للتخلص من المواد الطبيعية الأخرى الموجودة بالنبات. أما المحلول المائي فيعامل بقاعدة لتخليص أشباه القلويات في الحالة الحرة التي يتم استخلاصها عندئذ بالمذيبات العضوية (مثل الكلوروفورم أو الايثر). وهنا يمكن فصل بعضها عن بعض بطريقة أو أكثر كأن يتم فصل أشباه القلويات الفينولية عن أشباه القلويات غير الفينولية أو أشباه القلويات القوية في قاعدتيها عن تلك الضعيفة في القاعدية. وأحسن الطرق الفعالة لفصلها هي طرق الفصل اللوني Chromatography.

تنهج غالبية المصادر إلى تقسيم القلويات تبعاً لتركيبها البنائي، إلى مجموعات عديدة، حيث يؤخذ بعين الاعتبار طبيعة النوى غير المتجانسة الموجودة بجزيئات هذه المركبات. كما وقد يتم تقسيمها وفقاً للعائلات النباتية بيد أن هذا النوع من التقسيم غير مألوف إلا في حالات معينة. هذا وسنتطرق هنا إلى عرض عدد قليل من أفراد بعض المجموعات المهمة.

١ — مجموعة فنيل ايثل أمين. توجد بعض أفراد هذه المجموعة في الطبيعة، ويشار إليها عموماً بعقاقير الضغط "Pressure drugs" نظراً لما لها من أثر فسيولوجي هام وهو رفع ضغط الدم. من أفراد هذه المجموعة المركب الأم بيتا فينيل ايثل أمين والافيدرين والأدرينالين.



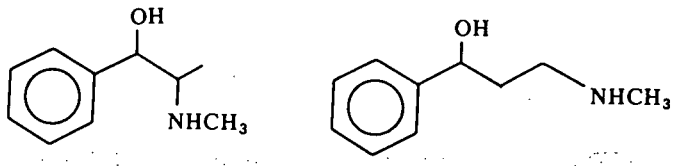
β-Phenylethylamine — Ephedrine — Adrenaline

الأدرينالين أول هرمون فصل على هيئة شكل بللورى (١٩٠١م). وله خاصية رفع ضغط الدم ويستخدم لوقف النزيف. ويشبه التأثير الفسيولوجي للافيدرين نفس التأثير للأدرينالين. يوجد الافيدرين في جنس الافيدرا Ephedra، ولقد تم معرفة التركيب البنائي له وفقاً للحقائق التالية. للافيدرين الصيغة الإجمالية $C_{10}H_{15}NO$، ويتأكسد إلى حمض بنزويك. تشير تجربة الأكسدة هذه إلى أن الافيدرين يحوي في تركيبه البنائي حلقة أروماتية مستبدلة في موضع واحد فقط. هذا ويتفاعل الافيدرين مع حمض النيتروز ويعطي مركب نيتروزو الأمر الذي يشير إلى أن طبيعة ذرة النيتروجين هي ذرة نيتروجين ثانوية. ويعطي الافيدرين مشتق ثنائي بنزويل، وعليه فإن منشأ ذرة الأكسجين الموجودة بالصيغة هو مجموعة

هيدروكسيلية (مجموعة البنزويل الثانية تدخل على ذرة نيتروجين مجموعة NH-). كما وقد وجد أن الافيدرين عندما يسخن مع حمض HCl ينتج ميثل أمين وبروبيوفينون.

$$\text{Ephedrine } (C_{10}H_{15}NO) \xrightarrow[\Delta]{HCl} CH_3NH_2 + C_6H_5COCH_2CH_3$$

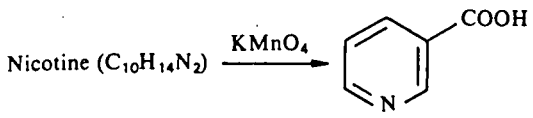
ويمكن الاستنباط من هذه التجربة على أن صيغة الافيدرين تتمثل في أحد الصيغتين التاليتين :



(١) (٢)

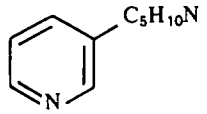
تحوي الصيغة رقم (٢) ذرة كربون غير متماثلة واحدة، وعليه فعند استبدال مجموعة الهيدروكسيل بالهيدروجين في هذه الصيغة سيكون المركب الناتج غير فعال ضوئياً. ولكن عند استبدال مجموعة هيدروكسيل الافيدرين بالهيدروجين بينت التجربة أن المركب الناتج لايزال يتصف بالفعالية الضوئية الأمر الذي يوافق الصيغة رقم (١) إذ تحوي ذرتي كربون غير متماثلتين . ولقد تم إثبات هذه الصيغة (١٩٢٩م) بواسطة التحضير المعملي للافيدرين.

٢ — مجموعة بيريدين. أشباه القلويات التي تم عزلها من أوراق التبغ هي النيكوتين (سبق وأن تعرفنا على صيغته البنائية) والنور نيكوتين. النيكوتين يحفز الجهاز العصبي المركزي عند تناوله بكميات قليلة، ولكن تعاطيه بكميات كبيرة يؤدي إلى شلل عصبي. النيكوتين ($C_{10}H_{14}N_2$) سائل يغلي عند ٢٤٧°م، ويتأكسد بواسطة البرمنجنات إلى حمض نيكوتينيك.

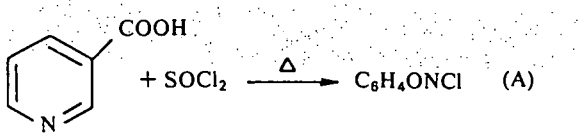


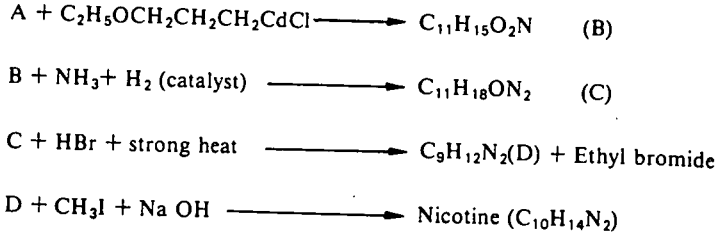
Nicotinic acid حمض نيكوتينيك

واستناداً إلى هذه التجربة فإنه يمكن كتابة صيغة النيكوتين على النحو التالي :

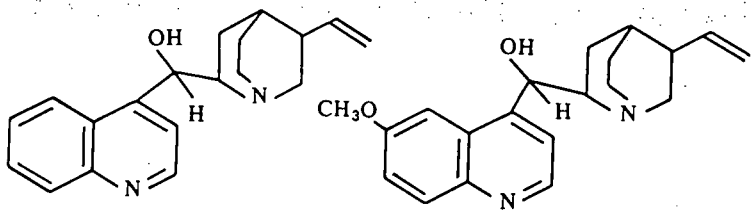


هذا ولقد تم الحصول على كل من البيريدين والبيرول وكذلك ميثل أمين عندما تم تقطير النيكوتين مع بودرة الخارصين Zinc dust. كما أن تسخينه مع حمض HI عند ١٥٠°م أدى إلى تكون يوديد الميثل مما يشير إلى أن المجموعة الجانبية تحوي مجموعة N ــ ميثل N-Methyl. ومن هذه الحقائق فإن المجموعة الجانبية ككل هي N ــ ميثل بيروليدين N-Methylpyrrolidine ($C_5H_{10}N$)، ولم يبق سوى التوصل إلى معرفة نقطة الاتصال، أفي الموضع رقم ٢ أو الموضع رقم ٣ لحلقة البيروليدين. وبإجراء سلسلة تفاعلات تبين أن موضع الارتباط لهذه الحلقة هو الموضع رقم ٢ أي أن الصيغة البنائية للنيكوتين هي كما أوردناها عند مطلع بحث أشباه القلويات. ولقد تم إثبات هذه الصيغة بواسطة التحضير المعملي. ويمكن تحضير نيكوتين من حمض نيكوتينيك وفقاً للمعادلات التالية :

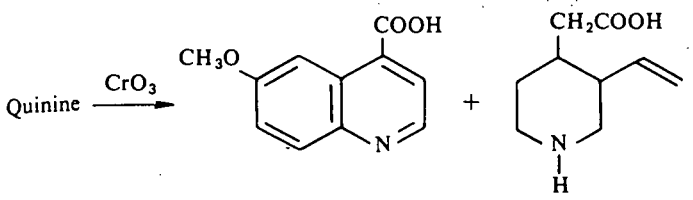




٣ ــ مجموعة كينولين . من الأمثلة على أفراد هذه الطائفة، أشباه قلويات السينكونا. يعتبر مركب سينكونين المركب شبه القلوي الأم لأشباه القلويات التي تم عزلها من الأنواع المختلفة من السينكونا إلا أن أهم أشباه القلويات هذه على الاطلاق هو شبه القلوي كينين.

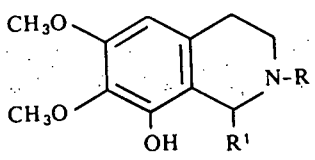


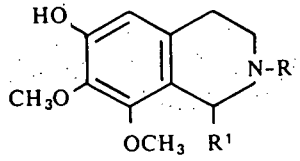
يستعمل الكينين (مادة صلبة تنصهر عند ١٧٧°م) في علاج حمى الملاريا، وهو العلاج الوحيد المستخدم لهذا الغرض حتى عام ١٩٢٦م وذلك عندما تم تحضير عقار لعلاج الملاريا يفوق في تأثيره مركب كينين. يحوي الكينين أربع ذرات كربون غير متماثلة ويتلون بلون أزرق بنفسجي عند معاملته بحمض الكبريتيك. يتأكسد الكينين بواسطة حمض الكروميك إلى:



Quininic acid

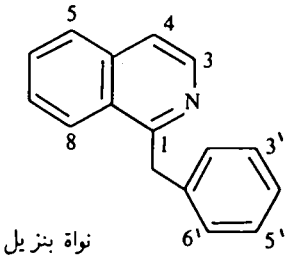
٤ — مجموعة أيزوكينولين. تعتبر أشباه القلويات التي تحوي في بناءها حلقة أيزوكينولين من أكبر طوائف أشباه القلويات. القليل من أشباه القلويات هذه تكون بسيطة البناء أي تحوي حلقة أيزوكينولين بالإضافة إلى مجاميع بديلة هي في الغالب مجاميع هيدروكسيلية أو ميثوكسيلية مثل :





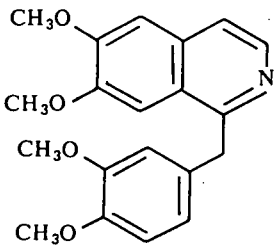
		R	R^1		
أيزوأنهال أمين	Isoanhalamine	H	H	Anhalamine	أنهال أمين
أيزوأنهالونيدين	Isoanhalonidine	H	CH_3	Anhalonidine	أنهالونيدين
أيزوبيلوتين	Isopellotine	CH_3	CH_3	Pellotine	بيلوتين

هذا وتعتبر أشباه القلويات الطبيعية التي تحوي في بناءها نواة بنزيل أيزوكينولين من أكبر مجموعات أشباه القلويات من ناحية عدد أفرادها وكذلك من ناحية تداولها تجارياً لاستخدامها كعقارات طبية.



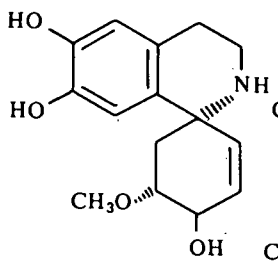
نواة بنزيل أيزوكينولين
Benzylisoquinoline

بعض أشباه القلويات هذه بسيطة البناء مثل شبه القلوي بابافرين، وبعضها متعدد الحلقات هي الأخيرة أكثر انتشاراً في الطبيعة. ووفقاً لبناءها فهي تقسم إلى مايقارب عشر مجموعات. وتجدر الإشارة إلى أن أفراد بعض هذه المجموعات قد يقتصر وجودها في الطبيعة على نباتات فصيلة نباتية واحدة مثل أشباه قلويات اريثرينا Erythrina، في حين أن أفراد البعض الآخر ينتشر في فصائل مختلفة مثل أشباه قلويات أبورفين Aporphine التي تنتشر في أكثر من ١٨ فصيلة نباتية على الرغم أن عددها لا يتعدى ١٠٠ شبه قلوي.



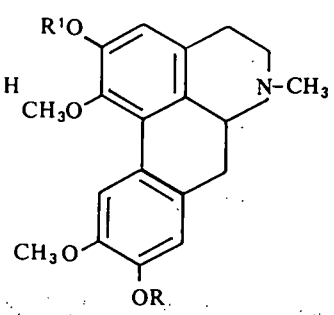
Papaverine

بابافرين



Erysopitine

(من أشباه قلويات إريثرينا)

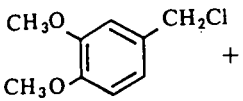


Boldine, $R = R^1 = H$
Glaucine, $R = R^1 = -CH_3$

(أمثلة أشباه قلويات أبورفين)

يشكل شبه القلوي بابافرين أحد المكونات الرئيسية لأشباه قلويات الأفيون Opium alkaloids التي تتركز في نبات الخشخاش وبالذات في عصير الثمار غير الناضجة وهي مواد سامة جداً. وتبطل سمية هذه المواد إذا مانضجت الثمار. وهناك الكثير من أشباه القلويات التي تشابه في بنائها التركيب البنائي لشبه القلوي بابافرين والتي تم استخلاصها من أفراد الفصيلة الخشخاشية. تتكون عصارة ثمار نبات الخشخاش من أشباه قلويات تزيد عن ٤٠ مركباً، إذ يشكل محتوى شبه القلوي مورفين (سبق وأن تعرفنا على بناءه) نسبة تتراوح من ٤ — ٢٠٪ من العصارة، ويلي المورفين شبه القلوي بابافرين في نسبة توفره في العصارة وهكذا.

يمكن تحضير البابافرين وفقاً للمعادلات التالية:



$$+ KCN \longrightarrow C_{10}H_{11}O_2N \quad (A)$$

$$A + H_2, Ni \longrightarrow C_{10}H_{15}O_2N \quad (B)$$

$$A + \text{aquous acid/heat} \longrightarrow (C) \xrightarrow{PCl_3} C_{10}H_{11}O_3Cl \quad (D)$$

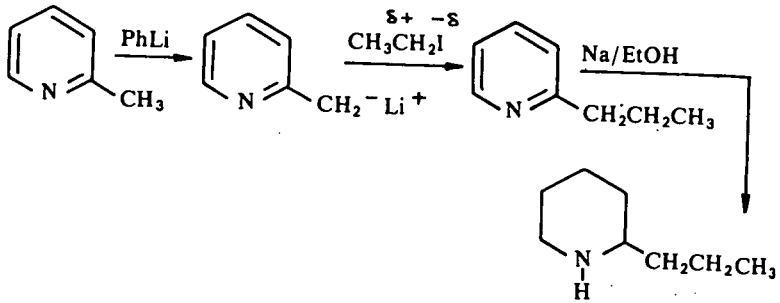
$$B + D \longrightarrow C_{20}H_{25}O_5N \quad (E)$$

$$E + P_2O_5/\text{heat} \longrightarrow C_{20}H_{23}O_4N \xrightarrow{Pd/200^0} \text{Papaverine}$$

٥ — مجموعة البيبيريدين. تتعدد أشباه القلويات التي تقع تحت هذا العنوان إلا أن أهمها هو الكونين.

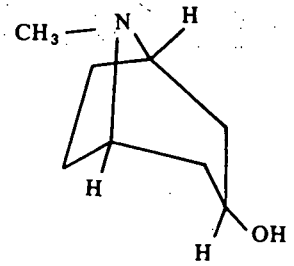
كونين Coniine ($C_8H_{17}N$) سائل يغلي عند ١٦٦ — ١٦٧°م، زيتي القوام لا لون له وقليل الذوبان في الماء في حين أنه يمتزج بالايثر

والبنزين والكحول بسهولة، وله خاصية قاعدية قوية وهو مادة سامة قاتلة، ولقد استخدمت في تنفيذ حكم الإعدام في أثينا لقتل الفيلسوف سقراط وذلك عام ٣٩٩ عام قبل الميلاد. ويمكن تحضيره بعدة طرق منها الطريقة التي تتمثل في المعادلة التالية :



كونين

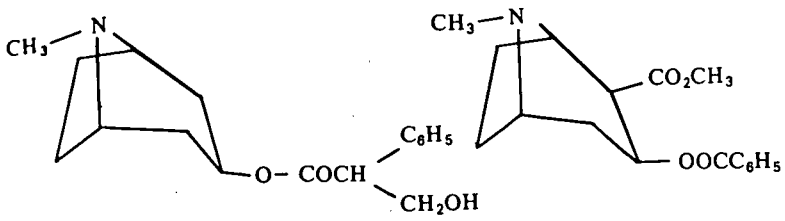
٦ — مجموعة تروبين.



Tropine group

مجموعة تروبين

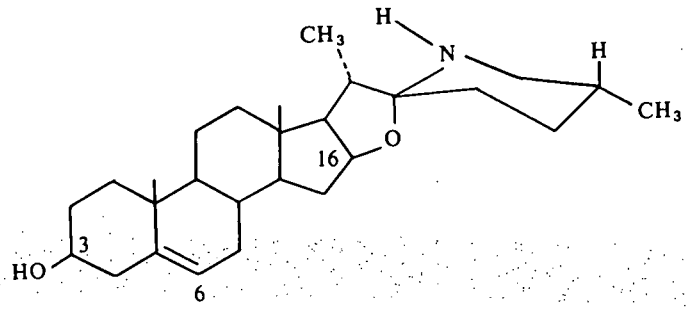
هناك الكثير من أشباه القلويات التي تحوي مجموعة تروبين، وفي الغالب تكون على هيئة أسترات منها شبه القلوي أتروبين Atropine الذي يوجد في أوراق البلادونا وشبه القلوى كوكين Cocaine الذي يتوفر في أوراق نبات كوكا.



كوكين (-)Cocaine أتروبين Atropine

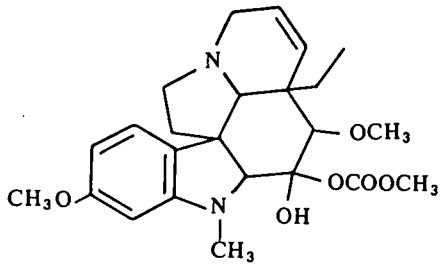
ويستخدم أتروبين في جراحة وطب العيون حيث يعمل على توسعة حدقة العين. أما الكوكين فهو مخدر.

٧ — أشباه القلويات الستيرويدية Steroidal alkaloid. تنتشر بوفرة في العائلة الباذنجانية وعلى الأخص في جنس سولانم Solanum. وتعتبر الأنواع المختلفة من جنس سولانم المصدر الأساسي لمثل أشباه القلويات هذه والتي تستخدم بصورة رئيسية كمواد بادئة لتحضير الكثير من المركبات الستيرويدية ذات الأهمية البيولوجية. وأكثر مايستخدم لهذا الغرض هو شبه القلوي سولا سودين والذي يتوفر في جميع أنواع السولانم على وجه التقريب، قد يكون في الصورة الحرة أو على هيئة جليكوزيد.

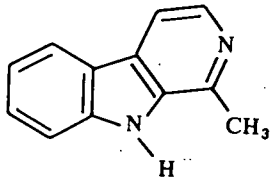


سولاسودين Solasodine-

٨ — مجموعة أندول. من أكبر المجموعات التي تشتمل على عدد أكبر من أشباه القلويات. فهناك مايربو على ألف مركب طبيعي يحوي مجموعة الأندول أو مشتقة من مجموعة الأندول. ومن الأمثلة على أشباه قلويات هذه المجموعة مركب هارمان Haraman الذي يتوفر في أنواع نباتية كثيرة مثل أراريبا Arariba، وكذلك فندولين Vindoline.



فندولين

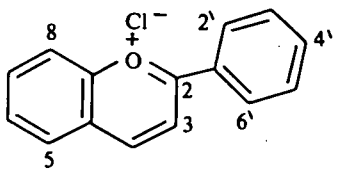


هارمان

الأنثوسيانينات والفلافونات

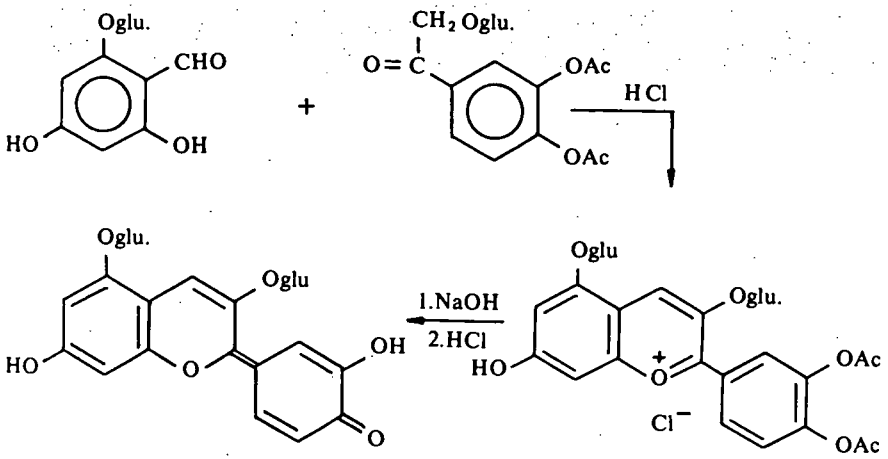
كل من الأنثوسيانينات Anthocyanines والفلافونات Flavones صبغات نباتية، فهذه المركبات هي التي تضفي الألوان المختلفة على زهور النباتات. وتوجد الأنثوسيانينات في الطبيعة على هيئة جليكوزيدات (يحتوي بناءها على وحدات سكرية) وهكذا بالنسبة للفلافونات بيد أنه قد تم عزل الكثير منها هي الأخيرة في الحالة الحرة (أي أن الجزيء مجرد من وحدة السكر).

الأنثوسيانينات. صبغات نباتية ذوابة في الماء وهي مركبات أمفوتيرية، أملاحها الحمضية غالباً تتلون باللون الأحمر بينما تكون أملاحها القاعدية زرقاء. وتتلون المحاليل المتعادلة من هذه المركبات باللون البنفسجي. والنواة الأم لهذه المركبات هي كلوريد ٢ — فينل بنزوبيريليوم 2-Phenylbenzopyrylium chloride والمعروفة بكلوريد فلافيليوم Flavylium chloride.



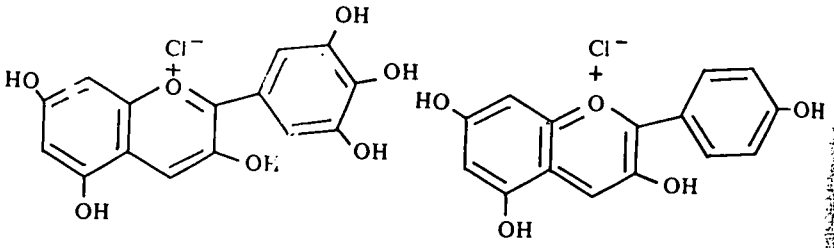
Flavylium Chloride

ويتم عزل هذه المركبات على هيئة أملاح كلوريّد وهي في الغالب مشتقات هيدروكسيلية في المواضع ٣، ٤، ٥، ٧. ومن الطرق الأكثر شيوعاً في المختبر لتحضير الكثير من الأنثوسيانينات هي تكثف مشتق أرثو هيدروكسي بنزالدهيد مع مشتق الاسيتوفينون في محلول خلات الايثيل وتعرف هذه الطريقة. بطريقة روبنسون (١٩٢٤م).



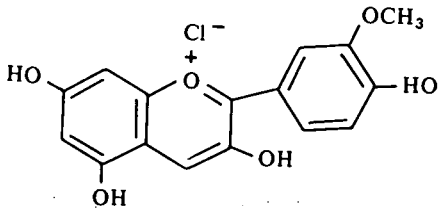
Cyanin سيانين

ومن الأمثلة على الأنثوسيانينات المركبات التالية :



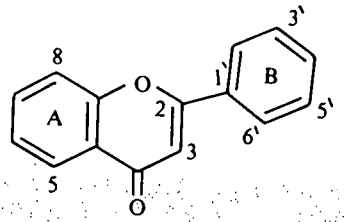
Delphinidin chloride

Pelargonidin chloride



Peonidin chloride

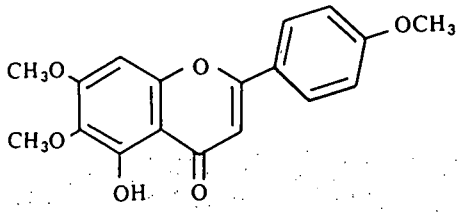
الفلافونات. صبغات نباتية صفراء تسمى أحياناً أنثوزانثينات Anthoxanthins وهي وثيقة الصلة، من الناحية الكيميائية، بالأنثوسيانينات، والمركب الأم لأفراد هذه الطائفة هو مركب فلافون.



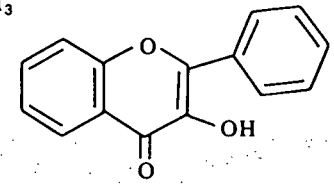
Flavone فلافون

(2-Phenyl-4-chromone)

ويطلق على مشتقات الفلافون الهيدروكسيلية الفلافونات، وفي معظم الحالات تقع مجموعات الهيدروكسيل على المواضع ٥ و٧ بالإضافة إلى وجود مجموعة هيدروكسيل أو أكثر في أحد مواضع حلقة B. كما وقد يكون بعض مجموعات الهيدروكسيل بالفلافونات على هيئة مثوكسي مثل سالفيجنين. وإذا ماوجدت مجموعة هيدروكسيل على الموضع ٣ لمركب فلافوني فإنه يطلق عندئذ على المركب الجديد فلافونول والذي بدوره يشكل نواة أساسية لعديد من المركبات الطبيعية يطلق عليها الفلافونولات مثل فلافونول.

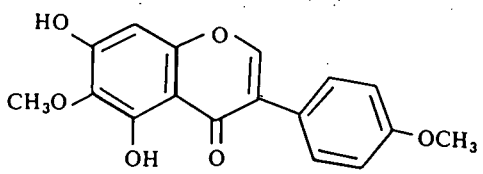


سالفيجنين Salvigenin

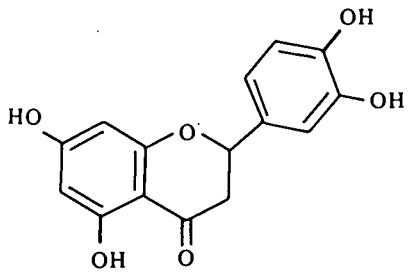


فلافونول

إذا كان الموضع رقم ٣ مشبعاً في مركب فلافون فيسمى المركب الجديد عندئذ فلافانون مثل اريود يكتيول. وهناك منتجات طبيعية أيضاً وثيقة الصلة بالتركيب البنائي للفلافونات هي الأيزوفلافونات وهي لاتختلف في بناءها إلا باختلاف موضع مجموعة الفينل (أي حلقة B) حيث توجد مرتبطة بالموضع رقم ٣. ومما يجدر ذكره هنا فإن الأيزوفلافونات لا تنتشر في الطبيعة بكثرة وذلك بخلاف الفلافونات والفلافونولات المنتشرة على نطاق واسع. ومن الأمثلة على الأيزوفلافونات مركب اريسوليدون Irisolidone، المنتشره في الكثير من نباتات العائلة الباذنجانية.



أريسوليدون Irisolidone



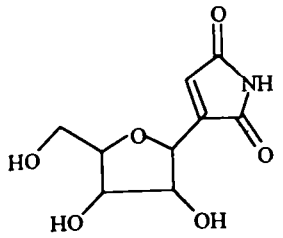
أريوديكتيول Eriodictyol

وجميع هذه المركبات قد توجد في الطبيعة بالصورة الحرة أو على هيئة جليكوزيدات. كما أن البعض منها قد تكون مجموعات الهيدروكسيل فيه على هيئة ايثرية، في معظم الحالات مجموعة مثوكسي.

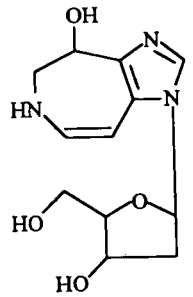
المضادات الحيوية Antibiotics :

المضاد الحيوي مركب ينتج من كائن حي دقيق ويتصف بالسمية ضد كائن حي آخر . تتصف المضادات الحيوية بتركيبات بنائية مختلفة حيث تقسم وفقاً لذلك إلى مجموعات . هذا ويمكن القول أن معظم المضادات الحيوية قد تم الحصول عليها من أنواع فطر ستربتومايسيس Streptomyces .

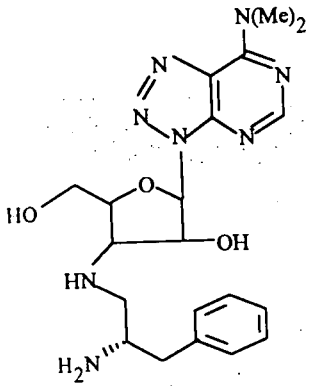
هناك الكثير من المضادات الحيوية التي تحوي وحدات سكرية نادرة . والمضادات الحيوية النيكلوزيدية أمثلة على ذلك .



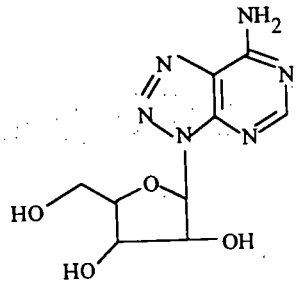
شودو مايسين Showdomycin



كونفر مايسين Conformycin

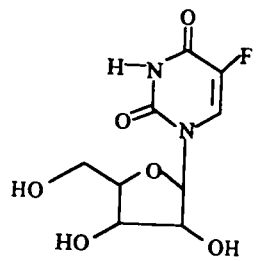


بوروميسين Puromycin



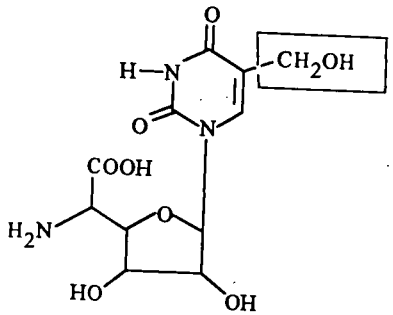
٨-أزاأدينوزين 8-Azaadenosine

المضاد بوروميسين يعيق ترجمة (الدور الذي يقوم به) RNA في بناء البروتين ، وهو مضاد حيوي فعال ضد الأمراض الأميبية وما شابهها والتي تتوفر بكثرة في المناطق الاستوائية . هذا وقد استخدم كثير من هذه المضادات الحيوية في علاج أشكال عديدة من السرطان . فمثلاً ، المضاد النيكلوزيدي دوكسي فلوريدين توفر حديثا في الأسواق وله فعاله جيدة ضد سرطان الثدي والمعدة والأمعاء .



دوكسي فلوريدين Doxyfluridine

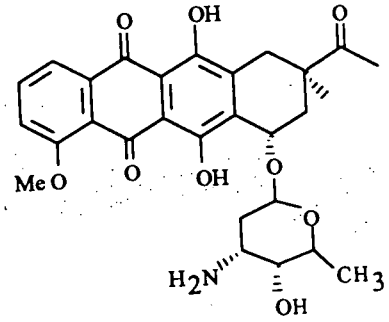
هناك طائفة من المضادات الحيوية تم اكتشافها حديثاً تسمى بولي أكسينات وهي تتميز بوجود وحدة نيكلوزيدية في بناءها . كما وتتصف هذه المركبات بعدم ثباتها في الأوساط الحمضية . ومن الأمثلة عليها ، المضاد الحيوي بولي أكسين C .



بولي أكسين Polyoxin C

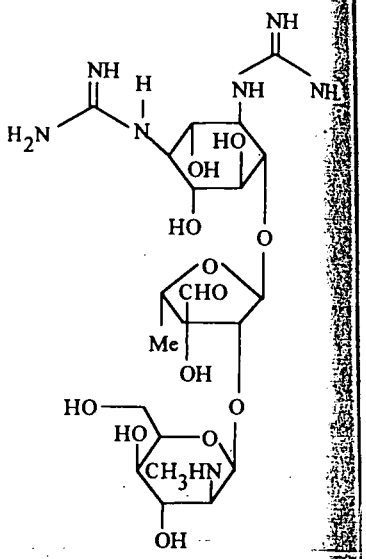
لا تختلف البولي أكسينات الأخرى عن بولي أكسين C إلاّ في اختلاف المجموعة الكحولية المحاطة بدائرة في بناء المركب الأخير (غالباً يكون البديل مجموعة كربوكسيل أو مجموعة ميثل) أو في وجود مجموعة أسيل على ذرة نيتروجين مجموعة الأمين الأولي .

هناك مضادات حيوية ، يحتوي بناءها على مركبات أروماتية متجانسة ترتبط بوحدة سكرية ولها تأثير ضد الخلايا السرطانية . من الأمثلة على هذه المضادات ، مركب دونومايسين (يعرف أيضاً باسم دونوروبسين daunorubicin) .

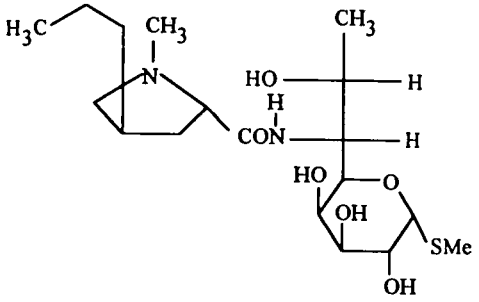


دونومايسين Daunomycin

ومن المضادات الحيوية التي تحوي وحدات سكرية أيضاً ، المركبين ستربتومايسين ولينكومايسين . يستخدم ستربتومايسين الذي تم اكتشافه عام ١٩٤٤م بصورة نافعة لعلاج السل .

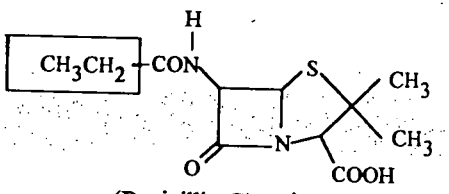


ستربتومايسين Streptomycin



لينكو مايسين Lincomycin

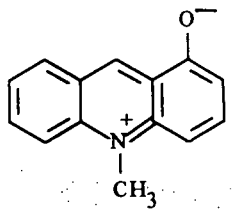
ولعل أغلب الأحداث العلمية إنتشاراً بصدد المضادات الحيوية هي قصة اكتشاف البنسلين الذي عزله لأول مرة سكوت مان الكسندر فلمنج عام ١٩٢٩م حيث مَهَّدَ ذلك لاكتشاف العديد من المضادات الحيوية . وتطور هذا المضاد الحيوي شيئاً فشيئاً حتى أصبح متوفراً عقب الحرب العالمية الثانية بكميات كبيرة . من الأمثلة على مركبات البنسلين ، بنسلين G .



بنسلين (Penicillin G)

ولا يختلف التركيب البنائي لمركبات البنسلين الأخرى عن بنسلين G ، إلا في اختلاف بناء مجموعة الايثل المحاطة بدائرة في بناء بنسلين G .

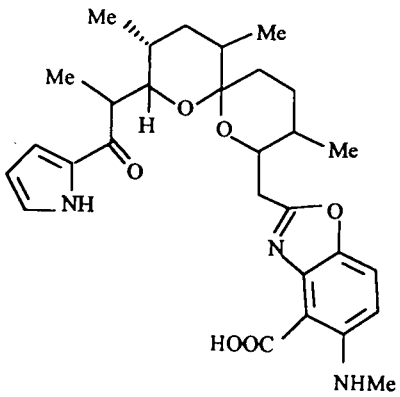
ومما تجدر الإشارة إليه أن أول مادة لها تأثير المضاد الحيوي تم انتاجها كانت الخلاصة الخام من الفطر بسيدوموناس إيروجينوزا Pseudomonas aeruginosa . ولم يتم التوصل إلى معرفة بناء هذا المضاد الحيوي (المعروف باسم بيوسيانين) في هذه الخلاصة في العام الذي تم اكتشاف البنسلين فيه .



بيوسيانين Pyocyanine

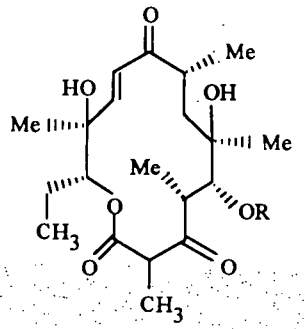
هناك مجموعة من المضادات الحيوية تم عزلها من الأحياء الدقيقة ستربتومايسس وهي مركبات عديدة المجموعة الايثرية . جميع هذه المركبات تحوي في بناءها مجموعة كربوكسيل . ومن الأمثلة عليها مركب كالسيماسين .

الكثير من أفراد مجموعة كالسيمايسين تربط مع الكاتيونات في الخلية الحية وعليه فإنه باستطاعتها نقل الكاتيونات من وإلى الخلية (inophores) . وقد أثبتت الخاصية الحمضية لهذه المركبات (بحيث أنها قادرة على عمل معقدات متعادلة مع الكاتيونات أحادية التكافؤ) أثبتت منفعتها في الاستطباب البيطري .



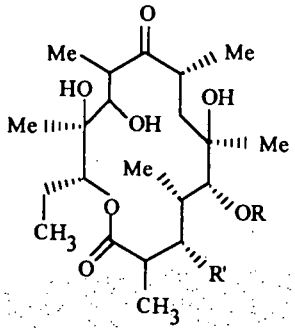
كالسيمايسين Calcimycin

كما وتعرف مجموعة من المضادات الحيوية ذات حلقات كبيره macrolides ، وتنشأ حيوياً بنفس مسار الاصطناع الحيوي للمضادات الحيوية عديدة المجموعة الايثرية المذكورة أعلاه أي من مسار الاسيتات . كما أن جميع أفراد هذه المجموعة يتميز بوجود مجموعة لاكتون كجزء من الحلقة البنائية للمركب . وجميع هذه المركبات على وجه التقريب تظهر نشاطاً ضد البكتيريا ، وكثير منها يحوي في بنائه رابطه مضاعفة أو أكثر . وحلقة كل مضاد حيوي من هذه المركبات ترتبط إلى وحدة سكرية أو أكثر . ومن الأمثلة على هذه المضادات الحيوية ، مركب بيكرومايسين وإريثرومايسين .



R = desoaminyl

بيكرومايسين Pikromycin

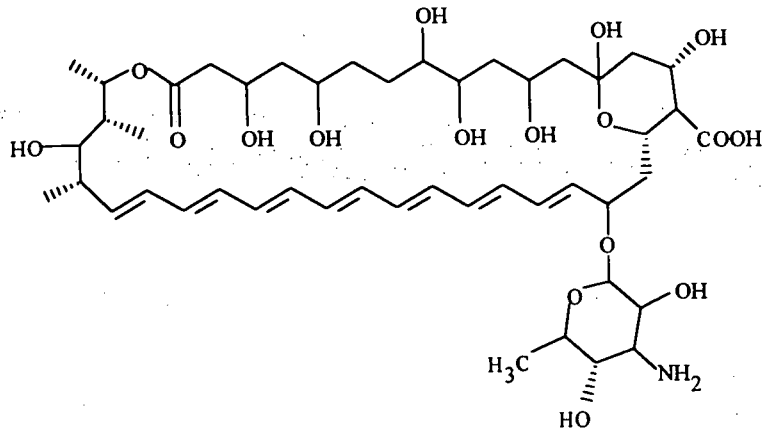


R = desoaminyl

R' = cladinosyl

اريثرومايسين Erythormycin A

وأول مضاد حيوي من هذه المجموعة تم اكتشافه هو بيكرومايسين وذلك عام ١٩٥٠م[١] حيث تم تعيين تركيبه البنائي آنذاك عن طريق تفاعلات التحطيم التقليدية . والبعض من هذه المضادات الحيوية يكبر فيها حجم الحلقة اللاكتونية مقارنة ببكرومايسين ، ويزداد فيها عدد الروابط المضاعفة . كما أن معظم المركبات التي يكبر حجم حلقاتها تظهر نشاطاً ضد البكتريا إلاّ أن لها نشاط كبير ضد العدوى الفطرية . ومن الأمثلة على هذا النوع ، المضاد الحيوي أمفوتريسين B ، الذي تم عزله من فطر ستربتومايسس نودوسيوس Streptomyces nodosus .

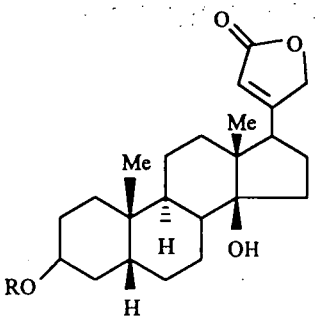


أمفوتريسين Amphotericin B

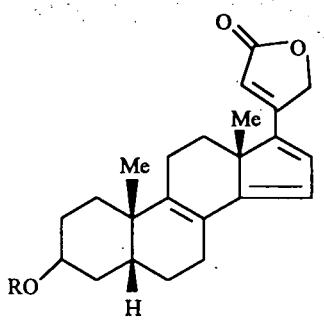
(1) H. Brockmann and W. Henkel, Chem. Ber., 84 , 284-288 (1951).

الكاردينوليدات والبوفادينوليدات

الكاردينوليدات Cardenolides والبوفادينوليدات Bufadenolides مركبات طبيعية جليلوزيدية ذات تأثير على عضلة القلب . هذه المركبات من الناحية الكيميائية هي ستيرويدات . ويوجد في بناء الكاردينوليدات حلقة خماسية لاكتونية غير مشبعه ترتبط إلى ذرة الكربون رقم ١٧ في النواة الستيرويدية . كما وتحتوي جميعها مجموعة هيدروكسيل على ذرة الكربون رقم ٣ ، وهي التي ترتبط بالجزء الجليكوزيدي . ولا تختلف البوفادينوليدات في بناءها كثيراً عن الكاردينوليدات حيث تكون الحلقة اللاكتونية المتوفرة في بناءها سداسية وليست خماسية كما في الكاردينوليدات . هذا وتحتوي هذه المركبات الطبيعية مجموعة هيدروكسيل على ذرة الكربون رقم ١٤ . ومن أشهر المصادر الطبيعية لهذه الجليكوزيدات الستيرويدية نباتات جنس ديجيتاليس Digitalis ونباتات جنس نيريوم Nerium وجنس تيفيتيا Thevetia ، والأخيران ينتميان للفصيلة الدفلية . ومن الأمثلة على الكاردينوليدات ديجيتوكسوجنين ومشتقاته [١، ٢] .

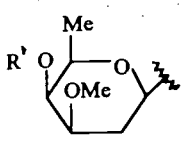


R = H (Digitoxigenin)
R = a
R = b

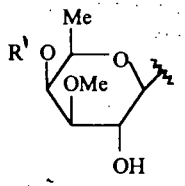


R = H (Neriumogenin)
R = c
R = d

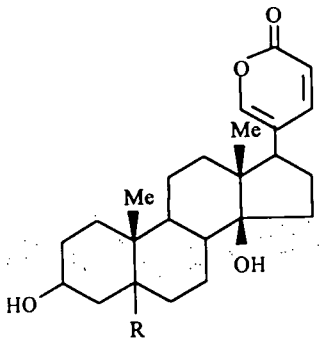
(1) Siddiqui, S. et al., Phytochemistry, 26, 237 (1987).
(2) Hanada, R. et al., Phytochemistry, 31, 3183 (1992), and the references therein.



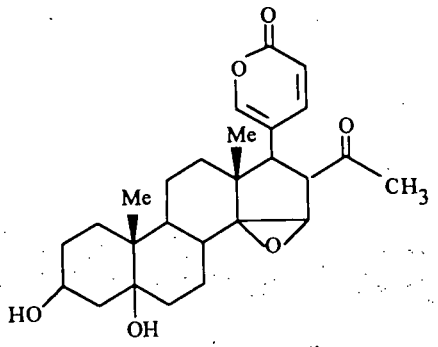
a : R' = H (D-diginosyl)
b : R' = β-D-Glc.



c : R' = H (D-digitalosyl)
d : R' = β-D-Glc.



Bufalin (R=H)
Telocinobifagin (R=OH)



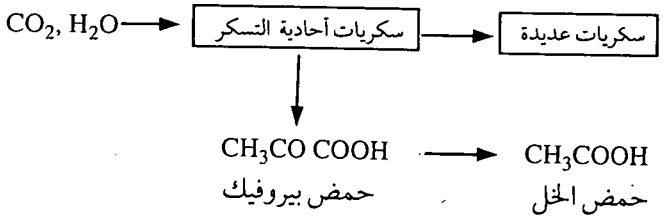
Cinobufotalin

الاصطناع الحيوي للمنتجات الطبيعية :

إن التفاعلات التي تحدث في بناء المنتجات الطبيعية ماهي إلا تفاعلات مألوفة لدى دارس الكيمياء العضوية، مثل انتزاع ثاني أكسيد الكربون، الأكسدة، الاختزال، أسيلة أو ألكلة ذرة الأكسجين أو النيتروجين. ومما لاشك فيه فإن الكثير من هذه التفاعلات لايمكن إنجازها في المختبر إلا عند درجات حرارة عالية، الأمر الذي لايحدث داخل جسم الكائن الحي، فكل حيوان أو نبات يمتاز بدرجة حرارة معينة تلائم ظروف معيشته. وعلى الرغم من أن درجة حرارة الكائن الحي منخفضة

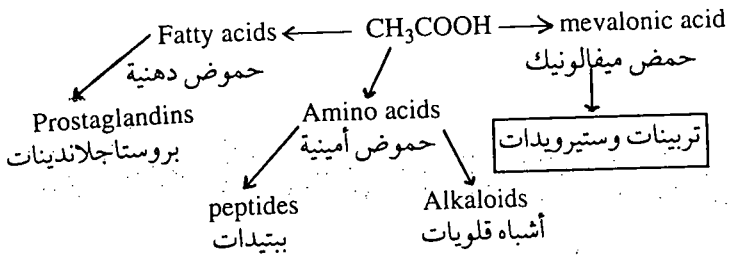
بالمقارنة لدرجات حرارة التفاعلات التي تتم في المختبر، إلا أن هذه التفاعلات تحدث داخل المصدر الطبيعي بمساعدة الانزيمات الموجودة داخل الجسم نفسه. هذا ويعتقد أن الوحدات الأساسية التي تستخدمها الخلية في عملية البناء هذه هي الماء وثاني أكسيد الكربون وحمض الفورميك وحمض الخل. ويكون حمض الخل في الأوساط البيولوجية على هيئة مشتق أستيل كوإنزيم A الغني بالطاقة والذي يمكن أن يرمز له بالرمز $CH_3CO\text{-}CoA$. هذا وتعتبر تجارب الترقيم بالنظائر (إدخال النظائر) من أهم العوامل التي ساعدت على فهم مسار الإصطناع الحيوي للمنتجات داخل مصادرها الطبيعية حيث يرقم المركب الأم الذي يعتقد أنه ينتج خلال الاصطناع الحيوي لمركب طبيعي معيّن، ومن ثم يحقن داخل المصدر الطبيعي ويتم بعد ذلك فحص المركبات الطبيعية المرقمة الناتجة. أما أهم النظائر التي تستخدم في دراسة الاصطناع الحيوي فهي ^{2}H، ^{3}H، ^{14}C و ^{32}P.

للنباتات الخضراء القدرة على تحويل CO_2 والماء في وجود الضوء إلى سكريات بسيطة (سكريات أحادية التسكر) وذلك خلال عملية البناء الضوئي . ويمكن للسكريات الأحادية أن تتحد مع بعضها البعض لينتج السكريات قليلة التسكر وعديدة التسكر والجلايكوزيدات . هذا ويتكسر السكر البسيط لينتج حمض بيروفيك الذي يفقد ثاني أكسيد الكربون ويتحول إلى حمض الخل .



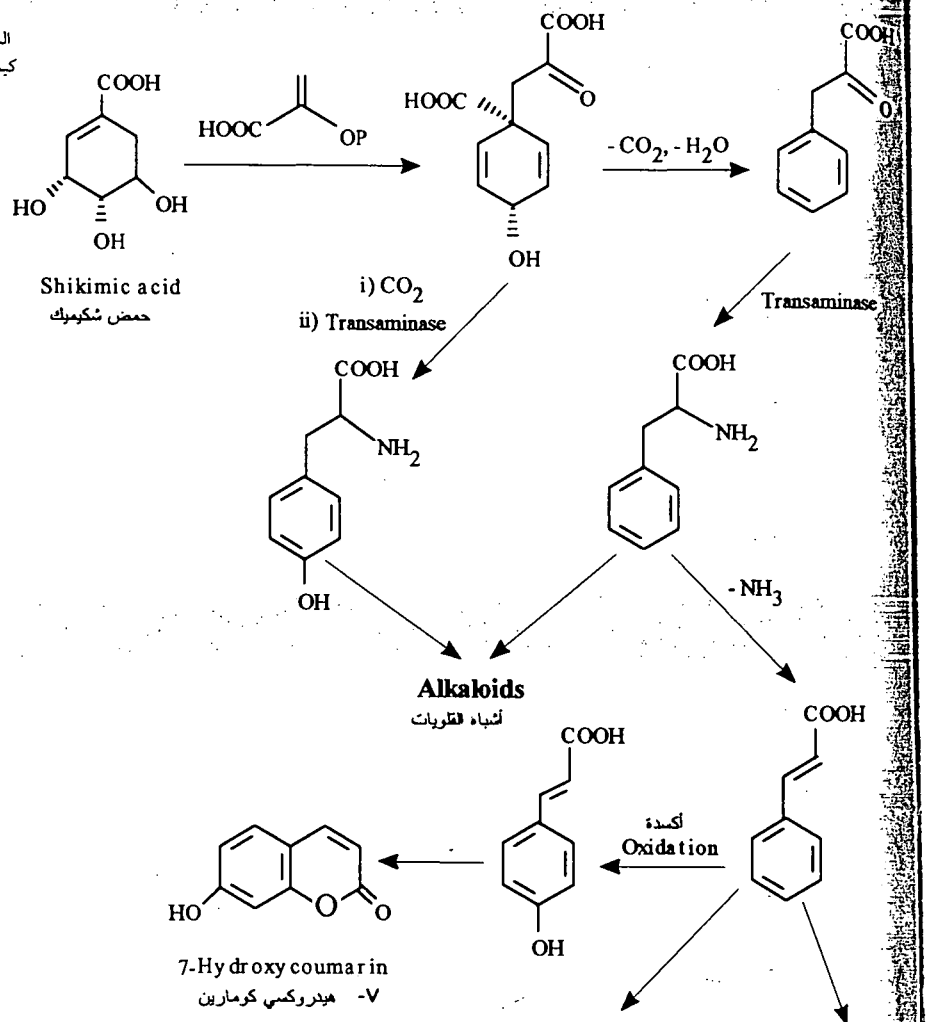
وكما ذكر أعلاه فإن تنشيط حمض الخل تجاه المواد الإلكتروفيلية والنيكلوفيلية يتم خلال تفاعله مع كوإنزيم A ليتكون ثيواستر (استيل كوانزيم A) . استيل كوانزيم A هو المادة الأم للاصطناع الحيوي للعديد من المنتجات الطبيعية وذلك

بتكثف جزيئاته (أسيل ذرة الكربون) مما ينتج عنه تطويل السلسلة الكربونية . ونتيجة لذلك فإن السلاسل الكربونية الطبيعية هي على الأغلب تحوي عدداً زوجياً من ذرات الكربون . فتكثف جزيئين من الأسيتات يعطي أسيتوأسيتيك (٤ ذرات كربون) ، وتكثف ثلاثة جزيئات تعطي حمض ميفالونيك (المادة الأم في اصطناع التربينات والستيرويدات) وتكثف أربعة جزيئات تعطي تتراكيدات (٨ ذرات كربون) وهكذا . ووفقاً لهذا المسار (مسار تضاعف الأسيتات) يتم الإصطناع الحيوي لعدد هائل من المنتجات الطبيعية مثل المضادات الحيوية الإيثرية وذات الحلقات الكبيرة والحموض الدهنية والستيرويدات والتربينات .



المنتجات الطبيعية العطرية :

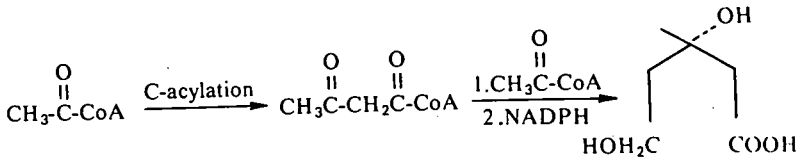
هناك مساران ينتج عنهما الحلقات العطرية في الطبيعة . أحد هذين المسارين هو مسار تضاعف الأسيتات حيث يتكون بيتا كيتو أو عديد الاسيتات المرتبطة للإنزيم . تتعرض عديد الأسيتات هذه لتغيرات كيميائية معينة حيث تختزل مجموعة أو أكثر من مجموعات الكربونيل إلى الكحول المطابق والذي بدوره قد يفقد جزئياً لتنشأ رابطة مضاعفة . ومن الأكثر شيوعاً فيما يخص عديدة الأسيتات هو أنها تخضع لتكثف ذاتي من نوع الألدول حيث يحدث تحلق بدوره



يمكن أن تنشأ منه الحلقات العطرية التي تحوي مجموعات هيدروكسيل ذات صفة فينولية . أما الطريقة الأخرى في إنتاج الحلقات العطرية حيوياً فهي من السكريات . يعتبر حمض بيروفيك المادة الوسيطة للحصول على حمض شكيميك الذي يمثل بدوره المادة الأم لكثير من المنتجات الطبيعية الأروماتية . فتفاعل الألدول للبيروفات (على الهيئة المفسفره "P" التالية $HOOC\overset{OP}{\diagdown}$) مع سكر D-اريثروز -٤-فوسفات ، يؤدي إلى نشوء مركب يحوي في بناءه سبع ذرات كربون يخضع للعديد من التحولات تكون نتيجتها النهائية حمض شكيميك .

التربينات

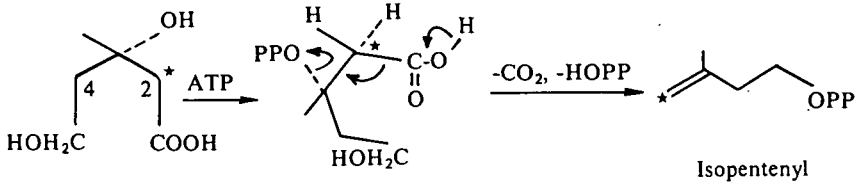
يتم تشييد التربينات داخل مصادرها الطبيعية من أيزوبنتينيل بيروفوسفات Isopentenyl pyrophosphate التي تنشأ بدورها من أستيل كوانزيم A وذلك وفقاً لما أثبتته دراسات النظائر. يتكثف أستيل كوانزيم A مع أسيتوأستيل كوإنزيم A عن طريق تكاثف الدول ليعطي ناتجاً يتحول بعد اختزاله (بواسطة NADPH*) إلى حمض ميفالونيك Mevalonic وذلك وفقاً للآتي:



أسيتل كوانزيم A — أسيتو أسيتيل كوانزيم A — حمض ميفالونيك Mevalonic acid

(*) NADPH : Bilogically reducing agent, nicotineamide adenine dinucleotid phosphate. عامل إختزال حيوي

يتحول حمض ميفالونيك، المركب الأم في الاصطناع الحيوي للتربينات والستيرويدات إلى أيزوبنتينيل بيروفوسفات وذلك بفقدان ثاني أكسيد الكربون كما أثبتت دراسات الترقيم بالنظائر (^{14}C).

