الهيدروكربونات

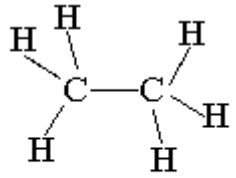
١. مقدمة

الهيدروكروبنات هي المركبات الكيميائية التي تحتوي على كربون(C) وهيدروجين(H) فقط تكون متربطة مع بعضها في صور مختلفة كما سيأتي معنا لاحقا ، ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات مبدئياً إلى صنفين رئيسين: هيدروكربونات أليفاتية و هيدروكربونات عطرية.

أولا: هيدروكربونات أليفاتية :

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

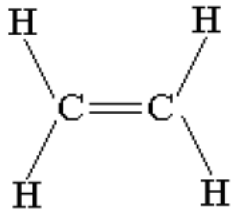
١. الهيدروكربونات الألفاتية المشبعة saturated هي المركبات العضوية التي تحتوي على روابط مفردة فقط بين ذرات (كربون – كربون) وتسمى الكانات alkanes . مثل CH_3-CH_3 Ethane .



Ethane الإيثان

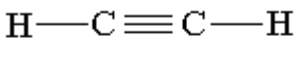
٢. الهيدروكربونات الألفاتية غير مشبعة unsaturated ، وهي المركبات التي تحتوي على روابط متعددة (أكثر من واحده) بين ذرات الكربون ، وتشمل :

أ. الالكينات alkenes وهي عبارة عن المركبات التي تحتوي على روابط كربون – كربون مزدوجة (C=C) مثل الإثيلين كما هو موضع في الشكل التالي.



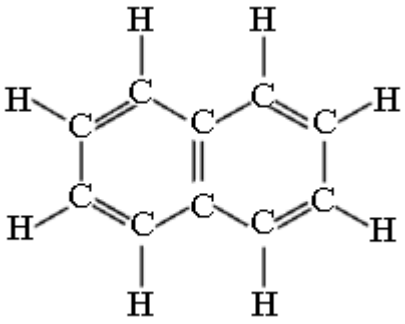
Ethylene الإيثيلين

ب. الألكاينات alkynes وهي عبارة عن المركبات التي تحتوي على رابطة كربون – كربون ثلاثية ($C \equiv C$) واحده على الأقل ، والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعدد ، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقيا ومثال هذه المجموعة مركب الاسيتلين.



Acetylene الأسيتيلين

ج. الهيدروكربونات الأروماتية العطرية Aromatic Hydrocarbons وتشمل البنزين ومشتقاته ، و الهيدروكربونات المتعددة الحلقة البنزين C_6H_{12} والنفثالين $C_{10}H_8$ كما هو في الشكل التالي.



١. الألكانات Alkanes :

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

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية : C_nH_{2n+2} حيث n عدد صحيح موجب (n = ١,٢,٣,٤ ، .....الخ) ويدل (n) على عدد ذرات الكربون وتسمى هذه المجموعة أيضا البارفينات في حال كون (n>20). وتبين الصيغة الجزيئية أن هذه المركبات مشبعه يعني أن ترتبط كل ذرة كربون فيها بأربع روابط فردية ، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين أو أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون .

١ . ١ تسمية الألكانات :

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

الجدول ٢- ١ : تسمية الألكنات

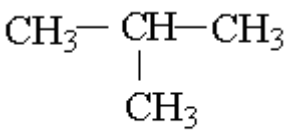
N		اسم المركب	الصيغة
1	methane	ميثان	CH_4
2	ethane	ايثان	CH_3CH_3
3	propane	بروبان	$CH_3CH_2CH_3$
4	butane	بيوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	Pentane	بنتان	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
6	hexane	هكسان	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
7	heptane	هبتان	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
8	octane	أوكتان	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
9	nonane	نونان	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
10	decane	ديكان	$CH_3(CH_2)_8CH_3$

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

المثال الأول : Butane C_4H_8

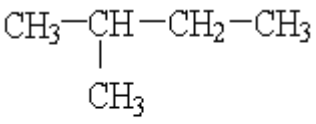
n-Butane

البيوتان النظامي أو العادي



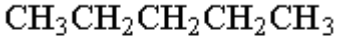
Isobutane

المثال الثاني : Pentane C_5H_{12}



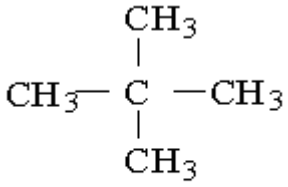
بنتان – أيزو

Isopentane



بنتان – عادي

N-pentane



بنتان - نيو

Neopentane

٢.١ مجموعة الألكيل(R-) Alkyl Group :

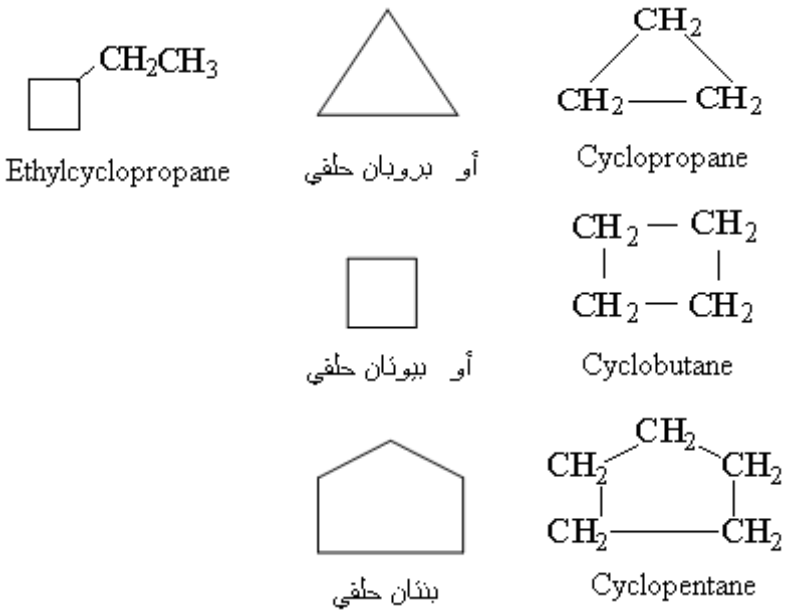
مجموعة الألكيل (R-) عبارة عن ألكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة CH_3- methyl ميثيل ، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة إثيل (CH_3CH_2-) Ethyl . ويبين الجدول (٢- ٢) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية.

الجدول ٢- ٢: مجموعات الألكيل

اسم مجموعة الألكيل	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	الألكان
Methyl	CH_3 -	Methane CH_4
Ethyl	CH_3CH_2-	Ethane CH_3CH_3
N-Propyl	$CH_3CH_2CH_2$-	Propane $CH_3CH_2CH_3$
Isopropyl n-Butyl sec- Butyl	CH_3-CH-CH_3 $CH_3CH_2CH_2CH_2$- $CH_3CHCH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ n-Butane
Isobutyl Tert-butyl	CH_3 $CH_3CH\ CH_2$– CH_3 CH_3C— CH_3	CH_3 $CH_3CH\ CH_3$ Isobutane

٣.١ تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes

تسمى الألكانات الحلقية بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة كما يتضح معنا في ما يلي :

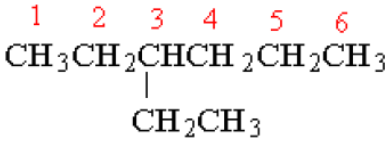


١. ٤ الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC :

تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة باتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة و التطبيقية ، التى تعرف بقواعد : IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry وهذه القواعد هي :

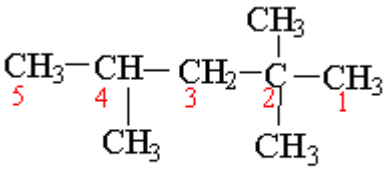
١. تُعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (الأم) أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فروعا أو بدائل .

٢. ترقم السلسلة الرئيسة من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع أقل عدد من الأرقام . ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعا بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) وأخيرا اسم المركب الأساسي ، ويختم الاسم بالمقطع ane ليدل على أن المركب مشبع أما الفروع الألكيلية فكل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي :



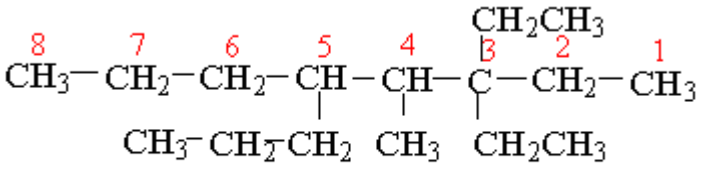
3-Ethyl hexane

٣. إذا تعدد وجود البدائل التي هي من نوع واحد (كالمجموعات الألكيلية المتشابهة) على طول السلسلة الكربونية الرئيسة ، تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ، penta وهكذا تدل على التكرار أي اثنين ، ثلاثة ، أربعة أو خمسة .....الخ وموضع هذه البدائل يدل عليها بأرقام مناسبة تفصل بينهما فاصلة ، وهكذا وإذا تكرر البديل نفسه مرتين على ذرة كربون واحدة فيتكرر الرقم مرتين كما يتضح من المثال التالي :



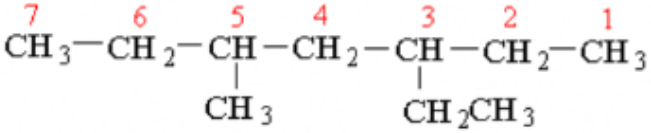
2-2-4-Trimethylpentane

٤. إذا اتصلت عدة بدائل ألكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتتم تسميتها وفقا لنظام الترتيب الأبجدي مثال :



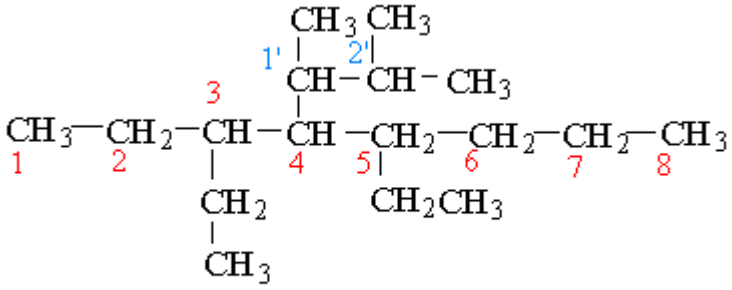
3,3-Diethyl-4-methyl-5-n-propyloctane

٥. عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولا في الهجاء اللاتيني كما يلي :



3-Ethyl-5-Methylheptane

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

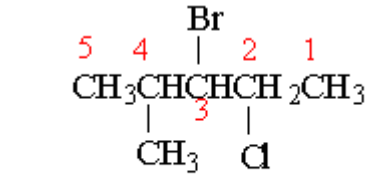


3,5-Diethyl-4(1',2'Dimethylpropyl) octane

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

F:	Fluoro	NO_2 :	Nitro
Cl :	Chloro	NH_2:	Amino
Br :	Bromo	CN :	Cyano
I :	Iodo		

مثال :



3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

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

١. ٥ الخواص الفيزيائية الألكانات :

الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar ، تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى ، فالألكانات من C_1 إلى C_4 غازات عند درجات الحرارة العادية ، أما الألكانات من C_5 إلى C_{17} فتكون سائلة ، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على ١٨ تكون في حالة صلبة . أما فيما يتعلق في الذائبية ، فإن الألكانات لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية ، كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن

(المثل يذيب المثل) والألكانات أقل كثافة من الماء ، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها .

٦ . ١ الخواص الكيميائية للالكانات :

تعد الألكانات مواد خاملة كيميائيا ، لذلك يطلق عليها أحيانا لفظ البرافينات للدلالة على خمولها الكيميائي أما تفاعلاتها الرئيسة فهي :

١. الاحتراق combustion :

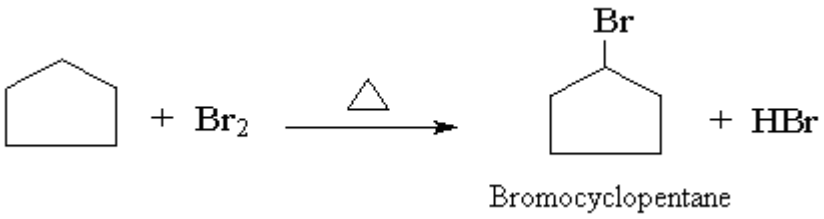
تتفاعل الألكانات شانها في ذلك شان معظم المركبات العضوية – مع كمية كافية من الأوكسجين لإعطاء ثاني أوكسيد الكربون وبخار الماء . إضافة إلى كمية من الطاقة.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + \text{طاقة}$$

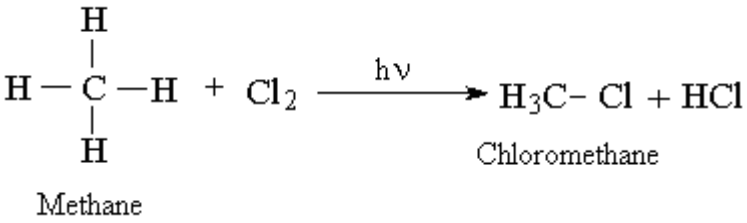
٢. الهلجنة Halogenation :

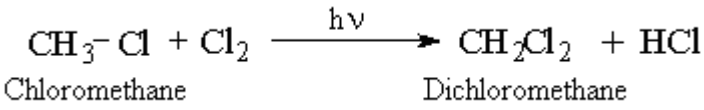
تتفاعل الألكانات (والألكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br_2 بوجود أشعة الشمس ، أو بالتسخين لإعطاء هاليدات الألكيل ، إذ تستبدل واحدة أو اكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بكلور أو بروم ، كما في الأمثلة التالية :

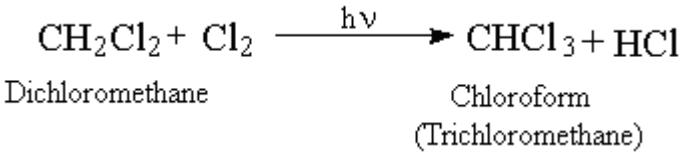
مثال (١) :

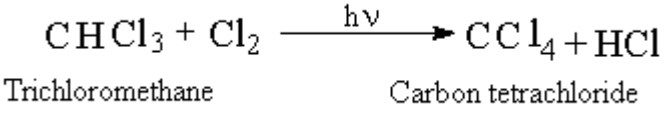


مثال (٢) :









١ . ٧ مصادر الألكانات وطرق تحضيرها :

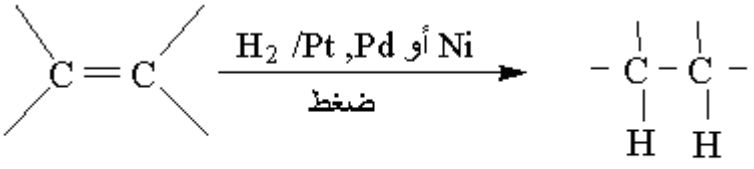
يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسين للألكانات ، والهيدروكربونات بشكل عام . إذ يشكل الميثان اكثر من ٨٠٪من الغاز الطبيعي ، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان . أما

البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة ، وتشكل الهيدروكربونات معظمها .ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التكرير Refining . إلا أن الألكانات العليا يصعب ذلك.

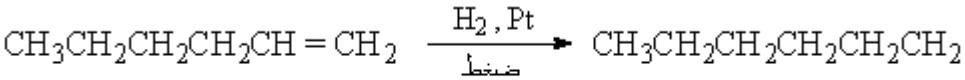
ومن الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها ، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها:

١- اختزال (هدرجة) الألكينات .

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



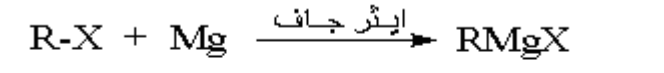
Alkene Alkane



1-hexene n-Hexane

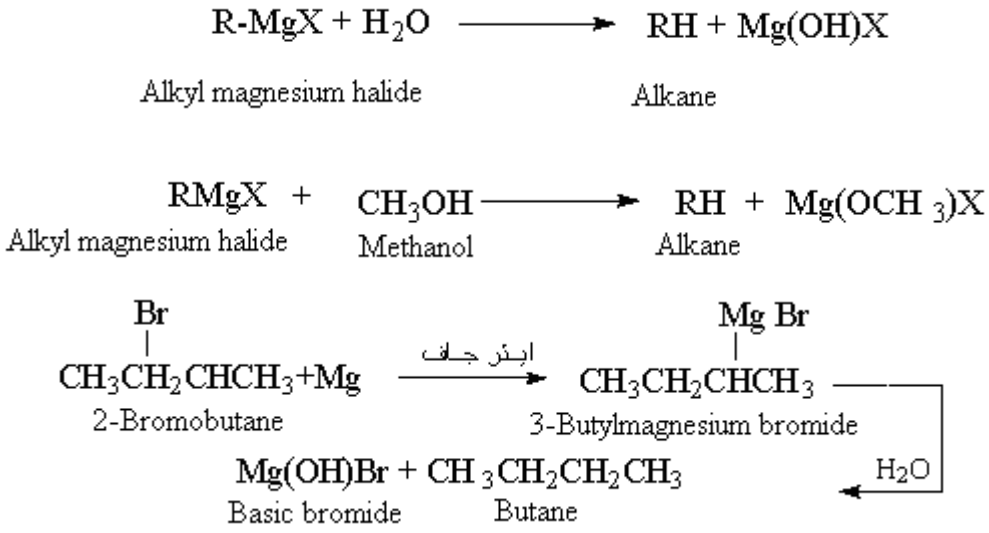
٢- تفاعل جرينارد :

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



Alkyl halide Alkyl magnesium halide

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



٣- تفاعل فورتز:

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متماثلة متناظرة .

