

المقدمة:

الحياة هي سلسلة معقدة من التفاعلات الكيميائية ، فما هي انواع المركبات التي يمكن ان تشترك في هذه التفاعلات الضرورية لعمليات الحياة الاجابة تكون واضحة بعد ما نعرف ما هي الكيمياء العضوية اما كيف تطورت الكيمياء العضوية ..حيث ترتبط الكيمياء العضوية تاريخيا بدراسة بعض المركبات العضوية مثل السكر والكحول واليوريا وهي مواد توجد في الكائنات الحية ولا توجد في الجمام مما ادى الى الاعتقاد بأن المركبات العضوية تنشأ داخل اجسام الكائنات الحية بفعل قوة حيوية.

في عام 1828م استطاع فوهرل تحضير اليوريا (مادة عضوية) في المختبر لأول مرة دون وساطة الكائن الحي وبالتالي قضى على فكرة القوة الحيوية من اساسها وفي الوقت الحاضر يوجد مليوني مركب عضوي يضاف اليها عشرات الالوف سنوياً .

تمتاز كل هذه المركبات بان الكربون عنصر اساسي في تركيبها لذا فان الكيمياء العضوية تعرف بأنها :- كيمياء مركبات الكربون يستثنى منها بعض مركبات الكربون مثل الكربونات والفيرسيانيدات و الفيروسيانييدات.

ولقد برزت اهمية الكيمياء العضوية بسبب العلاقة القوية بين مركبات الكربون والعمليات الحيوية.

العنصر: Element

يعتبر اللبنة الاساسية لبناء ما حولنا من مواد حية كانت ام غير حية ، وهو لا يستطيع ان ينشطر تعتبر جميعها عناصر، (H , O , C) بالوسائل الكيميائية الى اشكال بسيطة ، وعليه فـ Compounds ان اتحاد العناصر مع بعضها يؤدي الى تكوين ما يدعى بالمركبات والتي تمتلك صفات معينة تميزها عن صفات العناصر النقية .

الذرة Atom



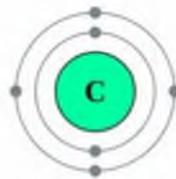
هي اصغر دقيقة في العنصر يمكن ان تشارك في التفاعل الكيميائي وتحفظ بصفات ذلك العنصر .

الجزيئة Molecule



هي اتحاد مجموعة من الذرات بنسب ثابتة ، تتكون الذرة من النواة وتمثل الكتلة الكلية للذرة ويتمركز في النواة كل من البروتون (موجب الشحنة) ونيوترون (بدون شحنة) وتحاط النواة بالكترونات (سالبة الشحنة) مساوية لعدد البروتونات . وبذلك تكون الذرة متعادلة الشحنة . وفي الحقيقة ان الالكترونات تمثل كل حجم الذرة ولهذا فهي تلعب دوراً مهماً في تحديد الصفات الكيميائية والفيزيائية للعناصر والمركبات ، وكما ذكرنا سابقاً تتكون المركبات الكيميائية من اتحاد الذرات ويتم هذا الاتحاد بانتقال الالكترونات من ذرة الى اخرى بين الذرات ليعطي جزيئات متعادلة.

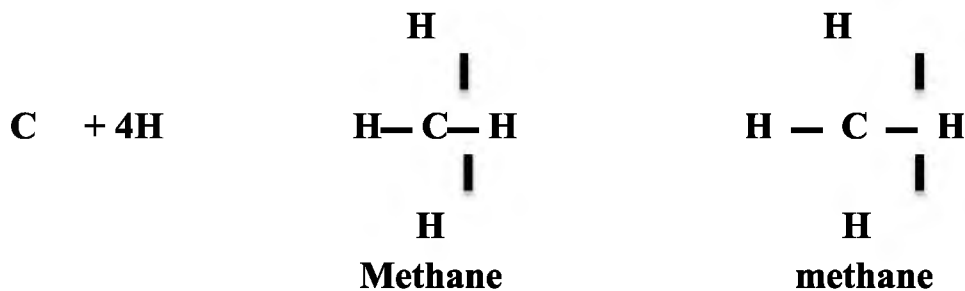
ذرة الكاربون: The carbon Atom



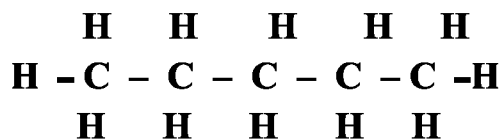
قد يطرح سؤال لماذا التركيز على عنصر الكاربون ؟

ان الاواصر بين ذرات الكاربون مستقرة مما يسمح بتكوين سلاسل مختلفة من ذرات الكاربون اضافة الى امكانية كل ذرة كاربون في السلسلة بان تتصل بذرات اخرى غير الكاربون، ان العدد الذري للكاربون هو (6) ويحتوي الكاربون ، والهالوجينات H , O , S , N ، على ما مجموعه 6 الكترونات اثنان يشبعان المدار الاول فيما تحتل الالكترونات الاخرى المدار الثاني وحيث ان مقدار التكافؤ للكاربون يحتاج الى ما مجموعه ثمانية الكترونات ليصل الى حالة الاستقرار (تركيب الغاز المثالي للنيون) لذلك فالكاربون رباعي التكافؤ .

ان الصفة الغالبة لذرة الكربون هي مشاركة الكترونها المكافئة الاربعة مع ذرات اخرى لتكوين اربعة اواصر تساهمية مثل :-

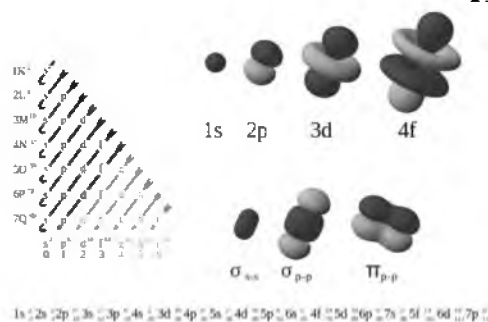


كما ان لها القدرة على المشاركة مع ذرات نفس نوعها التكوين سلاسل طويلة ، ولهذا السبب فان الكربون يستطيع ان يكون اعداد كبيرة من المركبات العضوية

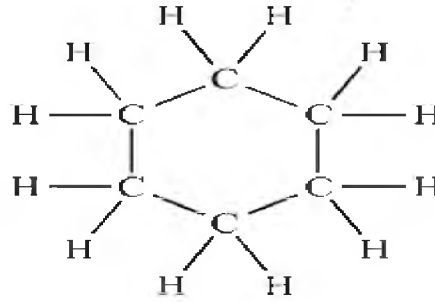


ان وقوع الكربون في منتصف الجدول الدوري في المجموعة الرابعة ادى الى امتلاك العنصر خاصية فريدة ، فهو ليس من العناصر ذات قوة التكهرب الموجب Electropositive ، اي دافع الالكترونات وليس من العناصر ذات قوة التكهرب السالبة Electronegative ، اي ساحب الالكترونات وربما بسبب هذه الطبيعة الكهربائية المتعادلة يمتلك الكربون صفاته المميزة.

المدارات الذرية Atomic orbital

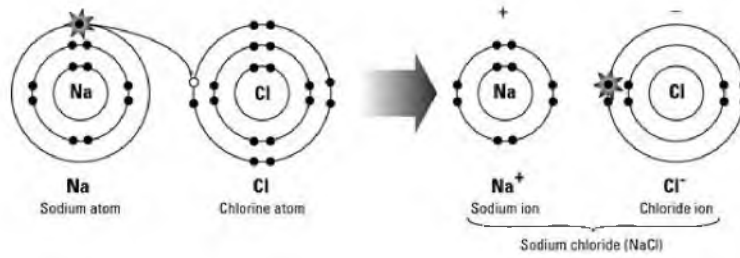


لقد ذكرنا سابقاً ان الالكترونات تمثل معظم حجم الذرة الا انها لا تتواجد بشكل عشوائي حول النواة بل تمثل مستويات طاقة معينة تتحدد ببعد كل الكترون عن النواة ويوصف عادة هذا البعد بعدد كمي فيمثل الرقم (1) مستوى الطاقة الاول (الادنى) ويمثل الرقم (2) مستوى الطاقة الثاني الأبعد عن النواة وهكذا، وهناك بين كل مستوى طاقة رئيسي مستويات اصغر تدعى بالمدارات الذرية وتمثل الاحرف S , P , d , F موجودة في المركبات العضوية بشكل رئيسي ويكون المدار S , P وفي الغالب تكون المدارات الذرية فأنها تكون على شكل فصين متقابلين تقع النواة بين الفصين. P نواة الذرة اما مدارات دائرياً تتوسطه S



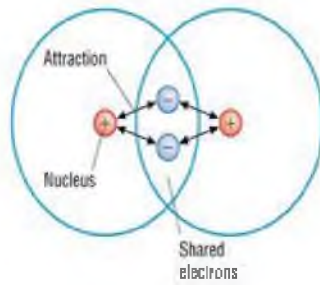
ان القوى التي تربط الذرات أو مجاميع من الذرات مع بعضها البعض هي في حقيقتها قوى جذب الكترولستاتيكية بين النوى موجبة الشحنة والالكترونات سالبة الشحنة على ذرات مختلفة ، وكما اسلفنا هناك حد اعلى من الالكترونات التي يمكنها ان تشغل كل مدار حيث في المدار الاول الالكترونين وثمانية في المدار الثاني وثمانية او ثمانية عشر في المدار الثالث وهكذا ان اقصى حالة استقرار يمكن ان تصلها الذرة عندما يكون المدار الخارجي مشبع بالكترونات (كما في حالة الغازات النبيلة) وان نوعية الاواصر الكيميائية التي سنتطرق اليها (الايونية والتساهمية) تتكونان كنتيجة لميل الذرات للوصول الى حالة الاستقرار التي ذكرناه.

1 . الأصرة الايونية: The Ionic Bond



تتكون الأصرة الايونية عادة بين عنصرين مختلفين بالسالبية الكهربائية وتتضمن انتقال الكترول واحد من الى ذرة العنصر الثاني حيث ذرة العنصر الاول، حيث تصبح موجبة الشحنة وتدعى كاتيون cation ، تصبح سالبة الشحنة وتدعى انيون Anion، وعليه تتكون الاصرة الايونية من التجاذب الالكترولستاتيكي بين الذرتين المتعاكستين بالشحنة، ويتكون NaCl ((ملح الطعام)) من تفاعل ذرة الـ Na وذرة الـ Cl يمكن له ان يشبع مداره الخارجي وتتكون ايونات الصوديوم الموجب وايونات الكلوريد السالب اما باكتساب سبعة الكترولونات او فقدان الكترول واحد ليشبع الغلاف ما قبل الخارجي وكذلك يمكن ان يصل الكلور الى حالة الاستقرار اما باكتساب الكترول واحد او فقدان سبعة الكترولونات وان الاحتمال المفضل يحتاج الى طاقة اقل وهو انتقال الكترول واحد من Na الى Cl.

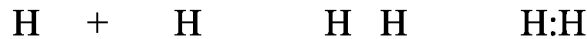




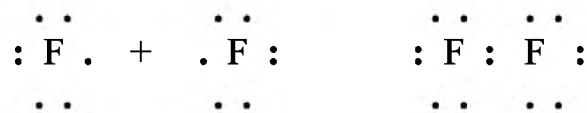
تعتبر الاصرة التساهمية الاكثر اهمية بالنسبة للمركبات العضوية وتتكون هذه الاصرة من المشاركة المتبادلة لزوج من الالكترونات بين ذرتين متشابهتين في السالبية الكهربائية وسبب هذا التشابه في السالبية الكهربائية حيث لا يمكن لأي ذرة ان تعطي الكترونات غلافها الخارجي للآخرى و عوضاً عن ذلك تكون نواة كل ذرة منجذبة كهربائياً لزوج الالكترونات المشاركة وبذا تتكون الاصرة التساهمية وعلى سبيل المثال ،حيث تمتلك كل ذرة هيدروجين الكتروناً مفرداً وبمشاركة زوج الألكترونات يصبحان H تكوين جزيئة الـ جزء من الغلاف الخارجي لكل ذرة وبذلك تكتمل الذرتان مداراتهما بالكترونين.



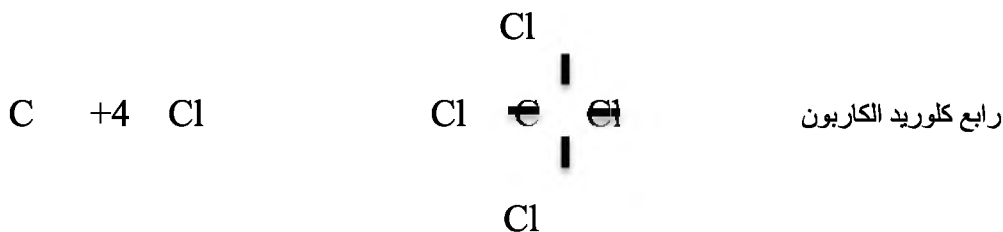
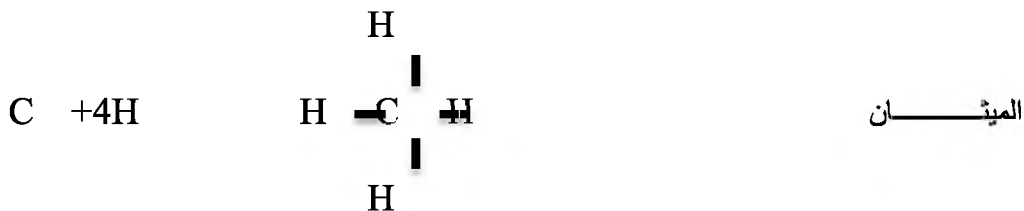
ان لكل ذرة هيدروجين الكترون واحد في مدارها الذري الدائري، وعند اتحاد الذرتين يندمج المدارين مكونين المدار الجزيئي الذي يحيط بكلا النواتين ويحتوي على الكترونين وان المدار الجزيئي يطوق ذرتي الهيدروجين وله تماثل اسطواني يسمى بأصرة سيكما



سبعة الكترونات في غلافها الخارجي F ومثال اخر على الاصرة التساهمية جزيئه الفلور حيث تمتلك ذرة اخرى F. وللوصول الى حالة مستقرة وذلك من خلال المشاركة المتبادلة لزوج الالكترونات لذرة



وكذلك كما في اصرة الميثان ورابع كلوريد الكربون والماء والامونيا

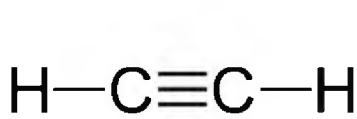




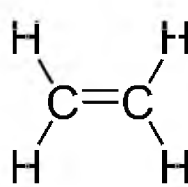
في المركبات العضوية يكون الكربون اربعة اواصر تساهمية ، حيث انه يمتلك اربعة الكترونات في غلافه الخارجي ، وهو بذلك يحتاج الى اربعة الكترونات اخرى ليصل الى حالة الاستقرار، ويميل الكربون لتكوين اواصر تساهمية مع ذرات كربون اخرى اكثر من العناصر الاخرى في الجدول الدوري .
 ، الهالوجينات H تحتوي المركبات العضوية بالاضافة الى الكربون على عناصر اخرى شائعة كـ
 عدد من الاواصر التساهمية كما مبينه في ادناه . ، وتكون هذه العناصر O , S , N

العنصر	عدد الاواصر التساهمية
C	4
N	3
O, S	2
H	1
F , Cl , Br , I	1

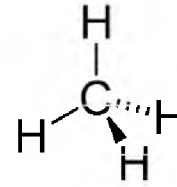
هذا ولا يشترط التوصل الى التكافؤ المطلوب بالذرة باستخدام اصرة تساهمية احادية Single bond ، فمثلاً يمكن لذرة الكربون ان تساهم بزوج من الالكترونات التكافؤ وعلى جهة واحدة لتكون مع ذرة C اخرى اصرة مزدوجة Double bond ، او تساهم بثلاثة الكترونات لتكون مع ذرة كربون مجاورة اصرة ثلاثية Triple bond ، اذن اي تجمع من اواصر احادية او مزدوجة او ثلاثية يمكن ان يستخدم للوصول الى التكافؤ المطلوب لتلك الذرة التساهمية . فعلى سبيل المثال يمكن الوصول الى تكافؤ الكربون الرباعي بإحدى الطرق التالية :



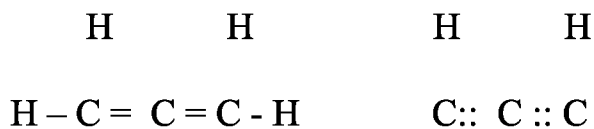
اصرة تساهمية ثلاثية



اصرة تساهمية ثنائية



اصرة تساهمية احادية



أصرتان مزدوجتان واربع اواصر احادية

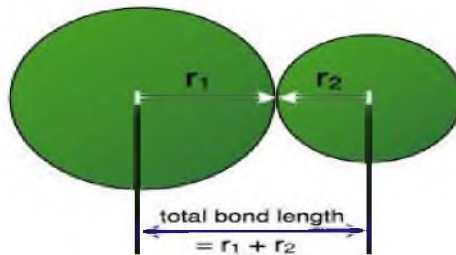
اصرة ثلاثية واحدة وأصرتين احادية

Bond Dissociation energy: طاقة تفكك الاصرة:

عند اندماج الذرات لتكوين الجزيئة تتحرر طاقة ، ولكسر الجزيئة و تفككها الى ذرات تستخدم كمية مكافئة من الطاقة . وعليه تعرف كمية الطاقة المستخدمة او المتحررة عند كسر او تكوين الاصرة بطاقة تفكك الاصرة . وهنا يجب التفريق بين هذه الطاقة وقياس اخر لقوة الاصرة يسمى طاقة الاصرة **Bond energy** فمثلاً

عند كسر اربع اواصر كاربون - هيدروجين بالتسلسل في الميثان نجد ان هناك اربع طاقات مختلفة للتفكك .

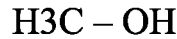
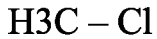
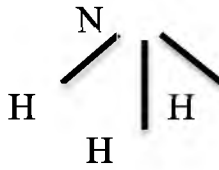
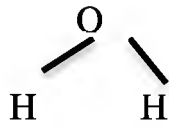
CH ₄	CH ₃ + H	104 k cal / mole
CH ₃	CH ₂ + 2 H	105 k cal / mole
CH ₂	CH + 3 H	108 k cal / mole
CH	C + 4 H	84 k cal / mole
CH ₄	C + 4H	401 k cal / mole

Bond length طول الاصرة

هي المسافة بين النواتين لذرتين مرتبطتين باصرة تساهمية في الجزيئة المتكونة من اتحاد ذرتين يكون كل الكترون تحت جذب نواتين موجبتين ، كما ان هناك قوة تنافر مقابلة بين النواتين متشابهتي الشحنة ، وعلى هذا سوف تنشأ حالة من الاتزان بين هاتين القوتين المتعاكستين ، وسوف لا تلتحم النواتان ولا تبعد كثيراً بل سبتقيان مرتبطتين عند مسافة متزنة تدعى طول الاصرة .

Electronegativity السالبية الكهربائية

ان زوج الكترولونات الاصرة التساهمية يقع وسطاً بين الذرتين المتشابهتين في السالبية الكهربائية ، ولا يصح هذا الافتراض اذا كانت الذرتان مختلفتين في السالبية الكهربائية لان اشتراك الكترولونات الاصرة التساهمية من قبل الذرتين لم يعد متساوياً ، اي ان السحابة الالكترونية تكون اكدف حول احدى الذرتين (الاكثر سالبية) عن الذرة الاخرى (الاقل سالبية) وبذا تكون احدى نهايتي الاصرة سالبة نسبياً والنهية الاخرى موجبة نسبياً ، وبعبارة اخرى هناك قطب سالب وقطب موجب ، مثل هذه الاصرة التساهمية تدعى الاصرة المستقطبة ولتوضيح القطبية يمكن التعبير عنها باستخدام العلاقة والعلاقة للدلالة على الشحنة موجبة جزئياً والشحنة سالبة جزئياً على التوالي وهذه بعض الامثلة التوضيحية :-



ان اكثر العناصر سالبيه كهربائية هي تلك التي تحتل الزاوية العليا - اليمنى من الجدول الدوري ، وعليه يمكن ترتيب العناصر الاتية حسب السالبية الكهربائية :-

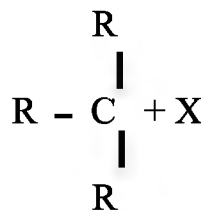
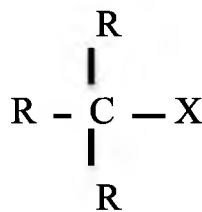


ان معرفة استقطاب الاصرة يساعد في التنبؤ كيف ستكسر الاصرة ، وبالتالي في تفسير سير الكثير من التفاعلات الكيميائية .

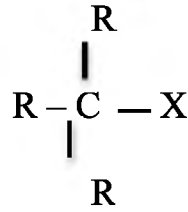
الميكانيكية المحتملة لتفكك الاصرة التساهمية

تتضمن معظم التفاعلات التي تشاهد في الكيمياء العضوية تكسيراً او تكويناً للأواصر ، ويمكن ان تكسر الاصرة التساهمية بثلاثة طرق حسب طبيعة المجموعة او المجاميع المكونة للأصرة التساهمية ، فمثلا في وهي :- C - X هناك ثلاثة طرق محتملة لكسر الاصرة R₃ - C - X المركب بالكربون واحد ، ويصبح جذر كربون حر C - 1 يمكن ان تنقسم الاصرة ويحتفظ الـ 2 - يمكن ان يبقى الزوج الإلكتروني للأصرة التساهمية على الكربون ليعطي شحنة سالبة ويسمى كاربانيون . Carbanion
يعاني من نقص في C مع المجموعة تاركاً الـ C - X - 3 يمكن ان يبقى الزوج الإلكتروني للأصرة

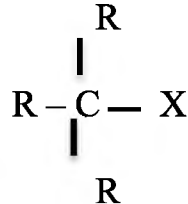
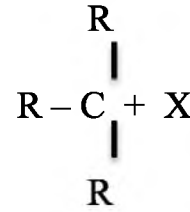
Carbonium الألكترونات فتظهر عليه الشحنة الموجبة وعند اذ يسمى ايون كاربونيوم



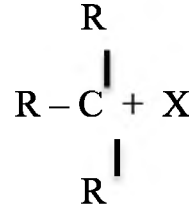
جذر حر



ايون كاربانيون



ايون كاربونيوم



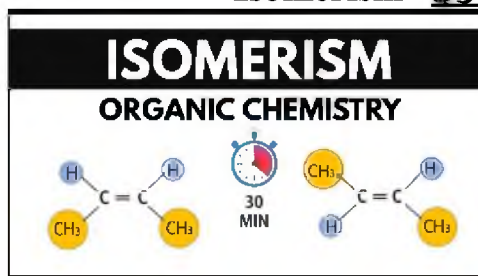
ان جميع هذه الاصناف تكون نشطة ذات فعالية عالية وعادةً ما تكون على شكل مركبات وسطية خلال التفاعلات الكيميائية .

ان الجذر الحر لكي يستقر يحتاج الى الكترون واحد ليكمل مداره الخارجي بثمانية الكترونات ، في حين يحتاج ايون الكاربونيوم الى الكترونين ليكمل مداره بثمانية الكترونات حول نواة الكربون ، ولهذا يعتبر كل (كاشف باحث عن الالكترين) ويتفاعل Electrophile من الجذر الحر وايون الكاربونيوم الكتروليفيلا .

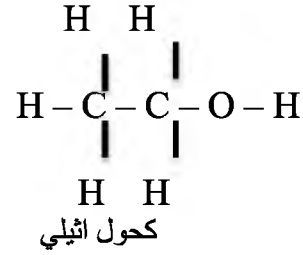
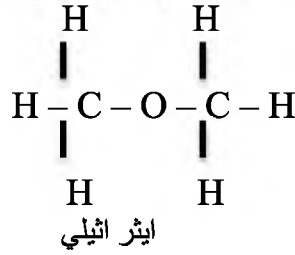
(كاشف باحث عن النواة الموجبة) Nucleophile ومن ناحية اخرى يعتبر الكاربانيون نيوكليوفيل والنوكليوفيل غني بالالكترينات وهو بذلك يتفاعل مع المواد التي تحتاج الى الالكترينات .

ان ثبات الجذر الحر وايون الكاربونيوم والكاربانيون يعتمد على وجود مجاميع متصلة بذرة الكربون المركزية ، وهذه المجاميع تمتاز بقابليتها على تثبيت الشحنة او الالكترين المفرد .

التشابه الايزوميري او التناظري Isomerism



تدعى المركبات ذات الصفة الكيميائية والفيزيائية المختلفة التي لها نفس الصيغة الجزيئية بالنظائر Isomers ومثال على ذلك المركب ذو الصيغة الجزيئية $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ والذي لو رتبنا فيه الذرات حسب القواعد المعروفة للتكافؤ حصلنا على مركبين مختلفين تماماً في صفاته الكيميائية والفيزيائية ويمكن توضيح ذلك باستخدام الصيغ التركيبية :-

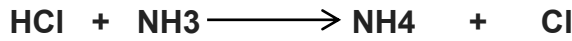
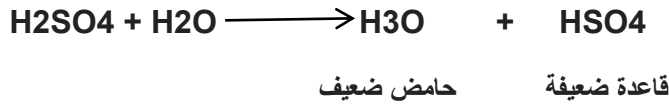


فالكحول سائل درجة غليانه 78م وهو مركب عضوي فعال يتفاعل بشدة مع فلز Na محرراً غاز الـ H وهو يذوب في الماء ،
 اما الايثر فهو غاز درجة غليانه - 24م ولا يتفاعل مع الـ Na ولا يذوب في الماء على وجه التقريب
 ويشترك الاثنان بنفس الصيغة الجزيئية ، وبذا يمكن ان يطلق على كل من الكحول والايثر بالنظيرين لتشابه
 صيغتهما الجزيئية C₂H₆O واختلاف صيغتهما التركيبية .

