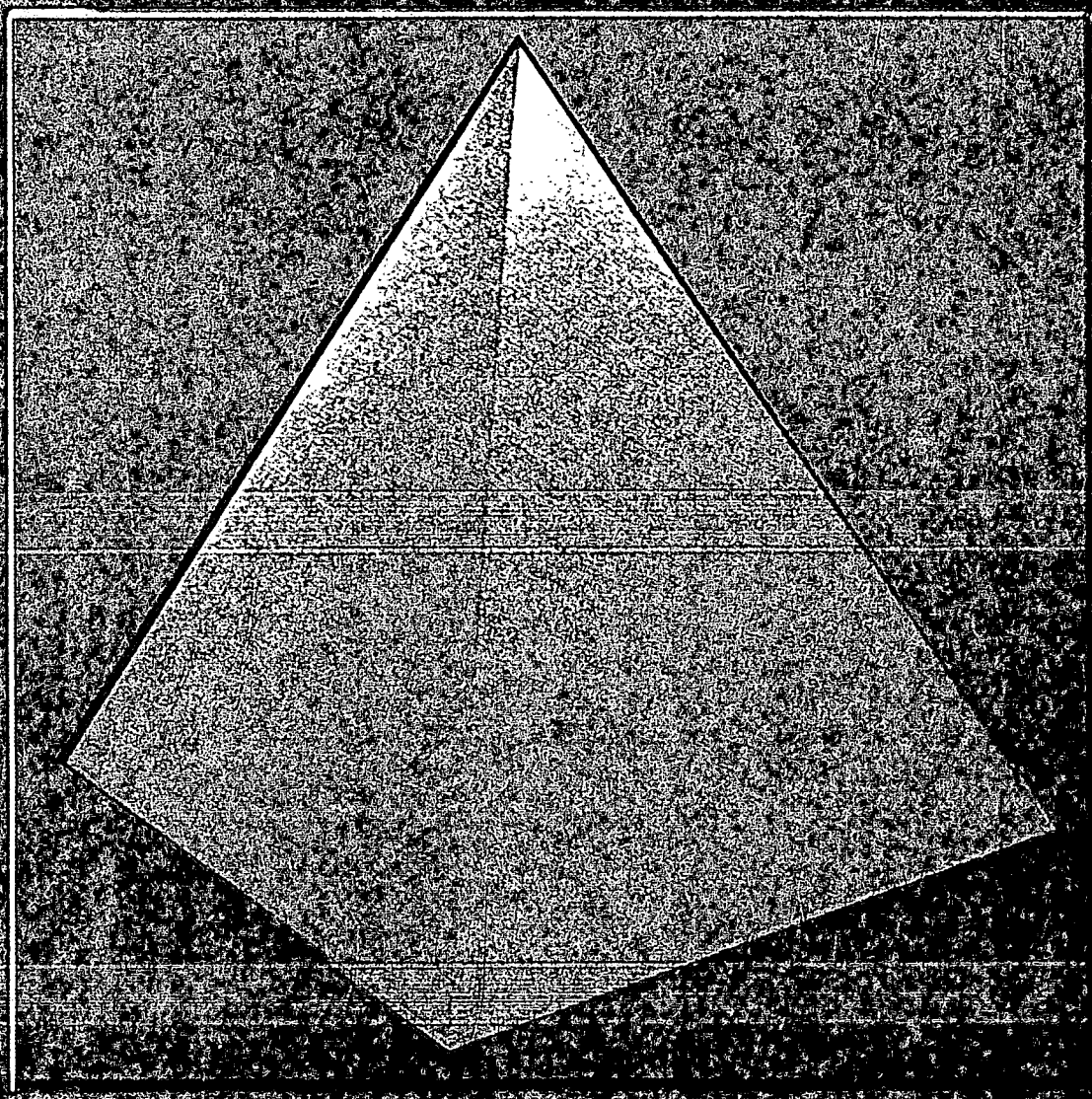
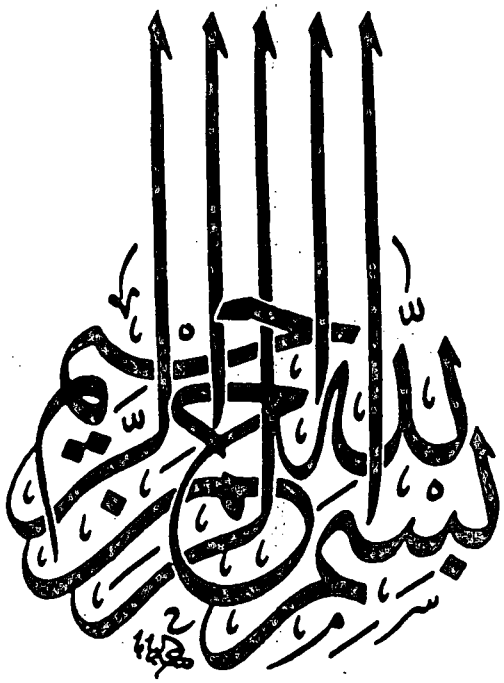
أسس
الكيمياء العضوية



د محمد بن ابراهيم الحسن د حسن بن محمد الحازمي

الناشر
دار الخريجي للنشر والتوزيع


بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

الحمد لله الذي لايحمد على مكروه سواهُ، والصلاة والسلام على نبيه ورسوله المصطفى سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

وبعد انطلاقاً من الرغبة الجادة في سد النقص في المكتبة العربية وتوفير المصادر العلمية باللغة العربية رأينا أنه من الضروري تأليف هذا الكتاب في أسس الكيمياء العضوية للطلاب الجامعيين في المراحل الأولى سواءً المتخصصين في الكيمياء أو الذين يدرسون الكيمياء لتخدم تخصصات أخرى مثل الصيدلة والطب والعلوم والزراعة ومن في مستواهم. هذا وقد تم نقل أجزاء من كتابنا المفصل الكيمياء العضوية كما هي إلى هذا الكتاب الموجز، بالإضافة إلى تحوير أجزاء أخرى وذلك كي يتلاءم مايرد في هذا الكتاب مع المستويات الطلابية التي تم التنويه عنها آنفاً. هذا وقد راعينا قدر الإمكان تعريب المصطلحات العلمية وكذلك استخدام السلاسة في شرح المواضيع المختلفة بهذا الكتاب بطريقة تسهل استيعاب معلوماته من قبل الطالب دون عناء يذكر.

ويسرنا الآن أن نقدم الطبعة الثالثة من هذا الكتاب بعد تصحيح الأخطاء المطبعية الواردة في الطبعة الأولى (١٤١١هـ) وإجراء بعض التعديلات والإضافات والأخذ بإقتراحات الزملاء.

وسنكون شاكرين سلفاً لكل من يتقدم من الزملاء بأي نقد بناء يعمل على تطوير هذا الكتاب راجين من الله أن نكون قد وفقنا في طريقة إخراجه بما يحقق الفائدة المرجوة وأن يكون من المراجع المفيدة بالكيمياء العضوية التي تضمها المكتبة العربية والله نسأل أن يوفقنا لما فيه الخير والسداد.

المؤلفان

١٤١٧هـ / ١٩٩٦م

فهرس الكتاب

الموضوع	الصفحة
مقـــدمة	ت

الفصل الأول
أسس عامـة

مقـــدمة	١
المدارات الذرية	٢
الروابط الكيميائية	٧
أشكال الجزيئات العضوية (تهجين المدارات الذرية على ذرة الكربون)	١٠
القطبية في الجزيئات العضوية	١٧
التأثير التحريضي	٢٠
التـأرجـح	٢١
الحمضية والقاعدية	٢٢
نظرية برونستد ــ لـورى	٢٢
نظـرية لـويس	٢٤
المجموعات الفعالة	٢٥
تفاعلات المواد العضوية	٢٨
أسئلة عامـة	٣١

الفصل الثاني
الألكانـــات

مقـــدمة ٣٣
التشابه (التماكب) التركيبي ٣٥
تسمية الألكانات المفتوحة ٣٦
طريقة IUPAC (التسمية النظامية) ٣٩
تركيب جزىء الايثان ٤١
الهيئة الفراغية للألكانات ٤٣
الخواص الفيزيائية للألكانات ٤٥
المصدر الصناعي للألكانات ٤٦
طرق تحضير الألكانات ٤٨
تفاعلات الألكانات ٥١
هلجنة الألكانات ٥١
أكسدة الألكانات ٥٥
نترتة الألكانات ٥٧
الألكانات الحلقية (المغلقة) ٥٧
التوتر في الألكانات الحلقية ٥٩
التأثير التحريضي في المركبات الهيدروكربونية ٦١
أسئلة عامـــة ٦٢

الفصل الثالث
الألكينات والألكاينـــات

مقـــدمة ٦٣
التسمية ٦٣
الخواص الفيزيائية ٦٧
طرق تحضير الألكينات ٦٩
طرق تحضير الألكاينات ٧٣
التشابه الهندسي ٧٤
حمضية الأسيتيلينات الطرفية وثبات أنيون الكربون ٧٨

تفاعلات الألكينات والألكاينات ٨٠
الهلجنة ٨١
إضافة هاليد الهيدروجين (قاعدة ماركونيكوف) ٨٣
إضافة الماء ٨٨
إضافة حمض الكبريتيك ٨٩
تكون الهالوهيدرين ٩٠
إضافة البورون إلى الرابطة المضاعفة ٩١
إضافة الزئبق ٩٢
الهـدرجة ٩٢
الإضافة إلى نظام الروابط المضاعفة المتبادلة ٩٤
إستبدال بالهالوجين ٩٦
إضافة هاليد الهيدروجين في وجود فوق الأكسيد ٩٧
أكسدة الأليفينات ٩٨
البلمرة الإضافية ١٠١
التعرف على الألكينات والألكاينات ١٠٣
أسئلة عامـة ١٠٤

الفصل الرابع
المركبات الأروماتيـة

مقـدمة ١٠٧
تركيب جزىء البنزين ١٠٨
اقتراح ككيولي ١٠٨
التأرجح في حلقة البنزين ١٠٩
المدارات الجزيئية ١١٠
طاقة التأرجح للبنزين ١١١
الخاصية الأروماتية ١١٤
الخواص الفيزيائية ١١٦
تسمية مشتقات البنزين ١١٦
مصدر المركبات الأروماتية ١٢٠

الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي ١٢٠
هلجنة الحلقة الأروماتية ١٢٢
سلفنة حلقة البنزين ١٢٣
نترتة حلقة البنزين ١٢٤
ألكلة حلقة البنزين ١٢٦
أسيلة حلقة البنزين ١٣٠
تفاعلات ألكيلات البنزين ١٣٢
الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين ١٣٥
أسئلة عامـة ١٤٦

الفصل الخامس
التشابه الفراغـي

مقـدمة ١٤٩
التشابه الضوئـي ١٥٠
المادة النشطة (الفعالة) ضوئياً ١٥١
قوة التدوير النوعية ١٥٢
ذرة الكربون غير المتماثلة ١٥٣
خواص المتضادات الضوئية ١٥٦
الهيئة الفراغية النسبية والمطلقة للمتضادات الضوئية ١٥٦
المركبات التي تحوي أكثر من ذرة كربون غير متماثلة ١٦٠
شكـل ميـزو ١٦٢
الخليط الراسيمي ١٦٣
فصل الأشكال الراسيمية ١٦٤
التشابه الفراغي في الألكانات الحلقية ١٦٥
أسئلة عامـة ١٦٨

الفصل السادس
الهاليدات العضوية

مقـدمة ١٧١
الخواص الفيزيائية ١٧٣

طرق تحضير الهاليدات العضوية ١٧٤
أولاً : الهاليدات الألكيلية ١٧٤
ثانياً : الهاليدات الأروماتية ١٧٥
تفاعلات الهاليدات العضوية ١٧٦
تكوين كاشف جرينارد ١٧٦
الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي ١٧٦
الإستبدال النيكليوفيلي ١٧٧
تفاعلات الانتزاع (الحذف) ١٨٣
الاستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي ١٨٤
العوامل المؤثرة على تفاعلات الإحلال الأليفاتي النيكليوفيلي ١٩٠
تحضير هاليدات الألكيل من الكحولات ١٩٣
تفاعلات الانتزاع ١٩٦
التنافس بين تفاعلات الاستبدال والانتزاع ٢٠٢
أسئلة عامـة ٢٠٤

الفصل السابع
الكحولات والايثـرات

مقـدمة ٢٠٧
تسمية الكحولات والايثرات ٢٠٨
الخواص الفيزيائية ٢١٠
طرق التحضير ٢١٢
تفاعلات الكحولات ٢١٩
حمضية الكحولات ٢١٩
تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين ٢٢١
تفاعل الكحولات مع $PX_3, SOCl_2$ ٢٢٣
انتزاع الماء من الكحول ٢٢٤
تكوين الاسترات ٢٢٦
تكوين ايثرات ٢٢٨
أكسدة الكحولات ٢٢٩

تفاعلات الايثرات ٢٣٠
الايبوكسيدات ٢٣١
طرق التحضير ٢٣٢
تفاعلات الايبوكسيدات ٢٣٣
أسئلة عامـــة ٢٣٦

الفصل الثامن
الألدهيدات والكيتونـات

مقـــدمة ٢٣٩
تسمية الألدهيدات والكيتونات ٢٤٠
الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات ٢٤٤
طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات ٢٤٥
الألدهيدات ٢٤٥
الكيتونات ٢٤٨
تفاعلات الألدهيدات والكيتونات ٢٥٠
شكل كيتو واينول ٢٥١
تفاعلات الإضافة النيكلوفيلية ٢٥٤
ميكانية التفاعل ٢٥٤
فعالية الألدهيدات والكيتونات ٢٥٦
مع بيكبريتيت الصوديوم ٢٥٧
مع سيانيد الهيدروجين ٢٥٩
تكوين هيدرات الكربونيل ٢٦٠
تكوين اسيتال وكيتال ٢٦١
مع مركبات النيتروجين القاعدية ٢٦٤
تفاعلات التكاثف ٢٦٨
الألـــدول ٢٦٨
تكاثف بيركن ٢٧٣
إضافة مايكل ٢٧٤
هلجنة الألدهيدات والكيتونات ٢٧٦
الأكسدة والاختزال ٢٧٩

تفاعل كانيزارو ٢٨٤
التعرف على الألدهيدات والكيتونات ٢٨٥
أسئلة عامــة ٢٨٧

الفصل التاسع
الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

مقــدمة ٢٩١
تسمية الحموض الكربوكسيلية ٢٩١
الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية ٢٩٤
ثابت الحموضة ٢٩٥
طرق تحضير الحموض الكربوكسيلية ٢٩٩
تفاعلات الحموض الكربوكسيلية ٣٠٢
تكوين الأملاح ٣٠٣
تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلية ٣٠٥
هلجنة ذرة كربون ألفا في الحموض الكربوكسيلية ٣١٠
اختزال الحموض الكربوكسيلية ٣١٢
نزع ثاني أكسيد الكربون ٣١٢
تفاعلات الاستبدال الأروماتية ٣١٣
مشتقات الحموض الكربوكسيلية ٣١٤
مقــدمة ٣١٤
تسمية مشتقات الحموض ٣١٥
الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية ٣١٦
تفاعلات مشتقات الحموض الكربوكسيلية ٣١٩
التحلل المائي لمشتقات الحموض ٣٢١
اختزال مشتقات الحموض ٣٢٥
طرق التحضير ٣٢٦
أولاً : هاليدات الحموض ٣٢٦
ثانياً : بلاماءات الحموض ٣٢٧
ثالثاً : استرات الحموض ٣٢٧
رابعاً : الأميــدات ٣٣٠
أسئلة عامــة ٣٣٢

الفصل العاشر
الدهـون والزيــوت

مقــدمة ٣٣٥
الدهون والزيوت (الجليسريدات) ٣٣٩
طرق تحضير الجليسريدات ٣٤١
خواص وتفاعلات الزيوت والدهون ٣٤٢
الصابون والمنظفات ٣٤٥
أسئلة عامــة ٣٤٩

الفصل الحادي عشر
الأمينـــات

مقــدمة ٣٥١
التسمية ٣٥٢
الخواص الفيزيائية للأمينات ٣٥٥
طرق تحضير الأمينات ٣٥٥
تفاعلات الأمينات ٣٦٣
قاعدية الأمينات ٣٦٣
مع هاليدات الألكيل ٣٦٦
مع كلوريدات الحموض ٣٦٦
أكسدة الأمينات الأروماتية ٣٦٩
الاستبدال الالكتروفيلي في الأمينات الأروماتية ٣٦٩
تفاعلات الأمينات مع حمض النيتروز ٣٧٢
أسئلة عامــة ٣٧٤

الفصل الثاني عشر
الكربوهيـــدرات

مقـــدمة ٣٧٧
تصنيف الكربوهيدرات ٣٧٨
الكربوهيدرات أحادية التسكر ٣٧٨
الهيئة الفراغية للكربوهيدرات أحادية التسكر ٣٧٩

التركيب الحلقي للجلوكوز ٣٨١
التمثيل الحلقي الفراغي للكربوهيدرات ٣٨٤
الخواص الفيزيائية للكربوهيدرات أحادية التسكر ٣٨٥
تفاعلات الكربوهيدرات أحادية التسكر ٣٨٥
الإختزال ٣٨٥
الأكسدة ٣٨٦
التفاعل مع فينل ــ هيدرازين ٣٨٧
تحضير كيلياني وفيشر ٣٩١
تحضير رف وفوهل ٣٩٢
تخمر الكربوهيدرات أحادية التسكر ٣٩٤
الكربوهيدرات قليلة التسكر ٣٩٤
المالتوز ٣٩٥
السكروز ٣٩٨
اللاكتوز ٣٩٩
السيلوبيوز ٤٠٠
الكربوهيدرات عديدة التسكر ٤٠١
أسئلة عامـــة ٤٠٥

إجابات الأسئلة العامة ٤٠٧
قائمة المصطلحات العلمية والأسماء ٤٢١
قائمة بأسماء المراجع ٤٤٣
الجدول الدوري للعناصر

١ الفصل الأول : أسس عامة

مقـــدمة :

الكيمياء العضوية هو ذلك الفرع من الكيمياء الذي يهتم بدراسة مركبات الكربون(*) (الفحم). وقد وضعت تلك المركبات في فرع مستقل لكثرة عددها حيث أن عدد المركبات العضوية يفوق ثلاثة ملايين مركب. ويزداد هذا العدد كل عام بعشرات الألوف من المركبات عن طريق الحصول عليها من المصادر الطبيعية أو عن طريق تحضيرها في المختبر. وللمقارنة فإن عدد المركبات غير العضوية لايتجاوز المائة ألف. ويرجح سبب كثرة المركبات العضوية إلى مقدرة ذرات الكربون على الإرتباط ببعضها البعض إلى مدى غير محدود. وبالإضافة إلى ذلك فإن لدى ذرة الكربون المقدرة على الإرتباط مع العناصر الأخرى وتكون أشكالاً بنائية مختلفة من المركبات. ويعتبر كل من النفط (البترول) والفحم من أهم المصادر الطبيعية الرئيسية للحصول على المركبات العضوية.

ترتبط الكيمياء العضوية ارتباطاً وثيقاً بكافة أنشطة الكائنات الحية. وقد تمكن

(*) يوجد مواد أرضية أو صخرية تحتوي على الكربون تصنف عادة كمركبات غير عضوية مثل الكربونات والكربيدات والسيانيدات وهي تختلف في خواصها وتركيبها عن مركبات الكربون العضوية فهي مواد لاتحترق ولاتتفحم وتقاوم الحرارة نسبياً مقارنة بالمواد العضوية.

العلماء من تمييز المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية قبل قرنين من الزمن تقريباً حيث ميزت المركبات العضوية آنذاك بأنها تلك المركبات التي تستمد من الكائنات الحية، في حين تستمد المركبات غير العضوية من مصادر غير عضوية. وفي عام ١٨٢٨م تمكن العالم الألماني فولر من تحضير مادة اليوريا العضوية (أحد مكونات البول) من تسخين سيانات الأمونيوم (مادة غير عضوية).

$$NH_4NCO \xrightarrow{\text{تسخين}} H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

سيانات أمونيوم　　يوريا

وبالرغم من هذا الاكتشاف إلا أنه لم يؤبه له آنذاك ولم تضمحل النظرية الحيوية إلا بعد عام ١٨٥٠م، وقد ساعد هذا الاضمحلال في بداية ازدهار علم الكيمياء العضوية. وبصورة عامة يمكن التمييز بين المواد العضوية والمواد غير العضوية بفوارق عامة منها أن المواد العضوية تحترق وتتفحم (تتحول إلى الكربون) بينما لايحدث ذلك للمواد غير العضوية. وقد تكون المواد العضوية سوائل أو مواد صلبة لها درجات انصهار أقل من ٣٠٠°م بينما تقاوم المواد غير العضوية الحرارة المنخفضة نسبياً.

المدارات الذريـة :

تتكون الذرة من نواة موجبة محاطة بالكترونات ذات شحنات سالبة. كما أن مجموع الشحنات السالبة مساوى لعدد الشحنات الموجبة في النواة. هذا ويسمى عدد الشحنات الموجبة بالعدد الذري Atomic number.

تبين الدراسات الطيفية أن الالكترونات موزعة حول النواة فى أغلفة متعاقبة (مستويات طاقة) يرمز لها برموز وأرقام، تسمى أعداد الكم الرئيسية. يرمز للغلاف الأول (المستوى الأول) بالرمز K، كما أن عدد الكم الرئيسي (n) يساوي واحد (n = 1). كما يرمز للغلاف الثاني بالرمز L، وعدد الكم الرئيسي يساوي ٢ (n = 2). هذا الغلاف الأخير يحتوي على مقدار من الطاقة اعلى من المدار الأول وهكذا.

عدد الالكترونات التي يمكن أن توجد في الغلاف الواحد تساوى $2n^2$. لذلك فإن الغلاف K (n = 1) يحتوي على الكترونين كحد أقصى ($2[1]^2=2$). أما بالنسبة للغلاف L (n = 2) فيحتوى على ثمانية الكترونات كحد أقصى ($2[2]^2=8$). وهكذا بالنسبة للأغلفة الأخرى الموضحة في جدول ١ ــ ١.

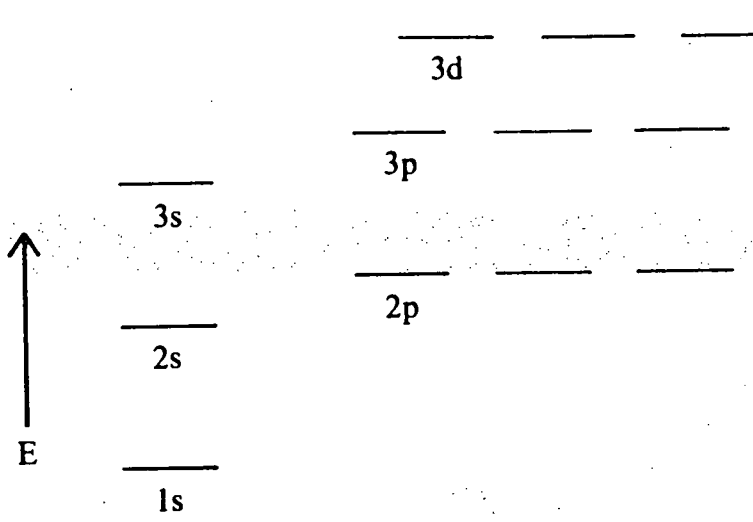
جدول ١ ــ ١: رموز وأعداد الكم الرئيسية للأغلفة الإلكترونية

رمز الغلاف	عدد الكم الرئيسي (n)
K	1
L	2
M	3
N	4
O	5
P	6
Q	7

يزداد محتوى الطاقة ↓ E

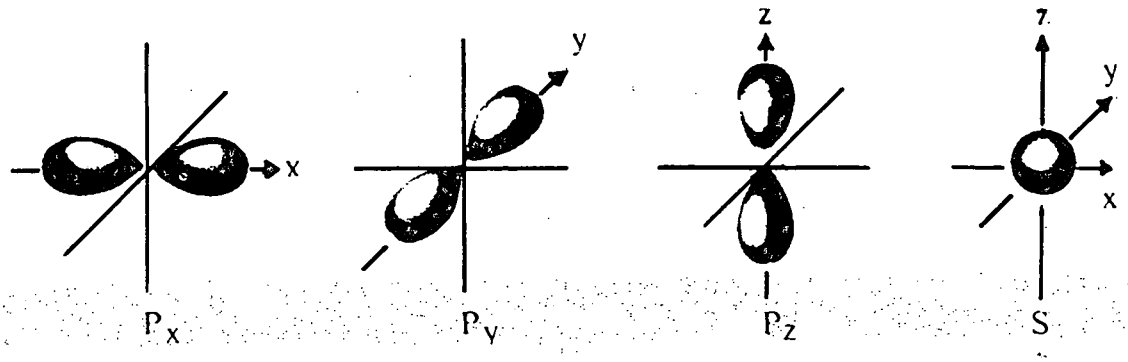
كل غلاف من الأغلفة السابقة يحتوي على الكترونات موزعة في مدارات (غليفات) وهذه المدارات تمثل المناطق في الفراغ والتي يحتمل أن يوجد فيها الالكترون. يرمز لتلك المدارات بالرموز s, p, d, f وهكذا. عدد المدارات في أي غلاف يساوي مربع عدد الكم الرئيسي (n^2). يحتوي الغلاف K (عدد الكم الرئيسي يساوي واحد) على مدار واحد فقط هو مدار (1s) أما الغلاف L (عدد الكم الرئيسي يساوي اثنين) فإنه يحتوي على أربعة مدارات، عبارة عن مدار واحد (2s) وثلاثة مدارات (2p) كما أن الغلاف M (عدد الكم الرئيسي يساوي ثلاثة) يحتوي على تسعة مدارات، عبارة عن مدار واحد (3s)، وثلاثة مدارات (3p)، وخمسة مدارات (3d).

ويبين الشكل ١ ــ ١ مستويات الطاقة لكل من مدارات s ومدارات p ومدارات d المختلفة في الأغلفة الثلاثة الأولى (K, L, M) المحيطة بالنواة حيث يتضح أن أقل هذه المدارات طاقة هو 1s الذى يقع في الغلاف K.



شكل ١ ــ ١: مستويات الطاقة في الأغلفة الثلاثة الأولى

وتأخذ السحابة الالكترونية الشكل الكروي في جميع مدارات s. أما بالنسبة لمدارات p فيتكون من ثلاث مدارات متعامدة، تقع على المحاور الاحداثية الثلاثة، يتكون المدار من فصين متقابلين يفصل بينهما مستوى يسمى بالمستوى العقدي nodel plane ولا يحتمل أن يوجد الالكترون على هذا المستوى (شكل ١ ــ ٢) أما الشكل الذى تأخذه السحابة الالكترونية في d فيتكون من خمسة مدارات كما أن f يتكون من سبعة، ولن نتطرق لدراستها لأنه قَلَّمَا نحتاج لمعرفتها في دراسة المركبات العضوية.



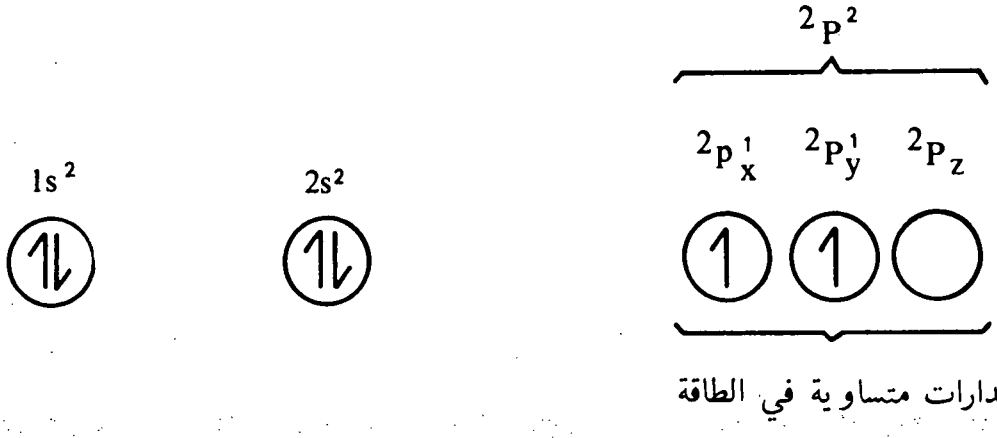
شكل ١ ــ ٢: شكل مدار S ومدارات P

وتجدر الإشارة هنا إلى أن أي مدار من (المدارات الذرية) مدارات s ومدارات p الثلاثة، ومدارات d الخمسة، ومدارات f السبعة لا يتسع لأكثر من الكترونين على أن يختلفا في لفهما المغزلي كما تنص عليه قاعدة الإستبعاد لبولي Paul's exclusion principle. ويمكن الرمز لدوران الالكترون حول نفسه (اللف

المغزلي) بسهم. بحيث نرمز للالكترونين المتعاكسين في اللف المغزلي هكذا ↑↓

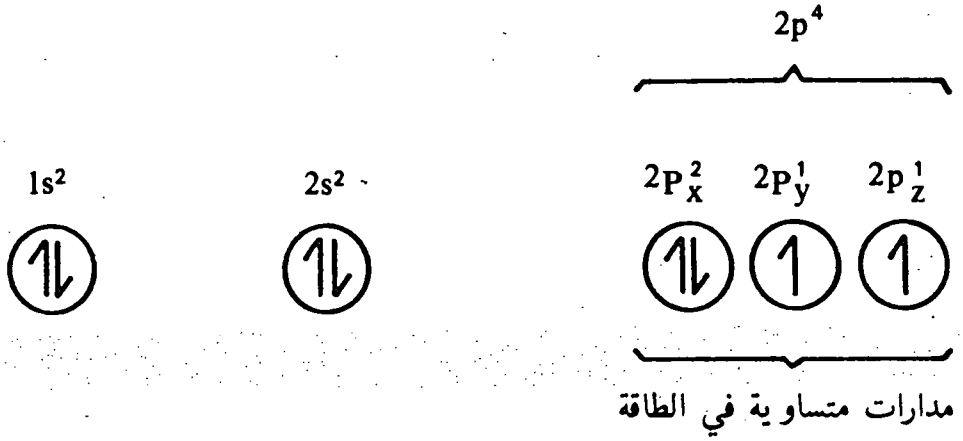
أما قاعدة هند Hund's rule فتبين كيفية توزيع الالكترونات في مدارات p الثلاثة والمتساوية في الطاقة. حيث أن نتائج هذه القاعدة تبين أنه لايمكن لالكترونين أن يتواجدا في مدار ما حتى يحصل كل مدار من المدارات المتساوية في الطاقة على الكترون واحد على الأقل.

لذلك يمكن ترتيب الالكترونات في ذرة الكربون والتي تحتوي على ستة الكترونات كما يلي:



شكل ١ ــ ٣: الترتيب الالكتروني Electronic configuration لذرة الكربون.

أما بالنسبة لذرة الأكسجين والتى تحتوى على ثمانية إلكترونات، فيمكن ترتيب إلكتروناتها على النحو التالى (شكل ١ ــ ٤).



شكل ١ ــ ٤ : الترتيب الالكتروني لذرة الأكسجين

ويبين جدول ١ ــ ٢ الترتيب الالكتروني لذرات العناصر الموجودة في الدورة الأولى والثانية في الجدول الدوري.

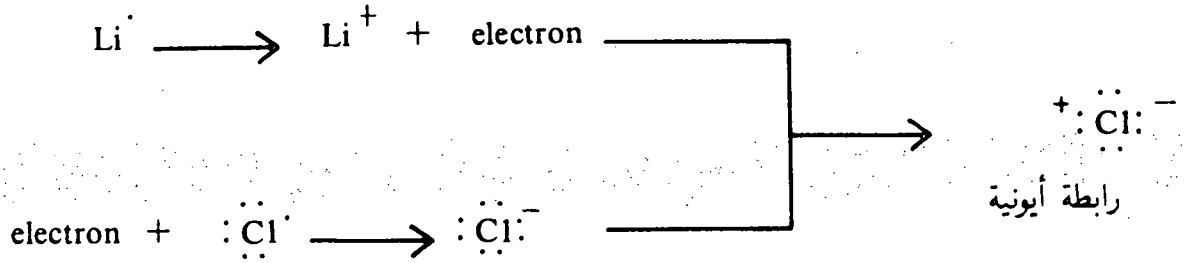
جدول ١ ــ ٢: الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر الموجودة في الدورة الأولى والثانية في الجدول الدورى

	الدورة الأولى		الدورة الثانية							
	H	**He**	**Li**	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
1s	1s	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$
2s			2s	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$
$2p_x$					$2p_x$	$2p_x$	$2p_x$	$2p_x^2$	$2p_x^2$	$2p_x^2$
$2p_y$						$2p_y$	$2p_y$	$2p_y$	$2p_y^2$	$2p_y^2$
$2p_z$							$2p_z$	$2p_z$	$2p_z$	$2p_z^2$

ويدعى الغلاف الخارجي من الالكترونات لكل ذرة بغلاف التكافؤ Valence shell. والترتيب الالكتروني لكل ذرة في الغلاف السابق لغلاف التكافؤ يقابل الترتيب الالكتروني للغاز الخامل "rare gas" السابق لهذه الذرة في الدورة الواحدة من الجدول الدوري. فكما يلاحظ من جدول ١ ــ ٢ أن الترتيب الالكتروني للنيون Ne يطابق السعه الكلية لمدار التكافؤ في ذرات عناصر الدورة الثانية. وجميع الغازات الخاملة تجمعها صفة واحدة وهي وجود ثمانية الكترونات في الغلاف الخارجي باستثناء غاز الهليوم (الكترونين فقط).

الروابط الكيميائية :

لكي نفهم تركيب الجزيئات يجب أن ندرس المفهوم القديم للروابط الكيميائية. حيث تحصل ذرة عنصر ما على الترتيب الالكتروني للغاز الخامل، الوضع الأكثر استقرارا، عن طريق دخولها في نوعين من الروابط الكيميائية، النوع الأول هو الرابطة الأيونية Ionic bond في حين أن النوع الآخر هو الرابطة التساهمية. وتتم الرابطة الأيونية بانتقال الكترون أو أكثر انتقالا كاملا من عنصر إلى عنصر آخر وبذلك يصبح الأول أيوناً موجباً والآخر أيوناً سالباً. وتحدث تلك الرابطة بين ذرات العناصر ذات الفرق الكبير في السالبية الكهربية Electronegativity (ميل ذرة العنصر لجذب الالكترونات) وكما هو معروف فإن السالبية الكهربية تكون أكبر ما يمكن في العناصر التي تقع أعلى ويمين الجدول الدوري (عنصر الفلور وبشكل عام الهالوجينات) بينما تكون أقل ما يمكن في أسفل ويسار الجدول الدوري (عنصر البوتاسيوم وبشكل عام المعادن). لذلك نتوقع أن يتم اتحاد بين ذرات المعادن والهالوجينات لتكوين الأملاح عن طريق روابط أيونية وهذا النوع من الروابط له خاصية قطبية عالية جداً (عبارة عن أيونات موجبة وأيونات سالبة). وبشكل عام إذا كان موقع العنصر في يسار الجدول الدوري فإن ذراته تحوي الكترونات قليلة في مدار التكافؤ (واحد أو اثنين)، ومثل هذه الذرة تميل لإعطاء الالكترونات إلى ذرات أخرى وتكتسب شحنة موجبة. وإذا ما اتجهنا إلى يمين الجدول الدوري فإن عدد الكترونات التكافؤ للعناصر يزداد وعليه تكون خصائص ذرات هذه العناصر هو ميلها لتقبل الالكترونات من ذرات أخرى وتكتسب شحنة سالبة (حتى نصل لتركيب الغاز الخامل)، وتوصف هذه العناصر بأنها عناصر تتصف بالسالبية الكهربية. وكمثال على ذلك اتحاد عنصر الليثيوم مع الكلور لتكوين كلوريد الليثيوم.



أما الرابطة التساهمية فتحدث نتيجة للمشاركة الالكترونية المتكافئة بين الذرات كما تنص عليه قاعدة لويس Lewis (عام ١٩١٦). وكمثال على ذلك اتحاد ذرتي هيدروجين لتكوين جزيء هيدروجين حيث تمثل الالكترونات بنقط أو بعلامة × وفقاً لقاعدة لويس للترتيب الالكتروني. ومن ناحية أخرى فإن ذرة الكربون لها أربعة الكترونات في مدار التكافؤ، ومثلها مثل العناصر الأخرى تميل لملء مدار التكافؤ بثمانية الكترونات لكي تصل لتركيب الغاز الخامل. فمثلاً تتحد ذرة كربون مع أربع ذرات هيدروجين لتكوين الميثان (أبسط مركب عضوي) وبذلك يصل كل من ذرة الكربون وذرات الهيدروجين في جزيء الميثان إلى تركيب الغاز الخامل. كما يمكن أن تحدث المشاركة المتكافئة بين ذرتي كربون أو أكثر في حالة جزيء الايثان.

$$H^{\cdot} + {}^{\cdot}H \longrightarrow H:H \qquad \equiv H_2$$

صيغة لويس
لجزيء الهيدروجين

$$4H^{\times} + \cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot \longrightarrow H\,\overset{H}{\underset{H}{\overset{\times}{\underset{\times}{C}}}}\,H \qquad \equiv CH_4$$

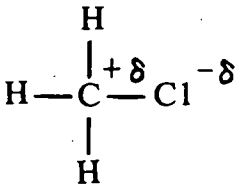
ميثان صيغة لويس لجزيء الميثان

$$6H^{\times} + 2\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot \longrightarrow H\cdot\overset{H}{\underset{H}{\overset{\times}{\underset{\times}{C}}}}:\overset{H}{\underset{H}{\overset{\times}{\underset{\times}{C}}}}\cdot H \qquad \equiv CH_3\,CH_3$$

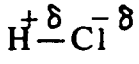
ايثان صيغة لويس لجزيء الايثان

والرابطة التساهمية بين ذرتي كربون مركب الايثان هي رابطة تساهمية غير قطبية لأنها بين ذرتين من نفس النوع. وكذلك فإن الرابطة بين الكربون والهيدروجين

في مركب الميثان أو مركب الايثان لا تتصف بالخاصية القطبية لأن قيمة السالبية الكهربية لكل من الهيدروجين والكربون متقاربة. أما إذا ارتبطت ذرة الكربون بعنصر آخر له ميل كبير لجذب الالكترونات مقارنة بالكربون أو الهيدروجين (أي له سالبية كهربية عالية) مثل الكلور فإن الرابطة بين الكربون والكلور في هذه الحالة تكون رابطة تساهمية قطبية شحنتها السالبة جزئيا تقع على الكلور (ويرمز لها بالرمز δ^-) وشحنتها الموجبة جزئياً تقع على ذرة الكربون (ويرمز لها بالرمز δ^+) كما في حالة كلوريد الميثل. وكذلك تكون الرابطة بين الكلور والهيدروجين في جزىء كلوريد الهيدروجين هي رابطة تساهمية قطبية.

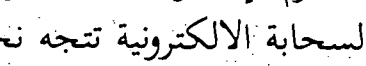


كلوريد الميثل



كلوريد الهيدروجين

أما في حالة مركب ميثل ليثيوم فإن الرابطة قطبية ولكن تأخذ ذرة الكربون الشحنة السالبة الجزئية (أي أن السحابة الالكترونية تتجه نحو الكربون) وذلك لأن ذرة الكربون لها سالبية كهربية أعلى من ذرة معدن الليثيوم.



كما تجدر الإشارة إلى أنه كلما زاد الفرق في السالبية الكهربية بين الذرتين المرتبطتين كلما زادت قطبية الرابطة.

إن أكثر العناصر سالبية كهربية هي تلك الموجودة في الجزء الأيمن من الجدول الدوري. وفيما يلي ترتيب تنازلي للسالبية الكهربية للعناصر التي سوف نتعامل معها أكثر من غيرها في الكيمياء العضوية.

$F > O > Cl, N > Br > C, H > M$ (ترمز M للمعادن مثل Li, Na وغيرها)

تقل السالبية الكهربائية بإتجاه السهم ⟵

نجد أنه لمعرفة مدى قطبية الروابط أو عدمها أهمية كبيرة في معرفة الخواص الكيميائية والفيزيائية للجزيئات العضوية حيث أن قطبية الروابط يحدد مكان ونوع التفاعل على الرابطة، كما أن النشاط الكيميائي للمركبات القطبية أكثر من نظيره في المركبات غير القطبية.

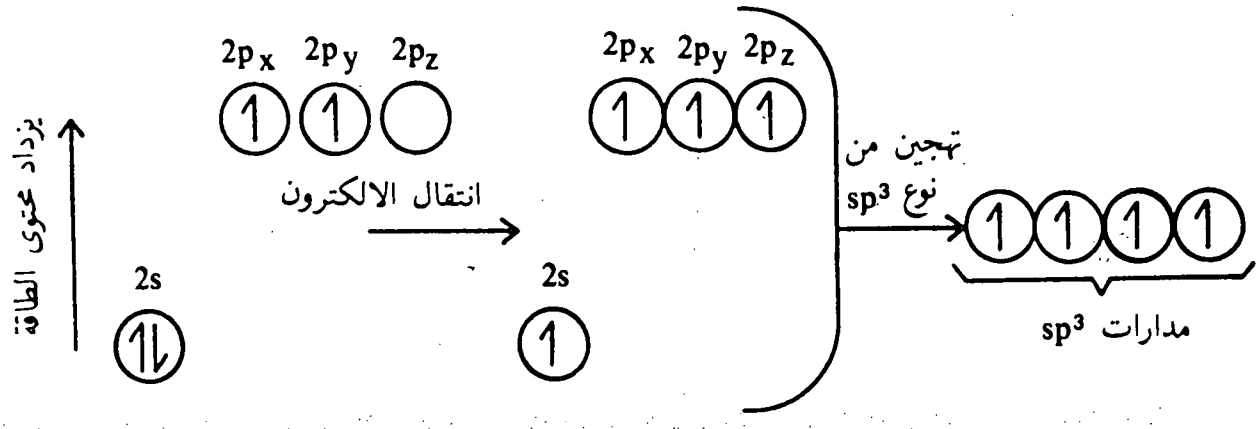
أشكال الجزيئات العضوية :

(تهجين المدارات الذرية على ذرة الكربون) :

على الرغم من أن المفهوم القديم للروابط الكيميائية (صيغة لويس الالكترونية) أعطتنا فكرة عن الروابط، إلا أنها لم تناقش وضع الجزىء الفراغي (شكل الجزىء). لذلك كان لابد من توضيح الجزىء عن طريق معرفة المدارات الذرية وتهجينها والتداخل بين تلك المدارات الهجينية والذرية لتكون الروابط. يبين الترتيب الالكتروني السابق لذرة الكربون بأن الكربون له تكافؤ ثنائي. وذلك لأنه إذا كان المدار يحتوى على الكترون واحد، فإنه بإمكانه أن يرتبط مع الكترون آخر من ذرة أخرى ويتكون بذلك رابطة كيميائية.

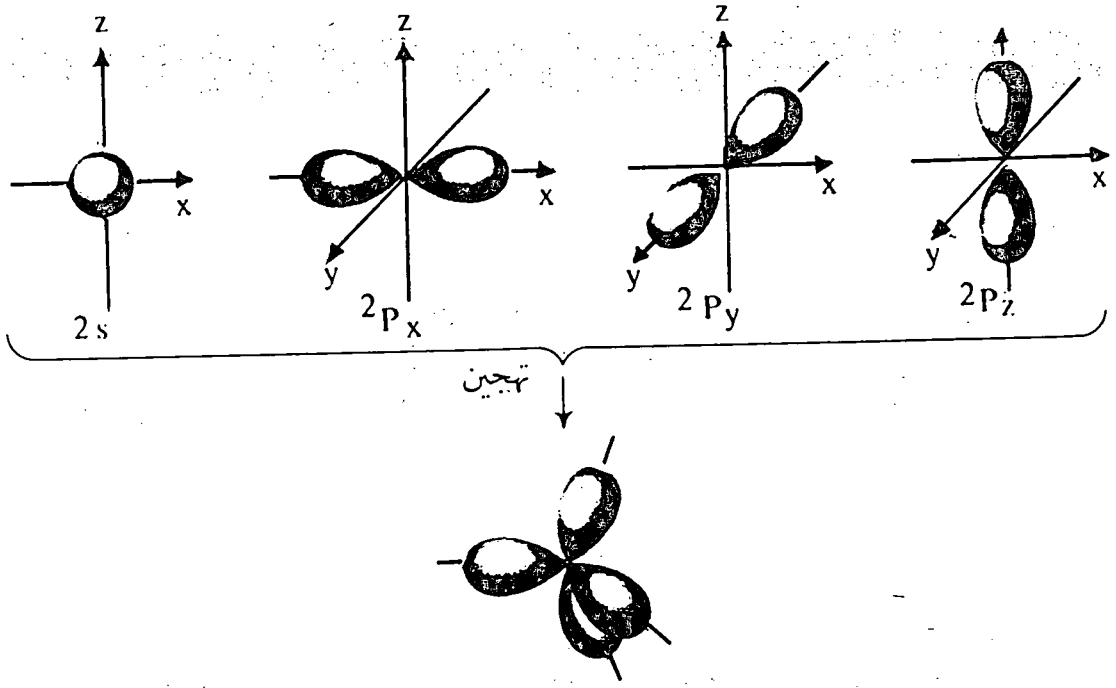
ولكن الواقع يبين أن ذرة الكربون ذات تكافؤ رباعي، أى ترتبط بأربع روابط، ولكي نفسر ذلك لابد من القول بأن احدى الكترونات المدار 2s قد ارتفع إلى المدار P_z أي تحول من الوضع الأول $1s^2 2s^2 2p^2$ إلى الوضع في حالة التهيج والاستعداد للاتحاد وهو الوضع $1s^2 2s^1 2p^3$ وبما أن المدار P_z لديه طاقة أعلى من المدار 2s، فإنه يلزم طاقة لحدوث ذلك الانتقال الالكتروني، وتساوى طاقة التهيج هذه ٩٦ كيلو سعر حراري/مول. هذا الوضع الأخير لذرة الكربون يفسر القيمة التكافؤية الرباعية للكربون. إن ذرة الكربون المتهيجة لديها أربعة الكترونات منفردة (غير مزدوجة) أي يوجد أربعة تكافؤات وبالتالي بإمكانها أن ترتبط بأربعة الكترونات من ذرات أخرى (سواء ذرات هيدروجين أو كربون أو غيرها) لكي تكون أربع روابط إلا أن هذا التفسير الأخير يبين أن هذه الروابط الأربعة غير متساوية في الطاقة. وذلك لأن مدارات 2p لديها طاقة أعلى من مدار 2s. بمعنى آخر أنه يوجد نوعان من الروابط نوع يمثل الكترونات 2s والنوع الآخر يمثل الكترونات 2p. ولكنه من المعروف جيداً أن التكافؤات الأربعة لذرة الكربون في الهيدروكربونات المشبعة متساوية في الطاقة إذ أن القياسات التجريبية على جزىء الميثان والجزيئات العضوية

المشابهة تبين أنه يوجد نوع واحد فقط من الروابط. فقد وجد أن أطوال وطاقة الروابط، بين ذرات الهيدروجين وذرة الكربون في جزيء الميثان (أبسط جزيء عضوي)، متساوية، إذ يبلغ طول الرابطة ١ر١ أنجسترم. ويتطلب استعمال ذرة الكربون لمدار s ومدارات p الثلاثة للترابط مع ذرات الهيدروجين أن تكون بعض الزوايا H−C−H مساوية للزوايا بين P_X وP_Y وP_Z أي ٩٠°، في حين أنه وجد عملياً أن زوايا الروابط متساوية وتساوي زاوية هرم رباعي السطوح Tetrahedral أي ٥ر١٠٩°. وبذلك جاءت روابط الكربون والهيدروجين الأربع تشكل فيما بينها هرماً رباعي السطوح، تقع ذرات الهيدروجين على أركانه وذرة الكربون في مركزه. وهذا الترتيب يجعل التداخل يصل إلى أقصى حد ممكن وبذلك تكون الروابط أقوى مايمكن. ولتفسير هذه الظاهرة (تساوي الروابط في الطاقة وتساوي الزوايا) فإنه يمكن القول بأنه يحصل عملية تهجين Hybridization (مزج أو تداخل) بين مدار 2s، ومدارات 2p مشكلة أربعة مدارات هجينية متساوية في الطاقة يرمز لها بالرمز sp^3 وبذلك فإنه يتكون أربع روابط متساوية في الطاقة، بين ذرة الكربون وأربع ذرات هيدروجين لتكون جزيء الميثان، يساهم في كل منها الكترون من مدار 1s من إحدى ذرات الهيدروجين الأربع والكترون من إحدى مدارات sp^3 الأربعة للكربون. وفيما يلي شكل توضيحي يبين عملية انتقال الالكترون والتهجين في ذرة الكربون (شكل ١ ــ ٥).



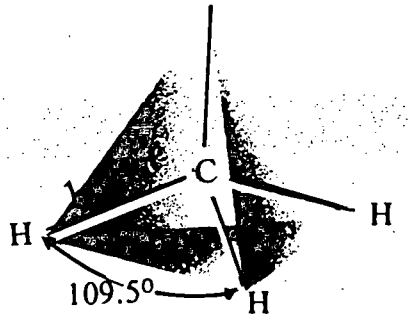
شكل ١ ــ ٥: يبين انتقال الالكترون والتهجين (sp^3) في ذرة الكربون

الشكل ١ ــ ٦ يبين شكل مدارات sp^3 المتكافئة الناتجة من عملية التهجين بين مدار 2s ومدارات 2p.



شكل ١ ــ ٦ : مدارات sp^3 المتكافئة الناتجة من عملية التهجين بين مدار 2s ومدارات 2p

أما الشكل ١ ــ ٧ فيبين جزيء الميثان على شكل رباعي السطوح.

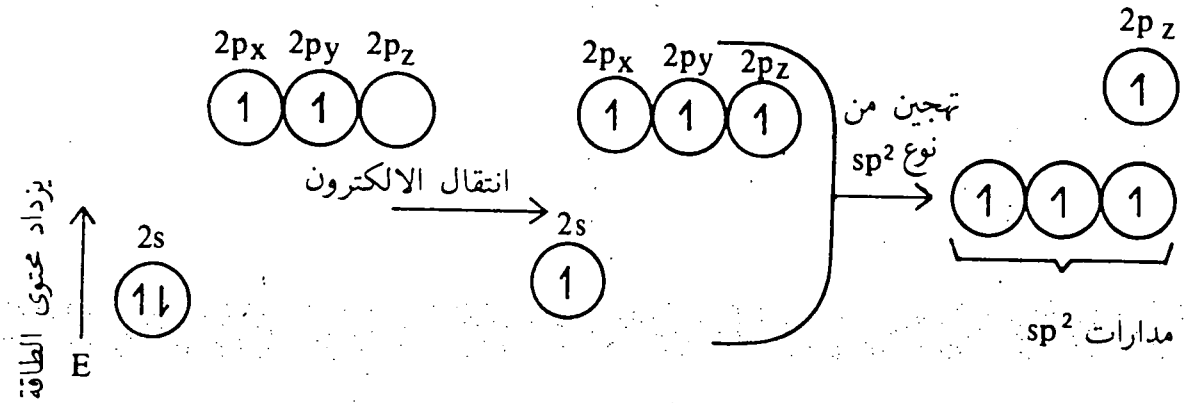


شكل ١ ــ ٧: جزيء الميثان على شكل رباعي السطوح

وتجدر الإشارة إلى أن الرابطة بين الكربون والهيدروجين تسمى رابطة سيجما، (يرمز لها بالحرف اليوناني σ) وهي أبسط الروابط الكيميائية (سوف ندرس فيما بعد رابطة الباي π) ولها شكل أسطواني متماثل حول محور الارتباط بين نواتي الذرتين. وتتكون هذه الرابطة إما من الكترونين من مدارات (s) كما في حالة تكوين جزيء الهيدروجين. وإما بالكترون (s) والكترون من مدار p. وقد تتكون من الكترون من مدار (s) وآخر من مدار sp^3 كما هو الحال في جزيء الميثان. أو من الكترونين من مداري sp^3 كما هو الحال في جزيء الايثان (الرابطة بين C – C، سوف نتحدث عنها في الفصل القادم).

هذا وبإمكان ذرة الكربون أن تكون هجين من نوع sp^2 ،sp كما في حالة الهيدروكربونات غير المشبعة (الالكينات والألكاينات على التوالي). أضف إلى ذلك أن ذرات أخرى غير الكربون يمكن أن تكون هجين مثل sp, sp^2, sp^3 النيتروجين في جزيء الأمونيا (NH_3)، البورون في جزيء فلوريد البورون (BF_3) والبريليوم في جزيء كلوريد البريليوم ($BeCl_2$) على التوالي.

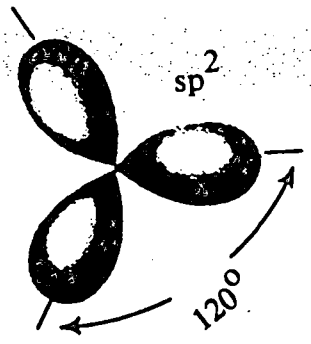
في حالة جزيء الايثيلين ethylene (كمثال على الألكينات)، نجد أن ذرة الكربون ترتبط مع ثلاث ذرات أخرى. كما أن القياسات التجريبية أثبتت أن تلك الذرات تقع في مستوى واحد وأن الزوايا بين الروابط الثلاث متساوية وتبلغ في جزيء الايثيلين ١٢٠° تقريباً. يمكن تفسير تلك الظواهر بنوع آخر من التهجين لذرة الكربون يدعى sp^2. حيث يتم تهيج ثم تهجين كما في حالة جزيء الميثان إلا أنه في هذه المرة يحصل تهجين بين مدار (2s) ومدارين فقط من مدارات (2p) (شكل ١ ــ ٨) وينتج عن ذلك ثلاث مدارات متكافئة من sp^2 ومدار مختلف غير مهجن



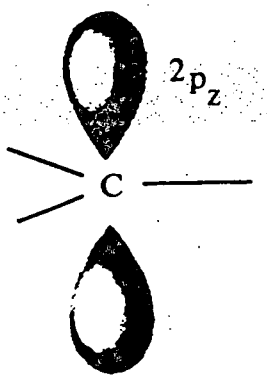
شكل ١ ــ ٨: يبين انتقال الالكترون والتهجين (sp^2) في ذرة الكربون

هو مدار $2p_z$، وهذا المدار الأخير ($2p_z$) يعامد المستوى الذي يحوى المدارات الهجينية الثلاث (sp^2) التي تقع في مستوى واحد وتتوجه نحو بعضها بزاوية تساوي ١٢٠°(شكل ١ ــ ٩).

لذلك نجد في جزىء الايثيلين والذي يتكون من ست ذرات بأن تلك الذرات تكون خمس روابط (σ) بين ذرتي الكربون، وذرتي الكربون وأربع ذرات هيدروجين. توجد تلك الروابط الخمس (روابط σ) في مستوى واحد. ويتداخل مدارى $2p_z$ على ذرتي الكربون فيكون رابطة جديدة تسمى رابطة باى π -bond وهي متعامدة على مستوى روابط σ الآنفة الذكر، بمعنى آخر أن روابط الباى هذه متعامدة على مستوى جزىء الايثيلين. وبذلك فإن جزىء الايثيلين يحتوى على نوعين من الروابط بين ذرتي الكربون أحدهما من النوع σ،والثانية من النوع π. هذا وإن طاقة الرابطة π (٦٤ كيلو كالوري لكل مول) أصغر من طاقة الرابطة σ(٨٢ كيلو كالوري لكل مول)،كما تبلغ الطاقة الكلية للرابطة الثنائية (πوσ) ١٤٦ كيلو كالورى لكل مول. يتضح من ذلك أن المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة لها نشاط كيميائي أكثر من المشبعة وذلك لقدرة رابطة π على التفاعل وثبات أقل بالمقارنة برابطة σ. وقد وجد بالقياسات أن طول الرابطة الثنائية بين ذرتي الكربون تساوي ١,٣٤ أنجستروم، بمعنى أنها أقصر من الرابطة الأحادية (١,٥٤ أنجستروم) بين ذرتي الكربون وهذا شيء طبيعي لأن الرابطة الثنائية لها طاقة أكبر من الرابطة الأحادية (الشكل ١ ــ ٩ يبين روابطσ، π في الرابطة المضاعفة). وتجدر الإشارة إلى أن طاقة الرابطة هي الطاقة اللازمة لتكوين الرابطة (الفصل الثاني).

