

كلية مدينة العلم الجامعة

قسم علوم الحياة

المرحلة الاولى

الكيمياء العضوية

Organic Chemistry

اعداد

مدرس المادة

التركيب الذري Atomic Structure

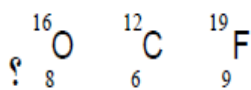
تحتوي الذرة على دقائق أولية *Particles* تبلغ 30 تقريباً من الدقائق التي تم اكتشافها أو افترض وجودها ، ومن أهم هذه الدقائق البروتونات *Protons* والنيوترونات *Neutrons* والالكترونات *Electrons* .

النواة Nucleus

تقع في مركز الذرة وتحتوي على البروتونات *p* (موجبة الشحنة) والنيوترونات *n* (متعادلة الشحنة) وتمثل النواة كل كتلة الذرة تقريباً في حين تمثل جزء بسيط من حجم الذرة ويدور حول النواة الالكترونات *e* (سالبة الشحنة) في مستويات ثابتة بسبب تساوي قوة الطرد المركزي مع قوة التجاذب بين النواة والالكترونات .

العدد الذري Atomic Number Z

هو عدد البروتونات في النواة ويساوي عدد الالكترونات التي تدور حولها ويكتب اسفل رمز العنصر $Z = p = e$.



س: ما هو عدد البروتونات والنيوترونات والالكترونات في الذرات التالية :

ج : ذرة الأوكسجين العدد الذري = عدد البروتونات = عدد الإلكترونات = 8

عدد النيوترونات = عدد الكتلة - العدد الذري = 16 - 8 = 8

ذرة الكربون : عدد النيوترونات = 12 - 6 = 6

ذرة الفلور : عدد النيوترونات = 19 - 9 = 10

الكهروسالبية Electronegativity

هي قدرة النواة على جذب الكترونات التكافؤ (الكترونات الاصرة) نحوها ، وتزداد في الدورة الواحدة من اليسار لليمين نتيجة لزيادة عدد الالكترونات وثبات غلاف التكافؤ وتتناقص في الزمرة الواحد من الأعلى للأسفل بسبب كبر حجم الذرة.

تميل الفلزات (عادة ما تحتوي على أقل من 4 الكترونات في غلاف التكافؤ) الى فقدان الكترونات التكافؤ بسبب كهروسالبيتها الواطئة بينما تميل اللافلزات (عادة ما تحتوي على أكثر من 4 الكترونات في غلاف التكافؤ) لاكتساب الالكترونات بسبب كهروسالبيتها العالية وبالتالي تنشأ الاصرة الأيونية بين فلز ولافلز ليصل كل منهما الى الترتيب الالكتروني لأقرب غاز نبيل $ns^2 np^6$ وهو ما يعرف بقاعدة الثمانية *The Octet Rule* .

TABLE 1.3 The Electronegativities of Selected Elements^a

IA	IIA	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0							Br 2.8
								I 2.5

increasing electronegativity →

↑ increasing electronegativity

^aElectronegativity values are relative, not absolute. As a result, there are several scales of electronegativities. The electronegativities listed here are from the scale devised by Linus Pauling.

الجدول التالي يوضح قيم الكهروسالبية لبعض العناصر الشائعة في الكيمياء العضوية

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.8
						I
						2.5

Chemical Bonds

الأواصر الكيميائية

تعرف الأصرة الكيميائية بأنها قوة فيزيائية ذات طبيعة كهربائية تجاذبية بين الذرات . وتميل الذرات الى تكوين الاواصر لغرض الوصول الى ترتيب الكتروني اكثر استقراراً عن طريق اشباع غلافها الخارجي بالإلكترونات أما بفقدان أو باكتساب الإلكترونات أو المشاركة بها وحصول الذرة على ترتيب الكتروني مشبع مشابه للترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل *Inert Gas* ($_{18}Ar$, $_{10}Ne$, $_2He$) . وعادة ما تكون عملية تكوين الأصرة الكيميائية مصحوبة دائماً بتحرير طاقة :



شروط تكوين الأواصر

يعتمد نشوء أي نوع من الأواصر على :

1. الترتيب الإلكتروني للذرات (موقعها في الجدول الدوري) .
2. قيمة كهروسالبيتها (ميلها لفقدان ، اكتساب او المشاركة بالإلكترونات) .

أنواع الاواصر الكيميائية

<i>Ionic Bond</i>	1. الأصرة الأيونية
<i>Covalent Bond</i>	2. الأصرة التساهمية
<i>Polar Covalent Bond</i>	3. الأصرة التساهمية المستقطبة
<i>Co-ordination Bond</i>	4. الأصرة التساهمية التناسقية
<i>Hydrogen Bond</i>	5. الأصرة الهيدروجينية
<i>Metallic Bond</i>	6. الأصرة الفلزية
<i>Van der Waals Forces</i>	7. قوى فان درفالز

Ionic Bond

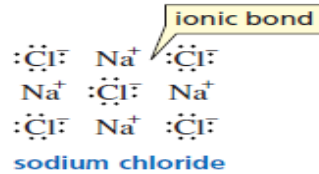
1. الأصرة (الرابعة) الأيونية

وهي عبارة عن قوة جذب كهربائي بين أيونين مختلفين في الشحنة وتنتج الأصرة الأيونية نتيجة الانتقال الكامل للإلكترونات أو أكثر بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية بمقدار (2) وحدتين على الأقل بحيث يكون لإحدى الذرتين قوة جذب كبيرة للإلكترونات وللذرة الأخرى قوة جذب ضعيفة للإلكترونات ((تنشأ الأصرة الأيونية بين ذرات العناصر الواقعة على يسار الجدول الدوري-الفلزات - مع تلك العناصر الواقعة في الطرف الأيمن للجدول الدوري - اللافلزات- عدا العناصر النبيلة -الزمرة 8)) . أي أن الأصرة الأيونية انها تنشأ بين ذرتين الأولى فلزية ذات كهروسالبية واطنة والثانية لافلزية ذات كهروسالبية عالية وتكون الية تكوين الأصرة الأيونية كما يأتي :

- أ- انتقال الإلكترونات انتقالاً تاماً من الفلزات وبذلك يتحول الفلز الى أيون موجب Cation .
- ب- اكتساب اللافلزات لهذه الإلكترونات (واحد أو أكثر) لتتحول الى أيون سالب Anion .
- ت- يحصل تجاذب كهربائي بين الأيونين الموجب والسالب لتكوين الأصرة الأيونية (المركب الأيوني)

مثال على ذلك الاواصر بين المركبات (CaCl_2 , MgCl_2 , Li_2O , LiF , NaCl)

($_{20}\text{Ca}$, $_{17}\text{Cl}$, $_{12}\text{Mg}$, $_{3}\text{Li}$, $_{8}\text{O}$, $_{9}\text{F}$, $_{11}\text{Na}$)



س: وضح كيفية تكوين الأصرة وصيغة الجزيئة الناتجة من اتحاد ذرات العناصر التالية ؟

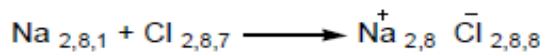
1 - الصوديوم مع الكلور

حدد نوع العنصر وتكافؤه من خلال التوزيع الإلكتروني

$_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ □ فلز / أحادي التكافؤ / يفقد إلكترون واحد ويصبح أيون موجب Cation

$_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ □ لا فلز / أحادي التكافؤ / يكتسب إلكترون ويصبح أيون سالب Anion

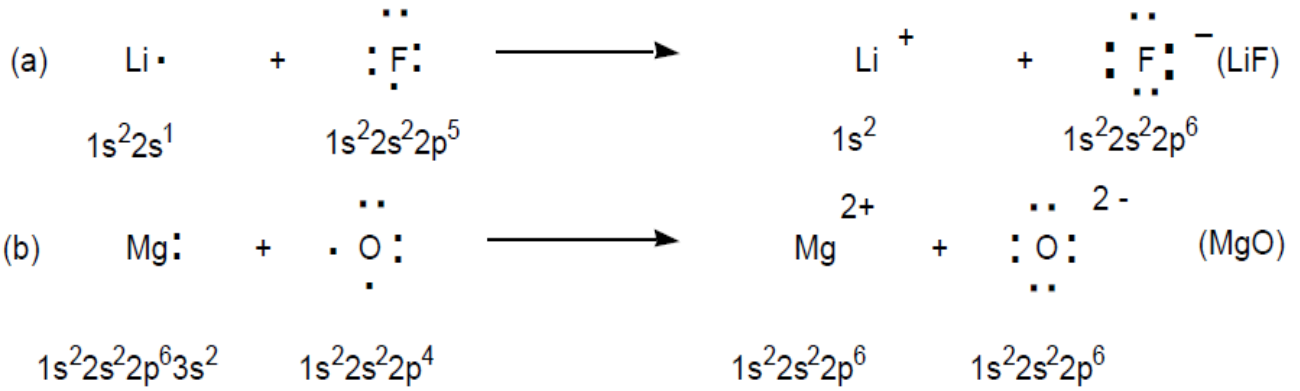
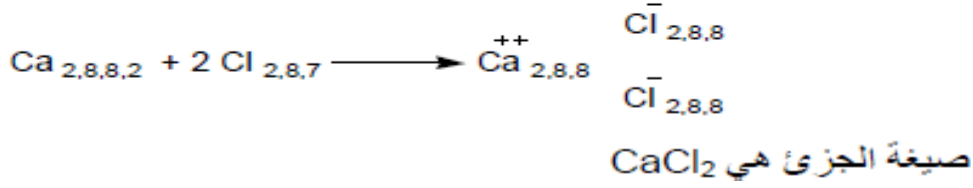
الفارق في الكهروسالبية = $3.0 - 0.9 = 2.1$ □ الرابطة أيونية .



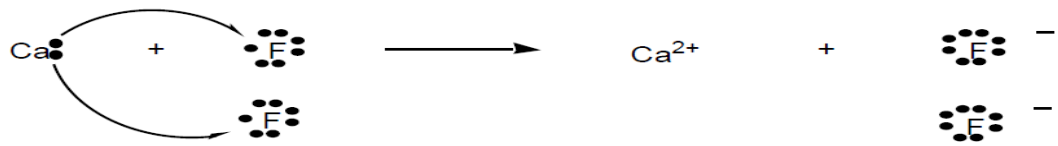
صيغة الجزيئ هي NaCl

2 - الكالسيوم مع الكلور

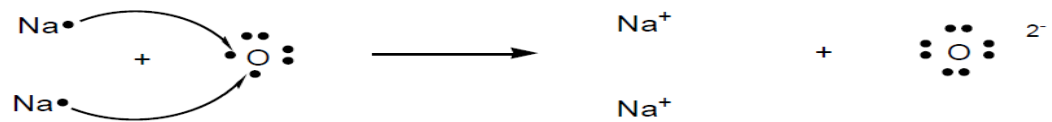
${}_{20}\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ فلز / ثنائي التكافؤ / يفقد إلكترونين ويصبح أيون موجب .
فارق الكهروسالبية = $3.0 - 1.0 = 2.0$ الرابطة أيونية .



(a) CaF_2



(b) Na_2O



Covalent Bond

2. الأصرة (الرابطة) التساهمية

وهي عبارة عن قوة ربط بين ذرتين نتيجة مشاركتها بزوج الكتروني (الالكترون واحد او اكثر من الكترونات التكافؤ لكل ذرة) للوصول الى الحالة الاكثر استقراراً حسب قاعدة الثمانية **The Octet Rule** . وفي كل الاحوال فان الالكترونات المنفردة في الغلاف الخارجي (الكترونات التكافؤ) للذرة هي المسؤولة عن تكوين الأصرة التساهمية .

نظرية الأصرة التساهمية :

يمكن ان تلخص بما يلي:

1. تتكون الاواصر التساهمية من التداخل الجزيئي للأوربتالات الذرية للذرات، كل أوربتال يحتوي على الكترون واحد يبرم باتجاه معاكس.
2. كل من الذرات المتأصرة تحتفظ بالأوربتالات الذرية، لكن الزوج الالكتروني في الأوربتالات المتداخلة هي شراكة بين الذرتين.

3. قوة الأصرة تعتمد على مدى التداخل بين الأوربتالات، كلما كان التداخل كبير كانت الأصرة قوية.

يمكن ان تصنف الأصرة التساهمية كما يأتي :

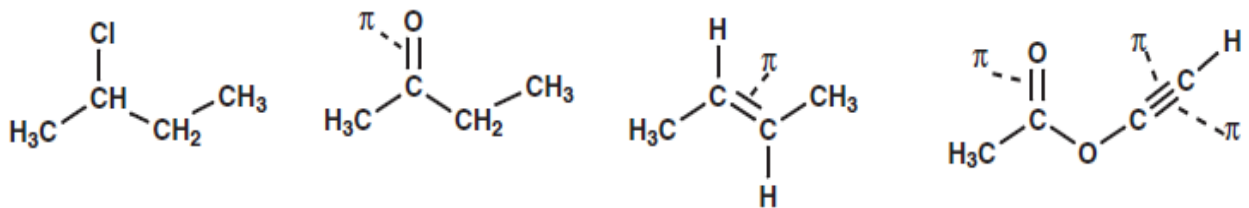
1. اعتماداً على رتبة الأصرة حيث تكون على ثلاثة انواع وهي :

أ- الأصرة المفردة **Single Bond** - وفيها تساهم الذرات المشاركة في تكوينه بالكترون واحد من كل ذرة فينتج زوج مشترك من الالكترونات لكل ذرة وتسمى بـ أصرة **Sigma** ويرمز لها بالرمز δ .

ب- الأصرة المزدوجة **Double Bond** = حيث تساهم كل ذرة مشتركة في تكوينها بالكترونين مما ينتج عنه زوجين من الالكترونات فتتكون أصرة δ وأصرة **Pi** ويرمز لها بالرمز π .

ج. الأصرة الثلاثية **Triple Bond** \equiv حيث تساهم كل ذرة بثلاثة الكترونات فينتج 3 أزواج من الالكترونات وتتكون أصرة δ وأصرتين π .

- all bonds in organic structures are either sigma (σ) or pi (π) bonds;
- all single bonds are σ bonds;
- all double bonds are made up of one σ bond and one π bond;
- all triple bonds are made up of one σ bond and two π bonds.



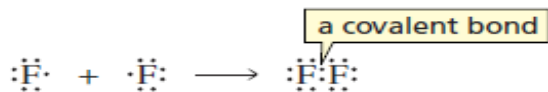
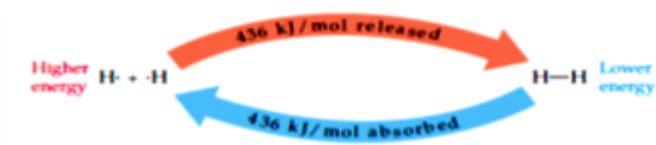
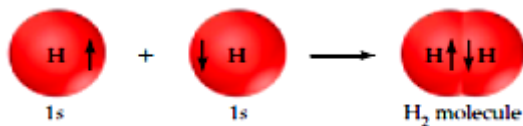
الجدول التالي يوضح عدد الروابط التي تستخدمها بعض ذرات العناصر :

العنصر :	F , Cl , Br , I	H	O , S	N	C
عدد الروابط التي يكونها :	1	1	2	3	4

H—	:F— :Cl— :I— :Br—	:O— 	—N— 	—C—
one bond	one bond	two bonds	three bonds	four bonds

2. اعتماداً على قطبية الأصرة فتكون على نوعين

أ- أصرة تساهمية نقية **Pure Covalent Bond** وهي الأصرة التساهمية التي تنشأ بين ذرات العناصر التي لها نفس الكهروسالبية أو التي تختلف في الكهروسالبية بشكل قليل مثل الأصرة التي تنشأ الأصرة التساهمية بين ذرتين لنفس العنصر (F_2 , Br_2 , Cl_2 , N_2) أو الأصرة $C - H$. حيث تكون السحابة الالكترونية موزعة بالتساوي بين الذرتين .



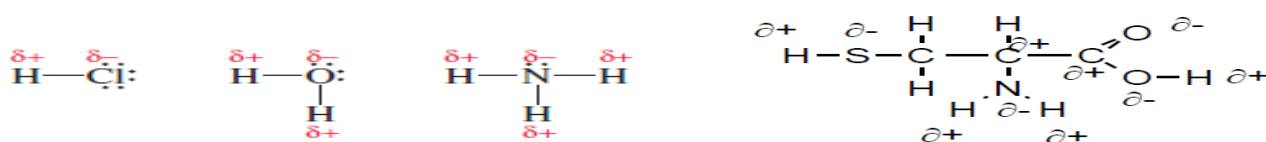
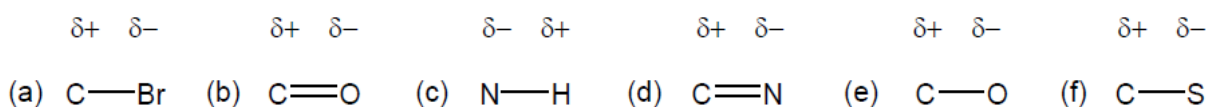
ب- آصرة تساهمية (غير نقية) قطبية Polar Covalent Bond وهي الآصرة التي تنشأ بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية بمقدار اقل من 2 حيث تستقطب الذرة الاعلى كهروسالبية الكترولونات الآصرة نحوها فتحمل شحنة سالبة جزئية δ^- والذرة الاقل كهروسالبية تحمل شحنة موجبة جزئية δ^+ .

• في الآصرة التساهمية يصبح زوج الالكترولونات المشترك ملكاً (جزء من) كلا الذرتين وان الآصرة التساهمية هي السائدة في المركبات العضوية لتقارب كهروسالبية الكاربون مع (F , Cl , Br , I , N , O , H).

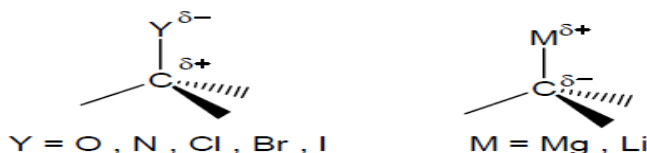
3- الآصرة التساهمية المستقطبة Polar Covalent Bond

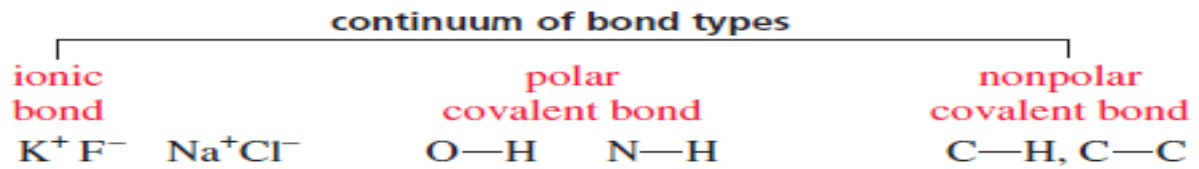
وهي كما ورد في أعلاه آصرة تساهمية غير نقية تنشأ بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية بمقدار اقل من 2 حيث تستقطب الذرة الاعلى كهروسالبية الكترولونات الآصرة نحوها فتحمل شحنة سالبة جزئية δ^- والذرة الاقل كهروسالبية تحمل شحنة موجبة جزئية δ^+ .

وبصورة عامة تنشأ الآصرة التساهمية المستقطبة بين اللافلزات وبالأخص بين الـ H او C مع عنصر لافلزي اخر مثل (F , Cl , Br , I , N , O) ويسمى المركب الناتج بالمركب القطبي مثل (R-O-H , NH₃ , HF , HCl , H₂O) :



• تزداد الصفة الأيونية Ionic Character بزيادة قطبية الآصرة ، وعليه تكون الآصرة الأيونية أكثر قطبية من الآصرة التساهمية المستقطبة وهذه أكثر قطبية من الآصرة التساهمية النقية .





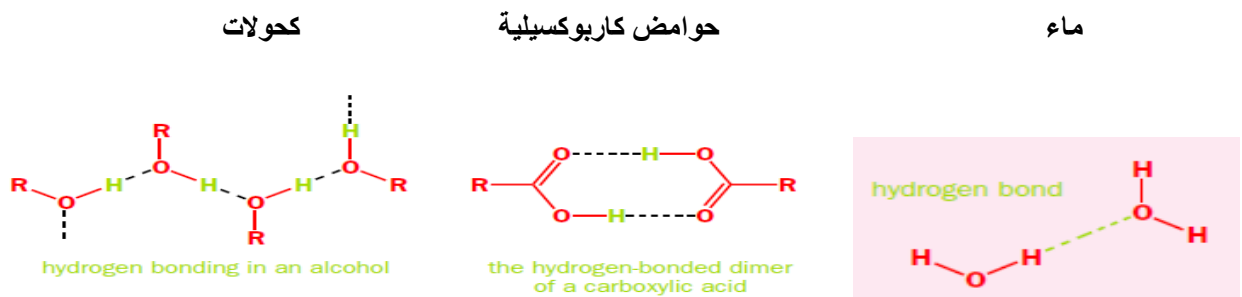
Hydrogen Bond

4. الأصرة الهيدروجينية

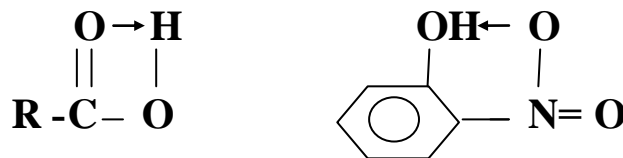
وهي الأصرة التي تنشأ بين الجزيئات المستقطبة حيث يحصل تجاذب كهربائي بين ذرة تحمل

δ^- في جزيئة مع ذرة تحمل δ^+ في جزيئة اخرى مثل جزيئات ($R-NH_3$, HF , H_2O) , ويرمز لهذه الأصرة بخط متقطع وتكون على نوعين :

أ- أواصر هيدروجينية بينية Intermolecular (بين H أكثر من جزيئة):



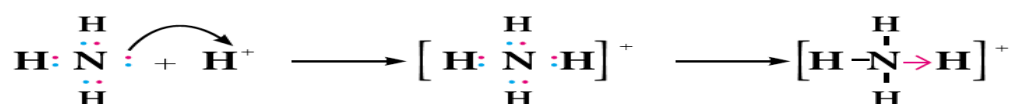
ب- أواصر هيدروجينية ضمنية Intramolecular (ضمن الجزيئة الواحدة)



Coordination Bond

5. الأصرة التساهمية التناسقية

تسمى الأصرة المتكونة نتيجة لاشتراك زوج الكتروني حر (غير مشترك بتكوين اصرة) كما في ذرة النتروجين مع ذرة أخرى تمتلك أوربتال فارغ جاهز لاستقبال هذا المزدوج الإلكتروني ب- الأصرة التناسقية *Coordination Bond* ويعبر عنها بسهم \rightarrow يتجه من الذرة الواهبة للإلكترون Donor الى الذرة الكاسبة للإلكترون Acceptor . كما في تفاعل الامونيا مع البروتون لتكوين يون الامونيوم الموجب NH_4^+



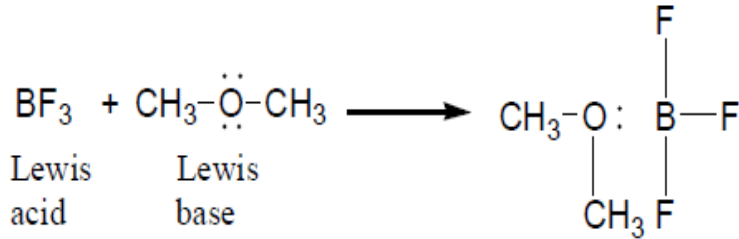
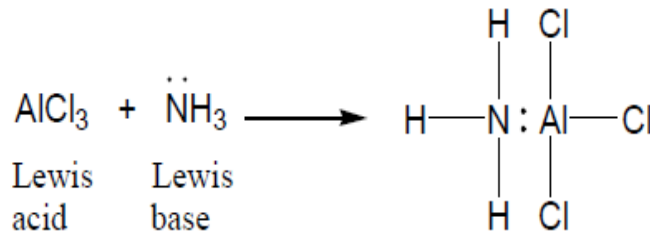
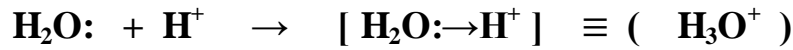
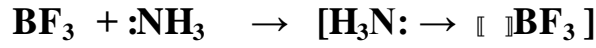
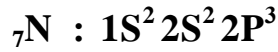
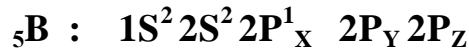
تنشأ هذه الأصرة بين ذرتين بشرط أن :

أ- تمتلك احدى الذرتين زوج الكتروني حر قابل للمشاركة وتسمى هذه الذرة بالذرة الواهبة

. Donor

ب- تمتلك الذرة الاخرى أوربتال فارغ في غلافها الخارجي يستوعب زوج الالكترونات القادم

من الذرة الواهبة وتسمى بـ الذرة (المستقبلة) الكاسبة Acceptor . وتوضع علامة $\delta+$ على الواهبة وعلامة $\delta-$ على الكاسبة :



Metallic Bond

6. الآصرة الفلزية

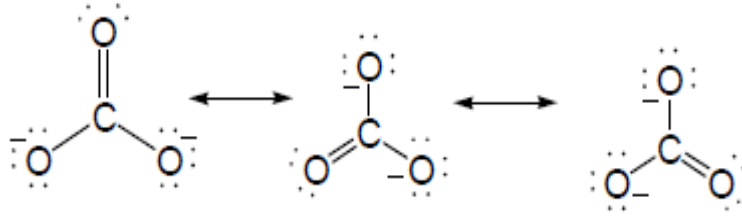
الآصرة الفلزية عبارة عن أواصر تربط بين ذرات العناصر الفلزية ذات الكهروسالبية الواطنة نسبياً ، وتنشأ من مشاركة كل ذرة فلز بكل الكترونات التكافؤ فتصبح ملكاً لجميع ذرات الفلز فتكون الذرة مغطاة بالإلكترونات وهذه الخاصية تمنح الفلزات جودة التوصيل الحراري والكهربائي .

Van der Waals Forces

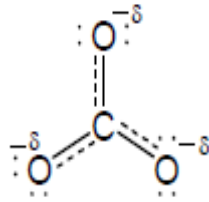
7. قوى فان درفالز

وهي عبارة عن قوى جذب ضعيفة تنشأ بين الذرات أو الجزيئات غير المستقطبة مثل (C_2H_6 , X_2 , H_2) وتزداد قوتها بازدياد حجم الجزيئة وكذلك بزيادة الضغط أو التبريد . وتتولد قوى فان درفالز نتيجة تأثر دوران الالكترونات في الذرات أو الجزيئات بدوران الالكترونات في الجزيئات المجاورة مما يولد نوعاً من الاستقطاب بين هذه الجزيئات بشكل اني وهذا ما يدعى بـ قوى فان درفالز Van der Waals Forces .

في كثير من الجزيئات أو الأيونات يمكن كتابة عدداً من صيغ لويس المتكافئة ، مثلاً يمكن كتابة أيون الكربونات CO_3^{2-} بالصيغ الثلاثة التالية :



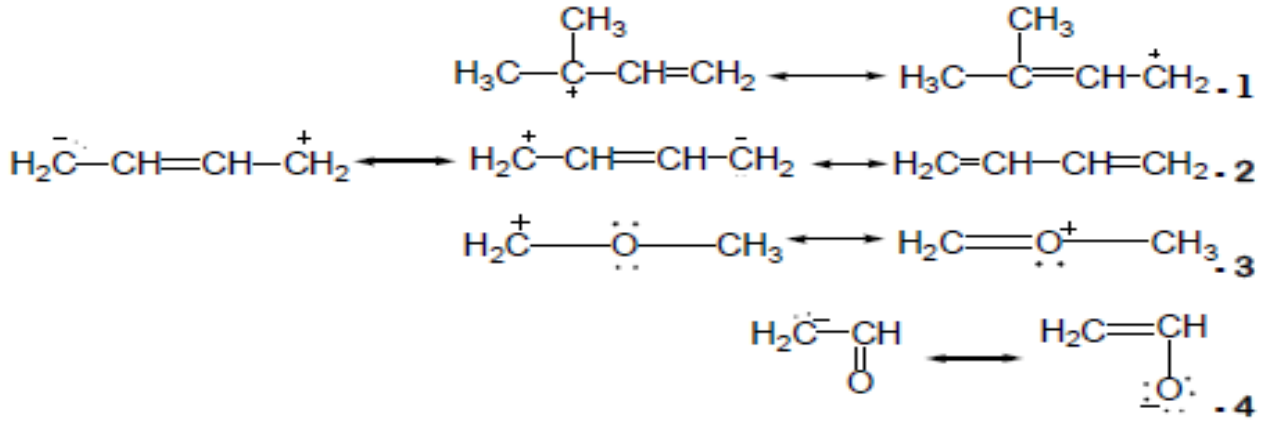
من هذه التراكيب الثلاثة نجد ان هناك أواصر C-O مفردة ومزدوجة وكما درسنا سابقاً ان الأواصر المفردة أطول من الأواصر المزدوجة ، الا ان الدراسات اثبتت ان جميع أواصر هذا الأيون متساوية في الطول فهي أقصر من الأواصر المفردة وأطول من الأواصر المزدوجة وأن كل ذرة أوكسجين تحمل شحنة سالبة جزئية ، ولذلك يكون الأيون الحقيقي هو عبارة عن هجين Hybrid من الصيغ السابقة كما يلي :



بعض قواعد الرنين

1. ان الصيغ الرنينية ليس لها وجود فعلي لكنها تستخدم لتساعد في وصف الجزيئة أو الأيون الذي لاتتمثله صيغة لويس واحدة .
2. عند كتابة الصيغ الرنينية يجب أن تتغير مواقع الألكترونات فقط دون تغيير مواقع الذرات .
3. يجب ان يكون في كل صيغة رنينية نفس العدد من الألكترونات المفردة .
4. كما زاد عدد الأواصر التساهمية في الصيغة الرنينية كلما كانت أكثر ثباتاً .
5. عندما تكون الشحنات على الصيغة الرنينية منفصلة فأن الثبات يقل .
6. صيغة الرنين التي تكون فيها الشحنة السالبة على ذرة أعلى كهروسالبية تكون أكثر ثباتاً .
7. الصيغة الرنينية التي تكون فيها لكل ذرة ترتيب غاز حامل تكون الأكثر ثباتاً .

س: حدد الصيغ الرنينية الأكثر استقراراً في كل مجموعة مما يلي مع ذكر السبب؟



1. $\text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ إن هذا البناء هو الأكثر ثباتاً لأن الشحنة الموجبة تقع على ذرة كربون ثالثة.

2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ لأنه يتفوق برابطة تساهمية عن البنائين الآخرين كما يوجد فصل للشحنات في البنائين الآخرين.

3. $\text{H}_2\text{C}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}^+}}-\text{CH}_3$ لأن جميع ذراته تحمل تركيب الغاز الخامل .

4. $\text{H}_2\text{C}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}^-}}-\text{CH}$ لأن الشحنة السالبة موجودة على ذرة الأكسجين الأعلى كهروسالبية .

المذيبات في الكيمياء العضوية Solvents in Organic Chemistry

المذيب عبارة عن سائل يستخدم في إذابة المركبات ، وللمذيب أهمية كبيرة في التجارب العملية كونه يؤثر على حامضية وقاعدية المحاليل، لذلك يجب فهم الذوبانية ودور المذيب وتأثيراته على معدلات التفاعل قبل اختياره . ولغرض فهم هذه التأثيرات يجب معرفة تصنيف المذيبات :

تصنيف المذيبات Classification of Solvents

1. المذيبات البروتونية وغير البروتونية Protic & Aprotic Solvents

2. المذيبات القطبية وغير القطبية Polar & Non-polar Solvents

3. الميبات المانحة وغير المانحة Donor & Non-donor Solvents

1. المذيبات البروتونية وغير البروتونية Protic & Aprotic Solvents

تتألف من الجزيئات التي تستطيع تكوين أو اصر هيدروجينية كونها تحتوي على ذرة هيدروجين حامضية مثل الماء H-O-H أما المذيبات غير البروتونية فهي التي لا تستطيع جزيئاتها تكوين أو اصر هيدروجينية لعدم احتوائها على ذرة هيدروجين حامضية مثل الهكسان C_6H_{14} .

وهي مذيبات لها ثابت عزل كهربائي مرتفع ϵ Dielectric Constant ، أما المذيبات اللاقطبية فلها ثابت عزل كهربائي واطئ ϵ .

المذيبات القطبية تكون ذات فعالية عالية في عمليات الفصل (حجب الأيونات عن بعضها) فتكون قوى التجاذب و التنافر بين الأيونات ضعيفة وتعتمد قطبية المذيبات على قيمة ثابت العزل الكهربائي ، فالمذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي ≤ 15 تكون مذيبات قطبية أما المذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي > 15 فتكون مذيبات لاقطبية .

3. المذيبات المانحة Donor Solvents

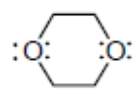

وهي مذيبات تتألف من جزيئات قادرة على منح أزواج من الإلكترونات الحرة (قاعدة لويس) مثل الميثانول $\text{CH}_3\text{-OH}$ ، أما المذيبات غير المانحة فهي ليست قواعد لويس مثل البنزين C_6H_6 والهكسان C_6H_{14} .

فيما يلي أمثلة لخواص بعض المذيبات العضوية الشائعة

i. من المذيبات غير القطبية مثل :

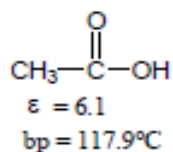
Hexane	CCl_4	Benzene	CH_2Cl_2	CHCl_3
$\epsilon = 1.9$	2.2	2.3	8.9	4.8
bp = 68.7°C	76.8°C	80°C	39.8°C	61.2°C

ii. بعض المذيبات غير القطبية تكون مانحة (قواعد لويس) مثل :

1,4-Dioxan	Diethyl ether $[\text{Et}_2\text{O}]$	Ethyl acetate $[\text{EtOAc}]$	Tetrahydrofuran [THF]
	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5$	
$\epsilon = 2.2$ bp = 101.3°C	4.3 34.6°C	6.0 77.1°C	7.6 66°C

iii. بعض المذيبات غير القطبية تكون بروتونية ومانحة مثل :

Acetic acid $[\text{HOAc}]$



الكيمياء العضوية هو فرع علم الكيمياء الذي يختص بدراسة كيمياء مركبات الكربون حيث تعتبر جميع مركبات الكربون عضوية ماعدا (CO_2 , HCN , CaC_2 , $CaCO_3$, CO) حيث تعتبر مركبات لا عضوية .

ولكون اغلب مركبات الكربون تدخل في تركيب أعضاء جسم الكائن الحي فقد سميت بـ الكيمياء العضوية ويشارك مع الكربون عناصر اخرى مثل (S , P , X , N , O , H) .

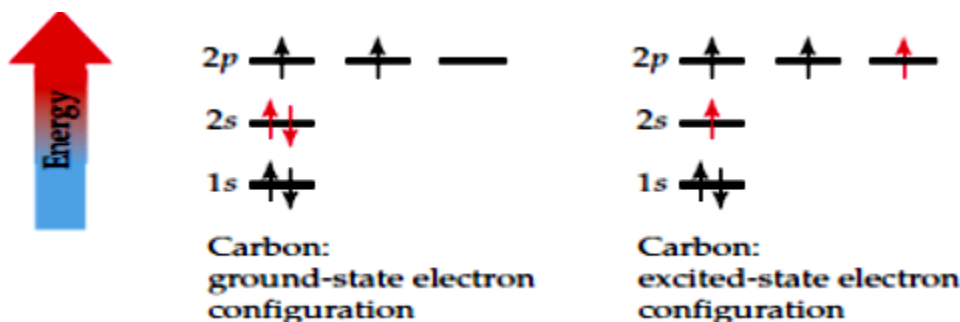
التركيب الذري للكربون Atomic Structure of Carbon

العدد الذري للكربون 6 وكتلته الذرية 12.011 فلذرة الكربون ستة الكترونات اربعة منها في الغلاف الخارجي $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (نصف مشبع مستقر) لذلك لا تميل ذرة الكربون لفقدان او اكتساب 4 الكترونات (أي لاتكون أيونات C^{-4} , C^{+4}) بل تشبع غلافها الخارجي بالإلكترونات عن طريق المشاركة الالكترونية بها وتكوين أواصر تساهمية مفردة ، مزدوجة وثلاثية .

وفي حالة الاثارة Exciting تكون هناك أربعة الكترونات منفردة يمكنها ان تكون (تولد) أربعة أواصر تساهمية .

6C : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ في حالة الاستقرار

6C : $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ في حالة الاثارة



Hybridization التهجين

عند مناقشة الشكل الذري للكربون نجد أن هنالك الكترونين فقط غير مزدوجة ولذلك نتوقع ان يكون آصرتين، ولكن الكربون يستطيع ان يكون اربعة اواصر ؟

يعطي التهجين تفسيراً لطبيعة الأوربتالات الذرية وكيفية اتحادها لتكوين الأوربتالات الجزيئية وهو عبارة عن عملية مزج بين أوربتالات الذرة الواحدة المتقاربة في الطاقة (أوربتال S , أوربتالات P) ينتج عنها أوربتالات جديدة متساوية في الشكل والطاقة. وهذا ما يدعى بالتهجين (Hybridization) الذي يسمح للكربون بتكوين أربعة أواصر.

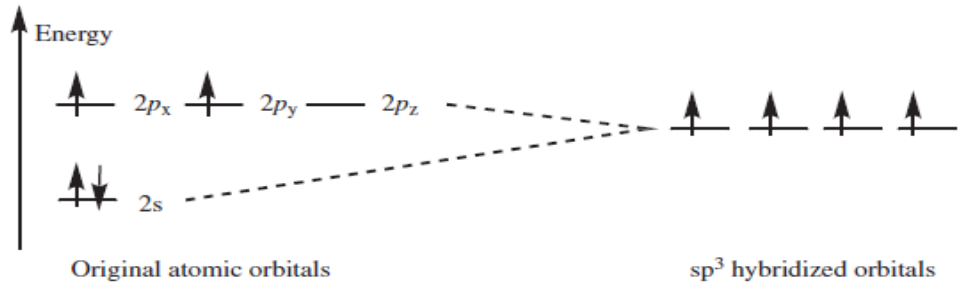
تتم عملية التهجين بعد اثارة الذرة - نتيجة لامتصاص طاقة - حيث ينتقل الكترون من مستوى طاقة واطئ الى مستوى طاقة اعلى.

هناك ثلاثة أنواع من التهجين:

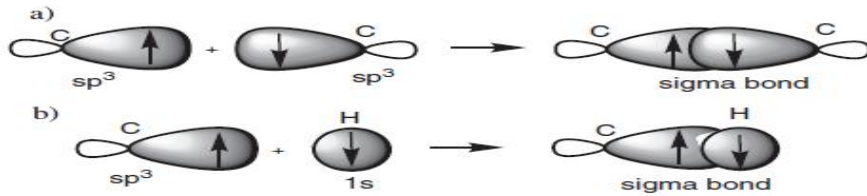
1. تهجين من نوع sp^3 حيث يمتزج الأوربتال $2s$ مع كل أوربتالات $2p$.
2. تهجين من نوع sp^2 حيث يمتزج الأوربتال $2s$ مع أوربتالين من $2p$.
3. تهجين من نوع sp حيث يمتزج الأوربتال $2s$ مع أوربتال واحد من $2p$.

التهجين من نوع sp^3

يتمزج أوربتال $2s$ مع كل أوربتالات $2p$ الثلاثة لذرة الكربون لتعطي أربعة أوربتالات نوع sp^3 مهجنة. وان عدد الأوربتالات المهجنة يجب ان تكون مساوية لعدد الأوربتالات الذرية الداخلة في التهجين وتتوزع الكترونات التكافؤ الأربعة للكربون على أوربتالات sp^3 الأربعة.



- تكون أوربتالات sp^3 المهجنة الأربعة متشابهة بالشكل وفي حالة تنافر فيما بينها بحيث تكون الزوايا بين اواصر الربط (109.5°) .
- يتم التداخل بين الأوربتالات المهجنة sp^3 نصف مشبعة تحتوي على الكترون واحد وأوربتال $1s$ أيضاً يحتوي على الكترون واحد لأربع ذرات هيدروجين فتتكون 4 روابط تساهمية أحادية نوع σ وبذلك يتكون جزيئة الميثان $(4H - C) CH_4$. كما ان أوربتال sp^3 النصف مشبع لذرة كربون يستطيع ان يكون أصرة نوع σ مع أوربتال sp^3 نصف مشبع لذرة كربون اخرى مكوناً الأصرة $C - C$.



تنشأ الأصرة σ من التداخل الأفقي للأوربتالات اي تكون على خط واحد. وتكون هناك امكانية للدوران حولها.

