

الفصل الأول

١ - مدخل إلى الكيمياء العضوية

تعرف الكيمياء العضوية بأنها كيمياء مركبات الكربون (الفحوم الهيدروجينية و مشتقاتها) حيث يدخل الكربون في تركيب جميع المواد العضوية وفي معظمها يدخل عنصر الهيدروجين وأن الكثير من المركبات العضوية تحتوي على الأوكسجين والآزوت و الهالوجينات والكبريت والفسفور..... ويمكن أن تدخل في تركيب المواد العضوية جميع عناصر الجدول الدوري باستثناء الغازات الخاملة.

في وقتنا الحاضر أصبح معلوماً أكثر من سبعة ملايين مركباً عضوياً، في حين أصبح معلوماً حتى الآن بضع مئات الألوف من المركبات اللاعضوية والسبب في ذلك أنه يدخل في تركيب المواد العضوية عشرات و أحياناً مئات وألوف الذرات تتوضع بترتيب مختلفة .

و تختلف المركبات العضوية عن المركبات اللاعضوية بما يلي :

١ - غالبية المركبات اللاعضوية مركبات صلبة ذات درجات حرارة انصهار مرتفعة ،بينما القسم الأكبر من المركبات العضوية ذات درجات حرارة انصهار منخفضة وهي إما (غازية أو صلبة أو سائلة).

٢ - تجري التفاعلات العضوية ببطء وفي أكثر من اتجاه.

٣ - تتخرب المركبات العضوية عند درجات الحرارة المرتفعة ويتأكسد الكثير منها بالهواء الجوي.

ويمكننا القول أن المركبات العضوية أقل ثباتاً من المركبات اللاعضوية والسبب في ذلك يرجع إلى الاختلاف في صفات الروابط الكيميائية بين الذرات.

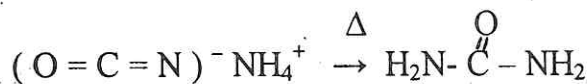
ظهر أول تصنيف للمركبات الكيميائية في كتاب (ليميري) في عام ١٦٧٥ فقد صنفت حسب وجودها في المعادن و النباتات و الحيوانات ، ولكن هذا التصنيف لم يسمح بالفصل بين المركبات العضوية و اللاعضوية ، فمثلاً صنفت حمض الكهرمان في مجموعة المركبات المعدنية و البوتاس صنف في مجموعة المركبات النباتية و فوسفات الكالسيوم في مجموعة المواد الحيوانية .

سابقاً كان يعتقد أن المركبات الكربونية في الأجسام الحية لا يمكن الحصول عليها من المركبات اللاعضوية وأن المركبات العضوية تتشكل فقط في الكائنات الحية وذلك بتأثير " قوة حية " أي أن هناك قوى خفية غامضة تقوم باصطناع هذه المركبات ولا تخضع هذه القوى للقوانين العامة في الكيمياء والفيزياء . ولقد صاغ هذه النظرية في أوائل القرن التاسع عشر العالم السويدي الشهير برزيليوس و تعني باللاتينية (Vis Vitalis) الفيتاليزم أي القوة الحية ، وبقيت هذه النظرية تعرقل التقدم نحو دراسة طبيعة المركبات العضوية .

تم في عام ١٨٢٤ اصطناع حمض الأوكزاليك (الحمض)

HOOC-COOH وذلك بتسخين السيانوجين CN-CN مع الماء حيث كان يستخلص سابقاً من النباتات فقط.

ثم قام العالم الألماني فوهلر عام ١٨٢٨ بإصطناع البولة (مركب عضوي ذو منشأ حيواني) وذلك بتسخين مركب لاعضوي (ملح سيانات الأمونيوم)



وفي عام ١٨٤٢ اصطنع العالم الروسي زينين الأنيلين الذي كان يستخلص سابقاً من النباتات.

وفي عام ١٨٤٥ قام العالم الألماني كولب باصطناع حمض الخل
. CH_3COOH

وفي عام ١٨٥٤ اصطنع برتلو في فرنسا الدهون وفي عام ١٨٦١
اصطنع العالم الروسي بتلروف مواد سكرية.

ونتيجة لهذه الاكتشافات فقد إنهارت بذلك نظرية " القوة الحية" نتيجة .
وبتقدم العلم وتطور التقنيات فقد تم اصطناع الملايين من المركبات
العضوية البسيطة والمعقدة مثل (البروتينات و السكريات و التربينات
والبوليميرات والأنزيمات والهرمونات والفيتامينات) مخبرياً.

١ - ٢ - ميزات المركبات العضوية:

تتميز المركبات العضوية بالميزات التالية :

١- تحتوي على عدد قليل من العناصر إضافة إلى العنصر الرئيسي
الكربون ، حيث يدخل في معظمها الهيدروجين و قد يدخل في تركيبها الأوكسجين
والأزوت و الكبريت

٢ - تتمتع بظاهرة التماكب (الإيزوميرية) حيث أن العديد من المركبات
العضوية لها نفس الصيغة الجملة إلا أن لها العديد من الصيغ المنشورة حيث
تختلف عن بعضها البعض بالخواص الفيزيائية و الكيميائية.

٣ - تملك درجات إنصهار منخفضة لا تتجاوز ٣٥٠ - ٤٠٠ درجة
مئوية ومعظمها ينصهر دون ٢٠٠ درجة مئوية .

٤ - يؤدي تسخينها بمعزل عن الهواء إلى تشكل مواد جديدة تختلف عن
خواص المادة الأصلية بينما تحترق بوجود الهواء أو المؤكسدات القوية إحتراقاً
كاملاً وعندما يتحول الكربون والهيدروجين الموجودان فيها إلى CO_2 و H_2O

ويؤدي تسخينها إلى درجة حرارة أعلى من ٤٠٠ درجة مئوية إلى تفككها تفككاً جزئياً أو كاملاً و تنفحم .

٥ - الروابط في المركبات العضوية هي روابط مشتركة .

٦ - تتفاعل المركبات العضوية مع بعضها البعض ببطء وقد يدوم التفاعل لعدة ساعات أو لعدة أيام .

١ - ٣ - تصنيف المركبات العضوية :

تصنف المركبات العضوية على أساس ترتيب ارتباط ذرات الكربون ببعضها البعض في الهيكل الكربوني، و تقسم إلى ثلاث فئات رئيسية :

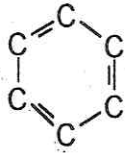
① - المركبات اللاحقية (المركبات ذات السلسلة الكربونية المفتوحة) وفيها تكون السلاسل الكربونية إما خطية أو متفرعة و إما مشبعة تحتوي على روابط بسيطة فقط و إما غير مشبعة تحتوي على روابط مضاعفة (ثنائية أو ثلاثية)



② - المركبات الحلقية (المركبات ذات السلاسل الكربونية المغلقة)

وتقسم إلى:

أ - المركبات العطرية : تتميز بإحتواء جزيئاتها



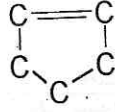
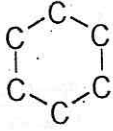
على مجموعة حلقية من ست ذرات

كربون غير مشبعة تسمى بنواة البنزين العطرية :

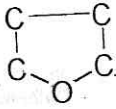
ب - المركبات الحلقية الأليفاتية : تتميز هذه المركبات عن بعضها البعض

بعدد ذرات الكربون في حلقاتها و هي إما أن تكون مشبعة أو غير مشبعة وذلك

تبعاً لنوع الروابط بين ذرات الكربون فيها:


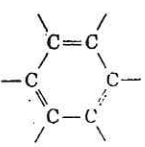
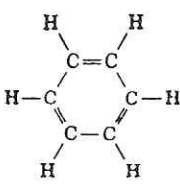

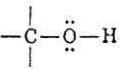
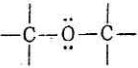
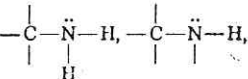
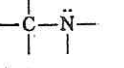
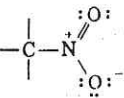
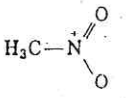
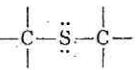
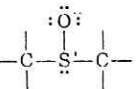
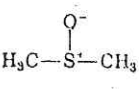


٣- المركبات الحلقية غير المتجانسة (المتغايرة): تحتوي هذه المركبات في جزيئاتها على حلقات مكونة من ذرات الكربون بالإضافة إلى ذرات من عناصر أخرى (كالأوكسجين والنيتروجين والكبريت و غيرها) .



هذا وقد قسمت المركبات العضوية إلى قسمين رئيسيين حسب عدد الوظائف التي في بنيتها :

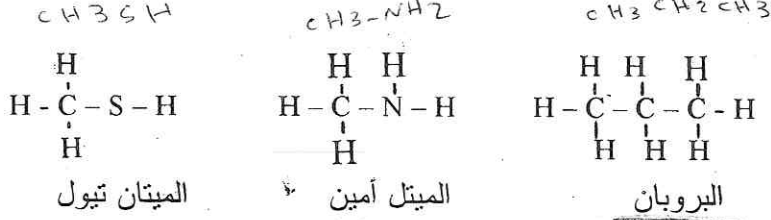
- ١- المركبات العضوية البسيطة: وهي التي تحوي على زمرة وظيفية واحدة في الجزيء الواحد مثل: الميتانول و الميثيل أمين و الميتان تيول..... الخ .
 - ٢- المركبات العضوية المعقدة: وهي تلك التي تملك في جزيئاتها أكثر من زمرة وظيفية مثل الجليكولات ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) و هيدروكسي الحموض العضوية و الحموض الأمينية..... و غيرها.
- ويحوي الجدول التالي عدداً من الزمر الوظيفية الرئيسية في الكيمياء العضوية:

Family name	Functional group structure ^a	Simple example	Name ending
Alkane	(Contains only C—H and C—C single bonds)	CH ₃ CH ₃	-ane Ethane
Alkene		H ₂ C=CH ₂	-ene Ethene ^b (Ethylene)
Alkyne	—C≡C—	H—C≡C—H	-yne Ethyne (Acetylene)
Arene			None Benzene
Halide	 (X = F, Cl, Br, I)	H ₃ C—Cl	None Chloromethane
Alcohol		H ₃ C—O—H	-ol Methanol
Ether		H ₃ C—O—CH ₃	ether Dimethyl ether
Amine		H ₃ C—NH ₂	-amine Methylamine
Nitrile		H ₃ C—C≡N	-nitrile Ethanenitrilo (Acetonitrile)
Nitro			None Nitromethane
Sulfide		H ₃ C—S—CH ₃	sulfide Dimethyl sulfide
Sulfoxide			sulfoxide Dimethyl sulfoxide

Family name	Functional group structure ^a	Simple example	Name ending
Sulfone	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{S}^2-\text{C}- \\ \quad \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}^2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	<i>sulfone</i> Dimethyl sulfone
Thiol	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{S}}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{S}-\text{H} \\ \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$	<i>-thiol</i> Methanethiol
Carbonyl,	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$		
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	<i>-al</i> Ethanal (Acetaldehyde)
Ketone	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	<i>-one</i> Propanone (Acetone)
Carboxylic acid	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	<i>-oic acid</i> Ethanoic acid (Acetic acid)
Ester	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	<i>-oate</i> Methyl ethanoate (Methyl acetate)
Amide	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	<i>-amide</i> Ethanamide (Acetamide)
	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{N}}-\text{H}, \\ \end{array}$		
	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{N}}- \\ \end{array}$		
Carboxylic acid chloride	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	<i>-oyl chloride</i> Ethanoyl chloride (Acetyl chloride)
Carboxylic acid anhydride	$\begin{array}{c} \text{:}\text{O}\text{:} \quad \text{:}\text{O}\text{:} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	<i>-oic anhydride</i> Ethanoic anhydride (Acetic anhydride)

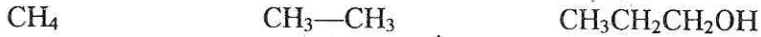
١ - ٤ - الصيغة المنشورة:

نوضح كتابة الصيغة المنشورة على الأمثلة التالية :

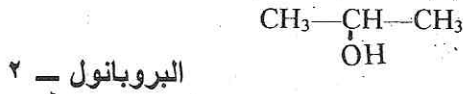


١ - ٤ - ١ : الصيغة المستوية (نصف المنشورة) :

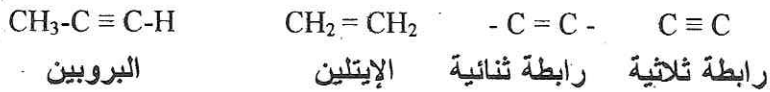
يلاحظ أنه عند إزدياد عدد ذرات الكربون في المركب يزيد من صعوبة كتابة الصيغة المنشورة إذ تغدو الصيغة معقدة و كبيرة الحجم لذا تمثل هذه الجزيئات بالصيغ نصف المنشورة وهي الأكثر إستخداماً في الكيمياء العضوية :



الميثان	الإيثان	البروبانول - ١
---------	---------	----------------



أما في حالة الروابط المزدوجة أو الثلاثية فإنها تكتب كما يلي :



١ - ٤ - ٢ : كتابة الصيغة المنشورة - عدد عدم الإشباع :

لمعرفة طبيعة الروابط و عددها و عدد الحلقات التي يحتويها مركب ما صيغته المجملية $C_xH_yN_zO$. يحسب عدد عدم الإشباع لهذا المركب بالعلاقة :

$$X - Y/2 + Z/2 + 1$$

عدد عدم الإشباع يساوي

$$X - \frac{Y}{2} + \frac{Z}{2} + 1$$

حيث : X: عدد ذرات العناصر رباعية التكافؤ (الكربون ، السيلسيوم)

Y: عدد ذرات العناصر أحادية التكافؤ (هيدروجين ، هالوجين)

Z: عدد ذرات العناصر ثلاثية التكافؤ (أزوت ، فوسفور)

فإذا كان عدد عدم الإشباع :

صفرًا : فإن هذا يعني أن المركب مشبع لا يحوي سوى الروابط البسيطة

و لا يحوي حلقات .

واحدًا : فإن هذا يعني أن المركب غير مشبع يحتوي على رابطة ثنائية أو

يحتوي على حلقة أليفاتية مشبعة .

إثنين : فإن هذا يعني أن المركب غير مشبع يحتوي إما على رابطتين

ثنائيتين أو حلقة ورابطة ثنائية أو حلقتين أو رابطة ثلاثية .

مثال : أكتب جميع الصيغ المنشورة الموافقة للمركب ذي الصيغة المجملة

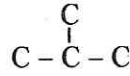
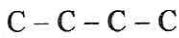
التالية C_4H_{10} .

بحسب درجة عدم الإشباع :

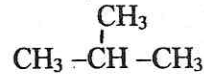
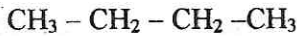
$$4 - 10/2 + 1 = 0$$

وهذا يعني أن المركب مشبع و غير حلقي .

أ - تكتب جميع الترتيب الممكنة لذرات الكربون :



ب - تشبع التكافؤات بالهيدروجين :



ن - بوتان

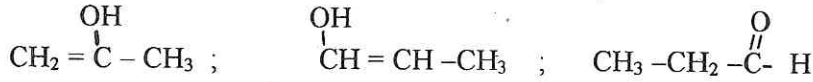
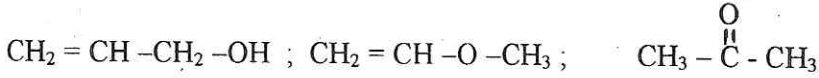
إيزو بوتان

مثال :

أكتب جميع الصيغ المنشورة المفتوحة الموافقة للصيغة الجزيئية C_3H_6O .

$$3 - 6/2 + 1 = 1 \quad \text{بحسب عدد عدم الإشباع} :$$

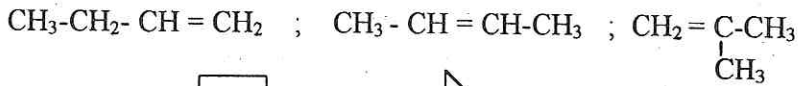
بما أن المطلوب هو كتابة الصيغ المنشورة المفتوحة ، فهذا يعني أن المركب يحتوي على رابطة ثنائية فقط :



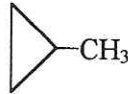
مثال : أكتب جميع الصيغ المنشورة للمركب ذي الصيغة الجزيئية C_4H_8 .

$$4 - 8/2 + 1 = 1 \quad \text{بحسب عدد عدم الإشباع}$$

و هذا يعني أن المركب إما أن يحوي على حلقة أو رابطة ثنائية .



؛



؛

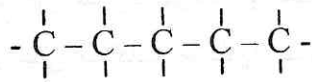
الفصل الثاني

النظرية الحديثة لبناء المركبات العضوية :

تقوم النظرية الحديثة لبناء المركبات العضوية على المبادئ التالية :

هوامى ١ - تتحدد جميع خواص المركبات العضوية بخواص عنصر الكربون حيث يمكن للكربون أن يكون من أنماط تهجين مختلفة SP^3 ; SP^2 ; SP .

سور ٢ - تتحد ذرات الكربون مع بعضها البعض بروابط مشتركة متينة مشكلة سلاسل كربونية طويلة حيث يؤدي ذلك إلى تنوع المركبات العضوية :



سور ٣ - تدعى الروابط المشتركة بين ذرات الكربون و المتشكلة من زوج الكتروني واحد بالروابط البسيطة وتدعى الروابط المشتركة بين ذرات الكربون والمتشكلة من زوجين أو ثلاثة أزواج الكترونية مشتركة بالروابط الثنائية والثلاثية على التوالي :



٤ - يتحدد التأثير المتبادل بين الذرات المرتبطة مباشرة ببعضها البعض في جزيئات المركبات العضوية بطبيعة الرابطة الكيميائية بين هذه الذرات ودرجة اختلاف كهر سليبتها و درجة قطبيتها .

٥ - تتمتع المركبات العضوية بظاهرة التماكب (الإيزوميرية) .

٢ - ١ : أنماط الروابط الكيميائية :

١ - الرابطة الشاردية : توجد هذه الرابطة في الأملاح ، و هي نتيجة تجاذب كهربائي ساكن قوي بين الشرجبة والشرسبة اللتين تشكلا الملح

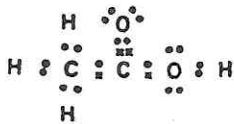
مثل : Na Cl



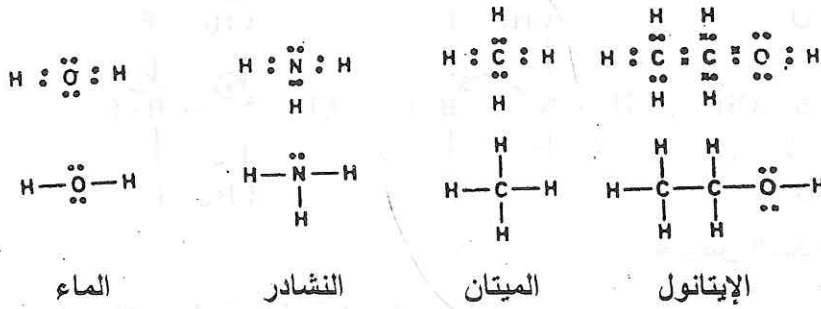
وفي هذا النوع من الروابط تتخلى إحدى الذرتين (Na) في مثالنا عن الكترونها الوحيد الموجود في طبقتها الخارجية بصورة كلية ، حيث ينتقل إنتقالاً كاملاً إلى الطبقة الألكترونية الخارجية للذرة الأخرى (Cl) في مثالنا. وليس للملح في الحالة الصلبة بنية جزيئية ، بل أنه متشكل من شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد تتألف من شوارد موجبة وسالبة متجمعة على التناوب بحيث أن كل شاردة تحاط على مسافات متساوية بشوارد ذات شحنة مخالفة . ويسبب هذا التجمع روابط شاردية قوية ، ومقاومة جداً للتفكك بفعل الحرارة ، جاعلة الأملاح بصورة عامة ذات درجات إنصهار و غليان مرتفعة جداً.

٢ - الرابطة المشتركة : يتم ترابط الذرات في الجزيئات العضوية كما هي الحال في الجزيئات المتناظرة بطريق المشاركة بزواج (كل ذرة تقدم الكتروناً واحداً) أو زوجين (كل ذرة تقدم الكترونين) أو ثلاثة أزواج (كل ذرة تقدم ثلاثة الكترونات تتوضع بين الذرتين . كما توضح الصيغ والمعادلات

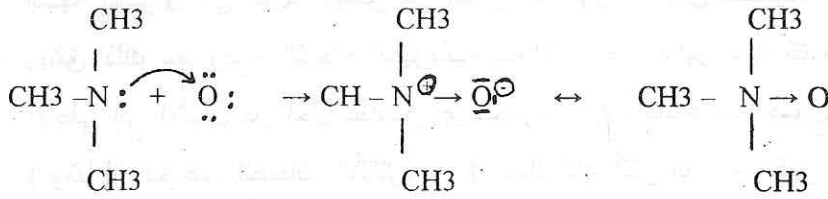
التالية :



وتدعى أمثال هذه الروابط الرابطة المشتركة و يحقق هذا النمط من الربط وصول ذرات الجزيء كافة في طبقاتها الألكترونية الخارجية إلى بنية الغاز النادر.



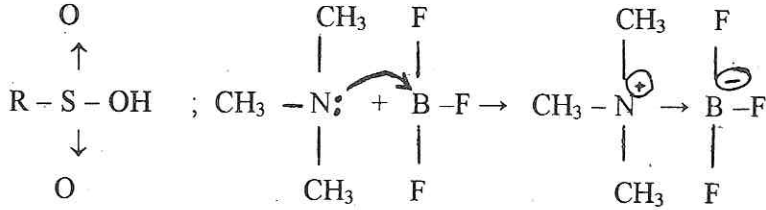
٣ - الرابطة التساندية : و هي رابطة مشتركة ذات خواص شاردية وتنتج عندما تقدم إحدى الذرتين الألكترونين المشكلين للرابطة و ينتج بذلك في الجزيئة ثنائي قطب قوي و من أمثلة المركبات العضوية ذات الروابط التساندية مركبات النتروزو :



مركب النتروزو

إن الرابطة بين الأزوت و الأوكسجين هي رابطة بسيطة ناتجة عن زوج واحد من الألكترونيات. وهذا الزوج لم يأت من كل الذرتين و إنما تقدمه ذرة الأزوت و يشارك الزوج الألكتروني في الوقت نفسه في المحيط الألكتروني لكل من الذرتين المتحدتين. و نقول عن الأزوت في هذه الحالة أنه ذرة مانحة والأوكسجين ذرة أخذة و من الواضح أن الذرة المانحة للأكترونات تصبح فقيرة بها إلا أنها لا تتخلى كلياً عنها كما يحدث في الرابطة الشاردية و لذا يتشكل على

الذرة المانحة للالكترونات (الأزوت في مثالنا) شحنة جزئية موجبة . أما الذرة الأخذة للالكترونات فتصبح غنية بالالكترونات ، لهذا تتشكل عليها شحنة جزئية سالبة . و يرمز عادة لمثل هذا النوع من الارتباط بسهم موجه من الذرة المانحة إلى الأخذة و أحياناً توضع إشارة (+) و (-) . كما في المركبات التالية :



حموض السلفونيك

٤ - الكهرسلبية وقطبية الرابطة :

تعرف الكهرسلبية بأنها ميل ذرة أي عنصر إلى جذب الالكترونات عند إسهامها بتشكيل الرابطة المشتركة. وتتوقف الكهرسلبية على مقدار الشحنة الموجبة لنواة الذرة و عدد الطبقات الألكترونية في الذرة . وتزداد الكهرسلبية من الجهة اليسرى إلى الجهة اليمنى في أدوار الجدول الدوري لتصنيف العناصر ويتفق ذلك مع زيادة الشحنة الكهربائية للنواة و لكن الكهرسلبية تتناقص من الأعلى إلى الأسفل من أجل عناصر أي مجموعة من مجموعات الجدول الدوري (وفقاً لزيادة عدد الطبقات الألكترونية) ولذلك فإن أكثر العناصر كهرسلبية يقع في أعلى يمين الجدول الدوري بينما يقع أقل العناصر كهرسلبية في أسفل يسار الجدول الدوري. وهكذا فإن الفلور أكثر العناصر كهرسلبية من الأوكسجين الذي يقع على يساره في الدور كما أنه أكثر كهرسلبية من الكلور الذي يقع تحته مباشرة في الفصيلة.

قطبية الرابطة : إن التوزع الألكتروني اللامتناظر بين ذرتين مترابطتين يؤدي إلى ما يسمى قطبية الرابطة . فعندما يكون طرفا رابطة ما مختلفين في الكهرسلبية فإن ذلك يجعل الالكترونات المكونة للرابطة (بسيطة ، مضاعفة)

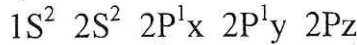
أقرب إلى الذرة ذات الإلفة الألكترونية الأكبر ، أي أن التوزع في الكثافة الألكترونية للرابطة يكون غير متناظر فتظهر بنتيجة ذلك شحنة جزئية سالبة على أحد طرفي الرابطة وتظهر شحنة جزئية موجبة على الطرف الآخر ، كما في جزيء كلور الهيدروجين . ونقول عن مثل هذه الرابطة أنها ذات صفة قطبية (وهي صفة ذاتية للجزيء) .