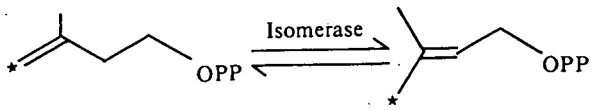


Mevalonic acid — Isopentenyl pyrophosphate

أيزو بنتنيل بيروفوسفات

$\star = {}^{14}C$, PP = Pyrophosphate

يتحول أيزوبنتنيل بيروفوسفات إلى بيتا، بيتا ـــ ثنائي ميثل أللیل بيروفوسفات، المادة الأولية في الاصطناع الحيوي للتربينات.



Isopentenyl Pyrophosphate — **β , β** -Dimethylallyl Pyrophosphate

يعتبر أيزوبنتينيل بيروفوسفات (خمس ذرات كربون) المادة الأولية في الاصطناع الحيوي لأفراد الطوائف المختلفة من التربينات، إذ أن التربين الأحادي (١٠ ذرات كربون) ينتج من وحدتين، وسيسكويتربين (١٥ ذرة كربون) ينتج من ٣ وحدات، وهكذا. ويمثل شكل ١٦ ـــ ٢ مسار الاصطناع الحيوي للطوائف المختلفة من التربينات والستيرويدات. وعلى الرغم من أنه نادراً مايوجد مركب

ستيرويدي يتألف من أكثر من ٢٧ ذرة كربون إلا أن مسار الاصطناع الحيوي للستيرويدات هو نفس مسار الاصطناع الحيوي للتربينات كما يظهر من الاصطناع الحيوي لمركب كولستيرول في شكل ١٦ ــ ٢.

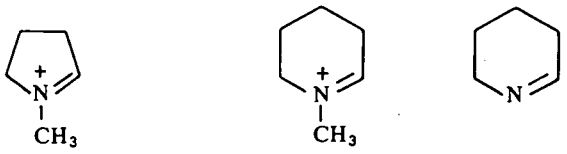
أشباه القلويات :

سبق ورأينا أن الاصطناع الحيوي للتربينات موحد نظراً لتشابه بناء أفرادها في مختلف طوائفها. ولما كانت الهياكل البنائية لأشباه القلويات متعددة، فإن احتمال وجود مسار موحد للاصطناع الحيوي لهذه المركبات الطبيعية أمر مستبعد. هذا ولقد أثبتت الدراسات أن المركبات الأم في الاصطناع الحيوي للعديد من أشباه القلويات هي الحموض الأمينية، علماً بأن هناك البعض من أشباه القلويات يمكن أن تنشأ داخل مصادرها الطبيعية من مسار الاصطناع الحيوي للتربينات مثل أشباه القلويات ثنائية التربين، وكذلك من مسار عديد الخلات (عديد الأسيتات). أما أهم الحموض الأمينية التي تمثل المركبات الأم في الاصطناع الحيوي لأشباه القلويات فهي فينل ألانين وتيروسين وتريبتوفان وأرنيثين ولايسين ومثيونين (أنظر بناء هذه الحموض في الفصل السابع عشر). ويشتمل تحويل الحموض الأمينية داخل جسم الكائن الحي إلى أشباه القلويات، على تفاعلات عديدة أهمها انتزاع ثنائي أكسيد الكربون والأكسدة والاختزال والألكلة وتفاعل مانيخ. ويمثل الحمض الأميني مثيونين مصدراً لإدخال مجموعة الميثل على ذرة النتيروجين أو ذرة الأكسجين.

تفاعل مانيخ هو تفاعل المركبات التي تحوي ذرة هيدروجين نشطة مع الألدهيد والأمين الأولي أو الثانوي وقد سبق شرح هذا التفاعل في الفصل الحادي عشر. وينشأ كل من الأمين والألدهيد داخل المصدر الطبيعي من الحموض الأمينية.

أشباه القلويات المشتقة من حمض أرنيثين وحمض لايسين :

يعتبر كل من كايتون N - ميثل ــ Δ^1ــ بيرولينيوم (ينشأ من حمض ارنيثين) و N ــ ميثل ــ Δ^1ــ بيبريدينيوم (ينشأ من حمض لايسين) وأسيتو حمض الخل المواد الأساسية اللازمة للاصطناع الحيوي لأشباه القلويات التي تحوي في بنائها حلقة بيروليدين وحلقة بيبريدين مثل أشباه قلويات تروبان.



1,2-Dehydro-piperidine

N-Methyl-Δ^1-piperidinium
(من حمض لايسين)

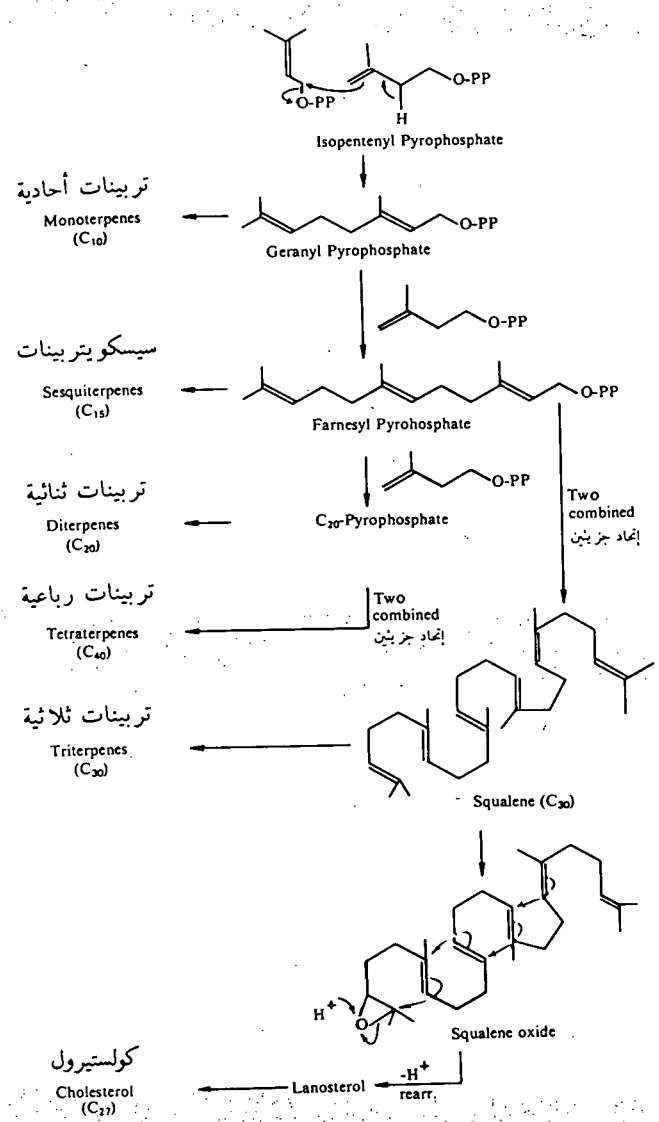
N-Methyl-Δ^1-pyrrolinium
(من حمض ارنيثين)

ويضم شكل ١٦ ــ ٣ مسار الاصطناع الحيوي لبعض أشباه القلويات التى تحوي في بنائها حلقة بيروليدين وحلقة بيبريدين.

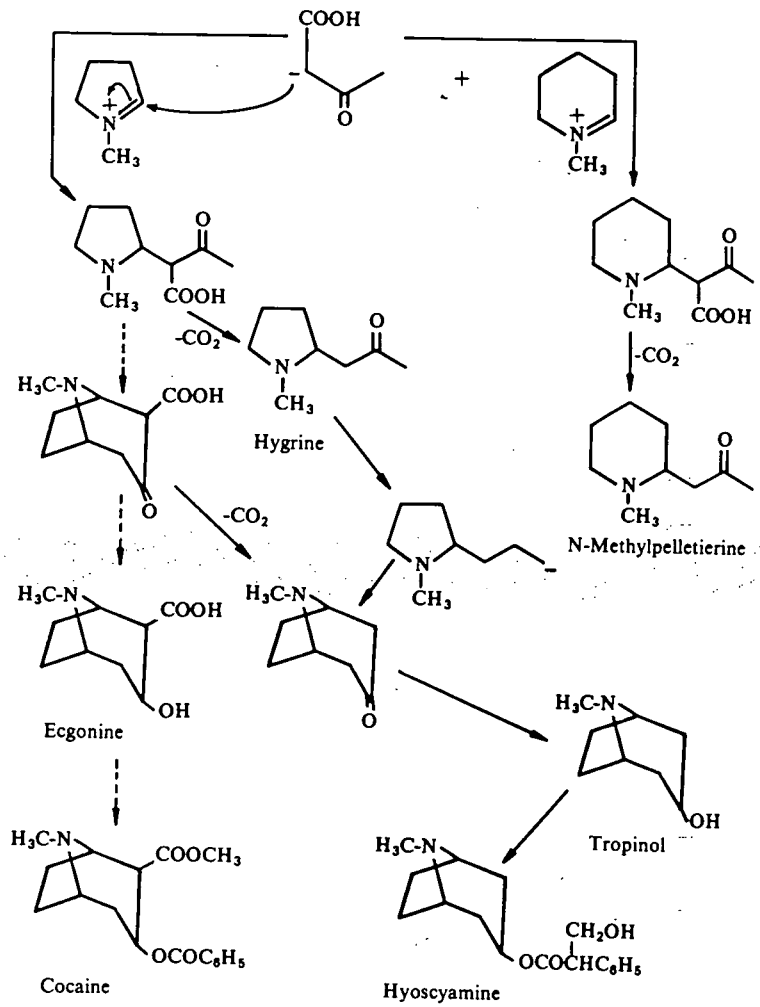
أما في حالة أشباه قلويات التبغ مثل نيكوتين، فيتطلب ازدواج كاتيون N ــ ميثل Δ^1 ــ بيرولينيوم وحدة أخرى هي حمض نيكوتين (نياسين) الذي ينشأ هو الأخير في النبات من الحمض الأميني أسبارتيك Aspartic acid والدهيد الجليسرول كما أثبتت دراسات الترقيم بالنظائر. ويضم شكل ١٦ ــ ٤ مسار الاصطناع الحيوي لبعض أشباه قلويات التبغ.

أشباه القلويات المشتقة من فينل ألانين وتيروسين :

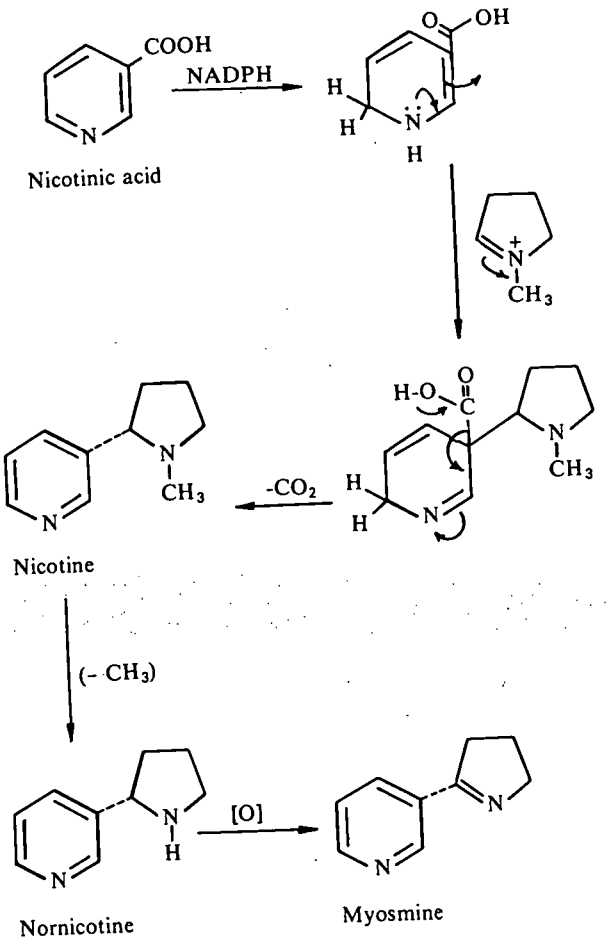
تتعدد أشباه القلويات المشتقة من الحمض الأميني فينل ألانين ومن الحمض الأميني تيروسين. ومن أشباه القلويات المشتقة من هذين الحمضين ماهو بسيط البناء مثل شبه القلوي هوردنين وشبه القلوي أنهالونيدين، ومنها ماهو أكثر تعقيداً مثل أشباه قلويات الأفيون وأهمها بابافرين والمورفين. معظم أشباه القلويات المشتقة من تيروسين تحوي مجموعات هيدروكسيلية إضافية والبعض منها يحوي مجموعات ميثيلية على ذرة أكسجين المجموعة الهيدروكسيلية. ولقد ثبت من تجارب التطعيم في نباتات مختلفة أن إدخال مجموعة OH- تسبق عملية انتزاع CO_2 في معظم الحالات. هذا وتجدر الإشارة إلى أن بعض الدراسات قد أشارت إلى أن مركب دوب أمين Dopamine (ينشأ من تيروسين أو فينل ألانين) يعتبر مركب وسطي في الاصطناع الحيوي للعديد من أشباه القلويات. ويضم شكل ١٦ ــ ٥ مسار الاصطناع الحيوي لبعض أشباه القلويات المشتقة من فينل ألانين وتيروسين.



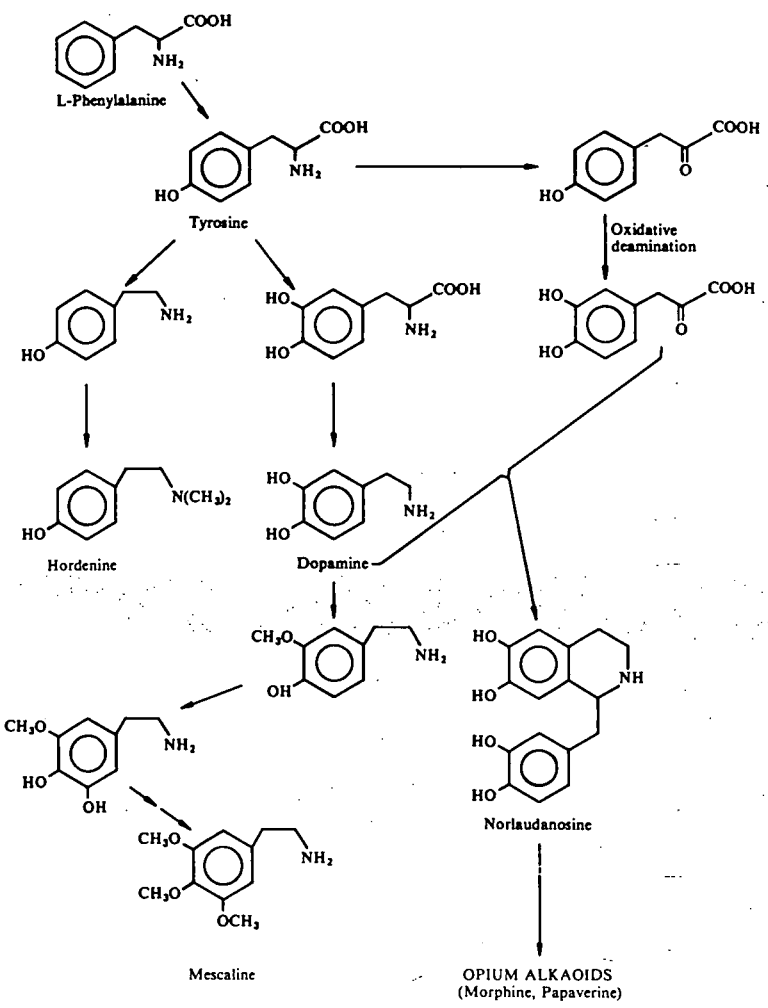
شكل ١٦ ــ ٢: مسار الاصطناع الحيوي للطوائف المختلفة من التربينات والكولستيرول



شكل ١٦ ــ ٣: مسار الاصطناع الحيوى لبعض أشباه القلويات التي تحتوى في بنائها حلقة بيروليدين وحلقة بيبيريدين



شكل ١٦ ــ ٤: مسار الاصطناع الحيوي لبعض أشباه قلويات التبغ



شكل ١٦ ــ ٥: مسار الاصطناع الحيوي لبعض أشباه القلويات المشتقة من فينل ألانين وتيروسين.

أسئلة عامة :

س ١ : عزلت مادة زيتية تتصف بالفعالية الضوئية ($C_{10}H_{14}O$) من بذور أحد النباتات. طيف IR لهذه المادة يتميز بوجود حزمتي طيف حادتين عند ١٦٤٠ و١٦٨٠ سم$^{-1}$ في حين أن طيف UV يتميز بوجود حزمة طيفية عند ٢٣٦ نانومتر وكثيفة ($\log \varepsilon = 4.3$) ولا يتغير مكان هذه الحزمة عند هدرجة هذه المادة إلى مشتق ثنائي هيدرو، لكن هذه الحزمة تختفي عند الهدرجة إلى مشتق رباعي هيدرو. أما طيف ^{1}HNMR لهذه المادة فيتصف بوجود الحزم الطيفية التالية:

أحادية (6H) عند ١ر٨ دلتا.

(5H) عند ١ر٢ ــ ٥ر٢ دلتا.

(2H) عند ٧ر٤ ــ ٨ر٤ دلتا.

أحادية عريضة (1H) عند ٧ر٦ دلتا.

اقترح صيغة بنائية لهذا المركب؟

س ٢ : عقار طبي له فعالية ضد الملاريا تفوق فعالية أشباه قلويات السينكونا، يدعى بلازموكين (يسمى أيضاً باماكين)، حضر وفقاً للمعادلات التالية :

1) Ethylene oxide + $HN(C_2H_5)_2$ ⟶ $C_6H_{15}ON$ (A)

2) A + $SOCl_2$ ⟶ $C_6H_{14}NCl$ (B)

3) B + Sod. salt of ethyl acetoacetate ⟶ $C_{12}H_{23}O_3N$ (C)

4) C + dilute H_2SO_4 $\xrightarrow{\text{warm}}$ $C_9H_{19}ON$ (D)

5) D + H_2,Ni ⟶ $C_9H_{21}ON$ (E)

6) E + conc. HBr ⟶ $C_9H_{20}NBr$ (F)

7) 4-Amino-3-nitroanisole + glycerol $\xrightarrow{\text{Skraup}}$ $C_{10}H_8O_3N_2$(G)

8) G + HCl + Sn ⟶ $C_{10}H_{10}ON_2$ (H)

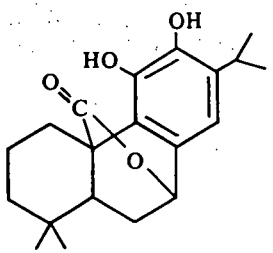
9) F + H ⟶ Plasmochin (I) (Pamaquine)

أكتب الصيغ البنائية للمركبات A إلى I

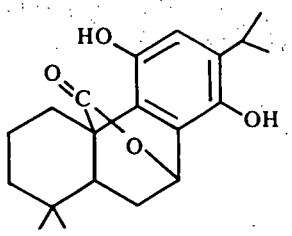
س ٣ : أكتب الصيغ البنائية للمركبات A إلى D في المعادلات التي وردت في تحضير شبه القلوي نيكوتين.

س ٤ : مركب سانتونين يتحول عند معاملته بحمض قوي إلى متشابه له يتصف بالخاصية الفينولية. طيف ^{1}HNMR لهذا المتشابه لا يظهر سوى بروتون واحد اروماتي (٦ر٧ دلتا)، كما يتميز طيف IR له بوجود حزمتين طيفيتين عند ١٧٧٠ سم$^{-1}$ و٣٦٠٠ سم$^{-1}$. اقترح صيغة بنائية لمتشابه سانتونين الناتج.

س ٥ : لقد تم عزل تربين ثنائي من نبات الميرامية **Salvia** ووجد أن طيف ^{1}HNMR يتميز بوجود حزمة طيفية أحادية لبروتون أروماتي عند ٦ر٦٣ دلتا. ومن التحليل الطيفي والتجارب الكيميائية فقد أعطي هذا المركب صيغة بنائية هي أحد الصيغتين التاليتين. أي الصيغتين تعتقد أنها تتلاءم مع المعلومة البسيطة عن طنين البروتون الأروماتي.

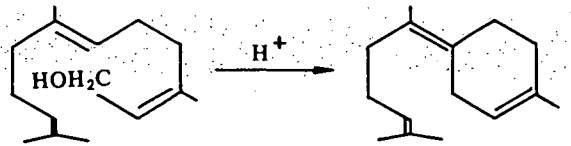


(I)

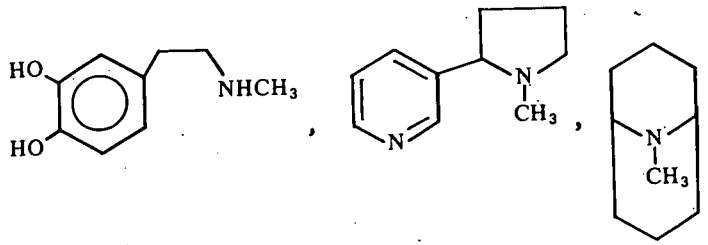


(II)

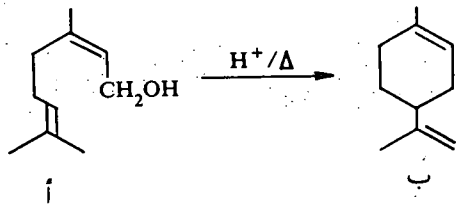
س ٦ : يتحلق كحول فارنيسول Farnesol في الوسط الحمضي إلى مركب بيزابولين Bisabolene. أكتب المعادلات اللازمة التي تفسر إمكانية هذا التحلق.



س ٧ : أكتب المعادلات التي توضح مسار الاصطناع الحيوي لأشباه القلويات التالية :



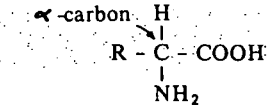
س ٨ : يتحلق مركب أ إلى مركب ب في الوسط الحمضي. وضح بالمعادلات إمكانية هذا التحلق.



١٧ الفصل السابع عشر : الحموض الأمينية والبروتينات

مقدمة :

البروتينات هي المكون الأساسي للخلية الحية، وهي مهمة جداً للحياة حيث أنها غذاء أساسي للإنسان. وتقوم البروتينات بوظائف أساسية في خلايا الأجسام الحية، وهي تدخل في تركيب الأنزيمات والهرمونات والهيموجلوبين. والبروتينات تتكون من ترابط حموض أمينية مع بعضها البعض بواسطة روابط أميدية. وتختلف البروتينات عن بعضها البعض باختلاف أنواع الحموض الأمينية وترتيبها وأعدادها. ويحوي الحمض الأميني في تركيبه البنائي على مجموعة كربوكسيلية ومجموعة أمينية. وقد ترتبط مجموعة الأمين بالموضع ألفا أو بيتا أو جاما بالنسبة لمجموعة الكربوكسيل، إلا أن الحموض الأمينية المكونة للبروتينات تحتوي على مجموعة أمين مرتبطة بالموضع ألفا كما أن هناك أكثر من مائة حمض أميني موجودة في الطبيعة، ولكن يدخل في تكوين البروتينات حوالي إحدى وعشرون حمضاً أمينياً مختلفاً توصف في مجموعها بالحموض الأمينية الأساسية.



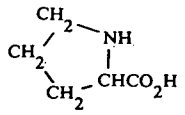
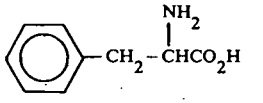
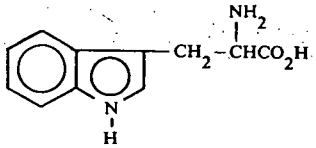
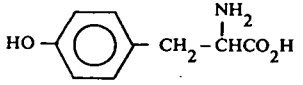
الصيغة العامة للحموض ــ ألفا ــ أمينية α-aminoacid

وتختلف الحموض الأمينية عن بعضها باختلاف المجموعة R. ويوصف الحمض الأميني بأنه متعادل وذلك إذا احتوى على مجموعة كربوكسيلية واحدة ومجموعة أمينية واحدة. ويتصف الحمض الأميني بالصفة القاعدية إذا احتوى في تركيبه البنائي على عدد من المجموعات الأمينية أكثر من عدد مجموعات الكربوكسيل. هذا وقد يكون لبعض هذه الحموض خاصية حمضية وذلك إذا احتوى على مجموعتي كربوكسيل ومجموعة أمينية واحدة كما يتضح من جدول ١٧ — ١. ويبين هذا الجدول (١٧ — ١) الحموض الأمينية الطبيعية (المستمدة من تميؤ البروتينات) مع بيان أسمائها المختصرة المتفق عليها. وتعتبر تلك الحموض الأمينية التي أشير إليها في الجدول ١٧ — ١ بالنجمة من الحموض الأمينية الأساسية لجسم الإنسان حيث أن نقص أحدها في الجسم يمنع النمو في الصغار وربما يسبب الموت أيضاً.

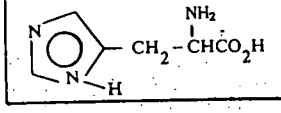
جدول ١٧-١ : الحموض الأمينية الطبيعية

الرمز	الصفة الحمضية	الاســـــم	الصيغة البنائية
gly	متعادل	جلايسين glycine	$H-CH(NH_2)CO_2H$
ala	متعادل	الانين alanine	$CH_3-CH(NH_2)CO_2H$
val	متعادل	فالين valine*	$CH_3CH(CH_3)-CH(NH_2)CO_2H$
leu	متعادل	ليوسين leucine*	$CH_3CHCH_2(CH_3)-CH(NH_2)CO_2H$
ile	متعادل	أيزوليوسين isoleucine*	$CH_3CH_2CH(CH_3)-CH(NH_2)CO_2H$

تابع جدول ١٧ — ١.

الرمز	الصفة الحمضية	الاســـــم	الصيغة البنائية
met	متعادل	ميثيونين methionine*	$CH_3SCH_2CH_2-CH(NH_2)CO_2H$
pro	متعادل	برولين proline	
phe	متعادل	فينيل الانين phenylalanine*	
trp	متعادل	تريبتوفان tryptophan*	
ser	متعادل	سيرين serine	$HOCH_2-CH(NH_2)CO_2H$
thr	متعادل	ثريونين threonine*	$CH_3CH(OH)-CH(NH_2)CO_2H$
cys	متعادل	سيستين cysteine	$HSCH_2-CH(NH_2)CO_2H$
tyr	متعادل	تايروسين tyrosine	
asn	متعادل	أسبارجينين asparginine	$H_2NC(=O)CH_2-CH(NH_2)CO_2H$
gln	متعادل	جلوتامين glutamine	$H_2NC(=O)CH_2CH_2-CH(NH_2)CO_2H$

تابع جدول ١٧-١

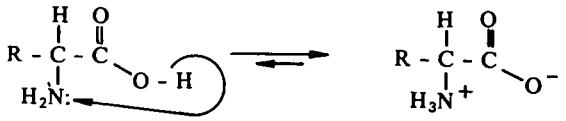
الرمز	الصفة	الحمضية	الاسم	الصيغة البنائية
asp	حمضي		حمض أسبارتيك aspartic acid	$HOCCH_2-CH(NH_2)CO_2H$
glu	حمضي		حمض glutamic acid	$HOCCH_2CH_2-CH(NH_2)CO_2H$
lys	قاعدي		ليسين lysine *	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2-CH(NH_2)CO_2H$
arg	قاعدي		أرجينين arginine *	$H_2NC(=NH)NHCH_2CH_2CH_2-CH(NH_2)CO_2H$
his	قاعدي		هيستيدين histidine *	

(*) الحموض الأمينية الأساسية لجسم الإنسان.

خواص الحموض الأمينية :

لهذه الحموض درجات انصهار عالية (تنصهر مع التكسر عند درجات الحرارة العالية) بعكس ماهو مألوف بالنسبة لكل من الحموض الكربوكسيلية والأمينات. ولا تذوب هذه الحموض في المذيبات العضوية غير القطبية مثل البنزين والايثر ولكنها تذوب في الماء. وعليه فإن هذه الخواص للحموض الأمينية لا تتفق مع صيغتها المحتوية على مجموعتي كربوكسيل وأمين حرتين، بل تقترح هذه الخواص صيغاً مشحونة ذات قطبية عالية. وفي الواقع فإن الحمض الأميني يوجد على شكل أيون مزدوج والذي يشبه الأملاح في تركيبه. وللحموض الأمينية ثوابت حمضية (K_a) وثوابت قاعدية (K_b) منخفضة القيمة. أي أن الحموض الأمينية لها

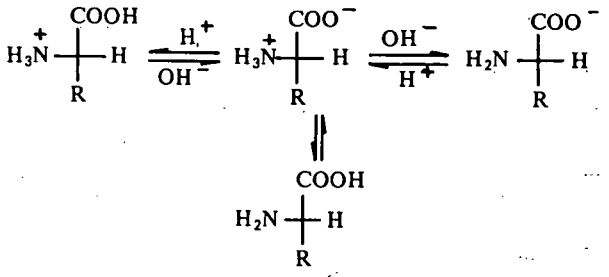
خواص أمفتورية، أي أن لها القدرة على التفاعل مع كل من الحموض والقواعد. لذلك نجد أن الحموض الأمينية (والبروتينات) يمكن أن تعمل كمحاليل منظمة حيوية. وتستطيع المحافظة على pH في داخل الجسم.



أيون مزدوج الشحنة

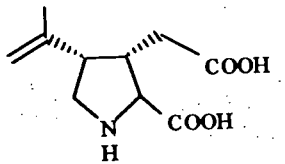
يعرف الأيون المزدوج الشحنة بأيون زويتر Zwitter ion (زويتر كلمة ألمانية تعني مزدوج). تكوّن الأيون المزدوج الشحنة متوقع وذلك لكون الحموض (المجموعة الكربوكسيلية) تتفاعل مع القواعد (المجموعة الأمينية) لتعطي أملاح (الأيون المزدوج الشحنة).

وتبين المعادلة الآتية الخاصية الأمفتورية للحموض الأمينية :



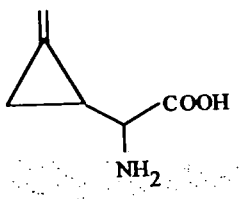
تحوي الحموض الأمينية التي من نوع ألفا ــ عدا الجلايسين ــ على ذرة كربون غير متماثلة وعليه فإنها تتصف بالفعالية الضوئية. وتأخذ كل الحموض الأمينية التي تحدث في الطبيعة (المستمدة من البروتينات) ترتيباً فراغياً من نوع L.

لقد ذكر أعلاه أن الحموض الأمينية الطبيعية تأخذ الترتيب الفراغي (L) إلاّ أنه في الواقع هناك الكثير من الميكروبات تحتوي أيضاً على حموض أمينية ذات ترتيب فراغي (D) . وهذه في العادة أحد مكونات الجدران الخلوية البكتيرية التي تحيط بالغشاء السيتوبلازمي المسئول عن شكل وقوة الخلية البكتيرية . كما وتجدر الإشارة إلى أنه يعرف المئات من الحموض الأمينية الطبيعية ولكن وظائفها غير معروفة . هذا ويتوفر في العديد من البيتيدات والبروتينات ، حموض أمينية في بناءها مجموعة مثيل على ذرة نيتروجين الحمض . كما ويعرف العديد من الحموض الأمينية التي تحوي في بناءها مجموعة ميثل على ذرة نيتروجين الحمض . ويعرف أيضاً العديد من الحموض الأمينية التي تحوي في بناءها حلقة بيروليدين مثل حمض كينيك الذي تم فصله من طحلب ديجينيا سيمبلكس *Digenea simplex*

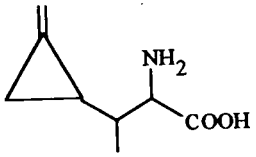


حمض كينيك Kainic acid

وهناك بعض الحموض الأمينية المحتوية في بناءها على حلقة بروبان تم عزلها من البذور والثمار غير الناضجة لنباتات معينة . ومن الأمثلة على ذلك المركبين التاليين .



α-(Methylenecyclopropyl Glycine)



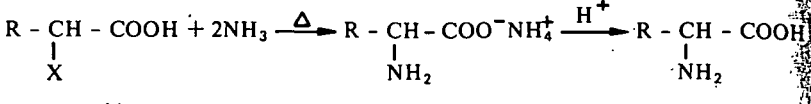
Hypoglycine A

تحضير الحموض الأمينية :

هنا طرق مختلفة لتحضير هذه الحموض نذكر منها :

١ ــ تفاعل ألفا ــ هاليدات الحموض الكربوكسيلية مع الأمونيا:

تتفاعل الأمونيا مع ألفا ــ هاليدات الحموض الكربوكسيلية عن طريق الإستبدال النيكليوفيلي لتعطي الحموض الأمينية المطابقة.

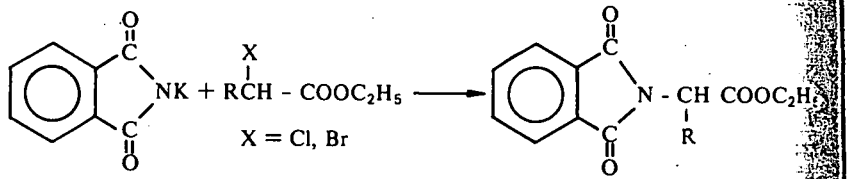


α Halo acids
X = Cl, Br

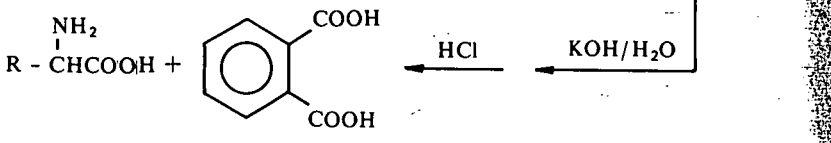
إلا أن هذه الطريقة لا تستخدم كثيراً لأنها لا تعطي مردودا جيداً من الحمض الأميني.

٢ ــ من فثاليميد:

وهي عبارة عن تحضير جبريل المعدل، وتعطي عادة نواتج مرتفعة مقارنة بالطريقة السابقة، كما أنه يمكن تنقية نواتجها بسهولة.



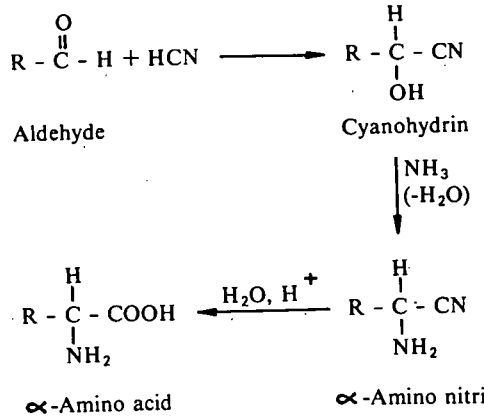
Potassium phthalimide



Phthalic acid

٣ — تحضير ستريكر Strecker synthesis :

ويتكون هذا التفاعل من ثلاث خطوات كما تبينه المعادلات التالية :

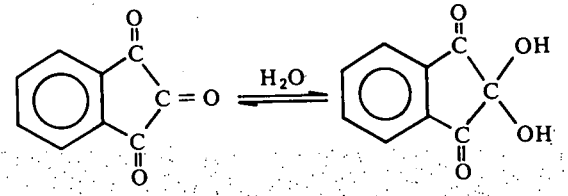


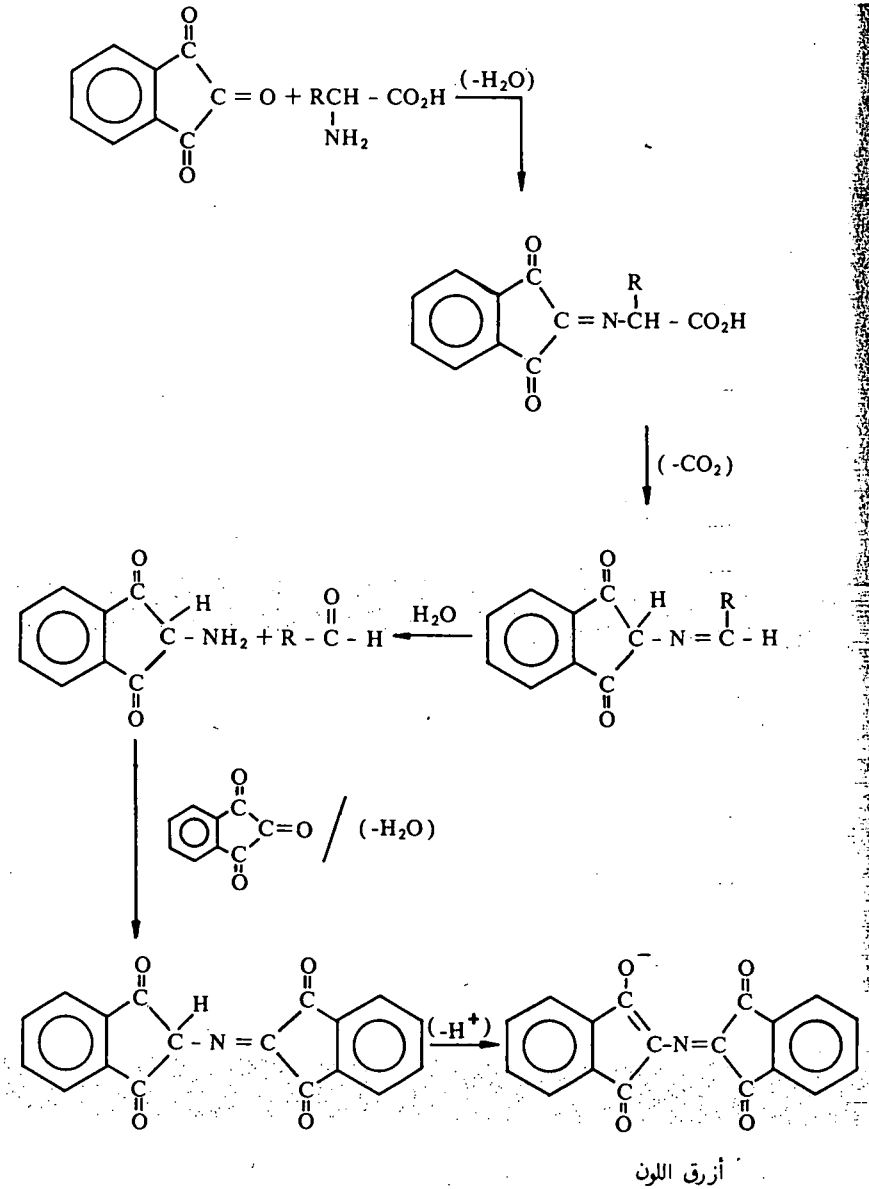
تفاعلات الحموض الأمينية :

تخضع الحموض الأمينية إلى عدد من التفاعلات، سوف نكتفي بذكر مثال واحد على التفاعلات التي تقع على المجموعة الأمينية ومثال آخر على التفاعلات التي تقع على المجموعة الكربوكسيلية ومثال ثالث يشمل المجموعتين.

١ — تفاعلات تقع على مجموعة الأمين:

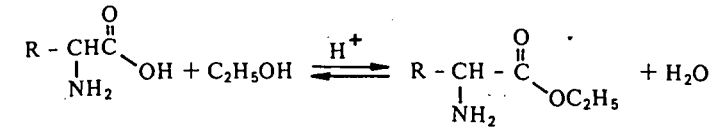
يتفاعل النين هيدرين Ninhydrin مع الأمونيا وكذلك مع الأمينات الأولية التي ترتبط فيها ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الأمين، بذرة هيدروجين لتعطي معقد له لون أرجواني (أو أزرق غامق). لذلك نتوقع أن معظم الحموض الأمينية سوف تتفاعل مع النين هيدرين. وقد وجد بالفعل أن الحموض الأمينية من نوع ألفا تعطي نتيجة إيجابية مع النين هيدرين وبالتالي يمكن التعرف عليها باستخدام هذا التفاعل.





٢ ــ تفاعلات تقع على المجموعة الكربوكسيلية:

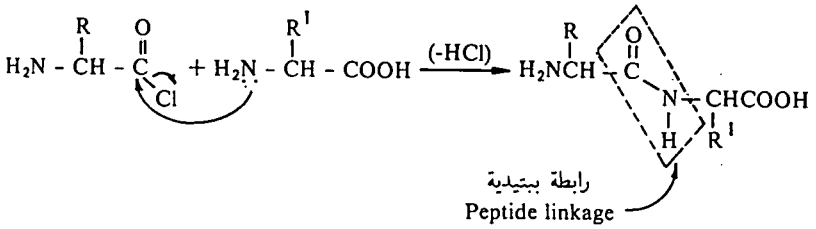
تتفاعل المجموعة الكربوكسيلية في الحمض الأميني مع الكحول في وجود حمض معدني لتكوين استر.



α-Amino ester

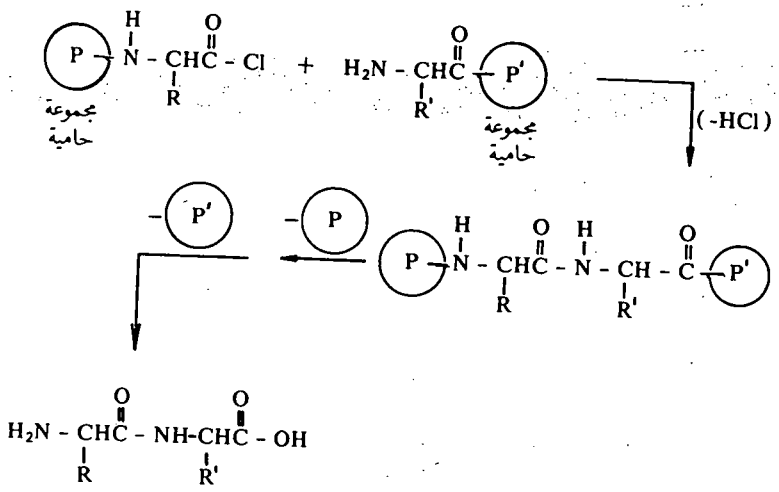
٣ ــ تفاعلات تقع على كل من المجموعة الأمينية والمجموعة الكربوكسيلية:

تتفاعل المجموعة الكربوكسيلية لحمض أميني مع مجموعة الأمين لحمض أميني آخر لتكون أميد. تسمى الرابطة الأميدية في هذه الحالة رابطة ببتيدية. هذه الروابط الببتيدية هي أداة الربط مع الحموض الأمينية المختلفة لتكوين البروتينات. هذا ويتم التفاعل بشكل أفضل وأسرع عندما تنشط مجموعة الكربوكسيل وذلك بتحويلها إلى كلوريد الحمض. وأحسن طريقة لتحضير كلوريد الحمض هي معاملة الحمض بخامس كلوريد الفوسفور، وقبل إجراء هذا التفاعل يجب حماية مجموعة الأمين لمنع تفاعلها مع خامس كلوريد الفوسفور.

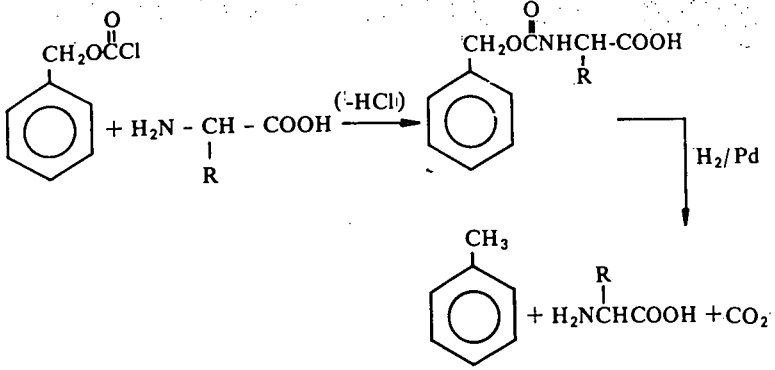


وبذلك يمكن تحضير ببتيدات ثنائية (تتألف من ارتباط حمضين أمينيين) أو ثلاثية تتألف من ارتباط ثلاثة حموض أمينية أو ببتيدات عديدة وهكذا. تعرف الببتيدات ذات الوزن الجزئي حتى ١٠٫٠٠٠ بالببتيدات العديدة أما التي لها وزن جزئي أعلى من ذلك فتعرف بالبروتينات.

كما تجدر الإشارة إلى أن التفاعل السابق يصلح فقط لتحضير الببتيدات التي تتشابه فيها وحدات الحمض الأميني (أي R = R'). أما إذا كان التفاعل بين حمضين أمينيين مختلفين فإن الناتج عبارة عن مزيج من ببتيدات مختلفة. وبذلك فإن من أفضل الطرق لتحضير الببتيدات وبالتالي البروتينات هو حماية مجموعة الكربوكسيل في إحدى الحموض الأمينية وحماية مجموعة الأمين في الحمض الأميني الآخر مع تحويل المجموعة الكربوكسيلية في هذا الحمض الأخير إلى كلوريد الحمض لتسهيل تفاعله مع الحمض الأميني الأول ذو المجموعة الكربوكسيلية المحمية. وهناك طرق مختلفة لحماية كل من مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الأمين والتي لن نتطرق لها في هذا البحث إلا أنه من المستحسن استخدام مجموعات حماية يسهل في النهاية التخلص منها كتحويل مجموعة الكربوكسيل إلى استر حيث يمكن أن يتحلل فيما بعد في وجود وسط قاعدي إلى مجموعة الكربوكسيل مرة أخرى بعد انتهاء التفاعل.



وتجدر الإشارة إلى أنه من المواد المستخدمة لحماية مجموعة الأمين في الحمض الأميني هي بنزيل كلوروكربونات والتي يمكن التخلص منها بسهولة وذلك بالهدرجة الحفزية :



البروتينات :

سبق وأن ذكرنا أن البروتينات ماهي إلا ببتيدات عديدة بأوزان جزيئية عالية جداً وحداتها الحموض الأمينية. وتختلف البروتينات عن بعضها البعض باختلاف أنواع هذه الحموض وإعدادها وكيفية ترتيبها حيث أن هناك حوالي ٢١ حمضاً أمينياً يمكنها أن تترابط مع بعضها بترتيبات لا حصر لها وكل ترتيب يصبغ على البروتين خواصاً مختلفة عن خواص البروتين الذي يأخذ ترتيباً آخر. وتتركز البحوث الجارية لمعرفة ترتيب هذه الحموض والطرق المحتملة في إمكانية ترتيب السلاسل الببتيدية بحيث تعطي تركيباً بنائياً ثابتاً ذلك الذي يتخلق بالطريقة الحيوية. وتحوي معظم البروتينات الطبيعية عدداً كبيراً من الحموض الأمينية يتراوح بين ١٠٠ — ٤٠٠ وحدة حمض أميني في السلسلة الواحدة وبوزن جزيئي يتراوح من ١٠٫٠٠٠ — ٦٠٫٠٠٠. وبالرغم من كبر الأوزان الجزيئية والتركيب المعقد لهذه البروتينات إلا أنه قد أمكن تعيين صيغ بعض البروتينات البسيطة.

وسنبين الآن البناء الأولي لهرمون أنسولين البقر — كما بينه سانجر عام ١٩٥٣م — كمثال على تركيب البروتينات البسيطة. والأنسولين عبارة عن هرمون تفرزه غدة البنكرياس وينظم أيض الجلوكوز. ونقص الأنسولين في جسم الإنسان يؤدي إلى مرض السكر. ويوضح شكل ١٧ — ١ بأن أنسولين البقر يتكون من ٥١ وحدة حمض أميني في سلسلتين من الببتيدات العديدة، ويصل بين هاتين ارتباطاً بواسطة ذرتي كبريت، وبوزن جزيئي يساوي ٦٠٠٠ وحدة.

بعض البروتينات تذوب في الماء أو المحاليل المائية للحموض والقواعد والبعض لا يذوب، وعلى هذا الأساس جرى تقسيم البروتينات في بعض الكتب. كما تقسم في مراجع أخرى تبعاً للوظائف التي تؤديها حيث يشكل قسم منها تلك البروتينات الليفية الصلبة التي تعتبر المواد التركيبية الأساسية للأنسجة مثل كراتين الجلد (يتألف منه الشعر، الأظافر، الصوف، الريش، وماإلى ذلك) وبروتين الكولاجن الموجود بالعظام. أما القسم الآخر فيشكل بروتينات ذات وظائف متعددة تتعلق بالوقاية وتنظيم عملية الحياة للجسم الحي. هذا ويلجأ في الوقت الحاضر معظم المصادر إلى تقسيم البروتينات بطريقة أخرى حيث تقسم إلى قسمين كبيرين هما:

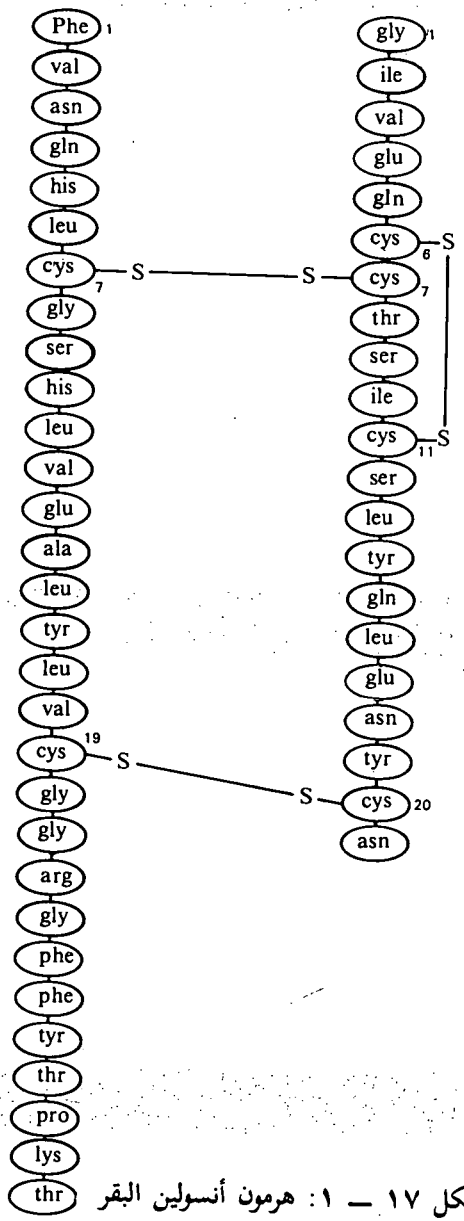
١ — البروتينات البسيطة وتشتمل تلك البروتينات التي تتحلل كيميائياً أو بواسطة الأنزيمات إلى حموض أمينية أو مشتقاتها. ومن هذه الالبومينات (زلال البيض) والجلوتيلينات glutelins (مثل الجلاتين الذي يوجد في الحنطة وفي بعض البذور)، وكراتين الجلد وما إلى ذلك.

٢ — البروتينات المعقدة أو المقترنة Conjugated protins، وتتصف باحتوائها على أجزاء غير بروتينية متممة للجزء البروتيني. ويسمى الجزء غير البروتيني في هذه البروتينات بالمجموعة الواقية prosthetic group، ووفقاً لهذه المجموعة الواقية فإن هذه البروتينات تصنف إلى مجاميع مختلفة. ومن هذه البروتينات، البروتينات الفوسفورية مثل كازئين الحليب، والبروتينات الملونة وأهمها بروتينات التنفس مثل الهيموجلوبين الذي يتألف من ٩٥٪ تقريباً بروتين يدعى الجلوبين إلى جانب جزء متمم يدعى الهيم سبق وأن تعرفنا على بنيته التركيبية في الفصل الرابع عشر. ومن هذه البروتينات، بروتينات خلوية (nucleoproteins) حيث توجد في نوى الخلايا وتحوى حموضاً معقدة التركيب تعرف بالحموض النووية والتي سبق وأن تعرفنا عليها بإيجاز (الفصل الخامس عشر). والحموض النووية هي الجزيئات التي تختزن المعلومات وتقوم بنقلها وبنسخها في الخلية. ويعتبر الحمض النووي DNA هو المرسل بينما RNA هو الرسول الكيميائي. ويضمن هذا النظام في داخل الخلية تخليق البروتين من عناصر كيميائية بسيطة.

ومن البروتينات المعقده ، جلايكوبروتينات glycoproteins حيث يكون الجزء المتمم هو وحدة سكرية . ووظيفة السكر في هذه المركبات هو حماية البروتين من التكسر ويلعب كذلك دوراً مهماً في بعض العمليات الحيوية مثل نمو الخلية . من الأمثلة على الجلايكوبروتينات :

ثريوجلوبيولين	Thyroglobulin
سيروبلازمين	Ceruloplasmin
ترانسفرين	Transferrin
مولد المضاد	Blood group antigens
انفرتاز الخميره	Yeast invertase
فيسين	Ficin

ويعمل كل من انفرتاز الخميره وفيسين عمل الأنزيم . والأنزيمات هي عديد ببتيدات طبيعية لها صفة تحفيز التفاعلات الكيميائية الحيوية . ومن أهم خواص الأنزيمات هي خصوصيتها الموضعية في تحفيز التفاعلات ، فالانزيم المعين بمقدوره تحفيز تفاعلات لمركبات معينة عند روابط معينه دون روابط أخرى (انظر تحلل الروابط الجلايكوزيدية في الفصل الثامن عشر) .



شكل ١٧ ــ ١: هرمون أنسولين البقر

أسئلة عامة :

س ١ : اذكر حمضين أمينين من جدول (١٧ — ١) بكل منهما أكثر من ذرة كربون غير متماثلة.

س ٢ : وضح الببتيدات المختلفة الناتجة من تفاعل حمض ألانين، والتي فيه مجموعة الكربوكسيل منشطة بتحويلها إلى كلوريد الحمض، مع الجيلايسين بدون استخدام مجموعات حماية.

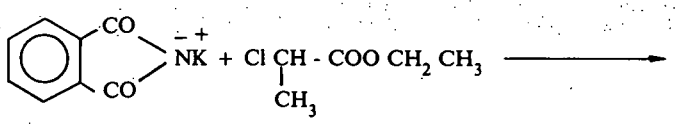
س ٣ : كيف يمكن تحضير الببتيد الثنائي Ala-leu؟

س ٤ : لماذا يعتبر تريبتوفان متعادل بينما يعتبر هيستادين قاعدي؟

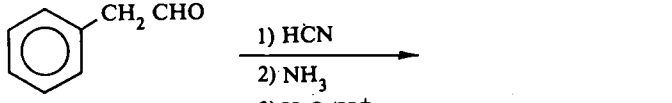
س ٥ : وضح عدد الحموض الأمينية الحمضية والقاعدية والمتعادلة المكونة لهرمون إنسولين البقر.