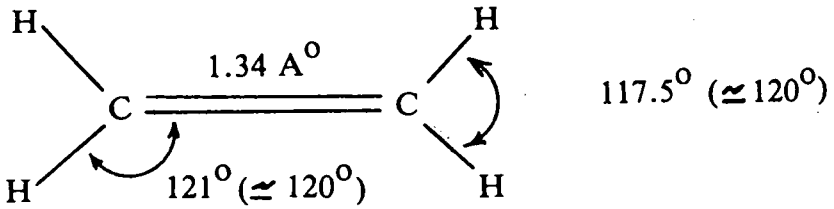


مدارات sp^2 الثلاثة المتكافئة.

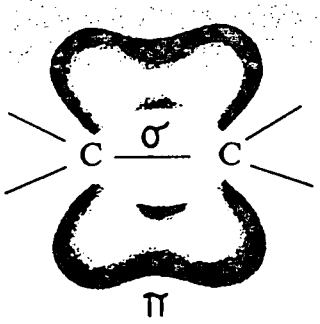


مدار $2p_z$ حيث يقع عمودى على مدارات sp^2

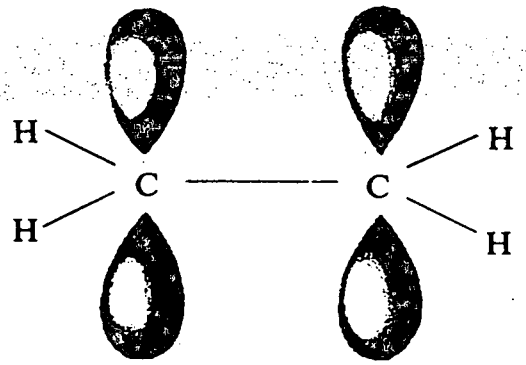
شكل ١ ــ ٩



شكل جزيء الايثلين وحجمه



تداخل مدارات $2p_z$ لتكون رابطة π فوق وأسفل مستوى الذرات.

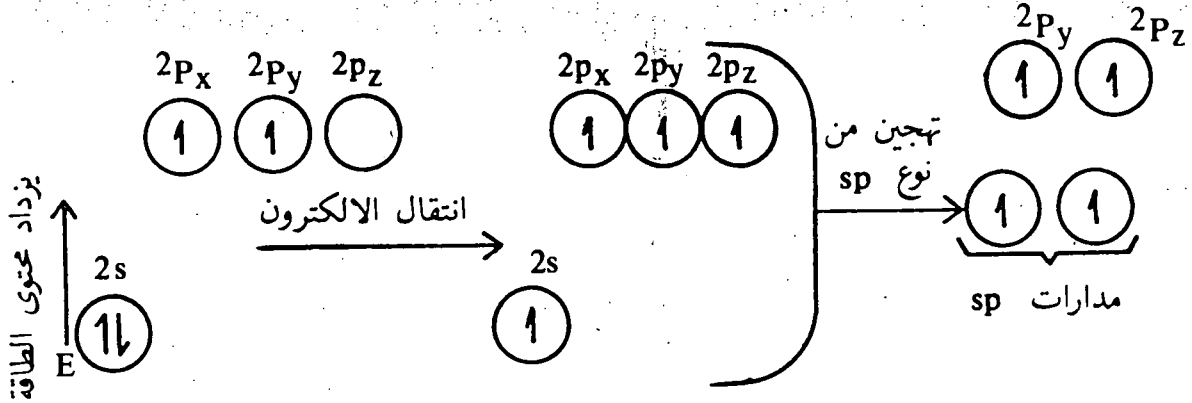


روابط σ ومدارات $2p_z$ غير متداخلة.

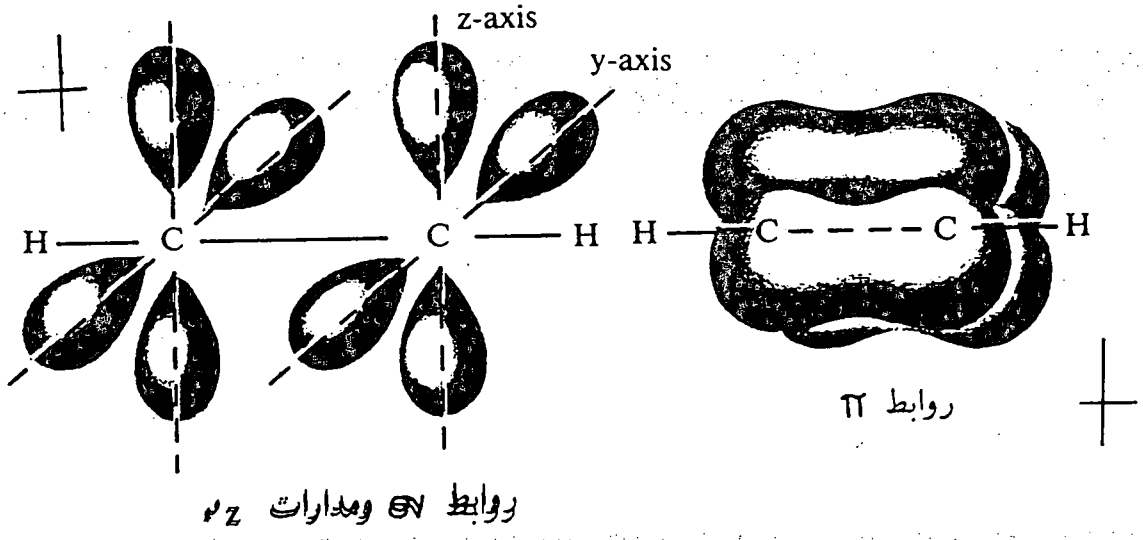
تابع شكل ١ ــ ٩ : يبين روابط σ ، π في الايثلين

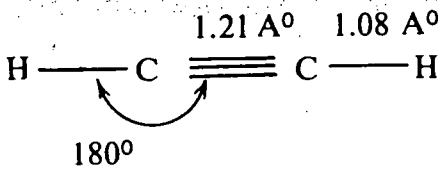
أما بالنسبة لجزيء الأسيتيلين acetylene (كمثال على الالكاينات)، نجد أن ذرة الكربون ترتبط مع ذرتين أحدهما ذرة هيدروجين والأخرى ذرة كربون. كما أن القياسات التجريبية أثبتت أن تلك الذرات تقع على خط واحد وأن زاوية الرابطة (H - C - C - H) تساوى ١٨٠°. يمكن تفسير ذلك بنوع آخر من التهجين لذرة الكربون يدعى sp. حيث يتم تهيج ثم تهجين كما في حالة جزيء الميثان إلا أنه في هذه المرة يحصل تهجين بين مدار (2s) ومدار فقط من مدارات (2p) (شكل ١ ــ ١٠) وينتج عن ذلك مدارين متكافئين من sp ومدارين غير داخلة في المدارات الهجينية، هما $2p_z$، $2p_y$ متعامدين على بعضهما البعض. لذلك نجد في جزى الأسيتيلين الذي يتكون من أربع ذرات بأن تلك الذرات تكون ثلاث روابط (σ) بين ذرتي الكربون، وذرتي الكربون وذرتين هيدروجين. وتقع تلك الروابط الثلاث على خط واحد. ويتداخل مداري $2p_z$ على ذرتي الكربون ليكون رابطة باى π-bond،

كما يتداخل مداري $2p_y$ على ذرتي الكربون ليكون رابطة باى أخرى وتكون تلك الرابطتين متعامدتين على بعضهما البعض. هذا وتبلغ الطاقة الكلية للرابطة الثلاثية (رابطة σ ، ورابطتين π) ١٠٠ كيلو سعر لكل مول (شكل ١ ــ ١١).



شكل ١ ــ ١٠ : يبين انتقال الالكترون والتهجين (sp) في ذرة الكربون.





شكل وحجم جزيء الأسيتيلين

شكل ١ ــ ١١: يبين روابط σ ، π للأستيلين

القطبية في الجزيئات العضوية :

يؤدي معرفة قطبية الروابط المكونة للجزىء إلى معرفة قطبية الجزيئات المشتملة على هذه الروابط. ويوصف الجزىء بأنه قطبي إذا كان مركز الشحنة السالبة لا ينطبق على مركز الشحنة الموجبة، ومثل هذه الجزيئات تكون ثنائية القطب Dipole (شحنتان متساويتان ومتعاكستان مفصولتان في الفراغ). ويشار لثنائي القطب بالرمز ⟵+ حيث يتجه السهم من الموجب إلى السالب. والعزم القطبي (μ) يساوي حاصل ضرب قيمة الشحنة في المسافة (d) بين مركزي الشحنتين.

$$\mu = e \times d$$

Debye, D e.s.u. cm

ويبين جدول (١ ــ ٣) العزم القطبي لبعض الجزيئات، حيث أن العزم القطبي يدل على القطبية النسبية للجزيئات المختلفة.

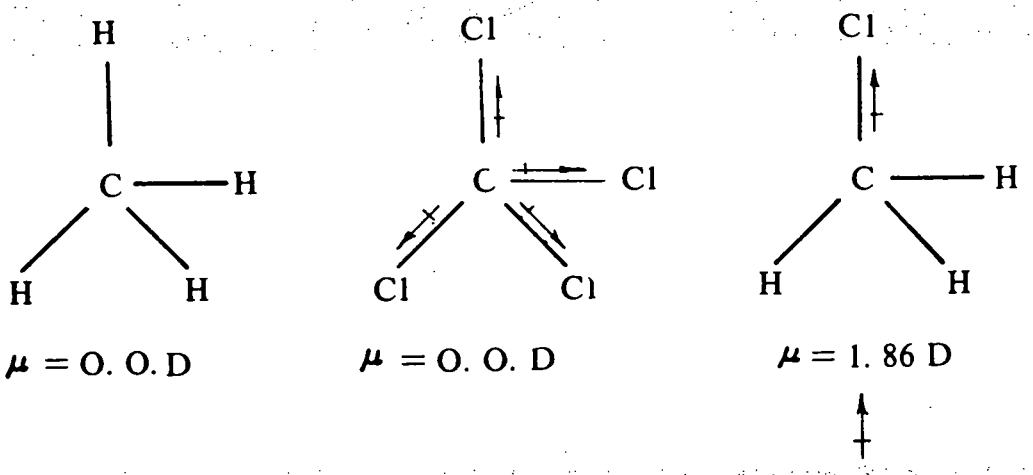
جدول ١ ــ ٣ : العزم القطبي Dipole Moment , D لبعض الجزيئات

H_2	0.0	HF	1.75	CH_4	0.0
O_2	0.0	H_2O	1.84	CH_3Cl	1.86
N_2	0.0	NH_3	1.46	CCl_4	0.0
Cl_2	0.0	NF_3	0.24	CO_2	0.0
Br_2	0.0	BF_3	0.0		

نجد أن جزيئات H_2، O_2، N_2، Cl_2، وكذلك Br_2 ليس لها عزم قطبي أي أنها جزيئات غير قطبية، وذلك لتماثل الذرتين في كل جزىء من الجزيئات السابقة، أي أن الرابطة غير قطبية، حيث تشارك الالكترونات بالتساوي وبالتالي يكون العزم القطبي معدوماً (يساوي صفر).

أما جزىء HF فإن له عزماً قطبياً كبيراً نظراً للفارق الكبير في السالبية الكهربية بين الفلور والهيدروجين، أي أن ذرة الفلور تجذب السحابة الالكترونية بقوة تجاهها. وبالرغم من أن جزيء فلوريد الهيدروجين صغير أي أن المسافة بين مراكز الشحنات (d) صغيرة إلا أن الشحنة (e) كبيرة ولذلك فإن العزم القطبي يكون كبيراً.

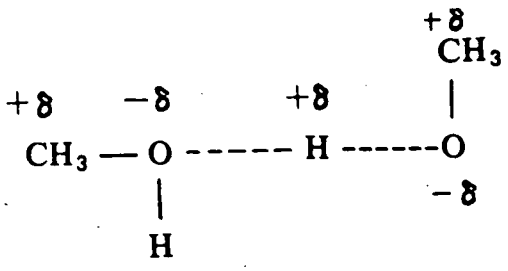
ان جزىء الميثان (CH_4) ورابع كلوريد الكربون (CCl_4) ليس لهما عزم قطبي بالرغم من أننا نتوقع على الأقل أن جزىء CCl_4 قطبي لأن روابطه قطبية إلا أن تماثل الجزىء يؤدى إلى إلغاء قطبية الروابط (أي أن محصلة قطبية الروابط تساوي صفر). أما في جزىء كلوريد الميثل (CH_3Cl) فإن قطبية الرابطة بين الكربون ــ والكلور لا يلتغي، وبذلك يكون الجزىء قطبياً وقد وجد أن عزمه القطبي يساوى 1.86 D. لذلك فإن قطبية الجزىء لا تعتمد فقط على قطبية الروابط ولكنها تعتمد أيضاً على الشكل الذي يتخذه الجزىء.



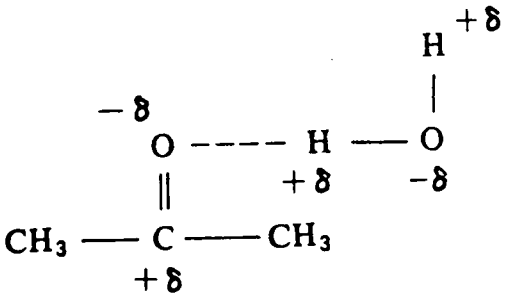
Methane Carbon tetrachloride Methyl chloride

إن وجود ظاهرة القطبية في الجزيئات أو عدمها يدلنا على الخواص الفيزيائية للجزىء مثل معرفة درجة الانصهار والغليان والذوبانية، حيث أنه كلما زادت القطبية كلما زادت درجات الغليان والانصهار للجزيئات وذلك للتجاذب الكبير بين لأقطاب مختلفة الشحنة في الجزىء. فمثلاً نجد أن درجة غليان الهيدروكربونات لمشبعة (جزيئات غير قطبية مثل الميثان) منخفضة نسبياً مقارنة بدرجة غليان

الجزيئات العضوية القطبية مثل الكحولات والكيتونات. كما أن الجزيئات غير القطبية تذوب في المذيبات غير القطبية (المثل يذوب المثل) على سبيل المثال نجد أن الميثان يذوب في رابع كلوريد الكربون. ولكن الميثان (غير قطبي) لا يذوب في الماء (مذيب قطبي)، لأن التجاذب ضعيف جداً بين الجزىء غير القطبي (الميثان) وجزيئات المذيب القطبية (الماء). ومن جهة أخرى فإن الميثانول (جزىء عضوي عالي القطبية) يذوب في الماء بسهولة. وتجدر الإشارة إلى أن هناك عاملاً آخر بالإضافة للقطبية لتفسير الذوبانية وارتفاع درجة الانصهار والغليان وهو قدرة الجزيئات المختلفة على تكوين روابط هيدروجينية، وسوف نتحدث عنها بمزيد من التفصيل في الفصول القادمة إلا أننا سنشير هنا إلى شرط تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين وهو وجود ذرة الهيدروجين مرتبطة بذرة لها سالبية كهربية عالية مثل الأكسجين والنيتروجين والهالوجين (F, Cl, Br, I) في أحد الجزيئات على الأقل وأن يوجد في الجزىء الثاني ذرات لها سالبية كهربية عالية (بمعنى آخر أن الرابطة الهيدروجينية ناشئة بسبب القطبية بين الجزيئات) كما في حالة الماء والميثانول أو الماء والأسيتون. كما يمكن أن تحدث الروابط الهيدروجينية بين جزيئات المركب الواحد نفسه إذا توفرت الشروط السابقة كما في حالة الكحولات (على سبيل المثال جزيئات الميثانول) وبذلك تزداد درجة انصهار وغليان تلك المواد للتجاذب الكبير بين هذه الجزيئات بسبب الروابط الهيدروجينية.

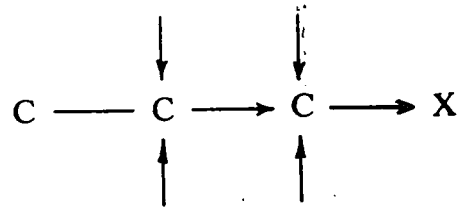


«رابطة هيدروجينية بين جزيئين ميثانول، تزيد درجة غليانه لتجاذب الجزيئين مع بعضهما بسبب الرابطة الهيدروجينية بالاضافة إلى التجاذب الحاصل بسبب القطبية».



«رابطة هيدروجينية بين جزىء ماء وجزىء أسيتون بالاضافة إلى قطبية كل من الجزئين مما يسهل عملية ذوبان الأسيتون في الماء».

التأثير التحريضي (الحاث) Inductive effect: سبق وأن عرفنا أو وجود ذرة أكثر سالبية كهربية من الكربون أو الهيدروجين مرتبطة بذرة كربون يؤدي إلى أن تكون الرابطة قطبية $\overset{+\delta}{C} \text{ —— } \overset{-\delta}{X}$ ونتيجة لذلك فإن الكترونات ذرة الكربون تنحاز نحو الذرة الساحبة وتحاول ذرة الكربون تعويض النقص، من الذرات المجاورة لها :



ويعرف مثل هذا التأثير بالتأثير التحريضي السالب، وسرعان مايتلاشي أثناء سريانه خلال روابط سيجما. أما لو كانت المجموعة البديلة أقل سالبية كهربية من الكربون أو الهيدروجين (نرمز لها بـY) تكون القطبية على النحو التالي :

$$\overset{-\delta}{C} \text{ —— } \overset{+\delta}{Y}$$

فالشحنة السالبة الجزئية على ذرة الكربون تميل لتنفير الكترونات روابط سيجما المجاورة محدثة فعلاً تحريضياً (موجب) معاكساً لما يحصل في المجموعة أو الذرة الساحبة.

وتصنف الأفعال التحريضية للمجموعات المختلفة إلى نوع X أو نوع Y كما هو أعلاه تبعاً لجذبها أو تنفيرها للالكترونات (أكثر سالبية من الهيدروجين أو أقل سالبية من الهيدروجين).

وهنا نقوم بسرد بعض العناصر أو المجموعات وتأثيرها التحريضي في الجزيئات سواء كان إيجابياً (مجاميع Y) أو سالباً (مجاميع X) وأيهما أقوى من الأخرى.

مجاميع من النوع X (التأثير التحريضي السالب -I effect)

$$-\overset{+}{N}R_3 > -NO_2 > -C{\equiv}N > -F > -Cl > -Br > -I >$$

$$-COOR > -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R > -OH > -NH_2 > -H$$

مجاميع من النوع Y (التأثير التحريضي الموجب +I effect)

$$K > Na > Li > H$$

هذا وسوف نتعرف في فصل الالكانات على أن المجموعات الألكيلية لها تأثير تحريضي موجب. ويمكن ترتيبها على النحو التالي :

$$H < -CH_3 < -CH_2CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3$$

التأرجح (الطنين) Resonance: هناك ظاهرة يطلق عليها ظاهرة التأرجح أو الطنين، مثلها مثل التأثير التحريضي إذ يعزى إليه تفسير كثير من الظواهر الكيميائية، وسندرسها بشيء من التفصيل عند دراسة الطوائف العضوية المختلفة. وهنا سنكتفي بالتعريف عنها، ودعنا نأخذ ثاني أكسيد الكربون كمثال لتعريف هذه الظاهرة. إن التركيب الالكتروني لثاني أكسيد الكربون يمكن تمثيله بالتراكيب الالكترونية التالية :

$$:\ddot{O}:\overset{-}{}\ \overset{+}{C}::\ddot{O} \longleftrightarrow \ddot{O}::\overset{+}{C}:\ddot{O}:\overset{-}{} \longleftrightarrow \ddot{O}::C::\ddot{O}$$

(٣) (٢) (١)

فالتراكيب الالكترونية ٢و٣ متماثلة على الرغم من أن التركيب رقم ٢ به ذرة الأكسجين السالبة هي التي على اليمين في حين أن ذرة الأكسجين السالبة في التركيب رقم ٣ تكون على اليسار أي أن التركيبين لا يختلفان عن بعضهما البعض إلا في الترتيب الالكتروني. وعليه توصف مثل هذه التراكيب أنها متأرجحة. وتحدث مثل هذه الظاهرة في الجزيئات التي تحتوي على الكترونات باي π electrons، وتعرف ظاهرة التأرجح بأنها امكانية كتابة مركب معين بأشكال مختلفة تختلف

عن بعضها في الترتيب الالكتروني دون المساس بهيكل المجموعة. وتنسب هذه الأشكال إلى بعضها بوضع سهم ذي رأسين (⟷) بينها للدلالة على التأرجح.

الحمضية والقاعدية :

هناك أكثر من تعريف للحموض والقواعد أقدمها كان تعريف أرهينيوس Arrhenius (١٨٨٤م) حيث يطلق على المركبات التي لها القدرة على التأين في المحلول المائي معطية أيونات هيدروجين اسم حموض بينما يطلق على المركب قاعدة عندما يكون له القدرة على التأين ويعطي أيون هيدروكسيد. ولكن تعريفات الحموض والقواعد التي تلت هذا التعريف كانت أشمل.

نظرية برونستد ــ لوري Bronsted-Lowry: يعرف الحمض طبقا لنظرية برونستد ــ لوري بأنه المركب الذي له القدرة على إعطاء البروتون، في حين تعرف القاعدة بأنها المركب الذي له القدرة على تقبل البروتون.

$$HX + B \rightleftharpoons X^- + HB^+$$

acid Base — conjugate base — conjugate acid

قاعدة حمض — القاعدة المرافقة — الحمض المرافق

في المعادلة السابقة لابد وأن ينظر إلى التفاعل بالاتجاه العكسي (إلى اليسار) لأنه عند الاتزان، يسير كلا الاتجاهين للتفاعل (إلى اليمين وإلى اليسار) بسرعة متساوية. وفي الاتجاه الأيسر فإن HB^+ تمثل الآن الحمض في حين يمثل X^- القاعدة، أي أن القاعدة الأصلية أصبحت تمثل حمضا والحمض الأصلي أصبح يمثل القاعدة. وحتى يتم تمييز الحمض والقاعدة في كلا الحالتين (كفتي المعادلة) فإن الحمض والقاعدة التي إلى الكفة اليمنى من المعادلة يطلق عليهما الحمض المرافق والقاعدة المرافقة. وعليه فإن X^- هو القاعدة المرافقة لـ HX و Cl^- القاعدة المرافقة لـ HCl و HSO_4^- القاعدة المرافقة لـ H_2SO_4 و CN^- القاعدة المرافقة لـ HCN. وهكذا لأن كلاً من هذه المواد تكونت عند فقد البروتون من الحمض

الأصلي ولها القدرة على أن تتقبل البروتون كي يتكون الحمض الأصلي في الاتجاه العكسي.

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$

وفي تفاعلات الحموض والقواعد في المحاليل المائية فإنه من معادلات اتزان الحمض ــ القاعدة يمكن حساب ثابت الحمضية Ka من العلاقة التالية :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-, \qquad Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

حمض

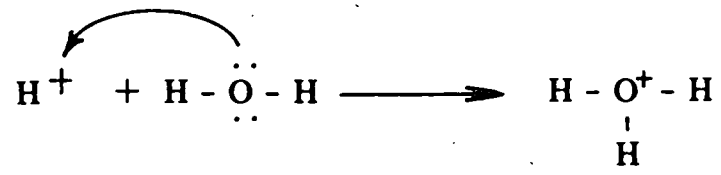
$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad ,K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

قاعدة

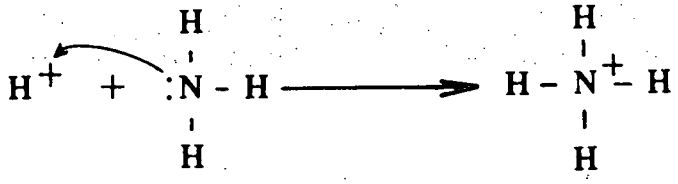
ومن التقدير الكمي لثابت الحموضة (K_a) فإنه يمكن تقدير جهة اتزان التفاعل وهذا بدوره يؤدي إلى استنباط ما إذا كان الحمض قوياً أو ضعيفاً. فثابت الحموضة هذا هو مقياس الحموضة أي أنه كلما كان صغيراً كلما كان الحمض

ضعيفاً أي أن الاتزان جهة اليسار. وعليه يمكن مقارنة قوة الحموضة لحموض مختلفة وذلك من مقارنة ثوابت حموضة هذه الحموض. هذا وتختلف درجة تأين الحموض باختلاف المذيبات. وما ذكر أعلاه عن K_a وعلاقته لقوة الحموضة أو ضعفها يمكن تطبيقه على K_b وعلاقته بقوة القاعدية أو ضعفها.

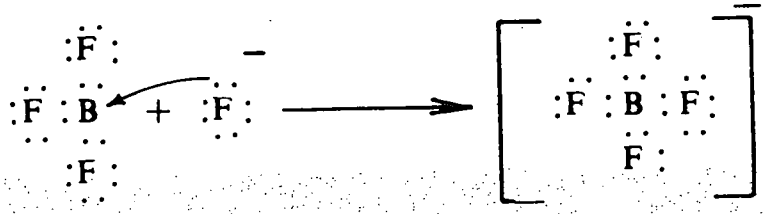
نظرية لويس Lewis (1938): وفقاً لنظرية لويس فإن أي مادة (جزيئات أو أيونات) لها القدرة على تقبل زوج الكتروني فإن لها صفة حمضية. أما المادة التي لها القدرة على إعطاء زوج الكتروني فإن لها صفة قاعدية كما يتضح من الأمثلة التالية:



قاعدة لويس حمض لويس



قاعدة لويس حمض لويس



قاعدة لويس حمض لويس

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

فحموض لويس هي تلك المفتقرة للالكترونات وقد تكون متعادلة أو ذات شحنة موجبة. أما قواعد لويس فهي تلك الغنية بالالكترونات ويجب أن تحوى زوجاً الكترونياً حراً واحداً على الأقل وقد تكون متعادلة أو ذات شحنة سالبة.

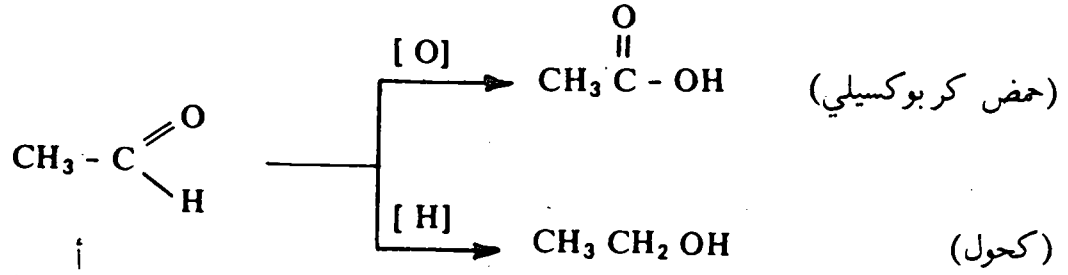
حموض لويس H^+ , R^+ (carbonium ion), BF_3 ,$AlCl_3$,$ZnCl_2$,....

قواعد لويس $H_2\ddot{O}$: ,NH_3 $:\ddot{F}:^-$ $:\ddot{O}H^-$, R^- (carbanion), $C_2H_5\ddot{O}H$,....

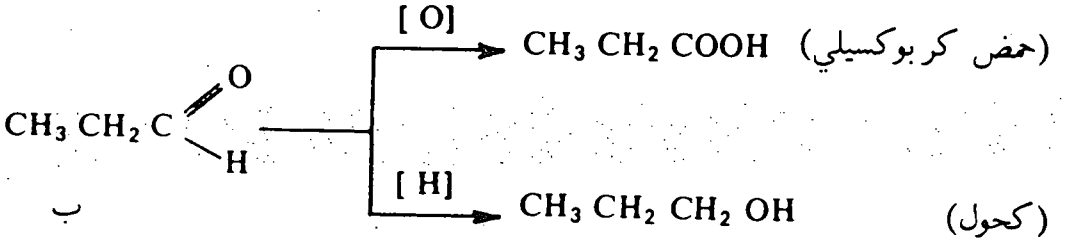
لا تختلف نظرية لويس عن نظرية برونستد لوري فيما يتعلق بالمركبات القاعدية، فأي مادة لها القدرة على إعطاء زوج الكتروني (قاعدة لويس)، لها القدرة على إعطاء هذا الزوج الالكتروني إلى البروتون (قاعدة برونستد لوري). فأيون الهيدروكسيد مثلاً يمثل قاعدة لويس أو قاعدة برونستد لوري. ومع ذلك فكثير من حموض لويس لا تنطبق وتعريف برونستد لوري للحموض من بين ذلك هاليد البورون وهاليدات الحديد والألومنيوم، فالمعادن في جميع هذه الهاليدات يوجد بمدارها الخارجي ستة الكترونات فقط وعليه فإن لها القدرة على تقبل الالكترونات.

المجموعات الفعالة Functional Groups :

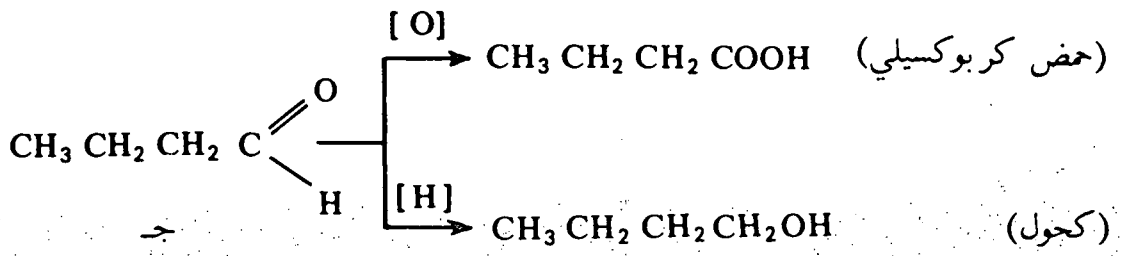
يطلق لفظ المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب. فعلى سبيل المثال فإن كلاً من المركبات أ، ب، جـ يحوى مجموعة $-C\overset{H}{\underset{O}{\leqslant}}$ المميزة للألدهيدات. لهذه المركبات الثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي :



أ

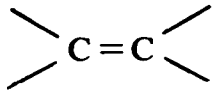
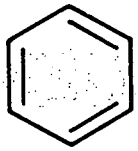
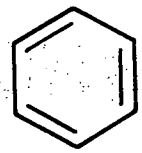
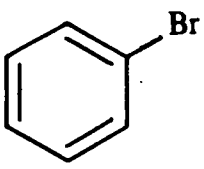


ب

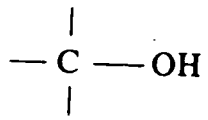
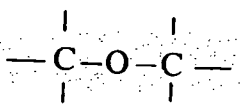
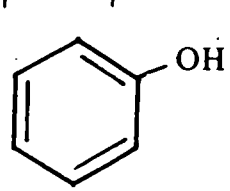
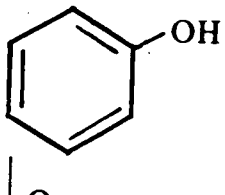
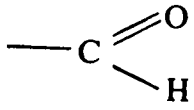
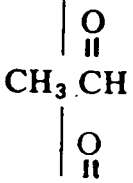
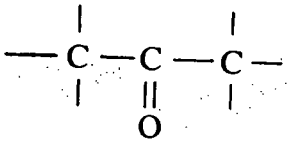
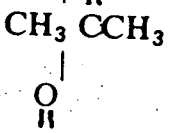
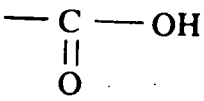
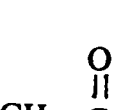
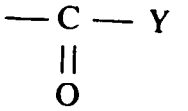
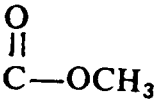
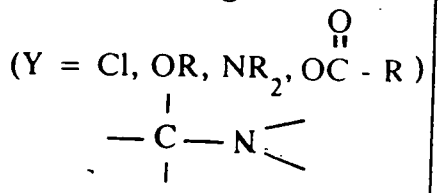
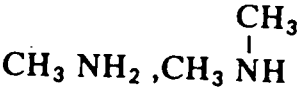
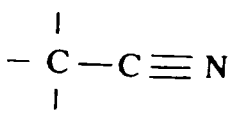
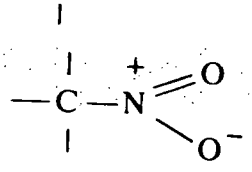
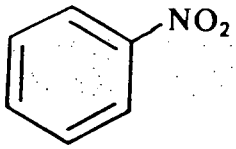
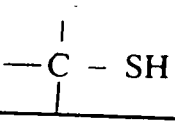


وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاثة إلا أنها جميعاً تعطي نواتج متشابهة نظراً لوجود مجموعة الألدهيد (- CHO) المشتركة في تركيبها بغض النظر عن بقية الجزيء. وعليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي، ووفقاً لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة. وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعة فعالة معينة، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية وكذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذه المركبات. ويبين جدول (١ ــ ٤) أهم المجموعات الفعالة.

جدول ١ ــ ٤ : المجموعات الفعالة

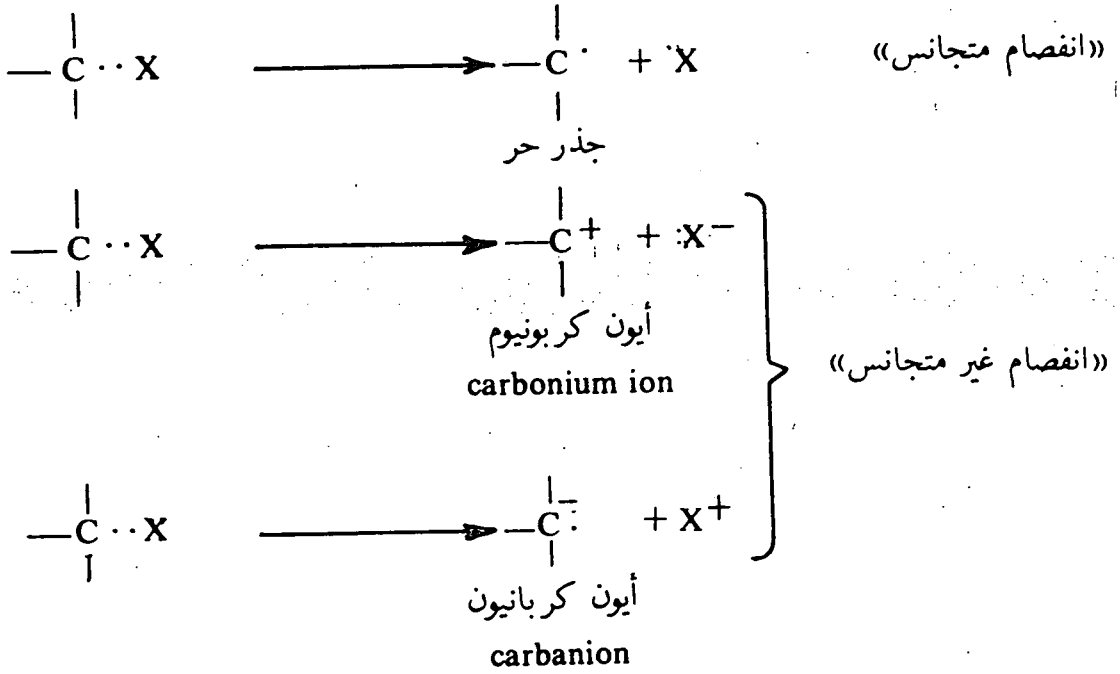
الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة	اسم المجموعة الفعالة	أمثلة
	الألكينات	$H_2C = CH_2$
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$-C \equiv C-$	الألكاينات	$H - C \equiv C - H$
	الهاليدات العضوية	$CH_3 I$ ، 

تابع جدول ١ ــ ٤

الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة	اسم المجموعة الفعالة	أمثلة
	الكحولات	$CH_3\,CH_2\,OH$
	الايثرات	$CH_3 - O - CH_3$
	فينولات	
	الألدهيدات	
	الكيتونات	
	الحموض الكربوكسيلية	
	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	
	الأمينات	
	النيتريلات	$CH_3\,CN$
	مركبات نيترو	$CH_3\,NO_2$, 
	الثيولات	CH_3SH

تفاعلات المواد العضوية :

إن تفاعلات المواد العضوية ليست سوى انفصام (فك) روابط وتكوين روابط أخرى جديدة. والروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية تمثل الواحدة منها بالكترونين بين الذرتين المرتبطتين. وقد يحدث انفصام بشكل متجانس "homolytic" حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بالكترون، أو بشكل غير متجانس "heterolytic" حيث تحتفظ إحدى الذرتين بالكتروني الرابطة. ولتوضيح ذلك دعنا نلق نظرة على الاحتمالات المتوقعة من انفصام الرابطة بين ذرة X وذرة كربون.



ويحتاج انفصام الرابطة إلى طاقة، كما أن تكوينها ينتج عنه طاقة. وطاقة التفاعلات من أهم الأمور التي يتعامل معها دارس الكيمياء عند دراسة التفاعلات الكيميائية. هذا وتختلف كمية طاقة انفصام الرابطة باختلاف الروابط (لاحظ جدول ٢ ــ ٤) وكذا تختلف كمية الطاقة التي تنتج عن تكوين الروابط.

ويتحدد نوع الانفصام وفقاً للسالبية الكهربية للذرات المرتبطة، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربية مقاربة لنظيرها في الكربون، عندئذ نتوقع

أن يحدث انفصام متجانس. أما لو كانت السالبية الكهربية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانفصام المتوقع هو غير متجانس وتتكون الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X أقل سالبية كهربية من الكربون. وتنشأ الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت قابلية ذرة الكربون لجذب الالكترونات أقل من ذرة X. ومن مدى قطبية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة. وحيث أن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة. هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذوراً حرة (انفصام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة، ويطلق عليها كواشف الكتروفيلية Electrophiles (E^+) وكواشف نيكلوفيلية Nucleophiles (Nu^-) على التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الالكتروفيلي بأنه الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الالكترونات (يفتقر للشحنة السالبة) أي أنه حمض لويس. ويمكن أن يكون موجباً أو متعادلاً مثل :

$$H^+,\ Br^+,\ NO_2^+,\ BF_3,\ AlCl_3$$

أما الكاشف النيكلوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء الالكترونات (غني بالالكترونات) أي أنه قاعدة لويس. ويمكن أن يكون سالباً أو متعادلاً مثل :

$$H\ddot{O}:^-,\ R\ddot{O}:^-,\ R\ddot{S}:^-,\ \ddot{C}\bar{N}:,\ H_2\ddot{O}:,\ R_2\bar{N}:$$

إن تصنيف التفاعلات العضوية يوضح التغيرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث عندها التفاعل، ووفقاً لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

١ ــ تفاعلات الاستبدال أو الإحلال substitution، حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى.

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

(تفاعل إستبدال)

٢ ـ تفاعلات الإضافة addition: يشتمل هذا النوع من التفاعلات علي زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزىء مشبعاً.

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \xrightarrow[\text{(تفاعل اضافه)}]{} CH_2\,Br\,CH_2\,Br$$

٣ ـ تفاعلات الإنتزاع (الحذف) elimination، ويشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزىء غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزىء).

$$CH_3\,CH_2\,Br + NaOH \xrightarrow[\text{(تفاعل إنتزاع)}]{} CH_2 = CH_2 + H_2O + NaBr$$

أســئلة عامــة :

س ١ : وضح الترتيب الالكتروني للذرات والأيونات التالية :

F^- , O^{-2} , Na^+ , Ne , Mg^{+2}

س ٢ : ارسم صيغة لويس لكل من الجزيئات والأيونات الآتية :

C_2H_2 , CH_3OH , CH_3NH_2 , CH_3Cl, CO_2 , HNO_2 , $\bar{O}H$, $\bar{N}O_2$

س ٣ : ارسم الأشكال التأرجحية الممكنة لكل من الجزيئات والأيونات التالية :

$$\ddot{O}=C=\ddot{O} \quad , \quad \bar{\ddot{O}}-\ddot{N}=\ddot{O} \quad , \quad CH_3-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-\bar{\ddot{O}}:$$

س ٤ : افترض أن جزىء الماء يوجد على شكل خطي أي أن الزاوية بين ذراته الثلاث ١٨٠°، هل تتوقع أن يكون الجزىء قطبياً؟

س ٥ : رتب درجات غليان المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً ولماذا؟

$$CH_3CH_2CH_3 \quad , \quad CH_3CH_2OH \quad , \quad CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

١ ٢ ٣

س ٦ : أي المركبات الآتية يذوب في الماء. ولماذا؟

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad , \quad CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \quad , \quad CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

س ٧ : تحتوي مركبات الكربونيل على رابطة مضاعفة بين الكربون والأكسجين ($\geq C = \ddot{O}$) ورابطتين أحاديتين بين ذرة الكربون وذرات أخرى، وضح كيف تتم عملية التهجين وارسم المدارات الجزئية لهذه المجموعة.

٢ الفصل الثاني : الألكانات

مقدمـة :

تسمى المركبـات التي تحتـوى على عنصر الكربـون والهيدروجين فقـط بالهيدروكربونات (الفحوم الهيدروجينية). وتقسم بناء على تركيبها وخواصها الكيميائية إلى ثلاثة أقسام :

١ ـــ الهيدروكربونات المشبعة: وتعرف بالألكانات Alkanes (الاسم القديم بارافينات Paraffins) وهي التي ترتبط بروابط أحادية فقط، أي أن ذرات الكربون ترتبط بأربع ذرات أخرى سواء ذرات هيدروجين أو ذرات كربون. وتنقسم إلى قسمين :

(أ) مركبات هيدروكربونية مشبعة مفتوحة (ألكانات مفتوحة): لهذه المركبات الصيغة العامة C_nH_{2n+2}، وأبسط هذه المركبات هو الميثان.

(ب) مركبات هيدروكربونية مشبعة حلقية (ألكانات حلقية)، وتأخذ الصيغة العامة C_nH_{2n}.

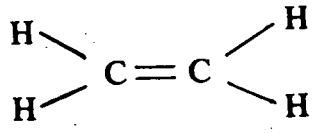
٢ ـــ الهيدروكربونات غير المشبعة: وهي التي يكون فيها روابط ثنائية أو ثلاثية بين ذرات الكربون. وتنقسم إلى قسمين :

(أ) الألكينات Alkenes، وهي التي توجد فيها رابطة مضاعفة (ثنائية) بين ذرتي كربون.

(ب) الألكاينات Alkynes، وتحوي رابطة ثلاثية بين ذرتي كربون.

كما تجدر الإشارة إلى أن النوع الأول والثاني (الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة) تسمى مركبات أليفاتية. وقد تكون مركبات مفتوحة أو حلقية (مغلقة).

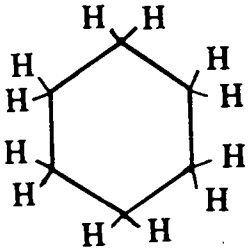
٣ — الهيدروكربونات الأروماتية (العطرية) : هي مركبات هيدروكربونية غير مشبعة. ولكنها تختلف عن النوع الثاني في كونها مركبات حلقية ذات روابط ثنائية متبادلة، ولها صفات مختلفة عن صفات مركبات القسم الثاني.



ايثلين

Ethylene

هيدروكربون غير مشبع (الكين)



هكسان حلقي

Cyclohexane

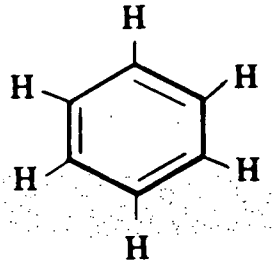
هيدروكربون مشبع حلقي

$CH_3\ CH_2\ CH_3$ ،

برو بان

Propane

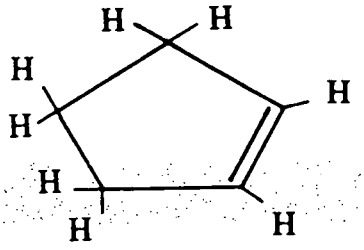
هيدروكربون مشبع مفتوح



بنز ين

Benzene

هيدروكربون أروماتى (لاحظ الروابط المضاعفة متبادلة)



بنتين حلقي

Cyclopentene

هيدروكربون غير مشبع حلقي (ألكين حلقي)

$H-C\equiv C-H$ ،

استيلين

Acetylene

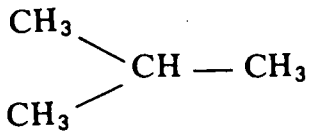
هيدروكربون غير مشبع (ألكاين)

وسوف تقتصر دراستنا في هذا الفصل على الألكانات، وسنقوم بالدراسة التفصيلية لمركبات القسمين الآخرين في الفصول القادمة.

التشابه (التماكب) التركيبي :

تسمى المركبات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة وذات الصيغة البنائية المختلفة بالمتشابهات التركيبية Isomers. فهي تحتوي على نفس العدد ونفس النوع من الذرات والتي ترتبط ببعضها البعض بطرق مختلفة، أي أن الصيغة البنائية مختلفة. وينتج عن ذلك اختلاف في الخواص الكيميائية والفيزيائية.

فمثلا جزيء البيوتان النظامي (العادي) n-Butane وايزوبيوتان Isobutane لهما صيغة جزيئية واحدة C_4H_{10} ولكن الصيغة البنائية مختلفة.



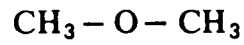
$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_3$

n - Butane

Isobutane

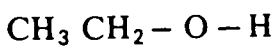
لذلك نجد أن خواصهما مختلفة لاختلاف الصيغة البنائية. فمثلاً البيوتان النظامي يغلي عند الصفر المئوي. بينما أيزوبيوتان درجة غليانه ــ ١٢°م. يطلق على هذا التشابه بالتشابه الهيكلي حيث أنه ناتج عن الاختلاف في اتصال ذرات الكربون ببعضها.

هناك نوع آخر من التشابه يمكن أن نسمية التشابه الوظيفي مثل الكحول الايثيلي وثنائي ميثل ايثر. كلاهما له نفس الصيغة الجزئية C_2H_6O ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية.



$CH_3 - O - CH_3$

Dimethyl ether



$CH_3\,CH_2 - O - H$

Ethyl alcohol

لذلك نجد أن خواصهما الكيميائية والفيزيائية مختلفة لاختلاف الصيغة البنائية. فمثلاً الكحول الايثيلي يتفاعل مع معدن الصوديوم مطلقاً غاز الهيدروجين. بينما ثنائي ميثل ايثر لا يتفاعل مع الصوديوم.

تسمية الألكانات :

لقد عرفنا أن الصيغة العامة للألكانات المفتوحة هي C_nH_{2n+2} حيث أن (n) يكون عدداً صحيحاً. وأبسط هذه المركبات هو الميثان (n = 1)، يليه الايثان (n = 2) ثم البروبان (n = 3) وهكذا كما يتضح من جدول ٢ ــ ١. حيث نجد أنه باستثناء المركبات الأربعة الأولى، فإن أسماء المركبات الأخرى مشتقة من الأرقام اليونانية.

جدول ٢ ــ ١: تسمية الألكانات

n		اسم المركب	الصيغة
1	methane	ميثان	CH_4
2	ethane	إيثان	CH_3CH_3
3	propane	بروبان	$CH_3CH_2CH_3$
4	butane	بيوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	pentane	بنتان	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
6	hexane	هكسان	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
7	heptane	هبتان	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
8	octane	أوكتان	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
9	nonane	نونان	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
10	decane	ديكان	$CH_3(CH_2)_8CH_3$
11	undecane	أن ديكان	$CH_3(CH_2)_9CH_3$
12	dodecane	دوديكان	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
13	tridecane	تراى ديكان	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$
14	tetradecane	تترادیكان	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
15	pentadecane	بنتاديكان	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
20	eicosane	إيكوسان	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$
21	heneicosane	هين إيكوسان	$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$
22	doeicosane	دوإيكوسان	$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$
30	triacontane	تراى أكونتان	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$
40	tetracontane	تترا أكونتان	$CH_3(CH_2)_{38}CH_3$

فكما يتضح من جدول ٢ ــ ١، أن كل مركب يزيد مجموعة ميثيلين Methylene (-CH_2-) عن المركب الذي قبله مباشرة. وبذلك تسمى سلاسل الأقران Homologous series.

تكون هذه المركبات سلاسل طويلة، قد تكون مستقيمة أو متفرعة وبذلك يحصل ماسبق وأن تحدثنا عنه وهو التشابه التركيبي الهيكلي (السلسلي). حيث أن هذه المتشابهات (مماكبات) لها صيغة جزيئية واحدة ولكن الصيغة البنائية مختلفة. نجد أن مركبات الميثان والايثان والبروبان لا تتوفر امكانية التفرع فيها وبالتالى ليس لها متشابهات. ولكن التفرع يبدأ من مركب البيوتان، ذي الصيغة الجزيئية العامة C_4H_{10}، حيث نجد أن لمركب البيوتان متشابهين أحدهما متفرع والآخر مستقيم. أما جزيء البنتان (C_5H_{12}) فله ثلاث متشابهات وجزيء الهكسان (C_6H_{14}) له خمس متشابهات وهكذا يزداد عدد المتشابهات كلما زاد عدد ذرات الكربون للسلسلة. يصل عدد المتشابهات إلى ٣٦٦٣١٩ متشابها في المركب الالكاني ذي الصيغة العامة $C_{20}H_{42}$. وتجدر الإشارة إلى أن تلك المتشابهات تختلف في خواصها الكيميائية والفيزيائية حيث نجد أن درجة الغليان مثلاً تقل كلما زاد التفرع.

$CH_3 CH_2 CH_2 CH_3$

البيوتان النظامي أو العادى

ع ــ بيوتان

n - Butane

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

أيزو بيوتان

Isobutane

$CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3$

ع ــ بنتان

n-Pentane

$CH_3 CH(CH_3) CH_2 CH_3$

أيزو بنتان

Isopentane

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

نيو بنتان

neopentane

$CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3$

ع ـ هكسان

n - Hexane

$CH_3 CH(CH_3) CH_2 CH_2 CH_3$

أيزوهكسان

Iso hexane

$CH_3 C(CH_3)_2 CH_2 CH_3$

نيوهكسان

neo hexane

$CH_3 CH_2 CH(CH_3) CH_2 CH_3$

متشابة هكسان

Hexane isomer

$CH_3 CH(CH_3) CH(CH_3) CH_3$

متشابه هكسان

Hexane isomer

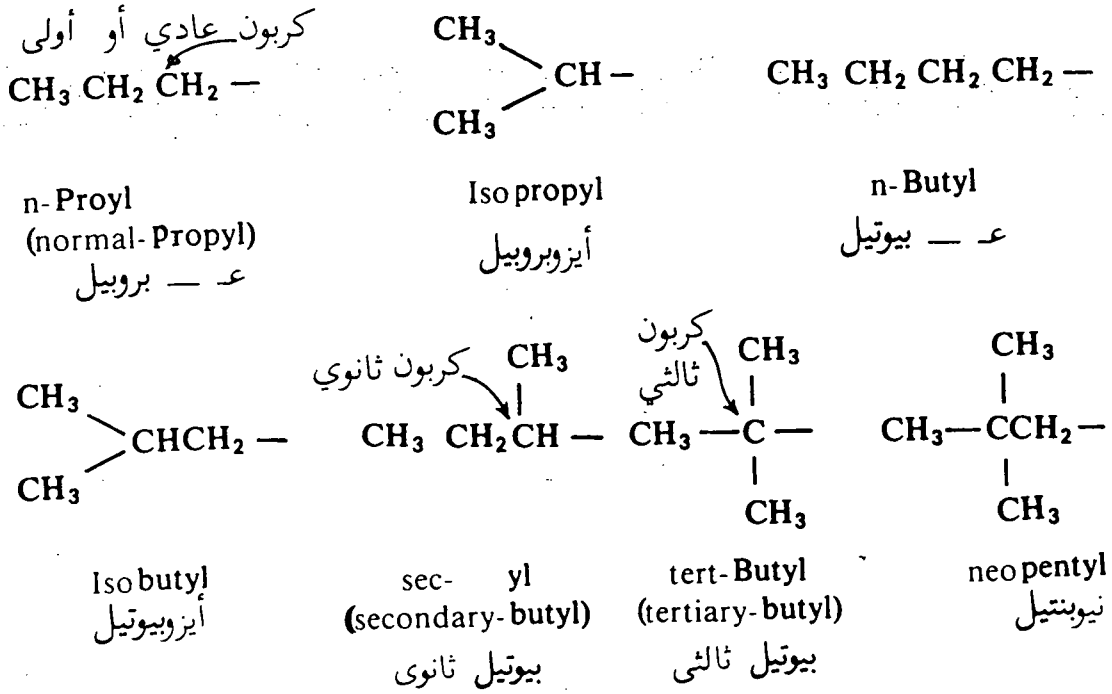
(يتم تسمية هذين المتشابهين بطريقة IUPAC كما سنرى فيما بعد).

نجد في أسماء المركبات السابقة أن الرمز n (اختصار لكلمة normal) يستخدم إذا كان المركب غير متفرع مثل البيوتان النظامي. ويضاف قبل الإسم مقطع أيزو -Iso إذا كان المركب متفرعاً وترتبط ذرة الكربون الطرفية بمجموعتي ميثل CH_3- مثل أيزوبيوتان. بينما يضاف قبل الإسم لفظ نيو neo إذا كان المركب متفرع وترتبط ذرة الكربون الطرفية بثلاث مجموعات ميثل كما في حالة نيوبنتان إلا أن زيادة التفرع في الهيدروكربونات يؤدى إلى صعوبات في تسميتها وفقاً لهذه التسمية. ولكن ذللت هذه الصعاب بعد مؤتمرات كثيرة أقامها علماء الكيمياء وخصوصاً في مؤتمر جنيف للاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (*)، وبذلك سميت تلك الضوابط الجديدة لتسمية المركبات العضوية بطريقة جنيف أو طريقة IUPAC، ومن هنا لنا أن نطلق عليها التسمية النظامية.

★ The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

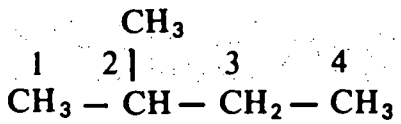
طريقة IUPAC (التسمية النظامية) :

يمكن تلخيص هذه الطريقة بالآتي: تكون أطول سلسلة هي المركب الأساسي(الأم)،وما تفرع منها من مجموعات ألكيلية(**)تعتبر فروعاً، وترقم السلسلة إبتداء من طرف السلسة الأقرب لأول تفرع. وإذا وجدت عدة مجموعات ألكيلية بالسلسلة الأساسية فإن تلك المجموعات تذكر بترتيب معين حسب الزيادة في الحجم أي أن مجموعة الميثل تذكر قبل مجموعة الايثل وهكذا، ومن الممكن أيضاً أن ترتب حسب الحروف الأبجدية. أما إذا كانت المجموعات البديلة هالوجينات ومجموعات ألكيلية فترتب الهالوجينات أولاً حسب الحروف الأبجدية. وإذا كان الفرع نفسه متكرراً فيسبق اسم الفرع بالأرقام اليونانية (Di- تعني متكرر مرتين، Tri ثلاث مرات، Tetra أربع مرات وهكذا). يختم اسم المركب الأم بالمقطع (ane) مما يدل على أن المركب مشبع (ألكان) أما الفروع الألكيلية فتختتم بالمقطع (yl) كما في Ethyl, Methyl. وتجدر الإشارة هنا إلى أن بعض المجموعات الألكيلية تأخذ أسماء شائعة وتشمل الآتي:



(**) المجموعة الألكيلية هي ألكان ينقصه ذرة هيدروجين.

