

ع. محمد صوري

منشورات جامعة البعث

كلية الزراعة

الكيمياء العضوية

القسم النظري

تأليف

الدكتور

عبد الإله العبدو

الدكتور

علي سليمان يوسف

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية

٢٠٠٢ - ٢٠٠١

لطلاب السنة الأولى

الفصل الأول

تعرف بالكيمياء العضوية بأنها العلم الذي يهتم في دراسة المركبات الكربونية
التي تتكون من أصل طبيعي أو كانت مخبرية صناعياً

١ - مدخل إلى الكيمياء العضوية

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

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

و تختلف المركبات العضوية عن المركبات اللاعضوية بما يلي :

- ١ - غالبية المركبات اللاعضوية مركبات صلبة ذات درجات حرارة انصهار مرتفعة، بينما القسم الأكبر من المركبات العضوية ذات درجات حرارة انصهار منخفضة وهي إما (غازية أو صلبة أو سائلة).
- ٢ - تجري التفاعلات العضوية ببطء وفي أكثر من اتجاه.
- ٣ - تتخرب المركبات العضوية عند درجات الحرارة المرتفعة ويتأكسد الكثير منها بالهواء الجوي.

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

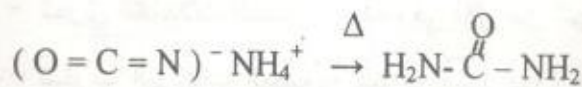
ظهر أول تصنيف للمركبات الكيميائية في كتاب (ليميري) في عام ١٦٧٥ فقد صنفت حسب وجودها في المعادن و النباتات و الحيوانات ، ولكن هذا التصنيف لم يسمح بالفصل بين المركبات العضوية و اللاعضوية ، فمثلاً صنف حمض الكهرمان في مجموعة المركبات المعدنية و البوتاس صنف في مجموعة المركبات النباتية و فوسفات الكالسيوم في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

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

تم في عام ١٨٢٤ اصطناع حمض الأوكزاليك (الحمض)

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

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



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

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

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

٤٩١٣٤

ونتيجة لهذه الاكتشافات فقد إنهارت بذلك نظرية " القوة الحية " نتيجة .

وبتقدم العلم وتطور التقنيات فقد تم اصطناع الملايين من المركبات العضوية البسيطة والمعقدة مثل (البروتينات و السكريات والتريبتينات والبوليميرات والأنزيمات والهرمونات والفيتامينات) مخبرياً.

١ - ٢ - ميزات المركبات العضوية:

تتميز المركبات العضوية بالميزات التالية :

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

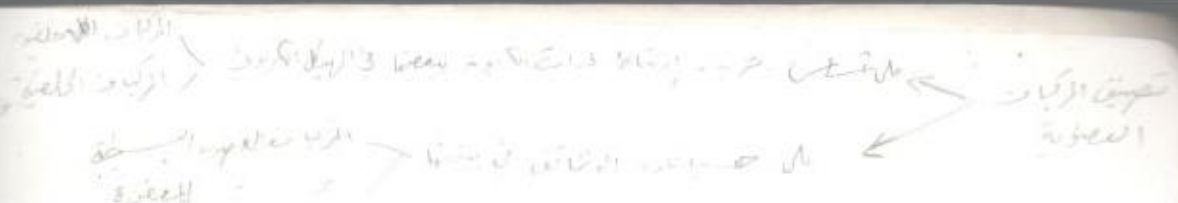
٢- تتمتع بظاهرة التماكب (الإيزوميرية) حيث أن العديد من المركبات العضوية لها نفس الصيغة الجزيئية إلا أن لها العديد من الصيغ المنشورة حيث تختلف عن بعضها البعض بالخواص الفيزيائية والكيميائية.

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

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



وعند زيادة عدد ذرات الكربون والكبريت والأكسجين في المركبات المختلفة له .



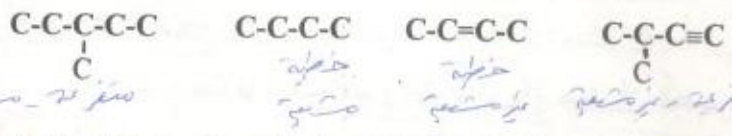
ويؤدي تسخينها إلى درجة حرارة أعلى من 400 درجة مئوية إلى تفككها تفككاً جزئياً أو كاملاً و تتفحم .

- ٥ - الروابط في المركبات العضوية هي روابط مشتركة .
- ٦ - تتفاعل المركبات العضوية مع بعضها البعض ببطء وقد يدوم التفاعل لعدة ساعات أو لعدة أيام .

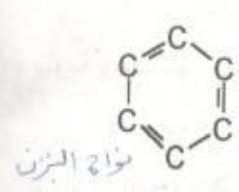
١- ٣ - تصنيف المركبات العضوية :

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

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

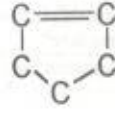
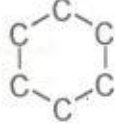


٢- المركبات الحلقية (المركبات ذات السلاسل الكربونية المغلقة)
 وتقسم إلى:

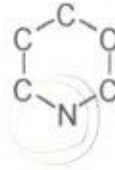
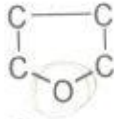


أ- المركبات العطرية : تتميز باحتواء جزيئاتها على مجموعة حلقية من ست ذرات كربون غير مشبعة تسمى بنواة البنزين العطرية :

ب- المركبات الحلقية الأليفاتية : تتميز هذه المركبات عن بعضها البعض بعدد ذرات الكربون في حلقاتها و هي إما أن تكون مشبعة أو غير مشبعة وذلك تبعاً لنوع الروابط بين ذرات الكربون فيها:

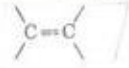

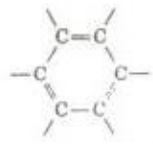
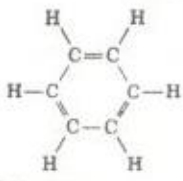
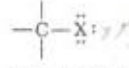
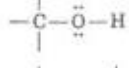
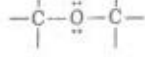
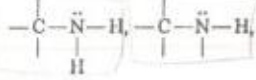
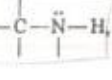
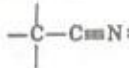
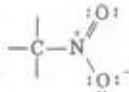
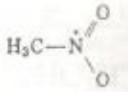
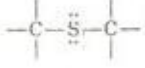

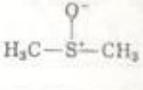


٣ - المركبات الحلقية غير المتجانسة (المتغايرة): تحتوي هذه المركبات في جزيئاتها على حلقات مكونة من ذرات الكربون بالإضافة إلى ذرات من عناصر أخرى (كالأوكسجين والنيتروجين والكبريت و غيرها).



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

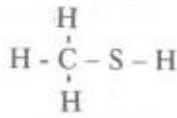
- ١- المركبات العضوية البسيطة: وهي التي تحوي على زمرة وظيفية واحدة في الجزيء الواحد مثل: الميثانول و الميثيل أمين و الميثان تيول..... الخ .
 - ٢- المركبات العضوية المعقدة: وهي تلك التي تملك في جزيئاتها أكثر من زمرة وظيفية مثل الغليكولات ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) وهيدروكسي حموض العضوية وحموض الأمينية..... و غيرها.
- ويحوي الجدول التالي عدداً من الزمر الوظيفية الرئيسة في الكيمياء العضوية:

Family name	Functional group structure*	Simple example	Name ending
$C-C$ Alkane	(Contains only C-H and C-C single bonds)	CH_3CH_3	-ane Ethane
$C=C$ Alkene		$H_2C=CH_2$	-ene Ethene ^d (Ethylene)
$C\equiv C$ Alkyne		$H-C\equiv C-H$	-yne Ethyne (Acetylene)
<u>Arene</u> Benzene			None Benzene
$C-X$ Halide	 (X = F, Cl, Br, I)	H_3C-Cl	None Chloroethane
$C-OH$ Alcohol		H_3C-O-H	-ol Methanol
$C-O-C$ Ether		$H_3C-O-CH_3$	ether Dimethyl ether
$C-NH_2$ Amine	 	H_3C-NH_2	-amine Methylamine
$C\equiv N$ Nitrile		$H_3C-C\equiv N$	-nitrile Ethanenitrile (Acetonitrile)
$C-NO_2$ Nitro			None Nitromethane
$C-S-C$ Sulfide		$H_3C-S-CH_3$	sulfide Dimethyl sulfide
$C-S_2-C$ Sulfoxide			sulfoxide Dimethyl sulfoxide