س ٦ : أكمل المعادلات التالية:

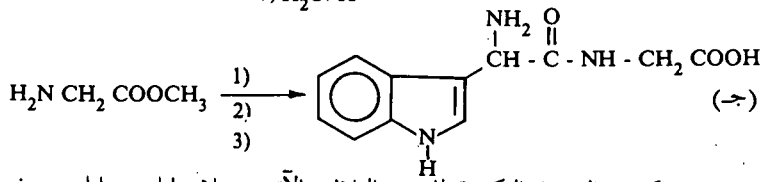
(أ)



(ب)



(جـ)



س ٧ : اكتب الصيغة التركيبية للببتيد الثلاثي الآتي: جلايسايل سيرايل حمض أسبارتيك glycyl seryl aspartic acid. وبين عدد المتشابهات التركيبية مع رسم أحدها.

١٨ الفصل الثامن عشر: الكربوهيدرات

مقدمة :

الكربوهيدرات عبارة عن مجموعة مهمة من المركبات العضوية الموجودة في الطبيعة. وتنتشر بشكل كبير في النباتات، حيث تؤلف حوالي ٨٠٪ من الوزن الجاف للنبات. ومنها السليلوز cellulose، النشا، البكتينات والسكروز والجلوكوز. كما أن الجلوكوز عبارة عن مكون أساسي للدم، ويوجد على شكل جليكوجين في الكبد والعضلات وذلك في الحيونات العليا. وبالإضافة للكربوهيدرات التي توجد في الطبيعة، فقد أمكن تحضير الكثير منها في المختبر. هذا ويمكن تعريف الكربوهيدرات على أنها ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل. وقد أطلق اسم الكربوهيدرات على مثل هذا النوع من المركبات نظراً لاحتوائها على نسبة الأكسجين والهيدروجين بنفس نسبة وجودها في الماء، حيث أن الكربوهيدرات لها الصيغة العامة $C_x(H_2O)_y$ إلا أنه يجب ملاحظة أن هناك بعض الكربوهيدرات لا تنطبق عليها هذه الصيغة العامة مثل الرامنوز ($C_6H_{12}O_5$)، كما أن هناك بعض المركبات لها الصيغة العامة السابقة، إلا أنها لا تعتبر كربوهيدرات مثل الفورمالدهيد HCHO وحمض الخل CH_3COOH هذا وتتكون الكربوهيدرات في النباتات الخضراء في وجود الضوء عن طريق اتحاد ثاني أكسيد الكربون مع الماء.

$$XCO_2 + YH_2O \xrightarrow{\text{ضوء}} C_x(H_2O)_y + XO_2$$

تصنيف الكربوهيدرات :

تصنف الكربوهيدرات تبعاً لصيغتها الجزيئية إلى ثلاثة أصناف :

١ ــ أحادية التسكر (السكاكر الأحادية) Monosaccharides :

وهذا النوع لايمكن أن يتحلل إلى كربوهيدرات ذات أوزان جزئية أصغر من ذلك. ويحتوي الجزىء عادة على ثلاث إلى ثمان ذرات كربون. وأهمها الخماسية pentoses مثل الرايبوز والسداسية hexoses مثل الجلوكوز والفركتوز.

٢ ــ قليلة التسكر (السكاكر المحدودة) Oligosaccharides :

تعطي عند تحللها جزيئين إلى ثمانية أجزاء من الكربوهيدرات أحادية التسكر مثل السكروز وهو عبارة عن كربوهيدرات ثنائي التسكر.

$$\underset{\text{ثنائي التسكر}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} 2\,C_6H_{12}O_6$$

٣ ــ عديدة التسكر (السكاكرالعديدة) Polysaccharides :

وتعطي عند تحللها عدداً كبيراً من الكربوهيدرات أحادية التكسر مثل النشا والسليلوز.

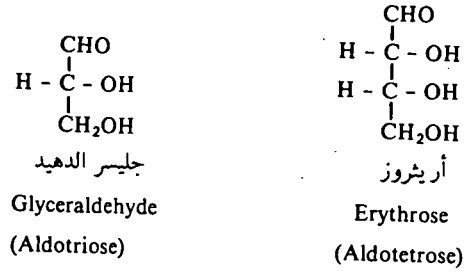
$$\underset{\text{عديد التسكر}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow{H^+} n\,C_6H_{12}O_6$$

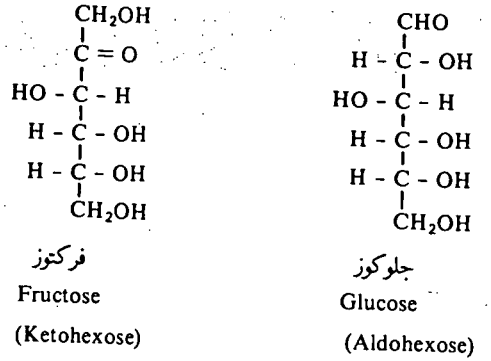
وسوف ندرس هذه الأصناف الثلاثة كلا على حدة بشيء من التفصيل.

الكربوهيدرات أحادية التسكر :

يمكن وصف أحادية التسكر على أساس عدد ذرات الكربون في السلسلة وطبيعة مجموعة الكربونيل فيما لوكانت على هيئة مجموعة الدهيدية أو كيتونية. لذلك يعتبر السكر الأحادي الدوز Aldose إذا احتوى على مجموعة الدهيدية، أما إذا كان المركب يحتوي على مجموعة كيتونية فيعرف باسم كيتوز Ketose. كما يستدل على عدد ذرات الكربون بإضافة المقاطع اللاتينية الدالة على العدد وعلى هذا فإن الدوهكسوز Aldohexose يدل على أنه أحادي التسكر يحتوي على ست ذرات كربون وبه مجموعة الدهيدية مثل مركب الجلوكوز، بينما الاسم كيتوهكسوز

Ketohexose يدل على أنه أحادي التسكر يحتوي أيضاً على ست ذرات كربون وبه مجموعة كيتونية مثل سكر الفركتوز. وهكذا بالنسبة لمركب الجليسر الدهيد فهو ألدوترايوز Aldotriose وكذلك مركب اريثروز والذي يعتبر ألدوتتروز Aldotetrose كما يتضح من الآتي :





الهيئة الفراغية للكربوهيدرات أحادية التسكر (المتشابهات الضوئية) :

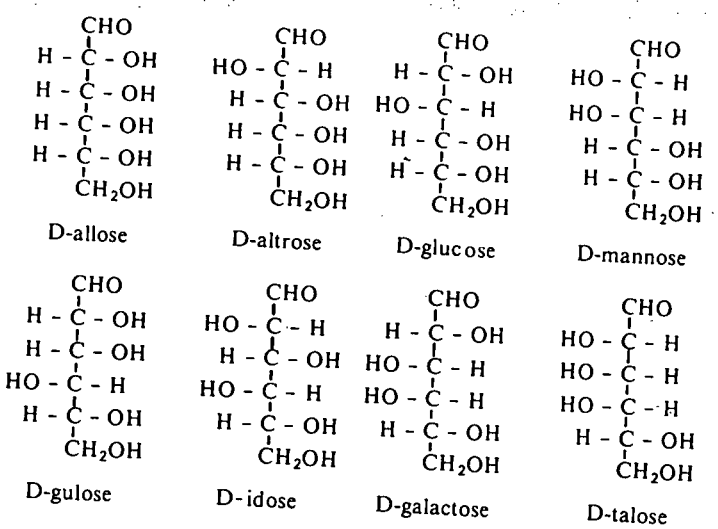
أبسط الكربوهيدرات هو مركب الجليسرالدهيد وهو مركب فعال ضوئياً حيث يحتوي على ذرة كربون واحدة غير متماثلة، لذا فهو يوجد على شكل متشابهين ضوئيين أحدهما يحرف الضوء المستقطب ناحية اليمين ويسمى D (+)

جليسرالدهيد، والآخر يحرف الضوء المستقطب ناحية اليسار ويسمى L (-) جليسرالدهيد.

D (+) glyceraldehyde L (-) glyceraldehyde

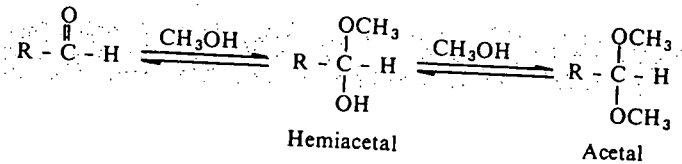
ونظراً لوجود عدد كبير من ذرات الكربون غير متماثلة، في الجزىء الواحد في حالة الكربوهيدرات الأخرى، فقد اقترح العالم فيشر الرجوع إلى الجليسرالدهيد كأساس عندما يراد وصف الهيئة الفراغية لجميع الكربوهيدرات أحادية التسكر وذلك بالنظر إلى ذرة كربون أحادى التسكر المجاورة لمجموعة ($-CH_2OH$). فإذا كان مشابهاً للجليسرالدهيد اليساري فيصنف على أنه (L) وإذا كان مشابهاً للجليسرالدهيد اليميني فيصنف على أنه (D) وذلك بغض النظر عن اتجاه تدويره للضوء المستقطب. حيث أن الرمزين (D)، (L) يرمزان فقط إلى الهيئة الفراغية النسبية لذرة الكربون المجاورة لمجموعة ($-CH_2OH$) وليس لهما علاقة باتجاه تدوير الضوء المستقطب بواسطة الجزىء سواء إلى اليمين أو إلى اليسار. ويرمز عادة لظاهرة تدوير الضوء المستقطب إلى اليمين أو إلى اليسار بالاشارتين (+)، (—) على التوالي.

كما أنه كلما زاد عدد ذرات الكربون غير المتماثلة زاد عدد المتشابهات الفعالة ضوئياً. ويمكن حساب عدد المتشابهات من القاعدة (2^n)، حيث يدل (n) على عدد ذرات الكربون غير المتماثلة. وعلى هذا فإن سكر ألدوهكسوز يحتوي على ستة عشر متشابهاً ضوئياً 16 = (2^4) نظراً لاحتوائه على أربع ذرات كربون غير متماثلة. أما سكر كيتوهكسوز فله ثمانية متشابهات ضوئية 8 = (2^3) لاحتوائه على ثلاث ذرات كربون غير متماثلة. وهكذا بالنسبة للكربوهيدرات أحادية التسكر الأخرى. وفيما يلي المتشابهات الفعالة ضوئياً للألدوهكسوز والتي تأخذ الوضع النسبي (D). وتجدر الإشارة بأن هناك ثمانية متشابهات أخرى للألدوهكسوز تأخذ الوضع النسبي (L) ويمكن رسمها بتغيير مواقع OH على ذرات الكربون الأربع غير المتماثلة إلى الوضع المعاكس للوضع النسبي (D)

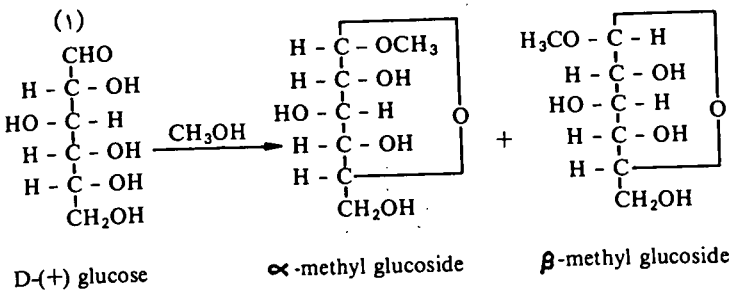


التركيب الخلقي للجلوكوز:

بالرغم من أن هناك تفاعلات توحي بأن الجلوكوز (كمثال على أحادية التسكر) مفتوح الصيغة ويحتوي على مجموعة ألدهيدية، إلا أن هناك تفاعلات مميزة للألدهيدات مثل عدم تحقق اختبار شيف Schiff's test. هذا الفشل جعل العالم تولينز Tollens في عام ١٨٨٣م أن يقترح تركيباً حلقياً للجلوكوز على شكل هيمي أسيتال. ولكن هذا الاقتراح لم يكن معقولاً وذلك لأنه من المعروف عدم ثبات الهيمي أسيتال. وفي عام ١٨٩٣م، قام العالم فيشر Fischer بمحاولة تحويل الجلوكوز إلى ثنائي ميثل أسيتال، وذلك بمعاملته بالميثانول في وجود غاز كلوريد الهيدروجين النجاف طبقاً للتفاعل الآتي:



يلاحظ أن كل جزىء من الألذهيد يحتاج إلى جزيئين من الكحول. ولكن الجلوكوز يعطي عند تفاعله مع الميثانول مركباً، يطلق عليه ميثل — جلوكوزيد، يحتوي على مجموعة ميثل واحدة فقط ولكن له نفس خواص الاسيتال. حيث أن مجموعة الهيدروكسيل الأخرى تأتي من جزىء السكر نفسه.

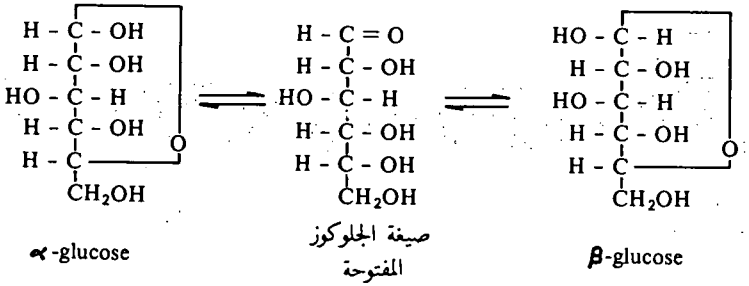


D-(+) glucose ∝-methyl glucoside β-methyl glucoside

هذا التركيب الحلقي المقترح، لميثل — جلوكوزيد، يجعل ذرة الكربون رقم (١) غير متماثلة. وقد وجد فعلاً أنه ينتج من تفاعل الجلوكوز وكحول الميثل، متشابهين (مماكبين) ضوئيين من الجلوكوزيد، يطلق على أحدهما ألفا (∝) والآخر بيتا (β). كذلك الكربوهيدرات أحادية التسكر الأخرى تتفاعل مع الميثانول في وجود كلوريد الهيدروجين الجاف لتكون ألفا، بيتا جليكوزيد Glycoside مثل ريبوزايد وجالكتوزيد وغيرهما.

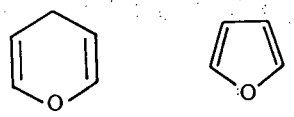
التركيب الحلقي لميثل جلوكوزيد قد لا يكون دليلاً قاطعاً لتكوين تركيب حلقي مماثل للجلوكوز ولكن فشل الجلوكوز للخضوع لتفاعلات خاصة للألدهيدات بالتأكيد يؤدي إلى القول بأن هناك همي أسيتال حلقي للجلوكوز. كما أن هناك دليلاً آخر يدل على أن الجلوكوز يوجد على شكل حلقي حيث أمكن فصل متشابهين للجلوكوز اليميني D (+) glucose. إذ عند بلورته من الكحول والماء عند درجة حرارة أقل من ٣٠°م يتكون متشابه جلوكوز له دوران نوعي + ١١٢° ويسمى ∝ - D (+) - جلوكوز. أما المتشابه الآخر فله دوران نوعي + ١٩° ويسمى β- D (+) - جلوكوز. ويمكن الحصول عليه عندما يبخر المحلول المائي للجلوكوز عند درجة حرارة أعلى من ٩٨°م. كما أنه عند اذابة ألفا

— جلوكوز اليميني في الماء، يقل دورانه النوعي تدريجياً من + ١١٢° إلى + ٥٢°. أما البيتا — جلوكوز فإن الدوران النوعي لمحلوله في الماء يرتفع تدريجياً من + ١٩° إلى + ٥٢°. هذه الظاهرة تسمى بالدوران التلقائي Mutarotation. هذا المحلول المتزن الذي دورانه النوعي + ٥٢° يمكن تبخيره عند درجة حرارة أعلى من ٩٨° للحصول على بيتاً — جلوكوز نقي كما أنه ممكن تركيزه عند درجة حرارة أقل من ٣٠°م للحصول على ألفا — جلوكوز نقي. هذا يبين أن ألفا، بيتا — جلوكوز يختلفان فقط عند ذرة الكربون رقم (١). حيث أنه لا يمكن لصيغة الجلوكوز المفتوحة أن تعبر عن إمكانية وجود ألفا —، بيتا — جلوكوز. ولكن هذا يمكن شرحه بسهولة على أساس الصيغة الحلقية للجلوكوز (الهيمي أسيتال الحلقي). وكما أشرنا سابقاً فعند إذابة ألفا أو بيتا جلوكوز في الماء يتحول أحدهما إلى الآخر، ويتم هذا التحول خلال الصيغة المفتوحة (الألدهيد الحر).



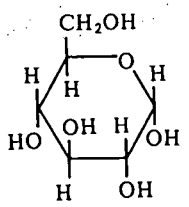
∝-glucose صيغة الجلوكوز المفتوحة β-glucose

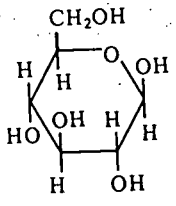
والآن بقى أن نحدد حجم الحلقة، بمعنى آخر أيّ ذرات الأكسجين في السلسلة الكربونية هي التي تكون مرتبطة بذرة الكربون رقم (١) في الجلوكوز الحلقي (الهيمي أسيتال الحلقي). وقد وجد بالتجربة أن الحلقة سداسية الأضلاع، بمعنى أن الحلقة الأكسيدية هي بين ذرتي الكربون رقم (١) ورقم (٥) وتسمى حلقة بيرانوزية Pyranose وذلك لاشتقاقها من مركب البيران Pyran. أما الكربوهيدرات التي تتكون من حلقة خماسية، كما في حالة بعض الكيتوزات (حيث ترتبط ذرتا الكربون ٢، ٥) تسمى بحلقة فيرانوزية نسبة إلى مركب الفيوران.

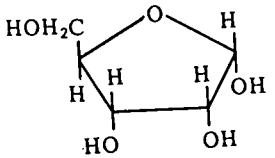


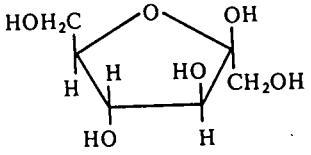
التمثيل الحلقي الفراغي للكربوهيدرات :

هناك ثلاث حالات للتمثيل الفراغي للجلوكوز والكربوهيدرات الأخرى. لقد تحدثنا عن اقتراح فيشر Fischer حيث يتبين بوضوح الوضع النسبي للذرات في الجزىء ولكنها غير دقيقة في تمثيل زوايا الروابط والوضع الهندسي للجزىء. الوضع الثاني هو اقتراح هاورث Haworth حيث أن الوضع الحلقي للكربوهيدرات ممثل كشكل سداسي أو خماسي الأضلاع كما هو مبين بالشكل الآتي لكل من الجلوكوز والريبوز والفركتوز. ويتم تحويل اقتراح فيشر إلى هاورث أو العكس بسهولة حيث أن مجاميع OH التي إلى اليسار في اقتراح فيشر تقع إلى أعلى في حالة اقتراح هاورث، بينما تقع مجموعة CH_2OH إلى أعلى للكربوهيدرات من نوع D وتقع إلى أسفل للنوع L.



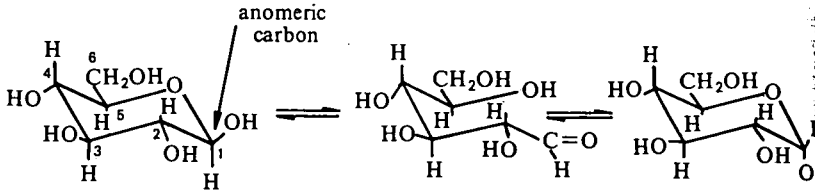






نجد أن اقتراح هاورث مفيد ولكنه ناقص إلى حد ماحيث أنه يبين أن الحلقة سداسية الأضلاع تقع ذراتها في مستوى واحد. ولكن الأصح هو التمثيل

الثالث وذلك بأن يكون الوضع الحقيقي لـ D - (+) جلوكوز هو وضع الكرسي بحيث تكون البدل الواقعة على ذرات الكربون (٢)، (٣)، (٤) وكذلك (٥) جميعها في الأوضاع الأفقية Equatorial (الوضع الأكثر استقرار) كما هو مبين بالشكل لكل من ألفا — وبيتا — (+) جلوكوز.



الخواص الفيزيائية للكربوهيدرات أحادية التسكر :

نتيجة لوجود عدد كبير من مجموعات الهيدروكسيل القطبية، نجد أن جميع الكربوهيدرات أحادية التسكر تذوب في الماء، والمذيبات القطبية الأخرى ولكنها لا تذوب في المذيبات غير القطبية.

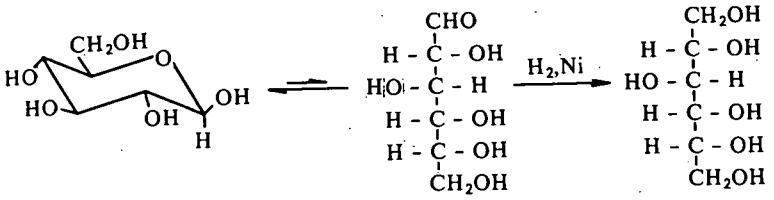
إن وجود عدد من مجموعات الهيدروكسيل يجعل الجزيئات ترتبط مع بعضها البعض عن طريق روابط هيدروجينية قوية لدرجة أن الكربوهيدرات البسيطة لها درجات غليان عالية. وكمثال على ذلك جليسر الدهيد يغلي عند ١٥٠° تحت ضغط منخفض ٨ر٠ مم زئبق بينما يتفكك الجزىء قبل أن يصل إلى درجة الغليان وذلك عند الضغط الجوي، مما يدل على أن درجة غليانه عالية جداً. جميع الكربوهيدرات أحادية التسكر لها طعم حلو، ومعظمها مواد صلبة بيضاء.

تفاعلات الكربوهيدرات أحادية التسكر :

١ — الاختزال :

هناك طرق مختلفة لاختزال أحادية التسكر بسهولة إلى الكحولات المقابلة.

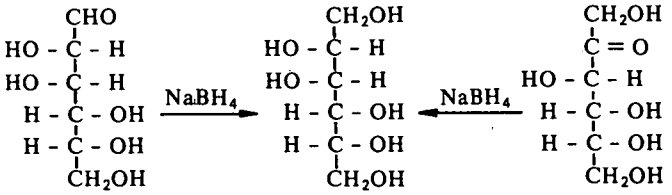
فمثلا يختزل، (D) - جلوكوز إلى كحول (D) - جلوكيتول (يسمى قديماً بـ (D) - سوربيتول)، بواسطة الهيدروجين في وجود النيكل كعامل مساعد. وربما يحدث الاختزال على الكمية القليلة من السلسلة المفتوحة والتي توجد بدورها في حالة اتزان مع الشكل الحلقي، وهذه قاعدة عامة لمعظم تفاعلات الكربوهيدرات.



D-glucose D-glucitol

جلوكيتول

كما أن (D)ـــ مانوز ممكن اختزاله بواسطة بوروهيدريد الصوديوم إلى الكحول المقابل (D)ـــ مانيتول. أمّا (D)ـــ فركتوز فإنه يتم اختزاله إلى كل من (D)ـــ مانيتول وكذلك (D)ـــ جلوكيتول.

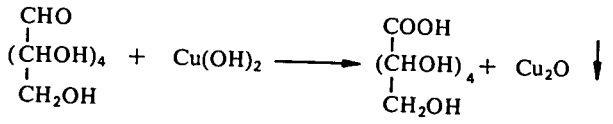


D-mannose D-mannitol D-fructose

٢- الأكسدة :

تتأكسد الكربوهيدرات إلى حموض، حيث أن الألدهيدات والكيتونات عديدة الهيدروكسيل تختلف عن التي لا تتوفر فيها مجموعة OH- وذلك في سهولة

أكسدتها. ويختلف طبيعة ناتج الأكسدة باختلاف العامل المؤكسد. وعلى هذا فالألدوزات والكيتوزات تختزل محلول فهلنج وترسب منه أكسيد النحاسوز الأحمر ومن هنا تعرف الكربوهيدرات المختزلة. كما تجدر الإشارة إلى أن الكربوهيدرات المختزلة هي الكربوهيدرات التي تحتوي على ألفا ـــ هيدروكسي ألدهيد أو ألفا ـــ هيدروكسي كيتون حر أو وحدة هيمي أسيتال أو هيمي كيتال. وهذا بالطبع يشمل جميع الكربوهيدرات أحادية التسكر. أما الكربوهيدرات قليلة أو عديدة التسكر فإنه يمكن أن تكون كربوهيدرات مختزلة أو غير مختزلة وبمعنى آخر ممكن أن تختزل أو لا تختزل محاليل تولينز*، بندكت وفهلنج Tollen's, Benedict and Fehling وتعرف الكربوهيدرات غير المختزلة بأنها تلك الكربوهيدرات التي تحتوي على وحدة أسيتال أو كيتال.

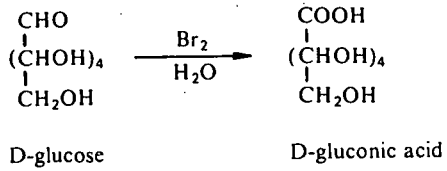


D-glucose D-gluconic acid

كذلك فإن الكربوهيدرات أحادية التسكر لها القدرة على اختزال نترات الفضة النشادرية حيث ترسب الفضة على هيئة مرآة فضية على جدار أنبوبة الاختبار (اختبار تولينز، كما أشرنا سابقاً) وتتأكسد هي إلى حمض الجلوكونيك.

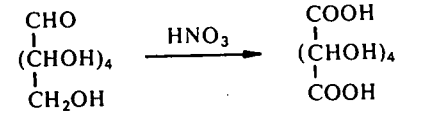
كما أنه يمكن أكسدة الألدوزات إلى الحمض الكربوكسيلي المقابل بواسطة البروم أو اليود في وسط قاعدي.

* بالنسبة لمحلول تولينز ومحلول فهلنج انظر ص ٤٠٢ أما محلول بندكت فإنه يحضر من إذابة كربونات الصوديوم وسترات الصوديوم وكبريتات النحاس المائية في الماء.



D-glucose D-gluconic acid

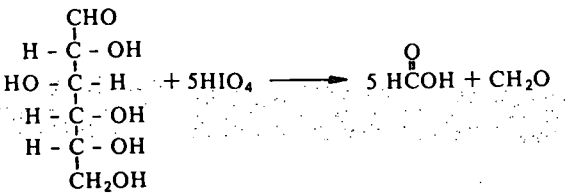
أما عند استخدام مواد مؤكسدة قوية مثل حمض النيتريك الدافيء فإنه بالإضافة إلى تأكسد المجموعة الألدهيدية أو الكيتونية، تتأكسد أيضاً المجموعة الكحولية الطرفية إلى مجموعة كربوكسيلية. فمثلاً يتأكسد الجلوكوز بواسطة حمض النيتريك إلى حمض ثنائي القاعدة يعرف بحمض سكاريك Saccharic acid.



حمض سكاريك
Saccharic acid
(Glucaric acid)

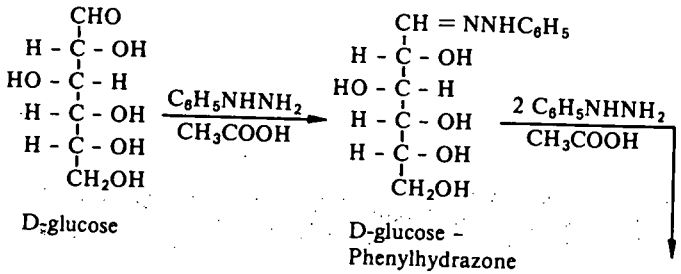
أما الفركتوز فيتأكسد بحمض النيتريك مكوناً مخلوطاً من حمض ميزو طرطريك وحمض جليكوليك.

وأخيراً يجب التنويه على أن حمض بيريوديك يؤكسد الكربوهيدرات حيث أنه يكسر الرابطة بين ذرتي الكربون المتجاورتين التي تحمل كل منهما مجموعة هيدروكسيل. فمثلاً جزيء الجلوكوز يعطي خمسة جزيئات من حمض الفورميك (حمض النمل) وجزيء فورمالدهيد والذي ينتج عن ذرة الكربون رقم (٦).

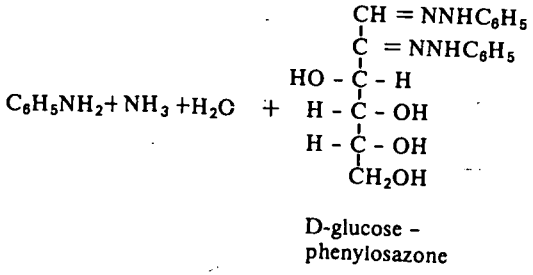


٣ ــ التفاعل مع فينل ــ هيدرازين :

تتفاعل الكربوهيدرات أحادية التسكر مع فينل هيدرازين في وجود حمض الخل. فمثلاً يتفاعل الجلوكوز مع فينل ــ هيدرازين، ليعطي في الخطوة الأولى فينل ــ هيدرازون ويكون التفاعل على ذرة الكربون رقم (١) ثم يؤكسد الجزيء الثاني من فينل ــ هيدرازين مجموعة الكحول الثانوية المتصلة بذرة الكربون رقم (٢) إلى مجموعة كربونيل. يلي ذلك تفاعل جزيء ثالث من فينل ــ هيدرازين مع مجموعة الكربونيل التي تكونت ليعطي مشتق ثنائي ــ هيدرازين، يعرف باسم جلوكوزازون Glucosazone. هذا الأوزازون يوجد على شكل بلورات صفراء.

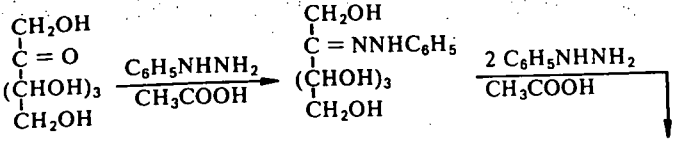


D-glucose D-glucose - Phenylhydrazone

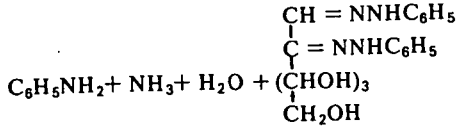


D-glucose - phenylosazone

كما يتفاعل الفركتوز مع فينل ــ هيدرازين ليعطي فركتوزازون Fructosazone والذي يشبه جلوكوزازون وذلك لأن الذرتين الداخلتين في التفاعل هما رقم (١)، (٢) أما باقي الجزيء فلا يتم عليه أي تفاعل. وبالنظر إلى الصيغة الفراغية للجلوكوز والفركتوز نجد أن ذرات الكربون رقم (٣)، (٤) ورقم (٥) متشابهة فرغياً.

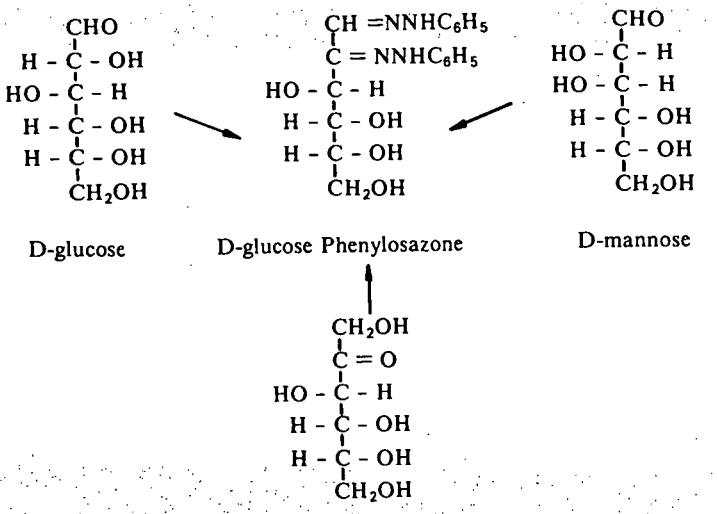


D-fructose



D-fructose phenylosazone

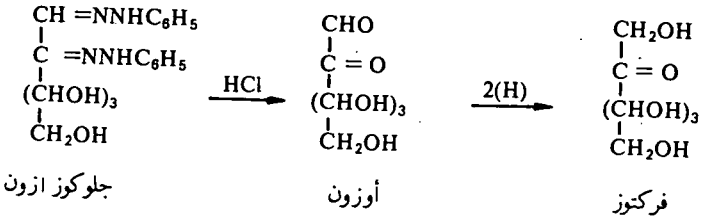
ولإيضاح الصورة السابقة في تشابه ناتج الجلوكوز والفركتوز، نجد أن D— مانوز يتفاعل كذلك مع فينل هيدرازين ليعطي نفس الناتج وذلك بسبب التشابه مع الفركتوز والجلوكوز في الوضع الفراغي لذرات الكربون رقم ٣، ٤ ورقم ٥.



D-glucose — D-glucose Phenylosazone — D-mannose

D-fructose

كما أنه يمكن تحويل الجلوكوز إلى فركتوز عن طريق تحويل الجلوكوز إلى الأوزازون ثم يسخن بعد ذلك مع حمض الهيدروكلوريك المركز، فيتحلل مائياً إلى الأوزون Osone الذي يعطي عند اختزاله فركتوز وذلك لسهولة اختزال المجموعة الألدهيدية مقارنة بالمجموعة الكيتونية.



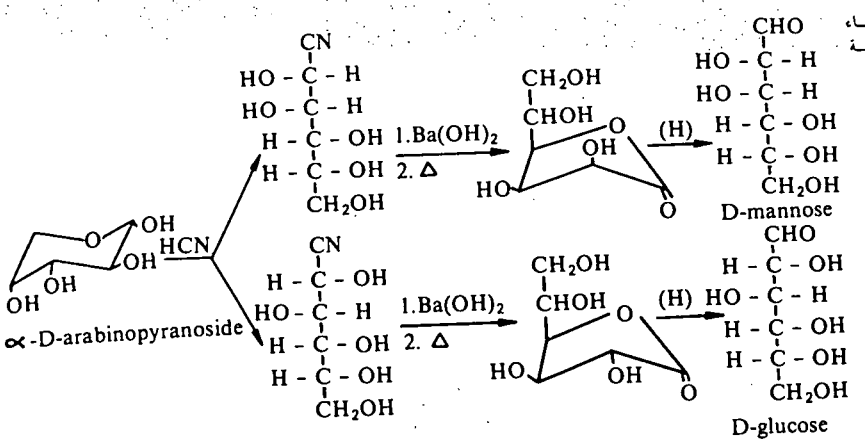
جلوكوز ازون — أوزون — فركتوز

٤ ــ تحضير كيلياني وفيشر Kiliani-Fischer synthesis

(زيادة عدد ذرات الكربون في أحادية التسكر) :

يتفاعل الألدوز مع حمض الهيدروسيانيك ليكون السيانوهيدرين وبذلك يتحقق في الخطوة الأولى زيادة عدد ذرات الكربون في الألدوز الأصلي بذرة واحدة. بعد ذلك يتم تحليل السيانوهيدرين مائياً بواسطة هيدروكسيد الباريوم. ثم يعامل ملح الباريوم الناتج بحمض الكبريتيك المخفف. ينتج عن ذلك الحمض الكربوكسيلي الذي بدوره يتحول إلى لاكتون الحمض عن طريق التسخين. ثم اختزال هذا اللاكتون بواسطة مملغم الصوديوم والكحول، أو بواسطة بوروهيدريد الصوديوم المائي ليتحول إلى الألدوز والذي تزيد فيه عدد ذرات الكربون بذرة واحدة عن الألدوز الذي بدىء به التفاعل.

بهذه الطريقة يتم تحويل الألدوبنتوزات إلى ألدوهكزوزات، وكذلك يتم تحويل الألدوهكزوزات إلى ألدو هبتوزات، وهكذا. وكمثال على ذلك يتم تحويل (D)ــ أرابينوز إلى مخلوط من (D)ــ جلوكوز، و(D)ــ مانوز.



س : لماذا يعطي (D)ـــ أرابينوز مخلوطاً من (D)ـــ جلوكوز، (D)ـــ مانوز؟

٥ ـــ تحضير رف وفوهل Ruff- Wohl synthesis

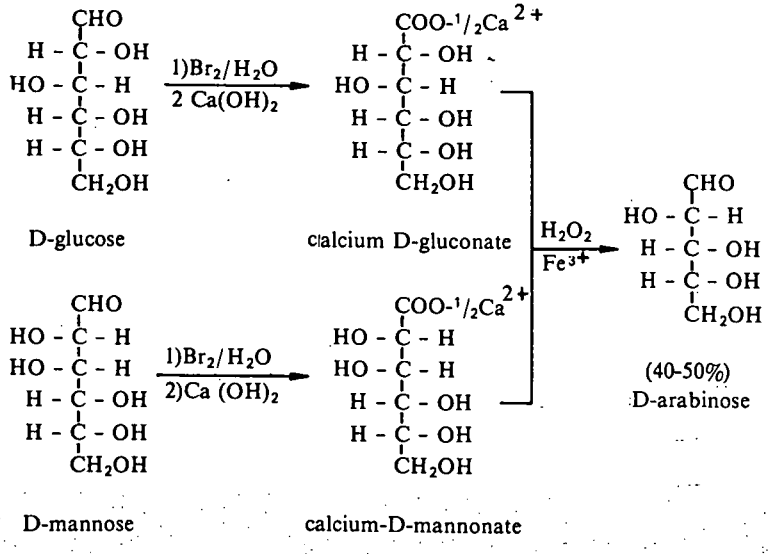
(انقاص عدد ذرات الكربون في أحادية التسكر):

هذه الطريقة عكس الطريقة السابقة حيث يتم تحويل الألدوهكسوزات إلى ألدوبنتوزات وذلك عن طريق انقاص عدد ذرات الكربون بذرة واحدة وممكن أن يتم ذلك بإحدى الطريقتين الآتيتين :

(أ) تحضير رف :

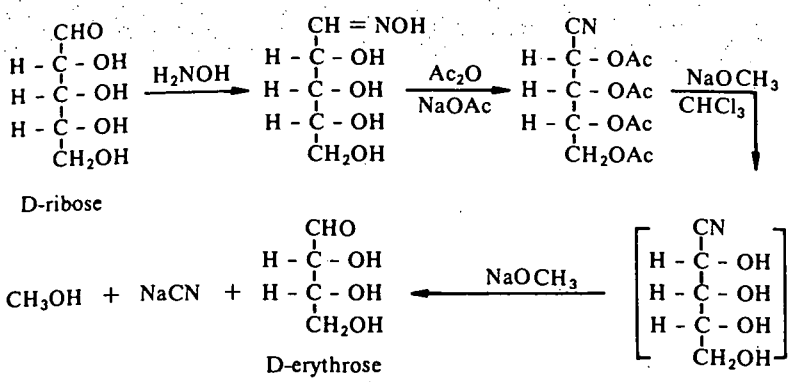
يتم أكسدة الالدوهكسوز بماء البروم إلى الحمض الكربوكسيلي، الذي يحول فيما بعد إلى ملح الكالسيوم الذي يؤكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين مع استخدام ملح الحديديك كعامل مساعد إلى حمض ألفا ـــ كيتوني. هذا الناتج الأخير يفقد ثاني أكسيد الكربون بسهولة عند التسخين وبذلك يحقق كسر الرابطة بين ذرة الكربون رقم (١)، (٢)، ومن ثم ينتج الألدوبنتوز. بالرغم من أن الناتج النهائي لهذا التفاعل لا يتم بنسبة عالية إلا أن هذه الطريقة مفيدة لتحضير بعض ألدوبنتوزات. ولكن لسوء الحظ هذه الطريقة غير صالحة لتحويل الألدوبنتوزات إلى ألدونتروزات وذلك بسبب انخفاض مردود النواتج. نجد أنه في مثل هذا التفاعل يفقد التماثل عند ذرة الكربون رقم (٢) وعليه أنه يمكن تحويل

كل من (D)ـــ جلوكوز وكذلك (D)ـــ مانوز واللذين يختلفان فقط عند ذرة الكربون رقم (٢) إلى (D)ـــ أرابينوز.



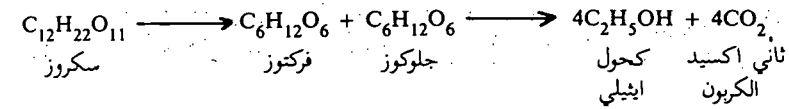
(ب) تحضير فوهل :

يتم بهذه الطريقة الحصول على ناتج مشابه لما حصل في الطريقة السابقة حيث يتم تحويل ألدوهكسوزات إلى ألدوبنتورات، كما يتم بهذه الطريقة تحويل ألدوبنتوزات إلى ألدوتتروزات. هذه الطريقة هي بشكل عام عكس طريقة كيلياني ـــ فيشر. حيث يتم تحويل ألدوز إلى أوكسيم Oxime وذلك بمعاملته بهيدروكسيل أمين. يعامل الناتج ببلاماء حمض الخل وخلات الصوديوم لأستلة مجموعات الهيدروكسيل، ثم يتم انتزاع جزيء ماء من المركب فتتحول مجموعة الأكسيم إلى نيترايل والذي بدوره يعامل بنترات الفضة النشادرية أو بمحلول ميثوكسيد الصوديوم فتتحلل مجموعات الاستر مائيا. كما يفقد جزيئاً من حمض الهيدروسيانيك. وبذلك يتكون ألدوز ينقص عن الألدوز الأصلي بذرة كربون واحدة. وكمثال على ذلك يمكن تحويل (D)ـــ رايبوز إلى (D)ـــ اريثروز.



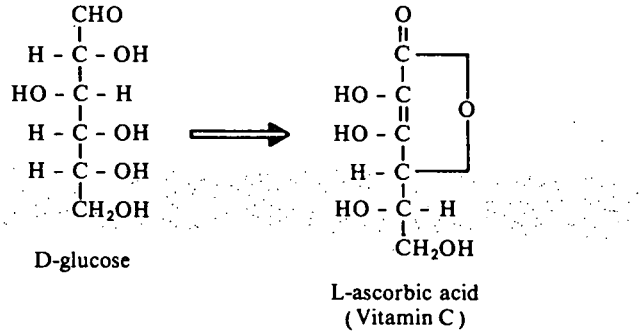
٦- تخمر الكربوهيدرات أحادية التسكر

نجد أن التخمر يحدث فقط على الكربوهيدرات التي تحتوي على ثلاث أو ست أو تسع ذرات من الكربون في الجزيء الواحد. فمثلاً يتخمر (D)ـــ جلوكوز بسهولة عند درجة ٢٠° إلى ٣٠°م بواسطة أنزيم الزيميز الموجود في الخميرة، وأهم نواتج التخمر هو الكحول وثاني أكسيد الكربون.



حمض أسكوربيك (فيتامين C) Ascorbic acid :

إن الصيغة البنائية لحمض أسكوربيك يشبه الكربوهيدرات أحادية التسكر، علماً بأن هذا الحمض في الواقع محضر حيوياً من Dـــ جلوكوز في وجود أنزيمات خاصة بالأكسدة والاختزال.

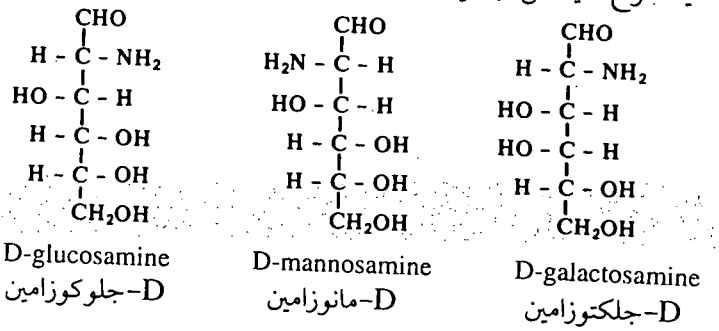


لم يكتمل معرفة جميع أنواع العمل الحيوي لحمض الأسكوربيك، إلا أنه ربما يكون عامل أكسدة واختزال. وحمض الأسكوربيك يحافظ على الكولاجين Collagen (الكولاجين هو المادة البروتينية التي في النسيج الضام وفي العظام والتي تنتج الهلام عند غليانها في الماء الحار)، كما أن النقص الحاد في حمض الأسكوربيك ينتج عنه الحفر أو الأسقربوط وهو داء من اعراضه تورّم اللثة ونزف الدم منها.

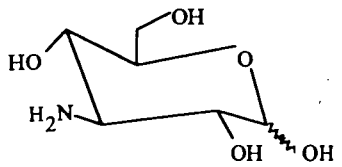
الكربوهيدرات (السكريات) الأمينية Amino sugars

أكثر هذه السكريات انتشاراً في الطبيعة تلك المركبات التي ترتبط فيها المجموعة الأمينية إلى ذرة الكربون رقم ٢ في بناء السكر . ومن أبرز الأمثلة على هذه المركبات ، D-جلوكوزامين (٢-أمينو-٢-دي أكسي جلوكوز) أحد مكونات الصدفات البحرية (على الأخص صدفات لوبستار) و D-جلكتوزأمين (٢-أمينو-٢- دي أكسي جلكتوز) أحد مكونات المواد الغضروفية و D-مانوزامين .

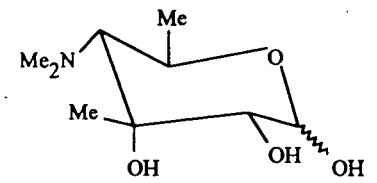
يتوفر جلوكوزامين الأكثر شيوعاً في الطبيعة على هيئة مشتق N-أسيتيل في الكربوهيدرات عديدة التسكر والجلايكوبروتينات ومادة الكيتين (مادة قرنية تشكل جزءاً من الاهاب الخارجي في الحشرات والقشريات) ومادة الهيبارين (مادة في الكبد وغيره من أنسجة الجسم تعوق تخثر الدم وتستخدم في معالجة التخثر) . وبالاضافة إلى ذلك فالكربوهيدرات الأمينية جزء مكمل لتركيب جدار الخلية لأنواع معينة من البكتريا .



لا يتوفر في الطبيعة إلاّ القليل من السكريات الأمينية على شكلها الحر حيث انها تكون في العادة مكونات لكثير من المضادات الحيوية والكربوهيدرات عديدة التسكر . هذا ويندر وجود السكريات الأمينية التي ترتبط فيها المجموعة الأمينية إلى ذرات الكربون رقم ٣ أو ٤ في بناء السكر . من الأمثلة على هذا النوع من السكريات ، المركبين التاليين .

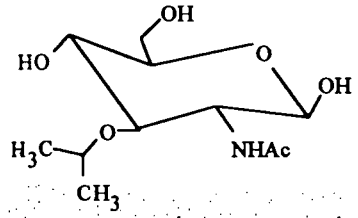


كونوزامين Konosamine



سبيروزامين Sibirosamine

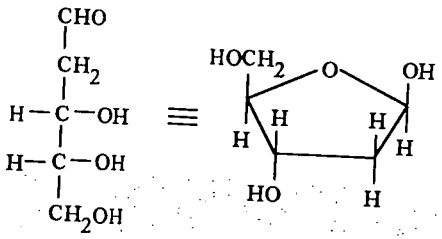
كما وتجدر الإشارة إلى أن بعض الكربوهيدرات أحادية التسكر العالية (تحوي في بناءها أكثر من ٦ ذرات كربون) توجد على هيئة مشتقات أمينية . فمن الأمثلة على هذه السكريات الأمينية ، أسيتأميدو -٢-دي أكسي حمض مورامينيك (٢-أسيتأميدو-٣-o-(١-كربوكسي إثيل -٢-دي أكسي-D-جلوكوز) الذي يتوفر في جدران الخلايا البكتيرية .



أسيتأميدو -٢- دي أكسي حمض مورامينيك
Actamido-2-deoxy moraminic acid

دي اكسي الكربوهيدرات (سكاكر دي أكسي) :

هذه الأنواع من المركبات لا تنطبق عليها الصيغة العامة للكربوهيدرات . وتتميز بأن ذرة الكربون رقم ٢ ترتبط بذرة هيدروجين تحل محل مجموعة الكحول (الهيدروكسيل) . وأهم أفراد هذه المجموعة ٢-دي أكسي-D- رايبوز والذي يدخل في تركيب الحامض النووي DNA . ويسمى هذا السكر بذكر رقم ذرة الكربون التي استبدلت فيها مجموعة (OH) . بذرة هيدروجين يلي ذلك ذكر كلمة «دي أكسي» ثم يكتب اسم السكر المطابق وهو D-رايبوز (أنظر صيغة الرايبوز للمقارنة) .



β-2-Deoxy-D-ribose

الكربوهيدرات قليلة التسكر :

هي عبارة عن كربوهيدرات مشتقة من جزيئين إلى ثمانية أجزاء من كربوهيدرات أحادية التسكر بنزع جزيء من الماء من كل جزيئين متتاليين. كما أنها تعطي جزيئين إلى ثمانية أجزاء من تلك الكربوهيدرات أحادية التسكر. أكثرها شيوعاً الكربوهيدرات ثنائية التسكر (السكريات الثنائية) والتي تعتبر مشتقة من جزيئين من كربوهيدرات أحادية التسكر بنزع جزيء من الماء منها. تتكون وحدات الكربوهيدرات أحادية التسكر في هذه المركبات من الهكسوزات، والتي قد تكون متشابهة أو مختلفة، والمرتبطة برابطة جليكوزيدية حيث يتصلان ببعضهما بواسطة ذرة أكسجين. أهم الكربوهيدرات ثنائية التسكر هو السكروز (سكر البنجر أو السكر العادي) Sucrose، واللاكتوز (سكر الحليب) Lactose، والمالتوز (سكر

الشعير) Maltose. وجميعها حلوة المذاق وقابلة للذوبان في الماء. وهي تتحلل مائياً إلى جزيئين من كربوهيدرات أحادية التسكر. ويتم ذلك إما بالحموض المعدنية المخففة أو باستخدام الأنزيم المناسب. مثل أنزيم الانفرتاز Invertase الذي يحلل السكروز إلى كل من الجلوكوز والفركتوز، وانزيم اللكتاز Lactase الذي يحلل اللكتوز إلى الجلوكوز والجالكتوز، وأنزيم الملتاز Maltase والذي يحلل المالتوز إلى جزيئين جلوكوز.

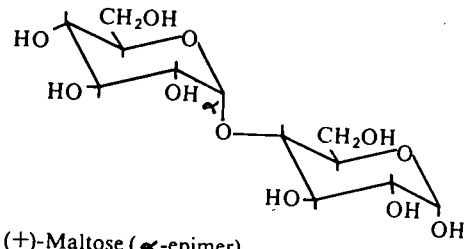
بعض هذه الكربوهيدرات مثل اللاكتوز والمالتوز تختزل محلول فهلنج ومحلول توليز وبذلك تعرف بالكربوهيدرات المختزلة، كما أنها تكون أوزوزونات مع فينل هيدرازين. والبعض الآخر مثل السكروز ليست له خواص اختزالية كما أنه لا يكون أوزازونا. هذا يدل على أن جزيء السكروز لا يحتوي على مجموعة كربونيل طليقة، وأن الاتحاد بين جزيئي الهكسوز، هو بين المجموعة الكيتونية في جزيء الفركتوز والمجموعة الألدهيدية في جزيء الجلوكوز وبذلك تختفي المجموعات الفعالة في السكروز بينما يحتفظ كل من جزيء اللاكتوز وجزيء المالتوز بمجموعة ألدهيد طليقة.

(+) المالتـوز Maltose (+)

يمكن الحصول على سكر المالتوز اليميني من التحلل المائي الجزئي في الوسط الحمضي للنشاء (عديد التسكر). له الصيغة الإجمالية $C_{12}H_{22}O_{11}$ كغيره من أفراد طائفته، كما أنه يختزل محلول فهلنج وكذلك محلول توليز أي أنه ذو قدرة اختزالية، يتفاعل سكر المالتوز، كما هو الحال في الجلوكوز والكربوهيدرات أحادية التسكر الأخرى، مع الفينيل هيدرازين ليعطي مشتق الأوزازون ويتأكسد بواسطة ماء البروم إلى حمض أحادي المجموعة الكربوكسيلية $(C_{11}H_{21}O_{10})COOH$ وله شكلان هما الألفا (+١٦٨°) والبيتا (+١١٢°) والتي تخضع لظاهرة الدوران التلقائي mutarotation في محاليلهما بقوة تدوير نوعية تساوى + ١٣٦°. فكل الحقائق السابقة الذكر عن سكر المالتوز توضح وضوحاً تاماً على أن هذا السكر يحتوى على مجموعة كربونيل واحدة ويوجد على شكل هيمي أسيتال كما في الكربوهيدرات أحادية التسكر التي مرت دراستها.

