

بعض قواعد تسمية الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية

IUPAC

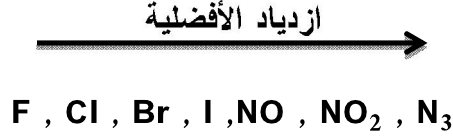
وبعض الأساسيات والتفاعلات الهامة في الكيمياء العضوية

إعداد الأستاذ الدكتور فاروق قنديل



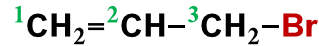
الزمر غير الوظيفية :

وعدها سبع زمر ونوردها فيمايلي مرتبة حسب أفضليتها:



✓ لاتذكر هذه الزمر في التسمية الا كسوابق فقط.

✓ اذا وجدت هذه الزمر مع زمر وظيفية فالأفضلية في الترقيم للزمر الوظيفية.



٣- برومو - بروبن - ١

✓ اذا احتوت السلسلة على متبادلات غير وظيفية فالأفضلية في الترقيم يحددها المتبادل الأقرب إلى الطرف:

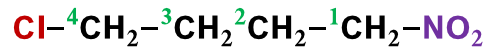


١ - كلورو - ٣ - يودو البوتان

✓ اذا احتوت السلسلة على زمرتين متناظرتين في قريهما من طرفي السلسلة فالأفضلية في الترقيم للمتبادل ذي الأفضلية العليا :



٥ - كلورو - ٣ - برومو - ١ - يودو البنتان

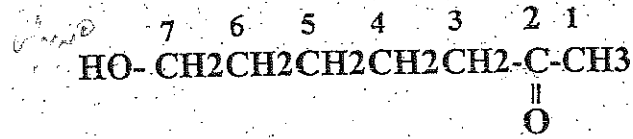


٤ - كلورو - ١ - نترو البوتان

ب- المركبات الحاوية على زمر وظيفية:

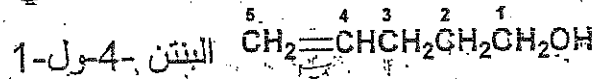
- 1- إذا احتوى المركب على عدة زمر وظيفية ، فإن واحدة منها تعد رئيسية (لاحقة suffix) وتضاف إلى اسم السلسلة الأساس، أما الزمر الأخرى فتعد سوابق prefix وتكتب في مقدمة التسمية.
 - 2- الزمر غير الوظيفية الآتية تعد دوماً سوابق توضع في مقدمة أساس التسمية (السلسلة الأساس) . وترتب مع غيرها من السوابق حسب الترتيب الأبجدي في اللغة الانكليزية.
F , Cl , Br , I , NO , NO2 , N3
أزيدو نترؤ نترؤزو يودو برومو كلورو فلورو
 - 3-الجدول التالي يحتوي على الزمر الوظيفية الشائعة مرتبة حسب أفضاليتها كزمر رئيسية مع اسم السابقة واسم اللاحقة المميز لكل من هذه الزمر.
 - 4- إذا احتوى المركب على عدة زمر وظيفية من هذا الجدول فإن الزمرة الرئيسية التي تميز المركب المدروس هي الزمرة التي تقع في أعلى هذا الجدول (أي الزمرة التي لها الأفضلية) ، أما باقي الزمر الوظيفية والتي تقع إلى أسفل الزمرة الرئيسية فإنها تعد كسوابق توضع في مقدمة أساس التسمية وذلك حسب ترتيبها الأبجدي في اللغة الانكليزية
- إذا تكررت الزمرة نفسها فإنها تميز بتكرار أرقام مواضعها (دي ، تري ، تترا) دون أن تدخل هذه الأرقام في الترتيب الأبجدي.

مثال:



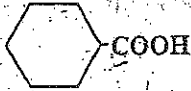
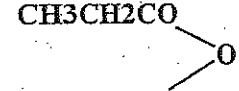

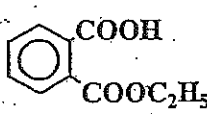
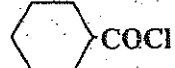
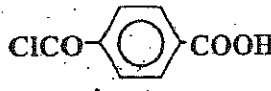

الزمرة الرئيسية هنا هي (C)=O لأنها تقع إلى أعلى OH- في الجدول ولذلك يسمى المركب 7-هيدروكسي-الهيبتانون-2





- 5- بما أن الألكينات والألكينات لا يمكن تسميتها إلا كلواحق فإنها تسمى دائماً كلواحق ثانوية توضع قبل اللاحقة المميزة لأي زمرة وظيفية تسبقها في ترتيب الأفضليات



مثال:

البيتن 4-ول-1

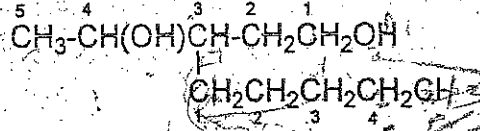
أمثلة	اسم اللاحقة	اسم السابقة	الصفة	الصفة
$CH_3CH_2CH_2COOH$ حمض البوتانويك  حمض حلقي هكسان الكربوكسيليك	أويك كربوكسيليك	_____	-(C)OOH -COOH	الحموض الكربوكسيلية
$CH_3CH_2CH_2SO_3H$ حمض بروبان السلفونيك	سلفونيك	سلفو	SO ₃ H-	الحموض السلفونية
CH_3CH_2CO  CH_3CH_2CO بلاماء البروبانويك	انتهيدريد... أويك	_____	-CO-O-CO-	مشتقات الحموض (الانتهيدريدات)
$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$ بوتاتوات الاثيل  حلقي بوتان كربوكسيلات المثيل  حمض أورثو اتوكسي كربونيل البنزويك	وات.....R كربوكسيلات	_____	-(C)OOH -COOH	الاسترات
$CH_3CH_2CH_2COCl$ كلوريد البوتانويل  حلقي هكسان كلوريد الكربونيل  حمض بارا - كلورو فورميل البنزويك	هاليد-أويل هاليد الكربونيل	_____	-(C)-O-X -CO-X	هاليدات الحموض
$CH_3CH_2CH_2CONH_2$ البوتان أميد  حلقي بوتان كربوكساميد	أميد كربوكساميد	_____	-(C)O-NH ₂ -CO-NH ₂	الأميدات

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ بنتان نتريل  حلقي البوتان كربونتريل  حمض أورثو-سيانو البنزويك	نتريل	-----	$-(\text{C})\equiv\text{N}$	النتريلات
CH_3CHO ايثانال  حلقي هكسان كربالدهيد	أل كربالدهيد	أوكسو فورميل	$-(\text{C})\text{H}=\text{O}$ $-\text{CHO}$	الألدهيدات
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ بنتان-2-ون $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 5-أوكسو الهكسانال	ون	أوكسو	$-(\text{C})=\text{O}$	الكيتونات
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ بروبانول-2	ول	هيدروكسي	$-\text{OH}$	الأحوال
 بزن ثيول $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SH}$ اتان ثيول	ثيول	مركبتو	$-\text{SH}$	الثيولات
CH_3NH_2 ميثيل الأمين	أمين	أمينو	$-\text{NH}_2$	الأمينات
	إيمين	إيمينو	$=\text{NH}$	الإيمينات
	إن	---	$-\text{CH}=\text{CH}-$	الألكينات
	إين	---	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	الألكينات
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ أكسيد الميثيل $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ميثوكسي الإتان	أكسيد الألكيل	R-أوكسي	$-\text{OR}$	الاتيرات

* يشير وضع الكربون في صيغة الزمرة الوظيفية ضمن قوسين (C) إلى أن ذرة الكربون تعد جزء من السلسلة الكربولية الأساسية.

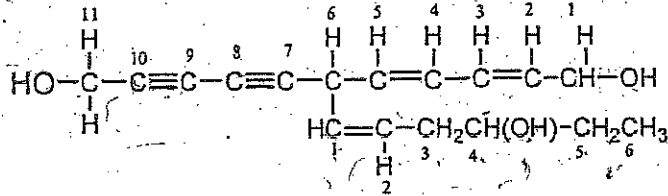
6- تختار السلسلة بحيث:

أ- تحتوي على أكبر عدد من المتبادلات المطابقة للزمرة الرئيسية:



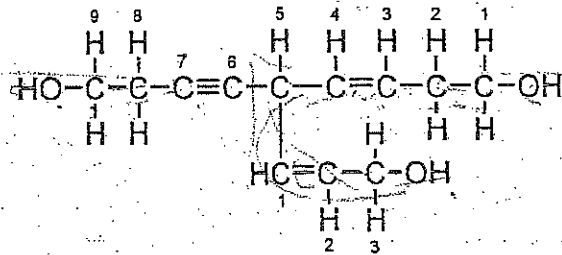
3- (4 - كلور البوتيل) - البنتان ديول - 4,1

ب - تحتوي على أكبر عدد من الروابط الثنائية والثلاثية معاً:



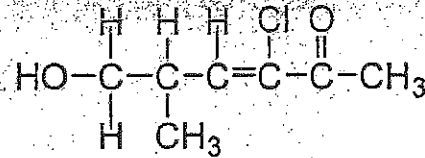
6- (4 - هيدروكسي - هكسن - 1 - يل) أنديكديين - 4,2 - ديئين - 9,7 - ديول - 1,11

ج - تكون أطول ما يمكن:



5- (3 - هيدروكسي - بروبين - 1 - يل) نونين - 3 - ين - 6 - ديول - 9,1

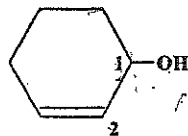
7- إذا كان المركب أليفاتيا فقط فإن الترقيم يبدأ من النهاية الأقرب إلى الزمرة الرئيسية



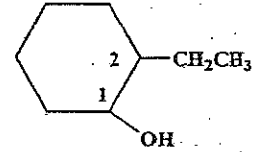
3- كلورو - 6 - هيدروكسي - 5 - ميثيل - الهكسن - 3 - ون - 2

8- يتعين اختيار بداية واتجاه ترقيم ذرات الحلقة بما يلي :

أ- بالزمر الرئيسية التي تعد كلواحق

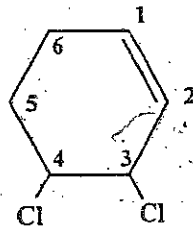


1- حلقي الهكسن - 2 - ول - 1



2- إثيل حلقي الهكسانول - 1

ب - بالروابط الثنائية أو الثلاثية في حلقي الألكانات.