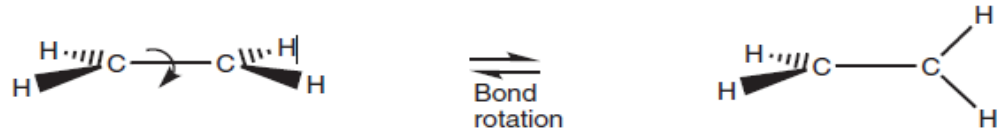
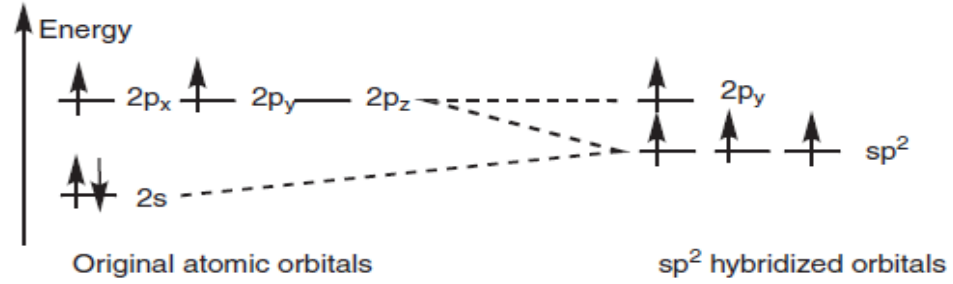


Fig. 5. Bond rotation around a σ bond.

التهجين من نوع sp^2

يتم تهجين أوربتال $2s$ مع أوربتالين $(2p_x, 2p_y)$ في ذرة الكربون المثارة فنتج ثلاثة أوربتالات متماثلة في الشكل والطاقة ويبقى الأوربتال p_z في وضعه الاصلي قبل التهجين وتسمى الأوربتالات المهجنة sp^2 لأنها تكونت من تهجين أوربتال s و أوربتالين p يحدث تنافر بين الأوربتالات المهجنة حتى تصل الزوايا بينها الى 120° .



التداخلات في جزيئة الاثيلين ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) Ethylene

i. تداخل يؤدي الى تكوين 5 اواصر σ (sigma).

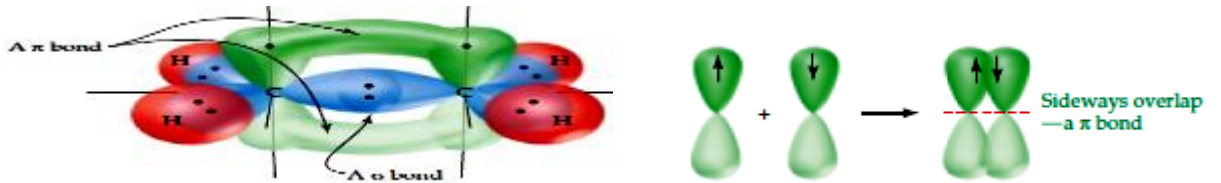
✓ تداخل أوربتالات sp^2 من كل ذرة كربون مع أوربتال s من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه اربعة اواصر

. δ من نوع C-H .

✓ تداخل بين أوربتالات sp^2 من كل ذرة كربون ينتج عنه اصرة C-C .

ii. تداخل يؤدي الى تكوين الأصرة π (pi) .

تعرف الأصرة π (pi) على انها تلك الرابطة التي تنشأ من التداخل الجانبي للأوربتالات الذرية غير المهجنة اي تكون متوازية.



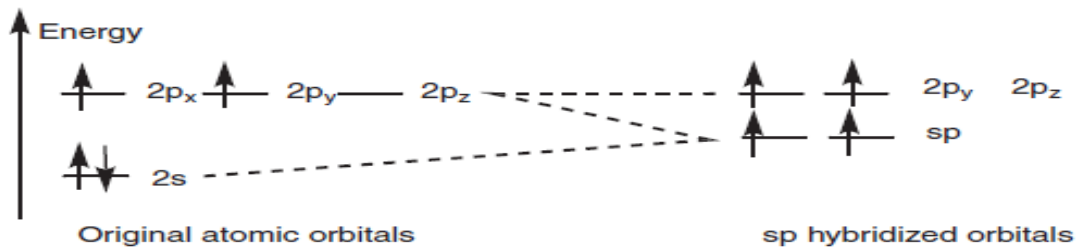
ملاحظة: أن درجة تداخل الأوربتالات الالكترونية في الأصرة σ اعلى من درجة التداخل في الأصرة π لهذا فان الأصرة δ اقوى من الأصرة π .

علل : تكون الأصرة δ اقوى من الأصرة π .

التهجين من نوع sp

يتم تهجين الاوربتال 2s مع أوربتال 2p في ذرة الكربون المثارة فينتج أوربتالين متماثلين في الشكل والطاقة ويبقى أوربتالين p_y, p_z في وضعهما الاصلي قبل التهجين.

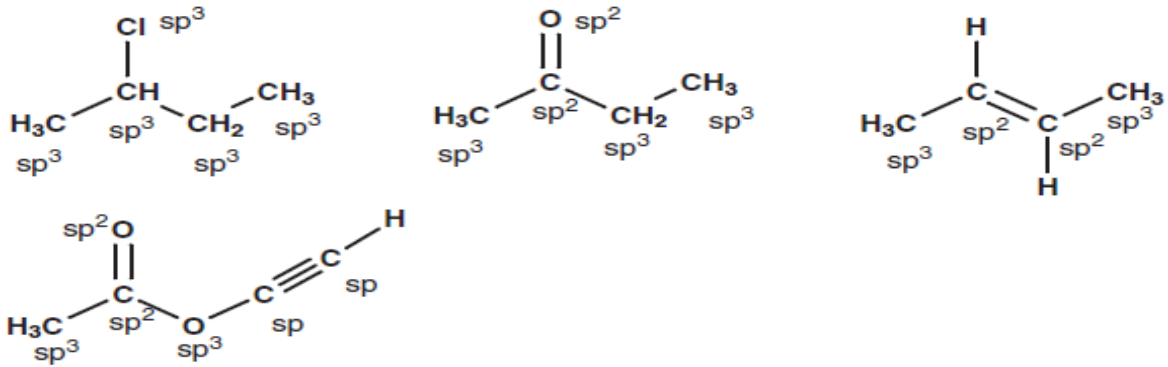
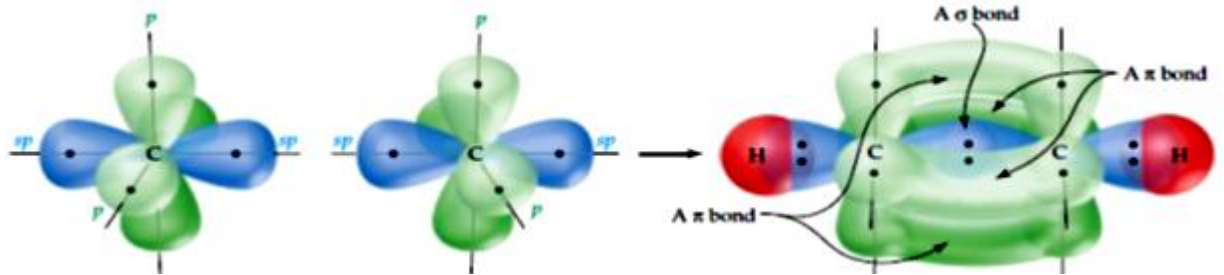
تسمى أوربتالات sp بالأوربتالات المهجنة لأنها تكونت من تهجين أوربتال s وأوربتال p. يحدث تنافر بين الأوربتالات المهجنة فتصل الزوايا بينها الى 180° , مثل جزيئة الأستيلين $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.



التداخل في جزيئة الأستيلين.

i. تداخل يؤدي الى تكوين 3 اواصر σ .

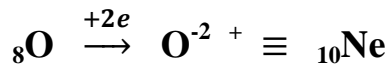
- ✓ تداخل أوربتالات sp من كل ذرة كربون مع أوربتال 1s من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه أصرتين من نوع C – H .
- ✓ تداخل أوربتال sp من كل ذرة كربون ينتج عنه أصرة سكما من نوع C – C .
- ii. تداخل يؤدي الى تكوين اصرتي π . يحدث تداخل جانبي بين أوربتالي p_y , p_z من كل ذرة كربون فتتكون الأصرة $C \equiv C$ الثلاثية (الأصرة الثلاثية عبارة عن أصرة σ + اصرتي π)



The Octet Theory

نظرية الثمانية الكترونات

تميل الذرات بشكل عام الى الحصول على حالة اكثر استقراراً باكتسابها او فقدانها للإلكترونات لكي تصل الى ترتيب الكتروني مشابه للترتيب الالكتروني لأقرب غاز نبيل (الذي يحتوي في غلافه الخارجي على 8 الكترونات وتعرف هذه الحالة بـ نظرية (قاعدة) الثمانية *Octet Rule*)



First period	Second period	Third period
H 1 $1s^1$	Li 3 [He] $2s^1$	Na 11 [Ne] $3s^1$
He 2 $1s^2$	Be 4 [He] $2s^2$	Mg 12 [Ne] $3s^2$
	B 5 [He] $2s^2 2p^1$	Al 13 [Ne] $3s^2 3p^1$
	C 6 [He] $2s^2 2p^2$	Si 14 [Ne] $3s^2 3p^2$
	7 [He] $2s^2 2p^3$	P 15 [Ne] $3s^2 3p^3$
	8 [He] $2s^2 2p^4$	S 16 [Ne] $3s^2 3p^4$
	9 [He] $2s^2 2p^5$	Cl 17 [Ne] $3s^2 3p^5$
	10 [He] $2s^2 2p^6$	Ar 18 [Ne] $3s^2 3p^6$

Covalent bond Cleavage

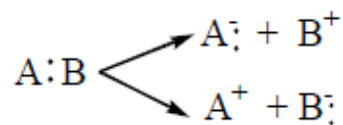
انشطار الاصرة التساهمية

تنشطر الاواصر التساهمية في التفاعلات الكيميائية لتكوين اواصر جديدة مكونة بذلك النواتج ويكون هذا الانشطار اما متجانس او غير متجانس .

الانشطار المتجانس Homolytic cleavage : يحدث عندما تنشطر الاصرة التساهمية بحيث يحتفظ كل جزء ناتج بالكترون من الكترونات الاصرة ويسمى بالجذر الحر Free Radical

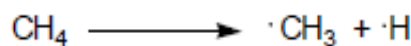


الانشطار غير المتجانس Heterolytic Cleavage : يحدث عندما تنشطر الرابطة التساهمية بحيث يحتفظ أحد الجزئين الناتجين بالكترون الاصرة ويسمى كل جزء بالأيون Ion .

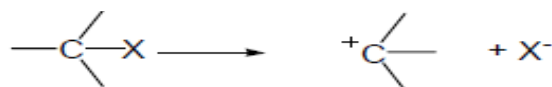


الوسيطات الفعالة (النشطة) Reactive Intermediates : في التفاعلات التي تتم على عدة خطوات تتكون وسطيات فعالة نتيجة لانشطار الاواصر التساهمية وهي كما يلي:

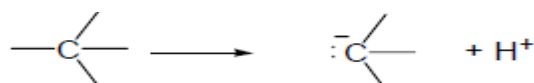
1. الجذر الكربوني الحر: وهو وسطي فقير للإلكترونات يحتوي على سبعة الكترونات في غلاف التكافؤ لذا يتفاعل كألكتروليفيل Electrophile أي باحث عن الالكترونات .



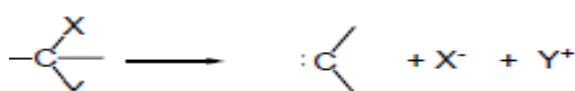
2. الكاتيون الكربوني Carbocation : هو الاسم الأحدث لأيون الكربونيوم Carbonium وهو أيضاً وسطي فقير للإلكترونات حيث يحتوي على ستة الكترونات فقط في غلاف التكافؤ ويتفاعل كالكتروليفيل .



3. الأنيون الكربوني (الكربانيون) Carbanion : غني بالإلكترونات فهو قادر على منح زوج من الالكترونات لذلك يتفاعل كنيوكليوفيل Nucleophile أي باحث عن (النواة) الشحنة الموجبة .



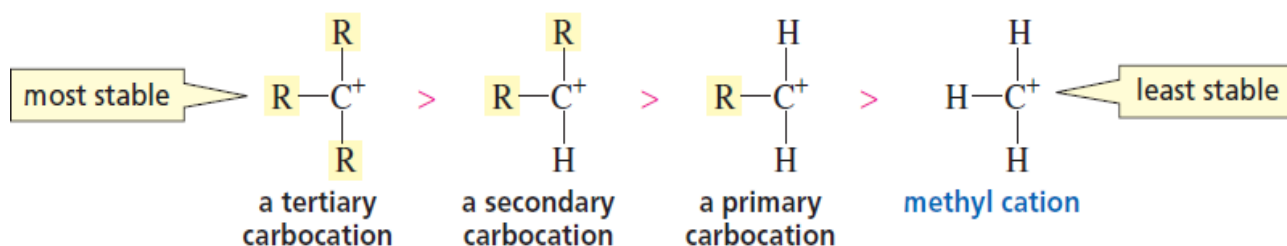
4. الكاربين Carbene : ينشأ نتيجة الانشطار غير المتجانس لأصرتين على نفس ذرة الكربون ويحتوي على ستة الكترونات في غلاف التكافؤ .



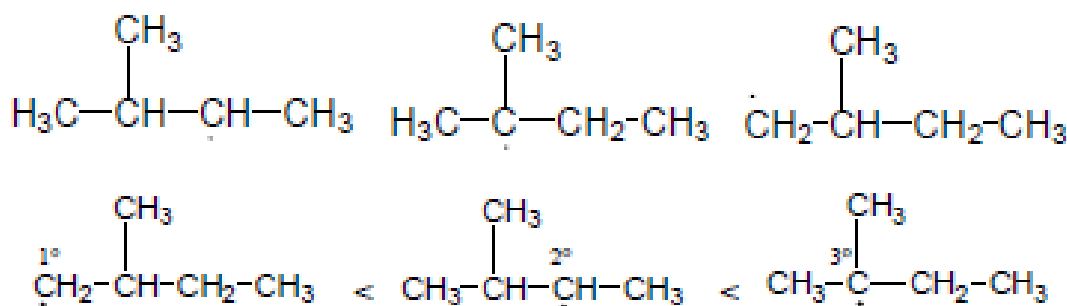
ملاحظة

في أيونات الكربونيوم كلما كانت الشحنة منتشرة او غير متمركزة delocalized تكون أكثر ثباتاً وبما أن مجاميع الألكيل دافعة للإلكترونات Electron Releasing فهي تعمل على ازاحة الكثافة الالكترونية نحو الشحنة الموجبة وبالتالي تقلل من تركيزها وتساهم بذلك في تثبيت أيون الكربونيوم باكتسابها جزء من الشحنة الموجبة .

((علماً أن استقرارية وثبات الجذور الحرة مماثلة تقريباً لثبات أيونات الكربونيوم)) .



سؤال : رتب الجذور الحرة التالية حسب درجة استقرارها ؟



علل ما يأتي :

1. ارتفاع درجة غليان HF مقارنة بهاليدات الهيدروجين الاخرى .
2. عدم قدرة المركب CH_3OCl على تكوين أواصر هيدروجينية .
3. ليس للأواصر التساهمية أي تأثير على درجة الغليان أو الانصهار على الرغم من أنها أقوى من الأواصر الهيدروجينية .
4. الاصرة C-C المفردة في جزيئة $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ أقصر بكثير من الاصرة C-C المفردة في جزيئة الايثان CH_3-CH_3 .
5. محلول ملح الطعام جيد التوصيل للكهربائية .
6. يعتبر الماء مركب قطبي بينما الميثان لاقطبي .

التشابه الجزيئي (الايزوميرية ، الجناس ، التشكل) *Isomerism*

ان التشابه الجزيئي (الايزوميرية) هي ظاهرة واسعة الانتشار في المركبات العضوية وتعني وجود اكثر من صيغة بنائية لصيغة جزيئية واحدة . حيث تتشابه بعض المركبات العضوية بالصيغة الجزيئية لكل منهما فعلى سبيل المثال تتشابه سيانات الامونيوم NH_4OCN واليوريا $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. وكذلك تعود الصيغة الجزيئية $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ لمركبين الاول هو الكحول الايثيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ والثاني هو ثنائي مثيل ايثر CH_3OCH_3 وهما مركبان مختلفان في معظم الخواص (الغليان ، الانصهار ، الذوبان بالإضافة الى الصيغة التركيبية) .

ولذلك فالمركبات التي لها نفس الصيغ الجزيئية وتختلف بالصيغ التركيبية تسمى (ايزوميرات ، متشاكلات ، متجانسات او أشباه جزيئية) *Isomers* وان الاختلاف في الصيغ التركيبية للأشباه الجزيئية يجب ان يكون بحيث لا يستطيع الدوران البسيط حول الأصرة المفردة أن يحول الصيغة الاولى الى الثانية :

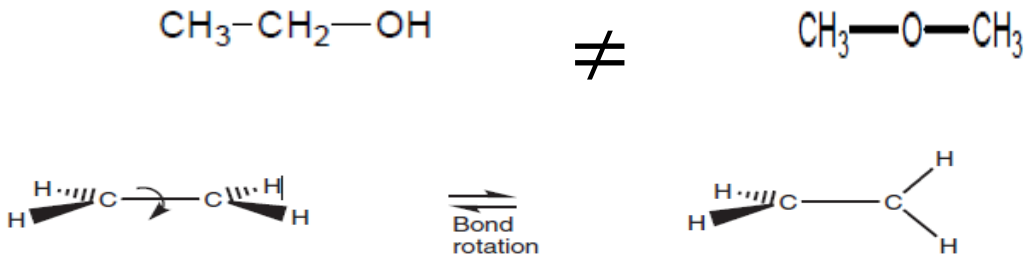
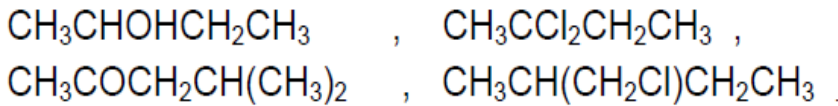


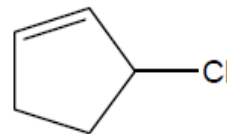
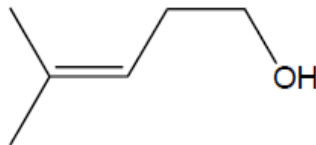
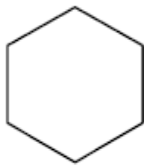
Fig. 5. Bond rotation around a σ bond.

أسئلة

اكتب الصيغ المكثفة التالية بصيغة الخطوط والصيغة الهيكلية ؟



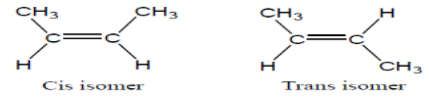
اكتب صيغة الخطوط لكل من الصيغ الهيكلية التالية :-



Isomers الايزوميرات

Geometric هندسية

(Cis ,trans

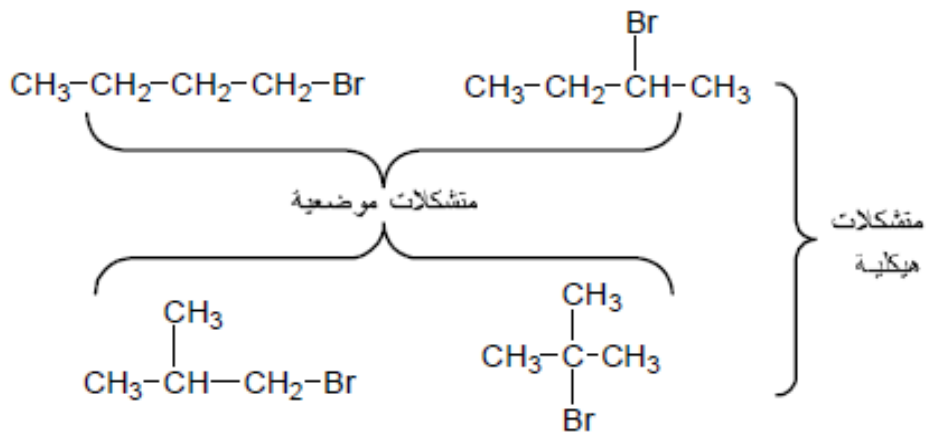
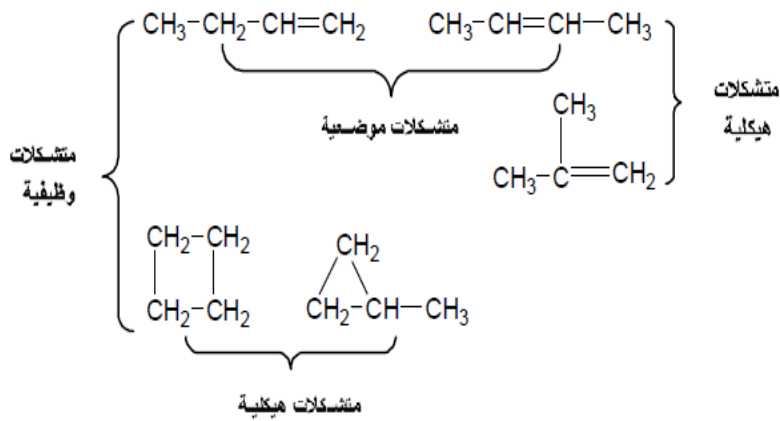
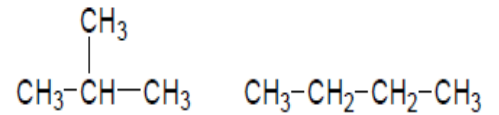


Skeletal هيكلية

Positional

موضعية

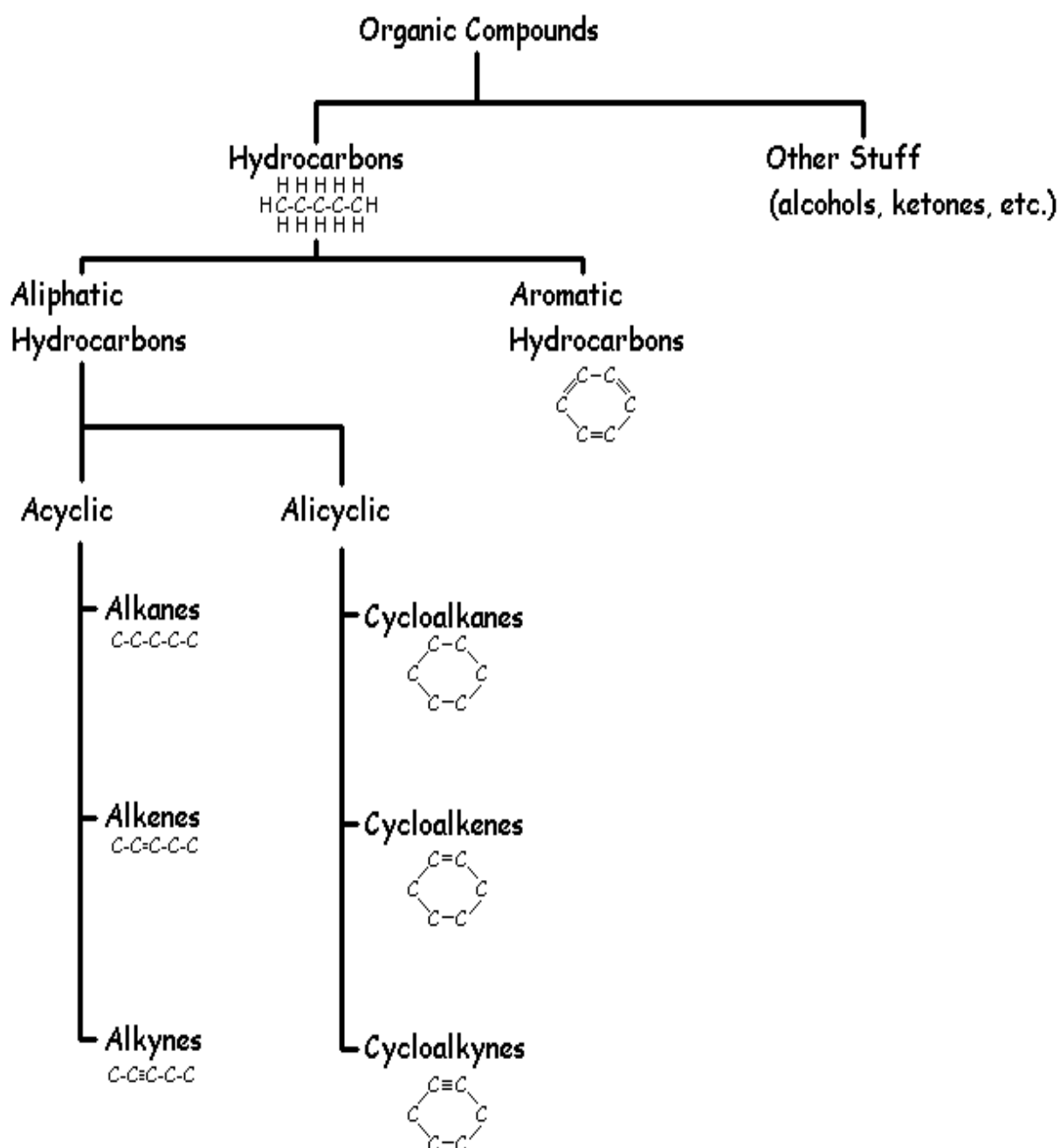
Structural تركيبية



تصنيف مركبات الكربون العضوية

التصنيف الشائع لمركبات الكربون يقسمها الى :

1. الهيدروكربونات Hydrocarbons حيث تحتوي على عنصري الكربون والهيدروجين فقط .
2. الهيدروكربونات المعوضة Substituted Hydrocarbons وهي عبارة عن هيدروكربونات استبدل فيها واحد او اكثر من ذرات الهيدروجين بذرة اخرى او مجموعة من الذرات.



المجاميع الوظيفية (الفعالة) Functional Groups

تعرف المجموعة الوظيفية او المجموعة الفعالة على انها الجزء النشط او الفعال في جزئ المركب العضوي الذي تتركز فيه معظم تفاعلاته. والجدول التالي يوضح بعض هذه المجاميع:

<u>Family name</u>	<u>Function group</u>	<u>Name ending</u>	<u>Simple example</u>
Alkane	C—C	-ane	CH ₃ —CH ₃
Alkene	C=C	-ene	CH ₂ =CH ₂
Alkyne	C≡C	-yne	HC≡CH
Alcohol	C—OH	-ol	CH ₃ —OH
Ether	C—O—C	ether	CH ₃ —O—CH ₃
Amine	C—NH ₂	-amine	CH ₃ —NH ₂
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{array}$	-al	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C—H} \end{array}$
Ketone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C—C—C} \end{array}$	-one	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \end{array}$
Carboxylic acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	-oic acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C—OH} \end{array}$

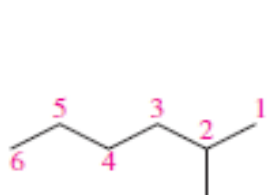
الصيغ الكيميائية *Chemical Formulas*

الصيغة (التركيبية) البنائية **Structural Formula** : تعرف الصيغة البنائية على انها صيغة تبين موضع الارتباط بين ذرات العناصر الداخلة في تركيب الجزيئة ويعبر عنها بعدة طرق:-

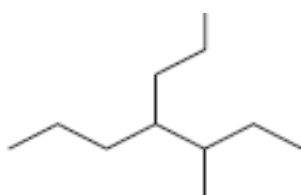
أ- الصيغة الخطية **Line formula**: تعرف بـ تركيب كيكول **Kekule structure** ويعبر عنها بخطوط بين ذرات العناصر في الجزيئة بحيث يمثل كل خط الكترونين مشاركين في تكوين الأصرة.

ب- الصيغة المكثفة **Condensed formula**: تعتبر هذه الصيغة اكثر الصيغ شيوعاً حيث تجمع الذرات المتشابهة مع بعضها وتكتب متجاورة بدون خطوط ما عدا الاواصر المتضاعفة.

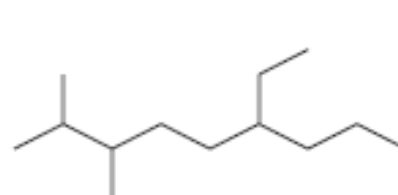
ت- الصيغ الهيكلية **Skeletal formula**: يعبر عنها بالهيكل الكربوني على صورة خطوط لا تظهر فيها ذرات الكربون والهيدروجين بينما تكتب الذرات الاخرى ان وجدت.



2-methylhexane

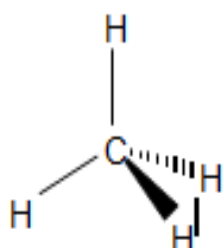
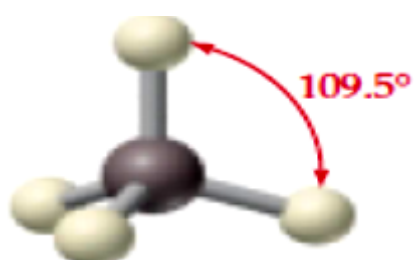


3-methyl-4-propylheptane



6-ethyl-2,3-dimethylnonane

ث- الصيغة الفراغية :Three dimension formula : اظهار الجزيئة بالأبعاد الثلاثة

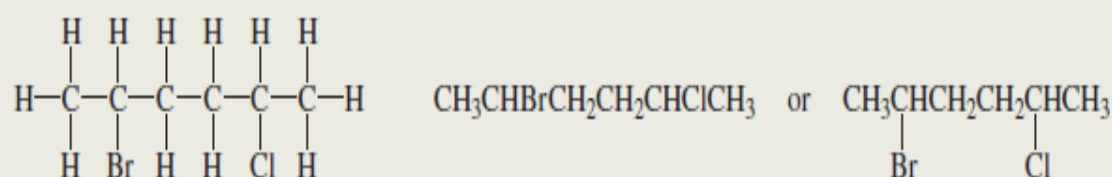


——— يشير إلى الذرات في نفس المستوى
 \blacktriangleleft يشير إلى الذرة الأمامية
 يشير إلى الذرة الخلفية

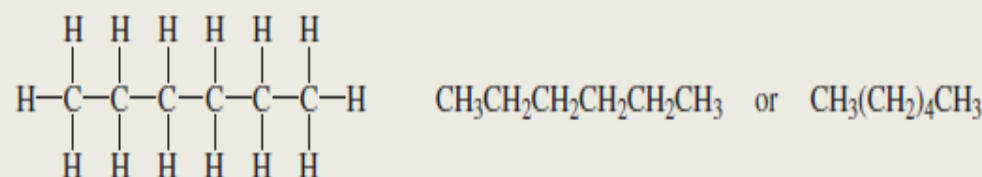
Kekulé structure

Condensed structures

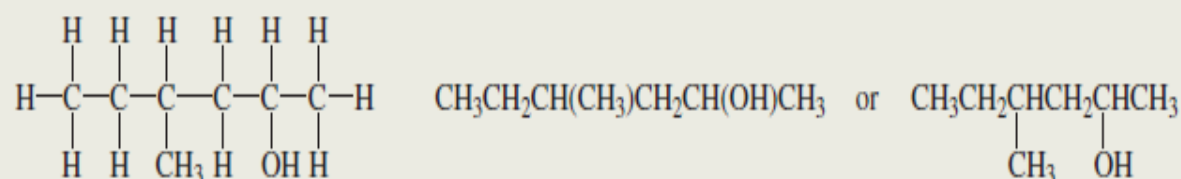
Atoms bonded to a carbon are shown to the right of the carbon. Atoms other than H can be shown hanging from the carbon.



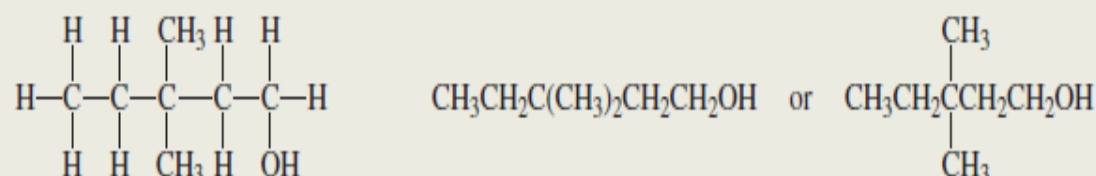
Repeating CH_2 groups can be shown in parentheses.



Groups bonded to a carbon can be shown (in parentheses) to the right of the carbon, or hanging from the carbon.



Groups bonded to the far-right carbon are not put in parentheses.



الهيدروكربونات Hydrocarbons

يطلق أسم الهيدروكربونات على المركبات التي تتكون ذرات الكربون والهيدروجين فقط ، وتقسم الى هيدروكربونات الأليفاتية وهيدروكربونات أروماتية .

الهيدروكربونات الأليفاتية Aliphatic Hydrocarbons

وهي عبارة عن مركبات ذات سلاسل مستقيمة *Straight* ، متفرعة *Branched* أو حلقة *Cyclic* وقد تكون مشبعة *Saturated* أو غير مشبعة *Unsaturated* ولقد أشتق اسم الأليفاتية من الكلمة اليونانية (*Aleiphas*) وتعني الدهن (*Fat*) .

- التشبع *Saturation* : يقصد بالتشبع هو أن تكون جميع أواصر C-C مفردة بمعنى أن عدد ذرات الهيدروجين هو الحد الأقصى الذي يمكن أن يحتويه سواء كان المركب حلقي أو غير حلقي
- عدم التشبع *Unsaturation* : المرغب غير المشبع هو الذي تحتوي جزيئاته على أواصر مزدوجة أو ثلاثية ويكون عدد ذرات الهيدروجين أقل من العدد الأقصى الذي يمكن للهيدروكربون أن يحتويه .

الهيدروكربونات الأروماتية Aromatic Hydrocarbons

هي هيدروكربونات تحتوي على حلقة بنزين واحدة على الأقل .

أولاً : الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة

Saturated Aliphatic Hydrocarbons

الألكانات Alkanes (Paraffins) C_nH_{2n+2}

هي النوع الوحيد من الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة ويطلق عليها أسم " البارافينات" Paraffins المشتقة من الكلمة اللاتينية "*Parum affinis*" وتعني الفعالية المنخفضة .

وتقسم الألكانات الى :

- الكانات ذات سلاسل مفتوحة *Open Chain Alkanes* قد تكون متفرعة أو غير متفرعة وتتبع القانون العام C_nH_{2n+2} حيث أن n تمثل عدد ذرات الكربون في المركب ويقصد بالتفرع هو استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر من على ذرات الكربون في المركب بمجموعة الكيل (تحتوي على ذرات كربون وهيدروجين) .
- الألكانات حلقة *Cyclic Alkanes* تكون جزيئات الهيدروكربون فيها على شكل حلقة وتتبع القانون العام C_nH_{2n} (مثل الألكينات) :



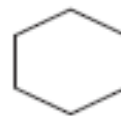
cyclopropane



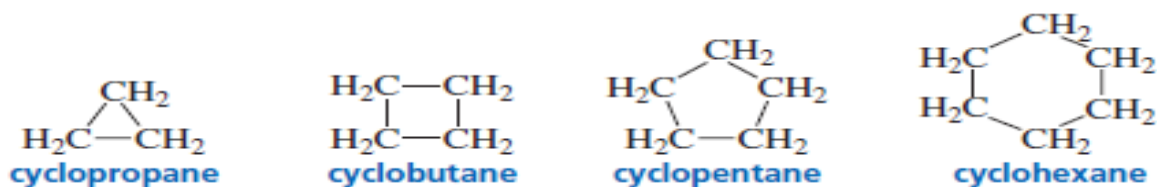
cyclobutane



cyclopentane



cyclohexane



السلسلة المتشاكلية (المتماثلة) Homologous Series

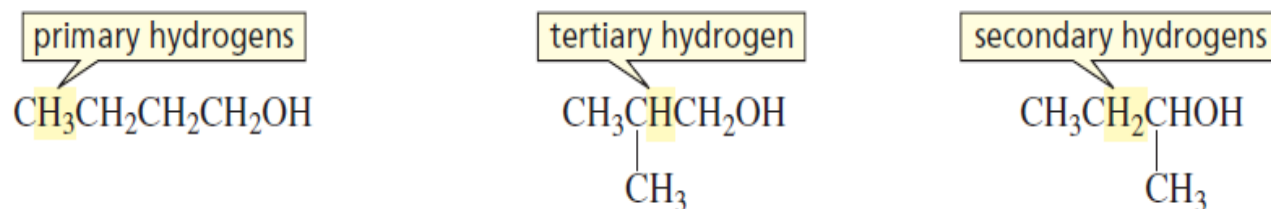
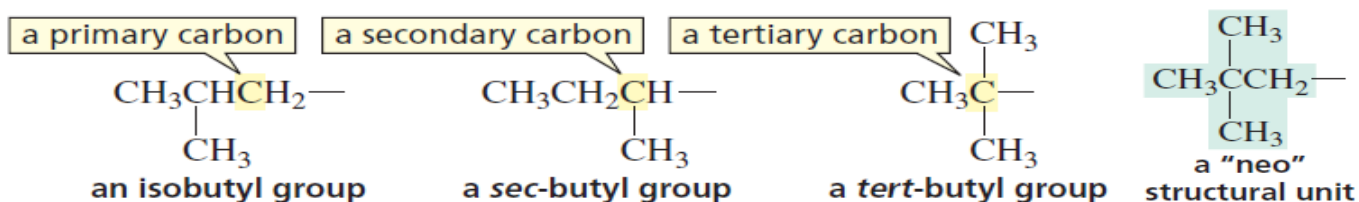
وهي سلسلة المركبات العضوية المتشابهة في التركيب والتي يختلف فيها كل مركب عن سابقه أو لاحقه بنفس العدد من الذرات ($-\text{CH}_2$) لذلك تتدرج هذه المركبات في ازدياد وزنها الجزيئي . ومن الامثلة على ذلك السلاسل المتشاكلية (الألكانات ، الألكينات ، الألكاينات) حيث تعتبر الألكانات سلسلة متشاكلية (متماثلة) ابتداءً من الميثان CH_4 صعوداً .

تصنيف ذرات الكربون و الهيدروجين

تصنف كل ذرة من ذرات الالكان (المركب العضوي) تبعاً لعدد ذرات الكربون المرتبطة بها .

1. ذرة الكربون الاولى (1°) Primary وهي ذرة الكربون التي ترتبط بذرة كربون واحدة.
2. ذرة الكربون الثانوية (2°) Secondary وهي ذرة الكربون التي ترتبط بذرتي كربون .
3. ذرة الكربون الثالثية (3°) Tertiary وهي ذرة الكربون التي ترتبط بثلاثة ذرات كربون منفصلة .
4. ذرة الكربون الرابعة (4°) Quaternary وهي ذرة الكربون التي ترتبط بأربعة ذرات كربون منفصلة .

وبنفس الطريقة تصنف ذرات الهيدروجين ، فذرة الهيدروجين التي ترتبط بذرة كربون اولية تسمى ذرة هيدروجين اولية وبنفس الطريقة للهيدروجين الثانوية والثالثية (لا توجد هيدروجين رابعة) .



Alkanes

الألكانات (البارافينات)

وهي عبارة عن هيدروكربونات مشبعة لها الصيغة الجزيئية العامة (قانونها العام) C_nH_{2n+2} ، حيث ان n تمثل عدد ذرات الكربون في جزيئة الالكان وتتألف من ذرات الكربون والهيدروجين فقط وترتبط باواصر تساهمية مفردة σ (C - C & C - H) .

لكل ذرات الكربون في الألكانات تهجين sp^3 وشكل رباعي السطوح Tetrahedral وقيمة الزوايا بين الاواصر 109.5° ، وتكون الاواصر (C - C , C - H) فيها من نوع σ القوية ومن الصعب كسرها ، لذلك تكون الألكانات غير فعالة وهذا ما تعنيه عبارة Paraffin باللاتينية .