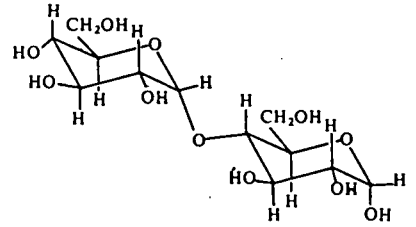
يتحلل المالتوز تحللاً مائياً في الوسط الحمضي إلى الجلوكوز D-(+)-glucose كما أن معاملته بأنزيم المالتاز Maltase تؤدى إلى نفس النتيجة، الشيء الذي يشير إلى أن الوحدات السكرية التي تؤلف المالتوز هي وحدتان من D-(+)-glucose مع فقدان جزيء من الماء. إن تحلل المالتوز بواسطة أنزيم المالتاز هو خاصية تختص بها الألفا جلوكوزيدات بيد أن تحلله المائي في الأوساط الحمضية هي خاصية مميزة للجليكوزيدات glycosides، والجليكوزيدات كما رأينا ماهي الا أسيتال يتكون من تفاعل كحول مع مجموعة الكربونيل في الكربوهيدرات وفي هذه الحالة هنا (حالة المالتوز) فإن الكحول سيكون الجزيء الآخر من سكر الجلوكوز D-(+)-glucose. وعلى ضوء ذلك يمكننا أن نستنبط الآتي:

أن المالتوز يحتوي على وحدتين من الجلوكوز ومرتبطان مع بعضها البعض برابطة ألفا جلوكوزيدية بين مجموعة كربونيل لأحد جزيئي الجلوكوز ومجموعة هيدروكسيلية للجزيء الآخر، وبالطبع هناك خمس مجاميع هيدروكسيلية على ذرات الكربون ١، ٢، ٣، ٤، ٦ في الجزيء الواحد ولم يبق علينا الآن إلا معرفة أيهم ترتبط مع مجموعة الكربونيل لتكون سكر المالتوز. ولقد انكشف النقاب عن ذلك بواسطة التجربة ووجدت بأنها مجموعة الهيدروكسيل التي تحملها ذرة الكربون رقم ٤ أي أن المالتوز له الصيغة التالية:

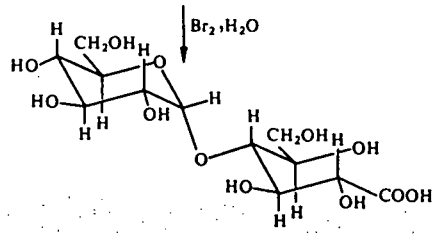


(+)-Maltose (α-epimer)
4-O-(α-D-glucoyranosyl)-D-glucopyranose

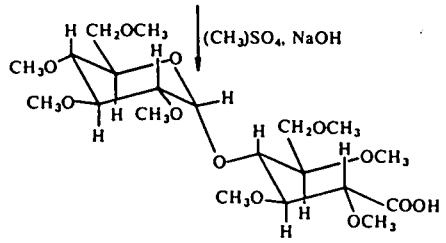
ولقد توصل إلى ذلك بأكسدة المالتوز يتبع ذلك المثيلة ثم التحلل المائي كما يتضح من المعادلات الآتية:



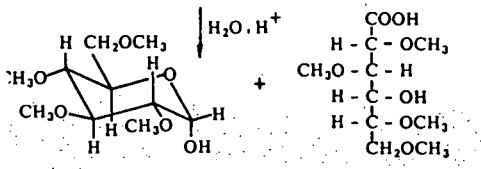
(+) Maltose



D-Maltobionic acid



Octa-O-methyl-D-maltobionic acid



2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucopyranose

2,3,5,6-Tetra-O-methyl-D-gluconic acid

(+) السكروز Sucrose- (+)

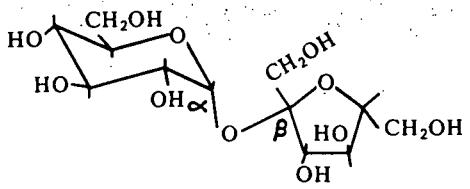
لا يختزل محلول فهلنج بعكس أقرانه من الكربوهيدرات ثنائية التسكر المذكورة، فضلاً عن ذلك لايكون أوزازون ولا يوجد على هيئة شكلي الألفا والبيتا أي أنه لا يخضع للدوران التلقائي. كل هذه الحقائق تدل على أن السكروز ليس له مجموعة الدهيدية أو مجموعة كيتونية بالصورة الحرة أي أن كلا ذرتي الكربون للمجموعتين الكربونيلية تدخل في الرباط الجليكوزيدي glycosidic linkage. يتحلل السكروز تحللاً مائياً في الوسط الحمضي ليعطي الجلوكوز والفركتوز:

$$\text{1 mole sucrose} \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} \text{1 mole D-glucose + 1 mole D-fructose}$$

أي أنه ثنائي التسكر يتألف من الجلوكوز والفركتوز. أما فيما يتعلق بحجم الحلقات (أي خماسية أو سداسية) في كل من الجلوكوز والفركتوز اللذين يتحدان مع بعضهما لتكوين السكروز فقد يتم ذلك بواسطة المثيلة ثم التحلل المائي للتعرف على المركبات التي تنتج عقب ذلك، ولقد أظهرت هذه الطريقة أن الفركتوز يوجد على هيئة حلقة خماسية (فيرانوزية furanose) ويوجد الجلوكوز على هيئة حلقة سداسية (بيرانوزية pyranose). يتحلل السكروز بواسطة أنزيم انفرتاز Invertase «من الخميرة» ليعطي كميات متساوية من D (-) فركتوز وD (+) جلوكوز — نفس النتيجة عند تحلله في الأوساط الحمضية — هذا التحلل يكون مصحوباً بتغير في إشارة قوة التدوير النوعية حيث أن السكروز له قوة تدوير نوعيه + ٥ر٦٦° بيد أن نواتج التحلل لهذا السكر تكون ذات إشارة سالبة ويسمى الخليط الناتج في أغلب الأحيان بالسكر المحول Invert sugar حيث أن D (-) فركتوز له قوة تدوير نوعية — ٤ر٩٢° بينما D (+) جلوكوز له قوة تدوير نوعية + ٧ر٥٢°.

يتحلل السكروز أيضاً تحت تأثير أنزيم المالتاز. الشيء الذي قد يشير إلى أن وحدة الجلوكوز الداخلة في بناء السكروز هي (D)— جلوكوز D-glucose وفضلاً عن ذلك فإن البرهان القاطع قد أتى حديثاً من كل من دراسة أشعة أكس وكذلك اصطناعه فكلاهما يبرهن على أن السكروز يتألف من:

(+)-Sucrose = alpha-D-glucoside + beta-D-fructoside.



∝-D-glucopyranosyl-β-fructofuranoside
(Sucrose)
سكروز

(+) اللاكتوز Lactose-(+)

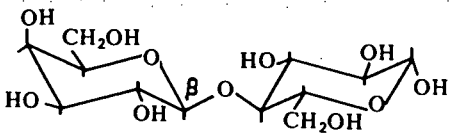
يوجد في حليب الثدييات (بنسبة ٥٪ ــ ٨٪) وهو سكر مختزل. كما أنه يكون أوزازون ويوجد على هيئة شكلي الألفا (قوة التدوير النوعية + ٩٠°) والبيتا (+ ٣٥°). يتحلل مائياً في الوسط الحمضي في وجود إنزيم إميولزين enzyme emulsin إلى كميات متساوية من الجلوكوز والجالاكتوز.

$$\text{(+)-lactose} \xrightarrow[\text{emulsin}]{\text{enzyme}} \text{D-glucose + D-glactose}$$

عند أكسدة اللاكتوز بواسطة ماء البروم ثم التحلل المائي للحمض الناتج وجد أنه يتحلل إلى جالاكتوز + حمض الجلوكونيك.

$$\text{(+)-lactose} \xrightarrow{\text{أكسدة}} \text{monocarboxylic acid} \xrightarrow{H_3O^+} \text{D-gluconic acid} + \text{D-galactose}$$

والتجربة السابقة تدل دلالة واضحة أن المجموعة المختزلة بهذا السكر لابد وأن تكون آتية من وحدة الجلوكوز وبناء على ذلك فإن اللاكتوز يكون جالاكتوزيد galactoside. وفيما يتعلق بحجم الحلقات التي تؤلف اللاكتوز فلقد تسنى تحقيق هذا بواسطة المثيلة ثم التكسير «مثلما أجريت للمالتوز» ووجدت على أنها حلقات سداسية كما أن نقطة الرباط الجليكوزيدى glycosidic linkage لوحدة الجلوكوز عند ذرة الكربون رقم ٤.



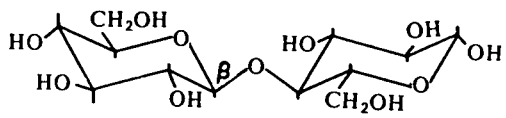
4-O-(β-D-glucopyranosyl)-∝-D-galactopyranoside)
(Lactose)
لاكتوز

(+) السيلوبيوز Cellobiose (+)

يتم الحصول عليه من التحلل الجزئي المائي للسيليلوز وهو سكر مختزل ويكون أوزازون كما أنه يوجد أيضاً على هيئة شكلي الألفا والبيتا أي أنه يخضع لظاهرة الدوران التلقائي. يتحلل تحللاً مائياً في الوسط الحمضي إلى الجلوكوز فقط.

$$\text{mole (+)-cellobiose} \xrightarrow{H_3O^+} \text{2 moles D-glucose}$$

يختلف عن المالتوز في هذه الخاصية في كونه عديم التأثر بأنزيم المالتاز بينما يتحلل في وجود إنزيم إميولزين enzyme emulsin والمعروف عن هذا الأنزيم أنه يختص بتحلل روابط البيتا جلوكوزيدية β-glucosidic linkages، الشيء الذي ينير لنا الطريق بالقول أن وحدات الجلوكوز هنا في هذا السكر مرتبطة بروابط بيتا وليست روابط ألفا:

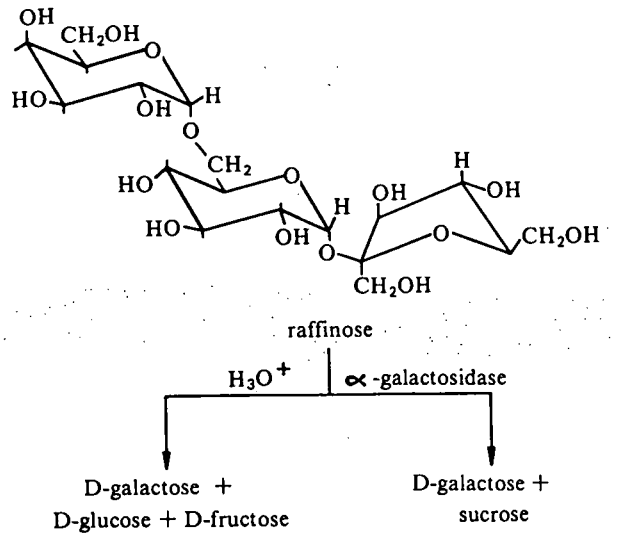


(+)-Cellobiose
(+) ــ سيلوبيوز

إن طريقة المثيلة لهذا السكر ثم التكسير توضح تماماً وجود الحلقات السداسية أي رباط ١، ٤ 1,4'-linkage.

بالرغم من أن أكثر الكربوهيدرات قليلة التسكر شيوعاً هي الكربوهيدرات

ثنائية التسكر إلا أن هناك أمثلة على الكربوهيدرات المكونة من أكثر من جزيئين من كربوهيدرات أحادية التسكر والمصنفة تحت الكربوهيدرات قليلة التسكر. فمثلاً سكر الرافينوز يعتبر مثالاً جيداً على الكربوهيدرات ثلاثية التسكر. يعتبر الرافينوز سكراً غير مختزل. كما أنه يتحلل مائياً في وجود حمض معدني مخفف ليعطي جزيء D— جالكتوز D-galactose، D— جلوكوز D-glucose، وجزيء D— فركتوز D-fructose. أما إذا تمت عملية التحلل المائي في وجود أنزيم ألفا — جالكتوسيداز Galactosidase- فإن نواتج التحلل هي الجالكتوز والسكروز.

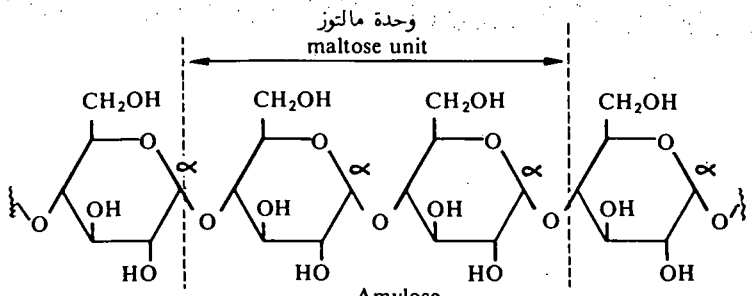


الكربوهيدرات عديدة التسكر Polysaccharides :

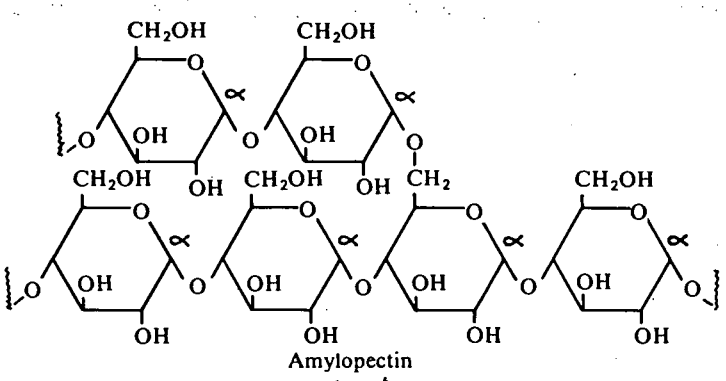
كما هو الحال في الكربوهيدرات قليلة التسكر، نجد أن عديدة التسكر أيضاً مشتقة من الكربوهيدرات أحادية التسكر بنزع جزيء ماء من كل جزيئين متتاليين. وتأخذ السكريات عديدة التسكر الصيغة العامة $(C_6H_{10}O_5)_n$. وتختلف الكربوهيدرات عديدة التسكر عن قليلة التسكر في عدد وحدات الكربوهيدرات أحادية التسكر التي يتركب منها الجزيء. نجد أن أغلب عديدة التسكر الموجودة

طبيعياً تتألف من ثمانين إلى مائة وحدة من الكربوهيدرات أحادية التسكر. ولكن بعضها يتألف عن عدد هائل من وحدات الكربوهيدرات أحادية التسكر.

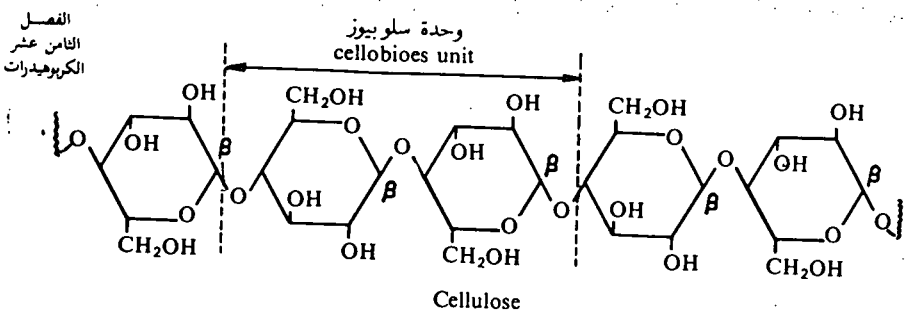
لعل أهم هذه الكربوهيدرات، والتي تنتشر في الطبيعة على نطاق واسع، إثنان هما النشا Starch والسيليلوز Cellulose. يوجد النشا في بذور وجذور وألياف النباتات كمدخر غذائي food reserve كما أن السيليلوز هو المادة الرئيسية في بناء جدران خلايا النباتات وهو الذي يكسبها الصلابة، ولاشك من أن أهميتهما هذين السكرين لا تقتصر على النباتات فعموماً نحن نستعملهما لنفس الغرض الذي يؤديانه في عالم النباتات — فنحن نستعمل السيليلوز في أغراض مختلفة كاستعمالنا للأخشاب في بناية المنازل، في استعمال القطن والخيوط الأخرى في ملبسنا وكذلك ملايين الأوراق التي تستخدم يومياً بواسطة الإنسان في أغراض شتى ماهي إلا سليلوز، ومن الناحية الأخرى نستعمل النشا في طعامنا: في البطاطس، في القمح، في الأرز وهلم جرا. كل من النشا والسيليلوز غير ذوابة في الماء البارد ولا مذاق لهما كما أنهما كربوهيدرات غير مختزلة وكل هذه الخواص ترجع إلى حد كبير إلى أوزانهما الجزيئية المرتفعة وأهم صفة تركيبية تجمعهما هي أنهما عبارة عن بوليميرات (عديدة أجزاء) من الجلوكوز ذي الحلقات السداسية polyglucopyranoses ومرتبطة ببعضها البعض بواسطة مجموعة هيدروكسيل ذرة الكربون رقم ٤، وقد تتغير أوزانهما الجزيئية بصورة ملحوظة بتغير المصدر الذي يمكن الحصول عليهما منه. فمثلاً سليلوز القطن يبدو أنه يتألف من أكثر من ٣٠٠٠ وحدة جلوكوز في الجزيء الواحد. أما كيف تفرق بين كل من السليلوز والنشا فإن الجواب يختبيء في الروابط الجليكوزيدية الموجودة، ففي النشا تكون هذه الروابط من النوع ∝(ألفا) في حين أنها من النوع β (بيتا) في السليلوز. ولقد توصل إلى هذه النتيجة (التمييز بينهما) عند تحللهما إلى الكربوهيدرات ثنائية، التسكر ثم فحص الكربوهيدرات الأخيرة والتعرف عليها، فالتحلل المائي للنشا في وجود الأميليز Amylase يؤدي إلى تكون المالتوز ولقد عرفنا سابقاً أن المالتوز له رابطة جليكوزيدية من النوع ∝ وعليه فإنه يتضح عندئذ أن النشا يرتبط برابطة جليكوزيدية من النوع ∝.



والجدير بالذكر أن هناك نوعاً آخر من النشا يختلف في التركيب عن الصيغة السابقة. فالنشا يتألف من وحدات جلوكوزية إلا أنها تختلف في ترتيبها بالنسبة لبعضها البعض. يتألف من حوالي ٢٠٪ مما يسمى بالأميلوز Amylose ذي الصيغة السابقة أي ذي سلسلة مستقيمة غير متفرعة وهو جزء ذواب في الماء أما الجزء الآخر من النشا فيتمثل في الأميلوبكتين Amylopectin وهو جزيء لا يذوب في الماء (٨٠٪) ذو سلسلة متفرعة:



أما التحلل المائي للسيليلوز في وجود الأحماض تحت ظروف معينة، كما ذكر سابقاً، فيؤدي إلى تكون السيلوبيوز ذي الرابطة الجليكوزيدية من النوع β والشاهد في ذلك أن السيليلوز يرتبط برابطة جليكوسيدية من النوع β.

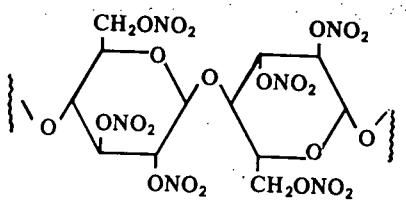


تكنولوجيا السيليلوز ومشتقاته

يمكن التزود بالسيليلوز من الكتان، القنب، والقطن على هيئة ليفية مناسبة للاستعمال النسيجي textile use. أما أرخص مصدر للسيليلوز فهو لب الأخشاب wood pulp وهناك جهود عظيمة تنصح بالحصول على السيليلوز من هذا المصدر — على الهيئة النافعة والمفيدة للأغراض الكثيرة ولقد نجمت مثل هذه الجهود عن الشيء المفيد في تحويل السيليلوز — بتفاعلاته مع مواد أخرى — إلى مواد سهلة الذوبان في معظم المذيبات العضوية.

نترات السيليلوز :

إن كل من مجاميع الهيدروكسيل الثلاثة الموجودة في كل وحدة كربوهيدرات أحادى التسكر في جزيء السيليلوز هي منبع تفاعلاته الكيميائية فعند معاملته بخليط من حمض النيتريـك وحمض الكبريتيك، يتحول السيليلوز إلى نترات السليلوز (مثله مثل الكحولات)، هذه النترات ذوابة في أغلب المذيبات العضوية، وتسمى نترات السيليلوز المحتوية على مجاميع نترات كثيرة تسمى بالقطن المتفجر ولعله، هو الأخير، من أهم المقومات الأساسية للبارود اللامدخن الحديث. أما تلك النترات المحتوية على مجاميع نترات أقل فتخلط مع الكافور لتكون مادة صلبة شفافة تعرف بالسيليلويد celluloid تصنع منها الأقلام والأمشاط وصناديق التغليف وغيرها مما يخدم الحياة البشرية.



نترات السيليلوز

خيوط الرايون ــ السيلوفان Rayon, Cellophane

مما يعرف عن الكحولات، أنه عند معاملتها بثاني كبريتيد الكربون ومحلول هيدروكسيد الصوديوم المائي فإننا نحصل على مركبات تسمى الزانثات.

$$RONa + S=C=S \longrightarrow RO-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa \xrightarrow{H^+} ROH + CS_2$$

زانثات
Xanthate

للمغايرة فإن السيليلوز يخضع لمثل هذا التفاعل السابق ليكون زانثات السيليلوز والتي تذوب في الوسط القاعدي ليكون محلول ثقيل القوام غروي لزج جداً (على هيئة الملح الصوديومي لزانثات السيليلوز)، هذا المحلول يضغط خلال خروق دقيقة إلى محلول حمضي حيث يتحرر السيليلوز ثانية من الزانثات على هيئة خيوط دقيقة ويعرف هذا النوع من الخيوط بالرايون Rayon وهذه الطريقة هي المثالية لصناعة خيوط الرايون بالرغم من وجود طرق أخرى عدة. وبتحوير العملية السابقة وذلك بضغط المحلول اللزج خلال شقوق طولية إلى المحلول الحمضي فإن السيليلوز المتحرر ثانية هنا يكون على هيئة صفائح رقيقة شفافة تستعمل لأغراض مختلفة يعرف بالسيللوفان cellophane وأحياناً يطلق على كل من الرايون والسيلوفان بالسليلوز المتحرر. ومما لاشك فيه أن كليهما لابد وأن يحتويا على سلاسل أقصر من تلك السلاسل الكربونية الموجودة في السليلوز الذي يصنعا منه في البداية بسبب التكسير degradation الذي نتوقعه عند معاملته بالقاعدة:

$$ROH \underset{}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} RO^-Na^+ + S=C=S \longrightarrow ROC(=S)-S^-Na^+$$

حيث أن R تمثل بقية جزيء السيليلوز

$$ROC(=S)-S^-Na^+ \xrightarrow{H^+} \underline{ROH} + CS_2 + Na^+$$

سليلوز متحرر له سلسلة
أقصر من السليلوز الأصلي

استرات السيليلوز العضوية :

تحضر خلات السيليلوز واستراته الأخرى من الحموض الكربوكسيلية بتسخينه في محلول بلاماء حمض الخل الذي يحوي الحمض الكربوكسيلي المطابق. تستخدم خلات السليلوز بدلاً من نترات السيليلوز في استخداماتها فالخلات أقل استعمالاً من النترات وعلاوة على ذلك فإن النترات تكون أكاسيد النتروجين السامة عند احتراقها. تذوب خلات السيليلوز في معظم المذيبات العضوية ويمكن الحصول على خيوط الرايون منها من جراء ضغطها خلال خروق ضيقة وعند تبخر المذيب تتخلف خيوط رفيعة تسمى أسيتات الرايون، هذه الخيوط لاتزال بعد هذه العملية لها خاصية الذوبان في المذيبات العضوية ولعل أقرب برهان على ذلك هو مايشاهده الكيميائي في معمله من تآكل بعض أجزاء ملابسه التي يرتديها جراء انزلاق غير مقصود لبعض المذيبات العادية والتي يستعملها بكثرة.

ايثرات السيليلوز :

من مشتقات السيليلوز الأخرى المفيدة هي الأيثرات مثل كربوكسي ميثل سيليلوز وكذلك هيدروكسي ميثل سيليلوز. هذين المركبين وجدت التطبيق الواسع في مجالات متعددة مثل الطلاءات، صناعة المنسوجات، صناعة البلاستيك وغيرها كثير. تحضر هذه المشتقات بتفاعلات مشابهة لتفاعل أي كحول مع الكاشف المناسب.

$$ROH \xrightarrow[\Delta]{NaOH} RO^-Na^+ \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5Cl} ROC_2H_5$$

$$ROH \xrightarrow[\Delta]{NaOH} RO^-Na^+ \xrightarrow{ClCH_2CO_2Na} ROCH_2COO^-Na^+$$

$$ROH \xrightarrow[\Delta]{\text{O}} ROCH_2CH_2OH$$

R = بقية جزىء السيليلوز

أسئلة عامة :

س ١ : كم عدد المتشابهات الفراغية للكيتوبنتوز؟

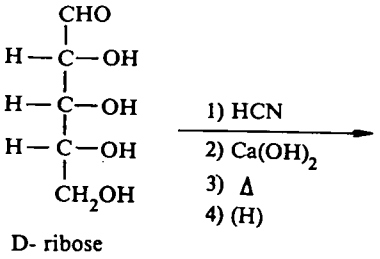
س ٢ : بين المتشابهات الضوئية ل D ــ الدوهكسوزات التي تعطي ميزو حمض سكاريك عند الأكسدة بحمض النيتريك.

س ٣ : إذا افترضنا أن لدينا ثلاثة الدوهكسوزات ١، ٢، ٣. إذا اختزل كل من ١، ٢ أعطيا نفس الناتج، لكنهما يختلفان في الفينل أوزازون الناتج من التفاعل مع فينل هيدرازين. أما ٢، ٣ فإنهما يتفقان في الفينل أوزازون ويختلفان في ناتج الاختزال. ماهي تلك الألدوهكسوزات إذا افترض أنها جميعاً تنتمي إلى طائفة D؟

س ٤ : ارسم صيغة فيشر وهاورث وكذلك وضع الكرسي لكل من ألفا ــ ميثل ــ D ــ جلوكوسيد، بيتا ــ ميثل ــ D ــ جلوكوسيد.

س ٥ : وضح بالمعادلات أكسدة (بإستخدام محلول تولينز) وإختزال (D) ــ التروز.

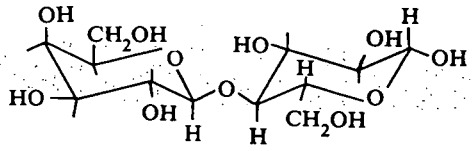
س ٦ : أكمل ما يلي:



D- ribose

س ٧ : ارسم وضع الكرسي لجزيئات الجلوكوز لتبين كيفية ارتباطها لتكون السليلوز.

س ٨ : هل السكر التالي، سكر مختزل أم لا؟ ولماذا؟



١٩ الفصل التاسع عشر : الليبيدات

مقدمة :

يطلق لفظ ليبيدات (دهنيات) lipids على أنواع مختلفة من المركبات تتشابه في عدم ذوبانها في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية المنخفضة القطبية مثل الايثر والكلوروفورم والبنزين، كما أن الليبيدات تتفق جميعاً في كونها أحد مكونات الخلية.

هذا التعريف سوف يستبعد أي مادة كيميائية من صنع الإنسان ولا توجد في الخلية الحية. كما أن هذا التعريف سوف يستبعد كل من الكربوهيدرات والبروتينات والحموض النووية Nucleic acids، على الرغم من أنها من مكونات الخلية إلا أنها لا تذوب في المذيبات العضوية المنخفضة القطبية لذلك لا تعتبر ليبيدات.

تصنيف الليبيدات :

يمكن تصنيف الليبيدات بناء على التركيب الجزيئي ونواتج التميؤ (التحلل المائي) hydrolysis إلى ثلاثة أقسام :

١ ــ الليبيدات البسيطة :

هي عبارة عن استرات يمكن تميؤها إلى كحولات وحموض دهنية fatty acids (الحموض الدهنية عبارة عن حموض كربوكسيلية أليفاتية ذات سلاسل هيدروكربونية طويلة وسميت بهذا الإسم لأنه يمكن الحصول عليها من التحلل المائي للدهون). وتقسم إلى نوعين بناء على طبيعة الكحول المكون للاستر:

(أ) الشموع waxes: هي عبارة عن استرات للحموض الدهنية يكون الكحول المكون للاستر فيها عبارة عن كحول وحيد مجموعة الهيدروكسيل مكون من سلسلة هيدروكربونية طويلة تحتوي على ٢٦ إلى ٣٤ ذرة كربون. تأخذ الشموع الصيغة العامة (I) حيث أن كل من R، R' عبارة عن سلسلة هيدروكربونية طويلة، لذلك فإن الشموع عبارة عن استرات لا تذوب في الماء.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'$$

(I)

تعمل الشموع كغطاء حماية على سطح النبات والحيوان فمثلاً تعمل على حماية الطيور والحيوانات من التبلل بالماء. من الأمثلة على الشموع مركب ميريسايل بالمتيت Myricyl palmitate والذي يعتبر المكون الرئيسي لشمع النحل.

$$CH_3(CH_2)_{14}\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underbrace{O-(CH_2)_{29}CH_3}$$

الجزء الكحولي

ميريسايل بالميتات Myricyl palmitate

(ب) الدهون والزيوت: وهي عبارة عن استرات للحموض الدهنية يكون الكحول المكون للاستر هو جليسرول، لذا تعرف هذه الاستارات باسم جليسريدات glycerides. وتأخذ هذه الجليسريدات الصيغة العامة التالية.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R^1 \\ | \\ CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R^2 \end{array}$$

glyceride

جليسريد

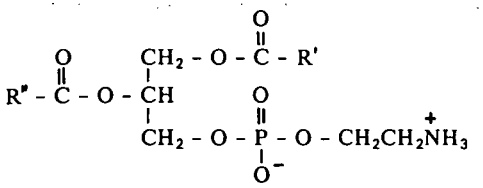
وإذا كانت $R^2 = R^1 = R$ (نفس الحمض الدهني)، يوصف عندئذ الجليسريد بأنه جليسريد بسيط. أما الجليسريدات التي تحوي نوعين أو أكثر من الحموض الدهنية فإنها تسمى جليسريدات مختلطة.

٢ ــ الليبيدات المركبة :

هي تلك الاسترات التي تتميأ إلى حموض دهنية وكحولات ومواد أخرى على عكس الليبيدات البسيطة التي تعطي عند تميئها، حموض دهنية وكحولات فقط. وتقسم الليبيدات المركبة إلى وسفينجوليبيدات فوسفوليبيدات Phospholipids وجليكوليبيدات Glycolipids.

(أ) فوسفوليبيدات: هي عبارة عن ليبيدات تحتوى على مجموعة فوسفات. تتواجد الفسفوليبيدات في الغشاء الخارجي لمعظم الخلايا وخاصة خلايا المخ والأنسجة العصبية. أكثر الفوسفوليبيدات شيوعاً هي فسفوجليسيريدات phosphoglycerides مثل فوسفاتيدايل كولين phosphatidyl choline المعروف باسم ليسيثين Lecithin وفوسفاتيدايل ايثانول أمين phosphatidylethanolamine المعروف بـ سيفالين cephalin.

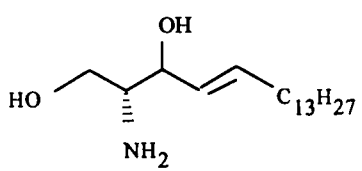
$$\begin{array}{l} R'\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{CH_2-O-P-O-CH_2CH_2^+N(CH_3)_3}{|}}{CH}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}R \\ \qquad\qquad\qquad\



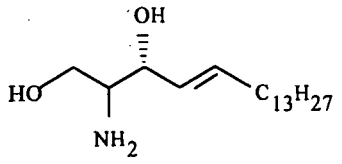
Phosphatidylethanolamine
(cephalin)

ب- سفينجوليبيدات Sphingolipids

يعتبر سفينجوسين من أهم مكونات الأغشية الخلوية حيث يقدر وجود هذه المادة بحوالي ٧٠٪ من الوزن الجاف للطبقة الواقية المحيطة بالخلايا العصبية . وتحتوي الجليكوسفيجوليبيدات على مادة سفينجوسين مرتبطه بأجزاء جليكوزيدية وأسيلية (على ذرة النيتروجين) .

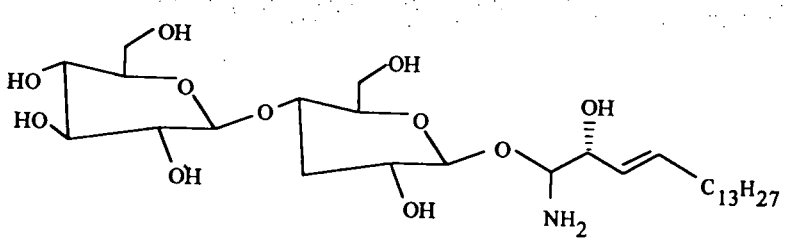


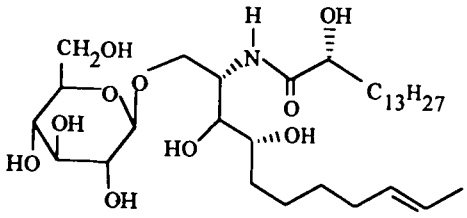
D-erythro-Sphingosine



D-threo-Sphingosine

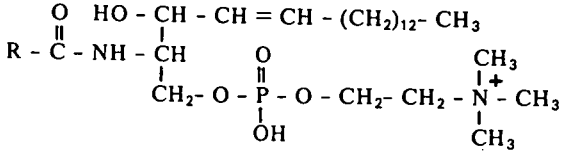
وتنشأ مركبات سفينجوليبيدات من كحول سفينجوسين أو المركب المشبع المطابق سفينجاسين Sphingasine بينما تنشأ في النباتات الراقية والخمائر من القاعدة ٤-هيدروكسي سيفنجانين . ومن الأمثلة على السفينجوليبيدات التي تم عزلها من الأحياء البحرية ما يلي :





Asterocerebroside A

وقد يحتوي السفينجوليبيد على وحدة فوسفورية مثله مثل الفوسفوليبيدات ولكنه لا يحتوي على جليسرول . وأكثر السفنجوليبيدات شيوعاً والمحتوية على فوسفور هو «سفينجومايلين» .

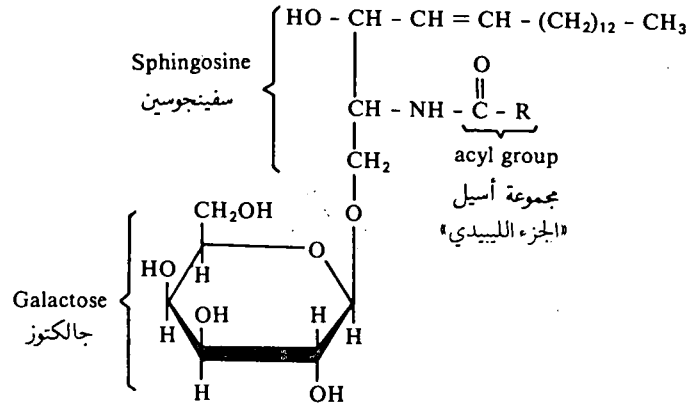


Sphingomyelin
سفنجومايلين

جـ- جليكوليبيدات Glycolipids

تنتشر الجليكوليبيدات على نطاق واسع في الطبيعة إلا أنها لا تزال تمثل جزءاً صغيراً بالنسبة لطائفة الليبيدات . والمعروف عن هذا النوع من الليبيدات أنها تساهم في الإصطناع الحيوي للجليكوبروتينات .

كما لوحظ أنها تعيق تأثير السموميات والعوامل المضادة للإخصاب . وهذه المركبات لا تحتوي على فوسفور ، وتعطي عند تميؤها سكر (غالبا يكون جلكوز) وحمض دهني وسفينجوسين .



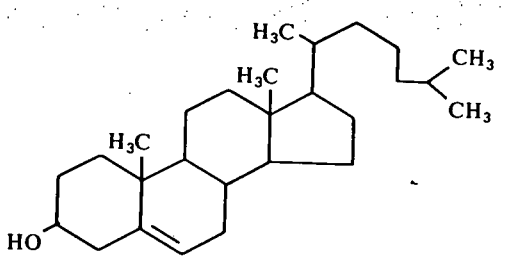
glycolipid
جليكوليبيد

وتتوفر الجليكوليبيدات في مصل الدم أو مصل النبات ، ويكون السكر في هذه المصاله هو D-جلوكوز . والجزء البيتيدي في الجليكوليبيدات عادة سلسلة طويلة إما أن تكون مشبعة (مثل الحمض $C_{21}H_{43}COOH$) أو غير مشبعة أو حموض هيدروكسيليه (مثل حمض سيريبرونيك $C_{22}H_{45}CHOHCOOH$, Cerebronic acid) .

٣ ــ الليبيدات المشتقة:

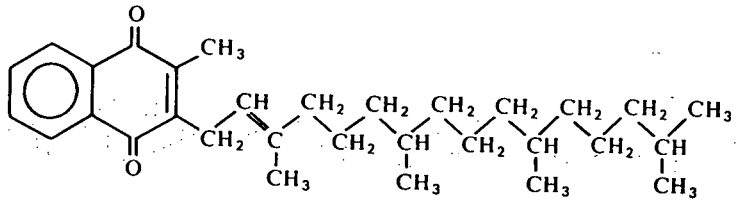
هي عبارة عن أنواع مختلفة من المركبات من ناحية التركيب والعمل إلا أنها تجمعها صفة عدم ذوبانيتها في الماء وأنها أحد مكونات الخلية ومنها:

(أ) الستيرويدات. أكثرها شيوعاً هو مركب الكوليستيرول الموجود بكثرة في أنسجة الحيوان والإنسان. حيث يمثل الكوليستيرول حوالي ٢ر٪ من مكونات الأنسجة في الإنسان والحيوان وقد تحدثنا عنها بشيء من التفصيل في الفصل السادس عشر.

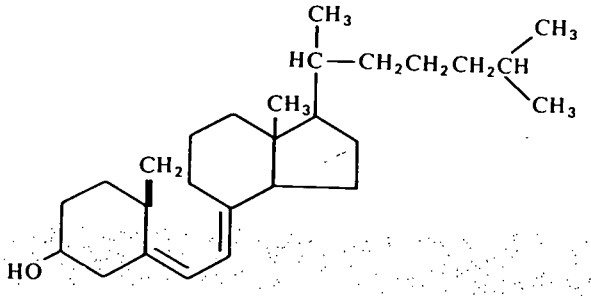


cholesterol

(ب) الفيتامينات التي تذوب في الدهون:
وتشمل بعض الفيتامينات مثل فيتامين K_1 وفيتامين D_3 وغيرها.



Vitamin K_1



Vitamin D_3

الدهون والزيوت (الجليسريدات)

الدهون والزيوت هي عبارة عن استرات حموض دهنية لكحول الجليسرول. هذا وقد تكون الحموض الدهنية الداخلة في تكوين هذه الجليسريدات هي حموض مشبعة أو غير مشبعة. ومن الحموض الدهنية الأكثر شيوعاً في تركيب الزيوت والدهون المختلفة هي الحموض التالية:

(أ) حموض دهنية مشبعة

$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH$$

n = 10, Lauric acid.

n = 12, Myrisitc acid.

n = 14, Palmitic acid.

n = 16, Stearic acid.

(ب) حموض دهنية غير مشبعة

$$CH_3(CH_2)_7\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H\text{-}(CH_2)_7COOH$$

Oleic acid

$$CH_3(CH_2)_4\overset{13}{C}H=\overset{12}{C}HCH_2\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H(CH_2)_7COOH$$

Linoleic acid

$$CH_3CH_2\overset{16}{C}H=\overset{15}{C}HCH_2\overset{13}{C}H=\overset{12}{C}HCH_2\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H(CH_2)_7COOH$$

Linolenic acid

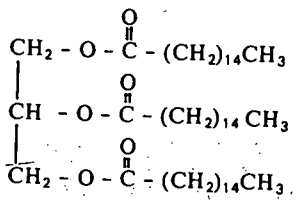
$$CH_3(CH_2CH=CHCH_2)_4(CH_2)_2COOH$$

Arachidonic acid

وتجدر الإشارة إلى أن الهيئة الفراغية للرابطة المضاعفة في الحموض الدهنية غير المشبعة الموجودة في الدهون والزيوت هي في الغالب من نوع سيس cis.

تتميز الزيوت عن الدهون في كونها سائلة عند درجة الحرارة العادية وتحتوي على نسبة عالية من الحموض الدهنية غير المشبعة بينما الدهون مواد صلبة عند درجة الحرارة العادية وتحوي نسبة أكثر من الحموض الدهنية المشبعة. هذا وتزداد درجة انصهار الدهن كلما زادت درجة التشبع في الحموض الدهنية المكونة للاستر.

سبق وأن أشرنا إلى أن الدهون والزيوت قد تكون جليسريدات بسيطة أو مختلطة. ومن الأمثلة على الجليسريدات البسيطة حليسيرايل ثلاثي بالمتيت والذى يأخذ الاسم الشائع بالميتن.



glyceryl tripalmitate
(tripalmitin)

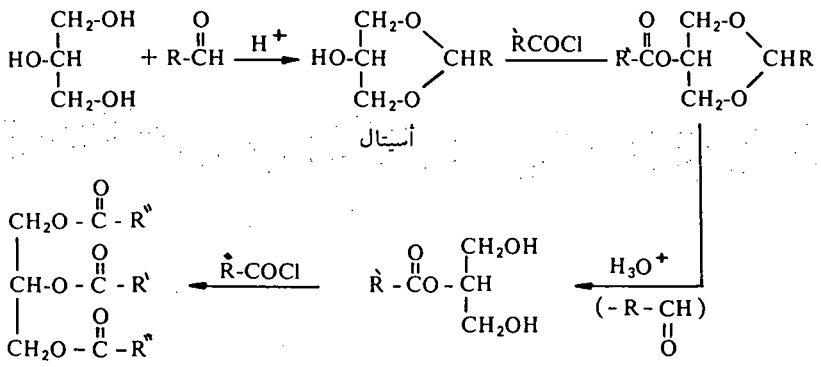
ويحسن هنا إلى أن نشير إلى أن الزيت أو الدهن بشكل عام لايحتوي على نوع واحد من الجليسريدات ولكنه يحوي خليطاً منها. هذا ويمكن التعرف على تركيب الزيت أو الدهن من معرفة تركيب الحموض الدهنية الناتجة من التحلل المائي للزيت أو الدهن. فبعض الزيوت والدهون تحوي بصورة رئيسية على نوع أو نوعين من الحموض الدهنية، فمثلاً زيت الزيتون يتكون من الحموض التالية وبالنسب المبينة:

Oleic acid	٨٣٪
Linoleic acid	٧٪
Palmitic acid	٦٪
Stearic acid	٤٪

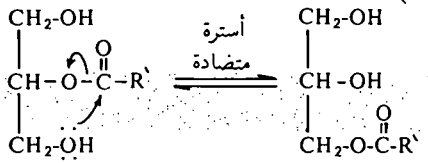
أما البعض الآخر من الزيوت والدهون فتحوي خليطاً معقداً من الجليسريدات مثل دهن الزبدة إذ يحوي في بناءه على الأقل ١٤ نوعاً من الحموض الدهنية.

طرق تحضير الجليسريدات :

يمكن أن تحضر الجليسريدات البسيطة من الجليسرول وزيادة من كلوريد الحمض. أما الجليسريدات المختلطة فإنه يمكن تحضيرها عن طريق حماية مجموعتي الهيدروكسيل في الجليسرول وذلك عن طريق تكوين الأسيتال ومن ثم يعامل الأخير بكلوريد الحمض. يلي ذلك التخلص من مجموعة الأسيتال ثم معاملة الكحول ثنائي الهيدروكسيل الناتج بواسطة كلوريد حمض آخر كما يتبين من المعادلات التالية:



وتجدر الإشارة إلى أنه لايمكن تحديد موضع مجموعة الأسيل التي تفاعلت أولاً حيث أن مجموعة الأسيل قد تهاجر إلى ذرة أكسجين أخرى (أسترة متضادة Transesterification).



خواص وتفاعلات الدهون والزيوت :

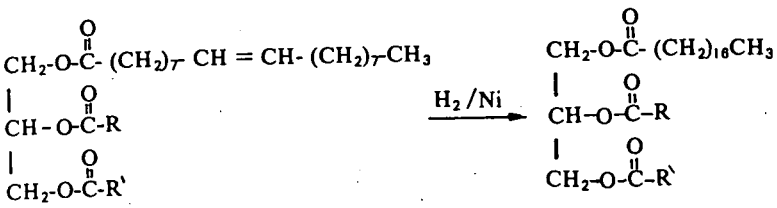
لما كانت الدهون والزيوت ماهي إلا أسترات طبيعية فإنه لابد وأن تقوم بتفاعلات كيميائية مميزة للاسترات. كما أن الخواص الفيزيائية، مثل درجات الانصهار والغليان والكثافة وما إلى ذلك يمكن أن تعين باستخدام الطرق المألوفة لدى الكيميائي. ولهذه الخواص بالطبع جانب مهم جداً في دراسة الدهون والزيوت الطبيعية إذ تسهل عملية التمييز بين هذه المنتجات المتوفرة من مصادر طبيعية مختلفة. زد على ذلك أن هناك كشوفاً كيميائية تستخدم في تحليل الدهون والزيوت لتعطي المعلومات الجمة عن التركيب البنائي لها. من هذه الكشوفات هو تعيين مايعرف بالرقم اليودي Iodine value والذى يعرف بأنه عدد جرامات اليود التي تتحد مع ١٠٠ جرام من الزيت أو الدهن. وهذا الرقم يعطي الفكرة عن درجة تشبع الحمض الدهني الموجود في بناء الدهن أو الزيت. ومن الكشوفات الأخرى أيضاً هو تعيين ما يعرف برقم التصبن Saponification value ورقم الأستيل Acetyl value (عدد المليجرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة حمض الخل الناتج من التحلل المائي للزيت أو الدهن الذي سبق أسيلته) الذي يساعد في تعيين عدد مجموعات الهيدروكسيل الحرة الموجودة في بناء الزيت أو الدهن. وفيما يلي نقوم بعرض الأمثلة على خواص وتفاعلات الدهون والزيوت.

١ — تزنخ الدهون والزيوت. عندما يمتلك الدهن أو الزيت رائحة كريهة أو مذاق غير مستساغ فإنه يوصف بأنه متزنخ. وهذه الصفة للدهن أو الزيت نتيجة تغيرات كيميائية تطرأ عليها حيث يعتقد أن الأكسجين يؤكسد الرابطة المضاعفة في الحموض الدهنية الموجودة بالتركيب البنائي للزيت أو الدهن، وعليه فإن الرقم اليودى ينخفض نتيجة لذلك بالإضافة إلى تحرر كميات صغيرة من كل من الحمض الدهني والجليسرول. وقد تحفز عملية التزنخ بواسطة الرصاص أو النحاس. وعلى العكس من ذلك فإن حفظ الدهن أو الزيت بعيداً عن الأكسجين أو إضافة مواد مضادة للأكسدة (مثل فيتامين E) يؤخر حدوث التزنخ.

٢ — الأكسدة التلقائية. تتأكسد الزيوت المحتوية على حموض دهنية غير مشبعة بها أكثر من رابطة مضاعفة، بواسطة الأكسجين الجوي عند درجات الحرارة العادية وتتحول إلى مواد صلبة تتصف بمقاومتها للماء.

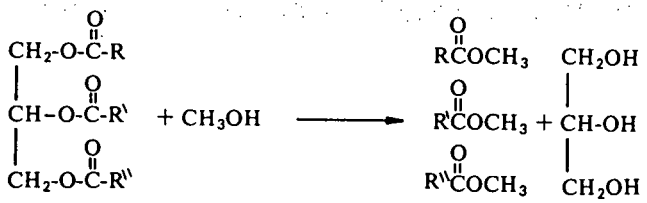
ولهذه العملية أهمية صناعية حيث تضاف إلى المواد الطلائية، وتسمى مثل هذه الزيوت بالزيوت الجافة.

٣ — الهدرجة. عند معاملة الجليسريدات غير المشبعة بالهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل النيكل عند ضغط منخفض فإنه ينتج جليسريدات مشبعة.



وتعرف عملية إضافة الهيدروجين هذه إلى الرابطة المضاعفة في الزيوت والدهون بالتصلب hardening وهي عملية ذات أهمية تجارية إذ تستخدم في الغالب تلك الزيوت والدهون ذات المنشأ النباتي، وتحول وفقاً لهذه العملية إلى مواد دهنية صلبة تستخدم في الطبخ. تقلل الهدرجة من تزنخ الزيت وذلك لأن الهدرجة تقلل من عدد الروابط المضاعفة الموجودة في الجليسريدات.

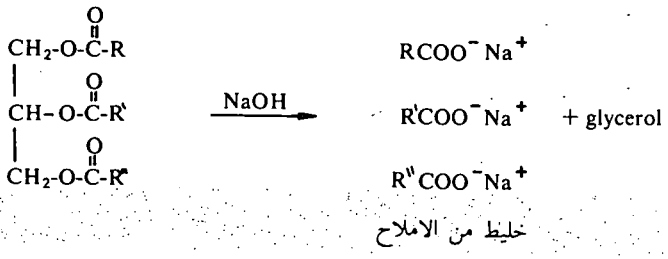
٤ — الأسترة المتضادة للدهون. تتحول الدهون والزيوت عن طريق الأسترة المتضادة transesterification إلى أسترات الميثل للحموض الدهنية، حيث تتفاعل الجليسريدات مع كحول ميثانول (يحفز هذا التفاعل كمية قليلة من الحمض أو القاعدة) فتتحول الحموض الدهنية في هذه الجليسريدات إلى أسترات مثيلية يسهل فصلها عن بعض بواسطة التقطير التجزيئي. ولهذا التفاعل أهميته حيث تعتبر الدهون مصدراً للحصول على الحموض الكربوكسيلية ذات السلاسل الهيدروكربونية الطويلة عن طريق التحلل المائي لتلك الاسترات الميثيلية.



جليسيرول خليط من الاسترات الميثلية

٥ — التحلل المائي بواسطة الحموض. تتحلل الدهون أو الزيوت في الأوساط الحمضية وينشأ إثر ذلك الحموض الدهنية، المكونة لجليسريدات هذه الزيوت والدهون، ومن ثم يتم فصل هذه الحموض عن بعضها بطريقة أو بأخرى. من أهم الطرق الفعالة والمستخدمة على نطاق واسع لفصل خليط الحموض الدهنية هذه هي التقطير التجزئي الذي يعطي حموضاً على درجة كبيرة من النقاوة.

٦ — التحلل المائي بواسطة القلويات. إذا ماعوملت الجليسريدات بالمحاليل القلوية (القاعدية) مثل هيدروكسيد الصوديوم، فإنها تتحول إلى أملاح الحموض الدهنية المطابقة.

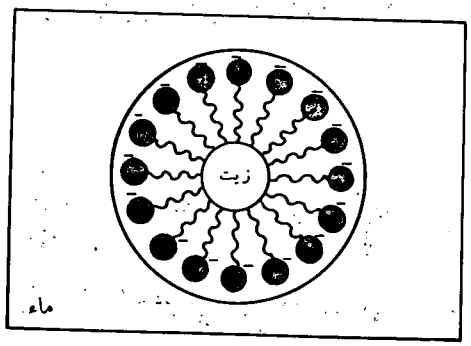


خليط من الاملاح

هذا وقد تكون الأملاح على هيئة خليط معقد من الأملاح الأمر الذي يعتمد على نوع الجليسريد، متماثل أو مختلط، ويعتمد أيضاً على نوع الجليسريدات المختلفة المؤلفة للدهن. وتستخدم هذه الأملاح لأغراض التنظيف (صابون) وعلى الأخص أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم، ومن هنا نشأ مصطلح تصبن saponification الذي يطلق على عملية التحلل المائي للاسترات الطبيعية «الدهون والزيوت» بواسطة القلويات.

الصابون والمنظفات :

الصابون المستخدم في هذه الأيام ماهو إلا خليط من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم لحموض دهنية طبيعية ذات سلاسل هيدروكربونية طويلة، ولا يتوقف على نوع واحد من الجليسريدات ولكن يعتمد على نوع الدهن أو الزيت المستخدم في عملية التحلل فأي نوع من أنواع الدهن أو الزيت لابد وأن يكون خليطاً من الجليسريدات مختلفة البناء. وهذه الأملاح تستخدم لأغراض التنظيف منذ فترة طويلة، إلا أن أملاح البوتاسيوم أكثر استخداماً إذ يطلق عليها الصابون الناعم soft soap. أما ميكانيكية التنظيف بواسطة هذه الأملاح فناتجة عن عملية تداخل معقد مع الماء نظراً للخاصية القطبية التي يتمتع بها جزيء الملح في طرفه الذي ينتهي بمجموعة الكربوكسيليت وعدم القطبية في طرفه الآخر (الجزء الهيدروكربوني) الذي لايبدي أي تداخل مع المذيب القطبي مثل الماء. ويعزى الفعل التنظيفي بواسطة الصابون، جزئياً، إلى الطريقة التي يعمل فيها على تخفيض التوتر السطحي للمحلول مما يسهل اختراق الألياف المراد تنظيفها. كما أنه عند وجود مواد زيتية في الماء يكون طبقتين، وفي حالة وجود الصابون فإنه يتكون مستحلب من الزيت والماء يمكن إزالته من على السطح المراد تنظيفه بسهولة ويرجع ذلك إلى أن النهاية القطبية للصابون تذوب في الماء بينما تذوب النهاية غير القطبية في الزيت، ويؤدي التنافر بين الشحنات المتماثلة إلى عدم تجمع قطرات الزيت مع بعضها البعض وبالتالي يمكن إزالتها كما سبق (شكل ١٠ — ١).



شكل ١٠ — ١: يوضح أن النهاية القطبية للصابون تذوب في الماء بينما تذوب النهاية غير القطبية في الزيت .

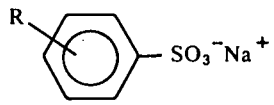
إلا أن مساوىء استخدام الصابون في عملية التنظيف هو اتحاده مع أيونات الكالسيوم أو الماغنسيوم الموجودة بالماء الأمر الذي يعيق عملية التنظيف وذلك لتكون أملاح غير ذوابة في الماء. لهذا فقد تم اصطناع منظفات لا تنطبق عليها هذه الخاصية ويطلق عليها المنظفات الصناعية synthetic detergents.

هناك الكثير من المنظفات الصناعية التي تم تحضيرها، وبفضل قدرتها الفائقة على التنظيف فقد وجد أنه يمكن أن تحل محل الصابون. وبالرغم من أن هذه المنظفات الصناعية تختلف بين بعضها البعض في التركيب البنائي إلا أن الجزيئات جميعها تتصف بصفة واحدة وذلك في وجود نهاية قطبية في أحد طرفي الجزيء وأخرى غير قطبية في الطرف الآخر للجزيء مثلها في هذه الخاصية مثل الصابون. وأبسط المنظفات الصناعية هي تلك التي يتم الحصول عليها من تحويل الكحولات ذات السلاسل الهيدروكربونية الطويلة إلى أملاح الكبريتات كما يتضح من المثال التالي:

$$C_{11}H_{23}CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_{11}H_{23}CH_2OSO_2OH \xrightarrow{NaOH} C_{11}H_{23}CH_2OSO_2O^-Na$$

Lauryl alcohol — Lauryl hydrogen sulfate — Sodium lauryl sulfate

والمنظفات الأكثر شيوعاً في الاستخدام هي الأملاح الصوديومية لألكيلات حمض بنزين سلفونيك تكون مجموعة الألكيل فيها متفرعة وتأخذ الصيغة العامة التالية :



ويمكن تحضير هذه المنظفات من ألكلة البنزين أولاً، ثم سلفنة المركب الألكيلي الناتج باستخدام حمض الكبريتيك (الفصل الرابع)، ومن ثم معادلة المحلول بهيدروكسيد الصوديوم. وهذه المنظفات من أقدم المنظفات الفعالة التي انتشر استخدامها، وهي أيضاً سهلة التحضير إلا أن من المصاعب التي قابلت هذا النوع من المنظفات هو إحداث رغاوي في مياه المجارى والأنهار يصعب تحللها بيولوجياً الأمر الذي يؤدي إلى تلوث المياه الأرضية، ويطلق عليها لهذا السبب المنظفات العسرة أو الصعبة.

ونظراً لذلك فقد تم استبدالها بما يوصف بالمنظفات الناعمة soft والتي يطلق عليها المنظفات القابلة للتحلل بيولوجياً biodergradable، مثل سلفات الألكيل alkyl sulphate وألكيلات بنزين سلفونات التي ترتبط فيها مجموعة الفنيل إلى ذرة الكربون رقم ٢ لسلسلة هيدروكربونية طويلة وغير متفرعة (C_{12} - C_{18}).