الاحماض والقواعد: Acids and Bases:

لقد عرف الحامض والقاعدة بطرق كثيرة ، وكل تعريف اعتمد على نظرة خاصة للسلوك الحامضي والقاعدي ، و نجد من المفيد النظر الى الحوامض والقواعد انطلاقاً من مفهومين كأساس لمعالجة الكثير من التفاعلات العضوية .

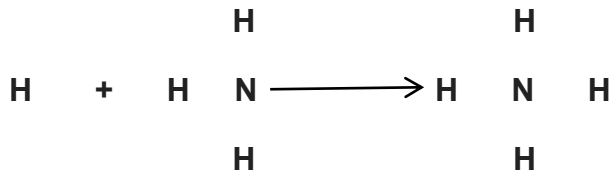
يعتمد المفهوم الاول على تعريف برونستد - لوري Bronsted - Lowry للحوامض والقواعد ، وحسب هذا التعريف يعد الحامض بأنه المادة التي تهب بروتون (H^+ ايون الهيدروجين) والقاعدة هي المادة التي تقبل هذا البروتون ، تتميز الحوامض القوية كـ HCl ، H_2SO_4 ، HNO_3 كأمثلة على حوامض برونستد - لوري ويعتبر الماء والامونيا وايون OH امثلة على قواعد برونستد - لوري



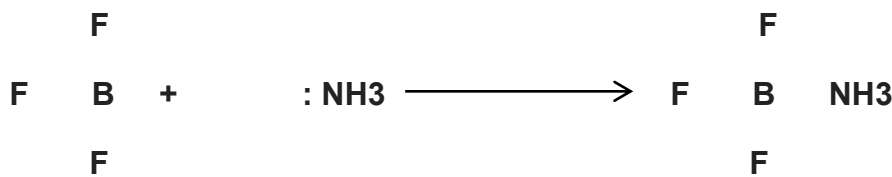
قاعدة ضعيفة حامض ضعيف

وحسب التعريف تعتمد قوة الحامض على ميله ليعطي بروتوناً وتعتمد قوة القاعدة على ميلها على تقبل البروتون .

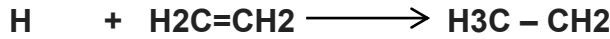
والتعريف الثاني للحامض والقاعدة وهو الاكثر شموليه من التعاريف الاخرى هو تعريف لويس Lewis وحسب هذا التعريف ان القاعدة هي المادة التي تستطيع ان تعطي زوجاً من الالكترونات لتكوين اصرة تساهمية في حين ان الحامض هو الذي بإمكانه تقبل زوجاً من الالكترونات لتكوين اصرة تساهمية ، وعليه يوصف حامض لويس بأنه مستقبل زوج الالكترونات وقاعدة لويس بانها واهب زوج الالكترونات . وهذه بعض الامثلة التوضيحية .



امونيا/ قاعدة لويس ايون H^+ /حامض لويس



امونيا /قاعدة لويس ثلاثي فلوروبورون/ حامض لويس



H ايون اثيلين

حامض لويس قاعدة لويس

ان مفهوم حامض لويس وقاعدة لويس يحملان بالاساس نفس المعنى لمصطلحين يستعملان بصورة واسعة في الكيمياء العضوية وهما

الداكترونيل وهو الكاشف الباحث عن الالكترونات (يقابل حامض لويس)

السيوتونييل وهو الكاشف الباحث عن النواة (يقابل قاعدة لويس)

الصيغة التركيبية : Structural Formulas

في الكيمياء العضوية يكون استعمال الصيغ الجزيئية **Molecular Formulas** للتعبير عن المركبات الكيميائية قليلاً فيما تكوين صيغة التعبير الصحيحة والمفيدة لتصور تراكيب المركبات العضوية هي الصيغة التركيبية والتي تبين تفصيلاً كيفية ارتباط الذرات مع بعضها وترتيب هذه الذرات في الجزيئة وكمثال على ذلك هناك مركبان عضويان لصيغة جزيئية واحدة هي **C₄H₁₀** وكل مركب له خواص مميزة كدرجة الانصهار والغليان يختلف بهما عن الآخر .



درجة الغليان صفر م

درجة الغليان -12 م

درجة الانصهار 18 م

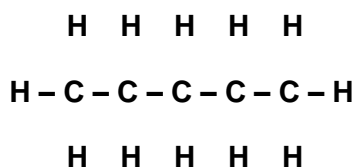
درجة الانصهار -159 م

كما ان هناك 35 مركباً معروفاً له نفس الصيغة الجزيئية **C₉H₂₀** وكل مركب من هذه المركبات له خواص تختلف عن خواص المركب الآخر .

وبناءً على ما تقدم وللتعبير الدقيق عن مختلف المركبات العضوية اصبح من الضروري والمفيد استخدام الصيغة التركيبية التي تبين ترتيب الذرات في الجزيئة.

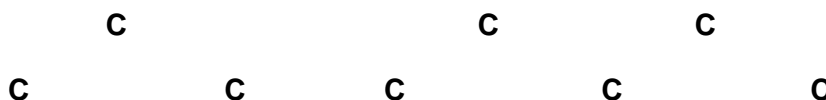
رسم الصيغة التركيبية : Structural Formula Drawing

لو اخذنا على سبيل المثال المركب العضوي بنتان **Pentane** ذي الصيغة الجزيئية **C₅H₁₂** وحاولنا رسم صيغته التركيبية :-



ان هذه الصيغة مبسطة جداً وتبدو فيها ذرات H , C واقعة في مستوى واحد (مستوى الورقة) كما وان الزوايا حول ذرة الكربون تبدو قائمة والحقيقة انها ليست كذلك .

ان التمثيل الحقيقي والصحيح للصيغ العضوية يحتاج الى شكل ذي ابعاد ثلاثة وكما موضح في التمثيل التالي :-



شكل ثنائي الابعاد

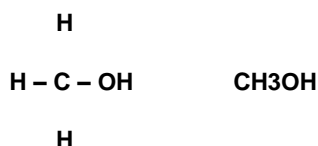
شكل ذو ابعاد ثلاثة

بالنسبة للشكل ذو الابعاد الثلاثة لذرات الكربون فإن الاواصر التي تربط ذرات الكربون مع بعضها تقع في مستوى الورقة والخطوط المنقطة تمثل الاواصر التي هي خلف مستوى الورقة اما الخطوط السوداء العريضة فتمثل الاواصر التي هي امام مستوى الورقة باتجاه القارئ ، ان التمثيل ذو الابعاد الثلاثة يكون مفيداً في حالات كثيرة ولكن في الاستعمالات الاعتيادية يمكن اختصارها وتبسيطها بأشكال عديدة ففي مركب البنتان مثلاً يمكن رسم الصيغ التالية :



Pentane

بنتان حلقي



كحول مثيلي



بروبين

Functional Groups : المجموع الوظيفية او الفعالة

ان التعامل مع هذا الكم الهائل من المركبات العضوية الذي يزيد على المليون ليس امراً يسيراً ما لم تقسم هذه المركبات الى مجاميع او عوائل صغيرة الاعداد نسبياً يسهل دراستها ويعتمد التقسيم على وجود الاجزاء النشطة او المجاميع

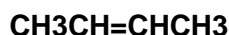
الفعالة في الجزينات ، ان وجود مجموعة فعالة معينة في مركب ما يضيف عليه بعض الخواص المميزة وهناك عدد كبير من الكحولات المختلفة ، ومن المعروف ان كل مركب من هذه المركبات يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل (OH) المتصلة بموقع معين على سلسلة الكربون وان جميع هذه المركبات سوف تعطي الخواص الكيميائية المميزة للمجموعة الفعالة وعليه فمن غير الضروري دراسة تفاعلات كل مركب كحولي بالتفصيل .

ان ايسر المركبات العضوية هي تلك التي لا تحتوي على مجاميع فعالة وهذه المركبات تحتوي على الكربون والهيدروجين فقط وفيها تتصل ذرة كربون مع ذرة كربون اخرى بأواصر منفردة فقط . وان هذه الهيدروكربونات المشبعة (اي لا تحتوي على اواصر مزدوجة او ثلاثية) قد تكون حلقية (Cyclic) او غير حلقية (الالكانات) .

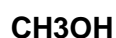
وسنرى لاحقاً ان هذه الالكانات ذات فعالية اطنة نسبياً وتفاعلاتها محدودة والسبب كما ذكرنا هو عدم احتوائها على مجاميع فعالة وهذه امثلة على بعض الالكانات :



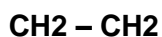
وهذه امثلة على الالكينات :



وهذه امثلة على الالكينات :



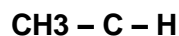
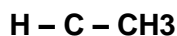
وهذه امثلة على بعض الكحولات :



وامثله على بعض الاثيرات :



وامثله على بعض الالديهيدات والكيونونات :



الديهيد

الديهيد

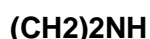
كيون

كيون

وامثله على بعض الاحماض الكربوكسيلية :



وامثله على بعض الامينات :



Saturated Hydrocarbons_ الهيدروكربونات المشبعة

المركبات العضوية التي تحتوي على عنصرين فقط هما C , H تسمى هيدروكربونات وهي الاساس في بناء الكثير من المركبات العضوية

وعلى اساس التركيب تقسم الهيدروكربونات الى قسمين رئيسيين هما :-

1 - الهيدروكربونات الالفاتية (مفتوحة السلسلة)

2 - الهيدروكربونات الاروماتية (مغلقة السلسلة)

وكل نوع منهما يمتلك الصفات الخاصة به .

حيث تكون الهيدروكربونات الالفاتية اما مشبعة او غير مشبعة .

أ - المشبعة : Saturated

وتكون هذه مفتوحة السلسلة وحلقية وتحتوي على اواصر كاربون - كاربون ، و كاربون - هيدروجين الاحادية وتسمى الالكانات Alkanes والالكانات الحلقية Cyclo alkanes على التوالي .

ب - غير مشبعة Unsaturated

وتكون على نوعين :-

1 - هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على اواصر كاربون - كاربون المزدوجة وتمثل الالكينات Alkenes والداينات Dienes .

2 - هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على اواصر كاربون - كاربون الثلاثية وتسمى الالكينات Alkynes ونستطيع ان نوضح تفصيلاً بالمخطط التالي:

الهيدروكربونات

الاروماتية

الالفاتية

Aromatic

Aliphatic

الالكينات

والداينات

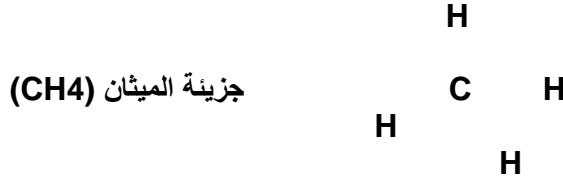
والالكانات الحلقية

يعتبر النفط والغاز الطبيعي من المصادر الرئيسية لتجهيز نسبة عالية من الطاقة وهما غنيان بالمركبات العضوية، وتشكل الهيدروكربونات المشبعة نسبة عالية من مكوناتها ولكون هذه المركبات ذات فعالية واطنة فقد عرفت بالبرافينات وهي من المركبات العضوية التي لها فوائد صناعية متعددة، والصناعات البتروكيمياوية تجهزنا بالكازولين وزيت التشحيم والغازين وشمع البرافين كما يعتبر النفط مصدرا ل مواد اساسية لصناعات عديدة مثل البلاستيك والمطاط ومضادات التجميد والكحولات

الالكانات :- Alkanes

الالكان هو الاسم العام للهيدروكربونات المشبعة ، التي تكون فيها جميع ذرات الكاربون والهيدروجين مرتبطة مع بعضها بأواصر تساهمية مفردة وقوية وقانونها العام (CnH2n + 2) حيث يمثل الـ n عدد ذرات الكاربون في الجزي

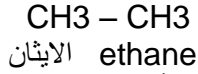
يعتبر CH_4 أبسط مركب عضوي في عائلة الألكانات وذرة الكربون المركزية الوحيدة تتصل بأربع ذرات هيدروجين مشكلة هرم رباعي السطوح Tetrahedron وبزاوية مقدارها 5 و 109 0



يعد الميثان المكون الرئيسي للغاز الطبيعي (97%) ولبيعض الكائنات الموجودة في الأوحال والمستنقعات ومحتويات المجاري وامعاء الأبقار والقادرة على تكوينه من غاز CO_2 و H_2 وهي بذلك تستطيع العيش في غياب الأوكسجين . يعتبر الميثان الناتج النهائي للتحلل اللا هوائي للنباتات كما ويعتبر من أخطر مسببات الحرائق في مناجم الفحم ويمكن رؤيته على شكل فقاعات تخرج من سطوح المستنقعات . يمكن الحصول على غاز CH_4 بصورة نقية جداً من التقطير التجزيئي للمكونات الأخرى للغاز الطبيعي كـ (الأيثان ، البروبان ، البيوتان) والميثان غاز عديم اللون والرائحة عند درجة حرارة الغرفة ، وهو قليل الذوبان في الماء وشديد الذوبان في السوائل العضوية كالأثير والكحول والكازولين .

بعض المركبات المشبعة :-

ان المركب الذي يلي الميثان في سلسلة الألكانات هو الأيثان Ethane صيغته الجزيئية هي C_2H_6



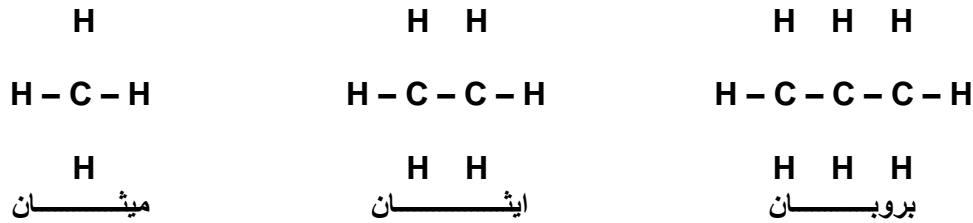
ان المركبات المتسلسلة او المتعاقبة في السلسلة والتي تختلف في التركيب الواحدة عن الأخرى بمجموعة مثليين CH_2 تسمى بالسلسلة المتشاكلية او المتشابهة Homologous series أفراد هذه السلسلة عادة ما تكون متقاربه في ما بينها في الصفات الكيميائية والفيزيائية . الهيدروكربونات ذات السلاسل المستقيمة من $C_1 - C_4$ غازات ومن $C_5 - C_{17}$ سوائل اما الهيدروكربونات المتقدمة ذات السلاسل الأطول فتكون صلبة

اسماء الألكانات :-

CH_4	methane	1 - ميثان
C_2H_6	ethane	2 - إيثان
C_3H_8	propane	3 - بروبان
C_4H_{10}	butane	4 - بيوتان
C_5H_{12}	pentane	5 - بنتان
C_6H_{14}	hexane	6 - هكسان
C_7H_{16}	heptane	7 - هبتان
C_8H_{18}	Octane	8 - اوكتان
C_9H_{20}	nonane	9 - نونان
$C_{10}H_{22}$	decane	10 - ديكان

الصيغ التركيبية والايزو ميرات :-

تعرف الصيغ التركيبية بأنها تلك الصيغ التي تبين تركيب الجزيئة وكيفية ارتباط الذرات فيما بينها . والايزوميرات او المتشابهات هي وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ولكن يختلفان في الصيغ التركيبية نتيجة للاختلاف في الهيكل البنائي . ، ففي المركبات الثلاثة الاولى من سلسلة الالكان (الميثان ، الايثان ، البروبان) لا تظهر حالة الايزو ميرزم Isomerism بسبب عدم وجود تركيب اخر مختلف فيه تنظيم الذرات .

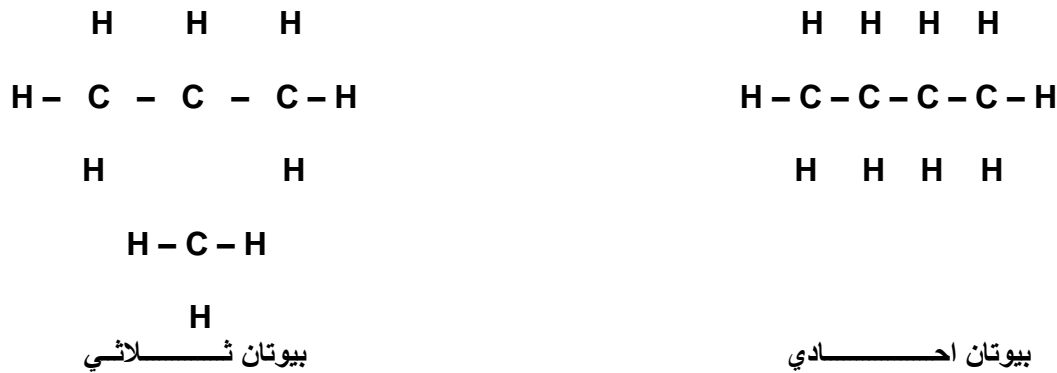


ولكن في البيوتان C₄H₁₀ نجد ان هناك احتمالين لأرتباط الذرات بعضها مع البعض :

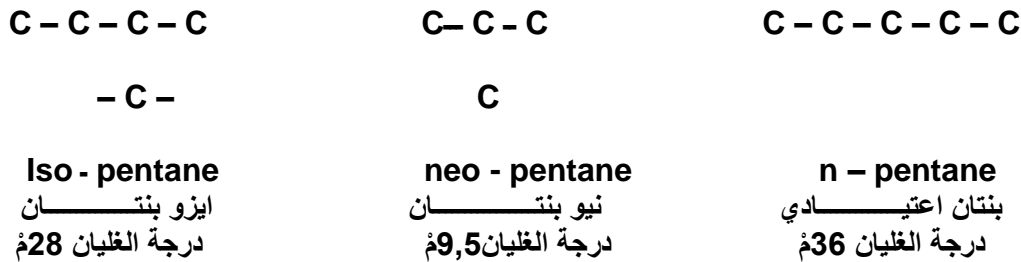
الإهمال الأول / على شكل سلسلة مستمرة .

الإهمال الثاني / على شكل سلسلة متفرعة .

وهاتان الصيغتان تؤديان الى وجود مركبين مختلفين تماماً بالخواص العامة فيسمى المركب الاول (1) البيوتان العادي او الاعتيادي في حين يطلق على المركب الثاني (2) بالبيوتان الثلاثي .



صعوداً الى مركبات مشبعة كالبنتان مثلاً فإن هناك ثلاثة احتمالات لاتصال ذرات الكربون بعضها ببعض اي ان هناك ثلاث ايزو مرات مختلفة يمكن كتابتها



ومن الملاحظ تزايد عدد الايزو مرات المحتملة بسرعة كلما تزايد عدد ذرات الكربون .

اسماء ذرات الكربون في جزيئة الهيدروكربون

تصنف كل ذرة كربون في جزيئة الالكان بالنسبة الى عدد ذرات الكربون الاخرى المتصلة بها ، لذا فان ذرة الكربون التي تتصل بذرة كربون واحدة اخرة تسمى بذرة كربون اولية (1) **Primary** وتسمى ذرة الكربون المتصلة بذرتي كربون ثانوية (2) **Secondary** بينما تسمى ذرة الكربون المتصلة بثلاث ذرات كربون بالثلاثية او الثلاثية (3) **Tertiary**



كما وتتصف ذرات الهيدروجين بنفس الطريقة الى اولية وثانوية وثالثية وسيتم في الفصول اللاحقة تصنيف مركبات عضوية اخرى كالكحولات والامينات بطريقة مماثلة .

تسمية الالكانات :- Nomenclature

تعد تسمية المركبات العضوية جزءاً رئيسياً من الكيمياء العضوية ، وكما تطرقنا سابقاً فان الصيغة التركيبية للمركبات العضوية هي اوضح تمثيل لأي جزيئة الا ان لفظها او فهرستها حسب الحروف الابدجية ليس يسيراً ، لقد كانت اسماء المركبات سابقاً تعتمد على مصادرها وطعمها او رائحتها ، ومع ازدياد عدد المركبات العضوية بصورة هائلة اصبحت هذه التسمية غير مناسبة .

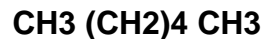
وفي عام 1892 م وضع الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية الصرفة نظام التسمية العام الذي عرف اختصاراً **IUPAC** (ايوباك)

International Union of Pure and Applied Chemistry

ويبدأ النظام لهذه التسمية بالسلاسل المستقيمة (غير المتفرعة) ومن امثلتها الالكانات المذكورة في صفحة (15) للمركبات من **C1 - C10** والتي تبدأ بالميثان وتنتهي بالديكان . حيث يستعمل المصطلح **normal (n-)** في نظام التسمية الاعتيادي للالكانات ذات السلسلة المستقيمة .



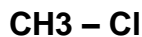
n - pentane



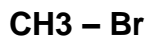
n - hexane

مجاميع الالكيل :- Alkyle groups

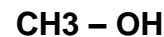
تعطي عادةً اسماء لمجاميع معينة تظهر باستمرار كوحدات تركيبية في المركبات العضوية وتظهر هذه الحالة في مركبات كثيرة وفي الالكانات ذات السلاسل المتفرعة مثلاً :



كلوريد ميثيل



بروميد ميثيل

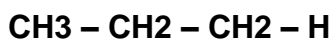


كحول ميثيلي

ان مجموعة CH_3 تسمى ميثيل methyl اما مجموعة C_2H_5 تسمى اثيل ethyl والمجموعة C_3H_7 تسمى بروبييل Propyl وهكذا .

وتشتق اسماء هذه المجاميع من اسم الالكان المقابل وذلك بتغيير النهاية **ane** الى **yl** وبالعربي من (ان) من نهاية اسم الالكان الى (يل) . وتعرف هذه المجاميع بمجاميع الالكيل وهي مشتقة من مركب الالكان بعد حذف ذرة H واحدة .

وهناك احتمالان لمجموعتي الكيل يمكن ان تشتق من البروبان وتعتمد على نوع H المحذوف من المركب المشبع



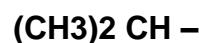
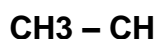
Propane

الاهتمال الاول / اذا حذفت ذرة H الاولى للبروبان (هيدروجين من احدى النهايتين) فان مجموعة الالكيل الناتجة هي بروبييل اعتيادية .



n - propyl

الاهتمال الثاني / اذا حذفت ذرة H ثانوية (H من الذرة الوسطية) فان المجموعة الناتجة هي مجموعة ايزو بروبييل .



ISO - propyl

ان المقطع **ISO** يستعمل لتسمية مجاميع الالكيل ذات السلسلة المتكونة من (6) ذرات كاربون او اقل والتي لها فرع مكون من مجموعة ميثيل على ذرة الكاربون الثانية 0



ISO - butyl

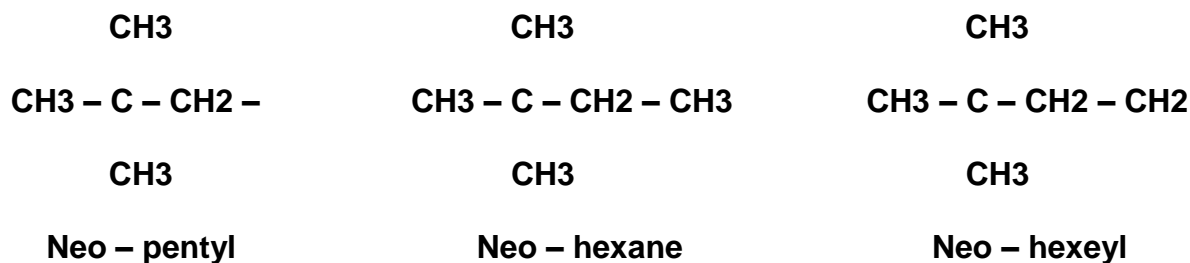


ISO - pentyl



ISO - hexyl

وهناك مقطع اخر يستخدم في نظام التسمية الاعتيادية للالكينات او لمجاميع الالكيل وهو نيو (Neo) كما في الامثلة التالية:

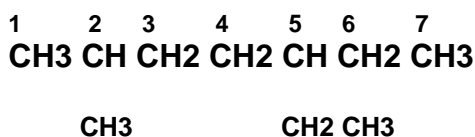


ان اسماء مجاميع الاكليل تستخدم في كل من الاسماء الشائعة والاسماء طبقاً لنظام IUPAC .

تسمية الالكانات حسب نظام IUPAC :-

ان نظام التسمية العام ايوباك يستخدم لتسمية جميع المركبات العضوية بأنواعها البسيطة والمعقدة وتسمى مركبات الالكانات حسب هذا النظام وفق القواعد التالية :-

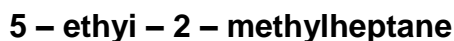
- 1 – الاسم العام للهيدروكربونات المشبعة (او البرافينات) هو الكان **Alkane** .
- 2 – بالنسبة للسلاسل المتفرعة نتبع ما يلي :-
 - أ – ايجاد اطول سلسلة متواصلة من ذرات **C** واعتبارها الاطار الرئيسي لتسمية المركب .
 - ب – تسمية هذه السلسلة على اساس الالكان اعتماداً على عدد ذرات **C** في هذا الاطار .
 - ت – ترقيم ذرات الـ **C** في السلسلة المتواصلة ابتداءً من النهاية القريبة الى التفرع اي ان الترقيم يبدأ من النهاية التي تعطي اقل ارقاماً ممكنة للمجموعات المعوضة المرتبطة بالسلسلة . فلو اخذنا المثال التالي:



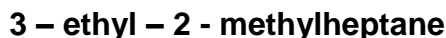
فأن اطول سلسلة متواصلة لذرات الكربون هي سبعة لذلك فإن القسم الاخير من اسم هذا المركب هو **heptane** . كما ونلاحظ ان مجموعتي الكيل معوضتان عند ذرة الكربون رقم 2 ، و5 وليس عند الرقم 3 ، 6 في حالة الترقيم المعاكس .