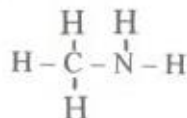
Family name	Functional group structure ^a	Simple example	Name ending
$C-S-C$ Sulfone	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-S-C- \\ \\ :O: \end{array}$	$H_3C-S(=O)_2-CH_3$	sulfone Dimethyl sulfone
$C-SH$ Thiol	$\begin{array}{c} : \\ \\ -C-S-H \\ \\ : \end{array}$	H_3C-SH	-thiol Methanethiol
$C=O$ Carbonyl	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C- \end{array}$		
$C-C-H$ ① Aldehyde	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-C-H \\ \\ : \end{array}$	$H_3C-C(=O)-H$	-al Ethanal (Acetaldehyde)
$C-C-C$ ② Ketone	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-C-C- \\ \quad \\ : \quad : \end{array}$	$H_3C-C(=O)-CH_3$	-one Propanone (Acetone)
$C-C-OH$ ③ Carboxylic acid	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-C-OH \\ \\ : \end{array}$	$H_3C-C(=O)-OH$	-oic acid Ethanoic acid (Acetic acid)
$C-C-O-C$ ④ Ester	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-C-O-C- \\ \quad \\ : \quad : \end{array}$	$H_3C-C(=O)-O-CH_3$	-oate Methyl ethanoate (Methyl acetate)
$C-C-NH_2$ ⑤ Amide	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-C-NH_2 \\ \\ : \end{array}$	$H_3C-C(=O)-NH_2$	-amide Ethanamide (Acetamide)
	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-C-N-H \\ \\ : \end{array}$		
	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-C-N- \\ \\ : \end{array}$		
Carboxylic acid chloride	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-C-Cl \\ \\ : \end{array}$	$H_3C-C(=O)-Cl$	-oyl chloride Ethanoyl chloride (Acetyl chloride)
Carboxylic acid anhydride	$\begin{array}{c} :O: \quad :O: \\ \quad \\ -C-C-O-C-C- \\ \quad \\ : \quad : \end{array}$	$H_3C-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$	-oic anhydride Ethanoic anhydride (Acetic anhydride)

١ - ٤ - الصيغة المنشورة:

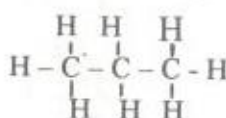
نوضح كتابة الصيغة المنشورة على الأمثلة التالية :



الميثان تيول



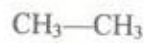
الميثيل أمين



البروبان

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

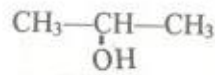
يلاحظ أنه عند إزدياد عدد ذرات الكربون في المركب يزيد من صعوبة كتابة الصيغة المنشورة إذ تغدو الصيغة معقدة و كبيرة الحجم لذا تمثل هذه الجزيئات بالصيغ نصف المنشورة وهي الأكثر إستخداماً في الكيمياء العضوية :



الميثان

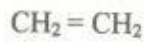
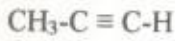
الإيثان

البروبانول - ١



البروبانول - ٢

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



البروبين

الإيثيلين

رابطة ثنائية

رابطة ثلاثية

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

لمعرفة طبيعة الروابط و عددها و عدد الحلقات التي يحتويها مركب ما

صيغته المجمل $C_xH_yN_zO$. يحسب عدد عدم الإشباع لهذا المركب بالعلاقة :

$$\text{عدد عدم الإشباع يساوي} = \left| X - \frac{Y}{2} + \frac{Z}{2} + 1 \right|$$

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

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

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

فإذا كان عدد عدم الإشباع :

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

و لا يحوي حلقات .

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

يحتوي على حلقة أليفاتية مشبعة .

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

ثنائيتين أو حلقة ورابطة ثنائية أو حلقتين أو رابطة ثلاثية .

مثال : أكتب جميع الصيغ المنشورة الموافقة للمركب ذي الصيغة المجملة

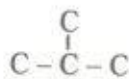
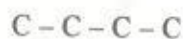


يحسب درجة عدم الإشباع :

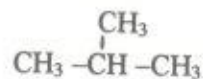
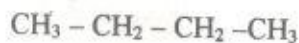
$$4 - 10/2 + 1 = 0$$

وهذا يعني أن المركب مشبع و غير حلقي .

أ - تكتب جميع الترتيب الممكنة لذرات الكربون :



ب - تشبع التكافؤات بالهيدروجين :



ن - بوتان

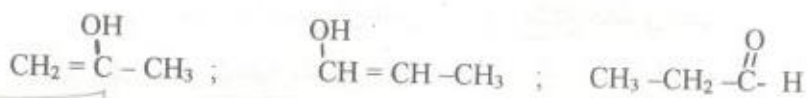
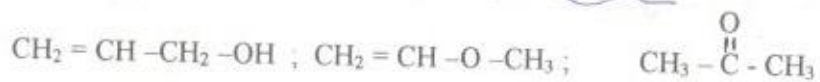
إيزو بوتان

مثال :

أكتب جميع الصيغ المنشورة المفتوحة الموافقة للصيغة الجزيئية C_3H_6O .

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

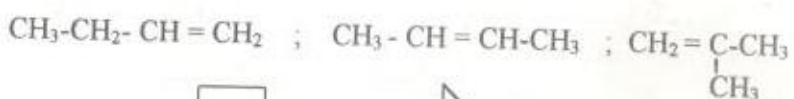
بما أن المطلوب هو كتابة الصيغ المنشورة المفتوحة ، فهذا يعني أن المركب يحتوي على رابطة ثنائية فقط :



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

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

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

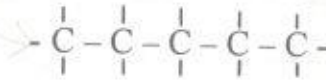


الفصل الثاني

النظرية الحديثة لبناء المركبات العضوية :

تقوم النظرية الحديثة لبناء المركبات العضوية على المبادئ التالية :

- ١ - تتحدد جميع خواص المركبات العضوية بخواص عنصر الكربون حيث يمكن للكربون أن يكون من أنماط تهجين مختلفة SP^3 ; SP^2 ; SP .
- ٢ - تتحد ذرات الكربون مع بعضها البعض بروابط مشتركة متينة مشكلة سلاسل كربونية طويلة حيث يؤدي ذلك إلى تنوع المركبات العضوية :



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



- ٤ - يتحدد التأثير المتبادل بين الذرات المرتبطة مباشرة ببعضها البعض في جزيئات المركبات العضوية بطبيعة الرابطة الكيميائية بين هذه الذرات ودرجة اختلاف كهر سلبيتها و درجة قطبيتها .
- ٥ - تتمتع المركبات العضوية بظاهرة التماكب (الإيزوميرية) .

الذرة تكون من مجموعة جسيمات : البروتونات ، النيوترونات ، الإلكترونات

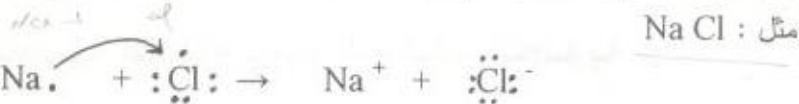
- الشحنة الموجبة في نواة الذرة تعبر عن عدد البروتونات الموجبة = العدد الذري ،
شحنة الشحنة السالبة تعادل الشحنة السالبة للإلكترونات الموجودة حول النواة .

- أما النيوترونات الموجودة مع البروتونات في النواة ، فهي مستقرة ، ولا تشارك في التفاعلات الكيميائية .

١ - ٢ : أنماط الروابط الكيميائية :

1 - **Ionic Bonds** - الرابطة الشاردية : توجد هذه الرابطة في الأملاح ، و هي نتيجة

تجاذب كهربائي ساكن قوي بين الشرجبة والشرسبة اللتين تشكلا الملح



وفي هذا النوع من الروابط تتخلى إحدى الذرتين (Na^+) في مثالنا عن

إلكترونها الوحيد الموجود في طبقتها الخارجية بصورة كلية ، حيث ينتقل إنتقالاً

كاملاً إلى الطبقة الألكترونية الخارجية للذرة الأخرى (Cl) في مثالنا . وليس

للملح في الحالة الصلبة بنية جزيئية ، بل أنه متشكل من شبكة بلورية ثلاثية

الأبعاد تتألف من شوارد موجبة وسالبة متجمعة على التناوب بحيث أن كل

شاردة تحاط على مسافات متساوية بشوارد ذات شحنة مخالفة . ويسبب هذا

التجمع روابط شاردية قوية ، ومقاومة جداً للتفكك بفعل الحرارة ، جاعلة الأملاح

بصورة عامة ذات درجات إنصهار وغليان مرتفعة جداً .