أما إذا كان طرفا الرابطة متماثلان (حالة O_2 , H_2 , Cl_2) فإن توزع الكثافة الألكترونية للرابطة يكون متناظراً ، وبالتالي لا تظهر أية شحنات على طرفي الرابطة وتكون الرابطة غير قطبية .

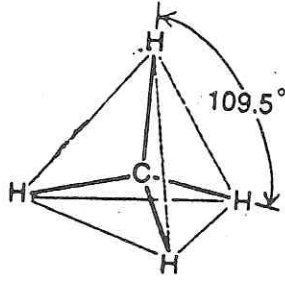
٢ - ٢ : روابط الكربون و المدارات الهجينة :

٢ - ٢ - ١ : التهجين الهرمي أو رباعي الوجوه SP^3 :

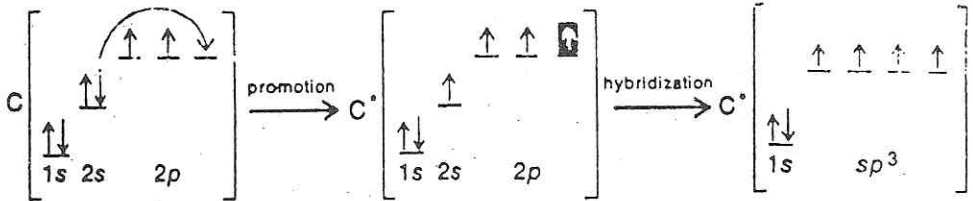
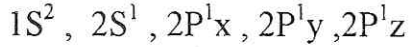
تكتب الصيغة الألكترونية لذرة الكربون كما يلي :



إذ يكون المحطان ($2P_x$, $2P_y$) نصف مملوءين، وبالتالي فهما المؤهلان في ذرة الكربون لإشادة رابطتين مشتركيتين (ويكون $2P_z$ شاغراً تماماً) . وعليه فإن الكربون يجب أن يكون ثنائي التكافؤ ولا نشاهد للكربون مركباً موافقاً لهذا التكافؤ سوى أول أكسيد الكربون (وهذا قليل الثبات إذ يتحول بسرعة إلى ثنائي أكسيد الكربون) . هذا من جهة و أما من ناحية ثانية فيجب أن تساوي زاوية الترابط (90°) لأن المحطين (P_x و P_y) متعامدان في الأساس. إن أبسط فحم هيدروجيني هو الميثان حيث يكون الكربون فيه رباعي التكافؤ وكذلك تكون زوايا الترابط ($H - C - H$) هي (109.5°) وهذا يوافق وجود ذرة الكربون في مركز هرم رباعي وجوه منتظم وأن تتجه الروابط الأربعة. (مع ذرات الهيدروجين الأربعة) بإتجاه رؤوس ذلك الهرم صانعة فيما بينها الزاوية 109.5° : ١٥

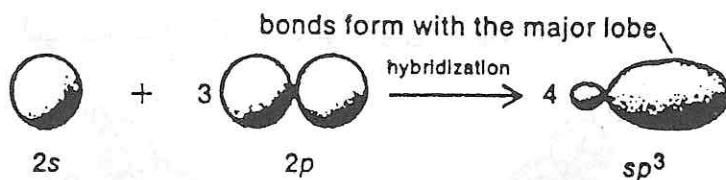


وطالما أن النتائج التجريبية تشير إلى تكافؤ الروابط الأربعة في جزيء الميثان، وهذا ما لا يمكن تفسيره إستناداً إلى ما ذكر سابقاً عن البنية الألكترونية للكربون ، ولذلك فإن الأمر يحتاج إلى إيضاح ، ولكن قبل ذلك يجب تفسير التكافؤ الرباعي للكربون : لكي يكون الكربون رباعي التكافؤ يجب أن يقفز أحد الكتروني الزوج الألكتروني (2S) إلى المحط الشاغر (2Pz) ليتحول البناء الألكتروني لذرة الكربون (المحرضة) إلى الشكل التالي :

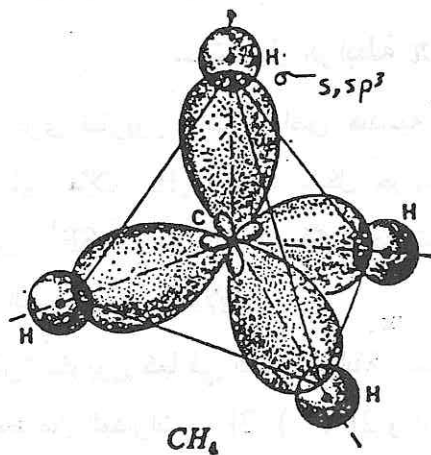


وبهذا نجد ما يبرر وجود إمكانية تشكيل أربع روابط مشتركة لذرة الكربون. ولكن ذلك لا يبرر تكافؤ (تماثل) تلك الروابط لأن الألكترونات العازبة المهيأة لتشكيل الروابط الأربعة تقع في سويات طاقة مختلفة وهذا ما أدى إلى قبول فكرة التهجين . وتتلخص هذه الفكرة في أن الكترون من الطبقة (2S) يتهجن مع ثلاث الكترونات من المدار 2P معطياً مدارات هجينة من النمط sp^3 . والتهجين عبارة عن تركيب خطي للتوابع الموجية للمحطات (S , P) . ويمكن القول إن هذا التهجين هو عبارة عن توزيع منتظم للشحنة

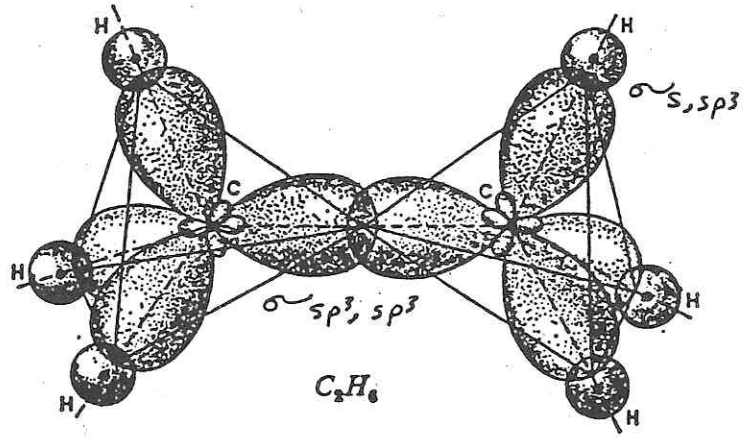
لإعطاء المحطات الهجينة . وتدل الحسابات الكوانتية على أن المدارات الهجينة SP^3 تتجه نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم . وكما رأينا فإن هذه الفكرة تتفق تماماً والحقائق التجريبية المعروفة عن بنية جزيئة الميثان . يكون شكل المدارات الهجينة SP^3 كما هو مبين في الشكل التالي :



ومن الجدير بالذكر أن الجزء الذي يسهم في تشكيل الروابط هو الجزء الأكبر من المدار وليس الأصغر، وبما أن ذرة الكربون تملك أربعة مدارات هجينة SP^3 موجهة نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم فمن السهل أن يتداخل كل من هذه المدارات و المدار $1s$ لذرة الهيدروجين و تشكيل أربع روابط تتجه نحو رؤوس رباعي الوجوه. وتكون هذه الروابط متكافئة فيما بينها وتحتوي كل واحدة منها زوج من الألكترونات :



كما يمكن أن يتداخل مداران هجينان من النوع SP^3 لذرتين من الكربون لتشكيل رابطة كربون - كربون . تسمى الرابطة التي تتشكل من تداخل المدار الهجين - SP^3 والمدار الذري S محورياً بالرابطة σ .
وكذلك يمكن أن تتشكل رابطة من النوع σ عند تداخل مدارين هجينين بصورة رأسية مثال ذلك C — C في الإيثان C_2H_6 :

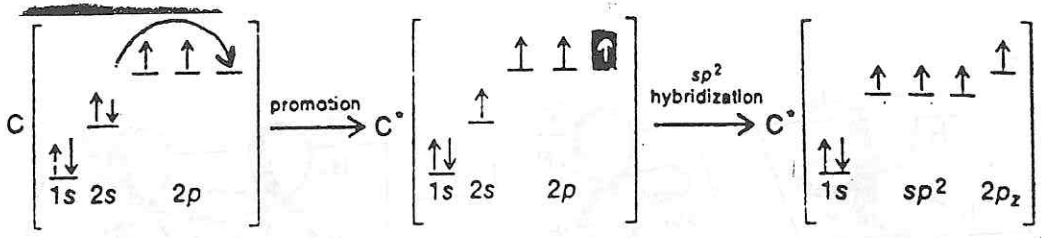


٢ - ٢ - ٢ : التهجين المثلثي SP^2

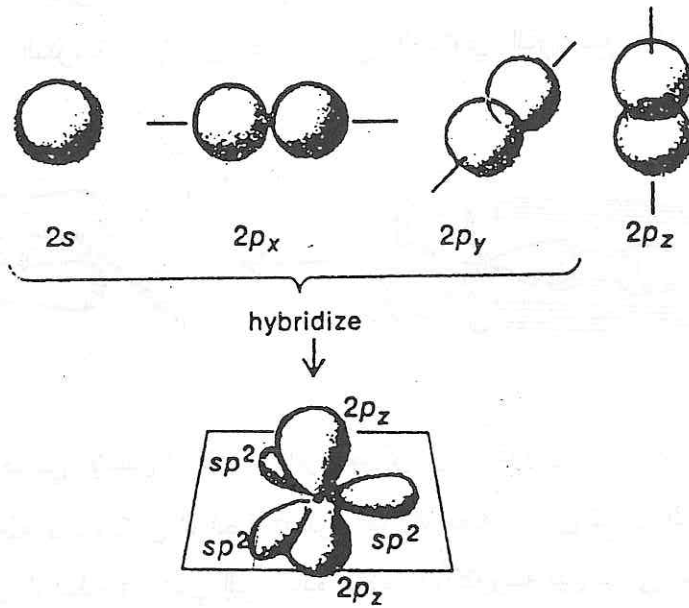
- تشكيل الرابطة π في الإيثيلين .

توجد مركبات أخرى للكربون ذات خواص هندسية لا يمكن إيضاها التهجين SP^3 . فالإيثيلين مثلاً C_2H_4 يوجد بشكل جزيئة مستوية لا يمكن إيضاها تشكيلها بالتهجين SP^3 . ومع ذلك فإن فكرة حدوث التهجين يمكن أن تستخدم لوصف الشكل المستوي لجزيئة الإيثيلين .

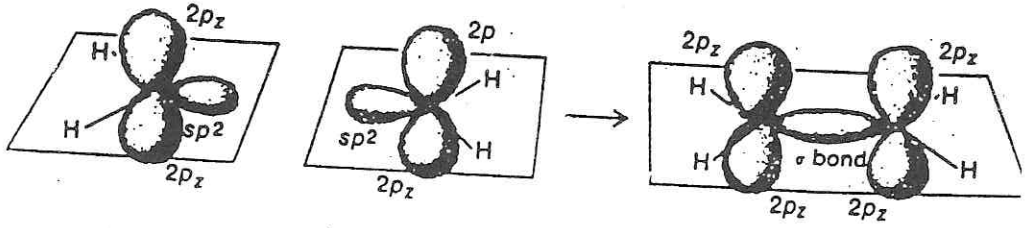
يجب تحريض ذرة الكربون كما في الحالة السابقة، إنما في هذه الحالة يتم التهجين بين مدارين فقط من المدارات 2P (2Px و 2Py) و المدار 2S وينتج من ذلك ثلاث مدارات هجينة متكافئة SP^2 ويبقى مدار ذري واحد غير هجين 2Pz .



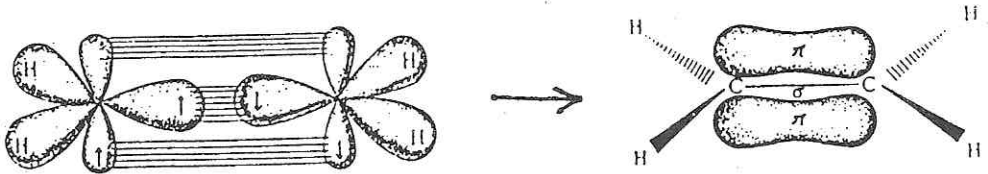
تقع المدارات الهجينة SP^2 في مستوي واحد و تتجه نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع بحيث تكون الزوايا بينها 120° ، بينما يكون المدار غير الهجين الذري $2P_z$ عمودياً على المستوي السابق SP^2 .



يتم ارتباط ذرتي الكربون في الإيثيلين بتداخل مدارين من النوع SP^2 وتكون الرابطة الناتجة من ذلك من النوع σ ، بينما ترتبط المدارات الهجينة SP^2 الباقية بذرات الهيدروجين وذلك كما في الشكل التالي وفي هذه الحالة تكون جميع الإلكترونات ذرتي الكربون قد أسهمت في تكوين σ الروابط . (C—H ; C—C) ما عدا الكترون المحط الذري $2P_z$ في كل من الذرتين .



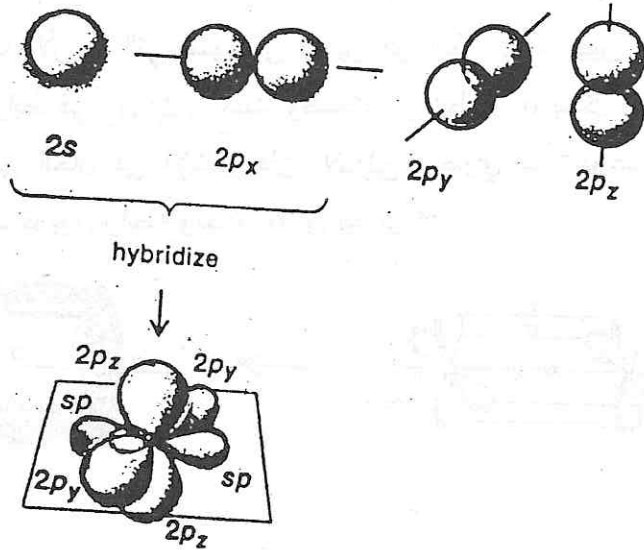
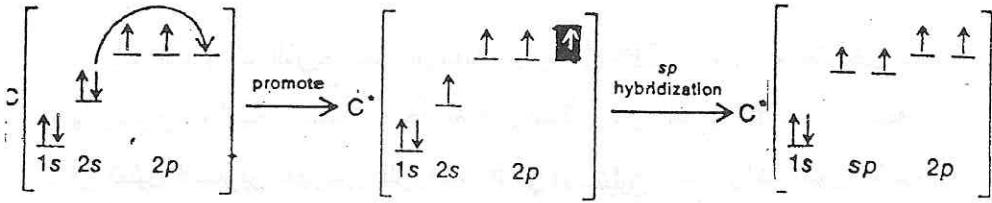
لكن المدارين $2P_z$ يمكن أن يقترب أحدهما من الآخر بحيث يحصل التداخل بصورة جانبية وبذلك يتم تشكيل الرابطة π . ويبين الشكل التالي شكل الرابطة π في الإيثيلين حيث وضعت الروابط σ بشكل خطوط. تتكون الرابطة π من سحابتين الكترونيتين تقعان على جانبي المستوي الذي تقع فيه جميع الروابط σ .



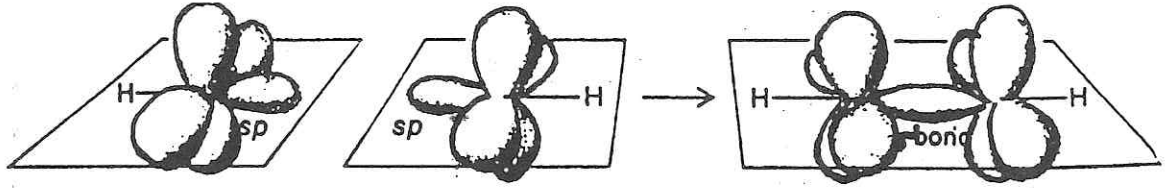
إذا يوجد في الإيثيلين نوعان من الروابط كربون - كربون هما الرابطة σ والرابطة π . وتكون الرابطة σ أقوى من الرابطة π لأن تداخل المدارين عندما تتشكل الرابطة σ يؤدي إلى زيادة الكثافة الألكترونية بين ذرتي الكربون وعلى العكس من ذلك فإن تداخل المدارين عندما تتشكل الرابطة π يؤدي إلى زيادة تركيز الكثافة الألكترونية على جانبي المحور المار من نوى ذرتي الكربون المتجاورتين. ولا يقتصر تشكل الرابطة π على الرابطة الثنائية كربون - كربون $C=C$ بل إن جميع الروابط الثنائية الأخرى مثل $C=O$ و $N=N$ ، تتكون بالطريقة نفسها.

٢ - ٢ - ٣ : التهجين الخطي SP - بنية الأستيلين :

بما أن جزيئة الأستيلين C_2H_2 توجد بشكل خطي (تقع الذرات الأربع على مستقيم واحد) فلا يمكن إستخدام التهجين SP^2 للكربون لإيضاح شكلها الهندسي، ويمكن حدوث تهجين في الكربون المحرض بتداخل المدار $2S$ مع مدار واحد $2P$ ($2P_x$)، وينتج لدينا مداران هجينان متكافئان من النوع SP أما المدارات الذرية $2P_y$ و $2P_z$ فتبقى على حالها أي غير هجينة (الشكل التالي) وتكون متعامدة فيما بينها وعمودية على محور المدارين الهجينين SP .



يُحصل الرُبط في الأستيلين بتداخل مدارين هجينين sp (واحد من كل ذرة) محورياً حيث تتشكل الرابطة σ ، وكذلك يتداخل المداران الهجينان الباقيان مع المدار $1s$ للهيدروجين وتنتج رابطة σ أيضاً .



أما المدارات الذرية غير المهجنة الباقية ($2Pz$ و $2Py$) فتتداخل فيما بينها بصورة جانبية ويتشكل نتيجة لذلك رابطتين من النوع π . وفي الحقيقة يمكن تمثيل المدارين الجزيئيين للروابط π في الأستيلين بمدار واحد يكون بشكل إسطوانة تحيط بالرابطة σ الموجودة بين ذرتي الكربون، وتحتوي على الألكترونات الأربعة التي تسهم في تكوين الروابط π ، ويبين الشكل التالي تشكل الروابط في الأستيلين حيث وضعت الروابط σ بشكل خطوط قصيرة. وكما هي الحال في الإيثيلين فإن الأستيلين يحتوي على نوعين من الروابط كربون - كربون رابطة واحدة σ ورابطتين π .



المتماكبات : هي عبارة عن مركبات كيميائية لها نفس الصيغة الجزيئية وتختلف عن بعضها البعض بترتيب الذرات في الصيغ المنشورة أو بتوضع ذراتها في الفراغ ، وينتج عن ذلك اختلاف في خواصها والكيميائية وتقسم إلى :

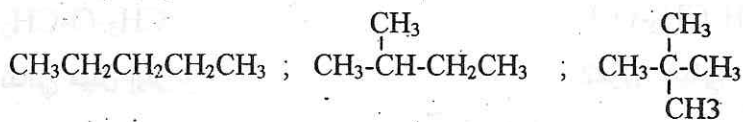
٢ - ٣ - ١ : التماكب البنوي structural isomerism

للتماكب البنوي عدة أنواع هي :

١ : تماكب هيكلية أو سلسلي : تختلف المتماكبات في هذا النوع من التماكب عن بعضها البعض بطريقة ترتيب أو ترابط ذرات الكربون فيها. وهكذا نجد للبتان متماكبين هيكلين (نظامي البوتان وإيزو البوتان) :



أما البنتان فإنه يوجد على شكل ثلاثة متماكبات هيكلية هي :



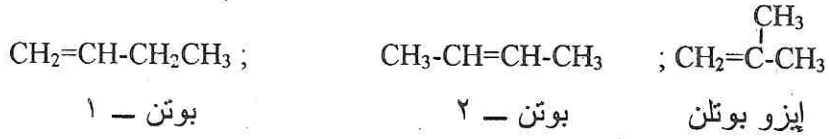
ن - بنتان إيزو البنتان نيو البنتان

وهكذا يزداد عدد المتماكبات الموافقة لصيغة جزيئية ما بإزدياد عدد ذرات الكربون المشكلة للهيكال الكربوني لها .

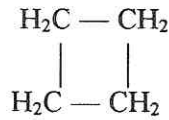
٢ - التماكب الموضعي : تختلف المتماكبات في هذا النوع من التماكب

بتوضع الروابط الثنائية والثلاثية في السلسلة الكربونية وتوضع الوظيفة

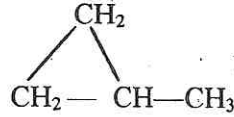
الكيميائية فيها. مثال : C_4H_8



ولهذه المركبات غير المشبعة متماكبان حلقيان لهما نفس الصيغة C_4H_8 ولكن يختلفان عن بعضهما بالحلقة الموجودة في كل منهما :

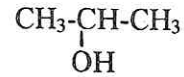
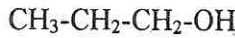


حلقي البوتان



ميثل حلقي البروبان

وفي المثال التالي نلاحظ الاختلاف في موضع الوظيفة الغولية : يمكن للصيغة المجملة $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ أن تكتب :



غول أولي

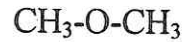
غول ثانوي

٣ - التماكب الوظيفي : تختلف المتماكبات عن بعضها البعض في هذا النمط بالوظيفة الكيماوية وبالتالي بالخواص الكيماوية والفيزيائية مثال :

يمكن للصيغة المجملة $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ أن تكتب :



الغول الإيتلي



ثنائي ميثل إيتير



نمالات الميثل



حمض الخل

نلاحظ هنا التغير في ترتيب ذرات الكربون بين المتماكين.

٢ - ٣ - ٤ : التماكب الفراغي :

تختلف التماكبات الفراغية عن بعضها البعض بتوضع ذراتها في الفراغ بالرغم من أنها تملك نفس الصيغ المجملة ونفس ترتيب الذرات في الصيغ. وتدعى الكيمياء التي تدرس التوضع الفراغي للذرات في الفراغ (بالكيمياء الفراغية) ، ويقسم التماكب الفراغي إلى :

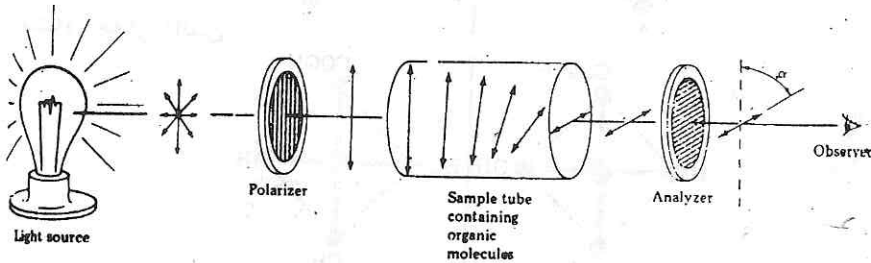
١ - التماكب الضوئي

٢ - التماكبات الدياستيرية

٣ - التماكبات الهندسية (المقرونة و المفروقة)

٢ - ٣ - ٤ : التماكب الضوئي :

لاحظ العلماء أن مرور حزمة من الضوء المستقطب خلال محلول جزيئات عضوية معينة مثل السكاكر أو الكافور يؤدي إلى تدوير مستوي استقطاب هذا الضوء . فيقال عن تلك المواد التي تحرف مستوي الضوء المستقطب أنها فعالة ضوئياً أو أن لها قدرة دورانية . وتدعى المادة يمينية (+) إذا جرى الدوران في اتجاه عقارب الساعة ، وتدعى يسارية (-) إذا جرى الدوران في الاتجاه المعاكس . يمثل الشكل التالي مخطط جهاز الاستقطاب :

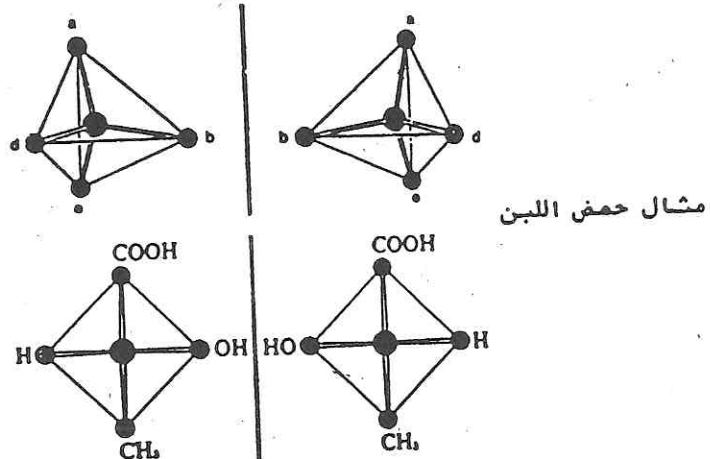


و لفهم التماكب الضوئي لابد من شرح نظرية الكربون رباعي الوجوه :

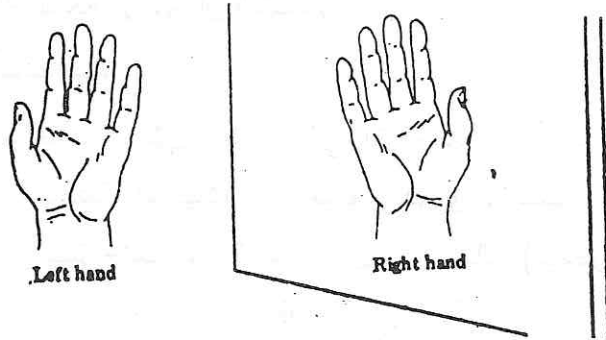
١ - نظرية الكربون رباعي الوجوه :

قدم فانت هوف عام ١٨٧٤ تفسيراً لظاهرة التماكب الضوئي معتمداً طبيعة ذرة الكربون رباعية الوجوه المنتظمة ، حيث أن من خواص رباعي الوجوه في حال إختلاف المتبادلات المرتبطة بذرة الكربون المركزية أن لا يحوي مستويًا تناظرياً و يمكن لهذا الجزيء أن يكون له نوعان من الترتيب الهندسية ويختلف الترتيبان عن بعضهما بإستحالة تطبيق جميع ذرات الترتيب الأول على ما يقابلها من ذرات الترتيب الثاني ، ويكون أحدهما خيال الآخر في مرآة مستوية وهذان الخيالان غير متطابقين .