ث – تعطي بعد ذلك ارقام واسماء للمجاميع المعوقة المتصلة بالسلسلة ، علماً بان رقم المجموعة المعوضة هو نفس رقم ذرة الكربون المتصلة بها هذه المجموعة وان اسم المجموعة المعوضة يشتق كما ذكرنا سابقاً من :-

- 1 – اسم المركب المشبع بنفس عدد ذرات الكربون .
- 2 – تبديل نهاية اسم المركب من **ane** الى **yl** وعيه تكون تسمية المركب في المثال السابق كما يلي

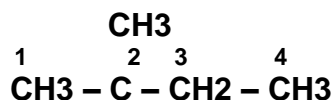


وليــــــــــــــــس

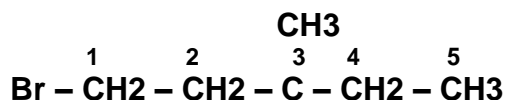


وهنا يجب ملاحظة ان مجاميع الاكليل المعوضة قد رتبت ابجدياً **ethyl** قبل **methyl** .

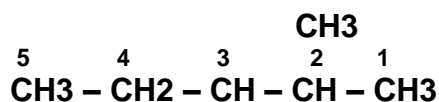
3 - إذا كانت السلسلة متصلة بنفس المجموعة المعوضة أكثر من مرة فإن اعداد هذه المجموعات المتشابهة يستدل عليها بأستعمال دلالات مثل :
ثنائي (di) - ثلاثي (tri) - رباعي (tetra) وكما في الامثلة التالية .



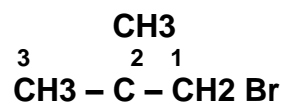
2 , 2 - dimethylbutane



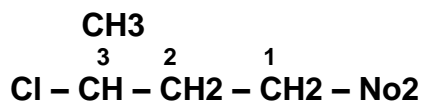
1 - Bromo - 3 , 3 - dimethylpentane



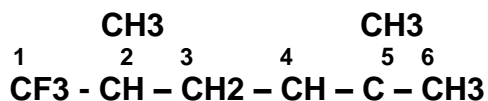
3 - Nitro - 2 - methylpentane



1 - Bromo - 2 - methylpropane



3 - chloro - 1 - nitrobutane



4 - Bromo - 1 , 1 , 1 - triflouro - 2 , 5 , 5 - trimethylhexane

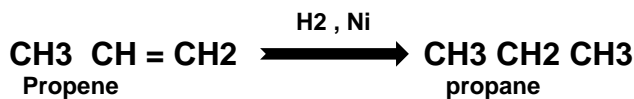
من الملاحظ ان درجات الغليان والأنصهار تزداد بأزدياد عدد ذرات الكربون (بأزدياد الوزن الجزيئي للجزيئة) والسبب في ذلك هو أزدیاد المساحة السطحية وبذلك تزداد القوى البينية (قوى فاندرفال) بين الجزيئات ولهذا يتطلب طاقة أكبر للتغلب على هذه القوى قبل أن تغلي أو تنصهر الألكانات ، كما وأن الألكانات ذات السلاسل المتفرعة لها درجات غليان أقل من نظائرها ذات السلاسل المستقيمة (نفس الألكان) أي كلما زاد التفرع كلما قلت درجة الغليان ، فمثلا يغلي البنتان الأعتيادي بدرجة 36 °م كما ويغلي النيوبنتان عند 9.5 °م وأن هذا يعود أساسا الى قوى فاندرفال التي يكون تأثيرها أقل ، لأن شكل الجزيئة المتفرعة يقترب من الشكل الكروي أي أن المساحة السطحية تكون أصغر والقوى البينية تضعف وبذا يمكن التغلب عليها عند حرارة أقل وتتميز الألكانات بين المركبات العضوية المختلفة بكثافتها الواطنة حيث تقل كثيراً عن كثافة الماء (كثافة الماء 1.55غم/سم³ عند درجة حرارة 4 °م) لذا نجد البترول (وهو خليط من الهيدروكربونات) يطفو فوق الماء وأن جزيئة الألكان مرتبطة بأواصر تساهمية توصل هذه الأواصر بين ذرتين من نفس النوع وبذلك تكون غير قطبية أو توصل بين ذرتين مختلفتين قليلا في السالبية الكهربائية وبذلك تكون قطبية جزئياً. الألكانات لا تذوب في الماء (مذيب قطبي) ولا في المذيبات القطبية الأخرى بينما تذوب في المذيبات غير القطبية والمذيبات قليلة القطبية كالهكسان الحلقي ، البنزين ، ورابع كلوريد الكربون كما ويمكن أستعمال الألكانات السائلة كمذيبات لمركبات أخرى قليلة القطبية.

1 – تحضير الألكانات : Preparation of Alkanes

يعد النفط والغاز الطبيعي المرافق له المصدر الصناعي الرئيسي للألكانات ومن التقطير التجزيئي للنفط يمكن الحصول على مكوناته التي تصلح للاستعمال كوقود اما مختبرياً فهناك الكثير من الطرق :-

1 – هدرجة الألكينات :- Hydrogenation of Alkenes

هي إضافة الـ H إلى الألكينات بوجود عامل مساعد مثل النيكل أو البلاتين أو البلاتيوم.

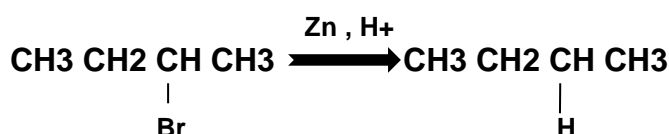
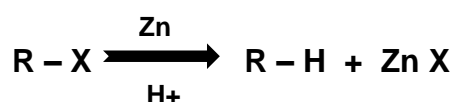


2 - اختزال هاليدات الألكيل :- Reduction of Alkyl halides

يمكن تحويل هاليدات الألكيل إلى الألكانات المقابلة دون فقدان ذرة كربون وذلك باستخدام عوامل مختزلة فيها ذرة هالوجين (F , Cl , Br , I) بذرة H عديدة التي تستبدل .

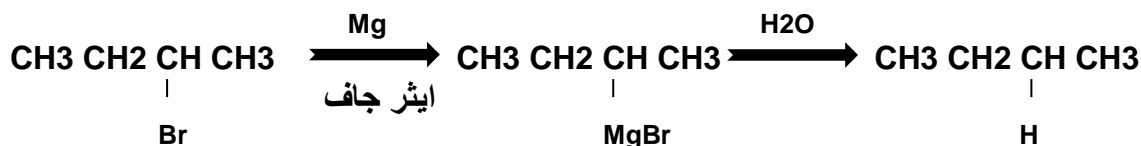
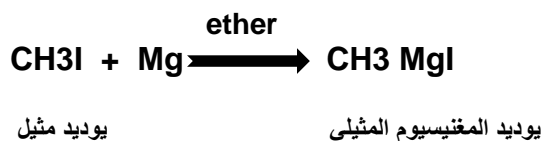
أ - الاختزال بواسطة معدن وحمض :- Reduction by metal and acid

عندما يتفاعل RX مع فلز الخارصين في وسط حامضي يتحول هاليد الألكيل إلى هاليد الخارصين العضوي الذي يتحلل بوجود الحامض إلى الألكان .

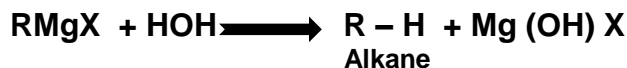


ب - التحلل المائي لكاشف كرين بارد :- Hydrolysis of Grignard reagent

يعتبر كاشف كرينارد من الكواشف المهمة والمفيدة في كثير من التخليقات العضوية ويحضر هذا الكاشف من تفاعل هاليد الألكيل مع فلز الـ Mg بوجود مذيب عضوي جاف كالاثير معطيا هاليد المغنيسيوم الألكيلي .

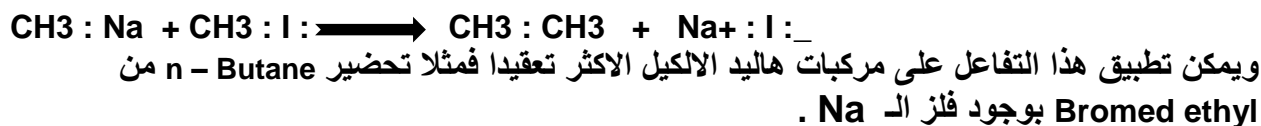
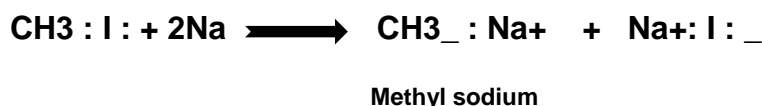


ويعد كاشف كرينيارد فعالاً جداً حيث يتفاعل مع عدد من المركبات اللاعضوية (كالماء وثاني اوكسيد الكربون والاكسيجين) اضافة الى تفاعله مع عدد من المركبات العضوية الاخرى لتكوين مركبات عضوية مختلفة ، وان تفاعل كاشف كرينيارد مع الماء يعطي الالكان .



3- تفاعل فورتنز :- Wurtz Reaction

اكتشفت هذه الطريقة عام 1885 م من قبل العالم الفرنسي شارلس ادولف فورتنز وفيها تمكن من الحصول على الايثان عند معاملة يوديد المثلث مع فلز الصوديوم .

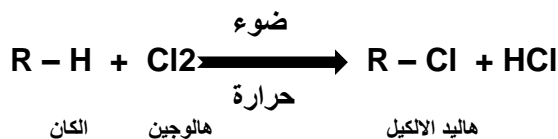


تفاعلات الالكانات :- Reactions of alkanes

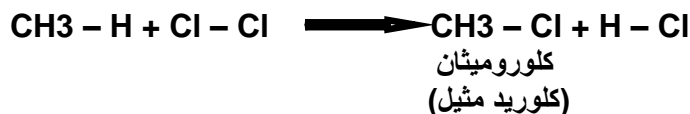
تدعى الالكانات بالبرافينات وهذه التسمية تعني قليل الميول تجاه معظم الكواشف الكيميائية والالكانات هي مركبات خاملة نسبياً وقليلة الفعالية وهي غالباً لا تذوب في الماء ولا تتفاعل مع المحاليل المائية للاحماض او القواعد ، كما وانها لا تتأثر بغالبية العوامل المؤكسدة او المختزلة القوية ولكن يمكن للالكانات ان تتفاعل مع الهالوجينات وحامض النتريك المركز وكذلك مع الاوكسجين بالاشتعال.

1- الهجنة :- Halogenation

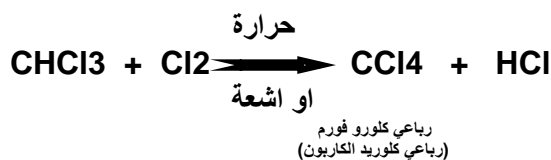
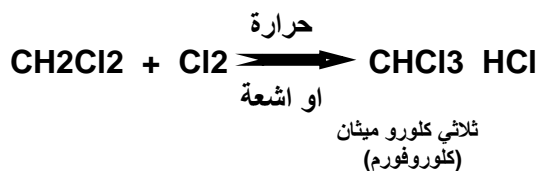
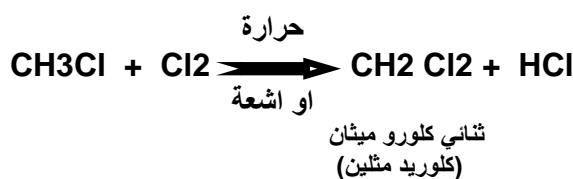
الهجنة نوع معروف من التفاعلات العضوية تعرف بتفاعل الاستبدال (أو التعويض) Substitution reaction وفيها يتم استبدال ذرة H او اكثر بهالوجين وتتم الهجنة بواسطة الحرارة او تحت تاثير الاشعة فوق البنفسجية (U .V).



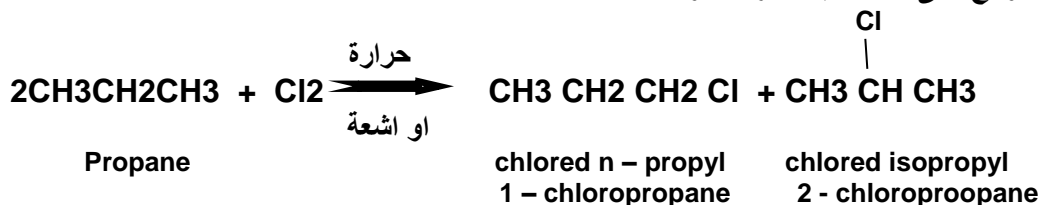
ان خليطاً من الالكان والكلور او البروم يمكن ان يحفظ عند درجة حرارة منخفضة وفي الظلام دون ان يحدث اي تفاعل . ولكن عند تسليط ضوء الشمس او حرارة عالية على هذا الخليط فأن ذرات الهالوجين سوف تحل محل ذرات الـ H في المركب الهيدروكربوني المشبع
مثال على تفاعل الهلجنة مع الالكانات ، يتفاعل مزيج من الميثان والكلور بشدة تحت تأثير الاشعة فوق البنفسجية عند درجة حرارة الغرفة او عند تسخينه الى درجة حرارة 300 م يعوض الـ H بالـ Cl ويتكون كلوروميثان كنتاج اولي .



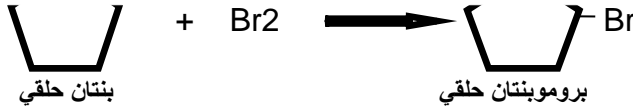
يمكن ان يصاحب هذا التفاعل تفاعلات جانبية ونواتج ثانوية . ان كلوريد المثيل يمكن ان يتفاعل مع Cl بأستبدال ذرات H الثلاثة المتبقية مع استمرار ظروف التفاعل السابقة ، وكما موضح في الخطوات الاتية .



وعند ما يكون الهيدروكربون حاوياً على اكثر من ذرة كاربون واحدة فأن النواتج تكون اكثر تعقيداً . فعند هلجنة البروبان ينتج عن ذلك خليط من النواتج حتى عند استبدال ذرة H واحدة .



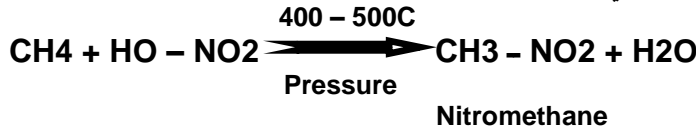
وبسبب تعدد المواد الناتجة فأن هلجنة الالكانات لا يمكن ان تستخدم في اغلب الاحيان كتفاعلات مختبرية . وفي الالكانات الحلقية وبسبب تماثل هذه المركبات فأنه يمكن تحويلها الى مشتقات حاوية على ذرة مستبدلة واحدة



Nitration النيترة - 2

تفاعل استبدالي اخر في الالكانات هو النيترة ، ويتم فيه استبدال ذرة الهيدروجين بمجموعة نيترو (-NO₂)

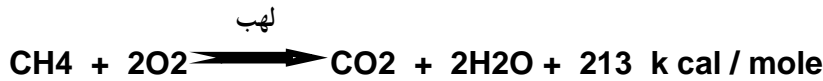
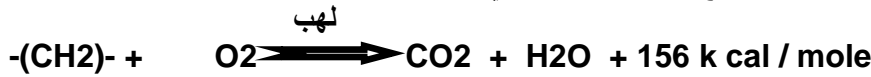
يتضمن تفاعل الالكان مع بخار HNO₃ المركز وتحت ضغط عالي .



في الالكانات الكبيرة كالبروبان يتخلل التفاعل تفكك اواصر كاربون - كاربون وكاربون - هيدروجين ويمكن استخدام التفاعل صناعياً حيث ان النتائج تكون مذيبيات عضوية مهمة يمكن استخدامها كوقود للمحركات الحديثة وكذلك كمركببات وسطية في تحضير المواد العلاجية وكذلك تستخدم كمبيدات او ان تدخل في صناعة المتفجرات .

Oxidation الأكسدة - 3

ان اهمية الالكانات تكمن في استخدامها كوقود فعند حرقها في الهواء (بزيادة من الاوكسجين) ينتج CO₂ والماء وهذا يصحبه تحرر كميات كبيرة من الطاقة ، ويمكن ان نوضح احتراق الالكانات في المعادلة الاتية :-



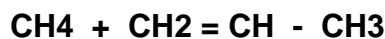
عند عدم توفر الاوكسجين الكافي للاحتراق سيجعل الاحتراق جزئياً ولهذا فان النواتج ستكون غاز CO واحياناً عنصر C

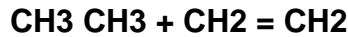
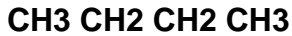


ان عدم اكتمال الاحتراق يؤدي الى ترسيب كميات من الكاربون على المكبس داخل المحرك وكذلك تكوين الغاز السام CO (اول اوكسيد الكاربون) مع الغازات الخارجة من المحرك .

Pyrolysis التكسير الحراري

ان مركبات الالكان ثابتة ومستقرة بصورة عامة ، حيث يمكن تقطيرها دون ان تتأثر او تتلف ، الى انه عند تسخين هذه المركبات بمعزل عن الهواء وعند درجات حرارة اعلى بكثير من درجة غليانها فانها ستتفكك الى الكانات صغيرة والكميات وهيدروجين وهذا يتضمن كسر اواصر C - C و C - H . و ان التكسير الحراري يستخدم بصورة مكثفة في الصناعات البترو كيميائية .





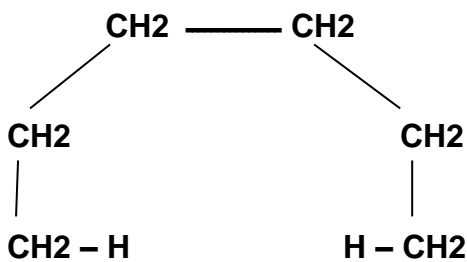
n - Butane

Cycloalkanes

الإلكانات الحلقية

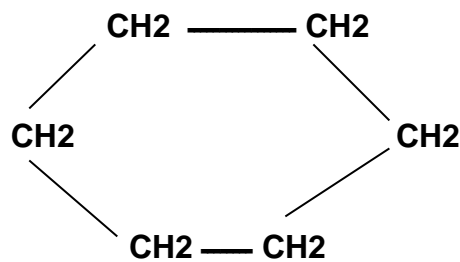
في الإلكانات الاعتيادية المفتوحة تكون ذرات الكربون متصلة مع بعضها مكونه سلاسل مفتوحة مستقيمة او متفرعة وقد تعرفنا على خواص هذه المركبات فيما سبق وكان قانونها العام $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ في مركبات كثيرة ، وعلى اية حال تترتب ذرات الكربون لتعطي حلقة او حلقات وهي بذلك تسمى الإلكانات الحلقية وكذلك تسمى الهيدرو كاربونات الاليفاتية الحلقية (aliphatic cyclic hydrocarbons) واختصاراً تسمى **Alicyclic** .

ان الإلكانات الحلقية تتكون من نزع ذرتي هيدروجين من نهايتي سلسلة الإلكانات وربطهما معاً لتكوين حلقة بأصرة سيكما (σ) جديدة بين ذرتي الكربون وعليه يكون القانون العام للإلكانات الحلقية C_nH_{2n}



Hexane
 C_6H_{14}

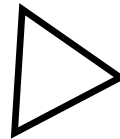
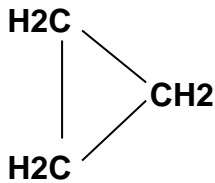
هكسان



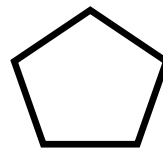
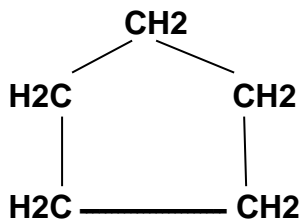
Cyclohexane
 C_6H_{12}

هكسان حلقي

تسمى الإلكانات الحلقية بأضافة كلمة حلقي بعد اسم الإلكان المناسب (بالعربي) و **Cyclo** قبل الإلكان المناسب (بالانكليزي)

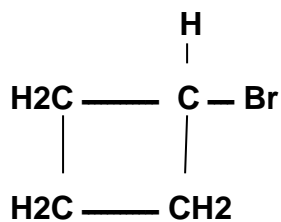


بروبان حلقي
Cyclopropane



بنتان حلقي
Cyclopentane

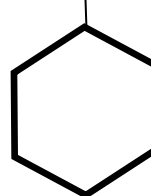
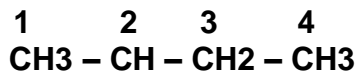
الإلكانات الحلقية احادية التعويض تسمى كمشتق للإلكان الحلقي ، وبما ان كل المواضع في الحلقة متكافئة فإن الإلكان الحلقي احادي التعويض لا يحتاج لترقيم 0



or

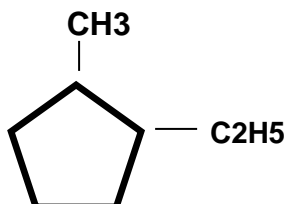


Bromocyclobutane

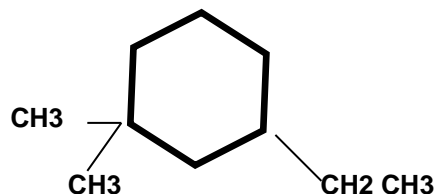


2 - Cyclohexylbutane

تسمى الالكانات الحلقية ثنائية التعويض او اكثر كمشتق للالكان الحلقي وترقم حسب نظام التسمية العام IUPAC بحيث تعطي اصغر الارقام للمجاميع المعوضة 0

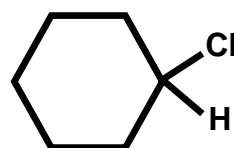
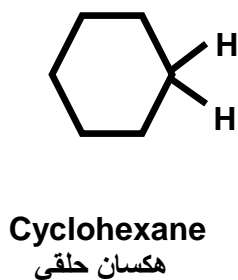


1 - ethyl - 5 - methylcyclopentane



1 - ethyl - 3 , 3 - dimethylcyclohexane

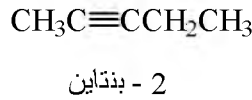
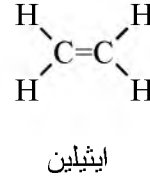
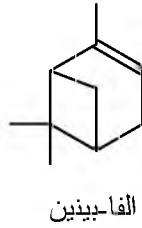
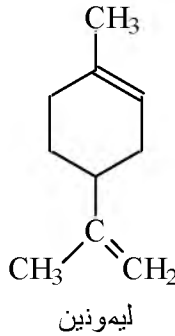
ان تفاعلات الالكانات الحلقية تشابه تفاعل الالكانات المستقيمة ، فهي خاملة تجاه المحاليل القاعدية والكواشف المؤكسدة ولكنها تعاني تفاعل الاستبدال مع الهالوجينات بوجود الضوء والحرارة .



الألكينات والألكاينات

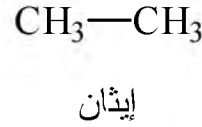
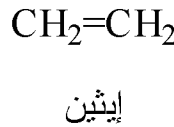
٣-١ مقدمة

الألكينات مركبات هيدروكربونية تحتوي على رابطة ثنائية (C=C) في جزيئاتها ، وصيغتها العامة (C_nH_{2n}) وتنفص الألكينات بذرتي هيدروجين عن الألكانات ، حيث أنها تعتبر مركبات هيدروكربونية غير مشبعة وتعرف بالأوليفينات. وتلعب دوراً رئيساً في الطبيعة من الناحية الحيوية ، وعلى سبيل المثال يعتبر الإيثيلين هرموناً نباتياً حيث يلعب دوراً في إنضاج الثمار ويعتبر مركب - ألفا-بينين المادة الأساسية في التربينات . وتعتبر الرابطة الثنائية مجموعة شائعة في المنتجات الطبيعية مثل الليمونين الموجود في الحمضيات .
و الألكاينات مركبات هيدروكربونية تحتوي على رابطة ثلاثية . والأسيتيلين أبسط أنواع الألكاينات وصيغتها العامة (C_nH_{2n-2}) .

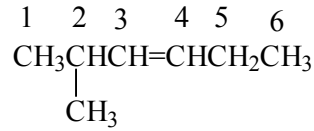
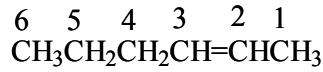
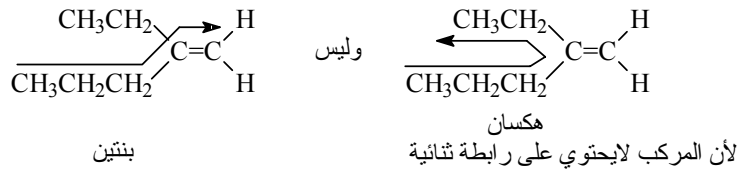


٣-٢- تسمية الألكينات :

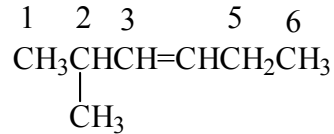
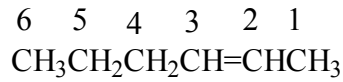
تسمى بنفس قواعد الألكانات وذلك بتحوير اسم الكان وبإبدال الألف الثانية بحرف (ي) لتصبح ألكين للدلالة على الألكينات . وبإضافة (ي) قبل للنون الأخيرة لتصبح ألكاين للدلالة على الألكاينات .



. () .

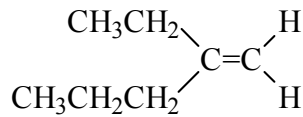


[.]