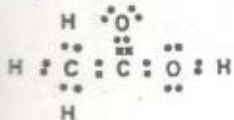
٢ - **Covalent Bonds** - الرابطة المشتركة : يتم ترابط الذرات في الجزيئات العضوية كما

هي الحال في الجزيئات المتناظرة بطريق المشاركة بزوج (كل ذرة تقدم

إلكترون واحد) أو زوجين (كل ذرة تقدم إلكترونين) أو ثلاثة أزواج (كل ذرة

تقدم ثلاثة إلكترونات تتوضع بين الذرتين . كما توضح الصيغ والمعادلات

التالية :



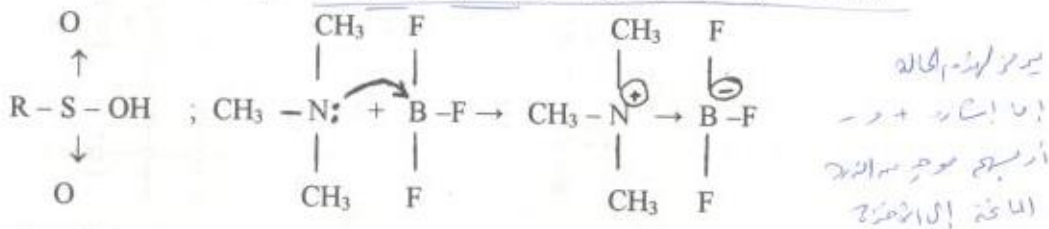
١٢

CH₃COOH

CH₃N

CH₃N

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



حموض السلفونيك

Electronegativity : ٤ - الكهرسلبية وقطبية الرابطة :

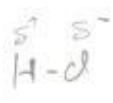
تعرف الكهرسلبية بأنها ميل ذرة أي عنصر إلى جذب الإلكترونات عند إسهامها بتشكيل الرابطة المشتركة. وتتوقف الكهرسلبية على مقدار الشحنة الموجبة لنواة الذرة و عدد الطبقات الإلكترونية في الذرة . وتزداد الكهرسلبية من الجهة اليسرى إلى الجهة اليمنى في أواخر الجدول الدوري لتصنيف العناصر ويتفق ذلك مع زيادة الشحنة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

قطبية الرابطة : إن التوزيع الإلكتروني اللامتناظر بين ذرتين مترابطتين

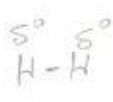
يؤدي إلى ما يسمى قطبية الرابطة . فعندما يكون طرفا رابطة ما مختلفين في الكهرسلبية فإن ذلك يجعل الإلكترونات المكونة للرابطة (بسيطة ، مضاعفة)

تقول عن هذه الرابطة أنها ذات صفة قطبية

يقصر بالقطبية، احتواء جزيء الرابطة الواحدة من جزيئين متماثلين
 حيث يكون هناك طرف موجب (جزيء مركزه الشحنة الموجبة) وطرف سالب (جزيء مركزه الشحنة
 السالبة) فهذا هو الجزيء القطبي. في الجزيء القطبي يكون هناك طرفين متماثلين في الشحنة.



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

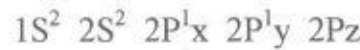


أما إذا كان طرفا الرابطة متماثلان (حالة $\text{O}_2, \text{H}_2, \text{Cl}_2$) فإن توزيع
 الكثافة الإلكترونية للرابطة يكون متناظرا، وبالتالي لا تظهر أية شحنات على
 طرفي الرابطة وتكون الرابطة غير قطبية.

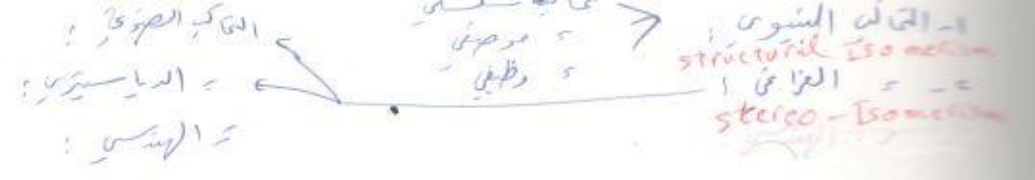
٢ - ٢ : روابط الكربون و المدارات الهجينة :

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

تكتب الصيغة الإلكترونية لذرة الكربون كما يلي :



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



ISOMERISM : التماكب : ٣ - ٢

Isomers

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

المركبات الفراغية

structural Isomerism : التماكب البنوي : ١ - ٣ - ٢

للتماكب البنوي عدة أنواع هي :

Chain Isomerism

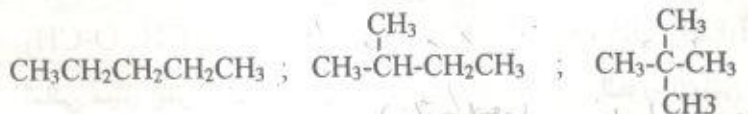
١ : تماكب هيكلية أو سلسلي : تختلف المتماكبات في هذا النوع من التماكب عن بعضها البعض بطريقة ترتيب أو ترابط ذرات الكربون فيها. وهكذا نجد للبتان متماكبين هيكلين (نظامي البوتان وإيزو البوتان) :



ن - بوتان (نظامي البوتان) إيزو البوتان (نظامي البوتان)

أما البنتان فإنه يوجد على شكل ثلاثة متماكبات هيكلية هي :

C₅H₁₂



ن - بنتان (النظامي البنتان) إيزو البنتان نيو البنتان

وهكذا يزداد عدد المتماكبات الموافقة لصيغة جزيئية ما بإزدياد عدد ذرات

الكربون المشكلة للهيكال الكربوني لها .

Position Isomerism

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

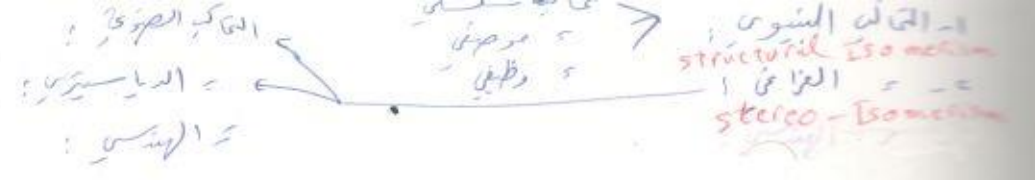
بتوضع الروابط الثنائية والثلاثية في السلسلة الكربونية وتوضع الوظيفة

C

الكيميائية فيها. مثال : C₄H₈

٢٣

C_nH_{2n}



2 - 3 : التماكب : Isomerism

Isomers

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

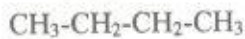
المركبات الفراغية

2 - 3 - 1 : التماكب البنوي : structural Isomerism

للتماكب البنوي عدة أنواع هي :

Chain Isomerism

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



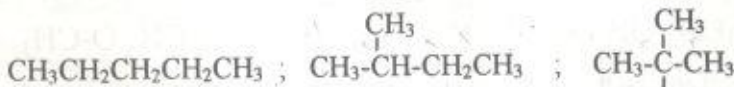
C_4H_{10}

ن - بوتان (النظامي البوتان)

إيزو البوتان (مثال الزائمي)

أما البنتان فإنه يوجد على شكل ثلاثة متماكبات هيكلية هي :

C_5H_{12}



ن - بنتان (النظامي البنتان)

إيزو البنتان

نيو البنتان

وهكذا يزداد عدد المتماكبات الموافقة لصيغة جزيئية ما بإزدياد عدد ذرات

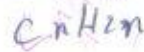
الكربون المشكلة للهيكلة الكربوني لها .