٤- استخدام مركبات النحاس والليثيوم :

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراء اتحاد سلسلتين ألكيليتين متماثلين أو مختلفين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثنائي ألكيل النحاس ، (Lithium dialkyl copper R_2CuLi) كما يتضح من خلال التفاعلات التالية :

$$(CH_3CH_2)_2\,CuLi + CH_3\,CH_2\,CH_2\,Br \longrightarrow$$

Lithium diethyl copper Bromopropane

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3 + CH_3\,CH_2\,Cu + LiBr$$

Pentane Ethyl copper Lithium bromide

هذا ويحضر ليثيوم ثنائي ألكيل النحاس وفقا للمعادلة التالية :

$$CH_3CH_2Cl + Li \longrightarrow CH_3CH_2Li$$

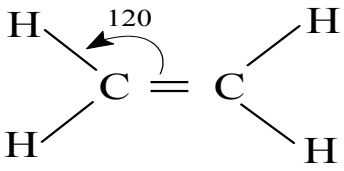
Ethyl Chloride Ethyl lithium

$$2CH_3CH_2Li + CuI \longrightarrow (CH_3CH_2)_2CuLi + LiI$$

Ethyl lithium Lithium diethyl copper Lithium Iodide

٢. الألكينات alkenes **:**

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون مزدوجة (C=C) واحده على الأقل ، وتسمى أحيانا بالاوليفينات olefins ، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n} ، وللالكينات الحلقية C_nH_{2n-2} وابسط عضو في عائلة الألكينات هو الأيثيلين C_2H_4.



٢ . ١ تسمية الألكينات :

٢ . ١ . ١ التسمية الشائعة :

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية القليلة وذلك باستبدال المقطع ane– الذي يقع في نهاية اسم المركب الالكاني alkane بالمقطع ylene– ليصبح المركب ألكيلين ، كما هو موضح في الجدول التالي :

الجدول ٢- ٣): طريقة تسمية الألكينات الشائعة

الألكان Alkane	الالكين Alkene
Ethane CH_3CH_3	Ethylene $CH_2=CH_2$
Propane $CH_3CH_2CH_3$	Propylene $CH_3\text{-}CH=CH_2$
	Butylene $CH_3CH_2CH=CH_2$
n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$	B-Butylene $CH_3CH=CHCH_3$
Isobutane $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	Isobutylene $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}=CH_2$

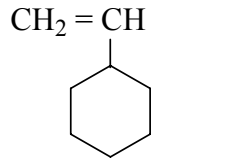
هـذا ويمكـن تسـمية المركبـات المشـتقة مـن الأيثـيلين $CH_2=CH_2$ باسمـاء خاصـة حيـث تعطـي مجموعة $-CH=CH_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي :

$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}$

Vinyl chloride

$CH_2=\underset{\displaystyle Br}{\underset{\vert}{CH}}$

Vinyl bromide



Vinyl Cyclohexane

أما المجموعة المشتقة من البروبيلين $CH_3CH=CH_2$ فتسمى مجموعة الليل (allyl group) مثال :

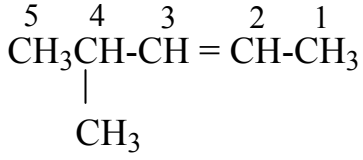
$CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}=CH_2$

Allyl chloride

٢ . ١ . ٢ التسمية النظامية IUPAC :

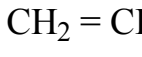
عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعا لذلك صعوبة تسميتها ، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام أيوباك للتسمية IUPAC (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية :

١. تختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).
٢. لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية ane– الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية ene– .
٣. ترقم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية ، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواضعها .
٤. حيث إن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين ، فإنها يتم اختيار أقل الرقمين عددا ليدل على مكان الرابطة ، كما يتضح من المثال التالي:

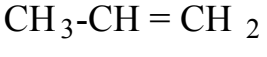


4- Methyl - 2- Pentene

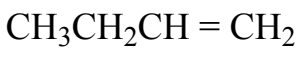
أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة :



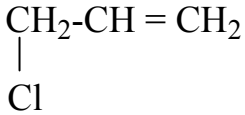
Ethene



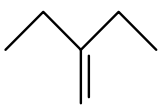
Propene



1-Butene

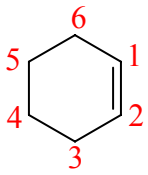


3-Chloro -l- Propene

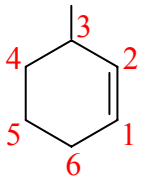


2-Ethyl-1-Butene

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

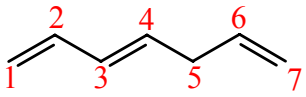


Cyclohexene
(1-Cyclohexeneوليس)

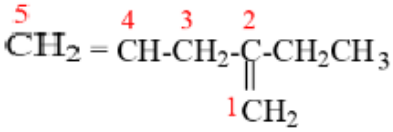


3-Methylcyclohexene
(6-Methylcyclohexene وليس)

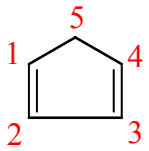
٦. تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ..... للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع –ene مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إلى في حالة الرابطة الواحدة .



1,3,6-Heptatriene

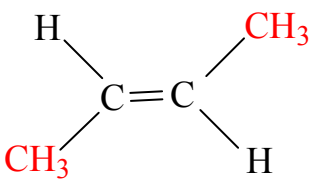


2-Ethyl,1,4-Pentadiene

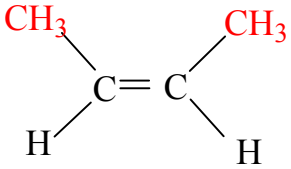


1,3-Cyclopentadiene

٧. إضافة إلى ظاهرة التشكيل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في 1-butene و 2-butane) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-butene وهما :



trans-2-butene



Cis-2-butene

فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثيل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه ، يسمى المركب (cis – سيس)، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans . والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان ، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية ، فدرجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ مْ ودرجة غليان trans-2-butene ٠,٩ مْ .

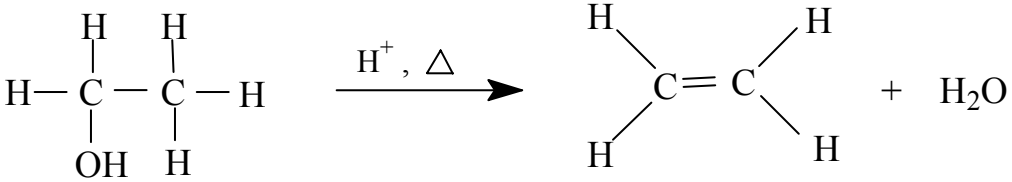
٢ . ٢ الخواص الفيزيائية للألكينات :

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

٢ . ٣ طرق تحضير الألكينات :

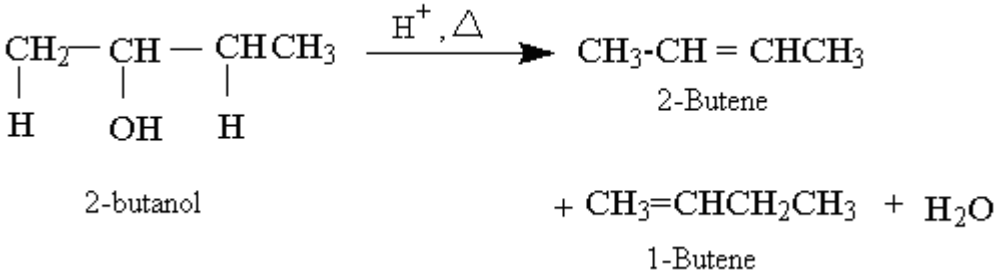
تحضر الألكينات بطريقتين رئيستين في المختبر وهما :

١. **انتزاع الماء من الكحول** ، عند تسخين الأخير ، بوجود كمية قليلة من حمض H^+ ، وأكثر الأحماض استعمالا في هذا المضمار هي حامض الكبريتيك H_2SO_4 وحامض الفوسفوريك H_3PO_4



كحول (ايثانول) — الكين (اثيلين)

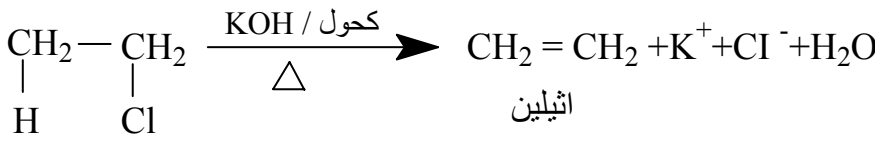
وعندما يؤدي انتزاع الماء إلى تكوين ناتجين مختلفين ، فإن الألكين الأكثر استبدالا (الألكين الذي تحمل فيه ذرتا كربون الرابطة المزدوجة أكبر عدد من مجموعة الألكيل) هو الناتج الرئيس ، كما المثال التالي :



2-butanol — 2-Butene — 1-Butene

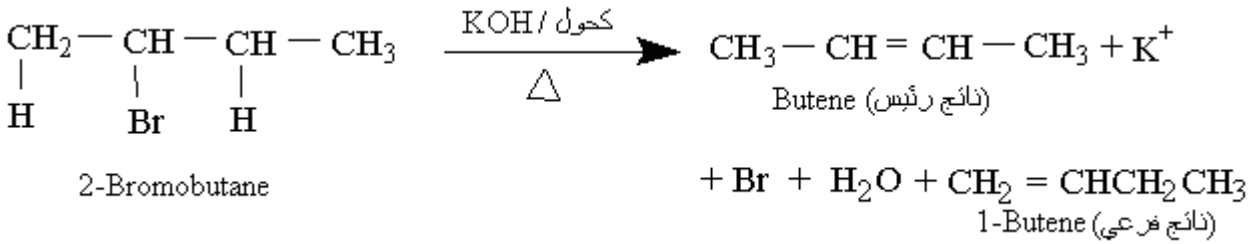
٢. **انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الألكيل :**

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



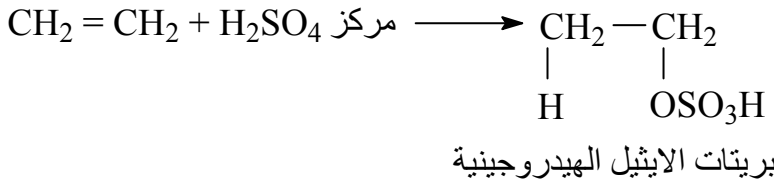
كلورو ايثان — اثيلين

وإذا أدى انتزاع هاليدالهيدروجين إلى تكوين ناتجين ، فان الألكين الأكثر استبدالا هو الناتج الرئيس ، كما في الكحولات ، والمثال التالي يوضح ذلك :



أ. إضافة حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 البارد:

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



ب. البلمرة Polymerization :

تضاف جزيئات الألكين إلى بعض – وتحت ظروف معينة – لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عال تسمى مبلمرات polymers . وللمبلمرات استعمالات كثيرة جدا لا يتسع المجال للتحدث عنها ، إذ يستطيع المتدرب الرجوع إلى كتب متخصصة في هذا المجال .

٣. تحضير الالكينات في الصناعة :

١. يحضر الايثيلين في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء النفثا Naphtha fraction الناتجة من تقطير البترول ، وهكذا الجزء يحتوي على الكانات مستقيمة السلسلة تحتوي على ٤- ١٠ ذرات كربون ويمرر هذا بواسطة البخار في الأنابيب مسخنة حتى درجة حرارة ٧٠٠- ٩٠٠ ^{o}م ، والايثيلين الناتج ينقى بواسطة التقطير التجزيئي .

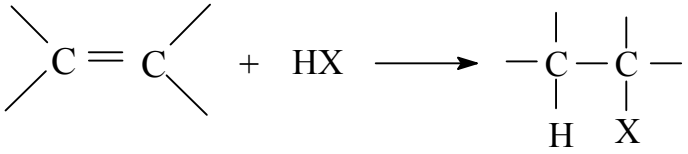
٢. يحضر الايثيلين في المصانع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية .

٣. يحضر البروبين من البروبان بواسطة الحرارة العالية ووجود ($Cr_2O_3+Al_2O_3$) كعامل مساعد، وكذلك من التقطيرالبترول .

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[700\,^\circ C]{Cr_2O_3 + Al_2O_3} CH_2 = CHCH_3$$

Propane — Propene

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



هاليد الكيل

$$CH_2{=}CH_2 + HCI \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CI$$

كلورو ايثان (كلوريد اثيل)

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

$$CH_2 = CHCH_3 + HCl \longrightarrow CH_2(H) - CH(Cl) - CH_3$$

Propene — Chloropropane

٥. **إضافة الماء** Hydration :

يضاف الماء إلى الألكين بوجود كمية قليلة من الحمض H^+ لإعطاء الكحول . وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف .

$$CH_2 = CHCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{Propene}}{} \underset{\text{Propanol}}{CH_2(H)-CH(OH)-CH_3}$$

٤ . ٢ تفاعلات الألكينات :

التفاعل الرئيس للالكينات هو تفاعل الإضافة ، لأنها مركبات غير مشبعة . وتتم الإضافة إلى الرابطة . ومن أهم تلك التفاعلات ما يلي :

١- الهدرجة Hydrogenation :

يضاف الهيدروجين إلى الألكين بوجود Pt أو Niأو Pd (عوامل حفازة) Catalysts لإعطاء الألكان .

$$\underset{\text{اثيلين}}{CH_2 = CH_2} + H_2 \xrightarrow{Pt \text{ or } Ni} \underset{\text{إيثان}}{CH_3\ CH_3}$$

وفي هذا التفاعل ، تضاف ذرة هيدروجين إلى إحدى ذرتي الرابطة المزدوجة ، وتضاف ذرة الهيدروجين الأخرى إلى الطرف الآخر من الرابطة المزدوجة

٢- الهلجنة Halogenations :

يضاف الكلور أو البروم المذاب في مذيب خامل إلى الألكين لإعطاء ثنائي كلور أو ثنائي برومو ألكان .

$$\text{C}=\text{C} + X_2 / CCl_4 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}- \quad (X = Cl , Br)$$

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 / CCl_4 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH_2}$$

ويستعمل تفاعل البرم مع الألكين عن وجود الرابطة المزدوجة (والرابطة الثلاثية –) ، ويختفي لون البروم الأحمر عند إضافة إلى ألكين .

٣. الألكاينات Alkynes **:**

الألكاينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون ثلاثية (- $C\equiv C$).
والصيغة الجزيئية للألكانات هي C_nH_{2n-2} ،وأبسط الألكاينات المعروفة هو غاز الأستيلين C_2H_2 ، الشكل الهندسي للجزيء خطي ، بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجنة ، أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم . ويحترق غاز الأستيلين مع الأوكسجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى ٣٠٠٠ ^{o}م ، ولهذا السبب يستعمل غاز الأسيتلين في أعمال اللحام.
يتم تحضير الأسيتلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أوكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي ، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaS_2 الناتج بالماء .

$$3C + CaO \xrightarrow{2500\ ^{o}C} CaC_2 + CO$$

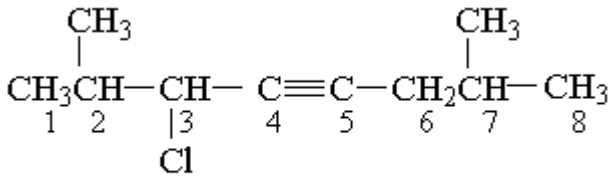
$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

٣ . ١ تسمية الألكاينات:

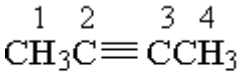
يمكن تسمية الألكاينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية(أي نظام IUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الأسيتلين كمرجع لبعضها ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة ، و الأسيتلين هو اسم شائع لأصغر جزيء ألكايني ، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للألكاينات إلا أن النهاية – yne تحل محل النهاية ene– كما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

$HC\equiv CH$	$CH_3C\equiv CH$	$CH_3CH_2C\equiv CH$	
Acetylene	Methyl acetylene	Ethyl acetylene	تسمية شائعة
Ethyne	Propyne	1- Butyne	تسمية نظامية

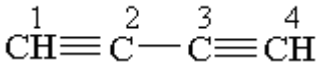
- أمثلة على التسمية النظامية IUPAC :



3-Chloro-2,7-dimethyl-4-octyne

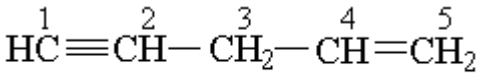


2-Butyne



1,3-Butadiyne

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



1-Pentyn-4-ene

وفي حالة تفاوت بعد الرابطين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطين وينتهي الاسم بالمقطع yne– بصفة دائمة .