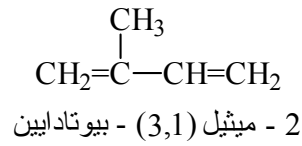


2 - هكسين

2 - ميثيل - 3 - هكسين



2 - إيثايل - 1 - بنتين

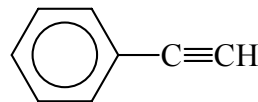


2 - ميثيل (3,1) - بيوتاديين

. ()

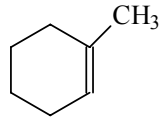


2 - بنتاين

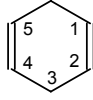


فينايل إيثاين

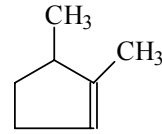
C1,C2



1- میتیل -1- سیکلو هکسین



سایکلو هکساداین (4,1)

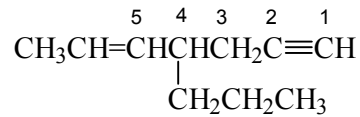


(5,1) ثنائي میتیل سایکلو پنتین

(-)



2 - اوکتین -6- آین

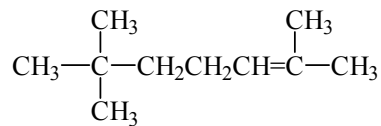


4 پروپیل -5- هپتین -1- آین

(IUPAC)

:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$		
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-	
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	- , - -	
$\text{HC}\equiv\text{CH}$		

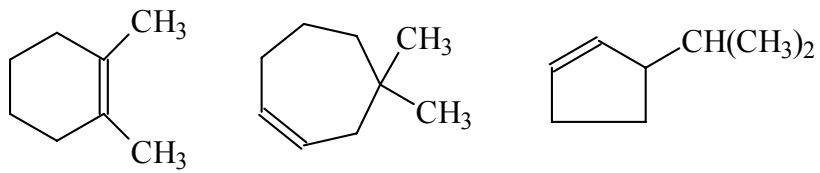


:

: - -

: - -

- a) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_3$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$
 d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$



: - -

: - -

:

. - - - -

. - - - - (,) -

. (,) -

. - - - - (,) - - -

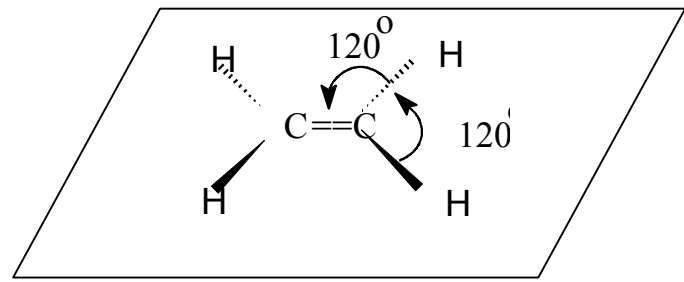
. - - - -

(C=C)

(H-C-H C-C-H)

(sp²)

° =



(σ)

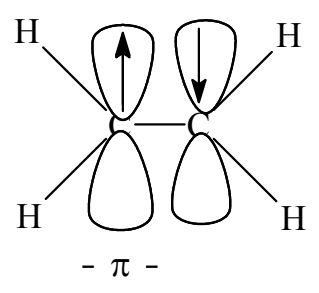
(sp²)

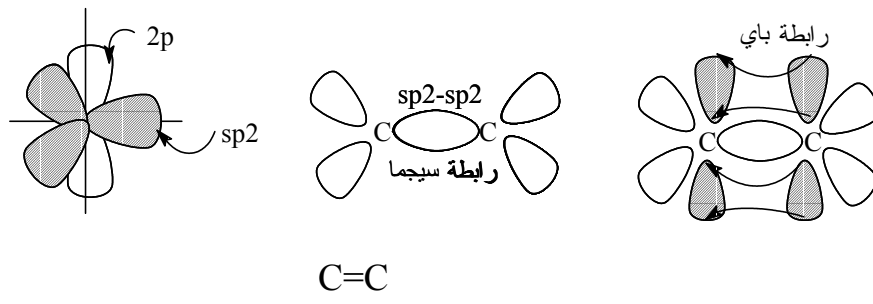
(p)

(sp²)

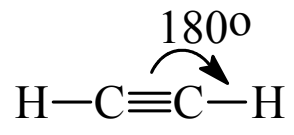
:

(π)

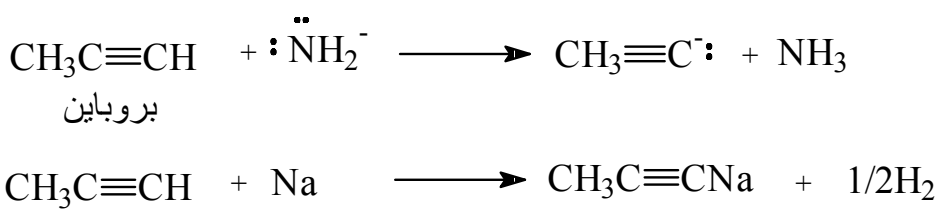




(Pi) (sp) (σ)
 ° = (C-C-H)

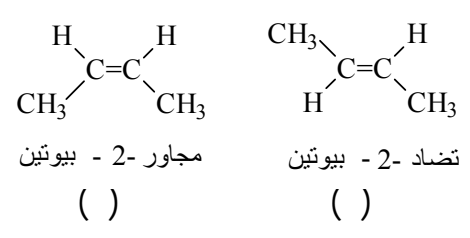


(C-H) (C-H)
 (RC≡CH) (NaNH₂ , Na)



: _____ - -

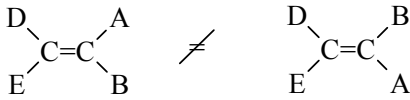
(p) (π)



()
 (- -) () (- -)



هذان المتشاكلان متطابقان
 حيث لا يوجد متشاكل تجاور وتضاد



هذان المركبان غير متطابقين
 اذن هذان متشاكلان

: - -

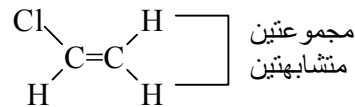
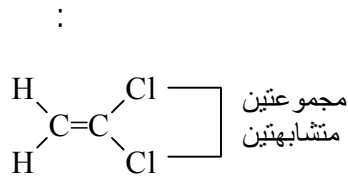
(- -)

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{ClCH}_2\text{CH}_2 \quad \text{H} \end{array}$$

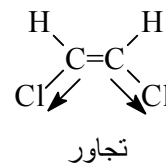
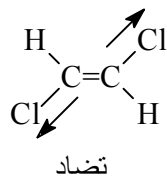
تضاد -5- كلورو -2- بنتين

$$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

تجاور -5- كلورو -2- بنتين



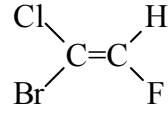
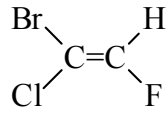
(+)



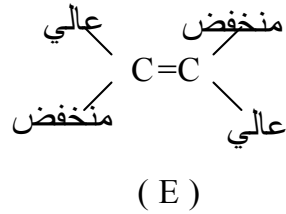
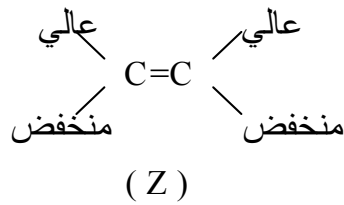
(E,Z) - -

(E,Z)

(+)



:



: (E,Z)

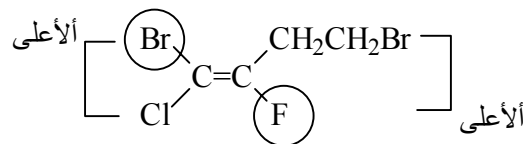
Z ()

E ()

: _____

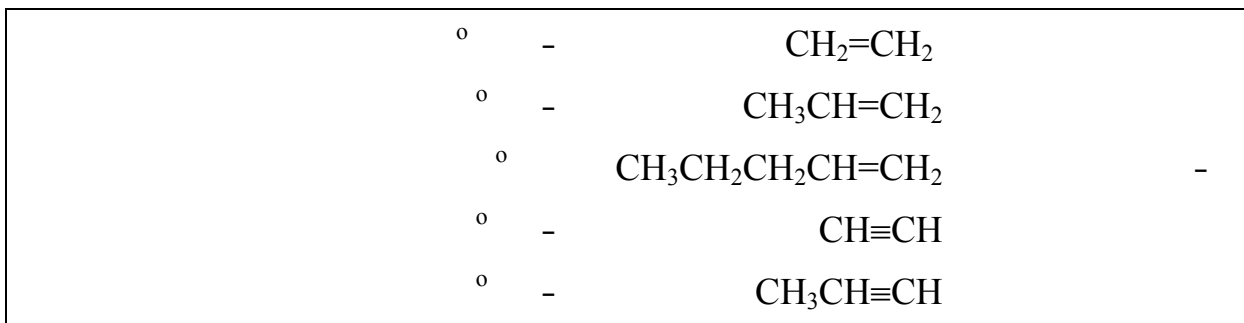
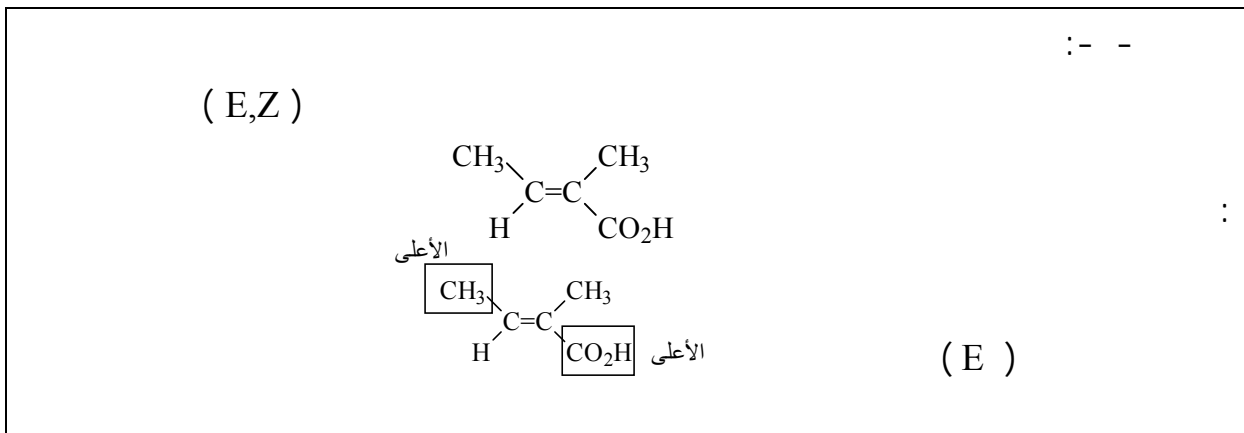
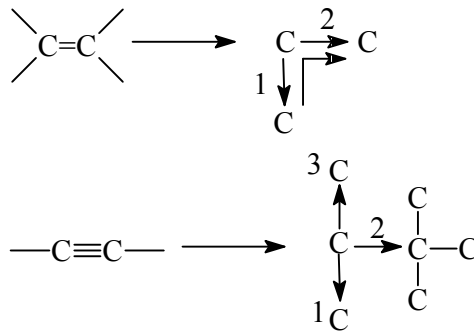
: _____

(Br > Cl > F > O > N > C > H)



(E)

isopropyl > CH₃CH₂ > CH₃



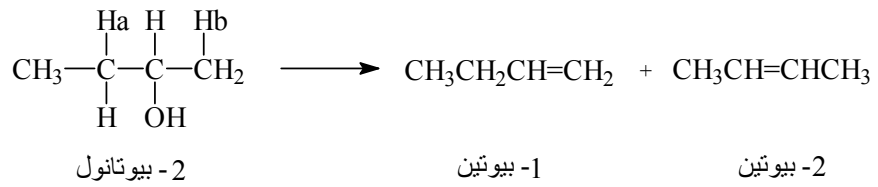
(-) π

_____ - - -

() Al_2O_3 H_3PO_4 H_2SO_4

C- OH

C-O⁺H₂



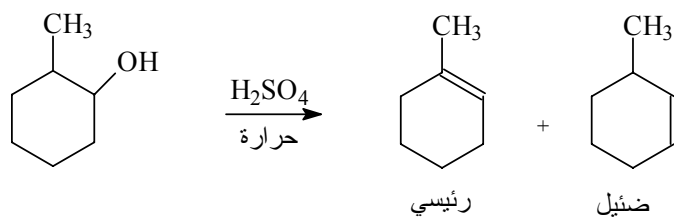
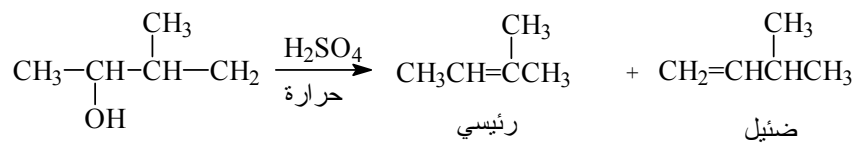
Ha

-

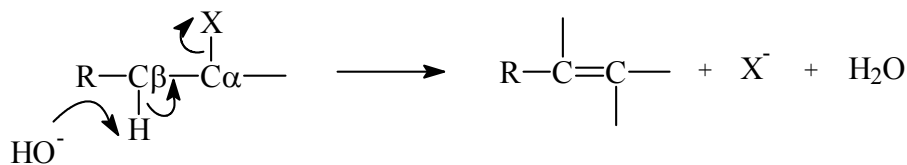
-

-

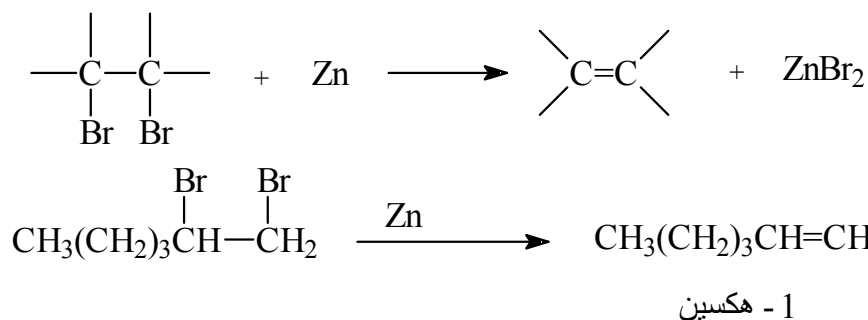
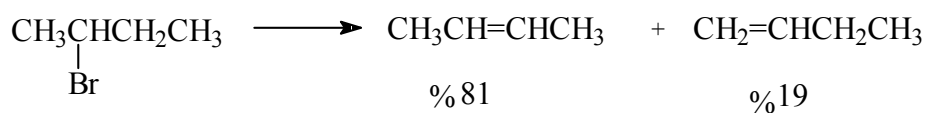
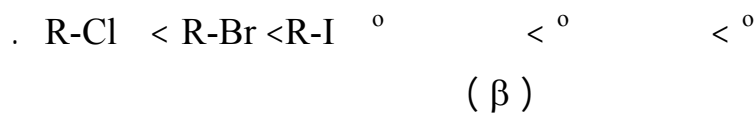
Hb



HX

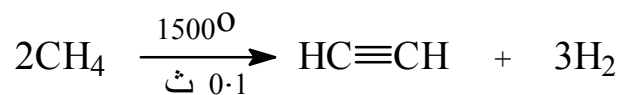
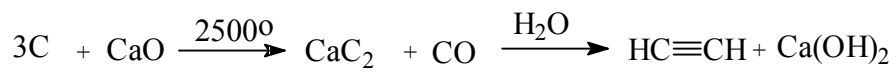
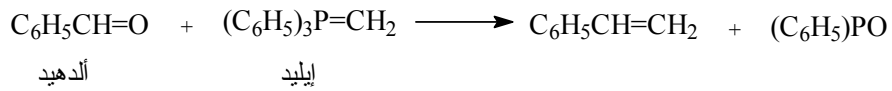
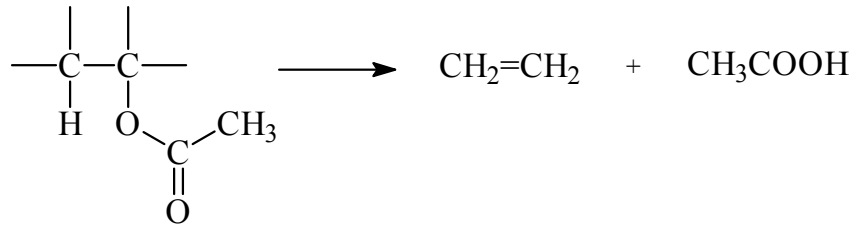


:



400

()



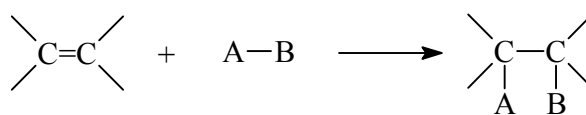
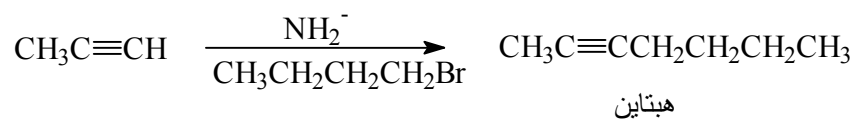
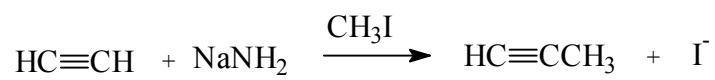
(. .)

300

)

. NH₂

(



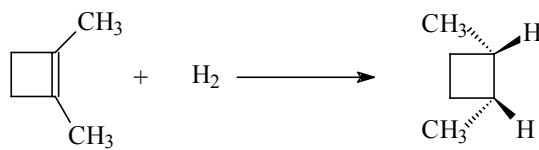
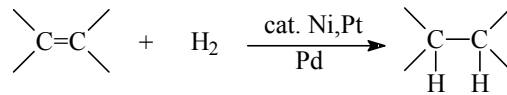
.Pd

. () H₂

Ni

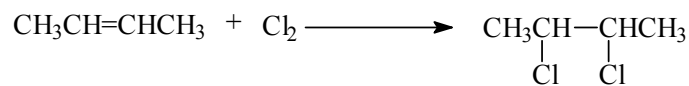
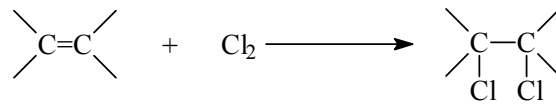
Pt

H-H

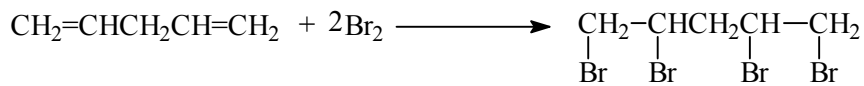


() - - -

: CCl₄



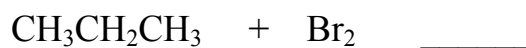
(3,2) ثنائي كلورو بيوتان



(5,4,2,1) رباعي بروموبنتان

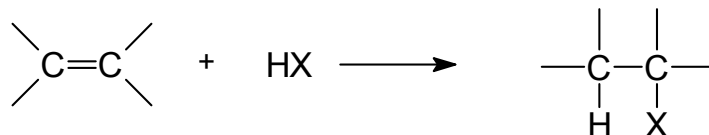
CCl₄

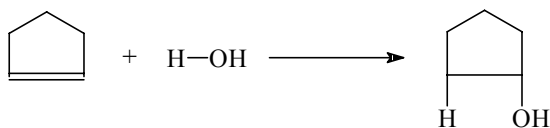
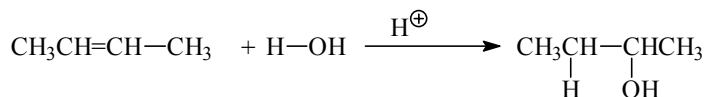
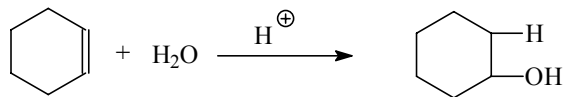
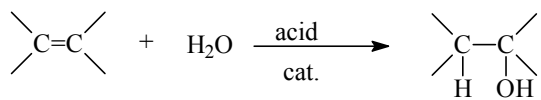
(,)



: - - -

(HI, HBr, HCl, HF)

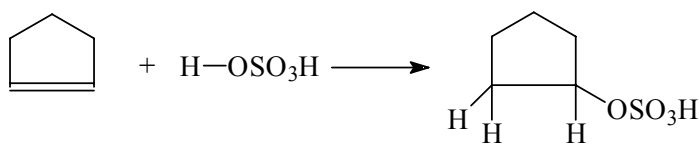
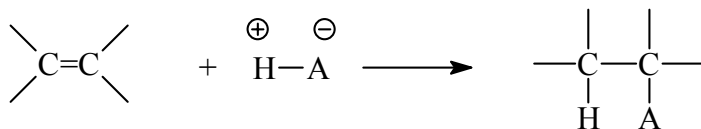




_____ - - -

[R-COOH]

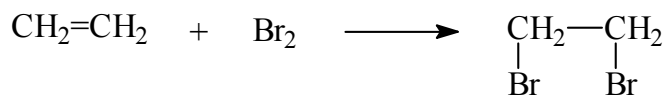
(HX, H₂SO₄) :



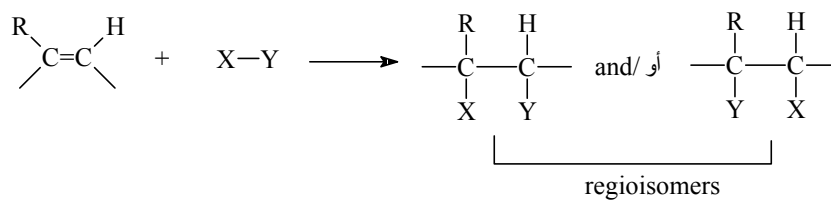
_____ - - -

() :

(/)



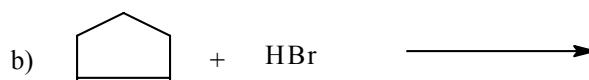
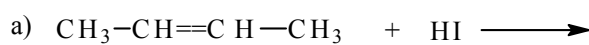
(+)



:

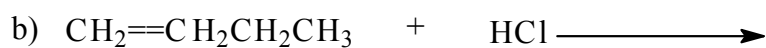
:

: - -



: - -

:



محاضرات خاصة بالكحولات

الكحولات Alcohols

الكحولات : هي مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) في جزيئاتها مرتبطة بمجموعة ألكيل (أليفاتية) وتعتبر مشتقة من الهيدروكربونات بإستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل.

ملاحظة: الفينولات أيضا تحتوي جزيئاتها علي مجموعة هيدروكسيل، لكن ترتبط إرتباط مباشر بحلقة أروماتية (سوف يتم دراستها في كورس الأروماتية)

تسمية الكحولات :

1- حسب نظام الأيوباك IUPC :

يشتق الاسم بإستبدال الحرف e من المقطع ane من اسم الألكان المقابل بالمقطع ol فمثلاً Methane تصبح Methanol، مع مراعاة تحديد موقع مجموعة الهيدروكسيل برقم ذرة الكربون المرتبطة بها بحيث يجب أن تأخذ أقل رقم ممكن.

تسمى مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون المرتبطة بها بمجموعة الكربينول Carbinol

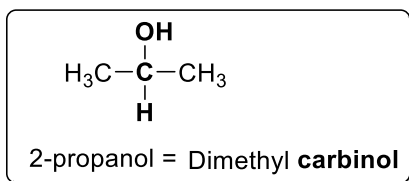
2- التسمية الشائعة :

يتم تسمية مجموعة الألكيل أولاً ثم تتبع بكلمة alcohol. في التسمية الشائعة اصطلح على أن يطلق اسم (أيزو) على شق الألكيل إذا كانت ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرتي كربون (كحولات ثانوية).

المركب	التسمية الشائعة (كحول + الكيلي)	تسمية الأيوباك (الكان + ول = الكانول)
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	كحول ميثيلي	ميثانول
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	كحول إيثيلي	إيثانول
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	كحول بروبيلي	بروبانول
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	كحول أيزو بروبيلي	٢ - بروبانول
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	كحول أيزو بيوتيلي	٢ - بيوتانول

ملاحظة:

تسمى الكحولات أحياناً كمشتقات الكحول الميثيلي Methyl alcohol بحيث تكون مجموعات الألكيل مستبدلة على Methanol أو على مجموعة Carbinol كما يتضح من المثال التالي :-



تصنيف الكحولات :

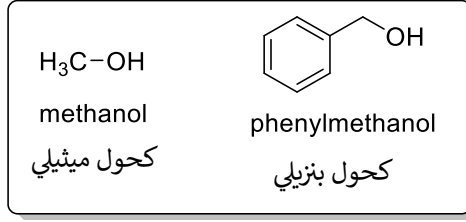
تصنف الكحولات وفقاً لما يلي:

- 1- حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل : تنقسم إلى أحادية وثنائية وثلاثية
- 2- حسب ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل : تنقسم إلى أولية وثنائية وثلاثية
- 3- تصنف إلى كحولات أليفاتية و كحولات أروماتية

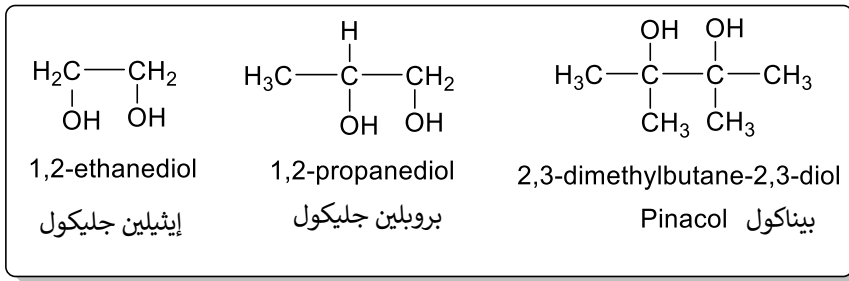
وسوف نتناول كلاً منها بالتفصيل ومع ذكر أمثلة لكلاً منها :

أولاً: حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل

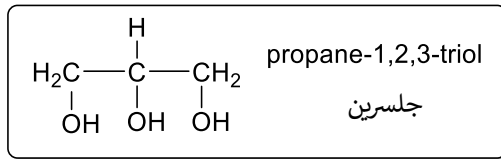
- 1- أحادية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها علي مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط.



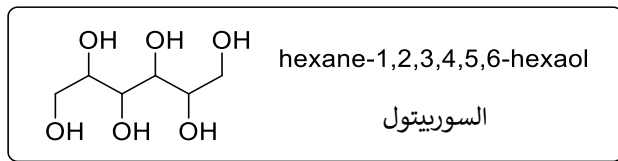
2- ثنائية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل وتعرف بالاسم الشائع جليكول glycol ونظامياً دايول diol.



3- ثلاثية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على ثلاث مجموعات هيدروكسيل وتسمى نظامياً ترايول Triol.



4- عديدة الهيدروكسيل : كحولات تحتوي علي أكثر من ثلاث مجموعات هيدروكسيل.