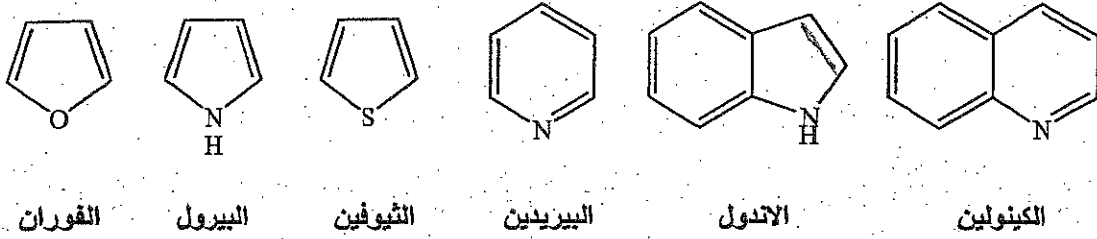


4.3 - ثنائي كلورو - حلقي الهكسن - 1

ج - المركبات الحلقية غير المتجانسة

التسمية:

درست كيمياء الحلقات غير المتجانسة منذ فجر دراسة الكيمياء، وسمى كثير من هذه المركبات تسميات غير نظامية. وبما أن الجمل الحلقية غير المتجانسة صودقت أول مرة في النواتج الطبيعية فإن كثيراً من أسمائها يشق من أسماء النباتات الحاوية هذه الجمل الحلقية غير المتجانسة. وقد شاع استعمال أسمائها الشائعة شيوعاً يصعب معه استعمال تسمياتها النظامية. وهكذا سمي الكثير من الجمل الحلقية الهامة تسميات غير نظامية. وفيما يلي الأسماء غير النظامية لعدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة:



وقد سعت طريقة التسمية وفق IUPAC إلى وضع قواعد لتسمية الحلقات غير المتجانسة القديمة والأقل انتشاراً، وفيما يلي أهم هذه القواعد:

1- يشار وفقاً للتسمية الدولية إلى الذرات غير المتجانسة الداخلة في تركيب الحلقة كسوابق يتضمنها الجدول التالي:

Si	As	P	Te	Se	S	N	O	الذرات غير المتجانسة السابقة
سيليا	أرسا	فوسفا	تيللورا	سيلينا	تيا	أزا	أوكسا	

2- إذا ابتدأت اللاحقة المحددة لاسم المركب بحرف صوتي فإن الحرف الصوتي في نهاية السابقة يحذف. وتحدد اللاحقة في تسمية المركب حجم الحلقة وفي بعض الحالات تحدد عدم الاشباع. وفيما يلي جدول بأسماء اللواحق المستعملة في تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة:

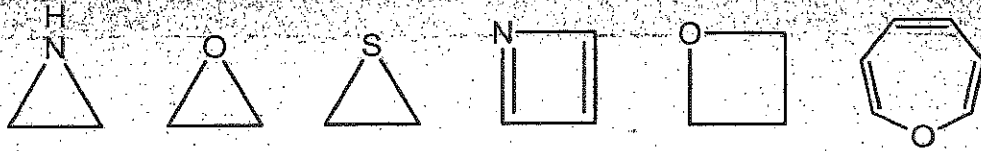
عدد ذرات الحلقة	اللاحقة في المركب غير المشبع اشباعاً كاملاً		اللاحقة في المركب المشبع اشباعاً كاملاً	
	في حالة وجود ذرة الأتوت	في حالة وجود ذرة أخرى	في حالة وجود ذرة الأتوت	في حالة وجود ذرة أخرى
3	إيرين	irine	ايرين	iridine
4	يت	ete	يت	etidine
5	اول	ole	اول	olidine
6	ين	in	ين	بيروهيدرو.....اين
7	إيبين	epine	إيبين	بيروهيدرو.....إيبين

3- يتم الترقيم في الحلقات غير المتجانسة الحاوية على ذرة غير متجانسة واحدة ابتداء من هذه الذرة، أما إذا احتوت الحلقة على أكثر من ذرة غير متجانسة فيتم الترقيم وفق الترتيب التالي:

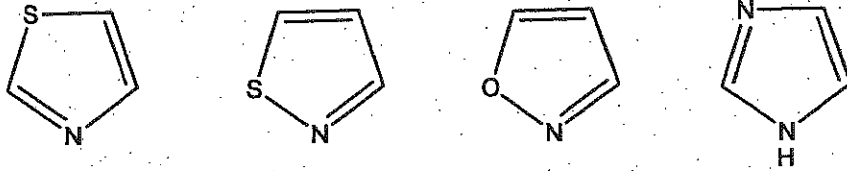


4- يتبع بداية الترقيم واتجاهه الترتيب السابق نفسه ويكون في الاتجاه الذي يعطي للذرات غير المتجانسة الأخرى أو المتبادلات أصغر الأرقام.

وفيما يلي أمثلة على تسمية المركبات الحلقية غير المتجانسة:



أزيريدين أوكسيران تييران آزيت أوكسيتان أوكسين

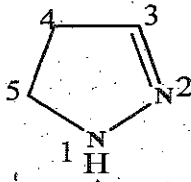


تيازول ايزوثيازول ايزوكسازول 3-1-ديازول

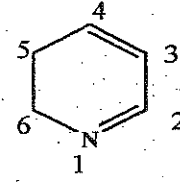
3-1-تيازول 2-1-تيازول 2-1-أوكسازول

5- عند وجود ذرة أزوت مشبعة وأخرى غير مشبعة نرقم بدءاً من ذرة الأزوت المشبعة.

6- يعبر عن الحلقات غير المتجانسة المهدرجة جزئياً بإضافة السابقة دي هيدرو أو تترأ هيدرو إلى اسم الحلقة غير المتجانسة الموافقة لها. كذلك يجب الدلالة على موضع الإشباع.

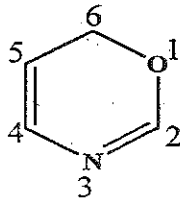


1-H-4,5-دي هيدرو - 2,1-ديازول

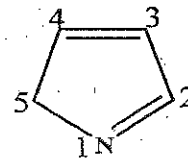


5,6-دي هيدروأزين

7- عند وجود ذرة مشبعة واحدة في المركبات غير المشبعة نستخدم الرمز H مسبقاً بالرقم الذي يدل على الموقع الذي تقع عليه هذه الذرة.

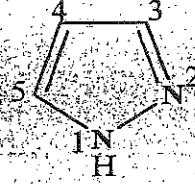


3,1-H-6 أوكسازين



5-H-أزول

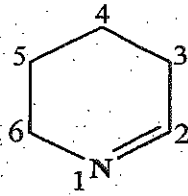
8- يُعبر عن تكرار الذرة غير المتجانسة بالسابقة دي آزا ودي أوكسا.



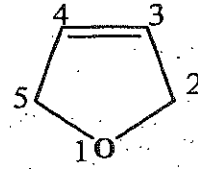
1-H 1,2-ديازول

(بيرازول)

9- يمكن استخدام الرمز Δ للدلالة على وجود رابطة ثنائية.

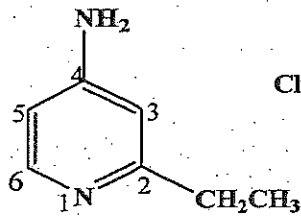


1- Δ أزين

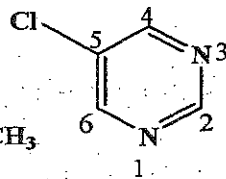


3- Δ أوكسول

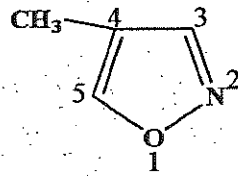
10- في حالة وجود متبادلات مرتبطة بالحلقة تُرقم الحلقة بدءاً من الذرة غير المتجانسة بالاتجاه الذي يعطي للمتبادل أصغر رقم ممكن وترتب المتبادلات في التسمية حسب الأبجدية الانكليزية.



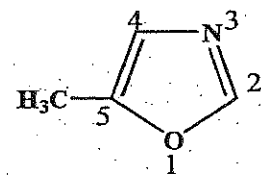
5-كلورو-3,1-ديازين



4-أمينو-2-ايتل أزين



4-ميتيل 2,1-أوكسازول



5-ميتيل أوكسازول

أو (ميتيل ايزوكسازول)

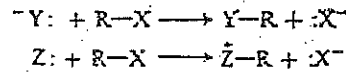
الخواص الفيزيائية لهاليدات الألكيل :

تكون هاليدات الألكيل الدنيا إما غازات أو سوائل متعادلة ، غير ذوابة في الماء ولكنها جيدة الذوبان في المذيبات العضوية . تبلي كلوريد الأثيل في الدرجة 12.5°C ، وهو يستعمل كحسدر موضعي ، حيث يؤدي تبخر السائل الشديد التطاير عند رشه على الجلد الى التخدير نتيجة لما يتبع تبخره من برودة .