وتتحقق هذه الحالة بوضوح عندما تكون المجموعات أو المتبادلات الأربعة المرتبطة بذرة الكربون مختلفة تماماً عن بعضها ، ونقول عن الجزيء في هذه الحالة أنه غير متناظر أو أنه يحوي ذرة كربون غير متناظرة ، أما إذا اتصلت ذرة الكربون بزمرتين أو بذرتين متشابهتين فإن المركب يطابق خياله في مرآة مستوية ولا يمكن أن يحوي أية فعالية ضوئية .

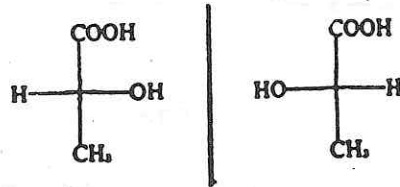


من الواضح أن جزيء حمض اللبن يمكن أن يوجد بشكلين مختلفين غير متطابقين أحدهما خيال الآخر ويمكن تشبيه ذلك بكفي اليدين ، لذلك يقال عن مثل هذه الجزيئات أنها يدوية ، ويقال عن بنيتي جزيء واحد أنهما متخايلتان عندما لا ينطبق خيال أحدهما على الأخرى.



ويتمتع المتخايلان بالخواص الفيزيائية نفسها و يحرف كلا منهما مستوي الضوء المستقطب بقيمة الزاوية نفسها إنما باتجاهين مختلفين .

وكما هو واضح من الشكل السابق فإن كتابة الصيغ الجزيئية فراغياً يغدو أمراً شديداً التعقيد في كثير من الحالات ، ولذلك اعتمد (إسقاط فيشر) لتبسيط هذه الصيغ ولتسهيل التعامل معها ، وهكذا يمثل حمض اللبن وفق فيشر على النحو التالي :

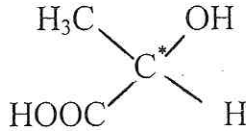


٢ - المزيج الراسيمي :

هو مزيج متساوي الجزيئات من متخيلين إثنين يحرف أحدهما مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين بينما يحرف المتخيل الآخر مستوى الضوء المستقطب نحو اليسار ، ولهذا فإن هذا المزيج لا يملك أية فعالية ضوئية بسبب انعدام المحصلة الناتجة عن دوران المتخيلين

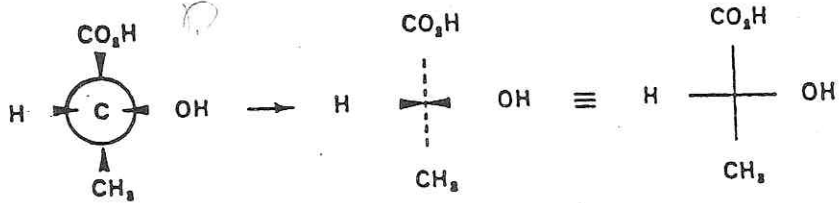
٣ - مساقط فيشر :

قدم فيشر طريقة لتمثيل الجزيء ذي البنية الثلاثية الأبعاد ، تقوم على إسقاط النماذج المجسمة للمركبات على مستوى الورق و سميت هذه الطريقة بمساقط فيشر ، وسنشرح هذه الطريقة من خلال المثال التالي (حمض اللبن) :

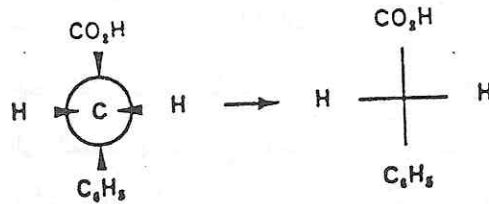


يوجه الجزيء بطريقة تصبح معها السلسلة الكربونية الرئيسة الأكثر طولاً على $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH}$ على استقامة واحدة وشاقولية بالنسبة إلى الملاحظ على أن تبقى الزمرة الأوكسيجينية نحو الأعلى و تصبح الروابط $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$ على الاستقامة ذاتها أيضاً ولكن بصورة أفقية .

وينظر للكربون المركزي بطريقة تبقى معها الروابط الأفقية متجهة بإتجاه الملاحظ في حين تتجه الروابط الشاقولية نحو الخلف وتمثل الروابط بخطوط كما في الشكل :



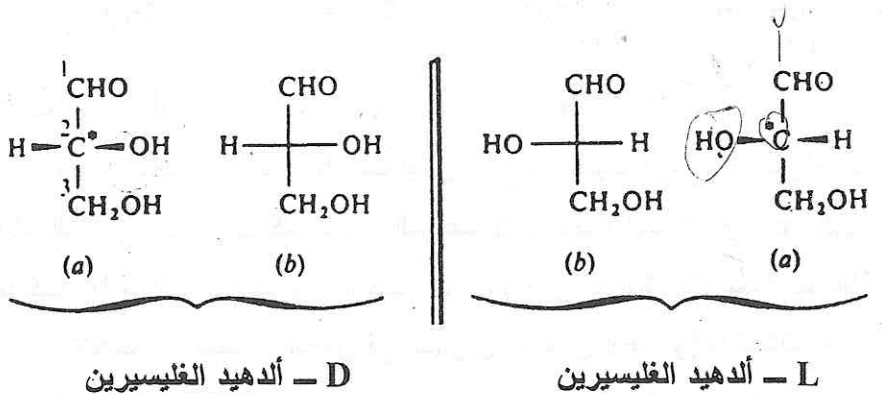
أما حمض فينيل الخل فيمثل حسب فيشر كما يلي :



وهكذا تمثل الروابط المرسومة أفقياً الروابط الموجودة أمام مستوي اللوح أو فوق مستوي الورقة ، أما الروابط الشاقولية فإنها تمثل الروابط الكائنة خلف مستوي الورقة . إن أول طريقة استخدمت للتعبير عن ترتيب المتخيلين هي تلك التي تعتمد استخدام مركب معياري هو أدهيد الغليسرين :



يحرف أحد المتخيلين مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين (أي في اتجاه دوران عقارب الساعة) فيسمى إذن (+) أدهيد الغليسرين ، أما الآخر فإنه على العكس يحرف مستوي الضوء المستقطب نحو اليسار (أي في عكس دوران عقارب الساعة) وهو (-) أدهيد الغليسرين . يمكن بواسطة فيشر تمثيل المتخيلين المذكورين كما يلي :



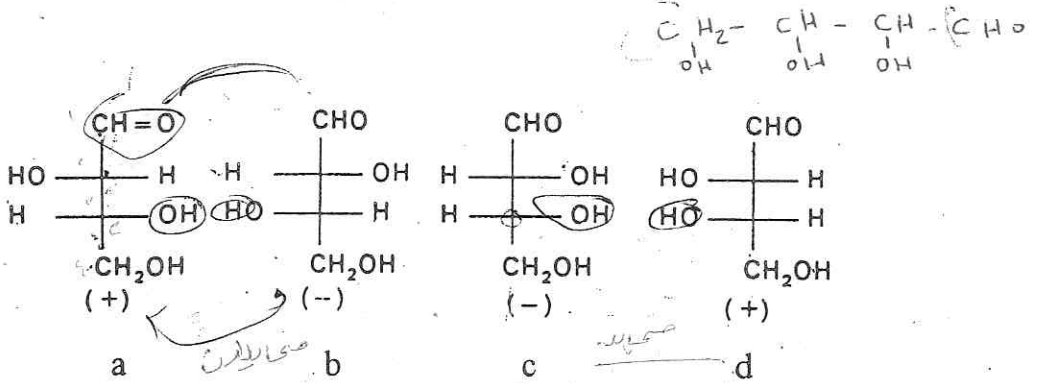
وقد سمي المسقطان الممثلان حسب فيشر بـ D وتعني (يمينا) و L وتعني يساراً .

٢ - ٢ - ٣ - ٢ : المتماكبات الدياستيرية :

تحتوي بعض الجزيئات في بنيتها على أكثر من ذرة كربون لا متناظرة وقد يصل هذا العدد إلى المئات (كما في النشاء) بعضها ذو فعالية ضوئية في حين لا يتمتع البعض الآخر بتلك الفعالية. ونميز هنا بين قسمين كبيرين :

أ - حالة ذرات الكربون اللامتناظرة المختلفة :

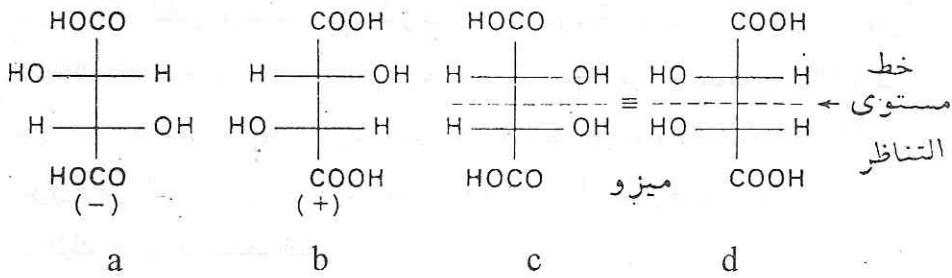
يعطى عدد المتماكبات الفراغية للمركبات بدلالة عدد ذرات الكربون اللامتناظرة فيها بالعلاقة 2^n حيث (ن) عدد ذرات الكربون اللامتناظرة في الجزيء فالمركب ٢، ٣، ٤ - ثلاثي هيدروكسي البوتانال مثلاً والذي يحتوي على ذرتي كربون لا متناظرتين له أربعة متماكبات فراغية وهي :



إن المتماكين a و b متخيلان والمزيج منهما مزيج راسمي ومثله كذلك المركب c و d كما يسمى المركب a المماكب الدياستيري c وكذلك المركب b مماكب دياستيري للمركب d. وبما أن الدياستيرات ليست متخيلة فهي لا تختلف عن بعضها البعض في الدوران الضوئي فقط ، وإنما تختلف أيضاً في خواصها الفيزيائية (درجات الغليان و الإنصهار وقابلية الذوبان) .

٢ - حالة ذرات الكربون اللامتناظرة المتماثلة :

إن ذرات الكربون اللامتناظرة المتماثلة هي ذرات الكربون التي ترتبط كل منها بأربع متبادلات متماثلة كما هي الحالة في حمض الطرطر ، ويمكن تمثيل الحمض بالصيغ الفراغية التالية :

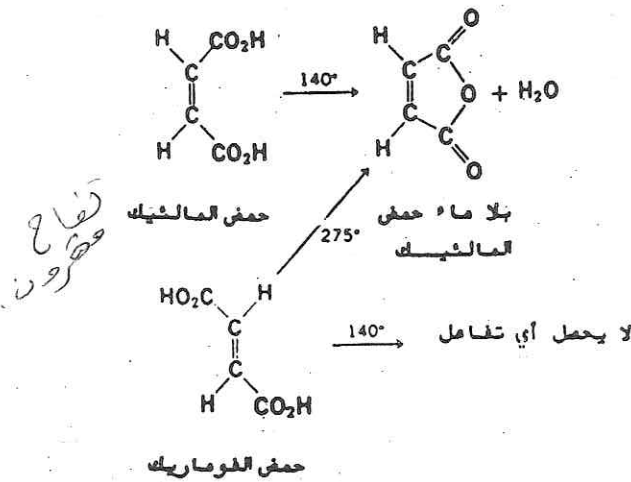


ونلاحظ أن المماكب (a) هو خيال المماكب (b) والمزيج هو خليط راسيمي . أما الصيغتان (c) و (d) فتمثلان مماكباً وحيداً لأن دوران أحدهما ١٨٠ درجة في مستوى الورق يعطي الصيغة الأخرى ، وتحتويان على مستوي تناظر . ندعو الجزئي المتناظر داخلياً بالشكل ميزو وبالتالي لا يوجد لحمض الطرطر سوى ثلاث تماكبات (+) و (-) والثالث غير فعال ضوئياً بسبب التناظر ، فميزو حمض الطرطر إذن هو مماكب دياستيري لكل من حمضي (+) و (-) الطرطر. وعدد التماكبات الفراغية هو (٣) بدلاً من (٤) .

٢ - ٣ - ٢ - ٣ : التماكب الهندسي:

ينشأ التماكب الهندسي بنتيجة الدوران المقيد حول الروابط المزدوجة ، حيث يتطلب الدوران حول الرابطة المزدوجة كربون - كربون مقداراً كبيراً من الطاقة (حوالي ٦١ حرة / مول) ، بعكس الدوران الحر حول الروابط البسيطة كربون - كربون ، حيث يتطلب الدوران حول الرابطة البسيطة اجتيازها حاجز

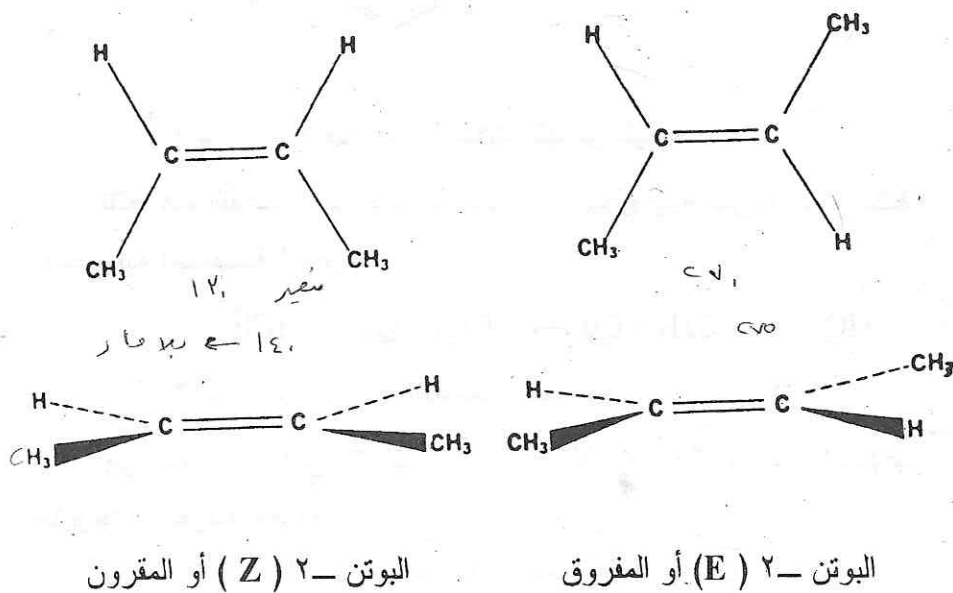
طاقة يسمى بحاجز الدوران (٣ حرة /مول) ، وبما أن المقدار ضئيل جداً فإن أغلب الجزيئات ذات السلاسل المفتوحة تتمكن من الدوران بحرية تامة حول الروابط البسيطة كربون - كربون في درجة الحرارة العادية .
يوافق الصيغة التالية مثلاً $\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ مركبان إثنان أحدهما حمض المالتيك و الآخر حمض الفوماريك . ولكل منهما صفات فيزيائية مختلفة تماماً عن المركب الآخر ، ينصهر الأول في الدرجة / ١٣٠ / درجة مئوية أما الثاني فينصهر في الدرجة / ٢٧٠ / درجة مئوية . ويعطي حمض المالتيك بتسخينه للدرجة / ١٤٠ / درجة مئوية بسهولة بلاماء حمض المالتيك في حين أن المعالجة نفسها لا تؤثر على حمض الفوماريك ولا يخسر هذا الأخير جزيء من الماء إلا بتسخينه للدرجة / ٢٧٥ / درجة مئوية ليعطي بلاماء حمض المالتيك حسب المخطط التالي :



يوضح وجود هذين المركبين المختلفين مفهوم الدوران المقيد حول الروابط المزدوجة. توجد زمرة الكربوكسيل في حمض المالتيك في الجهة نفسها

بالنسبة إلى الرابطة المزدوجة . لذلك تتفاعل بسهولة ويتشكل بذلك بلاماء الحمض الموافق ، في حين أن تفاعل زمرتي الكربوكسيل في حمض الفوماريك واللتين تقعان في جهتين متعاكستين بالنسبة إلى الرابطة المزدوجة وخسارة جزيء الماء لا يتم إلا بعد تقديم طاقة كافية لتحقيق الدوران حول الرابطة المزدوجة ثم خسارة الماء وتشكل بلاماء حمض المالثيك ويدعى كل من المتماكبين السابقين متماكبين هندسيين ويرمز لهما بمقرون (Z) ومفروق (E) على التوالي .

فحمض المالثيك هو حمض البوتن - ٢ - ديويك المقرون أو (Z) ، أما حمض الفوماريك فهو حمض البوتن - ٢ - ديويك المفروق أو (E) . كذلك يسمى المتماكبان الهندسيان للبوتن - ٢ : $CH_3 - CH = CH - CH_3$ بـ البوتن - ٢ (Z) و البوتن - ٢ (E) .



٢ - ٤ : التفاعلات العضوية :

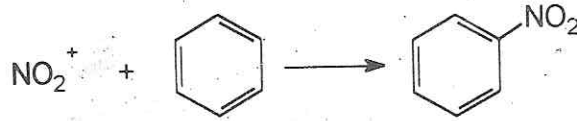
يمكن تصنيف التفاعلات العضوية حسب طبيعة الكاشف وحسب طبيعة التحولات الحاصلة في الركازة .

٢ - ٤ - ١ : تصنيف التفاعلات حسب طبيعة الكاشف :

يمكن تصنيف التفاعلات العضوية حسب طبيعة الكواشف إلى تفاعلات الكتروليفية و نيكليوفيلية وجذرية و الكترولوحاقية .

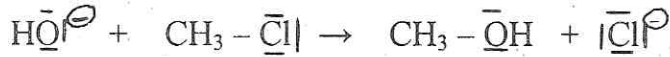
٢ - ٤ - ١ - ١ : التفاعلات الألكتروفيلية :

الكواشف المهاجمة في هذه التفاعلات دقائق تعاني عجزاً الكترولنياً ، ويتم الهجوم فيها على المراكز ذات الكثافة الألكترونية العالية في الركازة :



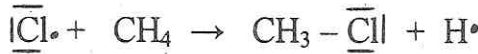
٢ - ٤ - ١ - ٢ : التفاعلات النيكليوفيلية :

تنتج هذه التفاعلات من مهاجمة الكواشف النيكليوفيلية للمراكز ذات الكثافة الألكترونية المنخفضة " نوى الذرات " .



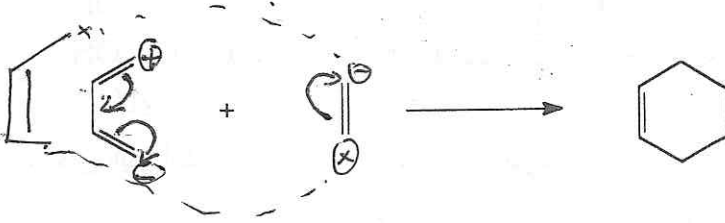
٢ - ٤ - ١ - ٣ : التفاعلات الجذرية :

هي التفاعلات التي تتم بين دقائق معتدلة ذات الكترولونات عزباء(غير متزاوجة) ، تعرف بالجذور الحرة .



٢ - ٤ - ١ - ٤ : التفاعلات الألكتروحلقية :

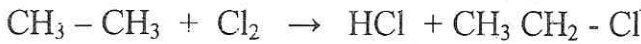
تتضمن هذه التفاعلات تشكيل روابط دون ظهور أية شحنة ، وتجري هذه التفاعلات بالتسخين أو الاشعاع :



٢-٤-٢:التصنيف حسب طبيعة التحولات الحاصلة في الركازة:

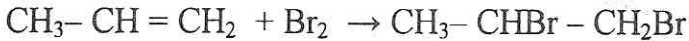
٢ - ٤ - ٢ - ١ : تفاعلات التبادل :

يتثبت على الجزيء في هذه التفاعلات ذرة أو مجموعة ذرية ، بينما تحذف ذرة أو مجموعة ذرية أخرى ولا يتغير خلاله تساند أي من ذرات الركازة



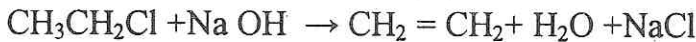
٢ - ٤ - ٢ - ٢ : تفاعلات الضم :

يتثبت خلالها ذرتين أو مجموعتين ذريتين على الهيكل الكربوني ، ويزداد بذلك العدد التساندي لبعض ذرات الركازة .



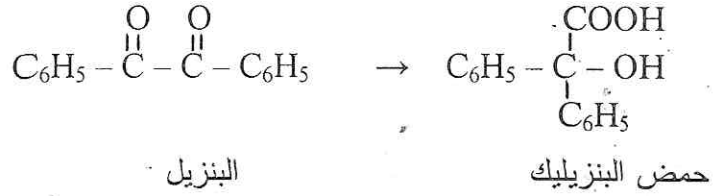
٢ - ٤ - ٢ - ٣ : تفاعلات الحذف :

تخسر الركازة في هذه التفاعلات ذرتين أو مجموعتين ذريتين ، وتترافق بنقصان تساند بعض ذرات الركازة .



٢ - ٤ - ٢ - ٤ : تفاعلات إعادة الترتيب :

يتغير مكان ارتباط ذرة أو مجموعة ذرية على الهيكل الكربوني للركيزة في هذا النمط من التفاعلات .

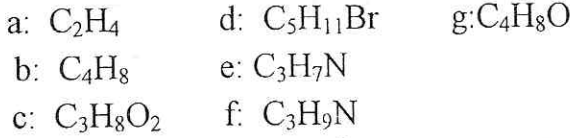


أو (١،٢ - ثنائي فينيل ديون - ١،٢)

١٢٤ سائى حنين ع - هيدروكسي محمد انور

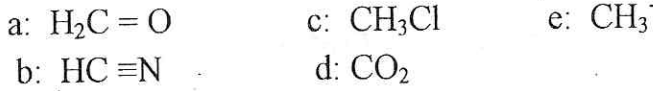
أسئلة وتمارين – ١ و ٢

١ – أكتب جميع الصيغ المنشورة الممكنة والموافقة للصيغ الجزيئية التالية:



٢ – ما تمط تهجين ذرات الكربون في المركبات والشوارد التالية وما هي

الهندسة الجزيئية لها ؟



٣ – أكتب الصيغ البنوية للمركبات التالية:

(١) ٢،٣ – ثنائي كلور البنتن – ٢ – المقرون أو (Z)

(٢) ٢ – فينيل البوتن – ٢ – المفروق أو (E)

(٣) ٤ – متيل الأوكتن – ٣ – المفروق أو (E)

٤ – عين ذرات الكربون اللامتناظرة في المركبات التالية ، ومثل هذه

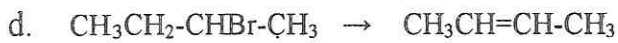
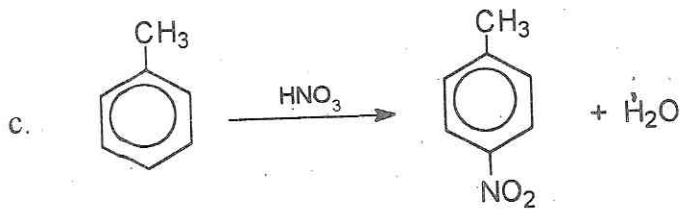
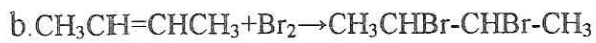
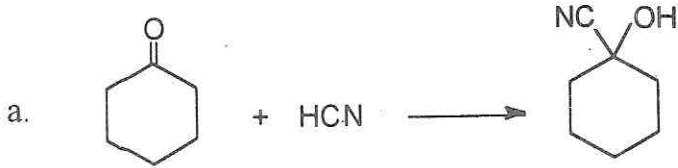
المركبات حسب مساقط فيشر ، وكم عدد مماكباتها الفراغية ؟

(١) ٢ – كلور البوتان .