ثانياً: حسب ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل (مجموعة الكاربينول) كالتالي :

كحولات أولية	كحولات ثانوية	كحولات ثالثة	
كحولات تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفية أو ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتي هيدروجين	كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتي كربون وذرة هيدروجين واحدة	كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون	التعريف
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	الصيغة العامة
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	مثال
كحول إيثانول	كحول بروبيلي ثانوي (كحول أيزو بروبيلي) - ٢ - بروبانول	كحول بيوتيلي ثالثي - ٢ - ميثيل - ٢ - بروبانول	

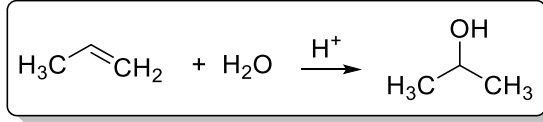
ثالثاً: كحولات أليفاتية وكحولات أروماتية :

الكحولات الأليفاتية : هي التي لا تحتوي جزيئاتها علي حلقة أروماتية، (كحول إيثيلي)

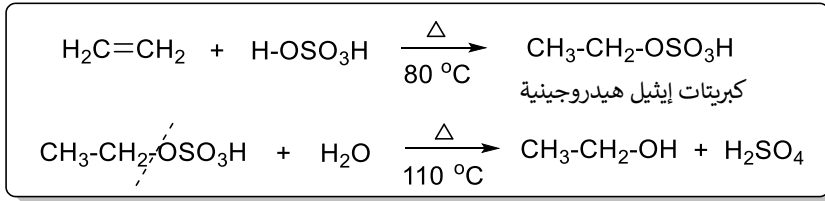
الكحولات الأروماتية : هي التي تحتوي جزيئاتها علي حلقة أروماتية مثل البنزين، (كحول بنزيلي)

الطرق العامة لتحضير الكحولات الاحادية

1- **إماهة (هيدرة) الألكينات :** يُضاف الماء للألكين في وسط حمضي، مع ملاحظة إتباع قاعدة ماركونيكوف. حيث يضاف حمض الكبريتيك المركز البارد للألكينات لتتكون كبريتات ألكيل هيدروجينية وبحسب قاعدة ماركونيكوف التي تتعرض بعد ذلك للتحلل المائي لتعطي الكحولات .

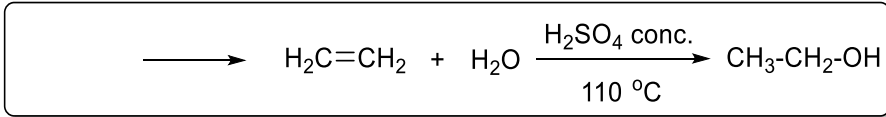


ملحوظة: الأيثين هو الألكين الوحيد الذي يعطي كحول أولي بالهيدرة الحفزية - أما بقية الألكينات فتعطي كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف)



ويحضر الإيثانول صناعياً بإماهة الإيثيلين المستمد من النفط الخام كما يلي:-

تكسير
منتجات بترولية



2- من هاليدات الألكيل : يمكن تحضير الكحولات بتسخين هاليدات الألكيل التي يتكون شقها الألكيلي من الشق الألكيلي للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقلويات القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم، فتحل مجموعات الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.

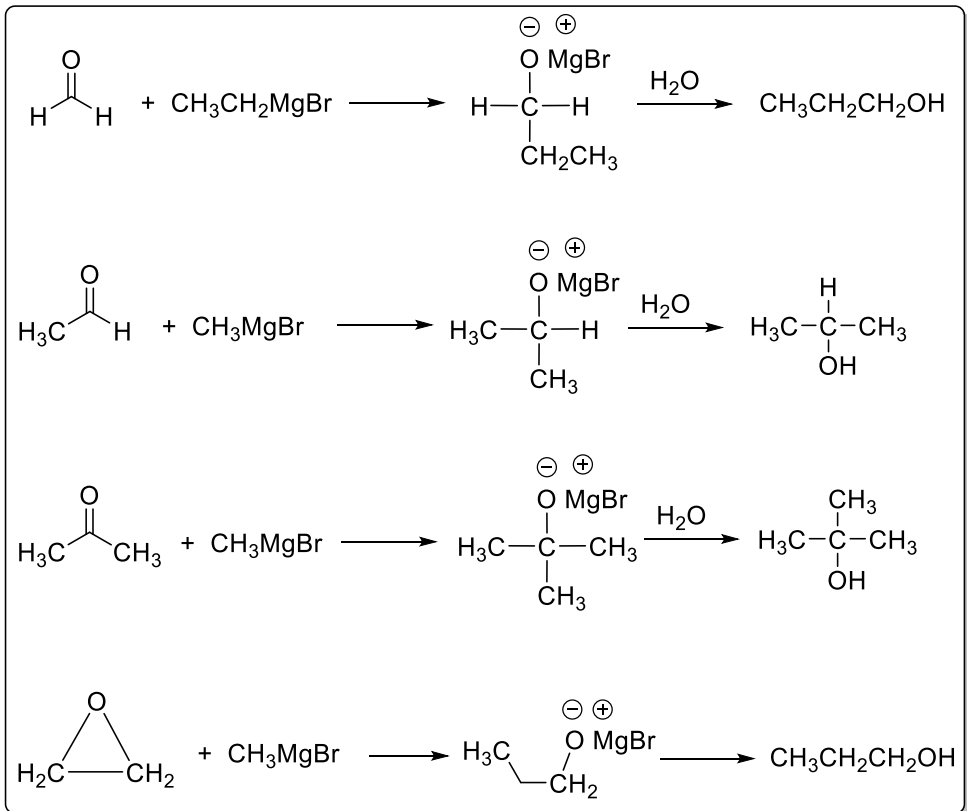


ترتيب الهالوجينات حسب سهولة انتزاعها من هاليد الألكيل كما يلي :
اليود < البروم < الكلور

6- إختزال الأحماض الكربوكسيلية :



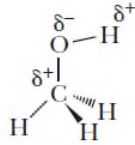
7- **تفاعل جرينارد** : يتفاعل كاشف جرينارد RMgX مع مركبات الكربونيل والإيبوكسيدات والألكينات الطرفية، حيث يمكن تحضير الكحولات الأولية والثانوية والثالثية وذلك باستخدام المتفاعلات المناسبة فمثلاً عند استخدام فورمالدهيد فأننا نحصل على كحول أولي ، ونحصل على كحول ثانوي إذا ما استخدمت اسيتالدهيد ، ويتكون كحول ثلثي إذ استخدم أسيتون كما يتضح من المعادلات التالية بالطرق الآتية :



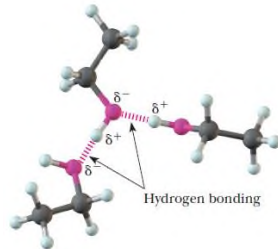
الخواص الفيزيائية :

1- الحالة الفيزيائية :

المركبات الأولي : سوائل خفيفة – تمتزج بالماء امتزاجاً كاملاً
المركبات المتوسطة: زيتية القوائم – شحيحة الذوبان فى الماء
المركبات العليا: مواد صلبة ذات قوام شمعي – عديمة الذوبان فى الماء
2- **القطبية** : نظراً لوجود مجموعة OH القطبية فإن الكحولات مركبات قطبية حيث تتكون شحنة موجبة على ذرتي الهيدروجين والكربون وتتكون شحنة سالبة جزئية على ذرة الأكسجين وذلك لأن الأكسجين له سالبية كهربية أعلى من الهيدروجين والكربون. وهذه القطبية هي السبب في تكوين الروابط الهيدروجينية بين جزئيات الكحولات.



3- **درجة الغليان** : للكحولات درجة غليان مرتفعة مقارنة بدرجة غليان الهيدروكربونات المقابلة لها في الوزن الجزيئي (الألكانات والأثيرات وهاليدات الألكيل) وذلك لمقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزئياتها. فمثلاً درجة غليان الميثانول هي 65°C بينما الإيثان غاز.



هذه الرابطة الهيدروجينية عبارة عن تجاذب اليكتروستاتيكي يؤدي إلى تجمع الجزئيات لتكون جزئيات أكبر تحفظها سوياً . وترتفع نتيجة لذلك

درجات الغليان ، وتزيد الحاجة إلى طاقة أكبر لكسر هذا التجمع الذي لا يوجد مثله في الهيدروكربونات أو الايثرات .

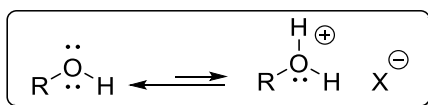
- تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وفي المتشكلات الكحولية تقل درجة الغليان بزيادة التفرع في السلسلة الهيدروكربونية حيث تعمل على إبعاد الجزيئات عن بعضها البعض فتقل قوى فاندرفال وتضعف الروابط الهيدروجينية.

4- **الذوبانية (الإمتزاجية) :** بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فأن الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تذوب بأى كمية فى الماء مثل الميثانول والإيثانول والبروبانول وكحول الأليل ، وتقل الذوبانية بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية لأنها تصبح أكثر شبيهاً بالهيدروكربونات. وكلما صغر حجم مجموعة الألكيل كلما زادت الذوبانية.

تزداد كل من درجة الغليان والذوبانية بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزيء أن يكونها.

5- **الحامضية والقاعدية للكحولات :** تسلك الكحولات سلوكاً مشابهاً لسلوك الماء من حيث الحمضية والقاعدية فهي تسلك سلوك كل من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة.

- الكحولات كقواعد : تكتسب الكحولات البروتون بواسطة الأحماض القوية وتتكون ايونات Oxonium - ROH_2^+



الكحولات كحوامض : تتفكك فى المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدرونيوم وأيون Alkoxide RO^-

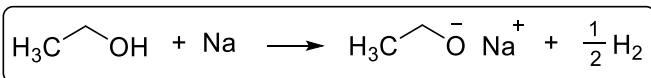


الخواص الكيميائية :

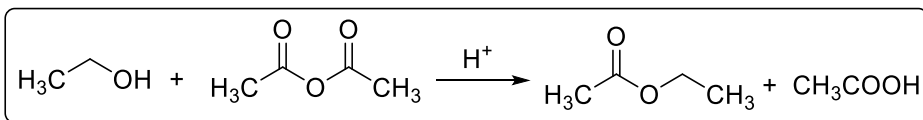
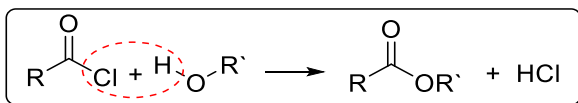
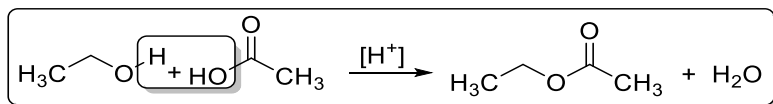
يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية للكحولات إلي مايلي:

1- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل :

(أ) تتفاعل الكحولات كحوامض مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم حيث تحل محل ذرة الفلز محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل

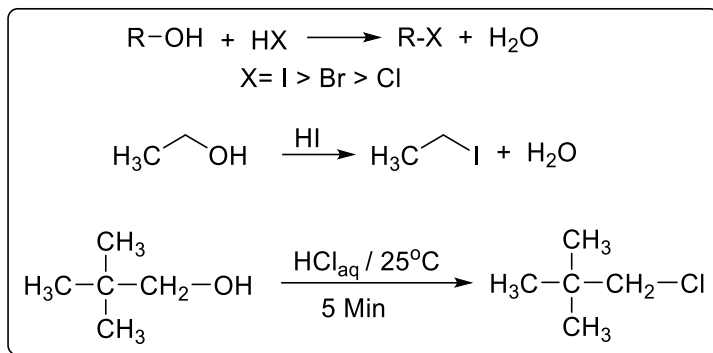


(ب) **تكوين الإستر** : تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها (كلوريدات الأحماض أو الأنهيدريدات) وتكون الإسترات والماء ويتم هذا التفاعل في وجود حمض الكبريتيك المركز ليعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي.



2- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل : تتفاعل الكحولات مع هاليدات

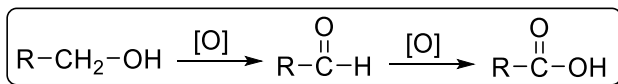
الهيدروجين HX لتعطي هاليدات ألكيل R-X



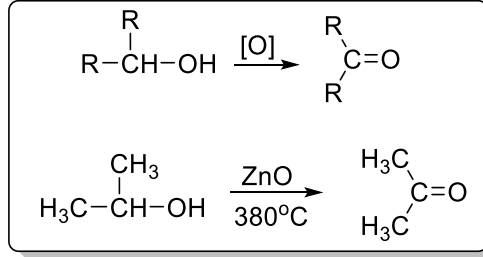
3- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول : تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثاني كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعا لنوع الكحول

ملحوظة : عندما تتصل مجموعتي هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان ما يفقد جزيء ماء ويتحول إلي مركب ثابت.

(أ) **أكسدة الكحولات الأولية :** تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية.

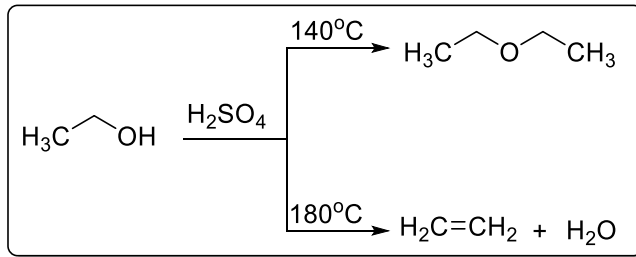


(ب) **أكسدة الكحولات الثانوية :** تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون. يمكن استخدام أكسيد الزنك ZnO أو هيبوكلورات الصوديوم NaOCl



ت) **أكسدة الكحولات الثالثية** : لا تتأكسد تحت الظروف العادية لأن أكسدتها تتطلب كسر رابطة C-C ويستخدم تفاعل التأكسد بكرومات البوتاسيوم للكشف عن نوعية الكحولات، حيث يتحول لون المحلول من أحمر - برتقالي إلى اللون الأخضر في حالة الكحولات الأولية والثنائية فقط ، ولا يتغير في حالة الكحولات الثالثية .

4- تفاعلات خاصة بجزء الكحول كله : عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز يفقد الكحول جزئ ماء ويعتمد ناتج التفاعل على درجة الحرارة، حيث ينزع حمض الكبريتيك جزئ ماء من جزيئين من الكحول عند درجة حرارة 140°C وينزع جزئ ماء من جزئ واحد من الكحول عند درجة حرارة 180°C .



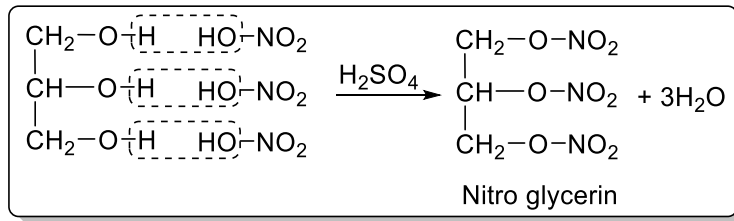
الكحولات ثنائية الهيدروكسيل

يعتبر الإيثيلين جليكول $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ أبسط مركبات هذه المجموعة، ويدخل في إستخدامات عديدة منها:

- 1- يستخدم في مبردات السيارات في المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد.
 - 2- يستخدم في سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافه وأحبار الطباعة حيث يتميز بأنه ذو لزوجة عالية.
 - 3- يحضر منه البولي إيثيلين جليكول (PEG) الذي يدخل في تحضير ألياف الداكرون وأفلام التصوير وأشرطة التسجيل.
- البروبيلين جليكول يدخل في مستحضرات مزيلات الدهون

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل

- يعتبر الجلسرول أبسط مركبات هذه المجموعة، وله إستخدامات عديدة منها
- 1- يستخدم كمادة مرطبة للجلد في مستحضرات التجميل والكريمات
 - 2- يدخل في صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونه والنعومة
 - 3- يدخل في صناعة المتفجرات، حيث تجري عملية النيترة ليعطي النيتروجلسرين الذي يستخدم أيضا لتوسيع الشرايين في علاج الأزمات القلبية



مركبات عديدة الهيدروكسيل :

تعتبر الكربوهيدرات مواد ألدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل أي أنها تحتوي علي أكثر من مجموعة هيدروكسيل بجانب مجموعة كيتون مثل الجلوكوز أو الفركتوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

تفاعلات مشتقات البنزين Reaction of benzene derivatives

تعتمد نواتج تفاعلات مشتقات البنزين على نوع المجموعة المستبدلة على الحلقة حيث تنقسم إلى :-
مجموعات منشطة activate: هي المجموعات التي تجعل الحلقة أكثر فاعلية من البنزين .
مجموعات مخملة deactivate: هي مجموعات تجعل الحلقة أقل فاعلية من البنزين .

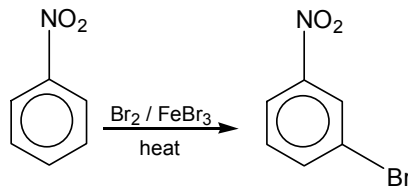
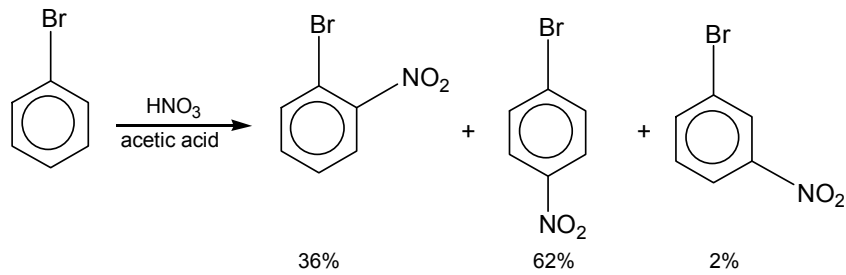
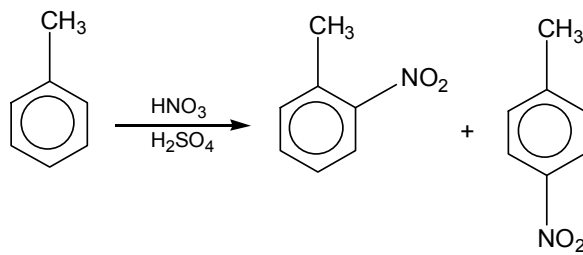
ولهذه المجموعات تأثير على توجيه الإلكتروليفيل كما يلي :-

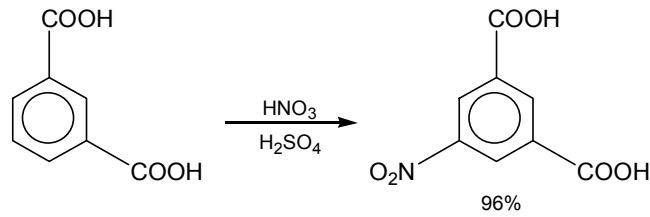
مجموعات منشطة توجه إلى موقعي أورثو و بارا :- $-NHCOCH_3$, $-R$, $-OH$, $-OR$, $-NH_2$

مجموعات مخملة توجه إلى موقعي أورثو وبارا :- $-X = F, Cl, Br, I$

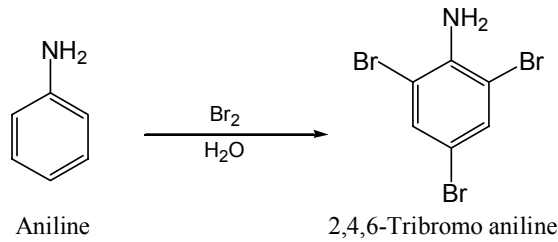
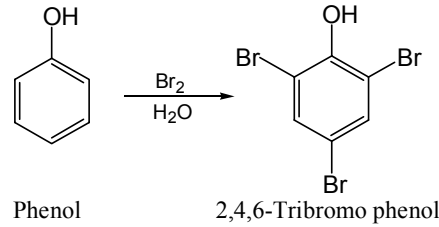
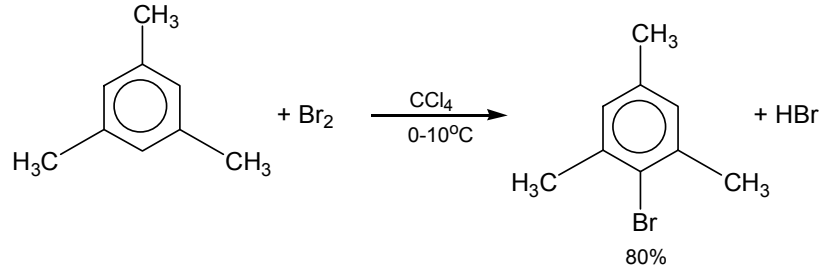
مجموعات مخملة توجه إلى موقع ميتا :- $-SO_3H$, $-NO_2$, $-CN$, $-COR$, $-CHO$, $-COOH$

أمثلة : توضح أثر المجموعات على توجيه الإلكتروليفيل .



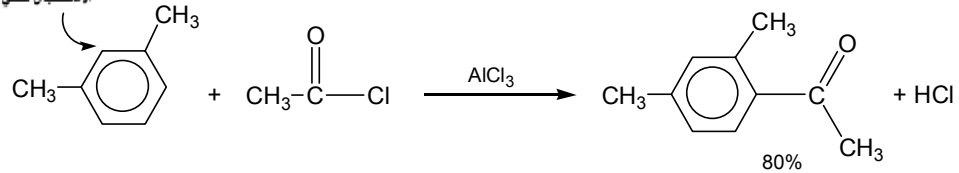


وعند تفاعل Mesitylene مع البروم فإن التفاعل يتم تحت ظروف عادية جداً ومن دون الحاجة إلى حمض لويس بسبب وجود ثلاث مجموعات ميثيل على الحلقة .



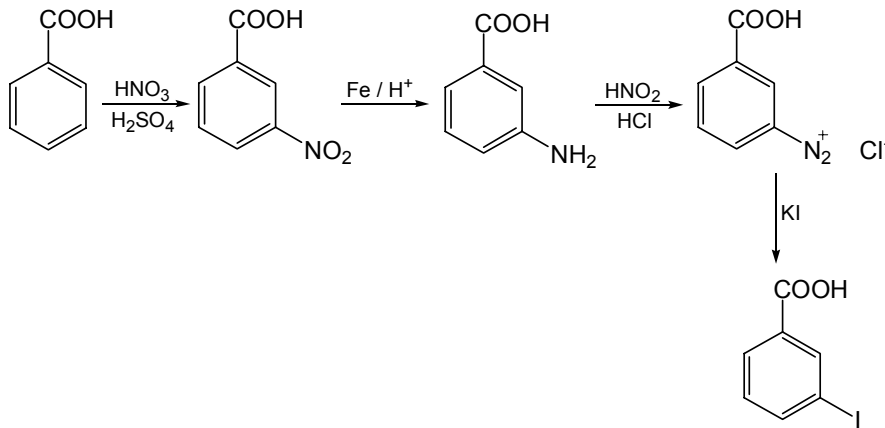
نلاحظ في التفاعلين السابقين أنه لم يستخدم حفاز [حمض لويس] وذلك بسبب قوة مجموعتي الهيدروكسيل والأمين وعند أسيلة فريدل - كرافت للمركب m-Xylene فإن مجموعة Acyl لا تستبدل في الموقع أورثو بين مجموعتي الميثيل بسبب قوة تناافر فاندرفال بين الإلكتروليل ومجموعتي الميثيل .