وتجدر الإشارة إلى أن المنظفات السابقة الذكر شديدة الفعالية في التنظيف، لذلك يستخدم فقط جزء قليل منها في مخلوط المنظف المتداول في الأسواق. حيث يضاف مواد أخرى كما هو موضح بالجدول ١٩ ــ ١. يتضح من الجدول أن المنظف المتداول في الأسواق لا يحتوي إلا على ١٥ ــ ٢٠٪ من المنظفات السابقة الذكر (المنظف العضوي الفعال).

جدول ١٩ ــ ١: تركيب منظف صناعي متداول في الأسواق(٥)

مكونات المنظف الصناعي	٪ وزن
المنظف العضوي الفعّال	١٥ ــ ٢٠٪
صوديوم تراى بولي فوسفات (مادة بناءة لتنحية أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم وذلك بالاتحاد معها في مركبات ذوابة في الماء)	٣٠ ــ ٥٠٪
صوديوم بير بورات (التبييض)	١ ــ ١٥٪
سليكات صوديوم (مضاد للصدأ)	٥ ــ ١٠٪
صوديوم كاربوكسي سيليلوز(مضاد لترسب الرواسب)	٥ ر٠ ــ ٣ ٪
مواد مزهرة	٣ ر٠ ــ ٨ر٠ ٪
مواد مالئة	٥ ــ ٢٥٪
رطوبة	٨ ــ ١٥٪

(٥) المرجع رقم ٧ في المراجع العامة.

أسئلة عامة :

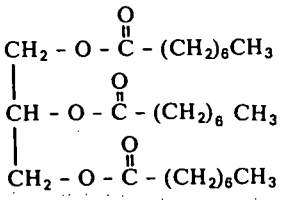
س ١ : هل يصنف فيتامين K_1 على أنه يتبع الليبيدات، ولماذا؟

س ٢ : ماهي نتيجة تميؤ كل من :

(أ) الشموع. (ب) جليكوليبيدات.

وضح ذلك بالمعادلات الكيميائية.

س ٣ : كيف يمكن تحضير الجليسيريد الآتي :



س ٤ : ارسم الصيغة التركيبية للكولستيرول وبين عدد ذرات الكربون غير المتماثلة، وكذلك عدد المتشابهات الفراغية.

س ٥ : رتب درجة ذوبانية المركبات الآتية في الماء ترتيباً تصاعدياً. ولماذا؟

CH_3COOH, $CH_3CH_2CH_2COOH$, $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$,

$CH_3(CH_2)_{10}COO\text{-}(CH_2)_6CH_3$

س ٦ : كيف يمكن تحضير المنظف Sodium dodecylbenzene sulfonate؟

س ٧ : أي المركبات التالية يمكن استخدامه كمنظف؟ ولماذا؟

أ ــ $CH_3(CH_2)_{12}COO^-Na^+$

ب ــ $CH_3CH_2\text{-}COO^-Na^+$

جـ ــ $^+NaOOC\text{-}(CH_2)_{12}COO^-Na^+$

٢٠ الفصل العشرون : الصناعات البتروكيميائية

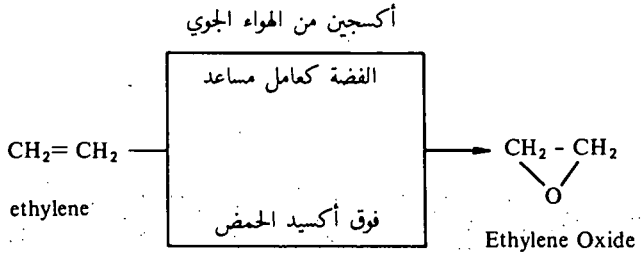
مقدمة :

الآن بعد أن تم لنا استعراض الأسس العامة للمركبات العضوية من ناحية الخواص وطرق التحضير المخبري، فإننا نجد أنه من المناسب أن نختتم الكتاب باستعراض موجز عن العمليات الصناعية مقارنة بالطرق المخبرية لتحضير بعض المركبات العضوية.

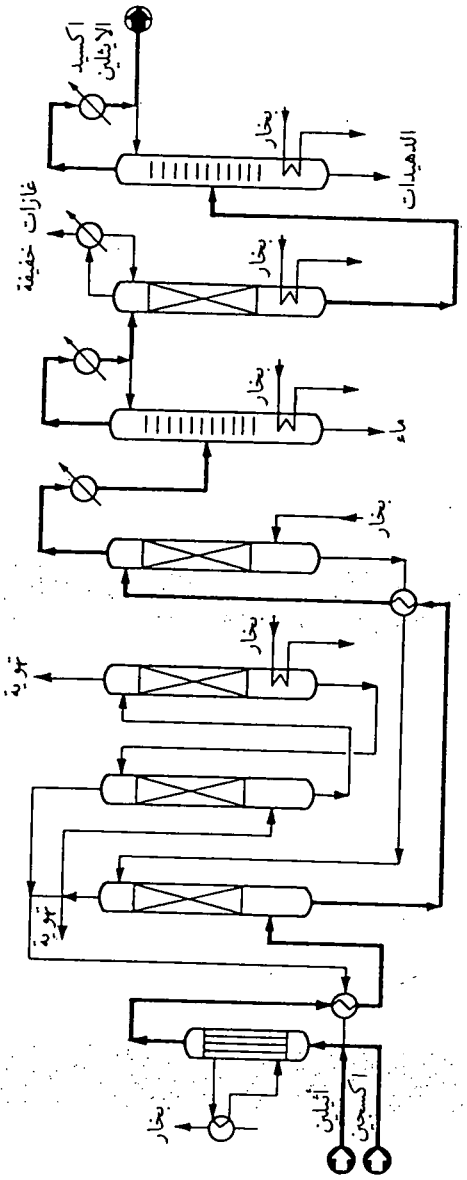
وحيث أن غالبية الصناعات البتروكيميائية هي صناعات كيميائية عضوية نظراً لاحتواء مركباتها على عنصر الكربون، لذلك فإنه من الأفضل اختيار الصناعات البتروكيميائية كنموذج للصناعات الكيميائية العضوية خصوصاً وأن المملكة العربية السعودية تمتلك احتياطياً ضخماً من البترول والغاز الطبيعي اللازمة للصناعات البتروكيميائية.

إن الطرق المستخدمة في الصناعات الكيميائية أو البتروكيميائية تختلف في معظم الأحيان عن الطرق المخبرية في الحصول على مركب معين، حيث أن الطرق المخبرية تكون في الغالب عامة لتحضير طائفة معينة من المركبات العضوية، بينما العمليات الصناعية غالباً ماتكون خاصة لتحضير مركب كيميائي واحد. أضف إلى ذلك، فإن الطرق المخبرية لا تهتم كثيراً بالناحية الاقتصادية أو تكلفة طرق

التحضير بينما تركز العمليات الصناعية كثيراً على التكلفة الانتاجية. فمثلاً يتم إجراء أكسدة الايثلين في المختبر بواسطة فوق أكاسيد الحموض ذات التكلفة العالية نسبياً، بينما يتم في الصناعة أكسدة الايثلين بواسطة أكسجين الهواء الجوي في وجود عامل مساعد (يجب ملاحظة أن العامل المساعد يستخدم بكميات ضئيلة جداً ويمكن استرجاعه وإعادة تنشيطه). كما يمكن القول بأن الطرق الصناعية تحتاج إلى أجهزة ضخمة وعمليات بالغة التعقيد (شكل ٢٠ ــ ١) لكنها تنتج كميات ضخمة من المواد المطلوبة وبذلك تكون مجدية اقتصادياً، بينما تحتاج الطرق المخبرية إلى أجهزة بسيطة ولكن الإنتاج قليلاً جداً بحيث لا يغطي تكاليف المواد الكيميائية الأولية المستخدمة.



ربما يسأل سائل ويقول لماذا نستخدم الطرق المخبرية طالما أنها مكلفة من الناحية الاقتصادية؟. وللإجابة على هذا التساؤل نقول أن الطرق المخبرية ضرورية لتحضير كميات قليلة من المركبات الكيميائية الجديدة لكي يتمكن دارس الكيمياء من عمل الدراسة الكاملة على هذه المركبات من ناحية أهميتها في المجالات المختلفة مثل استخدامها كدواء أو كمنظفات أو أصباغ أو مبيدات حشرية إلى غير ذلك من الاستخدامات المختلفة. وبعد معرفة أهميتها عندئذ يمكن عمل الأبحاث لتطوير طرق اقتصادية لتمكن من تصنيعها على مستوى تجاري بكميات كبيرة. إن عمل هذه الأبحاث لتطوير الطرق الاقتصادية لتصنيع المركبات الكيميائية، يعتبر ولاشك خسارة اقتصادية كبيرة لأن الأموال التي تصرف على مثل هذه الأبحاث كبيرة جداً. بينما يمكن في الغالب تحضير هذه المركبات في المختبر بالطرق المألوفة (تذكّر أن الطرق المخبرية في الغالب تكون طرقاً عامة



شكل ٢٠ ــ ١ رسم بياني لطريقة انتاج اكسيد الايثلين بطريقة الاكسدة بالاكسجين *

برج التنقية	مفاعل
برج فصل الغازات الخفيفة	برج امتصاص اكسيد الايثلين
برج التنقية	برج امتصاص ثاني أكسيد الكربون
ازالة آثار اكسيد الايثلين	ازالة آثار ثاني أكسيد الكربون

* المرجع رقم ٧ بالمراجع العامة.

أي أن طرق تحضير الألدهيدات مثلاً متشابهة بينما تكون الطرق الصناعية طرقاً خاصة تختلف من مركب إلى آخر) بكمية قليلة وبتكلفة معقولة وبالتالي عمل الدراسة اللازمة على هذه المركبات كما أشرنا، وعندما تثبت أهميتها فإن تسويقها تجارياً سوف يغطي ويزيد عن تكاليف الأبحاث التي تصرف لتطوير الطرق الاقتصادية لتصنيعها.

المواد الخام للصناعات البتروكيميائية :

إن المواد الخام للصناعات البتروكيميائية هي البترول والغاز الطبيعي والمرافق. وتتميز هذه المواد الخام، بإمكانية الحصول عليها بأسعار منخفضة. هذا وقد أشرنا في الفصل الثاني بأن مكونات البترول والغاز الطبيعي والمرافق ماهي إلا خليط من المركبات الهيدروكربونية، وتختلف هذه المكونات من حقل إلى آخر باختلاف الرواسب الجيولوجية التي تنتج منها.

فمثلا يتركب الغاز الطبيعي من غازات الميثان والايثان والبروبان والبيوتان وقليل من البنزين الطبيعي (بنتان وأثقل)، كما يحتوي هذا الغاز على شوائب من ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين وكبريتيد الهيدروجين التي تختلف نسبها باختلاف مصدر الغاز كما يتبين من الجدول ٢٠ — ١.

جدول ٢٠ — ١: تركيب الغاز الطبيعي في أماكن مختلفة من العالم(*) (٪).

مكونات الغاز الطبيعي	جرونينجن هولندا	شدجم السعودية	غاز كركوك العراق	غاز حاسي رمل الجزائر	غاز البرقان الكويت
الميثان	٨١ر٣	٥٦ر٣	٥٩ر٦	٨٣ر٥	٧٨ر٢
الايثان	٢ر٨	٢٠ر٠	١٩ر٨	٧ر٠	١٢ر٦
البروبان	٠ر٤	٧ر٨	٥ر٥	٢ر٠	٥ر١
البيوتان	٠ر٢	٢ر٦	١ر٩	٠ر٨	٠ر٦
البنتان والاثقل	٠ر١	٠ر٩	١ر١	٠ر٤	٠ر٨

تابع جدول ٢٠-١

مكونات الغاز الطبيعي	جرونينجن هولندا	شدجم السعودية	غاز كركوك العراق	غاز حاسي رمل الجزائر	غاز البرقان الكويت
كبريتيد الهيدروجين	—	١ر٦	٧ر٥	—	٠ر١
نيتروجين	١٤ر٣	—	—	٦ر١	—
ثاني أكسيد الكربون	٠ر٩	١٠ر١	٢ر٧	٠ر٢	١ر٦

(*) Goldstein, Petrolcum Chemical Industry – Page 20.

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن تحويل مكونات البترول المختلفة إلى مكونات الغاز الطبيعي ومنتجات أخرى عن طريق التكسير الحراري thermal cracking. حيث يتم وفقاً لهذه الطريقة تحويل الألكانات ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة (الهيدروكربونات المشبعة العليا) إلى ألكانات وألكينات أصغر وزناً جزيئياً.

$$\underset{\text{الكانات}}{\text{Alkanes}} \xrightarrow{400\text{-}600^{\circ}} \underset{\text{ألكينات}}{\text{alkenes}} + \underset{\text{الكانات أصغر}}{\text{Smaller alkanes}} + H_2$$

هذا ويمكن فصل المكونات الهيدروكربونية للغاز الطبيعي والمرافق عن بعضها البعض بالتبريد وتحويل بعضها إلى الحالة السائلة نظراً للاختلاف الكبير في درجات غليانها (جدول ٢٠ — ٢). ويمكن فصل ثاني أكسيد الكربون وكبريتيد الهيدروجين من الغاز الطبيعي بامتصاصهما بمادة ايثانول أمين. كما ويمكن التخلص من كبريتيد الهيدروجين بغسله بالصودا الكاوية والماء. ويمكن أيضاً أكسدة كبريتيد الهيدروجين إلى كبريت معدني وبالتالي تحويل الكبريت إلى حمض كبريتيك بعدة طرق.

جدول ٢٠ ــ ٢: درجة غليان المكونات الهيدروكربونية للغاز الطبيعي

المكونات الهيدروكربونية للغاز الطبيعي	درجة الغليان (°م)
ميثان	— ١٦٢
ايثان	— ٨٨ر٥
بروبان	— ٤٢
أيزوبيوتان	— ١٢
بيوتان نظامي	صفر
بنتان	+ ٣٦

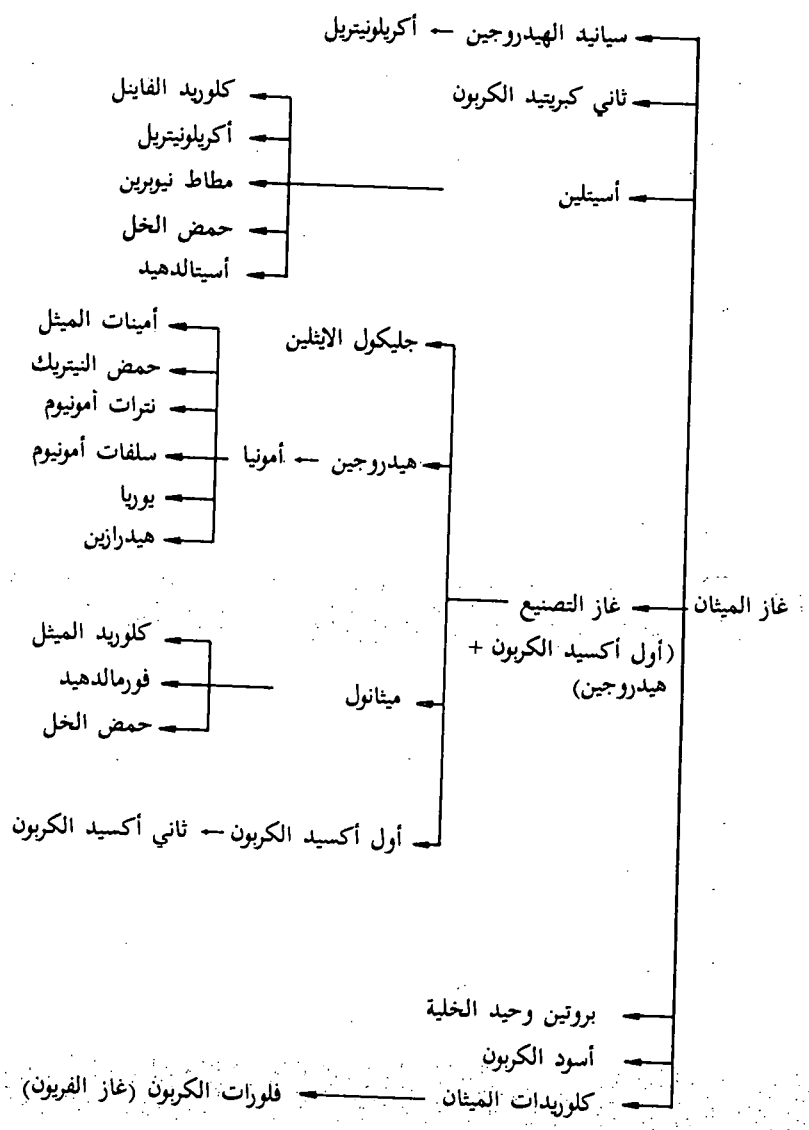
يستخدم الميثان في تصنيع عدة نواتج ذات أهمية كبيرة لعّل أهمها الأسمدة والميثانول، ويبين الشكل ٢٠ ــ ٢ المواد المختلفة التي يمكن تصنيعها من الميثان. كما يستخدم الايثان والبروبان في إنتاج الأوليفينات (الألكينات) مثل الايثلين الذي ينتج من الأيثان، والبروبيلين الذي ينتج من البروبان وذلك بواسطة عملية التكسير البخاري steam cracking. كما يستخدم البيوتان لانتاج البيوتادايين عن طريق انتزاع جزيئين هيدروجين. يعتبر الايثلين والبروبيلين، والبيوتادايين من المواد الأساسية في إنتاج العديد من البتروكيمائيات كما هو موضح بالشكل ٢٠ ــ ٣.

$$CH_3\text{-}CH_3 \xrightarrow{800^\circ C} CH_2{=}\,CH_2 + H_2$$

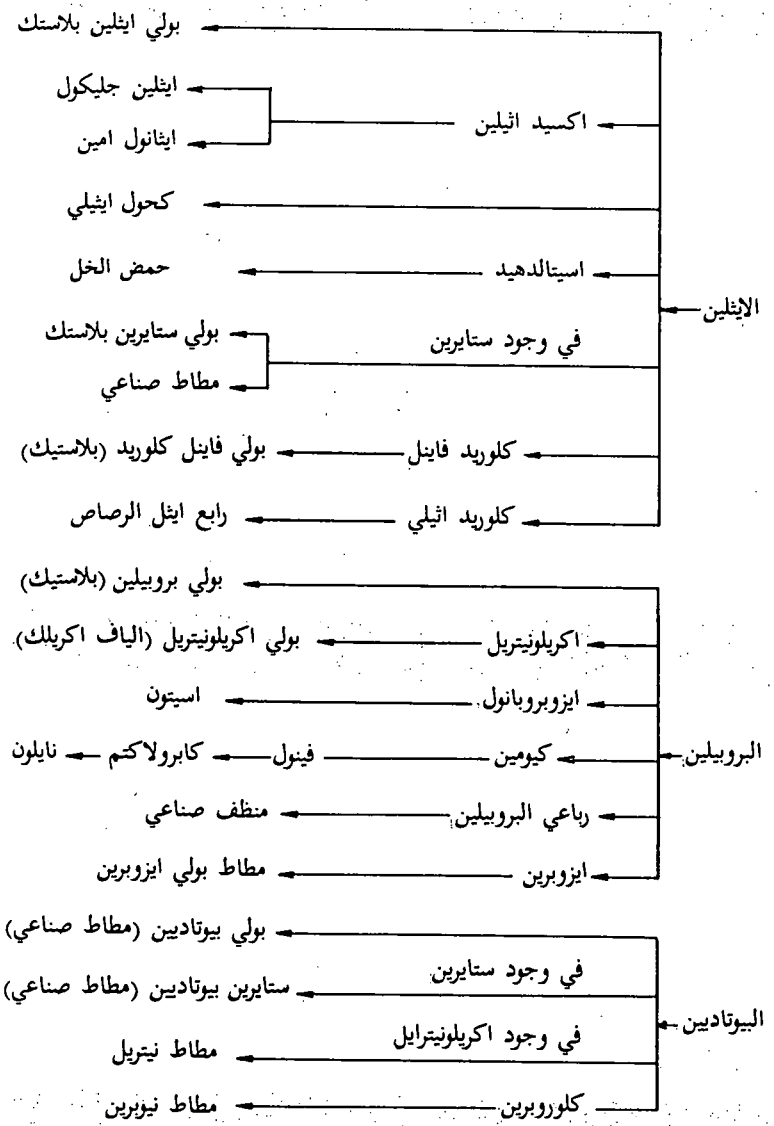
ethane — ethylene

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2{=}\,CHCH_3 + CH_2{=}\,CH_2 + CH_4 + H_2$$

propane — Propylene



شكل ٢٠ ــ ٢: البتروكيميائيات من الميثان

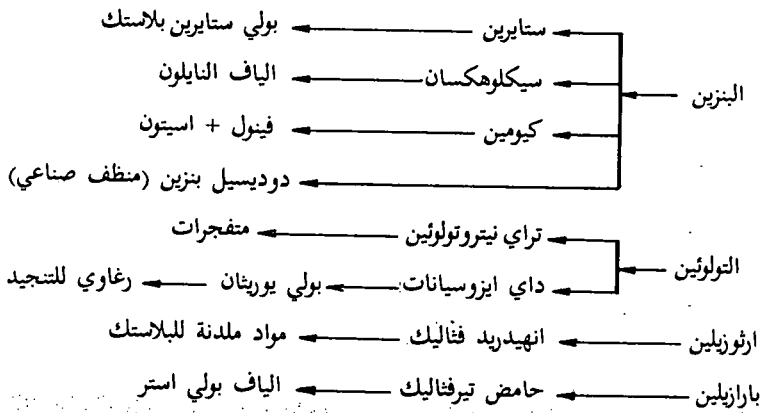


شكل ٢٠ ــ ٣: البتروكيميائيات من الأيثلين والبروبيلين والبيوتادايين

هذا ويمكن تحويل بعض مكونات البترول مثل النفثا (هيدروكربون مشبع مكون من ٦ إلى ٧ ذرات كربون) بالتسخين في وجود عوامل مساعدة (الاصلاح بالعامل المساعد catalytic reforming)، إلى مركبات أروماتية. تستخدم هذه المركبات الأروماتية في العديد من المنتجات البتروكيميائية كما هو موضح بالشكل ٢٠ ــ ٤.

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[500^oC]{Al_2O_3\text{-}CrO_3} \text{(C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{)} + 4H_2$$

$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{)} \xrightarrow[550^oC]{Al_2O_3\text{ - }Pt} \text{(C}_6\text{H}_6\text{)} + 3H_2$$



شكل ٢٠ ــ ٤: البتروكيميائيات من المركبات الأروماتية

المنتجات البتروكيميائية :

يتضح من الأشكال ٢٠ ــ ٣ إلى ٢٠ ــ ٤ أنه غير ممكن أن نتطرق لجميع الصناعات البتروكيميائية في فصل واحد، حيث تحتاج هذه التفاصيل إلى كتاب خاص، إلا أننا في هذا الفصل سوف نتطرق إلى أهم الصناعات البتروكيميائية والتي يجرى تصنيعها محلياً.

١ ــ غاز التصنيع synthesis gas: يطلق غاز التصنيع على خليط من غاز الهيدروجين وأول أكسيد الكربون ($CO + H_2$). يمكن استخدام غاز التصنيع هذا في صناعة العديد من المنتجات البتروكيميائية، فمثلاً يمكن استخدام هذا الغاز في صناعة الميثانول. كما يمكن فصل الهيدروجين بصورة نقية واستخدامه في صناعات متعددة مثل الأمونيا وبالتالي الأسمدة النيتروجينية (الأزوتية).

يمكن إنتاج غاز التصنيع من أي مادة خام تحتوي على عنصري الكربون والهيدروجين سواء من مكونات البترول المختلفة أو من الفحم الحجري. يمكن إنتاجه بالأكسدة الجزئية Partial oxidation أو الاصلاح البخاري steam reforming.

إن عملية الإصلاح البخاري أكثر أهمية وتتم بتفاعل الهيدروكربونات سواء الميثان أو هيدروكربونات أعلى مثل البروبان أو النفثا، مع بخار الماء في وجود النيكل كعامل مساعد وحرارة تتراوح بين ٨٢٠ إلى ٨٥٠°م في وجود ضغط قدره ٤٥٠ رطل/ بوصة مربعة.

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[\text{ضغط}]{\Delta} 3H_2 + CO$$

أو

$$CH_3CH_2CH_3 + 3H_2O \xrightarrow[\text{ضغط}]{\Delta} 3CO + 7H_2$$

أما بالنسبة للأكسدة الجزئية فهي أقل أهمية من الاصلاح البخاري وتتم هذه العملية بالاحتراق الجزئي للهيدروكربونات سواء الميثان أو الهيدروكربونات العليا في وجود الأكسيجين. ولا تحتاج هذه العملية إلى عامل مساعد ولكن تتم عند درجات حرارة عالية تتراوح بين ١٣٠٠ إلى ١٥٠٠°م وضغط يتراوح بين ٢٠٠ إلى ٢٠٠٠ رطل / بوصة مربعة.

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow[\text{ضغط}]{\Delta} 2CO + 4H_2$$

٢ ــ الميثانول : ينتج الميثانول من غاز التصنيع ($H_2 + CO$) إمّا في وجود ضغط عالي أو ضغط منخفض. حيث يتم إنتاج الميثانول تحت ضغط عالي (٤٠٠٠ إلى ٦٥٠٠ رطل / بوصة مربعة) وعند درجة حرارة ٤٠٠°م وفوق $Zn - CrO_3$ كعامل مساعد. هذا ويمكن تصنيعه عند ضغط منخفض (٧٢٥ إلى ١١٧٦ رطل / بوصة مربعة) ودرجة حرارة ٢٥٠ إلى ٢٦٠°م في وجود النحاس وقليل من الزنك كعامل مساعد.

$$2H_2 + CO \xrightarrow[\text{ضغط}]{\Delta} CH_3OH$$
عامل مساعد

يستخدم الميثانول كوقود للسيارات كما يمكن استخدامه في إنتاج العديد من الكيمياويات مثل البروتين وحيد الخلية والفورمالدهيد وحمض الخل وكلوريد الميثل وغيرهم.

٣ ــ الأمونيا واليوريا : يتحد الهيدروجين مع النيتروجين الجوي، في وجود أكسيد الحديد كعامل مساعد عند ضغط ٣٠٠ جوي وحرارة ٤٧٥°م، ليعطي الأمونيا.

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$
Ammonia

يمكن الحصول على الهيدروجين من غاز التصنيع حيث يمرر هذا الغاز ($CO + H_2$) في مفاعل به أكسيد حديد مع أكسيد كروم كعامل مساعد حيث يتحول أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة ٤٢٥°م. ويعالج الناتج ($CO_2 + H_2$) بإيثانول أمين حيث يمتص ثاني أكسيد الكربون وبذلك ينفصل الهيدروجين الذي يستخدم لصناعة الأمونيا. يلي ذلك فصل ثاني أكسيد الكربون من المذيب بالتسخين في برج آخر ليستخدم في صناعة اليوريا. يعامل غاز ثاني أكسيد الكربون عندئذ مع الأمونيا عند درجة حرارة ١٧٠ إلى ١٩٠°م وضغط ١٥٠ ضغط جوي، وينتج أولاً الكربامات التي تتحول إلى اليوريا والماء عند ٢٠٠°م.

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons H_2N\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONH_4$$

ammonium Carbamate

$$H_2N\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONH_4 \rightleftharpoons H_2N\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH_2 + H_2O$$

Urea

تستخدم اليوريا كسماد وكذلك لإنتاج اليوريا فورمالدهيد.

٤ — الايثلين : ان أهم الطرق لتصنيع الايثلين هو التكسير البخارى steam cracking للايثان أو للهيدروكربونات العليا عند درجة ٨٠٠°م في وجود البخار.

$$CH_3CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$$

إلا أن نواتج التكسير تزداد تعقيداً كلما زادت عدد ذرات كربون الهيدروكربون المستخدم. فمثلاً يتكسر البروبان وفقاً للمعادلة التالية :

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CH_4 + H_2 + CH_3CH = CH_2$$

يعتبر الايثلين من المواد البتروكيميائية الأساسية في تصنيع العديد من المنتجات مثل كلوريد الفاينل والبولي ايثلين مرتفع ومنخفض الكثافة والكحول الايثيلي وغيرهم (شكل ٢٠ — ٢).

٥ — الكحول الايثلي : من المعروف أن إنتاج الكحول الايثلي عن طريق تخمر الكربوهيدرات هي أقدم طريقة كيميائية عرفها الإنسان. إلا أنه يمكن تصنيعه من المنتجات البتروكيميائية بعدة طرق لعل أهمها إضافة حمض الكبريتيك للأيثلين يلي ذلك تحلل السلفات الناتجة، بواسطة الماء لينتج الايثانول وحمض الكبريتيك.

$$3CH_2 = CH_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2OSO_3H + (CH_3CH_2O)_2SO_2$$

$$\xrightarrow{3\,H_2O}$$

$$3CH_3CH_2OH + 2H_2SO_4$$

هذا وقد استبدلت هذه الطريقة حديثاً، بإضافة الماء مباشرة إلى الايثلين في عدم وجود حمض الكبريتيك عند حرارة ٣٢٥°م وضغط ١٠٠٠ رطل / بوصة مربعة وفي وجود حمض الفسفوريك كعامل مساعد.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

ويستخدم الايثانول في تصنيع العديد من المركبات الكيميائية مثل الأسيتالدهيد، الايثل ايثر، جليكول ايثل ايثر وحمض الخل وأنواع مختلفة

من الاسترات الايثيلية، كذلك يستخدم الايثانول كمذيب في عدد من العمليات الكيميائية.

٦ ــ كلوريد الفاينل : يتم تحويل الايثلين إلى كلوريد الفاينل عن طريق الكلورة المباشرة للايثلين لإنتاج ثنائي كلوريد الايثلين. ويتم هذا في وجود ثالث كلوريد الحديد كعامل مساعد عند درجة حرارة ٦٠°م. يلي ذلك انتزاع جزيء كلوريد هيدروجين من ثنائي كلوريد الايثلين لينتج كلوريد الفاينل ويحدث تفاعل الانتزاع عند درجة حرارة تتراوح بين ٤٣٠ إلى ٥٣٠° وضغط ٤٠٠ رطل / بوصة مربعة وفي وجود الفحم كعامل مساعد.

$$CH_2= CH_2 + Cl_2 \longrightarrow Cl - CH_2 - CH_2 - Cl$$

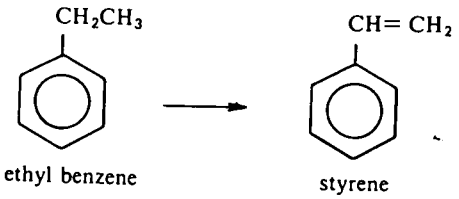
ethylene dichloride

$$Cl - CH_2 - CH_2 - Cl \longrightarrow CH_2= CH-Cl + HCl$$

Vinyl chloride

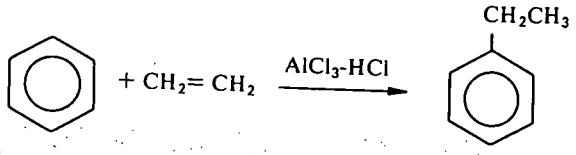
إن أهم استخدام لكلوريد الفاينل هو تحويله إلى بولي كلوريد الفاينل Polyvinyl chloride ذو الاستخدامات العديدة في صناعة الأواني والأنابيب البلاستيكية.

٧ ــ ستايرين : يمكن إنتاج الستايرين بعدة طرق، أهمها انتزاع جزيء هيدروجين من الايثل بنزين. ويتم هذا التفاعل عند درجة تتراوح بين ٦٠٠ إلى ٧٠٠°م وعند الضغط الجوي وفي وجود أكسيد الحديديك أو أكسيد الزنك أو أكسيد الكروم كعوامل مساعدة.



ethyl benzene — styrene

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن إنتاج الايثل بنزين من معاملة الايثلين بالبنزين في وجود كلوريد الألومنيوم وكلوريد الهيدروجين كعامل مساعد، وذلك وفقاً للمعادلة التالية:



٨ ــ مركبات الفلورو كلورو ميثان :

يمكن الحصول عليها بإحدى طريقتين. إمَّا بالكلورة والفلورة المباشرة للميثان في وجود عامل مساعد وضغط مرتفع نسبياً. وتتم الكلورة بواسطة الكلور والفلورة بواسطة فلوريد الهيدروجين.

$$CH_4 + Cl_2 + HF \xrightarrow[\text{ضغط}]{\text{عامل مساعد}} CF_2Cl_2 + CFCl_3 + HCl$$

أما الطريقة الثانية فتتم بالكلورة والفلورة غير المباشرة. حيث تتم كلورة الميثان أولاً للحصول على كلوريدات الميثان. يلي ذلك فصل رابع كلوريد الكربون بواسطة التقطير التجزئي ثم معاملته بفلوريد الهيدروجين عند رجة حرارة معتدلة (٦٥ ــ ١٠٠°م) وفي وجود خامس كلوريد أنتيمون كعامل مساعد.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{٣٦٠م}} CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4 + HCl$$

$$CCl_4 + 3\,HF \xrightarrow[SbCl_5]{\text{٦٥ — ١٠٠ م}} CF_2Cl_2 + CFCl_3 + 3HCl$$

رابع كلوريد الكربون

تستخدم مركبات الفلورو كلورو ميثان كمواد دافعة (في زجاجات العطر والمبيدات الحشرية ... الخ) كما تستخدم في التبريد على شكل غازات فريون حيث يعرف ثنائي كلورو ثنائي فلورو ميثان بـ فلورو كربون — ١٢ أو فريون — ١٢ بينما يعرف ثلاثي كلورو فلورو ميثان بـ فلورو كربون — ١١ أو فريون — ١١.

٩— ميثل ثالثي بيوتل إيثر :

يتم الحصول عليه بمعاملة ايزوبيوتيلين بالميثانول عند درجة حرارة معتدلة وفي وجود بولى ستايرين مسلفن كعامل مساعد.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 + CH_3OH \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}} - OCH_3$$

Isobutylene Methanol Methyl tert-butylether

(MTBE)

يستخدم ميثل ثالثي بيوتل إيثر لرفع رقم الأوكتان لوقود السيارات بدلاً من رباعي ايثل الرصاص الذي ثبت مدى ضرره على تلوث البيئة وصحة الإنسان. وعملية رفع رقم الأوكتان، هو إدخال مواد وضبط نسب مكونات البنزين (وقود السيارات) بحيث يعطي عند الإستخدام الأداء الأمثل كوقود من ناحية الإحتراق الكامل وتقليل عدد

الخبطات في المحرك. وتجدر الإشارة هنا بأن رقم أوكتان البنزين الخام لا يتعدى في أغلب الأحيان ٥٥٪ إلى ٦٥٪ والمطلوب رفعه إلى ٨٣ر٥٪ للبنزين العادي و٩٥٪ للممتاز.

١٠— جليكول إيثلين :

يمكن الحصول عليه بإضافة الماء إلى أكسيد الأيثلين في وجود حمض كبريتيك مخفف كعامل مساعد عند درجة حرارة ٥٠ إلى ١٠٠°م لمدة نصف ساعة.

$$\underset{\text{ethylene oxide}}{\overset{CH_2 - CH_2}{\diagdown O \diagup}} + H_2O \xrightarrow{1\%H_2SO_4} \underset{\text{Ethylene glycol}}{HOCH_2 - CH_2OH}$$

يستخدم جليكول إيثلين كمضاد لتجمد السوائل ولتصنيع بوليمرات بولي إستر.

١١— تصنيع البوليمرات : تطلق كلمة بوليمر على الجزىء الضخم المكون من ارتباط بين عدد كبير من جزيئات أصغر مع بعضها البعض، وتسمى هذه الجزيئات الصغيرة مونومرات. توجد بعض البوليمرات في الطبيعة مثل النشا والسليلوز والحرير والمطاط الطبيعي وغيرها. وفي الوقت الحاضر يتوفر الكثير من البوليميرات التي أمكن تصنيعها (غير متوفرة في الطبيعة) مثل مواد البلاستيك والمطاط الصناعي والألياف الصناعية. تتكون البوليمرات من سلاسل بها مئات أو آلاف من جزيئات المونومرات، قد تكون هذه المونومرات من نفس النوع وقد تكون من نوعين مختلفين. وقد ترتبط مونومرات من نفس النوع بالإضافة دون أن تفقد هذه المونومرات أي جزء منها. ويوضح جدول ٢٠ — ٣ أمثلة على هذا النوع من البوليمرات. وقد يتم الحصول على البوليمرات بتكاثف جزيئين مختلفين من المونومرات مع فقدان جزىء ماء أو غيره من الجزيئات وذلك وفقاً لنوعي المونومرات المستخدمة (جدول ٢٠ — ٤).

جدول ٢٠ ــ ٣: بلمرات بالإضافة(*)

المونومر	البوليمر	الاستخدامات
الاثيلين	بولي اثيلين	إنتاج مشغولات بلاستيكية عديدة
كلوريد الفاينل	بولي كلوريد الفاينل	أنابيب، أكياس، قينات وغيرها
اكريلونيتريل	بولي اكريلونيتريل	ألياف صناعية مثل الأورلون
فينيل اسيتات	بولي فينيل اسيتات	مواد لاصقة، اللبان
ستايرين	بولي ستايرين	مشغولات بلاستك
بيوتادين	بولي بيوتادين	مطاط صناعي
ايزوبيوتيلين	بولي ايزوبيوتيلين	مطاط صناعي
مثيل متاكريلات	بولي مثيل متاكريلات	ألواح شفافة وانابيب، بلكسيجلاس
كلوريد فينيليدين	بولي كلوريد فينيليدين	عمل أفلام شفافة مثل الساران
كلوروبرين	بولي كلوروبرين	مطاط صناعي
ترافلور اثيلين	بولي ترافلور اثيلين	أفلام مقاومة للكيماويات وعازلة

(*) مرجع رقم ٧ في المراجع العامة.

جدول ٢٠ ــ ٤: بلمرات بالتكاثف(*)

المونوميرات	البوليمر	الاستخدامات
حامض تيرفاليك + اثيلين جليكول	بولي اثيلين تيرفثالات	ألياف صناعية من نوع بولي استر
بلاماء حمض فثاليك + جليسيرول	أصماغ	تغليف، مواد ملدنة
بلاماء حمض ماليك + اثيلين جليكول	راتنجات من نوع الألكيد	التغليف والطلاء
هكسامثيلين داي أمين + حامض أديبيك	نايلون ٦٦	ألياف صناعية من النايلون
اثيلين داي كلوريد + بولي سلفيد الصوديوم	مطاط بوليسلفيد	مطاط مقاوم للكيماويات
فينول + فورمالدهيد	فينول فورمالدهيد	مواد لاصقة ومشغولات راتنجية مثل البكاليت
يوريا + فورمالدهيد	يوريا فورمالدهيد	مواد لاصقة ولكسوة النسيج وصناعة مشغولات بلاستك
اثيلين ثنائي ايزوسيانات + اثيلين جليكول	بولي يوريثان	رغاوي مطاطية تستخدم في العزل والتجهيد

(*) مرجع رقم ٧ في المراجع العامة.

ومن الأمثلة على البلمرة بالإضافة هو إنتاج البولي إيثيلين منخفض الكثافة بواسطة بلمرة الايثيلين عند ضغط مرتفع جداً يتراوح بين ١٥٠٠ إلى ٣٠٠٠

ضغط جوي وعند درجة حرارة تتراوح بين ١٥٠ إلى ٣٠٠°م في وجود الأكسجين أو فوق الأكسيد كعامل مساعد، ويتم التحكم في الوزن الجزئي للمنتج بواسطة التحكم في درجة الحرارة والضغط. كما ويمكن إنتاج البولي إيثلين مرتفع الكثافة بواسطة بلمرة الايثلين عند ضغط وحرارة أقل بكثير من تلك المستخدمة في إنتاج البولي ايثلين منخفض الكثافة ويرجع الفضل في ذلك إلى استخدام العامل المساعد المكون من مركبات الألومنيوم والتايتينيوم العضوية والتي تم اكتشافها بواسطة العالم الألماني زيجلر.

$$CH_2{=}CH_2 \longrightarrow +CH_2\text{-}CH_2+_n$$

ethylene — Polyethylene

والفرق بين البولي ايثلين مرتفع ومنخفض الكثافة هو أن مرتفع الكثافة يتصف بأن سلاسله إلى حد كبير مستقيمة linear، والفروع الجانبية فيه قليلة وقصيرة على عكس البولي ايثلين منخفض الكثافة. لذلك فإن درجة انصهار البولي ايثلين مرتفع الكثافة تكون أعلى (١٣٥°م) من منخفض الكثافة وذلك بسبب التفرع في الأخير.

ومن الأمثلة على البلمرة بالتكاثف، النايلون ٦٦ والذي يتكون عن طريق بلمرة هكساميثلين ثنائي أمين مع حمض أديبيك.

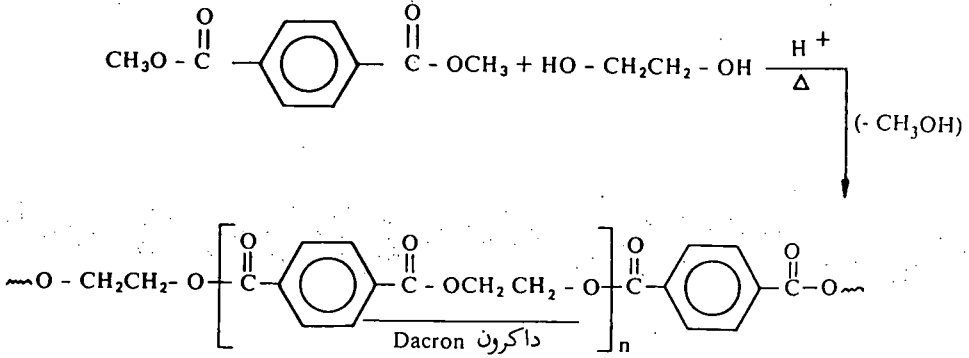
$$HOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}C(=O)\text{-}OH + H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2 \xrightarrow{\Delta\,,\ (-H_2O)} +C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CONH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH+_n$$

adipic acid — hexamethylenediamine

Nylon 66
(polyamide)

ويعتبر النايلون المحضر من المواد آنفة الذكر من أشهر أنواع النايلون، ويطلق عليه اسم نايلون ــ ٦٦ نظراً لأن منشأه من مركب أميني يحوي ست ذرات كربون وكذلك حمض أديبيك الذي يحوي في بنائه ست ذرات كربون أيضاً.

هذا ويمكن الحصول على خيوط الداكرون من معاملة الاستر المثيلي لحمض ٤،١ ــ فثاليك (المعروف بحمض ترفثاليك terephthalic acid) بالجلايكول حيث تحدث إعادة أسترة، ينتج عندئذ عديد الاستر المعروف بالداكرون. وتجدر الإشارة إلى أن الأسترة المباشرة لحمض ٤،١ ــ فثاليك مع الجلايكول غير مناسبة نظراً لصعوبة ذوبانية هذا الحمض في وسط التفاعل.



(بولي استر Polyester)

والجدول ٢٠ ــ ٥ يبين الخواص الفيزيائية والكيميائية لبعض أنواع البوليمرات.

كما سبق وأن رأينا أنه يمكن تصنيف البوليمرات حسب طريقة تكوينها إلى بوليمرات بالإضافة (جدول ٢٠ــ ٣) وبوليمرات بالتكاثف (جدول ٢٠ ــ ٤). ويمكن تصنيفها حسب طائفة المونومر إلى بولي أوليفين وبولي أستر وبولي أميد ... الخ. بالإضافة إلى ذلك فإنه يوجد بوليمرات طبيعية مثل النشاء والسليلوز وبوليمرات مصنعة من مصادر طبيعية مثل السليوفان والرايون وبوليمرات صناعية مثل البوليمرات المصنعة من البتروكيميائيات.

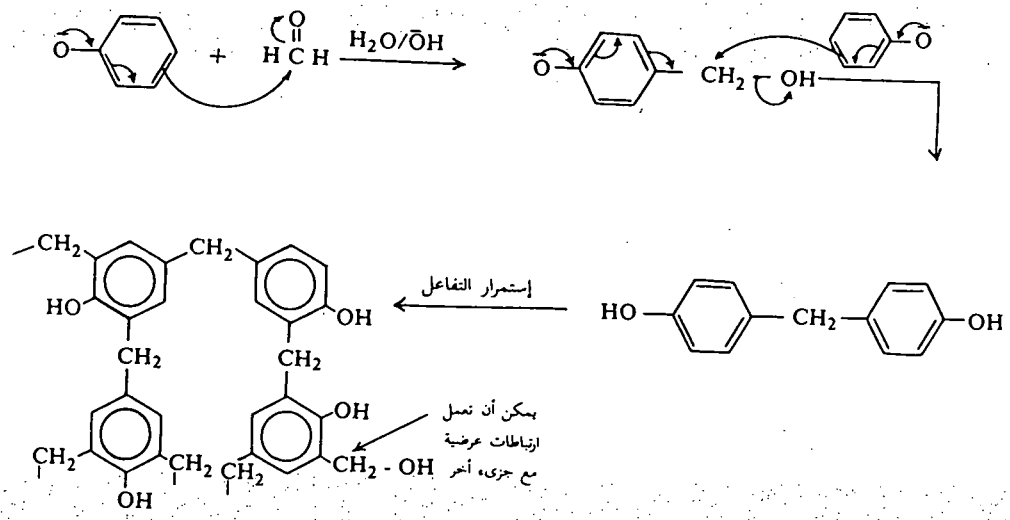
جدول ٢٠ ــ ٥ الخواص الفيزيائية والكيميائية لبعض أنواع البوليمرات.

الخواص / اسماء اللدائن	خلات السليلوز	النايلون	البولي إيثلين	بولي ميثل ميثا أكريليت	بولي ستايرين	بولي كلوريد الفاينيل	بولي استر
اللدن	شاحب	شاحب	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون
الكثافة	١٫٢٧ــ١٫٣٤	١٫١٣ــ١٫١٥	٠٫٩٢٦ــ٠٫٩٤١	١٫١٨ــ١٫٢٠	١٫٠٤ــ١٫٠٨	١٫٣٦ــ١٫٤	١٫٣٥ــ٢٫١
معامل الإنكسار	١٫٤٦ــ١٫٥٠	١٫٥٣	١٫٥٢ــ١٫٥٤	١٫٤٨ــ١٫٥٠	١٫٥٩ــ١٫٦٠	١٫٥٤	—
المقاومة الكيميائية تجاه :							
الحموض المعدنية المضعفة	يتأثر	جيدة	تتأثر	جيدة	تتأثر	فرق الجيد	جيد
الحموض المعدنية القوية	ضعيف	ضعيف	تتأثر	تتأثر	تتأثر	تتأثر	ضعيف
العوامل المؤكسدة	ضعيف	ضعيف	تتأثر	تتأثر	تتأثر	تتأثر	ضعيف
القلويات المضعفة	ضعيف جداً	٧ يتأثر	تتأثر	ضعيف	تتأثر	تتأثر	جيد
القلويات القوية	ضعيف جداً	٧ يتأثر	جيد	—	تتأثر	تتأثر	جيد
الكحولات	ضعيف	جيد	وسط	ذراب	ذراب	ضعيف	ضعيف
الكيتونات	ضعيف	جيد	جيد	ذراب	ذراب	ضعيف	ضعيف
الاحماض	يتأثر	يتأثر	جيد	يتأثر	ذراب	ذراب	يتأثر
الهيدروكربونات الأروماتية	يتأثر	يتأثر	تتأثر	ضعيف	ضعيف	ضعيف	ضعيف
الزيوت	جيد	جيد	تتأثر	جيد	تتأثر	تتأثر	جيد

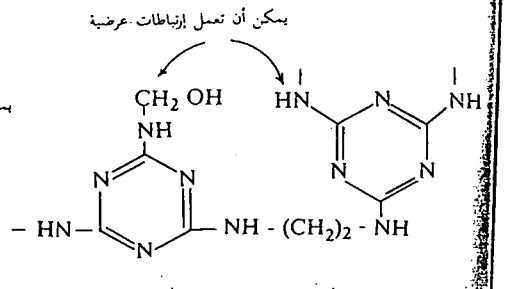
كما يمكن تصنيف البوليمرات حسب خواصها الفيزيائية إلى:

(أ) بلاستيك يتصلد بالحرارة Thermosetting resins

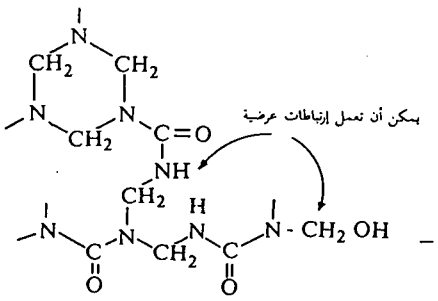
يُكون على شكل سائل عند درجات حرارة متوسطة فإذا صب في القوالب المناسبة وسخن إلى درجة حرارة أعلى يتصلد بسبب تجمّع جزيئاته الصغيرة في جزيئات كبيرة عن طريق الارتباطات العرضية ليكون شبكة متينة. ومن الأمثلة على هذا النوع من البلاستيك كل من بولي فينول فورمالدهيد (باكيلايت) وبولي رباعي فلورو إيثلين (تيفلون) وبولي يوريثين وبولي يوريا فورمالدهيد وبولي ميلامين فورمالدهيد.



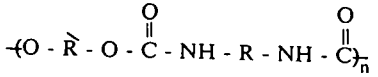
بولي فينول فورمالدهيد



بولي ميلامين فورمالدهيد



بولي يوريا فورمالدهيد

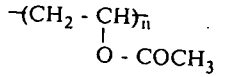


بولي يوريثينات (بولي إستر — أميد)

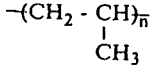
ناتجة من تفاعل الكحولات عديدة الهيدروكسيل (HO - R - OH) مع ثنائي ايزوسيانات ($R[N = C = O]_2$)

(ب) بلاستيك حراري Thermoplastics

عبارة عن بلاستيك يلين بالحرارة ويمكن إعادة تشكيله مثل بولي إيثلين وبولي كلوريد فاينل وبولي ستايرين وبولي بروبيلين وبولي أسيتات فاينل.



بولي اسيتات فاينل PVA

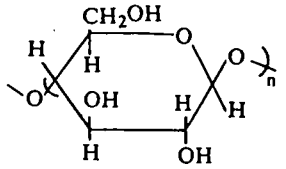


بولي بروبيلين

(جـ) الألياف الصناعية Synthetic fibers

عبارة عن بوليمرات يمكن غزلها على شكل ألياف مثل غزلة تيلة الرايون المصنع من السليلوز وبولي أكريلات النيتريل (الأرلون) والنايلون

(بلمرة حمض أديبيك مع ثنائي أمين هكسا ميثيلين) وبولي إستر (مثل الداكرون الناتج عن بلمرة حمض ترفثاليك مع جليكول إيثلين).

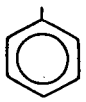


الرايون

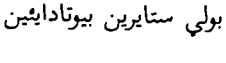
(سليلوز أو بولي (D) — جلوكوز)

(د) المطاط الصناعي Synthetic rubber

عبارة عن بوليمرات مطاطة يمكن ضغطها إلى حجم أصغر وبعد إزالة الضغط تعود إلى حجمها الطبيعي ومن الأمثلة عليها كل من بولي ستايرين بيوتادايئين (SBR) وبولي بيوتادايئين وبولي أيزوبرين وبولي أيزو بيوتيلين وبولي بوريثين (قد يكون مطاط أو صلب حسب نوع وحدة الكحول المكونة له) وبولي أكريلونيتريل بيوتادايئين (NBR).



بولي ستايرين بيوتادايئين (SBR)



بولي بيوتادايئين

بولي أكريلونيتريل بيوتادايئين (NBR)

مستقبل الصناعات البتروكيميائية في المملكة :

لقد حبى الله سبحانه وتعالى أرض المملكة العربية السعودية بمخزون كبير من البترول والغاز الطبيعي حيث يقدر احتياطي البترول الموجود في المملكة بحوالي ١٧٨ بليون برميل ومع كل برميل من البترول يكون هناك حوالي ٥٠٠ قدم مكعب من الغاز الطبيعي والمرافق. وكما سبق وأن استعرضنا خلال هذا الفصل بأن الصناعات البتروكيميائية تعتمد أساساً على الغاز الطبيعي والمرافق للبترول لذلك فإن المنطق يحتم علينا استغلال هذا الغاز، الذي يحرق ويضيع هدراً، في إنتاج صناعات بتروكيمياوية تعود على البلد بعائد اقتصادي يعزز من اعتمادها على البترول الخام كمصدر للاقتصاد ويفتح الآفاق نحو إنشاء صناعات بتروكيميائية متقدمة.

لذلك فإن المسئولين في المملكة أخذوا على عاتقهم مسئولية نقل تكنولوجيا الصناعات البتروكيميائية والاستفادة من المخزون الهائل من الغاز الطبيعي والمرافق للبتـــــرول . وأسست الشركة السعودية للصناعات الأساسية (سابك SABIC) Saudi Basic Industries Co. في عام ١٣٩٦هـ، وكان الهدف من إنشائها هو تولي القيام بإنشاء الصناعات البتروكيميائية والمعدنية وغيرها من الصناعات التي تعتمد على الغاز الطبيعي والمرافق سواء كان مادة خام أو كمصدر للطاقة. أنشأت سابك وطورت عدة شركات صناعية لتصنيع البتروكيميائيات الأساسية والوسيطة ولتصنيع المعادن بالاشتراك مع شركاء أجانب لهم سابق خبرة في مجال التصنيع وذلك لتكون منتجاتها من أفضل وأجود المنتجات وكذلك لضمان تسويقها في الأسواق العالمية. كما يضمن هؤلاء الشركاء الأجانب تدريب أبناء المملكة ليحملوا أعباء التصنيع. ويبين الجدول ٢٠-٦ أهم الصناعات البتروكيميائية والمعدنية التابعة لسابك، إلا أن فحوى هذا الجدول سوف يتضاعف في السنوات القليلة المقبلة وذلك لأن شركة سابك تنشيء في كل عام مزيداً من الشركات لانتاج المزيد من البتروكيميائيات الأساسية والوسيطة. كما وتجدر الإشارة إلى أن المستثمرين في القطاع الخاص بدأوا في إنشاء شركات صناعية تعتمد على منتجات سابك وذلك لإنتاج صناعات بتروكيميائية نهائية لسد حاجات المملكة من السلع المستوردة. كما لا يفوتنا أن ننوه عن شركة التصنيع الوطنية وهي شركة كبيرة تتولى القيام والإشراف على عدد كبير من الصناعات المختلفة سواء البتروكيميائيات أو غيرها.