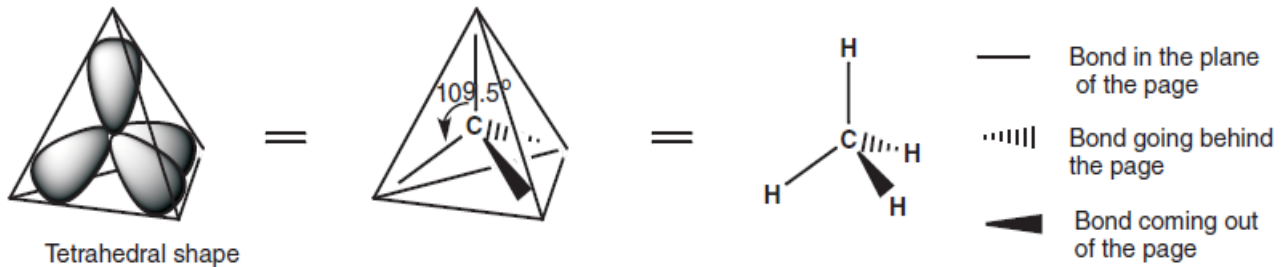


Fig. 3. Tetrahedral shape of an sp^3 hybridized carbon

بالرغم من كون الألكانات مركبات غير فعالة نسبياً لكنها تدخل بعض التفاعلات الكيميائية بظروف شديدة وغالباً ما يكون لهذه التفاعلات أهمية محدودة للكيمياء العضوية الا انها ذات أهمية صناعية كبيرة لأهميتها كوقود Fuel فالغاز الطبيعي والبنزين من أهم مشتقات النفط الخام . Crude Oil

س: اكتب القانون العام للالكانات . ثم أعط مثال لها مع بيان تهجين ذرة الكربون فيها والشكل الهندسي لها ؟

نظام التسمية Nomenclature

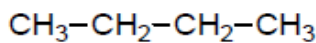
هنالك نوعان من أنظمة التسمية وهي كالاتي :

Common Name

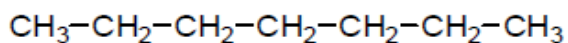
نظام التسمية الاعتيادي (الشائع)

أ. تسمى الأشباه الجزيئية للالكانات ذات السلسلة المستمرة غير المتفرعة straight- chain بـ الاشباه الاعتيادية Normal (n) حيث يوضع الحرف n قبل البادئة التي تدل على عدد ذرات الكربون في الالكان يليها المقطع (ان) ane . علماً بان الميثان والايثان والبروبان ليس لهم اشباه جزيئية أو ايزوميرات (جميعهم normal) .

n + البادئة + ane

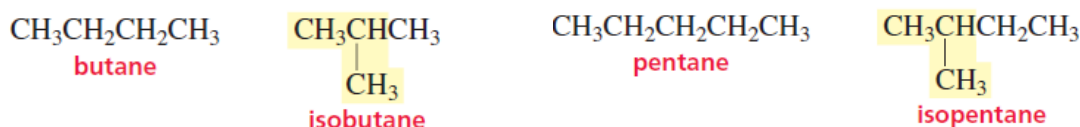


n-Butane

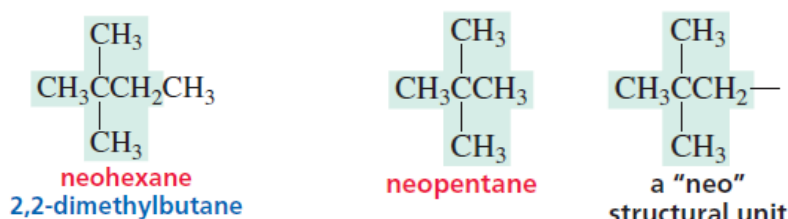


n-Heptane

ب. اذا احتوى الالكان على تفرع في ذرة الكربون رقم 2 فيطلق عليه اسم ايزو Iso مثل :



ج. اذا احتوى الالكان على ذرة كربون رابعة (ترتبط بأربعة ذرات كربون مجاورة وتكون خالية من الـ H) فيطلق عليه اسم نيو neo مثل :

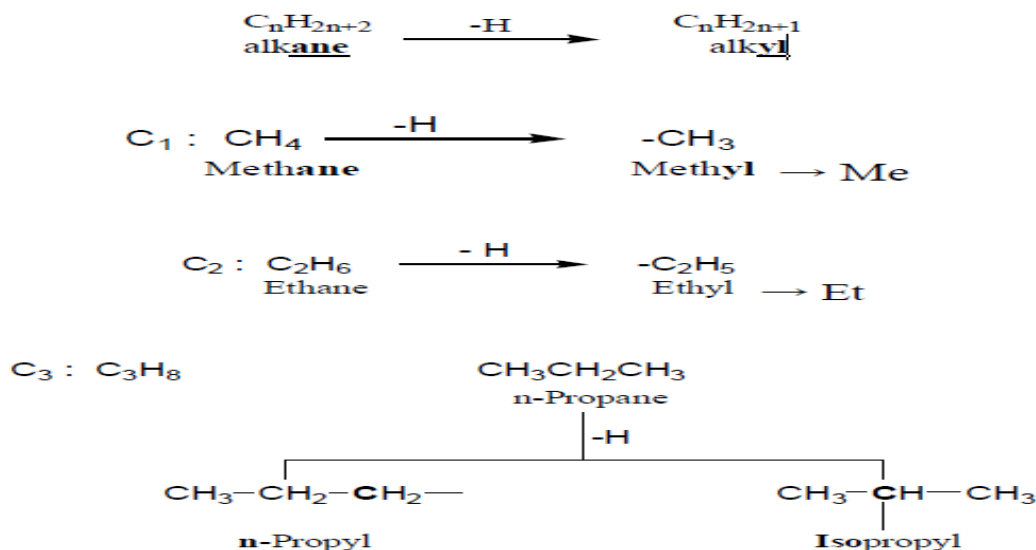


Alkyl group مجموعة (جذر) الألكيل

هي مجموعة احادية التكافؤ لا توجد منفردة ولكن مرتبطة بذرات او مجاميع اخرى وتشتق نظرياً من الالكان المقابل بنزع ذرة هيدروجين واحدة ويرمز لها بالرمز R ويشترك اسم مجموعة الألكيل من اسم الالكان المقابل باستبدال المقطع ane بالمقطع yl من نهاية كلمة الكيل Alkyl. وتتبع مجاميع الألكيل القانون العام $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

ملاحظة:

- مجموعة الألكيل الثانوية (Secondary (sec.)): تعني ان مجموعة الألكيل مرتبطة عن طريق ذرة كربون متصلة بذرتين كربون ويرمز لها بالرمز 2° .
- مجموعة الألكيل الثالثية (Tertiary (tert.)): تعني مجموعة الألكيل مرتبطة عن طريق ذرة كربون ثالثة (متصلة بثلاث ذرات كربون) ويرمز لها بالرمز 3° .
- يرمز لذرة الكربون احادية Primary بالرمز 1° ولذرة الكربون الرباعية بالرمز 4° .
- يوصف الهيدروجين بانه أولي او ثانوي او ثالثي حسب ذرة الكربون المرتبط بها.



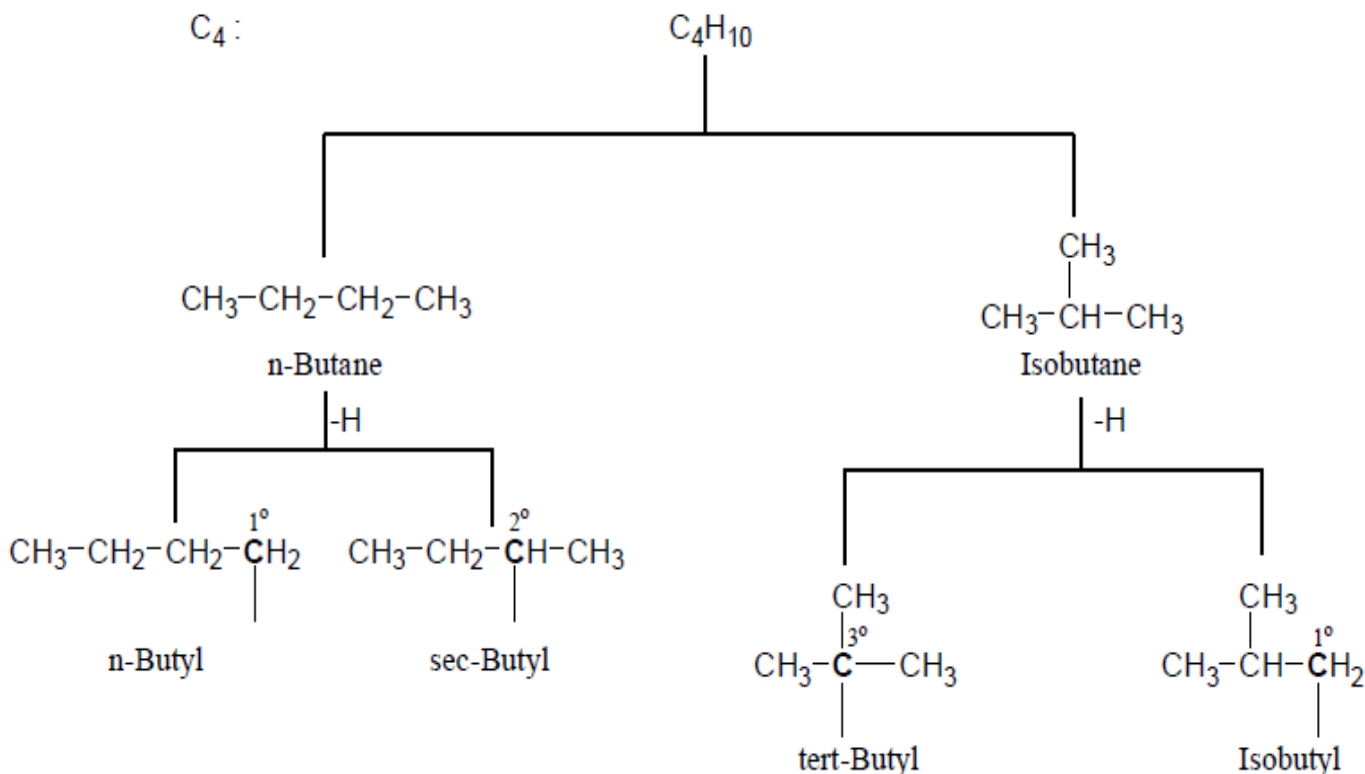


Table 2.2 Names of Some Alkyl Groups

methyl	CH ₃ —	sec-butyl	CH ₃ CH ₂ CH— CH ₃	neopentyl	CH ₃ CH ₃ CCH ₂ — CH ₃
ethyl	CH ₃ CH ₂ —			hexyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —
propyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	tert-butyl	CH ₃ CH ₃ C— CH ₃	isohexyl	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ — CH ₃
isopropyl	CH ₃ CH— CH ₃				
butyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	pentyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —		
isobutyl	CH ₃ CHCH ₂ — CH ₃	isopentyl	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ — CH ₃		

Systematic Name

IUPAC

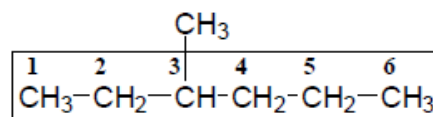
نظام التسمية العام

1. عند تسمية الألكانات المتفرعة **branched-chain** يجب اختيار أطول سلسلة كاربونية مستمرة وتعطي الاسم البادئة يليها المقطع **ane**.
2. يتم ترقيم السلسلة من أقرب ذرة كاربون طرفية للمجموعة المعوضة ويكتب أسم هذه المجموعة قبل الأسم الأساس مع تحديد موقعها بكتابة رقم ذرة الكاربون المستبدل عليها.
3. عند وجود سلسلتين متساويتين في الطول يجب اختيار السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من المجاميع المعوضة.

4. عند وجود اكثر من مجموعة معوضة من نفس النوع تسبق ببادئة توضح عدد هذه المجموعات
فمثلا: ثنائي di ، ثلاثي tri ، رباعي tetra ، خماسي penta ... وهكذا .
5. عند وجود اكثر من مجموعة او ذرة معوضة من نفس النوع على السلسلة يكرر الرقم لكل
واحدة.
6. عند وجود مجموعتين معوضتين مختلفتين على السلسلة يتم كتابة اسماء المجموعات على
اساس التسلسل الهجائي للحروف ويكون الترقيم من اقرب تفرع.
7. عند وجود مجموعتين معوضتين مختلفتين على السلسلة ومتكافئتين في الموقع ترقم السلسلة
بحيث تأخذ المجموعة التي لها اسبقية التسمية الرقم الاصغر.
8. تدخل المقاطع tri, di ضمن التسلسل الهجائي عند كتابة اسماء المجموعة.
جدول بأسماء أبسط اول عشرة الكانات ((حفظ)) .

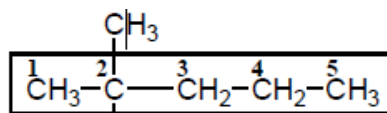
No. of Carbon Atoms	Parent البادئة	Alkane Common Name (ane)	Chemical Formula	Condensed Formula
1	Meth.	n-Methane	CH ₄	CH ₄
2	Eth.	n-Ethane	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃
3	Prop.	n-Propane	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃
4	But.	n-Butane	C ₄ H ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃
5	Pent.	n-Pentane	C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃
6	Hex.	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
7	Hept.	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃
8	Oct.	n-Octane	C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃
9	Non.	n-Nonane	C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃
10	Dec.	n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃

السلسلة الرئيسية - داخل المستطيل - تعطي الاسم
الأساسي وأي مجموعة خارجه تكون مجموعة مستبدلة
(مجموعة ألكيل)

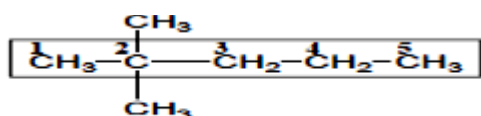


3-Methyl hexane

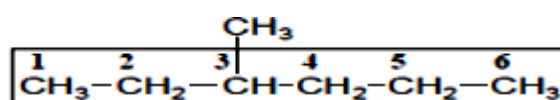
تكرار الرقم لمجموعتي الميثيل على نفس ذرة
الكربون لتحديد موقعهما واستخدام البادئة di لتدل
على عددهما (قاعدة 10)



2,2-Dimethyl pentane



2,2-Dimethyl pentane



3-Methyl hexane

س : صحح الخطأ في تسمية المركبات التالية مع كتابة الأسماء النظامية الصحيحة ؟

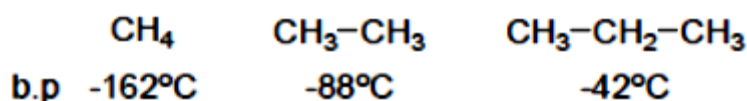
- (a) 1,1-Dimethyl pentane (b) 3-Methyl-2-propyl hexane
(c) 4,4-Dimethyl-3-ethyl pentane (d) 5-Ethyl-4-methyl hexane

الخواص الفيزيائية للألكانات *Physical properties*

الألكانات الأربعة الأولى $C_1 - C_4$ غازات بينما تكون الألكانات الأعلى $C_5 - C_{17}$ سوائل والأعلى من ذلك مواد صلبة مثل شمع البرافين $C_{18}H_{38}$.

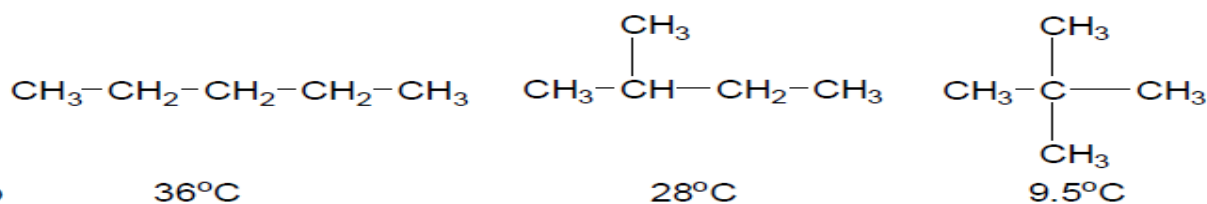
1. درجة الغليان *Boiling point (m.p)*

تزداد درجة غليان الألكانات تزايد منتظم بزيادة الوزن الجزيئي بغض النظر عن التركيب البنائي للجزيئة (مستمر او متفرع).



اما عند تساوي الوزن الجزيئي فان درجة الغليان تعتمد على التركيب البنائي للجزيئة و كمايلي:

أ. تقل درجة الغليان بزيادة التفرع على السلسلة حيث تعمل هذه التفرعات على ابعاد الجزيئات عن بعضها البعض فتقل قوى فاندرفالز.



ب. تزداد درجة الغليان بزيادة تماثل جزيئة المركب بسبب انتظام شكل جزيئاته.

ج. درجة غليان الألكانات الحلقية أعلى من درجة غليان الألكانات غير الحلقية.

د. تقل درجة غليان الألكانات الحلقية بوجود مجموعات الكيل مستبدلة.

هـ. درجة غليان الأيزومير الهندسي Cis أعلى من درجة غليان الأيزومير Trans.

2. درجة الانصهار *Melting Point (m.p)*

تزداد درجة الانصهار للألكانات غير الحلقية ذات السلاسل المستقيمة بزيادة الوزن الجزيئي تزايد غير منتظم كما يظهر في الجدول.

عدد ذرات الكربون	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m.p	-183	-172	-188	-138	-130	-95	-91	-57	-54	-30

الألكانات الحلقية لها درجة انصهار أعلى من الألكانات غير الحلقية المقابلة لها في الوزن الجزيئي بسبب تناظرها الأعلى الذي يؤدي الى تراصها بشكل اكبر في الشبكة البلورية وبالتالي تكون قوى التجاذب أكبر فترتفع درجة الانصهار..

س: أيهما ينصهر بدرجة حرارة أعلى Cyclopentane ام Pentane ولماذا ؟

3. الذوبانية Solubility

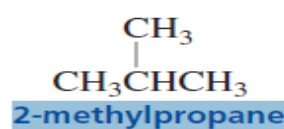
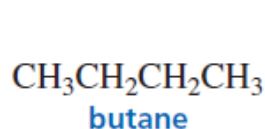
جميع الألكانات الحلقية وغير الحلقية لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء بسبب ضعف قطبيتها ولكنها تذوب في المذيبات ذات القطبية المنخفضة مثل البنزين (الشبيه يذيب الشبيه) وتمتزج الألكانات السائلة فيما بينها بأي نسبة ولها ميل تجاه الدهون والزيوت بسبب احتواء الزيوت والدهون على سلسلة هيدروكربونية طويلة R لذا تستخدم الألكانات في التنظيف الجاف وإزالة الدهون .

4. الكثافة Density

كثافتها اقل من كثافة الماء وهي اقل المواد العضوية كثافة.

Table 2.1 Nomenclature and Physical Properties of Straight-Chain Alkanes

Number of carbons	Molecular formula	Name	Condensed structure	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Density ^a (g/mL)
1	CH ₄	methane	CH ₄	-167.7	-182.5	
2	C ₂ H ₆	ethane	CH ₃ CH ₃	-88.6	-183.3	
3	C ₃ H ₈	propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42.1	-187.7	
4	C ₄ H ₁₀	butane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0.5	-138.3	
5	C ₅ H ₁₂	pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	36.1	-129.8	0.5572
6	C ₆ H ₁₄	hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	68.7	-95.3	0.6603
7	C ₇ H ₁₆	heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	98.4	-90.6	0.6837
8	C ₈ H ₁₈	octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	127.7	-56.8	0.7026
9	C ₉ H ₂₀	nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	150.8	-53.5	0.7177
10	C ₁₀ H ₂₂	decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	174.0	-29.7	0.7299
11	C ₁₁ H ₂₄	undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	195.8	-25.6	0.7402
12	C ₁₂ H ₂₆	dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	216.3	-9.6	0.7487
13	C ₁₃ H ₂₈	tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	235.4	-5.5	0.7546
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20	C ₂₀ H ₄₂	eicosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	343.0	36.8	0.7886



علل :: يغلي 2-methylpropane بدرجة حرارة أوطأ من butane .
س : قارن بين H₂O و CH₄ من حيث الوزن الجزيئي ، القطبية ودرجة الغليان ؟

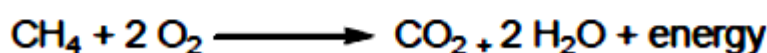
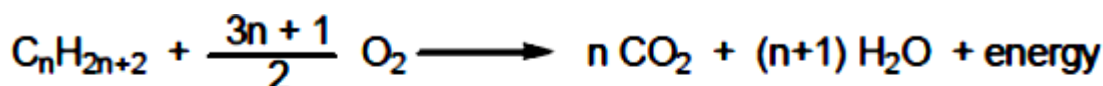
الخواص الكيميائية للألكانات *Chemical Properties*

الألكانات مركبات هيدروكربونية مشبعة قليلة الفعالية لاحتوائها على اواصر تساهمية مفردة من نوع σ القوية (C – C & C – H) .

ولهذا السبب فان الألكانات وفي الظروف الاعتيادية لا تتفاعل مع الحوامض المركزة مثل HNO_3 , H_2SO_4 ولامع القواعد القوية مثل $NaOH$ ولا مع العوامل المؤكسدة مثل $KMnO_4$ ولا مع الفلزات الفعالة مثل الصوديوم Na ولا مع محلول البروم Br_2/CCl_4 .
وفي ظروف اقوى اي عند توفر الطاقة الضرورية تستطيع الألكانات ان تدخل بعض التفاعلات مثل الاحتراق *Combustion* ، التعويض (الاستبدال) *Substitution* والتكسير الحراري *Pyrolysis (Cracking)* .

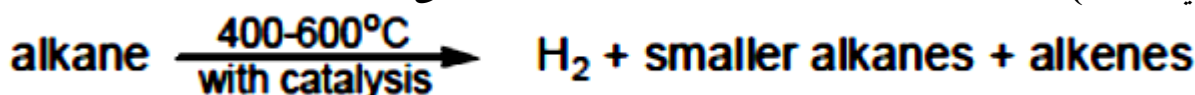
1. الاحتراق *Combustion*

تحترق الألكانات بشكل تام وتتحول الى CO_2 و H_2O مع تحرر مقدار كبير من الطاقة ، لذلك تستخدم الألكانات كوقود .

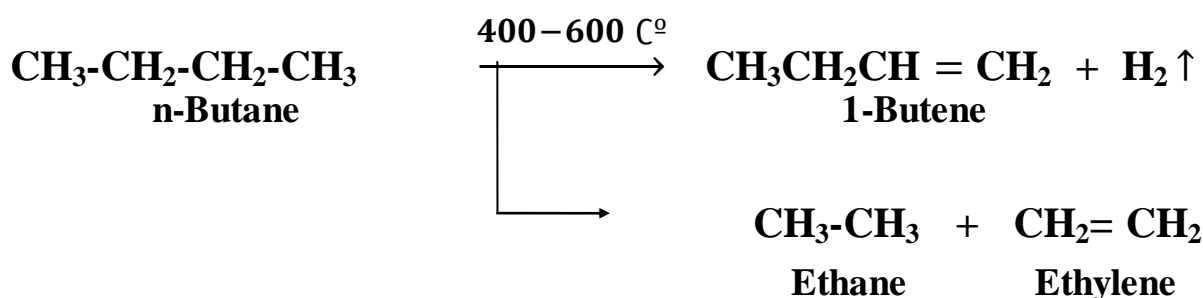


2. التكسير الحراري *Pyrolysis (Cracking)*

وهي عملية تحويل الألكانات بتأثير الحرارة العالية وبمعزل عن الهواء الى الكانات اصغر (ذات وزن جزيئي اصغر) بعد كسر السلسلة الكربونية او تحويلها الى الكينات بعد فقدانها جزيئات H_2 .



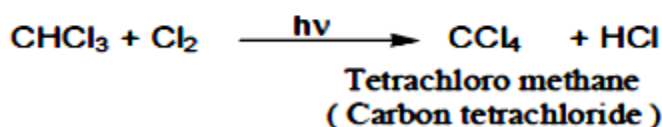
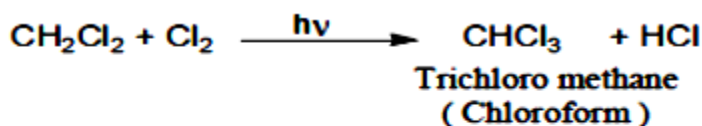
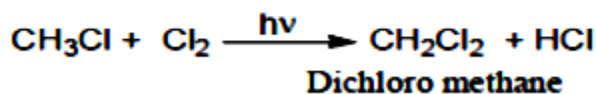
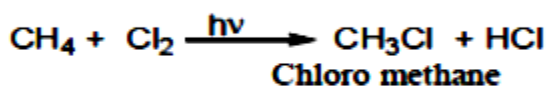
حيث تعاني اواصر (C – C & C – H) من التكسير مما ينتج عنه الكانات اصغر والكينات و H_2 . وتزداد نواتج التكسير الحراري بزيادة الوزن الجزيئي للألكان .



3. الهلجنة *Halogenations*

أهم تفاعلات الهلجنة هي الهلجنة بالكلور (الكلورة) Cl_2 وان الكلور لا يهاجم الألكان الا بعد تزويده بالطاقة اللازمة مثل الحرارة أو الأشعة فوق البنفسجية *U.V* ، حيث يتضمن التفاعل تكوين جذور حرة *Free Radicals* :

مثال : كلورة الميثان Chlorination of methane



ويمكن لهذا النوع من التفاعلات ان يتم بين أي الكان مع غازات الفلور F_2 ، الكلور Cl_2 وسائل البروم Br_2 ولا يتم مع اليود الصلب I_2 لكونه اقل فعالية .

سرعة الهلجنة لا يتفاعل $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ في الظلام

س : اكتب الصيغ التركيبية لتفاعل CH_4 مع Cl_2 و Br_2 مع النواتج (بوجود ضوء الشمس) ؟

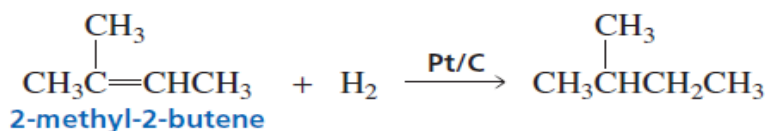
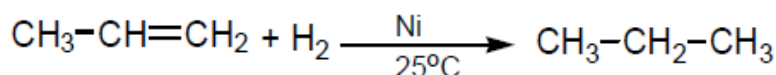
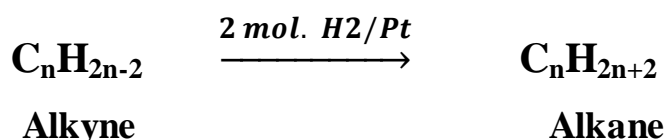
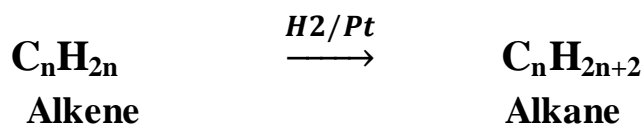
تحضير الألكانات Synthesis

يمكن تحضير الألكانات بعدة طرق مختبرية وصناعية يمكن اجمالها بما يأتي :

1. هدرجة الألكينات و الألكاينات (الهيدروكربونات غير المشبعة) Hydrogenation

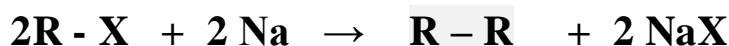
يتم اشباع الألكينات $\text{C}=\text{C}$ بجزيئة (مول واحد) H_2 في حين يتم اشباع الاستيلينات (الألكاينات) $-\text{C}\equiv\text{C}-$ بجزيئتي (مولين) H_2 لتتحول الى الالكان المقابل وهذا ما يدعى بالهدرجة

Hydrogenation . (ويستعمل H_2 مع Pd , Pt أو Ni كعامل مختزل) :



4. تفاعل فورتز *Würtz Reaction*

يمكن تحضير الألكانات المتناظرة (والتي تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون) بهذه الطريقة والتي تتلخص بتفاعل مولين من هاليد الألكيل $R-X$ مع فلز الصوديوم Na ، حيث يتم ازدواج مجاميع R .



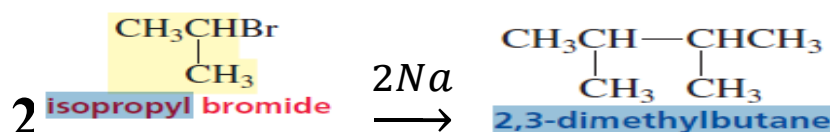
Alkyl Halide

Alkane



Chloroethane

Butane



س: بين كيفية تحضير n-Hexane مبتدئاً بالمركبين التاليين ؟

i) Propyl bromide , ii) Hexyl bromide

5. التحضير بكاشف كرينيارد *Grinard Reagent*

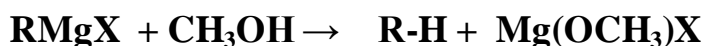
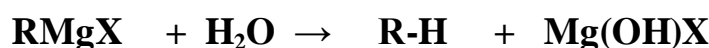
يستخدم كاشف كرينيارد $RMgX$ في تحضير الألكانات بعدة طرق ولكنه من الضروري تحضير هذا الكاشف في الايثر الجاف $Dry Ether$ وبشكل اني تجنباً لتحلله.

يحضر كاشف كرينيارد من تفاعل هاليد الألكيل $R-X$ مع فلز المغنيسيوم Mg بوجود الايثر الجاف:



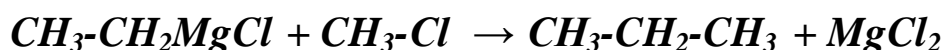
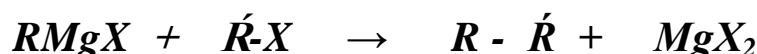
وتحضر الألكانات بطريقة كاشف كرينيارد بعدة مسارات أهمها:

أ- التحلل المائي، الكحولي أو الأمونياكي لكاشف كرينيارد فإنه يتحول الى الالكان المقابل (مركز ارتباط الـ X يحل محله H):



ب- تفاعل كاشف كرينيارد $RMgX$ مع هاليد الكيل $\acute{R}-X$

يتم تحضير الالكان بعدد ذرات كربون مساوية لعدد ذرات الكربون في الكاشف والألكيل ($R + \acute{R}$)



س: مبتدئاً بـ iodomethane بين كيفية تحضير غاز Ethane وبثلاثة طرق مختلفة ؟

س: مبتدئاً بـ iodomethane بين كيفية تحضير غاز Ethane وبثلاثة طرق مختلفة دون استخدام كاشف كرينيارد ؟

س: مبتدئاً بـ iodomethane وما تحتاج من مواد بين كيفية تحضير (Ethane ، Butane ، Propane) ؟

ثانياً الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة

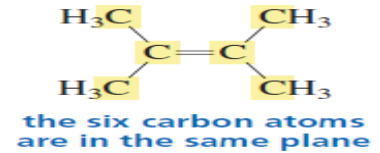
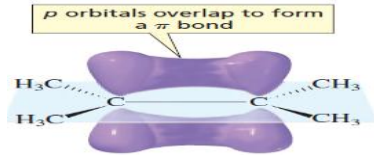
Unsaturated Aliphatic Hydrocarbons

الألكينات (الأوليفينات) Alkenes

ونهتم هنا بدراسة الهيدروكربونات الأليفاتية المفتوحة السلسلة غير المشبعة (كونها تحتوي على أصرة مزدوجة وتحتوي على ذرات كربون اقل مما هو عليه في الألكانات) وتعرف أيضاً باسم الأوليفينات Olefins وهي مشتقة من الألكانات بنزع ذرتي هيدروجين من جزيئة الألكان المقابل . وتتبع القانون العام C_nH_{2n} .

المجموعة الفعالة في الألكينات هي الأصرة المزدوجة $C = C$ التي تحتوي على أصرة σ واحدة وأصرة π واحدة وان ذرتي كربون الأصرة المزدوجة $C = C$ لها تهجين من نوع sp^2 تتكون بمزج أوربتال S مع أوربتالي P، وتقع جميع محاور أوربتالات sp^2 المهجنة في مستوى واحد وقيمة الزاوية بينها 120° وشكل الجزيئة العام مثلث مستوي *Planer* .

تتألف الأصرة π من جزئين متساويين احدهما فوق مستوى الذرات والاخر تحت هذا المستوى وان الأصرة π اضعف واقصر من الأصرة σ بسبب قلة التداخل بين أوربتالاتها .



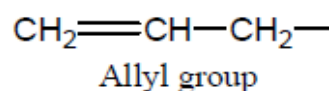
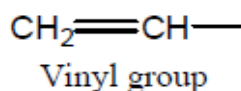
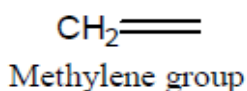
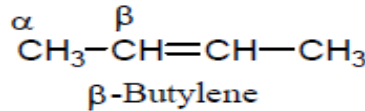
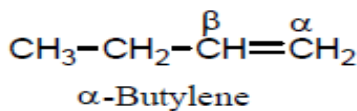
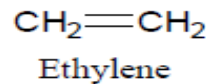
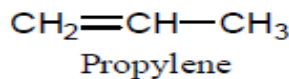
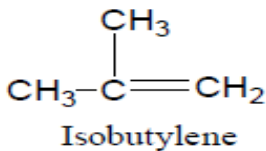
Nomenclature of Alkenes

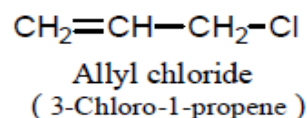
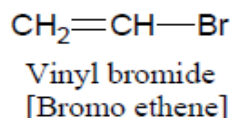
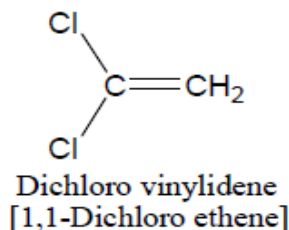
تسمية الألكينات

أولاً : التسمية الاعتيادية (الشائعة) *Common Name*

تسمى الألكينات البسيطة بأسماء شائعة باستبدال المقطع ene بالمقطع ylene

أمثلة

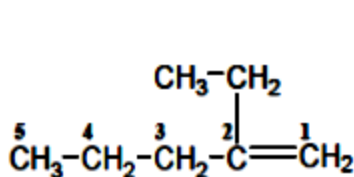
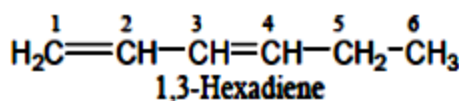
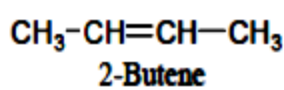
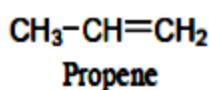




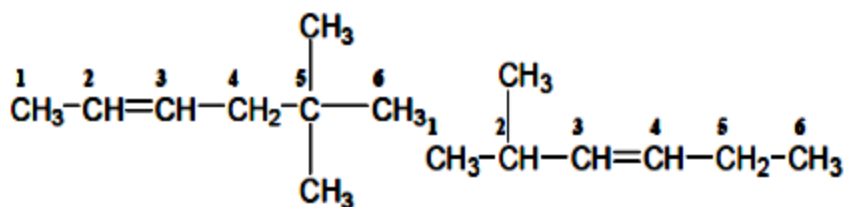
ثانياً : التسمية النظامية *IUPAC System*

1. يتم اختيار اطول سلسلة هيدروكربونية تحتوي على الأصرة المزدوجة وتعطي الاسم الاساسي للألكان المقابل مع استبدال *ane* المقطع بالمقطع *ene* وهي نهاية كلمة *alkene*.
2. ترقم السلسلة من أقرب كاربون طرفية للأصرة المزدوجة ويتم تحديد موقع الأصرة المزدوجة بحيث تأخذ ذرتي كاربون الأصرة المزدوجة أوطاً ويتم كتابة اسم المركب على أساس أوطاً رقم لذرتي كاربون الأصرة المزدوجة .
3. عند وجود مجموعة معوضة وأصرة مزدوجة فإن اولوية الترقيم تكون للأصرة المزدوجة اما في حالة تماثل موقعها على السلسلة فان الترقيم يبدأ من أقرب تفرع .
4. عند وجود أكثر من أصرة مزدوجة او مجموعة معوضة على السلسلة يتم استخدام المقاطع *di* , *tri* , *tetra* ... لتوضيح عددها.
5. في الألكينات الحلقية تأخذ الأصرة المزدوجة رقمي 1, 2 بحيث يعطي للمجموعة المعوضة أوطاً رقم .

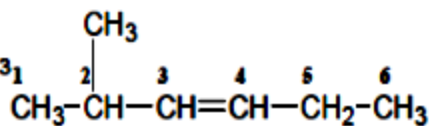
أمثلة



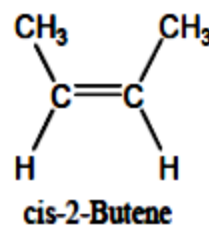
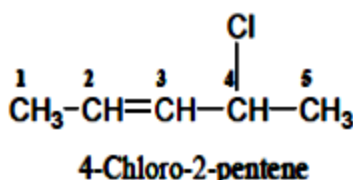
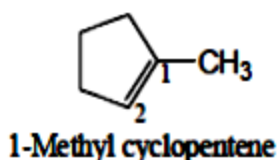
2-Ethyl-1-pentene



5,5-Dimethyl-2-hexene



2-Methyl-3-hexene



الايزوميرية (التشابه) في الألكينات *Isomerism of Alkenes*

تظهر في الألكينات ثلاثة أنواع من الايزوميرية على الاقل أهمها:

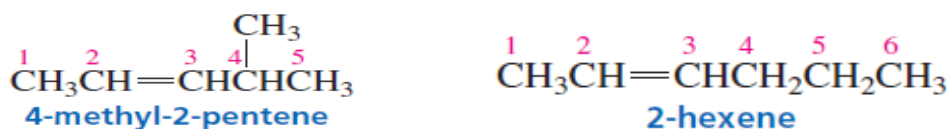
1. الايزوميرية الموضعية *Positional Isomerism*

وهي ايزوميرات تختلف عن بعضها في موقع الأصرة المزدوجة :



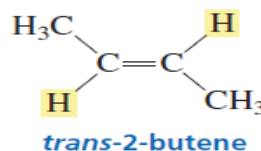
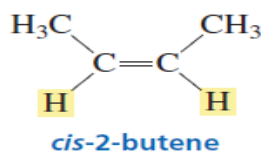
2. الايزوميرية الهيكلية (البنائية) *Isomerism Structural*

وهي ايزوميرات لها نفس الصيغة الجزيئية الا انه تختلف عن بعضها في موقع الأصرة المزدوجة وكذلك من حيث استمرار او تفرع السلسلة (مع ثبات عدد ذرات الكربون) .



3. الايزوميرية الهندسية *Geometrical Isomerism (trans, cis)*

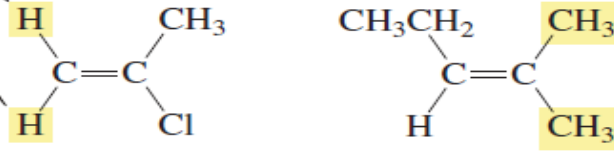
وهي نوع من الايزوميرات الفراغية *Stereo Isomers* حيث تختلف عن بعضها في ترتيب الذرات في الفراغ . وتظهر الألكينات نوعاً خاصاً من الايزوميرية يرجع الى صعوبة الدوران حول الأصرة المزدوجة $\text{C}=\text{C}$ (الا في حالة كسر الأصرة π) مما يؤدي الى ثبات الشكل الهندسي لجزيئة الالكين بعكس الأصرة $\text{C}-\text{C}$ المفردة في الألكانات ، ويطلق على هذه الايزوميرات بـ الايزوميرات الهندسية *Geometrical Isomers* .



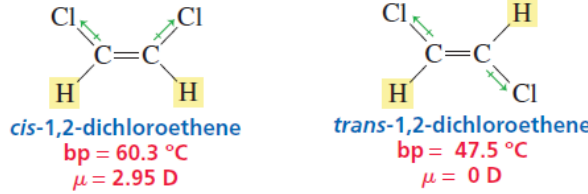
ويطلق على ترتيب الذرات الذي يميز ايزومير هندسي عن اخر بـ التوزيع الفضائي *Configuration* ولذلك فان التوزيع الفضائي لكل من تركيب *2-Butene* يطلق عليه لفظة *cis* (وضعية التجاور) و *trans* (وضعية التقابل) .

• ان اعاقه الدوران حول الأصرة المزدوجة وحدها لا تكفي لظهور التشابه الهندسي في الجزيئة ، اذ يجب وجود مجموعتين مختلفتين على كل من ذرتي كربون الأصرة المزدوجة . فالألكينات التالية لا تظهر الايزوميرية الهندسية لان احدى ذرتي كربون الأصرة المزدوجة تحمل ذرتي هيدروجين او مجموعتي *R* متشابهتين :

cis and trans isomers are not possible for these compounds because two substituents on an sp^2 carbon are the same

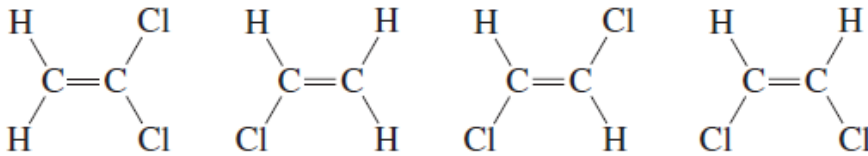


وبنفس الاتجاه هنالك مركبات اخرى (هيدروكربونات معوضة) تظهر الايزوميرية الهندسية مثل *1,2-dibromoethane* و *1,2-dichloroethane*



ومركبات اخرى لا تظهر الايزوميرية الهندسية مثل *1,1-dichloroethene* و *1,1-dibromoethene* و *Propylene* (لماذا) .

س: سمى المركبات التالية مع بيان امكانية اظهارها للايزوميرية الهندسية (*cis* و *trans*) ام لا مع ذكر السبب في كل الاحوال ؟



س: هل يمكن فصل (عزل) ايزوميرين هندسيين مثل *cis-2-Butene* عن *trans-2-Butene* ؟
ج: بما انه لا يمكن تحويل المركب الاول عن الثاني الا بعد كسر الاصرة المزدوجة لذلك يمكن عزل هذين الايزوميرين المختلفين (رغم انهما يعودان لنفس المركب الام *2-Butene*) .

الخواص الفيزيائية للألكينات *Physical Properties*

الخواص الفيزيائية للألكينات مشابهة لخواص الألكانات الفيزيائية .