مجموعتي الميثيل تعسوق
الاستبدال في هذا الموقع

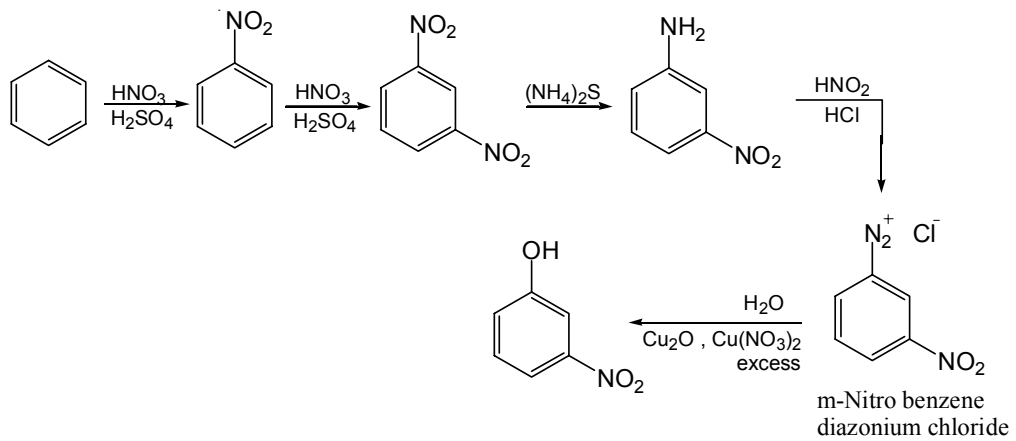


85-2 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

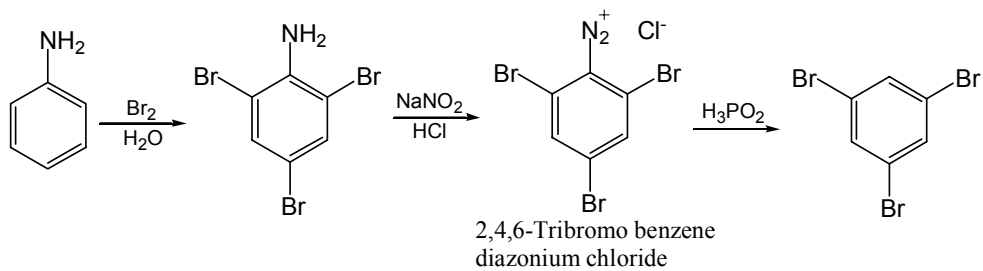
a) Benzoic acid → m-Iodo benzoic acid



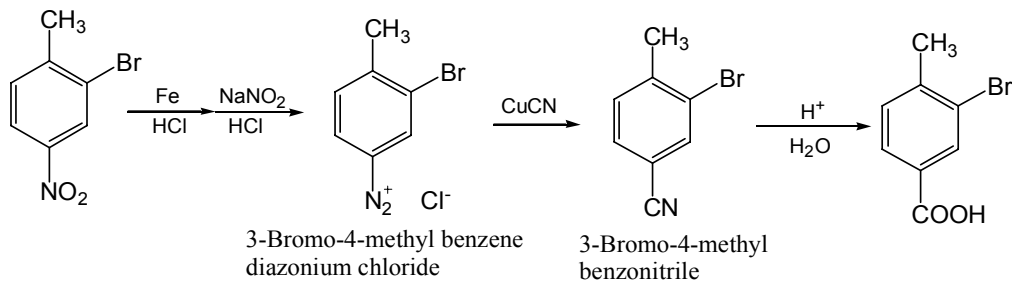
b) Benzene → m-Nitro phenol



c) Aniline → 1,3,5-Tribromo benzene

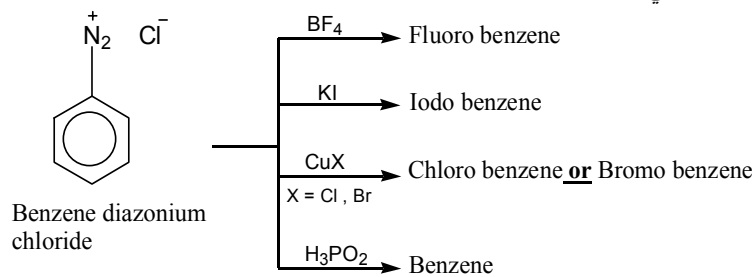


d) 2-Bromo-4-nitro toluene → 3-Bromo-4-methyl benzoic acid



ملاحظة

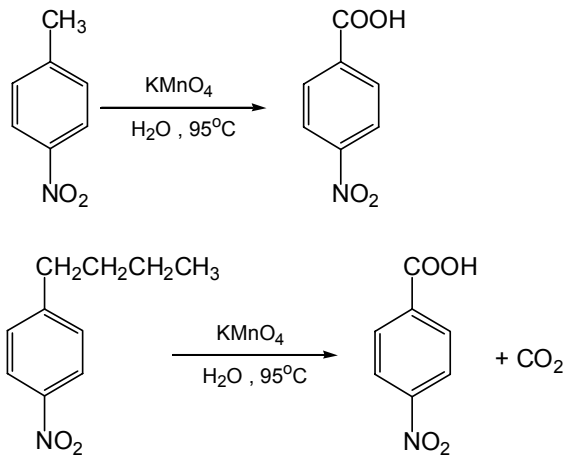
■ إن أملاح الدايزونيوم مهمة في تحضير العديد من مشتقات البنزين حيث يعتمد على نوع الكاشف المضاف كما يلي :-

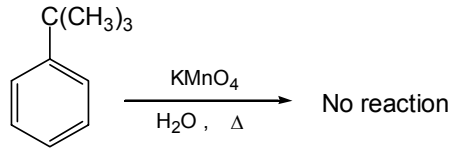
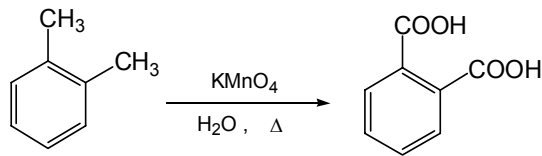


تفاعلات ذرة الكربون البنزيلية

1 - أكسدة ألكيل بنزين Oxidation of alkyl benzene

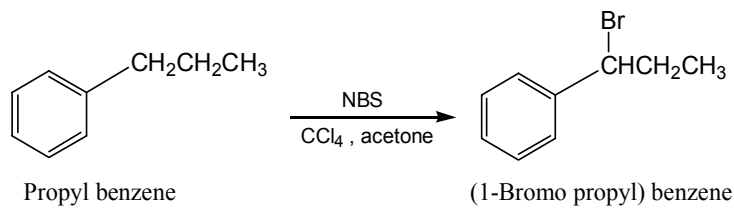
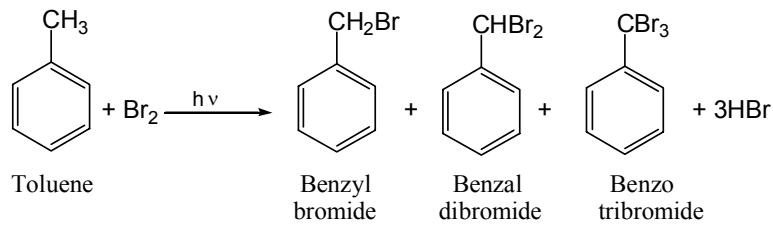
يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجنات البوتاسيوم في وسط قاعدي .





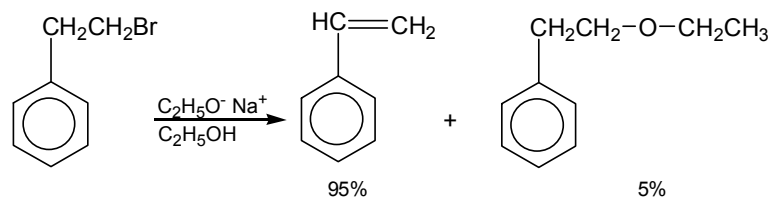
في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة
 Benzylic carbon شرط وجود ذرة هيدروجين بنزيلية وهذا غير متوفر في مجموعة t-Butyl

2 - هلجنة ألكيل بنزين Halogenation of alkyl benzene

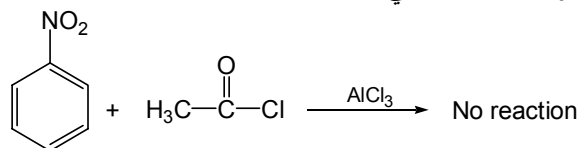


عند استخدام NBS فإن التفاعل لا يعطي خليط من نواتج الهلجنة لأن عملية الهلجنة تتم في الموضع
 البنزيلي benzylic position

3 - تفاعل حذف هاليد الهيدروجين : (ص-97)



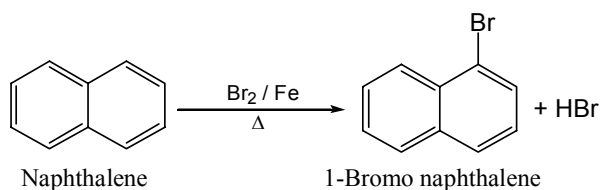
86-2 كيف تفسر عدم حدوث التفاعل التالي ؟



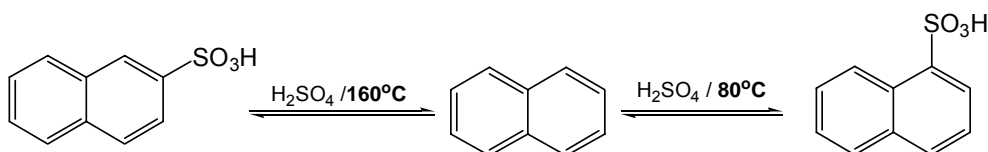
لأن مجموعة النيترو NO₂ مجموعة ساحبة للإلكترونات ومخملة قوية ، وكذلك أيون acylium ion إلكتروفيل رديء نسبياً .
 $R-C^+=O: \longleftrightarrow R-C\equiv O^+$

تفاعلات النفثالين Reactions of naphthalene

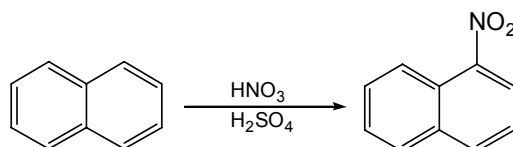
1 - الهلجنة Halogenation



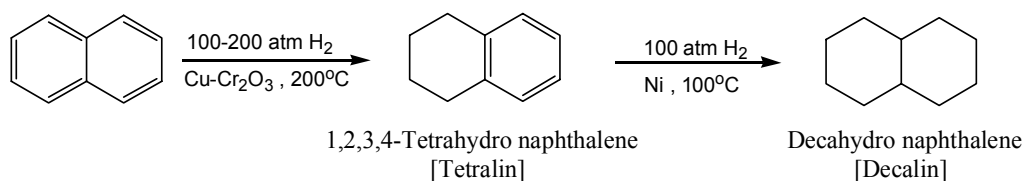
2 - السلفنة Sulphonation : يعتمد ناتج هذا التفاعل على درجة الحرارة حيث يكون الناتج السائد عند درجة الحرارة المنخفضة هو متشكل - 1 - وعند درجات حرارة مرتفعة يكون الناتج السائد هو متشكل - 2 - وذلك بسبب تأثير الرنين على تكوين الوسيط الكربوكاتيوني في الموضعين .



3 - النيترة Nitration

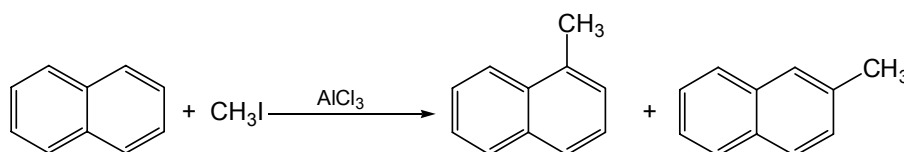


4 - الهدرجة Hydrogenation : إن هدرجة حلقة واحدة في النفثالين تكون أسهل من هدرجة حلقة البنزين ويمكن أن يتوقف التفاعل عند هدرجة إحدى الحلقتين وذلك باختيار الحفاز والظروف المناسبة مثل (فلز النحاس في وجود أكسيد الكروم) ويمكن أن تستمر الهدرجة ويتكون هيدروكربون مشبع .

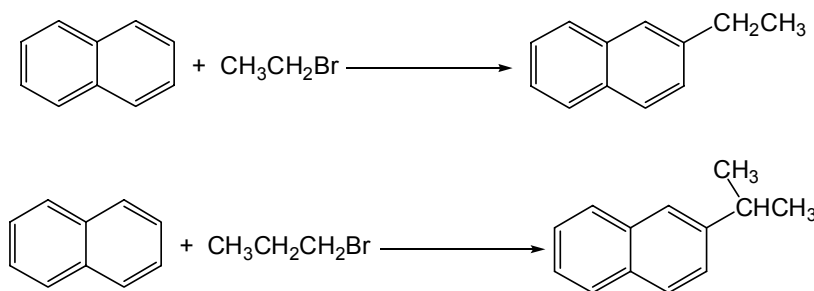


5 - الألكلة

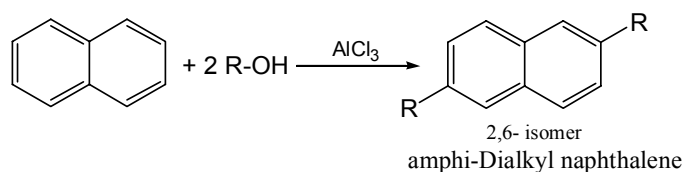
تفاعل فريدل - كرافت :

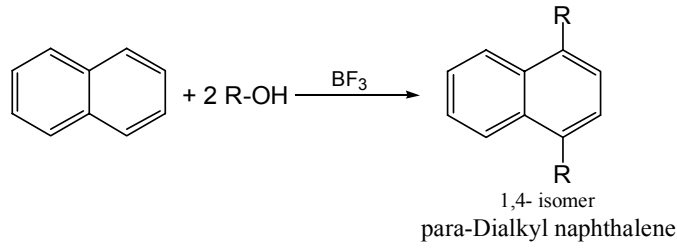


التفاعل مع هاليد الألكيل :



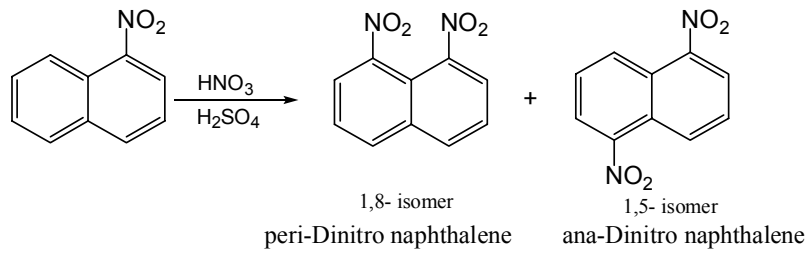
التفاعل مع الكحول : عند استخدام ثلاثي كلوريد الألومنيوم يكون متشكل 2,6 هو السائد وعند استخدام ثلاثي فلوريد البورن يكون متشكل 1,4 هو السائد .



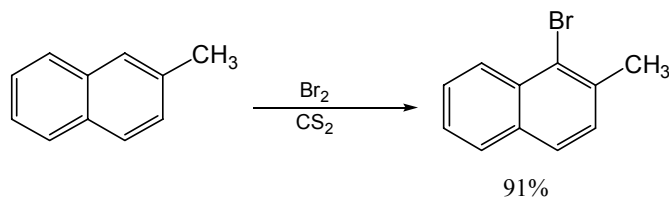
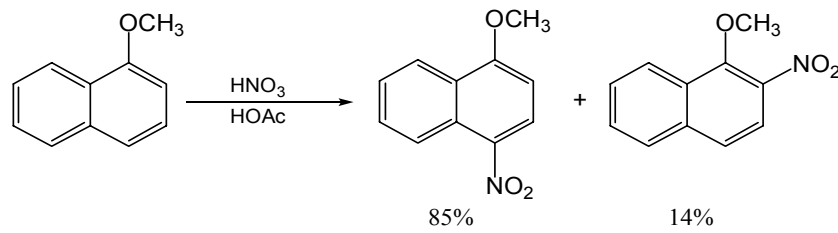


تفاعلات مشتقات النفثالين

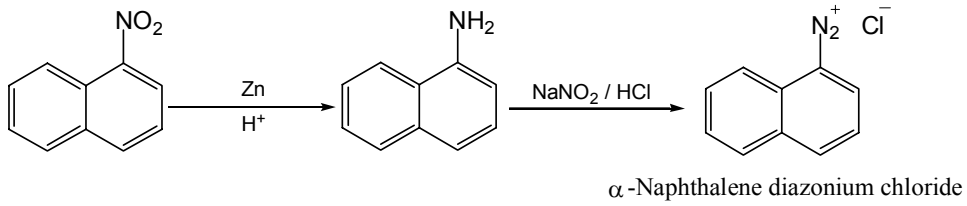
تعتمد تفاعلات مشتقات النفثالين على المجموعة المستبدلة على الحلقة فإذا كانت مجموعة مخملة فإنه يصعب الاستبدال على نفس الحلقة .



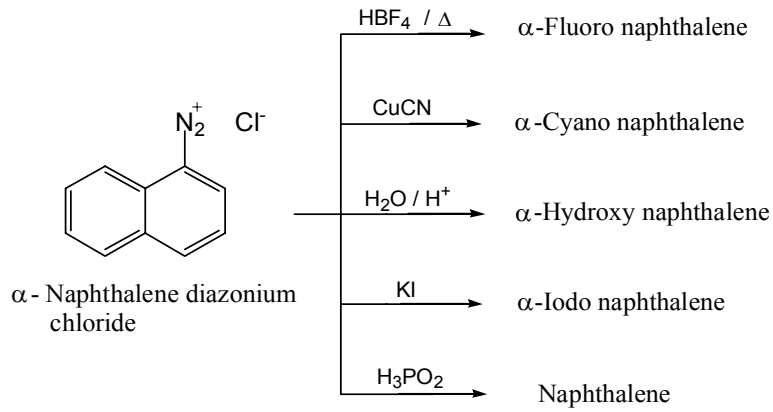
عند وجود مجموعة منشطة مثل $-CH_3$, $-OCH_3$ - فإن ناتج الاستبدال الرئيسي يكون على نفس الحلقة وفي موقعي أورثو وبارا .



تكوين ملح الديازونيوم

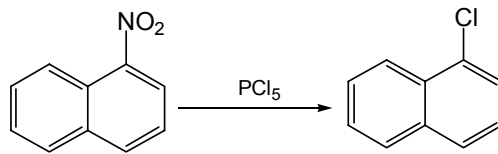


يستخدم ملح الديازونيوم في تحضير العديد من المشتقات كما يلي :-



87-2 كيف تميز بين المركبين التاليين **1-Nitro naphthalene & Nitro benzene** ؟

وذلك بالتفاعل مع خامس كلوريد الفوسفور حيث يتفاعل نيتروبنزالين ولا يتفاعل نيتروبنزين .



أسئلة

88-2 أي من المركبات التالية أروماتي أو غير أروماتي وذلك بتطبيق قاعدة هوكل ؟

- a) 1,3,5-Hexatriene , b) Naphthalene

89-2 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية ؟

- a) p-Hydroxy benzoic acid , b) 2-Phenyl heptane
 c) m-Iodo phenol , d) 4-Chloro-2,3-dinitro toluene
 e) p-Iodo nitro benzene , f) (3-Methyl butyl) benzene
 g) 2-Phenyl propene [α -Methyl styrene]
 h) p-Isopropyl toluene [p-Cymene]

90-2 مبتدنا بالبنزين كيف تحصل على المركبات التالية ؟

- a) m-Chloro nitro benzene , b) p-Chloro propyl benzene
 c) 2-Phenyl-2-methyl butane , d) m-Chloro ethyl benzene
 e) tert-Butyl benzene , f) Triphenyl methane
 g) p-Bromo benzoic acid , h) 1,2,4-Trichloro benzene

91-2 مبتدنا بالتولوين كيف تحصل على كل من ؟

- a) o and p -Nitro benzoic acid , b) m-Nitro benzoic acid
 c) Benzyl chloride , d) p-Bromo benzoic acid
 e) 3,5-Dibromo toluene

92-2 عند كلورة المركب m-chloro toluene أي من النواتج التالية لا يتكون ؟ ولماذا ؟

- 2,5-Dichloro toluene , 2,3-Dichloro toluene , 3,4-Dichloro toluene

93-2 اشرح لماذا

- i. لا يعطي البنزين خليط من نواتج الهلجنة الأحادية .
 ii. لا تستخدم هاليدات فانيل مثل Vinyl chloride في ألكلة فريدل - كرافت للبنزين .
 iii. الأسيتانيليد $C_6H_5NHCOCH_3$ أقل فاعلية من الأنيلين تجاه الإحلال الإلكتروني .
 iv. لا يعتبر المركب 1,3,5-Cycloheptatriene أروماتياً .

تفاعلات الكحولات Reaction of alcohols

تنقسم تفاعلات الكحولات إلى :-

1. تفاعلات تنكسر فيها الرابطة أكسجين - هيدروجين .
2. تفاعلات تنكسر فيها الرابطة كربون - أكسجين .

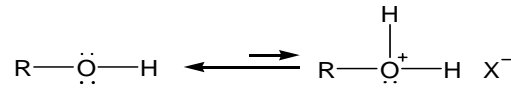
أولا / التفاعلات التي تنكسر فيها الرابطة RO-H

تعتمد هذه التفاعلات على حامضية الكحولات حيث تنكسر الرابطة بين ذرة الأكسجين وذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل عند تفاعلها مع الفلزات النشطة والأحماض العضوية بسبب استقطاب هذه الرابطة .

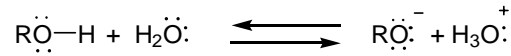
حمضية وقاعدية الكحولات

تسلك الكحولات سلوكاً مشابهاً لسلوك الماء من حيث الحمضية والقاعدية فهي تسلك سلوك كل من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة .

الكحولات كقواعد : تكتسب الكحولات البروتون بواسطة الأحماض القوية وتتكون أيونات Oxonium ROH_2^+



الكحولات كحامض تتفكك في المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدرونيوم وأيون Alkoxide RO^-



المركبات التي تملك قيم Ka صغيرة (أو قيم pKa كبيرة) تكون حوامض ضعيفة والعكس صحيح . عند مقارنة قيم ثابت التفكك لكل من الماء وأبسط الكحولات مثل الإيثانول والميثانول يتضح التشابه الكبير بين الماء والكحولات .

Methanol	Water	Ethanol
15.20	15.70	16.00
Stronger acid	←	Weaker acid

إن تأثير مجموعات الألكيل على حامضية الكحولات يعتمد على مقدرة المذيب في تثبيت أيون alkoxide فمثلاً الأيون الأكثر ذوبانية في الماء هو الأكثر ثباتاً فيه وبالتالي يكون الأعلى حمضية .

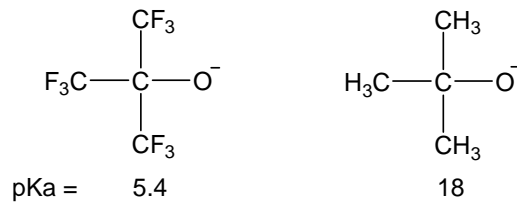
مثال : المركبات Methanol , Ethanol , tert-Butyl alcohol نجد أن حمضية الميثانول هي الأعلى كونه الأعلى ذوبانية في الماء .

	Methanol	Ethanol	Tert-Butyl alcohol
pKa =	15.20	16.00	18.00

كذلك للمجموعات الساحبة للإلكترونات تأثير مهم على حمضية الكحولات حيث تعمل على تثبيت أيون alkoxide وتكون قيمة pKa منخفضة .

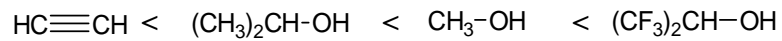
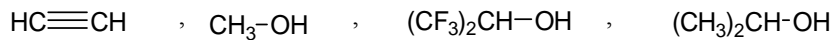
أمثلة

	Ethanol	, 2,2,2-Trifluoro ethanol
pKa =	16	12.43

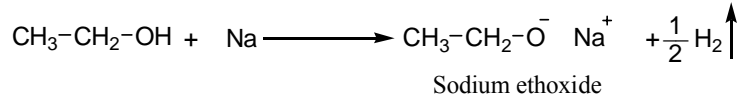


nonafluoro t-butyl alcohol tert-Butyl alcohol

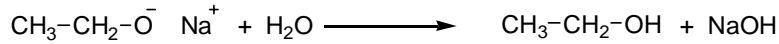
7-3 رتب المركبات التالية على أساس الزيادة في الحمضية ؟



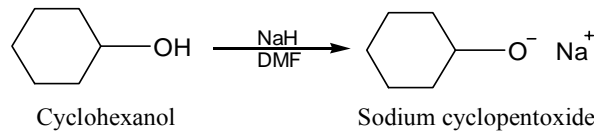
أ - التفاعل مع الفلزات القلوية Reaction with alkali metals : تتفاعل الكحولات كحوامض مع الفلزات القلوية Li , Na , K حيث تحل ذرة الفلز محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل .



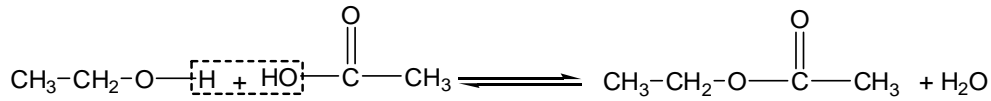
ويتحلل الألكوكسيد مائياً ويعطي الكحول وهيدروكسيد الصوديوم .



وكذلك يتفاعل الكحول مع Sodium hydride ويعطي نفس الناتج حيث أن Hydride ion H^- قاعدة قوية جداً .

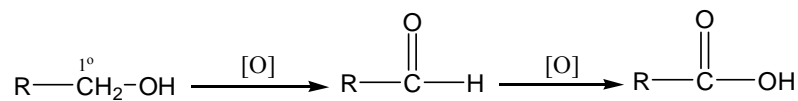


ب - تفاعل تكوين الإسترات Ester formation تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها وتكون الإسترات والماء ويتم هذا التفاعل في وجود حمض الكبريتيك المركز ليعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي .

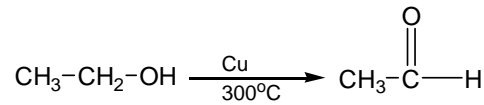


ج - تفاعل الأكسدة Oxidation هي تفاعلات تتم على مجموعة الكربينول ويتوقف الناتج على نوع الكحول كما يلي :-

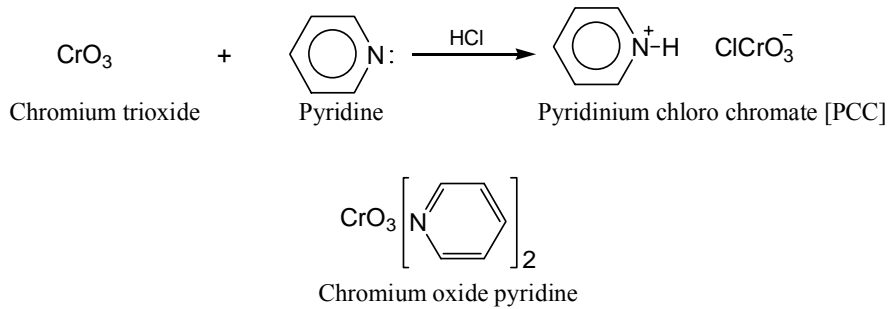
أكسدة الكحولات الأولية : تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية .



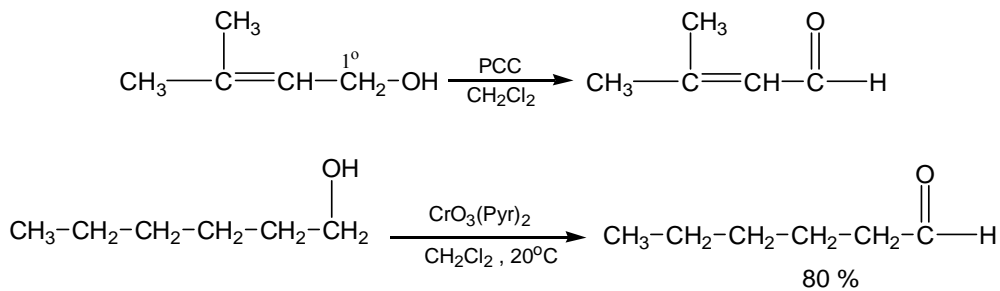
وللحصول على الألدريد يتم إزالته من التفاعل حتى لا يتأكسد إلى حمض كربوكسيلي وذلك اعتماداً على الفارق في درجة الغليان ولكن هذه الطريقة لا تعطي مردوداً عالٍ من الألدريد لذلك تحضر صناعياً باستخدام فلز النحاس مع التسخين لإزالة الهيدروجين .