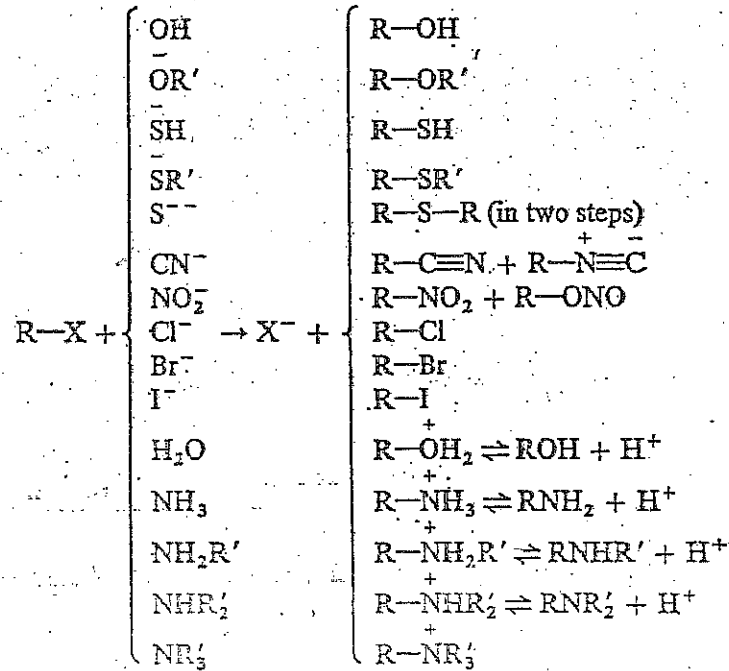
تفاعلات هاليدات الألكيل :

1 - تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلية Nucleophilic substitution reactions

إن أكثر تفاعلات هاليدات الألكيل أهمية هي تلك التي يحصل فيها استبدال ذرة الهالوجين بذرة أو زمرة أخرى . ويجري كثير من هذه التفاعلات وفق احد النموذجين التاليين :



حيث $\text{R} =$ الكيل ، $\text{X} =$ هالوجين ، Y, Z نوكليوفيلات . إن جميع التفاعلات الواردة ادناه هي من هذا النوع . وتجر الإشارة الى ان الكاتيون الرافق لـ Y^- ليس له تأثير مهم على سير التفاعل . وهكذا تشابه هيدروكسيدات الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم والمنزيوم والكالسيوم والباريوم في تأثيرها على هاليدات الألكيل معطية الكحولات الموافقة .



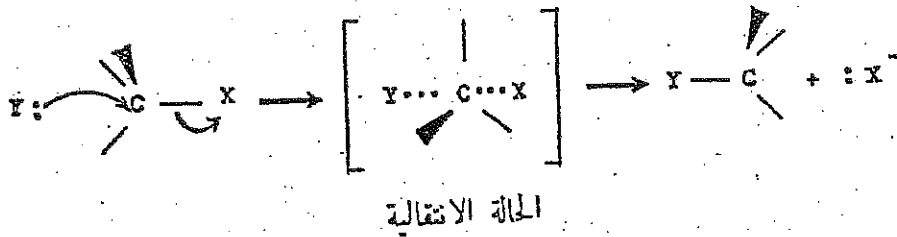
$\text{X}^- =$ هالوجين

و

$\text{R} =$ زمرة الكيلية

تجرى التفاعلات المذكورة اعلاه وفق احدى الاليتين التاليتين :

T - تؤدي الكهرسلبية العالية لذرة الهالوجين X الى استقطاب الرابطة C-X في هاليد الالكيل R-X ، تاركة شحنة موجبة جزئية على ذرة الكربون . فاذا تصادف وجود نوكلوفيل Y يحمل زوجا من الالكترونات ، فانه يقرب من الجزئية المستقطبة R-X من الجانب المقابل للموضع الذي تشغله الزمرة المغادرة X ، بصورة تكون فيها Y و C و X واقمة على استقامة واحدة ، لان التدافع الكهراكدي بين الزمر في هذه الحالة يكون اصغر ما يمكن . وهكذا وعلى مسافة معينة يدخل Y في تفاعل مع R-X في نفس الوقت الذي تزداد فيه المسافة بين R و X . وفي هذه المرحلة تنتقل الجزئية الى حالة انتقالية Transition state لا يكون Y فيها قد ارتبط نهائياً بالجزئية ، كما لا يكون X قد تحرر نهائياً منها . وبعد تكون هذه الحالة الانتقالية يحصل انفصال سريع للانيون X⁻ ، تتكون في اثره نواتج .



تعتبر الحالة الانتقالية من احدى مراحل التفاعل بالطاقة ، وتحدد السرعة الكلية للتفاعل بسرعة حدوث هذه المرحلة . وبما أن الحالة الانتقالية تتكون بمشاركة كل من النوكلوفيل Y والجزئية المهاجمة R-X ، فان هذه الآلية تسمى بالآلية الاستبدال النوكلوفيلي ثنائي الجزئية Bimolecular nucleophilic substitution ويرمز لها بـ S_N2 .

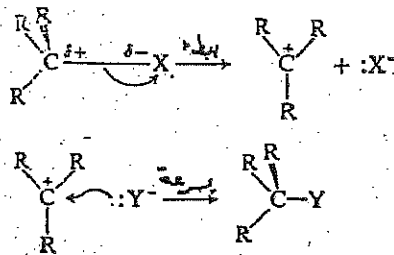
ب - اذا كانت ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين حاملة لثلاث زمرة الكيلية ، كما في (CH₃)₃C Cl ، مثلاً ، فان التفاعل يجري بالآلية اخرى ، اذ ان كبر حجم زمرة الالكيل يمنع النوكلوفيل من الاقتراب من ذرة الكربون الفقيرة الكترونياً ، وفي حالات كهذه يجري التفاعل على مرحلتين :

اولاً : يتأين هاليد الالكيل ببطء معطياً ايوناً كربونياً وايوناً هالوجينياً يساعد على تكوينها المذيب وفي بعض الحالات المواد الوسيطة .

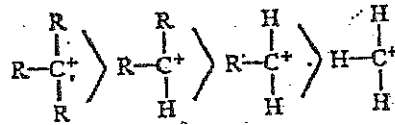
ثانياً : يحدث تفاعل سريع جداً بين ايون الكربونيوم والنوكلوفيل ، تتكون في اثره نواتج التفاعل .

تجرى المرحلة الاولى ببطء ، اما الثانية فلها تحصل ، كما في جميع التفاعلات الايونية ، بسرعة

كبيرة جداً ، ولذلك فهي لا تدخل في حساب السرعة الكلية للتفاعل . وهكذا فان تركيز الكاشف النوكليوفيلي لا يؤثر على السرعة الكلية للتفاعل ، لانه لا يشارك في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، ولهذا السبب تسمى هذه الآلية بالآلية الاستبدال النوكليوفيلي الحادي الجزيئية Unimolecular nucleophilic substitution ويرمز لها بـ S_N1 .



ويزداد احتمال سير التفاعل وفق S_N1 بازدياد ثبات ايون الكربونيوم المتكون والذي يتوافق مع الترتيب التالي (انظر الصفحة ٥١) .



اضف الى ذلك انه في تفاعلات هاليدات الالكيل شديدة التفرع يصبح العامل الفراغي مساعداً على سير التفاعل وفق الآلية S_N1 ، لأنه في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل تنتقل ذرة الكربون المركزية في الجزيئة المهاجمة $\text{R}-\text{X}$ من صيغة رباعي وجوه فراغية بأربع روابط ، الى صيغة اخرى مستوية بثلاث روابط ، يتناقض تأثير العامل الفراغي فيها الى حده الأدنى . وتكون هذه الصيغة على هيئة مثلث مستو تقع في مركزه ذرة الكربون المركزية ، بينما تتوضع التبادلات المرتبطة بها عند رؤوسه وفي هذه الحالة البيئية للجزيئة المهاجمة يمكن للكاشف النوكليوفيلي Y^- ، المشاركة في المرحلة الثانية السريعة ، ان يهاجم باحتمال متساو تقريباً من كلي الجانبين ، دون أن يميّزه عن ذلك العامل الفراغي الذي يتناقض في هذه الحالة الى حده الأدنى .

وقد عرفت في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي زمرة مفادرة (Leaving groups) أخرى غير انيون الهاليد . اذ ان أي زمرة كهرسلبية تشكل عند انفصام رابطتها مع الكربون انفصاماً غير متجانس جزيئة أو أيونا ثابتاً يقوم بدور زمرة مفادرة . فمثلا يعاني ايون الاوكسونيوم $\text{R}-\text{OH}_2^+$ التكون عند

استحضار هاليدات الالكيل هجوماً نوكلوفيلياً نموذجياً بواسطة ايون الهاليد ، ينتج عنه فقدان الماء وتكون هاليد الالكيل .

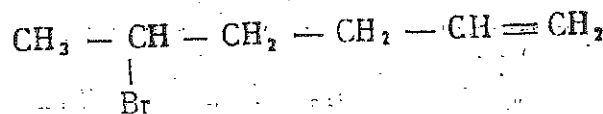
وبصورة عامة فال أفضل الزمر المتفادرة هي تلك التي تفادى على هيئة اسس مرافقة Conjugated base للمحوض قوية (١) . وهكذا فان Cl^- ، Br^- تعتبر زمراً متفادرة جيدة ، لأنها اسس مرافقة للمحوض قوية مثل HCl و HBr ، وهي تفادى على هيئة ايونات Cl^- و Br^- بينما تعتبر OH^- و OCH_3^- و NH_2^- زمراً متفادرة ضعيفة جداً لأن OH^- و OCH_3^- و NH_2^- عبارة عن اسس مرافقة للمحوض ضعيفة جداً هي H_2O و CH_3OH و NH_3 . غير أن برتنة الزمرة تؤدي لتحويلها الى زمرة متفادرة جيدة ، كما في حالة OH_2^+ حيث أن الماء H_2O يعتبر اسساً مرافقاً لايون الاوكسونيوم القوي المحوضة H_3O^+ .

يمكن لبعض النوكليوفيلات الحاملة لمدة ازواج الكترونية ان تهاجم بأكثر من طريقة مؤدية الى تكوين ناتجين أو أكثر . وكأمثلة على سلوك كهذا نذكر ايونات النترت والسيانيد $\text{O}=\text{N}-\text{O}^-$ و $\text{C}\equiv\text{N}^-$. بقود الاستبدال النوكليوفيلي الذي يتم بنوكليوفيلات كهذه الى مزيج من النواتج ، كما ورد في الجدول الذي مر ذكره (صفحة ٨٨) .

II - هناك تفاعلات اخرى لهاليدات الالكيل ، وقد درست في مواضع أخرى من هذا الكتاب ، كتفاعل اختزالها الى الكانات بواسطة المهدرجة الواسطية (انظر صفحة ٣٦) ، أو بهيدريد الليثيوم والالنيوم (انظر صفحة ٣٧) ، وتفاعل وورترز (صفحة ٣٧) ، وتفاعل فريدل - كرافتس (صفحة ٧٠) ، وتفاعل انتزاع المحوض المألوجينية منها وتحويلها الى الكانات بواسطة الاسس القوية (صفحة ٤٨) .