1. درجة الغليان *Boiling point*

تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وتقل بزيادة التفرع و الايزومير *cis* له درجة غليان أعلى من الايزومير *trans* وذلك بسبب العزم القطبي μ الذي يزيد من قطبية الجزيئة .



2. الذوبانية *Solubility*

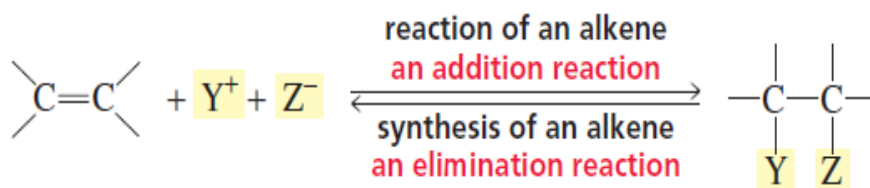
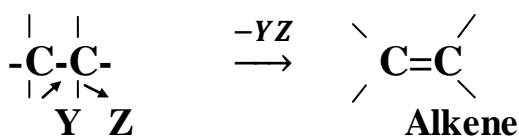
الألكينات مركبات ذات قطبية ضعيفة لا تذوب في الماء وتذوب في المذيبات غير القطبية او ضعيفة القطبية مثل CCl_4 ، البنزين والايثر .

3. كثافتها اقل من كثافة الماء .

Synthesis of Alkenes طرق تحضير الألكينات

يمكن الحصول على الألكينات الحاوية على 5 ذرات كربون فما دون بصورة نفية من صناعة البترول . اما الألكينات الاعلى فيمكن تحضيرها (كذلك الألكينات الاوطأ) بطرق مختلفة سنذكرها لاحقاً . كما يمكن تحضير بعض الألكينات من عملية التكسير الحراري للالكانات .

هناك عدة طرق لإدخال الأصرة المزدوجة C=C في الجزيئة وكلها تتضمن عملية حذف *Elimination* مجموعتين او ذرتين من ذرتي كربون متجاورة:

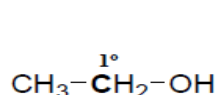


كما أن عملية التكسير الحراري تتضمن حذف ذرتي الهيدروجين من ذرتي كربون متجاورتين .

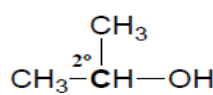
1. سحب جزيئة ماء من الكحولات Dehydration of Alcohols

تتميز الكحولات $R-OH$ بوجود مجموعة الهيدروكسيل $-OH$ الفعالة و R هي مجموعة الكيل .

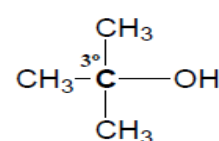
تصنف الكحولات حسب رتبة (تصنيف) ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل وبذلك تصنف الى كحولات اولية 1° Primary ، ثانوية 2° Secondary وثالثية 3° Tertiary .



Ethanol



2-Propanol



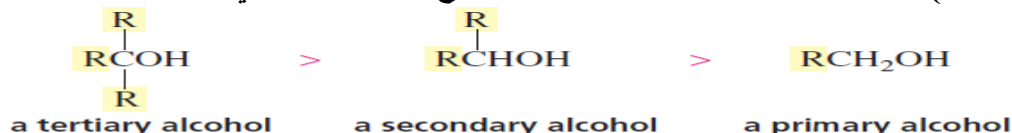
2-Methyl-2-propanol

ويتم سحب جزيئة الماء H_2O من الكحول لإدخال الأصرة المزدوجة في الجزيئة بوجود حامض وحرارة . ويتم ذلك بطريقتين :

أ- تسخين الكحول مع حامض الكبريتيك او الفسفوريك الى درجة حرارة اعلى من 200°C .

ب- امرار الكحول في الطور الغازي فوق الألومينا Al_2O_3 باعتبارها حامض لويس بدرجة حرارة $300-400^\circ\text{C}$.

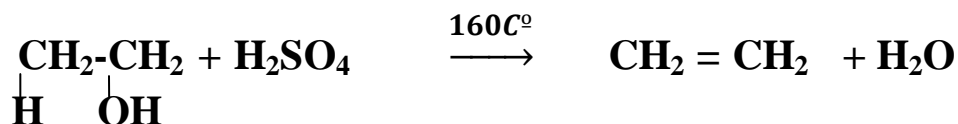
وان سهولة (سرعة) سحب جزيئة ماء من الكحولات تتبع الترتيب التالي : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$



← increasing ease of dehydration

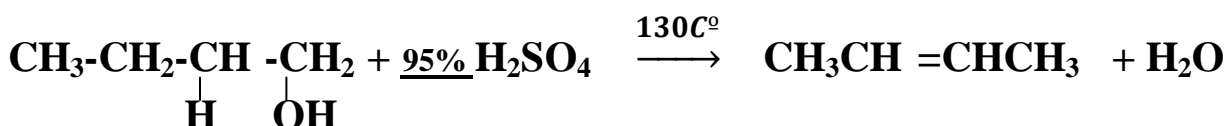


بالإضافة الى نوع الكحول المستخدم ، فان تركيز الحامض له تأثير في سرعة التفاعل ، حيث يمكن استخدام تراكيز قليلة كلما كان الكحول اسهل في عملية سحب الماء .



Ethanol (1°)

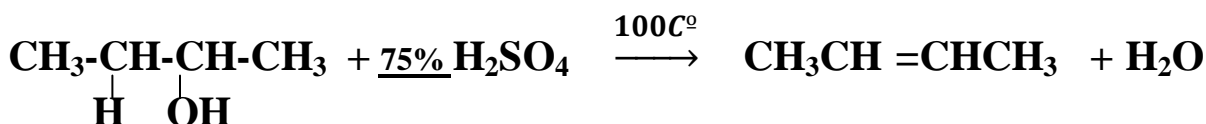
Ethylene



1-Butanol (1°)

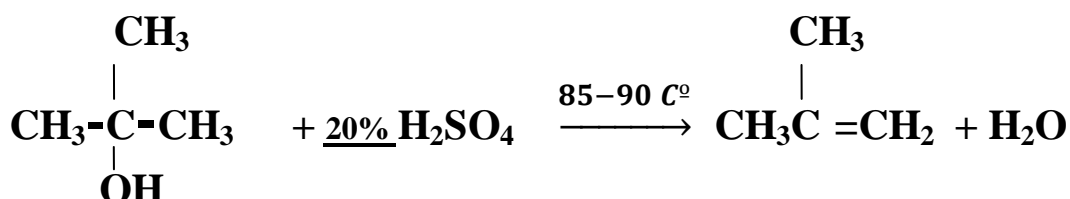
2-Butene

علما بان نسبة ما يتكون من الأيزومير cis اكبر من trans (علل)



2-Butanol (2°)

2-Butene

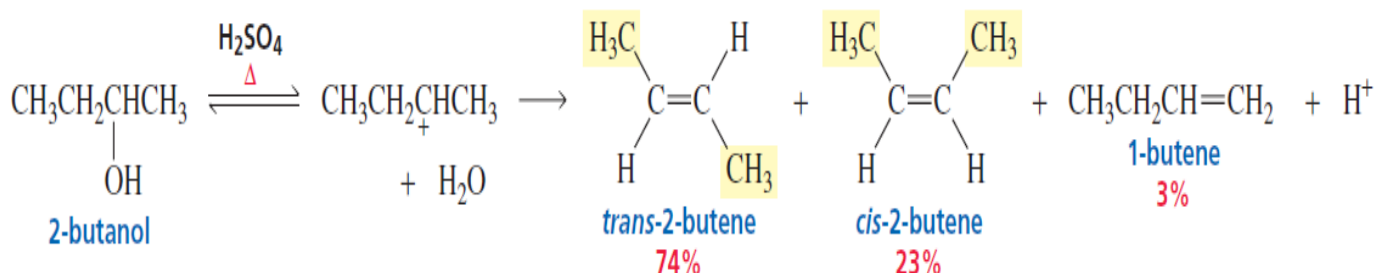


2-Methyl-2-Propanol (3°)

2-Methyl-2-Propene

وبذلك نجد ان الكحولات الثالثية (3°) اسهل لفظاً (تركياً) للماء من الكحولات الثانوية (2°) وهذه بدورها اسرع من الكحولات الاولية (1°) .

س : فسر المعادلة التالية مع نواتجها ونسب كلاً منها



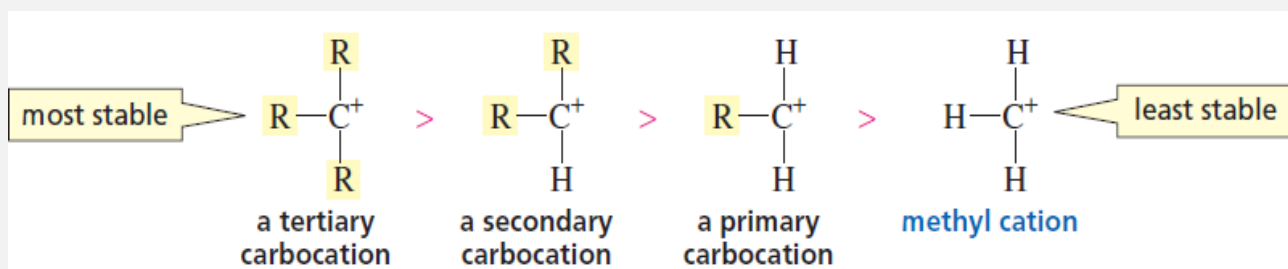
نظرية أيون الكربونيوم (Carbocation) Carbonium ion Theory

تمر بعض المركبات اثناء تفاعلاتها بمركبات وسطية كما في هلجنة الألكانات (تكوين جذور حرة) فيكون استقرارها يتبع التسلسل التالي :

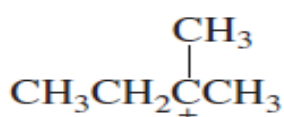


وفي حالة الكحولات والألكينات يتم افتراض تكوين مركبات وسطية فعالة هي أيونات الكربونيوم . Carbonium ions

أيون الكربونيوم Carbonium ion : وهو مركب وسطي فعال Intermediate مكون من مجموعة ذرات تحتوي على ذرة كربون ناقصة الكترونياً (تحمل 6 الكترونات فقط) . وتصنف أيونات الكربونيوم الى أولية وثانوية وثالثية اعتماداً على نوع الكحول المولد لها (على رتبة ذرة الكربون الناقصة الكترونياً والتي تحمل شحنة موجبة وتميل لإكمال غلافها الخارجي بـ 8 الكترونات) . وان استقرار وثبات أيونات الكربونيوم يتبع التسلسل التالي : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

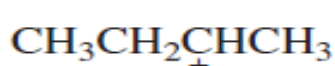


وبما ان المركبات او الأيونات تميل للاستقرار فان أيون الكربونيوم الاقل استقرار يعاد ترتيبه (يتحول) الى الثانوي او الثالثي الاكثر استقرار متى ما امكن ذلك وتبنى النواتج على هذا الاساس وهذا ما اثبتته التجارب العملية . (المجاميع الدافعة للإلكترونات مثل R تزيد من استقرارية أيون الكربونيوم بعكس المجاميع الساحبة للإلكترونات مثل F, Cl, Br) ... وضح ذلك ؟



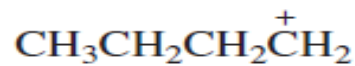
isobutyl Carbonium ion

أيون كربونيوم ثالثي 3°



sec. butyl Carbonium ion

أيون كربونيوم ثانوي 2°



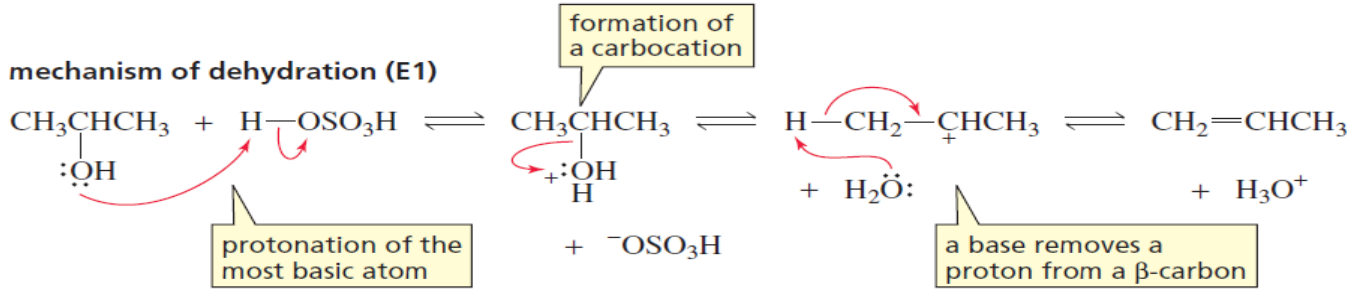
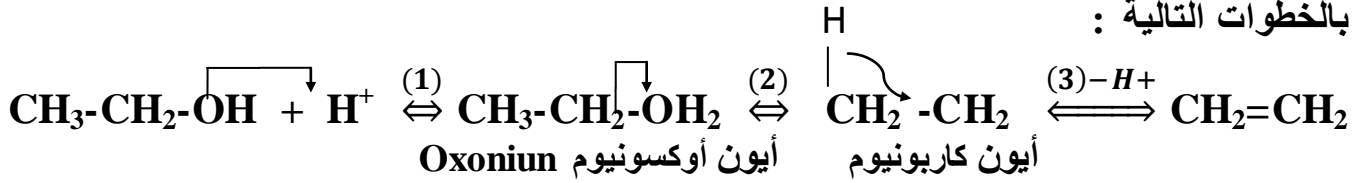
n-butyl Carbonium ion

أيون كربونيوم أولي 1°

Mechanism of Dehydration

ميكانيكية سحب الماء من الكحولات

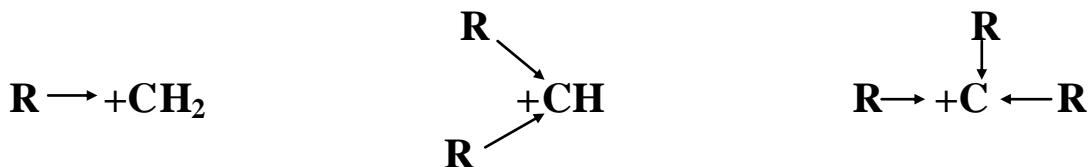
تتضمن ميكانيكية سحب الماء من الكحولات تكوين أيونات كربونيوم والتي يمكن تلخيصها بالخطوات التالية :



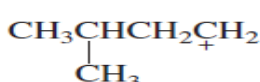
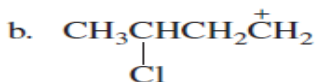
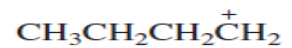
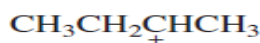
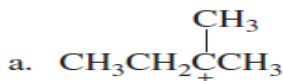
ان هذا التفاعل وهذه الميكانيكية مماثل لتفاعل سحب جزيئة هاليد هيدروجين HX من هاليد الكيل $R-X$ في تحضير الألكينات .

وان سهولة لفظ جزيئة ماء من الكحولات تتبع التسلسل $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ بسبب استقرارية وثبات أيونات الكربونيوم الوسطية المتكونة $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$ كون الطاقة اللازمة لتكون $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$ وهو نفس تفسير تكون الجذور الحرة في هلجنة الألكانات .

يحمل أيون الكربونيوم شحنة موجبة (ناقص الكتروني) وبذلك يكون غير مستقر وان اي مجموعة دافعة للإلكترونات ستزيد من استقراريته لانتشار الشحنة الموجبة على مساحة اوسع وفي حالة أيونات الكربونيوم الثالثية يتم انتشار الشحنة الموجبة على مجمل ذرات الأيون (بسبب وجود ثلاثة مجاميع R دافعة للإلكترونات وفي حالة أيونات الكربونيوم الثانوية الاستقرار اقل من الثالثية بسبب وجود مجموعتي R دافعة للإلكترونات وفي حالة أيونات الكربونيوم الأولية يكون الاستقرار اقل من الثانوية بسبب وجود مجموعة R واحدة دافعة للإلكترونات اما أيون الكربونيوم المثيلي CH_3^+ فيكون الاقل استقراراً بسبب عدم وجود اي مجموعة دافعة للإلكترونات مرتبطة بكربونه الناقصة الكترونياً والتي تهجينها sp^2 . وبنفس الاتجاه ام اي مجموعة ساحبة للإلكترونات تقلل من استقرارية وثبات أيون الكربونيوم .



س : رتب أيونات الكربونيوم التالية نقصان استقراريتها وثباتها مع ذكر السبب ؟



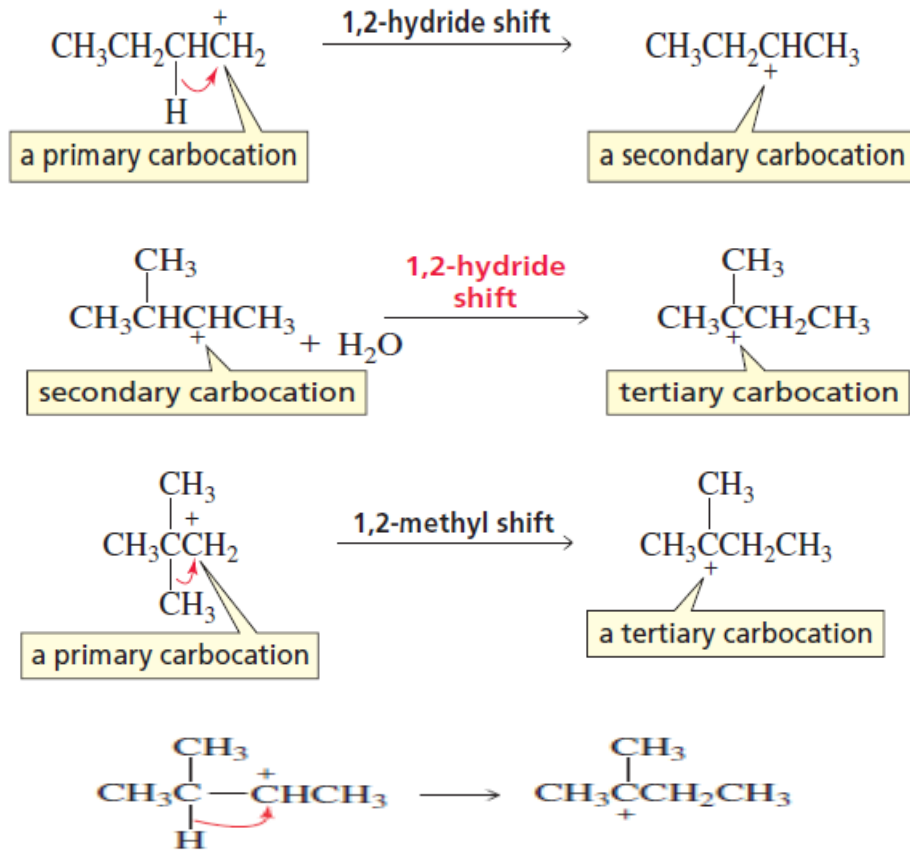
Mechanism of Rearrangement

الآلية اعادة الترتيب

تتم عملية اعادة الترتيب بالآلية التالية :

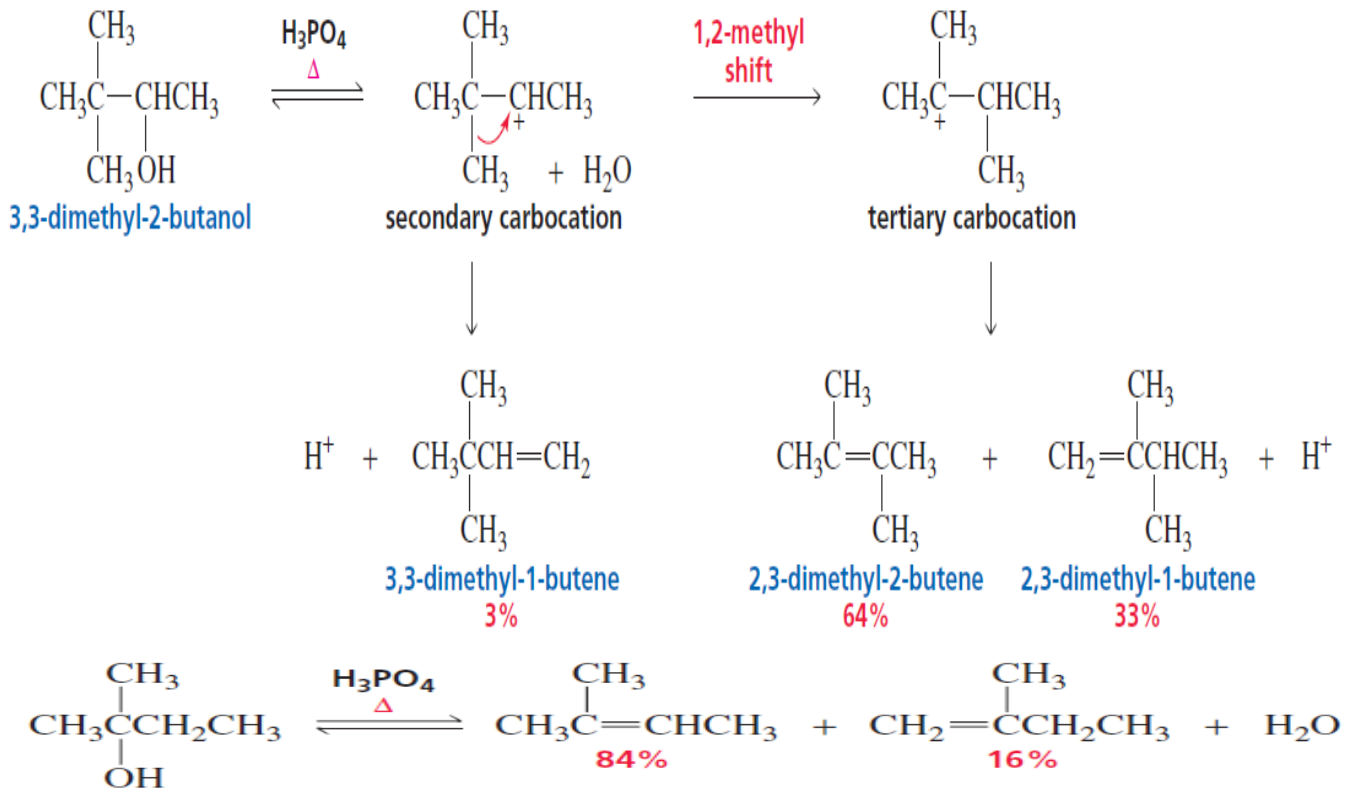
تنتقل ذرة هيدروجين او مجموعة الكيل مع زوج الالكترونات من ذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة ، وبذلك تكتسب ذرة الكربون التي غادرتها (R , H) شحنة موجبة .

في حالة انتقال ذرة الهيدروجين مع زوج الالكترونات ، تسمى عملية اعادة الترتيب ب هجرة الهيدريد **Hydride Shift** . في حالة انتقال مجموعة الألكيل مع زوج الالكترونات ، تسمى عملية اعادة الترتيب ب هجرة (ازاحة) الألكيل **Alkyl Shift** . وتدعى كلا الحالتين بالهجرة أو الازاحة (1,2 - Shift) (1,2)



وتبرر عملية اعادة الترتيب بانه عندما يتكون أيون كربونيوم بفقدان جزيئة الماء من أيون الاوكسونيوم **Oxonium ion** الناتج من الكحول المقابل . فاذا عانى عملية اعادة ترتيب (هجرة هيدريد او الكيل) بحيث يتكون أيون كربونيوم اكثر ثباتاً فان هذا الترتيب يحدث .

((نستنتج مما تقدم ان أيون الكربونيوم أما ان يفقد H^+ ويتحول الى الكين مباشرة أو أن يعاني عملية اعادة ترتيب الى أيون كربونيوم اكثر ثباتاً))



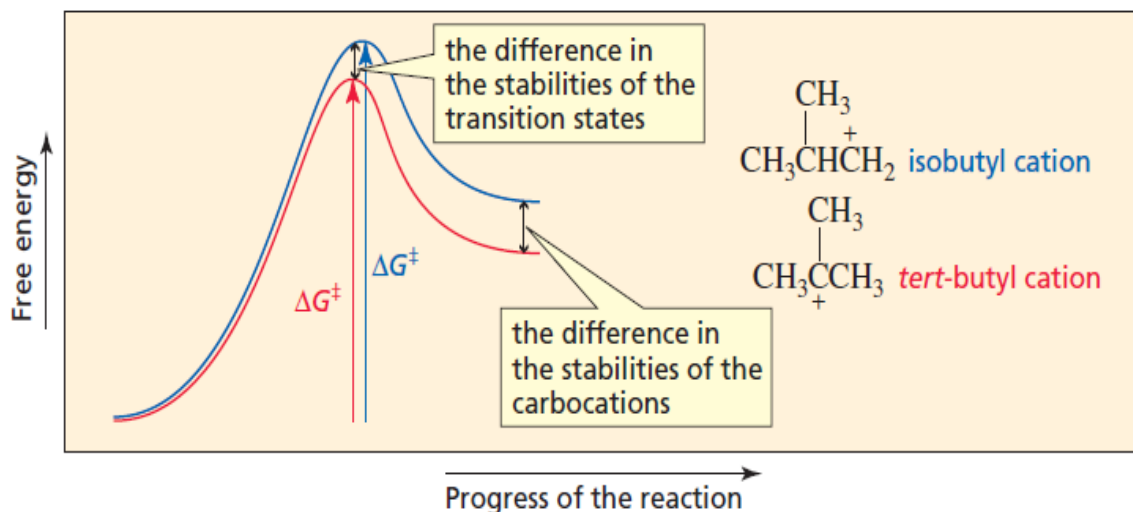
- أيون الكاربونيوم البنزيلي **Benzylic Carbocation** الأكثر استقرارا بالأروماتية والرنين



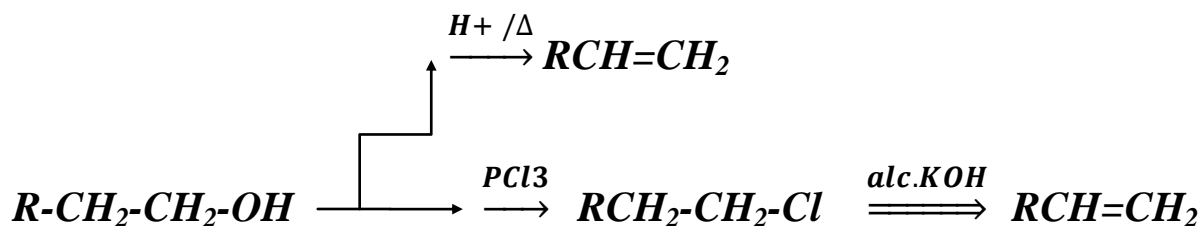
- أيون الكاربونيوم الأليلي **Allylic Carbocation** المستقر بالرنين



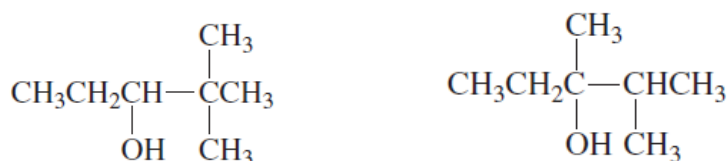
Benzylic > Allylic > 3° > 2° > 1° > +CH₃



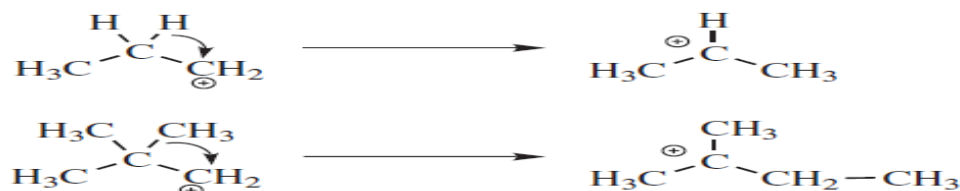
وبصورة عامة تعتبر الكحولات من أهم مصادر الحصول على الألكينات بطرق مباشرة أو غير مباشرة .



س : ما هو الناتج الرئيسي عند تسخين الكحولات التالية مع حامض H_2SO_4 .



س: ماهي انواع عمليات اعادة الترتيب التالية وما اسماء المركبات الوسيطة ؟



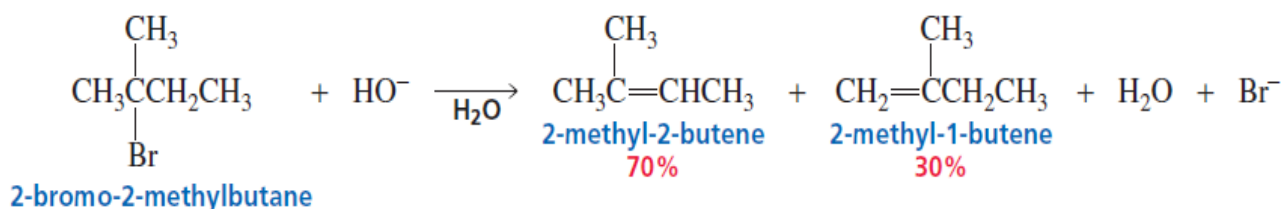
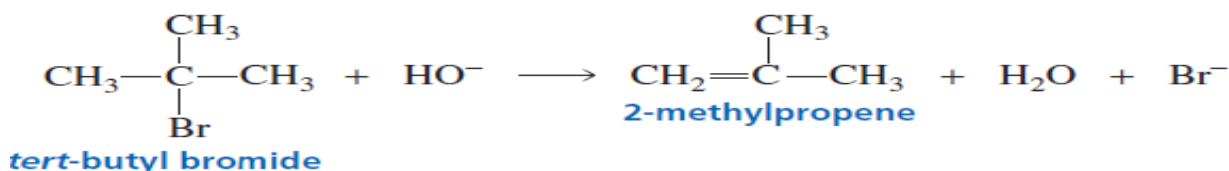
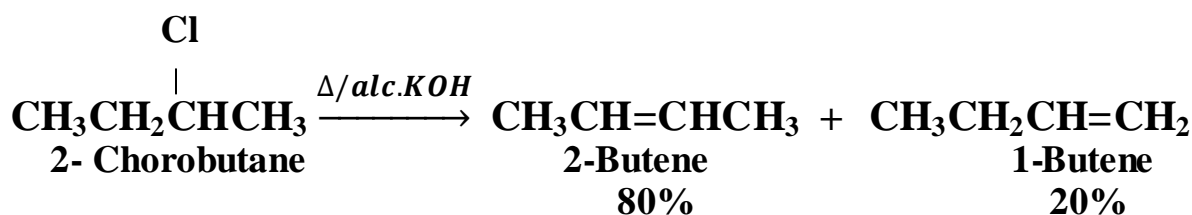
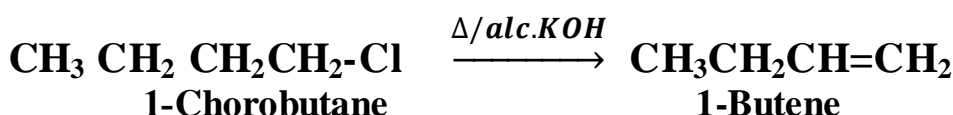
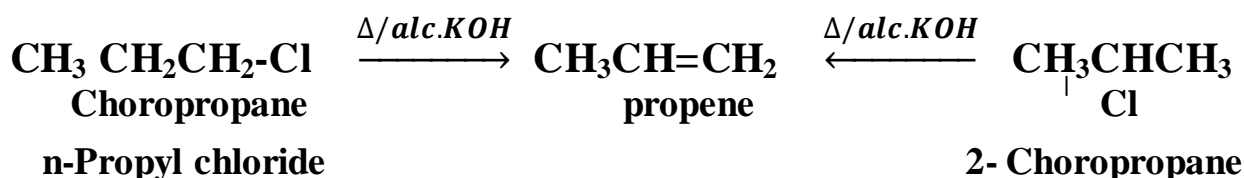
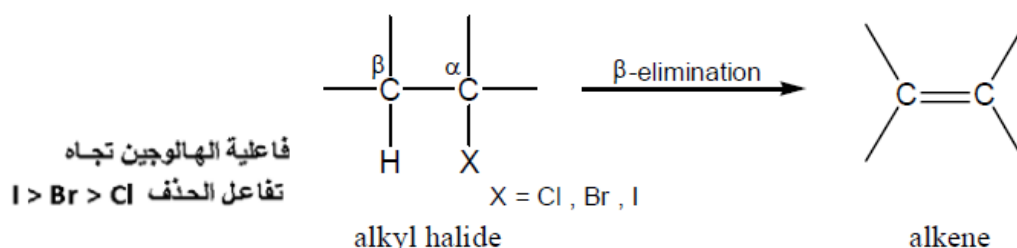
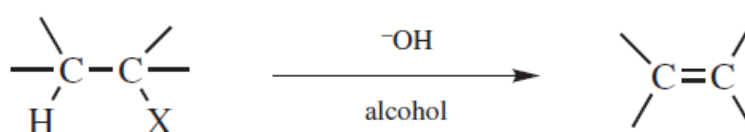
ملخص لعملية سحب (نزع) جزيئة ماء من الكحولات

1. يتكون أيون كربونيوم من عملية فقدان الماء من أيون الاوكسونيوم Oxonium ion وان سرعة تكوين أيون الكربونيوم تعتمد على مقدار ثبات واستقراره ، اي مدى انتشار الشحنة الموجبة ومدى وجود مجموعة دافعة للإلكترونات (طردية) أو مجموعة ساحبة للإلكترونات (عكسي) وهذا ما يعرف بتأثير الحث الالكتروني Inductive Effect .
2. في حالة تكوين أيون كربونيوم اولي 1° يمكن ان يعاني اعادة ترتيب ليعطي أيون كربونيوم اكثر استقراراً وثباتاً وهو الأيون الذي سيعاني الخطوة الاخيرة من التفاعل (فقدان H^+ والتحول الى الالكين) .
3. اذا كان هنالك احتمال تكوين اكثر من الكين فان الالكين السائد او الرئيسي سيكون الالكين الناتج من الكربونيوم الاكثر استقراراً وثباتاً .

2. تحضير الألكينات من سحب جزيئة HX من هاليد الكيل $R-X$

Dehydrohalogenation of Alkyl Halides

يمكن تحويل هاليدات الألكيل الى الألكينات بواسطة سحب (انتزاع) جزيئة هاليد هيدروجين HX منها . وتتضمن العملية رفع ذرة هالوجين X مع ذرة H من ذرة كربون β مجاورة لذرة الكربون α الحاملة للهالوجين لذلك تسمى هذه العملية بالحذف من موقع بيتا- β *Elimination* ، وذلك بتسخين المحلول الكحولي لقاعدة قوية $alc. KOH$.



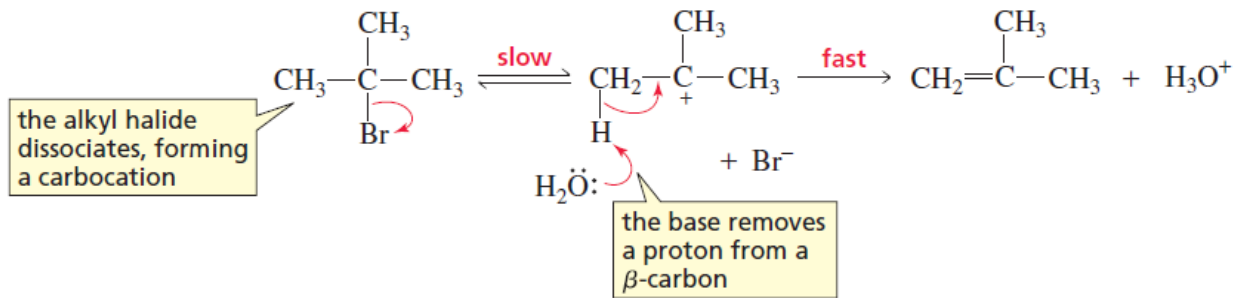
يظهر من الامثلة أعلاه أن قسماً من التفاعلات تعطي الكيناً واحداً والقسم الآخر يعطي مزيج من الألكينات, ولذلك فإن (1-Chorobutane) $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2\text{-Cl}$ يمكن ان يلفظ H^+ من C_2 فقط ويعطي 1-Butene ، أما 2- Chorobutane فيمكن ان يلفظ H^+ من C_1 أو C_3 فيعطي 1-Butene أو 2-Butene . علماً أن 2-Butene هو الناتج الرئيسي .

ميكانيكية انتزاع هاليد الهيدروجين Mechanism of Dehydrohalogenation

يتم انتزاع جزيئة HX من هاليد الهيدروجين بإحدى الاليتين وكما يأتي :

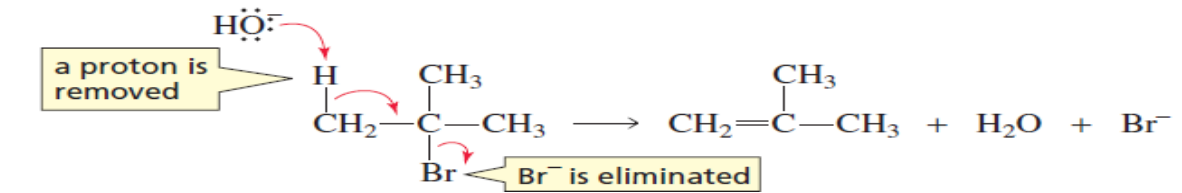
1. الحذف المتضمن جزيئة واحدة E_1 Elimination (من الهاليد) وتفترض هذه الالية تكوين أيونات كاربونيوم بالخطوة البطيئة وحذف H^+ وتكوين الالكين بالخطوة السريعة وهو كما ورد ذكره في ميكانيكية سحب الماء من الكحولات بالضبط .

mechanism of the E1 reaction

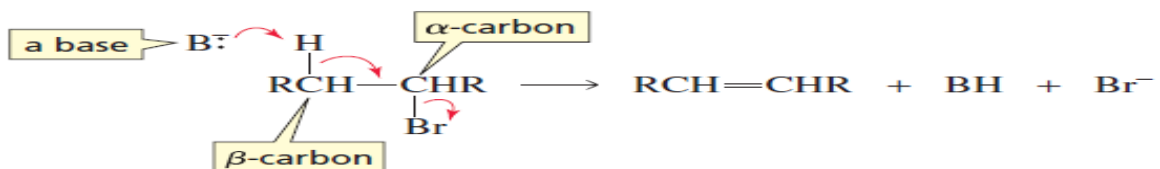


2. الحذف المتضمن جزيئتين E_2 Elimination من الهاليد والقاعدة وتسمى ايضا بعملية الحذف من موقع بيتا β -Elimination وتفترض هذه الالية قيام القاعدة OH^- بسحب H^+ من ذرة الكربون β (المجاورة للكربون α الحاملة لذرة الهالوجين) مع انفصال الـ X^- انياً وتكوين الأصرة المزدوجة وهذه العملية تتم بتكوين مركب وسطي او حالة انتقالية Transition State T.S ومنه يتم تكوين الالكين .

mechanism of the E2 reaction



حيث يتم سحب H^+ من قبل OH^- ويتم سحب X^- من قبل المذيب (الكحول)



ان سرعة وفعالية هاليدات الألكيل النسبية تجاه لفظ (انتزاع) HX تعتمد على نوع هاليد الألكيل (نوع الهالوجين ونوع جذر الألكيل) حيث انه بزيادة مجاميع الألكيل المعوضة على اطراف الالكين (الأصرة المزدوجة) تزداد نسبة تكوين هذا الالكين . وتتبع التسلسل التالي :

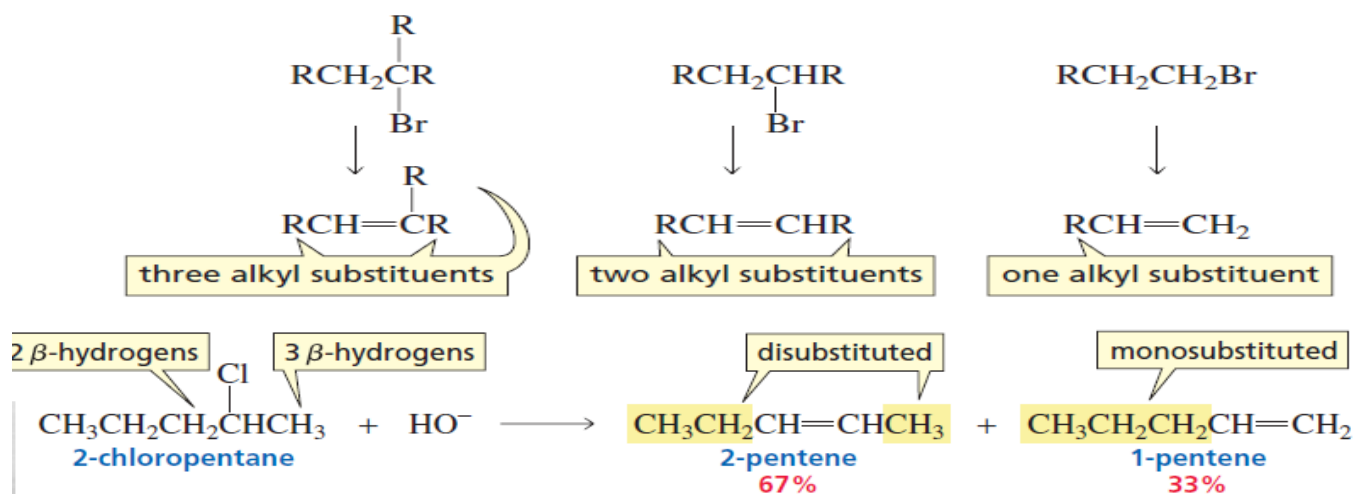
relative reactivities of alkyl halides in an E2 reaction



Primary alkyl halide	E2 only
Secondary alkyl halide	E1 and E2
Tertiary alkyl halide	E1 and E2

relative reactivities of alkyl halides in an E2 reaction

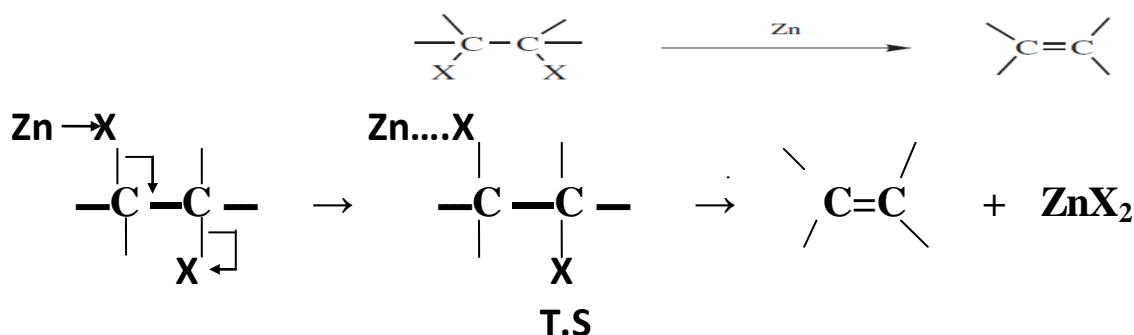
tertiary alkyl halide > secondary alkyl halide > primary alkyl halide

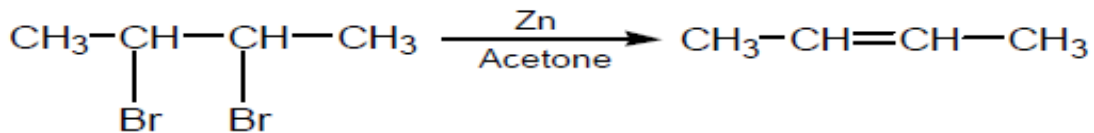


3. سحب جزيئة هالوجين من هاليدات الألكيل الثنائية المتجاورة (الجوارية) *Dehalogenation of Vicinal Dihalides*

يستخدم الخارصين Zn في هذا التفاعل حيث يحدث التفاعل بشكل غير متجانس على سطح المعدن حيث يتكون هاليد الخارصين ZnX_2 الذي يتم التخلص منه (سحبه من سطح المعدن) من قبل المذيب وبذلك يتم تجديد السطح الفعال للمعدن (الخارصين) وهنال درجة عالية من الانتقائية الفراغية الضدية Anti (ميكانيكية الحذف هي E_2) .