(٢) ١ – بروم – ٢ – كلور البروبان .

(٣) البوتان ديول – ٢ ، ٣ .

٥ - ما أنماط التفاعلات التالية :



الفصل الثالث

الفحوم الهيدروجينية

التعريف والتصنيف :

هي مركبات عضوية تتألف جزيئاتها من ذرات الكربون والهيدروجين فقط وتقسم تبعاً لبنية هيكلها الكربوني إلى أليفاتية (مفتوحة) وحلقية (مغلقة) .

الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (المفتوحة) :

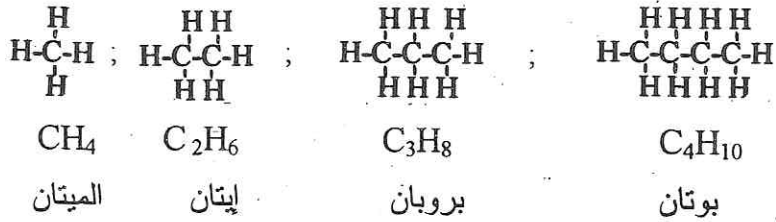
تقسم الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (المفتوحة) تبعاً لنمط الروابط إلى فحوم هيدروجينية أليفاتية مشبعة تحوي جزيئاتها على روابط σ فقط وتدعى بالألكانات ، وإلى فحوم هيدروجينية أليفاتية غير مشبعة تحوي جزيئاتها على نمطي الروابط σ و π وتدعى بالكينات و ألكينات . وسندرس في منهاجنا هذا الألكانات والالكينات والألكينات فقط .

الألكانات

سندرس هنا الألكانات المفتوحة والألكانات الحلقية نظراً لتقارب خواصهما بالرغم من انتماء الأخيرة إلى الفحوم الهيدروجينية الحلقية (المغلقة) وتتألف جزيئات الألكانات من ذرات الكربون والهيدروجين مرتبطة بعضها ببعض بروابط من النمط σ فقط ، ولالألكانات المفتوحة الصيغة المجملة C_nH_{2n+2} .

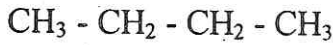
٣ - ١ - صفوف الأقران :

يعد الميثان أبسط الألكانات وبدءاً منه يمكن تشكيل صف (سلسلة) من الألكانات يختلف كل منها عن سابقتها بزمرة ميتلينية CH_2 واحدة ، ويدعى أفراد هذا الصف (أو السلسلة) بصف الأقران (أو سلسلة الأقران) ، وعليه فإن صف الأقران : هو سلسلة من المركبات تملك بنية نمطية واحدة ، وتتمتع بخواص كيميائية متقاربة ولكن يختلف فيها طول سلسلة عن أخرى بزمر متماثلة $(-CH_2)$ ، وفي الألكانات يختلف كل قرين عن سابقه أو لاحقه في السلسلة بزمرة ميتلينية واحدة $(-CH_2)$. (الجدول ٣ - ١) :

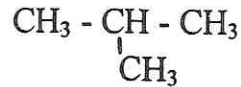


وتدعى الزمرة CH_2 بالفرق القريني . ففي الأغوال - مثلاً - يختلف الغول الإيثيلي CH_3CH_2OH عن الغول الميتيلي CH_3OH القرين السابق له في الصف بزمرة ميتلينية CH_2 .

وتقسم الألكانات المفتوحة إلى ألكانات نظامية تتألف هيكلها الكربونية من سلسلة خطية من ذرات الكربون ، وألكانات متفرعة تحتوي بالإضافة إلى السلسلة الرئيسية الكربونية الخطية على سلاسل فرعية :



ن - بوتان



٢ - ميتل بروبان

الجدول (٣ - ١)

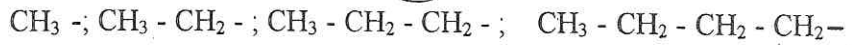
درجة الغليان	درجة الإنصهار	صيغته	اسم الألكان النظامي
١٦١,٧ -	١٨٢,٦ -	CH ₄	ميثان
٨٨,٦ -	١٧٢,٠ -	C ₂ H ₆	إيثان
٤٢,٢ -	١٨٧,١ -	C ₃ H ₈	بروبان
٠,٥ -	١٣٥ -	C ₄ H ₁₀	بوتان
٣٦,١	١٢٩,٧ -	C ₅ H ₁₂	بنتان
٦٨,٧	٩٤,٠ -	C ₆ H ₁₄	هكسان
٩٨,٤	٩٠,٥ -	C ₇ H ₁₆	هبتان
١٢٥,٦	٥٦,٨ -	C ₈ H ₁₈	اوكتان
١٥٠,٧	٥٣,٧ -	C ₉ H ₂₀	نونان
١٧٤,٠	٢٩,٧ -	C ₁₀ H ₂₂	ديكان
١٩٥,٨	٢٥,٦ -	C ₁₁ H ₂₄	اونديكان
٢١٦,٣	٩,٦ -	C ₁₂ H ₂₆	دوديكان
-	٣٦,٤	C ₂₀ H ₄₂	إيكوزان
-	٦٦	C ₃₀ H ₆₂	تري اكونتان

٣ - ٢ - تسمية الجذور :

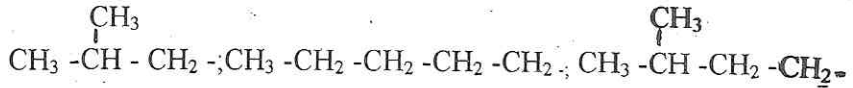
عند نزع ذرة هيدروجين واحدة من كل فرد من سلسلة أقران الألكانات تنتج زمر تدعى بالزمر (أو الجذور) الألكيلية ، وتشتق أسماء (الجذور) الألكيلية من الفحوم الهيدروجينية الموافقة باستبدال نهاية تسمية الفحم الهيدروجيني آن (ane) بـ " يل " ويرمز لها عادة بالحرف R . وفي الجدول (٣ - ٢) نورد تسميات بعض الزمر الألكيلية.

الجدول (٣ - ٢)

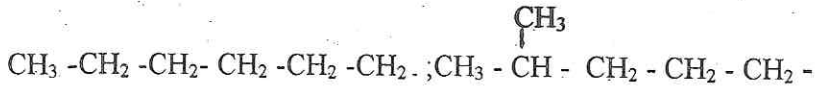
الزمرة الألكيلية الأولية (-CH₂-R)



ن - بوتيل ن - بروبييل إيتيل ميتيل

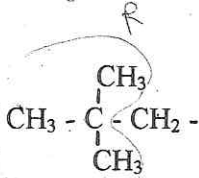


إيزوبنتيل (إيزوأميل) ن - بنتيل (ن - أميل) إيزوبوتيل

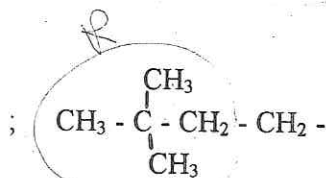


ن - هكسيل

إيزوهكسيل



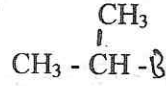
نيو بنتيل



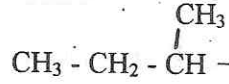
نيو هكسيل

الزمر الألكيلية الثانوية (R₂CH -)

صنوع رزوسيل
صاطر

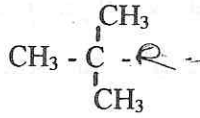


إيزوبروبيل
صاطر

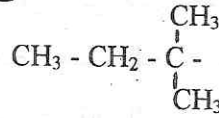


ثانوي - بوتيل أميل

الزمر الألكيلية الثالثية (R₃C -)



ثالثي بوتيل



ثالثي - بنتيل (ثالثي أميل)

٣ - ٣ - التسمية :

تعدّ طريقة تسمية المركبات لغة عالمية للكيميائيين ، يتعرفون بها على بنية المركبات ، وفي البداية ظهر في الكيمياء العضوية التسميات الشائعة .
وتشير التسميات الشائعة إما إلى مصدر استخلاص المادة مثل البولة التي استخلصت من البول ، أو إلى صفة من صفاتها ، مثل الغليسرين والغلوكوز والغليسين التي ارتبطت تسمياتها بطعمها الحلو (من اللفظة اليونانية glykys أي الحلو) . ولاتزال التسميات الشائعة تستعمل إلى جانب التسميات المنهجية لتسمية المنتجات الطبيعية ، مثل الأحماض الأمينية ، والسكريات ، وأشباه القلويات والترينات والستيرويدات .

ووضع الاتحاد العالمي للكيمياء البحثية والتطبيقية قواعد لتسمية المركبات العضوية تسمية منهجية دعت بالتسميات المنهجية (تسميات IUPAC) .

٣ - ٣ - ١ - التسمية المنهجية (تسميات IUPAC) .

أ - الألكانات النظامية : إحتفظت التسمية المنهجية بالأسماء الشائعة للأقران الأربعة الأولى من الألكانات وهي الميثان ، والإيثان ، والبروبان ، والبيوتان . أما ما يلي ذلك من الأقران النظامية للألكانات فتوضع تسمياتها تبعاً لعدد ذرات الكربون في سلاسل جزيئاتها الكربونية بالأعداد اليونانية (غالباً) أو اللاتينية (نادراً) مع إضافة المقطع " ane " " أن " في نهاية التسمية ، فمثلاً تعني كلمة " بنتان " اليونانية العدد / 5 / ولذلك دعي الفحم الهيدروجيني C_5H_{12} بالبنتان . ويمكن أن تصادف التسمية n - أو ن - بنتان للمركب ذاته ، ويدل حرف (n - أو ن -) هنا على نظامية (خطية) السلسلة الكربونية .

ب - الألكانات المتفرعة : تعتبر مشتقات للألكانات النظامية وتوضع تسمياتها وفق القواعد التالية :

١) تعتبر السلسلة الكربونية الأطول أساساً في التسمية ، وتأخذ تسمية الألكان النظامي المطابق لها بطول السلسلة الكربونية .

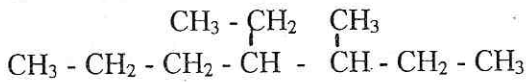
٢) ترقم السلسلة الأطول من إحدى نهايتها بحيث تأخذ المتبادلات أصغر رقم ممكن (أو أصغر مجموع ممكن من الأرقام للمتبادلات) .

٣) توضع قبل أساس التسمية مقاطع تدل على نوع المتبادل

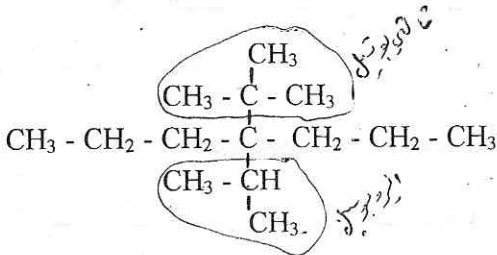
(ميثيل - CH_3 ، إيثيل - $CH_2 - C H_3$.. الخ) وتشير إلى تركيب المتبادل ، وتوضع قبل المقاطع خزمات مثل (دي \equiv ثنائي ، وتري \equiv ثلاثي وتترا \equiv رباعي الخ) للدلالة على عدد المتبادلات إذا ما تكررت في المركب ، وتسبق الخزمات (إن وجدت في التسمية) أو المقاطع برقم أو أرقام ، تدل على مكان ارتباط المتبادل (أو المتبادلات) في السلسلة الكربونية ، يفصل بينها فواصل ، ويفصلها عن الخزمة أو المقطع خط صغير

٤) إذا حوى الألكان على أكثر من متبادل فإن المتبادلات ترتب وفق

درجة تعقدها كما هو مبين في المثالين التاليين :



٣ - ميتيل ، ٤ - إيتل هبتان

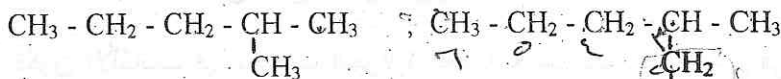


٤ - إيزوبروبيل ، ٤ - ثالثي بوتيل هبتان

وإذا حوت الألكانات على زمر هالوجينية أو زمر نترو فإن الهالوجين

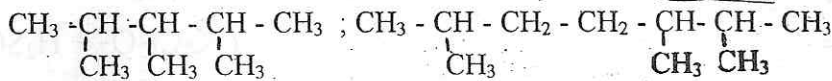
يسبق زمرة النترو في التسمية وهذه الأخيرة تسبق المتبادلات الألكيلية ، ونورد

فيما يلي بعض الأمثلة التوضيحية :

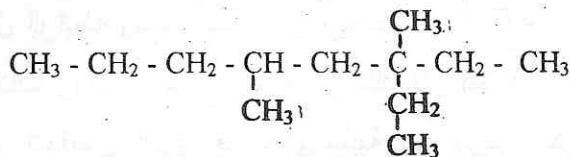


٢ - ميتل البنتان

٣ - ميتل الهبتان



٢ ، ٣ ، ٦ - ثلاثي ميتل الهبتان ، ٢ ، ٣ ، ٤ - ثلاثي ميتل البنتان



٣ ، ٥ - ثنائي ميتل - ٣ - إيتل الأوكتان

٣ - ٤ - خواص الألكانات الفيزيائية :

تكون الأقران الأربعة الأولى من سلسلة الألكانات وهي (الميتان والإيثان والبروبان والبيوتان) غازات في الدرجة العادية من الحرارة ، والأقران الثمانية التي تليها بدءاً من البنتان وحتى الهكساديكان فهي سائلة عديمة اللون ، أما الأقران العليا فهي صلبة ، كما أن الألكانات المتفرعة أقل درجة غلياناً من مماكباتها النظامية . جدول (٣ - ١) .

٣ - ٥ - تحضير الألكانات :

تحضر الألكانات من المصادر الطبيعية (النفط ، الفحم والغاز) بعمليات فصل معقدة تكنولوجياً . أما التحضير الكيماوي فسيتعرف عليه الطالب عند دراسته لخواص الفصائل العضوية المختلفة في هذا الكتاب . ويظهر الشكل (٣ - ١) مخطط طرائق تحضير الألكانات .

٣ - ٦ - الخواص الكيماوية :

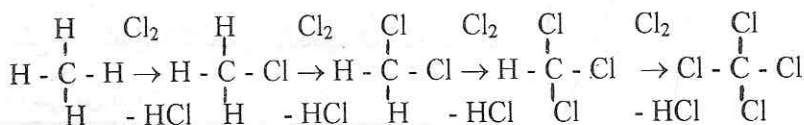
تكون الألكانات في درجات الحرارة العادية خاملة كيميائياً ، وهي في تلك الشروط لا تتفاعل مع الأحماض أو القلويات المركزة . كما لا تتفاعل مع المؤكسدات القوية ، مثل برمنغنات البوتاسيوم والمزيج الكرومي ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) .

إن نمط تهجين ذرات الكربون في الألكان هو من النمط Csp^3 . وهذا النمط من التهجين يتيح تداخلاً (تراكباً) كبيراً لمحطي الذرتين المساهمتين في تشكيل الرابطة ونتيجة لذلك فإن الروابط $\sigma - C - C$ و $C - H$ السائدة في الألكانات روابط قوية . إضافة إلى ذلك فإن قطبية الرابطة $C - H$ غير كبيرة بسبب انخفاض الفرق في الكهرسلبية بين ذرتي الكربون Csp^3 (2.5) والهيدروجين (2.1) ، ولذلك فإن الروابط اللاقطبية $C - C$ ، $C - H$ قليلة

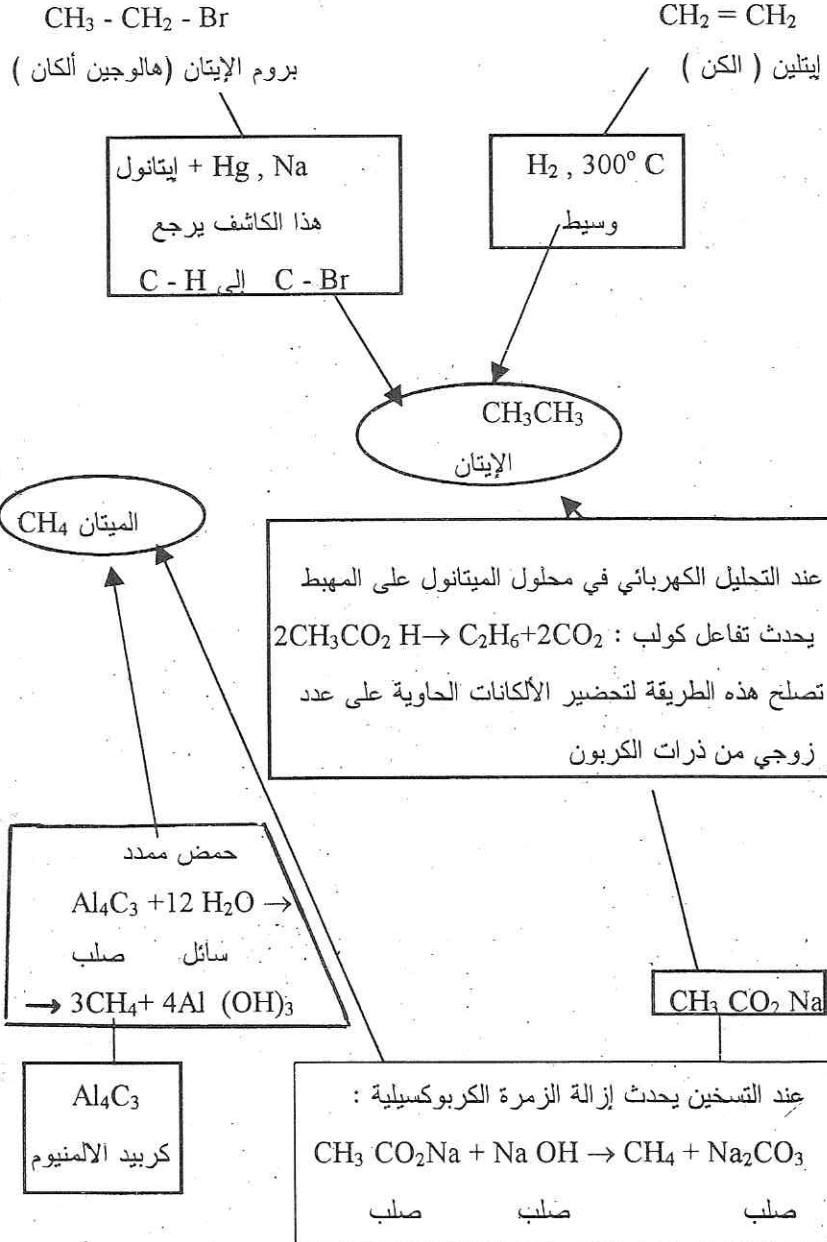
القضية لاتميل إلى الانفصام الشاردي ، أي لاتدخل في التفاعلات ذات الآلية الألكتروفيلية أو النوكليوفيلية ، بل تميل إلى الانفصام المتجانس لتعطي الجذور الحرة الموافقة .

ولذلك فإن الألكانات تدخل في تفاعلات التداخل الجذري (S_R - رمز يشير إلى الآلية الجذرية للتفاعل وهو مشتق من الكلمتين الانكليزيتين Substitution radicalic) فقط ، مثل الهلجنة والنترجة والسلفنة والأكسدة الوسيطة . ويجدر أن نشير إلى أن لذرة كربون الجذر الألكيلي نمط تهجين من النوع Csp^2 .

أ - الهلجنة : تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات (الكلور والبروم) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) ، أو الحرارة المرتفعة ، مشكلة مزيجاً من المنتجات : من أحادي حتى متعدد هالوجين الألكان ..



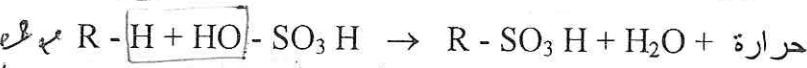
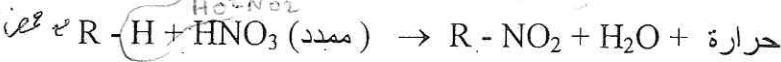
ولهالوجينات الألكانات أهمية في الصناعة وغيرها من مجالات الاقتصاد .



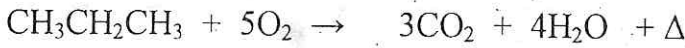
شكل (٣ - ١) مخطط طرائق اصطناع الميثان والإيثان والألكانات الأخرى

ب - النتزجة والسلفنة : في شروط مناسبة تتفاعل الأحماض المعدنية

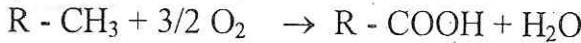
مثل حمض الآزوت وحمض الكبريت مع الألكانات لتعطي نثرو الألكانات وحموض سلفونيك الألكانات على التوالي ، يتم ذلك بألية جذرية (كالهجنة) :



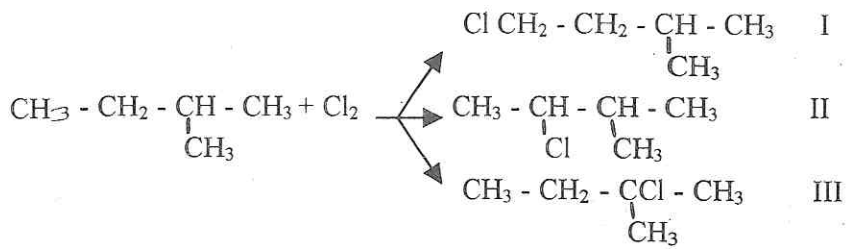
ج - الأكسدة : إضافة إلى تفاعل الأكسدة التامة (الاحتراق) $\rightarrow CO_2 + H_2O$



تدخل الألكانات عند درجات عالية ، وبوجود وسطاء مناسبة ، في تفاعلات أكسدة مشكلة مركبات عضوية تحوي زمراً وظيفية كالحموض الكربوكسيلية مثلاً :



ويتم ذلك وفق آلية جذرية ، ونظراً لازدياد شدة الأفعال التحريضية المانحة (+ I) في السلاسل الكربونية مع زيادة تفرع تلك السلاسل ، فإن الجذر الحر الثالثي يكون أكثر ثباتاً من الجذر الحر الثانوي ، وهذا أكثر ثباتاً من الجذر الحر الأولي . ولذلك نلاحظ في تفاعلات التبادل الجذري للألكانات أن الألكانات الثالثية أسهل إستبدالاً من الألكانات الثانوية وهذه أسهل إستبدالاً من الألكانات الأولية ؛ وعليه تكون كمية منتج إستبدال الهيدروجين الثالثي أكبر من بة منتج إستبدال الهيدروجين الثانوي وهذه أكبر من منتجات إستبدال دروجين الأولي كما في المثال التالي :



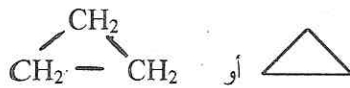
ونلاحظ أن كمية : I < II < III

ويظهر الشكل (٣ - ٢) أهم تفاعلات الألكانات .