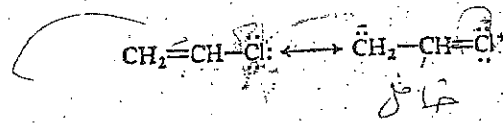
المشتقات الهالوجينية لهالكينات Halalkenes :

يوجد نوعان من المشتقات الهالوجينية الالكينات . في النوع الاول ترتبط ذرة الهالوجين الى ذرة كربون مرتبطة بدورها برابطة ثنائية ، كما في كلوريد الفينيل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ Vinyl . أما في النوع الثاني فان ذرة الهالوجين ترتبط بذرة كربون مشبعة (التهجين sp^3) بعيدة بعض الشيء عن الرابطة الثنائية ، كما في 5 - برومو - 1 - هكسن .



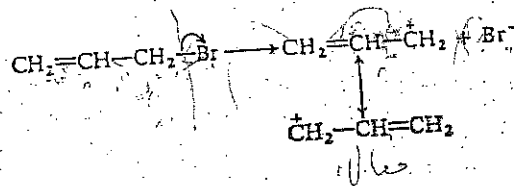
(١) عندما تقوم العلاقة بين قسيتين على فقدان أو اكتساب بروتون ، كما في المثال التالي : $\text{X} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HX} +$ فان X نسي اسساً مرافقاً لـ $\text{HX} +$ كما نسي $\text{HX} +$ حمضاً مرافقاً لـ X .

تختلف فعالية النوعين من المركبات اختلافاً جذرياً . فهاليدات الفينيل Vinyl والمركبات المشابهة تتفاعل مع النوكليوفيلات على نحو ابطأ بكثير مما هو في حالة هاليدات الالكيل المشبعة الموائمة . ويمكن تفسير ذلك كما يلي : تتوافق (تتزاوج) الكثرات الكلور غير الرابطة في كلوريد الفينيل Vinyl مع الالكترونات π في الرابطة الثنائية ، مما يؤدي الى تشكل شحنة موجبة على ذرة الكلور تعرقل تشردتها بشكل اتيون .



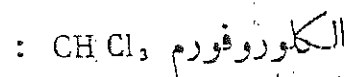
وهكذا يمكن اعتبار بنية كلوريد الفينيل هجيناً طينياً بينيتين الطينيتين المذكورتين ، وفي هذه الحالة يصعب تكون ايونات الكربونيوم الموجبة التي يعتبر تشكلها ضرورياً لحدوث تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي . ويقال عن الكلور في هذا النوع من المركبات أنه حامل وفعالته ضعيفة .

اما المشتقات الهالوجينية للألكينات التي يحدث فيها الاستبدال عند ذرات الكربون البعيدة عن الرابطة الثنائية فتسلك سلوك هاليدات الالكيل العادية . واذا كانت الرابطة الثنائية مجاورة لذرة الكربون الحاملة للذرة الهالوجين ، كما في بروميد الاليل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ ، فان فعاليتها تجاه النوكليوفيلات تصبح أكبر بكثير مما هي في هاليدات الالكيل . تعاني هاليدات الاليل تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي وفق الآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ التي تتضمن تكوين ايونات كربونيوم مستقرة طينياً .



ويؤدي توزيع الشحنة على عدة ذرات الى انقاص الطاقة الكامنة للكاتيون . وهكذا فان الانقسام غير المتجانس للرابطة الليل - هالوجين ، يحدث بسهولة أكثر مما هو في الرابطة ألكيل - هالوجين . لأن الانقسام في الحالة الاولى يتطلب طاقة أقل من أجل تكوين ايون الكربونيوم . تمتاز هاليدات الاليل والمركبات المشابهة بخواص موائمة للثور أو مسيلة للدموع ، فهي تتفاعل بسرعة مع المراكز النوكليوفيلية في البروتينات الموجودة في النسيج الحي .

بعض المركبات الالفاتية المتمددة الهالوجين :



Aromatic Hydrocarbons الهيدروكربونات العطرية

Electrophilic Substitution تفاعلات الاستبدال الالكتروني

1- النترجة Nitration : بواسطة مزيج من حمضى الأزوت والكبريت المركزين

2- الهلجنة Halogenation : بالكور أو البروم ووجود وسيط حامل للهالوجين

Halogen carrier مثل $AlCl_3$ ، $FeCl_3$.

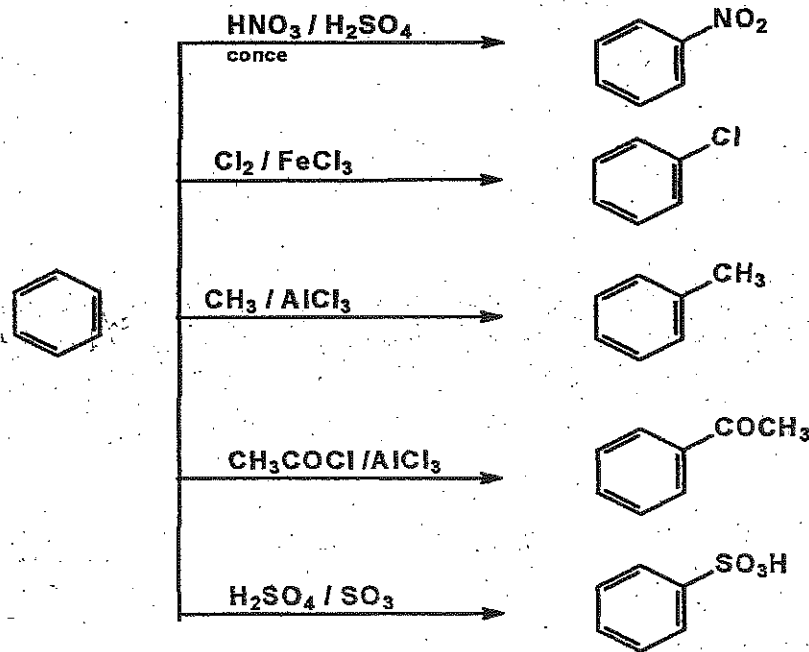
اما اليود I_2 فقد يتفاعل بهذه الطريقة ويمكن تحقيق اليودة باستعمال ICl .

3- السلفنة Sulphonation : بواسطة H_2SO_4 المركز أو الاوليوم H_2SO_4/SO_3 .

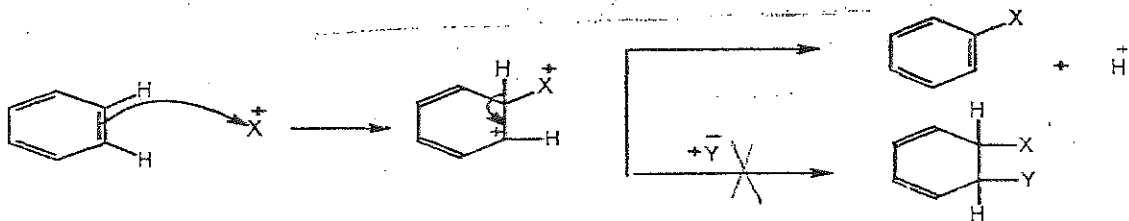
4- تفاعل فريدل كرافت Friedel- Crafts :

a- الألكلة alkylation باستخدام هاليدات الالكيل بوجود $AlCl_3$ كوسيط .

b- الأسيلة acylation : باستخدام هاليدات الأسيل بوجود $AlCl_3$ كوسيط .



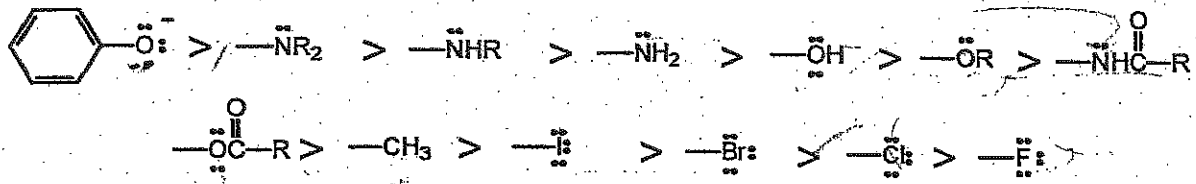
آلية الاستبدال الالكتروني :



التأثير الموجه للمتبادلات في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى

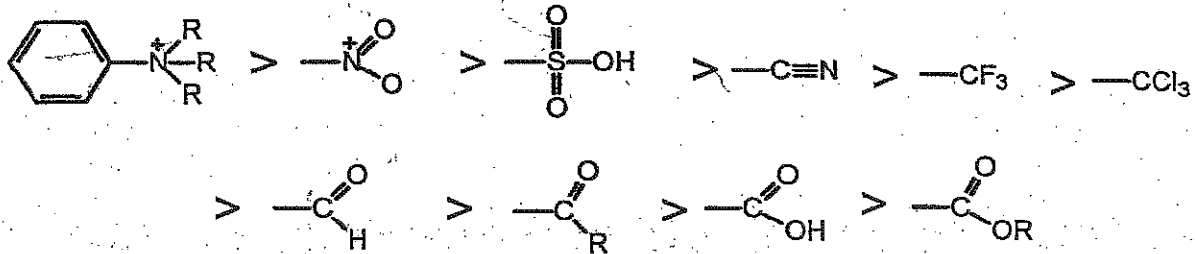
تصنف المتبادلات من حيث تأثيرها الموجه إلى مجموعتين :

1- الموجهات إلى الأورثو والبارا (الزمر المانحة للإلكترونات) وهي تنشيط الحلقة العطرية وتزيد الكثافة الالكترونية في موضعي الأورثو والبارا فتجعلها هدفاً لهجوم الالكتروفيلات (E^+):



تتناقص القوة الموجهة

2- الموجهات إلى الميتا (الزمر الساحبة للإلكترونات) : وهي تخمل الحلقة العطرية وتتنقص الكثافة الالكترونية وبخاصة في موضعي الأورثو والبارا ، بينما تبقى الكثافة الالكتروفيلية في موضعي الميتا أكبر نسبياً مما يجعلها هدفاً لهجوم الالكتروفيلات (E^+) .