٢.٣ الخواص الفيزيائية الألكاينات :

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

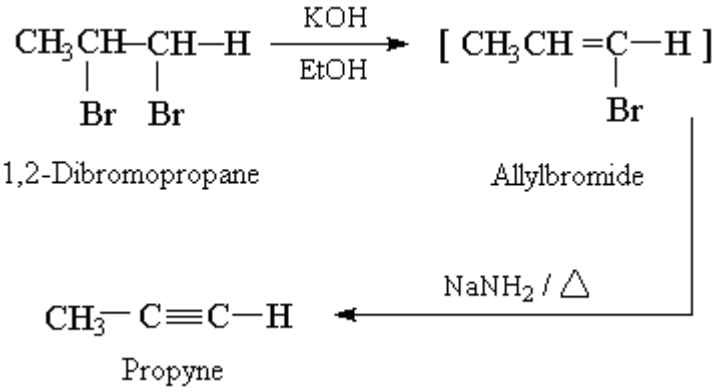
من C_2 إلى C_4 عبارة عن غازات ، والمركبات من C_4 إلى C_{16} عبارة عن سوائل وأعلى من C_{17} تكون مواد صلبة .

٣ . ٣ تحضير الألكاينات :

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

١- نزع الهيدروجين والهالوجين من الألكيل ثنائي الهاليد : Dehydrohalgenation

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



٢- من أستيليدات الصوديوم ومشتقاتها :

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

$$HC\equiv C^-Na^+ + CH_3Br \xrightarrow{\text{liq } NH_3} HC\equiv C-CH_3 + NaBr$$

$$HC\equiv C^-Na^+ + CH_3CH_2I \xrightarrow{\text{liq } NH_3} HC\equiv C-CH_2CH_3 + NaI$$

$$\underset{\text{Sodium propynide}}{CH_3-C\equiv C^-Na^+} + \underset{\text{Ethyl bromide}}{CH_3CH_2Br} \xrightarrow{\text{liq } NH_3} CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3 + \underset{\text{Sodium bromide}}{NaBr}$$

ولا تصلح هذه الطريقة مع هاليدات الألكيل الثانوية أو الثالثية وذلك لأن الأستيليد يعمل كقاعدة قوية تتفاعل مع الهاليدات الثانوية والثالثية وتنتج مركبات هيدروكربونية غير مشبعة.

- الطرق الصناعية المستخدمة في تحضير الالكاينات :

يعتبر الأستيلين من أهم مركبات الألكاينات في الصناعة إذ يمكن استخدامه في تحضير كثير من المركبات الكيميائية ، وأهم الطرق الصناعية لتحضير الأستيلين ما يلي :

١- طريقة التكسير الحراري للميثان : في هذه الطريقة يسخن الميثان عند درجة حرارة عالية جدا فينتج الأستيلين مخلوطا بمواد أخرى كما يتضح من المعادلة التالية :

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow 2HC{\equiv}CH + 2CO\uparrow + 10H_2\uparrow$$

٢- من كربونات الكالسيوم : يمكن الاستعاضة عن الطريقة السابقة بطريقة صناعية أخرى أقل تكلفة وأكثر ملاءمة ، وفي هذه الطريقة تسخن كربونات الكالسيوم وينتج الجير الحي ، يلي ذلك تسخين الجير الحي الناتج مع الفحم (فحم الكوك) في فرن كهربائي حيث يتكون كربيد الكالسيوم ثم يضاف الماء إلى كربيد الكالسيوم وينتج الأستيلين وفقا للمعادلات التالية :

$$\underset{\text{Calcium carbonate}}{CaCO_3} \xrightarrow{\triangle} \underset{\text{Calcium oxide}}{CaO} + CO_2$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500} \underset{\text{Calcium carbide}}{CaC_2} + CO$$

$$\underset{\text{Calcium carbide}}{CaC_2} + 2H_2O \xrightarrow{25^{\circ}C} \underset{\text{Acetylene}}{HC{\equiv}CH} + \underset{\text{Calcium hydroxide}}{Ca(OH)_2}$$

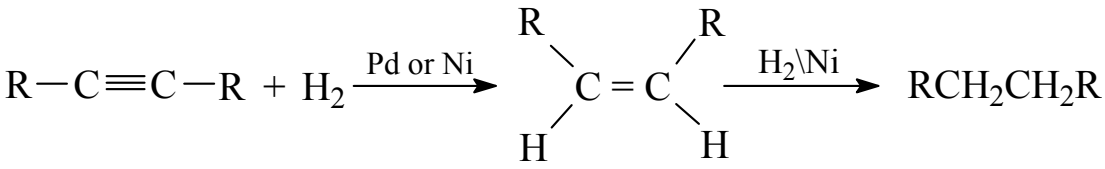
٣ . ٤ تفاعلات الألكاينات :

تتم تفاعلات الإضافة على الرابطة الثلاثية في مرحلتين :

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

١- إضافة الهيدروجين :

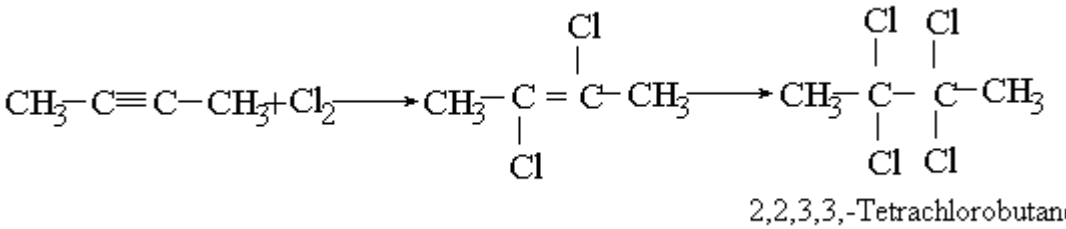
عند تمرير مولين من الهيدروجين على الألكاينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين او البلاديوم او النيكل ، فإنه يتكون الألكان المطابق .



وللحصول على ألكين فقط فإنه يستوجب استخدام عامل مساعد صمم لتفاعل مثل النيكل بوراید $Ni\text{-}B_2$ أو البلاديوم مع أسيتات الرصاص $Pd + Pb(OAc)_4$ أو عامل ليندلر Linders catalyst ($Pd/CaCO_3$) .

٢ - إضافة الهالوجين :

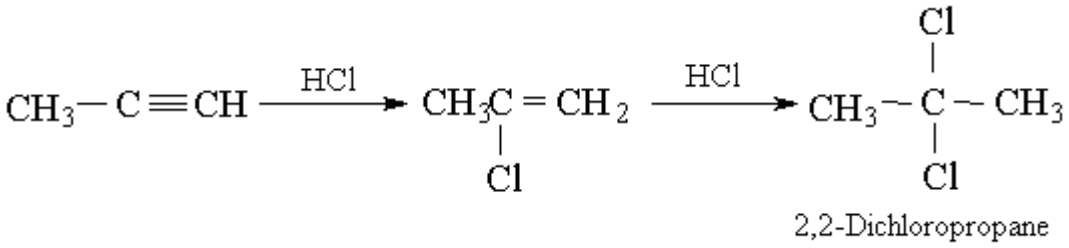
تتفاعل الألكاينات مع الهالوجينات بسهولة معطية في البداية ألكينات ثنائية وباستمرار التفاعل فإنه ينتج ألكانات رباعية الهاليد كما يلي :



2,2,3,3,-Tetrachlorobutane

٣- إضافة هاليدات الهيدروجين :

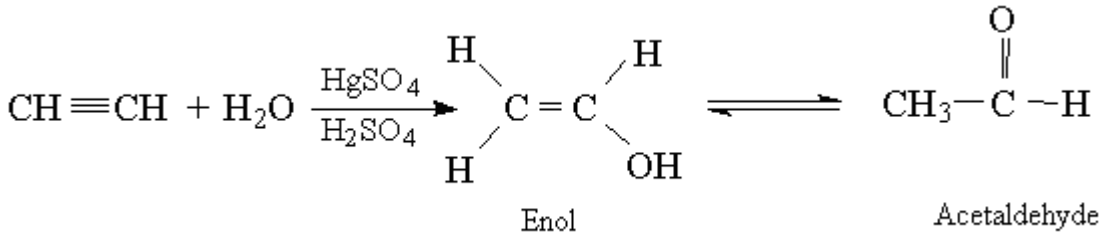
تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين تفاعلات إضافة وتتبع الإضافة في هذه الحالة قاعدة ماركونيكوف ، فمثلا عند تفاعل مولين من هاليدات الهيدروجين مع الألكاين يتكون في البداية هاليد الألكين وباستمرار التفاعل يتكون ألكان يحتوي على ذرتي هيدروجين تقعان على ذرة كربون واحدة .



2,2-Dichloropropane

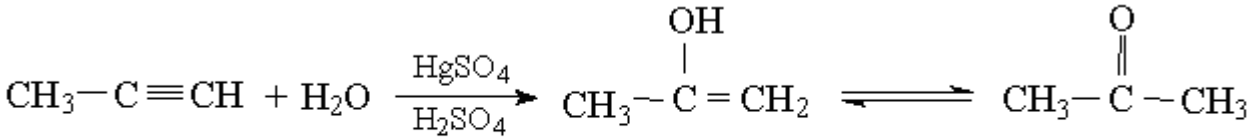
٤- إضافة الماء :

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



Enol

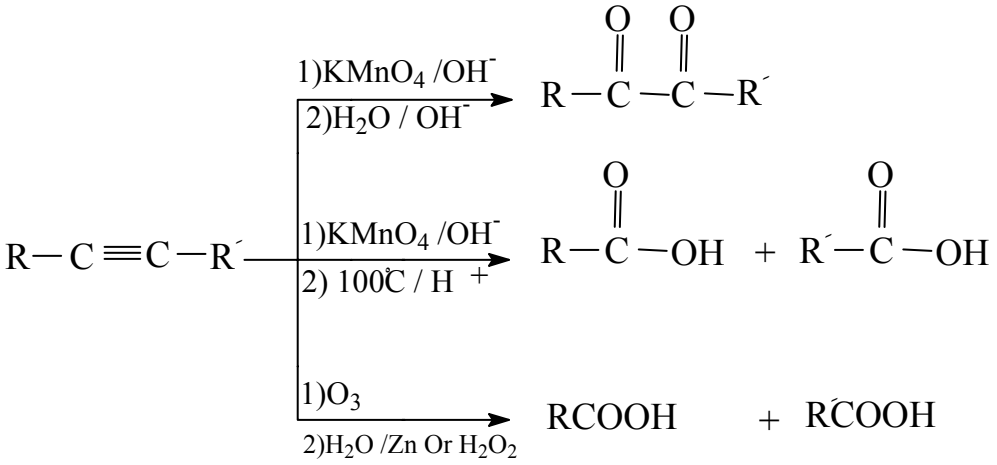
Acetaldehyde



Acetone

٥ - أكسدة الألكاينات :

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



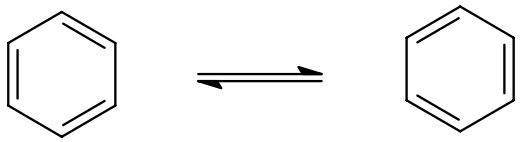
ثانيا: المركبات الأروماتية Aromatic Compounds

يطلق لفظ المركبات الأروماتية عموما على المركبات الكيميائية العضوية الحلقية غير المشبعة وذات الخصائص المميزة . قد تكون هذه المركبات متجانسة أي أن حلقاتها مكونة من ذرات الكربون و الهيدروجين فقط وقد تكون غير متجانسة يدخل في تركيب حلقاتها ذرة أو أكثر من ذرة أخرى غير ذرات الكربون والهيدروجين مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت .

يستعمل المصطلح الروماني (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل OCH_3 - ، -COOH ، $COOCH_3$ - - - - - - الخ متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزئية C_6H_5- إلا انه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوى على الحلقة نفسها C_6H_5- ، وهذه أما أن تكون عديمة الرائحة أو ذات رائحة كريهة ، لذ فقد تم التخلي في هذا العرض عن المصطلح العربي (عطرية) ليطلق لفظ المصطلح اللاتيني كما هو أي أروماتي .

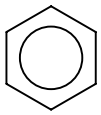
١. تركيب البنزين :

يعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة . والبنزين جزيء مستو، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد ، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة . وجميع روابط كربون – كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ (١٣٩ A°) ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة C=C (١٣٢ A°) ، وأقصر من الرابطة المفردة C-C (١٥٤ A°) . واما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكيوليه Kekule كما يلي :



I II

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



٢ . الخاصية الأروماتية :

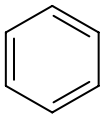
تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية :

١. أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل مدارات p شكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر .
٢. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة .
٣. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة .

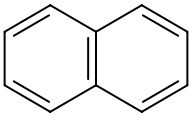
٤. أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة أو المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية (4n+2) حيث (.....n = 0 ,1, 2,3) فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة لثلاثة روابط π) تتمشى مع القانون حيث إنه بالتعويض عن قيمة n بـ (١) نجد أن العدد الناتج مساويا (٦) كما يلي :

$$(4x1+2) = 6$$

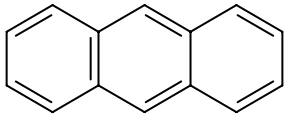
هذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة) لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :



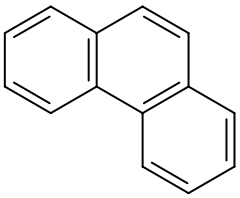
Benzen
n =1



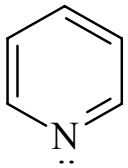
Naphthalene
n =2



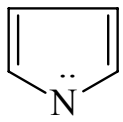
Anthracene
n =3



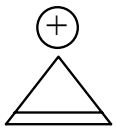
Phenanthrene
n=3
4(3)+2=14 πes



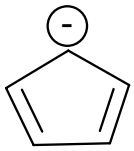
Pyridine
n =1
4(1)+2=6 πes



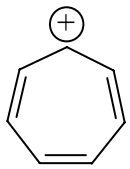
Pyrole
n =1
4(1)+2=6 πes



n = 0
4(0)+2=2 πes

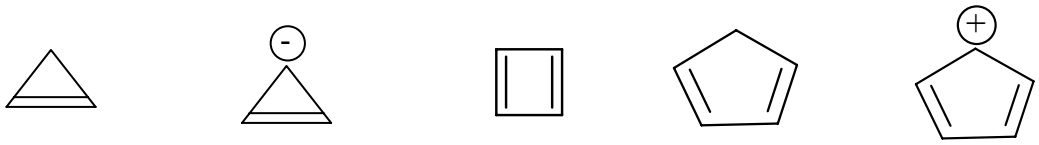


n =1
4(1)+2=6 πes



n =1
4(1)+2=6 πes

ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية :



٣. الخواص الفيزيائية للبنزين :

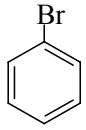
البنزين سائل عديم اللون ، ذو رائحة عطرية مميزه . يغلي عند ٨٠ ^{o}م وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند ٤,٥ ^{o}م وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه يعتبر جزيئا غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبيا أعلى قطبية من الهيدرو كربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π.