جدول (٢٠-٦) الصناعات البتروكيميائية التابعة لشركة سابك

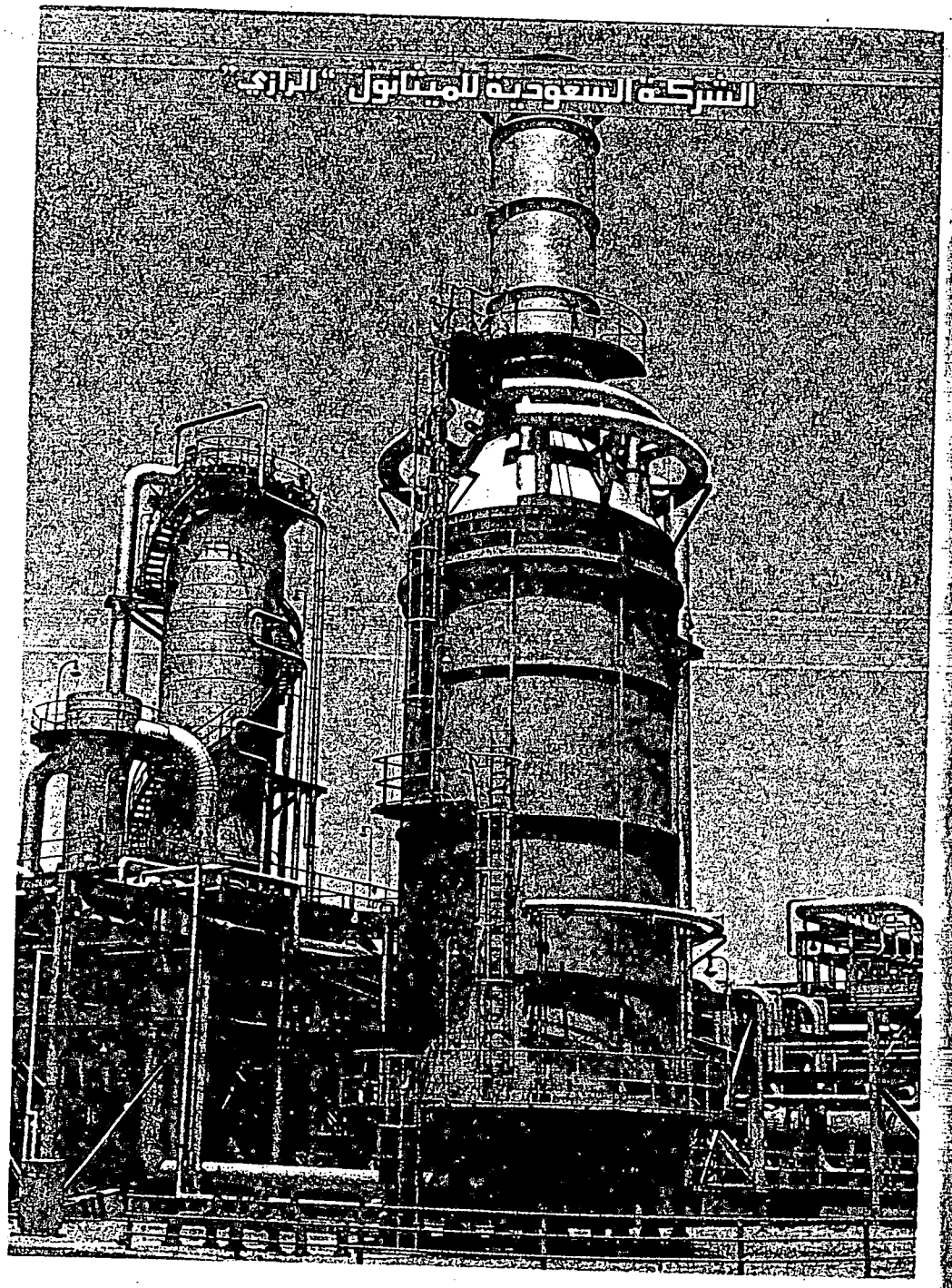
المشروع	الموقع	تاريخ التأسيس	شركاء سابك	خامة التغذية	بدء الإنتاج	المنتجات
الشركة السعودية للميثانول (الرازي)	الجبيل	١٤٠٠هـ (١٩٧٩م)	مناصفة مع مجموعة من الشركات اليابانية ممثلة في ميتسوبيشي	الميثان	١٤٠٣هـ (١٩٨٣م)	الميثانول الكيماوي
الشركة السعودية للبتروكيماويات (صدف)	الجبيل	١٤٠٠هـ (١٩٨٠م)	مناصفة مع شركة «بكتن العربية» المملوكة لشركة «شل» الأمريكية	الإيثان، الملح، البنزين	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	الإيثلين، الستايرين، الإيثانول الصناعي الخام، الصودا الكاوية، ثنائي كلوريد الإيثلين، مثيل ثالثي بيوتيل الإيثر، إثيل ثالثي بيوتيل الإيثر
الشركة الوطنية للميثانولي (ابن سينا)	الجبيل	١٤٠١هـ (١٩٨١م)	مناصفة بين سابك وشركتي (هوكست سيلانيز) و(بان إنيرجي) الأمريكيتين	الميثان والبيوتان	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	الميثانول الكيماوي، مثيل ثالثي بيوتيل الإيثر
شركة ينبع السعودية للبتروكيماويات (ينبت)	ينبع	١٤٠٠هـ (١٩٨٠م)	مناصفة بين سابك وشركة (موبيل) الأمريكية	الإيثان	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	الإثيلين، البولي إيثيلين جلايكول الإيثيلين
الشركة العربية للبتروكيماويات (بترو كيميا)	الجبيل	١٤٠١هـ (١٩٨١م)	مملوكة بكاملها لسابك	الإيثان، الستايرين، البروبان، البيوتان الجازولين الطبيعي	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	الإثيلين، البولي ستايرين، البيوتين-١، البروبيلين، البيوتادايين، البنزين
شركة الجبيل للبتروكيماويات (كيميا)	الجبيل	١٤٠٠هـ (١٩٨٠م)	مناصفة بين سابك وشركة (إكسون) الأمريكية	الإيثلين	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	البولي إيثلين
الشركة الشرقية للبتروكيماويات (شرق)	الجبيل	١٤٠١هـ (١٩٨١م)	مناصفة مع مجموعة من الشركات اليابانية ممثلة في (ميتسوبيشي)	الإيثلين	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	البولي إيثلين منخفض الكثافة الخطي، جلايكول الإيثيلين
الشركة الوطنية للبلاستيك (ابن حيان)	الجبيل	١٤٠٤هـ (١٩٨٤م)	مجموعة «لاكي جولد ستار» الكورية (١٥٪) ومجموعة مؤسسات وطنية بنسبة (١٣,٥٪)	الإيثلين، ثنائي كلوريد الإثيلين	١٤٠٧هـ (١٩٨٧م)	مونومر كلوريد الفنيل، بولي كلوريد الفنيل عجينة بولي كلوريد الفنيل
الشركة السعودية الأوروبية للبتروكيماويات (ابن زهر)	الجبيل	١٤٠٥هـ (١٩٨٤م)	إكوفيول «الإيطالية» نستي أوي «الفنلندية»، الشركة العربية للاستثمارات البترولية «أبيكورب» بنسبة (١٠) لكل منها	الميثانول، البيوتان، البروبلين	١٤٠٨هـ (١٩٨٨م)	مثيل ثالثي بيوتيل الإيثر، البولي بروبلين
الشركة العربية للألياف الصناعية (ابن رشد)	ينبع	١٤١٣هـ (١٩٩٣م)	مجموعة من الشركات والمؤسسات الوطنية (٤٣,٣٪)، وشركة خليجية بنسبة (٥٪)	جلايكول الإيثلين، حمض الترفثاليك النقي	١٤١٦هـ (١٩٩٥م)	الياف البوليستر لصناعة النسيج، حبيبات البوليستر لصناعة الفوارير، الياف البوليستر لصناعة السجاد، خيوط البوليستر، المركبات العطرية، حمض الترفثاليك النقي

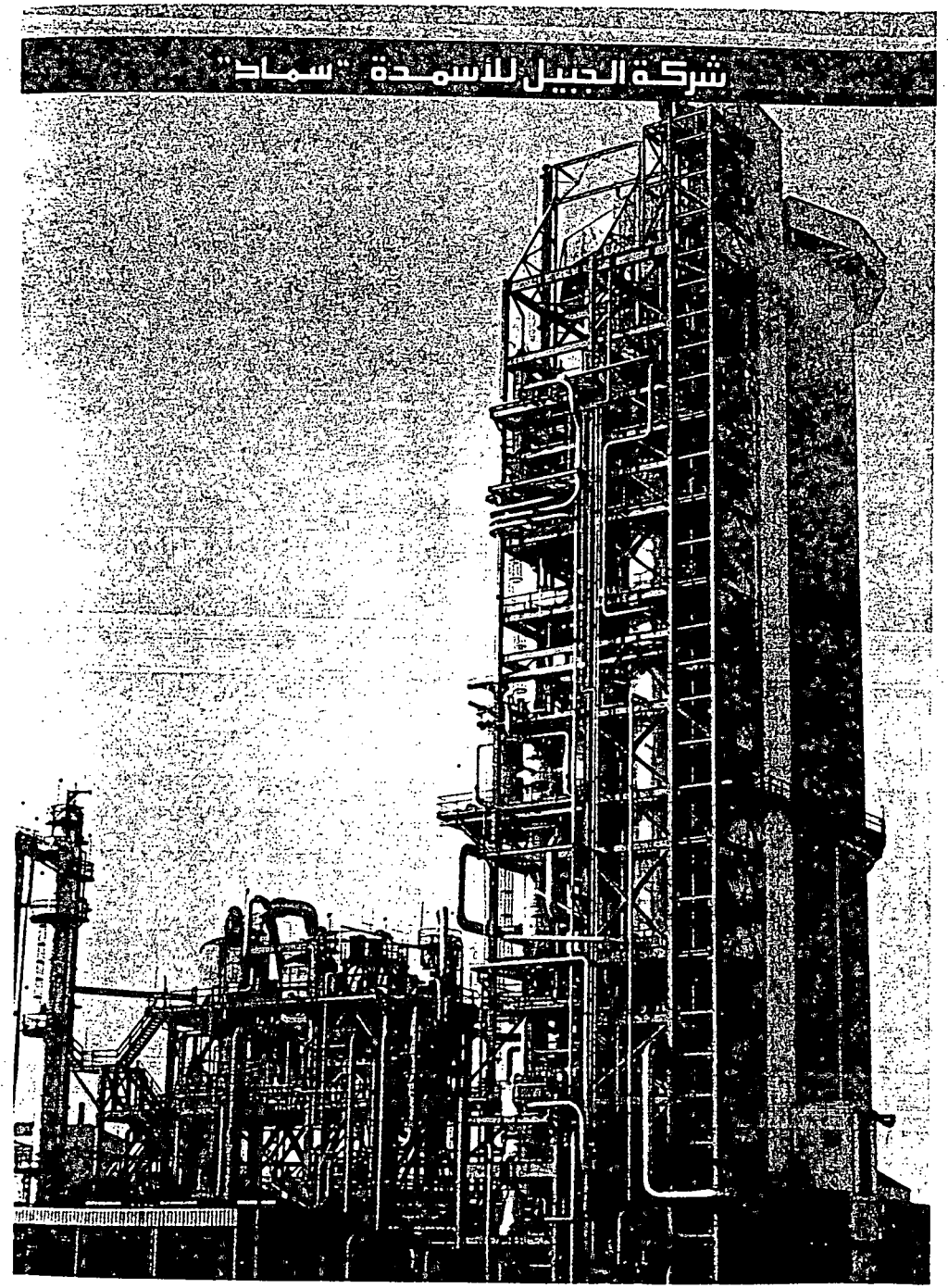
تابع جدول ٢٠-٦

المشروع	الموقع	تاريخ التأسيس	شركاء سابك	خامة التغذية	بدء الإنتاج	المنتجات
شركة الجبيل للأسمدة (سماد)	الجبيل	١٤٠٠هـ (١٩٧٩م)	مناصفة مع شركة «تايوان للأسمدة» من الصين الوطنية	الميثان، البروبلين	١٤٠٣هـ (١٩٨٣م)	الأمونيا، اليوريا، الهكسانول الأثيلي فثالات ثنائية الأوكتيل
شركة الأسمدة العربية السعودية (سافكو)	مجمع بالدمام وآخر بالجبيل	١٣٨٥هـ (١٩٦٥م)	مستثمرون سعوديون (٥٧٪)	الميثان	١٩٦٩م و ١٩٩٣م للمجمعين على التوالي	الأمونيا، اليوريا، حمض الكبريتيك، الميلامين
الشركة الوطنية للأسمدة الكيماوية (ابن البيطار)	الجبيل	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	سافكو (٥٠٪)	الميثان، الأمونيا، الحجر الفوسفاتي، حمض الكبريتيك، البوتاسيوم، اليوريا	١٤٠٧هـ (١٩٨٧م)	الأمونيا، اليوريا الحبيبية، الأسمدة المركبة والفوسفاتية
الشركة السعودية للحديد والصلب (حديد)	الجبيل	١٣٩٩هـ (١٩٧٩م)	مملوكة بكاملها لسابك	الحجر الجيري، خام الحديد، الخردة، الغاز الطبيعي	١٤٠٣هـ (١٩٨٣م)	أسياخ وقضبان التسليح المقاطع الحديدية
شركة درفلة الصلب (صلب)	جدة	١٣٨١هـ (١٩٦٢م)	مملوكة لشركة (حديد) المملوكة لسابك	كتل الصلب	١٣٨٢هـ (١٩٦٢م)	قضبان التسليح
الشركة الوطنية للغازات الصناعية (غاز)	الجبيل	١٤٠٣هـ (١٩٨٣م)	مجموعة من الشركات الوطنية العاملة في حقل الغازات الصناعية بنسبة (٣٠٪)	الهواء الجوي	١٤٠٤هـ (١٩٨٤م)	الأكسجين، النيتروجين
شركة الخليج لدرفلة الألمنيوم (جارمكو)	البحرين	١٤٠١هـ (١٩٨١م)	الكويت (٢٠٪)، البحرين (٢٠٪)، العراق (٢٠٪)، عمان (١٠٪)، قطر (١٠٪)	الألمنيوم	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	صفائح ورقائق الألمنيوم
شركة الخليج لصناعة البتروكيماويات (جبيك)	البحرين	١٣٩٩هـ (١٩٧٩م)	البحرين (٣٣,٣٪)، الكويت (٣٣,٣٪)	الميثان	١٤٠٥هـ (١٩٨٥م)	الأمونيا، الميثانول الكيماوي
شركة المنيوم البحرين (ألبا)	البحرين	١٣٨٨هـ (١٩٦٨م)	حكومة البحرين (٧٤,٩٪)، شركة (برينتون للاستثمارات) الألمانية (٥,١٪) وتمثل سابك حكومة المملكة في امتلاك نسبة (٢٠٪)	الألومينا	١٣٩١هـ (١٩٧١م)	كتل الألمنيوم، اسطوانات البلق.

جدول (٢٠-٧) مشاريع التوسعة المستقبلية لشركة سابك وطاقتها الإنتاجية.

الشركة	المنتج	الطاقة الإنتاجية	موعد الإنجاز
صدف	ميثل وإيثل ثالثي بيوتيل الإيثر	٧٠٠٠٠٠ طن متري سنوياً	يونيو ١٩٩٦م
ابن حيان	مونومر كلوريد الفنيل	٩٠٠٠٠ طن متري سنوياً	يوليو ١٩٩٦م
صدف	صوداكاوية/ثنائي كلوريد الإثيلين	٢٦٠٠٠٠ طن متري سنوياً	سبتمبر ١٩٩٦م
سماد	فثالات ثنائية الأوكتيل	٥٠٠٠٠ طن متري سنوياً	سبتمبر ١٩٩٦م
صدف	إثيلين	٢٠٨٠٠٠ طن متري سنوياً	يناير ١٩٩٧م
الرازي	ميثانول	٨٥٠٠٠٠ طن متري سنوياً	ديسمبر ١٩٩٧م
ابن رشد	حمض التريفثاليك النقي	٣٥٠٠٠٠ طن متري سنوياً	أبريل ١٩٩٨م





أسـئلة عامـة :

س ١ : وضح الفرق بين الطرق المخبرية والطرق الصناعية لتحضير المركبات العضوية.

س ٢ : قارن بين طرق التحضير المخبري وطرق التصنيع لكل من :

(أ) الميثانول (ب) الايثانول

س ٣ : وضح الصيغة التركيبية لكل من البوليمرات الآتية :

(أ) بولي كلوريد الفاينل.

(ب) بولي ستايرين.

(جـ) بولي يوريا فورمالدهيد.

س ٤ : ماهي توقعاتك لمستقبل الصناعات البتروكيميائية للمملكة؟

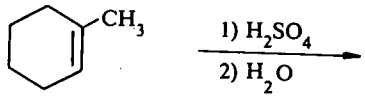
س ٥ : هل يمكن فصل مركب أيزو أوكتان من البترول بصورة نقية، ولماذا؟

س ٦ : كيف يمكن تحضير بولي ستايرين باستخدام الغاز الطبيعي والنفثا كمواد أولية؟

س ٧ : كيف يمكن الحصول على اليوريا من الغاز الطبيعي؟

س ٨ : أكمل المعادلات التالية:

1. $CH_3CH_3 + 2H_2O \xrightarrow[\text{ضغط / Ni}]{٨٢٠^\circ م} $

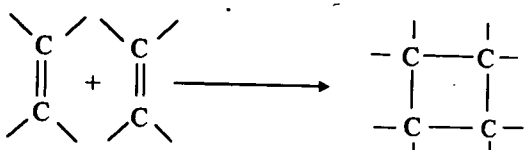
2.  $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ H_2SO_4}$

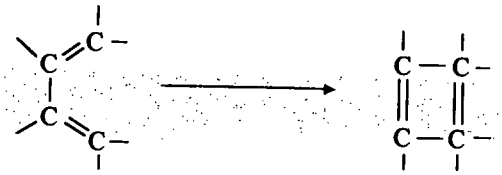
3. $n\ CH_3O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OCH_3 + n\ HO\,CH_2\,CH_2\,OH \xrightarrow[(-n\ CH_3OH)]{H^+/\Delta}$ بلمرة

٢١ الفصل الحادي والعشرون : تفاعلات الإضافة الحلقية

مقدمـــة :

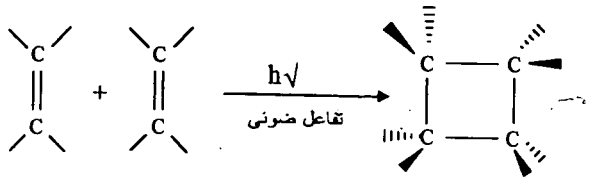
لقد مر علينا الكثير من التفاعلات التي تكون نواتجها مركبات حلقية . على سبيل المثال ، تفاعلات التكاثف مثل الألدول ومايكل لمركبات الكربونيل ، انظر الفصل الحادي عشر . هذا ويمكن أن تتداخل رابطتان مضاعفتان في جزئ واحد لتنشأ رابطة باي ورابطة سيجما . وبصورة مماثلة ، فإن النظام الذي له روابط مضاعفة في جزيئين مختلفين سيرتبطان معاً في جزيئ منفرد جديد . وفي كلتا الحالتين سوف يكون الإتحاد برابطتين سيجما تنشآن من رابطتين باي في الجزيئين الداخلين في التفاعل ، وتكون النتيجة مشتق لحلقة رباعية . مثل هذا التفاعل هو تفاعل إضافة ، ويطلق عليه مصطلح «إضافة حلقية Cycloaddition» .



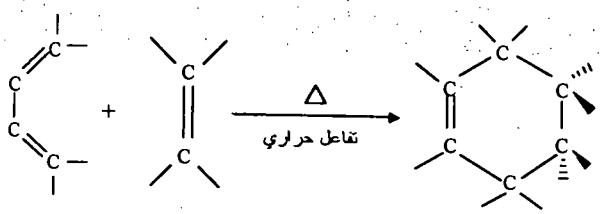


تصنيف تفاعلات الإضافة الحلقية :

بصورة عامة فإن تفاعل الإضافة الحلقي هو إزدواج لجزيئين غير مشبعين ، كل منهما يحوي رابطة مضاعفة أو أكثر (متناوبة) . ويشار إلى تفاعل الإضافة الحلقي بقوسين يحتويان على عدد إلكترونات باي لكل مكون .

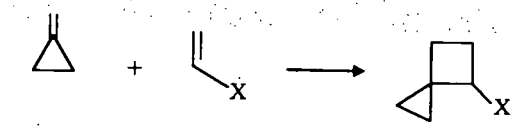


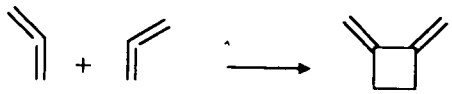
(2+2)-Cycloadditon
إضافة حلقية (٢+٢)

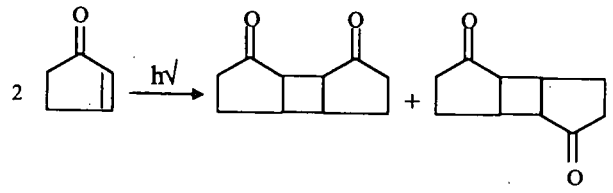


(4 + 2)- Cycloaddition
إضافة حلقية (٤+٢)

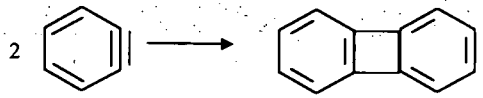
يؤدي التفاعل بين جزيئين من الألكينات (الألوفينات) إلى تكون مشتقات سيكلو بيوتان (٢ + ٢ إضافة حلقية) . وعلى الرغم من أن هذا التفاعل لا يأخذ طابع العمومية إلا أنه يمكن إجراءه عندما تكون الألكينات متشابهة أو مختلفة كما يتضح من الأمثلة التالية .







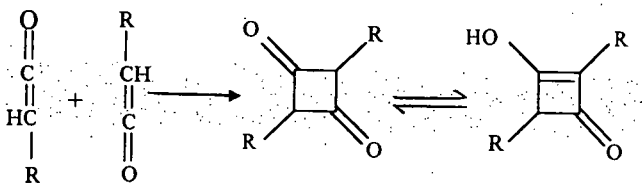
وعلى نفس النمط يتم تضاعف الرابطة الثلاثية .



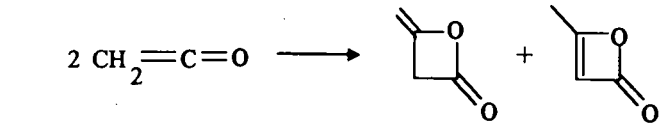
Benzyne Biphenylene

تضاعف الكيتينات :

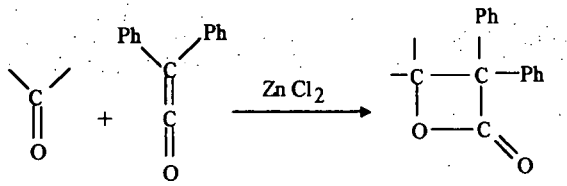
تتضاعف الكيتينات Ketenes لتعطي مشتقات حلقية رباعية كنواتج رئيسية .

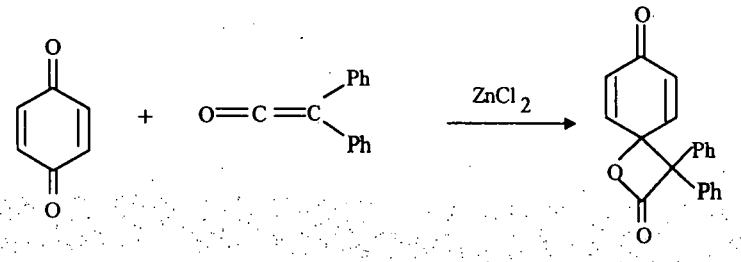


وتجدر الإشارة إلى أن الكيتين نفسه يتضاعف بطريقة مختلفة وذلك بالإضافة إلى الرابطة المضاعفة بين الكربون والأكسجين ليعطي مركبات بيتا-لاكتونات غير مشبعة .



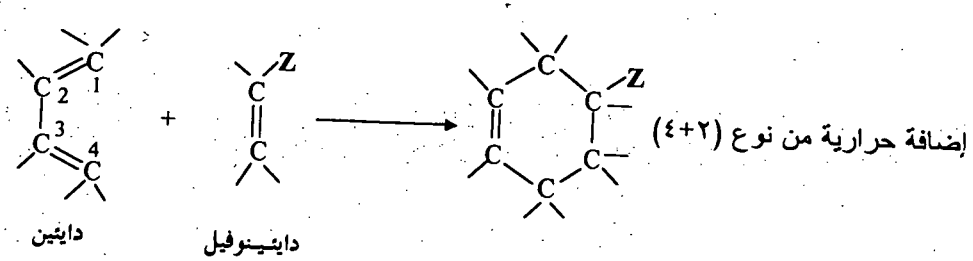
تنشأ مثل هذه اللاكتونات من تفاعل الكيتينات (أغلب ما يستخدم ثنائي فنيل كيتين) مع الألدهيدات والكيتونات والكينونات . يحفز هذا التفاعل بحموض لويس ، وبدون هذه الحموض فإن معظم الكيتينات لا تعطي نواتج حيث أن الأخيرة تتكسر عند درجات الحرارة في غياب حموض لويس .

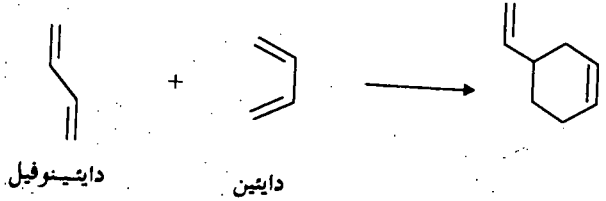




تفاعل ديلز - ألدر :

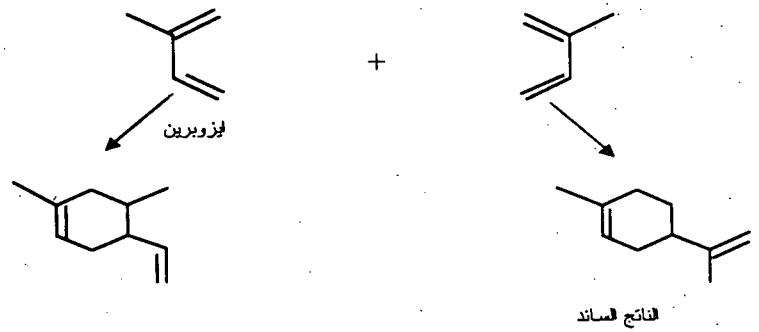
لقد عرف تفاعل الإضافة الحراري من نوع (٤ +٢) منذ قرن من الزمن تقريباً ، بتفاعل ديلز-ألدر . ويخدم هذا النوع من تفاعلات الإضافة الكثير من التشييدات المخبرية حيث أنه يتم بسهولة وفي نفس الوقت ، فهو خصوصي فراغي Stereospicific . وتفاعل ديلز-ألدر قد مر علينا بصورة سريعة في الفصل الرابع إلا أننا سنعالجه هنا بشيء من التفصيل . يتكون نتيجة هذا التفاعل حلقة سداسية بوساطة إضافة ١ ، ٤ لمركب ألكيني (رابطة ثنائية) مع دايئين متناوب . ويسمى المركب الألكيني «دايئينوفيل» الذي ينشط دائماً بمجاميع ساحبة للإلكترونات (Z) .



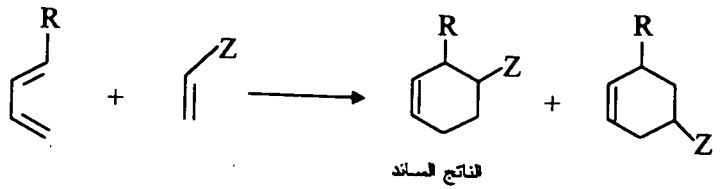


وفي المثال الأخير فإن الرابطة المضاعفة تمثل مجموعة منشطة للدايئينوفيل . والمجاميع الساحبة ، الكربوكسيل ، الكيتون ، النيترو ، السيانيد ، هي الأكثر شيوعاً في الإستخدام كجزء من بناء الدايئينوفيل عند إستخدام تفاعل ديلز - ألدر في عمليات التشييد للمركبات العضوية . هذا ولا يحتاج تفاعل ديلز-ألدر إلى دايئينوفيل منشط وذلك إذا كان التفاعل مع دايئين نشط (يُنشط الدايئين بوساطة مجموعة معطية للإلكترونات) . على سبيل المثال ، مركبات أحادي وثنائي وثلاثي ميثل ١ ,٣-بيوتادايئين أكثر نشاطاً من ١ ,٣-بيوتادايئين نفسه .

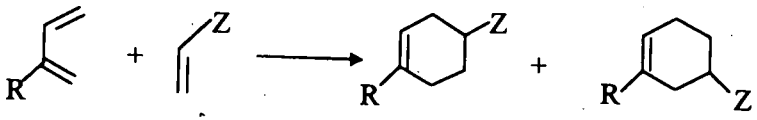
يؤدي تنشيط الدايئينوفيل أو الدايئين في تفاعل ديلز-ألدر إلى حصيلة جيدة من النواتج . ويتكون خليط من نواتج هذا التفاعل عندما يتحد دايئين مع دايئين آخر مختلف أو عندما يكون مركب دايئيني واحد غير متناظر . تتمثل هذه الحالة الأخيرة في الإصطناع الحيوي (أو التحضير المخبري) للعديد من التربينات الأحادية (أنظر شكل ١٦-٢) وذلك من المركب أيزوبرين .



كما يتكون ناتجان أيضاً عندما يتحد مركب دايئيني غير متناظر مع دايئينوفيل غير متناظر ، مثل :

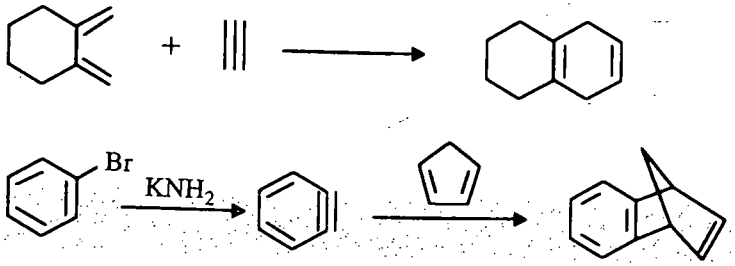


الناتج السائد



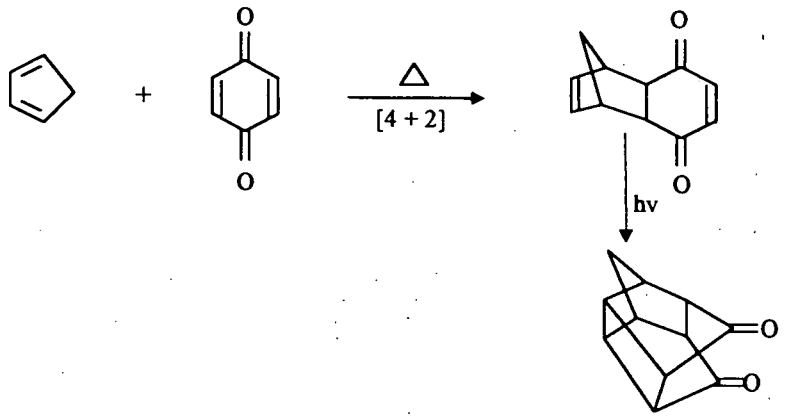
الناتج السائد

وعلى الرغم من أنه يتكون خليط في مثل هذه التفاعلات إلا أنه تسود متشابهات الأرثو و البارا كما تم توضيحها أعلاه . هذه الإنتقائية حيث ينشأ الأرثو والبارا كمركب سائد دون الميتا يمكن شرحها وفقاً لاعتبارات المدارات الذرية(*) : والرابطة الثلاثية في المركب الألكايني أو مركب البنزاين Benzyne (لا يمكن عزلها) يمكن أن تمثل دايئينوفيل كما يتضح من الأمثلة التالية .



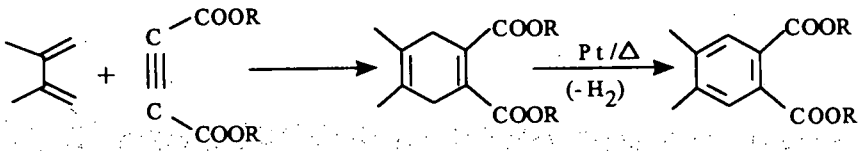
(*) JACS, 108, 7381 (1986)
J.O.C, 48, 5051 (1983)

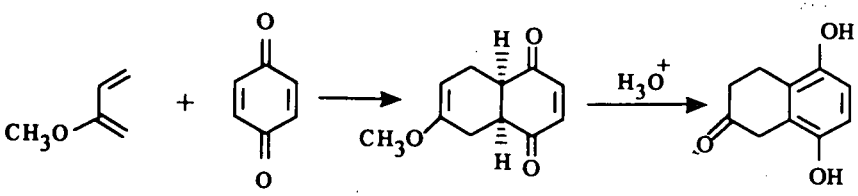
ومن أكثر الدايئينوفيلات شيوعاً ، الكينونات وبلاماء حمض ماليئيك .

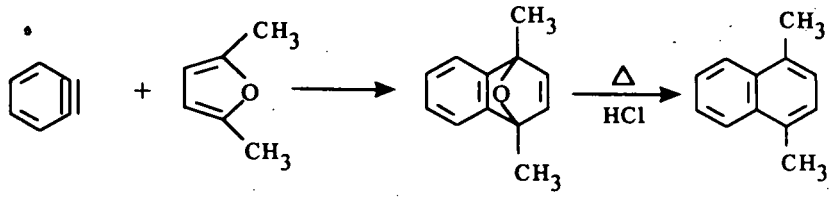


هذا ويمكن أن تسلك بعض المركبات الأروماتية على هيئة دايئينات في تفاعل ديلز-ألدر . وكل من البنزين والنفثالين والفينانثرين تكون ذات فعالية ضعيفة تجاه بعض الدايئينوفيلات ، إلا أن الأنثراسين يتحد مع المركب الدايئينوفيلي في الحال .

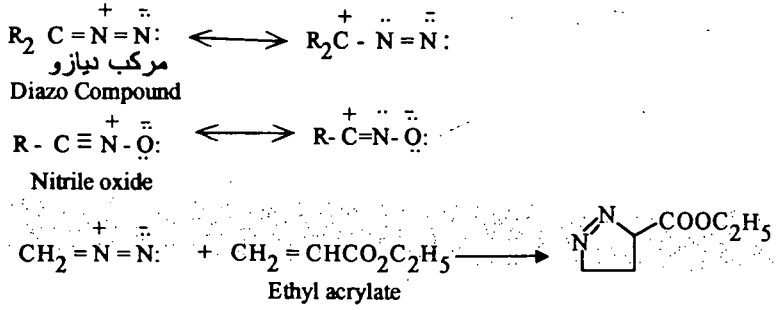
تمثل تفاعلات ديلز - ألدر أحياناً ، طرقاً جيدة لإصطناع المركبات العضوية من مواد بادئة أليفاتية كما يتضح من الأمثلة التالية .

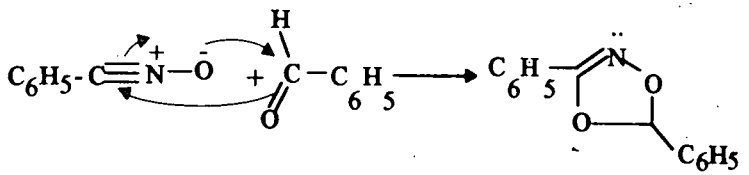


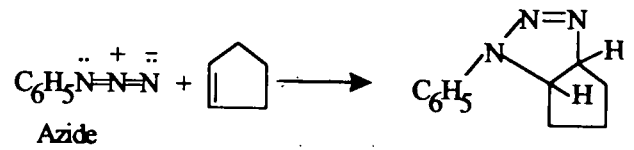




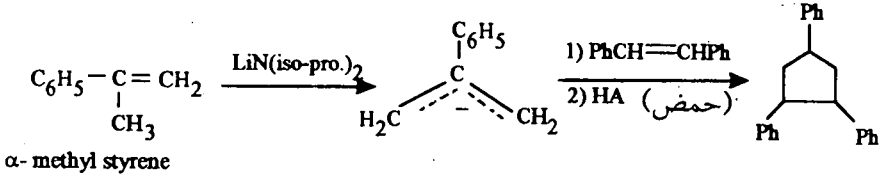
ويكون ناتج تفاعل الإضافة الحلقية حلقة خماسية إذا ما كانت الأربعة إلكترونات للمركب الدايئيني مضغوطة في هيكل مكون من ثلاث ذرات . وهذا شائع الحدوث في اضافة ١ ,٣-ثنائية القطب ، حيث يمثل المركب ثنائي القطب مركب الدايئين في تفاعل ديلز-ألدر . ومن الأمثلة على ثنائية القطب ، أكسيدات النتريل ومركبات الديازو و الأزيدات .



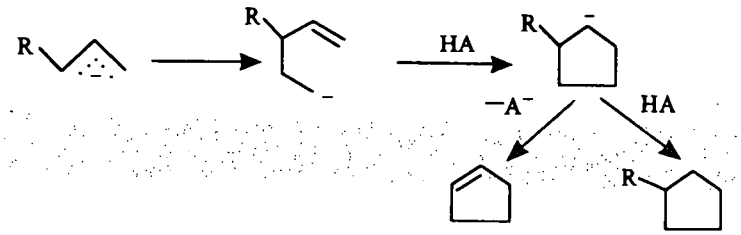




كما تتكون الحلقات الخماسية المتجانسة (مشتقات سيكلوبنتان) بواسطة إضافة من [٢+٣] مثل الإضافة التي تتم مع الأنيونات الأليلية . على سبيل المثال ألفا مثيل ستيرين يمكن أن يضاف إلى مركب ستلبين Stilbene (أو مشتقاته) في وجود القاعدة القوية ليثيوم ثنائي أيزوبر وبيل أمين .

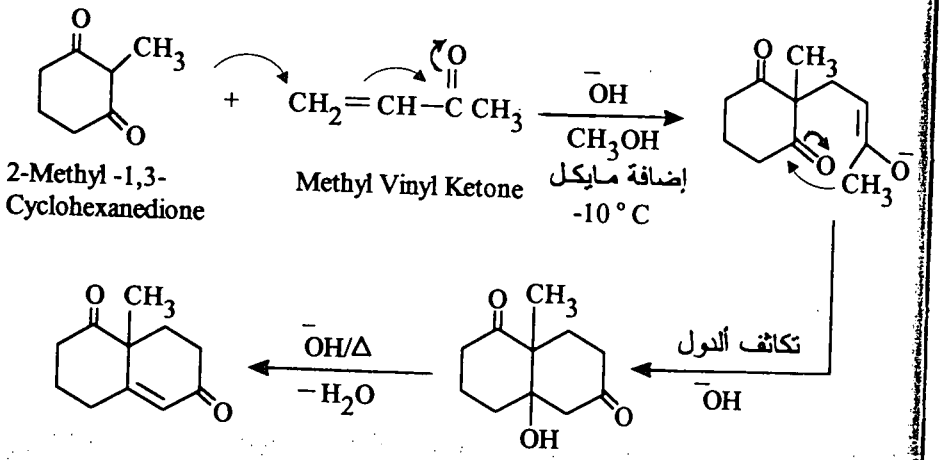


ويمكن أن يتم هذا النوع من التحلق وفقاً للميكانية التالية :

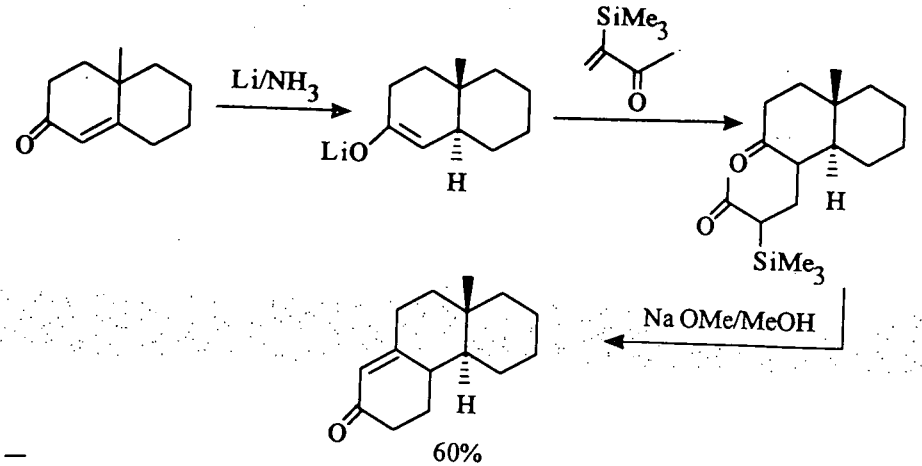


تفاعل روبنسن:

هذا التفاعل عبارة عن تفاعلين متتابعين هما إضافة مايكل ، يلي ذلك تكاثف ألدول وينتج عن ذلك تكوين مركب حلقي .

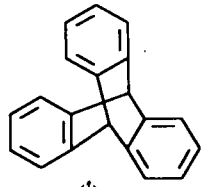


تستخدم مجموعة ثلاثي ميثل سايليل في تفاعل روبنسن Robinson annulation لتحفيز إضافة مايكل عن طريق تأثير السليكون في تثبيت الكربانيون ، كما أن هذه المجموعة تعيق البلمزة للأنيون بسبب كبر حجمها .



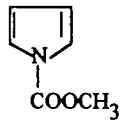
أسئلة عامة :

س١ : لقد حضر المركب (أ) وفقاً لتفاعل ديلز-ألدر . ما المركبات التي تلزم لتحضيره؟

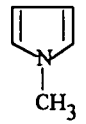


(أ)

س٢ : أي المركبين التاليين يمكن أن يمثل مركب دايئيني في تفاعل ديلز-ألدر معللا لما تقول ؟

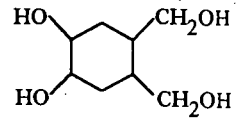


(B)



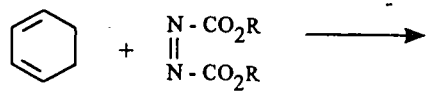
(A)

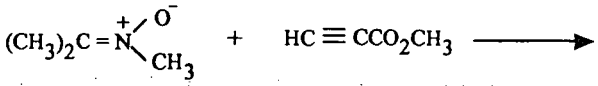
س٣ : وضع خطوات اصطناع المركب التالي من بلا ماء حمض الماليك؟

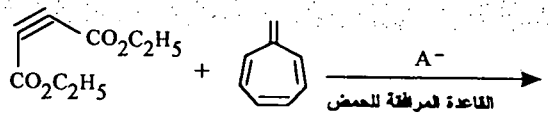


من بلا ماء حمض الماليك Maleic anahydride

س٤ : أكمل المعادلات التالية :

a) 

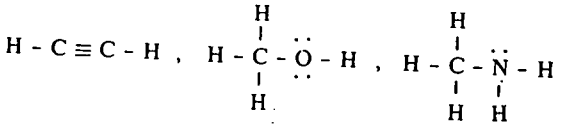
b) 

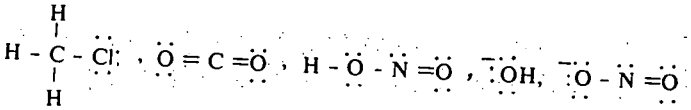
c) 

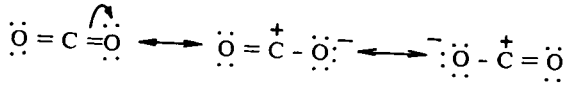
إجابات الأسئلة العامة

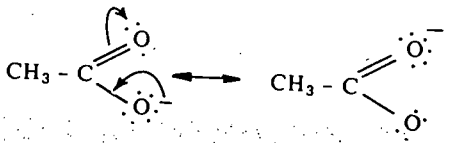
الفصل الأول :

جـ ١ : جميعهم لهم الترتيب الالكتروني $1s^2, 2s^2, 2p^6$

جـ ٢ : 



جـ ٣ : 



جـ ٤ : لايكون قطبي وذلك لأن مركز الشحنة السالبة والموجبة تنطبق على بعضها البعض، أي أن المحصلة تكون صفر.

جـ ٥ :

$$CH_3CH_2OH > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H > CH_3CH_2CH_3$$

غير قطبي قطبي قطبي و يستطيع تكوين روابط هيدروجينية

جـ ٦ : $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ وذلك لقدرته على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء.

الفصل الثاني:

جـ ١ : (أ) 3,5-Dimethylheptane

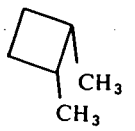
(ب) 2-Methyl-3-ethylhexane

(جـ) Isobutylcyclopentane

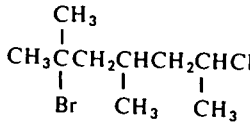
(د) 1-Ethyl-2,4-dimethylcyclohexane.

(هـ) 3-Chlorlo-4-bromo-3-methylheptane.

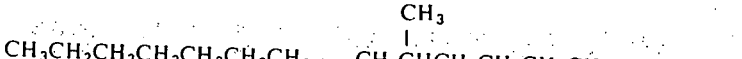
جـ ٢ : أ ـ



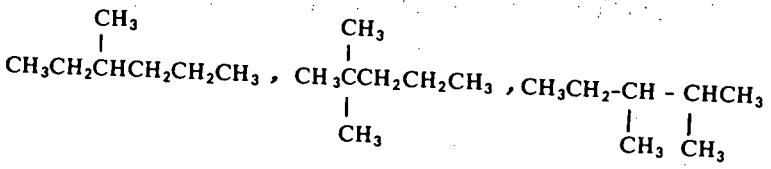
ب ـ



جـ ٣ :

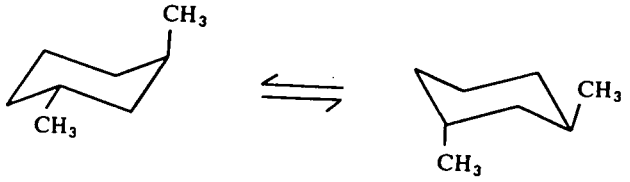


Heptane 2-Methylhexane

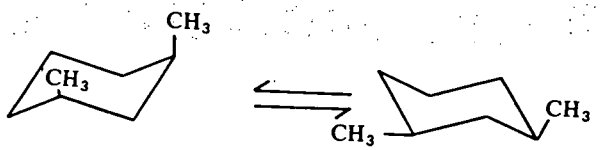


3-Methylhexane 2,2-Dimethylpentane 2,3-Dimethylpentane

جـ ٤ :



equatorial-axial "trans" axial-equatorial "trans"



diaxial "cis" diequatorial "cis"

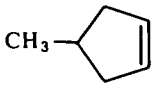
الفصل الثالث :

جـ ١ : (أ) إضافة ١، ٤ـ للبروم (عند درجة حرارة الغرفة) إلى مركب ١، ٣ ـــ بيوتا دايين، فمعاملة المركب الناتج بالكلور (Cl_2).

(د) برومة ١ ـــ بنتين ومن ثم يعامل المركب الناتج بالزيادة من $NaNH_2$ مع التسخين حيث ينتج مركب ١ ـــ بنتاين.

(و) الإستبدال بالبروم عن طريق تكوين شقوق حرة (في وجود الضوء والحرارة)، ويتبع ذلك إضافة البروم إضافة الكتروفيلية إلى المركب الناتج.

(ز) يحول الاسيتلين إلى أسيتليد الصوديوم والذي يتفاعل بدوره مع ١ ــ بروموبروبان حيث ينشأ مركب ١ ــ بنتاين.

جـ ٤ : مركب أ هو 

جـ ٥ : مركب أ هو: $CH_3CH_2CHBrCH_3$

مركب ب هو: $CH_3CH=CHCH_3$

مركب جـ هو: $CH_3CH_2CH=CH_2$

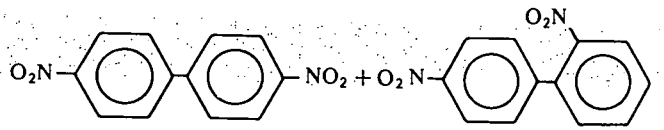
الفصل الرابع :

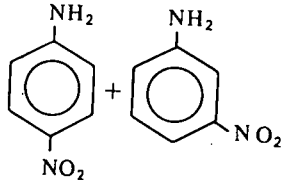
جـ ١ : (أ) m-Phenylphenol

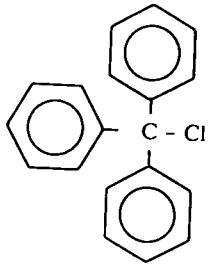
(ب) 2-Ethyl-4-isobutylphenol

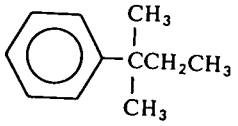
(جـ) o-Anisidine أو o-Methoxyaniline

جـ ٢ :

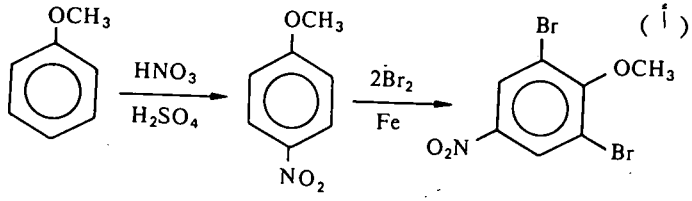
(أ) 

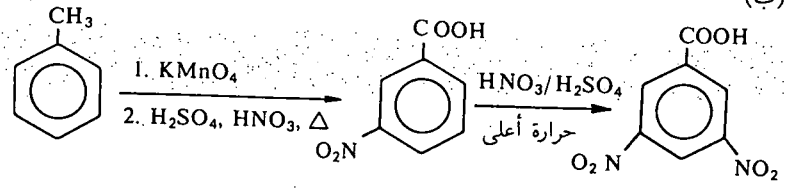
(ب) 

(جـ) 

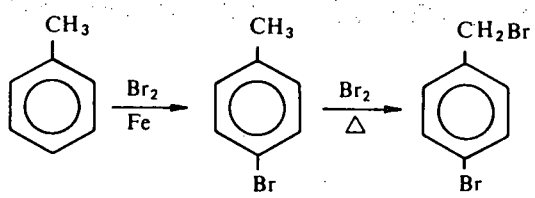
(د) 

(هـ) تتم عن طريق ثلاث خطوات أولاً معاملة إيثل بنزين بواسطة Cl_2-$FeCl_3$ ثم Cl_2 في وجود الحرارة يلي ذلك معاملة الناتج بهيدروكسيد البوتاسيوم.

جـ ٣ : (أ) 

(ب) 

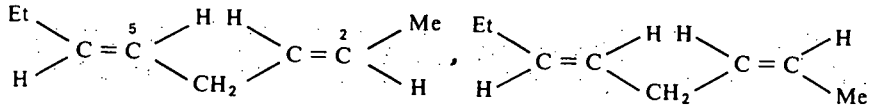
(جـ)



الفصل الخامس :

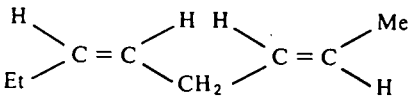
جـ ٢ : يأخذ المركب ٢ تصنيف R بينما تأخذ بقية المركبات تصنيف S.

جـ ٣ : ٢ —

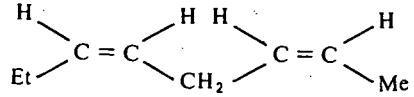


(E)-2,(Z)-5

(Z)-2,(Z)-5



(E)-2, (Z)-5



(Z)-2,(Z)-5

جـ ٤ : تتصف المركبات ٢، ٣ بالفعالية الضوئية.

الفصل السادس :

جـ ١ : ١ — يزيد S_N2، ولا يؤثر على S_N1 لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل في حالة S_N1 لا تشمل العامل النيكليوفيلي.

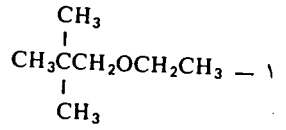
٢ — يزيد S_N2، ويزيد S_N1.

٣ — يزيد S_N2 ولا يؤثر على S_N1.

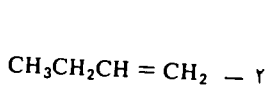
٤ — يقلل S_N2 ويزيد S_N1.

٥ — يقلل S_N2 ويزيد S_N1.

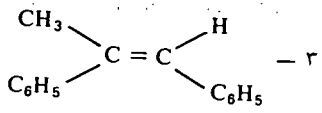
جـ ٢



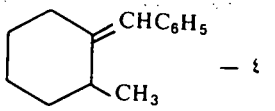
١ —



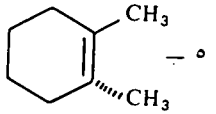
٢ —



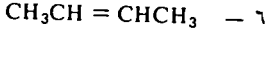
٣ —



٤ —



٥ —



٦ —

جـ ٣ : الطريقة (٢) لأن التأثير الفراغي في الهاليد الالكيلي الثالثي (المعادلة ١) يؤدي إلى ناتج انتزاع.

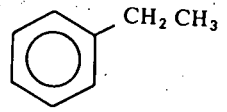
جـ ٤ : يحدث التفاعل عن طريق S_N1 وبذلك يحدث تحول موضعي (إعادة ترتيب) لأيون الكربونيوم.

الفصل السابع :

جـ ٢ : الحالة الانتقالية الالكترونية $\pi^* - n$ أقل متطلباً للطاقة وعليه فإن الحزمة الناشئة عن هذه الحالة تظهر عند طول موجي أعلى. وينعدم وجود هذه الحالة في المحلول الحمضي حيث يحصل إضافة بروتون إلى الزوج الالكتروني الحر على ذرة نيتروجين المجموعة الإمينية في المركب، ووفقاً لذلك يظهر امتصاص المركب عند طول موجي أقل في المحلول الحمضي.

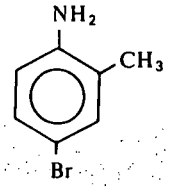
جـ ٣ يمكن التمييز بين المركبين من واقع أطياف IR لهما حيث أن طيف المركب $CH_3CONHCH_3$ لابد وأن يشمل على حزمة طيفية عند حوالي ٣٣٠٠ سم$^{-1}$ ناشئة عن اهتزاز شد مجموعة NH-، وفي الوقت نفسه لا نتوقع وجود حزمة طيفية أعلى من ٣٠٠٠ سم$^{-1}$ في طيف IR للمركب الآخر.

جـ ٤ :



جـ ٥ : $Cl_2CHCH_2CCl_3$

جـ ٦ :



ويحتمل أن تنطبق المعلومات الواردة بالسؤال على متشابه آخر لهذا المركب.

الفصل الثامن :

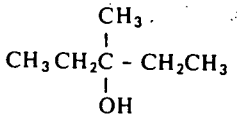
جـ ٣ : ـــ المركب جـ يتفاعل مع كاشف لوكس في الحال.
ـــ المركب أ لا يتفاعل مع كاشف لوكس فهو مركب هيدروكربوني.
ـــ يغلي المركب أ عند درجة حرارة منخفضة فهو مركب هيدروكروبوني حيث ليس هناك احتمال تكون روابط هيدروجينية.