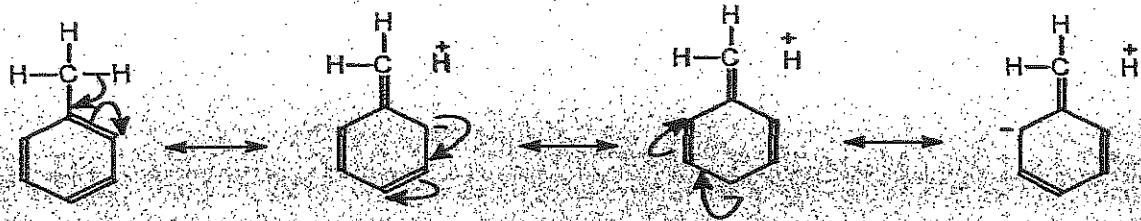


تتناقص القوة الموجهة

ملاحظات :

1- تحتوي الموجهات إلى الأورثو والبارا (عدا الألكيلات) على زوج (أو أزواج) الكترونية حرة على الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة البنزينية .

2- الزمر الألكيلية المرتبطة بالحلقة العطرية لا تحتوي على زوج الكتروني حر على ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة وهي أقل كهروسلبية من ذرة كربون الحلقة البنزينية المرتبطة بها لأن تهجينها (sp^3) ، بينما تهجين ذرة كربون الحلقة (sp^2) مما يجعل للزمر الألكيلية تأثيراً تحريضياً مانحاً للإلكترونات باتجاه الحلقة ، كما يعزى تأثيرها المانح للإلكترونات إلى فوق ترافق (hyperconjugation) ذرات الهيدروجين فيها .

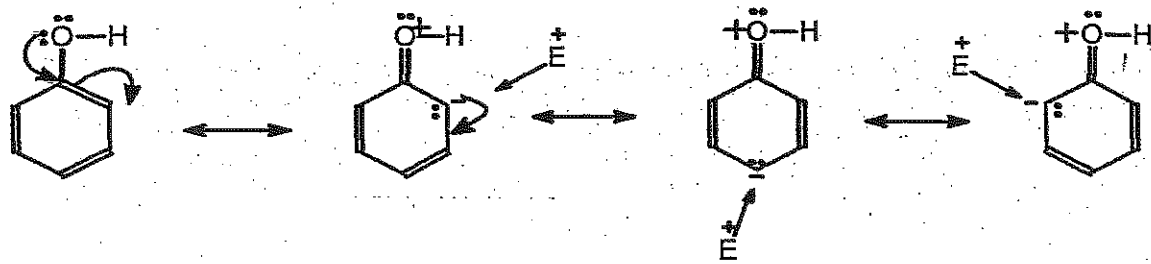


3- الموجات إلى الميتا أكثر كهروسلبية من ذرة الكربون المجاورة، وهي لا تحتوي على أزواج الكترونية حرة على الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة البنزينية، إلا أنها جميعها تحتوي على رابطة مستقطبة (ثنائية أو ثلاثية) واحدة على الأقل عند الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية.

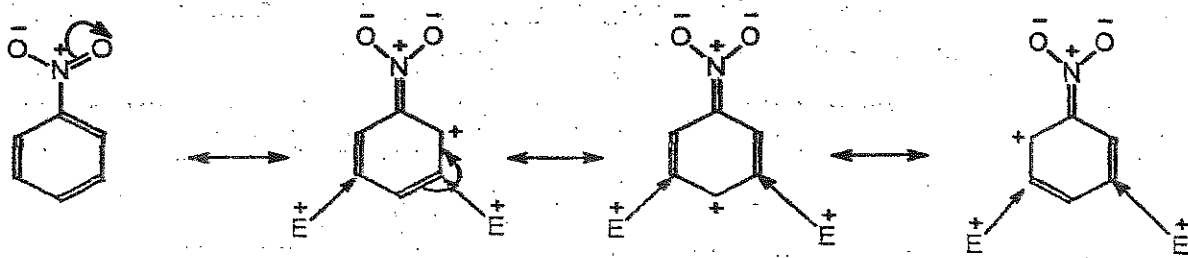
4- أما الهالوجينات فهي من الزمر المانحة لأحتوائها على الكترونات حرة في توجه إلى الأورثو والبارا بسبب تأثيرها الطنيني (الميزوميري) المانح (+M)، إلا أنها تمتاز بتأثير

آخر معاكس للأول في اتجاهه وهو التأثير التحريضي الساحب للالكترونات (-I) Inductive effect، والذي يفوق التأثير الطنيني (الميزوميري) من حيث القوة فتكون المحصلة العامة توجيهاً إلى الأورثو والبارا مع تخميل الحلقة لأن التأثير التحريضي ينقص قدرة الهالوجين على التخلي على التخلي عن الكترونات. وفيما يلي مثالان على ذلك :

1- التوجيه إلى الأورثو والبارا (الفينول).

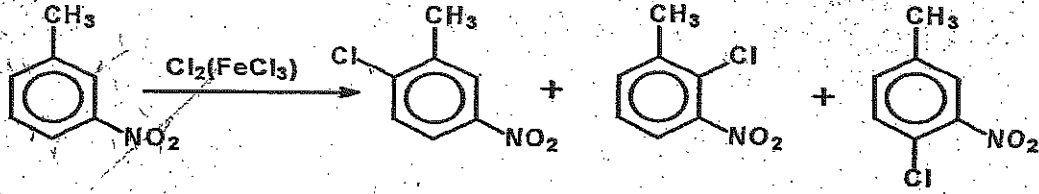


2- التوجيه إلى الميتا (نترو البنزن).



الاستبدال الالكتروفيلي في حالة احتواء الحلقة العطرية على متبادلين .

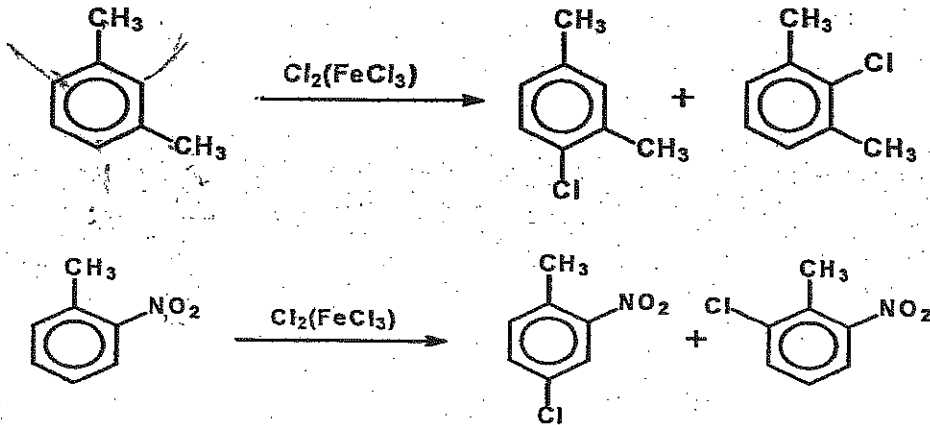
1- عند وجود متبادلين من المجموعتين المختلفتين ، فان متبادلات المجموعة الأولى (المانحة للالكترونات والموجهة الى الاورثو والبارا) هي التي تحدد مكان دخول الالكتروفيل المهاجم وذلك لانها تنشيط الحلقة البنزنية :



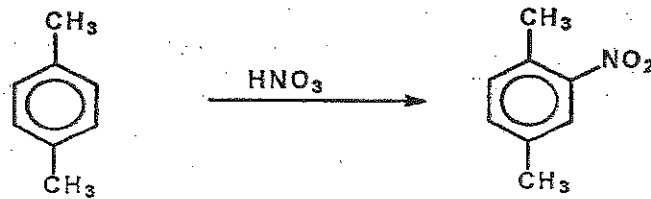
2- عند وجود متبادلين من النوع نفسه فان المتبادل الأقوى هو الذي يحدد مكان دخول الالكتروفيل المهاجم وإذا كان المتبادلان متقاربين في القوة فأننا نحصل على جميع المماكبات الممكنة .

ويمكن أن يكون التوجيه متوافقاً ، وذلك عندما يوجد في الحلقة متبادلان يوجهان إلى الموضع نفسه . أو غير متوافق . وفيما يلي أمثلة على ذلك :