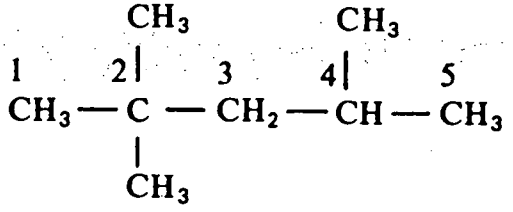
وفيما يلي أمثلة على استخدام الضوابط السابقة للتسمية النظامية (طريقة جنيف).



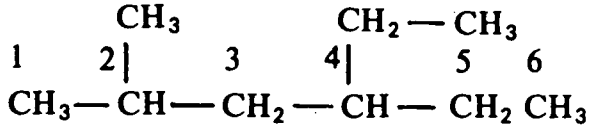
2-Methylbutane

وليس

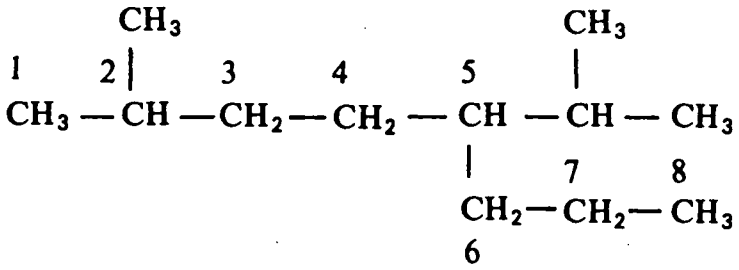
3-Methylbutane



2,2,4-Trimethylpentane

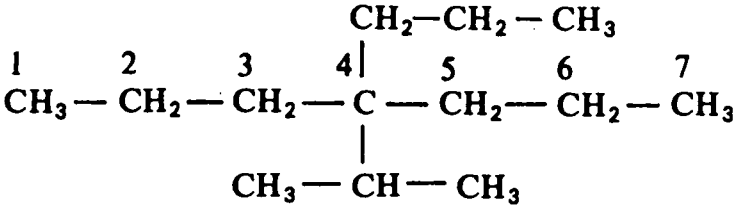


2-Methyl-4-ethylhexane

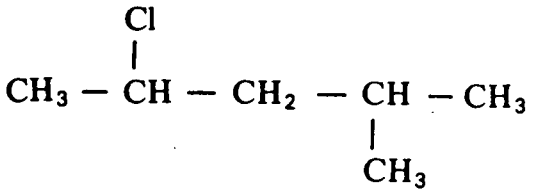


2-Methyl-5-isopropyloctane

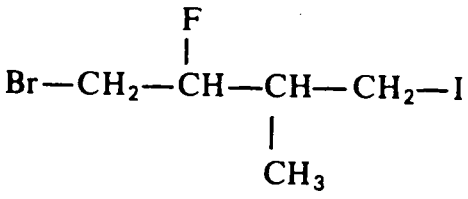
2,6-Dimethyl-3-Propylheptane وليس



4-Propyl-4-isopropylheptane

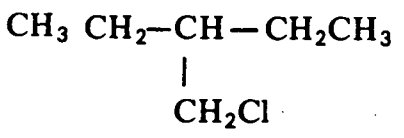


2-Chloro-4-methylpentane

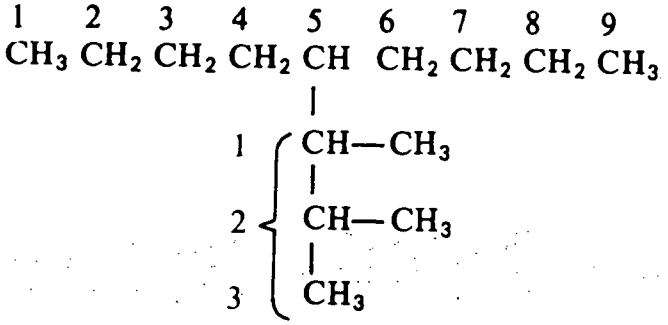


1-Bromo-2- fluoro-4-iodo-
3-methylbutane

وفي بعض المركبات نجد أن السلسلة الأساسية تحمل فرعاً مشبعاً ليس له اسم شائع محدد، لذلك نضع اسم الفرع ضمن قوسين ونسميه وكأنه السلسلة الأساسية إلا أنه لابد أن نختم الإسم بالمقطع yl على اعتبار أنه فرع الكيلي.



3-(Chloromethyl) Pentane



5-(1,2-Dimethylpropyl) nonane

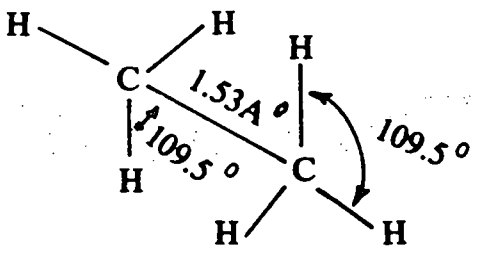
تركيب جزيء الايثان :

درسنا في الفصل الأول بشيء من التفصيل كيفية تركيب جزيء الميثان وأنه يأخذ شكل رباعي السطوح (هرم رباعي) تقع ذرات الهيدروجين على أركانه. كما أن زوايا الروابط متساوية وتساوي زاوية رباعي السطوح أي ١٠٩ر٥° وأن أطوال الروابط بين ذرة الكربون وذرة الهيدروجين متساوية، إذ يبلغ طول الرابطة ١ر٠٩ أنجستروم.

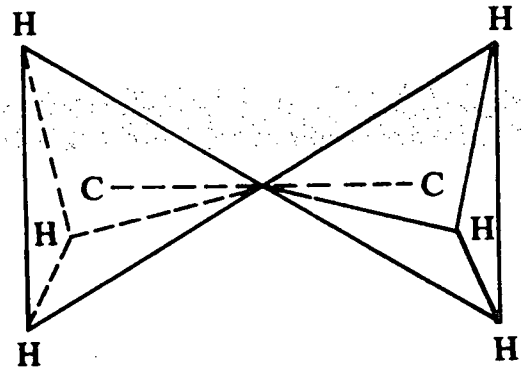
في الألكانات العليا (الأعلى من الميثان) عندما تستبدل ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة كربون فإن طريقة الارتباط السابق (الهرم الرباعي) تكون متشابهة حيث

يبقى هرماً رباعياً لا تختلف أبعاده وزواياه عما هي في جزىء الميثان. فمثلاً جزىء الايثان، كل ذرة كربون فيه مرتبطة بثلاث ذرات هيدروجين وذرة كربون أخرى. وكما في حالة الميثان، الروابط بين الكربون والهيدروجين تنتج من تداخل مدارات (sp^3) للكربون ومدارات (s) لذرات الهيدروجين. أما الرابطة بين الكربون والكربون فتنتج من تداخل مداراي sp^3 لذرتي الكربون. وبذلك يتخذ جزىء الايثان شكل هرمين يلتقيان برأس كل منهما. يطلق على الرابطة بين الكربون والهيدروجين والرابطة بين الكربون والكربون اسم رابطة سيجما (يرمز لها بـσ) وهي أبسط الروابط الكيميائية وهي اسطوانية متماثلة حول محور الارتباط بين الذرتين، وهكذا بالنسبة للألكانات الأخرى.

وتبين الأشكال (٢ ــ ١، ٢ ــ ٢) تركيب جزىء الايثان.



شكل ٢ ــ ١: شكل وحجم جزىء الايثان

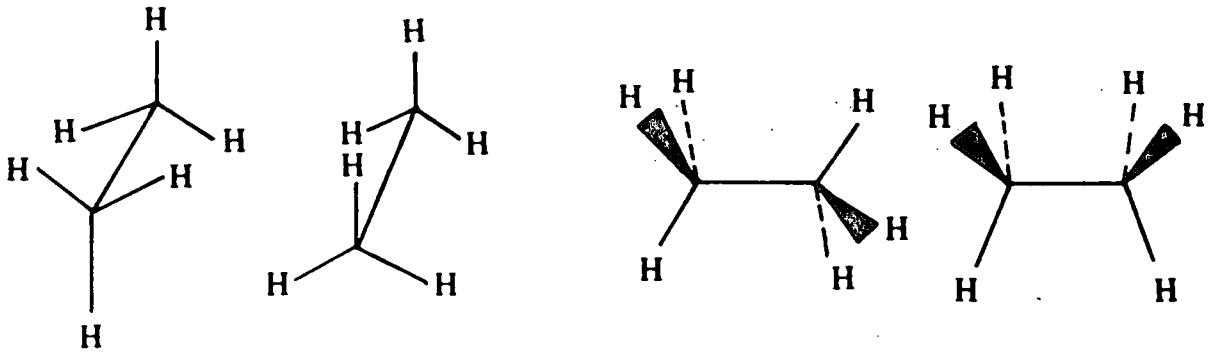


شكل ٢ ــ ٢: جزىء الايثان على شكل هرمين يلتقيان برأس كل منهما

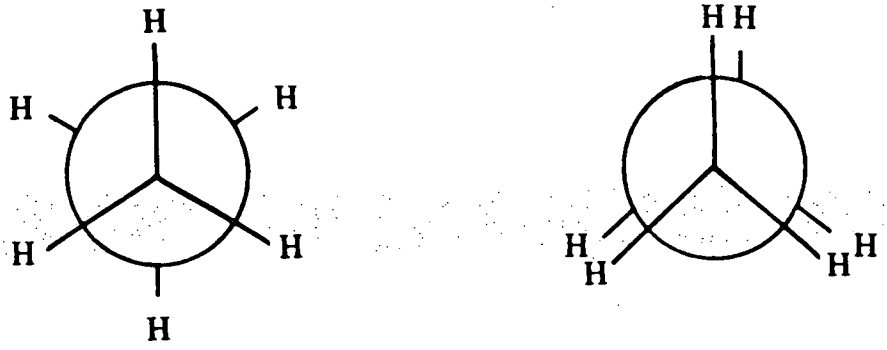
الهيئة الفراغية للألكانات Conformation of Alkanes

(الدوران الحر حول الرابطة الأحادية بين الكربون ــ والكربون) :

تتميز الذرات التي ترتبط برابطة أحادية بقدرتها على الدوران حول الرابطة الأحادية. وبالتالي يتخذ الجزىء أشكالاً مختلفة بسبب تلك الظاهرة، وسندرس كلا من جزىء الايثان وجزىء البيوتان لتوضيح هذه الفكرة. يمكن أن يتخذ جزىء الايثان والبيوتان عدة أوضاع فراغية نتيجة للدوران الحر حول الرابطة الأحادية بين ذرتي الكربون، وبإمكاننا تحديد وضعين لجزىء الايثان وثلاثة أوضاع لجزىء البيوتان. وتجدر الإشارة هنا أنه لا يمكن فصل هذه الأوضاع عن بعضها البعض لأنها تحتاج إلى جزء بسيط من الطاقة للتحول من وضع لآخر أي أنها في حالة دوران مستمر (ولهذا فإنها لا تشكل متشابهات «متماكبات»). فمثلا في جزىء الايثان يمكن تحديد وضعين متميزين هما الوضع المتعاقب staggered conformation والوضع الظلي eclipsed conformation. ويمكن توضيح هذين الوضعين بعدة طرق أهمها طريقة ساوهورس Sawhorse أو طريقة نيومان Newman (ينظر إلى الجزىء من الأمام بحيث نتصور إحدى ذرات الكربون وتختفي ذرة الكربون الأخرى خلف ذرة الكربون الأمامية)، أو طريقة الخطوط المنقطة (حيث تبين ذرات الهيدروجين الخلفية على شكل نقاط، والأمامية على شكل خطوط عريضة، وذرات الهيدروجين التي تقع على مستوى الصفحة على شكل خطوط عادية. تذكر أن الجزىء يأخذ شكل هرم رباعي أى أن ذراته لا تقع على مستوى واحد).



شكل ٢ ــ ٣: الاوضاع الفراغية المختلفة لجزىء الايثان

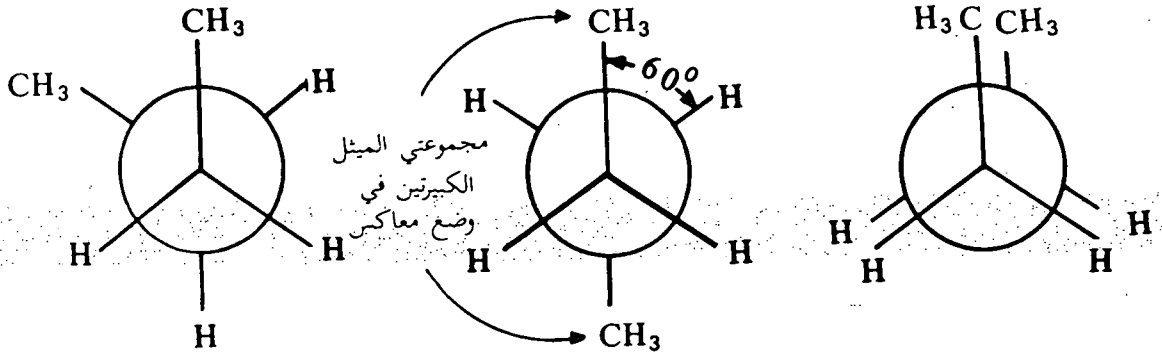


staggered «طريقة نيومان» eclipsed

الوضع المتعاقب الوضع الظلي

تابع شكل ٢ ــ ٣

يتضح من الشكل (٢ ــ ٣) أن الوضع الظلي أقل استقراراً (أغنى طاقة) من الوضع المتعاقب وذلك للتنافر بين ذرات الهيدروجين (الفعل الفراغي بين الذرات أو التنافر الناتج من الالكترونات المحيطة بتلك الذرات) ويتضح ذلك بصورة أكثر عندما نستبدل ذرة الهيدروجين الصغيرة بمجموعة أكبر منها مثل مجموعة الميثل كما في جزيء البروبان. وقد بينت الدراسات أن فارق الطاقة بين الوضع الظلي والوضع المتعاقب في جزيء الايثان هو ٣ كيلو سعر/مول بينما تزيد تلك الطاقة في جزيء البروبان، إلى ٣ر٣ كيلو سعر/مول. وتصل تلك الطاقة إلى ٣ر٨٩ كيلو سعر/مول في جزيء البيوتان النظامي حيث تستبدل ذرتا هيدروجين بمجموعتي ميثل (شكل ٢ ــ ٤).



staggered : gauche staggered : anti eclipsed

الوضع المتعاقب المائل الوضع المتعاقب المعاكس الوضع الظلي

(أكثر استقرار، أقل طاقة) (متوسط الاستقرار، متوسط الطاقة) (أقل استقرار، أعلى طاقة)

شكل ٢ ــ ٤: طريقة نيومان لتوضيح الأوضاع الفراغية المختلفة لجزيء البيوتان

وتجدر الإشارة إلى أن الفرق بين طاقتي الوضعين المستقرين المعاكس Anti والمائل Gauche يجعل نسبة وجودهما ٨٠٪ من الزمن للوضع المعاكس anti، ٢٠٪ من الزمن يأخذه الوضع المائل Gauche (١٠٪ عندما تكون مجموعة CH_3 نحو اليمين، ١٠٪ عندما تكون مجموعة CH_3 نحو اليسار بالنسبة لمجموعة الميثل المثبتة، حيث أنه عند دوران الجزيء، نفترض دوران إحدى مجموعتي الميثل مع ثبات الأخرى).

الخواص الفيزيائية للألكانات :

تعتبر الألكانات مركبات غير قطبية حيث أنها تتكون من الكربون والهيدروجين فقط. لذلك نتوقع من تلك المركبات أنها لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء. كما نتوقع أن تكون درجة غليانها وانصهارها منخفضة. وقد وجد بالفعل أن الألكانات الأولى التي تتكون من ذرة إلى أربع ذرات كربون عبارة عن غازات أما الألكانات المكونة من خمس إلى سبع عشرة ذرة كربون فهي سائلة. والمركبات العليا (أعلى من C_{17}) مواد صلبة. وتجدر الإشارة إلى أن درجة الغليان والانصهار تزداد كلما زاد عدد ذرات الكربون (جدول ٢ ــ ٢) وتقل كلما زاد التفرع في السلسلة الأساسية لذرات الكربون. تمتاز الألكانات بانخفاض كثافتها. وبالرغم من أن الكثافة تزداد بزيادة عدد ذرات الكربون إلا أنها تبقى دائماً أقل من الواحد وبالتالي فإنها جميعاً أقل كثافة من الماء.

جدول ٢ ــ ٢ : الثوابت الفيزيائية للألكانات

اسم المركب		الصيغة	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
ميثان	methane	CH_4	− ١٨٣	− ١٦٢
إيثان	ethane	CH_3CH_3	− ١٧٢	− ٨٨ر٥
بروبان	propane	$CH_3CH_2CH_3$	− ١٨٧	− ٤٢
ع ــ بيوتان	n-butane	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	− ١٣٨	صفر
ع ــ بنتان	n-pentane	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	− ١٣٠	٣٦
ع ــ هكسان	n-hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	− ٩٥	٦٩
ع ــ هبتان	n-heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	− ٩٠ر٥	٦٨

تابع جدول ٢ ــ ٢

اسم المركب		الصيغة	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
عـ ــ أوكتان	n-octane	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	٥٧ −	١٢٦
عـ ــ نونان	n-nonane	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	٥٤ −	١٥١
عـ ــ ديكان	n-decane	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	٣٠ −	١٧٤
عـ ــ ان ديكان	n-undecene	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	٢٦ −	١٩٦
عـ ــ دوديكان	n-dodecane	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	١٠ −	٢١٦
عـ ــ تراى ديكان	n-tridecane	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	٦ −	٢٣٤
عـ ــ تترادیكان	n-tetradecane	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	٥٫٥	٢٥٢
عـ ــ بنتاديكان	n-pentadecane	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	١٠	٢٦٦
عـ ــ هكساديكان	n-hexadecane	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	١٨	٢٨٠
عـ ــ هبتاديكان	n-heptadecane	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	٢٢	٢٩٢
عـ ــ أوكتاديكان	n-octadecane	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	٢٨	٣٠٨
عـ ــ نونادیكان	n-nonadecane	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$	٣٢	٣٢٠
ايزوبيوتان	isobutane	$(CH_3)_2CHCH_3$	١٥٩ −	١٢ −
ايزوبنتان	isopentane	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	١٦٠ −	٢٨
نيوبنتان	neopentane	$(CH_3)_4C$	١٧ −	٩٫٥
ايزوهكسان	isohexane	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3$	١٥٤ −	٦٠
٣ ــ ميثل بنتان	3- methylpentane	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	١١٨ −	٦٣
٢،٢ــ ثنائي ميثل بيوتان	2 2-dimethylbutane	$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	٩٨ −	٥٠
٢،٣ــ ثنائي ميثل بيوتان	2,3-dimethylbutane	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	١٢٩ −	٥٨

المصدر الصناعي للألكانات :

يعتبر البترول (النفط) والغاز الطبيعي من أهم مصادر الألكانات. كما ويعتبر الفحم المصدر الثاني لهذه المركبات من ناحية الأهمية. يتكون الغاز الطبيعي من الألكانات التي لها درجات غليان منخفضة (الألكانات المتطايرة) حيث يوجد الميثان بشكل رئيسي يليه الايثان والبروبان والبيوتان بشكل أقل. وتتغير نسبة وجود

تلك المركبات في الغاز الطبيعي من حقل إلى آخر ويمكن فصل هذه الغازات بالتبريد وتحويل بعضها إلى الحالة السائلة نظراً للاختلاف الكبير في درجة غليانها. أما البترول فيمكن فصله إلى أجزاء بواسطة التقطير المجزأ. هذه الأجزاء مكونة من خليط معقد من الألكانات يصعب فصلها لتقارب درجات الغليان، ويوضح جدول ٢ ــ ٣ عدد ذرات الكربون المكونة لكل جزء. وتجدر الإشارة إلى أن البترول يحتوي على مكونات الغاز الطبيعي مذابة فيه داخل مكامنه وفي هذه الحالة يطلق على هذه الغازات بالغاز المرافق associated gas بينما الغاز الطبيعي توجد مكوناته على شكل غازات جافة غير مختلطة بالبترول.

جدول ٢ ــ ٣ : مكونات البترول

الجـزء	درجة الغليان للخليط (°م)	عدد ذرات كربون خليط الألكانات
غازات مرافقة	أقل من ٢٠°م	$C_1 - C_4$
ايثر البترول	٢٠ ــ ٦٠°	$C_5 - C_6$
نفثا (ليجروين)	٦٠ ــ ١٠٠°	$C_6 - C_7$
بنزين	٤٠ ــ ٢٠٠°	$C_5 - C_{10}$
كيروسين	١٧٥ ــ ٣٢٥°	$C_{12} - C_{18}$
زيت خفيف	٣٠٠ ــ ٥٠٠°	$C_{15} - C_{40}$
زيوت تشحيم وازفلت	أعلى من ٤٠٠°	$C_{15} - C_{40}$

هذا ويعتبر الجزء البنزيني أهم نواتج البترول إذ يشكل حوالي ٥ ــ ٢٠٪ من البترول، لذلك كان لابد من تطوير طرق جديدة للحصول على مزيد من هذا الناتج. وقد تم بالفعل عمل هذا بطرق مختلفة أهمها طريقة تكسير البترول Cracking، ويتم وفقاً لهذه الطريقة تحويل الألكانات العليا إلى ألكانات وألكينات Alkenes أصغر (ذات أوزان جزيئية منخفضة).

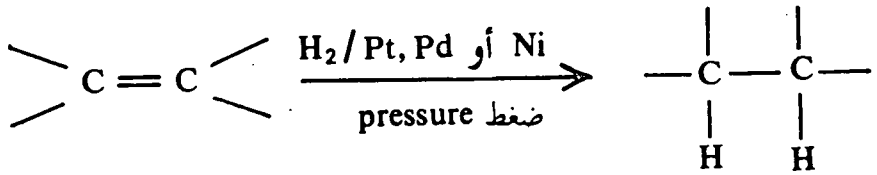
$$\text{Alkane} \xrightarrow{400\text{-}600^{o}} H_2 + \text{smaller alkanes} + \text{alkenes}$$

طرق تحضير الألكانات :

يمكن الحصول على الألكانات الأولى ($C_1 - C_5$) بسهولة وفي صورة نقية من التقطير المجزأ للبترول والغاز الطبيعي. إلا أن الألكانات العليا يصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها :

١ ــ اختزال (هدرجة) الألكينات :

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتعطي ألكانات.



Alkene — Alkane

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{pressure ضغط}]{H_2, Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

1-Hexene — n-Hexane

٢ ــ تفاعل جرينارد :

يتفاعل معدن المغنيسيوم مع هاليدات الألكيل، في وجود الايثر الجاف كمذيب، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents. تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية.

$$R{-}X + Mg \xrightarrow[\text{dry ether}]{\text{إيثرجاف}} RMgX$$

Alkyl halide (R = Alkyl group; X = Halide) — Alkyl magnesium halide (Grignard reagents)

كاشف جرينارد الناتج يعتبر مركباً عضوياً معدنياً لاحتوائه على جزء عضوي (مجموعة ألكيلية ,R)، وجزء معدني (عنصر المغنيسيوم) ولذلك يكون قطبيا بالشكل الآتي $R-\overset{\delta-}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{X}}}:\overset{\delta+}{Mg}$ (راجع الفصل الأول) حيث تكون الرابطة بين الكربون والمغنيسيوم رابطة تساهمية قطبية. أما الرابطة بين المغنيسيوم والهالوجين فهي رابطة أيونية. يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو مع أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل.

$$\overset{\delta-\ \delta+}{R-MgX} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{RH} + Mg(OH)X$$

$$RMgX + CH_3OH \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{RH} + \underset{\text{Methyl alcohol}}{Mg(OCH_3)X}$$

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 + Mg \xrightarrow[\text{dry ether}]{\text{إيثرجاف}} CH_3CH_2\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$Mg(OH)Br + CH_3CH_2CH_2CH_3 \xleftarrow{H_2O}$$

٣ ــ تفاعل فورتز Wurtz reaction :

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي ألكانات متماثلة (متناظرة).

$$2R\text{-}X + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{R\text{-}R} + 2NaX$$

ويتم هذا التفاعل في خطوتين :

$$1.\quad R - X + 2Na \longrightarrow R - Na + NaX$$

$$2.\quad R - Na + R - X \longrightarrow R - R + NaX$$

ويعتبر تفاعل فورتز عديم الجدوى إذا أردنا تحضير ألكانات غير متماثلة ($R - \acute{R}$ بحيث $R \neq \acute{R}$) لأن خلط نوعين من هاليد الألكيل في وجود الصوديوم يؤدي إلى خليط من المركبات يصعب فصلها.

إلا أنه حديثاً أمكن تحضير ألكانات غير متماثلة بتفاعل اقتران (إزدواج) Coupling بين ثنائي ألكيل ليثيوم ونحاس مع هاليد الألكيل.

$$R_2CuLi + R' - X \xrightarrow{\text{ether}} R - R' + R - Cu + LiX$$

Lithium dialkyl copper — Alkane

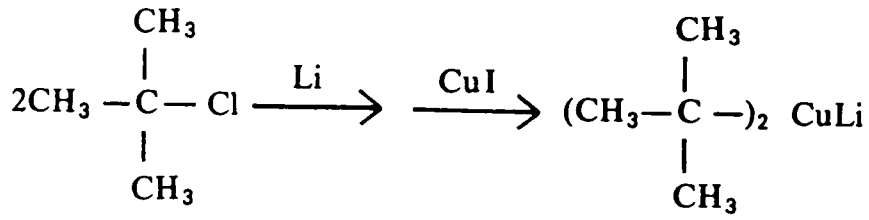
يمكن تحضير R_2CuLi بمعاملة هاليد الألكيل بالليثيوم، يلي ذلك معاملة الناتج بهاليد النحاس.

$$2CH_3-CH_2-Cl + Li \longrightarrow 2CH_3CH_2-Li \xrightarrow{CuI} (CH_3CH_2)_2\ CuLi$$

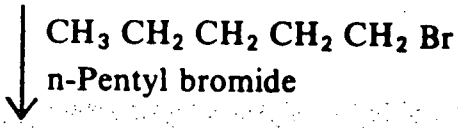
Lithium diethyl copper

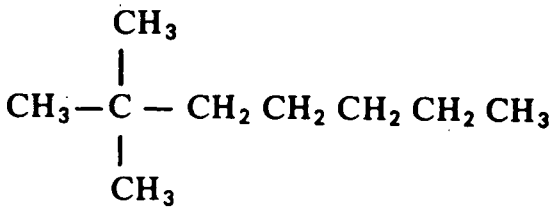
$$(CH_3CH_2)_2\ CuLi + CH_3CH_2CH_2-Br \longrightarrow CH_3CH_2-CH_2CH_2CH_3$$

n-Pentane



tert-Butyl chloride





2,2-Dimethylheptane

تفاعلات الألكانات :

سبق وأن أشرنا في الفصل الأول إلى أن الألكانات مركبات غير قطبية وبذلك نتوقع أن تكون غير نشطة كيميائياً أي أنها تدخل في عدد محدود من التفاعلات الكيميائية أهمها :

١ ــ هلجنة الألكانات (تفاعل الألكانات مع الهالوجين) : Halogenation

يتفاعل البروم والكلور في وجود الضوء أو الحرارة مع الألكانات ليعطي بروميد أو كلوريد الألكيل على التوالي. أما الفلور فهو نشيط جداً لدرجة أنه يخرب الألكان. واليود عنصر خامل حيث أنه لا يتفاعل مع الألكان حتى عند درجات الحرارة العالية.

هذا، وأن كلورة الألكانات أكثر أهمية من برومتها وتحصل الكلورة عادة تحت ظروف أسهل من البرومة. إلا أن كلورة الألكانات تعطي خليطاً من كلوريدات الألكيل. فمثلا كلورة الميثان تعطي خليط من المركبات كما هو موضح بالمعادلات الآتية وذلك لأن التفاعل لا يتوقف عند تكوين كلوريد الميثل وإنما يحل محل هيدروجين كلوريد الميثل ليعطي ثنائي كلوريد الميثين وهكذا.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء أو } \Delta} CH_3 - Cl + HCl\uparrow$$

Methyl chloride

$$\downarrow \; Cl_2 / \Delta \text{ أو ضوء}$$

$$CH_2Cl_2 + HCl\uparrow$$

Dichloromethane

$$\downarrow \; Cl_2 / \Delta \text{ أو ضوء}$$

$$CCl_4 + HCl\uparrow \xleftarrow[\text{ضوء أو } \Delta]{Cl_2} CHCl_3 + HCl\uparrow$$

Carbon tetrachloride — Chloroform

يمكن فصل هذه النواتج بواسطة التقطير المجزأ وذلك لاختلاف درجة غليان تلك النواتج. كما يمكن الحصول على الناتج الأول فقط (كلوريد الميثل) بمعاملة كمية كبيرة من الميثان مع كمية قليلة جداً من الكلور وبذلك لا يجد الكلور فرصة لإعطاء النواتج الأخرى.

تتم عملية برومة وكلورة الألكانات عن طريقة الاستبدال بالجذور (الشقوق) الحرة Free radicals substitution ويمكن تعريف الجذر الحر بأنه أي ذرة أو مجموعة تحمل الكتروناً منفرداً (غير متزاوج). تتم ميكانية mechanism التفاعل بثلاث خطوات. وتجدر الإشارة إلى أن ميكانية التفاعل تعني الكيفية التي يتم بها التفاعل والمراحل الوسطية التي يمر عليها التفاعل حتى يصل إلى الناتج النهائي. هذه الثلاث خطوات موضحة كالتالي :

١ — مرحلة بداية التفاعل أو التنشيط Initiation step :

تتم هذه الخطوة بشطر جزيء الكلور إلى ذرتين حرتين بواسطة الضوء أو الحرارة.

$$1) \quad Cl — Cl \xrightarrow{\text{ضوء أو } \Delta} 2Cl^{\cdot}$$

٢ ـ مرحلة نمو التفاعل Propagation step

يتم في هذه الخطوة شطر الرابطة بين الكربون والهيدروجين بواسطة ذرة الكلور الحرة النشيطة لتكوين جذر ألكيلي حر وكلوريد الهيدروجين.

$$2a)\quad CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl$$

يلي ذلك تفاعل الجذر الألكيلي الحر النشيط مع الكلور ليعطي كلوريد الألكيل وذرة كلور حرة.

$$2b)\quad \cdot CH_3 + Cl - Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

وتتكرر الخطوتان السابقتان حتي يكتمل التفاعل (حيث يتفاعل الكلور الحر الناتج من خطوة 2b مع الميثان ليعطي التفاعل 2a ثم يتفاعل الألكيل الحر الناتج من خطوة 2a مع الكلور ليعطي التفاعل 2b وهكذا).

٣ ـ مرحلة نهاية التفاعل Termination step

يكتمل هذا التفاعل عندما يتحد جذران متماثلان أو مختلفان كما يلي:

$$3)\quad \cdot CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3Cl$$

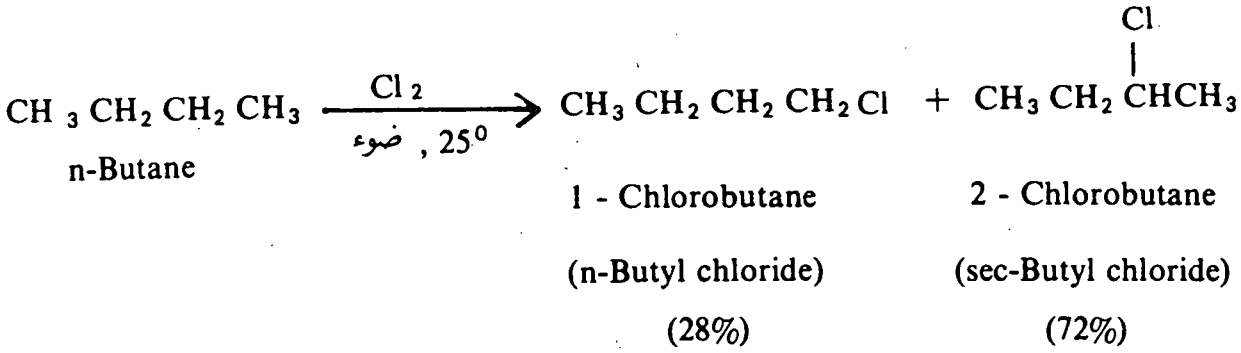
$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl - Cl$$

$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$

تختلف الألكانات العليا في مدى نشاطها تجاه الهالوجينات. فالألكانات النظامية أقل نشاطاً من الثانوية وهذه أقل من الثالثية، حيث أن الطاقة اللازمة لشطر ذرة هيدروجين من ألكان نظامي أكبر من الثانوي وهذه أكبر من الثالثي. وبذلك يكون جذر الألكيل النظامي أعلى طاقة (أقل استقرار) من الثانوي وهذا بدوره أعلى طاقة من الثالثى.

normal alkyl radical > secondary alkyl radical> tertiary alkyl redical

على سبيل المثال، كلورة البيوتان النظامي تعطي ٢٨٪ كلوريد بيوتيل نظامي، ٧٢٪ كلوريد بيوتيل ثانوي. كما أن برومة البيوتان تعطي ٢٪ و٩٨٪ من بروميد بيوتيل نظامي وبروميد بيوتيل ثانوي على التوالي، أما برومة الايزوبيوتان فتعطي أكثر من ٩٩٪ من بروميد بيوتيل ثالثي.



n-Butane

1 - Chlorobutane

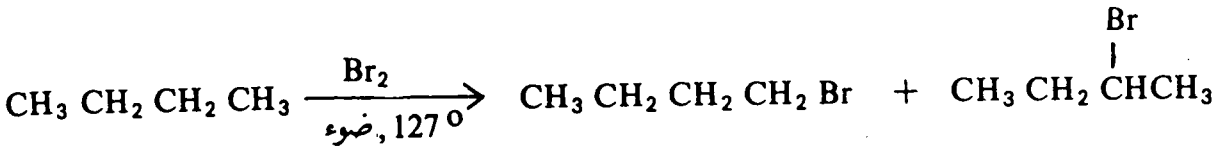
(n-Butyl chloride)

(28%)

2 - Chlorobutane

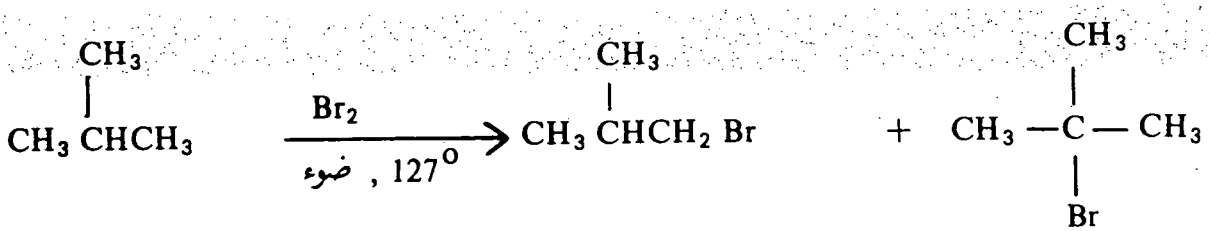
(sec-Butyl chloride)

(72%)



2%

98%



Isobutane

Isobutyl bromide

<1%

tert-Butyl bromide

>99%

٢ ــ أكسدة الألكانات (احتراق الألكانات) :

تتفاعل الألكانات مع كمية زائدة من الأكسجين ويتكون ثاني أكسيد الكربون والماء وكمية كبيرة من الطاقة (حرارة الاحتراق ΔH). لذلك تستخدم الألكانات كوقود. ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة العامة التالية :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + \text{heat (حرارة)}$$

وفيما يلي معادلة الاحتراق الكامل لكل من الميثان والبروبان.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 212.8 \text{ K cal.}$$

$$\therefore \Delta H = -212.8 \text{ Kcal/mole}$$

$$CH_3CH_2CH_3 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 530.6 \text{ K cal.}$$

$$\therefore \Delta H = -530.6 \text{ K cal./mole}$$

والتفاعلات الكيميائية إما أن تكون محررة للطاقة (الطاقة الناتجة عن تكوين الروابط في نواتج التفاعل تزيد عن الطاقة اللازمة لفك الروابط في المواد الداخلة في التفاعل) أو أنها تمتص طاقة (الطاقة اللازمة لفك الروابط تزيد عن طاقة تكون الروابط الجديدة). وتعطي قيم ΔH إشارة سالبة إذا كان التفاعل منتجاً أو محرراً للطاقة ويطلق عليه تفاعل طارد للحرارة Exothermic reaction. هذا، وتأخذ قيمة ΔH الإشارة الموجبة عندما يكون التفاعل ماصاً للحرارة Endothermic reaction. وتقاس طاقة التفاعل (الحرارة) مباشرة من التجربة. هذا ويمكن حسابها إذا ما قورنت طاقة الروابط التي يتم تفككها بتلك التي يتم تكوينها (جدول ٢ ــ ٤). فطاقة الرابطة اللازمة لفصل ذرتين مرتبطتين هي نفس الطاقة التي تنتج عندما تتكون الرابطة بين الذرتين.

جدول ٢ ــ ٤: طاقة تفكك الروابط (كيلو سعر/ مول) عند درجة ٢٥مْ

نوع الرابطة	طاقة تفكك الرابطة		نوع الرابطة	طاقة تفكك الرابطة
H – H	١٠٤ر٢		F – F	٣٧ر٥
O = O	١١٨ر٩		Cl – Cl	٥٨ر١
N ≡ N	٢٢٦ر٨		Br – Br	٤٦ر٤
ــــــ	ــــ		ــــــــ	ــــ
C* – H	٩٨ر٧		N – H	٩٣ر٤
C – C	٨٢ر٦		O – H	١١٠ر٦
			S – H	٨٣ر–
C = C	١٤٥ر٨		C – F	١١٦ر–
C ≡ C	١٩٩ر٦		C – Cl	٨١ر–
C – N	٧٢ر٨		C – Br	٦٨
C ≡ N	٢١٢ر٦		N – O	٥٣
C – O	٨٥ر٥		O – O	٣٥
C = O	١٧٩ر٠	كيتونات		
C = O**	١٧٦ر٠	الدهيدات		
C = O	١٩٢ر٠	ثاني أكسيد الكربون		

* هذه هي القيمة المتوسطة إلاَّ أن القيمة الحقيقية تختلف من مركب إلى آخر فمثلاً في الميثان تساوى ١٠٤ وفي الايثان تساوى ٩٨ وهكذا.

** بالنسبة للفورمالدهيد هي ١٦٦ر٠.

٣ ــ نترتة الألكانات Nitration of alkanes :

يمكن تحويل الألكانات إلى نيترو ــ ألكان بمعاملتها بحمض النيتريك عند درجات حرارة عالية.

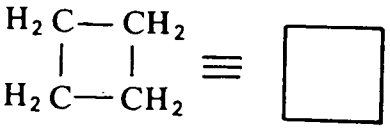
$$R - H + HNO_3 \xrightarrow{400^o} R - NO_2 + H_2O$$

Alkane — nitroalkane

الألكانات الحلقية (المغلقة) Cycloalkanes :

هذه عبارة عن هيدروكربونات مشبعة ترتبط ذراتها بشكل حلقي. وتأخذ الصيغة العامة C_nH_{2n}. وهي تشبة الألكانات المفتوحة من حيث الخواص الفيزيائية. أما بالنسبة للخواص الكيميائية فإنها تشبه الألكانات المفتوحة في عدم نشاطها فيما عدا الألكانات الحلقية التي تتكون من ثلاث ذرات كربون أو أربع ذرات كربون فإنها نشيطة كيميائياً وهذا يرجع إلى التوتر الزاوى لهذين المركبين.

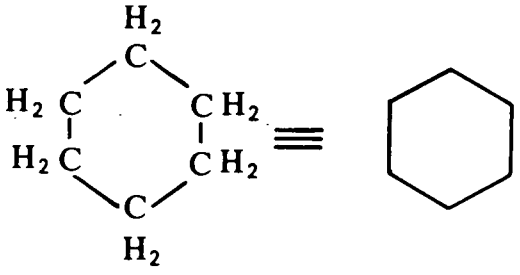
يمكن تسمية الألكانات الحلقية كما في حالة الألكانات المفتوحة ولكن بإضافة المقطع حلقي (سايكلو) Cyclo قبل اسم الألكان.



cyclobutane

بيوتان حلقى

(سيكلو بيوتان)

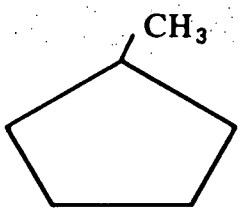


cyclohexane

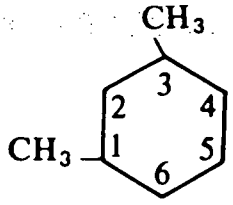
سيكلو هكسان (هكسان حلقى)

ويتم تسمية الألكانات الحلقية التي تحتوي على مجموعات بديلة باعتبار تلك المجموعات مشتقات ألكيل للألكانات الحلقية. وإذا كان هناك أكثر من مجموعة بديلة فإننا نرقم الحلقة مبتدئين بإحدى المجموعات بحيث تكون أرقام

البدل أصغر مايمكن. أما إذا كانت المجموعة البديلة التي على الحلقة تتكون من عدد من ذرات الكربون يفوق عددها في الحلقة، نعتبر الحلقة هي المجموعة الألكيلية البديلة.



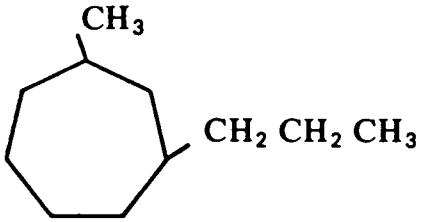
Methylcyclopentane



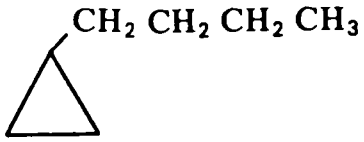
1,3-Dimethylcylohexane

وليس

1, 5-Dimethylcyclohexane



1-Propy1- 3- methylcycloheptane



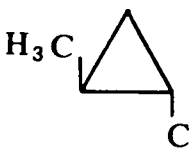
1-Cyclopropylbutane

وليس

Butyl cyclopropane

وعلى عكس الألكانات المفتوحة، نجد أن الرابطة بين الكربون ـــ والكربون للألكانات الحلقية لا تملك حرية الدوران بسبب كون الجزىء حلقي لذلك فإنه ينشأ متشابهات (مماكبات) هندسية في حالة الألكانات الحلقية التي تحتوي على مجموعتين بديلتين فما فوق. إذا كانت المجموعتان البديلتان في جهة واحدة بالنسبة لمستوى الحلقة يسمى المركب سيس cis أما إذا كانت المجموعتان في جهتين مختلفتين فيسمى المركب ترانس trans.

cis-1,2-Dimethylcyclopropane

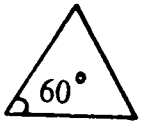


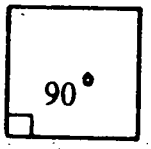
trans-1,2-Dimethylcyclopropane

التوتر في الألكانات الحلقية :

تعتبر مركبات البروبان والبيوتان الحلقية ومشتقاتهما ذات نشاط كيميائي (ذات طاقة عالية أو بمعنى آخر قليلة الاستقرار) بسبب التوتر الزاوي لهذين المركبين ومشتقاتهما. ومنشأ ذلك التوتر هو كون الزاوية بين الروابط في تلك المركبات أقل من زاوية الهرم الرباعي (٥ر١٠٩°) كما في الألكانات المفتوحة كما بينه العالم باير في نظريته.

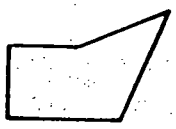
ففي البروبان الحلقي، الزاوية الداخلية ٦٠° وذلك لكون الجزىء يأخذ الشكل المثلث. وفي البيوتان الحلقي فإن الزاوية الداخلية ٩٠° وذلك لكون الجزىء يأخذ الشكل المربع. هذا الانضغاط المفروض على الزاوية في كل من البروبان والبيوتان الحلقي يؤدي إلى إجهاد وعدم ثبات المركب ويسمى بالاجهاد أو التوتر الزاوي.





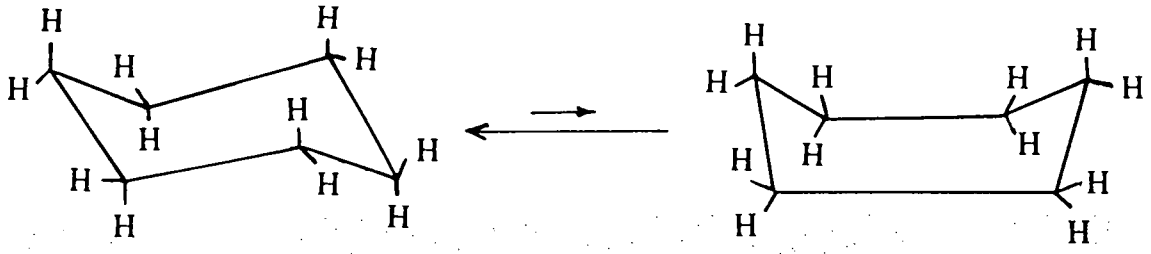
أما بالنسبة للبنتان الحلقي والهكسان الحلقي ومشتقاتهما فهي نسبياً مركبات ثابتة. وذراتهما لا تقع على مستوى واحد، وذلك بسبب التوتر الزاوي الذي يغير الوضع المستوى إلى وضع غير مستوى أكثر ثباتاً (أقل طاقة).

ففي البنتان الحلقي تكون الزاوية الداخلية ١٠٨°، أي قريبة من زاوية الهرم الرباعي (٥ر١٠٩°) وبذلك يكون الاجهاد الزاوي ضئيلاً. وحتى يقل الاجهاد في البنتان الحلقي فإن أحد ذراته تقع في مستوى مختلف عن الذرات الأربع الأخرى. وذلك حتى تكون بعض ذرات الهيدروجين في وضع متبادل وبالتالي يقل التنافر الحاصل بسبب السحابة الالكترونية الموجودة على ذرات الهيدروجين.



Cyclopentane

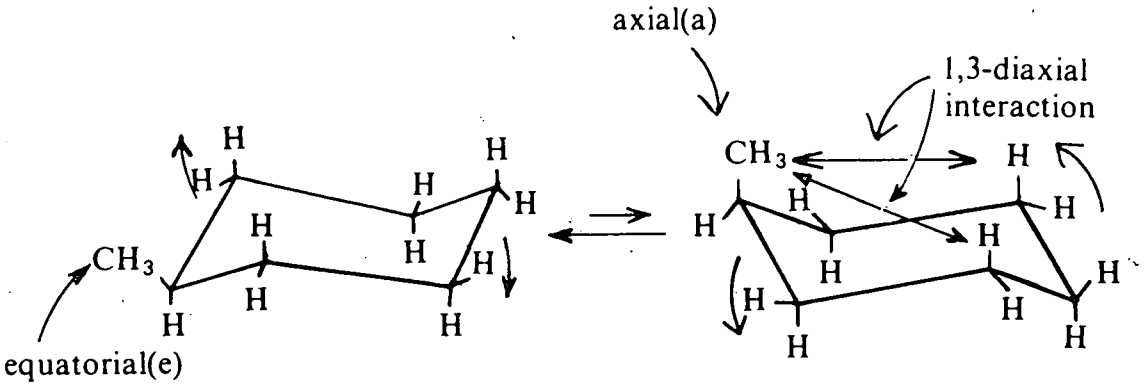
أما جزىء الهكسان الحلقي فلا تقع ذراته في مستوى واحد. وذلك لأن زاويته سوف تكون ١٢٠° لو كانت ذراته في مستوى واحد. ولكي تكون زاويته ١٠٩ر٥° أي زاوية الهرم الرباعي ويخلو من أي إجهاد زاوي ويصل إلى أقصى درجة استقرار فإن ذراته يجب أن لا تقع في مستوى واحد وأن يتخذ أحد وضعين أما وضع الكرسي Chair conformation أو وضع القارب Boat conformation. وقد وجد بالتجربة أن وضع الكرسي ووضع القارب في حالة اتزان ولكن وضع الكرسي أكثر ثباتاً بكثير حيث يمثل أكثر من ٩٩٪ من حالة الاتزان، وذلك لأن التنافر الحاصل بسبب ذرات الهيدروجين يكون أقل في حالة وضع الكرسي منه في وضع القارب حيث أن ذرات الهيدروجين تكون في وضع متبادل وليس متقابل.



أقل من ١٪
وضع القارب

أكثر من ٩٩٪
وضع الكرسي

وقد بينت الدراسات التجريبية أن ذرات الهيدروجين في جزىء الهكسان الحلقي في وضع الكرسي يمكن أن تأخذ وضعين. فكل ذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين إحداهما تكون في وضع أفقي equatorial (e) والأخرى تكون في وضع رأسي (عمودي) axial (a). وعندما تستبدل إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة بديلة، فإن هذا البديل إما أن يأخذ وضعاً أفقياً أو رأسياً وقد وجد بالفعل أن الوضعين في حالة اتزان ولكن وجد أيضاً أن الوضع الأفقي دائماً أكثر ثباتاً من الوضع الرأسي وذلك بسبب التنافر الذي يحصل بين السحابة الالكترونية على تلك المجموعة عندما تكون في الوضع الرأسي وبين ذرات الهيدروجين في الوضع الرأسي وهذا ما يعرف بالتنافر بين الوضعين ١، ٣ الرأسيين. 1,3 - Diaxial interaction.



التأثير التحريضي في المركبات الهيدروكربونية :

تمثل المجموعات الألكيلية مجموعات قادرة على تنفير الالكترونات أكثر مما تعمل ذرة الهيدروجين. ولفهم تنفير الالكترونات هذا المتسبب من ذرة الكربون المتهجنة sp^3 فإنه ربما ندرك ذلك من مقارنة أشكال المدارات الداخلة في الارتباط لكل ذرة. فنحن نفهم تماماً أن مدار s يأخذ شكلاً كروياً وهذا يعني أن مركز الشحنة في هذا المدار ينطبق مع مركز الشحنة الموجبة لنواة الذرة، وأيضاً فإن الشكل غير المتماثل لمدار sp^3 يدل على مركز الشحنة لهذا المدار في وضع بحيث ينتشر باتجاه الذرة المرتبطة بها. وحيث أن مدار التهجن غير متماثل والسحابة الالكترونية الناجمة عن ذلك في اتجاه الذرة المرتبطة بها فإن ذرة كربون أى مجموعة ألكيلية ستكون أكثر إيجابية من الهيدروجين. وبناء على ذلك فإن أي مجموعة ألكيلية قادرة على تنفير (إعطاء) الالكترونات، أكثر من الهيدروجين، ومنه فإن أي ذرة مرتبطة بهذه المجموعة ستكون متخمة بالالكترونات أكثر منها فيما لو كانت مرتبطة مع الهيدورجين، وأي بروتون مرتبط بهذه الذرة سيكون من الصعب ازاحته أي بمعنى آخر أن أي مجموعة قادرة على إعطاء الالكترونات ستكون عاملاً ذا تأثير على ضعف حمضية المركب، وبالطبع ستكون ذات تأثير على زيادة القاعدية. وسندرس في المستقبل العديد من الأمثلة التي توضح هذا التأثير التحريضي لذرة كربون sp^3 إلا أننا نورد الأمثلة البسيطة هنا لاستدارك الفكرة على التوالي :

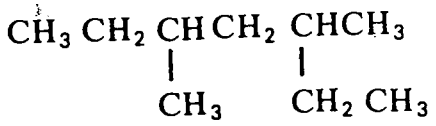
$HOH,\ K_a = 10^{-14}$ $\qquad$ $CH_3OH,\ K_a = 10^{-16}$

$NH_3,\ K_b = 1.78 \times 10^{-5}$ $\qquad$ $CH_3NH_2,\ K_b = 4.06 \times 10^{-4}$

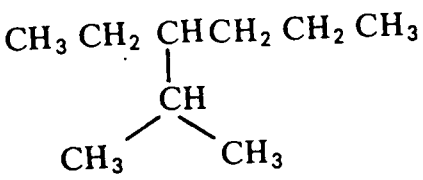
أسئلة عامة :

س ١ : أكتب أسماء المركبات الآتية:

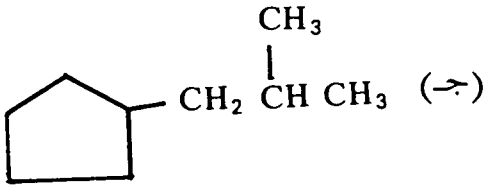
(أ)



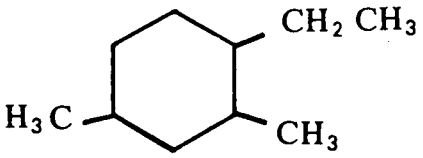
(ب)



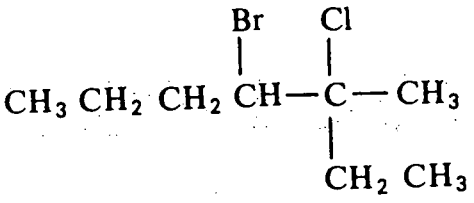
(جـ)



(د)



(هـ)



س ٢ : ارسم الصيغة التركيبية لكل من المركبات الآتية:

(أ) سيس — ٢،١ ثنائي ميثل سايكلو بيوتان.

(ب) ٢ — برومو — ٢، ٤، ٦ ثلاثي ميثل هبتان.

س ٣ : أكتب أسماء ستة متشابهات فقط لـ C_7H_{16} مع توضيح الصيغ التركيبية.

س ٤ : ارسم هيئة الكرسي لكل من سيس وترانس لـ١،٣ ثنائي ميثل سايكلوهكسان.

س ٥ : وجد أن الفرق في الطاقة بين الوضع المتعاقب من النوع المعاكس anti والنوع المائل gauche في جزىء البيوتان يساوي ٨ر٠ كيلو كالورى لكل مول بين لماذا؟ وأي الوضعين أكثر استقراراً؟.

س ٦ : أكتب معادلات تفاعل كل من الايثان والبروبان مع مكافيء واحد من الكلور في وجود الضوء.

الفصل الثالث : الألكينات والألكاينات

مقدمة :

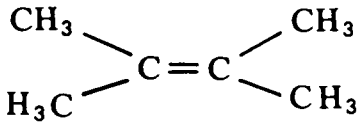
الألكينات والالكاينات مركبات هيدروكربونية تحتوي جزيئاتها على مجموعة وظيفية هي خاصية عدم التشبع بين الكربون والكربون. وخاصية عدم التشبع قد تكون على هيئة رابطة ثنائية في الألكينات (تسمى قديماً أوليفينات) أو على هيئة رابطة ثلاثية في الألكاينات (اسمها الشائع أستيلينات).

$\rangle C = C \langle$	$-C \equiv C-$
ألكين (أوليفين)	ألكاين(أستيلين)
alkene	alkyne

والصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n} بينما ينقص المحتوى الهيدورجيني في الألكاينات بمقدار ٢ أي أن الصيغة العامة للألكاينات (C_nH_{2n-2}).

التسمية :

تأخذ الألكينات البسيطة أسماءً شائعة، فالأيثيلين يطلق على أبسط مركب يحوى رابطة ثنائية ($CH_2 = CH_2$) وتسمى مشتقاته بنفس الاسم مثل :



رباعي ميثل ايثيلين
Tetramethylethylene

وباتباع نفس النمط يطلق على المركبات التي تحوى ثلاث ذرات كربون وأربع ذرات حيث تسمى بروبيلين وبيوتيلين على التوالي. كما ويطلق على أبسط مركب ألكايني (HC ≡ CH) اسم أستيلين، وتسمى المركبات الالكاينية البسيطة كما لو كانت مشتقات للأستيلين.