٤. تسمية مشتقات البنزين :

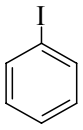
مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي :

عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي :

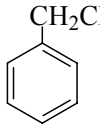
جرت العادة أن يذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولا ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين :



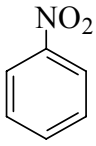
Bromobenzene



Iodobenzene

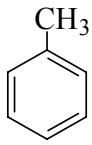


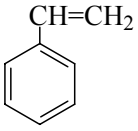
Ethylbenzene

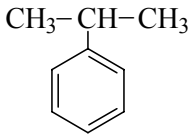


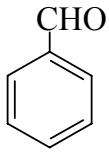
Nitrobenzene

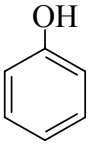
وقد تأخذ هذه المشتقات اسماء شائعة مثل :

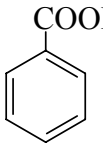

Toluene

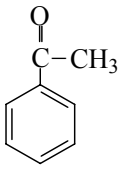

Styrene

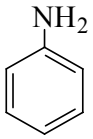

Cumene

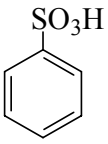

Benzaldehyde

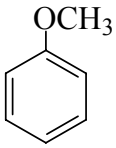

Phenol


Benzoic acid

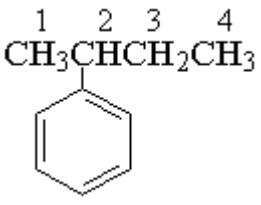

Acetopnenone

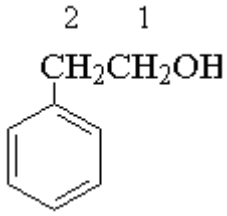

Aniline


Benzenesulfonic acid

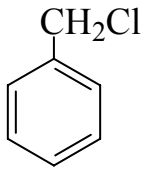

Anisole

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

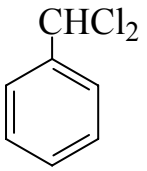

2-Phenylbutane


2-Phenylethanol

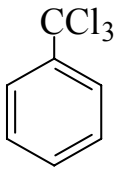
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التو لوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal ، أما حين استبدال ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride

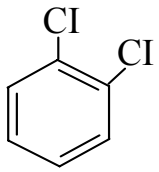


Benzaldichloride

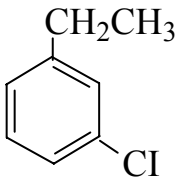


Benzotrichloride

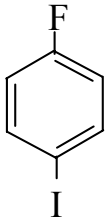
عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة . ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو ortho (O) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع meta (m) أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليها المقطع بارا para (p). وعندما تكون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



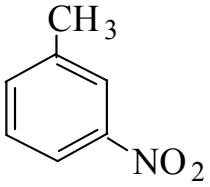
O-dichlorobenzene



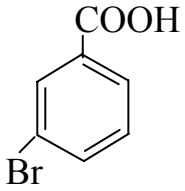
m-chloroethylbenzene



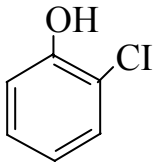
p-fluoroiodobenzene



m-nitrotoluene

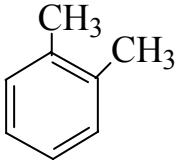


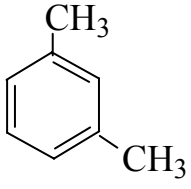
m-bromobenzoic acid

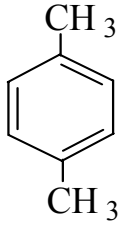


o-chlorophenol

وفي حالة وجود مجموعتي $-CH_3$ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي :

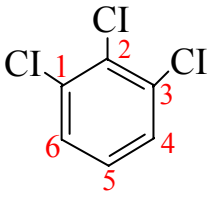






o-xylene m-xylene p-xylene

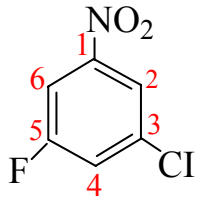
أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو اكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين



1,2,3-trichlorobenzene

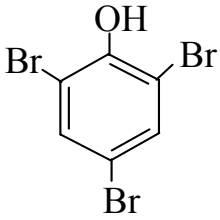
وليس

(1,2,6-trichlorobenzene)



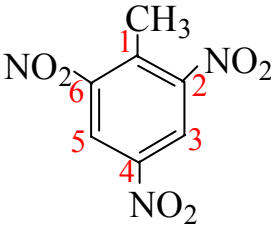
3-chloro-5-fluronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)



2,4,6-tribromophenol

(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

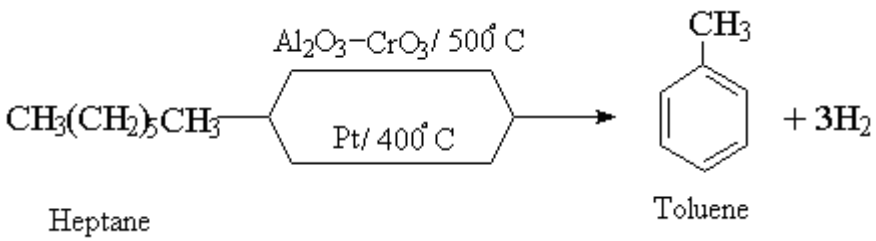


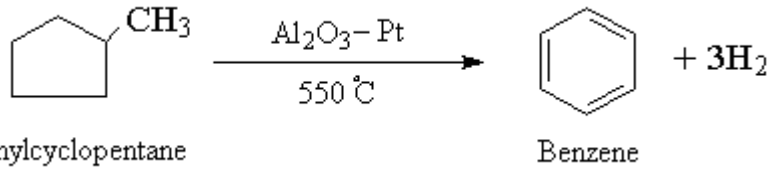
2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

٥. مصدر المركبات الأروماتية :

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





٦. تفاعلات المركبات الأروماتية :

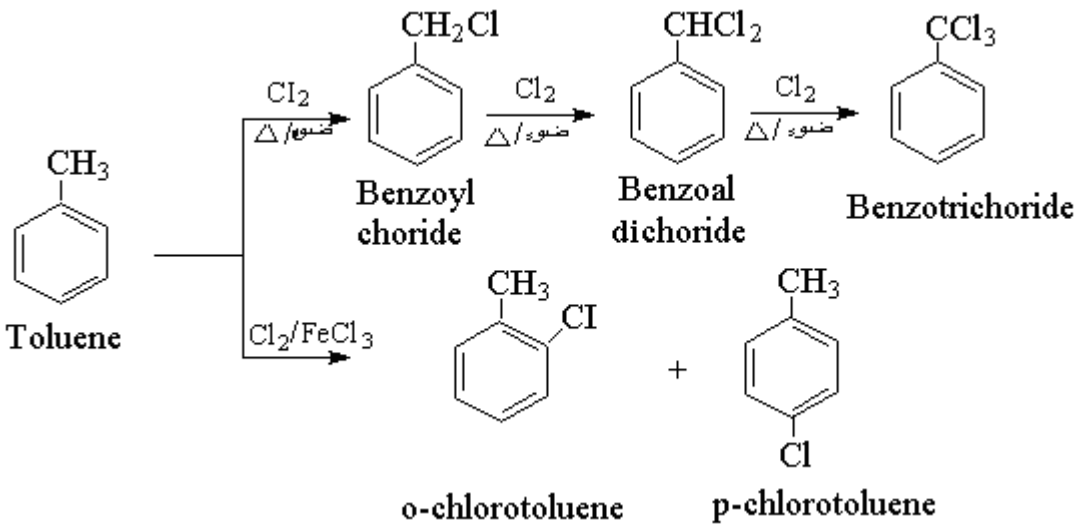
هناك نوعان من تفاعلات المركبات الأروماتية ، تشمل تفاعلات النوع الأول ما يتم على السلسلة الجانبية الموجودة على الحلقة ، وتشمل تفاعلات النوع الثاني ما يتم على نواة الحلقة نفسها .

٦ . ١ تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين :

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

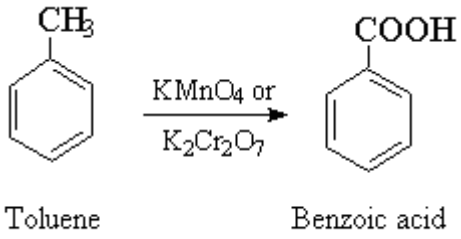
أ - تفاعلات الهلجنة Halogenation :

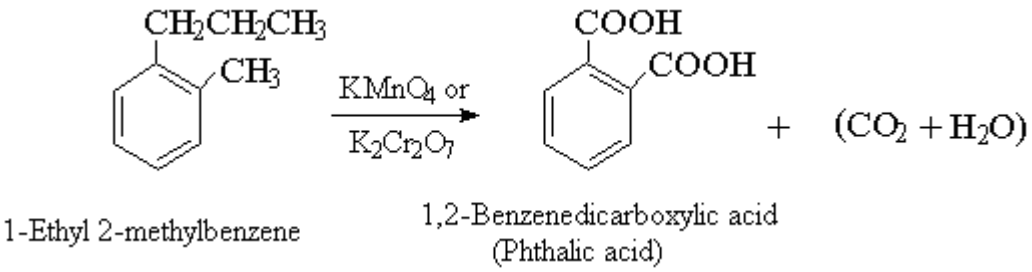
بما أن ألكيلات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي ، فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الجانبية الألكيلية) لتفاعلات استبدال جذور حرة ، وهى التفاعلات المميزة للالكانات ، وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين) ، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي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



ب - أكسدة السلسلة الجانبية :

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

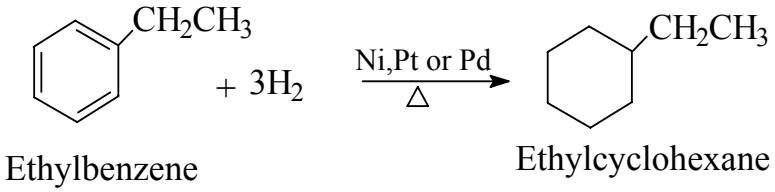




٢ . ٦ تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

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 Ethylbenzene إلى Cyclohexane .

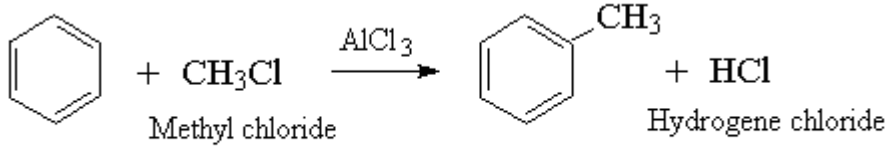


Ethylbenzene Ethylcyclohexane

ب - الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي :

جزيء البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الثنائية ، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الأكسدة ، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل خفر ، إلا أن أيا من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين . وذلك إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين نتيجة للتأرجح ، ولكن بشيء من التعديل في ظروف التفاعلات يحدث نوع من التفاعلات تسمى تفاعلات الاستبدال أو الإحلال ، وهذه لا تتم إلا بوجود عامل حفز له القدرة على استقطاب أو تحرير العامل الإلكترفيلي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية ، هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي :

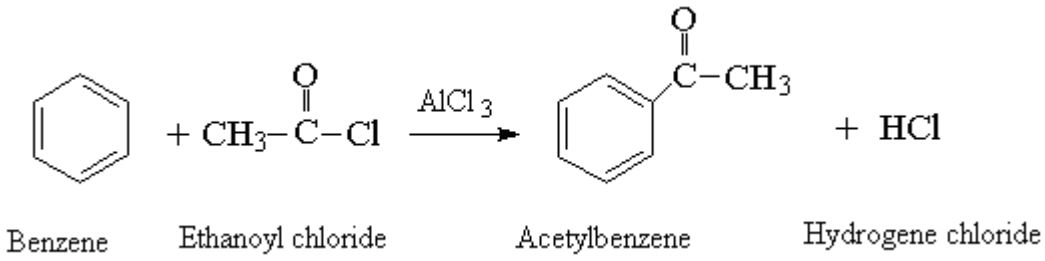
ج - ألكلة (فريدل – كرافت) Alkylation



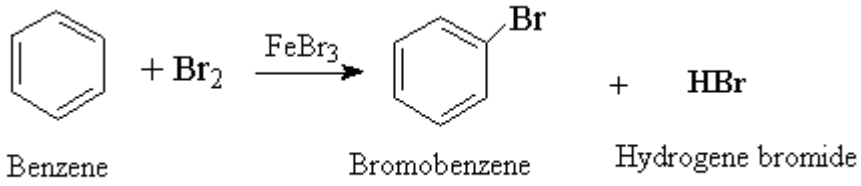
Methyl chloride Hydrogene chloride

Benzene Methylbenzene

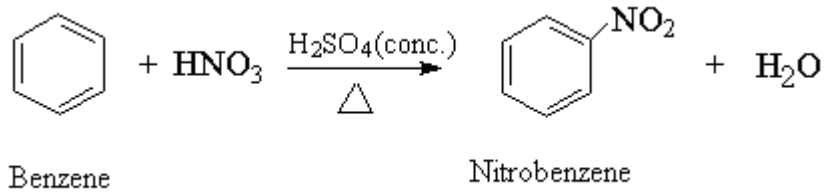
د - أسيلة (فريدل – كرافت) Acylation



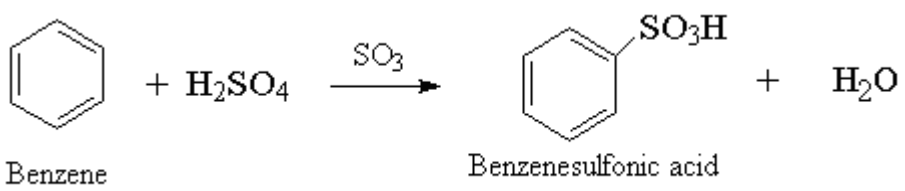
هـ - الهلجنة Halogenation



و - النترة Nitroation

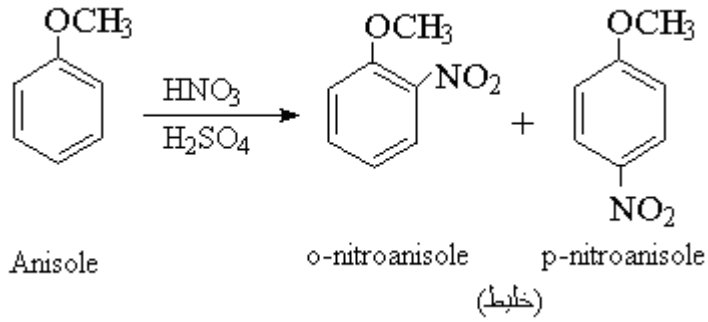


ز - السلفنه Sulfonation

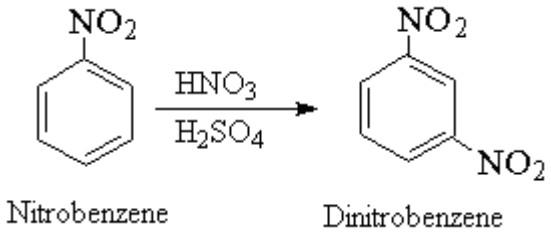


٧. الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين ، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة . وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي ، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها . فمثلا يمكن نيترةAnisole باستعمال خليط من حامض النيتريك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثو وبارا nitroanizole . كما أن نيترة الانيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين .



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



من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل R^+ ، $CH_3C^+=O$ ، NO_2^+ ، Br^+ ، H^+) لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه ، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم عليه إحلال المجموعة البديلة الجديدة ، ويمكن تقسيم المجاميع البديلة من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام :

مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو – وبارا وتشمل كلاً من المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط التفاعل :

$$-NH_2(-NHR,-NR_2)\ ,-OH > -OR,-NHCOCH_3 > -C_6H_5\ ,-R$$

حيث أن (R) عبارة عن مجموعة ألكيلية .

مجاميع مشبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو – وبارا وتشمل الهالوجينات .

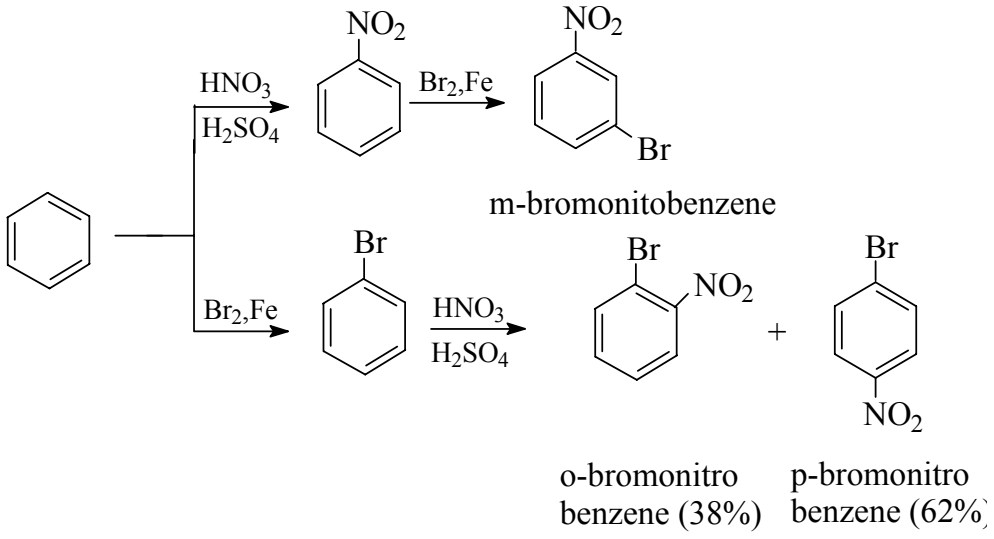
(-F,-Cl, - Br)

مجاميع مشبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضع ميتا . وتشمل كلا من المجاميع الأتية :

$$-NO2,\ -N^{+}(R)3,-C=N,COOH(\ -COOR\ ),-SO_3H,-CHO,-COR$$

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

يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريقة هلجنة النيتزوبنزين ، كما يمكن تحضير الأورثو والبارابرومونيتروبنزين عن طريقة نيترة البروموبنزين .