Position Isomerism

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

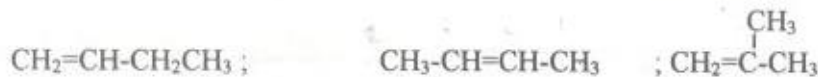
بتوضع الروابط الثنائية والثلاثية في السلسلة الكربونية وتوضع الوظيفة

الكيميائية فيها. مثال : C_4H_8



C₄H₈

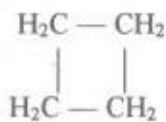
سلسلة مفتوحة



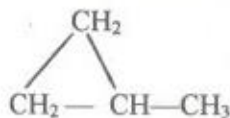
بوتن - ١ بوتن - ٢ إيزو بوتن

ولهذه المركبات غير المشبعة متماكبان حلقيان لهما نفس الصيغة C_4H_8

ولكن يختلفان عن بعضهما بالحلقة الموجودة في كل منهما :



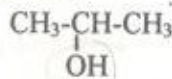
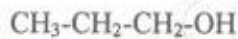
حلقي البوتان



ميتل حلقي البروبان

وفي المثال التالي نلاحظ الاختلاف في موضع الوظيفة الغولية :

للصيغة المجملية C_2H_6O أن تكتب :



غول أولي

غول ثانوي

Functional Isomerism

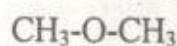
٣ - التماكب الوظيفي : تختلف المتماكبات عن بعضها البعض في هذا

النمط بالوظيفة الكيماوية وبالتالي بالخواص الكيماوية والفيزيائية مثال :

يمكن للصيغة المجملية C_2H_6O أن تكتب :



الغول الإيتلي



ثنائي ميتل إيتير



نملات الميتل

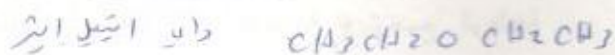


حمض الخل

مثال: $C_2H_4O_2$

نلاحظ هنا التغير في ترتيب ذرات الكربون بين المتماكبين.

مثال: $C_4H_{10}O$



٢٤



2 - 3 - 2 : التماكب الفراغي : Stereo-Isomerism

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

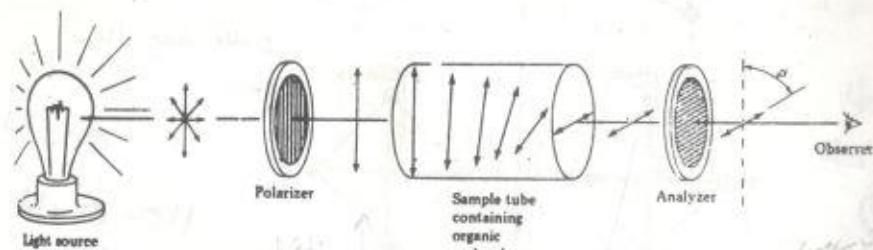
1 - التماكب الضوئي Optical Iso.

2 - التماكبات الدياستيرية Diastereomers

3 - التماكبات الهندسية (المقرونة و المفروقة) Geometric Isomerism

2 - 3 - 2 : التماكب الضوئي : Optical Isomerism

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

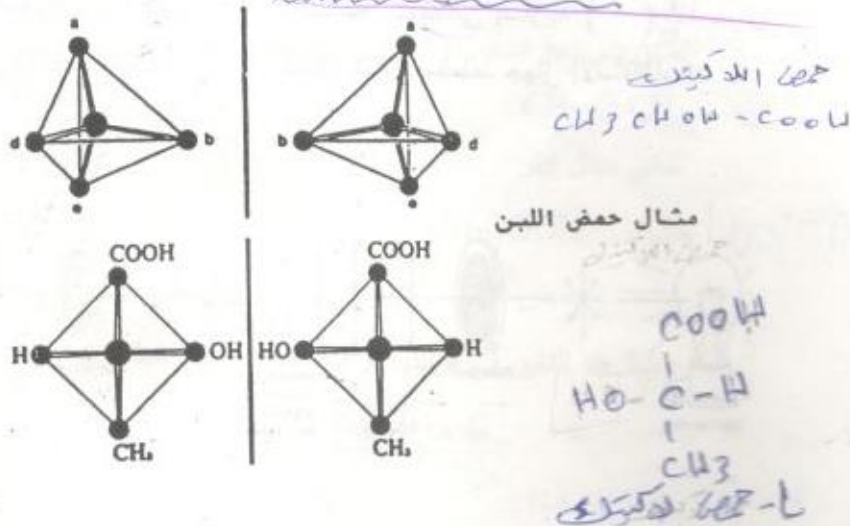


و لفهم التماكب الضوئي لابد من شرح نظرية الكربون رباعي الوجوه :

١ - نظرية الكربون رباعي الوجوه :

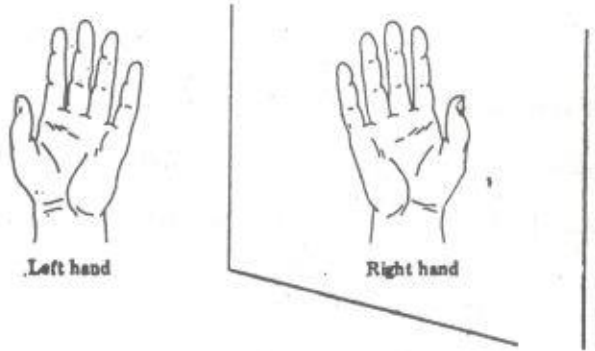
قدم فانت هوف عام ١٨٧٤ تفسيراً لظاهرة التماكب الضوئي معتمداً طبيعة ذرة الكربون رباعية الوجوه المنتظمة ، حيث أن من خواص رباعي الوجوه في حال إختلاف المتبادلات المرتبطة بذرة الكربون المركزية أن لا يحوي مستويًا تناظرياً و يمكن لهذا الجزيء أن يكون له نوعان من الترتيب الهندسية ويختلف الترتيبان عن بعضهما بإستحالة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

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



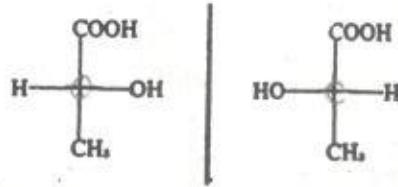
اليد اليمنى (+) Dextrorotatory
 اليد اليسرى (-) Levorotatory

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



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

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



D - Lactic acid

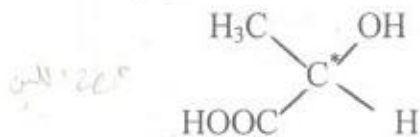
L - Lactic acid

٢ - المزيج الراسيمي: *Racemate mixture* (المزيج الراسيمي)
هو مزيج متساوي الجزيئات من متخايلين إثنين يحرف أحدهما مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين بينما يحرف المتخايل الآخر مستوي الضوء المستقطب نحو اليسار ، ولهذا فإن هذا المزيج لا يملك أية فعالية ضوئية بسبب

انعدام المحصلة الناتجة عن دوران المتخايلين ، *Racemisation*

٣ - مساقط فيشر :

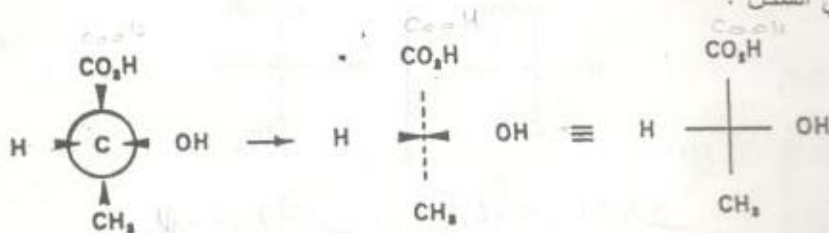
قدم فيشر طريقة لتمثيل الجزيء ذي البنية الثلاثية الأبعاد ، تقوم على إسقاط النماذج المجسمة للمركبات على مستوي الورق و سميت هذه الطريقة بمساقط فيشر ، وسنشرح هذه الطريقة من خلال المثال التالي (حمض اللبن) :



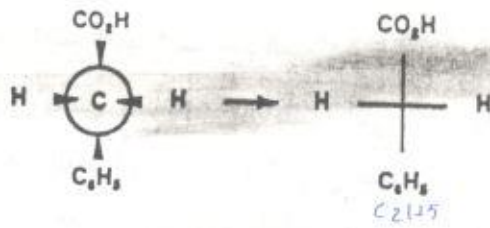
يوجه الجزيء بطريقة تصبح معها السلسلة الكربونية الرئيسة الأكثر طولاً $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH}$ على استقامة واحدة وشاقولية بالنسبة إلى الملاحظ على أن تبقى الزمرة الأوكسيجينية نحو الأعلى و تصبح الروابط $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$ على الاستقامة ذاتها أيضاً ولكن بصورة أفقية .