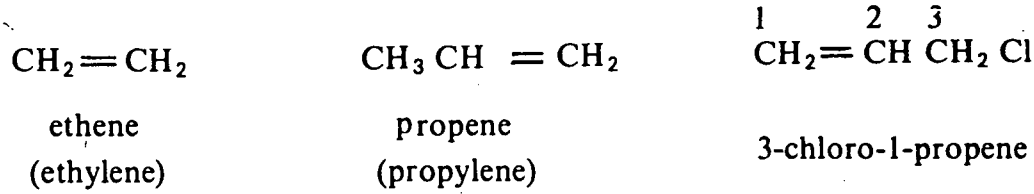
التسمية النظامية: يتبع في تسمية الألكينات والألكاينات نفس الضوابط المستخدمة في تسمية الألكانات، بالإضافة إلى مايدل على وجود الرابطة المضاعفة (الثنائية أو الثلاثية) حيث:

١ — تختار أطول سلسلة مستقيمة تحوى الرابطة الثنائية، وتمثل هذه السلسلة المركب الأم ومن ثم يذكر اسم المركب الألكاني المطابق مع استبدال المقطع ane- فيه بالمقطع ene- على أن يسبق هذا المقطع برقم ذرة كربون الرابطة الثنائية.

٢ — ترقم السلسلة من الطرف القريب للرابطة الثنائية بغض النظر عن التفرع للمجموعات المختلفة ويشار إلى موضع الرابطة الثنائية باستخدام رقم ذرة الكربون الأولى.

٣ — تسمى المجموعات الألكيلية (أو البديلة) كالمعتاد ويشار إلى مواضعها بأرقام ذرات الكربون التي تتصل بها تلك المجموعات، وتذكر أولاً مع مراعاة ترتيبها ترتيباً أبجدياً. كما يمكن ترتيبها حسب حجم المجموعة كما سبق في تسمية الألكانات.

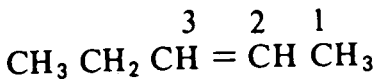
وبالنظر إلى الأمثلة التالية يتضح لنا كيفية استخدام ضوابط التسمية النظامية للمركبات الألكينية.



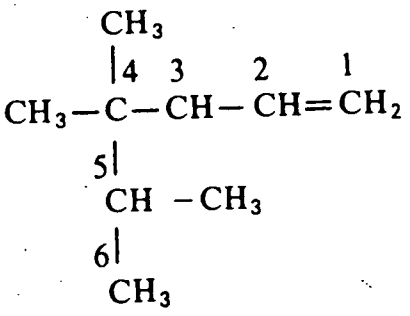
ethene
(ethylene)

propene
(propylene)

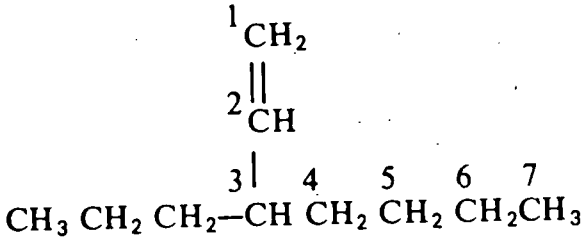
3-chloro-1-propene



2-pentene

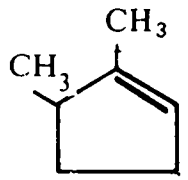


4,4,5-trimethyl-l-hexene

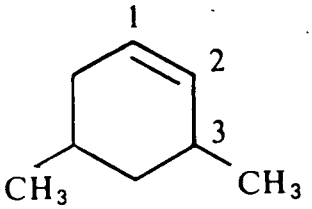


3-propyl-l-heptene

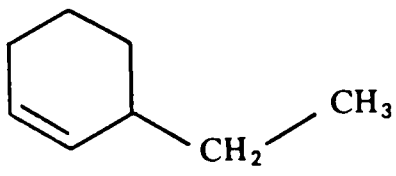
٤ — تسمى الألكينات الحلقيه وفقاً للضوابط السابقة حيث يعطى رقمي ١، ٢ لذرتي كربون الرابطة الثنائية والاستمرار في الترقيم بشكل يؤدي إلى إعطاء المجموعة البديلة الأقرب للرابطة الثنائية أصغر الأرقام. هذا وليس من الضرورة أن يعين، في الاسم، موقع الرابطة الثنائية حيث أنها ستكون دائماً على ذرة الكربون رقم ١.



1,5- dimethylcyclo-
pentene
وليس
2,3-dimethyl
cyclopentene

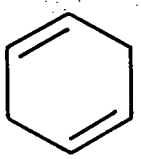


3,5-dimethyl
cyclohexene
وليس
4,6-dimethyl
cyclohexene



3-ethylcyclohexene

٥ ــ تستخدم المقاطع اللاتينية tetra, tri, di، وهلم جرا للدلالة على عدد الروابط الثنائية وتذكر هذه المقاطع قبل المقطع ene ــ مباشرة، وعدا ذلك تتبع نفس الضوابط السابقة كما يتضح من الأمثلة التالية.



1,4-cyclohexadiene

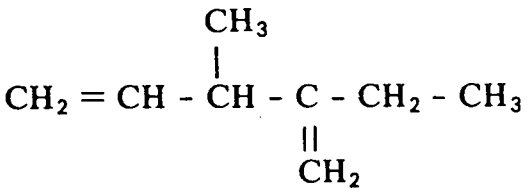
$CH_2 = C = CH - CH_3$

1,2 - butadiene

أو (buta-1,2-diene)

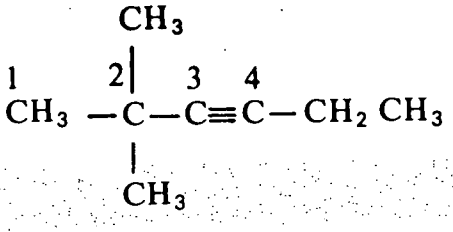
$CH_2 = C = CH - CH = CH_2$

1,2,4-pentatriene



2-ethyl-3-methyl-1,4-pentadiene

٦ ــ تسمى الألكاينات بطريقة مشابهة لتسمية الألكينات حيث ترقم السلسلة الأم ابتداء من الطرف القريب للرابطة الثلاثية كي يستخدم الرقم الأصغر لتحديد موقع هذه الرابطة. ويشار إلى الرابطة الثلاثية بالمقطع yne-، على سبيل المثال :



2,2-dimethyl-3-hexyne

وإذا وجد في جزىء المركب غير المشبع كل من الرابطتين الثنائية والثلاثية فإن الأولوية تكون للرابطة الثنائية إذا ماكانت الرابطتان على نفس البعد من طرفي السلسلة. أما لو كانت الرابطة الثلاثية أقرب إلى طرف السلسله فإن المركب يسمى كما لو كان مركباً الكاينياً كما يتضح من الأمثلة التالية :

$HC{\equiv}CCH_2\,CH{=}CH_2$

1-penten-4-yne

وليس

4-penten-1-yne

$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CH}{=}\overset{2}{CH}\,\overset{1}{C}{\equiv}CH$

3-penten-1.yne

وليس

2-penten-4-yne

الخواص الفيزيائية :

تتشابه الخواص الفيزيائية للألكينات مع نظيرتها الألكانات وذلك لكونها مثل الألكانات مركبات غير قطبية فهي مركبات غير ذوابة في الماء ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية (مثل البنزين والكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون والألكانات). كما أن لها درجات غليان مقاربة للألكانات المطابقة. وتزداد درجة غليان المركب الألكيني بازدياد الوزن الجزيئي (جدول ٣ ــ ٢) وذلك بمعدل ٢٠ إلى ٣٠ درجة لكل زيادة مجموعة CH_2-. وفي العادة فإن متشابه ترانس أكثر ثباتاً من متشابه سيس، (انظر التشابه الهندسي في الالكينات ص ٧٤)، ويعزى ذلك إلى العائق الفراغي. هذا ويزداد ثبات المركب الألكيني مع انخفاض حرارة احتراقه. فكما يرى من الأمثلة التالية فإن متشابه ترانس يحرر طاقة أقل من تلك التي تتحرر من متشابه سيس (جدول ٣ ــ ١).

جدول ٣ ــ ١: حرارة الإحتراق للمتشابه سيس مقارنة بترانس.

اسم المركب	صيغة المركب	درجة الإنصهار	درجة الغليان	حرارة الاحتراق كيلو سعر/مول
سيس ــ ٢ ــ بيوتين	$CH_3CH=CHCH_3$	ــ ١٣٩	٣٫٧	ــ ٦٠٦٫٤
ترانس ــ ٢ ــ بيوتين		ــ ١٠٦	٠٫٩	ــ ٦٠٥٫٤
سيس ــ ٢ ــ بنتين	$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	ــ ١٥٠	٣٧٫٧	ــ ٧٥٢٫٥
ترانس ــ ٢ ــ بنتين		ــ ١٤٠	٣٦٫٤	ــ ٧٥١٫٧

وللألكاينات درجات انصهار وغليان تشبه فيها الألكينات المقاربة في الوزن

الحزيئي (جدول ٣ ــ ٣)، وتذوب في المذيبات غير القطبية أو ذات القطبية المنخفضة ولا تذوب في الماء إلا أن ذائبيتها أعلى من ذائبية الألكينات والألكانات.

جدول ٣ ــ ٢: الخواص الفيزيائية لبعض الألكينات

المركب	الصيغة	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°
الاثيلين	$CH_2 = CH_2$	ــ ١٦٩	ــ ١٠٢
البروبيلين	$CH_2 = CH\text{-}CH_3$	ــ ١٨٥	ــ ٤٨
١ ــ بيوتين	$CH_2 = CH\text{-}CH_2CH_3$	ــ	ــ ٦٫٥
١ ــ بنتين	$CH_2 = CHCH_2CH_3CH_3$	ــ	٣٠
١ ــ هكسين	$CH_2 = CH(CH_2)_3CH_3$	١٣٨	٦٣٫٥
١ ــ هبتين	$CH_2 = CH(CH_2)_4CH_3$	١١٩	٩٣
١ ــ أوكتين	$CH_2 = CH(CH_2)_5CH_3$	١٠٤	١٢٢٫٥
سيس ــ ٢ ــ بيوتين	$cis\text{-}CH_3\text{-}CH = CHCH_3$	ــ ١٣٩	٤
ترانس ــ ٢ ــ بيوتين	$trans\text{-}CH_3\text{-}CH = CH\text{-}CH_3$	ــ ١٠٦	١
ايزوبيوتيلين	$CH_2 = C(CH_3)_2$	ــ ١٤١	ــ ٧
سيس ــ ٢ ــ بنتين	$cis\text{-}CH_3CH = CH\text{-}CH_2CH_3$	ــ ١٥١	٣٧
ترانس ــ ٢ ــ بنتين	$trans\text{-}CH_3CH = CHCH_2CH_3$	ــ	٣٦
٣ ــ ميثل ــ ١ ــ بيوتين	$CH_2 = CHCH(CH_3)_2$	ــ ١٣٥	٢٥
٢ ــ ميثل ــ ٢ ــ بيوتين	$CH_3CH = C\text{-}(CH_3)_2$	ــ ١٢٣	٣٩

جدول ٣ ــ ٣: الخواص الفيزيائية لبعض الألكاينات

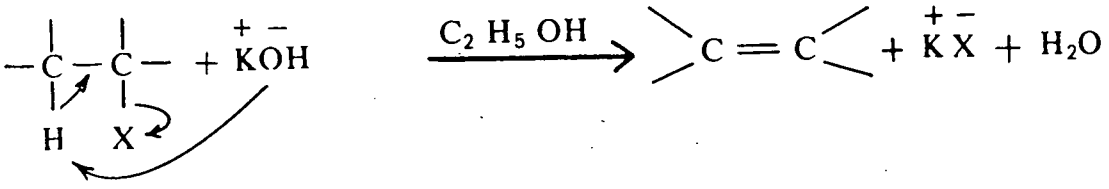
المركب	الصيغة	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°
الاستيلين	$CH \equiv CH$	ــ ٨٢°	ــ ٧٥
البروباين	$CH \equiv C\text{-}CH_3$	ــ ١٠١٫٥	ــ ٢٣
١ ــ بيوتاين	$CH \equiv C\text{-}CH_2CH_3$	ــ ١٢٢	٩
٢ ــ بيوتاين	$CH_3C \equiv C\text{-}CH_3$	ــ ٢٤	٢٧
١ ــ بنتاين	$CH \equiv C\text{-}CH_2CH_2CH_3$	ــ ٩٨	٤٠

تابع جدول ٣ ــ ٣.

المركب	الصيغة	درجة الانصهار	درجة الغليان
١ ــ هكساين	$CH \equiv C - CH_2CH_2CH_2CH_3$	ــ ١٢٤	٧٢
١ ــ هبتاين	$CH \equiv C - (CH_2)_4CH_3$	ــ ٨٠	١٠٠
٢ ــ بنتاين	$CH_3C \equiv C - CH_2CH_3$	ــ ١٠١	٥٥
٢ ــ هكساين	$CH_3C \equiv C - CH_2CH_2CH_3$	ــ ٩٢	٨٤
٣ ــ هكساين	$CH_3CH_2C \equiv C - CH_2CH_3$	ــ ٥١	٨١

طرق تحضير الألكينات :

١ ــ إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل dehydrohalogenation.
يمكن أن يتم إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الألكيل إذا ما عومل الأخير بقاعدة مناسبة، وأكثر القواعد استخداماً هي هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في الكحول الأثيلي.



فكما يظهر من التفاعل أعلاه أن أيون البوتاسيوم لا يلعب دوراً فيه حيث يبقى كما هو وعليه فاستخدام قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أمر ممكن ولكن ميزة هيدروكسيد البوتاسيوم أنها أكثر ذوباناً في الكحول من قاعدة هيدروكسيد الصوديوم. كما ويعتبر الكحول في هذا التفاعل من أحسن المذيبات لكل من القاعدة وهاليد الألكيل المستخدم. ويمكن تطبيق هذه الطريقة التحضيرية على جميع الهاليدات

الألكيلية بيد أن فلوريدات الألكيل مركبات لا تحضر بسهولة لذا فهي نادرا ما تستخدم. كذلك فإن يوديدات الألكيل مركبات باهظة الثمن، وعليه يقتصر تطبيق طريقة تحضير الألكينات هذه على البروميدات والكلوريدات بشكل عام.

يمكن الحصول على ناتج الكيني واحد من هاليدات الألكيل الأولية (ذرة الهالوجين طرفيه) كما يتضح من الأمثلة التالية :

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_3\,CH{=}CH_2$$

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,Cl \xrightarrow[\text{ethanol}]{KOH} CH_3\,CH_2\,CH{=}CH_2$$

١ — بيوتين 1-butene

هذا ويمكن الحصول أيضاً على ناتج واحد فقط من هاليدات الألكيل الثانوية المتناظرة، على سبيل المثال :

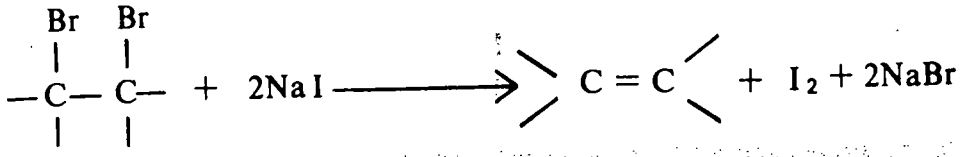
$$CH_3\,\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\,CH_3 \xrightarrow[\text{ethanol}]{KOH} CH_2{=}CH{-}CH_3$$

وهناك احتمال تكون ناتجين من الألكينات إذا ماكان هاليد الألكيل المستخدم ثانوياً غير متناظراً أو ثالثياً.

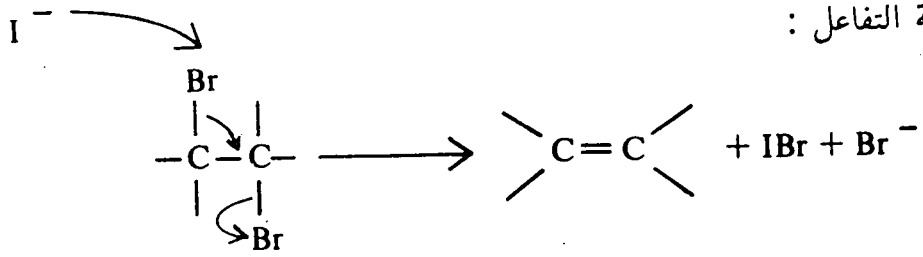
$$CH_3 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow[\text{alcohol}]{KOH} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + CH_3\,CH_2\,CH{=}CH_2$$

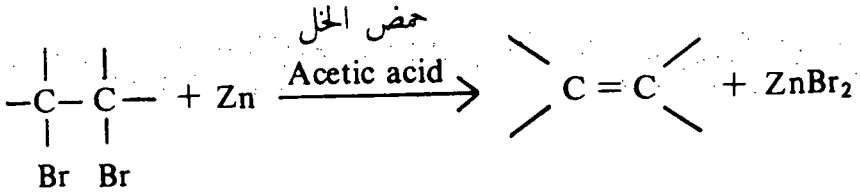
أما ميكانية إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل فقد وردت بالتفصيل في الفصل السادس.

٢ — من ثنائي الهاليد المتجاور. تفقد المركبات ثنائية البروميد المتجاورة (ذرتا البروم على ذرتى كربون متجاورتين) جزيئا من البروم إذا ما عوملت بمحلول يوديد الصوديوم في الأسيتون أو بمسحوق الزنك في حمض الخل.



ميكانية التفاعل :





وهذه الطريقة لتحضير الألكينات ذات فائدة قليلة وذلك لأن مركب ثنائي البروميد المتجاور يحضر عادة من الألكين. ولكن التفاعل في حد ذاته لايزال مهماً لدارسي الكيمياء العضوية وذلك في فصل بعض المركبات الهيدروكربونية، عن بعضها، تلك التي يصعب فصلها باستخدام طرق الفصل الأولية كما سنرى بعض الأمثلة عند مناقشة تفاعلات الألكينات.

٣ — طريقة التكسر الحراري. الاثيلين مادة تستخدم على نطاق واسع وبكميات كبيرة لتحضير بعض عديدات الأجزاء (البوليمرات) Polymers المهمة أو كمادة أساسية في تحضير الكثير من المركبات الكيميائية، لذا فالطريقة الصناعية لتحضيره هي التكسر الحراري لمكونات البترول

الهيدروكربونية. هذا ويمكن أن يتكسر أي مركب هيدروكربوني على نفس النمط.

$$CH_3\,CH_3 \xrightarrow[1\ atm.]{700-850^0} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

(١ ضغط جوى)

وتتم عملية التكسر الحراري بإمرار بخار المركب الهيدروكربوني في وجود عامل مساعد مثل أكسيد السلينيوم أو أكسيد الألومنيوم عند درجة حرارة لا تقل عن ٥٠٠°م وتحت ضغط. وبدون شك فإن التحلل الحراري للمركبات الألكانية ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة يؤدي إلى تكون نواتج مختلفة ولكن أكثر هذه النواتج حصيلة هو مركب الايثيلين.

$$CH_3\,CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{500^0\text{-}700^0} CH_3\,CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_4 + H_2$$

وهذا التفاعل يتم خلال ميكانية تكوين جذور حرة نتيجة كسر الرابطة بين الكربون والكربون أو بين الكربون والهيدروجين.

$$CH_3\,CH_2\,CH_3 \longrightarrow CH_3\,CH_2\,\dot{C}H_2 + H^{\cdot}$$

أو

$$CH_3\,\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3$$

ويلي تكون الجذور الحرة خطوة استمرارية التفاعل بتكوين جذور حرة جديدة ومنه تتكون المركبات الهيدروكربونية المشبعة أو غير المشبعة.

٤ — انتزاع الماء من الكحولات. من إحدى الطرق المخبرية الشائعة لتحضير الألكينات هي انتزاع جزيء الماء من الكحول إذا ما عومل الأخير بحمض قوي. وسنأتي على ذكر هذه الطريقة تفصيلاً عند دراسة الكحولات (أنظر الفصل السابع).

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow[85^0]{\text{aq. } H_2SO_4} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

طرق تحضير الألكاينات :

أبسط مركب يمثل الألكاينات هو الأستيلين (ايثاين) وهو مركب له أهميته الصناعية بالإضافة إلى أنه مادة مهمة لتحضير الكثير من المركبات العضوية. ويحضر صناعيا بتأثير الماء على كربيد الكالسيوم وفقاً للمعادلة التالية :

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{أستيلين}}{H-C\equiv C-H} + Ca^{++} + 2OH^-$$

ينتزع أيون الكربيد (من كربيد الكالسيوم) البروتونات من الماء ويتكون الأستيلين.

$$OH-H + :\bar{C}\equiv\bar{C}: Ca^{++} + H-OH \longrightarrow CH\equiv CH + 2\bar{O}H + Ca^{++}$$

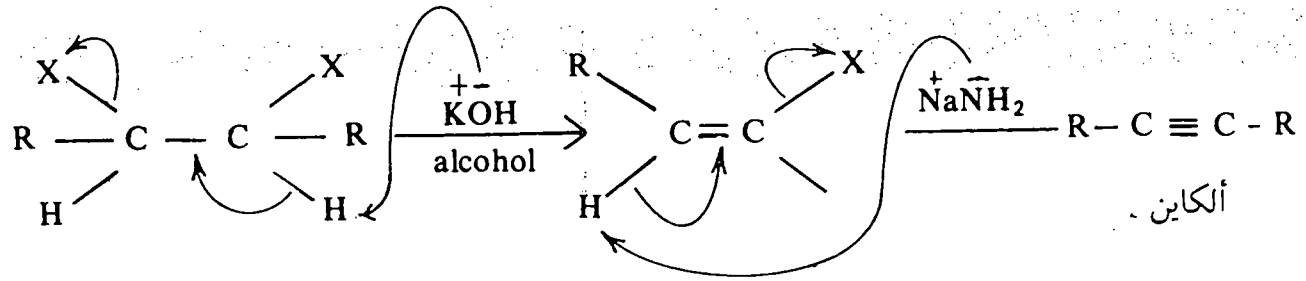
وتنبع اقتصادية هذه الطريقة من كون الحصول على كربيد الكالسيوم من مواد رخيصة الثمن، كربونات الكالسيوم والفحم.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{2000^0} CaC_2 + CO$$

يمكن أن تحضر الألكاينات من ثنائي الهاليدات المتجاورة وهي من الطرق المستخدمة على نطاق واسع في المختبر لتحضير هذه المركبات. فإذا ما عومل

المركب الهاليدي بقاعدة قوية فإنه ينشأ المركب الألكايني على خطوتين وفقا للمعادلة التالية:



ألكاين .

ولعل أهمية هذه الطريقة ترجع إلى سهولة الحصول على ثنائي الهاليدات عن طريق هلجنة الألكينات كما سنرى فيما بعد.

$$CH_3CH = CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH(Br) - CH_2Br \xrightarrow{KOH,\ alcohol}$$

1,2-dibromopropane

٢،١ ــ ثنائى بروموبروبان

$$CH_3C \equiv CH \xleftarrow{NaNH_2} CH_3CH = CHBr$$

propyne — 1-bromo-1-propene

بروباين — ١ ــ بروموــ١ ــ بروبين

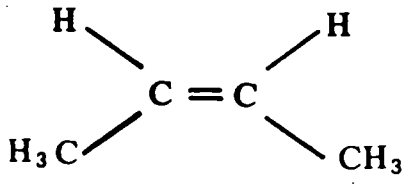
التشابه (التماكب) الهندسي Geometric isomerism

هناك إمكانية وجود نوع من التشابه في الألكينات يطلق عليه التشابه الهندسي. ولفهم هذا النوع من التشابه نأخذ على سبيل المثال المتشابهات التركيبية المحتمل وجودها لمركب بيوتين.

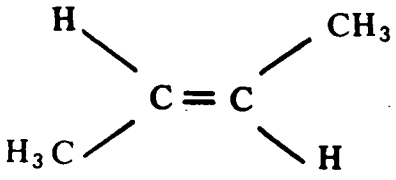
$$CH_3 - CH = CH\ CH_3 \quad , \quad CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \quad , \quad CH_3 - C(CH_3) = CH_2$$

٢ ــ بيوتين — ١ ــ بيوتين — ميثل بروبين

فكما يظهر لنا من التراكيب البنائية المحتمل وجودها لمركب بيوتين أنها ثلاثة إلا أن الدراسات قد أظهرت وجود أربعة متشابهات بدرجات غليان مختلفة. وبالإضافة إلى ذلك أمكن التعرف على أن اثنين من هذه المتشابهات هما من نوع ٢ ــ بيوتين أي أن موضع الرابطة المزدوجة على ذرة الكربون رقم ٢. ولما كان لكل من هذين المركبين خواص مختلفة فإنهما لابد وأن يختلفا من الناحية البنائية في الطريقة التي تتوزع بها الذرات أو المجموعات في الفراغ وفقاً للتركيبين البنائيين I وII حيث تكون مجموعتا الميثل في جهة واحدة للرابطة المضاعفة في المركب ذي الصيغة I ويسمى سيس ''cis''، بينما يحمل المركب الآخر مجموعتي الميثل على جانبي الرابطة المضاعفة ويطلق عليه ترانس ''trans''.



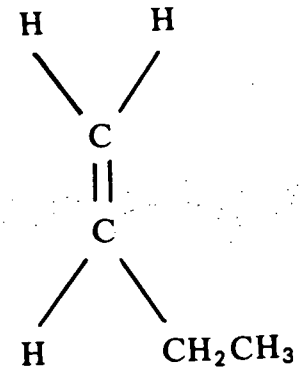
cis-2-butene
(I)



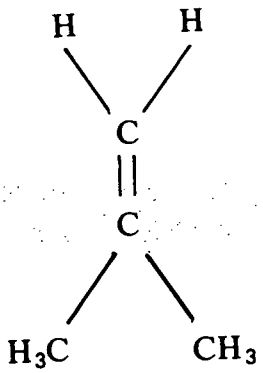
trans-2-butene
(II)

ويعزى وجود تشابه سيس وترانس إلى عدم حرية الدوران restricted rotation حول الرابطة المزدوجة. ولا ينقلب متشابه سيس إلى متشابه ترانس (أو العكس) في الظروف العادية فهي مركبات ثابتة في درجة حرارة الغرفة. ويمكن أن يحدث مثل هذا الانقلاب عند تسخين المركب أو تسليط الأشعة فوق البنفسجية عليه حيث تنكسر الرابطة المزدوجة بهذا المركب ويعاد ترتيب المجموعات عن طريق الدوران، فقد أصبح غير مقيد، بعد كسر رابطة باي وينشأ أثر ذلك خليط من هذا المركب ومتشابهة.

ومما تجدر الإشارة إليه أن هناك مركبات تحوى رابطة مضاعفة (ليس هناك إمكانية دوران) ولكنها لاتبدى تشابهاً هندسياً وأقرب مثل على ذلك هو متشابهات مركب ٢ ــ بيوتين: ميثل بروبين وكذلك ١ ــ بيوتين.

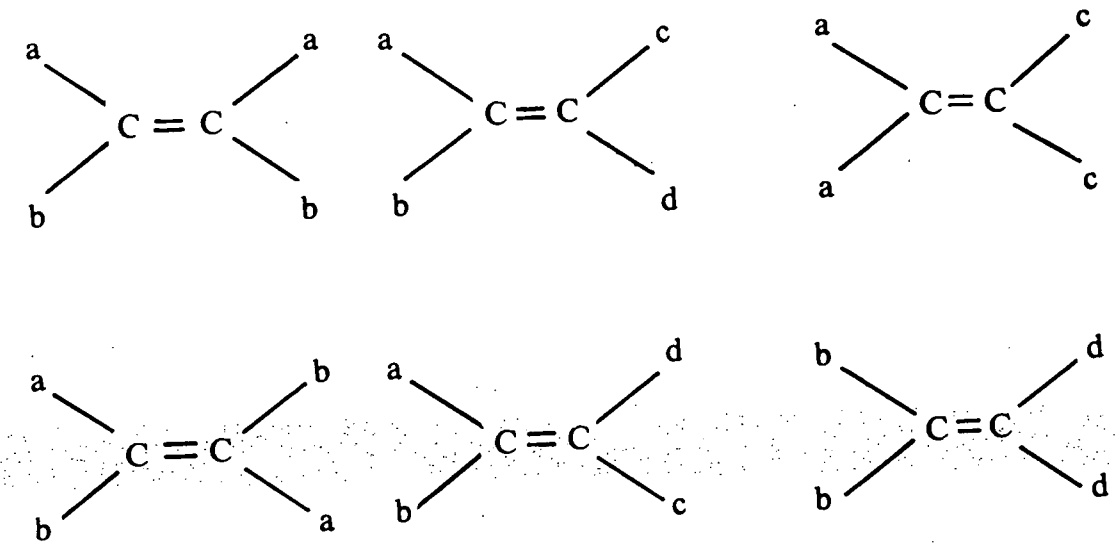


١ — بيوتين



ميثل بروبين

وإذا أمعنا النظر في التركيب البنائي لهذين المركبين لوجدنا الاختلاف هو وجود ذرتي هيدروجين (ذرتين متشابهتين) على ذرة كربون واحدة من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة. وعليه فإنه لا يتحقق وجود المتشابهات الهندسية إلا إذا وجد ذرتان (أو مجموعتان) مختلفتان على كل من ذرتيي كربون الرابطة المضاعفه ويمكن أن يتضح ذلك من التراكيب البنائية التالية حيث أن كلاً من a، b، c، d مجموعات مختلفة.

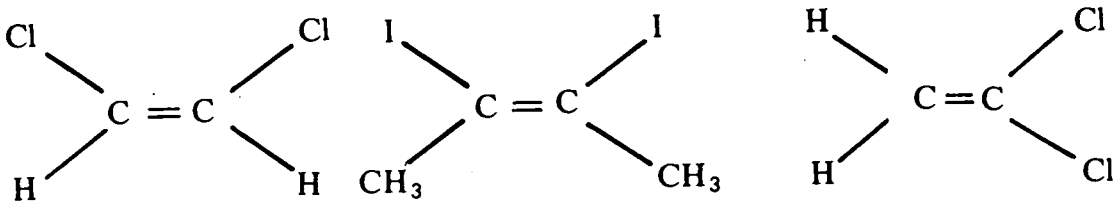


لايوجد تشابه هندسي

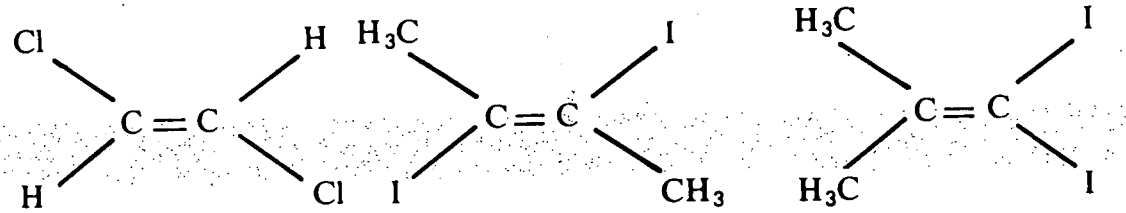
متشابهات هندسية

متشابهات هندسية

وبعد آن اتضح لنا شرط وجود التشابه الهندسي وهو عدم وجود ذرتين أو مجموعتين متشابهتين على ذرة واحدة من ذرتي كربون الرابطة المضاعفه فإننا نورد الأمثلة التالية على المتشابهات الهندسية لبعض مشتقات الأوليفينات.



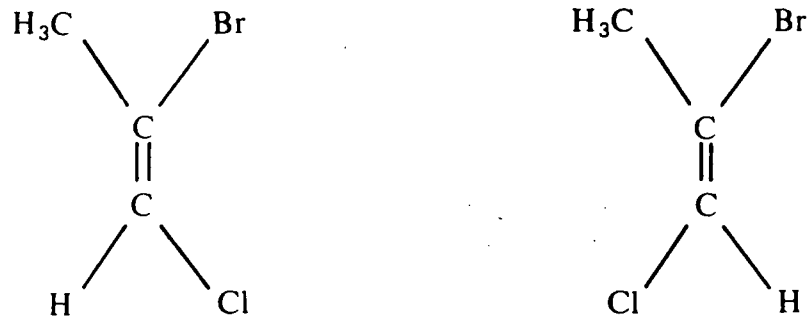
cis cis



trans trans

لايوجد تشابه هندسى ٢، ٣ــ ثنائي أيودو بيوتين ١، ٢ــ ثنائى كلورو ايثين

يعني لفظ كل من «سيس» و«ترانس» لتمييز المتشابهات الهندسية لمركب مافي الأمثلة التي مرت علينا، وهذه الأمثلة مقتصرة على مركبات أوليفينية ثنائية الاستبدال. ولكن ياترى كيف سيكون الموقف في استخدام هذه الألفاظ لتمييز المتشابهات الهندسية في المركبات الأوليفينية ثلاثية أو رباعية الاستبدال. لنأخذ مثلاً المركب التالي :



١ ٢

٢ ــ برومو ــ ١ ــ كلورو بروبين

ففي مركب ٢ ــ برومو ــ ١ ــ كلوروبروبين أي المتشابهين نطلق عليه سيس وأيهما نطلق عليه ترانس. فإذا أسمينا المتشابه رقم ١ سيس، فهل نعني

بذلك تقابل ذرة البروم مع ذرة الكلور أو نعني تقابل مجموعة الميثل مع الهيدروجين. ويمكن أن ينشأ هذا التساؤل فيما لو أسمينا هذا المتشابه ترانس أو حاولنا تطبيق هذا النقاش على المتشابه رقم ٢. وعليه فإن استخدام لفظي سيس وترانس لا يؤدي الغرض المنشود وهو تمييز متشابهي ٢ ــ برومو ــ ١ ــ كلورو بروبين. ولحل هذا اللبس فقد تم استبدال لفظي سيس وترانس بحرفي Z وE. وقد بني استخدام هذه الحروف على قواعد التسلسل والترتيب الموضوعة من قبل كاهن ــ إنجولد ــ بريلوج Cahn-Ingold-Prelog حيث يؤخذ في الاعتبار المجموعة التي لها الأولوية على كل ذرة كربون من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة (أنظر الفصل الخامس)، وفي مثالنا هما ذرتي البروم والكلور. ففي حالة وجودهما على نفس الجانب من الرابطة المضاعفة فيرمز للمتشابه بالحرف Z (zusammen تعني بالألمانية معا). هذا ويرمز للمتشابه بالحرف E (entgegen تعني بالألمانية العكس) إذا كان ترتيب الذرتين متعاكساً. وعليه فإن متشابه 1 لمركب ٢ ــ برومو ــ ١ ــ كلورو بروبين هو Z، بينما المماكب الآخر هو E.

حمضية الأستيلينات الطرفية وثبات أيون الكربانيون (أنيون الكربون):

تتصف ذرة هيدروجين الأستيلين أو الأستيلينات الطرفية بحمضية عالية إذا ماقورنت بذرة هيدروجين الاثيلين والتي بدورها أكثر حمضية من ذرة هيدروجين الألكانات. ويفسر ذلك وفقاً لحالة تهجين ذرة الكربون، فالسالبية الكهربية العالية لذرة الكربون غير المشبعة تجعل ذرة الهيدروجين المرتبطة بها تتصف بالصفة الحمضية إذا ما قورنت بذرة هيدروجين مرتبطة إلى ذرة كربون مشبعة (sp^3) كما هو الحال في الألكانات حيث أن مدارات هجين هذه الذرة يحوى نسبة ٢٥٪ من صفات s، بينما تحوى مدارات هجين sp^2 في الألكينات على نسبة ٣ر٣٣٪ من صفات s، وتحوى مدارات هجين sp في الأستيلينات على نسبة ٥٠٪ من صفات s. وإذا احتوى مدار هجين على نسبة أعلى من s فهذا يعني أن الالكترونات ستكون أقرب للنواة. وهذا التدرج للصفة الحمضية في هذه المركبات يتفق تماماً مع ثبات الكربانيون (الأنيون) المتخلف عن نزع البروتون أي أن الكربانيون المتخلف عن نزع بروتون المركب الأستيليني أكثر ثباتاً (ذرة كربون sp أكثر سالبية كهربية وهذا يعني أنها أكثر قدرة على استيعاب أو تحمل الزوج الألكتروني) من الكربانيون الناتج من المركب الألكيني والذي بدوره أكثر ثباتاً من الكربانيون الناتج

من المركب الألكاني (ذرة كربون sp^3 أقل سالبية كهربية من ذرة الكربون غير المشبعة وهذا يعني أنها أقل قدرة على استيعاب الزوج الالكتروني).

ازدياد ثبات الكربانيون

$$CH\equiv C^- \quad > \quad CH_2=CH^- \quad > \quad CH_3CH_2^-$$

ازدياد قاعدية الكربانيون

وأقل أيونات الكربانيون هذه ثباتاً هو الأكثر قاعدية بينما أكثرها ثباتاً هو الأقل قاعدية أي أن ترتيب قاعديتها معاكس لترتيب ثباتها.

وخاصية الحمضية القوية لذرة هيدروجين الألكاينات الطرفية تساعد كثيراً في تمييز هذه المركبات وعلى الأخص في تمييزها عن الألكاينات غير الطرفية. فالمحاليل القاعدية لبعض المعادن تعطي رواسب من أملاح استيليدات الالكاينات الطرفية.

$$CH_3CH_2C\equiv CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^+} CH_3CH_2C\equiv C\,Cu\downarrow$$

$$C_6H_5C\equiv CH \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} C_6H_5C\equiv CAg\downarrow$$

Phenyl ethyne

$$CH_3C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{Ag^+} \text{لايحدث تفاعل}$$

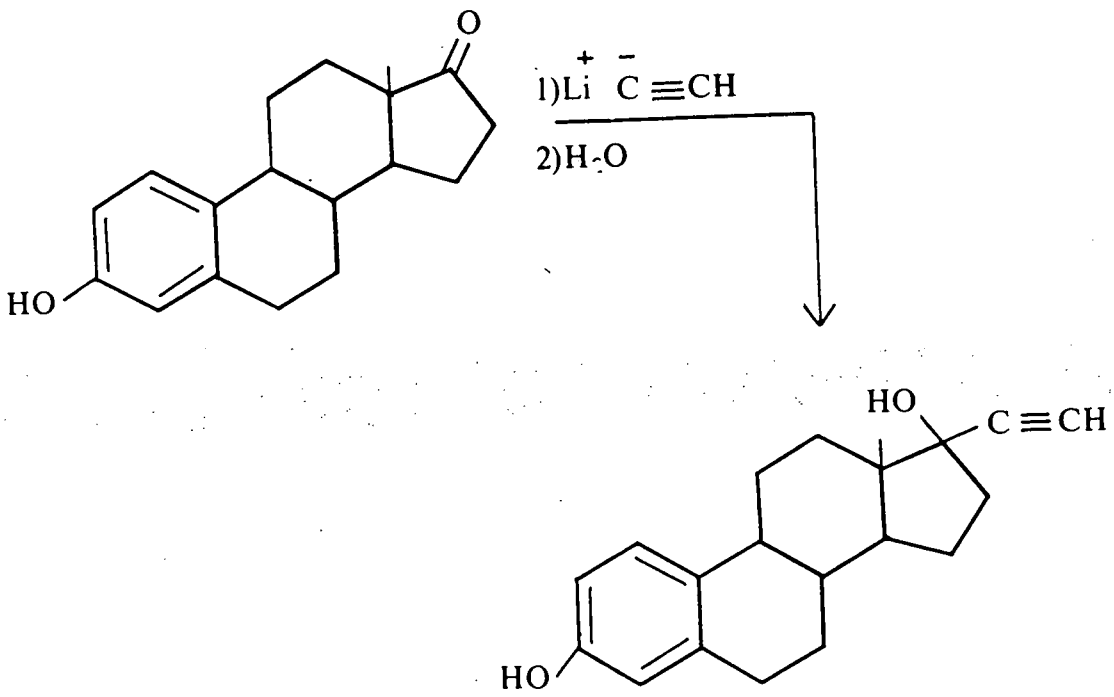
وهناك ميزة أخرى للألكاينات الطرفية نظراً للحمضية القوية لذرة هيدروجينها وهي استخدام الأنيونات المتكونة من هذه الألكاينات في كثير من التفاعلات

المفيدة وعلى الأخص تحضير بعض الألكاينات عن طريق ألكلة هذا الكربانيون، كما يتبين من الأمثلة التالية:

$$CH_3(CH_2)_3C\equiv\overset{-}{C}\ \ \overset{+}{Na} + CH_3(CH_2)_2CH_2Cl \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_3C\equiv C(CH_2)_3CH_3 + NaCl$$

٥ ــ ديكاين 5-decyne



تفاعلات الألكينات والألكاينات :

سبق وأن عرفنا، عند دراسة تهجين ذرة الكربون، أنه بالإضافة إلى رابطة سيجما(σ) في حالة الأوليفينات هناك رابطة باى (π) أو رابطتين من نوع باى في حالة الألكاينات، ووجود روابط باي في مركبات هاتين الطائفتين دلالة على خاصية عدم التشبع. والمدار الجزيئي لروابط باي هذه بعكس روابط سيجما، فهي تمتد على هيئة سحابة الكترونية فوق وتحت مستوى ذرات رابطة الجزىء في حين يتركز المدار الجزيئي لرابطة سيجما في المنطقة بين الذرات الرابطة مع بعضها. وعليه

فإن الكترونات مدارات باي أكثر عرضة للهجوم، بواسطة الكواشف التي تبحث عن الكترونات (كواشف الكتروفيلية وجذور حرة)، إذا ما قورنت بالكترونات روابط سيجما في المركبات المشبعة اي أن تفاعلات الألكينات (الأوليفينات) والألكاينات المميزة هي تفاعلات اضافة الكتروفيلية أو تفاعلات اضافة عن طريق الجذور الحرة. ونظراً للتشابه القائم بين الألكينات والألكاينات فإننا سنقوم بدراسة تفاعلاتها جنباً إلى جنب.

١ — الهلجنة Halogenation. تخضع أفراد هاتين الطائفتين لتفاعلات إضافة الكلور أو البروم وتسمى هذه العملية بالكلورة أو البرومة على التوالي. فإضافة البروم إلى مركب غير مشبع يؤدي دائماً إلى اختفاء لون البروم نتيجة إضافته وكذلك ناتج التفاعل عديم اللون. ونواتج الكلورة أو البرومة هي إضافة الكلور أو البروم على ذرتي كربون الرابطة المزدوجة.

$$CH_3CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2-CHBr\,CH_2\,Br$$

1-butene
١ — بيوتين

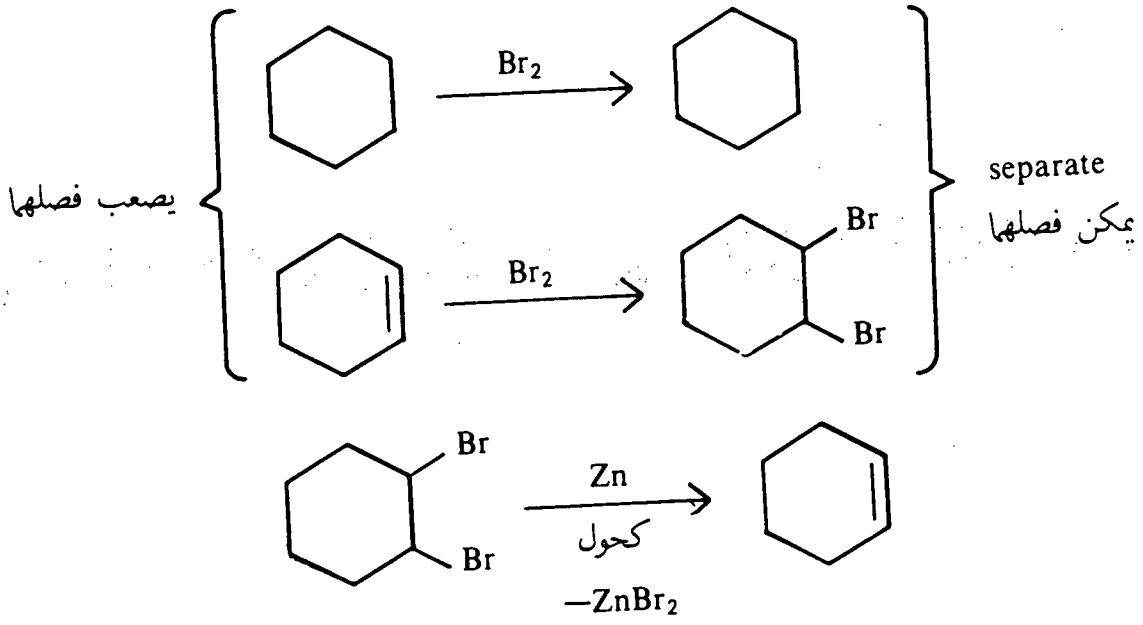
1,2-dibromobutane
١،٢-ثنائى بروموبيوتان

$$CH\equiv CH \xrightarrow{Cl_2} \underset{Cl}{\overset{H}{}}C=C\underset{H}{\overset{Cl}{}} \xrightarrow{Cl_2} HC\,Cl_2CHCl_2$$

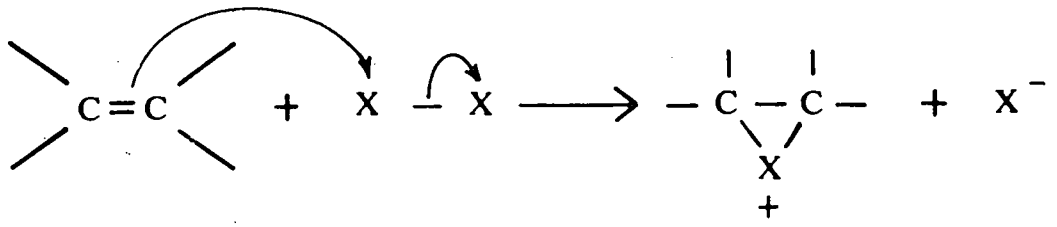
هذا ولا تتم فلورة (إضافة الفلور) هذه المركبات نظراً للدور التخريبي للفلور نتيجة لنشاطه العالي حيث يعمل على كسر روابط الجزىء المتفاعل. كما أن اليود يفشل في إعطاء نواتج ايجابية مع الرابطة المضاعفة.

قد يواجه دارس الكيمياء العضوية أحياناً بعض العوائق لفصل خليط من المركبات العضوية سيما لو كانت الأخيرة ذات خواص فيزيائية متشابهة، وفي مثل هذه الحالات فإنه يلجأ إلي الطريقة الكيميائية عن

طريق إجراء تفاعل أو أكثر. نأخذ مثلا سيكلوهكسان وسيكلوهكسين لهما درجات غليان تساوى ٨١٫٥°م و٨٣° على التوالي، الأمر الذي يتعذر معه فصلهما بواسطة التقطير إذا ما وجدا في خليط. واستغلال الفارق الكبير بين فاعلية كل منهما يُمكِّنُ من فصلهما كل على حدة وذلك من تفاعل خليطهما مع البروم، فالسيكلوهكسين يتفاعل عند الظروف العادية مؤدياً إلى تكون ناتج له درجة غليان مرتفعة، يمكن فصله عن المركب المشبع عندئذ بواسطة التقطير، ومن ثم إرجاعه إلى المركب الأوليفيني الأصلي.



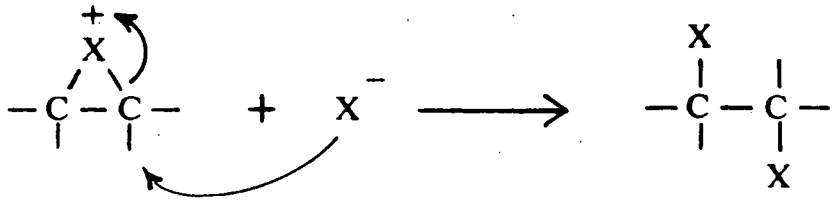
الميكانية المقترحة لإضافة الهالوجينات إلى الألكينات هي ميكانية أيونية وتشتمل على خطوتين أولاهما إضافة أيون الهالوجين الموجب إلى الرابطة المضاعفة ويتكون إثر ذلك أيون الهالونيوم. بمعنى آخر أن المركب الألكيني يمد الكترونات (π) إلى ذرة الهالوجين (في جزىء الهالوجين) في تفاعل إستبدال قاعدي، وتمثل ذرة الهالوجين الأخرى في جزىء الهالوجين مجموعة مغادرة.



أيون الهالونيوم

يحدث استقطاب كل من المركب الألكيني وجزىء الهالوجين بصورة متكافئة عند اقترابهما من بعض بحيث يبدأ المركب الألكيني بامداد الكتروناته إلى جزىء الهالوجين ويبدأ الهالوجين في نفس الوقت باستقبال الكترونات الرابطة المضاعفة. وباستمرار اقتراب المواد المتفاعلة بعضها إلى بعض فإن ذرة الهالوجين الأخرى في جزىء الهالوجين تتهيأ لأن تغادر ومعها الزوج الالكتروني الرابط بينها وبين الذرة الهالوجينية الأخرى وهذا يسمح بأن تكون هذه الذرة الأخيرة أكثر تقبلاً للألكترونات وتتكون رابطة قوية بين ذرة الهالوجين وذرة الكربون. ومما ذ ر أعلاه فإنه يمكن أن يقال أن الأوليفين يقوم بالهجوم النيكلوفيلي على جزىء الهالوجين. وبصورة مغايرة يمكن أن يقال أن الهالوجين يقوم بهجوم الكتروفيلي على الأوليفين وكلا التعبيرين صحيح. ونظراً لأن دارس الكيمياء العضوية يهتم بدراسة المركبات العضوية فإننا نطلق على مثل هذا التفاعل «هجوم الكتروفيلي على الأوليفين».

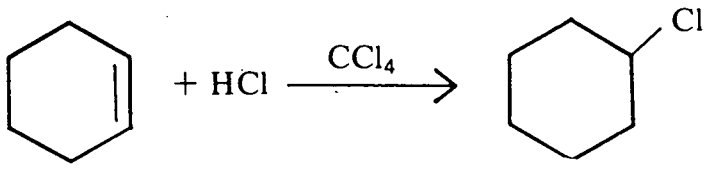
وفي الخطوة الثانية، يتحد أيون الهالونيوم مع أيون الهالوجين السالب.



٢ ـ إضافة هاليد الهيدروجين Hydrohalogenation. إن إضافة الهالوجين إلى الرابطة المضاعفة بسيط نسبياً لكون تشابه عنصرى الإضافة حيث لايعمل ذلك أي اختلاف يتعلق بتركيب المركب الناتج من الإضافة سواء كان

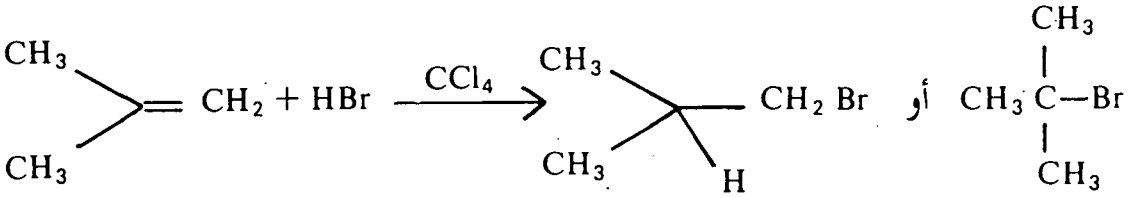
المركب غير المشبع متناظرا أو غير متناظر. وتختلف إضافة هاليد الهيدروجين في نواتجها، فإذا كان المركب غير المشبع متناظراً فليس هناك إشكال حيث ينتج ناتج واحد فقط.

$$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow[CCl_4]{HCl} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$$



chlorocyclohexane
كلورو سيكلوهكسان

أما لو كان المركب الألكيني غير متناظر فإن احتمال تعدد المتشابهات يزداد ولا يؤدى التفاعل إلى ناتج واحد.



ميثل بروبين

ويسلك تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين نفس المسار المحتمل لإضافة جزيء البروم. فالتفاعل أيوني حيث يهاجم العامل الالكتروفيلي الباحث عن الالكترونات (H^+) رابطة باى في الرابطة المزدوجة للألكين ويتكون إثر ذلك أيون كربونيوم (كاتيون موجب) فعال جداً يتصف بعدم الثبات ويمثل بدوره كاشف الكتروفيلي حيث يتفاعل مع أيون الهاليد الغني بالالكترونات. وكما رأينا أن تفاعل المركب الالكيني غير المتناظر (ميثل بروبين) مع بروميد الهيدروجين يؤدي إلى ناتجين، وقد تتعدد

النواتج في بعض الأمثلة أو على الأقل يمكن أن تتكون بطريقة عكس مانتوقع كما هو الحال في المثال المدروس. وعلينا الآن أن نبحث عن تفسير لذلك وقد يتأتى لنا هذا التفسير إذا ماأخذ في الاعتبار خواص أيون الكربونيوم الناتج في الخطوة الأولى من تفاعل الإضافة الالكتروفيلية، فلربما:

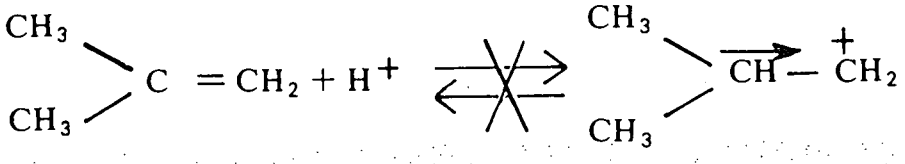
(أ) تحدث إعادة ترتيب لأيون الكربونيوم إلى أيون الكربونيوم الأكثر ثباتاً.

(ب) يفقد بروتونا ويتكون الألكين ثانية.

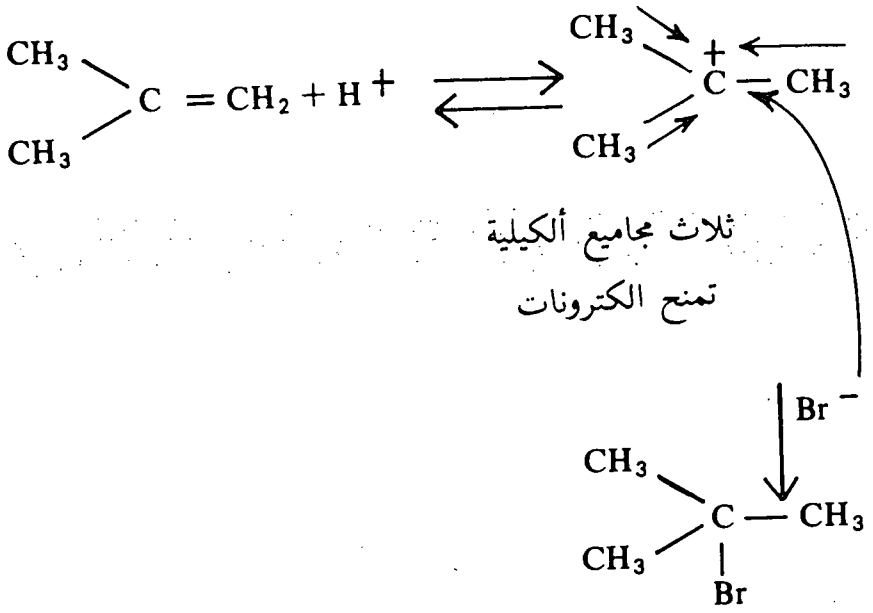
(جـ) يتفاعل مع الكواشف النيكلوفيلية الغنية بالالكترونات.

دعنا نعد ثانية إلى التفاعل السابق وهو إضافة بروميد الهيدروجين إلى ميثل بروبين، فقد يضاف البروتون فيه بإحدى طريقتين إذ يؤدى إلى تكون أيون الكربونيوم الأولى $[(CH_3)_2\overset{+}{C}HCH_2]$ أو إلى أيون الكربونيوم الثالثي الأكثر ثباتاً $[(CH_3)\overset{+}{C}CH_3]$. ولما كان ثبات كاتيونات الكربون يتدرج على النحو التالي:

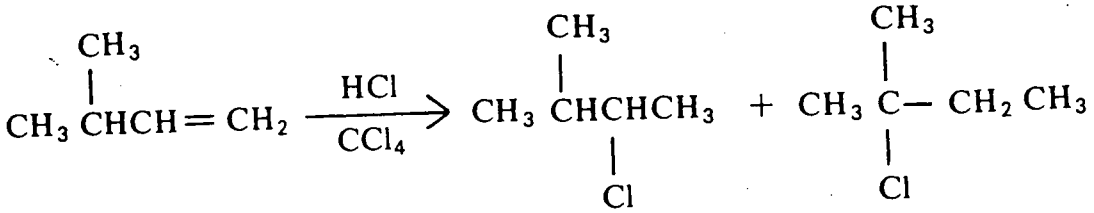
أيون الكربونيوم الثالثي أكثر ثباتاً من الثانوي أكثر ثباتاً من الأولي، فإن الإضافة التي تؤدي إلى تكون أيون الكربونيوم الثالثي هي الأكثر احتمالاً، وعليه يتفاعل مع أيون البروميد ويتكون الناتج. ويرجع ثبات أيون الكربونيوم الثالثي مقارنة بالثانوى والأولي إلى أن المجموعات الألكيلية من خاصيتها أنها تمنح الكترونات عن طريق التأثير التحريضي (الفصل الثاني) وبالتالي تعمل على جعل أيون الكربونيوم أقرب إلى التعادل، أو بمعنى آخر أكثر ثباتاً حيث أنه كقاعدة عامة الجزىء المتعادل أكثر ثباتاً من الأيون سواء السالب أو الموجب.