ومعملياً يستخدم معقد Pyridine-Chromic مثل كاشف كولنز Collins's reagent وكذلك PCC الذي يعرف بكاشف كوري Corey's reagent

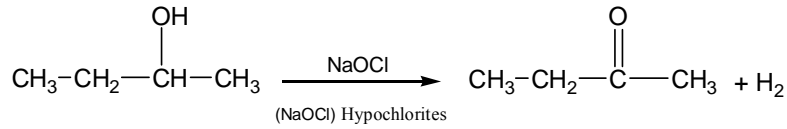
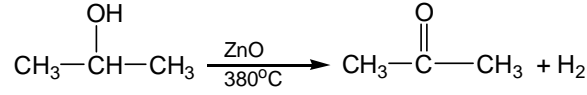
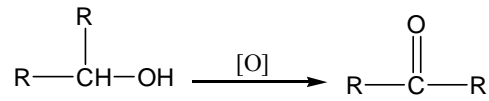


حيث تؤكسد هذه المعقدات الكحولات الأولية إلى ألديدات ويتوقف التفاعل عند هذا الحد - ولا تؤثر هذه المعقدات على الروابط الزوجية إن وجدت في جزئ الكحول .



وعند استخدام العوامل المؤكسدة مثل : $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 أو كاشف Jones's reagent وهو عبارة عن CrO_3 في محلول مائي لحمض الكبريتيك تنتج أحماض كربوكسيلية .

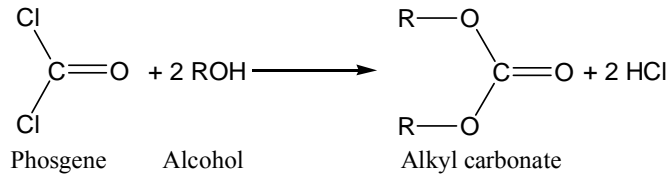
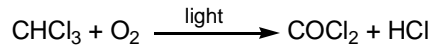
أكسدة الكحولات الثانوية : تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون



أكسدة الكحولات الثالثية : لا تتأكسد تحت الظروف العادية لأن أكسدتها تتطلب كسر رابطة C-C

د - إضافة الكحول للألكين (ص 190).

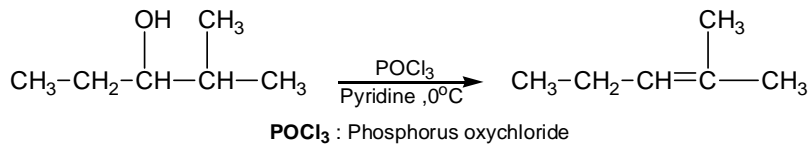
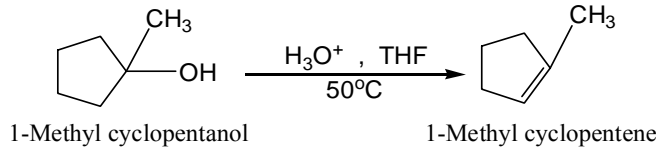
هـ - التفاعل مع الفوسجين reaction with Phosgene : يستخدم هذا التفاعل تجاريا في تحضير كربونات الألكيل التي تستخدم كمذيبات عضوية .



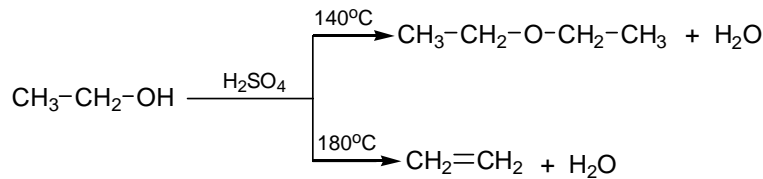
ثانيا / تفاعلات تتكسر فيها الرابطة C-O

أ - تفاعل نزع الماء Dehydration

تكوين الألكين : عند نزع الماء من الكحول يكون الألكين الأكثر استبدالاً هو الناتج الرئيسي وتكون فعالية الكحولات تجاه نزع الماء : $R_3COH > R_2CHOH > RCH_2OH$

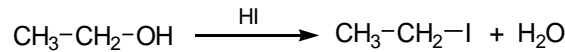
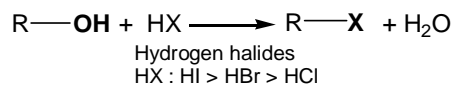


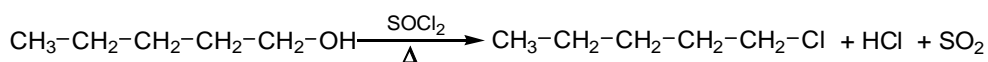
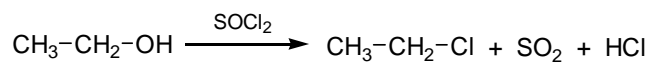
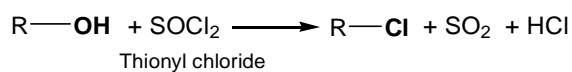
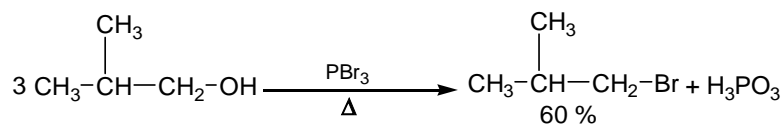
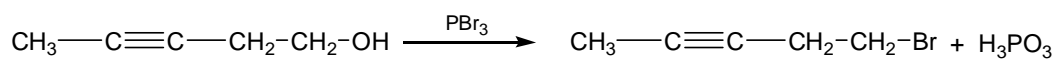
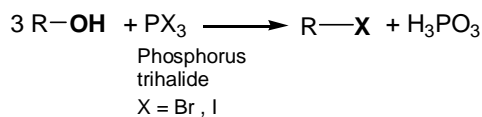
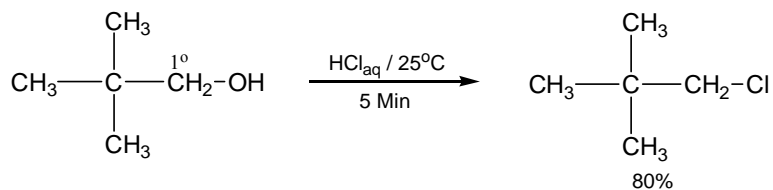
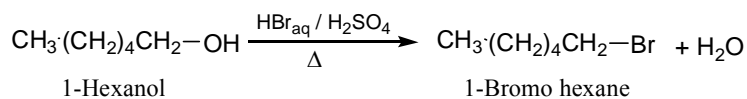
تكوين الإيثر : عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز يفقد الكحول جزئ ماء ويعتمد ناتج التفاعل على درجة الحرارة .



حيث ينزع حمض الكبريتيك جزئ ماء من جزيئين من الكحول عند درجة حرارة 140م° (ص¹⁸⁹-) وينزع جزئ ماء من جزئ واحد من الكحول عند درجة حرارة 180م°

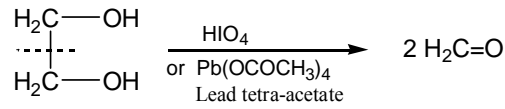
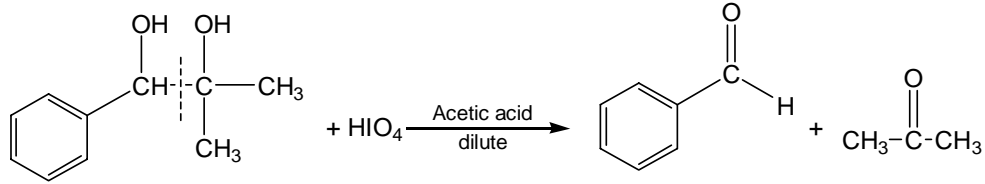
ب - التفاعل مع SOCl_2 , PBr_3 , HX





تفاعل الجلايكولات Reaction of glycols

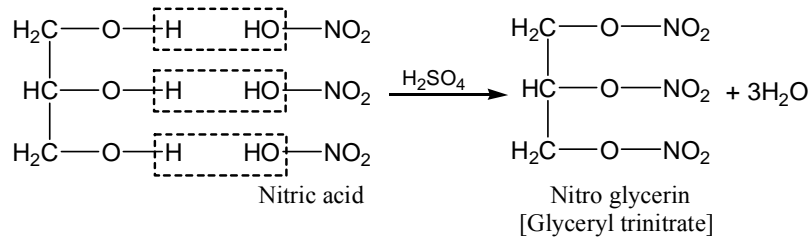
شطر الجلايكولات بالأكسدة Oxidative cleavage of Glycols : يمكن للرابطة C-C بين مجموعتي الكربينول في الجلايكولات أن تنشط عن طريق التفاعل مع Periodic acid أو مع رباعي أسيتات الرصاص لتعطي مركبات كربونيل .



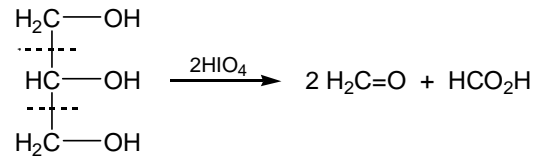
اختزال الجلايكولات :



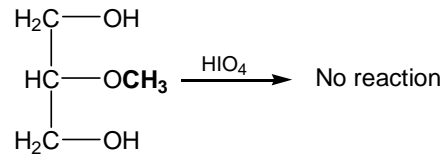
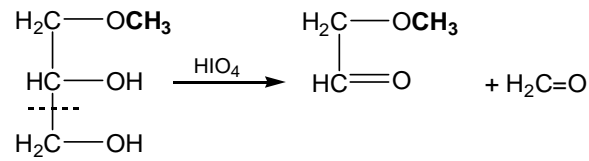
تفاعلات الجليسول : يتحول الجليسول عند معالجته بحمض النيتريك والكبريتيك المركزين إلى نيترو جليسرين وهي مادة متفجرة تستخدم في صناعة الديناميت .



شطر الجليسرول : يتفاعل الجليسرول بنفس الطريقة التي تتفاعل بها الجلايكولات حيث ينشطر إلى ألدهيد وحمض كربوكسيلي كما يلي :-



يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين متشكلات الجليسرول أحادية الاستبدال كما يلي :-

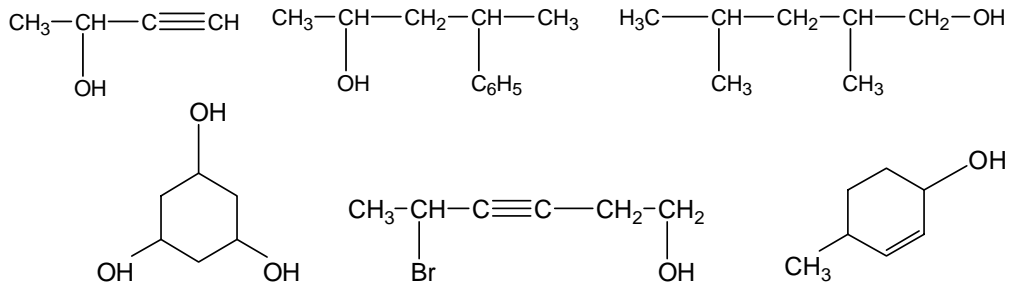


أسئلة

8-3 سم الكحولات التالية كمشتقات لـ Methyl alcohol ؟

- i) 2-butanol
- ii) 3-pentanol
- iii) 2-Octanol
- iv) 2,6-dimethyl-4-heptanol

9-3 سم المركبات التالية حسب نظام IUPAC ؟



10-3 ما هي أسماء وتراكيب النواتج المتوقعة من الاماهة المحفزة بالحمض لكل من الألكينات التالية ؟

- i) Ethene
- ii) propene
- iii) 2-methylpropene
- iv) 2-methyl-1-butene

11-3 ما هي التراكيب البنائية للمركبات التالية ؟

- i) 2,4-Hexadiene-1,6-diol
- ii) 1,2,4-Cyclopentanetriol
- iii) 2-Ethyl-4-isopropyl cyclohexanol
- iv) sec-Butyl alcohol
- v) Neopentyl alcohol
- vi) cis-1,3-Cyclopentanediol
- vii) 3-Butyn-1-ol
- viii) 1-Phenyl-1-pentanol
- ix) o-Chloro benzyl alcohol
- x) 1,4-Butanediol [tetra-Methylene glycol]

- xi) 2-Butyne-1,4-diol
- xii) 2-Buten-1-ol [Crotyl alcohol]
- xiii) 3-Chloro-1,2-propandiol [α -Chloro hydrin]

12-3 ما هي النواتج المتوقعة من التفاعلات التالية ؟

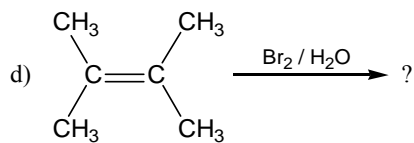
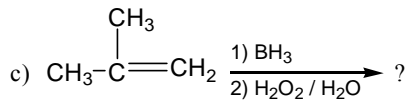
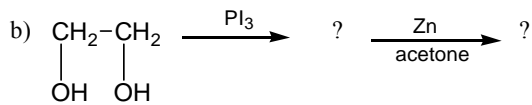
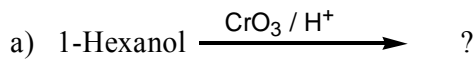
- i) Ethanol +(Ph-Mg-Br in ether)
- ii) Sodium ethoxide in ethanol + H₂O
- iii) 1-propanol + Na

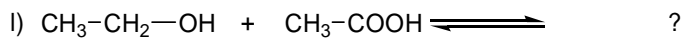
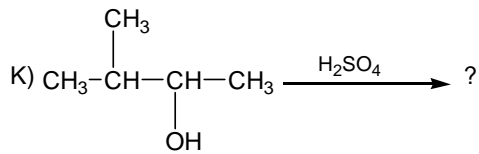
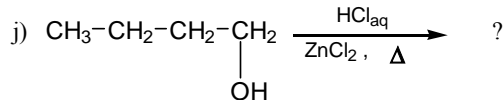
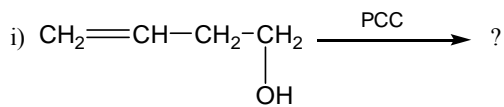
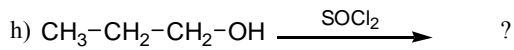
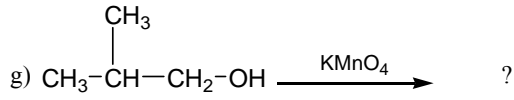
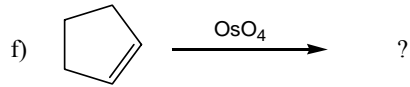
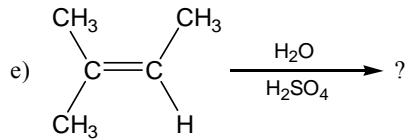
13-3 ما هو الناتج الرئيسي المتوقع من تفاعل الكحولات التالية مع POCl₃ in Pyridine ؟

- i) cis-2-Methyl cyclohexanol , ii) trans-2-Methyl cyclohexanol

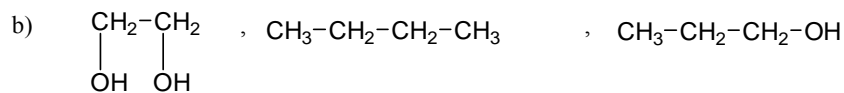
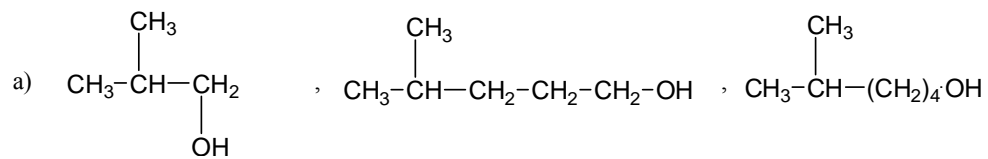
14-3 ما هو ناتج تفاعل 2-Hexanol مع كل من كاشف PCC وكاشف جونز وكاشف كولنز ؟

15-3 أكمل المعادلات الآتية ؟





3-16 أي مركب في كل مجموعة مما يلي له درجة غليان أعلى؟ ولماذا؟



17-3 ارسم التراكييب البنائية لجميع المتشكلات الكحولية للصيغة الجزيئية $C_5H_{12}O$ ؟ ثم صنفها إلى كحولات 1° , 2° أو 3° ؟ ثم أعطي كل واحد منها اسم نظامي وآخر شائع ؟

18-3 ما هو ناتج تفاعل 1-Propanol مع الكواشف التالية ؟

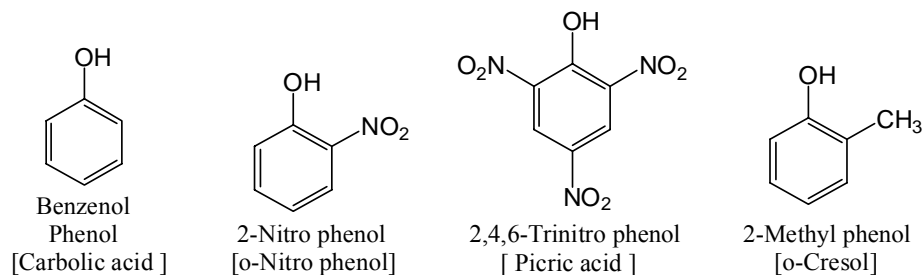
- 1) Na ,
- 2) Na then Bromo butane ,
- 3) $KMnO_4$, OH^- , heat
- 4) H_2SO_4 , $140^\circ C$,
- 5) Benzene and BF_3

19-3 تعرف على الكواشف في المعادلات التالية ؟

- i) $R-OH + A \longrightarrow R-Cl + H_3PO_3$
- ii) $R-OH + B \longrightarrow R-Cl + HCl + POCl_3$
- iii) $R-OH + C \longrightarrow R-Cl + H_3PO_4$
- iv) $R-OH + D \longrightarrow R-Cl + SO_2 + HCl$

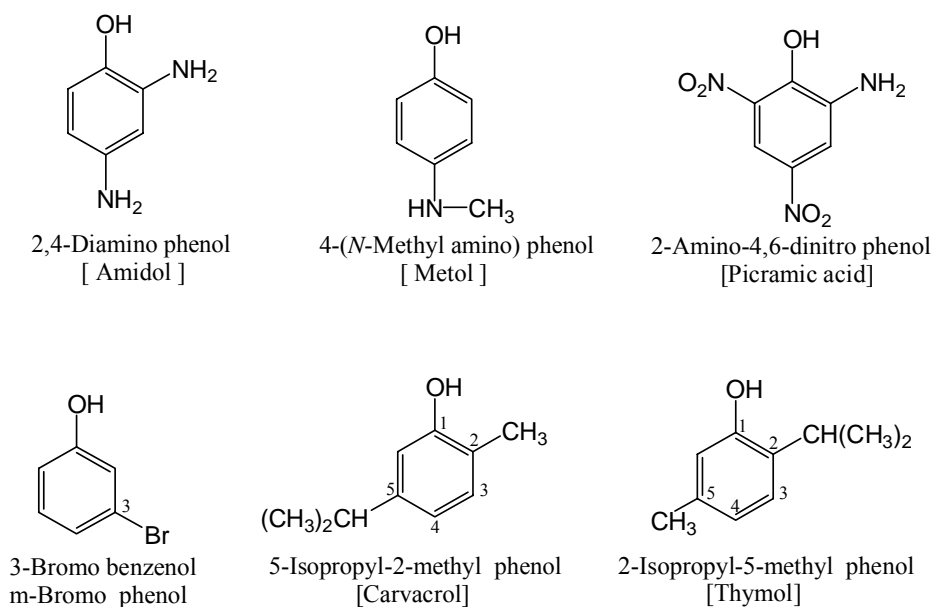
ثانياً / الفينولات Phenols

تسمية الفينولات : تسمى الفينولات كمشتقات لمركب الفينول مع إتباع قواعد تسمية البنزين (ص¹³¹).
أمثلة

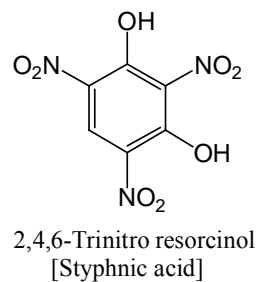
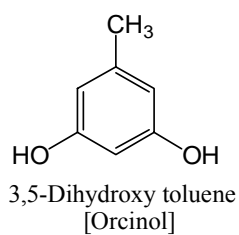
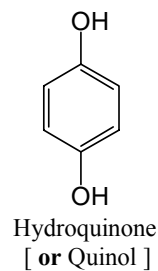
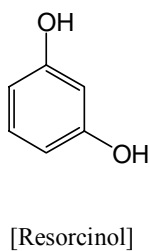
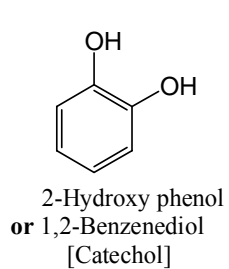


تصنيف الفينولات : تصنف الفينولات على حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل إلى :-

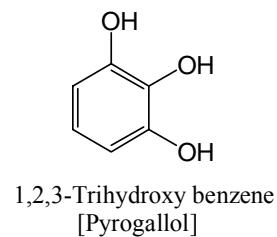
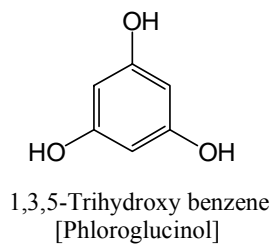
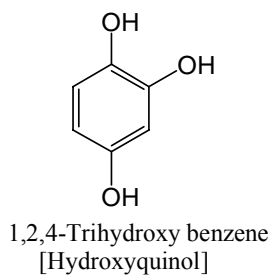
1 - فينولات أحادية الهيدروكسيل : وهي فينولات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط مثل :



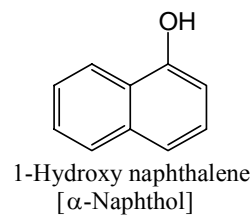
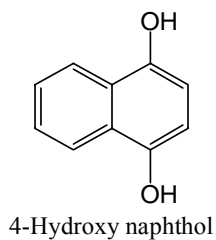
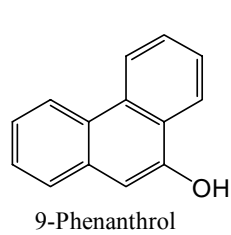
2 - فينولات ثنائية الهيدروكسيل : وتحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل مثل :



3 - فينولات ثلاثية الهيدروكسيل مثل : -

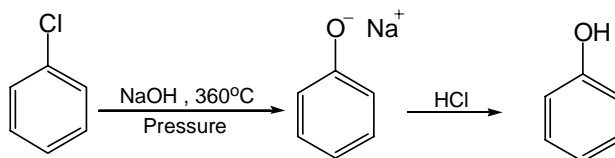


4 - فينولات تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بأشباه البنزين مثل :

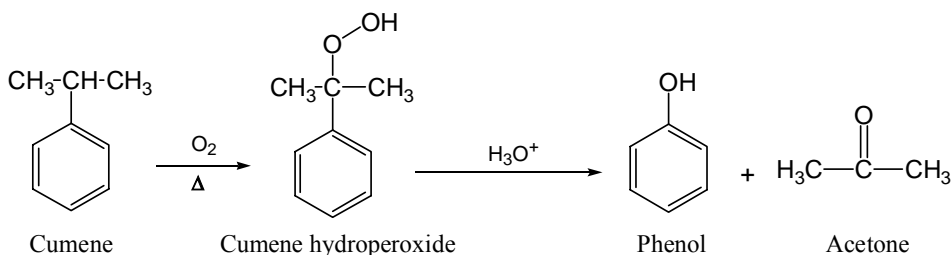


تحضير الفينول وبعض مشتقاته

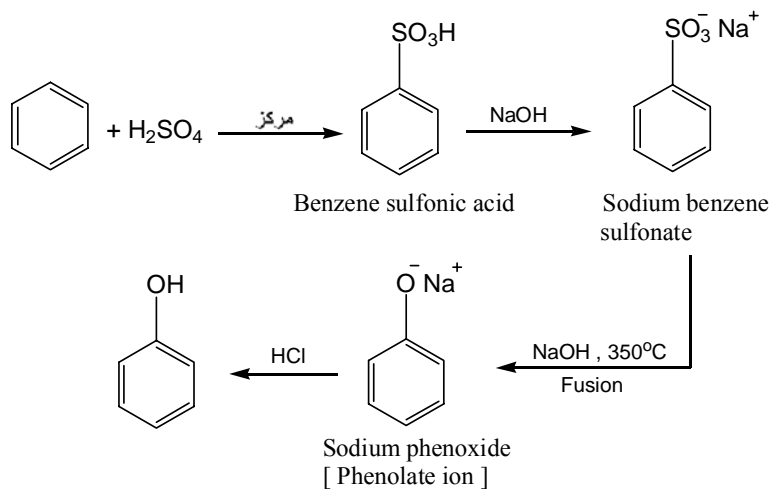
يحضر الفينول صناعياً من كلورو بنزين وفقاً لعمليات Dow process التالية :-



ولكن معظم الفينول يصنع في الوقت الحاضر من الكيومين حيث يعالج الكيومين بالحمض في الهواء الجوي عند درجات حرارة عالية .

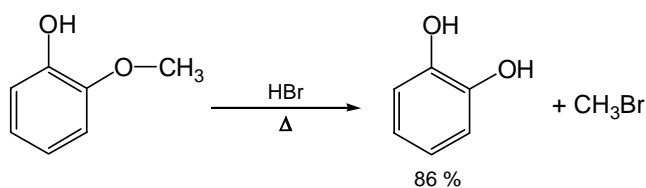


ويحضر من البنزين بتحويله إلى صوديوم بنزين سلفونات ثم تصهر مع القلوي وتعالج بحمض الهيدروكلوريك كما يلي :-

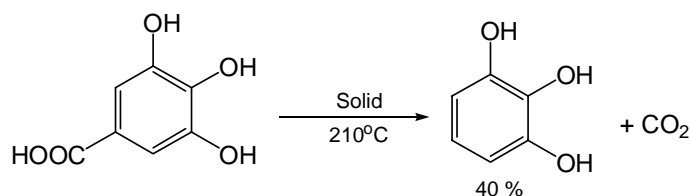


من الإيثرات (ص¹⁹⁶).