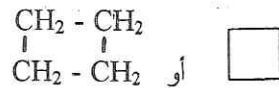
الألكانات الحلقية

للألكانات الحلقية الصيغة المجملية C_nH_{2n}
 أ - التسمية : C_nH_{2n+2} المصنوعة

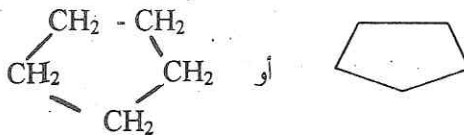
تشتق تسمية الألكانات الحلقية بإضافة خزمة (حلقي) قبل تسمية الألكان النظامي الموافق في عدد ذرات الكربون وترقم ذرات الكربون الحلقة بحيث تأخذ المتبادلات أقل أرقام ممكنة وفيما يلي بعض الأمثلة التوضيحية :



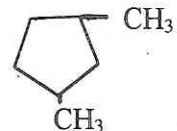
حلقي بروبان



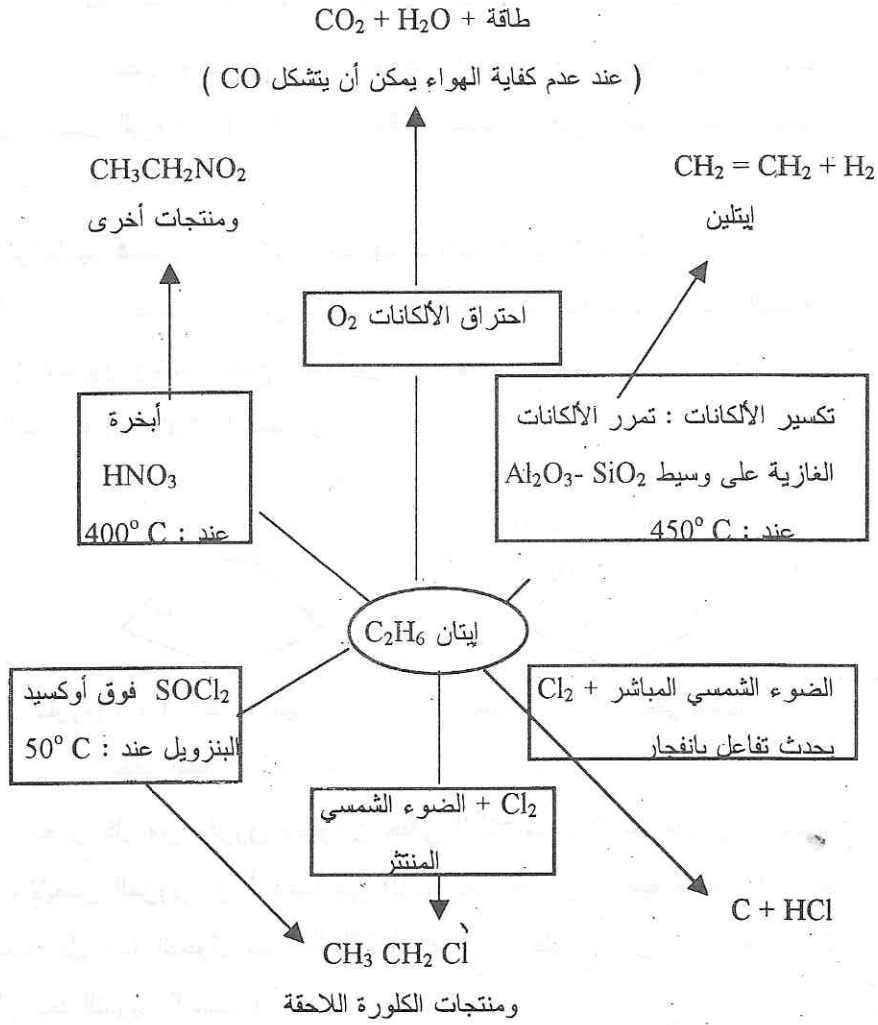
حلقي البوتان



حلقي البنتان



١ ، ٣ - ثنائي ميتل حلقي البنتان



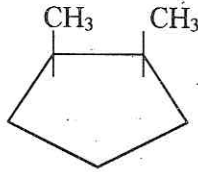
شكل (٢ - ٣) مخطط تفاعلات الإيثان

(مثال على تفاعلات الألكانات)

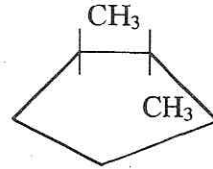
ب - التماكب : نلاحظ نوعين من التماكب في حلقي الألكانات :

تماكب هيكلية (بنيوي) : ناجم عن اختلاف أبعاد الحلقة (مثل حلقي البوتان وميثيل البروبان) ، أو عن موقع المتبادلات في الحلقة (مثل مشتقات حلقي البننتان ثنائية الميثيل) .

وتماكب هندسي : يرتبط باختلاف توضع المتبادلات بالنسبة إلى مستوى الحلقة ، وعند توضع المتبادلين في جهة واحدة بالنسبة إليه نحصل على التماكب (Cis) المقرون وعند توضع المتبادلين في جهتين مختلفتين بالنسبة إليه، نحصل على التماكب (Trans -) المفروق :



مقرون ١ ، ٢ - ثنائي ميثيل
حلقي البننتان

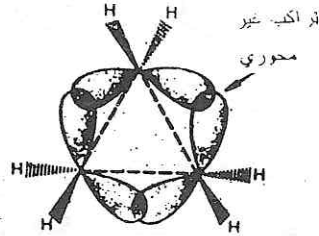
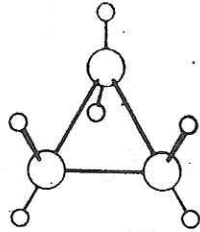


مفروق ١ ، ٢ - ثنائي ميثيل
حلقي البننتان

ويعتبر كل من مفروق ومقرون حلقي الألكانات مركبات متميزة الصفات تماماً ولا يمكن المرور من أحدهما إلى الآخر بعملية دوران بسيطة حول الروابط ويتطلب مثل هذا التحول كسر الحلقة (تحطيم رابطة كربون - كربون ، ثم تشكيلها بعد التدوير البسيط) .

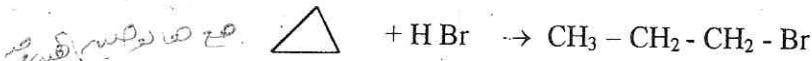
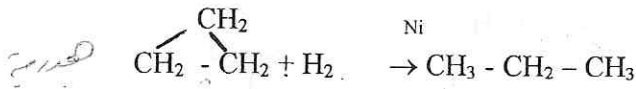
ج - البنية والخواص الكيماوية :

بالنسبة للحلقات الصغيرة (حلقي بروبان وحلقي بوتان) نجد من الشكل (٣ - ٣) ، أن الروابط σ بين ذرات الكربون ذي التهجين sp^3 لم تتشكل بتداخل (تراكب) محوري بل بتداخل يقترب من التداخل الجانبي

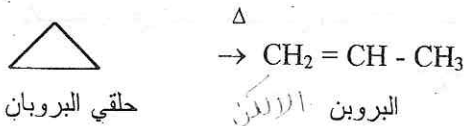


الشكل (٣ - ٣) تشكل الروابط في حلقي البروبان

المميز للروابط - π ، وهذا ما يفسر تشابه سلوكها الكيماوي مع سلوك
الالكانات ، فهي تعطي منتجات ضم مختلفة كما تتماكب بالتسخين إلى الألكن
الموافق . فمثلاً يعطي حلقي البروبان منتجات ضم خطية مع كل من الهيدروجين
والبروم وبروم الهيدروجين



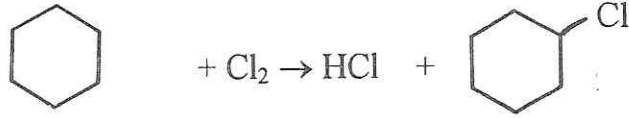
كما يتماكب بالتسخين (٥٠٠ م°) إلى الألكن الموافق



د - خواص حلقي الألكانات العادية :

أ - التبادل مع الهالوجينات : يتم وفق آلية جذرية :

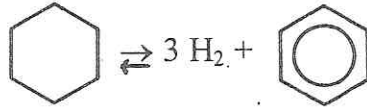
٢- اكتب اسم المادة المتحررة :



حلقي الهكسان

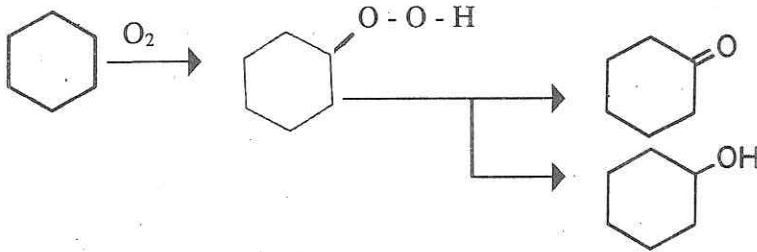
كلور حلقي الهكسان

ب - نزع الهيدروجين : يخسر حلقي الهكسان بالتسخين وبوجود وسيط الهيدروجين متحولاً إلى البنزن .



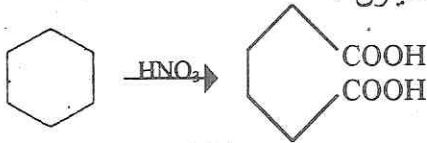
ج - الأكسدة : تعطي الأكسدة بواسطة أملاح الكوبالت حلقي الهكسانول

وحلقي الهكسانون :



بينما تؤدي الأكسدة العنيفة (القاسية) بواسطة حمض الآزوت إلى تشكل

حمض الأديبيك الذي يعد أساساً في صناعة النايلون :



حمض الأديبيك

أسئلة وتمارين - ٣

١ - أكتب الصيغ المنشورة لكل من :

أ - ٣ - إيتل البنتان

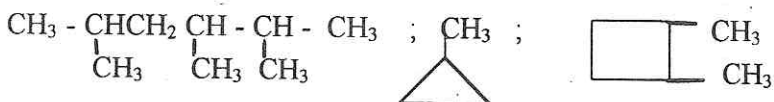
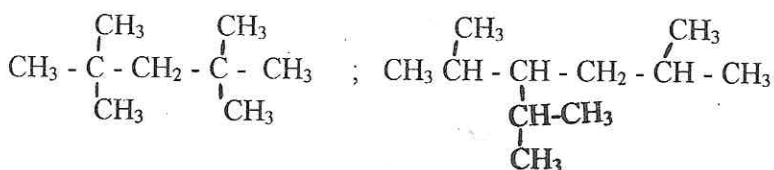
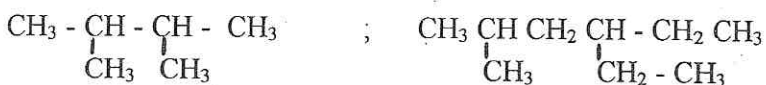
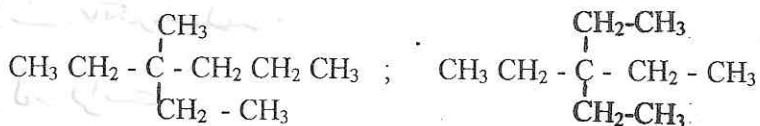
ب - ٢ ، ٥ - ثنائي ميتيل - ٣ - إيزوبروبيل الهبتان

ج - ٢ ، ٥ - ثنائي ميتيل هكسان

ح - ١ ، ٣ - ثنائي ميتيل حلقي البوتان .

د - ١ ، ٢ - ثنائي ميتيل - ٤ - إيتل حلقي الهكسان

٢ - أكتب التسمية المنهجية وفق قواعد IUPAC للألكانات التالية :



٣ - ما هي الألكانات التي يمكن أن تتشكل عن تفاعل :

أ) مزيج من يود الميتان ويود الإيتان مع الصوديوم .

٤ - (ب) مزيج من يود الإيتان ويود البروبان مع الصوديوم .

٤ - أكتب المماكين المقرون والمفروق لكل من :

أ - ١، ٢ - ثنائي إيثيل حلقي البروبان

ب - ١، ٢ - ثنائي ميتيل حلقي البنتان .

٥ - أكتب : تفاعلات حلقي البروبان مع كل من H_2 بوجود Br_2 و $h\nu$

و HBr وتفاعلات هلجنة و نترجة و نزع الهيدروجين الوسيطى . وأكسدة حلقي

الهكسان وتفاعل ن - البنتان مع مزيج من $AlCl_3$ و HCl و قليل من



هم ما ذكره الأصحاب

الاصحاب ، طما كجبة ، الانتزعة - لسته - الاكسدة

صم الكطاف الاكتر صلب

مريد ورامت

الفصل الرابع

الالكينات (الأوليفينات)

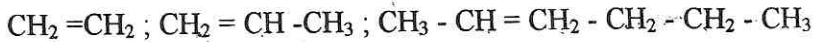
الالكينات : تسمى الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة و التي تحوي جزيئاتها رابطة ثنائية واحدة فقط بالالكينات والصيغة المجملة لصف أقران الالكينات هي C_nH_{2n} ، ودعيت بغير المشبعة لأن ذرات الكربون فيها ليست كلها مشبعة بذرات الهيدروجين .

إحتفظت الالكينات بالتسمية الشائعة " أوليفينات " لأن أول فرد من أقرانها وهو غاز الإيتلين أعطى عند تفاعله مع الكلور سائل زيتي القوام تركيبه $C_2H_4Cl_2$ (١ ، ٢ - ثنائي كلور الإيتان) ولذلك سمي بالأوليفين أي الغاز المولد للزيت .

٤ - ١ - التسمية المنهجية (تسميات IUPAC) :

كرس الاستخدام التاريخي التسميات الشائعة للأقران الثلاثة الأولى من الالكينات وهي : الاتيلين C_2H_4 والبروبلين C_3H_6 والبولتين C_4H_8 وثبتت تسميات (IUPAC) المنهجية تسمية القرين الأول " الإيتلين " كتسمية مفضلة له ، وتسمى الالكينات وفقاً لقواعد (IUPAC) كما يلي :

١ - ترقم الالكينات غير المتفرعة من الجهة الأقرب إلى الرابطة الثنائية ويبدل المقطع أن (ane) الموجود في تسمية الألكان بالمقطع إن (ene) :

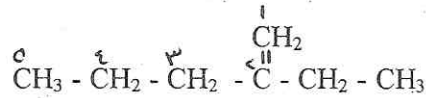


إيتلين

بروبين - ١

هكسين - ٢

٢- في الالكينات المتفرعة ترقم السلسلة الكربونية الحاوية على الرابطة الثنائية (حتى وإن لم تكن أطول سلسلة كربونية في المركب) وتجعل جهة الترقيم بحيث تأخذ ذرة الكربون التي تبدأ منها الرابطة الثنائية أصغر قيمة ممكنة:



٢ - إيتل بنتين - ١

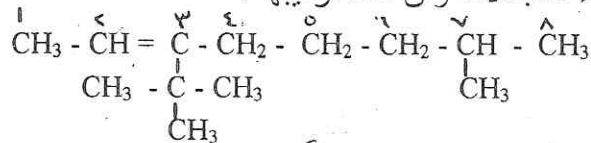
٣- يرمز إلى المتبادلات الفحمية الهيدروجينية بخزمات تدل على تركيبها (ميتل ، إيتل الخ) .

وتعين مواقعها بأرقام ذرات الكربون (في السلسلة الرئيسية) المرتبطة مع المتبادلات . وفي حال وجود عدة متبادلات تضاف المقاطع (دي) (ثنائي) ، أو (تري) (ثلاثي) ، أو (تترا) (رباعي) الخ بعد الأرقام الموافقة وقبل خزمات المتبادلات الموافقة والمفصولة عنها بخط قصير :



٢ ، ٥ - ثنائي ميتل هكسن - ٢ - ٢ - ميتل بوتن - ٢

وترتب أسماء المتبادلات وفق تعقد تركيبها :



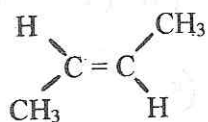
٧ - ميتل - ٣ - ثالثي بوتيل الأوكتن - ٢

وتسمى جذور الالكينات أحادية التكافؤ بإضافة النهاية (إيتل) بدلاً من النهاية (آن) في الألكان الموافق ، بالإضافة إلى تسميتها ببعض الأسماء الشائعة :

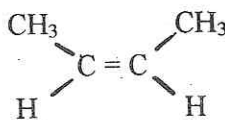
$CH_2 = CH - CH_2 -$; $CH_3 - CH = CH -$ $CH_2 = CH -$
 إيتيل (جذر الفينيل) بروبنيل - ١ بروبنيل - ٢ (جذر الأليل)

$CH_3 - CH = CH - CH_2 -$ $CH_2 = \overset{|}{C} - CH_3$
 بوتينيل - ٢ (جذر الكروتيل) إيزو البروبينيل

وفي حال وجود تماكب هندسي تسبق التسمية بمقطع مقرون أو مفروق :



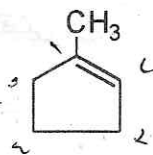
مفروق البوتن - ٢



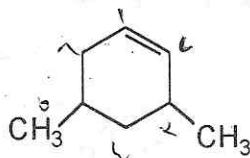
مقرون البوتن - ٢

(البوتن - ٢ مفروق " E ") (البوتن - ٢ مقرون " Z ")

٤ - أما حلقي الالكينات فينطبق عليها نفس القواعد السابقة مع إضافة حلقي في أول التسمية ، وترقم ذرات الكربون في الحلقة بحيث تأخذ ذرتي كربون الرابطة الثنائية أصغر الأرقام ، أي ١ ، ٢ ويوجه الترقيم بحيث تأخذ المتبادلات أصغر الأرقام الممكنة .



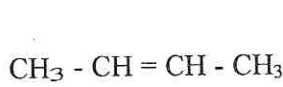
١ - ميتل حلقي البنتن



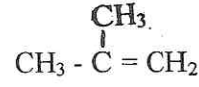
٣ ، ٥ - ثنائي ميتل حلقي الهكسن

٤ - ٢ - التماكب :

التماكب البينيوي وله نوعان : تماكب هيكلني يأتي عن اختلاف ترتيب ذرات الكربون

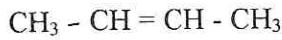


بوتن - ٢

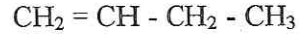


٢ - ميتل بروبين - ١

وتماكب موضعي يتأتى عن اختلاف مكان الرابطة الثنائية ويلاحظ في الأقران الحاوية على أكثر من ثلاث ذرات كربون .



بوتن - ٢



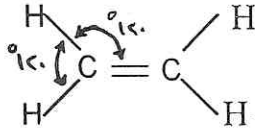
بوتن - ١

- التماكب الهندسي ويتأتى عن اختلاف موقع المتبادلات حول ذرتي الكربون المساهمتين بالرابطة الثنائية ، وقد أوردنا مثالا عنه سابقاً .

٤ - ٣ - البنية والفعالية :

تم شرح بنية الرابطة الثنائية على مثال الإيتلين في فقرة سابقة . وتحدد بنية هذه الرابطة فعالية الألكانات وخواصها الكيماوية .

فمن ناحية فراغية تقع الروابط - σ الخمس لذرتي كربون الرابطة الثنائية الموجودتين في حالة التهجين - SP^2 في مستوى واحد ، وتساوي الزاوية بين كل رابطتين متلاقيتين من هذه الروابط ١٢٠ درجة .



وتشكل هذه الروابط ما يسمى بالهيكل - σ للرابطة . وتتوزع الكثافة الالكترونية للرابطة - π بصورة متناظرة فوق وتحت المستوى المذكور . ونتيجة لتشكيل الرابطة - π يحدث تقارب لنواتي ذرتي كربون الرابطة الثنائية فيغدو طولها (٠,١٣٣ ن م) أقصر من طول الرابطة كربون - كربون الاحادية (١,٥٤ ن م) . تسبب الرابطة - π إعاقة للدوران حول الرابطة

كربون - كربون مما يؤدي إلى ظهور التماكب الهندسي مع ما ينبثق عنه من اختلاف في خواص المماكين الهندسيين .

أما من ناحية الكترونية فإن الغمامة الالكترونية للرابطة π تتمتع بزلوقية عالية وتكون هدفاً لهجوم الكواشف الالكتروفيلية ، ولذلك فإن العديد من تفاعلات الألكينات تتم بآلية الضم الالكتروفيلي . وفي الألكينات غير المتناظرة تسبب المتبادلات المرتبطة بإحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية إلى إزاحة الكثافة الالكترونية للرابطة π إلى إحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية فتنشأ شحنتان جزئيتان متعاكستان بالإشارة ومتساويتان بالقيمة ، وهذا يؤدي إلى **تقطيب** الرابطة . ويمكن أن تؤدي زيادة عدد المتبادلات واختلاف طبيعتها إلى انفصام غير متجانس للرابطة π .



يؤدي اقتراب بعض الجزيئات (مثل Br_2 و Cl_2 ... الخ) ودخولها

ضمن الحقل الكهربائي للرابطة π إلى استقطاب الرابطة $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}$ $\begin{array}{c} +\delta \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} -\delta \\ \text{Cl} \end{array}$ واللاقطبية أصلاً بسبب التدافع الإلكتروني وهذا يتيح لمثل هذه الجزيئات الدخول في تفاعلات الضم الالكتروفيلي إلى الألكينات .

إضافة إلى ذلك فإن ارتفاع كهرسلبية الكربون ذي التهجين S P^2 (2.8) تجعل الرابطة $\text{C}_{\text{SP}^2} - \text{H}$ أكثر قطبية من مثيلتها في الألكانات وتكسب ذرة الهيدروجين زلوقية دون أن تبدي خواصاً حمضية واضحة نظراً لصغر الفرق بين كهرسلبية الكربون C_{SP^2} (2.8) والهيدروجين (2.1) .

٤ - ٤ - طرائق التحضير :

يظهر الشكل (٤ - ١) مخطط أهم طرائق تحضير الألكينات .

٤ - ٥ - الخواص الفيزيائية :

تتعلق بالوزن الجزيئي وتزداد درجات غليانها وإنصهارها كلما ازداد الوزن الجزيئي . كما أن لهما قابتها غير المتفرعة درجات غليان وإنصهار أكبر من قرائنها المتفرعة ، كما أن درجات إنصهارها وغليانها أعلى قليلاً من الألكانات الموافقة .

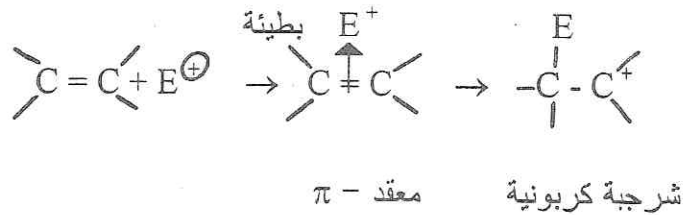
٤ - ٦ - الخواص الكيماوية :

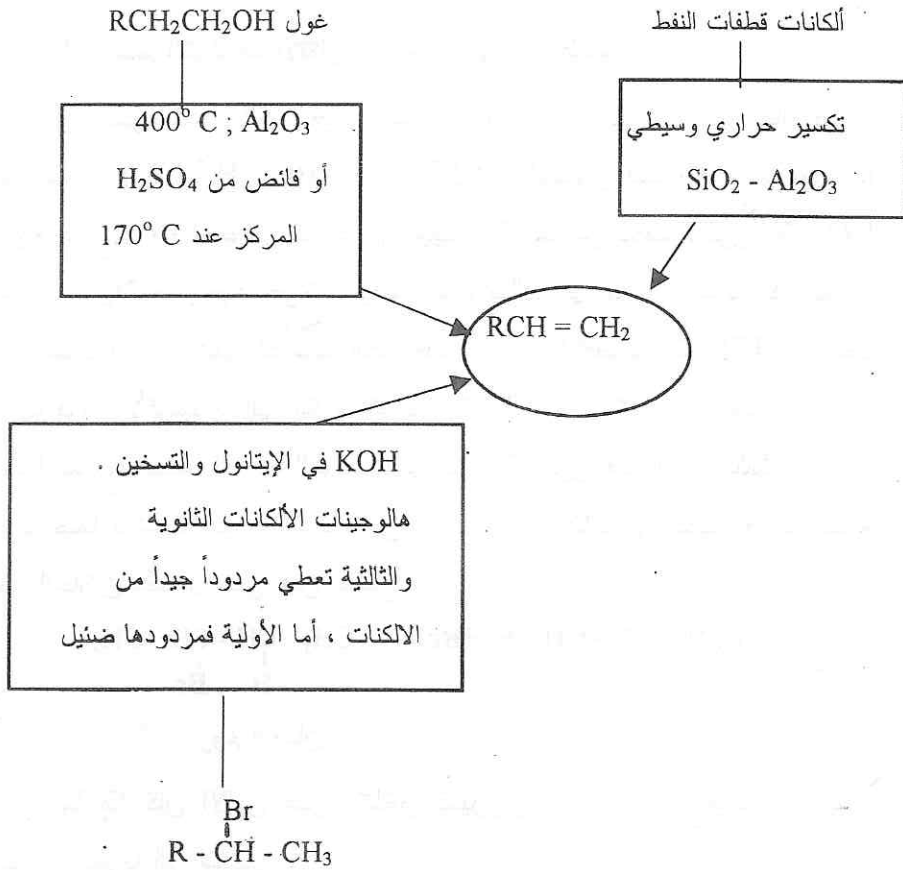
أ - تفاعلات الضم الألكتروفيلى :

يرمز للضم الألكتروفيلى بالرمز A_E (من الكلمتين الانكليزيتين Addition electrophilic) كما يرمز للكاشف الألكتروفيلى بالرمز E^+ .
وتتم تفاعلات الضم الألكتروفيلى على مرحلتين :

في المرحلة الأولى يحدث تأثير متبادل بين الدقيقة الألكتروفيلى E^+ والغمامة الألكتروفيلى للرابطة π فيتشكل المعقد π ، ثم تتشكل رابطة σ مشتركة بين E^+ وإحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية (على حساب الكتروني الرابطة π) التي تنتقل إلى حالة التهجين SP^3 .