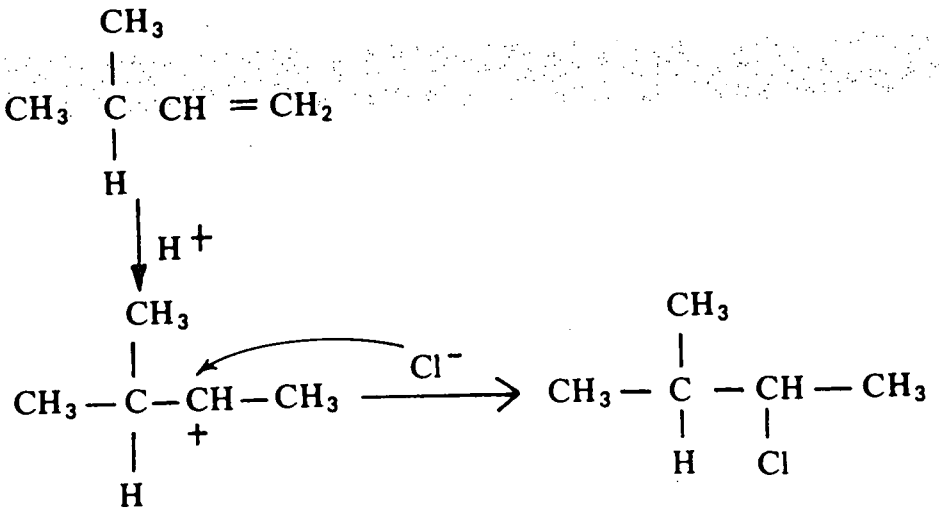
مجموعة ألكيلية واحدة
تمنح الكترونات



هناك قاعدة وضعها ماركونيكوف (١٩٠٥م) تخص تفاعل الأضافة إلى المركب الألكيني غير المتناظر، وقد بنيت أساساً على بعض تفاعلات معروفة للألكينات. وتنص هذه القاعدة على أن يضاف العنصر الموجب، من عنصري الإضافة، إلى ذرة الكربون التي تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين بينما يضاف العنصر السالب إلى ذرة الكربون الأخرى من الرابطة المضاعفة أي ذرة الكربون المرتبطة بمجاميع بديلة أكثر استبدالاً. والكثير من تفاعلات الإضافة للمركبات الأوليفينية تخضع لهذه القاعدة كما سنرى من الأمثلة الأخرى على تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية لهذه المركبات. لكي نتنبأ بالناتج النهائي لتفاعلات الإضافة الالكتروفيلية للرابطة المضاعفة يجب أن نعرف، بالإضافة إلى قاعدة ماركونيكوف، ظاهرة أخرى تسمى إعادة الترتيب لأيون الكربونيوم أو التحول الموضعي Rearrangement كما يتبين من المثال التالي :

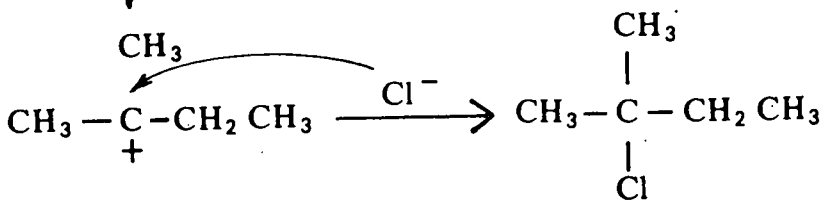


قاعدة ماركونيكوف لا تأخذ بالاعتبار إعادة الترتيب الجزيئي التي يمكن عن طريقها تفسير نتيجة التجربة العملية في التفاعل السابق حيث ينشأ الكربونيوم (١) الذي بإمكانه أن يتفاعل مع أيون الكلوريد وينشأ أحد الناتجين أو أن يحدث له إعادة ترتيب إلى الكربونيوم الأكثر ثباتاً (٢) والذي بدوره يتفاعل مع أيون الكلوريد لينشأ الناتج الآخر.



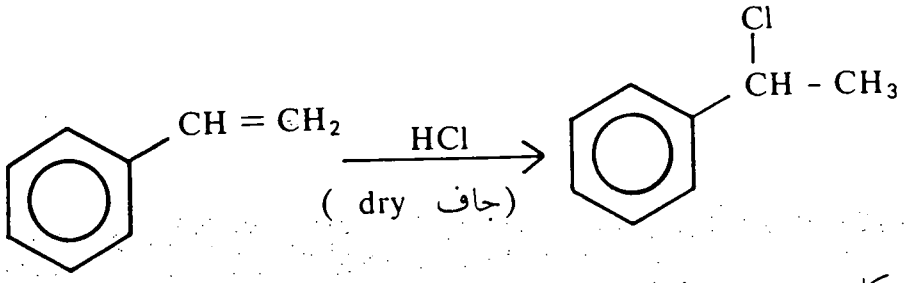
(١)

اعادة ترتيب
rearrangment



(٢)

ويجب أن يتم تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين في غياب المركبات القاعدية حيث أن وجودها يقلل حمضية هاليد الهيدروجين لدرجة أنه لا يتفاعل مع الرابطة الثنائية أو الثلاثية (قواعد ضعيفة). كما أن استعمال حمض هاليد الهيدروجين المائي لا يجدي لسير هذا التفاعل نظراً لأن الماء أكثر قاعدية من الأوليفين.



١ — كلورو — ١ — فنيل ايثان

هذا ويتم تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين إلى الاستيلينات بصورة مشابهة لإضافته إلى الألكينات بيد أن الإضافة تتم في خطوتين وكلاهما يتم وفقاً لقاعدة ماركونيكوف إذا ماكان المركب الأستيليني البادىء في التفاعل غير متناظر.

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[(dry)]{HCl} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 \xrightarrow[(dry)]{HCl} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}-CH_3$$

٣ — إضافة الماء Hydration. يمكن أن يضاف جزىء الماء إلى المركب الألكيني في وجود الحموض المخففة، وتعرف هذه الإضافة بالهيدرة hydration. ولا تحدث هذه الإضافة إلا في وجود الحمض المخفف أي أن وجود الحمض أمر لابد منه لإتمام الإضافة الالكتروفيلية لجزىء الماء.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 \xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}-CH_3$$

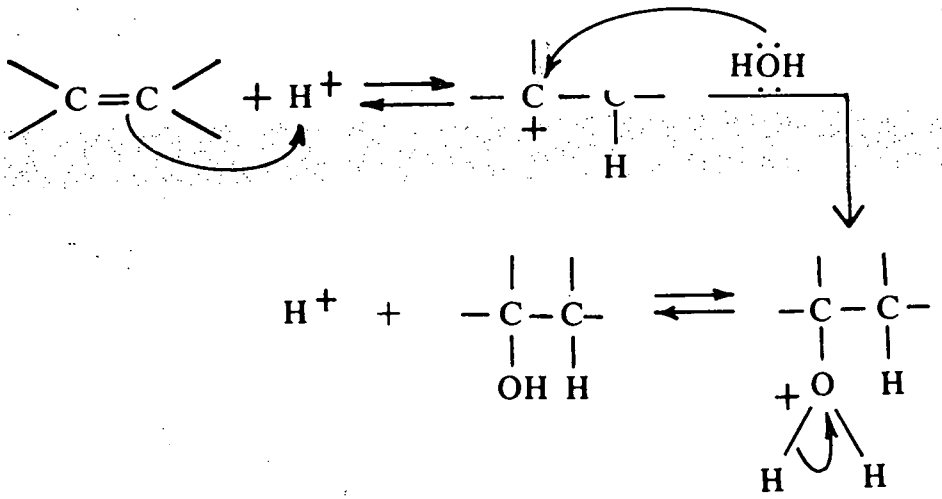
2- Methyl propene

٢ — ميثل بروبين
(أيزو بيوتيلن)

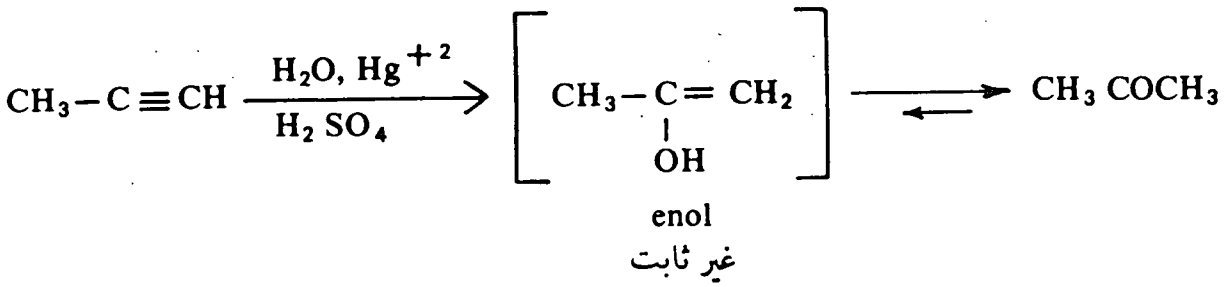
tert-Butyl alcohol

كحول بيوتيل ثالثى

هذا ويجب ملاحظة أن الإضافة الآنفة الذكر تخضع لقاعدة ماركونيكوف للألكينات غير المتناظرة. وميكانية هذا التفاعل مشابهة تماماً لميكانية إضافة هاليد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة غير أن الهجوم هنا يتم بواسطة بروتون الحمض الحفزى المستخدم وذلك وفقاً للمعادلات التالية :



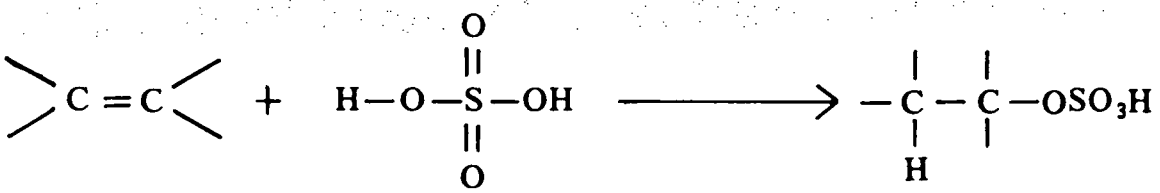
يضاف الماء بطريقة مشابهة إلى الرابطة الثلاثية بالأستيلين إلا أن التفاعل يحتاج إلى عامل مساعد آخر هو أيون الزئبق فلايتم التفاعل إلا بوجوده وأول ناتج إضافة هو الإنول المطابق والذي يحدث له «نزوج بروتوني» Tautamerism إلى الألدهيد أو الكيتون المطابق. وتخضع أيضاً هذه الإضافة لقاعدة ماركونيكوف بالنسبة للأستيلينات غير المتناظرة.



enol
غير ثابت

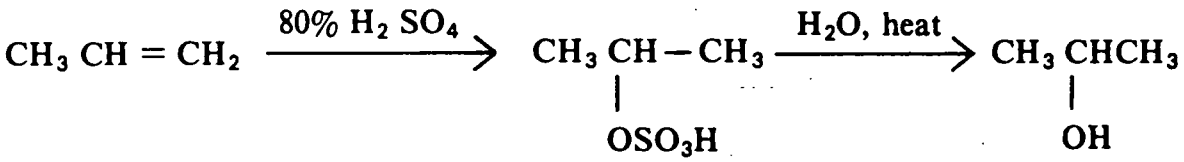
٤ ـــ إضافة حمض الكبريتيك. تتفاعل الألكينات مع حمض الكبريتيك المركز وتنتج مركبات يطلق عليها كبريتات الهيدروجين الألكيلية لها الصيغة

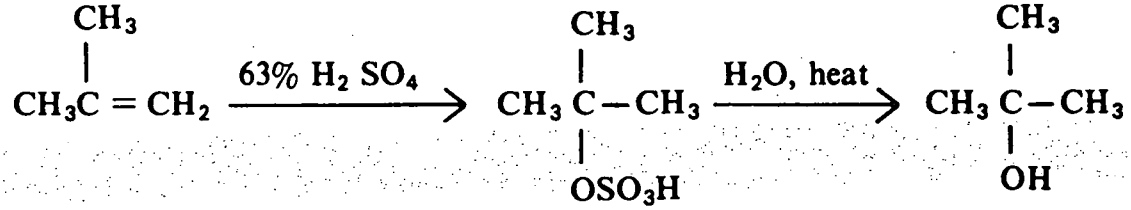
العامة $ROSO_3H$. وتتم إضافة عنصري حمض الكبريتيك H^+ وHSO_4^- بصورة مشابهة للإضافة الالكتروفيلية للألكينات. وتخضع هذه الإضافة لقاعدة ماركونيكوف.



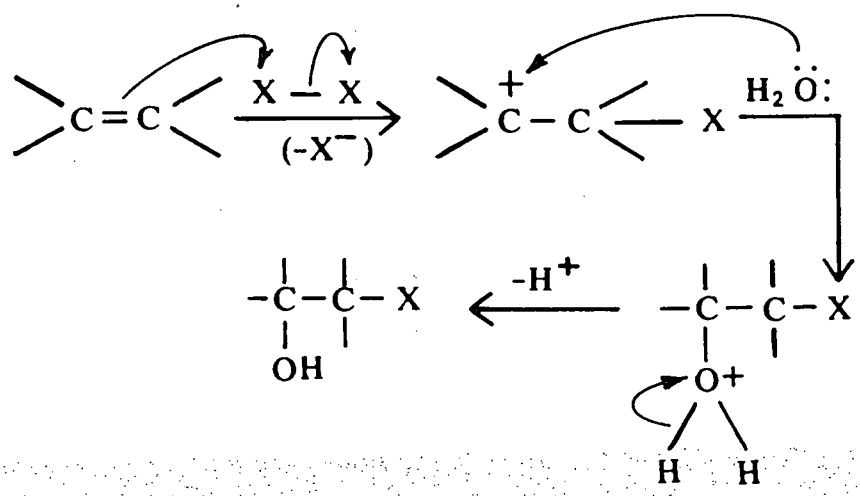
كبريتات الهيدروجين الألكيليه
alkyl hydrogen sulphate

وتتحللُ مائياً كبريتات الهيدروجين الألكيلية لتعطي الكحولات المطابقة وعليه فإن تفاعل المركبات الألكينية مع حمض الكبريتيك تمثل طريقة نافعة لتحضير بعض المركبات الكحولية.





٥ ـــ تكون الهالوهيدرين Halohydrin formation. إن إضافة المحلول المائي للهالوجين إلى الأوليفين ينتج عنه إضافة عناصر حمض هيبوهالوز Hypohalous (HO – X) إلى الرابطة المضاعفة ويتكون عنه مايعرف بالهالوهيدرين. وتتلخص ميكانية هذا التفاعل كالتالي :



oxonium ion
أيون اكسونيوم

يتكون أيون الكربونيوم ويتفاعل مع الماء (يوجد بتركيز مرتفع) وليس مع الهاليد (X^-)، وتنطبق قاعدة ماركونيكوف حيث يلعب الهالوجين دور العامل الالكتروفيلي ويتجه إلى ذرة الكربون المرتبطة بمجاميع بديلة أقل.

$$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow[H_2O]{Br_2} CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2Br$$

(-HBr)

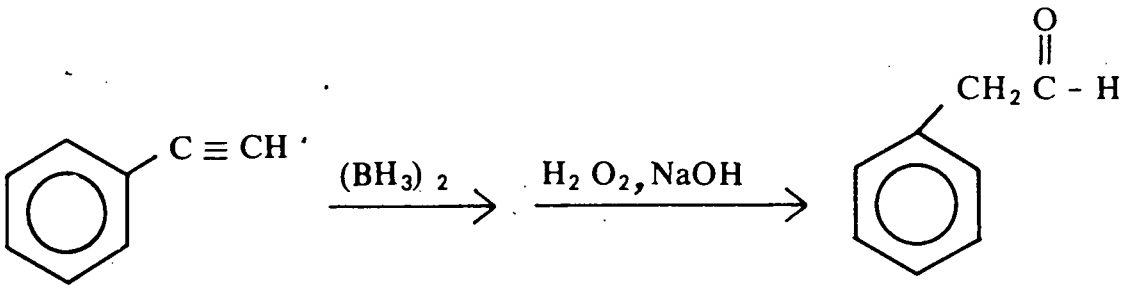
٦ — إضافة البورون إلى الرابطة المضاعفة Hydroboration. إن تفاعل BH_3 (يوجد في الحالة الغازية كثنائي dimer) إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية يؤدى إلى إضافة الهيدروجين إلى ذرة كربون الرابطة المضاعفة وإضافة البورون إلى ذرة الكربون الأخرى لهذه الرابطة. وتتم الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف. هذا التفاعل مفيد جداً لتحضير بعض المركبات العضوية.

$$(CH_3)_2C = CH_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow [(CH_3)_2CHCH_2]_3B$$

ثلاثي أيزو بيوتيل بوران

والمركب الناتج من هذا التفاعل يمكن أكسدته بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في المحلول القاعدي ويتكون الكحول المطابق.

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{(BH_3)_2} \xrightarrow{H_2O_2,\ NaOH} CH_3CH_2CH_2OH$$



٧ ـــ إضافة الزئبق. تتفاعل الألكينات مع خلات الزئبق في وجود الماء لتعطي نواتج يمكن اختزالها بواسطة صوديوم بوروهيدريد إلى الكحولات المطابقة.

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{Hg(OCOCH_3)_2} CH_3\underset{\displaystyle HgOCOCH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}HCH_2 \xrightarrow{NaBH_4} CH_3\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

وبمقارنة الكحول الناتج من تفاعل مركبات البورون مع الكحول الناتج عن تفاعل الأوليفينات مع مركبات الزئبق، نجد أن الأول يعطي كحولاً أولياً (أي أن الكحول يتكون على عكس قاعدة ماركونيكوف) بينما الثاني (مركبات الزئبق) تعطي كحولاً ثانوياً (أي أن الكحول يتكون تبعاً لقاعدة ماركونيكوف) وهذا ماسنبحثه في فصل الكحولات.

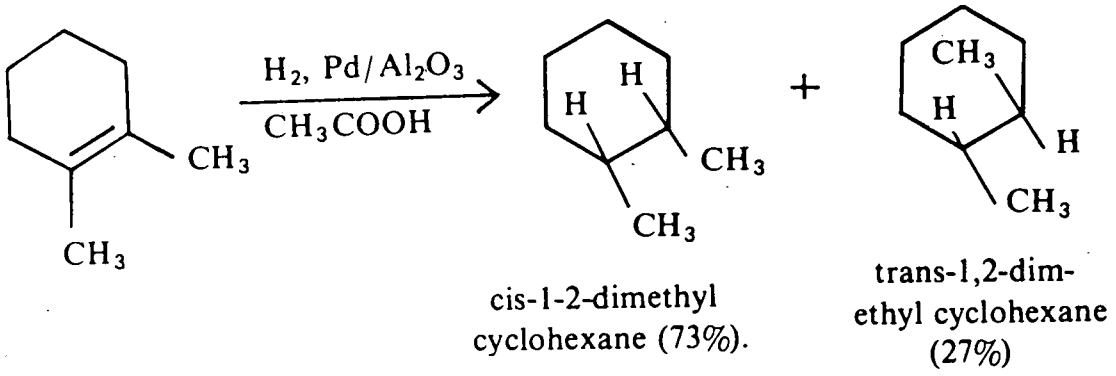
٨ ـــ الهدرجة. تتطلب إضافة الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية وجود عامل مساعد غالباً مايكون النيكل أو البلاديوم أو البلاتينوم.

$$\underset{\text{٢ ـــ بيوتين}}{CH_3CH=CHCH_3} \xrightarrow{H_2/Pt} \underset{\text{بيوتان}}{CH_3CH_2CH_2CH_3}$$

وميكانية هذه الإضافة معقدة وغير مفهومة ولكن كل مايعرف أن جزىء الهيدروجين يمكن أن يمتص ثم يتحلل إلى ذرات تمتص بدورها على سطح المعدن.

والبلاديوم المستخدم لهذا الغرض هو في العادة أكسيد ويعرف بعامل مساعد أدم ''Adam s'catalyst'' والذي يحضر بنسب مختلفة مع الفحم ليتناسب مع الأغراض التجارية. ويطلق على النيكل الذي يستخدم كعامل مساعد يطلق عليه ريني نيكل ''Raney Nickel'' ويمكن تحضيره في المختبر أثناء استخدامه من معاملة سبيكة النيكل والألومنيوم بهيدروكسيد الصوديوم المخفف حتى يذوب الألومنيوم في القاعدة مخلفاً وراءه النيكل في المحلول.

ومن أهم مميزات الهدرجة الحفزية هو ميل إضافة ذرتي الهيدروجين إلى نفس الجانب من الرابطة المضاعفة أي «إضافة سيس» وذلك وفقاً لما تكشفه التجربة. وعلى الرغم من أن «إضافة سيس» هي السائدة إلا أنه يمكن مشاهدة «إضافة ترانس» أحياناً. على عكس الإضافة الالكتروفيلية بواسطة الهالوجينات للرابطة المضاعفة التي غالباً ماتكون إضافة من النوع ترانس.



cis-1-2-dimethyl cyclohexane (73%).

trans-1,2-dimethyl cyclohexane (27%)

هذا ويمكن ضبط هدرجة المركب الأستيليني لدرجة تكون الأوليفين المطابق الأمر الذى يعتمد على ظروف التفاعل. فاستعمال نوعية

من البلاديوم ذات فعالية معتدلة لدرجة تسمح معها بتوقف الهدرجة عند تكون الألكين المطابق ولا تحدث هدرجة تامة.

$$CH_3CH_2C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{H_2/Pd-C} CH_3CH_2CH=CHCH_3$$

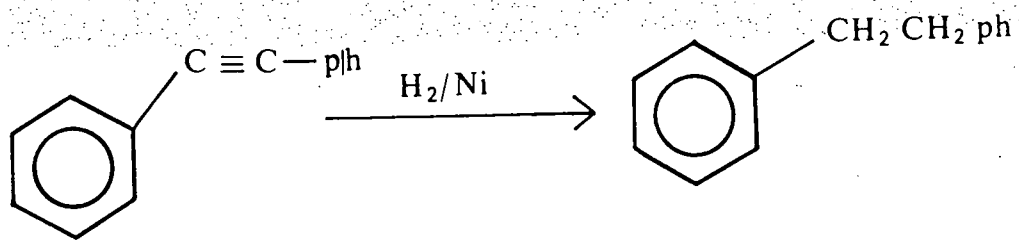
٢ ــ بنتاين ٢ ــ بنتين

وتحت الظروف السابقة لهدرجة المركب الأستيليني فإن الناتج الأوليفيني السائد هو المتشابه سيس. هذا ويسود المتشابه ترانس في هذه الإضافة إذا ماتم اختزال الرابطة الثلاثية بواسطة الصوديوم أو الليثيوم في الأمونيا السائلة. وميكانية هذا التفاعل غير معروفة ولكن من المحتمل أن تتم خلال انتقال الكترون عن طريق جذور حرة وسطيه ينتج عنه أكسدة الصوديوم أو الليثيوم ثم اختزال المركب الألكيني.

$$CH_3CH_2C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[\text{Liquid } NH_3]{\text{Na or Li}} \begin{matrix} CH_3CH_2 & & H \\ & C=C & \\ H & & CH_3 \end{matrix}$$

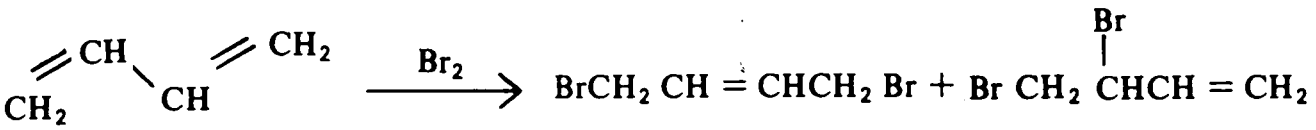
ترانس ــ ٢ ــ بنتين

وتحدث الهدرجة التامة ــ أي يتكون الألكان المطابق ــ إذا ما أستخدم عامل مساعد أكثر نشاطاً.



٩ ــ الإضافة إلى نظام الروابط المضاعفة المتبادلة conjugated. تعطي إضافة الكواشف الالكتروفيلية إلى الدايئينات المتبادلة نواتج مختلفة عن نواتج

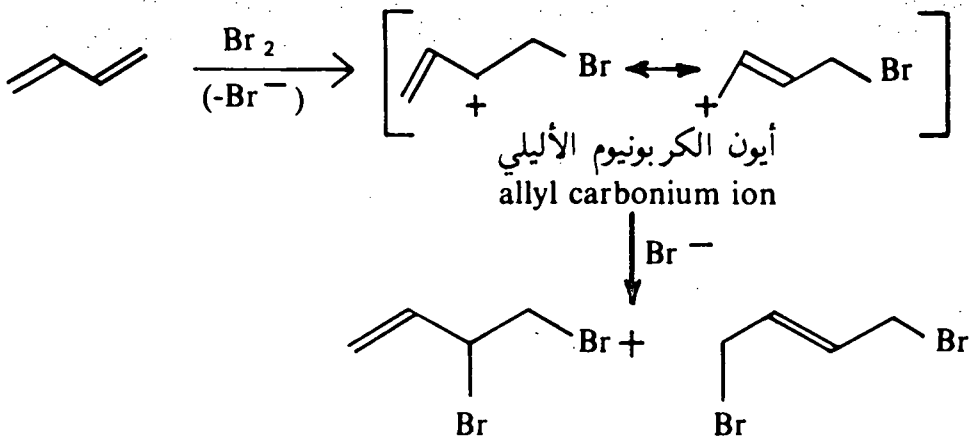
إضافة هذه الكواشف إلى الأوليفينات أو الأستيلينات المحتوية على رابطة مضاعفة واحدة. فالدايئينات المتبادلة تخضع لإضافة عبر النظام المتبادل وتنشأ نواتج إضافة (١، ٤) أي تضاف عنصرا الإضافة للكاشف إلى موضعي ١ و٤. على سبيل المثال :



(1,4.addition) إضافة (١، ٤)

(1,2-addition) إضافة (١، ٢)

ويتضح احتمالية حدوث إضافة (١، ٤) عند التفتيش على أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) الناتج من الهجوم الالكتروفيلي في بادىء الأمر على أحد الرابطتين المضاعفة. فأيون الكربونيوم الأليلي هو عبارة عن هجين طنيني حيث تتوزع الشحنة الموجبة على ذرتي كربون كلاهما قابل للهجوم النيكلوفيلي. وفي العادة فإن الناتج السائد عند درجات الحرارة العادية هو الإضافة على الموضع الطرفي.

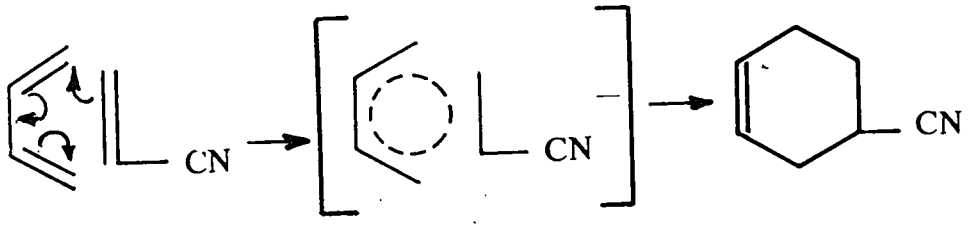


أيون الكربونيوم الأليلي
allyl carbonium ion

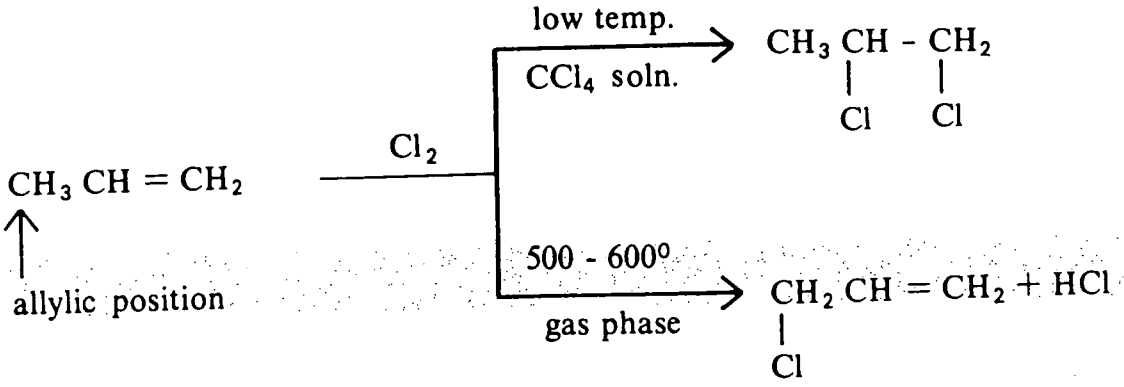
ومما تجدر الاشارة إليه أن ناتج الإضافة (١، ٢) يصبح سائداً إذا ماتمت هذه الإضافة عند درجات حرارة منخفضة.

هناك تفاعلات مهمة في التحضير المخبري لدارس الكيمياء العضوية تعرف بتفاعلات ديلز ــ ألدر Diels-Alder وهي تفاعلات إضافة

نواتجها مركبات حلقية حيث تستخدم فيها مادتان أوليفينية أحدهما مركب دايئيني متبادل والآخر أحادي الرابطة الثنائية. ويخضع المركب الدايئيني إلى إضافة (١، ٤) في حين يخضع الأوليفين الآخر إلى إضافة (١، ٢) وتنتج مركبات سداسية الحلقة كما يتضح من المثال التالي :



١٠ — استبدال بالهالوجين. سبق وأن عرفنا أن الهالوجين (Br_2,Cl_2) يمكن أن يضاف إلى الرابطة المضاعفة في الظلام وعند درجات حرارة منخفضة عن طريق إضافة الكتروفيلية. إلا أن الهالوجين قد يحل محل ذرة الهيدروجين الموجودة في الموقع الأليلي allylic hydrogen، وذلك عند إجراء التفاعل في وجود الضوء والحرارة كما يحصل في الألكانات المشعبة عن طريق تكوين شقوق حرة.



الاستبدال كما ذكرنا يحدث على الموقع الأليلي وذلك راجع إلى ثبات الجذر الحر عند هذا الموقع بسبب إمكانية حدوث تأرجح مع الرابطة المضاعفة.

$$CH_2 = CH - \dot{C}H_2 \xleftrightarrow{\text{تأرجح}} \dot{C}H_2 - CH = CH_2$$

allylic radical

١١ — إضافة هاليد الهيدورجين في وجود فوق الأكسيد. كما سبق وأن رأينا فإن إضافة هاليد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة يتم وفقاً لقاعدة ماركونيكوف، أما في وجود فوق الأكسيد فتتم هذه الإضافة عكس ماتقضي به قاعدة ماركونيكوف.

$$(CH_3)_2\,C = CH_2 \xrightarrow[\text{فوق الأكسيد}]{HBr\ (dry)} (CH_3)_2\,CHCH_2\,Br$$

١ — برومو — ٢ — ميثل بروبان

ويتم هذا التفاعل بميكانية جذرية أى أن التفاعل هو تفاعل إضافة جذور حرة. تتكسر مادة فوق الأكسيد (-O-O-) وتعطي جذوراً حرة بدورها تحرر ذرة البروم من بروميد الهيدروجين وهذه خطوات بدء التفاعل ثم يستمر التفاعل وفقاً للمعادلات التالية :

$$R - O - O - R \longrightarrow 2R\dot{O}$$

alkoxy radical

$$R\,\dot{O} + H : Br \longrightarrow R - OH + \dot{B}r$$

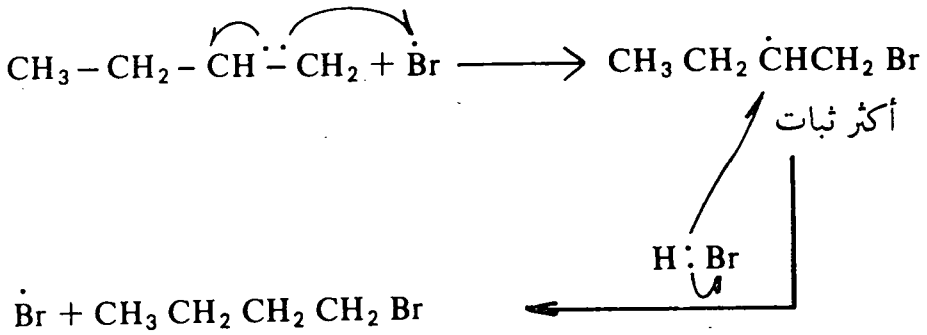
$$>C{=}C< + \dot{B}r \longrightarrow >\dot{C} - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}<$$

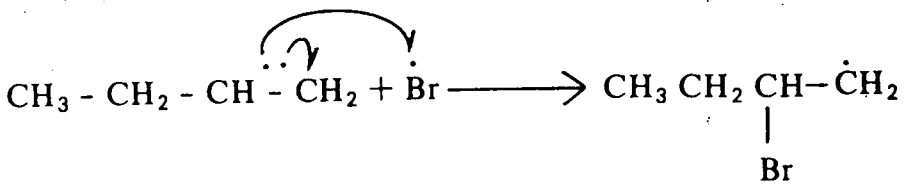
$$>\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}} - C< + H : Br \longrightarrow -\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}- + \dot{B}r$$

وحتى يمكن فهم مبدأ التوجيه لعنصري الإضافة (عكس قاعدة ماركونيكوف) لابد وأن نتذكر أن ثبات الجذور الحرة يتدرج وفقاً لما يلي:

$$3^{o} > 2^{o} > 1^{o}$$

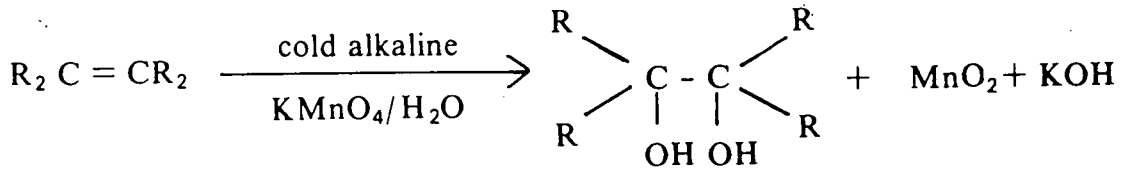
فعند إضافة ذرة البروم إلى الرابطة المضاعفة فإن الإضافة تحدث بالطريقة التي تؤدى إلى تكون جذر الكربون الحر الأكثر ثباتاً.





أقل ثبات

١٢ ــ أكسدة الأوليفينات. هناك بعض المواد المؤكسدة بإمكانها تحويل المركب الأوليفيني إلى جليكولات (كحولات ثنائية المجموعة الهيدروكسيلية). ومن أكثر هذه المواد المؤكسدة استخداماً لهذا الغرض هي برمنجنات البوتاسيوم في الوسط القاعدي.



وتستخدم برمنجنات البوتاسيوم على نطاق واسع في المختبر بغرض تحضير الجليكولات حيث تعتبر طريقة أكسدة الأوليفينات هذه من أهم الطرق لتحضير الجليكولات. زد على ذلك أن هذه الطريقة تعتبر من الأهمية بمكان للكشف عن الألكينات حيث أنه يمكن التأكد من وجود ظاهرة عدم التشبع في مركب ما بإضافة محلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم فيتلاشى لون البرمنجنات البنفسجي نتيجة الأكسدة ويتكون راسب بني من ثنائي أكسيد المنجنيز. وتجدر الإشارة إلى أن زيادة تركيز برمنجنات البوتاسيوم وإجراء التفاعل عند ظروف أقوى قد تؤدي إلى أكسدة الجليكولات الناتجة إلى حموض كربوكسيلية. يمكن أكسدة الرابطة المضاعفة إلى ايبوكسيد بواسطة فوق أكاسيد الحموض وسوف نبحث ذلك في فصل الايثرات.

هذا وإذا ما استخدمت مادة مؤكسدة قوية مثل الأوزون فإن ذلك يؤدى إلى انفصام الرابطة المضاعفه بالأوليفينات، وتختلف نواتج هذه الأكسدة باختلاف المركب الألكيني. تؤدى أكسدة الأوليفينات رباعية الاستبدال إلى نشوء جزيئين من الكيتون المطابق.

$$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} (CH_3)_2C=O + O=C(CH_3)_2$$

أما الأوليفينات المرتبطة بمجاميع بديلة أقل تؤدي إلى نواتج معقدة أثر أكسدتها لأن مركب الألدهيد الناتج قد يتعرض في حد ذاته إلى الأكسدة بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين المضاف أو الناتج من إضافة الماء إلى ناتج الأكسدة بواسطة الأوزون.

$$\begin{matrix} Ph \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CHCH_3 \xrightarrow[2)\ H_2O_2 \text{ أو } H_2O]{1)\ O_3} \begin{matrix} Ph \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + CH_3COOH$$

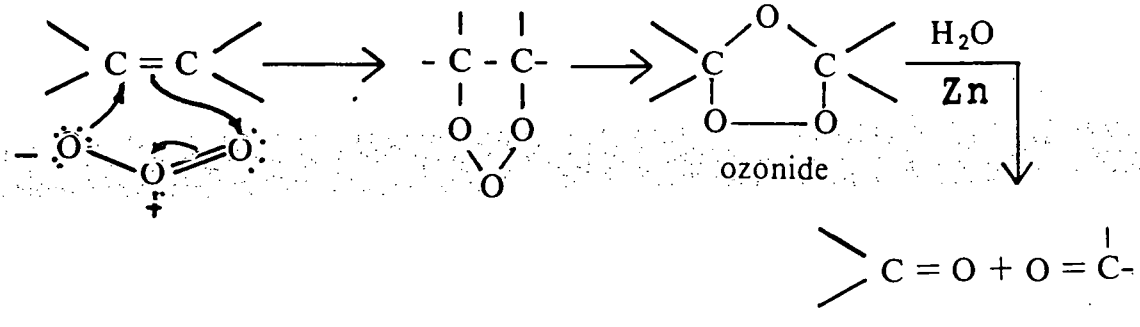
هذا وتتأكسد الأوليفينات المتناظرة ثنائية الاستبدال إلى جزيئين من الحمض المطابق في حين أن ثنائية الاستبدال غير المتناظرة تعطي كيتون وثاني أكسيد الكربون عند أكسدتها.

$$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow[2)\ H_2O_2 \text{ أو } H_2O]{1)\ O_3} 2CH_3CH_2COOH$$

$$\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O_2 \text{ أو } H_2O]{1)\ O_3} \begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>\!C=O + CO_2$$

وبالإمكان أن تُمْنَعْ خطوة تأكسد المركب الألدهيدي وذلك بعد إتمام إضافة الأوزون حيث تضاف مادة مختزلة مثل Zn/CH_3COOH لاختزال المادة المؤكسدة الفائضة وإزالتها من محتوى التفاعل. أما إضافة H_2O_2 فإنه عامل مؤكسد إضافي يضاف بتعمد وذلك لأكسدة الألدهيدات إلى الحموض المطابقة أو إلى ثاني أكسيد الكربون. ويطلق على عملية تحويل الألكينات إلى الدهيدات وكيتونات بفعل الأوزون اسم التحلل الأوزوني ''ozonolysis''.

والطريقة العملية للأكسدة باستخدام الأوزون هي إمرار غاز الأوزون في محلول المركب الأوليفيني في مذيب خامل مثل رباعي كلوريد الكربون، ويبخر المذيب بعد إتمام عملية الأكسدة لتتخلف مادة الأزونيد ozonide زيتية القوام لا تتصف بالثبات ولها خواص انفجارية، لذا فهي تعامل مباشرة، بدون تنقية، بالماء في وجود مادة مختزلة.



$$>\!C=O + O=\overset{|}{C}-$$

تتأكسد الألكاينات بواسطة البرمنجنات المخففة وينتج أثر ذلك ٢،١ ــ ثنائي كيتونات . هذا وقد يحدث انفصام للرابطة الثلاثية عند ظروف أكسدة أقوى.

$$CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_7COOH \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} CH_3(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_7COOH$$

$$CH_3CH_2C \equiv C-CH_3 \xrightarrow[100^0]{\text{aq. } KMnO_4} CH_3CH_2COOH + CH_3COOH$$

١٣ ــ البلمرة الاضافية Addition polymerization. عندما يسخن الاثيلين (الايثين) تحت ضغط وفي وجود الأكسجين فانه يمكن الحصول على مركب ذي وزن جزيئي مرتفع ماهو إلا مركب ألكاني بسلسلة طويلة يتكون من العديد من وحدات الايثيلين وعليه يسمى عديد الايثيلين polyethylene. تتم العملية أيضاً لمشتقات الايثلين على نفس النمط. فعلى سبيل المثال، يتبلمر كلوريد الفاينل إلى عديد كلوريد الفاينل.

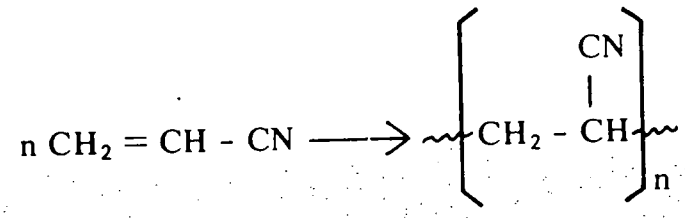
$$n\,CH_2=CHCl \xrightarrow{\text{peroxides}} \sim CH_2\underset{Cl}{CH}CH_2\underset{Cl}{CH}CH_2\underset{Cl}{CH}\sim$$

Vinyl chloride

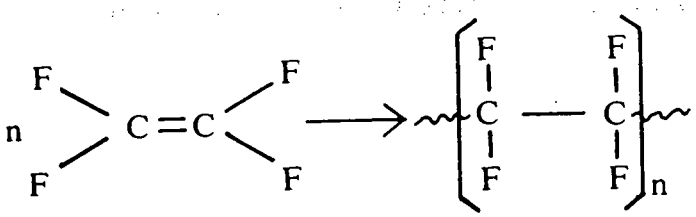
poly vinyl chloride
(PVC)

$$\sim\left[CH_2-\underset{Cl}{CH}\right]_n\sim$$

تتبلمر الكثير من مشتقات الايثلين وتعطي البلاستيك بأنواعه وتتم البلمرة تحت ظروف مختلفة بغية الحصول على مواد مختلفة بخواص مختلفة لها استعمالات مختلفة أيضاً.

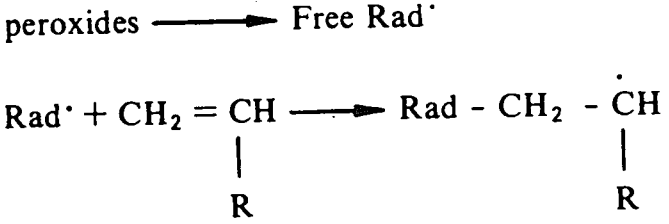


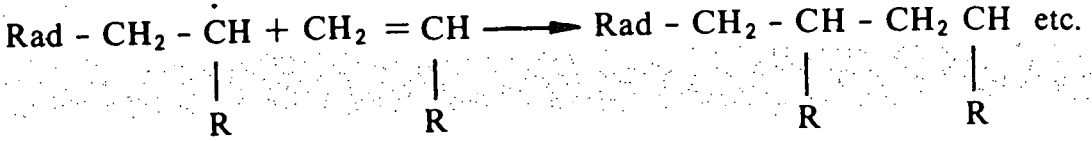
Orlon
أورلون



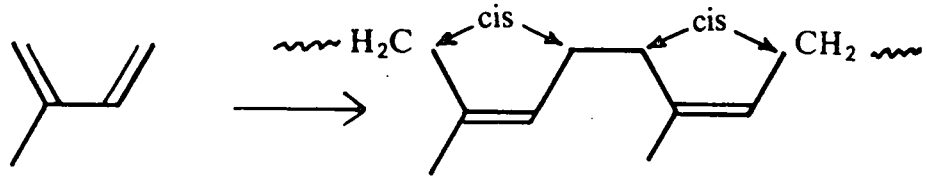
Teflon
تيفلون

تحتاج بلمرة الايثلين أو مشتقاته إلى وجود كمية قليلة من مادة لازمة لبدأ التفاعل أكثرها شيوعاً هي مواد فوق الأكسيد (البيرأكسيدات) والتي تعطي عند تكسرها جذوراً حرة. تضاف هذه الجذور إلى الرابطة المضاعفة في جزيء الألكين معطية جذور حرة جديدة، ومن ثم يضاف الجذر الحر الجديد إلى جزيء آخر من الألكين لإعطاء جذر حر أطول سلسلة يضاف هو الأخير إلى جزيء الكيني جديد.. وهكذا، وأخيراً يمكن إنهاء التفاعل باتحاد جذرين حرين أي إيقاف تكوين الجذور الحرة.



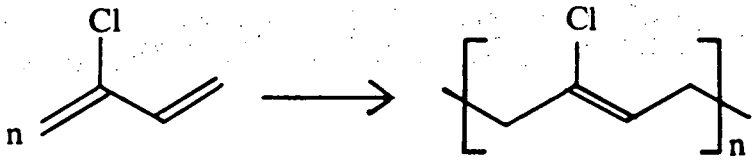


وعلى نفس النمط تتبلمر مركبات الدايئينات المتناوبة conjugated dienes تحت ظروف حفزية، مماثلة، لبلمرة الايثلين أو مشتقاته. على سبيل المثال المطاط الطبيعي ماهو إلا عديد أجزاء من مركب ٢ ــ ميثل ــ ١،٣ ــ بيوتادايئين (أيزوبرين isoprene)، والوضع الهندسي للرابطة المضاعفة في المطاط الطبيعي هي «سيس».



cis.polyisoprene

هذا ولقد توفرت العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تحضير مطاط صناعي يمكن أن يحل محل المطاط الطبيعي. ولعل أقدم مطاط صناعي هو مايعرف بـ "buna-s" الذي يتألف من ٣ أجزاء بيوتادايئين وجزء من ستيرين styrene. وهناك نوع آخر من المطاط الصناعي يسمي نيوبرين neoprene والذي يستخدم على نطاق واسع في وقتنا الحاضر ومن أهم مميزاته أنه يقاوم الزيوت (المطاط الطبيعي يفسد تدريجياً مع ملامسته للزيوت). ومطاط نيوبرين ماهو إلا عديد أجزاء من ٢ ــ كلورو ــ ١،٣ ــ بيوتادايئين.



التعرف على الألكينات والألكاينات :

يمكن تمييز المركب الألكيني بواسطة الاختفاء الفوري للون البروم أو بواسطة إختفاء لون البرمنجنات علماً بأن كشف البرمنجنات قد تخضع له الالكاينات والألدهيدات. أما الألكاينات التي تحتوي ذرة هيدروجين طرفية، فيمكن تمييزها بواسطة تحويلها إلى استيليدات الفضة والنحاس وقد سبق شرح ذلك.

أسئلة عامة :

س ١ : حدد الكواشف وكذلك ظروف التفاعل اللازمة كي يتم كل تفاعل من التفاعلات التالية:

(أ) ١، ٣ ــ بيوتادايئين إلى

(ب) سيكلوهكسان إلى سيكلوهكسين.

(جـ) ٢ ــ كلوروبيوتان إلى ٢ ــ بيوتين.

(د) ١ ــ بنتين إلى ١ ــ بنتاين.

(هـ) بروبان إلى بروبين.

(و) بروبين إلى ١، ٢، ٣ ــ ثلاثي بروموبروبان.

(ز) أستيلين و ١ ــ بروموبروبان إلى ١ ــ بنتاين.

(ح) ١ ــ بنتين إلى $CH_3CH_2CH_2CHO + HCHO$

س ٢ : ارسم الصيغ البنائية للمركبات الناتجة من تفاعل كل من ٣ ــ ميثل ــ ١ ــ بنتين و١ ــ بيوتاين مع الكواشف التالية :

HI, Br_2, $HBr(peroxide)$, Br_2/H_2O, H_2SO_4, $KMnO_4$, H_2O/H^+

س ٣ : اذكر اختباراً كيميائياً بسيطاً للتمييز بين كل مركبين مما يلي:

١ ــ هكسين وبروميد أليل Allyl bromide

٢ ــ بيوتان و ١ ــ بيوتاين.

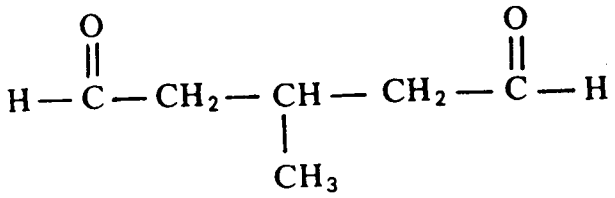
٣ ــ أستيلين و٢ ــ بنتين.

٤ ــ ٢ ــ بنتين و٢ ــ بنتاين.

٥ ــ ١ ــ بنتاين و٢ ــ بنتاين.

٦ ــ بروبين وبروباين.

س ٤ : مركب ألكيني أ صيغته الإجمالية C_6H_{10}، عند هدرجته يأخذ مولاً واحداً من الهيدروجين فقط. كما يتحول بالتحلل الأوزوني إلى مركب واحد فقط له الصيغة التالية :



ارسم الصيغة البنائية للمركب أ.

س ٥ : مركب عضوي «أ» صيغته الإجمالية C_4H_9Br، ينتج متشابهان «ب» و«جـ» من معاملته بهيدروكسيد البوتاسيوم كل منهما له الصيغة الإجمالية C_4H_8 وعند إضافة الأوزون، لكل من «ب» و«جـ»، فإضافة الماء فإن «ب» يعطي ناتجاً واحداً هو CH_3CHO بينما يعطي «جـ» ناتجين مختلفين.

ارسم الصيغ البنائية للمركبات «أ» و«ب» و«جـ».

٤ الفصل الرابع : المركبات الأروماتية

مقدمة :

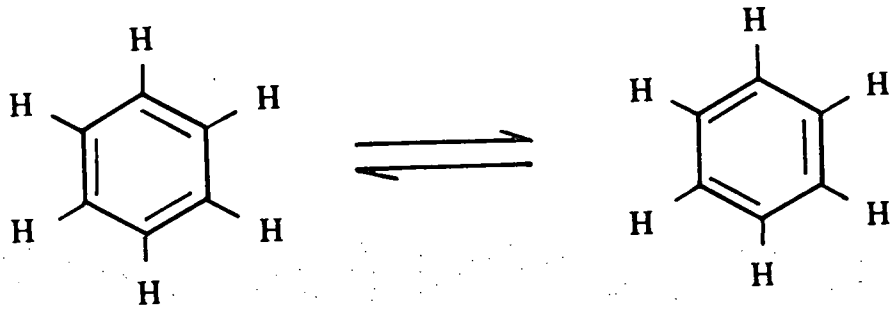
كان يطلق على البنزين ومركبات أخرى متشابهة اسم المركبات الأروماتية «المركبات العطرية» لأن تلك المركبات لها روائح عطرية مميزة ولكن معنى تلك التسمية لم يعد ساري المفعول وأصبحت المركبات الأروماتية (العطرية) تضم كل المركبات الحلقية الأخرى التي تشارك البنزين في خواصه الكيميائية وخاصة فيما يتعلق بالثبات الكيميائي غير العادى لتلك المركبات الأروماتيه مقارنة بالأوليفينات.

يتضح من مقارنة الصيغة الكيميائية العامة للبنزين (C_nH_{2n-6}) بالصيغة الكيميائية العامة للأوليفينات (C_nH_{2n}) أن البنزين يفوق الأوليفينات في خاصية عدم التشبع، حيث يحتوي على ثلاث روابط ثنائية (مضاعفة)، ومع ذلك لا يتفاعل بالإضافة كما في حالة الأوليفينات، حيث أنه لايزيل لون البروم ولا لون برمنجنات البوتاسيوم، وإنما يتفاعل عن طريق الاستبدال بدل الإضافة إذ يعزى ذلك إلى ثبات الروابط الثنائية في البنزين كما سيتضح فيما بعد.

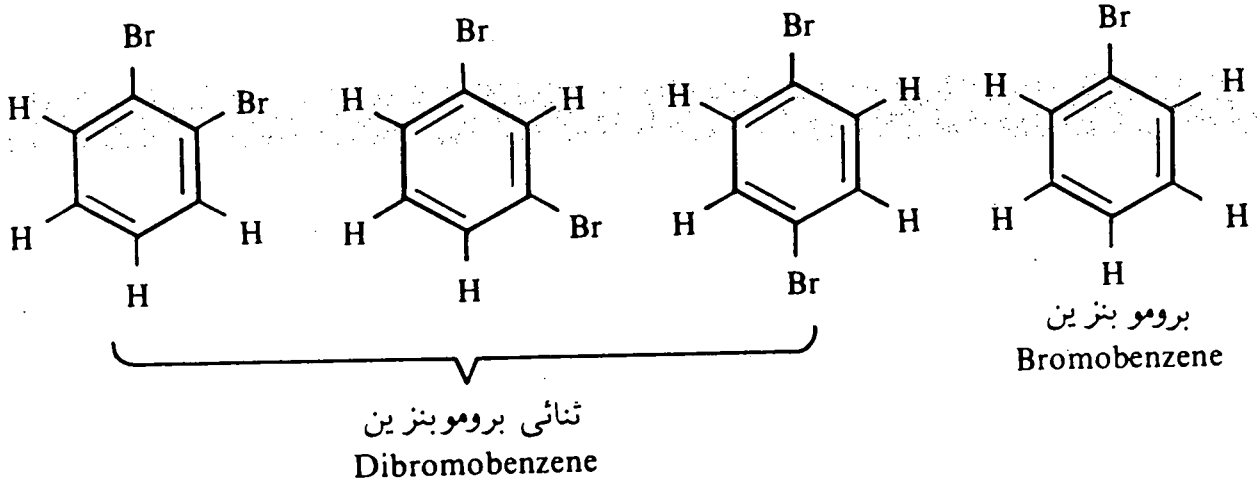
تركيب جزىء البنزين :

١ — اقتراح ككيولي :

لقد اقترح العالم ككيولي (١٨٦٥م) أن البنزين عبارة عن حلقة سداسية الأضلاع تتكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين كل واحدة من ذرات الهيدروجين متصلة بذرة كربون، واقترح كذلك أن البنزين يحتوى على ثلاث روابط مضاعفة لكي تنطبق القاعدة التي تنص على أن الكربون رباعي التكافؤ، وأن تلك الروابط المضاعفة تتحرك إلى الأمام وإلى الخلف بشكل سريع كي تكون الأشكال الآتية التي لايمكن فصلها.



هذا الاقتراح يفسر الحقيقة التي تنص على وجود مركب واحد فقط لبرومو بنزين أي أنه لايوجد متشابهات أخرى كما أنه يوجد ثلاثة متشابهات فقط لثنائي برومو بنزين وهذا دليل على أن جميع ذرات الهيدروجين الستة متكافئة.