Dihalo-elimination

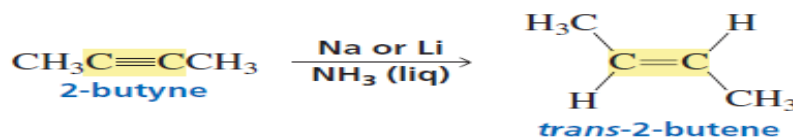
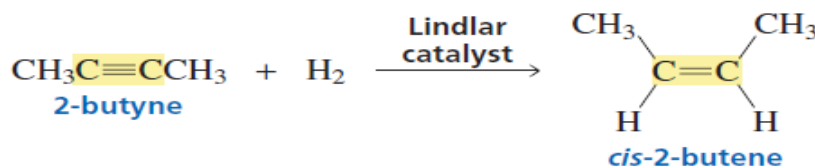
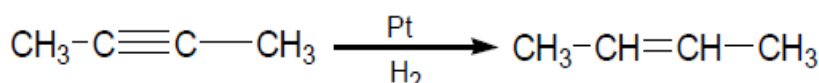
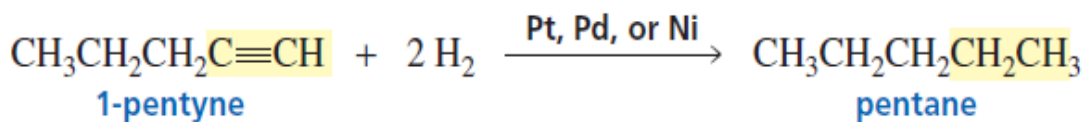




4. اختزال الألكينات (الاستيلينات) Reduction of Alkynes

من المعلوم بان اختزال الألكينات $-C \equiv C-$ بخطوة واحدة (إضافة 1 مول من H_2) يؤدي الى تكوين الألكينات $-CH = CH-$ أو بخطوتين (إضافة 2 مول من H_2) يؤدي الى تكوين الألكانات $-CH_2 - CH_2-$ استناداً الى نوع العامل المختزل المستخدم .

كما ان اختزال الألكينات بخطوة واحدة الى الألكينات يمكن ان ينتج ايزوميرات هندسية (*cis*) بعملية اضافة H_2 من جهة واحدة (*syn*) باستخدام كاشف *NaBH₄ Lindlar Catalyst* أو ايزوميرات (*trans*) بعملية اضافة H_2 من جهتين متقابلتين (*anti*) باستخدام *Na or Li in NH₃*



اسئلة وتمارين

س : اعط الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية :

2,3-dimethyl-2-butene , *3-chloropropene* , *cis-2-methyl-3-heptene* ,
2,4,4-trimethylpentene , *3-hydroxy-1-butene* , *1,2-diiodo-2-hexene*

1-chloroethene (vinyl chloride) , *isobutylene*

س: اكتب الازوميرات (*cis* , *trans*) للمركبات التالية القادرة على اظهار التشابه الهندسي ؟

1,1-dichloroethene , *2- Butene* , *1,2-Dichloroethene* , *Propene*

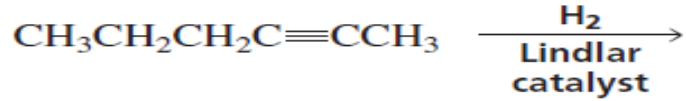
1-butene ,

س: اكتب الصيغ البنائية للألكينات المتكونة من سحب جزيئة HX من هاليدات الألكيل التالية ؟

1-bromohexane , *1-bromohexane* , *1-bromo-2-methylpentane*

س : اكتب معادلات تحضير الـ *propylene* من الكحول البروبيلي *2-hydroxypropane* ؟

س: اكمل التفاعل التالي مع تسمية النواتج ؟

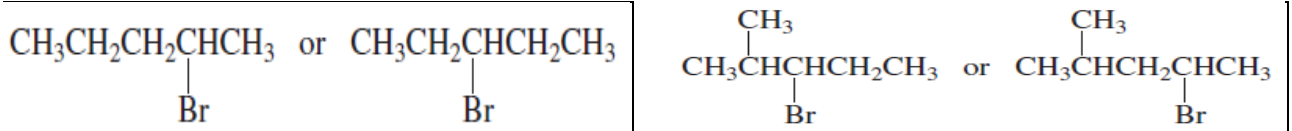


س: وضح لماذا لا يمكن اختزال الألكينات الطرفية باستخدام Na in NH_3 ؟

س : بين مع ذكر الحالة الوسطية ناتج تسخين المركبات التالية مع alc, KOH ؟



س : اي من هاليدات الألكيل التالية اكثر فعالية في تحضير الألكينات . ولماذا ؟



Reactions of Alkenes

تفاعلات الألكينات

تعتبر الآصرة المزدوجة $-\text{CH}=\text{CH}-$ هي المجموعة الوظيفية الفعالة في الالكينات ، وان التفاعلات التي تتدخلها الالكينات هي التفاعلات التي تعانها الآصرة المزدوجة . وهي بصورة عامة تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية الباحثة عن الالكترونات **Electrophilic Addition** .

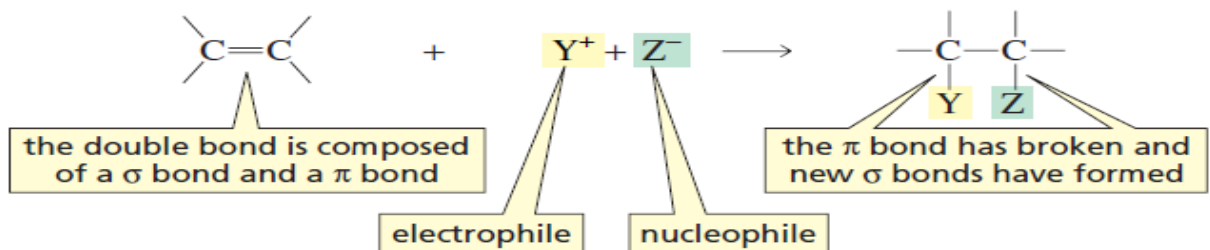
Addition Reaction

تفاعلات الاضافة

هو التفاعل الذي تتحد فيه جزيئتان لتكوين جزيئة واحدة من الناتج ، وتنحصر تفاعلات الاضافة بالمركبات التي تحتوي على ذرات تشترك باكثر من زوج الكتروني (تحتوي على آصرة مزدوجة) . حيث يضاف الكاشف Y^+Z^- (الباحث عن الالكترونات) الى الآصرة (الرابطة) المزدوجة فتتكسر الآصرة π الضعيفة، وتتكون بدلها اصرتين مفردة من نوع σ القوية .

الآصرة المزدوجة مصدر للالكترونات **Nucleophile** (قاعدة لويس) والكاشف الباحث عن الالكترونات الناقص الكترونياً (حامض لويس) فيكون تفاعل الاضافة الالكتروفيلية هو تفاعل (حامض لويس - قاعدة لويس) .

النوع الاخر من والكواشف الباحثة عن الالكترونات هو الجذور الحرة **Free Radicals** وبذلك تدخل الالكينات تفاعلات اضافة الجذور الحرة .



تعتمد تفاعلات الاضافة على نوع المواد المتفاعلة وكمايلي :

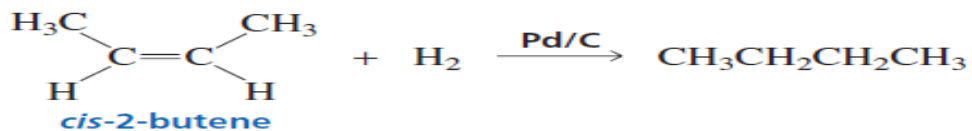
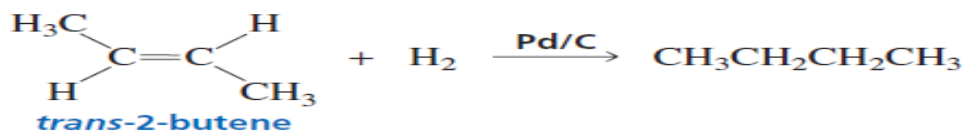
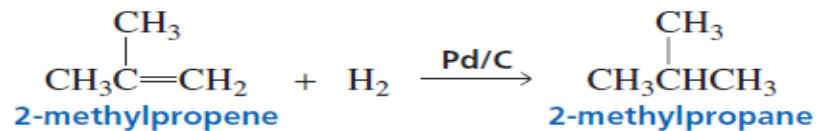
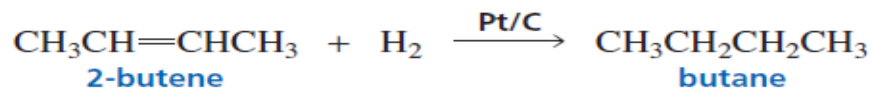
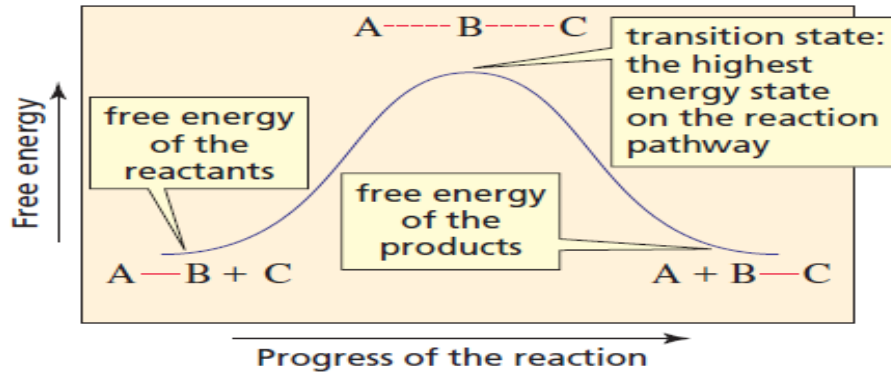
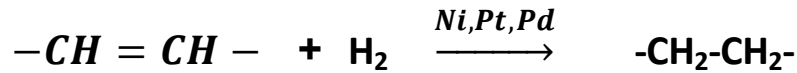
1. اضافة متفاعلات متماثلة : Symmetrical Reactants

يكون فيها الكاشف متماثل (مثل H_2 ، X_2 . الاكسدة)

2. اضافة متفاعلات غير متماثلة Asymmetrical Reactants يضاف فيها كاشف غير متماثل Y^+Z^- (مثل $HOSO_3H$, HOH , HX) الى الكين متماثل فتكون الاضافة اعتيادية او ان يكون الالكين غير متماثل فتتكون الاضافة عندها خاضعة لقاعدة ماركونيكوف . Markownikov's Rule

1. اضافة الهيدروجين ، (اختزال الالكينات) Reduction of Alkenes

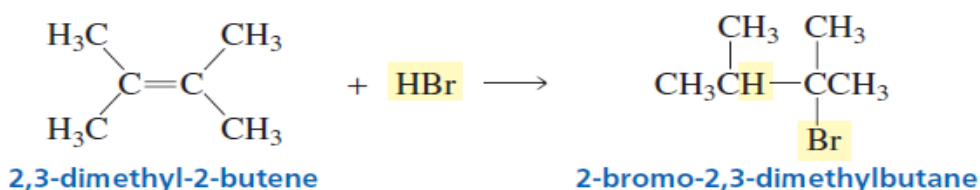
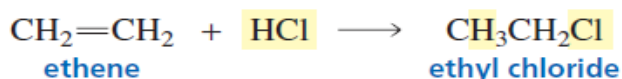
تتم هملية اضافة الهيدروجين الى الالكينات (الغير مشبعة) بوجود عامل مساعد Catalyst لتتحول الالكانات (المشبعة) وبالرغم ان هذا التفاعل باعث للحرارة Exothermic الا انه يحدث بسرعة بطيئة بغياب العامل المساعد حتى بدرجات الحرارة العالية (علل)، لان العامل المساعد يعمل على تقليل طاقة التنشيط ((اقل طاقة لازمة لحدوث التفاعل)) ويحدث تفاعل الهدرجة بوجود العامل المساعد بدرجة حرارة الغرفة . وتتحول الالكينات بالهدرجة الى الالكانات المقابلة .



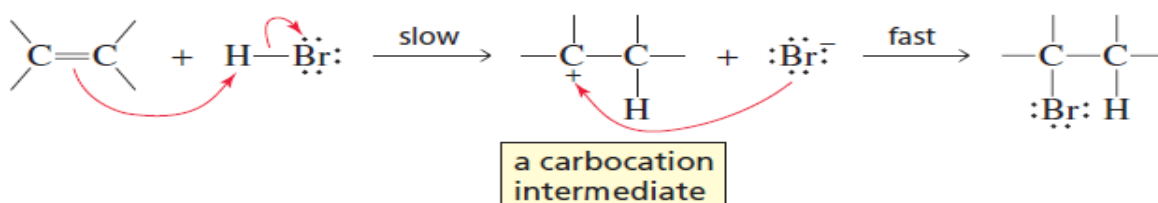
3. إضافة هاليد هيدروجين HX Addition of Hydrogen Halide

تتحول الألكينات إلى هاليد الكيل $R-X$ بإضافة هاليد هيدروجين ($HX = HCl, HI, HBr$) وكما يأتي :

أولاً : في حالة تفاعل ($HX = HCl, HI, HBr$) مع الألكين المتناظر (المتماثل) **Symmetrical** يرتبط الهيدروجين بأحد ذرتي الكربون الأصرة المزدوجة ويرتبط الهالوجين بذرة الكربون الأخرى (بدون أي تحديد) ويتكون ناتج واحد فقط .



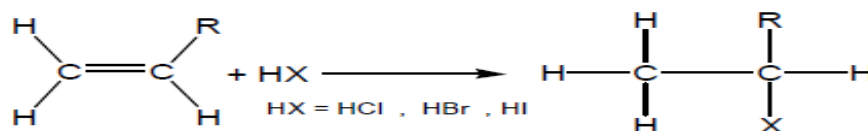
وتتضمن الية هذا التفاعل تكوين أيونات كربونيوم في الخطوة البطيئة وهاليد الكيل في الخطوة السريعة .



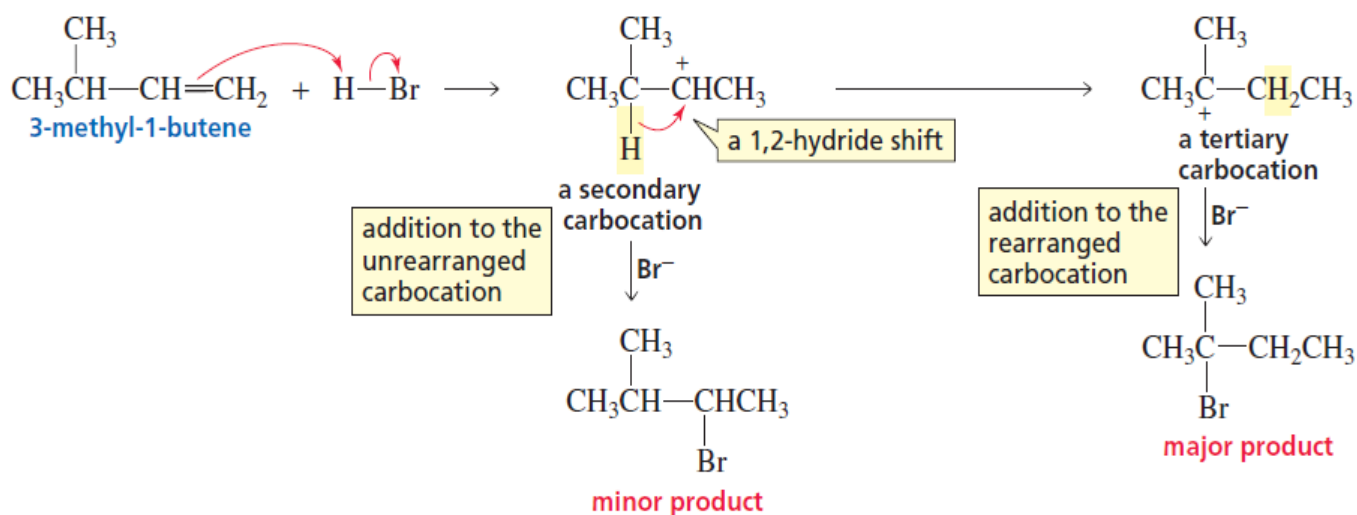
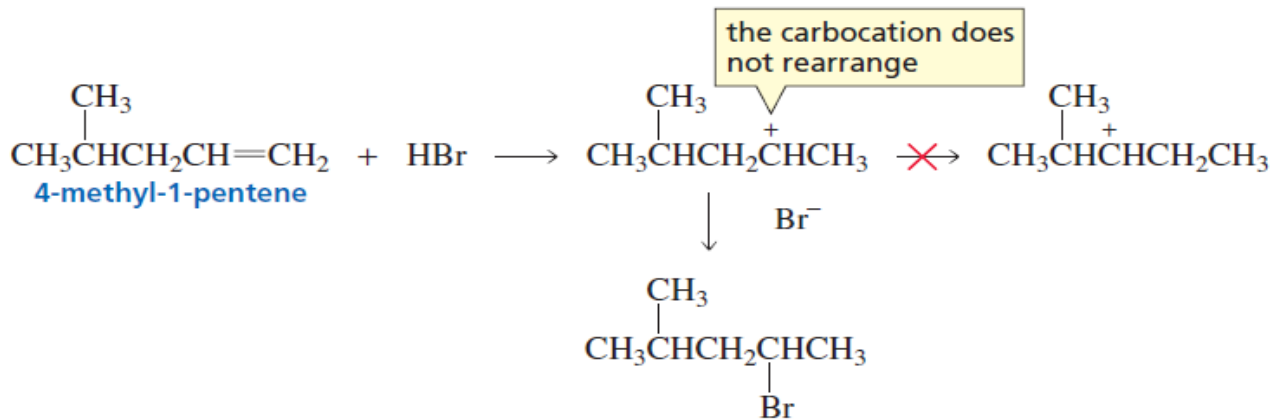
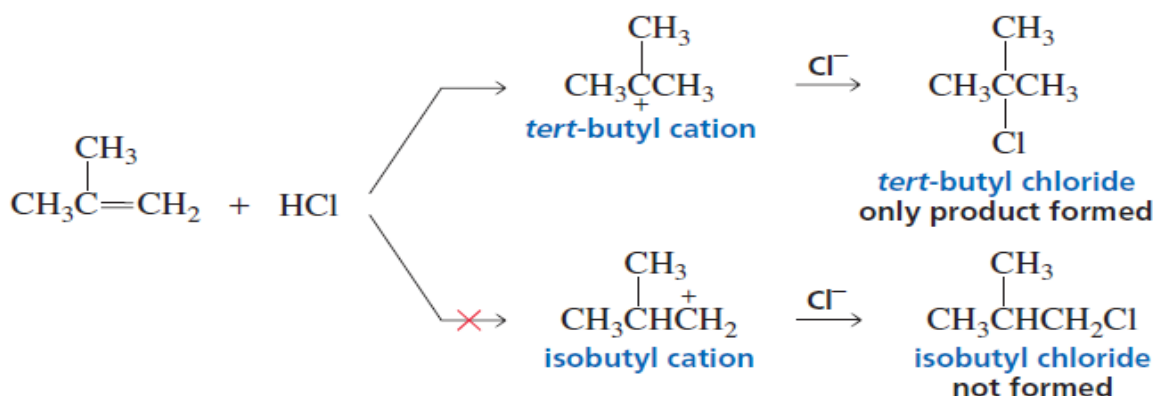
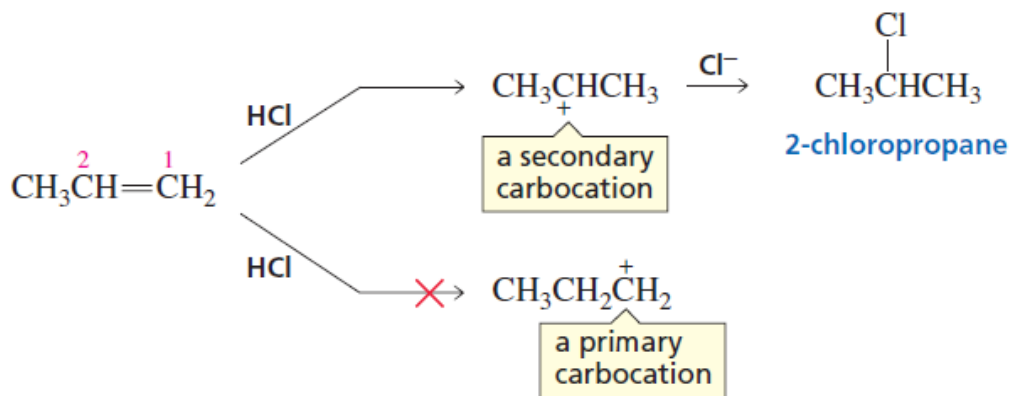
ثانياً : في حالة تفاعل ($HX = HCl, HI, HBr$) مع الألكين المتناظر (المتماثل) **Asymmetrical Alkene** فإن هذا النوع من الإضافة (كاشف غير متناظر إلى الكين غير متناظر) يخضع لقاعدة ماركونيكوف **Markownik's Rule** .

قاعدة ماركونيكوف **Markownik's rule**

عند إضافة كاشف أيوني (غير متناظر) $Y^+ Z^-$ إلى الكين غير متناظر فإن الجزء الموجب Y^+ يضاف إلى ذرة كربون الأصرة المزدوجة والمتصلة بأكثر عدد من ذرات الهيدروجين بينما يضاف الجزء السالب من الكاشف Z^- إلى السالب ذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين.



وتفسير ذلك أنه عند إضافة الجزء الموجب من الكاشف غير المتناظر Y^+ إلى ذرة كربون الأصرة المزدوجة والمتصلة بأكثر عدد من ذرات الهيدروجين فإنه سيتكون أيون كربونيوم أكثر استقراراً من أيون الكربونيوم المتكون في حالة إضافة الجزء الموجب Y^+ إلى ذرة كربون الأصرة المزدوجة والمتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين (وقد يعاني أيون الكربونيوم المتكون من عملية إعادة ترتيب فيتم التعامل مع هذه الحالات كما في السابق). كما في الأمثلة التالية :



علل: عند تفاعل Propene مع HI يتكون 2-iodopropane وليس 1-iodopropane ؟

مهمة جداً

Peroxide Effect

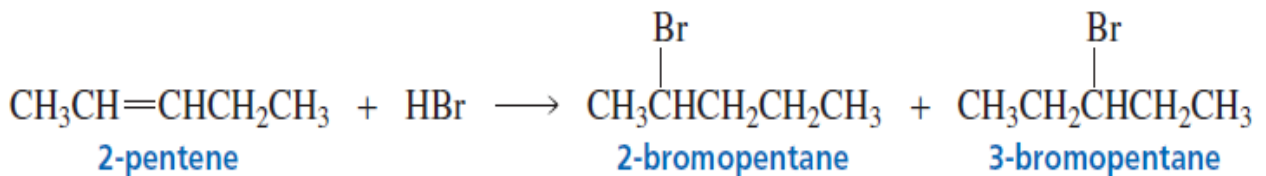
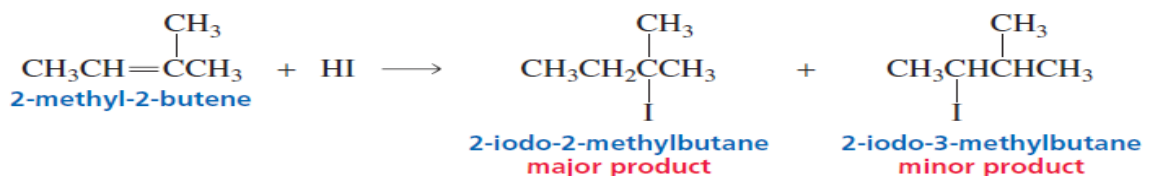
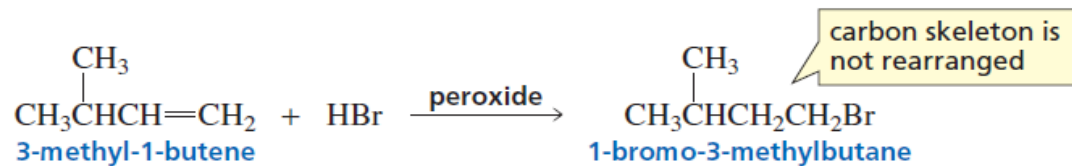
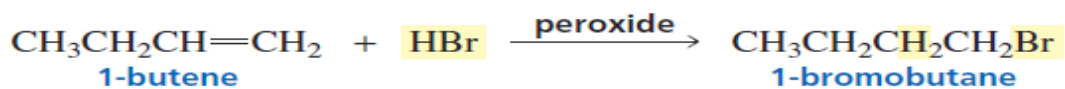
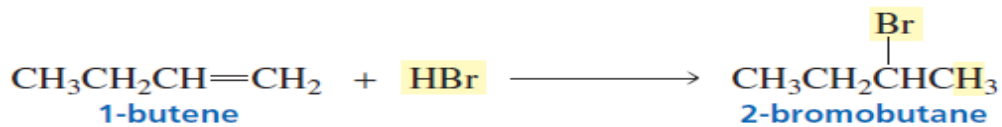
تأثير البيروكسيد

بصورة عامة يضاف (HCl , HI) الى الالكينات غير المتناظرة حسب قاعدة ماركونيكوف بغض النظر عن وجود او غياب البيروكسيد *Peroxide ROOR* .

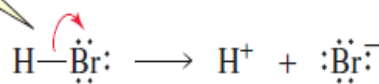
اما HBr فانه يضاف الى الالكينات غير المتناظرة وفقاً أو خلافاً لقاعد ماركونيكوف اعتماداً على وجود او غياب بعض الشوائب في مزيج التفاعل واهمها البيروكسيدات *Peroxide ROOR* .

أ- ففي غياب البيروكسيد (لا يكتب فوق السهم أي شيء) تحدث اضافة HBr وفقاً لقاعدة ماركونيكوف .

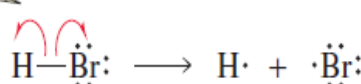
ب. اما بوجود البيروكسيد (يكتب فوق السهم *ROOR Peroxide*) فتكون اضافة HBr خلافاً لقاعدة ماركونيكوف وهذا ما يعرف ب تأثير البيروكسيد *Peroxide effect* .

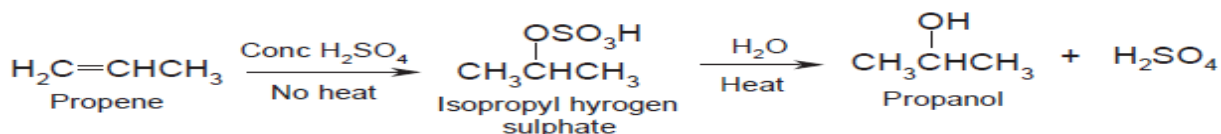


heterolytic bond cleavage



homolytic bond cleavage

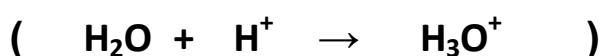




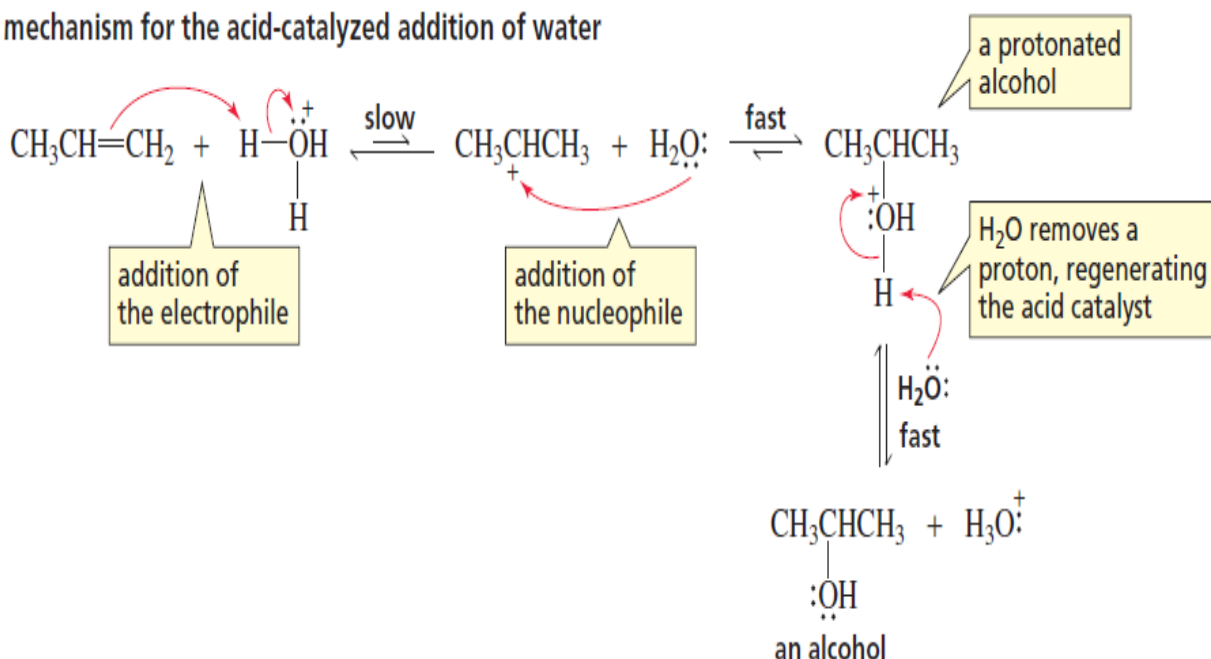
ويستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الألكينات والكانات (لاتفاعل الألكانات مع حامض الكبريتيك المركز ولا تكون طبقة متجانسة من بيكبريتات الألكيل ROSO_3H). ويستفاد من هذه الخاصية في تنقية بعض الألكانات وهاليدات الألكيل من بقايا أو آثار الألكينات حيث أن الألكينات هي التي تذوب فقط في حامض الكبريتيك .

5 . اضافة الماء $\text{H}^+ \text{OH}^-$ Addition of Water

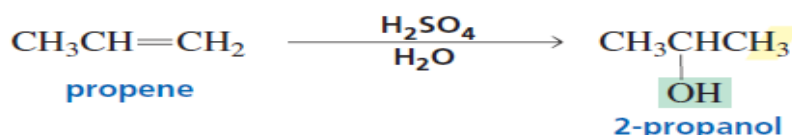
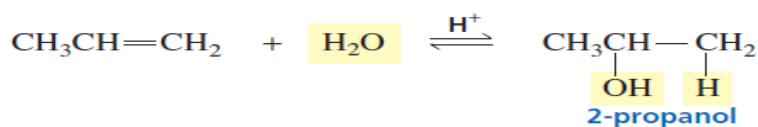
يضاف الماء H_2O للألكينات بوجود حامض H^+ وفقاً لقاعدة ماركونيكوف فيعطي نفس الكحولات الناتجة من اضافة حامض الكبريتيك للألكينات . وتكون ميكانيكية التفاعل كالآتي:



mechanism for the acid-catalyzed addition of water

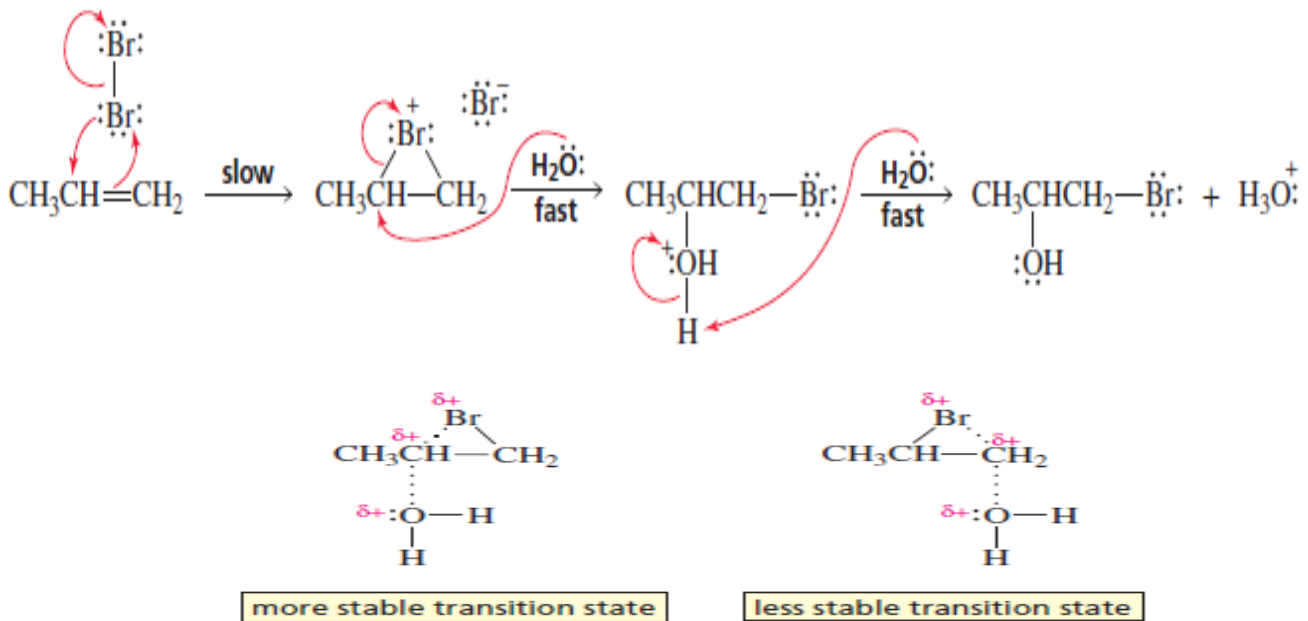


جميع الكواشف الأيونية Y^+Z^- (مثل HOSO_3H , HOH , HX) تتفاعل بنفس هذه الميكانيكية .



ملاحظة : تميل الهالوجينات بسبب كهروسالبيتها العالية لجذب الإلكترونات نحوها مما يؤدي الى تركيز الشحنة الموجبة في أيون الكربونيوم بخلاف مجاميع الألكيل R الدافعة للإلكترونات والتي تعمل على نشر الشحنة الموجبة لأيون الكربونيوم فيزداد استقراره . ولهذا السبب فإن كلوريد الفايثيل Vinyl Chloride أقل فعالية من الاثيلين في تفاعلات الألكينات وهكذا كما في تسلسل الألكينات التالي :

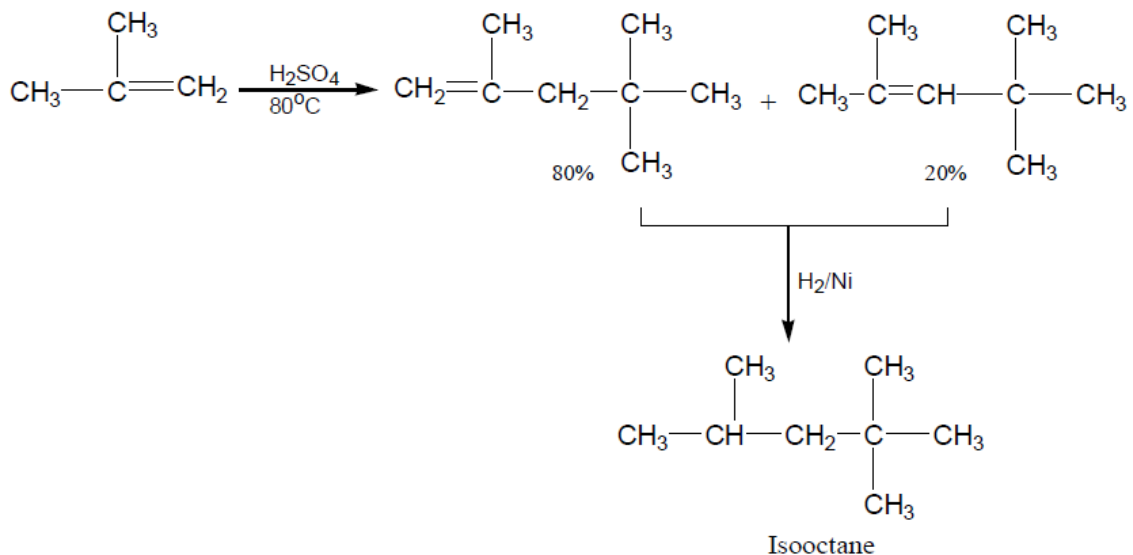
ويحدث تفاعل الهالوهيدرين وفق الآلية التالية :



Dimerization of Alkenes

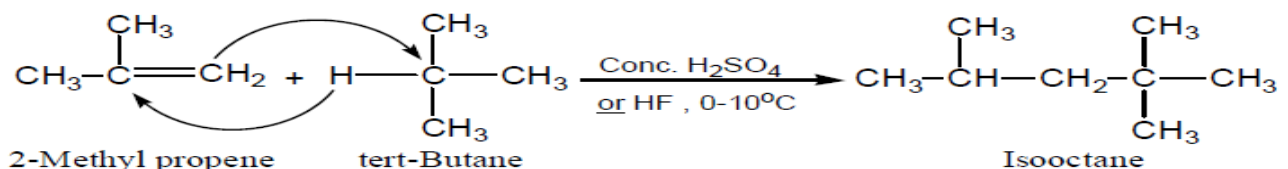
7. الازدواج (الديمرية)

بظروف خاصة يمكن ان يتحول الـ **Isobutylene** بتأثير حامض الكبريتيك او الفسفوريك ويتضمن هذا التفاعل تكوين أيون كاربونيوم من الجزيئة الاولى تزدوج معه الجزيئة الثانية من خلال الأصرة المزدوجة ويتم انهاء التفاعل بفقدان H^+ والتحول الى الكين ويمكن ان تتم هدرجة المزيج الناتج ليتحول الى **Isooctane** ، والاستفادة منه في الصناعات النفطية (زيادة رقم الاوكتان Octane Number) .