٨. التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية :

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

الفصل الثالث :

الهاليدات العضوية

١. مقدمة :

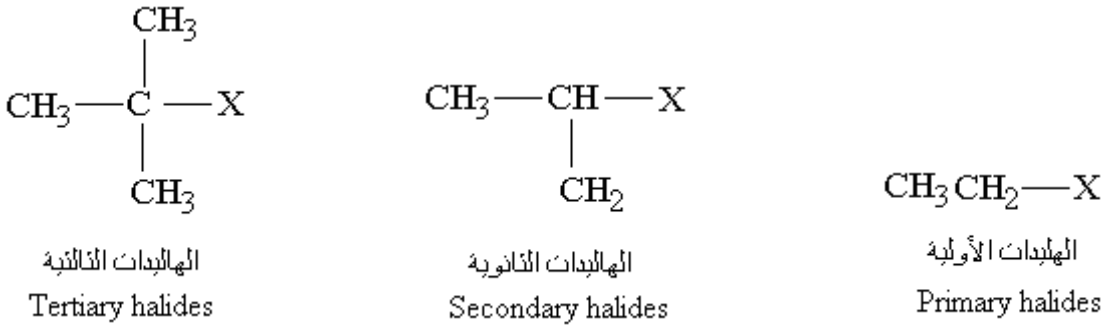
الهاليدات العضوية هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على ذرة هالوجين واحدة أو أكثر، وهي مشتقة من الألكانات أو من المركبات الأروماتية، وتأخذ الصيغة العامة R - X ، حيث تعبر R عن مجموعة ألكيل أو أريل ، وتعبر X عن ذرة هالوجين ، والهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً من الهاليدات الألكيلية ، لهذا فسوف نقتصر في دراستنا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

٢. تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية :

٢- ١ تقسيم هاليدات الألكيل إلى الأولية و الثانوية و الثالثية

تقسم الهاليدات العضوية الألكيلية إلى ثلاثة أنواع طبقا لنوع ذرة الكربون المتصلة بالهاليد (Cl, Br, F, ...) و هي هاليدات الألكيل الأولية و هاليدات الألكيل الثانوية و هاليدات الألكيل الثالثية.

و يوضح فيما يلي كيفية التقسيم ، حيث X يرمز إلى الهالوجين (F, Br, Cl, ..).



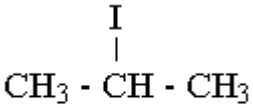
في مركبات الهاليدات الأولية، يرتبط عنصر الهاليد بعنصر الكربون الذي هو مرتبط بنفسه بمجموعة واحدة من الألكيل. و في مركبات الهاليدات الثانوية، عنصر الكربون الذي

يرتبط به الهاليد ، مرتبط مع مجموعتين من الألكيل، أما في الهاليدات الثالثية فالكربون مرتبط بثلاثة مجموعات ألكيلية.

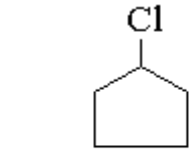
٢- ٢ تسمية هاليدات الألكيل الشائعة و النظامية

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

	CH_3Cl	$CH_3CH_2CH_2Br$	1° halides
تسمية شائعة	(Methyl chloride)	(n – propyl bromide)	هاليدات أولية
تسمية نظامية	Chloromethane	1 - Bromopropane	

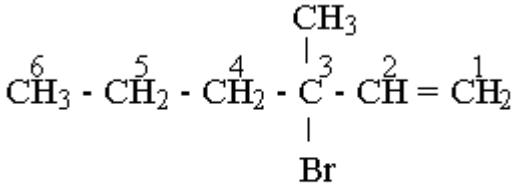


Isopropyl iodide
(2- Iodopropane)

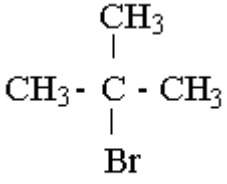


Cyclopentyl chloride
(Chlorocyclopentane)

2ºhalides
هاليدات ثانوية



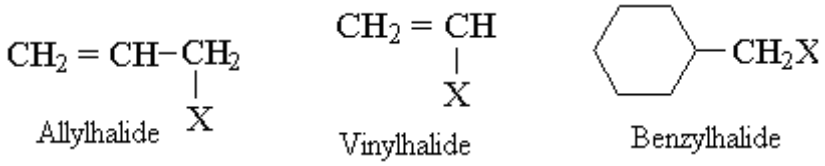
3-Bromo-3-methyl-1-hexene



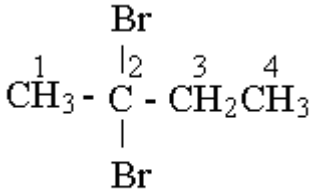
(tert-Butyl bromide)

3º halides
هاليدات ثالثية

هذا وتتم تسمية بعض من الهاليدات العضوية باسماء خاصة كما يلي:



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

CCl_4 (Carbontetrachloride) Tetrachloromethane	$CHCl_3$ (Chloroform) Trichloromethane	CH_2Cl_2 (Methylene chloride) Dichloromethane
$CHBr_3$ (Bromoform)	CHI_3 (Iodoform)	 2,2-Dibromobutane

٣. الخواص الفيزيائية :

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

٤. تحضير هاليدات الألكيل العضوية :

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

١. الهلجنة المباشرة لسلاسل الكربون الهيدروجينية المشبعة (تفاعلات استبدال)

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

$$\underset{\text{Ethane}}{CH_3CH_3} \xrightarrow[\text{ضو او حرارة}]{Cl_2,\ \text{UV or heat}} \underset{\text{Chloroethane}}{CH_3CH_2Cl} + \underset{\text{Hydrogen chloride}}{HCl} + \ldots$$

$$\underset{\text{Propene}}{CH_3 - CH = CH_2} \xrightarrow[\text{UV or}\triangle]{Br_2} \underset{\text{1-Bromo1-propene}}{\overset{\overset{Br}{|}}{CH_2} - CH = CH_2} + \underset{\text{Hydrogene bromide}}{HBr}$$

٢. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكاينات

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

$$\underset{\text{Propene}}{CH_3 - CH = CH_2} \xrightarrow[CCl_4]{HCl} \underset{\text{2-chloropropane}}{CH_3 - \overset{\overset{Cl}{|}}{CH} - CH_3}$$

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

$$\underset{\text{Propene}}{CH_3\text{-}CH = CH_2} \xrightarrow[R\text{-}O\text{-}O\text{-}R]{HBr} \underset{\text{1-Bromopropane}}{CH_3CH_2\overset{\overset{Br}{|}}{CH_2}}$$

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

$$CH\equiv CH \xrightarrow[CCl_4]{HCl} CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow[CCl_4]{HCl} CH_3CHCl_2$$

Acetylene — Chloroethylene — Dichloroethane

٣. استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحضر هاليدات الأكليل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكبريت مثل $SOCl_2$ أو هاليدات الفوسفور (PBr_3 , PCl_3 , PCl_5) وفقاً للمعادلات التالية :

$$CH_3(CH_2)_5\,CH_2OH \xrightarrow[ZnCl_2\,/\,150^{\circ}]{HCl} CH_3(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + SOCl_2 \xrightarrow{NR_3} CH_3CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

Ethanol — Sulfinyl chloride — Chloroethane — Sulfur dioxide — Hydrogene chloride

$$CH_3CH_2OH + PBr_3 \longrightarrow CH_3CH_2Br + P(OH)_3$$

Ethanol — Tribromophosphine — Bromoethane — Phosphorus acid

٥. تفاعلات هاليدات الأكليل:

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

١. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic substitution reactions

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

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

ومن المجموعات النيكلوفيلية التي تحل محل الهالوجين ما يلي:

$$\bar{S}R\ ,\ \bar{S}H\ ,\ CH_3NH_2\ ,\ NH_3\ ,\ -O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R\ ,\ \bar{O}R\ ,\bar{O}H$$

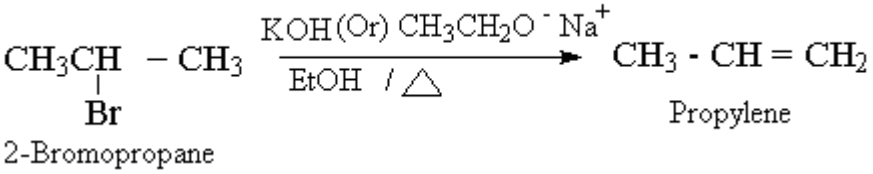
$$\ddot{N}(CH_3)_3\ ,\ HN(CH_3)_2\ ,\qquad CN^-\ ,R-C\equiv C^-$$

وتعتبر تفاعلات الاستبدال هذه من أهم التفاعلات العضوية، إذ يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعَّالة مختلفة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:

$$\underset{\text{Bromopropane}}{CH_3CH_2CH_2Br} \xrightarrow[H_2O]{KOH} \underset{\text{Propan-1-ol}}{CH_3CH_2CH_2OH}$$

٢. **تفاعلات الحذف (الانتزاع)** (E) Elemination reactions

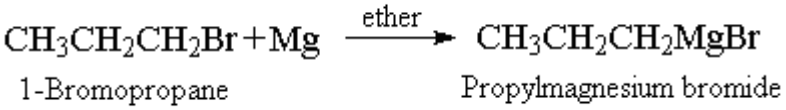
تتفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية ذات التركيز العالي في وسط قطبي ضعيف نسبيًّا وتحت درجة حرارة عالية (تساعد على كسر الرابطة بين الهيدروجين والكربون) وينتج الإلكين المطابق .



٣. **تفاعلات تكوين المركبات العضو معدنية**4-

أ. **تكوين مركب جرينارد** Grignard formation

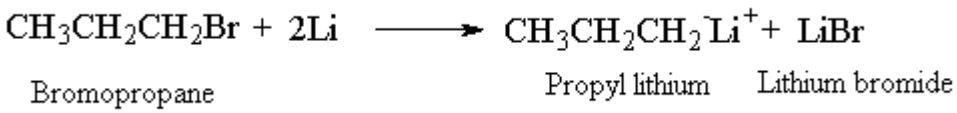
تتكون مركبات جرينارد من جرَّاء تفاعل هاليدات الألكيل مع معدن المغنسيوم في وسط من الإثير .



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

ب. تكوين مركبات الليثيوم

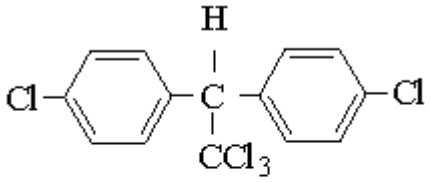
تتكون مركبات الليثيوم وفقاً للمعادلة التالية :



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

٦. أهمية الهاليدات العضوية :

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



D.D.T
(Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane)

وتستخدم كمواد عازلة : مثل Teflon $[-CF_2-CF_2-]_n$ الذي يستعمل كطلاء في أواني الطبخ المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران $[-H_2-CCl_2-]_n$ المستخدمة كأغطية للمقاعد ولفائف الطعام . ومادة بي في سي PVC $[-CH_2-CHCl_2-]_n$ المستخدمة في صنع الأنابيب والعوازل. ومادة الهالوفورم haloform HCX_3 وكذلك الهالوإيثان مثل $CF_3CHClBr$ ومادة الفريون CCl_2F_2 و CCl_3F المستخدمة كعامل تبريد في الثلاجات والمكيفات، كما تستعمل كغازات دفع في علب رش المبيدات الحشرية ومصففات الشعر ومعاجين الحلاقة. كما يدخل الهالوجين في تركيب الهرمونات والمركبات الكيميائية المستخدمة كمضادات حيوية Antibiotics ومضادات للفطريات Antifungus

الفصل الرابع:

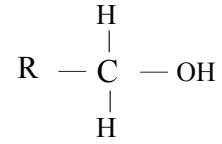
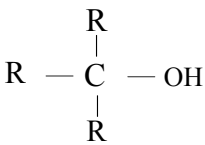
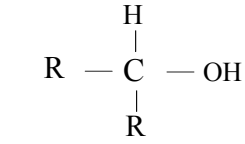
الكحولات

١. مقدمة :

الكحولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيل OH- يأخذ الكحول الصيغة العامة ROH ، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين إما بمجموعة R ، وتعّتبر R عن مجموعة ألكيلية ،أي أنه في حالة الكحولات تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة بذرة كربون مشبعة sp^3 ، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعة sp^2. لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة ، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل مركباتها ضمن مركبات الكحولات . هذا وقد تحتوي المجموعة الألكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أومجموعات أخرى . ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة .

٢. تصنيف الكحولات :

تصنف الكحولات عادة إلى ثلاثة أصناف حسب عدد ذرات الكربون أو عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل ، كما يتضح من التراكيب التالية:

كحول أولي 1^O Primary	كحول ثانوي 2^O Secondary	كحول ثالثي 3^O Tertiary
		
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرتي هيدروجين ومجموعة ألكيل R.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرة هيدروجين ومجموعتي ألكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات ألكيل.

٣. تسمية الكحولات :

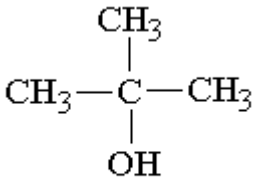
هناك طريقتان للتسمية وهما ،طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC . والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة .

أ- التسمية بالطريقة الشائعة :

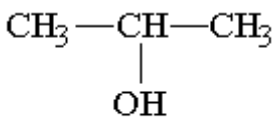
ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول:

CH_3OH CH_3CH_2OH $CH_2=CH-CH_2OH$

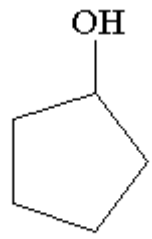
Methyl alcohol Ethyl alcohol Allyl alcohol



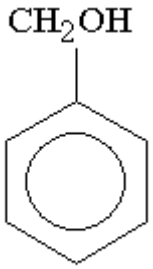
Isopropyl alcohol



Tert-Butyl alcohol



Cyclopentyl alcohol



Benzyl alcohol

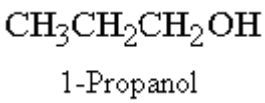
ب- التسمية النظامية : (حسب قواعد أيوباك):

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

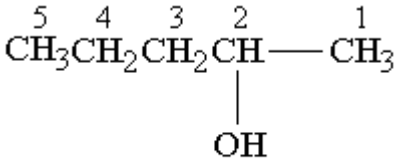
CH_3OH CH_3CH_2OH

Ethanol Methanol

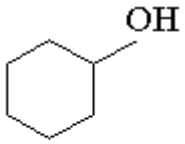
٢- ترقم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل OH- أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى ، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطي الرقم (١) بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية :



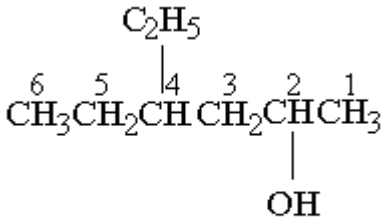
1-Propanol



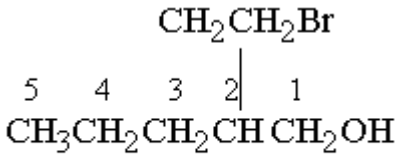
2-Pentanol



Cyclohexanol

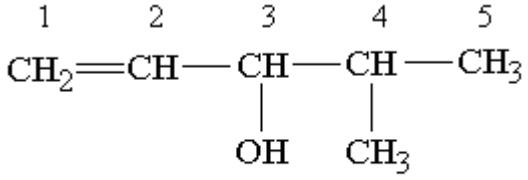


4-Ethyl-2-hexanol

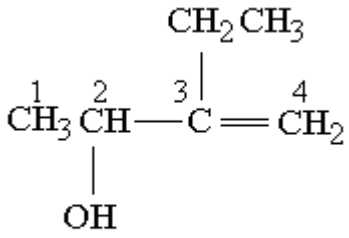


2-(2-Bromoethyl)-1-Pentanol

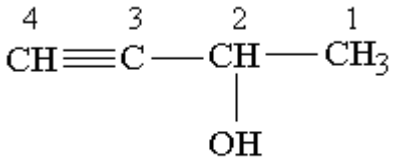
٣- إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى ولو لم تكن المجموعات واقعة على أطول سلسلة . هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية .