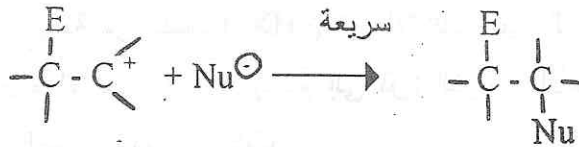
أما ذرة كربون الرابطة الثنائية الأخرى فتكتسب شحنة موجبة وتغدو الدقيقة ، ككل ، عبارة عن شرجبة كربونية :





الشكل (٤ - ١) مخطط طرائق تحضير الألكانات

ويكون لذرة الكربون الموجبة في الشرجبة الكربونية التهجين SP^2 . وفي
 المرحلة الثانية تتفاعل الشرجبة الكربونية مع الشرسبة Nu^- بسرعة وتشكل
 معها رابطة σ - على حساب الكتروني الشرسبة :



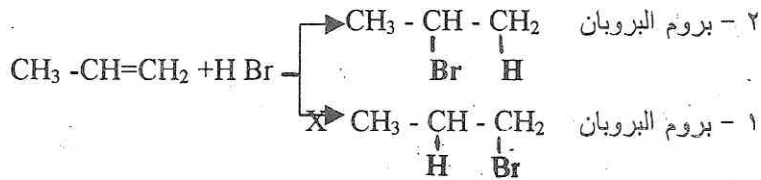
١ - ضم الكواشف الالكتروفيلية المتباينة الأقطاب :

إن الكواشف الالكتروفيلية المتباينة الأقطاب كثيرة أهمها هالوجينات الهيدروجين ($H^+ I^-$, $H^+ Br^-$, $H^+ Cl^-$) والأحماض المعدنية: $H_2^+ SO_4^{--}$ (بوجود H^+) والحموض تحت الهالوجينية مثل حمض تحت الكلور $HO \cdot X^+$ وغيرها . يلاحظ وجود جزء موجب وجزء سالب في كل من هذه الكواشف . عند الضم الالكتروفيلي لكاشف الكتروفيلي متباين الأقطاب مثل HCl ، وعند غياب فوق الأكاسيد ، إلى الكن متناظر مثل البوتن - ٢ ، فإن المنتج سيكون وحيداً سواءً انضم الجزء الموجب إلى ذرة الكربون الثانية أو الثالثة ، الذي سيليه حتماً انضمام الجزء السالب إلى ذرة الكربون الثالثة أو الثانية حسب الحالة وفي الحالتين نحصل على نفس المنتج :



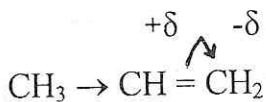
٢ - بروم البوتان

أما إذا كان الالكن غير متناظر كالبروبن - ١ ، مثلاً فيمكن أن يقود التفاعل نظرياً إلى منتجين :

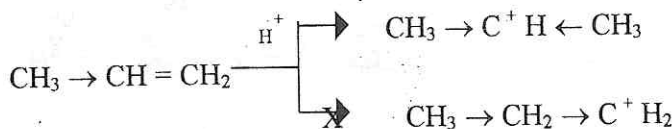


لايتشكل في الواقع سوى المركب الأول كنتاج رئيسي، وكان هناك انتقائية محددة لموقع الضم ، وهذا ما قاد العالم (مركو فينكوف) إلى وضع قاعدته الخبرية التالية : عند ضم جزيئة من النمط (HX) إلى الالكينات غير المتناظرة فإن الهيدروجين (الجزء الموجب) ينضم إلى ذرة الكربون الأغنى بالهيدروجين ويمكن تفسير اتجاه الضم هذا بمجمل عاملين :

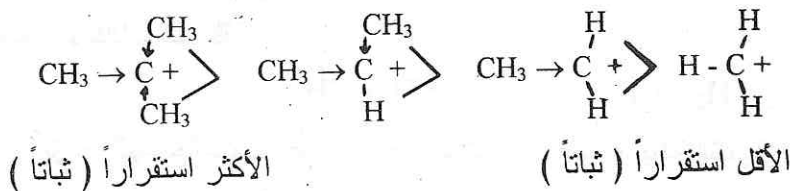
عامل ساكني (ستاتيكي) موجود أصلاً في بنية البروبين - ١ ، ففي البروبين - ١ ، تملك C-١ شحنة جزئية سالبة نشأت عن الفعل التحريضي الساكن المانح I_S + لزمرة الميثيل :



وهذا ما يغري بانضمام الجزء الموجب (H⁺) من الكاشف إلى (C-١) البروبين . وعامل حركي ينشأ بعد ضم الجزء الموجب من الكاشف ، في أثناء سير التفاعل ، إلى C-١ في جزيء البروبين . إذ ينتج عن ذلك شرجية كربون ثانوية أكثر ثباتاً من شرجية الكربون الأولية (فيما لو انضم إلى C-٢ في جزيء البروبين-١)



ويجدر أن نشير إلى أن الشرجية الكربونية الثالثية أكثر استقراراً من شرجية الكربون الثانوية وهذه أكثر استقراراً من شرجية الكربون الأولية :



ب - فعل فوق الأكاسيد (فعل كاراش) :

في حال وجود فوق الأكاسيد في وسط تفاعل ضم الكواشف الالكتروفيلية متباينة الأقطاب إلى الالكينات غير المتناظرة كالبروبين - ١ مثلاً ، فإن الضم يتم بألية جذرية ، ويختلف بذلك توجيه الضم إذ يتم عكس مركزو فينكوف :

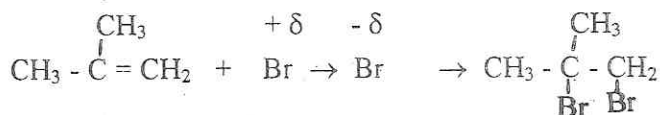
فوق الأكاسيد



١ - كلور البروبان

ج - ضم الهالوجينات :

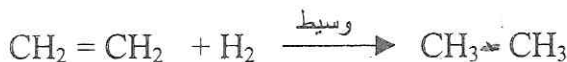
يستقطب جزيء الهالوجين (البروم مثلاً) عند دخوله ضمن الحقل الكهربائي للرابطة π ، كما أن استخدام مذيب قطبي كوسط للتفاعل يساعد في استقطاب جزيء البروم وتكتسب إحدى ذرتيه شحنة جزئية موجبة δ + مشكلة دقيقة إلكتروفيلية تهاجم الألكن بالرابطة الثنائية :



١ ، ٢ - ثنائي بروم - ٢ - ميتل البروبان - ١

د - الهدرجة :

تضم الألكينات الهيدروجين بوجود العوامل الوسيطة (Pt ; Pd ; Ni) معطية الألكانات الموافقة :

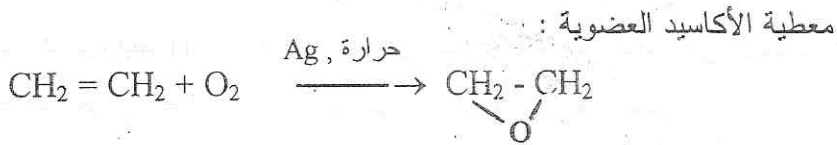


وتزداد الهدرجة بسهولة بنقصان عدد المتبادلات عند الرابطة الثنائية .

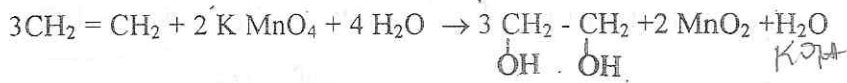
ه - الأكسدة :

تتأكسد الألكينات بإكسجين الهواء أو بالعوامل المؤكسدة الأخرى ويتعلق اتجاه الأكسدة بشروط التفاعل وطبيعة المؤكسدات المستعملة .

(أ) تضم الألكينات أكسجين الهواء بوجود عوامل وسيطة (كمعدن Ag)

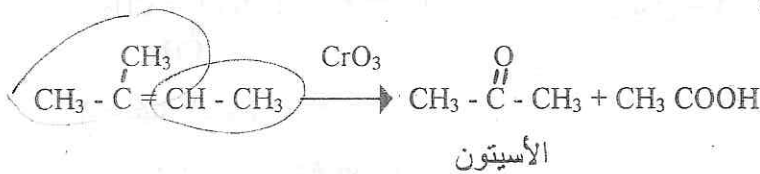


(ب) تتأكسد الألكينات بمحلول برمنغنات البوتاسيوم الممدد ، أو بفوق أكسيد الهيدروجين بوجود عوامل وسيطة (OsO_4 ; GrO_3 الخ) معطية أغوالاً ثنائية الوظيفة (الغليكولات) :



إيتلين غليكول

ويستعمل هذا التفاعل في الكشف الكيفي عن الرابطة الثنائية حيث يشير زوال لون البرمنغنات في وسط التفاعل إلى وجود الرابطة الثنائية في المركب المدروس . أما عند استعمال المحاليل المركزة لبرمنغنات البوتاسيوم والموكسدات القوية كحمض الأزوت وحمض الكروم ، فإن التفاعل يؤدي إلى فصم السلسلة الكربونية في مكان الرابطة ، مع تشكيل الكيتونات والحموض الكربوكسيلية ويمكن أن تتشكل الألدهيدات ، ويتعلق ذلك بنوع الركازة :

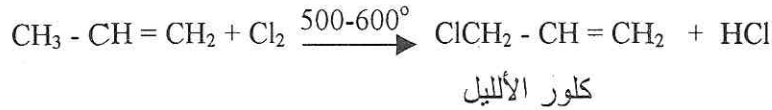
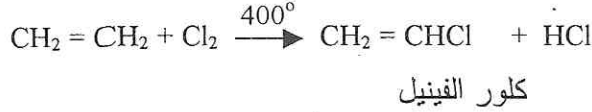


ويستعمل هذا التفاعل عادة لتحديد بنية الألكينات إستناداً إلى طبيعة المنتجات

المتشكلة .

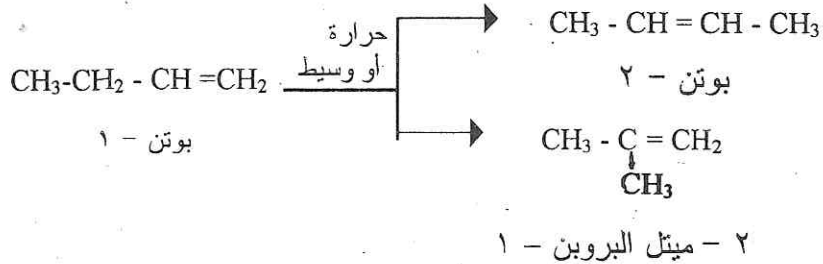
و - تفاعلات التبادل :

يمكن للألكانات بالإضافة إلى تفاعلات الضم أن تدخل في تفاعلات التبادل باشتراك الروابط C - H فيها ، ويجري التفاعل كما هي الحال في الألكانات في درجات الحرارة العالية وبوجود عوامل وسيطة (كضوء الشمس وغيره) .



ز - التماكب :

تعاني الألكانات عند تسخينها إلى درجات حرارة معينة من الحرارة أو بوجود العوامل الوسيطة إنزياحاً للرابطة الثنائية عن موضعها (باتجاه مركز الجزيء عادة) أو تغييراً في بنية السلسلة الكربونية أو كلاهما معاً :



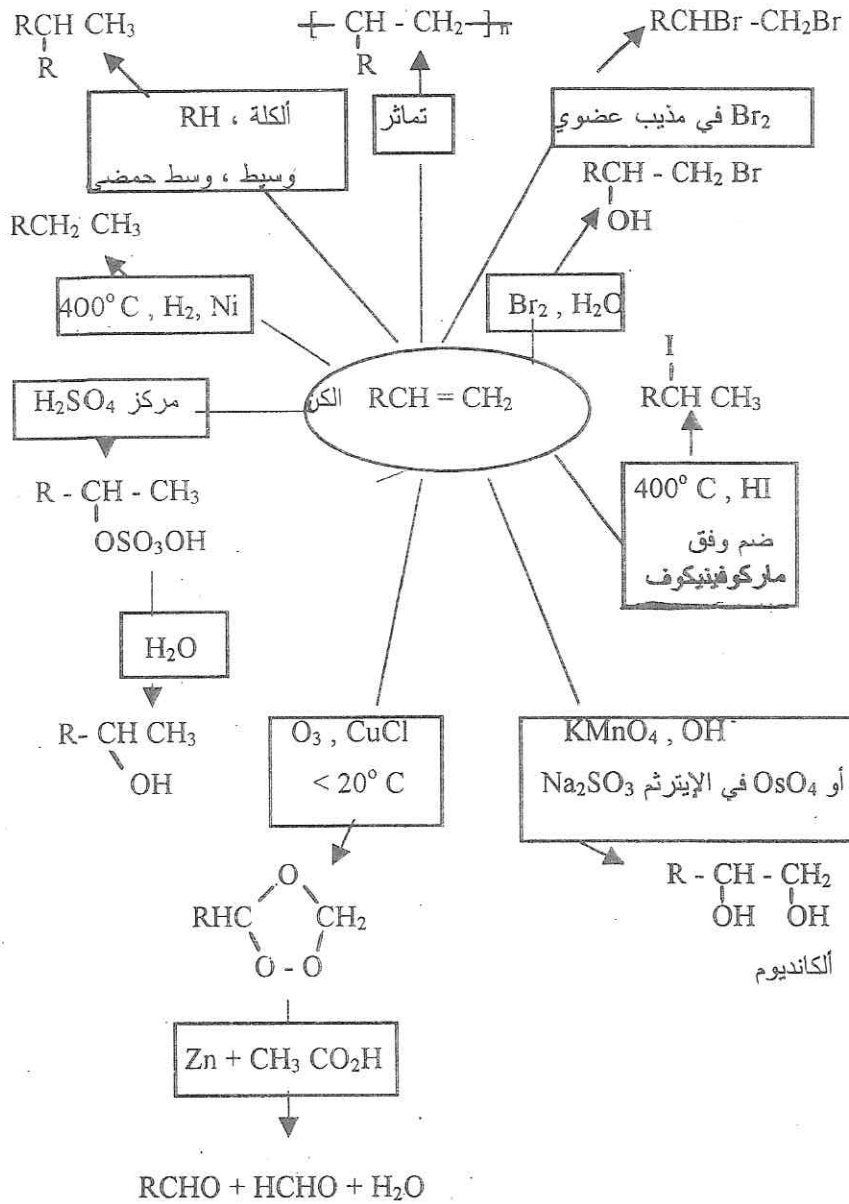
ح - تماثر (بلمرة) الألكانات :

يعرف التماثر بأنه عملية ضم جزيئات الألكانات بعضها مع البعض وتشكيل مركبات تختلف بعدد الجزيئات المتحدة ، فيتشكل مثلاً مركب ثنائي الحد عن اتحاد جزيئين فقط . ومركب ثلاثي الحد عن اتحاد ثلاث جزيئات وهكذا ... وعند اتحاد أعداد كبيرة من الجزيئات مع بعضها يؤدي التفاعل إلى تشكيل

مركبات ذات أوزان جزيئية ضخمة تعرف باسم عديدات الحد
(أو المتماثرات) . يتماثر الإيتلين مثلاً في شروط مختلفة ليعطي المتماثر
المعروف " البولي إيتلين " وفق المعادلة :



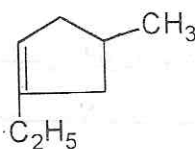
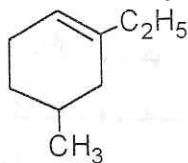
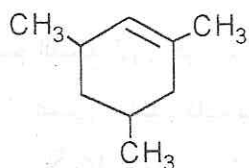
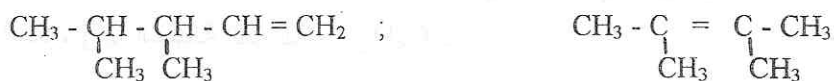
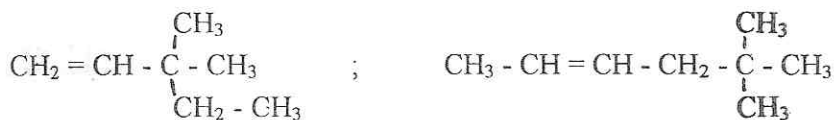
ويظهر الشكل (٤ - ٢) مخطط أهم تفاعلات الالكينات :



الشكل (٤ - ٢) مخطط تفاعلات الالكينات

أسئلة وتمارين - ٤

١ - أكتب تسمية المركبات التالية وفق قواعد IUPAC :



٢ - أكتب الصيغ المنشورة للاكنات الموافقة للصيغة C_5H_{10} وأعط

تسميتها وفق IUPAC وأشر إلى المماكبات الهيكلية ، والمماكبات الموضعية منها .

٣ - أكتب الصيغتين المنشورتين لمقرون ومفروق البنتن - ٢ .

٤ - أكتب تفاعل كل من ٢ - ميتل البوتن - ١ ، و ٢ - ميتل البوتن - ٢

مع كل من الكواشف التالية :

أ) HCl ب) Br_2

ج) H_2O في وسط حمضي د) HCN

هـ) H_2 بوجود Pt

الفصل الخامس

Alkynes Acetylenes الألكينات (الأستيلينات)

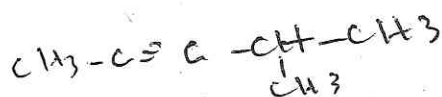
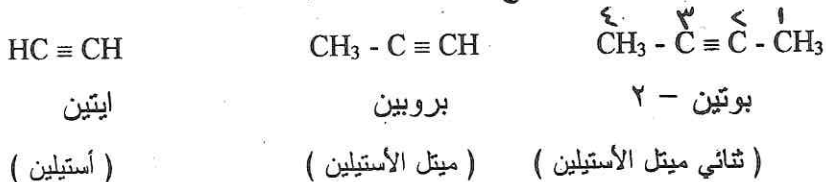
الألكينات :

هي الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة التي تملك في جزيئاتها رابطة ثلاثية واحدة ، ولها الصيغة المجملة C_nH_{2n-2} .

٥ - ١ - التسمية :

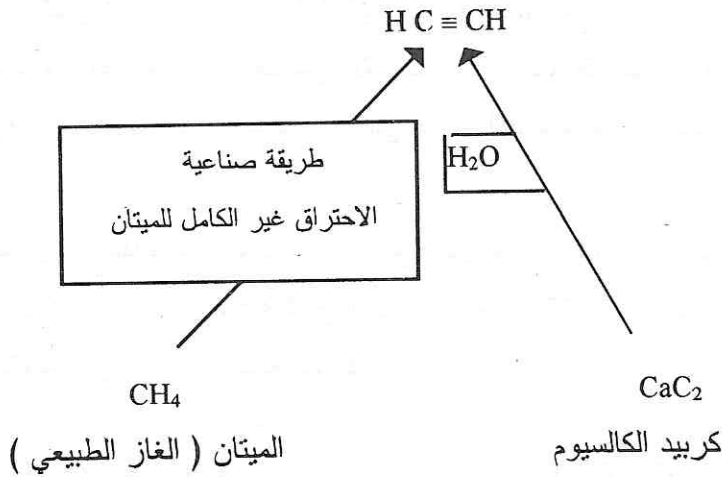
إن الاسم الشائع لأول فرد من أقران الألكينات هو الأستيلين C_2H_2 ولذلك غالباً ما تدعى الألكينات بالأستيلينات ، وتعد كمبادلات لذرتي الهيدروجين في الأستيلين مثل ميتيل الأستيلين وثنائي ميتيل الأستيلين .

وتسمى الألكينات وفق نمط تسمية الـ IUPAC عادة بصورة مماثلة للالكينات بعد إستبدال النهاية (ن) في إسم الالكينات الموافق لأطوال سلسلة كربونية تحوي الرابطة الثلاثية بالنهاية (ين ine) . وترقم السلسلة الكربونية بدءاً من الطرف الأقرب للرابطة الثلاثية التي يشار إلى موضعها برقم أولى ذرات الكربون فيها . ونوضح ذلك بالأمثلة التالية :



٥ - ٢ - طرائق التحضير :

يرى على الشكل (٥ - ١) مخطط طرائق اصطناع الأسيتلين .



الشكل (٥ - ١) مخطط اصطناع الاسيتلين

٥ - ٣ - البنية والفعالية :

يتأتى عن البنية الألكترونية للرابطة الثلاثية التي شرحت سابقاً نتائج فراغية والكرونية متداخلة .

من ناحية فراغية تقع الروابط الثلاث بين الذرات الأربع المكونة للنظام الأسيتيليني على استقامة واحدة ، ولذلك فليس للالكينات متماكبات هندسية كما هي الحال في الاكينات ، على الرغم من إعاقة الدوران حول الرابطة كربون - كربون . ويؤدي ارتفاع الكثافة الألكترونية - π في الفراغ الكائن بين ذرتي كربون الرابطة الثلاثية إلى جذب نواتي الكربون الموجبتى الشحنة فتقتربا ، ويغدو طول الرابطة الثلاثية (0.120 ن.م) أقل من طول الرابطة الثنائية (٠.١٣٣ ن.م) .

أما من الناحية الألكترونية فيمكن أن نتوقع ونتيجة الكثافة الألكترونية π - العالية في الروابط الثلاثة ، أن الألكينات أكثر فعالية من الالكنات وخاصة تجاه الضم الالكتروفيلي ولكن الواقع عكس ذلك . ويعلل ذلك بأن الكثافة الألكترونية π - للرابطة الثلاثية ونتيجة لقصر الرابطة - تتوضع في حيز ضيق وبصورة أكثف من الالكنات ولذلك تغدو أقل حركية فتتخضع استقطابية الرابطة الثلاثية ، وتتاقص بالتالي فعالية الجزيء تجاه تفاعلات الضم الالكتروفيلي .

يؤدي إرتباط مانح للالكترونات مع إحدى كربوني الرابطة الثلاثية في جزيء الألكين إلى إزاحة الكترونات الرابطة نحو الكربون الآخر للرابطة الثلاثية فتتقطب الرابطة كما يتضح مما يلي :



ونتيجة للفرق الكبير بين كهسليتي الكربون - SP (3.2) والهيدروجين (2.1) تصبح الرابطة $\text{H} \rightarrow \text{C}$ في الألكينات أكثر قطبية ويصبح الهيدروجين زلوقاً، وتغدو الصفات الحمضية واضحة في الألكينات .

٥ - ٤ - الخواص الفيزيائية :

تتميز الحدود من C_2H_2 وحتى C_4H_6 بكونها غازات في درجة الحرارة العادية وإعتباراً من C_5H_8 وحتى $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ سوائل ، وإعتباراً من $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ مواد صلبة . وتتغير الخواص الفيزيائية في سلسلة الألكينات بشكل مشابه لتغيرها في الالكنات . ويؤثر موضع الرابطة على قيمة درجة الغليان بشكل أكبر من تأثير موضع الرابطة الثنائية في الالكنات .

٥ - ٥ - الخواص الكيميائية :

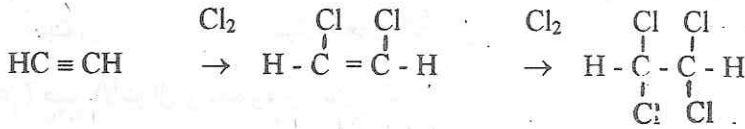
تتميز الألكينات بميلها للدخول في تفاعلات الضم والتبادل ويمكن لتفاعلات الضم أن تتم بمرحتين متتاليتين : حيث تتشكل الألكانات أو مشتقاتها في المرحلة الأولى والألكانات أو مشتقاتها في المرحلة الثانية بالإضافة إلى ذلك يتميز الأستيلين ومشتقاته (الألكينات - ١) بسهولة إستبدال هيدروجين الرابطة الثلاثية فيها ($R - C \equiv C - H$) وأهم تفاعلات هذه المركبات :

٥ - ٥ - ١ - تفاعلات الضم :

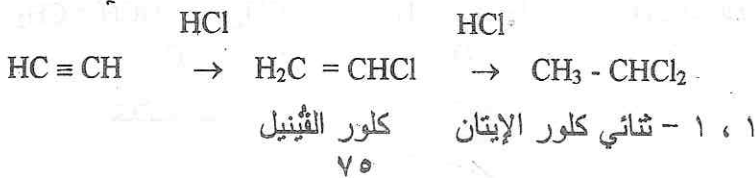
(أ) تفاعلات الضم الالكتروفيلي :

أشرنا سابقاً إلى أن الكثافة الألكترونية - π للرابطة الثلاثية تعد هدفاً لهجوم الدقائق الالكتروفيلية ولذلك تميل الألكينات إلى الدخول في تفاعلات الضم الالكتروفيلي .

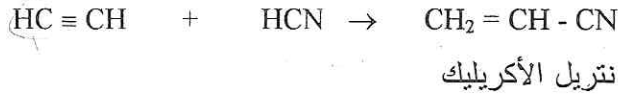
(١) الهلجنة : ويتم التفاعل على مرحلتين متتاليتين وتكون المرحلة الأولى أقل سرعة من المرحلة الثانية :



(٢) ضم هالوجينات الهيدروجين : ويتم الضم مباشرة أو بوجود بعض الوسطاء مثل : CuCl_2 , HgCl_2 وغيرها وتجرى عملية الضم وفق قاعدة مركوفينكوف :



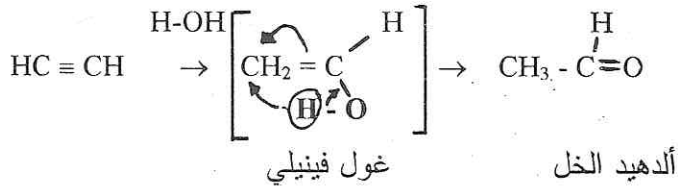
٣) ضم سيان الهيدروجين :



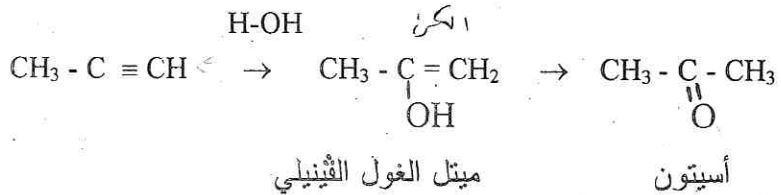
ولنتريل الأكريليك أهمية في إنتاج الممتاثرات التي تلقى استعمالات كثيرة .