Alkylation

8 . الأكلية (اضافة الالكان)



Carbonium Ion Reactions

ملخص تفاعلات أيون الكربونيوم

1. لفظ H^+ والتحول الى الكين .
2. يعاني من عملية المادة ترتيب $R.R$ للأيون الاكثر استقرار .
3. الاتحاد مع أيون سالب Z^- او قاعدة اخرى .
4. الاضافة الى الالكين (ازدواج) .
5. الاضافة الى الالكان (الالكلية) حيث يتم سحب H^- هيدريد من الالكان .

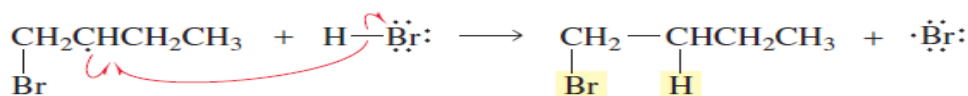
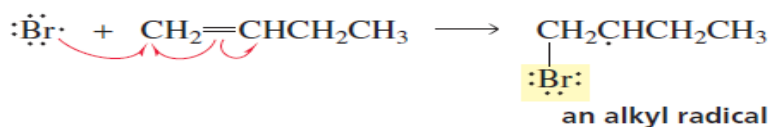
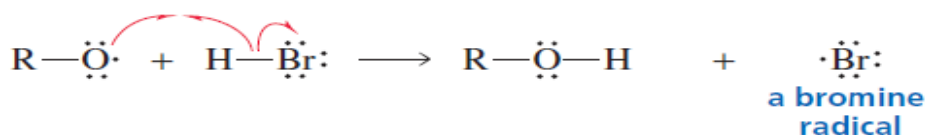
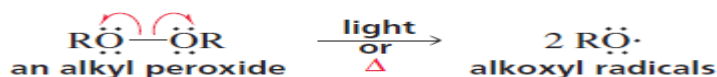
9. اضافة الجذور الحرة Free Radicals Addition

نتذكر ان اضافة بروميد الهيدروجين HBr الألكينات بغياب البيروكسيد تحدث وفقاً لقاعدة ماركونيكوف . الا انه وجود البيروكسيد ينعكس اتجاه الاضافة تماماً .

ان ميكانيكية الاضافة وفق قاعدة ماركونيكوف عبارة عن اضافة أيونية تتضمن تكوين الكربونيوم كمرکبات وسطية . أما الاضافة خلافاً لقاعدة ماركونيكوف كما هو الحال بوجود البيروكسيدات فتتضمن الميكانيكية تكوين جذور حرة كمرکبات وسطية (الميكانيكية في السؤال التالي) :

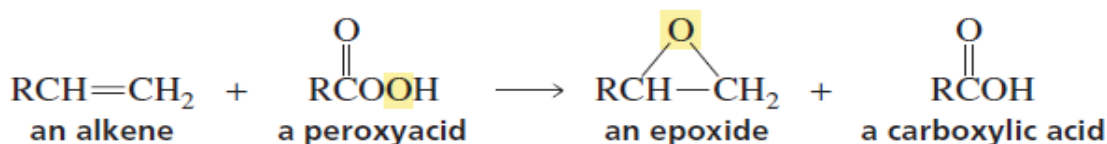
س: ماهي ميكانيكية تفاعل اضافة HBr الى 1-Butene بوجود أو بغياب البيروكسيد ؟

الجواب: أ- بوجود البيروكسيد $ROOR$ تتضمن الميكانيكية تكوين جذور حرة وتكون الاضافة خلافاً لقاعدة ماركونيكوف.



ب- بغياب البيروكسيدات (الاضافة أيونية) واجب

ان ثبات واستقرارية الجذور الحرة تتبع التسلسل التالي :



Glycol Formation

10 – تكوين الكلايكولات

وتسمى هذه العملية أيضاً بـ *Hydroxylation* فالكلايكولات *Glycols* عبارة عن كحولات ثنائية الهيدروكسيل المتجاورة (دايولات متجاورة) *Vicinal Diols* ، وتتحول الألكينات الى الكلايكولات باستخدام (كاشف باير وهو محلول KMnO_4 القاعدي البارد – للكشف عن الألكينات التي تزيل اللون البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم وتكوين راسب بني من MnO_2) كما يمكن استخدام أحد الكواشف التالية :

Osmium tetroxide OsO_4

Peroxy formic acid HCO_2OH

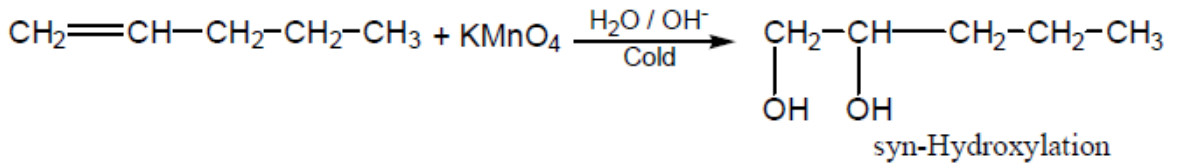
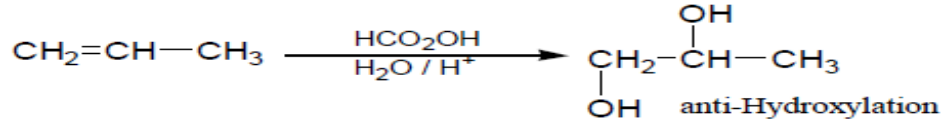
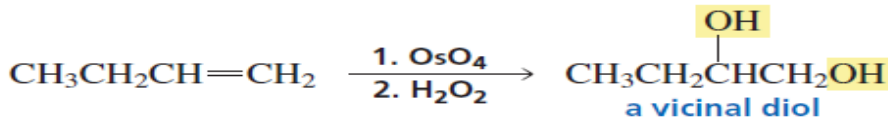
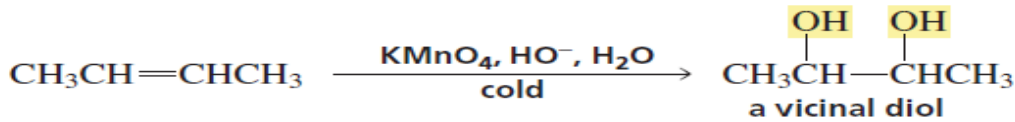
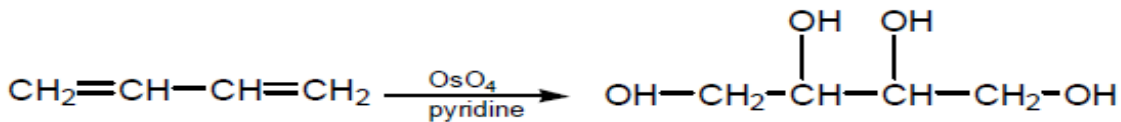


Fig. 9. Epoxidation of an alkene.

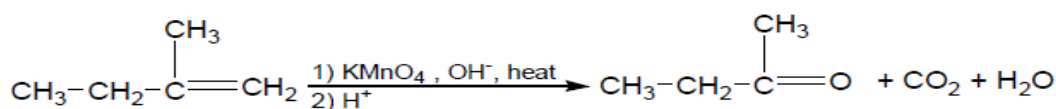
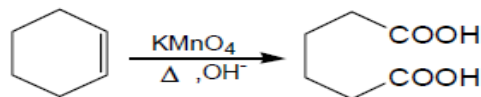


ما هو الألكين المستخدم في تحضير المركب $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ ؟



تفاعلات شطر الألكينات

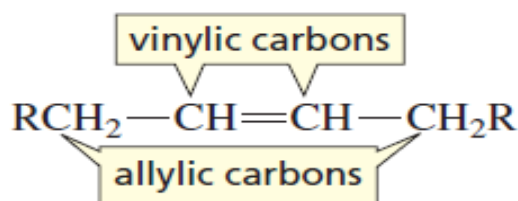
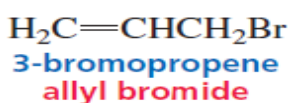
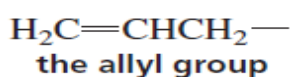
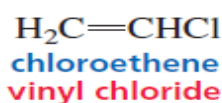
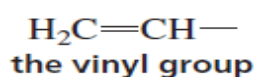
وهي تفاعلات يتم من خلالها شطر (أكسدة) الأصرة المزدوجة الى مركبات كاربونيل أصغر (الدهايدات ، كيتونات أو حوامض كربوكسيلية) وتسمى العملية بـ الانشطار التأكسدي *Oxidative Cleavage* ، وتتم باستخدام كواشف مختلفة :



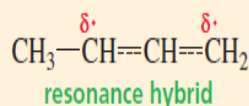
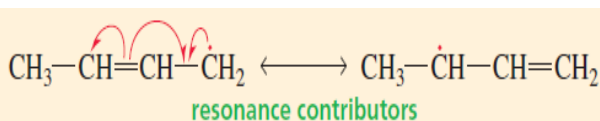
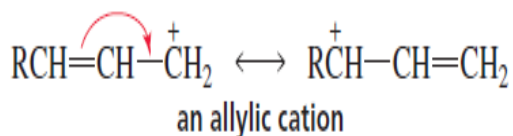
س: ما الفرق بين اكسدة 1-Pentene باستخدام KMnO_4 المركزية والمخففة؟

التعويض الأليلي *Allylic Substitution*

تسمى كل من ذرتي كربون الأصرة المزدوجة بـ الكربون الفينيلية Vinyl Carbon وتسمى ذرة الكربون المتصلة بذرة كربون الأصرة المزدوجة بـ الكربون الأليلية Allylic Carbon وذرة الهيدروجين المتصلة بالكربون الأليلية بالهيدروجين الأليلية Allylic Hydrogen.

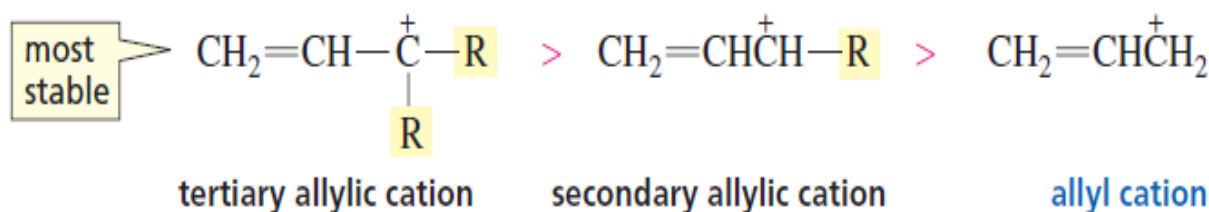


وتعتبر ذرة الكربون الأليلية جذر الكيل R وتعاني من تفاعلات تعويض Substitution بمجموعة OH^- , Cl^- . وان تأينها (تحولها الي أيون كربونيوم اليي) او فقدانها الكترون وتحولها الي جذر حر اليي فانهما من اكثر الوسطيات استقراراً بالرنين :

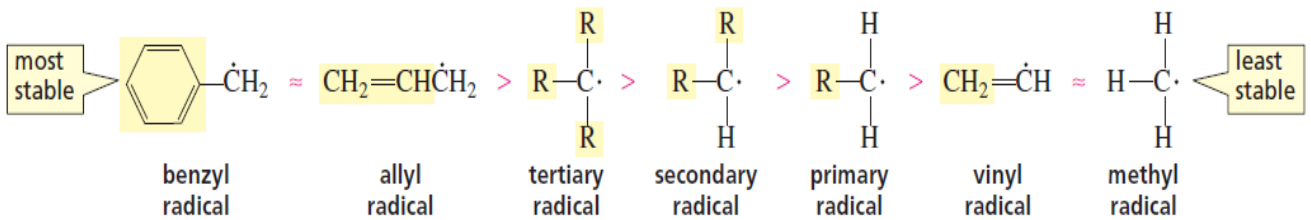


وعلى نفس مبدأ توزيع الشحنة والالكترونات وعدم تمركزها فان استقرارية (أيونات الكربونيوم والجذور الحرة) الأليلية تتبع الترتيب التالي :

relative stabilities



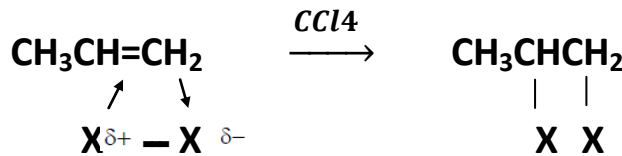
relative stabilities of radicals



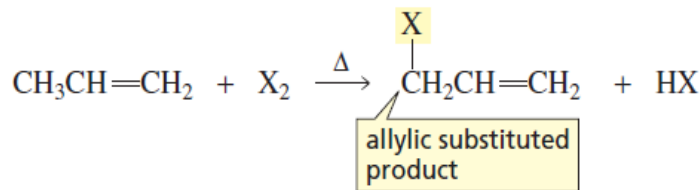
ويمكن لمجموعة الأليل $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ أن تدخل نوعين من التفاعلات اعتماداً على ظروف التفاعل مثل (الحرارة العالية Δ او الأشعة فوق البنفسجية U.V) وكما يأتي :

أ- إضافة أيونية على ذرة كربون الأصرة المزدوجة الـ Vinyl $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ **Vinyl**

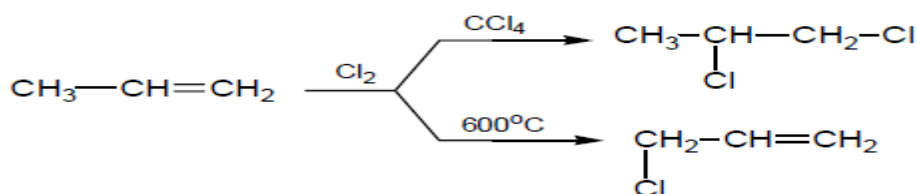
عندما تكون ظروف التفاعل اعتيادية اي عدم استخدام (الحرارة العالية Δ او الأشعة فوق البنفسجية U.V) و تركيز الهالوجين X_2 عالي لان الهيدروجين الفايئيلية صعبة الانتزاع .



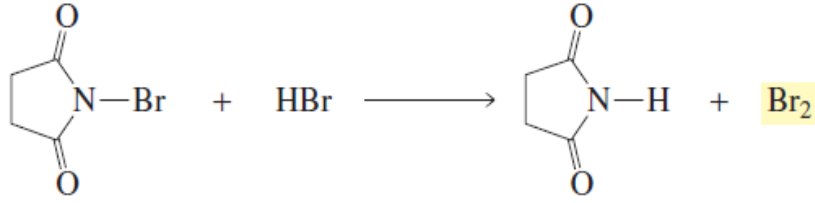
ب- تفاعلات جذور حرة (تعويض اليلى في ذرة الكربون الأليئية **Allylic Substitution** $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ **Allyl** عندما تكون ظروف التفاعل غير اعتيادية اي استخدام (الحرارة العالية Δ او الأشعة فوق البنفسجية U.V) و تركيز الهالوجين X_2 واطئ لان الهيدروجين الأليئية سهلة الانتزاع.



فعلى سبيل المثال عند هلجنة البروبين $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ فإنه يمكن اختيار مكان ونوع الهلجنة هل تكون إضافة أيونية بظروف اعتيادية ومذيب خامل CCl_4 ، عندها سيتجه الهالوجين نحو الكربون الفايئيلية CH_2 الأولى ثم الكربون الفايئيلية الثانية فيتكون **Vicinal dihalide** ، ام ستكون بجذور حرة (تعويض اليلى) (درجات حرارة عالية ، طور غازي ، U.V) عندها سيتجه الهالوجين نحو الكربون الأليئية CH_2 فقط ويتكون **Allyl Halide** .



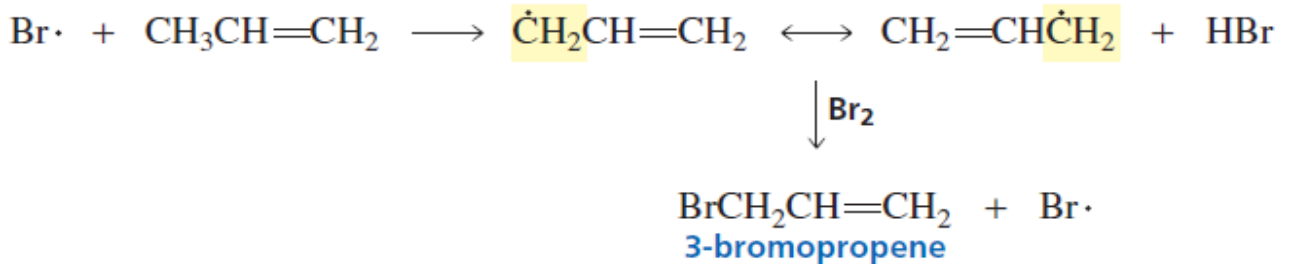
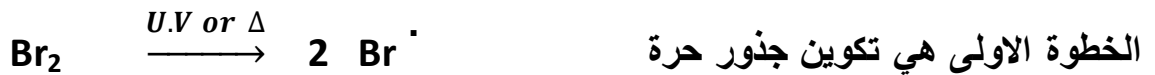
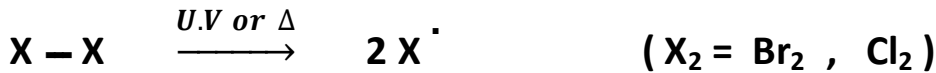
وتستخدم مادة NBS N-Bromo Succinimide ككاشف لهلجنة الألكينات بالبروم في الموقع الأليلي ((لكون هذا الكاشف يعطي تركيز واطئ وثابت من البروم)) فكلما تكونت جزيئة HBr في تفاعل الهلجنة بالبروم تتحول الى Br₂ بواسطة الكاشف NBS كما في المعادلة التالية :



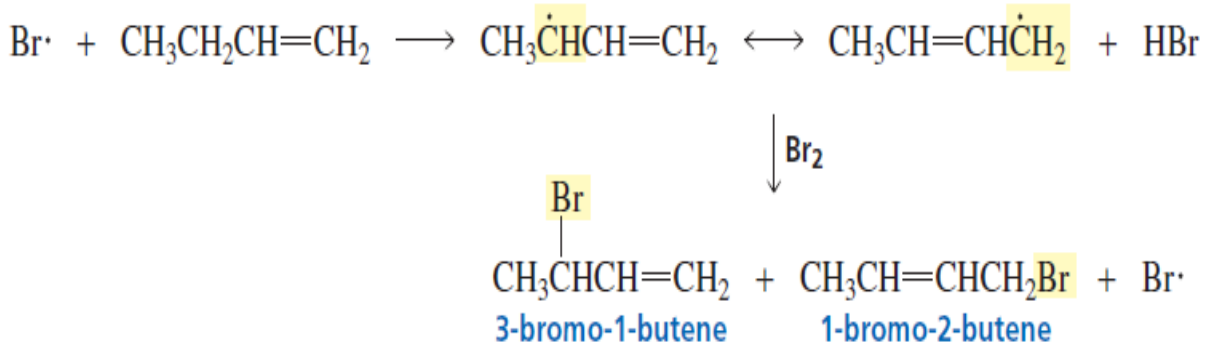
N-Bromo Succinimide NBS

Succinimide

ميكانيكية التعويض الأليلي



بالنسبة لهلجنة الـ Propene في الموقع الأليلي نحصل على ناتج واحد فقط (لماذا) . عن اما عند هلجنة 1-Butene في الموقع الأليلي فنحصل على ناتجين كما يأتي :



س: أكتب الصيغة التركيبية لهيدروكربون مكون من 6 ذرات كربون و 3 ذرات هيدروجين فايئيلية Vinyl Hydrogen و ذرتي هيدروجين اليلية Allylic Hydrogen ؟

Identification of Alkenes

تشخيص الألكينات

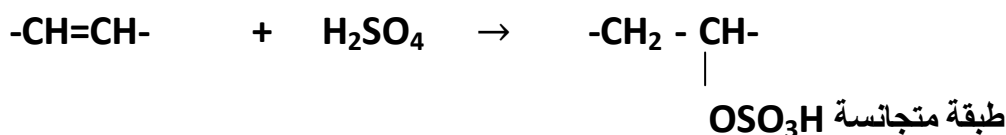
هنالك عدة تفاعلات لتشخيص الألكينات (الأصرة المزدوجة C=C) ولكن المهم هو اختيار طريقة بسيطة وتعطي نتائج واضحة :

1. تفاعل الالكين (وكذلك الألكاين) مع محلول البروم المخفف برابع كلوريد الكربون Br_2/CCl_4 حيث يزول لون البروم البني المحمر (مع الانتباه الى ان الالكان يمكن ان يدخل تفاعل تعويض مع البروم ولكن يأخذ وقت اطول مع تحرير HBr الذي لايتحرر في حالة الالكين او الاستيلين) اي ان زوال لون محلول البروم بسرعة وعدم وجود HBr (عباد الشمس) دليل على وجود الالكين أو الألكاين .

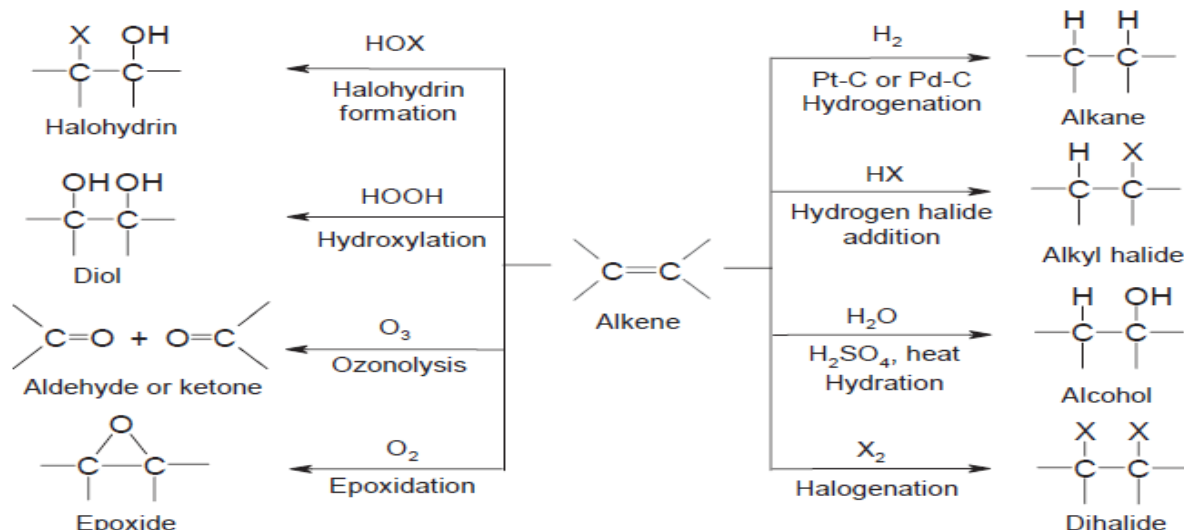
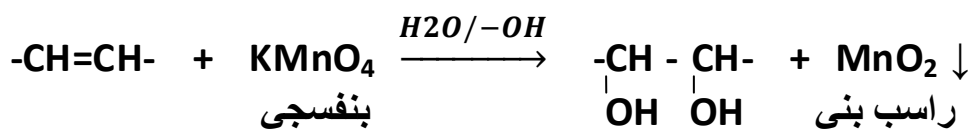


عديم اللون

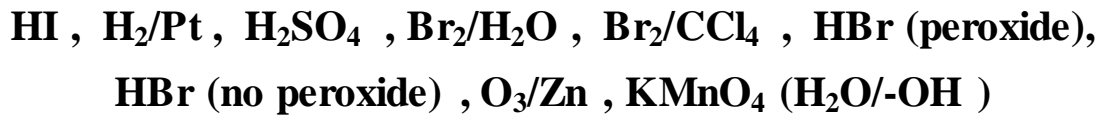
2. ذوبان الالكين في حامض H_2SO_4 المركز البارد وتكوين طبقة واحدة متجانسة من بيكبريتات الألكيل في حين لا يتفاعل الألكان مع حامض H_2SO_4 المركز .



3. كشف باير Bayer Test وهي اكسدة الألكينات بمحلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ القاعدي البارد حيث يزول اللون البنفسجي للبرمنغنات وتكوين راسب بني من MnO_2 وهذا دليل على وجود الالكين في حين لا تتفاعل الألكانات مع العوامل المؤكسدة مثل $KMnO_4$.



1. أكتب الصيغ البنائية للناتج او النواتج المتكونة من تفاعل Isobutylene مع كل من الكواشف التالية ؟



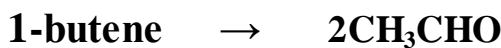
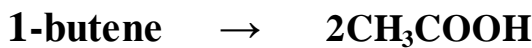
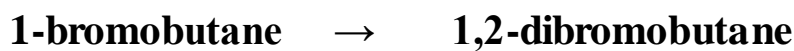
2 . أي من المركبات التالية أكثر فعالية تجاه حامض الكبريتيك ؟

(1-Pentene or 2-Methyl-1-butene) (Ethylene or Propylene)

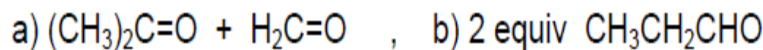
3. كيف يمكنك التمييز بتفاعلات كيميائية بسيطة بين أزواج المركبات التالية ؟

(n-heptane & 1-heptene) (2-methylpropane & 2-methylpropene)

4. اجر التحويلات التالية ؟



5. ماهي الألكينات التي تعطي النواتج التالية عند تفاعلها مع الأوزون بوجود الزنك ؟



6. حدد العلاقة بين المركبات في الفقرات التالية من حيث كونها أشباه (إيزوميرات) هندسية ، هيكلية أو موضعية ؟

a) cis-2-Hexene , trans-2-Hexene

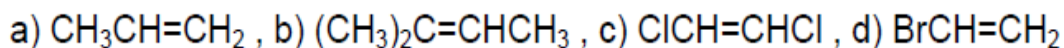
b) 3-Hexene , 2-Hexene

c) 2-Methyl-2-butene , 1-Pentene

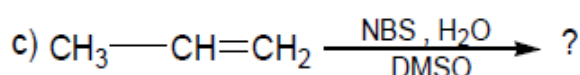
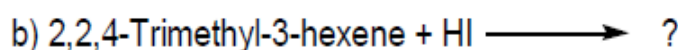
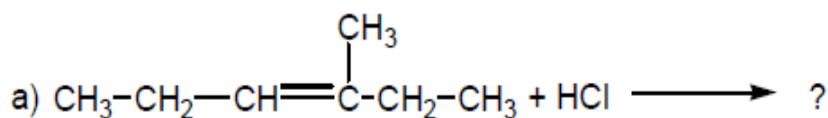
d) 2-Methyl-2-butene , 4-Methyl-2-pentene

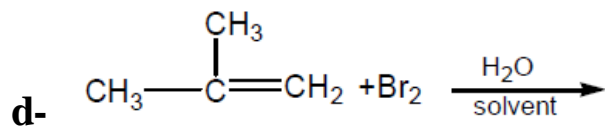
f) 2-Methyl-2-pentene , 3-Methyl-2-pentene

7. أي من المركبات التالية تحتوي على جناس هندسي (cis , trans) مع رسم كل الأشكال ؟



8. أكمل التفاعلات التالية ؟





9. ما هو الاسم النظامي لنتاج هدرجة الألكينات التالية ؟

2-Methyl-2-pentene

3,3-Dimethyl cyclopentene

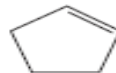
3-Methyl-1-butene

1-Methyl-2-propylidene cyclopentane

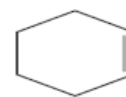
Cyclic Alkenes بعض الألكينات الحلقية



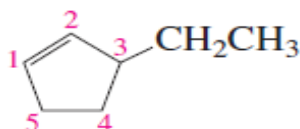
cyclopropene



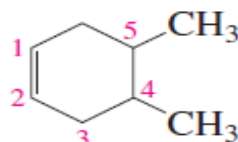
cyclopentene



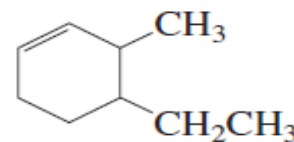
cyclohexene



3-ethylcyclopentene



4,5-dimethylcyclohexene



4-ethyl-3-methylcyclohexene

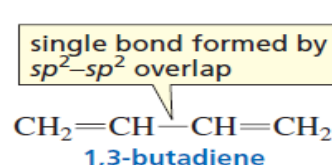
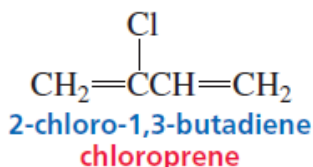
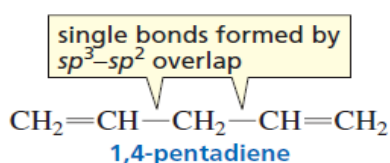
Dienes

الدايينات

الدايينات *Dienes* عبارة عن الكينات تحتوي على أصرتي كربون =كربون مزدوجتين ولها خواص الألكينات التي مرت سابقاً وقانونها العام (مثل الألكينات والالكينات الحلقية)



وتسمى الدايينات حسب نظام التسمية العام بإضافة المقطع *-diene* (الذي يدل على وجود أصرتين مزدوجتين) الى الاسم الدال على عدد ذرات الكربون في الداين ويسبق الاسم الرقمين الدالين على موقعي الأصرتين المزدوجتين :

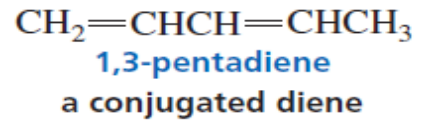
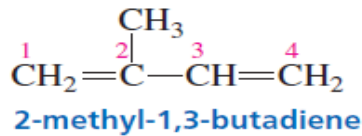


أنواع الداينيات

تقسم الداينيات الى 3 أصناف اعتماداً على ترتيب (تسلسل) الآصرتين المزدوجتين :

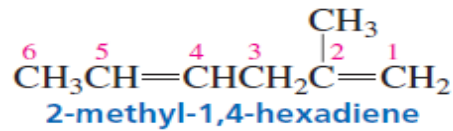
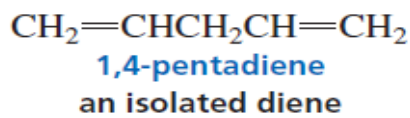
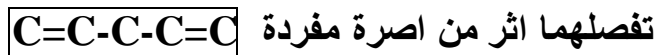
1. الداينيات المتبادلة *Conjugated Dienes*

وهي الداينيات التي تكون فيها الآصرتين المزدوجتين متبادلتين مع اصرة مفردة



2. الداينيات المعزولة *Isolated Dienes*

وهي الداينيات التي تكون فيها الآصرتين المزدوجتين متباعدتين عن بعضهما بحيث

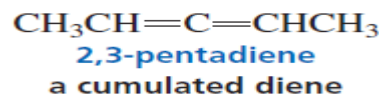


3. الداينيات المتراكمة (الأليينات) *Cumulated Dienes (Allenes)*

وتسمى بـ الأليينات وهي عبارة عن داينيات تكون فيها الآصرتين المزدوجتين على نفس ذرة

كاربون فيها ، أي آصرتين مزدوجتين متراكمتين *Cumulated* $\boxed{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ وابطس

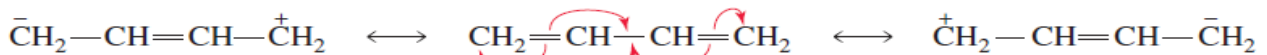
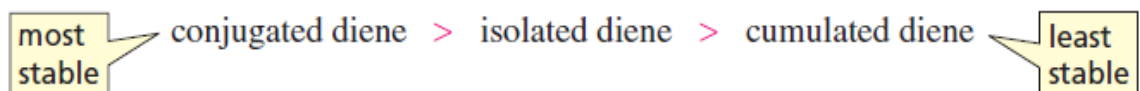
دايين متراكم (ألين) هو $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ Allene (propdiene)



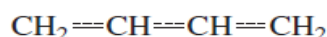
وتتميز الداينيات المتبادلة بكونها الاكثر استقرارية من بين الداينيات (تليها المعزولة)

وذلك بسبب لاموقعية الالكترونات **Delocalization**

relative stabilities of dienes



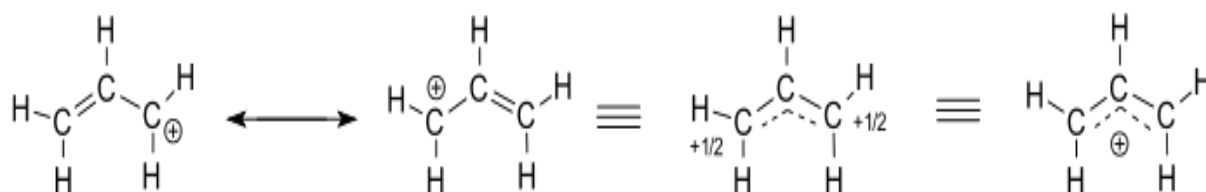
resonance contributors



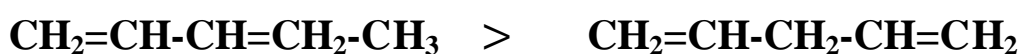
resonance hybrid

ظاهرة الرنين (التبادل) *Resonance (Conjugation)*

وهي عملية تحرك الاصرة المزدوجة وانتقالها من ذرة كربون الى ذرة كربون مجاورة .حيث يحصل تداخل بين أوربتالات p لتكوين اواصر π متبادلة (لا موقعية الالكترونات : **Delocalization**)



علل: يكون *1,3-pentadiene* اكثر استقراراً من *1,4-pentadiene* ؟



ج: وذلك بسبب لاموقعية (عدم تمركز) الالكترونات على طول محور جزيئة الداين المتبادل (لاموقعية الكترونات π) .

Hyperconjugation (فوق التعاقب) ظاهرة فوق التبادل

من المعروف بأن $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ أكثر ثباتاً من $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ وأن زيادة الثبات سببها وجود مجاميع الكيل مرتبطة بأصرة مزدوجة . وأنه كلما ازدادت مجاميع الأكيل المرتبطة بذرتي الكربون الاصرة المزدوجة كان الاكين اكثر استقراراً .

حيث يحصل تداخل بين أوربتال P (π) وأوربتال σ بمعنى اخر تتداخل أوربتالات ذرة الهيدروجين الأليلية مع أوربتالات ذرة الكربون الاصرة المزدوجة المجاورة بدون تكوين اصرة مما يزيد من استقرار الجزيئة ككل .

وتحدث هذه الظاهرة عندما تتداخل H (sp^3) مع H (sp^2) في الألكينات، الألكينات ، أيونات الكربونيوم والجذور الحرة

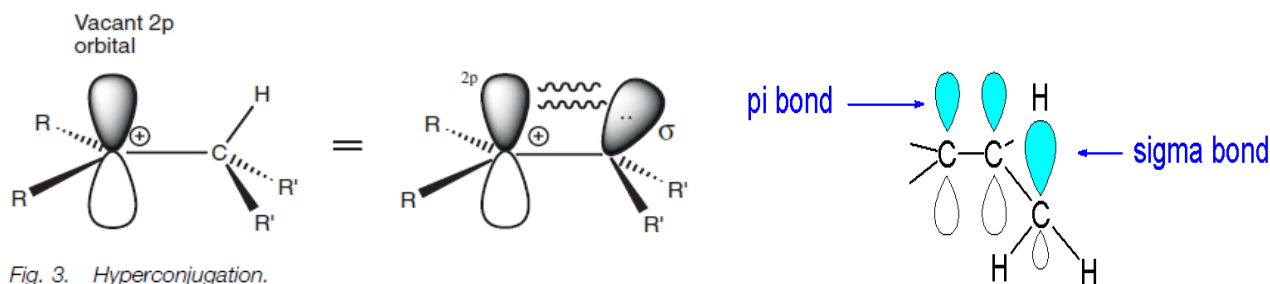


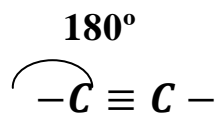
Fig. 3. Hyperconjugation.

الألكينات (الأستيلينات) Alkynes (Acetylenes)

وهي الصنف الثاني من الهيدروكربونات غير المشبعة حيث تحتوي على ذرات هيدروجين أقل بذرتين من الألكينات أقل بأربع ذرات هيدروجين من الألكانات (ومركباتها الحلقية الصغيرة Cyclic Alkynes غير مستقرة) .

تحتوي جزيئات الألكينات على أصرة ثلاثية $-C\equiv C-$ وهي مجموعتها الوظيفية الفعالة وهي أقوى من الأصرة المفردة والمزدوجة, وتتألف الأصرة الثلاثية من (أصرتين نوع π وأصرة نوع σ) وان وجود أصرتي π يبرر كون الألكينات أكثر فعالية من الألكينات.

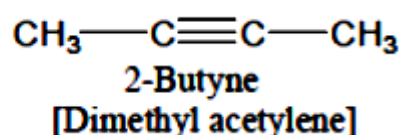
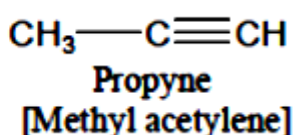
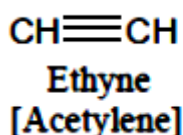
القانون العام للألكينات هو C_nH_{2n-2} وتهجين أوربتالات الذرة المركزية فيها sp وشكل الجزيئة خط مستقيم Linear وقيمة الزوايا بين الاواصر 180° . أول وابسط مركب فيها هو الاستيلين $HC\equiv CH$ Acetylene ولذلك أشتق منه اسم الاستيلينات.



تسمية الألكينات Nomenclature

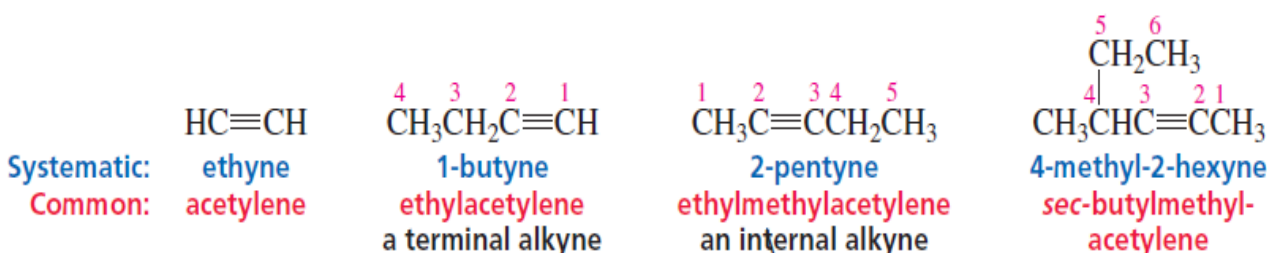
نظام التسمية الاعتيادية (الشائعة) Common Name

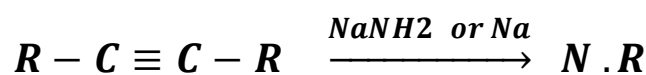
يمكن تسمية الألكينات البسيطة كمشتقات للأستيلين $HC\equiv CH$ حيث يتم ازاحة ذرة أو ذرتي هيدروجين منه واستبدالها ب مجموعة أو مجموعتي الكيل R .



نظام التسمية العام Systematic Name IUPAC

1. يتم اختيار أطول سلسلة كاربونية مستمرة حاوية على الأصرة الثلاثية .
2. يتم ترقيم ذرات الكربون بالترتيب الذي يعطي ذرتي الأصرة الثلاثية أوطأ الأرقام ، وبناءاً على ذلك يتم تعيين مواقع وارقام المجاميع المعوضة الاخرى .
3. يستبدل المقطع ane من أسم الالكان الأم بالمقطع yne للدلالة على وجود الأصرة الثلاثية (الكاين) .





س: كيف يمكنك التمييز بين 1-Butyne & 2-Butyne ؟

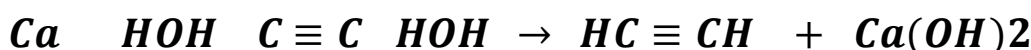
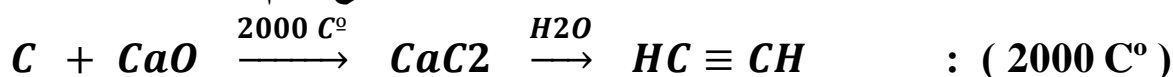
الاستيلين $HC \equiv CH$ Acetylene

يعتبر الاستيلين C_2H_2 أهم مركبات الألكاينات تجارياً وأبسطها تركيباً وأن الصفة المميزة والمجموعة الفعالة له كبقية الاستيلينات هي الاصرة الثلاثية $-C \equiv C-$ وجزئية الاستيلين مستقيمة *Linear* حيث تقع جميع ذراتها الأربعة على خط مستقيم واحد .

وتتألف الاصرة الثلاثية $-C \equiv C-$ من أصرتي π وأصرة σ ولهذا السبب تكون الألكاينات أكثر فعالية من الألكينات وهذه أكثر فعالية من الألكانات .

المصدر التجاري للاستيلين

يمكن تحضير الاستيلين تجارياً من تفاعل الماء H_2O مع كاربيد الكالسيوم CaC_2 الذي بدوره يمكن تحضيره من تفاعل حجر الكلس CaO مع فحم الكوك بدرجات حرارة عالية



أي ان الاستيلين يحضر تجارياً من 3 مواد تجارية رخيصة (حجر الكلس، فحم الكوك والماء) ، الا ان العملية تستهلك كميات هائلة من الكهرباء .