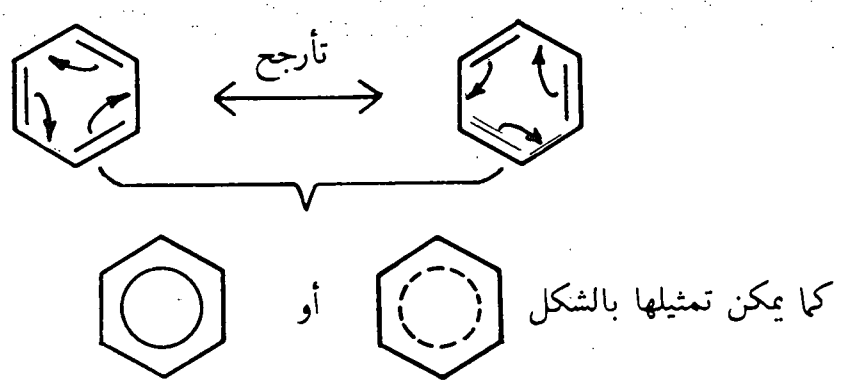
برومو بنزين
Bromobenzene

ثنائى برومو بنزين
Dibromobenzene

بالرغم من أن اقتراح ككيولي منسجم مع كثير من نتائج التجارب الخاصة بالبنزين إلا أنه لم يحل المشكلة بشكل نهائي فيما يتعلق بالثبات الكيميائي غير العادي للبنزين مقارنة بالأوليفينات. فإذا كان البنزين يحتوي على ثلاث روابط مضاعفة، كما اقترح ككيولي، فإنه يجب أن يتفاعل مع البروم (Br_2) كما لو كان أوليفين ولكن في الواقع نجد أن البنزين إلى حد ما خامل تجاه البروم. لذلك فإن البنزين لا يمكن أن يكون لديه ثلاث روابط مضاعفة كما هو مقترح.

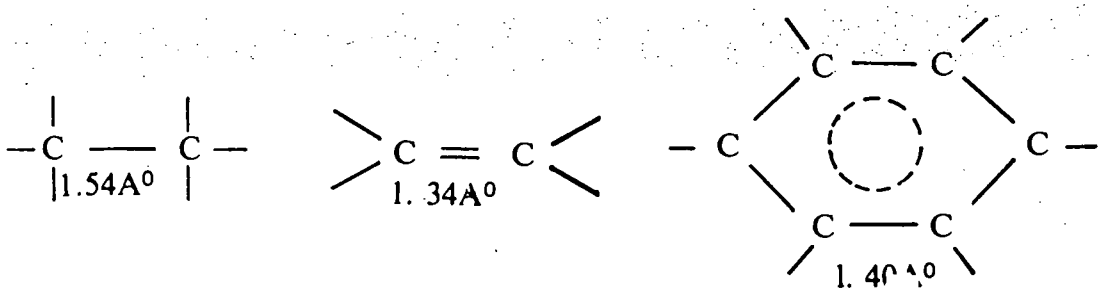
٢ — التأرجح (الطنين) في حلقة البنزين :

تنص نظرية التأرجح على أنه «كلما أمكن تمثيل مادة بشكلين (أو اكثر) متكافئين أو قريبين للتكافؤ في التركيب ومختلفين فقط في موقع الكترونات التكافؤ دون المساس بهيكل المجموعة، فإن الجزىء الأصلي لا يمثل أياً منهما، ولكن عبارة عن هجين تأرجحي لجميع الأشكال التأرجحية».



وبالرجوع إلى جزىء البنزين فإن الشكلين السابقين لجزىء البنزين لا يمثلان الجزىء ولكن الشكل الحقيقي لجزىء البنزين عبارة عن هجين تأرجحي من هذين الشكلين. وبناء على أنه هجين فإن الروابط في كلا الشكلين تكون متساوية. ولقد ثبت من القياسات الفيزيائية أن طول كل رابطة هو ١ر٤٠ أنجستروم وهذه قيمة عددية متوسطة بين القيمة العددية

التي تخص الرابطة الأحادية(١٫٥٤ أنجستروم) وبين القيمة التي تخص الرابطة الثنائية (١٫٣٤ أنجستروم).



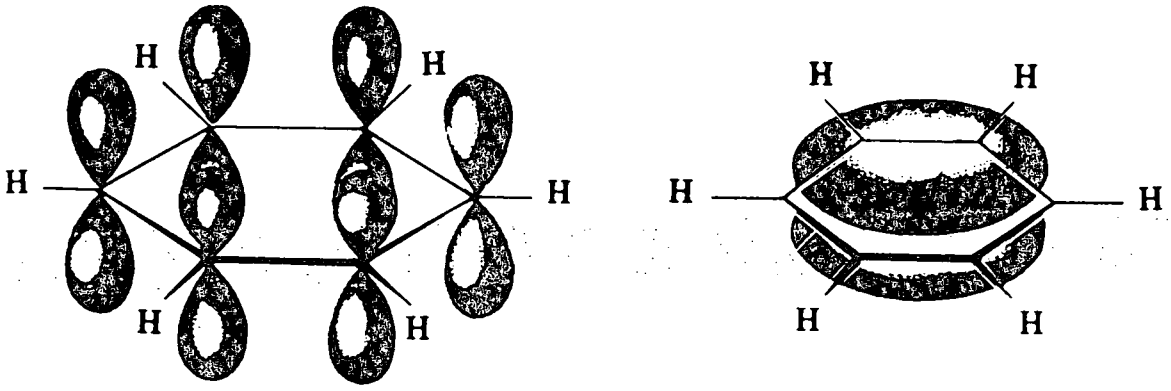
نجد أن الشكل التأرجحي السابق أكثر استقراراً من أشكال ككيولي السابقة، بمعنى آخر أن الثبات الناشيء من التأرجح كبير لدرجة أن روابط الباي bonds- π (الروابط الثنائية) للجزىء تقاوم الكسر على عكس ماهو موجود في الأوليفينات.

يجب أن لا يفوتنا أن شرط حدوث التأرجح في أي جزىء هو وجود روابط مضاعفة (ثنائية) في حالة متناوبة، بمعنى آخر وجود رابطة ثنائية يليها رابطة أحادية ورابطة ثنائية وهكذا كما هو الحال في جزىء البنزين.

٣ ــ المدارات الجزيئية :

المدارات الجزئية لجزىء البنزين تعطي صورة أوضح للرابطة المضاعفة في جزىء البنزين. نجد أن ذرات حلقة البنزين تقع في مستوى واحد وأنها مرتبطة مع بعضها على هيئة مسدس متساوى الأضلاع (زوايا ١٢٠) بها كل الروابط الست بين ذرات الكربون بنفس الطول (١٫٤٠ أنجستروم) وكل ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين، ولمثل هذا النوع من الروابط، كل ذرة كربون يكون لديها مدارات من نوع sp^2. ذرات الكربون الست مرتبطة مع بعضها البعض بشكل سداسي بروابط أحادية تتكون بتداخل مدارات من نوع sp^2 وكل ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين برابطة سيجما Sigma bond ناتجة من التداخل بين مدارات 1s وsp^2. بالإضافة إلى ذلك كل ذرة كربون تحتوي على مدار 2p يحتوي

على الكترون واحد. التداخل بين مدارات 2p؟ الستة يكون ثلاث روابط باى. وبسبب تماثل الجزىء، فإن كلا من مدارات 2p يمكن أن يكون رابطة مع أى مدارات 2p في ذرتي الكربون المتجاورتين، أي أن مدارات باى تكون لا موضعية، وبالتالي فإن كثافة الكترونات باى π -electrons تكون تماماً متماثلة حول حلقة البنزين مكونة سحابة الكترونية تمتد فوق وأسفل الحلقة وتؤدي إلى ثبات الجزىء واستقرار الحلقة، وبناء على ذلك فإن الروابط بين ذرات الكربون لاتأخذ أبعاد أطوال الرابطة الأحادية أو الثنائية وإنما تكون أبعاد أطوال وسطية بين القيمة التي تخص الرابطة الأحادية والثنائية كما سبق وأن أوردنا. والشكل ٤ ــ ١ يوضح مدارات 2p وسحابة الكترونات باى لحلقة البنزين.



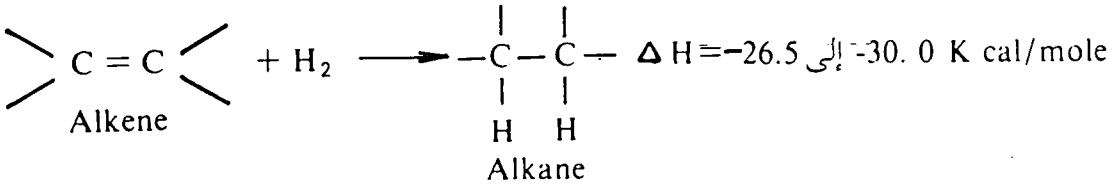
سحابة الكترونات باى مدارات 2p

شكل ٤ ــ ١: روابط σ ، π لجزىء البنزين

طاقة التأرجح للبنزين :

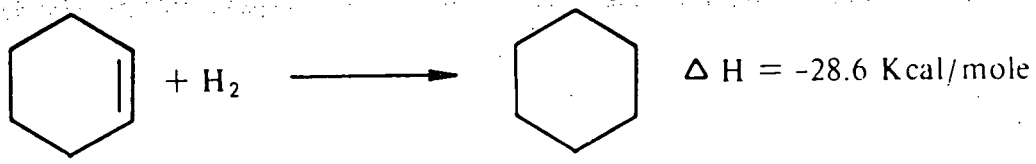
يخضع البنزين والمركبات الأروماتية الأخرى لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة نظراً لثبات الروابط الثنائية بسبب الكترونات باى اللاموضعية أو بمعنى آخر بسبب التأرجح. ولكي نوضح تلك الحقيقة نقارن بين الحرارة المتوقع انبعاثها لجزىء البنزين وفقاً لمباديء قياس كمية الحرارة وبين كمية الحرارة المنبعثة فعلاً بالتجربة والناتجة عن هدرجة جزىء البنزين. ومن المعروف أن هدرجة

رابطة ثنائية معزولة في مركب ما مفتوح تؤدى إلى انبعاث حرارة قيمتها من ٢٦٫٥ إلى ٣٠ كيلو سعر حراري لكل مول. وتفيد التجربة أن مقدار الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسين هي ٢٨٫٦ كيلو سعر حراري لكل مول، في حين أن الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسادايئين هي ٥٥٫٤ كيلو سعر حراري لكل مول وهذه قيمة مضاعفة لتلك القيمة الناتجة من الحرارة المنبعثة عند هدرجة السيكلوهكسين. ومن البديهي أن نتوقع أن حرارة هدرجة البنزين تساوي ثلاثة أمثال حرارة هدرجة السيكلوهكسين طالما أن حرارة هدرجة أي رابطة ثنائية تساوي ٢٨٫٦ كيلو سعر حراري لكل مول، بمعنى آخر أن تكون الحرارة المنبعثة عند هدرجة البنزين تساوي ٨٥٫٨ كيلو سعر حراري لكل مول، ولكن كمية حرارة هدرجة البنزين الناتجة من التجربة هي ٤٩٫٨ كيلو سعر حراري لكل مول، أي أن هناك فارقاً كبيراً بين حرارة هدرجة مركب له ثلاث روابط ثنائية ، كما هو الحال في المركب الافتراضي سيكلوهكساترايئين ، وبين حرارة هدرجة البنزين يساوي ٣٦ كيلو سعر حراري لكل مول، أي أن البنزين أقل طاقة بمقدار ٣٦ كيلو سعر حراري لكل مول. وفارق الطاقة هذا هو المسئول عن ثبات حلقة البنزين. ولما كان هذا الثبات ناشئاً عن ظاهرة التأرجح على حلقة البنزين فإن فارق الطاقة يعرف بطاقة التأرجح.



Alkene

Alkane



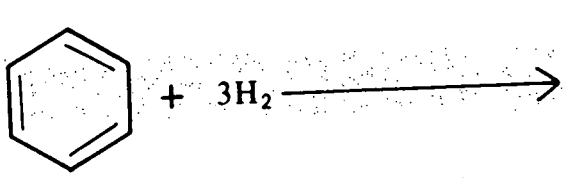
Cylohexene
سيكلوهكسين

Cyclohexane
سيكلوهكسان

$\Delta H = -55.4$ kcal/mole

1,3- cyclohexadiene
١،٣ — سيكلو هكسادائين

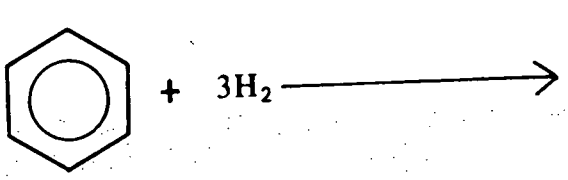
cyclohexane



$\Delta H = -85.8$ kcal/mole
«قيمة افتراضية»

1,3,5-cyclohexatriene
«مركب افتراضي»

cyclohexane



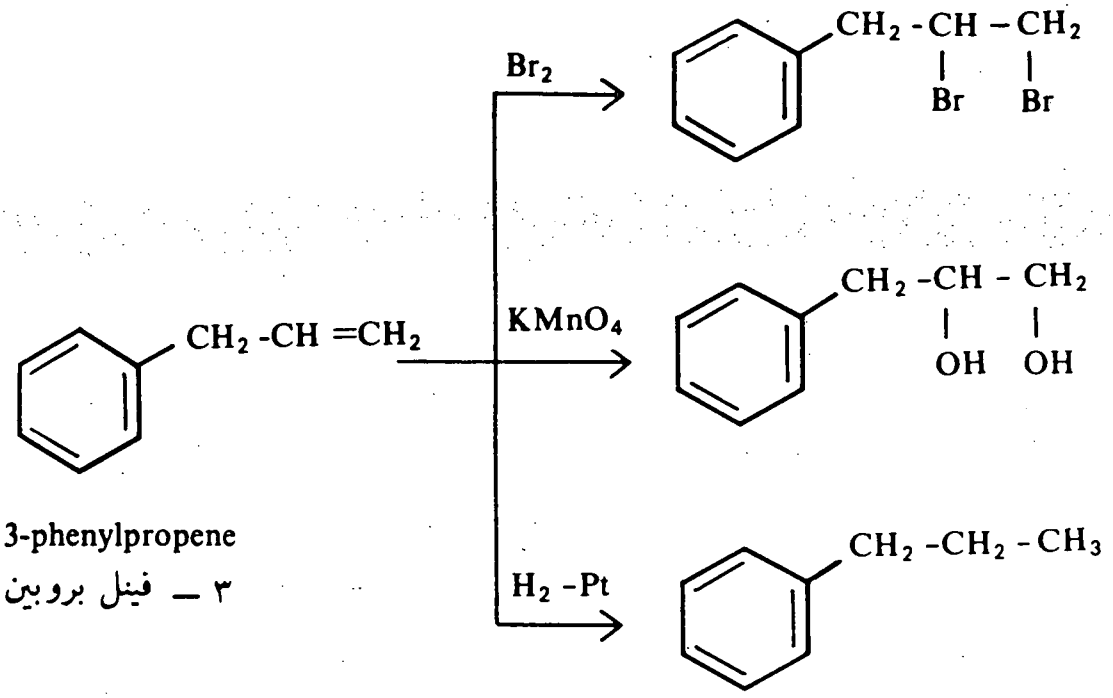
$\Delta H = -49.8$ kcal/mole
«قيمة حقيقية من التجربة»

Benzene
«مركب حقيقي»

cyclohexane

$\therefore \Delta H = -36.0$ kcal/mole
«طاقة التأرجح»

وبالتالى فإن الحلقة ذات الصيغة الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال حيث تحل مجموعة أو أكثر محل ذرة هيدروجين أو أكثر في الحلقة وليس كما هو الحال في الأوليفينات والتي تخضع لتفاعلات الإضافة لأن تفاعلات الإضافة إن حدثت على حلقة البنزين تؤدى إلى تخريب الحلقة الأروماتية وبالتالي فقد طاقة التأرجح التي تؤدي إلى استقرار البنزين. فمثلاً لو فاعلنا جزىء ٣ — فينل بروبين، والذي يحتوي على كل من جزىء البنزين وعلى أوليفين، مع البروم أو برمنجنات البوتاسيوم المخففة أو مع الهيدروجين والبلاتين عند درجات حرارة عادية نجد أن الإضافة تحدث فقط على جزىء الأوليفين دون المساس بحلقة البنزين مما يؤكد ثبات حلقة البنزين.



3-phenylpropene

٣ ــ فينل بروبين

الخاصية الأروماتية :

هناك خواص جامعة لكل من المركبات الأروماتية وهي كما يلي :

١ ــ أن يحتوي المركب الأروماتي على شكل حلقي يحتوي على سحابة في مسار دائري من الكترونات باى اللاموضعية فوق وتحت مستوى الحلقة ناتجة عن تداخل بين الالكترونات الموجودة في مدارات P المتجاورة. بمعنى آخر لكي نحصل على سحابة الكترونية في مسار دائري يجب أن لا تكون الذرات في الحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.

٢ ــ لكي يحصل أقصى تداخل بين مدارات P يجب أن تقع ذرات المركب الأروماتي على مستوى واحد.

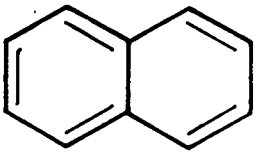
٣ ــ تؤدى هذه السحابة من الكترونات باى اللاموضعية إلى ثبات الحلقة الأروماتية وبالتالي فإن الحلقة ذات الصفة الأروماتية تخضع لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة التي بدورها تؤدي إلى تخريب الصفة الأروماتية.

٤ ــ يجب أن تحتوي السحابة الالكترونية على مجموع (4n + 2) من

الكترونات باي حيث n = صفر، ١، ٢، ٣، ٤ .... الخ.

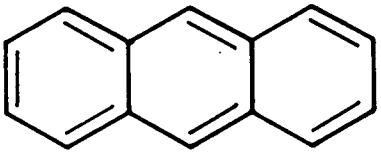
أي أنه يجب أن تحتوي على أعداد خاصة من هذه الالكترونات مثل ٢، ٦، ١٠ وهكذا، حتى يكون المركب أروماتيا، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة هوكل Huckel نسبة إلى مكتشفها وهي تعتمد على ميكانيكا الكم.

ففي حالة جزىء البنزين مثلاً نعتبر n يساوى واحد وبالتالي يصبح القانون 4(1) + 2 = 6 وهذا ينطبق على عدد الكترونات باي في حلقة البنزين حيث أنه يوجد ستة الكترونات باى. ويمكن تطبيق هذه القاعدة على المركبات الأروماتية التي تشمل أكثر من حلقة بنزين كالنفثالين (عشرة الكترونات باى) والانثراسين (أربعة عشر الكترون باى). وكذلك فإن المركبات غير المتجانسة مثل البيرول والأندول وغيرها تعتبر أروماتية مثلها مثل البنزين في خواصه. كما أن قاعدة هوكل تنطبق عليه حيث أن البيرول مثلاً يحتوى على سته الكترونات باى أربعة منها على مدارات 2p لذرات الكربون الأربع واثنان على مدار 2p للذرة غير المتجانسة.



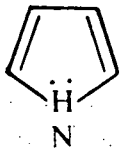
Naphthalene
نفثالين

4 (2) + 2 = 10 π en's



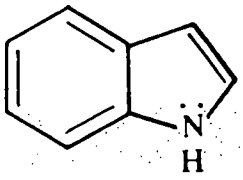
Anthracene
أنثراسين

4(3) + 2 = 14 π en's



pyrrole بيرول

4(1) + 2 = 6 π en's



Indole أندول

4(2) + 2 = 10 π en's

من جهة أخرى نجد أن مركب السيكلـــو أوكتاترائين cyclooctatetraene الذي يحتوى على ثمانية الكترونات باى يعتبر مركباً غير أروماتي لأن قاعدة هوكل لاتنطبق عليه حيث أنه لايوجد عدد صحيح يمكن تعويضه على الرمز n لكي نحصل على العدد ثمانية طبقاً للقاعدة 4n + 2. لذلك نجد أن جزىء السيكلو أو كتاترائين يتفاعل مع البروم وبرمنجنات البوتاسيوم بالإضافة كما في حالة الأوليفينات. وقد بينت الأشعة السينية أن ذراته لا تقع على مستوى واحد وكما نعرف أنه شرط أساسي للمركبات الأروماتية أن تقع ذراتها على مستوى واحد.

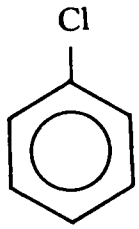
Cyclooctatetraene
سيكلو أكتاترائين
(ذراته لا تقع في مستوى واحد)

الخواص الفيزيائية للبنزين :

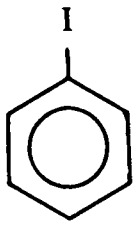
البنزين سائل عديم اللون، ذو رائحة عطرية مميزة، يغلي عند ٨٠°م وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند ٥ر٤°م، وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث أنه يعتبر جزيئاً غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبياً أعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على الكترونات الباى.

تسمية مشتقات البنزين :

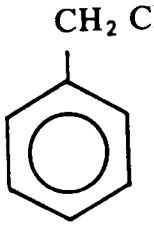
قد تحمل حلقة البنزين مجموعة بديلة أو أكثر. فعند استبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة، فقد جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين.



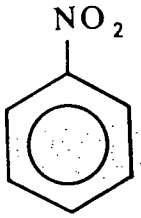
Chlorobenzene



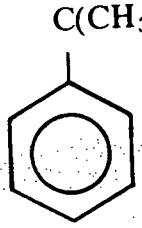
Iodobenzene



Ethylbenzene

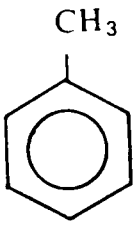


Nitrobenzene

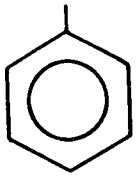


t-Butylbenzene

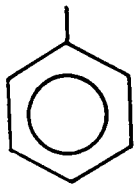
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل :



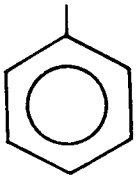
Toluene



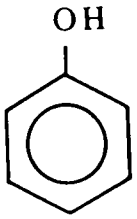
Styrene



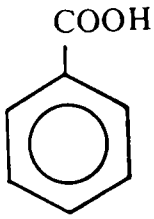
Cumene



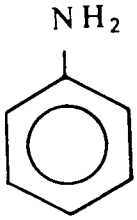
Benzaldehyde



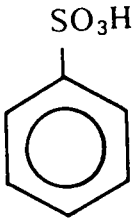
Phenol



Benzoic acid

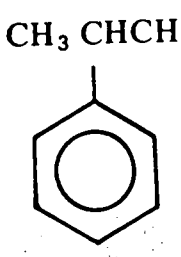


Aniline

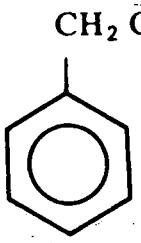


Benzenesulfonic acid

وفي بعض الأحيان يستحسن أن نعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة وتأخذ الاسم فينل وذلك عندما يصعب تسمية الفرع المتصل بحلقة البنزين بسبب تفرعه.

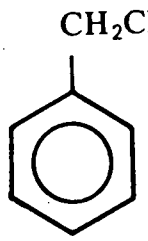


2-Phenylbutane

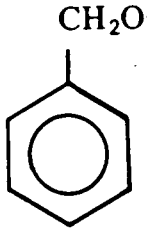


2-Phenylethanol

أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثل التولوئين فتسمى تلك المجموعة بنزايل.

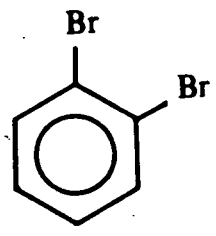


Benzylchloride

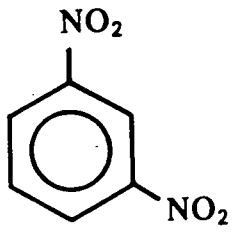


Benzylacetate

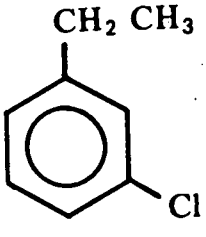
وعندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعاً لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أرثو ortho (o) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع ميتا meta (m)، أما المجموعتين المتقابلتين فيطلق عليهما المقطع بارا para (p). وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين أو قد تذكر مجموعة واحدة ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين كما في الأمثلة الآتية :



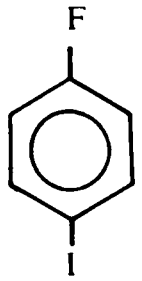
o-Dibrombenzene



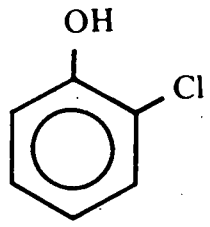
m-Dinitrobenzene



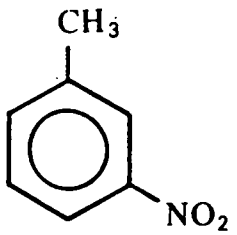
m-Chloroethylbenzene



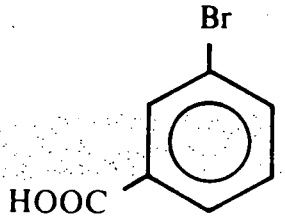
p-Fluoroiodobenzene



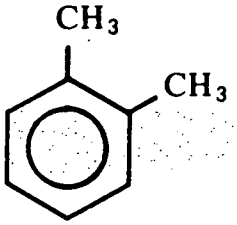
o-Chlorophenol



m-Nitrotoluene



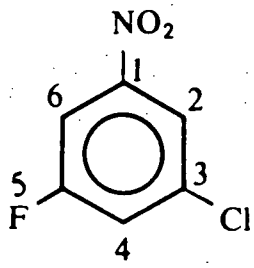
m-Bromobenzoic acid



o-Xylene

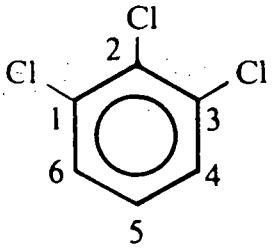
«الاسم الشائع»

أما إذا كانت هناك ثلاث مجاميع بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين كما يلي :



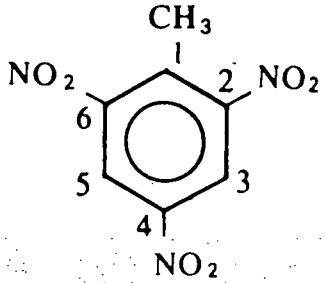
3-Chlor-5-fluoronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)



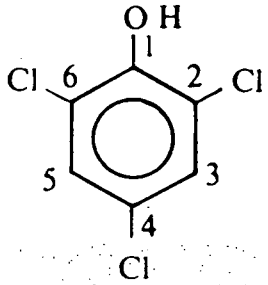
1,2,3-Trichlorobenzene

(وليس 1,2,6-Trichlorobenzene)



2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)

(مجوعة الميثل يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)



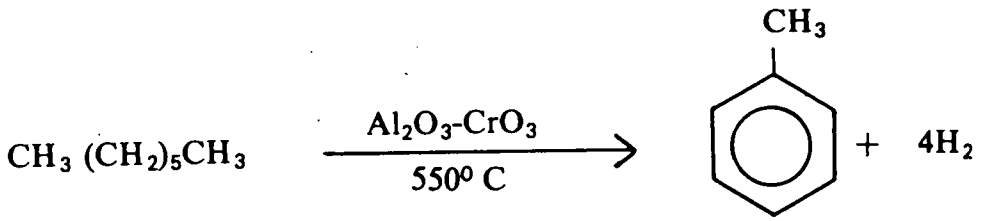
2,4,6-Trichlorophenol

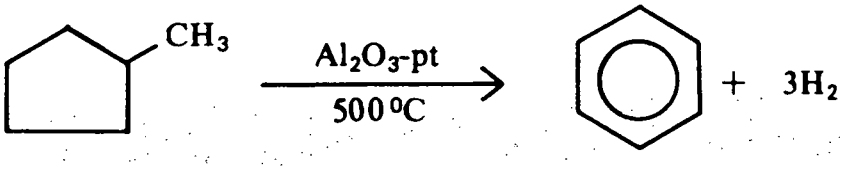
(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

مصدر المركبات الأروماتية :

يوجد البنزين، مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوئين والزيلين والفينول وغيرها، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الاتلافي للفحم الحجري.

كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب الأليفاتي إلى مركب أروماتي وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.



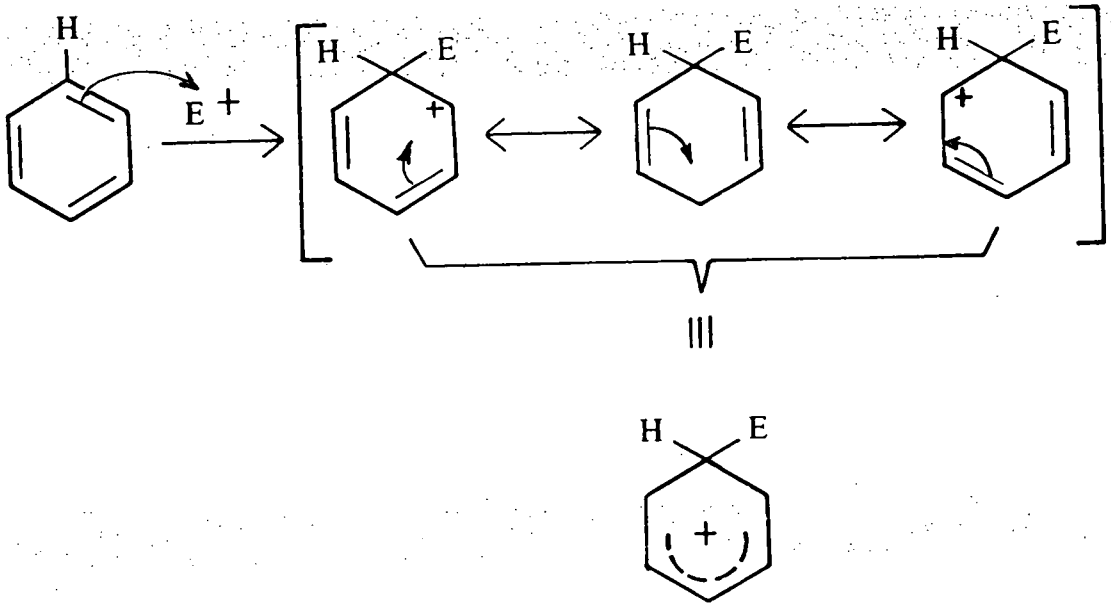


الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي :

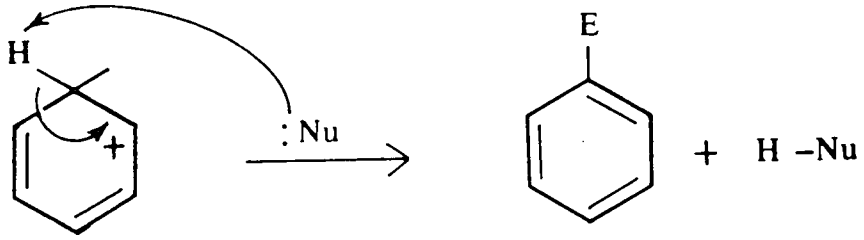
من أهم خواص المركبات الأروماتية خضوعها لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة. فوجود سحابة من الكترونات باى اللاموضعية على حلقة البنزين تجعل هذه الحلقة غنية بالالكترونات، وعليه نتوقع أن تتفاعل حلقة البنزين مع المركبات التي لديها نقص في الالكترونات والتي تسمى الكتروفيلات (محبة للالكترونات) Electrophiles. لذلك فإن المركبات الأروماتية تخضع لتفاعلات استبدال الكتروفيلية. وأهم هذه التفاعلات الهلجنة والسلفنة والنترتة والألكلة والأسيلة.

ميكانية التفاعل متشابهة في التفاعلات المختلفة للاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي حيث تشمل الخطوة الأولى معاملة الالكتروفيل بعامل مساعد ليزيد الخاصية الالكتروفيلية حيث يعمل العامل المساعد على استقطاب الالكتروفيل

وبالتالي يصبح قوياً لدرجة أنه يستطيع أن يتفاعل مع الحلقة الأروماتية الثابتة نسبياً مقارنة بالأوليفينات. أما الخطوة الثانية فتشمل اقتراب الالكتروفيل المستقطب من السحابة الالكترونية الموجودة على الحلقة الأروماتية، وتكوين رابطة مع الكربون، وهذا يؤدى إلى نشوء شحنة موجبة على الحلقة. كما أن أيون الكربونيوم الناتج يمكن رسم ثلاث صيغ تأرجحية له والتي تؤدي إلى انتشار الشحنة الموجبة على ذرات الكربون المكونه لحلقة البنزين.



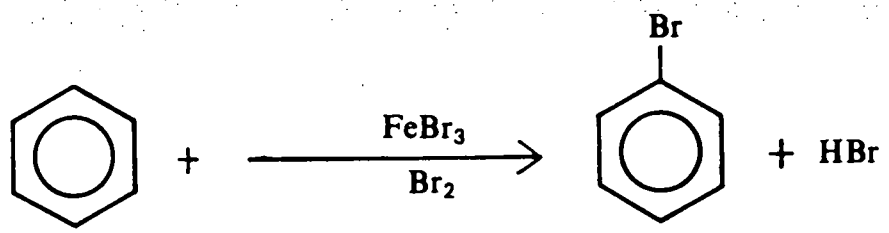
الخطوة الثالثة والأخيرة هي عملية انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل لكي نحصل على الناتج النهائي وتعود الصفة الاروماتية مرة أخرى.

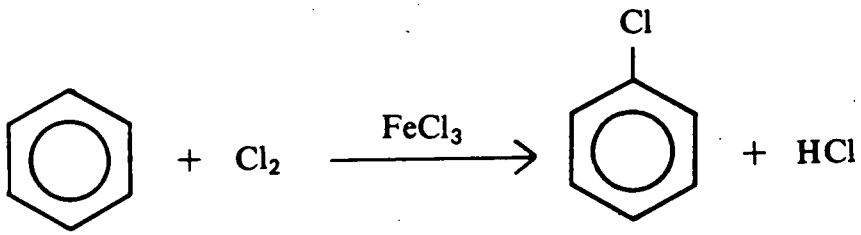


وبشيء من التفصيل سنقوم بدراسة أهم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البنزين.

١ ـ هلجنة الحلقة الأروماتية :

يتفاعل البروم والكلور مع حلقة البنزين في وجود عامل مساعد مثل هاليد الحديديك ليعطي برومو بنزين وكلورو بنزين على التوالي.

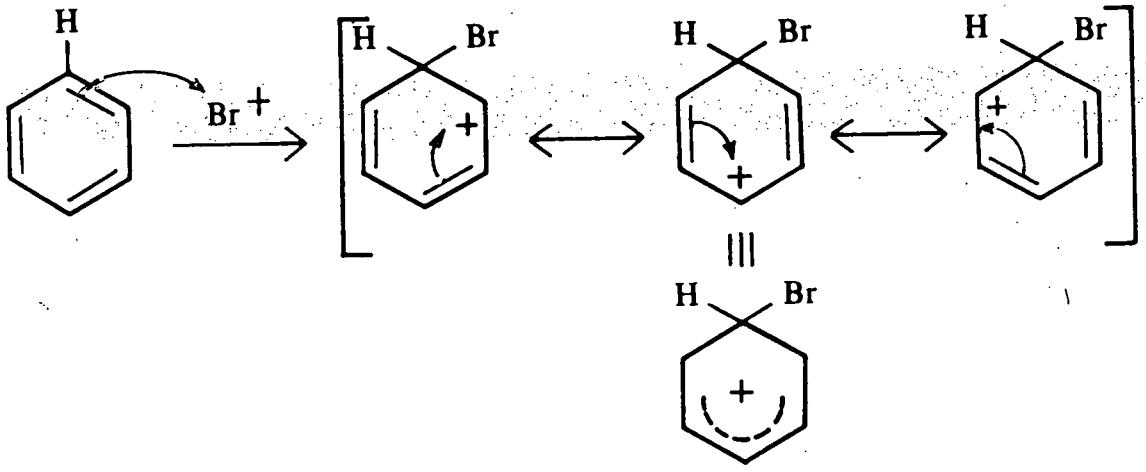




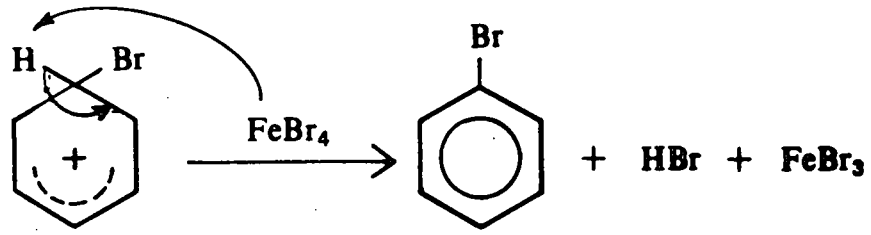
يمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالآتي :

(أ) تنشيط الالكتروفيل.

(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.



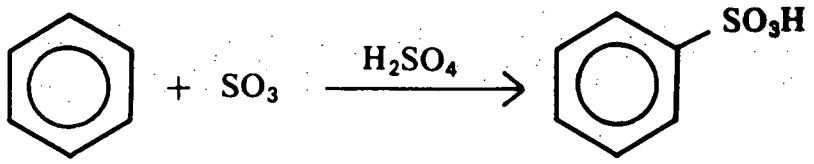
(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل، ليعطي الناتج النهائي:



وتجدر الإشارة إلى أن مركب فلوروبنزين وأيودو بنزين لايمكن تحضيرهما بالطريقة السابقة ولكن يمكن تحضيرهما بطرق أخرى لن نتمكن من دراستها في هذا الكتاب.

٢ — سلفنة حلقة البنزين :

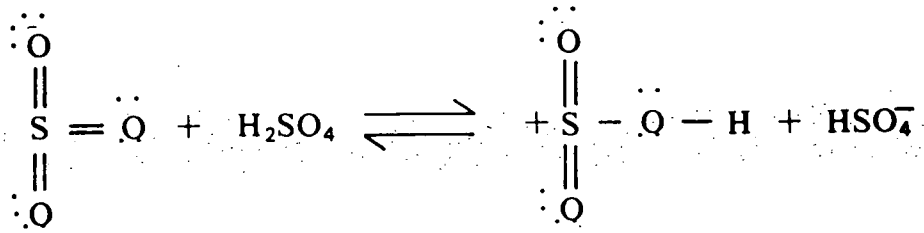
يتفاعل البنزين مع حمض الكبريتيك المركز الغني بثالث أكسيد الكبريت ليعطي حمض بنزين سلفونيك.



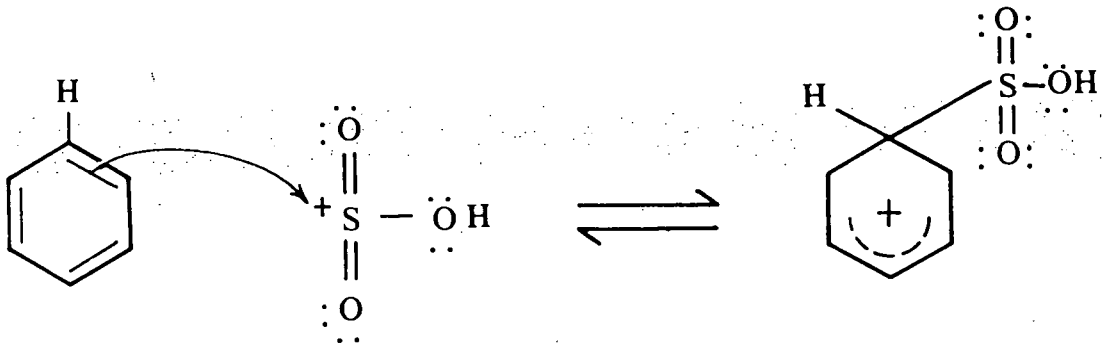
Benzenesulfonic acid
حمض بنزين سلفونيك

أما الكاشف الالكتروفيلي في السلفنة فهو إما SO_3 أو $^+SO_3H$، ويمكن تلخيص ميكانية هذا التفاعل كالآتي :

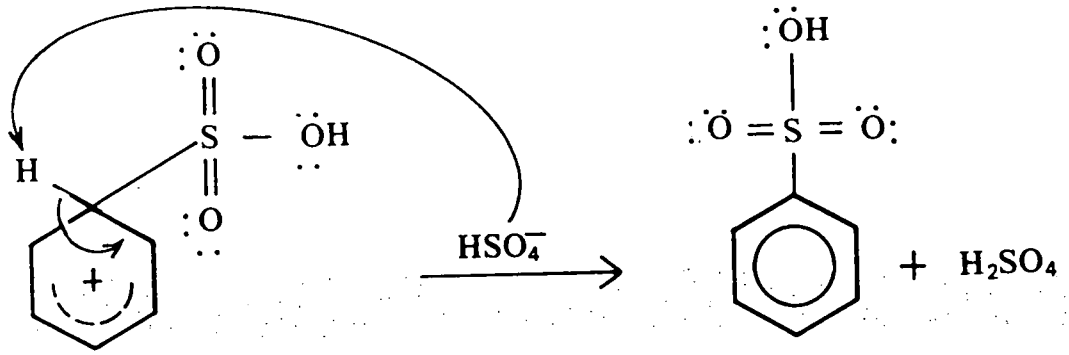
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



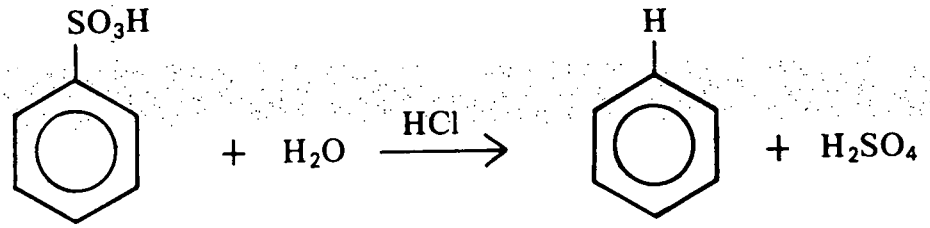
(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين :



(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.

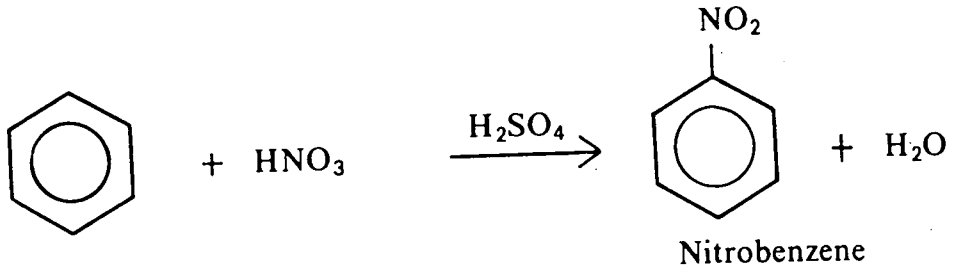


كما هو واضح في ميكانية تفاعل السلفنة أنه تفاعل عكسي، لذلك يمكن إزاحة مجموعة السلفون بواسطة الحموض المخففة. هذا يعتبر أيضاً تفاعل استبدال أروماتي الكتروفيلي حيث استبدلت هذه المرة مجموعة السلفون بواسطة البروتون.



٣ — نترتة حلقة البنزين :

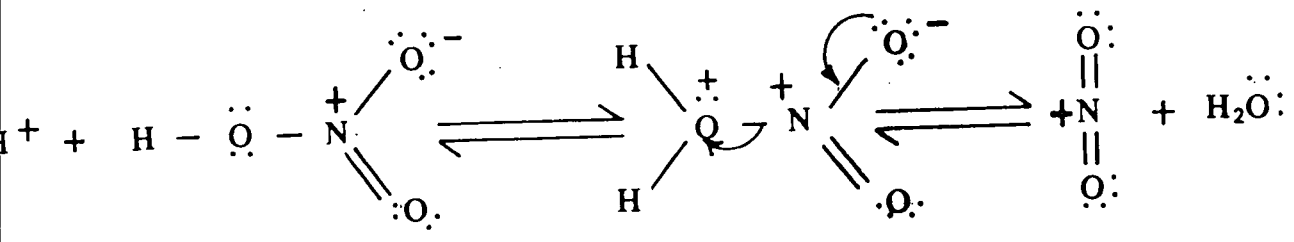
يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك في وجود حمض الكبريتيك كعامل مساعد ليعطي نيتروبنزين.



Nitrobenzene

لاتختلف ميكانية تفاعل النترتة عن ميكانية تفاعل الهلجنة أو السلفنة ويمكن تلخيصها كالتالي :

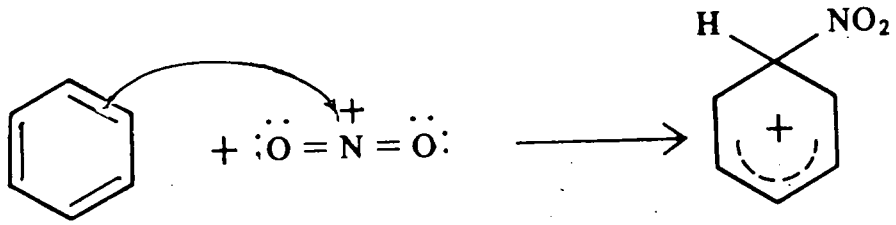
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



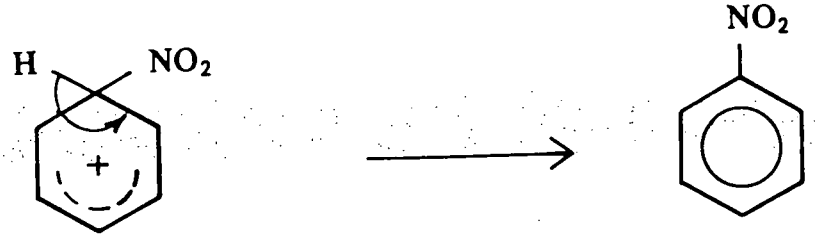
Nitric acid

Nitronium ion

(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.

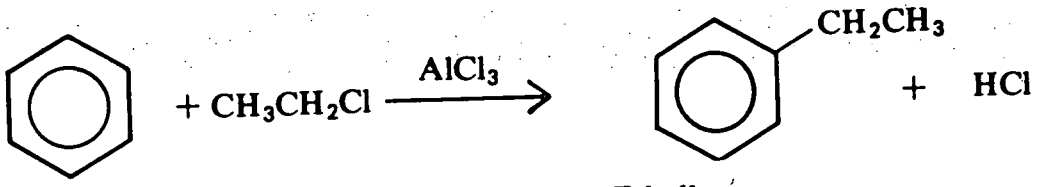


(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.



٤ — ألكلة حلقة البنزين (تفاعل فريدل — كرافتس) :

يتفاعل هاليد الألكيل مع البنزين في وجود كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد ليعطي ألكيلات البنزين. ويستعمل كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد لأن المدار الخارجي للألومنيوم يحتوي على ستة الكترونات وبالتالي يحصل على زوج من الالكترونات من ذرة هالوجين هاليد الألكيل وهذا يعني أن كلوريد الألومنيوم يزيد من الخاصية الالكتروفيلية لذرة كربون المجموعة الألكيلية في هاليد الألكيل وبالتالي يستطيع مهاجمة حلقة البنزين. وقد سمي هذا التفاعل باسم عالمين كشف كل منهما، على حدة، هذا التفاعل في نفس العام (١٨٧٧م)، وهما العالمان فريدل الفرنسي وكرافتس الأمريكي.



Ethyl chloride
كلوريد إيثل

Ethylbenzene
إيثل بنزين

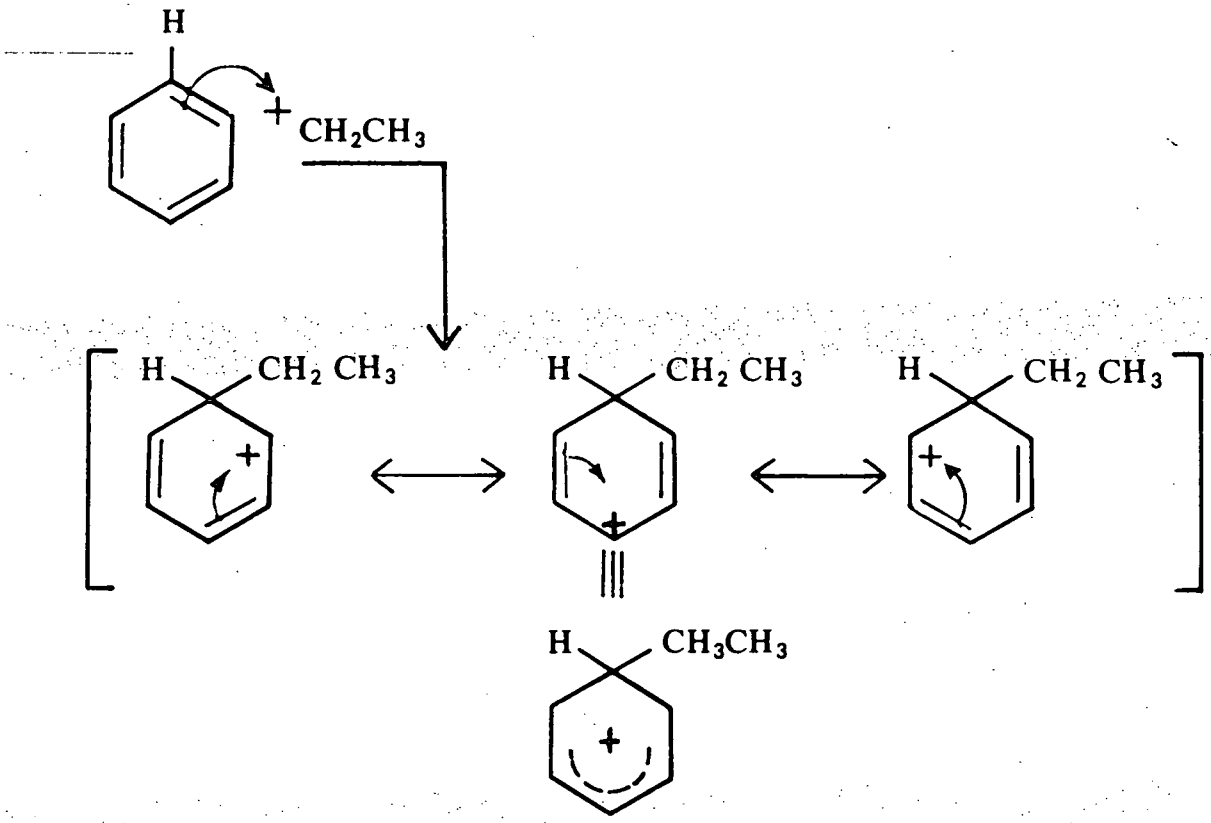
ويمكن تلخيص ميكانية التفاعل السابق كالآتي :

(أ) تنشيط الالكتروفيل.

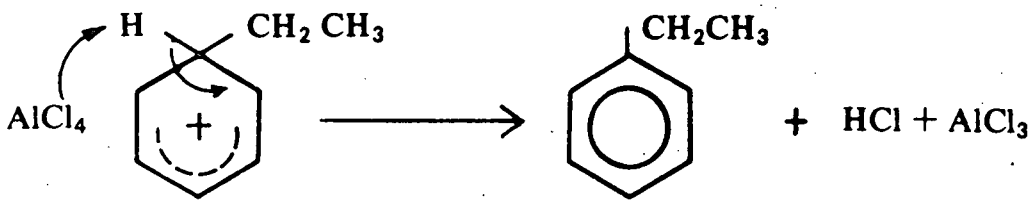
$$CH_3CH_2\text{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2^{+} + AlCl_4^{-}$$

Electrophile
إلكتروفيل

(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.

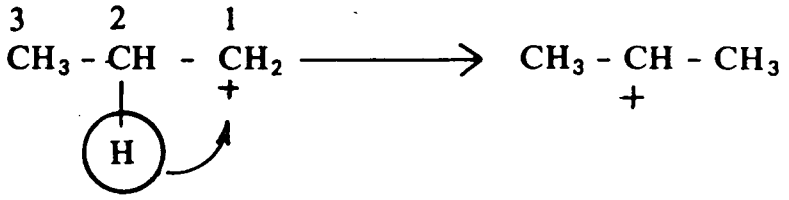


(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.

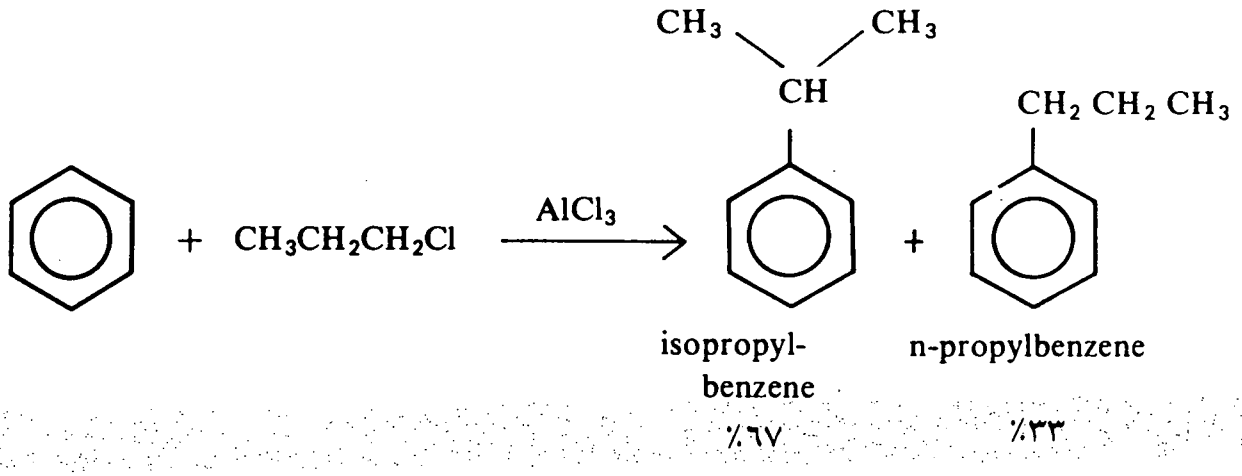


نجد أن الالكتروفيل في التفاعل السابق هو أيون الكربونيوم (كاتيون الكربون) وكما هو معلوم أن أيونات الكربونيوم هي أيونات غير ثابتة لذلك فإنها معرضة لعملية تحول موضعي لكي تصل إلى حالة أكثر ثبات، حيث أنه يزداد ثبات أيونات الكربونيوم كلما ازداد عدد المجاميع الألكيلية المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة. وقد وجد

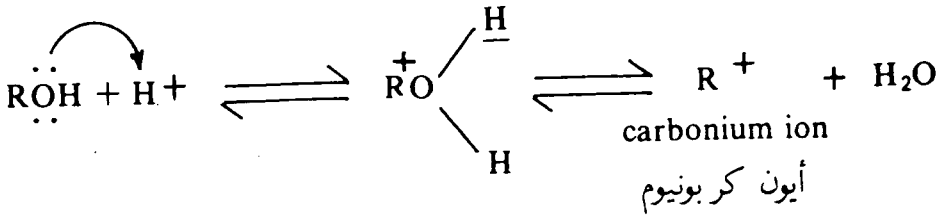
بالفعل أنه قد تحدث عملية تحول موضعي في تفاعلات ألكلة فريدل ــ كرافتس وهذا مما يحد من استعمالها مع المجموعات القابلة لعملية التحول الموضعي. وكمثال على ذلك فإن ألكلة البنزين بواسطة كلوريد البروبيل النظامي في وجود كلوريد الألومنيوم تعطي خليطاً من بروبيل البنزين النظامي وأيزوبروبيل البنزين ويمكن تفسير ذلك التفاعل بأن كاتيون البروبيل النظامي يحصل له تحول موضعي إلى كاتيون الأيزوبروبيل الأكثر ثباتاً، حيث تهاجر ذرة الهيدروجين مع الكتروناتها من ذرة الكربون رقم (٢) إلى ذرة الكربون رقم (١).

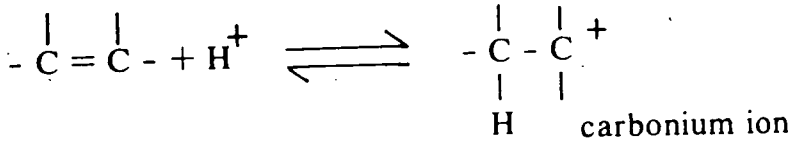


وبذلك يكون الالكتروفيل الجديد هو كاتيون الأيزوبروبيل الذي يهاجم حلقة البنزين كما سبق في ميكانية الألكلة بواسطة كلوريد الأثيل.