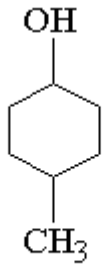
4-Methyl-1-Penten-3-ol



3-Ethyl-3-buten-2-ol

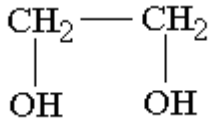


3-Butyn-2-ol



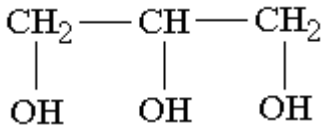
4-Methyl-2-cyclohexenol

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



1,2-Ethanediol تسمية نظامية

Ethylene glycol تسمية شائعة

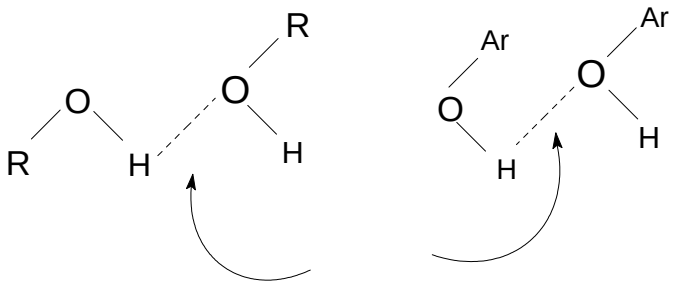


1,2,3-Propantriol تسمية نظامية

Glycerol or Glycerin تسمية شائعة

٤. الخواص الفيزيائية للكحولات:

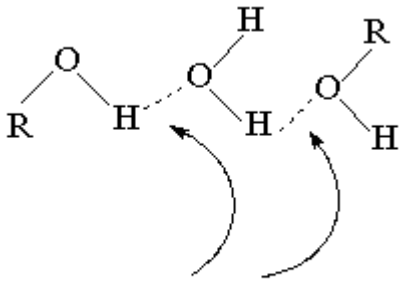
ترتبط جزئيات الكحول أو الفينول ببعضها بروابط هيدروجينية، وتنشأ تلك الرابطة عند وجود ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرة عالية السالبية الكهربية مثل الفلور والأوكسجين والنيتروجين . لذلك تتميز الكحولات بارتفاع درجة غليانها مقارنة بالمواد الأخرى التي تقابلها في الوزن الجزيئي (لها وزن جزيئي مقارب) ، والتي تحتوي على روابط هيدروجينية.



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

	Propane	*Ethanol*
الوزن الجزئي	٧٨ م°	٤٦ جم/مول
درجة الغليان	٤٢ م°	٤٤ جم/مول

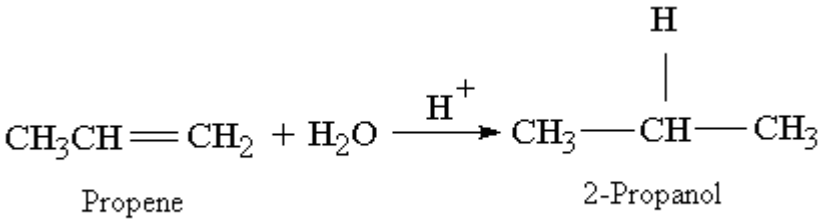
وتستطيع الكحولات والفينولات عمل روابط هيدروجينية مع الماء ، مما يفسر ذائبيتها العالية فيه ، فالكحولات الصغيرة مثل الكحول الإيثيلي يمتزج مع الماء بشكل تام وبأية نسبة ، وتقل الذائبية كلما زاد الوزن الجزيئي ، أي كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب ، مع بقاء عدد مجموعات الهيدروكسيل ثابتاً .



روابط هيدروجينية

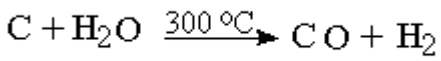
٥. تحضير الكحولات :

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

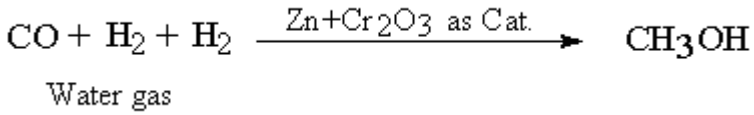


أما في الصناعة فسنذكر تحضير الميثانول Methanol والإيثانول Ethanol ، ففي حالة الميثانول هناك طريقتان :

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



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



ب- من الغاز الطبيعي Natural gas :

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

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\text{Ni as Cat.}} CO + 3H_2O$$

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

$$CO + H_2O \xrightarrow[300\,^oC,\ 300\ atm]{ZnO + Cr_2O_3\ \text{as Cat.}} \underset{\text{Methanol}}{CH_3OH}$$

أما تحضير الإيثانول في الصناعة فهناك طريقتان :

أ- يمرر الإيثيلين تحت ضغط على حمض كبريتيك مركز عند درجة حرارة ٨٠ ^{o}م لتكوين Ethyl hydrogen sulphate :

$$\underset{\text{Ethylene}}{CH_2 = CH_2} + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Ethyl hydrogen sulfate}}{CH_3 - CH_2 - O - SO_2 - OH}$$

ثم يخفف الخليط بالماء ويقطر ليعطي محلول مائي للإيثانول .

$$\underset{\text{Ethyl hydrogen sulfate}}{CH_3 - CH_2 - O - SO_2 - OH} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Ethanol}}{CH_3CH_2OH} + H_2SO_4$$

ب- أما الطريقة الأحدث فهي إماهة الإسيتيلين بواسطة إمرار خليط الإيثيلين والبخار فوق حامض صلب كعامل مساعد (مثل Phosphoric acid on silica حمض الفسفوريك على السليكا) عند درجة حرارة ٣٠٠ ^{o}م وضغط 70 atm تقريباً .

٦. تفاعلات الكحولات :

من أهم تفاعلات الكحولات ما يلي :

١- انتزاع الماء من الكحول لإعطاء الألكين والإيثر:

فإذا سخن الكحول مع حمض الكبريتيك لدرجة حرارة متوسطة ، فإن ذلك يؤدي إلى الحصول على الإيثر ، بينما يعطي ألكين إذا سخن الكحول لدرجة حرارة عالية .

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[140\,^oC]{H_2SO_4} (CH_3CH_2)_2O + H_2O$$

Ethanol — Diethyl ether

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[180\,^oC]{H_2SO_4} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Ethanol — Ethylene

أما الكحولات الثانوية والثالثية فتعطي ألكينات عند تسخبتها مع الحمض .

٢- التأكسد Oxidation :

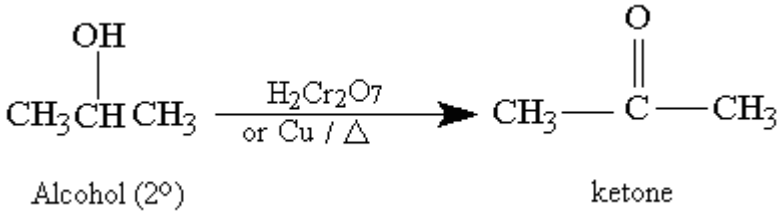
تتأكسد الكحولات الأولية (1°) إلى الألدهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة ، أو إلى الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية . أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى ألكيتونات ، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[CrO_3 \text{ or pyridine}]{Cu\,/\,\Delta} CH_3CHO$$

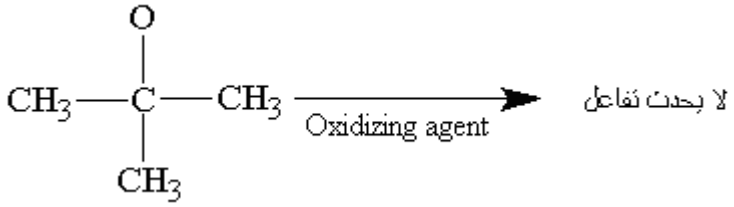
Ethanol (1°) — Acetaldehyde

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2Cr_2O_7} CH_3COOH + Cr^{3+}$$

Acetic acid

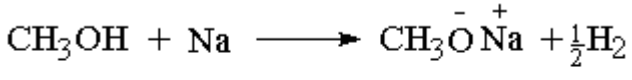


Alcohol (2°) ketone

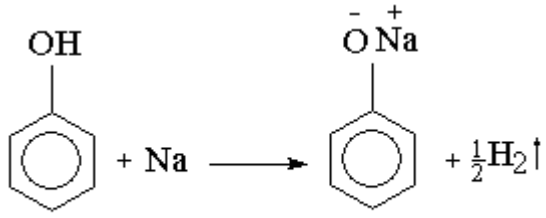


٣- التفاعل مع الصوديوم :

تتفاعل الكحولات مع العناصر الفعالة كميائياً كالصوديوم لإعطاء مركبات تشبه هيدروكسيد الصوديوم تسمى ألكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم ، ويتصاعد غاز الهيدروجين .



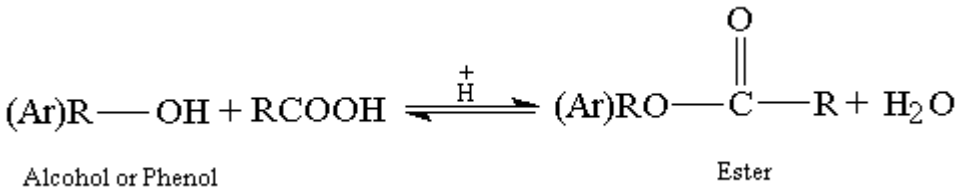
Methanol Sodium methoxide

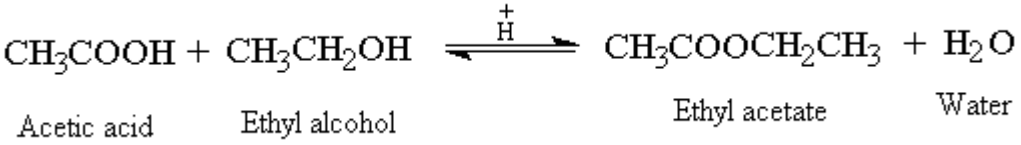


Phenol

٤- تكوين الإسترات :

تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية لإعطاء الإسترات . ويتم التفاعل بوجود حمض H^+ عاملاً حفازاً.

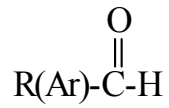




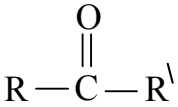
الفصل الخامس :
الألدهيدات وألكيتونات

١. مقدمة :

تحتوي الألدهيدات وألكيتونات على مجموعة الكربونيل $\rangle C=O$ كمجموعة وظيفية. والصيغة العامة للألدهيدات هي:



حيث R مجموعة ألكيل أو ذرة هيدروجين، و (Ar) مجموعة أروماتية . بينما تأخذ ألكيتونات الصيغة العامة:



حيث R , $R^{\backslash}$ مجموعتا ألكيل أو أريل.

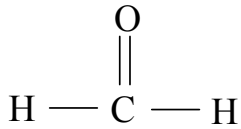
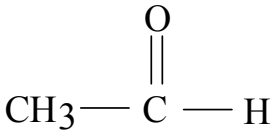
٢. تسمية الألدهيدات وألكيتونات:

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

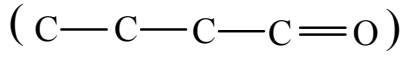
الطريقة الشائعة:

أولاً- الألدهيدات:

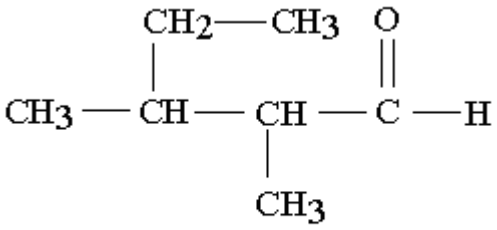
يشتق اسم الألدهيد الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين ic- acid (الموجودة بأخر اسم الحمض) بلفظ ألدهيد aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات البسيطة.

 Formaldehyde	الحمض المطابق	Formic acid
 Acetaldehyde	الحمض المطابق	Acetic acid

هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون



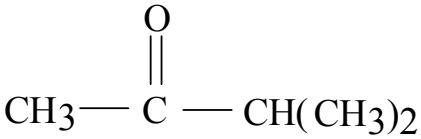
فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة البديلة يسبق هذه المجموعة كما يتضح من المثال التالي :



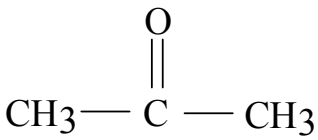
α, β – Dimethylvaleraldehyde

ثانياً- ألكيتونات:

أما الشائع في ألكيتونات فتذكر أولاً اسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة ketone :

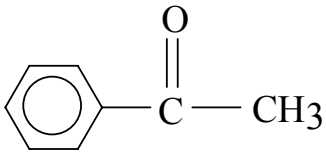


Methyl isopropyl ketone

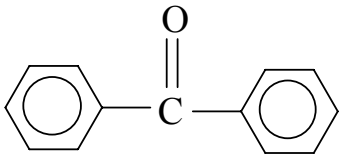


Dimethyl ketone
(acetone)

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



Acetophenone

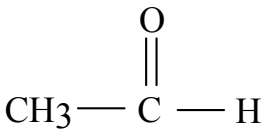


Benzophenone

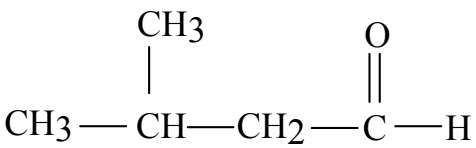
التسمية النظامية:

أولاً- الألدهيدات :

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

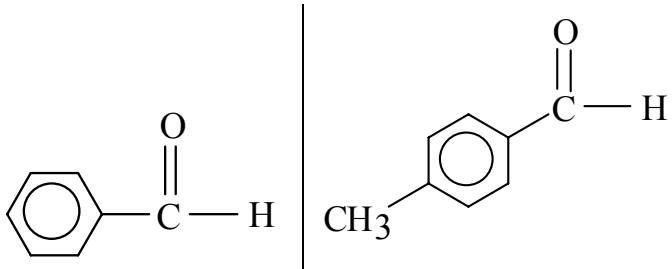


Ethanol



3-Methyl butanal

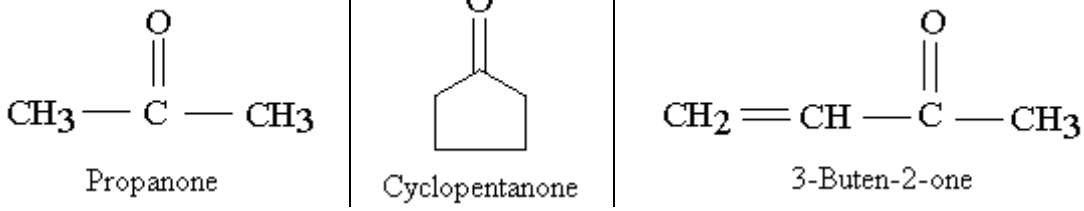
عندما تكون مجموعة الكربونيل متصلة بحلقة أروماتية فإننا نسمي المركب مستخدمين اسمي بنزالدهيد وتولو ألدهيد وغيرها كأساس للاسم.



Benzaldehyde | p-tolualdehyde

ثانياً – ألكيتونات:

لا تختلف تسمية ألكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدهيدات حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحوي 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 التسمية المتبعة في تسمية IUPAC حيث تذكر اسماء المجاميع البديلة ويشار إلى مواضعها على السلسلة الكربونية .

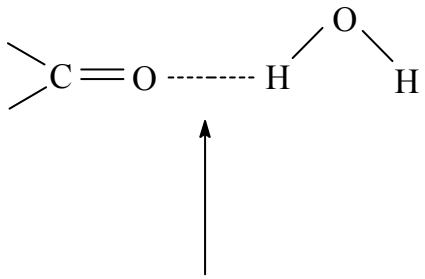


Propanone | Cyclopentanone | 3-Buten-2-one

٣. الخواص الفيزيائية للألدهيدات و ألكيتونات :

الألدهيدات والكتيونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية $\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$ لذلك فدرجات غليان الألدهيدات و ألكيتونات أعلى من درجات غليان الألدهيدات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، إلا أن درجات غليان الألدهيدات وألكيتونات أقل من درجات غليان الكحولات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، بسبب عدم قدرة الألدهيدات وألكيتونات على عمل روابط هيدروجينية فيما بينها

.وتذوب الألدهيدات وألكيتونات الصغيرة الحجم في الماء بسبب قدرتها على عمل روابط هيدروجينية مع الماء.



روابط هيدروجينية

٤. الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات وألكيتونات:

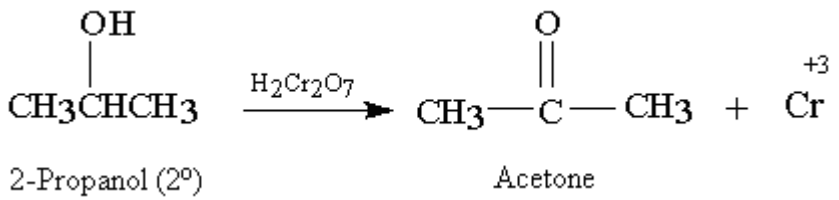
من الألدهيدات المهمة الفورمالدهيد ، الذي يحضر على شكل محلول مائي يسمى Formalin (37٪ فورمالدهيد)، وهو الذي في المستشفيات يستعمل كمادة معقمة ومطهرة وحافظة . أما الأستيالدهيد فيستعمل في تحضير حمض الأستيك ومواد أخرى . ومن ألكيتونات المهمة والواسعة الأنتشار ،الأسيتون ، وهو سائل يغلي عند 56مْ، ويذوب في الماء بجميع النسب ، كما يستعمل مذيباً قطبياً جيداً لكثير من المركبات العضوية .