كما يمكن تحضير الأستيلين بطريقة اقتصادية اخرى وهي طريقة التأكسد الجزئي (الانحلال الحراري) للميثان CH_4 وهذ الطريقة تعتمد على البترول كمصدر رئيسي للغاز الطبيعي :

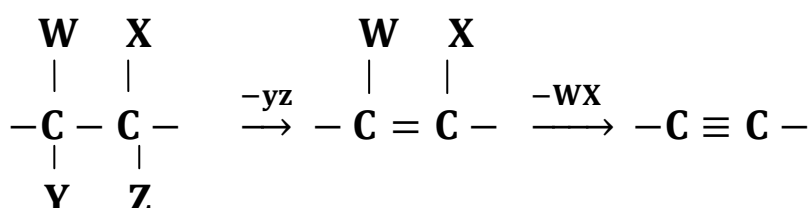


وتعتبر هذه الطريقة أكثر اقتصادية وذلك لأن (H_2, CO) المتكونان بنسب مثالية لإنتاج الميثانول CH_3OH .

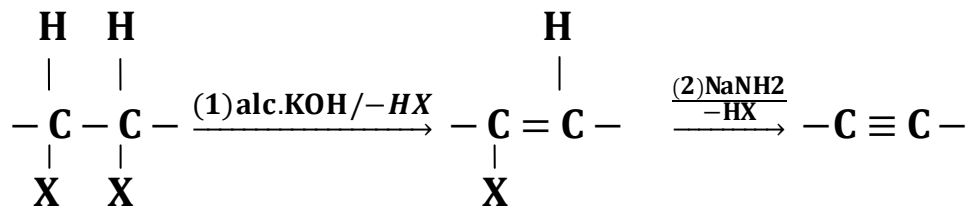
تحضير بقية الألكاينات

يمكن ادخال الاصرة الثلاثية الى المركب بنفس طريقة ادخال الاصرة المزدوجة ، وذلك بحذف

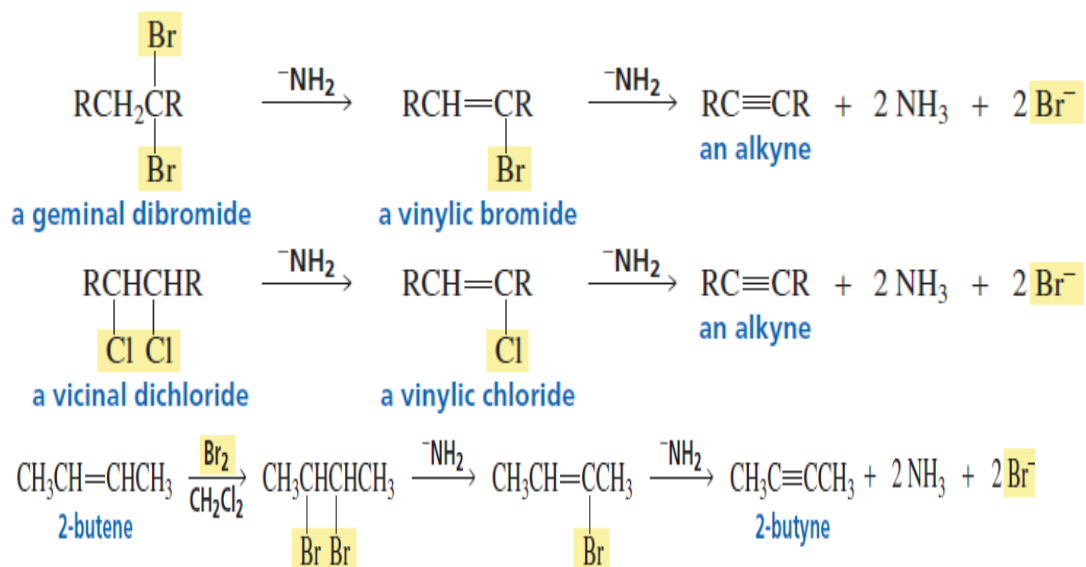
Elimination ذرات أو مجاميع من ذرتي كاربون متجاورتين :



1. سحب جزيئة HX من الهاليدات الثنائية الجوارية والتوأمية



الخطوة الاولى مفيدة في تحضير الـ *Vinyl Halides* والتي تعتبر مركبات غير فعالة جداً، أي انه يمكن ان يتوقف التفاعل بهذه الخطوة ولكن يمكن ان يستمر للخطوة الثانية باستعمال قاعدة أقوى وهي أميد الصوديوم *Sodium amide* NaNH_2 لإعطاء الألكاين المطلوب.



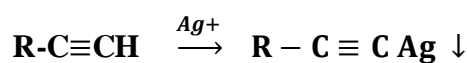
س:مبتدئاً بهاليد الكيل جوارى *Vicinal dihalide* . بين بتفاعلات كيميائية كيفية تحضير *Propyne* , *2-Pentyne* , *phenyl acetylene* ؟

Acetylide Formation

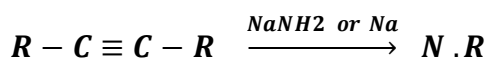
- تكوين الاستيليدات

تتفاعل الألكاينات الطرفية (الأستيلينات الحامضية) *Terminal* مع بعض الفلزات Na , Li مكونة استيليدات الفلزات $\text{R-C}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+$ (وهي مركبات حساسة عند جفافها).

والمهم في هذا التفاعل هو تفاعل الاستيلينات الطرفية مع بعض أيونات الفلزات الثقيلة مثل Ag^+ , Cu^+ لتكوين استيليدات مترسبة (غير ذائبة) . حيث ان ظهور راسب عند اضافة الألكاين الى محلول نترات الفضة AgNO_3 دليل على وجود هيدروجين حامضي (الكاين طرفي) ويستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الألكاينات الطرفية وغير الطرفية .



Terminal Alkyne *Silver Acetylide*

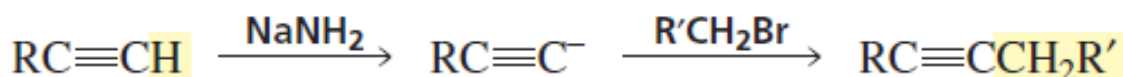


Internal Alkyne

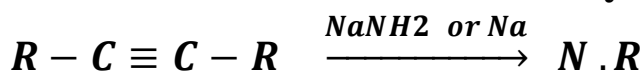
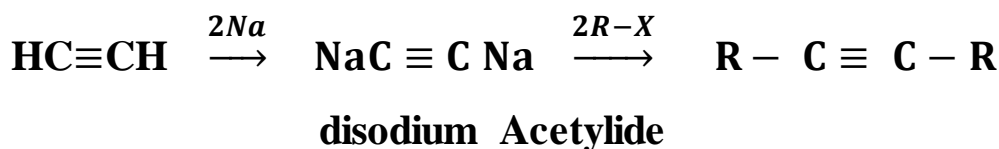
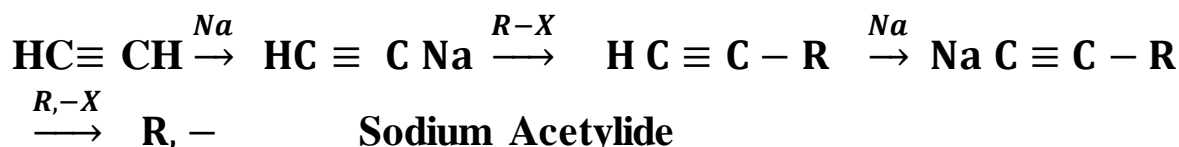
2. تفاعل أستيليد الفلز (Na, Li) مع هاليد الألكيل الاولي

في هذا التفاعل تتحول الألكينات الاصغر الى الكاينات على (اطالة سلسلة الألكينات) باستخدام هاليدات الكيل اولية فقط لان هاليدات الألكيل الثانوية والثالثية تميل لتفاعلات الحذف تحت نفس الظروف والتفاعل هنا هو تفاعل تعويض (استبدال) .

يتم استخدام الكاين قصير بشرط ان يكون الألكاين طرفي (حامضي) حاوي على هيدروجين حامضية قابلة للاستبدال $R - C \equiv C - H$



يمكن الاستفادة من هذا التفاعل في تحضير استيلينات (متناظرة او غير متناظرة) من الاستيلين $HC \equiv CH$ بتكوين أستيليد الصوديوم او الليثيوم مرتين (بخطوتين لتحضير الألكينات غير المتناظرة) أو تكوين أستيليد صوديوم ثنائي مباشرة وبخطوة واحدة (لتحضير الألكينات المتناظرة) بالاستفادة من ذرتي الهيدروجين الطرفية فيه :

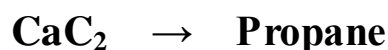
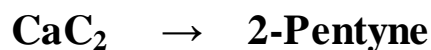


يستفاد من هذا التفاعل للتمييز بين الألكينات الطرفية وغير الطرفية حيث تستجيب الطرفية و لا تستجيب الغير طرفية لهذا التفاعل .

س: هل يمكن استخدام $NaNH_2$ او فلز مثل Li, Na للتمييز بين الألكينات الطرفية وغير الطرفية أم لا . وضح ذلك ؟

س: بين كيف يمكنك تحضير 2-Pentyne

س: اجر التحويلات التالية ؟



تفاعلات الألكينات *Reactions of Alkynes*

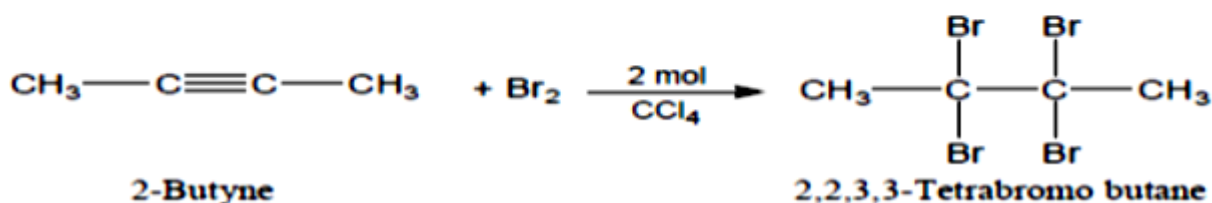
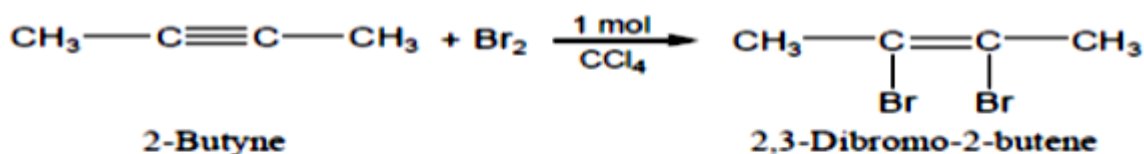
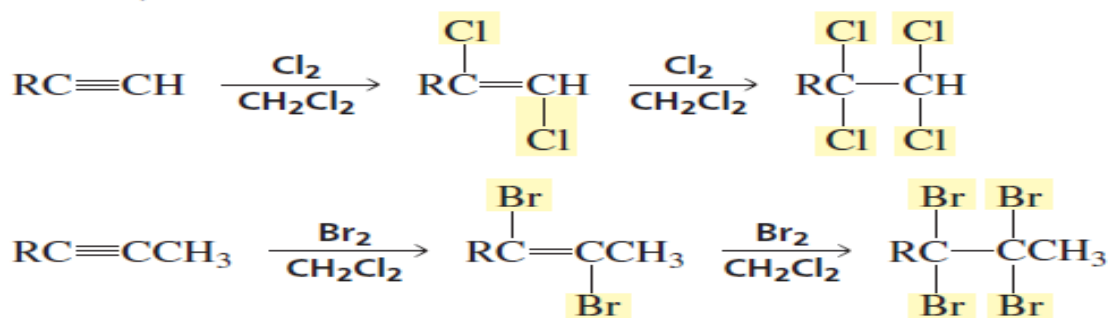
تفاعلات الألكينات هي تفاعلات الاصرة الثلاثية على الاغلب ، وتتشابه الألكينات مع الألكينات في تفاعلات الاضافة الألكتروفيلية (يهاجمها كاشف باحث عن الالكترونات -الكتروفيل E^+) كونها تحتوي على اصرتي π بمعنى وجود وفرة الكترونية فوق وتحت الاصرة المفردة σ (C - C).

وكما ان تكوين الألكينات كان بعملية حذف مزدوجة *Double Elimination* كذلك فان تفاعلاتها ستكون اضافة الكتروفيلية مزدوجة اي انها تتفاعل مع مولين من الكاشف (H_2 , HX) بخطوتين حيث يتحول الى الكين (نقي او معوض) في الخطوة الاولى ويتحول الى الكان (نقي او معوض) في الخطوة الثانية .

1. الاضافة (X_2 , H_2 , HX)

ان اضافة (X_2 , H_2 , HX) الى الألكينات تشبه اضافتها الى الألكينات عدا كون الاصرة الثلاثية تستهلك جزئيتين (مولين) من الكاشف . مع ملاحظة انه يمكن اختيار ظروف معينة لإيقاف التفاعل عند مرحلة واحدة :

أ- اضافة الهالوجينات X_2 (Cl_2 , Br_2) تتم بعامل مساعد خاصة الخطوة الاولى لان الألكينات اقل فعالية من الألكينات بهذا التفاعل بسبب عدم استقرارية المركب الوسطي) :



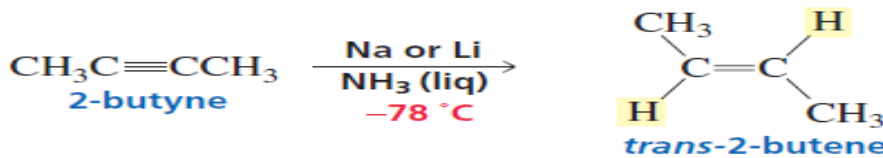
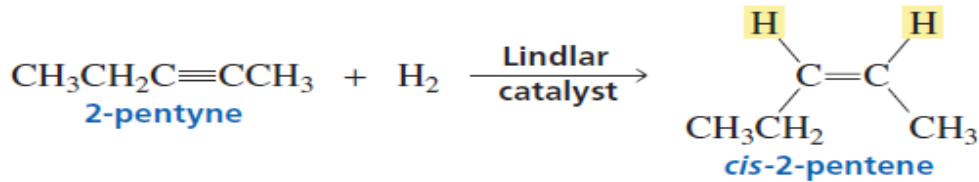
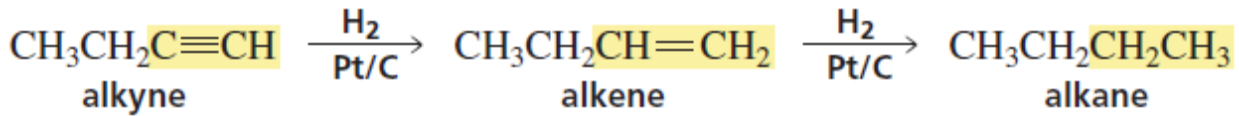
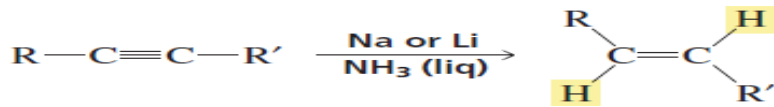
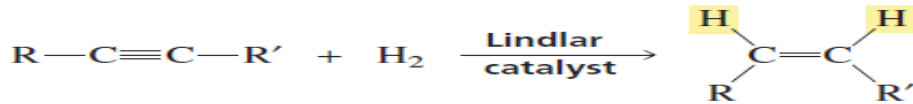
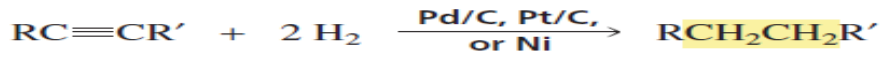
ب- اضافة الهيدروجين H₂ وتسمى ايضا بعملية الهدرجة او الاختزال Reduction

تتم علية اضافة H₂ الى الاصرة الثلاثية تدريجياً وبوجود عامل مساعد وتكون هنالك انتقائية فراغية خاصة في الخطوة الاولى عندما تتكون الكينات لها ايزوميرات هندسية (cis , trans) . وكما يأتي :

أولاً - في حالة استخدام H₂/Pt أو كاشف Lindlar وهو بوروهيدرات الصوديوم NaBH₄ ستكون اضافة الهيدروجين من جهة واحدة (Syn) ونحصل على الايزوميرات Cis .

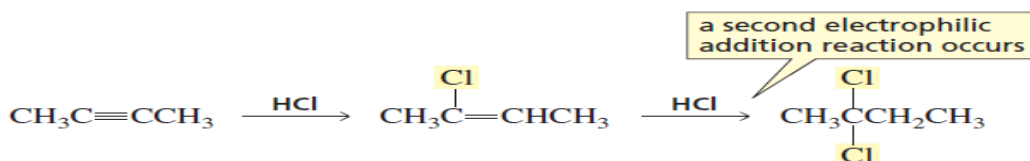
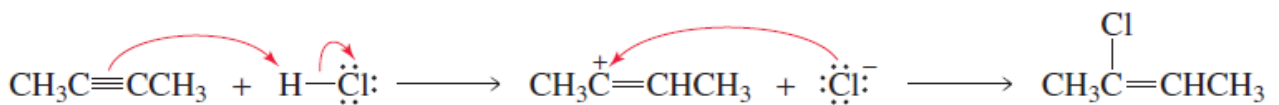
ثانياً- في حالة استخدام Na in NH₃ ستكون اضافة الهيدروجين من جهتين متقابلتين (anti) ونحصل على الايزوميرات trans .

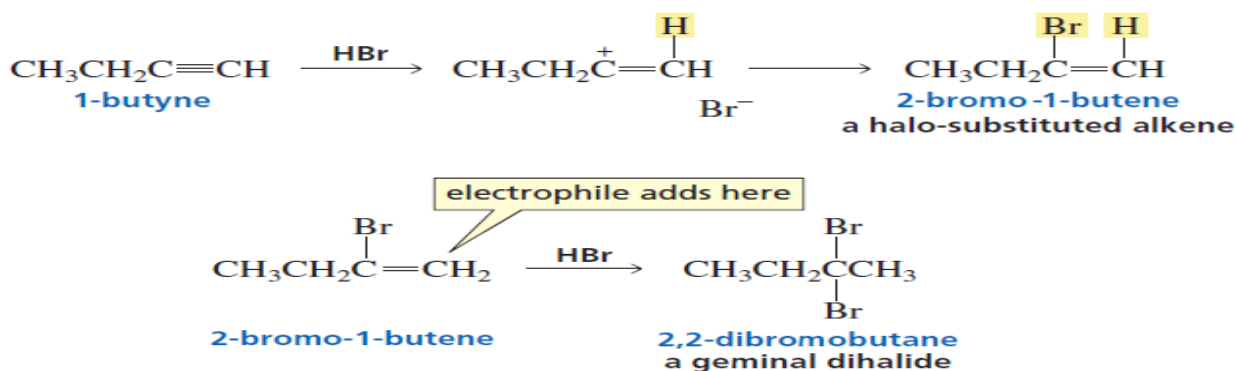
علما ان ناتج الهدرجة التامة (بخطوتين) متماثل في حالة استخدام اي من الكواشف اعلاه :



ج - اضافة هاليدات الهيدروجين HX

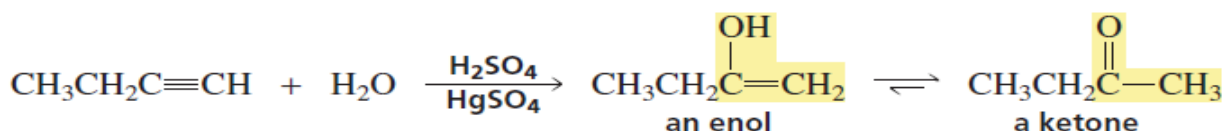
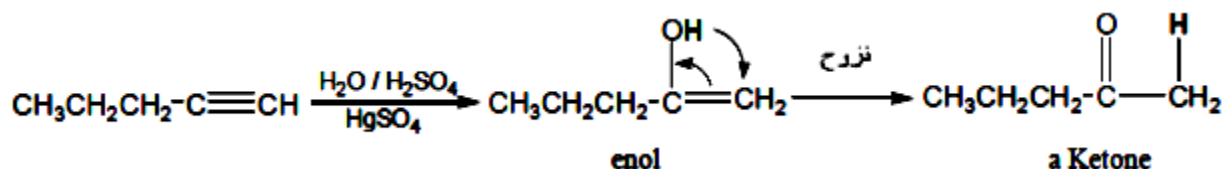
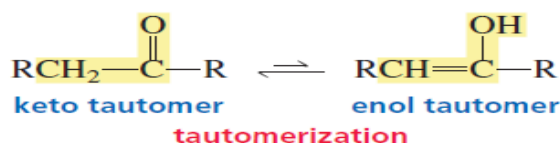
تسلك الألكاينات سلوك الألكينات خاصة في هذا التفاعل ، حيث تتم اضافة HX الى الألكاينات (غير المتناظرة) حسب قاعدة ماركونيكوف .





ج- اضافة الماء الى الألكينات (التوتوميرية) *Tautomerism*

عند اضافة الماء إلى ينتج مركبات وسطية تدعى اينولات *enol* وهي غير ثابتة بسبب وجود مجموعة هيدروكسيل وأصرة مزدوجة على نفس ذرة الكربون فتعاني عملية اعادة ترتيب ينتج عنها مركبات الكربونيل (الديهيد في حالة الاستيلين او كيتون للبقية) *keto*. وان تدعى هذه المركبات ب، التوتوميرات *Tautomers* حالة التوازن بين *enol form* وال *keto form* تدعى ب التوتوميرية *Tautomerism*.



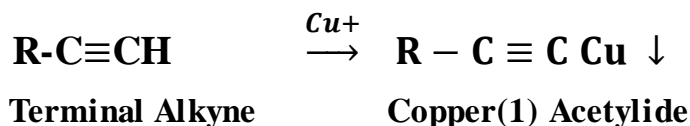
تحليل الألكينات Analysis

يتم تشخيص الألكينات بنفس طريقة الألكينات ، من حيث :

1. انها تزيل اللون الاحمر لمحلول البروم Br_2/CCl_4 دون انبعاث HBr .
2. تزيل اللون البنفسجي لمحلول البرمنغنات KMnO_4 البارد المتعادل .
3. تعاني الهدرجة(الاختزال) بمرحلتين (2 mol. of H_2) .
4. تعاني تفاعل الانشقاق بالأوزون *Ozonolysis* فتعطي حوامض كاربوكسيلية بينما تعطي الألكينات مركبات الديهايدية وكيتونية .

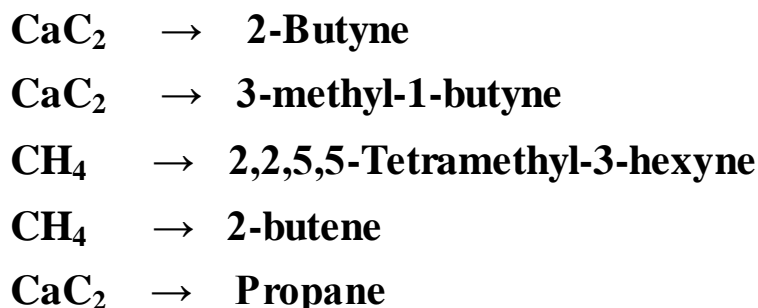


5. يمكن تمييز الألكينات الطرفية عن غير الطرفية بتحويلها الى استيليدات الفلوات الثقيلة غير الذائبة.



اسئلة وتمارين

1. اجر التحويلات التالية ؟



2. بين جميع خطوات تحضير Propane من كل من المركبات التالية ؟



3. مبتدئاً بالاستيلين حضر المركبات التالية ؟ Ethane , Ethene , 1-pentyne

4. كيف يمكنك التمييز بين ازواج المركبات التالية ؟

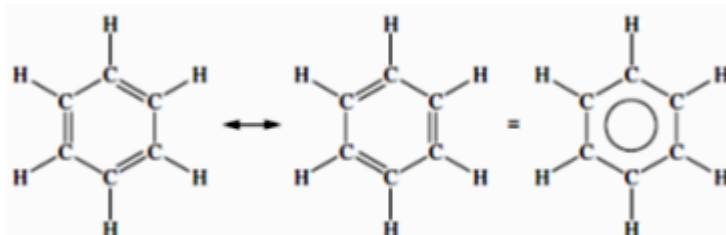


3. وجد أن المركب A له الصيغة C_4H_6 لا يعطي راسباً مع محلول نترات الفضة الامونياكي ولكنه يحتاج مولين من H_2 عند الاختزال لكل مول واحد منه . وعند معاملته بحامض H_2SO_4 و HgSO_4 يتحول الى المركب $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$. ما الصيغة التركيبية للمركب A ؟

الهيدروكربونات الأروماتية (العطرية) *Aromatic Hydrocarbons*

مركبات هيدروكربونية تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين واحدة على الاقل حيث يعتبر البنزين المركب الام لهذه العائلة ($m.p=5.5\text{ C}^\circ$, $b.p=80.1\text{ C}^\circ$) .
0.88 .
(density = gcm^{-3}).

يتكون البنزين من حلقة سداسية الكربون غير مشبعة تتكون من ستة ذرات كربون و 3 أوامر مزدوجة متبادلة مع أوامر مفردة . (جميع أوامر $C-H$ فيه بنفس الطول)



تحتوي المركبات الأروماتية على حلقة بنزين واحدة على الاقل ولها نظام متبادل من الأوامر المزدوجة . الا أن المركبات الأروماتية تدخل تفاعلات تعويض (استبدال) الكتروفيلية مع كواشف باحثة عن الإلكترونات (باعتبار حلقة البنزين تحتوي على سحابة الكترونية فوق وتحت الحلقة) عكس الألكينات $C=C$ التي تدخل تفاعلات الاضافة الألكتروفيلية مع كواشف باحثة عن الالكترونات . ، وهي صفة تتميز بها الاصرة المزدوجة لاحتوائها على الكترونات π .

ومن الجدير بالذكر ان البنزين لا يعطي الكشوفات الخاصة بالآصرة المزدوجة الألكينية . فهو لا يزيل اللون البنفسجي لـ $KMnO_4$ المخفف ولا يتفاعل مع محلول Br_2/CCl_4 وإذا ما تفاعل مع البروم فإن التفاعل سيكون تعويض Br بدل H بدون ان يتطلب هذا التفاعل حرارة عالية أو وجود البيروكسيد .

Aromaticity

الخاصية الأروماتية

ان الثبات العالي لنظام البنزين الأروماتي تجاه الكواشف الخاصة بالإضافة الى الاصرة المزدوجة الأوليفينية ودخوله تفاعلات تعويض (استبدال) أيونية الكتروفيلية تمثلان الخاصية الأروماتية لهذا النظام .

وتنشأ الخاصية الأروماتية من الأوربتالات اللاموضعية الحلقية الحاوية على 6 الكترونات π . حيث ان ذرات الكربون الستة للبنزين ذات تهجين نوع sp^2 لكل منها أوربتال p غير مهجن تتداخل جانبيا مع أوربتالات p لذرات الكربون المجاورة لها لتكون حلقة فوق وتحت مستوى ذرات الكربون. وجود هذه الالكترونات غير المستقرة يعطي استقرارية نسبية للبنزين.



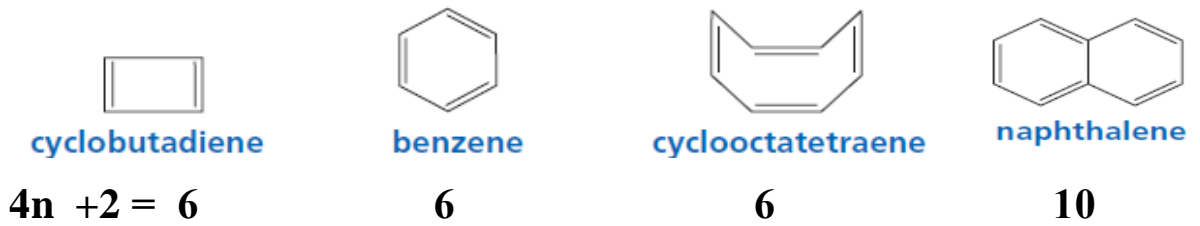
شروط الأروماتية

يعتبر المركب اروماتي اذا توفرت فيه الشروط التالية :

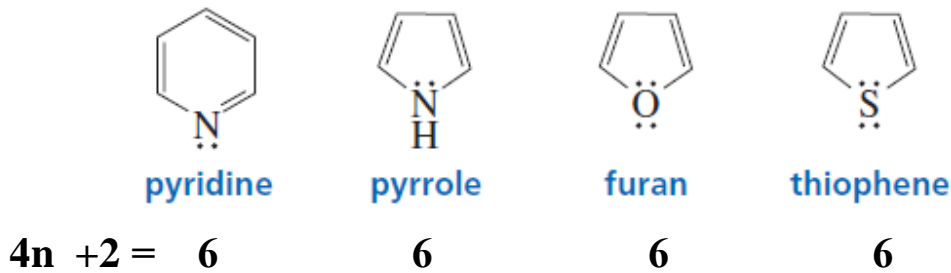
1. ان يكون المركب حلقي *Cyclic* (يؤمن استمرارية نظام التبادل) .
2. ان يكون شكل الجزيئة مستوي *Planer* (لكي تتشابهك أوربتالات p) .
3. يحتوي على نظام متبادل *Conjugation* من الاواصر المزدوجة (بما في ذلك الشحنة الموجبة ، السالبة او الالكترن المنفرد اذا كانت تؤمن حالة التبادل لان المهم ان يكون تهجين جميع ذرة الكربون المتعاقبة sp^2 ولديها أوربتال p غير مهجن لغرض التداخل *(Overlap)* .
4. يحتوي على $(4n + 2)$ من الكترونات π المتعاقبة (قاعدة هوكل Huckel Rule) , حيث ان n تمثل عدد الحلقات بحيث يكون عدد الكترونات π المتعاقبة مساوياً الى اعداد هوكل وكما يأتي :

n =	0	1	2	3
4n+2	2	6	10	14

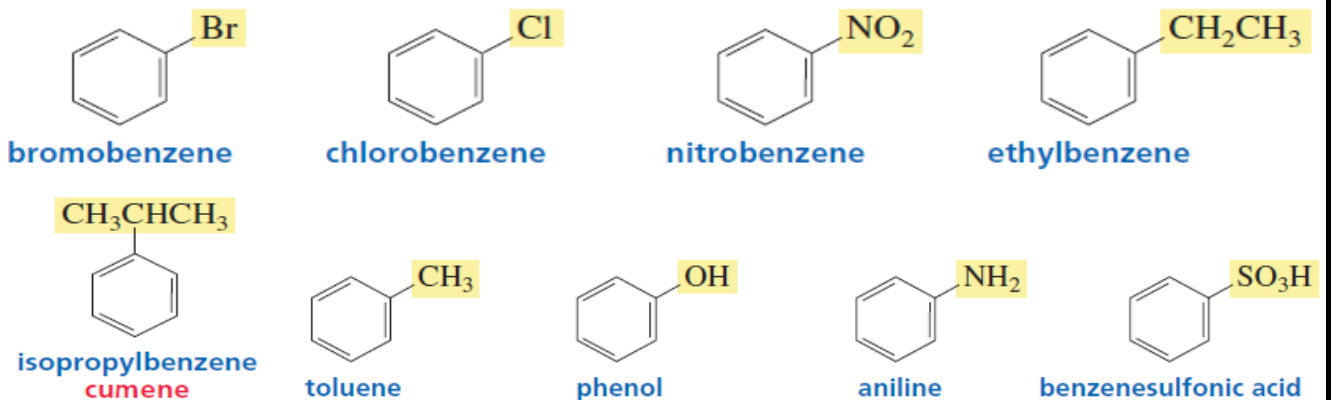
أمثلة لمركبات أروماتية

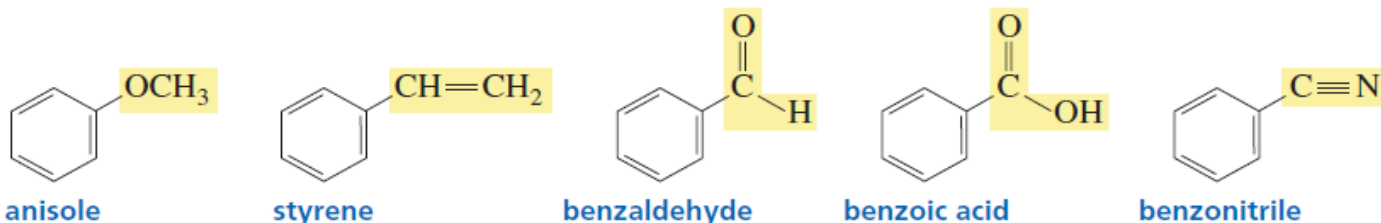


كما يمكن ان تكون المربان الحلقية غير المتجانسة *Heterocyclic* أروماتية مثل :

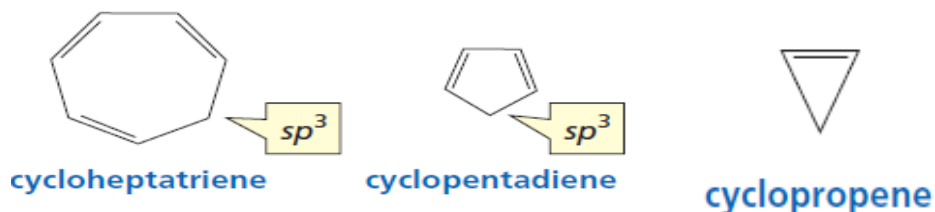


كما يمكن أن تكون مركبات البنزين المعوضة أروماتية ايضاً :

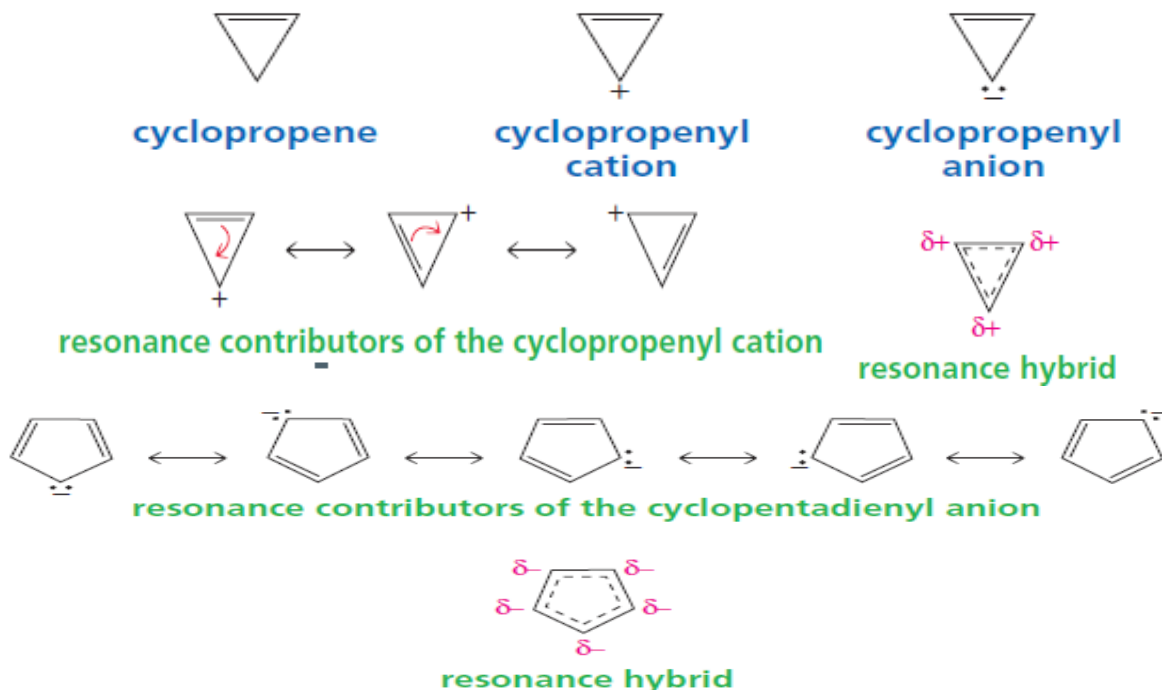




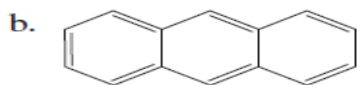
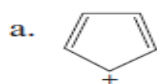
بعض المركبات الحلقية لا تكون أروماتية لكونها لا تؤمن نظام التبادل مثل Cyclopropene ، Cyclopentadiene و Cycloheptatriene



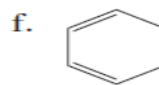
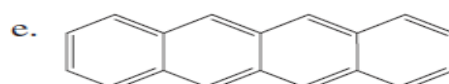
الا ان أيوناتها (Carbonium , Carbanion or Free Radicals) تكون أروماتية لان الشحنة الموجبة ، السالبة أو الالكترن المنفرد يؤمن نظام التبادل باعتبار كاربونه أصبح ذو تهجين sp^2 وليه أوربتال p غير مهجن جاهز للتداخل وتأمين التبادل .



س : أي من المركبات التالية تعتبر أروماتية . ولماذا ؟



c. cycloheptatrienyl cation

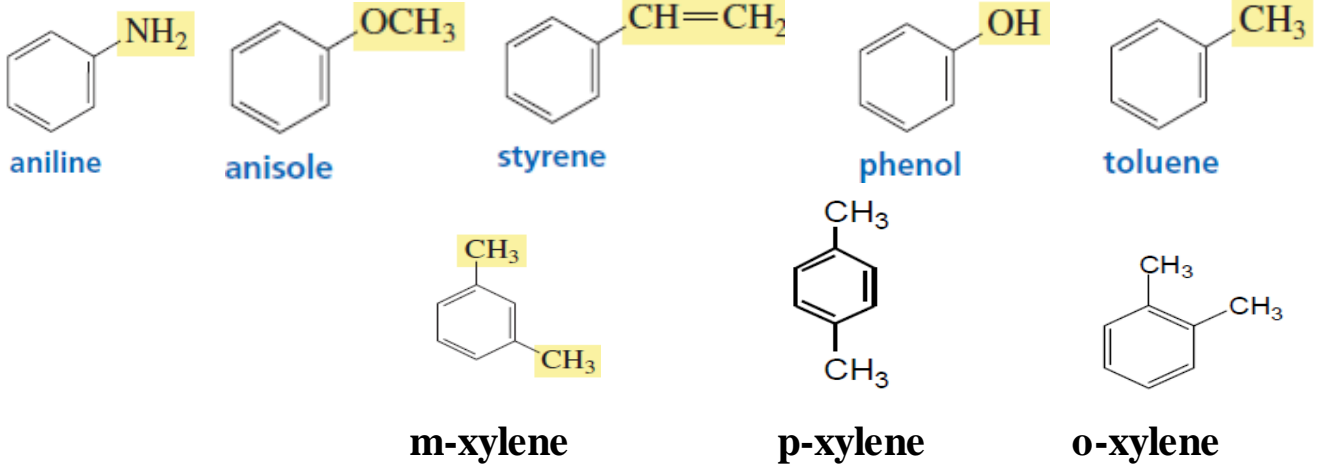


g. cyclononatetraenyl anion

h. CH2=CHCH=CHCH=CH2

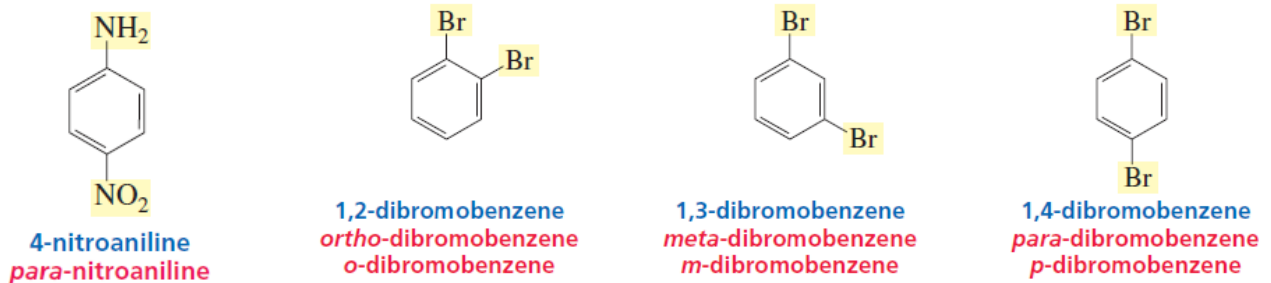
تسمية المركبات الأروماتية

تمتلك الكثير من الهيدروكربونات الأروماتية أسماء اعتيادية شائعة بالإضافة الى أسماؤها وفق نظام التسمية العام IUPAC مثلاً :-



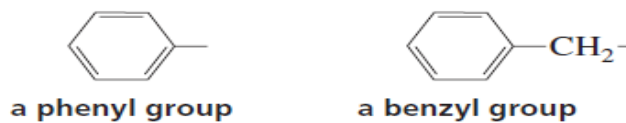
تشير الحروف (m , p ,o) الى المواقع النسبية (أورثو، بارا وميتا) لمجاميع المثل في الزايلين .