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

في الشكل :



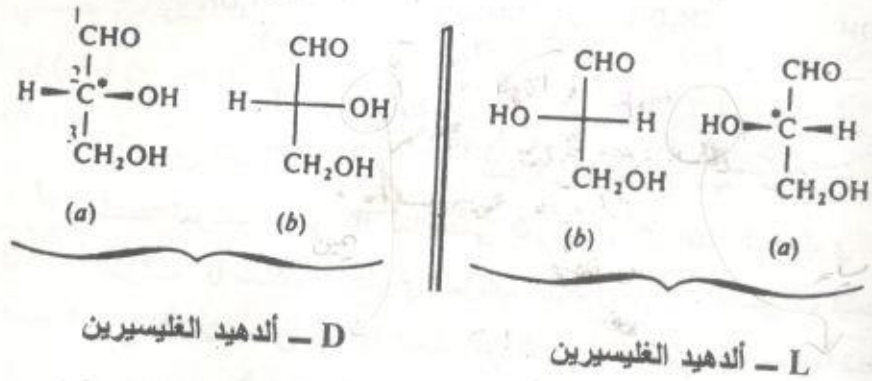
أما حمض فينيل الخل فيتمثل حسب فيشر كما يلي :



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



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



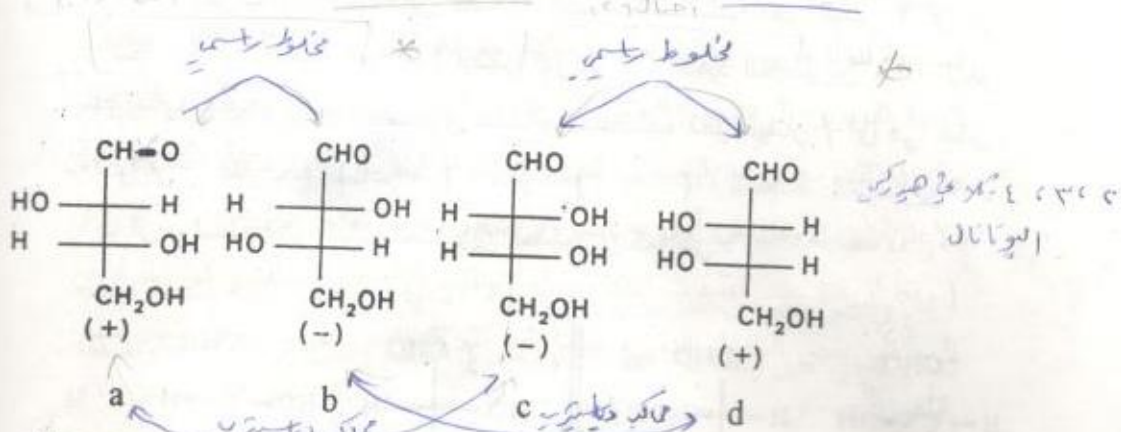
وقد سمي المسقطان الممثلان حسب فيشر بـ D وتعني (يميناً)
و L وتعني يساراً .

Diastereomers Iso: المتماكبات الدياستيرية: ٢ - ٢ - ٣ - ٢

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

١ - حالة ذرات الكربون اللامتناظرة المختلفة: بالمجموعات العنصرية

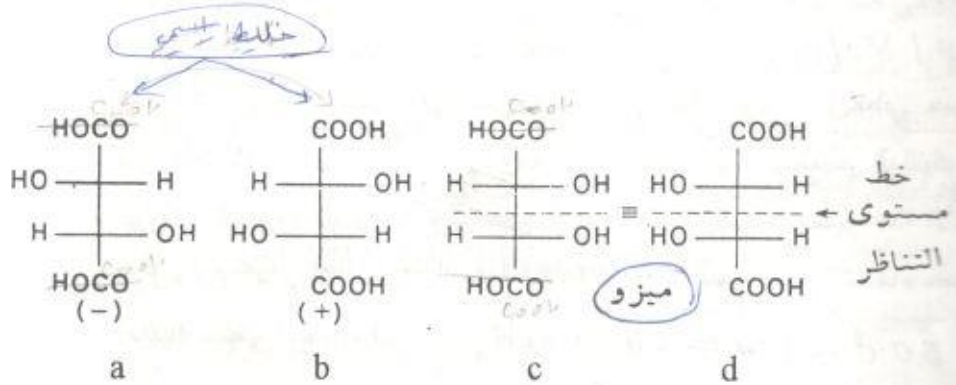
يعطى عدد المتماكبات الفراغية للمركبات بدلالة عدد ذرات الكربون
الامتناظرة فيها بالعلاقة 2^n حيث (ن) عدد ذرات الكربون اللامتناظرة في
الجزيء فالمركب (٢ ، ٣ ، ٤ - ثلاثي هيدروكسي البوتانال) مثلاً والذي يحتوي
على ذرتي كربون لا متناظرتين له أربعة متماكبات فراغية وهي :



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

٢ - حالة ذرات الكربون اللامتناظرة المتماثلة : بالأمثلة الوظيفية

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



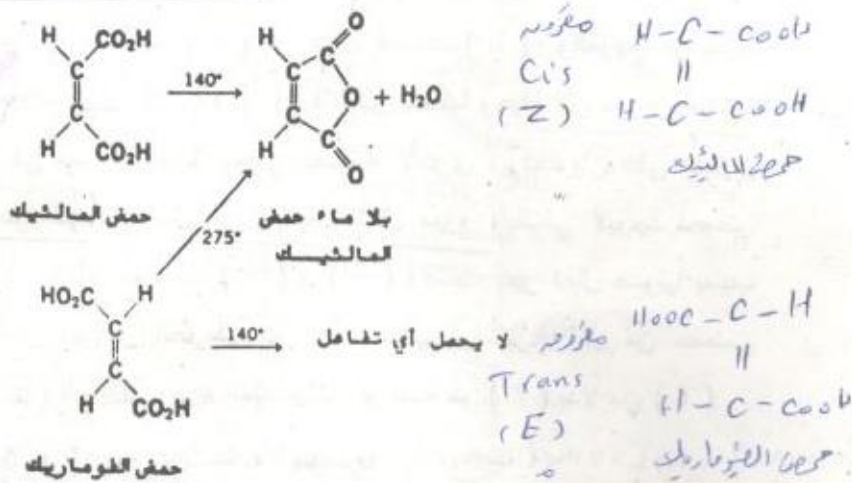
ونلاحظ أن المماكب (a) هو خيال المماكب (b) والمزيج هو خليط راسيمي . أما الصيغتان (c) و (d) فتمثلان مماكباً وحيداً لأن دوران أحدهما 180 درجة في مستوي الورق يعطي الصيغة الأخرى ، وتحتويان على مستوي تناظر . ندعو الجزيء المتناظر داخلياً بالشكل ميزو وبالتالي لا يوجد لحمض الطرطر سوى ثلاث متماكبات (+) و (-) والثالث غير فعال ضوئياً بسبب التناظر ، فميزو حمض الطرطر إذن هو مماكب دياستيري لكل من حمضي (+) و (-) الطرطر. وعدد المتماكبات الفراغية هو (3) بدلاً من (4) .