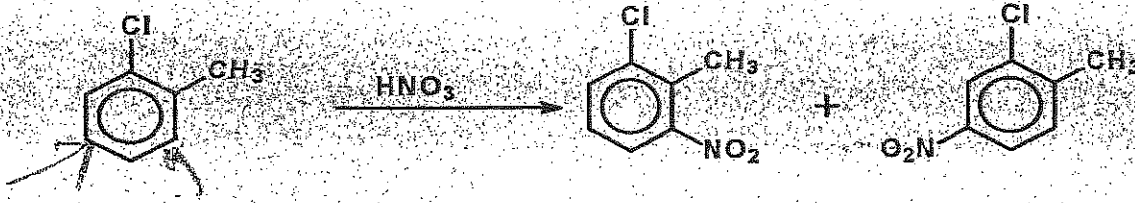
توجيه متوافق



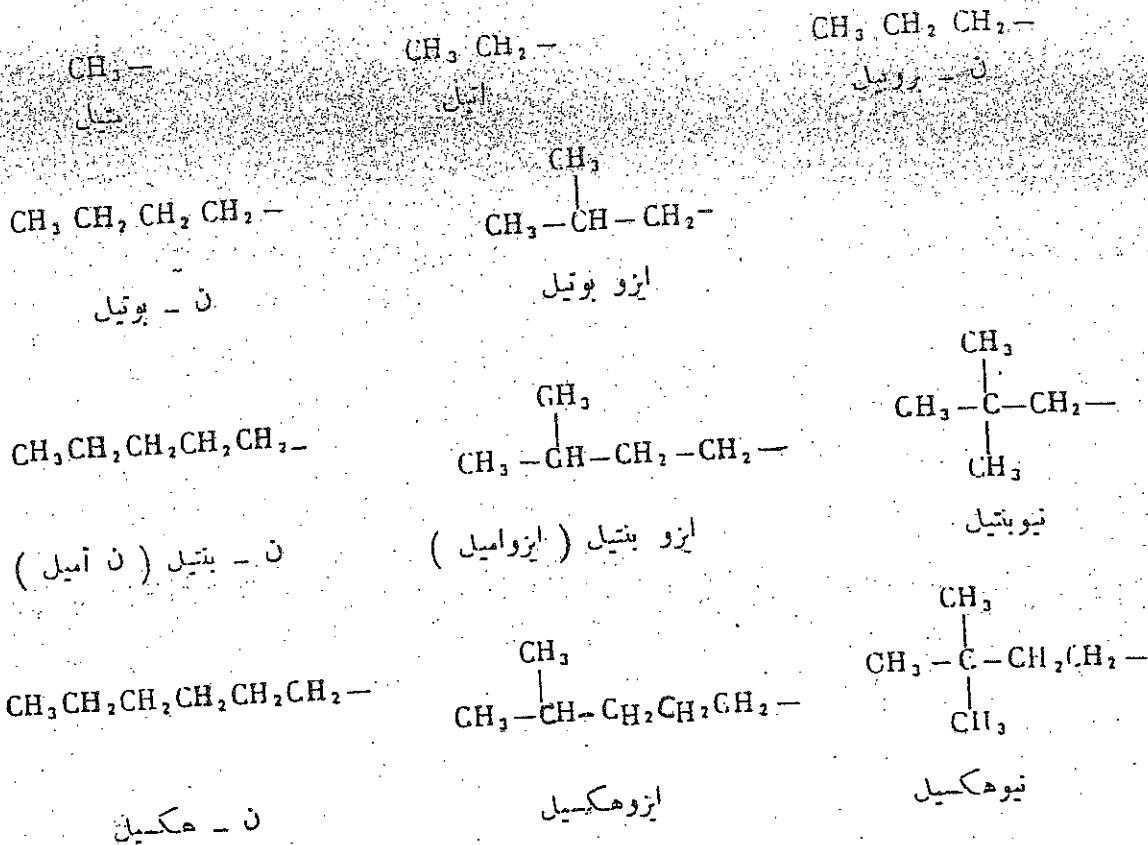
توجيه غير متوافق (زمر لها نفس القوة)



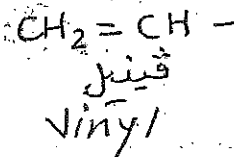
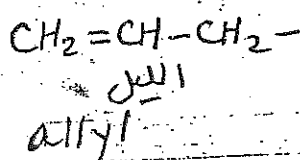
توجيه غير متوافق (زمر مختلفة القوة)



الزمر الألكيلية الأولية (R-CH₂-)



الزمر الألكيلية الثانوية (R₂CH-)



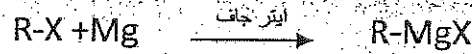
الزمر الألكيلية الثالثية (R₃C-)



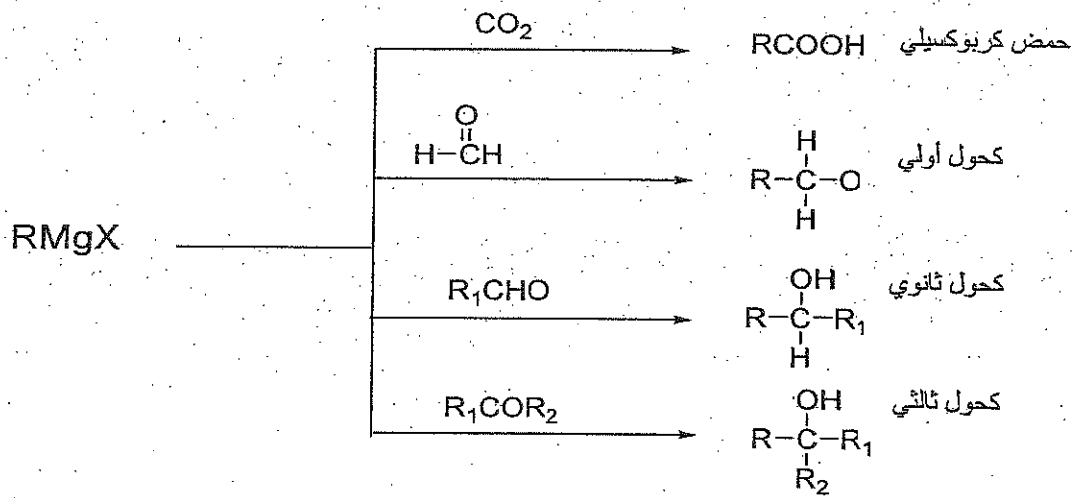
بعض الأساسيات والتفاعلات العضوية الهامة

١- كواشف غرينيارد (المغنزيوم العضوي) :

تتكون من تفاعل مالح الألكيل مع برادة المغنزيوم بوجود الإثير الجاف

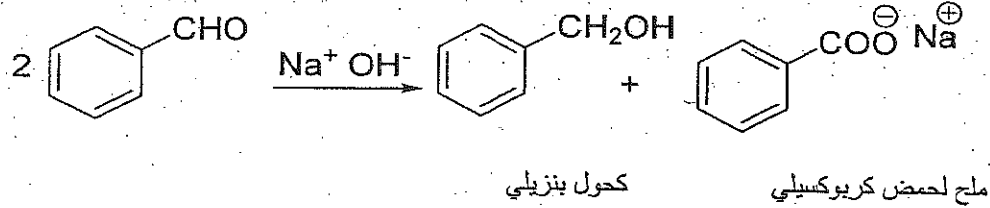


وأهم تفاعلات كواشف غرينيارد هي:



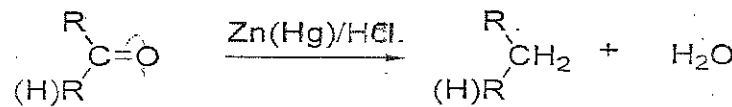
٢ - تفاعل كانيزارو:

وهو تفاعل أكسدة إرجاع يحدث بين جزئي الألدريد لا يحويان هيدروجينات α فعالة ويتم في وسط قلوي حيث يتأكسد أحد الجزئين ويرجع الآخر مثال:



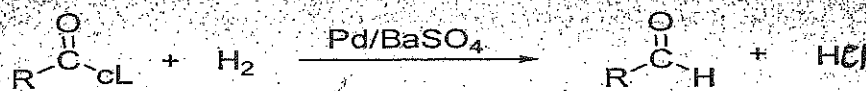
٣ - إرجاع كليمنسن للألدهيدات والكيتونات إلى الفحم الهيدروجيني الموافق:

ويتم ذلك بواسطة الهيدروجين الذي ينتج من تفاعل ملحمة الزنك مع حمض كلور الماء المركز:



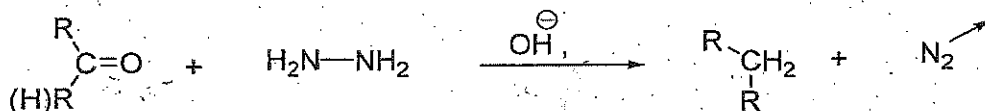
٤- إرجاع روزنموند لكلوريدات الحموض إلى ألدهيدات:

يرجع كلوريد الحمض الكربوكسيلي RCOCl بمساعدة وسيط إرجاع ضعيف (Pd/BaSO_4) حيث يتشكل الألدهيد الموافق ويتوقف التفاعل عند مرحلة تشكل الألدهيد.



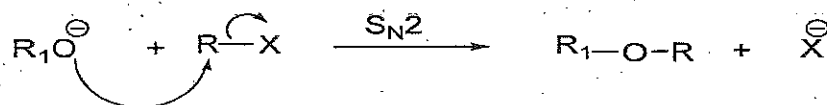
٥- إرجاع وولف كيشنر للألدهيدات والكيتونات إلى الفحم الهيدروجيني الموافق:

ويتم باستخدام الهيدرازين في شروط أساسية:



٦- تفاعل ويليمسون لاصطناع الايترات:

ويتم بتفاعل هاليد ألكيل أولي RX مع أيون الكوكسيد R_1O^-



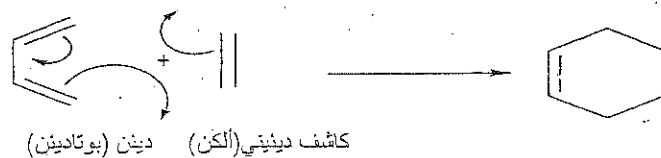
٧- قاعدة ماركوفينكوف:

إذا انضم جزيء غير متناظر H^+X^- (مثلاً HCl) إلى ألكن غير متناظر فإن القسم الموجب من الجزيء غير المتناظر (H^+) ينضم إلى ذرة الكربون الأقل تبادلاً (الحاملة للعدد الأكبر من ذرات الهيدروجين) مثال:



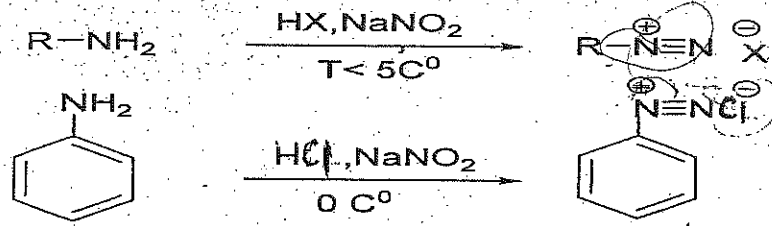
٨- تفاعل ديلز-ألدر (الاصطناع الدييني):

يمكن بواسطته اصطناع حلقات سداسية فيها رابطة ثنائية ويتضمن التفاعل تشكل روابط (كربون-كربون) جديدة.