إذا كان البنزين معوضاً فتعطي كل مجموعة معوضة اسماً ورقماً، ويستعمل الاسم الاعتيادي للبنزين كأسم أم للهيدروكربون الأروماتي وترقم ذرات كاربون الحلقة بحيث تستخدم أوطاً الأرقام الممكنة لتعيين المجاميع المعوضة وتأخذ المجموعة الاخيرة في المركب الرقم (1) دون ذكر الرقم (1) في حالة وجود مجموعة المثل في البنزين مع مجاميع معوضة اخرى فتأخذ ذرة كاربون الحلقة التي تحمل مجموعة المثل رقم (1) دون الاشارة اليه.



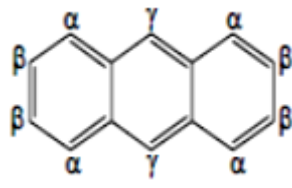
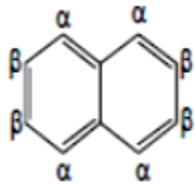
عندما تكون المجاميع المعوضة متماثلة فيجب ذكر الرقم (1) .

تنشأ من مجموعة الأريل Aryl من حذف ذرة هيدروجين من المركب الأروماتي (بنزين نقي أو معوض) ويرمز لها بالرمز Ar أما مجموعة الأريل الناشئة عن رفع ذرة هيدروجين من حلقة البنزين النقية فتعرف حينها بمجموعة الفينيل phenyl ويرمز لها بالرمز ph . وتنشأ من مجموعة البنزايل benzyl من حذف ذرة هيدروجين من كاربون التولوين خارج الحلقة .



وعندما توجد على الحلقة مجموعتان معوضتان نستعمل المقاطع (أورثو -o - ortho (ميتا- m - Meta) و (بارا - p - Para) للدلالة على الموقعين النسبيين للمجموعتين ortho - تعني مجموعتين متجاورتين على الحلقة ، Meta - تعني مجموعتين متبادلتين على الحلقة

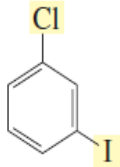
أما Para فتعني وجود مجموعتين متقابلتين على الحلقة وفي هذا النظام يتم الاستغناء عن استعمال الأرقام .



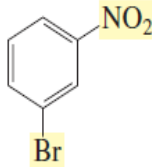
1,2 → ortho , 1,3 → meta , 1,4 → para

1,5 → meta , 1,6 → ortho , 1,7 → ortho

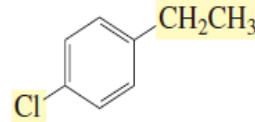
1,8 → ortho , 2,6 → ortho , 2,7 → ortho



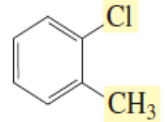
1-chloro-3-iodobenzene
meta-chloriodobenzene



1-bromo-3-nitrobenzene
meta-bromonitrobenzene

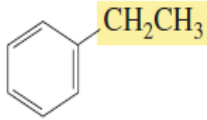


1-chloro-4-ethylbenzene
para-chloroethylbenzene

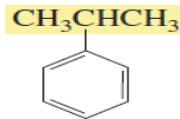


2-chlorotoluene
ortho-chlorotoluene

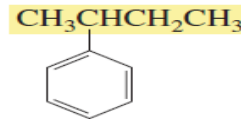
أما إذا وجدت أكثر من مجموعتين على الحلقة فيجب استعمال الأرقام . ويمكن تعويض مختلف المجاميع الأليفاتية على الحلقة الأروماتية لتكوين سلسلة متشاكلية (متجانسة) مثلاً :-



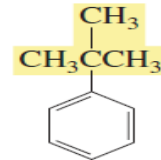
ethylbenzene



isopropylbenzene
cumene



sec-butylbenzene

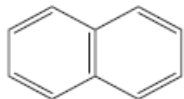


tert-butylbenzene

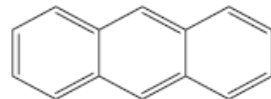
وتتكون سلسلة أخرى من المركبات الأروماتية بتعويض مجموعة phenyl : مثل مركب الـ

(biphenyl ph-ph)

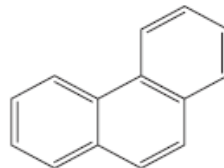
وهناك سلسلة من المركبات الأروماتية تنشأ من التحام الحلقات الأروماتية وتسمى بـ الحلقات الملتحمة Fused Rings



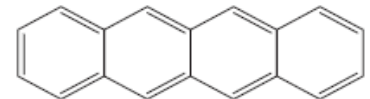
naphthalene



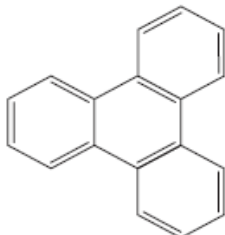
anthracene



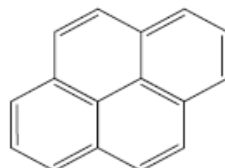
phenanthrene



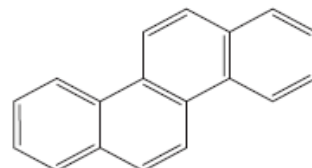
tetracene



triphenylene



pyrene



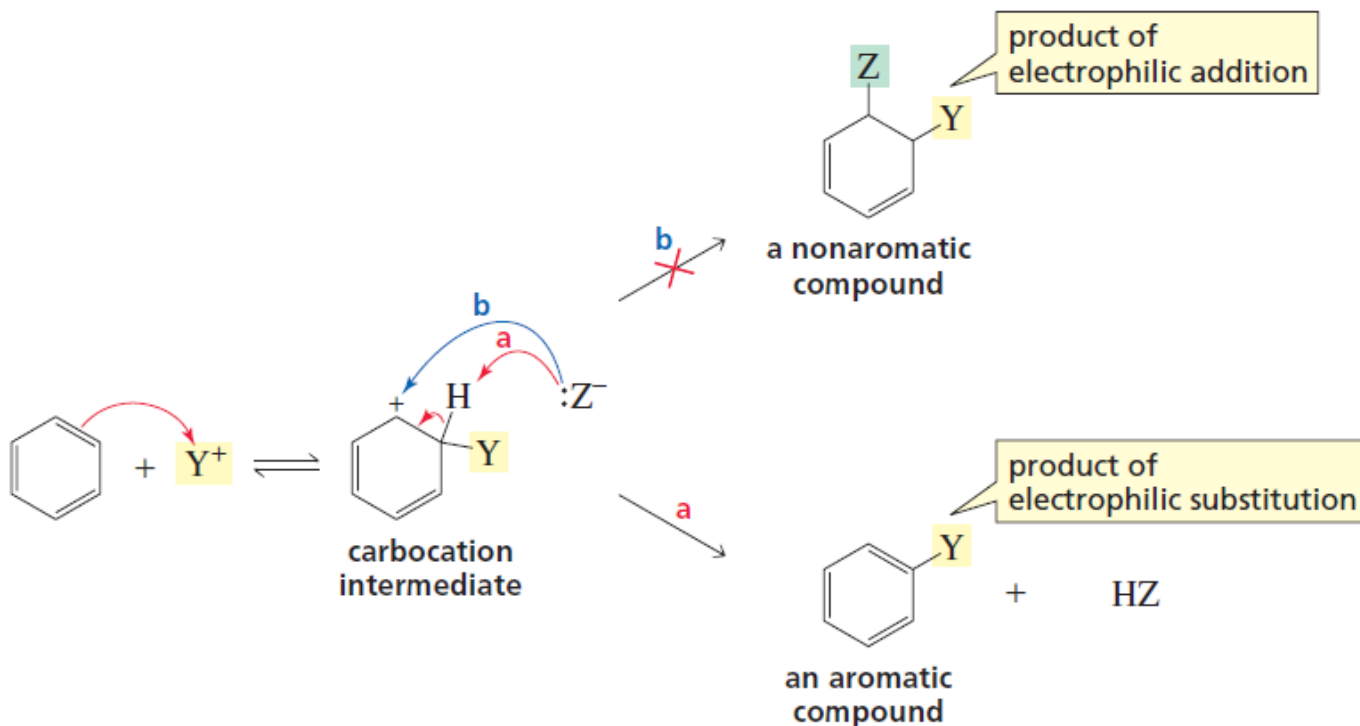
chrysene

الخواص الفيزيائية للمركبات الأروماتية *Physical Properties*

تقترب درجات غليان المركبات الأروماتية من درجات غليان السايكلوالكانات المقابلة . وهي مركبات عديمة أو ضعيفة القطبية (حيث تنجذب الاصرة القطبية للجزيئات الخرى قليلاً من قبل الكترولونات π للحلقات الأروماتية . لذلك فان بعض المركبات الأروماتية التي لا تذوب في الألكانات غير القطبية تذوب في المركبات الأروماتية .

الخواص الكيميائية للمركبات الأروماتية (التفاعلات)

تدخل المركبات الأروماتية (وعلى رأسها البنزين) تفاعلات التعويض (الاستبدال) الألكتروفيلي مع كواشف باحثة عن الألكتروونات (كواشف موجبة Y^+) لوجود اواصر مزدوجة وسحابة الكترونية فوق وتحت حلقة البنزين فالبنزين مقاوم لتفاعلات الاضافة لان ذلك يتطلب كسر أصرة الرنين π وفقدان الأروماتية والأستقرارية.



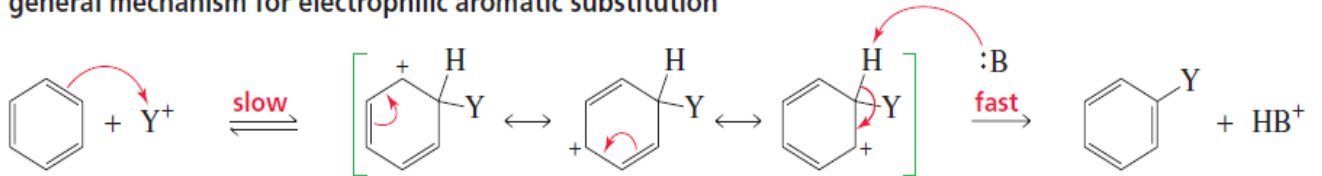
وشروط تفاعل التعويض الألكتروفيلي هي:

- وجود أو تكوين كواشف باحثة عن الألكتروونات Y^+ .
- احلال (تعويض) الكاشف الباحث عن الألكتروونات بدل ذرة هيدروجين على الحلقة الأروماتية



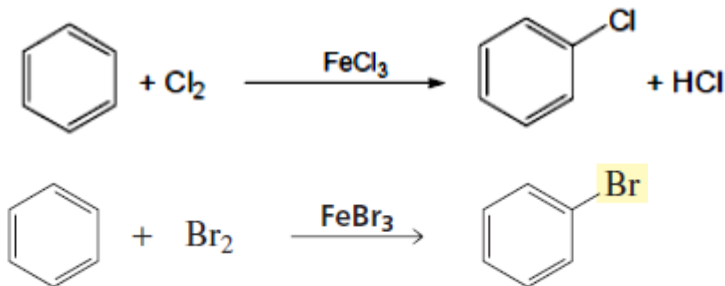
ويتم تفاعل الاضافة الألكتروفيلية وفق الميكانيكية التالية :

general mechanism for electrophilic aromatic substitution



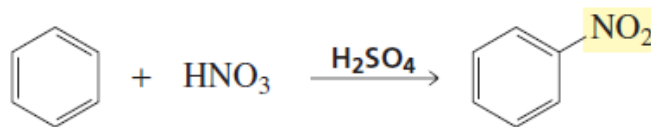
1 . تفاعل الهلجنة Halogenation

يتفاعل البروم Br_2 أو الكلور Cl_2 بوجود عامل مساعد $AlCl_3$ أو $FeCl_3$ مع البنزين مكوناً مشتق الهالوجين للبنزين مع تحرر HX .



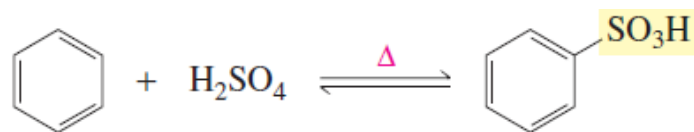
2 . تفاعل النترجة (النيترة) Nitration

يتفاعل البنزين مع حامض النتريك بوجود حامض الكبريتيك (خليط النترجة) ليعطي Nitro benzene بصورة رئيسية .



3 . تفاعل السلفنة Sulfonation

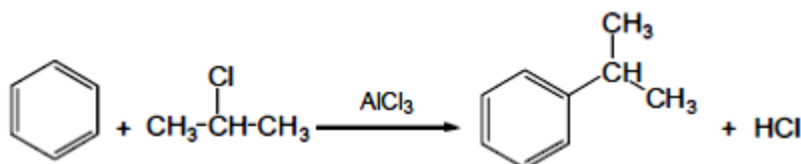
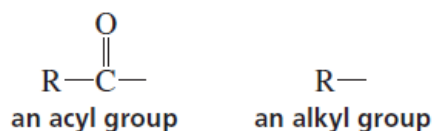
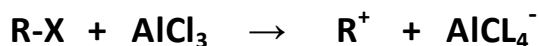
يتفاعل البنزين مع حامض حامض الكبريتيك المركز (الداخن) Fuming H_2SO_4 مكوناً Benzene sulfonic acid .



علماً بان هذا التفاعل عكسي اي انه بالتحلل المائي لـ Benzene sulfonic acid نسترجع حلقة البنزين وهذه الخطوة مفيدة في التحضيرات العضوية Organic Synthesis ، وتسمى هذه العملية بـ ازالة مجموعة السلفونيك Desulfonation .

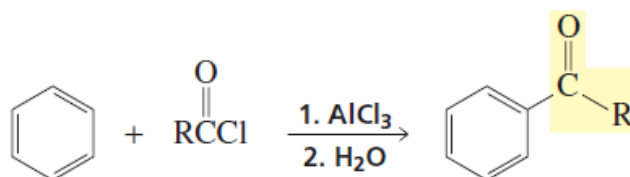
4 . تفاعل الالكلة بطريقة (فريدل - كرافت) سلفنة Friedel-Crafts Alkylation

يتفاعل البنزين مع هاليد الكيل $R-X$ بوجود عامل مساعد $AlCl_3$ حيث يتم اخال مجموعة الألكيل R الى الحلقة الأروماتية عندما يكون R^+ أيون كاربونيوم فيتكون الكيل بنزين . يعمل العامل المساعد $AlCl_3$ على سحب الـ X من $R-X$ محرراً R^+ .



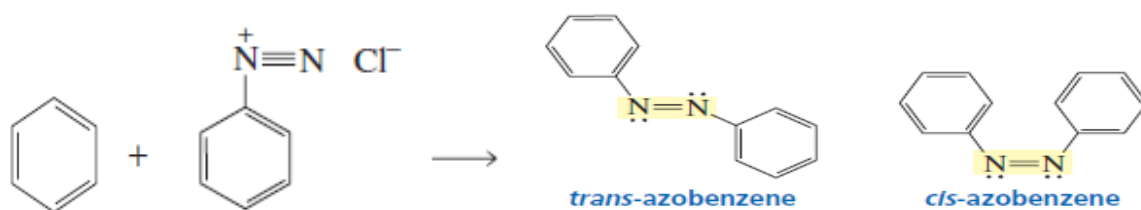
5 . تفاعل الايسيلة بطريقة (فريدل - كرافت) سلفنة Friedel-Crafts Acylation

يتم ادخال مجموعة الأسيل acyl group الى حلقة البنزين بنفس طريقة فريدل - كرافت للألكلة بتفاعل البنزين مع هاليدات الاسيل (الحامض) acyl halides بوجود عامل مساعد $AlCl_3$ (له نفس التأثير) :



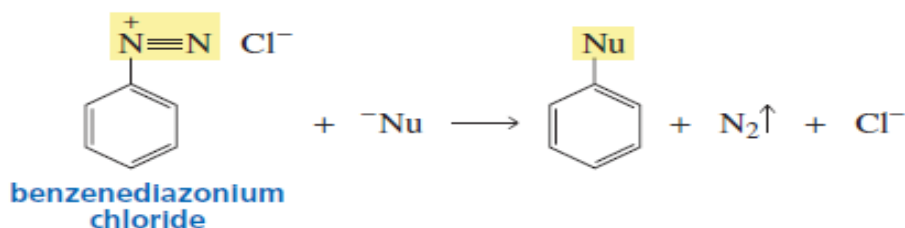
6 . تفاعل الازدواج مع املاح الديازونيوم Coupling with Diazonium ions

تتفاعل املاح الديازونيوم مع البنزين أو أحد مشتقاته مكونة اصباغ الازو بنزين Azobenzene Dyes



Diazonium salt

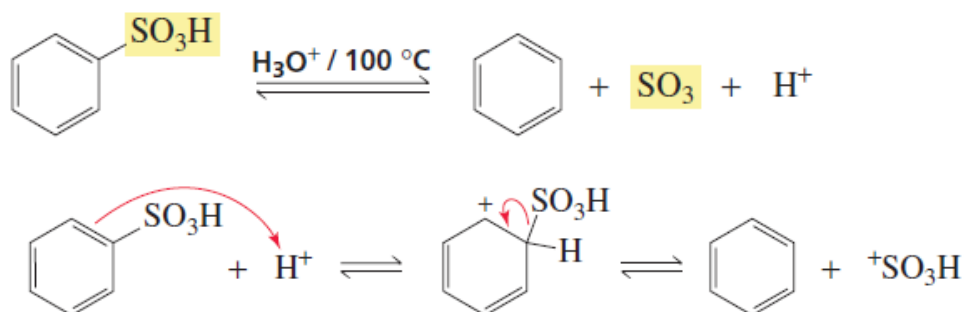
يمكن لملاح الديازونيوم ان يعاني تفاعل تعويض نيوكليوفيلي مع Nu^- مثل (I, OH, ph, Br, CN) او ان يتفاعل مع H_3PO_2 فيفقد N_2 وترجع حلقة البنزين .



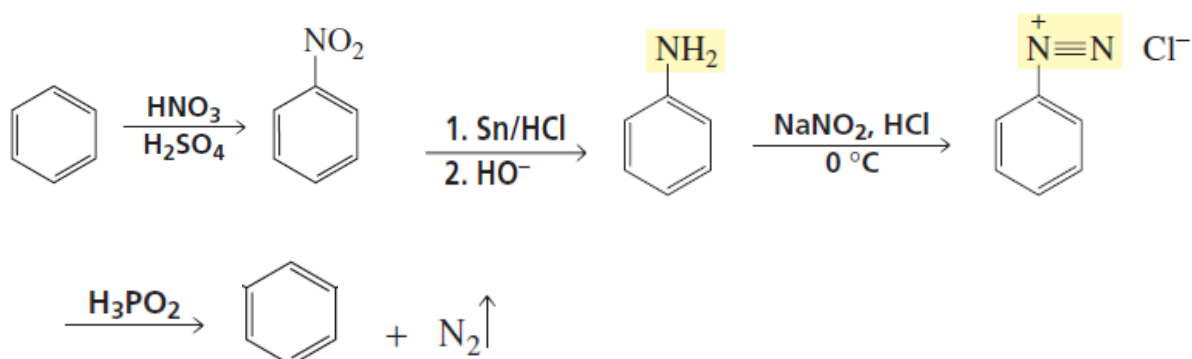
7 . ارجاع حلقة البنزين

يتم الحاجة لإرجاع حلقة البنزين من احدى المجاميع المعوضة عليها لأغراض التحضير العضوي Organic Synthesis ومن هذه الطرق :

أ. عملية ازالة مجموعة السلفونيك Desulfonation



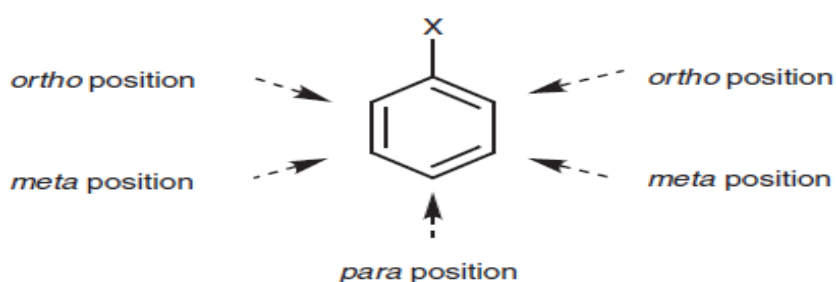
ب. عبر سلسلة تفاعلات (النتيجة ثم الاختزال وتكوين الأمين بعدها تحويله الى ملح دايازونيوم ومن ثم التخلص من N₂ بواسطة حامض Hypophosphorous H₃PO₂ .



التعويض الثنائي في حلقة البنزين Disubstitution

ان تفاعلات التعويض الألكتروفي التي تستطيع ان تدخلها حلقة البنزين ينتج عنها امكانية ادخال عدد

محدود من المجاميع على الحلقة الأروماتية مباشرة مثل مجاميع (R-C=O , SO₃H , X, R , NO₂) . اما المجاميع الاخرى مثل (NH₂ , NR₂ , OH , CN , COOH) فلا يمكن ادخالها مباشرة على حلقة البنزين ، لذلك يجب اتباع طرق غير مباشرة يمكن من خلالها ادخال مجموعتين أو أكثر في حلقة البنزين والحصول على مشتق ثنائي أو ثلاثي :



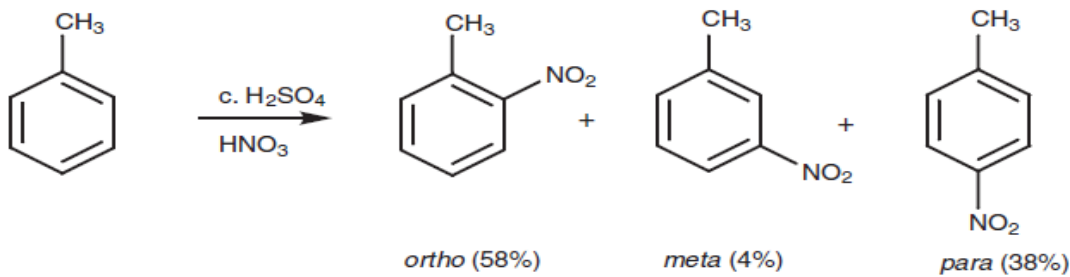
لغرض تعيين موقع المشتقات المرغوبة في حلقة البنزين احادية التعويض باستعمال سلسلة تفاعلات مناسبة ، من الضروري التعرف على بعض القواعد التي تتحكم بعملية التوجيه

Orientation

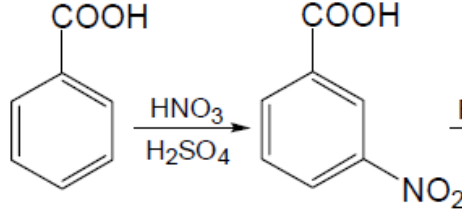
التوجيه Orientation

عند تحضير مشتق للبنزين ثنائي التعويض ، نتوقع الحصول على مزيج من مشتقات الأورثو o ، الميتا m والبارا p والواقع انه عند ادخال مجموعة ثنائية في الحلقة الأروماتية تتكون المشتقات الثلاثة الممكنة ولكن بنسب ومقادير مختلفة .

مثلا عند نترجة التولوين نحصل على كميات متساوية من مشتقي الأورثو والبارا بالإضافة الى كمية صغيرة من مشتق الميتا كما في أدناه :



اما عند نترجة حامض البنزويك ، فنحصل على مشتق الميتا كنتاج رئيسي :

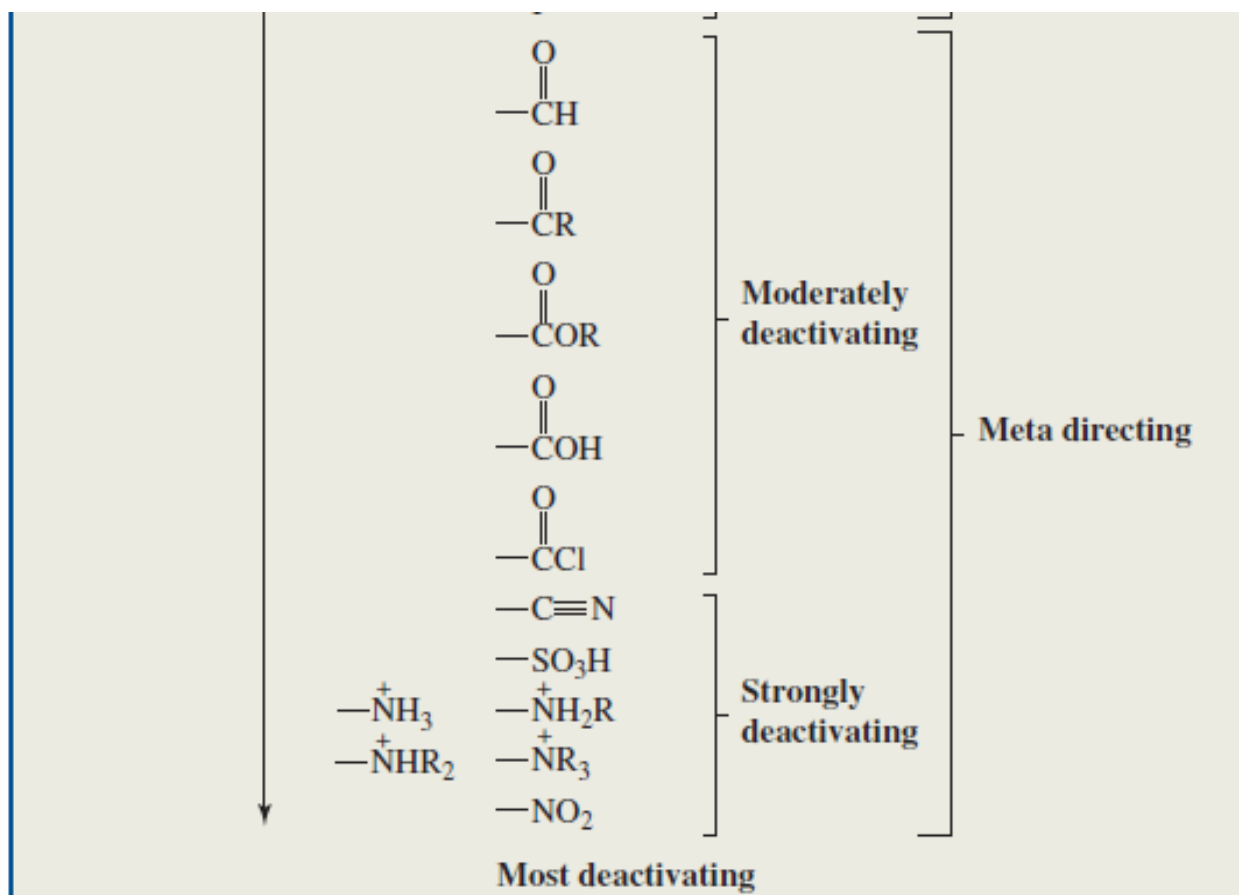
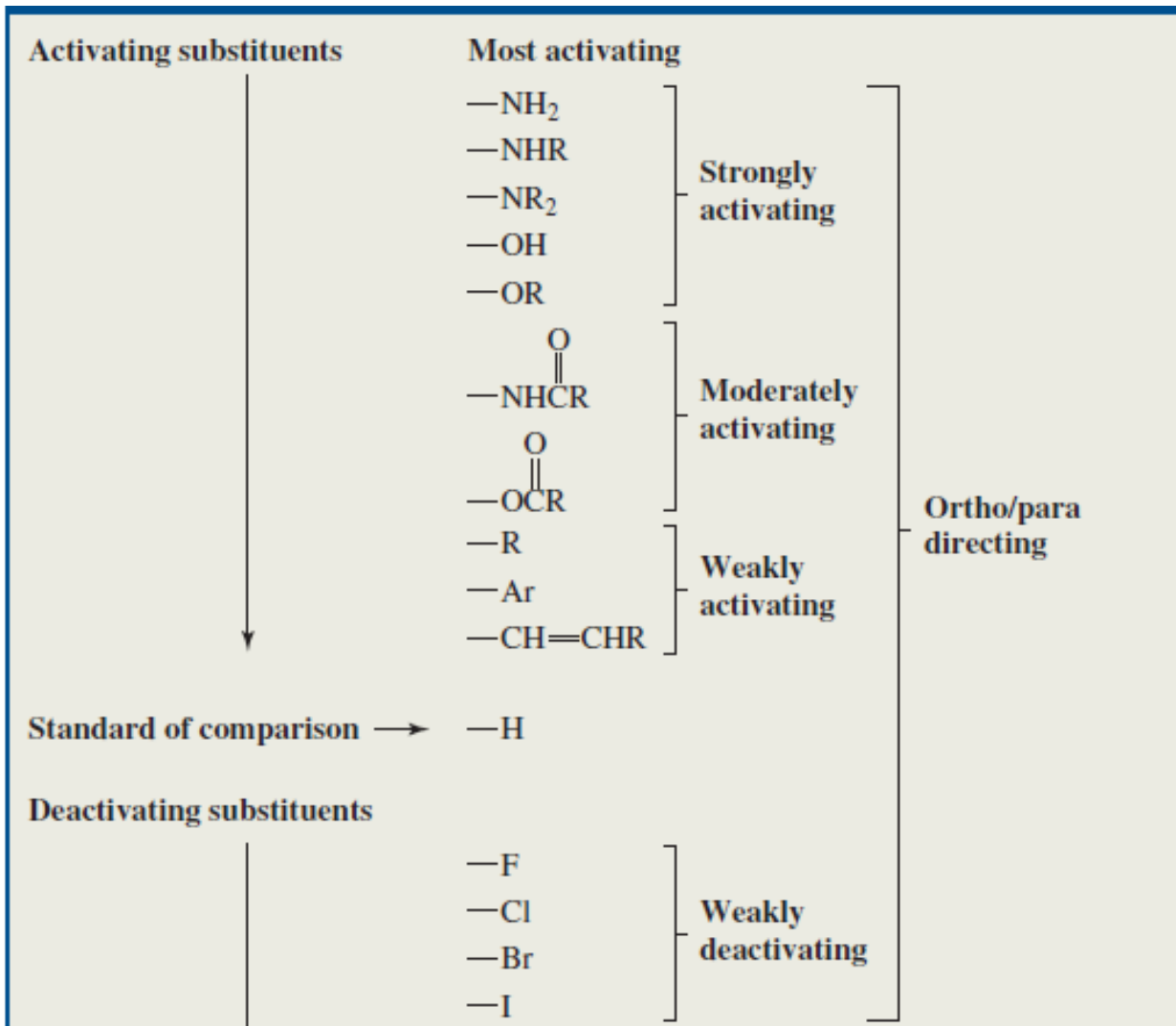


نستنتج من هذين المثالين وغيرها من تفاعلات المركبات الأروماتية بان الموقع الذي تحتله المجموعة الثانية يعتمد على طبيعة المجموعة الاولى الموجودة فعلاً في الحلقة وهذا ما يؤثر على طبيعة تفاعل التعويض الأروماتي وكذلك على سهولة احلال المجموعة الثانية على الحلقة .

تعرف المجاميع التي توجه المجموعة الثانية الى مواقع الأورثو والبارا بـ **المجاميع الموجهة نحو الأورثو والبارا, o,p directing Group** . وتعرف المجاميع التي توجه المجموعة الثانية الى موقع الميتا بـ **المجاميع الموجهة نحو الميتا meta directing Group** .

وتمتاز المجاميع الموجهة نحو الأورثو والبارا (باستثناء مجاميع الفينيل والالكيل) بوجود زوج الكترونات غير مشتركة على الذرة المرتبطة بالحلقة الأروماتية .

اما المجاميع الموجهة نحو الميتا فتمتاز بوجود شحنة موجبة كلية او جزئية وفي كثير من المجاميع الموجهة نحو الميتا نجد الذرة المرتبطة بالحلقة ترتبط كذلك باصرة مزدوجة مع ذرة اخرى ذات سالبية كهربائية عالية . وأدناه جدول بالمجاميع الموجهة نحو (الأورثو والبارا) والمجاميع الموجهة نحو الميتا .



ان المجاميع الموجهة نحو الاورثو والبارا تزيد من فعالية الحلقة الاروماتية بحيث ان تفاعل التعويض الثاني (مثلاً نترجة التولوين) سيكون اسرع من نترجة حلقة البنزين النقية (عدا الهالوجينات فانها بالرغم من كومتها توجهلاورثو البارا فانها تقلل من فعالية الحلقة) .

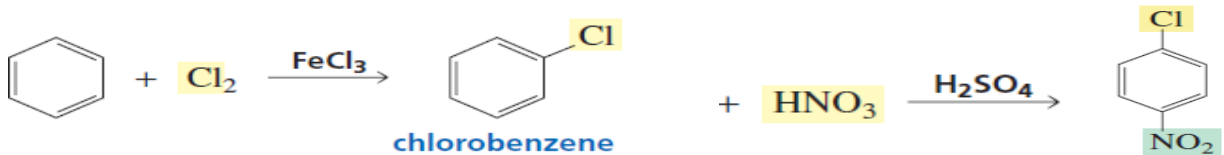
أما المجاميع الموجهة نحو الميتا فأنها تخفض (تقلل) من فعالية الحلقة الاروماتية تجاه تفاعلات التعويض الالكتروفيلي .

اما المجاميع الموجهة نحو الاورثو والبارا هي ذات الاسبقية والارجحية في التفاعلات بالمحصلة (صافي التأثير يكون لصالحها) .

علاقة التوجيه بالتحضير الكيميائي

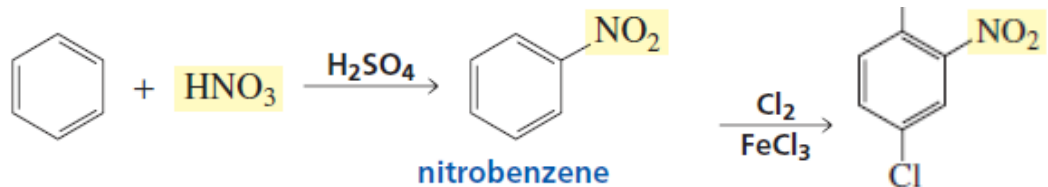
هنالك أمثلة توضح المسار (الطريقة) الواجب اتباعها للحصول على مركب أورماتي بأعلى منتج .فلو فرضنا أننا اردنا تحضير p-Chloro Nitro Benzene من البنزين . فهل نعرض البنزين الى النترجة اولاً ثم الهلجنة أم بالعكس الهلجنة ومن ثم النترجة .

الجواب يكون بما ان الناتج هو مشتق البارا فأن المجموعة الاولى التي تدخل على الحلقة يجب ان توجه المجموعة الثانية نحو موقع البارا اي انه المجموعة الاولى يجب ان تكون موجهة نحو الاورثو - البارا وهذا يعني ان البنزين يجب ان يهلجن اولاً :-

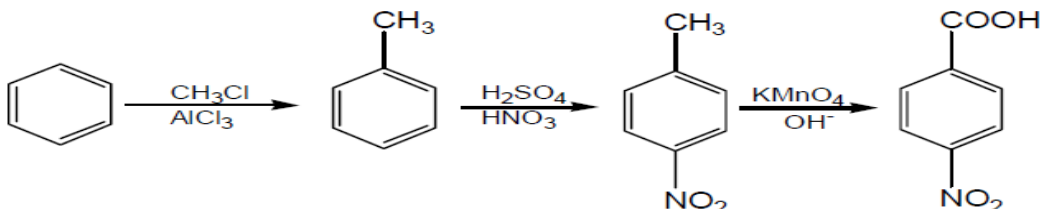


وفي هذا النوع من التمارين يفترض أنه يمكن فصل مزيج مشتقات الاورثو والبارا .

اما اذا تمت نترجة البنزين أولاً فأن مشتق الميتا كلورو نايترو بنزين سيكون الناتج الرئيسي لان مجموعة NO_2 موجهة نحو الميتا .



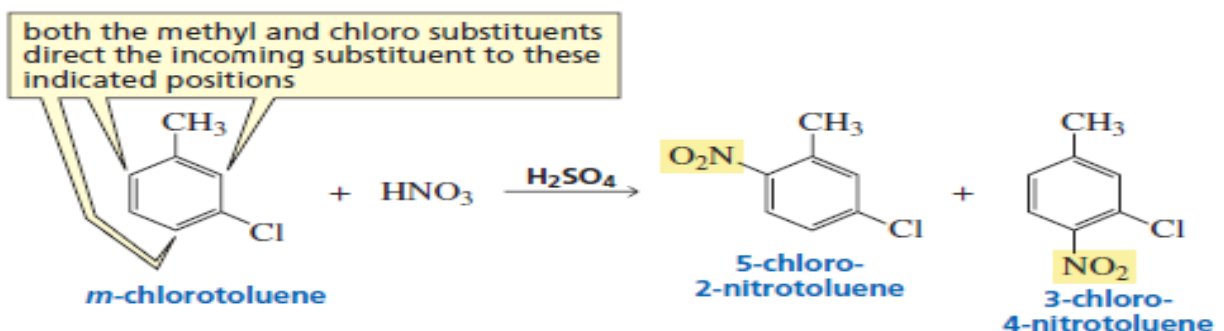
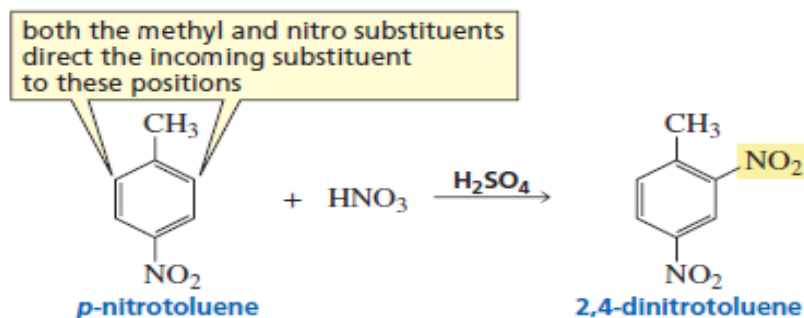
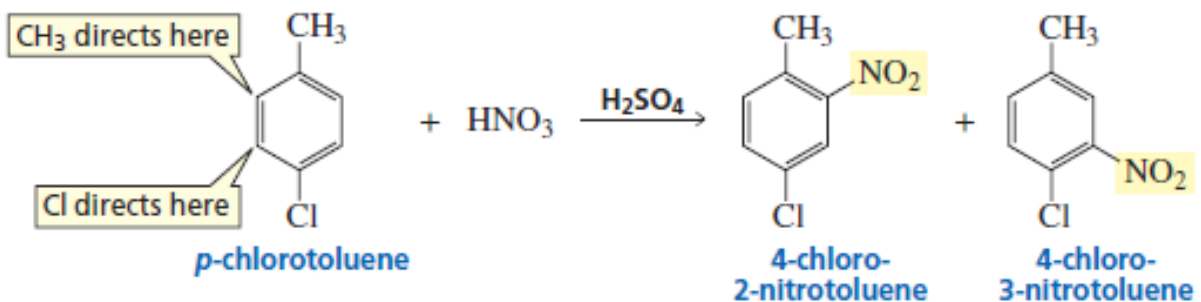
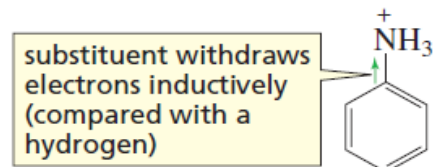
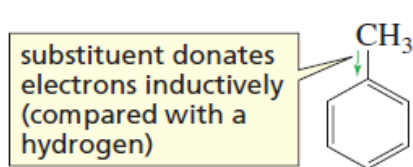
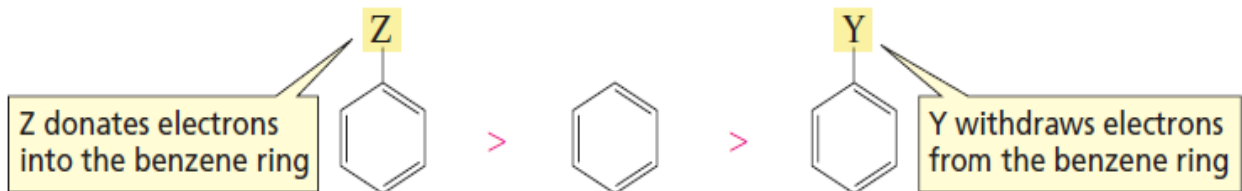
ولو اردنا تحضير p-nitrobenzoic acid فيتوجب تحضيره بثلاث خطوات



ومن الممكن تحضير مركبات ثلاثية أو متعددة التعويض من مشتقات البنزين ثنائية التعويض . حيث يتوجب الاخذ بنظر الاعتبار تأثير توجيه المجموعتين (ايهما أكثر فعالية يكون المشتق لصالحه) .

وفي بعض الاحيان توجه المجموعتان الموجدتان على الحلقة بنفس الموقع على الحلقة وبذلك نحصل على مشتق واحد ثلاثي التعويض .

relative rates of electrophilic substitution



س: ماهي الكواشف المستخدمة في كل من التحويلات التالية ؟