Geometric Isomerism : التماكب الهندسي : ٣ - ٢ - ٣ - ٢

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

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

المالتيك حسب المخطط التالي : $\text{H O O C} . - \text{CH} = \text{CH} - \text{C o o H}$



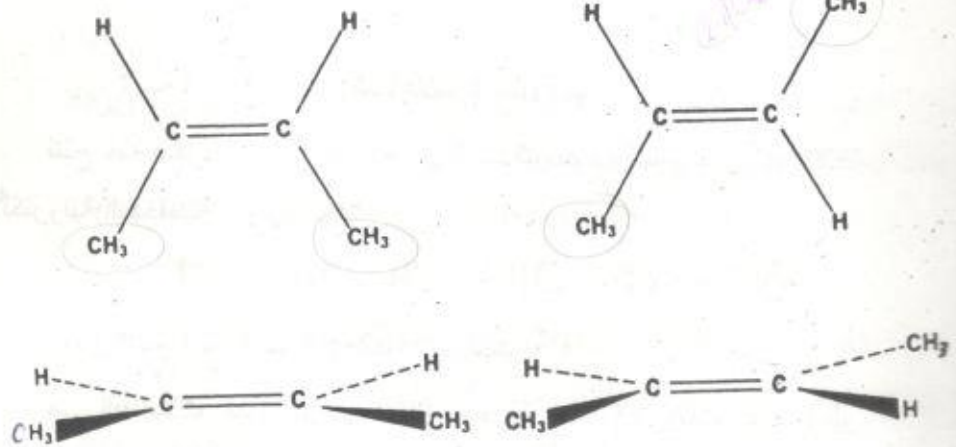
يوضح وجود هذا بين المركبين المختلفين مفهوم الدوران المقيد حول الروابط المزدوجة. توجد زمرة الكربوكسيل في حمض المالتيك في الجهة نفسها

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

قحمض المالنك هو حمض البوتن - ٢ - ديوثيك المقرون أو (Z) ، أما حمض الفورماريك فهو حمض البوتن - ٢ - ديوثيك المفروق أو (E) . كذلك

يسمى المتماكان الهندسيان للبوتن - ٢ : $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

بـ البوتن - ٢ (Z) و البوتن - ٢ (E) .



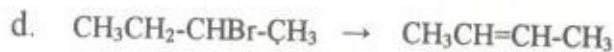
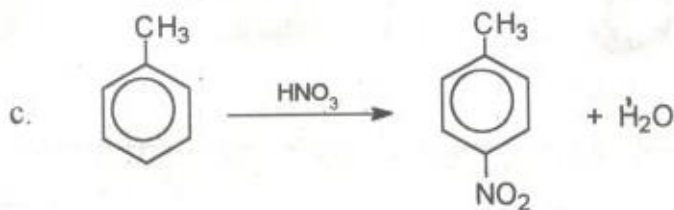
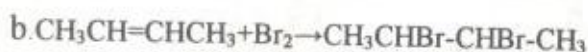
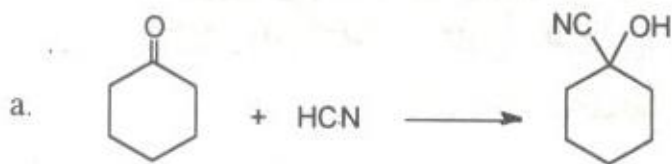
البوتن - ٢ (Z) أو المقرون

Cis

البوتن - ٢ (E) أو المفروق

Trans

٥ - ما أنماط التفاعلات التالية :



Electrophilic reagents
 الكاشف الإلكتروفيلي : هو الكاشف الذي لديه استعداد لقبول الإلكترونات

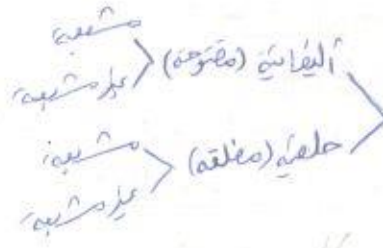
(يفتح للشحنة الموجبة)
 أي أنه من لويس ممانه أن يكون موجبا أو متعادلا مثل
 H^+ , Br^+ , NO_2^+ , BF_3 , $AlCl_3$

Nucleophilic reagents
 الكاشف النيكلوفيلي : هو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء
 الإلكترونات (فهي بالإلكترونات). أي أنه قابلا لعودة لويس
 يمكن أن يكون سالبا أو متعادلا مثل

HO^- , RO^- , RS^- , CN^- , H_2O , R_2N^-

C_nH_{2n+2}	المكثات	paraffins	البارافينات	Alkanes	الألكانات
$CH_2=CH_2$	المكثات	olefins	الأوليفينات	alkenes	الألكينات
C_nH_{2n-2}	المكثات	alkynes	الأسيتيلينات	alkynes	الألكينات
$CH \equiv CH$					

الفصل الثالث



الفحوم الهيدروجينية

Hydrocarbons

التعريف والتصنيف:

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

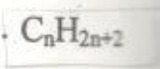
الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (المفتوحة):

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

الألكانات Alkanes C_nH_{2n+2}

paraffins

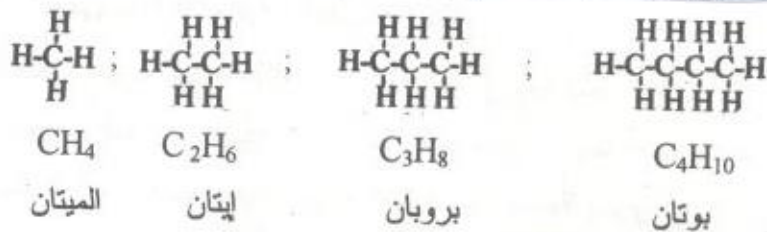
سندرس هنا الألكانات المفتوحة والألكانات الحلقية نظراً لتقارب خواصهما بالرغم من انتماء الأخيرة إلى الفحوم الهيدروجينية الحلقية (المغلقة) وتتألف جزيئات الألكانات من ذرات الكربون والهيدروجين مرتبطة بعضها ببعض بروابط من النمط σ فقط، وللألكانات المفتوحة الصيغة المجملة



نظراً لصرف
شاملها التكميلي
ويعود أصلها
أين مجموعة نظوية
بالإضافة إلى أنه
جميع روابطها أحادية

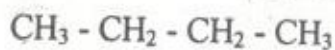
٣ - ١ - صفوف الأقران :

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

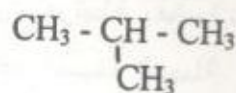


وتدعى الزمرة (CH_2) بالفرق القريني . ففي الأغوال - مثلا - يختلف الغول الإيثيلي CH_3CH_2OH عن الغول الميثيلي CH_3OH القرين السابق له في الصف بزمرة ميثيلية CH_2 .

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



ن - بوتان



٢ - ميثل بروبان

أو أيزوبروبان

الجدول (٣ - ١)

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

نوع الأثرية : ١٧١٢ - ١٧١٣ - ١٧١٤

١٧١٥ - ١٧١٦ - ١٧١٧

١٧١٨ - ١٧١٩ - ١٧٢٠

ن - نيل من آله السلسله

ن - البريل

٥٧٧٧ -

٣ - ٢ - تسمية الجذور :

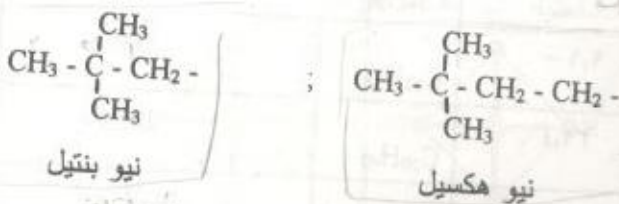
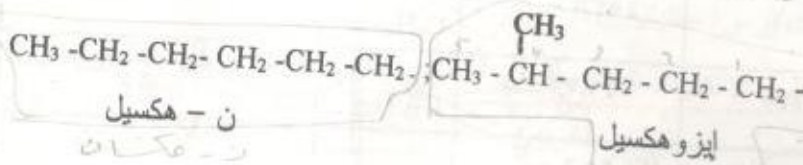
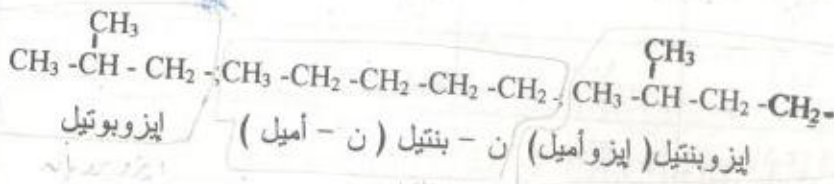
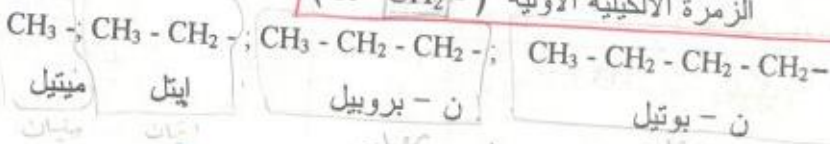
عند نزع ذرة هيدروجين واحدة من كل فرد من سلسلة أقران الألكانات تنتج زمر تدعى بالزمر (أو الجذور) الألكيلية ، وتشتق أسماء (الجذور) الألكيلية من الفحوم الهيدروجينية الموافقة باستبدال نهاية تسمية الفحم الهيدروجيني آن (ane) بـ " يل " ويرمز لها عادة بالحرف R . وفي الجدول (٢ - ٣) نورد تسميات بعض الزمر الألكيلية.