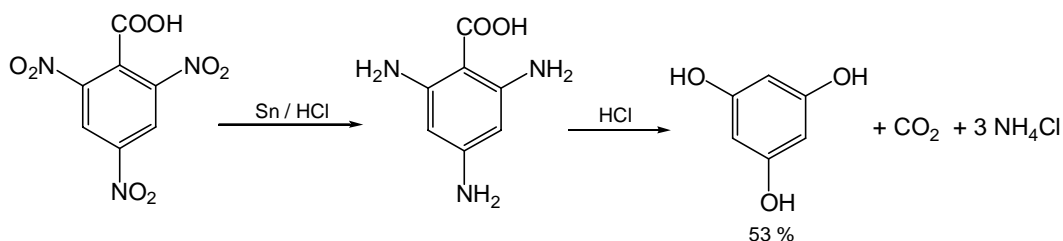
يحضر الكاتيكول من الإيثر الفينولي 2-Methoxy phenol كما يلي :-



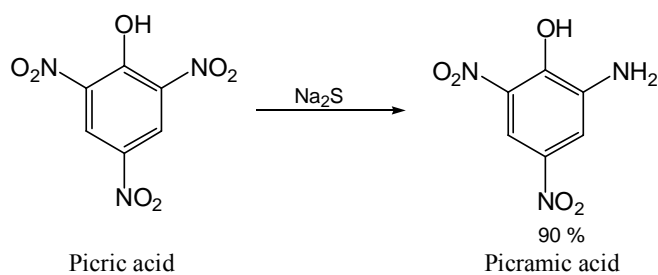
يحضر بايروجالول بتسخين Gallic acid الصلب عند درجة حرارة 210°م في بخار CO₂ أو بتسخين محلول مائي من Gallic acid عند درجة حرارة 120°م تحت ضغط عال .



ويحضر فلورجيسينول باختزال 2,4,6-Trinitro benzoic acid



يحضر حمض البكرميك باختزال حمض البكريك بواسطة Sodium sulphide Na₂S



الخواص الفيزيائية Physical properties

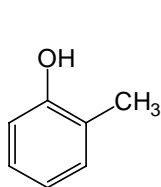
1 - درجة الغليان :

للفينولات درجات غليان مرتفعة بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، وبمقارنتها بالكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن درجات غليان الفينولات أعلى وذلك بسبب حلقة الفينيل الساحبة للإلكترونات التي تزيد من استقطاب الرابطة O-H في مجموعة الهيدروكسيل فتكون روابط هيدروجينية أقوى من التي تكونها الكحولات ومثال على ذلك الفينول والسايكلو هكسانول لهما درجتى غليان 182° م ، 161.5° م على الترتيب .

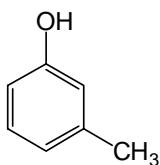
2 - الذوبانية :

للفينولات ذائبية منخفضة في الماء بسبب احتواء هيكلها الكربوني على ست ذرات كربون على الأقل وتزداد ذوبانية الفينولات بزيادة مجموعات الهيدروكسيل على الحلقة حيث تبلغ ذائبية الفينول: 9.3 g/100ml H₂O وذائبية كاتيكول: 45 g/100ml H₂O

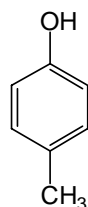
20-3 كيف تفسر أن درجة غليان Benzyl alcohol أعلى من درجات غليان متشكلات Cresol ؟



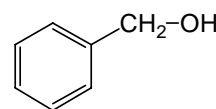
191°C



201°C



202°C



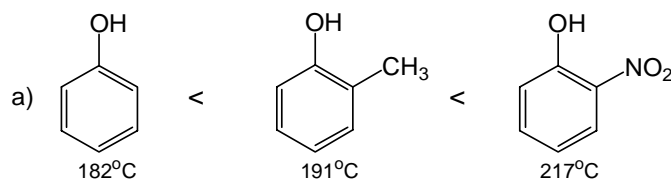
205°C

لأن مجموعة الميثيل في متشكلات الكريسول تقلل من استقطاب مجموعة الهيدروكسيل أما في بنزيل الكحول فأن مجموعة الفينيل الساحبة للإلكترونات تعمل على زيادة استقطاب مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة الروابط الهيدروجينية فترتفع درجة الغليان .

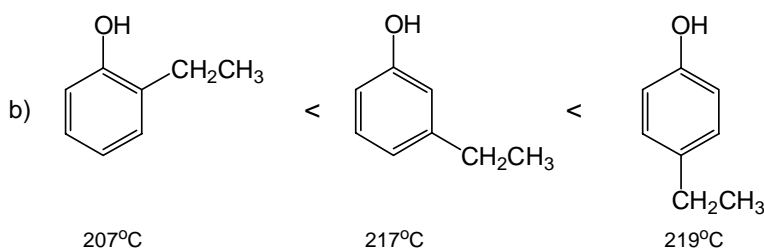
21-3 رتب المركبات التالية في كل مجموعة على حسب الزيادة في درجة الغليان مع ذكر السبب ؟

a) o-Nitro phenol , phenol , o-Cresol

b) p-Ethyl phenol , o-Ethyl phenol , m-Ethyl phenol



بسبب زيادة الوزن الجزيئي



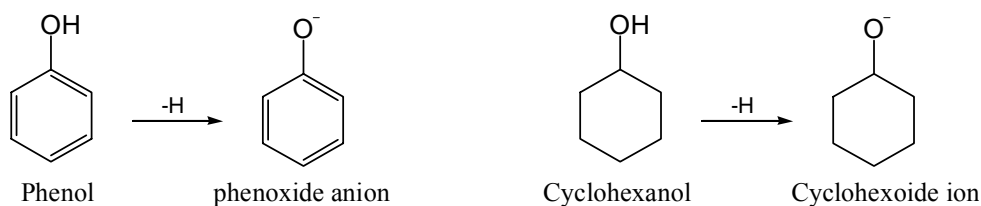
تؤثر الإعاقة الفراغية لمجموعة الألكيل على الروابط الهيدروجينية التي تكونها مجموعة الهيدروكسيل فتقل درجة الغليان باقتراب مجموعة الألكيل من مجموعة الهيدروكسيل .

تفاعلات الفينولات

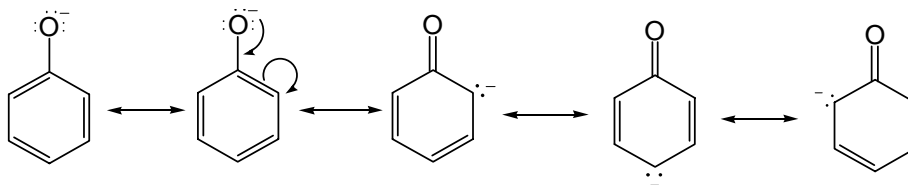
تنقسم تفاعلات الفينولات إلى قسمين ، تفاعلات تتم على مجموعة الهيدروكسيل وتفاعلات إحلال إلكتروفيلي تتم على حلقة البنزين .

اولا / التفاعلات التي تتم على مجموعة الهيدروكسيل

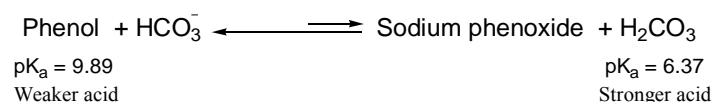
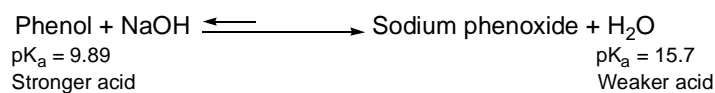
1 - الحمضية Acidity : تعتبر الفينولات أحماض ضعيفة ولكنها أعلى حمضية من الكحولات والمثال التالي يقارن بين الفينول والسايكلو هكسانول من حيث الخاصية الحمضية .



يفسر ارتفاع حمضية الفينولات عن الكحولات على أساس الرنين في حلقة الفينيل الذي يؤدي إلى سحب الإلكترونات من على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فيقل تركيز الشحنة السالبة الجزئية عليها فيساعد ذلك على خروج البروتون من جزئ الفينول ويصبح أيون الفينوكسيد مثبت بالرنين أكثر من جزئ الفينول .



إن تفاعل تأين الفينول أقل امتصاصاً للحرارة من تأين الهكسانول الحلقي لذلك فإن التفاعل سيكون في اتجاه تكوين أيون الفينوكسيد .



تزداد حامضية أيون الفينوكسيد بوجود مجاميع ساحبة للإلكترونات [EWG] Electron-withdrawing حيث تزيد من ثباته وتقلل المجاميع الدافعة للإلكترونات [EDG] Electron-donating من ثبات أيون الفينوكسيد وبالتالي تقلل من حمضيته والجدول التالي يوضح ذلك من خلال قيم pK_a

المجموعة المستبدلة	pK_a موقع بارا	pK_a موقع ميتا	pK_a موقع أورثو
Phenol	9.89	9.89	9.89
-Br	9.25	8.85	8.39
-Cl	9.20	8.80	8.11
-NO ₂	7.15	8.28	7.17
-CH ₃	10.17	10.01	10.20

22-3 رتب المركبات التالية في كل مجموعة حسب الزيادة في الحمضية ؟

a - Phenol , p-Methyl phenol , p-(Trifluoro methyl) phenol

b – Benzyl alcohol , Phenol

c – p-Bromo phenol , 2,4-Dibromo phenol , 2,4,6-Tri bromo phenol

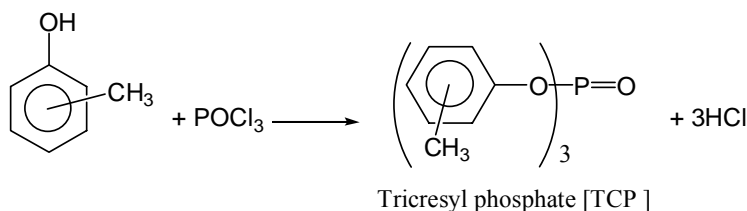
a – p-Methyl phenol < phenol < p-(Trifluoro methyl) phenol

b – Benzyl alcohol < phenol

c – p-Bromo phenol < 2,4-DiBromo phenol < 2,4,6-Tribromo phenol

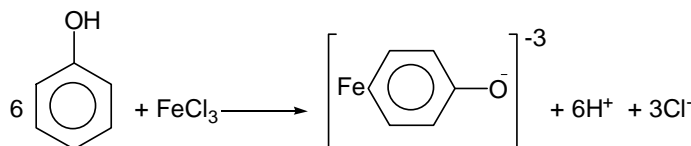
ب - التفاعل مع POCl_3 Phosphorus oxychloride

تتفاعل متشكلات الكريسول (أورثو - ميتا - بارا) مع POCl_3 وينتج TCP الذي يضاف لوقود الجازولين لزيادة جودته .



ج - التفاعل مع كلوريد الحديدك Iron(III)chloride

يستخدم هذا التفاعل للكشف عن الفينولات لأنها تعطي محاليل ذات ألواناً مميزة لكل مركب حيث يعطي الفينول لون بنفسجي ويعطي Cresol لون أزرق وCatechol يعطي لونا أخضرا وكذلك يمكن استخدامه في تمييزها عن الكحولات حيث تتفاعل مع كلوريد الحديدك وتعطي محاليل غير ملونه .



23-3 كيف تميز باختبارين كيميائيين بين كل من : p-Cresol and Benzyl alcohol ؟

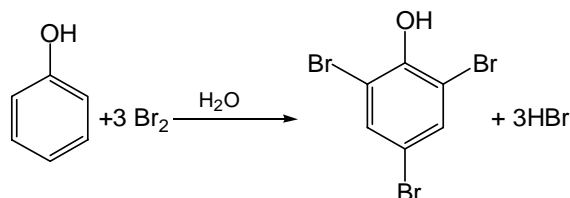
- i. يمكن استخدام التفاعل مع كلوريد الحديدك فينتج محلول أزرق اللون مع الكريسول ومحلول غير ملون مع بنزيل الكحول .
- ii. عند استخدام هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل الفينول ولا يتفاعل الكحول .

- تفاعل تكوين الإيثرات (اصطناع ويليامسون ص 189) -

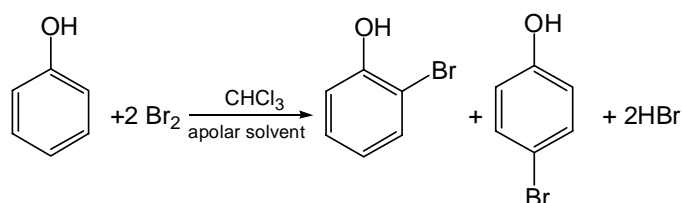
- تفاعل تكوين الأستر (ص 237) -

ثانيا / تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلى

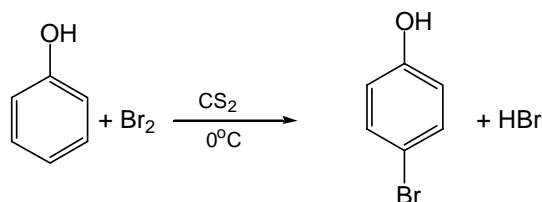
أ - الهلجنة : يتفاعل الفينول مع البروم في محلول مائي من دون الحاجة لحمض لويس لأن مجموعة الهيدروكسيل مجموعة منشطة قوية جداً ويعطي فينول ثلاثي الاستبدال بمردود 100% تقريباً .



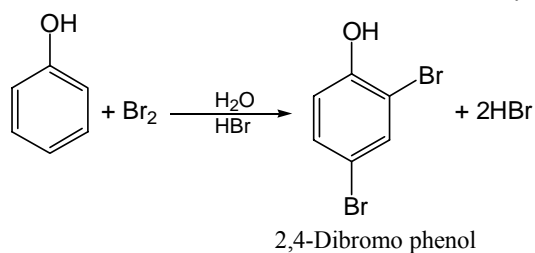
عند إجراء التفاعل باستخدام مذيب غير قطبي مثل الكلوروفورم ينتج خليط من متشكلي بارا و أورثو .



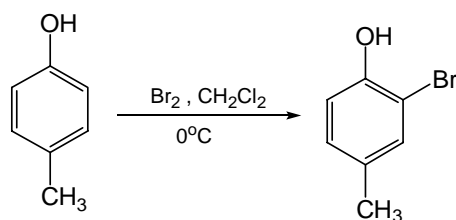
وللحصول على ناتج واحد أحادي الاستبدال يتم التفاعل في وجود رباعي كلورو ميثان أو ثنائي كبريتيد الكربون Carbon disulfide CS₂ عند درجات حرارة منخفضة فيكون الناتج الرئيسي هو متشكل بارا بمردود 82% تقريباً .



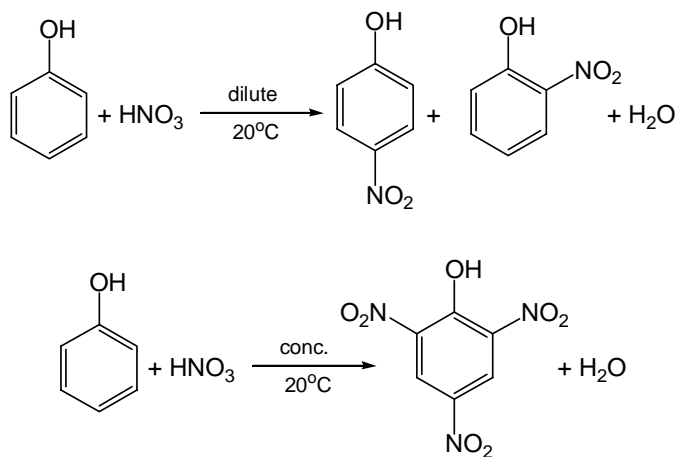
وللحصول على ناتج واحد ثنائي الاستبدال يستخدم محلول مائي لحمض قوي فيتوقف التفاعل عند الاستبدال الثاني بمرود 87 % تقريبا .



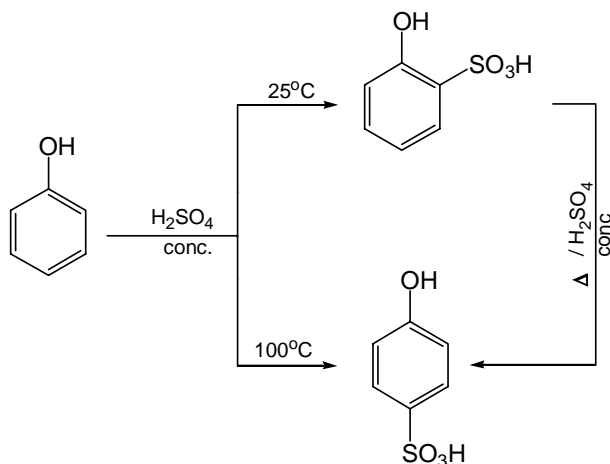
عند هلجنة بارا - كريسول فإن ذرة الهالوجين تحل محل الهيدروجين الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل كونها أقوى من مجموعة الميثيل .



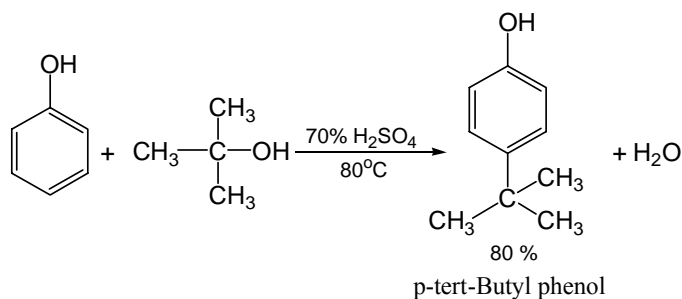
ب - النيترة : يتفاعل الفينول مع حمض النتريك Nitric acid المخفف عند درجات حرارة منخفضة ويعطي خليط من متشكل أورثو وبارا ، ويتفاعل مع الحمض المركز وينتج حمض البكريك .



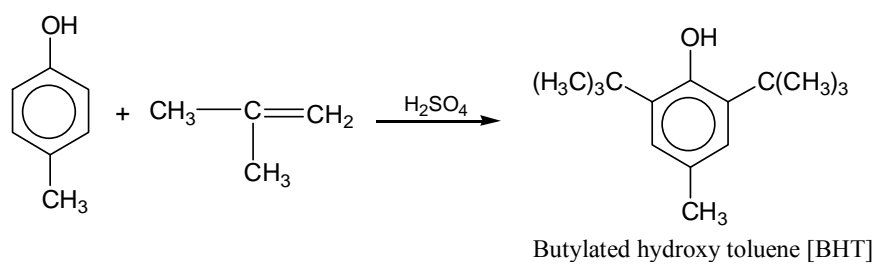
ج - السلفنة : يتفاعل الفينول مع حمض الكبريتيك المركز حيث يعطي متشكل أورثو عند درجات حرارة منخفضة ويعطي متشكل بارا عند درجات الحرارة العالية .

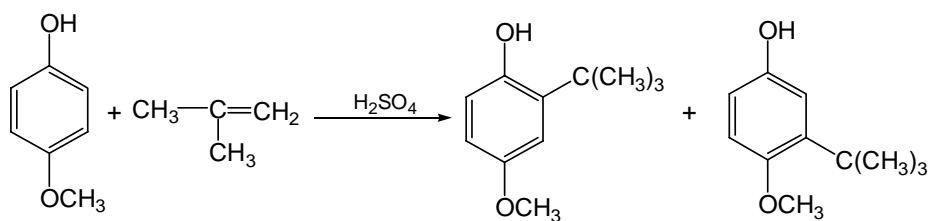


ألكلة فريدل - كرافت Friedel-Crafts alkylation



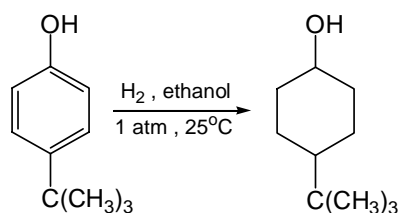
يستخدم تفاعل فريدل - كرافت في تحضير كل من BHA , BHT التي تستخدم في حفظ الأطعمة ومنع تأكسدها .





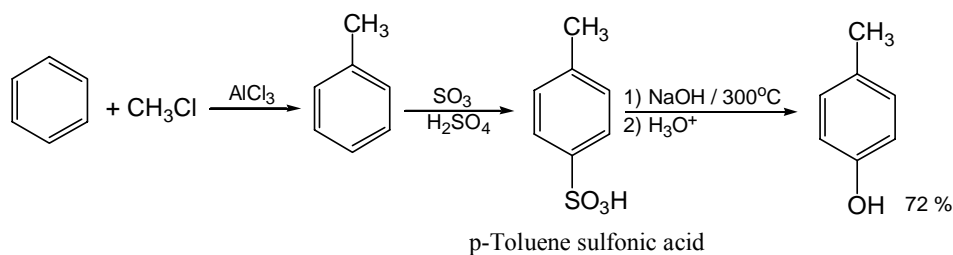
Butylated hydroxy anisol [BHA]

تفاعل الهدرجة Catalytic hydrogenation of aromatic ring : يتم هدرجة الحلقة الأروماتية عن طريق استخدام rhodium مع الكربون كحفاز في وجود غاز الهيدروجين .

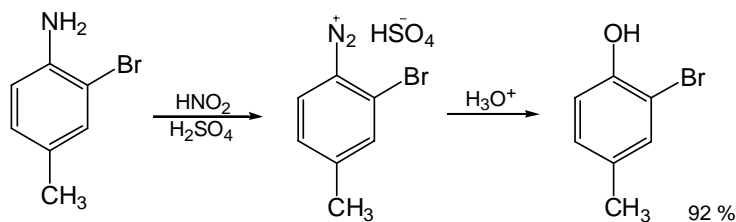


24-3 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

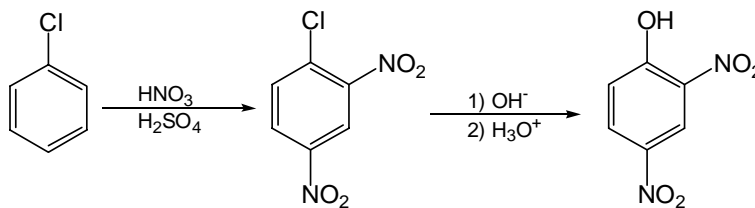
1) Benzene \rightarrow p-Cresol



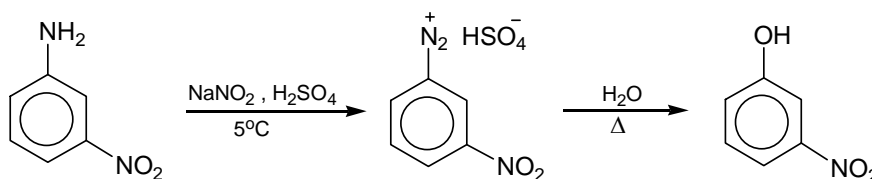
2) 2-Bromo-4-methyl aniline \rightarrow 2-Bromo-4-methyl phenol



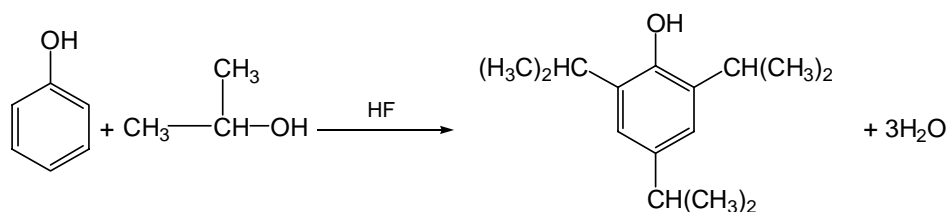
3) Chloro benzene → 2,4-Dinitro phenol



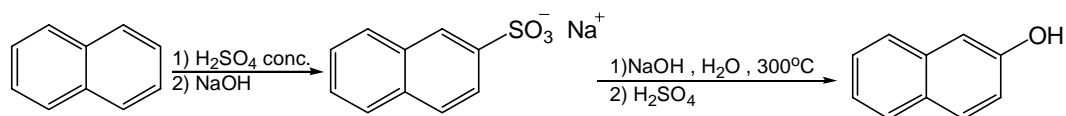
4) 3-Nitro aniline → 3-Nitro phenol



5) Phenol → 2,4,6-Triisopropyl phenol

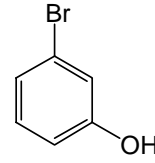
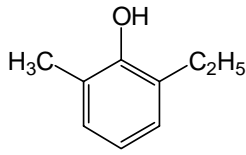
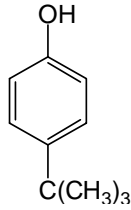


6) Naphthalene → 2-Naphthol



أسئلة

25-3 أعطي اسم مناسب للمركبات الآتية ؟



26-3 اختر المركب الأكثر حمضية في كل زوج من الأزواج الآتية ؟

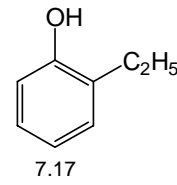
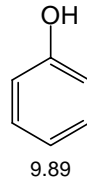
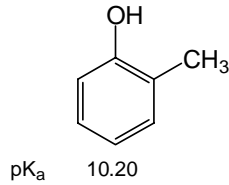
- a) 4-Methyl phenol , 4-Fluoro phenol
 b) 3-Nitro phenol , 3-Ethyl phenol
 c) 4-Methyl phenol , Benzyl alcohol

27-3 رتب الأيونات التالية على حسب زيادة الخاصية القاعدية OH^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ؟

28-3 كيف يمكن التمييز بين المركبات في المجموعات التالية ؟

- a) 4-Chloro phenol , 4-Chloro-1-methyl benzene
 b) 2-Hydroxy phenol , Resorcinol

29-3 رتب المركبات التالية على حسب زيادة ذوبانيتها في الماء ؟



30-3 أي مركب له درجة غليان أعلى ؟ ولماذا ؟

- a) 2,6-Dimethyl phenol , 3,5-Dimethyl phenol
 b) 2,3-Dimethyl phenol , 3,4-Dimethyl phenol