٥. طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات:

أولاً – طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات في المختبر:

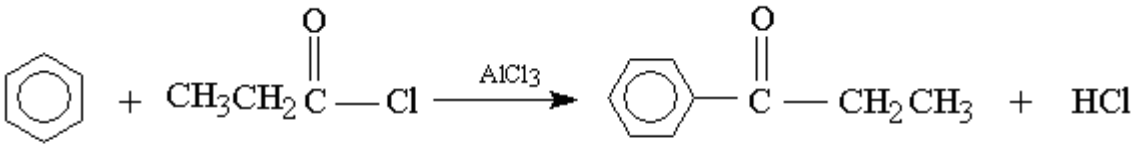
١- من أكسدة الكحولات:

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



٢- أسيلة فريدل كرافت لتكوين ألكيتونات:

تتكون ألكيتونات الأروماتية من تفاعل كلوريدات أوبلاماءات الأحماض العضوية مع المركبات الأروماتية (التي لاتحتوي على مجموعات ساحبة للألكترونات) وتتم عملية استبدال ألكتروفيلي على الحلقة الأروماتية بوجود حمض لويس كعامل مساعد وفقاً للمعادلة التالية:



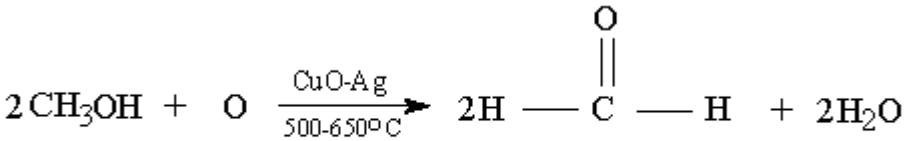
Ethyl phenyl ketone

وهذه الطريقة تعتبر أفضل الطرق المستخدمة في تحضير ألكيتونات الأروماتية في المختبر.

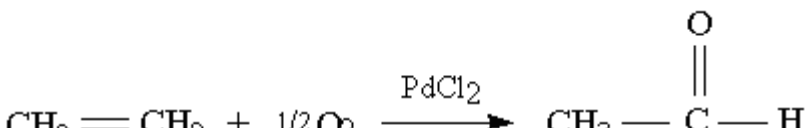
ثانياً- طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات في الصناعة:

أ- تحضير الألدهيدات في الصناعة:

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



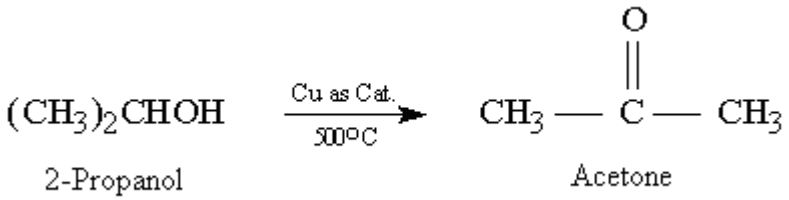
Ethanol Formaldehyde



Ethylene Acetaldehyde

ب- تحضير ألكيتونات في الصناعة:

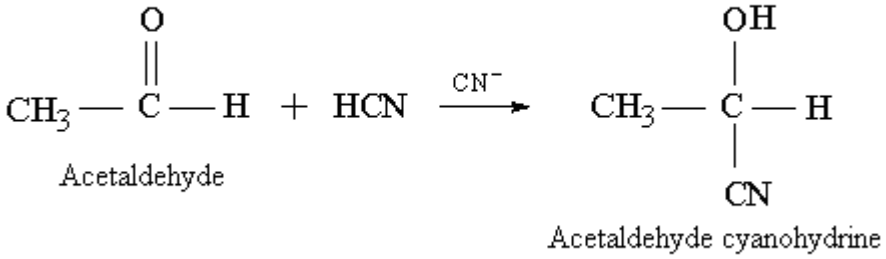
بواسطة إمرار بخار 2-propanol على النحاس عند درجة حرارة 500 ^{o}م يتم تحضير الأسيتون.

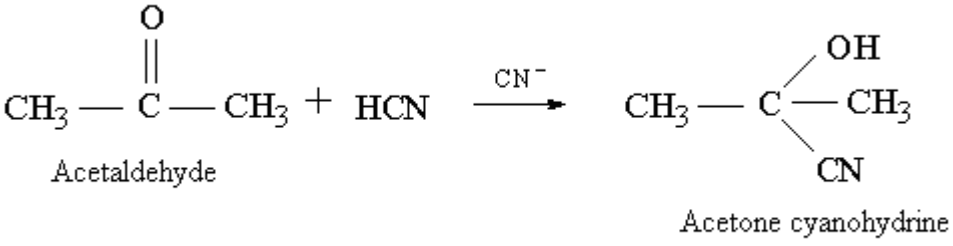


٦. تفاعلات الألدهيدات وألكيتونات:

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

٢- **إضافة سيانيد الهيدروجين** HCN **لإعطاء سيانوهيدرين** (Cyanohydrine).



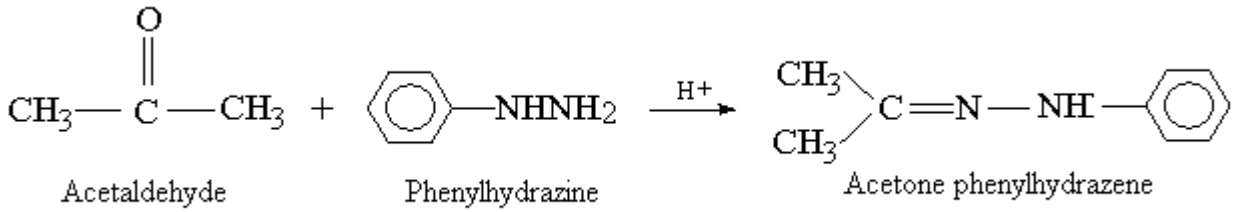


٢- **التفاعل مع مشتقات الأمونيا:**

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

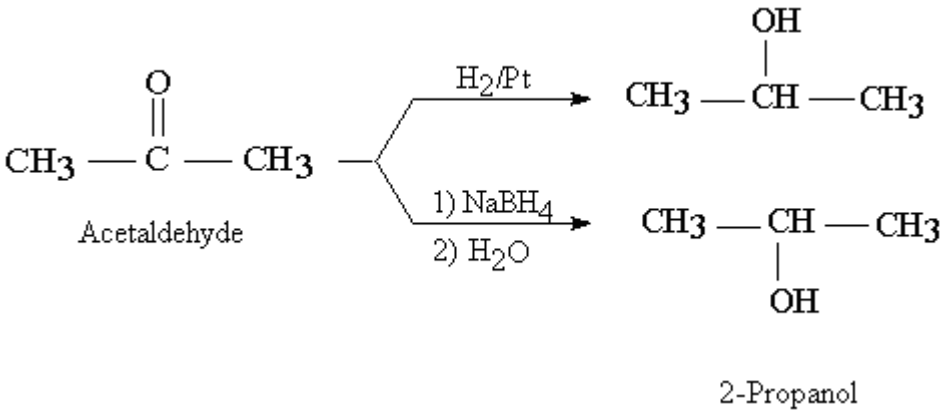
$-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$	أو	— NH Ar	أو	— OH	أو	H = G

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



٣- **الاختزال** Reduction:

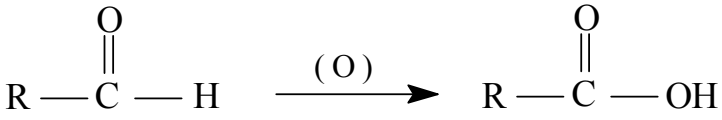
تختزل الألدهيدات وألكيتونات إلى الكحولات الأولية والثانوية باستعمال عوامل مختزلة مختلفة أهمها الهيدروجين المحفز أو باستخدام الهيدريدات الفلزية مثل بورهيدريد الصوديوم NaBH4 .



2-Propanol

٤- **الأكسدة** Oxidation:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى الأحماض الكربوكسيلية المطابقة أما ألكيتونات فلا تتأكسد تحت الظروف نفسها .



الفصل السادس :

الأحماض الكربوكسيلية

١. مقدمة :

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

٢. تسمية الأحماض الكربوكسيلية :

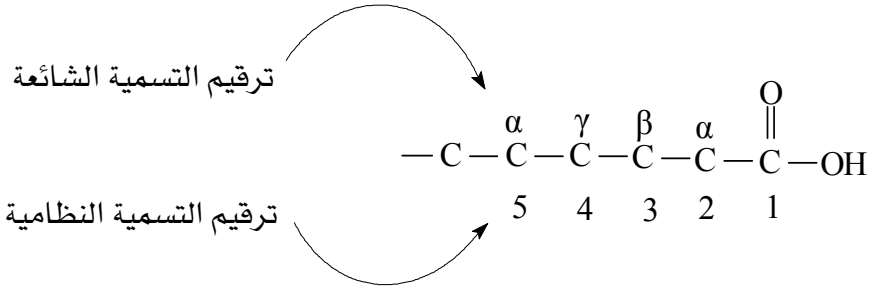
اولاً - التسمية الشائعة:

تستعمل في هذه الطريقة اسماء اكتسبتها الأحماض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والاسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية كما هو موضح في الجدول التالي (٦- ١).

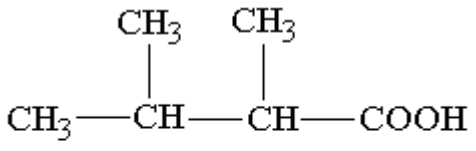
(الجدول ٦- ١: بعض الاسماء الشائعة للحموض المشتقة من أصول لاتينية

المصدر	الصيغة	الاسم الشائع
من كلمة Formic والتي تعني باللاتيني النمل	HCOOH	Formic acid حمض النمل
من كلمة Acetum والتي تعني الخل ، إذ إن حمض الخل هو الطعم اللاذع للخل	CH_3COOH	Acetic acid حمض الخل
من كلمة Butyrum والتي تعني الزبدة الفاسدة	$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butyric acid حمض الزبدة

هذا ولقد وضعت كلمة حمض للدلالة على وجود صفة الأحماضة ، واستخدمت الحروف α، β ،γ... إلخ للدلالة على موضع البدائل في السلسلة الأم بحيث α تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل بينما في التسمية النظامية يبدأ الترقيم من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل.



مثال:

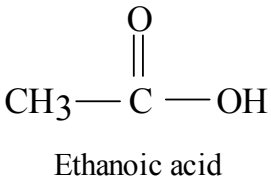


2,3-Dimethylbutanoic acid (تسمية نظامية)

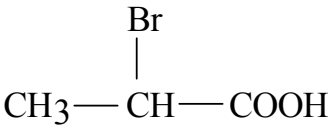
α, β -Dimethylbutyric acid (تسمية شائعة)

ثانياً: التسمية النظامية IUPAC:

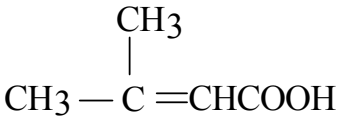
يتم ذلك بإضافة المقطع oic acid بدلا من الحرف e في اسم الألكان المقابل لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل . أما البدائل فتحدد أماكنها باستعمال الأرقام مبتدئين الترقيم بكربون مجموعة الكربونيل كما هو موضح في المثال السابق ، وتأخذ مجموعة الكربوكسيل الأولوية على المجموعات الفعالة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



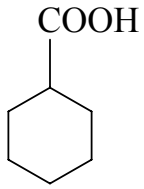
Ethanoic acid
(Acetic acid)



2-Bromopropanoic acid



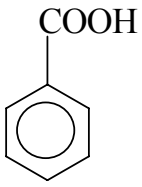
3-Methyl-2-butenoic acid



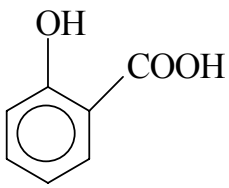
Cyclohexane
Carboxylic acid

ثالثاً : حالات خاصة :

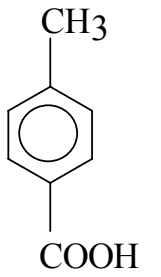
١- **الأحماض الأروماتية** فهي مشتقات لحمض البنزويك ومن الأحماض الأروماتية المهمة :



Benzoic acid



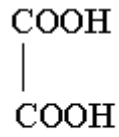
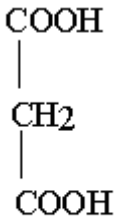
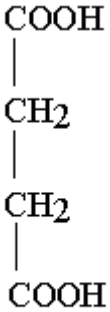
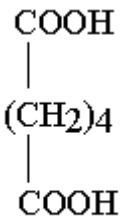
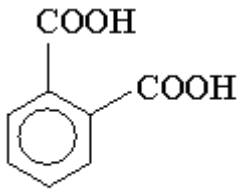
Salicylic acid



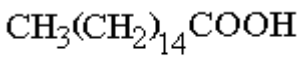
P-Toluic acid

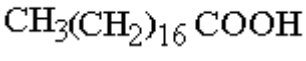
وكل هذه اسماء شائعة.

٢- **أحماض ثنائية الكربوكسيل** وهذه غالباً ما تأخذ اسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي :

 Oxalic acid	 Malonic acid	 Succinin acid	 Adipic acid	 Phthalic acid

٣- **الأحماض الدهنية** Fatty acids ، وتحتوي هذه الأحماض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 12 و 26 ذرة، وتوجد هذه الأحماض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات ، على شكل استرات الجلسرين ومن هذه الأحماض ما يلي :

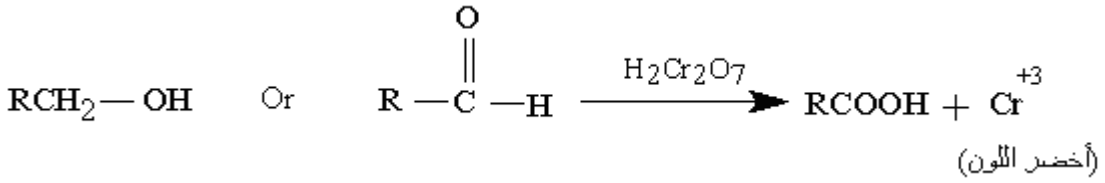

Palmitic acid


Stearic acid

٣. تحضير الأحماض الكربوكسيلية :

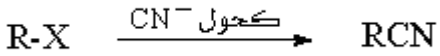
أهم المصادر الطبيعية للحموض الكربوكسيلية هي الدهون النباتية والحيوانية حيث تحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية ، أما المصادر الأخرى للحموض الكربوكسيلية فهي :

١- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات:

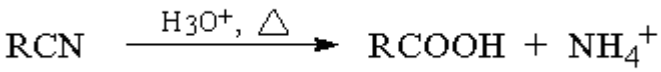


٢- تسمية النيتريلات :

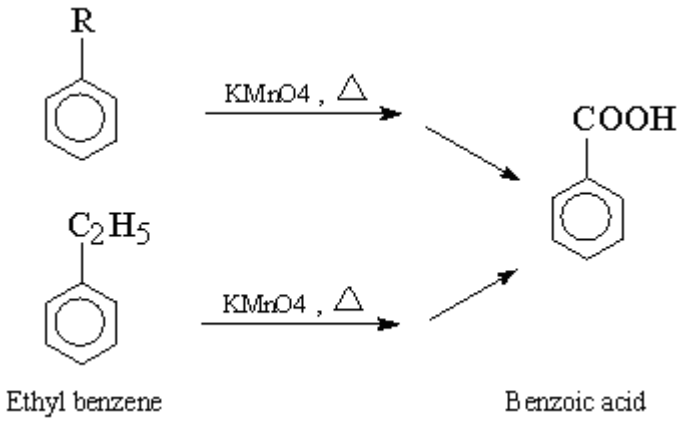
النيتريلات مركبات عضوية صيغتها الجزيئية (Ar)R-CN.تحضر النيتريلات الأليفاتية من هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم .



تعطي النيتريلات الأحماض الكربوكسيلية عند تميئها .



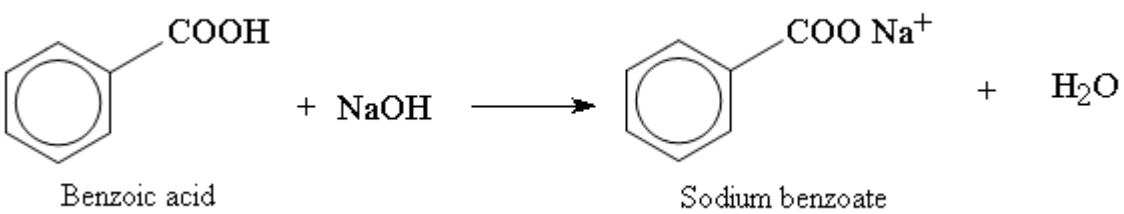
٣- أكسدة ألكيلات البنزين :



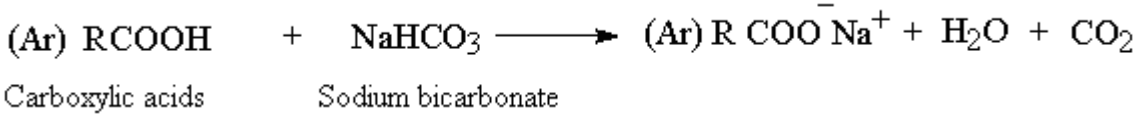
٤. تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :

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

١- التفاعل مع القواعد لتكوين أملاح الحمض الكربوكسيلي :



كما تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع بيكربونات الصوديوم مطلقة غاز ثاني أوكسيد الكربون، كما في المعادلة التالية :

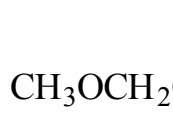


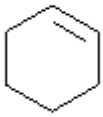
وتذوب أملاح الحمض الكربوكسيلي في الماء ، إذ إنها مواد أيونية .