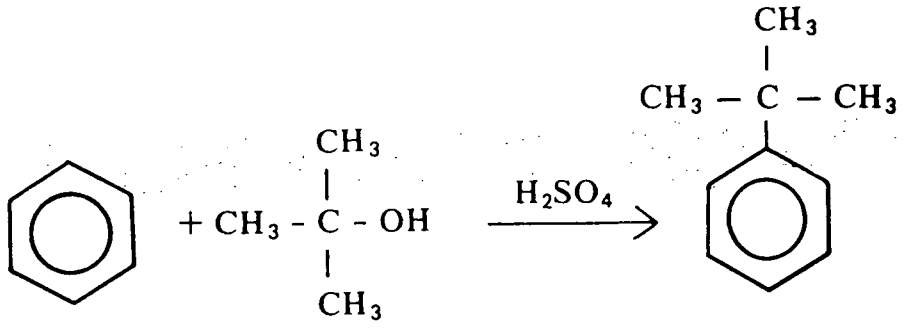


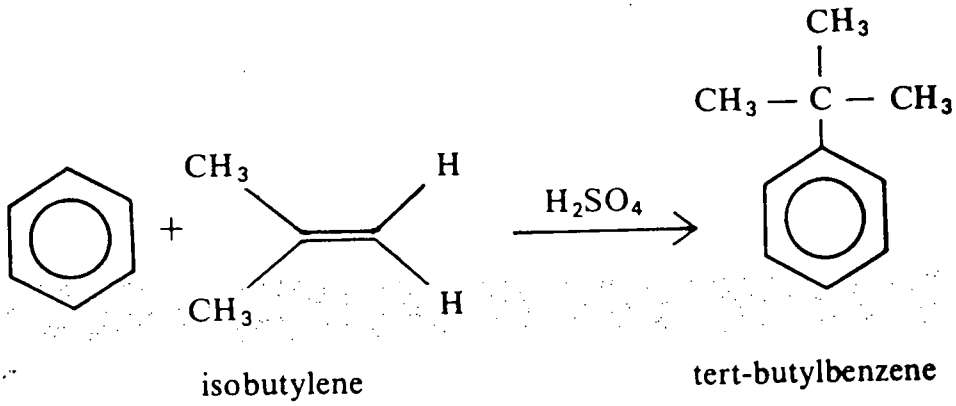
ولكن لايزال بالإمكان تحضير المركبات التي يحصل على كاتيوناتها تحول موضعي مثل بروبيل البنزين النظامي بواسطة أسيلة فريدل ــ كرافتس ثم اختزال الناتج كما سنرى فيما بعد. وتجدر الإشارة إلى أنه بالإمكان الحصول على أيون الكربونيوم بالحموض بطرق أخرى، مثل معاملة الكحولات أو الألكينات بالحموض.

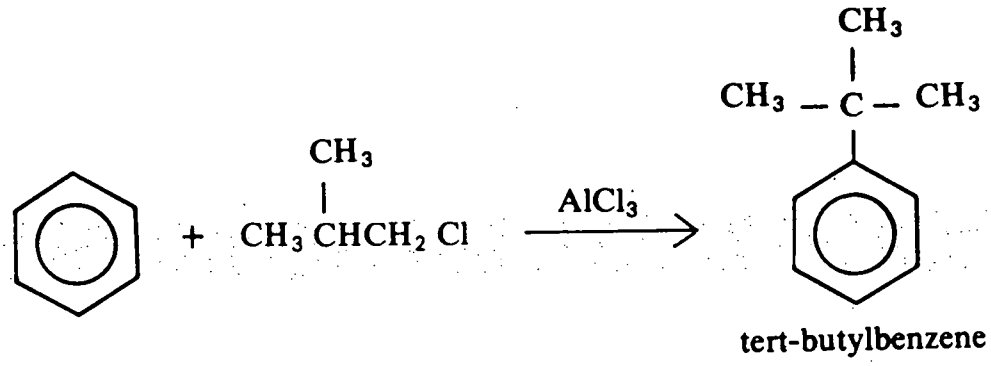




وبالرجوع إلى ميكانية الألكلة السابقة يتضح أن الكحولات والألكينات في وجود الحموض، تتفاعل مع حلقة البنزين لتعطي نواتج مشابهة لألكلة فريدل ــ كرافتس.

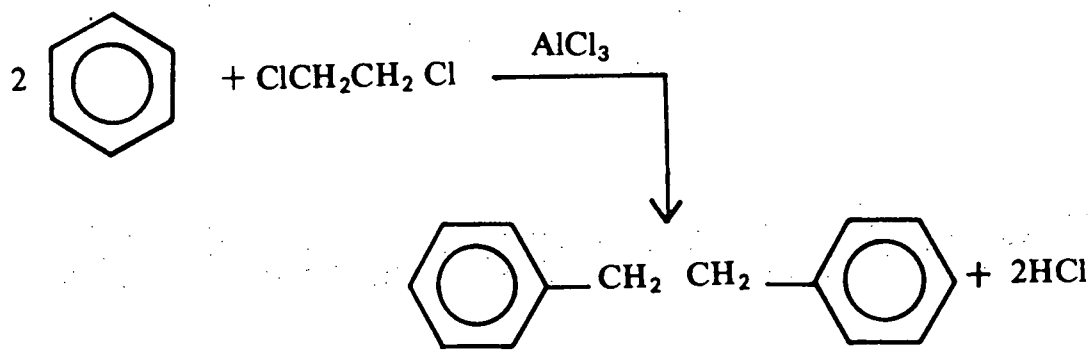






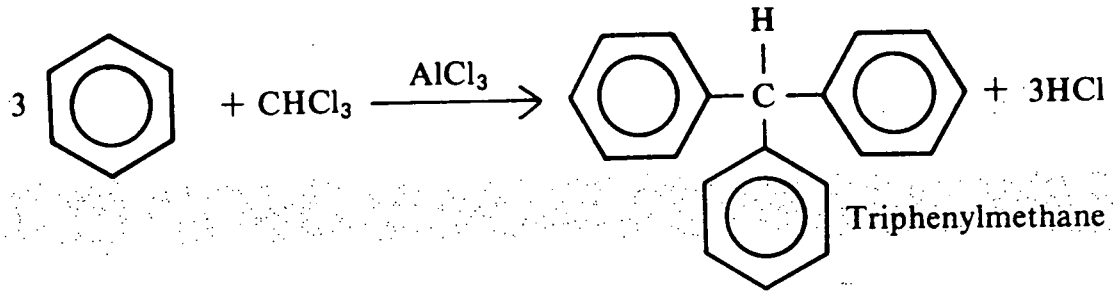
tert-butylbenzene

وأخيراً يمكن عن طريق ألكلة فريدل ــ كرافتس تحضير مركبات تحتوى على أكثر من حلقة بنزين كما يتضح من الأمثلة الآتية:



1,2-Diphenylethane

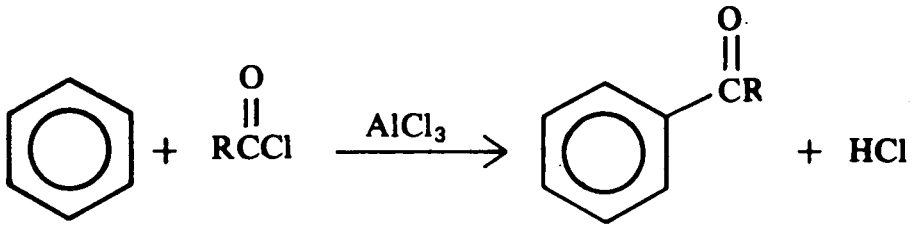
٢،١ ــ ثنائى فينل إيثان



Triphenylmethane

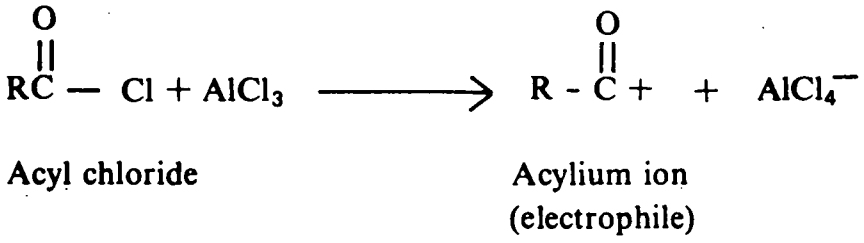
٥ ــ أسيلة حلقة البنزين (تفاعل فريدل ــ كرافتس) :

الأسيلة عبارة عن تفاعل البنزين مع هاليد الأسيل بدلاً من هاليد الألكيل للحصول على كيتون.



لاتختلف ميكانية أسيلة البنزين عن ميكانية تفاعلات الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي السابقة :

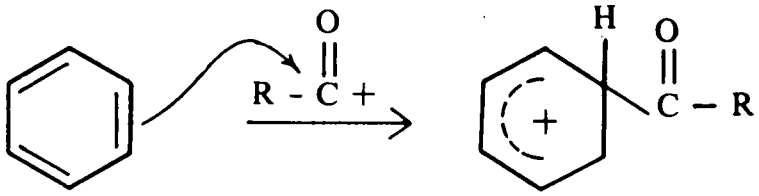
(أ) تنشيط الالكتروفيل.



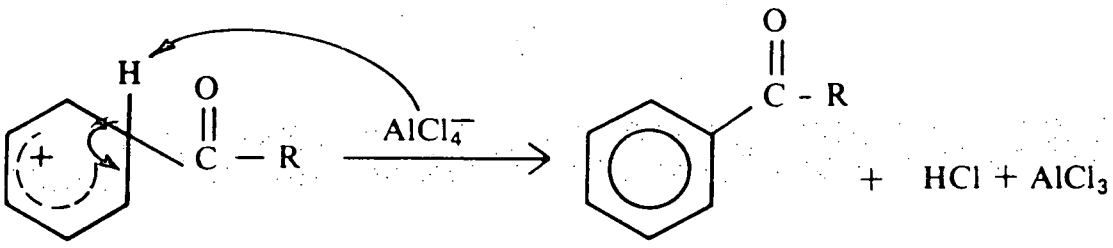
Acyl chloride

Acylium ion
(electrophile)

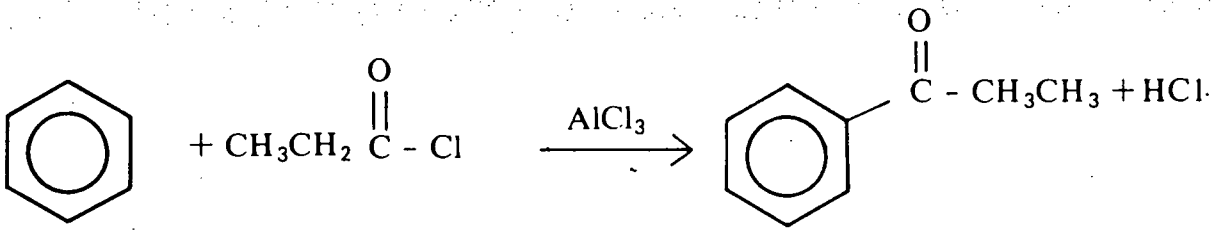
(ب) هجوم الكتروفيلي على حلقة البنزين.



(جـ) انتزاع البروتون بواسطة النيوكليوفيل ليعطي الناتج النهائي.

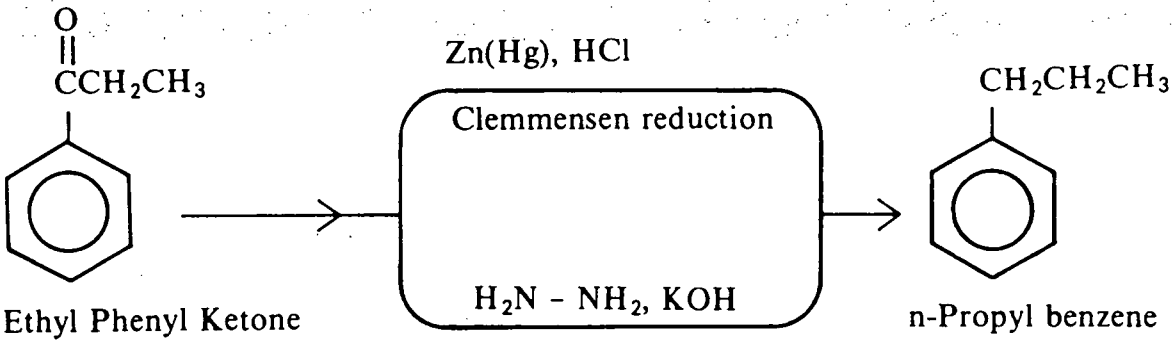


نجد أن تفاعلات أسيلة فريدل ــ كرافتس لها فائدة كبيرة لأن أيون اسيلينوم لايحصل له في العادة تحول موضعي كما هو الحال في أيون الكربونيوم الناتج في تفاعل الألكلة السابق.



Propionyl chloride — Ethyl Phenyl Ketone

هذا ويمكن اختزال الكيتون الناتج إلى هيدروكربون عن طريق اختزال كلمنسن أو اختزال وولف كيشنر. وبذلك يمكن بهذه الطريقة تحضير ألكيلات البنزين التي يصعب تحضيرها عن طريق الألكلة المباشرة.



Ethyl Phenyl Ketone — n-Propyl benzene

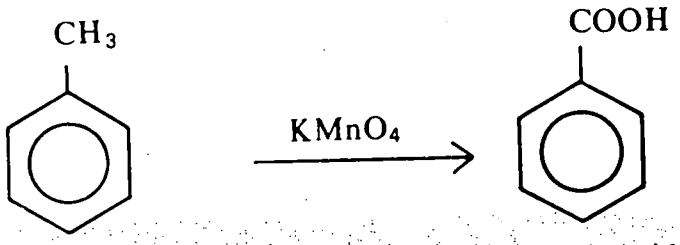
Wolff-Kishner reduction

تفاعلات ألكيلات البنزين :

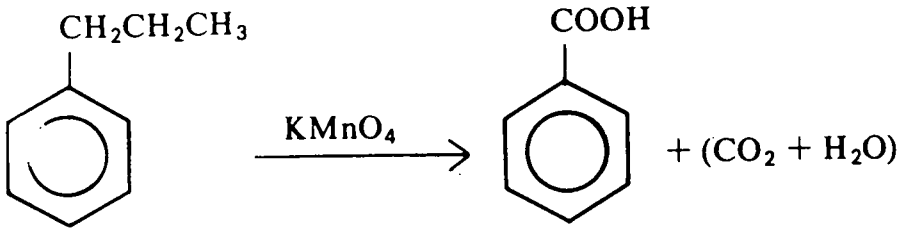
أولاً : تفاعل السلسلة الجانبية :

(أ) أكسدة السلسلة الجانبية: بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين

تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك.

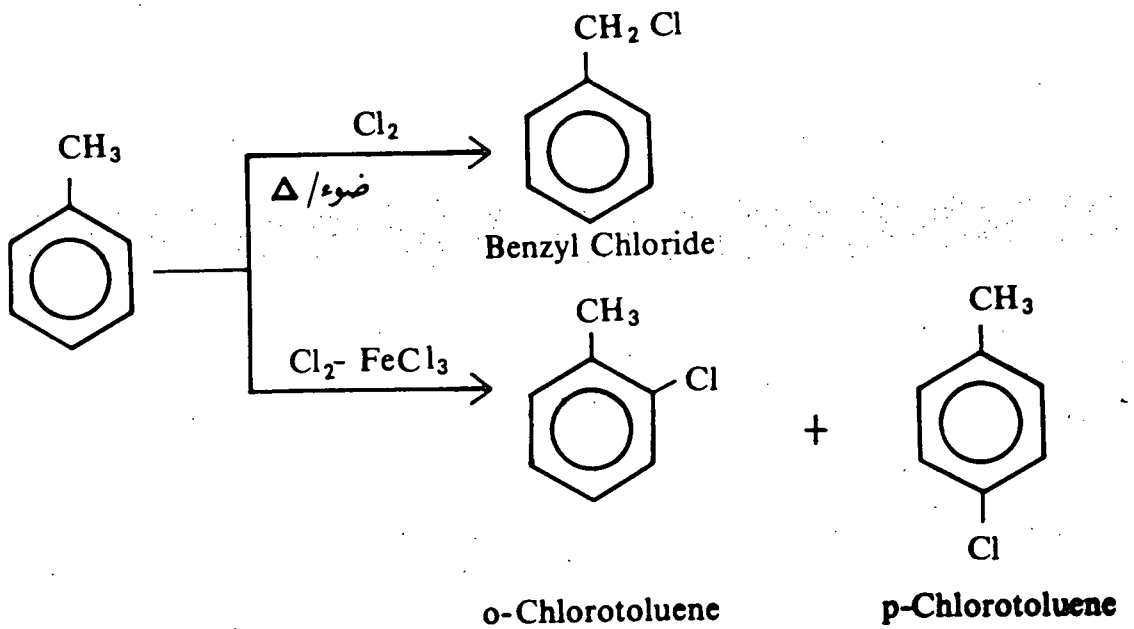


Benzoic acid
حمض بنزو يك



Benzoic acid
حمض بنزو يك

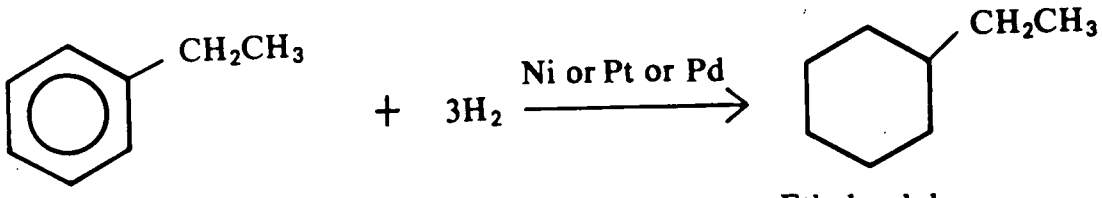
(ب) هلجنة السلسلة الجانبية: بما أن ألكيلات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الألكيلية الجانبية) لتفاعلات استبدال جذور حرة وهي التفاعلات المميزة للألكانات وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين)، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي كما في حالة البنزين وذلك في وجود حموض لويس كعوامل مساعدة. وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة فمثلاً عند إمرار غاز الكلور في التولوئين المغلي في وجود الضوء يتم الاستبدال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديديك كعامل مساعد يتم إلا ستبدال على حلقة البنزين.



o-Chlorotoluene p-Chlorotoluene

ثانياً : تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

(أ) هدرجة ألكيلات البنزين: يمكن هدرجة ألكيلات البنزين كما هو الحال في البنزين وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ليعطي ألكيل سيكلوهكسان. فمثلا يمكن هدرجة إيثل بنزين إلى إيثل سيكلوهكسان.



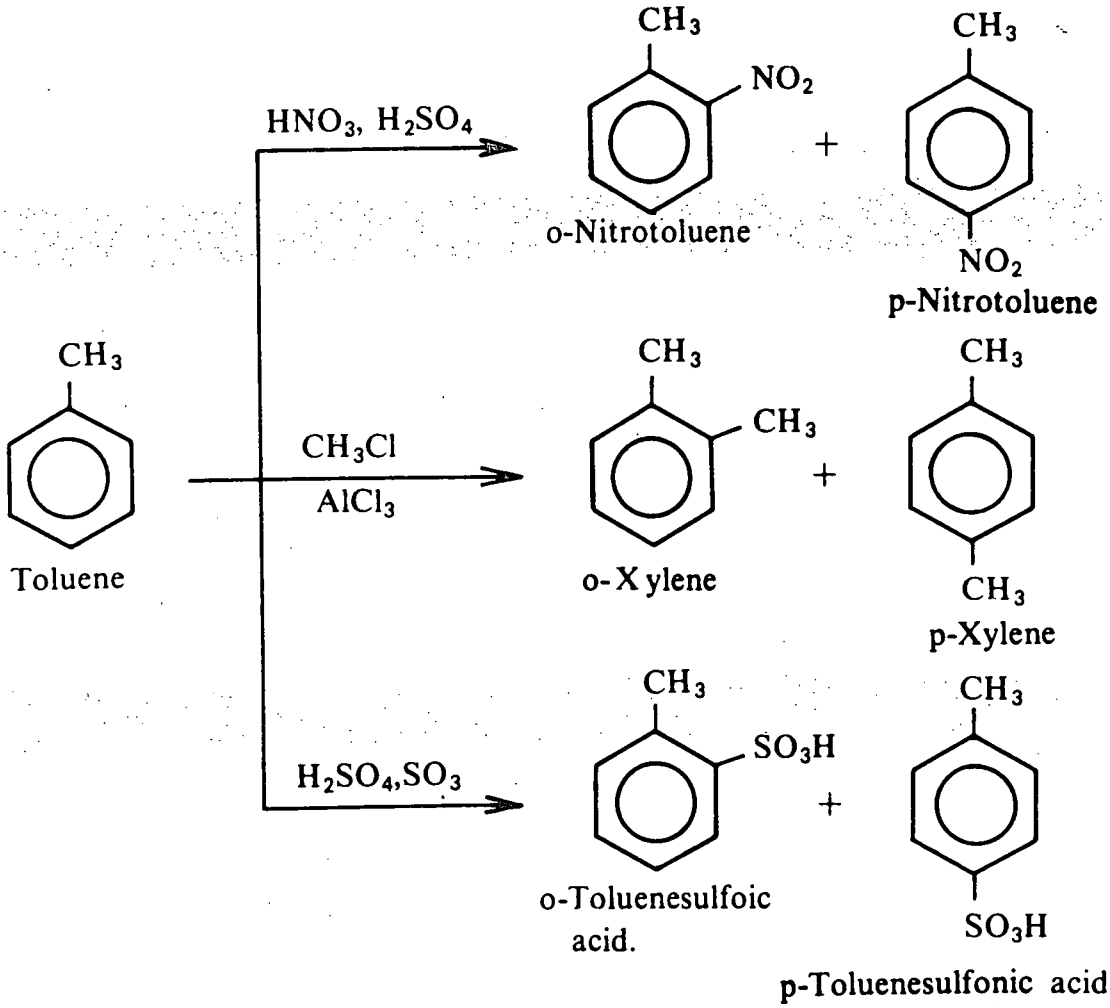
Ethylbenzene
إيثل بنزين

Ethylcyclohexane
إيثل سيكلوهكسان

(ب) الاستبدال الأروماتي الألكتروفيلي :

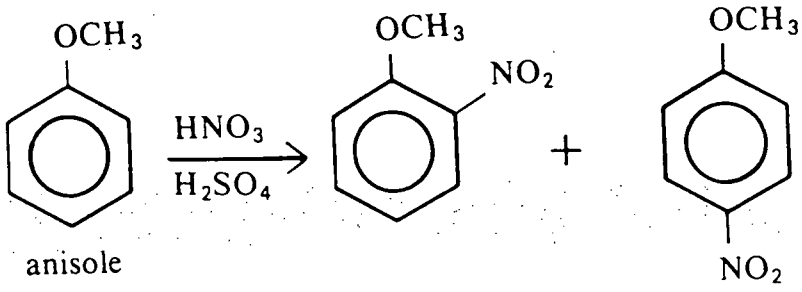
نجد أن ألكيلات البنزين تخضع لكل تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية التي تحدث مع البنزين مثل هلجنة الحلقة كما في المثال السابق وكذلك نترتة وسلفنة وألكلة الحلقة كما هو الحال في البنزين، إلا أن هذه التفاعلات تتم بسهولة أكثر في حالة ألكيلات البنزين عنها في البنزين. زد على ذلك فإن مجموعة

الألكيل توجه الالكتروفيلات إلى المواضع أرثو وبارا وسبب ذلك هو وجود مجموعة الألكيل التي تتميز بدفعها للسحابة الالكترونية للحلقة كما سيتضح لنا في الموضوع القادم.

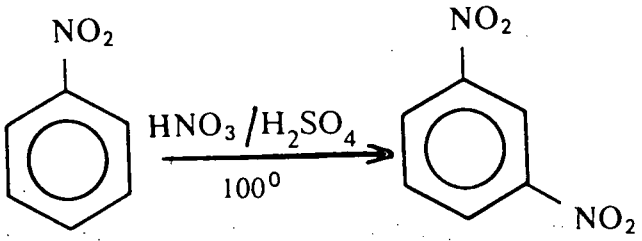


الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

سبق وأن درسنا تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية لحلقة البنزين حيث يتم إدخال مجموعة بديلة واحدة على الحلقة وتنتج مشتقات البنزين الأحادية. ودون أدنى شك فإن حلقة البنزين في هذه المشتقات الأحادية تخضع لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية الأروماتية. فمثلاً يمكن نترتة الأنيزول باستعمال خليط من حمض الكبريتيك والنيتريك المركزين ويتكون خليط من مركبي أرثو وبارا نيترو أنيزول. كما أن نترتة الأنيزول تتم بصورة أسرع من نترتة البنزين نفسه.



ومن ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع حمضي الكبريتيك والنتريك المركزين ويتكون مشتق ميتا. كما أن نترتة مركب نيتروبنزين تتم بصورة أبطأ من نترتة حلقة البنزين.



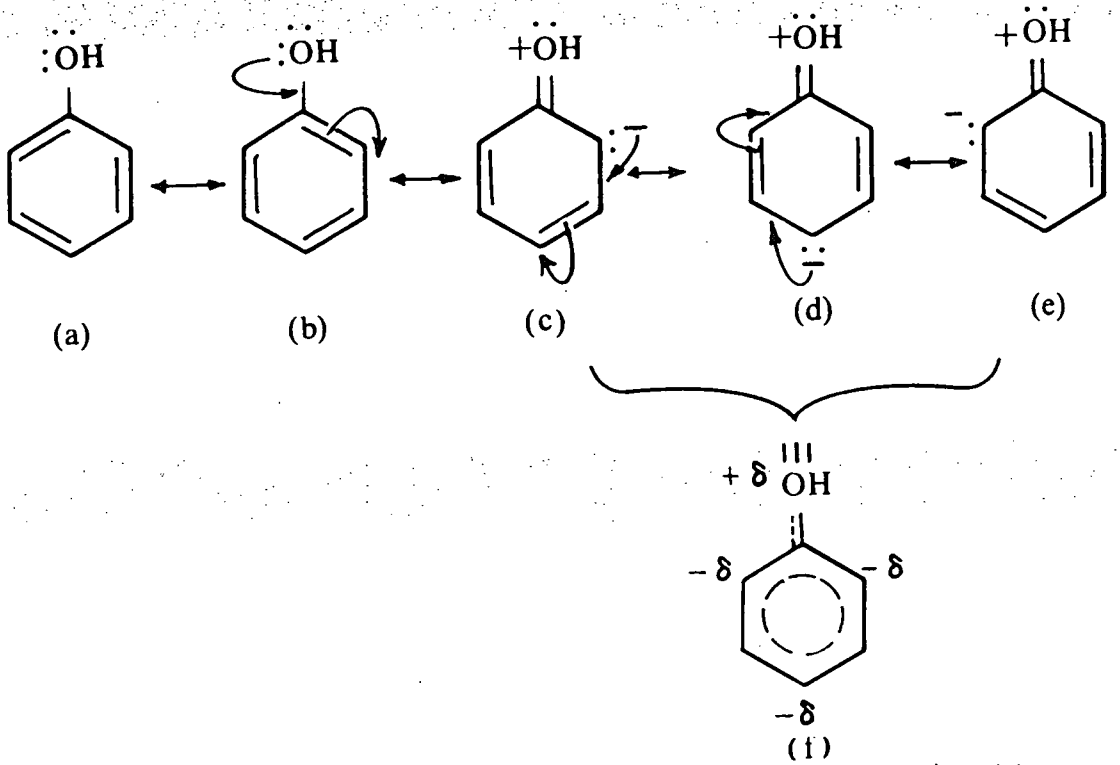
يتضح لنا من المثالين السابقين أنه عند مهاجمة الكواشف الالكتروفيلية لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسئولة فحسب عن سرعة التفاعل ولكنها تحدد أيضاً الموقع الذي يتم عليه استبدال المجموعة البديلة الجديدة. ويمكن تقسيم المجموعات البديلة من ناحية توجيه وتنشيط (أو تثبيط) تفاعلات الاستبدال الأروماتي الالكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام.

١ — مجموعات منشطة وتعمل على توجيه المجموعة الالكتروفيلية الجديدة إلى الموضعين أرثو وبارا مثل مجموعة OH-، ومجموعة NH_2-. وهناك الكثير من المجموعات التي تسلك هذا السلوك (جدول ٤ — ١).

٢ — مجموعات مثبطة وتعمل على توجيه المجموعة الالكتروفيلية إلى الموضع ميتا مثل مجموعة نيترو (جدول ٤ — ١).

٣ — الهالوجينات وهي مثبطة للحلقة الأروماتية ولكنها توجه المجموعة البديلة إلى موضعي أرثو وبارا.

ويمكن تفسير ظاهرة الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين بالنظر إلى طبيعة المجموعة البديلة المتصلة بحلقة البنزين فيما لو كانت تزيد أو تقلل الكثافة الالكترونية على الحلقة سواء بالتأثير التأرجحي أو بالتأثير التحريضي. فالمجموعات التي تعطي الكترونات عن طريق التأثير التأرجحي تحوي زوجاً أو أكثر من الالكترونات الحرة (غير المشاركة) على الذرة المتصلة مباشرة بحلقة البنزين، وتوجه هذه المجموعات المجموعة البديلة إلى موضعي أرثو وبارا كما يتضح من الأشكال التأرجحية التالية للفينول:



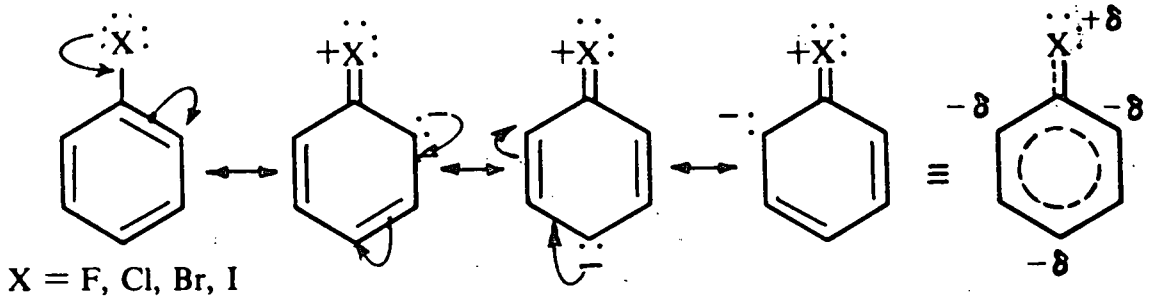
فنلاحظ من مساهمة التراكيب المختلفة السابقة أن التأثير الالكتروني أصبح متمركزاً في مواضع الأرثو ــ والبارا نتيجة التأرجح مع الزوج الالكتروني الحر للبديل الموجود أصلاً في حلقة البنزين. فعندما يهاجم الكاشف الالكتروفيلي مشتق البنزين المعطى للالكترونات فسيوجة الالكتروفيل إلى الموضعين أرثو وبارا حيث أنهما هما الموضعان المتخمان بالالكترونات. كما تؤدى زيادة الكثافة الالكترونية على حلقة البنزين إلى سرعة معدل تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي. لذلك نجد أن سرعة معدل الاستبدال في الفينول أسرع منها في حالة البنزين. فبرومة الفينول لا تحتاج إلى وجود عامل مساعد بل وقد يستلزم التخفيف بالماء للحد من عنف

التفاعل ويتم الاستبدال بسهولة نظراً للكثافة الالكترونية العالية على الحلقة. هناك مجاميع أخرى تتصرف مثل مجموعة هيدروكسيل الفينول في كونها مانحة

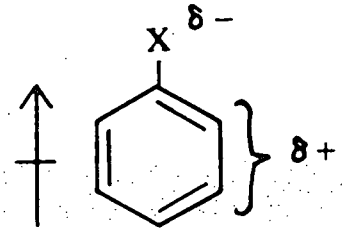
جدول ٤ ــ ١: أهم المجموعات البديلة على الحلقة الأروماتية وترتيبها وفقاً لتأثيرها في نقصان الكثافة الإلكترونية على الحلقة.

نوع المجموعة البديلة	تأثير المجموعة البديله
$-\ddot{O}:^-$	مجموعات منشطة للحلقة وموجهة للوضعين أرثو و بارا
$-\ddot{N}R_2$	
$-\ddot{N}HR$	
$-\ddot{N}H_2$	
$-\ddot{O}R$	
$-\ddot{O}H$	
$-\ddot{O}C-R, -\ddot{N}HC-R$	
$-ph$	
$-R, -CH=CH_2$	
$-\ddot{I}:, -\ddot{B}r:, -\ddot{C}l:$	مجموعات مثبطة وموجهة لأرثو و بارا
$-C-R, -C-H$	
$-S-OH$	
$-C-OR, -C-\ddot{O}H$	
$-C\equiv N$	
$+$ $-NR_3$	مجموعة مثبطة للحلقة وموجهة للوضع ميتا
$+$ $-N$	

للالكترونات وتوجه الالكتروفيلات إلى موضعي الأرثو والبارا ويتم فيها الاستبدال بمعدل أسرع مما هو في حالة البنزين نفسه وتختلف هذه المجاميع في تأثيرها لقوة التوجيه باختلاف طبيعتها مثل مجموعة الأيثر والأمين. ويستثنى من ذلك الهالوجينات فهي توجه أيضاً للمواضع أرثو وبارا ولكن سرعة التفاعل الالكتروفيلي أقل مما هي في البنزين، أي تعمل على تثبيط حلقة البنزين، وسبب ذلك أن الهالوجينات تعمل على جذب الالكترونات خارج حلقة البنزين نتيجة للسالبية الكهربية العالية للهالوجينات، وهذا مايعرف بالفعل التحريضي السالب. نجد أن الفعل التحريضي السالب للهالوجينات يعمل على تكثيف الشحنة الموجبة على أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم الالكتروفيلي على الحلقة لذلك يجعل أيون الكربونيوم أقل ثباتاً وبالتالي يعمل الهالوجين على إبطاء التفاعل. ولكن الهالوجين في نفس الوقت يعطي الكترونات للحلقة نتيجة التأثير التأرجحي وبذلك يوجه الالكتروفيلات إلى المواقع أرثو وبارا. ويمكن تلخيص ذلك في أن الهالوجين يثبط حلقة البنزين تجاه الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي نتيجة التأثير التحريضي السالب، كما يعمل على توجيه الالكتروفيلات للموضع أرثو وبارا نتيجة التأثير التأرجحي.



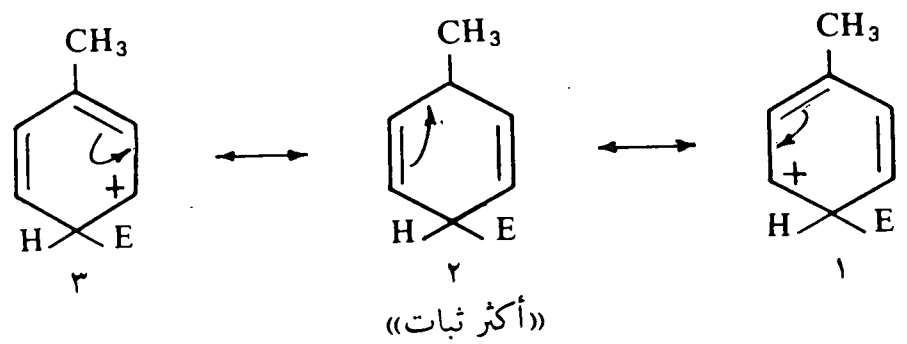
«التأثير التأرجحي للهالوجينات»

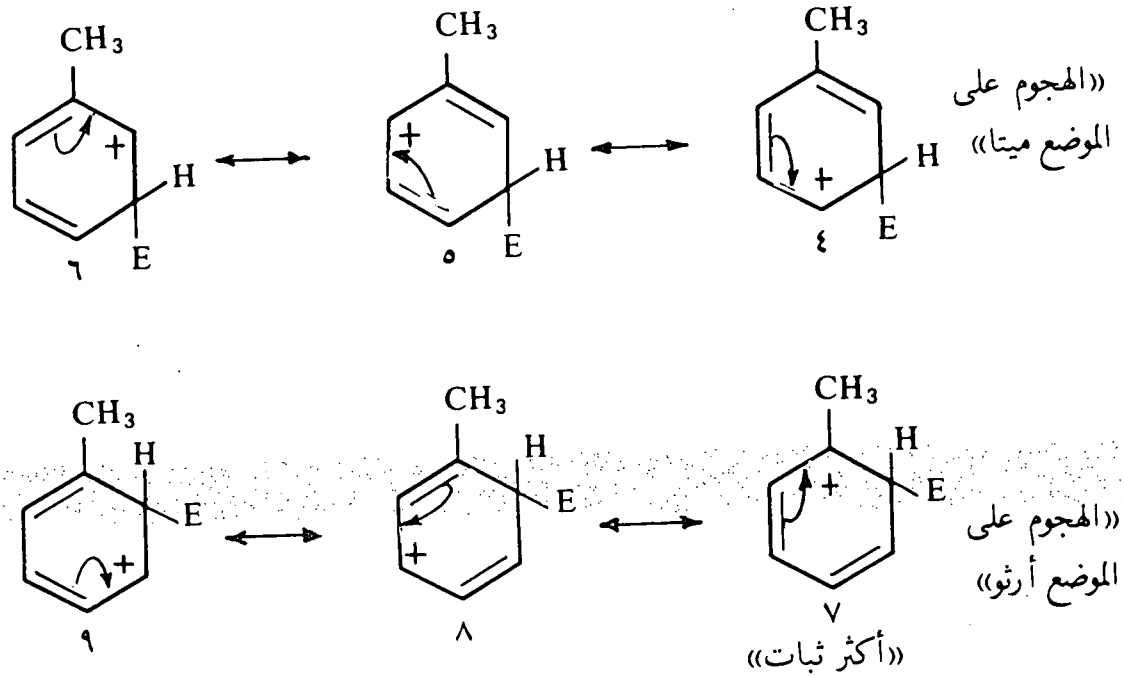


«التأثير التحريضي السالب للهالوجينات»

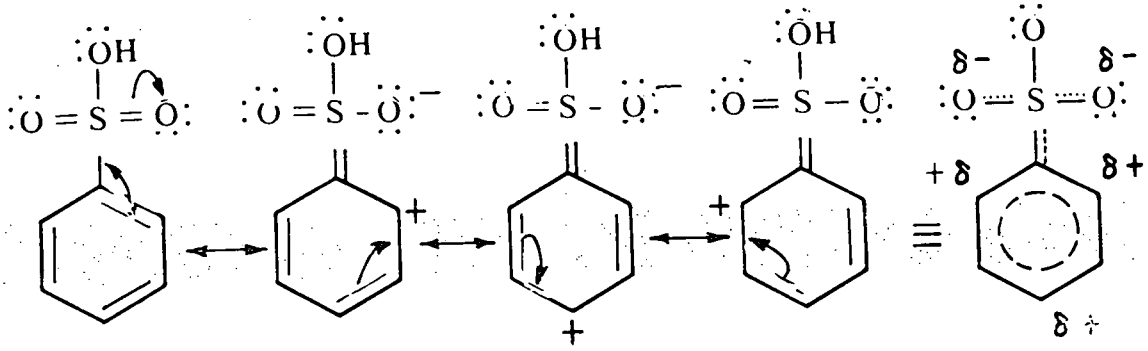
أما بالنسبة لمجموعة الميثل أو أي مجموعة ألكيلية أخرى متصلة بالحلقة فهي كما نعرف تنشط حلقة البنزين تجاه الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي وتوجه الالكتروفيلات إلى الموقع أرثو وبارا نتيجة التأثير التحريضي الموجب للمجموعة الألكيلية. حيث أنها تعطي الكترونات للحلقة. كما أن هناك نوعاً آخر من التأرجح يسمى فوق الازدواج Hyperconjugation والذي لن نتحدث عنه في هذا البحث ولكن دعنا نكتفي بالقول أنه يكثف السحابة الالكترونية على الموقع أرثو وبارا، وبالتالي يتم توجيه الالكتروفيلات إلى تلك المواضع.

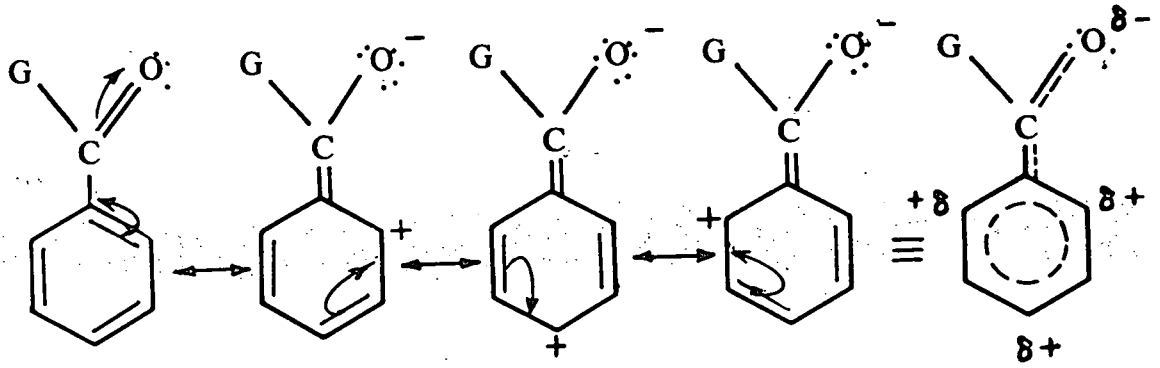
كما يمكن تفسير سرعة وتوجيه التفاعل الأروماتي الالكتروفيلي على مشتقات البنزين بطريقة أخرى حيث نقارن بين أيون الكربونيوم المتكون عند مهاجمة الموضعين بارا وأرثو أو الموضع ميتا في تلك المشتقات. فمثلاً في حالة التولوئين، نجد أن الهجوم على الموضع بارا يمكن تمثيله بالهجين للتراكيب من (١ — ٣) وبالنسبة للموضع ميتا هجين للتراكيب من (٤ — ٦). أما في حالة موضع الأرثو يمكن التمثيل عنه بالهجين للتراكيب من (٧ — ٩) كما في حالة البارا. نجد أن التركيبين ٢، ٧ هما اللذان توجد بهما شحنة موجبة على ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الميثل. وبالرغم من أن مجموعة الميثل ($-CH_3$) تمنح الالكترونات إلى جميع المواضع في الحلقة إلا أنها تعمل على منح الالكترونات بكمية أكبر إلى ذرة الكربون المجاورة لها وبالتالي يكون التركيبان ٢، ٧ أكثر ثباتاً من التراكيب التأرجحيه الأخرى. لذلك يمكن القول أن هجين أيون الكربونيوم الناتج من الهجوم على الموضع بارا وأرثو يكون أثبت من أيون الكربونيوم الناتج عن الهجوم على الموضع ميتا. ونتيجة لذلك فإن الإستبدال في المواضع بارا وأرثو يكون أسرع من الإستبدال في الموضع ميتا.



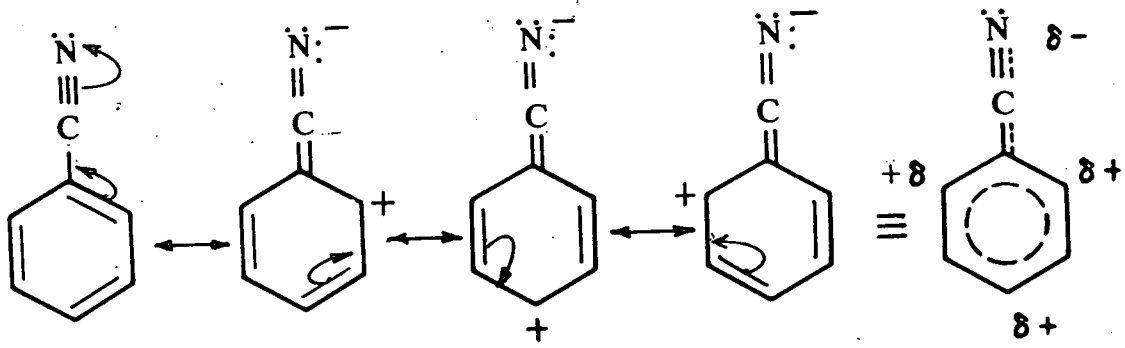


أما القسم الثالث فيضم تلك المجاميع التي لا تحمل زوجاً من الالكترونات الحرة على الذرة المتصلة مباشرة بحلقة البنزين، لذلك فإن تلك الذرات لايمكن أن تعطي الحلقة زوجاً من الالكترونات نتيجة التأرجح. بالإضافة إلى ذلك فإن تلك الذرات المتصلة بالبنزين لديها نقص في المحتوى الالكتروني (تتصف بصفة موجبة) لذلك تميل تلك الذرات إلى سحب الكترونات من الحلقة. كما أن تلك المجاميع تشتمل على رابطة مضاعفة بصورة متبادلة مع حلقة البنزين وبذلك فإن هذه المجاميع تثبط حلقة البنزين عن طريق التأثير التحريضي السالب (سحب الكترونات من الحلقة) ونتيجة للتأثير التأرجحي أيضاً. وتوجه الالكتروفيلات إلى الموقع ميتا كما يتضح من الأشكال التأرجحية الآتية :





G = – ÖH, -ÖR, - H,-R

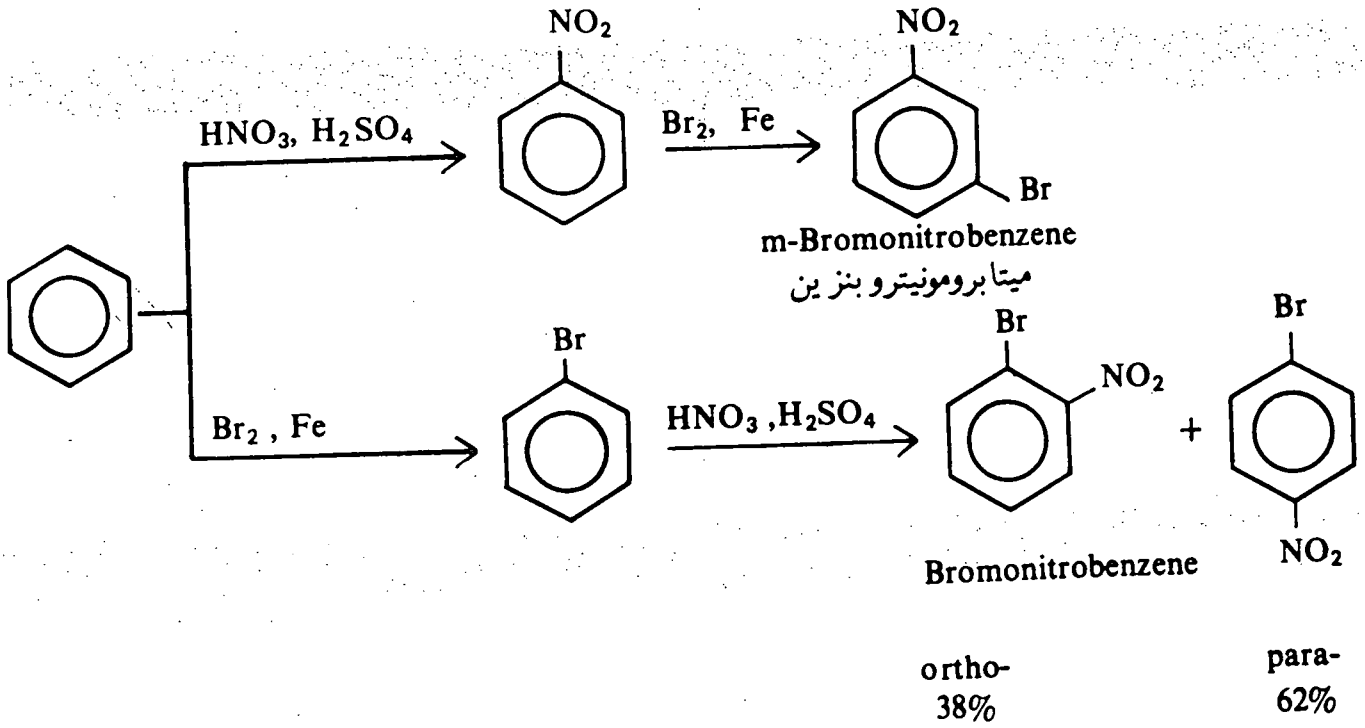


نلاحظ في مساهمة التراكيب المختلفة السابقة أن حلقة البنزين في تلك المشتقات يكون لديها نقص في الالكترونات كما أن أماكن الأرثو والبارا تكتسب شحنة موجبة وهذا حتماً يقلل من قابلية مهاجمة الكاشف الإلكتروفيلي لهذه المواقع ويعنى ذلك أن أماكن الميتا هي التي لم تتأثر نسبياً وستكون قابليتها لمهاجمة أي كاشف الكتروفيلي أكثر منها من مهاجمته للموضعين أرثو وبارا وعليه فإن مجاميع هذا القسم موجهة للموضع ميتا. ونظراً لانخفاض الكثافة الالكترونية على الحلقة في تلك المشتقات فإنه يمكن القول بأن معدل الإستبدال في هذه المشتقات أبطأ مما هو عليه في البنزين.

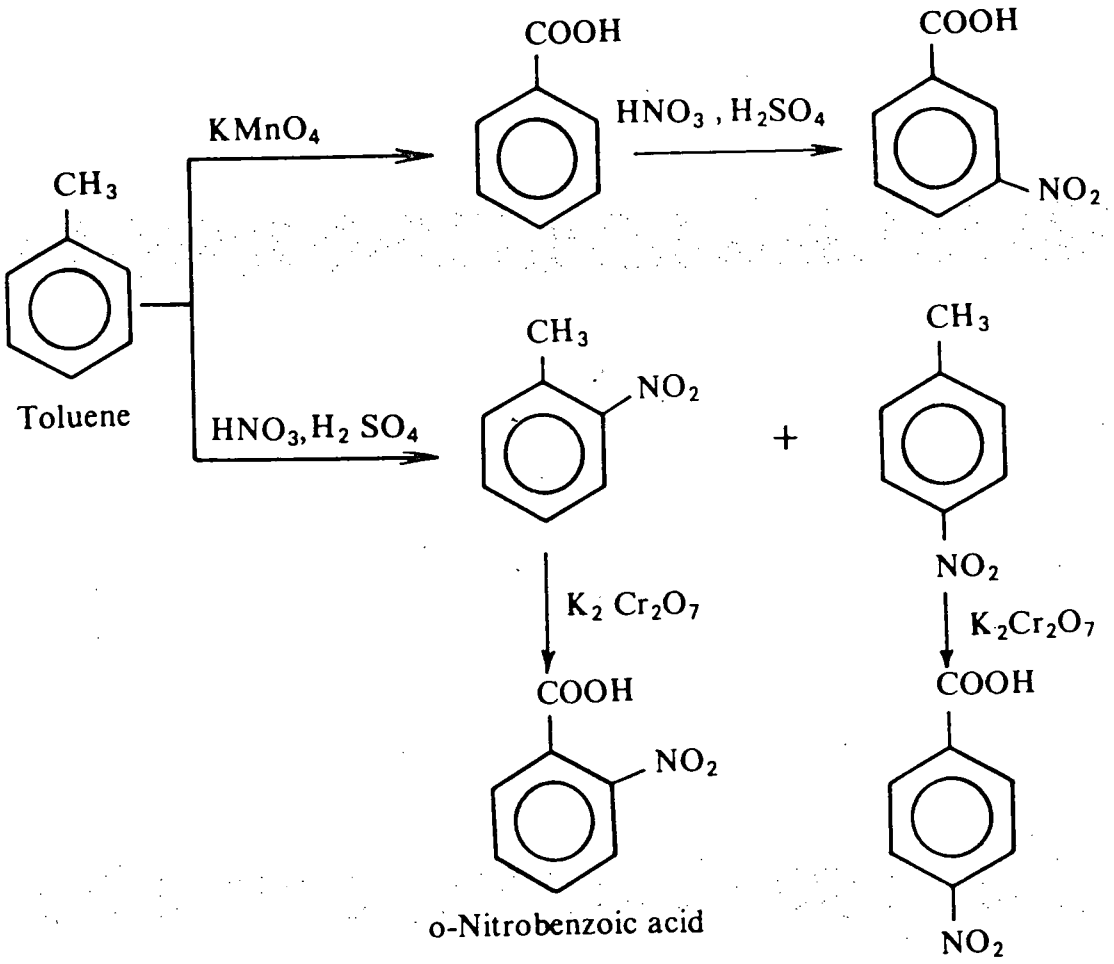
كما يمكن تفسير سرعة وتوجيه التفاعل الأروماتي الالكتروفيلي على تلك المشتقات بطريقة أخرى حيث نقارن بين أيون الكربونيوم المتكون عند مهاجمة المواضع بارا وأرثو وميتا في تلك المشتقات كما هو الحال في حالة التولوين السابقة.

ومن الأمثلة على تفاعلات الإستبدال الأروماتي الالكتروفيلي مع مشتقات البنزين مايلي :

أولاً : يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريق هلجنة النيتروبنزين كما يمكن تحضير الأرثو والبارا برومونيتروبنزين عن طريق نترتة البروموبنزين.



كما أن الناتج النهائي لتحضير حمض نيترو بنزويك مع التولوئين يعتمد على نترتة التولوئين أولاً ثم أكسدته أو العكس. حيث يعطي التفاعل الأول البارا والأرثو بينما نحصل على ميتا حمض نيتروبنزويك عند أكسدة التولوئين أولاً يلي ذلك نترتة الناتج. كما يجب التنويه على أنه يمكن فصل الأرثو عن البارا في معظم الحالات بطرق الفصل المختلفة مثل التقطير التجزيئي وإعادة البلورة وغيرها.



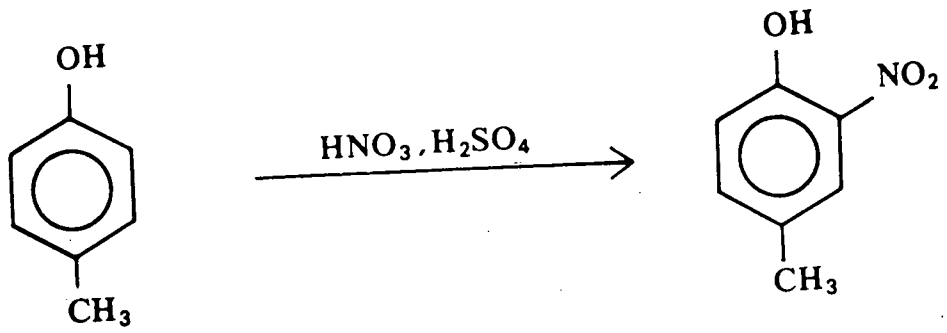
أما في حالة البنزين ثنائي المجاميع البديلة فنجد أن المجاميع شديدة التنشيط (مثل OH- و$-NH_2$) هي دائماً التي تحدد موضع الهجوم الالكتروفيلي مقارنة بالمجاميع المثبطة (مثل $-NO_2$) وكذلك المجاميع ضعيفة التنشيط (مثل $-CH_3$).