٤) ضم الماء :

يضم الأستيلين الماء بوجود عوامل وسيطية (HgSO_4 في H_2SO_4) ويتماكب منتج الضم متحولاً إلى ألدهيد الخل :

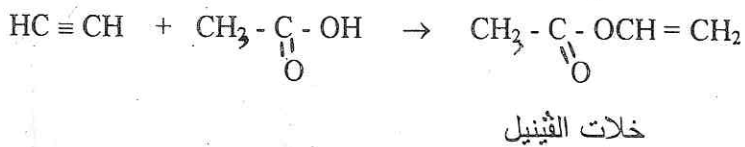
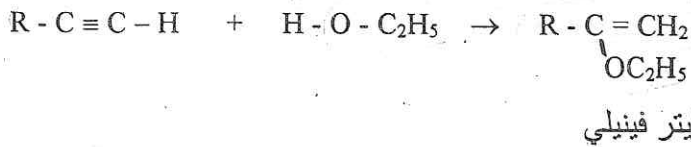


بينما تعطي الألكينات الأخرى الكيتونات الموافقة :



٥) ضم الأغوال والحموض الكربوكسيلية :

تتم هذه التفاعلات بوجود وسيط ككلور البور مثلاً :

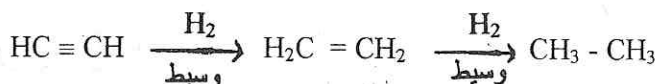


وتستخدم هذه المواد في صناعة المتماثرات وتلاقي إستعمالات متنوعة .

ب (الهدرجة :

تضم الألكينات الهيدروجين بوجود بعض الوسطاء مثل (Ni , Pt , Pd)

ويجري التفاعل وفق المخطط التالي :

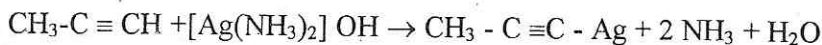
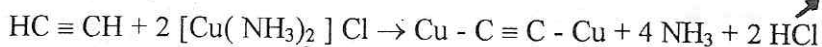


ومن الممكن إيقاف الهدرجة عند تشكل الالكن إذا ما أستخدمت وسطاء أقل نشاطاً (Pd المحمول على كربونات الكالسيوم ، وبوجود كمية قليلة من خلاص الرصاص) .

٥ - ٥ - ٢ - تفاعلات التبادل :

بيدي الأستيلين ومشتقاته الأحادية التبادل (R - C ≡ CH , HC ≡ CH)

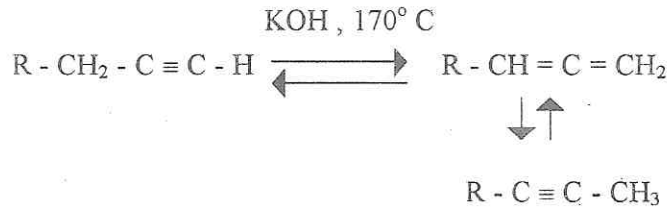
خواص حمضية واضحة - كما أشرنا إلى ذلك سابقاً - وذلك بسبب قطبية الرابطة : $\text{H}^{+\delta} \leftarrow \text{C}^{-\delta} \equiv \text{R} - \text{C}$ وهكذا يتفاعل الأستيلين عند تمريره عبر محاليل كلور النحاس النشاردي $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ أو هيدروكسيد الفضة النشاردي $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH}$ معطياً أستيلينيد النحاس (راسب بني) أو الفضة (راسب أبيض مصفر) على التوالي :



٥ - ٥ - ٣ - تفاعلات التماكب :

تتماكب الألكينات أحادية التبادل بتأثير ماءات البوتاسيوم إلى الألكينات

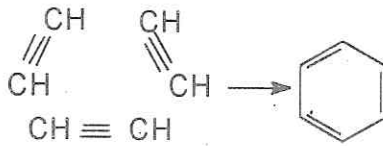
ثنائية التبادل :



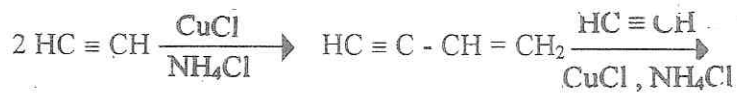
٥ - ٤ - التماثر :

تتميز الألكينات بميل للتماثر أكبر من الالكينات ويمكن الحصول على ثنائيات أو متعددات حدود خطية أو حلقيّة وذلك بحسب شروط التفاعل :

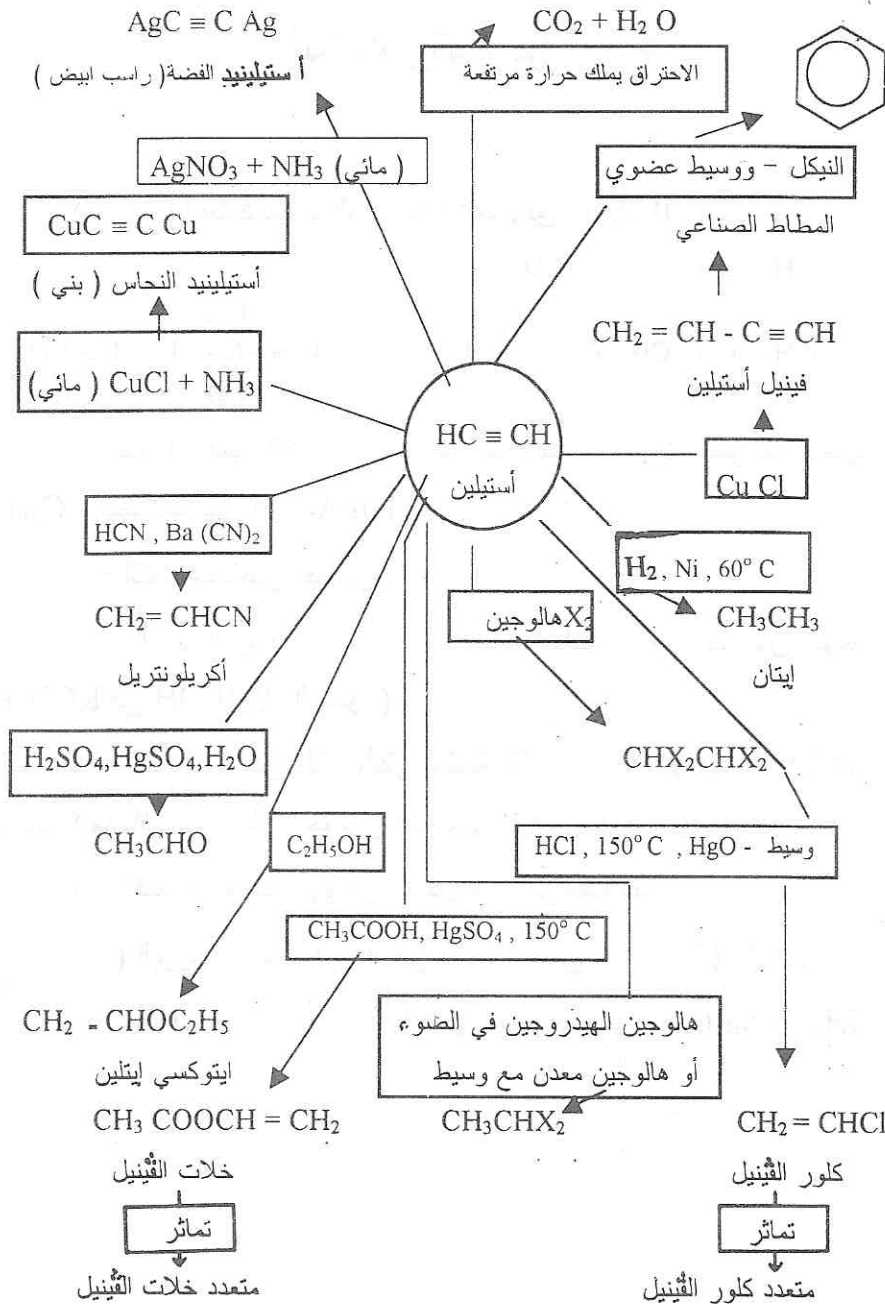
(١) تعطي الألكينات بوجود أملاح النيكل المعقّدة وغيرها البنزن ومشتقاته



(٢) يتماثر الأستيلين خطياً بوجود كلور النحاسي في محلول كلور الأمونيوم ليعطي فئيل الأستيلين (I) وثنائي فئيل الأستيلين (II) :



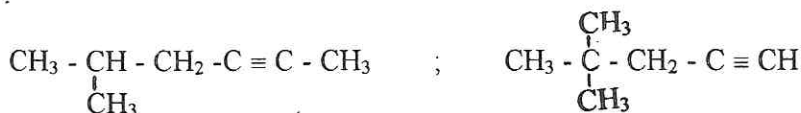
ويرى على الشكل (٥ - ٢) - مخطط تفاعلات الأستيلين :



الشكل (٥ - ٢) مخطط تفاعلات الأستيلين

أسئلة وتمارين - ٥

١ - أ) أعط تسميات المركبات التالية وفق IUPAC



ب) أكتب الصيغ المنشورة لمركبات الألكينات الموافقة للصيغة

C_5H_8 وأعط تسميتها وفق IUPAC .

٢ - أكتب مخططي تحضير :

أ) البروبين من ١ ، ٢ - ثنائي بروم البروبان بوجود

(KOH في $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ المطلق) .

ب) ما الرابطة الأكثر قطبية C - H في الإيثيلين أم الأستيلين

ولماذا ؟ ما تأثير ذلك على الخواص الحمضية لكل منهما ؟

٣ - أكتب تفاعلات البروبين مع كل من الكواشف التالية :

أ) البروم (ب) H_2O في وسط حمضي (ج) HCN

د) HX (هـ) CH_3OH في وسط حمضي (و) Na أو NaH

الفصل السادس

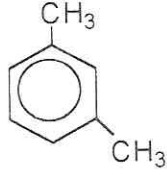
الفحوم الهيدروجينية العطرية (الأرنات)

أطلقت تسمية المركبات العطرية على مجموعة من المواد مثل الصموغ والبلاسم ، التي كانت قد عزلت من بعض النباتات الزكية الرائحة . ومنذ ذلك الحين تركزت هذه التسمية لمجموعة كبيرة من المركبات العضوية ، التي تملك سمات مشتركة في بنيتها وخواصها ، وتوحدت تلك السمات المشتركة المميزة لهذه المركبات عن غيرها تحت مفهوم العطرية .

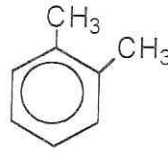
ومن بين المركبات العطرية يتمتع البنزن ومشتقاته بأهمية فائقة . ويعد البنزن الوحدة البنائية الرئيسية لهذه المركبات . وتسمى فحوم الهيدروجين البنزنية بالمركبات العطرية أو الأرنات .

٦ - ١ - التسمية :

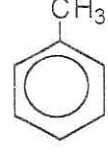
يطلق على بعض المركبات العطرية الكثيرة الاستعمال عادة أسماء شائعة تتعلق بظروف الحصول عليها ، وتسمى الفحوم الهيدروجينية العطرية كمتبادلات في البنزن ، أول أقرانها ، وذلك بتسمية السلسلة الجانبية واتباعها بكلمة بنزن وعند وجود أكثر من متبادل واحد ، تسمى المتبادلات حسب تزايد تعقيدها ، ويشار إلى مواضعها بالخزمات أرتو (O -) ، وميتا (m -) وبارا (P -) .



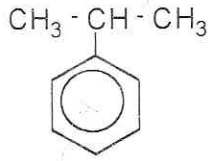
m - الكزيلين
(m - ثنائي ميتل البنزن)



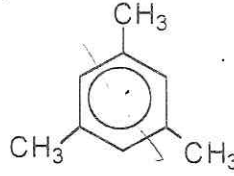
O - الكزيلين
(O - ثنائي ميتل البنزن)



التولوين
(ميتل البنزن)



الكومن



الميزيتلين



P - الكزيلين

(P - ثنائي ميتل البنزن) (متناظر ثلاثي ميتل البنزن) (ايزوبروبيل البنزن)

التسمية المنهجية (حسب قواعد الـ IUPAC) .

تم تسمية المركبات العطرية وفق قواعد الـ IUPAC كما يلي :

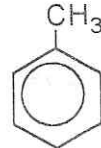
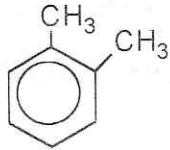
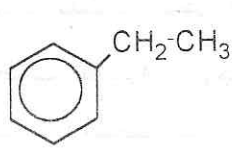
١) تحافظ هذه القواعد على التسميات الشائعة للبنزن وأقرانه البسيطة (التولوين والكيلين الخ) .

٢) تعتبر الفحوم الهيدروجينية العطرية كمشتقات للبنزن (أو أحد أقرانه البسيطة) .

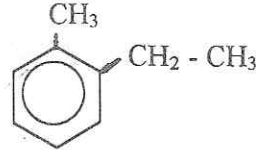
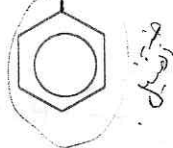
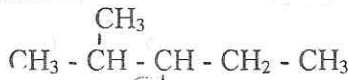
٣) يشار إلى مواضع الجذور المختلفة بأرقام بحيث تكون تلك الأرقام أصغر ، وترتب الجذور حسب تزايد تعقيدها وعند وجود متبادلين فقط في الحلقة يمكن الاستعاضة عن الأرقام بالخرمات أرتو وميتا وبارا .

٤ - عند تسمية المركب كمشتق لأحد أقران البنزن البسيطة يعطى الرقم الأصغر لمتبادلات القرين المعتبر أساساً في التسمية .

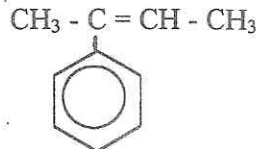
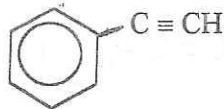
٥ - يمكن إعتبار المركبات العطرية كمشتقات للفحموم الهيدروجينية الأليفاتية المفتوحة (وخاصة عندما تكون سلاسلها الكربونية طويلة) التي أستبدلت فيها إحدى ذرات الهيدروجين بجذر عطري أحادي التكافؤ مثل الفينيل - C_6H_5 الذي يرمز إليه بالرمز - Ph ، ويشار إلى موضع الجذر العطري برقم ذرة الكربون المرتبط بها ونبين ذلك بالأمثلة التالية :



ميثل البنزن ١ ، ٢ ثنائي ميثل البنزن إيتل البنزن
(فينيل الميثان) (أو - O الكزيلين) (فينيل الإيتان)

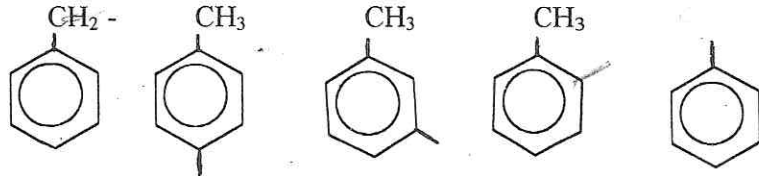


١ - ميثل - ٢ - إيتل البنزن ٢ - ميثل - ٣ - فينيل البنتان
(- O إيتيل التولوين)



٢ - فينيل البوتن - ٢ فينيل الأستيلين

ويرمز للجذور العطرية بالرمز (- Ar) الذي يشير إلى طبيعتها دون أن يحدد هويتها وأكثر الجذور العطرية إنتشاراً هي :

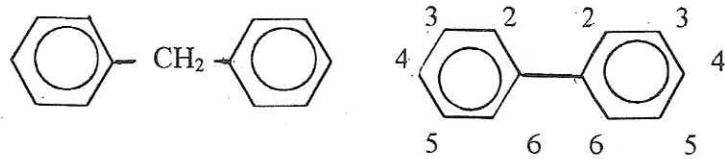


الفينيل - O - التوليل - m - التوليل - P - التوليل البنزيل

أما المركبات العطرية متعددة النوى البنزنية فتسمى كما يلي :

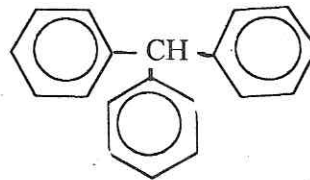
أ - إحتفظت التسمية المنهجية للمركبات العطرية متعددة النوى البنزنية

غير المتكاثفة بتسميتها الشائعة التالية :

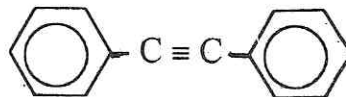


ثنائي فينيل الميتان

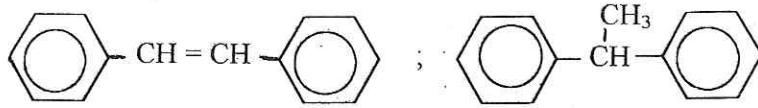
ثنائي الفينيل



ثلاثي فينيل الميتان

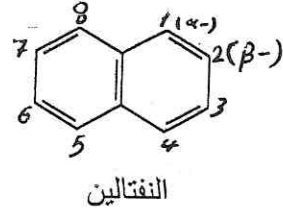
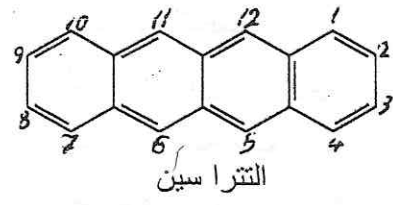
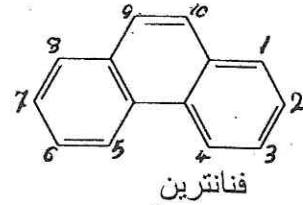
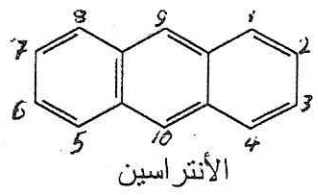


ثنائي فينيل الأستيلين



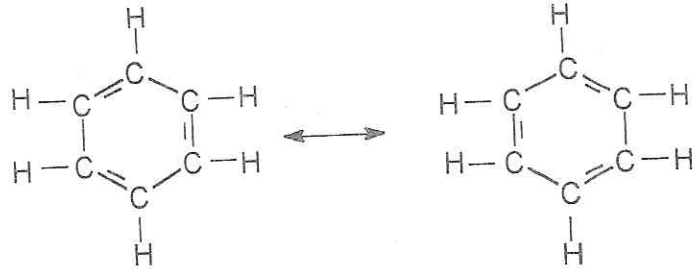
ثنائي فينيل الإيتان (غير متناظر) ثنائي فينيل الإيتلين (متناظر)
 (١ ، ١ - ثنائي فينيل الإيتان)

ب- أما المركبات العطرية متعددة النوى العطرية المتكاثفة فترقم الحلقات فيها كما هو مبين أدناه ، ويشار إلى موقع المتبادلات في حال وجودها بالأرقام الموافقة ويراعى في كتابتها الترتيب الهجائي اللاتيني :



٦ - ٢ - بنية البنزن والعطرية :

في عام ١٨٦٥ بين العالم الألماني كيكولة أن جزئ البنزن عبارة عن حلقة مكونة من ست ذرات كربون تحوي على ثلاث روابط ثنائية مترافقة (متناوبة) . وتعكس هذه الصيغة بدقة تماثل ذرات الكربون في البنزن .



غير أن هذه الصيغة لا تفسر العديد من خواص البنزن ، فالبنزن لا يميل إلى الدخول في تفاعلات الضم بالرغم من عدم إشباعه ، ولا يزيل لون الماء البرومي أو محلول برمغنات البوتاسيوم ، أي لا يعطي التفاعلات الكيفية المميزة للمركبات غير المشبعة . ويتفاعل البنزن بوجود وسطاء مع الهالوجينات مثلاً معطياً منتجات تبادل لمنتجات ضم ، ولذلك ، فإن مشكلة بنية البنزن استأثرت باهتمام الباحثين لمدة عشرات السنين .

وفقاً لنتائج نظرية المحطات الجزيئية : فإن لجزيء البنزن شكلاً سداسياً مستوياً منتظماً ، وكل ذرات الكربون فيه توجد في حالة التهجين SP^2 وترتبط كل ذرة كربون فيه مع ذرتي كربون مجاورتين برابطتي σ - ورابطة σ - أخرى مع ذرة هيدروجين واقعة في مستوى الحلقة ، وتساوي كلاً من الزوايا التكافؤية بين رابطتي σ - فيه 120° درجة .

وهكذا تشكل ذرات الكربون الست الموافقة والواقعة في مستو واحد

الهيكل σ - الشكل (٦ - ١ - أ)

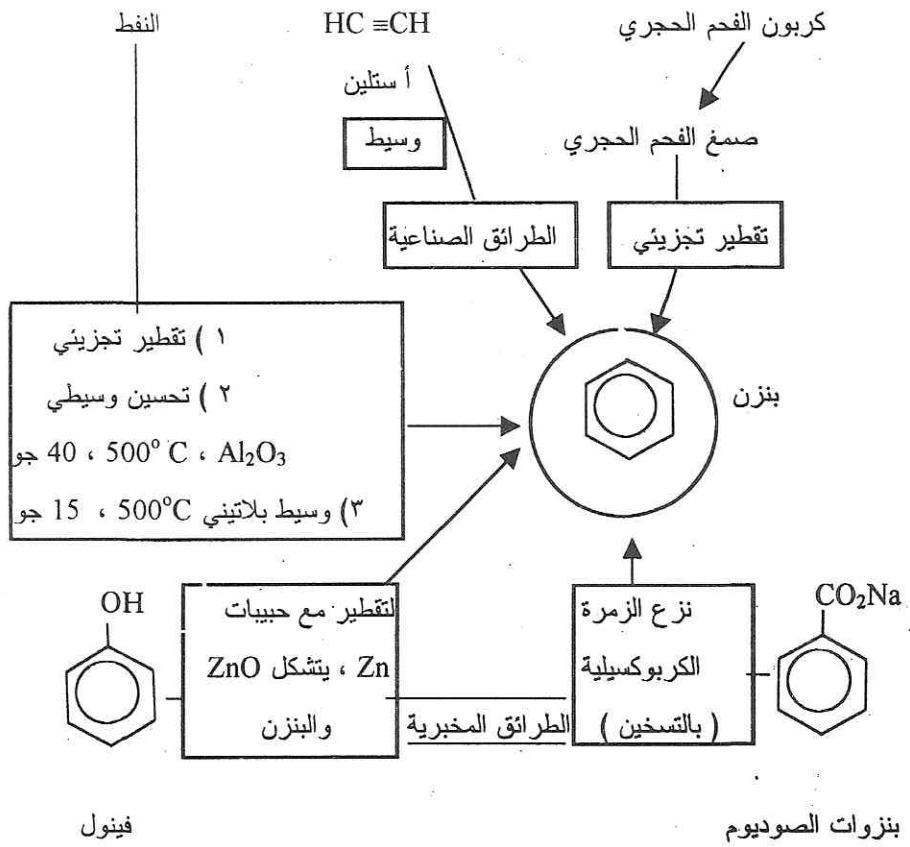
تملك كل ذرة كربون في جزيء البنزن محطاً P_z - واحداً غير هجين وتتوضع المحطات الستة بصورة عمودية على الهيكل σ - متوازية مع بعضها البعض وعندما تتراكب (تتداخل) جانبياً لتشكل محطاً جزيئياً واحداً يحوي ستة إلكترونات ، أي يتحقق الترافق الحلقي (الدائري) .

وتتوضع أكبر كثافة الكترونية في هذه الجملة الترافقية فوق وتحت مستوي الهيكل σ للجزيء متوزعة بصورة متجانسة على كل ذرات كربون الحلقة (الشكل ٦ - ١ - ب) ، ونتيجة لذلك فإن كل الروابط ما بين ذرات الكربون في البنزن متساوية الطول (١,٣٩ ، ن . م) وتقع قيمتها بين طولي الرابطة الأحادية (١,٥٤ ، ن . م) والرابطة الثنائية (١,٣٣ ، ن . م) ويعبر عن تساوي الروابط برسم دائرة داخل الحلقة (الشكل ٦ - ١ - ج) يعطي الترافق الحلقي في النواة العطرية وقرأ في الطاقة مقداره (١٥٠) ك/ج/مول وتدعى هذه الطاقة بطاقة الطنين أو الترافق أو اللاتوضع . ويلزم لتخريب الجملة العطرية للبنزن طاقة مساوية لطاقة الطنين .