R - CH₂ -

الجدول (٢ - ٣)

α - CH₂ -

الزمرة الألكيلية الأولية (R - CH₂ -)



٥٧٧٧ - C - ٥٧٧٣

٥٧٧٧

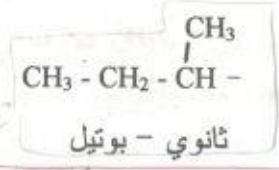
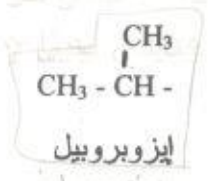
نيو بنتيل



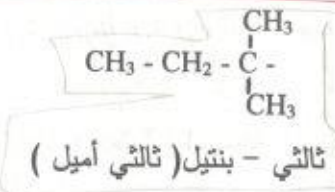
الزمر الألكيلية الثانوية (R₂CH-)
 R = CH₃
 150



الزمر الألكيلية الثانوية (R₂CH-) - ٢



الزمر الألكيلية الثالثية (R₃C-) - ٣



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

تسمية الزمر الثالثية الألكيلية (R₃C-)
 متفلاحة شائعة وتزاد مع تطور الكيمياء العضوية لوجودها في الطبيعة

I < II < III

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

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

pentane 5
Hexane 6
Heptane 7
Octane 8

ب - الألكانات المتفرعة : تعتبر مشتقات للألكانات النظامية وتوضع

تسمياتها وفق القواعد التالية :

١) تعتبر السلسلة الكربونية الأطول أساساً في التسمية ، وتأخذ تسمية

الألكان النظامي المطابق لها بطول السلسلة الكربونية .

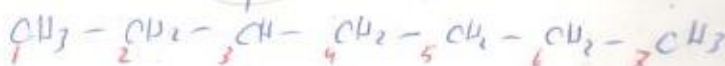
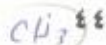
٢) ترقم السلسلة الأطول من إحدى نهايتها بحيث تأخذ المتبادلات

أصغر رقم ممكن (أو أصغر مجموع ممكن من الأرقام للمتبادلات) .

٣) توضع قبل أساس التسمية مقاطع تدل على نوع المتبادل (المجموع)

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

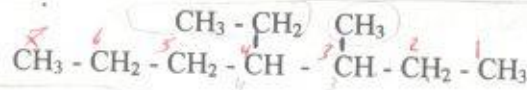
(-)



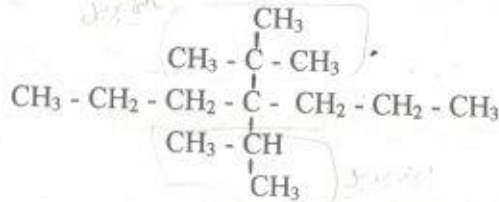
٣ - ميثيل بنتان

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

درجة تعقدتها كما هو مبين في المثالين التاليين :

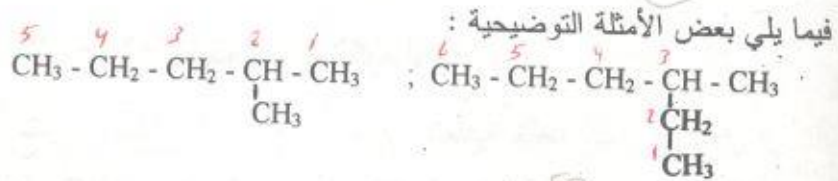


٣ - ميتيل ، ٤ - إيتل هبتان



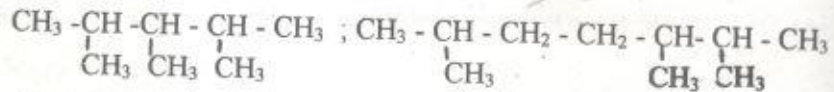
٤ - إيزوبروبيل ، ٤ - ثالثي بوتيل هبتان

وإذا حوت الألكانات على زمر هالوجينية أو زمر نترو فإن الهالوجين يسبق زمرة النترو في التسمية وهذه الأخيرة تسبق المتبادلات الألكيلية ، ونورد



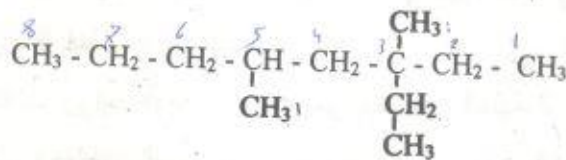
٢ - ميتل البنتان

٣ - ميتل الهبتان



٢ ، ٣ ، ٤ - ثلاثي ميتل البنتان

٢ ، ٣ ، ٦ - ثلاثي ميتل الهبتان



٣ ، ٥ - ثاني ميتل - ٣ - إيتل الأوكتان

٣ - ٤ - خواص الألكانات الفيزيائية :

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

٣ - ٥ - تحضير الألكانات :

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

٣ - ٦ - الخواص الكيماوية :

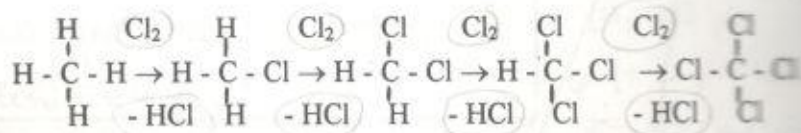
تكون الألكانات في درجات الحرارة العادية خاملة كيميائياً ، وهي في تلك الشروط لا تتفاعل مع الأحماض أو القلويات المركزة ، كما لا تتفاعل مع المؤكسدات القوية ، مثل برمنغنات البوتاسيوم والمزيج الكرومي ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) .

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

القضية لا تميل إلى الانفصام الشاردي ، أي لا تدخل في التفاعلات ذات الآلية الأكتروفيلية أو النوكليوفيلية ، بل تميل إلى الانفصام المتجانس لتعطي الجذور الحرة الموافقة .

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

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



ولهالوجينات الألكانات أهمية في الصناعة وغيرها من مجالات الاقتصاد .

كلوروميثان : (ميثيل كلورايد)
 داي كلوروميثان : (ميثيلين كلورايد)
 تري كلوروميثان : (كلوروفورم)



كلوروميثان : ميثيل كلورايد



داي كلوروميثان : ميثيلين كلورايد



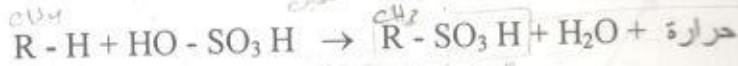
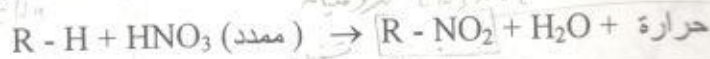
تري كلوروميثان : كلوروفورم



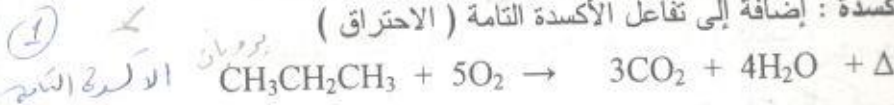
رباعي كلوروميثان : رباعي كلوروايثان

ب - النترجة والسلفنة : في شروط مناسبة تتفاعل الأحماض المعدنية مع حمض الآزوت وحمض الكبريت مع الألكانات لتعطي نetro الألكانات

وحوض سلفونيك الألكانات على التوالي ، يتم ذلك بألية جذرية (كالهجنة) :



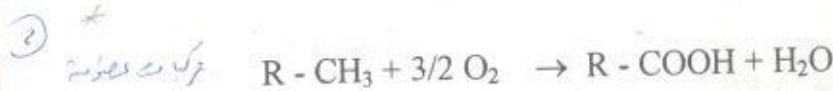
ج - الأكسدة : إضافة إلى تفاعل الأكسدة التامة (الاحتراق)