جـ ٤ : مركب C : $CH_3COCH_2CH_2CH_3$

مركب D : $CH_2 = CH_2$

مركب E : $HO - CH_2CH_2Br$

جـ ٥ : مركب أ صيغته البنائية هي:



والمادة المتعادلة (C_4H_8O) هي: 2-Butanone

الفصل التاسع :

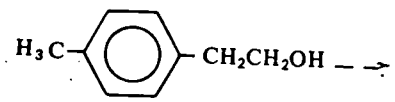
جـ ١ : (أ) Methyl vinyl ether

(ب) 2-Chloro-4-nitroanisole

(جـ) 2-Methyl-2-propyloxirane

جـ٢ : نواتج المعادلات هي :

أ ـ $CH_3C(CH_3)=CH_2$ ب ـ $CH_3CH_2CH_2Br$

جـ ـ  د ـ $(CH_3)_2CCH_2OH$ (OCH_3)

جـ ٣ : ٣ > ١ > ٢ أعلى درجة غليان لأنه يستطيع أن يكون روابط هيدروجينية مع نفسه.

الفصل العاشر:

جـ ٢ : ميتا ـ نيتروفينول أقوى من، ميتا ـ بروموفينول أقوى من، الفينول نفسه أقوى من، ميتا ـ كريزول أقوى من، بارا ـ أمينوفينول.

جـ ٣ : ١ ـ يعطي الفينول كشفاً إيجابياً مع كلوريد الحديديك.

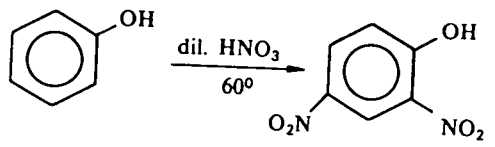
٢ ـ الفينول له حمضية بارزة حيث يذوب في NaOH.

٣ ـ يذوب الحمض في البيكربونات ويتصاعد غاز CO_2 بينما لايذوب المركب الفينولي إلا في قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم.

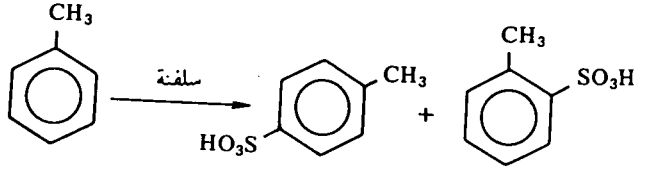
٤ ـ يعطي أرثو كريزول كشفاً إيجابياً مع كلوريد الحديديك.

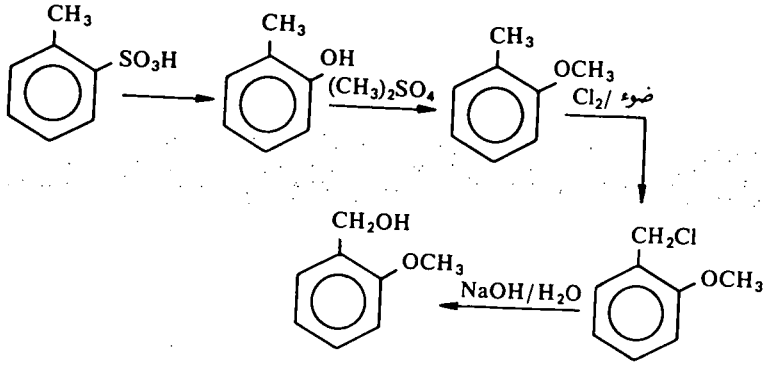
٥ ـ يعطي كحول باراهيدروكسي بنزيل كشفاً إيجابياً مع كاشف لوكس.

جـ ٤ : ٣ ـ

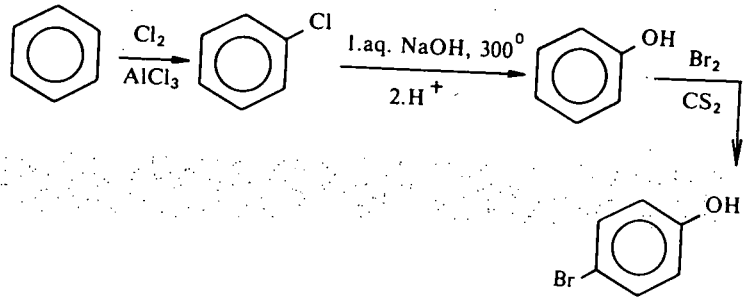


٤ ـ

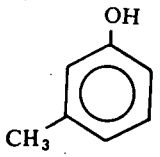




٥ ـ



جـ ٥ : مركب ميتاكريزول



الفصل الحادي عشر:

جـ ٤ : (أ) يعطي مركب ٢ ــ بنتانون كشف يودوفورم Iodoform test
(ب) يختزل فنيل اسيتالدهيد محلول فهلنج أو تولن.
(و) يتحول ٢ ــ بنتانول بالعوامل المؤكسدة المعتدلة إلى ٢ ــ بنتانون.

جـ ٦ : ١ــ يمكن تحول ٢ ــ بيوتانون إلى حمض بروبيونيك (كشف يودوفورم) الذي يمكن اختزاله إلى الكحول المطابق (أنظر الفصل الثاني عشر).

٢ــ يتفاعل البنزالدهيد مع كاشف جرينارد $CH_3CH_2CH_2MgBr$ ليعطي $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_2CH_3$ ومن ثم يمكن التخلص من مجموعة الهيدروكسيل بأكثر من طريقة، مثلاً بتحويل هذه الكحول إلى الكيتون المطابق والذي يمكن تحويله إلى الهيدروكربون المطابق (1-Phenylbutane) بواسطة تفاعل كلمنسن أو ولف كيشنر.

٣ ــ يتأكسد الايثانول إلى الاسيتالدهيد بدوره يعامل بكاشف جرينارد CH_3CH_2MgX فينشأ الكحول $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ وهذا الأخير بدوره يتحول بسهولة إلى المركب المطلوب (أكسدة).

٦ ــ يمكن الحصول على بروبيوفينون عن طريق الأسيلة المباشرة لمركب البنزين (أنظر الفصل الرابع).

الفصل الثاني عشر :

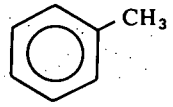
جـ ٤ : ٢ ــ فلورو حمض الخل أقوى من برومو حمض الخل.

٣ ــ حمض بنزويك (الجاوى) أقوى من حمض الخل.
٤ ــ حمض بارانتروبنزويك أقوى من حمض سالسيليك.

جـ ٥ : ١ ــ $CH_3CH_2CH_2CN$
٣ ــ $CH_3CH_2CH_2COCl$
٥ ــ $CH_3CH_2CONH_2$
٧ ــ $Zn(Hg)/conc.HCl$
٨ ــ C_6H_5COOH
٩ ــ $(CH_3)_2NH$

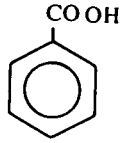
جـ ٦ : الصيغة البنائية للمركب هي : $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3$

جـ ٧ : مركب (أ)



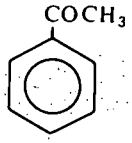
تولوئين

مركب (ب)



حمض بنزويك

مركب (د)



أسيتوفينون

الفصل الثالث عشر :

جـ ١ : (أ) 3-Amino-2-butanol

(ب) m-Aminobenzaldehyde

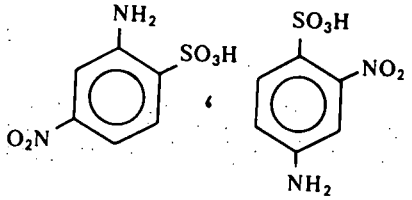
(جـ) 3-Chloro-4-bromoaniline

(د) Ethyl dimethylamine

(هـ) Tetraethyl ammonium chloride

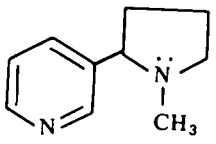
جـ ٢ : ٤ > ٥ > ٢ > ٣ > ١

جـ ٣ : (أ)



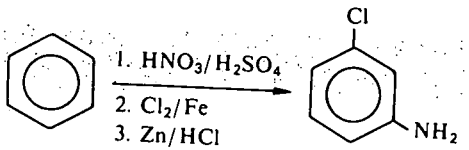
(ب) NH_3 ثم $\overset{+}{K}\overset{-}{O}Br$

(جـ)

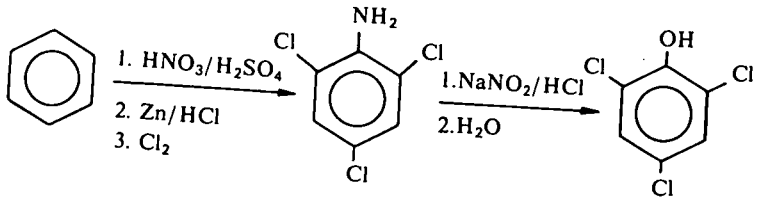


(±)-Nicotine

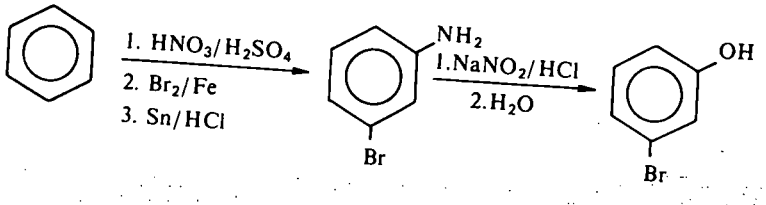
جـ ٤ : (أ)



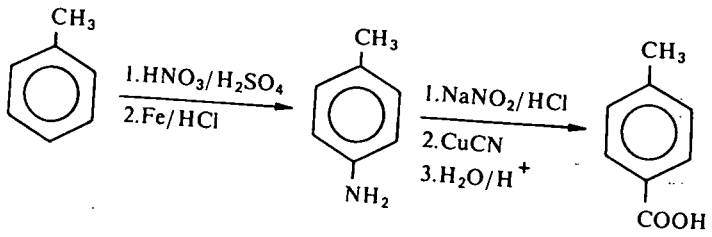
(ب)



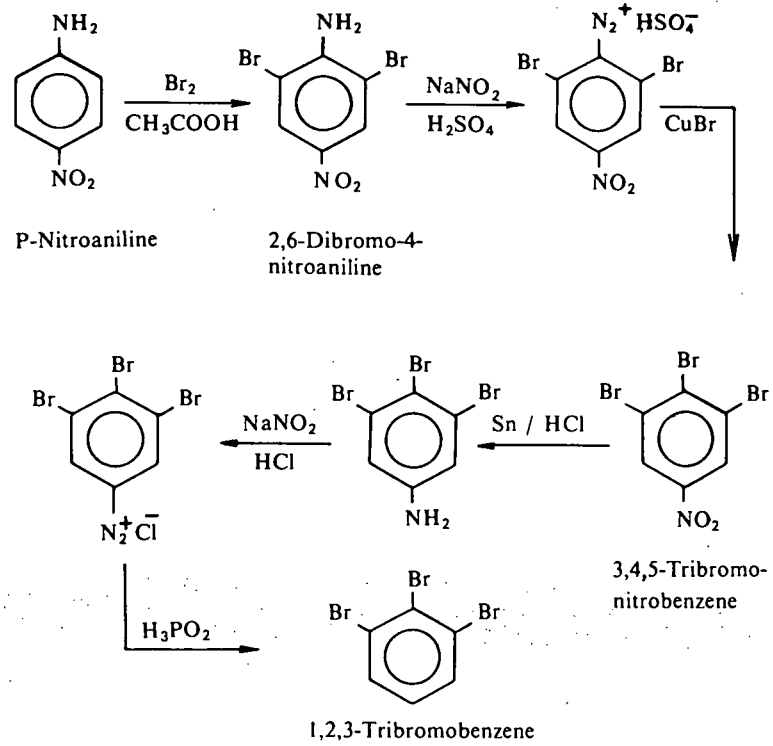
(جـ)



(د)



جـ ٥ : يمكن تحضير ١،٢،٣ — ثلاثي برومو بنزين من بارا نيترو أنيلين وذلك لكون مجموعة النيترو توجه إلى موضع ميتا ومجموعة الأمين توجه إلى الموضع أرثو وبارا وكلاهما يمكن تحويله إلى مجموعة الديازونيوم حيث أن إحدى مجموعات الديازونيوم تستبدل بأيون البرومين والأخرى تستبدل بذرة هيدروجين.



الفصل الرابع عشر :

جـ ١ : أقل نشاط ٥ > ٢ > ١ > ٣ > ٤ أكثر نشاط.

جـ ٢ :

(أ) CH_3D (ب ـ) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OMgI}{\underset{|}{C}}HCH_3$ (جـ ـ) $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OMgI}{\overset{|}{C}}}}CH_3$ (د ـ) CH_4

جـ ٣ : (أ) $BrMgOCH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - H + CH_3CH_3$

(ب) $Mg/ether$ ثم CH_3CHO يلى ذلك اضافة الماء

(جـ) $Mg/ether$ ثم $SnCl_2$

جـ ٤ : (أ)

$$CH_3CH_2C \equiv CH \xrightarrow{CH_3MgBr} CH_3CH_2C \equiv CMgBr \xrightarrow[2.H_2O]{1.\ CH_3COCH_3}$$

(ب) $2CH_3CH_2MgCl + HOCH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - H \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\displaystyle OMgCl}{\underset{|}{C}}H - OMgCl$

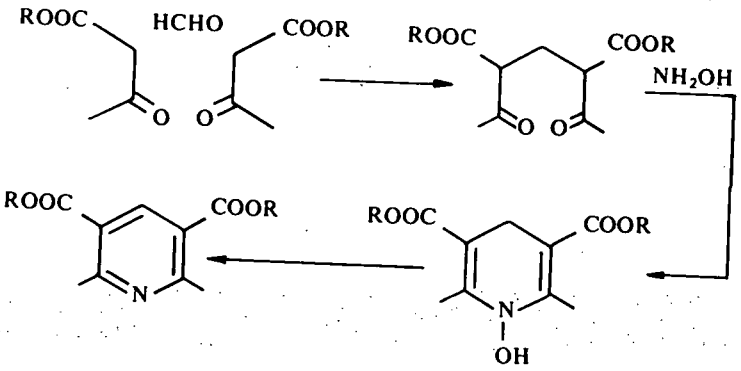
الفصل الخامس عشر :

جـ ١ : دون أدنى شك فإن الأمينات الأليفاتية (ايثل أمين وبيروليدين) أقوى قاعدية من الأمينات الأخرى (أروماتية). ويتصدر الايميدازول قاعدية الأمينات الأروماتية، ويليه في قوة القاعدية مركب بيريدين فهو أقوى قاعدية من الأنيلين.

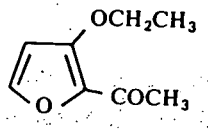
	pk_b
بيروليدين	٢٫٨٨
ايثل أمين	٣٫٦٣
ايميد ازول	٧٫٠٠
بيريدين	٨٫٧٧
أنيلين	٩٫٤٠
بيرول	١٣٫٦٠

جـ ٢ : الفينول أقوى هذه المركبات فعالية تجاه العوامل الالكتروفيلية وأضعفها البيريدين. كما أن هناك فارق في فعالية كل من البنزين والبيريدين تجاه الكواشف النيكلوفيلية، فالبيريدين أقوى فعالية وسبب ذلك ذرة النتروجين التي تؤدي إلى خمول الحلقة تجاه الكواشف الالكتروفيلية وهذا يعني أن هذه الحلقة تنشط تجاه العوامل النيكلوفيلية.

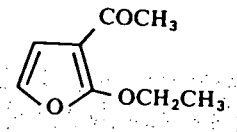
جـ ٣ :



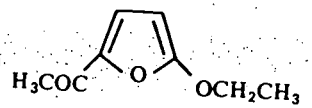
جـ ٤ : من النظر إلى طيف ^{1}HNMR يتبين أن مشتق مركب فيوران مستبدل في موضعين فقط حيث توجد حزمتا طيف تخص كل منهما بروتون أروماتي واحد. وحيث أن قيمة ثابت الازدواج واحدة في الحالتين،فهذا يعني أن البروتونين متجاوران. من النظر إلى بقية الحزم الطيفية ومكان الامتصاص فهناك مجموعة ايثوكسي ومجموعة أسيل. ولم يبق علينا إلا ترتيب هذه المجموعات حيث أن هناك احتمال ثلاثة متشابهات هي :



(I)



(II)

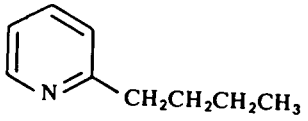


(III)

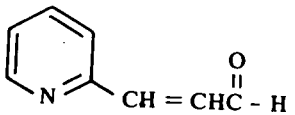
ومن الاستعانة بما ورد من معلومات في جدول ٧ — ٥ فإنه يمكن استبعاد المركبين II و III.

جـ ٦ : المركبات الناتجة من التفاعلات:

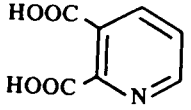
٣ — Tetraphenylporphyrin



— ٥



— ٨

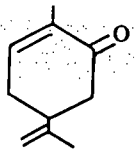


— ٧

Pyridine-2,3-dicarboxylic acid

الفصل السادس عشر :

جـ ١ : المادة الزيتية هي أحادي التربين (C_{10}) والهدرجة إلى مشتق رباعي هيدرو تشير إلى أن المادة تحوي في صيغتها البنائية رابطتين مضاعفتين (لاحظ الحزمة الطيفية في IR عند ١٦٤٠ سم$^{-1}$. وطبيعة ذرة الأكسجين لابد وأن تكون على هيئة مجموعة كربونيل ويوجد حزمة طيفية في IR تدل على وجود مجموعة الكربونيل وذلك عند ١٦٨٠ سم$^{-1}$. وموقع هذه الحزمة الطيفية (عند عدد موجي منخفض) يدل على وجود النظام O=C−C=C. من طيف ^{1}HNMR يوجد مجموعتي ميثل مرتبطة كل منهما إلى ذرة كربون غير مشبعة (عند ١ر٨ دلتا) بالإضافة إلى ثلاثة بروتونات اوليفينية وخمسة بروتونات مشبعة (عند ١ر٢ — ٥ر٢ دلتا). هذه المادة هي مركب كارفون Carvone.



Carvone

جـ ٢ :

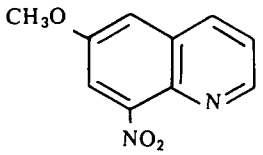
A : $HOCH_2CH_2N(Et)_2$

C : $(Et)_2NCH_2CH_2CH_2COCH_2COOEt$

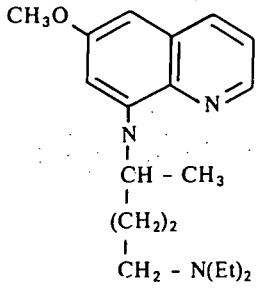
D : $(Et)_2NCH_2CH_2CH_2COCH_3$

F : $(Et)_2NCH_2CH_2CHCH_3$ (Br)

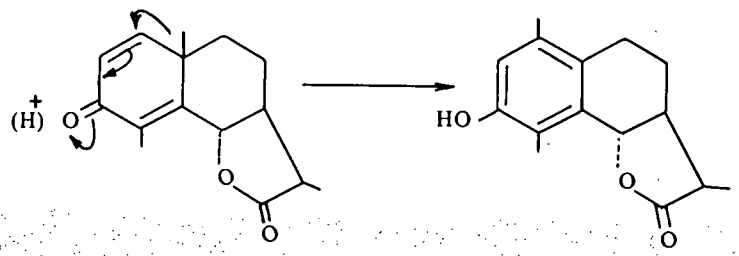
G :



I :



جـ ٤ :



مركب سانتونين الناتج

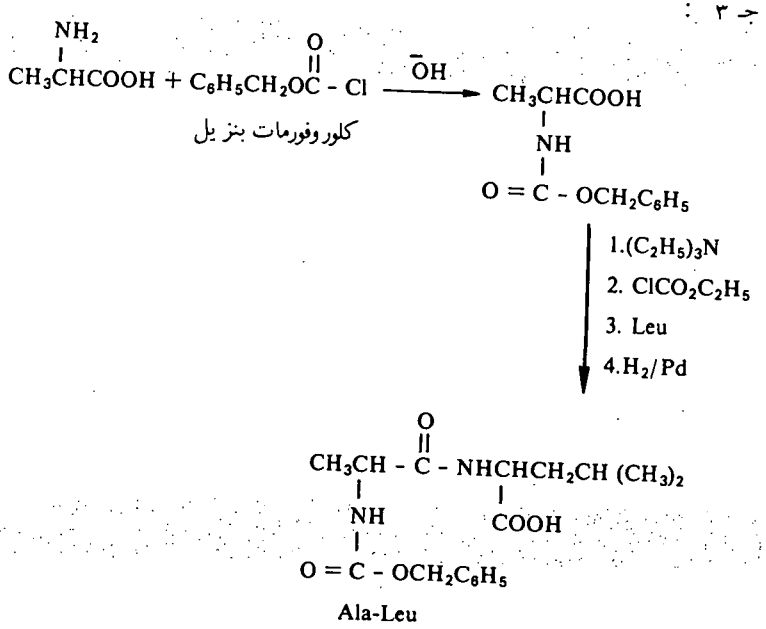
جـ ٥ : بالرجوع إلى المعلومات الورادة في جدول ٧ — ٥ يمكنك القول أن الصيغة (II) تنطبق على المعلومة البسيطة عن موقع امتصاص البروتون الأروماتي حيث أزيح مكان امتصاصه إلى قيمة دلتا أقل مقارنة بمكان امتصاص بروتونات مركب البنزين وذلك بسبب جواره لمجموعة مانحة للالكترونات هي مجموعة الهيدروكسيل.

الفصل السابع عشر :

جـ ١ : Isoleucine وكذلك Threonine

جـ ٢ : Ala-Ala-Gly + Ala-Ala-Ala + Ala-Ala + Ala-Gly + etc الخ

جـ ٣ :



الفصل الثامن عشر :

جـ ١ : $(٢)^{٢} = ٤$

جـ ٢ : D ــ اللوز، D ــ جالكتوز

جـ ٣ : (١) D ــ التروز (٢) D ــ تالوز (٣) D ــ جالكتوز

الفصل التاسع عشر :

جـ ١ : نعم، وذلك لأنه يذوب في المذيبات العضوية غير القطبية.

جـ ٢ : (أ) نواتج التميؤ هي حمض دهني وكحول أحادي الهيدروكسيل.

(ب) نواتج التميؤ هي الجالكتوز، حمض دهني، سفينجوسين.

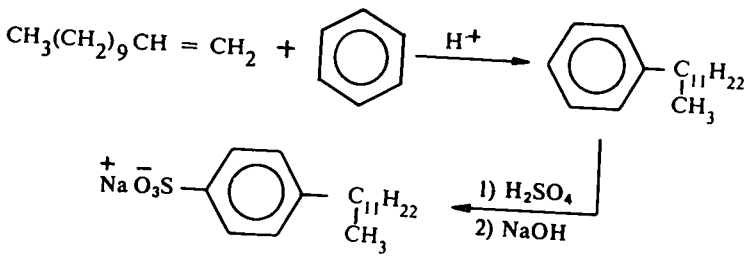
جـ ٣ : من معاملة الجليسيرول مع ثلاث مكافئات من كلوريد الحمض الآتي

$$CH_3(CH_2)_6COCl$$

جـ ٤ : $٣ > ٢ > ١ > ٤$

الحمض الكربوكسيلي يذوب في الماء بشكل أكبر من الاستر بسبب قدرة الحمض الكربوكسيلي على تكوين روابط هيدروجينية قوية مع الماء. كما أنه كلما زاد طول السلسلة الهيدروكربونية كلما قلت قطبية المركب وبالتالي تقل ذوبانيته في الماء.

جـ ٥ :



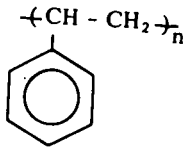
جـ٧ : ا

الفصل العشرون :

جـ ٢ : انظر الفصل السابع لتحضير الكحولات مقارنة بتصنيع الميثانول بواسطة غاز التصنيع. وتصنيع الايثانول بواسطة إضافة الماء للايثلين.

جـ ٣ :

أ ــ $+CH - CH_2+_n$ (Cl)

ب ــ 

جـ ــ $+HN - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - NH - CH_2 - NH - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - NHCH_2+_n$

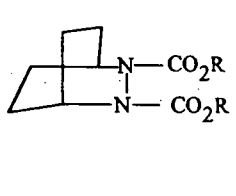
جـ٥ ــ لا: وذلك لتعدد المتشابهات التركيبية المتقاربة في درجة الغليان لكل منهما.

جـ١ . من خليط برومو بنزين مع سودأميد $NaNH_2$ ومركب الأنثراسين .

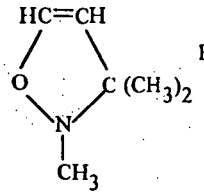
جـ٢ . مركب (B) يخضع لتفاعل ديلز-ألدر ، وسبب ذلك أن إلكترونات ذرة النيتروجين فيه مسحوبة جزئيا بوساطة مجموعة الكربونيل حيث يكون تواجده بصورة أقل لتثبيت الطنين العطري الذي يمنع الإضافة الحلقية في (A) .

جـ٣ . تفاعل ديلز-ألدر ، المركب ١ ,٣-بيوتا دائيين مع بلا ماء حمض الماليك ، إختزال بوساطة $LiAlH_4$ ،أكسدة بوساطة $C_6H_5CO_3H$ ، ثم إضافة الماء في الوسط الحمضي H_3O^+ .

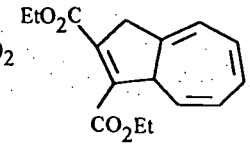
جـ٤ .



(a)



(b)



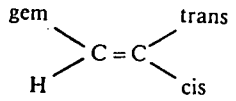
(c)

حساب الإنزياح الكيميائي لبروتونات المجاميع CH_3X، CH_2XY أو CHXYZ

$$\delta(ppm) = 0.2 + \square_X + \square_Y + \square_Z$$

مجموعة Group	□	مجموعة Group	□
$-CH_2R$	0.6	-I	2.0
$-C(CH_3)_3$	-0.3	-OR	2.5
-C=C	1.3	$-OC_6H_5$	3.2
-C≡C	1.5	-OCOR	3.1
-C≡N	1.5	-O-OR	2.9
-COR	1.7	$-OSO_2R$	3.1
-COOR	1.5	$-NR_2$	1.6
$-CONR_2$	1.5	$-NO_2$	3.3
-COCl	2.0	-NCS	2.9
$-C_6H_5$	1.8	$-N_3$	2.0
$-CF_2-R$	1.2	-NHCOR	2.3
$-CF_3$	1.2	$-NHSO_2R$	1.9
$-SiR_3$	-0.4	$-\overset{+}{N}R_3$	2.6
$-SnR_3$	-0.2	-SR	1.6
$-GeR_3$	0.0	-SCN	2.3
-F	3.4	-SOR	2.3
-Cl	2.6	$-SO_2R$	2.3
Br	2.4	$-POR_2$	1.2

حساب الإنزياح الكيميائي لبروتونات الأوليفينات ذات المجاميع البديلة



$$\delta\ (ppm) = 5.3 + \underline{gem} + \underline{cis} + \underline{trans}$$

مجموعة Group	gem	cis	trans
H	0	0	0
Alkyl	0.6	-0.2	-0.2
Aryl	1.4	0.4	0
-C≡C-	0.5	0.4	0.1
-C≡N	0.3	0.8	0.5
-C=C	1.1	0	-0.1
-COR	1.1	0	-0.1
-COOR	0.8	1.1	0.5
$-CONR_2$	1.4	0.9	0.4
COCl	1.1	1.4	1.0
$-CCl_3$	1.1	0	0.4
$-CF_3$	0.7	0.6	0.3
-F	1.5	-0.4	-1.0
-Cl	1.0	0.1	0.1
-Br	1.0	0.3	0.5
-I	1.1	0.8	0.9
-OR	1.2	-0.9	-1.1
-OCOR	2.1	-0.4	-0.7
$-NR_2$ (R = unconj.)	0.7	-1.2	-1.3
$-NR_2$ (R = conj.)	2.3	-0.7	-0.8
-SR	1.0	-0.2	0
$-SO_2R$	1.6	1.2	1.0

حساب الإنزياح الكيميائي لبروتونات حلقة البنزين ذات المجاميع البديلة

$$\delta\ (ppm) = 7.3 + ortho + meta + para$$

مجموعة Group	ortho	meta	para
-Alkyl	-0.1	-0.1	-0.2
-Aryl	-0.2	0	0.1
-COR	0.6	0.1	0.3
-COOR	0.8	0.1	0.2
COCl	0.8	0.2	0.3
$CONR_2$	0.7	0.2	0.2
CCl_3	0.8	0.2	0.2
-C=C	0.2	0.2	0.2
-C≡N	0.3	0.2	0.3
-OR	-0.5	-0.1	-0.3
-OCOR	-0.2	-0.1	-0.2
$-OSO_2R$	-0.3	0	0
-F	-0.3	0	-0.2
-Cl	0	-0.1	-0.1
-Br	0.2	-0.1	0
-I	0.4	-0.2	0
$-NR_2$	-0.8	-0.3	-0.6
-NHCOR	0.4	-0.2	-0.3
$-NO_2$	0.9	0.2	0.4
-SR	0.1	-0.1	-0.2
$-SO_2Cl$	0.8	0.3	0.4
$-SO_2OR$	0.6	0.2	0.3

ملحق (٢)

الكتلة المضبوطة وكذلك نسبة الوفرة الطبيعية لبعض نظائر العناصر

العنصر	الرمز	الكتلة المضبوطة	نسبة وجوده في الطبيعة (٪)
الهيدروجين	^{1}H	١ر٠٠٧٨٣	١٠٠
	^{2}H	٢ر٠١٤١٠	٠ر٠١٦
الكربون	^{12}C	١٢ر٠٠٠٠	١٠٠
	^{13}C	١٣ر٠٠٣٣٦	١ر٠٨
النيتروجين	^{14}N	١٤ر٠٠٣١	١٠٠
	^{15}N	١٥ر٠٠٠١	٠ر٣٨
الأكسجين	^{16}O	١٥ر٩٩٤٩	١٠٠
	^{17}O	١٦ر٩٩٩١	٠ر٠٤
	^{18}O	١٧ر٩٩٩٢	٠ر٢٠
الفلور	^{19}F	١٨ر٩٩٨٤	١٠٠
السيليكون	^{28}Si	٢٧ر٩٧٦٩	١٠٠
	^{29}Si	٢٨ر٩٧٦٥	٥ر١٠
	^{30}Si	٢٩ر٩٧٣٨	٣ر٣٥
الفوسفور	^{31}P	٣٠ر٩٧٣٨	١٠٠
الكبريت	^{32}S	٣١ر٩٧٢١	١٠٠
	^{33}S	٣٢ر٩٧١٥	٠ر٧٨
	^{34}S	٣٣ر٩٦٧٩	٤ر٤٠
الكلور	^{35}Cl	٣٤ر٩٦٨٩	١٠٠
	^{37}Cl	٣٦ر٩٦٥٩	٣٢ر٥

تابع ملحق (٢)

العنصر	الرمز	الكتلة المضبوطة	نسبة وجوده في الطبيعة (٪)
البروم	^{79}Br	٧٨ر٩١٨٣	١٠٠
	^{81}Br	٨٠ر٩١٦٣	٩٨ر٠
اليود	^{127}I	١٢٦ر٩٠٤٥	١٠٠

ملحق (٣)

المجلات العلمية للكيمياء وخاصة الكيمياء العضوية

OSCV	Organic Syntheses, Collective Volumes.
OS	Organic Syntheses.
OR	Organic Reactions.
S. Com.	Synthetic Communications.
TL	Tetrahedron Letters.
T	Tetrahedron.
S	Synthesis, Int. Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry
CC	Chemical Communications (J. Chem. Soc. Sec. D).
JCS	Journal of the Chemical Society.
Angew. Chem.	Angewandte Chemie, Intern. Edition.
Ber	Chemische Berichte.
Ann	Justus Liebigs Annalen der Chemie.
BSCF	Bulletin de la Société Chimique France.
JACS	Journal of the American Chemical Society.
JOC	Journal of Organic Chemistry.
CJC	Canadian Journal of Chemistry.
Helv	Helvetica Chimica Acta.
JOMC	Journal of Organometallic Chemistry.
Phy	Phytochemistry.
JKSUS	Journal of King Saud Univ. (Science).

ملحق (٤)

العوامل المؤكسدة والمختزلة الشائعة الاستخدام في الكيمياء العضوية

عوامل الأكسدة :

- الأكسجين (O_2)، الأوزون (O_3)، فوق اكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، فوق اكسيد الحمض (RCOOOH).
- ثالث اكسيد الكبريت (SO_3)، ثاني اكسيد السلينيوم (SeO_2).
- الهالوجينات (X_2)، N — بروموسكسينميد.
- اكسيد الفضة (Ag_2O)، رابع خلات الرصاص ($Pb(OAc)_4$)، كلوريد الحديديك ($FeCl_3$)، الفيريسيانيد ($Fe(CN)_6^{3-}$).
- ثاني اكسيد المنجنير (MnO_2)، البرمنجنات ($KMnO_4$)، ثالث اكسيد الكروم (CrO_3)، بيرايودات (IO_4^-).
- حمض نيتريك (HNO_3)، أملاح الديازونيوم الأروماتية ($Ar\text{-}N_2^+$).
- انتزاع الهيدروجين Dehydrogenation : البلاتينوم (Pt) البلاديوم (Pd)، النيكل (Ni) السلينيوم، الكبريت.

عوامل الاختزال :

- الهدرجة الحفزية : الهيدروجين مع عامل مساعد (Ni , Pd , Pt).
- الهيدريدات : ليثيوم الومنيوم هيدريد ($LiAlH_4$)، صوديوم بوروهيدريد ($NaBH_4$)، ثنائي البوران ($BH_3)_2$، ثنائي الكيل البوران (R_2BH)، ثنائي الكيل ألومنيوم هيدريد (R_2AlH).
- المعادن : ليثيوم، صوديوم، بوتاسيوم، زنك.
- هيدرازين ($NH_2 - NH_2$)، الليلات الفوسفور (R_3P)، SO_3^-، كلوريد الحديدوز ($FeCl_2$).

ملحق (٥)

الخواص الفيزيائية والكيميائية لبعض أنواع البوليمرات

الخواص / اسماء اللدائن	خلات السليلوز	النايلون	البولي إيثلين	ميثل ما أكريليت	بولي ستايرين	بولي كلوريد الفاينيل	بولي إستر
اللون	شاحب	شاحب	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون
الكثافة	١ر٢٧–١ر٣٤	١ر١٣–١ر١٥	٠ر٩٢٦–٠ر٩٤١	١ر١٨–١ر٢٠	١ر٠٤–١ر٠٨	١ر٣٦–١ر٤٠	١ر٣٨–١ر٤٠
معامل الإنكسار	١ر٤٦–١ر٥٠	١ر٥٣	١ر٥٢–١ر٥٤	١ر٤٨–١ر٥٠	١ر٥٩–١ر٦٠	١ر٥٤	–
مقاومة الكيميائية تجاه :							
الحموض المعدنية المضعفة	لإنس	جيده	ممتاز	جيده	ممتاز	ممتاز	جيد
الحموض المعدنية القوية	ضعيف	ضعيف	ممتاز	لإنس	ممتاز	فوق الجيد	ضعيف
العوامل المؤكسدة	ضعيف جداً	ضعيف	لإنس	فقط نخ	ممتاز	جيد	ضعيف
القلويات المضعفة	ضعيف	لا يتأثر	ممتاز	جيد	ممتاز	ممتاز	جيد
القلويات القوية	ضعيف جداً	لا يتأثر	ممتاز	ضعيف	ممتاز	ممتاز	ضعيف
الكحولات	ضعيف	جيد	جيد	–	ذراب	ضعيف	ضعيف
الكيتونات	ضعيف	جيد	وسط	ذراب	ضعيف	ضعيف	ضعيف
الاترات	لإنس	جيد	جيد	ذراب	ذراب	ضعيف	جيد
الهيدروكربونات الاروماتية	لإنس	جيد	جيد	يطبن	لإنس	ممتاز	لإنس
الزيوت	لإنس	جيد	ممتاز	جيد	ممتاز	ممتاز	جيد

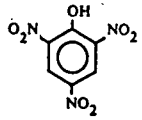
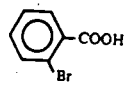
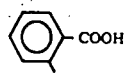
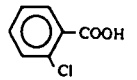
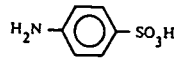
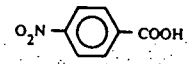
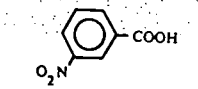
ملحق (٦)

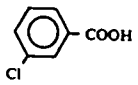
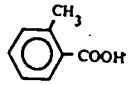
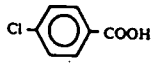
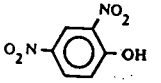
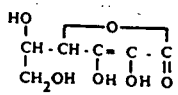
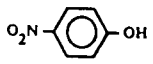
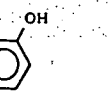
قيمة pK_a لبعض الحموض غير العضوية عند درجة حرارة ٢٥°م
(pK_a للماء = ١٥ر٧)

اسم الحمض	الصيغة	قيمة pK_a
حمض البوريك	H_3BO_3	٩ر٢٤
ثاني اكسيد الكربون	CO_2	٦ر٣٥
حمض الكربونيك	H_2CO_3	٦ر٣٧ (١٠ر٢٥)
حمض سيانيك	HOCN	٣ر٤٦
حمض هيدرويوديك	HI	٩ر٥٠
حمض هيدروبروميك	HBr	٩ر٠٠
حمض هيدروكلوريك	HCl	٧ر٠٠
حمض هيدروسيانيك	HCN	٩ر٢٢
حمض هيدروفلوريك	HF	٣ر١٨
كبريتيد الهيدروجين	H_2S	٦ر٩٧
حمض هيبوبروموز	HOBr	٨ر٦
حمض هيبوكلوروز	HOCl	٧ر٣٥
حمض هيبوفوسفوروز	H_3PO_2	١ر٢
حمض بيرأيوديك	HIO_4	١ر٦٤
حمض نيتريك	$HONO_2$	١ر٣
حمض النيتروز	HONO	٣ر٢٣
حمض الفوسفوريك	$(HO)_3PO$	٢ر١٥ (٢ر٧:١٢ر٣٨)
حمض الكبريتيك	$HOSO_2OH$	٥ر٢ (١ر٩٩)

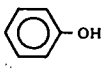
ملحق (٧)

قيمة pK_a لبعض المركبات العضوية عند درجة حرارة ٢٥°م
(pK_a للماء = ١٥ر٧)

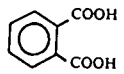
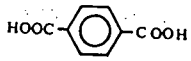
اسم المركب	الصيغة	قيمة pK_a
ثلاثي فلورو حمض الخل	CF_3COOH	٠ر٢
حمض بيكريك		٠ر٢٥
ارثو برومو حمض بنزويك		٢ر٨٤
ارثوا يودو حمض بنزويك		٢ر٨٥
كلورو حمض الخل	$ClCH_2COOH$	٢ر٨٥
ارثو كلورو حمض بنزويك		٢ر٩٢
ايودو حمض الخل	ICH_2COOH	٣ر١٢
حمض سلفانيليك		٣ر٢٣
بارانيترو حمض بنزويك		٣ر٤١
ميتانيترو حمض بنزويك		٣ر٤٧

اسم المركب	الصيغة	قيمة pK_a
ميتا كلورو حمض بنزويك		٣ر٨٢
حمض ارثو تولويك		٣ر٩١
بارا كلورو حمض بنزويك		٣ر٩٨
٤،٢ ــ ثنائي نيتروفينول		٤ر٠٩
حمض اسكوربيك		٤ر١٠
حمض بنزويك	C_6H_5COOH	٤ر١٩
حمض الخل	CH_3COOH	٤ر٧٤
حمض بروبيونيك	CH_3CH_2COOH	٤ر٨٧
بارانيتروفينول		٧ر١٥
جلايسين	H_2N-CH_2COOH	٩ر٧٨
ريزورسينول		٩ر٨١

تابع ملحق (٧)

اسم المركب	الصيغة	قيمة pK_a
الآنين	$H_2N - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}} COOH$	٩ر٨٧
فينول		١٠ر٠٠
ثلاثي فلورو حمض بروبيونيك	CF_3CH_2COOH	١٢ر٤
ميثانول	CH_3OH	١٥ر٥
إيثانول	CH_3CH_2OH	١٥ر٩
كحول بيوتيل ثالثي	$(CH_3)_3\ COH$	١٨ر٠
سيكلو بنتادايين		١٨ر٠
أسيتون	CH_3COCH_3	٢٠ر٠
إيثل اسيتات	$CH_3COOCH_2CH_3$	٢٥ر٠
اسيتونيترايل	$CH_3C \equiv N$	٢٥ر٠
اسيتيلين	$HC \equiv CH$	٢٥ر٠
إيثل أمين	$CH_3CH_2NH_2$	٣٥ر٠
بنـــزين		٤٣ر٠
إيثيلين	$H_2C = CH_2$	٤٤ر٠
ميثان	CH_4	٤٩ر٠
إيثان	CH_3CH_3	٥٠ر٠

تابع ملحق (٧)

اسم المركب	الصيغة	قيمة pK_a
حمض اكساليك	HOOC - COOH	١ر٢٣ (٤ر١٩)
حمض مالونيك	$HOOC - CH_2 - COOH$	٢ر٨٣ (٥ر٦٩)
حمض ارثوفثاليك		٢ر٨٩ (٤ر٣٤)
حمض الطرطريك	HOOC CH-CH-COOH HO OH	٢ر٩٨ (٤ر٣٤)
حمض ميزو طرطريك	« « «	٣ر٢٢ (٤ر٨٢)
حمض بارافثاليك		٣ر٥١ (٤ر٨٢)
حمض سكسينيك	$HOOC - CH_2CH_2 - COOH$	٤ر١٦ (٥ر٦١)

الرموز المستخدمة

alpha	ألفا	α
beta	بيتا	β
gamma	جاما	γ
Lambda	لمبدا	λ
meo	ميو	μ
by	باى	π
sigma	سيجما	σ
tau	تاو	τ
delta	دلتا	δ
neo	نيو	ν
Ortho	أرثو	o
meta	ميتا	m
para	بارا	P

aq	مائي aqueous	
dil.	مخفف diluted	
conc.	مركّز concentrated	
Ac	أسيتيل CH_3CO- acetyl	
Ts	بارا — تولوئين سلفونيل $P-CH_3C_6H_4SO_2-$	
TMS	رباعي ميثل سيالين $(CH_3)_4Si$ tetrahydrofuran	
THF	رباعي هيدروفيوران	
Bz	بنزيل Benzyl	
Me	ميثل CH_3- methyl	
Et	إيثل CH_3CH_2- ethyl	
n – Bu	عـ — بيوتيل $CH_3CH_2CH_2CH_2-$	
R	مجموعة ألكيل alkyl group	
Ar	مجموعة أريل aryl group	
Ph	فينل C_6H_5- phenyl	
X	هالوجين I, Br, Cl, F halogen	

تابع ملحق (٨)

n	نظامي (عادي) .	normal
t	ثالثي	tertiary
sec	ثانوي	secondary
Atm.	ضغط جوي	atmosphere
hr.	ساعة	hour
△	حرارة	heat
Lb.	رطل (باوند	(pound
^{o}C	درجة حرارة مئوية	

ملحق (٩)

كشاف المصطلحات العلمية والأسماء

حسب الحروف الأبجدية العربية

(أ)

إضافة نيكلوفيلية ٣٦٥ — ٣٨١	Nucleophilic addition
إضافة الكتروفيلية ٣٦، ٩٣ — ١٠٤	Electrophilic addition
انتزاع ٣٦، ٢١٥، ٢٢٨ — ٢٣٥	Elimination
إتزان كيميائي ٢٩	Chemical equilibrium
اسيتانيليد ٤٨٠ — ٤٨١	Acetanilide
ايميد ٤٥٤	Imide
ايثل أمين ٤٦٢	Ethyl amine
ايثل بنزين ١٣١، ٧٣٧	Ehtyl benzene
ايثيلين ٣٢، ٤٠، ٧٢، ٨٠، ٧٣٤	Ethylene
اثيلين جليكول ٧١٢	Ethylene glycol
استبدال (إحلال) نيكليوفيلي ٢٠٩ — ٢٢٨، ٢٣٤ — ٢٣٥	Nucleophilic substitution
استبدال الكتروفيلي ١٣٥ — ١٥٩، ٢٠٧، ٣٣٤، ٥٤٠، ٥٢٢، ٥٦٢ ٥٨١	Electrophilic substitution
اختبار لاسين ٢٥	Lassaigne test
اختزال ٥٤، ١٠٤ — ١٠٦، ٣٩٥ — ٤٠٠	Reduction
أروماتي (عطري) ٤٠، ١٢١، ١٧٠	Aromatic
أرثو كلوروفينول ١٣٣	o- Chlorophenol
إضافة حلقية ٧٥٥-٧٦٥	Cycloaddition

o- Nitrotoluene	أرثو ــ نيترو تولوئين ١٤٩
Azobenzene	ازوبنزين ٤٨٩
Coupling	ازدواج (اقتران) ٤٨٧
Azoxybenzene	أزوكسي بنزين ٤٨٩
Azoles	أزولات ٥٧٦ ــ ٥٨٨
Erythrose	أريثروز ٦٧١
Estradiol	استراديول ٦١٣
Esters	استرات ٣٠٤ ــ ٣٠٦، ٤٢٥ ــ ٤٢٨، ٤٤٦، ٤٥٠ ــ ٤٥٣
Esterification	استرة ٣٠٤ ــ ٣٠٦، ٤٢٥ ــ ٤٢٨، ٤٤٦، ٤٥٠ ــ ٤٥٣
Acetylation	أستلة ٤٧٧، ٤٨٠، ٤٩٣
Acetylene (Ethyne)	أسيتيلين (ايثاين) ٤٠، ٧٨، ٨٠، ٨٥
Ethyl acetate	اسيتات الايثل (خلات الايثل) ٤٣٧، ٤٥١
Ammonium acetate	أسيتات الأمونيوم ٤١٢
Sodium benzyl acetate	أسيتات بنزيل الصوديوم ١٣٢، ٤١٢
Phenyl acetate	أسيتات الفينل ٧٢٠
Acetal	أسيتال ٣٧٢ ــ ٣٧٥، ٦٧٣
Acetaldehyde	أسيتالدهيد ٣٥٠
Acetophenone	أسيتوفينون ٣٥٢، ٣٧٦، ٣٧٧
Acetophenone phenylhydrazone	اسيتوفينون فينل هيدرازون ٣٧٧
Acetamide	أسيتاميد ٤٥٣
Acetanilide	أسيتانيليد ٤٧١، ٤٨٠، ٤٨١
Acetone	أسيتون ١٠١، ١١١، ٣٥١، ٣٦٣
Acetonitrile	أسيتو نيتريل ٤٧٢، ٨٠٢
Acyl	أسيل ١٤٤، ٤٤١
Acetylides	أسيتيليدات ٩١ ــ ٩٢
Sodium acetylide	أسيتيليد الصوديوم ٩٢
Silver acetylide	أسيتيليد الفضة ٩١

Cuprous acetylide	أسيتيليد النحاسوز ٩١
Electromagnetic radiation	إشعاع كهرومغناطيسي ٢٣٩
Recrystallization	إعادة التبلور ٢٤
Quantum numbers	أعداد الكم ٣، ٤
Biosynthesis	الاصطناع الحيوي ٥٤٦، ٦٠٢، ٦٣٨-٦٤٩
Catalytic reforming	الاصلاح بالعامل المساعد ١٣٤
Steam reforming	الاصلاح البخاري ٧٣٢
Partial oxidation	أكسدة جزئية ٧٣٢
Oxidation	أكسدة ٣٠٧، ٣٤٠، ٣٩٥، ٦٤٦
Ozonolysis	أكسدة بالأوزون (الأوزنة) ١١٠ ــ ١١٣
Ethylene oxide	أكسيد الأيثيلين ٧٠٦
Oxime	أكسيم ٦٧٦
Thermal cracking	التحطيم (التكسير) الحراري ٥٣، ٧٢٧
Alkaloids	القلويدات (أشباه القلويدات) ٥٣٣، ٦١٤ ــ ٦٢٥، ٦٤٤-٦٤٩
Alanine	ألانين ٦٥٤
Cinnamic aldehyde	ألدهيد السينامك ٣٨٤
Alkane	ألكان ٣٩ ــ ٦٨
Alkyne	ألكاين ٧١ ــ ١١٧
Alkene	ألكين ٧١ ــ ١١٧
Electron	الكترون ٣ ــ ١٦
Alkyl	ألكيل ٤٥
Electrophile	الكتروفيل ٣٥
Alkylation	ألكلة ١٤٠ ــ ١٤٤، ٥٤٧ ــ ٥٤٨
Aliphatic	أليفاتي ٤٠٩
Ammonia	أمونيا (نشادر) ١٥، ٧٣٣-٧٣٤
Allose	ألوز ٦٧٣
Amylopectin	اميلوبكتين ٦٩٨

Amines	أمينات ٤٦١ — ٤٩٥
Primary amines	أمينات أولية ٤٦١، ٤٨٢
Secondary amines	أمينات ثانوية ٤٦١، ٤٨٢
Tertiary amines	أمينات ثالثية ٤٦١، ٤٨٢
Amino azobenzene	أمينو آزو بنزين ٤٨٨
Dehydrogenation	انتزاع الهيدروجين ٨٣ — ٨٤، ١٣٤
Dehydration	انتزاع الماء ٨٤، ٣٠٢ — ٣٠٤
Dehydrohalogenation	انتزاع هاليد الهيدروجين ٨١ — ٨٣، ٨٦
Elimination	انتزاع (حذف)
Anthracene	انثراسين ١٥٩، ١٦١، ١٦٣، ١٧٠
Anthocyanines	انثوسيانينات ٦٢٥ — ٦٢٩
Androsterone	أندروستيرون ٦١٤
Indole	إندول ٥٤٨ — ٥٥٦
Splitting of signals	إنشطار الحزم الطيفية ٦١٤
Invertase	إنفرتيز ٦٩٣
Anisole (phenyl methyl ether)	أنيسول (فينل ميثل ايثر) ١٥٠، ٣١١
Aniline	أنيلين ١٣١، ٤٦٧، ٤٧٤ — ٤٨٤
Walden Inversion	انعكاس (انقلاب) فالدن ٢٢١
Retention	انطباق ٢٢١
Osazones	أوزازونات ٦٨١-٦٨٣
Ethylene oxide	أكسيد الايثلين ٣١٨، ٧٢٤-٧٢٦
Ozonides	أوزونيدات ١١٢
Carbon monoxide	أول أكسيد الكربون ٧٣٢
Olefines	أوليفينات (ألكينات) ٧١، ٣٥٧، ٥٢٢
Ethane	ايثان ٤٢، ٤٧ — ٥٠
Ethers	ايثرات ٣١١ — ٣٢٠
Isoquinoline	أيزوكينولين ٥٧١ — ٥٧٦

Isopropylether	أيزو بروبيل ايثر ٣١١
Diethyl ether	ايثل ايثر (ثنائي ايثل ايثر) ٣١١
Vinyl ether	ايثر الفاينل ٣١١
Potassium ethoxide	ايثوكسيد البوتاسيوم ٢٩٨
Sodium ethoxide	إيثوكسيد الصوديوم ٢٩٨
Isoprene	أيزوبرين ٦٠٣
iso-Butane	أيزو — بيوتان ٤١ — ٤٣
iso-Butylene	أيزو — بيوتيلين ٨٠ — ٨٦
Isocyanate	أيزو سيانات ٢٥٢
Ions	أيونات ٨
Oxonium ion	أيون الأكسونيوم ١٠٣، ٣٠٦، ٣٠٧، ٣١٦
Carbonium ion	أيون الكربونيوم (أيون الكربون الموجب، كاتيون الكربون) ٣٤، ٩٧ — ٩٩، ١٤٢، ٢١٩
Carbanion	أيون الكربانيون (أيون الكربون السالب، أنيون الكربون) ٣٤، ٤٩٩ — ٥٢٥
Molecular ion	أيون جزيئي ٢٧٥ — ٢٨٢، ٤٥٦
Imine	إيمين ٣٧٩
Enamine	إين أمين ٣٧٩ — ٣٨٠

(ب)

Para	بارا ١٣٢، ١٤٨ — ١٥٨، ٢٠٩، ٣٣٤ — ٣٣٧، ٤٧٩ — ٤٨٢
Paraformaldehyde	بارا فورمالدهيد ٣٥٠
Paraffins (Alkanes)	برافينات (ألكانات) ٣٩ — ٦٩
Propane	بروبان ٤٠ — ٥١
Propyl amine	بروبيل أمين ٤٦١
Propylene	بروبيلين ٧٢، ٨٠، ١٠٨

بروتون ٢٨ — ٣١، ٩٤ — ٩٧، ١٣٥، ٢٩٨ — ٢٩٩، ٣٢٩ — ٣٣٢، ٤١٣، ٤١٦ — Proton

بروتينات ١، ٦٥٣-٦٥٧، ٦٦٤-٦٦٦ — Proteins

بروبارستيرول ٥٢٥ — Broparoestrol

بروجسترون ٦١٣ — Progestrone

بروم ٥٧، ٨٣، ١٠٩، ١١٧، ٢٠٥، ٣٩٢، ٣٩٤، ٤٢٩، ٤٦٩، ٤٨٠، ٤٩٣ — Bromine

برومة ٥٧، ٥٨، ٦٠، ٩٣، ٤٨٠، ٤٩٣، ٤٩٤ — Bromination

برومو بنزين ١٣٦، ٥١٤ — Bromobenzene

بروموتولوئين ٢٧٩ — Bromotoluene

بروميد إثيل ٢٧٠ — Ethyl bromide

بروميد ايثل ماغنيسيوم ٤٩٩ — Ethyl magnesium bromide

بروميد البروبيل ٢١٠، ٢١١، ٤٥٩ — Propyl bromide

بروميد البنزويل ٤٣٧ — Benzoyl bromide

بروميد الميثل ٥٠٣ — Methyl bromide

بطيء ٢٠٩ — ٢٢٤ — Slow

بلاتين ٥٤، ١٠٤ — Platinum

بلمرة ١١٣ — ١١٧، ٤٣٢، ٤٣٣، ٥٤١ — Polymerization

بلورة ٢٤ — Crystallization

بنتان ٤٢ — Pentane

بنزالدهيد ٣٥٣، ٣٥٧، ٣٥٨، ٣٦٩، ٣٧٧، ٣٨٤، ٤٠٥، ٤٠٧ — ٤٠٨ — Benzaldehyde

بنزاميد ٤٣٦، ٤٤٠، ٤٤٧ — Benzamide

بنزوكينون ٢٤٥، ٣٤١، ٤٧٩ — Benzoquinone

بنزونيترايل (سيانيد الفينل) ١٥٦ — Benzonitrile (Phenyl cyanide)