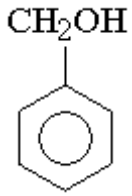
الامتحان الذاتي رقم ١ (الفصل الأول)

١. اذكر اسم المجموعة الفعالة في المركبات التالية :

أ

ب 

ج 

د 

٢. أي الكواشف التالية يعتبر الكتروفيلي وأيها يعتبر نيكليوفيلي، ولماذا ؟

أ CH_3NH_2

ب CH_3OH

ج F^-

د $ZnCl_2$

٣. ما نوع كل من

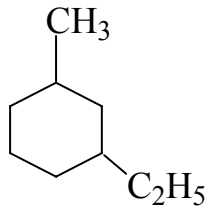
أ b) - $CH_3CH_2I + NaSH \longrightarrow CH_3CH_2SH + NaI$

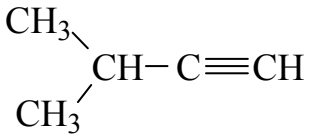
ب c) - $CH_2{=}CH{-}CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$

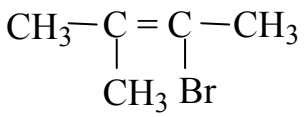
الامتحان الذاتي رقم ٢ (الفصل الثاني)

١. اذكر اسم المركبات التالية حسب طريقة أيوباك IUPAC للتسمية:

أ $CH_3-C(CH_3)_2CH_3$

ب 

ج 

د 

٢. اكتب الشكل البنائي لكل من المركبات التالية:

أ 2 , 3 - d i m e t h y l b u t a n e ب 2-chloro-3-methyl-2-pentene

ج 2 , 2 - D i b r o m o - 3 - h e x y n e

٣. لماذا الألكانات و الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء ؟

٤. أكمل المعادلات التالية:

أ $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow$

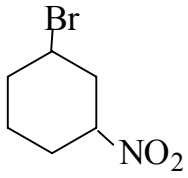
ب $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+, \Delta}$

ج $CH_3CH{=}CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$

الامتحان الذاتي رقم ٣ (الفصل الثالث)

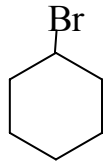
١. سم المركبات التالية حسب التسمية النظامية أو (IUPAC)

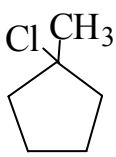
أ $CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

ب 

ج $CH_3-CH_2-CH=\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}$

٢. صنف الهاليدات التالية (1° أو 2° أو 3°)

أ 

ب 

ج $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$

٣. أكمل المعادلات التالية موضحاً الناتج الرئيس .

أ $CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HOH \xrightarrow[ZnCl_2]{HCl}$

ب $CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_3 \xrightarrow[hv]{Br_2}$

ج $CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{NH_2CH_3}$

د $CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{C}H-CH_3 \xrightarrow[EtOH/\triangle]{KOH}$

س٤ : هل التفاعلات التالية استبدال أو تفاعلات نزع :

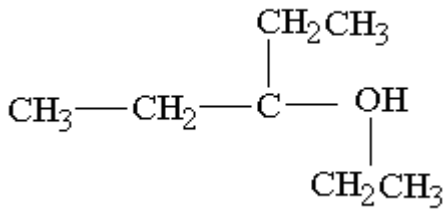
أ $CH_3CHBrCH_3 \xrightarrow[ethanol]{OH^-}$

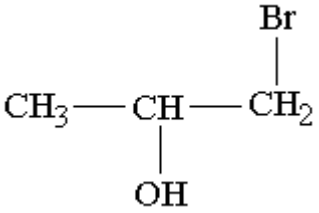
ب $CH_3CHBrCH_3 \xrightarrow[H_2O]{OH^-}$

ج $(CH_3)_3CBr \xrightarrow{H_2O}$

الامتحان الذاتي رقم ٤ (الفصل الرابع)

١. اكتب اسماء المركبات الكحولية التالية ثم صنفها إلى أولية (1°)أو ثانوية(2°) أو ثالثية (3°):

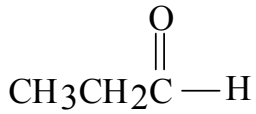
أ 

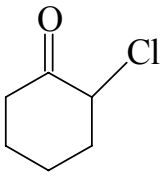
ب 

٢. اكتب الصيغة البنائية للمركب 2,4-Dimethyl-2-Octanol

الامتحان الذاتي رقم ٥ (الفصل الخامس)

١. سم المركبات التالية :

أ 

ب 

ج

٢. اكتب الصيغة البنائية للمركبات التالية :

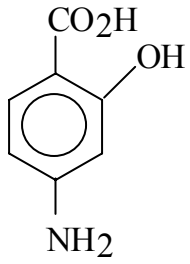
أ. Benzaldehyde

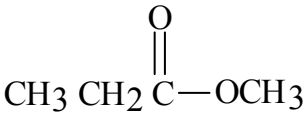
ب. Benzylphenyl ketone

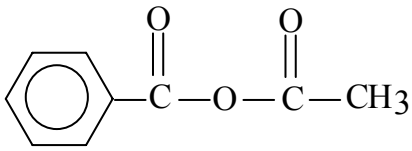
ج. 3-Pentanone

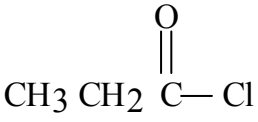
الامتحان الذاتي رقم ٦ (الفصل السادس)

١. سم المركبات التالي:

أ 

ب 

ج 

د 

٢. اكتب التركيب البنائي لكل من المركبات التالية :

أ 2,3-dibromopentanoic acid

ب Methyl formamide

ج Potassium formate

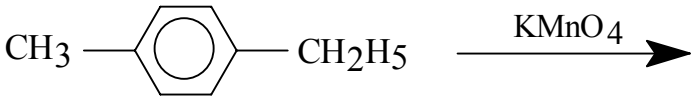
د Benzoic formic anhydride

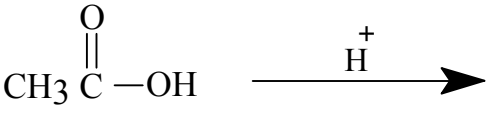
٣. أي حمض أقوى حموضة في كل زوج من المركبات التالية ولماذا ؟

أ. حمض الفورميك وحمض الخل.

ب. ألفا كلوروحمض الخل وبيتا حمض الخل.

٤. أكمل المعادلات التالية:

أ 

ب 

إجابة الامتحان الذاتي رقم ١

إجابة السؤال رقم ١:

أ. أميد

ب. كحول

ج. إلكين

د. إلدهيد

إجابة السؤال رقم ٢:

أ. CH_3NH_2 : نيوكليوفيل وذلك لوجود زوج إلكتروني حر على النيتروجين.

ب. CH_3OH : نيكليو فيل وذلك لوجود زوجين حرين على ذرة الأوكسجين.

ج. F^- : نيكليوفيل لوجود شحنة سالبة.

د. $ZnCl_2$: إلكتروفيل لأنه حامض لويس .

إجابة السؤال رقم ٣:

أ. التفاعل (أ) يعتبر تفاعل استبدال.

ب. التفاعل (ب) يعتبر تفاعل إضافية.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٢

إجابة السؤال رقم ١:

أ. 2,2- Dimethyl Propane

ب. 3-Ethyl-1-Methyl cyclohexane

ج. 3-Methyl -1- butyne

د. 2- Bromo -3-Methyl -2- butene

إجابة السؤال رقم ٢:

أ $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$

ب $CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CH_2CH_3$

ج $CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}} - C \equiv CH_2CH_3$

إجابة السؤال رقم ٤: الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء لأنها مركبات غير قطبية.

إجابة السؤال رقم ٥:

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

ب $CH_3\,CH_2\,OH \xrightarrow{H^+,\Delta} CH_2 = CH_2 + H_2O$

ج $CH_3 - CH = CH - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}\underset{}{CH} - \underset{\underset{Br}{|}}{CH}\,CH_3$

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٣

إجابة السؤال رقم ١:

أ. 2-Bromo-3-methyl butane

ب. 1-Bromo-2-Nitro cyclohexane

جـ. 1-chloro-1-butene

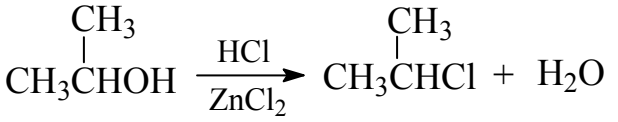
إجابة السؤال رقم ٢:

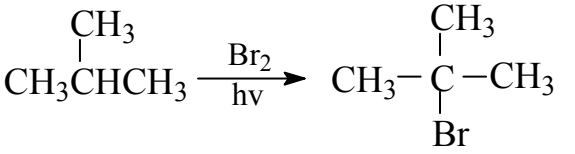
أ. أولي 1°

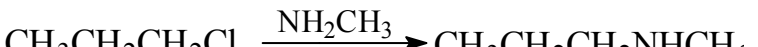
ب. ثانوي 2°

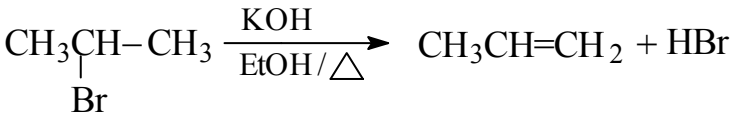
ج. ثالثي 3°

إجابة السؤال رقم ٣:

أ 

ب 

ج 

د 

إجابة السؤال رقم ٤:

أ. انتزاع

ب. استبدال

ج. استبدال

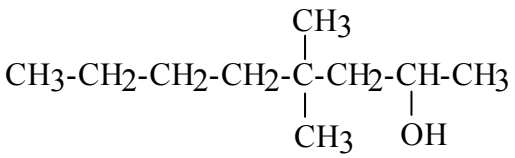
إجابة الامتحان الذاتي رقم ٤

إجابة السؤال رقم ١:

أ. 1,1-Diethyl propanol (كحول ثالثي 3^o)

ب. 1-Bromo-2-propanol (كحول ثانوي 2^o)

إجابة السؤال رقم ٢:



إجابة الامتحان الذاتي رقم ٥

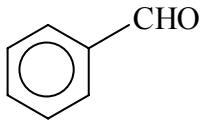
إجابة السؤال رقم ١:

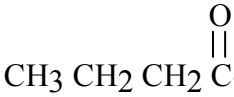
أ. Propanol

ب. Methyl propyl ketone

ج. 2-Chlorocyclohexanone

إجابة السؤال رقم ٢:

أ 

ب 

ج

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٦

إجابة السؤال رقم ١:

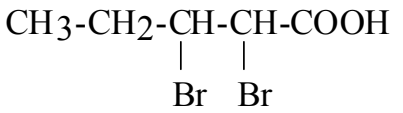
أ. 4-Amino-2-hydroxy benzoic acid

ب. Methyl propanoate

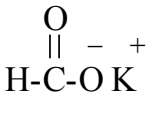
ج. Acetic benzoic anhydride

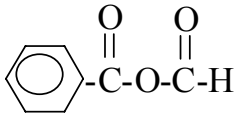
د. Propanoyl chloride

إجابة السؤال رقم ٢:

أ 

ب

ج 

د 

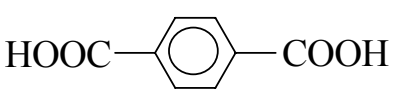
إجابة السؤال رقم ٣:

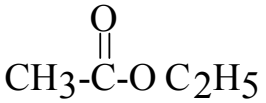
أ. حمض الفورميك أقوى حموضة من حمض الخل لأن مجموعة الميثيل مانحة للإلكترونات وسوف تقلل من ثبات القاعدة المرافقة مما يقلل من تركيزها وبالتالي يكون تركيز البروتون قليلا وهذا يعني أن المركب أقل حامضية.

أقل ثباتاً (بسبب مجموعة CH_3 المانحة إلكترونات للأيون المتخم بالإلكترونات) "أقل تركيزا" (وهذا يعني أن تركيز H^+ أقل).

ب. ألفا كلورو حمض الخل أقوى حموضة من بيتا كلورو حمض الخل ،وذلك لأن ذرة الكلور لها صفة سحب الإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجما ، هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتعدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل.

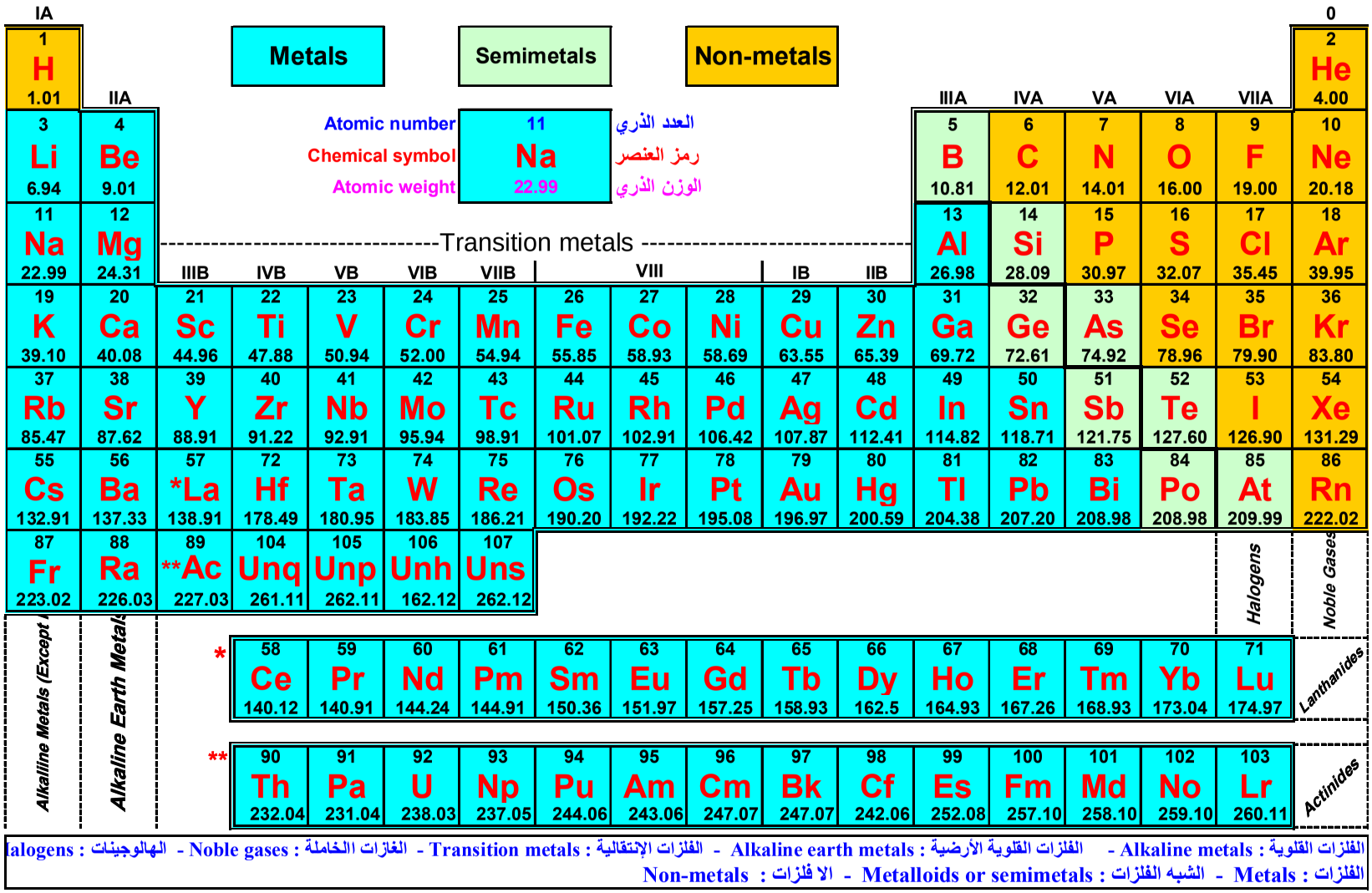
إجابة السؤال رقم ٤:

أ 

ب 

الجـدول الـدوري للـعنـاصر الكيمـيـائـيـة

THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS



الجدول الدوري للعناصر الكيميائية