تتخذ الألكانات عند درجات عالية ، وبوجود وسطاء مناسبة ، في

تفاعلات أكسدة مشكلة مركبات عضوية تحوي زمراً وظيفية كالمحوض

الكروميلية مثلاً :

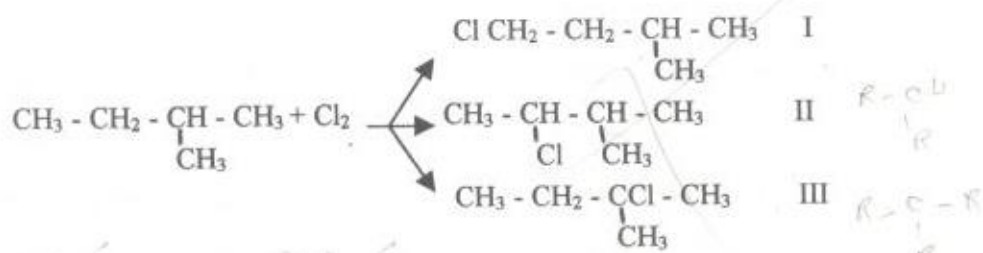


ويتم ذلك وفق آلية جذرية ، ونظراً لزيادة شدة الأفعال التحريضية المتتالية (+ I) في السلاسل الكربونية مع زيادة تفرع تلك السلاسل ، فإن الجذر الحر الثالثي يكون أكثر ثباتاً من الجذر الحر الثانوي ، وهذا أكثر ثباتاً من الجذر الحر الأولي . ولذلك نلاحظ في تفاعلات التبادل الجذري للألكانات أن التفاعلات للتالثية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

(3) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + \Delta$

الغاز الطبيعي (الغاز الطيب)

الغاز المنزلي يتكون من البروبان والبيوتان



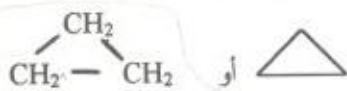
ونلاحظ أن كمية : $I < II < III$
 ويظهر الشكل (٣ - ٢) أهم تفاعلات الألكانات .

الألكانات الحلقية

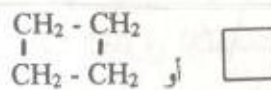
للألكانات الحلقية الصيغة المجملية C_nH_{2n}

أ - التسمية :

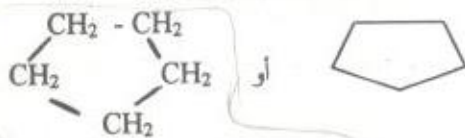
تشتق تسمية الألكانات الحلقية بإضافة خزمة (حلقي) قبل تسمية الألكان النظامي الموافق في عدد ذرات الكربون وترقم ذرات الكربون الحلقة بحيث تأخذ المتبادلات أقل أرقام ممكنة وفيما يلي بعض الأمثلة التوضيحية :



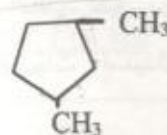
حلقي بروبان



حلقي بوتان



حلقي البنتان



١، ٣ - ثنائي ميثيل حلقي البنتان

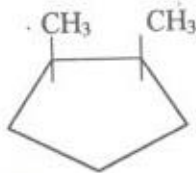


ب - التماكب : نلاحظ نوعين من التماكب في حلقي الألكانات :

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

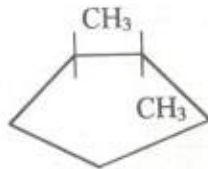


ب- تماكب هندسي : يرتبط باختلاف توضع المتبادلات بالنسبة إلى مستوى الحلقة ، وعند توضع المتبادلين في جهة واحدة بالنسبة إليه نحصل على المماكب (Cis) المقرون وعند توضع المتبادلين في جهتين مختلفتين بالنسبة إليه، نحصل على المماكب (Trans -) المفروق :



مقرون ٢، ١ - ثنائي ميتيل

حلقي البنتان



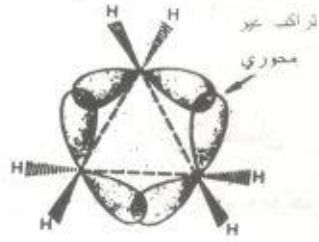
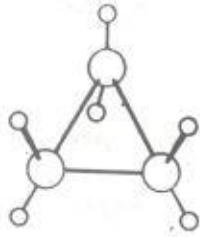
مفروق ٢، ١ - ثنائي ميتيل

حلقي البنتان

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

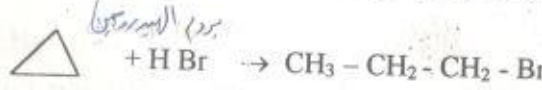
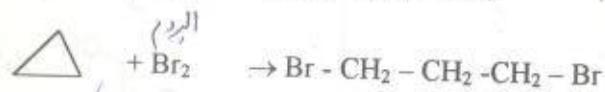
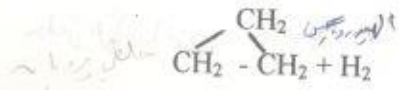
ج - البنية والخواص الكيماوية :

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

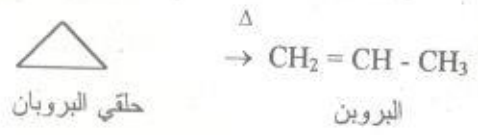


الشكل (٣ - ٣) تشكل الروابط في حلقي البروبان

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

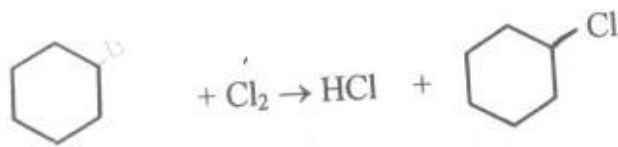


كما يتماكب بالتسخين (٥٠٠ م°) إلى الألكن الموافق



د - خواص حلقي الألكانات العادية :

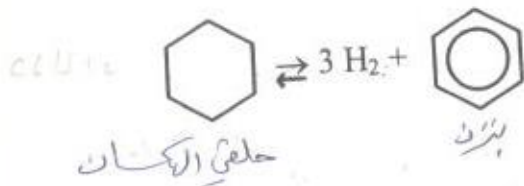
أ - التبادل مع الهالوجينات : يتم وفق آلية جذرية :



حلقي الهكسان

كلور حلقي الهكسان

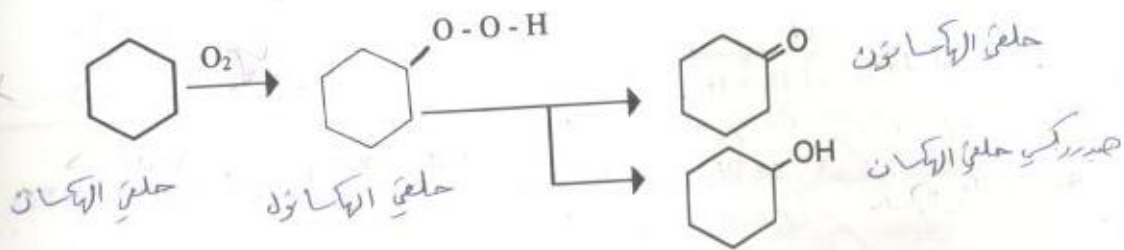
ب - نزع الهيدروجين : يخسر حلقي الهكسان بالتسخين وبوجود وسيط الهيدروجين متحولاً إلى البنزن .



حلقي الهكسان

بنزن

ج - الأكسدة : تعطي الأكسدة بواسطة أملاح الكوبالت حلقي الهكسانول وحلقي الهكسانون :



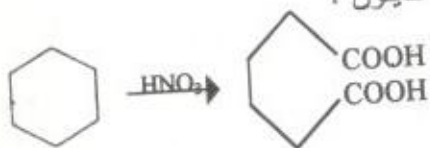
حلقي الهكسان

حلقي الهكسانول

حلقي الهكسانون

هيدروكسي حلقي الهكسان

بينما تؤدي الأكسدة العنيفة (القاسية) بواسطة حمض الأزوت إلى تشكل حمض الأديبيك الذي يعد أساساً في صناعة النايلون :



حمض الأديبيك