بنزويل ٤٣٧ — Benzoyl

بنزيدين ٤٩١ — Benzidine

البوفادينوليدات ٦٣٧، ٦٣٨ — Bufadenolides

بنزيل أمين ٢١١، ٤٧٢ — Benzyl amine

بنزين ٤٠، ١٢١ — ١٣٠ — Benzene

بوليمر ١١٣ — ١١٧، ٧٣٩-٧٤١ — Polymer

بورفرين ٥٤٥ — Porphyrin

بيران ٥٥٦ — Pyran

بيرول ٥٣٣ — ٥٤٨ — Pyrrole

بيريدين ٥٥٦ — ٥٧٠ — Pyridine

بيوتادايئين ٧٥، ١٠٧، ١٠٨ — Butadiene

بيوتان ٤١ — ٥١، ٥٣٤ — Butane

بيوتيلين ٧٩، ٨٠، ٨٨، ١٩٥ — Butylene

بيورين ٥٨٨ — ٥٩٠ — Purine

(ت)

تأثير تحريضي (حاث، إيحائي) ٢١، ٢٢، ٦٨، ١٥٣ — Inductive effect

تأثير تأرجحي (طنيني) ٢٣، ١٢٣ — ١٢٨، ١٥١ — ١٥٦، ١٦١ ٥٤٤، ٥٦١ — Resonance effect

تأرجح (طنين، رنين) ٢٣، ١٠٩، ١٢٣ — ١٣٠، ٤١٥ — Resonance

تاموكسفين ٥٢٤ — Tamoxifen

تبلور ٢٤ — Crystallization

تجزؤ ٢٧٤ — ٢٨٣ — Fractionation

تحلل بالماء (تميؤ) ٤٤٤ — ٤٤٧، ٤٦٠، ٧١٨ — Hydrolysis

تحليل كيفي (وصفي) ٢٤، ٢٥ — Qualitative analysis

تحليل حجمي ٢٦ — Quantitative analysis

تحول تلقائي ٦٧٥، ٦٩٠ — Mutarotation

تحول موضعي (إعادة ترتيب) ٩٦ — ٩٩، — Rearrangement

الترتيبات الالكترونية (التوزيع الالكتروني) ٦، ٧، ١١ — Electronic configuration

Robinson annulation — تفاعل روبنسن ٧٦٥
Friedel-Crafts reaction — تفاعل فريدل — كرافتس ١٤٠ — ١٤٦،
Wurts reaction — تفاعل فورتز ٥٥، ٥٦
Fisher reaction — تفاعل فيشر ٥٤٩
Fittig's reaction — تفاعل فيتج ٣٨١
Cannizzaro reaction — تفاعل كانيزارو ٤٠٠، ٤٠١
Kiliani's reaction — تفاعل كيلياني ٦٦٩
Reimer - Teiman reaction — تفاعل ريمر — تيمان ٣٣٨
Clemmensen's reaction — تفاعل كليمنسن ١٤٦، ٣٩٩ — ٤٠٠
Kolbe reaction — تفاعل كولب ٣٣٨
Mannich reaction — تفاعل مانيخ ٣٩١ — ٣٩٥
Madelung reaction — تفاعل مادلنغ ٥٥٠
Knorr's pyrrole synthesis — تفاعل (تحضير) نور لتحضير البيرول ٥٣٥ — ٥٣٧
Hell - Volhard - Zelinsky reaction — تفاعل هيل — فولهارد — زيلينسكي ٤٢٩
Hofman's reaction — تفاعل هوفمان ٢٣٠، ٢٣١، ٤٦٩
Haworth synthesis — تفاعل (تحضير) هورث ١٦٣ — ١٦٤
Destructive distillation — تقطير اتلافي ١٣٤
Steam sistillatiorm — تقطير بخاري ٢٤
Vaccum distillation — تقطير تحت ضغط مخلخل (منخفض) ٢٤
Valency — تكافؤ ٧، ٩، ١١
Toluene — تولوئين ١٣١، ١٣٤، ١٤٧ — ١٤٩، ١٥٨، ٢٠٦، ٢٨٤، ٣٥٨، ٥٦٦

(ث)

Coupling constant — ثابت الازدواج ٢٧٠ — ٢٧٤
Equilibrium constant — ثابت الاتزان ٣٣٠، ٤١٣ — ٤١٦
Tertiary — ثالثي ٢٨٩، ٤٦١

Terpenes — تربينات ٦٠٣ — ٦١٠، ٦٤٢-٦٤٤
Configuration — ترتيب
Sublimation — تسامي ٢٤
Testosterone — تستوستيرون ٦١٤
Isomerism — تشابه (تشكل، تماكب) ٤١، ٨٦، ٢٤، ١٧٣ — ١٩٣
Optical isomerism — تشابه ضوئي (تشكل ضوئي) ١٧٦
Stereoisomerism — تشابه فراغي (تشكل فراغي) ١٧٣
Geometrical isomerism — تشابه هندسي (تشكل هندسي) ٦٥، ٨٦ — ٩٠
Saponification — التصبن ٤٤٦، ٧١٧
Enantiomerism — تطابق صوري ١٨٠
Hybridization — تهجين ١١، ١٥، ٧٥ — ٧٨
Steam cracking — تكسير بخاري ٥٣
Thermal cracking — تكسير حراري ٨٣ — ٨٤
Hofman degradation — تكسير هوفمان ٤٦٩
Addition reaction — تفاعل إضافة ٣٦، ٩٣ — ١٠٤، ٣٦٥ — ٣٨١
Substitution reaction — تفاعل استبدال (إحلال) ٣٦، ١٣٥ — ١٥٩، ٢٠٧ — ٢٢٨، ٢٣٤ — ٢٣٥
Elimination reaction — تفاعل انتزاع (حذف) ٣٦، ٢١٥، ٢٢٨ — ٢٣٥
Nucleophilic reaction — تفاعل نيوكليوفيلي ٢٠٩ — ٢٢٨، ٢٣٤ — ٢٣٥
Perkin's reaction — تفاعل بيركن ٣٨٦ — ٣٨٧
Schiff's reaction — تفاعل شيف ٦٥٩
Grignard reaction — تفاعل جرينارد ٥٤، ٥٥، ٢٠٨، ٢٩٦، ٣٢٠، ٣٨١، ٤١٧، ٤١٨، ٥١١، ٥١٤
Reimer-Tiemann's reaction — تفاعل ريمرتيمان ٣٣٨
Skraup synthesis — تفاعل (تحضير) سكراب ٥٧١ — ٥٧٣
Sandmeyer's reaction — تفاعل ساندماير
Schotten-Baumann reaction — تفاعل شوتن — بومان ٤٥١
Diels-Alder reaction — تفاعل ديلز-ألدر ١٧٠، ٧٥٩ - ٧٦٤

Carbon dioxide	ثاني أكسيد الكربون ٤١٨، ٤٣١ — ٤٣٢
Secondary	ثانوي ٢٨٩، ٤٦١
Trimethyl amine	ثلاثي ميثل أمين ٤٦٢
Tribromoaniline	ثلاثي بروموأنيلين ٤٨٠
Tribromophenol	ثلاثي بروموفينول ٣٣٧
Triphenyl carbinol	ثلاثي فينل كربينول ٢٩٠
Trichloroaniline	ثلاثي كلورو انيلين ٤٦٤
Trinitroglycerol	ثلاثي نيترو جليسيرول ٣٠٦
Trinitro phenol (Picric acid)	ثلاثي نيترو فينول (حمض بكريك، حمض المر) ٢١٤، ٣٣١، ٣٣٥
1,2-Dichloropropane	٢،١ — ثنائي كلوروبروبان ٢٠٦
Ethylene dichloride	ثنائي كلوريد ايثيلين ٨٩، ٩٣
Dimethyl amine	ثنائي ميثل أمين ٤٦٢
Thiophene	ثيوفين ٥٣٣ — ٥٣٤

(ج)

Periodic table of elements	الجدول الدوري للعناصر ٨ — ١٠، ٨٣٨-٨٣٩
Free radicals	جذور حرة ٣٤، ٥٨ — ٦٠، ١٠٨، ١١٣ — ١١٦، ١٤٧، ٣٤٢
Molecule	جزيء ٨ — ٣٣، ٣٧٢
Polar molecules	جزيئات قطبية ١٦ — ١٩
Glucose	جلوكوز ٦٧٠، ٦٧١، ٦٧٣-٦٨٣
Glucosazone	جلوكوزازون ٦٨١
Glucose phenyl hydrazone	جلوكوز فينل هيدرازون ٦٨١
Methyl glucoside	جلوكوزيد الميثل ٦٧٤
Glyceraldehyde	جليسيرالدهيد ٦٧٢
Glycerol	جليسرول ٢٩٢، ٥٧١ — ٥٧٢، ٥٩٩، ٧٠٩، ٧١٢-٧١٨
Ethylene glycol	جليكول إيثلين ٧٣٩
Glycine (Amino acetic acid)	جليسين (حمض أمينو أسيتيك) ٤٤٢، ٤٤٥
Glycogen	جليكوجين ٦٦٩
Glycolipids	جليكوليبيدات ٧٠٩، ٧١٠

(ح)

Transition state	الحالة الانتقالية ٦٣
Acid	حمض (حامض) ٤٠٩
Conjugate acid	حمض مرافق ٢٨
Acids	حموض ٤٠٩
Nucleic acids	حموض نووية ٥٩٠ — ٥٩٣، ٦٦٥
Amino acids	حموض أمينية ٦٥٣-٦٦٦
Stearic acid	حمض ستيريك ٧١٢
Ascorbic acid (Vitamin C)	حمض اسكوربيك (فيتامين سي) ٦٨٦
Acetic acid	حمض الخل (حمض أسيتيك) ٤١٠، ٤١٤، ٤٤٠
Acrylic acid	حمض أكريليك ٤١٠
Oxalic acid	حمض أكساليك ٤١١
Adipic acid	حمض أديبيك ٤١١، ٤٣٢
Oleic acid	حمض أوليك ٦٩٥
Oleanolic acid	حمض أولين أوليك ٦٠٩
Isovaleric acid	حمض ايزوفاليريك ٤١٤، ٤٢٩
Butyric acid	حمض بيوتيريك ٤٠٩، ٤١٤
Picric acid (Trinitrophenol)	حمض بكريك (ثلاثي نيتروفينول) ٣٢٤
Benzoic anhydride	حمض بنزويك اللامائي (بلا ماء حمض بنزويك) ٤٣٨
Benzoic acid	حمض بنزويك (حمض الجاوي) ١٤٧، ٤١٠، ٤١٤
Fatty acid	حمض دهني ٤٤٦، ٧٠٧، ٧١٢
Benzene sulphonic acid	حمض بنزين سلفونيك ١٣١، ١٣٧ — ١٣٨

Phthalic acid	حمض فثاليك ٤٣٣، ٦٥٩
Phthalic anhydride	حمض فثاليك اللامائي (بلا ماء حمض فثاليك) ١٦٤
Gluconic acid	حمض جلوكونيك ٦٨٠
Salicylic acid	حمض ساليسيليك (حمض الصفصاف) ٣٢٤، ٤١٠
Saccharic acid	حمض سكاريك ٦٨٠
Succinic acid	حمض سكسينيك ٤١١
Succinic anhydride	حمض سكسينيك لا مائي (بلا ماء حمض سكسينيك) ١٦٤
Sulphanilic acid	حمض سلفانيليك ٤٨٢
Cinnamic acid	حمض سينامك ٣٨٧
meso-Tartaric acid	حمض ميزو ــ طرطريك ١٧٧ ــ ١٧٨
o-Toluene sulphonic acid	حمض أرثو ــ تولوئين سلفونيك ١٤٩
Formic acid	حمض فورميك (حمض النمل) ٣٥٠، ٤٠٩، ٤١٤
o-Phenol sulphonic acid	حمض أورثو ــ فينول سلفونيك ٣٢٤
Monochloroacetic acid	حمض أحادي كلورو أسيتيك ٤١٤، ٤١٧
Dichloroacetic acid	حمض ثنائي ــ كلورو أسيتيك ٤١٤، ٤١٧
Trichloroacetic acid	حمض ثلاثي ــ كلورو أسيتيك ٤١٧
Sulfuric acid	حمض كبريتيك ٨٥، ١٣٧ ــ ١٣٨، ٧٣٥
Malonic acid	حمض مالونيك ٤١١
Maleic anhydride	حمض ماليك لا مائي (بلا ماء حمض ماليك) ١٧٠
Nitric acid	حمض نيتريك ١٣٩
Nitrous acid	حمض نيتروز ٤٨٢ ــ ٤٨٣
Nitrobenzoic acid	حمض نيترو بنزويك ١٥٨
Palmitic acid	حمض النخليك ٤١٤، ٧١٢
Hydrochloric acid	حمض هيدروكلوريك ٩٦، ٢٠٦
Hypohalous acid	حمض هيبوهالوز ١٠٢
Heat	حرارة (Δ) ٥٧، ١٤٨، ٥٧٣، ٥٨٥، ٥٨٦
Cyclic	حلقي ٤٠، ٦٤ ــ ٦٩، ٥٢٧

Ribonucleic acid (RNA)	حمض نووي رايبوزي ٥٩٠ ــ ٥٩٣، ٦٦٥
Deoxy ribonucleic acid (DNA)	حمض نووي دي أوكسي رايبوزي ٥٩٠ ــ ٥٩٢، ٦٦٥

(خ)

Vanadiumpentoxide	خامس أكسيد الفانديوم ٥٦٦
Vinegar	خل ٤٠٩
Yeast	خميرة ٦٨٦، ٦٩٣
Rate determining step	الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ٢١٩
Physical properties	الخواص الفيزيائية (الطبيعية) ١١، ١٨، ٥١، ٧٩، ١٣٠، ٢٠٥، ٢٩١، ٣١٢، ٣٢٦، ٣٥٤، ٤١٢، ٤٦٥، ٦٧٧
Chemical properties	الخواص الكيميائية ١١

(د)

Dacron	داكرون ٤٣٣
Melting point	درجة الإنصهار ٢٤
Boiling point	درجة الغليان ١٨
Diazotisation	دستزة (تكوين مركب الديازونيوم) ٤٨٣ ــ ٤٨٥
Fats	دهون ٧١٢-٧١٨
Free rotation	دوران حر ٤٩ ــ ٥١، ٨٧، ١٧٥ ــ ١٧٦
Specific rotation	الدوران النوعي ١٧٨
Diazonium	ديازونيوم ٤٨٣ ــ ٤٩٥

(ذ)

Atom	ذرة ٣،٦
Asymmetric carbon atom	ذرة كربون غير متماثلة (غير متناظرة) ١٧٩ــ١٨١، ١٨٥ ــ ١٨٧، ٦٧٢
Tetrahedral carbon atom	ذرة كربون هرمية ١٢

Solubility	ذوبانية (ذائبية) ١٨

(ر)

Carbon tetrachloride	رابع كلوريد الكربون ١٨، ٥٨
Sigma bond	رابطة سيجما (σ) ١٢٤
Pi bond	رابطة باي (π) ١٢٥
Ionic bond	رابطة أيونية ٨
Covalent bond	رابطة تساهمية ٨،٩
Polar bond	رابطة قطبية ١٠، ١١، ١٦، ١٧
Hydrogen bonding	رابطة هيدروجينية ١٨، ١٩
Tetraethyllead	رباعي ايثل الرصاص ٥٠٠
Racemic	راسيمي ١٨٨ — ١٩١
Resonance	تأرجح (طنين أورنين) ٢٣، ٢٥٨
Conjugated double bonds	روابط ثنائية متبادلة (مزدوجة) ٤٠

(ز)

Xylene	زايلين ١٣٣
Tetrahedral angle	زاوية هرم رباعي (زاوية رباعي السطوح) ١٢
Essential oils	زيوت طيارة ٦٠٣، ٦١٠

(س)

Electronegativity	السالبية الكهربية ٨، ١٠، ٥٠
Salicylaldehyde	ساليسيل ألدهيد ٣٢٤، ٣٥٣
(o-Hydroxybenzaldehyde)	(أرثو — هيدروكسي بنزالدهيد)
Steroids	ستيرويدات ٦١٠ — ٦١٤
Sphingolipids	سفينجوليبيدات ٧٠٩
Saccharin	سكارين ٦٨٠
Beet sugar	سكر البنجر ٦٨٩
Cane sugar (sucrose)	سكر القصب (سكروز) ٦٨٩، ٦٩٣، ٦٩٤
Invert sugar	سكر محلول (مقلوب) ٦٩٣
Side chain	سلسلة جانبية ١٤٦ — ١٤٨، ٥٦٥ — ٥٦٨
Dimethyl sulphate	سلفات ثنائي الميثل (ثنائي ميثل سلفات) ٣١٤
Sulphonation	سلفنة ١٣٧
Benzene sulphonamide	سلفون أميد بنزين ٤٧٨
Homologous series	سلسلة مقارنة (متتاليات متجانسة) ٤٣
Reaction rate	سرعة التفاعل (معدل التفاعل) ٢١٩ — ٢٢٠
Sesquiterpenes	سيسكو يتربينات ٦٠٣، ٦٠٥ — ٦٠٦
Cyanides	سيانيدات (نيتريلات) ٣٣
Potassium cyanate	سينات البوتاسيوم ١، ٢
Cyclohexane	سيكلوهكسان ٤٠، ٦٤ — ٦٨
Cylcohexanol	سيكلوهكسانول ٢٩٠
Cellobiose	سيلوبيوز ٦٩٥-٦٩٦
Cellulose	سيليولوز ٦٩٧-٧٠٢
Cellulose nitrate	نترات السيليلوز ٦٩٩-٧٠٠
Cellophane	سيلوفان ٧٠٠-٧٠١

(ش)

Formal charge	الشحنة التقديرية ١٩، ٢٠، ٢١
Electromagnetic radiation	شعاع كهرومغناطيسي ٢٣٩ — ٢٤١
Wax	شمع ٦٩٠
Free radical	شق حر (جذر حر) ٣٤، ٥٨ — ٦٠

(ص)

Soap	صابون ٧١٨-٧٢١
Formulae	صيغة ٢٦ — ٢٨

صيغة تجريبية (أولية) ٢٦ Empirical formulae
صيغة بنائية ٢٧ Structural formulae
صيغة جزيئية ٢٧ Molecular formulae
صيغة ككيولي ١٢٢ Kekule's formulae

(ض)

ضوء مستقطب ١٧٨ — ١٨٩ Polarised light

(ط)

طارد للحرارة ٦١ Exothermic
طاقة تفكك الروابط ٣٤، ٦٢ Bond dissociation energy
طاقة التنشيط ٦٣، ٢١٩، ٢٢٢ Activation energy
طاقة الوضع ٦٣، ٢١٩، ٢٢٢ Potential energy
طرطرات ١٩٠ Tartarates
طريقة جبريل ٤٧٢، ٤٧٣ Gabriel's method
طريقة هينزبرج ٤٧٧ Hinsberg's method
طريقة وليمسون ٣١٣ — ٣١٦ Williamson's method
طيف الأشعة تحت الحمراء ٢٤٩ — ٢٥٧، ٣٤٣، ٤٠٣، ٤٥٤ — ٤٥٦، Infrared spectrum (IR)
طيف الأشعة فوق البنفسجية ٢٤١ — ٢٤٨، ٤٥٤، ٥٩٤، ٥٩٥ Ultraviolet spectrum (UV)
طيف الطنين النووي المغناطيسي ٢٥٨ — ٢٧٣، ٣٤٤، ٤٠٤، ٤٥٦، ٥٩٦ Nuclear Magnetic Resonance spectrum (NMR)
طيف الكتلة ٢٧٤ — ٢٨٦، ٣٤٤، ٤٠٤، ٤٥٦ Mass spectrum (MS)

(ظ)

ظلي ٤٩، ٥٠ Eclipsed

(ع)

عامل مساعد (عامل حفز) ٥٤، ١٠١، ١٠٤، ١٣٤، ١٤٠، ٤٢٤، ٥٣٩ Catalyst
عدد ذري ٣ Atomic number
عدد الكم الرئيسي ٣، ٤ Principal quantum number
عنصر ٧، ٢٥ Element
عناصر انتقالية ٤٩٩ Transition elements
عزم قطبي (محصلة قطبية) ١٧ Dipole moment

(غ)

غاز خامل (نادر) ٧، ٨ Rare gas
غاز التصنيع ٧٢٩، ٧٣٢-٧٣٣ Synthesis gas
غاز طبيعي ١، ٥٢، ٧٢٦-٧٣٠ Natural gas
غير متماثل (غير متناظر) ١٧٦ — ١٧٧ Asymmetric
غير متجانس ٣٤، ٥٢٧ Heterogeneous
غير مشبع ٣٩ — ٤٠، ٣٨٧ Unsaturated
غلاف التكافؤ ٧ Valence shell

(ف)

فثاليميد ٤٥٤ Phthalimide
فحم ١، ٥٢، ١٣٤، ٧١٤ Coal
فركتوز ٦٧٠، ٦٧١، ٦٧٦، ٦٨١-٦٨٣، ٦٩٣ Fructose
فركتوز فينل هيدرازون ٦٨٢ Fructose phenylhydrazone
فركتوزازون ٦٨١-٦٨٢ Fructosazone
فلافونات ٦٢٥ — ٦٢٩ Flavones
فينل ١٣١ — ١٣٢ Phenyl

Phenyl ethanol	فينل إيثانول ٢٩١
Phospholipids	فسفوليبيدات ٧٠٨-٧٠٩
Phosphoglycerides	فسفوجليسيريدات ٧٠٨-٧٠٩
Chromatography	فصل لوني ٢٤
Hyperconjugation	فوق الازدواج ١٥٤
Phenylhydrazine	فينل هيدرازين ٣٧٧
Phenyl hydrazone	فينل هيدرازون ٣٧٧
Formaldehyde	فورمالدهيد ٣٥٠
Phenol	فينول ٣٢٣ — ٣٤٦
Vitamin C (ascorbic acid)	فيتامين سي (حمض أسكوربيك) ٦٨٦
Vitamin A	فيتامين أ ٦٠٦
Vitamin K_1	فيتامين ك$_1$ ٧١١
Vitamin D_3	فيتامين د$_3$ ٧١١
Furan	فيوران ٥٣٣ — ٥٣٤

(ق)

Lewis's rule	قاعدة لويس ٩
Hund's rule	قاعدة هند ٦
Pauli's expulsion principle	قاعدة بولي للاستبعاد ٥
Markovnikov's rule	قاعدة ماركونيكوف ٩٨ — ١٠٠
Conjugated base	القاعدة المرافقة ٢٨، ٤١٥
Mannich base	قاعدة مانيخ ٣٩٢
Basicity	القاعدية ٢٨ — ٣١، ٤٧٣ — ٤٧٦
Polarity	قطبية ٩ — ١١، ١٦ — ١٩
Coal tar	قطران الفحم الحجري ٥٢، ١٣٤

(ك)

Cardenolides	الكاردينوليدات ٦٣٧، ٦٣٨
Carvone	كارفون ٦٠٤
Camphor	كامفور ٦٠٤
Reagent	كاشف (عامل) ٣٥
Magnesium sulfate	كبريتات المغنسيوم ٣٧٣
Ethyl alcohol	كحول الايثل (الكحول الايثيلي) ٨١، ٢٩٠، ٢٩٨، ٣١٠
Allyl alcohol	كحول الأليل ٢٩٠
iso-Propyl alcohol	كحول الأيزو بروبيل ١٠٢، ٢٩٠، ٢٩١، ٢٩٣
n-Propyl alcohol	كحول البروبيل العادي (النظامي) ٢٩٣
Benzyl alcohol	كحول البنزيل ٢٦٢
Butyl alcohol	كحول البيوتيل ١٠٠، ١٠٢، ٢٩٠
Methyl alcohol	كحول الميثل ٢٩٢، ٢٩٨
Alcohols	كحولات ٣٣، ٨٤، ٢٠٧، ٢٥٢، ٢٥٤، ٢٨٨، ٤٢٢
Primary alcohols	كحولات أولية ٢٨٩، ٢٩٦
Secondary alcohols	كحولات ثنائية ٢٨٩، ٢٩٦
Tertiary alcohols	كحولات ثالثية ٢٨٩، ٢٩٦
Carboxyl	كربوكسيل ٤٠٩
Carbon	كربون (فحم) ١، ٢، ٦
Carbonyl	كربونيل ٣٤٩، ٤٠٩
Carbohydrates	كربوهيدرات ١، ٦٦٩
Calcium carbide	كربيد الكالسيوم ٨٥
Cresol	كريسول ٣٢٤، ٣٢٧، ٣٣١
Chlorine	كلور ٥٧ — ٥٩، ٩٣، ٣٩٢، ٣٩٤، ٤٢٩
Chlorination	كلورة ٥٧، ٦٠، ٩٣، ٢٠٥
Chloropropane	كلورو بروبان ٢٠٦
Chlorobenzene	كلورو بنزين ١٣١

Chlorobutane	كلورو بيوتان ٦٠، ٨٢، ٢٠٤، ٢١٥
Clomid	كلوميد ٥٢٢ — ٥٢٣
Chlorophyll	كلوروفيل ٥٤٦
Chloroform	كلورو فورم ٥٨، ٦٠٢
Lassaigne test	كشف لاسين ٢٥
Lithium chloride	كلوريد ليثيوم ٨
Ammonium chloride	كلوريد الأمونيوم ٢،١
Acetyl chloride	كلوريد الاسيتيل ٤٣٧
Aluminium chloride	كلوريد الألومنيوم ١٤٠
Benzal chloride	كلوريد البنزال ٢٠٤
Benzyl choride	كلوريد البنزيل ١٣٢، ٤٦٧
Benzene diazonium chloride	كلوريد ديازونيوم البنزين ٤٨٣
Benzene sulphonyl chloride	كلوريد سلفونيل البنزين ٤٧٧ — ٤٧٨
Vinyl chloride	كلوريد الفاينل ٢٠٤، ٧٣٦
Methyl chloride	كلوريد الميثل ١٨، ٥٨
Acid chlorides	كلوريدات الحموض ٤٤٩
Ketal	كيتال ٣٧٢ — ٣٧٥
Cholesterol	كوليسترول ٦١١ — ٦١٢، ٧١١
Ketone	كيتون ٣٤٩ — ٤٠٥
Kerosine	كيروسين ٥٣
Quinoline	كينولين ٥٧١ — ٥٧٦
Kcal/mole	كيلو سعر حراري /مول (كيلو كالوري /مول) ١٢٦ — ١٢٧
	كيتينات ٧٥٧

(ل)

Plastics	اللدائن (البلاستيك) ١١٥، ٧٣٩-٧٤٦، ٧٩٨
Lactose	لاكتوز ٦٩٤-٦٩٥
Delocalized	لاموضعية ١٢٣ — ١٢٨

Lipids	ليبيدات (دهنيات) ٧٠٥-٧١٧

(م)

Gauche	مائل ٥١
Homologous series	متتاليات متجانسة (سلسلة مقارنة) ٤٣
Homogeneous	متجانس ٣٤
Optical isomers	متشابهات ضوئية (متشكلات، متماكبات) ١٧٦ — ١٨٧
Diastereoisomers	متشابهات فراغية (ديا ستيريو أيزومرات) ١٨٦، ١٨٧
Geometrical isomers	متشابهات هندسية ٨٦ — ٩٠، ١٧٦
Staggered	متعاقب ٤٩
Methyl amine	ميثل أمين ٤٦٢
Methylene group	مجموعة ميثيلين ٤٣
Functional group	مجموعة فعالة (مجموعة وظيفية) ٣١ — ٣٣
Enol group	مجموعة اينول ١٠١، ٣٦٢ — ٣٦٤
Nitro group	مجموعة نيترو ٣٣
Alkyl group	مجموعة ألكيل ٤٥
Hydroxyl group	مجموعة هيدروكسيل ٣٣، ٢٨٩، ٣٢٣
Fehling's solution	محلول فهلنج ٤٠٢
Orbital	مدار (مجال الكتروني) ٣ — ٧
Atomic orbits	مدارات ذرية ٣،١١
Compound	مركب ٢، ٢٣، ٣٢
	مركبات أملاح الأمونيوم رباعية الألكيل
Quaternary alkyl ammonium salt compounds	٤٦٦، ٥٦٠
Anti-	معاكس (متعاكس) ٢٣١
Unsaturated compounds	مركبات غير مشبعة ٣٩
Saturated compounds	مركبات مشبعة ٣٩
Conjugated	متبادل (مترافق، متناوب، مزدوج) ١٠٦ — ١٠٨
Methyl tert-butylether	ميثل ثالثي بيوتل إيثر ٧٣٨

Energy levels	مستويات الطاقة ٥
Mass spectrograph	مطياف الكتلة ٢٧٤
Saturated	مشبع ٣٩
Metal	معدن ٥٤، ٢٨٩، ٢٩٨، ٤٩٩
Maltose	مالتوز ٦٩٠-٦٩٢
Mole	مول ١٢٥ — ١٢٧
Maltase	مالتاز ٦٧٥
Detergents	منظفات ٧١٨-٧٢١
Meta-	ميتا — ١٣٢، ١٤٨ — ١٥٨، ٤٣٥
m-Dinitrobenzene	ميتا — ثنائي نيتروبنزين ١٣٢
Methane	ميثان ١١ — ١٤، ١٨، ٤٢
Sodium methoxide	ميثوكسيد الصوديوم ٢٩٧
Mechanism	ميكانية (ميكانيكية) ٥٨، ١٠٢، ١٣٤، ١٣٦ — ١٤٦، ٢١٣، ٢١٧ — ٢٢٢، ٣٣٩، ٣٦٥، ٤٠١، ٤٢٧، ٥٣٦، ٥٤٩

(ن)

Nylon	نايلون ٤٣٢
Cellulose nitrate	نترات السليلوز ٦٩٩-٧٠٠
Nitration	نترتة ٦٤، ١٣٨، ١٣٩، ٣٣٤، ٤٣٥، ٤٨١، ٥٤٠، ٥٦٢
Copper	نحاس ٥٦
Tautamerization	نزوح بروتوني ١٠١
Isotopes	نظائر ٢٧٧ — ٢٧٩، ٤٢٦، ٦٤٢
Conjugated system	نظام متبادل (متناوب، مزدوج) ١٠٦، ١٠٧
Bronsted-Lowry theory	نظرية برونستد — لوري ٢٨ — ٣٠
Lewis theory	نظرية لويس ٣٠
Atom nucleus	نواة الذرة ٣
Nitroaniline	نيتروأنيلين ٤٨١، ٤٩٦، ٤٩٧

Nitrobenzene	نيتروبنزين ١٣٩، ١٥٧، ٤٩٤، ٥٧٢
Nitrogen	نيتروجين (أزوت) ٤٦١، ٤٦٣، ٤٧٣، ٤٧٥، ٤٨٥، ٤٨٧، ٥٣٠، ٦١٤
Nitroso benzene	نيتروزو بنزين ١٣٩، ١٥٠، ٤٩٤
Nitroso-N,N- dimethyl aniline	نيتروزو ثنائي ميثل أنيلين، ٤٨٣
Nitrotoluene	نيترو تولوئين ١٤٩
Nitrophenol	نيترو فينول ٣٣٥
Nickel	نيكل ٥٤، ١٠٤، ١٠٥، ٢٩٥
Nicotine	نيكوتين ٦١٤، ٦١٧ — ٦١٩
Nitromethane	نيتروميثان ٣٣
Nucleophile	نيوكليوفيل ٣٥، ٢٠٩ — ٢٣٣
Ninhydrin	نين هيدرين ٦٦٠-٦٦١

(هـ)

Heptane	هبتان ٥١
Hydrogenation	هدرجة ٥٤، ١٠٤، ٥٣٩
Insulin hormone	هرمون أنسولين ٦٦٤-٦٦٧
Helium	هليوم ٧
Hydrazobenzene	هيدرازوبنزين ٤٩٠، ٤٩١
Hydrogen	هيدروجين ٣٩
Hydrocarbons	هيدروكربونات ٣٩ — ٤١
Conformation	هيئة فراغية ٤٩ — ٥١
Hydride	هيدريد ٣٩٧
Lithium aluminium hydride	هيدريد ليثيوم ألومنيوم ٢٩٥، ٢٩٦، ٣٩٦ — ٣٩٩، ٤٣١، ٤٤٨، ٤٤٩
Molecular weight	وزن جزئي ٢٧
Atomic weight	وزن ذري ٢٦

يود (أيود) ٣٩٤، ٤٨٥، ٧١٥	Iodine
يودوبنزين (أيودو بنزين) ٥٧، ١٣٧، ٢٠٥، ٣٩٢، ٤٨٦	Iodobenzene
يودوفورم ٣٩٤	Iodoform
يوريا (بولينا، كرب أميد) ٢، ٣، ٧٢٩، ٧٣٤	Urea (Carbamide)

قائمة بأسماء المراجع العامة

List of General References

أولاً : العربيـــة

١ ــ حسن محمد الحازمي وسالم شويمان الشويمان (مراجعة عبد الله حجازي، كتاب المبادىء الأساسية في أطياف المركبات العضوية، الطبعة الأولى ١٤٠٠هـ ــ ١٩٨٠م.

٢ ــ محمد إبراهيم الحسن، وحسن محمد الحازمي، كتاب أسس الكيمياء العضوية (١٤٠٦هـ ــ ١٩٨٥م علماً بأنه استخدم بعض الأجزاء كما هي في هذا الكتاب).

٣ ــ صالح القادرى وفاروق قنديل، الكيمياء العضوية ٣، ٤ (منشورات جامعة حلب ــ كلية العلوم ١٩٨١م).

٤ ــ صالح أزمرلي، الكيمياء العضوية، (دار القلم ــ الكويت ١٩٧٦م).

٥ ــ وليم عوض، عبد القادر فطين، أساس الكيمياء العضوية، الطبعة الرابعة، (دار البحوث العلمية ــ الكيوت ١٩٧٤م).

٦ ــ ت. جراهام سولو مونز، ترجمة عادل جرار، الكيمياء العضوية، (الطبعة الثانية، دار جون وايلي وأولاده ــ نيويورك ــ ١٩٨٠م).

٧ ــ منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول، أساسيات الصناعات البتروكيمياوية (الكويت، ١٩٧٨م).

ثانياً : الأجنبية

8 - Brown, W.H., Introduction to Organic Chemistry (second edition, Willard Grant Press, USA, 1978).

9 - Handrickson, J.B., Cram, D.J. and Hammond, G.S., Organic Chemistry (third edition, McGraw-Hill, Kogakusha Ltd., 1970).

10 - Finar, I.L., Organic Chemistry Vol. I (sixth edition, Longman, London and New York, 1973).
11 - Joule, J.A. and Smith, G.F., Heterocyclic Chemistry (second edition, Van Nostrand Reinhold, UK, 1978).
12 - Kemp, W., Organic Spectroscopy (first edition, The Macmillan Press Ltd., UK, 1975).
13 - Morrison, R.T. and Boyd, R.N., Organic Chemistry (third edition, Allyn and Bacon Inc., USA, 1973).
14 - Roberts, J. and Caserio, M., Basic Principles of Organic Chemistry (W.A.Benjamin Inc., USA, 1964).
15 - Streitwieser, A.Jr. and Heathcock, C., Introduction to Organic Chemistry (second edition, Macmillan Publishing Co. Inc., USA, 1981).
16 - Williams, D.H. and Fleming, I., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry (second edition, McGraw-Hill Ltd., UK, 1973).
17 - Wingrove, A.S. and Caret, R.L., Organic Chemistry (third edition, Harper and Row, 1981).
18 - Zimmerman, H. and Zimmerman, I., Elements of Organic Chemistry, (Benziger Bruce and Glencoe Inc., USA, 1977).

قائمة بأسماء المراجع الخاصة

أولاً: الروابط والخواص :

1. General References 2, 8, 13, 14, 15 and 18.
2. Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. and Perrin, D.R., Purification of Laboratory Chemicals (Pergamon Press, 1982).
3. Bockhoff, F.J., Elements of Quantum Theory (Addison-Wesley Inc., 1969).
4. Cartmell, E. and Fowles, G.W., Valency and Molecular Structure (3rd ed., Butterworths, London, 1966).
5. Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond (3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, 1960).
6. Lowry, T.H. and Richardson, K.S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Ch. 1, 2 and 3 (Happer & Row Publisher, 1976).
7. March,J., Advanced Organic Chemistry, Ch. 1, 2 and 3 (McGraw-Hill Inc., 1977).

ثانياً : المركبات الهيدروكربونية :

1. General References 2, 4, 8, 10, 13, 14, 15 and 18.
2. Pryor, W.A., Free Radicals (McGraw-Hill, New York, 1965).
3. Wheland, G.W., Resonance in Organic Chemistry (Wiley, New York, 1955).
4. Bonner, W.A. and Castro, A.J., Essentials of Modern Organic Chemistry, Ch. 7, 8, 9 and 10 (Reinhold Inc., 1965).
5. Ferguson, L.N., The Modern Structural Theory of Organic Chemistry (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1963).
6. March, J., Advanced Organic Chemistry, Ch. 5 and 11 (McGraw-Hill Inc., 1977).

ثالثاً : التشابه الفراغي

1. General References 2, 4, 5, 9, 13 and 18.
2. Conrow,K. and McDonald, Deductive Organic Chemistry (addison-Wesley Publishing Company, 1971).

3. Eliel,E.L. Stereochemistry of Carbon Compound (McGraw-Hill, New York, 1962).
4. Lowry, T.H. and Richardson, K.S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Ch.2 (Happer & Row Publishers, 1976).
5. March, J., Advanced Organic Chemistry, Ch.4 (McGraw-Hill Inc., 1977).
6. Mislow,K., Introduction to Stereochemistry (W.A.Benjamin, New York, 1965).

رابعاً : الهاليدات العضوية وميكانيات التفاعلات :

1. General References 2, 6, 13 and 15.
2. Botton, R, Organic Mechanisms (Penguin Education, Penguin Library of Physical Sciences, 1972).
3. Hartshorn,S.R., Aliphatic Nucleophilic Substitution (Cambridge Univ. Press, London, 1973).
4. Ingold, C.K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1969).
5. Lowry, T.H. and Richardson, K.S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry (Happer & Row Publishers, 1976).
6. March, J., Advanced Organic Chemistry (McGrw-Hill Inc., 1977).

خامساً : أطياف المركبات العضوية :

1. General References 1, 9, 12, 13 and 16.
2. Dyke, S.F., Floyd, M.S. and Theobald, R.S., Organic Spectro-scopy, An Introduction (Penguin Library of physical Science, 1971).
3. Pavia,D.L., Lampman, G.M. and Kriz, Jr. G.S., Introduction to Spectroscopy (W.B.Saunders Company, 1979).
4. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, J.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds(John Wiley & Sons, Inc., 1974).
5. Williams, D.H. and Fleming, I., Spectroscopic Problems in Organic Chemistry (McGraw-Hill,Ltd., London, 1967).

سادساً : الايثرات والكحولات والفينولات :

1. General References 2, 4, 8, 13, 15 and 18.

2. Al-Hassan,M.I. and Miller, R.B., Stereospecific Synthesis of (E)- and (Z)- 1,4-Enediols (J.Org. Chem., 4115, 1983).
3. Bonner,W.A. and Castro,A.J., Essentials of Modern Organic Chemistry, Ch, 11 (Reinhold Inc., 1965).
4. Conrow,K. and McDonald, Deductive Organic Chemistry (Addison-Wesley Publishing Company, 1971).
5. Greene, T.W., Protective Groups in Organic Synthesis Ch. 2 and 3 (John Wiley & Sons Inc., 1981).
6. House, H.O., Modern Synthetic Reactions, Ch. 2, 3 and 5 (W.A.Benjamin, Inc., 1972).

سابعاً : مركبات الكربونيل :

1. General References 2, 3, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 17, and 18.
2. Al-Hassan, M.I. and Miller, R.B.,A Single Synthon for the (E)- B - Formylvinyl Anion and Cation (Tetrahedron Lett., 2055, 1983).
3. Al-Hassan, M.I., Miller, R.B. and McGarvey,G., A Single Synthon for Both the Carbonyl Anion and Cation (Synth. Commun., 969, 1983).
4. House, H.O., Modern Synthetic Reactions (W.A.Benjamin, Inc., 1972).
5. Bender, M.L., Mechanisms of Catalysis of Nucleophilic Reactions of Carboxylic Acid Derivatives (Chem. Revs., 53, 1960).
6. Lowry, T.H. and Richardson, K.S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Ch. 8 (Happer & Row Publisher, 1976).
7. Greene, T.W., Protective Groups in Organic Synthesis, Ch. 4 and 5 (John Wiley & Sons Inc., 1981).
8. March,J. Advanced Organic Chemistry, Ch.19 (McGraw-Hill Inc., 1977).

ثامناً : المركبات الحلقية غير المتجانسة والمركبات النيتروجينية.

1. General References 2, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 17 and 18.
2. Harper, H.A., Physiological Chemistry (15th edition, Lange Medical Publications, 1975).
3. Marks, G.S., Heme and Chlorophyll (D.Van Nostrand Company LTD, London, 1969).
4. Paquette, L.A., Principles of Modern Heterocyclic Chemistry (W.A.Benjamin, New York, 1968).
5. Al-Hazimi, H.M,Ph. D.Thesis (Univ.College, Cardiff, UK., 1967).

تاسعاً : المركبات العضومعدنية :

1. General References 3, 14, and 15.
2. Al-Hassan, M.I. and Miller, R.B., A Highly Stereoselective Synthesis of 1-Halo-1-(trimethylsilyl)-2,2-dialkyl Olefins (J.Org. Chem., 725, 1984).
3. Al-Hassan,M.I. and Al-Lohedan, H.A., Carboalumination of Alkynes-synthesis of Substituted Olefins (J.Coll. Sci., King Saud Univ., 243, 1985).
4. Al-Hassan, M.I., The Utility of Bromovinylsilane in Organic Synthesis (Ph.D. Dissertation, Univ. of California, Davis (1982).
5. Al-Hassan, M.I. and Miller, R.B., Sterospecific Synthesis of (Z)-Tamoxifen (J. Org. Chem., 2021, 1985.
6. Al-Hassan, M.I., Hydroalumination of Diphenylacetylene, synth. Commun., 353 (1986).
7. Al-Hassan, Synthesis of Clomid, Synth. Commun., 17, 1787 (1987).
8. Al-Hassan, M.I., Synthesis of Mono-and Diarylacetylenes, J. Organomet. Che., 227 (1990).
9. Al-Hassan, M.I., A One-Step Synthesis of Clomid Intermediate, OPPI, 116 (1991).
10. Negish, E., Organometallics in Organic Synthesis (Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1980).
11. Mole, T. and Jeffery, E.A., Organoaluminium Compounds (Elsevier, Amsterdam, 1972).
12. Tsuji, J., Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes (Springer-Verlag, Berlin, Heidelperg, 1975).

عاشراً : المنتجات الطبيعية :

1. General References 8, 9, 15 and 17.
2. Conrow,K and McDonald, Deductive Organic Chemistry (Addison Wesley Publishing Company, 1971).
3. Cordell, G.A., Introduction to Alkaloids, A Biogenetic Approach (John-Wiley & Sons, 1981).
4. Cram, J.M. and Cram, D.J., The Essence of Organic Chemistry (Addison-Wesley Publishing Company, 1980).
5. Finar,I.L., Organic Chemistry (Vol. II, Longmans, Gree and Co. Ltd., 1973).
6. Garrett,A.B., Discovery of Insulin (J.Chem. Educ., 211, 1963).

7. Hendrickson, J.B., The Molecules of Nature (W.A.Benjamin, New York, 1965).
8. Lehninger,A.L., Biochemistry (Worth, New York, 1970).
9. Percival, E.G.V. and Garnet,J., Structural Carbohydrate Chemistry (Miller Ltd., London, 1962).
10. 'Al-Hazimi, H.M. and Miana, G.A., Diterpenoids of Labiatae III (J.Chem. Soc. of Pak., in press, 1985).
11. Al-Hazimi, H.M. and Miana, G.A., Diterpenoids of Teucrium species (J.Chem. Soc. of Pak, in press, 1985).
12. Al-Hazimi, H.M., Deep M.S. and Miana, G.A., Isocarnosol, a Diterpene from salvia lanigera (Phytochemistry, 23, 919, 1985).
13. Al-Hazimi, H.M., Natural Products "book in Arabic" (1st edition, King Saud University, Saudi Arabia, 1990).
14. Koshinen, A., Assymmetric Synthesis of Natural Products (John- Wiley and Sons Ltd., UK, 1993).
15. March, J., Advanced Organic Chemistry (Fourth edition, John-Wiley and Sons, USA, 1991).

حادى عشر : الصناعات البتروكيميائية :

1. General References 7.
2. Hatch, L.F. and Matar,S., From Hydrocarbons to Petrochemicals (Gulf Publishing Company, 1981).
3. Saunders,K.J., Organic Polymer Chemistry (Chapman and Hull Ltd., 1973).
4. The Texaco Development Corporation Process for the roduction of synthesis gas (Hydrocarbon Processing, 130, 1977).
5. The Pullman Kellogg process for the production of Ammonia.
6. The Snamprogetti Process for the production of Urea (Hydrocarbon Processing, 248, 1979).
7. The Lurgi Process for the Production of Methanol (Hydrocarbon Processing, 162, 1979).
8. The Union Carbide Process for the production of Ethanol (Hydrocarbon Processing, 134, 1975).
9. Ravve, A., Organic Chemistry of Macromolecu les (Marcel Dekker Inc., 1967).

الجـــــدول

* العناصر التي تقع على يمين الخط الأحمر تصنف على أنها لا معادن، والتي تقع على اليسار تصنف على أنها معادن.

** الأرقام التي بين قوسين تشير إلى الوزن الذري للنظير الأكثر استقراراً من العناصر المشعة.

أ٨		أ٣	أ٤	أ٥	أ٦	أ٧
هيليوم ٢ He ٤ ٤٫٠٠٢٦						
نيون ١٠ Ne ٢٠ ٢٠٫١٧٩		بورون ٥ B ٦ ١٠٫٨١١	كربون ٦ C ٦ ١٢٫٠١١	نيتروجين ٧ N ٧ ١٤٫٠٠٦٧	أكسجين ٨ O ٨ ١٦٫٠٠٠	فلور ٩ F ١٠ ١٩٫٠٠
أرجون ١٨ Ar ٢٢ ٣٩٫٩٤٨		كلور ١٧ Cl ١٨ ٣٥٫٤٥٣	كبريت ١٦ S ١٦ ٣٢٫٠٦٦	فوسفور ١٥ P ١٦ ٣١٫٠٠٠	سيليكون ١٤ Si ١٤ ٢٨٫٠٨٦	الومنيوم ١٣ Al ١٤ ٢٦٫٩٨١٥٤
كريبتون ٣٦ Kr ٤٢ ٨٣٫٨٠		بروم ٣٥ Br ٤٥ ٧٩٫٩٠٤	سيلينيوم ٣٤ Se ٤٦ ٧٩٫٠٠	زرنيخ ٣٣ As ٤٢ ٧٤٫٩٢١٦	جرمانيون ٣٢ Ge ٤٢ ٧٢٫٦٠	جاليوم ٣١ Ga ٣١ ٦٩٫٧٢٣
زينون ٥٤ Xe ٧٧ ١٣١٫٣٠		يود ٥٣ I ٧٤ ١٢٦٫٩٠٤٤٧	تيلوريوم ٥٢ Te ٧٥ ١٢٧٫٦٠	انتيمون ٥١ Sb ٧٠ ١٢١٫٧٥	قصدير ٥٠ Sn ٦٩ ١١٨٫٧١٠	إنديوم ٤٩ In ٦٦ ١١٤٫٨٢
رادون ٨٦ Rn ١١٤ (٢٢٢)		استاتين ٨٥ At ١١٧ (٢١٠)	بولونيوم ٨٤ Po ١١٦ (٢٠٩)	بزموث ٨٣ Bi ١١٦ ٢٠٩٫٠	رصاص ٨٢ Pb ١١٤ ٢٠٧٫٢	ثاليوم ٨١ Tl ١١٤ ٢٠٤٫٤
						زئبق ٨٠ Hg ١١٢ ٢٠٠٫٦

ب٢	ب١	ب٨
خارصين ٣٠ Zn ٣٤ ٦٥٫٤	نحاس ٢٩ Cu ٣٥ ٦٣٫٥	نيكل ٢٨ Ni ٣٠ ٥٨٫٧
كادميوم ٤٨ Cd ٦٤ ١١٢٫٤	فضة ٤٧ Ag ٦٠ ١٠٧٫٩	بلاديوم ٤٦ Pd ٦٠ ١٠٦٫٤
زئبق ٨٠ Hg ١١٢ ٢٠٠٫٦	ذهب ٧٩ Au ١١٠ ١٩٧٫٠	بلاتين ٧٨ Pt ١١٠ ١٩٥٫١

هولميوم	إربيوم	ثوليوم	يتربيوم	لوتيتيوم
٦٧	٦٨	٦٩	٧٠	٧١
Ho	Er	Tm	Yb	Lu
١٫٢٣	١٫٢٤	١٫٢٥	١٫٢٧	١٫٢٧
٣	٣	٣	٣	٣
١٦٤٫٩٣٠	١٦٧٫٢٦	١٦٨٫٩٣٤	١٧٣٫٠٤	١٧٥٫٠

دمبرونيوم	تربيوم	جادولينيوم
٦٦	٦٥	٦٤
Dy	Tb	Gd
١٫٢٢	١٫٢	١٫٢٠
٣	٣	٣
١٦٢٫٥٠	١٥٨٫٩٢٤	١٥٧٫٢٥

كاليفورنيوم	بركليوم	كوريوم
٩٨	٩٧	٩٦
Cf	Bk	Cm
١٫٣	١٫٣	١٫٣
٣	٣	٣
(٢٥١)	(٢٤٧)	(٢٤٧)

اينشتانيوم	فرميوم	مندليفيوم	نوبليوم	لورنسيوم
٩٩	١٠٠	١٠١	١٠٢	١٠٣
Es	Fm	Md	No	Lr
١٫٣	١٫٣	١٫٣	١٫٣	—
—	—	—	—	—
(٢٥٤)	(٢٥٧)	(٢٥٨)	(٢٥٩)	(٢٦٠)

الـــــدورى للعنـــــاصر

*** العناصر التي تقع في المربعات ذات اللون الوردي تعتبر غازات، أما التي تقع في المربعات ذات اللون الأزرق فتعتبر سوائل، والباقى يعتبر عناصر صلبة.

**** العناصر ذات اللون الأحمر عناصر محضرة مخبريا.

مجموعة — دورة

أ١												أ٢	أ٣	أ٤	أ٥	أ٦	أ٧	أ٨
هيدروجين ١ H ١ ١٫٠٠٨																		
ليثيوم ٣ Li ٣ ٦٫٩٤												بريليوم ٤ Be ٥ ٩٫٠١٢						
صوديوم ١١ Na ١٢ ٢٣٫٠												مجنيزيوم ١٢ Mg ١٢ ٢٤٫٣٢						
بوتاسيوم ١٩ K ٢٠ ٣٩٫١												كالسيوم ٢٠ Ca ٢٠ ٤٠٫١	سكانديوم ٢١ Sc ٢٤ ٤٥٫٠	تيتانيوم ٢٢ Ti ٢٥ ٤٧٫٩	فاناديوم ٢٣ V ٢٨ ٥٠٫٩	كروم ٢٤ Cr ٢٨ ٥٢٫٠	منجنيز ٢٥ Mn ٢٨ ٥٤٫٩	حديد ٢٦ Fe ٢٨ ٥٥٫٨	كوبالت ٢٧ Co ٢٨ ٥٨٫٩
روبيديوم ٣٧ Rb ٣٨ ٨٥٫٥	سترونشيوم ٣٨ Sr ٥٠ ٨٧٫٦	يتريوم ٣٩ Y ٣٩ ٨٨٫٩	زركونيوم ٤٠ Zr ٥٠ ٩١٫٢	نيوبيوم ٤١ Nb ٥٢ ٩٢٫٩	موليبدن ٤٢ Mo ٥٤ ٩٥٫٩	تكنيتيوم ٤٣ Tc ٥٥ (٩٨)	روثينيوم ٤٤ Ru ٥٧ ١٠١٫١	روديوم ٤٥ Rh ٥٨ ١٠٢٫٩										
سيزيوم ٥٥ Cs ٧٩ ١٣٢٫٩	باريوم ٥٦ Ba ٧٠ ١٣٧٫٣٣	لانثانيوم ٥٧ La ٨٢ ١٣٨٫٩	هافنيوم ٧٢ Hf ١٠٥ ١٧٨٫٥	تانتالم ٧٣ Ta ١٠٥ ١٨٠٫٩	تنجستن ٧٤ W ١٠٦ ١٨٣٫٩	رنيوم ٧٥ Re ١٠٧ ١٨٦٫٢	أوزميوم ٧٦ Os ١٠٨ ١٩٠٫٢	إريديوم ٧٧ Ir ١٠٩ ١٩٢٫٢										
فرانشيوم ٨٧ Fr ١٣٧ (٢٢٣)	راديوم ٨٨ Ra ١٣٨ ٢٢٦	أكتينيوم ٨٩ Ac ١٣٩ ٢٢٧	يونيلكوديوم ١٠٤ Unq — (٢٦١)	يونيلنيوم ١٠٥ Unp — (٢٦٢)	يونيلهكسيوم ١٠٦ Unh — (٢٦٣)													

٦	اللانثانيدات	سيريوم ٥٨ Ce ٦٠ ١٤٠٫١	براسيوديميوم ٥٩ Pr ٦١ ١٤٠٫٩	نيوديميوم ٦٠ Nd ٦٢ ١٤٤٫٢	بروميثيوم ٦١ Pm ٦٣ (١٤٥)	سامايوم ٦٢ Sm ٦٤ ١٥٠٫٤	يوروبيوم ٦٣ Eu ٦٥ ١٥٢٫٠
٧	الاكتينيدات	ثوريوم ٩٠ Th ١٢ ٢٣٢٫٠	بروتكتينيوم ٩١ Pa ٢٠ ٢٣١	يورانيوم ٩٢ U ٢١ ٢٣٨٫٠	نبتونيوم ٩٣ Np ٢٢ ٢٣٧	بلوتونيوم ٩٤ Pu ٢٤ (٢٤٤)	امريكيوم ٩٥ Am ٢٥ (٢٤٣)

العناصر الانتقالية

ب٣	ب٤	ب٥	ب٦	ب٧	ب٨	ب١	ب٢
							هيليوم ٢ He ٢ ٤٫٠٠٢٦
						نيون ١٠ Ne ٨ ٢٠٫١٧٩	
						أرجون ١٨ Ar ٨ ٣٩٫٩٤٨	
						كريبتون ٣٦ Kr ١٨ ٨٣٫٨٠	
						زينون ٥٤ Xe ١٨ ١٣١٫٣٠	
						رادون ٨٦ Rn ١٨ (٢٢٢)	