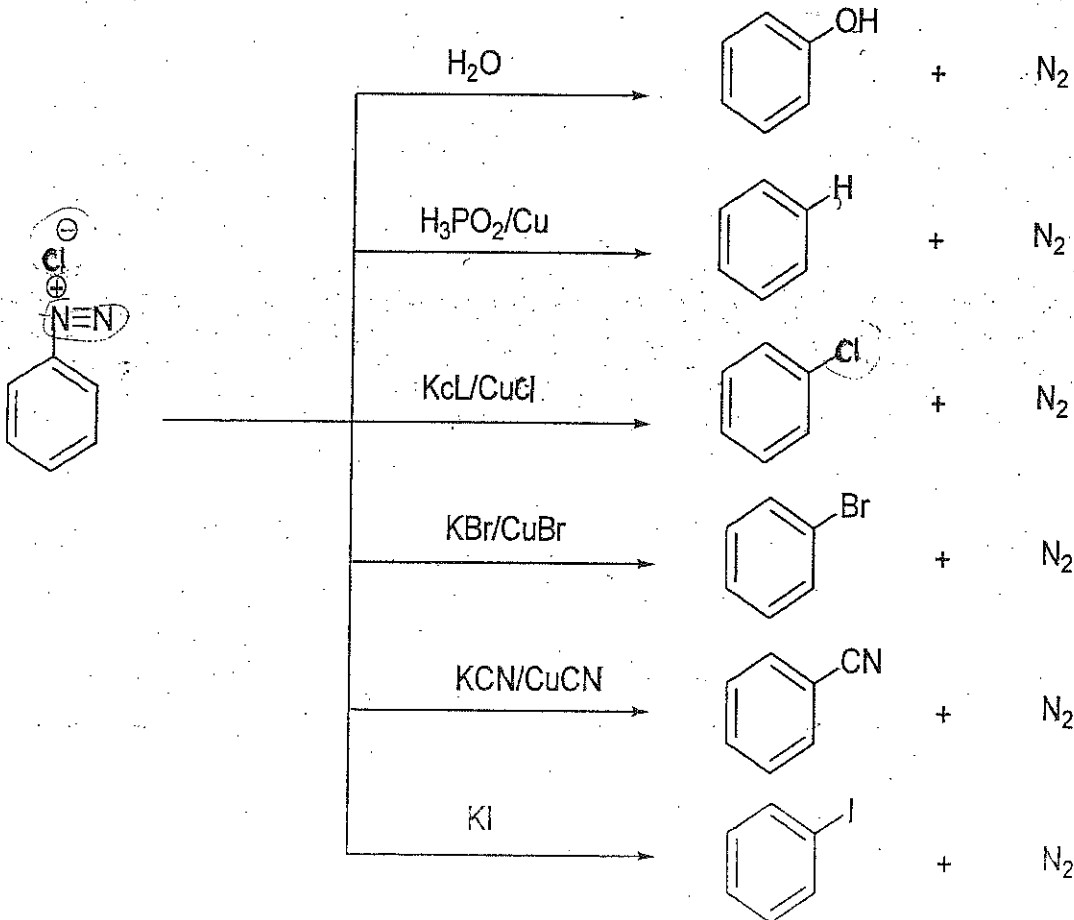
٩- أملاح الديازونيوم:

يمكن للأمين الأولي أن يتحول إلى ملح ديازونيوم وذلك بمعالجته بحمض الأزوتي وبما أن حمض الأزوتي غير مستقر لذا يتم تشكيله أثناء إجراء التفاعل باستخدام مطول مائي من نترات الصوديوم مع حمض ممدد من HCl أو HBr والتفاعل العام:

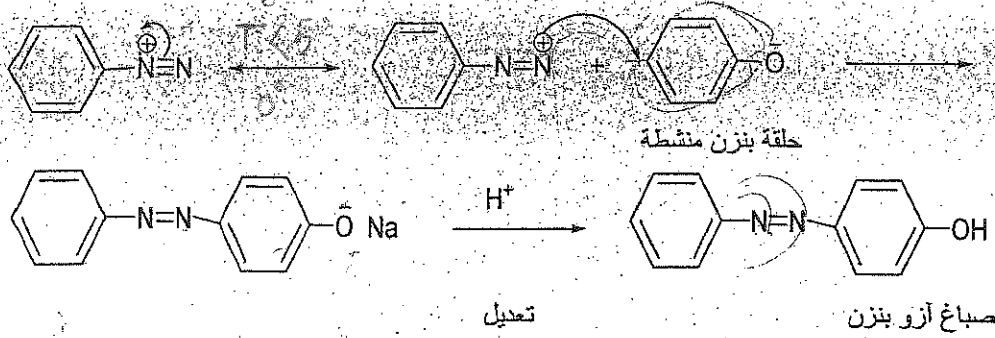


تدخل أملاح الديازونيوم في نوعين من التفاعلات:

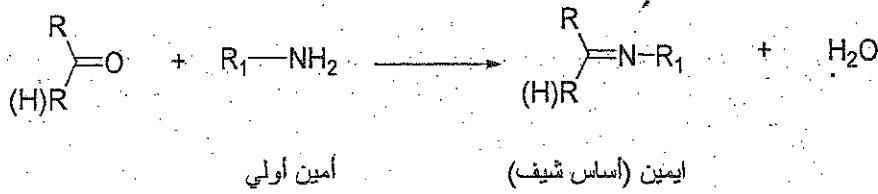
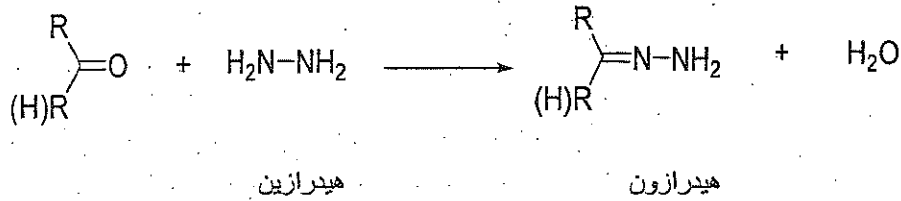
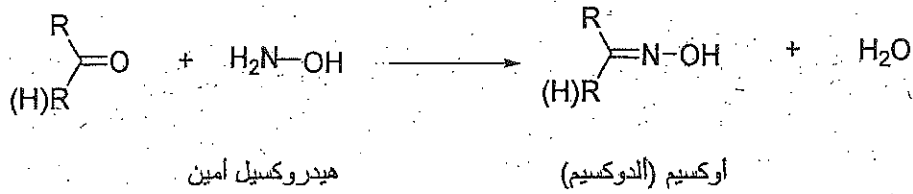
١. تفاعلات يرافقها انطلاق الآزوت N_2 (تفاعلات الاستبدال) حيث يتم استبدال زمرة الديازونيوم بإحدى الزمر أو الذرات التالية: OH^- , H^+ , CN^- , Br^- , Cl^- (تفاعل ساند-ماير)،



٢. تفاعلات لا يرافقتها انطلاق أزوت (تفاعلات الازدواج-أصبغة أزو) حيث يزدوج ملح الديازونيوم مع حلقة بنزنية فعالة (حاوية زمرة OH مثلا)

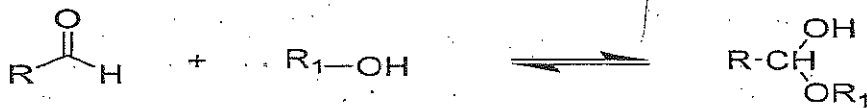


١٠. تحضير الأوكسيمات والهيدرازونات والأمينات (أسس شيف):



١١ - الأستالات والكيالات:

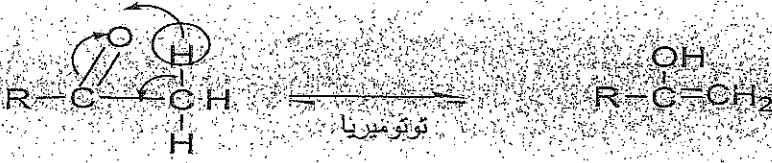
تتضم الكحوليات إلى الألدهيدات أو الكيتونات بوجود وسيط حمضي بتفاعل عكوس معطية هيمي أستال في حالة الألدهيدات أو هيمي كيتال في حالة الكيتون



وبوجود كميات إضافية من الكحول تخرج جزيئة ماء ويتشكل الأستال أو الكيتال



١٢- التوتوميريا (الكيتو-اينولية):



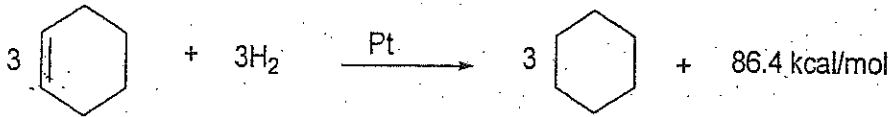
صيغة كيتونية (أكثر استقراراً)

صيغة اينولية (أقل استقراراً)

يدعى هذا التماكب بالتوتوميريا الكيتونية-اينولية وهي تحدث في المركبات الكربونيلية الحاوية على هيدروجينات فعالة في الموضع α وفي هذا التماكب ينتقل هيدروجين من ذرة كربون مجاورة للزمرة الكربونيلية إلى أوكسجين هذه الزمرة ،ويدعى هذا التماكب التوتوميري أيضاً بالتماكب النزوح.