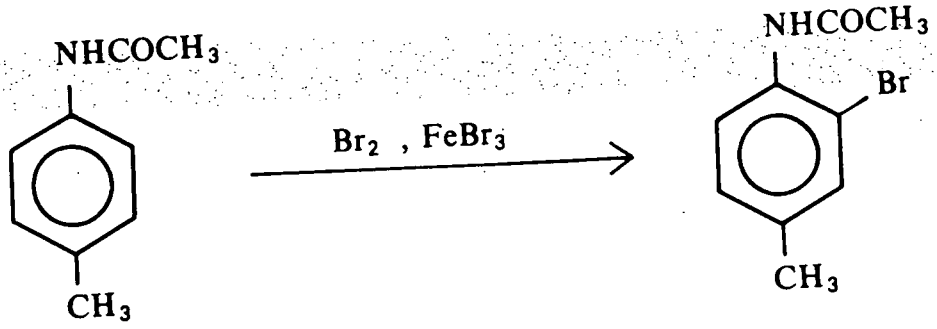
حيث أن الفرق في قوة المجاميع الموجهة تخضع للترتيب الآتي:

$$-NH_2 \text{ و } -OH > -OCH_3 \text{ و } -NHCOCH_3 > -C_6H_5 \text{ و } -CH_3 > X\ (F, Cl, Br, I)$$

$$> -C\equiv N\ ,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR\ ,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R\ ,\ -NO_2\ ,\ -SO_3H$$

ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

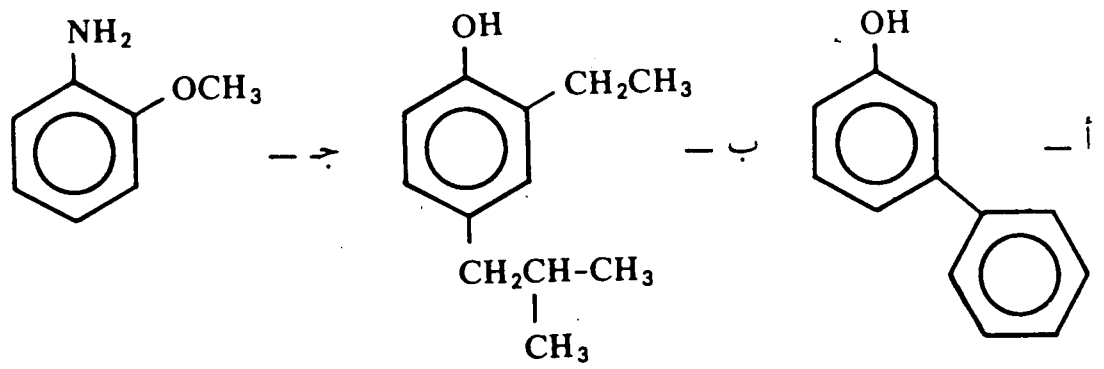

OH
CH3
HNO3 , H2SO4
OH
NO2
CH3


NHCOCH3
CH3
Br2 , FeBr3
NHCOCH3
Br
CH3

CHO
OH
Br2 , FeBr3
CHO
Br
OH

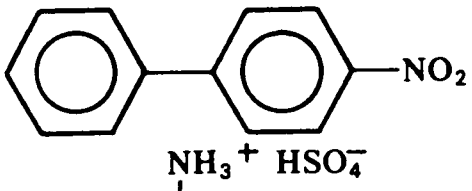
أسئلة عامة :

س ١ : أذكر أسماء المركبات الآتية:

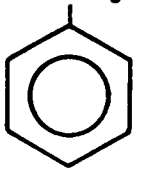


جـ — ب — أ —

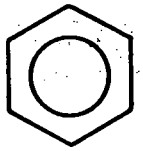
س ٢ : أكمل المعادلات الآتية:

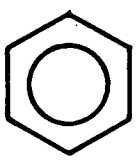
أ — 

$$\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$$

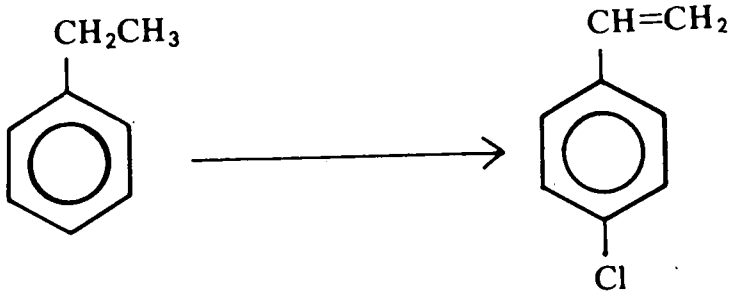
ب — 

$$\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$$

جـ — 3  $+ CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3}$

د —  $+ CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_2OH \xrightarrow{BF_3}$

هـ —



س ٣ : كيف يمكن تحضير المركبات الآتية :

(أ) مركب 4-nitro-2,6-dibromoanisole من مركب الأنيزول.

(ب) 3,5-dinitrobenzoic acid من التولوين.

(جـ) p-bromobenzylbromide من التولوين.

س ٤: ارسم التراكيب البنائية المحتملة لنواتج النترة أحادية الاستبدال لكل من أرثو — ثنائي بروموبنزين وميتا — ثنائي برومو بنزين وبارا— ثنائى بروموبنزين.

٥ الفصل الخامس : التشابه الفراغي

مقدمة :

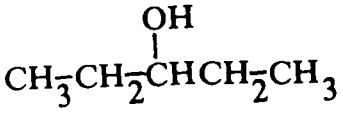
يطلق لفظ متشابهات (متشكلات أو متماكبات) "isomers" على المركبات التي لها صيغ جزيئية واحدة ولكنها مختلفة في التركيب أي أنها تحتوي على أعداد من ذرات أو مجموعات تختلف بعضها عن بعض في الترتيبات الموجودة بداخل جزيئاتها. وأبسط أنواع هذه المتشابهات هي المتشابهات التركيبية structural isomers (الفصل الثاني). وتصنف المتشابهات التركيبية إلى :

(أ) المتشابهات الهيكلية Skeletal isomers

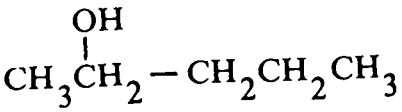
وتشمل هذه المتشابهات تلك المركبات التي تختلف فيما بينها في مواقع ذرات الكربون المكونة لسلسلة الجزىء مثل التشابه الهيكلي في الالكانات (الفصل الثاني).

(ب) المتشابهات الموضعية Positional isomers

وتختلف هذه المتشابهات عن بعضها البعض في موضع المجموعة الفعالة مثل:



٣ — بنتانول



٢ — بنتانول

(جـ) المتشابهات الوظيفية Functional isomers

ويميز كل متشابه من متشابهات هذا النوع مجموعة فعالة (وظيفية) تختلف عن المجموعة الفعالة في المتشابه الآخر مثل الكحول الايثلي وثنائي ميثل ايثر.

هناك نوع آخر من التشابه هو التشابه الفراغي Stereoisomerism، ويختص هذا التشابه في جزىء ما بالترتيب الفراغي لذرات أو مجموعات هذا الجزىء، مثلاً سيس وترانس للبيوتين ماهما إلا متشابهين فراغيين متشابهين في التركيب ولكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي للذرات (الفصل الثالث). ويستخدم لفظ الهيئة الفراغية «configuration» للاشارة (أو الدلالة على) الترتيب الفراغي لذرات الجزىء ويصنف التشابه الفراغي إلى قسمين كبيرين هما:

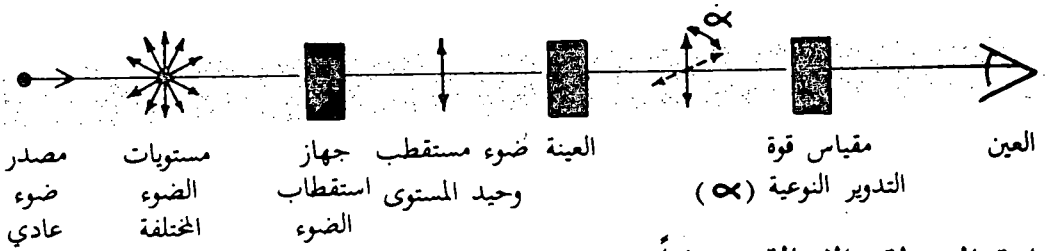
١ — التشابه الهندسي الذي يتمثل في متشابهات سيس وترانس.
٢ — التشابه الضوئي Optical isomerism.

وقد سبق لنا الحديث عن التشابه الهندسي، وعليه سنقوم في هذا الفصل بدراسة النوع الآخر من التشابه الفراغي وهو التشابه الضوئي.

التشابه الضوئي Optical isomerism :

تشمل المتشابهات الضوئية تلك المركبات غير المتماثلة التي لها القدرة على تغيير مسار (تدوير) مستوى الضوء المستقطب وحيد المستوى. إن البللورات غير المتماثلة لبعض المعادن مثل التورمالين والكوارتز لها القدرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب وتنعدم قدرة هذه البللورات على هذا العمل (تدوير مستوى الضوء المستقطب) عند صهرها أو إذابتها أي أن عدم التماثل في هذه الحالات ينصب على الشكل البللوري فقط، ولكن مركبات الكربون تقوم بتدوير مستوى

الضوء المستقطب وهي على هيئة محاليل وحتى في الحالة الغازية، ففي مثل هذه الحالة يكون النشاط الضوئي خاصية من خواص الجزيئات نفسها. هناك جهاز ضوئي يعرف بالبولاريمتر Polarimeter يمكن بواسطته قياس مدى قدرة هذه الجزيئات على تدوير مستوى الضوء المستقطب بل والتعرف على مثل هذه المواد الفعالة ضوئياً، والضوء المستقطب هو ضوء تسير موجاته في مستوى واحد على عكس الضوء العادي الذي يسير في مستويات مختلفة.



المادة النشطة (الفعالة) ضوئياً Optically active substance :

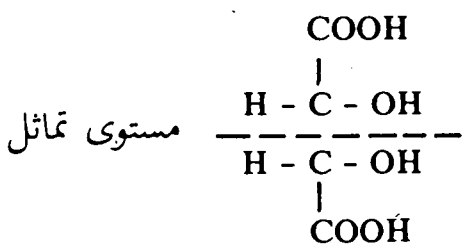
توصف المادة بأنها نشطة ضوئياً (أو فعالة ضوئياً) عندما تكون لها القدرة على تغيير مسار (تدوير) مستوى الضوء المستقطب. أما إن عجزت عن ذلك فهي غير نشطة ضوئياً optically inactive. وقد يدور مستوى الضوء المستقطب (التعرف على ذلك بواسطة التدريج في جهاز البولاريمتر) بوجود مادة نشطة ضوئياً إلى اليمين (clockwise) وعليه فإن المادة توصف بأنها مادة ذات نشاط يميني dextrorotatory وعلى العكس من ذلك فإن بعض المواد النشطة ضوئياً تقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب إلى اليسار counterclockwise وتوصف المادة عندئذ بأنها ذات نشاط يسارى levorotatory وتستخدم الاشارتان +، − للدلالة على الدوران ناحية اليمين أو اليسار على التوالي.

يعتبر المركب فعالا ضوئياً إذا كان عديم التماثل أى يجب أن يتوفر فيه الشروط الآتية :

١ — يجب أن لا ينطبق على صورته في المرآة Not superimposable.

٢ — يجب أن لايحتوى المركب العضوي على مركز تماثل. أي يجب أن يحتوى المركب العضوي على ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة Assymetric carbon atom وذرة الكربون غير المتماثلة هي التي تتصل بها أربع ذرات أو مجموعات مختلفة.

٣ ـ يجب أن لا يحتوي الجزىء على مستوى تماثل Plane of symmetry. ومستوى التماثل هو ذلك المستوى الذى يقسم الجزىء إلى نصفين بحيث يكون أحد النصفين صورة النصف الآخر في المرآة كما في حالة ميزو حمض الطرطريك meso tartaric acid فهو غير فعال ضوئياً على الرغم من أنه يحتوي على ذرتي كربون غير متماثلتين وذلك لاحتوائه على مستوى تماثل. مثل هذا النوع من المركبات يسمى مركب ميزو meso compound. هذا وسوف نتحدث عن مثل هذه المركبات بشيء من التفصيل في نهاية هذا الفصل.



meso tartaric acid

(مركب غير فعال ضوئيا)

قوة التدوير النوعية (∝) Specific Rotation :

يمكن تعريف قوة التدوير النوعية عند طول موجة معينة لمركب مابأنها عدد درجات الدوران التي يدورها مستوى الضوء المستقطب عند مروره خلال أنبوبة طولها ١٠ سم (١ ديسيمتر) مملوءة بمحلول يحتوي على جرام واحد من المادة المذابة في كل ١ سم^{٣} من المحلول. إلا أن تركيز مثل هذا المحلول يعوق ماتسمح به درجة ذوبان معظم المواد ولذا فإن قوة التدوير النوعية (∝) تحسب عادة من العلاقة التالية :

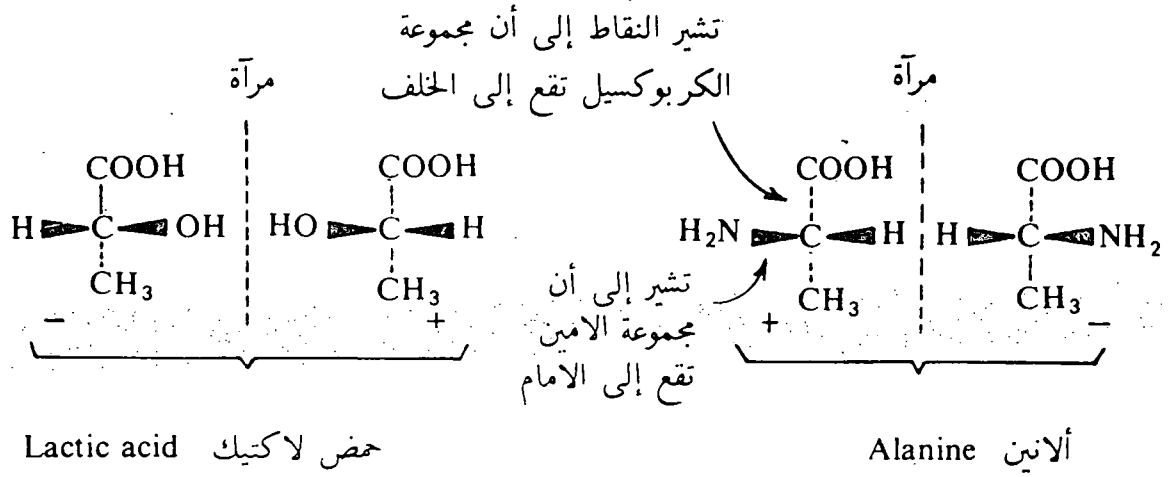
$$\text{للمحاليل } (\propto) = \frac{\text{الدوران المقروء}}{\text{ت} \times \text{ل}} \qquad \text{للسوائل النقية} = \frac{\text{الدوران المقروء}}{\text{الكثافة النوعية} \times \text{ل}}$$

ل ترمز لطول الأنبوبة المحتوية على المحلول بالديسمترات، ت ترمز لوزن المادة المذابة في ١ سم^{٣} من المحلول. أما في حالة السوائل النقية فتستبدل

درجة تركيز المحلول بالكثافة النوعية للسائل. وللمعلومية فإنه تختلف قوة مركب ماعلى تدوير الضوء باختلاف طول موجة الضوء الذي ينفذ خلال المحلول ولذا يكون ضرورياً استخدام مصدر ضوء ذي موجة واحدة وغالباً مايستخدم لهذا الغرض الخط D (D-Line) في الطيف الشمسي وهو ضوء الصوديوم الأصفر (٣ر٥٨٩ نانومتر)، كما أن قوة مادة ما على تدوير مستوى الضوء المستقطب تختلف اختلافاً بيناً في المذيبات المختلفة. هذا وتجدر الإشارة إلى أنه يفضل قياس قدرة المواد على تدوير مستوى الضوء المستقطب تحت ظروف موحدة مما يجعله من السهل مقارنة مدى قدرة المواد المختلفة على تدوير الضوء المستقطب، كما أنه يساعد على التعرف على المواد النشطة ضوئياً.

ذرة الكربون غير المتماثلة :

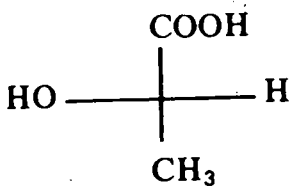
تتميز الكثير من بللورات المعادن بأنها عديمة التماثل ولهذا السبب فهي نشطة ضوئياً أي أن لها القدرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب ولم يكن هذا هو بحثنا وإنما سينصب اهتمامنا على الجزيئات العضوية التي لها هذه القدرة وهي تلك الجزيئات المحتوية على ذرة كربون غير متماثلة (غير متناظرة) واحدة أو أكثر. وتوصف ذرة الكربون بأنها غير متماثلة عندما ترتبط بأربع ذرات أو مجموعات مختلفة ويصبح النشاط الضوئي عندئذ خاصية من خواص هذه الجزيئات ويتشكل نتيجة وجود ذرة الكربون غير المتماثلة جزيئات غير متماثلة كما يتضح من الأمثلة التالية:



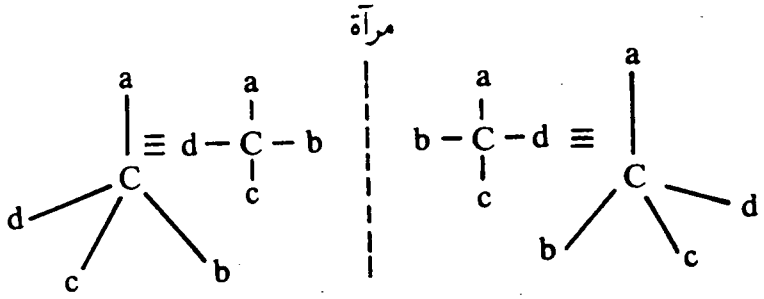
Lactic acid حمض لاكتيك

Alanine ألانين

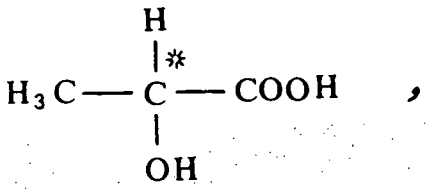
هذا ويمكن تمثيل الجزيئات السابقة بصيغة فيشر Fisher projection للسهولة بحيث يكون الجزيء على شكل صليب تقع ذرة الكربون غير المتماثلة في مركزه ويكون شكل الروابط المختلفة على هيئة خطوط عادية. وكمثال على ذلك جزيء حمض لاكتيك حيث يكون الخط الرأسي يمثل روابط مع مجموعات تقع إلى الخلف بينما الخط الأفقي يمثل روابط مع مجموعات تقع إلى الأمام.



وكما يلاحظ من الأمثلة السابقة أن التركيب لكل متشابهين فراغين شبيه ببعضهما وذلك في كيفية ارتباط الذرات والمجاميع بذرة الكربون في كليهما، وإنما يختلفان فقط في الترتيب الفراغي لذرات الجزيء Configuration. إن أي من المتشابهات الفراغية السابقة كل منها صورة الآخر في المرآة mirror image ولكن لا ينطبق على صورته (أى أن المتشابهين الضوئيين لا ينطبقان على بعضهما البعض not superimposable)، وتسمى مثل هذه المتشابهات بالمتضادات الضوئية enantiomers وتعرف الظاهرة في حد ذاتها بالتضاد الضوئي enantiomerism، ولعل حقيقة وجود النشاط الضوئي للمركبات العضوية ناجم عن النظرية المبكرة لفانت هوف ولوبل (Van't Hoff and Le Bel, 1871) عندما اقترحا تمثيل ذرة الكربون بأنها رباعية الهرم tetrahedral، ولقد لقي هذا الاقتراح التدعيم الكامل في الوقت الحاضر بأدلة كثيرة موصية بأساس صحته.

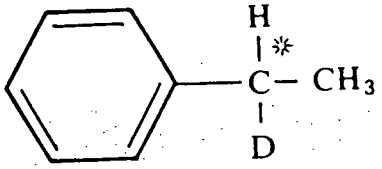


ويتضح من الصيغتين الهرميتين السابقتين أن المركب Cabcd يوجد على شكل متشابهين فراغيين أي عبارة عن صورتين مرآويتين. ولا تقتصر الفعالية الضوئية في مركب يتمثل في الصيغة Cabcd على الصورة المرآوية فحسب وإنما يجب أن تكون هاتان الصورتان غير متطابقتين not superimposable على بعضهما وذلك عند تدوير أي منهما. وتعرف هذه الجزيئات ذات النشاط الضوئي بالجزيئات غير المتماثلة "Chiral molecules". وبناء على ذلك فإن مايسمى بالكايرالتى (عدم التماثل) Chirality في جزىء مايكون من الضرورة بمكان لوجود المتضادات الضوئية (أو المتخايلات الضوئية)، بمعنى آخر، أن أي مركب لا توجد بجزيئاته خاصية «عدم التماثل» فهو أكيرال achiral وعليه فلا يمكن تمييز متشابهين ضوئين. فالجزيئات الكيرالية (غير المتماثلة) Chiral هي تلك الجزيئات التى بها ذرة كربون (C*) تحمل أربع مجموعات مختلفة مثل :



Lactic acid
حمض لاكتيك

و



∝ – Deuterioethylbenzene

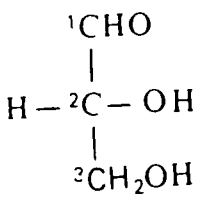
وذرة الكربون المرتبطة بأربع مجاميع مختلفة تسمى بمركز عدم التماثل Chiral center ولتحديد النوعية تسمى غالباً ذرة كربون كيرالية Chiral carbon خصوصاً عندما تستدعي الحاجة إلى تمييزها عن الذرات الأخرى غير المتماثلة مثل ذرة النيتروجين الكيرالية Chiral nitrogen وكثير من الجزيئات التي تحتوي ذرات كربون غير متماثلة تكون جزيئات غير متماثلة إلا أنه قد يوجد أحياناً في جزىء ذرات كربون غير متماثلة ولكن هذا الجزىء يتصف بأنه أكيرال achiral كما في حالة ميزو حمض الطرطريك، وبالرغم من ذلك فستكون بؤرة اهتمامنا هي تلك الجزيئات التي بها ذرات كربون غير متماثلة وفي حد ذاتها هي جزيئات غير متماثلة.

خواص المتضادات الضوئية :

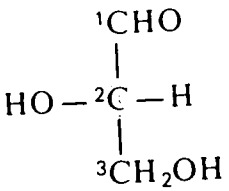
وحيث أن تركيب المتضادات الضوئية متشابه فإن أي متضادين ضوئيين لهما نفس الخواص الطبيعية والكيميائية ـــ لهما نفس درجة الغليان، درجة الانصهار ودرجة الذوبان كما أن لهما نفس الفعالية (على أن تقاس مثل هذه الخواص تحت ظروف موحدة)، ولا يختلفان إلا في اتجاه تدوير مستوى الضوء المستقطب (إما إلى اليمين وإما إلى اليسار) ولكن القيمة العددية لقوة التدوير النوعية واحدة في كلا الحالتين. ولعل الاختلاف في متضادين ضوئيين يكمن، في أغلب الأحيان، في الخواص البيولوجية لهما فمثلاً هناك نوع من البكتريا يسبب تخمر المتشابه اليميني لمركب ما في حين أنها لا تؤثر على المتشابه اليساري لهذا المركب.

الهيئة الفراغية النسبية والمطلقة للمتضادات الضوئية :

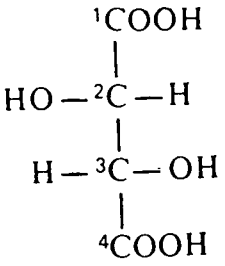
حتى الآن، نحن نعرف فقط الأشكال التي تحرف الضوء إلى اليمين أو التي تعاكسها في الإشارة أي تحرف الضوء ناحية اليسار ولكن لم نتعرض إلى معرفة كيفية ترتيب المجموعات أو الذرات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيباً فراغياً. هناك مبدأين يمكن أن يستعملا لمعرفة أو أداء هذا الغرض: أبسطها وأقدمهما هو استخدام جليسرالدهيد Glyceraldehyde كمادة قياسية standard لمقارنة تلك المواد النشطة ضوئياً. فالمتضاد الضوئي الذي تكون به المجموعة الهيدروكسيلية، التي ترتبط بذرة الكربون غير المتماثلة، ناحية اليمين في حين أن مجموعة الألدهيد تعين على الناحية العلوية عند كتابة صيغة الجزىء، يرمز تركيبه عندئذ بـ D أما لوكانت مجموعة الهيدروكسيل على الناحية اليسرى للقارىء فإنه يرمز له بـ L، هذا المبدأ وضع عن طريق الافتراض من زمن طويل قبل معرفة الأشكال الصحيحة للجزيئات بيد أنه، من عجيب الصدف، كان صحيحاً ولا يزال يستعمل في كثير من الأحيان حتى وقتنا الحاضر في حقل التسمية الضوئية ومن الأمثلة على ذلك مايلي:



D(+)glycerldehyde

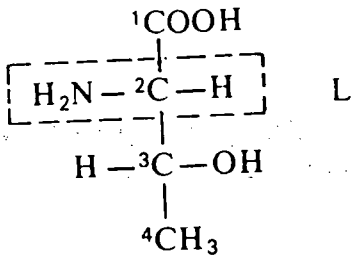


L(-)glyceraldehyde



D(-)tartaric acid

ويسرى مبدأ استخدام الجليسرالدهيد في فعاليته للمركبات التي تحوي أكثر من ذرة كربون غير متماثله على أن يؤخذ منها بعين الاعتبار المجموعات المرتبطة بذرة الكربون التي تأخذ رقماً أعلى (لاحظ D(-) tartaric acid) باستثناء الحموض الأمينية التي من نوع ألفا حيث نعتبر موقع مجموعة أمين ($-NH_2$) الحمض الأمينى.



L

هذا ويجب ملاحظة: أن المقاطع D,L ليست بينها وبين الإشارات (−، +) التى تشير إلى اتجاه الدوران أي علاقة، بمعنى آخر بالاعتماد على طبيعة المجموعات الموجودة وكيفية ترتيبها في الفراغ — نجد على سبيل المثال متشابهات النوع D قد تكون مركبات تحرف الضوء ناحية اليمين وقد تكون مركبات تحرف الضوء ناحية اليسار.

ان ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ وفقاً لهذه الطريقة تعرف بالترتيب النسبى relative configuration. ويسري مبدأ استخدام جليسر الدهيد، كمادة قياسية، في تطبيقه حيثما وجدت المركبات الشبيهة التركيب لألدهيد الجليسرول، ويبوء بالفشل عندما توجد مركبات لا تمت بصلة في كيفية تشابه

تركيبها مع الجليسر الدهيد مثل كلوروبروموأيود وميثان حيث لا يوجد هنا أي مبرر منطقي لمقارنة هذا المركب بالجليسرالدهيد. وهناك يمكن اتباع طريقة أخرى مبنية على أساس الأولوية في ترتيب الذرات أو المجموعات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيبا تنازلياً حسب العدد الذري، ويستخدم في هذه الطريقة الرموز R و S.

باديء ذي بدء ترتب المجموعات حسب الأولوية وفقاً لقواعد التسلسل والترتيب المقترحة من قبل كاهن — إنجولد — بريلوج Chan-Ingold-Prelog حيث ترتب الذرات الأربعة المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة ترتيباً تنازلياً حسب العدد الذري فكلما كان أكبر كلما كانت الذرة لها الأولوية. وهنا يؤخذ بعين الاعتبار نظائر الذرة الواحدة حيث ترتب تنازلياً تبعاً لنقصان الكتلة. وإذا كانت الذرات الأولى من مجموعتين أو أكثر، من المجموعات المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة، لها نفس العدد الذري فإنه يتم ترتيب هذه المجموعات بالنظر إلى الذرات الثانية (التي تلي الذرات الأولى) في هذه المجموعات لنقارن أعدادها الذرية. وإن كانت هذه الذرات لها نفس العدد الذري أيضاً فإنه يتبع نفس النمط السابق أي بالنظر إلى الذرات التي بعدها حتى يتم الوقوف على تفضيل بين هذه الذرات حيث تحدد الأولوية عند أول نقطة اختلاف. فعلى سبيل المثال، المجموعتين $-CH_2I$ و $-CH_2CH_3$، الذرة الأولى فيهما هي نفس الذرة وتحمل أيضاً نفس العدد من ذرات الهيدروجين، وعليه ننظر إلى I- و $-CH_3$. وحيث أن I- لها الأولوية على ذرة الكربون في مجموعة $-CH_3$، فإن مجموعة $-CH_2I$ لها الأولوية على مجموعة الإيثل وهكذا. هذا وتعامل الروابط المضاعفة لغرض الترتيب كما لو كانت روابط أحادية فمثلاً في مجموعة CHO- تعتبر كما لو كانت ذرة هيدروجين وذرتي أكسجين وهكذا. ويمكن تلخيص ماذكر أعلاه بصدد ترتيب بعض الذرات والمجموعات وفقاً للآتي:

	أولوية أقل	أولوية أكبر
	Lowest priority	Highest priority
الذرات :	I, Br, Cl, S, P, F, O, N, C, D, H	

المجموعات : (أ) $-C(CH_3)_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_3$, $-CH_3$

(ب) $-COOR$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-COCH_3$, $-CHO$

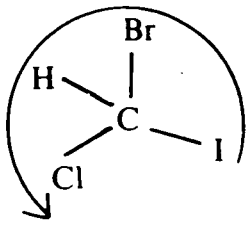
(جـ) $-C\equiv N$, $-C_6H_5$, $-C\equiv CH$, $-CH = CH_2$

وبعد معرفة ترتيب المجموعات وفقاً لقواعد التسلسل والترتيب فإنه يتم عندئذ تحديد هوية المركب هل هو R أو S. توجه مجاميع جزىء المركب بحيث تكون المجموعة الصغرى بعيداً عن المشاهد (إلى خلف الجزىء) ثم نرى كيف يتجه مسار المجموعات الثلاث الأخرى:

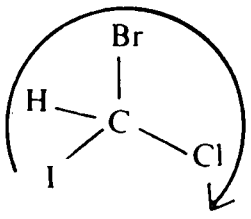
— فإذا كان ترتيب هذه المجموعات الثلاث بدأ بالمجموعة التي لها الأولوية (الكبرى) ثم التي تليها فالثالثة بحيث تكون باتجاه عقارب الساعة بالنسبة للمشاهد، يطلق عندئذ على هذا النوع من الترتيب الفراغي "R" (Latin: rectus = right)

— وإذا كان ترتيب هذه المجموعات بدأ بالمجموعة التي لها الأولوية (الكبرى) بحيث تكون عكس اتجاه عقارب الساعة بالنسبة للمشاهد. يدعى هذا النوع من الترتيب "S" (Latin: sinister = left).

ويتضح ذلك من المثال التالي حيث يتحدد كل من R و S لمركب بروموكلورو أيودوميثان.



S-Bromochloroiodomethane



R-Bromochloro iodomethane

حديثا، لقد اقترح مبدأ آخر يتعلق بتسمية هذه المركبات ذات الفعالية الضوئية ولا يتطلب في حد ذاته ضرورة وجود أي مادة قياسية، ويعتمد هذا المبدأ على الحقيقة المنكشفة من طريقة الانحراف بأشعة اكس

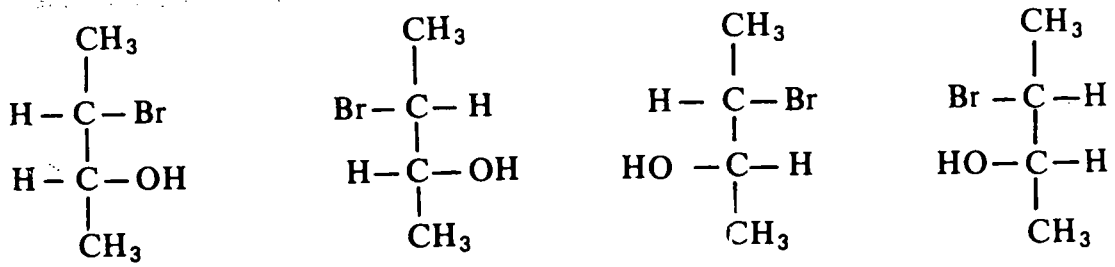
(X-ray diffraction method) ولقد وجد أنه بالإمكان تعيين التوجيه الحقيقي للمجموعات المرتبطة بأحد ذرتي الكربون غير المتماثلة في مشتقات حمض الطرطريك. لقد وفر معرفة ذلك عن طريق أشعة اكس، وفر لنا معرفة الترتيب الفراغي للمجاميع أو الذرات في كثير من المركبات وذلك بعلاقتها مع المنتج بواسطة التجربة لحمض الطرطريك عن طريق تفاعلات لا تمس الترتيب الفراغي لذرات الكربون غير المتماثلة في المركب عند إجراءها.

المركبات التي تحوي أكثر من ذرة كربون غير متماثلة :

لقد اتضح لنا حتى الآن أنه عند وجود ذرة كربون غير متماثلة واحدة في جزىء ما فإن هذا يؤدي إلى تشكل متشابهين ضوئيين هما المتضادان الضوئيان (الصورة المرآوية لبعضهما)، أما عند وجود أكثر من ذرة كربون غير متماثلة واحدة في جزىء مافإن هذا يقود إلى تشكل العديد من المتشابهات الضوئية، فكل مركز عدم تماثل يوجد على هيئة شكلين متشابهيين، وعلى هذا فربما تحسب عدد المتشابهات الضوئية المحتملة لجزىء مايتألف من أكثر من ذرة كربون غير متماثلة بالعلاقة 2^n حيث n عدد ذرات الكربون غير المتماثلة فإذا كان عدد ذرات الكربون غير المتماثلة يساوي اثنين، فإن من تطبيق القانون السابق يتضح أن عدد المتشابهات الضوئية كحد أقصى يكون $2^2 = 4$، حيث أنه في بعض المركبات يكون عدد المتشابهات الضوئية أقل من 2^n كما سيتضح فيما بعد. لنأخذ على سبيل المثال مركب البروموهيدرين التالي والمشتق من 2-butene. له ذرتان كربون

$$CH_3\overset{*}{C}HBr\overset{*}{C}HOHCH_3$$

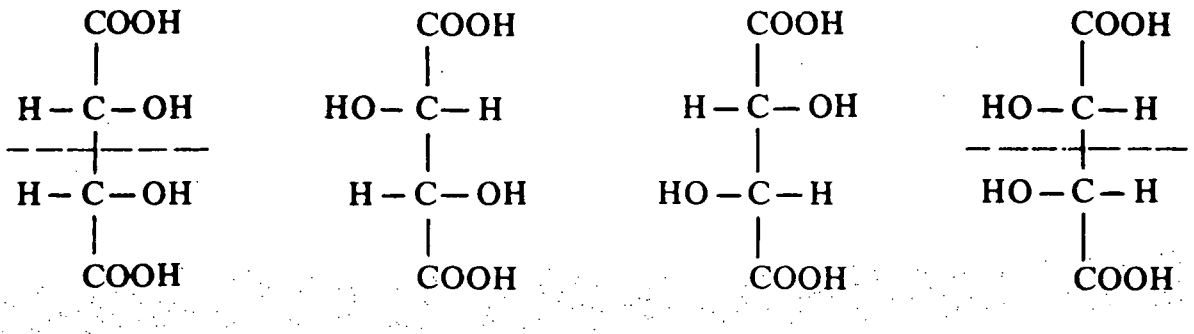
غير متماثلتين، فلو أردنا رسم الأشكال المحتملة لوجدنا أنه بالإمكان رسم الأربعة الأشكال المختلفة، الشيء الذي يتفق مع العلاقة المذكورة آنفا :



(I) (II) (III) (IV)

فكل المتشابهات المتوقعة السابقة لم تكن جميعها صور مرآوية لبعضها البعض وإنما البعض منها ينطبق عليه هذا القول وهي الأشكال الأول والرابع ـــ وكذلك الثاني والثالث كل منهما صورة الآخر في المرآة وبناء على ذلك فهي متضادات ضوئية. خذ على سبيل المثال الأشكال الأول والثاني فهما ليسا صورة مرآوية لبعضهما البعض بالرغم من أنهما متشابهان ضوئيان ومثل هذين الشكلين تسمى دياستيريوأيزومرات Diastereoisomers (أي أن الدياستيريوأيزومرات هي تلك المتشابهات الضوئية والتي لايكون أحدهما صورة الآخر في المرآة)، وبناء على هذا التعريف فإننا نستنتج أن الأشكال الدياستيريوأيزومريه للبروموهيدرين السابق هي:ـــ الأول والثاني، الأول والرابع ـــ، الرابع والثاني ـــ، الثالث والرابع ـــ. وحيث أن شكلي الدياستيريوأيزومرات ليسا صورة مرآوية لبعضهما البعض فقد نتوخى من ذلك أنهما لابد وأن يختلفا في الخواص. وقد وجد أنهما فعلا يختلفان في الخواص الفيزيائية، أي أن درجة غليانهما وانصهارهما وذوبانيتهما مختلفة وبذلك يمكن فصلهما. إلا أن خواصهما الكيميائية متشابهة.

إذا تشابهت ذرات الكربون غير المتماثلة في جزىء ما فإن عدد المتشابهات الضوئية المتوقعة تكون أقل من العدد الذي نحصل عليه من العلاقة 2^n، ونعني بتشابه ذرات الكربون غير المتماثلة هي تلك الذرات التي ترتبط بنفس الأربعة المجموعات المختلفة ولعل أبسط مثال على ذلك هو حمض الطرطريك، ففي هذا الحمض ذرتا كربون غير متماثلتين وكل منها مرتبطة بالمجاميع الآتية: -OH, -H -COOH، و HOOCCH (OH) ودعنا الآن نلقي نظرة على المتشابهات التي يحتمل توقعها لهذا الحمض :

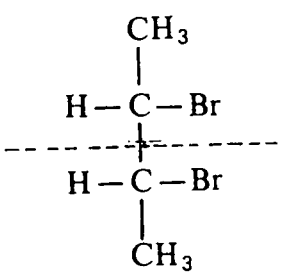


(I) (II) (III) (IV)=(I)

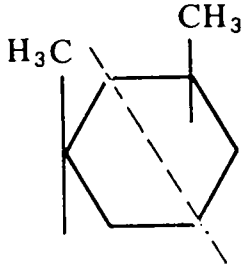
فلو أمعنت النظر في الأشكال السابقة لحمض الطرطريك لوجدت أن الشكل الأول يكافىء تماماً الشكل الرابع، فعندما يدار الشكل التركيبي IV زاوية مقدارها ١٨٠° على مستوى الورقة نجد أنه ينطبق تماماً على الشكل الأول، وعليه فإنه توجد فقط ثلاثة متشابهات فراغية فقط لحمض الطرطريك، أي أن الأشكال I و IV صورتان مرآويتان كما رسما ولكن يمكن انطباقهما superimposable ويسمى الشكل المنطبق على الآخر بشكل ميزو ولا يتصف بظاهرة النشاط الضوئي. وبذلك يكون عدد المتشابهات الضوئية اثنين فقط هما الشكل II، III أما الشكلان I، IV فهما كما أشرنا عبارة عن مركب واحد غير فعال ضوئيا.

شكل ميزو :

يشير المقطع ميزو Meso إلى المتشابه الفراغي الذي يكون غير فعال ضوئياً — لمركب مايمكن أن يوجد على هيئة متشابهات فراغية أخرى نشطة ضوئياً أو يمكن تعريف مركب الميزو على أنه المركب غير الفعال ضوئياً على الرغم من أن لديه أكثر من ذرة كربون غير متماثلة. ويمكن تمييز شكل ميزو بسهولة حيث أنه يتصف بنقطة أو مستوى تماثل plane of symmetry. فشكل الميزو لحمض الطرطريك له مستوى التماثل المذكور حيث أن النصف العلوي صورة منعكسة للنصف السفلي كما أشير إليه في الرسوم السابقة لحمض الطرطريك في الشكلين الأول والرابع بالخط المتقطع. وعموماً فإن أي مركب له مستوى تماثل «أو نقطة تماثل» فإنه سيكون منطبقاً على صورته المرآوية ونتيجة ذلك سيكون غير نشط ضوئياً بالرغم من أنه متشابه فراغي لمتشابهات أخرى نشطة ضوئياً. أما الأشكال II و III لحمض الطرطريك فهما متشابهان نشطان ضوئياً أحدهما يميني والآخر يساري. هناك الكثير من المركبات التي لها ذرتا كربون غير متماثلتين وغير نشطة ضوئياً مثلها مثل شكل ميزو لحمض الطرطريك ولنفس السبب أيْ وجود مستوى تماثل :



2,3 Dibromobutane

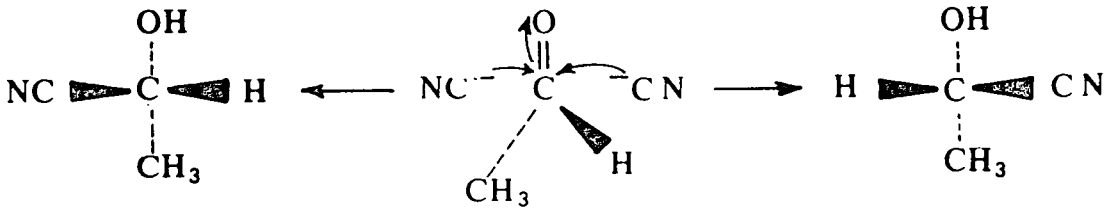


Racemates

الخليط الراسيمي Racemates

إن المواد التي لها خاصية النشاط الضوئي قد تنتج في عمليات التحضير المعملي بصورة غير نشطة ضوئياً أي أنها لاتقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب إلى اليمين أو اليسار وسبب ذلك هو فرصة تكون نسبة ٥٠٪ من كل من المتشابهين الضوئيين للمادة ونتيجة لهذه الفرصة فإن مثل هذا الخليط من المتشابهين الضوئيين يتصف بأنه غير نشط ضوئياً أي أن وجود الكمية المتساوية من كل منهما تقوم بإلغاء عمل الآخر (التدوير إلى اليمين أو اليسار) ومثل هذا الخليط من المتضادين الضوئيين (٥٠٪ إلى ٥٠٪) يسمى بالخليط الراسيمي: dl-mixture أو racemic أو Racemate

ولعل أبسط مثال من التحضير المعملي والذي تكون فيه نواتج التفاعل ماهي إلا خليط راسيمي، هو تكوين السيانوهيدرين من الأسيتالدهيد. فاقتراب أيون السيانيد إلى مجموعة الكربونيل يحدث بصورة متكافئة من كلا الجانبين، الشيء الذي يؤدى إلى فرصة تكوين كلا المتشابهين الضوئيين بكميات متساوية في صورة خليط (هو الخليط الراسيمى):



بالمقارنة لما يحدث أثناء التجربة، فإن تلك المركبات التي توجد في الطبيعة قد توجد على الهيئة النشطة ضوئياً. فمعظم التفاعلات التي تحدث في الخلايا الحية غالباً ماتحدث تحت تأثير الأنزيمات البروتينية والتي تعمل كعوامل مساعدة للتفاعلات البيولوجية. هذه الأنزيمات هي مواد نشطة ضوئياً وقادرة على العمل الحفزي في اتجاه تكوين أحد المتضادات الضوئية دون الآخر. ومن المواد النشطة والتي تكسب هذه الخاصية، تلك المركبات المألوفة التي نحصل عليها من عمليات البناء metabolic processes وهي الكربوهيدرات، البروتينيات، الحموض النووية، الستيرويدات steroids وكذلك المضادات الحيوية antibiotics مثل البنسلين والأرومايسين.

فصل الأشكال الراسيمية Resolution of racemates :

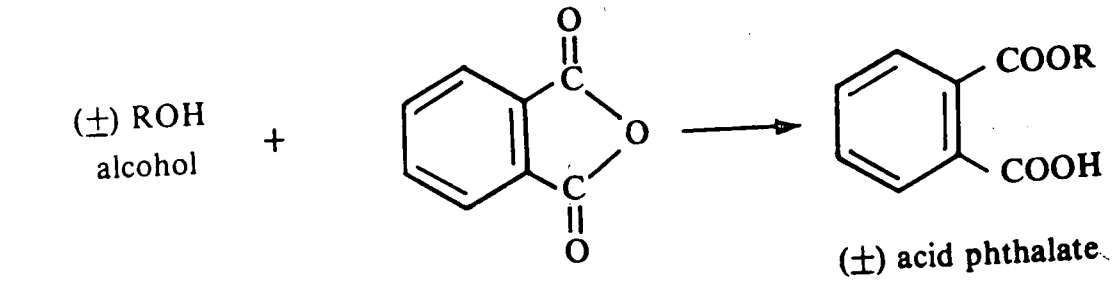
هي العملية التي يتم فيها فصل الخليط الراسيمى إلى شكليه الفعالين ضوئياً، توجد بعض الطرق لأداء هذا الغرض ولعل الفضل يرجع، في استنباط أسسها إلى العالم لويس باستر Lowis Pasteur ونذكر منها:

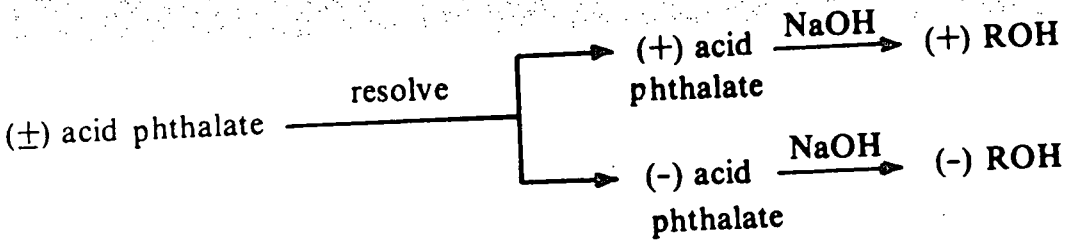
الفصل الكيميائي عن طريق تكوين الأملاح: غالباً ماتكون نتيجة تحول الخليط الراسيمي بواسطة تكوين أملاح هي الدياستيريوأيزومرات، فمثلاً إذا كان المراد فصل حمض راسيمي (ليكن حمض الطرطريك مثلاً) فإنه تضاف قاعدة ما نشطة ضوئياً (مصدر الحصول على الأمين الفعال ضوئياً هو النباتات) حيث يتكون عندئذ خليط من ملحين دياستيريوا أيزومرات (غير متطابقين ولايشكل أحدهما صورة مرآوية للآخر) ومن ثم يمكن فصل هذه الملحين عن طريق الاختلاف في درجة ذوبانها أو عن طريق البللورة التجزيئية ومتى ماتم ذلك يضاف حمض معدني إلى الأملاح كل على حدة للحصول على متشابهي الحمض.

(±) racemic acid + (-) optically active base ⟶ (±) salt + (=) salt

(±) salt
(=) salt
separate
(±) salt $\xrightarrow{H_3O^+}$ (+) acid
(=) salt $\xrightarrow{H_3O^+}$ (−) acid

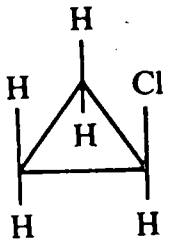
ويتم العكس عندما يراد فصل قاعدة راسيمية حيث يستخدم حمض نشط ضوئياً. في الغالب يستخدم حمض الطرطريك الفعال ضوئياً والذي يمكن الحصول عليه من المصادر الطبيعية أو يستخدم حمض (+) كمفور ــ ١٠ ــ حمض السلفون Camphor-10-sulphonic acid (+)، أما إذا لم يكن الخليط الراسيمي حمضاً أو قاعدة فإنه يمكن فصله إلى المتشابهين الفعالين ضوئياً عن طريق تحويل هذا الخليط إلى مشتق حمضي والذي بدوره يعالج بنفس الطريقة التي شرحناها آنفاً لفصل الحمض الراسيمي. ولعل هذا يتضح من المثال التالي لو كان الخليط الراسيمي هو كحول:





التشابه الفراغي في الالكانات الحلقية :

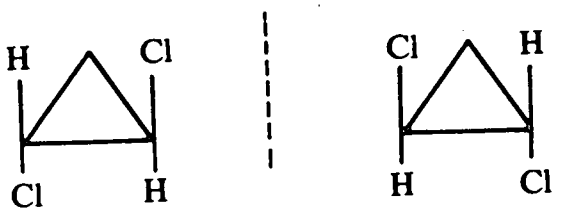
سبق وأن عرفنا أن الالكانات الحلقية توجد على هيئة أشكال سيس وترانس. وإذا مانظرنا إلى هذه المركبات فنجد أن التشابه الفراغي فيها يكون أكثر أهمية عندما يحوي المركب منها ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة. لنأخذ باديء ذي بدء مشتق سيكلوبروبان وليكن كلوروسيكلوبروبان، فهذا المركب لايحوي ذرة كربون غير متماثلة وله مستوى تماثل وعليه لا يبدي أي نشاط ضوئي.



كلورو سيكلوبروبان

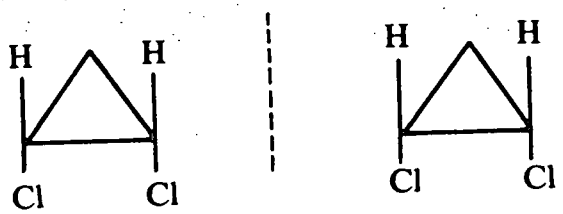
وإذا مانظرنا إلى مركب ثنائي كلوروسيكلوبروبان الذي يمكن أن يوجد على هيئة شكلين سيس وترانس ويحوي ذرتي كربون غير متماثلتين ولكنهما متشابهتين.

ننظر لكل شكل على حدة وإمكانية وجود متضادات ضوئية (صورة مرآوية وغير متطابقين). نأخذ أولاً شكل ترانس حيث أن هناك إمكانية وجود متضادين ضوئيين هما صورة مرآوية لبعضهما ولا ينطبقان على بعض إذا ما أدير أحدهما.



ترانس — ١، ٢ — ثنائي كلورو بروبان

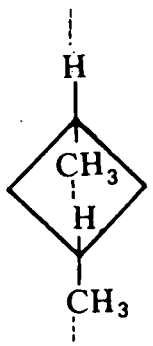
أما شكل سيس فنحصل على متشابهين كل منهما صورة مرآوية للآخر ينطبقان على بعض أي أنهما يعتبران مركب واحد ولذلك لا يعتبران متضادان ضوئيان.



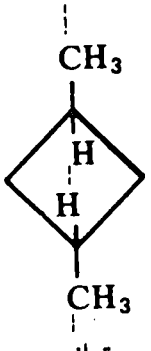
سيس — ٢،١ — ثنائى كلوروبروبان

وبالرغم من وجود ذرتي كربون غير متماثلتين في سيس إلا أنه غير نشط ضوئياً وهذا يمكن توقعه نظراً لأن هذا المركب (سيس) له مستوى تماثل وعليه فهو شكل ميزو ٢،١ — ثنائي كلورو بروبان كما أنه يعتبر دياستيريوأيزومر لكل من المتضادين الضوئيين في ترانس ١، ٢ — ثنائي كلورو بروبان.

وبالمقارنة إلى مشتقات سيكلو بروبان فإنه بالإمكان رسم المتشابهات لمركبات سيكلوبيوتان ثنائة الاستبدال وهنا لابد أن تتذكر أن هذه الحلقات مثلها مثل البروبان الحلقي فهي حلقات مسطحة تقريباً. فمثلاً المركب ١، ٣ — ثنائي ميثل سيكلوبيوتان يوجد على شكلي ترانس وسيس.



— سيس —



— ترانس —

ويتضح الآن من أن كلاً من شكلي ترانس وسيس ١، ٣ — ثنائي ميثل سيكلوبيوتان له مستوى تماثل وعليه فإن كلاً منهما مركب ميزو أي غير نشط ضوئياً. وحيث أنهما لا يتصفان بالفعالية الضوئية فإنهما يوصفان بأنهما متشابهات هندسية.

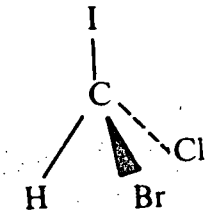
أسئلة عامة :

س ١ : عرف المصطلحات التالية :ـــ

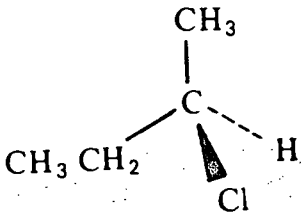
١ ـــ الفعالية الضوئية.
٢ ـــ المتضادات الضوئية.
٣ ـــ ذرة كربون غير متماثلة.
٤ ـــ الهيئة الفراغية.
٥ ـــ خليط راسيمي.
٦ ـــ مركب ميزو.
٧ ـــ جزىء كيرالي.
٨ ـــ مستوى التماثل.
٩ ـــ الدوران النوعي.

س ٢ : أعط تصنيف R وS لكل من المركبات التالية :

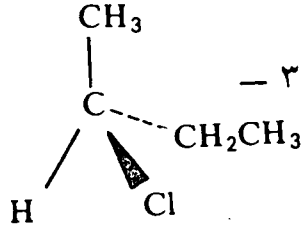
١ ـــ



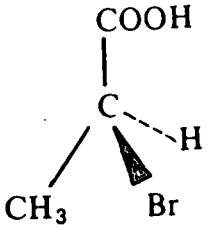
٢ ـــ



٣ ـــ



٤ ـــ

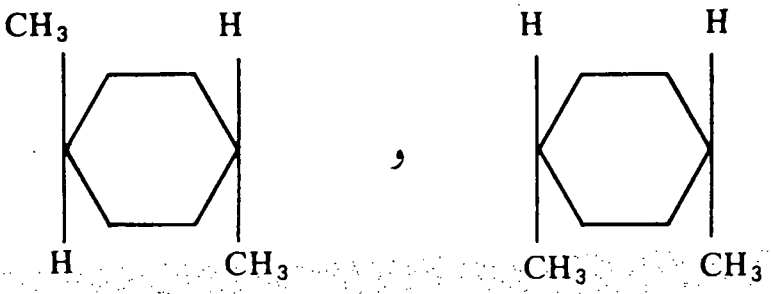


س ٣ : ارسم صيغ المتشابهات الفراغية المحتملة لكل مركب من المركبات التالية، ثم صنف كل نوع من هذا التشابه.

١ ـــ الجليسر الدهيد.
٢ ـــ ٢، ٥ ـــ أكتادايئين.
٣ ـــ ٢ ـــ بنتانول.
٤ ـــ ٢، ٥ ـــ ثنائي بروموهكسان.
٥ ـــ ٢، ٣، ٥ ـــ هكسان ترايول. ٦ ـــ ٢ ـــ بروموبروبيونيك أميد.
٧ ـــ فينل الآنين (٣ ـــ فينل ـــ ٢ ـــ أميتو حمض بروبيونيك).

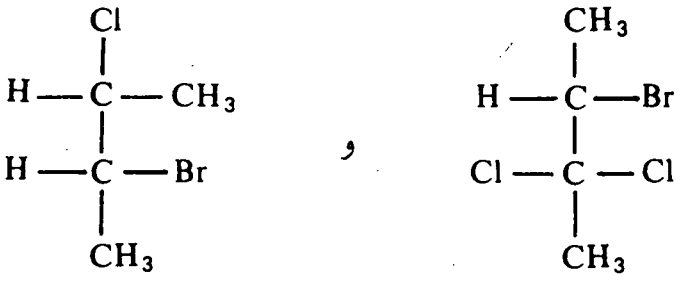
س ٤ : انظر إلى كل زوج من المركبات التالية وتعرف على العلاقة بينهما هل هما متضادان ضوئيان أو دياستيريوميران أو متشابهان هندسيان..

أ)



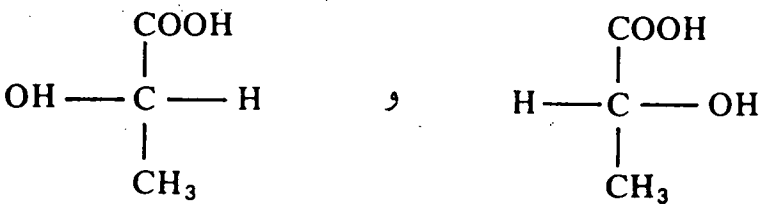
و

ب)



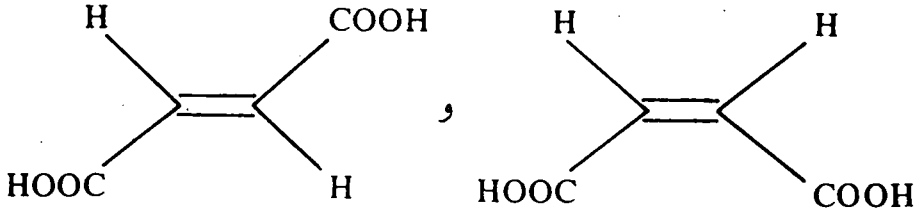
و

جـ)



و

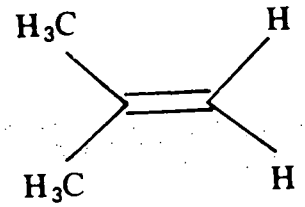
د)



و

هـ)

و)



و