يعبر عن مجمل خواص البنزن بمفهوم شامل هو مفهوم العطرية وقد صاغ الفيزيائي الألماني هيوكل مفهوم ظاهرة العطرية بصورة عامة ، ودعيت صياغته تلك بقاعدة هيوكل . وفقاً لقاعدة هيوكل يجب أن يملك الجزيء العطري الهيكل σ المستوي والحلقي وأن يكون عدد الألكترونات π في المحط الجزيئي الموحد (المعمم) للمركب العطري مساوياً لـ $4n + 2$ حيث : $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ في هذه الحالة فحسب يتمتع الجزيء بطابع عطري .

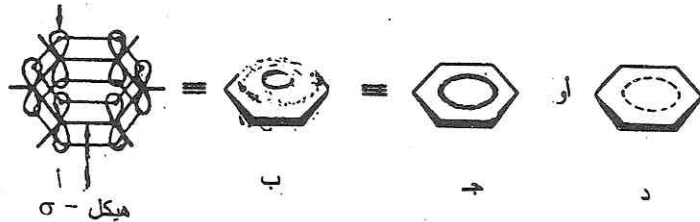
٦ - ٣ - طرائق التحضير :

يرى على الشكل (٦ - ٢) مخطط طرائق اصطناع البنزن .



الشكل (٦ - ٢) مخطط طرائق اصطناع البنزن

المحطات الذرية P_Z



الشكل (٦ - ١ - أ - ب - ج) بنية جزيء البنزن

٦ - ٤ - الخواص الفيزيائية :

إن الأقران الأولى للبنزن مثل التولوين والكزيلين تكون سائلة في درجة الحرارة العادية ولها رائحة نفاذة مميزة . وتحل اليود والكبريت والمواد الدسمة والكاوتشوك . أما الأقران العليا كالميزيتلين والنفثالين والأنتراسين الخ ، فهي مواد صلبة كما تتصف جميع هذه المركبات بسميتها وتصنف ضمن المواد المسرطنة .

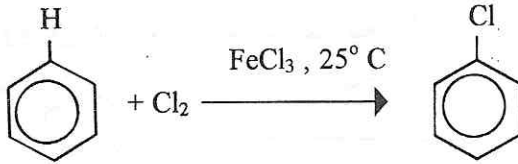
٦ - ٥ - الخواص الكيماوية :

إن للجملة الترافقية في جزيئات الأرنات الدور الرئيسي في تحديد خواصها الكيماوية فالارنات تميل إلى الدخول في تلك التفاعلات التي تحافظ على عطريتها أثناء جريانها أي إلى تفاعلات التبادل أما في التفاعلات التي تؤدي إلى تخريب العطرية مثل تفاعلات الأكسدة والإرجاع والضم فلا تدخل إلا بشروط قاسية .

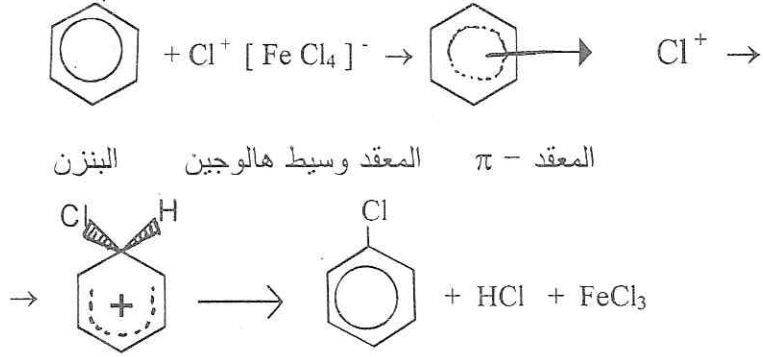
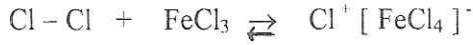
٦-٥-١ - تفاعلات الحلقة العطرية

(١) الهلجنة :

لايتفاعل البنزن مع الكلور أو البروم في الشروط العادية إلا بوجود وسطاء مثل $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlBr_3$, $AlCl_3$ وتتشكل بنتيجة تفاعل الهلجنة الارنات الهالوجينية المتبادلة :



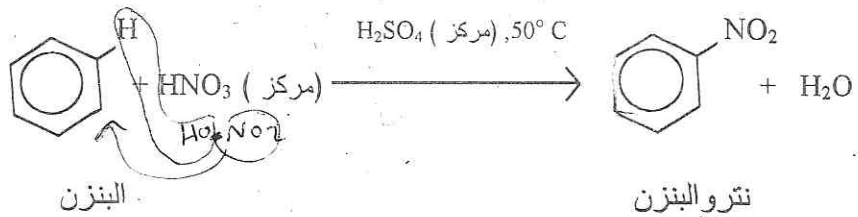
يستقطب الوسيط جزيء الهالوجين المعتدل مشكلاً معه معقداً تكون فيه الرابطة بين ذرتي الهالوجين شديدة الاستقطابية ، ونتيجة لذلك يتشرد المعقد معطياً شرجبة هالوجين تلعب دور الدقيقة الالكتروفيلية :



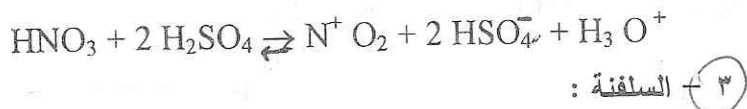
ويستخدم تفاعل الهلجنة لتحضير وإنتاج المشتقات العطرية الكلورية والبرومية ، ويكون تفاعل الهلجنة بالفلور عاصفاً بسبب فعالية الفلور المفرطة ، ولذلك لا يمكن الحصول عملياً على مشتقات التبادل الفلورية . أما اليود وبسبب انخفاض فعاليته فقلما يستخدم في عمليات الهلجنة .

٢- النترجة :

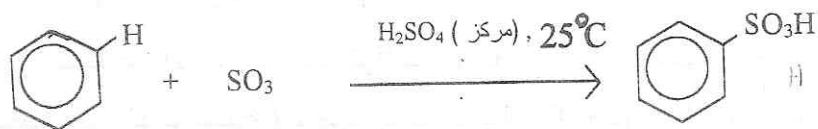
يتفاعل البنزن ببطء مع حمض الأزوت المركز ، وعندما نضيف إلى جملة التفاعل حمض الكبريت الكثيف فإن التفاعل يجري بسهولة معطياً منتج النترجة ولذلك يستخدم لنترجة الأرنات مزيج من حمض الأزوت وحمض الكبريت الكثيفين ، ويدعى هذا المزيج بمزيج النترجة (أو المزيج المنترج) :



إن الألكتروليفيل المهاجم في هذا التفاعل هو عبارة عن شرجبة النترويل
 (زمرة النترو) $N^+O_2^-$ التي تتشكل نتيجة تفاعل حمض الآزوت وحمض
 الكبريت الكثيفين:



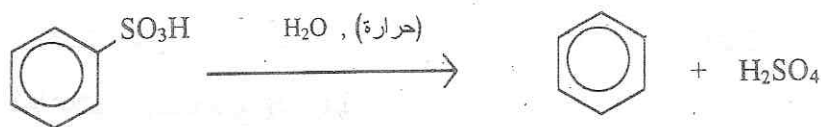
يتم بنتيجة هذا التفاعل إستبدال الهيدروجين في النواة العطرية بزمرة
 سلفونيك SO_3H - . يتفاعل البنزن في درجة حرارة المخبر مع حمض
 الكبريت الدخاني (الذي يحوي على SO_3 منحلأ فيه) ويلعب ثلاثي أكسيد
 الكبريت هنا دور الكاشف الألكتروليفيلي :



البنزن

حمض البنزوسلفونيك

وخلافاً لكل تفاعلات التبادل الألكتروليفيلي في الأرنات فإن تفاعل السلفنة
 هو تفاعل عكوس ويمكن أن يجري تفاعل إزالة السلفنة إذا لم يكن تركيز حمض
 الكبريت الدخاني أعلى من تركيز معين يدعى بالتركيز الحرج للسلفنة .



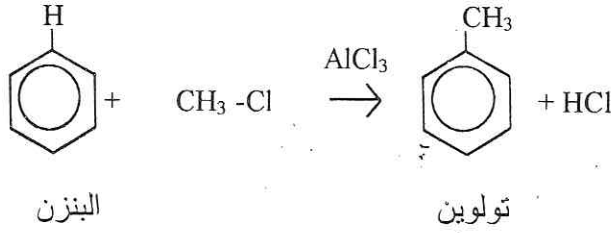
حمض البنزوسلفونيك

البنزن

(؛ تفاعلات فريدل - كرافت

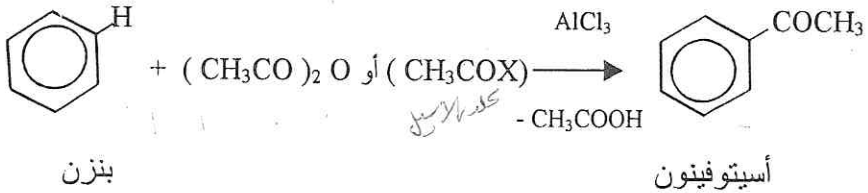
(أ) ألكلة الأرنات : تتفاعل الأرنات مع هالوجينات الألكانات بوجود
 وسطاء ($AlBr_3$, $AlCl_3$) معطية المشتقات الألكيلية للأرنات ، ويساهم

الوسيط في تقطيب الرابطة كربون - هالوجين (C - X) في جزيء هالوجين الألكان مساعداً بذلك على تشكيل الدققة الالكتروفيلية .



(ب) أسيلة الارنات :

تفاعل الارنات مع كواشف الأسيلة (بلا ماء الحموض أو هالوجين الحموض الكربوكسيلية) بوجود وسطاء فريدل - كرافت ($AlBr_3$, $AlCl_3$..) معطية المشتقات العطرية المؤسيلة ، ويمثل دور الوسيط هنا دوره في كل من تفاعلي الأكلة والهلجنة :

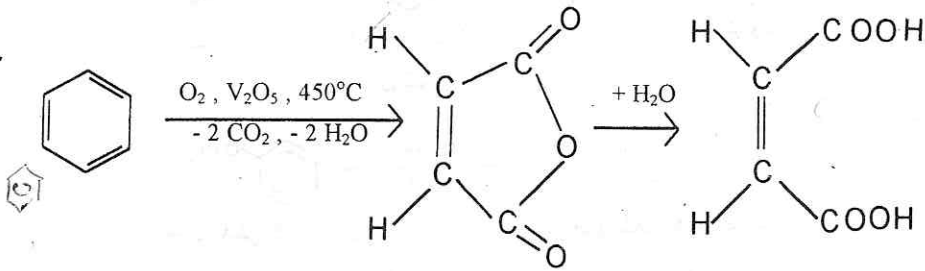


تفاعلات الأكسدة والارجاع :

(أ) الأكسدة : تعد ثباتية الارنات تجاه تفاعلات الأكسدة سمة مميزة لها وفي الشروط العادية لاتتأكسد الارنات مع المؤكسدات القوية مثل حمض الأزوت أوالمزيج الكرومي أو برمنغنات البوتاسيوم . وهي بذلك تماثل الألكانات ببياتيتها تجاه تفاعل الأكسدة ، ولكنها يمكن أن تخضع للأكسدة عند توفير

شروط قاسية وبوجود وسطاء فمثلاً ، يتأكسد البنزن في الدرجة (٤٥٠ درجة مئوية) بوجود خماسي أكسيد الفاناديوم والأكسجين معطياً بلا ماء حمض المالينك الذي يتحول تحت تأثير الماء إلى حمض المالينك :

مركب رابطة
صغير ذرارة
الذرة



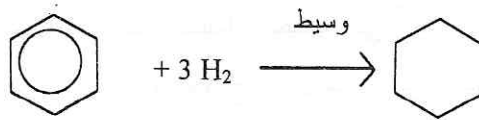
البنزن

بلا ماء حمض المالينك

حمض المالينك

(ب) الهدرجة :

يجري تفاعل الهدرجة في شروط قاسية بوجود وسطاء (Pd , Pt , Ni) وتؤدي هدرجة البنزن بوجود النيكل إلى تشكل حلقي الهكسان :

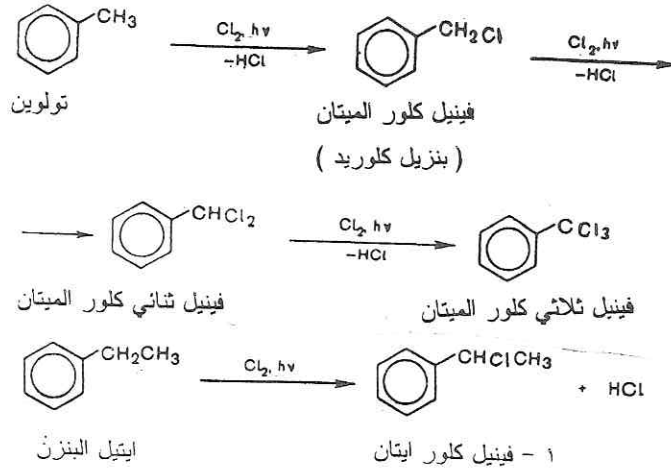


البنزن

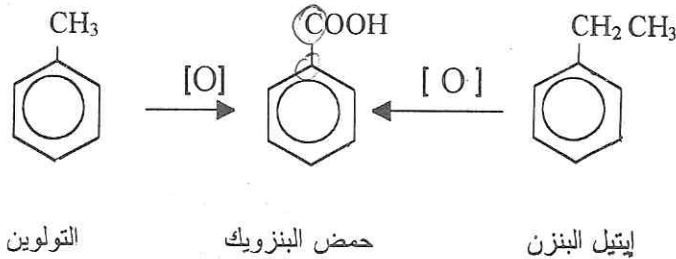
حلقي الهكسان

٦ - ٥ - ٢ - تفاعلات السلسلة الألكيلية للأرنات :

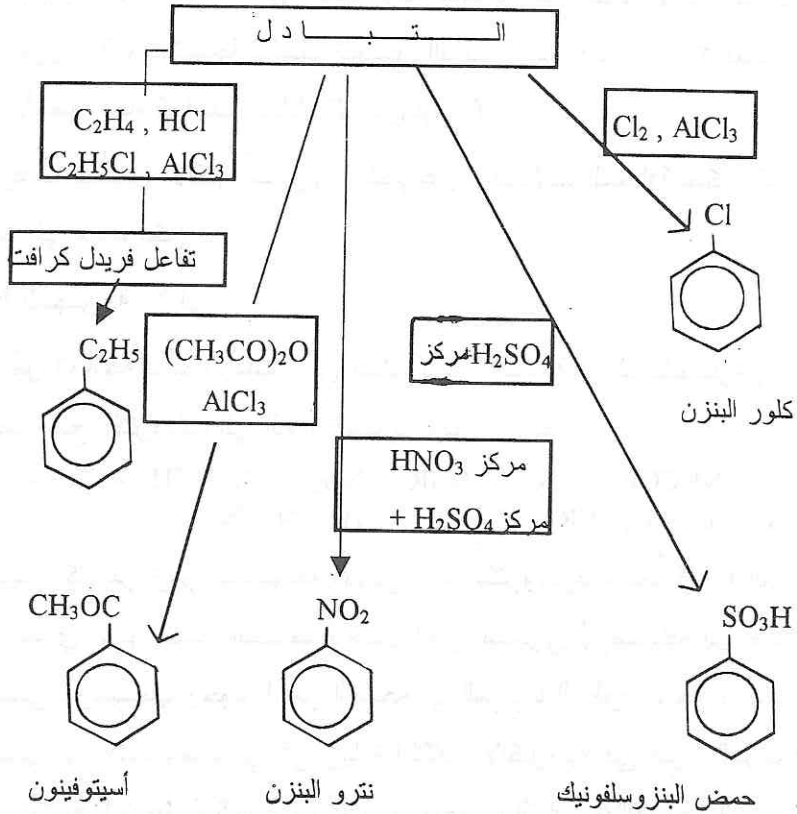
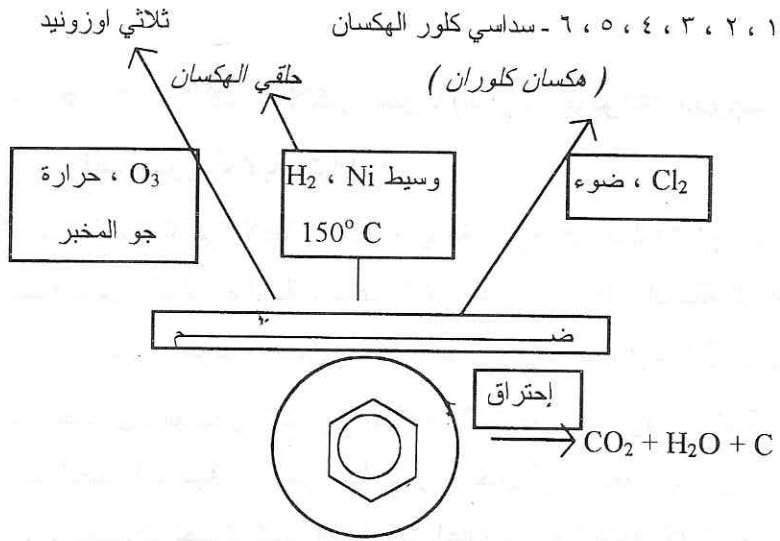
(أ) الهلجنة : تبدي مشتقات البنزن الألكيلية العديد من الخواص الكيماوية المرتبطة بوجود زمرة ألكيل في جزيئاتها ، إذ تساهم السلسلة الجانبية في تفاعلات الهلجنة الجارية في شروط التبادل الجذري ، ويتم دائماً إستبدال هيدروجينات ذرة كربون السلسلة الجانبية المرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية مهما كان طول السلسلة الجانبية :



ب) الأوكسدة : تتأكسد السلسلة الجانبية في الكيالات البنزن بالمؤكسدات القوية مثل حمض الأزوت أو المزيج الكرومي أو برمنغنات البوتاسيوم ومهما كان طول السلسلة الجانبية فإن انفصام الرابطة جراء الأوكسدة يجري دائماً بين ذرة الكربون المرتبطة مباشرة بالنواة العطرية وذرة الكربون الألكيلية المرتبطة معها وتوضح ذلك بالمثل التالي :



ويرى على الشكل (٦ - ٣) مخطط تفاعلات البنزن .



الشكل (٦ - ٣) مخطط تفاعلات البنزن

٦ - ٥ - ٣ - الأفعال الالكتروميرية (الحركية) وقواعد التوجيه :

في مشتقات البنزن أحادية التبادل :

أشير سابقاً إلى الأفعال الالكتروميرية وأثرها في إعادة توزيع الكثافة الألكترونية في النواة العطرية . يدعى تأثير المتبادلات على الجملة الترافقية للروابط π في النواة البنزينية بالفعل الألكتروميري ويرمز له بالرمز $(\pm E)$. في جزيء البنزن تتوزع الكثافة للامترونية بصورة متجانسة على كل ذرات الحلقة البنزينية ، ولكن هذا التوزع يختل في مشتقات البنزن أحادية التبادل ، إذ يحدث تحت تأثير المتبادلات إعادة توزيع للكثافة الألكترونية في النواة البنزينية ، ونتيجة لذلك تتغير القابلية التفاعلية للنواة العطرية (وعلى الأخص تجاه كواشف التبادل الألكتروفيلي) .

ووفقاً للفعل الألكتروميري الناجم عن المتبادلات المختلفة يمكن تقسيم

المتبادلات إلى مجموعتين :

أ) المجموعة الأولى :

الزمر المانحة للألكترونات (أي المتبادلات الأساسية أو النوكليوفيلية) أي

القادرة على منح الكترونات إلى النواة العطرية ومن أمثالها :

$-NHCOR$, $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-SR$, $-SH$, $-OR$, $-OH$, $-I$,
 $-Br$, $-Cl$, $-F$, $-CR_3$, $-CH_2R$, $-CH_3$, $-N \equiv N$,

تبدلي كل من زمر المجموعة الأولى فعلاً ألكتروميرياً مانحاً $+E$ (الفعل

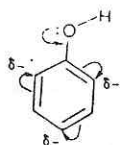
الألكتروميري هو أحد أنماط الفعل الميزوميري) إضافة إلى فعلها

التحريض . ويسبب وجود الزمر المانحة في المركب العطري ، سواء بفعلها

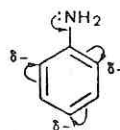
التحريض أو الألكتروميري إلى زيادة الكثافة الألكترونية في النواة البنزينية

وبالتالي تنشيط (تفعيل) الحلقة ، وتسريع تفاعلات التبادل الألكتروفيلية فيها ،

كما تعيد توزيع الكثافة الإلكترونية في النواة البنزينية وتركزها جزئياً في الموقعين أرتو وبارا كما يلي :

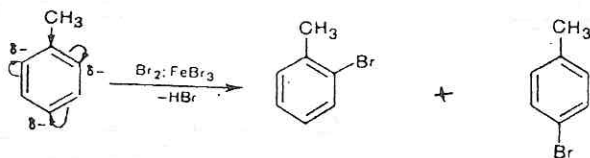


فينول



أنيلين

وبذلك توجه الكواشف الالكتروفيلية إلى الموقعين O - و P - :



التولوين

O - بروم التولوين

P - بروم التولوين

(ب) المجموعة الثانية :

الزمر القابلة للإلكترونات (أي المتبادلات الحمضية أو الالكتوقيلية)

القادرة على سحب (جذب) الإلكترونات من النواة العطرية .

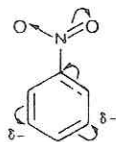
وتبدي هذه الزمر بالإضافة على فعالها التحريضي فعلاً الكتروميرياً سالباً (

E -) وتخفض الكثافة الإلكترونية في النواة ، فتحملها (تثبطها) ، وتخفض

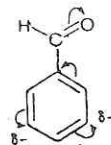
سرعة تفاعلات التبادل الالكتروفيلي فيها ، فتغدو أكثر صعوبة ، كما أنها

تعيد توزيع الكثافة الإلكترونية في النواة البنزينية ، حيث تظهر أعلى

كثافة في الموقع ميتا (- m) .

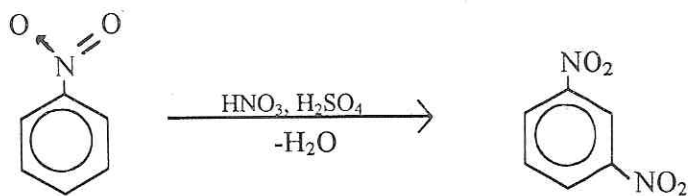


نترو البنزن



البنز ألدهيد

وتوجه هجوم الكواشف الالكتروفيلية على هذا الموقع أي (الموقع ميتا) .



نترو البنزن

m - ثنائي نترو البنزن

ومن الزمر القابلة للالكترونات نذكر :

- NO ₂	زمرة النترو
- SO ₃ H	زمرة السلفو
- CHO	الزمرة الألدهيدية
- COOH	الزمرة الكربوكسيلية
- C ≡ N	الزمرة النيتريالية

أسئلة وتمارين - ٦

١ - أكتب الصيغ المنشورة للمركبات التالية :

١ - متيل - ٢ - بروم البنزن

٣ - متيل - ٢ ، - ٣ ثنائي إيثيل البنزن

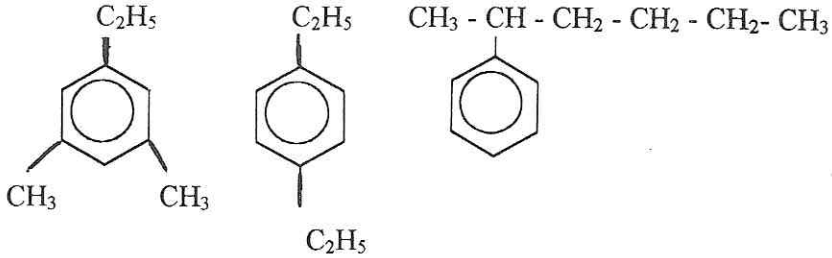
١ - ٢ - ثنائي - ٤ إيثيل البنزن

P - ثنائي إيزوبروبيل البنزن

١ ، ٢ ، ٥ - ثلاثي ميتيل البنزن

٢ - متيل - ٢ فينيل الهكسان

٢ - أكتب تسمية المركبات التالية :



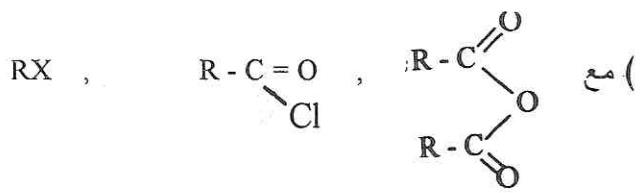
٣ - أكتب تفاعلات كل من البنزن ، و نيترو البنزن ، والأنيلين ، والتولوين

مع كل من الكواشف التالية :

أ) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (النترجة) .

ب) H_2SO_4 المركز أو $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ المركز .

ج) مع Cl_2 , Br_2 , I_2 بوجود حموض لويس (مثل AlCl_3) .



ث X هي : I أو Br أو Cl ، وبوجود حمض لويس (مثلًا $AlCl_3$) .