*طاقة الطنين:

عند مقارنة كمية الحرارة المنطلقة عند هدرجة ٣ مول من حلقي الهكسين وتحويله إلى ٣ مول من حلقي الهكسان مع كمية الحرارة المنطلقة عند هدرجة ١ مول من المركب الافتراضي (البنزن C_6H_6) وتحويله إلى حلقي الهكسان نجد:



ويكون الفرق في الطاقة هو $86.4 - 49.8 = 36.6 \text{ kcal/mol}$

وهي طاقة الطنين التي يمكن اعتبارها ناتجة عن اتحاد الروابط المضاعفة الثلاث الموجودة في



وتشكيل المدار الجزيئي الحلقي في البنزن

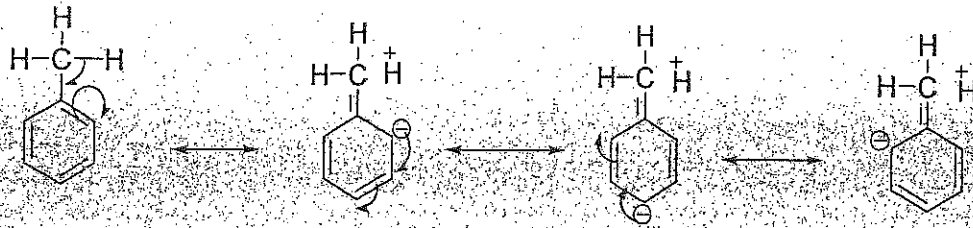


حلقي الهكساترين الافتراضي

١٣- ما فوق الترافق:

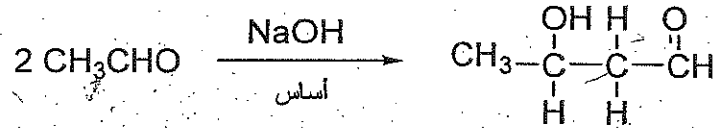
يرتبط ما فوق الترافق بوجود ذرات هيدروجين مرتبطة بذرات الكربون α في الجمل غير المشبعة وتفسر هذه الظاهرة خاصية المنح الالكتروني لزمرة الميثيل حيث يلاحظ من الصيغ الطنينية التالية توضع الشحنة السالبة على موقعي الأورتو والبارا على أن لا يبتعد البروتون عن البعد α زمرة الميثيل

الرابط

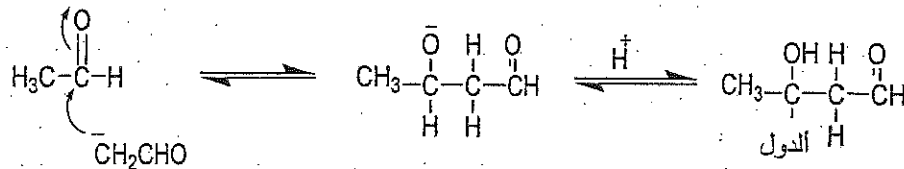
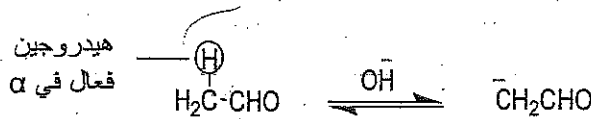


١٤ - التكايف الألدولي:

تتفاعل المركبات الكربونيلية (الألدهيدات والكيونات) الحاوية هيدروجينات فعالة في الموضع α بالنسبة للزمرة الكربونيلية مع نفسها أو مع مركبات أخرى حاوية زمرة متيل أو متيلين فعالة معطية الألدول



اللدول (يحتوي زمرة الألدهيدية وكحولية)

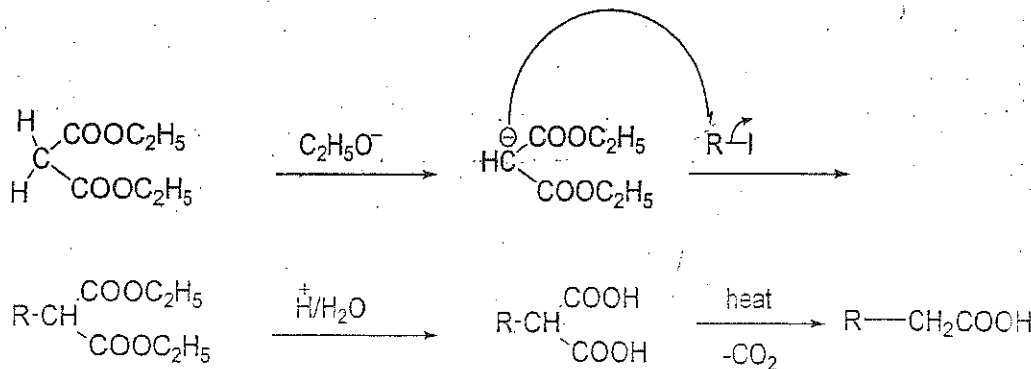


١٥ - تفاعلات إطالة السلسلة الكربونية:

١. تفاعل السيانييد لإطالة السلسلة بمقدار ذرة كربونية واحدة:



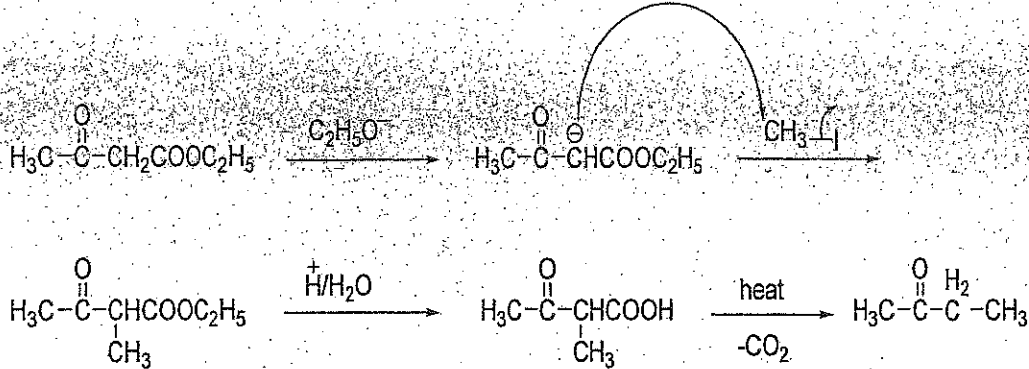
٢. تفاعل مالونات الإثيل لإطالة السلسلة الكربونية بمقدار ذرتين:



حمض

نزع كربوكسيل

٣. تفاعل أسيتو أسيتات الإثيل لإطالة السلسلة الكربونية بمقدار ثلاث ذرات:



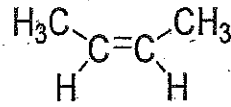
خلمة

نزع كربوكسيل

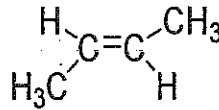
١٦- التماكب الهندسي (مقرون "سيس" - مفروق "ترانس"):

يحصل في الألكينات عندما يرتبط كل من كربوني الرابطة بمتبادلين مختلفين فإذا وقع المتبادلان المتشابهان في جهة واحدة من الجزئية يدعى المماكب (مقرون "سيس") أما إذا وقعا في جهتين مختلفتين يدعى المماكب (مفروق "ترانس").

مثال:



مقرون "سيس"



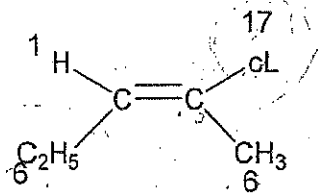
مفروق "ترانس"

١٧- التماكب الهندسي (E, Z):

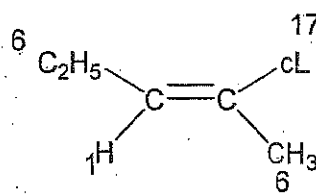
يحصل في الألكينات عندما يرتبط كل من كربوني الرابطة بثلاثة أو أربعة متبادلات مختلفة فإذا وقع المتبادلان اللذان لهما الأفضلية الأكبر (الترتيب حسب تناقص العدد الذري للذرة المرتبطة مباشرة بذرة كربون الرابطة الثنائية) في جهة واحدة من الجزئية يدعى المماكب Z

(Zusammen "معاً") أما إذا وقعا في جهتين مختلفتين يدعى المماكب E (Entgegen "مضاد")

مثال:



المماكب E



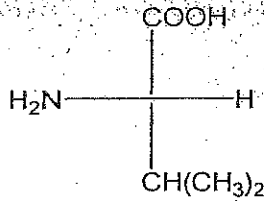
المماكب Z

ملاحظة: الأرقام المشار إليها هي الأعداد الذرية للكربون والهيدروجين.

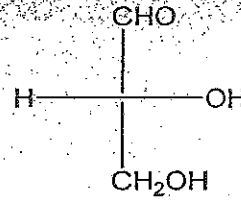
١٨- التماكب الضوئي:

١. التشكيل النسبي D, L:

إذا وقعت الزمرة OH في السكريات أو الزمرة NH₂ في الحموض الأمينية على يمين السلسلة الكربونية فالتشكيل هو D أما إذا وقعت على يسارها فالتشكيل هو L



L- فالين (حمض أميني)



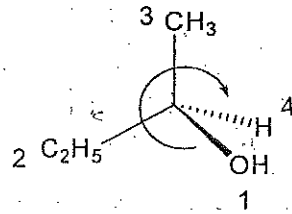
D- غليس الدهيد

٢. التشكيل المطلق R, S:

ترتب الزمر المرتبطة بذرة الكربون اللا متناظرة (أي المرتبطة بأربع ذرات أو متبادلات مختلفة) حسب تناقص العدد الذري للذرات المرتبطة مباشرة بذرة الكربون غير المتناظرة على أن يأخذ أعلى الأعداد الذرية الرقم ١ والمتبادل الأقل من حيث العدد الذري يأخذ الرقم ٤ ويكون متجهاً إلى الخلف فإذا كان هذا الترتيب باتجاه دوران عقارب الساعة يرمز للتشكيل R أما إذا كان عكس اتجاه عقارب الساعة فالتشكيل S. (هذه القاعدة هي القاعدة النظامية).

مثال:

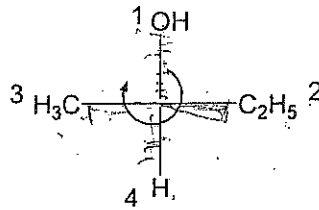
الدوران باتجاه عقارب الساعة والتشكيل R.



ويمكن لتحاشي الصيغ الفراغية استعمال مساقط فيشر المستوية، حيث اصطلح فيشر أن الروابط الشاقولية تكون

متجهة نحو الخلف أما

الروابط الأفقية فتكون متجهة إلى الأمام.



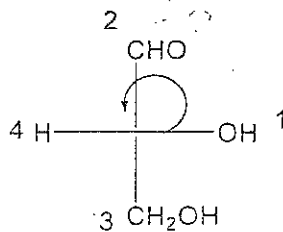
التشكيل هو R

القاعدة العكسية: إذا كان المتبادل الأدنى من حيث الأفضلية أفقياً (أمام المستوي) فإن

التشكيل يكون معاكساً للتشكيل

المعين وفق اتجاه عقارب

الساعة أو عكسه.



التشكيل ليس S بل هو R.